

**Для цитирования:**

Шамсутдинов А.Ш., Шеин 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.

**For citation:**

Shamsutdinov A.Sh., Shein A.B. Cathode hydrogen evolution on cobalt monosilicide in sulfuric acid solutions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 63–69.

УДК 541.138.3

**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: anatology173@yandex.ru, ashein@psu.ru (✉)

**КАТОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА МОНОСИЛИЦИДЕ КОБАЛЬТА В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

*Методами поляризационных и импедансных измерений исследованы кинетические закономерности реакции выделения водорода на моносилициде кобальта в растворах  $H_2SO_4$ . Показано, что катодное выделение водорода на  $CoSi$  в сернокислом электролите протекает по маршруту разряд – электрохимическая десорбция при ленгмюровской изотерме адсорбции водорода. Реакция протекает с диффузионным контролем, поскольку для  $CoSi$  хорошо выполняется эквивалентная электрическая схема, учитывающая реакцию абсорбции водорода.*

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

UDC 541.138.3

**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: anatology173@yandex.ru (✉), ashein@psu.ru

**CATHODE HYDROGEN EVOLUTION ON COBALT MONOSILICIDE IN SULFURIC ACID SOLUTIONS**

*The kinetics of hydrogen evolution reaction on cobalt monosilicide  $CoSi$  in sulfuric acid solutions was studied using methods of polarization and impedance measurements. Electrochemical impedance of  $CoSi$  was studied in solutions of 0.5 M  $H_2SO_4$ , and 0.05 M  $H_2SO_4$  + 0.45 M  $Na_2SO_4$  at 20 °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 cm<sup>2</sup>. 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 cathode and anode compartments separated with a porous glass diaphragm. Potentials  $E$  were changed from low to high cathode polarizations. Before recording an impedance spectrum at each potential value, the electrode was polarized 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 1255 and potentiostat Solartron 1287 (Solartron Analytical) at 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 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> polarization curve for CoSi-electrode has Tafel plot with the slope  $b = 0.088$  V. In 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.45 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> the slope of polarization curve is equal to 0.139 V. The constant  $a$  in Tafel equation ( $E = a + blgi$ ) for CoSi was equal to 0.52 V in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.71 V in 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.45 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. It means that cobalt monosilicide belongs to the group of materials with the average overvoltage. Nyquist diagrams consist of two semicircles in capacitive high-frequency and low-frequency region. 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 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at the range of investigated potentials the equivalent circuit was used which allows taking into consideration the penetration of atomic hydrogen into the cathode material and diffusion processes. In order to analyze impedance data we used the diagnostic criteria for hydrogen evolution reaction mechanisms in acidic solutions based on the dependence of equivalent circuit elements on the overvoltage and H<sup>+</sup> ion 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 was considered. Hydrogen evolution reaction on CoSi electrode in acidic solutions is discussed using the proposed criteria. Hydrogen evolution reaction on CoSi in sulfuric acid solution was shown to proceed through the discharge – electrochemical desorption route with the Langmuir isotherm for hydrogen adsorption. The reaction proceeds with the diffusion control because for CoSi the equivalent circuit taking into account the hydrogen absorption works well.*

**Key words:** hydrogen evolution reaction, cobalt silicide CoSi, sulfuric acid solution, impedance

Процессы электрохимического окисления и выделения водорода на переходных металлах имеют фундаментальное и прикладное значение. Их изучение с позиций электрокатализа актуально в связи с развитием экологически чистых источников энергии, нуждающихся в разработке каталитически активных материалов.

Исследования кинетики и механизма реакции выделения водорода (РВВ) на силицидах переходных металлов немногочисленны [1-8], хотя в ряде работ показана их перспективность в качестве электродных материалов для электрокатализа РВВ [2,3,6-8]. Так в работе [2] показано, что электрокаталитическая активность силицидов во многом коррелирует с активностью соответствующих металлов.

В работе [1] имеются данные о кинетике РВВ на NiSi в перхлоратных растворах с pH 0,04 и 10,8. В кислом растворе плотности тока на моно-

силициде никеля выше плотностей тока на Ni-электрод; коэффициент  $b$  в уравнении Тафеля равен 113 мВ; лимитирующей стадией РВВ считается стадия разряда ионов водорода. В растворе с pH 10,8 коэффициент  $b$  составляет 145 мВ [1]. Более подробные сведения о кинетике РВВ на силицидах металлов группы железа в кислых растворах можно найти в работах [3, 4]. Установлено [3], что на Co<sub>2</sub>Si и CoSi в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> плотности катодного тока выше плотностей тока на Со-электрод. Активность силицидов кобальта в РВВ в растворе серной кислоты можно существенно повысить анодной обработкой этих материалов в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или в 1 М NaOH [4].

Некоторые исследования указывают на перспективность силицидов как электродных материалов для электрокатализа РВВ в щелочных растворах [7]. Авторы работы [7] показали, что перенапряжение выделения водорода при 200 мА/см<sup>2</sup>

на  $\text{NiSi}_2$  в 15%  $\text{NaOH}$  + 17%  $\text{NaCl}$  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  $\text{NiSi}$  и  $\text{NiSi}_2$ , результаты [7] говорят о перспективности силицидов как электрокатализаторов РВВ.

Ранее [5, 6, 9] исследованы кинетика и механизм РВВ на силицидах кобальта с низким и высоким содержанием кремния ( $\text{Co}_2\text{Si}$  и  $\text{CoSi}_2$ ) с использованием поляризационных измерений и спектроскопии электрохимического импеданса. В данной работе изучена РВВ на моносилициде кобальта ( $\text{CoSi}$ ) в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые электроды были изготовлены из моносилицида кобальта  $\text{CoSi}$ , полученного из кремния КПЗ-1 (99,99 масс.% Si) и электролитического кобальта К-0 (99,98 масс.% Co) в печи «Редмет-8» вытягиванием из расплава со скоростью 0,4 мм/мин. Рабочая площадь поверхности электродов составляла 0,4-0,6  $\text{cm}^2$ . Поверхность электродов последовательно обрабатывали на тонкой шлифовальной бумаге марки P1000 и P2000, очищали этиловым спиртом, промывали рабочим раствором.

Растворы 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,45 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  приготавливали из реактивов квалификации «х.ч.» и деионизованной воды, полученной на установке Milli-Q (удельное сопротивление воды – 18,2 МОм·см, содержание органического углерода – 4 мкг/л). Растворы деаэрировали водородом (чистота 99,999%), полученным электролитически в генераторе водорода «Кулон-16». Температура растворов 20 °С.

Измерения импеданса проводились в диапазоне частот от 20 кГц до 0,01 Гц в потенциостатическом режиме поляризации с помощью установки Solartron 1280С (Solartron Analytical). Амплитуда переменного сигнала 10 мВ. Потенциал  $E$  электрода изменяли от более низких катодных поляризаций к более высоким. Потенциалы приводят в шкале стандартного водородного электрода.

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

В качестве критерия оценки эквивалентных схем на их пригодность для моделирования экспериментальных спектров импеданса исполь-

зовали параметр  $\chi^2$  (хи-квадрат, вычисляется в ZView2); эквивалентная схема считалась удовлетворительной при  $\chi^2 < 10^{-3}$  (при использовании весовых коэффициентов, рассчитанных по экспериментальным значениям модуля импеданса).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катодные поляризационные кривые  $\text{CoSi}$ -электрода в растворах 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,45 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  приведены на рис. 1.

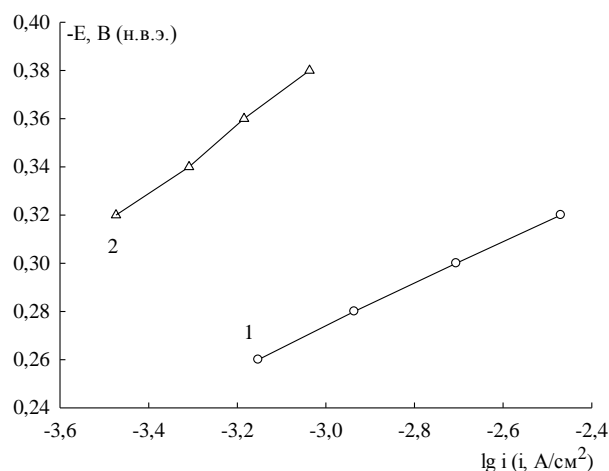


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые для  $\text{CoSi}$ -электрода в растворах серной кислоты: 1 – 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 – 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,45 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Fig. 1. Cathodic polarization curves for  $\text{CoSi}$  in sulphuric acid solutions: 1 – 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 – 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,45 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

В 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  поляризационная кривая  $\text{CoSi}$ -электрода имеет тафелевский участок с наклоном  $b = 0,088$  В. При изменении концентрации раствора (0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,45 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), поляризационная кривая имеет схожий вид и тафелевский наклон составляет 0,139 В. Постоянная  $a$  в уравнении Тафеля ( $E = a + b \lg i$ ) для  $\text{CoSi}$  равна 0,52 в 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,71 В в 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,45 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Это значит, что моносилицид кобальта попадает в группу материалов со средним перенапряжением выделения водорода.

При уменьшении концентрации ионов водорода в растворе на порядок величины потенциал сдвигается в отрицательном направлении менее, чем на 100 мВ, а плотность тока уменьшается на ~1,0 порядка величины.

Спектры импеданса  $\text{CoSi}$ -электрода в растворе 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в катодной области потенциалов приведены на рис. 2. Графики Найквиста состоят из двух емкостных полуокружностей в высокочастотной и низкочастотной области. На графике зависимости фазового угла от логарифма частоты переменного тока ( $\varphi - \lg f$ ) имеется сим-

метричный максимум. При повышении потенциала импеданс уменьшается. Низкочастотную полуокружность нельзя объяснить нестационарностью системы, т.к. ток достигал постоянного значения и слабо изменялся со временем.

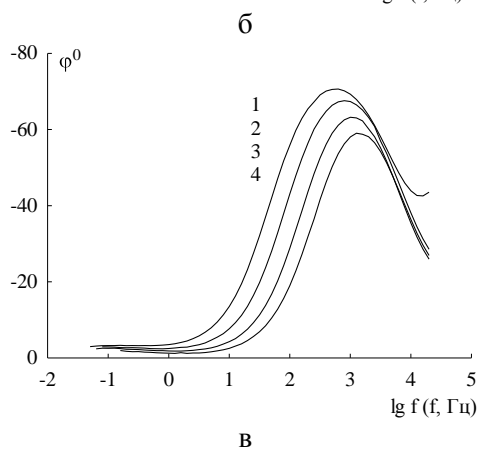
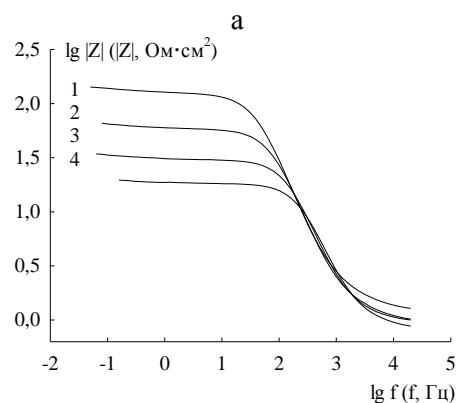
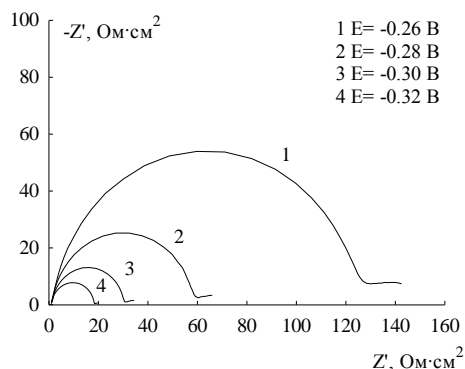


Рис. 2. Графики Найквиста (а) и Бode (б) для CoSi-электрода в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при потенциале E, В: 1 – -0,26; 2 – -0,28; 3 – -0,30; 4 – -0,32

Fig. 2. Nyquist (a) and Bode (б) plots for CoSi in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at E, V: 1 – -0.26; 2 – -0.28; 3 – -0.30; 4 – -0.32

Спектры импеданса силицидов кобальта 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) [6].

Для описания поведения CoSi – электрода в растворе 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в данной области потенциалов использована схема, представленная на рис. 3, которая учитывает проникновение атомарного водорода в материал катода и диффузионные процессы.

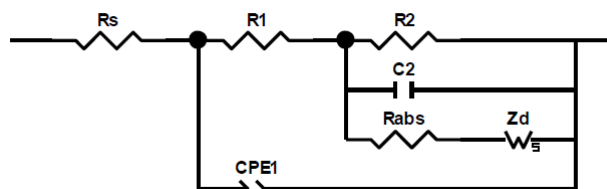


Рис. 3. Эквивалентная электрическая схема для CoSi-электрода в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в области потенциалов от -0,26 до -0,32 В

Fig. 3. Equivalent circuit for CoSi electrode in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at ΔE = -0.26... -0.32 V

В модели: R<sub>s</sub> – сопротивление раствора, R<sub>1</sub> – сопротивления переноса заряда, сопротивление R<sub>2</sub> и емкость C<sub>2</sub> описывают адсорбцию атомарного водорода на поверхности электрода.

Учитывая неоднородность электродной поверхности, двойнослойная емкость была заменена элементом постоянной фазы CPE1, импеданс которого равен:

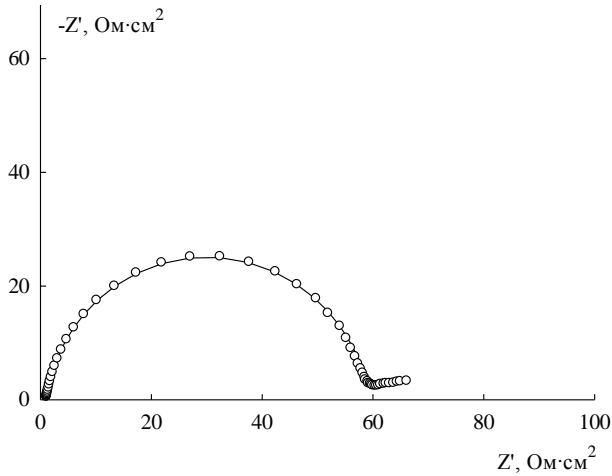
$$Z_{CPE1} = Q^{-1}(j\omega)^{-p},$$

при  $p = 1 - \delta$  – неидеальная емкость. CPE1 – элемент постоянной фазы, используемый для более точного описания электрических свойств двойного слоя на неоднородных поверхностях твердых электродов.

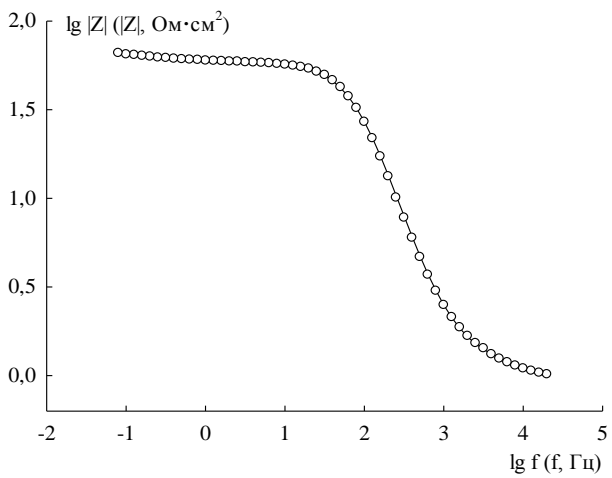
В этой схеме сопротивление R<sub>abs</sub> – это сопротивление перехода H<sub>ads</sub> из адсорбированного состояния в абсорбированное, Z<sub>d</sub> – импеданс диффузии водорода в объеме силицида кобальта. Поскольку толщина электрода (~ 5 мм) намного превышает глубину диффузии водорода в твердой фазе, в качестве Z<sub>d</sub> использовали короткозамкнутый конечный импеданс Варбурга,  $Z_d = R_d \text{th}(j\omega\tau_d)^{1/2} / (j\omega\tau_d)^{1/2}$ , R<sub>d</sub> – диффузионное сопротивление, τ<sub>d</sub> – характеристическое время диффузии.

Экспериментальный и расчетный (согласно схеме на рис. 3) спектры импеданса CoSi-электрода в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при E = -0,28 В приведены на рис. 4. Об удовлетворительном описании экспериментальных спектров импеданса эквивалентной схемой (рис. 3) говорят значения статистики χ<sup>2</sup>, которые составили (3-7)·10<sup>-5</sup>.

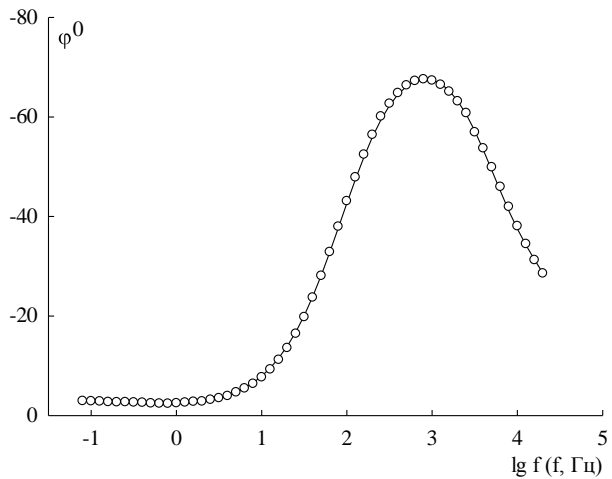
Результаты обработки спектров импеданса для CoSi-электрода в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для исследуемой области потенциалов приведены в табл. 1.



а



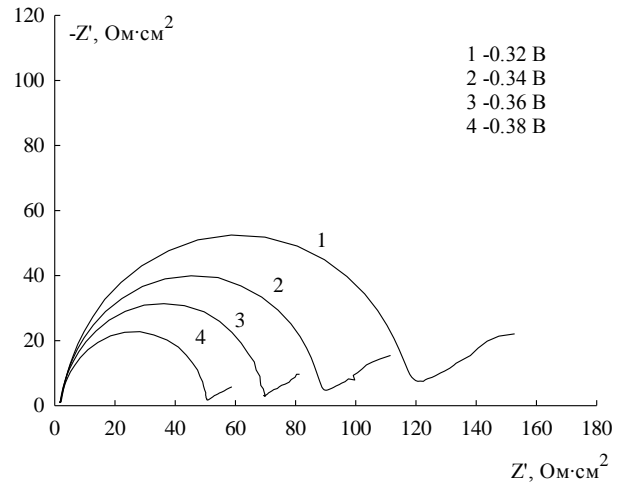
б



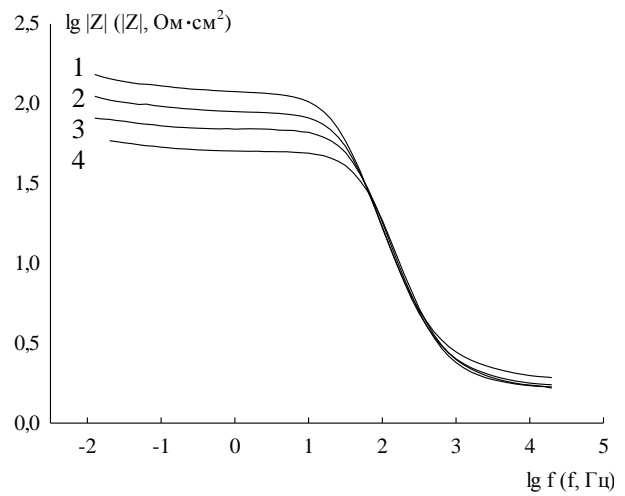
в

Рис. 4. Экспериментальный (точки) и расчетный (линия) спектры импеданса CoSi-электрода в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при E = -0,28 В

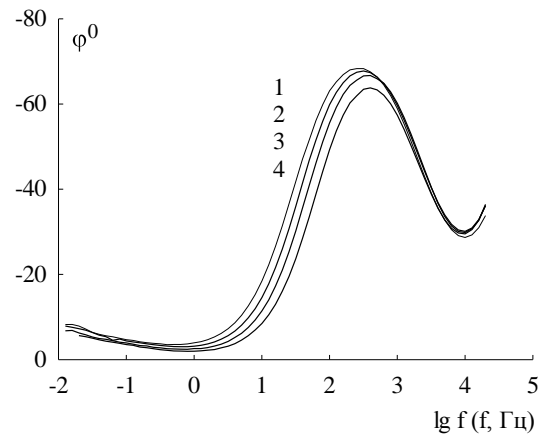
Fig. 4. Experimental (points) and simulated (line) impedance spectra for CoSi electrode in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at E = -0.28 V



а



б



в

Рис. 5. Графики Найквиста (а) и Бode (б, в) для CoSi-электрода в 0,05 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,45 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при потенциале E, В: 1 – -0,32; 2 – -0,34; 3 – -0,36; 4 – -0,38

Fig. 5. Nyquist (a) and Bode (б, в) plots for CoSi electrode in 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.45 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at E, V: 1 – -0.32; 2 – -0.34; 3 – -0.36; 4 – -0.38

Спектры импеданса CoSi-электрода в растворе 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,45 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в катодной области (рис. 5) имеют схожий вид со спектрами импеданса в 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, но их низкочастотные полуокружности имеют заметно больший радиус.

Результаты обработки спектров импеданса для CoSi-электрода в 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,45 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для исследуемой области потенциалов приведены в табл. 2.

В работе [9] 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).

Логарифмические зависимости трех параметров, характеризующих реакцию абсорбции во-

дорода ( $R_{abs}$ ,  $R_d$ ,  $\tau$ ) от потенциала  $E$  CoSi-электрода могут быть описаны уравнениями прямой. Наклоны зависимостей  $\lg R_{abs}$ ,  $E$  и  $\lg R_d$ ,  $E$  показывают уменьшение данных параметров с уменьшением потенциала. Заметно увеличение значения  $\tau$  при уменьшении концентрации раствора.

Аналогичные зависимости для параметров, характеризующих РВВ ( $R_1$ ,  $R_2$ ,  $C_2$ ), показывают, что с уменьшением концентрации раствора наблюдается увеличение параметров  $R_1$  и  $R_2$ . Зависимости параметров от  $E$  могут быть описаны уравнениями прямой линии. Сопротивления  $R_1$  и  $R_2$  уменьшаются при снижении  $E$ , но с разной скоростью; наклоны зависимостей  $\lg R_1$ ,  $E$  и  $\lg R_2$ ,  $E$  в 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> составляют -8,22 и -15,00, что больше, чем в 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,45 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (-6,30 и -9,38 соответственно). Значения параметра  $C_2$  близки. Со снижением потенциала значение емкости  $C_2$  увеличивается, наклоны кривой  $\lg R$ ,  $C_2$  составляют 8,67 и 8,79.

Таблица 1

Значения параметров эквивалентной схемы (рис. 3) для CoSi-электрода в 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в области потенциалов от -0,24 В до -0,32 В

Table 1. The values of the equivalent circuit parameters in Fig. 3 for CoSi in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $\Delta E = -0.24$  В ... -0.32 В

$E$ , В	$R_1$ , Ом·см <sup>2</sup>	$R_2$ , Ом·см <sup>2</sup>	$C_2 \cdot 10^6$ , Ф/см <sup>2</sup>	$R_{abs}$ , Ом·см <sup>2</sup>	$R_d$ , Ом·см <sup>2</sup>	$\tau_d$ , с	$p_d$	$Q \cdot 10^6$ , Ф/см <sup>2</sup> ·с <sup>(p-1)</sup>	$p$
-0,26	5,43	140,60	5,03	732,5	8717	36,50	0,713	42,897	0,872
-0,28	2,39	64,34	8,04	446,3	5181	14,98	0,834	52,682	0,873
-0,30	1,58	32,84	11,61	204,5	1025	7,51	0,739	52,582	0,875
-0,32	1,61	17,59	16,77	209,4	1652	5,45	0,840	53,457	0,886

Таблица 2

Значения параметров эквивалентной схемы (рис. 3) для CoSi-электрода в 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,45 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в области потенциалов от -0,32 В до -0,38 В

Table 2. The values of the equivalent circuit parameters in Fig. 3 for CoSi in 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.45 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $\Delta E = -0.32$  В ... -0.38 В

$E$ , В	$R_1$ , Ом·см <sup>2</sup>	$R_2$ , Ом·см <sup>2</sup>	$C_2 \cdot 10^6$ , Ф/см <sup>2</sup>	$R_{abs}$ , Ом·см <sup>2</sup>	$R_d$ , Ом·см <sup>2</sup>	$\tau_d$ , с	$p_d$	$Q \cdot 10^6$ , Ф/см <sup>2</sup> ·с <sup>(p-1)</sup>	$p$
-0,32	65,18	131,80	11,70	81,41	299,6	44,2	0,561	59,235	0,934
-0,34	47,88	97,95	16,31	63,44	227,7	49,5	0,563	56,291	0,947
-0,36	44,32	49,76	26,30	43,91	228,7	37,9	0,709	54,638	0,955
-0,38	29,93	36,19	26,28	38,59	231,0	36,5	0,699	54,567	0,958

Из работы [9] следует, что если  $R_1$ ,  $R_2$  и  $C_2$  существенно изменяются с потенциалом электрода или, если при постоянной  $C_2$  сопротивление  $R_1$  существенно зависит от  $E$ , то можно сделать вывод, что адсорбция атомарного водорода описывается уравнением изотермы Ленгмюра.

Ранее в работе [5] сделан вывод, что на Co<sub>2</sub>Si-электроде РВВ протекает по маршруту разряд – электрохимическая десорбция (маршрут Фольмера-Гейровского) при ленгмюровской изотерме адсорбции водорода. Для CoSi<sub>2</sub>-электрода в

области  $E > -0,3$  В вероятным маршрутом РВВ является разряд – рекомбинация (маршрут Фольмера-Тафеля); при  $E < -0,3$  В заметно влияние реакции абсорбции водорода на спектры импеданса.

Из полученных значений зависимостей элементов фарадеевского импеданса от  $E$  (табл. 1, 2) и после их обработки в полулогарифмических координатах (с учетом результатов работы [9]) можно сделать вывод о выполнении на CoSi изотермы адсорбции Ленгмюра для  $H_{алс}$ . Экспериментальные значения  $\partial \lg X / \partial E$  ( $X = R_1, R_2, C_2$ ) не

могут быть описаны с помощью механизма Фольмера-Тафеля. Данные близки к теоретическим значениям наклонов для механизма Фольмера – Гейровского, где реакция Гейровского – скорость-определяющая стадия, коэффициенты переноса реакций Фольмера и Гейровского  $\alpha_1 = \alpha_2$ . Понижение значений наклонов  $\partial \lg R_1 / \partial E$  и  $\partial \lg C_2 / \partial E$  по сравнению с теоретическими при высоких значениях потенциалов может быть объяснено протеканием реакции абсорбции водорода [9]. Согласно

[6, 9] на поверхности CoSi имеется тонкий оксидный слой, который восстанавливается при повышении катодной поляризации; при этом скорость образования  $H_2$  увеличивается, а реакция абсорбции водорода интенсифицируется и протекает со смешанным диффузионно-кинетическим контролем. При этом для CoSi хорошо выполняется эквивалентная схема, учитывающая реакцию абсорбции водорода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Shamsul Huq A.K.M., Rosenberg A.J.** Electrochemical behaviour of nickel compounds. I. The hydrogen evolution reaction on NiSi, NiAs, NiSb, NiS, NiTe<sub>2</sub> and their constituent elements. *J. Electrochem. Soc.* 1964. V. 111. N 3. P.270-278.
2. **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. P. 982-984.
3. **Поврозник В.С., Шейн А.Б.** Влияние внутренних и внешних на катодное выделение водорода на силицидах металлов группы железа в сернокислом электролите. *Защита металлов.* 2007. Т. 43. № 2. С. 216-221.
4. **Поврозник В.С., Шейн А.Б., Микова И.Н.** Влияние анодной обработки поверхности силицидов кобальта на реакцию выделения водорода. *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2008. Т. 44. № 6. С. 596-599.
5. **Кичигин В.И., Шейн А.Б.** Исследование механизма катодных процессов на силицидах кобальта методом электрохимической импедансной спектроскопии. *Вестн. Тамбов. ун-та. Сер.: естеств. и техн. науки.* 2013. Т. 18. № 5. С. 2209-2212.
6. **Kichigin V.I., Shein A.B.** Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions. *Electrochimica Acta.* 2015. V. 164. P. 260-266.
7. **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.
8. **Vijh A.K., Belanger 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.
9. **Kichigin V.I., Shein A.B.** Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta.* 2014. V. 138. P. 325-333.

#### 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, NiTe<sub>2</sub> and their constituent elements. *J. Electrochem. Soc.* 1964. V. 111. N 3. P.270-278.
2. **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. P. 982-984.
3. **Povroznik V.S., Shein A.B.** Environmental and inherent factors that affect hydrogen cathodic evolution on silicides of the iron family metals. *Zashchita Metallov.* 2007. V. 43. N 2. P. 216-221 (in Russian).
4. **Povroznik V.S., Shein A.B., Mikova I.N.** Effect of anodic surface treatment of cobalt silicides on the hydrogen evolution reaction. *Fizikokhimiya Poverkhnosti i Zashchita Materialov.* 2008. V. 44. N 6. P. 596-599 (in Russian).
5. **Kichigin V.I., Shein A.B.** Investigation of the mechanism of cathodic processes on cobalt silicides by the electrochemical impedance spectroscopy. *Vestn. Tambov. Un-ta. Ser.: Estestv. i. tekh. nauki.* 2013. V. 18. N 5. P. 2209-2212 (in Russian).
6. **Kichigin V.I., Shein A.B.** Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions. *Electrochimica Acta.* 2015. V. 164. P. 260-266.
7. **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.
8. **Vijh A.K., Belanger 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.
9. **Kichigin V.I., Shein A.B.** Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta.* 2014. V. 138. P. 325-333.

Поступила в редакцию 20.02.2016  
Принята к опубликованию 17.06.2016

Received 20.02.2016  
Accepted 17.06.2016