

ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ НА ТИТАНОВОМУ ЕЛЕКТРОДІ З РОЗЧИНУ СІРЧАНОЇ КИСЛОТИ**В.Ф. Козін, А.В. Близнюк**

*Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
email: bliznyuk@ionc.kiev.ua*

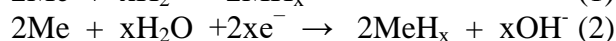
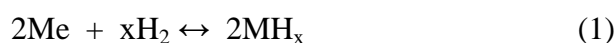
Представлено результати досліджень поведінки титанового електроду при катодній поляризації у водних розчинах 2 н. сірчаної кислоти в температурному інтервалі 298÷343 К. Показано, що електродний процес супроводжується утворенням гідридів на поверхні титанового катоду, який обумовлює збільшення перенапруги виділення водню. Визначено кінетичні параметри процесів, які відбуваються на межі розділу фаз. Значення енергії активації 19,83 кДж·моль⁻¹ даного процесу свідчить про дифузійний контроль швидкості електродного процесу.

Ключові слова: титан, електродні процеси, гідриди, кінетичні параметри.

ВСТУП. Завдяки унікальним фізико-хімічними властивостям металогідриди (МГ) широко використовують в різних галузях науки і техніки. Висока термічна, хімічна та радіаційна стійкість МГ дозволяє застосовувати їх для виготовлення приладів, які працюють при підвищених температурах та в несприятливих умовах: у металургії для отримання та рафінування металів [1-3]; в атомній промисловості в якості матеріалу ядерних реакторів [4]; для зберігання водню у водневій енергетиці [5, 6]; у джерелах струму та акумуляторних батареях [7, 8].

Використання водню як легуючого елемента має перспективу використання для створення матеріалів різного призначення: порошкові матеріали з високою демпфуючою здатністю, надпровідні сплави [9]. Такі унікальні властивості систем метал-водень, як утворення високої густини атомів водню у ґратках металу, селективність поглинання водню, зміна фізичних властивостей при насиченні воднем відкривають великі можливості практичного використання МГ [9, 10].

Утворення МГ протікає при прямій взаємодії гідридоутворюючого металу з газоподібним воднем [11], або при електролізі водних розчинів електролітів [12, 13]:



Взаємодія (1) передбачає фізичну адсорбцію молекул водню на поверхні металу, їх дисоціацію і перехід атомів водню в об'єм металеві фази з утворенням твердого розчину (α -фаза) і далі - гідриду (β -фаза) [7, 10]. Концентрація атомів водню у α -фазі невелика і вони статистично розподілені по порожнинах металеві ґратки, що зберігає вихідну структуру з невеликим збільшенням об'єму. У цій області розчинення атомів водню в металі відбувається без істотних змін кристалічних ґраток.

Взаємодія (2) характеризує головним чином електрохімічні процеси у хімічних джерелах струму з МГ електродами [7]. Основною перешкодою для використання в

якості МГ-електродів в акумуляторних батареях таких сполук, як $TiNi$, Ti_2Ni , $LaNi_5$ та їх похідних є їх невисока стійкість при електрохімічному заряд-розрядному циклюванні внаслідок деградаційних процесів, що при цьому протікають [7].

Аналіз літературних даних [4-7, 13] показав, що переважна більшість досліджень присвячена практичному використанню властивостей низки МГ зворотно поглинати велику кількість водню, в той час, як інформація про кінетичні характеристики електродних процесів в таких системах вкрай обмежена.

У цьому повідомленні наведено результати досліджень утворення гідридів титану при катодній поляризації титанових електродів у розчинах сірчаної кислоти.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Методом циклічної вольтамперометрії досліджували електрохімічну поведінку титану марки ВТІ-О. у 2 н. розчині сірчаної кислоти. Для видалення оксидних плівок безпосередньо перед насиченням воднем зразки витримували протягом 20 с. в 4% спиртовому розчині плавикової кислоти. Дослідження проводили в електрохімічній комірці з розділеними катодним та анодним просторами. Для запобігання проникненню кисню в комірку використовували рідкий галій-індієвий затвор з температурою плавлення 16°C . Катодний простір і електроліт очищали від розчиненого кисню продуванням високочистого аргону протягом 30 хв. Температуру в комірці підтримували постійною за допомогою термостату U-3 з точністю $0,5^\circ\text{C}$. Електроліт перемішували, використовуючи магнітну мішалку. Потенціал титанового електроду (1 см^2) вимірювали відносно хлор-срібного електроду порівняння ЕВЛ-1М 3.1 в насиченому розчині KCl . Вольтамперні дослідження виконували на потенціостаті IPC-PRO. Швидкість розгорт-

ки потенціалу становила 20 мВ/с .

Фазовий склад поверхні титанових зразків досліджували методом рентгенофазового аналізу за допомогою дифрактометру ДРОН -ЗУМ із $CuK\alpha$ випромінюванням ($0,15418\text{ нм}$) з комп'ютерною реєстрацією рентгенограм. Обробку даних проводили за допомогою комп'ютерної програми Match I Unitcell [14].

При вольтамперометричних дослідженнях реєстрували прямий і зворотний хід поляризаційних кривих на титанових електродах у сірчано-кислих електролітах. Типові вольтамперограми, отримані на титанових електродах в 2 н. розчині сірчаної кислоти наведено на рис.1.

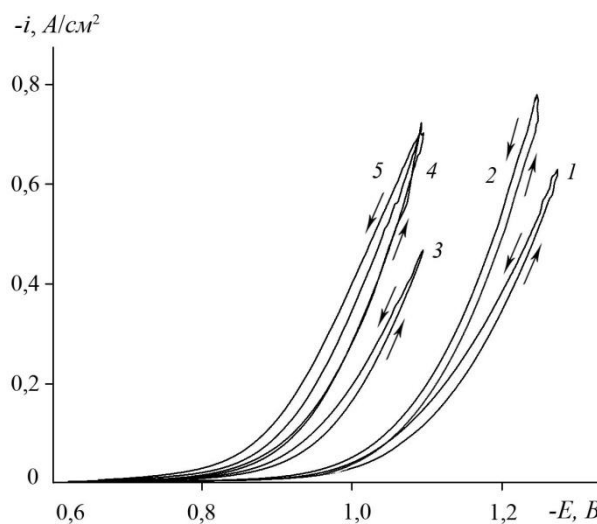


Рис. 1. Циклічні катодні вольтамперограми ($V=20\text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$) титанового електроду в 2 н. H_2SO_4 при температурах (К): 1– 298; 2– 313; 3– 323; 4– 333; 5– 343 (прямий і зворотний хід позначений стрілками).

Fig. 1. Cyclic cathode voltammograms ($V = 20\text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$) of the titanium electrode in 2 N H_2SO_4 at temperatures (K): 1– 298; 2– 313; 3– 32; 4– 333; 5– 343 (forward and reverse moves are indicated by arrows).

Порівняння прямого та зворотного ходу вольтамперних кривих показало, що вони

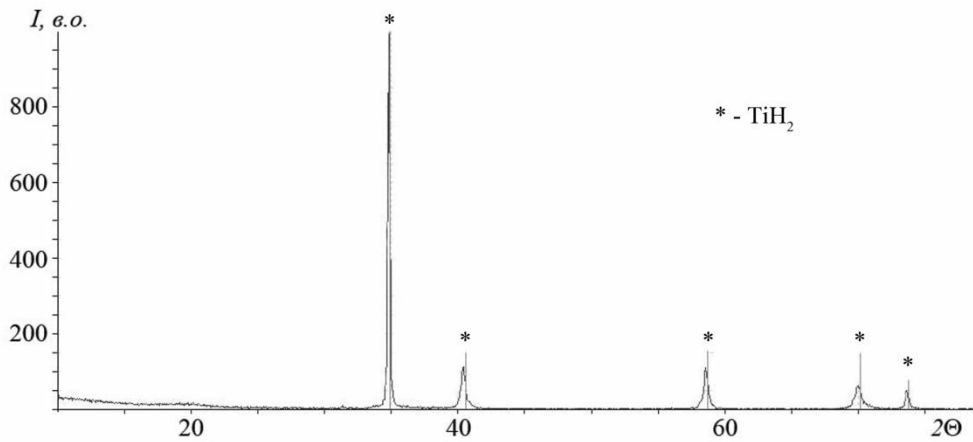


Рис. 2 Рентгенограма зразку поверхні титанового катоду після поляризації струмом густиною 1,0 А·см⁻² в розчині 2 н. H₂SO₄ при температурі 333 К.
 Fig.2. X-ray phase analysis data of the titanium cathode surface after polarization with a current density of 1.0 A · cm⁻² in a solution of 2 N H₂SO₄ at the temperature of 333 K.

не збігаються. Між ними спостерігається гістерезис, який, очевидно, пов'язаний з окисненням гідриду титану, який утворюється при катодній поляризації титанового катоду. Аналіз отриманих результатів показав, що вольтамперні характеристики титанового електроду також суттєво залежать від температури.

Методами хімічного та рентгенофазового аналізу встановлено, що при катодній поляризації титанового електроду струмом 1,0 А·см⁻² в розчині 2 н. H₂SO₄ при температурі 333К на його поверхні утворюється гідрид титану TiH₂. На рис. 2 представлена рентгенограма катодної поверхні титану.

Результати досліджень показали, що гідрид титану має тетрагональну кристалічну ґратку з параметрами $a = 4,397 \text{ \AA}$ та $c = 4,460 \text{ \AA}$. Згідно з результатами рентгенофазового аналізу на поверхні катоду формується шар гідриду титану TiH₂ з невеликим дефіцитом по водню. Товщина гідридного шару у всіх розглянутих випадках не перевищує 10 мкм. Оскільки коефіцієнт дифузії водню в гідриді на порядок менший, ніж у титані [15-17], то

гідридний шар, що утворився, гальмує надходження водню вглиб металу. Таким чином, водень, що виділяється на поверхні титанового катоду при катодній поляризації, локалізується переважно в його тонкому поверхневому шарі.

Виділення водню на титановому електроді при катодній поляризації можна представити наступним чином. На першій стадії відбувається оборотний процес утворення атомарного водню :

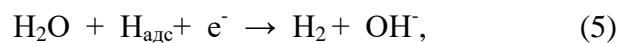


кінетика якого визначається рівнянням Фольмера-Батлера [18, 19] :

$$\eta_k = \frac{2.303RT}{\alpha z F} \lg i_0 + \frac{2.303RT}{\alpha z F} \lg i_k \quad (4)$$

де z – число електронів, які приймають участь у реакції, $z = 1$ у даному випадку.

Друга стадія відповідає незворотній електрохімічній десорбції водню:



і описується рівнянням Гейровського [20]:

$$\eta_{H_2} = \frac{2.303RT}{\alpha_r F} \lg i_0 + \frac{2.303RT}{\alpha_r F} \lg i_k = a_k + b_k \lg i_k \quad (6)$$

де α_k - постійна, яка залежить від температури і природи металу катоду і дорівнює перенапрузі водню при густині струму $i_k = 1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, b_k – кутовий коефіцієнт залежності $\eta_{H_2} - \lg i_k$; α_r коефіцієнт переносу електронів, які беруть участь у реакції електрохімічної десорбції за механізмом Фольмера – Гейровського [19, 20].

Для визначення кінетичних параметрів виділення водню на титановому електроді використовували прямий хід поляризаційних кривих, наведених на рис.1. Як видно з рисунку, стаціонарні потенціали при $i_k=0$ близькі до рівноважних потенціалів виділення водню із води ($E_{\text{рівн}} = E_{\text{ст}}$). Тому $E_{\text{ст}}$ були використані для розрахунку перенапруги виділення водню за рівнянням:

$$\eta_{H_2} = E_{\text{рівн.}} - E_i \quad (7)$$

де $E_{\text{рівн.}}$ - рівноважний потенціал титанового електроду, E_i - потенціал поляризованого електроду [18].

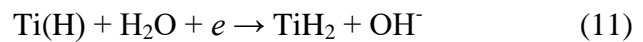
Було виявлено, що з підвищенням температури стаціонарний потенціал $E_{\text{ст}}$ титанового електроду зміщується в електропозитивну область і приймає наступні значення, (В): при 298К – 0,512; 313К – 0,670; 323К – 0,648; 333К – 0,658; 343К – 0,660. В таблиці наведені значення коефіцієнтів $b_{\text{кексп}}$ при $i_k = 1,0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ в інтервалі температури 298-343К. Порівняння експериментально отриманих і теоретичних кутових коефіцієнтів показало, що $b_{\text{кексп}} > b_{\text{ктеор.}}$. Збільшення значень $b_{\text{кексп}}$ у порівнянні з теоретичними може бути обумовлено тим, що процес:



супроводжується утворенням як адсорбованого так і хемосорбованого водню:



Атомарний водень, отриманий за реакцією (8), нормальний електродний потенціал якого становить $E_{H^+/H} = -2,107 \text{ В}$, має високу реакційну здатність і може призводити до утворення в приелектродному шарі дигідриду титану:



На рис. 3 приведено залежність перенапруги виділення водню на титановому катоді від густини струму при різних температурах. Як видно з рисунку, величина перенапруги водню значною мірою залежить від температури. З підвищенням температури перенапруга знижується, що може свідчити про пришвидшення реакції розряду іону водню. Так, при поляризації $i_k = 1,0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ та різних температурах перенапруга водню складає (В): 298 К – 0,835; 313 К – 0,739; 323 К – 0,713; 333 К – 0,687; 343 К – 0,661.

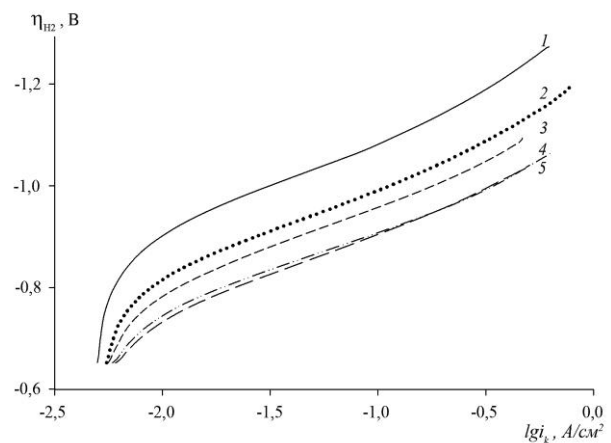


Рис. 3. Залежність перенапруги виділення водню на титановому катоді в розчині 2 н. H_2SO_4 від густини струму при різних температурах (К): 1– 298; 2– 313; 3– 323; 4– 333; 5– 343

Fig. 3. The dependence of the overvoltage of hydrogen evolution on the titanium cathode in a solution of 2 N H₂SO₄ from current density at different temperatures (K): 1– 298; 2– 313; 3– 323; 4– 333; 5– 343

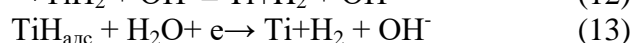
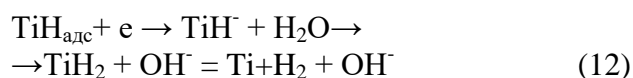
Нахил ділянок поляризаційних кривих в координатах рівняння Тафеля для всіх температур практично однаковий, що вказує на єдиний механізм виділення водню. З використанням рівнянь (3), (5) та даних рис. 3 розраховано кінетичні параметри катодного виділення водню на титановому електроді (табл.).

Аналіз отриманих даних показав, що струми обміну катодної реакції виділення водню мають відносно великі значення $(2,70 \div 0,8) \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ і співставимі зі струмами обміну i на таких благородних металах, як Pd, Pt, Rh, Ir [21].

Накопичення надлишку адсорбованого водню на поверхні електроду пов'язано з уповільненою стадією відведення молекулярного водню від поверхні титану. Оскільки водень є кінцевим продуктом реакції, можливі декілька шляхів його видалення з реакційної зони: рекомбінація за механізмом Та-

феля, електрохімічна десорбція за Гейровським та емісійний механізм десорбції за Фрумкіним [18-20].

Водень на поверхні титанового електроду може утворювати низку гідридних сполук різного складу: моногідрид TiH, дигіриду Ti₂H₂ та субгідрид Ti₂H, які в свою чергу є електронними каталізаторами електролітичного виділення водню:



Важливою характеристикою даного процесу є його енергія активації (E_a , кДж·моль⁻¹). Цей параметр визначали із залежностей струмів обміну від температури в координатах: $\lg i_o - 1/T$ (рис.4) за рівнянням $E = \text{tg} \alpha R \cdot 2,303 \cdot 4,184 \cdot 10^3$, де R газова постійна, дорівнює 1,987 кал·моль⁻¹; $\text{tg} \alpha$ – кутовий коефіцієнт експериментальних кривих у координатах $\lg i_o - 1/T$; $4,184 \cdot 10^3$ коефіцієнт перерахунку калорій в Дж.

Розраховане значення енергії активації E_a складає 19,83 кДж·моль⁻¹ і свідчить на

Таблиця

Кінетичні параметри катодного виділення водню на титановому електроді при прямій розгортці потенціалу в 2 н. H₂SO₄ в інтервалі температур 298-343 К
Kinetic parameters of hydrogen cathodic evolution on a titanium electrode with a direct sweep potential of 2 N H₂SO₄ in the temperature range 298-343 K

T, K	α	$b_{k \text{ теор}}$	$b_{k \text{ экс}}$	$\alpha_k = \eta_{\text{H}_2}$	$i_o \cdot 10^{-3},$ A·cm ⁻²	η_{H_2}, V при $i_k = 1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$E_{\eta_{\text{H}_2}},$ кДж·моль
		В					
298	0,803	0,120	0,160	0,369	2,70	0,835	29,728
313	0,586	0,126	0,159	0,391	2,512	0,739	27,879
323	0,506	0,131	0,159	0,403	1,660	0,713	27,772
333	0,495	0,134	0,158	0,418	1,269	0,687	27,707
343	0,481	0,139	0,159	0,428	0,832	0,661	27,296

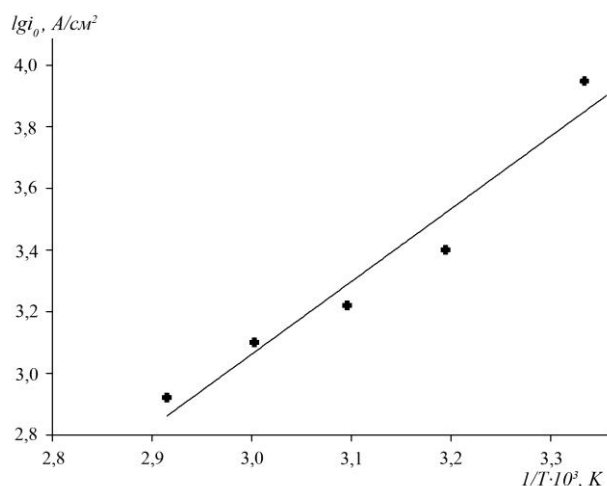


Рис. 4. Залежність логарифму густини струму обміну виділення водню на титановому катоді в 2 н. H_2SO_4 від оберненої температури.

Fig. 4. The dependence of the logarithm of the exchange current of hydrogen evolution on the titanium cathode in 2 N H_2SO_4 from the inverse temperature.

користь дифузійного контролю швидкості електродного процесу.

ВИСНОВКИ. Електролітичне виділення водню на титановому катоді у 2 н розчині сірчаної кислоти в температурному інтервалі 298-343 К супроводжується утворенням гідридів титану у поверхневому шарі. Визначено кінетичні параметри даного процесу: коефіцієнти переносу α , значення коефіцієнту $b_{експ}$, струми обміну i_0 , залежності перенапруги виділення водню від температури. Густини струмів обміну виділення водню в даній системі за значенням близькі до густин струмів обміну виділення водню на благородних металах Pd, Pt, Rh, Ir та складають $(2,70 \div 0,8) \cdot 10^{-3} A \cdot cm^{-2}$ в температурному інтервалі 298-343 К. Значення енергії активації $19,83 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ свідчить про дифузійний контроль даного процесу.

ПОДЯКА. Роботу виконано в рамках проекту No 015U002222 Національної Академії Наук України.

HYDROGEN'S EVOLUTION ON TITANIUM ELECTRODE FROM SULFURIC ACID SOLUTION

V.F. Kozin, A.V. Blyzniuk

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, av. Akademika Palladina 32/34, Kiev, 03142 Ukraine
e-mail: bliznyuk@ionc.kiev.ua

Thanks to the unique combination of physicochemical properties, metal hydrides (MH) are widely used in various fields of science and technology. High thermal, chemical and radiation resistance MH allows it to be used in nuclear industry as a material for nuclear reactors, chemical engineering, metallurgy for the production and refining of metals, for the production of devices operating at elevated temperatures and in adverse conditions. Unique properties MH are widely used in hydrogen energy as hydrogen storage, in rechargeable batteries. Analysis of literature data has shown that most studies are devoted to the practical use of the unique MH ability of reversibly absorbs a large amount of hydrogen. However, the electrochemical characteristics of the electrode processes of metal hydride systems were practically not investigated.

The aim of this work is to study the processes that take place on the titanium electrode in sulfuric acid solutions, and the composition of titanium compounds that are formed. The paper presents the results of studies of the hydride formation reactions occurring on a polarized titanium cathode in aqueous solution 2 N sulfuric acid. The study was carried out using the following methods: the cyclic voltammetry and the method of x-ray phase analysis of the composition of the surface. It has been found that the reduction of hydrogen at the titanium

cathode from a solution of sulfuric acid is accompanied by the formation of hydrides, which causes an increase in the overvoltage of hydrogen evolution and high values of the angular coefficients of the Tafel dependence. The kinetic parameters of this process have been calculated: the transfer coefficients α , theoretical and experimental angular coefficients b_{theor} and b_{exp} , exchange currents i_e , the dependence of the hydrogen overvoltage from temperature. It has been found that exchange current density of hydrogen evolution reaction in this system is close by value to the current exchange of hydrogen evolution at the noble metals Pd, Pt, Rh, Ir and are $(2,70 \div 0,8) \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ in the temperature range $298 \div 343 \text{ K}$. The value of activation energy of $19,83 \text{ kJ mol}^{-1}$ indicates the diffusion control of this process.

Keywords: titanium, electrode processes, hydrides, kinetic parameters.

ЛІТЕРАТУРА

1. Девярых Г. Г., Зорин А., Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. М.: Наука, 1974. 207 с.
2. Електрохімічний спосіб отримання гідриду германію: пат. UA № 70405 Україна: МПК (2012) C 25c 1/00 B 6/00. № u 2011 13734; заявл. 22.11.2011; опубл. 11.06.2012; Бюл. № 11.
3. Kudiiarov V.N., Syrtanov M.S., Bordulev Yu.S. et al. The hydrogen sorption and desorption behavior in spherical powder of pure titanium used for additive manufacturing *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42**(22). P. 15283–15289. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.248>
4. Калин Б.А., Скоров Д.М., Якушин В. Л. Проблемы выбора материалов для термоядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1985, 184 с.
5. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее *Российский химический журнал* (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева), 2006, **50**(6). 14 с.
6. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумуляирования водорода. *Российский Химический Журнал*, 2006, **Л** (6). С. 34-50
7. Петрий О.А., Левин Э.Е. Водородаккумулялирующие материалы в электрохимических системах. *Там же*, 2006, **Л** (6). С. 115–119
8. Ершова Т.Б., Теслина М.А., Власова Н.М., Астапов И.А. Электродные материалы на основе интерметаллидов титана: получение и свойства. *Электронная обработка материалов*, 2016, **52**(4). С. 74–78.
9. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. Гидриды переходных металлов. М.: Наука, 1985, 232 с.
10. Петрий О.А., Гогигадзе И.Л., Васин С.Я. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах т.7. (Тез докл.) *Из-во Тартуского ун-та. Тарту*, 1985, 263 с.
11. Bulychev N.A. Experimental Studies of Process of Hydrogen Synthesis in Plasma Discharge in a Liquid-Phase Stream. *Alternative Energy and Ecology (IS-JAEE)*, 2019, (4-6). P. 46-50. (In Russ.) <https://doi.org/10.15518/isjaee.2019.04-06.046-050>
12. Gary Sandrock A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 293–295(20). P. 877–888 [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00384-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00384-9)

13. Козин В.Ф., Близнюк А.В. Образование гидридов германия при катодной поляризации германат-аниона в щелочных электролитах. *Укр. хим. Журнал*, 2015, 81(3). С. 29–35.

14. 23rd European Crystallographic Meeting, ECM23, Leuven, 2006 Acta Cryst. (2006).A62, s251 CCP14 (Collaborative Computational Project for Single Crystal and Powder Diffraction <http://www.ccp14.ac.uk>)

15. Wipf H., Kappesser B., Werner R. Hydrogen diffusion in titanium and zirconium hydrides. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 310(1–2). P. 190–195 [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00945-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00945-2)

16. Kaess U., Majer G., Stoll M. et al. Hydrogen and deuterium diffusion in titanium dihydrides/dideuterides. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, 259(1-2). P. 74–82.

17. Stuhr U., Steinbinder D., Wipf H., Frick B. Hydrogen Diffusion in f.c.c. TiH_x and YH_x : Two distinct examples for diffusion in a concentrated lattice gas. *Europhysics Letters (EPL)*, 1992, 2(2). P. 117–123

18. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Электродные процессы М.: Наука, 1987. 336 с.

19. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия. 1967. 856 с.

20. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Перенапряжение водорода. М.: Наука, 1988. 240 с.

21. Хейфец В.Л., Красиков В.С., Ротинян А.Л. К вопросу о роли потенциала нулевого заряда в уравнениях электрохимической кинетики. *Электрохимия*, 1970, 6(7). С. 916–924.

REFERENCES

1. Devyatyh G. G., Zorin A., D. Le-

tuchie neorganicheskie gidridy osoboj chistoty. М.: Nauka, 1974. 207 p. (in Russian)

2. Elektrohimiichnij sposib otrimannya gidridu germaniyu: pat. UA № 70405 Ukraïna: MPK (2012) S 25s 1/00 V 6/00. № u 2011 13734; zayavl.22.11.2011; opubl. 11.06. 2012; Byul.№ 11.

3. Kudiiarov V. N., Syrtanov M.S., Bordulev Yu.S. et al. The hydrogen sorption and desorption behavior in spherical powder of pure titanium used for additive manufacturing. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. 42(22): 15283–15289. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.248>

4. Kalin B. A., Skorov D. M., Akushin V. L. Problemy vybora materialov dlya termoyadernyh reaktorov. М.: Energoatomizdat. 1985. 184 p. (in Russian)

5. Tarasov B. P., Lotockij M. V. Vodorodnaya energetika: proshloe, nastoyashchee, vidy na budushchee Rossijskij Himicheskij Zhurnal (Zhurnal Rossijskogo himicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva). 2006. 50(6): 14. (in Russian)

6. Tarasov B. P., Lotockij M. V., Yartys' V. A. Problema hraneniya vodoroda i perspektivy ispol'zovaniya gidridov dlya akkumulirovaniya vodoroda. *Rossijskij Himicheskij Zhurnal*. 2006. L (6):34–50. (in Russian)

7. Petrij O. A., Levin E. E. Vodorodakkumuliruyushchie materialy v elektrohimiicheskikh sistemah. *Tam zhe*. 2006. L (6): 115–119. (in Russian)

8. Ershova T. B., Teslina M. A., Vlasova N. M., Astapov I. A. Elektrodnye materialy na osnove intermetallidov titana: poluchenie i svojstva. *Elektronnaya obrabotka materialov*. 2016. 52(4): 74–78. (in Russian)

9. Gel'd P. V., Ryabov R. A., Mo-hracheva L. P. Vodorod i fizicheskie svojstva

metallov i splavov. Gidridy perekhodnyh metallo. M.: Nauka. 1985. 232 p. (in Russian)

10. Petrij O. A., Gogigadze I. L., Vasin S. YA. Dvojnoj sloj i adsorbciya na tverdih elektrodah t.7 (Tez dokl.) *Iz-vo Tartuskogo un-ta. Tartu*. 1985. p. 263. (in Russian)

11. Bulychev N.A. Experimental Studies of Process of Hydrogen Synthesis in Plasma Discharge in a Liquid-Phase Stream. *Alternative Energy and Ecology (IS-JAEE)*. 2019. (4-6): 46–50. (In Russ.) <https://doi.org/10.15518/isjaee.2019.04-06.046-050>

12. Gary Sandrock A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *Journal of Alloys and Compounds*. 1999. 293–295(20): 877–888 [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00384-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00384-9)

13. Kozin V. F., Bliznyuk A. V. Obrazovanie gidridov germaniya pri katodnoj polarizacii germanat-aniona v shchelochnyh elektrolitah. *Ukr. him. zhurnal*. 2015. 81(3): 29–35.

14. 23rd European Crystallographic Meeting, ECM23, Leuven, 2006 Acta Cryst. (2006).A62, s251 CCP14 (Collaborative Computational Project for Single Crystal and Powder Diffraction <http://www.ccp14.ac.ukn>)

15. Wipf H., Kappesser B., Werner R. Hydrogen diffusion in titanium and zirconium hydrides. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000. 310(1–2): 190–195 [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00945-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00945-2)

16. Kaess U., Majer G., Stoll M. et al. Hydrogen and deuterium diffusion in titanium dihydrides/dideuterides. *Journal of Alloys and Compounds*. 1997. 259(1-2): 74–82. [doi:10.1016/S0925-8388\(97\)00124-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00124-2).

17. Stuhr U., Steinbinder D., Wipf H., Frick B. Hydrogen Diffusion in f.c.c. TiH_x and YH_x: Two distinct examples for diffusion in a concentrated lattice gas. *Europhysics Letters (EPL)*. 1992. 2(2):117–123 <https://doi.org/10.1209/0295-5075/20/2/005>

18. Frumkin A.N. Izbrannye trudy: Elektrodnye processy M.: Nauka. 1987. 336 p.

19. Fetter K. Jelektrohimicheskaja kinetika. M.: Himija. 1967. 856 p. (in Russian)

20. Frumkin A.N. Izbrannye trudy: Perenaprjazhenie vodoroda. M.: Nauka. 1988. 240 p. (in Russian)

21. Hejfec V.L., Krasikov B.C., Rotinyan A.L. K voprosu o roli potenciala nulevogo zaryada v uravneniyah elektrohimi-cheskoj kinetiki. *Elektrohimiya*. 1970. 6(7): 916–924. (in Russian)

Надійшла 17.01.2022