

КИНЕТИКА КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА МОНОСИЛИЦИДЕ ЖЕЛЕЗА В КИСЛЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

© 2016 В. И. Кичигин, А. Б. Шеин, А. Ш. Шамсутдинов

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Букирева, 15, 614990 Пермь, Россия
e-mail: ashein@psu.ru; kichigin@psu.ru

Поступила в редакцию 21.06.2016 г.

Аннотация. Методами поляризационных измерений и импедансной спектроскопии изучена кинетика реакции выделения водорода на FeSi-электроде в растворах x М H_2SO_4 + $(0.5-x)$ М Na_2SO_4 ($x = 0.5; 0.15; 0.05$) и y М KOH ($y = 0.5; 1; 2$). Сделаны предположения о механизме выделения водорода на FeSi. Отмечается влияние тонкой оксидной пленки на кинетику выделения водорода в кислых средах при $E > -0.4$ В (с. в. э.). Определены константы скорости стадий катодного процесса в щелочных растворах.

Ключевые слова: моносилицид железа, реакция выделения водорода, абсорбция водорода, импеданс.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования реакции выделения водорода (РВВ) на силицидах переходных металлов привлекают некоторое внимание [1—7] в связи, например, с важной для практики возможностью получения водорода при меньших перенапряжениях по сравнению с соответствующими чистыми металлами [2, 7]. Для моносилицида железа FeSi в 0.5 М H_2SO_4 получены поляризационные кривые с весьма высоким тафелевским наклоном $b \approx 0.2$ В [4], хотя плотность тока обмена i_0 в этих условиях имела сравнительно большое значение ($\lg i_0 = -5.6$ (i_0 в А/см²)) [5]. По-видимому, авторы работы [4] имели дело с сильно окисленным силицидом железа. В работе [6] для FeSi в 0.5 М H_2SO_4 получен $b = 0.137$ В и отмечается, что, в отличие от низших силицидов кобальта (Co_2Si , $CoSi$), скорость РВВ на FeSi меньше, чем на соответствующем металле. В щелочном растворе наблюдалась меньшая активность FeSi в РВВ по сравнению с $FeSi_2$ [3]; механизм РВВ на FeSi в [3] не обсуждался.

Кинетика РВВ на моносилициде железа остается недостаточно изученной; в частности, мало сведений о кинетике РВВ на FeSi в щелочных средах. Цель данной работы — изучить кинетику и механизм РВВ на FeSi-электроде в кислых и щелочных растворах с использованием метода спектроскопии электрохимического импеданса.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые электроды были изготовлены из силицида железа FeSi, полученного методом Чохральского из кремния КПЗ-1 (99.99 мас.% Si) и карбонильного железа марки В-2 (99.98 мас.% Fe) в печи «Редмет-8» вытягиванием из расплава со скоростью 0.4 мм/мин.

Рабочая площадь поверхности электродов составляла примерно 0.3 см². Поверхность электродов обрабатывали на тонкой шлифовальной бумаге, очищали этиловым спиртом, промывали рабочим раствором.

В качестве рабочих растворов использовались x М H_2SO_4 + $(0.5-x)$ М Na_2SO_4 ($x = 0.5; 0.15; 0.05$) и y М KOH ($y = 0.5; 1; 2$). Растворы готовили из H_2SO_4 и Na_2SO_4 марки «х. ч.» или KOH марки «ос. ч.» и деионизованной воды (Milli-Q, удельное сопротивление 18.2 МОм·см, содержание окисляемого углерода 3—4 мкг/л). Растворы деаэрировали водородом (чистота 99.999 % в расчете на сухой газ), полученным электролитически в генераторе водорода «Кулон-16». Температура растворов 21—23 °С.

Измерения импеданса проводились в диапазоне частот от 10 кГц до 0.01 Гц (10 точек на декаду) в потенциостатическом режиме поляризации с помощью установки Solartron 1255/1287 (Solartron Analytical). Амплитуда переменного сигнала 10 мВ.

Потенциал электрода изменяли от более низких катодных поляризаций к более высоким. Значения потенциалов в статье отнесены к стандартному водородному электроду. Измерения проведены как на электродах, предварительно подвергнутых неинтенсивной катодной активации (плотность тока $i = 0.5 \text{ mA/cm}^2$, 10 мин) в рабочем растворе, так и без предварительной катодной поляризации.

При измерениях и обработке импедансных данных использовали программы CorrWare2, ZPlot2, ZView2 (Scribner Associates, Inc.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кислые растворы

Катодные поляризационные кривые FeSi-электрода (подвергнутого катодной активации) в $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ и $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ приведены на рис. 1. В $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при малых плотностях тока ($\lg i \approx -6 \dots -4$) на поляризационной кривой имеется тафелевский участок с наклоном $0.110\text{--}0.113 \text{ V}$, при более высоких i происходит понижение наклона до $0.072\text{--}0.077 \text{ V}$; в дальнейшем наклон снова повышается.

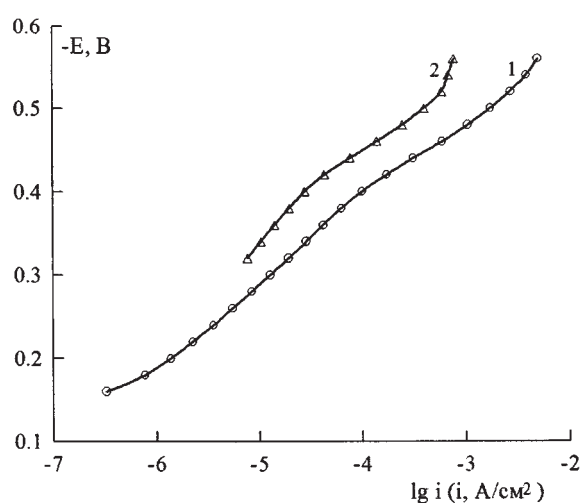


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые FeSi-электрода:

1 — $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 2 — $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$

Спектры импеданса при некоторых потенциалах электрода представлены на рис. 2, 3 для растворов $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ и $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$. В растворе $0.15 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.35 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ спектры импеданса имеют качественно такой же вид. На рис. 2, 3: Z' и Z'' — действительная и мнимая составляющие импеданса, φ — фазовый угол импеданса, f — частота переменного тока. В растворе

$0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при невысоких катодных поляризациях график Найквиста представляет собой несколько искаженную дугу окружности с центром ниже оси абсцисс. Графики Бode заметно несимметричны, и для описания спектров импеданса требуется не менее двух временных констант. При более отрицательных потенциалах на графиках Найквиста появляется низкочастотная емкостная дуга (рис. 2ж), которая при наиболее отрицательных E переходит в почти прямолинейный отрезок (рис. 2и; рис. 3и). Потенциал, начиная с которого на графике Найквиста присутствует низкочастотная емкостная дуга, примерно совпадает с потенциалом, при котором на поляризационной кривой происходит уменьшение наклона (рис. 1). Как показывают φ , $\lg f$ -зависимости, в случае растворов с меньшей концентрацией ионов водорода наблюдается лучшее (по сравнению с $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) разделение временных констант в области высокочастотной емкостной дуги (рис. 3).

Таким образом, в ряде случаев (область потенциалов от -0.44 до -0.52 V в растворах $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ и $0.15 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.35 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$; рис. 3е, з) в спектрах импеданса выявляются три временные константы. В то же время классические механизмы РВВ (механизмы Фольмера—Гейровского, Фольмера—Тафеля, двухмаршрутный механизм Фольмера—Гейровского—Тафеля), соответствующие эквивалентной схеме А (рис. 4), включают только две временные константы ($R_1 C_{dl}$ и $R_2 C_2$). Вероятными причинами появления трех временных констант в импедансе РВВ могут быть следующие:

1. Одновременное протекание реакции абсорбции водорода (РАВ). Если абсорбция водорода материалом электрода происходит через промежуточное состояние $\text{H}_{\text{адс}}$, то в общем случае эквивалентная электрическая схема для границы раздела электрод/раствор при протекании на ней реакций РВВ и РАВ имеет вид Б (рис. 4) [8]. Здесь R_{abs} — сопротивление стадии абсорбции атомарного водорода, Z_d — импеданс диффузии водорода в твердой фазе, $Z_d = R_d \text{th}(j\omega\tau_d)^{1/2} / (j\omega\tau_d)^{1/2}$, R_d — диффузионное сопротивление, τ_d — характеристическое время диффузии. Как показано в [8], на графиках Найквиста для РВВ + РАВ могут быть три полуокружности, отвечающие цепочкам $R_1 C_{dl}$, $R_2 C_2$ и $R_{\text{abs}} C_2$.

2. Наличие на поверхности электрода тонкой диэлектрической оксидной пленки. Протоны могут восстанавливаться как на границе пленка-электродлит, так и на границе металл-пленка [9]. Восстановление H^+ на границе с электролитом протекает

преимущественно на оксидах, которые являются электронными проводниками [9]. При этом РВВ может протекать по обычному механизму Фольмера—Гейровского [10], что не ведет к появлению дополнительной временной константы. Однако при

наличии диэлектрической оксидной пленки эквивалентная схема может иметь вид, как на рис. 4В; здесь R_f и C_f — сопротивление и емкость оксидного слоя. Такая модель характеризуется тремя временными константами.

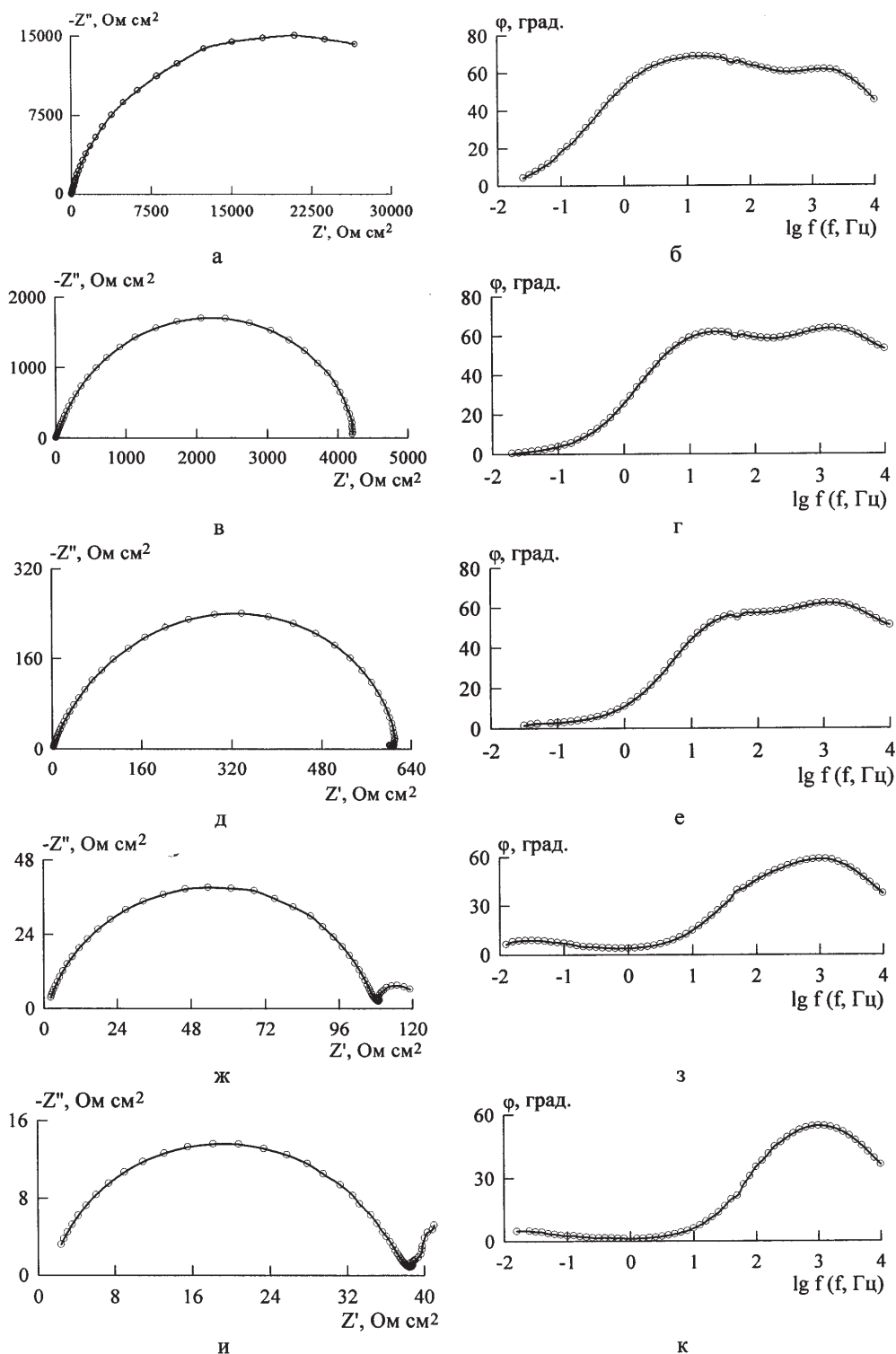


Рис. 2. Графики Найквиста и Боде для FeSi-электрода в 0.5 М H₂SO₄ при E, В: -0.18 (а, б); -0.3 (в, г); -0.4 (д, е); -0.46 (ж, з); -0.5 (и, к)

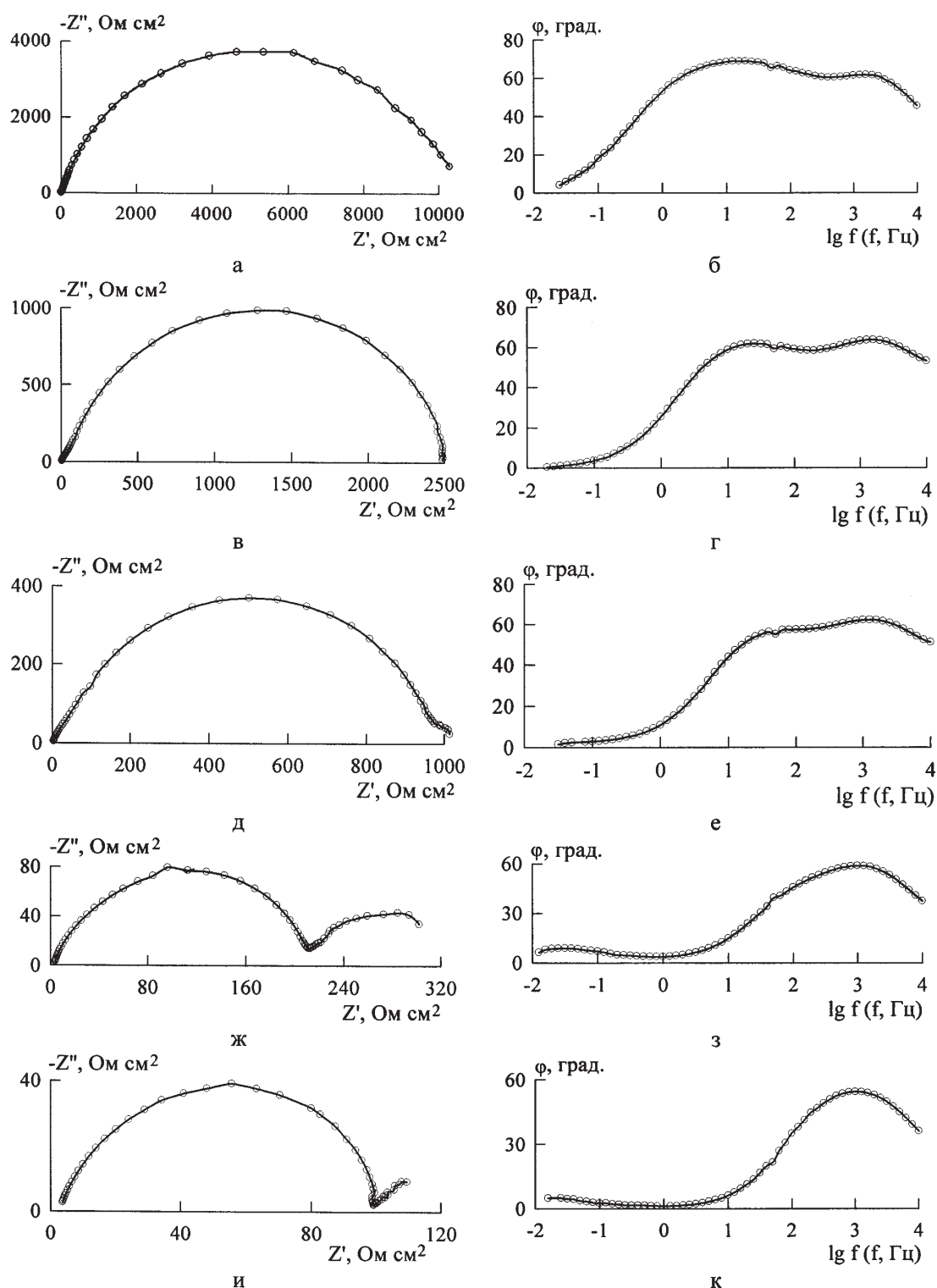


Рис. 3. Графики Найквиста и Бode для FeSi-электрода в 0.05 M H₂SO₄ + 0.45 M Na₂SO₄ при E, В: -0.3 (а, б); -0.4 (в, г); -0.44 (д, е); -0.5 (ж, з); -0.58 (и, к)

Для FeSi-электрода в сернокислых растворах в катодной области наблюдаются необычно низкие значения дифференциальной емкости $C = -1/(\omega Z'')$, где $\omega = 2\pi f$ (рис. 5). До $E \approx -0.4$ В емкость состав-

ляет примерно 4 мкФ/см² при $f = 10$ кГц, а при дальнейшем понижении потенциала электрода начинает быстро возрастать. Начало быстрого роста емкости совпадает с началом более быстро-

го увеличения плотности тока в соответствии с рис. 1. Низкие значения емкости могут быть обусловлены наличием оксидной пленки на электроде, которая полностью не восстанавливается при невысоких катодных поляризациях. Как отмечено в [1], диоксид кремния, составляющий основу оксидных слоев на силицидах переходных металлов [11], является устойчивым в кислых средах в области катодных потенциалов. Предположение о наличии тонкого оксидного слоя на FeSi-электроде не противоречит результатам работы [6], согласно которым FeSi по электрокаталитической активности в РВВ уступает железу.

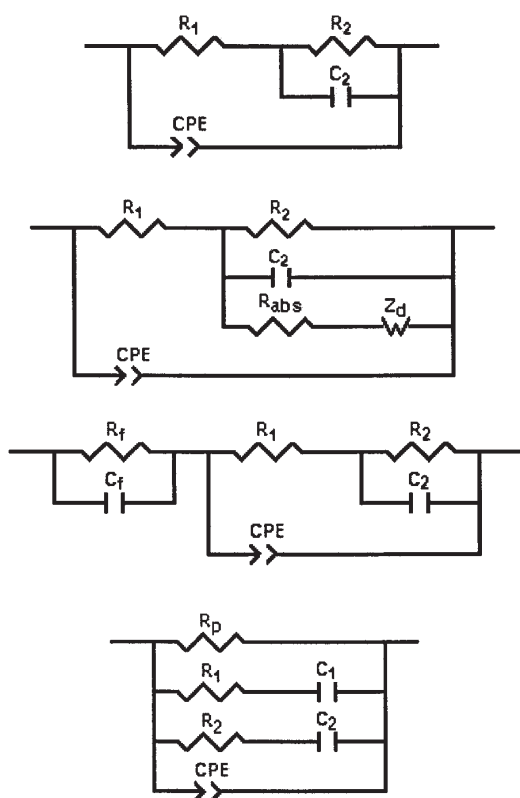


Рис. 4. Эквивалентные электрические схемы:

А — РВВ, Б — РВВ+РАВ, В — РВВ при наличии диэлектрической оксидной пленки на электроде, Г — выделение водорода параллельно через $H_{алс}$ и $OH_{алс}$. Сопротивление раствора не показано

Пониженные значения дифференциальной емкости могут быть связаны также с полупроводниковыми свойствами материала электрода [12]. Моносилицид железа является полупроводником с малой шириной запрещенной зоны $E_g < 0.1$ эВ [13, 14] (по некоторым данным, запрещенная зона исчезает при достижении температур около 300 К [13]). Удельное сопротивление FeSi при комнатной температуре составляет $(1.4—3.0) \cdot 10^{-4}$ Ом·см

[15, 16], что указывает на высокую концентрацию носителей. Моносилицид железа можно отнести к материалам, переходным от полупроводников к металлам.

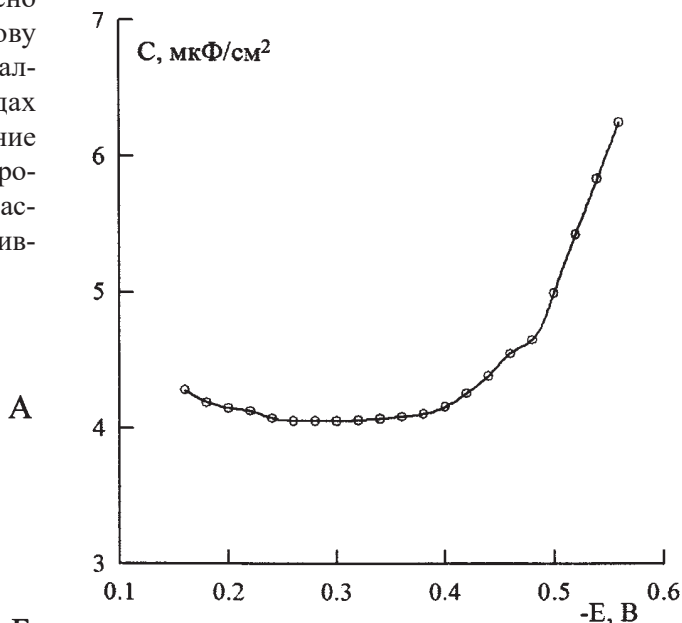
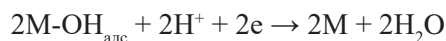
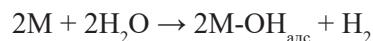


Рис. 5. Кривая дифференциальной емкости при частоте 10 кГц для FeSi в 0.5 М H_2SO_4

В щелочном растворе емкость FeSi-электрода имеет обычные для твердых металлических материалов значения (см. ниже), поэтому низкие значения емкости в кислом растворе, вероятно, не обусловлены объемными полупроводниковыми свойствами FeSi, и более вероятным является объяснение, связанное с наличием тонкой оксидной пленки на электроде в кислом растворе при $E > -0.4$ В.

3. Еще один путь появления третьей временной константы реализуется тогда, когда наряду с обычным механизмом выделения водорода через $H_{алс}$ происходит параллельное образование водорода по маршруту [17, 18]



При одновременном образовании H_2 по двум указанным маршрутам на поверхности существуют два разных интермедиата — $H_{алс}$ и $OH_{алс}$, и в отличие от двухмаршрутного механизма Фольмера—Тафеля—Гейровского, в котором образуется только один интермедиат, импеданс описывается не эквивалентной схемой А (рис. 4), а более сложной схемой Г (рис. 4) с тремя временными константами.

В рамках этого механизма с параллельными путями сложно объяснить значительное уменьшение наклона поляризационной кривой при $E < -0.4$ В.

Наблюдаемое при $E < -0.4$ В ускорение РВВ и уменьшение наклона поляризационной кривой (рис. 1) может быть связано с восстановлением поверхностного оксидного слоя. При этом если исходить из модели В (рис. 4), элементы R_f и C_f должны исчезнуть, т. е. происходит переход к обычной эквивалентной схеме А (рис. 4) с двумя временными константами. Однако, как следует из рис. 3, достижение области потенциалов $E < -0.4$ В в общем случае не сопровождается уменьшением числа временных констант до двух, т. е. ни одна из двух временных констант в области высокочастотной емкостной полуокружности, по-видимому, не связана с оксидной пленкой. Возможно, что в катодной области толщина оксидной пленки на FeSi-электроде мала, вклад импеданса пленки в общий импеданс весьма мал, и область релаксации в цепочке $R_f C_f$ с малыми R_f и C_f при $E > -0.4$ В приходится на частоты выше 10 кГц.

При $E > -0.4$ В, где выявляются только две временные константы, для аппроксимации экспериментальных спектров импеданса использовали эквивалентную схему А (рис. 4). Значения приведенной суммы квадратичных отклонений χ^2 [8] для схемы А составляли $(2-8) \cdot 10^{-5}$ (при использовании статистических весов, определяемых модулем импеданса), ошибки определения величин всех параметров эквивалентной схемы, как правило, не превышали 5—6 %. Результаты определения численных значений элементов эквивалентной схемы для FeSi в 0.5 М H_2SO_4 при $E > -0.4$ В приведены на рис. 6. Зависимости $\lg X$ ($X = R_1, R_2, C_2$) от потенциала электрода близки к прямолинейным. Наклоны $d \lg R_1 / dE$, $d \lg R_2 / dE$, $d \lg C_2 / dE$ равны 7; 12.5 и -9 В $^{-1}$ соответственно. Из полученных зависимостей элементов фарадеевского импеданса от E можно сделать вывод о выполнении изотермы адсорбции Ленгмюра для $H_{адс}$. Экспериментальные значения $d \lg X / dE$ близки к теоретическим значениям наклонов (наклон $d \lg R_2 / dE$ несколько ниже теоретического) для механизма Фольмера—Гейровского, где реакция Гейровского — скоростьопределяющая стадия, обе стадии необратимы, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$, одновременно протекает РАВ в кинетическом режиме [19].

При $E < -0.4$ В, по крайней мере, в 0.5 М H_2SO_4 , формально также можно использовать эквивалентную схему А. Однако при этом при переходе через $E = -0.4$ В происходит резкий скачок в величинах

параметров, который не представляется правдоподобным. Например, при использовании схемы А (рис. 4) в области $E > -0.4$ В емкость C_2 имеет порядок величин 1—10 мкФ/см 2 (рис. 6), а при использовании этой же схемы в области $E < -0.4$ В емкость C_2 имеет порядок величины 10^5 мкФ/см 2 . В то же время при использовании эквивалентной схемы Б (рис. 4) в области $E < -0.4$ В значения C_2 имеют тот же порядок величины, что и экстраполированные из области $E > -0.4$ В значения C_2 для схемы А. Таким образом, возникновение низкочастотной емкостной дуги, хорошо отделенной от высокочастотной дуги, при $E < -0.4$ В можно связать с усилением проникновения водорода в материал электрода, вызванным восстановлением поверхностного оксида на FeSi. Реакция абсорбции водорода моносилицидом железа, по-видимому, протекает во всем изученном интервале потенциалов, но при $E > -0.4$ В лимитирующей стадией процесса абсорбции является переход атомов водорода в подповерхностный слой электрода, а при $E < -0.4$ В абсорбция водорода протекает более интенсивно в режиме смешанного контроля, которому отвечает эквивалентная схема Б (рис. 4).

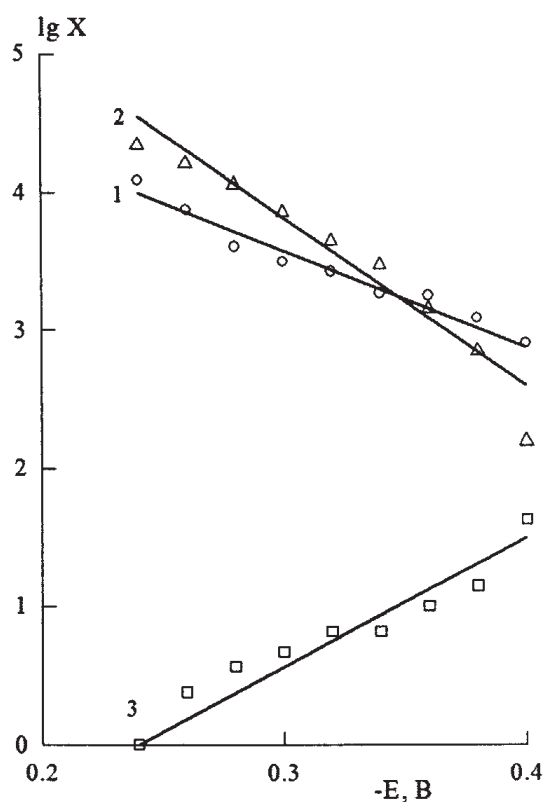


Рис. 6. Зависимости $\lg X$ ($X = R_1, R_2, C_2$) для FeSi в 0.5 М H_2SO_4 от потенциала электрода: 1 — R_1 , 2 — R_2 , 3 — C_2 . Сопротивления R_1 и R_2 — в Ом·см 2 , емкость C_2 — в мкФ/см 2

Некоторые результаты определения параметров импеданса РАВ, т. е. R_{abs} , R_d и τ_d , в области $E < -0.4$ В при использовании эквивалентной схемы Б (рис. 4) приведены в табл. 1. Значения χ^2 для схемы Б также составляли $(2-8) \cdot 10^{-5}$, однако ошибки определения величин параметров эквивалентной схемы несколько возрастали по сравнению со схемой А в области $E > -0.4$ В. В соответствии с [8] параметры импеданса РАВ имеют следующий физический смысл:

$$R_{abs} = -\frac{B}{A^2 G} = \frac{1}{C_2 G}; R_d = \frac{\sigma l}{D_H};$$

$$\sigma = -\frac{BH}{A^2 G} = \frac{H}{C_2 G}, \quad (1)$$

где $A = -F \left(\frac{\partial r_0}{\partial \eta} \right)_\theta$, $B = -\frac{F^2}{q_1} \left(\frac{\partial r_0}{\partial \theta} \right)_\eta \left(\frac{\partial r_1}{\partial \eta} \right)_\theta$,

$$G = \frac{F}{q_1} \left(\frac{\partial v_a}{\partial \theta} \right)_{x_0}, H = -\frac{F}{q_x} \left(\frac{\partial v_a}{\partial X_0} \right)_\theta, \quad (2)$$

η — перенапряжение, D_H — коэффициент диффузии водорода в твердой фазе, l — толщина диффузионного слоя, $r_0 = i/F$ — общая скорость переноса заряда в РВВ; $r_1 = (q_1/F)(d\theta/dt)$ — общая скорость образования адсорбированного водорода $H_{адс}$; θ — степень заполнения поверхности электрода атомарным водородом, q_1 — заряд, требуемый для образования монослоя $H_{адс}$, $q_x = FC_{H, max}$ — заряд, соответствующий насыщению поверхностного слоя метал-

ла водородом, $C_{H, max}$ — максимальное значение концентрации водорода в металле, $X_0 = C_H/C_{H, max}$, индекс 0 указывает концентрацию водорода у поверхности металла, v_a — скорость стадии абсорбции водорода.

В рамках механизма РВВ, предложенного на основании анализа рис. 6, в приближении малых X_0 с учетом результатов работы [19] можно записать следующие выражения для R_{abs} и R_d :

$$R_{abs} = \frac{RT}{2F^2} \frac{k_1^0}{(k_2^0)^2} e^{F\eta/2RT}, \quad (3)$$

$$R_d = \frac{RT}{2F} \frac{l}{q_x D_H} \frac{k_1^0 k_a}{(k_2^0)^2} e^{F\eta/2RT}, \quad (4)$$

где k_1^0 и k_2^0 — константы скорости реакций Фольмера и Гейровского соответственно при $\eta = 0$, k_a — константа скорости стадии абсорбции водорода (считается независимой от потенциала). Согласно (3) и (4), сопротивления R_{abs} и R_d одинаковым образом зависят от потенциала электрода, уменьшаясь при повышении катодной поляризации. В качественном согласии с (3) и (4) экспериментальные величины R_{abs} и R_d уменьшаются при понижении потенциала электрода, а характеристическое время $\tau_d = (l^2/D_H)$ является наименее зависимой от E величиной (табл. 1). Экспериментальные наклоны $d \lg R_{abs}/dE$, $d \lg R_d/dE$ при $E \leq -0.48$ В близки к теоретическому значению $F/(2 \cdot 2,3RT)$, но несколько превышают это значение.

Таблица 1. Параметры импеданса РАВ в эквивалентной схеме Б для FeSi-электрода

Раствор	$-E$, В	R_{abs} , Ом·см ²	R_d , Ом·см ²	τ_d , с
0.5 М H ₂ SO ₄	0.46	8.4	17	26
	0.48	2.2	25	86
	0.50	0.8	12	93
	0.52	0.6	10	67
0.15 М H ₂ SO ₄ + 0.35 М Na ₂ SO ₄	0.46	395	274	18
	0.48	126	44	13
	0.50	75	37	13
	0.52	52	48	29
0.05 М H ₂ SO ₄ + 0.45 М Na ₂ SO ₄	0.46	446	720	84
	0.48	138	93	10
	0.50	74	89	12

Таким образом, при одних и тех же предположениях о механизме РВВ можно объяснить импедансные данные в двух областях потенциала — $E > -0.4$ В и $E < -0.4$ В. Основное различие в ки-

нетике катодного процесса в этих областях электродного потенциала заключается в том, что при $E < -0.4$ В за счет активации поверхности FeSi существенно интенсифицируется реакция абсорб-

ции водорода, что приводит к изменению вида эквивалентной схемы, используемой для описания спектров импеданса.

Щелочные растворы

Катодные поляризационные кривые FeSi-электрода в 0.5—2 М КОН приведены на рис. 7. В 0.5 и 1 М КОН поляризационные кривые практически сливаются и имеют тафелевский наклон 0.13 В. В 2 М КОН тафелевский наклон слегка меньше (0.12 В) и при малых плотностях тока наблюдаются отклонения в сторону более низких потенциалов.

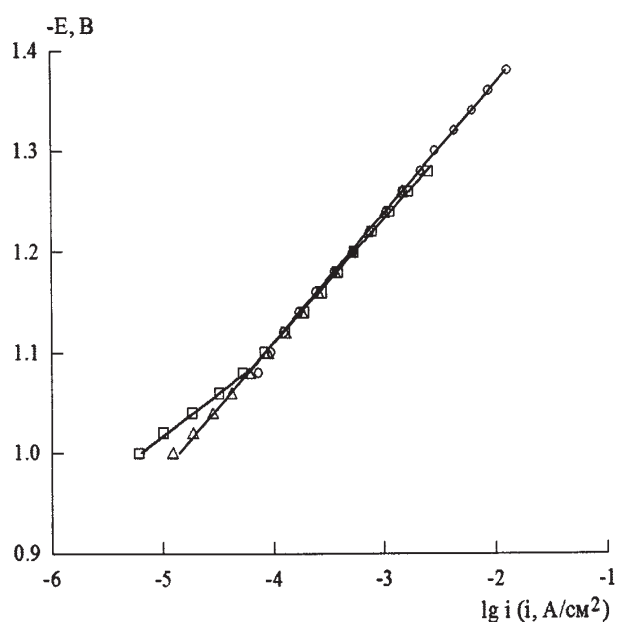


Рис. 7. Катодные поляризационные кривые FeSi-электрода в растворах КОН концентрации, моль/л:
 \triangle — 0.5; \circ — 1; \square — 2

Измерения дифференциальной емкости показывают, что при достаточно высокой частоте переменного тока емкость FeSi-электрода в щелочном растворе имеет обычные для твердых металлических электродов значения около 30 мкФ/см² (рис. 8), т. е., в отличие от кислых растворов, поверхность моносилцида железа в щелочных

средах, по-видимому, является неокисленной. В щелочных растворах диоксид кремния растворяется, термодинамически устойчивым является силикат-ион [1].

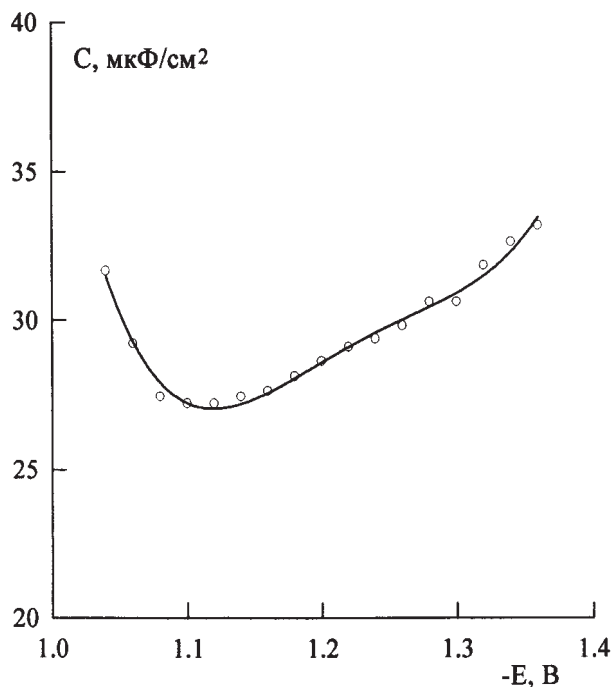


Рис. 8. Кривая дифференциальной емкости при частоте 10 кГц для FeSi в 1 М КОН

Типичные графики импеданса FeSi-электрода в щелочных растворах приведены на рис. 9, 10. Графики Найквиста в данных условиях представляют собой слегка искаженные полуокружности, а графики Бode в общем имеют несимметричную форму. При этом экспериментальные спектры импеданса хорошо описываются эквивалентной схемой А (рис. 4). Значения χ^2 составляли $(0.6—1.3) \cdot 10^{-4}$, ошибки определения величин параметров эквивалентной схемы не превышали 8 %.

Зависимости R_1 , R_2 и C_2 от потенциала электрода в полупологарифмических координатах близки к прямолинейным; величины наклонов $dlgX/dE$ приведены в табл. 2.

Таблица 2. Величины наклонов $dlgX/dE$ для FeSi-электрода в растворах КОН

Раствор	$dlgR_1/dE$	$dlgR_2/dE$	$dlgC_2/dE$
0.5 М КОН	6.8	20.5	-9.5
1 М КОН	7.1	17.5	-9.3
2 М КОН	7.8	18.0	-8.8

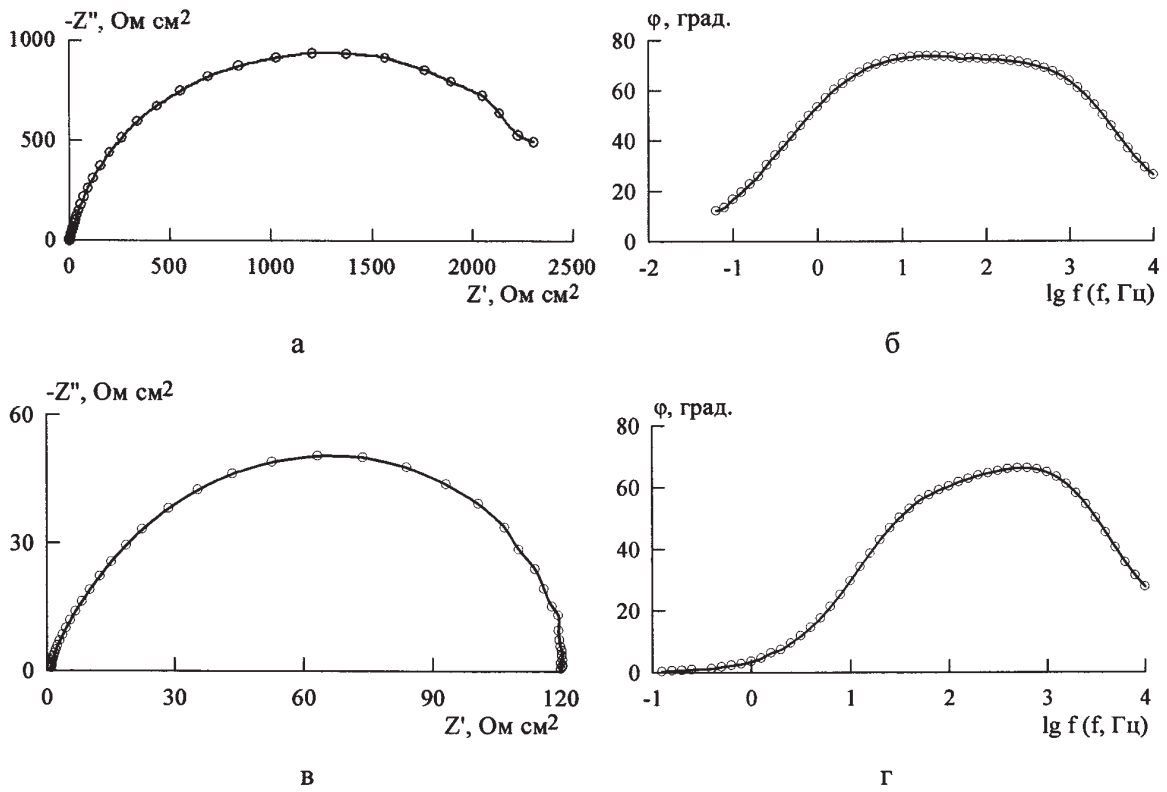


Рис. 9. Графики Найквиста и Боде для FeSi-электрода в 1 М КОН при E , В:
 -1.04 (а, б); -1.2 (в, г)

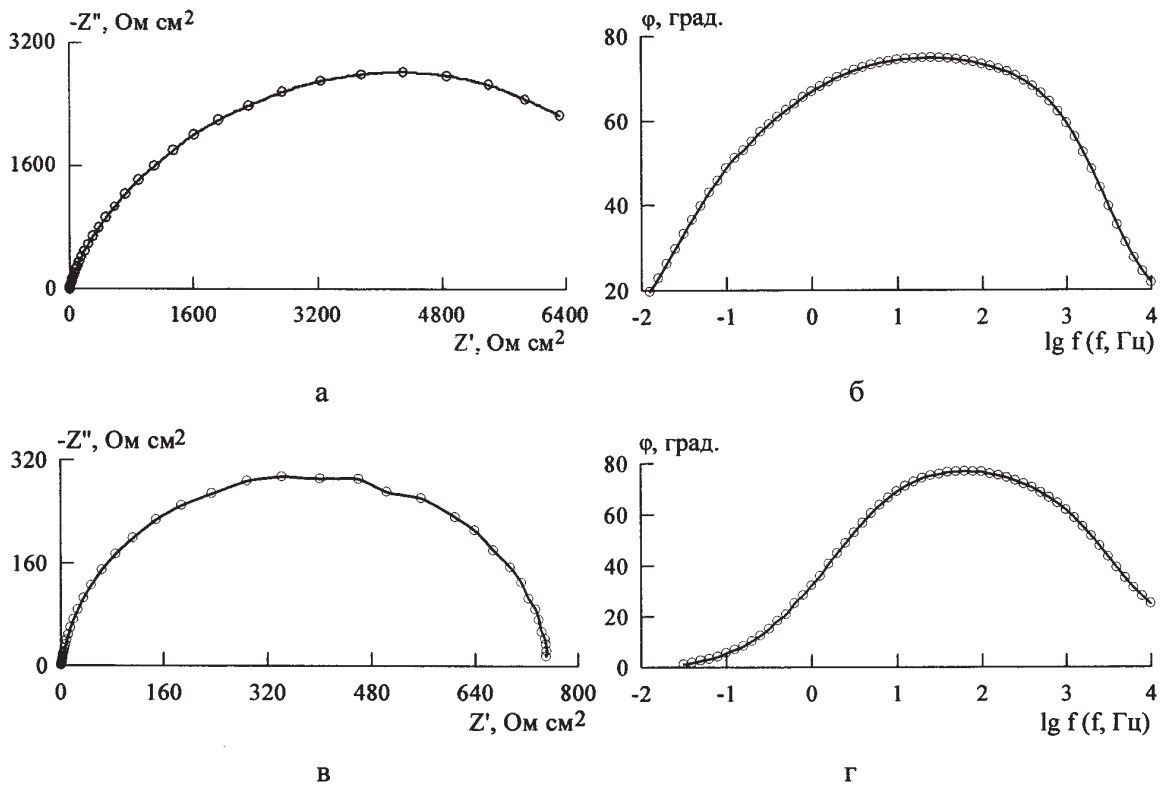


Рис. 10. Графики Найквиста и Боде для FeSi-электрода в 2 М КОН при E , В:
 -1.0 (а, б); -1.1 (в, г)

Из полученных зависимостей элементов фарадеевского импеданса от E можно сделать вывод о выполнении изотермы адсорбции Ленгмюра для $H_{\text{адс}}$. Экспериментальные значения dI_g/dE близки к теоретическим значениям наклонов для механизма Фольмера—Гейровского, где реакция Гейровского — скорость-определяющая стадия, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$, обе стадии необратимы, одновременно с РВВ протекает РАВ с кинетическим контролем [19]. В от-

личие от кислых растворов кинетический контроль РАВ выполняется во всем изученном диапазоне потенциалов электрода. Наиболее близки к теоретическим значения dI_g/dE для 1 М и 2 М КОН.

По соотношениям, приведенным в работе [19], были определены константы скорости стадий, из которых состоит катодный процесс на FeSi в щелочных растворах (табл. 3). При оценке констант скорости величина q_1 принималась равной 200 мкКл/см².

Таблица 3. Значения констант скорости стадий РВВ и РАВ на FeSi в растворах КОН

Раствор	k_1^0 , моль/(см ² ·с)	k_2^0 , моль/(см ² ·с)	k_a , моль/(см ² ·с)
0.5 М КОН	$1.7 \cdot 10^{-11}$	$4.6 \cdot 10^{-12}$	$1.2 \cdot 10^{-9}$
1 М КОН	$1.2 \cdot 10^{-11}$	$4.7 \cdot 10^{-12}$	$1.9 \cdot 10^{-9}$
2 М КОН	$2.0 \cdot 10^{-11}$	$3.1 \cdot 10^{-12}$	$4.5 \cdot 10^{-10}$

Изменения констант скорости с концентрацией щелочи не являются существенными. Значения k_a попадают в интервал вероятных значений этой константы, оцененный в [19].

ВЫВОДЫ

1. В сернокислых растворах адсорбция атомарного водорода на FeSi-электроде описывается уравнением изотермы Ленгмюра, выделение H_2 при $E > -0.4$ В происходит по механизму Фольмера—Гейровского, где реакция Гейровского — скорость-определяющая стадия, обе стадии необратимы, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$, одновременно протекает абсорбция водорода с кинетическим контролем. При $E > -0.4$ В на поверхности FeSi имеется тонкий оксидный слой, который восстанавливается при $E < -0.4$ В; при этом скорость образования H_2 увеличивается, механизм выделения водорода не изменяется, а реакция абсорбции водорода интенсифицируется и протекает со смешанным диффузионно-кинетическим контролем.

2. В щелочных растворах адсорбция атомарного водорода на FeSi-электроде описывается уравнением изотермы Ленгмюра, выделение H_2 происходит по механизму Фольмера—Гейровского, где реакция Гейровского — скорость-определяющая стадия, обе стадии необратимы, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$, одновременно протекает абсорбция водорода с кинетическим контролем (во всем изученном интервале потенциалов электрода).

Данная работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 14-03-96000-ural).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shamsul Huq A. K.M., Rosenberg A. J. // *J. Electrochem. Soc.*, 1964, vol. 111, № 3, pp. 270—278.
2. Tilak B. V., Ramamurthy A. C., Conway B. E. // *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 1986, vol. 97, № 3—4, pp. 359—364.
3. Vijh A. K., Bélanger G., Jacques R. // *Materials Chemistry and Physics*, 1989, vol. 21, pp. 529—538.
4. Vijh A. K., Bélanger G., Jacques R. // *Int. J. Hydrogen Energy*, 1990, vol. 15, № 11, pp. 789—794.
5. Vijh A. K., Belanger G. // *J. Mater. Sci. Lett.*, 1995, vol. 14, pp. 982—984.
6. Поврозник В. С., Шеин А. Б. // *Защита металлов*, 2007, т. 43, № 2, с. 216—221.
7. Kichigin V. I., Shein A. B. // *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 164, pp. 260—266.
8. Lasia A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. Springer, 2014.
9. Pound B. G. // *Modern Aspects of Electrochemistry* / J.O'M. Bockris, B. E. Conway, R. E. White (Eds.). No. 25. New York, Springer Science + Business Media, 1993, pp. 63—133.
10. Chen L., Guay D., Lasia A. // *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, № 11, pp. 3576—3584.
11. Шеин А. Б. *Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов*. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2009, 269 с.
12. Плесков Ю. В. // *Двойной слой и электродная кинетика*. Москва, Наука, 1981, с. 133—173.
13. Schlesinger Z., Fisk Z., Zhang Hai-Tao et al. // *Phys. Rev. Lett.*, 1993, vol. 71, № 11, pp. 1748—1751.
14. Mazurenko V. V., Shorikov A. O., Lukoyanov A. V. et al. // *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 81, pp. 125131-1-125131-10.
15. Paschen S., Felder E., Chernikov M. A. et al. // *Phys. Rev. B*, 1997, vol. 56, № 20, pp. 12916—12930.

16. Van der Marel D., Damascelli A., Schulte K., Menovsky A. A. // *Physica B*, 1998, vol. 244, pp. 138—147.
17. Коркашвили Т. Ш., Ционский В. М., Кришталик Л. И. // *Электрохимия*, 1979, т. 15, № 9, С. 1383—1386.
18. Ционский В. М., Коркашвили Т. Ш. // *Электрохимия*, 1980, т. 16, № 4, С. 451—457.
19. Kichigin V. I., Shein A. B. // *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 201, pp. 233—239.

THE KINETICS OF CATHODIC HYDROGEN EVOLUTION ON IRON MONOSILICIDE IN ACIDIC AND ALKALINE SOLUTIONS

©2016 V. I. Kichigin, A. B. Shein, A. Sh. Shamsutdinov

Perm State University, Str Bukirev., 15, 614990 Perm, Russia

e-mail: ashein@psu.ru; kichigin@psu.ru

Received 21.06.2016

Abstract. The kinetics of hydrogen evolution reaction on FeSi electrode in solutions of x M H_2SO_4 + $(0.5-x)$ M Na_2SO_4 ($x = 0.5; 0.15; 0.05$) and y M KOH ($y = 0.5; 1; 2$) has been studied by polarization measurements and electrochemical impedance spectroscopy. The mechanism of hydrogen evolution has been proposed. The influence of thin oxide film on hydrogen evolution kinetics in acidic media at $E > -0.4$ V (standard hydrogen electrode) has been noted. The rate constants of the steps of cathodic process in alkaline media have been estimated.

Keywords: iron monosilicide, hydrogen evolution reaction, hydrogen absorption, impedance.

REFERENCES

1. Shamsul Huq A. K.M., Rosenberg A. J. *J. Electrochem. Soc.*, 1964, vol. 111, no. 3, pp. 270—278.
2. Tilak B. V., Ramamurthy A. C., Conway B. E. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 1986, vol. 97, no. 3—4, pp. 359—364. DOI: 10.1007/BF02849200
3. Vijn A. K., Bélanger G., Jacques R. *Materials Chemistry and Physics*, 1989, vol. 21, pp. 529—538. DOI: 10.1016/0254—0584(89)90151-X
4. Vijn A. K., Bélanger G., Jacques R. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1990, vol. 15, no. 11, pp. 789—794. DOI:10.1016/0360—3199(90)90014-P
5. Vijn A. K., Belanger G. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1995, vol. 14, pp. 982—984. DOI: 10.1007/bf00274625
6. Povroznik V. S., Shein A. B. *Zashchita metallov*, 2007, vol. 43, no. 2, pp. 216—221. DOI: 10.1134/S0033173207020130
7. Kichigin V. I., Shein A. B. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 164, pp. 260—266. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.02.198
8. Lasia A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. Springer, 2014.
9. Pound B. G. *Modern Aspects of Electrochemistry* / J.O'M. Bockris, B. E. Conway, R. E. White (Eds.). No. 25. New York, Springer Science + Business Media, 1993, pp. 63—133.
10. Chen L., Guay D., Lasia A. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, no. 11, pp. 3576—3584. DOI: 10.1149/1.1837255
11. Shein A. B. *Elektrokhimiya silitsidov i germanidov perekhodnykh metallov*. Perm, Perm. gos. un-t Publ., 2009, 269 p.
12. Pleskov Yu. V. *Dvoinoi sloi i elektrodnaya kinetika*. Moscow, Nauka Publ., 1981, pp. 133—173.
13. Schlesinger Z., Fisk Z., Zhang Hai-Tao et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, vol. 71, no. 11, pp. 1748—1751. DOI: 10.1103/PhysRevLett.71.1748
14. Mazurenko V. V., Shorikov A. O., Lukoyanov A. V. et al. *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 81, pp. 125131-1-125131-10. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.125131
15. Paschen S., Felder E., Chernikov M. A. et al. *Phys. Rev. B*, 1997, vol. 56, no. 20, pp. 12916—12930. DOI: 10.1103/PhysRevB.56.12916
16. Van der Marel D., Damascelli A., Schulte K., Menovsky A. A. *Physica B*, 1998, vol. 244, pp. 138—147. DOI: 10.1016/S0921—4526(97)00476—6
17. Korkashvili T. Sh., Tsionski V. M., Krishtalik L. I. *Elektrokhimiya*, 1979, vol. 15, no. 9, pp. 1152—1159.
18. Tsionski V. M., Korkashvili T. Sh. *Elektrokhimiya*, 1980, vol. 16, no. 4, pp. 451—457.
19. Kichigin V. I., Shein A. B. *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 201, pp. 233—239. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.03.194

Кичигин Владимир Иванович — к. х. н., доцент кафедры физической химии химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета; тел.: +7 (342) 2396452, e-mail: kichigin@psu.ru

Шейн Анатолий Борисович — д. х. н., профессор, зав. кафедрой физической химии химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета; тел.: +7 (342) 2396468, e-mail: ashein@psu.ru

Шамсутдинов Артем Шамилевич — магистрант кафедры физической химии химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета; тел.: +7 (342) 2396452

Kichigin Vladimir I. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physical Chemistry, Perm State University, ph.: +7 (342) 2396452, e-mail: kichigin@psu.ru

Shein Anatoliy B. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of Physical Chemistry Department, Perm State University; ph.: +7 (342) 2396468, e-mail: ashein@psu.ru

Shamsutdinov Artem Sh. — graduate student, Physical Chemistry Department, Perm State University; ph.: +7 (342) 2396452