

## ВЛИЯНИЕ ПИРИДИНА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ РАЗРЯДА ГИДРОКСОНИЯ НА ЦИНКОВОМ КАТОДЕ

А.В. Колесников, Е.И. Агеенко

Челябинский государственный университет, ул. Братьев Кашириных, 129, г. Челябинск, Россия, 454001  
E-mail: avkzinc@csu.ru

*В связи с проблемой коррозии в кислых и водных средах, прежде всего на металлах группы «железа», проведены многочисленные исследования, связанные с разрядом катионов водорода. Показано, что адсорбция ингибитора может заметно влиять на процесс выделения водорода при коррозии металлов с водородной деполяризацией. К таким ингибиторам можно отнести пиридин, который присутствует в растворах электролиза цинка. Как было показано ранее, пиридин отрицательно влияет на выход цинка по току и качество катодного металла. В работе изучали электрохимическое восстановление водорода (иона гидроксония) из кислых водных растворов в присутствии поверхностного активного вещества – пиридин на цинковом катоде. Электровосстановление катионов водорода изучали в условиях интенсивного перемешивания с использованием магнитной мешалки, якорь которой удалял газовые пузырьки с поверхности катода. Исследования проводили в растворах серной кислоты марки ОСЧ (0,9; 0,18; 0,36 М) при добавках пиридина от 1,4 до  $8,4 \cdot 10^{-3}$  М. Потенциостатические исследования проводили на потенциостате «Potentiostat P-30Jcom фирмы «Elins» с использованием трехэлектродной ячейки. При потенциометрических измерениях результаты представлены по средним данным, полученным за 30 с протекания электролиза в области потенциалов (-950-1100 мВ по AgCl/Ag), а при гальваностатических измерениях при плотностях тока от 0 до 110 мА/см<sup>2</sup> результаты представлены средними данными, полученными в начальные 5 с протекания процесса. Показано, что с увеличением содержания серной кислоты в электролите и катодного потенциала плотность тока возрастает. При добавке пиридина в электролит зафиксировано снижение плотности катодного тока, как и в ранних работах при исследовании электровосстановления цинка в присутствии указанного выше органического вещества. Причем замедление разряда водорода с добавкой пиридина росло при увеличении кислотности электролита и катодного потенциала. В работе проведены расчеты порядка реакции разряда по ионам гидроксония, которые позволили сделать предположение, что в процессе реализуется смешанная кинетика с начальной стадией получения атомарного водорода по схеме:  $H_3O^+ + e^- \rightarrow H^0 + H_2O$ . Снижение порядка реакции восстановления водорода с добавками пиридина объяснено превращениями, происходящими с этим соединением в процессе электролиза.*

**Ключевые слова:** разряд ионов гидроксония, пиридин, электродная кинетика, числа переноса, ток обмена, порядок реакции

## INFLUENCE OF PYRIDINE ON ELECTROCHEMICAL INDICATORS OF DISCHARGE HYDROXONIA ON ZINC CATHODE

A.V. Kolesnikov, E.I. Ageenko

Chelyabinsk State University, ul. Br. Kashirinykh, 129, Chelyabinsk, Russia, 454001  
E-mail: avkzinc@csu.ru

*In connection with the problem of corrosion in acidic and aqueous media, primarily on metals of the iron group, numerous studies have been carried out related to the discharge of hydrogen cations. It is shown that the adsorption of an inhibitor can significantly effect the process*

of hydrogen evolution during corrosion of metals with hydrogen depolarization. These inhibitors include pyridine, which is present in zinc electrolysis solutions. As shown earlier, pyridine negatively affects the current efficiency of zinc and the quality of the cathode metal. We studied the electrochemical reduction of hydrogen (hydroxonium ion) from acidic aqueous solutions in the presence of a surface active substance - pyridine on a zinc cathode. The effect of pyridine on the reduction of hydrogen cations was carried out under conditions of concentration polarization in solutions of sulfuric acid grade OSCH (0.09; 0.18; 0.36 M) with pyridine additives from 1.4 to 8.4  $10^{-3}$  M. Potentiostatic studies were performed on a potentiostat «P-30Jcom Elins» using a three-electrode cell. In potentiometric measurements, the results are presented according to the average data obtained for 30 s of electrolysis in the potential region (-950-1100 mV for AgCl / Ag), and in galvanostatic measurements at current densities from 0 to 110 mA / cm<sup>2</sup>, the results are presented by average data in the initial 5 s of the process. It is shown that with increasing sulfuric acid content in the electrolyte and cathode potential, the current density increases. When pyridine was added to the electrolyte, a decrease in the density of the cathode current was recorded, as in the early works in the study of the electroreduction of zinc in the presence of the above organic matter. Moreover, the deceleration of the discharge of hydrogen with the addition of pyridine increased with an increase in the acidity of the electrolyte and the cathodic potential.

In this work, we calculated the order of the discharge reaction of the hydroxonium ion, which made it possible to make the assumption that mixed kinetics with the initial stage of atomic hydrogen production according to the scheme:  $H_3O^+ + e^- \rightarrow H^0 + H_2O$  is realized. The decrease in the order of the hydrogen reduction reaction with the addition of pyridine is explained by the transformations occurring with this compound during electrolysis.

**Key words:** hydroxonium ion discharge, pyridine, electrode kinetics, transfer numbers, exchange current, reaction order

**Для цитирования:**

Колесников А.В., Агеенко Е.И. Влияние пиридина на электрохимические показатели разряда гидроксония на цинковом катоде. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2022. Т. LXVI. № 4. С. 26–32. DOI: 10.6060/rcj.2022664.4.

**For citation:**

Kolesnikov A.V., Ageenko E.I. Influence of pyridine on electrochemical indicators of discharge hydroxonion on zinc cathode. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. 66. N 4. P. 26–32. DOI: 10.6060/rcj.2022664.4.

**ВВЕДЕНИЕ**

Реакция выделения водорода на катодах (РВВ) в течение многих лет являлась своеобразным пробным камнем, на котором проверялись и уточнялись все основные положения электрохимической кинетики. В связи с проблемой коррозии в кислых и водных средах прежде всего на металлах группы «железа» проведены многочисленные исследования с рассмотрением механизма разряда гидроксоний-иона [1–10]. В публикациях [11–18] рассмотрены результаты электрохимического выделения водорода на различных сплавах с расчетом параметров этой реакции. В работе [19] изучали реакцию выделения водорода (РВВ) на медном электроде в присутствии пиридина. Изучено влияние концентрации серной кислоты в электролите и добавок пиридина на плотность тока разряда водорода и поляризацию электрода. Рассчитаны коэффициенты переноса и токи обмена, выполнены расчеты порядка реакции.

Целью исследования было изучение влияния пиридина на электрохимические показатели разряда гидроксоний-иона на цинковом катоде в растворах серной кислоты в условиях интенсивного перемешивания с использованием магнитной мешалки, якорь которой удалял газовые пузырьки с поверхности катода.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Изучение влияния пиридина на восстановление катионов водорода проводили в растворах серной кислоты (ос.ч) (0,09; 0,18; 0,36 М) при добавках пиридина  $4,2 \cdot 10^{-3}$  и  $8,4 \cdot 10^{-3}$  М. Потенциостатические исследования проводили на потенциостате «Potentiostat P-30Jcom фирмы «Elins» с использованием трехэлектродной ячейки. Рабочий электрод (катод) был выполнен из цинка марки ЦОА площадью 0,35 см<sup>2</sup>; вспомогательный (анод) – из платиновой пластинки площадью 0,20 см<sup>2</sup>, электрод сравнения – хлорсеребряный (AgCl/Ag).

Катод перед измерениями шлифовали, обезжирили этиловым спиртом, промывали раствором соляной кислоты в течение 2-3 с (1:2 = кислота: вода), а затем промывали водой. Вспомогательный электрод протравливали в растворе азотной кислоты (1:2 = кислота: вода) в течение 5 с и промывали дистиллированной водой. Измерения проводили при комнатной температуре при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой. При потенциометрических измерениях результаты представлены по средним данным, полученным за 30 с, протекания электролиза в области потенциалов (- 950 – 1100 мВ по AgCl/Ag), а при исследованиях в гальваностатическом режиме при плотностях тока от 0 до 110 мВ/см<sup>2</sup> результаты представлены средними данными, полученными в начальные 5 с протекания процесса. Полученные средние данные в более широком временном промежутке, например, 30 с отличались от 5 с промежутка не более чем на 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 1, 2 представлены данные потенциостатических измерений плотности катодного тока в зависимости от концентрации в электролите серной кислоты и установленных потенциалов. Ошибка в определении плотности тока в наших исследованиях при потенциостатических замерах в абсолютных единицах составляла для низких плотностей тока от 10 до 20 мА/см<sup>2</sup> около 0,6 мА/см<sup>2</sup>, а для высоких – 50 – 80 мА/см<sup>2</sup> около 1,3-1,6 мА/см<sup>2</sup> с учетом стандартной ошибки определения 2,75%. Показано, что с увеличением содержания серной кислоты в электролите и катодного потенциала плотность тока возрастает, как и в случае проведения разряда водорода на медном катоде [19]. При добавке пиридина в электролит зафиксировано снижение плотности катодного тока (рис. 1а, б и рис. 2), причем замедление разряда водорода с добавкой пиридина росло при увеличении кислотности электролита и катодного потенциала.

В табл.1 приведены зависимости поляризации электрода от плотности тока при концентрации серной кислоты в электролите 0,09 М и показано заметное снижение поляризации электрода с добавкой 8,4·10<sup>-3</sup> М пиридина. С увеличением кислотности электролита до 0,36 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> поляризация электрода снижалась только при низких плотностях тока (5,5-22,8 мА/см<sup>2</sup>). В табл. 2 приведены средние данные условных коэффициентов переноса (α<sub>к</sub>) и токов обмена (i<sub>0</sub>) реакции разряда водорода на цинковом электроде, полученных в условиях интенсивного перемешивания с использованием магнитной мешалки, якорь которой удалял

газовые пузырьки с поверхности катода. Из приведенных данных видно, что условные коэффициенты переноса возрастают с увеличением кислотности электролита, как без добавки пиридина, так и с добавкой. Можно предположить, что в условиях разряда водорода на цинковом электроде с увеличением кислотности локализация переходного состояния приближается к электроду, что приводит к росту условного коэффициента переноса [20]. Как видно из данных табл. 2, возрастание условного коэффициента переноса и уменьшение поляризации электрода с увеличением кислотности электролита с 0,18 до 0,36 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> практически не приводит к изменению i<sub>0</sub>. Связано это с тем, что процесс реализуется в условиях концентрационной поляризации, в которых ток обмена, как известно [21], имеет зависимость от концентрации ионов гидроксония (С) в соответствии с уравнением (1).

$$i_0 = k \cdot C \cdot e^{-\frac{z\alpha\varphi_{равн.} \cdot F}{RT}} \tag{1}$$

где φ<sub>равн.</sub> - равновесный потенциал.

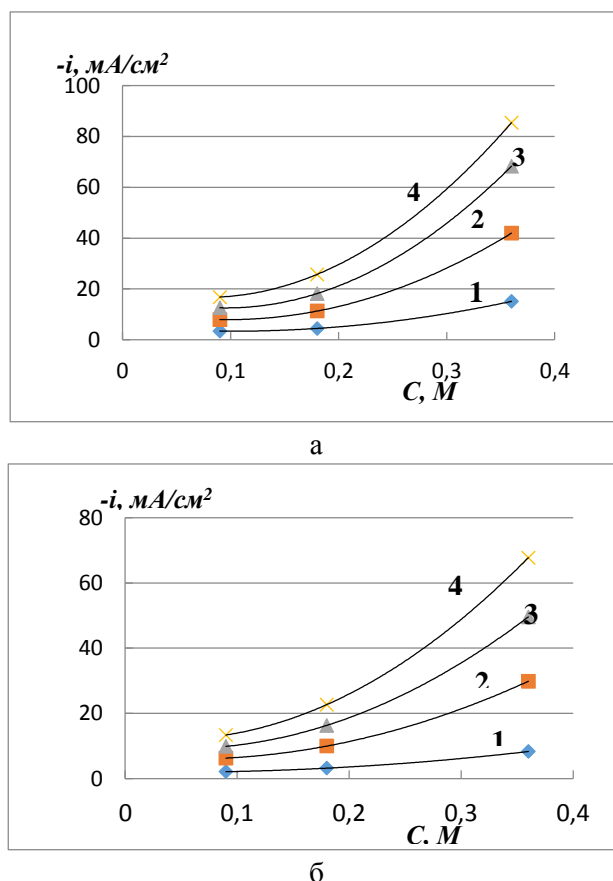


Рис. 1а, б. Зависимость плотности катодного тока (i) от концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (С) в электролите: без добавки пиридина (а), добавка пиридина 8,4·10<sup>-3</sup> М (б). Потенциалы, -Е: 1 – 950; 2 – 1000; 3 – 1050; 4 – 1100

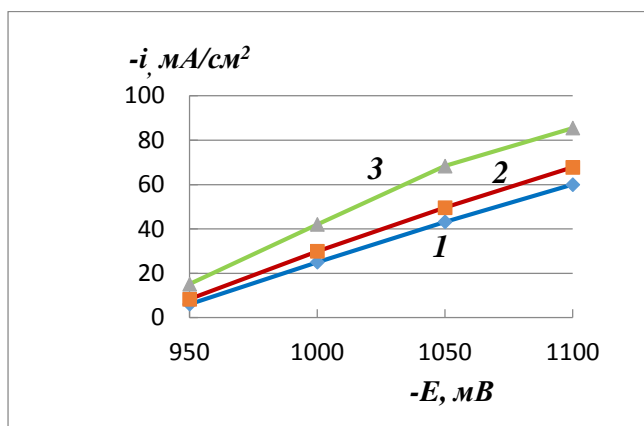


Рис.2. Зависимость плотности катодного тока ( $i$ ) от величины потенциала ( $E$ ) при добавках пиридина: 1 –  $4,2 \cdot 10^{-3}$  М; 2 –  $8,4 \cdot 10^{-3}$  М; 3 – нет добавки. Концентрация  $H_2SO_4$  в электролите – 0,36 М

Таблица 1

Зависимость поляризации электрода от добавки пиридина и концентрации серной кислоты в электролите

Добавка пиридина, мМ	$H_2SO_4$ , М	Поляризация электрода (-мВ) при плотностях катодного тока, (-мА/см <sup>2</sup> )			
		5,5	11,2	17,0	22,8
Без добавки	0,09	56,7	122,7	192,3	251,2
8,4	0,09	58,9	134,4	208,9	267,4

Таблица 2

Средние данные коэффициентов переноса и токов обмена реакции разряда водорода на цинковом электроде без добавки и с добавкой пиридина  $8,4 \cdot 10^{-3}$  М

$H_2SO_4$ , М	Коэффициент переноса, $\alpha_k$	
	Без добавки	С добавкой
0,09	$0,0657 \pm 0,003$	$0,0523 \pm 0,0069$
0,18	$0,121 \pm 0,029$	$0,0870 \pm 0,0032$
0,36	$0,163 \pm 0,022$	$0,2895 \pm 0,0300$
$H_2SO_4$ , М	Ток обмена, $i_0$ , $10^{-3}$ А/см <sup>2</sup>	
0,09	$3,172 \pm 0,135$	$5,870 \pm 0,969$
0,18	$6,506 \pm 0,779$	$6,170 \pm 0,317$
0,36	$5,915 \pm 0,495$	$5,950 \pm 0,164$

На рис.3 приведены результаты изменения тафельских наклонов ( $b$ ), что также было выполнено в работах [22, 23]. Величину  $b_k$  получали при графическом построении зависимости перенапряжения от плотности тока, из которого вытекало уравнение  $\eta = \alpha_k + b_k \ln j$ . При построении графика (рис.3) величина наклона  $b$  равнялась  $2,3b_k$ , так как  $2,3 \lg j = \ln j$ .

Показано, что с увеличением добавки пиридина и уменьшением содержания кислоты в электролите наблюдается рост коэффициента ( $b$ ), что

позволяет отметить возрастание в этих условиях перенапряжения разряда водорода.

Считаем, что в водном растворе серной кислоты разряд иона гидроксония протекает по следующей реакции (1).



Тогда уравнение для скорости прямой реакции можно записать в следующем виде:

$i_k = K \cdot (C_{H_3O^+})^n$ . Порядок реакции ( $n$ ) по иону гидроксония был рассчитан по уравнению:

$\lg i_k = \lg K + n \cdot \lg(C_{H_3O^+})$ . Результаты расчета приведены на рис. 4 и табл. 3.

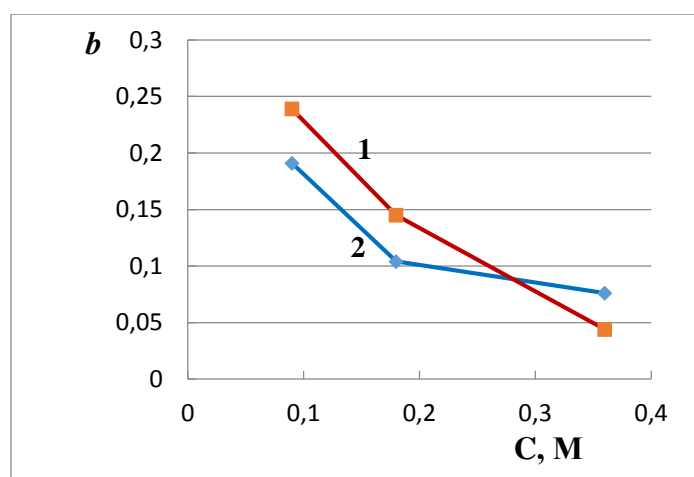


Рис. 3. Зависимость тафельского наклона ( $b$ ) от концентрации серной кислоты ( $C$ , М) в электролите при добавках пиридина: 1 –  $8,4 \cdot 10^{-3}$  М; 2 – нет добавки

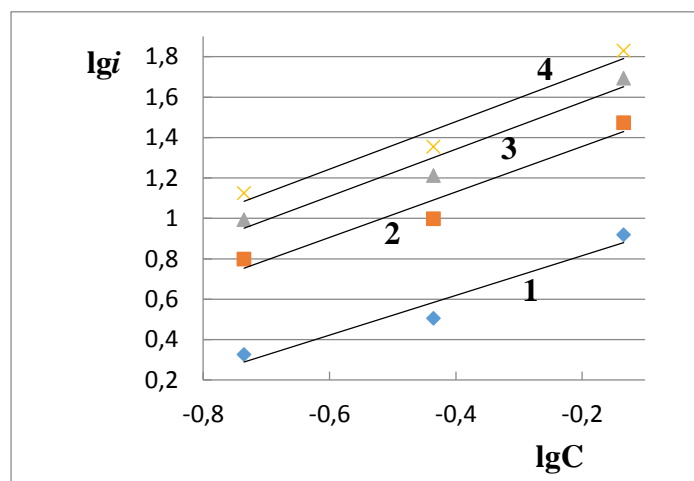


Рис. 4. Логарифмическая зависимость изменения плотности тока ( $\lg i$ , мА/см<sup>2</sup>) с добавкой  $8,4 \cdot 10^{-3}$  М пиридина от концентрации гидроксоний-иона в электролите ( $C$ , М) при катодных потенциалах, -E, мВ: 1 – 950; 2 – 1000; 3 – 1050; 4 – 1100

Из приведенных данных (табл. 3) следует, что при добавке пиридина уменьшается порядок реакции по иону гидроксония при всех потенциалах. Такой факт можно объяснить данными работы

[19], в которой отмечено, что выделение водорода при электролизе цинка в присутствии пиридина оказалось меньше, чем следовало ожидать по количеству полученного металла. Полученные результаты авторы работы [19] связывают с тем, что азот в пиридине обладает основностью, благодаря чему молекулы пиридина в кислых растворах существуют в виде иона пиридиния, который восстанавливается на катоде. Механизм развития указанного процесса, представленный в работе [19], следующий: первой стадией восстановления является присоединение электрона с образованием свободного

радикала, который может протонироваться или, взаимодействовать с подобным радикалом и димеризоваться. Продукты протонизации далее могут восстанавливаться до полного насыщения всех двойных связей, образуя смесь димерных и мономерных продуктов восстановления. При этом поглощается значительное количество водорода, что должно объяснить снижение порядка реакции в среднем при всех потенциалах с 1,172 до 1,112 по иону гидроксония в присутствии добавок пиридина.

Таблица 3

Величины порядка реакции (*n*) по иону гидроксония, рассчитанных по наклону кривых (рис.4), при разряде водорода на цинковом катоде

Потенциал, -мВ (Ag/AgCl)	950		1000		1050		1100	
	<i>n</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>n</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>n</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>n</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>
Электролит без добавки	1,083	0,882	1,205	0,900	1,225	0,904	1,175	0,929
Добавка пиридина в электролит 8,4·10 <sup>-3</sup> М	0,985	0,950	1,125	0,947	1,165	0,955	1,173	0,961

Если принять, что лимитирующей стадией процесса разряда катионов водорода является образование газовых пузырьков по схеме ( $H_3O^+ + HSO_4^- + 2e^- \rightarrow H_2 + SO_4^{2-} + H_2O$ ), то для получения одной молекулы водорода порядок реакции по иону гидроксония должен быть равен 2 в соответствии с уравнением реакции (1). В то же время, полученное нами значение порядка реакции в два раза ниже, и наблюдаемый нами факт существенного замедления процесса (с 5,82 до 2,6 мА при 1100 мВ) при прекращении перемешивания электролита, свидетельствует о том, что рассмотренная выше лимитирующая стадия процесса не принимается. В механизме процесса должна учитываться также концентрационная поляризация, которая повлияла, по-нашему мнению, на определение коэффициентов переноса и токов обмена.

В работе проведены расчеты порядка реакции разряда по ионам гидроксония, которые позволили сделать предположение, что в процессе реализуется смешанная кинетика с начальной стадией получения атомарного водорода по схеме:  $H_3O^+ + e^- \rightarrow H^0 + H_2O$ . Снижение порядка реакции восстановления водорода с добавками пиридина объяснено превращениями, происходящими с этим соединением в процессе электролиза.

### ВЫВОДЫ

Изучен процесс разряда иона гидроксония на цинковом электроде при интенсивном перемешивании с удалением с поверхности катода газовых пузырьков водорода. Показано возрастание скорости разряда гидроксония с увеличением кис-

лотности электролита в области катодных потенциалов (-950 – -1100 мВ, по электроду сравнения AgCl / Ag).

Показано отрицательное влияние добавок пиридина 4,2 и 8,4·10<sup>-3</sup> М на разряд иона гидроксония, как и в ранних работах при исследовании электровосстановления цинка в присутствии указанного выше органического вещества. Отмечено, что влияние пиридина усиливается с ростом кислотности электролита

Отмечено возрастание плотности токов обмена с увеличением содержания серной кислоты в электролите от 0,09 до 0,18 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, что связано с тем, что процесс реализуется в условиях концентрационной поляризации, в которых ток обмена имеет зависимость от концентрации ионов гидроксония.

Снижение условных коэффициентов переноса реакции разряда водорода с увеличением содержания кислоты в электролите и добавок пиридина объясняется отдалением локализации положения переходного состояния от поверхности электрода.

Приведенные расчеты порядка реакции по иону гидроксония и отмеченный фактор снижения скорости разряда при уменьшении интенсивности перемешивания позволили сделать предположение, что в процессе реализуется смешанная кинетика с начальной стадией получения атомарного водорода по схеме:  $H_3O^+ + e^- \rightarrow H^0 + H_2O$ . Снижение порядка реакции восстановления водорода с добавками пиридина объяснено превращениями, происходящими с этим соединением в процессе электролиза.

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

## ЛИТЕРАТУРА

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. С. 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 деполаризатора. 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 порошковом никеле по скорости расхода катодного деполаризатора. 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. Исследование адсорбционного и ингибирующего влияния 2-меркапто-тиазолина на коррозию мягкой стали в солянокислых средах. 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. Адсорбционные и антикоррозионные свойства 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиadiaзола на мягкой стали в солянокислых средах. Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2008. V. 312. P. 7–17. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.06.035.
11. McCrory C.L., Jung S., Ferrer I.M., Chatman Sh.M., Peters J.C., Jaramillo T.F. Benchmarking HER and OER Electrocatalysis for Solar Water Splitting Devices. J. Amer. Soc. 2015. V. 137. P. 4347. DOI: 10.1021/ja510442p.
12. Nikolic V.M., Maslovara S.Lj., Tascic G.S., Brdaric T.P., Lausevic P.Z., Radak B.B., Kaninski M.P.M. Kinetics of hydrogen evolution reaction in alkaline electrolysis on a Ni cathode in the presence of Ni-Co-Mo based ionic activators. Applied Catalysis B Environmental. 2015. V. 179. P. 88. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.05.012.

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

## REFERENCES

1. Ponomarev D.A., Plotnikova M.D., Shein A.B., Rubtsov A.E. Study of the protective action of thiazole and thiadiazoles derivatives on low-carbon steel in hydrochloric acid solution. Vestn. Perm. Un-ta. Ser. Khimiya. 2018. N 3(31). P. 349–359. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-349-359 (in Russian).
2. Shein A.B., Plotnikova M.D., Rubtsov A.E. Protective properties of a number of thiadiazoles derivatives in sulfuric acid solutions. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim.Khim. Tekhnol.]. 2019. V. 62. N 7. P. 123–129. DOI: 10.6060/ivkkt.20196207.5968 (in Russian).
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. Russian Journal of Electrochemistry. 2013. V. 49. N 11. P. 1045–1052 (in Russian). 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. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-271-278 (in Russian).
5. Rybalka K.V., Beketaeva L.A., Davydov A.D. Determination of corrosion current density by the rate of cathodic depolarizer consumption. Russian Journal of Electrochemistry (in Russian). 2016. V. 52. N 3. P. 268–272. DOI: 10.7868/S0424857016030099 (in Russian).
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. Russian Journal of Electrochemistry. 2016. V. 52. 10. P. 921–924. DOI: 10.7868/S042485701610110 (in Russian).
7. Rybalka K.V., Beketaeva L.A., Davydov A.D. Estimation of corrosion current by the analysis of polarization curves: Electrochemical kinetics mode. Russian Journal of Electrochemistry. 2014. V. 50. N 2. P. 108–113. DOI: 10.7868/S0424857014020030 (in Russian).
8. Kuznetsov V.V., Zhalnerov M.V., Batalov R.S., Gamburg Y.D., Zhulikov V.V. Reaction of hydrogen evolution on Co-Mo (W) and Ni-Re electrolytic alloys in alkaline media. Russian Journal of Electrochemistry. 2016. V. 52. N 9. P. 901–909. DOI: 10.7868/S0424857016090061 (in Russian).
9. Solmaz R., Kardas G., Gulha M., Yazici B., Erbil M. Исследование адсорбционного и ингибирующего влияния 2-меркапто-тиазолина на коррозию мягкой стали в солянокислых средах. 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. Адсорбционные и антикоррозионные свойства 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиadiaзола на мягкой стали в солянокислых средах. Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2008. V. 312. P. 7–17. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.06.035.
11. McCrory C.L., Jung S., Ferrer I.M., Chatman Sh.M., Peters J.C., Jaramillo T.F. Benchmarking HER and OER Electrocatalysis for Solar Water Splitting Devices. J. Amer. Soc. 2015. V. 137. P. 4347. DOI: 10.1021/ja510442p.
12. Nikolic V.M., Maslovara S.Lj., Tascic G.S., Brdaric T.P., Lausevic P.Z., Radak B.B., Kaninski M.P.M. Kinetics of hydrogen evolution reaction in alkaline electrolysis on a Ni cathode in the presence of Ni-Co-Mo based ionic activators. Applied Catalysis B Environmental. 2015. V. 179. P. 88. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.05.012.

13. *Safizaden F., Ghalt E., Houlachi G.* Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – A Review. *Int. J. Hydr. Energy*. 2015. V. 40. P. 256. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.10.109.
14. *Jaksic M.M.* Electrocatalysis for hydrogen evolution in the Light of the Brenner-Engel Theory for Bonding in Metals and Inter-metallic Phases. *Plttrochim. Acta*. 1984. V. 29. P. 1539. DOI: 10.1016/0013-4686(84)85007-0.
15. *Paloukis F., Zafeiratos S., Drakopoulos V., Neophytides S.G.* Electronic structure modifications and HER of annealed electrodeposited Ni overlaayers on Mo polycrystalline surface. *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. P. 8015. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.05.045.
16. *Elezovtc N.R., Joviic V.D., Kristafjic N.V.* Kinetics of hydrogen evolution reaction on Fe-Mo film deposited on mild steel support in alkaline solution. *Electrochim. Acta*. 2005. V. 50. P. 5594. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.03.037.
17. *Kichigin V.I., Shein A.B.* Investigation of hydrogen absorption on the potential dependence of the Faradaic impedance parameters of hydrogen evolution reaction. *Electrochim. Acta*. 2016. V. 201. P. 233. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.03.194.
18. *Кузнецов В.В., Гамбург Ю.Д., Баталов Р.С., Жуликов В.В., Зайцев В.А.* Реакции выделения водорода на каталитически активном сплаве Ni-Re, полученном электроосаждением. Исследование методом электрохимического импеданса. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. № 7. С. 686–692. DOI: 10.1134/SO424857018070058.
19. *Колесников А.В., Агеенко Е.И.* Влияние пиридина на электрохимические показатели разряда гидроксония на медном катоде. *Бутлеровские сообщения*. 2019. Т. 60. № 12. С. 62–69. DOI: jbc-01/19-60-12-62.
20. *Эткинс П.У.* *Физическая химия*. Т.2. Изд-во МИР. 1980. 584 с.
21. *Скорчеллетти В.В.* *Теоретическая электрохимия*. 4-е изд. Л.: Химия. 1974. 608 с.
22. *Балыбин Д.В., Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Кузина О.Ю.* Влияние пиридина на кинетику реакции выделения водорода в кислых хлоридных растворах. *Вестник ТГУ*. 2013. Т. 18. Вып. 5. С. 2178–2184.
23. *Балыбин Д.В., Калинушкина Е.Ю., Попова Е.Д.* Влияние пиридина на кинетические закономерности реакции выделения водорода на железе в кислых хлоридных средах. *Science and world. Chemical sciences*. 2014. № 1 (5). С. 45–47.
13. *Safizaden F., Ghalt E., Houlachi G.* Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – A Review. *Int. J. Hydr. Energy*. 2015. V. 40. P. 256. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.10.109.
14. *Jaksic M.M.* Electrocatalysis for hydrogen evolution in the Light of the Brenner-Engel Theory for Bonding in Metals and Inter-metallic Phases. *Plttrochim. Acta*. 1984. V. 29. P. 1539. DOI: 10.1016/0013-4686(84)85007-0.
15. *Paloukis F., Zafeiratos S., Drakopoulos V., Neophytides S.G.* Electronic structure modifications and HER of annealed electrodeposited Ni overlaayers on Mo polycrystalline surface. *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. P. 8015. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.05.045.
16. *Elezovtc N.R., Joviic V.D., Kristafjic N.V.* Kinetics of hydrogen evolution reaction on Fe-Mo film deposited on mild steel support in alkaline solution. *Electrochim. Acta*. 2005. V. 50. P. 5594. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.03.037.
17. *Kichigin V.I., Shein A.B.* Investigation of hydrogen absorption on the potential dependence of the Faradaic impedance parameters of hydrogen evolution reaction. *Electrochim. Acta*. 2016. V. 201. P. 233. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.03.194.
18. *Kuznetsov V.V., Hamburg Yu.D., Batalov R.S., Zhulikov V.V., Zaitsev V.A.* Hydrogen evolution reactions on catalytically active Ni-Re electrodeposited alloy. *Electrochemical impedance study. Russian Journal of Electrochemistry*. 2018. V. 54. N 7. P. 686–692. DOI: 10.1134/SO424857018070058 (in Russian).
19. *Kolesnikov A.V., Ageenko E.I.* The effect of pyridine on the electrochemical parameters of the hydroxonium discharge at the copper cathode. *Butlerov Communications*. 2019. V. 60. N 12. P. 62–69. DOI: jbc-01/19-60-12-62 (in Russian).
20. *Atkins P.U.* *Physical chemistry*. Т.2. Publishing House of the World. 1980. 584 p. (in Russian).
21. *Scorcheletti V.V.* *Theoretical electrochemistry*. 4th ed. L: Chemistry. 1974. 608 p. (in Russian).
22. *Balybin D.V., Vlgdorovich V.I., Tsygankova L.E., Kuzina O.Yu.* Effect of pyridine on the kinetics of the hydrogen evolution reaction in acidic chloride solutions. *Vestnik TSU*. 2013. V.18. N 5. P. 2178–2184 (in Russian).
23. *Balybin D. V., Kalinushkina E. Yu., Popova E. D.* Effect of pyridine on the kinetic regularities of the hydrogen evolution reaction on iron in acidic chloride media *Science and world. Chemical sciences*. 2014. N 1 (5). P. 45–47 (in Russian).

*Поступила в редакцию 24.04.2022  
Принята к опубликованию 28.11.2022*

*Received 24.04.2022  
Accepted 28.11.2022*