

Сравнительные исследования разряда ионов гидроксония на цинковых, медных и алюминиевых катодах

© 2022 г. А.В. Колесников, Е.И. Агеенко

Челябинский государственный университет (ЧелГУ), г. Челябинск, Россия

Статья поступила в редакцию 20.02.22 г., доработана 10.06.22 г., подписана в печать 15.06.22 г.

Аннотация: Для изучения влияния кислотности электролита, типа используемых катодов и величин 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 и 0,36 моль/л). Исследования осуществляли на потенциостате с использованием трехэлектродной ячейки в условиях интенсивного перемешивания электролита магнитной мешалкой. На начальной стадии электролиз проводили в следующих режимах: потенциодинамические измерения при скорости развертки 1 мВ/с в области потенциалов $E = -(700 \div 850)$ мВ на медном и алюминиевом катодах и $E = -(1000 \div 1150)$ мВ на цинковом электроде. В этих условиях были рассчитаны параметры разряда гидроксония на каждом из них: тафелевский наклон, кажущиеся коэффициенты переноса и токи обмена. 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) и $-603,7$ мВ (алюминиевый) (AgCl/Ag). Показано влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на все рассмотренные кинетические параметры. Определен порядок реакции с добавками ПАВ и без них. На следующем этапе проведено сравнение электрохимических параметров разряда гидроксония только на медном электроде. Показано, что электрохимические показатели значительно зависят от области катодных потенциалов, в которой они определяются, и от применяемых методов их расчета. Отмечено, что 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. Предполагаем, что полученные результаты также могут иметь практическую значимость для технологии электролиза цинка. Таким образом, полученные в работе данные по электрохимическим параметрам разряда водорода в широкой области потенциалов на катодах, изготовленных из разных металлов, а также по влиянию кислотности электролита на поведение ПАВ в процессе электролиза позволят расширить знания о технологии электролиза цинка.

Ключевые слова: ион гидроксония, катод, цинк, медь, алюминий, тафелевский наклон, потенциал, разряд водорода, стационарный потенциал, ток обмена, кажущиеся коэффициенты переноса.

Колесников А.В. — докт. техн. наук, профессор кафедры аналитической и физической химии ЧелГУ (454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129. E-mail: avkzinc@csu.ru.

Агеенко Е.И. — аспирант, ассистент кафедры аналитической и физической химии ЧелГУ. E-mail: ag-40@mail.ru.

Для цитирования: Колесников А.В., Агеенко Е.И. Сравнительные исследования разряда ионов гидроксония на цинковых, медных и алюминиевых катодах. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 6. С. 22–31. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-6-22-31.

Comparative studies of the discharge of hydronium ions on zinc, copper and aluminum cathodes

A.V. Kolesnikov, E.I. Ageenko

Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia

Received 20.02.2022, revised 10.06.2022, accepted for publication 15.06.2022

Abstract: Electrochemical reduction of hydrogen (hydronium ion) was carried out on zinc, aluminum and copper cathodes from acidic aqueous solutions containing sulfuric acid (0.09, 0.18 and 0.36 mol/l) to study the effect of electrolyte acidity, the type of cathodes used and potential values on electrolysis indicators. The studies were carried out on the potentiostat using a three-electrode cell under conditions of intensive electrolyte stirring with a magnetic stirrer. 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 $E = -(700 \div 850)$ mV on a copper and aluminum electrode and

$E = -(1000 \div 1150)$ mV on a zinc electrode. In the indicated potential range, hydronium discharge parameters at each cathode were calculated: Tafel slope, apparent transfer coefficients and exchange currents. Dependences of these parameters on electrolyte acidity were considered. Average values of steady state potentials were obtained, which, similar to the apparent exchange current, significantly depended on the cathode material: -923.1 mV (zinc cathode); $+36.1$ mV (copper cathode), and -603.7 mV (aluminum cathode) (AgCl/Ag). The effect of surfactants on all the kinetic parameters considered was shown. The order of the reaction with and without surfactant additives was determined. At the next stage, the electrochemical parameters of hydronium discharge on the copper electrode only were compared. It was shown that the electrochemical parameters significantly depend on the cathodic potential range where they are determined, and on the methods used for their calculation. It was noted that the process proceeds in the region of mixed kinetics. As the electrode polarization decreases, the hydrogen discharge mechanism changes, while the proportion of electrochemical kinetics will increase in the region of mixed kinetics. We suppose that the data obtained can also be of practical importance for the zinc electrolysis technology. The data obtained in this research on the electrochemical parameters of hydrogen discharge in a wide range of potentials on cathodes made of different metals as well as on the effect of electrolyte acidity on the behavior of surfactants during electrolysis will expand knowledge about the zinc electrolysis technology.

Keywords: hydronium ion, cathode, zinc, copper, aluminum, Tafel slope, potential, hydrogen discharge, steady state potential, exchange current, apparent transfer coefficients.

Kolesnikov A.V. — Dr. Sci. (Eng.), prof., Department of analytical and physical chemistry, Chelyabinsk State University (454001, Russia, Chelyabinsk, Brat'ya Kashiriny str., 129). E-mail: avkzinc@csu.ru.

Ageenko E.I. — postgraduate student, assistant, Department of analytical and physical chemistry, Chelyabinsk State University. E-mail: ag-40@mail.ru.

For citation: Kolesnikov A.V., Ageenko E.I. Comparative studies of the discharge of hydronium ions on zinc, copper and aluminum cathodes. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 6. P. 22–31 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-6-22-31.

Введение

Механизм и кинетика разряда водорода представляет большой интерес при исследовании электролиза металлов в кислых растворах, а также 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 [1–6]. Торможение катодной РВВ очень важно для предотвращения коррозии металлов с водородной деполяризацией или ее существенного подавления. К тому же включение водорода в структуру металлических конструкционных материалов, связанное с коррозией в кислых, сероводородных или углекислых средах, определяет их водородную хрупкость и катастрофическую потерю механических свойств [7]. 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 [8–10].

Многие работы посвящены изучению различных органических и неорганических соединений, таких как тиазол и тиадизол [1, 2], о-фторфенил бигуанидина [11], 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадизол [6], тиазол-2-меркапто-тиазаолин [5], пиридин и его производные [7, 12–15], бензиламин

[16], на реакцию разряда водорода и ряда металлов в сульфатных [17, 18], хлоридных и спиртовых растворах, рассматривая при этом поведение поверхностно-активных веществ (ПАВ) в указанных процессах [19, 20]. Такое влияние на разряд катионов присутствия в растворе лигносульфоната и лигнина отмечено в работах [21, 22].

Исследованиями, проведенными в потенциодинамическом режиме, показано отрицательное воздействие добавок галогенид-анионов в сульфатный электролит на показатели электролиза индия [23]. Авторами отмечено, что перемешивание электролита приводит к исчезновению площадки предельного тока, и процесс электролиза индия переходит из диффузионного в кинетический режим.

Авторами [24] установлено, что основным фактором, влияющим на электроосаждение никеля, являются состав и прочность комплексов металла с анионами аминокислот, а также рассмотрена методика подготовки электродов.

В работе [25] приведены сравнительные данные электрокинетических параметров реакций разряда водорода на разных катодах в сульфатном электролите (0,36 М H_2SO_4). При этом результаты получены при одинаковых условиях его перемешивания и температуре в области потенциалов от -950 до -1150 мВ (AgCl/Ag). Показано, что наибольшая плотность тока разряда иона гидроксо-

ния (H_3O^+) достигается на медном электроде, а наименьшая — на свинцовом. При добавке в электролит $8,4 \cdot 10^{-3}$ М пиридина восстановление катионов водорода на используемых электродах несколько снижается, за исключением свинцового катода.

В проведенных ранее исследованиях кинетические параметры разряда катионов водорода на разных катодах определялись в области потенциалов $E = -(950 \div 1200)$ мВ и выше. Как правило, данные для расчетов были получены в потенциостатических и гальваностатических условиях.

В связи с этим целями данной работы было получить показатели разряда водорода на разных катодах в потенциодинамическом режиме при линейной развертке потенциалов 1 мВ/с в области более низких значений $E = -(700 \div 900)$ мВ и провести сравнение с данными, полученными на медном катоде в области $E = -(950 \div 1100)$ мВ.

Методика эксперимента

Исследовано электрохимическое восстановление водорода (иона гидроксония) в потенциодинамическом режиме на цинковом, алюминиевом и медном катодах из кислых водных растворов с содержанием серной кислоты 0,09, 0,18 и 0,36 моль/л.

Измерения проводили при комнатной температуре ($24-26$ °С) с интенсивным перемешиванием магнитной мешалкой на потенциостате Potentiostat P-30Jcom («Elins», Россия) с использованием 3-электродной ячейки. Рабочие электроды (катоды) были выполнены из меди марки М1 (площадью $S = 0,09$ см²), алюминия АД1 ($S = 0,125$ см²), цинка Ц0А ($S = 0,35$ см²), вспомогательный (анод) — из платиновой пластинки ($S = 0,20$ см²). В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод (AgCl/Ag).

Перед исследованиями рабочие электроды зачищали шлифовальной бумагой, затем полировали мягкой замшей и обезжиривали этиловым спиртом. Вспомогательный электрод протравливали в растворе азотной кислоты (кислота : вода = 1 : 2) в течение 5 с и промывали дистиллированной водой. Перед каждым измерением все электроды тщательно промывали дистиллированной водой. Подготовленный рабочий электрод опускали в раствор и дожидались установления постоянного значения потенциала [24].

В работе электрохимические параметры были получены в широкой области потенциалов:

в потенциостатическом (от -950 до -1100 мВ), потенциодинамическом (от -700 до -1100 мВ) и гальваностатическом (от -770 до -10 мВ) режимах. Такой подход позволил провести сравнение полученных данных на медном, цинковом и алюминиевом катодах в разных областях изменения потенциалов.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе электролиз проводили в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 1 мВ/с. При этом величины плотности тока, которые нами были отнесены к разряду катионов водорода, получены в различных интервалах потенциалов: от -1000 до -1150 мВ в условиях проведения замеров на цинковом электроде; от -700 до -850 мВ на алюминиевом и медном электродах. Проведенные исследования разряда катиона водорода на электродах, изготовленных из разных материалов, позволили получить следующие данные: стационарные потенциалы, тафелевские наклоны, 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 и наличие на поверхности адсорбированных частиц [26, 27]. В экспериментах нами определялся стационарный (бестоковый) потенциал разряда гидроксония на катодах, изготовленных из цинка, алюминия и меди. Следует отметить, что в работе рассматривались стационарные потенциалы, которые по значениям были близки к стандартным электродным потенциалам разряда металла, из которого изготовлен катод. Так, стационарный потенциал разряда водорода на цинке в среднем составил $923,1 \pm 3,2$ мВ, в то время как стандартный электродный потенциал цинка (Zn^{2+}/Zn) равен $-0,763$ В по СВЭ при $t = 25$ °С, а по (AgCl/Ag) = $-0,985$ В.

Как известно, стационарный потенциал не является равновесным и зависит от многих факторов, таких как рН среды, активности потенциалопределяющих ионов и т.д. Можно предположить, что стационарные потенциалы, полученные в процессе разряда водорода, зависят от протекающих на катоде процессов окисления металла, гидратобразования и т.п., поэтому их величины коррелируют с стандартными потенциалами восстановления металла, из которого изготовлен катод.

Полученные данные о стационарных потенциалах разряда катионов водорода приведены в табл. 1. Наиболее низкие средние их значения в отсутствие ПАВ зафиксированы на цинковом электроде ($E = -923,1$ мВ), которые несколько возрастают по абсолютной величине при добавке в электролит катионного флокулянта Бесфлок К6645 и снижаются в присутствии лигносульфоната (ЛСТ). Обратная картина наблюдается для алюминиевого катода ($E = -603,7$ мВ). У медного катода потенциал при нулевом токе в отсутствие ПАВ имеет положительное значение ($E = +36,1$ мВ), в присутствии флокулянта величина E возрастает до $+107,4$ мВ, а при добавке ЛСТ снижается до $+7,3$ мВ.

Следует отметить, что повышение кислотности электролита неоднозначно влияет на значение потенциала при нулевом токе, а добавки ПАВ не вносят принципиальных изменений в его показатели. Относительная ошибка ($\delta_x = \Delta x/\bar{x} \cdot 100\%$) средних значений стационарного потенциала при разной кислотности, полученных на цинковом катоде в отсутствие добавок в электролите, составила 0,57 %, в присутствии Бесфлок К6645 и ЛСТ — 0,39 % и 0,72 %; на алюминиевом катоде — 2,87, 2,25 и 4,28 %, на медном электроде — 15,8, 11,6 и 25,2 % соответственно.

Из-за большой разницы в значениях E на разных катодах на начальном этапе были получены

электрохимические параметры при линейной скорости развертки потенциалов $v = 1$ мВ/с. Как отмечено в [26, 27], при низких ее величинах изучаемый электрохимический процесс является квазистационарным и его часто трудно отличить от стационарного.

Для расчета кинетических параметров реакции разряда гидроксония воспользовались формулой, применяемой в области электрохимической кинетики для расчета скорости реакции [28, 31]:

$$i = i_0 \exp\left(-\frac{\alpha z F E}{RT}\right), \quad (1)$$

где α — коэффициент переноса; z — величина переносимого заряда; i и i_0 — плотности токов разряда и обмена; F — постоянная Фарадея; R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К.

После преобразования формулы (1), получаем уравнение Тафеля:

$$E = a + B \lg i, \quad (2)$$

которое описывает изменение потенциала при различной скорости выделения водорода и используется для обработки экспериментальных данных при протекании процесса в неравновесных условиях. Замена в формуле (1) перенапряжения на потенциал связана с большими различиями в стационарных потенциалах на разных катодах, что

Таблица 1. Значения потенциалов разряда катионов водорода при нулевом токе на цинковом, алюминиевом и медном катодах при разных концентрациях H_2SO_4 в электролите

Table 1. Discharge potential values of hydrogen cations at zero current on zinc, aluminum and copper cathodes at different H_2SO_4 concentrations in electrolyte

Материал катода	Добавка, г/л	E , мВ (AgCl/Ag)			
		$C_{H_2SO_4}$, моль/л			
		0,09	0,18	0,36	Средние
Zn	—	−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	Бесфлок К6645 — 0,05	−934,4	−932,8	−926,8	−931,3±7,9
Al	Бесфлок К6645 — 0,05	−565,1	−603,4	−599,5	−589,3±9,2
Cu	Бесфлок К6645 — 0,05	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	ЛСТ — 0,09	−623,6	−600,0	−662,9	−628,8±5,8
Cu	ЛСТ — 0,09	14,5	9,0	1,4	8,3±4,9

затрудняет сравнение полученных данных. Коэффициенты a и B характеризуют как процесс, так и материал основы электрода. Параметр B (тафелевский наклон) находили из графической зависимости E от $\lg i$ [29, 30].

Данные о средней плотности тока разряда гидроксония, тафелевском наклоне и кажущейся величине тока обмена определяли в диапазоне потенциалов 140–150 мВ. При снятии поляризационных кривых начальный катодный потенциал был выше потенциала нулевого тока по абсолютной величине на цинковом и алюминиевом катодах на 100 мВ, а на медном электроде — на 600–700 мВ.

Ошибки в определении тафелевских констант незначительно зависели от кислотности электролита. Так, при кислотности электролита 0,09, 0,18 и 0,36 моль/л относительные ошибки (δ_x , %) тафелевских констант, полученных на медном катоде, составили соответственно $\delta_x = 1,25, 0,44$ и $0,35$, на цинковом — $1,18, 0,68$ и $0,79$, на алюминиевом — $2,71, 2,29$ и $0,6$.

Как известно, плотность тока разряда гидроксония в водных растворах зависит от кислотности электролита. В случае алюминиевого катода наблюдается отрицательное влияние добавок флокулянта и лигносульфоната на плотность катодного тока, что, возможно, связано с пассивацией алюминия в кислых растворах. На цинковом электроде плотность тока разряда при введении флокулянта снижается с повышением кислотности электролита. На медном катоде добавка отрицательно заряженного ПАВ (ЛСТ) незначительно на $(0,5–2,0 \text{ мА/см}^2)$ увеличивает плотность тока при всех изученных потенциалах, а введение положительно заряженного ПАВ (флокулянта) ее снижает.

Полученный кажущийся ток обмена на всех катодах в основном возрастал с увеличением кислотности электролита с 0,09 до 0,36 моль/л. Самые низкие его значения (от $5,9 \cdot 10^{-13}$ до $2 \cdot 10^{-11} \text{ А/см}^2$) зафиксированы при изучении разряда гидроксония на алюминиевом катоде. Добавки ПАВ при этом на 1–2 порядка повышали этот параметр. На цинковом и медном катодах кажущийся ток обмена изменялся от $1 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$ до $1 \cdot 10^{-4}$. Добавка флокулянта Бесфлок К6645 снижала этот показатель, а введение ЛСТ, наоборот, увеличивало.

Результаты определения плотности тока на разных катодах при $E = -(950 \div 1100) \text{ мВ}$ приведе-

Таблица 2. Плотность тока (мА/см^2) на катодах при разных концентрациях H_2SO_4 в электролите

Table 2. Current density (mA/cm^2) on cathodes at different H_2SO_4 concentrations in electrolyte

Материал катода	$\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, моль/л		
	0,09	0,18	0,36
Zn	$7,61 \pm 1,26$	$15,2 \pm 2,51$	$28,8 \pm 4,76$
Al	$7,72 \pm 1,02$	$10,71 \pm 1,42$	$42,92 \pm 5,71$
Cu	$54,0 \pm 10,4$	$99,0 \pm 19,0$	$187,0 \pm 35,9$

ны в табл. 2. Как видно, плотность тока на катодах увеличивается с повышением кислотности электролита. На алюминиевом катоде наблюдается наибольшее ее возрастание при $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,36 \text{ М}$, что связано с сульфатообразованием при низких концентрациях кислоты в электролите. Максимальная плотность тока зафиксирована на медном катоде, что, возможно, связано с высокими показателями электропроводности меди по сравнению с цинком и алюминием.

Самое высокое среднее значение тафелевского наклона при трех рассмотренных кислотностях электролита по абсолютной величине было зафиксировано при проведении замеров на цинковом катоде без добавок ПАВ ($B = -0,377 \pm 0,012$) и в присутствии ЛСТ ($-0,451 \pm 0,014$). Низкие его значения получены на алюминиевом катоде: так, при замерах без добавок средняя величина B составляла $-0,102$, а присутствие ПАВ изменяло ее незначительно. Константы тафелевского наклона обратно пропорциональны кажущимся коэффициентам переноса (α). Средние его показатели для цинкового электрода составили $-0,0732 \pm 0,009$, для алюминиевого $\alpha = -0,264 \pm 0,007$, для медного $\alpha = -0,196 \pm 0,003$. Добавки ПАВ увеличивали коэффициент переноса всего на 1–3 %. С повышением кислотности электролита с 0,09 до 0,36 моль/л коэффициент переноса возрастал в 1,3 раза в отсутствие добавок и в 1,13–1,15 раза при их наличии.

Таким образом, зафиксированное влияние незначительных добавок ПАВ на тафелевские наклоны, коэффициенты переноса и токи обмена, а также отрицательное воздействие катионного флокулянта на скорость разряда гидроксония свидетельствуют о реализации процесса по механизму смешанной кинетики.

На втором этапе экспериментов разряд гидро-

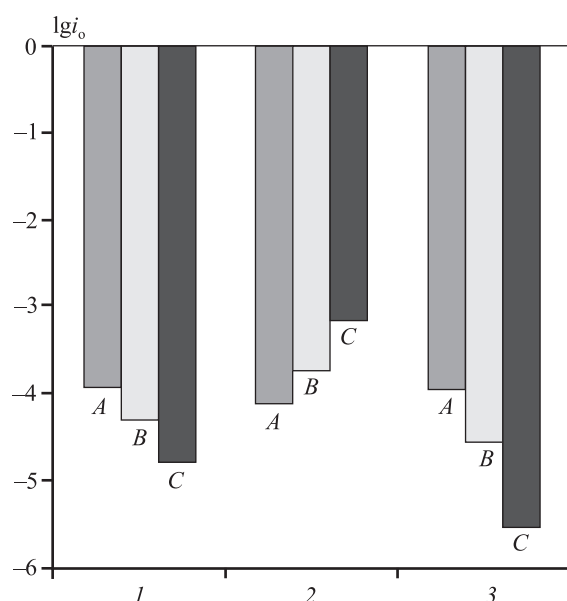


Рис. 1. Изменение логарифма кажущегося тока обмена разряда гидроксония на медном катоде в зависимости от кислотности электролита в следующих режимах исследования

1 – потенциодинамические данные, $v = 1$ мВ/с, $E = -(700 \div 850)$ мВ;

2 – потенциостатические данные, $E = -(950 \div 1100)$ мВ;

3 – гальваностатические данные, $E = -(770 \div 910)$ мВ

Содержание в электролите H_2SO_4 , моль/л:

A – 0,09, B – 0,18, C – 0,36

Fig. 1. Change in the logarithm of apparent hydronium discharge exchange current on a copper cathode as a function of electrolyte acidity in the following research modes

1 – potentiodynamic data, $v = 1$ mV/s, $E = -(700 \div 850)$ mV;

2 – potentiostatic data, $E = -(950 \div 1100)$ mV;

3 – galvanostatic data, $E = -(770 \div 910)$ mV

H_2SO_4 content in electrolyte, mol/l: A – 0.09, B – 0.18, C – 0.36

ксония изучали только на медном катоде. На рис. 1 приведены данные по кажущемуся току обмена, полученные при разряде гидроксония на медном катоде в различных электрохимических условиях. Следует отметить, что для двух режимов значения i_0 снижались с возрастанием кислотности электролита. При этом зафиксированы значительные расхождения в полученных данных при $C_{H_2SO_4} = 0,36$ моль/л для всех трех составов электролита. Особенно это заметно в области катодных потенциалов $E = -(950 \div 1100)$ 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): $B = -0,423$ против $-0,133$ и $-0,198$.

Разряд иона гидроксония в водном растворе серной кислоты можно представить следующей реакцией:



Тогда формула для скорости прямой реакции примет вид

$$i_k = K(C_{H_3O^+})^n, \quad (4)$$

где K – константа, а порядок реакции (n) по иону гидроксония может быть рассчитан из уравнения

$$\lg i_k = \lg K + n \lg(C_{H_3O^+}). \quad (5)$$

Логарифмические зависимости плотности тока разряда гидроксония от концентрации серной кислоты в растворе при проведении измерений на медном электроде без добавок ПАВ показаны на рис. 3. Получены следующие значения порядка электрохимической реакции: $n = 0,891 \pm 0,184$ и $0,989 \pm 0,012$ при проведении электролиза соответственно в области потенциалов $E = -(950 \div 1100)$ и $-(700 \div 850)$ мВ. В расчетах использовали среднюю величину плотности тока в пределах выбранного диапазона потенциалов. С уменьшением катод-

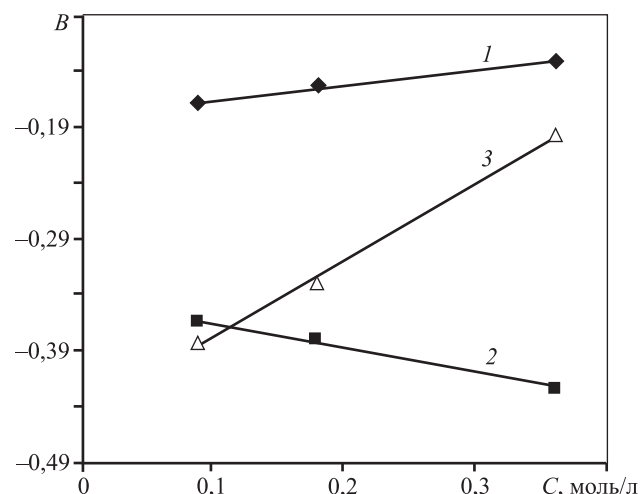


Рис. 2. Изменение тафелевских наклонов в зависимости от кислотности электролита на медном катоде в следующих режимах исследования

1 – потенциодинамические данные, $v = 1$ мВ/с, $E = -(700 \div 850)$ мВ;

2 – потенциостатические данные, $E = -(950 \div 1100)$ мВ;

3 – гальваностатические данные, $E = -(770 \div 910)$ мВ

Fig. 2. Change in Tafel slopes as a function of electrolyte acidity on a copper cathode in the following research modes

1 – potentiodynamic data, $v = 1$ mV/s, $E = -(700 \div 850)$ mV;

2 – potentiostatic data, $E = -(950 \div 1100)$ mV;

3 – galvanostatic data, $E = -(770 \div 910)$ mV

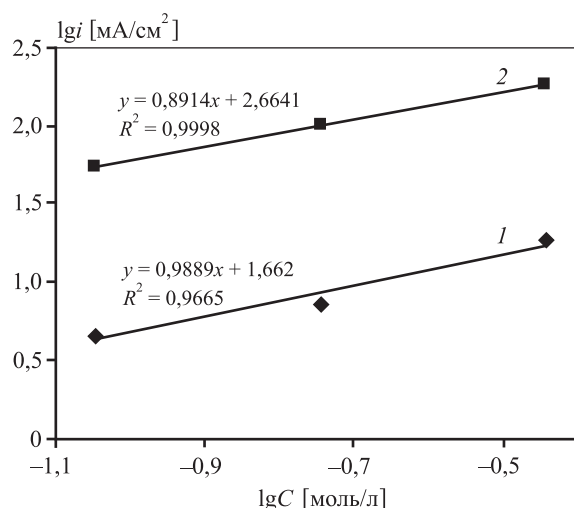


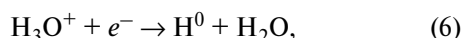
Рис. 3. Логарифмическая зависимость изменения плотности тока от концентрации гидроксоний-иона (C) в электролитах в следующих режимах исследования

1 – данные при скорости развертки $v = 1$ мВ/с, $E = -(700 \div 850)$ мВ; 2 – потенциостатические данные, $E = -(950 \div 1100)$ мВ

Fig. 3. Logarithmic dependence of current density as a function of hydronium ion concentration (C) in electrolytes in the following research modes

1 – data at a sweep rate of $v = 1$ mV/s, $E = -(700 \div 850)$ mV; 2 – potentiostatic data, $E = -(950 \div 1100)$ mV

ных потенциалов порядок реакции возрастал, что, возможно, связано с изменением механизма процесса. Принимая, что на начальной стадии процесс протекает с образованием атомарного водорода по схеме



то рассчитанное нами значение $n \sim 1$ вполне коррелирует с предположением, что с уменьшением поляризации электрода изменяется механизм процесса, при этом доля электрохимической кинетики возрастает в области смешанной кинетики [28].

В табл. 3 приведены результаты расчета порядка реакции при проведении разряда гидроксония на цинковом, алюминиевом и медном катодах при линейной развертке 1 мВ/с в области $E = -1000 \div -1150$ мВ (см. табл. 1).

Из данных табл. 3 видно, что введение флокулянта Бесфлок К6645 снижает порядок реакции гидроксония на всех катодах и особенно на алюминиевом, который используется в аппаратурном оформлении электролиза цинка. Связано это с тем, что для алюминия очень агрессивна серная кислота средних концентраций, так как в этих ус-

Таблица 3. Расчетные значения порядка реакции разряда гидроксония в серной кислоте на разных катодах с добавкой ПАВ и без нее

Table 3. Calculated reaction order of hydronium discharge in sulfuric acid on different cathodes with and without surfactant addition

Бесфлок К6645, мг/л	Материал катода	n	$\pm \delta_x$
–	Zn	1,33	0,22
	Al	0,75	0,10
	Cu	0,99	0,19
50	Zn	1,27	0,10
	Al	0,38	0,17
	Cu	0,90	0,16

ловиях она обладает окислительными свойствами, что приводит к пассивации поверхности металла. При их взаимодействии образуется сульфат алюминия и выделяется водород. Особенно это должно проявляться при невысоких потенциалах разряда гидроксония.

Отложение сульфатов на алюминиевом катоде и добавка высокомолекулярного ПАВ способствуют увеличению сопротивления разряда катионов водорода и других положительно заряженных ионов, например цинка, если бы они присутствовали в электролите. Порядок реакции разряда гидроксония на цинковом электроде выше единицы, что, по-нашему мнению, можно объяснить участием в акте разряда по реакции (3) большего числа катионов гидроксония, чем, например, на медном электроде.

Закключение

В работе была поставлена задача исследовать электрохимические показатели разряда водорода на электродах, изготовленных из цинка, алюминия и меди. Выбор материалов катодов связан с технологией промышленного электролиза цинка, учитывая, что он первоначально осаждается на алюминиевых катодах, затем на восстановленном цинковом осадке с включением в него примесей меди из электролита.

Для решения этой проблемы использовали потенциостатические, гальваностатические и потенциодинамические замеры плотности тока при

скорости развертки 1 мВ/с и интенсивном перемешивании раствора магнитной мешалкой. Определены значения стационарных потенциалов, тафелевского наклона, 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.

Полученный кажущийся ток обмена на всех катодах в основном повышается с увеличением кислотности электролита (H_2SO_4) с 0,09 до 0,36 моль/л. Самые низкие его значения $i_0 = 5,9 \cdot 10^{-13} \div 2 \cdot 10^{-11}$ А/см² зафиксированы при изучении разряда гидроксония на алюминированном катоде. На цинковом и медном катодах они изменяются от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ А/см². Средняя плотность тока в области катодных потенциалов $E = -(950 \div 1100)$ мВ составила по абсолютной величине 0,0204 А/см² на алюминированном, 0,0401 А/см² на цинковом и 0,1133 А/см² на медном катодах соответственно. Наибольшая плотность тока зафиксирована на медном катоде, что, возможно, связано с высокими показателями электропроводности его материала по сравнению с цинковым и алюминированным электродами.

Отмечено, что влияние разноразряженных ПАВ на электродный процесс практически одинаково при снятии потенциометрических кривых в различных областях катодных потенциалов. Экспериментально зафиксировано, что небольшие количества добавок ПАВ заметно изменяют скорость процесса разряда гидроксония. Это, по-видимому, возможно, если процесс протекает в области смешанной кинетики. С уменьшением поляризации электрода, как мы полагаем, изменяется механизм процесса разряда водорода, при этом доля электрохимической кинетики будет возрастать в области смешанной кинетики.

Полученные в работе данные по электрохимическим параметрам разряда водорода в широкой области потенциалов на катодах, изготовленных из разных металлов, по влиянию кислотности электролита на поведение ПАВ в процессе электролиза, по нашему мнению, позволят расширить знание о технологии электролиза цинка.

Литература/References

1. Пономарев Д.А., Плотникова М.Д., Шеин А.Б., Рубцов А.Е. Исследование защитного действия произ-

водных тиазола и тиадиазола 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.

Ponomarev D.A., Plotnikova M.D., Shein A.B., Rubtsov A.E. Study of the protective action of thiazole and thiadiazole derivatives on low-carbon steel in hydrochloric acid solution. *Vestnik Permskogo universiteta. Ser. Khimiya*. 2018. No. 3(31). P. 349—359 (In Russ.).

2. Шеин А.Б., Плотникова М.Д., Рубцов А.Е. Защитные свойства ряда производных тиадиазола в растворах серной кислоты. *Известия вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62 (7). С. 123—129. DOI: 10.6060/ivkkt.20196207.5968.

Shein A.B., Plotnikova M.D., Rubtsov A.E. Protective properties of a number of thiadiazole derivatives in sulfuric acid solutions. *Izv. vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2019. Vol. 62 (7). 123—129 (In Russ.).

3. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е., Балыбин 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. No. 11. С. 1045—1052. DOI: 10.7868/S0424857013110133.

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. Electrochemistry*. 2013. Vol. 49. No. 11. P. 1045—1052.

4. Мокрушин М.А., Шеин 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.

Mokrushin M.A., Shein A.B., Rubtsov A.E. The search of potential corrosion inhibitors in a series of sulfur-containing organic substances. *Vestnik Permskogo universiteta. Ser. Khimiya*. 2017. Vol. 27. No. 3. P. 271—278 (In Russ.).

5. Solmaz R., Anzinger A., Paschen P. Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media. *Electrochimica Acta*. 2008. Vol. 53. No. 20. P. 5941—5952. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.03.055.

6. Solmaz R., Anzinger A., Paschen P. 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. Vol. 312. No. 1. P. 7—17. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.06.035.

7. 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. *Вестник ТГУ*. 2013. Т.18. Вып. 5. С. 2178—2184.
Balybin D.V., Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Kuzina O.Yu. Influence of pyridine on the kinetics of the hydrogen evolution reaction on iron in acidic chloride solutions. *Vestnik Tomskogo universiteta*. 2013. Vol. 18. Iss. 5. P. 2178—2184 (In Russ.).
8. Deyab M.A. Hydrogen generation during the corrosion of carbon steel in crotonic acid and using some organic surfactants to control hydrogen evolution. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 38. No. 31. P. 13511—13519. DOI:10.1016/j.ijhydene.2013.08.016.
9. Keera S.T., Deyab M.A. Effect of some organic surfactants on the electrochemical behaviour of carbon steel in formation water. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2005. Vol. 266. No. 1-3. P. 129—140. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.05.069.
10. Vittal R., Gomathi H., Kim K.J. Beneficial role of surfactants in electrochemistry and in the modification of electrodes. *Adv. Colloid Int. Sci.* 2006. Vol. 119. No. 1. P. 55—68. DOI: 10.1016/j.cis.2005.09.004.
11. 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. *Наукоемкие технологии*. 2012. Т. 12. No. 11. С. 52—58.
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. *Naukiemkie tekhnologii*. 2012. Vol. 12. No. 11. P. 52—58 (In Russ.).
12. Колесников А.В., Козлов П.А. Влияние пиридина на показатели электролиза цинка при различных плотностях тока. *Цветные металлы*. 2018. No. 8. С. 45—49. DOI: 10.17580/tsm.2018.08.05.
Kolesnikov A.V., Kozlov P.A. The effect of pyridine on zinc electrolysis at various current densities. *Tsvetnye metally*. 2018. No. 8. P. 45—49 (In Russ.).
13. Козлов П.А., Колесников А.В. Особенности электролиза цинка в присутствии пиридина. *Цветные металлы*. 2020. No. 5. С. 72—76.
Kozlov P.A., Kolesnikov A.V. Features of zinc electrolysis in the presence of pyridine. *Tsvetnye metally*. 2020. No. 5. P. 72—76 (In Russ.).
14. Колесников А.В., Агеев Е.И. Особенности разряда цинка в фоновом растворе сульфата натрия в условиях перемешивания. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021. Т. 23. No. 2. С. 229—235. DOI: 10.17308/ksmf.2021.23/000.
Kolesnikov A.V., Ageenko E.I. Features of the discharge of zinc in a background sodium sulfate solution under stirring conditions. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*. 2021. Vol. 23. No. 2. P. 229—235 (In Russ.).
15. Du J., Gonzalez J.A. A nickel (II) complex of 2, 6-pyridinedicarboxylic acid ion, an efficient electrocatalyst for both hydrogen evolution and oxidation. *Molecular Catalysis*. 2021. Vol. 516. P. 111947. DOI: 10.1016/j.mcat.2021.111947.
16. Văduva C.C., Centomo Liana, Monteith Gary. Catalytic enhancement of hydrogen evolution reaction on copper in the presence of benzylamine. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36. No. 12. P. 6994—7001. DOI :10.1016/j.ijhydene.2011.03.076.
17. Gomes A., da Silva Pereira M.I. Zn electrodeposition in the presence of surfactants: Pt I. Voltammetric and structural studies. *Electrochimica Acta*. 2006. Vol. 52. No. 3. P. 863—871 DOI: 10.1016/j.electacta.2006.06.025.
18. Gomes A., da Silva Pereira M.I. Pulsed electrodeposition of Zn in the presence of surfactants. *Electrochimica Acta*. 2006. Vol. 51. No. 7. P. 1342—1350. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.06.023.
19. Hosseini S.R., Ghasemi S., Ghasemi S.A. Effect of surfactants on electrocatalytic performance of copper nanoparticles for hydrogen evolution reaction. *J. Molec. Liq.* 2016. Vol. 222. P. 1068—1075. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.08.013.
20. Gürten A.A. The primary study on the effects of primer alcohols on the hydrogen evolution reaction on silver electrode. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2003. Vol. 28. No. 10. P. 1083—1088. DOI: 10.1016/S0360-3199(02)00233-1.
21. Колесников А.В. Электровосстановление цинка из фоновых растворов сульфата натрия в присутствии катионных и анионных флокулянтов. *Бутлеровские сообщения*. 2017. Т. 49. No. 2. С. 130—136.
Kolesnikov A.V. Electroreduction of zinc from a background solution of sodium sulfate in the presence of cationic and anionic flocculants. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2017. Vol. 49. No. 2. P. 130—136 (In Russ.).
22. Alfantazi A.M. An investigation the effects of orthophenylenediamine and sodium lignin sulfonate on zinc electrowinning from industrial electrolyte. *Hydrometallurgy*. 2003. Vol. 69 (1-3). P. 99—107. DOI: 10.1016/s0304-386x(03)00030-6.
23. Куреев С.Ю., Куреева С.Н. Электроосаждение индия из сульфатного электролита с галогенид-анионами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64 (10). С. 53—57. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6439.

- Kireev S.Yu., Kireeva S.N.* Indium electrodeposition from sulfate electrolyte with halide anions. *Izv. vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2021. Vol. 64 (10). P. 53—57 (In Russ.).
24. *Сапронова Л.В., Соцкая Н.В., Долгих О.В.* Кинетика электроосаждения никеля из комплексных электролитов, содержащих аминокислоты. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2013. Т. 15. No. 4. С. 446—452. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/933/1015>.
- Sapronova L.V., Sotskaya N.V., Dolgikh O.V.* Kinetics of nickel electrodeposition from complex electrolytes containing amino acids. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*. 2013. Vol. 15. No. 4. P. 446—452 (In Russ.).
25. *Колесников А.В., Агеенко Е.И.* Разряд ионов гидроксония на металлических катодах в присутствии пиридина. *Бутлеровские сообщения*. 2020. Т. 63. No. 8. С. 58—63. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/20-63-8-58.
- Kolesnikov A.V., Ageenko E.I.* The effect of pyridine on the electrochemical parameters of the hydroxonium discharge at the copper cathode. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2019. Vol. 60. No. 12. P. 58—63 (In Russ.).
26. *Эткинс П.У.* Физическая химия. Т. 2. М.: Мир, 1980.
- Atkins P.U.* Physical chemistry. Vol. 2. Moscow: Mir, 1980 (In Russ.).
27. *Скорчеллетти В.В.* Теоретическая электрохимия. 4-е изд. Л.: Химия, 1974.
- Skorchelletti V.V.* Teoreticheskaya elektrokhiimiya. 4 izd. Leningrad: Khimiya, 1974 (In Russ.).
28. *Dickinson E.J.F., Wain A.J.* The butler-volmer equation in electrochemical theory: Origins, value, and practical application. *J. Electroanal. Chem.* 2020. Vol. 872. P. 114145. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114145.
29. *Kear G., Walsh F.C.* The characteristics of a true Tafel slope. *Corros. Mater.* 2005. Vol. 30. No. 6. P. 51—55.
30. *Murthy A.P., Theerthagiri J., Madhavan J.* Insights on Tafel constant in the analysis of hydrogen evolution reaction. *J. Phys. Chem. C*. 2018. Vol. 122. No. 42. P. 23943—23949. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b07763.
31. *Круммалик Л.И.* Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1982.
- Krishtalik L.I.* Electrode reactions. The mechanism of an elementary act. Moscow: Nauka, 1982 (In Russ.).