

УДК 541.13.669

Л.Ф. Козин, Н.В. Машкова

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕВОМ КАТОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ СПЛАВОМ НИКЕЛЬ—МОЛИБДЕН, В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

Исследованы закономерности выделения водорода из воды в 30 %-м растворе КОН на вращающемся никелевом катоде, модифицированном сплавом Ni—Mo. Определены угловые коэффициенты зависимостей $\eta_{\text{H}_2} - \lg i_{\text{к}}$, коэффициенты переноса электрона и токи обмена реакции выделения водорода при температурах 298, 308, 318, 328 и 338 К. Экспериментальные значения угловых коэффициентов поляризационных кривых (ПК) свидетельствуют о протекании как реакции электрохимической десорбции с участием гидридов NiH и MoH, так и химической реакции рекомбинации водорода моногидридов компонентов катода с образованием водорода. Обнаружена сложная температурная зависимость коэффициентов переноса α_i и угловых коэффициентов $b_{\text{к}}$, обусловленная адсорбционными свойствами атомарного водорода моногидридов никеля и молибдена, образующихся при катодной поляризации никель-молибденового электрода и электронными свойствами этого сплава. Из температурной зависимости токов обмена рассчитана энергия активации процесса E_i , равная 169.56 кДж/моль, которая свидетельствует о кинетическом контроле скорости катодного выделения водорода.

Получение водорода электролизом воды из щелочных растворов является хорошо отработанным технологическим процессом, но из-за высокой энергоемкости (4.5—5.0 кВт·ч/м³H₂) многих типов промышленных электролизеров его стоимость примерно в 2 раза превышает стоимость водорода, образующегося в результате крекинга углеводородов [1]. Однако качество “электролитного” водорода несопоставимо с “углеводородным”.

Основными параметрами, определяющими расход электроэнергии при электролитическом получении водорода, являются недонапряжение при выделении кислорода и перенапряжение при выделении водорода [2, 3]. Эффект недонапряжения ($\Delta E_{\text{ндп}}$) и эффект перенапряжения (η_{H_2}) являются антиподами. Анализ зависимости перенапряжения водорода на металлах различной природы показал, что величина перенапряжения зависит от физико-химических свойств металлов. К металлам с малыми величинами η_{H_2} относят: а) металлы платиновой группы (Pt, Pd, Rh, Os, Ir); б) металлы подгруппы железа (Fe, Ni, Co); в) высокоплавкие металлы Mo, W, Nb, Ta, Ti и особенно их наноструктурированные карбиды MoC, WC, TaC, TiC, а также бориды никеля BNi и др. [2]. Поэтому можно полагать, что высокого эффекта снижения перенапряжения выделения водорода на никелевом электроде можно достигнуть, модифицируя поверхность электрода сплавом NiMo [4]. Со-

гласно [5] в системе Ni—Mo при 1350 °С по перитектической реакции образуется интерметаллид NiMo. Интерметаллиды MoNi₄ и MoNi₃ получают по реакции перитектоидного превращения при 912 и 865 °С соответственно [5, 6]. По данным [7] в системе Ni—Mo образуется широкая область твердых растворов молибдена в никеле (до 40 % мас. Mo).

Стандартный потенциал электродной реакции электровосстановления ионов никеля (II) [8]



$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0$, равный –0.257 В, имеет значение, близкое к стандартному потенциалу электродной реакции ионов молибдена (III):



($E_{\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}}^0 = -0.200$ В). Стандартные потенциалы Mo (IV) и Mo (VI) имеют более положительные значения и соответственно равны: $E_{\text{MoO}_2/\text{Mo}} = -0.072$ В, $E_{\text{MoO}_4^{2-}/\text{Mo}} = 0.154$ В. Следовательно, для получения никель-молибденовых матриц катодов при исследовании закономерностей выделения на них водорода электроосаждение сплавов Ni—Mo необходимо проводить из электролитов со стехиометрическим избытком лигандов (Cl⁻, Br⁻, этилендиамин, цитрат, тартрат и др.). Особый интерес представляет получение наноструктурированных поверхностей бинарных сплавов Ni—Mo,

второй компонент которых — Мо — образовывал бы наноразмерные кластеры.

Поляризационные кривые снимали в 30 %-м водном растворе КОН (ч.д.а.) на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ), подготовленном следующим образом. Платиновый ВДЭ с площадью диска 0.2 см^2 механически полировали до зеркального блеска, промывали дистиллированной водой и обезжиривали этанолом. На платиновый диск ВДЭ осаждали никель из электролита никелирования (I) состава [9]: NiSO_4 — 200, NaCl — 13, H_3BO_3 — 32 г/л при pH 5, температуре 50°C и плотности катодного тока 20 mA/cm^2 в течение 40 мин. В качестве анода использовали металлический никель. Размеры анода значительно превышали размеры катода для обеспечения малой плотности анодного тока во избежание пассивации электрода. Затем на промытый дистиллированной водой от остатков электролита I ВДЭ электрохимически осаждали сплав никель—молибден из электролита состава [10]: никель (в виде сульфата) — 4, молибден (в виде натриевой соли) — 12; сегнетова соль — 200 г/л; водный раствор аммиака — до pH 10—10.5. Электролиз проводили при температуре $35\text{--}40^\circ\text{C}$ и плотности катодного тока 100 mA/cm^2 в течение 35—40 мин. Согласно [10] при соблюдении этих условий на катоде осаждается сплав никель—молибден с содержанием молибдена от 25 до 35 % мас.

На подготовленном таким образом ВДЭ снимали катодные поляризационные кривые (ПК) в герметичной ячейке из пирексного стекла объемом 0.20 дм^3 , катодное и анодное пространства которой были разделены стеклянным фильтром № 3.

В качестве вспомогательного электрода в анодном пространстве использовали платиновую жезь. Ячейка была снабжена капилляром Лугина, тонкий конец которого находился в непосредственной близости от поверхности электрода. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения (х.с.э.). Скорость развертки потенциала составляла 4 мВ/с . Экспериментальная ячейка была снабжена термостатирующей рубашкой.

Температуру в ячейке поддерживали постоянной при помощи термостата U-4 с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Для удаления растворенного кислорода воздуха раствор электролита продували высокочистым аргоном. Скорость вращения электрода составляла 980 об/мин, что позволило устранить влияние диффузии компонентов реакции в объеме электролита на скорость электродного процесса в исследованном диапазоне плотностей тока. Для отвода газообразных продуктов электродного процесса использовали гидрозатвор, исключающий проникновение кислорода воздуха в ячейку.

Токоподвод в ВДЭ осуществляли через контактный узел, состоящий из вращающегося медного контактного кольца, соединенного с ВДЭ, и двух медеграфитовых стержней, прижимаемых к кольцу в диаметрально противоположных точках. В движение ВДЭ приводили с помощью электродвигателя типа АВ-042-2 через систему шкивов, позволяющую задавать желаемую скорость вращения электрода.

Поляризационные кривые снимали с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 и программатора ПР-8 при развертке потенциала от значения стационарного бестокового потенциала $E_{\text{ст}}$ до $E_i > E_{\text{ст}}$ (кривые прямого хода) и при развертке потенциала от $E_i > E_{\text{ст}}$ до $E_i = E_{\text{ст}}$ (кривые обратного хода).

На рис. 1 приведен прямой и обратный ход катодных поляризационных кривых (ПК) реакции катодного выделения (РКВ) водорода в растворе 7 М КОН, снятых на никелевом, модифицированном 25—35 % молибдена, вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) при температуре

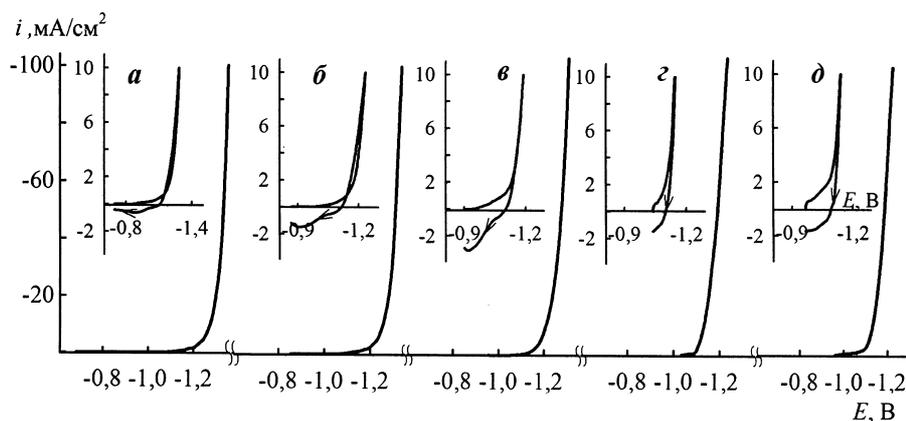


Рис. 1. Поляризационные кривые выделения водорода из 30 %-го раствора КОН на вращающемся никелевом электроде, модифицированном сплавом Ni—Mo при температурах (К): а — 298; б — 308; в — 318; г — 328; д — 338.

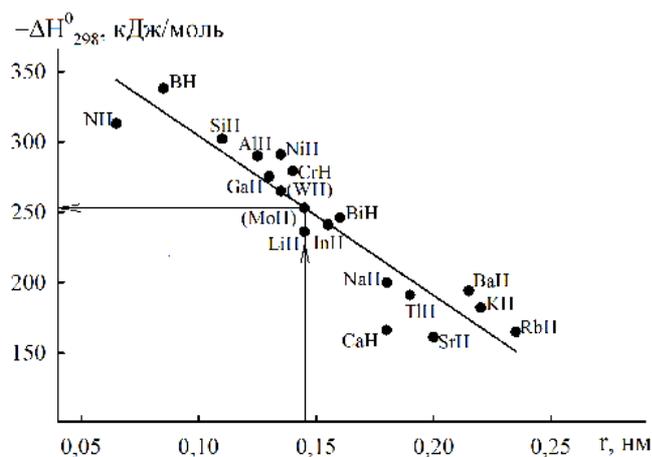


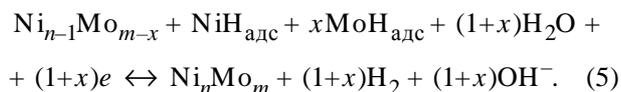
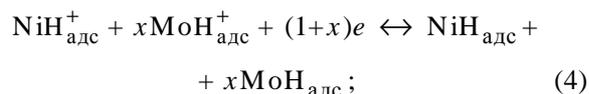
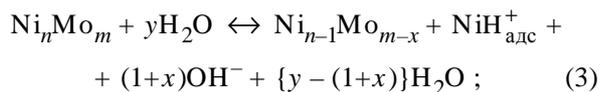
Рис. 2. Зависимость стандартной энтальпии реакции диссоциации моногидридов некоторых металлов от величины атомного радиуса.

(°C): 1 – 25; 2 – 35; 3 – 45; 4 – 55; 5 – 65. Для большей наглядности начальный участок ПК показан увеличенным в 10 раз по сравнению с полной ПК. Сопоставление прямого и обратного хода ПК показывает, что они не совпадают между собой. Очевидно, что наблюдающиеся анодные составляющие (обратные ПК) обусловлены окислением восстановителя. В данном случае такими восстановителями являются гидриды никеля (NiH) и молибдена (MoH), образующиеся при катодной поляризации модифицированного молибденом никелевого катода.

Из рис. 1 видно, что чем выше температура, тем большие величины приобретают анодные токи, обусловленные растворением NiH и MoH. Интересно оценить термодинамическую устойчивость моногидридов NiH и MoH. На рис. 2 показана зависимость стандартных энтальпий реакций диссоциации моногидридов 19 металлов, в том числе NiH и MoH. Энтальпия диссоциации NiH ΔH_{298}° равна -291 кДж/моль. Значение ΔH_{298}° моногидрида молибдена определили методом сравнительного расчета физико-химических свойств [11]. Из рис. 2 следует, что энтальпия диссоциации ΔH_{298}° моногидрида молибдена при атомном радиусе $r_{Mo} = 0.145$ нм [12] составляет -254 кДж/моль.

Как отмечалось выше [8], стандартные потенциалы никеля и молибдена электроотрицательны ($E_{Ni^{2+}/Ni}^{\circ} = -0.257$ В, $E_{Mo^{3+}/Mo}^{\circ} = -0.200$ В) и значения их близки между собой. Следовательно, потенциал электрохимического осаждения никель-

молибденового сплава также отрицателен. Поэтому на поверхности вращающегося дискового катода могут протекать как химические Ox-Red-реакции, так и электрохимические:



Устанавливающийся стационарный потенциал никелевого электрода, модифицированного молибденом с образованием сплава, с увеличением температуры до 328 К сдвигается в электроотрицательную сторону: при 298 К $E_{ст} = -0.683$; при 308 К -0.854 ; при 318 К -0.956 ; при 328 К -1.035 В. Дальнейшее повышение температуры приводит к смещению стационарного потенциала в сторону более положительных значений: $E_{ст} = -0.960$ В при температуре 338 К. Полученная зависимость $E_{ст}-T$ приведена на рис. 3. Видно, что зависимость $E_{ст}-T$ в области температур 298—318 К (участок А–Б) линейна с угловым коэффициентом $dE/dT = 0.0086$ В/К. При дальнейшем повышении температуры при 322 К зависимость отклоняется от линейности, проходит через максимум при 326 К (участок Б–В) и затем сдвигается в область более положительных потенциалов (участок В–Г).

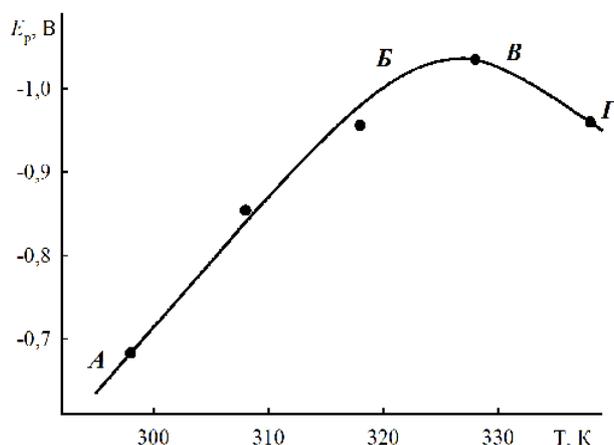
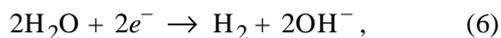


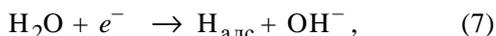
Рис. 3. Зависимость стационарного потенциала никель-молибденового электрода (отн. х.с.э.) от температуры.

Следует отметить, что параллельно реакциям (3)—(5) протекает двухстадийный процесс образования молекулярного водорода:



включающий две последовательные одностадийные реакции.

Первая стадия отвечает реакции Фольмера:

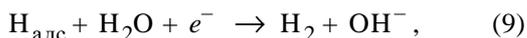


в ходе которой образуется адсорбированный на модифицированном молибдене электроде (ММЭ) атомарный водород $\text{H}_{\text{адс}}$. Перенапряжение выделения водорода на ММЭ определяется по уравнению Батлера–Фольмера [13]:

$$\eta_{\text{H}_2} = \frac{2.303RT}{\alpha_{\text{БФ}}nF} \lg i_0 + \frac{2.303RT}{\alpha_{\text{БФ}}nF} \lg i_{\text{к}}, \quad (8)$$

где $\alpha_{\text{БФ}}$ — коэффициент переноса заряда в реакции Батлера–Фольмера; i_0 — ток обмена; $i_{\text{к}}$ — плотность катодного тока; остальные обозначения имеют общепринятые значения; $n = 1$ — число электронов, участвующих в катодной реакции электровосстановления молекулы воды с образованием $\text{H}_{\text{адс}}$.

Вторая стадия — необратимая реакция электрохимической десорбции атомарного водорода, протекающая с образованием молекулярного водорода и называемая реакцией Я. Гейровского:

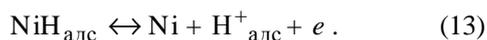
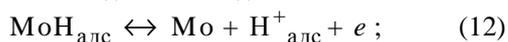
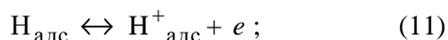


которая в нашем случае является скоростью определяющей.

Для расчета перенапряжения выделения водорода, которое определяется уравнением [2, 3]:

$$\eta_{\text{H}_2} = E_{\text{равн}} - E_i, \quad (10)$$

где E_i — потенциал поляризованного никелевого электрода, модифицированного молибденом; $E_{\text{равн}}$ — равновесный потенциал данного электрода, необходимо знать значение $E_{\text{равн}}$. На поверхности Ni–Mo-электрода в отсутствие внешнего тока равновесный потенциал $E_{\text{равн}}$ должен определяться термодинамическим уравнением Нернста. В данном случае можно говорить о протекании на поверхности модифицированного электрода не менее трех анодных реакций:



Поэтому бестоковый электродный потенциал следует рассматривать как стационарный $E_{\text{ст}}$. Наглядно участие анодных реакций в катодном процессе видно из хода ПК (рис. 1). Однако скорость анодных реакций (12) и (13) мала и для расчета величин перенапряжения выделения водорода $E_{\text{ст}}$ рассматриваем как $E_{\text{равн}}$.

Полученные величины перенапряжения реакции выделения H_2 (η_{H_2}) при температурах 298—338 К приведены на рис. 4. Видно, что графики за-

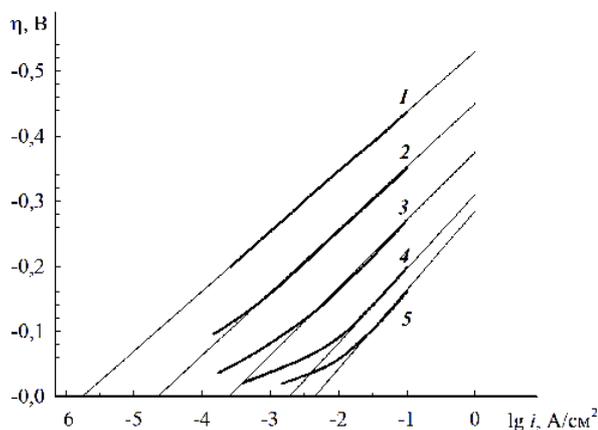


Рис. 4. Зависимость перенапряжения выделения водорода на вращающемся никелевом электроде, модифицированном сплавом Ni–Mo, от температуры (К): 1 – 298; 2 – 308; 3 – 318; 4 – 328; 5 – 338.

висимости $\eta_{\text{H}_2} - \lg i_{\text{к}}$ имеют четко выраженные прямолинейные участки, описываемые уравнением Гейровского [13]:

$$\eta_{\text{H}_2} = \frac{2.303RT}{\alpha_{\Gamma}nF} \lg i_0 + \frac{2.303RT}{\alpha_{\Gamma}nF} \lg \theta + \frac{2.303RT}{\alpha_{\Gamma}nF} \lg i_{\text{к}}, \quad (14)$$

где α_{Γ} — коэффициент переноса электронов, участвующих в реакции электрохимической десорбции атомарного водорода по механизму Гейровского; i_0 — ток обмена, A/cm^2 ; n — число электронов, принимающих участие в данной реакции; θ — степень заполнения поверхности электрода адсорбированными атомами водорода при $i > 0$.

Рассчитанные кинетические параметры (коэффициенты переноса, угловые коэффициенты ПК, токи обмена (A/cm^2)) и величины перенапряжения РКВ водорода приведены в таблице.

Из таблицы видно, что угловые коэффициен-

Кинетические параметры реакции выделения водорода на никелевом электроде, модифицированном сплавом никель—молибден, при температуре 298—338 К *

T, K	α_i	$b_k^{эксп}, V$	$b_k^{теор}, V$	$\Delta b_k, \%$	$i_0 \cdot 10^5, A/cm^2$	η_{H_2}, V при $i_k=1 A/cm^2$
298	0.64	0.092	0.118	22.0	0.18	0.530
308	0.62	0.099	0.122	18.8	2.24	0.461
318	0.59	0.107	0.126	15.1	25.12	0.384
328	0.57	0.114	0.130	12.3	190.5	0.310
338	0.57	0.117	0.134	12.7	446.7	0.276

* $\eta_{H_2}^0 = 1.460 V$.

ты $b_k^{эксп}$ меньше теоретических значений для исследованных температур. Различие в значениях этих коэффициентов уменьшается с увеличением температуры.

Коэффициенты переноса электрона реакции выделения водорода, рассчитанные исходя из значений угловых коэффициентов при условии протекания одноэлектродного процесса, $\alpha_i > 0.5$. Согласно классической теории электрохимии для случая симметричного “активированного барьера” $\alpha_i = 0.5$ [13]. Превышение $\alpha_i = 0.5$, казалось бы, свидетельствует о значительном вкладе в кинетику электродного процесса диффузионной составляющей. Для электродного процесса, протекающего полностью под диффузионным контролем, коэффициент переноса электрона должен быть равен единице ($\alpha_i = 1$) [13]. В данном случае при повышении температуры от 298 до 338 К, как видно из таблицы, α_i уменьшается от 0.64 до 0.57. Нам представляется, что, поскольку скорость вращения электрода составляла 980 об/мин, диффузионная составляющая должна отсутствовать и, следовательно, коэффициент переноса заряда при катодном восстановлении водорода $\alpha_i = 0.5$.

Зависимость b_k от температуры обусловлена адсорбционными свойствами атомарного водорода, образующегося при катодной поляризации Ni—Mo-электрода и электронными свойствами никель-молибденового сплава [2]. Поверхность Ni—Mo-электрода в щелочном растворе электролита, если исходить из значений потенциала нулевого заряда ($E_{H_3}^{Ni} = -0.250 V$ [14]) и молибдена ($E_{H_3}^{Mo} = -0.300 V$ [14]), заряжена отрицательно. Поэтому на поверхности Ni—Mo-электрода адсорбируются индуцированные протоны моле-

кулы воды [15], а также из-за высокой восстановительной и реакционной способности атомарного адсорбированного водорода (потенциал реакции



E_H равен $-2.1065 V$ [16]), образуются промежуточные продукты — гидриды молибдена и никеля [17—23]. Это приводит к тому, что число электронов n , участвующих в реакции, перенапряжение которой определяется по уравнению Тафеля

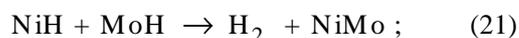
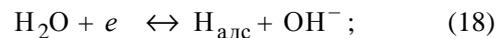
$$\eta_{H_2} = \frac{2.303 RT}{\alpha_T n F} \lg i_0 + \frac{2.303 RT}{\alpha_T n F} \lg i_k \quad (16)$$

и, как следует из формулы

$$n = \frac{2.303 RT}{\alpha b_k F}, \quad (17)$$

составляет 1.14—1.28 в зависимости от температуры. Как следствие, значения угловых коэффициентов графиков зависимости перенапряжения реакции катодного выделения водорода от плотности тока $\eta_{H_2} - \lg i_k$ имеют меньшие значения, чем они должны быть при условии $n=1$ и $\alpha=0.5$.

Уравнение Тафеля (16) формально подобно уравнениям Батлера—Фольмера (8) и Гейровского (14), однако в отличие от них описывает реакцию, в которой число участвующих электронов $n > 1$. Процесс катодного выделения водорода, в зависимости от электрокаталитических свойств поверхности модифицированного катода (в данном случае NiMo), может протекать как по реакции молибдизации адсорбированного атомарного водорода с n , значительно меньшим двух ($n=1.14—1.28$), так и по схеме образования гидридов MoH и NiH с компонентами матрицы электрода в соответствии с уравнениями:



Поэтому из-за связывания атомарного водорода в гидриды, а также вследствие протекания химической реакции (21), которая фактически представляет собой химическую реакцию рекомбинации водорода моногидридов никеля NiH и мо-

либдена МоН, угловые коэффициенты ПК b_K в координатах $\eta_{H_2} - \lg i_K$, как показано в таблице, имеют меньшие значения, чем расчетные по уравнениям Гейровского.

Подобный электрохимический механизм реакции катодного выделения (РКВ) водорода на электроде из интерметаллида $MoPt_3$ (электрокатализатор), был исследован авторами [24]. Интерметаллид $MoPt_3$ синтезировали плавлением в электрической дуговой печи в атмосфере аргона из чистых Мо и Pt. В этом случае первая стадия РКВ водорода включала сорбцию частиц $H_{адс}$ на электроде по реакции Фольмера. Образование молекулярного водорода на второй стадии происходило по реакции Тафеля:



и по реакции электрохимической десорбции Гейровского (9) с $n > 1$.

Из рис. 4 и таблицы видно, что токи обмена РКВ водорода сильно зависят от температуры и увеличиваются с ростом температуры, например, при 338 К (65 °С) значение i_0 равно $4.467 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, то есть близко к значениям, характерным для благородных металлов [2].

Из температурной зависимости токов обмена, приведенных на рис. 5, была рассчитана энергия активации РКВ водорода (E_a), которая оказалась равной 169.56 кДж/моль. Полученное значение свидетельствует, что скорость реакции выделения водорода на модифицированном молибдене никелевом электроде определяется кинетическими ограничениями.

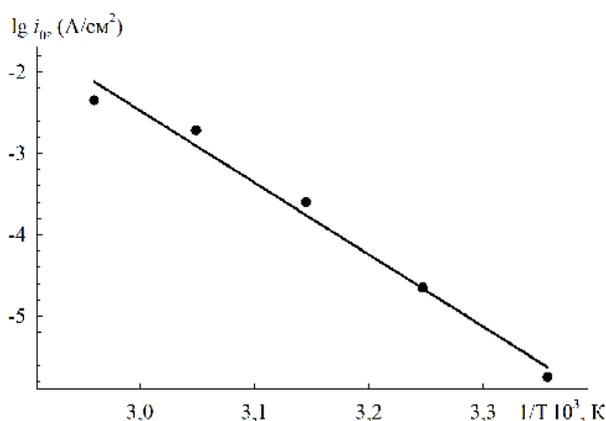


Рис. 5. Определение энергии активации реакции выделения водорода на вращающемся никелевом катоде, модифицированном сплавом Ni—Mo, температурно-кинетическим методом.

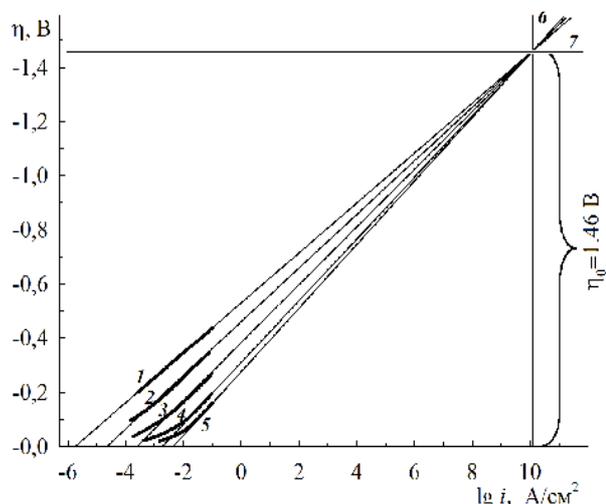


Рис. 6. Определение предельного перенапряжения выделения водорода из 30 %-го раствора КОН на вращающемся никелевом катоде, модифицированном сплавом Ni—Mo, при температурах (К): 1 – 298; 2 – 308; 3 – 318; 4 – 328; 5 – 338; 6 – величина плотности тока, при которой система переходит в безактивационную область; 7 – величина предельного перенапряжения при выделении водорода из воды щелочного электролита.

Следует остановиться еще на одном экспериментальном факте. Как видно из рис. 4, с ростом перенапряжения η_{H_2} зависимость плотности тока от температуры $\eta_{H_2}^0$, которое определяется точкой пересечения экстраполированных прямолинейных участков ПК в координатах $\eta_{H_2} - \lg i_K$, приведенных на рис. 6, и называется предельным, влияние температуры на скорость процесса исчезает. Согласно данным работ [25] и [26] при достижении предельного перенапряжения $\eta_{H_2}^0 = 1.46 \text{ В}$ электрохимическая система переходит в безактивационную область. Из рис. 6 видно, что при достижении $\eta_{H_2} = \eta_{H_2}^0$ ПК может размещаться как параллельно оси ординат (перенапряжений) (рис. 6, кривая 6), так и параллельно оси абсцисс (токов) (кривая 7).

Таким образом, исследованы закономерности катодного выделения водорода на вращающемся дисковом электроде с нанесенным электролизом никель-молибденовым сплавом. Определены угловые коэффициенты зависимости $\eta_{H_2} - \lg i_K$, коэффициенты переноса, токи обмена и рассчитана энергия активации. Определено предельное перенапряжение реакции выделения водорода, равное 1.46 В. Обнаружена сложная температурная

зависимость α_i и b_k , обусловленная адсорбционными свойствами атомарного водорода и образованием при катодной поляризации никель-молибденового электрода моногидридов никеля (NiH) и молибдена (MoH), а также электронными свойствами поверхности исследуемого сплава.

РЕЗЮМЕ. Досліджено закономірності виділення водню з води у 30 %-му розчині КОН на нікелевому електроді, що обертається, модифікованому сплавом Ni—Mo. Визначено кутові коефіцієнти залежностей $\eta_{H_2} - \lg i_k$, коефіцієнти переносу електрона та струми обміну реакції виділення водню при температурах 298, 308, 318, 328 та 338 К. Експериментальні значення кутових коефіцієнтів поляризаційних кривих (ПК) свідчать про перебіг як реакції електрохімічної десорбції за участю гідридів NiH та MoH, так і хімічної реакції рекомбінації водню моногідридів компонентів катоду з утворенням водню. Виявлено складну температурну залежність коефіцієнтів переносу α_i та кутових коефіцієнтів b_k , обумовлену адсорбційними властивостями атомарного водню моногідридів нікелю та молибдену, що утворюються при катодній поляризації нікель-молибденового електрода, та електронними властивостями цього сплаву. По температурній залежності струмів обміну розраховано значення енергії активації процесу E_i , яке дорівнює 169.56 кДж/моль, що свідчить про кінетичний контроль швидкості катодного виділення водню.

SUMMARY. The regularities of the electrochemical reaction of hydrogen evolution from water in a 30 % solution of KOH at a rotating nickel disk electrode, modified by Ni—Mo alloy, have been studied. The angular coefficients of relations $\eta_{H_2} - \lg i_k$, electron transfer coefficients and exchange currents of hydrogen evolution reaction have been determined. The experimental angular coefficients values of polarization curves (PC) indicates occurrence of both an electrochemical desorption reaction with the participation of NiH and MoH hydrides and a chemical recombination reaction of monohydride hydrogen of cathode constituents to form hydrogen. A complex temperature dependence of transfer coefficients α_i and angular coefficients b_c , which are due to adsorption properties of atomic hydrogen, monohydrides of nickel and molybdenum, which are formed on cathodic polarization of nickel-molybdenum electrode, and to electronic properties of this alloy has been discovered. On the basis of the temperature dependence of exchange currents the activation energy of this reaction ($E_i = 169.56$ kJ/mol) has been calculated, which indicates kinetic control of hydrogen evolution reaction rate.

1. Stojic D.L., Sovilj S.P., Marceta M.P. et al. // J. Power Sources. -2003. -**118**, № 12. -P. 315—319.
2. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика

- и экология: проблемы и перспективы. -Киев: Наук. думка, 2006.
3. Козин Л.Ф., Гайдин А.В. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 5. -С. 37—42.
4. Birry L., Lasi A. // J. Appl. Electrochem. -2004. -**34**, № 7. -P. 735—749.
5. Хансен М., Андурко К. Структуры двойных сплавов. -М: Металлургиздат, 1962. -Т. 2.
6. Элиот Р.П. Структуры двойных сплавов. -М: Металлургия, 1970. -Т. 2.
7. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. -М: Металлургия, 1973.
8. Milazzo G., Caroli S. Tables of standard Electrode Potentials. -New York: John Wiley and Sons, 1978.
9. Кузнецов В.В., Павлов М.Р., Чепелева С.А., Кудрявцев В.Н. // Электрохимия. -2005. -**41**, № 1. -С. 83—90.
10. Федотьев Н.П., Бибииков Н.Н., Вячеславов П.М., Грилихес С.Я. Электролитические сплавы. -М.: Машгиз, 1962.
11. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. -М.: Наука, 1965.
12. Вайнштейн В.К., Фридкин В.М., Иденбом В.Л. Современная кристаллография. -М: Наука, 1979. -Т. 2.
13. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. -М: Мир, 2003.
14. Хейфец В.Л., Красиков Б.С., Ротинян А.Л. // Электрохимия. -1970. -**6**, вып. 7. -С. 916—924.
15. Козин Л.Ф., Маикова Н.В. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 10. -С. 106—115.
16. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.
17. Gafarian M., Mahjani M.G., Hosseini M. // Electrochemistry at the Turn of the millennium: 5-st. Annu. ISE Meet. Warsaw, 3-8 Sept., 2000. -Warsaw, 2000.
18. Шавкунов С.П., Толкачев А.Б. // Электрохимия. -2002. -**38**, № 7. -С. 805—811.
19. Conway B.E., Tilak B.V. // Electrochim. Acta. -2002. -**47**, № 22-23. -P. 3571—3594.
20. Shih Ren-Jai, Oliver Su.Y., Perng Tsong P. // J. Electrochem. Soc. -2005. -**152**, № 8. -P. A1479—A1482.
21. Кузнецов В.В., Калинкина А.А., Пшеничкина Т.В., Балабаев В.В. // Электрохимия. -2008. -**44**, № 12. -С. 1449—1457.
22. Fan C., Piron D.L., Sleb A., Paradis P. // J. Electrochem. Soc. -1994. -**141**, № 2. -P. 382—387.
23. Hu C.-C., Weng C.-Y. // J. Appl. Electrochem. -2000. -**30**, № 4. -P. 499—506.
24. Jarsic J., Vracar Lj., Neophytides S.G., Kzstajic N.I. // New Mater. Electrochem. Syst. -2004. -**7**, № 3. -P. 205—212.
25. Городыский А.В. Вольтамперометрия: Кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.
26. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. -М.: Высш. шк., 1975.

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 15.07.2009