

КАТОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА ДИСИЛИЦИДЕ ЖЕЛЕЗА. I. ЩЕЛОЧНАЯ СРЕДА**М.М. Кузьминых, В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин**

Мария Михайловна Кузьминых, Виктория Вячеславовна Пантелеева, Анатолий Борисович Шеин

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

E-mail: Anatoly173@yandex.ru, vikpant@mail.ru, ashein@psu.ru*

Методами поляризационных измерений и электрохимической импедансной спектроскопии исследованы кинетические закономерности реакции выделения водорода на $FeSi_2$ -электроре в растворе 1,0 М NaOH. С помощью диагностических критериев для механизмов реакции выделения водорода, основанных на анализе зависимости параметров эквивалентной электрической схемы от перенапряжения, установлено, что реакция выделения водорода на дисилициде железа в щелочном электролите протекает по маршруту разряд – электрохимическая десорбция, где десорбция – скорость-определяющая стадия, обе стадии необратимы, коэффициенты переноса стадий равны ($\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$), одновременно протекает реакция абсорбции водорода материалом электрода в диффузионном режиме (во всем исследованном интервале потенциалов), адсорбция атомарного водорода описывается уравнением изотермы Ленгмюра. Изучено влияние различных способов модификации поверхностного слоя $FeSi_2$ -электрода на кинетику и механизм катодного процесса. Обнаружено, что модификация поверхности дисилицида наводороживанием в 1,0 М NaOH при $i = 30 \text{ мА/см}^2$, анодным травлением в 0,5 М H_2SO_4 при $E = 0,4 \text{ В}$ (ст.в.э.), анодным травлением в 1,0 М NaOH при $E = 0,1 \text{ В}$ (ст.в.э.), химическим травлением в 5,0 М NaOH при 70 °С снижает перенапряжение выделения водорода; механизм катодного процесса в результате модификации не изменяется. Уменьшение перенапряжения выделения водорода на дисилициде железа обусловлено действием двух факторов: развитием поверхности и изменением состава поверхностного слоя электрода. Сделан вывод, что $FeSi_2$ в щелочном электролите представляет перспективный электродный материал, проявляющий активность в реакции электролитического выделения водорода.

Ключевые слова: дисилицид железа $FeSi_2$, катодное выделение водорода, щелочной электролит, модификация

CATHODIC HYDROGEN EVOLUTION ON IRON DISILICIDE. I. ALKALINE SOLUTION

M.M. Kuzminykh, V.V. Panteleeva, A.B. Shein

Maria M. Kuzminykh, Viktoria V. Panteleeva, Anatoliy B. Shein*

Department of Physical Chemistry, Perm State University, Bukireva st., 15, Perm, 614990, Russia

E-mail: Anatoly173@yandex.ru, vikpant@mail.ru, ashein@psu.ru*

The kinetics of hydrogen evolution reaction on FeSi₂-electrode in 1.0 M NaOH solution has been studied using methods of polarization and impedance measurements. With the help of diagnostic criteria for the hydrogen evolution reaction mechanisms based on the analysis of the dependence of the parameters of the equivalent electric circuit on overvoltage, it was established that the reaction of hydrogen evolution on iron disilicide in the alkaline electrolyte proceeds along the discharge - electrochemical desorption route, where desorption is the rate-determining stage. Both stages are irreversible, the transfer coefficients of the stages are equal ($\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$), simultaneously the hydrogen absorption reaction by the electrode material proceeds in the diffusion mode (in the whole investigated range of potentials). It was found that the adsorption of atomic hydrogen is described by the equation of the Langmuir isotherm. The influence of various methods of modifying of the surface of FeSi₂-electrode on the kinetics and mechanism of the cathodic process has been studied. It was found that the modification of the disilicide surface by hydrogenation at a current density of $i = 30 \text{ mA/cm}^2$, an anodic etching in 0.5 M H₂SO₄ at the potential $E = 0.4 \text{ V}$ relative to the standard hydrogen electrode, an anodic etching in 1.0 M NaOH at the potential $E = 0.1 \text{ V}$, chemical etching in 5.0 M NaOH at 70 °C reduce the overvoltage of hydrogen evolution, but the mechanism of the cathodic process does not change as a result of the modification. Reduction of the overvoltage of hydrogen evolution on iron disilicide is due to the action of two factors: the development of the surface and the change in the composition of the surface layer of the electrode. It has been concluded that FeSi₂ in the alkaline electrolyte is a promising electrode material that exhibits activity in the electrolytic hydrogen evolution reaction.

Key words: iron disilicide FeSi₂, cathodic hydrogen evolution, alkaline solution, modifying, impedance

Для цитирования:

Кузьминых М.М., Пантелеева В.В., Шейн А.Б. Катодное выделение водорода на дисилициде железа. I. Щелочная среда. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 1. С. 38–45

For citation:

Kuzminykh M.M., Panteleeva V.V., Shein A.B. Cathodic hydrogen evolution on iron disilicide. I. Alkaline solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 1. P. 38–45

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интенсивно развиваются научные направления, связанные с созданием материалов с четко выраженной функционализацией. Приоритетным становится создание материалов с регулируемыми свойствами, разработка технологий их получения и расширение границ применения ранее известных материалов модификацией их характеристик. Перспективными в этом отношении материалами являются силициды переходных металлов – обширный класс соединений, которые благодаря технически важным свойствам (жаро-, износо- и коррозионной стойкости, повышенной тепло- и электропроводности) и ряду других функциональных характеристик находят широкое применение в металлургии, машиностроении, полупроводниковой технике, энергетике [1-8]. Специфика данных соединений (содержание в их составе элементов с существенно раз-

личающимися химическими и электрохимическими свойствами, изменение доминирующей роли компонентов в зависимости от природы металла и концентрации кремния, pH и состава среды) открывает широкие возможности для целенаправленной модификации их свойств путем воздействия на составляющие сплавов и разработки на их основе новых материалов.

Цель настоящей работы – исследование кинетики и механизма реакции выделения водорода (р.в.в.) на дисилициде железа (FeSi₂) в щелочном электролите, определение электрохимической активности FeSi₂ в р.в.в., установление влияния различных способов модификации поверхностного слоя силицида на скорость р.в.в.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалом для исследования служил дисилицид железа, который был получен из карбонильного железа В-2 (99,98 мас.% Fe) и полу-

проводникового зонноочищенного кремния КПЗ-1 (99,99 мас.% Si) методом Чохральского в печи для промышленного выращивания монокристаллов ОКБ-8093 («Редмет-8»).

Электрохимические измерения проводили при температуре 25 °С в перемешиваемом растворе 1,0 М NaOH. Модификацию поверхности электрода осуществляли наводороживанием в 1,0 М NaOH при $i = 30$ mA/cm², анодным травлением в 0,5 М H₂SO₄ при $E = 0,4$ В, анодным травлением в 1,0 М NaOH при $E = 0,1$ В и химическим травлением в 5,0 М NaOH при 70 °С в течение 30 мин. 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 NaOH и H₂SO₄ марки «х.ч.». Измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 128 °С 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. Все 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. При осуществлении измерений электрод предварительно катодно поляризовали при плотности тока $i = 0,5$ mA/cm² в течение 10 мин, затем выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления стационарного значения потенциала, далее снимали спектры импеданса. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот f – от 20 кГц до 0,02 Гц, амплитуда переменного сигнала (5-10) мВ. 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.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катодные поляризационные кривые FeSi₂-электрода (без обработки, модифицированного наводороживанием в 1,0 М NaOH при $i = 30$ mA/cm², анодным травлением в 0,5 М H₂SO₄ при $E = 0,4$ В, анодным травлением в 1,0 М NaOH при $E = 0,1$ В, химическим травлением в 5,0 М NaOH при 70 °С) в растворе 1,0 М NaOH имеют выраженный тафелевский участок с наклонами $\sim(0,132-0,146)$ В (рис. 1). Анодные поляризационные кривые дисилицида железа в растворах 0,5 М H₂SO₄ и 1,0 М NaOH приведены в работе [4]. Из анализа $E, \lg i$ -кривых (рис. 1) следует, что модификация поверхности FeSi₂ наводороживанием снижает перенапряжение выделения водорода на $\sim 0,03$ В, анодным травлением в 0,5 М H₂SO₄ – на $\sim 0,01$ В, анодным травлением в 1,0 М NaOH – на $\sim 0,02$ В, химическим травлением – на $\sim 0,04$ В (при $i = 1$ mA/cm²).

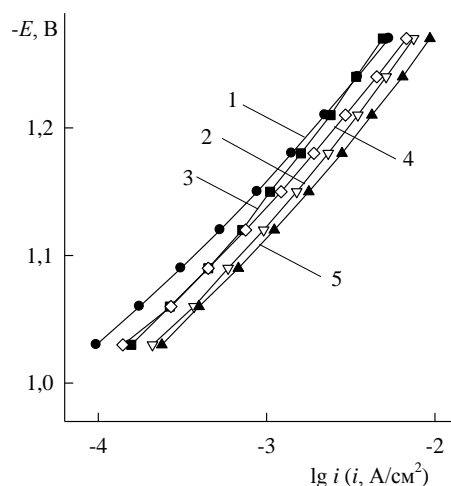


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые FeSi₂-электрода в 1,0 М NaOH: 1 – без обработки; 2 – наводороживание при $i = 30$ mA/cm²; 3 – анодное травление в 0,5 М H₂SO₄; 4 – анодное травление в 1,0 М NaOH; 5 – химическое травление в 5,0 М NaOH при 70 °С

Fig. 1. Cathodic polarization curves for FeSi₂ in 1.0 M NaOH: 1 – without treatment; 2 – hydrogenation at $i = 30$ mA/cm²; 3 – anodic etching in 0.5 M H₂SO₄; 4 – anodic etching in 1.0 M NaOH; 5 – chemical etching in 5.0 M NaOH at 70 °C

Сопоставимые значения тафелевских наклонов $E, \lg i$ -кривых FeSi₂-электрода на рис. 1 свидетельствуют о том, что механизм р.в.в. на поверхности в результате модификации поверхности, по-видимому, не изменяется, а меняется лишь кинетика процесса. Вероятной причиной увеличения катодного тока после модификации является повышение истинной площади поверхности и изменение состава поверхностного слоя электрода вследствие обработки. В работах [4, 9, 10] показано, что в кислых бесфторидных средах в результа-

те селективной ионизации металла из поверхностного слоя и окисления кремния на силицидах формируется защитная пленка диоксида кремния. Отмечается, что при невысоких анодных поляризациях пленка слабо сцеплена с поверхностью, имеет пористое строение и, по-видимому, представляет собой гидратированный гель SiO_2 . В щелочных средах согласно [4, 11] менее устойчивым компонентом силицидов является кремний (подвергается селективному химическому и электрохимическому растворению), а металлы группы железа легко пассивируются – поверхность силицидов в этих растворах обогащается металлическим компонентом и продуктами его окисления. При высокотемпературном химическом травлении в концентрированном щелочном электролите общее количество металлического компонента на поверхности силицидов по сравнению с анодным травлением в щелочном растворе увеличивается. Последнее обусловлено более высокой скоростью растворения кремния и диоксида кремния при повышенных температурах [12]. Наводороживание, вероятно, приводит к реорганизации поверхностного слоя, образованию гидридов и/или твердого раствора водорода в силициде [4, 13]. Таким образом, в зависимости от условий модификации степень развития поверхностного слоя FeSi_2 -электрода, а также его состав претерпевают существенные изменения, что сказывается на кинетике катодного процесса.

Измерения дифференциальной емкости C показывают, что при достаточно высокой частоте переменного тока f емкость немодифицированного FeSi_2 -электрода в щелочном растворе имеет обычные для твердых металлических электродов значения ~ 40 мкФ/см² (рис. 2). Дифференциальную емкость определяли из значения мнимой составляющей импеданса Z'' при $f = 2$ кГц:

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

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

При невысоких катодных поляризациях величина C слабо зависит от потенциала, при $E < -1,2$ В отмечается небольшой рост емкости (рис. 3). Последнее, вероятно, связано с частичным восстановлением поверхностных оксидных и/или гидроксидных слоев, образующихся на электроде при потенциале разомкнутой цепи.

Модификация FeSi_2 -электрода анодным травлением в растворе серной кислоты снижает дифференциальную емкость, другие виды модификации – повышают; наибольшее увеличение емкости вызывает высокотемпературное химиче-

ское травление в 5,0 М NaOH. Низкие значения емкости дисилицида железа, подвергнутого анодному травлению в растворе кислоты, могут быть обусловлены наличием на его поверхности тонкой диэлектрической оксидной пленки SiO_2 , которая полностью не растворяется при перемещении электрода в щелочной электролит. Причиной высоких значений C для силицида, модифицированного химическим травлением, может быть высокая пористость поверхностного слоя (вследствие селективного растворения кремния, растворения диоксида кремния и продуктов анодного окисления железа при взаимодействии с электролитом).

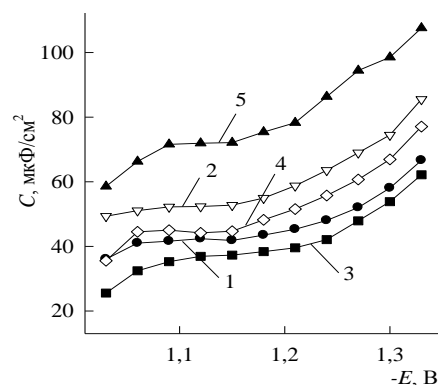


Рис. 2. Зависимость дифференциальной емкости FeSi_2 -электрода в 1,0 М NaOH от потенциала при частоте 2 кГц: 1 – без обработки; 2 – наводороживание при $i = 30$ мА/см²; 3 – анодное травление в 0,5 М H_2SO_4 ; 4 – анодное травление в 1,0 М NaOH; 5 – химическое травление в 5,0 М NaOH при 70 °C

Fig. 2. Dependence of differential capacitance of FeSi_2 in 1.0 M NaOH on the potential at the frequency 2 kHz: 1 – without treatment; 2 – hydrogenation at $i = 30$ mA/cm²; 3 – anodic etching in 0.5 M H_2SO_4 ; 4 – anodic etching in 1.0 M NaOH; 5 – chemical etching in 5.0 M NaOH at 70 °C

Отношение емкостей модифицированного и немодифицированного FeSi_2 -электрода при $E = -1,5$ В равно 1,3; 0,9; 1,1 и 1,7 соответственно для модификации наводороживанием, анодным травлением в 0,5 М H_2SO_4 , анодным травлением в 1,0 М NaOH и высокотемпературным химическим травлением в 5,0 М NaOH. Отношение плотности токов силицида в этих же условиях составляет соответственно 1,7; 1,2; 1,4 и 2,0. Отношение плотности токов превышает отношение емкостей. Из этого следует, что скорость р.в.в. на модифицированном дисилициде железа увеличивается не только в результате развития поверхности электрода, но и в результате изменения состава поверхностного слоя.

Спектры импеданса немодифицированного FeSi_2 -электрода в растворе 1,0 М NaOH во всем исследованном диапазоне потенциалов имеют однотипный вид и представляют собой емкостные полуокружности со смещенным центром (рис. 3).

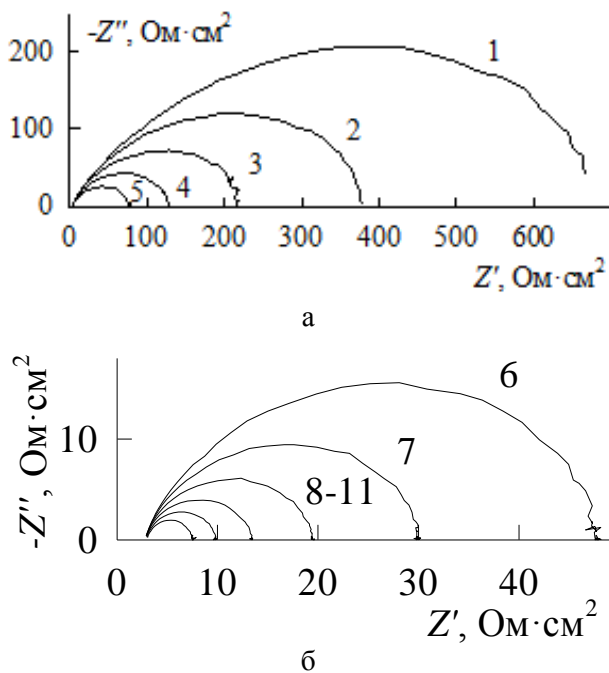


Рис. 3. Спектры импеданса FeSi₂-электрода в 1,0 М NaOH при E, В: 1 -- -1,03; 2 -- -1,06; 3 -- -1,09; 4 -- -1,12; 5 -- -1,15; 6 -- -1,18; 7 -- -1,21; 8 -- -1,24; 9 -- -1,27; 10 -- -1,30; 11 -- -1,33
 Fig. 3. Impedance spectra of FeSi₂ in 1.0 M NaOH at E, V: 1 -- -1.03; 2 -- -1.06; 3 -- -1.09; 4 -- -1.12; 5 -- -1.15; 6 -- -1.18; 7 -- -1.21; 8 -- -1.24; 9 -- -1.27; 10 -- -1.30; 11 -- -1.33

Для моделирования р.в.в. на FeSi₂-электроде в растворе 1,0 М NaOH использованы эквивалентные электрические схемы, представленные на рис. 4. В схеме на рис. 4 а: R_s – сопротивление электролита, R₁ – сопротивление переноса заряда, сопротивления R₂ и емкость C₂ описывают адсорбцию атомарного водорода на поверхности электрода, C₁ – емкость двойного электрического слоя. Сопротивления R₁ и R₂ зависят от кинетических параметров обеих стадий р.в.в. [14]. В схеме на рис. 4 б вместо двойнослойной емкости используется элемент постоянной фазы CPE₁, который точнее описывает процесс заряжения двойного электрического слоя на неоднородной поверхности твердого электрода [15-17].

Импеданс элемента постоянной фазы равен:
 $Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-p}$.

В этом соотношении при p = 1 – γ элемент постоянной фазы представляет неидеальную емкость; γ – величина, значительно меньше 1 (типично γ < 0,2) [14-17].

Эквивалентные схемы на рис.4 в,г описывают р.в.в., осложненную реакцией абсорбции водорода [18]. В схеме на рис. 4 в: R₃ – сопротивление перехода водорода из адсорбированного состояния (H_{ads}) в адсорбированное (H_{abs}), Z_d – импеданс диффузии водорода в твердой фазе.

Конечный импеданс диффузии определяется соотношением [14]:

$$Z_d = R_d \frac{th\sqrt{j\omega\tau_d}}{\sqrt{j\omega\tau_d}},$$

где R_d – диффузионное сопротивление, τ_d – характеристическое время диффузии.

Отсутствие элемента R₃ в схеме на рис.4 г оправдано в том случае, когда затруднения при переходе H_{ads} → H_{abs} малы. Элементы R_s, R₁, R₂, C₂ и CPE₁ в схемах на рис. 4 в, г имеют тот же физический смысл, что и в схемах на рис. 4 а, б.

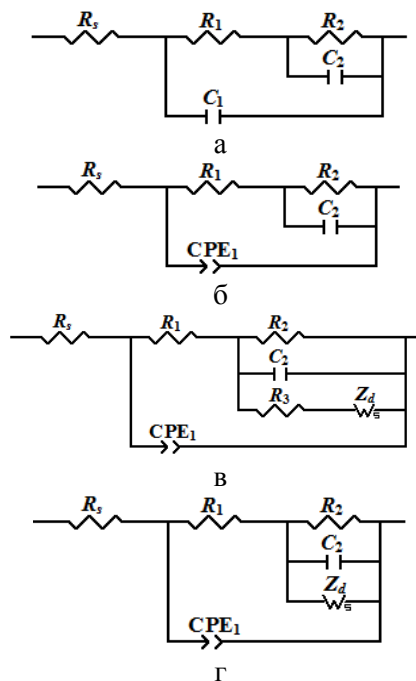


Рис. 4. Эквивалентные электрические схемы для FeSi₂-электрода в 1,0 М NaOH в области потенциалов выделения водорода (пояснения в тексте)
 Fig. 4. Equivalent circuits for FeSi₂ in 1.0 M NaOH for the range of potentials of hydrogen evolution (comments in the text)

Применение нелинейного метода наименьших квадратов (программа ZView2) показало, что во всем изученном диапазоне электродных потенциалов из рассмотренных моделей (рис. 4) наиболее точно описывает экспериментальные спектры импеданса эквивалентная схема, представленная на рис. 4г. Значения параметра χ² для этой схемы находятся в интервале (2-6)·10⁻⁵ (при оценке χ² использовали весовые коэффициенты, рассчитанные по экспериментальным значениям модуля импеданса). Для эквивалентных схем на рис. 4 а, б, в параметр χ² имеет значительно большие величины, которые составляют ~ (10⁻⁴-10⁻³). Кроме того, при переходе от схемы на рис. 4 г к схемам на рис. 4 а, б, в значительно возрастает ошибка определения значений параметров схем (для схемы на рис. 4 г ошибка не превышает 10%). Значения параметров эквивалентной схемы приведены в таблице.

Значения параметров эквивалентной схемы (рис. 4, г) для FeSi₂-электрода в 1,0 М NaOHTable. The values of the equivalent circuit parameters (Fig. 4, г) for FeSi₂ in 1.0 M NaOH

$E, \text{В}$	$R_1, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$R_2, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$C_2\cdot 10^5, \text{Ф}\cdot\text{см}^2$	$R_d, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$\tau_d, \text{с}$	$Q_1\cdot 10^4, \text{Ф}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{(p-1)}$	p_1
-1,03	7,7	796	0,48	4280	5,58	3,65	0,720
-1,06	16,8	416	0,66	2788	2,20	2,98	0,771
-1,09	28,2	213	1,78	1697	1,01	2,29	0,809
-1,12	44,1	91,5	1,96	851	0,356	2,78	0,790
-1,15	34,7	45,9	4,31	329	0,125	2,48	0,803
-1,18	20,5	27,9	5,34	200	0,086	1,86	0,836
-1,21	15,4	13,5	7,12	91,5	0,049	1,65	0,852
-1,24	11,3	5,8	12,1	48,1	0,029	1,51	0,866
-1,27	1,12	10,4	2,20	162	0,014	1,35	0,807
-1,30	1,23	6,2	1,98	86,2	0,007	0,83	0,897

Результаты определения численных значений элементов эквивалентной схемы на рис. 4 г для FeSi₂-электрода в 1,0 М NaOH приведены на рис. 5. Зависимости $\lg X$ ($X = R_1, R_2, C_2$) от потенциала для элементов R_2 и C_2 в широком интервале поляризации электрода близки к прямолинейным; для сопротивления R_1 линейность наблюдается в более узком диапазоне потенциалов. Наклоны $d\lg R_1/dE, d\lg R_2/dE, d\lg C_2/dE$ равны 5,2; 6,7 и -10,1 В⁻¹ соответственно. Из полученных зависимостей элементов фарадеевского импеданса от E можно сделать вывод о выполнении изотермы адсорбции Ленгмюра для $N_{\text{адс}}$.

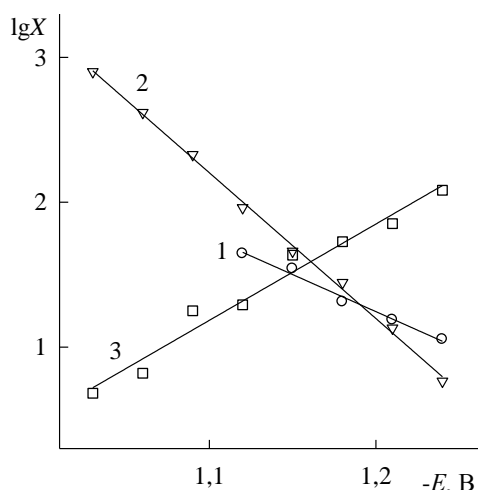


Рис. 5. Зависимости 1 – $\lg R_1$ ($R_1, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$), 2 – $\lg R_2$ ($R_2, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$), 3 – $\lg C_2$ ($C_2, \mu\text{Ф}/\text{см}^2$) для FeSi₂-электрода в 1,0 М NaOH от потенциала

Fig. 5. Dependencies of $\lg R_1$ ($R_1, \text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$), 2 – $\lg R_2$ ($R_2, \text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$), 3 – $\lg C_2$ ($C_2, \mu\text{F}/\text{cm}^2$) on the potential E for FeSi₂ in 1.0 M NaOH

Экспериментальные значения $d\lg X/dE$ близки к теоретическим значениям наклонов (но ниже теоретического) для механизма разряд – электрохимическая десорбция, где десорбция – скорость-определяющая стадия, обе стадии необратимы, коэффициенты переноса стадий равны, одновременно протекает реакция абсорбции водорода в диффузионном режиме [19, 20].

Модификация рабочей поверхности FeSi₂-электрода оказывает слабое влияние на вид спектров импеданса, однако снижает модуль импеданса $|Z|$. Уменьшение величины $|Z|$ находится в соответствии с поляризационными измерениями (рис.1). Для моделирования р.в.в. на модифицированном дисилициде железа использована эквивалентная схема на рис. 4 г ($\chi^2 \sim (2-6)\cdot 10^{-5}$). Зависимости $\lg X$ от потенциала близки к прямолинейным, наклоны $d\lg X/dE$ имеют сопоставимые с этими величинами для немодифицированного электрода значения.

ВЫВОДЫ

Установлено, что реакция выделения водорода на FeSi₂-электроде в щелочном электролите протекает по маршруту разряд – электрохимическая десорбция с замедленной стадией десорбции, обе стадии необратимы, коэффициенты переноса стадий равны, одновременно протекает реакция абсорбции водорода в диффузионном режиме; для адсорбированного водорода выполняется изотерма адсорбции Ленгмюра. Обнаружено, что модификация поверхности FeSi₂ наводороживанием, анодным травлением в растворах серной кислоты и гидроксида натрия, высокотемпературным химическим травлением в щелочном растворе снижает перенапряжение выделения водорода;

механизм реакции выделения водорода в результате модификации не изменяется. Уменьшение перенапряжения выделения водорода обусловлено развитием и изменением состава поверхностного

слоя электрода. Сделан вывод, что FeSi_2 представляет перспективный электродный материал, проявляющий активность в реакции электролитического выделения водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Borisenko V.E.** Semiconducting Silicides. Berlin: Springer. 2000. 348 p.
2. **Kittl J.A., Opsomer K., Torregiani C., Demeurisse C., Mertens S., Brunco D.P., Van Dal M.J.H., Lauwers A.** Silicides and germanides for nano-CMOS applications. *Mater. Sci. Eng. B.* 2008. V. 154-155. P. 144-154. DOI: 10.1016/j.mseb.2008.09.033.
3. **Yuan L., Wang H.M.** Corrosion behaviors of a γ -toughened $\text{Cr}_{13}\text{Ni}_5\text{Si}_2/\text{Cr}_3\text{Ni}_5\text{Si}_2$ multi-phase ternary metal silicide alloy in NaCl solution. *Electrochim. Acta.* 2008. V. 54. P. 421-429. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.07.056.
4. **Шейн А.Б.** Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Пермь: Перм. гос. ун-т. 2009. 269 с.
5. **Xu J., Zhou C., Jiang S.** Investigation on corrosion behavior of sputter-deposited nanocrystalline $(\text{Mo}_x\text{Cr}_{1-x})_5\text{Si}_3$ films by double cathode glow plasma. *Intermetallics.* 2010. V. 18. N 8. P. 1669-1675. DOI: 10.1016/j.intermet.2010.05.002.
6. **Chen H., Ma Q., Shao X., Ma J., Huang B.X.** Corrosion and microstructure of the metal silicide $(\text{Mo}_{(1-x)}\text{Nb}_x)_5\text{Si}_3$. *Corrosion Sci.* 2013. V. 70. P. 152-160. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.01.024.
7. **Mangelinck D.** Chapter 9. The Growth of Silicides and Germanides. Handbook of Solid State Diffusion. V. 2: Diffusion Analysis in Material Applications. 2017. P. 379-476.
8. **Шейн А.Б., Кичигин В.И., Пантелеева В.В.** Исследование электрокаталитической активности ряда металлоподобных и интерметаллических соединений в реакции выделения водорода и разработка способов ее повышения. *Вестн. Перм. науч. центра УрО РАН.* 2017. № 2. С. 96-100.
9. **Пантелеева В.В., Шейн А.Б., Каменщиков О.Ю.** Активное анодное растворение моносилицида никеля в серноокислом электролите, содержащем фторид натрия. *Конденсир. среды и межфаз. границы.* 2014. Т. 16. № 2. С. 189-195.
10. **Пантелеева В.В., Шейн А.Б., Кичигин В.И.** Импеданс анодных процессов на силицидах металлов триады железа в кислых и щелочных средах. *Коррозия: материалы, защита.* 2017. № 6. С. 1-10.
11. **Пантелеева В.В., Шейн А.Б.** Пассивация моносилицидов железа и кобальта в щелочном электролите. *Конденсир. среды и межфаз. границы.* 2015. Т. 17. № 4. С. 479-486.
12. **Zhang X.G.** Electrochemistry of silicon and its oxide. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers. 2001. 510 p.
13. **Поврозник В.С., Шейн А.Б.** Внутренние и внешние факторы катодного выделения водорода на силицидах металлов семейства железа. *Защита металлов.* 2007. Т. 43. № 2. С. 216-221.
14. **Кичигин В.И., Шерстобитова И.Н., Шейн А.Б.** Импеданс электрохимических и коррозионных систем. Пермь: Перм. гос. ун-т. 2009. 239 с.
15. **Orazem M.E., Tribollet B.** Electrochemical Impedance Spectroscopy. New York: J. Wiley and Sons, Hoboken. 2008. 533 p.

REFERENCES

1. **Borisenko V.E.** Semiconducting Silicides. Berlin: Springer. 2000. 348 p.
2. **Kittl J.A., Opsomer K., Torregiani C., Demeurisse C., Mertens S., Brunco D.P., Van Dal M.J.H., Lauwers A.** Silicides and germanides for nano-CMOS applications. *Mater. Sci. Eng. B.* 2008. V. 154-155. P. 144-154. DOI: 10.1016/j.mseb.2008.09.033.
3. **Yuan L., Wang H.M.** Corrosion behaviors of a γ -toughened $\text{Cr}_{13}\text{Ni}_5\text{Si}_2/\text{Cr}_3\text{Ni}_5\text{Si}_2$ multi-phase ternary metal silicide alloy in NaCl solution. *Electrochim. Acta.* 2008. V. 54. P. 421-429. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.07.056.
4. **Shein A.B.** Electrochemistry of silicides and germanides of transition metals. Perm': Perm. Gos. Un-t. 2009. 269 p. (in Russian).
5. **Xu J., Zhou C., Jiang S.** Investigation on corrosion behavior of sputter-deposited nanocrystalline $(\text{Mo}_x\text{Cr}_{1-x})_5\text{Si}_3$ films by double cathode glow plasma. *Intermetallics.* 2010. V. 18. N 8. P. 1669-1675. DOI: 10.1016/j.intermet.2010.05.002.
6. **Chen H., Ma Q., Shao X., Ma J., Huang B.X.** Corrosion and microstructure of the metal silicide $(\text{Mo}_{(1-x)}\text{Nb}_x)_5\text{Si}_3$. *Corrosion Sci.* 2013. V. 70. P. 152-160. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.01.024.
7. **Mangelinck D.** Chapter 9. The Growth of Silicides and Germanides. Handbook of Solid State Diffusion. V. 2: Diffusion Analysis in Material Applications. 2017. P. 379-476.
8. **Shein A.B., Kichigin V.I., Panteleeva V.V.** Investigation of the electrocatalytic activity of a number of metal-like and intermetallic compounds in the hydrogen evolution reaction and the development of ways to improve it. *Vestn. Perm. Nauch. Tsentra UrO RAN.* 2017. N 2. P. 96-100 (in Russian).
9. **Panteleeva V.V., Shein A.B., Kamenshchikov O.Yu.** Active anodic dissolution of nickel monosilicide in sulfuric acid solution containing sodium fluoride. *Kondensir. Sredy i Mezhfaz. Granitsy.* 2014. V. 16. N 2. P. 189-195 (in Russian).
10. **Panteleeva V.V., Shein A.B., Kichigin V.I.** Impedance of anodic processes on iron group metal silicides in acidic and alkaline media. *Korroziya: Materialy, Zashchita.* 2017. N 6. P. 1-10 (in Russian).
11. **Panteleeva V.V., Shein A.B.** Passivation of monosilicides of iron and cobalt in alkaline electrolyte. *Kondensir. Sredy i Mezhfaz. Granitsy.* 2015. V. 17. N 4. P. 479-486 (in Russian).
12. **Zhang X.G.** Electrochemistry of silicon and its oxide. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers. 2001. 510 p.
13. **Povroznik V.S., Shein A.B.** Internal and external factors of cathodic hydrogen evolution on iron group metal silicides. *Zashchita Metallov.* 2007. V. 43. N 2. P. 216-221 (in Russian).
14. **Kichigin V.I., Sherstobitova I.N., Shein A.B.** Impedance of electrochemical and corrosion systems: tutorial on a special course. Perm': Perm. Gos. Un-t. 2009. 239 p. (in Russian).
15. **Orazem M.E., Tribollet B.** Electrochemical Impedance Spectroscopy. New York: J. Wiley and Sons, Hoboken. 2008. 533 p.

16. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications Second Edition. Evgenij Barsoukov and J. Ross Macdonald. John Wiley & Sons. Inc.. Hoboken. New Jersey. *Raman Spectroscopy*. 2005. 595 p.
17. **Lasia A.** Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications. In: Modern Aspects of Electrochemistry. Eds. by B.E. Conway, J. Bockris, R. White. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers. 1999. V. 32. P. 143-248.
18. **Lim C., Pyun S.-I.** Theoretical approach to faradaic admittance of hydrogen absorption reaction on metal membrane electrode. *Electrochim. Acta*. 1993. V. 38. N 18. P. 2645-2652. DOI: 10.1016/0013-4686(93)85082-A.
19. **Kichigin V.I., Shein A.B.** Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta*. 2014. V. 138. P.325-333. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.06.114.
20. **Kichigin V.I., Shein A.B.** Influence of hydrogen absorption on the potential dependence of the Faradaic impedance parameters of hydrogen evolution reaction. *Electrochim. Acta*. 2016. V. 201. P. 233-239. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.03.194.
16. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications Second Edition. Evgenij Barsoukov and J. Ross Macdonald. John Wiley & Sons. Inc.. Hoboken. New Jersey. *Raman Spectroscopy*. 2005. 595 p.
17. **Lasia A.** Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications. In: Modern Aspects of Electrochemistry. Eds. by B.E. Conway, J. Bockris, R. White. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers. 1999. V. 32. P. 143-248.
18. **Lim C., Pyun S.-I.** Theoretical approach to faradaic admittance of hydrogen absorption reaction on metal membrane electrode. *Electrochim. Acta*. 1993. V. 38. N 18. P. 2645-2652. DOI: 10.1016/0013-4686(93)85082-A.
19. **Kichigin V.I., Shein A.B.** Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta*. 2014. V. 138. P.325-333. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.06.114.
20. **Kichigin V.I., Shein A.B.** Influence of hydrogen absorption on the potential dependence of the Faradaic impedance parameters of hydrogen evolution reaction. *Electrochim. Acta*. 2016. V. 201. P. 233-239. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.03.194.

Поступила в редакцию 06.12.2017
Принята к опубликованию 12.11.2018

Received 06.12.2017
Accepted 12.11.2018