

Том 60, Номер 8

ISSN 0424-8570  
Август 2024

# ЭЛЕКТРОХИМИЯ



НАУКА  
— 1727 —

Российская академия наук

# ЭЛЕКТРОХИМИЯ

том 60 № 8 2024 Август

Основан по инициативе А. Н. Фрумкина  
в январе 1965 г.

Выходит 12 раз в год  
ISSN: 0424-8570

Индекс журнала в каталоге Респечати 39447

*Журнал издается под руководством  
Отделения химии и наук о материалах РАН*

Главный редактор  
Академик РАН А.Ю. Цивадзе  
Зам. главного редактора  
В.Н. Андреев, М.А. Воротынцев  
Ответственный секретарь  
Е.В. Золотухина

Редакционная коллегия:

Я.Г. Авдеев, О.В. Бушкова, В.М. Волгин, О.Л. Грибкова, Г.А. Евтогин, А.В. Иванищев, В.В. Кондратьев,  
А.Г. Кривенко, В.В. Кузнецов, В.А. Курмаз, Н.В. Лысков, К.Н. Михельсон, А.Д. Модестов,  
В.В. Никоненко, А.М. Скундин, Н.В. Смирнова, Д.Г. Яхваров

Международный комитет:

К. Аматор (Париж, Франция), Е.В. Антипов (Москва, РФ), П. Атанасов (Ирвин, США),  
Б.М. Графов (Москва, РФ), А.Д. Давыдов (Москва, РФ), Ю.А. Добровольский (Черноголовка, РФ),  
Жун Чен (Nankai, Китай), Ю.П. Зайков (Екатеринбург, РФ), Дж. Инзельт (Будапешт, Венгрия),  
Р.Дж. Комптон (Оксфорд, Англия), П.Й. Кулеша (Варшава, Польша), Д. Орбах (Бар-Илан, Израиль),  
С. Сатиропулос (Тессалоники, Греция), Й. Ульstrup (Лингби, Дания), Х.М. Фелью (Аликанте, Испания),  
А.Р. Хилман (Лестер, Англия), Ф. Шольц (Грайфсвальд, Германия), А.Б. Ярославцев (Москва, РФ)

Консультативный совет:

А.Г. Волков (Хантсвил, США), В.А. Гринберг (Москва, РФ), А. Куликовский (Юлих, Германия),  
Т.Л. Кулова (Москва, РФ), С.А. Мартемьянов (Пуатье, Франция), А.И. Маршаков (Москва, РФ),  
А. Пронь (Варшава, Польша), Г. Рагойша (Минск, Белоруссия), В.А. Сафонов (Москва, РФ),  
Я. Стейскал (Прага, Чехия), Е.Е. Ферапонтова (Архус, Дания), В.В. Хартон (Авейро, Португалия)

*Электронная почта* редколлегии журнала “Электрохимия”: [gjelectrochemistry@yandex.com](mailto:gjelectrochemistry@yandex.com)

*Адрес:* 119071, Москва, Ленинский проспект, 31

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Редакция журнала “Электрохимия”

e-mail: [ftse@mail.ru](mailto:ftse@mail.ru)

Зав. редакцией Т.С. Филатикова

Москва

ФГБУ «Издательство «Наука»

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 60, номер 8, 2024

Применение квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрии для анализа электролитических осадков свинец-висмут	
<i>И. А. Воронин, С. В. Сотничук, И. В. Колесник, К. С. Напольский</i>	530
Осаждение допированного железом бирнессита при одновременном электровосстановлении перманганата и феррата(VI) в растворе гидроксида натрия	
<i>Л. В. Пуголовкин, Э. Е. Левин</i>	539
Анионообменные мембраны на основе полисульфона для щелочных электролизеров воды	
<i>В. Н. Кулешов, Н. В. Кулешов, С. В. Курочкин, А. А. Гаврилюк, М. А. Климова, О. Ю. Григорьева</i>	553
Зависимость анодного поведения силицидо-германидов марганца в водном растворе сульфата натрия от содержания германия	
<i>И. Л. Ракитянская, Д. А. Мясников</i>	563
Кинетика электроокисления диметилсульфоксида на платиновом электроде в кислом и щелочном растворах	
<i>К. О. Ибрагимова, Ш. Ш. Хидиров, С. И. Сулейманов</i>	574
Некролог Хидиров Шагабудин Шайдабекович (1941 – 2024 гг.)	587

# CONTENTS

Vol. 60, No. 8, 2024

Application of Square-Wave Stripping Voltammetry for the Analysis of Electrodeposits Based on Lead-Bismuth	
<i>I. A. Voronin, S. V. Sotnichuk, I. V. Kolesnik, K. S. Napolskii</i>	530
Deposition of Iron Doped Birnessite During Simultaneous Electroreduction of Permanganate and Ferrate(Vi) In Sodium Hydroxide Solution	
<i>L. V. Pugolovkin, E. E. Levin</i>	539
Polysulfone-Based Anion-exchange Membranes for Alkaline Water Electrolyzers	
<i>V. N. Kuleshov, N. V. Kuleshov, S. V. Kurochkin, A. A. Gavriluk, M.A. Klimova, O. Y. Grigorieva</i>	553
Manganese Silicide-Germanides Anodic Behavior in Sodium Sulfate Aqueous Solution: Influence of Germanium Content	
<i>I. L. Rakityanskaya, D. A. Myasnikov</i>	563
Kinetics of Electrooxidation of Dimethyl Sulfoxide on a Platinum Electrode with Sulphuric Acid and Alkaline Solutions	
<i>K. O. Ibragimova, Sh. Sh. Khidirov, S. I. Suleymanov</i>	574
Obituary Khidirov Shagabudin Shaidabekovich (1941 – 2024)	587

УДК 544.654.2+543.552.054.1

## ПРИМЕНЕНИЕ КВАДРАТНО-ВОЛНОВОЙ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ СВИНЕЦ-ВИСМУТ

© 2024 г. И. А. Воронин<sup>a</sup>, С. В. Сотничук<sup>a</sup>, И. В. Колесник<sup>a, b</sup>, К. С. Напольский<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>b</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

\*e-mail: kirill@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 05.11.2023 г.

После доработки 10.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

Рассмотрена возможность направленного получения электролитических металлических покрытий в бинарной системе свинец-висмут. Анализ содержания металлов в осадках выполнен с помощью квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрии растворов, одновременно содержащих свинец и висмут. Полученные результаты подкреплены данными растровой электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгенофазового анализа. Показана возможность формирования  $\epsilon$ -фазы  $\text{Pb}_7\text{Bi}_3$ , перспективной для применения в сверхпроводящей микроэлектронике.

**Ключевые слова:** свинец, висмут, квадратно-волновая инверсионная вольтамперометрия, электроосаждение

DOI: 10.31857/S0424857024080013, EDN: PPHLXF

## APPLICATION OF SQUARE-WAVE STRIPPING VOLTAMMETRY FOR THE ANALYSIS OF ELECTRODEPOSITS BASED ON LEAD-BISMUTH

© 2024 г. I. A. Voronin<sup>a</sup>, S. V. Sotnichuk<sup>a</sup>, I. V. Kolesnik<sup>a, b</sup>, K. S. Napolskii<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

<sup>b</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Moscow, Russia

\*e-mail: kirill@inorg.chem.msu.ru

Received November 5, 2023; revised December 10, 2023; accepted December 13, 2023

The possibility of targeted electrodeposition of coatings in the lead-bismuth binary system is discussed. The analysis of metal content in electrodeposits was performed using square-wave stripping voltammetry of solutions simultaneously containing lead and bismuth. The obtained results were supported by scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and powder X-ray diffraction analysis. The electrodeposition conditions of obtaining  $\text{Pb}_7\text{Bi}_3$   $\epsilon$ -phase, which is promising for the application in superconducting microelectronics, were found.

**Keywords:** lead, bismuth, square-wave stripping voltammetry, electrodeposition

## ВВЕДЕНИЕ

Нанокристаллические материалы, содержащие свинец и висмут, перспективны для создания логических элементов сверхпроводящей наноэлектроники. Проявляя сверхпроводящие свойства [1–4], тонкие пленки свинца могут использоваться для получения квантовых интерференционных датчиков [5]. В системе Pb–Bi наблюдается одно интерметаллическое соединение состава  $Pb_7Bi_3$  с широкой областью гомогенности (от 27 до 35% Bi), которое называют  $\epsilon$ -фазой [6–8]. Эта фаза обладает большей температурой перехода в сверхпроводящее состояние в сравнении с чистым свинцом; по мере увеличения содержания висмута для объемного материала температура перехода возрастает по наиболее оптимистичным оценкам до 14 К [9, 10]. Таким образом,  $\epsilon$ -фаза может служить потенциальной заменой для ниобия, а также материалом для коммутации элементов сверхпроводящих устройств [11].

Свинцово-висмутовые сплавы в наноразмерном состоянии проявляют интересные электрофизические свойства [12, 13], однако пока они мало изучены из-за трудности получения. При нанесении из газовой фазы необходимо точно контролировать температуру и давление в системе, а также прочие условия осаждения. Альтернативой для получения пленок Pb–Bi может служить электрохимический подход. Так, в работе [14] для формирования пленок  $\epsilon$ -фазы было проведено импульсное осаждение из органических и водных электролитов. Следует отметить, что достоинство электрохимического подхода заключается в том, что он позволяет получать не только пленки, но и наноструктуры меньшей размерности [15–21]. В работе [15] свинец и висмут последовательно осаждали в пористую матрицу анодного оксида алюминия, получая сегментированные нанонити, которые затем подвергали термической обработке для синтеза сплавов различного состава.

Особенностью электролитов, пригодных для совместного осаждения свинца и висмута, является ограниченная растворимость солей рассматриваемых металлов в воде, а также низкая устойчивость их соединений к гидролизу [22]. Как правило, применяют кислые электролиты на основе хорошо растворимых нитратов свинца и висмута, в которых гидролиз подавляется сильнокислой средой раствора [23]. Для того чтобы обеспечить кристаллизацию обоих компонентов

сплава При близких потенциалах осаждения, в электролиты добавляют комплексообразователи, такие как трилон Б ( $\text{ЭДТА-Na}_2$ ) [14, 24], гипофосфит натрия [14] или лимонную кислоту [15]. Они не только приводят к смещению равновесных потенциалов осаждения металлов, но и выполняют роль буферизирующих агентов, препятствуя образованию оксидных и гидроксидных фаз. Таким образом, контроль состава осадков в системе Pb–Bi в зависимости от концентрации компонентов в электролите и условий электроосаждения является актуальной и малоизученной задачей. Новизна настоящей работы заключается в анализе особенностей роста осадков Pb–Bi из трилонатного электролита с различными концентрациями свинца и висмута. Подобраны параметры регистрации квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрии для совместного определения Pb и Bi в полученных осадках. Проведено сравнение электрохимического метода анализа с данными рентгеноспектрального микроанализа. На основе зависимостей состава осадков от концентрации компонентов в электролите выбраны условия осаждения, которые позволили сформировать интерметаллид  $Pb_7Bi_3$ , перспективный для дальнейшего изучения физических свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Оборудование и реактивы*

Стеклоуглеродный вращающийся дисковый электрод (ВДЭ) диаметром 3 мм, насыщенный хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод сравнения, установка Модуль EM-04 НТФ “Вольта”, потенциостат Autolab PGStat101. Использованные реактивы:  $Pb(NO_3)_2$  (х.ч.),  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  (ч.д.а.),  $\text{ЭДТА-Na}_2$  (ч.д.а.),  $HNO_3$  (х.ч.), NaOH (ч.д.а.), ацетон (ос.ч.).

*Получение осадков свинец-висмут*

В качестве подложек для электроосаждения металлов использовали Si-пластины с напыленным слоем Au толщиной 240 нм, а также медные пластины. Электроосаждение осадков Pb–Bi проводили При потенциале  $-1.0$  В в трехэлектродной электрохимической ячейке объемом 100 мл. Здесь и далее значения потенциалов указаны относительно Ag/AgCl-электрода сравнения. В качестве вспомогательного электрода использовали Pt-проволоку. В экспериментах

плотность заряда осаждения ограничивали 8 Кл/см<sup>2</sup> (для Si/Au-подложек) и 60 Кл/см<sup>2</sup> (для Cu-подложек). Для варьирования состава осадков использовали электролиты с различным содержанием нитратов висмута и свинца, избытком фонового электролита NaNO<sub>3</sub>, а также комплексообразующей и буферизирующей добавкой ЭДТА-Na<sub>2</sub>, которая повышает растворимость висмута, не требуя при этом понижения pH. Другими преимуществами ЭДТА-Na<sub>2</sub> являются доступность и образование комплексов со свинцом и висмутом, имеющих высокую константу устойчивости, что позволяет утверждать о полном связывании металлов в растворе. pH электролитов составлял ~3. В ходе работы использовали две серии растворов (табл. 1): с различной концентрацией висмута при постоянной концентрации свинца (серия № 1) и с различной концентрацией свинца при постоянной концентрации висмута (серия № 2). Дополнительная стандартизация растворов не проводилась ввиду наличия ЭДТА-Na<sub>2</sub> в растворах, не позволяющей в полной мере реализовать комплексометрическое титрование.

#### Методы исследования

Анализ состава осадков Pb–Bi проводили методом квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрии (ИВА) в трехэлектродной электрохимической ячейке с использованием вращающегося дискового стеклоуглеродного электрода (скорость вращения 1300 – об/мин) в качестве рабочего электрода, платиновой сетки – в качестве вспомогательного. Перед проведением измерений рабочий электрод очищали в смеси NaOH и ацетона, после чего подвергали механической полировке до блестящей поверхности с использованием алмазной суспензии с размером зерна абразива 3 и 1 мкм.

Цикл измерения квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрии состоял из трех

**Таблица 1.** Составы электролитов для осаждения сплавов Pb–Bi

Вещество	Концентрация, мМ	
	серия № 1	серия № 2
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.6	4.6/9.2/18.4
Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.8/2.5/3.8/5.8	0.8
NaNO <sub>3</sub>	625	625
ЭДТА-Na <sub>2</sub>	12.3	24.6

основных этапов: очистка электрода, электроконцентрирование в анализируемом растворе, анодное растворение. Для очистки электрода прикладывали потенциал 0.6 В в течение 60–150 с. Электроконцентрирование проводили при фиксированном потенциале, выбранном в диапазоне от –0.6 В до –1.4 В, в течение 60–300 с. Параметрами изменения потенциала при анодном растворении металла являлись частота 25 Гц, амплитуда 20 мВ, шаг 2.5 мВ, предложенные в стандартных процедурах используемого оборудования. Указанные значения соответствуют скорости развертки потенциала 62.5 мВ/с. Экспериментальные данные представляли в координатах  $\delta I-E$ . Площади пиков растворения металлов (в мкКл) определяли как значения, полученные после интегрирования зависимостей  $\delta I-E$ , деленные на скорость развертки потенциала. Для каждого раствора проводили по три измерения.

Для построения градуировочной зависимости анализировали растворы нитратов свинца и висмута в фоновом электролите 0.1 М HNO<sub>3</sub> с известными концентрациями ионов металла в диапазоне 2.5–25 мкМ. Для определения состава полученных осадков образцы растворяли в концентрированной азотной кислоте и далее разбавляли до концентрации кислоты 0.1 М. В соответствии с построенными градуировочными зависимостями, по площадям пиков растворения свинца и висмута определяли процентное (ат. %) соотношение металлов в осадке. Получаемые данные обрабатывали в программе Origin.

Для расчетов предела определения (6S-критерий) использовали формулу (1) [25]:

$$C_{\text{lim}} = F \frac{\sigma_{\text{фон}}}{A}, \quad (1)$$

где  $C_{\text{lim}}$  – предел определения ионов металла в осадке,  $\sigma_{\text{фон}}$  – среднее квадратическое отклонение данных, полученных при холостом анализе фонового электролита,  $A$  – тангенс угла наклона градуировочной зависимости,  $F$  – коэффициент, соответствующий S-критериям (равен 6 для предела количественного определения).

Для сопоставления данных по составу осадков Pb–Bi дополнительно проводили рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) с использованием безазотного энергодисперсионного детектора Oxford Instruments X-MAX 80. Микроструктуру

осадков Pb–Bi анализировали на растровом электронном микроскопе LEO Supra 50VP.

Для изучения фазового состава осадков использовали дифрактометр Rigaku D/MAX 2500 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ,  $2\theta = 10^\circ\text{--}120^\circ$ , шаг  $0.02^\circ$ , скорость съемки 5 град./мин). Получаемые данные обрабатывали в программах Origin и WinXPow с использованием базы данных ICDD PDF2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Оптимизация параметров квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрии*

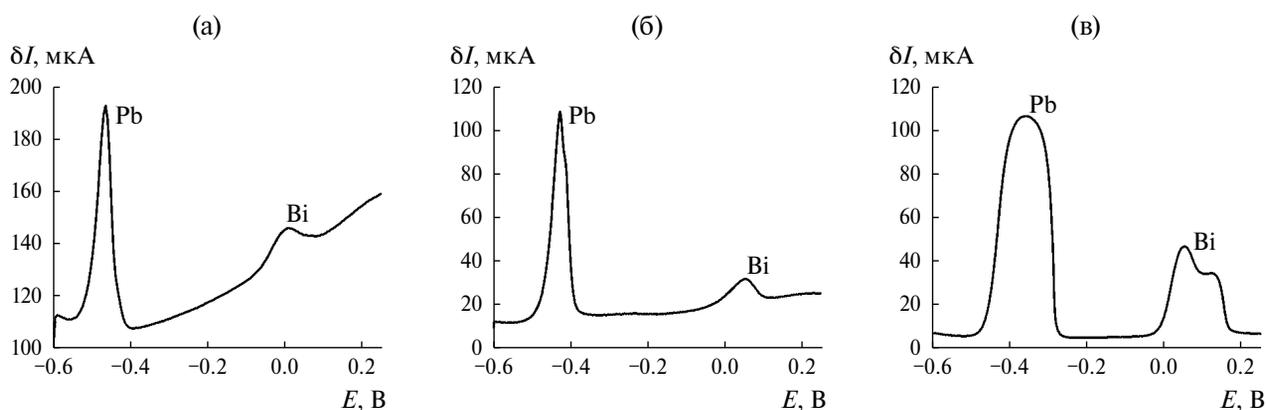
Для анализа состава осадков в качестве основного был выбран метод квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрии, который при условии правильного подбора параметров измерения имеет предел обнаружения до  $10^{-9}$  М для ионов металлов и позволяет одновременно определять висмут и свинец в растворе [26]. Параметры проведения экспериментов подбирали эмпирически в диапазонах, указанных в экспериментальной части.

На полученных вольтамперограммах (рис. 1) при более отрицательных потенциалах ( $-0.5 \dots -0.4$  В) наблюдается пик растворения свинца, а при более положительных – пик растворения висмута ( $0.0\text{--}0.1$  В). Однозначно зарегистрировать анодные пики растворения свинца и висмута оказывается возможным при следующих параметрах квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрии: потенциал электроконцентрирования  $-0.6$  В, время электроконцентрирования 150 с, время очистки электрода 100 с (рис. 1б). Электроконцентрирование при более

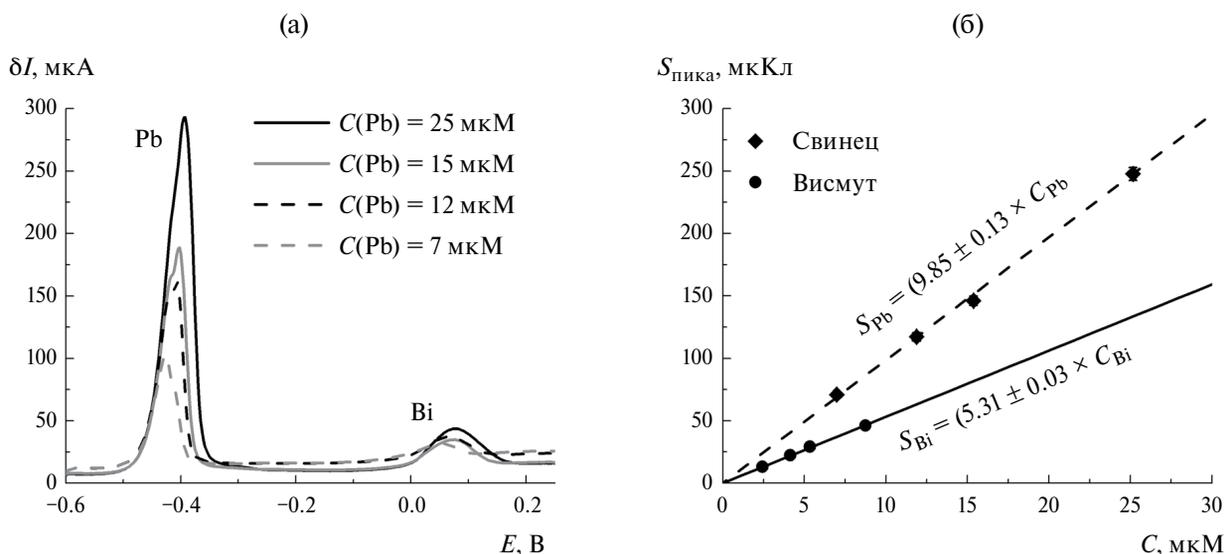
отрицательных потенциалах рабочего электрода приводит к значительному выделению водорода, который помимо уменьшения выхода по току блокирует поверхность осадка и препятствует воспроизводимому проведению анализа. При слишком малой продолжительности концентрирования (60 с) пик висмута на низких концентрациях становится сопоставим с фоновым током, и его количественный анализ затрудняется (рис. 1а). При увеличении времени концентрирования до 300 с пики начинают уширяться (рис. 1в). Экспериментально подтверждено, что появление двойного пика при растворении висмута не связано с наличием в растворе ионов свинца. Подобное поведение наблюдалось в литературе ранее [27].

Анализ градуировочных растворов с известной концентрацией свинца и висмута был проведен с использованием оптимальных параметров инверсионной вольтамперометрии (рис. 2а). Из полученных данных видно, что пик, соответствующий растворению свинца, имеет небольшое раздвоение, которое изменяется или вовсе пропадает с увеличением концентрации ионов металла. Мы предполагаем, что оно вызвано растворением свинца из разных фаз, представляющих чистый свинец и его твердый раствор/интерметаллид. Таким образом, определение концентрации по абсолютной интенсивности пика может быть некорректным, и для построения градуировочных графиков, а затем и расчета концентраций металлов в определяемых образцах мы использовали интегральные интенсивности пиков.

На рис. 2б изображены градуировочные зависимости площадей пиков для висмута



**Рис. 1.** Типы вольтамперограмм в зависимости от продолжительности стадии электроконцентрирования, с: 60 (а), 150 (б), 300 (в).



**Рис. 2.** Вольтамперограммы, полученные при исследовании градуировочных растворов разных концентраций (а). Градуировочные зависимости для концентрации висмута 2.5–9 мкМ и концентрации свинца 7–25 мкМ (б). Погрешность определения площади пиков не превышает 3%. В подписях к зависимостям:  $S$  – площадь под пиком анодного растворения металла, нормированная на скорость развертки потенциала,  $C$  – концентрация металла.

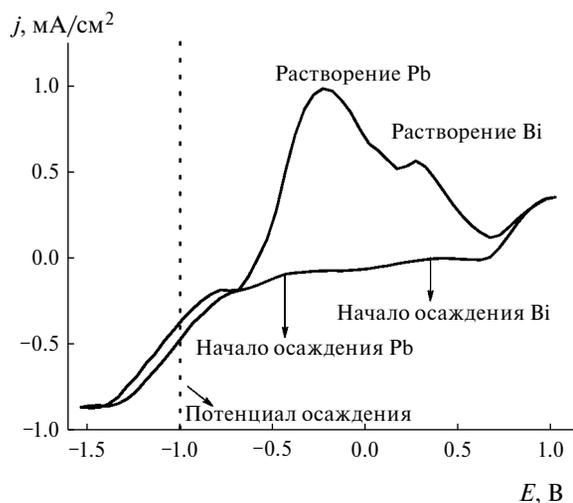
и свинца. Они имеют линейный вид, минимальные определяемые концентрации, рассчитанные по  $6S$ -критерию (формула (1)), для обоих металлов составляют 80 нМ.

#### Формирование осадков Pb–Bi и исследование их состава и микроструктуры

Для выбора оптимальных условий электроосаждения сплавов Pb–Bi была проведена циклическая вольтамперометрия (ЦВА) раствора электролита, имеющего состав 18.4 мМ  $Pb(NO_3)_2$ , 0.8 мМ  $Bi(NO_3)_3$ , 24.6 мМ ЭДТА- $Na_2$  и 625 мМ  $NaNO_3$  (рис. 3). Согласно ЦВА, висмут начинает осаждаться при потенциале 0.35 В, выходя на предельный диффузионный ток. При потенциале  $-0.4$  В в системе дополнительно протекает осаждение свинца. Для того чтобы обеспечить электрокристаллизацию обоих металлов с заметной скоростью, в данной работе был выбран потенциал осаждения, равный  $-1$  В.

Сопоставление результатов анализа электролитических осадков методами инверсионной вольтамперометрии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии представлено в виде зависимости мольной доли висмута в пленке от доли висмута в суммарной концентрации свинца и висмута в электролите (рис. 4). Полученные данные в целом сопоставимы друг

с другом. Различие в определяемых значениях может объясняться локальностью метода РСМА и его ограничениями. При анализе объектов с неплотной структурой и возможной неоднородностью по составу в разных точках образца [28]. Метод ИВА позволяет исследовать весь объем аналитической пробы и, следовательно, получить информацию о брутто-составе всего



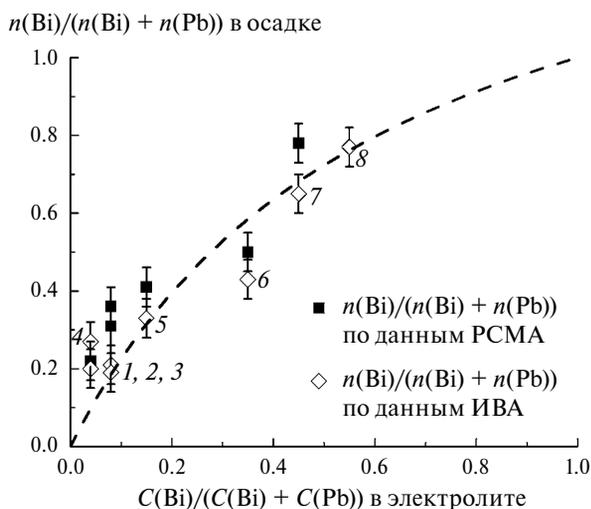
**Рис. 3.** Циклическая вольтамперограмма, полученная для Au/Si-электрода в электролите, содержащем, мМ: 18.4  $Pb(NO_3)_2$ , 0.8  $Bi(NO_3)_3$ , 24.6 ЭДТА- $Na_2$  и 625  $NaNO_3$ . Скорость развертки потенциала – 50 мВ/с.

осадка. И данные РСМА, и данные ИВА свидетельствуют о том, что увеличение содержания висмута в растворе электролита приводит к росту атомной доли этого металла в составе формируемых покрытий. В приближении реакции первого порядка,  $n(\text{Bi}) = a \cdot C(\text{Bi})$ , а  $n(\text{Pb}) = b \cdot C(\text{Pb})$ , где  $a$  и  $b$  – коэффициенты пропорциональности между концентрацией ионов в растворе и количеством осажденного вещества. В этом случае экспериментальные данные на рис. 4 должны описываться функцией вида:

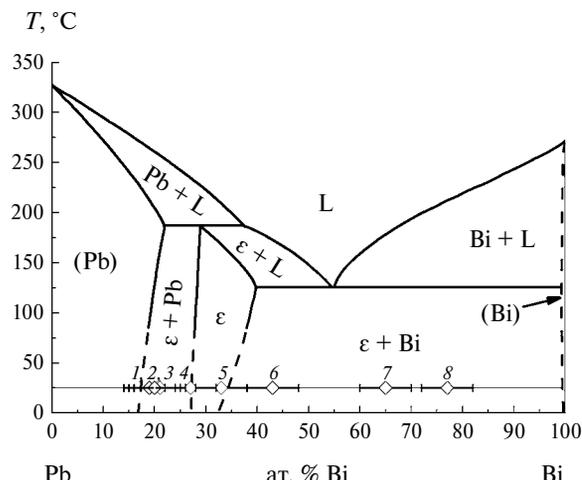
$$y = \frac{ax}{(a - b)x + b} \quad (2)$$

Результаты аппроксимации представлены в виде пунктирной линии на рис. 4.

Таким образом, осаждение из электролитов, содержащих свинец и висмут, позволяет варьировать состав получающихся покрытий в достаточно широком диапазоне. Нанеся составы полученных в ходе работы образцов (рис. 5) на фазовую диаграмму [7], можно увидеть, что они попадают в двухфазную область сосуществования  $\epsilon$ -фазы и твердого раствора на основе свинца (точки 1–3), в область гомогенности  $\epsilon$ -фазы (точки 4, 5) и в двухфазную область сосуществования  $\epsilon$ -фазы и твердого раствора на основе висмута (точки 6–8).



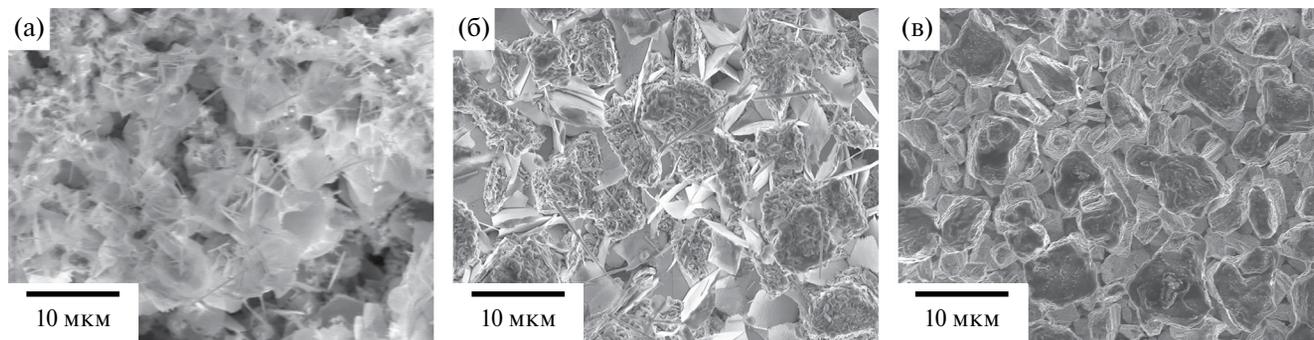
**Рис. 4.** Мольная доля висмута в электролитическом осадке в зависимости от мольной доли висмута в суммарном содержании свинца и висмута в электролите, определенные методами РСМА и ИВА. Результаты аппроксимации согласно уравнению (2) представлены пунктирной линией.



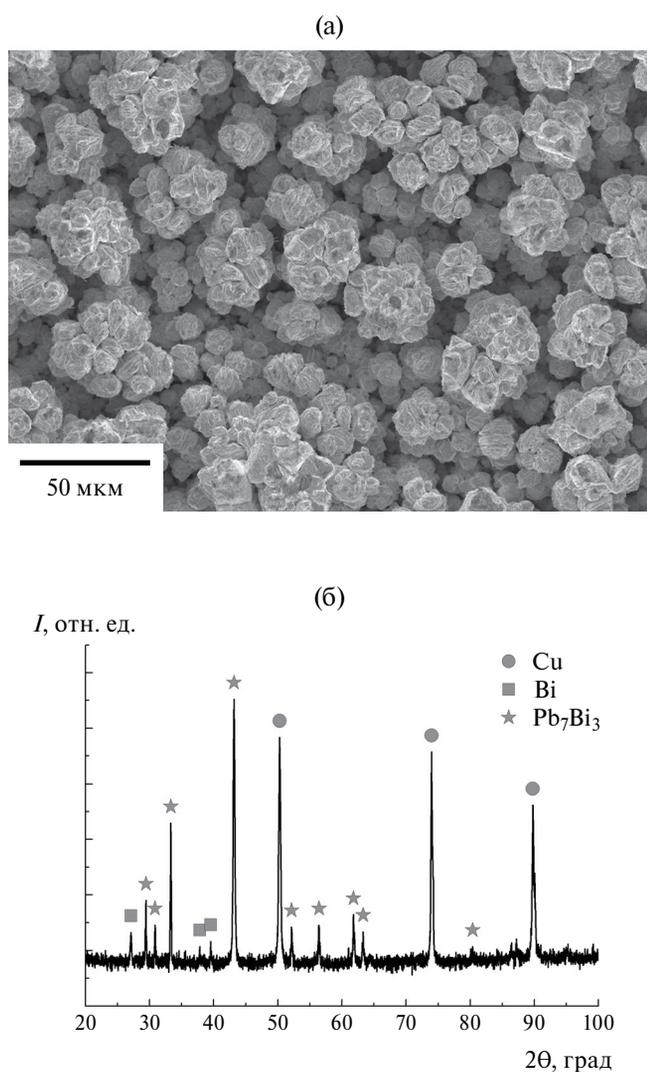
**Рис. 5.** Фазовая диаграмма для сплавов Pb–Bi (воспроизведена на основании данных работы [7]) и экспериментальные точки, отвечающие составу осадков, полученных в ходе данной работы. Состав осадков определен при помощи инверсионной вольтамперометрии.

При этом для осадков из разных областей наблюдается разная микроструктура. Для осадков, соответствующих области сосуществования  $\epsilon$ -фазы и твердого раствора на основе висмута (77 ат. % Bi по данным ИВА), характерно формирование нитевидных частиц с диаметром около 200 нм и пластинчатых частиц с латеральным размером около 10 мкм и толщиной также около 200 нм (рис. 6а). При уменьшении содержания висмута в осадке до 33 ат. % его микроструктура изменяется: образуются плотные агломераты неправильной формы со средним размером до 10 мкм, а также в небольшом количестве присутствуют частицы пластинчатой и нитевидной формы (рис. 6б). В образцах с еще более низким содержанием висмута присутствуют только крупные агломераты размером 1–10 мкм. Такая морфология осадка воспроизводится как на Au/Si При содержании 22 ат. % Bi (рис. 6в), так и на медных подложках При содержании 27 ат. % Bi (рис. 7а).

Фазовый состав наиболее однородных по микроструктуре осадков был изучен методом рентгенофазового анализа. На рис. 7б представлена рентгенограмма образца, содержащего 27 ат. % Bi, осажденного на медную подложку. В образце преобладает  $\epsilon$ -фаза, также наблюдаются пики медной подложки и фазы висмута. Несовпадение наблюдаемых в образце фаз с предсказанными фазовой диаграммой может



**Рис. 6.** Изображения, полученные методом растровой электронной микроскопии, для образцов, содержащих Bi, ат. %: 77 (а), 33 (б) и 22 (в).



**Рис. 7.** РЭМ-изображение поверхности осадка, содержащего 27 ат. % Bi, сформированного из электролита состава, мМ: 18.4  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 0.8  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , 24.6 ЭДТА- $\text{Na}_2$  и 625  $\text{NaNO}_3$ , на медной подложке при потенциале осаждения  $-1.0$  В (а); и его рентгенограмма (б).

объясняться тем, что рост осадка происходит в неравновесных условиях, в то время как фазовая диаграмма описывает состояние равновесной системы. В то же время полученные результаты говорят о том, что электроосаждение позволяет получить  $\epsilon$ -фазу, обладающую наиболее интересными электрофизическими свойствами в системе Pb–Bi.

Таким образом, в данной работе продемонстрирован синтез пленок в системе Pb–Bi, предложена методика анализа их состава методом инверсионной вольтамперометрии, позволяющая определять свинец и висмут. При совместном присутствии. Подобранные условия электроосаждения, приводящие к формированию  $\epsilon$ -фазы, являются важным результатом на пути к изучению ее электрофизических свойств и получению сверхпроводящих материалов на основе  $\text{Pb}_7\text{Bi}_3$ . В дальнейшем предложенные нами подходы могут быть распространены на процесс темплатного электроосаждения для синтеза и исследования низкоразмерных наноструктур  $\text{Pb}_7\text{Bi}_3$ , например, используя в качестве пористых матриц пленки анодного оксида алюминия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования были установлены параметры регистрации инверсионной вольтамперометрии на стеклоуглеродном вращающемся дисковом электроде, подходящие для определения содержания висмута и свинца. При совместном присутствии в диапазоне концентраций  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  М: время очистки 100 с, потенциал электроконцентрирования  $-0.6$  В, время электроконцентрирования 150 с, частота квадратной волны 25 Гц, изменение потенциала с амплитудой 20 мВ и шагом 2.5 мВ.

Показано, что При увеличении содержания висмута в трилонатном электролите, в котором одновременно присутствуют нитраты висмута и свинца, его содержание в осажденной пленке также увеличивается. При потенциале осаждения  $-1.0$  В относительно  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -электрода сравнения из электролита состава, мМ:  $18.4 \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $0.8 \text{ Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $24.6 \text{ ЭДТА-Na}_2$  и  $625 \text{ NaNO}_3$ , происходит преимущественно осаждение фазы  $\text{Pb}_7\text{Bi}_3$ . Найденная корреляция состава электролита и состава осадка может быть использована для направленного синтеза пленок и наноструктур в системе  $\text{Pb-Bi}$  с заданным соотношением компонентов, в том числе получения  $\epsilon$ -фазы со сверхпроводящими свойствами.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проведено с использованием оборудования ЦКП МГУ “Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование”, приобретенного в рамках национального проекта “Наука” и Программы развития МГУ.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-23-00984.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Niwata, M., Masutomi, R., and Okamoto, T., Magnetic-field-induced superconductivity in ultrathin Pb films with magnetic impurities, *Phys. Rev. Lett.*, 2017, vol. 119, p. 257001.
- Nguyen, T.D., Frydman, A., and Bourgeois, O., Investigation of specific heat in ultrathin two-dimensional superconducting Pb, *Phys. Rev. B*, 2020, vol. 101, p. 014509.
- Pinheiro, L.B.L.G., Jiang, L., Abbey, E.A., Chaves, Davi A.D., Chiquito, A.J., Johansen, T.H., Van de Vondel, J., Xue, C., Zhou, Y.-H., Silhanek, A.V., Ortiz, W.A., and Motta, M., Magnetic flux penetration in nanoscale wedge-shaped superconducting thin films, *Phys. Rev. B*, 2022, vol. 106, p. 224520.
- Zhang, A.-L., Jiang, W.-Y., Chen, X.-H., Zhang, X.-K., Lu, W.-L., Chen, F., Feng, Z.-J., Cao, S.-X., Zhang, J.-C., and Ge, J.-Y., Anomalous magnetization jumps in granular Pb superconducting films, *Curr. Appl. Phys.*, 2022, vol. 35, p. 32.
- Paul, S., Biswas, S., and Gupta, A.K., Micron size superconducting quantum interference devices of lead (Pb), *Supercond. Sci. Technol.*, 2017, vol. 30, p. 025017.
- Nuclear Energy Agency (2015), *Handbook on lead-bismuth eutectic alloy and lead properties, materials compatibility, thermal-hydraulics and technologies*, Paris: OECD Publishing, 2015. 949 p.
- Gokcen, N.A., The Bi-Pb (bismuth-lead) system, *J. Phase Equilibria*, 1992, vol 13, p. 21.
- Rasmussen, S.E. and Lundtoft, B., Crystal data for  $\text{Pb}_7\text{Bi}_3$ , a superconducting  $\epsilon$ -phase in the  $\text{Pb-Bi}$  system, *Powder Diffr.*, 1987, vol. 2, p. 28.
- Evetts, J.E. and Wade, J.M.A., Superconducting properties and the phase diagrams of the  $\text{Pb-Bi}$  and  $\text{Pb-In}$  alloy systems, *J. Phys. Chem. Solids*, 1970, vol. 31, p. 973.
- Gandhi, A.C., Chan, T.S., and Wu, S.Y., Phase diagram of  $\text{PbBi}$  alloys: structure-property relations and the superconducting coupling, *Supercond. Sci. Technol.*, 2017, vol. 30, p. 105010.
- Chang, M S., Mohd Salleh, M.A.A., and Halin, D.S.C., A short review: properties of superconducting solder, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2020, vol. 957, p. 012059.
- Huang, H.-C.W. and Gilbert, B.L., Preparation of  $\text{Pb-Bi}$  film by alloy evaporation I: film composition control, *Thin Solid Films*, 1982, vol. 91, p. 201.
- Li, P., Xie, K., Li, L., Li, X., Xia, Y., Zhang, R., and Qin, S., Epitaxial growth of one-monolayer  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x$  alloy films, *Phys. Status Solidi B*, 2022, vol. 259, p. 2200095.
- Strukov, G.V., Stolyarov, V.S., Strukova, G.K., and Zverev, V.N., The superconducting properties of nanostructured  $\text{Pb}_7\text{Bi}_3$  films obtained by pulse electroplating, *Physica C*, 2012, vol. 483, p. 162.
- Wang, X.-W., He, Z.-C., Li, J.-S., and Yuan, Z.-H., A facile method of fabricating  $\text{PbBi}$  alloy nanowires with controlled component proportion, *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 595, p. 221.
- Давыдов, А.Д., Волгин, В.М. Электрохимическое локальное безмасковое микро/нано размерное осаждение, растворение и оксидирование металлов и полупроводников (обзор). *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 56. [Davydov, A.D. and Volgin, V.M., Electrochemical local maskless micro/nanoscale deposition, dissolution, and oxidation of metals and semiconductors (a review), *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 52.]
- Goncharova, A.S., Napolskii, K.S., Skryabina, O.V., Stolyarov, V.S., Levin, E.E., Egorov, S.V., Eliseev, A.A., Kasumov, Yu.A., Ryazanov, V.V., and Tsirlina, G.A., Bismuth nanowires: electrochemical fabrication, structural features, and transport properties, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, vol. 22, p. 14953.
- Леонтьев, А.П., Напольский, К.С. Численное моделирование вольтамперограмм и хроноамперо-

- грамм для модифицированного пористой пленкой электрода. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 508. [Leontiev, A.P. and Napolskii, K.S., Numerical simulation of chronoamperograms and voltammograms for electrode modified with nanoporous film, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 741.]
19. Бограчев, Д.А., Кабанова, Т.Б., Давыдов, А.Д. Анализ влияния концентрационной зависимости тока обмена на электроосаждение металла в нанопорах темплата. *Электрохимия*. 2023. Т. 59. С. 501. [Bogachev, D.A., Kabanova, T.B., and Davydov A.D., Analysis of effect of concentration dependence of exchange current on metal electrodeposition into template nanopores, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 651.]
20. Ноян, А.А., Колесник, И.В., Леонтьев, А.П., Напольский, К.С. Электрокристаллизация металлов в каналах пористых пленок анодного оксида алюминия: реальная структура темплата и количественная модель электроосаждения. *Электрохимия*. 2023. Т. 59. С. 378. [Noyan, A.A., Kolesnik, I.V., Leontiev, A.P., and Napolskii, K.S., Electrocrystallization of metals in channels of porous films of anodic aluminum oxide: The real template structure and the quantitative model of electrodeposition, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 489.]
21. Волгин, В.М., Кабанова, Т.Б., Гнидина, И.В., Давыдов, А.Д. Моделирование формирования металлических микроструктур локальным электроосаждением на электропроводной подложке. *Электрохимия*. 2023. Т. 59. С. 483. [Volgin, V.M., Kabanova, T.B., Gnidina, I.V., and Davydov, A.D., Modeling of the metal microstructure formation by local electrodeposition onto conducting substrates, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 635.]
22. Jordan, M., *Electrodeposition of lead and lead alloys, in Modern electroplating*, Schlesinger, M. and Paunovic, M., New Jersey, NJ: Wiley, 2010. p. 249.
23. Fil', T.I., Khimchenko, Yu.I., Isai, V.N., and Romanova, A.V., Electrodeposition and an X-ray structural study of fine lead-bismuth alloy powders, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, 1977, vol. 16, p. 167.
24. Поветкин, В.В., Шиблева, Т.Г. Электроосаждение и свойства сплавов висмута с легкоплавкими металлами. *Защита металлов*. 2006. Т. 42. № 5. С. 557. [Povetkin, V.V. and Shibleva, T.G., Electrodeposition and properties of bismuth alloys with low-melting metals, *Protection of Metals*, 2006, vol. 42, no. 5, p. 516.]
25. Сохраняева, А.С., Статкус, М.А., Цизин, Г.И., Золотов, Ю.А. Жидкостно-хроматографическое определение фенолов после проточного сорбционного концентрирования на сорбенте Strata-X. *Журн. аналит. химии*. 2010. Т. 65. № 11. С. 1181. [Sokhranyaeva, A.S., Statkus, M.A., Tsizin, G.I., and Zolotov, Y.A., Determination of phenols by liquid chromatography after online adsorption preconcentration on the Strata-X adsorbent, *J. Anal. Chem.*, 2010, vol. 65, no. 11, p. 1155.]
26. Выдра, Ф., Штулик, К., Юлакова, Э. *Инверсионная вольтамперометрия*, М.: Мир, 1980. 278 с. [Vydra, F., Štulík, K., and Yulakova, E., *Stripping voltammetry* (in Russian), Moscow: Mir, 1980. 278 p.]
27. Yang, M. and Hu, Z., Electrodeposition of bismuth onto glassy carbon electrodes from nitrate solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, vol. 583, p. 46.
28. Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Michael, J.R., Ritchie, N.W.M., Scott, J.H.J., and Joy, D.C., *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, New York: Springer New York, 2018. 550 p.

УДК 544.653.3

## ОСАЖДЕНИЕ ДОПИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗОМ БИРНЕССИТА ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИИ ПЕРМАНГАНАТА И ФЕРРАТА(VI) В РАСТВОРЕ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

© 2024 г. Л. В. Пуголовкин<sup>a, \*</sup>, Э. Е. Левин<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

<sup>b</sup>ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\*e-mail: leoff@elch.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 11.10.2023 г.

После доработки 08.12.2023 г.

Принята к публикации 10.01.2024 г.

Восстановление перманганата на вращающемся дисковом электроде в щелочных условиях сопровождается ингибированием осаждающимся бирнесситом. При добавлении в раствор феррата(VI) калия ингибирование усиливается. В эксперименте с осаждением при потенциалах ингибирования выявлена возможность получения электродного материала на основе допированного железом бирнессита. Показано, что он является однофазным и структурно сильно разупорядоченным. Содержание Fe изменяется от 0 до 10 мол. % по отношению к Mn при увеличении содержания феррата(VI) в растворе осаждения. Потенциалы перезарядки бирнессита сдвигаются, что показано при помощи циклической вольтамперометрии. Допирование позволяет существенно увеличить скорость реакции выделения кислорода, и величины удельных токов возрастают вместе с увеличением содержания железа в бирнессите. Тафелевский наклон снижается в 2.5 раза и составляет 53 мВ/дек для бирнессита, содержащего 10 мол. % Fe.

**Ключевые слова:** допированный железом бирнессит, ингибирование, электроосаждение, реакция выделения кислорода

DOI: 10.31857/S0424857024080022, EDN:PPDDYP

## DEPOSITION OF IRON DOPED BIRNESSITE DURING SIMULTANEOUS ELECTROREDUCTION OF PERMANGANATE AND FERRATE(VI) IN SODIUM HYDROXIDE SOLUTION

© 2024 г. L. V. Pugolovkin<sup>a, \*</sup> and E. E. Levin<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Moscow State University, Moscow, Russian Federation

<sup>b</sup>FSRC “Crystallography and Photonics” RAS, Moscow, Russian Federation

\*e-mail: leoff@elch.chem.msu.ru

Received October 11, 2023; revised December 8, 2023; accepted January 10, 2024

The reduction of permanganate on rotating disk electrode is accompanied by inhibition of precipitating birnessite. Addition of potassium ferrate(VI) leads to an increase of inhibition. The obtaining of electrode material based on Fe-doped birnessite under alkaline conditions is demonstrated in experiment with deposition at inhibition potentials. This birnessite is single-phase and highly disordered. Fe content varies from 0 to 10 mol. % in respect to Mn with increasing ferrate(VI) content in deposition solution. Recharging potentials of birnessite are shifted which is manifested by cyclic voltammetry. Doping allows to increase the rate of oxygen evolution reaction. Specific currents are increased with the iron content in birnessite. The Tafel slope is 53 mV/dec and decreased by 2.5 times for birnessite containing 10 mol. % Fe.

**Keywords:** iron doped birnessite, inhibition, electrodeposition, oxygen evolution reaction

## ВВЕДЕНИЕ

Различные материалы на основе бирнессита ( $M_xMnO_2 \cdot yH_2O$ ,  $M$  – катион щелочного металла) представляют интерес в связи с возможностью их применения в суперконденсаторах [1], различных каталитических устройствах [2–4], а также в качестве адсорбентов для очистки воды от загрязнений [5]. Возрастающий интерес вызывает возможность модифицирования и улучшения свойств бирнессита путем допирования ионами переходных металлов:  $Cu$ ,  $Co$  [6],  $Zn$  [7],  $Ni$  [8],  $Cr$  [9],  $Mo$  [10],  $Fe$  [11, 12] и другими. Допирование  $Fe$  возможно как при химическом синтезе [11, 13], так и при анодном электрохимическом осаждении бирнессита [12] в интервале отношений  $Fe/Mn$  по меньшей мере 20 мол. % [13]. В ряде случаев допирование приводит к повышению перезаряжаемой емкости [11, 12], удельной проводимости материала [11], улучшению каталитических и адсорбционных свойств [13, 14].

Большинство известных примеров получения допированного железом бирнессита относится либо к нейтральным, либо к слабощелочным средам. В то же время осаждение бирнессита из перманганата в сильнощелочных растворах [15, 16] предпочтительно, поскольку в этом случае возможно дальнейшее функционирование получаемого материала в тех же условиях, в которых происходит синтез, что повышает его устойчивость к деградации. Допирование  $Fe$  в форме низковалентных соединений, чаще всего фигурирующее в синтезах [11–13], в этом случае невозможно в силу крайне низкой их растворимости в щелочах [17]. Однако существует возможность введения железа в растворы осаждения в виде растворимого феррат(VI)-аниона. Его электровосстановление в щелочных условиях происходит с образованием нерастворимых оксидов железа, что показано ранее на золотом электроде [18]. При наличии в растворах осаждения одновременно перманганата и феррата(VI) существует возможность получения смешанных фаз, причем не исключено также образование индивидуальных допированных фаз [11, 13].

Процесс электровосстановления феррата(VI) изучен недостаточно, а данные по влиянию перманганата на него отсутствуют. В связи с этим было предпринято изучение восстановления перманганата и феррата(VI) при совместном присутствии. Сравнительные

эксперименты в растворах индивидуальных анионов также рассмотрены. С целью поиска возможности получения допированного железом бирнессита были проведены эксперименты по осаждению из смешанных растворов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимические измерения проводили на установке с вращающимся дисковым электродом Вольта EM-04 с использованием потенциостата Autolab PGSTAT100 (EcoChemie, Netherlands). Рабочим электродом выступал полированный диск из углесталла диаметром 2 мм. Перед измерениями электрод поляризовали в течение 5 с в 1 М  $NaOH$  при потенциале 1.9 В ( $HgO/Hg$ ). В качестве электрода сравнения использовали оксидно-ртутный в 1 М  $NaOH$ , в шкале которого приведены все потенциалы ниже, если не указано иное. Вспомогательным электродом служила платиновая пластинка.

Растворы готовили с использованием  $KMnO_4$  (перекристаллизованный из “ч.”). В качестве фонового электролита во всех экспериментах использовали 1 М  $NaOH$  (Acros Organics “ос.ч.” 50%) в воде Mill-Q (18 МОм см).  $K_2FeO_4$  получали с помощью самоподдерживающегося высокотемпературного синтеза, методика которого описана ранее [19]. Концентрацию феррата(VI) в растворах определяли спектрофотометрически, используя величину поглощения 1150 л/(см моль) при 510 нм [20]. Поскольку феррат(VI) нестабилен, растворы готовили непосредственно перед измерениями. Снижение концентрации феррата составляло не более 10% через 30 мин после приготовления раствора.

Вольтамперограммы в растворах перманганата и феррата регистрировали, начиная линейную развертку потенциала с крайнего положительного значения 0.7 В. Фоновые кривые вычитали. Ток  $i$  нормировали на геометрическую площадь электрода. После каждого эксперимента электрод очищали при помощи раствора шавелевой кислоты и последующей промывкой водой.

Для изучения электрохимического поведения бирнессита его осаждение проводили из растворов, содержащих 20 мМ  $KMnO_4$  с добавками феррата(VI) калия до общих концентраций железа  $c(Fe)$  от 0.075 до 1.2 мМ в 1 М  $NaOH$ . Сравнительные эксперименты проводили в растворе без добавки феррата(VI). Осаждение осуществляли в потенциостатическом режиме при потенциале  $-0.05$  В, типичный заряд при

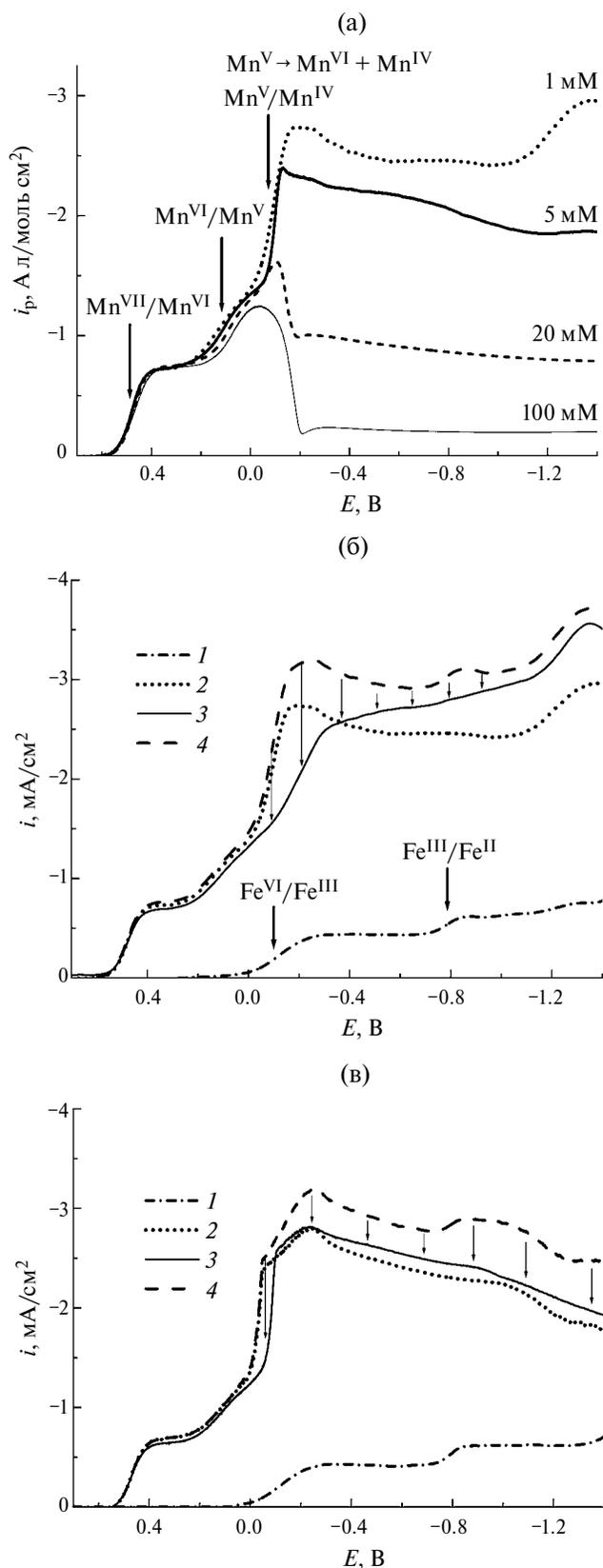
осаждении составлял  $0.71 \text{ Кл/см}^2$  (загрузка  $m_d$  равна  $169 \text{ мкг/см}^2$  в расчете на безводный бирнессит [15]). Электрохимические отклики бирнесситов регистрировали в фоновом растворе после деаэрирования аргоном в течение 20 мин.

Препаративное осаждение проводили с использованием подложки из стеклоглерида площадью  $21 \text{ см}^2$ , заряд при осаждении составлял  $1.06 \text{ Кл/см}^2$ . Рентгеновские дифрактограммы измеряли на настольном дифрактометре Panalytical Aeris в области углов  $2\theta = 6\text{--}75^\circ$ . Морфологию поверхности и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 6490 LV с вольфрамовым катодом. Микроанализ проводили на приставке INCA X-sight фирмы Oxford Instruments. Количественную обработку спектров проводили безэталоным методом с использованием программы Microanalysis Suite фирмы Oxford Instruments. Состав определяли по 10–15 точкам образца, после чего полученные результаты усредняли, определяя достоверный интервал. Пример спектра приведен на рис. 1.

Спектры комбинационного рассеяния (КР-спектры) измеряли при помощи спектрометра DXRxi Raman Imaging Microscope (Thermo Scientific) с лазером 532 нм. Мощность пучка составляла 2 мВт, время экспозиции в одной точке – не более 1 с. Серию из 50–200 спектров усредняли. Для измерения образцы, полученные после препаративного осаждения, фиксировали между кварцевыми стеклами в капле воды во избежание их разложения из-за нагревания.

Для регистрации оптических спектров поглощения бирнессит осаждали на поверхность стекла с электропроводным слоем из оксида олова, допированного фтором (FTO, 18 Ом см). Спектры измеряли с использованием оптоволоконного спектрофотометра Ocean Optics USB2000 с источником света DH-2000. Спектры регистрировали, помещая подложки в кварцевую кювету с длиной оптического пути 1 см, наполненную 1 М NaOH. Поглощение исправляли на фоновые значения, полученные для подложек без осадков.

Для сравнительных экспериментов регистрировали спектр катодно осажденного  $\text{FeOOH}$  на FTO при потенциале  $-0.05 \text{ В}$  из раствора  $0.6 \text{ мМ}$



**Рис. 1.** Нормированные вольтамперограммы (а), зарегистрированные в растворах  $\text{KMnO}_4$  с различными концентрациями, указанными около соответствующих кривых. Вольтамперограммы при 100 (б) и 2 мВ/с (в), зарегистрированные в растворах  $0.3 \text{ мМ K}_2\text{FeO}_4$  (1),  $1 \text{ мМ KMnO}_4$  (2),  $1 \text{ мМ KMnO}_4 + 0.3 \text{ мМ K}_2\text{FeO}_4$  (3) и кривые (4), отвечающие сумме кривых 1 и 2. Скорость вращения – 900 об/мин.

$K_2FeO_4$  в течение 30 мин. Полученный осадок растворяли в 1 М HCl и определяли содержание железа спектрофотометрически с фенантролином [21]. Исходя из полученного значения, находили  $m_d$ . Спектр коллоидного раствора  $Fe(OH)_3$  измеряли после полного разложения феррата(VI) в растворе известной концентрации, на что требовалось несколько часов. Для минимизации возможных ошибок, связанных с осаждением коллоидных частиц, раствор помещали в ультразвуковую ванну непосредственно перед измерением спектров. Полученную величину оптической плотности относили к единице площади, получая формальное значение  $m_d$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическое восстановление перманганата в щелочных растворах при низких концентрациях подробно рассмотрено ранее [15] с учетом более старых публикаций. При сравнительно низких концентрациях (1–2 мМ, рис. 1а) наблюдаются три волны восстановления. Первые две волны отвечают процессам  $Mn^{VII}/Mn^{VI}$  и  $Mn^{VI}/Mn^V$  с потенциалами 0.476 и 0.116 В. Третья волна при потенциале  $-0.094$  В накладывается на предыдущую волну, а в области ее предельного тока наблюдается сложный минимум. Форма этой волны обусловлена одновременным протеканием ряда процессов: восстановлением  $Mn^V/Mn^{IV}$ , диспропорционированием  $Mn^V$  на  $Mn^{IV}$  и  $Mn^{VI}$ , а также осаждением бирнессита на поверхность электрода, приводящим в конечном итоге к ингибированию тока и появлению минимума [15].

Для сопоставления вкладов различных процессов тока были нормированы на соответствующие концентрации ( $i_p$ ). По мере увеличения концентрации  $KMnO_4$  от 5 до 100 мМ происходит снижение  $i_p$  в области третьей волны (рис. 1а), что указывает на увеличение ингибирования, т. е. ускорение образования бирнессита на поверхности электрода. Одновременно происходит смещение потенциала снижения тока (начала области минимума) в сторону положительных значений, т. е. область ингибирования расширяется. Сдвиг потенциала второй волны в сторону меньших значений с ростом концентрации также связан с ингибированием и обусловлен процессами образования бирнессита на поверхности электрода, начинающимися одновременно с появлением в растворе  $Mn^V$  [15].

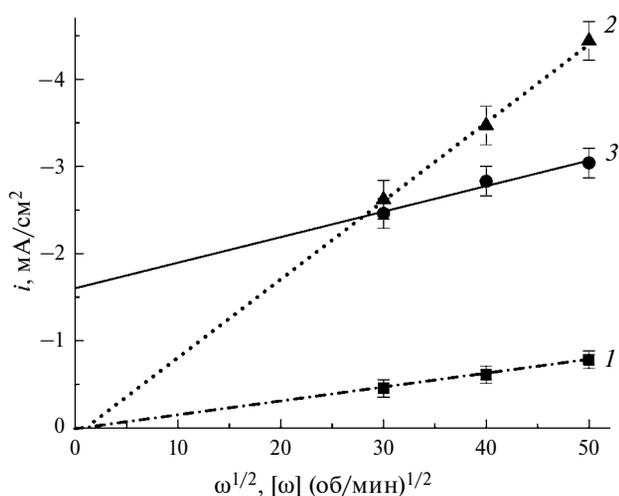
Снижение скорости развертки потенциала оказывает заметное влияние на форму вольтамперограмм в области третьей волны, в то время как первые две волны остаются неизменными (рис. 1б, 1в, кривые 2). При снижении скорости развертки начальный участок третьей волны смещается в сторону более высоких значений потенциала, указывая на ускорение реакции (рис. 1б, кривая 2). Это может быть связано с быстрым накоплением оксида марганца на поверхности электрода при низких скоростях развертки, катализирующего диспропорционирование  $Mn^V$  и его дальнейшее восстановление [22]. В области предельного тока наблюдается изменение наклона и его снижение, указывающее на рост ингибирования при низких потенциалах, что связано с образованием очень большого количества бирнессита на поверхности, блокирующего реакцию, как наблюдалось в растворах высоких концентраций (рис. 1а). Влияние скорости развертки на положение волн монотонно в исследованном интервале величин ( $2 \div 100$ ) мВ/с. Итоговый вид кривых определяется сложной зависимостью скорости разряда ионов в условиях осаждения оксида марганца, блокирующего процессы в различной степени в зависимости от толщины и потенциала [15].

Электрохимическое восстановление феррата(VI) изучалось в работах [23, 24]. Термодинамический потенциал  $Fe^{VI}/Fe^{III}$  составляет 0.613 В [25], однако первая волна восстановления на платине, соответствующая этому переходу, находится при потенциале (0.36–0.43) В [23] и является необратимой. В случае углеситалла (рис. 1б, кривая 1) эта волна существенно заторможена и смещена до  $-0.118$  В. Вторая волна  $Fe^{III}/Fe^{II}$  находится при  $-0.79$  В и лучше соотносится с литературными данными ( $-0.6 \dots -0.78$ ) В [23, 24]. Эта волна также сдвинута к более отрицательным значениям по сравнению с термодинамическим значением  $-0.654$  [25]. Коэффициент диффузии для первой волны составляет  $0.81 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Прямое сопоставление этой величины с литературными данными невозможно, так как имеющиеся значения получены в более концентрированных (и более вязких) растворах щелочей и варьируются от  $0.367 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с для ртутного до  $0.590 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с для платинового электродов [24]. С учетом различия значений вязкости для растворов 6 М КОН и 1 М NaOH  $\sim 1.7$  раз [26], можно заключить, что полученная на углеситалловом электроде величина попадает в указанный интервал. Значения

коэффициентов диффузии из работы [23] являются аномально низкими, поскольку получены из экспериментов на высокодисперсной платиновой черни, и не могут сравниваться прямо.

Образующиеся при восстановлении феррата(VI) различные малорастворимые оксиды  $\text{Fe}^{\text{III}}$  потенциально способны блокировать поверхность электрода аналогично бирнесситу. Однако никаких признаков этого эффекта не наблюдается при измерении с низкими скоростями развертки (рис. 1в, кривая 1). Более того, между концентрацией феррата(VI) и током для первой волны существует пропорциональность, что показано ранее при помощи полярографии [24]. Возможной причиной отсутствия самоингибирования может являться высокая пористость осадков, образующихся на поверхности электрода при восстановлении феррата(VI) [18]. Нельзя исключить возможность восстановления феррата непосредственно на поверхности образующихся оксидов  $\text{Fe}^{\text{III}}$  [23] без заметного в условиях эксперимента (рис. 1) снижения скорости процесса.

При одновременном присутствии  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  и  $\text{KMnO}_4$  в растворе (рис. 1б, кривая 3) положение первых двух волн перманганата практически не изменяется, в то время как третья волна сдвигается в сторону отрицательных значений и меняется наклон в области ее предельного тока. Сдвиг может быть обусловлен изменениями локальных концентраций участвующих ионов и



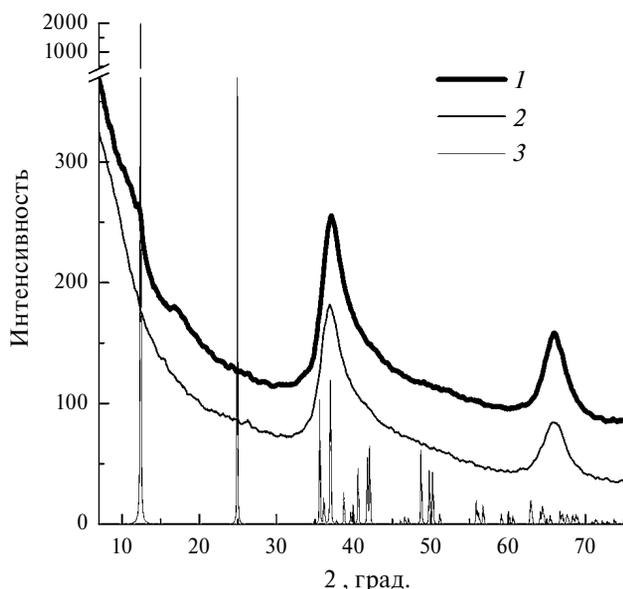
**Рис. 2.** Величины токов в зависимости от корня из скорости вращения в растворах 0.3 мМ  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  (1), 1 мМ  $\text{KMnO}_4$  (2), 1 мМ  $\text{KMnO}_4$  + 0.3 мМ  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  (3), измеренные при потенциале  $-0.3$  В. Скорость развертки потенциала  $-100$  мВ/с.

скоростей протекания химических стадий. Например,  $\text{Fe}^{\text{VI}}$  и  $\text{Mn}^{\text{V}}$  могут взаимодействовать, что приведет к изменению общей скорости процесса по аналогии с  $\text{Mn}^{\text{VII}}$  и  $\text{Mn}^{\text{V}}$  [22]. Ток в смешанном растворе (кривая 3) оказывается ниже суммы токов (кривая 4) восстановления индивидуальных анионов в области потенциалов отрицательнее 0 В (указано стрелками). Усиление ингибирования может быть обусловлено торможением восстановления феррата(VI) осаждающимся оксидом марганца. Однако в области (0 ...  $-0.3$ ) В снижение оказывается существенно больше значения тока индивидуального феррата(VI), что указывает на взаимное ингибирование обоих процессов.

При низких скоростях развертки в смешанном растворе ток (рис. 1в, кривая 3) оказывается близок к току в растворе индивидуального  $\text{KMnO}_4$  (рис. 1в, кривая 2). Слабый сдвиг третьей волны восстановления перманганата при добавке феррата(VI) указывает на уменьшение влияния последнего, поскольку общая скорость определяется процессами восстановления перманганата и осаждения бирнессита.

Токи, измеренные в индивидуальных растворах  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  на участках, близких к предельным значениям, пропорциональны корню из скорости вращения  $\omega$ , что указывает на формальный диффузионный контроль реакций (рис. 2, кривые 1 и 2). В смешанном растворе прямая пропорциональность нарушается (кривая 3), что свидетельствует о возникновении смешанного режима реакции.

С помощью измерения оптических спектров смешанных растворов и сопоставления их с суммами спектров индивидуальных анионов было подтверждено, что феррат(VI) не взаимодействует с анионами  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{MnO}_4^{2-}$  с заметными скоростями, т. е. наблюдаемые эффекты ингибирования (рис. 1) связаны с процессами совместного восстановления анионов до более низких степеней окисления. Поэтому оба свидетельства отклонения электрохимического поведения от аддитивности (рис. 1б, рис. 2) указывают на возникновение взаимного влияния процессов восстановления анионов и, как следствие, процессов осаждения оксидов. Поскольку область ингибирования достаточно широка, то для тестового осаждения был выбран потенциал, отвечающий началу самоингибирования перманганата ( $-0.05$  В). Восстановление железа из феррата(VI) при этом не осложнено образованием  $\text{Fe}^{\text{II}}$  [23, 24]. Соотношение концентраций



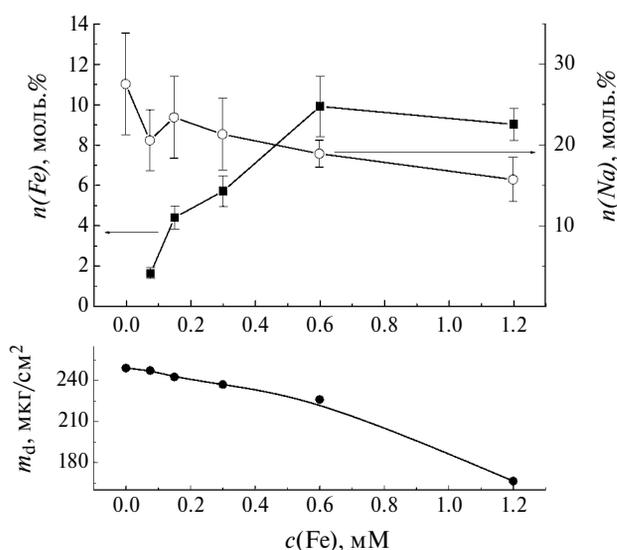
**Рис. 3.** Дифрактограммы бирнесситов, полученных из растворов 20 мМ  $\text{KMnO}_4$  (1) и 20 мМ  $\text{KMnO}_4$  + 0.3 мМ  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  (2). Заряд осаждения 1.05 Кл/см<sup>2</sup>. Рефлексы (3) относятся к расчетной дифрактограмме химически синтезированного бирнессита состава  $\text{Na}_{0.58}\text{Mn}_2\text{O}_4 \times 1.5\text{H}_2\text{O}$  [30].

$\text{KMnO}_4$  и  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  при осаждении было увеличено в пользу перманганата, чтобы заведомо избежать образования избытка малорастворимых соединений  $\text{Fe}^{\text{III}}$ .

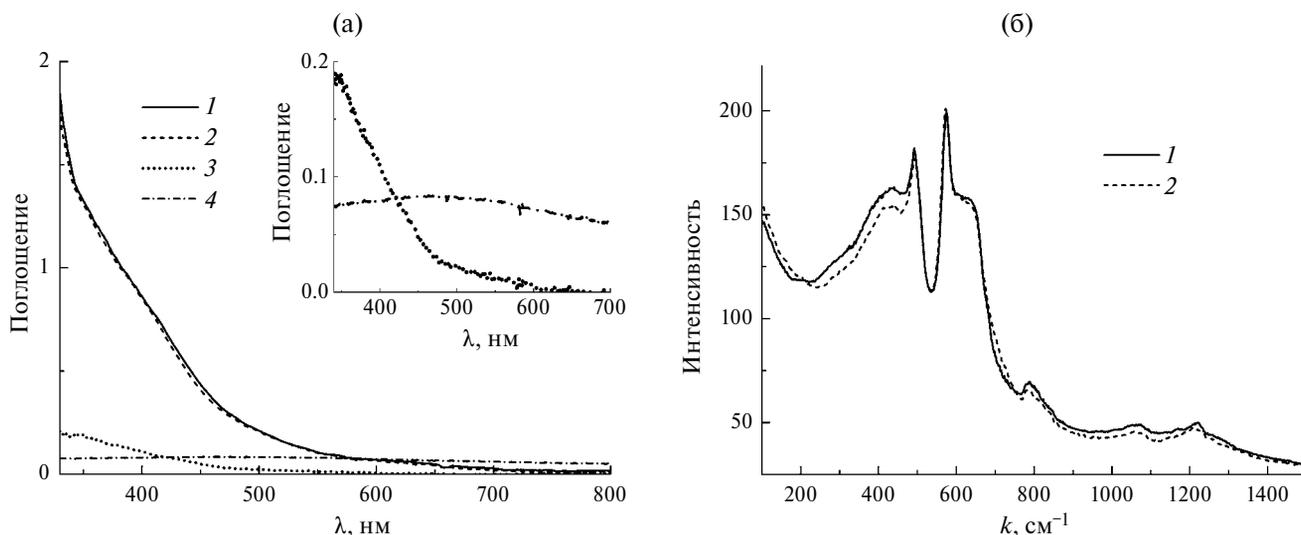
Потенциостатическое осаждение из раствора перманганата приводит к получению структурно разупорядоченной слоистой фазы бирнессита (рис. 3, кривая 1). На дифрактограмме вместо острых рефлексов, отвечающих хорошо закристаллизованному бирнесситу (рис. 3, вертикальные линии), наблюдаются уширенные и смещенные полосы [15]. Два асимметричных рефлекса при 37.2 и 66.0 град. отвечают внутрислойному упорядочению [27, 28]. Межслоевое упорядочение почти отсутствует, на что указывают слабые рефлексы при 11.2 и 17.0 град. Наблюдаемая картина соответствует турбостратно-искаженному бирнесситу [29]. Осадок, полученный из смешанного раствора (рис. 3, кривая 2), характеризуется полным отсутствием межслоевых рефлексов, что свидетельствует о росте разупорядочения. Отсутствие каких-либо новых рефлексов на дифрактограмме указывает на отсутствие других фаз. Это позволяет предположить, что железо в ходе осаждения встраивается в структуру бирнессита, а не соосаждается отдельной фазой.

Допированный бирнессит, получаемый путем химического синтеза, в большинстве случаев характеризуется наличием межслоевых рефлексов, интенсивность которых падает при введении в растворы осаждения железа [11]. Снижение интенсивности вплоть до исчезновения наблюдается при высоких содержаниях железа 10–15 мол. % [13]. Можно заключить, что увеличение межслоевого разупорядочения с ростом содержания железа при катодном осаждении (рис. 3) качественно согласуется с данными по химически синтезированным бирнесситам.

По мере увеличения содержания феррата(VI) в растворе происходит снижение  $m_d$  при одинаковом пропущенном заряде (рис. 4), что указывает на уменьшение выходов по току. Содержание железа  $n(\text{Fe})$  в образцах бирнессита, определенное методом РСМА, быстро возрастает до ~10 мол. % при увеличении  $c(\text{Fe})$  до 0.6 мМ, после чего рост замедляется (рис. 4). Соотношение Fe/Mn возрастает в ~3 раза по сравнению с соотношением в растворе осаждения. Содержание натрия  $n(\text{Na})$  при этом снижается. Во всех образцах обнаруживается незначительное количество К на уровне 0.1 мол. %. С учетом ранее проведенного анализа недопированного бирнессита [15], состав полученных образцов можно представить как  $\text{K}_{0.001}\text{Na}_x\text{Fe}_y\text{MnO}_2 \times 0.54\text{H}_2\text{O}$ , где  $x = (0.28-0.16)$ ,  $y = (0.016-0.1)$ .



**Рис. 4.** Содержание Fe и Na в бирнессите в зависимости от количества феррата в растворе осаждения, полученное из спектров РСМА, и величина загрузки бирнессита при постоянном заряде осаждения 1.05 Кл/см<sup>2</sup>.



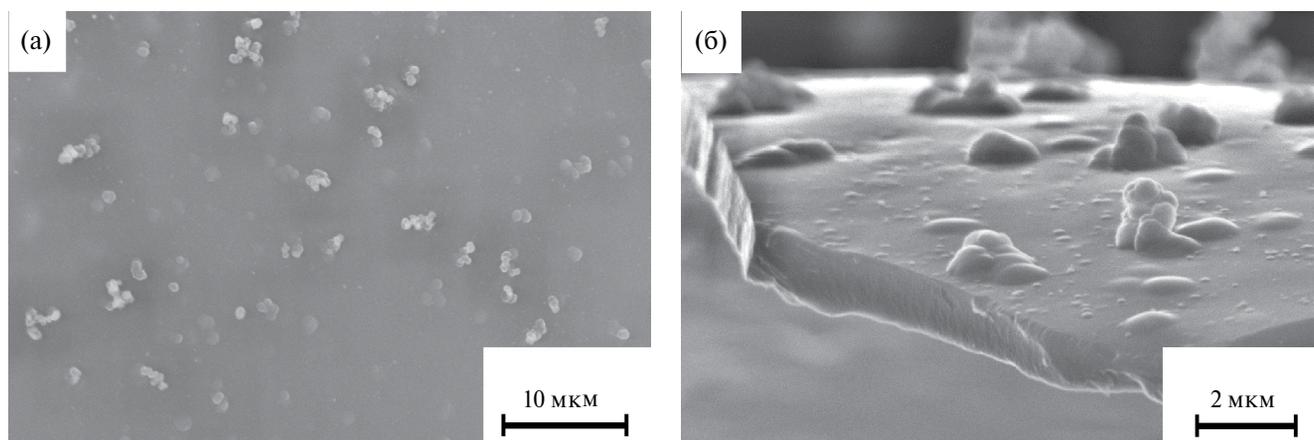
**Рис. 5.** Оптические (а) и КР-спектры (б) бирнесситов, полученных из растворов 20 мМ  $\text{KMnO}_4$  (1) и 20 мМ  $\text{KMnO}_4$  + 0.6 мМ  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  (2). Заряды осаждения для оптических спектров составляют 0.15 Кл/см<sup>2</sup> ( $m_d = 47$  мкг/см<sup>2</sup>), для КР-спектров – 1.05 Кл/см<sup>2</sup>. Оптические спектры осажденного электрохимически  $\text{FeOOH}$  с  $m_d = 5$  мкг/см<sup>2</sup> на ФТО(3) и коллоидного  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  с  $m_d = 6$  мкг/см<sup>2</sup> (4) приведены слева и увеличены на врезке (а).

Катодное осаждение из растворов индивидуального феррата(VI) приводит к образованию  $\text{FeOOH}$  [18], в то время как при непосредственном разложении феррата в растворе не исключено образование коллоидного  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  [23] и ряда других гидроксидов [31]. Поскольку такие продукты могут быть аморфными, то рентгенофазовый анализ является недостаточно чувствительным для их выявления при низких концентрациях. Поэтому было проведено количественное сопоставление оптических спектров полученных бирнесситов (рис. 5а, кривые 1 и 2) со спектрами электроосажденного  $\text{FeOOH}$  и коллоидного  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (рис. 5а, кривые 3 и 4). Величины поглощений для спектров этих гидроксидов отвечают формальному содержанию железа 10 мол. % от количества Mn в составе допированного бирнессита (кривая 2), полученного на основе данных РСМА. Оптический спектр бирнессита (кривая 1) практически не меняется при допировании (кривая 2), а в областях  $\sim 500$  и  $< 400$  нм полностью отсутствует рост поглощения (рис. 5а, кривые 1 и 2). Следовательно,  $\text{FeOOH}$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  не образуются в заметных количествах при электроосаждении из смешанных растворов.

КР-спектр бирнессита, полученного из индивидуального  $\text{KMnO}_4$ , приведен на рис. 5б (кривая 1). Наблюдаемый набор полос отвечает различным колебаниям в решетке бирнессита [32]. Уширение линий и их взаимное перекрывание

характерно для сильно разупорядоченного бирнессита [33]. Отсутствие каких-либо новых полос при допировании (кривая 2) независимо подтверждает вывод об отсутствии примесных фаз гидроксидов  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . При допировании наблюдается выраженное уменьшение интенсивности полосы при  $434 \text{ см}^{-1}$ , отвечающей несимметричным продольным колебаниям сильно адсорбированных ионов щелочного металла в октаэдрах  $\text{NaO}_6$  [32, 34]. В совокупности с данными РСМА об убыли натрия при допировании (рис. 4) это указывает на снижение их количества в структуре допированного бирнессита. Незначительное снижение интенсивности полосы при  $622 \text{ см}^{-1}$ , отвечающей продольным симметричным колебаниям  $\text{MnO}_6$ , и сдвиг полосы при  $575 \text{ см}^{-1}$  до  $573 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий колебаниям  $\text{MnO}_6$  в базальной плоскости, указывают на изменение структуры слоя бирнессита при включении железа [35].

Добавки железа не оказывают заметного влияния на морфологию, толщину и адгезионные свойства бирнессита при его допировании. Пример поверхности и скола приведены на рис. 6. Поверхность осадка (рис. 6а) равномерная с отдельными глобулярными частицами коллоидного диоксида марганца, неизбежно возникающего в растворах осаждения. На сколе осадок однородный и равномерно плотный по толщине (рис. 6б), в отличие от допированных бирнесситов, получаемых химически [11, 13]

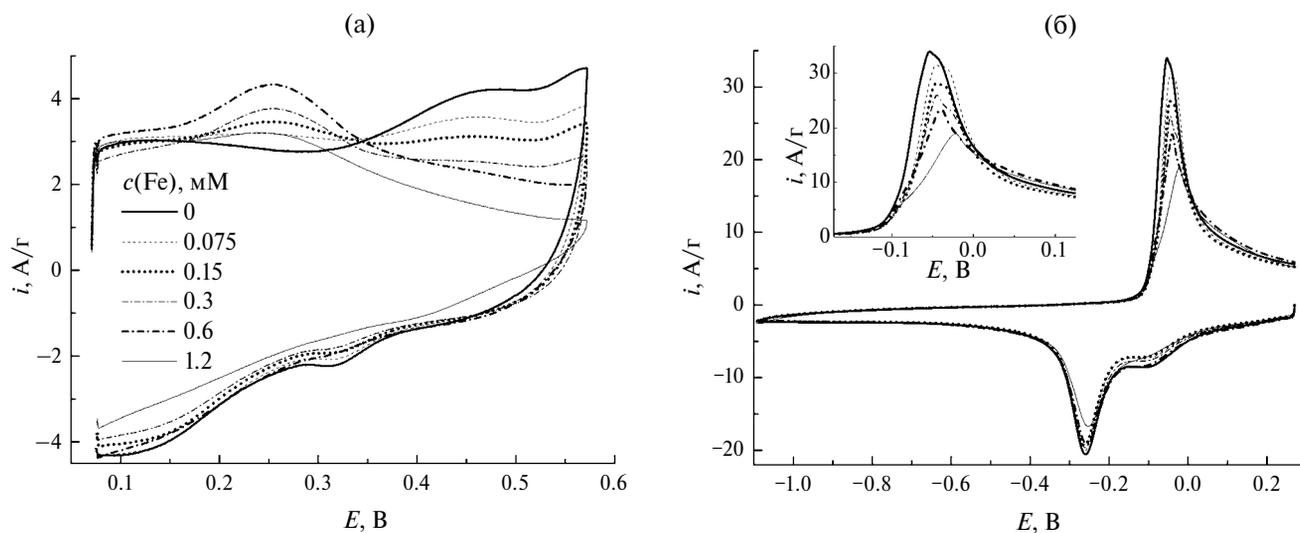


**Рис. 6.** Микрофотографии поверхности (а) и скола (б) бирнессита, полученного из раствора 20 мМ  $\text{KMnO}_4$  + 0.3 мМ  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ . Заряд осаждения 1.05 Кл/см<sup>2</sup>.

и состоящих из пластинчатых кристаллов микронного и субмикронного размера. Различие в морфологии обусловлено структурно-фазовыми отличиями бирнесситов, получаемых различными способами.

Вольтамперограммы бирнессита характеризуются наличием различных более или менее выраженных максимумов, связанных с процессами изменения структуры при интеркаляции/деинтеркаляции ионов электролита в межслоевое пространство [32]. Наиболее явно эти процессы можно проследить при очень низких скоростях развертки потенциала, либо при

перезарядке в растворах с достаточной буферной емкостью, например щелочных, когда обратимость процессов высока и отсутствуют проблемы с доступностью интеркалирующих ионов [36]. Пример перезарядки бирнессита, полученного из индивидуального раствора перманганата, приведен на рис. 7а ( $c(\text{Fe}) = 0$  мМ). На анодной ветви вольтамперограммы наблюдается размытый максимум при потенциале 0.45 В. Сопоставление данных работ [32] и [36] позволяет заключить, что этот процесс связан с деинтеркаляцией сильно адсорбированных ионов Na и увеличением межслоевого

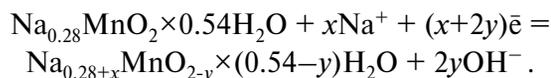


**Рис. 7.** Нормированные на величины загрузки вольтамперограммы бирнесситов в 1 М NaOH, полученных из растворов 20 мМ  $\text{KMnO}_4$  с различными добавками  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  в различных интервалах потенциалов. Скорость развертки потенциала – 10 мВ/с, заряд осаждения – 0.71 Кл/см<sup>2</sup>. Область максимума на анодной ветви вольтамперограммы (б) увеличена на врезке.

расстояния при перезарядке. При допировании железом ( $c(\text{Fe}) = 0.075 \text{ мМ}$ ) происходит уменьшение этого максимума и появление максимума при более отрицательном значении  $0.26 \text{ В}$ , т. е. наблюдается увеличение обратимости процесса. По мере роста содержания допанта максимум становится более выраженным ( $c(\text{Fe}) = 0.3\text{--}0.6 \text{ мМ}$ ), причем общие заряды циклов меняются слабо. Поскольку при допировании наблюдается уменьшение содержания  $\text{Na}$  (рис. 4), то изменение потенциала процесса следует связывать с уменьшением энергии связи сильно адсорбированных ионов  $\text{Na}$ , либо снижением энергетического барьера их деинтеркаляции. Нельзя исключить также сопряженное облегчение процесса интеркаляции воды за счет увеличения электростатического отталкивания соседних слоев при снижении количества заряд-компенсирующих ионов  $\text{Na}$  [32]. На катодных ветвях вольтамперограмм обратный процесс интеркаляции происходит в широком интервале потенциалов и характеризуется набором размытых максимумов [32], в связи с чем наблюдать изменение в их положении не удается.

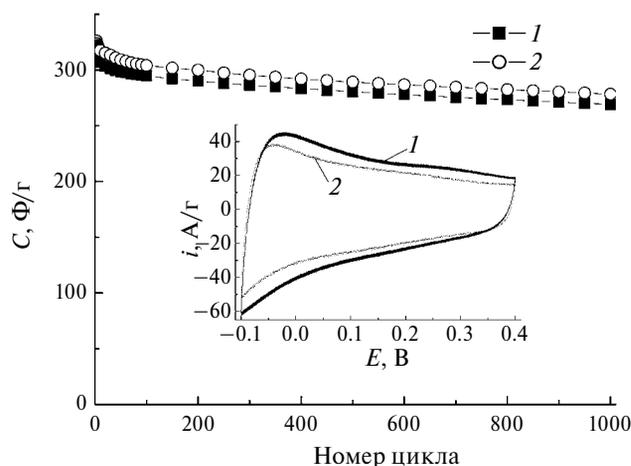
Перезарядка в области отрицательных потенциалов характеризуется наличием хорошо выраженных максимумов при  $-0.25 \text{ В}$  на катодной и  $-0.04 \text{ В}$  на анодной ветвях вольтамперограммы (рис. 7б,  $c(\text{Fe}) = 0 \text{ мМ}$ ). Допирование железом приводит к снижению их высоты и некоторому смещению потенциала на анодной ветви к более положительным значениям (рис. 7б, врезка). Поскольку эти максимумы отвечают процессу перезарядки, сопряженному с интеркаляцией-деинтеркаляцией слабо связанных ионов  $\text{Na}$  [32] в межслоевое пространство, то можно заключить, что допирование железом приводит к уменьшению их количества, как и сильно-связанных. Возможной причиной этого может быть как рост разупорядочения (рис. 3), способствующий снижению выигрыша в энергии при интеркаляции и повышению лабильности катионов, так и уменьшение доли центров  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ , способных перезарядаться [37]. Последнее может приводить к снижению общего заряда в анодной области при высоком содержании железа (рис. 7а,  $c(\text{Fe}) = 1.2 \text{ мМ}$ ).

Процесс перезарядки на примере состава бирнессита (без учета изменения содержания  $\text{K}$  и  $\text{Fe}$ ) можно представить следующим образом:



Заряд при перезарядке складывается из двойнослойной и интеркаляционной составляющих, точное разделение которых представляет собой сложную задачу. Грубая оценка интеркаляционного вклада, проведенная по величине площадей максимумов в катодной области (рис. 7б), дает величину  $0.34 \bar{e}/\text{Mn}$  для недопированного и  $0.28 \bar{e}/\text{Mn}$  для бирнессита с наиболее высоким содержанием железа. Заряд в анодной области (рис. 7а) составляет не более  $0.12 \bar{e}/\text{Mn}$ , причем большая часть этого заряда имеет двойнослойную составляющую.

Улучшение перезаряжаемых свойств бирнессита может быть достигнуто за счет изменения морфологии (увеличение пористости, уменьшения размера частиц), а также за счет изменения электрохимических свойств самого оксида, например смещения характеристических потенциалов перезарядки, глубины восстановления, увеличения электропроводности. Обсуждаемые в литературе примеры допирования железом позволяют повысить удельный заряд за счет изменения морфологии [11, 12]. Увеличение разупорядочения приводит к получению мелкодисперсных аморфных осадков, обладающих высокой удельной поверхностью. Поскольку осаждающийся из щелочных растворов бирнессит уже



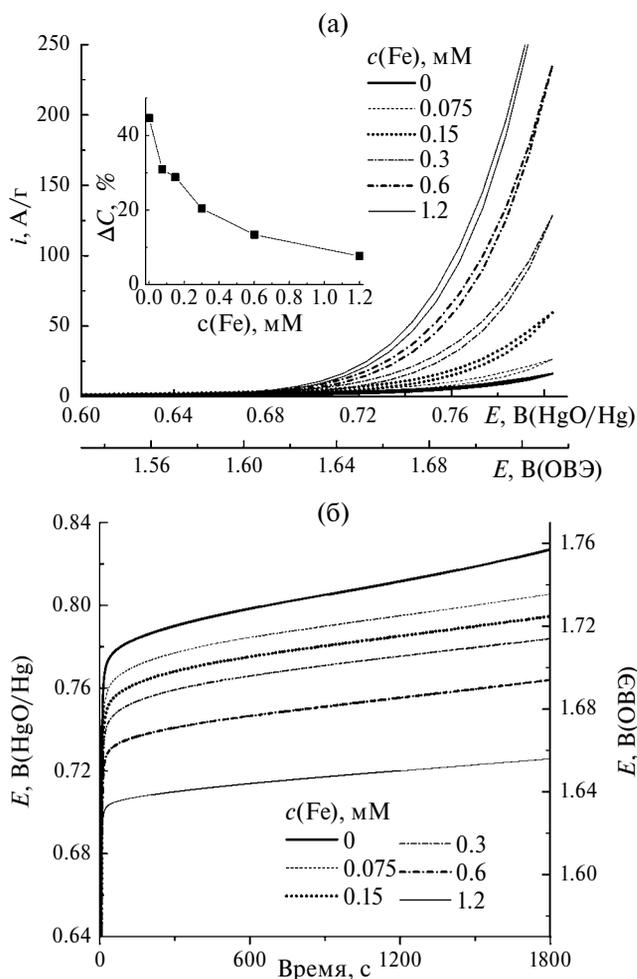
**Рис. 8.** Удельная емкость в ходе циклического перезарядки бирнесситов, полученных из растворов  $20 \text{ мМ KMnO}_4$  (1) и  $20 \text{ мМ KMnO}_4 + 0.3 \text{ мМ K}_2\text{FeO}_4$  (2). Скорость развертки потенциала —  $100 \text{ мВ/с}$ , заряд осаждения —  $0.71 \text{ Кл/см}^2$ . На врезке приведены 2 (1) и 1000 (2) циклы бирнессита, осажденного из феррат-содержащего раствора.

является аморфным (рис. 3), заметного влияния железа на удельные токи, а значит и заряд, едва ли следует ожидать, что и наблюдается в действительности (рис. 7).

Выявленное изменение потенциала перезарядки (рис. 7а) указывает на возможность управления электрохимическими свойствами самого оксида. Ранее этот эффект не был показан, так как отклики синтезированных бирнесситов обычно зарегистрированы в узком интервале потенциалов [11, 12], а изменение наклонов различных участков кривых при допировании не может являться надежным свидетельством изменения их электрохимических свойств при измерениях в слабо забуференных средах [36]. Улучшение перезарядаемости за счет изменения потенциала для допированного материала оказывается возможно только при измерении в области средних величин (–0.1 – 0.4) В (рис. 8, врезка). Удельные емкости  $C$  и заряды получены путем интегрирования нормированных на скорость развертки и  $m_d$  вольтамперограмм. Более подробно эта процедура описана в работе [36]. В области низких скоростей развертки (2–20) мВ/с величины  $C$  почти не меняются и составляют 386 Ф/г для исходного бирнессита и 403 Ф/г для полученного из раствора с  $c(\text{Fe}) = 0.3$  мМ. Соответствующие удельные заряды равны 202 и 193 Кл/г. Полученные  $C$  близки к значениям для электрохимически осажденного бирнессита на различные подложки, составляющие обычно 300–400 Ф/г [38]. При увеличении скоростей развертки потенциала различие величин при допировании резко уменьшается, а интеркаляционные максимумы становятся слабо выражены. Допирование почти не влияет на стабильность бирнессита при циклическом перезарядке (рис. 8) в области потенциалов его наибольшей устойчивости. Бирнесситы, осажденные из растворов с  $c(\text{Fe}) > 0.3$  мМ,

**Таблица 1.** Каталитическая активность бирнесситов

Фаза	Метод синтеза	Фоновый раствор	Загрузка, мкг/см <sup>2</sup>	Fe/Mn, моль.%	$\eta$ при 10 А/г, В	$\Delta\eta$ , В	Наклон, мВ/дек	$N$	Ссылка
Бирнессит, сильно разупорядоченный	Катодное осаждение	1 М NaOH	17	0 10	0.49 0.40	<b>0.09</b>	135 53	<b>2.5</b>	–
Бирнессит, упорядоченный	Катионный обмен	1 М КОН	2000	0 8.3	0.40 0.25	<b>0.15</b>	94 33	<b>2.8</b>	[37]
Бирнессит, сильно разупорядоченный	Катионный обмен	1 М КОН	200	0 72	0.27 0.27	<b>0</b>	48 23	<b>2.08</b>	[39]
Бирнессит	Соосаждение	1 М КОН	560	0 >10	0.40 0.32	<b>0.08</b>	150 90	<b>1.7</b>	[40]
Бирнессит/FeOOH	Соосаждение	1 М КОН	1600	0 29	0.45 0.27	0.18	173 64	<b>2.7</b>	[41]



**Рис. 9.** Квазистационарные кривые (а) и гальваностатические кривые при плотности тока 10 А/г (б) выделения кислорода в 1 М NaOH на бирнесситах, полученных из растворов 20 мМ  $\text{KMnO}_4$  с различными добавками  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ . Квазистационарные кривые (а) зарегистрированы с шагом 10 мВ и временем стационарирования при каждом потенциале не более 10 с. Заряд осаждения 0.071 Кл/см<sup>2</sup> ( $m_d = 17$  мкг/см<sup>2</sup>). Убыль удельной емкости, рассчитанная из циклических кривых в интервале потенциалов (–0.1 – 0.4) В после гальваностатических испытаний, приведена на врезке слева.

демонстрируют ухудшение удельных характеристик и стабильности при перезарядке.

Полученные бирнесситы были подвергнуты испытанию в условиях реакции выделения кислорода (рис. 9а). По мере увеличения содержания железа наблюдается систематический рост тока. Удельные величины, полученные в эксперименте с бирнесситом, осажденном из раствора с  $c(\text{Fe}) = 1.2 \text{ мМ}$ , составляют  $350 \text{ А/г}$  при  $1.73 \text{ В(ОВЭ)}$ , что в 20 раз превосходит ток на недопированном бирнессите.

Ранее было показано [16], что бирнесситы, получаемые путем электрохимического осаждения, характеризуются более высокими перенапряжениями  $\eta$  выделения кислорода по сравнению с химически синтезированными. Величины  $\eta$  при удельном токе  $10 \text{ А/г}$  составляют  $0.49$  и  $0.40\text{--}0.30$  соответственно (табл. 1). При этом значения наблюдаемых тафелевских наклонов варьируются достаточно существенно. Допирование железом приводит к снижению перенапряжения выделения кислорода, и эта разница  $\Delta\eta$  составляет  $0.09 \text{ В}$  для электрохимически синтезированного бирнессита и оказывается в целом ниже наибольших литературных величин, оставляющих  $0.15\text{--}0.18 \text{ В}$  (табл. 1). Отношение тафелевских наклонов  $N$  находится в том же диапазоне значений.

Механизм выделения кислорода на допированном бирнессите подробно рассмотрен ранее [37]. Показано, что в структуре такого бирнессита содержатся группы  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{--O--Mn}^{\text{III}}$ , выступающие реакционными центрами. На атомах металлов в этих группах происходит адсорбция интермедиатов  $\text{OH}^*$  и  $\text{O}^*$ , их взаимодействие и дальнейшее образование  $\text{O}_2$ . Повышение каталитической активности обусловлено низким энергетическим барьером этой реакции. Еще одним фактором, определяющим изменение каталитической активности при допировании, является межслоевое упорядочение фазы бирнессита. Авторы работы [37] показали, что в межслоевом пространстве происходит снижение величины энергетического барьера реакции из-за структурирования молекул воды вблизи реакционных центров. Поэтому упорядоченный бирнессит, допированный железом, демонстрирует наилучшие характеристики (табл. 1). Влияние разупорядочения не изучалось отдельно ранее. Однако совокупность полученных в эксперименте величин и результаты [39] позволяют заключить, что рост разупорядочения действительно снижает

перенапряжение и увеличивает тафелевские наклоны (табл. 1). Эти изменения не столь выражены по сравнению с основным эффектом допирования, позволяющим существенно улучшить каталитические свойства электрохимически осажденного бирнессита.

Потенциалы в ходе гальваностатических измерений полученных бирнесситов не достигают стационарного значения, указывая на медленную деградацию (рис. 9б). Однако по мере допирования наклон зависимости снижается, что означает улучшение стабильности. Косвенным критерием стабильности является изменение перезаряжаемой емкости  $\Delta C$  (рис. 9а, врезка) после поляризации. При допировании ее убыль снижается, что также указывает на увеличение стабильности бирнессита.

Постоянство потенциала при аналогичных испытаниях для химически синтезированных бирнесситов в целом выше, так как заметные изменения наблюдаются на временах более часа [37, 39–41]. Типовые деградационные тесты обычно проводят для подложек с большими нагрузками бирнессита, что позволяет снизить наблюдаемые изменения за счет уменьшения их относительных вкладов в общую скорость процесса. Поэтому нельзя исключить гораздо более заметного снижения стабильности потенциала при снижении нагрузки в этом случае. Следовательно, различия в стабильности могут оказаться менее выраженными при использовании больших нагрузок.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что взаимное ингибирование восстановления перманганата и феррата(VI) в эксперименте на вращающемся дисковом электроде обусловлено не только сложной кинетикой реакций в приэлектродном слое, но и формированием допированного железом бирнессита, скорость разряда ионов на поверхности которого отличается от скорости разряда на недопированном бирнессите. Наличие потенциал-зависимого эффекта ингибирования в смешанных растворах указывает на возможность получения фаз различного состава с другими свойствами при варьировании потенциала осаждения наряду с рассмотренным варьированием соотношения  $\text{Fe/Mn}$  в растворе.

Принимая во внимание заметный сдвиг волны восстановления феррата(VI) на углеситалле, можно ожидать возникновения зависимости состава

и свойств бирнессита от природы подложки, так как будут различаться скорости восстановления, и, соответственно, вклады различных процессов. Стабильность феррата(VI) в водных растворах возрастает с увеличением концентрации щелочи [23], поэтому электроосаждение из таких растворов более предпочтительно для препаративных целей.

Потенциостатическое осаждение при  $-0.05$  В в смешанных растворах перманганата и феррата(VI) позволяет получить бирнессит с содержанием Fe до 10 мол. %. Удельная перезаряжаемая емкость такого бирнессита может быть незначительно увеличена при содержании Fe (4–6) мол. %. Допирование позволяет увеличить скорость реакции выделения кислорода. Продемонстрированные ранее высокие удельные характеристики катодно-осажденного бирнессита в реакции восстановления кислорода [16] позволяют надеяться на создание бифункционального материала на основе допированного бирнессита.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Панкратова Д. А. за консультации при проведении синтеза феррата(VI) калия и Бобылеву З. В. за проведение измерений КР-спектров.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00467, <https://rscf.ru/project/22-23-00467/>.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhu, S., Huo, W., Liu, X., and Zhang, Y., Birnessite based nanostructures for supercapacitors: challenges, strategies and prospects, *Nanoscale Adv.*, 2020, vol. 2, p. 37. DOI:10.1039/C9NA00547A
- Elmacı, G., Özgenç, G., Kurz, P., and Zumreoglu-Karan, B., Enhanced water oxidation performances of birnessite and magnetic birnessite nanocomposites by transition metal ion doping, *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, vol. 4, p. 3157. DOI:10.1039/D0SE00301H
- Fang, X., Liu, Y., Cen, W., and Cheng, Y., Birnessite as a highly efficient catalyst for low-temperature  $\text{NH}_3$ -SCR: the vital role of surface oxygen vacancies, *Industrial & Engineering Chem. Res.*, 2020, vol. 59, p. 14606. DOI:10.1021/acs.iecr.0c00188
- Gusain, R., Gupta, K., Joshi, P., and Khatri, O.P., Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review, *Advances in colloid and interface science*, 2019, vol. 272, p. 102009. DOI:10.1016/j.cis.2019.102009
- Fang, Q., Ye, S., Yang, H., Yang, K., Zhou, J., Gao, Y., Lin Q., Tan, X., and Yang, Z., Application of layered double hydroxide-biochar composites in wastewater treatment: Recent trends, modification strategies, and outlook, *J. Hazardous Mater.*, 2021, vol. 420, p. 126569. DOI:10.1016/j.jhazmat.2021.126569
- Yusuf, A., Sun, Y., Ren, Y., Snape, C., Wang, C., Jia, H., and He, J., Opposite Effects of Co and Cu Dopants on the Catalytic Activities of Birnessite  $\text{MnO}_2$  Catalyst for Low-Temperature Formaldehyde Oxidation, *J. Phys. Chem. C*, 2020, vol. 124, p. 26320. DOI:10.1021/acs.jpcc.0c08508
- Mang, C., Li, G., Rao, M., Zhang, X., Luo, J., and Jiang, T., Transition metal ions-modified birnessite toward highly efficiency photocatalytic formaldehyde oxidation under visible light irradiation, *Environmental Sci. and Pollution Res.*, 2022, vol. 29, p. 49739. DOI:10.1007/s11356-022-19425-2
- Junming, C., You, L., Guiling, W., Jiahao, G., and Xuchun, W., Nickel-Doped Ultrathin K-Birnessite Manganese Oxide Nanosheet As Pseudocapacitor Electrode with Excellent Cycling Stability for High-Power Pseudocapacitors, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, vol. 5, p. 1594. DOI:10.1021/acssuschemeng.6b02363
- Zhao, Y., Fang, Q., Zhu, X., Xue, L., Ni, M., Qiu, C., Huang, H., Sun, S., Li, S., and Xia, H., Structure reinforced birnessite with an extended potential window for supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 2020, vol. 8, p. 8969. DOI:10.1039/D0TA01480J
- Peng, H., Fan, H., Zhang, M., and Ning, L., Molybdenum-doped hexagonal birnessite as a promising electrode material of the electrochemical capacitor, *Appl. Phys. A*, 2018, vol. 124, p. 1. DOI:10.1007/s00339-018-1896-7
- Liu, H., Gu, W., Luo, B., Fan, P., Liao, L., Tian, E., Niu, Y., Fu, J., Wang, Z., Wu, Y., Lv, G., and Mei, L., Influence of Fe doping on the crystal structure, electronic structure and supercapacitance performance of birnessite  $[(\text{Na},\text{K})_x(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]$  with high areal mass loading, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 291, p. 31. DOI:10.1016/j.electacta.2018.08.145
- Dang, T.D., Le, T.T.H., Hoang, T.B.T., and Mai, T.T., Synthesis of nanostructured manganese oxides based materials and application for supercapacitor, *Advances in Natural Sci.: Nanosci. and Nanotechnol.*, 2015, vol. 6, p. 025011. DOI:10.1088/2043-6262/6/2/025011

13. Yin, H., Kwon, K.D., Lee, J.Y., Shen, Y., Zhao, H., Wang, X., Liu, F., Zhang, J., and Feng, X., Distinct effects of Al<sup>3+</sup> doping on the structure and properties of hexagonal turbostratic birnessite: A comparison with Fe<sup>3+</sup> doping, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 2017, vol. 208, p. 268. DOI:10.1016/j.gca.2017.03.040
14. Gu, W., Lv, G., Liao, L., Yang, C., Liu, H., Nebendahl, I., and Li, Z., Fabrication of Fe-doped birnessite with tunable electron spin magnetic moments for the degradation of tetracycline under microwave irradiation, *J. Hazardous Mater.*, 2017, vol. 338, p. 428. DOI:10.1016/j.jhazmat.2017.05.044
15. Pugolovkin, L.V., Levin, E.E., Arkharova, N.A., Orekhov, A.S., Presnov, D.E., and Tsirlina, G. A., Cathodic deposition of birnessite from alkaline permanganate solutions: Tools to control the current efficiency, morphology and adhesion, *J. Electroanal. Chem.*, 2020, vol. 874, p. 114521. DOI:10.1016/j.jelechem.2020.114521
16. Pugolovkin, L.V., Levin, E.E., Cherstiouk, O.V., Rudina, N.A., and Tsirlina, G.A., Fabrication and operation under the same conditions: oxygen reduction on electrodeposited manganese oxide, *ECS Transactions*, 2018, vol. 85, p. 137. DOI:10.1149/08512.0137ecst
17. Pourbaix, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974. 644 p.
18. Zhao, L., Chen, B.S., Zhang, J.L., and Wang, D.L., EQCM studies of composition and electrochemical performance of film prepared by electrochemical reduction of sodium ferrate, *J. Solid State Electrochem.*, 2012, vol. 16, p. 2079. DOI:10.1007/s10008-011-1618-y
19. Панкратов, Д.А., Макунин, А.В., Малин, А.Г. Композиция для синтеза кислородных соединений железа со степенями окисления (+4), (+5) и (+6), способ ее получения и способ ее применения, *Пат.* 2600346 (Россия). 2016. [Pankratov, D.A., Makunin, A.V., and Malin, A.G., Composition for the synthesis of oxygen iron compounds with oxidation steps (+4), (+5) and (+6), method of their preparation and method of their use, *Patent* 2600346 (Russia), 2016.]
20. Carrington, A., Schonland, D., and Symons, M. C. R., 132. Structure and reactivity of the oxyanions of transition metals. Part IV. Some relations between electronic spectra and structure, *J. Chem. Soc. (Re-sumed)*, 1957, p. 659. DOI:10.1039/JR9570000659
21. Шарло, Г. *Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений*. М.: Химия, 1965 г., 976 с.
22. Sekula-Brzezińska, K., Wrona, P.K., and Galus, Z., Rate of the MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/MnO<sub>4</sub><sup>3-</sup> electrode reactions in alkaline solutions at solid electrodes, *Electrochim. Acta*, 1979, vol. 24, p. 555. DOI:10.1016/0013-4686(79)85032-X
23. Wang, Y.L., Ye, S.H., Bo, J.K., Wang, Y.Y., and Wu, F., Electrochemical reduction mechanism of Fe (VI) at a porous Pt black electrode, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, p. A572. DOI:10.1149/1.3129243
24. Christian, G.D., Sensmeier, R.K., and Wagner, W.F., Electrochemical studies of potassium ferrate (VI), *Monatshefte für Chemie/Chem. Monthly*, 1975, vol. 106, p. 813. DOI:10.1007/BF00902186
25. Wulfsberg, G., *Inorganic Chemistry*, CA; Sausalito, 2000. 289 p.
26. Волков, А.И., Жарский, И.М. *Большой химический справочник*, М.: Советская школа, 2005. 608 с. [Volkov, A.I. and Jarsky, I.M., Large chemical handbook (in Russian), Moscow: Soviet school, 2005. 608 p.
27. Giovanoli, R., Vernadite is random-stacked birnessite, *Mineral. Deposita*, 1980, vol. 15, p. 251. DOI:10.1007/BF00206520
28. Giovanoli, R., Stahli, E., and Feitknecht, W., Über oxidhydroxide des vierwertigen mangans mit schichtengitter. I. Mitteilung. natriummangan (II, III) manganat (IV), *Helv. Chim. Acta*, 1970, vol. 53, p. 453. DOI:10.1002/hlca.19700530302
29. Manceau, A., Marcus, M. A., Grangeon, S., Lanson, M., Lanson, B., Gaillot, A. C., Skanthakumar, S., and Soderholm, L., Short-range and long-range order of phyllosilicate nanoparticles determined using high-energy X-ray scattering, *J. Appl. Crystallogr.*, 2013, vol. 46, p. 193. DOI:10.1107/S0021889812047917
30. Lopano, C.L., Heaney, P.J., Post, J.E., Hanson, J., and Komarneni, S., Time-resolved structural analysis of K- and Ba-exchange reactions with synthetic Na-birnessite using synchrotron X-ray diffraction, *Amer. Mineral.*, 2007, vol. 92, p. 380. DOI: 10.2138/am.2007.2242
31. Larramona, G. and Gutiérrez, C., The Passive Film on Iron at pH 1–14: A Potential-Modulated Reflectance Study, *J. Electrochem. Soc.*, 1989, vol. 136, p. 2171. DOI: 10.1149/1.2097242
32. Scheitenberger, P., Brimaud, S., and Lindén, M., XRD/Raman spectroscopy studies of the mechanism of (de) intercalation of Na<sup>+</sup> from/into highly crystalline birnessite, *Mater. Advances*, 2021, vol. 2, p. 3940. DOI:10.1039/D1MA00161B
33. Zhang, Y., Fu, J., Cui, P., Cheng, S., Cui, X., Qin, T., Zhou, J., Zhang, Z., Su, Q., and Xie, E., Low-crystalline birnessite-MnO<sub>2</sub> nanograins for high-performance supercapacitors, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 389, p. 138761. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.138761
34. Julien, C., Massot, M., Baddour-Hadjean, R., Franger, S., Bach, S., and Pereira-Ramos, J. P., Raman spectra of birnessite manganese dioxides,

- Solid State Ionics*, 2003, vol. 159, p. 345. DOI: 10.1016/S0167-2738(03)00035-3
35. Liu, S., Huang, H., Yang, C., Liu, Y., Li, H., Xia, H., Qin, T., Zhou, J., and Liu, X., Electrochemical activation enabling structure reconstruction of Fe-doped MnO<sub>2</sub> for enhancing pseudocapacitive storage. *Chem. Engineering Journal*, 2022, vol. 441, p. 135967. DOI: 10.1016/j.cej.2022.135967
36. Pugolovkin, L.V. and Tsirlina, G.A., Birnessite for supercapacitors: alkaline versus neutral electrolytes, *J. Appl. Electrochem.*, 2023, vol. 53, p. 909. DOI:10.1007/s10800-022-01823-6
37. Ju, M., Chen, Z., Zhu, H., Cai, R., Lin, Z., Chen, Y., Wang, Y., Gao, J., Long, X., and Yang, S., Fe (III) Docking-Activated Sites in Layered Birnessite for Efficient Water Oxidation, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2023, vol. 145, p. 11215. DOI: 10.1021/jacs.3c01181
38. Wang, J.G., Kang, F., and Wei, B., Engineering of MnO<sub>2</sub>-based nanocomposites for high-performance supercapacitors, *Progress in Mater. Sci.*, 2015, vol. 74, p. 51. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2015.04.003
39. Yang, Y., Su, X., Zhang, L., Kerns, P., Achola, L., Hayes, V., Quardokus, R., Suib, S., and He, J., Intercalating MnO<sub>2</sub> nanosheets with transition metal cations to enhance oxygen evolution, *Chem-CatChem*, 2019, vol. 11, p. 1689. DOI: 10.1002/cctc.201802019
40. Zhao, Y., Zhang, J., Wu, W., Guo, X., Xiong, P., Liu, H., and Wang, G., Cobalt-doped MnO<sub>2</sub> ultrathin nanosheets with abundant oxygen vacancies supported on functionalized carbon nanofibers for efficient oxygen evolution, 2018, *Nano Energy*, vol. 54, p. 129. DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.10.008
41. Teng, Y., Wang, X.D., Liao, J.F., Li, W.G., Chen, H.Y., Dong, Y.J., and Kuang, D.B., Atomically thin defect-rich Fe–Mn–O hybrid nanosheets as high efficient electrocatalyst for water oxidation, *Advanced Functional Mater.*, 2018, vol. 28, p. 1802463. DOI: 10.1002/adfm.201802463

УДК 544.65+66.087.7

## АНИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА ДЛЯ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ ВОДЫ

© 2024 г. В. Н. Кулешов<sup>a, \*</sup>, Н. В. Кулешов<sup>a</sup>, С. В. Курочкин<sup>a</sup>, А. А. Гаврилюк<sup>a</sup>,  
М. А. Климова<sup>a</sup>, О. Ю. Григорьева<sup>a, \*\*</sup>

<sup>a</sup>Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия

\*e-mail: ghanaman@rambler.ru

\*\*e-mail: oksgrig@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.06.2023 г.

После доработки 14.02.2024 г.

Принята к публикации 22.02.2024 г.

Методом хлорметилирования и дальнейшей кватернизации полисульфона проведен синтез анионообменной мембраны для электролизеров воды со щелочным электролитом. Определены характеристики полученной мембраны: пористость, удельная электропроводность, газоплотность. Приведен сравнительный анализ характеристик мембраны и пористой диафрагмы (аналог ZIRFON PERL), представлены результаты испытаний в составе батареи щелочного электролизера в сравнении с пористой диафрагмой на основе немодифицированного полисульфона с гидрофильным наполнителем (TiO<sub>2</sub>), синтезируемой методом фазовой инверсии. Описан возможный механизм деградации основной цепи кватернизованного полисульфона. Предложены пути дальнейшего развития технологии анионообменных мембран на основе полисульфона.

**Ключевые слова:** щелочной электролиз воды, анионообменная мембрана, мембраны на основе полисульфона, электролизная ячейка

DOI: 10.31857/S0424857024080038, EDN: POZXUG

## POLYSULFONE-BASED ANION-EXCHANGE MEMBRANES FOR ALKALINE WATER ELECTROLYZERS

© 2024 г. V. N. Kuleshov<sup>a, \*</sup>, N. V. Kuleshov<sup>a</sup>, S. V. Kurochkin<sup>a</sup>, A. A. Gavriliuk<sup>a</sup>,  
M. A. Klimova<sup>a</sup>, O. Y. Grigorieva<sup>a, \*\*</sup>

<sup>a</sup>National Research University “Moscow Power Engineering Institute”, Moscow, Russia

\*e-mail: ghanaman@rambler.ru

\*\*e-mail: oksgrig@yandex.ru

Received June 6, 2023; revised February 14, 2024; accepted February 22, 2024

By the method of chloromethylation and further quaternization of polysulfone, the synthesis of an anion-exchange membrane for electrolyzers of water with an alkaline electrolyte was carried out. The characteristics of the resulting membrane are determined: porosity, electrical conductivity, gas density. A comparative analysis of the characteristics of the membrane and the porous diaphragm (analog of ZifronPerl) is given, the results of tests in the composition of an alkaline electrolyzer battery in comparison with a porous diaphragm based on unmodified polysulfone with hydrophilic filler (TiO<sub>2</sub>) synthesized by phase inversion are presented. A possible mechanism of degradation of the main chain of quaternized polysulfone is described. The ways of further development of the technology of anion-exchange membranes based on polysulfone are proposed.

**Keywords:** alkaline electrolysis of water, anion-exchange membrane, polysulfone-based membranes, electrolysis cell

## ВВЕДЕНИЕ

Процессы низкотемпературного электролиза воды известны давно и хорошо изучены. На сегодняшний день созданы и коммерчески доступны высокопроизводительные электролизеры со щелочным и твердым протонпроводящим электролитом (ТПЭ). Тем не менее, работы по усовершенствованию их характеристик ведутся во всем мире и до сих пор остаются актуальными. Каждый из этих типов электролизеров имеет свои достоинства и недостатки. Электролизеры с ТПЭ позволяют генерировать газы высокой чистоты (до 99.9 об. %  $H_2$ ) под большим давлением. В то же время их главным недостатком является высокая стоимость мембранных материалов и электрокатализаторов (металлы платиновой группы, оксиды иридия). Преимущество щелочных электролизеров – более низкая стоимость диафрагменных материалов и отсутствие благородных металлов в составе каталитических слоев. Однако у щелочных электролизеров более низкая чистота генерируемых газов по сравнению с ТПЭ электролизерами за счет использования пористых диафрагменных материалов.

Таким образом, важным направлением развития щелочного электролиза является дальнейшее совершенствование технологии диафрагменных материалов и создание мембранных материалов с анионообменными свойствами.

Диафрагменные или мембранные материалы должны обеспечивать высокую удельную электропроводность при максимальной газоплотности и, соответственно, высокой чистоте генерируемых газов. В научной и технической литературе по тематике электролиза нет четкого разделения на диафрагмы и мембраны. Разделение на пористые и беспористые материалы не является исчерпывающим и часто приводит к путанице. Например, диафрагму ZIRFON PERL со средним радиусом пор 50–300 нм часто называют Inorganic Membrane Electrolysis Technology (IMET), т. е. диафрагму неправомерно называют мембраной. В отечественной литературе асбокартон с радиусом пор до нескольких сотен микрон часто также называют анионообменным материалом или матричным электролитом. С другой стороны, протонпроводящие мембраны Nafion электролизеров с ТПЭ считаются беспористыми, что противоречит модели переноса заряда по внутренней поверхности кластера, заполненного электролитом, и тому факту, что это набухающие материалы. Таким образом,

разделение на пористые (радиус пор сотни нанометров) и беспористые (радиус пор единицы нанометров) не имеет четких границ.

Более определенным является разделение на диафрагмы и мембраны не только по пористости, но и по типу взаимодействия с ионами электролита. Материал диафрагм (ZIRFON PERL, диафрагменный асбест) не имеет специально привитых ионогенных групп, взаимодействующих с ионами электролита (гидратированным гидроксидом), и механизм переноса имеет схожие черты с фильтрацией. Основой мембранных материалов являются полимеры с привитыми ионогенными группами, взаимодействующими с ионами электролита. Например, мембрана Nafion, используемая в качестве ТПЭ, представляет собой основу из политетрафторэтилена с присоединенными перфторвиниловыми эфирами, на концы которых прививаются сульфогруппы, обеспечивающие перенос за счет взаимодействия с ионами гидроксония. Общеизвестного мнения о механизме переноса заряда в катионообменных и анионообменных мембранах нет, в разное время были предложены эстафетный механизм, хоппинг и др.

В настоящее время наиболее известными мировыми производителями щелочных электролизеров воды являются Hydrogenics (Cummins), Teledyne, Norsk Hydro ASA (Hydro), McPhy Energy и др. Все эти производители используют пористые диафрагменные материалы ZIRFON PERL или их аналоги. Диафрагмы представляют собой пористую матрицу щелочестойкого полисульфона или полифениленсульфида, заполненного гидрофильным наполнителем ( $TiO_2$  или  $ZrO_2$ ), синтезируемую методом фазовой инверсии. Аналог данного типа диафрагм разработан на кафедре Химии и электрохимической энергетики ФГБОУ НИУ МЭИ авторами настоящей статьи [1].

Некоторые зарубежные фирмы коммерчески реализуют анионообменные мембраны для щелочных электролизеров воды: Sustanion X37-50 (Dioxide Materials); Fumatech Bipolar, Fumasep-FAS50, Fumasep FAPQ (Fumatech); Neosepta ACM (Astom corp); Celazole PBI (PBI Performance Products Inc.), Tokuyama A201 (Tokuyama), Aemion (Ionomr Innovations Corp.), Acta (Enapter) [2]. При этом о начале использования анионообменных мембран в составе коммерческих электролизеров сообщают только Nel Hydrogen и Enapter, и подтвержденные данные

о ресурсных испытаниях в настоящее время отсутствуют.

Причиной недостаточно масштабного применения анионообменных мембран в коммерческих щелочных электролизерах является скудная и часто противоречивая информация о ресурсе. Заявляемые производителем данные не подтверждаются независимыми исследовательскими группами и конкурирующими фирмами [3, 4]. Кроме того, заявляемый производителями состав основной цепи и ионогенных групп не позволяет сделать вывод об их устойчивости в условиях щелочного электролиза.

В качестве основы анионообменных мембран обычно используют промышленно производимые, доступные и относительно недорогие полимеры, такие как полиэфирэфиркетоны, полисульфоны на основе дифенилолпропана, полифенилсульфоны, полифениленоксиды, реже поливинилиденфториды и сополимеры стирола с дивинилбензолом. Наиболее часто используют анионообменные группы: на основе атомов азота – первичного, вторичного, третичного, четвертичного аммония; группы, содержащие два ионогенных центра аммония; ионы имидазолия, бензимидазолия; гуанидиний; пиридиний; имидазолий, бензимидазолий; реже – фосфоний, бензилфосфоний, сульфоний, фенантролиновые комплексы ионов переходных металлов, соединения с металлоорганическим каркасом. В работах [5–27] приведены данные об устойчивости широкого круга анионообменных групп в разбавленных и концентрированных растворах щелочи, которые часто опровергают заявляемый фирмами-производителями ресурс. Важно отметить, что в научной литературе практически полностью отсутствуют данные об исследованиях процессов деградации анионообменных мембран в присутствии кислорода, т. е. на границе раздела мембрана/анод основного типа щелочных электролизеров с “нулевым зазором”.

На текущий момент можно выделить два основных направления исследований и разработок в области анионообменных мембран для щелочных электролизеров воды:

1. Создание материалов на основе полимерного связующего с неорганическим наполнителем, синтезируемых методом фазовой инверсии. Как правило, улучшения характеристик достигают, снижая размер частиц гидрофильного наполнителя и изменяя условия синтеза, температуру и состав коагуляционных ванн.

2. Синтез полимеров с ионогенными положительно заряженными группами, обеспечивающими перенос гидратированного иона гидроксила. Данное направление включает химическое модифицирование щелочестойких полимеров путем введения ионогенных групп, синтез полимеров из мономеров с ионогенными группами или их предшественниками, синтез сшитых блок-сополимеров, разработку и синтез новых ионогенных групп, не подверженных деструкции в условиях щелочного электролиза.

По первому направлению на кафедре ХиЭЭ ФГБОУ НИУ МЭИ создан образец аналога ZIRFON PERL [1] с наполнителем в виде гидрогеля гидроксида циркония, который синтезировали методом фазовой инверсии; также разработана микропленочная многослойная диафрагма с гидрогелевым наполнителем, синтезируемая методом послойного центробежного центрифугирования, результаты являются предметом отдельной публикации.

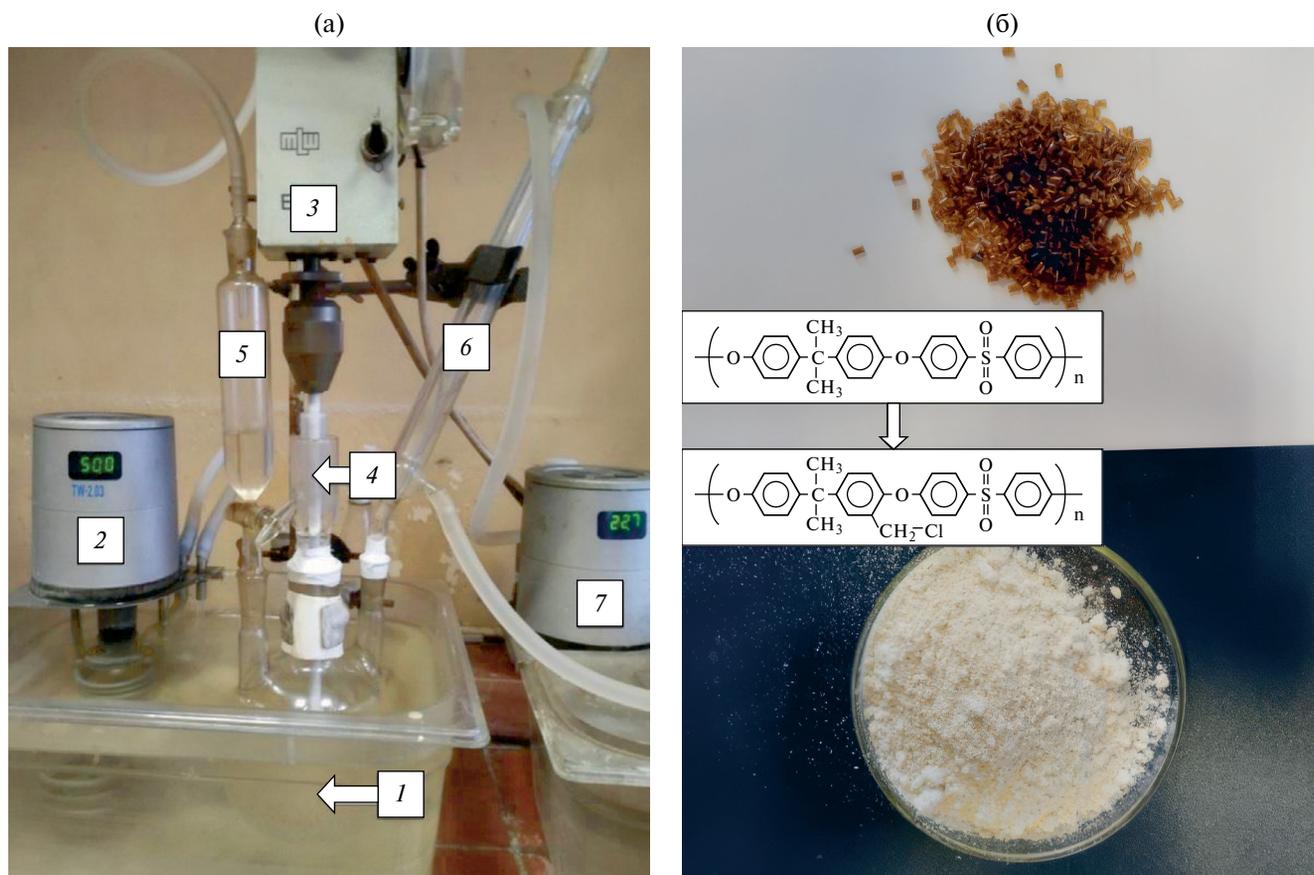
Настоящая статья является продолжением работ по созданию элементной базы нового поколения для водных щелочных электролизеров и посвящена началу исследований по синтезу анионообменных мембран основе полимеров с привитыми ионогенными положительно заряженными группами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Изготовление анионообменной мембраны*

В качестве основы анионообменной мембраны был выбран полисульфон на основе дифенилолпропана ПСФ-150 (Институт пластмасс им. Г. С. Петрова, Россия). Аналог ПСФ-150 – полисульфон Udel (BASF) является основой диафрагм ZIRFON PERL (Agfa).

В настоящей работе вместо формальдегида использовали продукт его полимеризации – параформальдегид (параформ), в качестве источника хлорида водорода – триметилхлорсилан. Бензолные кольца основной цепи полисульфона содержат активирующие орто-ориентанты –OR– и –C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>– и дезактивирующие мета-ориентанты –SO<sub>2</sub>R–, поэтому достаточно было использовать кислоту Льюиса средней силы, являющуюся катализатором бимолекулярного замещения – тетрахлорид олова (SnCl<sub>4</sub>). Безводный SnCl<sub>4</sub> синтезировали самостоятельно путем прямого хлорирования металлического олова



**Рис. 1.** Хлорметилирование полисульфона: (а) – лабораторная установка для хлорметилирования; (б) – исходный полисульфон ПСФ-150 и его хлорметилированное производное.

током осушенного хлора с последующей отгонкой при  $113^\circ\text{C}$ .

Хлорметилирование полисульфона проводили по методике [28] с помощью установки, изображенной на рис. 1а.

Сначала готовили раствор 10 г полисульфона ПСФ-150 в 500 мл хлороформа, затем его отфильтровывали, поскольку гранулы полимера содержат нерастворимые посторонние включения, помещали в трехгорлую колбу (1), доливали 40 мл триметилхлорсилана и насыпали 8 г параформальдегида. Раствор с нерастворившимися частицами параформальдегида нагревали с помощью термостата (2) до  $50^\circ\text{C}$  при постоянном перемешивании механической мешалкой (3), снабженной жидкостным затвором (4), заполненным глицерином.

В отдельном объеме готовили раствор 0.3 мл безводного  $\text{SnCl}_4$  в хлороформе и при постоянном перемешивании добавляли его в реакционный объем в течение 1 ч с помощью капельной воронки (5), снабженной хлоркальциевой трубкой.

После введения катализатора реакционную смесь оставляли при температуре  $50^\circ\text{C}$  и постоянном перемешивании на 70 ч. Параформальдегид полностью растворяется после первых 4–5 ч реакции. Температура кипения хлороформа составляет  $61\text{--}62^\circ\text{C}$ , что достаточно близко к температуре реакции, поэтому для предотвращения потерь растворителя колбу снабжали обратным холодильником (6), подключенным к водяному термостату (7) с комнатной температурой. Выход холодильника (6) снабжен хлоркальциевой трубкой, чтобы исключить попадание паров влаги в реакционный объем.

По истечении времени реакции раствор отфильтровывали от триметилсиланола ( $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ ) и (или) триметилсилилового эфира  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ , переносили в капельную воронку и медленно при постоянном перемешивании сливали в колбу с этиловым спиртом (96%). Высаженный в осадок хлорметилированный полисульфон отфильтровывали и сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре

40°C в течение дня. Исходный гранулированный ПСФ-150 и его хлорметилованное производное приведены на рис. 1б.

Кватернизацию проводили с помощью прибора, изображенного на рис. 1а. Хлорметилованный полисульфон (8 г) растворяли в 500 мл диметилсульфоксида и помещали в колбу (1), температуру 70°C поддерживали с помощью термостата (2). При постоянном перемешивании из капельной воронки добавляли 4 М раствор триметиламина в этаноле (96%) в течение 1,5 ч. Амин добавляли в 3-кратном избытке. После добавления амина реакцию проводили 10 ч при постоянном перемешивании.

В отличие от немодифицированного и хлорметилованного полисульфона, кватернизованный полисульфон практически не выделяется из раствора диметилсульфоксида при смешивании с этиловым спиртом или водой. К раствору кватернизованного полисульфона приливали диэтиловый эфир, а затем смешивали с водой. При быстром смешивании выпадает хорошо сформированный осадок на дне колбы, при медленном – полимер выделяется в виде геля на границе раздела фаз диэтиловый эфир/вода.

Полимер отделяли фильтрованием и сушили в вакуумируемом сушильном шкафу 2 суток, в шкаф помещали предварительно прокаленный хлорид кальция. Операцию растворения/отделения и осушки повторяли 3 раза для очистки полимера от примесей. Кватернизованный полисульфон представляет собой мелкодисперсный порошок слегка желтого цвета, хорошо растворимый в полярных апротонных растворителях и не растворимый в воде.

Пленки кватернизованного полисульфона формировали методом полива. Стеклоподложку размером 12 × 12 см тщательно промывали диметилацетамидом, затем обезжиривали спиртом, сенсibiliзировали в растворе двухвалентного хлорида олова и промывали водой. Раствор полимера в диметилацетамиде (10–20 мас. %) наносили на подложку и выравнивали слой. Затем помещали в сушильный шкаф с температурой 50°C, устанавливали под углом 60 град. и вакуумировали.

Пленка кватернизованного полисульфона характеризуется хорошей адгезией к стеклянной подложке и в сухом состоянии достаточно хрупкая. Стеклоподложку с высушенной пленкой погружали в ванну с водой. По истечении 2–3 ч пленка кватернизованного полисульфона хорошо отделяется от подложки без повреждения и становится эластичной (рис. 2).

Для придания мембране анионообменных свойств (алкализации) ее погружали в стакан с водяной рубашкой и выдерживали в 1 М растворе КОН при температуре 50°C в течение 2 суток.

#### Методы исследования

Ионообменную емкость мембраны определяли по методу кислотно-основного титрования. После алкализации мембраны в растворе КОН с ее поверхности удаляли избыток щелочи фильтровальной бумагой. Затем мембрану оставляли на сутки в 1 литре 1 М раствора соляной кислоты. Полученный раствор титровали 1 М раствором NaOH с кислотно-основным индикатором фенолфталеином. Мембрану выдерживали

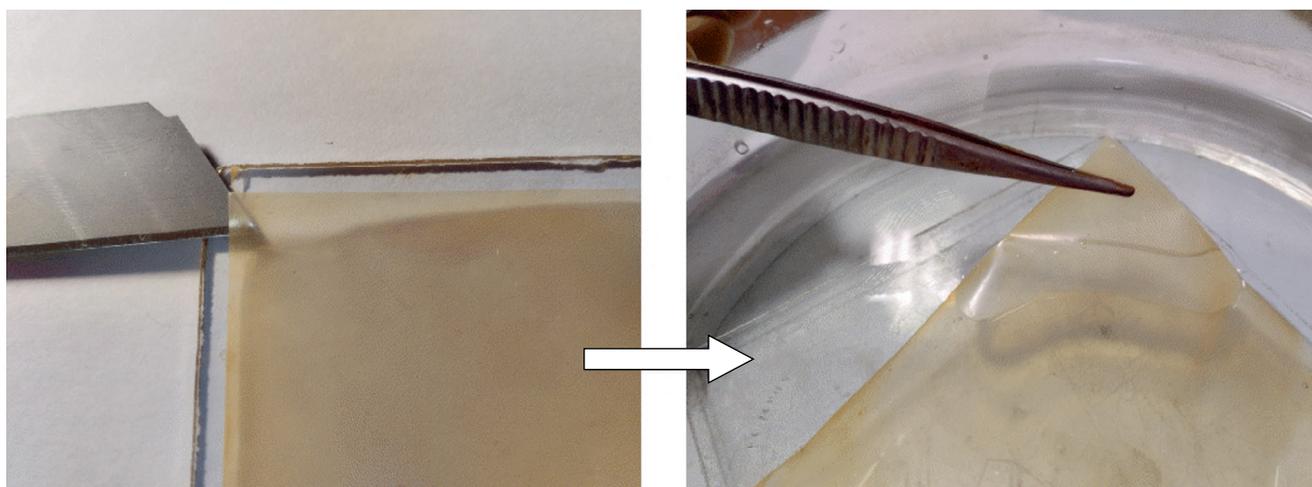


Рис. 2. Пленка кватернизованного полисульфона.

в сушильном шкафу при 50°C под вакуумом в присутствии прокаленного хлорида кальция до постоянной массы и взвешивали.

Газоплотность определяли по методу “точки пузырька” (Bubble point pressure) в двухкамерной ячейке из прозрачного пластика (полиметилметакрилата). В одну камеру заливали электролит (6 М КОН), во вторую подавали сжатый водород. Появление первого пузырька со стороны мембраны, обращенной к электролиту, наблюдали визуально, давление фиксировали с помощью манометра.

Пористость мембраны исследовали методом контактно-эталонной порометрии (“Porosimeter 3.2” (MPM&P Research Inc., Канада).

Вольт-амперные характеристики получали в электролизной ячейке (конструкция подробно рассмотрена в [29]) на никелевых электродах заданной конфигурации, которые синтезировали по двумерному эскизу. Для этого в графическом редакторе Open Office Draw разрабатывали эскиз электрода необходимого размера и конфигурации. Эскиз распечатывали на прозрачной пленке на струйном принтере. На подложку из полированной нержавеющей стали наносили слой фотополимера, накладывали пленку с распечатанным эскизом и производили засветку УФ-лампой. Не засвеченные участки фотополимера

отмывали теплой водой. На подложке оставался засвеченный фотополимер. Подложку погружали в гальваническую ванну для толстослойного сульфатного никелирования и подключали к отрицательному полюсу источника постоянного тока. Никель осаждался на свободных от фотополимера участках подложки, тем самым формируя электрод заданной геометрии и толщины. Методы нанесения катализаторов катодных (Ni–Co) и анодных (Ni–Fe) процессов разработаны авторами данной статьи и приведены в работе [30]. В качестве выпрямителя тока использовался ИП1200А “Ирбис Т”, Россия.

Удельную электропроводность мембраны измеряли по методике, приведенной в работе [31].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве отправной точки исследований и получения первых результатов был выбран наиболее простой и хорошо изученный способ химического модифицирования – хлорметилирование с последующей кватернизацией четвертичным ионом аммония.

Реакция хлорметилирования полисульфона протекает по двухстадийному механизму электрофильного присоединения-отщепления в ароматическом кольце ( $S_EAr$ ). Механизм реакции

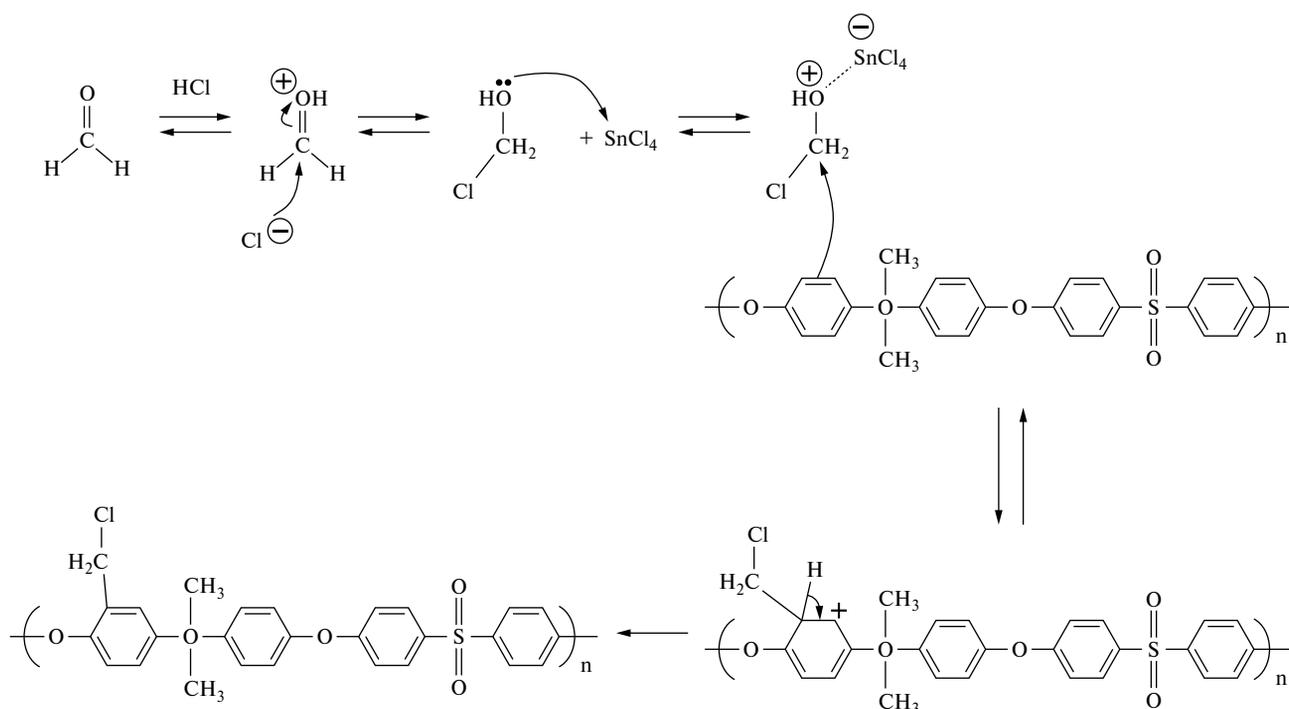


Рис. 3. Механизм реакции хлорметилирования полисульфона.

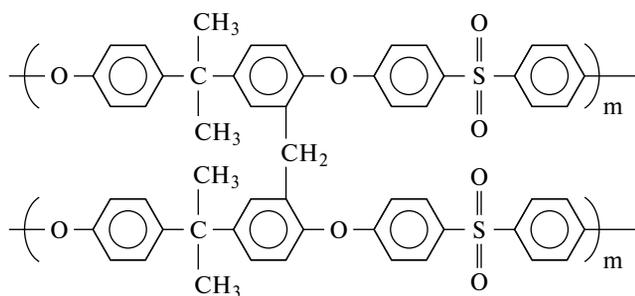


Рис. 4. Возможная причина образования нерастворимого побочного продукта – сшивка полимера.

является одним из вариантов реакции Фриделя – Крафтса. Впервые хлорметилирование бензола реакцией с формальдегидом и хлоридом водорода в присутствии  $ZnCl_2$  (кислоты Льюиса) осуществил Г. Л. Бланк в 1923 г. Главный недостаток реакции Бланка – использование канцерогенного формальдегида и образование также канцерогенного побочного продукта реакции – дихлорметилового эфира.

На рис. 3 приведен механизм хлорметилирования одного из бензольных колец полисульфона

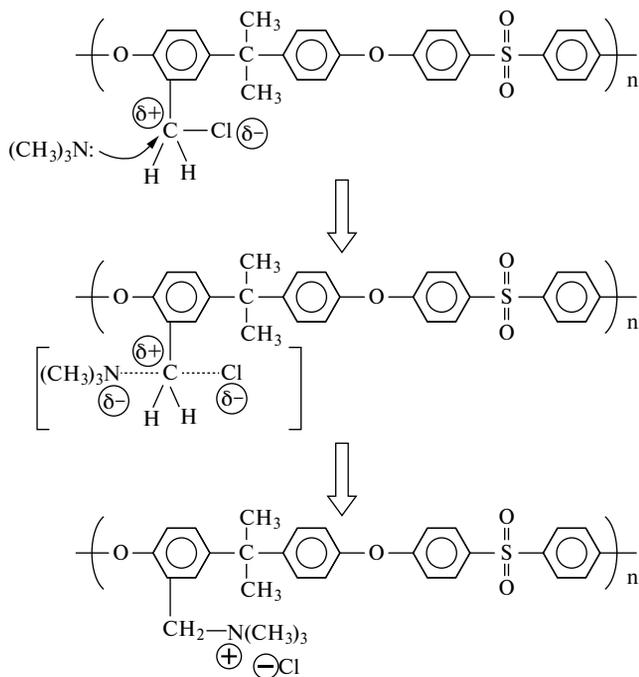


Рис. 5. Механизм кватернизации хлорметилированного полисульфона.

в орто-положение относительно эфирной группы  $-O-$ .

В ходе экспериментов было обнаружено, что при добавлении избытка  $SnCl_4$  либо при слишком быстром его добавлении выпадает нерастворимый осадок. Причиной может быть сшивка полимера (рис. 4).

Кватернизация хлорметилированного полисульфона была осуществлена по реакции Меншуткина (1890 г.), суть которой заключается в алкилировании третичных аминов с образованием четвертичных аммониевых солей. Реакция с алкилгалогенидами может протекать по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения ( $S_N2$ ), рис. 5.

Результаты исследований пористости, удельной электропроводности и газоплотности мембраны приведены в табл. 1. Для сравнения приведены данные для пористой диафрагмы, аналога ZIRFON PERL, синтезированной авторами данной статьи, по методике, опубликованной в [31, 32].

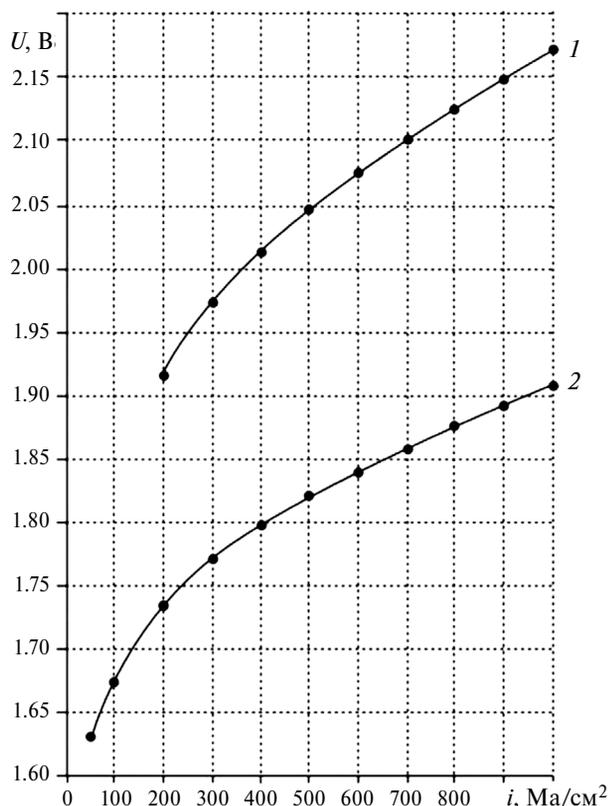
Ионообменная емкость полученной мембраны была рассчитана по формуле:

$$IE = \frac{c_{HCl}V_{HCl} - c_{NaOH}V_{NaOH}}{m},$$

где  $c$  и  $V$  – концентрация (М) и объем (л)  $HCl$  и  $NaOH$  соответственно,  $m$  – масса сухой мембраны (г). Емкость составила 1.9–2.0 ммоль ( $OH^-$ )/1 г сухой мембраны.

На рис. 6 приведены вольт-амперные характеристики электролизной ячейки с разными разделительными материалами: анионообменной мембраной и пористой диафрагмой.

Из сопоставления данных табл. 1 и вольт-амперных характеристик можно сделать следующие выводы. Пористая диафрагма на основе ПСФ-150 и безводного диоксида титана в качестве гидрофильного наполнителя, синтезируемая методом фазовой инверсии [31, 32], характеризуется гораздо более высокой суммарной пористостью и максимальным радиусом пор, что обуславливает значительно меньшую газоплотность. Синтезированный образец анионообменной мембраны на основе кватернизованного полисульфона позволит значительно повысить чистоту генерируемых газов, но характеризуется гораздо меньшей удельной электропроводностью.



**Рис. 6.** Вольт-амперные характеристики электролизной ячейки с различными разделительными материалами: 1 – анионообменная мембрана на основе кватернизованного полисульфона; 2 – пористая диафрагма.

Необходимо отметить, что ресурс пористых диафрагм и ZIRFON PERL составляет десятки тысяч часов, т. е. немодифицированный полисульфон ПСФ-150 и Udel проявляют высокую химическую устойчивость в условиях щелочного электролиза. Подтвержденный ресурс анионообменной мембраны на основе кватернизованного полисульфона на данный момент составляет 50 ч. За это время ухудшения характеристик мембраны обнаружено не было, но ресурсные исследования далее не проводились.

С точки зрения устойчивости кватернизация полисульфона может оказать негативное влияние на устойчивость полисульфона. Дегградация может происходить как по основной цепи полимера по эфирной группе и четвертичному атому углерода (рис. 7), так и по привитой группе четвертичного амина (рис. 8). Первый путь дегградации будет приводить к разрушению диафрагмы, второй – к потере анионообменных свойств.

На наш взгляд, дальнейшее развитие технологии анионообменных мембран целесообразно проводить по следующим направлениям: модифицирование полисульфонов путем удлинения алкильного радикала, связывающего бензольное кольцо полисульфона и ионогенную группу четвертичного аммония; двойная кватернизация; введение в состав полимера гидрофильных неионогенных групп, например незаряженных диаминов или полиэтиленгликолей. Введение дополнительных групп, повышающих гидрофильность, может позволить выстроить внутреннюю морфологию мембраны за счет формирования чередующихся гидрофильных/гидрофобных участков. Ионогенные группы оказываются на внутренней поверхности кластера (заполненного электролитом), при этом должно сокращаться расстояние переноса ионов, и основная цепь полимера оказывается более защищенной от нуклеофильных атак, поскольку сокращается площадь ее контакта с электролитом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований синтезирован образец анионообменной мембраны на основе кватернизованного полисульфона. Мембрана показала работоспособность в условиях щелочного электролиза, что позволит в перспективе значительно повысить чистоту генерируемых газов. Первый образец характеризуется меньшей удельной электропроводностью по сравнению с пористой полимерной диафрагмой с гидрофильным наполнителем. Ресурсные испытания и поиск путей повышения удельной электропроводности и устойчивости в условиях щелочного электролиза планируется провести в ходе дальнейших исследований.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания № FSWF-2023-0014 (Соглашение № 075-03-2023-383 от 18 января 2023 г.) в сфере научной деятельности на 2023–2025 гг.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

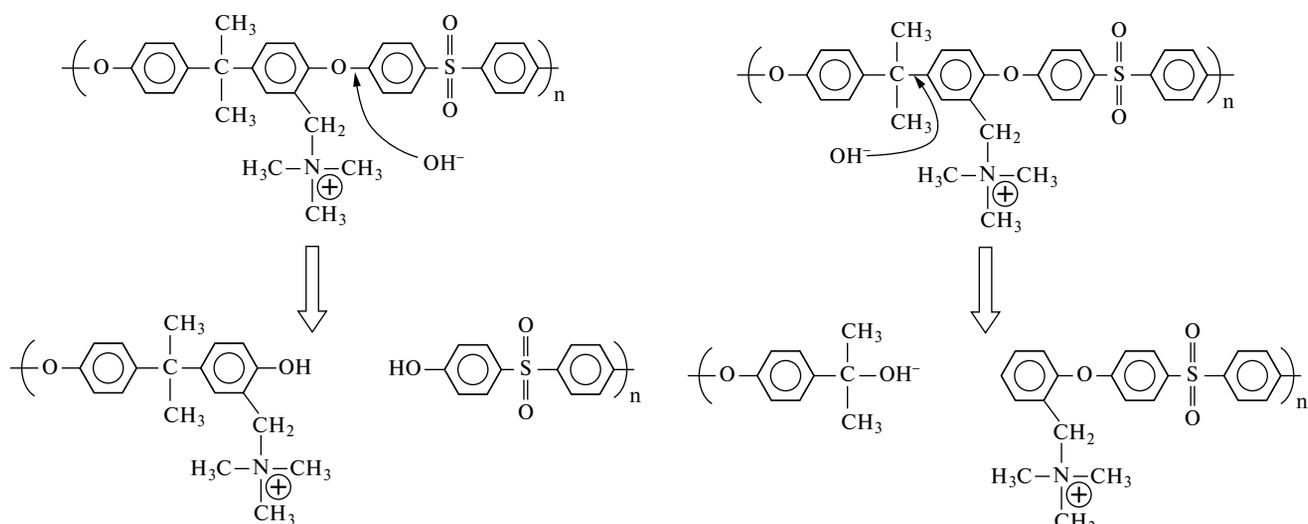


Рис. 7. Возможный механизм деградации основной цепи кватернизованного полисульфоната.

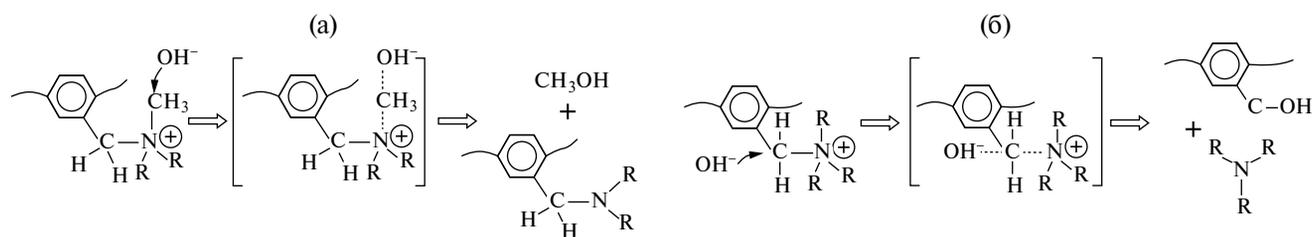


Рис. 8. Возможный механизм деградации ионогенных групп четвертичного амина: а – бимолекулярное нуклеофильное замещение ( $S_N2$ ); б – элиминирование по Гофману.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулешов, Н.В., Терентьев, А.А., Кулешов, В.Н. Способ изготовления мембраны для электролитического разложения воды. *Пат.* 2322460С1 (Россия). 2006. [Kuleshov, N.V., Terent'ev, A.A., and Kuleshov, V.N., Method for making membrane for electrolytic decomposition of water, *Pat.* 2322460С1 (Russia), 2006.]
2. Bert, P., Ciardelli, F., Liuzzo, V., Pucci, A., Ragnoli, M., and Tampucci, A., Anionic-exchange Membranes and Polymeric Ionimers and Process for their Preparation, *Pat.* WO-2009007922-A3 (WIPO (PCT)), 2008.
3. Kaczur, J.J., Yang, H., Liu, Z., Sajjad, S.D., and Masel, R.I., Carbon Dioxide and Water Electrolysis Using New Alkaline Stable Anion Membranes, *Frontiers in Chemistry*, 2018, vol. 6, p. 263.
4. Liu, Z., Sajjad, S.D., Gao, Y., Yang, H., Kaczur, J.J., and Masel, R.I., The effect of membrane on an alkaline water electrolyzer, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 29661.
5. Marino, M.G. and Kreuer, K.D., Alkaline Stability of Quaternary Ammonium Cations for Alkaline Fuel Cell Membranes and Ionic Liquids., *ChemSusChem*, 2014, vol. 8, p. 513.
6. Fan, J., Willdorf-Cohen, S., Schibli, E.M., Paula, Z., Li, W., Skalski, T.J.G., and Holdcroft, S., Poly(bis-arylimidazoliums) possessing high hydroxide ion exchange capacity and high alkaline stability, *Nature Commun.*, 2019, vol. 10, p. 1.
7. Hugar, K.M., You, W., & Coates, G.W., Protocol for the Quantitative Assessment of Organic Cation Stability for Polymer Electrolytes, *ACS Energy Letters*, 2019, vol. 4, p. 1681.
8. Henkensmeier, D., Kim, H.-J., Lee, H.-J., Lee, D.H., Oh, I.-H., Hong, S.-A., and Lim, T.-H., Polybenzimidazolium-Based Solid Electrolytes, *Macromol. Mater. and Engineering*, 2011, vol. 296, p. 899.
9. Hugar, K.M., You, W., & Coates, G.W., Protocol for the Quantitative Assessment of Organic Cation Stability for Polymer Electrolytes, *ACS Energy Letters*, 2019, vol. 4, p. 1681.
10. Lin, B., Qiu, L., Lu, J., & Yan, F., Cross-Linked Alkaline Ionic Liquid-Based Polymer Electrolytes for Alkaline Fuel Cell Applications, *Chem. Mater.*, 2010, vol. 22, p. 6718.
11. Guo, M., Fang, J., Xu, H., Li, W., Lu, X., Lan, C., and Li, K., Synthesis and characterization of novel anion exchange membranes based on imidazolium-type

- ionic liquid for alkaline fuel cells, *J. Membrane Sci.*, 2010, vol. 362, p. 97.
12. Araya, S.S., Zhou, F., Liso, V., Sahlin, S.L., Vang, J.R., Thomas, S., and Kær, S.K., A comprehensive review of PBI-based high temperature PEM fuel cells, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, p. 21310.
  13. Peighambaroust, S.J., Rowshanzamir, S., and Amjadi, M., Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, p. 349.
  14. Price, S.C., Williams, K.S., and Beyer, F.L., Relationships between Structure and Alkaline Stability of Imidazolium Cations for Fuel Cell Membrane Applications, *ACS Macro Letters*, 2014, vol. 3, p. 160.
  15. Bauer, B., Strathmann, H., and Effenberger, F., Anion-exchange membranes with improved alkaline stability, *Desalination*, 1990, vol. 79, p. 125.
  16. Gu, S., Cai, R., Luo, T., Chen, Z., Sun, M., Liu, Y., Yan, Y., A Soluble and Highly Conductive Ionomer for High-Performance Hydroxide Exchange Membrane Fuel Cells, *Angewandte Chem. Intern. Edition*, 2009, vol. 48, p. 6499.
  17. Zhang, B., Gu, S., Wang, J., Liu, Y., Herring, A.M., and Yan, Y., Tertiary sulfonium as a cationic functional group for hydroxide exchange membranes, *RSC Advances*, 2012, vol. 2, p. 12683.
  18. Noonan, K.J.T., Hugar, K.M., Kostalik, H.A., Lobkovsky, E.B., Abruña, H.D., and Coates, G.W., Phosphonium-Functionalized Polyethylene: a New Class of Base-Stable Alkaline Anion Exchange Membranes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134, p. 18161.
  19. Zhang, B., Kaspar, R.B., Gu, S., Wang, J., Zhuang, Z., and Yan, Y., A New Alkali-Stable Phosphonium Cation Based on Fundamental Understanding of Degradation Mechanisms, *ChemSusChem*, 2016, vol. 9, p. 2374.
  20. Zha, Y., Disabb-Miller, M.L., Johnson, Z.D., Hickner, M.A., and Tew, G.N., Metal-Cation-Based Anion Exchange Membranes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134, p. 4493.
  21. Zhu, T., Sha, Y., Adabi Firouzjaie, H., Peng, X., Cha, Y., Dissanayake, D.M.M.M., Smith, M.D., Vannucci, A.K., Mustain, W.E., and Tang, C., Rational Synthesis of Metallo-Cations Toward Redox- and Alkaline-Stable Metallo-Polyelectrolytes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2019, vol. 142, p. 1083.
  22. Chen, N., Zhu, H., Chu, Y., Li, R., Liu, Y., and Wang, F., Cobaltocenium-containing polybenzimidazole polymers for alkaline anion exchange membrane applications, *Polymer Chem.*, 2017, vol. 8, p. 1381.
  23. Pan, J., Chen, C., Li, Y., Wang, L., Tan, L., Li, G., Tang, X., Xiao, L., Lu, J., and Zhuang, L., Constructing ionic highway in alkaline polymer electrolytes, *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, p. 354.
  24. He, S.S. and Frank, C.W., Facilitating hydroxide transport in anion exchange membranes via hydrophilic grafts, *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, p. 16489.
  25. Tanaka, M., Fukasawa, K., Nishino, E., Yamaguchi, S., Yamada, K., Tanaka, H., and Watanabe, M., Anion Conductive Block Poly(arylene ether)s: Synthesis, Properties, and Application in Alkaline Fuel Cells, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2011, vol. 133, p. 10646.
  26. Lai, A.N., Guo, D., Lin, C.X., Zhang, Q.G., Zhu, A.M., Ye, M.L., and Liu, Q.L., Enhanced performance of anion exchange membranes via crosslinking of ion cluster regions for fuel cells, *J. Power Sources*, 2016, vol. 327, p. 56.
  27. Pan, J., Li, Y., Han, J., Li, G., Tan, L., Chen, C., and Zhuang, L., A strategy for disentangling the conductivity–stability dilemma in alkaline polymer electrolytes, *Energy & Environmental Sci.*, 2013, vol. 6, p. 2912.
  28. Avram, E., Butuc, E., Luca, C., and Druta, I., Polymers with Pendant Functional Group. III. Polysulfones Containing Viologen Group, *J. Macromol. Sci., Pt A*, 1997, vol. 34, p. 1701.
  29. Кулешов, В.Н., Кулешов, Н.В., Курочкин, С.В., Григорьева, О.Ю. Синтез и исследование электродно-диафрагменных блоков для щелочного электролиза воды. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 253. [Kuleshov, V.N., Kuleshov, N.V., Kurochkin, S.V., and Grigor'eva, O.Yu., Synthesis and Investigation of Electrode–Diaphragm Assemblies for Alkaline Water Electrolysis, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 464.]
  30. Кулешов, В.Н., Курочкин, С.В., Кулешов, Н.В., Гаврилюк, А.А., Пушкарева, И.В., Климова, М.А., Григорьева, О.Ю. Щелочной электролиз воды с анионообменными мембранами и катализаторами на основе никеля. *Электрохимия*. 2023. Т. 59. С. 735. [Kuleshov, V.N., Kurochkin, S.V., Kuleshov, N.V., Gavriliuk, A.A., Pushkareva, I.V., Klimova, M.A., and Grigorieva O.Yu., Alkaline Water Electrolysis With Anion-Exchange Membranes And Different Types Of Electrodes, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 915.]
  31. Кулешов, Н.В., Кулешов, В.Н., Довбыш, С.А., Курочкин, С.В., Удрис, Е.Я., Славнов, Ю.А. Полимерные диафрагмы на основе полисульфона для электрохимических устройств со щелочным электролитом. *Журн. прикл. химии*. 2018. Т. 91. С. 802. [Kuleshov, N.V., Kuleshov, V.N., Dovbysh, S.A., Kurochkin, S.V., Udris, E.Y., and Slavnov, Y.A., Polysulfone-Based Polymeric Diaphragms for Electrochemical Devices with Alkaline Electrolyte, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2018, vol. 91, p. 930.]
  32. Kuleshov, V.N., Kuleshov, N.V., Dovbysh, S.A., Kurochkin, S.V., and Slavnov, Yu.A., High-pressure alkaline water electrolyzer for renewable energy storage system, *Proc. of 3rd Renewable Energies, Power Systems & Green Inclusive Economy (REPS-GIE)*, 2018. DOI:10.1109/REPSGIE.2018.8488805

УДК 541.138.2

## ЗАВИСИМОСТЬ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ СИЛИЦИДО-ГЕРМАНИДОВ МАРГАНЦА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ СУЛЬФАТА НАТРИЯ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ГЕРМАНИЯ

© 2024 г. И. Л. Ракитянская<sup>a, \*</sup>, Д. А. Мясников<sup>a, \*\*</sup>

<sup>a</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

\*e-mail: [irisa@yandex.ru](mailto:irisa@yandex.ru)

\*\*e-mail: [mda@psu.ru](mailto:mda@psu.ru)

Поступила в редакцию 20.07.2023 г.

После доработки 26.01.2024 г.

Принята к публикации 21.02.2024 г.

Методами вольтамперометрии и импедансной спектроскопии изучено электрохимическое поведение тройных систем силицидо-германидов марганца с различным соотношением в них германия и кремния в 0.5 М водном растворе сульфата натрия. Показано, что устойчивость материалов к окислению уменьшается с ростом доли германия, не способного, в отличие от кремния, образовывать на поверхности материала слой устойчивых оксидов.

**Ключевые слова:** анодное поведение, электрохимическая импедансная спектроскопия, силицид, германид, кремний, марганец, германий

DOI: 10.31857/S0424857024080049, EDN: POWXTK

## MANGANESE SILICIDE-GERMANIDES ANODIC BEHAVIOR IN SODIUM SULFATE AQUEOUS SOLUTION: INFLUENCE OF GERMANIUM CONTENT

© 2024 г. I. L. Rakityanskaya<sup>a, \*</sup>, D. A. Myasnikov<sup>a, \*\*</sup>

<sup>a</sup>Perm State National Research University, Perm, Russia

\*e-mail: [irisa@yandex.ru](mailto:irisa@yandex.ru)

\*\*e-mail: [mda@psu.ru](mailto:mda@psu.ru)

Received July 20, 2023; revised January 26, 2024; accepted February 21, 2024

The anodic electrochemical behavior of manganese silicide-germanides with different ratios of germanium and silicon was studied using voltammetry and impedance spectroscopy methods in a 0.5 M sodium sulfate aqueous solution. It has been shown that the resistance of materials to oxidation decreases with increasing proportion of germanium, which, unlike silicon, is not capable of forming a layer of stable oxides on the surface of the material.

**Keywords:** anodic behaviour, electrochemical impedance spectroscopy, silicide, germanide, silicon, manganese, germanium

## ВВЕДЕНИЕ

Трехкомпонентные силициды металлов активно исследуются в последние десятилетия и могут найти свое применение как электрокатализаторы процессов электрохимического выделения газов, противокоррозионные покрытия и даже конструкционные материалы [1–5].

Силицидо-германиды марганца представляют собой малоизученные тройные системы, электрохимическое поведение которых рассматривается не как сумма вкладов отдельных компонентов, но как поведение самостоятельного материала. Эта особенность связана с тем, что параметры связей Mn–Mn, Si–Si и Ge–Ge в простых веществах значительно отличаются от таковых в силицидах и германидах марганца [6].

Силицидо-германиды марганца являются удобными моделями для исследования влияния неметаллической компоненты на коррозионную стойкость трехкомпонентного материала, поскольку марганец является чрезвычайно активным металлом с множеством степеней окисления [7, 8], а кремний и германий являются близкородственными элементами с похожим набором свойств. При этом кремний является достаточно пассивным к коррозии материалом [9–11], а германий напротив, не обладает значительной стойкостью к анодному воздействию [12].

Силицидо-германиды марганца представляют собой твердые растворы, состоящие из нескольких фаз, занимающие с точки зрения электрохимии промежуточное положение между силицидами и германидами и обладающие смешанным комплексом свойств, характерных для обоих этих соединений [6, 13, 14]. В кислых средах коррозионно-электрохимическое поведение германия и кремния различается: при увеличении доли кремния в материале происходит увеличение коррозионной устойчивости силицидо-германида к действию агрессивной среды [14]. Поскольку при изменении состава раствора, в том числе при переходе от кислот к нейтральным средам, характер взаимодействия поверхности материала со средой будет меняться [15] и исследование подробностей такого изменения для тройных систем силицидо-германидов марганца до сих пор не проводилось, изучение процессов, происходящих на силицидо-германидах марганца в среде раствора сульфата натрия, являлось целью данной работы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Силицидо-германиды марганца составов  $Mn_5Si_{3-2.85}Ge_{2.85}$ ,  $Mn_5Si_{3-2.40}Ge_{2.40}$  и  $Mn_5Si_{3-0.60}Ge_{0.60}$ , а также силицид  $Mn_5Si_3$  и германид  $Mn_5Ge_3$  марганца, полученные по методике, описанной в работе [1], подвергались анодной поляризации от потенциала открытой цепи до +1.6 В (относительно ст.в.э.). Электрохимические измерения проводились в трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2 с термостатированием при 25°C посредством потенциостата-гальваностата Metrohm Autolab PGSTAT302N (Нидерланды). Эксперименты проводились в условиях естественной аэрации и стационарной диффузии. Подробно методика эксперимента изложена в работе [10]. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот  $f$  ( $\omega/2\pi$ ) составлял от 25000 Гц до 0.05 Гц, амплитуда переменного сигнала 10 мВ. Перед проведением импедансных измерений электрод выдерживался в растворе при соответствующих потенциалах до стабильных значений плотности тока. Для обработки импедансных данных были использованы программы NOVA 2.1.4. и ZView.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для успешного анализа электрохимического поведения силицидо-германидов марганца обязательным условием является изучение и подтверждение кристаллической структуры образцов. На рис. 1 представлены дифрактограммы для силицидо-германидов марганца различного состава.

Было выяснено, что все изучаемые образцы силицидо-германидов марганца относятся к поликристаллическим материалам, из-за наличия набора пиков, характерных для разных фаз. Все обнаруженные фазы относятся к гексагональной сингонии. Фазовый состав образцов и их процентное соотношение приведены в табл. 1. На основе данных рентгеноструктурного анализа можно заключить, что с увеличением доли атомов германия в образце фазы состав материала изменяется от преимущественного содержания фазы силицида марганца к фазе германида марганца.

Методом поляризационных кривых (ПК) было исследовано анодное поведение силицидо-германидов марганца различного состава в среде водного раствора сульфата натрия (рис. 2). Установлено, что из всех исследованных в работе материалов силицид марганца  $Mn_5Si_3$  наиболее стоек к анодному окислению и практически пассивен в данных

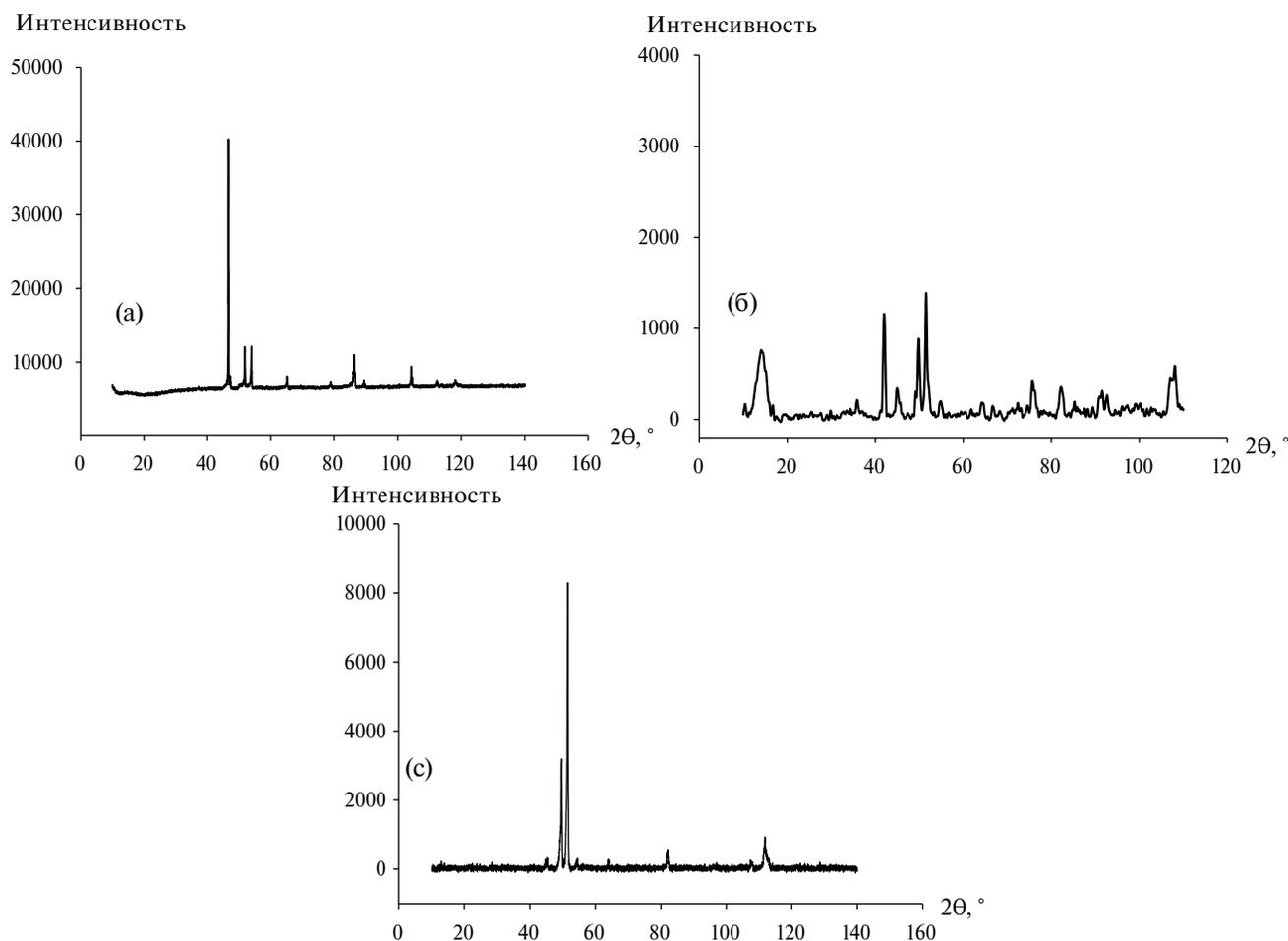


Рис. 1. Дифрактограммы для силицидо-германидов  $Mn_5Si_{3-0.60}Ge_{0.60}$  (а),  $Mn_5Si_{3-2.40}Ge_{2.40}$  (б) и  $Mn_5Si_{3-2.85}Ge_{2.85}$  (в).

условиях. Максимальное значение плотности тока на силициде марганца составило  $10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>. Такие невысокие плотности тока объясняются наличием пассивной пленки, состоящей из диоксида кремния, которая блокирует поверхность образца и сильно замедляет скорость окисления [9].

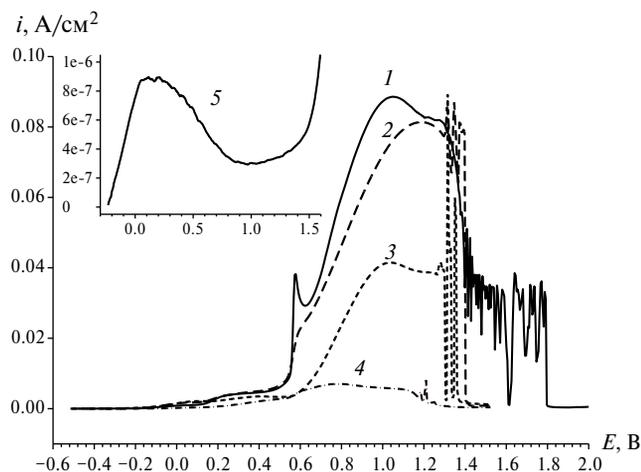
Германид марганца  $Mn_5Ge_3$  растворяется с высокими плотностями тока (до десятков мА). При этом его анодное поведение гораздо сложнее, чем у силицида, и характеризуется наличием большого числа интермедиатов. При потенциалах,

аноднее +1.4 В, процесс протекает сложным образом, с наличием осцилляций плотности тока. Поскольку в данной области начинается выделение кислорода, эти осцилляции могут быть обусловлены растрескиванием и деформацией образовавшегося ранее оксидного слоя, предположительно состоящего из соединений германия [10].

ПК для силицидо-германидов марганца в значительной степени похожи на кривую для германида марганца. С увеличением содержания кремния скорость анодного окисления снижается за

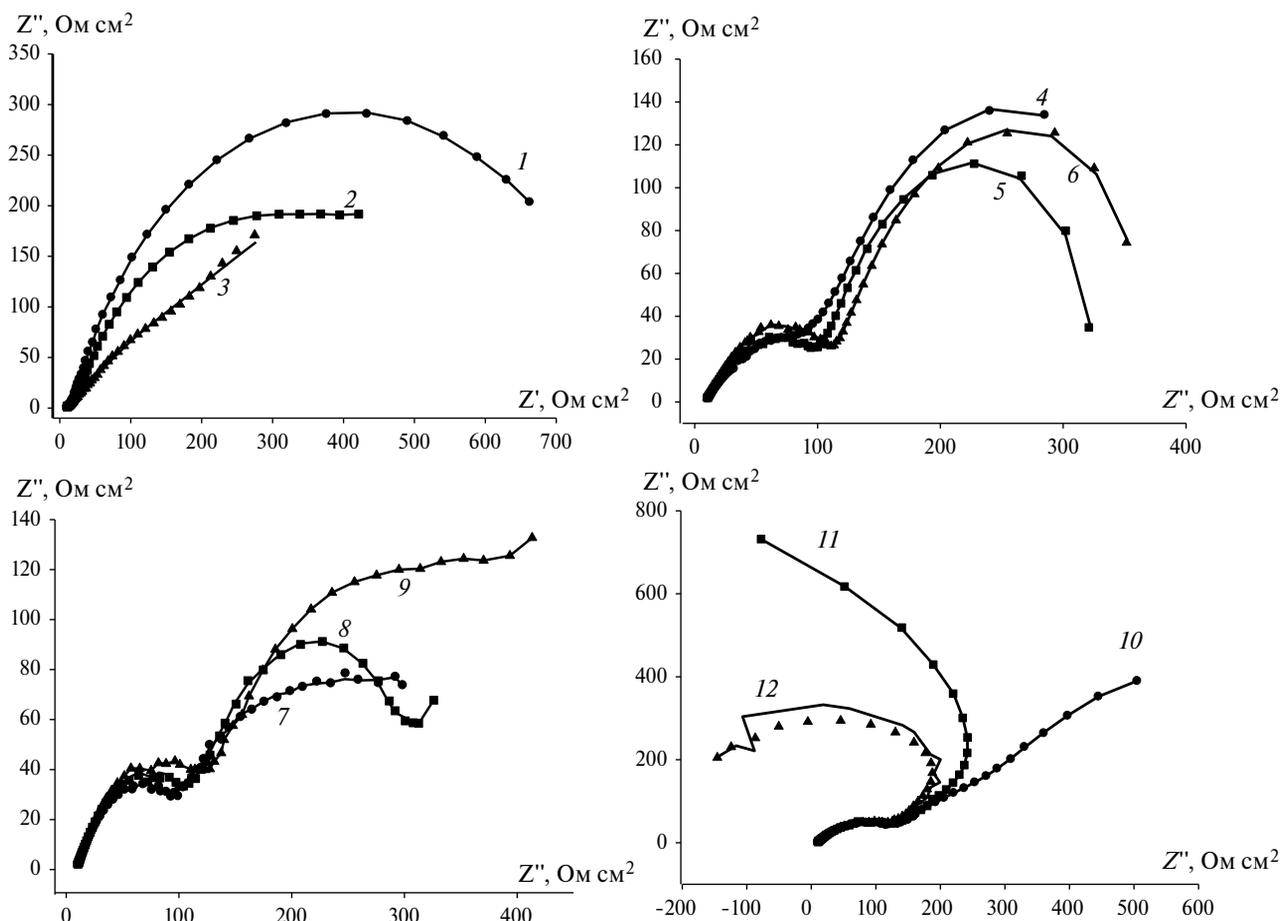
Таблица 1. Фазовый состав образцов и тип сингонии фаз силицидо-германидов марганца

Образец	Фаза 1	%	Фаза 2	%
$Mn_5Si_{2.40}Ge_{0.60}$	$Mn_5Si_3$	64.1	$Mn_5Si_{2.40}Ge_{0.60}$	35.9
$Mn_5Si_{0.60}Ge_{2.40}$	$Mn_5Si_{0.90}Ge_{2.10}$	73.8	$Mn_5Ge_3$	26.2
$Mn_5Si_{0.15}Ge_{2.85}$	$Mn_5Ge_3$	91.9	$Mn_5Si_3$	8.1



**Рис. 2.** Поляризационные кривые для  $Mn_5Ge_3$  (1),  $Mn_5Si_{3-2.85}Ge_{2.85}$  (2),  $Mn_5Si_{3-2.40}Ge_{2.40}$  (3),  $Mn_5Si_{3-0.60}Ge_{0.60}$  (4) в растворе 0.5 М  $Na_2SO_4$ , скорость изменения потенциала 1 мВ/с. На врезке – поляризационная кривая  $Mn_5Si_3$  (5) в аналогичных условиях.

счет образования слоя  $SiO_2$ , препятствующего дальнейшему окислению поверхности материала. Германий же при анодной поляризации образует гидратированный оксидный слой, защитные качества которого существенно ниже, чем у пленки из диоксида кремния. Значительные величины плотности анодного тока на образцах силицидо-германидов марганца позволяют предположить протекание селективного растворения марганца из-под оксидной пленки на участках, занятых гидратированным слоем оксидов германия и пленкой оксида кремния, а также удаление продуктов его окисления с поверхности. Характерный для германида марганца  $Mn_5Ge_3$  пик анодного растворения при потенциале  $E = 0.6$  В с уменьшением содержания германия в образце становится менее выраженным вследствие уменьшения количества интермедиатов германия, образованных в ходе анодного процесса. После поляризации образцов  $Mn_5Si_{3-2.40}Ge_{2.40}$  и  $Mn_5Si_{3-2.85}Ge_{2.85}$  наблюдалось



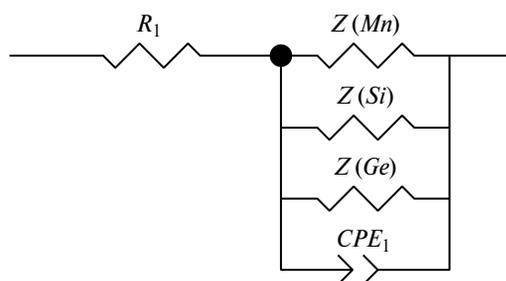
**Рис. 3.** Графики Найквиста для  $Mn_5Si_{3-0.60}Ge_{0.60}$  при анодной поляризации в 0.5 М растворе  $Na_2SO_4$  при потенциалах  $E$ , В: -0.1 (1), 0.0 (2), 0.1 (3), 0.2 (4), 0.3 (5), 0.4 (6), 0.5 (7), 0.6 (8), 0.7 (9), 0.8 (10), 0.9 (11), 1.0 (12).

**Таблица 2.** Характеристические частоты для  $Mn_5Si_{3-0.60}Ge_{0.60}$ , поляризовавшегося в 0.5 М растворе  $Na_2SO_4$

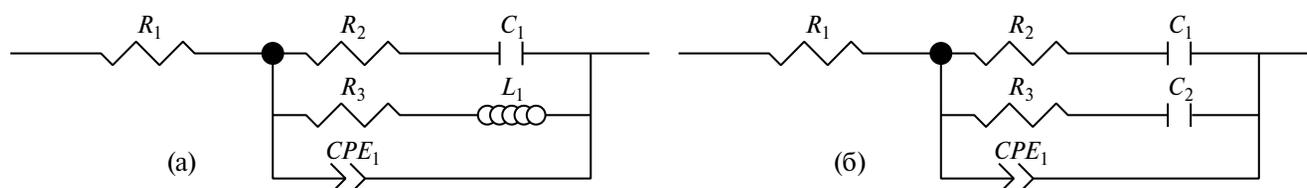
$E_s$ , В	$f_{0.1}$ , Гц	$f_{0.2}$ , Гц
-0.1	16.86	—
0.0	8.35	—
0.2	10.56	0.50
0.3	222.03	0.63
0.4	716.55	1.01
0.5	905.76	1.01
0.6	1447.29	5.23
0.7	1447.29	5.23
0.8	1447.29	4.13
0.9	1447.29	0.40
1.0	1447.29	—

помутнение в растворе электролита, связанное с присутствием взвешенных частиц оксидов, попавших в раствор после деформации оксидного слоя, при этом образцы оказывались покрытыми слоем желто-коричневого цвета, достаточно легко отслаивающимся с поверхности. Ранее было показано, что в кислых средах и нейтральных средах силицидо-германиды могут растворяться с образованием толстого слоя фазы оксидов сложного состава [9, 10].

Методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) были получены наборы



**Рис. 4.** Общая эквивалентная схема для анодного растворения образцов.



**Рис. 5.** Эквивалентные схемы для годографов импеданса  $Mn_5Si_{3-0.60}Ge_{0.60}$  в интервале потенциалов  $E = 0.4$  В (а) и  $E = 0.5 - 1.0$  В (б).

графиков Найквиста для каждого из исследуемых силицидо-германидов марганца. Кривые на спектрах получены с помощью соотношений Кромерса – Кранига, для подтверждения стабильности исследуемых систем во времени и их линейности [11].

При низких анодных потенциалах годограф импеданса  $Mn_5Si_{3-0.60}Ge_{0.60}$  (рис. 3) представляет собой две слабо разделенные емкостные полуокружности. Смещенный центр у низкочастотной (НЧ) полуокружности дает основания предполагать наличие скрытого индуктивного эффекта, характеризующего накопление интермедиатов реакции на поверхности электрода. При анализе спектров следует помнить, что данный образец преимущественно состоит из фазы силицида марганца. В связи с этим активно-пассивный переход начинается раньше, чем на других образцах. С повышением потенциала поляризации годограф разделяется на две полуокружности со значительно смещенными центрами относительно мнимой составляющей импеданса и низкочастотную дугу, стремящуюся в квадрант с отрицательными значениями  $Z''$ , что характерно для пассивирующихся электродов [12].

Моделирование сложных годографов импеданса для двухфазных образцов должно начинаться с составления общей схемы процесса, которая в данном случае представляет собой параллельно соединенные импедансы для марганца, кремния и германия (рис. 4) [13].

В связи с высокой сложностью моделирования эквивалентной схемы для двух параллельно окисляющихся фаз было принято решение составить несколько наиболее простых схем, содержащих наименьшее количество параметров для каждого отдельного образца с учетом индивидуальных особенностей их электрохимического поведения. За основную модель для составления эквивалентных схем была принята модель Максвелла для параллельно протекающих процессов [14], которые, предположительно,

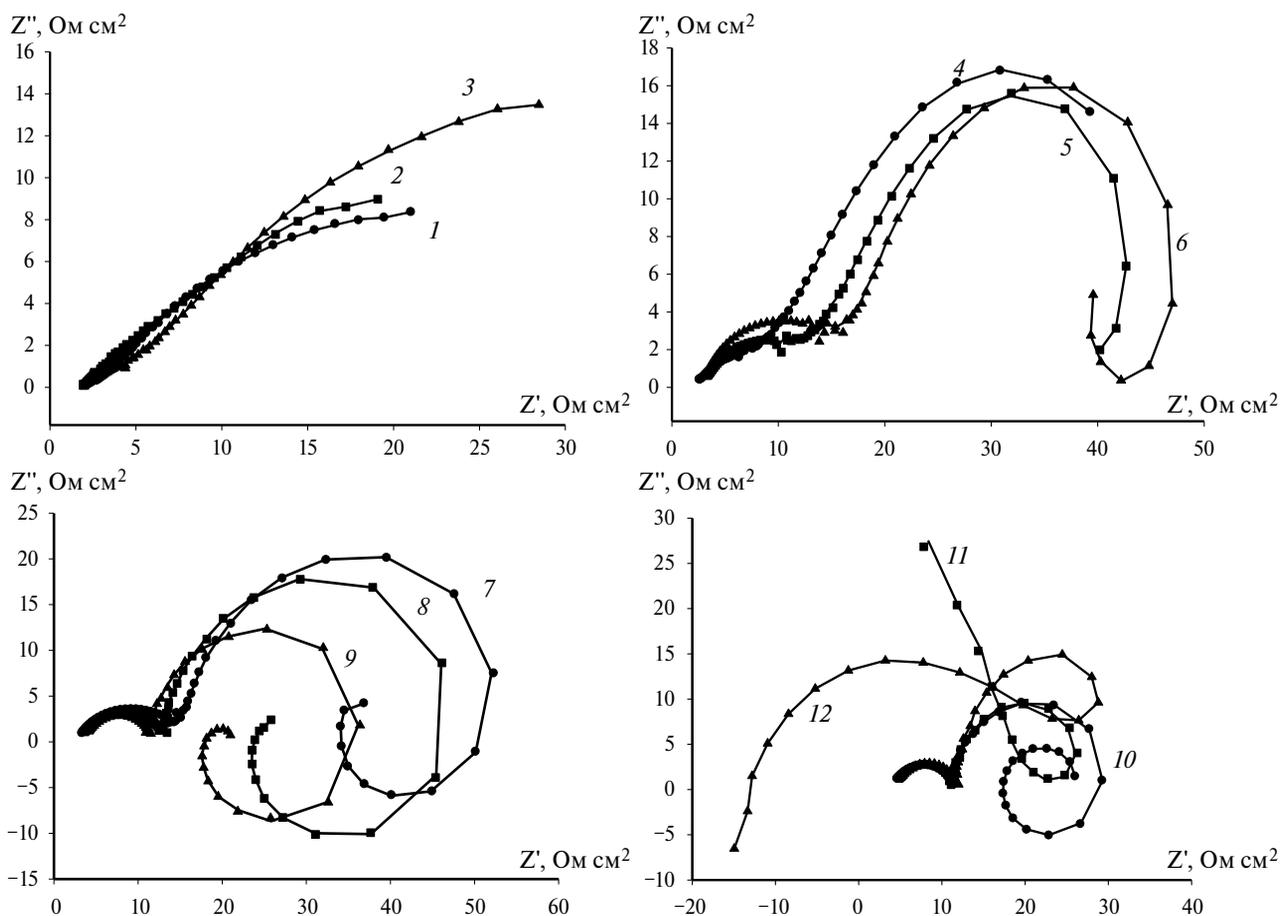
**Таблица 3.** Значения параметров эквивалентных схем для  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-0.60}\text{Ge}_{0.60}$ 

$E, \text{В}$	$R_1, \text{Ом см}^2$	$R_2, \text{Ом см}^2$	$C_1, \text{Ф см}^{-2}$	$R_3, \text{Ом см}^2$	$C_2, \text{Ф см}^{-2}$	$L_1, \text{Гн см}^{-2}$	$CPE_1, \text{Ф см}^{-2} \text{ с}^{(p-1)}$	$p$
0.4	8.558	219.1	0.0024022	378.1	—	3.943	0.00037267	0.62
0.5	8.978	252.1	0.00070728	282.7	0.055803	—	0.00034193	0.61
0.6	9.197	241.4	0.00052613	312.5	0.078136	—	0.00022647	0.64
0.7	9.117	269.2	0.00066622	398.9	0.032109	—	0.0002345	0.64
0.8	9.056	275.6	0.00079921	516.1	0.078366	—	0.00024712	0.64

происходят в ходе анодного растворения силицидо-германидов марганца.

Для образца  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-0.60}\text{Ge}_{0.60}$ , содержащего в себе большое количество фазы  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ , предложены две схемы, моделирующие процесс анодного растворения (рис. 5). Здесь  $R_1$  моделирует сопротивление раствора,  $CPE_1$  — емкость двойного электрического слоя с учетом шероховатости поверхности, а цепочка  $R_2C_1$  моделирует

сопротивление переноса заряда через межфазную границу и псевдоемкость адсорбированных на поверхности ионов. На графике Найквиста в области низких частот при  $E = +0.4 \text{ В}$  содержится скрытая индуктивная дуга, характеризующая превращение одной формы адсорбированных ионов в другую при изменении степени заполнения поверхности, поэтому схема на рис. 5б для данного годографа предполагает наличие цепочки  $R_3L_1$ .



**Рис. 6.** Графики Найквиста для  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.40}\text{Ge}_{2.40}$  при анодной поляризации в 0.5 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при потенциалах  $E, \text{В}$ : -0.1 (1), 0.0 (2), 0.1 (3), 0.2 (4), 0.3 (5), 0.4 (6), 0.5 (7), 0.6 (8), 0.7 (9), 0.8 (10), 0.9 (11), 1.0 (12).

Для спектров при потенциалах аноднее  $E = 0.4$  В предложена другая схема (рис. 5б), где вместо индуктивной составляющей присутствует элемент емкости  $C_2$ . Так как фаза силицида марганца пассивна в данной среде, коррозионное разрушение будет протекать на границах двух фаз или на поверхности нестойкой германийсодержащей фазы. Включение  $R_3C_2$  обусловлено образованием пассивного слоя продуктов коррозии при высоких анодных потенциалах, предположительно состоящего из оксидов кремния и германия. По данным эквивалентным схемам был осуществлен расчет значений параметров. Критерий  $\chi^2$ , описывающий правильность рассчитанных данных, лежит в интервале значений от  $3 \times 10^{-3}$  до  $10 \times 10^{-3}$ . Включение дополнительной RC-цепочки, описывающей влияние оксидов германия на растворяющийся материал, не дает существенного улучшения критерия  $\chi^2$ . В табл. 2 представлены значения, рассчитанные по методу наименьших квадратов с использованием весовых коэффициентов и описанных схем.

Повышение доли германия в образцах в 4 раза до состава  $Mn_5Si_{3-2.40}Ge_{2.40}$  изменяет фазовый состав образца и его электрохимическое поведение. Годографы импеданса в данном случае значительно изменяют свой вид (рис. 6). При потенциалах выше  $E = 0.1$  В графики Найквиста состоят из двух достаточно разделенных полуокружностей в ВЧ- и НЧ-областях. По аналогии с образцом  $Mn_5Si_{3-0.60}Ge_{0.60}$  в области НЧ имеется скрытая индуктивная составляющая спектра, дающая искажение НЧ-полуокружности по оси  $Z'$ . Это становится более заметным в интервале  $E = 0.2-0.4$  В. Далее индуктивная составляющая спектра представлена хорошо прорисовывающейся полуокружностью в правом нижнем квадранте комплексной плоскости. Все это говорит о более интенсивном накоплении на поверхности электрода интермедиатов реакции, образующихся в процессе окисления фаз германида и силицидо-германида марганца. При потенциале от 0.7 до 1.0 В проявляется еще одна

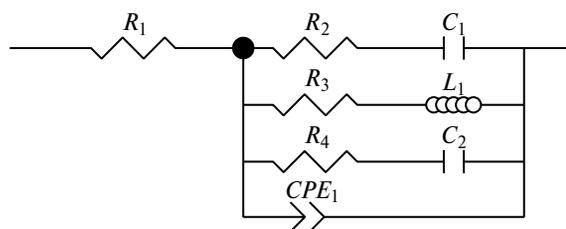


Рис. 7. Эквивалентная схема для годографов  $Mn_5Si_{3-2.40}Ge_{2.40}$  в интервале потенциалов  $E = 0.4 - 0.8$  В.

полуокружность в положительной области  $Z'$ , которая указывает на превращение одной формы адсорбированных ионов в другую и на изменение степени заполнения поверхности. При поляризации электрода аноднее  $E = 0.8$  В на годографах импеданса регистрируется, как и в случае с составом  $Mn_5Si_{3-0.60}Ge_{0.60}$ , растущая из индуктивной полуокружности емкостная дуга, характерная для пассивирующихся электродов.

Таблица 4. Характеристические частоты для  $Mn_5Si_{3-2.40}Ge_{2.40}$ , поляризованного в 0.5 М растворе  $Na_2SO_4$

$E, В$	$f_{0.1}, Гц$	$f_{0.2}, Гц$	$f_{0.3}, Гц$	$f_{0.4}, Гц$
-0.1	1.01	—	—	—
0.0	3.27	—	—	—
0.2	1.61	—	—	—
0.3	1447.29	3.85	—	—
0.4	4670.81	1.62	—	—
0.5	9433.82	3.27	6.29	—
0.6	19054.15	6.61	1.28	—
0.7	24085.06	13.34	2.59	—
0.8	30445.44	21.32	4.13	0.63
0.9	30445.44	26.95	6.61	0.80
1.0	30445.44	26.95	6.61	—

Таблица 5. Значения параметров эквивалентных схем для  $Mn_5Si_{3-2.40}Ge_{2.40}$

$E, В$	$R_1, Ом см^2$	$R_2, Ом см^2$	$C_1, Ф см^2$	$R_3, Ом см^2$	$L_1, Гн см^2$	$R_4, Ом см^2$	$C_2, Ф см^2$	$CPE_1, Ф см^2 c^{(p-1)}$	$p$
0.4	2.235	25.99	0.0056071	59.11	107	57.78	0.096507	0.0018834	0.51
0.5	2.414	17.51	0.0039698	42.01	32	72.84	0.044933	0.00054453	0.60
0.6	2.893	12.59	0.0033871	24.24	10.9	75.4	0.031156	0.00020698	0.69
0.7	3.441	9.868	0.0026659	17.2	4.452	55.75	0.025566	9.8041E-5	0.75
0.8	3.862	9.67	0.0018869	3.72	3.72	33.98	0.030197	6.8554E-5	0.80

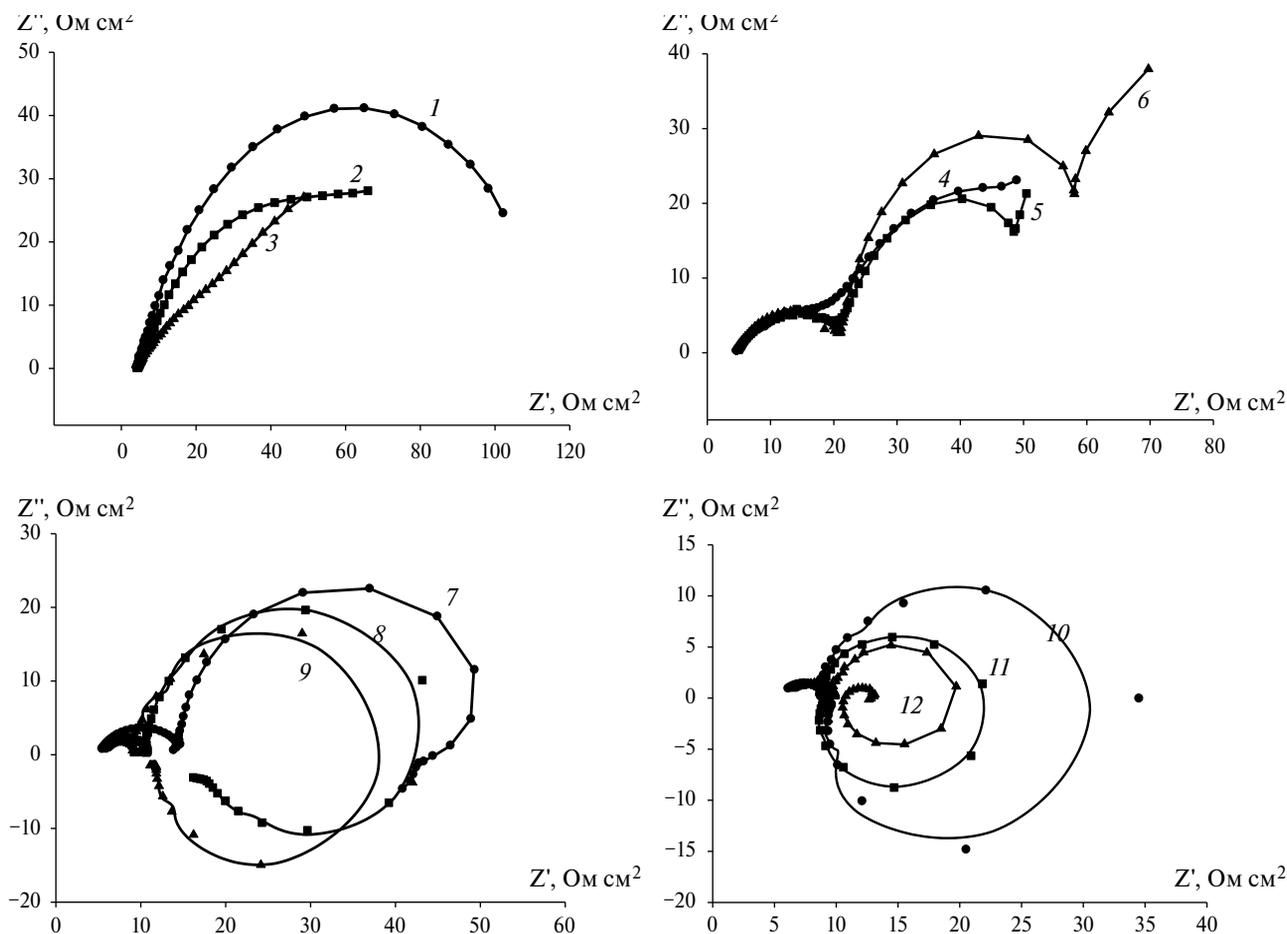


Рис. 8. Графики Найквиста для  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.85}\text{Ge}_{2.85}$  при анодной поляризации в 0.5 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при потенциалах  $E$ , В:  $-0.1$  (1),  $0.0$  (2),  $0.1$  (3),  $0.2$  (4),  $0.3$  (5),  $0.4$  (6),  $0.5$  (7),  $0.6$  (8),  $0.7$  (9),  $0.8$  (10),  $0.9$  (11),  $1.0$  (12).

Для образца  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.40}\text{Ge}_{2.40}$  спектры импеданса при данных потенциалах удовлетворительно моделируются схемой, представленной на рис. 7. Цепочка  $R_2C_1$ , содержащая сопротивление переноса заряда и адсорбционную псевдоемкость, описывает анодное растворение марганца. Цепочка  $R_3L_1$  характеризует процесс накопления адсорбированных частиц на поверхности электрода и их переход в другую форму, а  $R_4C_2$  соответствует сопротивлению и емкости оксидного слоя смешанного состава с преобладанием оксидов германия. Расчет параметров по данной схеме дал удовлетворительное значение  $\chi^2$ -критерия, составившее от  $1 \times 10^{-3}$  до  $5 \times 10^{-3}$ .

Аналогично предыдущим образцам, годограф импеданса для состава  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.85}\text{Ge}_{2.85}$  состоит из двух емкостных полуокружностей и одной индуктивной полуокружности (рис. 8). Здесь индуктивная составляющая также находится в скрытой форме и проявляется искажением спектра в области низких частот. Интересно,

что появление четвертого максимума в области низких частот происходит только при потенциале  $E = 1.0$  В. Это может означать, что накопление интермедиатов на поверхности электрода затруднено, так как образующийся оксидный слой плохо удерживается на поверхности образца и отслаивается в процессе своего роста. Пассивации электрода в таком случае не происходит.

Для образца  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.85}\text{Ge}_{2.85}$  была предложена другая эквивалентная схема (рис. 9), где вследствие отсутствия четвертого максимума

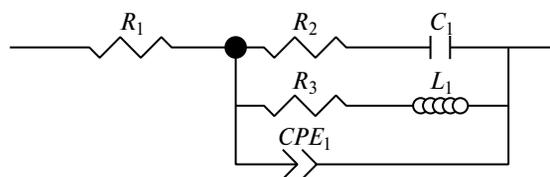


Рис. 9. Эквивалентная схема для годографов  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.85}\text{Ge}_{2.85}$  в интервале потенциалов  $E = 0.4 - 0.8$  В.

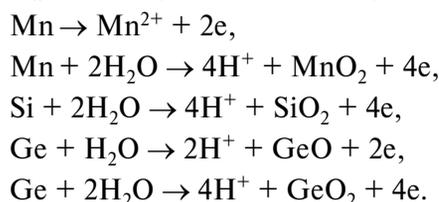
**Таблица 6.** Характеристические частоты для  $Mn_5Si_{3-2.85}Ge_{2.85}$ , поляризовавшегося в 0,5 М растворе  $Na_2SO_4$

<i>E</i> , В	$f_{0,1}$ , Гц	$f_{0,2}$ , Гц	$f_{0,3}$ , Гц	$f_{0,4}$ , Гц
-0.1	13.34	—	—	—
0.0	6.61	—	—	—
0.2	10.56	—	—	—
0.3	280.65	0.69	—	—
0.4	1144.97	1.01	—	—
0.5	3695.09	2.05	3.27	—
0.6	9433.82	2.59	6.61	—
0.7	19054.15	6.61	10.56	—
0.8	30445.44	10.56	13.34	—
0.9	38485.10	16.86	16.86	—
1.0	48648.02	26.95	3.27	2.047

на комплексной плоскости и соответствующей ему емкостной дуги, указывающей на протекающие активно-пассивного перехода, цепочка  $R_2C_1$ , содержащая сопротивление переноса заряда и адсорбционную псевдоемкость, описывает анодное растворение марганца. Цепочка  $R_3L_1$  характеризует процесс накопления адсорбированных частиц на поверхности электрода и их переход в другую форму. В данном случае пассивации электрода не происходит из-за оксидного слоя, слабо блокирующего поверхность, соответственно исключена цепочка, моделирующая сопротивление и емкость оксидной пленки  $R_4C_2$ . Критериальное значение параметра  $\chi^2$  для элементов лежит в области от  $1 \times 10^{-4}$  до  $5 \times 10^{-3}$ , что является удовлетворительным результатом.

Следует отметить, что все приведенные выше годографы импеданса имеют схожий вид, что говорит о некоторой идентичности процессов, протекающих на электродах при анодном

окислении. В общем случае, для всех силицидо-германидов марганца ВЧ-полуокружность возникает вследствие протекания параллельных процессов заряжения двойного электрического слоя и переноса заряда через межфазную границу электрод/электролит. НЧ емкостная полуокружность описывает накопление вещества в образующемся оксидном слое по мере поляризации электрода. Индуктивная НЧ-полуокружность возникает из-за возможного перехода адсорбированных в ходе процесса веществ в другую окисленную форму и изменения степени заполнения поверхности. И наконец, четвертая полуокружность, с емкостным характером, описывает накопление доокисленного интермедиата на поверхности электрода. Для всех исследованных материалов можно предположить протекание следующих возможных реакций [6, 14, 15, 20, 21]:



Учитывая анализ полученных импедансных данных, можно предположить, что происходит образование неустойчивых соединений марганца, которые при дальнейшей поляризации переходят в раствор в форме ионов  $Mn^{2+}$ , что хорошо соотносится с предыдущим исследованием анодного поведения Mn и  $Mn_5Ge_3$  в нейтральном сульфатном электролите [10]. В то же время происходит образование оксидного слоя, состоящего из оксидов кремния и германия. Все это говорит в пользу гипотезы об образовании слоя сложного состава  $GeO_x$  в качестве основного компонента оксидного слоя при анодировании силицидо-германидов с высоким содержанием германия. В то же время нельзя исключать образование некоторого количества диоксида марганца или диоксида германия.

**Таблица 7.** Значения параметров эквивалентных схем для  $Mn_5Si_{3-2.85}Ge_{2.85}$

<i>E</i> , В	$R_1$ , Ом см <sup>2</sup>	$R_2$ , Ом см <sup>2</sup>	$C_1$ , Ф см <sup>-2</sup>	$R_3$ , Ом см <sup>2</sup>	$L_1$ , Гн см <sup>-2</sup>	$CPE_1$ , Ф см <sup>-2</sup> с <sup>(<math>p-1</math>)</sup>	<i>p</i>
0.4	4.794	17.27	0.010272	67.74	20.84	0.00032035	0.72
0.5	5.18	9.687	0.0072679	36.16	10.02	0.00010324	0.80
0.6	5.418	5.376	0.0062156	11.81	3.755	3.8551E-5	0.89
0.7	5.773	3.623	0.0051086	5.511	1.519	1.952E-5	0.95
0.8	5.843	3.054	0.0044526	3.298	0.7308	1.5592E-5	0.95

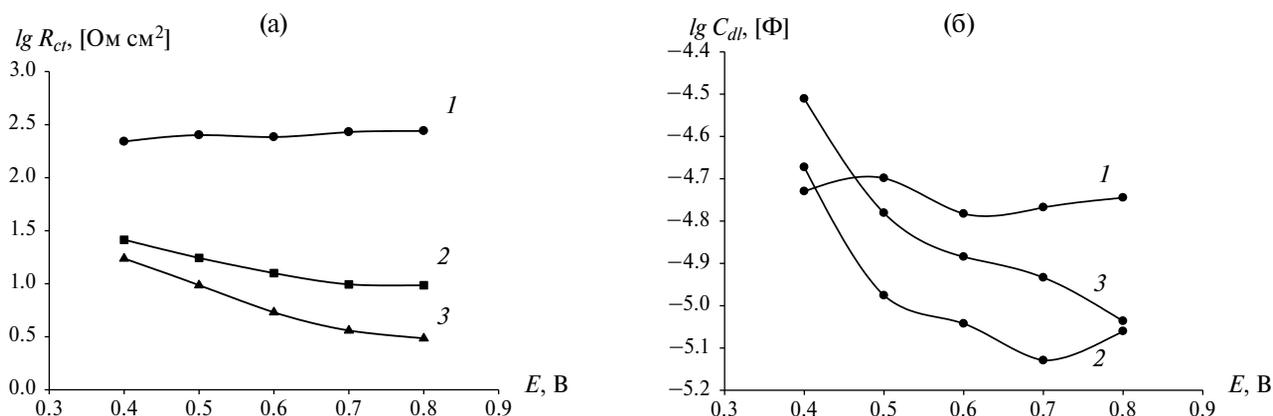


Рис. 10. Зависимость сопротивления переноса заряда ( $R_{ct}$ ) (а) и емкости ДЭС ( $C_{dl}$ ) (б) от потенциала для  $Mn_5Si_{3-0.60}Ge_{0.60}$  (1),  $Mn_5Si_{3-2.40}Ge_{2.40}$  (2) и  $Mn_5Si_{3-2.85}Ge_{2.85}$  (3).

Рисунок 10 иллюстрирует изменение параметров, рассчитанных из эквивалентных схем, при анодной поляризации исследуемых материалов. Сопротивление переноса заряда  $R_{ct}$  для образца  $Mn_5Si_{3-2.40}Ge_{2.40}$  сохраняет почти постоянное значение, в то время как для образцов  $Mn_5Si_{3-2.40}Ge_{2.40}$  и  $Mn_5Si_{3-2.85}Ge_{2.85}$  характерно его снижение в процессе поляризации, что свидетельствует о слабой устойчивости силицидо-германидов марганца с большим содержанием германия к коррозии.

Из элемента  $CPE_1$  была рассчитана истинная емкость двойного электрического слоя (ДЭС), которая слабо зависит от потенциала, но оказывается чувствительной к количеству германия в образце. При увеличении доли германия она

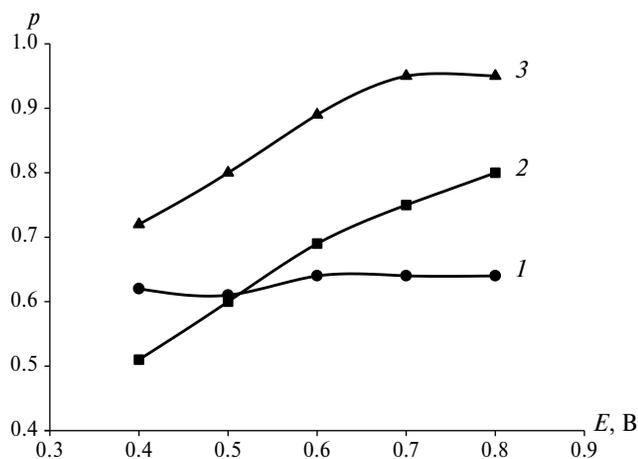


Рис. 11. Зависимость параметра  $p$  от потенциала для  $Mn_5Si_{3-0.60}Ge_{0.60}$  (1),  $Mn_5Si_{3-2.40}Ge_{2.40}$  (2) и  $Mn_5Si_{3-2.85}Ge_{2.85}$  (3).

значительно повышается, что говорит об образовании толстого слоя продуктов коррозии.

Параметр  $p$ , описывающий отклонение емкости ДЭС от емкости идеального конденсатора, увеличивается с увеличением потенциала для двух образцов с высоким содержанием германия,  $Mn_5Si_{3-2.40}Ge_{2.40}$  и  $Mn_5Si_{3-2.85}Ge_{2.85}$  (рис. 11). Из этого можно заключить, что степень неоднородности поверхности образца понижается вследствие нарастания слоя оксидов. Практически постоянная величина  $p$ , слабо зависящая от потенциала для  $Mn_5Si_{3-0.60}Ge_{0.60}$ , говорит о стабильной шероховатости поверхности, незначительно меняющейся с увеличением поляризации, поскольку поверхность образца покрыта главным образом оксидом кремния, количество которого практически не изменяется, и серьезного накопления толстой оксидной пленки в данном случае не происходит.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Силицидо-германиды марганца показали себя материалами с весьма низкой устойчивостью к коррозионному воздействию в растворе 0.5 М  $Na_2SO_4$ , причем с увеличением доли германия в образцах происходит значительное ухудшение их коррозионной стойкости, в сравнении с силицидом марганца. Основной причиной такого активного поведения материалов является образование на их поверхности оксида германия неустановленного состава  $GeO_x$ , который, в отличие от оксида кремния, не имеет хорошей адгезии к поверхности. Метод электрохимической импедансной спектроскопии подтвердил, что с увеличением доли германия

в образце происходит увеличение емкости ДЭС, поскольку толщина слоя оксида германия растет, не оказывая, однако, защитного действия. Таким образом, полученные данные можно использовать для прогнозирования анодного растворения сложных систем, содержащих одну металлическую и две неметаллических компоненты, где при увеличении доли менее устойчивого к растворению компонента ухудшается общая анодная стойкость материала.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gonzalez-Rodriguez, J.G., Rosales, I., Casales, M., Serna, S., and Martinez S., Corrosion performance of molybdenum silicides in acid solutions, *Mater. Sci. and Engineering: A.*, 2004, vol. 371, p. 217.
- Chen, H., Shao, X., Ma, J., and Huang, B.X., Corrosion and microstructure of the metal silicide ( $\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x$ )<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, *Corrosion Sci.*, 2013, vol. 70, p. 152.
- Chen, X. and Liang, C., Transition Metal Silicides: Fundamentals, Preparation and Catalytic *Appl. Catal. Sci. & Technol.*, 2019, vol. 9, p. 4785.
- Wang, D., Li, P., Kang, K., Zhang, C., Yin, J., Jiang, M., and Zeng, X., Corrosion behaviors of Cr<sub>13</sub>Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> based composite coatings prepared by laser-induction hybrid cladding, *Surface and Coatings Technol.*, 2016, vol. 300, p. 128.
- Li, R.P., Chen, H., Hao, X.H., Zhao, X.C., and Huang, B.X., Microstructure, mechanical properties and tribocorrosion characteristics of ( $\text{Mo}_{1-x}\text{Cr}_x$ )<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> alloys, *Intern. J. Refractory Metals and Hard Materials*, 2023, vol. 115, p. 106291.
- Шейн, А. Б. *Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов*, Пермь: Изд-во Перм. гос. ун-та, 2009. 269 с. [Shein, A.B. *Electrochemistry of silicides and germanides of transition metals* (in Russian), Perm: Issue of Perm State University, 2009. p. 269.]
- Hurlen, T. and Våland, T., Electrochemical behaviour of manganese: Dissolution, deposition, hydrogen evolution, *Electrochim. Acta*, 1964, vol. 9, no. 8, p.1077.
- Messaoudy, B., Anodic behavior of manganese in alkaline medium, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46. P. 2487.
- Ефимов, Е.А. Об особенностях электрохимического растворения кремния n-типа. *Докл. АН СССР*. 1960. Т. 130. № 2. С. 353. [Efimov, E.A., About specificities of electrochemical dissolution of n-type silicon, *Doklady AN SSSR* (in Russian), 1960, vol. 130, no. 2, p. 353.]
- Lehmann, V., *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2003. 283 p.
- Zhang, X., *Electrochemistry of Silicon and Its Oxide*, Boston: Springer, MA, 2001. 510 p.
- Zhang, L., Zhang, B., Pan, B., Wang, C., Germanium electrochemical study and its CMP application, *Appl. Surface Sci.*, 2017, vol. 422, p. 247.
- Tyurin, A.G., Nikolaychuk, P.A., and Kabardin, A.M., Thermodynamic evaluation of the corrosion-electrochemical behaviour of manganese – germanium system alloys, *J. Corrosion Sci. and Engineering*, 2016, vol. 19, no. 27, p. 1.
- Шейн, А.Б. Коррозионно-электрохимическое поведение  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  и  $\text{Mn}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3$  в сернокислом электролите. *Ползуновский вестник*. 2009. Вып. 3. С. 247. [Shein, A.B., Corrosion-electrochemical behaviour of  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  and  $\text{Mn}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3$  in sulphuric acid electrolyte, *Polzunovskiy vestnic* (in Russian), 2009, vol. 3, p. 247.]
- Ракитянская, И.Л., Мясников, Д.А., Шейн, А.Б. Анодное поведение германида марганца  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  в водном растворе сульфата натрия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021. Т. 23. С. 535. [Rakityanskaya, I.L., Myasnikov, D.A., and Shein, A.B., Anodic behaviour of manganese germanide  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  in a sodium sulphate aqueous solution, *Condensed Matter and Interphases*, 2021, vol. 23, p. 535.]
- Luo, J., Liang, X., Zhang, Y., et al., Application of the Kramers–Kronig relationships in the electrochemical impedance models fit, *J. Solid State Electrochem.*, 2021, vol. 25, 2225.
- Kichigin, V.I. and Shein, A.B., Potentiostatic and impedance spectroscopic studies of the anodic behavior of cobalt silicides in fluoride-containing acidic solutions, *Corrosion Sci.*, 2019, vol. 159, p. 108124.
- Шейн, А. Б., Пантелеева, В. В. Импеданс NiSi-электрода в сернокислом электролите. Уточненная модель активного анодного растворения. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2015. Т. 17. № 2. С. 201. [Shein, A.B. and Panteleeva, V.V., Impedance of NiSi electrode in sulfuric acid solution. The refined model of active anodic dissolution, *Condensed Matter and Interphases*, 2015, vol. 17, no. 2, p. 201.]
- Lasia, A., *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, New York: Springer, 2014, p. 367.
- Nikolaychuk, P.A., The potential – pH diagram for germanium, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2023, vol. 198, no. 9, p. 705.
- Takeno, N., Atlas of Eh pH diagrams. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005. 287 p.

УДК 544.65

## КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В КИСЛОМ И ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРАХ

© 2024 г. К. О. Ибрагимова<sup>a, \*</sup>, Ш. Ш. Хидиров<sup>a</sup>, С. И. Сулейманов<sup>a, b, \*\*</sup>

<sup>a</sup> Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

<sup>b</sup> Аналитический центр коллективного пользования Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, Махачкала, Россия

\*e-mail: camila.06@mail.ru

\*\*e-mail: s.sagim.i@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.08.2023 г.

После доработки 06.03.2024 г.

Принята к публикации 12.03.2024 г.

В настоящей работе проведено электрохимическое исследование реакции электроокисления диметилсульфоксида (ДМСО) на платиновом электроде в кислом и щелочном растворах. На стационарных поляризационных анодных кривых, снятых в присутствии ДМСО в кислой и щелочной среде, токи окисления появляются раньше, чем в растворе фона. По анализу линейных участков анодных вольтамперограмм были определены значения коэффициентов уравнения Тафеля. Это позволило определить оптимальный интервал значений плотностей тока и условий для электроокисления ДМСО на платиновом (Pt) электроде. Электролиз проводили при контролируемых плотностях тока в электролизере без разделения и с разделением анодного и катодного отделений мембранами МК-40, МА-40 и фторполимерной сульфокатионитовой мембраной МФ-4СК. Высокая электропроводность и селективность мембран обеспечивает хорошую производительность процесса электролиза и получение конечного продукта высокой чистоты. Методами спектроскопии комбинационного рассеивания света и хромато-масс-спектрометрии подтверждено, что продуктами электроокисления ДМСО в кислой среде являются диметилсульфон (ДМСО<sub>2</sub>) и метансульфокислота (МСК), а в щелочной среде – ДМСО<sub>2</sub> и метансульфонат натрия. Метод квантово-химических расчетов показал хорошую адсорбцию молекул ДМСО на платине в рамках кластерной модели. Установлено, что образование МСК на поверхности платинового электрода при высоких плотностях тока проходит по ион-радикальному механизму, путем разрыва связи С–S. На основе полученных экспериментальных результатов предложена схема электрохимического окисления диметилсульфоксида на платине.

**Ключевые слова:** диметилсульфоксид, электроокисление, диметилсульфон, метансульфокислота, платиновый электрод, потенциал, плотность тока, квантово-химический расчет

**DOI:** 10.31857/S0424857024080057, **EDN:** PORYCJ

# KINETICS OF ELECTROOXIDATION OF DIMETHYL SULFOXIDE ON A PLATINUM ELECTRODE WITH SULPHURIC ACID AND ALKALINE SOLUTIONS

© 2024 г. К. О. Ibragimova<sup>a,\*</sup>, Sh. Sh. Khidirov<sup>a</sup>, S. I. Suleymanov<sup>a, b, \*\*</sup>

<sup>a</sup>*Dagestan State University, Makhachkala, Russia*

<sup>b</sup>*Analytical Center for Collective Use of the Far Eastern Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russia*

\**e-mail: camila.06@mail.ru*

\*\**e-mail: s.sagim.i@yandex.ru*

Received August 23, 2023; revised March 6, 2024; accepted March 12, 2024

In this work, an electrochemical study of the mechanism of electrooxidation of dimethyl sulfoxide (DMSO) on a platinum electrode in acidic and alkaline solutions was carried out. On stationary polarization anodic curves taken within DMSO in an acidic and alkaline environment, the processing currents are processed manually than in dissolved light. When analyzing linear sections of anodic voltammograms, the values of the coefficients of the Tafel equation were achieved. This definition defines the current density measurement range and conditions for the electrooxidation of DMSO on a platinum (Pt) electrode. Electrolysis was carried out at controlled current densities in an electrolyzer without separation and with separation of the anode and cathode compartments using MK-40, MA-40 membranes and a fluoropolymer sulfcationite membrane MF-4SK. The high electrical conductivity and selectivity of the membranes ensures good performance of the electrolysis process and obtains a high-purity final product. Raman spectroscopy and gas chromatography-mass spectrometry have confirmed that the products of DMSO electrooxidation in an acidic environment are dimethyl sulfone (DMSO<sub>2</sub>) and methanesulfonic acid (MSA), and in an alkaline environment DMSO<sub>2</sub> and sodium methanesulfonate. The method of quantum chemical calculations showed good adsorption of DMSO molecules on platinum within the framework of the cluster model. It has been established that the formation of MSA on the surface of a platinum electrode at high current densities occurs via the radical ion mechanism, by breaking the C–S bond. Based on the experimental results obtained, a scheme for the electrochemical oxidation of dimethyl sulfoxide on platinum is proposed.

**Keywords:** dimethylsulfoxide, electrooxidation, dimethylsulfone, methanesulfonic acid, platinum electrode, potential, current density, quantum chemical calculation

## ВВЕДЕНИЕ

Для исследования кинетики и механизма электрохимических процессов в водно-органических растворах существенную роль играет природа электрода и pH среды. Понимание механизма электрохимической реакции позволяет эффективно управлять процессами синтеза наночастиц металлов и композиционных материалов на их основе и получать продукты с заданными структурными характеристиками [1–4].

Достоинством электрохимического метода синтеза является возможность управления активностью реагента и процессом preparative электролиза, которые также являются экологически безопасными, не требуют сложного оборудования, отличаются простотой в осуществлении, высоким выходом и чистотой конечных продуктов [5]. Ключевым моментом в обеспечении быстрого протекания реакции электроокисления органических веществ

является использование электрохимически активного и стабильного анода. При этом важно сохранение постоянства электрохимически активной поверхности (ЭХАП) в процессе эксплуатации [6]. Многоэлектронные реакции электроокисления органических веществ сочетаются с реакциями электровосстановления [7, 8].

Соединения серы, содержащие функциональные группы сульфонов и сульфоксидов, можно описать как высокоионные и сильно поляризуемые группы, которые характеризуются положительным зарядом на атоме серы [9]. Эффективный заряд на атоме серы составляет +1.208 [10].

Gutmann V. и Schöber G. в 1959 г. впервые использовали ДМСО для полярографии ионов различных металлов, который в дальнейшем также был использован в качестве неводного растворителя в потенциометрических исследованиях [11]. ДМСО является важным биполярным апротонным растворителем благодаря своей сильной

растворяющей способности. Также ДМСО часто используется как растворитель для ЯМР-спектроскопии, в химии карбанионов, в химических реакциях с участием неорганических солей, в химических источниках тока [12–14].

Sobkowski J. и др. [15] ранее установили, что при адсорбции молекулы ДМСО на Pt/Pt-электроде восстанавливаются в водородной области потенциалов до диметилсульфида и предположительно окисляются в кислородной области потенциалов до диметилсульфона. В работе [16] было изучено поведение ДМСО в неводной среде. Методом функционала плотности (DFT) показано [17, 18], что молекула ДМСО наиболее сильно взаимодействует с поверхностью Pt через атом S в группе SO, а модификация поверхностной электронной структуры Pt ограничивается атомом Pt, непосредственно контактирующим с атомом S [19, 20]. Электроокисление и восстановление ДМСО и сульфолана на платине в 0.5 М серной кислоте исследовалось с использованием стандартных электрохимических методов с последующим анализом летучих продуктов [21]. Установлено, что в случае прямого электроокисления ДМСО до ДМСО<sub>2</sub> на Pb/PbO<sub>2</sub>-электроде в среде метансульфокислоты (МСК) выход составляет более 90% [22]. Выбор анодного материала в электрохимическом синтезе также может повлиять на выход целевого продукта [23]. В работе [24] установлено, что основными продуктами фотоокисления диметилсульфида являются ДМСО, метансульфиновая кислота, метансульфонокислота и серная кислота. Реакция электроокисления ДМСО включает стадии его адсорбции, образования интермедиатов, таких как O<sub>адс</sub>, OH<sub>адс</sub>, SOH<sub>адс</sub> и др. [25] с последующим электроокислением адсорбированного вещества и его десорбцией в объем раствора [26–30]. Прочная адсорбция интермедиатов значительно снижает активность Pt-катализатора за счет блокировки активных центров. Следует подчеркнуть, что при одном и том же значении потенциала электрода скорость и направление электродных процессов могут существенным образом зависеть от адсорбции компонентов раствора [31]. Авторами работы [32] ДМСО использовался для улавливания гидроксильных радикалов при низких плотностях тока путем получения стабильного промежуточного продукта – метансульфоната, а в работах [33, 34] было исследовано электрохимическое поведение вторичных продуктов захвата радикалов OH молекулами ДМСО с использованием лазерной фотоэмиссии.

Изучение влияния кислородсодержащих частиц, адсорбированных из воды, на электродах из компактной платины, в том числе на монокристаллах, представлено в работах [35–40]. В работе [35] низкий наклон тафелевской зависимости для электровосстановления кислорода на платине при высоких потенциалах авторы объясняют адсорбцией промежуточных продуктов реакции в условиях изотермы Темкина, главным образом PtOH. Позже было высказано предположение [36, 37], что торможение реакции связано с реакцией окисления воды на платине, отрицательный электронный эффект на кинетику электровосстановления кислорода обнаружен также для бисульфат-аниона [38].

Вместе с тем, в мировой литературе сведения о кинетике, возможности образования других продуктов и выявления вероятных путей анодного окисления ДМСО на Pt-электроде носят отрывочный характер. В настоящей работе изучена кинетика электроокисления ДМСО на платиновом электроде в сернокислом и щелочном растворах в широкой области потенциалов с использованием комплекса экспериментальных данных (анализа стационарных поляризационных кривых и препаративного электролиза) и теоретическим методом квантово-химических расчетов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы следующие реактивы: серная кислота, диметилсульфоксид, гидроксид натрия (все марки “ос.ч.”), бидистиллированная вода.

Для проведения электрохимических измерений использовали современный электрохимический комплекс, включающий автоматизированный потенциостат-гальваностат IPC-Pro MF (НТФ “Вольта”, Россия), подключенный к трехэлектродной ячейке. Потенциалы измеряли относительно обратимого водородного электрода сравнения в 1.0 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температуре 20 ± 2°C. Все потенциалы в работе приведены относительно обратимого водородного электрода сравнения. Водород со степенью чистоты 99.9999 получали с помощью генератора ГВЧ-6 (НПП Химэлектроника, Россия). Электрод сравнения с помощью электролитического мостика подводили к рабочему электроду через капилляр Лuggина, заполненный рабочим раствором.

Поверхность платинового электрода предварительно очищали путем его анодно-катодной

поляризации. Плотность тока при этом составляет 10–20 мА/см<sup>2</sup> в расчете на видимую поверхность. Методом кривых заряжения определяли ЭХАП по количеству электричества, затраченного на электрохимическую десорбцию атомарного водорода. ЭХАП электрода составляет 0.056 см<sup>2</sup>. Фактор шероховатости  $f = S_{\text{ист}}/S_{\text{геом}} = 1.86$ . Значение потенциала рабочего электрода постепенно повышали в анодную сторону относительно равновесного потенциала. При каждом значении потенциала компьютерная программа IPC 2000.Ех фиксировала значения токов, которые затем были пересчитаны в плотности токов с учетом истинной поверхности электродов. Степень заполнения ( $\theta$ ) рассчитывали по методике [30, 41].

Исследование кинетических закономерностей проводили путем анализа стационарных поляризационных кривых в координатах  $\eta - \lg(j)$ , по которым определяли значения тангенса наклона ( $b$ ). Величина  $b$  мало зависит от материала электрода и является характеристикой самого электрохимического процесса, которая во многом характеризует кинетику и механизм электрохимической реакции. Также коэффициент  $b$  отражает зависимость энергии активации анодного процесса и с ростом концентрации возрастает.

Кинетика адсорбции в области высоких анодных потенциалов имеет много общего с кинетикой в области небольших потенциалов и формально подчиняется закономерностям хемосорбции на неоднородных поверхностях в соответствии с уравнением

$$\theta = \text{const} + \frac{1}{\alpha f} \ln t, \quad (1)$$

где  $f$  – фактор неоднородности. Зависимость величины  $\alpha f$  не только от природы вещества, но и от потенциала электрода обусловлена тем, что хемосорбция носит конкурентный характер и связана с взаимным вытеснением хемосорбированных частиц.

Для препаративного электролиза водных растворов ДМСО применялся платиновый анод ( $S = 8 \text{ см}^2$ ). Катодом служила графитовая пластина. Ток подводили от выпрямителя постоянного тока со стабилизированным напряжением – ТУРЕ: TR-9252 [42].

После окончания электролиза раствор нейтрализовывали, упаривали, а затем охлаждали. По мере охлаждения выпадают белые игольчатые кристаллы, представляющие собой ДМСО<sub>2</sub>,

и расплывающаяся на воздухе кристаллическая масса, идентифицированная как МСК. Количественное определение проводили гравиметрическим методом и методом титрования. Результаты представлены в табл. 2.

Идентификация продуктов электросинтеза проводилась с помощью газового хроматографа с масс-селективным детектором МАЭСТРО ГХ 7820 с масс-селективным детектором 5975 фирмы (Agilent Technologie США, 2011), а также путем регистрации спектров на спектральном комплексе комбинационного рассеяния – DXR Smart Raman Research (Thermo Scientific, США) с лазерным возбуждением ( $\lambda=532 \text{ нм}$  и мощностью 10 мВт), спектральный диапазон измерения 50–3500 см<sup>-1</sup>, время интегрирования каждого скана – 20 с.

Для объяснения наиболее вероятных путей окисления ДМСО на Pt нами был проведен квантово-химический расчет. Для расчета использовалась модель платины, содержащей в структуре 8 атомов. Оптимизированная структура представлена на рис. 7. Молекула ДМСО помещалась рядом с кластером Pt<sub>8</sub>. 3D-модели исследуемых молекулярных структур строили в программе ACD/Labs Freeware 2015. Геометрическую оптимизацию и расчет полных энергий проводили методом функционала плотности (DFT) B3LYP [43] с базисным набором def2-TZVP [44] и с учетом влияния водной среды на уровне модельной теории CPCM [18]. Все квантовые расчеты были выполнены с помощью программы Orca 4.2.0 [45].

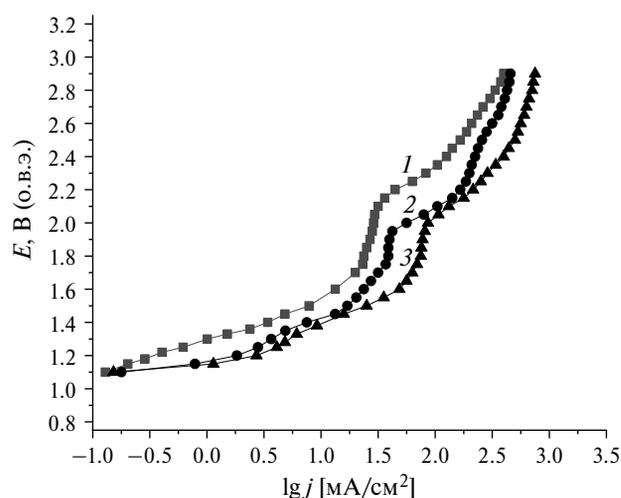
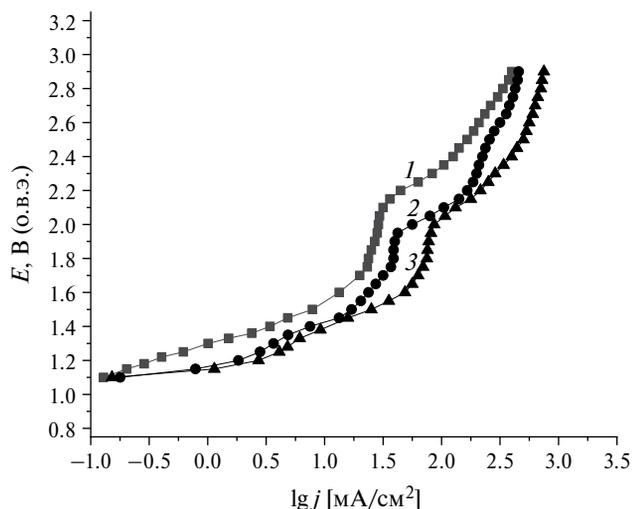


Рис. 1. Анодные вольтамперограммы Pt-электрода в 0.5 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1) и в присутствии ДМСО, М: 0.5 (2), 1.0 (3), снятые в стационарном режиме.



**Рис. 2.** Анодные вольтамперограммы Pt-электрода в 0.5 М растворе NaOH (1) и в присутствии ДМСО, М: 0.5 (2), 1.0 (3), снятые в стационарном режиме.

Энергию поверхностного взаимодействия ДМСО рассчитывали по формуле:

$$\Delta E = E_{\text{Pt}_8\text{-DMSO}} - E_{\text{Pt}_8} - E_{\text{DMSO}} \quad (2)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены анодные вольтамперограммы в 0.5 и 1.0 М растворах ДМСО на фоне 0.5 М серной кислоты в стационарном режиме. На стационарных поляризационных кривых относительно кривой фонового раствора в области потенциалов 1.6–2.1 В наблюдаются токи окисления диметилсульфоксида. Следует отметить, что в присутствии диметилсульфоксида токи окисления появляются на 0.2 В раньше, чем в

фоновом растворе. Перенапряжение выделения кислорода на платине в присутствии ДМСО возрастает как в кислой, так и в щелочной средах. Это объясняется торможением реакции выделения кислорода и более ранним окислением ДМСО [25, 46]. В области потенциалов 1.1–1.6 и 2.1–2.4 В имеются прямолинейные участки, подчиняющиеся тафелевской зависимости.

На рис. 2 приведены аналогичные вольтамперограммы щелочного раствора в присутствии различных концентраций ДМСО.

Наибольшая разница между стационарной кривой в фоновом электролите и в присутствии 0.5 М диметилсульфоксида наблюдается в области потенциалов 2.0–2.4 В. При увеличении концентрации до 1.0 М поляризационная потенциостатическая кривая имеет три прямолинейных участка, подчиняющихся тафелевской зависимости.

По наклону линейных участков вольтамперограмм (рис. 1 и рис. 2) в области потенциалов 1.2–1.6 В в растворах 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и в 0.5 М NaOH были определены значения коэффициентов уравнения Тафеля (табл. 1).

Как видно по величине коэффициента  $a$  (табл. 1), изменение концентрации ДМСО (0.5 и 1.0 М) не оказывает влияния на изменение потенциала платинового электрода при разомкнутой цепи. Сдвиг потенциала в сторону меньших или больших значений свидетельствует о протекании процессов электроокисления или электровосстановления органического вещества [47]. Значение коэффициента  $a$  в сернокислом растворе показывает, что процесс выделения кислорода происходит гораздо позже, чем в щелочной среде. Высокие значения тангенса угла наклона в щелочной среде указывают на протекание брутто-процессов, сопряженных со

**Таблица 1.** Значения коэффициентов уравнения Тафеля, определенные на Pt-электроде в растворе фонового электролита в присутствии ДМСО в интервале потенциалов 1.2–1.6 В (о.в.э.)

$C_{\text{ДМСО}}, \text{M}$	$a$	$b$	$R^2$	$j_0, \text{mA/cm}^2$
0.5 М раствор $\text{H}_2\text{SO}_4$				
0	$0.65 \pm 0.03$	$0.20 \pm 0.01$	0.99	0.039
0.5	$0.65 \pm 0.03$	$0.22 \pm 0.02$	0.97	0.052
1.0	$0.65 \pm 0.03$	$0.23 \pm 0.01$	0.97	0.059
0.5 М раствор NaOH				
0	$0.20 \pm 0.03$	$0.65 \pm 0.03$	0.99	0.73
0.5	$0.20 \pm 0.03$	$0.70 \pm 0.01$	0.99	0.75
1.0	$0.20 \pm 0.03$	$0.84 \pm 0.03$	0.98	0.79

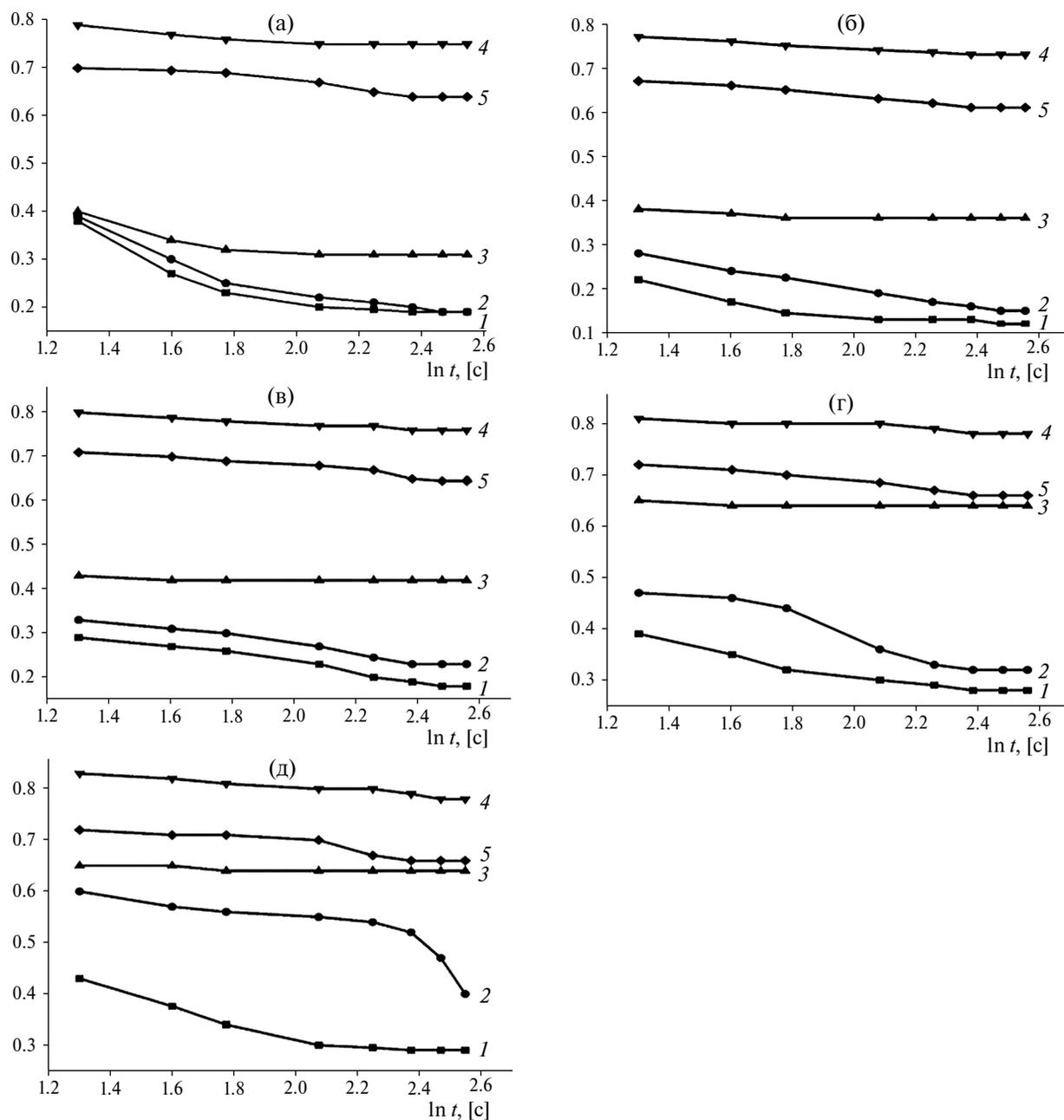


Рис. 3. Степень заполнения поверхности платины частицами диметилсульфоксида при объемной концентрации  $C$ ,  $M$ : 0.001 (а), 0.01 (б), 0.1 (в), 0.2 (г), 0.5 (д) при потенциалах,  $V$ : 1.0 (1); 1.2 (2); 1.4 (3); 1.6 (4); 1.8 (5).

стадий химического окисления. Ток обмена ( $j_0$ ) зависит от концентрации ионов в растворе и является скоростью реакции при обратимом потенциале. По данным табл. 1 видно, что с ростом концентрации ДМСО ток обмена растет в интервале указанных потенциалов.

На рис. 3. представлены кинетические кривые — зависимости степени заполнения поверхности платины диметилсульфоксидом от

времени при различных анодных потенциалах в растворах различных концентраций ДМСО.

Как и для большинства органических соединений, зависимость степени заполнения от времени в случае диметилсульфоксида имеет неоднозначный характер. Как видно из этих рисунков, максимальная величина степени заполнения достигается за первые секунды, затем уменьшается и предельное заполнение

поверхности платины адсорбированными частицами ДМСО происходит за 6 мин. Аналогичная картина наблюдается при всех потенциалах в пределах 0.001–0.5 М растворов ДМСО. При всех потенциалах характер кинетических кривых заполнения поверхности платины частицами ДМСО однотипный, т.е. величина степени заполнения со временем уменьшается. Следует отметить, что величина степени заполнения ДМСО при потенциалах 1.6 и 1.8 В значительно выше во всех растворах, чем при потенциалах 1.0–1.4 В. Вместе с тем при потенциале 1.8 В величина степени заполнения при всех концентрациях ДМСО ниже, чем при потенциале 1.6 В. Для многих органических веществ с ростом потенциала проявляется тенденция к уменьшению степени заполнения. Это можно объяснить вытеснением адсорбированных органических веществ хемосорбированным кислородом либо окислением этих частиц промежуточными и конечными продуктами реакции выделения кислорода.

Характер изменения величины степени заполнения кислорода во времени в растворах в присутствии различных концентраций ДМСО (рис. 3) отличается при потенциалах 1.0–1.4 В, но имеет сходство при потенциалах 1.6 и 1.8 В. Однако при потенциалах 1.6 и 1.8 В величины

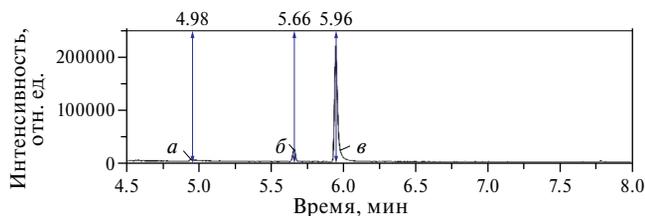
степени заполнения диметилсульфоксида за первые 60 с, в отличие от кислорода в фоновом растворе, практически совпадают в течение 1-й мин.

Для установления состава продуктов, образующихся при электроокислении ДМСО, проводился препаративный электролиз водных растворов ДМСО на платиновом аноде при контролируемых плотностях тока. Электролизу подвергался 0.2 М раствор ДМСО в 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и в 0.5 М  $\text{NaOH}$  при контролируемой температуре 30–35°C при контролируемых плотностях анодного тока, соответствующих значениям потенциала окисления ДМСО, найденным по анодным стационарным вольтамперограммам в кислой и щелочной средах (рис. 1 и 2). Расчет количества электричества  $Q$  проводили в соответствии с суммарным уравнением реакции окисления ДМСО до  $\text{DMCO}_2$  и  $\text{MCK}$ .

Качественное определение продуктов электроокисления проводилось с применением газожидкостного хроматографа (ГЖХ) (рис. 4) с масс-селективным детектором (рис. 5). Пробоподготовку исследуемого образца проводили путем растворения продукта, выделенного после электролиза в хлороформе. Для регистрации масс-спектров метансульфокислота была переведена в этиловый эфир в соответствии с методикой [48].

**Таблица 2.** Данные препаративного электроокисления 0.2 М раствора ДМСО

Электролит	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Мембрана	$Q$ , А/ч	Конечный продукт	Выход по веществу, %
0.5 М $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.015	отсутствует	0.536	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3$	92
		МФ-4СК	1.072	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3$	57
		МК-40	1.072	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3$	59
		МА-40	1.072	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3$	52
	0.120	отсутствует	1.072	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$	94
		МФ-4СК	2.144	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$	57
		МК-40	2.144	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$	60
		МА-40	2.144	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$	50
0.5 М $\text{NaOH}$	0.005	отсутствует	0.536	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3$	89
		МФ-4СК	1.072	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3$	52
		МК-40	1.072	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3$	57
		МА-40	1.072	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3$	50
	0.018	отсутствует	1.072	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{ONa}$	90
		МФ-4СК	2.144	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$	54
		МК-40	2.144	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$	58
		МА-40	2.144	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{ONa}$	50



**Рис. 4.** Ионная хроматограмма: *a* – диметилсульфоксида, *b* – диметилсульфона и *в* – этилового эфира метансульфоновой кислоты (этилметансульфоната). Растворитель –  $\text{CHCl}_3$ .

Полученный продукт после электролиза также был проанализирован путем регистрации КР-спектра (рис. 6).

КР-спектр исходного ДМСО,  $\text{см}^{-1}$ : 306–387 ( $\delta \text{S}-\text{C}$ ); 674 ( $\nu_{\text{s}} \text{C}-\text{S}$ ), 702 ( $\nu_{\text{as}} \text{C}-\text{S}$ ); 1052 ( $\nu \text{S}=\text{O}$ ); 1424 ( $\delta \text{HCH}$ ); 2914 ( $\nu_{\text{s}} \text{C}-\text{H}$ ); 3000 ( $\nu_{\text{as}} \text{C}-\text{H}$ ).

КР-спектр полученного ДМСО<sub>2</sub>,  $\text{см}^{-1}$ : 70–108 ( $\nu_{\text{s}} \text{C}-\text{S}-\text{C}$ ); 300 ( $\delta_{\text{s}} \text{C}-\text{S}$ ); 330 ( $\delta_{\text{as}} \text{C}-\text{S}$ ); 470 ( $\nu_{\text{s}} \text{C}-\text{S}$ ), 501 ( $\nu_{\text{as}} \text{C}-\text{S}$ ); 706 ( $\nu_1 \text{C}-\text{S}$ ); 774 ( $\nu_2 \text{C}-\text{S}$ ); 1020 ( $\nu_{\text{as}} \text{S}=\text{O}$ ); 1126 ( $\nu_{\text{s}} \text{S}=\text{O}$ ); 1272 ( $\delta \text{S}=\text{O}$ ); 1452–1405 ( $\delta \text{HCH}$ ); 2940 ( $\nu_{\text{s}} \text{C}-\text{H}$ ); 3022 ( $\nu_{\text{as}} \text{C}-\text{H}$ ).

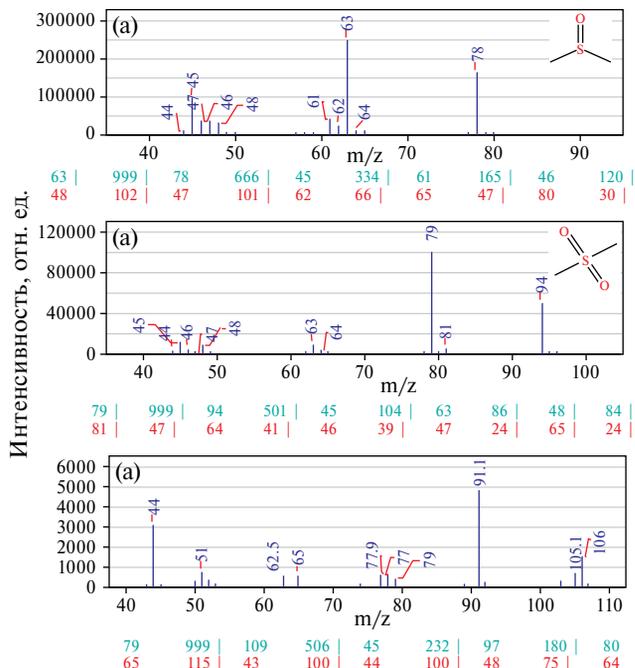
КР-спектр полученной МСК,  $\text{см}^{-1}$ : 295 ( $\delta_{\text{s}} \text{C}-\text{S}$ ); 327 ( $\delta_{\text{as}} \text{C}-\text{S}$ ); 465 ( $\nu_{\text{as}} \text{C}-\text{S}$ ), 498 ( $\nu_{\text{s}} \text{C}-\text{S}$ ); 702 ( $\nu_1 \text{C}-\text{S}$ ); 774 ( $\nu_2 \text{C}-\text{S}$ ); 1012 ( $\nu_{\text{as}} \text{S}=\text{O}$ ); 1121 ( $\nu_{\text{s}} \text{S}=\text{O}$ ); 1268 ( $\delta \text{S}=\text{O}$ ); 1452–1405 ( $\delta \text{HCH}$ ); 2937 ( $\nu_{\text{s}} \text{C}-\text{H}$ ); 3025 ( $\nu_{\text{as}} \text{C}-\text{H}$ ).

Как видно, функциональные группы продуктов электролиза существенно отличаются от исходного сырья. Образование ДМСО<sub>2</sub> подтверждается характеристическими скелетными колебаниями в области 108  $\text{см}^{-1}$  до 1020–1120  $\text{см}^{-1}$ . Колебания, характерные для сульфогруппы, 1121–1112  $\text{см}^{-1}$  [49–51]. Поиск библиотечной базы масс-спектров (NIST14 и Wiley) подтверждает, что выделенными веществами являются ДМСО<sub>2</sub>, МСК.

Для получения конечного продукта высокой чистоты и повышения селективности процесса были использованы мембраны.

Диметилсульфон представляет собой кристаллическое вещество в форме игольчатых кристаллов белого цвета,  $t_{\text{пл}}$  – 110°C, что соответствует справочному значению его температуры плавления. Метансульфонокислота, синтезируемая путем электролиза водных растворов диметилсульфоксида, получается в виде расплывающейся на воздухе массы высокой чистоты.

Из табл. 2 видно, что в отсутствие диафрагмы выход по веществу максимальный, что указывает



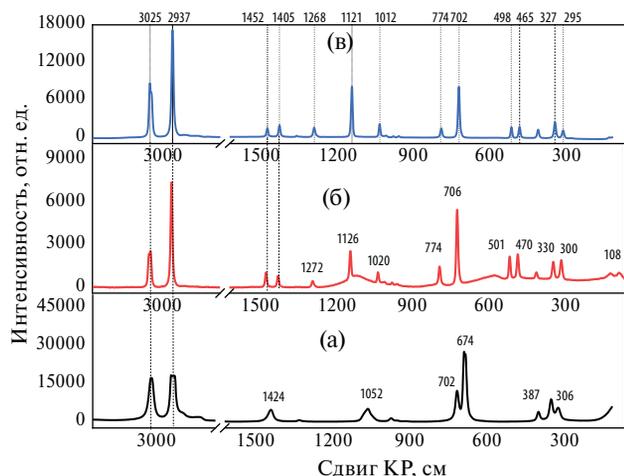
**Рис. 5.** Экспериментальные масс-спектры: *a* – диметилсульфоксида, *b* – диметилсульфона и *в* – этилового эфира метансульфоновой кислоты (этилметансульфоната) с характерными пиками. Растворитель –  $\text{CHCl}_3$ .

на хорошую окислительную способность ДМСО. При наличии диафрагмы максимальный выход наблюдался при использовании мембраны марки МК-40, минимальный – при МА-40. Так как ДМСО обладает свойством “кроссовер эффекта” и проникает в катодное отделение, то соответственно концентрация исходного вещества в анодном отделении понижается и это сказывается на выходе конечного продукта. В присутствии мембраны получены конечные продукты высокой чистоты.

Поликристаллическая поверхность платинового электрода моделировалась в рамках кластерной модели с 8 “замороженными” атомами платины ( $\text{Pt}_8$ ), межатомные расстояния соответствуют кристаллографическим экспериментальным данным.

В табл. 3 представлены некоторые геометрические и энергетические параметры молекулы ДМСО до и после взаимодействия платины с ДМСО.

Процессу взаимодействия платины с ДМСО с образованием структуры, изображенной на рис. 7, соответствует термохимическая реакция с энергетическим эффектом, вычисленным по формуле (2):



**Рис. 6.** КР-спектр комбинационного рассеяния диметилсульфоксида (а) и продуктов электроокисления диметилсульфоксида—диметилсульфона (б) и метансульфокислоты (в).

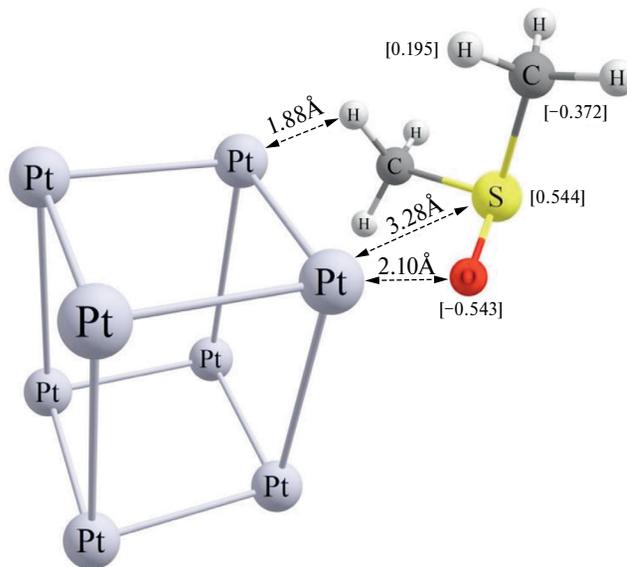


Значительный экзотермический эффект свидетельствует о хорошей адсорбции молекул ДМСО на поликристаллическом платиновом электроде в рамках кластерной модели. По квантово-химическим данным видно, что молекула ДМСО будет притягиваться к поверхности платины через атом кислорода, это можно наблюдать по межатомным расстояниям, а также атом серы может являться реакционным центром, так как склонен к окислению.

Исходя из данных табл. 3 об энергиях высшей заполненной молекулярной орбитали (ЕВЗМО) и низшей вакантной молекулярной орбитали (ЕНВМО), можно сделать вывод, что после сорбции частицы  $\text{Pt}_8(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  будут проявлять сильные электроноакцепторные свойства, причем до взаимодействия платины с ДМСО подобные свойства молекул ДМСО слабо выражены. Также, исходя из представленных геометрических параметров, видно, что наблюдается незначительное искажение молекулы ДМСО при ее приближении к частице  $\text{Pt}_8$  в процессе взаимодействия с поверхностью платины.

**Таблица 3.** Геометрические и энергетические характеристики молекулы ДМСО до и после взаимодействия с кластером в растворе

Соединение	$l(\text{S}-\text{O}), \text{ \AA}$	$l(\text{C}-\text{H}), \text{ \AA}$	$E_{\text{ВЗМО}}, \text{ эВ}$	$E_{\text{НВМО}}, \text{ эВ}$	$\Delta E, \text{ эВ}$
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	1.51	1.09	-6.494	0.899	7.393
$\text{Pt}_8(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	1.54	1.14	-5.436	-4.162	1.274



**Рис. 7.** Оптимизированная структура молекулы ДМСО на поверхности модельного кластера  $\text{Pt}_8$ .

Из расчетных данных энергии ( $\Delta E$ , кДж/моль) (табл. 4) видно, что наиболее высокое значение  $\Delta E$  проявляется в реакции образования  $\text{SOH}_{\text{адс}}$  и  $\text{CO}_2$ , а минимальное значение  $\Delta E$  — при взаимодействии  $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{OH}$  с  $\text{O}_{\text{адс}}$  с образованием метасульфокислоты.

По результатам экспериментальных данных нами была предложена схема электрокаталитического окисления ДМСО на платиновом электроде (рис. 8).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На стационарных поляризационных анодных кривых, снятых в присутствии ДМСО в кислой и щелочной средах в присутствии диметилсульфоксида, токи окисления появляются на 0.2 В раньше, чем в фоновом растворе. В области потенциалов 1.2–1.6 В и 2.1–2.4 В наблюдаются прямолинейные участки, подчиняющиеся тафелевской зависимости. Изменение концентрации ДМСО не оказывает влияния на изменение потенциала Pt-электрода при разомкнутой цепи. С ростом концентрации ДМСО

Таблица 4. Рассчитанные методом DFT энергии возможных реакций

A → B	Характеристика связи	
	$\Delta E$ , эВ	$\Delta E$ , кДж/моль
$3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}_{\text{алс}}$	0.462	1213.027
$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}_{\text{алс}} + \text{H}_3\text{O}^+$	0.192	115.526
$\text{CH}_3\text{SOCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}\cdot + \text{CH}_3\cdot$	0.054	141.782
$\text{CH}_3\cdot + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{COH}_{\text{алс}} + 4\text{H}_3\text{O}^+$	0.71	1864.176
$\text{COH}_{\text{алс}} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_3\text{O}^+$	0.667	1751.275
$\text{CH}_3\text{SO}\cdot + \text{OH}_{\text{алс}} \rightarrow \text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{OH}$	0.187	490.987
$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{OH} + \text{O}_{\text{алс}} \rightarrow \text{CH}_3\text{S}(\text{O}_2)\text{OH}$	-0.027	-70.891

ток обмена увеличивается. На основании данных кинетических параметров определено, что с ростом концентрации ДМСО величина степени заполнения при изученных потенциалах со временем уменьшается. Метод квантово-химических расчетов подтвердил хорошую адсорбцию молекул ДМСО на поликристаллическом платиновом электроде в рамках кластерной модели. Установлено, что механизм образования ДМСО<sub>2</sub> и МСК на поверхности платинового электрода проходит путем разрыва связи С–S по ион-радикальному механизму. Электролиз проводили при контролируемых плотностях тока в электролизере без разделения и с разделением анодного и катодного отделений мембранами МК-40, МА-40 и фторполимерной сульфкатионитовой мембраной МФ-4СК. Так как ДМСО обладает свойством “кроссовер эффекта” и проникает в катодное отделение, то соответственно концентрация исходного

вещества понижается и это сказывается на выходе конечного продукта. В присутствии мембраны получены конечные продукты высокой чистоты.

Методами КР-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и газофазного хроматографического анализа подтверждено, что конечными продуктами анодного окисления диметилсульфоксида в кислой среде являются диметилсульфон и метансульфонокислота, а в щелочной среде – диметилсульфон и метансульфонат натрия. Предложена схема электрохимического поведения диметилсульфоксида на платиновом электроде.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

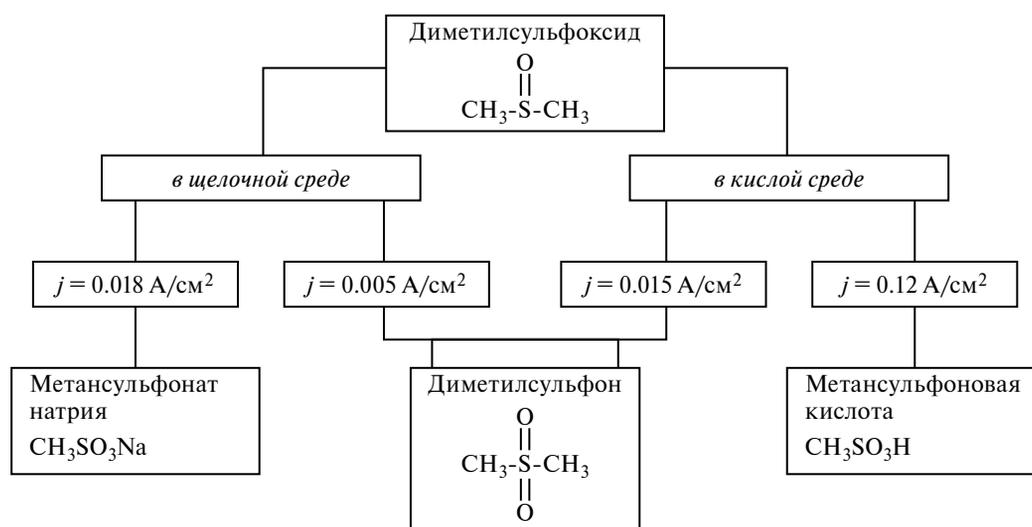


Рис. 8. Схема электроокисления диметилсульфоксида на Pt-электроде.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

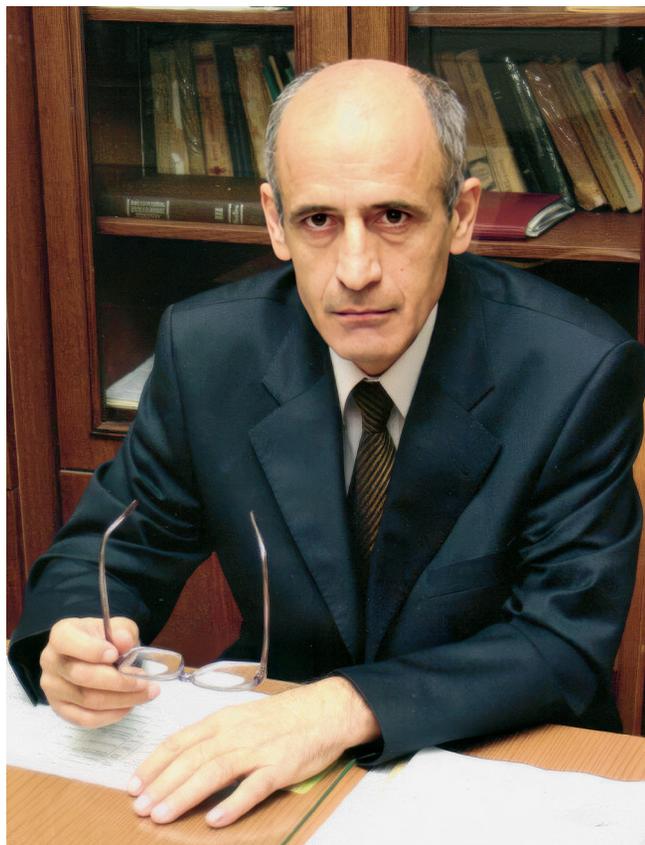
1. Куриганова, А.Б., Леонтьева, Д.В., Смирнова Н.В. О механизме электрохимического диспергирования платины под действием переменного тока. *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. Т. 64. С. 2769. [Kuriganova, A.B., Leontyeva, D.V., and Smirnova, N.V., On the mechanism of electrochemical dispersion of platinum under the action of alternating current, *Russ. Chem. Bull.*, 2015, vol. 64, p. 2769.] DOI: 10.1007/s11172-015-1223-9
2. Вотченко, Е.Ю., Кубанова, М.С., Смирнова, Н.В. Петрий, О.А. Адсорбция и электроокисление диметилового эфира на платинированном платиновом электроде в сернокислом растворе. *Электрохимия.* 2010. Т. 46. С. 221. [Votchenko, E.Y., Kubanova, M.S., Smirnova, N.V., and Petrii O.A., Adsorption and electrooxidation of dimethyl ether on platinized platinum electrode in sulfuric acid solution, *Russ. J. Electrochem.*, 2010, vol. 46, p. 212.] DOI: 10.1134/S1023193510020138
3. Ахмедов, М.А., Хидиров, Ш.Ш. Электрокаталитическое окисление этанола на платиновом электроде в растворе метансульфонокислоты. *Электрохимия.* 2022. Т. 58. С. 273. [Akhmedov, M.A. and Khidirov, Sh.Sh., Electrocatalytic oxidation of ethanol on the platinum electrode in solution of methanesulfonic acid, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 482.] DOI: 10.1134/S1023193522060039
4. Du, K.S. and Huang, J.M., Electrochemical synthesis of methyl sulfoxides from thiophenols / thiols and dimethyl sulfoxide, *Green Chem.*, 2018, vol. 20, p. 1141. DOI: 10.1039/C7GC03864J
5. Конарев, А.А. Электрохимический синтез метаниловой кислоты. *Электрохимия.* 2022. Т. 58. С. 40. [Konarev, A.A., Electrochemical synthesis of metanilic acid, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 83.] DOI: 10.1134/S1023193522010086
6. Gasteiger, H.A., Markovic, N., Ross, P.N., and Cairns, E.J., Methanol electrooxidation on well-characterized Pt–Ru alloys, *J. Phys. Chem.*, 1993, vol. 97, p. 12020. DOI: 10.1021/j100148a030
7. Мауэр, Д.К., Беленов, С.В., Никулин, А.Ю., Топорков, Н.В. Активность и стабильность PtCo/C электрокатализаторов окисления спиртов. *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2023. Т. 25. С. 72. [Mauer, D.K., Belenov, S.V., Nikulin, A. Yu, and Toporkov, N.V., Activity and stability of PtCo/C electrocatalysts for alcohol oxidation, *Condensed matter and interfaces.* 2023, vol. 25, p. 72.] DOI: 10.17308/kcmf.2023.25/10976
8. Xianhong, Wu, Wang, Yi, and Zhong-Shuai, Wu, Design principle of electrocatalysts for the electrooxidation of organics, *J. Chem.*, 1995, vol. 8, p. 2594. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.07.010>
9. Vandermeeren, L., Leyssens, T., and Peeters, D., Theoretical study of the properties of sulfone and sulfoxide functional groups, *J. Mol. Str. THEOCHEM*, 2007, vol. 804, p. 1. DOI:10.1016/J.THEOCHEM.2006.10.006
10. Zhang, L., Wang, Y., Xu, Z., and Li, H., Comparison of the blue-shifted C–D stretching vibrations for DMSO-d<sub>6</sub> in imidazolium-based room temperature ionic liquids and in water, *J. Phys. Chem.* 2009, vol. 113, p. 5978. DOI:10.1021/jp900139z
11. Izutsu, K., History of the use of nonaqueous media in electrochemistry, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, p. 1719. DOI: 10.1007/s10008-010-1246-y
12. Зюбина, Т.С., Сангинов, Е.А., Зюбин, А.С., Добровольский, Ю.А., Волохов, В.М., Ключарев, В.В., Букун, Н.Г. Полимерный электролит на основе мембраны Нафион, пластифицированной диметилсульфоксидом, и особенности транспорта в нем ионов щелочных металлов. Квантово-химическое моделирование. *Журн. неорганической химии.* 2020. Т. 65. С. 360. [Zyubina, T.S., Sanginov, E.A., Zyubin, A.S., Dobrovolskii, Y.A., Volokhov, V.M., Klyucharev, V.V., and Bukun, N.G., Polymeric electrolyte comprising a nafion membrane plasticized by dimethylsulfoxide and the transport specifics of alkali metal ions in it: quantum-chemical simulation, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2020, vol. 65, p. 378.] DOI: 10.1134/S0036023620030201
13. Kayumov, R.R. Sanginov, E.A., Shmygleva, L.V., Radaeva, A.P., Karelin, A.I., Zyubin, A.S., Zyubina, T.S., Anokhin, D.V., Ivanov, D.A., and Dobrovolsky, Y.A., Ammonium form of Nafion plasticized by dimethyl sulfoxide, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, p. F3216. DOI 10.1149/2.0261907jes
14. Каюмов, Р.Р., Сангинов, Е.А., Золотухина, Е.В., Герасимова, Е.В., Букун, Н.Г., Укше, А.Е., Добровольский, Ю.А. “Самоувлажняемые” нанокompозитные мембраны Nafion/Pt для низкотемпературных твердополимерных топливных элементов. *Альтернативная энергетика и экология.* 2013. С. 40. [Kayumov, R.R., Sanginov, E.A., Zolotukhina, E.V., Gerasimova, E.V., Bukun, N.G., Ukshe, A.E., and Dobrovolsky, Yu.A., “Self-humidifying” nanocomposite membrane Nafion/Pt for low-temperature solid polymer fuel cells, *Альтернативная Энергетика и Экология* (in Russian), 2013, p. 40.]
15. Sobkowski, J. and Szklarczyk, M., The behavior of high polar organic solvents on platinum electrodes-I. The study of adsorption and electrode reactions of dimethylsulphoxide, *J. Electrochim. Acta*, 1980, vol. 25, p. 383. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(80\)87027-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(80)87027-7)
16. Алексеева, Е.Ю., Сафонов, В.А., Петрий, О.А. Адсорбционное поведение органических соединений на границе раздела возобновляемый платиновый электрод/диметилсульфоксид. *Электрохимия.* 1985. Т. 21. С. 1305. [Alekseeva, E.Y., Safonov, V.A., and Petrii, O.A., The adsorption behavior of organic-compounds at the

- dimethylsulfoxide renewable platinum-electrode interface, *Russ. J. Electrochem.*, 1985, vol. 21, p. 1305 (in Russian).]
17. Кононова, Е.Г., Родникова, М.Н., Солонина, И.А., Широкова, Е.В. ИК-спектроскопия растворов диметилсульфоксида в моноэтанолаmine. *Журн. физ. химии*. 2020. Т. 94. С. 1624. [Kononova, E.G., Rodnikova, M.N., Solonina I.A., and Shirokova E.V., Ir spectroscopy of solutions of dimethylsulfoxide in monoethanolamine, *Russ. J. Phys. Chem.*, 2020, vol. 94, p. 2233.] DOI: 10.31857/S0044453720110151
  18. Barone, V. and Cossi, M., Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model, *J. Phys. Chem. A*, 1998, vol. 102, p. 1995. <https://doi.org/10.1021/jp9716997>
  19. Tanaskovic, V., Pasti, I.A., Gavrilov, N., and Mentus, S.V., Dimethylsulfoxide as a modifier of platinum electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction in aqueous solutions: Combined theoretical and experimental study, *Electroanal. Chem.*, 2014, vol. 1, p. 11. DOI:10.1016/j.jelechem.2013.12.020
  20. Kretschmer, U., The <sup>33</sup>S Nuclear Quadrupole Hyperfine Coupling in the Rotational Spectrum of <sup>33</sup>S Dimethylsulfoxide, *Z. Naturforsch. A*. 1995, vol. 50, p. 666. DOI:10.1515/zna-1995-0706
  21. Vielstich, W. and Wasmus, S., Electro-oxidation and reduction of dimethylsulfoxide and sulfolane in aqueous acid solution-an on-line MS study, *Electrochim. Acta*, 1993, vol. 38, p. 175. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)85126-J](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)85126-J)
  22. Devadoss, V., Basha, C.A., and Jayaraman, K., Direct Oxidation of Dimethylsulphoxide and Reduction of Maleic Acid in Methanesulphonic Acid Medium, *Int. J. Chem. React. Eng.*, 2009, vol. 7, p. 37. DOI: 10.2202/1542-6580.2079
  23. Bilous, T.A., Tulskaaya, A.G., and Matrunchyk, O.L., The choice of anode material for the electrochemical synthesis of peroxyacetic acid, *J. Prom. Mat. and Proc. Appl. Electrochem.*, 2017, p. 270.
  24. Arsene, C., Barnes, I., and Becker, K.H., FT-IR product study of the photo-oxidation of dimethyl sulfide: Temperature and O<sub>2</sub> partial pressure dependence, *J. Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, vol. 1, p. 5463. DOI:10.1039/a907211j
  25. Дамаскин, Б.Б., Некрасов, Л.Н., Петрий, О.А., Подловченко, Б.И., Стенина, Е.В., Федорович, Н.В., *Электродные процессы в растворах органических соединений*, ред. Б.Б. Дамаскин, М.: Изд-во МГУ, 1985. 312 с. [Damaskin, B.B., Nekrasov, L.N., Petriy, O.A., Podlovchenko, B.I., Stenina, E.V., and Fedorovich, N.V., *Electrode processes in solutions of organic compounds* (in Russian), Ed. Damaskin, B.B., Moscow: MSU Publishing House, 1985. 312 p.]
  26. Хибиев, Х.С., Омарова, К.О., Хидиров, Ш.Ш. Электрохимический синтез диметилсульфона и метансульфокислоты из диметилсульфоксида. *Электрохимия*. 2010. Т. 46. С. 1021. [Khibiev, K.S., Omarova, K.O., and Khidirov, Sh.Sh., Electrochemical synthesis of dimethylsulfone and methansulfonic acid from dimethylsulfoxide, *Russ. J. Electrochem.*, 2010, vol. 46, p. 960.] DOI:10.1134/S1023193510080161
  27. Хидиров, Ш.Ш., Омарова, К.О., Хибиев, Х.С. Способ получения диметилсульфона. *Пат.* 2377235 (Россия). 2009. [Khidirov, Sh.Sh., Omarova, K.O., and Khibiev, Kh.S. Method of producing dimethyl sulfone, *Pat.* 2377235 (Russia), 2009.]
  28. Хидиров, Ш.Ш., Омарова, К.О., Хибиев, Х.С. Способ получения метансульфокислоты. *Пат.* 2344126 (Россия). 2009. [Khidirov, Sh.Sh., Omarova, K.O., and Khibiev Kh.S. Method of producing methanesulfonic acid, *Pat.* 2344126 (Russia), 2009.]
  29. Хидиров, Ш.Ш., Ахмедов, М.А., Хибиев, Х.С., Омарова, К.О. Способ получения метансульфокислоты, *Пат.* 2496772 (Россия). 2013. [Khidirov, Sh.Sh., Akhmedov, M.A., Khibiev, Kh.S., and Omarova, K.O., Method of producing methanesulfonic acid, *Pat.* 2496772 (Russia), 2013.]
  30. Ахмедов, М.А. Ибрагимова, К.О., Хидиров, Ш.Ш. Сравнительная оценка адсорбции диметилсульфоксида и диметилсульфона на гладком платиновом электроде в кислой среде. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 416. [Akhmedov, M.A., Ibragimova, K.O., and Khidirov, Sh.Sh., Comparative evaluation of dimethylsulfoxide and dimethylsulfone adsorption on a smooth platinum electrode in acidic, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 396.] DOI: 10.31857/S0424857020040027
  31. Меньшиков, В.С., Беленов, С.В., Новомлинский, И.Н., Никулин, А.Ю., Гутерман, В.Е. Многокомпонентные платиносодержащие электрокатализаторы в реакциях восстановления кислорода и окисления метанола. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 331. [Menshchikov, V.S., Belenov, S.V., Novomlinsky I.N., Nikulin A.Y., and Guterma V.E., Multi-component platinum-containing electrocatalysts in the reactions of oxygen reduction and methanol oxidation, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 587.] DOI: 10.1134/S1023193521060070
  32. Arwa, A.D., Lionel, D., Florence, F., Aymen, A.A., Hayet, D., Thomas, L., Isabelle, S., Samir, T., and Abdeltif, A., Efficiency of DMSO as hydroxyl radical probe in an Electrochemical Advanced Oxidation Process -Reactive oxygen species monitoring and impact of the current density, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 246, p. 1. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.024>
  33. Курмаз, В.А., Коткин, А.С., Симбирцева, Г.В. Исследование электрохимического поведения вторичных продуктов захвата ОН-радикалов молекулами диметилсульфоксида методами лазерной фотоэмиссии. *Вестн. моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2013. Т. 54. С. 321. [Kurmaz, V.A., Kotkin,

- A.S., and Simbirtseva, G.V., Investigation of Electrochemical Behavior of Secondary Products of Capture of OH Radicals by Dimethyl Sulfoxide Molecules Using Laser Photoemission, *Moscow university chemistry bulletin* 2013, vol. 68, no. 6, p. 273. ] DOI:10.3103/S0027131413060023
34. Kurmaz, V.A., Kotkin, A.S., and Simbirtseva, G.V., Laser photoemission generation and electrochemical study of methyl radicals as secondary products of OH radicals capture by dimethyl sulfoxide molecules, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, p. 2119. DOI: 10.1007/s10008-011-1534-1
35. Damjanovic, A., Dey, A., and Bockris, J.O'M., Kinetics of Oxygen Evolution and Dissolution on Rh, Ir and Pt-Rh Alloy Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 1966, vol. 113, p. 739. DOI: 10.1149/1.2424104
36. Тарасевич, М.Р. Обобщенное кинетическое уравнение электровосстановления молекулярного кислорода. *Электрохимия*. 1981. Т.17. С. 1208. [Tarasevich, M.R., Generalized kinetic equation for electroreduction of molecular oxygen, *Russ. J. Electrochem.*, 1981, vol. 17, p. 1208 (in Russian).]
37. Markovic, N.M., Gasteiger, H.A., Grgur, B.N., and Ross P.N., Oxygen reduction reaction on Pt(111): effects of bromide, *J. Electroanal. Chem.* 1999, vol. 467, p. 157. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00020-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00020-0)
38. Wang, J.X., Markovic, N.M., and Adzic, R.R., Kinetic Analysis of Oxygen Reduction on Pt(111) in Acid Solutions: Intrinsic Kinetic Parameters and Anion Adsorption Effects, *J. Phys. Chem.*, 2004, vol. 108, p. 4127. <https://doi.org/10.1021/jp037593v>
39. Тарасевич, М.Р., Хрущева, Е.И. *Кинетика сложных электрохимических реакций*, М.: Наука, 1981. 104 с. [Tarasevich, M.R. and Khrushcheva, E.I., *Kinetics of complex electrochemical reactions* (in Russian), Moscow: Science, 1981. 104 p.]
40. Thompsett, D., Vielstich, W., Gasteiger, H.A., and Lamm, A.N.Y., Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, *Technology and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd., 2003, vol. 3, p. 467.
41. Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А. *Введение в электрохимическую кинетику*, М.: Высшая школа, 1983. 400 с. [Damaskin, B.B. and Petrii, O.A., *Introduction to electrochemical kinetics* (in Russian), Moscow: Higher School, 1983. 400 p.]
42. Березина, Н.П. *Электрохимия мембранных систем*. Краснодар: Изд. Кубан. гос. ун-та, 2009. 137 с. [Berezina, N.P. *Electrochemistry of membrane systems* (in Russian), Krasnodar: Kuban State University, 2009. 137 p.]
43. Becke, A.D., A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories, *J. Phys. Chem.*, 1993, vol. 98, p. 1372. <https://doi.org/10.1063/1.464304>
44. Weigenda, F. and Ahlrichs, R., Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *J. Phys. Chem.*, 2005, p. 3297. <https://doi.org/10.1039/B508541A>
45. Neese, F., The ORCA program system, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2012, vol. 2, p. 73. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>
46. Багоцкий, В.С. *Основы электрохимии*. М.: Химия, 1988. 400 с. [Bagotsky, V.S. *Basics of Electrochemistry* (in Russian), Moscow: Khimiya, 1988. 400 p.]
47. Сафонова, Т.Я., Смирнова, Н.В., Петрий О.А. Адсорбция этиленгликоля на платинированном платиновом электроде из кислых растворов. *Электрохимия*. 2006. Т. 42. С. 1104. [Safonova, T.Ya., Petrii, O.A., Smirnova, N.V., Adsorption of Polyethylene Glycol on Platinum Electrode from Acidic Solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2006, vol. 42, p. 995.] DOI: 10.1134/S1023193506090163
48. Ramakrishna, K., Raman, V.V.S.S.N., Rao, N.K., Prasad, A.V.S.S., and Reddy K.S., Development and validation of GC–MS method for the determination of methyl methanesulfonate and ethyl methanesulfonate in imatinib mesylate, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2008, vol. 46, p. 780. DOI: 10.1016/j.jpba.2007.11.013
49. Кириллов, С.А., Горобец, М.И., Гафуров, М.М., Рабаданов, К.Ш., Атаев, М.Б. Температурная зависимость ассоциативных равновесий ДМСО по спектрам комбинационного рассеяния. *Журн. физ. хим.* 2014. Т. 88. С. 140. [Kirillov, S.A., Gorobets, M.I., Gafurov, M.M., Rabadanov, K.S., and Ataev, M.B., Temperature Dependence of Associative Equilibria of DMSO According to Raman Scattering Spectra, *Russ. J. Phys. Chem.*, 2014, vol. 88, p. 175.] DOI 10.1134/S0036024414010130
50. Затибян, А.Л., Казоян, Е.А., Бонора, С., Маркарян, Ш.А. Колебательные спектры аскорбиновой кислоты в сульфоксидных растворителях. *Журн. прикл. спектроскопии*. 2008. Т. 75. С. 653. [Zatkyan, A.I., Kazoyan, E.A., Markaryan, S.A., and Bonora, S., Ascorbic acid vibrational spectra in sulfoxide solvents, *J. Applied Spectroscopy*, 2008, vol. 75, p. 664.] DOI 10.1007/s10812-008-9105-7
51. Ахмедов, М.А., Хидиров, Ш.Ш., Сулейманов, С.И. Электрохимическое поведение диметилсульфона на платиновом электроде. *Электрохимия*. 2023. Т. 59. С. 674. [Akhmedov, M.A., Khidirov, Sh. Sh., and Suleimanov, S.I., Electrochemical Behavior of Dimethyl Sulfone on Platinum Electrode, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 856.] DOI 10.31857/S0424857023110038

## НЕКРОЛОГ

**Хидиров Шагабудин Шайдабекович (1941 – 2024 гг.)**



9-го марта 2024 г. ушел из жизни известный ученый в области электрохимии Хидиров Шагабудин Шайдабекович, ему было 83 года.

После окончания Дагестанского государственного университета в 1964 году Ш.Ш. Хидиров продолжил обучение в аспирантуре: сначала на кафедре физической химии Новочеркасского политехнического института, а затем в Институте электрохимии АН СССР. Первую свою научную работу, посвященную синтезу катализатора для получения высших олефинов, он выполнил, будучи студентом, совместно со своим научным руководителем. В 1969 году он успешно защитил кандидатскую диссертацию на тему: “Анодное окисление йода и брома”, а в 1991 году – докторскую диссертацию в МГУ имени М.В. Ломоносова на тему: “Анодные процессы и образование пероксидных соединений на платиновых и оксидных электродах”.

Вся трудовая деятельность Ш.Ш. Хидирова прошла в Дагестанском государственном

университете. Он был одним из первых преподавателей, кто начал подготовку специалистов-химиков в этом вузе. Его многолетний вклад в развитие химической науки России и подготовку высококвалифицированных специалистов и научно-педагогических кадров был отмечен званиями: “Почетный работник высшего образования Российской Федерации” (2001 г.), Заслуженный деятель науки Республики Дагестан (2002 г.) и заслуженный профессор ДГУ (2019 г.). За вклад в развитие изобретательского и рационализаторского движения в России Ш.Ш. Хидиров награжден почетной грамотой Центрального Совета Всероссийского общества изобретателей и рационализаторов (ВОИР), а также различными медалями и дипломами международных и российских выставок.

Главной заслугой Шагабудина Шайдабековича является сохранение научной электрохимической школы в Дагестанском государственном университете, основанной благодаря яркому гению академика А.Н. Фрумкина, во времена распада СССР и последующие тяжелые переходные годы, когда многие научные школы в стране и бывших союзных республиках серьезно пострадали. Шагабудин Шайдабекович Хидиров — прекрасный педагог и воспитатель студенческой молодежи, чья научная и преподавательская деятельность была основана на принципах нравственности, трудолюбия и стремления к совершенству. До последних дней он придавал первостепенное значение безупречности дела, ставя его превыше любых личных интересов, проявляя доброжелательность, оптимизм, готовность помогать коллегам и любовь к семье. Ш.Ш. Хидиров всегда согревал своих коллег радостью профессионального общения, ярким умом, кавказским юмором и бесконечной преданностью науке.

Шагабудин Шайдабекович — автор *нескольких сотен* научных статей, учебно-методических пособий и изобретений. Работая в Дагестанском государственном университете, он постоянно поддерживал тесные научные связи с сотрудниками Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН и кафедры электрохимии МГУ имени М.В. Ломоносова, поддержавшими электрохимические работы

этой школы в переходное время, что оказывало влияние на характер его исследований. Под его руководством и в соавторстве выполнен ряд оригинальных фундаментальных работ по адсорбции галогенов, неорганических катионов, сложных органических веществ с несколькими функциональными группами на платиновых и оксидных электродах, исследован электросинтез азот-, кислород- и серосодержащих органических соединений. Ш.Ш. Хидиров предложил решения для ряда прикладных задач, таких как консервация молочной сыворотки и осаждение белков молока, а также утилизация диоксидов углерода, серы и других соединений.

Мы искренне выражаем наши глубокие соболезнования родным и близким Ш.Ш. Хидирова, в первую очередь его жене Герекмаз Абдуллаевне, его детям и внукам. Светлая память о Шагабудине Шайдабековиче Хидирове, известном ученом и преподавателе, человеке с яркой жизненной энергией, навсегда сохранится в сердцах и памяти коллег, студентов и всех, кто имел счастье знать его лично.

*Антипов Е.В., Сафонов В.А., Подловченко Б.И.,  
Графов Б.М., Андреев В.Н., Смирнова Н.В., Свешникова Д.А., Ахмедов М.А., Ибрагимова К.О.,  
Хибиев Х.С.*

Свидетельство о регистрации средства массовой информации  
№ 0110270 от 8 февраля 1993 г., выдано Министерством печати  
и информации Российской Федерации

---

Подписано к печати 16.12.2024. Дата выхода в свет 28.12.2024. Формат 60 x 88 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>.  
Усл. печ. л. 7,5. Уч.-изд. л. 7,5. Тираж 62 экз. Заказ 1678. Цена свободная.

---

Учредители: Российская академия наук,  
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

---

Издатель: Российская академия наук, 119991 Москва, Ленинский просп., 14  
Исполнитель по контракту № 4У-ЕП-037-24 ФГБУ «Издательство «Наука»  
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1  
Отпечатно в ФГБУ «Издательство «Наука»  
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1

16+

**Журналы РАН, выходящие в свет на русском языке**

Автоматика и телемеханика	Лёд и Снег
Агрохимия	Лесоведение
Азия и Африка сегодня	Литология и полезные ископаемые
Акустический журнал	Мембраны и мембранные технологии
Астрономический вестник. Исследования Солнечной системы	Металлы
Астрономический журнал	Микология и фитопатология
Биологические мембраны	Микробиология
Биология внутренних вод	Микроэлектроника
Биология моря	Молекулярная биология
Биоорганическая химия	Нейрохимия
Биофизика	Неорганические материалы
Биохимия	Нефтехимия
Ботанический журнал	Новая и новейшая история
Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук	Общественные науки и современность
Вестник древней истории	Общество и экономика
Вестник Российской академии наук	Океанология
Вестник российской сельскохозяйственной науки	Онтогенез
Водные ресурсы	Палеонтологический журнал
Вопросы истории естествознания и техники	Паразитология
Вопросы ихтиологии	Петрология
Вопросы языкознания	Письма в Астрономический журнал
Вулканология и сейсмология	Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики
Высокомолекулярные соединения. Серия А	Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования
Высокомолекулярные соединения. Серия Б	Почвоведение
Высокомолекулярные соединения. Серия С	Приборы и техника эксперимента
Генетика	Прикладная биохимия и микробиология
Геология рудных месторождений	Прикладная математика и механика
Геомагнетизм и аэрономия	Проблемы Дальнего Востока
Геоморфология и палеогеография	Проблемы машиностроения и надежности машин
Геотектоника	Проблемы передачи информации
Геохимия	Программирование
Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология	Психологический журнал
Государство и право	Радиационная биология. Радиоэкология
Дефектоскопия	Радиотехника и электроника
Дифференциальные уравнения	Радиохимия
Доклады Российской академии наук. Математика, информатика, процессы управления	Расплавы
Доклады Российской академии наук. Науки о жизни	Растительные ресурсы
Доклады Российской академии наук. Науки о Земле	Российская археология
Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки	Российская история
Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах	Российская сельскохозяйственная наука
Журнал аналитической химии	Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова
Журнал высшей нервной деятельности им. И.П. Павлова	Русская литература
Журнал вычислительной математики и математической физики	Русская речь
Журнал неорганической химии	Сенсорные системы
Журнал общей биологии	Славяноведение
Журнал общей химии	Современная Европа
Журнал органической химии	Социологические исследования
Журнал прикладной химии	Стратиграфия. Геологическая корреляция
Журнал физической химии	США & Канада: экономика, политика, культура
Журнал эволюционной биохимии и физиологии	Теоретические основы химической технологии
Журнал экспериментальной и теоретической физики	Теплофизика высоких температур
Записки Российского минералогического общества	Успехи современной биологии
Зоологический журнал	Успехи физиологических наук
Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа	Физика Земли
Известия Российской академии наук. Механика твердого тела	Физика и химия стекла
Известия Российской академии наук. Серия биологическая	Физика металлов и металловедение
Известия Российской академии наук. Серия географическая	Физика плазмы
Известия Российской академии наук. Серия литературы и языка	Физикохимия поверхности и защита материалов
Известия Российской академии наук. Серия физическая	Физиология растений
Известия Российской академии наук. Теория и системы управления	Физиология человека
Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана	Химическая физика
Известия Российской академии наук. Энергетика	Химия высоких энергий
Известия Русского географического общества	Химия твердого топлива
Исследование Земли из Космоса	Цитология
Кинетика и катализ	Человек
Коллоидный журнал	Экология
Координационная химия	Экономика и математические методы
Космические исследования	Электрохимия
Кристаллография	Энтомологическое обозрение
Латинская Америка	Этнографическое обозрение
	Ядерная физика