

ISSN 1606-867X (Print) ISSN 2687-0711 (Online)

# Конденсированные среды и межфазные границы

https://journals.vsu.ru/kcmf/

# Оригинальные статьи

Научная статья УДК 541.138.2 https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9058

# Кинетика катодного выделения водорода на дисилициде титана в сернокислом электролите

# В. В. Третьякова, В. В. Пантелеева, А. Б. Шеин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь 614990, Российская Федерация

## Аннотация

Методами поляризационных и импедансных измерений изучены кинетика и механизм реакции выделения водорода на TiSi<sub>2</sub>-электроде в растворах *x* М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + (0.5 – *x*) М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (*x* = 0.5; 0.35; 0.20; 0.05).

Катодные поляризационные кривые TiSi,-электрода характеризуются тафелевским участком с наклоном 0.116-0.120 В при *Е* от -0.30 до -0.48 В (ст.в.э.). Величина перенапряжения выделения водорода при *i* = 1 А/см<sup>2</sup> для TiSi, составляет 0.90-0.96 В. Кинетические параметры реакции выделения водорода на силициде близки к теоретическим для замедленной стадии переноса заряда.

На основании измерений дифференциальной емкости TiSi,-электрода (при *f* = 10 кГц) в зависимости от величины катодной поляризации и кислотности электролита сделано заключение о присутствии на поверхности силицида тонкой диэлектрической пленки диоксида кремния (Si + 2H₂O → SiO₂ + 4H⁺ + 4e⁻), которая не восстанавливается при невысоких катодных поляризациях.

Спектры импеданса TiSi,-электрода при потенциалах тафелевской области представляют собой емкостные полуокружности со смещенным центром. Спектры импеданса описываются эквивалентной электрической схемой, фарадеевский импеданс которой состоит из последовательно соединенных сопротивления переноса заряда R, и параллельной R<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-цепочки, отвечающей адсорбции атомарного водорода на поверхности электрода; импеданс двойнослойной емкости моделируется элементом постоянной фазы СРЕ<sub>1</sub>. Критерий  $\chi^2$  для схемы составляет  $(1.3-3.7)\cdot 10^{-4}$  (при использовании data modulus weighting); сумма квадратичных отклонений равна  $(1.5-4.1)\cdot 10^{-2}$ ; ошибка определения значений параметров схемы не превышает 10 %.

Экспериментальные значения наклонов lg R<sub>1</sub>,E-, lg R<sub>2</sub>,E- и lg C<sub>2</sub>,E-зависимостей близки к теоретическим значениям наклонов для механизма разряд – электрохимическая десорбция, в котором обе стадии необратимы и коэффициенты переноса стадий не равны, при выполнении изотермы Ленгмюра для адсорбированного атомарного водорода. Одновременно с реакцией выделения водорода протекает реакция абсорбции водорода с кинетическим контролем.

Ключевые слова: дисилицид титана TiSi<sub>2</sub>, реакция выделения водорода, сернокислый электролит, импеданс

Благодарности: исследования выполнены при финансовой поддержке Пермского научно-образовательного центра «Рациональное недропользование», 2021 г.

Для цитирования: Третьякова В. В., Пантелеева В. В., Шеин А. Б. Кинетика катодного выделения водорода на дисилициде титана в сернокислом электролите. Конденсированные среды и межфазные границы. 2022;24(1): 88-94. https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9058

For citation: Tretyakova V. V., Panteleeva V. V., Shein A. B. The kinetics of cathodic hydrogen evolution on titanium disilicide in a sulphuric acid solution. Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases. 2022;24(1): 88-94. https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9058

<sup>©</sup> Третьякова В. В., Пантелеева В. В., Шеин А. Б., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

<sup>🖂</sup> Пантелеева Виктория Вячеславовна, e-mail: vikpant@mail.ru

В. В. Третьякова и др.

Кинетика катодного выделения водорода на дисилициде титана...

#### 1. Введение

Реакция выделения водорода (р.в.в.) относится к электрокаталитическим процессам, скорость которых в значительной степени зависит от природы, структуры материала электрода, состояния его поверхности. В связи с этим в качестве катализаторов р.в.в. исследовались металлы, сплавы, интерметаллические и металлоподобные (карбиды, силициды, германиды, нитриды, халькогениды, композиционные материалы на их основе) соединения [1–16].

Кинетические закономерности р.в.в. на силицидах переходных металлов являются малоизученными. Исследование р.в.в. на силицидах переходных металлов показало [1–4, 7–9, 10, 13–15], что силициды в зависимости от природы и концентрации металла и кремния в соединении, pH и состава среды могут характеризоваться меньшим или большим по сравнению с соответствующими чистыми металлами перенапряжением выделения водорода; отмечено [1, 2, 13] влияние тонкой оксидной пленки диоксида кремния на кинетику выделения водорода на силицидах в кислых средах при невысоких катодных поляризациях.

Целью настоящей работы является установление кинетики и механизма реакции выделения водорода на дисилициде титана (TiSi<sub>2</sub>) в растворах серной кислоты различной концентрации, определение электрохимической активности TiSi<sub>2</sub> в р.в.в.

# 2. Экспериментальная часть

Материалом для исследования служил дисилицид титана (TiSi<sub>2</sub>), который был получен методом Бриджмена.

Электрохимические измерения проведены при температуре 25 °С в условиях естественной аэрации в неперемешиваемых растворах  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ;  $0.35 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.15 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ;  $0.20 \text{ M}_2$  $H_2SO_4 + 0.30$  M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0.05 M  $H_2SO_4 + 0.45$  M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Для приготовления растворов использовали деионизованную воду (удельное сопротивление воды – 18.2 МОм · см, содержание органического углерода – 4 мкг/л), полученную с помощью системы очистки воды Milli-Q фирмы Millipore (Франция), и реактивы H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> квалификации «х.ч.». Измерения проведены с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280C фирмы Solartron Analytical (Великобритания) в электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным и анодным отделениями. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновый электрод. Потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

Перед проведением измерений рабочую поверхность электрода шлифовали абразивными бумагами с последовательным уменьшением размера зерна, обезжиривали этиловым спиртом, ополаскивали рабочим раствором. После погружения в раствор электрод подвергали катодной поляризации при плотности тока 0.5 мА/см<sup>2</sup> в течение 10 мин, затем выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления стационарного значения, далее регистрировали спектры импеданса. Перед измерением спектров импеданса при каждом потенциале проводили потенциостатическую поляризацию электрода до установления практически постоянного значения тока, после чего начинали измерения импеданса при данном Е и более низких потенциалах, изменяя потенциал с определенным шагом. На основе полученных значений і для данного значения Е строили катодные потенциостатические кривые. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот *f* (ω/2π) – от 20 кГц до 0.02 Гц, амплитуда переменного сигнала 5-10 мВ.

# 3. Результаты и их обсуждение

Катодные потенциостатические кривые Ті-Si<sub>2</sub>-электрода в растворах серной кислоты приведены на рис. 1. На катодных кривых силицида в области потенциалов от -0.30 до -0.48 В отмечается наличие линейного участка с наклоном 0.116-0.120 В; при понижении кислотности электролита диапазон потенциалов регистрации линейной зависимости *E* от lg*i* уменьшается (табл. 1). В области *E* < -0.48 В отмечается повышение наклона с ростом катодной поляризации. Величина перенапряжения выделения водорода при i = 1 А/см<sup>2</sup> для TiSi<sub>2</sub> составляет 0.90-0.96 В, то есть дисилицид титана в сернокислом электролите относится к материалам с высоким перенапряжением выделения водорода и, таким образом, не обладает высокой электрохимической активностью в р.в.в.

Кинетические параметры реакции выделения водорода на TiSi<sub>2</sub>-электроде при потенциалах линейной зависимости *E* от lg*i* на поляризационных кривых близки к теоретическим для замедленной стадии переноса заряда (табл. 1) [17].



Кинетика катодного выделения водорода на дисилициде титана...



Рис. 1. Катодные потенциостатические кривые  $TiSi_2$ -электрода в растворах:  $1 - 0.5 \text{ M H}_2SO_4$ ;  $2 - 0.35 \text{ M H}_2SO_4 + 0.15 \text{ M Na}_2SO_4$ ;  $3 - 0.20 \text{ M H}_2SO_4 + 0.30 \text{ M Na}_2SO_4$ ;  $4 - 0.05 \text{ M H}_2SO_4 + 0.45 \text{ M Na}_2SO_4$ 

Дифференциальная емкость  $TiSi_2$ -электрода при частоте переменного тока f = 10 кГц в исследованной области составляет ~10-22 мкФ/см<sup>2</sup>, при потенциалах линейного участка на катодных кривых проходит через слабо выраженный максимум и уменьшается при снижении кислотности среды (рис. 2). Дифференциальную емкость определяли из значений мнимой составляющей импеданса Z'':

$$C = -\frac{1}{\omega Z''},$$

где  $\omega$  – круговая частота переменного тока ( $\omega = 2\pi f$ ).

В соответствии с [18] дисилицид титана при комнатной температуре относится к металлическим проводникам и характеризуется удельным сопротивлением, не превышающим значений 20 мкОм · см. Соответственно, понижен-



**Рис. 2.** Зависимость дифференциальной емкости  $\text{TiSi}_2$ -электрода от потенциала при частоте 10 кГц в растворах:  $1 - 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ;  $2 - 0.35 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.15 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ;  $3 - 0.20 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.30 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ;  $4 - 0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 

ные значения дифференциальной емкости Ti-Si<sub>2</sub>-электрода по сравнению со значениями емкости, характерными для твердых металлических электродов в водных растворах электролитов (~20–40 мк $\Phi$ /см<sup>2</sup>), не могут быть связаны с характером проводимости и низкой концентрацией носителей заряда в силициде.

Низкие значения емкости силицида, по-видимому, обусловлены присутствием на его поверхности тонкой диэлектрической пленки диоксида кремния (Si + 2H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  SiO<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup> + 4e<sup>-</sup>,  $E^0 = -0.86$  B [19]). Оксидная пленка формируется на силициде уже при потенциале коррозии и не подвергается восстановлению во время катодной поляризации. Авторами [1, 2] также показано, что SiO<sub>2</sub> является устойчивым в кислых средах при невысоких катодных поляризациях.

**Таблица 1.** Кинетические параметры реакции выделения водорода на TiSi<sub>2</sub>-электроде в растворах серной кислоты

Раствор	<i>−E</i> , B	$-\left(\frac{\partial E}{\partial \lg i}\right)_{c_{H^*}}, B$	-η, В при <i>i</i> = 1 А/см <sup>2</sup>	$\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg c_{H^+}}\right)_E$	$\left -\left(\frac{\partial E}{\partial \lg c_{\mathrm{H}^{+}}}\right)_{i}, \mathrm{B}\right $
0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.30-0.48	0.120±0.003	0.90±0.02		
$0.35 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.15 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$	0.30-0.48	0.119±0.003	0.92±0.02	1 01+0 04	0 123+0 005
$0.20 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.30 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$	0.33-0.48	0.116±0.004	0.94±0.04	1.01-0.04	0.125-0.005
$0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$	0.36-0.48	0.117±0.003	0.96±0.03		

#### В. В. Третьякова и др.

Кинетика катодного выделения водорода на дисилициде титана...

Снижение дифференциальной емкости с уменьшением кислотности электролита (рис. 2) может быть обусловлено меньшей скоростью химического растворения SiO<sub>2</sub> в растворах с меньшей кислотностью. Согласно [20] скорость химического растворения различных форм диоксида кремния (кварц, аморфный оксид) минимальна при pH ~(2-3) и возрастает при отклонении в обе стороны от этого значения. Величины pH исследованных электролитов составляют 0.4-1.8 и, таким образом, соответствуют нисходящей ветви кривой зависимости скорости растворения SiO<sub>2</sub> от pH раствора.

Введение в раствор 0.5 М  $H_2SO_4$  фторида натрия (0.005 М), вызывающего растворение диоксида кремния [20], приводит к увеличению дифференциальной емкости силицида в ~1.3– 2.1 раза. Более высокие значения дифференциальной емкости силицида в присутствии фторида подтверждают предположение о том, что низкие значения емкости TiSi<sub>2</sub> в кислом бесфторидном растворе обусловлены присутствием на его поверхности тонкой оксидной пленки.

Спектры импеданса TiSi<sub>2</sub>-электрода в исследованных растворах представляют собой емкостные полуокружности со смещенным центром (рис. 3), которым на графике зависимости фазового угла ф от логарифма частоты перемен-



**Рис. 3.** Спектры импеданса TiSi<sub>2</sub>-электрода в 0.20 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.30 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при *E*, В: *1* – -0.33; 2 – -0.36; *3* – -0.39; *4* – -0.42; *5* – -0.45; *6* – -0.48; 7 – -0.51; *8* – -0.54; *9* – -0.57; *10* – -0.60

ного тока *f* соответствуют несимметричные максимумы. Величина |*Z*| электрода во всех растворах изменяется в соответствии с ходом поляризационных кривых (рис. 1).

Для моделирования р.в.в. на TiSi<sub>2</sub>-электроде при потенциалах линейной зависимости E от lg iна катодных поляризационных кривых в исследованных растворах использована эквивалентная электрическая схема, представленная на рис. 4. 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, элемент СРЕ<sub>1</sub> моделирует двойнослойную емкость на неоднородной поверхности твердого электрода.



**Рис. 4.** Эквивалентная электрическая схема для TiSi<sub>2</sub>-электрода в растворах серной кислоты в области потенциалов выделения водорода

Импеданс элемента постоянной фазы равен:

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

В этом соотношении при  $p = 1 - \gamma$  элемент постоянной фазы представляет неидеальную емкость;  $\gamma$  – величина, значительно меньше 1 (типично  $\gamma$  < 0.2) [21].

Применение нелинейного метода наименьших квадратов (программа ZView2) показало, что эквивалентная схема на рис. 4 удовлетворительно описывает экспериментальные спектры импеданса TiSi<sub>2</sub>-электрода, полученные при *E* от -0.30 до  $-0.4\overline{8}$  В. Критерий  $\chi^2$ , вычисленный в ZView2 для этой схемы, составляет (1.3-3.7)·10<sup>-4</sup>; сумма квадратичных отклонений равна (1.5-4.1)·10<sup>-2</sup>; ошибка определения значений параметров схемы не превышает 5 % и только для величины *R*<sub>1</sub> достигает 10 %. Последнее, по-видимому, связано со сложностью определения малых значений R<sub>1</sub> на фоне больших значений R<sub>2</sub>. Значения параметров эквивалентной схемы для раствора 0.20 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.30 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> приведены в табл. 2.

Результаты определения численных значений параметров  $R_1, R_2, C_2$  эквивалентной схемы на рис. 4 для TiSi<sub>2</sub>-электрода в исследованных

#### В.В.Третьякова и др.

растворах проанализированы в зависимости от потенциала в полулогарифмических координатах (рис. 5, табл. 3). В области потенциалов от -0.30 до -0.48 В lgX,*E*-зависимости, где  $X = R_1, R_2,$  $C_2$ , линейны, что свидетельствует о выполнении изотермы адсорбции Ленгмюра для адсорбированного атомарного водорода [22]. Экспериментальные значения наклонов ( $\partial \lg X / \partial E$ )<sub>*c*<sub>H</sub></sub>, близки к теоретическим значениям наклонов для меха-

к теоретическим значениям наклонов для механизма разряд – электрохимическая десорбция, в котором обе стадии необратимы и коэффициенты переноса стадий не равны [22].

Пониженные значения производных  $(\partial \lg X / \partial E)_{c_{u^*}}$  согласно [23] могут быть связаны с тем, что одновременно с реакцией выделения водорода протекает реакция абсорбции атомарного водорода материалом электрода. Отсутствие дополнительной временной константы, характеризующей абсорбцию водорода, на спектрах импеданса TiSi<sub>2</sub>-электрода (рис. 3) при потенциалах линейной зависимости *E* от lg *i* на поляризационных кривых свидетельствует о том, что скорость-определяющим процессом при абсорбции водорода, по-видимому, является переход водорода из адсорбированного состояния в абсорбированное. В этом случае сопротивление R<sub>2</sub> в эквивалентной схеме на рис. 4 выражается через адсорбционное сопротивление  $R_{ads}$  и сопротивление абсорбции  $R_{abs}$ :  $R_2 = \frac{R_{ads}R_{abs}}{R_{ads} + R_{abs}}$ .



2022;24(1): 88-94

Рис. 5. Зависимости  $lgX(X: 1 - R_1, 2 - R_2, 3 - C_2)$  от потенциала TiSi<sub>2</sub>-электрода в растворе 0.20 M  $H_2SO_4 + 0.30$  M  $Na_2SO_4$ . Единицы измерения:  $R_1$  и  $R_2$  – в Ом · см<sup>2</sup>,  $C_2$  – в мкФ/см<sup>2</sup>

## 4. Заключение

Установлено, что реакция выделения водорода на дисилициде титана в сернокислом электролите протекает по маршруту разряд – электрохимическая десорбция, обе стадии необратимы, коэффициенты переноса стадий не равны; для адсорбированного атомарного водорода вы-

**Таблица 2.** Значения параметров эквивалентной схемы на рис. 4 для  ${\rm TiSi_2}$ -электрода в растворе 0.20 М  ${\rm H_2SO_4}$  + 0.30 М  ${\rm Na_2SO_4}$ 

<i>–Е</i> , В	$R_1$ , Ом-см <sup>2</sup>	$R_2$ , Ом-см <sup>2</sup>	<i>C</i> <sub>2</sub> ·10 <sup>6</sup> , Ф·см <sup>-2</sup>	$Q_1 \cdot 10^4, \Phi \cdot cm^{-2} \cdot c^{(p_1-1)}$	$p_{1}$
0.33	89.2	18818	8.51	1.39	0.817
0.36	76.4	9145	8.43	1.50	0.821
0.39	71.7	4507	8.11	1.59	0.803
0.42	70.4	2263	7.83	1.66	0.798
0.45	62.4	1134	7.65	1.65	0.795
0.48	56.5	704.2	7.53	1.66	0.792

**Таблица 3.** Величины наклонов  $(\partial \lg X / \partial E)_{c_{H^+}}$  (X = R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>) для TiSi<sub>2</sub>-электрода в растворах серной кислоты

Раствор	<i>-Е</i> , В	$\left(\frac{\partial \lg R_1}{\partial E}\right)_{C_{H^+}}, B^{-1}$	$\left(\frac{\partial \lg R_2}{\partial E}\right)_{c_{H^+}}, \ B^{-1}$	$\left(\frac{\partial \lg C_2}{\partial E}\right)_{c_{H^+}}, \ B^{-1}$
$0.5 \mathrm{MH}_2 \mathrm{SO}_4$	0.30-0.48	0.9±0.5	9.1±0.5	0.35±0.03
$0.35 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.15 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$	0.33-0.48	1.5±0.2	8.3±0.4	0.23±0.05
$0.20 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.30 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$	0.33-0.48	1.2±0.3	9.4±0.6	0.37±0.03
$0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$	0.36-0.48	1.4±0.2	8.8±0.3	0.25±0.04

#### В. В. Третьякова и др.

Кинетика катодного выделения водорода на дисилициде титана...

полняется изотерма адсорбции Ленгмюра. Сделано предположение об осложнении р.в.в. реакцией абсорбции водорода материалом электрода, протекающей с кинетическим контролем (во всем исследованном диапазоне потенциалов). Обнаружено, что дисилицид титана в сернокислом электролите относится к материалам с высоким перенапряжением выделения водорода и не обладает высокой электрохимической активностью в р.в.в. Отмечено присутствие на поверхности электрода при невысоких катодных поляризациях тонкой оксидной пленки.

# Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

# Список литературы

1. Shamsul Huq A. K. M., Rosenberg A. J. J. Electrochemical behavior of nickel compounds: I. The hydrogen evolution reaction on NiSi, NiAs, NiSb, NiS, NiTe<sub>2</sub>, and their constituent elements. *Journal of The Electrochemical Society*. 1964;111(3): 270–278. https://doi.org/10.1149/1.2426107

2. Vijh A. K., Belanger G., Jacques R. Electrochemical activity of silicides of some transition metals for the hydrogen evolution reaction in acidic solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1990;15(11): 789–794. https://doi.org/10.1016/0360-3199(90)90014-P

3. Vijh A. K., Belanger G., Jacques R. Electrolysis of water on silicides of some transition metals in alkaline solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1992;15(7): 479–483. https://doi. org/10.1016/0360-3199(92)90146-N

4. Wirth S., Harnisch F., Weinmann M., Schröder U. Comparative study of IVB–VIB transition metal compound electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012;126: 225–230. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.07.023

5. Shein A. B., Kichigin V. I., Konyk M., Romaka L., Stadnyk Yu. Study of the kinetics and mechanism of the hydrogen evolution reaction on CeMe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> electrodes (Me = Fe, Co, Ni). *Chemistry of Metals and Alloys*. 2013;6(3-4): 113–120. https://doi.org/10.30970/ cma6.0245

6. Meyer S., Nikiforov A. V., Petrushina I. M., Kohler K., Christensen E., Jensen J. O., Bjerrum N. J. Transition metal carbides (WC, Mo<sub>2</sub>C, TaC, NbC) as potential electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction (HER) at medium temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015;40(7): 2905–2911. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.076

7. Safizadeh F., Ghali E., Houlachi G. Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – A Review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015;40(1);256-274. https://doi. org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.109

8. Kichigin V. I., Shein A. B. Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. 2015;164: 260–266. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.198

9. Sapountzi F. M., Gracia J. M., Weststrate C. J., Fredriksson H. O. A., Niemantsverdriet J. W. Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2017;58: 1–35. https://doi.org/10.1016/j. pecs.2016.09.001

10. Eftekhari A. Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42(16): 11053–11077. https://doi. org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.125

11. Kichigin V. I., Shein A. B. An electrochemical study of the hydrogen evolution reaction at  $YNi_2Ge_2$  and  $LaNi_2Ge_2$  electrodes in alkaline solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018;830-831: 72–79. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.10.029

12. Karfa P., Majhi K. C., Madhuri R. Group IV transition metal based phospho-chalcogenides@ MoTe<sub>2</sub> for electrochemical hydrogen evolution reaction over wide range of pH. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(45): 24628–24641. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.192

13. Пантелеева В. В., Вотинов И. С., Полковников И. С., Шеин А. Б. Кинетика катодного выделения водорода на моносилициде марганца в сернокислом электролите. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(3): 432–440. https://doi. org/10.17308/kcmf.2019.21/1153

14. Кузьминых М. М., Пантелеева В. В., Шеин А. Б. Катодное выделение водорода на дисилициде железа. І. Щелочная среда. *Известия вузов. Химия и химическая технология.* 2019;62(1): 38–45. https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196201.5745

15. Кузъминых М. М., Пантелеева В. В., Шеин А. Б. Катодное выделение водорода на дисилициде железа. II. Кислая среда. Известия вузов. Химия и химическая технология. 2019;62(2): 59–64. https://doi. org/10.6060/ivkkt.20196202.5750

16. Theerthagiri J., Lee S. J., Murthy A. P., Madhavan J., Choi M. Y. Fundamental aspects and recent advances in transition metal nitrides as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: A review. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2020;24(1): Конденсированные среды и межфазные границы / Condensed Matter and Interphases 2022;24(1): 88–94

#### В.В.Третьякова и др.

Кинетика катодного выделения водорода на дисилициде титана...

100805-100827. https://doi.org/10.1016/j. cossms.2020.100805

17. Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А. *Теоретическая электрохимия*. Ленинград: Химия; 1981. 424 с.

18. Мьюрарка М. *Силициды для СБИС*. М.: Мир; 1986. 176 с.

19. Сухотин А. М. *Справочник по электрохимии*. Ленинград: Химия; 1981. 488 с.

20. Zhang X. G. *Electrochemistry of silicon and its oxide*. Kluwer Academic/Plenum Publishers; 2001. 510 p.

21. Orazem M. E., Tribollet B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. John Wiley and Sons, Hoboken; 2008. 533 p.

22. Kichigin V. I., Shein A. B. Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 2014;138: 3 2 5 - 3 3 3 . https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.114

23. 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;201: 233-239. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.194

# Информация об авторах

*Третьякова Валерия Витальевна*, магистрант кафедры физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

https://orcid.org/0000-0002-7629-9307 lera.karaxina@yandex.ru

Пантелеева Виктория Вячеславовна, к. х. н., доцент кафедры физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

https://orcid.org/0000-0002-1506-6665 vikpant@mail.ru

Шеин Анатолий Борисович, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

https://orcid.org/0000-0002-2102-0436 ashein@psu.ru

Поступила в редакцию 18.08.2021; одобрена после рецензирования 10.09.2021; принята к публикации 15.02.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.