

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА Ti_3SiC_2/TiC В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

В.В. Пантелеева, А.Е. Пономарева, О.А. Фирсова, А.Б. Шейн, М.Н. Каченюк

Виктория Вячеславовна Пантелеева (ORCID 0000-0002-1506-6665)*, Анна Евгеньевна Пономарева (ORCID 0000-0001-5768-435X), Ольга Александровна Фирсова (ORCID 0000-0003-0220-9302), Анатолий Борисович Шейн (ORCID 0000-0002-2102-0436)

Кафедра физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, Российская Федерация, 614990
E-mail: vikpant@mail.ru*, ashein@psu.ru

Максим Николаевич Каченюк (ORCID 0000-0001-7476-9734)

Кафедра механики композиционных материалов и конструкций, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, ул. Профессора Поздеева, 6, Пермь, Российская Федерация, 614013
E-mail: kachenyukmn@pstu.ru

Методами поляризационных и импедансных измерений изучены кинетика и механизм реакции выделения водорода на композиционном материале Ti_3SiC_2/TiC в растворах x М H_2SO_4 + $(0,5-x)$ М Na_2SO_4 ($x = 0,5; 0,35; 0,20; 0,05$). Катодные поляризационные кривые Ti_3SiC_2/TiC -электрода в исследованных растворах имеют однотипный вид и характеризуются наличием тафелевского участка с постоянными a и b , равными $-(0,44-0,45)$ и $-(0,060-0,062)$ В, соответственно; порядок реакции катодного процесса по ионам водорода составляет $\sim 1,0$. Спектры импеданса Ti_3SiC_2/TiC -электрода при потенциалах тафелевской области состоят из емкостной полуокружности со смещенным центром при высоких частотах и индуктивной дуги при низких частотах. Для описания реакции выделения водорода на Ti_3SiC_2/TiC использована эквивалентная электрическая схема, фарадеевский импеданс которой состоит из последовательно соединенных сопротивлений переноса заряда R_1 и параллельной R_2C_2 -цепочки (при $R_2 < 0$, $C_2 < 0$), отвечающей адсорбции атомарного водорода на поверхности электрода; эквивалентная схема также включает сопротивление электролита R_s и импеданс двойнослойной емкости, который моделируется элементом постоянной фазы CPE_1 . Результаты электрохимических измерений удовлетворительно согласуются с механизмом разряд – электрохимическая десорбция, в котором обе стадии необратимы и имеют неравные коэффициенты переноса; для адсорбированного атомарного водорода выполняется изотерма адсорбции Ленгмюра. Сделан вывод, что композиционный материал Ti_3SiC_2/TiC в сернокислом электролите является перспективным для электрохимического получения водорода.

Ключевые слова: карбосилицид титана Ti_3SiC_2 , карбид титана TiC , композиционный материал, реакция выделения водорода, электрокатализ

ELECTROCHEMICAL ACTIVITY OF Ti_3SiC_2/TiC COMPOSITE MATERIAL IN THE HYDROGEN EVOLUTION REACTION

V.V. Panteleeva, A.E. Ponomareva, O.A. Firsova, A.B. Shein, M.N. Kachenyuk

Viktoria V. Panteleeva (ORCID 0000-0002-1506-6665)*, Anna E. Ponomareva (ORCID 0000-0001-5768-435X), Olga A. Firsova (ORCID 0000-0003-0220-9302), Anatoliy B. Shein (ORCID 0000-0002-2102-0436)

Department of Physical Chemistry, Perm State University, Bukirev st., 15, Perm, 614990, Russia
E-mail: vikpant@mail.ru*, ashein@psu.ru

The kinetics and mechanism of the hydrogen evolution reaction on Ti_3SiC_2/TiC composite material in solutions $x M H_2SO_4 + (0.5-x) M Na_2SO_4$ ($x = 0.5; 0.35; 0.20; 0.05$) have been investigated by the polarization and impedance measurements. The cathodic polarization curves of Ti_3SiC_2/TiC electrode in the studied solutions have the same type and are characterized by the presence of Tafel section with constants a and b equal to $-(0.44-0.45)$ and $-(0.060-0.062)$ V, respectively. The reaction order of the cathodic process with respect to hydrogen ions is ~ 1.0 . The impedance spectra of Ti_3SiC_2/TiC electrode at Tafel region potentials consist of a capacitive semicircle with a displaced center at high frequencies and an inductive arc at low frequencies. To describe the hydrogen evolution reaction on Ti_3SiC_2/TiC , we used an equivalent electrical circuit, the Faraday impedance of which consists of series-connected charge transfer resistance R_1 and a parallel R_2C_2 circuit (at $R_2 < 0$, $C_2 < 0$) corresponding to the adsorption of atomic hydrogen on the electrode surface. The equivalent circuit also includes the electrolyte resistance R_s and the double-layer capacitance impedance, which is modeled by a constant phase element CPE_1 . The results of electrochemical measurements are in satisfactory agreement with the discharge-electrochemical desorption mechanism, in which both stages are irreversible and have unequal transfer coefficients. For adsorbed atomic hydrogen the Langmuir adsorption isotherm is satisfied. It is concluded that the composite material Ti_3SiC_2/TiC in sulfuric acid electrolyte is a promising electrode material for the electrochemical production of hydrogen.

Key words: titanium carbosilicide Ti_3SiC_2 , titanium carbide TiC , composite material, hydrogen evolution reaction, electrocatalysis

Для цитирования:

Пантелеева В.В., Пономарева А.Е., Фирсова О.А., Шейн А.Б., Каченюк М.Н. Электрохимическая активность композиционного материала Ti_3SiC_2/TiC в реакции выделения водорода. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 12. С. 117–123. DOI: 10.6060/ivkkt.20236612.6774.

For citation:

Panteleeva V.V., Ponomareva A.E., Firsova O.A., Shein A.B., Kachenjuk M.N. Electrochemical activity of Ti_3SiC_2/TiC composite material in the hydrogen evolution reaction. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 12. P. 117–123. DOI: 10.6060/ivkkt.20236612.6774.

ВВЕДЕНИЕ

Среди приоритетных направлений развития исследований в области водородной энергетики ведущее место занимает поиск эффективных электродных материалов для электролитического получения водорода [1-5]. Кроме высокой электрокаталитической активности эти материалы должны обладать механической и коррозионной стабильностью как в условиях протекания процесса, так и во время перерывов электролиза, должны быть недорогими, доступными, устойчивыми к действию каталитических ядов [6, 7]. Перспективными в этом отношении являются материалы на основе двойных и тройных карбидных соединений.

Исследованию кинетических закономерностей реакции выделения водорода (р.в.в.) на двойных карбидных системах посвящено значительное

число работ. Авторами [8-12] показано, что каталитическая активность карбидов переходных металлов в катодном процессе зависит от природы металла в соединении, структуры материала, pH и состава среды; отмечены карбиды, обладающие высокой активностью в р.в.в. и повышенной стойкостью в кислых средах.

Из тройных соединений значительный интерес в последнее время вызывают МАХ-фазы, представляющие новый класс веществ с формальной стехиометрией $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$), где M – переходный d -металл, A – p -элемент (например, Si, Ge, Al и др.), X – углерод или азот [13, 14]. МАХ-фазы привлекают внимание ввиду необычного комплекса характеристик, наблюдаемого исключительно в подобных системах и являющегося комбинацией наиболее востребованных свойств

металлов и керамики. Особые свойства этих материалов обусловлены их так называемой наноламинированной структурой, в которой плотноупакованные слои атомов элементов МХ чередуются со слоями атомов элемента А.

Кинетические закономерности р.в.в. на МАХ-фазах тройных карбидных соединений являются заметно менее изученными по сравнению с двойными системами. В работах [15-17], посвященных исследованию электрохимической активности некоторых карбидных МАХ-соединений в р.в.в. и их коррозионной стойкости в различных средах, выявлены материалы с низким и средним перенапряжением выделения водорода, отмечены наиболее коррозионностойкие системы.

В настоящей работе приведены результаты исследования электрокаталитической активности композиционного материала на основе МАХ-фазы Ti_3SiC_2 и карбида титана TiC в реакции выделения водорода в сернокислом растворе, изучены кинетика и механизм р.в.в. на композиционном материале.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Композиционные материалы Ti_3SiC_2/TiC получены методом искрового плазменного спекания механоактивированной смеси порошков титана ТПП-7 фракции менее 0,325 мм, технического карбида кремния фракции менее 10 мкм и углерода С-1, взятых в мольном соотношении 3 $Ti/1,25 SiC/0,75 C$. Механоактивацию шихты проводили в планетарной мельнице «САНД» при частоте вращения барабана мельницы от 280 $мин^{-1}$ в вакууме ($P < 10$ Па) на протяжении 3 ч. Искровое плазменное спекание порошковых композиций осуществляли на установке Dr. Sinter SPS-1050b в графитовой пресс-форме при температуре 1300 °С и давлении 30 МПа в течение 25 мин. Фазовый состав полученного композиционного материала соответствует ~85% карбосилицида титана и ~15% карбида титана. Методика синтеза и материалы исследования подробно описаны в работе [18].

Для проведения электрохимических измерений образцы помещали в специально изготовленные фторопластовые держатели и заливали полимеризованной эпоксидной смолой, оставляя неизолированной только рабочую поверхность электродов, которая составляла 3,14 $см^2$. Все приведенные в работе удельные величины отнесены к единице геометрической площади поверхности электродов.

Электрохимические измерения проводили при температуре 25 °С в условиях естественной аэрации в перемешиваемых растворах x М H_2SO_4 +

+ (0,5- x) М Na_2SO_4 ($x = 0,5; 0,35; 0,20; 0,05$); величины рН исследованных электролитов составляют 0,4-1,8. 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, и реактивы H_2SO_4 , Na_2SO_4 квалификации «х.ч.».

Измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280С в электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным и анодным отделениями. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновый электрод. Потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

Перед проведением измерений рабочую поверхность электродов шлифовали абразивными бумагами с последовательным уменьшением размера зерна, обезжиривали этиловым спиртом, ополаскивали рабочим раствором. После погружения в раствор электрод подвергали катодной поляризации при плотности тока 0,5 $мА/см^2$ в течение 10 мин, затем регистрировали спектры импеданса. Перед измерением спектров импеданса при каждом потенциале проводили потенциостатическую поляризацию электрода до установления практически постоянного значения тока. Измерения импеданса проводили, изменяя потенциал с определенным шагом в сторону снижения. На основе полученных значений i для данного значения E строили катодные потенциостатические кривые. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот ($\omega/2\pi$) составлял от 20 кГц до 0,008 Гц (10 точек на декаду при равномерном распределении по логарифмической шкале), амплитуда переменного сигнала – 5-10 мВ.

При измерениях и обработке данных использовали программы CorrWare2, ZPlot2, ZView2 (Scribner Associates, Inc.). Доверительные интервалы рассчитывали при уровне значимости, равном 0,05.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катодные потенциостатические кривые Ti_3SiC_2/TiC -электрода, исправленные на омическое падение потенциала [19], в растворах серной кислоты приведены на рис. 1. Катодные кривые имеют однотипный вид, характеризуются наличием тафельского участка с наклоном $b \approx -(0,060-0,062)$ В и константой $a \approx -(0,44-0,45)$ В (табл. 1).

Уменьшение кислотности электролита вызывает смещение поляризационных кривых $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ -электрода в катодную область и снижение скорости р.в.в. (при $E = \text{const}$); величины $(\partial E/\partial \ln i)_i$ и $(\partial \lg i/\partial pH)_E$ составляют $-0,062 \pm 0,004$ В и $-1,0 \pm 0,03$, соответственно. На основе значений констант a и b в соответствии с [20] сделан вывод, что композиционный материал $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ в сернокислом электролите относится к материалам с невысоким перенапряжением выделения водорода и, таким образом, является перспективным для электролитического получения водорода.

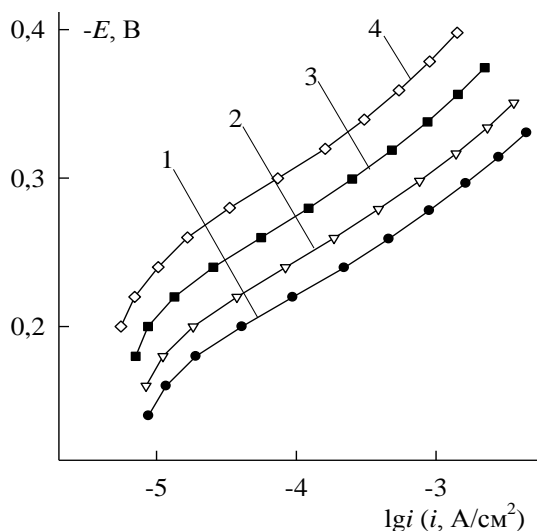


Рис. 1. Катодные потенциостатические кривые $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ -электрода в растворах x М H_2SO_4 + $(0,5-x)$ М Na_2SO_4 при x : 1 – 0,5; 2 – 0,35; 3 – 0,20; 4 – 0,05

Fig. 1. Cathodic polarization curves of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ electrode in solutions x М H_2SO_4 + $(0,5-x)$ М Na_2SO_4 at x : 1 – 0.5; 2 – 0.35; 3 – 0.20; 4 – 0.05

Таблица 1

Тафелевские константы для реакции выделения водорода на $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$

Table 1. Tafel constants for hydrogen evolution reaction on $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$

| Раствор | $-a$, В | $-b$, В |
|--|-----------------|-------------------|
| 0,5 М H_2SO_4 | $0,44 \pm 0,02$ | $0,060 \pm 0,002$ |
| 0,35 М H_2SO_4 + 0,15 М Na_2SO_4 | $0,45 \pm 0,02$ | $0,061 \pm 0,003$ |
| 0,20 М H_2SO_4 + 0,30 М Na_2SO_4 | $0,45 \pm 0,02$ | $0,061 \pm 0,003$ |
| 0,05 М H_2SO_4 + 0,45 М Na_2SO_4 | $0,45 \pm 0,03$ | $0,062 \pm 0,004$ |

Спектры импеданса $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ -электрода при потенциалах тафелевской области во всех исследованных растворах представляют собой сочетание емкостной полуокружности при высоких частотах и индуктивной дуги при низких частотах (рис. 2, где Z' и Z'' – действительная и мнимая составляющие импеданса).

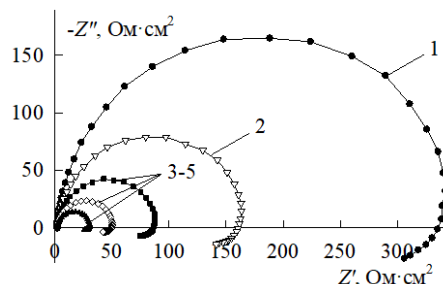


Рис. 2. Спектры импеданса $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ -электрода в 0,5 М H_2SO_4 при $-E$, В: 1 – 0,22; 2 – 0,24; 3 – 0,26; 4 – 0,28; 5 – 0,30

Fig. 2. Impedance spectra of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ electrode in 0.5 М H_2SO_4 at $-E$, V: 1 – 0.22; 2 – 0.24; 3 – 0.26; 4 – 0.28; 5 – 0.30

Вид спектров импеданса $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ -электрода указывает на стадийный характер р.в.в.; для их описания требуется не менее двух временных констант. Регистрация индуктивного импеданса в области низких частот свидетельствует о том, что р.в.в. протекает по маршруту разряд – электрохимическая десорбция. Согласно [21] индуктивный импеданс может появиться только при удалении адсорбированного атомарного водорода H_{ads} через стадию электрохимической десорбции и не может появиться в случае механизма разряд – рекомбинация.

Для моделирования р.в.в. на $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ использована эквивалентная электрическая схема, представленная на рис. 3. В этой схеме: R_s – сопротивление электролита, R_1 – сопротивление переноса заряда, сопротивление R_2 и емкость C_2 описывают адсорбцию атомарного водорода H_{ads} на поверхности электрода, элемент постоянной фазы CPE_1 моделирует двойнослойную емкость на неоднородной поверхности твердого электрода. Сопротивления R_1 и R_2 зависят от кинетических параметров обеих стадий р.в.в.; при $R_2 < 0$ и $C_2 < 0$ схема на рис. 3 соответствует спектрам импеданса с индуктивностью в области низких частот. Физический смысл элементов R_1 , R_2 , C_2 обсуждается в работах [22, 23]. Импеданс элемента CPE_1 равен [19]:

$$Z_{\text{CPE}_1} = Q^{-1}(j\omega)^{-p},$$

где Q – численное значение адмиттанса при $\omega = 1$ рад/с, p – параметр, характеризующий фазовый угол CPE_1 .

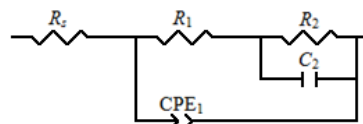


Рис. 3. Эквивалентная электрическая схема для $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ -электрода в сернокислом электролите при потенциалах выделения водорода

Fig. 3. Equivalent electrical circuit for $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ electrode in sulfuric acid solution at the range of potentials of hydrogen evolution

Эквивалентная схема на рис. 3 с отрицательными R_2 и C_2 удовлетворительно описывает экспериментальные спектры импеданса $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ -электрода. Статистический критерий χ^2 и сумма квадратичных отклонений, вычисленные в ZView2 (при использовании статистических весов, выраженных через обратную величину модуля импеданса), составляют $(0,7-2,2) \cdot 10^{-4}$ и $(0,6-2,1) \cdot 10^{-2}$, соответственно; ошибка определения значений параметров R_3 , R_1 и CPE_1 не превышает 1-3%, параметров R_2 и C_2 – 5-8%. Значения элементов схемы приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения параметров эквивалентной схемы на рис. 3 для $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ -электрода в 0,5 М H_2SO_4

Table 2. The values of the equivalent electrical circuit in Fig. 3 for $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ electrode in 0.5 M H_2SO_4

| $-E$, В | R_1 , Ом·см ² | $-R_2$, Ом·см ² | $-C_2$, Ф·см ⁻² | $Q_1 \cdot 10^4$, Ф·см ⁻² ·с ^(p_1-1) | p_1 |
|----------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--|-------|
| 0,22 | 356,3 | 67,6 | 0,139 | 7,12 | 0,957 |
| 0,24 | 167,1 | 31,0 | 0,210 | 6,94 | 0,961 |
| 0,26 | 87,5 | 16,2 | 0,370 | 6,85 | 0,962 |
| 0,28 | 48,8 | 8,6 | 0,591 | 6,70 | 0,967 |
| 0,30 | 28,7 | 4,7 | 0,874 | 6,75 | 0,964 |

Вычисленные значения элементов фарадеевского импеданса ($X = R_1, |R_2|, |C_2|$) проанализированы в зависимости от потенциала в полулогарифми-

ческих координатах. Во всех исследованных растворах на $\lg X, E$ -зависимостях, исправленных на омическое падение потенциала, регистрируется линейное снижение величин $\lg R_1, \lg |R_2|$ и повышение величины $\lg |C_2|$ с ростом катодной поляризации. На рис. 4 представлены $\lg X, E$ -зависимости для $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ -электрода в 0,5 М H_2SO_4 , в табл. 3 указаны величины наклонов $(\partial \lg X / \partial E)_{pH}$ для всех растворов.

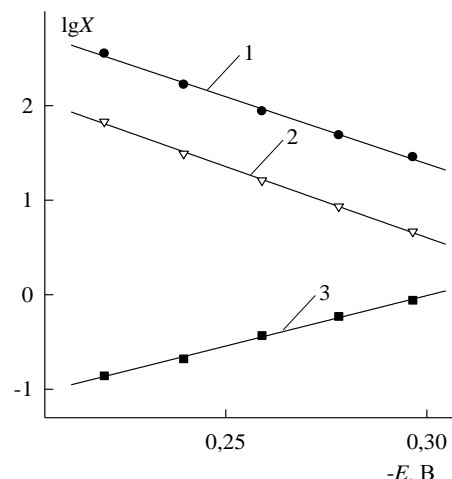


Рис. 4. Зависимости $\lg X$ (X : 1 – R_1 , 2 – $|R_2|$, 3 – $|C_2|$) от потенциала $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ -электрода в 0,5 М H_2SO_4 . Единицы измерения: R_1 и R_2 – в Ом·см², C_2 – в Ф/см²

Fig. 4. The dependences of $\lg X$ (X : 1 – R_1 , 2 – $|R_2|$, 3 – $|C_2|$) on the potential of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ electrode in 0.5 M H_2SO_4 . Values of R_1 and R_2 are in Ohm·cm², C_2 in F/cm²

Таблица 3

Величины наклонов $(\partial \lg X / \partial E)_{pH}$ ($X = R_1, |R_2|, |C_2|$) для $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ -электрода в растворах серной кислоты

Table 3. The values of $(\partial \lg X / \partial E)_{pH}$ ($X = R_1, |R_2|, |C_2|$) slopes for $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ electrode in sulfuric acid solutions

| Раствор | $\left(\frac{\partial \lg R_1}{\partial E}\right)_{pH}, \text{B}^{-1}$ | $\left(\frac{\partial \lg R_2 }{\partial E}\right)_{pH}, \text{B}^{-1}$ | $\left(\frac{\partial \lg C_2 }{\partial E}\right)_{pH}, \text{B}^{-1}$ |
|--|--|--|--|
| 0,5 М H_2SO_4 | 14,2±0,1 | 14,9±0,2 | -10,7±0,2 |
| 0,35 М H_2SO_4 + 0,15 М Na_2SO_4 | 14,1±0,1 | 15,2±0,2 | -10,8±0,3 |
| 0,20 М H_2SO_4 + 0,30 М Na_2SO_4 | 13,8±0,2 | 15,1±0,2 | -10,1±0,3 |
| 0,05 М H_2SO_4 + 0,45 М Na_2SO_4 | 13,9±0,2 | 15,0±0,3 | -10,5±0,3 |

Параллельный ход $\lg R_1, E$ - и $\lg |R_2|, E$ -зависимостей и рост величины $\lg |C_2|$ с понижением потенциала являются характерными для механизма разряд – электрохимическая десорбция, в котором обе стадии необратимы и имеют неравные коэффициенты переноса, при выполнении изотермы адсорбции Ленгмюра для H_{ads} [24]. По соотношению, приведенному в работе [24], рассчитан коэффициент переноса скорость-определяющей стадии р.в.в. на $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$, который составил ~0,82–0,84 (в зависимости от кислотности электролита). Большое значение коэффициента переноса лимитирующей

стадии может быть связано с высокой адсорбционной способностью компонентов композиционного материала по отношению к атомарному водороду. Так, авторами [25, 26] показано, что карбиды переходных металлов относятся к материалам, обладающим высокой энергией связи металл-водород; отмечено, что энергия адсорбции водорода на карбидах заметно выше по сравнению с соответствующими исходными металлами.

ВЫВОДЫ

На основе поляризационных и импедансных измерений показано, что реакция выделения

водорода на композиционном материале Ti_3SiC_2/TiC в серноокислом электролите протекает по маршруту разряд – электрохимическая десорбция, в котором обе стадии необратимы и имеют неравные коэффициенты переноса; для адсорбированного атомарного водорода выполняется изотерма адсорбции Ленгмюра. Сделан вывод, что композиционный материал Ti_3SiC_2/TiC в серноокислом электролите относится к материалам с невысоким перенапряжением выделения водорода и, таким образом, является перспективным для электролитического получения водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Eftekhari A.** // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. N 16. P. 11053-11077. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.125.
2. **Кузьминых М.М., Пантелеева В.В., Шейн А.Б.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 3. С. 59-64. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5750.
3. **Пантелеева В.В., Симонов Г.А., Шейн А.Б., Милосердов П.А., Горшков В.А.** // *Конденсир. среды и межфаз. границы*. 2022. Т. 24. № 2. С. 256-264. DOI: 10.17308/kcmf.2022.24/9266.
4. **Пономарева А.Е., Пантелеева В.В., Шейн А.Б.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 3. С. 52-59. DOI: 10.6060/ivkkt.20226503.6495.
5. **Verma J., Goel S.** // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2022. V. 47. N 92. P. 38964-38982. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.09.075.
6. **Jaccaud M., Leroux F., Millet J.C.** // *Mater. Chem. Phys.* 1989. V. 22. N 1-2. P. 105-119. DOI: 10.1016/0254-0584(89)90033-3.
7. **Safizadeh F., Ghali E., Houlachi G.** // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. N 1. P. 256-274. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.10.109.
8. **Wirth S., Harnisch F., Weinmann M., Schröder U.** // *Appl. Catal. B: Environ.* 2012. V. 126. P. 225-230. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.07.023.
9. **Syugaev A.V., Lyalina N.V., Lomaeva S.F., Reshetnikov S.M.** // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2012. V. 48. N 5. P. 515-519. DOI: 10.1134/S2070205112050127.
10. **Chen W., Muckerman J.T., Fujita E.** // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. P. 8896-8909. DOI: 10.1039/C3CC44076A.
11. **Michalsky R., Zhang Y., Peterson A.A.** // *ACS Catal.* 2014. V. 4. P. 1274-1278. DOI: 10.1021/cs500056u.
12. **Regmi Y.N., Waetzig G.R., Duffee K.D., Schmuecker S.M., Thode J.M., Leonard B.M.** // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. P. 10085-10091. DOI: 10.1039/C5TA01296A.
13. **Sokol M., Natu V., Kota S., Barsoum M.W.** // *Trends Chem.* 2019. V. 1. N 2. P. 210-223. DOI: 10.1016/j.trechm.2019.02.016.
14. **Zhang Z., Duan X., Jia D., Zhou Y., Sybrand Z.** // *J. Eur. Ceramic Soc.* 2021. V. 41. N 7. P. 3851-3878. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.02.002.
15. **Jovic V.D., Jovic B.M., Gupta S., El-Raghy T., Barsoum M.W.** // *Corros. Sci.* 2006. V. 48. N 12. P. 4274-4282. DOI: 10.1016/j.corsci.2006.04.005.
16. **Rosli N.F., Nasir M.Z.M., Antonatos N., Sofer Z., Dash A., Gonzalez-Julian J., Fisher A.C., Webster R.D., Pumera M.** // *ACS Appl. Nano Mater.* 2019. V. 2. N 9. P. 6010-6021. DOI: 10.1021/acsanm.9b01526.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Пермского научно-образовательного центра «Рациональное недропользование», 2022 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, 2022.

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

REFERENCES

1. **Eftekhari A.** // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. N 16. P. 11053-11077. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.125.
2. **Kuzminykh M.M., Panteleeva V.V., Shein A.B.** // *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 2. P. 59-64 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5750.
3. **Panteleeva V.V., Simonov G.A., Shein A.B., Miloserdov P.A., Gorshkov V.A.** // *Kondens. Sredy Mezhsfazn. Gratsitsy*. 2022. V. 24. N 2. P. 256-264 (in Russian). DOI: 10.17308/kcmf.2022.24/9266.
4. **Ponomareva A.E., Panteleeva V.V., Shein A.B.** // *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 3. P. 52-59 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226503.6495.
5. **Verma J., Goel S.** // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2022. V. 47. N 92. P. 38964-38982. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.09.075.
6. **Jaccaud M., Leroux F., Millet J.C.** // *Mater. Chem. Phys.* 1989. V. 22. N 1-2. P. 105-119. DOI: 10.1016/0254-0584(89)90033-3.
7. **Safizadeh F., Ghali E., Houlachi G.** // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. N 1. P. 256-274. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.10.109.
8. **Wirth S., Harnisch F., Weinmann M., Schröder U.** // *Appl. Catal. B: Environ.* 2012. V. 126. P. 225-230. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.07.023.
9. **Syugaev A.V., Lyalina N.V., Lomaeva S.F., Reshetnikov S.M.** // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2012. V. 48. N 5. P. 515-519. DOI: 10.1134/S2070205112050127.
10. **Chen W., Muckerman J.T., Fujita E.** // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. P. 8896-8909. DOI: 10.1039/C3CC44076A.
11. **Michalsky R., Zhang Y., Peterson A.A.** // *ACS Catal.* 2014. V. 4. P. 1274-1278. DOI: 10.1021/cs500056u.
12. **Regmi Y.N., Waetzig G.R., Duffee K.D., Schmuecker S.M., Thode J.M., Leonard B.M.** // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. P. 10085-10091. DOI: 10.1039/C5TA01296A.
13. **Sokol M., Natu V., Kota S., Barsoum M.W.** // *Trends Chem.* 2019. V. 1. N 2. P. 210-223. DOI: 10.1016/j.trechm.2019.02.016.
14. **Zhang Z., Duan X., Jia D., Zhou Y., Sybrand Z.** // *J. Eur. Ceramic Soc.* 2021. V. 41. N 7. P. 3851-3878. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.02.002.
15. **Jovic V.D., Jovic B.M., Gupta S., El-Raghy T., Barsoum M.W.** // *Corros. Sci.* 2006. V. 48. N 12. P. 4274-4282. DOI: 10.1016/j.corsci.2006.04.005.

17. **Kumar K.P.A., Alduhaish O., Pumera M.** // *Electrochem. Commun.* 2021. V. 125. 106977. DOI: 10.1016/j.elecom.2021.106977.
18. **Анциферов В.Н., Каченюк М.Н., Сметкин А.А.** // *Новые огнеупоры.* 2015. № 4. С. 16-19. DOI: 10.17073/1683-4518-2015-4-16-19.
19. **Orazem M.E., Tribollet B.** *Electrochemical Impedance Spectroscopy.* Hoboken: John Wiley and Sons. 2008. 533 p.
20. **Conway B.E., Bai L., Sattar M.A.** // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1987. V. 12. N 9. P. 607-621. DOI: 10.1016/0360-3199(87)90002-4.
21. **Diard J.-P., Le Gorrec B., Maximovitch S.** // *Electrochim. Acta.* 1990. V. 35. N 6. P. 1099-1108. DOI: 10.1016/0013-4686(90)90049-6.
22. **Harrington D.A., Conway B.E.** // *Electrochim. Acta.* 1987. V. 32. N 12. P.1703-1712. DOI: 10.1016/0013-4686(87)80005-1.
23. **Lasia A.** *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications.* New York: Springer. 2014. 367 p.
24. **Kichigin V.I., Shein A.B.** // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 138. P. 325-333. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.06.114.
25. **Kitchin J.R., Nørskov J.K., Barteau M.A., Chen J.G.** // *Catal. Today.* 2005. V. 105. N 1. P. 66-73. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.04.008.
26. **Medford A.J., Vojvodic A., Studt F., Abild-Pedersen F., Nørskov J.K.** // *J. Catal.* 2012. V. 290. P. 108-117. DOI: 10.1016/j.jcat.2012.03.007.
16. **Rosli N.F., Nasir M.Z.M., Antonatos N., Sofer Z., Dash A., Gonzalez-Julian J., Fisher A.C., Webster R.D., Pumera M.** // *ACS Appl. Nano Mater.* 2019. V. 2. N 9. P. 6010-6021. DOI: 10.1021/acsanm.9b01526.
17. **Kumar K.P.A., Alduhaish O., Pumera M.** // *Electrochem. Commun.* 2021. V. 125. 106977. DOI: 10.1016/j.elecom.2021.106977.
18. **Antsiferov V.N., Kachenyuk M.N., Smetkin A.A.** // *Novye Ogneupory.* 2015. N 4. P. 16-19 (in Russian). DOI: 10.17073/1683-4518-2015-4-16-19.
19. **Orazem M.E., Tribollet B.** *Electrochemical Impedance Spectroscopy.* Hoboken: John Wiley and Sons. 2008. 533 p.
20. **Conway B.E., Bai L., Sattar M.A.** // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1987. V. 12. N 9. P. 607-621. DOI: 10.1016/0360-3199(87)90002-4.
21. **Diard J.-P., Le Gorrec B., Maximovitch S.** // *Electrochim. Acta.* 1990. V. 35. N 6. P. 1099-1108. DOI: 10.1016/0013-4686(90)90049-6.
22. **Harrington D.A., Conway B.E.** // *Electrochim. Acta.* 1987. V. 32. N 12. P.1703-1712. DOI: 10.1016/0013-4686(87)80005-1.
23. **Lasia A.** *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications.* New York: Springer. 2014. 367 p.
24. **Kichigin V.I., Shein A.B.** // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 138. P. 325-333. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.06.114.
25. **Kitchin J.R., Nørskov J.K., Barteau M.A., Chen J.G.** // *Catal. Today.* 2005. V. 105. N 1. P. 66-73. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.04.008.
26. **Medford A.J., Vojvodic A., Studt F., Abild-Pedersen F., Nørskov J.K.** // *J. Catal.* 2012. V. 290. P. 108-117. DOI: 10.1016/j.jcat.2012.03.007.

Поступила в редакцию 29.11.2022

Принята к опубликованию 03.06.2023

Received 29.11.2022

Accepted 03.06.2023