

## ПОКАЗАТЕЛИ РАЗРЯДА ИОНОВ ГИДРОКСОНИЯ НА РАЗЛИЧНЫХ КАТОДАХ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ КИСЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТА И ПОТЕНЦИАЛОВ

А.В. Колесников, Е.И. Агеенко

Александр Васильевич Колесников (ORCID 0000-0002-9747-1241)\*, Егор Игоревич Агеенко (ORCID 0000-0002-2701-9831)

Челябинский государственный университет, ул. Братьев Кашириных, 129, Челябинск, Российская Федерация, 454001

E-mail: avkzinc@csu.ru\*

*Для изучения влияния кислотности электролита, типа используемых катодов, потенциалов на показатели процесса электролиза, провели электрохимическое восстановление водорода (иона гидроксония) на катодах из цинка, алюминия и меди из кислых водных растворов, содержащих серную кислоту (0,09; 0,18; 0,36 М). Исследования осуществляли на потенциостате «Potentiostat P-30Jcom фирмы «Elins» с использованием трехэлектродной ячейки в условиях интенсивного перемешивания электролита магнитной мешалкой. Рабочие электроды (катоде) были выполнены из меди марки М1 площадью (S) – 0,09 см<sup>2</sup>; алюминия (АД1) S- 0,125 см<sup>2</sup>, цинка (Ц0А) S-0,35 см<sup>2</sup>, вспомогательный (анод) – из платиновой пластинки площадью 0,20 см<sup>2</sup>, электрод сравнения – хлоридсеребряный (AgCl/Ag). На начальной стадии электролиз выполнен в следующих режимах: потенциодинамические измерения при скорости развертки 1 мВ/с в области потенциалов –(700-850) мВ на медном и алюминиевом электроде и –(1000-1150) мВ на цинковом электроде. В указанном интервале потенциалов проведены расчеты параметров разряда гидроксония на каждом катоде: тафельского наклона, кажущихся коэффициентов переноса и токов обмена, средней плотности тока. Рассмотрены зависимости указанных параметров от кислотности электролита, получены средние величины стационарных потенциалов, которые, как и кажущийся ток обмена, заметно зависели от материала катода: -923,1 мВ (цинковый катод); 36,1 мВ (медный катод); -603,7 мВ (алюминиевый катод) (AgCl/Ag). Показано влияние ПАВ на все рассмотренные кинетические параметры. Определен порядок реакции с добавками и без добавок ПАВ. На следующем этапе проведено сравнение электрохимических параметров разряда гидроксония на медном электроде в следующих режимах исследования: потенциодинамические измерения при скорости развертки 1 мВ/с в области потенциалов –(700-850) мВ; потенциостатические измерения в области потенциалов –(950-1100) мВ; гальваностатические измерения в области потенциалов –(770-910) мВ. Отмечено, что при максимальном содержании серной кислоты в электролите 0,36 М наблюдается заметная разница в величинах кажущегося тока обмена и тафельского наклона, а также порядка реакции, что связано с возможным изменением механизма процесса при повышении кислотности электролита.*

**Ключевые слова:** ион гидроксония, катод, цинк, медь, алюминий, тафельский наклон, потенциал, разряд водорода

## DISCHARGE OF HYDROXONIUM IONS ON VARIOUS CATHODES IN A WIDE RANGE OF ELECTROLYTE ACIDITY AND POTENTIALS

A.V. Kolesnikov, E.I. Ageenko

Aleksandr V. Kolesnikov (ORCID 0000-0002-9747-1241)\*, Egor I. Ageenko (ORCID 0000-0002-2701-9831)

Chelyabinsk State University, Brat'ev Kashirinykh st., 129, Chelyabinsk, 454001, Russia

E-mail: avkzinc@csu.ru\*

*In order to study the influence of such factors as the potential range, the acidity of the electrolyte, the type of cathodes used on the indicators of the electrolysis process, the study of the electrochemical reduction of hydrogen (hydronium ion) on zinc, aluminum and copper cathodes from acidic aqueous solutions containing sulfuric acid (0.09; 0.18; 0.36 M) was carried out. The studies were carried out on a Potentiostat P-30Jcom (Elins) potentiostat using a three-electrode cell under vigorous stirring conditions. Working electrodes (cathodes) were made of M1 copper with an area (S) of 0.09 cm<sup>2</sup>; aluminum (AD1) S – 0.125 cm<sup>2</sup>, zinc (Ts0A) S – 0.35 cm<sup>2</sup>, auxiliary (anode) – from a platinum plate with an area of 0.20 cm<sup>2</sup>, reference electrode – silver chloride (AgCl/Ag). At the initial stage, electrolysis was performed in the following modes: potentiodynamic measurements at a sweep rate of 1 mV/s in the potential range – (700 – 850) mV on a copper and aluminum electrode and – (1000 – 1150) mV on a zinc electrode. Calculations of the Tafel slope, apparent transfer coefficients and exchange currents, average current density, and zero current potentials (stationary potentials) were carried out in the indicated potential interval. The change in these parameters is considered when carrying out the discharge of hydrogen on different cathodes, at different acidity of the electrolyte. The values of stationary potentials were obtained, which significantly depended, like the apparent exchange current, on the cathode material: -930.2 mV (zinc); 37.7 mV (copper); -603.7 mV (aluminum) (AgCl/Ag). The effect of surfactants on all considered kinetic parameters is shown. The order of the reaction with and without surfactant additives has been determined. At the next stage, a comparison was made of the electrochemical parameters of the hydronium discharge on a copper electrode obtained in the following research modes: potentiodynamic measurements at a sweep rate of 1 mV/s in the potential range – (700 – 850) mV; potentiostatic measurements in the potential range – (950 – 1100) mV; galvanostatic measurements in the potential range – (770 – 910) mV. It is noted that with a maximum content of sulfuric acid content of 0.36 M in the electrolyte, a noticeable difference is observed in the values of the apparent exchange current and Tafel slope, as well as the order of the reaction, which is associated with a possible change in the process mechanism.*

**Key words:** hydronium ion, cathode, zinc, copper, aluminum, Tafel of slope, potential, hydrogen discharge

**Для цитирования:**

Колесников А.В., Агеенко Е.И. Показатели разряда ионов гидроксония на различных катодах в широкой области кислотности электролита и потенциалов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 6. С. 105–112

**For citation:**

Kolesnikov A.V., Ageenko E.I. Discharge of hydroxonium ions on various cathodes in a wide range of electrolyte acidity and potentials. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2022. V. 65. N 6. P. 105–112

## ВВЕДЕНИЕ

Механизм и кинетика разряда водорода представляют большой интерес при изучении коррозионных процессов. Многочисленные исследования по ингибированию реакции выделения водорода (РВВ) проведены прежде всего на металлах группы железа, включая никель и кобальт, в связи с проблемами защиты от коррозии [1-10]. Торможение катодной реакции выделения водорода очень важно для предотвращения коррозии металлов с водородной деполяризацией или ее существенного подавления. К тому же наводороживание металлических конструкционных материалов, связанное с коррозией в кислых, сероводородных или углекислых средах, определяет их водородную хрупкость и катастрофическую потерю механических свойств [11]. Таким образом, решение задачи

осуществления торможения РВВ и адсорбции водорода металлами позволит снизить или почти полностью устранить коррозионное разрушение металлических конструкционных материалов и создать экологически безопасные технологии.

Многие работы посвящены изучению влияния различных органических и неорганических соединений, таких как: тиазол и тиадизол [1, 2] о-фторфенил бигуанидин [3], 2-амино-5 меркапто-1,3,4 тиадиазол [10], тиазол 2-меркапто-тиазолин [9], пиридин [11, 12, 15, 17] на реакцию разряда водорода и ряда металлов в сульфатных и хлоридных растворах. В работе [16] отмечены особенности реакции выделения водорода в спиртовых растворах. Влияние присутствия лигносульфоната и лигнина на разряд катионов отмечено в работах [17, 19]. В публикации [18] показано отрицательное влияние добавок галогенид анионов в сульфатный электро-

лит на показатели электролиза индия. Исследования проведены в потенциодинамическом режиме. Отмечено, что перемешивание электролита приводит к исчезновению площадки предельного тока. В публикации [20] показано, что основным фактором, влияющим на электроосаждение никеля, является состав и прочность комплексов металла с анионами аминокислот, большое внимание в работе уделено методике подготовки электродов.

В работе [21] приведены сравнительные данные электрокинетических параметров реакций разряда водорода на разных катодах в сульфатном электролите (0,36 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). При этом результаты получены при одинаковых условиях перемешивания электролита, температуры в области потенциалов от -950 по -1150 мВ (AgCl/Ag). Показано, что наибольшая плотность тока разряда иона гидроксония ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) достигается на медном электроде, а наименьшая на свинцовом электроде. При добавке в электролит  $8,4 \cdot 10^{-3}$  М пиридина восстановление катионов водорода несколько снижается на используемых электродах, за исключением свинцового катода.

В проведенных ранее исследованиях кинетические параметры разряда катионов водорода на разных катодах определялись в области потенциалов - (950-1200) мВ и выше. Как правило, данные для расчетов были получены в потенциостатических и гальваностатических условиях. Целью данной работы было получить показатели разряда водорода на цинковом, алюминиевом и медном катодах в присутствии ПАВ в потенциодинамическом режиме при линейной развертке потенциалов 1 мВ/с в области более низких потенциалов - (700-900) мВ, а также провести сравнение с данными, полученными на медном катоде в области потенциалов - (950-1100) мВ.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе проведены исследования электрохимического восстановления водорода (иона гидроксония) в потенциодинамическом режиме на цинковом, алюминиевом и медном катодах из кислых водных растворов с содержанием серной кислоты (0,09; 0,18; 0,36 М).

Измерения проводили при комнатной температуре с интенсивным перемешиванием магнитной мешалкой на потенциостате «Potentiostat P-30J» от фирмы «Elins» с использованием трехэлектродной ячейки. Рабочие электроды (катоды) были выполнены из меди марки М1 площадью (S) - 0,09 см<sup>2</sup>; алюминия (АД1) S - 0,125 см<sup>2</sup>, цинка (Ц0А) S - 0,35 см<sup>2</sup>, вспомогательный (анод) - из платиновой пластинки

площадью 0,20 см<sup>2</sup>. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод (AgCl/Ag). Перед исследованиями рабочий электрод зачищали шлифовальной бумагой, затем полировали на белой бумаге для офисной техники и мягкой замшей, обезжировали этиловым спиртом. Вспомогательный электрод протравливали в растворе азотной кислоты (1:2 = кислота: вода) в течение 5 с и промывали дистиллированной водой. Перед каждым измерением электроды тщательно промывали дистиллированной водой. Подготовленный рабочий электрод опускали в раствор и ждали установления постоянного значения потенциала [20]. В работе электрохимические параметры были получены в широкой области потенциалов в потенциостатическом, потенциодинамическом и гальваностатическом режимах. Такой подход позволил провести сравнение полученных данных на медном, цинковом и алюминиевом катодах в разных областях изменения потенциалов.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На начальной стадии измерения проводили при скорости развертки 1 мВ/с в области потенциалов - (700÷850) мВ на медном и алюминиевом электроде и - (1000÷1150) мВ на цинковом электроде. Проведенные исследования разряда катиона водорода на электродах, изготовленных из разных материалов, позволили получить следующие данные: стационарные потенциалы, тафелевские наклоны, средние плотности токов, кажущиеся токи обмена и коэффициенты переноса.

Как известно, стационарный потенциал зависит от многих факторов, которые влияют на скорость процесса, включая перемешивание электролита, состояние поверхности электрода, наличие на поверхности адсорбированных частиц. Нами определены потенциалы разряда гидроксония в точке нулевого тока на катодах, изготовленных из цинка, алюминия и меди. Результаты приведены в табл. 1. Наиболее низкие средние потенциалы при нулевом токе в отсутствие ПАВ зафиксированы на цинковом электроде ( $E_0 = -923,1$  мВ). Потенциалы разряда несколько возрастают по абсолютной величине при дозировке в электролит катионного флокулянта К6645 Бесфлок и снижаются в присутствии лигносульфоната (ЛСТ). Обратная картина наблюдается для алюминиевого катода ( $E_0 = -603,7$  мВ). У медного катода потенциал при нулевом токе в отсутствие ПАВ имеет положительное значение ( $E_0 = +36,1$  мВ). В присутствии флокулянта  $E_0$  возрастает до +107,4 мВ, а при добавке лигносульфоната снижается до +7,3 мВ. Следует отметить, что

повышение кислотности электролита неоднозначно влияет на значение потенциала при нулевом токе, а добавки ПАВ не вызывают его принципиальных изменений. Относительная ошибка  $\delta_x = \Delta x / \bar{x} * 100 \%$ , средних величин стационарного потенциала при разной кислотности, полученных на цинковом катоде в отсутствии добавок в электролит, составила 0,57%, в присутствии К6645 Бесфлок – 0,39% и в присутствии ЛСТ – 0,72%; на алюминиевом катоде, соответственно: 2,87, 2,25 и 4,28%, на медном электроде, соответственно: 15,8, 11,6 и 25,2%.

**Таблица 1**

**Значения потенциалов (E, мВ, AgCl/Ag) при нулевом токе на цинковом, алюминиевом и медном катодах (К) при разных концентрациях H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в электролите (C, моль/л)**

**Table 1. Potential values (E, mV, AgCl/Ag) at zero current on zinc, aluminum and copper cathodes (K) at different concentrations of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the electrolyte (C, mol/l)**

Катоды	Добавка, г/л	С <sub>Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> , моль/л в электролите			
		0,09	0,18	0,36	Средние
Zn	нет	-925,4	-935,5	-908,3	-923,1±3,2
Al		-592,4	-602,1	-616,5	-603,7±11,1
Cu		28,1	53,2	26,9	36,1±6,3
Zn	Флокулянт, 0,05	-934,4	-932,8	-926,8	-931,3±7,9
Al		-565,1	-603,4	-599,5	-589,3±9,2
Cu		82,7	111,0	128,6	107,4±7,1
Zn	ЛСТ, 0,09	-917,5	-919,6	-908,3	-915,1±5,6
Al		-623,6	-600,0	-662,9	-628,8±5,8
Cu		14,5	9,0	1,4	8,3±4,9

Из-за большой разницы в полученных значениях стационарных потенциалов на разных катодах на первом этапе были получены электрохимические параметры при линейной развертке потенциалов 1 мВ/с. Как отмечено в литературе, при низких скоростях развертки изучаемый электрохимический процесс является квазистационарным и его часто трудно отличить от стационарного [22, 23].

Для расчета кинетических параметров реакции разряда гидроксония воспользовались формулой, используемой в области электрохимической кинетики для расчета скорости реакции [24].

$$i = i_o \exp \left\{ - \frac{\alpha z F E}{RT} \right\}, \quad (1)$$

где:  $\alpha$  – коэффициент переноса,  $z$  – величина переносимого заряда,  $i$  и  $i_o$  – плотности токов разряда и обмена,  $E$  – потенциал,  $F$  – постоянная Фарадея,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.

После преобразования формулы (1), получаем уравнение Тафеля ( $E = a + b \lg i$ ), которое опи-

сывает изменение потенциала при различной скорости выделения водорода. Данное уравнение использовалось для обработки экспериментальных данных при протекании процесса в неравновесных условиях. Замена в формуле (1) перенапряжения на потенциал связана с большими различиями в стационарных потенциалах, полученных на разных катодах, что затрудняет сравнение полученных данных. Коэффициенты уравнения  $a$  и  $b$  (тафелевский наклон) характеризуют как процесс, так и материал основы электрода. Коэффициент  $b$  находили из графической зависимости  $E$  от  $\lg i$ .

Данные средней плотности тока разряда гидроксония, тафелевского наклона, кажущиеся величины тока обмена определяли в диапазоне потенциалов 150 мВ. При снятии поляризационных кривых начальный катодный потенциал был выше величины потенциала нулевого тока по абсолютной величине на цинке и алюминии на 100 мВ, а на медном электроде на 600-700 мВ.

Ошибки в определении тафелевских констант незначительно зависели от кислотности электролита. Так, при 0,09-0,18-0,36 М кислотности электролита относительная ошибка  $\delta_x = \Delta x / \bar{x} * 100 \%$ , результатов, полученных на медном катоде, составила 1,25-0,44-0,35, на цинковом катоде: 1,18-0,68-0,79, на алюминиевом катоде: 2,71-2,29-0,64, соответственно, концентрации электролита.

Как известно, плотность тока разряда гидроксония в водных растворах зависит от кислотности электролита. При рассмотрении разряда гидроксония на алюминиевом катоде можно увидеть отрицательное влияние добавки флокулянта и лигносульфоната (ЛСТ) на плотность катодного тока, что, возможно, связано с пассивацией алюминия в кислых растворах. На цинковом катоде плотность тока разряда при введении флокулянта снижается с повышением кислотности электролита. На медном катоде добавка отрицательно заряженного ПАВ – катионный флокулянт, притягивает положительно заряженные примеси, незначительно на 0,5-2 мА/см<sup>2</sup> увеличивает плотность тока при всех изученных потенциалах, а добавка положительно заряженного ПАВ (анионный флокулянт – притягивает примеси, заряженные отрицательно) снижает катодную плотность тока.

Полученный кажущийся ток обмена на всех катодах в основном повышается с увеличением кислотности электролита с 0,09 до 0,36 М. Самые низкие величины кажущегося тока обмена зафиксированы при изучении разряда гидроксония на алюминиевом катоде от  $2 \cdot 10^{-11}$  до  $5,9 \cdot 10^{-13}$  А/см<sup>2</sup>.

Добавки ПАВ при этом на один-два порядка повышали кажущейся ток обмена.

На цинковом и медном катодах кажущейся ток обмена составлял от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>. Добавка флокулянта К 6645 Бесфлок снижала этот показатель, а добавка ЛСТ увеличивала.

В работе самый высокий средний тафелевский наклон при трех кислотностях электролита по абсолютной величине был зафиксирован при проведении замеров на цинковом катоде без добавок ПАВ -0,377 и в присутствии ЛСТ -0,451. Низкие тафелевские наклоны показаны на алюминиевом катоде, при замерах без добавок средняя величина составляет -0,102. Присутствие ПАВ незначительно изменяет тафелевский наклон. Величины тафелевского наклона обратно пропорциональны кажущимся коэффициентам переноса. Средние данные коэффициентов переноса составили по абсолютной величине для цинкового электрода -0,0732, для алюминиевого -0,264, а для медного -0,196. Добавки ЛСТ и флокулянта незначительно увеличивали коэффициент переноса только на 1-3%. С повышением кислотности электролита с 0,09 до 0,36 М коэффициент переноса возрастал в 1,3 раза в отсутствии добавок и 1,13-1,15 раз в их присутствии.

Зафиксированное влияние незначительных добавок ПАВ на тафелевский наклон, коэффициенты переноса и токи обмена, отрицательное влияние катионного флокулянта на скорость разряда гидроксония свидетельствует о реализации процесса по механизму смешанной кинетики.

На втором этапе разряд гидроксония изучали только на медном катоде. На рис. 1 приводятся данные кажущегося тока обмена, полученные при разряде гидроксония на медном катоде в различных электрохимических режимах. Следует отметить, что для двух режимов ток обмена снижался с возрастанием кислотности электролита. При этом зафиксированы значительные расхождения в полученных данных при кислотности электролита 0,36 М для всех трех составов электролита. Особенное отличие зафиксировано при проведении электролиза в области катодных потенциалов -950 – -1100 мВ. Такая закономерность изменения кажущегося тока обмена связана с более высокими значениями тафелевского наклона по абсолютной величине при потенциостатических измерениях, чем при исследованиях в двух других режимах (рис. 2): -0,423, против -0,133 и -0,198.

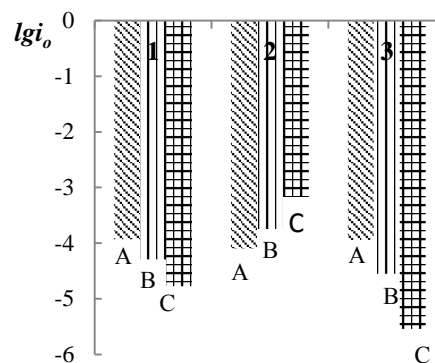


Рис. 1. Изменение логарифма кажущегося тока обмена ( $lgi_0$ ) разряда гидроксония на медном катоде от кислотности электролита в следующих режимах исследования: 1. Потенциодинамические измерения при скорости развертки 1 мВ/с в области потенциалов  $-(700-850)$  мВ; 2. Потенциостатические измерения в области потенциалов  $-(950-1100)$  мВ; 3. Гальваностатические измерения в области потенциалов  $-(770-910)$  мВ; Содержание в электролите  $H_2SO_4$ , М: А-0,09; В-0,18; С-0,36  
Fig. 1. Change in the logarithm of the apparent exchange current ( $lgi_0$ ) of the hydronium discharge on a copper cathode on the acidity of the electrolyte in the following research modes: 1. Potentiodynamic measurements at a sweep rate of 1 mV/s in the potential range  $-(700-850)$  mV; 2. Potentiostatic measurements in the potential range  $-(950-1100)$  mV; 3. Galvanostatic measurements in the potential range  $-(770-910)$  mV; Content of  $H_2SO_4$  in electrolyte, М: А-0.09; В-0.18; С-0.36

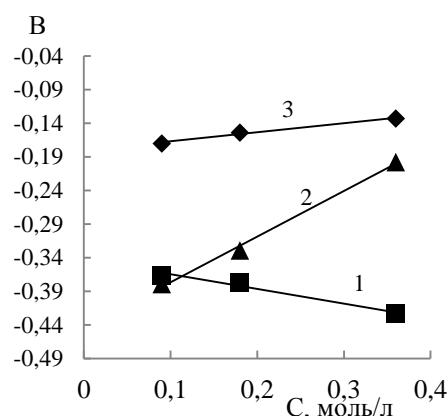
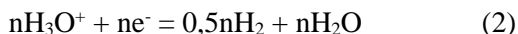


Рис.2. Изменение тафелевских наклонов (В) от кислотности электролита на медном катоде в следующих режимах исследования: 1. Потенциостатические измерения в области потенциалов  $-(950-1100)$  мВ; 2. Гальваностатические измерения в области потенциалов  $-(770-910)$  мВ; 3. Потенциодинамические измерения при скорости развертки 1 мВ/с в области потенциалов  $-(700-850)$  мВ  
Fig. 2. Change of Tafel slopes (В) on the acidity of the electrolyte on a copper cathode in the following research modes: 1. Potentiostatic measurements in the potential range  $-(950-1100)$  mV; 2. Galvanostatic measurements in the potential range  $-(770-910)$  mV; 3. Potentiodynamic measurements at a sweep rate of 1 mV/s in the potential range  $-(700-850)$  mV

Разряд иона гидроксония в водном растворе серной кислоты можно представить следующей реакцией (2). Тогда уравнение для скорости прямой



реакции можно записать в следующем виде:  $i_k = K \cdot (C_{\text{H}_3\text{O}^+})^n$ . Порядок реакции ( $n$ ) по иону гидроксония может быть рассчитан по уравнению:  $\lg i_k = \lg K + n \cdot \lg(C_{\text{H}_3\text{O}^+})$ . Логарифмические зависимости плотностей тока разряда гидроксония от концентрации серной кислоты в растворе при проведении измерений на медном электроде без добавок ПАВ показаны на рис. 3. Получены следующие порядки электрохимической реакции 0,89 и 0,99 при проведении электролиза, соответственно, в области потенциалов  $-(950-1100)$  и  $-(700-850)$  мВ. В расчетах использовали среднюю величину плотности тока в пределах выбранной области потенциалов. С уменьшением катодных потенциалов порядок реакции возрастал, что, возможно, связано с изменением механизма процесса. Принимая, что на начальной стадии процесс протекает с получением атомарного водорода по схеме  $(\text{H}_3\text{O}^+ + e^- \rightarrow \text{H}^0 + \text{H}_2\text{O})$ , то рассчитанный нами порядок реакции, близкий к единице, вполне коррелирует с предположением, что с уменьшением поляризации электрода изменяется механизм процесса, при этом доля электрохимической кинетики возрастает в области смешанной кинетики [23].

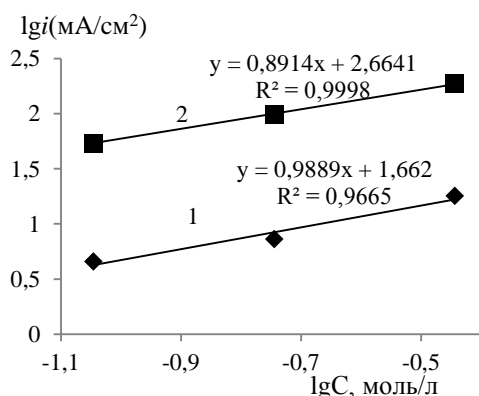


Рис.3. Логарифмическая зависимость изменения плотности тока ( $\lg i_k$ ,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) от концентрации гидроксоний-иона ( $C$ ,  $\text{mol}/\text{l}$ ) в электролитах в следующих режимах исследования: 1. Измерения при скорости развертки 1 мВ/с в области потенциалов  $-(700-850)$  мВ; 2. Потенциостатические измерения в области потенциалов  $-(950-1100)$  мВ

Fig. 3. Logarithmic dependence of the change in current density ( $\lg i_k$ ,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) on the concentration of hydronium ion ( $C$ ,  $\text{mol}/\text{l}$ ) in electrolytes in the following research modes: 1. Potentiodynamic measurements at a sweep rate of 1 mV/s in the potential range  $-(700 - 850)$  mV; 2. Potentiostatic measurements in the potential range  $-(950 - 1100)$  mV

В табл. 2 приведены данные расчета порядка реакции при проведении разряда гидроксония на цинковом, алюминиевом и медном катодах в интервале потенциалов, указанных ранее при линейной развертке потенциала 1 мВ/с (табл. 1).

Таблица 2

Расчетные величины порядка реакции разряда гидроксония на разных катодах при содержании серной кислоты в электролитах (0,09; 0,18 и 0,36 М) с добавкой и без добавки ПАВ

Table 2. Calculated values of the order of the hydronium discharge reaction at different cathodes with sulfuric acid content in electrolytes (0.09; 0.18 and 0.36 M) with and without surfactant

Параметры	Zn	Al	Cu
1. Без добавки			
Порядок реакции, $n$	1,33	0,75	0,99
Коэффициент корреляции, $R^2$	0,97	0,97	0,98
2. С добавкой флокулянта Бесфлок К6645 50 мг/л			
Порядок реакции, $n$	1,27	0,38	0,90
Коэффициент корреляции, $R^2$	0,99	0,97	0,83

Из данных табл. 2 видно, что добавка флокулянта Бесфлок К6645 снижает порядок реакции гидроксония на всех катодах, и особенно на алюминиевом катоде. Связано это с тем, что для алюминиевых катодов очень «агрессивна» серная кислота средних концентраций, так как в этих условиях она обладает окислительными свойствами, что приводит к пассивации поверхности алюминия. При взаимодействии алюминия с разбавленной серной кислотой образуется сульфат алюминия и выделяется водород. Особенно это должно проявляться при невысоких потенциалах разряда гидроксония. Отложение сульфатов на катоде и добавка высокомолекулярного ПАВ способствуют увеличению сопротивления разряда.

### ВЫВОДЫ

В работе поставлена задача получить электрохимические показатели разряда водорода на электродах, изготовленных из цинка, алюминия и меди. Для решения этой проблемы использовали потенциостатические, гальваностатические и потенциодинамические замеры при скорости развертки 1 мВ/с и интенсивном перемешивании раствора магнитной мешалкой. Получены данные стационарных потенциалов, тафелевских наклонов, порядка реакции, кажущихся токов обмена и коэффициентов переноса. Показано, что электрохимические показатели значительно зависят от области катодных потенциалов, в которой они определяются, и от применяемых методов их расчета. Отмечено, что влияние катионных и анионных ПАВ на электродный процесс практически одинаково при снятии поляризационных кривых в различных областях катодных потенциалов. Экспериментально зафиксировано, что небольшие количества добавок

ПАВ заметно изменяют скорость процесса разряда гидроксония. Это возможно, если процесс протекает в области смешанной кинетики. С уменьшением поляризации электрода изменяется механизм процесса разряда водорода, при этом доля электрохимической кинетики будет возрастать в области смешанной кинетики.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

## ЛИТЕРАТУРА

## REFERENCES

1. Пономарев Д.А., Плотникова М.Д., Шейн А.Б., Рубцов А.Е. Исследование защитного действия производных тиазола и тиadiaзола на малоуглеродистой стали в растворе соляной кислоты. *Вестн. Перм. ун-та. Сер. Химия*. 2018. Вып. 3(31). С. 349-359. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-349-359.
2. Шейн А.Б., Плотникова М.Д., Рубцов А.Е. Защитные свойства ряда производных тиadiaзола в растворах серной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 7. 123-129. DOI: 10.6060/ivkkt.20196207.5968.
3. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Бальбин Д.В., Кичигин В.И., Крыльский Д.В. Кинетика и природа замедленной стадии реакции катодного выделения водорода на железе в водных и водно-этиленгликолевых растворах HCl в присутствии о-фторфенилбигуанидина. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. № 11. С. 1166. DOI: 10.7868/S0424857013110133.
4. Мокрушин М.А., Шейн А.Б., Рубцов А.Е. Поиск потенциальных ингибиторов коррозии в ряду серосодержащих органических соединений. *Вестн. Перм. ун-та. Сер. Химия*. 2017. Т. 27. Вып. 3. С. 271-278. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-271-278.
5. Рыбалка К.В., Бекетаева Л.А., Давыдов А.Д. Определение плотности коррозионного тока по скорости расхода катодного деполяризатора. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. № 3. С. 310-314. DOI: 10.7868/S0424857016030099.
6. Рыбалка К.В., Бекетаева Л.А., Давыдов А.Д. Определение плотности коррозионного тока на гладком и порошковым никеле по скорости расхода катодного деполяризатора. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. № 10. С. 1035-1038. DOI: 10.7868/S042485701610110.
7. Рыбалка К.В., Бекетаева Л.А., Давыдов А.Д. Оценка коррозионного тока по результатам анализа поляризационных кривых. Режим электрохимической кинетики. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. № 2. С. 122-127. DOI: 10.7868/S0424857014020030.
8. Кузнецов В.В., Гамбург Ю.Д., Жалнеров Н.В., Жуликов В.В., Баталов Р.С. Реакционное выделение водорода на сплавах Co-Ni(W) и Ni-Re в щелочных растворах. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. № 9. С. 1011-1021. DOI: 10.7868/S0424857016090061.
9. Solmaz R., Kardas G., Gulha M., Yazici B., Erbil M. Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptotiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media. *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. P. 5941-5952. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.03.055.
10. Solmaz R., Kardas G., Yazici B., Erbil M. Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media. *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2008. V. 312. P. 7 - 17. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.06.035.
1. Ponomarev D.A., Plotnikova M.D., Shein A.B., Rubtsov A.E. Study of the protective action of thiazole and thiadiaazole derivatives on low-carbon steel in hydrochloric acid solution. *Vestn. Perm. Un-ta. Ser. Khimiya*. 2018. N 3(31). P. 349-359 (in Russian). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-349-359.
2. Shein A.B., Plotnikova M.D., Rubtsov A.E. Protective properties of a number of thiadiaazole derivatives in sulfuric acid solutions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 7. 123-129 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196207.5968.
3. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Balybin D.V., Kichigin V.I., Kryl'skii D.V. Kinetics and nature of the slow stage of cathodic hydrogen evolution on iron in aqueous and water-ethylene-glycol solutions of HCl in the presence of o-fluorophenylbiguanidine. *Russ. J. Electrochem.* 2013. V. 49. N 11. P. 1045-1052. DOI: 10.7868/S0424857013110133.
4. Mokrushin M.A., Shein A.B., Rubtsov A.E. The search of potential corrosion inhibitors in a series of sulfur-containing organic substances. *Vestn. Perm. Un-ta. Ser. Khimiya*. 2017. V. 27. N 3. P. 271-278 (in Russian). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-271-278.
5. Rybalka K.V., Beketaeva L.A., Davydov A.D. Determination of corrosion current density by the rate of cathodic depolarizer consumption. *Russ. J. Electrochem.* 2016. V. 52. N 3. P. 268-272. DOI: 10.7868/S0424857016030099.
6. Rybalka K.V., Beketaeva L.A., Davydov A.D. Determination of corrosion current density on bulk nickel and nickel powder by the rate of cathodic depolarizer consumption. *Russ. J. Electrochem.* 2016. V. 52. 10. P. 921-924. DOI: 10.7868/S042485701610110.
7. Rybalka K.V., Beketaeva L.A., Davydov A.D. Estimation of corrosion current by the analysis of polarization curves: Electrochemical kinetics mode. *Russ. J. Electrochem.* 2014. V. 50. N 2. P. 108-113. DOI: 10.7868/S0424857014020030.
8. Kuznetsov V.V., Gamburg Yu.D., Zhalnerov M.V., Zhulikov V.V., Batalov R.S. Reaction of hydrogen evolution on Co-Mo (W) and Ni-Re electrolytic alloys in alkaline media. *Russ. J. Electrochem.* 2016. V. 52. N 9. P. 901-909. DOI: 10.7868/S0424857016090061.
9. Solmaz R., Kardas G., Gulha M., Yazici B., Erbil M. Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptotiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media. *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. P. 5941-5952. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.03.055.
10. Solmaz R., Kardas G., Yazici B., Erbil M. Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media. *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2008. V. 312. P. 7 - 17. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.06.035.
11. Balybin D.V., Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Kuzina O.Yu. Influence of pyridine on the kinetics of the hydrogen

11. **Балыбин Д.В., Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Кузина О.Ю.** Влияние пиридина на кинетику реакции выделения водорода на железе в кислых хлоридных растворах. *Вестн. ТГУ*. 2013. Т. 18. Вып. 5. С. 2178-2184.
12. **Колесников А.В., Козлов П.А.** Влияние пиридина на показатели электролиза цинка при различных плотностях тока. *Цветные металлы*. 2018. № 8. С. 45-49. DOI: 10.17580/tsm.2018.08.05.
13. **Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Балыбин Д.В., Кузина О.Ю., Крыльский Д.В.** Влияние о-фторфенилбигуанидина на кинетику реакции выделения водорода на железе и его диффузию через стальную мембрану в водных растворах HCl. *Научном. технологии*. 2012. Т. 12. № 11. С. 52-58.
14. **Балыбин Д.В.** Влияние пиридина на кинетические закономерности реакции выделения водорода на железе в кислых хлоридных растворах. *Sci. and World (Chem. Sci.)*. 2014. N 1(5). P. 45-47.
15. **Козлов П.А., Колесников А.В.** Особенности электролиза цинка в присутствии пиридина. *Цветные металлы*. 2020. № 5. С. 72-76.
16. **Алехина О.В., Матвеева М.В.** Некоторые аспекты реакции выделения водорода на железе и его диффузии через стальную мембрану в кислых спиртовых растворах. *Вестн. Тамбов. ун-та. Сер.: Естеств. и технич. науки*. 2014. Т. 19. Вып. 1. С. 136 – 140.
17. **Колесников А.В., Агеенко Е.И.** Особенности разряда цинка в фоновом растворе сульфата натрия в условиях перемешивания. *Конденсир. среды и межфаз. границы*. 2021. Т. 23. № 2. С. 229 – 235. DOI: 10.17308/ksmf.2021.23/3434.
18. **Киреев С.Ю., Киреева С.Н.** Электроосаждение индия из сульфатного электролита с галогенид – анионами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 53 – 57. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6439.
19. **Alfantazi A.M.** An investigation the effects of orthopheny lene diamine and sodium lignin sulfonate on zinc electrowinning from industrial electrolyte. *Hydrometallurgy*. 2003. V. 69 (1-3). P. 99 – 107. DOI: 10.1016/s0304-386x(03)00030-6.
20. **Сапронова Л.В., Соцкая Н.В., Долгих О.В.** Кинетика электроосаждения никеля из комплексных электролитов, содержащих аминокислоты. *Конденсир. среды и межфаз. границы*. 2013. Т. 15. № 4. С. 446 – 452.
21. **Колесников А.В., Агеенко Е.И.** Разряд ионов гидроксония на металлических катодах в присутствии пиридина. *Бутлеров. сообщ.* 2020. Т. 63. № 8. С. 58-63. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/19-60-12-62.
22. **Эткинс П.У.** Физическая химия. Т. 2. М.: Мир. 1980. 584 с.
23. **Скорчеллетти В.В.** Теоретическая электрохимия. Л.: Химия. 1974. 568 с.
24. **Кришталик Л.И.** Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М: Наука. 1982. 224 с.
- evolution reaction on iron in acidic chloride solutions. *Vestn. TGU*. 2013. V. 18. Iss. 5. P. 2178 – 2184 (in Russian).
12. **Kolesnikov A.V., Kozlov P.A.** The effect of pyridine on zinc electrolysis at various current densities. *Tsvetnye Metally*. 2018. N 8. P. 45-49 (in Russian). DOI: 10.17580/tsm.2018.08.05.
13. **Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Balybin D.V., Kuzina O.Yu., Krylsky D.V.** Effect of o-fluorophenylbiguanidine on the kinetics of the hydrogen evolution reaction on iron and its diffusion through a steel membrane in aqueous solutions of HCl. *Naukoem. Tekhnol.* 2012. V. 12. N 11. P. 52 – 58 (in Russian).
14. **Balybin D.V.** Influence of pyridine on the kinetic regularities of the reaction of hydrogen evolution on iron in acidic chloride solutions. *Sci. World (Chem. Sci.)*. 2014. N 1 (5). P. 45 – 47 (in Russian).
15. **Kozlov P.A., Kolesnikov A.V.** Features of zinc electrolysis in the presence of pyridine. *Tsvetnye Metally*. 2020. N 5. P. 72 - 76 (in Russian).
16. **Alekhina O.V., Matveeva M.V.** Some aspects of the reaction of hydrogen evolution on iron and its diffusion through a steel membrane in acidic alcohol solutions. *Vestn. Tambov. Un-ta. Ser.: Estestv. Tekhnich. Nauki*. 2014. V. 19 (1). P. 136 - 140 (in Russian).
17. **Kolesnikov A.V., Ageenko E.I.** Features of the discharge of zinc in a background sodium sulfate solution under stirring conditions. *Kondensir. Sredy Mezhfazn. Granitsy*. 2021. V. 23. N 2. P. 229 – 235 (in Russian). DOI: 10.17308/ksmf.2021.23/3434.
18. **Kireev S.Yu., Kireeva S.N.** Indium electrodeposition from sulfate electrolyte with halide anions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 10. P. 53 – 57 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6439.
19. **Alfantazi A.M.** An investigation the effects of orthopheny lene diamine and sodium lignin sulfonate on zinc electrowinning from industrial electrolyte. *Hydrometallurgy*. 2003. V. 69 (1-3). P. 99 – 107. DOI: 10.1016/s0304-386x(03)00030-6.
20. **Sapronova L.V., Sotskaya N.V., Dolgikh O.V.** Kinetics of nickel electrodeposition from complex electrolytes containing amino acids. *Kondensir. Sredy Mezhfazn. Granitsy*. 2013. V. 15. N 4. P. 446 – 452 (in Russian).
21. **Kolesnikov A.V., Ageenko E.I.** The effect of pyridine on the electrochemical parameters of the hydroxonium discharge at the copper cathode. *Butlerov Commun.* 2019. V. 60. N 12. P. 62-69. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/19-60-12-62.
22. **Atkins P.U.** Physical chemistry. V. 2. M.: Mir. 1980. 584 p. (in Russian).
23. **Skorchelletti V.V.** Theoretical electrochemistry. L.: Khimiya. 1974. 568 p. (in Russian).
24. **Krishtalik L.I.** Electrode reactions. The mechanism of an elementary act. M: Nauka. 1982. 224 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 09.11.2021  
Принята к опубликованию 27.04.2022

Received 09.11.2021  
Accepted 27.04.2022