

УДК 544.653.3

DOI: 10.15372/KhUR2024533

EDN: DNDRAQ

Кинетика катодного выделения водорода на дисилициде молибдена в кислых сульфатных средах

В. В. ПАНТЕЛЕЕВА¹, В. В. ТРЕТЬЯКОВА¹, А. Б. ШЕИН¹, П. А. МИЛОСЕРДОВ², В. А. ГОРШКОВ²¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь (Россия)

E-mail: vikrant@mail.ru

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН, Черноголовка (Россия)

(Поступила 25.04.2023; после доработки 07.07.2023)

Аннотация

Изучены кинетика и механизм реакции выделения водорода на MoSi_2 -электроде в растворах $x \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (0.5-x) \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ($x = 0.50, 0.35, 0.20$). Катодные поляризационные кривые MoSi_2 в исследованных растворах характеризуются тафелевским участком с наклоном, равным $(-0.070) \pm 0.002$ В. Порядок реакции катодного процесса по ионам водорода при потенциалах тафелевской области составляет ~ 1.0 ; производная электродного потенциала при изменении кислотности электролита равна ~ 0.072 В. Спектры импеданса MoSi_2 -электрода в изученном диапазоне потенциалов имеют вид полуокружности, расположенной в емкостной полуплоскости, с центром в области положительных значений мнимой составляющей импеданса; в области наиболее высоких частот на графиках импеданса регистрируется короткий прямолинейный участок, свидетельствующий о присутствии пор в поверхностном слое электрода. Для описания реакции выделения водорода на MoSi_2 использована эквивалентная электрическая схема, фарадеевский импеданс которой состоит из последовательно соединенных сопротивления переноса заряда (R_1) и параллельной $R_2C_2Z_d$ -цепочки, отвечающей за адсорбцию атомарного водорода на поверхности и его диффузию вглубь материала электрода. Эквивалентная схема также включает сопротивление раствора (R_s) и импеданс емкости двойного электрического слоя, который моделируется элементом постоянной фазы CPE_1 . Показано, что реакция выделения водорода на дисилициде молибдена в сернокислом электролите протекает по маршруту разряд – рекомбинация с квазиравновесной стадией разряда при выполнении логарифмической изотермы Темкина для адсорбированного атомарного водорода. Реакция выделения водорода осложнена процессом абсорбции водорода, протекающим в режиме твердофазно-диффузионной кинетики.

Ключевые слова: дисилицид молибдена, реакция выделения водорода, абсорбция водорода, импеданс

ВВЕДЕНИЕ

Реакция катодного выделения водорода (РВВ) – одна из наиболее изучаемых электрохимических реакций [1–3]. В связи с тем, что процесс является каталитическим, не только его скорость, но и маршрут могут радикально меняться при переходе от одного электродного материала к другому. Среди значительного чис-

ла факторов, оказывающих определяющее влияние на механизм РВВ и каталитическую активность материала, заметная роль принадлежит энергии связи ($E_{\text{M-H}}$) адсорбированного атомарного водорода (H_{ads}) с материалом электрода (М) [1, 4, 5]. Так, для металлов с низкой энергией адсорбции водорода (Ag, Cd, Hg, Pb и др.) наиболее характерна медленная первая стадия (в кислых средах – разряд ионов водорода).

Скорость процесса на этих металлах повышается по мере увеличения энергии связи М–Н. Для материалов со средними значениями энергии адсорбции водорода (например, для Pt, Pd, Ru, Ni) более вероятным является маршрут разряд – рекомбинация, для материалов с высокими значениями $E_{\text{М-Н}}$ (например, для Ti, Zr, Mo, W), в особенности при заметных катодных поляризациях, – маршрут разряд – электрохимическая десорбция [5].

Согласно [6], при образовании металлами, характеризующимися высокой энергией адсорбции водорода, бинарных тугоплавких соединений с существенным вкладом ковалентных химических связей (бориды, карбиды, силициды и др.) происходит снижение $E_{\text{М-Н}}$ и становится возможным замедленный разряд. В то же время авторами [7] при анализе электрокаталитической активности ряда силицидов переходных металлов и соответствующих металлов в РВВ была обнаружена корреляция активности силицидов и металлов. В работах [2, 8–12] отмечено, что величина перенапряжения выделения водорода на силицидах существенно зависит от природы входящего в их состав металлического компонента и его концентрации в соединении, состава и кислотности среды. В связи с противоречивостью данных, приведенных в литературе [2, 6–12], представляет интерес исследование кинетических закономерностей РВВ на силицидах, металлический компонент которых характеризуется высокой энергией адсорбции водорода.

В настоящей работе приведены результаты исследования катодного поведения дисилицида молибдена (MoSi_2) в кислых сульфатных средах, изучены кинетика и механизм РВВ на MoSi_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дисилицид молибдена (MoSi_2) был получен методом автовольного синтеза из порошковых оксида молибдена (MoO_3 , квалификация “ч. д. а.”) и кремния (Si, марка КР-0) в смеси с алюминием (Al, марка АСД-1) по реакции: $\text{MoO}_3 + 2\text{Si} + 2\text{Al} \rightarrow \text{MoSi}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Синтез проведен в атмосфере аргона под давлением газа 5 МПа. Методика синтеза и целевые продукты описаны в работе [13].

Электрохимические измерения проведены при температуре 23–25 °С в растворах состава $x \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (0.5-x) \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ($x = 0.50, 0.35, 0.20$), приготовленных из реактивов квалификации “х. ч.” и деионизованной воды (удельное сопро-

тивление 18.2 МОм·см, система очистки воды Milli-Q (Millipore, Франция)), с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280C (Solartron Analytical, Великобритания) в электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными катодным и анодным пространствами. В качестве электрода сравнения использован насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновый электрод. Потенциалы в работе указаны относительно стандартного водородного электрода, удельные величины отнесены к единице геометрической площади поверхности электрода.

Рабочая поверхность электрода перед проведением измерений обрабатывалась абразивными бумагами 1000 и 2000, обезжиривалась этанолом, ополаскивалась деионизованной водой. После погружения электрода в раствор проводилась активация электродной поверхности путем катодной поляризации при плотности тока 0.5 мА/см² в течение 10 мин. Спектры импеданса регистрировались в потенциостатическом режиме поляризации ходом от низких катодных поляризаций к высоким при изменении потенциала с определенным шагом. Перед измерением спектров импеданса при каждом потенциале проводили стабилизацию тока в течение 30–40 мин. На основе полученных значений плотности тока (i) для данного значения потенциала (E) строили катодные потенциостатические кривые. Диапазон частот переменного тока в импедансных измерениях составлял от 20 кГц до 0.02 Гц (10 точек на декаду), амплитуда сигнала – 10 мВ.

При измерениях и обработке данных использовали программы CorrWare2, ZPlot2, ZView2 (Scribner Associates, Inc.). Доверительные интервалы указаны при уровне значимости, равном 0.05. Критерий χ^2 (хи-квадрат) и сумма квадратичных отклонений (s) рассчитаны при использовании статистических весов, выраженных через обратную величину модуля импеданса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Катодные потенциостатические кривые MoSi_2 -электрода в растворах $x \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (0.5-x) \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ($x = 0.50, 0.35, 0.20$) приведены на рис. 1. Кривые построены с учетом поправки на омическое падение потенциала в растворе [14]. Поляризационные кривые имеют однотипный вид, характеризуются тафелевским участком с наклоном b , равным $(-0.070) \pm 0.002 \text{ В}$.

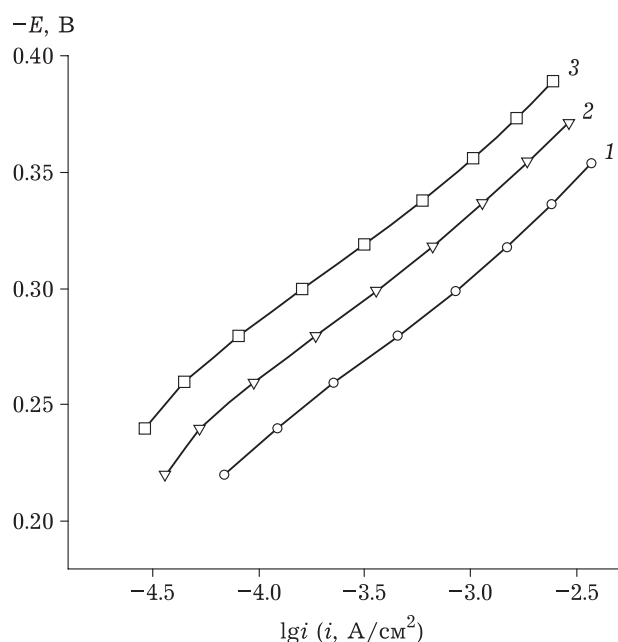


Рис. 1. Катодные потенциостатические кривые MoSi_2 -электрода в растворах $x \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (0.5-x) \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ при $x = 0.50$ (1); 0.35 (2); 0.20 (3).

Порядок РВВ по ионам водорода ($n_{\text{H}^+} = (\partial \lg i / \partial \lg c_{\text{H}^+})_E$) при потенциалах тафелевской области составляет ~ 1.0 , производная электродного потенциала при изменении кислотности электролита: $(\partial E / \partial \lg c_{\text{H}^+})_i \approx 0.072 \text{ В}$, где c_{H^+} – концентрация ионов водорода.

Кинетические параметры РВВ, полученные для MoSi_2 в растворах серной кислоты, наиболее близки к теоретическим значениям для механизмов: 1) замедленный безбарьерный разряд или замедленная безбарьерная электрохимическая десорбция при выполнении изотермы Ленгмюра для адсорбированного атомарного водорода H_{ads} [15]; 2) разряд – рекомбинация с квазиравновесной стадией разряда при выполнении логарифмической изотермы Темкина для H_{ads} [4].

Замедленный безбарьерный разряд для MoSi_2 -электрода, по-видимому, маловероятен, так как этот механизм возможен для металлов с весьма низкой энергией связи с водородом $E_{\text{M-H}}$ [5, 15], а молибден относится к металлам с высокими значениями энергии адсорбции водорода. Для молибдена в кислых средах наиболее вероятным механизмом РВВ при невысоких катодных поляризациях считается замедленная безбарьерная электрохимическая десорбция, при высоких поляризациях – обычная электрохимическая десорбция [15]. Можно предположить, что на MoSi_2 , как и на Mo , энергия адсорбции водорода будет сравнительно высокой и для сили-

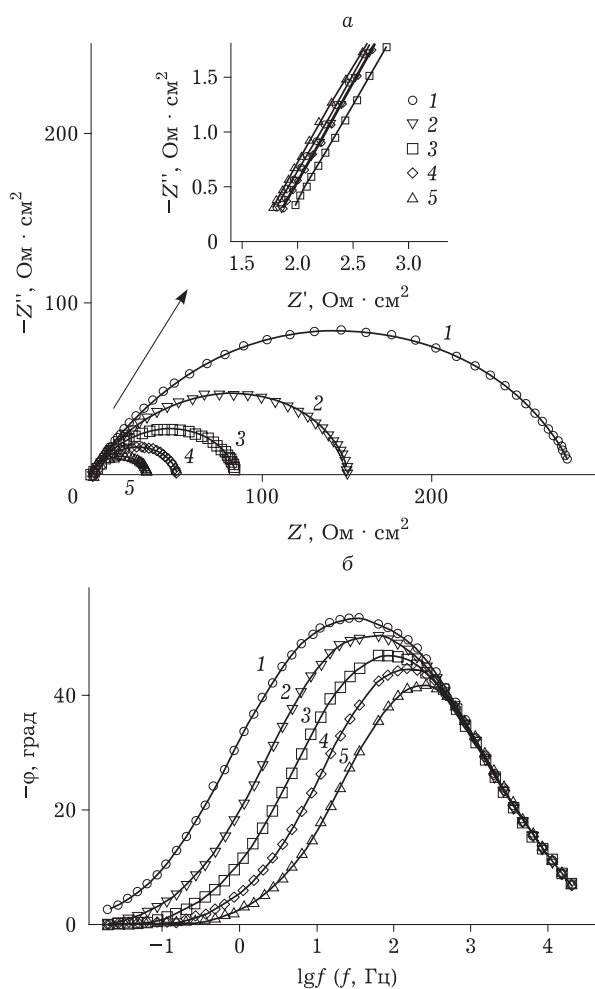


Рис. 2. Графики Найквиста (а) и Боде (б) для MoSi_2 -электрода в растворе $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при $-E, \text{ В} = 0.24$ (1); 0.26 (2); 0.28 (3); 0.30 (4); 0.32 (5). ϕ – фазовый угол, f – частота переменного тока.

цида молибдена может быть характерна замедленная электрохимическая десорбция. В то же время для металлов с высокими значениями $E_{\text{M-H}}$ следует ожидать значительных величин степени заполнения θ поверхности электрода атомарным водородом; таким образом, для H_{ads} на силициде молибдена может наблюдаться логарифмическая изотерма адсорбции Темкина, которая выполняется при умеренных заполнениях ($0.2 < \theta < 0.8$).

Для уточнения механизма и кинетических закономерностей РВВ на дисилициде молибдена проведены импедансные измерения. Графики Найквиста для MoSi_2 -электрода при потенциалах тафелевского участка имеют вид полуокружности, расположенной в емкостной полуплоскости, с центром в области $Z'' > 0$ (рис. 2, а, где Z' и Z'' – действительная и мнимая составляющие импеданса соответственно). На графиках Боде

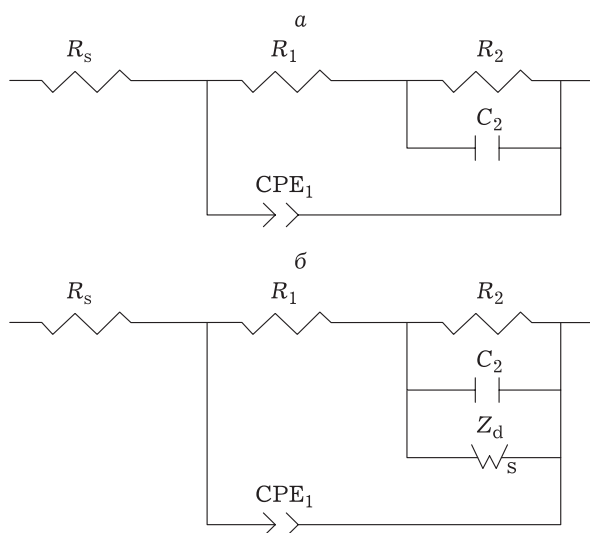


Рис. 3. Эквивалентные электрические схемы для MoSi_2 -электрода в сернокислом электролите: а – для реакции выделения водорода; б – для реакции выделения водорода, осложненной процессом абсорбции водорода (с диффузионным контролем).

полуокружностям соответствуют несимметричные максимумы (см. рис. 2, б, где φ – фазовый угол, f – частота переменного тока). При наиболее высоких частотах (ВЧ) на графиках Найквиста и Боде наблюдается короткий прямолинейный участок. Частота f_0 , соответствующая точке перехода от прямолинейного ВЧ-участка к емкостной полуокружности на графиках Найквиста и точке излома на графиках Боде, составляет $(\sim 4792.5) \pm 287.7$ Гц. Регистрация подобного участка свидетельствует о присутствии пор в поверхностном слое электрода [16]. Малая величина проекции линейного ВЧ-участка на графиках Найквиста на ось Z' указывает на то, что поры не являются глубокими. Наклон этого участка заметно выше 45° , что может быть связано с геометрическими параметрами пор (широкое распределение пор по размерам, преобладание более открытых конических пор), значительным влиянием “плоской” поверхности электрода вокруг пор, небольшим количеством пор на единице поверхности электрода и др. [16]. Для MoSi_2 -электрода, характеризующегося малой глубиной пор, более вероятным фактором, по-видимому, является влияние “плоской” поверхности электрода вокруг пор, для которой наклон (Z'', Z') -зависимости в области высоких частот меньше 90° (см. ниже данные для элемента постоянной фазы CPE_1), но заметно больше 45° .

Для моделирования РВВ на MoSi_2 -электроде использованы эквивалентные электрические схемы, представленные на рис. 3. Первая (см.

рис. 3, а) описывает двухстадийный процесс выделения водорода с адсорбцией интермедиата на поверхности электрода [17, 18]; вторая (см. рис. 3, б) – РВВ, осложненную реакцией абсорбции водорода, которая протекает в режиме твердофазно-диффузионной кинетики [18, 19]. В этих схемах: R_s – сопротивление раствора; R_1 – сопротивление переноса заряда; сопротивление R_2 и емкость C_2 описывают адсорбцию атомарного водорода на поверхности электрода; Z_d – импеданс твердофазной диффузии атомарного водорода [14]:

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

где R_d и τ_d – диффузионное сопротивление и диффузионная временная константа соответственно; ω – угловая частота. В схеме на рис. 3, б отсутствует сопротивление стадии адсорбции (R_{abs}), которое описывает переход водорода из адсорбированного состояния H_{ads} в абсорбированное (H_{abs}). Согласно [20, 21], затруднения при переходе $\text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_{\text{abs}}$ обычно малы, и скорость инжекции атомарного водорода в металл лимитируется диффузией водорода в твердой фазе. Элемент постоянной фазы CPE_1 моделирует емкость двойного электрического слоя на границе твердый электрод/раствор. Импеданс CPE равен [14]:

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

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

При обработке спектров импеданса по схемам (см. на рис. 3) использовали точки при частотах $f < f_0$; при частоте f_0 переменный ток проходит на всю электрохимически доступную глубину пор [16]. Последнее позволяет использовать эквивалентные схемы, применяемые для моделирования процессов на гладких электродах.

Эквивалентная электрическая схема (см. рис. 3, б) хорошо описывает экспериментальные спектры импеданса MoSi_2 -электрода. Критерий χ^2 для этой схемы составляет $(1.4\text{--}3.3) \cdot 10^{-5}$; величина s равна $(1.0\text{--}2.9) \cdot 10^{-3}$; ошибка определения значений элементов R_s , R_2 и CPE_1 не превышает 3–5 %; R_1 и C_2 – 10–15 %; R_d и τ_d – 6–8 %. При использовании более простой эквивалентной схемы, не учитывающей объемную твердофазную диффузию атомарного водорода в MoSi_2 (см. рис. 3, а), критерий χ^2 возрастает до $(3.8\text{--}7.2) \cdot 10^{-5}$; величина s – до $(3.3\text{--}6.4) \cdot 10^{-3}$. Значения элементов эквивалентной схемы, пред-

ТАБЛИЦА 1

Значения элементов эквивалентной схемы (см. рис. 3, б) для MoSi_2 -электрода в 0.5 М H_2SO_4

$-E, \text{В}$	$R_1, \text{Ом} \cdot \text{см}^2$	$R_2, \text{Ом} \cdot \text{см}^2$	$C_2 \cdot 10^6, \text{Ф/см}^2$	$R_d, \text{Ом} \cdot \text{см}^2$	$\tau_d, \text{с}$	$Q_1 \cdot 10^4, \text{Ф/}(\text{см}^2 \cdot \text{с}^{(1-p_1)})$	p_1
0.24	9.2	282.2	5.85	10450	2.08	8.98	0.707
0.26	7.4	155.3	5.51	2021	0.38	7.96	0.709
0.28	9.3	80.0	5.83	945.2	0.31	5.34	0.751
0.30	9.5	42.2	7.38	632.4	0.17	4.74	0.766
0.32	8.1	24.7	6.96	369.5	0.09	3.87	0.787

ставленной на рис. 3, б, для раствора 0.5 М H_2SO_4 указаны в табл. 1.

На рис. 4 для MoSi_2 -электрода приведены зависимости элементов R_1 , R_2 и C_2 , вычисленные по эквивалентной схеме (см. рис. 3, б), от потенциала и кислотности электролита; кривые построены в полулогарифмических координатах с учетом поправки на омическое падение потенциала в растворе. Во всех исследованных растворах регистрируется слабое изменение параметров $\lg R_1$ и $\lg C_2$ с увеличением потенциала; параметр $\lg R_2$ линейно снижается с ростом катодной поляризации, величина наклона $(\partial \lg R_2 / \partial E)_{c_{\text{H}^+}}$ составляет $14.2 \pm 0.4 \text{ В}^{-1}$.

Слабое изменение $\lg R_1$, $\lg C_2$ и линейное уменьшение $\lg R_2$ при понижении потенциала являются характерными для механизмов разряд – электрохимическая десорбция, и разряд – рекомбинация с квазиравновесной стадией разряда при выполнении логарифмической изотермы адсорбции для H_{ads} [22]. Однако кинетические параметры РВВ, полученные для дисилицида молибдена на основе поляризационных измерений, не согласуются с механизмом разряд – электрохимическая десорбция, и, соответственно, этот механизм был отклонен уже при анализе $(E, \lg i)$ -кривых. На основе импедансных измерений также могут быть отклонены механизмы замедленного безбарьерного разряда и замедленной безбарьерной электрохимической десорбции при выполнении изотермы адсорбции Ленгмюра для H_{ads} , для которых отмечается заметная зависимость величины $\lg R_1$ от потенциала. Таким образом, из поляризационных и импедансных измерений следует, что для РВВ на MoSi_2 -электроде выполняется механизм разряд – рекомбинация с квазиравновесной стадией разряда при логарифмической изотерме адсорбции Темкина для H_{ads} . Из наклонов $(\lg R_2, E)$ - и $(\lg R_2, \lg c_{\text{H}^+})$ -зависимостей, которые для этого механизма равны $2\beta F / (2.303RT)$ и -2β соответственно [22], может быть рассчитана величина β , характеризующая природу адсорбции ато-

марного водорода на поверхности электрода [4]. Значения β , полученные из наклонов рассматриваемых линейных зависимостей, составляют 0.42 ± 0.02 и 0.49 соответственно и удовлетворительно согласуются с величиной β , вычисленной из значения тафелевского наклона (0.42 ± 0.02).

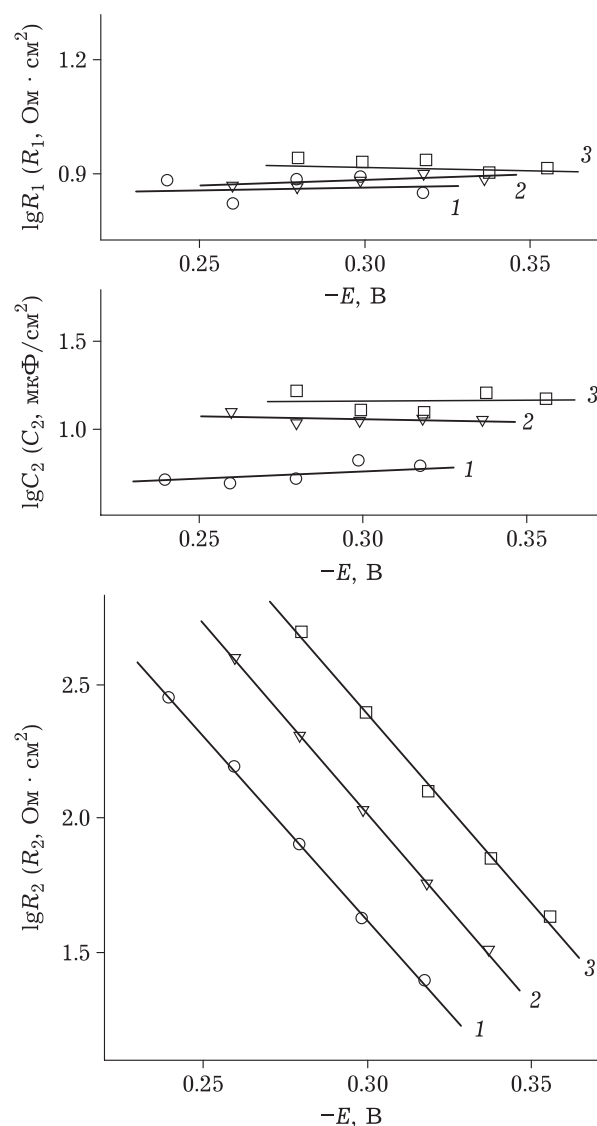


Рис. 4. Зависимости $\lg(R_1, R_2, C_2)$ от потенциала MoSi_2 -электрода (E) в растворах $x \text{ М } \text{H}_2\text{SO}_4 + (0.5-x) \text{ М } \text{Na}_2\text{SO}_4$ при $x = 0.50$ (1); 0.35 (2); 0.20 (3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для реакции выделения водорода на дисилициде молибдена в кислых сульфатных средах выполняется механизм разряд – рекомбинация с квазиравновесной стадией разряда при логарифмической изотерме Темкина для адсорбированного атомарного водорода. Процесс выделения водорода осложнен реакцией абсорбции водорода, протекающей в режиме твердофазно-диффузионной кинетики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Пермского научно-образовательного центра “Рациональное недропользование” (2023 г.) и в рамках государственного задания Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН № 122032800155-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Фрумкин А. Н. Перенапряжение водорода: избранные труды. М.: Наука, 1988. 240 с.
- 2 Eftekhari A. Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, No. 16. P. 11053–11077.
- 3 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.
- 4 Thomas J. G. N. Kinetics of electrolytic hydrogen evolution and the adsorption of hydrogen by metals // *Trans. Faraday Soc.* 1961. Vol. 57. P. 1603–1611.
- 5 Krishtalik L. I. Hydrogen overvoltage and adsorption phenomena: Part 3. Effect of the adsorption energy of hydrogen on overvoltage and the mechanism of the cathodic process // *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* / P. Delahay (Ed.). New York: Intersci. Publ., 1970. Vol. 7. P. 283–340.
- 6 Лавренко В. А., Чиркин А. Д., Шве́ц В. А. Катодное выделение водорода на дисилицидах титана, вольфрама и молибдена и соответствующих металлах // *Доповіді Національної академії наук України (Доклады Нац. акад. наук Украины)*. 2007. № 7. С. 98–103.
- 7 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.
- 8 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. Vol. 97, No. 3–4. P. 359–393.
- 9 Safizadeh F., Ghali E., Houlachi G. Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – A review // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015. Vol. 40, No. 1. P. 256–274.
- 10 Sapountzi F. M., Gracia J. M., Weststrate C. J., Fredriksson H. O. A., Niemantsverdriet J. W. Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2017. Vol. 58. P. 1–35.
- 11 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.
- 12 Пантелеева В. В., Симонов Г. А., Шеин А. Б., Милосердов П. А., Горшков В. А. Кинетика катодного выделения водорода на сплавах системы $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ в щелочном электролите // *Конденсир. среды и межфаз. границы*. 2022. Т. 24, № 2. С. 256–264.
- 13 Горшков В. А., Юхвид В. И., Милосердов П. А., Сачкова Н. В. Закономерности автоволнового синтеза литых сплавов системы Mo–W–Si // *Неорган. материалы*. 2011. Т. 47, № 4. С. 429–432.
- 14 Orazem M. E., Tribollet B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Hoboken: Wiley, 2008. 533 p.
- 15 Krishtalik L. I. Barrierelose elektrodenprozesse // *Electrochim. Acta*. 1968. Vol. 13, No. 5. P. 1045–1061.
- 16 Lasia A. Modeling of impedance of porous electrode // *Modern Aspects of Electrochemistry* / M. Schlesinger (Ed.). New York: Springer, 2009. Vol. 43. P. 67–137.
- 17 Harrington D. A., Conway B. E. A.C. Impedance of Faradaic reactions involving electrosorbed intermediates – I. Kinetic theory // *Electrochim. Acta*. 1987. Vol. 32, No. 12. P. 1703–1712.
- 18 Lasia A. Applications of electrochemical impedance spectroscopy to hydrogen adsorption, evolution and absorption into metals // *Modern Aspects of Electrochemistry* / B. E. Conway, R. White (Eds.). New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002. Vol. 35. P. 1–49.
- 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 Gabrielli C., Grand P. P., Lasia A., Perrot H. J. Investigation of hydrogen adsorption-absorption into thin palladium films: I. Theory // *J. Electrochem. Soc.* 2004. Vol. 151, No. 11. P. A1925–A1936.
- 21 Protopopoff E., Marcus P. Surface effects on hydrogen entry into metals // *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice* / P. Marcus (Ed.). Boca Raton: CRC Press, 2012. P. 105–148.
- 22 Kichigin V. I., Shein A. B. Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 138. P. 325–333.