

УДК 541.138.3

DOI: 10.15372/KhUR2023473

EDN: XAZUXB

Катодное выделение водорода на дисилициде железа в щелочном электролите

И. С. ПОЛКОВНИКОВ, В. В. ПАНТЕЛЕЕВА, А. Б. ШЕИН

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь (Россия)

E-mail: igorsergeevichp@gmail.com

(Поступила 30.11.22; после доработки 06.02.23)

Аннотация

Методами поляризационных и импедансных измерений изучены кинетика и механизм реакции выделения водорода на FeSi_2 -электроде в растворах 0.25–1.0 М NaOH. Катодные поляризационные кривые дисилицида железа (FeSi_2) в исследованных растворах характеризуются тафельским участком с постоянными a и b , равными $(-0.78) - (-0.72)$ и $(-0.133) - (-0.128)$ В соответственно. Спектры импеданса FeSi_2 при потенциалах тафельской области представляют емкостную полуокружность со смещенным центром, которой на графике зависимости фазового угла от логарифма частоты переменного тока соответствует несимметричный максимум; величина импеданса электрода во всех растворах изменяется в соответствии с ходом поляризационных кривых. Для описания реакции выделения водорода на дисилициде железа использована эквивалентная электрическая схема, фарадеевский импеданс которой состоит из последовательно соединенных сопротивления переноса заряда и параллельной цепочки, отвечающей за адсорбцию атомарного водорода на поверхности и его диффузию в глубь материала электрода; схема также включает сопротивление электролита и импеданс емкости двойного электрического слоя, который моделируется элементом постоянной фазы. Показано, что результаты поляризационных и импедансных измерений для FeSi_2 -электрода 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; одновременно с реакцией выделения водорода протекает реакция абсорбции водорода материалом электрода с диффузионным контролем. Обнаружено, что дисилицид железа в щелочном электролите характеризуется невысоким перенапряжением выделения водорода и представляет перспективный электродный материал для электролитического получения водорода.

Ключевые слова: дисилицид железа, реакция выделения водорода, электрокатализ

ВВЕДЕНИЕ

Водород используется для накопления, хранения, транспортировки энергии и в настоящее время рассматривается в качестве перспективного энергоносителя для развития низкоуглеродной и бескарбоновой экономики, снижающей антропогенное влияние на климат [1–3]. Главными преимуществами использования водорода в качестве энергоносителя являются отсутствие

выбросов углекислого газа и образование в результате сгорания топлива воды, которая снова поступает в замкнутый цикл производства водорода.

Основные способы получения водорода в промышленности – паровая конверсия метана и его гомологов, газификация угля и электролиз воды [4]. Электролитический способ получения водорода является наиболее экологичным, характеризуется высокой чистотой получаемого

водорода, простотой технологического процесса, его непрерывностью, гибкостью и возможностью получения водорода непосредственно под давлением [4, 5]. В то же время электролиз имеет низкую производительность и высокую энергоемкость. Один из путей повышения эффективности электролитического способа заключается в снижении перенапряжения водородной реакции и, как следствие, уменьшении напряжения на электролизере. В связи с тем, что процесс является каталитическим (скорость реакции существенно зависит от природы электродного материала), исследователями активно ведется поиск новых материалов, проявляющих активность в реакции электролитического выделения водорода. В качестве катализаторов реакции выделения водорода (РВВ) исследовались металлы, сплавы, интерметаллические соединения, а также системы, содержащие различные соединения металлов с неметаллами (карбиды, сульфиды, силициды и др.) [6–8]. Отмечено, что в некоторых случаях введение неметалла в состав металлического электрода позволяет не только увеличить его каталитическую активность в водородной реакции, но и повысить коррозионную стойкость материала. Изучение силицидов переходных металлов как перспективных электродных материалов для водородной энергетики показало [6, 9–11], что эти соединения могут характеризоваться меньшим по сравнению с исходными металлами перенапряжением выделения водорода, обладают высокой коррозионной стойкостью и удовлетворительными эксплуатационными характеристиками.

Ранее нами [12] были исследованы электрокаталитическая активность дисилицида железа (FeSi_2) в реакции выделения водорода в растворе 1.0 М NaOH и влияние различных способов обработки поверхностного слоя на его активность в водородной реакции. Было отмечено, что анодное и высокотемпературное химическое травление FeSi_2 в щелочном электролите вызывает повышение скорости РВВ; последнее было объяснено развитием и изменением состава поверхности электрода, обусловленное селективным растворением кремния и диоксида кремния при воздействии щелочной среды. В данной работе с целью установления влияния концентрации щелочного электролита на кинетические закономерности РВВ и электрохимическую активность изучено катодное поведение FeSi_2 -электрода в растворах 0.25–1.0 М NaOH.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалом для исследования служил дисилицид железа FeSi_2 (α -фаза), который был получен методом Бриджмена в вакууме в резистивной печи с графитовым нагревателем. Синтезированные образцы имели цилиндрическую форму. Методика синтеза и материалы исследования описаны в [13, 14].

Для проведения электрохимических измерений образцы помещали в специально изготовленные фторопластовые держатели и заливали полимеризованной эпоксидной смолой, оставляя неизоллированной только рабочую поверхность электрода в форме диска, которая составляла 0.3 см². Все приведенные в работе удельные величины отнесены к единице геометрической площади поверхности электрода.

Электрохимические измерения проведены при температуре 20 °С в условиях естественной аэрации в неперемешиваемых растворах 0.25–1.0 М NaOH. 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 (Millipore, Франция), и NaOH (квалификация “х. ч.”). Измерения выполнены с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280C (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. Потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

Перед проведением измерений рабочую поверхность электрода шлифовали абразивными бумагами с последовательным уменьшением размера зерна, обезжиривали этиловым спиртом, ополаскивали рабочим раствором. После погружения в раствор электрод подвергали катодной поляризации при плотности тока (i), равной 0.5 мА/см², в течение 10 мин, затем выдерживали при потенциале (E) разомкнутой цепи до установления стационарного значения, далее регистрировали спектры импеданса (Z). Перед измерением спектров импеданса при каждом потенциале проводили потенциостатическую поляризацию электрода до установления практически постоянного значения тока, после чего начинали измерения импеданса при данном E и более низких потенциалах, изменяя потенциал с опреде-

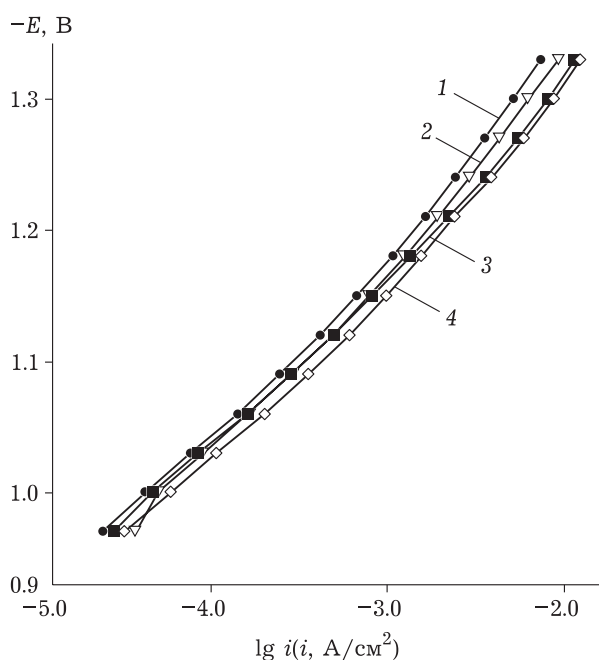


Рис. 1. Катодные потенциостатические кривые FeSi_2 -электрода в растворах NaOH концентраций 0.25 (1); 0.5 (2); 0.75 (3); 1.0 М (4).

ленным шагом. На основе полученных значений i для данного значения E строили катодные потенциостатические кривые. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот переменного тока f ($\omega/2\pi$), где ω – угловая частота (рад/с), составлял от 20 кГц до 0.02 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 ОБСУЖДЕНИЕ

Катодные потенциостатические кривые FeSi_2 -электрода в растворах 0.25–1.0 М NaOH (рис. 1) имеют однотипный вид и характеризуются наличием тафелевского участка при потенциалах E от –1.0 до –1.24 В с наклоном b от –0.133 до –0.128 В (табл. 1); при более низких значениях E отмечается повышение наклона $E, \lg i$ -кривых с ростом катодной поляризации. Постоянная a в уравнении Тафеля для FeSi_2 в этих растворах варьируется от –0.78 до –0.72 В, т. е. по классификации [15] дисилицид железа в щелочном электролите относится к материалам со средним перенапряжением выделения водорода.

В табл. 1. приведены кинетические параметры PVB на FeSi_2 -электроде в растворах 0.25–1.0 М NaOH и рассчитанные на основе поляризационных измерений величины плотности тока обмена (i_0) и коэффициента переноса (α) для лимитирующей стадии процесса. Кинетические параметры PVB на FeSi_2 -электроде при потенциалах тафелевской области близки к теоретическим для замедленной стадии переноса заряда (см. табл. 1) [15, 16].

Снижение перенапряжения выделения водорода на дисилициде железа при повышении концентрации электролита, а также небольшое превышение рассчитанных значений кинетических параметров над предсказываемыми теори-

ТАБЛИЦА 1

Кинетические параметры реакции выделения водорода на FeSi_2 -электроде в растворах 0.25–1.0 М NaOH

Раствор	$-a$, В	$-b$, В	$\left[\frac{\partial \lg i}{\partial \lg a_{\pm \text{NaOH}}} \right]_E^*$	$\left[\frac{\partial E}{\partial \lg a_{\pm \text{NaOH}}} \right]_{i'}^*$, В*	α	$i_0 \cdot 10^6$, А/см ²
0.25 М NaOH	0.78 ± 0.01	0.133 ± 0.002	$\frac{0.19 (E = -1.05 \text{ В})}{0.24 (E = -1.15 \text{ В})}$	$\frac{0.024 (i = 0.1 \text{ мА/см}^2)}{0.032 (i = 1 \text{ мА/см}^2)}$	0.44 ± 0.01	1.38 ± 0.17
0.5 М NaOH	0.76 ± 0.02	0.131 ± 0.002	$\frac{0.19 (E = -1.05 \text{ В})}{0.24 (E = -1.15 \text{ В})}$	$\frac{0.024 (i = 0.1 \text{ мА/см}^2)}{0.032 (i = 1 \text{ мА/см}^2)}$	0.45 ± 0.02	1.65 ± 0.28
0.75 М NaOH	0.74 ± 0.02	0.128 ± 0.002	$\frac{0.19 (E = -1.05 \text{ В})}{0.24 (E = -1.15 \text{ В})}$	$\frac{0.024 (i = 0.1 \text{ мА/см}^2)}{0.032 (i = 1 \text{ мА/см}^2)}$	0.46 ± 0.01	1.73 ± 0.34
1.0 М NaOH	0.72 ± 0.02	0.129 ± 0.001	$\frac{0.19 (E = -1.05 \text{ В})}{0.24 (E = -1.15 \text{ В})}$	$\frac{0.024 (i = 0.1 \text{ мА/см}^2)}{0.032 (i = 1 \text{ мА/см}^2)}$	0.46 ± 0.01	2.72 ± 0.22

Примечание. $a_{\pm \text{NaOH}}$ – средняя ионная активность раствора NaOH ; α – коэффициент переноса для лимитирующей стадии процесса; i_0 – плотность тока обмена.

* В числителе и знаменателе приведены значения параметров при соответствующих потенциале (E) и плотности тока (i), указанных в скобках.

ей, усиливающееся с ростом катодной поляризации (см. табл. 1), вероятно, обусловлены изменением морфологии и состава поверхностного слоя электрода при изменении концентрации раствора. Так, авторами [17] показано, что в щелочном электролите вследствие селективного растворения кремния из подрешетки в силициде происходит развитие и обогащение электродной поверхности металлическим компонентом сплава; этот эффект выражен тем в большей степени, чем выше концентрация электролита. Для FeSi_2 -электрода последнее также подтверждается результатами емкостных измерений. Дифференциальная емкость силицида, измеренная при частоте переменного тока 10 кГц, возрастает от 37.8 до 56.4 мкФ/см² (при $E = -1.05$ В) с увеличением концентрации NaOH от 0.25 к 1.0 М.

Спектры импеданса FeSi_2 -электрода в растворах 0.25–1.0 М NaOH при E тафелевской области представляют емкостную полуокружность со смещенным центром, которой на графике зависимости фазового угла от логарифма частоты переменного тока соответствует несимметричный максимум (рис. 2). Величина импеданса электрода во всех растворах изменяется в соответствии с ходом поляризационных кривых.

Вид графиков импеданса (см. рис. 2) указывает на стадийный характер РВВ; для их описания требуется не менее двух временных констант. Исходя из кинетических параметров РВВ, полученных для FeSi_2 на основе измерений при постоянном токе (см. табл. 1), процесс выделения водорода на силициде может протекать по маршрутам разряд – электрохимическая десорбция или разряд – рекомбинация с замедленной стадией разряда, либо по маршруту разряд – электрохимическая десорбция с замедленной стадией электрохимической десорбции. Кроме того, во всей области исследованных потенциалов водородная реакция на силициде может быть осложнена абсорбцией, латеральной диффузией атомарного водорода и др.

Для моделирования РВВ на FeSi_2 -электроде использованы эквивалентные электрические схемы, представленные на рис. 3. В схеме на рис. 3, а: 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; C_1 – емкость двойного электрического слоя. В схеме на рис. 3, б вместо емкости двойного электрического слоя используется элемент постоянной фазы CPE_1 , который точнее описывает процесс заря-

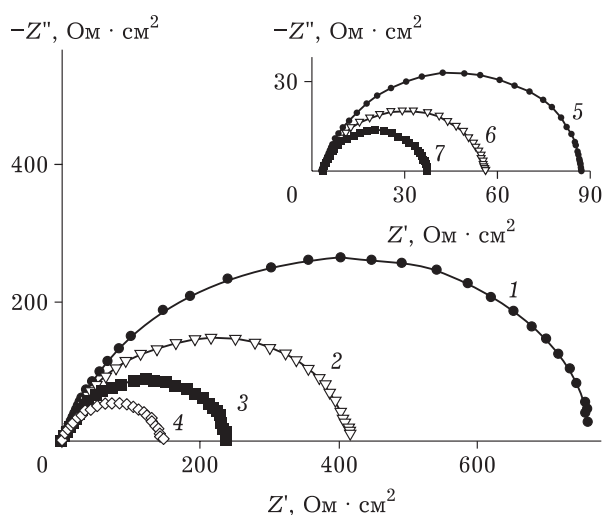


Рис. 2. Спектры импеданса FeSi_2 -электрода в растворе 0.5 М NaOH при $-E$, В: 1.03 (1); 1.06 (2); 1.09 (3); 1.12 (4); 1.15 (5); 1.18 (6); 1.21 (7).

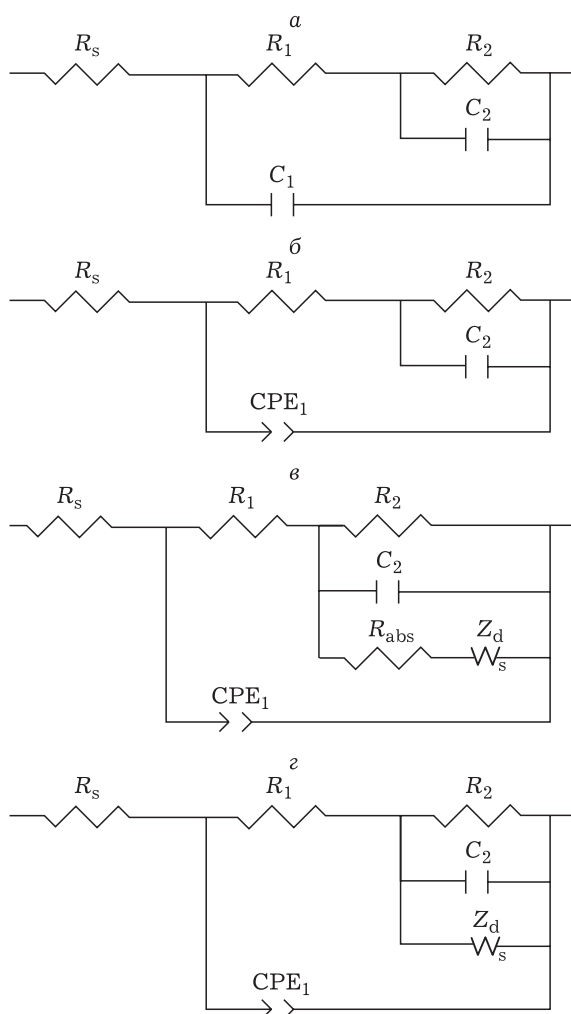


Рис. 3. Эквивалентные электрические схемы для FeSi_2 -электрода в растворах 0.25–1.0 М NaOH в области потенциалов выделения водорода.

ТАБЛИЦА 2

Значения параметров эквивалентной схемы (рис. 3, з) для FeSi₂-электрода в растворе 0.5 М NaOH

$-E$, В	R_1 , Ом · см ²	R_2 , Ом · см ²	R_d , Ом · см ²	τ_d , с	$C_2 \cdot 10^5$, Ф/см ²	$Q_1 \cdot 10^4$, Ф · см ⁻² · с ^(p₁-1)	p_1
1.03	35.5	795.0	9595	3.85	0.63	2.33	0.818
1.06	25.9	428.0	5645	1.52	0.88	1.92	0.838
1.09	16.1	233.0	3875	0.58	0.80	1.81	0.841
1.12	14.0	137.0	1820	0.15	0.88	1.74	0.843
1.15	11.7	80.3	843	0.13	1.25	1.33	0.874
1.18	8.8	48.6	496	0.065	1.48	1.25	0.877
1.21	6.4	30.1	274	0.041	1.41	1.07	0.899

жения двойного электрического слоя на неоднородной поверхности твердого электрода [18].

Импеданс элемента CPE равен [18]:

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

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

Эквивалентные схемы на рис. 3, в, г описывают РВВ, осложненную реакцией абсорбции водорода [19]. Физический смысл элементов R_s , R_1 , R_2 , C_2 и CPE₁ в этих схемах тот же, что и в

схемах на рис. 3, а, б; R_{abs} – сопротивление перехода водорода из адсорбированного состояния в абсорбированное (H_{abs}), Z_d – импеданс диффузии водорода в твердой фазе.

Конечный импеданс диффузии определяется соотношением [18]:

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

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

Отсутствие элемента R_{abs} в схеме на рис. 3, г оправдано в том случае, когда затруднения при переходе $H_{ads} \rightarrow H_{abs}$ малы.

Применение нелинейного метода наименьших квадратов (программа ZView2) показало, что эквивалентная схема на рис. 3, з удовлетворительно описывает экспериментальные спектры импеданса FeSi₂-электрода. Критерий χ^2 , вычисленный в ZView2 (при использовании статистических весов, выраженных через обратную величину модуля импеданса), для схемы на рис. 3, з составляет $(2.9-5.1) \cdot 10^{-5}$; сумма квадратичных отклонений равна $(1.9-4.2) \cdot 10^{-3}$; ошибка определения значений параметров R_s , R_2 и CPE₁ не превышает 3–5 %; R_1 и C_2 – 8–10 %; R_d и τ_d – 10–12 %. При использовании более простой эквивалентной схемы, не учитывающей объемную твердофазную диффузию атомарного водорода в силициде (см. рис. 3, б), критерий χ^2 возрастает до $(0.6-1.8) \cdot 10^{-4}$; сумма квадратичных отклонений – до $(0.4-1.2) \cdot 10^{-2}$.

Значения параметров эквивалентной схемы на рис. 3, з для FeSi₂-электрода в растворе 0.5 М NaOH приведены в табл. 2.

Результаты определения численных значений параметров R_1 , R_2 , C_2 эквивалентной схемы на рис. 3, з и произведений iR_1 , iR_2 , R_2C_2 для всех изученных растворов проанализированы в зависимости от потенциала в полулогарифмических координатах (рис. 4, табл. 3). В исследованной области потенциалов эксперимен-

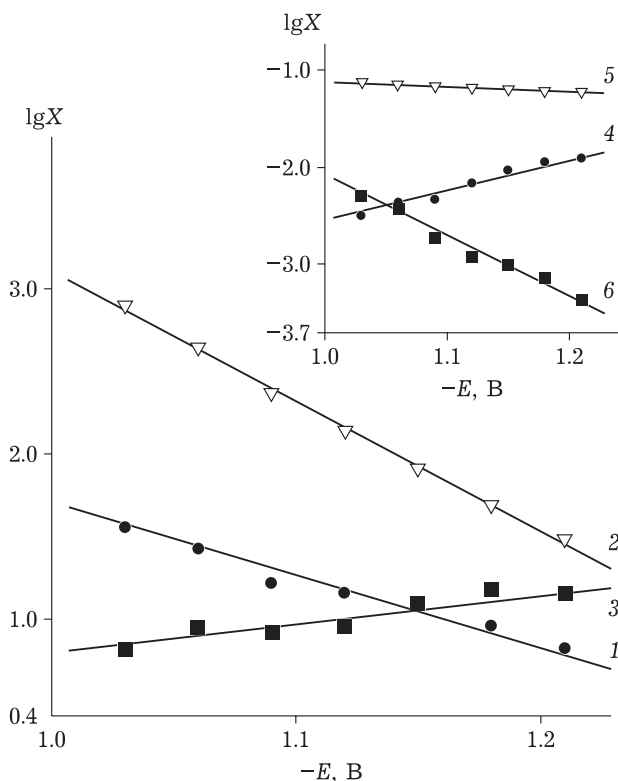


Рис. 4. Зависимости $\lg X$ (где $X = R_1$ (1); R_2 (2); C_2 (3); iR_1 (4); iR_2 (5); R_2C_2 (6)) от потенциала FeSi₂-электрода в растворе 0.5 М NaOH. R_1 и R_2 – сопротивление, Ом · см²; C_2 – емкость, мкФ/см²; iR_1 , iR_2 – произведения плотности тока и сопротивления, В; R_2C_2 – произведение сопротивления и емкости, с.

тальные значения наклонов $(\partial \lg X / \partial E)_{a_{\pm \text{NaOH}}}$, где $X = R_1, R_2, C_2, iR_1, iR_2, R_2C_2$, близки к теоретическим значениям для механизма разряд – электрохимическая десорбция, в котором обе стадии необратимы и имеют неравные коэффициенты переноса [20, 21]. Линейность $\lg(R_1, R_2, C_2), E$ -зависимостей свидетельствует о выполнении изотермы адсорбции Ленгмюра для адсорбированного атомарного водорода. Коэффициенты переноса лимитирующей стадии, определенные на основе импедансных измерений [20], удовлетворительно согласуются с коэффициентами, полученными из поляризационных данных (см. табл. 1). Для растворов 0.25, 0.5, 0.75 и 1.0 М NaOH величины α составляют 0.44 ± 0.01 , 0.46 ± 0.02 , 0.47 ± 0.02 и 0.49 ± 0.01 соответственно.

Пониженные значения производных $(\partial \lg X / \partial E)_{a_{\pm \text{NaOH}}}$, где $X = R_1, R_2, C_2$, для FeSi₂-электрода по сравнению со значениями, приведенными в [20] для маршрута разряд – электрохимическая десорбция, согласно [22], могут быть связаны с тем, что одновременно с реакцией выделения водорода протекает реакция абсорбции атомарного водорода материалом электрода. Удовлетворительное выполнение эквивалентной схемы на рис. 3, г при моделировании экспериментальных спектров импеданса силицида железа согласуется с этим утверждением и свидетельствует о том, что процессом, определяющим скорость абсорбции водорода, является отвод атомарного водорода от поверхности вглубь материала электрода (твердофазная диффузия атомарного водорода). Авторами [12, 23], исследовавшими катодное выделение водорода на FeSi и FeSi₂ в среде 1.0 М NaOH, также отмечено осложнение РВВ на силицидах процессом абсорбции водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе поляризационных и импедансных измерений установлено, что реакция выделения водорода на FeSi₂-электроде в растворах 0.25–1.0 М NaOH протекает по маршруту разряд – электрохимическая десорбция, в котором обе стадии необратимы и имеют неравные коэффициенты переноса; для адсорбированного атомарного водорода выполняется изотерма адсорбции Ленгмюра; одновременно с РВВ протекает реакция абсорбции водорода с диффузионным контролем. Обнаружено, что с ростом концентрации электролита происходит снижение

ТАБЛИЦА 3.

Величины наклонов $(\partial \lg X / \partial E)_{a_{\pm \text{NaOH}}}$ (где $X = R_1, R_2, C_2, iR_1, iR_2, R_2C_2$) для FeSi₂-электрода в растворах 0.25–1.0 М NaOH

Раствор	$\left[\frac{\partial \lg R_1}{\partial E} \right]_{a_{\pm \text{NaOH}}}, \text{B}^{-1}$	$\left[\frac{\partial \lg R_2}{\partial E} \right]_{a_{\pm \text{NaOH}}}, \text{B}^{-1}$	$\left[\frac{\partial \lg C_2}{\partial E} \right]_{a_{\pm \text{NaOH}}}, \text{B}^{-1}$	$\left[\frac{\partial \lg iR_1}{\partial E} \right]_{a_{\pm \text{NaOH}}}, \text{B}^{-1}$	$\left[\frac{\partial \lg iR_2}{\partial E} \right]_{a_{\pm \text{NaOH}}}, \text{B}^{-1}$	$\left[\frac{\partial \lg R_2C_2}{\partial E} \right]_{a_{\pm \text{NaOH}}}, \text{B}^{-1}$
0.25 М NaOH	5.7 ± 0.2	7.5 ± 0.2	-1.2 ± 0.2	-1.9 ± 0.2	0.15 ± 0.2	6.3 ± 0.3
0.5 М NaOH	4.4 ± 0.4	7.9 ± 0.2	-1.9 ± 0.3	-2.9 ± 0.3	0.53 ± 0.3	6.0 ± 0.3
0.75 М NaOH	4.5 ± 0.4	8.0 ± 0.3	-1.1 ± 0.2	-3.2 ± 0.3	0.29 ± 0.2	6.9 ± 0.2
1.0 М NaOH	4.2 ± 0.3	8.4 ± 0.3	-1.1 ± 0.2	-2.7 ± 0.2	0.71 ± 0.2	7.3 ± 0.2

перенапряжения выделения водорода; последнее объясняется развитием и изменением состава поверхностного слоя электрода, вызванным селективным растворением кремния. Выявлено, что дисилицид железа в щелочном электролите при исследованных концентрациях характеризуется невысоким перенапряжением выделения водорода и, таким образом, представляет перспективный электродный материал для электролитического получения водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Пермского научно-образовательного центра “Рациональное недропользование”, 2022 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 James M.-I., Sun X. Recent progress on earth abundant electrocatalysts for hydrogen evolution reaction (HER) in alkaline medium to achieve efficient water splitting – A review // *J. Energy Chem.* 2019. Vol. 34. P. 111–160.
- 2 Wang X., Zheng Y., Sheng W., Xu Z. J., Jaroniec M., Qiao S.-Z. Strategies for design of electrocatalysts for hydrogen evolution under alkaline conditions // *Materials Today*. 2020. Vol. 36. P. 125–138.
- 3 Acar C., Dincer I. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 39, No. 1. P. 1–12.
- 4 Шафиев Д. Р., Трапезников А. Н., Хохонов А. А., Агарков Д. А., Бредихин С. И., Чичиров А. А., Субчева Е. Н. Методы получения водорода в промышленном масштабе. Сравнительный анализ // *Успехи в химии и хим. технологии*. 2020. Т. 34, № 12. С. 53–57.
- 5 Ковалева О. В., Ковалев В. В., Дука Г. Г., Иванов М. В. Совершенствование электрохимических процессов водородной энергетики // *Проблемы регион. энергетики*. 2011. Т. 1, № 15. С. 1–17.
- 6 Eftekhari A. Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, No. 16. P. 11053–11077.
- 7 Durovic M., Hnat J., Bouzek K. Electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review // *J. Power Sources*. 2021. Vol. 493, No. 5. Art. 229708.
- 8 Verma J., Goel S. Cost-effective electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reactions (HER): Challenges and prospects // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2022. Vol. 47, No. 92. P. 38964–38982.
- 9 Vijh A. K., Belanger G., Jacques R. Electrochemical activity of silicides of some transition metals for the hydrogen evolution reaction in acidic solutions // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1990. Vol. 15, No. 11. P. 789–794.
- 10 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*. 2012. Vol. 126. P. 225–230.
- 11 Пантелеева В. В., Симонов Г. А., Шеин А. Б., Милосердов В. А., Горшков П. А. Кинетика катодного выделения водорода на сплавах системы $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ в щелочном электролите // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022. Т. 24, № 2. С. 256–264.
- 12 Кузьминых М. М., Пантелеева В. В., Шеин А. Б. Катодное выделение водорода на дисилициде железа. I. Щелочная среда // *Изв. высших учеб. заведений. Сер.: Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62, № 1. С. 38–45.
- 13 Соломкин Ф. Ю., Самунин А. Ю., Картенко Н. Ф., Колосова А. С. Исследование структуры и микроструктуры дисилицида железа // IX Межгос. сем. “Термоэлектрики и их применения”, Санкт-Петербург, 1–30 ноября 2004. С. 260–264.
- 14 Соломкин Ф. Ю., Пшеная-Северин Д. А., Самунин А. Ю., Исаченко Г. Н. Термоэлектрические свойства системы $\text{FeSi-FeSi}_2\text{-CrSi}_2$, легированной кобальтом // Доклады Межгос. конф. “Термоэлектрики и их применения”, Санкт-Петербург, 18–19 ноября 2014. С. 407–412.
- 15 Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1984. 519 с.
- 16 Введенский А. В., Гуторов И. А., Морозова Н. Б. Кинетика катодного выделения водорода на переходных металлах. I. Теоретический анализ // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2010. Т. 12, № 3. С. 288–300.
- 17 Пантелеева В. В., Шеин 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.
- 18 Orazem M. E., Tribollet B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008. 533 p.
- 19 Lim C., Pyun S.-I. Theoretical approach to faradaic admittance of hydrogen absorption reaction on metal membrane electrode // *Electrochim. Acta*. 1993. Vol. 38, No. 18. P. 2645–2652.
- 20 Kichigin V. I., Shein A. B. Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochem. Acta*. 2014. Vol. 138. P. 325–333.
- 21 Кичигин В. И., Шеин А. Б. Дополнительные критерии механизма реакции выделения водорода в методе импедансной спектроскопии // *Вестн. Пермского ун-та. Сер.: Химия*. 2018. Т. 8, № 3. С. 316–324.
- 22 Kichigin V. I., Shein A. B. Influence of hydrogen absorption on the potential dependence of the Faradaic impedance parameters of hydrogen evolution reaction // *Electrochem. Acta*. 2016. Vol. 201. P. 233–239.
- 23 Кичигин В. И., Шеин А. Б., Шамсутдинов А. Ш. Кинетика катодного выделения водорода на моносилициде железа в кислых и щелочных средах // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016. Т. 18, № 3. С. 326–337.