

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДИГЕРМАНИДА ЖЕЛЕЗА В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА. II. ЩЕЛОЧНАЯ СРЕДА

©2015 А. И. Костров, М. М. Кузьминых, 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 05.05.2015 г.

**Аннотация.** Исследовано катодное поведение  $\text{FeGe}_2$ -электрода в 1 М NaOH. Установлено, что дигерманид железа в щелочном электролите относится к материалам со средним перенапряжением выделения водорода; реакция выделения водорода протекает по маршруту разряд — электрохимическая десорбция с замедленной стадией разряда. Модифицирование поверхности  $\text{FeGe}_2$  анодным травлением в 1 М NaOH и химическим травлением в 5 М NaOH при 70 °С снижает перенапряжение выделения водорода. Реакция выделения водорода на  $\text{FeGe}_2$ , подвергнутом химическому травлению, осложнена абсорбцией водорода и его диффузией вглубь электрода.

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

### ВВЕДЕНИЕ

Реакция электрохимического выделения водорода (р. в. в.) относится к электрокаталитическим процессам, скорость которых зависит от природы и структуры материала электрода [1, 2]. Исследование новых электродных материалов (силициды, германиды переходных металлов [3, 4], тройные соединения  $\text{CeCu}_2\text{Ge}_2$  [5] и др.) в качестве электрокаталитизаторов реакции выделения водорода в кислых и щелочных средах, научно обоснованный поиск путей повышения активности этих материалов в р. в. в. и, следовательно, снижения энергозатрат при электролитическом получении водорода является актуальной задачей.

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

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы исследования и методика эксперимента подробно описаны в работе [6]. В данной части работы исследования проводили в растворе 1 М NaOH. Модифицирование поверхности

электрода осуществляли анодным травлением в 1 М NaOH и химическим травлением в 5 М NaOH при 70 °С. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот  $f$  — от 20 кГц до 0.01 Гц. Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катодные потенциостатические кривые  $\text{FeGe}_2$ -электрода (немодифицированного и модифицированного анодным травлением в 1 М NaOH и химическим травлением в 5 М NaOH при 70 °С) в растворе 1 М NaOH приведены на рис. 1. Поляризационные кривые  $\text{FeGe}_2$  имеют хорошо выраженный тафелевский участок с наклонами: 0.119 В — для немодифицированного электрода; 0.129 В — для электрода после анодного травления в 1 М NaOH и 0.132 В — для электрода после химического травления в 5 М NaOH при 70 °С. Сопоставимые значения тафелевских наклонов  $E$ ,  $\lg i$ -кривых на рис. 1 свидетельствуют о том, что механизм р. в. в. на  $\text{FeGe}_2$  после модифицирования поверхности, по-видимому, не изменяется, а меняется лишь кинетика процесса. Перенапряжение выделения водорода на  $\text{FeGe}_2$ -электроде с обработкой поверхности и без обработки составляет (0.72—0.76) В. Следо-

вательно, по классификации [2] дигерманид железа в щелочном электролите относится к материалам со средним перенапряжением выделения водорода. Модифицирование поверхности FeGe<sub>2</sub>-электрода анодным травлением в 1 М NaOH снижает перенапряжение выделения водорода по сравнению с немодифицированным электродом на ~ 0.08 В; модифицирование химическим травлением в 5 М NaOH при 70 °С — на ~ 0.02 В (при  $i = 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>). Последнее приводит к ускорению выделения водорода на дигерманиде железа в 3.4 и 1.5 раза соответственно (при  $E = -1.20$  В). Вероятной причиной увеличения катодного тока после модифицирования поверхности FeGe<sub>2</sub> является повышение истинной площади поверхности и изменение состава поверхностного слоя электрода вследствие обработки. Согласно равновесной диаграмме  $E$ -рН для системы Ge-H<sub>2</sub>O германий в присутствии воды термодинамически не стабилен и подвергается окислению с образованием оксидов GeO, GeO<sub>2</sub> и растворимых германатов HGeO<sub>3</sub><sup>-</sup> и GeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> [7]; оксиды германия (II, IV) вследствие их высокой растворимости в щелочных средах также переходят в раствор [7, 8]. В то же время, железо в щелочном электролите легко пассивируется — на его поверхности формируются пассивирующие слои Fe(OH)<sub>2</sub> и  $\gamma$ -FeOОН [9, 10]. Таким образом, в щелочных средах следует ожидать обогащения поверхности FeGe<sub>2</sub> металлическим компонентом и продуктами его окисления. Последнее было доказано авторами [6] на основе данных микрорентгеноспектрального анализа поверхностного слоя электрода до и после модифицирования.

Процесс электрохимического выделения водорода на Fe-электроде в щелочных растворах согласно [3] подчиняется уравнению Тафеля с угловым коэффициентом 0.12 В. Авторы [11] при исследовании диффузии водорода через Fe-мембрану в растворе NaOH пришли к заключению, что выделение водорода на железе протекает по механизму медленный разряд — электрохимическая десорбция. Батраков В. В. [12] на основе импедансных измерений установил, что удаление адсорбированного водорода происходит путем электрохимической десорбции. По данным работы [13] процесс выделения водорода на Fe-электроде в щелочных растворах включает диффузионную стадию, которая обусловлена поверхностной диффузией атомов водорода или диффузией атомов водорода вглубь металла; катодное выделение водорода на железе осуществляется по механизму за-

медленный разряд молекул H<sub>2</sub>O — электрохимическая десорбция.

Выделение водорода на Ge-электроде в щелочном растворе описывается уравнением Тафеля и характеризуется угловым коэффициентом 0.12 В [8]; реакция выделения водорода осуществляется по маршруту разряд — электрохимическая десорбция [14]. Известно, что электролитическое выделение водорода на германии сопровождается наводороживанием материала, однако интенсивность этого процесса в значительной степени зависит от свойств образца, подготовки его поверхности и условий электролиза: в некоторых случаях наводороживание длится несколько секунд [15], в других — десятки минут [16].

Из сравнительного анализа катодного поведения Fe- и Ge-электродов (при выделении на их поверхности водорода) следует, что вероятным механизмом р. в. в. на FeGe<sub>2</sub>-электроде будет маршрут разряд — электрохимическая десорбция с замедленной стадией разряда. Последнее согласуется с экспериментальными данными, полученными для дигерманида железа на основе поляризационных измерений (рис. 1). Кроме того, учитывая склонность железа и германия к наводороживанию, можно предположить, что дигерманид железа также будет проявлять способность к поглощению некоторого количества электролитического водорода.

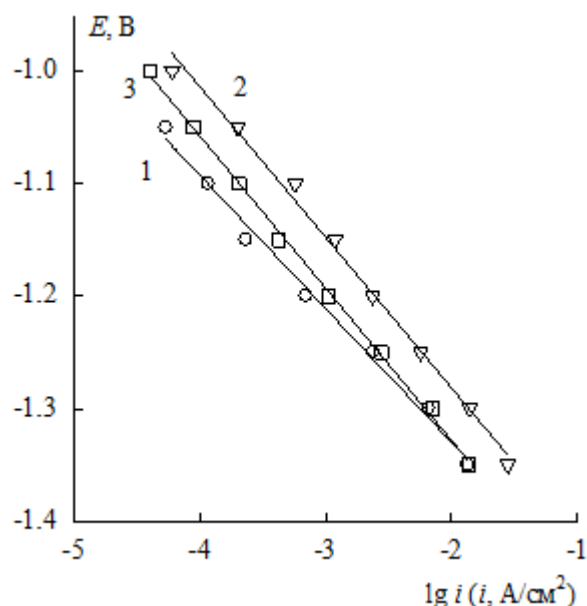
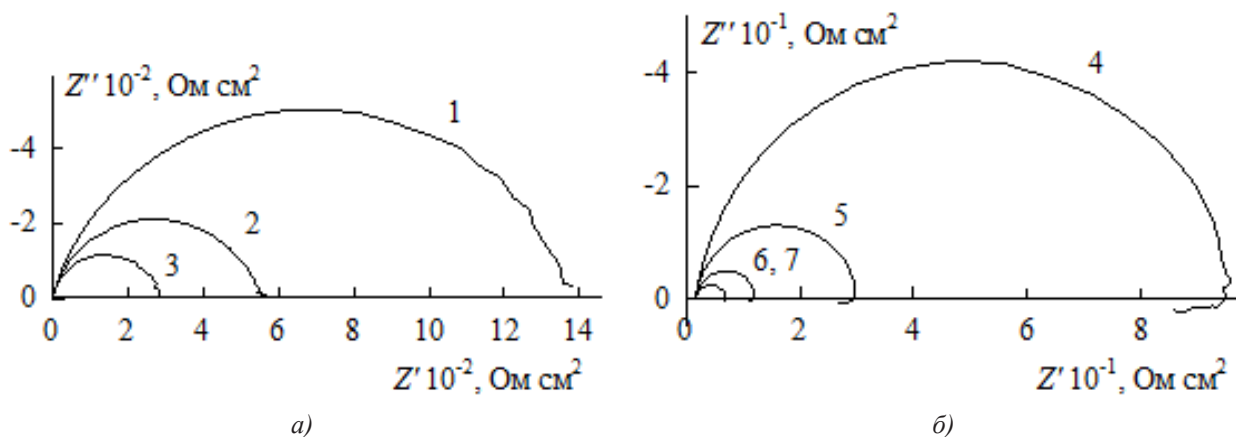


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые FeGe<sub>2</sub> в 1 М NaOH без модифицирования поверхности (1), после анодного травления в 1 М NaOH (2), после химического травления в 5 М NaOH при 70 °С (3)

Более детальная информация о кинетических закономерностях р. в. в. на  $\text{FeGe}_2$  в щелочном электролите получена при использовании метода спектроскопии электрохимического импеданса.

Спектры импеданса немодифицированного  $\text{FeGe}_2$ -электрода в растворе 1 М NaOH при невысоких катодных поляризациях (при  $E > -1.2$  В) представляют собой емкостные полуокружности

со смещенным центром, при  $E < -1.2$  В — сочетание емкостной полуокружности при высоких частотах (ВЧ) и индуктивной дуги при низких частотах (НЧ) (рис. 2). На графике зависимости фазового угла от логарифма частоты переменного тока ( $\varphi - \lg f$ ) ВЧ-полуокружности соответствует симметричный максимум. При смещении потенциала в катодную область импеданс системы уменьшается.



**Рис. 2.** Спектры импеданса  $\text{FeGe}_2$ -электрода в 1 М NaOH при  $E$ , В:  
1 —  $-1.05$ ; 2 —  $-1.10$ ; 3 —  $-1.15$ ; 4 —  $-1.20$ ; 5 —  $-1.25$ ; 6 —  $-1.30$ ; 7 —  $-1.35$

Вид графиков Найквиста на рис. 2 указывает на стадийный характер р. в. в. Наличие индуктивной дуги на спектрах импеданса  $\text{FeGe}_2$ -электрода свидетельствует о том, что р. в. в. протекает по маршруту разряд — электрохимическая десорбция, так как индуктивность не может появиться в случае маршрута разряд — рекомбинация [17, 18]. Из графиков импеданса также следует, что лимитирующей стадией р. в. в. является стадия переноса заряда. При невысоких катодных потенциалах (при  $E > -1.2$  В) индуктивная дуга на графиках импеданса в изученном диапазоне частот не наблюдалась. Однако, поскольку наклон поляризационной кривой при этих  $E$  не изменяется, можно полагать, что при невысоких катодных поляризациях индуктивность на спектрах импеданса дигерманида железа также имеется, но она не обнаруживается в измеряемом диапазоне частот и могла бы проявиться при более низких частотах ( $f < 0.01$  Гц). Таким образом, во всем исследованном диапазоне потенциалов механизм р. в. в. на  $\text{FeGe}_2$ , по-видимому, одинаков.

Для моделирования р. в. в., которой соответствуют годографы импеданса с индуктивной дугой в НЧ-области, при отсутствии диффузионных ограничений (скорость вхождения водорода в  $\text{FeGe}_2$ , по-видимому, мала по сравнению со ско-

ростью выделения молекулярного водорода, и влиянием импеданса диффузии H в дигерманиде железа можно пренебречь) может быть использована эквивалентная электрическая схема на рис. 3а (или тождественная ей схема). В этой схеме:  $R_s$  — сопротивление раствора,  $R_1$  — сопротивление переноса заряда, сопротивление  $R_2$  и индуктивность  $L_1$  отражают адсорбцию промежуточного соединения процесса выделения 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. (разряда и электрохимической десорбции [17]). В схеме на рис. 3б вместо двойнослойной емкости используется элемент постоянной фазы  $\text{CPE}_1$ , который точнее описывает процесс заряжения двойного электрического слоя на неоднородной поверхности твердого электрода.

Импеданс элемента постоянной фазы равен:

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

В этом соотношении при  $p = 1$  —  $\gamma$  элемент постоянной фазы представляет неидеальную емкость;  $\gamma$  — величина, значительно меньше 1 (типично  $\gamma < 0.2$ ) [17].

Модифицирование рабочей поверхности  $\text{FeGe}_2$ -электрода анодным травлением в 1 М NaOH ока-

зывает слабое влияние на вид спектров импеданса, однако снижает величину импеданса. Для описания спектров импеданса FeGe<sub>2</sub> после анодного травле-

ния также может быть использована эквивалентная электрическая схема на рис. 3б.

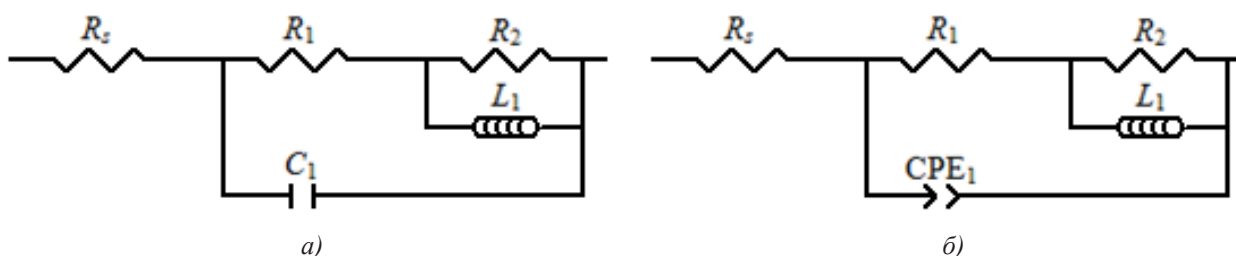


Рис. 3. Эквивалентные электрические схемы для FeGe<sub>2</sub> в 1 М NaOH в области потенциалов выделения водорода

Спектры импеданса дигерманда железа, подвергнутого химическому травлению в 5 М NaOH при 70 °С, в области потенциалов  $E < -1.2$  В состоят из двух перекрывающихся емкостных ВЧ-полуокружностей, которым на графике  $\varphi - \lg f$  соответствуют два слабо разделенных максимума, и индуктивной НЧ-петли (рис. 4). При  $E > -1.2$  В индуктивная дуга при низких частотах на спек-

трах импеданса FeGe<sub>2</sub>-электрода отсутствует, что, вероятно, как и для немодифицированного электрода (рис. 2) связано с ее проявлением в области более низких частот ( $f < 0.01$  Гц). Появление на спектрах импеданса в ВЧ-области дополнительной емкостной дуги, по-видимому, обусловлено абсорбцией атомарного водорода материалом и твердофазной диффузией водорода вглубь электрода.

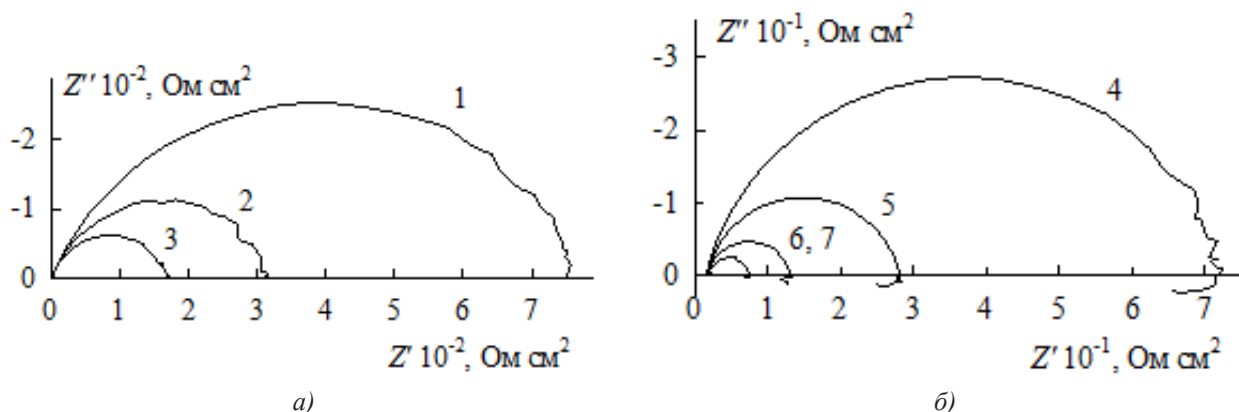


Рис. 4. Спектры импеданса FeGe<sub>2</sub>-электрода (модифицирование химическим травлением в 5 М NaOH при 70 °С) в 1 М NaOH при  $E$ , В:

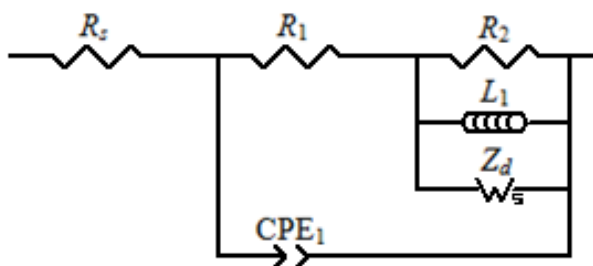
1 — -1.05; 2 — -1.10; 3 — -1.15; 4 — -1.20; 5 — -1.25; 6 — -1.30; 7 — -1.35

Спектры импеданса на рис. 4 удовлетворительно описываются эквивалентной электрической схемой на рис. 5, учитывающей как р. в. в., так и реакцию абсорбции водорода [19]. В работе [19] последовательно с импедансом диффузии водорода  $Z_d$  в объеме материала электрода включено сопротивление  $R_{abs}$  — сопротивление перехода водорода из адсорбированного состояния ( $H_{ads}$ ) в абсорбированное ( $H_{abs}$ ). Отсутствие элемента  $R_{abs}$  в схеме на рис. 5 для FeGe<sub>2</sub> объясняется малыми затруднениями при переходе  $H_{ads} \rightarrow H_{abs}$ . В схеме на рис. 5 элементы  $R_s, R_1, R_2, L_1$  и CPE<sub>1</sub> имеют тот же физический смысл, что и в схеме на рис. 3б.

Применение нелинейного метода наименьших квадратов (программа ZView2) показало, что эквивалентные схемы на рис. 3б для немодифицированного и модифицированного анодным травлением FeGe<sub>2</sub> и на рис. 5 для модифицированного химическим травлением FeGe<sub>2</sub> хорошо описывают экспериментальные спектры импеданса во всем изученном диапазоне частот (рис. 6). Параметр  $\chi^2$ , вычисленный в ZView2, составляет  $(7-20) \cdot 10^{-5}$ .

При интерпретации импедансных данных, полученных для модифицированного химическим травлением FeGe<sub>2</sub>-электрода, с целью установления значимости добавления импеданса твердофазной

диффузии водорода  $Z_d$  в схему на рис. 3б при переходе к схеме на рис. 5, для которой в данном случае согласно вычисленным значениям  $\chi^2$  наблюдается лучшее согласие с опытом, чем для схемы на рис. 3б, был использован статистический критерий Фишера ( $F$ -критерий) [20]. Рассчитанные значения  $F$ -критерия оказались больше его критической величины при уровне значимости 0.01, что подтверждает обоснованность использования для описания импедансных данных эквивалентной схемы на рис. 5.



**Рис. 5.** Эквивалентная электрическая схема для FeGe<sub>2</sub> (модифицирование химическим травлением в 5 М NaOH при 70 °С) в 1 М NaOH в области потенциалов выделения водорода

Значения параметров эквивалентных схем приведены в табл. 1—2.

Из табл. 1 следует, что при смещении потенциала немодифицированного FeGe<sub>2</sub>-электрода в катодную область сопротивления  $R_1$  и  $R_2$  уменьшаются; снижение этих величин происходит примерно с равной скоростью. Для сопротивлений  $R_1$  и  $R_2$  (для  $R_2$  при  $E < -1.2$  В) в координатах  $E, \lg(1/R_i)$  получается тафелевская зависимость с наклонами 0.117 и 0.107 В соответственно. Модифицирование поверхности FeGe<sub>2</sub> анодным травлением в 1 М NaOH приводит к уменьшению сопротивлений  $R_1$  и  $R_2$  ( $E = \text{const}$ );  $E, \lg(1/R_i)$ -кривые имеют наклоны 0.137 и 0.126 соответственно. После модифицирования наблюдается значительно более сильное снижение сопротивления  $R_2$  по сравнению с сопротивлением  $R_1$ . Химическое травление электрода также вызывает снижение величин  $R_1$  и  $R_2$  (табл. 2), но в значительно меньшей степени, чем анодное травление;  $E, \lg(1/R_i)$ -кривые имеют наклоны 0.131 для сопротивления  $R_1$  и 0.116 для сопротивления  $R_2$  (при  $E < -1.2$  В).

**Таблица 1.** Значения параметров эквивалентной схемы на рис. 3б для FeGe<sub>2</sub>

1 М NaOH					
1	2	3	4	5	6
$E, \text{В}$	$R_1,$ Ом·см <sup>2</sup>	$R_2,$ Ом·см <sup>2</sup>	$L_1,$ Гн·см <sup>2</sup>	$Q_1 \cdot 10^4,$ Ф·см <sup>-2</sup> ·с <sup>(p-1)</sup>	$P_1$
-1.05	1340	—	—	2.03	0.841
-1.10	540	—	—	1.65	0.862
-1.15	280	—	—	1.21	0.891
-1.20	86.1	7.9	17.6	0.85	0.918
-1.25	25.1	2.9	5.0	0.70	0.941
-1.30	9.6	0.73	0.61	0.65	0.952
-1.35	4.8	0.36	0.06	0.72	0.945
1 М NaOH/анодное травление в 1 М NaOH					
-1.05	299	—	—	4.48	0.847
-1.10	106	—	—	3.55	0.874
-1.15	49.3	—	—	3.11	0.892



Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6
-1.20	21.8	0.87	1.86	2.31	0.923
-1.25	9.1	0.27	1.37	2.08	0.945
-1.30	3.8	0.11	0.035	1.76	0.967
-1.35	2.0	0.06	0.004	1.78	0.969

Таблица 2. Значения параметров эквивалентной схемы на рис. 5 для FeGe<sub>2</sub>

1 М NaOH/химическое травление в 5 М NaOH при 70 °С							
<i>E</i> , В	<i>R</i> <sub>1</sub> , Ом·см <sup>2</sup>	<i>R</i> <sub>2</sub> , Ом·см <sup>2</sup>	<i>L</i> <sub>1</sub> , Гн·см <sup>2</sup>	<i>R</i> <sub><i>d</i></sub> , Ом·см <sup>2</sup>	<i>τ</i> <sub><i>d</i></sub> , с	<i>Q</i> <sub>1</sub> ·10 <sup>4</sup> , Ф·см <sup>-2</sup> ·с <sup>(<i>p</i>-1)</sup>	<i>p</i> <sub>1</sub>
-1.05	551	–	–	207	0.343	2.91	0.778
-1.10	221	–	–	91.2	0.074	2.43	0.805
-1.15	139	–	–	28.3	0.051	1.89	0.836
-1.20	65.6	6.5	25.9	19.2	0.072	1.49	0.854
-1.25	22.9	4.2	20.2	17.8	0.011	1.15	0.885
-1.30	10.6	1.0	0.81	3.3	0.007	1.04	0.901
-1.35	5.2	0.43	0.06	1.8	0.001	0.88	0.923

Параметр  $p_1$  элемента  $CPE_1$ , моделирующего двойнослойную емкость на границе электрод/электролит, принимает значения, характерные для импеданса емкости ( $p = 1.0$  [17]) и закономерно увеличивается при смещении потенциала в катодную область, указывая на уменьшение неоднородности электродной поверхности при понижении  $E$ . Наименьшие значения параметра  $p_1$  наблюдаются для FeGe<sub>2</sub>-электрода, подвергнутого модифицированию химическим травлением при повышенной температуре. Последнее, вероятно, свидетельствует о значительном развитии поверхности электрода вследствие травления. Следует отметить, что параметр  $Q_1$  для модифицированного анодным травлением FeGe<sub>2</sub>-электрода равен (180—450) мкФ·см<sup>-2</sup>·с<sup>( $p$ -1)</sup>, что в 2—3 раза больше (при сопоставимых  $p_1$ ), чем для немодифицированного электрода.

Сопротивление диффузии  $R_d$  с повышением катодной поляризации снижается, что говорит об

увеличении массопереноса с ростом  $E$ . Параметр  $p_d$ , характеризующий однородность диффузионного слоя (диффузия атомарного водорода вглубь электрода), в табл. 2 не приводится, так как при обработке экспериментальных данных использовали фиксированное значение  $p_d = 0.5$  (свойственно для однородного диффузионного слоя [17]). Отметим, что если использовать свободные значения  $p_d$ , то значения параметров схемы несколько изменяются, но характер их зависимости от потенциала электрода остается неизменным, при этом значения  $p_d$  слабо отличается от 0.5.

Измерения дифференциальной емкости, выполненные в области высоких частот, показывают, что заметное увеличение скорости выделения водорода на дигерманиде железа после анодного и химического травления в щелочном электролите по сравнению с немодифицированным образцом обусловлено не только развитием поверхности электрода, но и изменением состава поверхност-

ного слоя электрода. Так как в эквивалентных схемах на рис. 3б и на рис. 5 для моделирования емкости двойного электрического слоя используется распределенный элемент СРЕ, двойнослойную емкость  $C_1$  определяли из значения мнимой составляющей импеданса:

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

где  $Z''$  — мнимая составляющая импеданса при  $f = 5$  кГц,  $\omega$  — круговая частота переменного тока ( $\omega = 2\pi f$ ).

Отношения  $C_{1ан}/C_{1нм}$  и  $C_{1х}/C_{1нм}$ , где  $C_{1ан}$  — ВЧ-емкость  $\text{FeGe}_2$ -электрода после анодного травления в 1 М NaOH,  $C_{1х}$  — емкость после химического

травления в 5 М NaOH при 70 °С,  $C_{1нм}$  — емкость немодифицированного электрода, равны соответственно 2.4 и 1.0 при  $E = -1.10$  В; 2.8 и 1.1 при  $E = -1.30$  В. Отношения плотностей тока  $\text{FeGe}_2$ -электрода  $i_{ан}/i_{нм}$  и  $i_x/i_{нм}$  составляют соответственно 4.9 и 1.8 при  $E = -1.10$  В; 2.1 и 1.2 при  $E = -1.30$  В. Отношение емкостей меньше, чем отношение плотностей тока (при  $E = \text{const}$ ). Из этого следует, что скорость р. в. в. на дигерманиде железа, подвергнутого модифицированию, увеличивается не только за счет изменения истинной площади поверхности электрода; имеется некоторый каталитический эффект, связанный, вероятно, с изменением состава поверхностного слоя электрода в результате обработки.

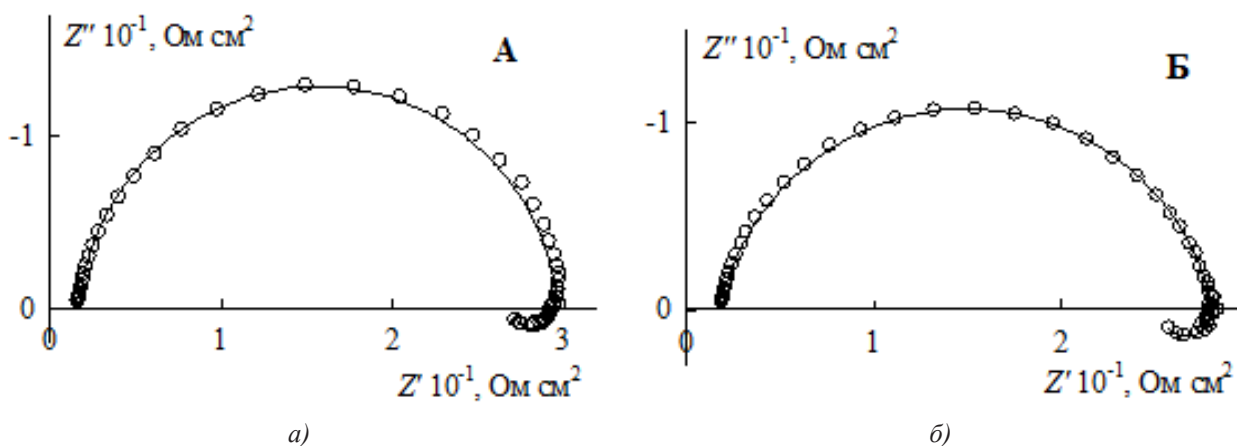


Рис. 6. Экспериментальные (точки) и рассчитанные по эквивалентным схемам на рис. 3б (А) и на рис. 5 (Б) (линия) спектры импеданса  $\text{FeGe}_2$  в 1 М NaOH при  $E = -1.25$  В:

А — немодифицированный электрод; Б — модифицированный химическим травлением в 5 М NaOH при 70 °С

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В щелочном электролите дигерманид железа относится к материалам со средним перенапряжением выделения водорода; реакция выделения водорода протекает по маршруту разряд — электрохимическая десорбция с замедленной стадией разряда. Модифицирование поверхности  $\text{FeGe}_2$  анодным травлением в 1 М NaOH снижает перенапряжение выделения водорода на  $\sim 0.08$  В; модифицирование химическим травлением в 5 М NaOH при 70 °С — на  $\sim 0.02$  В. Механизм реакции выделения водорода после модифицирования поверхности электрода анодным травлением не изменяется; после модифицирования химическим травлением реакция выделения водорода осложняется абсорбцией атомарного водорода материалом и его твердофазной диффузией вглубь электрода. Сделан вывод, что  $\text{FeGe}_2$  представляет

перспективный электродный материал, проявляющий активность в реакции электролитического выделения водорода.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов В. В., Халдеев Г. В., Кичигин В. И. *Наводороживание металлов в электролитах*. М.: Машиностроение, 1993, 244 с.
2. Антропов Л. И. *Теоретическая электрохимия: Учеб. для хим.-технолог. спец. вузов*. Москва, Высш. шк., 1984, 519 с.
3. Шейн А. Б. *Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов*. Пермь, Перм. гос. ун-т, 2009, 269 с.
4. Kichigin V. I., Shein A. B. // *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 164, p. 260.

5. Шеин А. Б., Кичигин В. И. // *Вестник Пермского университета. Химия*, 2014, № 3, с. 14—24.
6. Кузьминых М. М., Костров А. И., Пантелеева В. В., Шеин А. Б. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2015, т. 17, № 3, с. 341—348.
7. Мямлин В. А., Плесков Ю. В. *Электрохимия полупроводников*. М.: Наука, 1965, 338 с.
8. Ефимов Е. А., Ерусалимчик И. Г. *Электрохимия германия и кремния*. Москва, Госхимиздат, 1963, 182 с.
9. Беляев В. П., Парпуц И. В., Артемьев В. И., Сухотин А. М. // *Защита металлов*, 1984, т. 20, № 6, с. 914—918.
10. Сухотин А. М., Есипенко Ю. Ю., Парпуц И. В. // *Защита металлов*, 1984, т. 20, № 4, с. 580—585.
11. Dafft E. G., Bohnenkamp K., Engell H. J. // *Corros. Sci.*, 1979, vol. 19, № 9, p. 591.
12. Батраков В. В., Иофа З. А. // *Электрохимия*, 1965, т. 1, № 2, с. 123—129.
13. Шавкунов С. П., Шерстобитова И. Н., Кузнецов В. В. // *Электрохимия*, 1983, т. 19, № 4, с. 706—709.
14. Лазоренко-Маневич Р. М. // *Ж. физ. химии*, 1964, т. 38, № 5, с. 1235—1241.
15. Ефимов Е. А., Ерусалимчик И. Г. // *Ж. физ. химии*, 1960, т. 34, № 12, с. 2804—2807.
16. Лазоренко-Маневич Р. М., Аладжалова Н. А., Веселовский В. И. // *ДАН СССР*, 1960, т. 133, № 3, с. 620—623.
17. 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.
18. Новосельский И. М., Гудина Н. Н. // *Электрохимия*, 1969, т. 5, № 6, с. 670—676.
19. Lim C., Pyun S. — I. // *Electrochim. Acta*, 1993, vol. 38, № 18, p. 2645.
20. Lasia A. // *Modern Aspects of Electrochemistry*. Kluwer Academic/Plenum Publishers. New York, 2002, vol. 35, p. 1.

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

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

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

*e-mail: ashein@psu.ru*

Received 05.05.2015

**Abstract.** The purpose of the work is to investigate the cathodic behaviour of FeGe<sub>2</sub> electrode in 1M NaOH. The methods of polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy have been used. It has been shown that FeGe<sub>2</sub> in alkaline solution possess average overvoltage in hydrogen evolution reaction and the reaction proceeds through discharge — electrochemical desorption route with slow discharge as the rate-determining step. The overvoltage of hydrogen evolution decreases after the anodic treatment of FeGe<sub>2</sub> in 1 M NaOH and after the chemical treatment in 5 M NaOH at 70 °C. Hydrogen evolution reaction on FeGe<sub>2</sub> after the chemical treatment is complicated by the hydrogen absorption and its diffusion into the material. 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, alkaline solution, chemical treatment, anodic treatment, impedance.

### REFERENCES

1. Kuznetsov V. V., Khaldeev G. V., Kichigin V. I. *Navorozhivanie metallov v elektrolitakh* [Hydrogenation metals in electrolytes]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1993, 244 p.
2. Antropov L. I. *Teoreticheskaya elektrokimiya: Ucheb. dlya khim.-tekhnolog. spets. Vuzov* [Theoretical electrochemistry]. Moscow, Vyssh. shk. Publ., 1984, 519 p.
3. Shein A. B. *Elektrokimiya silitsidov i germanidov perekhodnykh metallov* [Electrochemistry of silicide and germanidov of transition metals]. Perm', Perm. gos. un-t Publ., 2009, 269 p.
4. Kichigin V. I., Shein A. B. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 164, p. 260. DOI:10.1016/j.electacta.2015.02.198
5. Shein A. B., Kichigin V. I. *Vestnik Permskogo universiteta. Khimiya*, 2014, no. 3, pp. 14—24.



6. Kuz'minykh M. M., Kostrov A. I., Panteleeva V. V., Shein A. B. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2015, vol. 17, no. 3, pp.
7. Myamlin V. A., Pleskov Yu. V. *Elektrokimiya poluprovodnikov* [Electrochemistry of semiconductors]. Moscow, Nauka Publ., 1965, 338 p.
8. Efimov E. A., Erusalimchik I. G. *Elektrokimiya germaniya i kremniya* [Electrochemistry of germanium and silicon]. Moscow, Goskhimizdat Publ., 1963, 182 p.
9. Belyaev V. P., Parputs I. V., Artem'ev V. I., Sukhotin A. M. *Zashchita metallov*, 1984, vol. 20, no. 6, pp. 914—918.
10. Sukhotin A. M., Esipenko Yu. Yu., Parputs I. V. *Zashchita metallov*, 1984, vol. 20, no. 4, pp. 580—585.
11. Dafft E. G., Bohnenkamp K., Engell H. J. *Corros. Sci.*, 1979, vol. 19, no. 9, p. 591.
12. Batrakov V. V., Iofa Z. A. *Elektrokimiya* [Russian Journal of Electrochemistry], 1965, vol. 1, no. 2, pp. 123—129.
13. Shavkunov S. P., Sherstobitova I. N., Kuznetsov V. V. *Elektrokimiya* [Russian Journal of Electrochemistry], 1983, vol. 19, no. 4, pp. 706—709.
14. Lazorenko-Manevich R. M. *Zh. fiz. Khimii* [Russian Journal of Physical Chemistry A], 1964, vol. 38, no. 5, pp. 1235—1241.
15. Efimov E. A., Erusalimchik I. G. *Zh. fiz. Khimii* [Russian Journal of Physical Chemistry A], 1960, vol. 34, no. 12, pp. 2804—2807.
16. Lazorenko-Manevich R. M., Aladzhhalova N. A., Veselovskii V. I. *DAN SSSR*, 1960, vol. 133, no. 3, pp. 620—623.
17. Kichigin V. I., Sherstobitova I. N., Shein A. B. *Impedans elektrokhimicheskikh i korrozionnykh sistem: ucheb. posobie po spetskursu* [The impedance of electrochemical and corrosion systems]. Perm', Perm. gos. un-t Publ., 2009, 239 p.
18. Novosel'skii I. M., Gudina N. N. *Elektrokimiya*, 1969, vol. 5, no. 6, pp. 670—676.
19. Lim C., Pyun S. — I. *Electrochim. Acta*, 1993, vol. 38, no. 18, p. 2645. DOI:10.1016/0013-4686(93)85082-A
20. Lasia A. *Modern Aspects of Electrochemistry*. Kluwer Academic/Plenum Publishers. New York, 2002, vol. 35, p. 1.

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