

КАТОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА МОНОСИЛИЦИДЕ КОБАЛЬТА В РАСТВОРЕ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ**А.Ш. Шамсутдинов, А.Б. Шеин**

Артем Шамилевич Шамсутдинов, Анатолий Борисович Шеин*

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

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

Методами поляризационных и импедансных измерений исследованы кинетические закономерности реакции выделения водорода на моносилциде кобальта в растворе КОН. Исследуемый электрод был изготовлен из моносилцида кобальта CoSi, полученном из кремния (99,99 мас.% Si) и электролитического кобальта (99,98 мас.% Co) методом Чохральского. Раствор КОН приготовлен из реактива марки «ос.ч.» и деионизованной воды, (Milli-Q, 18,2 МОм·см). Растворы деаэрировали водородом (чистота 99,999%), полученным электролитически. Температура растворов 21 – 22 °С. Измерения импеданса проводились в диапазоне частот от 10 кГц до 0,01 Гц (10 точек на декаду) в потенциостатическом режиме поляризации с помощью установки Solartron 1280 (Solartron Analytical). Амплитуда переменного сигнала 10 мВ. При измерениях и обработке импедансных данных использовали программы CorrWare2, ZPlot2, ZView2 (Scribner Associates, Inc.). Катодная поляризационная кривая для CoSi в 1М КОН имеет хорошо выраженный тафелевский участок с углом наклона $b_k = 0,113$ В. Тафелевский наклон на моносилциде кобальта меньше, чем на Co, т.е. разность плотностей тока на силициде и кобальте увеличивается с ростом катодной поляризации. При постоянном потенциале электрода E плотность тока i на CoSi значительно больше, чем на Co (при $E = -1,2$ В величина i для CoSi составляет $1,58$ мА/см², а для Co $i = 0,32$ мА/см²). Спектры импеданса CoSi-электрода не могут быть достаточно точно описаны простой эквивалентной схемой, состоящей из параллельно соединенных сопротивления переноса заряда и емкости двойного слоя, т.к. графики Боде существенно несимметричны. Для моделирования изучаемых процессов на основе экспериментальных спектров импеданса использовали эквивалентную электрическую схему, моделирующую двухстадийный процесс с адсорбцией промежуточного вещества В качестве критерия оценки эквивалентных схем на их пригодность для моделирования экспериментальных спектров импеданса использовали параметр χ^2 (хи-квадрат, вычисляется в ZView2); эквивалентная схема считалась удовлетворительной при $\chi^2 < 10^{-3}$. Показано, что катодное выделение водорода на CoSi в щелочной среде протекает по механизму Фольмера – Гейровского (при неравных коэффициентах переноса стадий), где скоростью-пределяющей стадией является реакция Гейровского. Полученные значения зависимостей элементов фарадеевского импеданса от потенциала в полулогарифмических координатах свидетельствуют о выполнении изотермы адсорбции Ленгмюра для Hадс.

Ключевые слова: реакция выделения водорода, силицид кобальта CoSi, сернокислый электролит, импеданс

CATHODIC HYDROGEN EVOLUTION ON COBALT MONOSILICIDE IN POTASSIUM HYDROXIDE SOLUTION

A.Sh. Shamsutdinov, A.B. Shein

Artyom Sh. Shamsutdinov, Anatoliy B. Shein*

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

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

The kinetics of hydrogen evolution reaction on cobalt monosilicide CoSi in potassium hydroxide solution was studied using methods of polarization and impedance measurements. Electrochemical impedance of CoSi was studied in 1 M KOH at 21-22 °C in the range of potentials of hydrogen evolution. Solutions were prepared from high-purity reagents and de-ionized water (Milli-Q). The working solutions were de-aerated with hydrogen (purity 99.999 %). Cobalt silicide was prepared from silicon (99.99 % purity) and electrolytic cobalt (99.98 % purity) by Czochralski method (pulling from the melt at speed of 0.4 mm/min). Electrodes were cut using electric-spark method. The working electrode surface was 0.4 – 0.6 cm². Before measurements, the working electrode surface was abraded with emery papers of 1000 and 2000, cleaned with ethanol and washed in the working solution. Electrochemical measurements were carried out in three-electrode electrochemical cell with cathodic and anodic compartments separated with a porous glass diaphragm. Potentials E were changed from low to high cathodic polarisations and vice versa. Before recording an impedance spectrum at each potential value, the electrode was polarised under potentiostatic conditions until constant value of current was reached. The electrode potentials are given with respect to the SHE. Impedance measurements were carried out using FRA Solartron and potentiostat Solartron 1280 (Solartron Analytical) in the frequency range from 10 kHz to 0.01 Hz (10 points per decade). The alternating signal amplitude was 10 mV. The CorrWare2, ZPlot2 and ZView2 software (Scribner Associates, Inc.) was used for measuring and processing the impedance data. In 1 M KOH polarization curve for CoSi-electrode has Tafel plot with the slope $b_k = 0.113$ V. Earlier it was established that b for Co₂Si and CoSi₂ at these conditions were 0.123 and 0.105 V, respectively, while b for Co was equal to 0.144 V. Tafel slope for cobalt monosilicide is less than Co, i.e. the difference between the current densities on the silicide and cobalt increases with increasing in cathodic polarization. At a constant electrode potential E, the current density i for CoSi is higher than for Co (at E = -1.2 V the value of i for CoSi is equal to 1.58 mA/cm², and for Co $i = 0.32$ mA/cm²). Nyquist diagrams consist of the combination of capacitive semicircle at high frequencies and an inductive arc at low frequencies. Impedance spectra of cobalt silicide can not be accurately described by a simple equivalent circuit consisting of parallel-connected charge transfer resistance and the double layer capacitance. In order to describe the behavior of CoSi - electrode in 1 M KOH solution in the range of investigated potentials the equivalent circuit was used which was obtained in several works as a model of two-stage process with the adsorption of intermediate substances, in particular for hydrogen evolution reaction. In order to analyze the impedance data we used the diagnostic criteria for hydrogen evolution reaction mechanisms, based on the dependence of equivalent circuit elements on the overvoltage and OH⁻ ions concentration, which were previously proposed. Determination of the kinetic parameters (rate constants and transfer coefficients) of hydrogen evolution reaction steps on the basis of the impedance data has been considered. Hydrogen evolution reaction on CoSi electrode in alkaline solution is discussed using the proposed criteria. It has been shown that hydrogen evolution reaction on CoSi in potassium hydroxide solution proceeds through the Volmer-Heyrovsky route with Heyrovsky reaction as the rate-determining and with the Langmuir isotherm for hydrogen adsorption.

Key words: hydrogen evolution reaction, cobalt silicide CoSi, alkaline solution, impedance

Для цитирования:

Шамсутдинов А.Ш., Шейн А.Б. Катодное выделение водорода на моносилициде кобальта в растворе гидроксида калия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 10. С. 9–15

For citation:

Shamsutdinov A.Sh., Shein A.B. Cathodic hydrogen evolution on cobalt monosilicide in potassium hydroxide solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 10. P. 9–15

ВВЕДЕНИЕ

Исследования реакции выделения водорода (РВВ) на силицидах переходных металлов представляют интерес [1-9] в связи с важной для практики возможностью получения водорода при меньших перенапряжениях по сравнению с соответствующими чистыми металлами [2, 7].

Некоторые исследования указывают на перспективность силицидов как электродных материалов для электрокатализа РВВ в щелочных растворах [2]. Авторы работы [2] показали, что перенапряжение выделения водорода при 200 мА/см² на NiSi₂ в 15% NaOH + 17% NaCl при 95 °С имеет одно из самых низких значений среди ~60 исследованных материалов. Хотя высокие значения скорости РВВ на силицидах никеля в указанном электролите, очевидно, обусловлены, прежде всего, высокой площадью поверхности, создаваемой выщелачиванием Si из NiSi и NiSi₂, результаты [2] говорят о перспективности силицидов как электрокатализаторов РВВ. Ускорение РВВ в результате выщелачивания Si из NiSi₂ отмечено также в [10].

Имеются исследования кинетики и механизма РВВ на композитах типа Ni+Mo+Si, Ni+W+Si, Ni+W+Mo+Si в щелочных средах методом электрохимической импедансной спектроскопии [11, 12]. Показано [12], что Ni+W+Mo+Si имеет более высокую электрохимическую активность по отношению к РВВ по сравнению с покрытиями Ni+W, что связано с присутствием дополнительных компонентов композиционного материала, в том числе кремния.

Механизм РВВ на силицидах кобальта в щелочных средах полностью не изучен. В работе [7] исследованы кинетика и механизм РВВ на двух силицидах кобальта – силициде с низким содержанием кремния (Co₂Si) и силициде с высоким содержанием кремния (CoSi₂) – в растворах гидроксида калия различной концентрации с использованием методов поляризационных измерений и импедансной спектроскопии.

Цель данной работы – исследовать механизм и кинетику РВВ на моносилициде кобальта (CoSi) в 1М растворе КОН.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемый электрод был изготовлен из моносилицида кобальта CoSi, полученного из кремния КПЗ-1 (99,99 мас.% Si) и электролитического кобальта К-0 (99,98 мас.% Co) в печи «Редмет-8» вытягиванием из расплава со скоростью 0,4 мм/мин.

Рабочая площадь поверхности электрода составляла 0,5 см². Поверхность электрода обрабатывали на тонкой шлифовальной бумаге, очищали этиловым спиртом, промывали рабочим раствором.

Раствор КОН приготовлен из реактива марки «ос.ч.» и деионизованной воды, (Milli-Q, 18,2 МОм·см). Растворы деаэрировали водородом (чистота 99,999%), полученным электролитически. Температура растворов 21-22 °С.

Измерения импеданса проводились в диапазоне частот от 10 кГц до 0,01 Гц (10 точек на декаду) в потенциостатическом режиме поляризации с помощью установки Solartron 1280 (Solartron Analytical). Амплитуда переменного сигнала 10 мВ. Потенциал электрода изменяли как от более низких катодных поляризаций к более высоким, так и от более высоких – к более низким. Значения потенциалов в статье отнесены к стандартному водородному электроду.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [7] были получены катодные поляризационные кривые и спектры импеданса для силицидов кобальта Co₂Si и CoSi₂ в 0,5-2 М КОН. Показано, что электрокаталитическая активность обоих силицидов в реакции выделения водорода выше активности кобальта. Проанализированы зависимости элементов эквивалентной схемы от потенциала электрода и сделан вывод, что адсорбция атомарного водорода на поверхности данных силицидов кобальта описывается изотермой Ленгмюра, а выделение водорода протекает по механизму Фольмера – Гейровского (при $\alpha_1 \neq \alpha_2$ для Co₂Si и $\alpha_1 = \alpha_2$ для CoSi₂; α_1 и α_2 – коэффициенты переноса стадий Фольмера и Гейровского соответственно).

Скорость определяющей стадией, вероятно, является реакция Гейровского.

На рис. 1 приведена катодная поляризационная кривая для CoSi в 1М KOH, имеющая хорошо выраженный тафелевский участок с углом наклона $b_k = 0,113$ В. Ранее [7] установлено, что b_k для Co₂Si и CoSi₂ в данных условиях составляет 0,123 и 0,105 В соответственно, тогда как b_k для Co равен 0,144 В. Тафелевский наклон на моносилициде кобальта меньше, чем на Co, т.е. разность плотностей тока на силициде и кобальте увеличивается с ростом катодной поляризации.

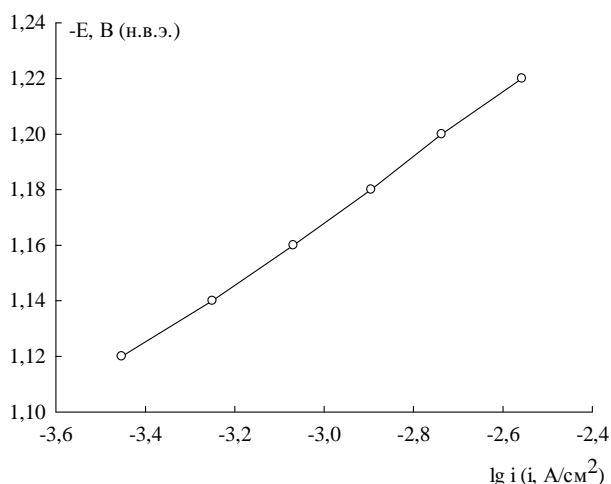


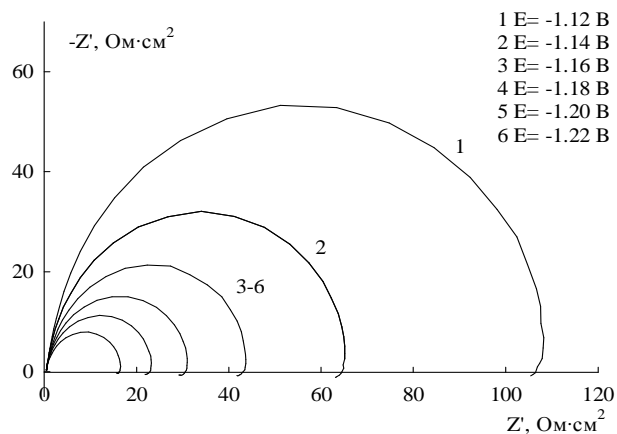
Рис. 1. Катодная поляризационная кривая CoSi-электрода в 1М KOH

Fig. 1. Cathodic polarization curve for CoSi-electrode in 1M KOH

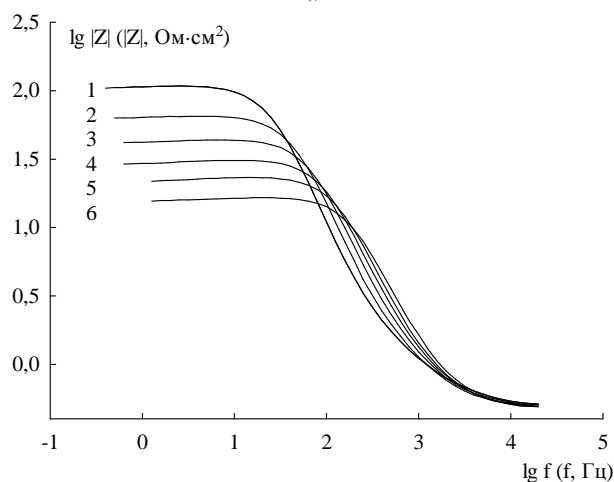
При постоянном потенциале электрода E плотность тока i на CoSi значительно больше, чем на Co (при $E = -1,2$ В величина i для CoSi составляет 1,58 мА/см², а для Co $i = 0,32$ мА/см²).

Спектры импеданса CoSi-электрода в растворе 1 М KOH представляют сочетание емкостной полуокружности при высоких частотах и индуктивной дуги при низких частотах (рис. 2). На рис. 2 Z' и Z'' – действительная и мнимая составляющие импеданса, φ – фазовый угол импеданса, f – частота переменного тока. На графике зависимости φ , $\lg f$ высокочастотной полуокружности соответствует симметричный максимум. При смещении потенциала в катодную область импеданс системы уменьшается.

Вид графиков Найквиста на рис. 2а указывает на стадийный характер реакции выделения водорода. Наличие индуктивной дуги на спектрах импеданса CoSi-электрода свидетельствует о том, что реакция протекает по маршруту разряд – электрохимическая десорбция, так как индуктивность не может появиться в случае маршрута разряд – рекомбинация.



а



б

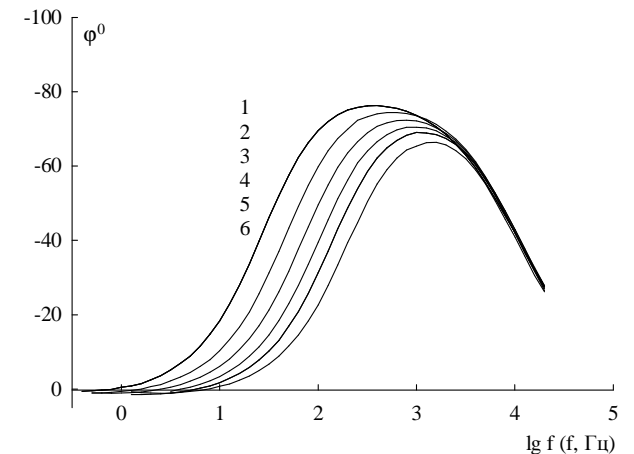


Рис. 2. Графики Найквиста (а) и Бode (б) для CoSi-электрода в 1 М KOH в области потенциалов от -1,12 до -1,22 В (н.в.э.)
Fig. 2. Nyquist (a) and Bode (б) plots for CoSi-electrode in 1 M KOH in the range of potentials from 1.12 up to 1.22 V (SHE)

Спектры импеданса CoSi-электрода не могут быть достаточно точно описаны простой эквивалентной схемой, состоящей из параллельно соединенных сопротивления переноса заряда и емкости двойного слоя (либо элемента постоянной

фазы CPE), т.к. графики Бode существенно несимметричны (рис. 2б).

Для моделирования изучаемых процессов на основе экспериментальных спектров импеданса использовали эквивалентную электрическую схему (рис. 3), которая была получена в ряде работ в качестве модели двухстадийного процесса с адсорбцией промежуточного вещества, в частности РВВ [13, 14]. 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. В схеме на рис. 3б вместо двойнослойной емкости используется элемент постоянной фазы CPE₁, который точнее описывает процесс заряжения двойного электрического слоя на неоднородной поверхности твердого электрода. Импеданс CPE равен [16] $Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-p}$, где Q и p – параметры CPE.

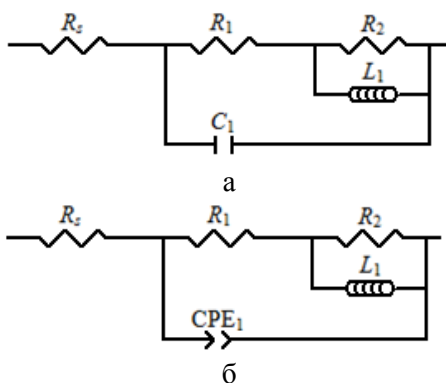


Рис. 3. Эквивалентные электрические схемы для CoSi в 1 М КОН в области потенциалов выделения водорода (пояснения в тексте)

Fig. 3. Equivalent circuits for CoSi in 1 M KOH for the range of potentials of hydrogen evolution (comments in the text)

При использовании комплексного нелинейного метода наименьших квадратов были найдены величины элементов эквивалентной схемы на рис. 3б, которые дают теоретические спектры импеданса, наиболее близкие к экспериментальным спектрам.

В качестве критерия оценки эквивалентных схем на их пригодность для моделирования экспериментальных спектров импеданса использовали параметр χ^2 (хи-квадрат, вычисляется в ZView2); эквивалентная схема считалась удовлетворительной при $\chi^2 < 10^{-3}$ (при использовании весовых коэффициентов, рассчитанных по экспериментальным значениям модуля импеданса).

Об удовлетворительном описании опытных данных приведенной на рис. 3б эквивалентной схемой свидетельствует значение статистики χ^2 ,

которое составляет $(2-4) \cdot 10^{-4}$, а также данные, приведенные на рис. 4.

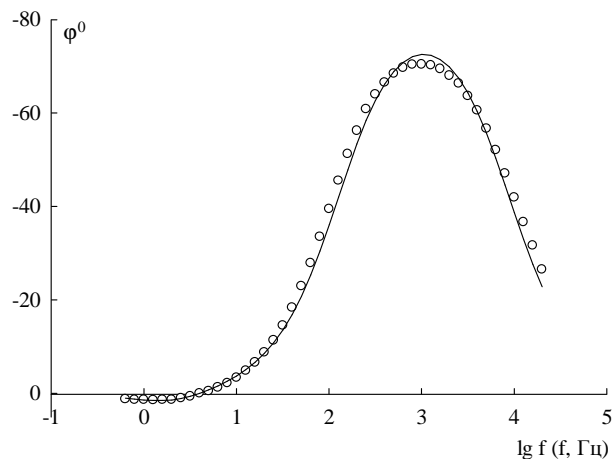
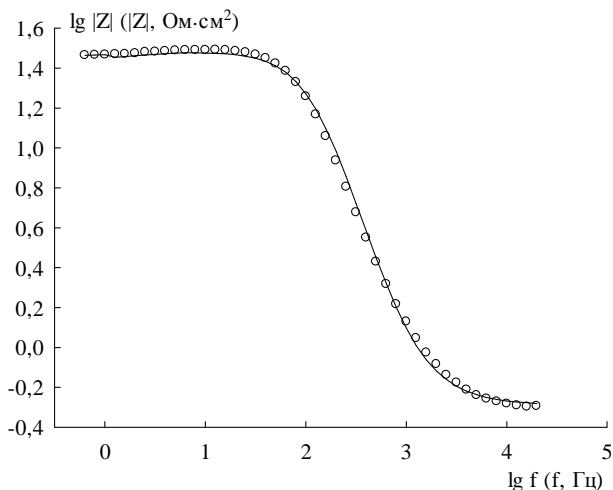
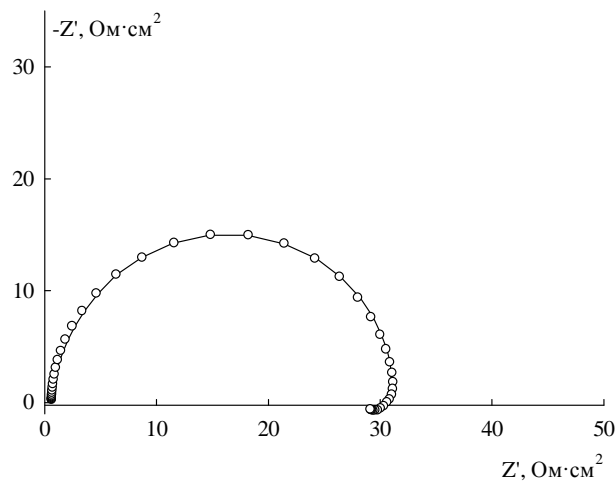


Рис. 4. Экспериментальный (точки) и расчетный (линия) спектры импеданса CoSi-электрода в 1 М КОН при $E = -1,18$ В
Fig. 4. Experimental (points) and simulated (line) impedance spectra for CoSi=electrode in 1 M KOH at $E = -1.18$ V

Результаты обработки спектров импеданса для CoSi-электрода в 1 М КОН в катодной области потенциалов приведены в таблице.

Ранее, в работе [15], нами были предложены диагностические критерии механизмов реакции выделения водорода (РВВ), применимые в рамках метода электрохимической импедансной спектроскопии. Эти критерии представляют собой производные от величин элементов фарадеевского импеданса в эквивалентной электрической схеме по потенциалу электрода (или перенапряжению) и концентрации ионов водорода (в кислых растворах) или гидроксил-ионов (в щелочных растворах).

Таблица

Значения параметров эквивалентной схемы (рис.3, б) для CoSi-электрода в 1 М КОН

Table. The values of the equivalent circuit parameters (Fig. 3, б) for CoSi in 1 M KOH

E, В	R ₁ , Ом·см ²	R ₂ , Ом·см ²	L ₁ , Гн·см ²	Q ₁ ·10 ⁶ , Ф·см ² ·с ^(p-1)	p ₁
-1,12	100,50	6,733	1,157	63,517	0,953
-1,14	59,93	4,385	0,551	59,064	0,958
-1,16	39,50	2,935	0,276	52,645	0,969
-1,18	27,40	2,312	0,179	46,593	0,983
-1,20	20,60	1,760	0,081	45,586	0,985
-1,22	14,75	1,065	0,033	42,397	0,994

Логарифмические зависимости трех параметров, характеризующих РВВ, от потенциала электрода приведены на рис. 5.

Если R₁, R₂ и L₁ существенно изменяются с потенциалом электрода, то можно сделать вывод, что адсорбция атомарного водорода описывается уравнением изотермы Ленгмюра [15].

Как видно из рис. 5, сопротивления R₁ и R₂ уменьшаются при снижении E, наклон зависимости lgR₁, E (8,17 В⁻¹) близок к наклону зависимости lgR₂, E (7,57 В⁻¹). Индуктивность L₁ уменьшается и наклон для зависимости lgL, E составляет 14,9 В⁻¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shamsul Huq A.K.M., Rosenberg A.J. Electrochemical behavior of nickel compounds. I. The hydrogen evolution reaction on NiSi, NiAs, NiSb, NiS, NiTe₂ and their constituent elements. *J. Electrochem. Soc.* 1964. V. 111. N 3. P. 270-278.
2. Tilak B.V., Ramamurthy A.C., Conway B.E. High performance electrode materials for the hydrogen evolution reaction from alkaline media. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*. 1986. V. 97. N 3-4. P. 359-393. DOI: 10.1007/BF02849200.
3. Vijh A.K., Bélanger G., Jacques R. Electrochemical reactions on iron silicide electrodes in alkaline solutions. *Mater. Chem. Phys.* 1989. V. 21. N 5. P. 529-538. DOI: 10.1016/0254-0584(89)90151-X.
4. Vijh A.K., Bélanger G., Jacques R. Electrochemical activity of silicides of some transition metals for the hydrogen evolution reaction in acidic solutions. *Internat. J. Hydrogen Energy*. 1990. V. 15. N 11. P. 789-794. DOI: 10.1016/0360-3199(90)90014-P.

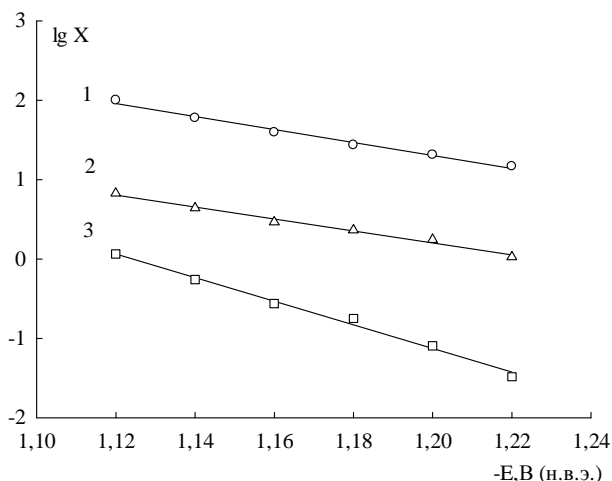


Рис. 5. Зависимости параметров, характеризующих РВВ для CoSi-электрода в 1 М КОН, от потенциала электрода. X: 1 – R₁, 2 – R₂, 3 – L

Fig. 5. Dependencies of some characteristic parameters of hydrogen evolution reaction for CoSi-electrode in 1 M KOH on the electrode potential. X: 1 – R₁, 2 – R₂, 3 – L

Параллельность lgR₁, E- и lgR₂, E-зависимостей не характерна для механизма Фольмера – Тафеля и может служить признаком того, что РВВ на моносилциде кобальта протекает по механизму Фольмера – Гейровского (при неравных коэффициентах переноса стадий) [15]. Полученные значения зависимостей элементов фарадеевского импеданса от E в полуллогарифмических координатах свидетельствуют о выполнении изотермы адсорбции Ленгмюра для H_{адс}.

Таким образом, экспериментальные значения ∂lgX/∂E близки к теоретическим значениям наклонов для механизма Фольмера – Гейровского, где реакция Гейровского – скорость-определяющая стадия, коэффициенты переноса не равны, α₁ < α₂.

REFERENCES

1. Shamsul Huq A.K.M., Rosenberg A.J. Electrochemical behaviour of nickel compounds. I. The hydrogen evolution reaction on NiSi, NiAs, NiSb, NiS, NiTe₂ and their constituent elements. *J. Electrochem. Soc.* 1964. V. 111. N 3. P. 270-278.
2. Tilak B.V., Ramamurthy A.C., Conway B.E. High performance electrode materials for the hydrogen evolution reaction from alkaline media. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*. 1986. V. 97. N 3-4. P. 359-393. DOI: 10.1007/BF02849200.
3. Vijh A.K., Bélanger G., Jacques R. Electrochemical reactions on iron silicide electrodes in alkaline solutions. *Mater. Chem. Phys.* 1989. V. 21. N 5. P. 529-538. DOI: 10.1016/0254-0584(89)90151-X.
4. Vijh A.K., Bélanger G., Jacques R. Electrochemical activity of silicides of some transition metals for the hydrogen evolution reaction in acidic solutions. *Internat. J. Hydrogen Energy*. 1990. V. 15. N 11. P. 789-794. DOI: 10.1016/0360-3199(90)90014-P.

5. **Vijh A.K., Belanger G.** Some trends in the electrocatalytic activities of metal silicides for the hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Sci. Lett.* 1995. V. 14. N 14. P. 982-984. DOI: 10.1007/BF00274625.
6. **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.
7. **Kichigin V.I., Shein A.B.** Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions. *Electrochim. Acta.* 2015. V. 164. P. 260-266. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.02.198.
8. **Кичигин В.И., Шейн А.Б., Шамсутдинов А.Ш.** Кинетика катодного выделения водорода на моносилициде железа в кислых и щелочных средах. *Конденсир. среды и межфаз. границы.* 2016. Т. 18. № 3. С. 326-337.
9. **Шамсутдинов А.Ш., Шейн А.Б.** Катодное выделение водорода на моносилициде кобальта в растворах серной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 63-69.
10. **Šimpraga R.P., Conway B.E.** The real-area scaling factor in electrocatalysis and in charge storage by supercapacitors. *Electrochim. Acta.* 1998. V. 43. N 19-20. P. 3045-3058.
11. **Popczyk M., Kubisztal J., Budniok A.** Structure and electrochemical characterization of electrolytic Ni + Mo + Si composite coatings in an alkaline solution. *Electrochim. Acta.* 2006. V. 51. N 27. P. 6140-6144. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.01.059.
12. **Popczyk M.** The influence of molybdenum and silicon on activity of Ni + W composite coatings in the hydrogen evolution reaction. *Surface and Interface Analysis.* 2008. V. 40. N 3-4. P. 246-249. DOI: 10.1002/sia.2696.
13. **Harrington D.A., Conway B.E.** AC Impedance of Faradaic reactions involving electrosorbed intermediates. I. Kinetic theory. *Electrochim. Acta.* 1987. V. 32. N 12. P. 1703-1712. DOI: 10.1016/0013-4686(87)80005-1.
14. **Lasia A.** Modern Aspects of Electrochemistry. in: B.E. Conway and R. White (Eds.). V. 35. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers. 2002. P. 1-49.
15. **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.
16. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications.** Ed. by E. Barsoukov and J.R. Macdonald. John Wiley & Sons. 2005. 595 p.
5. **Vijh A.K., Belanger G.** Some trends in the electrocatalytic activities of metal silicides for the hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Sci. Lett.* 1995. V. 14. N 14. P. 982-984. DOI: 10.1007/BF00274625.
6. **Povroznik V.S., Shein A.B.** Environmental and inherent factors that affect hydrogen cathodic evolution on silicides of the iron family metals. *Protection of Metals.* 2007. V. 43. N 2. P. 203-207. DOI: 10.1134/S0033173207020130.
7. **Kichigin V.I., Shein A.B.** Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions. *Electrochim. Acta.* 2015. V. 164. P. 260-266. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.02.198.
8. **Kichigin V.I., Shein A.B., Shamsutdinov A.Sh.** Kinetics of hydrogen evolution reaction on iron monosilicide in acidic and alkaline solutions. *Kondensir. Sredy I Mezhfaz. Granitsy.* 2016. V. 18. N 3. P. 326-337 (in Russian).
9. **Shamsutdinov A.Sh., Shein A.B.** Cathodic hydrogen evolution on cobalt monosilicide in sulfuric acid solutions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 63-69 (in Russian).
10. **Šimpraga R.P., Conway B.E.** The real-area scaling factor in electrocatalysis and in charge storage by supercapacitors. *Electrochim. Acta.* 1998. V. 43. N 19-20. P. 3045-3058.
11. **Popczyk M., Kubisztal J., Budniok A.** Structure and electrochemical characterization of electrolytic Ni + Mo + Si composite coatings in an alkaline solution. *Electrochim. Acta.* 2006. V. 51. N 27. P. 6140-6144. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.01.059.
12. **Popczyk M.** The influence of molybdenum and silicon on activity of Ni + W composite coatings in the hydrogen evolution reaction. *Surface and Interface Analysis.* 2008. V. 40. N 3-4. P. 246-249. DOI: 10.1002/sia.2696.
13. **Harrington D.A., Conway B.E.** AC Impedance of Faradaic reactions involving electrosorbed intermediates. I. Kinetic theory. *Electrochim. Acta.* 1987. V. 32. N 12. P. 1703-1712. DOI: 10.1016/0013-4686(87)80005-1.
14. **Lasia A.** Modern Aspects of Electrochemistry. in: B.E. Conway and R. White (Eds.). V. 35. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers. 2002. P. 1-49.
15. **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.
16. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications.** Ed. by E. Barsoukov and J.R. Macdonald. John Wiley & Sons. 2005. 595 p.

Поступила в редакцию 20.02.2017
Принята к опубликованию 24.04.2017

Received 20.02.2017
Accepted 24.04.2017