

УДК 541.138.3

DOI: 10.17072/2223-1838-2021-1-82-93

В.И. Кичигин, А.Б. Шеин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТОЖДЕСТВЕННЫХ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ СХЕМ
ПРИ ИЗУЧЕНИИ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА**

Рассмотрены две тождественные эквивалентные схемы, которые могут использоваться для анализа импедансных данных при изучении кинетики и механизма выделения водорода. Показано, что использование любой из тождественных схем приводит к одним и тем же выводам о механизме реакции выделения водорода, однако отмечается, что возможны случаи, когда одна из тождественных схем является более предпочтительной.

Ключевые слова: тождественные эквивалентные схемы; реакция выделения водорода; механизм

Поступила в редакцию 20.01.2021; после доработки 29.01.2021; принята к публикации 02.02.2021

V.I. Kichigin, A.B. Shein

Perm State University, Perm, Russia

**ON THE USE OF EQUIVALENT CIRCUITS WITH IDENTICAL IMPEDANCE SPECTRA
IN STUDYING THE KINETICS OF THE HYDROGEN EVOLUTION REACTION**

Two equivalent circuits are considered that display the same frequency dependence and can be applied to the analysis of impedance data in studying the kinetics and mechanism of the hydrogen evolution reaction. It is shown that the use of any one of these circuits leads to the same conclusions about the mechanism of hydrogen evolution. However, it is pointed out that there are cases when one of the identical circuits is preferable.

Keywords: equivalent circuits with identical spectra, hydrogen evolution reaction, mechanism

Received 20.01.2021; revised 29.01.2021; accepted 02.02.2021

© Кичигин В.И., Шеин А.Б., 2021



Данная статья распространяется на условиях лицензии
Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная.

При теоретическом анализе импеданса катодной реакции выделения водорода (РВВ) было показано [1], что для электродного импеданса можно предложить четыре электрических аналога. Две эквивалентные схемы из четырех показаны на рис. 1. Другие две схемы имеют подобный вид, но с индуктивностью вместо емкости в фарадеевском импедансе. Поскольку RL -цепочку с положительными R и L можно представить RC -цепочкой с отрицательными R и C [2], достаточно рассмотреть только две эквивалентные схемы (рис. 1). Отметим, что на практике вместо емкости двойного слоя C_{dl} обычно используют элемент постоянной фазы (CPE).

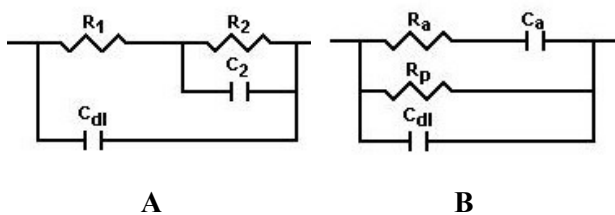


Рис.1. Тожественные эквивалентные схемы

Эквивалентные схемы А и В на рис. 1 являются тождественными [3], то есть такими схемами, которые при определенных соотношениях значений их элементов дают полностью совпадающие спектры импеданса во всем диапазоне частот. Соотношения тождественности для схем А и В имеют вид [3–5]:

$$R_p = R_1 + R_2; R_a = \frac{R_1(R_1 + R_2)}{R_2}; C_a = C_2 \left(\frac{R_2}{R_1 + R_2} \right)^2. \quad (1)$$

Как отмечается в [6], «только параметры схемы А более непосредственным образом связаны с механизмом, хотя другие (тождественные) схемы дают импеданс с точно такой же частотной зависимостью». Вероятно, с этим утверждением связано то, что в зарубежной литературе при изучении РВВ почти всегда используется эквивалентная схема А [7–14], а

схема В не используется. В то же время имеются работы, в которых применялись эквивалентные схемы типа В [15, 16].

В работе [17] предполагается, что качественные и количественные выводы об исследуемом электродном процессе (природа стадий, значения кинетических параметров) не должны зависеть от того, какую модель среди тождественных мы выбираем. Однако некоторые вопросы, связанные с использованием тождественных эквивалентных схем, требуют дополнительного исследования, в том числе с привлечением экспериментальных данных.

Цель данной работы заключается в обсуждении следующих вопросов: обоснованы ли различия в использовании двух эквивалентных схем А и В (рис. 1); возможно ли использование разных тождественных схем для установления механизма РВВ и приводит ли это к одним и тем же выводам относительно механизма процесса.

Результаты и обсуждение

Общие выражения для параметров схем А и В для выделения водорода по механизму Фольмера–Гейровского можно записать следующим образом [17]:

для эквивалентной схемы А:

$$R_1 = -\frac{1}{a_1 + a_2} \quad (2)$$

$$R_2 = -\frac{(a_1 - a_2)(b_1 + b_2)}{2(a_1 + a_2)(a_2 b_1 - a_1 b_2)} \quad (3)$$

$$C_2 = q_1 \frac{(a_1 + a_2)^2}{(a_1 - a_2)(b_1 + b_2)} \quad (4)$$

для эквивалентной схемы В:

$$R_p = \frac{b_2 - b_1}{2(a_2 b_1 - a_1 b_2)} \quad (5)$$

$$R_a = \frac{b_2 - b_1}{(a_1 - a_2)(b_1 + b_2)} \quad (6)$$

$$C_a = q_1 \frac{(a_1 - a_2)(b_1 + b_2)}{(b_2 - b_1)^2} \quad (7)$$

Здесь $a_1 = \left(\frac{\partial i_1}{\partial \eta}\right)_\theta$; $a_2 = \left(\frac{\partial i_2}{\partial \eta}\right)_\theta$; $b_1 = \left(\frac{\partial i_1}{\partial \theta}\right)_\eta$;
 $b_2 = \left(\frac{\partial i_2}{\partial \theta}\right)_\eta$; i – скорость стадии в единицах

плотности тока, η – перенапряжение, θ – степень заполнения поверхности электрода атомарным водородом, q_1 – заряд, необходимый для образования монослоя H_{ads} . Индексы 1 и 2 относятся к стадиям Фольмера и Гейровского, соответственно. Знаки в выражениях для сопротивлений зависят от выбора системы знаков для тока (в данном случае за положительный берется катодный ток). Подобные общие выражения элементов фарадеевского импеданса через a_i и b_i , можно записать для механизма Фольмера–Тафеля [17].

Подставляя значения частных производных a_i , b_i , полученные из кинетических уравнений для стадий РВВ, в (2)–(7), получим полные выражения параметров двух эквивалентных схем, применимые при всех потенциалах (перенапряжениях). Пример зависимостей R_p , R_a , C_a от η в полулогарифмических координатах показан на рис. 2 для механизма Фольмера–Гейровского при выполнении изотермы адсорбции Ленгмюра для H_{ads} . Зависимость $\lg R_p$ от перенапряжения повторяет форму поляризационной кривой. Зависимость $\lg R_a$ от перенапряжения проходит через минимум; нисходящая ветвь кривой отвечает механизму Ia (табл. 1), восходящая ветвь – механизму Ib. Зависимость $\lg C_a$ от перенапряжения проходит через максимум. При потенциале экстремумов на $\lg R_a, \eta$ - и $\lg C_a, \eta$ -кривых поверхность электрода наполовину заполнена адсорбированным водородом.

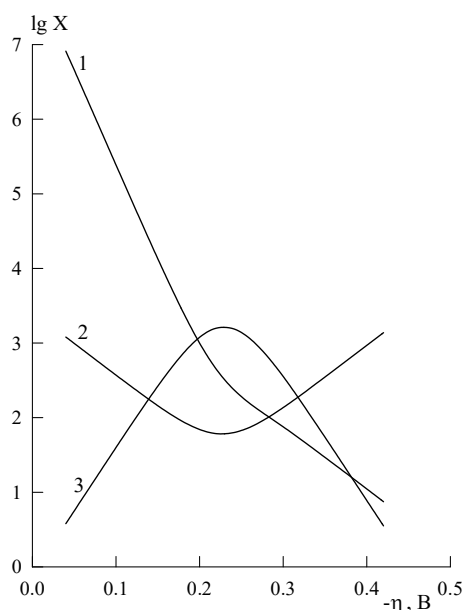


Рис. 2. Зависимости $\lg X$ ($X = R_p, R_a, C_a$) от перенапряжения при $k_1^0 = 10^{-10}$, $k_{-1}^0 = 10^{-6}$, $k_2^0 = 10^{-11}$ (все константы скорости – в моль/(см²·с)), $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$. 1 – $\lg R_p$; 2 – $\lg R_a$; 3 – $\lg C_a$.
 Сопротивления – в Ом·см², емкость – в мкФ/см²

В определенных интервалах потенциала электрода, в которых можно пренебречь некоторыми константами скорости по сравнению с другими, выражения параметров эквивалентной схемы существенно упрощаются, и можно получить простые критерии механизмов РВВ. В [18] эти критерии были получены для эквивалентной схемы А. В табл. 1 приводятся выражения параметров эквивалентной схемы В для некоторых частных случаев, а в табл. 2 – диагностические критерии для механизмов РВВ при использовании элементов схемы В, подобные критериям, основанным на использовании эквивалентной схемы А [18]. В табл. 1 индекс 3 относится к реакции Тафеля, k_i и k_{-i} – константы скорости стадий в прямом и обратном направлениях соответственно, $\tau = R_a C_a$ – временная константа.

Появление константы скорости k_{-1} в выражениях R_a и C_a для механизма Ib (табл. 1) с не-

обратимыми стадиями Фольмера и Гейровского обусловлено следующим. При упрощении общих выражений R_2 и C_2 для эквивалентной схемы А [18] в предположении $k_i \gg k_{-i}$, $k_1 \gg k_2$, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ множитель $k_1 k_{-1} - k_2 k_{-2} + (\alpha_1 - \alpha_2) k_1 k_2 - (\alpha_1 - \alpha_2) k_{-1} k_{-2}$ в числителе R_2 принимает вид $k_1 k_{-1}$. При значительных катодных поляризациях константа k_{-1} мала, но не равна нулю, а умножение на возрастающую с $|\eta|$ константу k_1 делает произведение $k_1 k_{-1}$ не пренебрежимо малым. При $\alpha = 0,5$ $k_1 k_{-1} = k_1^0 k_{-1}^0 = \text{const}$ (k_1^0 – значения при $\eta = 0$), а при $\alpha > 0,5$ величина $k_1 k_{-1}$ возрастает с катодной поляризацией. Из выражений для R_2 и C_2 константа скорости k_{-1} попадает в выражения для R_a и C_a в соответствии с (1). Однако для механизма Ib сопротивление R_2 уменьшается при увеличении $|\eta|$

значительно быстрее, чем R_1 [18], и когда отношение R_1/R_2 превысит ~ 100 , почти невозможно заметить вклад R_2 в фарадеевский импеданс, то есть практически $R_2 \rightarrow 0$, а $C_2 \rightarrow \infty$. При таких значениях параметров эквивалентная схема А (а, следовательно, и схема В) упрощается до параллельного соединения C_{dl} и сопротивления переноса заряда, что было отмечено в [6]. При таком упрощении эквивалентной схемы из импедансных данных можно определить только одну константу скорости лимитирующей стадии. В соответствии со сказанным, выражения R_a и C_a для механизма Ib (табл. 1) применимы в ограниченном интервале перенапряжений. Аналогичные выводы можно сделать для механизма Ic.

Таблица 1

Выражения элементов эквивалентной схемы В для некоторых частных случаев

Механизм РВВ	R_p	R_a	C_a	τ
I. Механизм Фольмера–Гейровского				
Иа. Квазиравновесная реакция Фольмера	$\frac{RT}{F^2} \frac{k_{-1}}{2(1+\alpha_2)k_1 k_2}$	$\frac{RT}{F^2} \frac{1}{k_1}$	$\frac{q_1 F}{RT} \frac{k_1}{k_{-1}}$	$\frac{q_1}{F} \frac{1}{k_{-1}}$
Иб. Необратимые стадии, реакция Гейровского – с.о.с., $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$	$\frac{RT}{F^2} \frac{1}{2\alpha k_2}$	$\frac{RT}{F^2} \frac{1}{k_{-1}}$	$\frac{q_1 F}{RT} \frac{k_{-1}}{k_1}$	$\frac{q_1}{F} \frac{1}{k_1}$
Ис. Необратимые стадии, реакция Фольмера – с.о.с., $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$	$\frac{RT}{F^2} \frac{1}{2\alpha k_1}$	$-\frac{RT}{F^2} \frac{k_2}{k_1 k_{-1}}$	$-\frac{q_1 F}{RT} \frac{k_1 k_{-1}}{k_2^2}$	$\frac{q_1}{F} \frac{1}{k_2}$
Ид. Необратимые стадии, реакция Гейровского – с.о.с., $\alpha_1 \neq \alpha_2$	$\frac{RT}{F^2} \frac{1}{2\alpha_2 k_2}$	$\frac{RT}{F^2} \frac{1}{(\alpha_1 - \alpha_2) k_2}$	$\frac{q_1 F}{RT} \frac{(\alpha_1 - \alpha_2) k_2}{k_1}$	$\frac{q_1}{F} \frac{1}{k_1}$
Ие. Необратимые стадии, реакция Фольмера – с.о.с., $\alpha_1 \neq \alpha_2$	$\frac{RT}{F^2} \frac{1}{2\alpha_1 k_1}$	$\frac{RT}{F^2} \frac{1}{(\alpha_2 - \alpha_1) k_1}$	$\frac{q_1 F}{RT} \frac{(\alpha_2 - \alpha_1) k_1}{k_2}$	$\frac{q_1}{F} \frac{1}{k_2}$
Механизм РВВ	R_p	R_a	C_a	τ
II. Механизм Фольмера – Тафеля				
IIа. Квазиравновесная реакция Фольмера	$\frac{RT}{F^2} \frac{k_{-1}^2}{4k_1^2 k_3}$	$\frac{RT}{F^2} \frac{1}{k_1}$	$\frac{q_1 F}{RT} \frac{k_1}{k_{-1}}$	$\frac{q_1}{F} \frac{1}{k_{-1}}$
IIб. Реакция Тафеля – с.о.с., область предельного тока	$\frac{RT}{F^2} \frac{k_1}{4\alpha_1 k_3^2}$	$\frac{RT}{F^2} \frac{1}{2\alpha_1 k_3}$	$\frac{q_1 F}{RT} \frac{2\alpha_1 k_3}{k_1}$	$\frac{q_1}{F} \frac{1}{k_1}$
IIс. Реакция Фольмера – с.о.с.	$\frac{RT}{F^2} \frac{1}{\alpha_1 k_1}$	$\frac{RT}{F^2} \frac{\sqrt{8k_1 k_3}}{\alpha_1 k_1^2}$	$\frac{q_1 F}{RT} \frac{\alpha_1 k_1}{8k_3}$	$\frac{q_1}{F} \frac{1}{\sqrt{8k_1 k_3}}$

Примечание: с.о.с. – скорость-определяющая стадия

Рассмотрим два примера, для которых импедансные данные ранее уже обрабатывались с использованием эквивалентной схемы А [19]. Значения параметров обеих эквивалентных схем определяли с помощью программы ZView2 (Scribner Associates, Inc.).

Co₂Si-электрод в щелочном растворе. Результаты обработки спектров импеданса Co₂Si в 1 М КОН при ряде катодных потенциалов с использованием схемы А приведены в табл. 3. На основании этих данных в работе [19] были сделаны следующие выводы о механизме РВВ

на силициде кобальта Co₂Si в 1 М КОН. Адсорбция водорода, образующегося при катодной поляризации, подчиняется изотерме Ленгмюра. Выделение водорода происходит по маршруту Фольмера–Гейровского при неравных коэффициентах переноса двух стадий, лимитирующей стадией является реакция Гейровского. При $E < -1,12$ В (н.в.э.) обе стадии становятся необратимыми; на это указывает параллельный ход $\lg R_{1,E}$ - и $\lg R_{2,E}$ -зависимостей в этой области потенциалов.

Таблица 2

Производные от параметров эквивалентной схемы В по перенапряжению (потенциалу)

Механизм РВВ	$\frac{d\lg R_p}{d\eta}$	$\frac{d\lg R_a}{d\eta}$	$\frac{d\lg C_a}{d\eta}$	$\frac{d\lg \tau}{d\eta}$
I. Механизм Фольмера – Гейровского				
Ia. Квазиравновесная реакция Фольмера	$\frac{(1 + \alpha_2)F}{2,3RT}$	$\frac{\alpha_1 F}{2,3RT}$	$-\frac{F}{2,3RT}$	$-\frac{(1 - \alpha_1)F}{2,3RT}$
Ib. Необратимые стадии, реакция Гейровского – с.о.с., $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$	$\frac{\alpha F}{2,3RT}$	$-\frac{(1 - \alpha)F}{2,3RT}$	$\frac{F}{2,3RT}$	$\frac{\alpha F}{2,3RT}$
Ic. Необратимые стадии, реакция Фольмера – с.о.с., $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$	$\frac{\alpha F}{2,3RT}$	$-\frac{(1 - \alpha)F}{2,3RT}$ (для $\lg R_a $)	$\frac{F}{2,3RT}$ (для $\lg C_a $)	$\frac{\alpha F}{2,3RT}$
II. Механизм Фольмера – Тафеля				
Id. Необратимые стадии, реакция Гейровского – с.о.с., $\alpha_1 \neq \alpha_2$	$\frac{\alpha_2 F}{2,3RT}$	$\frac{\alpha_2 F}{2,3RT}$	$\frac{(\alpha_1 - \alpha_2)F}{2,3RT}$	$\frac{\alpha_1 F}{2,3RT}$
Ie. Необратимые стадии, реакция Фольмера – с.о.с., $\alpha_1 \neq \alpha_2$	$\frac{\alpha_1 F}{2,3RT}$	$\frac{\alpha_1 F}{2,3RT}$	$\frac{(\alpha_2 - \alpha_1)F}{2,3RT}$	$\frac{\alpha_2 F}{2,3RT}$
III. Механизм Фольмера – Тафеля				
IIa. Квазиравновесная реакция Фольмера	$\frac{2F}{2,3RT}$	$\frac{\alpha_1 F}{2,3RT}$	$-\frac{F}{2,3RT}$	$-\frac{(1 - \alpha_1)F}{2,3RT}$
IIb. Реакция Тафеля – с.о.с., область предельного тока	$-\frac{\alpha_1 F}{2,3RT}$	0	$\frac{\alpha_1 F}{2,3RT}$	$\frac{\alpha_1 F}{2,3RT}$
IIc. Реакция Фольмера – с.о.с.	$\frac{\alpha_1 F}{2,3RT}$	$\frac{3\alpha_1 F}{2 \cdot 2,3RT}$	$-\frac{\alpha_1 F}{2,3RT}$	$\frac{\alpha_1 F}{2 \cdot 2,3RT}$

При использовании эквивалентной схемы В для описания экспериментальных спектров

импеданса были получены результаты, приведенные в табл. 4. Значения R_p , R_a , C_a в табл. 4

совпадают со значениями, рассчитанными по соотношениям тождественности (1) из значений R_1 , R_2 , C_2 в табл. 3. Параметры элемента постоянной фазы (в табл. 3 и 4 не приводятся) одинаковы при использовании схем А и В, так как СРЕ в обеих эквивалентных схемах занимает одинаковое положение относительно фарадеевского импеданса. Точность аппроксимации спектров импеданса двумя схемами, выражаемая величиной статистики χ^2 , одинакова, что и следует ожидать, если при минимизации суммы квадратичных отклонений решения для двух тождественных схем сходятся не в разные локальные минимумы, а в один и тот же глобальный минимум. Средние ошибки определения значений параметров двух схем сопоставимы по величине (табл. 3, 4).

Графически зависимости $\lg X$ ($X = R_p, R_a, C_a$) от потенциала электрода представлены на рис. 3. В целом, как и при использовании схе-

мы А, эти зависимости при $E < -1,12$ В согласуются с механизмом Id (табл. 2). Зависимости $\lg R_p$ и $\lg R_a$ от E примерно параллельны друг другу при $E < -1,12$ В, как и зависимости $\lg R_1$ и $\lg R_2$ от E (схема А); это объясняется тем, что, как следует из (1), $R_a/R_p = R_1/R_2$. Экспериментальное значение $d\lg R_p/dE = 8 \text{ В}^{-1}$ (рис. 3); сравнение с теоретическим значением $d\lg R_p/dE$ (табл. 2) дает $\alpha_2 = 0,47$, что хорошо согласуется с $\alpha_2 = 0,48$ из тафелевского наклона $b = 0,123 \text{ В}$ [19]. Из экспериментального значения $d\lg C_a/dE = 2,5 \text{ В}^{-1}$ при $E < -1,12 \text{ В}$ (рис. 3) следует, что $(\alpha_1 - \alpha_2) = 0,15$, то есть $\alpha_1 = 0,62$. В то же время из величины $R_a/R_p = 2\alpha_2/(\alpha_1 - \alpha_2)$ (см. табл. 1), которая при $E = -1,24 \text{ В}$ составляет 3,0, следует $\alpha_1 = 0,78$. Таким образом, как и при использовании эквивалентной схемы А, имеется заметное различие между значениями α_1 , найденными разными способами. Причины этого различия пока не ясны.

Таблица 3

Значения параметров эквивалентной схемы А для Co_2Si -электрода в 1 М КОН

-E, В (н.в.э.)	R_1 Ом·см ²	R_2 Ом·см ²	C_2 мкФ/см ²	$\chi^2 \cdot 10^4$	Ошибки, %		
					R_1	R_2	C_2
1,0	174,2	481,7	73,6	2,16	4,5	1,5	4,9
1,02	173	312,7	90,0	1,86	4,3	2,2	5,1
1,04	139	181,6	106,3	1,78	4,1	2,9	5,6
1,06	106,4	106,8	112,1	1,81	4,2	3,9	6,5
1,08	76,8	63,2	123,0	1,63	3,9	4,5	6,7
1,1	63,6	30,4	161,3	0,83	3,4	6,4	8,5
1,12	43,4	19,56	147,1	0,95	3,7	7,5	9,7
1,14	30,1	13,54	119,9	0,66	3,4	7,0	8,8
1,16	21,6	8,76	119,3	0,60	3,5	7,9	9,7
1,18	16,6	5,76	125,2	0,61	3,9	10,4	12,6
1,2	11,6	4,35	113,4	0,81	4,6	11,4	14,1
1,22	8,4	3,21	106,4	0,65	4,5	11,1	14,3
1,24	6,12	2,03	105,9	0,43	4,4	12,6	18,4

Значения параметров эквивалентной схемы В для Co_2Si -электрода в 1 М КОН

-E, В (н.в.э.)	R_p Ом·см ²	R_a Ом·см ²	C_a мкФ/см ²	$\chi^2 \cdot 10^4$	Ошибки, %		
					R_p	R_a	C_a
1,0	655,9	235,9	40,15	2,16	0,48	6,1	5,8
1,02	485,7	268,8	37,3	1,86	0,42	6,6	6,3
1,04	320,5	245,3	34,1	1,78	0,39	7,1	6,8
1,06	213,2	212,4	28,1	1,81	0,38	8,2	7,9
1,08	140,0	170,1	25,1	1,63	0,35	8,5	8,1
1,1	94,0	196,3	16,9	0,83	0,42	10,0	9,0
1,12	62,9	139,6	14,2	0,95	0,39	11,4	10,5
1,14	43,7	97,2	11,5	0,66	0,33	10,5	10,1
1,16	30,4	74,8	9,93	0,60	0,32	11,5	11,3
1,18	22,4	64,8	8,27	0,61	0,37	14,5	14,4
1,2	15,9	42,3	8,47	0,81	0,40	16,3	16,6
1,22	11,6	30,46	8,11	0,65	0,39	15,7	16,3
1,24	8,14	24,55	6,57	0,43	0,39	17,1	17,4

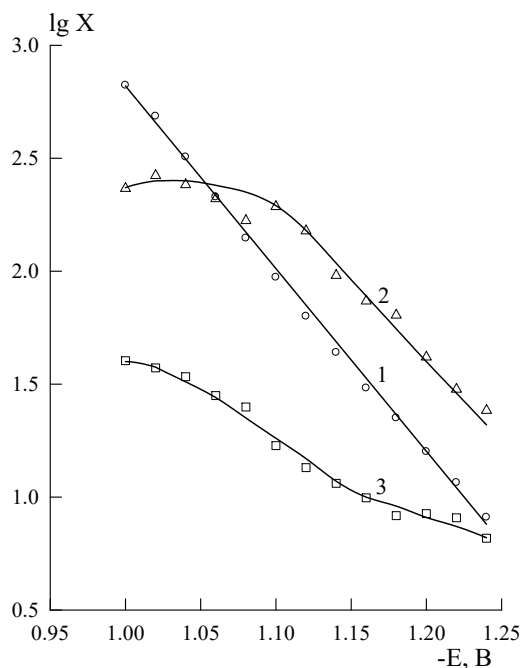


Рис. 3. Зависимости элементов эквивалентной схемы В от потенциала для Co_2Si -электрода в 1 М КОН:

1 – $\lg R_p$, 2 – $\lg R_a$, 3 – $\lg C_a$.

Для величин R_1^0 , R_2^0 , C_2^0 , R_p^0 , R_a^0 , C_a^0 , которые получаются из отрезков, отсекаемых прямолинейными участками $\lg X, E$ -зависимостей на оси ординат при равновесном потенциале водородного электрода (-0,82 В для 1 М КОН), соотношения (1) выполняются недостаточно

хорошо. Поэтому отсутствует количественное совпадение констант скорости стадий k_i^0 , найденных с использованием эквивалентных схем А и В; лучшее согласие наблюдается только для значений k_2^0 скорость-определяющей стадии.

CoSi₂-электрод в щелочном растворе. Для этой системы надежные значения элементов эквивалентной схемы были получены в узком интервале потенциалов – от -0,94 до -1,04 В. Результаты обработки спектров импеданса CoSi_2 в 1 М КОН с использованием схемы А приведены в табл. 5. Зависимости всех трех параметров фарадеевского импеданса – R_1 , R_2 , C_2 – от потенциала в полулогарифмических координатах являются прямолинейными с наклонами $d \lg R_1 / dE = 7,2$, $d \lg R_2 / dE \approx 25$ и $d \lg C_2 / dE \approx -18 \text{ В}^{-1}$ [19], что хорошо согласуется со следующим механизмом РВВ на дисилициде кобальта: адсорбция водорода, образующегося при катодной поляризации, описывается изотермой Ленгмюра; выделение водорода происходит по маршруту Фольмера–Гейровского, лимитирующей стадией является

реакция Гейровского; коэффициенты переноса двух стадий равны друг другу – механизм Ib

(табл. 1). В работе [19] также были оценены значения констант скорости стадий.

Таблица 5

Значения параметров эквивалентной схемы А для CoSi₂-электрода в 1 М КОН

-E, В (н.в.э.)	R ₁ Ом·см ²	R ₂ Ом·см ²	C ₂ мкФ/см ²	χ ² ·10 ⁴	Ошибки, %		
					R ₁	R ₂	C ₂
0,94	2473	5003	4,49	0,20	5,9	2,8	5,1
0,96	1736	2830	8,84	0,35	4,8	2,9	4,5
0,98	1401	1236	17,23	0,63	4,9	5,4	7,8
1,0	1150	424	45,14	0,47	3,1	8,2	12,9
1,02	870	116	168,1	0,33	1,7	12,6	21,6
1,04	597	35,9	303,3	0,31	2,0	32,6	54,6

При использовании эквивалентной схемы В были получены результаты, приведенные в табл. 6. Значения R_p, R_a, C_a в табл. 6 совпадают со значениями, рассчитанными по соотношениям тождественности (1) из значений R₁, R₂, C₂ в табл. 5. Однако, как показывает рис. 4, только зависимость lgR_p от E является прямолинейной с наклоном 10,5 В⁻¹, а на зависимостях lgR_a и lgC_a от E имеется экстремум. На

lgC_a,E-зависимости только две последние точки (при E = -1,02 и -1,04 В) ложатся на теоретическую прямую для механизма Ib, имеющую наклон 17 В⁻¹. Из величины тафелевского наклона (0,105 В [19]) можно получить α = 0,56. При этом теоретическое значение d lgR_a/dE = -(1 - α)F/2,3RT составит -7,5 В⁻¹, что несколько меньше экспериментального наклона d lgR_a/dE = -9 В⁻¹ при E ≤ -0,98 В (рис. 4).

Таблица 6

Значения параметров эквивалентной схемы В для CoSi₂-электрода в 1 М КОН

-E, В (н.в.э.)	R _p Ом·см ²	R _a Ом·см ²	C _a мкФ/см ²	χ ² ·10 ⁴	Ошибки, %		
					R _p	R _a	C _a
0,94	7476	3696	2,0	0,20	0,14	8,8	6,6
0,96	4566	2800	3,4	0,35	0,17	7,8	5,6
0,98	2637	2988	3,79	0,63	0,20	10,3	7,1
1,0	1574	4272	3,27	0,47	0,18	11,4	7,4
1,02	986	7390	2,33	0,33	0,14	14,4	9,3
1,04	633	10555	0,97	0,31	0,16	34,6	22,3

Теоретическое значение d lgR_p/dE = αF/2,3RT = 9,5 В⁻¹ близко к экспериментальному значению 10,5 В⁻¹. Отсутствие экстремума на экспериментальной lgR_p,E-зависимости и наличие максимума на lgC_a,E-кривой для схемы В может быть связано с тем, что в определенном интервале потенциалов, как показывают расчеты (рис. 2), lgR_p,E-зависимость может уже выйти на прямолинейный участок, а

lgC_a,E-зависимость еще нелинейна. Например, на рис. 2 прямолинейный участок на lgR_p,E-зависимости начинается при перенапряжении -0,24 В, а на lgC_a,E-зависимости – только при -0,3 В. Отсутствие прямолинейных зависимостей некоторых параметров эквивалентной схемы от потенциала электрода усложняет интерпретацию результатов. В большей степени этот фактор сказывается при малой величине

интервала E , в котором имеются импедансные данные.

Таким образом, при отсутствии заметного влияния диффузии ни одна из двух тождественных эквивалентных схем (рис. 1) не имеет явных преимуществ перед другой при анализе механизма РВВ. Но иногда возникают ситуации (как в случае с дисилицидом кобальта), когда импедансные данные имеются лишь в нешироком интервале потенциалов электрода и для некоторых элементов эквивалентной схемы B зависимости $\lg X$ от E нелинейны (X – величины элементов схемы). В таких случаях предпочтительным является использование эквивалентной схемы A .

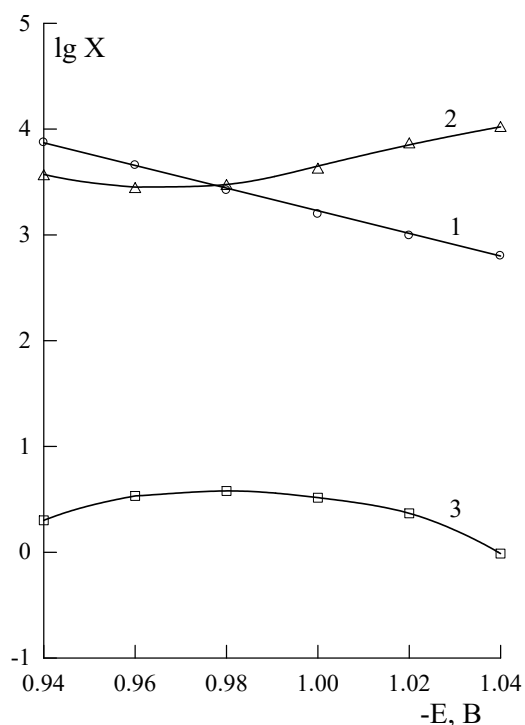


Рис. 4. Зависимости элементов эквивалентной схемы B от потенциала для CoSi_2 -электрода в 1 М КОН. 1 – $\lg R_p$, 2 – $\lg R_a$, 3 – $\lg C_a$.

При наличии ограничений массопереносом можно отметить еще одно преимущество схемы A . Например, при наличии стадии диффузии водорода в металл эквивалентная схема A преобразуется в схему на рис. 5 [6]. Эта схема

наглядно показывает, что емкость C_2 , связанная с адсорбированным водородом, при протекании процесса одновременно разряжается через сопротивление R_2 (удаление $\text{H}_{\text{адс}}$ с поверхности по реакции Гейровского или Тафеля) и через диффузионный импеданс Z_d (удаление части $\text{H}_{\text{адс}}$ с поверхности в объем металлической фазы). Какой-либо модификацией эквивалентной схемы B процесс выделения водорода + абсорбция водорода сложно выразить.

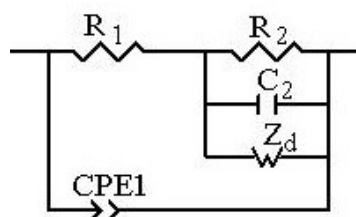


Рис. 5. Эквивалентная схема для РВВ с учетом диффузии водорода в металл

Заключение

Использование любой из тождественных эквивалентных схем (рис. 1) приводит к одним и тем же выводам относительно механизма реакции выделения водорода. Однако в данной работе показано, что в некоторых случаях предпочтительным является использование эквивалентной схемы A .

Список литературы

1. Harrington D.A., Conway B.E. AC impedance of Faradaic reactions involving electroadsorbed intermediates. I. Kinetic theory // *Electrochimica Acta*. 1987. Vol. 32, № 12. P. 1703–1712.
2. Lasia A. Impedance spectroscopy applied to the study of electrocatalytic processes // *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*, 2018. P. 241–263.

3. Новосельский И.М., Гудина Н.Н., Фетисов Ю.И. О тождественных эквивалентных схемах замещения импеданса // Электрохимия. 1972. Т.8, № 4. С. 565–567.
4. Buteau S., Dahn D.C., Dahn J.R. Explicit conversion between different equivalent circuit models for electrochemical impedance analysis of lithium-ion cells // Journal of The Electrochemical Society. 2018. V. 165, № 2. P. A228–A234.
5. Lasia A. Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. Vol. 44, № 36. P. 19484–19518.
6. Lasia A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. Springer Science + Business Media. New York, 2014.
7. Lasia A., Rami A. Kinetics of hydrogen evolution on nickel electrodes // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1990. Vol. 294. P. 123–141.
8. Jakšić J.M., Vojnović M.V., Krstajić N.V. Kinetic analysis of hydrogen evolution at Ni–Mo alloy electrodes // Electrochimica Acta. 2000. Vol. 45. P. 4151–4158.
9. Krstajić N., Popović M., Grgur B., et al. On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution. Part I. The mechanism // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2001. Vol. 512. P. 16–26.
10. Rosalbino F., Borzone G., Angelini E., Raggio R. Hydrogen evolution reaction on Ni-RE (RE = rare earth) crystalline alloys // Electrochimica Acta. 2003. Vol. 48. P. 3939–3944.
11. Birry L., Lasia A. Studies of the hydrogen evolution reaction on Raney nickel–molybdenum electrodes // Journal of Applied Electrochemistry. 2004. Vol. 34. P. 735–749.
12. Elezović N.R., Jović V.D., Krstajić N.V. Kinetics of the hydrogen evolution reaction on Fe–Mo film deposited on mild steel support in alkaline solution // Electrochimica Acta. 2005. Vol. 50. P. 5594–5601.
13. Crețu R., Kellenberger A., Vaszilcsin N. Enhancement of hydrogen evolution reaction on platinum cathode by proton carriers // International Journal of Hydrogen Energy. 2013. Vol. 38. P. 11685–11694.
14. Franceschini E.A., Lacconi G.I., Corti H.R. Kinetics of hydrogen evolution reaction on nickel modified by spontaneous Ru deposition: A rotating disk electrode and impedance spectroscopy approach // International Journal of Hydrogen Energy. 2016. Vol. 41, № 5. P. 3326–3338.
15. Батраков В.В., Иофа З.А. Измерение импеданса железного электрода с помощью переменного тока // Электрохимия. 1965. Т.1, № 2. С. 123–129.
16. Шавкунов С.П., Шерстобитова И.Н., Кузнецов В.В. Реакция электрохимического выделения водорода на железе в растворах КОН. Импеданс Fe-электрода при различных значениях pH и температуры // Электрохимия. 1983. Т.19, № 5. С. 706–709.
17. Кичигин В.И., Шерстобитова И.Н., Шейн А.Б. Импеданс электрохимических и коррозионных систем. Пермь, 2009.
18. Kichigin V.I., Shein A.B. Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy // Electrochimica Acta. 2014. Vol. 138. P. 325–333.
19. Kichigin V.I., Shein A.B. Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions // Electrochimica Acta. 2015. Vol. 164. P. 260–266.

References

1. Harrington, D.A. and Conway, B.E. (1987), "AC impedance of Faradaic reactions involving electroadsorbed intermediates. I. Kinetic theory", *Electrochimica Acta*, vol. 32, no 12. pp. 1703–1712.
2. Lasia, A. (2018), "Impedance spectroscopy applied to the study of electrocatalytic processes", *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*, pp. 241–263.
3. Novoselsky, I.M., Gudina, N.N., and Fetisov, Yu.I. (1972), "On equivalent circuits with identical impedance spectra", *Electrochemistry*, vol. 8, no 4, pp. 565–567. (In Russ.)
4. Buteau, S., Dahn, D.C., and Dahn, J.R. (2018), "Explicit conversion between different equivalent circuit models for electrochemical impedance analysis of lithium-ion cells", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no 2, pp. A228–A234.
5. Lasia, A. (2019), "Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no 36, pp. 19484–19518.
6. Lasia, A. (2014), *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, New York, Springer Science + Business Media.
7. Lasia, A. and Rami, A. (1990), "Kinetics of hydrogen evolution on nickel electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 294, pp. 123–141.
8. Jakšić, J.M., Vojnović, M.V., and Krstajić, N.V. (2000), "Kinetic analysis of hydrogen evolution at Ni–Mo alloy electrodes", *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 4151–4158.
9. Krstajić, N., Popović, M., Grgur, B., Vojnović, M., and Šepa, D. (2001), "On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution. Part I. The mechanism", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 512, pp. 16–26.
10. Rosalbino, F., Borzone, G., Angelini, E., and Raggio, R. (2003), "Hydrogen evolution reaction on Ni- RE (RE = rare earth) crystalline alloys", *Electrochimica Acta*, vol. 48, pp. 3939–3944.
11. Birry, L. and Lasia, A. (2004), "Studies of the hydrogen evolution reaction on Raney nickel–molybdenum electrodes", *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 34, pp. 735–749.
12. Elezović, N.R., Jović, V.D., and Krstajić, N.V. (2005), "Kinetics of the hydrogen evolution reaction on Fe–Mo film deposited on mild steel support in alkaline solution", *Electrochimica Acta*, vol. 50, pp. 5594–5601.
13. Crețu, R., Kellenberger, A., and Vaszilcsin, N. (2013), "Enhancement of hydrogen evolution reaction on platinum cathode by proton carriers", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 11685–11694.
14. Franceschini, E.A., Lacconi, G.I., and Corti, H.R. (2016), "Kinetics of hydrogen evolution reaction on nickel modified by spontaneous Ru deposition: A rotating disk electrode and impedance spectroscopy approach", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no 5, pp. 3326–3338.
15. Batrakov, V.V. and Iofa, Z.A. (1965), "Measurement of the impedance of an iron electrode using alternating current", *Electrochemistry*, vol. 1, no 2, pp. 123–129. (In Russ.)
16. Shavkunov, S.P., Sherstobitova, I.N., and Kuznetsov, V.V. (1983), "The reaction of electrochemical hydrogen evolution on iron in KOH solutions. Impedance of a Fe electrode at

- different values of pH and temperature”, *Electrochemistry*, vol.19, no 5, pp. 706–709. (In Russ.)
17. Kichigin, V.I., Sherstobitova, I.N., and Shein, A.B. (2009), *Impedans elektrokhimicheskikh i korrozionnykh sistem* [Impedance of electrochemical and corrosion systems], Perm State University, Perm. (In Russ.)
18. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2014), “Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy”, *Electrochimica Acta*, vol. 138, pp. 325–333.
19. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2015), “Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions”, *Electrochimica Acta*, vol. 164, pp. 260–266.

Об авторах

Владимир Иванович Кичигин,
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник кафедры физической химии
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
kichigin@psu.ru

Анатолий Борисович Шеин
доктор химических наук, профессор,
зав. кафедрой физической химии
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
ashein@psu.ru

About the authors

Vladimir I. Kichigin,
Candidate of Chemical Science, senior re-
searcher of the Department of Physical
chemistry,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia
kichigin@psu.ru

Anatolii B. Shein
Doctor of Chemical Science, professor,
Head of the Department of Physical chemis-
try,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia
ashein@psu.ru

Информация для цитирования:

Кичигин В.И., Шеин А.Б. Об использовании тождественных эквивалентных схем при изучении кинетики реакции выделения водорода // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 1. С. 82–93. DOI: 10.17072/2223-1838-2021-1-82-93.

Kichigin V.I., Shein A.B. *Ob ispolzovanii tozhdestvennykh ekvivalentnykh skhem pri izuchenii kinetiki reaktzii vydeleniia vodoroda* [On the use of equivalent circuits with identical impedance spectra in studying the kinetics of the hydrogen evolution reaction] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2021. Vol. 11. Issue 1. P. 82–93 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2021-1-82-93.