

Научная статья

УДК 541.138.3

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-172-182>

Сопротивление переноса заряда в реакции выделения водорода при выполнении изотермы Темкина

Владимир Иванович Кичигин, Анатолий Борисович Шеин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Аннотация. Изучены свойства сопротивления переноса заряда R_1 как функции перенапряжения η для реакции выделения водорода, протекающей по механизму Фольмера–Гейровского при адсорбции атомарного водорода согласно изотерме Темкина. В случае $k_1^0, k_{-1}^0 \gg k_2^0, k_{-2}^0$ (где k_i^0 – константы скорости стадий при $\eta = 0$) на $\lg R_1, \eta$ -кривой имеется минимум и максимум. С увеличением фактора неоднородности поверхности f минимум смещается к более низким потенциалам электрода, область минимума расширяется. По полуширине минимума можно определить значение f . При очень малых и очень высоких степенях заполнения $\lg R_1, \eta$ -зависимость проявляет такие же закономерности, как для изотермы Ленгмюра.

Ключевые слова: реакция выделения водорода; изотерма Темкина; сопротивление переноса заряда.

Для цитирования: Кичигин В.И., Шеин А.Б. Сопротивление переноса заряда в реакции выделения водорода при выполнении изотермы Темкина // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2023. Т. 13, № 3. С. 172–182. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-172-182>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-172-182>

The charge transfer resistance in the hydrogen evolution reaction with the Temkin adsorption isotherm

Vladimir I. Kichigin, Anatoliy B. Shein

Perm State University, Perm, Russia

Abstract. The charge transfer resistance R_1 versus overpotential η relations were studied for the hydrogen evolution reaction that proceeds through the Volmer–Heyrovsky mechanism with adsorbed hydrogen atoms obeying the Temkin isotherm. In the case $k_1^0, k_{-1}^0 \gg k_2^0, k_{-2}^0$ (where k_i^0 are the rate constants of the steps at $\eta = 0$), $\log R_1$ - η curve has a minimum and a maximum. As the surface heterogeneity factor f increases the minimum shifts to lower electrode potentials and the region of minimum becomes wider. The f value can be estimated from the full width at half minimum. At very low and very high coverage, $\log R_1$ - η curves show the same behavior as that for the Langmuir isotherm

Key words: hydrogen evolution reaction; Temkin isotherm; charge transfer resistance.

For citation: Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2023) “The charge transfer resistance in the hydrogen evolution reaction with the Temkin adsorption isotherm”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 13, no. 3, pp. 172–182. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-172-182>.

Существенное влияние на кинетику электрокаталитических процессов, в том числе реакции выделения водорода (РВВ), оказывает вид изотермы адсорбции промежуточного продукта реакции [1–4]. Основные адсорбционные изотермы, которые используются при анализе кинетики РВВ, – изотермы Ленгмюра, Фрумкина и Темкина. Для электросорбции водорода $H^+ + e \leftrightarrow H_{ads}$ электрохимическая изотерма [3, 5] Ленгмюра может быть записана в виде:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC_{H^+} \exp(-FE/RT), \quad (1)$$

где θ – степень заполнения поверхности электрода адсорбированным атомарным водородом, $K = k_1^0/k_{-1}^0$ – константа равновесия, k_1^0 и k_{-1}^0 – константы скорости электросорбции в прямом и обратном направлении, соответственно, при равновесном потенциале, C_{H^+} – объемная концентрация ионов водорода в растворе, E – потенциал электрода. Изотерма Фрумкина имеет вид:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(g\theta) = KC_{H^+} \exp(-FE/RT), \quad (2)$$

где g – параметр взаимодействия между частицами в адсорбционном слое ($g > 0$ соответствует отталкивательному взаимодействию, $g < 0$ соответствует притяжению между частицами). Изотерму Темкина можно представить в виде:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(f\theta) = KC_{H^+} \exp(-FE/RT), \quad (3)$$

где f – фактор неоднородности поверхности. В этой форме изотерма Темкина эквивалентна изотерме Фрумкина. Однако часто рассматривают только область средних заполнений ($0,2 < \theta < 0,8$), для которой считают $\theta(1-\theta) \approx 1$. В этом случае получается логарифмическая изотерма:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln(KC_{H^+}) - \frac{FE}{fRT}. \quad (4)$$

Кинетика РВВ наиболее подробно рассмотрена в условиях применимости изотермы Ленгмюра [6,7]. Также значительно число работ, в которых рассматриваются стационарные вольт-амперные кривые для РВВ при выполнении изотермы Фрумкина [8,9] и изотермы Темкина или логарифмической изотермы [10–13]. Показано, что в случае логарифмической изотермы адсорбции тафелевский наклон b имеет характерное значение $\sim 0,06$ В [10] при квазиравновесной реакции Фольмера. Согласно [13], величина b изменяется в широких пределах в зависимости от константы равновесия для реакции Фольмера.

Импеданс РВВ анализировался преимущественно в рамках ленгмюровской изотермы адсорбции водорода [14], а импедансные характеристики РВВ при выполнении изотерм Фрумкина или Темкина недостаточно изучены.

Был предложен метод анализа фазового сдвига для определения зависимости θ от потенциала электрода и установления вида изотермы адсорбции водорода [15]. В то же время показано, что связь между фазовым углом импеданса и заполнением отсутствует [16].

В работе [17] в качестве критерия применимости изотермы Ленгмюра или Темкина была использована величина сдвига $\eta, \lg(1/R_p)$ -зависимости относительно поляризационной $\eta, \lg i$ -кривой; R_p – поляризационное сопротивление (сумма двух сопротивлений $R_1 + R_2$ в эквивалентной схеме для РВВ, рис. 1). Согласно [17], при величине сдвига $\sim 1,25$ применима изотерма Ленгмюра, а при величине сдвига $\sim 1,85$ – изотерма Темкина. Однако следует отметить, что в отсутствие диффузионных огра-

ничений указанный сдвиг определяется только величиной тафелевского наклона, знание которой недостаточно для того, чтобы сделать вывод о виде адсорбционной изотермы.

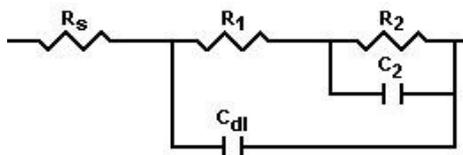


Рис.1. Эквивалентная электрическая схема

Авторы работы [18] предложили критерии для механизмов РВВ, основанные на анализе спектров импеданса, в условиях применимости логарифмической изотермы; рассмотрены механизмы Фольмера–Гейровского и Фольмера–Тафеля. Характерным признаком кинетики РВВ при логарифмической изотерме является независимость двух параметров эквивалентной схемы (R_1 и C_2 , см. рис. 1) от потенциала электрода в области квазиравновесной реакции Фольмера. В дальнейшем были рассмотрены некоторые импедансные характеристики РВВ

$$-\frac{i_1}{F} = k_1^0(1-\theta)\exp\left(-\frac{\alpha_1 F \eta}{RT}\right)\exp(-\alpha_1 f \theta) - k_{-1}^0 \theta \exp\left(\frac{\beta_1 F \eta}{RT}\right)\exp(\beta_1 f \theta) =$$

$$= k_1(1-\theta)\exp(-\alpha_1 f \theta) - k_{-1} \theta \exp(\beta_1 f \theta) \quad (5)$$

и для реакции Гейровского

$$-\frac{i_2}{F} = k_2^0 \theta \exp\left(-\frac{\alpha_2 F \eta}{RT}\right)\exp(\alpha_2 f \theta) - k_{-2}^0(1-\theta)\exp\left(\frac{\beta_2 F \eta}{RT}\right)\exp(-\beta_2 f \theta) =$$

$$k_2 \theta \exp(\alpha_2 f \theta) - k_{-2}(1-\theta)\exp(-\beta_2 f \theta) \quad (6)$$

Здесь η – перенапряжение, k_i^0 – константы скорости стадий при $\eta = 0$, k_i – константы скорости при данном η , θ – стационарная степень заполнения поверхности электрода атомарным водородом, α_i – коэффициент переноса, $\beta_i = 1 - \alpha_i$. Кроме экспонент, содержащих $f \theta$, в кинетические уравнения входят множители θ и $(1 - \theta)$. Такая форма уравнений более точно описывает кинетику стадий РВВ во всем интервале степе-

для случаев не только линейного, но и нелинейного изменения теплоты адсорбции водорода на электроде с заполнением поверхности атомами водорода [19]. Было установлено, что без использования упрощения $\theta(1 - \theta) \approx 1$ вместо области независимости R_1 и C_2 от потенциала наблюдается область с малыми, но ненулевыми наклонами $dlgR_1/dE$ и $dlgC_2/dE$. Таким образом, критерии [18] для логарифмической изотермы адсорбции на практике могут не выполняться. Имеется необходимость более детального исследования импеданса РВВ при не ленгмюровской адсорбции водорода. Цель данной работы – изучить свойства сопротивления переноса заряда в реакции выделения водорода в условиях применимости изотермы Темкина при различных соотношениях констант скорости стадий.

Результаты и обсуждение

С учетом (3) запишем уравнения для плотности тока стадий РВВ для реакции Фольмера:

ни заполнения. При $f = 0$ уравнения (5) и (6) переходят в простые уравнения, справедливые при адсорбционной изотерме Ленгмюра.

Введем также обозначения:

$$k_{1,f} = k_1 \exp(-\alpha_1 f \theta); \quad (7)$$

$$k_{-1,f} = k_{-1} \exp(\beta_1 f \theta) \quad (8) \quad k_{2,f} = k_2 \exp(\alpha_2 f \theta); \quad (9)$$

$$k_{-2,f} = k_{-2} \exp(-\beta_2 f \theta). \quad (10)$$

Величины $k_{1,f}$, $k_{-1,f}$, $k_{2,f}$, $k_{-2,f}$ можно назвать кажущимися константами скорости [12].

Исходя из (5) и (6) можно записать выражение

$$\frac{1}{R_{ct}} = \left(\frac{\partial i}{\partial \eta} \right)_{\theta} = \frac{F^2}{RT} [\alpha_1 k_1 (1-\theta) \exp(-\alpha_1 f \theta) + \beta_1 k_{-1} \theta \exp(\beta_1 f \theta) + \alpha_2 k_2 \theta \exp(\alpha_2 f \theta) + \beta_2 k_{-2} (1-\theta) \exp(-\beta_2 f \theta)]. \quad (11)$$

В обычно используемой при изучении РВВ эквивалентной схеме (рис. 1) сопротивление переноса заряда R_{ct} соответствует сопротивлению R_1 .

$$k_1(1-\theta) \exp(-\alpha_1 f \theta) - k_{-1} \theta \exp(\beta_1 f \theta) - k_2 \theta \exp(\alpha_2 f \theta) + k_{-2} (1-\theta) \exp(-\beta_2 f \theta) = 0. \quad (12)$$

Уравнение (12) решали численным методом. При проведении расчетов задавали три константы скорости (k_1^0, k_{-1}^0, k_2^0), четвертая константа скорости не является независимой и определяется из равенства $k_1^0 k_2^0 = k_{-1}^0 k_{-2}^0$ [6].

При исследовании РВВ нередко обнаруживается соотношение констант скорости $k_1^0, k_{-1}^0 \gg k_2^0, k_{-2}^0$; при этом в области малых перенапряжений реакция Фольмера является квазиравновесной. При таком соотношении констант скорости стадий на $\lg R_1, \eta$ -зависимости могут присутствовать минимум и максимум [20], если выполняется изотерма Ленгмюра. При переходе от изотермы Ленгмюра к изотерме Темкина минимум и максимум сохраняются, но происходят значительные изменения (рис. 2). По мере увеличения фактора неоднородности f область минимума расширяется, и минимум смещается к более отрицательным η . Положение максимума почти не изменяется, но максимум понижается и при достаточно большом f исчезает. При использовании логарифмической шкалы для R_1 полуширину пика (ширину на уровне половины высоты пика) можно определить как ширину пика на уровне, отстоящем от точки экстремума на $\lg 2 \approx 0,3$. Полуширина области максимума и области минимума при выполнении изотермы Ленгмюра одинакова и составляет $W_L \approx 0,13$ В. Расчетные значения

сопротивления переноса заряда:

Стационарная степень заполнения θ поверхности электрода адсорбированным водородом находится из условия $i_1 = i_2$, то есть решением уравнения

уширения области минимума $W_T - W_L$ изменяются пропорционально f с наклоном $\sim 0,024$ В; здесь W_T – полуширина области минимума при выполнении изотермы Темкина.

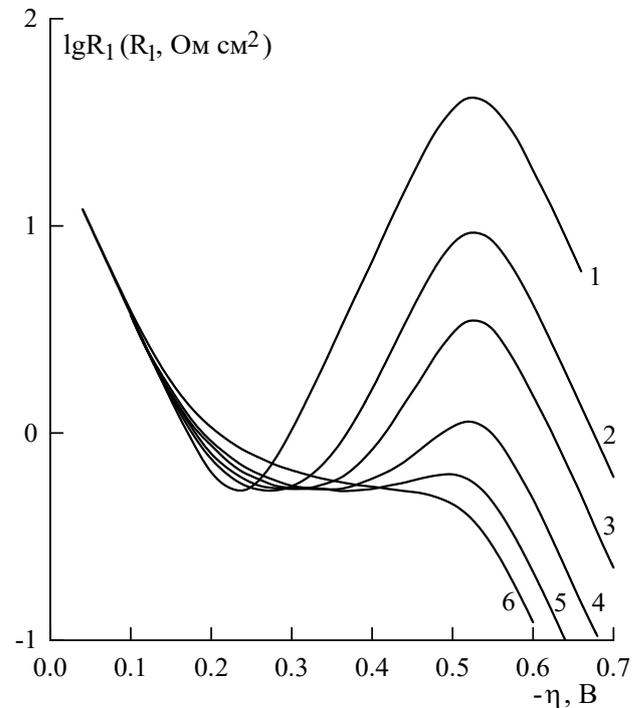


Рис. 2. Теоретические $\lg R_1, \eta$ -кривые при выполнении изотермы Темкина. Значения кинетических параметров: $k_1^0 = 10^{-8}, k_{-1}^0 = 10^{-4}, k_2^0 = 10^{-13}$ (все k_i^0 – в моль/(см²·с); $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$. Значение f : 1 – 0 (изотерма Ленгмюра); 2 – 3; 3 – 5; 4 – 7,5; 5 – 10; 6 – 20.

В изученных интервалах кинетических параметров (k_1^0/k_2^0 от 10^3 до $10^5, |\alpha_1 - \alpha_2|$ от 0 до 0,2) значение W_T , найденное из теоретических $\lg R_1, \eta$ -кривых, зависит только от фактора неоднородности. Таким образом, можно оценить

значение фактора неоднородности по соотношению

$$f \approx \frac{W - 0,13}{0,024}, \quad (13)$$

где W – экспериментальное значение полуширины области минимума.

На рис. 3 $\lg R_1, \eta$ -кривая сопоставлена с $\lg k_i, \eta$ - и $\lg k_{i,f}, \eta$ -зависимостями. Зависимости $\lg k_i$ и $\lg k_{-i}$ от η являются прямолинейными согласно $k_i = k_i^0 \exp(-\alpha_i F \eta / RT)$ и $k_{-i} = k_{-i}^0 \exp(\beta_i F \eta / RT)$. Зависимости $\lg k_{i,f}$ и $\lg k_{-i,f}$ от перенапряжения имеют более сложный вид. В данном примере (рис. 3) равновесное заполнение θ_e мало ($\sim 10^{-4}$), степень заполнения увеличивается при увеличении $|\eta|$. При малых перенапряжениях, когда θ имеет низкие значения, $\lg k_{i,f}, \eta$ - и $\lg k_i, \eta$ -зависимости совпадают (например, участки $a_1 a_2$ и $b_1 b_2$ на рис. 3). Когда заполнение достигает более высоких значений ($\sim 0,1$), возникают расхождения между $\lg k_{i,f}, \eta$ - и $\lg k_i, \eta$ -зависимостями. При этом для реакции Фольмера в прямом направлении и реакции Гейровского в обратном направлении значения $k_{i,f}$ становятся меньше, чем k_i , так как в этих двух стадиях образуются адсорбированные атомы водорода, а поскольку в условиях применимости изотермы Темкина теплота адсорбции водорода с ростом θ уменьшается, происходит понижение $\lg k_{1,f}$ и $\lg k_{-2,f}$. Напротив, для реакции Фольмера в обратном направлении и реакции Гейровского в прямом направлении значения $k_{i,f}$ становятся больше, чем k_i , так как в этих двух стадиях происходит удаление N_{ads} с поверхности электрода, и уменьшение прочности связи М-Н при увеличении θ облегчает протекание этих стадий. При дальнейшем повышении $|\eta|$ заполнение при равных α_1 и α_2 выходит на предельное

значение θ^* (в данном примере $\theta^* = 0,9863$), и наклон $\lg k_i, \eta$ - и $\lg k_{i,f}, \eta$ -зависимостей вновь становится одинаковым (например, участки $a_3 a_4$ и $b_3 b_4$ на рис. 3), но эти зависимости здесь сдвинуты относительно друг друга на $af\theta^*/2,3 = 0,5 \cdot 5 \cdot 0,9863 / 2,3 = 1,07$.

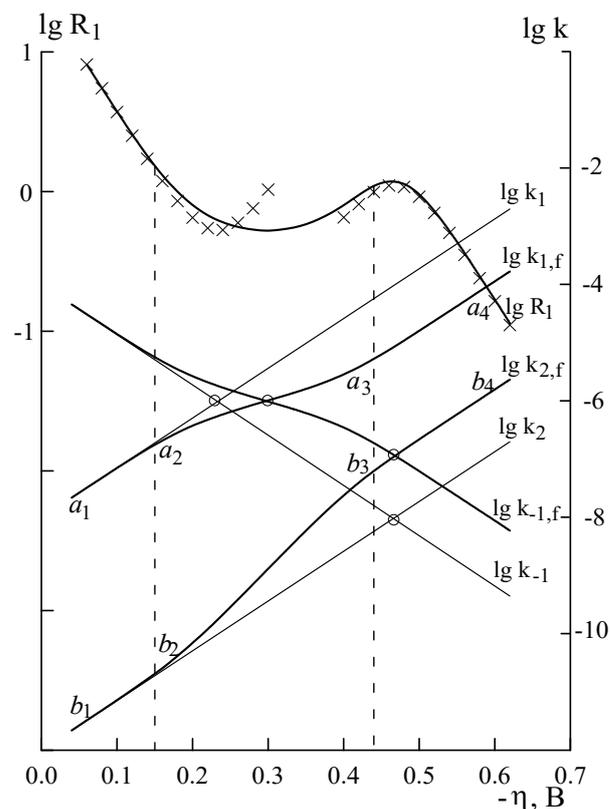


Рис. 3. Теоретические зависимости $\lg R_1, \lg k_i, \lg k_{i,f}$ от перенапряжения. Значения кинетических параметров: $k_1^0 = 10^{-8}, k_{-1}^0 = 10^{-4}, k_2^0 = 10^{-12}; \alpha_1 = \alpha_2 = 0,5; f = 5$. Значения $k_i^0, k_i, k_{i,f}$ – в моль/(см²·с); R_1 – в Ом·см². Крестиками обозначены значения $\lg R_1$ при выполнении изотермы Ленгмюра (пояснения в тексте).

Минимум на $\lg R_1, \eta$ -кривой при изотерме Ленгмюра находится при перенапряжении, при котором пересекаются $\lg k_1, \eta$ - и $\lg k_{-1}, \eta$ -прямые [20]. Минимум на $\lg R_1, \eta$ -кривой при изотерме Темкина соответствует перенапряжению, при котором пересекаются $\lg k_{1,f}, \eta$ - и $\lg k_{-1,f}, \eta$ -зависимости (рис. 3). Как видно из рис. 3,

при рассматриваемом соотношении констант скорости стадий минимум для изотермы Темкина смещается к более высоким $|\eta|$. Максимум на $\lg R_1, \eta$ -кривой при изотерме Ленгмюра находится при перенапряжении, при котором пересекаются $\lg k_2, \eta$ - и $\lg k_{-1}, \eta$ -прямые [20]. Положение максимума на $\lg R_1, \eta$ -кривой при изотерме Темкина соответствует точке пересечения $\lg k_{2,f}, \eta$ - и $\lg k_{-1,f}, \eta$ -зависимостей и почти не сдвигается по отношению к положению максимума при изотерме Ленгмюра, так как $\lg k_{2,f}, \eta$ - и $\lg k_{-1,f}, \eta$ -зависимости при $\alpha_1 = \alpha_2$ смещены относительно $\lg k_2, \eta$ - и $\lg k_{-1}, \eta$ -зависимостей, соответственно, в одном и том же направлении на одну и ту же величину (рис. 3).

На рис. 3 крестиками отмечены значения $\lg R_1$, рассчитанные для изотермы Ленгмюра. В области малых перенапряжений значения $\lg R_1$ были рассчитаны с заданными k_i^0 , а при больших перенапряжениях – с константами скорости $k_1^0 \exp(-\alpha_1 f \theta^*)$, $k_{-1}^0 \exp(\beta_1 f \theta^*)$, $k_2^0 \exp(\alpha_2 f \theta^*)$. Значения $\lg R_1$, рассчитанные для изотермы Темкина, практически совпадают со значениями $\lg R_1$, рассчитанными при использовании кинетических уравнений для изотермы Ленгмюра, в области линейных участков левее минимума и правее максимума. Явные отклонения от ленгмюровского поведения $\lg R_1$ наблюдаются только в интервале перенапряжений, обозначенном на рис. 3 штриховыми линиями ($0,15 < -\eta < 0,44$ В). В этом интервале заполнения θ не являются очень малыми или очень большими, а на $\lg k_{i,f}, \eta$ -зависимостях находятся переходные участки между прямолинейными участками с теми же наклонами, которые имеют $\lg k_{i,f}, \eta$ -прямые.

Как показано в работе [20], при выполнении изотермы Ленгмюра экстраполяция трех линейных участков, расположенных на $\lg R_1, \eta$ -зависимости левее минимума, между минимумом и максимумом и правее максимума, до $\eta = 0$ дает отрезки на оси ординат, численно равные $\lg[(RT/F^2)(1/k_1^0)]$, $\lg[(RT/F^2)(1/k_{-1}^0)]$ и $\lg[(RT/F^2)(1/k_2^0)]$, соответственно. Если адсорбция N_{ads} описывается уравнением изотермы Темкина, то экстраполяция первого линейного участка, расположенного при малых перенапряжениях, также дает $\lg[(RT/F^2)(1/k_1^0)]$, так как в этой области η -степени заполнения малы и $\lg k_{i,f}, \eta$ - и $\lg k_{i,f}, \eta$ -зависимости совпадают. Экстраполяцией линейного участка, расположенного правее максимума, можно получить величину $\lg[(RT/F^2)(1/k_2^0 \exp(\alpha_2 f \theta^*))]$ или, поскольку в примерах, показанных на рис. 2 и 3, предельное заполнение очень близко к единице, получаем приблизительно $\lg[(RT/F^2)(1/k_2^0 \exp(\alpha_2 f))]$.

Как известно [21], для механизма Фольмера–Гейровского в условиях применимости изотермы Ленгмюра существуют два набора кинетических параметров, при которых поляризационные кривые и спектры импеданса полностью совпадают. Эти наборы параметров получаются при одновременном выполнении перестановок $k_1^0 \leftrightarrow k_2^0$, $k_{-1}^0 \leftrightarrow k_{-2}^0$, $\alpha_1 \leftrightarrow \alpha_2$. Расчеты $\lg R_1, \eta$ -кривых при использовании этих перестановок были проведены нами также для изотермы Темкина. На рис. 4 приведены графики для двух наборов кинетических параметров: 1) $k_1^0 = 10^{-8}$, $k_{-1}^0 = 10^{-4}$, $k_2^0 = 10^{-13}$, $k_{-2}^0 = 10^{-17}$; 2) $k_1^0 = 10^{-13}$, $k_{-1}^0 = 10^{-17}$, $k_2^0 = 10^{-8}$, $k_{-2}^0 = 10^{-4}$ (все k_i^0 – в моль/(см²·с)). В обоих случаях $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$ и $f = 5$. При $f = 0$ (изотерма Ленгмюра) $\lg R_1, \eta$ -кривые совпали для обоих наборов констант скорости

(рис. 4, кривая 1). В то же время при $f \neq 0$ $\lg R_1, \eta$ -кривые не совпадают, наблюдается сдвиг минимума в противоположных направлениях. Таким образом, при изотерме Темкина величина R_1 становится зависимой от перестановок $k_1^0 \leftrightarrow k_2^0, k_{-1}^0 \leftrightarrow k_{-2}^0, \alpha_1 \leftrightarrow \alpha_2$.

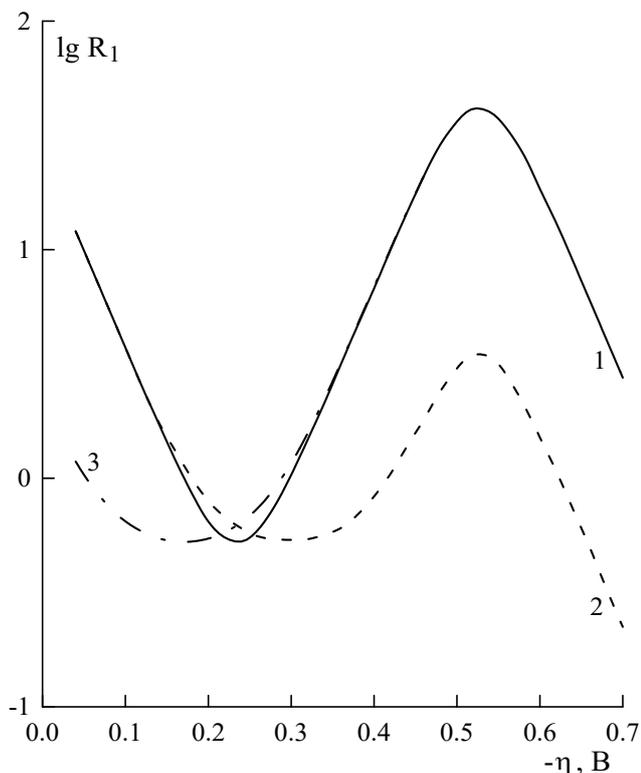


Рис. 4. Теоретические $\lg R_1, \eta$ -кривые при выполнении изотермы Ленгмюра (1) или Темкина (2, 3) для двух наборов кинетических параметров, полученных при перестановках $k_1^0 \leftrightarrow k_2^0, k_{-1}^0 \leftrightarrow k_{-2}^0, \alpha_1 \leftrightarrow \alpha_2$:
 2 – $k_1^0 = 10^{-8}, k_{-1}^0 = 10^{-4}, k_2^0 = 10^{-13}, k_{-2}^0 = 10^{-17}$;
 3 – $k_1^0 = 10^{-13}, k_{-1}^0 = 10^{-17}, k_2^0 = 10^{-8}, k_{-2}^0 = 10^{-4}$.
 Значения k_i^0 – в моль/(см²·с). Во всех случаях $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$. Для изотермы Темкина $f = 5$.

Если соотношение констант скорости стадий таково, что заполнения или очень малы ($\theta \ll 1$), или очень велики ($\theta \approx 1$) при всех рассмотренных перенапряжениях, то электрохимическое поведение соответствует ленгмюровской адсорбции, независимо от того, учитывается влияние заполнения поверхности на теплоту

адсорбции водорода или нет. Это обстоятельство отмечено в [8]. При $k_{-1}^0 > k_2^0 > k_1^0 > k_{-2}^0$ степени заполнения малы, $\lg R_1, \eta$ -кривая не имеет экстремумов, наклон $d \lg R_1 / dE$ равен приблизительно $8,5 \text{ В}^{-1}$ (при $\alpha = 0,5$), экстраполяция $\lg R_1, \eta$ -зависимости до $\eta = 0$ дает величину $\lg(RT/F^2 k_1^0)$, то есть определяет константу скорости лимитирующей стадии. При $k_{-2}^0 > k_1^0 > k_2^0 > k_{-1}^0$ степени заполнения велики, $\lg R_1, \eta$ -зависимость также является прямолинейной, но экстраполяция ее до $\eta = 0$ определяет величину $k_{2,f}^0 = k_2^0 \exp(\alpha_2 f \theta^*)$, где k_2^0 – заданное при расчетах значение константы скорости. Оба случая (весьма низких и весьма высоких заполнений) можно интерпретировать как соответствующие изотерме Ленгмюра, так как здесь влияние θ на E_{M-H} практически не обнаруживается.

Заключение

Изучено поведение $\lg R_1, \eta$ -зависимостей (где R_1 – сопротивление переносу заряда в эквивалентной схеме на рис. 1) для реакции выделения водорода, протекающей по механизму Фольмера–Гейровского в отсутствие диффузионных ограничений при выполнении изотермы Темкина для адсорбированного атомарного водорода. Более детально рассмотрено соотношение констант скорости $k_1^0, k_{-1}^0 \gg k_2^0, k_{-2}^0$ (где k_i^0 – константы скорости стадий при $\eta = 0$). При таком соотношении реакция Фольмера при малых η является квазиравновесной. На $\lg R_1, \eta$ -кривой в этом случае имеется минимум и максимум. При увеличении фактора неоднородности поверхности f максимум понижается, минимум смещается к более низким потенциалам электрода, и область минимума расширяется. По ширине области минимума можно определить значение f .

Когда применима изотерма Темкина, $\lg R_1, \eta$ -кривая становится зависимой от перестановок $k_1^0 \leftrightarrow k_2^0, k_{-1}^0 \leftrightarrow k_{-2}^0, \alpha_1 \leftrightarrow \alpha_2$ (в отличие от случая выполнения изотермы Ленгмюра).

Также рассмотрены соотношения $k_{-1}^0 > k_2^0 > k_1^0 > k_{-2}^0$ (низкие θ) и $k_2^0 > k_1^0 > k_{-2}^0 > k_{-1}^0$ (высо-

кие θ). При очень малых и очень высоких степенях заполнения расчетные $\lg R_1, \eta$ -кривые проявляют такое же поведение, как при изотерме Ленгмюра, несмотря на учет влияния θ на энергию адсорбции водорода.

Список источников

1. Васильев Ю.Б., Багоцкий В.С. Промежуточные хемосорбированные частицы в электрокатализе // Успехи химии. 1975. Т. 44, № 11. С. 1942–1955.
2. Conway B.E., Bai L., Sattar M.A. Role of the transfer coefficient in electrocatalysis: applications to the H_2 and O_2 evolution reactions and the characterization of participating adsorbed intermediates // International Journal of Hydrogen Energy. 1987. Vol. 12. P. 607–621. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(87\)90002-4](https://doi.org/10.1016/0360-3199(87)90002-4).
3. Arvia A.J., Bolzán A.E., Pasquale M.A. Electrocatalysis: A survey of fundamental concepts // E. Santos, W. Schmickler (Eds.), Catalysis in Electrochemistry: From Fundamentals to Strategies for Fuel Cell Development, John Wiley & Sons Inc., 2011. P. 17–65. <https://doi.org/10.1002/9780470929421.ch2>.
4. Введенский А.В., Гуторов И.А., Морозова Н.Б. Кинетика катодного выделения водорода на переходных металлах. I. Теоретический анализ // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12, № 3. С. 288–300.
5. Jerkiewicz G. Hydrogen sorption at/in electrodes // Progress in Surface Science. 1998. Vol. 57. P. 137–186. [https://doi.org/10.1016/S0079-6816\(98\)00015-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6816(98)00015-X).
6. Lasia A. Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. Vol. 44, № 36. P. 19484–19518. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.183>.
7. Kucernak A.R., Zalitis C. General models for the electrochemical hydrogen oxidation and hydrogen evolution reactions: Theoretical derivation and experimental results under near mass-transport free conditions // Journal of Physical Chemistry. C. 2016. Vol. 120. P. 10721–10745. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00011>.
8. Gennero de Chialvo M.R., Chialvo A.C. Kinetics of hydrogen evolution reaction with Frumkin adsorption: re-examination of the Volmer–Heyrovsky and Volmer–Tafel routes // Electrochimica Acta. 1998. Vol. 44, № 5. P. 841–851. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00233-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00233-3).
9. Quaino P.M., Gennero de Chialvo M.R., Chialvo A.C. Hydrogen electrode reaction: A complete kinetic description // Electrochimica Acta. 2007. Vol. 52, № 25. P. 7396–7403. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.030>.
10. Thomas J.G.N. Kinetics of electrolytic hydrogen evolution and the adsorption of hydrogen by metals // Transactions of the Faraday Society. 1961. Vol. 57. P. 1603–1611. <https://doi.org/10.1039/TF9615701603>.
11. Pöpperling R., Schwenk W. Theoretische Betrachtungen über die Potentialabhängigkeit von Gleichgewichtsdruck und Strom der kathodischen Wasserstoffelektrode // Electrochimica Acta. 1977. Vol. 22, № 2. P. 121–128. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(77\)85023-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(77)85023-8).

12. *Saraby-Reintjes A.* Electrocatalysis under Temkin adsorption conditions // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I*, 1987. Vol. 83. P. 271–279. <https://doi.org/10.1039/F19878300271>.
13. *Kahyarian A., Brown B., Nesic S.* Mechanism of the hydrogen evolution reaction in mildly acidic environments on gold // *Journal of The Electrochemical Society*. 2017. Vol. 164, № 6. P. H365–H374. <https://doi.org/10.1149/2.1061706jes>.
14. *Lasia A.* Applications of the electrochemical impedance spectroscopy to hydrogen adsorption, evolution and absorption into metals // B.E. Conway, R. White (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 35, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002. P.1–49. https://doi.org/10.1007/0-306-47604-5_1.
15. *Chun J.H., Jeon S.K., Kim N.Y. et al.* The phase-shift method for determining Langmuir and Temkin adsorption isotherms of over-potentially deposited hydrogen for the cathodic H₂ evolution reaction at the poly-Pt/H₂SO₄ aqueous electrolyte interface // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2005. Vol. 30, № 13-14. P. 1423–1436. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.12.005>.
16. *Lasia A.* Comments on: The phase-shift method for determining Langmuir adsorption isotherms of over-potentially deposited hydrogen for the cathodic H₂ evolution reaction at poly-Re/aqueous electrolyte interfaces [Hydrogen Energy 30 (2005) 485–499] // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2005. Vol. 30, № 8. P. 913–917. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.02.008>.
17. *Bai L., Harrington D.A., Conway B.E.* Behavior of overpotential-deposited species in Faradaic reactions – II. *ac* Impedance measurements on H₂ evolution kinetics at activated and unactivated Pt cathodes // *Electrochimica Acta*. 1987. Vol. 32, № 12. P. 1713–1731. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)80006-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)80006-3).
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. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.114>.
19. *Кичигин В.И.* Импеданс реакции выделения водорода по механизму Фольмера–Гейровского при различной форме зависимости теплоты адсорбции водорода от степени заполнения // *Вестник Пермского университета. Серия «Химия»*. 2020. Т. 10, № 4. С. 370–384. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2020-4-370-384>.
20. *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, № 2. С. 154–163. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2021-2-154-164>
21. *Gennero de Chialvo M.R., 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. <https://doi.org/10.1149/1.1393407>

Информация об авторах

Владимир Иванович Кичигин, кандидат химических наук, старший научный сотрудник.
kichigin@psu.ru

Анатолий Борисович Шеин, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии.
Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, г. Пермь, ул. Бу-
кирева, 15), ashein@psu.ru

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 23 мая 2023 г; принята к публикации 30 июня 2023 г.

References

1. Vasil'ev, Yu.B. and Bagotskii, V.S. (1975), "The intermediate chemisorbed species in electrocatalysis", *Russian Chemical Reviews*, vol. 44, no. 11, pp. 913–920. (In Russ.).
2. Conway, B.E., Bai, L., and Sattar, M.A. (1987), "Role of the transfer coefficient in electrocatalysis: applications to the H₂ and O₂ evolution reactions and the characterization of participating adsorbed intermediates", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 12, no. 9, pp. 607–621.
3. Arvia, A.J., Bolzán, A.E., and Pasquale M.A. (2011), "Electrocatalysis: A survey of fundamental concepts", in: E. Santos and W. Schmickler (Eds.), *Catalysis in Electrochemistry: From Fundamentals to Strategies for Fuel Cell Development*, John Wiley & Sons Inc., pp. 17–65.
4. Vvedenskii, A.V., Gutorov, I.A., and Morozova, N.B. (2010), "The kinetics of cathodic hydrogen evolution on transition metals. I. Theoretical analysis", *Condensed Matter and Interphases*, vol. 12, no. 3, pp. 288–300. (In Russ.).
5. Jerkiewicz, G. (1998), "Hydrogen sorption at/in electrodes", *Progress in Surface Science*, vol. 57, pp. 137–186.
6. Lasia, A. (2019), "Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 36, pp. 19484–19518.
7. Kucernak, A.R. and Zalitis, C. (2016), "General models for the electrochemical hydrogen oxidation and hydrogen evolution reactions: Theoretical derivation and experimental results under near mass-transport free conditions", *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 20, pp. 10721–10745.
8. Gennero de Chialvo, M.R. and Chialvo, A.C. (1998), "Kinetics of hydrogen evolution reaction with Frumkin adsorption: re-examination of the Volmer-Heyrovsky and Volmer-Tafel routes", *Electrochimica Acta*, vol. 44, no. 5, pp. 841–851.
9. Quaino, P.M., Gennero de Chialvo, M.R., and Chialvo A.C. (2007), "Hydrogen electrode reaction: A complete kinetic description", *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 25, pp. 7396–7403.
10. Thomas, J.G.N. (1961), "Kinetics of electrolytic hydrogen evolution and the adsorption of hydrogen by metals", *Transactions of the Faraday Society*, vol. 57, pp. 1603–1611.

11. Pöpperling, R. and Schwenk, W. (1977), “Theoretische Betrachtungen über die Potentialabhängigkeit von Gleichgewichtsdruck und Strom der kathodischen Wasserstoffelektrode”, *Electrochimica Acta*, vol. 22, no. 2, pp. 121–128. (In German.).
12. Saraby-Reintjes, A. (1987), “Electrocatalysis under Temkin adsorption conditions”, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I*, vol. 83, pp. 271–279.
13. Kahyarian, A., Brown, B., and Nescic S. (2017), “Mechanism of the hydrogen evolution reaction in mildly acidic environments on gold”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 164, no. 6, pp. H365–H374.
14. Lasia, A. (2002), “Applications of the electrochemical impedance spectroscopy to hydrogen adsorption, evolution and absorption into metals”, in: B.E. Conway, R. White (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 35, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, pp. 1–49.
15. Chun, J.H., Jeon, S.K., Kim, N.Y., and Chun, J.Y. (2005), “The phase-shift method for determining Langmuir and Temkin adsorption isotherms of over-potentially deposited hydrogen for the cathodic H₂ evolution reaction at the poly-Pt/H₂SO₄ aqueous electrolyte interface”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 13–14, pp. 1423–1436.
16. Lasia, A. (2005), “Comments on: The phase-shift method for determining Langmuir adsorption isotherms of over-potentially deposited hydrogen for the cathodic H₂ evolution reaction at poly-Re/aqueous electrolyte interfaces [Hydrogen Energy 30 (2005) 485–499]”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 8, pp. 913 – 917.
17. Bai, L., Harrington, D.A., and Conway, B.E. (1987), “Behavior of overpotential-deposited species in Faradaic reactions – II. *ac* Impedance measurements on H₂ evolution kinetics at activated and unactivated Pt cathodes”, *Electrochimica Acta*, vol. 32, no. 12, pp. 1713–1731.
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. (2020), “Impedance of the hydrogen evolution reaction via the Volmer–Heyrovsky mechanism with different forms of coverage dependence of the heat of hydrogen adsorption”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 10, no. 4, pp. 370–384. (In Russ.).
20. Kichigin, V.I. (2021), “On the extrema on the potential dependence of the charge transfer resistance in the hydrogen evolution reaction”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 11, no. 2, pp. 154–163. (In Russ.).
21. Gennero de Chialvo, M.R. 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, no. 5, pp. 1619–1622.

Information about the authors

Vladimir I. Kichigin, Candidate of Chemistry Sciences, kichigin@psu.ru.

Anatoly B. Shein, Doctor of Chemistry Sciences, Professor, Department of Physical Chemistry, Perm State University (15, Bukirev st., Perm, Russia, 614990), ashein@psu.ru.

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 23 May 2023; accepted 30 June 2023