

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДИГЕРМАНИДА ЖЕЛЕЗА В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА. I. КИСЛАЯ СРЕДА

©2015 М. М. Кузьминых, А. И. Костров, В. В. Пантелеева, А. Б. Шеин

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

Поступила в редакцию 29.04.2015 г.

**Аннотация.** Исследовано катодное поведение  $\text{FeGe}_2$ -электрода в растворах 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0.05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.45$  М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Установлено, что  $\text{FeGe}_2$  в сернокислом электролите относится к материалам с низким перенапряжением выделения водорода. Модифицирование поверхности дигерманида железа анодным травлением в 1 М  $\text{NaOH}$  повышает перенапряжение выделения водорода, химическое травление в 1 М  $\text{NaOH}$  при 50 °С — снижает.

**Ключевые слова:** дигерманид железа  $\text{FeGe}_2$ , катодная реакция выделения водорода, сернокислый электролит, травление, импеданс.

### ВВЕДЕНИЕ

Катодная реакция выделения водорода — одна из важнейших электрохимических реакций [1, 2]. В настоящее время значительное внимание уделяется поиску материалов, активных в реакции электролитического выделения водорода [3—5], и разработке способов повышения их эффективности при получении водорода. Перспективными в этом отношении оказываются металлоподобные соединения, например, силициды, германиды переходных металлов [6, 7], тройные соединения  $\text{CeCu}_2\text{Ge}_2$  [8] и др.

В настоящей работе исследованы катодное поведение дигерманида железа в сернокислом электролите, активность  $\text{FeGe}_2$  в реакции выделения водорода, влияние модифицирования поверхности сплава на скорость реакции выделения водорода (р. в. в.).

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалом для исследования служил дигерманид железа ( $\text{FeGe}_2$ ), который был получен из полупроводникового зонноочищенного германия ГПЗ-1 (99.99 мас. % Ge) и карбонильного железа В-2 (99.98 мас. % Fe) методом Чохральского в печи для промышленного выращивания монокристаллов ОКБ-8093 («Редмет-8»).

Исследования проводили при температуре ~ (20—22) °С в растворах 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0.05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.45$  М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Модифицирование поверхности электрода осуществляли анодным травлением в 1 М  $\text{NaOH}$  и химическим травлением в 1 М  $\text{NaOH}$  при 50 °С. Для приготовления рабочих растворов использовали деионизованную воду (удельное сопротивление воды — 18.2 МОм·см) и реактивы  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  марки «х. ч.».

Перед проведением измерений рабочую поверхность электрода шлифовали абразивными бумагами с последовательным уменьшением размера зерна, обезжиривали этиловым спиртом, ополаскивали рабочим раствором. При осуществлении измерений электрод предварительно катодно поляризовали при плотности тока  $i = 1$  мА/см<sup>2</sup> в течение 20 мин, затем выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления стационарного значения потенциала, далее снимали спектры импеданса. Перед измерением спектров импеданса при каждом потенциале проводили потенциостатическую поляризацию электрода до установления почти постоянного значения тока, после чего начинали измерения импеданса при данном  $E$  и более высоких потенциалах, изменяя потенциал с определенным шагом. На основе полученных значений  $i$  для данного значения  $E$  строили катодные потенциостатические кривые.

Диапазон используемых в импедансных измерениях частот  $f$  — от 20 кГц до 0.02 Гц, амплитуда переменного сигнала (5—10) мВ. В качестве критерия оценки схем на их пригодность для моделирования экспериментальных спектров импеданса использовали параметр  $\chi^2$ ; схема считалась удовлетворительной при  $\chi^2 < 10^{-3}$  (при использовании весовых коэффициентов, рассчитанных по экспериментальным значениям модуля импеданса).

Электрохимические измерения проводили в ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным и анодным отделениями с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280С (Solartron Analytical). В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного — платиновый электрод. Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

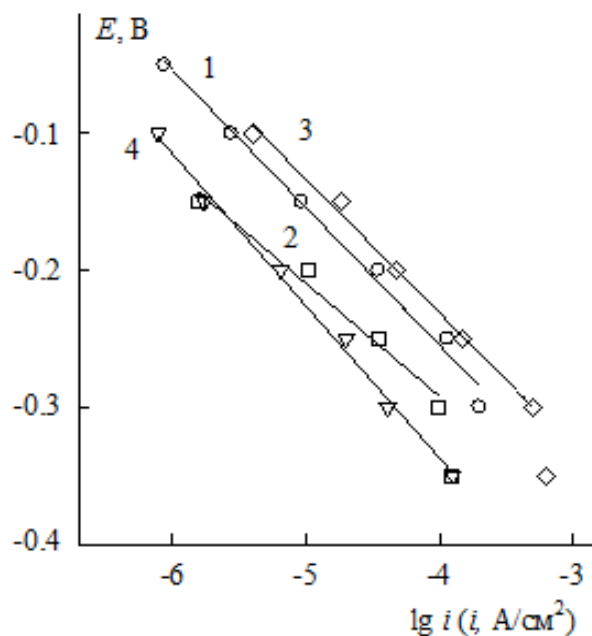
Морфологию и состав поверхности образца до и после электрохимических испытаний исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа S-3400N фирмы Hitachi с приставкой для энергодисперсионного анализа Quantax 200 фирмы Bruker. Изображения были получены в высоком вакууме при ускоряющем напряжении 10 кВ в режиме рассеяния вторичных электронов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катодные потенциостатические кривые  $\text{FeGe}_2$  в растворах 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0.05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.45$  М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (рис. 1) имеют тафельевские участки с наклоном 0.094 и 0.107 В соответственно. Выполнение тафельевской зависимости с угловым коэффициентом  $\sim 0.12$  В свидетельствует о том, что лимитирующей стадией реакции выделения водорода на  $\text{FeGe}_2$ , по-видимому, является стадия переноса заряда [1, 9]. Постоянные  $a$  в уравнении Тафеля для  $\text{FeGe}_2$  в этих растворах равны (0.46—0.58) В, то есть по классификации [9] дигерманид железа в сернокислом электролите относится к материалам с низким перенапряжением выделения водорода. Зависимость скорости  $r$  в. в. от рН электролита характеризуется величиной  $-d \lg i / d \text{pH}$  при  $E = -0.10$  В — 0.55 и при  $E = -0.20$  В — 0.73.

В работе [6] показано, что величины катодных токов для  $\text{FeGe}_2$  в растворе серной кислоты намного (более чем на порядок) больше, чем для Ge и несколько меньше, чем для Fe (при  $E = \text{const}$ ); особенности катодного поведения дигерманида железа, главным образом, определяются металли-

ческим компонентом, хотя содержание в составе сплава германия отражается на ходе поляризационной кривой. Проведенные нами измерения на  $\text{FeGe}_2$ -электрод в 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  согласуются с результатами, полученными авторами [6].



**Рис. 1.** Катодные поляризационные кривые  $\text{FeGe}_2$  в 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  без модифицирования поверхности (1), после анодного травления в 1 М NaOH (2), после химического травления в 1 М NaOH при 50 °С (3) и в 0.05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.45$  М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (4)

Из поляризационных кривых  $\text{FeGe}_2$ , полученных в 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  после модифицирования поверхности электрода анодным травлением в 1 М NaOH и химическим травлением в 1 М NaOH при 50 °С (рис. 1), следует, что анодное травление повышает перенапряжение выделения водорода на дигерманиде железа, химическое травление — снижает. Перенапряжение выделения водорода на  $\text{FeGe}_2$ -электродом после анодного травления в 1 М NaOH возрастает по сравнению с немодифицированным электродом на  $\sim 0.05$  В и уменьшается после химического травления в 1 М NaOH при 50 °С на  $\sim 0.01$  В (при  $i = 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>). Угловые коэффициенты  $E, \lg i$ -кривых  $\text{FeGe}_2$  составляют: 0.083 В — для электрода после анодного травления в 1 М NaOH и 0.091 В — для электрода после химического травления в 1 М NaOH при 50 °С. Таким образом, можно заключить, что механизм р. в. в. на  $\text{FeGe}_2$  после модифицирования поверхности электрода, по-видимому, не изменяется, а меняется лишь кинетика процесса, и что модифицирование повы-

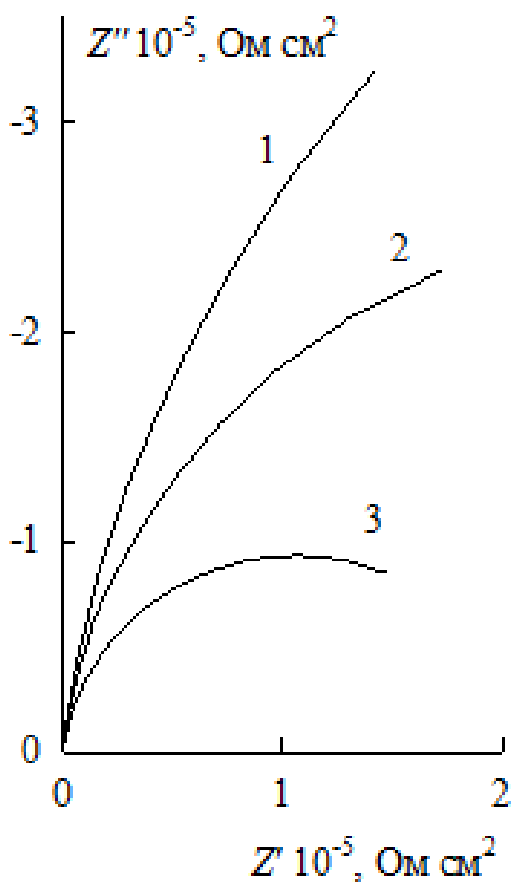
шает активность дигерманида железа в р. в. в. преимущественно в области высоких плотностей тока, имеющих большее практическое значение [1].

Спектры импеданса  $\text{FeGe}_2$ -электрода в растворах  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  и  $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  во всем исследованном диапазоне потенциалов имеют однотипный вид и состоят из двух перекрывающихся емкостных полуокружностей (рис. 2), которым на графике зависимости фазового угла от логарифма частоты переменного тока ( $\varphi - \lg f$ ) соответствует несимметричный максимум. В растворе  $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  величина импеданса дигерманида железа больше, чем в растворе  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .

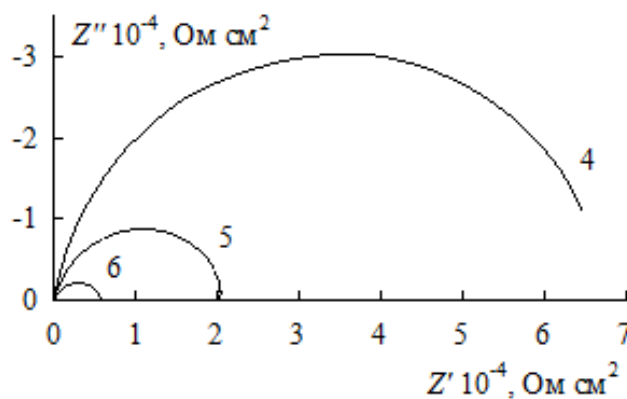
Графики импеданса на рис. 2 могут соответствовать маршрутам разряд — рекомбинация, разряд — электрохимическая десорбция или двухмаршрутному механизму реакции выделения водорода, не осложненной проникновением атомарного водорода в материал катода и диффузионными процессами [10].

Согласно [11] в чистых растворах серной кислоты скорость вхождения водорода в железо весьма мала по сравнению со скоростью выделения молекулярного водорода, и влиянием диффузии  $\text{H}$  в  $\text{Fe}$  можно пренебречь. Авторы [12] сообщают, что  $\text{Ge}$ -электрод склонен к поглощению атомарного водорода. Таким образом, учитывая способность железа и германия к наводороживанию, можно предположить, что дигерманид железа также будет склонен к поглощению некоторого количества электролитического водорода. Однако на экспериментальных спектрах импеданса  $\text{FeGe}_2$  (рис. 2) не обнаруживается дополнительной временной константы, которая бы характеризовала абсорбцию водорода и диффузию абсорбированного водорода в германиде. Вероятно, невысокая сорбционная способность дигерманида железа по отношению к водороду в определенной степени связана с взаимным влиянием компонентов сплава при образовании металлоподобного соединения (частичный перенос электронной плотности от металла к неметаллу, повышение прочности связей металл-неметалл, изменение типа кристаллической решетки и др.).

Для моделирования р. в. в. на  $\text{FeGe}_2$ -электроде в растворах  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  и  $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ , описываемой спектрами импеданса на рис. 2, может быть использована эквивалентная электрическая схема, представленная на рис. 3а (или тождественная ей схема). В этой схеме:  $R_s$  — сопротивление электролита,  $R_1$  — сопротивление переноса заряда, сопротивление  $R_2$  и емкость  $C_2$  описывают адсорбцию атомарного водорода на поверхности электрода,  $C_1$  — емкость двойного электрического слоя. Сопротивления  $R_1$  и  $R_2$  зависят от кинетических параметров обеих стадий р. в. в. [10]. В схеме на рис. 3б вместо двойнослой-



а)



б)

Рис. 2. Спектры импеданса  $\text{FeGe}_2$ -электрода в  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  при  $E$ , В: 1 — 0; 2 —  $-0.05$ ; 3 —  $-0.10$ ; 4 —  $-0.15$ ; 5 —  $-0.20$ ; 6 —  $-0.25$

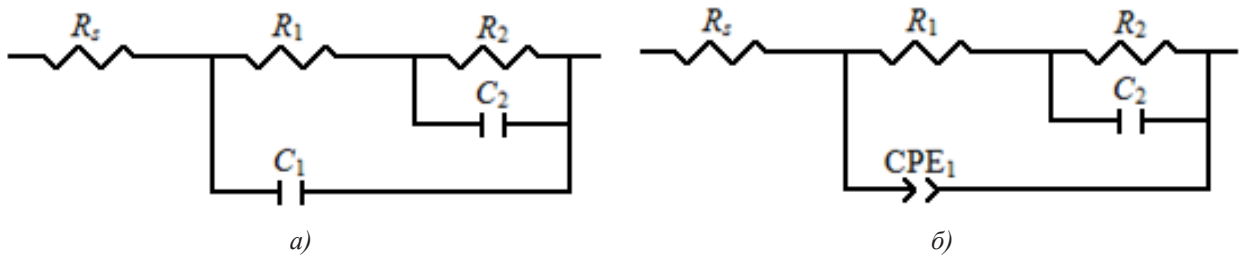
ной емкости используется элемент постоянной фазы  $CPE_1$ , который точнее описывает процесс заряжения двойного электрического слоя на неоднородной поверхности твердого электрода.

Импеданс элемента постоянной фазы равен:

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-p}$$

В этом соотношении при  $p = 1$  —  $\gamma$  элемент постоянной фазы представляет идеальную емкость;  $\gamma$  — величина, значительно меньше 1 (типично  $\gamma < 0.2$ ) [10].

Модифицирование рабочей поверхности  $FeGe_2$ -электрода анодным травлением в 1 М NaOH и химическим травлением в 1 М NaOH при 50 °С оказывает слабое влияние на вид спектров импеданса, однако изменяет величину импеданса: анодное травление повышает импеданс системы, химическое травление — снижает. Для описания спектров импеданса модифицированного  $FeGe_2$  может быть использована эквивалентная электрическая схема на рис. 3б.



**Рис. 3.** Эквивалентные электрические схемы для  $FeGe_2$  в 0.5 М  $H_2SO_4$  и 0.05 М  $H_2SO_4$  + 0.45 М  $Na_2SO_4$  в области потенциалов выделения водорода

Соответствие опытных данных теоретическим представлениям в изученной области потенциалов для модифицированного и немодифицированного  $FeGe_2$ -электрода подтверждается значениями  $\chi^2$ , которые для схемы на рис. 3б составляют  $(2—6) \cdot 10^{-5}$ .

Экспериментальный и рассчитанный спектры импеданса  $FeGe_2$  в 0.5 М  $H_2SO_4$  при  $E = -0.10$  В представлены на рис. 4. Значения параметров эквивалентной схемы приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Значения параметров эквивалентной схемы на рис. 3б для  $FeGe_2$

0.5 М $H_2SO_4$					
1	2	3	4	5	6
$E, V$	$R_1,$ Ом·см <sup>2</sup>	$R_2,$ Ом·см <sup>2</sup>	$C_2 \cdot 10^5,$ Ф·см <sup>-2</sup>	$Q_1 \cdot 10^4,$ Ф·см <sup>-2</sup> ·с <sup>(p-1)</sup>	$p_1$
-0.05	307	44370	7.86	1.79	0.919
-0.10	153	15650	1.14	1.96	0.907
-0.15	63.8	4730	1.69	2.21	0.888
-0.20	48.3	2250	0.97	3.19	0.838
-0.25	9.7	625	1.50	3.08	0.772
0.05 М $H_2SO_4$ + 0.45 М $Na_2SO_4$					
-0.10	240	59760	0.97	1.19	0.934
-0.15	310	27500	1.01	2.01	0.930
-0.20	125	9690	1.60	2.18	0.918
-0.25	80.8	4820	1.47	2.69	0.892

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6
-0.30	18.6	1980	1.93	3.58	0.836
-0.35	7.7	518	3.03	3.02	0.761
0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /анодное травление в 1 М NaOH					
-0.15	9.3	31340	1.86	2.41	0.899
-0.20	5.5	5660	1.82	2.71	0.896
-0.25	9.5	1390	0.75	2.36	0.869
-0.30	10.4	590	0.72	0.50	0.901
-0.35	9.1	540	0.87	1.18	0.888
0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /химическое травление в 1 М NaOH при 50 °С					
-0.10	8.2	13940	5.02	5.75	0.900
-0.15	7.9	3320	5.02	6.49	0.889
-0.20	1.3	1700	13.9	8.26	0.798
-0.25	1.4	252	9.44	8.88	0.783
-0.30	4.1	85.4	2.88	4.13	0.836
-0.35	2.2	79.5	5.71	4.70	0.804

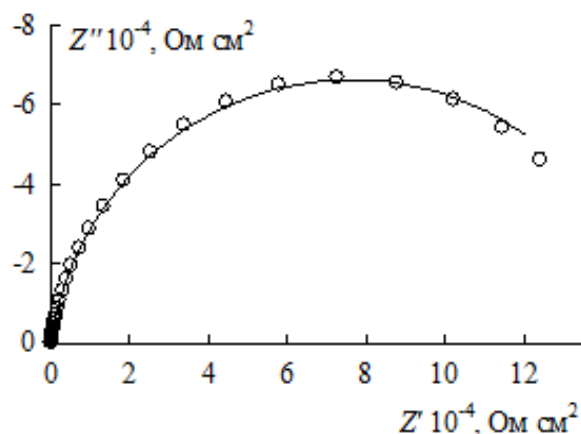


Рис. 4. Экспериментальный (точки) и рассчитанный по эквивалентной схеме на рис. 3б (линия) спектры импеданса FeGe<sub>2</sub> в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при E = -0.10 В

Из табл. 1 следует, что в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для немодифицированного электрода и 0.05 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.45 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> сопротивления R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> соотносятся как R<sub>1</sub> < R<sub>2</sub> и уменьшаются при снижении E примерно с равной скоростью, при этом емкость C<sub>2</sub> возрастает. С ростом pH электролита сопротивле-

ния увеличиваются, емкость уменьшается (при E = const). Анализ E, lg(1/R<sub>i</sub>)-кривых, где R<sub>i</sub> — сопротивления R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub>, показывает, что для R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в исследованном диапазоне потенциалов получается тафелевская зависимость с наклонами 0.13 и 0.11 В соответственно (наклон стационарной поляризационной кривой — 0.09 В); в 0.05 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.45 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — с равными наклонами 0.12 В (наклон поляризационной кривой — 0.11 В).

Модифицирование поверхности FeGe<sub>2</sub>-электрода анодным травлением в 1 М NaOH приводит к уменьшению сопротивления R<sub>1</sub> и росту сопротивления R<sub>2</sub>, химическое травление в 1 М NaOH при 50 °С вызывает снижение обеих величин. Следует отметить, что после модифицирования наблюдается значительно более сильное изменение сопротивления R<sub>1</sub> по сравнению с сопротивлением R<sub>2</sub>; кроме того, отмечается слабая зависимость величины R<sub>1</sub> от потенциала электрода. Отсутствие экспериментально установленной выраженной зависимости R<sub>1</sub> от E, вероятно, связано с малыми величинами этого сопротивления, что осложняет достоверное определение R<sub>1</sub> на фоне больших R<sub>2</sub>.

Параметр  $p_1$  элемента  $CPE_1$ , моделирующего двойнослойную емкость на границе электрод/электролит, принимает значения, характерные для импеданса емкости ( $p = 1.0$  [10]). Отличие величины  $p_1$  от единицы (табл. 1) свидетельствует о неоднородности электродной поверхности, обусловленной, вероятно, ее частичной шероховатостью, растравом вследствие взаимодействия составляющих сплава с компонентами электролита. Наименьшие значения параметра  $p_1$  наблюдаются для  $FeGe_2$ -электрода, подвергнутого модифицированию химическим травлением при повышенной температуре.

Измерения дифференциальной емкости, выполненные в области высоких частот (при  $f = (1-5)$  кГц), при которых дисперсия емкости мала, а общая емкость определяется большей из двух емкостей в эквивалентной схеме на рис. 3а, показывают, что заметное увеличение скорости выделения водорода на дигерманиде железа после химического травления в щелочном электролите по сравнению с немодифицированным образцом обусловлено развитием поверхности электрода. Так как в эквивалентной схеме на рис. 3б для моделирования емкости двойного электрического слоя используется распределенный элемент  $CPE$ , двойнослойную емкость  $C_1$  определяли из значения мнимой составляющей импеданса:

$$C_1 = -\frac{1}{\omega Z''}$$

Из значения соотношения  $C_{1x}/C_{1nm} = 3.2$ , где  $C_{1x}$  — высокочастотная ( $f = 5$  кГц) емкость при  $E = -0.30$  В после химического травления электрода в 1 М NaOH при 50 °С,  $C_{1nm}$  — емкость немодифи-

цированного электрода в тех же условиях, следует, что истинная площадь поверхности электрода после химического травления увеличивается примерно в 3.2 раза. Отношение плотностей тока  $FeGe_2$ -электрода  $i_x/i_{nm}$  (при  $E = -0.30$  В), пропорциональное отношению площадей поверхностей модифицированного и немодифицированного электродов, равно 2.6. Это отношение меньше, чем отношение  $C_{1x}/C_{1nm}$ . Последнее, вероятно, связано с тем, что емкость изменяется не только за счет изменения истинной площади поверхности электрода, но и за счет изменения удельной емкости (например, в результате изменения состава поверхностного слоя электрода в результате химического травления). Так, известно, что в щелочных средах менее устойчивым компонентом германидов металлов триады железа является германий, который электрохимически окисляется с образованием  $GeO_3^{2-}$  и  $HGeO_3^-$  [6, 12]. В то же время, металлы группы железа в щелочных электролитах легко пассивируются [6, 13]. Следовательно, в щелочных средах следует ожидать обогащения поверхности германидов металлическим компонентом сплавов, и это, вероятно, определяет разницу в значениях отношений  $i_x/i_{nm}$  и  $C_{1x}/C_{1nm}$ .

Данные микроскопических исследований и микрорентгеноспектрального анализа поверхности дигерманида железа до и после химического травления (1 М NaOH, 50 °С) также свидетельствуют о развитии поверхности и изменении количественного состава поверхностного слоя электрода (обогащение металлическим компонентом) вследствие модифицирования (рис. 5, состав поверхностного слоя  $FeGe_2$ : (а) — 33.6 ат. % Fe, 66.4 ат. % Ge; (б) — 41.7 ат. % Fe, 58.3 ат. % Ge).

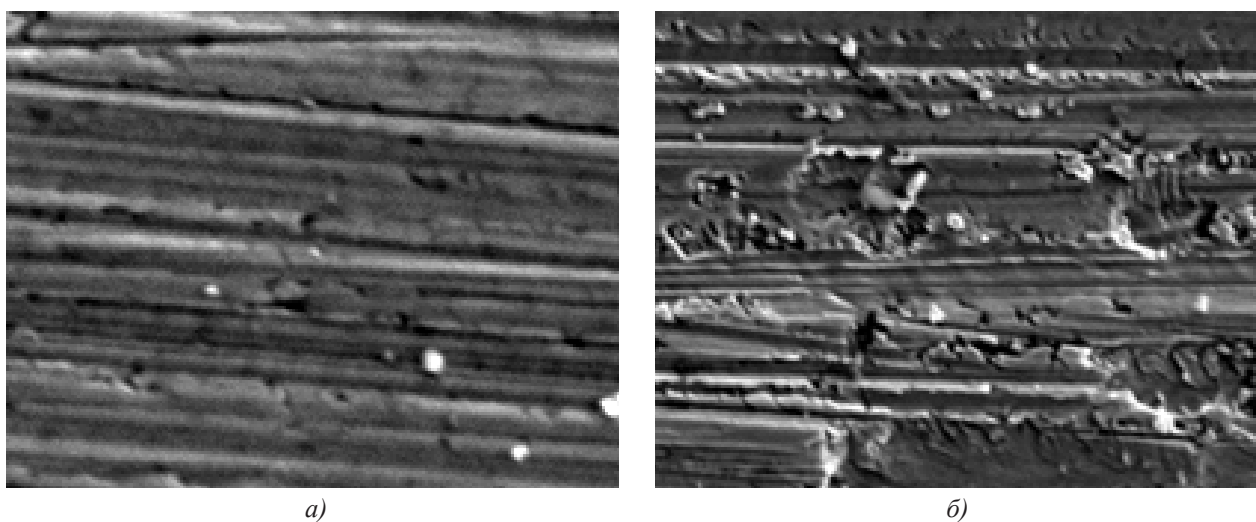


Рис. 5. Микрофотографии поверхности  $FeGe_2$  ( $\times 1500$ ) до (а) и после химического травления в 1 М NaOH при 50 °С (б)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В серноокислом электролите дигерманид железа относится к материалам с низким перенапряжением выделения водорода и, таким образом, представляет перспективный электродный материал, проявляющий активность в реакции электролитического выделения водорода. Модифицирование поверхности FeGe<sub>2</sub>-электрода анодным травлением в 1 М NaOH повышает перенапряжение выделения водорода, химическое травление в 1 М NaOH при 50 °С — снижает. Изменение перенапряжения выделения водорода на дигерманиде железа вследствие модифицирования обусловлено действием двух факторов: развитием поверхности и изменением состава поверхностного слоя электрода.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-96000).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антропов Л. И. *Теоретическая электрохимия: Учеб. для хим.-технолог. спец. вузов*. М.: Высш. шк., 1984, 519 с.
2. Кузнецов В. В., Халдеев Г. В., Кичигин В. И. *Наводороживание металлов в электролитах*. М.: Машиностроение, 1993, 244 с.
3. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Кичигин В. И., Гладышева И. Е. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2012, т. 48, № 4, с. 373—378.
4. Тиунов И. А., Медведева Н. А., Петухов И. В. // *Вестник Пермского университета. Химия*, 2013, № 3, с. 53—60.
5. Meyer S., Nikiforov A. V., Petrushina I. M., Kohler K., Christensen E., Jensen J. O., Bjerrum N. J. // *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, № 7, p. 2905.
6. Шеин А. Б. *Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов*. Пермь, Перм. гос. ун-т, 2009, 269 с.
7. Kichigin V. I., Shein A. B. // *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 164, p. 260.
8. Шеин А. Б., Кичигин В. И. // *Вестник Пермского университета. Химия*, 2014, № 3, с. 14—24.
9. Виноградова М. А., Шерстобитова И. Н. *Кинетика электродных процессов на границе раздела фаз металл-электролит: учеб. пособие к курсу лекций по теоретической химии*. Пермь, Перм. гос. ун-т, 2007, 107 с.
10. Кичигин В. И., Шерстобитова И. Н., Шеин А. Б. *Импеданс электрохимических и коррозионных систем: учеб. пособие по спецкурсу*. Пермь, Перм. гос. ун-т, 2009, 239 с.
11. Кичигин В. И. // *Вестник Удмуртского университета*, 2006, № 8, с. 21—36.
12. Мямлин В. А., Плесков Ю. В. *Электрохимия полупроводников*. М.: Наука, 1965, 338 с. 13. Есипенко Ю. Ю., Сухотин А. М. // *Защита металлов*, 1988, т. 24, № 3, с. 364—371.

## ELECTROCHEMICAL ACTIVITY OF IRON DIGERMANIDE IN HYDROGEN EVOLUTION REACTION. ACIDIC SOLUTION

©2015 M. M. Kuzminykh, A. I. Kostrov, V. V. Panteleva, A. B. Shein

*Perm State University, Bukirev st., 15, 614990 Perm, Russia*

*e-mail: ashein@psu.ru*

Received 29.04.2015

**Abstract.** The purpose of the work is to investigate the cathodic behaviour of FeGe<sub>2</sub> electrode in the solutions 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.45 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The methods of polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy have been used. It has been shown that FeGe<sub>2</sub> in sulfuric acid solutions possess low overvoltage in hydrogen evolution reaction. The overvoltage of hydrogen evolution increases after the electrochemical anodic treatment of FeGe<sub>2</sub> in 1 M NaOH and it decreases after the chemical treatment in 1 M NaOH at 50 °C. The mechanism of hydrogen evolution reaction on FeGe<sub>2</sub> is not changed after the surface treatment. Electric equivalent circuits for investigated processes have been discussed using the data of impedance spectroscopy measurements. It has been concluded that FeGe<sub>2</sub> is a perspective electrode material for the process of electrochemical hydrogen evolution.

**Keywords:** iron digermanide FeGe<sub>2</sub>, hydrogen evolution reaction, sulfuric acid solution, chemical treatment, anodic treatment, impedance.

REFERENCES

1. Antropov L. I. *Teoreticheskaya elektrokhiimiya: Ucheb. dlya khim.-tehnolog. spets. Vuzov* [Theoretical electrochemistry]. Moscow, Vyssh. shk. Publ., 1984, 519 p.
2. Kuznetsov V. V., Khaldeev G. V., Kichigin V. I. *Navorozhivanie metallov v elektrolitakh* [Hydrogenation metals in electrolytes]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1993, 244 p.
3. Vigdorovich V. I., Tsygankova L. E., Kichigin V. I., Gladysheva I. E. *Fizikokhiimiya poverkhnosti i zashchita materialov* [Physical chemistry of surfaces and protection materials]. 2012, vol. 48, no. 4, pp. 373—378.
4. Tiunov I. A., Medvedeva N. A., Petukhov I. V. *Vestnik Permskogo universiteta. Khimiya*, 2013, no. 3, pp. 53—60.
5. Meyer S., Nikiforov A. V., Petrushina I. M., Kohler K., Christensen E., Jensen J. O., Bjerrum N. J. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, no. 7, p. 2905. DOI:10.1016/j.ijhydene.2014.12.076
6. Shein A. B. *Elektrokhiimiya silitsidov i germanidov perekhodnykh metallov* [Electrochemistry of silicide and germanidov of transition metals]. Perm', Perm. gos. un-t Publ., 2009, 269 p.
7. Kichigin V. I., Shein A. B. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 164, p. 260. DOI:10.1016/j.electacta.2015.02.198
8. Shein A. B., Kichigin V. I. *Vestnik Permskogo universiteta. Khimiya*, 2014, no. 3, pp. 14—24.
9. Vinogradova M. A., Sherstobitova I. N. *Kinetika elektrodnykh protsessov na granitse razdela faz metall-elektrolit: ucheb. posobie k kursu leksii po teoreticheskoi khimii* [Kinetics electrode processes at the interfacial metal-electrolyte]. Perm', Perm. gos. un-t Publ., 2007, 107 p.
10. Kichigin V. I., Sherstobitova I. N., Shein A. B. *Impedans elektrokhiimicheskikh i korrozionnykh sistem: ucheb. posobie po spetskursu* [The impedance of electrochemical and corrosion systems]. Perm', Perm. gos. un-t Publ., 2009, 239 p.
11. Kichigin V. I. *Vestnik Udmurtskogo universiteta*, 2006, no. 8, pp. 21—36.
12. Myamlin V. A., Pleskov Yu. V. *Elektrokhiimiya poluprovodnikov* [Electrochemistry of semiconductors]. Moscow, Nauka Publ., 1965, 338 p.
13. Esipenko Yu. Yu., Sukhotin A. M. *Zashchita metallov*, 1988, vol. 24, no. 3, pp. 364—371.

---

*Костров Алексей Ильич* — аспирант кафедры физической химии химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета; тел.: +7(342) 2396452, e-mail: lexeu\_3000@mail.ru

*Кузьминых Мария Михайловна* — магистрант кафедры физической химии химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета; тел.: +7(342) 2396452, e-mail: ashein@psu.ru

*Пантелеева Виктория Вячеславовна* — старший преподаватель кафедры физической химии химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета; тел.: +7(342) 2396452, e-mail: vikpant@mail.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

*Kostrov Alexei I.* — post graduate Student, Physical Chemistry Department, Perm State University; ph.: +7(342) 2396452, e-mail: lexeu\_3000@mail.ru

*Kuzminykh Mariya M.* — graduate Student, Physical Chemistry Department, Perm State University; ph.: +7(342) 2396452, e-mail: ashein@psu.ru

*Panteleeva Viktoria V.* — Lecturer of the Physical Chemistry Department, Perm State University; tel.: +7(342) 2396452, e-mail: vikpant@mail.ru

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