

УДК 541.138.3

DOI 10.17072/2223-1838-2021-2-154-164

В.И. Кичигин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**ОБ ЭКСТРЕМУМАХ НА ЗАВИСИМОСТИ СОПРОТИВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА
В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ОТ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОДА**

Дан анализ формы кривых «сопротивление переноса заряда R_{ct} – перенапряжение η » для реакции выделения водорода, протекающей по механизму Фольмера–Гейровского, при выполнении изотермы Ленгмюра для адсорбированного водорода. Показано, что, в зависимости от соотношения кинетических параметров стадий реакции, возможны три случая: 1) экстремумы на этих кривых отсутствуют; 2) имеется один максимум; 3) имеются минимум и максимум. Обсуждаются способы определения кинетических параметров из кривых с экстремумами. Показано, что если в катодной области имеется минимум и максимум R_{ct} , то из $\lg R_{ct}$ – η -кривой можно определить константы скорости и коэффициенты переноса всех стадий процесса. При отсутствии экстремумов объем кинетической информации, которую можно получить из $\lg R_{ct}$ – η -кривых, существенно уменьшается.

Ключевые слова: реакция выделения водорода; механизм Фольмера–Гейровского; сопротивление переноса заряда; кинетические параметры.

Поступила в редакцию 04.03.2021; после доработки 25.03.2021; принята к публикации 02.04.2021

V.I. Kichigin

Perm State University, Perm, Russia

**ON THE EXTREMA ON THE POTENTIAL DEPENDENCE OF THE CHARGE
TRANSFER RESISTANCE IN THE HYDROGEN EVOLUTION REACTION**

The shape of the charge transfer resistance R_{ct} versus overpotential η curves for the hydrogen evolution reaction (Volmer–Heyrovsky mechanism, Langmuir isotherm for adsorbed hydrogen) was analyzed. It was shown that, depending on the kinetic parameters of reaction steps, three cases are possible: (i) there are no extrema on these curves; (ii) there is one maximum; (iii) there are a minimum and a maximum. Some ways for obtaining kinetic parameters from the curves with extrema are discussed. It was shown that the rate constants and transfer coefficients of all steps can be determined from $\log R_{ct}$ – η curve alone if there are a minimum and maximum of R_{ct} in cathodic region. In the absence of the extrema, the amount of kinetic information gained from $\log R_{ct}$ – η plots is considerably reduced.

Keywords: hydrogen evolution reaction; Volmer–Heyrovsky mechanism; charge transfer resistance; kinetic parameters.

Received 04.03.2021; revised 29.03.2021; accepted 02.04.2021

© Кичигин В.И., 2021



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

Сопротивление переноса заряда R_{ct} в реакции выделения водорода (РВВ) представляет собой обратную величину частной производной от тока I (или плотности тока i) по потенциалу электрода E (или по перенапряжению η) при постоянной поверхностной концентрации c_s разряжающихся ионов и постоянной степени заполнения θ поверхности электрода адсорбированным водородом [1–4]:

$$R_{ct} = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{c_s, \theta}^{-1}. \quad (1)$$

При использовании эквивалентной электрической схемы, приведенной на рис.1, $R_{ct} = R_1$. В реакции выделения водорода R_{ct} всегда положительно [2].

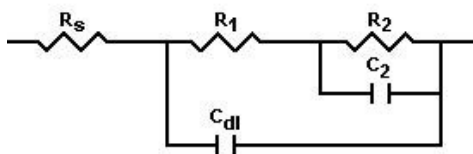


Рис. 1. Эквивалентная электрическая схема для электрода, на котором протекает реакция выделения водорода [5]. R_s – сопротивление раствора, C_{dl} – емкость двойного слоя

При изучении кинетики РВВ на интерметаллических соединениях YNi_2Ge_2 и $LaNi_2Ge_2$ в щелочном растворе методом импедансной спектроскопии был получен хорошо выраженный максимум на зависимости сопротивления переноса заряда от потенциала электрода [6]. Для расчета кинетических параметров стадий использовался только нисходящий участок R_1, E -зависимости. В то же время кинетическая информация содержится, по-видимому, также в восходящем участке данной зависимости и в координатах максимума.

В теории, для механизма Фольмера–Гейровского при $k_1^0, k_{-1}^0 \gg k_2^0, k_{-2}^0$ (k_i^0 – константы скорости стадий при равновесном потенциале электрода; индексы 1 и 2 относятся к стадиям в прямом направлении, -1 и -2 – в обратном направлении), то есть при наличии квазиравновесия в реакции Фольмера, на зависимости R_1 от перенапряжения имеется минимум и максимум [7]; когда k_1^0 превышает k_2^0 почти на 7 порядков величины, максимум и минимум отстоят друг от друга примерно на 0,4 В. Небольшие экстремумы на R_1, E -зависимости имеются и тогда, когда k_1^0 отличается от k_2^0 только на порядок величины [8]. Однако свойства зависимостей R_1 от перенапряжения исследованы недостаточно полно.

Цель данной работы – более детально изучить форму R_1, E -зависимостей для выделения водорода по механизму Фольмера–Гейровского и рассмотреть способы получения кинетической информации из экстремумов на R_1, E -кривых.

Результаты и обсуждение

Рассмотрим выделение водорода по механизму Фольмера–Гейровского. Если для адсорбированного водорода справедлива изотерма Ленгмюра, для плотности тока i можно записать:

$$-i/F = k_1(1-\theta) - k_{-1}\theta + k_2\theta - k_{-2}(1-\theta), \quad (2)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости реакций Фольмера и Гейровского, соответственно, в прямом направлении; k_{-1} и k_{-2} – константы скорости реакций Фольмера и Гейровского в обратном направлении; θ – степень заполнения поверхности электрода адсорбированным водородом $N_{адс}$. В соответствии с определением (1), получаем

$$-\frac{1}{F} \frac{1}{R_1} = \frac{dk_1}{d\eta}(1-\theta) - \frac{dk_{-1}}{d\eta}\theta + \frac{dk_2}{d\eta}\theta - \frac{dk_{-2}}{d\eta}(1-\theta). \quad (3)$$

Если предположить обычные тафелевские зависимости для констант скорости:

$$k_i = k_i^0 \exp(-\alpha_i F \eta / RT), \quad (4)$$

$$k_{-i} = k_{-i}^0 \exp(\beta_i F \eta / RT), \quad (5)$$

где $\beta_i = 1 - \alpha_i$, то [9]:

$$\frac{1}{R_1} = \frac{F^2}{RT} [\alpha_1 k_1 (1-\theta) + \beta_1 k_{-1} \theta + \alpha_2 k_2 \theta + \beta_2 k_{-2} (1-\theta)]. \quad (6)$$

Поскольку для рассматриваемого механизма РВВ [2]

$$\theta = \frac{k_1 + k_{-2}}{k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2}}, \quad (7)$$

из уравнения (6) после преобразований получаем:

$$R_1 = \frac{RT}{F^2} \frac{k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2}}{k_1 k_{-1} + k_2 k_{-2} + (\alpha_1 + \alpha_2) k_1 k_2 + (\beta_1 + \beta_2) k_{-1} k_{-2}} \quad (8)$$

В частном случае $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$:

$$R_1 = \frac{RT}{F^2} \frac{k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2}}{k_1 k_{-1} + k_2 k_{-2} + k_1 k_2 + k_{-1} k_{-2}}. \quad (9)$$

В таблице приведены возможные соотношения кинетических параметров для механизма Фольмера–Гейровского, рассмотренные в [10] при анализе стационарных поляризационных кривых, и указаны экстремумы, которые при этом могут существовать на $\lg R_1, \eta$ -кривых. В таблице используются обозначения, введенные в работе [10]:

$$\gamma \equiv \frac{i_1^0}{i_2^0} = \frac{k_1^0}{k_{-2}^0} = \frac{k_{-1}^0}{k_2^0}, \quad (10)$$

$$\rho \equiv \frac{\theta_0}{1-\theta_0} = \frac{k_1^0}{k_{-1}^0} = \frac{k_{-2}^0}{k_2^0}, \quad (11)$$

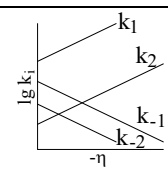
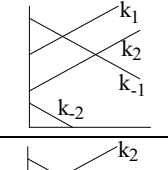
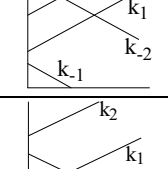
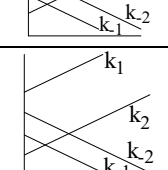
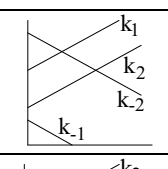
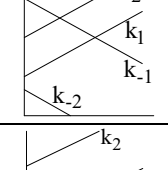
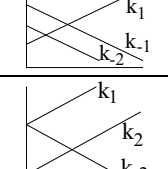
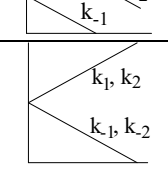
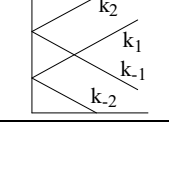
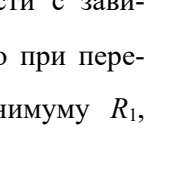

где i_1^0 и i_2^0 – плотности тока обмена стадий Фольмера и Гейровского, θ_0 – равновесная степень заполнения поверхности электрода адсорбированным водородом.

На основании данных в таблице можно предположить, что количество экстремумов на $\lg R_1, \eta$ -кривой определяется количеством пересечений $\lg k, \eta$ -зависимости для квазиравновесной стадии в обратном направлении с $\lg k_i, \eta$ -зависимостями для стадий в прямом направлении. При одном пересечении на $\lg R_1, \eta$ -кривой имеется только максимум, при наличии двух пересечений кривая проходит через минимум и максимум. При перенапряжении, соответствующем минимуму R_1 , на поляризационной кривой наблюдается излом. При $\gamma = 1$ степень заполнения не зависит от перенапряжения [10]. В этом случае всегда выполняется условие $\theta = \text{const}$, заложенное в определении R_{ct} (уравнение (1)). При измерении импеданса в переменном токе релаксация степени заполнения не будет происходить, сопротивление R_2 в эквивалентной схеме (рис. 1) обращается в нуль, и сопротивление переноса заряда равно поляризационному сопротивлению R_p . Наклон $|d \lg R_p / d \eta|$ совпадает с наклоном $|d \lg i / d \eta|$, поэтому в случае $\gamma = 1$ экстремумы на $\lg R_1, \eta$ -кривой отсутствуют.

Более подробно рассмотрим два соотношения кинетических параметров стадий.

а) $k_{-1}^0 \gg k_1^0 \gg k_2^0$. Константа k_{-2}^0 определяется из равенства $k_1^0 k_2^0 = k_{-1}^0 k_{-2}^0$ [2, 11] и в этом случае будет иметь наименьшее значение. При указанном соотношении кинетических параметров в определенном интервале перенапряжений существует квазиравновесие в реакции Фольмера. Пример зависимости сопротивления переноса заряда от перенапряжения приведен на рис. 2.

Экстремумы на $\lg R_1, \eta$ -кривых при различных соотношениях кинетических параметров реакций Фольмера и Гейровского при $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$

| Соотношения γ и ρ | Графики $\lg k_i - \eta$ | $\theta_0, \theta(\eta)$ | Экстремумы на $\lg R_1, \eta$ -кривой в катодной области (расчет по уравнению (8)) | |
|-------------------------------|--------------------------------|---|--|--------------------|
| $ \ln \gamma \gg \ln \rho $ | $\ln \gamma > 0, \ln \rho > 0$ |  | $\theta_0 \approx 1;$ θ растет с $ \eta $ | максимум |
| | $\ln \gamma > 0, \ln \rho < 0$ |  | $\theta_0 \ll 1;$ θ растет с $ \eta $ | минимум и максимум |
| | $\ln \gamma < 0, \ln \rho > 0$ |  | $\theta_0 \approx 1;$ θ снижается с $ \eta $ | минимум и максимум |
| | $\ln \gamma < 0, \ln \rho < 0$ |  | $\theta_0 \ll 1;$ θ снижается с $ \eta $ | максимум |
| $ \ln \rho \gg \ln \gamma $ | $\ln \rho > 0, \ln \gamma > 0$ |  | $\theta_0 \approx 1;$ θ растет с $ \eta $ | максимум |
| | $\ln \rho > 0, \ln \gamma < 0$ |  | $\theta_0 \approx 1;$ θ снижается с $ \eta $ | нет экстремумов |
| | $\ln \rho < 0, \ln \gamma > 0$ |  | $\theta_0 \ll 1;$ θ растет с $ \eta $ | нет экстремумов |
| | $\ln \rho < 0, \ln \gamma < 0$ |  | $\theta_0 \ll 1;$ θ снижается с $ \eta $ | максимум |
| $\gamma = 1$ | $\rho \gg 1$ |  | $\theta_0 \approx 1; \theta(\eta) = \theta_0$ | нет экстремумов |
| | $\rho = 1$ |  | $\theta(\eta) = \theta_0 = 0,5$ | нет экстремумов |
| | $\rho \ll 1$ |  | $\theta_0 \ll 1; \theta(\eta) = \theta_0$ | нет экстремумов |

Сопоставление $\lg R_1, \eta$ -зависимости с зависимостями $\lg k_i$ от η показывает, что при перенапряжении η_1 , отвечающем минимуму R_1 ,

выполняется равенство $k_{-1} = k_1$, а при перенапряжении η_2 , отвечающем максимуму R_1 , выполняется равенство $k_{-1} = k_2$. Таким образом,

при меньшей, чем η_1 , катодной поляризации выполняется соотношение $k_{-1} \gg k_1 \gg k_2$. При этом из (8) следует, что при любых α_1 и α_2 :

$$R_1 = \frac{RT}{F^2} \frac{1}{k_1}. \quad (12)$$

Более подробно рассмотрим два соотношения кинетических параметров стадий.

а) $k_{-1} \gg k_1 \gg k_2$. Константа k_2 определяется из равенства $k_1 k_2 = k_{-1} k_2$ [2, 11] и в этом случае будет иметь наименьшее значение. При указанном соотношении кинетических параметров в определенном интервале перенапряжений существует квазиравновесие в реакции Фольмера. Пример зависимости сопротивления переноса заряда от перенапряжения приведен на рис. 2. Сопоставление $\lg R_1, \eta$ -зависимости с зависимостями $\lg k_i$ от η показывает, что при перенапряжении η_1 , отвечающем минимуму R_1 , выполняется равенство $k_{-1} = k_1$, а при перенапряжении η_2 , отвечающем максимуму R_1 , выполняется равенство $k_{-1} = k_2$. Таким образом, при меньшей, чем η_1 , катодной поляризации выполняется соотношение $k_{-1} \gg k_1 \gg k_2$. При этом из (8) следует, что при любых α_1 и α_2 :

$$R_1 = \frac{RT}{F^2} \frac{1}{k_1}. \quad (12)$$

При $\eta_1 > \eta > \eta_2$ выполняется соотношение $k_1 \gg k_{-1} \gg k_2$. При этом из (8) следует, что при любых α_1 и α_2 :

$$R_1 = \frac{RT}{F^2} \frac{1}{k_{-1}}. \quad (13)$$

Наконец, при $\eta < \eta_2$ выполняется соотношение $k_1 \gg k_2 \gg k_{-1}$. Тогда из (8) следует

$$R_1 = \frac{RT}{F^2} \frac{1}{(\alpha_1 + \alpha_2) k_2}. \quad (14)$$

В частном случае $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$ уравнение (14) переходит в

$$R_1 = \frac{RT}{F^2} \frac{1}{k_2}. \quad (15)$$

Из условия равенства $k_{-1} = k_1$ при $\eta = \eta_1$ следует выражение, справедливое независимо от величины α_1 :

$$\eta_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{k_1^0}{k_{-1}^0}. \quad (16)$$

Аналогично, для перенапряжения, при котором R_1 максимально,

$$\eta_2 = \frac{RT}{(\beta_1 + \alpha_2)F} \ln \frac{k_2^0}{k_{-1}^0}. \quad (17)$$

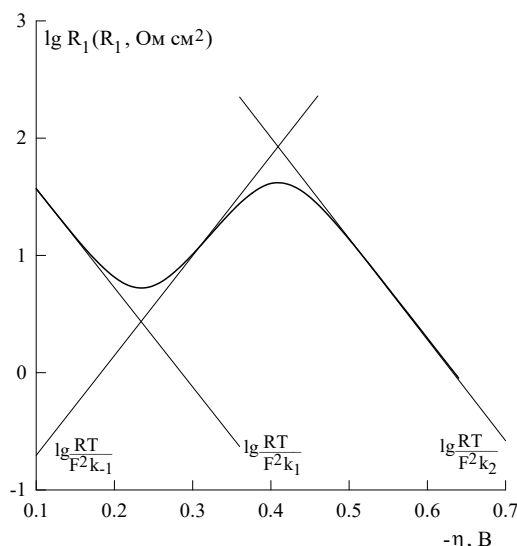


Рис. 2. Расчетная зависимость логарифма сопротивления переноса заряда от η для механизма Фольмера–Гейровского при выполнении изотермы Ленгмюра. Кинетические параметры: $k_1^0 = 10^{-9}$, $k_{-1}^0 = 10^{-5}$, $k_2^0 = 10^{-12}$, $k_{-2}^0 = 10^{-16}$ (все константы скорости – в моль $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$), $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.5$. Прямые линии – зависимости логарифмов сопротивлений (12), (13) и (15) от η

Таким образом, прямолинейные участки $\lg R_1, \eta$ -зависимости при $\eta > \eta_1$, $\eta_1 > \eta > \eta_2$ и $\eta < \eta_2$ описываются выражениями (12), (13) и (15) для сопротивлений элементарных стадий $\text{H}^+ + \text{e} = \text{H}_{\text{адс}}$, $\text{H}_{\text{адс}} = \text{H}^+ + \text{e}$, $\text{H}_{\text{адс}} + \text{H}^+ + \text{e} = \text{H}_2$ (в кис-

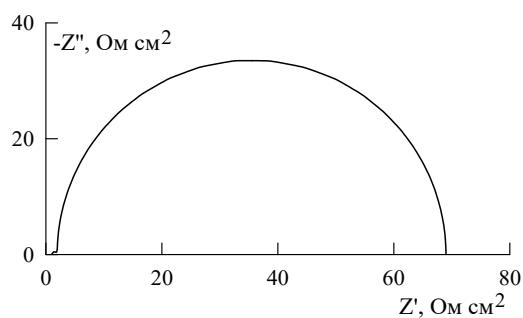
лых средах) или $\text{H}_2\text{O} + \text{e} = \text{H}_{\text{адс}} + \text{OH}^-$, $\text{H}_{\text{адс}} + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{e}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_{\text{адс}} + \text{e} = \text{H}_2 + \text{OH}^-$ (в щелочных средах). Экстраполяцией прямолинейных участков до $\eta = 0$ можно получить значения констант скорости k_1^0 , k_{-1}^0 , k_2^0 , а из наклонов этих участков можно определить значения коэффициентов переноса α_1 , β_1 , α_2 . Значения констант скорости дополнительно можно найти, используя соотношения (16), (17).

Таким образом, прямолинейные участки $\lg R_1, \eta$ -зависимости при $\eta > \eta_1$, $\eta_1 > \eta > \eta_2$ и $\eta < \eta_2$ описываются выражениями (12), (13) и (15) для сопротивлений элементарных стадий $\text{H}^+ + \text{e} = \text{H}_{\text{адс}}$, $\text{H}_{\text{адс}} = \text{H}^+ + \text{e}$, $\text{H}_{\text{адс}} + \text{H}^+ + \text{e} = \text{H}_2$ (в кислых средах) или $\text{H}_2\text{O} + \text{e} = \text{H}_{\text{адс}} + \text{OH}^-$, $\text{H}_{\text{адс}} +$

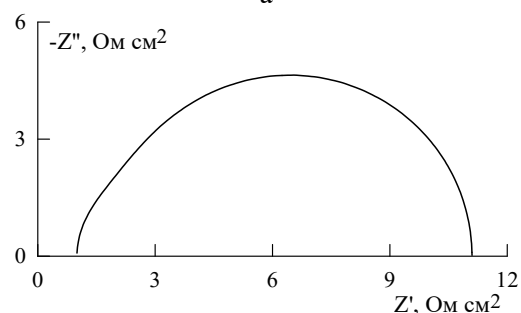
$\text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{e}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_{\text{адс}} + \text{e} = \text{H}_2 + \text{OH}^-$ (в щелочных средах).

Экстраполяцией прямолинейных участков до $\eta = 0$ можно получить значения констант скорости k_1^0 , k_{-1}^0 , k_2^0 , а из наклонов этих участков можно определить значения коэффициентов переноса α_1 , β_1 , α_2 . Значения констант скорости дополнительно можно найти, используя соотношения (16), (17).

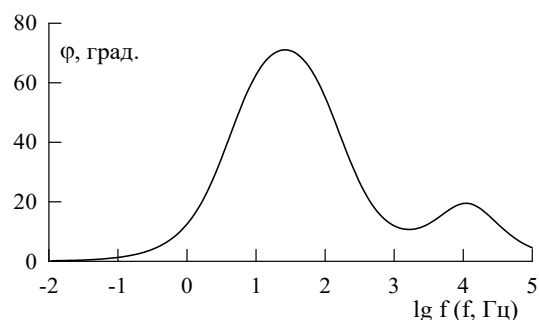
Следует отметить, что при уменьшении отношения k_1^0/k_2^0 прямолинейный участок между экстремумами на $\lg R_1, \eta$ -зависимости сокращается, и наблюдаемый наклон $|d \lg R_1 / d \eta|$ в этой области $\eta_1 > \eta > \eta_2$ может быть меньше теоретического значения $\beta_1 F / (2,3RT)$.



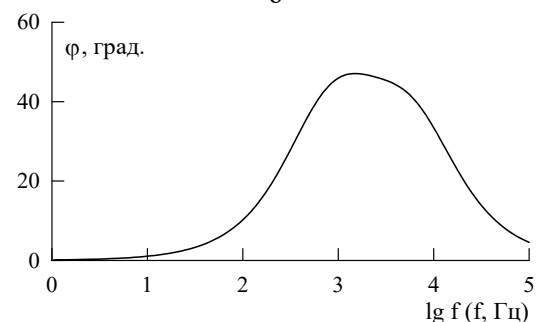
а



в



б



г

Рис. 3. Теоретические графики Найквиста (а, в) и Боде (б, г) $k_1^0 = 10^{-9}$, $k_{-1}^0 = 10^{-5}$, $k_2^0 = 10^{-12}$, $k_{-2}^0 = 10^{-16}$ (все константы скорости – в моль $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$), $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$ при перенапряжении $-0,3 \text{ В}$ (а, б) и $-0,4 \text{ В}$ (в, г)

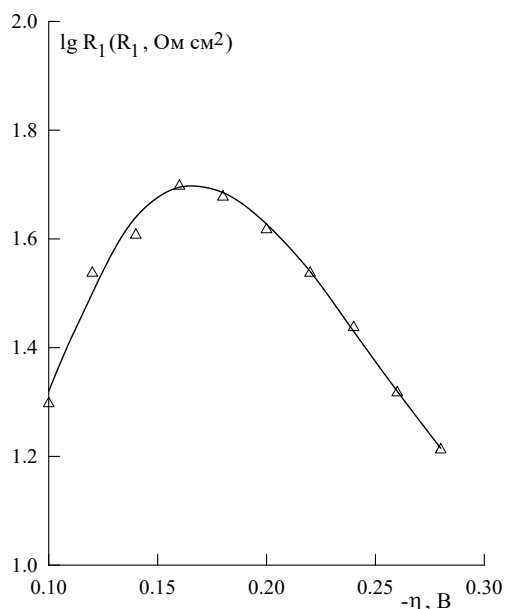
Применим полученные соотношения к экспериментальным данным для LaNi_2Ge_2 -электрода в 1 М и 4 М КОН. Зависимости $\lg R_1$ от перенапряжения для LaNi_2Ge_2 -электрода в

щелочных растворах при 24°C показаны на рис. 4. Значения pH растворов КОН, необходимые для вычисления равновесного потенци-

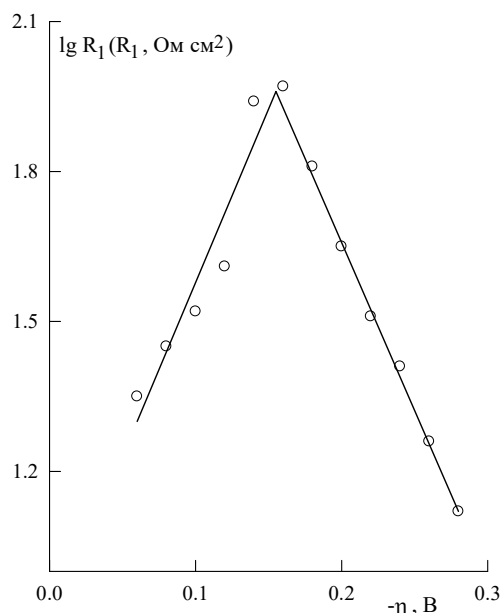
ала и перенапряжений, были определены на основании данных из [13, 14].

В работе [6] был сделан вывод, что на $\text{La-Ni}_2\text{Ge}_2$ параллельно с выделением H_2 происходит абсорбция водорода материалом электрода. Расчеты по соотношениям, приведенным в [15], при $k_1^\circ = 10^{-9}$, $k_{-1}^\circ = 10^{-5}$, $k_2^\circ = 10^{-12}$, $k_{-2}^\circ = 10^{-16}$ (все константы – в моль $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$), $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$ показывают, что при невысоких значениях константы скорости абсорбции k_a влияние абсорбции водорода на $\lg R_1, \eta$ -зависимость почти незаметно. Лишь при k_a на три порядка вели-

чины выше, чем k_2° , максимальное значение $\lg R_{1,\text{max}}$ понижается примерно на 0,03, при различии k_a и k_2° на 4 порядка величины понижение $\lg R_{1,\text{max}}$ составляет около 0,25; перенапряжение, при котором наблюдается максимум R_1 , при этом не изменяется. Реакция абсорбции водорода (РАВ) в основном сказывается на параметрах R_2 и C_2 . Таким образом, описанный выше анализ $\lg R_1, \eta$ -зависимости будет справедлив с хорошим приближением и при наличии РАВ.



а



б

Рис. 4. Зависимость $\lg R_1$ от перенапряжения для LaNi_2Ge_2 -электрода в 1 М КОН (а) и 4 М КОН (б) при 24°C

По методике, описанной в работе [6], были найдены значения констант скорости стадий Гейровского и абсорбции водорода: в 1 М КОН $k_2^\circ = 2 \cdot 10^{-10}$ моль/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$), $k_a = 3,2 \cdot 10^{-8}$ моль/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$); значения приводятся на видимую поверхность электрода. Из участка левее максимума на $\lg R_1, \eta$ -кривой (рис. 4,а) с учетом соотношения (13) получаем $k_{-1}^\circ = 9,4 \cdot 10^{-8}$ моль/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$), $\beta_1 = 0,52$. Как видно из рис. 4,а, перенапряжение максимума R_1 равно -0,16 В.

Отсюда, используя выражение для η_2 , получаем $k_2^\circ = 1,8 \cdot 10^{-10}$ моль/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$), что хорошо согласуется с величиной $k_2^\circ = 2 \cdot 10^{-10}$ моль/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$), найденной из нисходящего участка $\lg R_1, \eta$ -кривой. Аналогично, в 4 М КОН из максимума R_1 можно определить: $k_{-1}^\circ = 3,7 \cdot 10^{-8}$ моль/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$), $\beta_1 = 0,41$, $k_2^\circ = 8,8 \cdot 10^{-11}$ моль/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$). Из двух альтернативных наборов кинетических параметров [11,12], для LaNi_2Ge_2 -электрода выбирается случай $k_1^\circ > k_2^\circ$,

поскольку все компоненты данного интерметаллического соединения характеризуются высокой теплотой адсорбции водорода [6].

В изученном интервале η минимум R_1 для LaNi_2Ge_2 -электродане наблюдается в обоих растворах, хотя остается некоторая вероятность появления минимума при $|\eta| < 0,1$ В в 1 М КОН или при $|\eta| < 0,06$ В в 4 М КОН. Независимо от того, отсутствует минимум R_1 или он имеется при низких перенапряжениях, можно сделать вывод, что значение константы k_1° довольно велико: оно или близко к значению k_{-1}° или же превышает k_{-1}° . Параметр $\gamma = i_1^\circ/i_2^\circ = k_{-1}^\circ/k_2^\circ$ равен 470 и 420 в 1 М КОН и 4 М КОН, соответственно. По-видимому, для LaNi_2Ge_2 выполняются соотношения $|\ln\gamma| \gg |\ln\rho|$, $\ln\gamma > 0$, $\ln\rho > 0$.

Таким образом, анализ максимума на зависимости сопротивления переноса заряда от перенапряжения позволил получить некоторые характеристики кинетики РВВ на LaNi_2Ge_2 , дополняющие кинетические данные в работе [6].

Заключение

Получены общее уравнение (8) и частные уравнения (12)–(15) для сопротивления переноса заряда $R_{ct} = R_1$ в реакции выделения водорода, протекающей по механизму Фольмера–Гейровского при выполнении изотермы Ленгмюра для адсорбции водорода. В определенных интервалах перенапряжения сопротивление R_1 выражается через константу скорости отдельной стадии. Показано, что в зависимости от соотношения кинетических параметров стадий РВВ возможны три случая: 1) на $\lg R_1, \eta$ -зависимости отсутствуют экстремумы; 2) на $\lg R_1, \eta$ -кривой имеется максимум; 3)

на $\lg R_1, \eta$ -кривой имеются минимум и максимум. Получены уравнения (16) и (17) для перенапряжений η_1 и η_2 , отвечающих минимуму и максимуму.

Если имеется минимум и максимум R_1 , то из одной $\lg R_1, \eta$ -кривой можно определить все константы скорости k_i° и k_{-i}° и все коэффициенты переноса α_i ($i = 1, 2$). Но анализ зависимости $\lg R_1$ от η не позволяет сделать выбор одного из двух альтернативных наборов кинетических параметров, получаемых при перестановке $k_1^\circ \leftrightarrow k_2^\circ$, $k_{-1}^\circ \leftrightarrow k_{-2}^\circ$, $\alpha_1 \leftrightarrow \alpha_2$. Если имеется только максимум R_1 , то из $\lg R_1, \eta$ -кривой не определяется константа скорости, имеющая более высокое значение среди констант скорости стадий в прямом направлении. При отсутствии экстремумов на $\lg R_1, \eta$ -кривой из этой зависимости можно определить только меньшую по величине константу скорости стадии в прямом направлении и соответствующий коэффициент переноса.

Список литературы

1. *Sluyters-Rehbach M.* Impedances of electrochemical systems: Terminology, nomenclature and representation. Part I: Cells with metal electrodes and liquid solutions (IUPAC Recommendations 1994) // *Pure and Applied Chemistry*. 1994. Vol. 66, № 9. P. 1831–1891.
2. *Lasia A.* Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. New York: Springer Science + Business Media, 2014. 367 p.
3. *Harrington D.A., van den Driessche P.* Mechanism and equivalent circuits in electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochimica Acta*. 2011. Vol. 56. P. 8005–8013.

4. Harrington D.A. The rate-determining step in electrochemical impedance spectroscopy // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2015. Vol. 737. P. 30–36.
5. Harrington D.A., Conway B.E. Ac impedance of faradaic reactions involving electrosorbed intermediates – I. Kinetic theory // Electrochimica Acta. 1987. Vol. 32, № 12. P. 1703–1712.
6. Kichigin V.I., Shein A.B. An electrochemical study of the hydrogen evolution reaction at YNi_2Ge_2 and LaNi_2Ge_2 electrodes in alkaline solution // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2018. Vol. 830–831. P. 72–79.
7. Lasia A. Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. Vol. 44, № 36. P. 19484–19518.
8. Kichigin V.I., Shein A.B. Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy // Electrochimica Acta. 2014. Vol. 138. P. 325–333.
9. Lasia A. Impedance spectroscopy applied to the study of electrocatalytic processes // Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry / K. Wandelt editor. Elsevier. 2018. P. 241–263.
10. Эренбург Р.Г. Кинетические уравнения и экстраполированные стехиометрические числа механизма разряд – электрохимическая десорбция // Электрохимия. 1974. Т. 10, № 11. С. 1641–1648.
11. de Chialvo M.R.G., Chialvo A.C. Existence of two sets of kinetic parameters in the correlation of the hydrogen electrode reaction // Journal of the Electrochemical Society. 2000. Vol. 147, № 5. P. 1619–1622.
12. Lasia A., Rami A. Kinetics of hydrogen evolution on nickel electrodes // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1990. Vol. 294. P. 123–141.
13. Licht S. pH measurement in concentrated alkaline solutions // Analytical Chemistry. 1985. Vol. 57, № 2. P. 514–519.
14. Einerhand R.E.F., Visscher W.H.M., Barendrecht E. pH measurement in strong KOH solutions with a bismuth electrode // Electrochimica Acta. 1989. Vol. 34, № 3. P. 345–353.
15. Kichigin V.I., Shein A.B. Influence of hydrogen absorption on the potential dependence of the Faradaic impedance parameters of hydrogen evolution reaction // Electrochimica Acta. 2016. Vol. 201. P. 233–239.

References

1. Sluyters-Rehbach, M. (1994) “Impedances of electrochemical systems: Terminology, nomenclature and representation. Part I: Cells with metal electrodes and liquid solutions (IUPAC Recommendations 1994)”, *Pure and Applied Chemistry*, vol. 66, no. 9, pp. 1831–1891.
2. Lasia, A. (2014) *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer Science + Business Media, New York.
3. Harrington, D.A. and van den Driessche, P. (2011) “Mechanism and equivalent circuits in electrochemical impedance spectroscopy”, *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp. 8005–8013.
4. Harrington, D.A. (2015) “The rate-determining step in electrochemical impedance spectroscopy”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 737, pp. 30–36.
5. Harrington, D.A. and Conway, B.E. (1987) “Ac impedance of faradaic reactions involving electrosorbed intermediates – I. Kinetic theo-

- ry”, *Electrochimica Acta*, vol. 32, no 12, pp. 1703–1712.
6. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2018) “An electrochemical study of the hydrogen evolution reaction at YNi_2Ge_2 and LaNi_2Ge_2 electrodes in alkaline solution”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 830–831, pp. 72–79.
 7. Lasia, A. (2019) “Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no 36, pp. 19484–19518.
 8. 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.
 9. Lasia, A. (2018) Impedance spectroscopy applied to the study of electrocatalytic processes. In K. Wandelt (ed.) *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*, Elsevier, pp. 241–263.
 10. Erenburg, R.G. (1974) “Kinetic equations and extrapolated stoichiometric numbers of the discharge – electrochemical desorption mechanism”, *Electrochemistry*, vol. 10, no 11, pp. 1641–1648. (In Russ.)
 11. de Chialvo, M.R.G. and Chialvo, A.C. (2000) “Existence of two sets of kinetic parameters in the correlation of the hydrogen electrode reaction”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, no5, pp. 1619–1622.
 12. Lasia, A. and Rami, A. (1990) “Kinetics of hydrogen evolution on nickel electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol.294, pp. 123–141.
 13. Licht, S. (1985) “pH measurement in concentrated alkaline solutions”, *Analytical Chemistry*, vol.57, no 2, pp.514–519.
 14. Einerhand, R.E.F., Visscher, W.H.M., and Barendrecht E. (1989) “pH measurement in strong KOH solutions with a bismuth electrode”, *Electrochimica Acta*, vol. 34, no3, pp. 345–353.
 15. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2016) “Influence of hydrogen absorption on the potential dependence of the Faradaic impedance parameters of hydrogen evolution reaction”, *Electrochimica Acta*, vol. 201, pp. 233–239.

Об авторе

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

About the author

Vladimir I. Kichigin,
Candidate of Chemical Science,
Senior Researcher of the Department of Physical Chemistry,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
kichigin@psu.ru

Информация для цитирования:

Кичигин В.И. Об экстремумах на зависимости сопротивления переноса заряда в реакции выделения водорода от потенциала электрода // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 2. С. 154–163. DOI: 10.17072/2223-1838-2021-2-154-163.

Kichigin V.I. *Ob ekstremumakh na zavisimosti soprotivleniia perenosa zariada v reaktsii vy-deleniia vodoroda ot potentsiala elektroda* [On the extrema on the potential dependence of the charge transfer resistance in the hydrogen evolution reaction] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2021. Vol. 11. Issue 2. P. 154–163 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2021-2-154-163.