

Научная статья

УДК 541.64+542.952

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-3-170-185>

Кинетика реакции выделения водорода на CeM_2Ge_2 -электродах ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) в щелочных растворах

Анатолий Борисович Шеин, Владимир Иванович Кичигин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Аннотация. Методами поляризационных измерений и спектроскопии электрохимического импеданса изучена кинетика реакции выделения водорода наинтерметаллических соединениях CeM_2Ge_2 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) в растворах 0,5–2,0 моль/л КОН. Для 1,0 моль/л КОН постоянные уравнения Тафеля изменяются в интервалах: $a = 0,46\text{--}0,57$ В; $b = 0,082\text{--}0,096$ В. Каталитическая активность в реакции выделения водорода увеличивается в ряду $\text{CeFe}_2\text{Ge}_2 < \text{CeNi}_2\text{Ge}_2 < \text{CeCo}_2\text{Ge}_2$. Показано, что катодный процесс представляет собой сочетание реакций выделения и абсорбции водорода; реакция выделения водорода протекает по механизму Фольмера–Гейровского при скорости-определяющей реакции Гейровского; для адсорбированного водорода выполняется изотерма Ленгмюра.

Ключевые слова: интерметаллические соединения РЗМ; церий; выделение водорода; абсорбция водорода; щелочной раствор.

Для цитирования: Шеин А.Б., Кичигин В.И. Кинетика реакции выделения водорода на CeM_2Ge_2 -электродах ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) в щелочных растворах // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2022. Т. 12, № 3. С. 170–185. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-3-170-185>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-3-170-185>

The kinetics of the hydrogen evolution reaction on CeM_2Ge_2 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) electrodes in alkaline solutions

Anatoliy B. Shein, Vladimir I. Kichigin

Perm State University, Perm, Russia

Abstract. The kinetics of hydrogen evolution reaction on the intermetallic compounds CeM_2Ge_2 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) in 0,5–2,0 mol/l KOH solutions were studied using polarization measurements and electrochemical impedance spectroscopy. For 1,0 mol/l KOH, the Tafel constants vary in the intervals: $a = 0,46\text{--}0,57$ V; $b = 0,082\text{--}0,096$ V. The catalytic activity in the hydrogen evolution reaction increases in the sequence $\text{CeFe}_2\text{Ge}_2\text{--CeNi}_2\text{Ge}_2\text{--CeCo}_2\text{Ge}_2$. The cathodic process was shown to be the combination of the hydrogen evolution reaction and hydrogen absorption reaction; the reaction of H_2 evolution proceeds through the Volmer–Heyrovsky mechanism with the rate-determining Heyrovsky reaction; the Langmuir isotherm holds for the adsorption of atomic hydrogen.

Key words: rare-earth intermetallic compound; cerium; hydrogen evolution; hydrogen absorption; alkaline solution.

For citation: Shein, A.B. and Kichigin, V.I. (2022) “The kinetics of the hydrogen evolution reaction on CeM_2Ge_2 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) electrodes in alkaline solutions”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 12, no. 3, pp. 170–185. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-3-170-185>.



Сплавы и интерметаллические соединения редкоземельных металлов (РЗМ) с переходными металлами как катализаторы реакции выделения водорода (РВВ) в настоящее время привлекают все большее внимание [1, 2]. Использование этих сплавов позволяет существенно снизить перенапряжение выделения водорода в кислых и щелочных средах. Повышение активности в РВВ при легировании переходного металла церием объясняют изменением электронной структуры материала и усилением адсорбционной способности по отношению к водороду [3]. Легкие РЗМ (такие как La, Ce, Pr) имеют незаполненные $5d$ - и $4f$ -орбитали. По аналогии с [4], предполагается [1], что образование сплавов этих РЗМ с переходными металлами (Fe, Co, Ni), имеющими почти заполненные d -орбитали, может привести к хорошо выраженному синергизму в электрокатализе РВВ. В согласии с этим, высокую активность РВВ проявляют $Ni_{95}Ce_5$ [5], $Ni_{77}Ce_{23}$ [6], $Fe_{90}Ce_{10}$ [7], $Co_{57}Ni_{35}Ce_8$ [8].

При изучении кинетики выделения водорода на интерметаллических соединениях системы $CeNi_3$ - $CeCo_3$ в 1 моль/л КОН было установлено, что активность в РВВ возрастает в ряду $Ni < CeCo_3 < CeCo_2Ni < CeCoNi_2 < CeNi_3$; при этом скорость РВВ увеличивается почти на два порядка величины при переходе от Ni к $CeNi_3$ [9]. Изменения скорости РВВ объяснены изменениями энергии адсорбции водорода на поверхностных центрах, ответственных за выделение водорода.

Ранее были начаты исследования кинетики и механизма РВВ на соединениях RM_2Ge_2 ($R =$ РЗМ) [10–12]. Показано, что для объяснения результатов поляризационных и импедансных измерений на YNi_2Ge_2 и $LaNi_2Ge_2$ в щелочных

растворах необходимо учитывать реакцию абсорбции водорода (РАВ), протекающую одновременно с выделением водорода [12]. В работе [13] были получены дополнительные данные о кинетических параметрах РВВ на $LaNi_2Ge_2$. Кинетика РВВ на соединениях ряда CeM_2Ge_2 ($M = Fe, Co, Ni$) изучена в кислых растворах [10], а данные для этих материалов в щелочных средах отсутствуют. Цель работы – исследовать кинетику и механизм РВВ на германидах состава CeM_2Ge_2 ($M = Fe, Co, Ni$) в растворах КОН с использованием методов поляризационных измерений и спектроскопии электрохимического импеданса.

Экспериментальная часть

Процесс получения исследуемых материалов ($CeFe_2Ge_2$, $CeCo_2Ge_2$, $CeNi_2Ge_2$) описан в работе [10].

Перед измерениями поверхность электрода механически полировали на абразивной бумаге марки 2000, очищали этиловым спиртом, промывали рабочим раствором. Геометрическая (видимая) площадь поверхности электродов составляла $0,1-0,15 \text{ см}^2$.

Поляризационные и импедансные измерения проведены в деаэрированных растворах 0,5; 1 и 2 моль/л КОН в ячейке ЯСЭ-2 при комнатной температуре ($22-24^\circ\text{C}$). Для деаэрирования использовали водород чистотой 99,999% (в расчете на сухой газ), полученный в генераторе водорода «Кулон-16»; продолжительность деаэрирования – не менее 1 ч. Для приготовления растворов использовали КОН квалификации «ос.ч. 18–3» и деионизованную воду (Millipore).

Измерения проводили от более высоких потенциалов электрода к более низким. При каждом потенциале после достижения стационарного тока измеряли спектр импеданса в диапа-

зоне частот от 10 кГц до 0,01 Гц. Значения потенциала E приводятся относительно стандартного водородного электрода.

Измерения выполнены с помощью потенциостата Solartron 1287 и частотного анализатора Solartron 1255 (Solartron Analytical). При измерениях и обработке импедансных данных использовались программы CorrWare2, ZPlot2 и ZView2 (Scribner Associates, Inc.).

Результаты и их обсуждение

Катодные поляризационные кривые, исправленные на омическое падение потенциала, приведены на рис. 1–3. Как и в случае YNi_2Ge_2 и LaNi_2Ge_2 [12], поляризационные кривые CeM_2Ge_2 -электродов имеют один тафельевский участок. Постоянные уравнения Тафеля $\eta = a + b \lg i$ (η – перенапряжение, i – плотность тока) приведены в табл. 1. Значения pH растворов KOH и равновесных потенциалов водородного электрода, необходимые для расчетов константы a , взяты из работ [14, 15].

Как видно из табл. 1, интерметаллические соединения CeM_2Ge_2 характеризуются невысокими перенапряжениями выделения водорода в щелочных средах. Константа a для CeM_2Ge_2 заметно меньше, чем для соответствующих чистых металлов M ; принятые значения a для Fe и Ni в щелочных растворах составляют 0,73 В и 0,65 В соответственно [16], для Co в 0,5 моль/л NaOH при 25 °С из значений плотности тока обмена и тафельевского наклона, сообщаемых в работе [17], следует $a = 0,75$ В. Константа a для CeNi_2Ge_2 в 1 моль/л KOH при 24 °С на 0,03 В больше, чем для LaNi_2Ge_2 в тех же условиях [12]. По возрастанию каталитической активности в РВВ исследованные материалы располагаются в ряд: $\text{CeFe}_2\text{Ge}_2 < \text{CeNi}_2\text{Ge}_2 < \text{CeCo}_2\text{Ge}_2$.

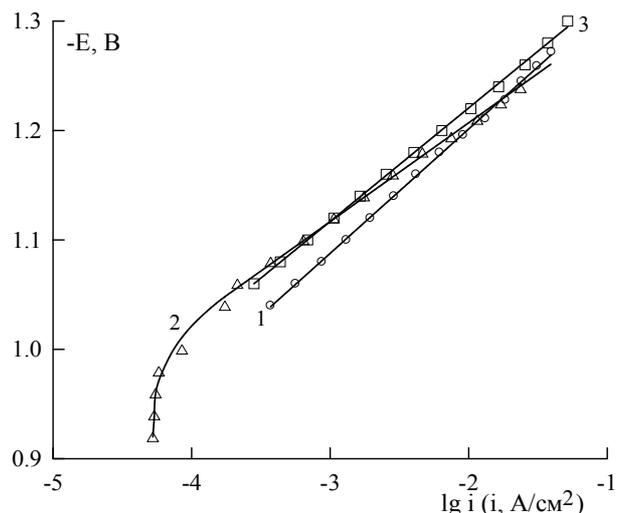


Рис. 1. Поляризационные кривые CeFe_2Ge_2 .

Концентрация KOH, моль/л: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 2,0

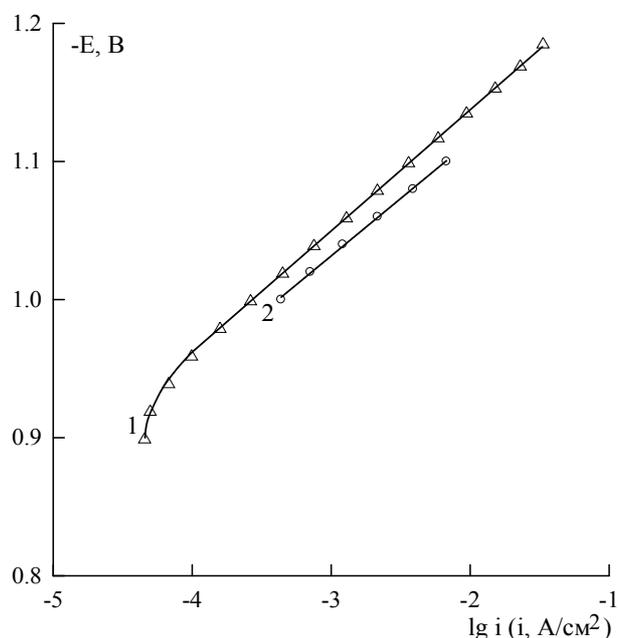


Рис. 2. Поляризационные кривые CeCo_2Ge_2 .

Концентрация KOH, моль/л: 1 – 2,0; 2 – 1,0

При малых плотностях тока наблюдаются отклонения от тафельевских прямых (рис. 1, 2). Эти отклонения имеют вид участков предельного тока и указывают на протекание каких-либо гетерогенных химических процессов или процессов массопереноса. Наблюдаемый предельный ток ($\sim 5 \cdot 10^{-5}$ А/см²) не может быть связан с восстановлением растворенного кислорода, так как даже в условиях естественной аэрации растворов предельный ток восстановления

O_2 на стационарном электроде меньше $5 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, а в данном случае растворы деаэрированы. Можно предположить, что предельный ток является предельным током рекомбинации атомов водорода при высоких заполнениях поверхности или связан с проникновением водорода в электрод при диффузионном контроле процесса.

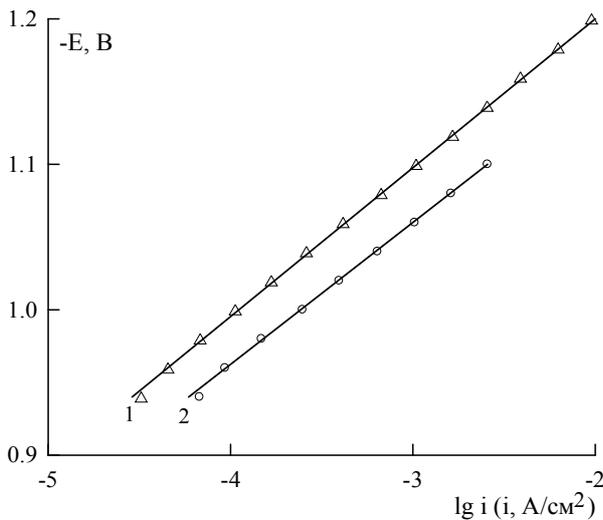


Рис. 3. Поляризационные кривые $CeNi_2Ge_2$. Концентрация KOH , моль/л: 1 – 2,0; 2 – 1,0

Тафельские наклоны составляют 0,082–0,114 В (табл. 1). Отличие от $b \approx 0,12$ В может быть связано с отличием коэффициента переноса лимитирующей стадии от 0,5. Знания величины тафельского наклона недостаточно для определения механизма РВВ [18]. Поэтому для анализа кинетики и механизма РВВ на CeM_2Ge_2 также использовалась спектроскопия электрохимического импеданса.

Примеры графиков импеданса приведены на рис. 4–6. Здесь Z' и Z'' – действительная и мнимая составляющие импеданса, f – частота переменного тока, φ – фазовый угол. При достаточно низких потенциалах электрода графики Найк-

виста имеют простой вид, а графики Боде показывают наличие двух временных констант в спектрах импеданса, причем пики на графиках Боде сильно перекрываются (рис. 6б). При более высоких потенциалах спектры импеданса усложняются: графики Найквиста становятся более растянутыми вдоль оси абсцисс (рис. 5в, 6в), и процесс, протекающий на поверхности электрода, может характеризоваться тремя временными константами (рис. 6г).

Таблица 1

Значения констант в уравнении Тафеля

Электрод	Раствор	$t, ^\circ C$	b, V	a, V
$CeFe_2Ge_2$	0,5 М KOH	23	0,114	0,63
	1 М KOH	23	0,090	0,57
	2 М KOH	24	0,102	0,58
$CeCo_2Ge_2$	1 М KOH	24	0,082	0,46
	2 М KOH	22	0,087	0,47
$CeNi_2Ge_2$	1 М KOH	24	0,096	0,54
	2 М KOH	22	0,102	0,56

Для общепринятых механизмов РВВ (Фольмера–Гейровского, Фольмера–Тафеля, Фольмера–Гейровского–Тафеля) теоретический электродный импеданс содержит две временные константы. Возможные причины появления более двух временных констант обсуждаются в работах [19–21]. Наиболее очевидной причиной проявления трех временных констант в спектрах импеданса представляется проникновение части атомарного водорода, образовавшегося в реакции Фольмера, в поверхностный слой электрода и последующая твердофазная диффузия водорода [22]. С учетом этого для описания спектров импеданса использовали эквивалентные электрические схемы, показанные на рис. 7. Физический смысл элементов фарадеевского импеданса R_1, R_2 и C_2 описан в [22].

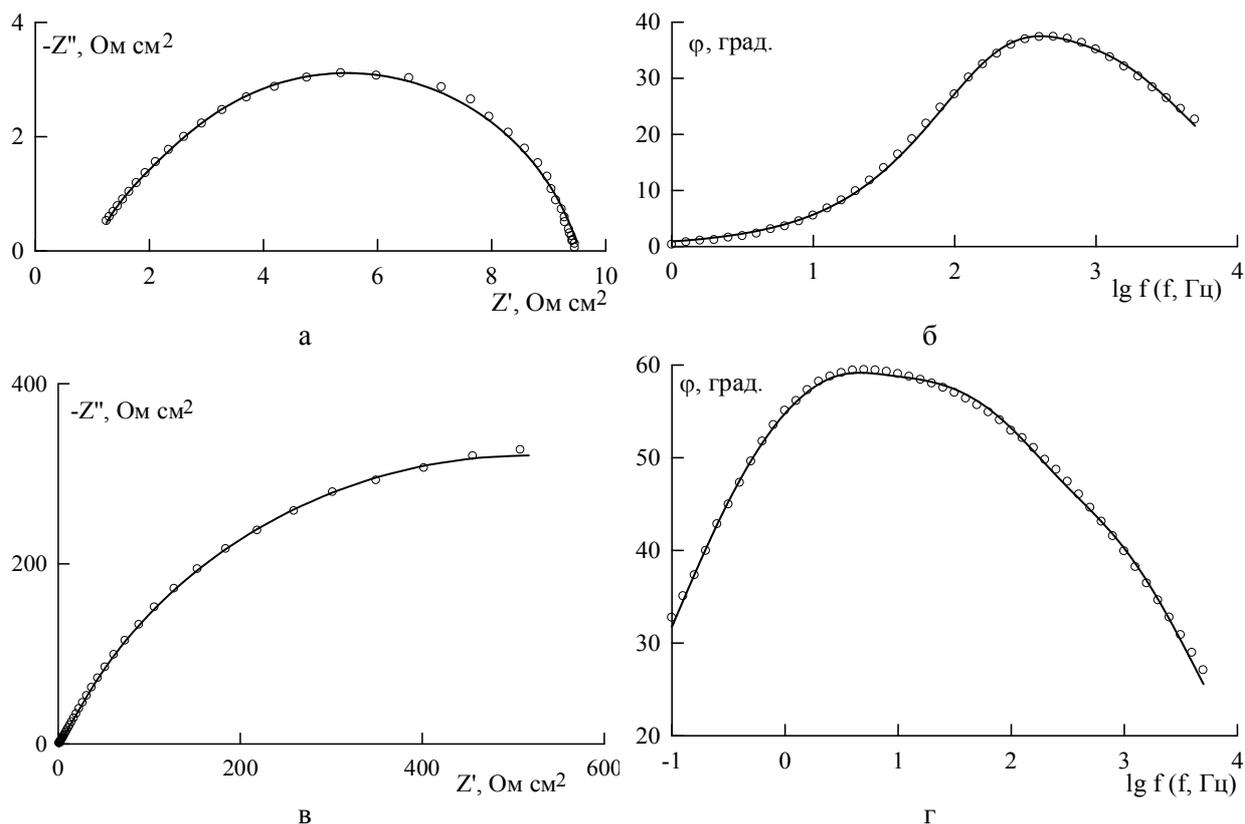


Рис. 4. Графики Найквиста (а, в) и Боде (б, г) для CeFe_2Ge_2 в 1 моль/л КОН. а, б – $E = -1,2$ В; в, г – $E = -1,0$ В. Точки – эксперимент, линии – расчет по эквивалентной схеме А (а, б) или В (в, г)

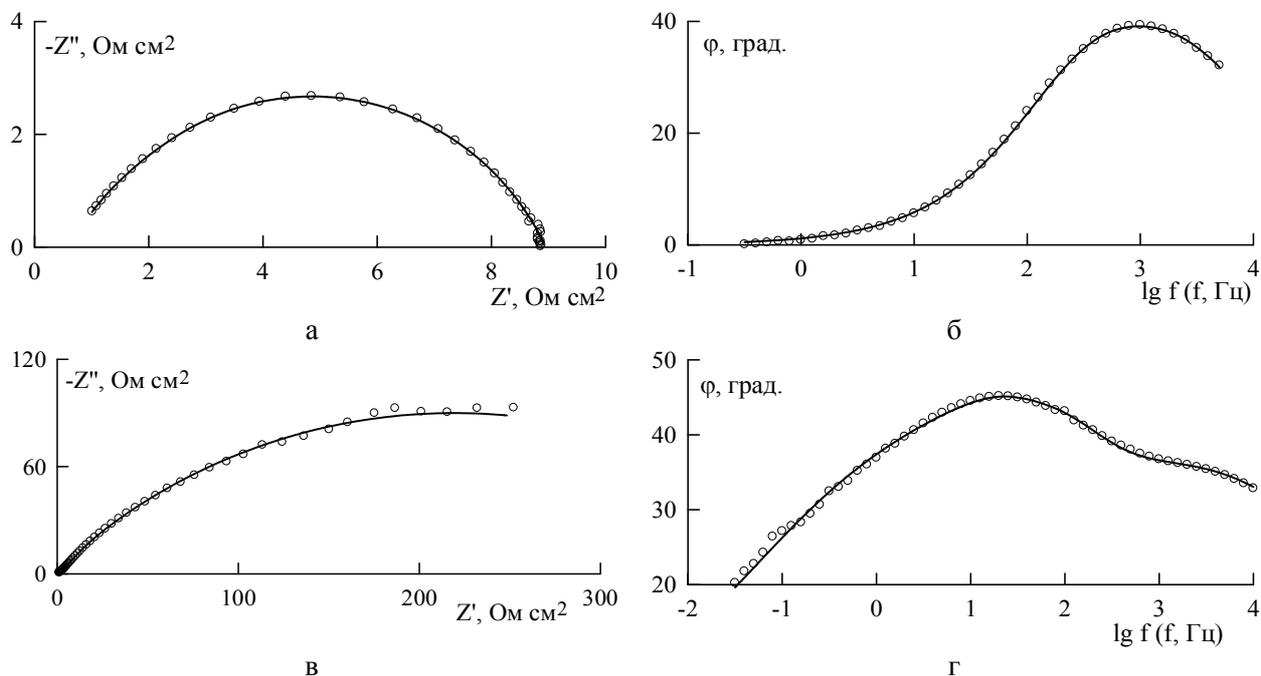


Рис. 5. Графики Найквиста (а, в) и Боде (б, г) для $\text{CeCo}_2\text{Ge}_2/1$ МКОН. а, б – $E = -1,1$ В; в, г – $E = -0,94$ В. Точки – эксперимент, линии – расчет по эквивалентной схеме А (а, б) или В (в, г)

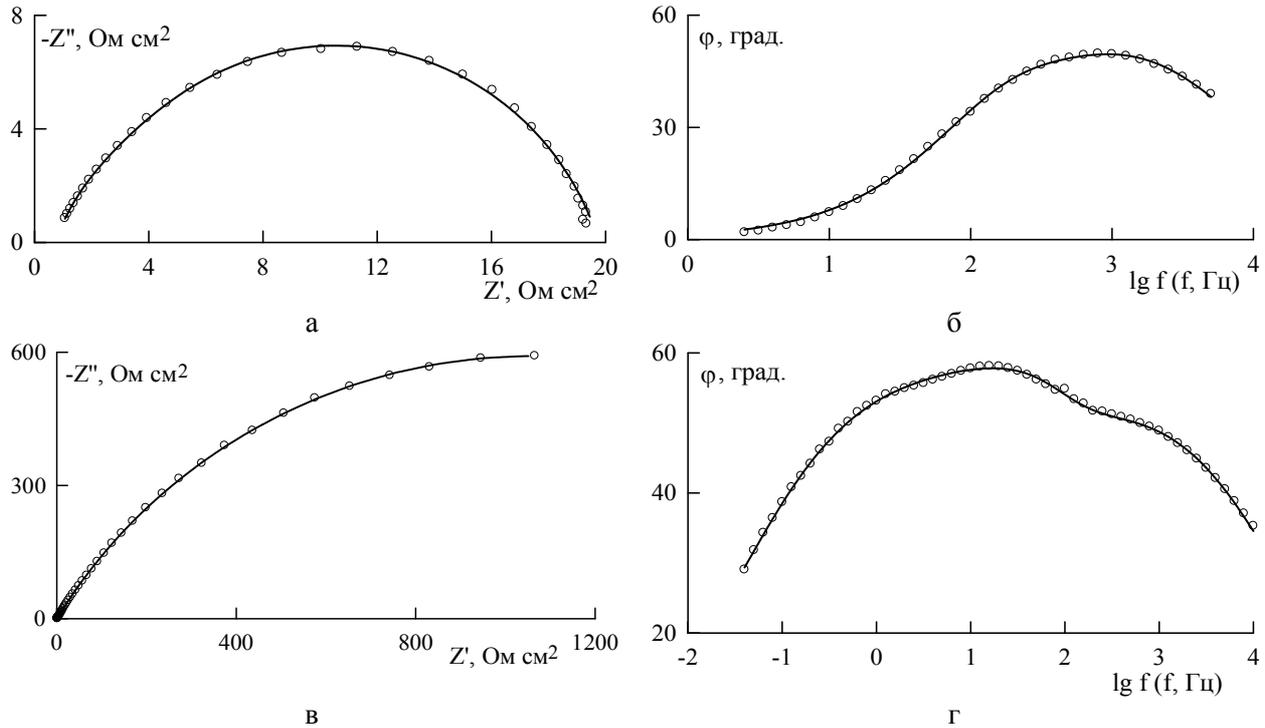


Рис. 6. Графики Найквиста (а, в) и Боде (б, г) для CeNi_2Ge_2 в 1,0 моль/л КОН. а, б – $E = -1,1$ В; в, г – $E = -0,9$ В. Точки – эксперимент, линии – расчет по эквивалентной схеме А (а, б) или Б (в, г)

Импеданс диффузии Z_d абсорбированного водорода имеет вид:

$$Z_d = R_d \frac{\text{th}(j\omega\tau_d)^{p_d}}{(j\omega\tau_d)^{p_d}} \quad (1)$$

где R_d – диффузионное сопротивление, τ_d – характеристическое время диффузии. Величине p_d придавалось фиксированное значение 0,5.

Во всех эквивалентных схемах вместо емкости двойного слоя использовался элемент постоянной фазы CPE, что связано с неоднородностью границы раздела электрод/раствор. Исследуемые материалы являются однофазными [10], однако их поверхность характеризуется неоднородностью, обусловленной шероховатостью, сложным химическим составом поверхности и др. Адмиттанс CPE равен $1/Z_{\text{CPE}} = Q(j\omega)^p$, где Q и p – параметры CPE, ω – круговая частота переменного тока.

Области применимости эквивалентных схем (рис. 7) указаны в табл. 2. Экспериментальные

и расчетные спектры импеданса сопоставляются на рис. 4–6.

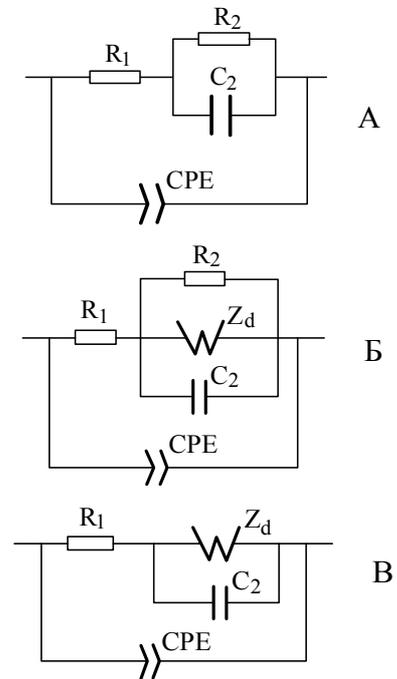


Рис. 7. Эквивалентные электрические схемы

При достаточно отрицательных потенциалах электрода спектры импеданса для всех трех соединений удовлетворительно описываются с

помощью эквивалентной схемы А ($\chi^2 \leq 10^{-4}$; ошибки в значениях параметров менее 10%). При менее отрицательных потенциалах элект-

трода применима ($\chi^2 < 10^{-4}$) эквивалентная схема Б для процесса РВВ + РАВ при диффузионном контроле РАВ.

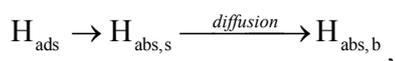
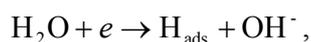
Таблица 2

Области применимости эквивалентных схем

Электрод	Раствор	Интервал потенциалов, В	Эквивалентная схема
CeFe ₂ Ge ₂	0,5 М КОН	от -1,28 до -1,10	А
		от -1,08 до -1,04	Б
	1 М КОН	от -1,28 до -1,12	А
		от -1,10 до -1,04	Б
		≥ -1,02	В
	2 М КОН	от -1,28 до -1,16	А
от -1,24 до -1,06		Б	
≥ -1,02		В	
CeCo ₂ Ge ₂	1 М КОН	от -1,10 до -0,94	А
	2 М КОН	от -1,18 до -1,12	А
		от -1,12 до -1,0	Б
CeNi ₂ Ge ₂	1 М КОН	от -1,10 до -0,90	А
		от -1,22 до -1,04	А
	2 М КОН	от -1,02 до -0,90	Б

В ряде случаев при малых катодных поляризациях обработка по программе ZView (комплексный нелинейный метод наименьших квадратов) дает для схемы Б очень высокие значения сопротивления $R_2 (> 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2)$, то есть в этих случаях эквивалентная схема Б упрощается до схемы В. Эквивалентная схема В отвечает процессу без выделения молекулярного водорода, когда практически весь образовавшийся в реакции Фольмера атомарный водород проникает в материал электрода [23, 24].

Рассмотрим последовательность стадий без образования молекулярного водорода:



которой может соответствовать эквивалентная схема В. Здесь $\text{H}_{\text{abs,s}}$ и $\text{H}_{\text{abs,b}}$ – абсорбированный атом водорода у поверхности электрода и в объеме твердой фазы, соответственно. В стационарных условиях $d\theta/dt = 0$ и $dN/dt = 0$, где

θ – степень заполнения поверхности электрода адсорбированными атомами водорода, $N = C_s/C_{s,\text{max}}$ – доля междоузлий в поверхностном слое металла, занятых водородом, C_s – концентрация атомарного водорода в поверхностном слое металла, $C_{s,\text{max}}$ – максимальное значение C_s . При выполнении изотермы адсорбции Ленгмюра условия стационарности принимают вид:

$$k_1(1-\theta) - k_{-1}\theta - k_{\text{abs}}\theta(1-N) + k_{\text{des}}(1-\theta)N = 0 , \quad (2)$$

$$k_{\text{abs}}\theta(1-N) - k_{\text{des}}(1-\theta)N - k_d N = 0 , \quad (3)$$

где k_1 и k_{-1} – константы скорости реакции Фольмера в прямом и обратном направлении, k_{abs} и k_{des} – константы скорости стадии абсорбции и десорбции атома водорода, $k_d = DC_{s,\text{max}}/\delta$ – константа скорости диффузии, D – коэффициент диффузии водорода в металле, δ – толщина диффузионного слоя. Принимается, что $k_1 = k_1^0 \exp(-\alpha F \eta / RT)$, $k_{-1} = k_{-1}^0 \exp((1-\alpha) F \eta / RT)$, где k_i^0 – константы скорости при $\eta = 0$, α – коэффи-

циент переноса. Остальные константы скорости считаются независимыми от потенциала электрода. Из уравнения (3) следует:

$$\theta = \frac{(k_{des} + k_d)N}{k_{abs}(1-N) + k_{des}N} \quad (4)$$

$$1 - \theta = \frac{k_{abs} - (k_{abs} + k_d)N}{k_{abs}(1-N) + k_{des}N} \quad (5)$$

Подставив (4) и (5) в (2), получим квадратное уравнение для нахождения величины N при заданных константах скорости стадий:

$$a_2 N^2 - a_1 N + a_0 = 0,$$

где $a_2 = k_d(k_{abs} - k_{des})$,

$$a_1 = k_1 k_{abs} + k_{-1} k_{des} + k_d(k_1 + k_{-1} + k_{abs}),$$

$$a_0 = k_1 k_{abs}.$$

После нахождения N и θ вычисляется плотность тока:

$$i = Fk_1(1 - \theta) - Fk_{-1}\theta.$$

Расчеты дают поляризационные кривые с предельным током, причем при достаточно малых значениях константы k_d участок предельного тока начинается уже при очень малых катодных перенапряжениях. Таким образом, предположение о последовательном протекании реакции Фольмера и реакции абсорбции водорода без образования молекулярного водорода в области малых катодных поляризаций согласуется с видом экспериментальных поляризационных кривых и структурой эквивалентной схемы В.

На рис. 8–10 представлены графики зависимостей $\lg X$ от E , где X – элементы фарадеевского импеданса R_1 , R_2 , C_2 в эквивалентной схеме А. Значения E на графиках исправлены на омическое падение потенциала. Для CeFe_2Ge_2 электрода наклоны $d\lg R_1/dE$, $d\lg R_2/dE$, $d\lg C_2/dE$ равны соответственно 6,7; 12,5 и $-4,5 \text{ В}^{-1}$. Эти экспериментальные значения более близки к

теоретическим значениям для процесса РВВ + РАВ в случае, когда адсорбция водорода описывается уравнением Ленгмюра, РВВ протекает по механизму Фольмера–Гейровского, обе стадии РВВ необратимы, скорость-определяющей является реакция Гейровского, коэффициенты переноса стадий РВВ α_1 и α_2 одинаковы [25]. Применимость эквивалентной схемы А в данном случае означает, что РАВ протекает с кинетическим контролем [25, 26].

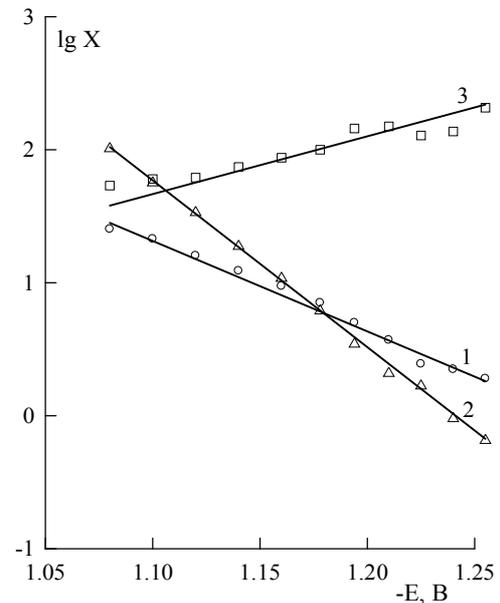


Рис. 8. Зависимости $\lg X$ от E для CeFe_2Ge_2 в 1 моль/л КОН. 1 – $X = R_1$, 2 – $X = R_2$, 3 – $X = C_2$

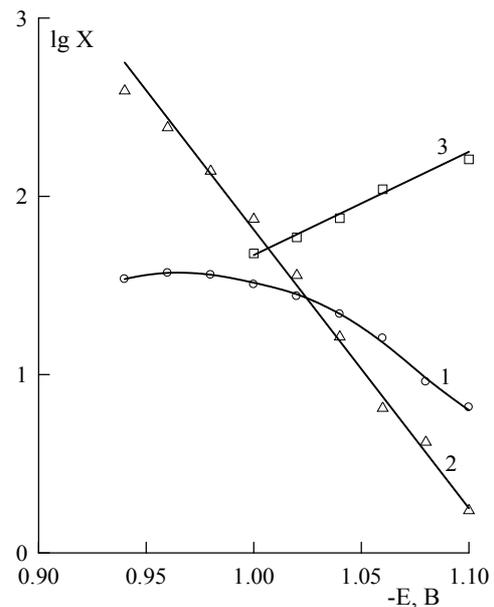


Рис. 9. Зависимости $\lg X$ от E для CeCo_2Ge_2 в 1 моль/л КОН. 1 – $X = R_1$, 2 – $X = R_2$, 3 – $X = C_2$

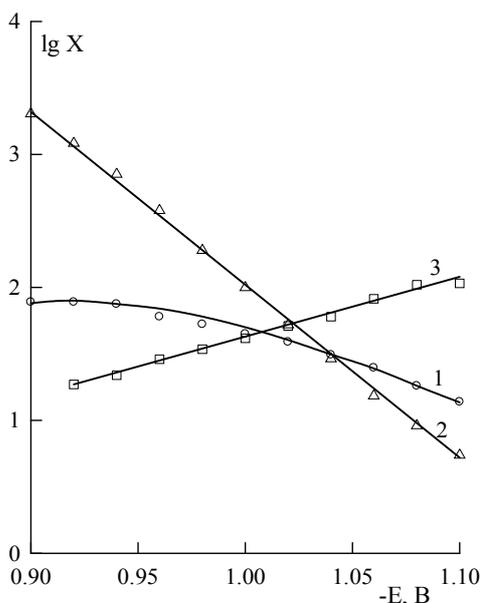


Рис. 10. Зависимости $\lg X$ от E для CeNi_2Ge_2 в 1 моль/л КОН. 1 – $X = R_1$, 2 – $X = R_2$, 3 – $X = C$.

Для CeCo_2Ge_2 и CeNi_2Ge_2 линейные зависимости всех трех величин $\lg X$ от E наблюдаются только при наиболее отрицательных потенциалах, в этой области E наклоны $d\lg R_1/dE$, $d\lg R_2/dE$, $d\lg C/dE$ равны соответственно 8,5; 15,5 и $-6,0 \text{ В}^{-1}$ для CeCo_2Ge_2 и 7,0; 13,0 и $-4,5 \text{ В}^{-1}$ для CeNi_2Ge_2 . При более положительных E наблюдаются значительные отклонения на $\lg R_1$, E -зависимости, и сопротивление R_1 проходит через максимум (рис. 9, 10). Вероятно, это является следствием нарушения необратимости стадий РВВ при повышении E . Частичная обратимость стадий РВВ связана с меньшими перенапряжениями выделения водорода на CeCo_2Ge_2 и CeNi_2Ge_2 по сравнению с CeFe_2Ge_2 .

По величине отрезка, отсекаемого прямолинейным участком $\lg R_1$, E -зависимости на оси ординат при $\eta = 0$, была определена эффективная константа скорости реакции Гейровского k_2^0 при равновесном потенциале. Для CeCo_2Ge_2 , CeNi_2Ge_2 и CeFe_2Ge_2 в 1 моль/л КОН значения k_2^0 (на видимую поверхность электрода) соста-

вили $2,3 \cdot 10^{-10}$, $2,0 \cdot 10^{-10}$ и $1,6 \cdot 10^{-10}$ моль/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$), соответственно. По увеличению k_2^0 изученные материалы располагаются в тот же ряд, в котором уменьшалась константа a уравнения Тафеля. При известной k_2^0 , из отрезка, отсекаемого $\lg R_2$, E -зависимостью на оси ординат при $\eta = 0$, была определена константа скорости реакции абсорбции водорода k_{abs} в 1 моль/л КОН. Наибольшее значение $k_{abs} = 3,8 \cdot 10^{-8}$ моль/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$) получено для CeFe_2Ge_2 , а для CeCo_2Ge_2 и CeNi_2Ge_2 $k_{abs} < 10^{-8}$ моль/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$). Значения констант скорости рассчитаны на основании соотношений, выведенных для частного случая $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$ [25]; поэтому эти значения являются приближительными.

Для CeNi_2Ge_2 -электрода в 2 моль/л КОН была получена $\lg R_1$, E -зависимость с минимумом и максимумом (рис. 11), которая, согласно [13], может наблюдаться для механизма Фольмера–Гейровского, и позволяет определить кинетические параметры всех стадий РВВ. Зависимость на рис. 11 получена при использовании эквивалентной схемы Б. Как показано в [13], влияние абсорбции водорода на R_1 является весьма слабым. Поэтому анализ $\lg R_1$, η -зависимости в соответствии с [13] будет справедлив с хорошим приближением и при наличии РАВ.

Сравнение экспериментального графика на рис. 11 с теоретическими зависимостями на рис. 12 показывает, что для CeNi_2Ge_2 -электрода в 2 моль/л КОН выполняется изотерма адсорбции Ленгмюра для N_{ads} . Этот вывод следует из симметрии областей минимума и максимума и из согласия экспериментальных значений (0,14 В) полуширины областей минимума и максимума, то есть ширины пиков на уровне,

отстоящем от экстремума на $\lg 2 \approx 0,3$, с теоретическими значениями (0,13 В). В отличие от изотермы Ленгмюра, выполнение изотермы Темкина привело бы к значительному уширению области минимума по сравнению с областью максимума (рис. 12). Таким образом, различные данные показывают, что адсорбция водорода на CeM_2Ge_2 -электродах может быть описана уравнением изотермы Ленгмюра.

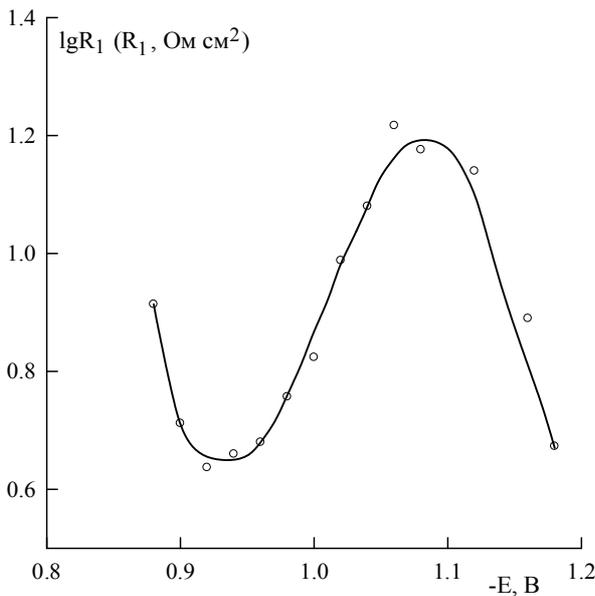


Рис. 11. Зависимость $\lg R_1$ от потенциала электрода для CeNi_2Ge_2 в 2,0 моль/л КОН

С использованием соотношений из работы [13] были получены эффективные константы скорости стадий РВВ на CeNi_2Ge_2 в 2 МКОН: $k_1^0 = 1,4 \cdot 10^{-8}$, $k_{-1}^0 = 2,6 \cdot 10^{-7}$, $k_2^0 = 3 \cdot 10^{-10}$, $k_{-2}^0 = 1,6 \cdot 10^{-11}$ моль/(см²·с). Эти значения также являются приблизительными из-за возможных ошибок определения наклонов участков $\lg R_1$, E -зависимости левее минимума и правее максимума (рис. 11).

Для исследованных электродов характерны низкие значения параметра p в СРЕ, что свидетельствует о высокой степени неоднородности межфазной границы. В основном, значения p находятся в интервале от 0,7 до 0,9. Наимень-

шие p наблюдаются для CeCo_2Ge_2 -электрода; в отдельных случаях для него $p < 0,7$. С использованием соотношения [27]

$$Q = C_{dl}^p (R_s^{-1} + R_{ct}^{-1})^{1-p},$$

где R_s – сопротивление раствора, R_{ct} – сопротивление переноса заряда ($R_{ct} = R_1$), были рассчитаны значения емкости двойного слоя C_{dl} на единицу видимой поверхности. Некоторые результаты приведены в табл. 3. При $E = \text{const}$ ($E = -1,08\text{В}$ в табл. 3) более высокие C_{dl} получены для CeFe_2Ge_2 , и для этого электрода величина C_{dl} закономерно уменьшается при повышении концентрации КОН.

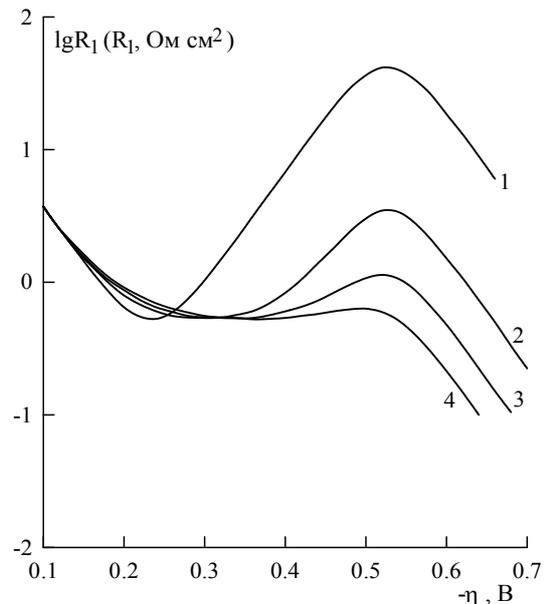


Рис. 12. Расчетные зависимости $\lg R_1$ от η для механизма Фольмера–Гейровского при выполнении изотермы Ленгмюра или Темкина для адсорбированного водорода.

$$k_1^0 = 10^{-8}, k_{-1}^0 = 10^{-4}, k_2^0 = 10^{-13} \text{ моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}), \\ \alpha_1 = \alpha_2 = 0,5.$$

Значения коэффициента неоднородности:

1 – 0 (изотерма Ленгмюра); 2 – 5; 3 – 7,5; 4 – 10

Делением C_{dl} на $C_0 = 20$ мкФ/см² получают фактор шероховатости поверхности R_f ; здесь 20 мкФ/см² – предполагаемое значение емкости

двойного слоя на единицу истинной поверхности электрода [28, 29]. Для CeCo_2Ge_2 и $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2 R_f \approx 1,5$, то есть совпадает с R_f для LaNi_2Ge_2 [12], а для CeFe_2Ge_2 -электрода R_f несколько больше. Рассчитанные значения C_{dl} изменяются с потенциалом электрода, но существенно слабее, чем Q (табл. 3). Фактор шероховатости C_{dl}/C_0 , по-видимому, не должен в

значительной степени зависеть от E ; постоянство R_f для данного электрода будет означать, что одновременно с C_{dl} изменяется емкость сравнения C_0 . Можно отметить, что при расчете плотностей тока на истинную поверхность ряд каталитической активности изученных интерметаллических соединений в РВВ, приведенный выше, не изменится.

Таблица 3

Расчет емкости двойного электрического слоя из параметров СРЕ

Электрод	Раствор	-E, В	$Q, \Phi \text{ см}^{-2} \text{ с}^{p-1}$	p	$C_{dl}, \Phi \text{ см}^{-2}$
CeFe_2Ge_2	0,5 М КОН	1,28	$4,40 \cdot 10^{-4}$	0,765	$3,72 \cdot 10^{-5}$
		1,24	$6,67 \cdot 10^{-4}$	0,719	$3,42 \cdot 10^{-5}$
		1,20	$6,34 \cdot 10^{-4}$	0,741	$3,09 \cdot 10^{-5}$
		1,16	$7,81 \cdot 10^{-4}$	0,728	$4,90 \cdot 10^{-5}$
		1,12	$9,70 \cdot 10^{-4}$	0,714	$6,84 \cdot 10^{-5}$
		1,08	$1,16 \cdot 10^{-3}$	0,693	$6,68 \cdot 10^{-5}$
	1 М КОН	1,08	$9,83 \cdot 10^{-4}$	0,712	$6,13 \cdot 10^{-5}$
	2 М КОН	1,08	$1,30 \cdot 10^{-3}$	0,696	$4,97 \cdot 10^{-5}$
CeCo_2Ge_2	1 М КОН	1,08	$9,77 \cdot 10^{-4}$	0,682	$3,06 \cdot 10^{-5}$
CeNi_2Ge_2	1 М КОН	1,08	$3,46 \cdot 10^{-4}$	0,776	$3,09 \cdot 10^{-5}$
	2 М КОН	1,22	$1,04 \cdot 10^{-4}$	0,898	$3,28 \cdot 10^{-5}$
		1,20	$1,48 \cdot 10^{-4}$	0,871	$3,39 \cdot 10^{-5}$
		1,18	$2,08 \cdot 10^{-4}$	0,826	$2,91 \cdot 10^{-5}$
		1,16	$2,92 \cdot 10^{-4}$	0,796	$2,75 \cdot 10^{-5}$

Заключение

Установлено, что перенапряжение выделения водорода на интерметаллических соединениях CeM_2Ge_2 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) в растворах КОН имеет более низкие значения, чем на чистых металлах M . Электрокаталитическая активность в РВВ возрастает в ряду $\text{CeFe}_2\text{Ge}_2 < \text{CeNi}_2\text{Ge}_2 < \text{CeCo}_2\text{Ge}_2$. Сделан вывод, что катодный процесс представляет собой сочетание РВВ и РАВ; реакция выделения H_2 протекает по механизму Фольмера–Гейровского при скоростью-определяющей реакции Гейровского. Адсорбция водорода может быть описана уравнением изотермы Ленгмюра несмотря на неоднородность поверхности электродов. Такая ситуация возможна при высоких степенях заполнения θ [30], которые являются следствием замедленности реакции Гейровского.

Для изученных соединений CeM_2Ge_2 в щелочных растворах все эквивалентные схемы на рис. 7 соответствуют процессу РВВ + РАВ, различным его частным случаям. Эквивалентная схема А, как следует из анализа зависимостей элементов фарадеевского импеданса от потенциала электрода, отвечает процессу РВВ + РАВ при кинетическом контроле реакции абсорбции H_{ads} . Эквивалентная схема Б соответствует диффузионному контролю РАВ. Эквивалентная схема В, которая применима при малых катодных поляризациях, вероятно, описывает катодный процесс без образования молекулярного водорода, когда поглощение атомарного водорода материалом электрода является значительно более быстрым путем отвода H_{ads} с поверхности электрода по сравнению с реакцией Гейровского.

Список источников

1. Gao W., Wen D., Ho J.C., et al. Incorporation of rare earth elements with transition metal-based materials for electrocatalysis: a review for recent progress // *Materials Today Chemistry*. 2019. Vol. 12. P. 266–281. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.02.002>.
2. Wang X., Tang Y., Lee J.-M., et al. Recent advances in rare-earth-based materials for electrocatalysis // *Chem Catalysis*. 2022. Vol. 2. P. 1–42. <https://doi.org/10.1016/j.checat.2022.02.007>.
3. Gao W., Yan M., Cheung H.-Y., et al. Modulating electronic structure of CoP electrocatalysts towards enhanced hydrogen evolution by Ce chemical doping in both acidic and basic media // *Nano Energy*. 2017. Vol. 38. P. 290–296. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.06.002>.
4. Jakšić M.M. Hypo-hyper-*d*-electronic interactive nature of synergism in catalysis and electrocatalysis for hydrogen reactions // *Electrochimica Acta*. 2000. Vol. 45. P. 4085–4099. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00525-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00525-9).
5. Rosalbino F., Borzone G., Angelini E., Raggio R. Hydrogen evolution reaction on Ni-RE (RE = rare earth) crystalline alloys // *Electrochimica Acta*. 2003. Vol. 48, №25–26. P. 3939–3944. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00532-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00532-2).
6. Subramania A., Priya A.R.S., Muralidharan V.S. Electrocatalytic behaviour of nickel-cerium alloy deposits // *Portugaliae Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 25. P. 481–488. <https://doi.org/10.4152/pea.200704481>.
7. Rosalbino F., Macciò D., Angelini E., Saccone A., Delfino S. Electrocatalytic properties of Fe-R (R = rare earth metal) crystalline alloys as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis // *Journal of Alloys and Compounds*. 2005. Vol. 403. P. 275–282. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.075>.
8. Rosalbino F., Delsante S., Borzone G., Angelini E. Electrocatalytic behaviour of Co-Ni-R (R = rare earth metal) crystalline alloys as electrode materials for hydrogen evolution reaction in alkaline medium // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008. Vol. 33. P. 6696–6703. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.125>.
9. Petrii O.A., Semenenko K.N., Korobov I.I., et al. Investigation of materials based on intermetallic compounds of the CeNi₃-CeCo₃ system and a polymeric binding material // *Journal of the Less-Common Metals*. 1987. Vol. 136. P. 121–134. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(87\)90016-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(87)90016-6).
10. Shein A.B., Kichigin V.I., Konyk M., et al. Study of the kinetics and mechanism of the hydrogen evolution reaction on CeMe₂Ge₂ electrodes (Me = Fe, Co, Ni) // *Chemistry of Metals and Alloys*. 2013. Vol. 6, № 3–4. P. 113–120. <https://doi.org/10.30970/cma6.0245>.
11. Кичигин В.И., Шейн А.Б. Кинетика катодного выделения водорода на CeCu₂Ge₂-электроде в щелочном растворе. Влияние поверхностной и объемной диффузии атомарного водорода // *Вестник Пермского университета. Серия «Химия»*. 2016. Вып. 3(23). С. 6–19.
12. Kichigin V.I., Shein A.B. An electrochemical study of the hydrogen evolution reaction at YNi₂Ge₂ and LaNi₂Ge₂ electrodes in alkaline solution // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018. Vol. 830–831. P. 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.10.029>.

13. 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.
14. Kreysa G., Hakansson B., Ekdunge P. Kinetic and thermodynamic analysis of hydrogen evolution at nickel electrodes // *Electrochimica Acta*. 1988. Vol. 33, № 10. P. 1351–1357. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(88\)80125-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(88)80125-7).
15. 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. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(89\)87010-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(89)87010-0).
16. *Краткий справочник физико-химических величин* / под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. СПб.: «Иван Федоров», 2003. 240 с.
17. Correia A.N., Machado S.A.S., Avaca L.A. Studies of the hydrogen evolution reaction on smooth Co and electrodeposited Ni–Co ultramicroelectrodes // *Electrochemistry Communications*. 1999. Vol. 1, № 12. P. 600–604. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(99\)00122-8](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(99)00122-8).
18. Gutić S.J., Dobrota A.S., Fako E., et al. Hydrogen evolution reaction – from single crystal to single atom catalysts // *Catalysts*. 2020. Vol. 10, № 3. Art. 290. <https://doi.org/10.3390/catal10030290>.
19. Кичигин В.И., Шейн А.Б., Шамсутдинов А.Ш. Кинетика катодного выделения водорода на моносилициде железа в кислых и щелочных средах // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016. Т. 18, № 3. С. 326–337.
20. Bachvarov V., Lefterova E., Rashkov R. Electrodeposited NiFeCo and NiFeCoP alloy cathodes for hydrogen evolution reaction in alkaline medium // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016. Vol. 41, № 30. P. 12762–12771. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.164>.
21. Jafarian M., Azizi O., Gopal F., et al. Kinetics and electrocatalytic behavior of nanocrystalline CoNiFe alloy in hydrogen evolution reaction // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007. Vol. 32, № 12. P. 1686–1693. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.09.030>.
22. Lasia A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. Springer, 2014.
23. Breiter M.W. Dissolution and adsorption of hydrogen at smooth Pd wires at potentials of α -phase. Reaction between adsorbed atoms and atoms directly below the surface in sulfuric acid solution // *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*. 1978. Vol. 112, № 2. P. 183–193. <https://doi.org/10.1524/zpch.1978.112.2.183>.
24. Montella C. EIS study of hydrogen insertion under restricted diffusion conditions. I. Two-step insertion reaction // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2001. Vol. 497. P. 3–17.
25. 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. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.194>.
26. Pyun S.-I., Shin H.-C., Lee J.-W., et al. *Electrochemistry of Insertion Materials for Hydrogen and Lithium*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2012.

27. Brug G.J., van den Eeden A.L.G., Sluyters-Rehbach M., et al. The analysis of electrode impedance complicated by the presence of a constant phase element // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1984. Vol. 176. P. 275–295. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(84\)80324-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80324-1).

28. Losiewicz B., Budniok A., Rowiński E., Łągiewka E., et al. The structure, morphology and electrochemical impedance study of the hydrogen evolution reaction on the modified nickel electrodes // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2004. Vol. 29. P. 145–157. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(03\)00096-X](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(03)00096-X).

29. 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, № 28. P. 5594–5601. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.03.037>.

30. Кришталик Л.И. Кинетика реакций на границе раздела металл-раствор // Двойной слой и электродная кинетика. М.: Наука, 1981. С. 198–282.

Информация об авторах

Анатолий Борисович Шеин, доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15), <https://orcid.org/0000-0002-2102-0436>, ashein@psu.ru.

Владимир Иванович Кичигин, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15), <https://orcid.org/0000-0002-4668-0756>, kichigin@psu.ru.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов/

Поступила 10 сентября 2022 г.; одобрена 20 сентября 2022 г.; принята к публикации 22 сентября 2022 г.

References

1. Gao, W., Wen, D., Ho, J.C., and Qu, Y. (2019) “Incorporation of rare earth elements with transition metal-based materials for electrocatalysis: a review for recent progress”, *Materials Today Chemistry*, vol. 12, pp. 266–281.

2. Wang, X., Tang, Y., Lee, J.-M., and Fu, G. (2022) “Recent advances in rare-earth-based materials for electrocatalysis”, *Chem Catalysis*, vol. 2, pp. 1–42.

3. Gao, W., Yan, M., Cheung, H.-Y., Xia, Z., Zhou, X., Qin, Y., Wong, Ch.-Y., Ho, J.C., Chang, Ch.R., and Qu, Y. (2017) “Modulating electronic structure of CoP electrocatalysts towards enhanced hydrogen evolution by Ce chemical doping in both acidic and basic media”, *Nano Energy*, vol. 38, pp. 290–296.

4. Jakšić, M.M. (2000) “Hypo-hyper-*d*-electronic interactive nature of synergism in catalysis and electrocatalysis for hydrogen reactions”, *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 4085–4099.

5. 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, no. 25-26, pp. 3939–3944.

6. Subramania, A., Priya, A.R.S., and Muralidharan, V.S. (2007) “Electrocatalytic behaviour of nickel-cerium alloy deposits”, *Portugaliae Electrochimica Acta*, vol. 25, pp. 481–488.

7. Rosalbino, F., Macciò, D., Angelini, E., Saccone, A., and Delfino, S. (2005) “Electrocatalytic properties of Fe–R (R = rare earth metal) crystalline alloys as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 403, pp. 275–282.
8. Rosalbino, F., Delsante, S., Borzone, G., and Angelini, E. (2008) “Electrocatalytic behaviour of Co–Ni–R (R = rare earth metal) crystalline alloys as electrode materials for hydrogen evolution reaction in alkaline medium”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 6696–6703.
9. Petrii, O.A., Semenenko, K.N., Korobov, I.I., Vasina, S.Ya., Kovrigina, I.V., and Burnasheva, V.V. (1987) “Investigation of materials based on intermetallic compounds of the CeNi₃–CeCo₃ system and a polymeric binding material”, *Journal of the Less-Common Metals*, vol. 136, pp. 121–134.
10. Shein, A.B., Kichigin, V.I., Konyk, M., Romaka, L., and Stadnyk Yu. (2013) “Study of the kinetics and mechanism of the hydrogen evolution reaction on CeMe₂Ge₂ electrodes (Me = Fe, Co, Ni)”, *Chemistry of Metals and Alloys*, vol. 6, no. 3–4, pp. 113–120.
11. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2016) “The kinetics of cathodic hydrogen evolution on CeCu₂Ge₂ electrode in alkaline solution. The role of surface and bulk diffusion of atomic hydrogen”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, no. 3, pp. 6–19 (In Russ.).
12. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2018) “An electrochemical study of the hydrogen evolution reaction at YNi₂Ge₂ and LaNi₂Ge₂ electrodes in alkaline solution”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 830–831, pp. 72–79.
13. 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.).
14. Kreysa, G., Hakansson, B., and Ekdunge, P. (1988) “Kinetic and thermodynamic analysis of hydrogen evolution at nickel electrodes”, *Electrochimica Acta*, vol. 33, no. 10, pp. 1351–1357.
15. 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, no. 3, pp. 345–353.
16. Ravdel, A.A. and Ponomareva, A.M. (eds.) (2003) *Kratkii spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin* [Concise Handbook of Physicochemical Quantities]. ‘Ivan Fedorov’, St. Petersburg. (In Russ.).
17. Correia, A.N., Machado, S.A.S., and Avaca, L.A. (1999) “Studies of the hydrogen evolution reaction on smooth Co and electrodeposited Ni–Co ultramicroelectrodes”, *Electrochemistry Communications*, vol. 1, no. 12, pp. 600–604.
18. Gutić, S.J., Dobrota, A.S., Fako, E., Skorodumova, N.V., López, N., and Pašti, I.A. (2020) “Hydrogen evolution reaction— from single crystal to single atom catalysts”, *Catalysts*, vol. 10, no. 3, art. 290.
19. Kichigin, V.I., Shein, A.B., and Shamsutdinov, A.Sh. (2016) Kinetika katodnogo vydeleniya vodoroda na monosilitside zheleza v kislykh i schelochnykh sredakh [The kinetics of cathodic hydrogen evolution on iron monosilicide in acidic and alkaline media], *Condensed Matter and Interfaces*, vol. 18, no. 3, pp. 326–337 (In Russ.).

20. Bachvarov, V., Lefterova, E., and Rashkov, R. (2016) “Electrodeposited NiFeCo and NiFeCoP alloy cathodes for hydrogen evolution reaction in alkaline medium”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 30, pp. 12762–12771.
21. Jafarian, M., Azizi, O., Gobal, F., and Mahjani, M.G. (2007) “Kinetics and electrocatalytic behavior of nanocrystalline CoNiFe alloy in hydrogen evolution reaction”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 12, pp. 1686–1693.
22. Lasia, A. (2014) *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer.
23. Breiter, M.W. (1978) “Dissolution and adsorption of hydrogen at smooth Pd wires at potentials of α -phase. Reaction between adsorbed atoms and atoms directly below the surface in sulfuric acid solution”, *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, vol. 112, no. 2, pp. 183–193.
24. Montella, C. (2001) “EIS study of hydrogen insertion under restricted diffusion conditions. I. Two-step insertion reaction”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 497, pp. 3–17.
25. 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.
26. Pyun, S.-I., Shin, H.-Ch., Lee, J.-W. and Go, J.-Y. (2012) *Electrochemistry of Insertion Materials for Hydrogen and Lithium*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
27. Brug, G.J., van den Eeden, A.L.G., Sluyters-Rehbach, M., and Sluyters, J.H. (1984) “The analysis of electrode impedance complicated by the presence of a constant phase element”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 176, pp. 275–295.
28. Łosiewicz, B., Budniok, A., Rowiński, E., Łągiewka, E., and Lasia, A. (2004) “The structure, morphology and electrochemical impedance study of the hydrogen evolution reaction on the modified nickel electrodes”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 29, pp. 145–157.
29. 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, no. 28, pp. 5594–5601.
30. Krishtalik, L.I. (1981) Kinetika reaktsii na granitse razdela metall-rastvor [The kinetics of reactions on the metal-solution interface]. In: *Double Layer and Electrode Kinetics*. Nauka, Moscow (In Russ.).

Information about the authors

Anatoly B. Shein, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Physical Chemistry, Perm State University (15, Bukirev str., Perm, 614990, Russia), <https://orcid.org/0000-0002-2102-0436>, ashein@psu.ru.

Vladimir I. Kichigin, Candidate of Chemistry Sciences, Perm State University (15, Bukirev str., Perm, Russia, 614990), <https://orcid.org/0000-0002-4668-0756>, kichigin@psu.ru.

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 14 September 2022; approved after reviewing 20 September 2022; accepted 22 September 2022.