

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДИСИЛИЦИДА ТИТАНА
В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ****А.Е. Пономарева, В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин**

Анна Евгеньевна Пономарева (ORCID 0000-0001-5768-435X), Виктория Вячеславовна Пантелеева (ORCID 0000-0002-1506-6665)*, Анатолий Борисович Шеин (ORCID 0000-0002-2102-0436)

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

E-mail: ashein@psu.ru, vikpant@mail.ru*, an.pon@mail.ru

Методами поляризационных и импедансных измерений исследованы кинетика и механизм реакции выделения водорода на $TiSi_2$ -электроде в растворе 1,0 М NaOH. Изучено влияние различных способов обработки поверхностного слоя силицида на его электрохимическую активность в реакции выделения водорода. Установлено, что катодные кривые силицида без обработки и с обработкой поверхности имеют тафелевский участок с наклоном 0,106-0,109 В и характеризуются величиной перенапряжения 0,70-0,74 В при $i = 1$ А/см². Найдено, что реакция выделения водорода на $TiSi_2$ без обработки поверхности при потенциалах тафелевской области протекает по маршруту разряд-электрохимическая десорбция, обе стадии необратимы, коэффициенты переноса стадий не равны; одновременно с реакцией выделения водорода протекает реакция абсорбции водорода материалом электрода с кинетическим контролем (во всем исследованном диапазоне потенциалов); для адсорбированного атомарного водорода выполняется изотерма адсорбции Ленгмюра. Обнаружено, что модификация поверхности $TiSi_2$ -электрода анодным травлением при $E = -0,60$ В (ст.в.э.) в 1,0 М NaOH; наводороживанием при $i = 10$ мА/см² в 1,0 М NaOH и химическим травлением в 5,0 М NaOH при 60 °С, в 0,5 М $H_2SO_4 + 0,05$ М NaF, в 5,0 М NaOH + 3% H_2O_2 при 60 °С снижает перенапряжение выделения водорода. Уменьшение перенапряжения выделения водорода обусловлено действием двух факторов: развитием и изменением состава поверхностного слоя электрода. Сделан вывод, что $TiSi_2$ в щелочном электролите представляет перспективный электродный материал, проявляющий активность в реакции электрохимического выделения водорода.

Ключевые слова: дисилицид титана $TiSi_2$, реакция выделения водорода, электрокатализ, щелочной электролит

**ELECTROCHEMICAL ACTIVITY OF TITANIUM DISILICIDE
IN HYDROGEN EVOLUTION REACTION IN ALKALINE ELECTROLYTE****A.E. Ponomareva, V.V. Panteleeva, A.B. Shein**

Anna E. Ponomareva (ORCID 0000-0001-5768-435X), Viktoria V. Panteleeva (ORCID 0000-0002-1506-6665)*, Anatoliy B. Shein (ORCID 0000-0002-2102-0436)

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

E-mail: ashein@psu.ru, vikpant@mail.ru*, an.pon@mail.ru

The kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on $TiSi_2$ electrode in 1.0 M NaOH solution have been investigated by the methods of polarization and impedance measurements. The influence of various methods of treatment of the surface layer of silicide on its electrochemical activity in the reaction of hydrogen evolution has been studied. It was found that the cathodic curves of silicide without treatment and with surface treatment have a Tafel section with a slope of 0.106-0.109 V and they are characterized by an overvoltage value of 0.70-0.74 V at $i = 1$ A/cm². It was determined that hydrogen evolution reaction on $TiSi_2$ without surface treatment at the potentials of the Tafel region proceeds along the discharge-electrochemical desorption route. Both stages are irreversible. The transfer coefficients of the stages are not equal. Simultaneously with

the reaction of hydrogen evolution, the reaction of hydrogen absorption by the electrode material proceeds with kinetic control (in the entire investigated potential range). For the adsorbed atomic hydrogen, the Langmuir adsorption isotherm is fulfilled. It was found that the modification of the surface of the TiSi₂ electrode by anodic etching at $E = -0.60$ V (st.h.e.) in 1.0 M NaOH; hydrogenation at $i = 10$ mA/cm² in 1.0 M NaOH and chemical etching in 5.0 M NaOH at 60 °C, in 0.5 M H₂SO₄ + 0.05 M NaF, in 5.0 M NaOH + 3% H₂O₂ at 60 °C reduces the hydrogen evolution overvoltage. The decrease in the overvoltage of hydrogen evolution is due to the action of two factors: the development of the surface layer of the electrode and change in its composition. It was concluded that TiSi₂ in an alkaline electrolyte is a promising electrode material that is active in the reaction of electrochemical hydrogen evolution.

Key words: titanium disilicide TiSi₂, hydrogen evolution reaction, electrocatalysis, alkaline electrolyte

Для цитирования:

Пономарева А.Е., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Электрохимическая активность дисилицида титана в реакции выделения водорода в щелочном электролите. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 3. С. 52–59

For citation:

Ponomareva A.E., Panteleeva V.V., Shein A.B. Electrochemical activity of titanium disilicide in hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 3. P. 52–59

ВВЕДЕНИЕ

Исследование новых электродных материалов в качестве электрокатализаторов реакции выделения водорода (р.в.в.) в кислых и щелочных средах [1-14], научно обоснованный поиск путей повышения активности этих материалов для снижения перенапряжения выделения водорода и, следовательно, снижения энергозатрат при электролитическом получении водорода [7, 12, 13] является актуальной научно-технической задачей. Перспективными в этом отношении материалами являются силициды переходных металлов. Изучение р.в.в. на этих материалах показало [1-3, 6, 7, 11-13], что силициды могут характеризоваться меньшим по сравнению с соответствующими чистыми металлами перенапряжением выделения водорода. Кроме того, содержание в составе силицидов элементов с существенно различающимися химическими и электрохимическими свойствами создает предпосылки для направленной модификации поверхностных слоев этих материалов, приводящей к значительному ускорению катодного процесса выделения водорода [7, 12, 13].

Предметом настоящей работы является исследование кинетики и механизма реакции выделения водорода на дисилициде титана (TiSi₂) в щелочном электролите, определение электрохимической активности TiSi₂ в р.в.в., установление влияния различных способов обработки поверхностного слоя силицида на скорость р.в.в.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалом для исследования служил дисилицид титана (TiSi₂), который был получен методом Бриджмена.

Электрохимические измерения проведены при температуре 20-22 °С в перемешиваемом растворе 1,0 М NaOH. Измерения проведены с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280С 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 указаны относительно стандартного водородного электрода.

Перед проведением измерений рабочую поверхность электрода шлифовали абразивными бумагами с последовательным уменьшением размера зерна, обезжиривали этиловым спиртом, ополаскивали деионизованной водой (удельное сопротивление воды – 18,2 МОм·см, содержание органического углерода – 4 мкг/л), полученной с помощью системы очистки воды Milli-Q фирмы Millipore (Франция). Обработку поверхности электрода осуществляли анодным травлением при $E = -0,60$ В в 1,0 М NaOH; наводороживанием при $i = 10$ mA/cm² в 1,0 М NaOH и химическим травлением в 5,0 М NaOH при 60 °С; в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF; в 5,0 М NaOH + 3% H₂O₂ при 60 °С в течение 0,5 ч. Для приготовления растворов использовали деионизованную воду и реактивы NaOH, H₂SO₄, NaF, H₂O₂ марки «х.ч.».

При осуществлении измерений на необработанном образце и образцах, подвергнутых анодному травлению и наводороживанию, электрод предварительно катодно поляризовали при плотно-

сти тока $i = 0,5 \text{ mA/cm}^2$ в течение 10 мин, затем выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления стационарного значения потенциала и проводили обработку поверхности. Далее осуществляли потенциостатическую поляризацию электрода до установления почти постоянного значения тока и измеряли спектры импеданса при данном E и более низких потенциалах, изменяя потенциал с определенным шагом. На основе полученных значений i для данного значения E строили катодные потенциостатические кривые. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот f – от 20 кГц до 0,02 Гц, амплитуда переменного сигнала 5-10 мВ. При проведении измерений на образцах, подвергнутых химическому травлению, предварительную катодную активацию не осуществляли.

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

Состав поверхности электрода исследовали с помощью системы для энергодисперсионного анализа Quantax 200 фирмы Bruker (Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катодные поляризационные кривые TiSi_2 -электрода (без предварительной обработки поверхностного слоя образца и подвергнутого обработке анодным травлением при $E = -0,60 \text{ В}$ в $1,0 \text{ М NaOH}$, наводороживанием при $i = 10 \text{ mA/cm}^2$ в $1,0 \text{ М NaOH}$ и химическим травлением в $5,0 \text{ М NaOH}$ при $60 \text{ }^\circ\text{C}$, в $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ М NaF}$, в $5,0 \text{ М NaOH} + 3\% \text{ H}_2\text{O}_2$ при $60 \text{ }^\circ\text{C}$) в растворе $1,0 \text{ М NaOH}$ приведены на рис. 1.

Из анализа $E, \lg i$ -кривых следует, что все проведенные виды обработки поверхности TiSi_2 приводят к увеличению скорости р.в.в., при этом наименьшее увеличение скорости р.в.в. вызывает

анодное травление (в 1,1 раза), наибольшее – химическое травление в $5,0 \text{ М NaOH} + 3\% \text{ H}_2\text{O}_2$ (в 2,3 раза) (в табл. 1 указано отношение скорости р.в.в. на обработанном электроде $i_{обр}$ к скорости на необработанном электроде $i_{исх}$ при $E = -1,23 \text{ В}$).

Катодные кривые TiSi_2 -электрода без обработки и с обработкой поверхности имеют тафелевский участок с наклоном $0,106\text{-}0,109 \text{ В}$ в области потенциалов от $-1,11$ до $-1,32 \text{ В}$ и характеризуются величиной перенапряжения $0,70\text{-}0,74 \text{ В}$ при $i = 1 \text{ A/cm}^2$ (табл. 1), то есть дисилицид титана в щелочном электролите относится к материалам со средним перенапряжением выделения водорода.

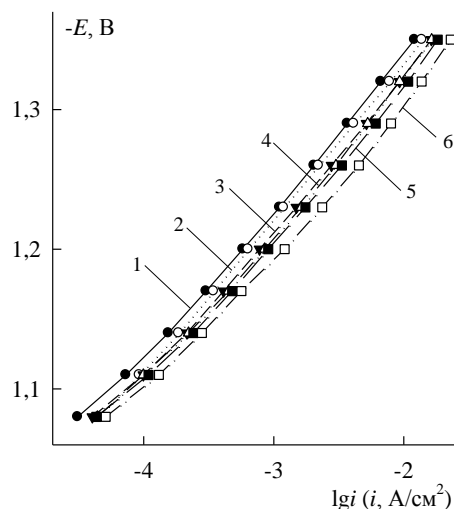


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые TiSi_2 -электрода в $1,0 \text{ М NaOH}$: 1 – без обработки; 2 – анодное травление при $E = -0,60 \text{ В}$ в $1,0 \text{ М NaOH}$; 3 – наводороживание при $i = 10 \text{ mA/cm}^2$ в $1,0 \text{ М NaOH}$; 4 – химическое травление в $5,0 \text{ М NaOH}$ при $60 \text{ }^\circ\text{C}$; 5 – химическое травление в $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ М NaF}$; 6 – химическое травление в $5,0 \text{ М NaOH} + 3\% \text{ H}_2\text{O}_2$ при $60 \text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 1. Cathodic polarization curves for TiSi_2 in 1.0 M NaOH : 1- without treatment; 2 – anodic etching at $E = -0.60 \text{ V}$ in 1.0 M NaOH ; 3 – hydrogenation at $i = 10 \text{ mA/cm}^2$ in 1.0 M NaOH ; 4 – chemical etching in 5.0 M NaOH at $60 \text{ }^\circ\text{C}$; 5 – chemical etching in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ M NaF}$; 6 – chemical etching in $5.0 \text{ M NaOH} + 3\% \text{ H}_2\text{O}_2$ at $60 \text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 1

Кинетические параметры реакции выделения водорода на TiSi_2 -электроде в $1,0 \text{ М NaOH}$
 Table 1. Kinetic parameters of hydrogen evolution reaction on TiSi_2 in 1.0 M NaOH

| Вид обработки | $-\left(\frac{\partial \eta}{\partial \lg i}\right)_{C_{\text{NaOH}}}$, В | $-\eta$, В при $i = 1 \text{ A/cm}^2$ | $i_{обр}/i_{исх}$ | $C_{обр}/C_{исх}$ |
|---|--|--|-------------------|-------------------|
| Без обработки | 0,109 | 0,74 | – | – |
| Анодное травление при $E = -0,60 \text{ В}$ в $1,0 \text{ М NaOH}$ | 0,109 | 0,73 | 1,1 | 1,1 |
| Наводороживание при $i = 10 \text{ mA/cm}^2$ в $1,0 \text{ М NaOH}$ | 0,109 | 0,72 | 1,4 | 1,2 |
| Химическое травление в $5,0 \text{ М NaOH}$ при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ | 0,109 | 0,72 | 1,5 | 1,2 |
| Химическое травление в $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ М NaF}$ | 0,108 | 0,71 | 1,6 | 1,3 |
| Химическое травление в $5,0 \text{ М NaOH} + 3\% \text{ H}_2\text{O}_2$ при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ | 0,106 | 0,70 | 2,3 | 1,4 |

Дифференциальная емкость C необработанного TiSi_2 -электрода, измеренная при частоте

переменного тока $f = 10 \text{ кГц}$, в исследованной области составляет $\sim 20\text{-}45 \text{ мкФ/cm}^2$ и увеличивается

с ростом катодной поляризации (рис. 2). Дифференциальную емкость определяли из значений мнимой составляющей импеданса Z'' :

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

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

Обработка поверхности $TiSi_2$ приводит к повышению дифференциальной емкости; наименьшее увеличение емкости вызывает анодное травление (в 1,1 раза), наибольшее – высокотемпературное химическое травление в 5,0 М NaOH + 3% H_2O_2 (в 1,4 раза) (в табл. 1 указано отношение дифференциальной емкости обработанного электрода $C_{обр}$ к емкости необработанного электрода $C_{исх}$ при $E = -1,23$ В).

Сопоставление отношений $i_{обр}/i_{исх}$ и $C_{обр}/C_{исх}$ (при $E = const$) показывает, что отношение скоростей р.в.в. превышает отношение емкостей (табл. 1). Последнее свидетельствует о том, что скорость р.в.в. на $TiSi_2$ -электроде, подвергнутого обработке, увеличивается не только в результате развития поверхности электрода, но и в результате изменения состава поверхностного слоя.

Данные энергодисперсионного анализа подтверждают предположение об изменении состава поверхностного слоя $TiSi_2$ вследствие обработки (табл. 2). Наибольшие изменения в составе отмечаются для силицида, подвергнутого обработке химическим травлением в щелочном электролите. Для $TiSi_2$ -электрода, подвергнутого обработке анодным травлением, наводороживанием и химическим травлением в 0,5 М H_2SO_4 + 0,05 М NaF, химический состав поверхности в результате обработки

изменяется слабо. Однако различие в величинах $i_{обр}/i_{исх}$ и $C_{обр}/C_{исх}$ для электрода при этих видах обработки свидетельствует об изменении состава поверхности. По-видимому, эти виды обработки затрагивают тонкий поверхностный слой, который экспериментально зарегистрировать не удается.

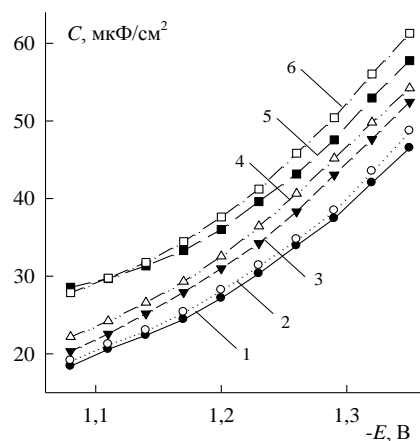


Рис. 2. Зависимость дифференциальной емкости $TiSi_2$ -электрода от потенциала при частоте 10 кГц в 1,0 М NaOH: 1 – без обработки; 2 – анодное травление при $E = -0,60$ В в 1,0 М NaOH; 3 – наводороживание при $i = 10$ mA/cm² в 1,0 М NaOH; 4 – химическое травление в 5,0 М NaOH при 60 °С; 5 – химическое травление в 0,5 М H_2SO_4 + 0,05 М NaF; 6 – химическое травление в 5,0 М NaOH + 3% H_2O_2 при 60 °С
Fig. 2. Dependences of differential capacitance of $TiSi_2$ on the potential at frequency 10 kHz in 1.0 M NaOH: 1- without treatment; 2 – anodic etching at $E = -0.60$ V in 1.0 M NaOH; 3 – hydrogenation at $i = 10$ mA/cm² in 1.0 M NaOH; 4 – chemical etching in 5.0 M NaOH at 60 °C; 5 – chemical etching in 0.5 M H_2SO_4 + 0.05 M NaF; 6 – chemical etching in 5.0 M NaOH + 3% H_2O_2 at 60 °C

Таблица 2

Химический состав поверхности $TiSi_2$ -электрода
Table 2. Chemical composition of the $TiSi_2$ surface

| Элемент | Атомный % | | | |
|---------|---------------|---|---|---|
| | Без обработки | Химическое травление в 5,0 М NaOH при 60 °С | Химическое травление в 0,5 М H_2SO_4 + 0,05 М NaF | Химическое травление в 5,0 М NaOH + 3% H_2O_2 при 60 °С |
| Ti | 32,6 ± 1,6 | 26,8 ± 1,7 | 30,1 ± 1,5 | 24,9 ± 1,8 |
| Si | 67,4 ± 2,4 | 48,6 ± 2,1 | 69,9 ± 2,3 | 56,4 ± 1,9 |
| O | – | 24,6 ± 3,2 | – | 18,7 ± 3,7 |

Анализ литературных данных [15-19], посвященных исследованию химических и электрохимических свойств титана, кремния, силицидов переходных металлов в различных средах, также указывает на изменение состава поверхности силицида титана вследствие проведенных видов обработки. Согласно [15, 16] в щелочных средах в области анодных потенциалов поверхность силицидов марганца, железа, кобальта, никеля обогащена металлическим компонентом сплава и продуктами

его окисления: кремний подвергается селективному химическому и электрохимическому растворению из поверхностного слоя, а металлы пассивируются. Титан в щелочных растворах невысоких концентраций также проявляет высокую коррозионную и анодную стойкость, которая обуславливается формированием на его поверхности пассивирующей пленки, близкой по составу к TiO_2 [17]. При высокотемпературном химическом травлении в концентрированном щелочном электролите пористость поверхностного слоя и общее количество

продуктов окисления металлического компонента на поверхности силицида по сравнению с анодным травлением возрастают. Последнее связано с усилением растворения кремния и продуктов окисления титана в концентрированных щелочных растворах при повышенных температурах [17]. Введение в щелочной электролит пероксида водорода повышает скорость коррозии титана, уменьшает анодную стойкость титана и снижает перенапряжение выделения водорода [18]. Наводороживание TiSi_2 -электрода в щелочном растворе, вероятно, приводит к реорганизации поверхности вследствие ее развития в результате химического растворения кремния, образованию гидридов или твердого раствора водорода в силициде. В соответствии с [17] при катодной поляризации титан поглощает значительные количества атомарного водорода с формированием на поверхности электрода гидридного слоя; последнее приводит к заметному снижению перенапряжения выделения водорода. Химическое травление дисилицида титана в сернокислом фторидсодержащем электролите сопровождается растворением диоксида кремния, являющегося основой оксидных пленок на силицидах в кислых бесфторидных средах [15]. При травлении кремния в зависимости от концентрации фтороводородной кислоты образуются различные фторидные, оксифторидные, фторсодержащие комплексные соединения кремния [19]. Согласно [17] фтороводородная и кремнефтороводородная кислоты являются наиболее агрессивными по отношению к титану средами.

Спектры импеданса TiSi_2 -электрода без обработки и с обработкой поверхности в растворе 1,0 М NaOH во всем исследованном диапазоне потенциалов представляют собой емкостные полуокружности со смещенным центром (на рис. 3 приведены графики импеданса для электрода без обработки поверхности). Величина $|Z|$ электрода изменяется в соответствии с ходом поляризационных кривых.

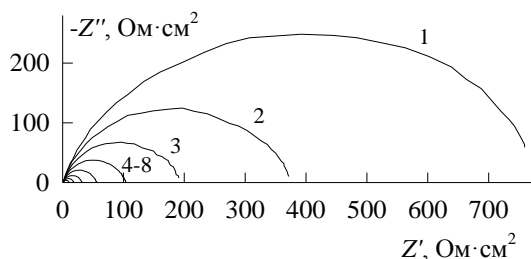


Рис. 3. Спектры импеданса TiSi_2 -электрода в 1,0 М NaOH при $E, \text{В}$: 1 – -1,11; 2 – -1,14; 3 – -1,17; 4 – -1,20; 5 – -1,23; 6 – -1,26; 7 – -1,29; 8 – -1,32

Fig. 3. Impedance spectra of TiSi_2 in 1.0 М NaOH at $E, \text{В}$: 1 – -1.11; 2 – -1.14; 3 – -1.17; 4 – -1.20; 5 – -1.23; 6 – -1.26; 7 – -1.29; 8 – -1.32

Для моделирования р.в.в. на TiSi_2 -электроде без обработки и с обработкой поверхности 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 CPE_1 моделирует двойнослойную емкость 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; γ – величина, значительно меньше 1 (типично $\gamma < 0,2$) [20].

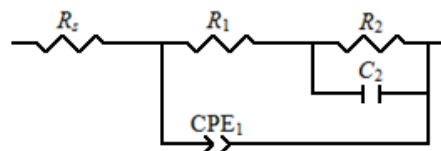


Рис. 4. Эквивалентная электрическая схема для TiSi_2 -электрода в 1,0 М NaOH в области потенциалов выделения водорода

Fig. 4. Equivalent electrical circuit for TiSi_2 in 1.0 М NaOH at the range of potentials of hydrogen evolution

Применение нелинейного метода наименьших квадратов (программа ZView2) показало, что эквивалентная схема на рис. 4 удовлетворительно описывает экспериментальные спектры импеданса TiSi_2 -электрода. Значения параметра χ^2 для электрода без обработки и с обработкой поверхности находятся в интервале $(3,8-15,5) \cdot 10^{-5}$; сумма квадратичных отклонений составляет $(2,2-15,2) \cdot 10^{-3}$; ошибка определения значений параметров схемы не превышает 10 %. Значения параметров эквивалентной схемы для электрода без обработки поверхности приведены в табл. 3.

Результаты определения численных значений параметров R_1, R_2, C_2 эквивалентной схемы на рис. 4 для TiSi_2 -электрода без обработки и с обработкой поверхности проанализированы в зависимости от потенциала в полулогарифмических координатах (рис. 5, табл. 4). Для TiSi_2 -электрода без обработки в области потенциалов от -1,11 до -1,32 В экспериментальные значения наклонов $(\partial \lg X / \partial E)_{\text{CNaOH}}$, где $X = R_1, R_2, C_2$, близки к теоретическим значениям наклонов для механизма разряд-электрохимическая десорбция, в котором обе стадии необратимы и коэффициенты переноса стадий не равны [21]. Линейность $\lg(R_1, R_2, C_2), E$ -зависимостей свидетельствует о выполнении изотермы адсорбции Ленгмюра для адсорбированного ато-

марного водорода [21]. Пониженные значения производных $(\partial \lg X / \partial E)_{c_{\text{NaOH}}}$ согласно [22] 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 TiSi₂-электрода при потенциалах тафелевской области (рис. 3) свидетельствует о том, что скорость-определяющим процессом при абсорбции водорода, по-видимому, является переход водорода из адсорбированного состояния в абсорбированное.

Таблица 3

Значения параметров эквивалентной схемы на рис. 4 для TiSi₂-электрода в 1,0 М NaOH в области потенциалов выделения водорода

Table 3. The values of the equivalent electrical circuit (Fig. 4) parameters for TiSi₂ in 1.0 M NaOH at the range of potentials of hydrogen evolution

| -E, В | R ₁ , Ом·см ² | R ₂ , Ом·см ² | C ₂ ·10 ⁶ , Ф·см ⁻² | Q ₁ ·10 ⁵ , Ф·см ⁻² ·с ^(p₁-1) | p ₁ |
|-------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|--|----------------|
| 1,11 | 5,7 | 734 | 4,35 | 12,7 | 0,827 |
| 1,14 | 5,9 | 327 | 4,96 | 13,9 | 0,829 |
| 1,17 | 4,8 | 167 | 6,09 | 16,2 | 0,821 |
| 1,20 | 4,1 | 82,8 | 7,37 | 18,6 | 0,819 |
| 1,23 | 3,1 | 43,1 | 11,1 | 22,0 | 0,808 |
| 1,26 | 2,0 | 23,0 | 15,5 | 26,6 | 0,794 |
| 1,29 | 1,4 | 12,3 | 26,1 | 34,7 | 0,779 |
| 1,32 | 1,3 | 6,2 | 31,9 | 37,9 | 0,764 |

Таблица 4

Величины наклонов $(\partial \lg X / \partial E)_{c_{\text{NaOH}}}$ (X = R₁, R₂, C₂) для TiSi₂-электрода в 1,0 М NaOH

Table 4. The values of $(\partial \lg X / \partial E)_{c_{\text{NaOH}}}$ (X = R₁, R₂, C₂) slopes for TiSi₂ in 1.0 M NaOH

| Вид обработки | $(\frac{\partial \lg R_1}{\partial E})_{c_{\text{NaOH}}}$, В ⁻¹ | $(\frac{\partial \lg R_2}{\partial E})_{c_{\text{NaOH}}}$, В ⁻¹ | $(\frac{\partial \lg C_2}{\partial E})_{c_{\text{NaOH}}}$, В ⁻¹ |
|--|---|---|---|
| Без обработки | 4,3 | 9,7 | -4,8 |
| Анодное травление при E = -0,60 В в 1,0 М NaOH | 3,9 | 9,7 | -4,4 |
| Наводороживание при i = 10 мА/см ² в 1,0 М NaOH | 5,0 | 9,5 | -4,9 |
| Химическое травление в 5,0 М NaOH при 60 °С | 0,35 | 9,2 | -2,0 |
| Химическое травление в 0,5 М H ₂ SO ₄ + 0,05 М NaF | 3,8 | 9,3 | -4,1 |
| Химическое травление в 5,0 М NaOH + 3% H ₂ O ₂ при 60 °С | 6,1 | 7,9 | -4,9 |

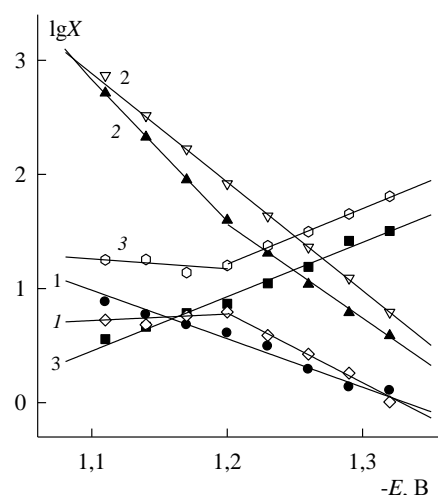


Рис. 5. Зависимости lgX (X: 1 – R₁, 2 – R₂, 3 – C₂) от потенциала TiSi₂-электрода без обработки (1, 2, 3) и с обработкой поверхности химическим травлением в 5,0 М NaOH + 3% H₂O₂ при 60 °С (1, 2, 3) в растворе 1,0 М NaOH. Единицы измерения: R₁ и R₂ – в Ом·см², C₂ – в мкФ/см²

Fig. 5. Dependences of lgX (X: 1 – R₁, 2 – R₂, 3 – C₂) on the potential of TiSi₂ without treatment (1, 2, 3) and with surface treatment by chemical etching in 5.0 M NaOH + 3% H₂O₂ at 60 °C (1, 2, 3) in 1.0 M NaOH. Values of R₁ and R₂ are in Ohm·cm², C₂ in mF/cm²

Для TiSi₂-электрода, подвергнутого обработке анодным травлением, наводороживанием и химическим травлением в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF, зависимости lgX от E близки к прямолинейным; величины наклонов $(\partial \lg X / \partial E)_{c_{\text{NaOH}}}$ имеют сопоставимые с необработанным электродом значения (табл. 4). Последнее, по-видимому, свидетельствует о том, что механизм р.в.в. на силициде в результате обработки поверхности не изменяется, а меняется лишь кинетика процесса.

Для обработанного химическим травлением в 5,0 М NaOH при 60 °С TiSi₂-электрода отмечается очень слабая зависимость величин lgR₁ и lgC₂ от потенциала (табл. 4). При обработке поверхности TiSi₂ химическим травлением в 5,0 М NaOH + 3% H₂O₂ при 60 °С зависимости lgX, E имеют два характерных участка (рис. 5): до E = -1,2 В как и при химическом травлении в 5,0 М NaOH при 60 °С сопротивление R₁ и емкость C₂ практически не зависят от потенциала, сопротивление R₂ заметно снижается с уменьшением потенциала; при E < -1,2 В

сопротивления R_1 и R_2 снижаются с ростом катодной поляризации, емкость C_2 увеличивается (в табл. 4 приведены величины наклонов $(\partial \lg X / \partial E)_{C_{\text{NaOH}}}$ при $E < -1,2$ В). В щелочном растворе, по-видимому, вследствие высокой скорости химического травления кремния, особенно при повышенных температурах [19], и в растворе, содержащем H_2O_2 , в результате дополнительного воздействия пероксида водорода на титан происходит более заметное развитие поверхности и изменение химического состава поверхностного слоя электрода (табл. 1, для химического травления в щелочном электролите отмечается наибольшее различие в соотношениях величин $i_{\text{обр}}/i_{\text{исх}}$ и $C_{\text{обр}}/C_{\text{исх}}$). Последнее приводит к изменению кинетики и, вероятно, механизма р.в.в.

ВЫВОДЫ

Установлено, что реакция выделения водорода на TiSi_2 -электроде без обработки поверхности в щелочном электролите протекает по маршруту разряд-электрохимическая десорбция, обе стадии необратимы, коэффициенты переноса стадий не

равны; одновременно с р.в.в. протекает реакция адсорбции водорода материалом электрода с кинетическим контролем; для адсорбированного атомарного водорода выполняется изотерма адсорбции Ленгмюра. Обнаружено, что модификация поверхности TiSi_2 -электрода анодным травлением при $E = -0,60$ В в 1,0 М NaOH; наводороживанием при $i = 10$ мА/см² в 1,0 М NaOH и химическим травлением в 5,0 М NaOH при 60 °С, в 0,5 М H_2SO_4 + 0,05 М NaF, в 5,0 М NaOH + 3% H_2O_2 при 60 °С снижает перенапряжение выделения водорода. Последнее обусловлено развитием и изменением состава поверхностного слоя электрода.

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

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Funding: The research was supported by the Perm Research and Education Centre for Rational Use of Subsoil, 2021.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

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, NiTe₂, and Their Constituent Elements. *Electrochem. Soc.* 1964. V. 111. N 3. P. 270-278. DOI: 10.1149/1.2426107.
2. **Vijh A.K., Belanger G., Jacques R.** Electrolysis of water on silicides of some transition metals in alkaline solutions. *Int. J. Hydrogen Energy.* 1992. V. 15. N 7. P. 479-483. DOI: 10.1016/0360-3199(92)90146-N.
3. **Wirth S., Harnisch F., Weinmann M., Schröder U.** Comparative study of IVB-VIB transition metal compound electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Appl. Catal. B: Environ.* 2012. V. 126. P. 225-230. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.07.023.
4. **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_2Ge_2 electrodes (Me = Fe, Co, Ni). *Chem. Met. Alloys.* 2013. V. 6. N 3-4. P. 113-120. DOI: 10.30970/cma6.0245.
5. **Meyer S., Nikiforov A.V., Petrushina I.M., Kohler K., Christensen E., Jensen J.O., Bjerrum N.J.** Transition metal carbides (WC, Mo₂C, TaC, NbC) as potential electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction (HER) at medium temperatures. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2015. V. 40. N 7. P. 2905-2911. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.076.
6. **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.
7. **Шеин 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.

REFERENCES

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, NiTe₂, and Their Constituent Elements. *Electrochem. Soc.* 1964. V. 111. N 3. P. 270-278. DOI: 10.1149/1.2426107.
2. **Vijh A.K., Belanger G., Jacques R.** Electrolysis of water on silicides of some transition metals in alkaline solutions. *Int. J. Hydrogen Energy.* 1992. V. 15. N 7. P. 479-483. DOI: 10.1016/0360-3199(92)90146-N.
3. **Wirth S., Harnisch F., Weinmann M., Schröder U.** Comparative study of IVB-VIB transition metal compound electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Appl. Catal. B: Environ.* 2012. V. 126. P. 225-230. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.07.023.
4. **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_2Ge_2 electrodes (Me = Fe, Co, Ni). *Chem. Met. Alloys.* 2013. V. 6. N 3-4. P. 113-120. DOI: 10.30970/cma6.0245.
5. **Meyer S., Nikiforov A.V., Petrushina I.M., Kohler K., Christensen E., Jensen J.O., Bjerrum N.J.** Transition metal carbides (WC, Mo₂C, TaC, NbC) as potential electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction (HER) at medium temperatures. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2015. V. 40. N 7. P. 2905-2911. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.076.
6. **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.
7. **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).

8. **Eftekhari A.** Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Internat. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. N 16. P. 11053-11077. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.125.
9. **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. *J. Electroanal. Chem.* 2018. V. 830-831. P. 72-79. DOI: 10.1016/j.jelechem.2018.10.029.
10. **Karfa P., Majhi K.C., Madhuri R.** Group IV transition metal based phospho-chalcogenides@MoTe₂ for electrochemical hydrogen evolution reaction over wide range of pH. *Internat. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. N 45. P. 24628-24641. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.192.
11. **Пантелеева В.В., Вотинов И.С., Полковников И.С., Шейн А.Б.** Кинетика катодного выделения водорода на моносилциде марганца в сернокислом электролите. *Конденсир. среды и межфаз. границы*. 2019. Т. 21. № 3. С. 432-440. DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/1153.
12. **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. DOI: 10.6060/ivkkt.20196201.5745.
13. **Кузьминых М.М., Пантелеева В.В., Шейн А.Б.** Катодное выделение водорода на дисилициде железа. II. Кислая среда. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 2. С. 59-64. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5750.
14. **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. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2020. V. 24. N 1. P. 100805-100827. DOI: 10.1016/j.cossms.2020.100805.
15. **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.
16. **Полковников И.С., Пантелеева В.В., Шейн А.Б.** Анодные процессы на Mn_5Si_3 -электроде в щелочном электролите. *Конденсир. среды и межфаз. границы*. 2019. Т. 21. № 1. С. 126-134. DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/723.
17. **Фокин М.Н., Рускол Ю.С., Мосолов А.В.** Титан и его сплавы в химической промышленности. Л.: Химия. 1978. 200 с.
18. **Сигаловская Т.М., Калянова М.П., Казарин В.И., Алешина Л.В., Томашов Н.Д.** Коррозионно-электрохимическое поведение титана и его сплавов в щелочных растворах перекиси водорода. *Защита металлов*. 1976. Т. XII. № 4. С. 364-368.
19. **Zhang X.G.** Electrochemistry of silicon and its oxide. Kluwer Academic/Plenum Publishers. 2001. 510 p.
20. **Orazem M.E., Tribollet B.** Electrochemical Impedance Spectroscopy. Hoboken: John Wiley and Sons. 2008. 533 p.
21. **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.
22. **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.
8. **Eftekhari A.** Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Internat. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. N 16. P. 11053-11077. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.125.
9. **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. *J. Electroanal. Chem.* 2018. V. 830-831. P. 72-79. DOI: 10.1016/j.jelechem.2018.10.029.
10. **Karfa P., Majhi K.C., Madhuri R.** Group IV transition metal based phospho-chalcogenides@MoTe₂ for electrochemical hydrogen evolution reaction over wide range of pH. *Internat. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. N 45. P. 24628-24641. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.192.
11. **Panteleeva V.V., Votinov I.S., Polkovnikov I.S., Shein A.B.** Kinetics of cathodic hydrogen evolution manganese monosilicide in sulfuric acid electrolyte. *Kondensir. Sredy Mezhfaz. Granitsy*. 2019. V. 21. N 3. P. 432-440 (in Russian). DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/1153.
12. **Kuzminykh M.M., Panteleeva V.V., Shein A.B.** Cathodic hydrogen evolution on iron disilicide. I. Alkaline solution. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 1. P. 38-45 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196201.5745.
13. **Kuzminykh M.M., Panteleeva V.V., Shein A.B.** Cathodic hydrogen evolution on iron disilicide. II. Acidic solution. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 2. P. 59-64 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5750.
14. **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. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2020. V. 24. N 1. P. 100805-100827. DOI: 10.1016/j.cossms.2020.100805.
15. **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).
16. **Polkovnikov I.S., Panteleeva V.V., Shein A.B.** Anodic processes on Mn_5Si_3 -electrode in alkaline electrolyte. *Kondensir. Sredy Mezhfaz. Granitsy*. 2019. V. 21. N 1. P. 126-134 (in Russian). DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/723.
17. **Fokin M.N., Ruskol Yu.S., Mosolov A.V.** Titanium and its alloys in the chemical industry. L.: Khimiya. 1978. 200 p. (in Russian).
18. **Sigalovskaya T.M., Kalyanova M.P., Kazarin V.I., Aleshina L.V., Tomashov N.D.** Corrosion and electrochemical behavior of titanium and its alloys in alkaline solutions of hydrogen peroxide. *Zashchita Metallov*. 1976. V. XII. N 4. P. 364-368 (in Russian).
19. **Zhang X.G.** Electrochemistry of silicon and its oxide. Kluwer Academic/Plenum Publishers. 2001. 510 p.
20. **Orazem M.E., Tribollet B.** Electrochemical Impedance Spectroscopy. Hoboken: John Wiley and Sons. 2008. 533 p.
21. **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.
22. **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 (Received) 23.08.2021
Принята к опубликованию (Accepted) 27.01.2022