

ISSN 0424-8570

Том 59, Номер 10

Октябрь 2023



ЭЛЕКТРОХИМИЯ



www.sciencejournals.ru

Журнал публикует оригинальные статьи, обзоры, краткие сообщения, письма в редакцию, хронику и рецензии на книги по всем аспектам электрохимии.



СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 10, 2023

Специальный выпуск на основе докладов XX Всероссийского Совещания “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022 (Новочеркасск, 18.10–22.10.2022)

Юбилейное XX Всероссийское Совещание “Электрохимия органических соединений” <i>А. Г. Кривенко, Н. В. Смирнова, В. А. Курмаз</i>	545
Исследование свойств покрытий на основе кобальт-марганцевой шпинели, полученных с использованием метода нестационарного электролиза <i>А. В. Храменкова, А. А. Яковенко, К. Р. Южакова, В. И. Мишуков, К. Г. Абдулвахидов, О. Е. Положенцев</i>	547
Окисление формальдегида на PdNi-нанонитях, синтезированных в сверхтекучем гелии <i>Р. А. Манжос, В. К. Кочергин, А. Г. Кривенко, И. И. Ходос, А. В. Карабулин, В. И. Матюшенко</i>	554
Циклобис(параокват- <i>n</i> -фенилен)-медиаторный электросинтез наночастиц серебра <i>Г. Р. Насретдинова, Р. Р. Фазлеева, А. В. Янилкин, А. Т. Губайдуллин, Э. Т. Сираева, Э. Э. Мансурова, А. Ю. Зиганшина, В. В. Янилкин</i>	559
Универсальная электрокаталитическая система для превращения спиртов в карбонильные соединения и функциональные производные карбоновых кислот <i>В. П. Кашипарова, Е. Н. Шубина, Д. В. Токарев, Г. П. Антропов, И. Ю. Жукова</i>	579
Электротранспортные характеристики модифицированных полианилином катионообменных мембран в растворах серной кислоты, сульфатов никеля и хрома <i>И. В. Фалина, Н. В. Лоза, Н. А. Кононенко, Н. А. Кутенко</i>	593
Электрохимическое восстановление диоксида углерода до формиата в кислом электролите в сажевом газодиффузионном электроде со свинцовым катализатором <i>Г. А. Колягин, О. П. Таран</i>	606
Электрохимическое восстановительное допирование TiO ₂ -нанотрубок для увеличения эффективности фотоэлектрохимического разложения воды <i>Н. А. Зосько, Т. А. Кенова, О. П. Таран, А. М. Жижаяев</i>	610
Одностадийный электрохимический синтез композита полиметилолакриламид/ультрадисперсный политетрафторэтилен <i>Л. Г. Колзунова, Е. В. Щитовская</i>	617
Электрокаталитический синтез <i>n</i> -аминофенола с применением Fe–Ag-композитов <i>Н. М. Иванова, Я. А. Висурханова, Е. А. Соболева, З. М. Мулдахметов</i>	632

Реклама

Новое высокоточное российское оборудование для электрохимических измерений SmartStat® <i>Е. А. Астафьев</i>	643
--	-----

ЮБИЛЕЙНОЕ XX ВСЕРОССИЙСКОЕ СОВЕЩАНИЕ “ЭЛЕКТРОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ”

DOI: 10.31857/S0424857023100110, EDN: YLSTPG

Юбилейное XX Всероссийское Собрание “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022 состоялось 18–22 октября на базе Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова в г. Новочеркаске.

Это Собрание ведет свою историю с 1958 г. и в свое время проводилось в Москве, Казани, Новочеркаске, Тамбове и других городах страны на базе центров, где работы в области электроорганической химии получили интенсивное развитие (табл. 1). Регулярное проведение таких научных форумов сыграло важную роль в стимулировании работ по электрохимии органических соединений в СССР и позднее в России.

Сегодня во всем мире наблюдается всплеск интереса к разработкам в области электрохимии

органических соединений, можно сказать, ренессанс этой области знаний, развивающийся на стыке органической химии, электрохимии, материаловедения, биологии, физики. Использование самого чистого реагента — электричества — обеспечивает экологичность и высокую эффективность процессов.

Целью собрания ЭХОС-2022 являлось обсуждение последних достижений в области электрохимии органических и элементоорганических соединений, технологий углеродной нейтральности и малотоннажной химии для более эффективного использования уникального потенциала Российской школы электрохимии органических соединений для создания принципиально новых технологических процессов, которые обеспечат устойчивое развитие России. Собрание прово-

Таблица 1. Собрания ЭХОС, проведенные в период 1958–2022 гг.

Номер собрания	Год	Место проведения	Количество тезисов	Количество авторов докладов
I	1958	Москва	—	—
II	1959	Москва	25	53
III	1960	Москва	23	42
IV	1962	Москва	43	70
V	1965	Москва	65	89
VI	1968	Москва	68	163
VII	1970	Казань	158	47
VIII	1973	Рига	132	36
IX	1976	Тула	94	203
X	1980	Новочеркасск	226	426
XI	1986	Львов	320	605
XII	1990	Караганда	249	511
XIII	1994	Тамбов	160	480
XIV	1998	Новочеркасск	123	288
XV	2002	Астрахань	98	228
XVI	2006	Новочеркасск	130	390
XVII	2010	Тамбов	105	210
XVIII	2014	Тамбов	60	132
XIX	2018	Новочеркасск	120	295
XX	2022	Новочеркасск	109	305

дилось в рамках реализации программы Приоритет 2030.

Основные направления работы совещания:

– Механизмы электрохимических превращений органических и элементоорганических соединений

– Металл-катализируемый электросинтез, включая реакции кросс-сочетания и C–H активации

– Медиаторный, парный, энантиоселективный электросинтез

– Электрохимическая полимеризация и электропроводящие полимеры, электромембранные процессы

– Электрохимия органических соединений в технологиях углеродной нейтральности, включая электрохимические технологии переработки CO₂

– Фундаментальные и прикладные аспекты электрохимических технологий водородной энергетики и химических источников тока

– Фото-, био- и электрокатализ

– Новые технологии и подходы в электрохимии органических соединений: электродные ма-

териалы, электролиты, ячейки, электролизеры, гальванические и антикоррозионные покрытия

– Экологические проблемы электрохимических производств

– Электрохимия органических соединений для решения проблем малотоннажной химии.

В работе Совещания приняло участие 70 человек из 52 организаций 28 городов России и других стран. Это и маститые ученые, и совсем молодые исследователи, для которых это Совещание стало первым опытом ведения научных дискуссий.

Материалы Совещания изданы в виде сборников тезисов докладов на русском и английском языках.

По материалам докладов участниками Совещания ЭХОС-2022 подготовлены 20 статей для тематических выпусков журнала “Электрохимия”.

Оргкомитет выражает благодарность всем участникам конференции и авторам статей тематического выпуска журнала “Электрохимия”.

От имени Оргкомитета ЭХОС-2022
А. Г. Кривенко, Н. В. Смирнова, В. А. Курмаз

УДК 621.793.3:621.357.7

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТ-МАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА¹

© 2023 г. А. В. Храменкова^а, *, А. А. Яковенко^а, К. Р. Южакова^а, В. И. Мишуров^б,
К. Г. Абдулвахидов^с, О. Е. Положенцев^с

^аФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова”,
Новочеркасск, Россия

^бДонской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

^сЮжный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: anna.vl7@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.11.2022 г.

После доработки 10.02.2023 г.

Принята к публикации 21.03.2023 г.

Покрытия на основе кобальт-марганцевой шпинели $(\text{Mn}, \text{Co})(\text{Mn}, \text{Co})_2\text{O}_4$ на поверхности нержавеющей стали были получены при поляризации переменным асимметричным током. Исследование механических свойств полученных покрытий показало, что они характеризуются достаточно высокой адгезией к подложке, их толщина составляет порядка 30 мкм, а значение микротвердости 40 HV сопоставимо с аналогичными оксидными материалами. Исследование термической стабильности в атмосфере воздуха позволяет говорить об их устойчивости при температурах до 1000°C, а исследование коррозионно-защитных свойств — об устойчивости полученных покрытий в растворе 3.5 мас. % NaCl.

Ключевые слова: нестационарный электролиз, кобальт-марганцевая шпинель, защитные покрытия
DOI: 10.31857/S0424857023100080, **EDN:** WJHVCV

ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) в настоящее время получают все большее распространение среди устройств преобразования энергии ввиду своей экологичности и высокой эффективности [1, 2]. Одними из ключевых составных частей ТОТЭ являются интерконнекторы, которые, помимо обеспечения электрического контакта между элементами, препятствуют прямому смешению топлива и окислителя [3]. В основном, для изготовления интерконнекторов используют ферритные нержавеющие стали, негативным последствием эксплуатации которых является образование при высоких температурах летучих соединений хрома, что может привести к отравлению катодных материалов.

Одним из методов решения данной проблемы является нанесение на поверхность интерконнектора защитных покрытий. Для этих целей используют покрытия на основе переходных металлов

и их оксидов [1]. Авторами [4] показана эффективность использования никелевых покрытий на поверхности ферритной нержавеющей стали в процессе ресурсных испытаний в рабочем режиме ТОТЭ за счет образования на границе между нержавеющей сталью и покрытием зерен Cr_2O_3 , предотвращающих дальнейшую взаимную диффузию материала покрытия и стали. В работе [5] было проведено исследование возможности использования конверсионных покрытий LaFeO_3 со структурой перовскита, легированных Sr, в качестве защитных покрытий интерконнекторов и показано положительное влияние катиона щелочноземельного металла на удельное поверхностное сопротивление после 300 ч испытаний.

Особый интерес представляют покрытия со структурой шпинели на основе оксидов кобальта и марганца благодаря высокой тепло- и электропроводности, способности связывать компоненты хрома в менее летучие соединения, снижать скорость коррозии, а также наличие коэффициента теплового расширения, соответствующего стали [6, 7].

¹ По материалам XX Всероссийского Совещания “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

Анализ результатов исследований защитных свойств покрытий на основе Co—Mn-шпинели различной стехиометрии [8–14] позволяет говорить об их высокой эффективности в процессах связывания летучих соединений хрома по сравнению со стронций- и лантансодержащими покрытиями со структурой перовскита. При этом также известно, что наилучшими эксплуатационными свойствами характеризуются покрытия на основе шпинели смешанного типа, обладающей одновременно тетрагональной и кубической структурой [14].

В настоящее время покрытия подобного рода получают с использованием физического осаждения из паровой фазы [15], окутанием [16], электрофоретическим осаждением [17]. Указанные методы получения таких покрытий достаточно энергозатратны, так как при их реализации требуется дополнительная термообработка формируемых покрытий до образования сложных Co—Mn-оксидов со структурой шпинели.

На этом фоне выгодно отличается метод нестационарного электролиза, основанный на использовании периодически переменных (симметричных, асимметричных и пульсирующих) токов. При использовании нестационарных режимов электролиза образование оксидных покрытий реализуется в одну стадию за счет цикличности поляризующего напряжения: в катодный полупериод происходит осаждение металлов, а в анодный — их окисление. Известно, что определяющую роль в процессах осаждения металлов и их оксидов в нестационарных условиях играет использование различных форм переменного тока [18]. Различают, в частности, синусоидальный переменный ток с отсечкой, асимметричный переменный ток квазисинусоидальной формы, синусоидальный переменный ток со смещением, а также импульсный ток прямоугольной формы с гальваностатическими и потенциостатическими импульсами. В то же время для получения покрытий высокой частоты большой интерес представляет переменный асимметричный ток, позволяющий чисто электрическим путем регулировать состав и свойства наносимых слоев [19]. Авторами данной статьи уже накоплен опыт применения переменного асимметричного синусоидального тока для получения функциональных покрытий различного назначения [20].

Для получения покрытий на основе сложных оксидов кобальта и марганца на основании литературных данных [21] в качестве основных компонентов электролита был выбран нитрат кобальта, сульфат марганца, а также соли никеля и борная кислота. Известно, что ионы никеля могут служить гомогенными катализаторами осаждения кобальта [22], а борная кислота — выполнять роль буферной добавки.

Целью данной работы является одностадийный синтез покрытий на основе Co—Mn-шпинели

на поверхности нержавеющей стали с использованием метода нестационарного электролиза и исследование их морфологии, фазового состава и термической устойчивости. Новизна работы заключается в новом подходе к синтезу таких покрытий, основанном на использовании переменного асимметричного тока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Формирование покрытий проводили на предварительно подготовленной поверхности образцов под действием переменного асимметричного тока промышленной частоты (50 Гц), представляющего две полусинусоиды разной амплитуды. Источником тока служило устройство, состоящее из двух диодов, включенных параллельно и проводящих ток в разных направлениях через регулируемые сопротивления. Электрохимической ячейкой служил стеклянный термостатированный электролизер емкостью 200 мл, осаждение проводили при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки.

В качестве рабочего электрода использовали макроэлектроды из нержавеющей стали марки AISI 430 размером $30 \times 20 \times 0.2$ мм (с обеих сторон), противоэлектрод — никель (марки НПА1, ГОСТ 492-2006). Соотношение амплитуд средних за период катодного и анодного тока $I_K : I_A = 1 : 1.25$. Температура электролиза 40°C , время электролиза — 60 мин. В состав электролита входили следующие компоненты, г л⁻¹: нитрат кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) — 190.00; нитрат никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) — 20.00; хлорид никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) — 20.00; борная кислота (H_3BO_3) — 30.00; сульфат марганца ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) — 25.00.

Все растворы готовили из реактивов марки “х. ч.” на дистиллированной воде следующим образом: сначала растворяли нитрат кобальта, после чего все остальные компоненты — нитрат никеля, хлорид никеля, борную кислоту и сульфат марганца. Перемешивание электролита осуществляли с помощью магнитной мешалки, pH раствора составлял 3.5–4.0. Все опыты проводили в интервале температур 35– 40°C .

Исследование морфологии и элементного состава покрытий осуществляли без дополнительной пробоподготовки с использованием растрового электронного микроскопа Quanta 200 с вольфрамовым катодом (ЦКП “Нанотехнологии” ЮРГПУ (НПИ)) с аналитической опцией энергодисперсионного спектрометра (ЭДС, EDX), программное обеспечение INCA Energy.

Рентгенофазовый анализ (РФА) покрытий проводили с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра ARL X'tra (2007), укомплектованного энергодисперсионным детектором, температурными камерами ТТК-450 (интервал температур от -180 до 450°C) и НТК-

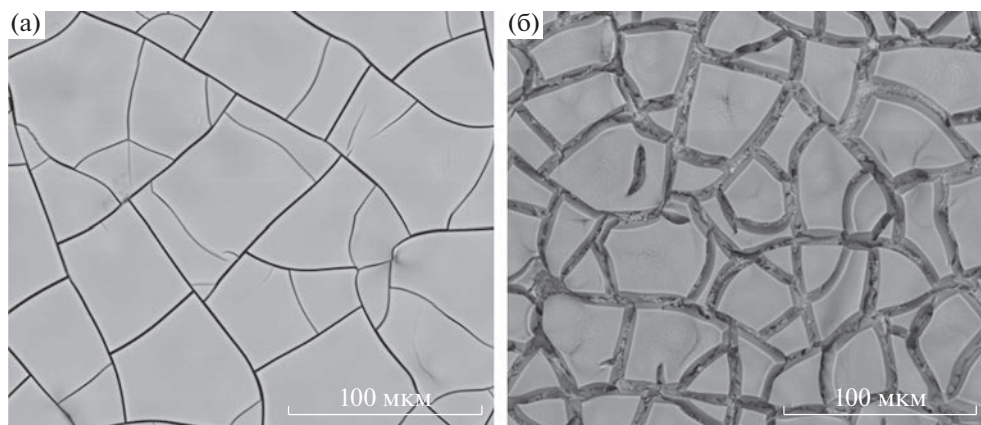


Рис. 1. СЭМ-изображение покрытий до термической обработки (а) и в результате нее (б).

1000 (от 25 до 1000°C). В качестве источника рентгеновского излучения использовали Cu-рентгеновскую трубку с максимальной мощностью 2000 Вт. Съемку вели на излучении $\text{CuK}_{\alpha 1}$ (длина волны 1.5406 Å) со скоростью 5 град./мин. Расшифровку рентгенограмм проводили с использованием комплексного пакета полнопрофильных программ Pwsc 2.3.

Исследование структуры и фазового состава покрытий также проводили методом дифракции электронов с помощью просвечивающего электронного микроскопа Zeiss Libra 200FE (длина камеры 567 мм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Разрешающая способность 0.12 нм) (РЦ “Нанотехнологии” СПбГУ). Для этого покрытие специально получали в виде дисперсного порошка, для чего его наносили при оптимальном режиме на поверхность фольги из технического титана марки ВТ1-0, с которой оно легко удалялось в виде дисперсного порошка, ввиду крайне низкой адгезии к подложке.

Для исследования термической устойчивости покрытий использовали метод комплексного термического анализа. Анализ проводили на приборе NETZSCH STA 449F5 в отожженных при температуре 1000°C Pt–Rh-тиглях, которые прикрепляли к поверхности сенсора держателя. Термическую стабильность полученных покрытий изучали в интервале температур 50–900°C в окислительной среде (воздух). Скорость нагрева 10 К мин⁻¹.

Микротвердость покрытий определяли на твердомере ИТВ-1-ММ (ООО “Метротест”), а толщину с помощью толщиномера марки Константа К5 с преобразователем ИД1 (ООО “КОНСТАНТА”).

Оценку адгезии покрытия проводили методом решетчатых надрезов в соответствии с ГОСТ 9.302-88.

Удельное поверхностное сопротивление измеряли с помощью четырехконтактного зонда ST2558. Для измерения удельного сопротивления

покрытий на их поверхность наносили с двух сторон электроды (аквадаг) и измеряли общее сопротивление. Удельное сопротивление находили по формуле:

$$\rho = \frac{RS}{d},$$

где R – разность общего сопротивления и сопротивления металлической подложки, S – площадь электрода, d – толщина покрытия.

Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата/гальваностата Р-40Х (Elins, Россия) со стандартной трехэлектродной электрохимической ячейкой. Площадь исследуемого образца составляла 1 см². В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, противозлектродом служила платина. Поляризационные кривые снимали в диапазоне потенциалов от –500 до 200 мВ при скорости развертки 1 мВ с⁻¹ в 3.5% (по массе) растворе NaCl. Значение потенциала и тока коррозии определяли аналитически по пересечению тафелевских зависимостей полученных поляризационных кривых.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что эксплуатация интерконнекторов ТОТЭ происходит в диапазоне температур 600–800°C [23], а поэтому исследование морфологии поверхности и структурных особенностей защитных покрытий для интерконнекторов ТОТЭ необходимо для прогнозирования их поведения в окислительной атмосфере. В связи с этим, было проведено сопоставление морфологии поверхности и элементного состава полученных покрытий, подвергавшихся термообработке и в ее отсутствие (рис. 1). Температура термообработки 800°C была выбрана как верхний предел работы интерконнекторов.

Таблица 1. Данные рентгеноспектрального микроанализа покрытий

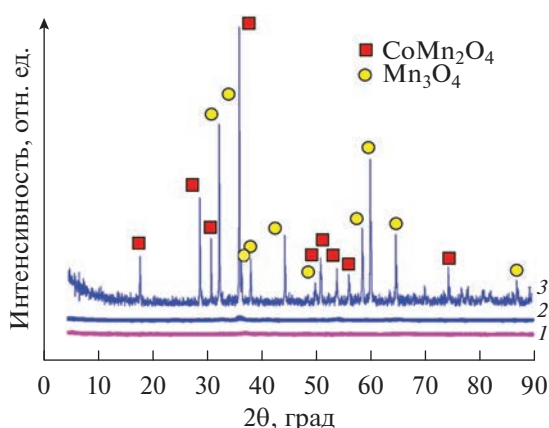
Элемент	Химический состав поверхности покрытия, ат. %	
	до термообработки	после термообработки
O	67.3	49.1
Mn	28.5	38.5
Co	3.8	4.0
Ni	0.3	—
Cr	—	2.7
Fe	—	5.7

Как видно из рис. 1а, морфология покрытий, не подвергавшихся термообработке, носит мозаичную структуру, которая характерна для оксидов переходных металлов и может быть вызвана рассогласованием коэффициентов теплового расширения материала покрытия и металла основы [24].

В результате термообработки покрытий при 800°C в атмосфере воздуха морфология их поверхности резко меняется (рис. 1б). Наблюдается образование и уширение трещин, сопровождающееся уменьшением геометрических размеров фрагментов мозаичной структуры.

Анализ элементного состава покрытий (табл. 1) показал, что в результате термообработки происходит уменьшение концентрации кислорода, концентрация марганца увеличивается, при этом, в отличие от нетермообработанных покрытий, в поверхностном слое наблюдается присутствие хрома и железа.

Известно, что оксиды переходных металлов при контакте с воздухом могут генерировать молекулярный кислород при нагревании [25], этим

**Рис. 2.** Рентгенограммы покрытий, предварительно термообработанных при различных температурах, °C: 1 – 200, 2 – 500, 3 – 800.**Таблица 2.** Рентгенографические данные покрытий

Соединение	2θ эксп.	2θ теор.	d, Å эксп.	d, Å теор.
1	2	3	4	5
CoMn ₂ O ₄	18.09	18.16	4.90	4.88
	29.04	29.35	3.07	3.04
	31.11	30.89	2.87	2.89
	36.22	36.07	2.48	2.49
	36.66	36.81	2.45	2.44
	51.12	51.07	1.79	1.79
	52.58	52.73	1.74	1.74
Mn ₃ O ₄	54.09	54.00	1.69	1.70
	32.56	32.38	2.75	2.76
	36.22	36.08	2.48	2.49
	38.32	38.09	2.35	2.36
	44.56	44.41	2.03	2.04
	50.15	50.84	1.82	1.80
	58.72	58.50	1.57	1.58
	60.2	59.91	1.54	1.54
	64.6	64.61	1.44	1.44

и можно объяснить уменьшение концентрации кислорода в результате термообработки. Увеличение концентрации марганца, вероятно, можно объяснить изменением его валентности и образованием нового химического состояния [26]. В то же время после термообработки наблюдается присутствие хрома и железа, первое может быть связано с диффузией хрома из стали и его связыванием компонентами покрытия, а наличие железа может быть обусловлено изменением морфологии покрытия и уширением трещин, что и дало возможность для идентификации железа из подложки.

Перед проведением рентгенофазового анализа полученные покрытия термообработывали при 200°C до постоянной массы с целью удаления различных форм связанной воды. Однако установить фазовый состав не удалось ввиду рентгеноаморфности полученных покрытий (рис. 2, кривая 1). На рентгенограмме покрытия, термообработанного при 500°C (рис. 2, кривая 2), также наблюдались только размытые пики, не представляющие возможности для расшифровки. И только после термообработки покрытия при 800°C удалось получить четкую хорошо окристаллизованную структуру (рис. 2, кривая 3).

Основными фазами покрытия в этом случае являются Mn₃O₄ и CoMn₂O₄ (карточки № 80-0382 и № 77-0471 из базы PDF2 соответственно) (табл. 2).

Для определения фазового состава нетермообработанных покрытий дополнительно использо-

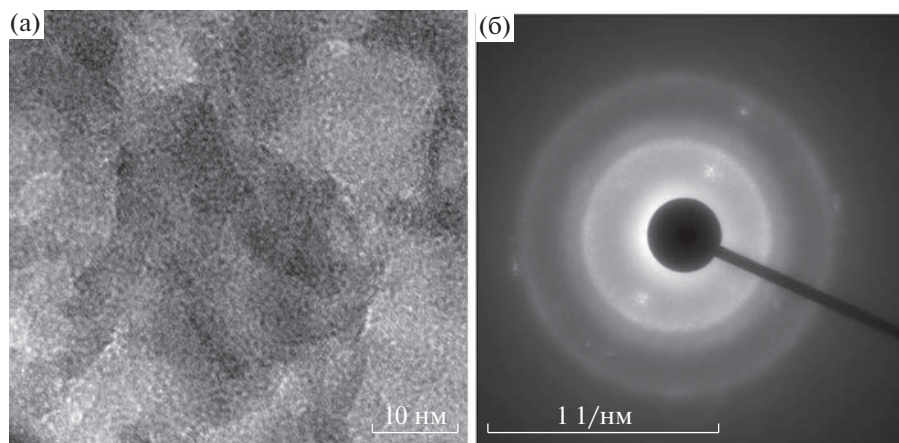


Рис. 3. ПЭМ-изображение (а) и электронограмма (б) покрытий.

вали метод дифракции электронами. На рис. 3а представлено изображение просвечивающей электронной микроскопии области покрытия, с которой была получена электронная дифракция (рис. 3б).

На электронограмме (рис. 3б) все рефлексы довольно широкие, что также говорит о нанометровом порядке размера частиц (10–15 нм). Идентифицированные межплоскостные расстояния 1.5 и 2.5 нм соответствуют шпинели смешанного типа $(\text{Mn},\text{Co})(\text{Mn},\text{Co})_2\text{O}_4$, которую можно рассматривать как смесь MnCo_2O_4 и CoMn_2O_4 [27].

Сопоставление данных, полученных с помощью дифракции электронами и рентгеновской дифракции, позволяет говорить, что они коррелируют между собой.

Исследование термического поведения разработанных покрытий проводили в атмосфере воздуха в интервале температур 50–1000°C (рис. 4, кривая 1). На кривой ДТА наблюдается два четко выраженных эндотермических пика при 95 и 570°C. Первый пик соответствует потере кристаллизационной воды. Известно, что при 570°C может происходить превращение сложного оксида $(\text{Mn},\text{Co})(\text{Mn},\text{Co})_2\text{O}_4$ в CoMn_2O_4 и оксид марганца Mn_2O_3 , сопровождающееся выделением кислорода [28]. Вероятно, этому и соответствует наблюдаемый эндотермический пик.

Потеря массы на термогравиметрической кривой (рис. 4, кривая 2) соответствует трем температурным интервалам. Первый интервал находится в области до 250°C, сопровождается потерей массы до 18% и связан с потерей кристаллизационной воды. Второй температурный интервал сопровождается потерей массы до 28%, которая может быть связана с удалением различных форм связанной воды и фазовым превращением сложного оксида кобальта-марганца. По достижении 570°C убыль массы не наблюдается.

Исследование коррозионно-защитных свойств полученных покрытий показало их эффективность в 3.5% NaCl (рис. 5). Полученные поляризационные кривые имеют выраженные прямолинейные фрагменты в тафельских координатах, что позволяет определить значение потенциала и тока коррозии. В результате нанесения покрытия наблюдается смещение потенциала коррозии в сторону более положительных значений. Так, значение $E_{\text{корр}}$ чистой стали и покрытия составило –179.1 и 12.5 мВ, а $I_{\text{корр}}$ 3.98×10^{-7} и 3.16×10^{-4} мА соответственно. Такую разницу величин $I_{\text{корр}}$ для покрытия и чистой стали, вероятно, можно объяснить изменением структуры наносимого покрытия, а именно уширением трещин и частичным раскрытием подложки металла. В результате этого снижаются блокирующие функции покрытия, в зоне трещин электролит может концентрироваться, что приводит к локальной коррозии стали, которая, как правило,

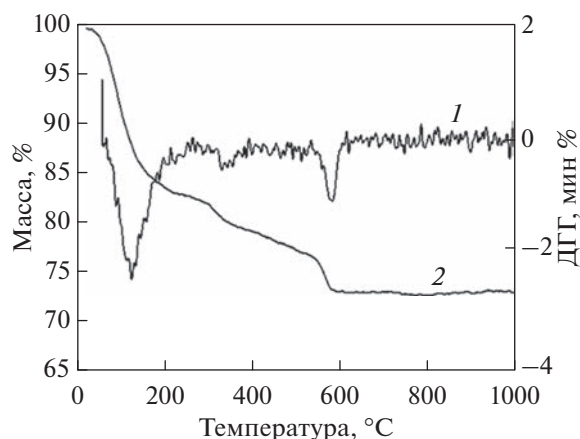


Рис. 4. Результаты исследований термической стабильности покрытий в окислительной среде.

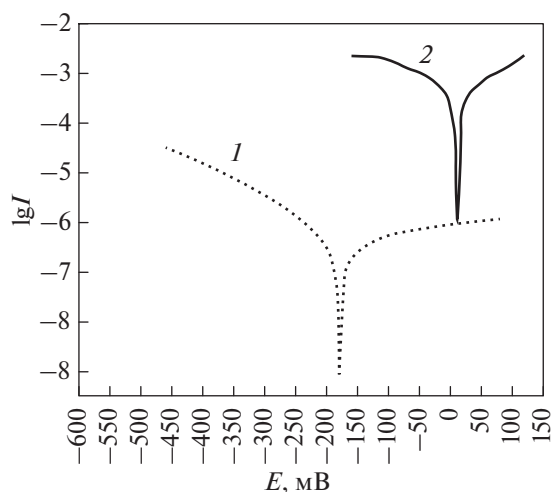


Рис. 5. Потенциодинамические поляризационные кривые, полученные в 3.5% NaCl для чистой стали (1) и для покрытия (2).

протекает с большей интенсивностью, чем равномерная.

Исследование адгезии методом решетчатых надрезов показало, что при нанесении сетки царапин покрытия не отслаиваются от основы, что соответствует баллу 0 по ГОСТ 31149-2014. Толщина синтезированных покрытий составила 30–35 мкм, микротвердость 40 HV. Удельное сопротивление составило 7832 Ом м.

ВЫВОДЫ

1. Использование переменного асимметричного тока позволяет в одну стадию формировать на поверхности нержавеющей стали покрытия на основе кобальт-марганцевой шпинели, морфология которых носит мозаичный характер.

2. Показано, что полученные покрытия характеризуются термической и коррозионной стойкостью, а их микротвердость достигает 40 HV.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке программы УМНИК – Технократ Фонда содействия инновациям. Договор (соглашение) № 17527ГУ/2022.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агаркова, Е.А., Агарков, Д.А., Бурмистров, И.Н., Задорожная, О.Ю., Яловенко, Д.В., Непочатов, Ю.К., Бредихин, С.И. Трехслойные мембраны для пла-

нарных твердооксидных топливных элементов электролит-поддерживающей конструкции: характеристики и применение. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 141. [Agarkova, E.A., Agarkov, D.A., Burmistrov, I.N., et al., Three-Layered Membranes for Planar Solid Oxide Fuel Cells of the Electrolyte-Supported Design: Characteristics and Applications, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 132.]

2. Tan, K.H., Rahman, H.A., and Taib, H., Coating layer and influence of transition metal for ferritic stainless steel interconnector solid oxide fuel cell: A review, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 4, no. 58, p. 30591.
3. Zanchi, E., Talic, B., Sabato, A.G., Molin, S., Boccacini, A.R., and Smeacetto, F., Electrophoretic co-deposition of Fe_2O_3 and $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$: Processing and oxidation performance of Fe-doped Mn–Co coatings for solid oxide cell interconnects, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019, vol. 39, p. 3768.
4. Деменева, Н.В., Бредихин, С.И. Формирование оксидных пленок и диффузионные процессы в приповерхностных слоях токовых коллекторов твердооксидных топливных элементов. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 725. [Demeneva, N.V. and Bredikhin, S.I., Oxide film formation and diffusion processes in near-surface layers of current collectors in solid oxide fuel cells, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 725.]
5. Frangini, S., Della Seta, L., and Paoletti, C., Preparation and Electrical Properties of Sr-Doped LaFeO_3 Thin-Film Conversion Coatings for Solid Oxide Cell Steel Interconnect Applications, *Energies*, 2022, vol. 15, p. 632.
6. Yu, Y.T., Lu, Y., Guan, C.Z., Wang, J.Q., and Zhu, J.H., Evaluation of the reactive-sintered $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ spinel layer for SOFC cathode-side contact application, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2022, vol. 44, no. 87, p. 36971.
7. Yiqian, J., Guozheng, H., Mengyuan, G., Wangshu, H., Jiaqi, Sh., Zhibin, Y., Xingyu, X., and Suping, P., Ce-doped $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ coatings for solid oxide fuel cell interconnect applications, *Ceram. Intern.*, 2022, vol. 48, no. 23, p. 34931.
8. Wei-Ja, Sh., Chien-Kuo, L., Wei-Xin, K., Yung-Neng, Ch., and Ruey-Yi, L., High temperature (800°C) oxidation of AISI 441 stainless steel with Mn–Co contact layers for SOFC stacks, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2022, vol. 47, p. 6811.
9. Puranen, J., Pihlatie, M., Lagerbom, J., Bolelli, G., Laakso, J., Hyvärinen, L., Kylmälähti, M., Himanen, O., Kiviahho, J., Lusvarghi, L., and Vuoristo, P., Post-mortem evaluation of oxidized atmospheric plasma sprayed Mn–Co–Fe oxide spinel coatings on SOFC interconnectors, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, p. 17284.
10. Dogdibegovic, E., Ibanez, S., Wallace, A., Kopechek, D., Arkenberg, G., Swartz, S., Funk, J. M., Reisert, M., Rahman, M. A., Aphale, A., Singh, P., Ding, H., Tang, W., Glazoff, M. V., Ding, D., Skafte, Th. L., and Tucker, M. C., Performance of stainless steel interconnects with $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ -Based coating for solid oxide electrolysis, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2022, vol. 47, p. 24279.
11. Tomas, M., Asokan, V., Puranen, J., Svensson, J.-E., and Froitzheim, J., Efficiencies of cobalt- and copper-based coatings applied by different deposition processes

- for applications in intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2022, vol. 47, p. 32628.
12. Reddy, M.J., Chausson, T.E., Svensson, J.E., and Froitzheim, J., 11–23% Cr steels for solid oxide fuel cell interconnect applications at 800°C—How the coating determines oxidation kinetics, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2023.
 13. Zhikuan, Zh., Chibuzor, D.-U., Uday, P., Srikanth, G., Mohammed, H. A., Nilesh, D., Yosuke, F., Yohei, M., Yutaro, M., and Soumendra, B., Comparison of Cu–Mn and Mn–Co spinel coatings for solid oxide fuel cell interconnects, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2022, vol. 47, p. 36953.
 14. Brylewski, T., Kucza, W., Adamczyk, A., Kruk, A., Stygar, M., Bobruk, M., and Dąbrowa, J., Microstructure and electrical properties of $\text{Mn}_{1+x}\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.5$) spinels synthesized using EDTA-gel processes, *Ceram. Intern.*, 2014, vol. 40, p. 13873.
 15. Jia, C., Wang, Y., Molin, S., Zhang, Y., Chen, M., and Han, M., High temperature oxidation behavior of SUS430 SOFC interconnects with Mn–Co spinel coating in air, *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 787, p. 1327.
 16. Li, J., Xiong, C., Li, J., Yan, D., Pu, J., Chi, B., and Jian, L., Investigation of $\text{MnCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ spinel coated SUS430 interconnect alloy for preventing chromium vaporization in intermediate temperature solid oxide fuel cell, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 16752.
 17. Aznam, I., Mah, J.C.W., Muchtar, A., Somalu, M.R., and Ghazali, M.J., Electrophoretic deposition of $(\text{Cu}, \text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$ spinel coating on SUS430 ferritic stainless steel: Process and performance evaluation for solid oxide fuel cell interconnect applications, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020, vol. 41, p. 1360.
 18. Киреев, С.Ю., Янгуразова, А.З., Киреева, С.Н. Влияние различных режимов нестационарного электролиза на скорость формирования гальванических покрытий металлами и сплавами, их состав и свойства. *Изв. вузов. Поволжский регион*, 2017. Т. 4. С. 86.
 19. Шульгин, Л.П. *Электрохимические процессы на переменном токе*. Ленинград: Наука, 1974. С. 1–70.
 20. Khramenkova, A.V., Ariskina, D.N., and Yuzhakova, K.R., Production of Hybrid Polymer-Oxide Materials Based on Molybdenum Oxide Compounds Using Transient Electrolysis Method, *Solid State Phenom.*, 2020, vol. 299, p. 316.
 21. Mingyu, L., Jin, X., Wei, G., Zhaolin, Zh., and Zulai, L., Effect of yttrium on the oxidation resistance and area-specific resistance of MnCo_2O_4 coating, *Surf. Coat. Technol.*, 2022, vol. 444, p. 128655.
 22. Bepalova, J.I., Khramenkova, A.V., Abdala, R.M., and Dmitriev, V.P., Study of the phase composition and structure of composite coatings based on transition-metal oxide compounds via X-ray diffraction and X-ray absorption fine structure spectroscopy, *J. Surf. Investig. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2014, vol. 8, p. 60.
 23. Yan, Y., Batani, R., Harris, J., and Kesler, O., Fabrication of reactive element oxide coatings on porous ferritic stainless steel for use in metal-supported solid oxide fuel cells, *Surf. Coat. Technol.*, 2015, vol. 272, p. 415.
 24. Zhu, W.Z. and Deevi, S.C., Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells, *Mater. Sci. Eng.*, 2003, vol. 348, p. 227.
 25. Бойков, Е.В., Вишнецкая, М.В., Емельянов, А.Н., Руфов, Ю.Н., Щербаков, Н.В. Парциальное окисление бензола на оксидах переходных металлов, нанесенных на силикагель. *Хим. физика*. 2007. Т. 26. С. 38.
 26. Ананьев, М.В., Солодянкин, А.А., Еремин, В.А., Фарленков, А.С., Ходимчук, А.В., Фетисов, А.В., Черник, А.А., Яскельчик, В.В., Останина, Т.Н., Зайков, Ю.П. Защитные покрытия La–Mn–Cu–O на стали-интерконнекторе 08X17T для твердооксидных топливных элементов, полученные методом электрокристаллизации из неводных растворов электролитов. *Изв. вузов. Цветная металлургия*. 2017. Т. 6. С. 70.
 27. Zhu, J. H., Chesson, D. A., and Yu, Y. T., Review— $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$ -Based Spinel for SOFC Interconnect Coating Application, *J. Electrochem. Soc.*, 2021, vol. 168, p. 114519.
 28. Feng, Q., Yanagisawa, K., and Yamasaki, N., Hydrothermal Soft Chemical Process for Synthesis of Manganese Oxides with Tunnel Structures, *J. Porous Mater.*, 1998, vol. 5, p. 153.

УДК 544.076.32

ОКИСЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА НА PdNi-НАНОНИТЯХ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В СВЕРХТЕКУЧЕМ ГЕЛИИ¹

© 2023 г. Р. А. Манжос^{а, *}, В. К. Кочергин^а, А. Г. Кривенко^а, И. И. Ходос^б,
А. В. Карабулин^{а, с}, В. И. Матюшенко^д

^аФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
просп. академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^бИнститут проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^сОбъединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская, 13, стр. 2, Москва, 125412 Россия

^дФилиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
просп. академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: rmanzhos@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 23.12.2022 г.

После доработки 07.02.2023 г.

Принята к публикации 12.02.2023 г.

Рассмотрена возможность применения в качестве сенсора на формальдегид допированного бором алмазного электрода с нанесенной на его поверхность методом лазерной абляции в сверхтекучем гелии сетчатой структурой из нанонитей сплава PdNi. Показана высокая чувствительность такого электрода к следовым количествам формальдегида.

Ключевые слова: допированный бором алмаз, нанонити, сплав PdNi, электроокисление формальдегида, сверхтекучий гелий

DOI: 10.31857/S0424857023100122, **EDN:** YLZUEY

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на свою высокую токсичность (2-й класс опасности (высокоопасное вещество) по ГОСТ 12.1), формальдегид широко используется в химическом производстве. Поэтому определение его содержания в жидких средах является актуальной задачей, для решения которой могут быть использованы амперометрические сенсоры. Основным компонентом функционального слоя таких сенсоров зачастую являются мелкодисперсные частицы палладия либо его сплавов, нанесенные на подложку из различных аллотропов углерода [1–5]. Очевидным необходимым требованием к подложкам для нанесения активных слоев является максимально широкая область идеальной поляризуемости, высокая электронная проводимость, минимальная двойнослойная емкость, биосовместимость. В наибольшей степени этим свойствам соответствует допированный бором алмаз (ДБА), который благодаря низкой электрохимической и биологической активности наряду с высокой устойчивостью sp^3 -углерода к воздействию активных интермедиатов

является перспективным электродным материалом для применения в электрохимических сенсорах. В частности, для легированного бором алмаза с типичной концентрацией бора $\sim 5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ потенциальное окно составляет около 3.2 В в водных растворах, 4.6 В в органических растворителях и 4.9 В при комнатной температуре в ионных жидкостях (окно определяется как диапазон между потенциалами (E), при которых достигаются анодные и катодные плотности тока 1.0 мА см⁻²) [6]. В настоящей работе было показано, что ДБА-электроды, декорированные сетчатыми структурами, образованными ультратонкими нанонитями сплава PdNi с характерным диаметром 3–4 нм, получаемые методом лазерной абляции из соответствующей мишени в сверхтекучем гелии, демонстрируют высокую чувствительность к формальдегиду.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанесение на поверхность электрода трехмерных сетчатых структур производилось в гелиевом оптическом криостате, в котором в объеме сверхтекучего гелия при температуре $T < 1.5 \text{ К}$ методом лазерной абляции синтезировались пучки тонких длинных нанонитей из сплава PdNi. Сплав PdNi

¹ По материалам XX Всероссийского Совещания “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

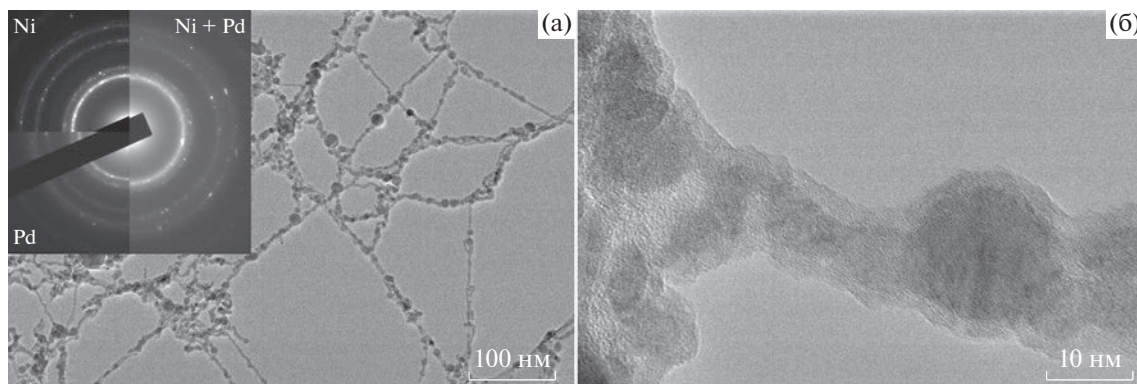


Рис. 1. ПЭМ-изображения в различных масштабах полученных поликристаллических PdNi-нанонитей. На врезке к рис. 1а приведены сравнительные электронные дифрактограммы выбранного участка Ni, Pd и PdNi-нанонитей.

(твердый раствор с содержанием компонентов 37 и 63 ат. % соответственно), пластина которого служила мишенью для сфокусированного излучения импульсного наносекундного Nd:YAG лазера, был получен совместным расплавлением химически чистых (чистота 99.99%) палладия и никеля в лабораторной вакуумной печи с последующим медленным охлаждением. Экспериментальная установка для получения нанонитей подробно описана в [7]. Нанесение синтезированных наноструктур осуществлялось на помещенный в сверхтекучий жидкий гелий ДБА-электрод, который представлял собой диск диаметром ~3.4 мм и толщиной ~2.0 мм, заподimerизованный в цилиндре из эпоксидной смолы. Содержание бора в ДБА, по данным энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа, составляло ~3 ат. %. Предварительно электрод полировали алмазным порошком (0.3 мкм) до зеркального блеска, после чего активировали в растворе 0.5 М H_2SO_4 в ходе поляризации при потенциале -1.8 В в течение 20 мин и затем при 3 В в течение 20 мин. Чистота нанонитей ввиду низкотемпературного характера синтеза определяется чистотой только материала мишени для абляции. При этом по величине аспектного отношения получаемые данным методом нанонити выгодно отличаются от синтезируемых другими методами, в том числе электрохимическим способом [8] и с использованием магнетронного распыления [9]. Ряд экспериментов проводился на отполированном алмазным порошком (0.3 мкм) стеклоглеродном электроде (СУ) марки ALS Co., Ltd. (Япония) диаметром 5 мм.

Измерения циклических вольтамперограмм (ЦВА) проводили с помощью потенциостата Elins P-20X (Elins, Россия) в трехэлектродной ячейке при перемешивании раствора магнитной мешалкой. В качестве фонового электролита использовали 0.1 М КОН, раствор деаэрировали в результате пропускания аргона. Для получения необходимой концентрации формальдегида в ячейку с

помощью микропипетки добавляли заданные количества растворов формальдегида с концентрацией 1 или 10 мМ, для приготовления которых использовали раствор формалина (ACS reagent, 37 мас. % в воде, содержащий 10–15% метанола в качестве стабилизатора, Sigma-Aldrich). Для элиминирования диффузионных ограничений измерения в растворах с формальдегидом проводили при перемешивании магнитной мешалкой (300–500 об./мин). Была выбрана такая скорость вращения мешалки, при которой наблюдалось совпадение последовательно измеренных циклов ЦВА.

Изображения PdNi-нанонитей и электронные дифрактограммы выбранного участка получены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 (JEOL Ltd., Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены типичные ПЭМ-изображения в различных масштабах полученных поликристаллических PdNi-нанонитей с содержанием палладия и никеля 30 и 70 ат. % соответственно. Как видно из рисунка, нанонити с характерным диаметром 4–5 нм объединены в сетчатую структуру, обладающую сплошной проводимостью, с небольшим включением монокристаллических сфер, характерный диаметр которых находится в широком диапазоне от десятков до сотен нанометров. Электронные дифрактограммы выбранного участка Ni, Pd и PdNi-нанонитей приведены на врезке к рис. 1а, из которой видно, что структура колец электронных дифрактограмм выбранного участка для всех образцов (чистый Ni, чистый Pd и сплав) близка, но не полностью совпадает. Никель и палладий имеют ГЦК решетку с периодом $a = 0.352$ и $a = 0.389$ нм соответственно. В то же время сплав PdNi с содержанием 30 ат. % Pd имеет решетку с периодом примерно 0.365 нм [10]. Монокристаллическость наносфер подтверждается наличием ярких точек на дифракционных кольцах электронограммы. На ПЭМ-изобра-

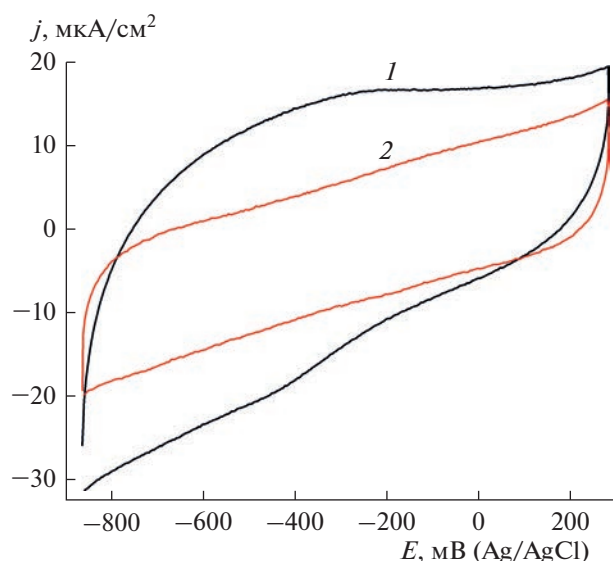


Рис. 2. ЦВА на СУ- (1) и ДБА-электродах (2) с нанесенными PdNi-нанонитями в деаэрированном растворе 0.1 М КОН, скорость развертки потенциала 50 мВ/с. Ток нормирован на геометрическую площадь поверхности электродов.

жении с большим увеличением (рис. 1б) обращает на себя внимание наличие более светлой оболочки вокруг темного ядра отдельного фрагмента нанонити, что указывает на объемную неоднородность состава нанонити. При этом определенные из анализа ПЭМ-изображения с максимальным увеличением средние величины межплоскостных расстояний кристаллитов металла на поверхности и внутри нанонитей различаются и составляют 0.34 ± 0.2 и 0.40 ± 0.2 нм соответственно, что близко к приведенным выше табличным значениям параметров решеток компонентов сплава, что может свидетельствовать о преимущественном выходе никеля на поверхность.

На рис. 2 приведены ЦВА, измеренные на СУ- и ДБА-электродах с нанесенными на их поверхность нанонитями из сплава PdNi в деаэрированном фоновом растворе 0.1 М КОН. Как видно из рисунка, емкость двойного электрического слоя на СУ-электроде в ~ 2.0 раза выше аналогичной величины для ДБА. К тому же на кривой 1 наблюдаются характерные для стеклоглиноуглерода пики окисления–восстановления хинонных групп при -0.25 и -0.45 В соответственно [11, 12]. ЦВА для ДБА-электрода имеет близкую к прямоугольной форму. Таким образом, ввиду малых величин фоновых токов допированный бором алмаз является лучшим кандидатом для нанесения нанонитей из сплава палладий–никель с целью создания сенсора с большим отношением сигнал/шум. Кроме этого, неожиданным результатом является отсутствие на ЦВА характерных для палладия пиков адсорбции–десорбции кислорода и водорода [13].

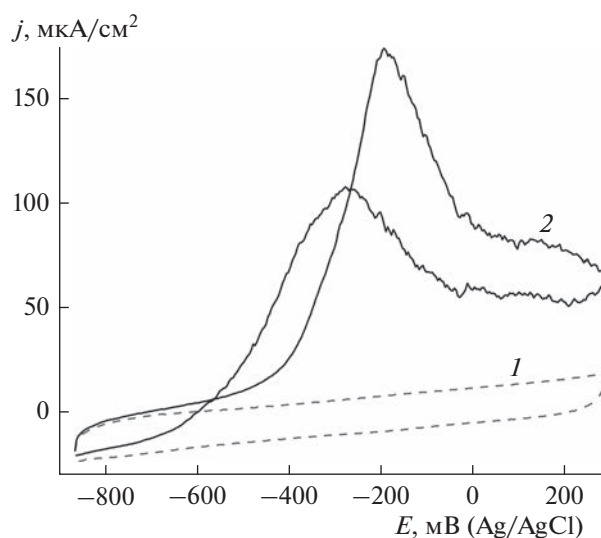


Рис. 3. ЦВА, измеренные на ДБА-электроде с нанесенными PdNi-нанонитями в деаэрированных растворах 0.1 М КОН (1) и 0.1 М КОН + 5 мМ H_2CO (2), скорость развертки потенциала 50 мВ/с.

Таким образом, этот факт и данные просвечивающей электронной микроскопии указывают на преимущественный выход Ni на поверхность синтезированных нанонитей, т.е. реализацию близкой к core-shell структуры для исследованных нанопроволок. Можно предположить, что первоначально образованная в сверхтекучем гелии нанопроволока имеет близкий к гомогенному состав с концентрациями компонентов, соответствующими исходному сплаву мишени, т.е. твердый раствор PdNi, однако в дальнейшем при переходе от гелиевых к комнатным температурам происходит поверхностная сегрегация Ni (выход атомов Ni на поверхность). Существенный эффект сегрегации Ni был обнаружен в [14] для свежеприготовленных наночастиц сплава Pd₃₀Ni₇₀, для которых поверхностное содержание Pd составило всего 4.8 ат. %. Альтернативным объяснением может быть образование core-shell-структур непосредственно при синтезе нанонитей. В настоящее время не представляется возможным сделать однозначный выбор между этими гипотезами. Однако в любом случае из анализа ПЭМ-изображений следует, что толщины поверхностных слоев никеля вокруг кристаллитов палладия существенно различаются, зачастую достигая величин 1–2 нм, т.е. 3–7 атомных слоев.

Для определения вольтамперометрической чувствительности изготовленного электрода к формальдегиду была измерена циклическая вольтамперограмма в растворе 0.1 М КОН + 5 мМ H_2CO , представленная на рис. 3 (для сравнения на рисунке приведена кривая, полученная в фоновом растворе). Необходимо отметить, что в водном растворе формальдегид существует в гид-

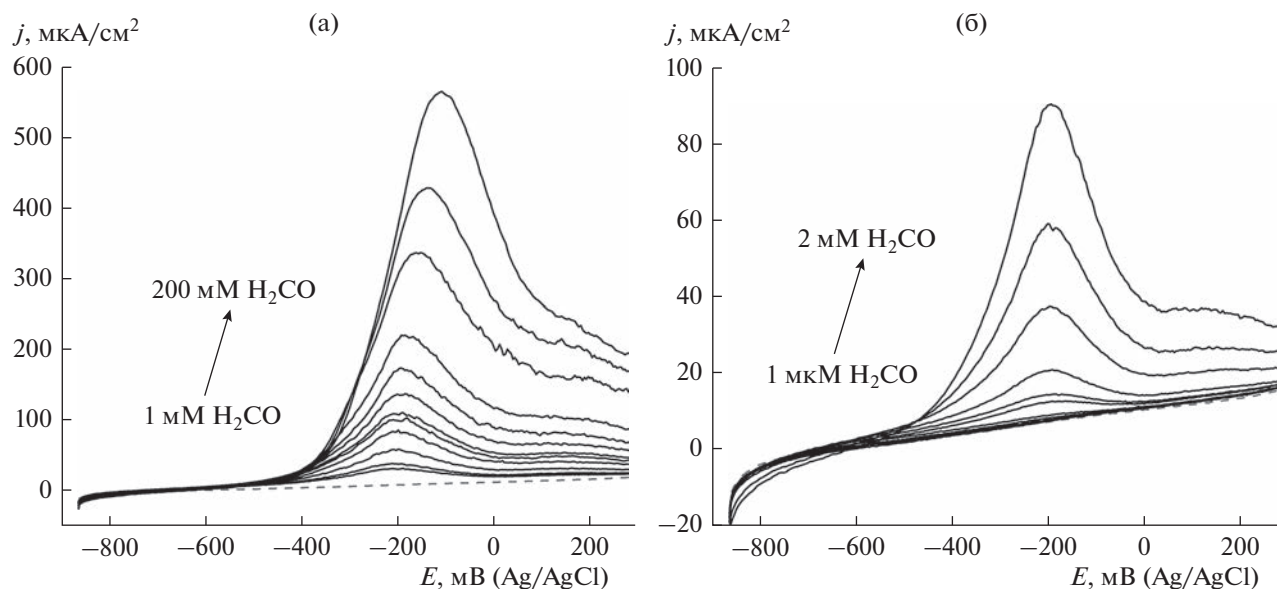


Рис. 4. Анодные ветви ЦВА, измеренных на ДБА-электроде с нанесенными PdNi-нанонитями в деаэрированных растворах 0.1 М КОН с добавкой различных количеств формальдегида в интервале концентраций H_2CO : 1–200 мМ (а) и 1 мкМ–2 мМ (б), скорость развертки потенциала 50 мВ/с. Пунктиром изображены кривые, полученные в фоновом растворе 0.1 М КОН.

ратированной форме – в виде метиленгликоля, который в присутствии OH^- -анионов диссоциирует с образованием метиленгликолят-аниона, являющегося основной электрохимически активной частицей, см., например [15]. Несмотря на то, что на поверхности нанонитей преимущественно находится никель, на ЦВА наблюдаются отчетливые, характерные для палладия [16] пики окисле-

ния формальдегида. Необходимо отметить, что подобный эффект наблюдался ранее для монослойных и субмонослойных осадков серебра на золоте в [17], где было обнаружено, что строение двойного электрического слоя соответствует массивному Ag, а кинетика электронного переноса – материнскому металлу.

Возможность применения ДБА-электрода с нанесенными PdNi-нанонитями в качестве сенсора была рассмотрена в ходе измерений двух серий вольт-амперных кривых для концентраций формальдегида в интервале 1–200 мМ и 1 мкМ–2 мМ. На рис. 4а и 4б представлены анодные ветви соответствующих вольтамперограмм. Как видно из рис. 4а, при больших концентрациях формальдегида на вольт-амперной кривой наблюдается отчетливый пик его окисления. При уменьшении концентрации пик тока окисления формальдегида можно уверенно различить для концентрации до 5 мкМ.

Зависимость плотности тока j прямого пика окисления формальдегида от концентрации приведена на рис. 5. Данная зависимость практически линейна при $C_{\text{H}_2\text{CO}} \leq 0.5$ мМ, что позволяет оценить пороговую чувствительность электрода по току на уровне 5 мкМ. Следует отметить, что отклонение от линейной j , $C_{\text{H}_2\text{CO}}$ -зависимости при достаточно больших концентрациях H_2CO (см. врезку к рис. 5) наблюдалось и в [16] на композитном палладий-полипиррольном электроде и, по-видимому, может быть связано с конечной скоростью установления равновесия $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow$

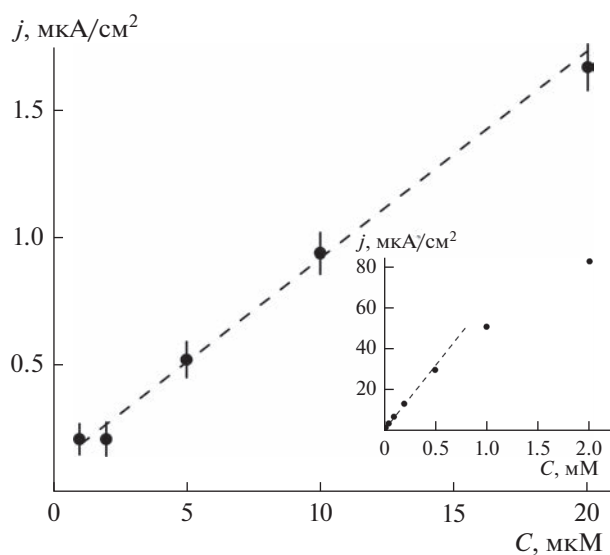


Рис. 5. Зависимость плотности тока прямого пика окисления формальдегида от его концентрации. На врезке к рисунку приведена зависимость в более широком диапазоне концентраций формальдегида.

$\leftrightarrow \text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$, $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{COHO}^- + \text{H}_2\text{O}$
в водных растворах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен способ создания композитного электрода путем нанесения нанонитей сплава PdNi методом лазерной абляции в сверхтекучем гелии на допированный бором алмаз. Показано, что данный электрод демонстрирует высокую каталитическую активность в реакции электроокисления H_2CO и может быть использован в качестве сенсора на формальдегид с линейным диапазоном чувствительности по току в интервале концентраций H_2CO 0.005–0.5 мМ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по темам Государственного задания №№ АААА-А19-119061890019-5, АААА-А19-119071190040-5, 122040500073-4 и 075-00355-2100 с использованием оборудования Научного центра в Черноголовке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна Российской академии наук.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou, Z.L., Kang, T.F., Zhang, Y., and Cheng, S.Y., Electrochemical sensor for formaldehyde based on Pt–Pd nanoparticles and a Nafion-modified glassy carbon electrode, *Microchim. Acta*, 2009, vol. 164, p. 133. <https://doi.org/10.1007/s00604-008-0046-x>
2. Qiao, J., Guo, Y., Song, J., Zhang, Y., Sun, T., Shuang, S., and Dong, C., Synthesis of a palladium-graphene material and its application for formaldehyde determination, *Anal. Lett.*, 2013, vol. 46, p. 1454. <https://doi.org/10.1080/00032719.2012.751543>
3. Zhang, J., Shangguan, L., and Dong, C., Electrocatalytic oxidation of formaldehyde and formic acid at Pd nanoparticles modified glassy carbon electrode, *Micro Nano Lett.*, 2013, vol. 8, p. 704. <https://doi.org/10.1049/mnl.2013.0186>
4. Ejaz, A., Ahmed, M.S., and Jeon, S., Synergistic effect of 1, 4-benzenedimethanamine assembled graphene supported palladium for formaldehyde oxidation reaction in alkaline media, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, p. B163. <https://doi.org/10.1149/2.0821605jes>
5. Kongkaew, S., Kanatharana, P., Thavarungkul, P., and Limbut, W., A preparation of homogeneous distribution of palladium nanoparticle on poly(acrylic acid)-functionalized graphene oxide modified electrode for formalin oxidation, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 247, p. 229. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.131>
6. Bennett, J.A., Wang, J., Show, Y., and Swain, G.M., Effect of sp^2 -bonded nondiamond carbon impurity on the response of boron-doped polycrystalline diamond thin-film electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, p. E306. <https://doi.org/10.1149/1.1780111>
7. Gordon, E.B., Karabulin, A.V., Matyushenko, V.I., and Khodos, I.I., Experimental study of thermal stability of thin nanowires, *J. Phys. Chem. A*, 2015, vol. 119, p. 2490. <https://doi.org/10.1021/jp5087834>
8. Liu, Z., Yin, Y., Yang, D., Zhang, C., Ming, P., Li, B., and Yang, S., Efficient synthesis of Pt–Co nanowires as cathode catalysts for proton exchange membrane fuel cells, *RSC Adv.*, 2020, vol. 10, p. 6287. <https://doi.org/10.1039/D0RA00264J>
9. Khudhayer, W.J., Shaikh, A.U., and Karabacak, T., Platinum Nanorod Arrays with Preferred Morphological and Crystal Properties for Oxygen Reduction Reaction, *Adv. Sci. Lett.*, 2011, vol. 4, p. 3551. <https://doi.org/10.1166/asl.2011.1867>
10. Nash, A. and Nash, P., The Ni–Pd (Nickel–Palladium) system, *Bull. Alloy Phase Diagr.*, 1984, vol. 5, p. 446. <https://doi.org/10.1007/BF02872890>
11. Yi, Y., Weinberg, G., Prenzel, M., Greiner, M., Heumann, S., Becker, S., and Schlögl, R., Electrochemical corrosion of a glassy carbon electrode, *Catal. Today*, 2017, vol. 295, p. 32. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.013>
12. Кривенко, А.Г., Манжос, Р.А., Кочергин В.К. Влияние плазмозлектрохимической обработки стеклоглеродного электрода на обратимые и необратимые электродные реакции. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 854. [Krivenko, A.G., Manzhos, R.A., and Kochergin, V.K., Effect of Plasma-Assisted Electrochemical Treatment of Glassy Carbon Electrode on the Reversible and Irreversible Electrode Reactions, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 663.] <https://doi.org/10.1134/S102319351907005X> <https://doi.org/10.1134/S0424857019070053>
13. Podlovchenko, B.I., Maksimov, Yu.M., Gladysheva, T.D., and Volkov, D.S., Role of oxides in the electrochemical dissolution of Pd and its alloys, *Mendeleev Commun.*, 2021, vol. 31, p. 561. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.07.042>
14. Wang, K.-W., Chung, S.-R., and Liu, C.-W., Surface Segregation of $\text{Pd}_x\text{Ni}_{100-x}$ Alloy Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 2008, vol. 112, p. 10242. <https://doi.org/10.1021/jp800908k>
15. Yan, R.-W. and Jin, B.-K., Study of the electrochemical oxidation mechanism of formaldehyde on gold electrode in alkaline solution, *Chin. Chem. Lett.*, 2013, vol. 24, p. 159. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2013.01.023>
16. Gor'kov, K.V., Talagaeva, N.V., Kleinikova, S.A., Dremova, N.N., Vorotyntsev, M.A., and Zolotukhina, E.V., Palladium-polypyrrole composites as prospective catalysts for formaldehyde electrooxidation in alkaline solutions, *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 345, p. 136164. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136164>
17. Doronin, S.V., Manzhos, R.A., and Krivenko, A.G., EDL structure and peculiarities of ferricyanide cyclic voltammetry for silver deposits on gold, *Electrochem. Commun.*, 2015, vol. 57, p. 35. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.05.003>

УДК 541.138:544.653.2/3:544.653.1:546

ЦИКЛОБИС(ПАРАКВАТ-*n*-ФЕНИЛЕН)-МЕДИАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА¹

© 2023 г. Г. Р. Насретдинова^а, *, Р. Р. Фазлеева^а, А. В. Янилкин^б, А. Т. Губайдуллин^а,
Э. Т. Сираева^с, Э. Э. Мансурова^а, А. Ю. Зиганшина^а, В. В. Янилкин^а, **

^аИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН,
ул. Арбузова, 8, Казань, 420088 Россия

^бВсероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова,
ул. Суцеская, 22, Москва, 127030 Россия

^сКазанский (Приволжский) федеральный университет, Междисциплинарный центр “Аналитическая микроскопия”,
ул. Кремлевская, 18, Казань, 420018 Россия

*e-mail: nasybullina@iopc.ru

**e-mail: yanilkin@iopc.ru

Поступила в редакцию 28.11.2022 г.

После доработки 10.02.2023 г.

Принята к публикации 19.02.2023 г.

Циклобис(параquat-*n*-фенилен)(СВРQT⁴⁺)-медиаторным восстановлением ионов серебра, генерированных анодным окислением металлического серебра в ходе бездиафрагменного электролиза, получены наночастицы серебра (НЧ-Ag) в среде MeCN/0.05 М Bu₄NPF₆. СВРQT⁴⁺, благодаря многогочечному донорно-акцепторному взаимодействию, связывает образующиеся электронодонорные НЧ-Ag между собой, что приводит к их укрупнению, агрегированию и адсорбции. Данное свойство макроцикла позволяет назвать его “молекулярным клеем” для НЧ-Ag. В отсутствие стабилизаторов образуются агрегированные полидисперсные НЧ-Ag неопределенной формы с размерами в диапазоне от 20 до 500 нм. Электросинтез в присутствии стабилизатора, поливинилпирролидона (ПВП), приводит к образованию также агрегированных частиц металла меньшего размера 55 ± 26 нм, имеющих, помимо квазисферической формы, форму плоского треугольника и шестиугольника. НЧ-Ag, стабилизированные ПВП, частично связываются на поверхности наноцеллюлозы (НЦ). В присутствии НЦ также образуются более крупные НЧ-Ag со средним размером 97 ± 29 нм, основная форма которых является квазисферической, также формируются НЧ-Ag кубической, тетраэдрической, стержнеобразной формы, НЧ-Ag с плоской структурой не образуются. Вследствие больших размеров, агрегирования и покрытия поверхности НЧ-Ag стабилизатором ПВП и макроциклом, каталитическая активность полученных частиц в реакции восстановления *n*-нитрофенола боргидридом натрия крайне низкая.

Ключевые слова: электросинтез, медиатор, наночастицы серебра, метилвиологен, циклобис(параquat-*n*-фенилен), поливинилпирролидон, наноцеллюлоза

DOI: 10.31857/S0424857023100134, EDN: YLZUMS

ВВЕДЕНИЕ

Дизайн и синтез новых типов нанокомпозиов наночастиц металлов (НЧ-М) является актуальной задачей для мировой науки, направленной на получение уникальных материалов с принципиально новыми качествами. Как известно, свойства нанокомпозиов зависят не только от свойств каждого индивидуального компонента, но и от морфологических и межфазных характеристик, возникающих в результате комбинации и синер-

гии различных материалов [1]. В литературе широко представлены работы по получению нанокомпозиов НЧ-М с различными синтетическими [2–4] и природными (наноцеллюлоза, хитозан и т.д.) [5–9] полимерами, углеродными наноматериалами (графен, оксид графена, нанотрубки, фуллерены и т.д.) [10–19], оксидами металла [20–27], кремния [28–31] и др. Второй компонент всегда выполняет функцию носителя и стабилизатора НЧ-М.

Мы предлагаем синтез нового типа органо-неорганического нанокомпозиов наночастиц металла с электроноакцепторными макроциклическими соединениями. Идея заключается в том,

¹ По материалам XX Всероссийского Сопешания “Электрoхимия органических соединений” ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

что НЧ-М является электронодонорной частицей, и высока вероятность связывания ее в полости макроцикла за счет донорно-акцепторного взаимодействия с электроноакцепторными фрагментами макроцикла. В зависимости от природы макроцикла, соотношения концентраций металла и макроцикла возможно получить следующие типы структур: псевдоротаксан, в котором наночастица металла полностью находится внутри полости макроцикла; полипсевдоротаксан, представляющий собой металлический стержень с насаженными кольцами макроцикла; ротаксан — металлическая гантель с кольцом макроцикла посередине; и катенан — кольцо металла вокруг электроноакцепторного фрагмента макроцикла. Такие наноконкомпозиты могут быть использованы для получения растворов ультрамалых наночастиц металла в растворе, систем с электрохимически управляемыми свойствами, а также селективных псевдогомогенных нанокатализаторов.

Ранее мы провели исследование по получению наноконкомпозита псевдоротаксанового строения НЧ-Pd с макроциклическим соединением циклобис(паракуват-*n*-фениленом) (СВРQT⁴⁺) [32]. Данный циклофан, синтез которого был осуществлен Стоддартом Д.Ф. [33–35], является мощным электроноакцептором и имеет жесткую нелабильную структуру. Благодаря наличию виологеновых фрагментов, СВРQT⁴⁺ восстанавливается в доступной области потенциалов. Для него характерно двухступенчатое восстановление с обратимым переносом двух электронов на каждой ступени [32–35]. Поскольку ранее виологенсодержащие соединения показали себя эффективными медиаторами восстановления ионов металлов в медиаторном электросинтезе НЧ-М [6, 8, 25–27, 30, 31, 36–49], то и НЧ-Pd были получены СВРQT⁴⁺-медиаторным электросинтезом. При этом ионы Pd генерировались *in situ* окислением палладиевого анода в ходе бездиафрагменного электролиза. Предполагается, что в результате образуется наноконкомпозит Pd@СВРQT⁴⁺, в котором до 10 атомов Pd связаны внутри полости СВРQT⁴⁺. Такое связывание, обусловленное макроциклической природой медиатора, экспериментально проявляется в (i) сдвиге потенциалов восстановления СВРQT⁴⁺; (ii) снижении высот пиков СВРQT⁴⁺ из-за агрегации наноконкомпозита и выпадения в осадок; (iii) снижении каталитической активности НЧ-Pd и увеличении продолжительности индукционного периода вследствие экранирования поверхности НЧ-Pd макроциклом.

В данной работе представлены результаты исследований по получению аналогичного комплекса СВРQT⁴⁺ с НЧ-Ag. Также для выявления влияния макроциклического строения на взаи-

модействие с НЧ-Ag был проведен MV²⁺-медиаторный электросинтез НЧ-Ag в тех же условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Реагенты. Коммерческие реагенты ацетонитрил (MeCN) (Alfa Aesar), EtOH, Bu₄NPF₆ (Alfa Aesar), поливинилпирролидона (ПВП) (Alfa Aesar, 40000 D), NaBH₄ (Acros Organics), *n*-нитрофенол (Alfa Aesar), 3%-ный водный раствор наночеллюлозы (НЦ) (“Cellulose Lab”, *d* = 20–60 нм, *l* ~ 100 мкм) использовали без дополнительной очистки. Гексафторфосфат циклобис(паракуват-*n*-фенилена) (СВРQT(PF₆)₄) был синтезирован по методике, описанной в [34]. Гексафторфосфат метилвиологена (MV(PF₆)₂) был получен заменой противоиона MVCl₂ (Acros Organics) при помощи NH₄PF₆. Воду использовали бидистиллированную.

2. Теоретические расчеты. Для расчетов использовался метод теории функционала электронной плотности (DFT), реализованный в программе VASP [50–52]. Предельная энергия для плосковолнового базиса была равной 600 эВ. Поскольку рассматривается одиночная молекула и наночастица, то для расчетов использовалась Г-точка в *k*-пространстве. Структура СВРQT⁴⁺ была взята из базы данных NIST (National Institute of Standards and Technology). DFT-расчет осуществлялся с обменно-корреляционным функционалом PBE. Этот функционал наиболее приемлем для расчетов частиц металлов и достаточно точен для расчета СВРQT⁴⁺.

3. Электросинтез. Препаративные электролизы проводили в трехэлектродных бездиафрагменных стеклянных ячейках в потенциостатическом режиме в атмосфере инертного газа (аргон, 99.9999%) при комнатной температуре (*T* = 295 К) с помощью потенциостата Epsilon (BASi, США) в среде MeCN/0.05 М Bu₄NPF₆. В ходе электролиза раствор перемешивали магнитной мешалкой. В качестве катода была использована стеклоуглеродная (СУ) пластина, в качестве анода — серебряная проволока, электрода сравнения — насыщенный каломельный электрод (нас. к. э.), соединенный с исследуемым раствором через мостик с фоновым электролитом.

(1) Электросинтез в системе СВРQT⁴⁺–Ag⁰: приготовили раствор объемом 12 мл растворением 6.6 мг СВРQT(PF₆)₄ (0.5 мМ), 232.2 мг Bu₄NPF₆ (0.05 М) в MeCN. Площадь СУ-катода 3.34 см², площадь Ag-анода 0.42 см². Потенциал электролиза *E* = –0.4 В, количество пропущенного электричества *Q* = 4.126 Кл, время электролиза *τ* = 2 ч 32 мин.

(2) Электросинтез в системе СВРQT⁴⁺–Ag⁰–ПВП: приготовили раствор аналогичный, как в пункте (1), и добавили 99.9 мг ПВП (75 мМ). Пло-

щадь СУ-катода 3.60 см^2 , площадь Ag-анода 0.64 см^2 . Потенциал электролиза $E = -0.4 \text{ В}$, количество пропущенного электричества $Q = 4.083 \text{ Кл}$, время электролиза $\tau = 2 \text{ ч } 24 \text{ мин}$.

(3) *Электросинтез в системе $\text{СВРQT}^{4+} - \text{Ag}^0 - \text{ПВП} - \text{НЦ}$* : приготовили раствор аналогичный, как в пункте (2), и добавили 45.4 мг НЦ (0.7 мМ). Площадь СУ-катода 3.86 см^2 , площадь Ag-анода 0.57 см^2 . Потенциал электролиза $E = -0.4 \text{ В}$, количество пропущенного электричества $Q = 4.053 \text{ Кл}$, время электролиза $\tau = 2 \text{ ч } 00 \text{ мин}$.

(4) *Электросинтез в системе $\text{MV}^{2+} - \text{Ag}^0 - \text{ПВП}$* : приготовили раствор объемом 12 мл раствором $5.7 \text{ мг MV}(\text{PF}_6)_2$ (0.5 мМ), $232.2 \text{ мг Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.05 М), 99.9 мг ПВП (75 мМ) в MeCN . Площадь СУ-катода 3.86 см^2 , площадь Ag-анода 0.54 см^2 . Потенциал электролиза $E = -0.55 \text{ В}$, количество пропущенного электричества $Q = 4.069 \text{ Кл}$, время электролиза $\tau = 1 \text{ ч } 37 \text{ мин}$.

4. Выделение полученных нанокомпозитов. Нанокомпозиты в течение $0.5\text{--}1.0 \text{ ч}$ осаждаются из растворов, полученных после электролиза, на центрифуге (14500 об/мин). Раствор над осадком сливается, осадок промывается сначала раствором MeCN , затем этанолом и в конце диспергируется в этанол для дальнейшего изучения. Промывание заключается в диспергировании частиц соникацией и последующем осаждении центрифугированием.

5. Методы исследования

(1) *Циклическая вольтамперометрия.* Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали с помощью потенциостата Epsilon при скорости развертки потенциала $v = 100 \text{ мВ/с}$ в атмосфере аргона (99.9999%). В качестве начального задавали стационарный потенциал. Рабочим электродом служил СУ-дисковый электрод диаметром 2 мм , впаянный в стекло. Перед каждым измерением электрод очищали механическим полированием. Вспомогательный электрод — Pt -проволока. Потенциалы измеряли относительно нас. к. э., связанного с исследуемым раствором мостиком с фоновым электролитом и имеющего потенциал -0.41 В относительно $E'_0(\text{Fc}^+/\text{Fc})$. Температуру 295 К .

(2) *Динамическое светорассеяние (ДСР).* Измерение гидродинамического радиуса частиц выполняли с использованием Malvern Instrument Zetasizer Nano (Malvern Instruments Ltd, Великобритания). Измеренные автокорреляционные функции анализировали с помощью программ Malvern DTS.

(3) *Сканирующая электронная микроскопия и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (СЭМ и ПЭМ ВР).* Для СЭМ дисперсию выделенных частиц в этаноле наносили на поверхность титановой фольги, предварительно

очищенной ультразвуковой обработкой в воде, ацетоне и спирте. Затем образец высушивали на воздухе при комнатной температуре. СЭМ-исследования проведены на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss, Германия), оснащенном спектрометром энергетической дисперсии AZtec X-MAX (Oxford Instruments, Великобритания).

Для ПЭМ аналогичная дисперсия наносилась на медную сеточку со сплошной или сетчатой подложкой формвар/углерод (Formvar/Carbon, "Lacey Formvar") и высушивалась при комнатной температуре. После полного высыхания сеточку помещали в просвечивающий электронный микроскоп "Hitachi HT 7700 Exalens" (Япония) в специальный графитовый держатель для проведения микроанализа. Элементный анализ проводили при помощи приставки Oxford Instruments X-Maxⁿ 80T (Великобритания).

(4) *Порошковая рентгеновская дифракция (ПРД).* Для исследования дисперсию очищенных частиц в этаноле наносили на кремниевую пластинку. После высыхания слоя, поверх него наносили еще несколько слоев для увеличения суммарного количества образца. Съемка проводилась на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном приставкой Vario и линейным координатным детектором Vantec. Обработку полученных данных выполняли с использованием пакетов программ EVA [53] и TOPAS [54].

Более подробная информация по проведению исследования методами СЭМ, ПЭМ ВР представлена в ранее опубликованной работе [48].

(5) *Спектроскопия УФ и видимой области. Тестирование каталитических свойств.* Спектры УФ-видимой области регистрировали на спектрофотометре Lambda 365 (США) в кварцевой кювете ($l = 1.0 \text{ см}$). Каталитическую активность полученных после электролиза частиц исследовали в реакции гидрирования *n*-нитрофенола. В кварцевой кювете ($l = 0.5 \text{ см}$) к 1.5 мл водного раствора, содержащего 0.1 мМ *n*-нитрофенола и 5 мМ NaBH_4 , добавляли аликвоту раствора, полученного после электролиза (2 мкл). Реакцию восстановления отслеживали по изменению спектров УФ-видимой области во времени при 295 К .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Теоретические расчеты

Предполагаемая схема СВРQT^{4+} -медиаторного электросинтеза нанокомпозита $\text{Ag}@\text{СВРQT}^{4+}$ представлена на схеме 1. Изначально СВРQT^{4+} восстанавливается на поверхности катода, образующийся дикатон-бирадикал $\text{СВРQT}^{2\bullet+}$ перехо-

дит в раствор и там восстанавливает анодно генерированные ионы Ag^+ . Образующиеся атомы Ag^0 находятся в непосредственной близости от СВРQT^{4+} , что делает возможным мгновенное их связывание в полости макроцикла. Образован-

ный комплекс также может выполнять функцию медиатора, и при последующих циклах будет происходить рост связанного в полости зародыша металла по технологии “снизу–вверх” за счет добавления новых атомов металла.

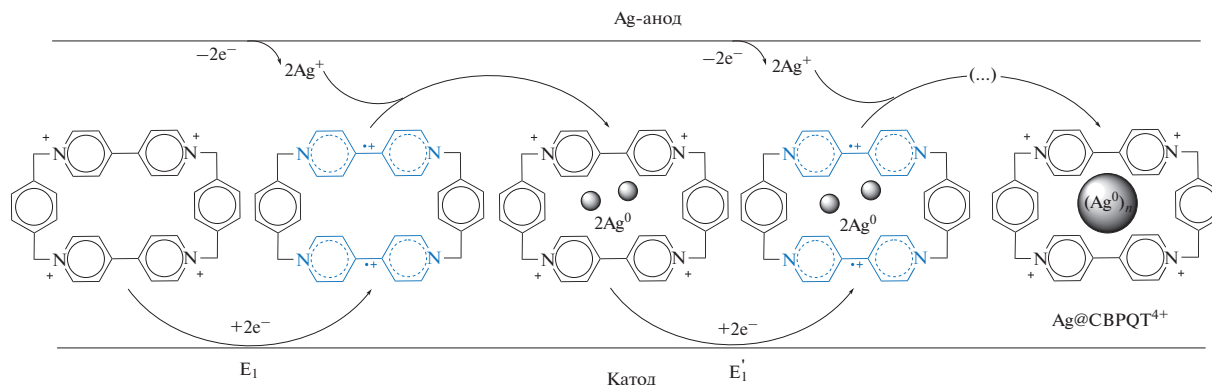


Схема 1. Предполагаемая схема СВРQT^{4+} -медиаторного электросинтеза нанокompозита Ag@СВРQT^{4+} .

Качественная оценка образования нанокompозита Ag@СВРQT^{4+} псевдоротахсанового строения была сделана на основе результатов теоретических расчетов, проведенных аналогичным, как и для нанокompозита Pd@СВРQT^{4+} , образом [32]. Были рассмотрены нанокompозиты, содержащие 3, 6, 10 и 14 атомов серебра внутри полости макроцикла. Для получения равновесной структуры проводилась релаксация всех структур с помощью минимизации потенциальной энергии. В процессе релаксации частицы металла внутри полости СВРQT^{4+} происходит потеря исходной кристаллической решетки и перераспределение атомов металла для всех рассмотренных размеров частиц. С одной стороны, полость внутри молекулы имеет форму, близкую к прямоугольной. Поэтому частицы сжимаются в одном направлении и вытягиваются в другом (рис. 1). С другой стороны, по мере заполнения полости лишние атомы металла выходят из нее и вытягивают частицу в перпендикулярном направлении. Хотя

расположение атомов металла в полости макроцикла для палладия и серебра схоже, в последнем случае образуется более рыхлая структура. В полости макроцикла помещается также порядка 10–12 атомов металла, предельный поперечный размер такой частицы металла с неупорядоченной структурой составляет около $4\text{\AA}$.

На рис. 2 представлена зависимость энергии связи частицы металла с СВРQT^{4+} в зависимости от ее размера. Если для частиц с тремя атомами металла в полости значение энергии связи с макроциклом для серебра и палладия близки, то с увеличением количества атомов металла в полости энергия связи начинает сильно отличаться. Так, энергия связи для частиц с 10 атомами металла для серебра становится практически в 2 раза ниже, чем для Pd (~ 500 кДж/моль [32]) (рис. 2). Такая зависимость энергии связи от природы металла может быть объяснена тем, что из-за более рыхлой структуры кластера серебра атомы металла в большей степени экранируют друг друга и

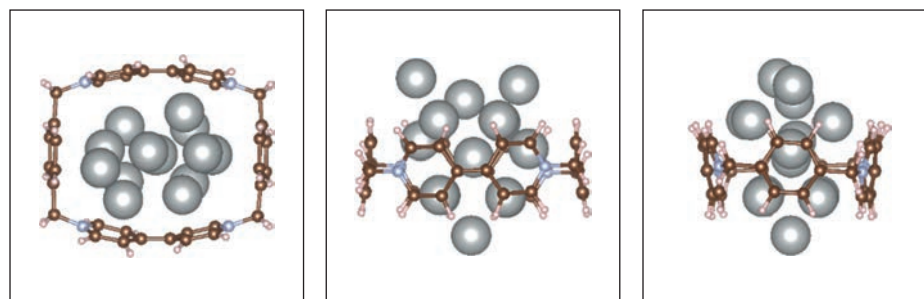


Рис. 1. Структура нанокompозита с 14 атомами серебра в полости СВРQT^{4+} . Обозначения: коричневые — углерод, светлые — водород, синие — азот, серые — атомы серебра.

препятствуют взаимодействию каждого атома металла с акцепторными фрагментами макроцикла.

2. Электросинтез и исследование нанокмполитов

Подробное исследование электрохимического поведения циклобис(паракуват-*n*-фенилена) СВРQT(PF₆)₄ (0.5 мМ) и MV²⁺ (1.0 мМ) в среде MeCN/0.05M Bu₄NPF₆ было выполнено ранее и обсуждено в предыдущей работе [32]. Электрохимические характеристики полученных нанокмполитов представлены в табл. 1 и соответствуют полученным ранее [32, 55].

Все электросинтезы были проведены в среде MeCN/0.05M Bu₄NPF₆ при потенциалах первого пика восстановления медиатора СВРQT⁴⁺ (–0.40 В) и MV²⁺ (–0.55 В) при низких значениях токов *I* в диапазоне 0.1–1 мА. Было пропущено количество электричества, теоретически рассчитанное для получения раствора с конечной концентрацией Ag⁺ 3.5 мМ и с соотношением СВРQT⁴⁺: Ag⁺, равным 1 : 7 соответственно. Для экспериментов было выбрано соотношение макроцикла и металла меньшее, чем определено теоретически (1 : 10). Мы предполагали, что при переходе из газовой фазы, для которой справедливы результаты расчетов, в конденсированную среду размеры полости СВРQT⁴⁺ уменьшатся вследствие взаимодействия макроцикла с противоионами в растворе, а значит, меньшее количество атомов металла сможет уместиться внутри.

2.1. Система СВРQT⁴⁺–Ag⁰. Исходный прозрачный раствор (рис. 3Аа) после наложения потенциала ненадолго окрашивается в синий цвет (рис. 3Аб), характерный для катион-радикального состояния виологеновых фрагментов [56], что свидетельствует о появлении в растворе дикатион-бирадикала СВРQT^{2•+}. Дальнейшее визуальное изменение раствора представлено на рис. 3А. После отключения перемешивания основная серая масса оседает, раствор над осадком становится

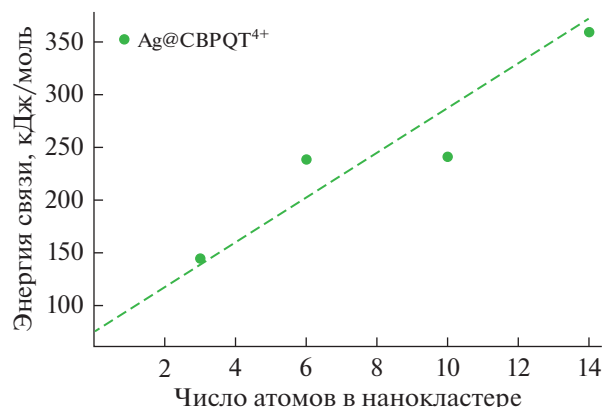


Рис. 2. Зависимость энергии связи СВРQT⁴⁺ с частицей серебра от количества атомов металла в частице.

ся прозрачным и бесцветным, все поверхности, контактирующие с раствором, покрываются серым налетом. На катоде также остается серый осадок, его привес составил 0.6 мг (рис. 31а). Вес Ag-анода уменьшился на 4.8 мг, что соответствует 106% от теоретически рассчитанного значения.

После электролиза в анодной области ЦВА (рис. 4в) системы появляется небольшой пик при *E* = 0.3 В, соответствующий окислению НЧ-Ag. Высота этого пика несколько повышается с увеличением времени выдерживания индикаторного электрода в растворе без наложения потенциала и в отсутствие перемешивания раствора, что говорит об адсорбции НЧ-Ag на электроде со временем. В катодной области ЦВА (рис. 4б, 4г) увеличение высоты пиков восстановления СВРQT⁴⁺ примерно на 8%, более ранний подъем токов перед первым пиком восстановления СВРQT⁴⁺, а также появление заметного пика реокисления серебра на обратной ветви кривой свидетельствует о присутствии некоторого количества ионов серебра в растворе. Исходя из величины изменения высоты первого пика восстановления СВРQT⁴⁺, можно предположить, что концентрация ионов серебра в растворе составляет порядка 0.08 мМ. В

Таблица 1. Потенциалы (отн. нас. к. э.) пиков восстановления (*E*_{p,red}), сопряженных с ними пиков реокисления (*E*_{p,ox}) и плотности тока первых пиков восстановления (*j*_{p,red}¹) Ag⁺, СВРQT⁴⁺, MV²⁺ в среде MeCN/0.05 MBu₄NPF₆ в отсутствие и присутствии стабилизаторов на СУ-электроде. *v* = 100 мВ/с

Субстрат	Стабилизатор	<i>E</i> _{p,red} ¹ , В	<i>E</i> _{p,ox} ¹ , В	<i>E</i> _{p,red} ² , В	<i>E</i> _{p,ox} ² , В	<i>j</i> _{p,red} ¹ , мА см ^{–2}
Ag ⁺ (0.5 мМ)	—	0.15	0.36	—	—	0.186
СВРQT ⁴⁺ (0.5 мМ)	—	–0.30	–0.22	–0.78	–0.66	0.160
	ПВП	–0.31	–0.20	–0.78	–0.64	0.143
	ПВП + НЦ	–0.31	–0.22	–0.75	–0.66	0.116
MV ²⁺ (1.0 мМ)	—	–0.45	–0.37	–0.88	–0.81	0.316
MV ²⁺ (1.0 мМ)	ПВП	–0.45	–0.39	–0.88	–0.81	0.243

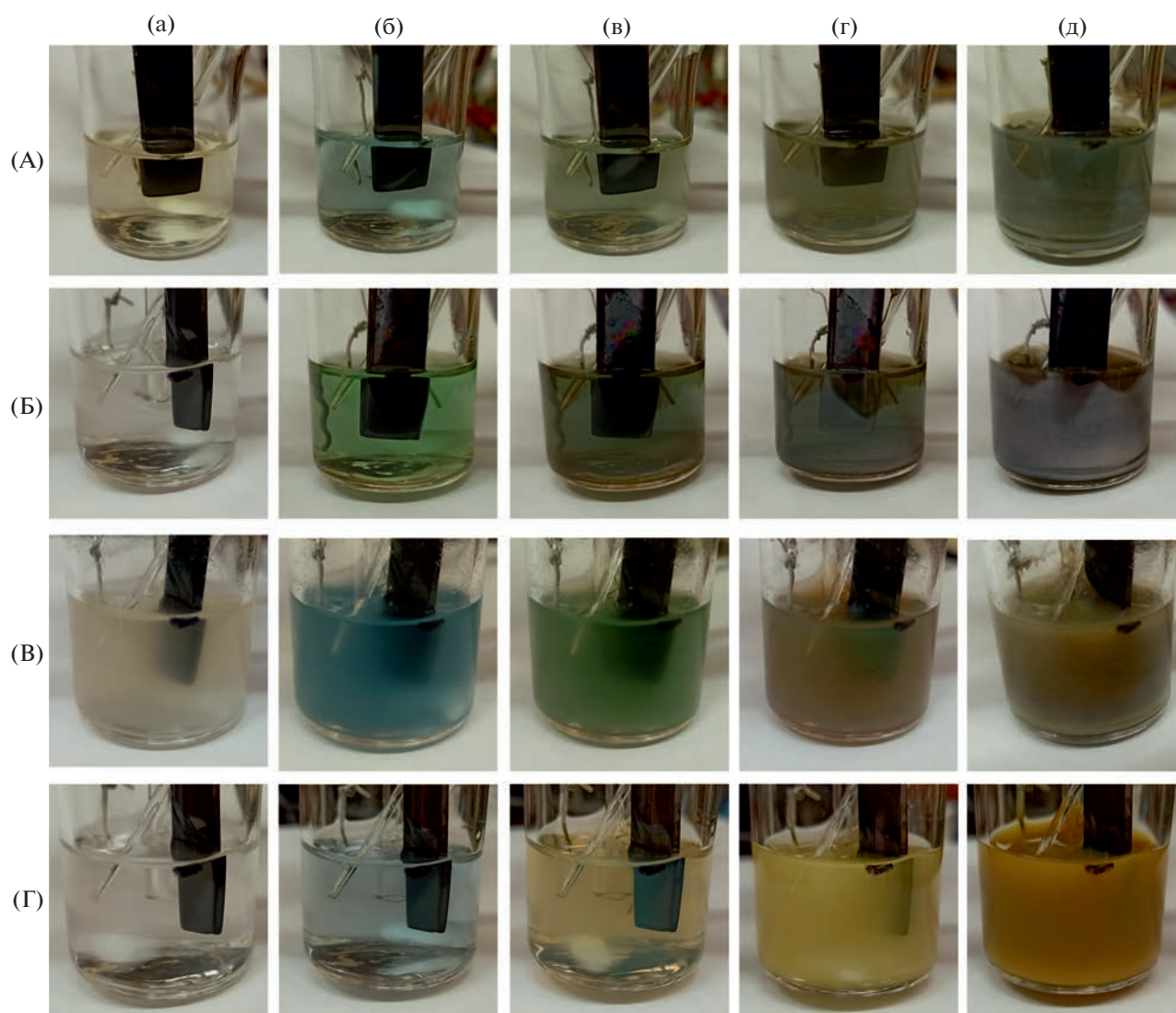


Рис. 3. Фото электролизных ячеек во время электролиза в зависимости от количества пропущенного электричества. (А) система $\text{СВРQT}^{4+}\text{--Ag}$: а – 0%; б, в – в течение первых 10 мин; г – 10%; д – 100%. (Б) система $\text{СВРQT}^{4+}\text{--Ag--ПВП}$: а – 0%; б – в течение первых 10 мин; в – 10%; г – 25%; д – 100%. (В) система $\text{СВРQT}^{4+}\text{--Ag--ПВП--НЦ}$: а – 0%; б, в – в течение первых 10 мин; г – 10%; д – 100%. (Г) система $\text{MV}^{2+}\text{--Ag--ПВП}$: а – 0%; б, в – в течение первых 10 мин; г – 10%; д – 100%.

условиях бездиафрагменного электролиза в растворе генерируется равное количество ионов металла и восстановителя, дикатион бирадикала $\text{СВРQT}^{2\bullet+}$. Поэтому в идеале ни одного из реагентов в растворе не должно было остаться.

Термодинамическим условием реализации медиаторного процесса в данном случае является более отрицательное значение стандартного потенциала редокс-пары $\text{СВРQT}^{4+}/\text{СВРQT}^{2\bullet+}$ относительно стандартного потенциала $\text{Ag}^+/(\text{Ag}^0)_n$ [57]. Из разницы стандартных потенциалов, определенных для данных условий, $E_0 \sim -0.26$ для редокс-пары $\text{СВРQT}^{4+}/\text{СВРQT}^{2\bullet+}$ и $E_0 \sim 0.24$ для

$\text{Ag}^+/(\text{Ag}^0)_n$ ($\Delta E = -0.50$ В), следует, что восстановление ионов серебра должно происходить количественно. Стандартный потенциал серебра определен для пары $\text{Ag}^+/\text{массивное серебро}$. В то время как элементарный процесс переноса одного электрона от дикатион-бирадикала $\text{СВРQT}^{2\bullet+}$ на ион серебра приводит к атому серебра, что требует дополнительной затраты энергии. И причиной отклонения фактического результата от предполагаемого из анализа стандартных потенциалов, скорее всего, является различие в энергии связи в металле (284 кДж/моль) [58]. При неоднократном использовании MV^{2+} в качестве медиатора, восстановление ионов серебра прак-

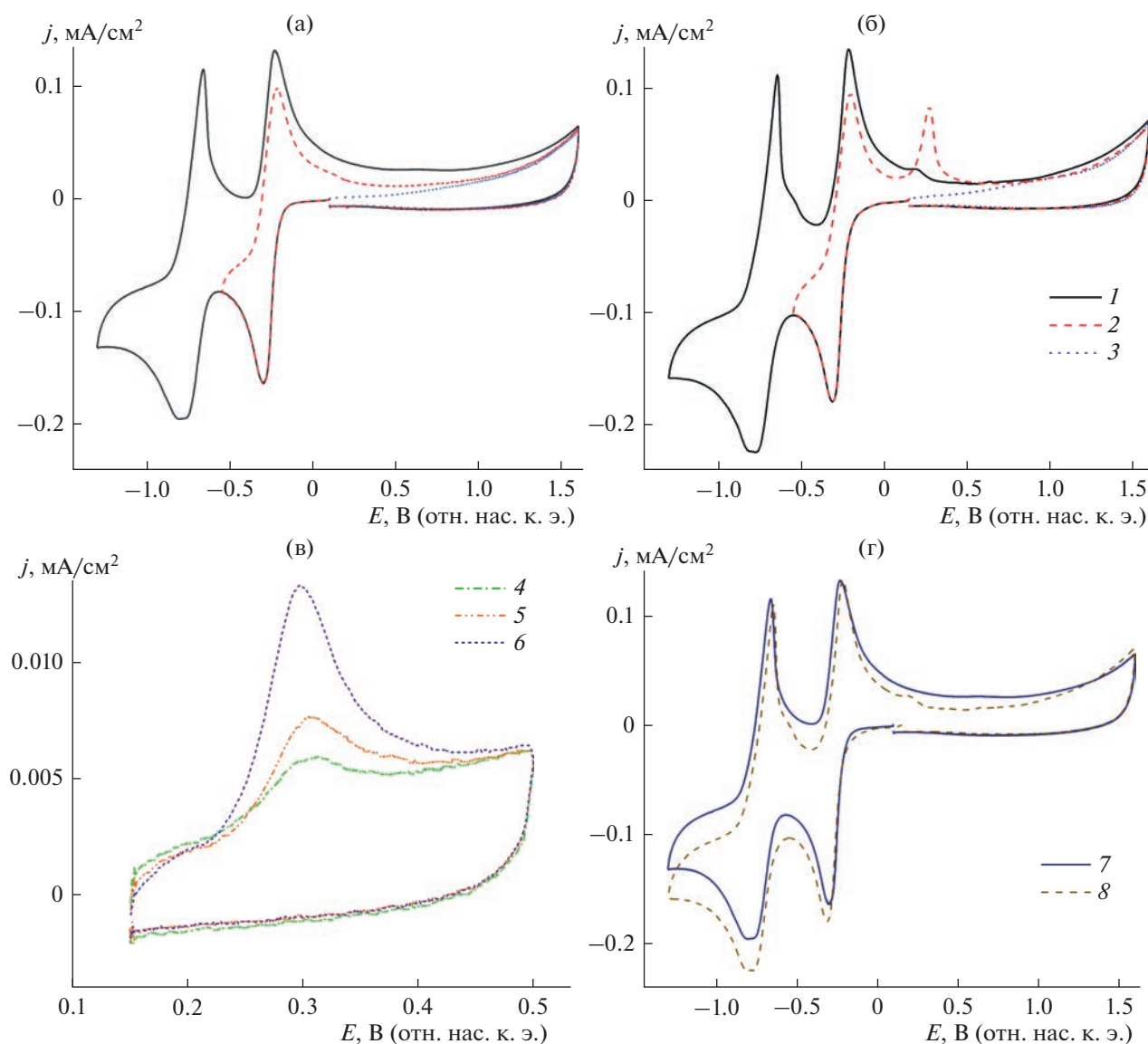


Рис. 4. ЦВА СВРQT⁴⁺ (0.5 мМ) до (а), (г, линия 7) и после (б), (в), (г, линия 8) электролиза при $E = -0.4$ В, $Q = 1$ F (в расчете на растворение Ag с концентрацией 3.5 мМ): линии 1, 2 – запись кривой в катодном направлении, 3 – в анодном; линии 4, 5, 6 – после выдерживания индикаторного СУ-электрода в растворе без наложения потенциала и перемешивания раствора в течение 0, 1 и 3 мин соответственно.

тически всегда происходило количественно [6, 26, 27, 30, 38, 40, 44, 48]. Дикатион-бирадикал СВРQT^{2•+}, судя по редокс-потенциалам макроцикла, является более слабым восстановителем, чем катион-радикал MV^{•+}, и его восстановительной способности недостаточно для количественного перевода ионов серебра в атомы. Еще одной причиной неполного восстановления ионов серебра в растворе может быть расходование СВРQT^{2•+} в параллельных реакциях, например в реакции окисления остаточным кислородом. В начальный момент электролиза, да и впоследствии, когда ионы серебра отсутствуют в прикатодном пространстве, наличие параллельного канала расхода

восстановителя неизбежно приведет к большей или меньшей концентрации ионов серебра в растворе.

Еще одним примечательным фактом является уменьшение высоты пика реокисления серебра при развороте потенциала после второго пика восстановления макроцикла (рис. 4б). Одним из объяснений данного факта может быть взаимодействие полностью восстановленной формы СВРQT⁰ с генерированным на электроде металлическим серебром с образованием растворимого в данной среде комплекса. Таким образом, на ЦВА очевидного взаимодействия СВРQT⁴⁺ с частицами серебра не наблюдается, СВРQT⁴⁺-ме-

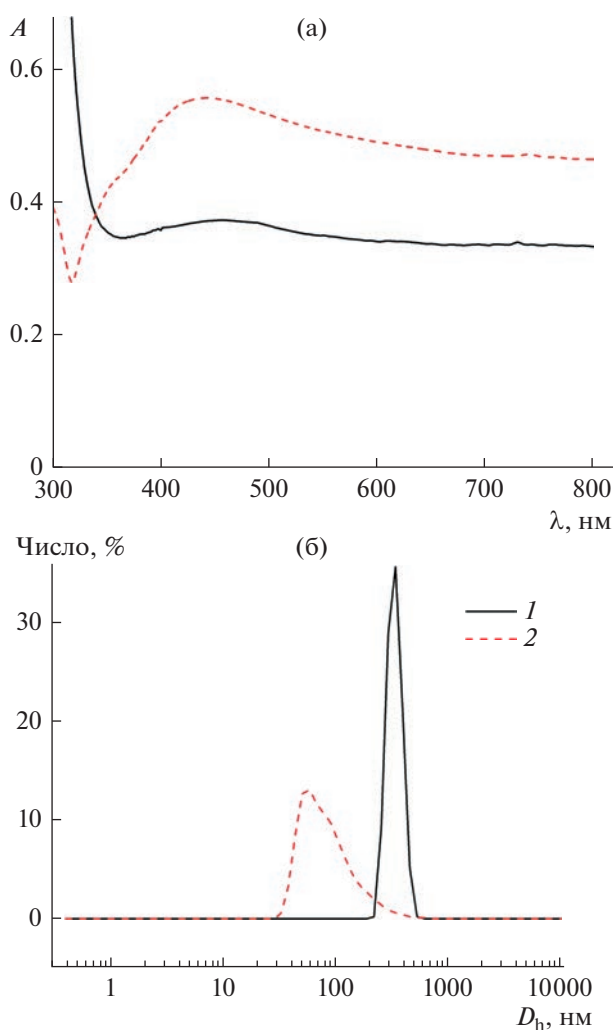


Рис. 5. Спектр УФ и видимой области (а) и ДСР-спектр по числу (б) системы $\text{СВРQT}^{4+}\text{—Ag}$: 1 – раствора после электролиза; 2 – этанольной дисперсии выделенных частиц.

диаторное восстановление приводит к почти полному восстановлению анодно генерированных ионов серебра, лишь 2% из которых остается не восстановленным.

Хотя основная масса образованных частиц и находится в виде осадка, на спектре УФ и видимой области удается зарегистрировать плазмонную полосу поглощения НЧ-Ag примерно при 440 нм как для раствора после электролиза, так и для этанольной дисперсии очищенных частиц (рис. 5а). По данным ДСР, образуются крупные агломераты с размером порядка 330 нм (рис. 5б, S2А). После выделения и диспергирования частиц в этанол происходит деструкция агрегатов и в растворе образуются более мелкие частицы разного размера, среднее значение гидродинамического радиуса которых находится в районе 60 нм. Видимо, в ходе промывания происходит вымыва-

ния компонента, который связывает наночастицы в агрегаты. Таким компонентом может быть лишь СВРQT^{4+} , поскольку в качестве фонового электролита используется четвертичная аммонийная соль, которая в принципе является стабилизатором НЧ-М. С другой стороны, связывание СВРQT^{4+} с НЧ-Ag, находящихся в основной массе в осадке, должно было привести к логичному понижению высот пиков СВРQT^{4+} на ЦВА после электролиза, чего мы не наблюдаем.

На СЭМ- и ТЭМ-изображениях (рис. 6А, S3, S4) наблюдаются крупные агрегаты слипшихся частиц различного размера в диапазоне от 20 до 500 нм. По данным ПРД, размер кристаллитов Ag находится в диапазоне 29–58 нм (рис. 7, табл. 2).

2.2. Система $\text{СВРQT}^{4+}\text{—Ag}^0\text{—ПВП}$. С целью получить частицы меньшего размера, предотвратить их агрегацию и адсорбцию в систему ввели стабилизатор НЧ-М – поливинилпирролидон (ПВП) [59]. Добавление стабилизатора привело к небольшому (11%) уменьшению высоты пиков СВРQT^{4+} (рис. 8а, табл. 1). Раствор визуально менялся таким же образом, как и в предыдущей системе, при этом все поверхности, контактирующие с раствором, постепенно покрываются металлом (рис. 3Б). Поверхность СУ-катода также покрывается серебристой пленкой, его привес составил порядка 0.9 мг (рис. S1б). Убыль массы Ag-анода в данном случае соответствует теоретически вычисленному значению (4.4 мг). В анодной области ЦВА появляется небольшой пик окисления НЧ-Ag при $E = 0.35$ В (рис. 8в). В катодной области изменения на ЦВА минимальны, даже если и остаются невосстановленные ионы Ag^+ , то в незначительном количестве (рис. 8б, 8г). Видимо, стабилизация образующихся НЧ-М приводит к изменению стандартного потенциала редокс-пары $\text{Ag}^+/\text{НЧ-Ag@ПВП}$ настолько, что становится возможным количественное восстановление ионов Ag^+ дикатион-бирадикалом $\text{СВРQT}^{2\bullet+}$.

В отсутствие перемешивания частицы выпадают в осадок, над осадком остается неокрашенный раствор. В ходе выделения частиц было замечено, что после удаления раствора над осадком, сформировавшегося в результате центрифугирования системы, и добавления чистого ацетонитрила или этанола для дальнейшего промывания осадка, растворители окрашиваются в яркий желтый цвет, характерный для НЧ-Ag (рис. 9а, вкладка). Соответственно на порядок увеличивается интенсивность плазмонной полосы поглощения НЧ-Ag (рис. 9а) при 440 нм. Видимо, в данной системе все же ПВП способствует стабилизации частиц меньшего размера, но СВРQT^{4+} “склеивает” их, способствует агрегации и адсорбции, переводит НЧ-Ag в осадок. Но взаимодействие стабилизированных НЧ-Ag с СВРQT^{4+} достаточно слабое, и в ходе промывания осадка происходит вымывания макроцикла, деструкция агрегатов и равномерное распределение частиц по объему раство-

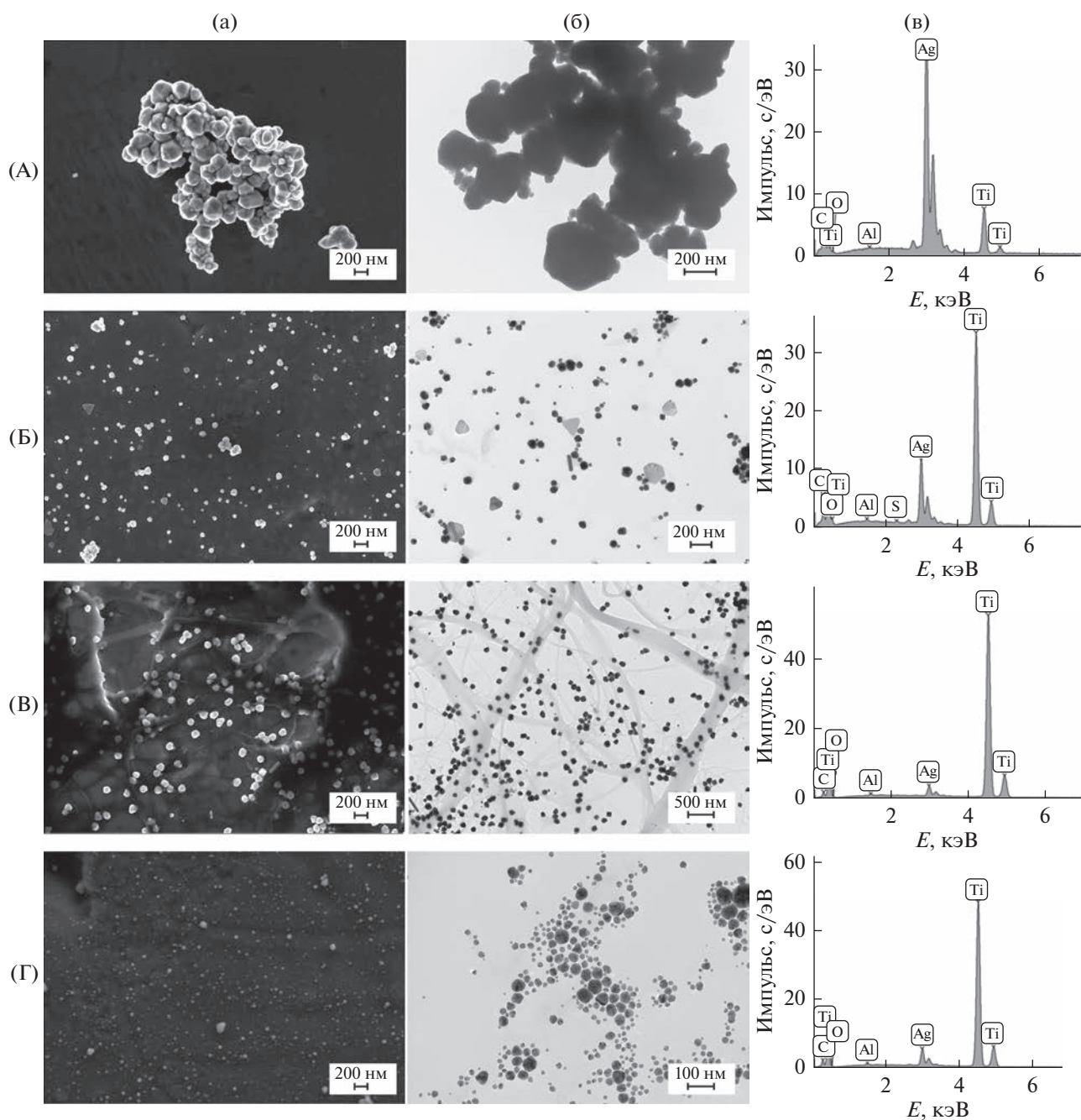


Рис. 6. СЭМ- (а) и ПЭМ- (б)-изображения и энерго-дисперсионные спектры (Ti и Al из подложки) (в) выделенных НЧ, полученных в системах: $\text{SVRQT}^{4+}\text{-Ag}$ (А); $\text{SVRQT}^{4+}\text{-Ag-PVP}$ (Б); $\text{SVRQT}^{4+}\text{-Ag-PVP-НЧ}$ (В); $\text{MV}^{2+}\text{-Ag-PVP}$ (Г).

ра. На спектрах ДСР (рис. 9б, S2Б) та же ситуация, что и в предыдущей системе: происходит уменьшение гидродинамических размеров частиц при переводе выделенных частиц в этанол с ~ 730 до ~ 66 нм (значения средних размеров частиц).

На СЭМ- и ПЭМ-изображениях наблюдаются полидисперсные НЧ-Ag с размерами от 7 до

200 нм (среднее значение составило 55 ± 26 нм) (рис. 6, S5, S6). Основная масса образующихся НЧ-Ag имеет квазисферическую форму, но также образуется заметное количество частиц с плоской треугольной и шестиугольной формами, и небольшое количество стержней. По данным ПРД, размер кристаллитов металла находится в диапазоне 19–32 нм (рис. 7, табл. 2).

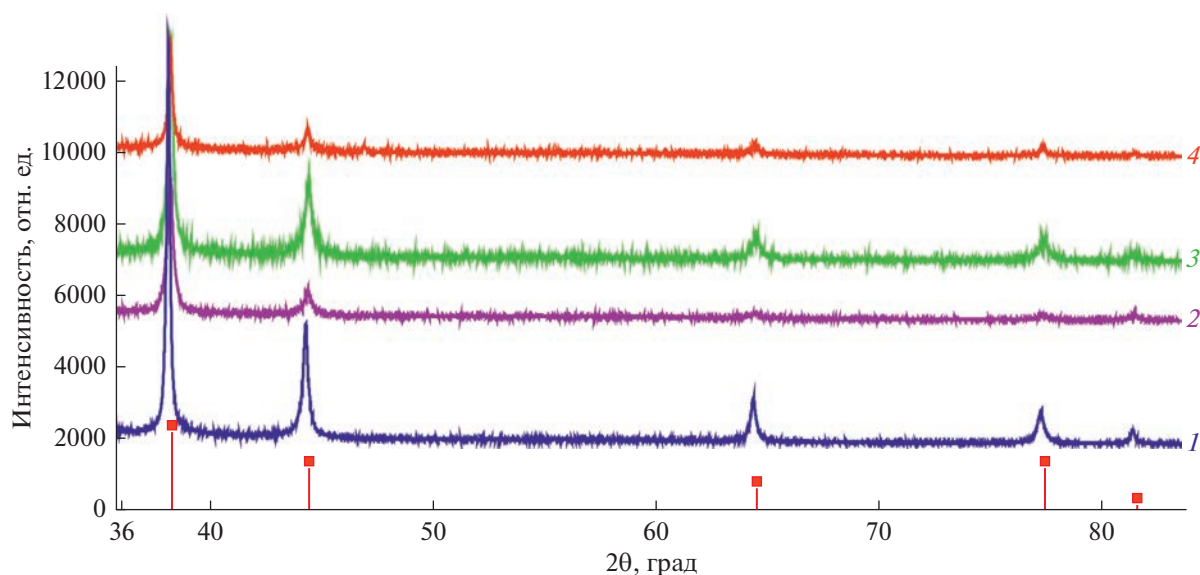


Рис. 7. Порошковая дифрактограмма образцов СВРQT⁴⁺–Ag (1), СВРQT⁴⁺–Ag–ПВП (2), СВРQT⁴⁺–Ag–ПВП–НЦ (3), MV²⁺–Ag–ПВП (4), красными вертикальными штрихами показаны положения интерференционных пиков, соответствующих кристаллической форме серебра, код № 00-004-0783 (Silver-3C, syn).

Таблица 2. Размеры кристаллитов серебра, рассчитанные из параметров дифракционных пиков, для всех исследованных систем

Система		СВРQT ⁴⁺ –Ag	СВРQT ⁴⁺ –Ag– ПВП	СВРQT ⁴⁺ –Ag– ПВП–НЦ	MV ²⁺ –Ag–ПВП
Дифрак. пик 111	Угол 2θ, град	38.0691(3)	38.1561(6)	38.1729(8)	38.1643(7)
	I(имп.)	207.8(6)	123.3(4)	69.4(3)	56.9(3)
	Р-р крист., нм*	57.7(3)	32.6(3)	35.4(3)	38.4(3)
	CrySizeL	51.36(3)	29.0(3)	31.5(3)	34.2(3)
	Lvol-FWHM				
Дифрак. пик 200	Угол 2θ, град	44.2437(9)	44.344(2)	44.377(2)	44.339(3)
	I(имп.)	134.8(6)	38.9(5)	48.8(4)	23.8(3)
	Р-р крист., нм	32.7(3)	23.7(9)	23.9(3)	25.4(5)
	CrySizeL	29.1(2)	21.1(8)	21.2(3)	22.6(5)
	Lvol-FWHM				
Дифрак. пик 220	Угол 2θ, град	64.398(1)	64.504(6)	64.528(4)	64.491(3)
	I(имп.)	109.3(9)	21.8(7)	37.0(6)	22.5(5)
	Р-р крист., нм	40.3(6)	26(2)	25.1(6)	35.9(1)
	CrySizeL	35.9(5)	23(2)	22.4(6)	32(1)
	Lvol-FWHM				
Дифрак. пик 311	Угол 2θ, град	77.337(2)	77.437(7)	77.466(5)	77.430(5)
	I(имп.)	147(1)	31(2)	53.7(9)	37.2(7)
	Р-р крист., нм	33.9(5)	22(2)	21.5(6)	25.0(8)
	CrySizeL	30.2(5)	19(2)	19.1(5)	22.2(7)
	Lvol-FWHM				
Дифрак. пик 222	Угол 2θ, град	81.47(3)	81.524(5)	81.577(8)	81.562(9)
	I(имп.)	49.9(9)	37(1)	15.8(6)	14.1(7)
	Р-р крист., нм	48(2)	26(2)	30(2)	30(2)
	CrySizeL	43(1)	23(2)	27(2)	27(2)
	Lvol-FWHM				

* Размер кристаллитов (нм), рассчитанный методом CrySizeL и Lvol-FWHM.

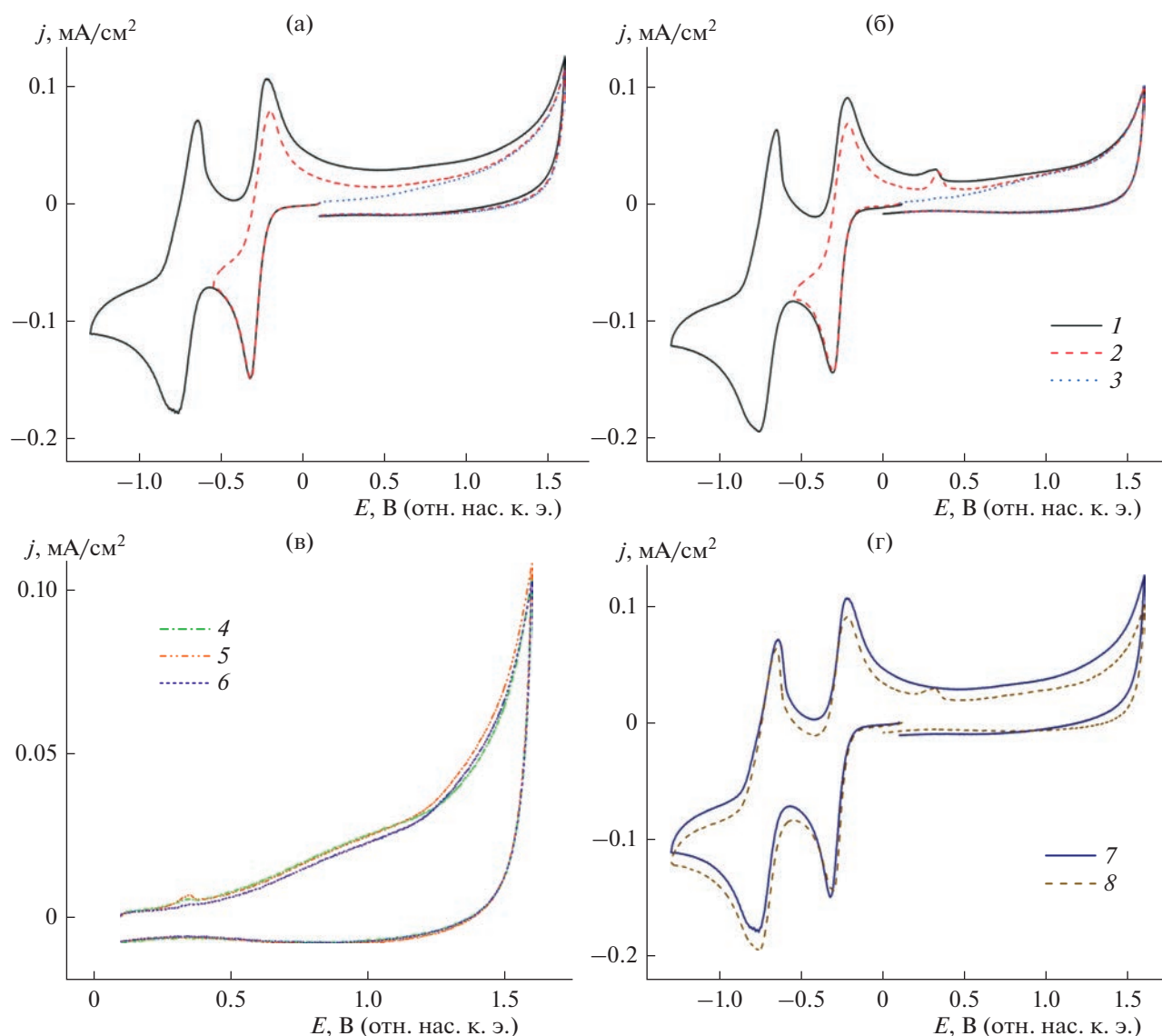


Рис. 8. ЦВА системы CVRQT^{4+} (0.5 мМ)—ПВП (75 мМ) до (а), (г, линия 7) и после (б), (в), (г, линия 8) электролиза при $E = -0.4$ В, $Q = 1$ F (в расчете на растворение Ag с концентрацией 3.5 мМ): линии 1, 2 — запись кривой в катодном направлении, 3 — в анодном; линии 4, 5, 6 — после выдерживания индикаторного СУ-электрода в растворе без наложения потенциала и перемешивания раствора в течение 0, 1 и 3 мин соответственно.

НЧ-М плоской структуры являются продуктами кинетического контроля реакции, основными условиями образования которых является низкая концентрация металла в растворе и слабая восстанавливающая способность восстановителя [60]. Оба этих условия реализуются в обсуждаемом электросинтезе. Пониженная восстанавливающая способность дикатион-бирадикала $\text{CVRQT}^{2\bullet+}$ была обсуждена выше. Что же касается концентрации металла, в условиях диафрагменного электролиза до начала процесса ионы металла в растворе отсутствуют, они начинают постепенно генерироваться только после запуска электролиза за счет растворения анода и также постепенно восста-

навливаются медиатором до M^0 . Следовательно, в начальный момент электролиза в системе низкая концентрация металла, поэтому и появляется возможность формирования плоских структур. Но такие структуры не образуются в отсутствие стабилизатора. ПВП, как известно из литературы [59], способен селективно адсорбироваться на определенных гранях кристаллита наночастицы металла, тем самым способствуя росту наночастицы только в определенных направлениях. Плоские структуры образуются не количественно, а в минорных количествах, скорее всего из-за нарушения одного из условий, а именно из-за увеличения концентрации металла в процессе

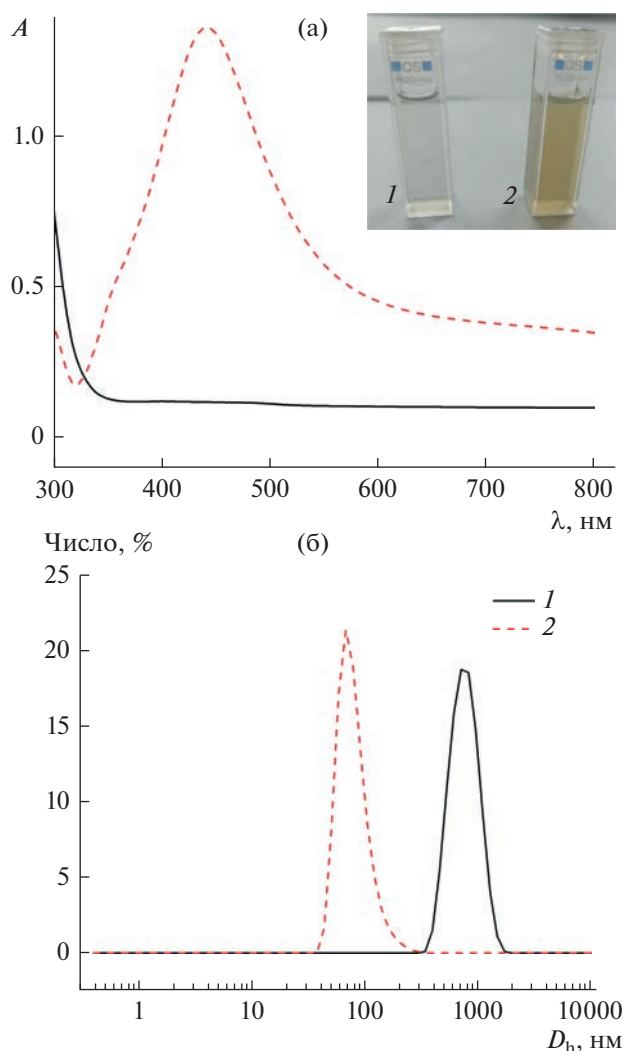


Рис. 9. Спектр УФ и видимой области (а) и ДСР-спектр (б) системы $\text{SVRQT}^{4+}\text{-Ag-PVP-NC}$: 1 – раствора после электролиза; 2 – этанольной дисперсии выделенных частиц.

электролиза. Высокая концентрация металла является причиной образования объемных НЧ-Ag квазисферической формы. Возможно, что изначально количество НЧ плоской формы было выше, но в результате процесса оствальдовского созревания их доля постепенно уменьшается.

2.3. Система $\text{SVRQT}^{4+}\text{-Ag}^0\text{-PVP-NC}$. Полученные и в отсутствие, и в присутствии стабилизатора SVRQT^{4+} -медиаторным восстановлением НЧ-Ag проявляют высокую склонность к адсорбции на различных поверхностях. Поэтому дополнительное введение в систему равномерно распределяющихся по объему мелкодисперсных частиц, таких как наноцеллюлоза (НЦ), в качестве адсорбирующей подложки для НЧ-M, должно было способствовать получению более мелких и монодисперсных НЧ-Ag. Как было замечено ра-

нее [6–8], присутствие ПВП способствует связыванию НЧ-M на поверхности НЦ.

Исходная система, содержащая SVRQT^{4+} , ПВП и НЦ, была белая мутная (рис. 3Ba). Введение НЦ еще в большей степени привело к уменьшению высот пиков SVRQT^{4+} (на 28% по сравнению с раствором SVRQT^{4+} без стабилизаторов) (рис. 10a). Такое сильное уменьшение тока пика свидетельствует о связывании макроцикла НЦ, об образовании крупных смешанных агрегатов. Изменение цвета раствора представлено на рис. 3B. НЧ-Ag все же адсорбировались на стенках, но в гораздо меньшей степени. Уменьшение массы анода на 4.4 мг соответствует теоретически вычисленному значению, на катоде образуется сиреневая пленка (рис. S1b), его привес составил 0.4 мг. На ЦВА системы после электролиза (рис. 10б, 10г) регистрируется кривая, пики восстановления SVRQT^{4+} которой соответствуют пикам исходной системы до электролиза, но немного поменялась морфология обратных пиков реокисления. Изменилась форма второго пика реокисления, что привело к снижению высоты первого пика реокисления. Также появился пик окисления НЧ-Ag при $E = 0.35$ В (рис. 10в).

На УФ-спектрах раствора после электролиза и дисперсии выделенных частиц в этаноле регистрируется широкая полоса, имеющая 3 максимума при 355, 435 и 520 нм (рис. 11a). Такая форма полосы поглощения характерна для крупных частиц Ag [61]. На ДСР-диаграмме раствора после электролиза регистрируются частицы двух размеров ~115 и 1100 нм (рис. 11б, S2B). Если последний из них соответствует частицам НЦ в растворе, то частицы меньшего размера – это, скорее всего, отдельные НЧ-Ag, не связанные на поверхности НЦ. Доля таких несвязанных частиц увеличивается после очистки и диспергирования в спирт. На СЭМ- и ТЭМ-изображениях (рис. 6, S7, S8) также видно, что большие $(97 \pm 29$ нм, рис. 7б) частицы Ag только частично находятся на поверхности НЦ. В данных условиях НЧ-Ag плоской формы не образуются, формируются только объемные в основном квазисферические частицы, а также заметное количество частиц, сечение которых имеет форму стержня, квадрата или треугольника. По данным ПРД, размеры кристаллитов металла составили 19–35 нм (рис. 7, табл. 2).

Полученные результаты стали неожиданными и кардинально отличаются от результатов, полученных нами ранее [6], где НЧ-Ag с размером 28 ± 8 нм, стабилизированные ПВП, количественно сорбируются на поверхности НЦ в ходе MV^{2+} -медиаторного электросинтеза в водной среде. Можно предположить, что замена водной среды на органическую могло способствовать ухудшению связывания НЧ-Ag, стабилизированных ПВП, на поверхности НЦ. SVRQT^{4+} связывается НЦ с образованием агрегатов, и в этих агрегатах происходит восстановление ионов серебра, что приводит

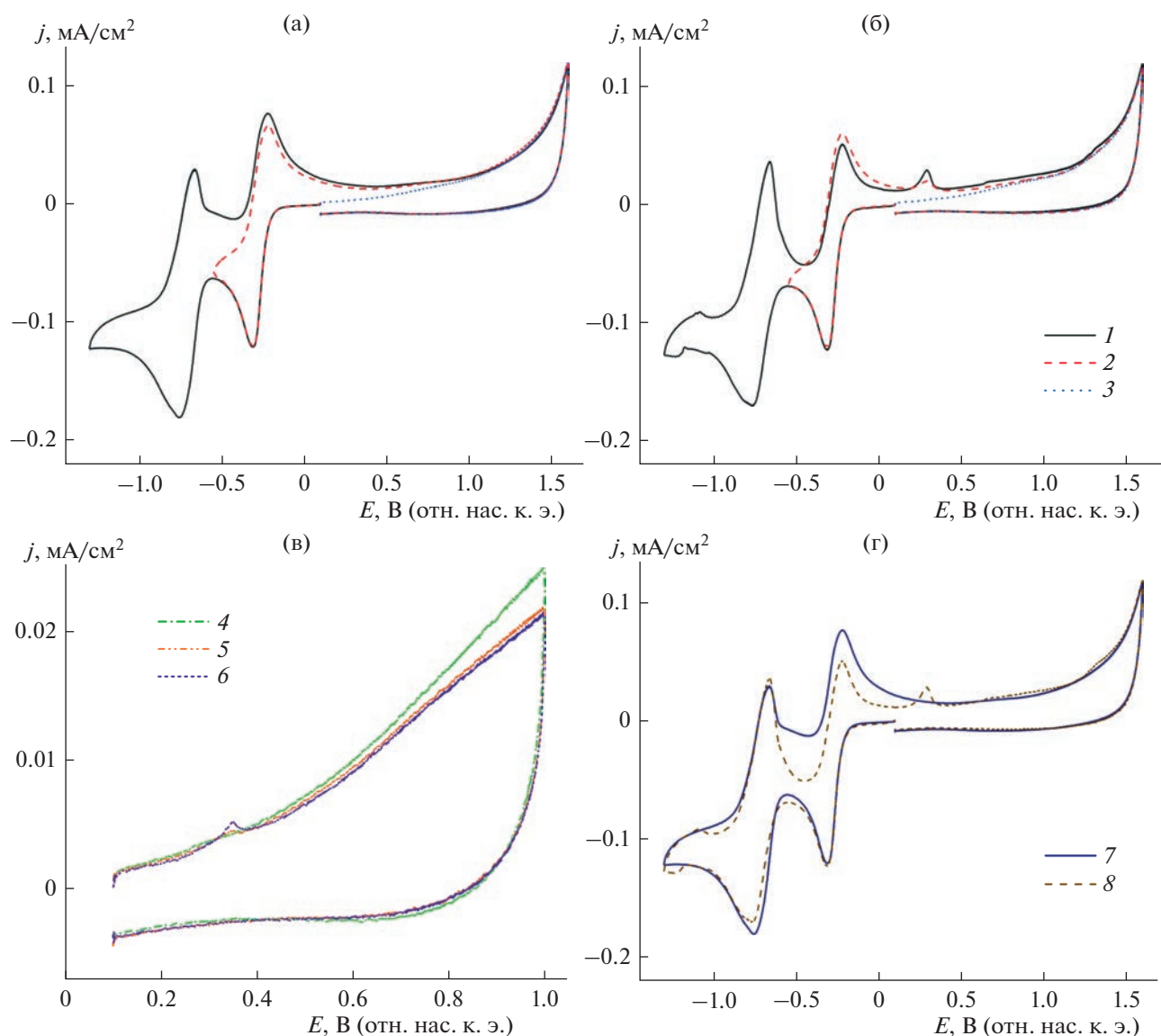


Рис. 10. ЦВА системы СВРQT⁴⁺ (0.5 мМ)—ПВП (75 мМ)—НЦ (0.7 мМ) до (а), (г, линия 7) и после (б), (в), (г, линия 8) электролиза при $E = -0.4$ В, $Q = 1$ F (в расчете на растворение Ag с концентрацией 3.5 мМ): линии 1, 2 — запись кривой в катодном направлении, 3 — в анодном; линии 4, 5, 6 — после выдерживания индикаторного СУ-электрода в растворе без наложения потенциала и перемешивания раствора в течение 0, 1 и 3 мин соответственно.

к формированию крупных НЧ-Ag. Такой процесс препятствует образованию НЦ плоской структуры, но в то же время способствует формированию объемных кубических, тетраэдрических и стержневидных структур.

2.4. Система MV^{2+} —Ag⁰—ПВП. Для того чтобы выявить влияние макроциклического строения медиатора на синтез НЧ-Ag, был также проведен MV^{2+} -медиаторный электросинтез НЧ-Ag в тех же условиях в присутствии ПВП.

Исходный бесцветный прозрачный раствор сразу после запуска электролиза окрашивается в слабый синеватый цвет, постепенно мутнеет, ста-

новится желтым и в конце оранжевым (рис. 3Г). Практически ничего на стенках электролизера не осаждается, но на поверхности катода образуется сиреневая пленка (рис. 51Г), которая приводит к увеличению его веса на 0.4 мг. Вес Ag-анода уменьшился на теоретически рассчитанное значение 4.4 мг. ЦВА раствора после электролиза полностью совпадает с ЦВА исходной системы, только появляется пик окисления НЧ-Ag при $E = 0.29$ В (рис. 12).

На УФ-спектрах растворов после электролиза и этанольной дисперсии очищенных частиц регистрируется одинаковая по интенсивности полоса поглощения при 420 нм (рис. 13а). Полоса

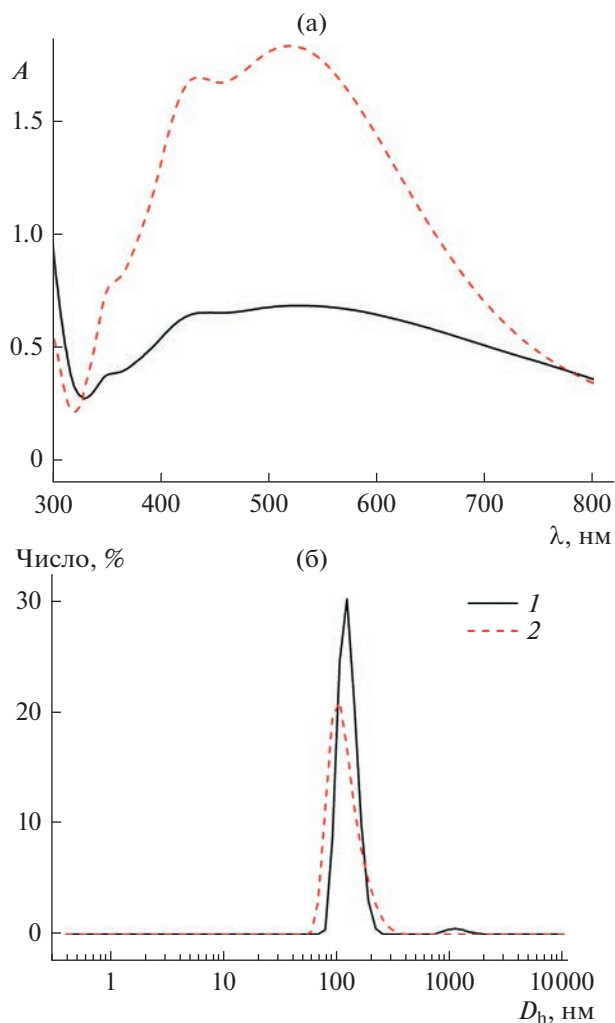


Рис. 11. Спектр УФ и видимой области (а) и ДСР-спектр (б) системы $\text{СВРQT}^{4+}\text{-Ag-ПВП-НЦ}$: 1 – раствора после электролиза; 2 – этанольной дисперсии выделенных частиц.

поглощения более узкая и имеет максимум при меньших значениях длин волн, что уже свидетельствует о меньшем размере образованных частиц по сравнению с частицами, полученными в результате СВРQT^{4+} -медиаторного электросинтеза. Средний гидродинамический радиус частиц в растворе после электролиза составляет ~55 нм (рис. 13б, S2Г). В отличие от предыдущих систем, выделение и диспергирование в этанол приводит к формированию более крупных частиц с гидродинамическим диаметром ~290 нм. Видимо, в ходе очистки и выделения НЧ происходит частичное вымывание стабилизатора ПВП, что приводит к агрегированию и укрупнению большей части частиц.

Согласно ТЭМ и СЭМ (рис. 6, S9, S10), образуются полидисперсные частицы неправильной сферической формы с размерами в основном от 7

и до 100 нм, средний размер частиц составляет 24 ± 11 нм (рис. 6). Размеры кристаллитов серебра данного образца находятся в диапазоне 22–38 нм (рис. 7, табл. 2).

3. Каталитическая активность

Каталитическую активность полученных образцов тестировали в реакции восстановления *n*-нитрофенола (0.1 мМ) боргидридом натрия при комнатной температуре.

Данная реакция используется в качестве модельной для сравнения каталитической активности полученных НЧ-М. На основе многочисленных исследований показано [62–64], что кинетика реакции, катализируемой НЧ-М, хорошо описывается моделью Ленгмюра–Хиншельвуда, согласно которой оба реагента, и *n*-нитрофенол и активный водород, адсорбируются на поверхности металла. На первой стадии *n*-нитрофенол быстро восстанавливается до *n*-нитрозофенола и далее до стабильного *n*-гидроксил аминофенола, который, в свою очередь, восстанавливается до *n*-аминофенола.

Контроль над прохождением реакции осуществляли с помощью УФ-видимой спектроскопии. Реакция восстановления не идет в отсутствие катализатора [65]. При осуществлении катализа полоса поглощения *n*-нитрофенолят иона в области 400 нм падает и возрастает полоса поглощения продукта восстановления *n*-аминофенола при 300 нм. В каталитической реакции использовали аликвоту (2 мкл) растворов наночастиц, полученных при электролизе. Реакцию проводили в водной среде в присутствии 50-кратного избытка боргидрида натрия. Поскольку боргидрид натрия используется в большом избытке, каталитическая реакция является реакцией псевдопервого порядка, что предполагает линейную зависимость $\ln(A_t/A_0)$ – τ . Константа скорости псевдопервого порядка (k_1), вычисленная для наиболее активного состояния катализатора, и каталитическая активность нанокмпозитов (k_2), вычисленная как отношение k_1 к молярной концентрации НЧ-М, представлены в табл. 3.

Каталитическая активность всех полученных частиц крайне низкая по сравнению с ранее полученными НЧ-Ag, и реакция не проходит до конца даже в течение 1 ч. Например значение $k_2 = 1.2 \times 10^3$ для НЧ-Ag размером 18 ± 5 нм, полученных MV^{2+} -медиаторным восстановлением в воде в присутствии стабилизатора, цетилтриметиламмония хлорида [48], как минимум на 2 порядка выше, чем для обсуждаемых НЧ. Для НЧ металлов в целом характерна обратная зависимость каталитической активности от размера НЧ [66]. Результаты данной работы не стали исключением. Для наглядности на рис. 14 представлена статистика распределения НЧ-Ag по размеру для каждой системы. Наибольшей каталитической ак-

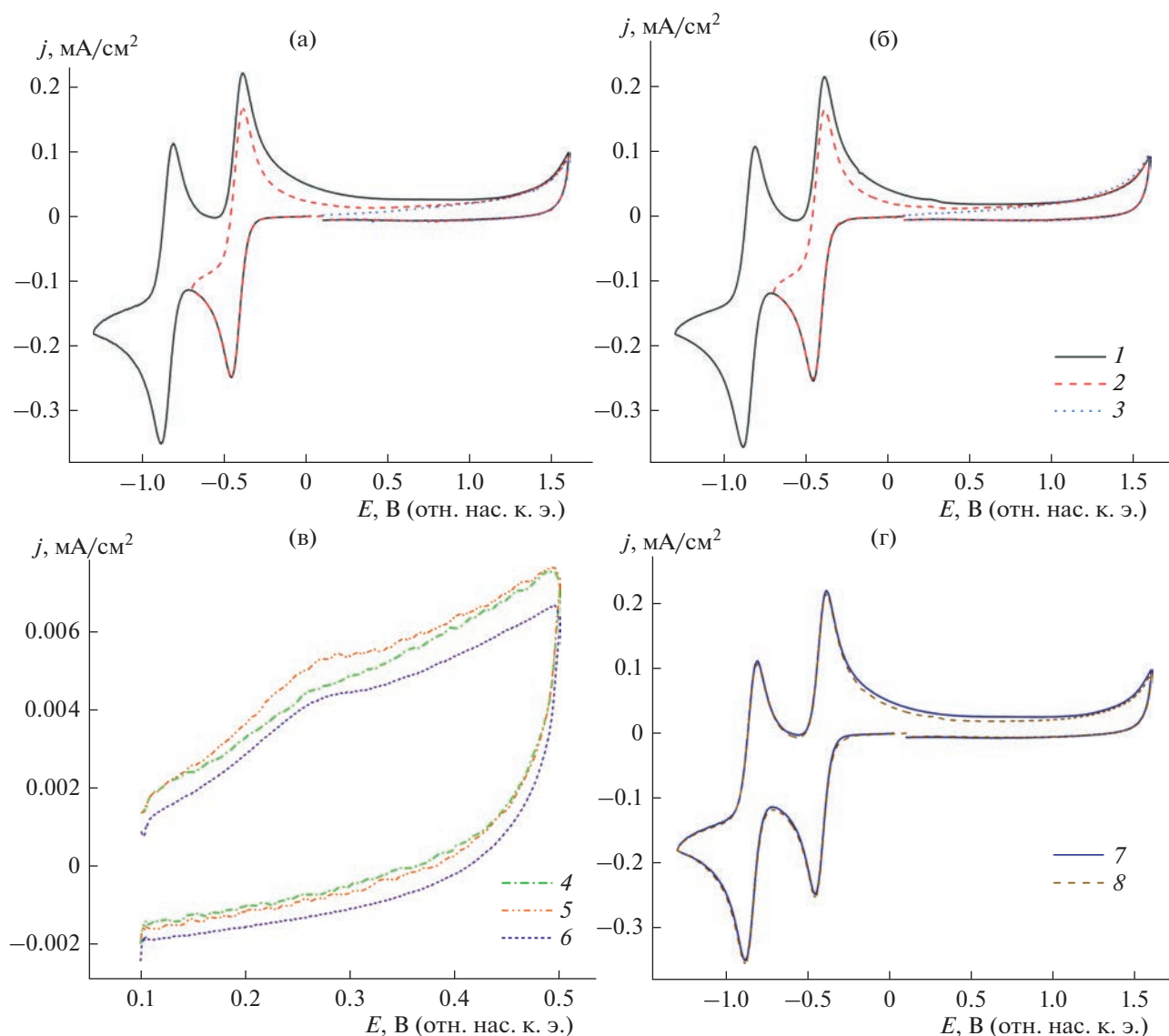


Рис. 12. ЦВА системы MV^{2+} (1.0 mM)–ПВП (75 mM) до (а), (г, линия 7) и после (б), (в), (г, линия 8) электролиза при $E = -0.55$ В, $Q = 1$ F (в расчете на растворение Ag с концентрацией 3.5 mM): линии 1, 2 – запись кривой в катодном направлении, 3 – в анодном; линии 4, 5, 6 – после выдерживания индикаторного СУ-электрода в растворе без наложения потенциала и перемешивания раствора в течение 0, 1 и 3 мин соответственно.

тивностью обладают наименьшие по размеру НЧ-Ag, полученные MV^{2+} -медиаторным восстановлением в присутствии ПВП (табл. 3, рис. 15).

Следующим в ряду уменьшения каталитической активности находятся более крупные НЧ-Ag, полученные $СВРQT^{4+}$ -медиаторным восстановле-

Таблица 3. Условия синтеза и характеристики НЧ-Ag. Температура синтеза 295 К

№	Медиатор	Стабилизаторы	Выход по току, %	Размер НЧ-Pd (ПЭМ), нм	Размер крист-тов (ПРД), нм	Каталитическая активность	
						k_1, c^{-1}	$k_2, c^{-1} M^{-1}$
1	$СВРQT^{4+}$	—	106	112 ± 72	29–58	1.43×10^{-5}	2.89
2	$СВРQT^{4+}$	ПВП	100	55 ± 26	19–32	5.56×10^{-5}	1.19×10^1
3	$СВРQT^{4+}$	ПВП, НЦ	100	97 ± 29	19–35	3.95×10^{-5}	8.46
4	MV^{2+}	ПВП	100	24 ± 11	22–38	1.20×10^{-4}	2.57×10^1

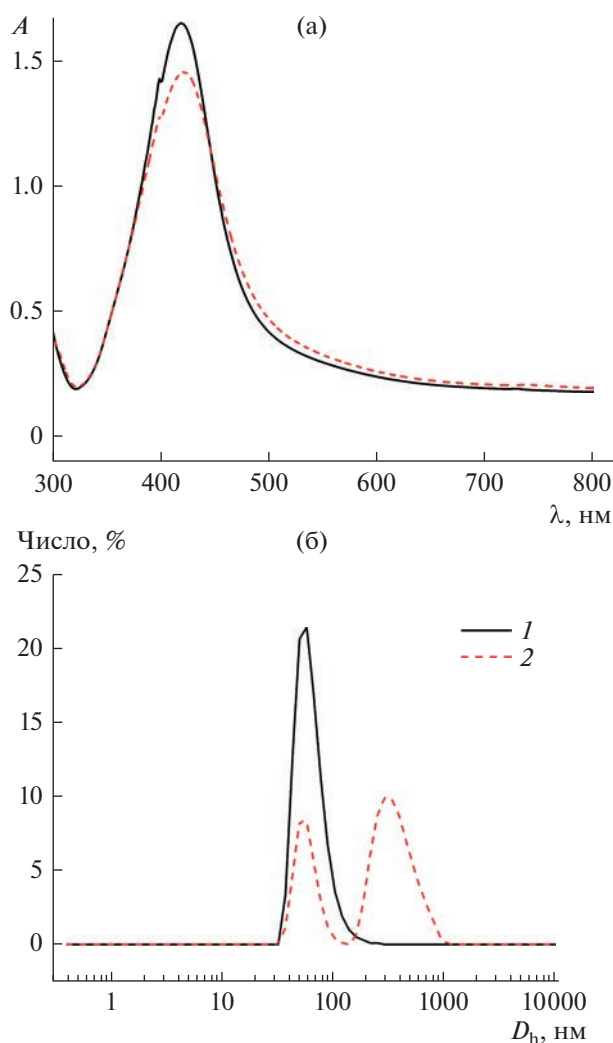


Рис. 13. Спектр УФ и видимой области (а) и ДСР-спектр (б) системы MV^{2+} -Ag-ПВП: 1 – раствора после электролиза; 2 – этанольной дисперсии выделенных частиц.

нием также в присутствии стабилизатора. Введение НЦ привело к увеличению размеров НЧ-Ag, соответственно каталитическая активность этих частиц еще меньше. И замыкают ряд агрегированные частицы серебра, полученные СВРQT⁴⁺-медиаторным восстановлением без использования стабилизаторов. Таким образом, исследованные системы по степени уменьшения каталитической активности образуют следующий ряд: MV^{2+} -Ag-ПВП > СВРQT⁴⁺-Ag-ПВП > СВРQT⁴⁺-Ag-ПВП-НЦ > СВРQT⁴⁺-Ag. Для первых двух каталитических наиболее активных систем наблюдается примерно одинаковый по времени индукционный период, составляющий порядка 15 мин. В течение этого периода происходит реструктуризация нанокомпозитов НЧ-Ag, приводящая к активации каталитических свойств систем, а так-

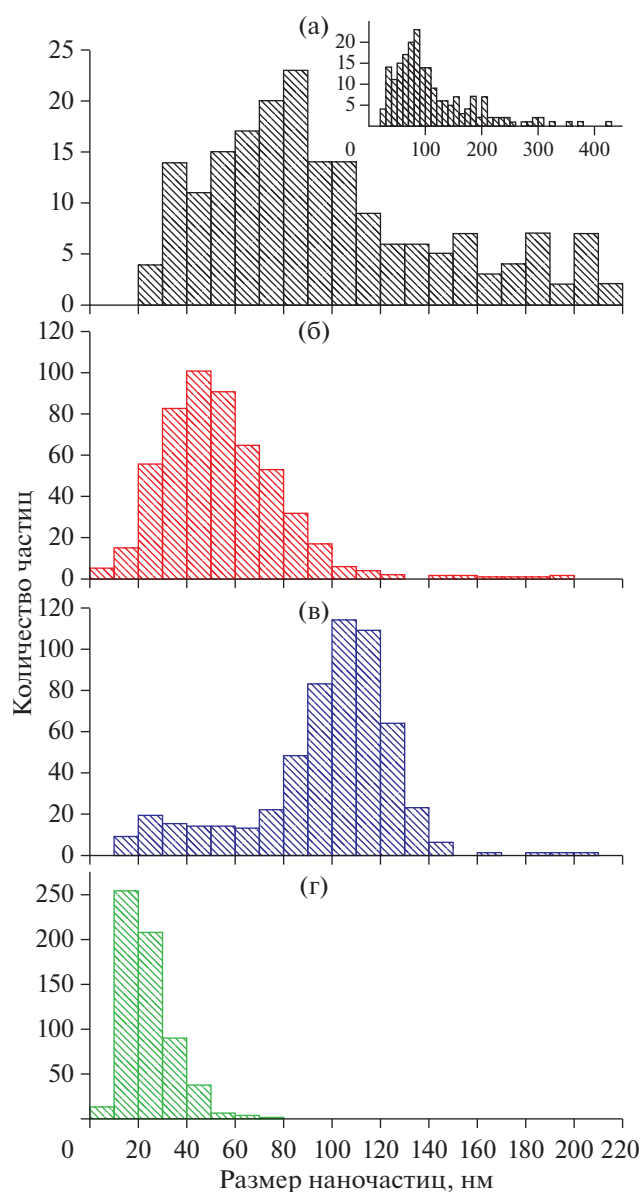


Рис. 14. Статистика распределения НЧ-Ag по размерам от 0 до 220 нм (от 0 до 450 нм для вкладки к рис. (а)) для систем: СВРQT⁴⁺-Ag (а), СВРQT⁴⁺-Ag-ПВП (б), СВРQT⁴⁺-Ag-ПВП-НЦ (в), MV^{2+} -Ag-ПВП (г).

же подходу реагентов к поверхности металла через слой стабилизаторов НЧ-М.

Необходимо отметить, что несмотря на то, что стабилизация ПВП и приводит к образованию более мелких по размеру частиц металла, но сама эта полимерная оболочка в значительной степени понижает каталитическую активность металла [67]. СВРQT⁴⁺ приводит к образованию более крупных НЧ-Ag, что негативно влияет на каталитические свойства частиц. К тому же, как и ПВП, СВРQT⁴⁺ скорее всего образует вокруг металла

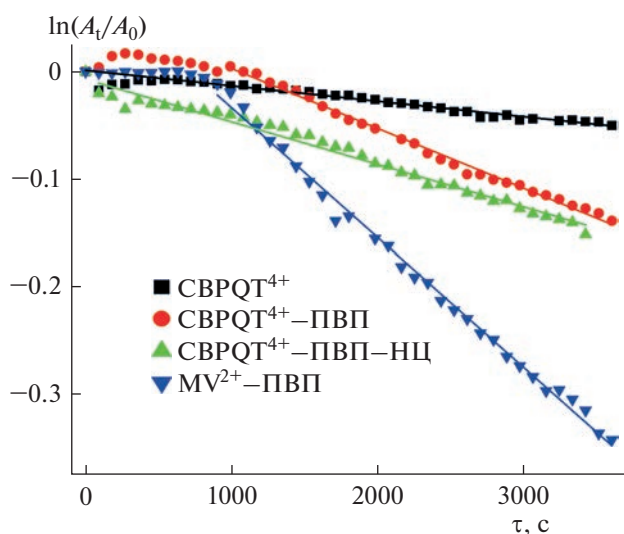


Рис. 15. Полулогарифмическая кинетическая кривая для реакции восстановления *n*-нитрофенола (0.1 мМ) боргидридом натрия (5.0 мМ), катализируемой НЧ-Ag, полученными в исследованных системах, где A_0 — оптическая плотность до добавления катализатора, A_t — текущая оптическая плотность; H_2O , 25°C.

оболочку, которая в еще большей степени понижает его каталитическую активность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

SVRQT⁴⁺ выполняет функцию медиатора восстановления ионов серебра, генерированных растворением материала Ag-анода в среде MeCN/0.05 M Bu₄NPF₆. Теоретические исследования показали возможность образования нанокомпозита Ag@SVRQT⁴⁺ псевдоротахсанового строения, в котором металлическая частица, состоящая из 10 атомов серебра, связана внутри полости макроцикла. Энергия такого взаимодействия составляет порядка 250 кДж/моль, что в 2 раза ниже по сравнению с ранее полученным аналогичным нанокомпозитом Pd@SVRQT⁴⁺ [32]. Однако, экспериментальных подтверждений такого взаимодействия получено не было. Возможно, что из-за меньшей энергии взаимодействия предполагаемый композит в исследуемой среде не образуется. SVRQT⁴⁺ взаимодействует с НЧ-Ag иным образом. Вероятнее всего, донорно-акцепторное взаимодействие между металлом и макроциклом осуществляется, но оно приводит не к связыванию металла внутри полости макроцикла, а к взаимодействию металла с наружной стороной макроцикла. Макроцикл содержит два электронодонорных фрагмента, поэтому возможно взаимодействие не с одной, а по крайней мере с двумя частицами металла. SVRQT⁴⁺ таким образом связывает НЧ-Ag между собой, приводит к укрупнению, агрегации, адсорбции НЧ-

Ag и выпадению их в осадок, поэтому SVRQT⁴⁺ можно назвать “молекулярным клеем” для НЧ-Ag. Размеры НЧ-Ag достаточно большие, соответственно концентрация частиц невысокая, и лишь небольшое количество SVRQT⁴⁺ затрачивается на взаимодействие с металлом. Поэтому такое взаимодействие практически не детектируется методом ЦВА. Данное донорно-акцепторное взаимодействие достаточно слабое, и поэтому при выделении и промывании продукта электролиза SVRQT⁴⁺ вымывается. Это приводит к разрушению агрегатов и к равномерному распределению частиц по объему растворителя.

Было показано, что при SVRQT⁴⁺-медиаторном электросинтезе в присутствии стабилизатора ПВП происходит образование заметного количества НЧ-Ag, имеющих форму плоского треугольника, шестиугольника, наряду с частицами квазисферической формы. Образование таких структур обусловлено: (i) селективной адсорбцией ПВП на определенных гранях зародыша металла и последующем росте кристалла металла по оставшимся граням; (ii) более слабой восстанавливающей способностью восстановителя SVRQT²⁺; (iii) реализацией низкой концентрации металла в начале бездиафрагменного электросинтеза. В результате электросинтеза в присутствии НЦ и ПВП образуются крупные НЧ-Ag квазисферической, а также кубической, тетраэдрической и стержневидной формы. SVRQT⁴⁺ связывается НЦ в крупные агрегаты, и восстановление ионов серебра происходит в этих агрегатах, что вероятно является причиной образования крупных НЧ-Ag. В процессе часть НЧ-Ag остается на поверхности НЦ, а часть переходит в объем раствора.

Каталитическая активность НЧ-Ag, полученных как в результате SVRQT⁴⁺-медиаторного, так и MV²⁺-медиаторного электросинтеза, крайне низка в тестовой реакции восстановления *n*-нитрофенола. Причиной этого является: (i) крупный размер НЧ-Ag; (ii) агрегация НЧ-Ag; (iii) покрытие поверхности металла стабилизатором ПВП и макроциклом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгендифракционные исследования выполнены в Отделении рентгеноструктурных исследований Коллективного спектро-аналитического центра физико-химических исследований строения, свойств и состава веществ и материалов (ЦКП САЦ) на базе Лаборатории дифракционных методов исследования ИОФХ им. А.Е. Арбузова — обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00122, <https://rscf.ru/project/22-23-00122/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

К данной статье прилагаются дополнительные материалы, ознакомиться с которыми можно по ссылке <https://doi.org/10.31857/S0424857023100134>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sanchez, C., Rozes, L., Ribot, F., Laberty-Robert, C., Grosso, D., Sassoie, C., Boissiere, C., and Nicole, L., *Chimie douce: A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials*, *C. R. Chim.*, 2010, vol. 1, p. 3.
- Помогайло, А.Д., Розенберг, А.С., Уфлянд, И.Е. *Наночастицы металлов в полимерах*, Химия, Москва, 2000, 672 с.
- Sih, B.C. and Wolf, M.O., Metal nanoparticle—conjugated polymer nanocomposites, *Chem. Commun.*, 2005, p. 3375.
- Wang, Q., Deng, Y., Chen, J., Lu, L., Mab, Y., and Zang L., Electrochemical preparation of polypyrrole-Ag nanoparticles composite film and its resistive switching properties, *J. Alloys Compd.*, 2022, vol. 927, p. 167117.
- Pinto, R.J.B., Neves, M.C., Neto, C.P., and Trindade, T., *Composites of Cellulose and Metal Nanoparticles*, in *Nanocomposites—New Trends and Developments*, Ebrahimi, F., Ed, Rijeka, Croatia: InTech, 2012, Chapter 4, p. 73.
- Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Osin, Yu.N., Samigullina, A.I., Gubaidullin, A.T., and Yanilkin, V.V., An effective producing method of nanocomposites of Ag, Au, and Pd nanoparticles with poly(*n*-vinylpyrrolidone) and nanocellulose, *Electrocatalysis*, 2021, vol. 12, no. 3, p. 225.
- Янилкин, В.В., Фазлеева, Р.Р., Насретдинова, Г.Р., Осин, Ю.Н., Жукова, Н.А., Самигуллина, А.И., Губайдуллин, А.Т., Мамедов, В.А. Медиаторный электросинтез и каталитическая активность нанокompозитов наночастиц металлов с поли(*N*-винилпирролидоном) и наноцеллюлозой. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 34. [Yanilkin, V.V., Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Osin, Yu.N., Zhukova, N.A., Samigullina, A.I., Gubaidullin, A.T., and Mamedov, V.A., Mediated electrosynthesis and catalytic activity of nanocomposites formed by metal nanoparticles with poly(*N*-vinylpyrrolidone) and nanocellulose, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 30.]
- Фазлеева, Р.Р., Насретдинова, Г.Р., Осин, Ю.Н., Губайдуллин, А.Т., Янилкин, В.В. Электрохимический способ получения глобул ультрамалых наночастиц родия с поли(*N*-винилпирролидоном) на поверхности волокон наноцеллюлозы. *Изв. АН, Сер. хим.* 2021. Т. 70. № 10. С. 1908. [Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Osin, Yu.N., Gubaidullin, A.T., and Yanilkin, V.V., Electrochemical method for producing globules of ultrasmall rhodium nanoparticles with poly(*N*-vinylpyrrolidone) bound to the surface of nanocellulose fibers, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, vol. 70, no. 10, p. 1908.]
- El-Shamy, O.A.A. and Deyab, M.A., Novel anticorrosive coatings based on nanocomposites of epoxy, chitosan, and silver, *Mater. Lett.*, 2023, vol. 330, p. 133298.
- Khan, M., Tahir, M.N., Adil, S.F., Khan, H.U., Siddiqui, M.R.H., Al-warthan, A.A., and Tremel, W., Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 18753.
- Khoshrastar, R., Shishehbore, M.R., and Sheibani, A., Synthesis and characterization of graphene oxide—CuNPs—Fe—MOF nanocomposite and its application to simultaneous determination of Eskazina and Dopamine in real samples, *J. Electroanal. Chem.*, 2022, vol. 926, p. 116945.
- Kharisov, B.I., Kharissova, O.V., Méndez, U.O., and De La Fuente, I.G., Decoration of carbon nanotubes with metal nanoparticles: Recent trends, *Synth. React. Inorg. M.*, 2016, vol. 46, p. 5.
- Sepahvand, R., Adeli, M., Astinchap, B., and Kabiri, R., New nanocomposites containing metal nanoparticles, carbon nanotube and polymer, *J. Nanoparticle Res.*, 2008, vol. 10, p.1309.
- Bhavani, K.S., Anusha, T., and Brahman, P.K., Fabrication and characterization of gold nanoparticles and fullerene-C₆₀ nanocomposite film at glassy carbon electrode as potential electro-catalyst towards the methanol oxidation, *Int. J. Hydrogen. Energy*, 2019, vol. 44, p. 25863.
- Kumar, P.A., Namboodiri, V.V., Joshi, G., and Mehta, K.P., Fabrication and applications of fullerene-based metal nanocomposites: A review, *J. Mater. Res.*, 2021, vol. 36, p. 114.
- Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Osin, Yu.N., and Gubaidullin, A.T., Fullerene mediated electrosynthesis of Au/C₆₀ nanocomposite, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2017, vol. 6, no. 4, p. M19.
- Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Fazleeva, R.R., Samidullina, A.I., Gubaidullin, A.T., Ivshin, Y.V., Evtugin, V.G., and Osin, Yu.N., Fullerene-mediated electrosynthesis of Ag—C₆₀ nanocomposite in a water-organic two-phase system, *Mendelev Commun.*, 2017, vol. 27, p. 577.
- Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Fazleeva, G.M., Islamova, L.N., Osin, Yu.N., and Gubaidullin, A.T., Mediated electrosynthesis of nanocomposites: Au nanoparticles in matrix of C₇₀ and some derivatives of C₆₀ fullerene, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2017, vol. 6, no. 12, p. M143.
- Yanilkin, V.V., Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Nastapova, N.V., and Osin, Yu.N., Fullerene mediated electrosynthesis of silver nanoparticles in toluene—DMF, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2018, vol. 7, no. 4, p. M55.
- Ray, C. and Pal, T., Recent advances of metal—metal oxide nanocomposites and their tailored nanostructures in numerous catalytic applications, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 9465.
- Pachaiappan, R., Rajendran, S., Show, P.L. Manavalan, K., and Naushad, Mu., Metal/metal oxide nanocomposites for bactericidal effect: A review, *Chemosphere*, 2021, vol. 272, p. 128607.
- Фазлеева, Р.Р., Насретдинова, Г.Р., Осин, Ю.Н., Зиганшина, А.Ю., Янилкин, В.В. Двухстадийный электросинтез и каталитическая активность наночастиц Ag, Au, Pd на носителе из CoO—CoO·xH₂O. *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. № 2. С. 241. [Fazleeva, R.R.,

- Nasretdinova, G.R., Osin Yu.N., Ziganshina, A.Yu., and Yanilkin, V.V., Two-step electrosynthesis and catalytic activity of $\text{CoO}-\text{CoO}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ -supported Ag, Au, Pd nanoparticles, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2020, vol. 69, № 2, p. 241.]
23. Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Osin, Yu.N., Samigullina, A.I., Gubaidullin, A.T., and Yanilkin, V.V., $\text{CoO}-x\text{Co}(\text{OH})_2$ supported silver nanoparticles: electrosynthesis in acetonitrile and catalytic activity, *Mendelev Commun.*, 2020, vol. 30, p. 456.
24. Yanilkin, V.V., Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Osin, Yu.N., Gubaidullin, A.T., and Ziganshina, A.Yu., Two-step one-pot electrosynthesis and catalytic activity of $x\text{CoO}-y\text{Co}(\text{OH})_2$ -supported silver nanoparticles, *J. Solid State Electrochem.*, 2020, vol. 24, p. 829.
25. Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Osin, Yu.N., Gubaidullin, A.T., and Yanilkin, V.V., Two-step mediated electrosynthesis and catalytic activity of $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}@\text{poly}(\text{N-vinylpyrrolidone})$ nanocomposite, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2020, vol. 9, p. 061007.
26. Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Gubaidullin, A.T., Evtyugin, V.G., and Yanilkin, V.V., The two-step electrosynthesis of nanocomposites of Ag, Au, and Pd nanoparticles with iron(II) oxide-hydroxide, *New J. Chem.*, 2022, vol. 46, p. 2380.
27. Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Evtyugin, V.G., Gubaidullin, A.T., and Yanilkin, V.V., Electrosynthesis of nanocomposites of Ag, Au, Pd nanoparticles with aluminum(III), zinc(II), and titanium(IV) oxide-hydroxides, *J. Solid State Electrochem.*, 2022, vol. 26, p. 2271.
28. Hanske, Ch., Sanz-Ortiz, M.N., and Liz-Marzán, L.M., *Silica-Coated Plasmonic Metal Nanoparticles, in Action in Colloidal Synthesis of Plasmonic Nanometals*, Liz-Marzán, L.M., Ed, New York: Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd., 2020, p. 755.
29. Ma, Zh., Jiang, Y., Xiao, H., Jiang, B., Zhang, H., Peng, M., Dong, G., Yu, X., and Yang, J., Sol-gel preparation of Ag-silica nanocomposite with high electrical conductivity, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, vol. 436, p. 732.
30. Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Fazleeva, R.R., Toropchina, A.V., and Osin, Yu.N., Methylviologen mediated electrochemical reduction of AgCl —A new route to produce a silica core/Ag shell nanocomposite material in solution, *Electrochem. Commun.*, 2015, vol. 59, p. 60.
31. Fedorenko, S., Jilkin, M., Nastapova, N., Yanilkin, V., Bochkova, O., Buriliov, V., Nizameev, I., Nasretdinova, G., Kadirov, M., Mustafina, A., and Budnikova, Y., Surface decoration of silica nanoparticles by Pd(0) deposition for catalytic application in aqueous solutions, *Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp.*, 2015, vol. 486, p. 185.
32. Nasretdinova, G.R., Fazleeva, R.R., Yanilkin, A.V., Yanilkin, I.V., Gubaidullin, A.T., Evtyugin, V.G., Mansurova, E.E., Ziganshina, A.Y., and Yanilkin, V.V., Cyclobis(paraquat-*p*-phenylene)—mediated electrosynthesis of new-type nanocomposite of palladium nanoparticles with designated macrocyclic organic compound, *Electrochim. Acta*, 2022, vol. 434, p. 141271.
33. Bernardo, A.R., Stoddart, J.F., and Kaifer, A.E., Cyclobis(paraquat-*p*-phenylene) as a synthetic receptor for electron-rich aromatic compounds: electrochemical and spectroscopic studies of neurotransmitter binding, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1992, vol. 114, p. 10624.
34. Goodnow, T.T., Reddington, M.V., Stoddart, J.F., and Kaifer, A.E., Cyclobis(paraquat-*p*-phenylene): a novel synthetic receptor for amino acids with electron-rich aromatic moieties, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1991, vol. 113, p. 4335.
35. Asakawa, M., Dehaen, W., L'abbé, G., Menzer, S., Nouwen, J., Raymo, F.M., Stoddart, J.F., and Williams, D.J., Improved template-directed synthesis of cyclobis(paraquat-*p*-phenylene), *J. Org. Chem.*, 1996, vol. 61, p. 9591.
36. Yanilkin, V.V., Nasybullina, G.R., Ziganshina, A.Yu., Nizamiev, I.R., Kadirov, M.K., Korshin, D.E., and Konovalov, A.I., Tetraviologen calix[4]resorcinol as a mediator of the electrochemical reduction of $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ for the production of Pd^0 nanoparticles, *Mendelev Commun.*, 2014, vol. 24, p. 108.
37. Янилкин, В.В., Насыбуллина, Г.Р., Султанова, Э.Д., Зиганшина, А.Ю., Коновалов, А.И. Метилвиологен и тетравиологеновый каликс[4]резорцин — медиаторы электрохимического восстановления $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ с образованием мелкодисперсного Pd^0 . *Изв. АН. Сер. хим.* 2014. № 6. С. 1409. [Yanilkin, V.V., Nasybullina, G.R., Sultanova, E.D., Ziganshina, A.Yu., and Konovalov, A.I., Methylviologen and tetraviologen calix[4]resorcinol as mediators of the electrochemical reduction of $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ with formation of finely dispersed Pd^0 , *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2014, vol. 63, no. 6, p. 1409.]
38. Nasretdinova, G.R., Fazleeva, R.R., Mukhitova, R.K., Nizameev, I.R., Kadirov, M.K., Ziganshina, A.Yu., and Yanilkin, V.V., Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in solution, *Electrochem. Commun.*, 2015, vol. 50, p. 69.
39. Янилкин, В.В., Настапова, Н.В., Насретдинова, Г.Р., Мухитова, Р.К., Зиганшина, А.Ю., Низамеев, И.Р., Кадилов, М.К. Медиаторный электрохимический синтез наночастиц палладия в растворе. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 1077. [Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Mukhitova, R.K., Ziganshina, A.Yu., Nizameev, I.R., and Kadirov, M.K., Mediated electrochemical synthesis of Pd^0 nanoparticles in solution, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 951.]
40. Насретдинова, Г.Р., Фазлеева, Р.Р., Мухитова, Р.К., Низамеев, И.Р., Кадилов, М.К., Зиганшина, А.Ю., Янилкин, В.В. Медиаторный электрохимический синтез наночастиц серебра в объеме раствора. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 1164. [Nasretdinova, G.R., Fazleeva, R.R., Mukhitova, R.K., Nizameev, I.R., Kadirov, M.K., Ziganshina, A.Yu., and Yanilkin, V.V., Electrochemical mediated synthesis of silver nanoparticles in solution, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 1029.]
41. Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Fedorenko, S.V., Jilkin, M.E., Mustafina, A.R., Gubaidullin, A.T., and Osin, Yu.N., Methylviologen mediated electrosynthesis of gold nanoparticles in the solution bulk, *RSC Advances*, 2016, vol. 6, p. 1851.
42. Nasretdinova, G.R., Osin, Yu.N., Gubaidullin, A.T., and Yanilkin, V.V., Methylviologen mediated electrosynthesis of palladium nanoparticles stabilized with СТАС, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, p. G99.
43. Янилкин, В.В., Настапова, Н.В., Султанова, Э.Д., Насретдинова, Г.Р., Мухитова, Р.К., Зиганшина, А.Ю., Низамеев, И.Р., Кадилов М.К. Электрохимический синтез нанокомпозита наночастиц палладия с полимерной виологенсодержащей нанокапсулой. *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 1. С. 125. [Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Sultanova, E.D., Nas-

- retdinova, G.R., Mukhitova, R.K., Ziganshina, A.Yu., Nizameev, I.R., and Kadirov, M.K., Electrochemical synthesis of nanocomposite of palladium nanoparticles with polymer viologen-containing nanocapsule, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2016, vol. 65, no. 1, p. 125.]
44. Насретдинова, Г.Р., Фазлеева, Р.Р., Осин, Ю.Н., Губайдуллин, А.Т., Янилкин, В.В. Метилвиологен-медиаторный электрохимический синтез наночастиц серебра восстановлением наносфер AgCl, стабилизированных хлоридом цетилтриметиламмония. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 31. [Nasretdinova, G.R., Fazleeva, R.R., Osin, Yu.N., Gubaidullin, A.T., and Yanilkin, V.V., Methylviologen-mediated electrochemical synthesis of silver nanoparticles via the reduction of AgCl nanospheres stabilized by cetyltrimethylammonium chloride, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 31.]
 45. Янилкин, В.В., Настапова, Н.В., Насретдинова, Г.Р., Фазлеева, Р.Р., Федоренко, С.В., Мустафина, А.Р., Осин, Ю.Н. Метилвиологен-медиаторный электрохимический синтез наночастиц платины в объеме раствора. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 578. [Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Fazleeva, R.R., Fedorenko, S.V., Mustafina, A.R., and Osin, Yu.N., Methylviologen-mediated electrochemical synthesis of platinum nanoparticles in solution bulk, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 5, p. 509.]
 46. Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., and Osin, Yu.N., Electrosynthesis of gold nanoparticles mediated by methylviologen using a gold anode in single compartment cell, *Mendeleev Commun.*, 2017, vol. 27, p. 274.
 47. Янилкин, В.В., Настапова, Н.В., Фазлеева, Р.Р., Насретдинова, Г.Р., Султанова, Э.Д., Зиганшина, А.Ю., Губайдуллин, А.Т., Самигуллина, А.И., Евтюгин, В.Г., Воробьев, В.В., Осин, Ю.Н. Электрохимический синтез наночастиц металлов с использованием полимерного медиатора, восстановленная форма которого адсорбируется (осаждается) на электроде. *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. № 2. С. 215. [Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Fazleeva, R.R., Nasretdinova, G.R., Sultanova, E.D., Ziganshina, A.Yu., Gubaidullin, A.T., Samigullina, A.I., Evtugin, V.G., Vorobev, V.V., and Osin, Yu.N., Electrochemical synthesis of metal nanoparticles using polymeric mediator whose reduced form is adsorbed (deposited) on an electrode, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2018, vol. 67, no. 2, p. 215.]
 48. Nasretdinova, G.R., Fazleeva, R.R., Osin, Yu.N., Evtugin, V.G., Gubaidullin, A.T., Ziganshina, A.Yu., and Yanilkin, V.V., Methylviologen mediated electrochemical synthesis of catalytically active ultrasmall bimetallic PdAg nanoparticles stabilized by CTAC, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 285, p. 149.
 49. Yanilkin, V.V., Nastapova, N.V., Nasretdinova, G.R., Osin, Y.N., Evtjugin, V.G., Ziganshina, A.Yu., and Gubaidullin, A.T., Structure and catalytic activity of ultrasmall Rh, Pd and (Rh + Pd) nanoparticles obtained by mediated electrosynthesis, *New J. Chem.*, 2019, vol. 43, p. 3931.
 50. Kresse, G. and Furthmüller, J., Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B. Condens. Matter.*, 1996, vol. 54, p. 11169.
 51. Perdew, J.P., Burke, K., and Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett. Am. Phys. Soc.*, 1996, vol. 77, p. 3865.
 52. Kresse, G. and Joubert, D., From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B. Am. Phys. Soc.*, 1999, vol. 59, p. 1758.
 53. DIFFRAC Plus Evaluation Package EVA, Version 11.0.0.3, User Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2005.
 54. TOPAS V.3: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data, Technical Reference, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2005.
 55. Anelli, P.L., Ashton, P.R., Ballardini, R., Balzani, V., Delgado, M., Gandolfi, M.T., Goodnow, T.T., Kaifer, A.E., Philp, D., Pietraszkiewicz, M., Prodi, L., Reddington, M.V., Slawin, A.M.Z., Spencer, N., Stoddart, J.F., Vicent, C., and Williams, D.J., Molecular Meccano. 1. [2]Rotaxanes and a [2]catenane made to order, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1992, vol. 114, p. 193.
 56. Kosower, E.M. and Cotter, J.L., Stable free radicals. II. The reduction of 1-methyl-4-cyanopyridinium ion to methylviologen cation radical, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, vol. 86, 24, 5524.
 57. Янилкин, В.В., Насретдинова, Г.Р., Кокорекин, В.А. Медиаторный электрохимический синтез наночастиц металлов. *Успехи химии*. 2018. Т. 87. № 11. С. 1080. [Yanilkin, V.V., Nasretdinova, G.R., and Kokorekin, V.A., Mediated electrochemical synthesis of metal nanoparticles, *Russ. Chem. Rev.*, 2018, vol. 87, no.11, p. 1080.]
 58. Kittel, Ch., *Introduction to Solid State Physics*, 8th edition. Hoboken, N.Y.: John Wiley & Sons, Inc, 2005.
 59. Koczur, K.M., Mourdikoudis, S., Polavarapu, L., and Skrabalak, S.E., Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis, *Dalton Trans.*, 2015, vol. 44, p. 17883.
 60. Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B., and Skrabalak, S.E., Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics? *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, vol. 48, p. 60.
 61. Хлебцов, Н.Г. Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом. *Квантовая электроника*. 2008. Т. 38. № 6. С. 504.
 62. Gu, S., Wunder, S., Lu, Y., Ballauff, M., Fenger, R., Rademann, K., Jaquet, B., and Zaccane, A., Kinetic analysis of the catalytic reduction of 4-nitrophenol by metallic nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 2014, vol. 118, p. 18618.
 63. Chatterjee, S. and Bhattacharya, S.K., Size-dependent catalytic activity of PVA-stabilized palladium nanoparticles in p-nitrophenol reduction: using a thermoresponsive nanoreactor, *ACS Omega*, 2021, vol. 6, p. 20746.
 64. Ayad, A.I., Luart, D., Dris A.O., and Guénin, E., Kinetic analysis of 4-nitrophenol reduction by “water-soluble” palladium nanoparticles, *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, p. 1169.
 65. Pradhan, N., Pal, A., and Pal, T., Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds, *Colloids Surf. A*, 2002, vol. 196 p. 247.
 66. Wang, H. and Lu, J., A review on particle size effect in metal-catalyzed heterogeneous reactions, *Chin. J. Chem.* 2020, vol. 38, p. 1422.
 67. Donoeva, B. and de Jongh, P.E., Colloidal Au catalyst preparation: Selective removal of polyvinylpyrrolidone from active Au sites, *ChemCatChem*, 2018, vol. 10, p. 989.

УДК 547.822.3.541:138

УНИВЕРСАЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ СПИРТОВ В КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ¹

© 2023 г. В. П. Кашпарова^{а, *}, Е. Н. Шубина^{а, b}, Д. В. Токарев^а,
Г. П. Антропов^b, И. Ю. Жукова^{b, **}

^а Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,
ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, 346428 Россия

^б Донской государственный технический университет, пл. Гагарина, 1, Ростов-на-Дону, 344000 Россия

*e-mail: kashparova2013@mail.ru

**e-mail: iyuzh@mail.ru

Поступила в редакцию 18.01.2023 г.

После доработки 16.02.2023 г.

Принята к публикации 19.02.2023 г.

Разработана универсальная каталитическая система 4-ацетамидо-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид/КИ/пиридиновое основание для непрямого электроокисления спиртов в карбонильные соединения и производные карбоновых кислот. Использование пиридина, 2,6-лутидина или коллидина позволило получить карбонильные соединения (выход до 100%) после пропускания 2–2.2 F. В присутствии пиридина спирты жирного и жирно-ароматического рядов превращены в симметричные сложные эфиры (выход до 35%) после пропускания 4 F. Ангидриды кислот (выход до 80%) образуются при использовании 2,6-лутидина или коллидина после пропускания 5–6 F. В присутствии 2,6-лутидина и источника азота получены нитрилы (выход до 99%) после пропускания 4–4.5 F.

Ключевые слова: электрокаталитическая система, пиридиновые основания, спирты, карбонильные соединения, сложные эфиры, ангидриды, нитрилы

DOI: 10.31857/S0424857023100079, **EDN:** YIZUEZ

ВВЕДЕНИЕ

Ограничение ископаемых природных ресурсов и загрязнение природы промышленными отходами стимулирует поиск экономичных, надежных и простых в исполнении, оказывающих минимальное воздействие на окружающую среду, методов синтеза практически важных химических веществ [1]. Это определяет направление научных исследований в области органического синтеза и поиск новых удобных с точки зрения экономики и экологии способов получения разнообразных органических соединений. Усовершенствуются известные и разрабатываются новые синтетические методы получения востребованных химических соединений. С этой точки зрения электрокаталитическое преобразование субстратов привлекает особое внимание исследователей и представителей промышленности как экологически наиболее безопасный и экономичный метод. Электрохимические процессы орга-

нического синтеза относят к методам “зеленой химии”, в которых электрический ток выступает либо в качестве непосредственного окислителя, либо с его помощью запускаются каталитические циклы окислительной трансформации, в которых используются минимальные количества посредников — медиаторов. Таким образом, популярность электроорганического синтеза в последние годы растет, и синтетическая органическая электрохимия переживает бурное возрождение [2–5].

Окисление спиртов до карбонильных соединений и функциональных производных карбоновых кислот является одним из привлекательных направлений органического электросинтеза. Получаемые целевые продукты имеют разнообразное техническое приложение, начиная от топливных элементов и заканчивая производством мономеров, полимеров и тонким органическим синтезом [6–8].

Нитрокислые радикалы (НР) ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (ТЕМРО) достаточно давно и успешно применяются в качестве реагентов и/или катализаторов в различных процессах, в том числе в окислении спиртов и других

¹ По материалам XX Всероссийского Соповещания “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

органических соединений [9–11]. Успех использования НР обусловлен их уникальными окислительно-восстановительными свойствами [10, 12, 13]. Известно, что НР подвергаются обратимому одноэлектронному окислению до соответствующих оксоаммониевых катионов (ОК), которые являются эффективными окислителями органических субстратов [14, 15]. Разработаны каталитические системы на основе НР, способные превращать спирты в карбонильные соединения и различные производные кислот [10, 11, 15–17]. Один из наиболее важных подходов к управлению селективностью трансформации спиртов базируется на разработке и использовании медиаторных систем на основе НР, направляющих реакцию по пути образования альдегидов, кетонов, кислот, сложных эфиров, амидов и других целевых продуктов [11, 15–18]. В этом отношении электромедиаторные системы являются наиболее перспективными, так как их использование открывает быстрый и прямой доступ к новым структурам благодаря уникальной реакционной способности и селективному действию электрогенерируемых медиаторов [10, 13].

Альдегиды и кетоны являются востребованными веществами в различных отраслях промышленности, в том числе в производстве фармацевтических препаратов, пищевых добавок, красителей и других химических продуктов [8, 19, 20]. Однако, для первичных спиртов недостаточная селективность окисления является общей проблемой, связанной с тенденцией альдегидов к дальнейшему превращению в карбоновые кислоты [11, 21]. Поэтому разработка каталитических и/или медиаторных систем, позволяющих избирательно окислять спирты до альдегидов, продолжает привлекать пристальное внимание исследователей [20, 22].

Несмотря на самостоятельное использование ТЕМРО для каталитического окисления спиртов, широко исследуются системы ТЕМРО с различными добавками (сокатализаторами), позволяющими интенсифицировать процесс окисления. В качестве добавок чаще всего используют различные соединения меди [23], бромид-ионы [24, 25] и др. [10, 22, 26]. В нашей ранней работе [27] в качестве сокатализатора мы предложили использовать йодид-ион и разработали двухмедиаторную систему на основе НР ряда ТЕМРО – 4-ацетамидо-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (4-АсNH-ТЕМРО) и йодида калия (КИ) для электрокаталитического окисления спиртов до карбонильных соединений. В процессе исследований было замечено образование минорных количеств карбоновых кислот и/или их функциональных производных. Это обстоятельство побудило нас к детальному изучению возможностей предложенной нами каталитической системы в рамках непрямого электрохимического окисления (ЭХО) спиртов.

Цель данной работы заключалась в разработке универсальной каталитической системы на основе НР/КИ и подтверждении возможности ее использования не только для электросинтеза карбонильных соединений, но и функциональных производных карбоновых кислот: сложных эфиров, ангидридов, нитрилов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4-АсNH-ТЕМРО и другие реактивы были приобретены у Sigma-Aldrich и использовались без дополнительной очистки.

Газовую хромато-масс-спектрометрию (ГХ-МС) осуществляли на хроматографе Agilent 7890A, снабженном масс-селективным детектором Agilent 5975C (ЭУ, 70 эВ) и капиллярной колонкой НР-5MS. Для идентификации пиков полученных хроматограмм масс-спектры анализируемых веществ сравнивали с масс-спектрами библиотеки NIST. Управление прибором, сбор и обработку данных осуществляли при использовании пакета программ MSD ChemStation. Для количественного анализа использовали площади пиков анализируемых веществ, которые измеряли при помощи автоинтегратора в программе MSD ChemStation.

Высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) проводили с использованием системы Agilent 1260 Infinity LC, оборудованной колонкой Eclipse PAK с обращенной фазой (250×4.6 мм) и длиной волны обнаружения 284 нм. Мобильная фаза состояла из ацетонитрила и воды ($V:V = 70:30$), скорость подачи – 0.5 мл мин^{-1} , температура в колонке 30°C . Хроматографические методы анализа подробно описаны в работах [28, 29].

Тонкослойную хроматографию (ТСХ) выполняли на оксиде алюминия второй степени активности по Брокману или пластинках Silufol UV-254, элюент – хлористый метилен, проявитель – пары йода.

ЯМР-спектры ^1H и ^{13}C регистрировали на приборе Bruker DRX 500 с частотой 500 и 125 МГц соответственно в CDCl_3 или DMSO.

ИК-спектры (ATR-IR) регистрировали на ИК-фурье-спектрометре “Varian 640” (“Varian”, США) в интервале $650\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$.

Температуры плавления определяли капиллярным методом на приборе ПТП.

Общая (базовая) методика окисления спиртов до карбонильных соединений

Электролиз проводили в бездиафрагменном электролизере емкостью 150 мл, снабженном водяной рубашкой охлаждения, механической мешалкой и термометром. Анод и катод платиновые

пластинки, площадь анода — 20 см², площадь катода — 10 см². Температура электролита 20–25°C.

В электролизер помещали 0.04 моль спирта, 0.004 моль пиридинового основания (пиридин, 2,6-лутидин или коллидин), 0.004 моль (0.85 г) 4-АсNH-ТЕМПО, растворенных в 40 мл хлористого метилена и раствор 0.06 моль (5.0 г) гидрокарбоната натрия и 0.008 моль (1.37 г) KI в 80 мл дистиллированной воды (рН водной фазы 8.6). Синтез проводили при плотности тока 0.05 А/см² (сила тока 1 А) и заканчивали после пропускания 2–2.2 F электричества в расчете на спирт. После окончания синтеза электролит обрабатывали насыщенным раствором тиосульфата натрия (20 мл) для удаления избытка йода (йодкрахмальная проба). Водный и органический слой разделяли. Водный слой экстрагировали хлористым метиленом (2 × 20 мл), органические вытяжки объединяли, сушили безводным Na₂SO₄, далее анализировали на содержание карбонильного соединения методом ГХ-МС. Содержание 2,5-диформилфурана анализировали методом ВЭЖХ.

Для выделения альдегидов или кетонов органический слой обрабатывали двойным объемом свежеприготовленного раствора гидросульфита натрия, который готовили следующим образом: 0.1 моль (12.6 г) сульфита натрия, растворяли в 50 мл воды и добавляли 0.12 моль (7.1 мл) концентрированной уксусной кислоты. Полученную смесь перемешивали в течение 15 мин и оставляли на ночь. На следующий день смесь охлаждали (до +10°C), выпавшие кристаллы гидросульфитного производного отделяли фильтрованием и дополнительно промывали на фильтре эфиром (2 × 15 мл) и высушивали на воздухе. Выход карбонильных соединений в пересчете на гидросульфитное производное составлял 75–85%. Строение всех полученных соединений подтверждено данными ЯМР-спектроскопии. Спектральные характеристики полученных продуктов идентичны описанным в литературе [29].

Выделение 2,5-диформилфурана, полученного окислением 5-гидрокси-метилфурфурола (5-ГМФ), проводили без образования гидросульфитного производного. Для этого органические вытяжки объединяли, промывали разбавленным раствором HCl (3%) для удаления пиридинового основания, а затем водой (2 × 10 мл) и сушили безводным Na₂SO₄. Растворитель отгоняли, остаток перекристаллизовывали и получали 4.7 г светло-желтых кристаллов (выход 75%), $T_{пл.}$ 109–110°C (H₂O) [28, 29]. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 9.83 (с, 2H, CHO); 7.33 (с, 2H, =CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 179.21 (CHO), 154.15 (=C), 119.42 (=CH). Масс-спектр (ESI), m/z : 147.0045 [M + Na]⁺. C₆H₄O₃. Вычислено: 147.0053, Δ = 5.4 м.д.

Общая методика окисления спиртов до симметричных сложных эфиров

Синтез сложных эфиров проводили аналогично предыдущей “базовой” методике, в качестве пиридинового основания использовали пиридин (Py), количество пропущенного электричества увеличили до 4 F в зависимости от строения исходного спирта. После окончания синтеза электролит обрабатывали аналогично описанию в предыдущей “базовой” методике. Отделенный органический слой анализировали на содержание сложного эфира методом ГХ-МС.

Общая методика окисления спиртов до ангидридов кислот

Синтез ангидридов проводили аналогично “базовой” методике, но в качестве пиридинового основания использовали 2,6-лутидин и количество пропущенного электричества увеличили до 5–6 F в зависимости от строения исходного спирта. После окончания синтеза электролит обрабатывали аналогично описанию в “базовой” методике. Отделенный органический слой анализировали на содержание ангидрида методом ГХ-МС (см. табл. 4).

Количественно выход образующихся ангидридов дополнительно подтвердили косвенным путем, выделив их в виде амидов соответствующих кислот. Например, для выделения амида октановой кислоты к органическому слою добавляли 0.16 моль аммиака (20–25%-ный раствор). Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин и экстрагировали этилацетатом (4 × 20 мл). Объединенные органические вытяжки сушили безводным Na₂SO₄. Этилацетат упаривали в ротационном испарителе, а остаток перекристаллизовывали, $T_{пл.}$ 105–107°C (H₂O) [30], выход октанамида — 70%. Структуру полученного амида октановой кислоты подтвердили с помощью метода ГХ-МС- и ЯМР-спектроскопии.

Для обнаружения и выделения октановой кислоты водный слой электролита обрабатывали разбавленной соляной кислотой до pH 3–4 и экстрагировали эфиром (2 × 20 мл). Эфирные вытяжки объединяли, растворитель удаляли и при охлаждении получали кристаллы октановой кислоты $T_{пл.}$ 16–18°C ((C₂H₅)₂O); температура кипения октановой кислоты 237–239°C [30].

Общая методика окисления спиртов до нитрилов

Синтез нитрилов проводили аналогично “базовой” методике, в качестве пиридинового основания использовали 2,6-лутидин или коллидин, перед началом электролиза добавляли источник азота (соотношение спирт : источник азота равно

1 : 1.2), количество пропущенного электричества составляло 4–4.5 F в зависимости от строения исходного спирта. Лучшие результаты были получены при использовании в качестве источника азота йодида аммония. После окончания синтеза электролит обрабатывали аналогично описанию в “базовой” методике. Отделенный органический слой анализировали на содержание нитрилов методом ГХ-МС.

Для выделения нитрилов органический слой упаривали до 5 мл и подвергали очистке при помощи колоночной хроматографии. Колонку размером 20 × 200 мм заполняли силикагелем (Silica Gel 60 (фр. 40–60 мкм)), в качестве элюента использовали смесь этилацетата с гексаном (1 : 15). Полноту очистки контролировали методом ТСХ. Подтверждение строения полученных нитрилов

проводили с помощью спектральных методов (ЯМР и ИК). Спектральные характеристики полученных продуктов идентичны описанным в литературе [30, 31].

Обнаружение и выделение кислот проводили как в описанной выше методике получения ангидридов кислот.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Непрямое электрокаталитическое превращение спиртов (1) в карбонильные соединения (4) и различные функциональные производные кислот (симметричные сложные эфиры (5), ангидриды (6), нитрилы (7)) в присутствии НР (2) и пиридиновых оснований (3) в общем виде представлено на схеме 1.

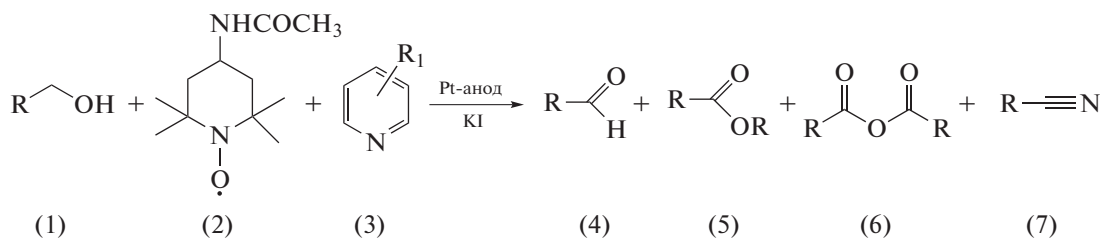


Схема 1. Однореакторное не прямое электроокисление спиртов.

Как показали наши исследования, состав продуктов окислительного превращения спиртов зависит от количества пропущенного электричества, используемого пиридинового основания и наличия или отсутствия источника азота.

Электроокисление спиртов (1) в двухфазной системе хлористый метилен–водный раствор гидрокарбоната натрия в присутствии каталитической системы 4-АсNH-ТЕМРО/КІ (2) приводит к образованию соответствующих карбонильных соединений [27]. В предложенных условиях альдегиды и кетоны были получены с высоким выходом по веществу (80–95%) после пропускания 4 F электричества, однако выход по току не превышал 40–47%. В этой же работе [27] был описан предполагаемый механизм окисления спиртов до карбонильных соединений разработанной двухмедиаторной каталитической системой 4-АсNH-ТЕМРО/КІ.

В более поздней работе [28] мы провели и описали ЦВА-исследования на Pt-электроде и установили, что потенциал окисления иодид-иона в растворе 0.1 M NaHCO₃ (pH 8.6) 0.35 В, а 4-АсNH-ТЕМРО 0.66 В (относительно Ag/Ag⁺). Следовательно, легче протекает окисление иодид-иона (I[–]) до йода (I₂), который далее окисляет 4-АсNH-ТЕМРО до 4-АсNH-ТЕМРО⁺. Последний в свою очередь окисляет спирт до карбо-

нильного соединения, а сам восстанавливается до 4-АсNH-ТЕМРОН, который может превращаться в исходный 4-АсNH-ТЕМРО различными способами (реакция пропорционального распределения с 4-АсNH-ТЕМРО⁺, взаимодействие с активными формами йода и/или окисление на аноде). Йод является более мягким окислителем, чем хлор или бром, и не вызывает галогенирование и глубокое окисление чувствительных субстратов [32]. Благодаря этому повышается селективность как химического, так и непрямого ЭХО спиртов до карбонильных соединений [28, 29]; избыток йода, не вступившего в реакцию, может быть легко удален тиосульфатом. Кроме того, при использовании разработанной каталитической системы первичные и вторичные спирты жирного ряда окислялись примерно с одинаковыми скоростями, в отличие от бромидсодержащих систем, где первичные спирты превращались в карбонильные соединения с большими скоростями [24]. Также нами было установлено, что в отсутствие КІ электрокаталитическое окисление спиртов в двухфазной системе только в присутствии НР протекало в 1.5–2 раза медленнее, например выход октанала в препаративном электрохимическом синтезе, по данным ГХ-МС, после пропускания 2.2 F составил 31%, а в присутствии НР и КІ – 64%. ЦВА-исследования также показали, что при добавлении КІ к систе-

Таблица 1. Непрямое электрохимическое окисление спиртов до карбонильных соединений каталитической системой 4-АсNH-ТЕМРО/иодид калия^а

№ п/п	Спирт	Выход карбонильного соединения, (%) ^б после пропускания 2.2 F		Выход по току, %
		в отсутствие Ру	в присутствии Ру	
1	Бутанол-1	42	85	77
2	Пентанол-1	47	89	80
3	Гексанол-1	51	82	74
4	Гептанол-1	49	80	72
5	Октанол-1	64	96	86
6	Нонанол-1	51	81	73
7	2-Фенилэтанол	42	80	72
8	Бензиловый	68	100	90
9	4-Метоксибензиловый	53	91	82
10	4-Бромбензиловый	50	87	78
11	4-Изопропилбензиловый	51	93	84
12	3,4-Диметоксибензиловый	52	95	85
13	4-Нитробензиловый	49	83	73
14	4-Фторбензиловый	42	81	73
15	2-Гидроксиметилтиофен	62	89	80
16	5-Гидроксиметилфурфурол	54 ^в	75 ^в	68
17	Циклогексанол	46	86	77
18	Циклогептанол	48	87	79
19	1-Фенил-2-пропанол	43	83	75
20	Гептанол-2	39	80	72
21	Гексанол-2	42	78	70

^а Условия реакции приведены в общей методике окисления спиртов до карбонильных соединений.^б Согласно данным ГХ-МС.^в Согласно данным ВЭЖХ.

ме, содержащей спирт и НР, каталитический ток возрастает в 10–12 раз [28]. Таким образом, двухмедиаторная система 4-АсNH-ТЕМРО/КІ показала большую эффективность по сравнению с мономедиаторными системами на основе только НР или КІ. Тем не менее, при использовании этой системы для превращения спиртов в карбонильные соединения оставалась проблема низкого выхода продуктов по току [27, 28], которую предстояло решить.

Авторами [15] было показано, что на скорость и селективность реакции химического окисления спиртов в присутствии НР или ОК, образующихся из оксоаммониевых солей (ОС), существенно влияет добавка основания, в том числе и пиридинового ряда. Основание либо способствует ионизации спирта с образованием алкоксида, который быстро взаимодействует непосредственно с окислителем — ОК, либо участвует в образовании

энергетически выгодного промежуточного комплекса с ОК, что ведет к ускорению процесса в целом. Проведенные нами предварительные ЦВА-исследования показали, что добавка Ру к предлагаемой двухмедиаторной системе 4-АсNH-ТЕМРО/КІ также приводила к росту каталитических токов на ЦВА.

На основании вышесказанного представляло интерес системное исследование влияния пиридиновых оснований на скорость непрямого ЭХО спиртов до карбонильных соединений. Мы установили, что наличие Ру в электролите в количестве 10 мол. % повышает скорость процесса и соответственно увеличивает выход по току карбонильных соединений практически в 2 раза по сравнению с экспериментами без Ру (табл. 1). Альдегиды и кетоны образуются с выходом по веществу 75–100% и току 68–90% после пропускания 2–2.2 F электричества (табл. 1).

Таблица 2. Влияние пиридиновых оснований на не прямое электрохимическое окисление модельных спиртов до карбонильных соединений каталитической системой 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил/иодид калия^а

№ п/п	Пиридиновое основание	Выход карбонильного соединения, (%) ^б , после пропускания 2.2 F электричества				
		октанол-1	2-фенил-этанол	4-бром-бензиловый спирт	5-гидрокси-метилфур-фурол ^в	1-фенил-2-пропанол
1	Пиридин	92	80	87	75	78
2	2,6-Диметилпиридин (2,6-лутидин)	96	82	85	86	80
3	4-Ацетилпиридин	91	77	83	72	75
4	2-Метил-5-этилпиридин	90	78	81	80	76
5	2,4,6-Триметилпиридин (коллидин)	98	85	86	96	84

^а Условия реакции приведены в общей методике окисления спиртов до карбонильных соединений.

^б Согласно данным газовой ГХ-МС.

^в Согласно данным ВЭЖХ.

Далее была исследована эффективность воздействия других пиридиновых оснований (2,6-диметилпиридин (2,6-лутидин); 4-ацетилпиридин; 2-метил-5-этилпиридин; 2,4,6-триметилпиридин (коллидин)) в сравнении с Ру на скорость непрямого ЭХО модельных спиртов. В результате было установлено промотирующее действие пиридиновых оснований (Ру; 2,6-лутидина; 4-ацетилпиридина; 2-метил-5-этилпиридина; коллидина) на медиаторное ЭХО спиртов различных рядов (алифатических, циклических, ароматических, гетероциклических) (табл. 2).

Существенных различий в промотирующем действии изученных пиридиновых оснований на окисление спиртов до карбонильных соединений не наблюдалось (табл. 2). За исключением “чувствительного” к окислению субстрата — 5-ГМФ, для которого лучшие результаты были получены в присутствии 2,6-лутидина или коллидина. Протекторное действие 2,6-лутидина или коллидина при электрохимическом окислении 5-ГМФ требует дальнейших исследований.

Промотирующее действие Ру и других пиридиновых оснований на химическое окисление спиртов в присутствии НР, согласно литературным данным, заключается в образовании промежуточного комплекса между пиридиновым основанием, ОК и спиртом [15]. Образование комплекса способствует быстрому переносу от спирта протона на пиридиновое основание с образованием катиона пиридиния и гидрид-иона на ОК с образованием соответствующего гидроксиламина. Авторами работы [33] при изучении механизма окисления спиртов стехиометрическим количеством ОС с помощью метода DFT показана принципиальная возможность реализации подобного механизма с переносом гидрид-иона. Мы полагаем, что подобный механизм реализуется и в случае непрямого ЭХО спиртов в присутствии НР и пиридиновых оснований.

Предполагаемый механизм промотирующего действия пиридинового основания на ЭХО спиртов до карбонильных соединений каталитической системой НР/КИ представлен на схеме 2.

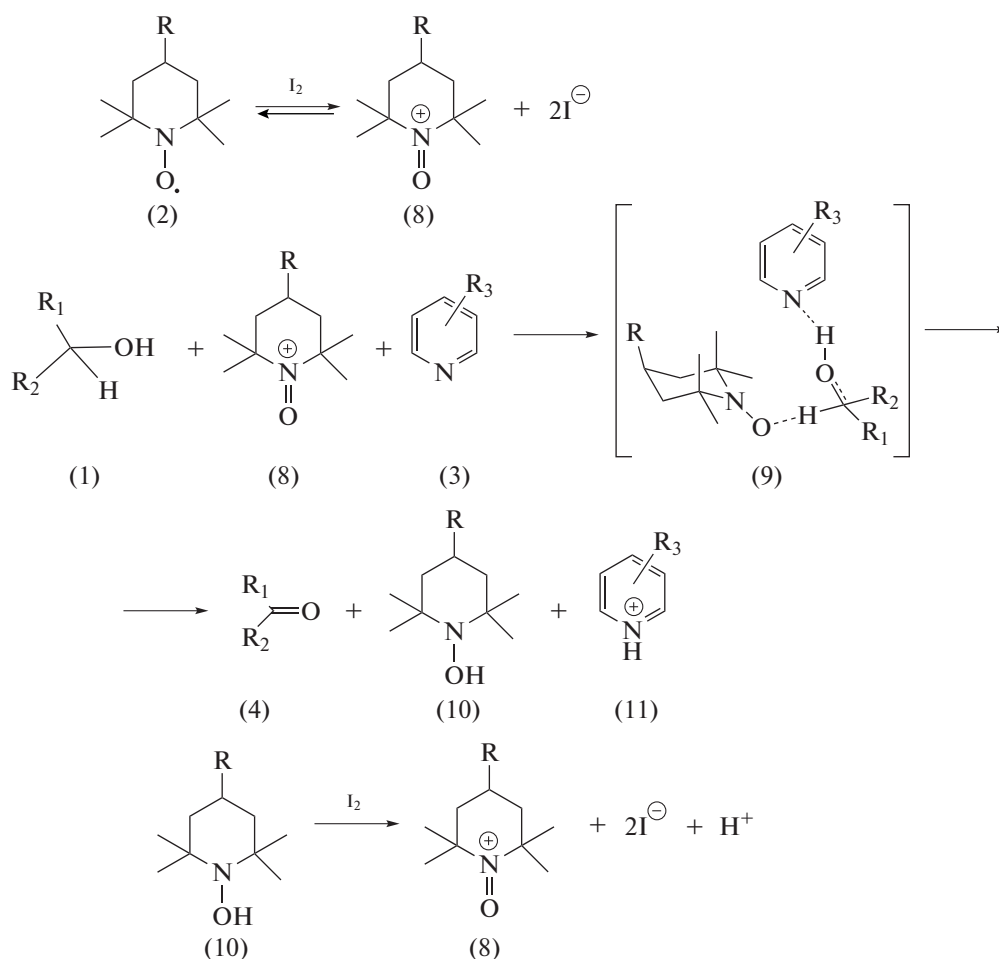


Схема 2. Механизм промотирующего действия пиридинового основания на процесс непрямого ЭХО спиртов до карбонильных соединений.

Реакция протекает ступенчато. На аноде в результате окисления иодид-иона образуется молекулярный йод (вблизи анода могут существовать и другие формы йода (йод-радикал, ион-йодония)). Йод окисляет НР (2) до ОК (8), который в свою очередь образует промежуточный комплекс (9) со спиртом (1) и пиридиновым основанием (3). В результате распада (9) образуется карбонильное соединение (4), гидроксилламин (10) и соль пиридинового основания (11). При окислении (10) йодом регенерируется (8), таким образом каталитический цикл замыкается. Следует отметить, что в результате окисления (10) на аноде может регенерироваться исходный НР (2). Представленный на схеме 2 предполагаемый механизм превращения спиртов в карбонильные соединения объясняет роль йода, НР и пиридинового основания в окислительной трансформации спиртов в карбонильные соединения.

Таким образом, в результате проведенных исследований нами установлено, что добавка каталитического количества пиридинового основания (10 мол. %) к реакционной среде ускоряет не-

прямое ЭХО спиртов различных рядов и при пропуске практически теоретического количества электричества (2–2.2 F) в расчете на исходный субстрат основными продуктами являются карбонильные соединения с выходом до 98% (табл. 2).

Как сказано выше, при ЭХО спиртов жирного ряда было замечено образование минорных количеств соответствующих симметричных сложных эфиров (5–7% по данным ГХ-МС). Известна ранняя работа [34] по непрямо ЭХО спиртов до карбонильных соединений в водно-органической среде в присутствии двухмедиаторной каталитической системы, содержащей 1 мол. % НР ряда ТЕМПО и 25 мол. % бромид калия. Но при снижении количества НР до 0.2 мол. % были получены симметричные сложные эфиры с выходом по веществу до 75%. Современные работы по ЭХО спиртов до сложных эфиров практически отсутствуют. В то же время имеются исследования по химическому превращению активированных спиртов в симметричные сложные эфиры под действием ОС в присутствии Ру [14, 15, 17].

Однако, нами установлено, что химическое окисление не только активированных спиртов каталитической системой 4-АсNH-ТЕМРО/ I_2 /Ру приводит к образованию соответствующих симметричных сложных эфиров с выходом до 70% [35]. Но при использовании разработанной каталитической системы 4-АсNH-ТЕМРО/КI/Ру в условиях ЭХО спиртов варьирование количества катализатора (1–10 мол. %), количества пропущенного электричества (3–4 F) и Ру (до 50 мас. %) не привело к существенному повышению выхода симметричных сложных эфиров. Последние были получены только из спиртов жирного и жирно-ароматического ряда с выходом по веществу 15–35%. Возможно, низкий выход эфиров связан с их гидролизом в реакционной среде и последующими превращениями образующихся кислот, например, в соответствующие ангидриды. Известно, что окисление спиртов ОС сопровождается образованием соответствующих кислот даже при незначительном изменении условий реакции [11]. Следует отметить, что при длительном электролизе (4–6 F) минорные количества кислот (3–5 мас. %) были также зарегистрированы и выделены из водного слоя электролита при получении нитрилов и ангидридов кислот с помощью предложенной нами системы.

Однореакторное превращение спиртов или альдегидов в ангидриды соответствующих кислот

несомненно представляет синтетический интерес. Известно окислительное превращение только альдегидов в смешанные ангидриды в ацетонитриле в присутствии НР, пивалиновой кислоты и Ру [36]. Описано получение симметричных ангидридов, но только из ароматических альдегидов под действием гидропероксида *трет*-бутила в присутствии четвертичных солей аммония в органическом растворителе [37]. Сведения о прямом превращении спиртов в присутствии НР или ОС в симметричные ангидриды кислот отсутствуют.

Мы осуществили однореакторное не прямое ЭХО спиртов жирного ряда в ангидриды соответствующих кислот с выходом до 80% в двухфазной системе хлористый метилен–водный раствор гидрокарбоната натрия с помощью каталитической системы 4-АсNH-ТЕМРО/КI/пиридиновое основание (схемы 1 и 3) [38]. Насколько известно, предложенный нами метод – это первый случай электрокаталитического превращения спиртов в ангидриды кислот. Состав продуктов реакции зависел от количества пропущенного электричества и природы пиридинового основания (табл. 3). На примере модельного спирта было показано, что лучшим сокатализатором в реакции непрямого ЭХО октанола-1 до ангидрида октановой кислоты является 2,6-лутидин (табл. 3).

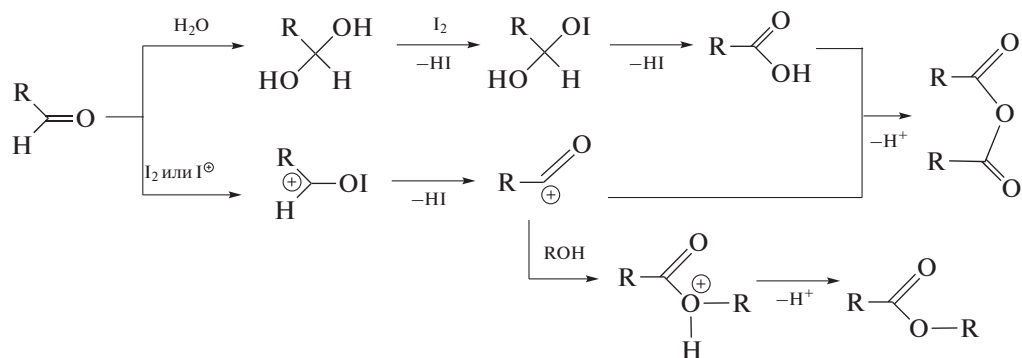


Схема 3. Предполагаемый механизм образования из альдегидов симметричных сложных эфиров и ангидридов кислот с участием электрогенерируемого йода.

С помощью предложенной каталитической системы 4-АсNH-ТЕМРО/КI в присутствии 2,6-лутидина были превращены в соответствующие ангидриды кислот различные спирты жирного и жирно-ароматического ряда (табл. 4).

Относительным недостатком предложенного метода является отсутствие ангидридов при окислении ароматических и гетероароматических спиртов (табл. 4). Возможно, реакция идет через стадию образования сложных эфиров, а как было отмечено выше, именно ароматические и гетеро-

циклические спирты в предлагаемых нами условиях сложных эфиров не образуют.

Более длительное окисление (больше 6–6.5 F электричества) приводит к снижению выхода ангидрида кислоты и появлению в реакционной среде продуктов деструкции и осмоления.

Механизм превращения спиртов в функциональные производные карбоновых кислот требует дополнительного изучения. Достоверно известно только то, что реакция проходит через превращение спиртов в альдегиды (по данным ГХ-МС). Предположительно существенный

Таблица 3. Влияние пиридиновых оснований на не прямое электрохимическое окисление октанола-1 до ангидрида октановой кислоты каталитической системой 4-ацетамидо-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил/иодид калия^а

Пиридиновое основание	Q, F	Выход, % ^б			
		альдегид	сложный эфир	ангидрид	кислота ^в
2,6-Диметилпиперидин (2,6-лутидин)	2	96	4	0	—
	3	81	4	15	—
	4	57	5	38	—
	6	17	2	80	1
2,4,6-Триметилпиперидин (коллидин)	2	96	4	0	—
	3	82	5	12	—
	4	58	6	36	1
	6	16	7	75	2
2-Метил-5-этилпиперидин	2	89	11	0	—
	3	88	7	5	—
	4	80	6	14	2
	6	43	7	46	4

^а Условия реакции приведены в общей методике окисления спиртов до ангидридов кислот.^б Согласно данным ГХ-МС.^в Выход по выделению.**Таблица 4.** Непрямое электрохимическое окисление спиртов до ангидридов кислот 4-ацетамидо-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил/иодид калия в присутствии 2,6-диметилпиперидина^а

Спирт	Состав продуктов реакции после пропускания 6 F, % ^б		
	альдегид	сложный эфир	ангидрид
Гексанол-1	26	6	68
Гептанол-1	25	4	71
Октанол-1	15	5	80
Нонанол-1	22	6	72
2-Фенилэтанол	79	11	10
4-Метоксифенилметанол	98 ^в	0	0
4-Изопропилфенилметанол	99 ^в	0	0
Тиофеновый	97 ^в	0	0
5-Гидроксиметилфурфурол	75 ^г	0	0

^а Условия реакции приведены в общей методике окисления спиртов до ангидридов кислот.^б Согласно данным ГХ-МС.^в Выход по выделению.^г После пропускания 4 F электричества 25% — продукты конденсации.

вклад в образование симметричных сложных эфиров и ангидридов кислот вносит химическая реакция альдегидов, образовавшихся на первой стадии каталитического окисления, с молекулярным йодом, электрогенерируемым на аноде из иодид-аниона (схема 3). Вероятно, в водном растворе альдегид переходит в гидратированную форму, которая может взаимодействовать как с молекулярным йодом, так и с другими его форма-

ми, например с ионом иодония, который может быть стабилизирован в виде комплекса с пиридиновым основанием [39]. Расход достаточно большого количества йода (~2 экв.) для превращения спирта в сложный эфир или ангидрид, по-видимому, и объясняет необходимость дополнительного количества электричества (4–6 F, по сравнению с 2–2.2 F, расходуемыми на образование альдегида). Следует отметить, что образование

Таблица 5. Влияние структуры пиридинового основания и источника азота на превращение октанола-1 в октанитрил^а

Реагенты		Выход нитрила (%) после пропускания 4 F ^б	
источник азота	пиридиновое основание	нитрил	альдегид
Гидроксиламин соляно-кислый	—	30	70
	Пиридин	63	37
	2,6-Диметилпиридин	70	30
	2,4,6-Триметилпиридин	68	32
Фторид аммония	—	24	76
	Пиридин	74	26
	2,6-Диметилпиридин	88	12
	2,4,6-Триметилпиридин	87	13
Хлорид аммония	—	17	83
	Пиридин	58	42
	2,6-Диметилпиридин	70	30
	2,4,6-Триметилпиридин	65	35
Йодид аммония ^в	—	62	38
	Пиридин	95	—
	2,6-Диметилпиридин	99	—
	2,4,6-Триметилпиридин	97	—

^а Условия реакции приведены в общей методике окисления спиртов до нитрилов кислот.^б Согласно данным ГХ-МС.^в Используется только NH₄I (0.04 моль) без KI.

сложных эфиров из спиртов под действием молекулярного йода достаточно хорошо изучено [40]. Но в отличие от работы [40], где йод используется в избытке (1.2–3 экв.), в предложенном нами способе йод генерируется на аноде из каталитического количества йодида калия.

Органокаталитическое получение нитрилов из спиртов или альдегидов является альтернативным направлением по отношению к традиционным синтезам, протекающим в достаточно жестких условиях. Известно, что для получения нитрилов из спиртов или альдегидов можно использовать стехиометрическое количество ОС [41] или каталитическое количество НР при наличии источника азота, например ацетата аммония, аммиака, солей аммония или др. [42–44]. Наибольшее количество работ посвящено химическим методам трансформации спиртов или альдегидов в нитрилы [44, 45]. Особый интерес как более экологичный метод представляет электрокаталитическое превращение [18, 46–48], но практически все работы по электрохимическому получению нитрилов посвящены превращению ароматических субстратов [47, 48]. Ароматические нитрилы были получены с хорошими выходами (62–95%). Примеры получения нитрилов из спиртов жирного и жирно-ароматического ряда практически отсутствуют [48].

В предлагаемом нами электрохимическом способе получения нитрилов из спиртов за основу взята та же разработанная ранее каталитическая система 4-АсNH-ТЕМРО/KI [27]. Важным отличием предлагаемой системы является использование источников азота — солянокислого гидроксиламина [49] или солей аммония. Данный метод синтеза нитрилов не требует применения токсичных реагентов, позволяет избежать использования NH₃, молекулярного йода и агрессивных окислителей, выполняется в мягких условиях в одном реакторе без выделения промежуточных продуктов и позволяет получать нитрилы из спиртов различных рядов с хорошим или отличным выходом.

Насколько нам известно, однореакторное ЭХО спиртов в нитрилы в водно-органической среде ранее не описывалось. В качестве модельного субстрата мы использовали октанол-1 и изучили влияние структуры пиридиновых оснований и разных источников азота на не прямое ЭХО субстрата в октанитрил (табл. 5). Состав продуктов реакции менялся в зависимости от источника азота и количества пропущенного электричества. Природа пиридинового основания не оказывала существенного влияния на выход нитрила. Согласно полученным данным, после пропускания 4 F электричества при использовании в качестве

источника азота иодида аммония (NH_4I) и в качестве сокатализатора любого из изученных пиридиновых оснований основным продуктом прямого ЭХО октанола-1 являлся октанитрил с высоким выходом по веществу (до 99%) (табл. 5).

Предположительно образование нитрила происходит в объеме электролита из соответствующего имина (в случае соли аммония) или оксима (в случае $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$), которые в свою очередь получают в результате взаимодействия альдегида (4) и источника азота. Альдегид (4) образуется в электролите вблизи поверхности анода при окислении спирта ОК (8), который является продуктом взаимодействия 4-АсNH-ТЕМРО (2) с йодом, генерируемым на аноде (схема 2). Использование двухфазной системы способствует переходу промежуточных соединений и продукта реакции в органическую фазу и препятствует процессу быстрого окисления альдегида до карбоновой кислоты.

Следует отметить, что образование нитрила из имина происходит более эффективно, чем из оксима, вследствие того, что предложенная каталитическая система, содержащая НР и пиридиновое основание, обладает более высокой дегидрирующей, чем дегидратирующей способностью. Поэтому галогениды аммония, используемые в качестве источников азота, позволяют получать нитрилы с более высоким выходом. Кроме того, NH_4I легко доступен и подходит для получения *in situ* как NH_3 в результате гидролиза в щелочной среде, так и йода на аноде, вместо использования раствора аммиака или насыщенного аммиаком органического растворителя и молекулярного I_2 [48].

Предложенный нами электрохимический метод получения нитрилов оказался очень эффективным, поскольку позволил избежать использования токсичных реагентов, металлсодержащих катализаторов и опасных окислителей. Метод однореакторного прямого ЭХО спиртов до нитрилов был апробирован на примере спиртов жирного, жирно-ароматического, ароматического и гетероциклического рядов (табл. 6).

Наилучшие результаты достигнуты при окислении спиртов жирного ряда в присутствии NH_4I и 2,6-лутидина (табл. 6). В водной фазе электролита обнаружено незначительное количество соответствующих карбоновых кислот (3–5%). В большинстве случаев максимальное количество нитрила зафиксировано после пропускания 4 F и в зависимости от структуры исходного спирта составляет 17–70% (в присутствии $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) [49] и 80–99% (в присутствии NH_4I). Ароматические и жирно-ароматические спирты в исследованных условиях превращаются в нитрилы несколько медленнее (после пропускания 4.5 F), чем спирты жирного ряда (табл. 6). Следует отметить, что 5-ГМФ вследствие своей неустойчиво-

Таблица 6. Непрямое электрохимическое окисление спиртов до нитрилов системой 4-ацетиамидо-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил/йодид аммония в присутствии 2,6-лутидина^а

Спирт	Состав продуктов реакции после пропускания 4 F, (%) ^б	
	альдегид	нитрил
Гексанол-1	—	98
Гептанол-1	—	96
Октанол-1	—	99
Нонанол-1	—	95
2-Фенилэтанол	10	90 ^в
Бензиловый	—	95
п-Метоксибензиловый	19	81 ^в
п-Бромбензиловый	16	84 ^в
Тиофеновый	41	58 ^в
5-Гидроксиметилфурфурол	50	15 ^г

^а Условия реакции приведены в общей методике окисления спиртов до нитрилов кислот.

^б Согласно данным ГХ-МС.

^в После пропускания 4.5 F электричества.

^г Остальное 35% — неидентифицированные продукты окисления.

сти к действию йода и к длительному электролизу в предлагаемых условиях частично подвергался полимеризации, что привело к низкому выходу соответствующего нитрила (табл. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных исследований разработана эффективная универсальная каталитическая система 4-АсNH-ТЕМРО/KI/пиридиновое основание для прямого ЭХО спиртов. Использование в качестве сокатализатора — пиридина, 2,6-лутидина или коллидина позволило после пропускания 2–2.2 F получить из спиртов жирного, жирно-ароматического, ароматического и гетероциклического рядов карбонильные соединения с высоким выходом по веществу и току (до 90–100%). В присутствии пиридина, но при увеличении количества пропущенного электричества до 4 F удалось превратить спирты жирного и жирно-ароматического ряда в сложные эфиры с выходом по веществу до 35%. Замена пиридина на 2,6-лутидин или коллидин привела после пропускания 5–6 F к получению ангидридов кислот с выходом до 80%. В присутствии 2,6-лутидина и источника азота — иодида аммония спирты различных рядов были превращены после пропускания 4–4.5 F в нитрилы с высоким выходом по веществу (до 99%).

БЛАГОДАРНОСТИ

Данную статью мы посвящаем памяти нашего научного руководителя и коллеги доктора химических наук, профессора Кагана Ефима Шоломовича.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования “Нанотехнологии” Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) им. М.И. Платова при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00177).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cernansky, R., Chemistry: green refill., *Nature*, 2015, vol. 519, no. 7543, p. 379.
<https://doi.org/10.1038/NJ7543-379A>
- Kärkäs, M.D., Electrochemical strategies for C–H functionalization and C–N bond formation, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, vol. 47, no. 15, p. 5786.
<https://doi.org/10.1039/c7cs00619e>
- Waldvogel, S.R. and Janza, B., Renaissance of electrosynthetic methods for the construction of complex molecules, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2014, vol. 53, no. 28, p. 7122.
<https://doi.org/10.1002/anie.201405082>
- Wiebe, A., Gieshoff, T., Möhle, S., Rodrigo, E., Zirbes, M., and Waldvogel, S.R., Electrifying Organic Synthesis, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2018, vol. 57, no. 20, p. 5594.
<https://doi.org/10.1002/anie.201711060>
- Yan, M., Kawamata, Y., and Baran, P.S., Synthetic organic electrochemical methods since 2000: on the verge of a renaissance, *Chem. Rev.*, 2017, vol. 117, no. 21, p. 13230.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00397>
- Trincado, M., Banerjee, D., and Gruetzmacher, H., Molecular catalysts for hydrogen production from alcohols, *Energy & Environmental Sci.*, 2014, vol. 7, no. 8, p. 2464.
<https://doi.org/10.1038/ncomms7859>
- Cha, H.G. and Choi, K.-S., Combined biomass valorization and hydrogen production in a photoelectrochemical cell, *Nature chem.*, 2015, vol. 7, no. 4, p. 328.
<https://doi.org/10.1038/nchem.2194>
- Cantillo, D., Synthesis of active pharmaceutical ingredients using electrochemical methods: keys to improve sustainability, *Chem. Commun.*, 2022, vol. 58, no. 5, p. 619.
<https://doi.org/10.1039/d1cc06296d>
- Rafiee, M., Miles, K.C., and Stahl, S.S., Electrocatalytic Alcohol Oxidation with TEMPO and Bicyclic Nitroxyl Derivatives: Driving Force Trumps Steric Effects, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137, no. 46, p. 14751.
<https://doi.org/10.1021/jacs.5b09672>
- Nutting, J.E., Rafiee, M., and Stahl, S.S., Tetramethylpiperidine N-Oxyl (TEMPO), Phthalimide N-Oxyl (PINO), and Related N-Oxyl Species: Electrochemical Properties and Their Use in Electrocatalytic Reactions, *Chem. Rev.*, 2018, vol. 118, no. 9, p. 4834.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00763>
- Rafiee, M., Konz, Z.M., Graaf, M.D., Koolman, H.F., and Stahl, S.S., Electrochemical oxidation of alcohols and aldehydes to carboxylic acids catalyzed by 4-acetamido-TEMPO: An alternative to “Anelli” and “Pinnick” oxidations, *ACS Catalysis*, 2018, vol. 8, no. 7, p. 6738.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01640>
- Ciriminna, R., Ghahremani, M., Karimi, B., and Pagliaro, M., Electrochemical alcohol oxidation mediated by TEMPO-like nitroxyl radicals, *Chem. Open*, 2017, vol. 6, no. 1, p. 5.
<https://doi.org/10.1002/open.201600086>
- Manda, S., Nakanishi, I., Ohkubo, K., Yakumaru, H., Matsumoto, K., Ozawa, T., Ikota, N., Fukuzumi, Sh., and Anzai, K., Nitroxyl radicals: electrochemical redox behaviour and structure–activity relationships, *Organic & biomolec. chem.*, 2007, vol. 5, no. 24, p. 3951.
<https://doi.org/10.1039/b714765a>
- Bobbitt, J.M., Brückner, C., and Merbough, N., Oxoammonium–Nitroxide-Catalyzed Oxidations of Alcohols, *Org. Reactions*, 2004, p. 103.
<https://doi.org/10.1002/0471264180.or074.02>
- Bobbitt, J.M., Bartelson, A.L., Bailey, W.F., Hamlin, T.A., and Kelly, Ch.B., Oxoammonium Salt Oxidations of Alcohols in the Presence of Pyridine Bases, *J. Org. Chem.*, 2014, vol. 79, no. 3, p. 1055.
<https://doi.org/10.1021/jo402519m>
- Sheldon, R.A. and Arends, I.W., Organocatalytic oxidations mediated by nitroxyl radicals, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2004, vol. 346, no. 9–10, p. 1051.
<https://doi.org/10.1002/adsc.200404110>
- Merbough, N., Bobbitt, J.M., and Brückner, C., Oxoammonium Salts. 9. Oxidative Dimerization of Polyfunctional Primary Alcohols to Esters. An Interesting β Oxygen Effect, *J. Org. Chem.*, 2004, vol. 69, no. 15, p. 5116.
<https://doi.org/10.1021/jo404946lj>
- Chen, Q., Fang, Ch., Shen, Zh., and Li, M., Electrochemical synthesis of nitriles from aldehydes using TEMPO as a mediator, *Electrochem. Commun.*, 2016, vol. 64, p. 51.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.01.011>
- Cha, H.G. and Choi, K.-S., Combined biomass valorization and hydrogen production in a photoelectrochemical cell, *Nat Chem.*, 2015, vol. 7, no. 4, p. 328.
<https://doi.org/10.1038/nchem.2194>
- Ciriminna, R., Pagliaro, M., and Luque, R., Heterogeneous catalysis under flow for the 21st century fine chemical industry, *Green Energy & Environment*, 2021, vol. 6, no. 2, p. 161.
<https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.09.013>
- Tojo, G. and Fernández, M., *Oxidation of primary alcohols to carboxylic acids*. Springer New York: Science +

- Business Media LLC, 2007. 124 p.
<https://doi.org/10.1007/0-387-35432-8>
22. Kopylovich, M.N., Ribeiro, A.P., Alegria, E.C., Martins, N.M., Martins, L.M., and Pombeiro, A.J.L., *Advances in Organometallic Chemistry*. Chapter Three – Catalytic Oxidation of Alcohols: Recent Advances, Massachusetts: Acad. Press, 2015. p. 91–174.
<https://doi.org/10.1016/bs.adomc.2015.02.004>
23. Badalyan, A. and Stahl, S.S., Cooperative Electrocatalytic Alcohol Oxidation with Electron-Proton-Transfer Mediators, *Nature*, 2016, vol. 535, p. 406.
<https://doi.org/10.1038/nature18008>
24. Inokuchi, T., Matsumoto, S., and Torii, S., Indirect Electrooxidation of Alcohols by a Double Mediator System with Two Redox Couples of $[R_2N^+ = O]/R_2NO^\bullet$ and $[Br^\bullet \text{ or } Br^+]/Br^-$ in an Organic-Aqueous Two-Phase Solution, *J. Org. Chem.*, 1991, vol. 56, p. 2416.
<https://doi.org/10.1021/jo00007a031>
25. Inokuchi, T., Liu, P., and Torii, S., Oxidations of Dihydroxyalkanoates to Vicinal Tricarbonyl Compounds with a 4-BzoTEMPO-Sodium Bromite System or by Indirect Electrolysis Using 4-BzoTEMPO and Bromide Ion, *Chem. Lett.*, 1994, vol. 23, p. 1411.
<https://doi.org/10.1002/chin.199507075>
26. Tebben, L. and Studer, A., Nitroxides: Applications in Synthesis and in Polymer Chemistry, *Angewandte Chemie*, 2011, vol. 50, p. 5034.
<https://doi.org/10.1002/anie.201002547>
27. Каган, Е.Ш., Кашпарова, В.П., Жукова, И.Ю., Кашпаров, И.И. Окисление спиртов электрохимически генерируемым иодом в присутствии нитроксильных радикалов. *Журн. прикл. химии*. 2010. Т.83. Вып. 4. С. 693. [Kagan, E.S., Kashparova, V.P., Zhukova, I.Yu., and Kashparov, I.I., Oxidation of alcohols by iodine in the presence of nitroxyl radicals generated electrochemically, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2010, vol. 83, no. 4, p. 745.]
<https://doi.org/10.1134/S1070427210040324>
28. Kashparova, V.P., Klushin, V.A., Leontyeva, D.V., Smirnova, N.V., Chernyshev, V.M., and Ananikov, V.P., Selective Synthesis of 2,5-Diformylfuran by Sustainable 4-acetamido-TEMPO/Halogen-Mediated Electrooxidation of 5-Hydroxymethylfurfural, *Chem. Asian J.*, 2016, vol. 11, no. 18, p. 2578.
<https://doi.org/10.1002/asia.201600801>
29. Kashparova, V.P., Klushin, V.A., Zhukova, I.Yu., Kashparov, I.S., Chernysheva, D.V., Il'chibaeva, I.B., Smirnova, N.V., Kagan, E.Sh., and Chernyshev, V.M., A TEMPO-like nitroxide combined with an alkyl-substituted pyridine: An efficient catalytic system for the selective oxidation of alcohols with iodine, *Tetrahedron Letters*, 2017, vol. 58, no. 36, p. 3517.
<https://doi.org/10.1016/J.TETLET.2017.07.088>
30. Hayness, W.M., Lide, D.R., and Bruno, T.J., *Handbook of chemistry and physics*, USA: CRC Press Taylor & Francis Group, 2014. 2666 p. <http://www.crcpress.com>
31. Kim, J. and Stahl, S.S., Cu/nitroxyl-catalyzed aerobic oxidation of primary amines into nitriles at room temperature, *ACS catalysis*, 2013, vol. 3, no. 7, p. 1652.
<https://doi.org/10.1021/cs400360e>
32. Miller, R.A. and Hoerner, R.S., Iodine as a Chemoselective Reoxidant of TEMPO: Application to the Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones, *Organic Letters*, 2003, vol. 5, no. 3, p. 285.
<https://doi.org/10.1021/ol0272444>
33. Hamlin, T.A., Kelly, Ch.B., Ovián, J.M., Wiles, R.J., Tilley, L.J., and Leadbeater, N.E., Toward a Unified Mechanism for Oxoammonium Salt-Mediated Oxidation Reactions: A Theoretical and Experimental Study Using a Hydride Transfer Model, *J. Org. Chem.*, 2015, vol. 80, no. 16, p. 8150.
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b01240>
34. Inokuchi, T., Matsumoto, S., Fukushima, M., and Torii, S., A New Oxidizing System for Aromatic Alcohols by the Combination of N-Oxoammonium Salt and Electrosynthesized Tetraalkylammonium Tribromide, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 1991, vol. 64, no. 3, p. 796.
<https://doi.org/10.1246/BCS.J.64.796>
35. Кашпарова, В.П., Кашпаров, И.С., Жукова, И.Ю., Астахов, А.В., Ильчибаева, И.Б., Каган, Е.Ш. Окислительная димеризация спиртов в присутствии каталитической системы нитроксильный радикал–йод. *Журн. общей химии*. 2016. Т. 86. Вып. 11. С. 1779. [Kashparova, V.P., Kashparov, I.S., Zhukova, I.Yu., Astakhov, A.V., Ilchibaeva, I.B., and Kagan, E.Sh., Oxidative dimerization of alcohols in the presence of nitroxyl radical–iodine catalytic system, *Russ. J. General Chem.*, 2016, vol. 86, no 11, p. 2423.]
<https://doi.org/10.1134/S1070363216110049>
36. Toledo, H., Pisarevsky, E., Abramovich, A., and Szpilman, A.M., Organocatalytic oxidation of aldehydes to mixed anhydrides, *Chem. Commun.*, 2013, vol. 49, no. 39, p. 4367.
<https://doi.org/10.1039/C2CC35220F>
37. Singha, R., Ghosh, M., Nuree, Ya., and Ray, J.K., TBHP-Promoted and Iodide-Catalyzed Synthesis of Anhydrides via Cross Dehydrogenative Coupling (CDC) of Aldehydes, *Tetrahedron Letters*, 2016, vol. 57, no. 12, p. 1325.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.02.036>
38. Кашпарова, В.П., Папина, Е.Н., Кашпаров, И.И., Жукова, И.Ю., Ильчибаева, И.Б., Каган, Е.Ш. Однореакторный электрохимический синтез ангидридов кислот из спиртов. *Журн. общей химии*. 2017. Т. 87. Вып. 11. С. 1911. [Kashparova, V.P., Papina, E.N., Kashparov, I.I., Ilchibaeva, I.B., Zhukova, I.Y., and Kagan, E.S., One-pot electrochemical synthesis of acid anhydrides from alcohols, *Russ. J. General Chem.*, 2017, vol. 87, no. 11, p. 2733.]
<https://doi.org/10.1134/S1070363217110330>
39. Brayer, G.D. and James, M.N.G., A charge-transfer complex: bis(2,4,6-trimethyl-1-pyridyl)iodonium perchlorate, *Acta Crystallographica, Section B*, 1982, no. 38(2), p. 654.
<https://doi.org/10.1107/S0567740882003689>
40. Mori, N. and Togo, H., Facile oxidative conversion of alcohols to esters using molecular iodine, *Tetrahedron*, 2005, vol. 61, no. 24, p. 5915.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2005.03.097>
41. Kelly, C.B., Lambert, K.M., Mercadante, M.A., John, M., Ovián, J.M., Bailey, W.F., and Leadbeater, N.E., Access to Nitriles from Aldehydes Mediated by an Oxoammonium Salt. *Angewandte Chemie*, 2015, vol. 54, no. 14, p. 4241.
<https://doi.org/10.1002/anie.201412256>

42. Vatile, J.-M., One-pot oxidative conversion of alcohols into nitriles by using a TEMPO/PhI (OAc) $2/\text{NH}_4\text{OAc}$ system, *Synlett.*, 2014, vol. 25, no. 9, p. 1275. <https://doi.org/10.1055/s-0033-1341124>
43. Talukdar, S., Hsu, J.-L., Chou, T.-Ch., and Fang, J.-M., Direct transformation of aldehydes to nitriles using iodine in ammonia water, *Tetrahedron Lett.*, 2001, vol. 42, no. 6, p. 1103. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)02195-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)02195-X)
44. Dighe, S.U., Chowdhury, D., and Batra, S., Iron Nitrate/TEMPO: a superior homogeneous catalyst for oxidation of primary alcohols to nitriles in air, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2014, vol. 356, no. 18, p. 3892. <https://doi.org/10.1002/adsc.201400718>
45. Jagadeesh, R., Junge, H., and Beller, M., Green synthesis of nitriles using non-noble metal oxides-based nanocatalysts, *Nature Commun.*, 2014, vol. 5, p. 4123. <https://doi.org/10.1038/ncomms5123>
46. Fan, Z., Yang, X., Chen, Ch., Shen, Zh., and Li M., One-pot electrochemical oxidation of alcohols to nitriles mediated by TEMPO, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 4, p. G54. <https://doi.org/10.1149/2.1561704jes>
47. Yang, X., Fan, Zh., Shen, Zh., and Li, M., Electrocatalytic synthesis of nitriles from aldehydes with ammonium acetate as the nitrogen source, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 226, p. 53. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.168>
48. Rodrigues, R.M., Thadathil, D.A., Ponmudi, K., George, A., and Varghese, A., Recent Advances in Electrochemical Synthesis of Nitriles: A Sustainable Approach, *ChemistrySelect*, 2022, vol. 7, no. 12, p. e202200081. <https://doi.org/10.1002/slct.202200081>
49. Кашпарова, В.П., Шубина, Е.Н., Ильчибаева, И.Б., Кашпаров, И.И., Жукова, И.Ю., Каган, Е.Ш. Превращение спиртов в нитрилы в условиях электрокаталитического окисления. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 446. Doi [Kashparova, V.P., Shubina, E.N., Il'chibaeva, I.B., Kashparov, I.I., Zhukova, I.Yu., and Kagan, E.Sh., Transformation of Alcohols into Nitriles under Electrocatalytic Oxidation Conditions, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 422.] <https://doi.org/10.1134/S1023193520050055> <https://doi.org/10.31857/S0424857020050059>

УДК 544.6.076.34+544.62

ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАНИЛИНОМ КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ, СУЛЬФАТОВ НИКЕЛЯ И ХРОМА¹

© 2023 г. И. В. Фалина^{а, *}, Н. В. Лоза^а, Н. А. Кононенко^а, Н. А. Кутенко^а

^аФГБОУ ВО “Кубанский государственный университет”, Краснодар, Россия

*e-mail: irina_falina@mail.ru

Поступила в редакцию 24.11.2022 г.

После доработки 13.02.2023 г.

Принята к публикации 20.02.2023 г.

В растворах сульфатов никеля, хрома и серной кислоты исследованы электротранспортные и структурные характеристики сульфокатионитовых мембран МК-40 и МФ-4СК, модифицированных полианилином в электродиализном аппарате. Оценено уменьшение их удельной электропроводности и диффузионной проницаемости в растворах электролитов различной природы после модифицирования полианилином. Подтверждено ключевое влияние на электропроводность исходных и модифицированных мембран заряда противоиона и обнаружен необычный эффект снижения электропроводности мембраны МФ-4СК/ПАНИ с ростом концентрации раствора, содержащего полизарядные катионы. Информация о влиянии полизарядных катионов на структуру гомогенной и гетерогенной мембраны, полученная методом эталонной порометрии, дополнена расчетом транспортно-структурных параметров двухфазной микрогетерогенной модели ионообменной мембраны. На основании анализа параметров вольт-амперных кривых в растворах сульфатов никеля и серной кислоты оценена перспективность применения модифицированных мембран в процессах электродиализной переработки растворов, содержащих кислоту и полизарядные ионы.

Ключевые слова: катионообменная мембрана, полианилин, модифицирование, полизарядные ионы, удельная электропроводность, диффузионная проницаемость, вольт-амперная характеристика, структура

DOI: 10.31857/S0424857023100055, **EDN:** WJUEJE

ВВЕДЕНИЕ

Электродиализные технологии разделения и концентрирования растворов электролитов появились в середине прошлого века [1–3]. В настоящее время интерес к этим методам не уменьшается, подтверждением чему является большое количество публикаций в российских и иностранных научных изданиях. Анализ литературы позволяет выделить основные направления использования электролиза: очистка сточных вод, в том числе в составе гибридных установок с обратным осмосом или фильтрацией [3–6]; выделение из многокомпонентных смесей и концентрирование ценных или ядовитых веществ, например органических кислот [7, 8], ионов тяжелых металлов [9], радиоактивных веществ [10], различных солей [11, 12] для их дальнейшего использования или утилизации и другие.

Многообразие приложений электролиза приводит к необходимости подбора ионообменных мембран с оптимальным набором свойств, максимально отвечающим требованиям, предъявляемым конкретным технологическим процессом. Однако выбор ионообменных мембран ограничен промышленно выпускаемыми, в связи с чем весьма актуальной является задача придания необходимых свойств коммерческим материалам путем их модификации. Существуют различные подходы к модифицированию ионообменных мембран, анализ которых проведен в ряде работ [2, 13–15]. Одним из способов изменения характеристик мембран является внедрение на поверхность или в фазу базовых полимерных материалов различных органических и неорганических веществ [16–18]. Для разделения поли- и однозарядных ионов на поверхность ионообменных мембран наносят слой модификатора, имеющий противоположно заряженные с мембраной ионогенные группы, что придает им способность в первую очередь пропускать однозарядные ионы, задерживая полизарядные [19–21].

¹ По материалам XX Всероссийского Соповещения “Электрoхимия органических соединений” ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

Таблица 1. Основные физико-химические характеристики мембран МК-40 и МФ-4СК

Мембрана	Q , ммоль/г _{наб}	W , %	n , моль H_2O /моль SO_3^-
МК-40	1.54 ± 0.04	37	13
МФ-4СК	0.68 ± 0.04	20	16

Весьма эффективным модифицирующим электроактивным полимером является полианилин (ПАНИ) благодаря его высокой проводимости, химической и механической стабильности [22] и высокой концентрации заряженных групп в допированном состоянии. При этом в зависимости от условий синтеза, природы и концентрации используемого окислителя могут быть получены образцы с наноразмерными включениями ПАНИ в объеме, либо в поверхностных слоях мембраны [23–25]. В ряде работ показана эффективность применения композитов на основе ионообменных мембран и ПАНИ для электродиализного разделения одно- и полизарядных ионов, в том числе кислых растворов [26–32], однако размеры рабочей области используемых мембран не позволяют масштабировать данные результаты на промышленные электродиализаторы. Кроме того, актуальной задачей является оценка эффективности модифицирования образцов в составе электродиализного аппарата на основании данных о характеристиках мембран в растворах, содержащих подлежащие разделению ионы.

Поэтому целью данной работы является исследование электротранспортных и структурных характеристик сульфокатионитовых мембран, модифицированных полианилином в электродиализном аппарате, в растворах сульфатов никеля, хрома и серной кислоты для оценки перспективности их применения в процессах электромембранного разделения полизарядных ионов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования выступали сульфокатионообменные мембраны российского производства: гетерогенная мембрана МК-40 (ООО “Щекиноазот”, г. Щекино) и перфторированная мембрана МФ-4СК (ОАО “Пластполимер”, г. Санкт-Петербург). Гетерогенную мембрану МК-40 получают совмещением ионообменной смолы КУ-2 на основе сульфированного полистирола, сшитого дивинилбензолом, и полиэтилена, для армировки используют капроновую сетку. Перфторированная мембрана представляет сополимер тетрафторэтилена и перфторвинилового спирта. Перед модифицированием и исследованием гетерогенная мембрана подвергалась

левалась солевой подготовке, а перфторированная – окислительно-термической обработке по стандартной методике. Основные физико-химические характеристики мембран (обменная емкость (Q), влагосодержание (W) и удельное влагосодержание (n)) в Na^+ -форме представлены в табл. 1.

Химическое модифицирование катионообменных мембран ПАНИ проводили непосредственно в электродиализном аппарате, который состоял из 7 катионо- и 8 анионообменных мембран. При модифицировании использовали 10 л 0.01 М раствора анилина в 0.05 М растворе серной кислоты и 10 л 0.025 М раствора серной кислоты и 0.008 М раствора персульфата аммония, которые циркулировали в трактах обессоливания и концентрирования соответственно. Синтез ПАНИ проводили при различных плотностях тока: 10 мин при плотности тока 2 А/дм² для формирования зародышей ПАНИ и 120 мин при плотности тока 1 А/дм², общая продолжительность полимеризации составляла 130 мин. После модифицирования мембраны были отмыты 0.01 М раствором серной кислоты и затем дистиллированной водой.

Удельную электропроводность мембран определяли на основании их активного сопротивления, измеренного на переменном токе ртутно-контактным методом [33]. Диффузионную проницаемость рассчитывали из данных по диффузионному потоку, проходящему через мембрану, окруженную раствором определенной концентрации и дистиллированной водой. За нарастанием концентрации в камере с водой следили кондуктометрическим методом [33].

Измерение вольт-амперных характеристик ионообменных мембран (ВАХ) выполнялось с использованием четырехкамерной проточной ячейки по методике, описанной в [34]. Использовался гальванодинамический режим измерения при скорости развертки постоянного тока 1×10^{-4} А/с. Рабочий раствор циркулировал через камеры с постоянной скоростью 14 мл/мин. Измерение ВАХ выполнялось в растворах хлорида натрия, серной кислоты, сульфата никеля с концентрациями 0.05 моль-экв./л, а также в эквимольной смеси сульфата никеля и серной кислоты с концентрациями каждого компонента 0.025 моль-экв./л, что суммарно также составляло 0.05 моль-экв./л. Измерения ВАХ выполнялись не менее 3–5 раз до получения воспроизводимых значений. В качестве параметров ВАХ были выбраны плотность предельного тока (i_{lim}), протяженность плато предельного тока (Δ), наклоны омического участка (dI/dE_{ohmic}) и сверхпределной области ВАХ ($dI/dE_{overlim}$). Для исходных мембран все величины определялись методом касательных в программе Microsoft Excel. Значения i_{lim} модифицированных мембран определялись как точка экстремума дифференциальной кривой в координатах

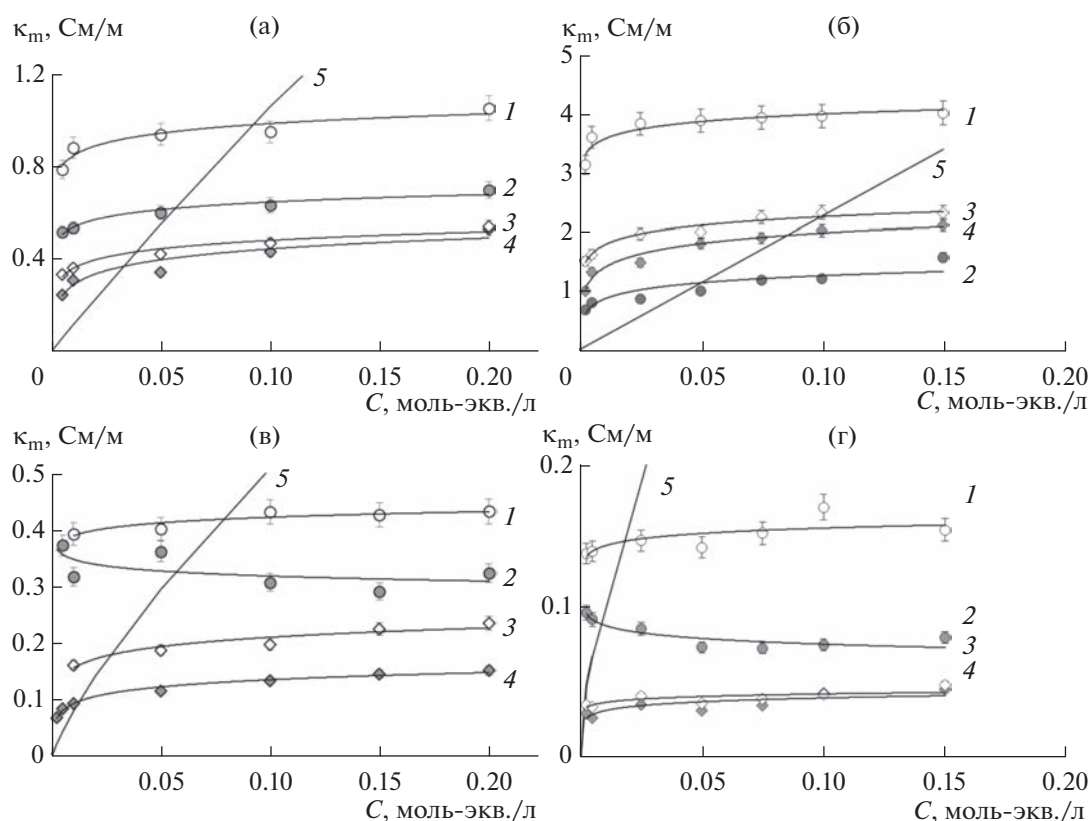


Рис. 1. Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран МФ-4СК (1), МФ-4СК/ПАНИ (2), МК-40 (3) и МК-40/ПАНИ (4) в растворах хлорида натрия (а), серной кислоты (б), сульфатов никеля (в) и хрома (г), 5 – равновесный раствор.

$dE/di-i$, полученных методом численного дифференцирования в программе Microsoft Excel. Доверительный интервал Стьюдента оценивался с помощью встроенных функций Microsoft Excel. Величина относительной погрешности рассчитывалась как отношение величины доверительного интервала к среднему значению определяемой величины. Для величины i_{lim} погрешность не превышает 5% для исходных мембран и 10% – для модифицированных. Для протяженности плато предельного тока погрешность определения составляет около 10% и для углов наклонов участков ВАХ – не превышает 15%.

Структурные характеристики мембран изучали методом эталонной контактной порометрии путем испарения воды из набухших образцов в условиях капиллярного равновесия между исследуемыми образцами и эталонами с известным распределением пор по радиусам [35].

Перед исследованием электротранспортных характеристик мембраны приводились в равновесие с раствором заданной концентрации. Перед изучением структуры мембран методом контактной эталонной порометрии мембраны переводили в определенную ионную форму, а затем отмы-

вали дистиллированной водой до постоянства сопротивления воды над мембраной.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электротранспортные характеристики

Электротранспортные характеристики исходных и модифицированных мембран исследовали в модельных растворах, содержащих основные компоненты технологических растворов гидрометаллургии: серной кислоты, сульфатов никеля и хрома. Для сравнения изучены также характеристики мембран в растворе хлорида натрия, который является стандартным для характеристики ионообменных материалов. Концентрационные зависимости удельной электропроводности исследованных образцов представлены на рис. 1. Как можно видеть, в растворах всех исследованных электролитов электропроводность мембраны МФ-4СК выше, чем МК-40. Известно, что удельная электропроводность мембран определяется подвижностью противоионов, значения которой в водном растворе в ряду катионов H^+ , Na^+ , $1/2Ni^{2+}$, $1/3Cr^{3+}$ равны соответственно 349.8, 50.28, 54.0, 67.0 См см² моль⁻¹ [36]. В то же время,

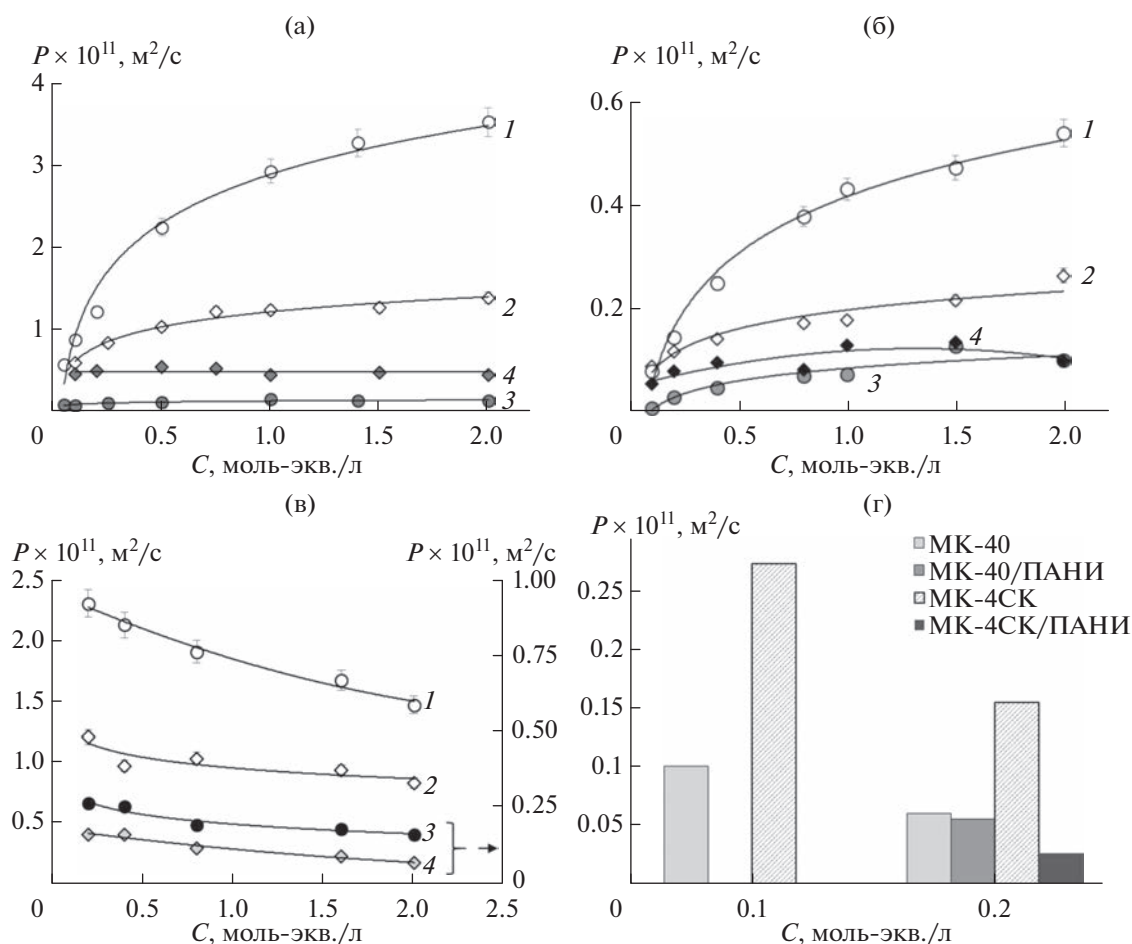


Рис. 2. Концентрационные зависимости диффузионной проницаемости мембран МФ-4СК (1), МК-40 (2), МФ-4СК/ПАНИ (3) и МК-40/ПАНИ (4) в растворах хлорида натрия (а), серной кислоты (б), сульфатов никеля (в) и хрома (г).

из представленных на рис. 1 данных можно заключить, что ключевое влияние на электропроводность мембран оказывает заряд противоионов в ряду исследованных солевых форм катионообменных мембран. Это обусловлено снижением подвижности многозарядных катионов в фазе мембраны за счет взаимодействия с несколькими фиксированными ионами.

Модифицирование ПАНИ приводит к снижению удельной электропроводности обеих мембран, причем эффект уменьшения электропроводности выражен более существенно для гомогенной мембраны, по сравнению с гетерогенной. Так, снижение удельной электропроводности гомогенной мембраны МФ-4СК/ПАНИ в растворах NaCl , NiSO_4 и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ составляет 1.5–2 раза, в то время как для гетерогенной МК-40/ПАНИ не превышает 15%. Это обусловлено особенностями формирования слоя ПАНИ на поверхности гомогенных и гетерогенных мембран, обнаруженными в работе [37]: на поверхности мембраны МФ-4СК образуется сплошной слой модификатора, в то время как модифицирование мембраны

МК-40 происходит только на зернах ионита. Таким образом, значительная часть поверхности гетерогенной мембраны остается немодифицированной. В результате формирования плотного слоя модификатора на поверхности гомогенной мембраны и эффекта отталкивания многозарядных катионов от положительно заряженного ПАНИ в растворах сульфатов никеля и хрома наблюдаются убывающие концентрационные зависимости удельной электропроводности для мембраны МФ-4СК/ПАНИ, что является нетипичным для ионообменных мембран в разбавленных и умеренно концентрированных растворах электролитов. Данный эффект указывает на перспективность применения этих образцов для разделения растворов, содержащих одно- и полизарядные катионы. Необходимо отметить, что наиболее существенное уменьшение проводимости в 3–4 раза наблюдается для гомогенной мембраны МФ-4СК/ПАНИ в растворе серной кислоты.

Исследована диффузионная проницаемость мембран в указанных растворах в широком диапазоне концентраций. Концентрационные зави-

Таблица 2. Транспортно-структурные параметры мембран

Мембрана	f_2	κ_{iso} , См/м	α	$G \times 10^{15}$, м ⁵ моль ⁻¹ с ⁻¹
NaCl				
МК-40	0.13	0.43	0.35	1.77
МК-40/ПАНИ	0.13	0.43	0.36	0.37
МФ-4СК	0.05	0.95	0.58	28.4
МФ-4СК/ПАНИ	0.09	0.62	0.30	0.028
H ₂ SO ₄				
МК-40	0.12	2.28	0.23	3.81
МК-40/ПАНИ	0.15	1.97	0.11	0.090
МФ-4СК	0.06	4.14	0.24	0.057
МФ-4СК/ПАНИ	0.16	1.06	0.19	0.012
NiSO ₄				
МК-40	0.14	0.18	—	—
МК-40/ПАНИ	0.19	0.10	—	—
МФ-4СК	0.04	0.42	—	—
МФ-4СК/ПАНИ	—	0.32	—	—
Cr ₂ (SO ₄) ₃				
МК-40	0.09	0.034	—	—
МК-40/ПАНИ	0.15	0.025	—	—
МФ-4СК	0.04	0.15	—	—
МФ-4СК/ПАНИ	—	0.093	—	—

симости интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости представлены на рис. 2. Поскольку диффузионный перенос лимитируется главным образом транспортом коионов, диффузионная проницаемость мембран в растворе хлорида натрия выше, чем в серной кислоте. В отличие от удельной электропроводности, диффузионная проницаемость в растворах сульфатов никеля и хрома убывает с увеличением концентрации электролита как для исходных, так и для модифицированных мембран. Как показано в работе [38] убывающая концентрационная зависимость диффузионной проницаемости может быть связана с различным соотношением между коэффициентами диффузии ко- и противоионов в мембране. Кроме того, необходимо отметить более высокие значения диффузионной проницаемости мембран в 0.1 моль-экв./л растворах сульфата никеля и хрома по сравнению с серной кислотой и хлоридом натрия. Данный эффект может быть обусловлен более сильным кулоновским взаимодействием многозарядных противоионов с фиксированными ионами по сравнению с однозарядными катионами, в результате чего облегчается транспорт коионов в мембране. В результате модифицирования происходит более существенное по сравнению с удельной электропроводностью уменьшение диффузионной проницаемости мембран: для мембраны МК-40 в 1.5–2 раза в рас-

творах хлорида натрия и серной кислоты и в 10 раз в растворе сульфата никеля, для мембраны МФ-4СК в 5–10 раз во всех растворах.

В целом, в результате модифицирования ПАНИ наблюдаемые изменения в проводящих и диффузионных свойствах мембран в растворах сульфатов никеля и хрома согласуются с результатами, полученными ранее в растворах хлорида натрия, соляной и серной кислот [24, 26].

Транспортно-структурные параметры

На основании измеренных концентрационных зависимостей удельной электропроводности и диффузионной проницаемости рассчитаны транспортно-структурные параметры для исследованных мембран в рамках микрогетерогенной модели [33, 39]: объемные доли проводящих фаз геля (f_1) и внутреннего равновесного раствора (f_2), удельная электропроводность гелевой фазы (κ_{iso}), параметр, отражающий взаимное расположение проводящих фаз (α) и комплексный параметр, характеризующий диффузию коионов в гелевой фазе мембраны (G). Полученные величины модельных параметров представлены в табл. 2. Следует отметить, что для расчета модельных параметров в рамках микрогетерогенной модели необходимо, чтобы концентрационные зависимости

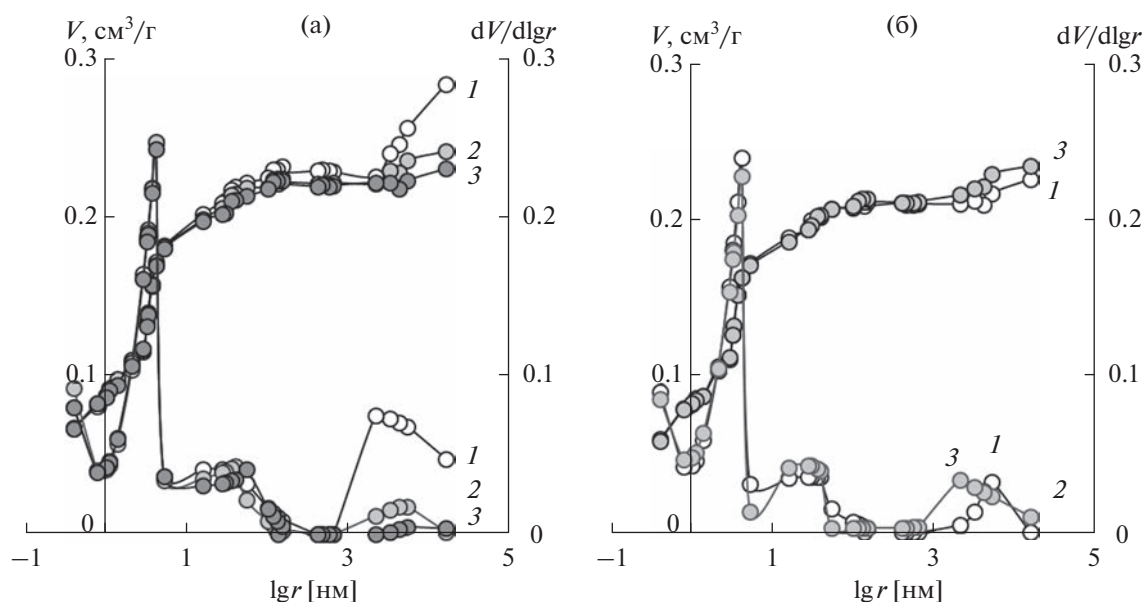


Рис. 3. Интегральные и дифференциальные кривые распределения воды по эффективным радиусам пор в мембране МФ-4СК (а) и МФ-4СК/ПАНИ (б) в различных ионных формах: 1 – H^+ ; 2 – Ni^{2+} ; 3 – Cr^{3+} .

удельной электропроводности и диффузионной проницаемости имели возрастающий характер, поэтому расчет значений параметров α и G не выполнен для мембран в растворах сульфатов никеля и хрома.

Как видно из таблицы, модифицирование как гетерогенной, так и гомогенной мембран ПАНИ приводит к увеличению объемной доли внутреннего равновесного раствора. В то же время наблюдается уменьшение проводимости гелевой фазы мембраны, которое наблюдалось ранее для аналогичных образцов [40], обусловленное уменьшением подвижности противоионов в геле из-за взаимодействия фиксированных групп сульфокатионитовой мембраны с положительно заряженными центрами ПАНИ. Это отражается также на значениях параметра G , которые уменьшаются в некоторых случаях более чем на порядок. Наблюдаемое уменьшение значений G , как и диффузионной проницаемости в целом, вероятно, обусловлено снижением подвижности противоионов в фазе мембраны, связанное с их отталкиванием от положительно заряженных центров ПАНИ. Поскольку транспорт электролита зависит от коэффициентов диффузии как противоионов, так и коионов, модифицирование мембран приводит к снижению диффузионной проницаемости исследованных образцов. Кроме того, цепи ПАНИ, синтезированного внутри полимерной матрицы, могут играть роль препятствий при транспорте электролита.

Значения параметра α находятся в диапазоне 0.12–0.65 и несколько уменьшаются в результате

модифицирования, что соответствует увеличению вклада последовательного соединения проводящих фаз и согласуется с формированием слоя модификатора на одной из поверхностей мембран. Таким образом, анализ модельных параметров в растворах хлорида натрия и серной кислоты позволяет связать изменения в электротранспортных свойствах с перегруппировкой структурных фрагментов в гомогенной и гетерогенной мембранах в результате их модифицирования ПАНИ. Однако в растворах сульфатов никеля и хрома влияние ПАНИ установлено только для проводимости гелевой фазы.

Структурные характеристики

Для исследования характеристик пористой структуры мембран МФ-4СК и МФ-4СК/ПАНИ использовался метод контактной эталонной порометрии. На рис. 3а, 3б в интегральном и дифференциальном виде представлены кривые распределения воды по эффективным радиусам пор в мембранах в форме ионов H^+ , Ni^{2+} и Cr^{3+} .

Как видно из рисунков, максимальное влагосодержание уменьшается при переходе от катиона водорода к полизарядным ионам независимо от их природы и величины заряда. Наиболее существенное снижение максимального влагосодержания на 23% по сравнению с H^+ -формой наблюдается для мембраны МФ-4СК в Cr^{3+} -форме. Такая закономерность объясняется снижением количества гидрофильных частиц за счет кулоновского взаимодействия полизарядных ионов с

Таблица 3. Характеристики пористой структуры мембран МФ-4СК в различной ионной форме

Мембрана	Противо-ион	V_0 , см ³ /г	S , м ² /г	L , нм	$\frac{V_{\text{гель}}}{V_0}$	$\frac{V_{\text{макро}}}{V_{\text{наб}}}$	n , моль H ₂ O/моль SO ₃ ⁻
МФ-4СК	H ⁺	0.33	255	0.68	0.63	0.13	20.2
	Ni ²⁺	0.26	254	0.68	0.78	0.07	16.1
	Cr ³⁺	0.26	252	0.68	0.79	0.07	15.6
МФ-4СК/ПАНИ	H ⁺	0.27	240	0.68	0.72	0.09	16.6
	Ni ²⁺	0.26	240	0.66	0.74	0.08	16.0

двумя или тремя фиксированными группами ионообменных мембран одновременно. Кроме того, такое взаимодействие приводит к дополнительной сшивке полимерной матрицы, что также снижает степень набухания мембраны. По-видимому, второй фактор является преобладающим, так как влияние природы противоиона преимущественно отражается на порометрической кривой в области макропор с эффективным радиусом более 1000 нм. Аналогичные закономерности наблюдаются в перфторированной мембране и после ее модифицирования ПАНИ (рис. 3б).

Из порометрических кривых были рассчитаны максимальное влагосодержание (V_0), общая площадь внутренней удельной поверхности (S), расстояние между фиксированными группами (L), доля селективных микро- и мезопор (гелевых пор) в общем объеме пор мембраны $\left(\frac{V_{\text{гель}}}{V_0}\right)$, объемная доля макропор в набухшей мембране $\left(\frac{V_{\text{макро}}}{V_{\text{наб}}}\right)$ и удельная влагоемкость мембраны (n) [41]. Рассчитанные структурные характеристики для мембран МФ-4СК и МФ-4СК/ПАНИ в различной ионной форме представлены в табл. 3.

Как видно из таблицы, природа противоиона практически не влияет на характеристики микро-структуры мембраны: площадь внутренней удельной поверхности, расстояние между фиксированными группами, величину удельной плотности заряда на межфазной поверхности раздела. Однако при переходе от H⁺ к Cr³⁺ ионной форме наблюдается увеличение на 25% параметра $\frac{V_{\text{гель}}}{V_0}$, характеризующего селективность мембраны. Это объясняется уменьшением объема свободной воды, содержащейся в макропорах, что также отражается на величине параметра $\frac{V_{\text{макро}}}{V_{\text{наб}}}$. Модифицирование мембраны МФ-4СК полианилином стабилизирует ее структуру, в результате чего для образца МФ-4СК/ПАНИ замена противоиона

H⁺ на Ni²⁺ не приводит к такому существенному изменению структурных характеристик.

Вольт-амперные характеристики

Сравнительное изучение ВАХ исходных и модифицированных мембран в растворах различных электролитов позволяет выявить влияние модификатора на электрохимическое поведение электрохимической системы в допредельном и сверхпредельном режиме работы. Традиционно в электродиализе используется допредельный режим, поскольку превышение тока выше предельного значения приводит к развитию сопряженных эффектов концентрационной поляризации, наиболее значимыми из которых являются электроконвекция и электролитическая диссоциация воды [42]. Электроконвекция позволяет увеличить сверхпредельный массоперенос, являясь таким образом положительным эффектом, в то время как диссоциация воды приводит к изменениям pH раствора в примембранном слое, и электрический ток затрачивается на перенос катионов водорода и гидроксид-анионов, что снижает выходы по току по целевым ионам и повышает энергозатраты. Кроме того, при наличии в растворе катионов, способных образовывать малорастворимые гидроксиды, появление OH⁻-ионов в примембранном слое приводит к выпадению осадка на мембране, что увеличивает ее электрическое сопротивление и блокирует поверхность для переноса ионов. Эти факторы также способствуют увеличению энергозатрат и снижают эффективность электродиализа.

Согласно уравнению Пирса, величина i_{lim} зависит от концентрации (C , М), коэффициента диффузии электролита в растворе (D , м²/с), разности чисел переноса противоионов в мембране (t_i^*) и в растворе (t_i) и толщины диффузионного слоя с отдающей стороны мембраны (δ , м):

$$i_{\text{lim}} = \frac{DCF}{\left(t_i^* - t_i\right)\delta},$$

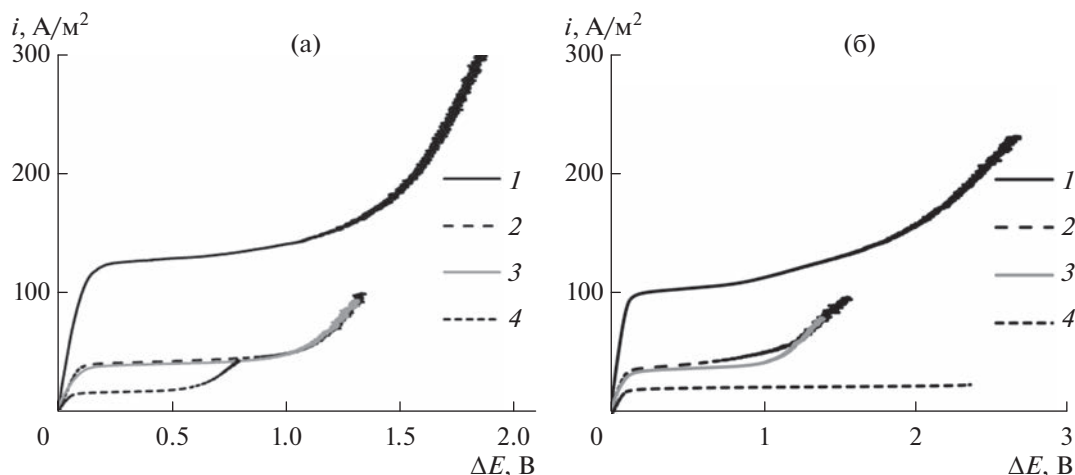


Рис. 4. ВАР исходных мембран МФ-4СК (а) и МК-40 (б) в растворах различных электролитов: 1 – 0.025 М H_2SO_4 ; 2 – 0.0125 М H_2SO_4 + 0.0125 М NiSO_4 ; 3 – 0.05 М NaCl ; 4 – 0.025 М NiSO_4 .

где F – константа Фарадея. Кроме того, на величину i_{lim} и развитие электроконвекции оказывает существенное влияние состояние поверхности мембран [43–46]. Так, создание геометрических или электрических микронеоднородностей на поверхности может приводить к усилению электроконвекции и изменению значения плотности предельного тока [47, 48].

На рис. 4 приведены ВАР базовых мембран МК-40 и МФ-4СК в исследуемых растворах. Величина i_{lim} несколько выше для МФ-4СК по сравнению с МК-40 в растворе серной кислоты и примерно одинаковая во всех остальных растворах за исключением сульфата никеля. Наблюдаемые в растворе серной кислоты более низкие значения i_{lim} для гетерогенной мембраны связаны с меньшей по сравнению с гомогенной мембраной долей проводящей поверхности, что приводит к большей концентрационной поляризации при одинаковом токе и соответственно более раннему наступлению предельного состояния [49]. В растворе сульфата никеля величина i_{lim} для мембраны МК-40 в 1.6 раза выше по сравнению с мембраной МФ-4СК. При этом для обеих мембран наибольшее значение i_{lim} наблюдается в растворе серной кислоты, что обусловлено самым высоким значением коэффициента диффузии электролита и числа переноса противоионов H^+ в растворе. Самые низкие значения i_{lim} для обеих мембран обнаружены в растворе сульфата никеля, что также согласуется с минимальным значением коэффициента диффузии в этом растворе (табл. 4). Величина i_{lim} в растворе, содержащем смесь серной кислоты и сульфата никеля, находится между соответствующими значениями, определенными для индивидуальных растворов H_2SO_4 и NiSO_4 . Однако, значение i_{lim} существенно ниже, чем в

серной кислоте для обеих мембран (в 2.7 раза для МК-40 и в 3 раза для МФ-4СК). При этом увеличение i_{lim} в смешанном растворе по сравнению с раствором сульфата никеля для гетерогенной мембраны составляет всего 70%, в то время как для мембраны МФ-4СК – в 2.8 раза. Эти результаты согласуются с ранее полученными в работе [50] данными по определению константы Никольского из концентрационных зависимостей удельной электропроводности в индивидуальных и смешанных растворах электролитов, содержащих два сорта противоионов и общих коион. Так же, как и в случае i_{lim} на ВАР, электропроводность в смешанном растворе находилась ближе к раствору, содержащему двухзарядный противоион. Эти факты подтверждают известные представления о преимущественной сорбции двухзарядных противоионов по сравнению с однозарядными, а также связь между равновесными (константа Никольского) и транспортными (удельная электропроводность, ВАР) свойствами мембран.

Протяженность плато предельного тока для обеих мембран примерно одинаково зависит от природы электролита и уменьшается в ряду серная кислота, смесь серной кислоты и сульфата никеля, хлорид натрия. Определить эту характеристику в растворе сульфата никеля для мембраны МК-40 не удалось из-за осадкообразования на ее поверхности, что привело к отсутствию сверхпредельного состояния на ВАР. Для мембраны МФ-4СК протяженность плато предельного тока в растворе сульфата никеля имеет минимальное значение (табл. 4). Интересным фактом является практически полное совпадение ВАР в растворе хлорида натрия и смеси серной кислоты и сульфата никеля для обеих мембран. Можно предположить, что это обусловлено близкими свойствами растворов, однако данное предположе-

Таблица 4. Плотности предельного тока базовых мембран МК-40 и МФ-4СК в различных растворах и свойства растворов

Раствор	$D \times 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$ [37]	t_+ [37]	$i_{\text{lim}}, \text{ А/м}^2$		$\Delta, \text{ В}$	
			МК-40	МФ-4СК	МК-40	МФ-4СК
H_2SO_4	2.61*	0.839	100 ± 9	120 ± 10	1.7 ± 0.2	1.3 ± 0.15
NiSO_4	0.86	0.404**	22.2 ± 0.4	14 ± 2	—	0.59 ± 0.07
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NiSO}_4$	—	—	37 ± 2	39 ± 1	1.14 ± 0.04	1.02 ± 0.02
NaCl	1.61	0.387	37.2 ± 0.4	40 ± 2	1.07 ± 0.03	0.905 ± 0.04

* Коэффициенты диффузии серной кислоты и сульфата никеля рассчитывались как среднее геометрическое коэффициентов диффузии соответствующих ионов с учетом их зарядов.

** Число переноса ионов Ni^{2+} рассчитывалось как отношение значения предельной эквивалентной электропроводности ионов Ni^{2+} к сумме значений предельной эквивалентной электропроводности ионов Ni^{2+} и SO_4^{2-} .

ние требует дополнительной проверки. В целом, полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися представлениями о влиянии свойств растворов и мембран на параметры ВАХ.

В работе [40] была показана возможность применения ВАХ как тестового сигнала для оценки наличия специфической селективности по отношению к одно- и полизарядным ионам. В случае выраженной асимметрии ВАХ модифицированной мембраны, а именно существенного различия в величине i_{lim} и протяженности плато предельного тока в зависимости от ориентации пленки к потоку ионов, это может указывать на наличие специфической селективности. В связи с этим ВАХ мембран МФ-4СК/ПАНИ и МК-40/ПАНИ были измерены в растворах различных электролитов при разной ориентации к потоку противоионов. Полученные результаты представлены на рис. 5.

На параметры ВАХ гетерогенной мембраны появление слоя ПАНИ не оказало существенного влияния и значения i_{lim} остаются одинаковыми как для различных ориентаций мембраны МК-40/ПАНИ по отношению к потоку противоионов, так и для исходной мембраны МК-40 в пределах погрешности. Так же, как в случае с исходной МК-40, на ВАХ модифицированной мембраны не удалось наблюдать переход в сверхпредельное состояние в растворе сульфата никеля. Однако обнаружена некоторая асимметрия в значениях протяженности плато предельного тока в зависимости от ориентации мембраны МК-40/ПАНИ к потоку противоионов, которая наиболее выражена в растворе сульфата никеля и серной кислоты: величина Δ в 1.5 раза больше в случае ориентации немодифицированной стороной к потоку противоионов. В растворе серной кислоты эффект асимметрии снижается до 30% и практически исчезает в растворе хлорида натрия. Уменьшение протяженности плато предельного тока при увеличении проводимости ЭМС, определенной из наклона сверхпредельной области ВАХ, указывает на бо-

лее раннее развитие электроконвекции, что может быть связано с гомогенизацией поверхности гетерогенной мембраны слоем ПАНИ и уменьшением ее электрической неоднородности по сравнению с исходной мембраной. Также возможной причиной может быть увеличение гидрофильности поверхности мембраны, поскольку ПАНИ является более гидрофильным по сравнению с исходной мембраной МК-40: краевой угол смачивания для МК-40 составляет 72° [51], а для ПАНИ — 65° [52]. Однако оба предположения требуют дополнительных исследований. Таким образом, гетерогенные мембраны, модифицированные ПАНИ, могут быть перспективными для электродиализной переработки растворов, содержащих кислоту.

Как и следовало ожидать, более интересные эффекты наблюдаются на ВАХ гомогенной мембраны, модифицированной ПАНИ (рис. 5). Самым неожиданным из них оказалась несущественная асимметрия параметров ВАХ мембраны МФ-4СК/ПАНИ и отсутствие псевдопредельного тока на ВАХ в случае ее ориентации модифицированной поверхностью к потоку катионов в растворе серной кислоты. Причем значения всех параметров ВАХ при обеих ориентациях мембраны остались неизменными в пределах погрешности и после длительного хранения модифицированной мембраны и повторного их определения. Это указывает, во-первых, на воспроизводимость эффекта и его неслучайный характер, а во-вторых, на стабильность свойств полученного материала. Так, величина i_{lim} и протяженность плато предельного тока на 20 и 70% выше при ориентации немодифицированной стороной к потоку противоионов по сравнению с противоположной ориентацией. Подобные незначительные изменения в параметрах ВАХ модифицированных мембран наблюдались и ранее, однако полное отсутствие псевдопредельного тока ранее наблюдалось только в растворе гидроксида натрия, что

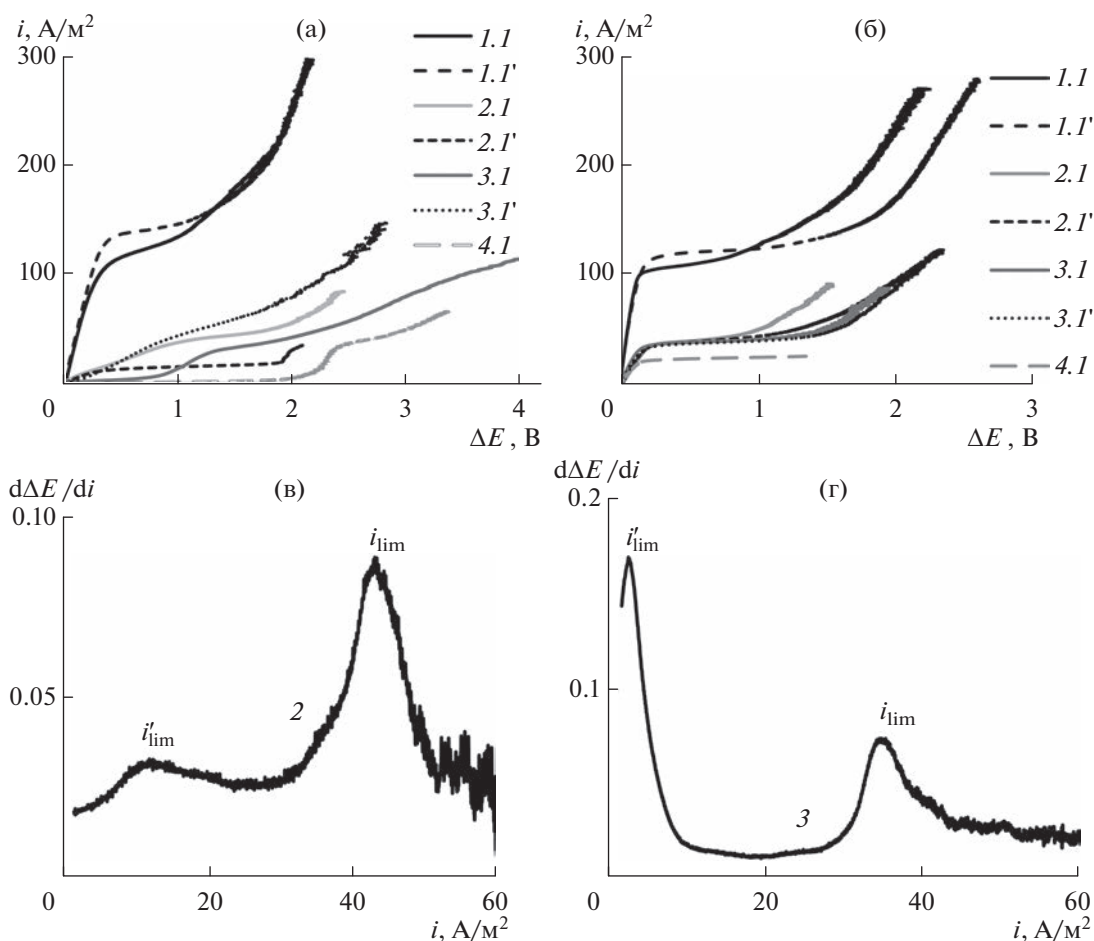


Рис. 5. Интегральные (а, б) и дифференциальные (в, г) ВАХ модифицированных мембран МФ-4СК/ПАНИ (а, в, г) и МК-40/ПАНИ (б) в растворах различных электролитов: 1 – 0.025 М H_2SO_4 ; 2 – 0.0125 М H_2SO_4 + 0.0125 М NiSO_4 ; 3 – 0.05 М NaCl ; 4 – 0.025 М NiSO_4 . 1 и 1' после номера, обозначающего раствор электролита указывает на ориентацию мембраны модифицированной и немодифицированной стороной к потоку противоионов соответственно.

могло быть связано с полным депротонированием ПАНИ [53]. При этом асимметрия ВАХ модифицированной мембраны полностью исчезала и параметры становились равными соответствующим параметрам исходной мембраны. Однако очевидно, что такое объяснение не будет актуальным для раствора серной кислоты.

В растворе сульфата никеля ВАХ мембраны МФ-4СК/ПАНИ не удалось измерить из-за сильного осадкообразования, что при первом же измерении приводило к значительному росту падения напряжения на мембране и сильному искажению формы ВАХ. При этом в растворе хлорида натрия и смешанном растворе сульфата никеля и серной кислоты обнаружена как характерная асимметрия параметров ВАХ, так и псевдопредельный ток, который проявляется в виде первого экстремума на дифференциальной ВАХ в области малых значений падения напряжения на мембране (рис. 5в, 5г). Подобный вид ВАХ может указывать на наличие специфической селектив-

ности к однозарядным ионам, аналогичной обнаруженной авторами [40] в растворе, содержащем хлорид кальция и соляную кислоту.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В растворах сульфатов никеля и хрома и серной кислоты исследованы электротранспортные и структурные характеристики сульфокатионитовых мембран МК-40 и МФ-4СК до и после модифицирования полианилином. Показано, что взаимодействие многозарядных противоионов с несколькими фиксированными ионами приводит к снижению подвижности этих противоионов в мембране, однако облегчает транспорт коионов, в результате чего с ростом заряда противоиона уменьшается удельная электропроводность и увеличивается диффузионная проницаемость мембран. В результате формирования плотного слоя положительно заряженного модификатора на поверхности гомогенной мембраны концентраци-

онная зависимость ее удельной электропроводности в растворах, содержащих полизарядные катионы, имеет убывающий характер.

Результаты исследования структуры мембраны МФ-4СК в форме различных противоионов методом контактной эталонной порометрии показали, что при переходе от H^+ к Cr^{3+} -ионной форме наблюдается уменьшением объема свободной воды на 25%, однако после модифицирования ПАНИ происходит стабилизация структуры мембраны, и замена противоиона H^+ на Ni^{2+} не приводит существенному изменению структурных характеристик.

Обнаружено, что модифицирование гетерогенных и гомогенных мембран ПАНИ по-разному влияет на их вольт-амперные характеристики. Так, в случае гетерогенных мембран МК-40 наблюдается более раннее наступление сверхпредельного состояния, что обусловлено развитием электроконвекции в результате уменьшения электрической неоднородности поверхности из-за появления на ней ПАНИ. Повышение проводимости электромембранной системы с модифицированной мембраной МК-40 по сравнению с исходной указывает на перспективность использования таких материалов в электродиализной переработке растворов, содержащих кислоты.

Модифицирование гомогенной мембраны приводит к существенному изменению формы ВАХ и появлению ее асимметрии в зависимости от ориентации мембраны к потоку противоионов. Эти эффекты особенно выражены в растворе хлорида натрия и смешанном растворе серной кислоты и сульфата никеля. Обнаруженные изменения в параметрах ВАХ могут указывать на появление специфической селективности к однозарядным ионам по сравнению с многозарядными, что позволяет использовать мембраны МФ-4СК/ПАНИ для электродиализного разделения одно- и полизарядных ионов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ проект FZEN-0022.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shaposhnik, V.A. and Kesore, K., An early history of electrodialysis with permselective membranes, *J. Membr. Sci.*, 1997, vol. 136, issue 1–2, p. 35.

2. Xu, T., Ion exchange membranes: State of their development and perspective, *J. Membr. Sci.*, 2005, vol. 263, p. 1.

3. Campione, L., Gurreri, M., Ciofalo, G., Micale, A., Tamburini, A., and Cipollina, A., Electrodialysis for water desalination: A critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications, *Desalination*, 2018, vol. 434, p. 121.

4. Ghyselbrecht, K., Silva, A., Van der Bruggen, B., Boussu, K., Meesschaert, B., and Pinoy, L., Desalination feasibility study of an industrial NaCl stream by bipolar membrane electrodialysis, *J. Environ. Manage.*, 2014, vol. 140, p. 69.

5. Buzzi, D.C., Viegas, L.S., Rodrigues, M.A.S., Bernardes, A.M., and Tenório, J.A.S., Water recovery from acid mine drainage by electrodialysis, *Miner. Eng.*, 2013, vol. 40, p. 82.

6. Martí-Calatayud, M.C., Buzzi, D.C., García-Gabaldón, M., Ortega, E., Bernardes, A.M., Tenório, J.A.S., and Pérez-Herranz, V., Sulfuric acid recovery from acid mine drainage by means of electrodialysis, *Desalination*, 2014, vol. 343, p. 120.

7. Kattan Read, O.M., Gironès, M., and Nijmeijer, K., Separation of complex mixtures of amino acids for biorefinery applications using electrodialysis, *J. Membr. Sci.*, 2013, vol. 429, p. 338.

8. Huang, C., Xu, T., Zhang, Y., Xue, Y., and Chen, G., Application of electrodialysis to the production of organic acids: State-of-the-art and recent developments, *J. Membr. Sci.*, 2007, vol. 288, p. 1.

9. Al-Saydeh, S.A., El-Naas, M.H., and Zaidi, S.J., Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review, *J. Industr. Eng. Chem.*, 2017, vol. 56, p. 35.

10. Rana, D., Matsuura, T., Kassim, M.A., and Ismail, A.F., Radioactive decontamination of water by membrane processes—A review, *Desalination*, 2013, vol. 321, p. 77.

11. Rotta, E.H., Bitencourt, C.S., Marder, L., and Bernardes, A.M., Phosphorus recovery from low phosphate-containing solution by electrodialysis, *J. Membr. Sci.*, 2019, vol. 573, p. 293.

12. Belkadda, F.D., Kitous, O., Drouiche, N., Aoudj, S., Bouchelaghem, O., Abdi, N., Grib, H., and Mameri, N., Electrodialysis for fluoride and nitrate removal from synthesized photovoltaic industry wastewater, *Sep. Purif. Technol.*, 2018, vol. 204, p. 108.

13. Yaroslavtsev, A.B. and Nikonenko, V.V., Ion-exchange membrane materials: Properties, modification, and practical application, *Nanotechnol. Russ.*, 2009, vol. 4, p. 137.
<https://doi.org/10.1134/S199507800903001X>

14. Yaroslavtsev, A.B., Perfluorinated ion-exchange membranes, *Polymer Science, Ser. A*, 2013, vol. 55, p. 674.
<https://doi.org/10.1134/S0965545X13110060>

15. Nagarale, R.K., Gohil, G.S., and Shahi, V. K., Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2006, vol. 119, p. 97.

16. Thakur, A.K. and Malmali, M., Advances in polymeric cation exchange membranes for electrodialysis: An overview, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2022, vol. 10, issue 5, p. 108295.

17. Юрова, П.А., Стенина, И.А., Ярославцев, А.Б. Влияние на транспортные свойства катионообменных мембран МК-40 модификации перфторсульфополимером и оксидом церия. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 568. [Yurova, P.A., Stenina, I.A., and Yaroslavtsev, A.B., The effect of the cation-exchange membranes MK-40 modification by perfluorinated sulfopolymer and ceria on their transport properties, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 528.]
18. Шалимов, А.С., Перепелкина, А.И., Стенина, И.А., Ребров, А.И., Ярославцев, А.Б. Транспортные свойства мембран МФ-4СК, модифицированных гидратированным фосфатом циркония. *Журн. неорганической химии*. 2009. Т. 54. С. 403. [Shalimov, A.S., Perepelkina, A.I., Stenina, I.A., Rebrov, A.I., and Yaroslavtsev, A.B., Ion transport in MF-4SK membranes modified with hydrous zirconium hydrogen phosphate, *Russ. J. Inorganic Chem.*, 2009, vol. 54, p. 356.]
19. Sata, T., Studies on anion exchange membranes having permselectivity for specific anions in electrodialysis – effect of hydrophilicity of anion exchange membranes on permselectivity of anions, *J. Membr. Sci.*, 2000, vol. 167, p. 1.
20. Sata, T., Sata, T., and Yang, W., Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electrodialysis, *J. Membr. Sci.*, 2002, vol. 206, p. 31.
21. Vasselbehagh, M., Karkhanechi, H., Takagi, R., and Matsuyama, H., Surface modification of an anion exchange membrane to improve the selectivity for monovalent anions in electrodialysis—experimental verification of theoretical predictions, *J. Membr. Sci.*, 2015, vol. 490, p. 301.
22. Blythe, T. and Bloor, D., *Electrical properties of polymers*. Second Edition, *Cambridge University Press*, 2005, 480 p.
23. Berezina, N.P., Kononenko, N.A., Sytcheva, A.A.-R., Loza, N.V., Shkirskaia, S.A., Hegman, N., and Pungor, A., Perfluorinated nanocomposite membranes modified by polyaniline: electrotransport phenomena and morphology, *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, p. 2342.
24. Tan, S. and Belanger, D., Characterization and transport properties of Nafion/Polyaniline composite membranes, *J. Phys. Chem., B*, 2005, vol. 109, p. 23480.
25. Березина, Н.П., Кононенко, Н.А., Филиппов, А.Н., Шкирская, С.А., Фалина, И.В., Сычева, А.А.-Р. Электротранспортные свойства, морфология и модельное описание мембран МФ-4СК, поверхностно-модифицированных полианилином. *Электрохимия*. 2010. Т. 46. С. 515. [Berezina, N.P., Kononenko, N.A., Shkirskaia, S.A., Falina, I.V., Filippov, A.N., and Sycheva, A.A.-R., Electrotransport properties and morphology of MF-4SK membranes after surface modification with polyaniline, *Russ. J. Electrochem.*, 2010, vol. 46, p. 485.]
26. Sata, T., Ishii, Y., Kawamura, K., and Matsusaki, K., Composite membranes prepared from cation exchange membranes and polyaniline and their transport properties in electrodialysis, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, p. 585.
27. Farrokhzad, H., Darvishmanesh, S., Genduso, G., Van Gerven, T., and Van der Bruggen, B., Development of bivalent cation selective ion exchange membranes by varying molecular weight of polyaniline, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 158, p. 64.
28. Kumar, M., Khan, M.A., Alotman, Z.A., and Siddiqui, M.R., Polyaniline modified organic–inorganic hybrid cation-exchange membranes for the separation of monovalent and multivalent ions, *Desalination*, 2013, vol. 325, p. 95.
29. Nagarale, R.K., Gohil, G.S., Shahi, Vinod, K., Trivedi, G.S., and Rangarajan, R., Preparation and electrochemical characterization of cation- and anion-exchange/polyaniline composite membranes, *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, vol. 277, p. 162.
30. Chamoulaud, G. and Belanger, D., Modification of ion-exchange membrane used for separation of protons and metallic cations and characterization of the membrane by current–voltage curves, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, vol. 281, p. 179.
31. Amado, F.D.R., Rodrigues, M.A.S., Morisso, F.D.P., Bernardes, A.M., Ferreira, J.Z., and Ferreira, C.A., High-impact polystyrene/polyaniline membranes for acid solution treatment by electrodialysis: Preparation, evaluation, and chemical calculation, *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, vol. 320, issue 1, p. 52.
32. Farrokhzad, H., Moghbeli, M.R., Van Gerven, T., and Van der Bruggen, B., Surface modification of composite ion exchange membranes by polyaniline, *React. Funct. Polym.*, 2015, vol. 86, p. 161.
33. Berezina, N.P., Kononenko, N.A., Dyomina, O.A., and Gnusin, N.P., Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2008, vol. 139, p. 3.
34. Andreeva, M., Loza, N., Kutenko, N., and Kononenko, N., Polymerization of aniline in perfluorinated membranes under conditions of electrodiffusion of monomer and oxidizer, *J. Solid State Electrochem.*, 2020, vol. 24, № 1, p. 101.
<https://doi.org/10.1007/s10008-019-04463-7>
35. Volfkovich, Yu.M., Bagotzky, V.S., Sosenskin, V.E., and Blinov, I.A., The standard contact porosimetry, *Colloids. Surf.*, 2001, vol. 187 188, p. 349.
36. Справочник по электрохимии, под ред. Сухотина, А.М. Л.: Химия, 1981, 488 с. [Electrochemistry Handbook (in Russian), Ed. Suhotin, A.M., Leningrad: Khimiya, 1981, 488 p.]
37. Кононенко, Н.А., Лоза, Н.В., Андреева, М.А., Шкирская, С.А., Даммак, Л. Влияние электрического поля при химическом синтезе полианилина на поверхности сульфокатионитовых мембран на их структуру и свойства. *Мембраны и мембр. технологии*. 2019. Т. 9. С. 266. [Kononenko, N.A., Loza, N.V., Andreeva, M.A., Shkirskaia, S.A., and Dammak, L., Influence of electric field during the chemical synthesis of polyaniline on the surface of heterogeneous sulfonated cation-exchange membranes on the their structure and properties, *Membr. and Membr. Technol.*, 2019, vol. 1, №. 4, p. 229.]
<https://doi.org/10.1134/S2517751619040036>
38. Филиппов, А.Н., Кононенко, Н.А., Демина, О.А. Исследование диффузии электролитов различной природы через катионообменную мембрану. *Кол-*

- лоид. журн., 2017. Т. 79. С. 509. [Filippov, A.N., Kononenko, N.A., and Demina, O.A., Diffusion of electrolytes of different natures through the cation-exchange membrane, *Colloid J.*, 2017, vol. 79, № 4, p. 556.]
<https://doi.org/10.1134/S1061933X17040044>
39. Zabolotsky, V.I. and Nikonenko, V.V., Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties, *J. Membr. Sci.*, 1993, vol. 79, p. 181.
40. Falina, I., Loza, N., Loza, S., Titskaya, E., and Romanuk, N., Permselectivity of cation exchange membranes modified by polyaniline, *Membranes*, 2021, vol. 11, p. 227.
<https://doi.org/10.3390/membranes11030227>
41. Kononenko, N.A., Fomenko, M.A., and Volfkovich, Yu.M., Structure of perfluorinated membranes investigated by method of standard contact porosimetry, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2015, vol. 222, p. 425.
42. Nikonenko, V.V., Mareev, S.A., Pis'menskaya, N.D., Uzdenova, A.M., Kovalenko, A.V., Urtenov, M.K., and Pourcelly, G., Effect of electroconvection and its use in intensifying the mass transfer in electrodialysis (Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 1122.
<https://doi.org/10.1134/S1023193517090099>
43. Ibanez, R., Stamatialis, D.F., and Wessling, M., Role of membrane surface in concentration polarization at cation exchange membranes, *J. Membr. Sci.*, 2004, vol. 239, p. 119.
44. Pismenskaya, N.D., Nikonenko, V.V., Melnik, N.A., Shevtsova, K.A., Belova, E.I., Pourcelly, G., Cot, D., Dammak, L., and Larchet, C., Evolution with time of hydrophobicity and microrelief of a cation-exchange membrane surface and its impact on overlimiting mass transfer, *J. Phys. Chem. B.*, 2012, vol. 116, issue 7, p. 2145.
45. Письменская, Н.Д., Никоненко, В.В., Мельник, Н.А., Пурселли, Ж., Ларше, К. Влияние характеристик границы ионообменная мембрана/раствор на массоперенос при интенсивных токовых режимах. *Электрохимия*. 2012. Т. 48. С. 677. [Pis'menskaya, N.D., Nikonenko, V.V., Mel'nik, N.A., Pourcelly, G., and Larchet, C., Effect of the ion-exchange-membrane/solution interfacial characteristics on the mass transfer at severe current regimes, *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 610.]
46. Titorova, V.D., Moroz, I.A., Mareev, S.A., Pismenskaya, N.D., Sabbatovskii, K.G., Wang, Y., Xu, T., and Nikonenko, V.V., How bulk and surface properties of sulfonated cation-exchange membranes response to their exposure to electric current during electrodialysis of a Ca^{2+} containing solution, *J. Membr. Sci.*, 2022, vol. 644, p. 120149.
47. Лоза, С.А., Заболоцкий, В.И., Лоза, Н.В., Фоменко, М.А. Структура, морфология и транспортные характеристики бислойных профилированных мембран. *Мембраны и мембр. технологии*. 2016. Т. 6. С. 374. [Loza, S.A., Zabolotsky, V.I., Loza, N.V., and Fomenko, M.A., Structure, morphology, and transport characteristics of profiled bilayer membranes, *Petroleum Chem.*, 2016, vol. 56, issue 11, p. 1027.]
48. Письменская, Н.Д., Мареев, С.А., Похидня, Е.В., Ларше, К., Даммак, Л., Никоненко, В.В. Влияние модификации поверхности гетерогенной анионообменной мембраны на интенсивность электроконвекции у ее поверхности. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 1471. [Pismenskaya, N.D., Mareev, S.A., Pokhidnya, E.V., Larchet, C., Dammak, L., and Nikonenko, V.V., Effect of surface modification of heterogeneous anion-exchange membranes on the intensity of electroconvection at their surfaces, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, no. 12, p. 1203.]
49. Rubinstein, I., Zaltzman, B., and Pundik, T., Ion-exchange funneling in thin-film coating modification of heterogeneous electrodialysis membranes, *Phys. Rev. E.*, 2002, vol. 65, p. 1.
50. Фалина, И.В., Кононенко, Н.А., Демина, О.А., Тицкая, Е.В., Лоза, С.А. Оценка константы ионообменного равновесия по данным мембранной кондуктометрии. *Коллоид. журн.*, 2021. Т. 83. С. 352. [Falina, I.V., Kononenko, N.A., Demina, O.A., Titskaya, E.V., and Loza, S.A., Estimation of ion-exchange equilibrium constant using membrane conductivity data, *Colloid J.*, 2021, vol. 83, no. 3, p. 379.]
<https://doi.org/10.31857/S0023291221030058>
51. Ponomar, M., Krasnyuk, E., Butylskii, D., Nikonenko, V., Wang, Y., Jiang, C., Xu, T., and Pismenskaya, N., sessile drop method: critical analysis and optimization for measuring the contact angle of an ion-exchange membrane surface, *Membranes*, 2022, vol. 12, № 8, p. 765.
52. Jamadade, V.S., Dhawale, D.S., and Lokhande, C.D., Studies on electrosynthesized leucoemeraldine, emeraldine and pernigraniline forms of polyaniline films and their supercapacitive behavior, *Synth. Metals*, 2010, vol. 160, № 9–10, p. 955.
53. Кононенко, Н.А., Долгополов, С.В., Березина, Н.П., Лоза, Н.В., Лакеев, С.Г. Асимметрия вольтамперной характеристики перфторированных мембран МФ-4СК, поверхностно модифицированных полианилином. *Электрохимия*. 2012. Т. 48. С. 940. [Kononenko, N.A., Dolgoplov, S.V., Berezina, N.P., Loza, N.V., and Lakeev, S.G., Asymmetry of voltammetric characteristics of perfluorinated MF-4SK membranes with polyaniline-modified surface, *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 857.]

УДК 541.138;544.653.3

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ДО ФОРМИАТА В КИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ В САЖЕВОМ ГАЗОДИФфуЗИОННОМ ЭЛЕКТРОДЕ СО СВИНЦОВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ¹

© 2023 г. Г. А. Колягин^a, *, О. П. Таран^a

^aИнститут химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр
“Красноярский научный центр СО РАН”, Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск, 660036 Россия

*e-mail: kolyagin@icct.ru

Поступила в редакцию 07.12.2022 г.

После доработки 10.02.2023 г.

Принята к публикации 21.02.2023 г.

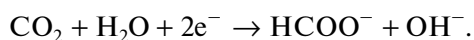
Исследована возможность электросинтеза формиата из CO₂ при плотности тока 50–190 мА/см² в сернокислых водных растворах (рН 2–2.5), в газодиффузионном электроде со свинцовым электрокатализатором, нанесенным на ацетиленовую сажу. Показано, что при соответствующем подборе состава электролита можно вести процесс электросинтеза с параметрами, практически мало отличающимися от таковых в щелочных растворах. Наибольший выход по току в 74% получен при потенциале –1.89 В, плотности тока 150 мА/см² в электролите: 0.5 М K₂SO₄ + 0.083 М H₂SO₄.

Ключевые слова: диоксид углерода, муравьиная кислота, формиат, электрокаталитическое восстановление, газодиффузионный электрод

DOI: 10.31857/S0424857023100092, EDN: WHWHTL

ВВЕДЕНИЕ

Повышение концентрации двуокиси углерода в атмосфере негативно сказывается на климате земли, поэтому в настоящее время большое внимание уделяется исследованиям по использованию CO₂ в различных областях производства, в частности для производства ценных продуктов. Одним из перспективных подходов к утилизации двуокиси углерода является ее электрокаталитическое восстановление с использованием возобновляемых источников электроэнергии [1]. Для получения муравьиной кислоты или ее соли из CO₂ необходимо использовать всего 2 электрона, что является значительным преимуществом рассматриваемого процесса перед восстановлением двуокиси углерода до метанола, метана или этилена [2, 3]. Восстановление CO₂ до формиата протекает эффективно на металлах с высоким перенапряжением выделения водорода, таких как Pb, Sn, Bi и т.п., по реакции [2, 3]:



Муравьиная кислота (формиат) является очень ценным и безвредным для окружающей среды сырьем для многих промышленных процессов. Формиат – это один из наиболее интересных продуктов с точки зрения обратимого накопления энергии, и может быть использован в топливных элементах для выработки электроэнергии [4].

Низкая растворимость диоксида углерода в водных растворах не позволяет получать высокий выход формиата на плоских электродах. Использование газодиффузионных электродов (ГДЭ) способствует значительному увеличению выхода по току формиата и увеличению производительности электролизеров [1–4].

Главным конкурирующим процессом является выделение водорода. Для уменьшения скорости восстановления ионов водорода, в подавляющем большинстве случаев, восстановление CO₂ проводят в сильнощелочных электролитных системах [1–4]. При восстановлении CO₂ образуется большое количество ионов гидроксидов, что способствует выпадению в гидрофильных порах твердых карбонатов и бикарбонатов щелочных металлов, которые закупоривают поры, что приводит к уменьшению выхода по току и разрушению электродов [5–7]. Использование кислых

¹ По материалам XX Всероссийского Собрания “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

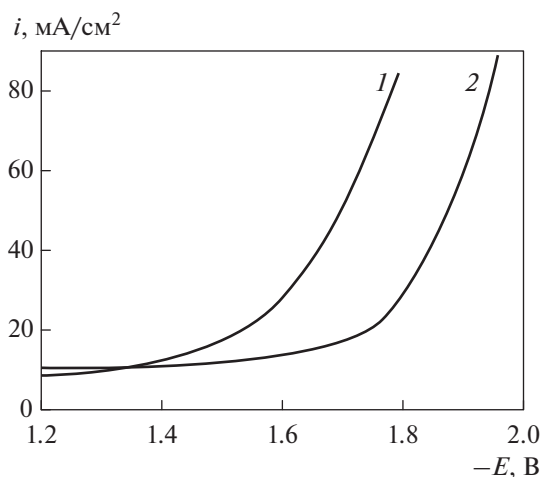


Рис. 1. Поляризационные кривые, полученные в присутствии CO_2 (1) и аргона (2). Электролит: 0.5 M $\text{K}_2\text{SO}_4 + 0.083$ M H_2SO_4 , pH ≈ 2.5 .

электролитов позволяет нейтрализовать гидроксил ионы до воды. Для уменьшения скорости восстановления водорода в кислые растворы добавляют соли щелочных металлов, катионы которых при катодной поляризации могут создавать на поверхности электрода локальную щелочную среду [5]. Кислые растворы используются при электровосстановлении кислорода до H_2O_2 , эффективность их действия зависит от плотности тока и соотношения концентраций кислоты и соли [8, 9].

Цель работы – показать возможность электро-синтеза формиата из CO_2 в ГДЭ со свинцовым электрокатализатором, нанесенным на ацетиленовую сажу, в кислых водных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изготовления электродной массы использовали ацетиленовую сажу А437Э, суспензию политетрафторэтилена (фторопласт 4Д, ФТ) и ацетат свинца марки “ос. ч.” Использование ацетиленовой сажи обусловлено ее большей гидрофобностью по сравнению с другими марками саж. Технология изготовления массы аналогична приведенной в [9, 10]. Электродную массу готовили совместной коагуляцией водных суспензий ФТ и сажи. В отфильтрованную и промытую массу с небольшим количеством воды, при интенсивном перемешивании, добавляли ацетат свинца (9% от веса массы). Полученную суспензию выдерживали в течение 16 ч при комнатной температуре, затем отфильтровывали, промывали небольшим количеством воды, сушили, размалывали на ножевой мельнице и прогревали на воздухе при 250°C в течение 1 ч. Содержание ФТ в массе 40 мас. %. Из этой массы в пресс-форме

изготавливали электроды в виде плоских дисков толщиной 0.5 мм, общей пористостью около 60 об. % с помещенной в середину электрода, покрытой оловом, медной сеткой толщиной 0.15 мм. Электроды спекали при 360°C в течение 10 мин между пластинами из нержавеющей стали, под давлением 0.2 кг/см^2 . Охлаждение электродов проводили на воздухе также под нагрузкой. Надо отметить, что при 280°C ацетат свинца разлагается до PbO .

Эксперименты по электровосстановлению CO_2 проводили в стеклянной ячейке-электролизере фильтр-прессного типа при $20\text{--}25^\circ\text{C}$ в гальваностатическом режиме в течение 15 мин. Электрод помещали в обойму из фторопласта, которая находилась между газовой и катодитной камерами, так что его фронтальная сторона контактировала с электролитом. В газовую камеру подавали аргон или двуокись углерода под давлением 400 мм. вод. ст. Избыток газов отводился в атмосферу. Плотность тока электролиза рассчитывали на единицу видимой фронтальной поверхности электрода (5 см^2). Потенциал электрода контролировали на его фронтальной стороне относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения (ЭВЛ-1М1). В качестве католита использовали водные растворы K_2SO_4 с H_2SO_4 , анолита – раствор 1 M H_2SO_4 . Католит (26 мл) и анолит разделяли катионообменной мембраной МФ-4СК-100. Противозлектрод – платиновая пластина. Поляризационные кривые регистрировали при скорости развертки потенциала 4 мВ/с . Для определения концентрации формиата применяли стандартный метод обратного титрования перманганатом калия [11]. Выход по току (ВТ) рассчитывали по формуле:

$$\text{ВТ} = [(CV \times 53.6)/(MQ)] \times 100\%,$$

где ВТ – выход по току формиата (%), C – концентрация формиата в католите (г/л), V – объем католита (л), 53.6 – количество электричества, необходимое для получения одного моля формиата (А ч), M – молекулярная масса формиата (45 г), Q – количество электричества пропущенного через электролизер (А ч).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рис. 1, активность электрода в присутствии CO_2 больше, чем при выделении водорода. Выделение водорода подавляется процессом восстановлением CO_2 . Подобные кривые были получены в щелочном электролите (0.5 M KHCO_3) [10]. Подобие поляризационных кривых, полученных в кислых и щелочных растворах, объясняется процессами, как описано во введении, способствующими образованию на рабочей поверхности локальной щелочной среды.

Таблица 1. Результаты электросинтеза формиата калия в различных электролитах

Пример	Концентрация католита и анолита, М	Плотность тока, мА/см ²	Выход по току, %	Потенциал, В	Примечания, pH католита
1	0.2 K ₂ SO ₄ + 0.06 H ₂ SO ₄ Анолит 0.5 H ₂ SO ₄	50	47	1.80	[K ⁺]/[H ⁺] = 3.3 pH ≈ 2
2		100	58	1.94	
3		150	69	1.97	
4	0.5 K ₂ SO ₄ + 0.083 H ₂ SO ₄ Анолит 0.5 H ₂ SO ₄	150	74	1.89	[K ⁺]/[H ⁺] = 6 pH ≈ 2.5
5		190	58	1.93	
6	0.5 KHCO ₃ Анолит 0.5 H ₂ SO ₄	100	73	1.96	pH ≈ 8.5 до и pH ≈ 7 после электролиза
7	0.5 KHCO ₃ Анолит 0.5 KHCO ₃	130	80	1.90	pH ≈ 8.5 [10]

В табл. 1 приведены результаты электросинтеза формиата в кислых электролитах. Для сравнения представлены результаты по электролизу в щелочном растворе, полученные нами на таких же электродах в [10]. Как видно из приведенных данных, в кислых растворах при соответствующем подборе состава электролита можно проводить процесс электросинтеза с параметрами, не отличающимися от таковых в щелочных растворах [1–4, 10]. При увеличении плотности тока с 50 до 150 мА/см² в кислых растворах увеличивается ВТ. С увеличением плотности тока увеличивается нарабатываемое количество ионов гидроксила, что ведет к локальному повышению pH на рабочей поверхности электрода и уменьшению скорости выделения водорода. Это происходит до тех пор, пока не наступают ограничения по массопереносу CO₂ в зону реакции [5] (примеры 4 и 5 из табл. 1).

При увеличении концентрации электролита и увеличении соотношения концентраций [K⁺]/[H⁺] увеличивается ВТ формиата (примеры 3 и 4), что обусловлено увеличением перенапряжения выделения водорода из-за уменьшения предельных токов диффузии и миграции катионов водорода, увеличения соотношения поверхностных концентраций катионов калия и водорода. Увеличение концентрации электролита несколько снижает значение поляризации электрода за счет уменьшения омических потерь. Замена щелочного анолита на кислый уменьшает pH католита, видимо, из-за неидеальности мембраны, которая пропускает часть кислоты в катодное пространство.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность электросинтеза формиата из CO₂ в сернокислых водных растворах с pH 2–2.5 в ГДЭ со свинцовым электрокатализатором, нанесенным на ацетиленовую сажу, при

плотности тока 50–150 мА/см². Полученные значения ВТ сравнимы с результатами, полученными в щелочных электролитах, которые обычно используются при электровосстановлении CO₂. Результаты электролиза зависят от соотношения концентраций соли и кислоты. Наибольший выход по току 74% получен при плотности тока 150 мА/см² в растворе 0.5 K₂SO₄ + 0.083 H₂SO₄.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (FWES-2021-0012) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rabiee, H., Ge, L., Zhang, X., Hu, S., Li, M., and Yuan, Z., Gas diffusion electrodes (GDEs) for electrochemical reduction of carbon dioxide, carbon monoxide, and dinitrogen to value-added products: a review, *Energy Environ. Sci.*, 2021, vol. 14, p. 1959.
2. Корниенко, В.Л., Колягин, Г.А., Таран, О.П. Электрокаталитическое восстановление диоксида углерода до муравьиной кислоты на газодиффузионных электродах на основе Sn и Bi в водных средах (обзор). *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 443. [Kornienko, V.L., Kolyagin, G.A., and Taran, O.P., Electrocatalytic reduction of carbon dioxide to formic acid on Sn- and Bi-based gas-diffusion electrodes in aqueous media (a Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 647.]
3. Yang, Z., Oropeza, F.E., and Zhang, K.H.L., P-block metal-based (Sn, In, Bi, Pb) electrocatalysts for selec-

- tive reduction of CO₂ to formate, *APL Mater.*, 2020, vol. 8, p. 060901.
4. Chatterjee, S., Dutta, I., Lum, Y., Lai, Z., and Huang, K.-W., Enabling storage and utilization of low-carbon electricity: power to formic acid, *Energy Environ. Sci.*, 2021, vol. 14, p. 1194.
 5. Oßkopp, M., Lowe, A., Lobo, C.M.S., Baranyai, S., Khoza, T., Auinger, M., and Klemm, E., Producing formic acid at low pH values by electrochemical CO₂ reduction, *J. CO₂ Utilization*, 2022, vol. 56, p. 101823.
 6. Li, M., Idros, M. N., Wu, Y., Burdyny, T., Garg, S., Zhao, X. S., Wang, G., and Rufford, T. E., The role of electrode wettability in electrochemical reduction of carbon dioxide, *J. Mater. Chem. A*, 2021, vol. 9, p. 19369.
 7. Leonard, McL. E., Clarke, L. E., Forner-Cuenca, A., Brown, S. M., and Brushett, F. R., Investigating electrode flooding in a flowing electrolyte, gas-fed carbon dioxide electrolyzer, *ChemSusChem*, 2020, vol. 13, p. 400.
 8. Zhang, X., Zhao, X., Zhu, P., Adler, Z., Wu, Z.-Yu., Liu, Y., and Wang, H., Electrochemical oxygen reduction to hydrogen peroxide at practical rates in strong acidic media, *Nature communications*, 2022, vol. 13, p. 288.
 9. Колягин, Г.А., Васильева, И.С., Корниенко, В.Л. Влияние состава кислых растворов и присутствия органических кислот на электровосстановление кислорода до пероксида водорода в газодиффузионном электроде. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. С. 303. [Kolyagin, G. A., Vasil'eva, I. S., and Kornienko, V. L., Effects of the composition of acid solutions and the presence of organic acids on oxygen electroreduction to hydrogen peroxide in a carbon black gas diffusion electrode, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 282.]
 10. Колягин, Г.А., Кенова, Т.А. Таран, О.П. Электрохимическое восстановление диоксида углерода до формиата в сажевом газодиффузионном электроде со свинцовым катализатором. *Журн. Сиб. федер. универ. Химия*. 2022. Т. 15. С. 601. [Kolyagin, G.A., Kenova, T.A., and Taran, O.P., Electrochemical reduction of carbon dioxide to formate in acetylene black gas diffusion electrode with a lead catalyst, *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2022, vol. 15, p. 601.]
 11. Бауэр, К. *Анализ органических соединений*. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. 488 с. [Bauer, K. *Analysis of organic compounds* (in Russian), М.: Publ. house of foreign literature, 1953. 488 p.]

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ДОПИРОВАНИЕ TiO_2 -НАНОТРУБОК ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ¹

© 2023 г. Н. А. Зосько^{а, *}, Т. А. Кенова^{а, **}, О. П. Таран^{а, b}, А. М. Жижаяев^а

^аИнститут химии и химической технологии ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

^bСибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

*e-mail: rtkm.1@mail.ru

**e-mail: kta@icct.ru

Поступила в редакцию 15.11.2022 г.

После доработки 07.02.2023 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Методом электрохимического анодного окисления титановой фольги получены пленки TiO_2 , представляющие собой 1D нанотрубчатую структуру. Электрохимическая восстановительная активация электродов на основе TiO_2 -нанотрубок проведена с использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА). Активированные электроды показали существенно более высокие плотность тока и квантовую эффективность процесса фотоэлектрохимического разложения воды по сравнению с нативными TiO_2 -нанотрубками. Электрохимическая обработка электродов методом ЦВА приводит к увеличению плотности фототока от 4 до 14 раз в зависимости от используемой длины волны и прикладываемого потенциала. Анализ спектров электрохимического импеданса показал, что повышение характеристик фотоэлектрохимического процесса обусловлено увеличением скорости передачи заряда на межфазной границе полупроводник/электролит, а также ростом электронной проводимости оксидного слоя, что способствует лучшему разделению носителей заряда и снижению скорости их рекомбинации.

Ключевые слова: TiO_2 -нанотрубки, анодное окисление, электрохимическое допирование, активация, фотоэлектрохимическая активность, разложение воды

DOI: 10.31857/S042485702310016X, EDN: WEZEPP

ВВЕДЕНИЕ

Фотокаталитические свойства систем, на основе TiO_2 , обуславливают их широкое использование для разработки процессов деградации органических загрязнителей, получения экологически чистых топлив, фоторазложения воды, а также в качестве анодов солнечных фотоэлементов и сенсоров [1–8].

Нанотрубки TiO_2 , получаемые методом электрохимического анодирования титановой фольги, являются эффективной структурой для фотокаталитического разложения воды. Большая площадь поверхности и одномерная ориентированная вертикально к подложке архитектура TiO_2 -нанотрубок способствует созданию развитой границы электрод/электролит и более быстрому переносу фотогенерированных носителей заряда. Тем не менее существует два основных недостатка, пре-

пятствующих их применению в качестве эффективного фотоанода для разложения воды. Низкая активность в видимой части солнечного спектра ввиду широкой запрещенной зоны (3.2 эВ для анатаза) и высокая скорость рекомбинации электронно-дырочных пар [4].

Известно, что восстановленный TiO_2 (TiO_{2-x}) содержит Ti^{3+} и/или кислородные вакансии, которые создают локализованные состояния в запрещенной зоне. Введение вакантных состояний Ti^{3+} и/или кислорода приводит к улучшению абсорбционной способности и электронной проводимости и, как следствие, повышению фотокаталитической активности электродов на основе наноструктурированного TiO_2 [8].

Для создания O_2 -дефицитных наноструктур диоксида титана применяют различные методы восстановления, включая высокотемпературное гидрирование, восстановление металлами (Al, Zn, Mg) [9], сольво- и ионотермальный методы [10, 11], обработку плазмой [12], лазером [13]. Од-

¹ По материалам XX Всероссийского Совещания “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

нако эти методы требуют достаточно жестких условий и/или дорогого оборудования. В этой связи электрохимическое восстановление при потенциалах выделения водорода является альтернативным подходом для получения диоксида титана, обладающего соответствующими локализованными состояниями. Электрохимическое допирование Ti^{3+} обычно проводят в потенциостатических условиях при различных катодных потенциалах, варьируя продолжительностью процесса восстановления [5, 14].

Циклическая вольтамперометрия находит широкое применение при изучении кинетики и механизма электрохимических реакций, исследовании полупроводников, суперконденсаторов, солнечных батарей и топливных элементов [15–18].

В данной работе предложен новый подход в использовании ЦВА как способа повышения активности наноструктурированных анодных пленок TiO_2 в реакции фотоэлектрохимического разложения воды. Представлены сравнительные результаты исследования фотоэлектрохимических и электрических характеристик TiO_2 -анодов, активированных методом ЦВА в различных электролитах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Титановую фольгу (99.9%, толщина 80 мкм) последовательно подвергали ультразвуковой очистке в ацетоне, спирте и деионизированной воде. Очищенную фольгу химически полировали смесью кислот марки “х. ч.” $HF : HNO_3 : H_2O$ (1 : 1 : 4 по объему), промывали дистиллированной водой и повторно очищали ультразвуком в деионизированной воде для полной отмывки от возможных остатков кислотной смеси. Нанотрубчатые пленки TiO_2 были получены анодированием при напряжении 50 В в течение 3 ч в электролите из этиленгликоля, содержащем 0.3 вес. % NH_4F (марка “ос. ч.”) 98 об. % этиленгликоля (марка “х. ч.”), 2 об. % деионизированной воды (сопротивление 18.2 МОм). Электрохимическое анодирование проводили при стандартных условиях. После анодирования полученные пленки высушивали на воздухе, после чего прокаливали в муфельной печи при температуре 450°C в течение 3 ч со скоростью нагрева 3°C мин⁻¹, для превращения аморфного TiO_2 в фазу анатаза.

Электрохимическое восстановительное допирование проводили при помощи метода циклической вольтамперометрии в 1 М водном растворе КОН или в 0.5 М водном растворе Na_2SO_4 . Процесс проводили в трехэлектродной ячейке с использованием ранее полученных нанотрубчатых пленок TiO_2 в качестве рабочего электрода и платиновой спирали в качестве вспомогательного. Циклирование потенциала выполняли в диапазо-

не от –1.5 до 2 В относительно Ag/AgCl (нас.) ($E^0 = 0.197$ В) хлоридсеребряного электрода сравнения (хсэ) со скоростью развертки 100 мВ с⁻¹ в количестве 30 циклов.

Структурно-морфологическая характеристика пленок диоксида титана была получена при анализе изображений сканирующего электронного микроскопа Hitachi S5500c FEG (FESEM). Дифракционные картины образцов собирали со скоростью сканирования 1 град мин⁻¹ с помощью дифрактометра ДРОН-3 (“Буревестник”, Россия) с монохроматическим излучением CuK_{α} . Для всех измерений использовался угол обзора 0.02°.

Фотоэлектрокаталитическую активность образцов и их электрические свойства оценивали при помощи потенциостата/гальваностата/FRA BIOLOGIC VSP-300 (Bio-LogicSAS, Clarix, France). Эксперименты проводили в охлаждаемом реакторе с использованием трехэлектродной схемы подключения. Катодное и анодное пространства разделяли катионообменной мембраной Nafion 212. В качестве аналита использовали раствор 1 М КОН, катализатора – раствор 0.5 М H_2SO_4 . Титановая фольга с синтезированными нанотрубками (видимая площадь поверхности 2 см²) и платиновая спираль служили анодом и катодом соответственно, в качестве электрода сравнения использовали Ag/AgCl (нас.). Для исключения влияния растворенного кислорода перед каждым экспериментом обе камеры реактора продували аргоном в течение 30 мин. Фототок измеряли при облучении ультрафиолетовым светом UV-A ($\lambda = 400$ нм, 90 мВт см⁻²) и светом видимого диапазона ($\lambda = 450$ нм, 50 мВт см⁻²). Измерения электрохимического импеданса проводились при потенциале 0.2 В (хсэ) в диапазоне частот от 100 кГц до 10 МГц с амплитудой 50 мВ.

Количество выделившегося водорода оценивали волюметрическим методом. Эксперименты проводили при потенциале 0.2 В относительно хсэ в течение 4 ч с регистрацией объема выделившегося водорода каждые 30 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученный в процессе анодного окисления слой TiO_2 представляет собой плотноупакованный высокоупорядоченный массив вертикально ориентированных нанотрубок (рис. 1а). Определенные из микрофотографий толщина слоя составляет порядка 15 мкм, средний внутренний диаметр трубок около 100 нм с толщиной стенки трубки 10 нм. На рис. 1б приведена рентгенограмма прокаленного слоя нанотрубок после электрохимической активации, которая свидетельствует, что диоксид титана находится в форме анатаза (JCPDS, 21-1272). Главные пики рентгеновского дифракционного спектра для анатаза не показали

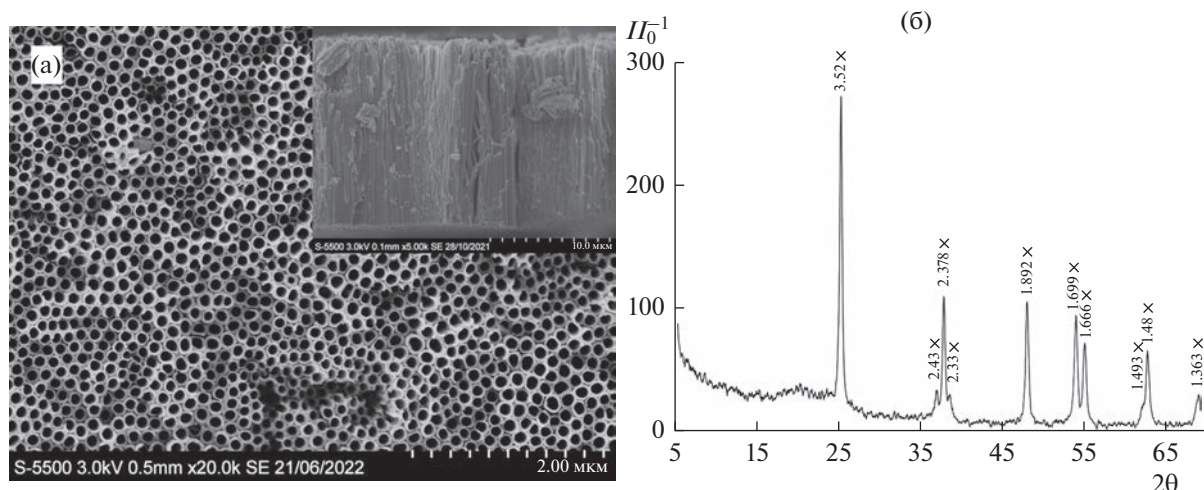


Рис. 1. FESEM-изображение полученной нанотрубчатой пленки TiO_2 (а). Спектр рентгенофазового анализа электрохимически активированной нанотрубчатой пленки TiO_2 (б).

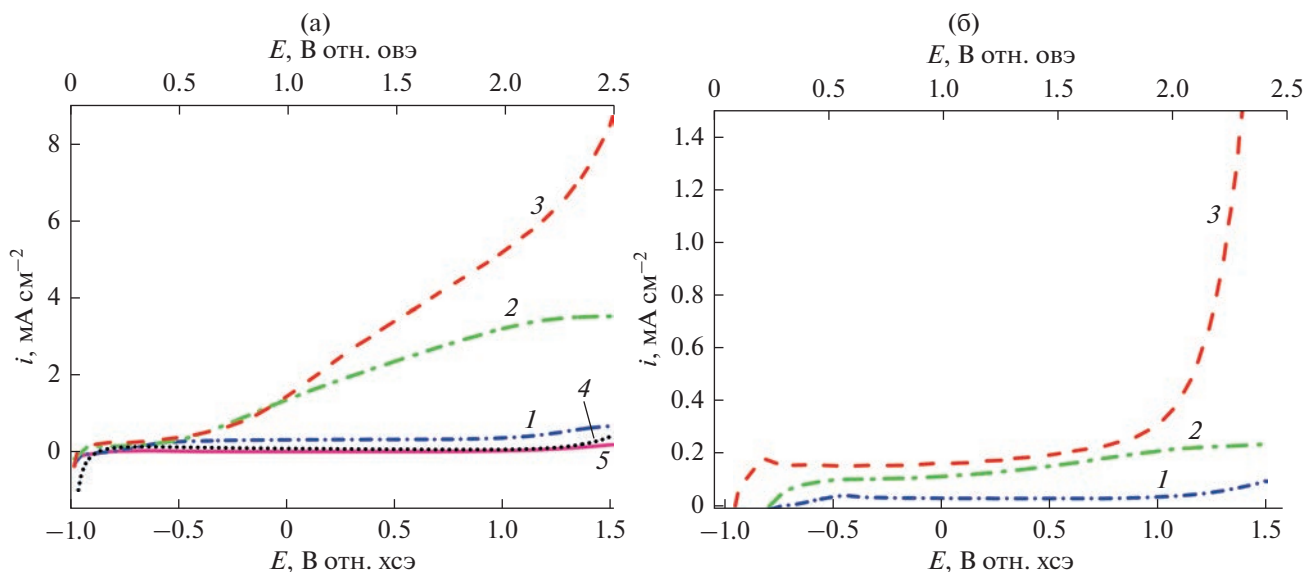


Рис. 2. Вольтамперометрия нанополенок диоксида титана неактивированных (1), активированных в 1 М КОН (2) и 0.5 М Na_2SO_4 (3) при освещении светом с длиной волны λ : 400 (а), 450 нм (б).

никаких изменений, указывая на то, что нанотрубчатые пленки TiO_2 сохраняют исходную фазу и кристаллическую структуру после электровосстановления.

Электрохимическое поведение фотокатализаторов в реакции разложения воды до и после процесса активации было изучено с помощью метода линейной развертки потенциала от -1.0 до 1.5 В со скоростью развертки 10 мВ с^{-1} . На рис. 2а приведены вольт-амперные зависимости, полученные в темноте (кривые 4 и 5) и при облучении UV-A (кривые 1–3) до и после электрохимического допирования. Для активированных электродов фо-

новые токи возрастают примерно в 8 раз по сравнению с исходным образцом (8 и 1 мкА см^{-2} соответственно при $E = 0.2 \text{ В (хсэ)}$), тем не менее имеют ничтожно малую величину, которая возрастает только при потенциале выше 1.0 В (хсэ) .

При сдвиге потенциала в анодном направлении электроны, захваченные поверхностными состояниями ($\text{Ti}-\text{OH}$), будут извлекаться через доступные состояния зоны проводимости во внешнюю цепь, а дырки перемещаться к поверхности и вступать в реакцию с раствором электролита, что сопровождается ростом фототока. Максимальное значение плотности тока (тока насы-

Таблица 1. Значения плотности тока при потенциале $E = 0.2$ В для электродов до и после процесса активации при облучении

Электрод	i , мА см^{-2} при 400 нм	i , мА см^{-2} при 450 нм
Неакт.	0.313	0.032
ЦВА 1 М КОН	1.770	0.130
ЦВА 0.5 М Na_2SO_4	2.250	0.170

шения) будет достигнуто при потенциале, когда все поверхностные состояния будут истощены. Дальнейшее смещение потенциала в положительном направлении практически не влияет на скорость рекомбинации электронно-дырочных пар в области истощения фотоанода [19]. При облучении UV-A электрохимически активированных электродов фототоки окисления значительно возрастают, при этом требуется более высокий анодный потенциал для достижения токов насыщения, т.е. полного истощения поверхностных состояний. Так для электрода, активированного в Na_2SO_4 , ток насыщения не наблюдали даже при потенциалах выше 2 В (ОВЭ), что свидетельствует о высокой концентрации поверхностных состояний. Величина плотности фототока увеличивается в 6–7 раз по сравнению с исходным образцом при длине волны светодиода 400 нм и в 4–5 раз при $\lambda = 450$ нм. Для удобства анализа фотоактивности исследуемых электродов величины плотностей фототока сведены в табл. 1.

Из линейных кривых по уравнению (1) [20] нами была рассчитана квантовая эффективность (η)

процесса фотоэлектрохимического разложения воды.

$$\eta = \frac{I_p (V_{\text{rev}}^0 - |V_{\text{meas}} - V_{\text{ocp}}|)}{P_t} \times 100\%, \quad (1)$$

где I_p – плотность фототока, мА см^{-2} ; V_{rev}^0 – это обратимый потенциал стандартного состояния для реакции расщепления воды, $E = 1.25$ В; V_{meas} – приложенный потенциал, В; V_{ocp} – потенциал разомкнутой цепи, В; P_t – удельная мощность светового потока, мВт см^{-2} .

Полученные значения η как функция прикладываемого потенциала представлены на рис. 3а, 3б.

Максимальная квантовая эффективность (η_{max}) активированных электродов более чем в 2–4 раза выше по сравнению с эффективностью исходных TiO_2 -нанотрубок, однако при UV-A-облучении потенциал η_{max} сдвинут в сторону более положительных значений. При использовании LED с $\lambda = 450$ нм для электрода, активированного в Na_2SO_4 , η_{max} была достигнута при -0.63 В, что на 200 мВ отрицательнее по сравнению с исходным и активированным в КОН. Увеличенная квантовая эффективность активированных электродов может быть связана с ростом числа поверхностных состояний и кислородных вакансий, участвующих в процессе захвата и передачи электронов во внешнюю цепь. С другой стороны, избыточные кислородные вакансии могут служить центрами рекомбинации фотогенерированных носителей заряда [21].

Для дальнейшего исследования активности TiO_2 наноструктурированных электродов при фо-

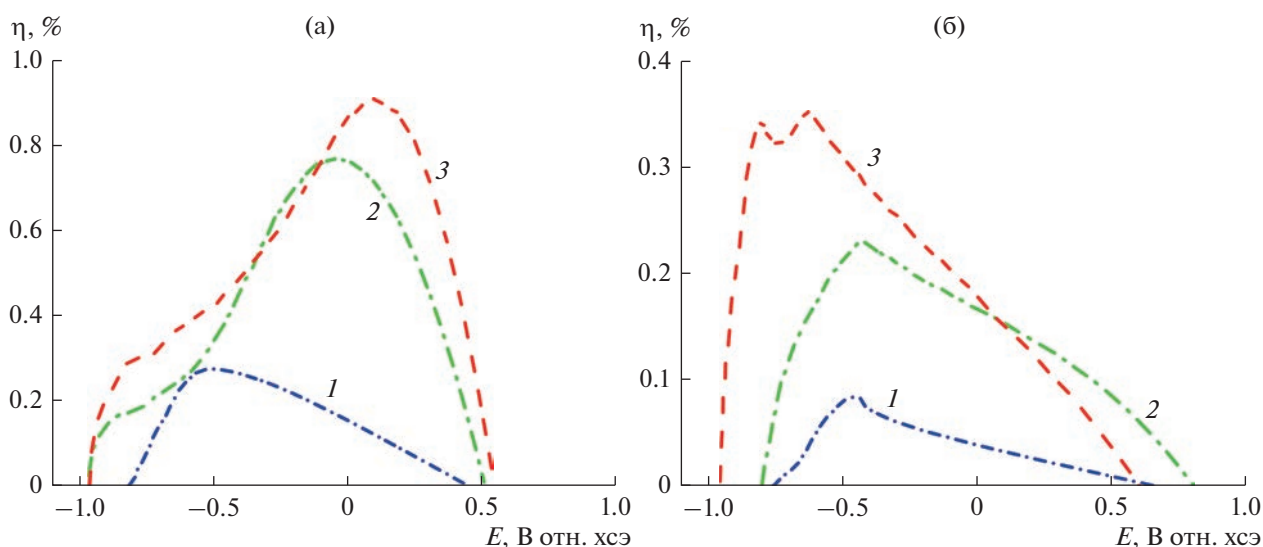


Рис. 3. Квантовая эффективность для электродов: неактивированного (1), активированного в 1 М КОН (2) и 0.5 М Na_2SO_4 (3), при освещении светом с длиной волны λ : 400 нм (а), 450 нм (б).

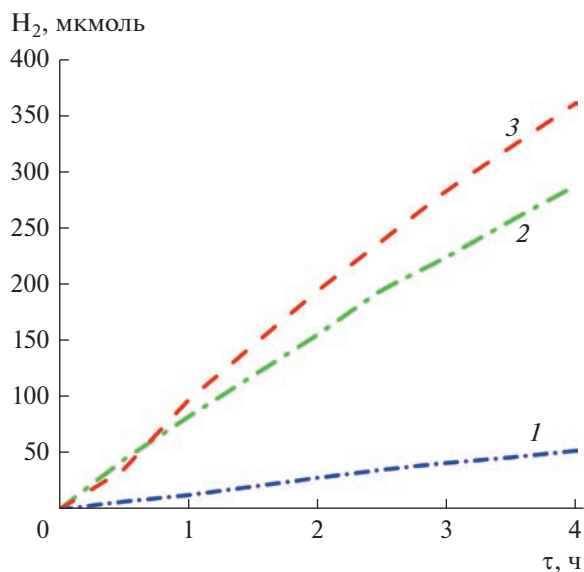


Рис. 4. Кинетика выделения водорода при разложении воды для электродов: неактивированного (1), активированного в 1 М КОН (2) и 0.5 М Na_2SO_4 (3) при освещении LED с длиной волны 400 нм.

то электрохимическом разложении воды были проведены измерения количества водорода, выделившегося в ходе реакции. Для обеспечения надежности и достоверности полученных результатов измерения повторяли 3 раза для каждого электрода. Следует отметить, что измерения количества выделяющегося H_2 проводили только при использовании светодиода с длиной волны 400 нм, так как данные по количеству выделяемого водорода при $\lambda = 450$ нм не могли быть пра-

вильно интерпретированы из-за большой погрешности в измерении при данной конфигурации фотореактора. На рис. 4 представлена кинетика выделения водорода в реакции фотоэлектрохимического разложения воды на TiO_2 -анодах.

Процесс электрохимического допирования TiO_2 -нанотрубок приводит к значительному увеличению скорости выделения водорода по сравнению с исходным образцом. Так, при электролизе воды с использованием неактивированного TiO_2 скорость составила $0.22 \text{ мкМ мин}^{-1} \text{ H}_2$, тогда как после активации CV-методом скорость выделения H_2 возросла в 5.4–6.8 раз и составила 1.2 и 1.5 мкМ мин^{-1} для электродов, обработанных 1 М КОН и 0.5 М Na_2SO_4 соответственно.

Спектроскопия электрохимического импеданса (ЭИС) широко используется для исследования электрических свойств полупроводников, механизма и кинетики процессов, протекающих на межфазной границе электрод/электролит. На рис. 5 представлены экспериментальные данные ЭИС для электродов до и после электрохимического допирования в виде диаграммы Найквиста, представляющей собой зависимость импеданса от частоты в координатах мнимой и реальной частей импеданса. Для анализа полученных спектров импеданса использовали модель эквивалентной цепи, схематически изображенной на вставке рис. 5.

Полученные спектры импеданса были проанализированы в соответствии с используемой моделью эквивалентной цепи. Полукруги в области средних частот диаграммы Найквиста передают

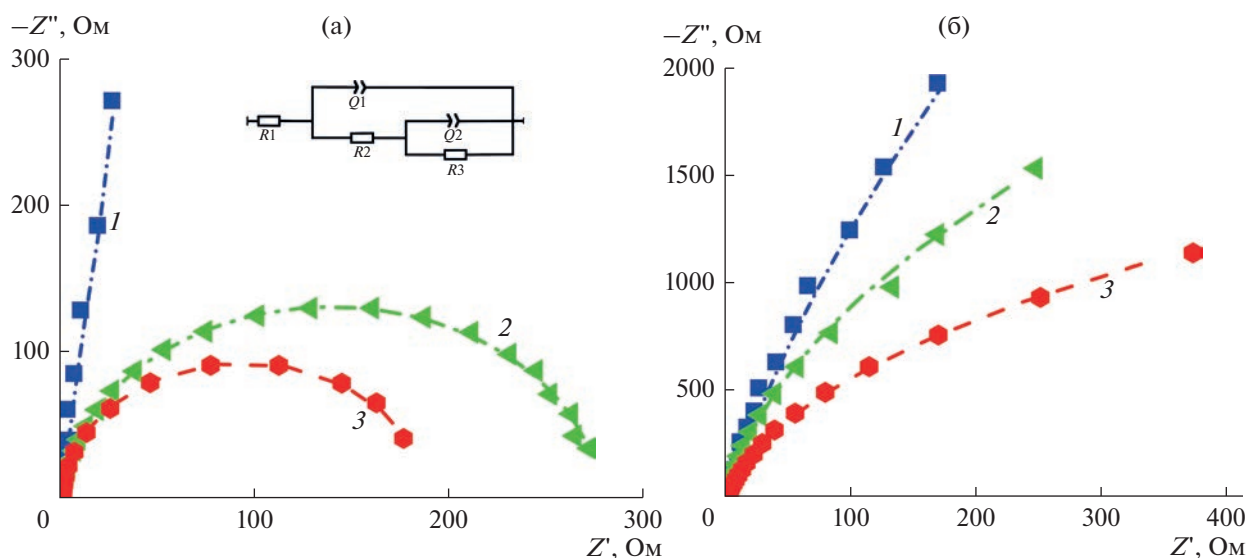


Рис. 5. Диаграмма Найквиста, полученная для неактивированных (1), активированных в 1 М КОН (2) и 0.5 М Na_2SO_4 (3) электродов при освещении светом с длиной волны λ : 400 нм (а), 450 нм (б).

Таблица 2. Параметры эквивалентной цепи для диаграммы Найквиста

Электрод	R_1 , Ом	R_2 , Ом	R_3 , Ом
UV-A ($\lambda = 400$ нм)			
Неакт.	1.39	7112	6496
ЦВА 1 М КОН	1.74	1.3	274.6
ЦВА 0.5 М Na_2SO_4	1.36	19.8	165.9
видимый ($\lambda = 450$ нм)			
Неакт.	1.51	70224	119288
ЦВА 1 М КОН	1.84	1.9	12636
ЦВА 0.5 М Na_2SO_4	2.02	105.9	4913

информацию о процессе переноса заряда на границе электрод/электролит, при этом диаметры полукругов, проектируемые на ось реальной части импеданса, соответствуют сопротивлению переносу заряда [22]. Процесс активации методом ЦВА приводит к значительному снижению сопротивления переносу заряда, что выражается в уменьшении диаметра полукруга.

Значения параметров элементов эквивалентной цепи, полученные при наибольшей сходимости с используемой моделью, представлены в табл. 2.

Общее сопротивление переносу заряда $R_{\text{общ}}$ при облучении светом с длиной волны 400 нм для электрохимически активированных электродов составило 185.7 до 275.9 Ом, тогда как эта величина превышала 13 кОм для исходного образца. В случае, когда $\lambda = 450$ нм, $R_{\text{общ}}$ составляло 189.5, 5 и 12.6 кОм для неактивированного и электрохимически восстановленных в 1 М КОН и 0.5 М Na_2SO_4 электродов соответственно. Снижение сопротивления при электрохимическом допировании достигается за счет роста объемной емкости оксидного слоя. Это приводит к более высокой плотности заряда на границе раздела оксид/раствор и соответственно к увеличению емкости двойного слоя и снижению сопротивления переносу заряда [16, 19, 23]. Кроме того, для электрохимически восстановленных образцов возможно увеличение плотности поверхностных состояний, которые являются важным путем переноса электронов, способствующим разделению зарядов и увеличению фотоактивности образцов [19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анодные наноструктурированные пленки TiO_2 были активированы методом циклической вольтамперометрии. Электрохимическое восстановительное допирование приводит к существенному росту фотоэлектрокаталитической активности электродов при UV-A ($\lambda = 400$ нм) и в види-

мом ($\lambda = 450$ нм) диапазоне спектра. Для электродов, активированных методом ЦВА, плотность фототока увеличивается от 4 до 7 раз при облучении видимым светом и в 5–14 раз в UV-A в зависимости от приложенного потенциала, по сравнению с необработанным образцом. Показано, что электрохимическая активация существенно увеличивает скорость выделения водорода при использовании UV-A-облучения.

Методом электрохимической импеданс-спектроскопии установлено, что процесс электрохимического гидрирования нанотрубок TiO_2 приводит к значительному снижению сопротивления процессу переноса заряда на границе электрод/электролит и повышению электрической проводимости оксидного слоя, что способствует лучшему разделению носителей заряда, снижению скорости рекомбинации электронно-дырочных пар и, как следствие, увеличению фотоактивности анода. Показано, что циклическая вольтамперометрия может быть использована в качестве эффективного способа для увеличения фотоэлектрохимических характеристик процесса разложения воды.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КНЦ СО РАН (проект № 0287-2021-0023) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chen, X., Liu, L., Yu, P.Y., and Mao, S.S., Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals, *Science*, 2011, vol. 331, p. 746.
- Ying, D., Cao, R., Li, C., Tang, T., Li, K., Wang, H., Wang, Y., and Jia, J., Study of the photocurrent in a photocatalytic fuel cell for wastewater treatment and the effects of TiO_2 surface morphology to the apportionment of the photocurrent., *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 192, p. 319.
- Li, H., Chen, Z., Tsang, C. K., Li, Z., Ran, X., Lee, C., Nie, B., Zheng, L., Hung, T.F., Lu, J., Pan, B., and Li, Y., Electrochemical doping of anatase TiO_2 in organic electrolytes for high-performance supercapacitors and photocatalysts, *J. Mater. Chem.*, 2014, vol. 2, p. 229.
- Palmas, S., Polcaro, A.M., Ruiz, J.R., Pozzo, A.D., Mascia, M., and Vacca, A., TiO_2 photoanodes for electrically enhanced water splitting, *Internat. J. Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, p. 6561.

5. Sahoo, S. S., Mansingh, S., Babu, P., and Parida, K., Black titania an emerging photocatalyst: review highlighting the synthesis techniques and photocatalytic activity for hydrogen generation, *Nanoscale Advances*, 2021, vol. 3, p. 5487.
6. Samioloa, L., Valigi, M., Gazzoli, D., and Amadelli, R., Photo-electro catalytic oxidation of aromatic alcohols on visible light-absorbing nitrogen-doped TiO₂, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, no. 26, p. 7788.
7. Xing, M.-Y., Li, W.-K., Wu, Y.-M., Zhang, J.-L., and Gong, X.-Q., Formation of New Structures and Their Synergistic Effects in Boron and Nitrogen Codoped TiO₂ for Enhancement of Photocatalytic Performance, *J. Phys. Chem. C*, 2011, vol. 115, no. 16, p. 7858.
8. Naldoni, A., Altomare, M., Zoppellaro, G., Liu, N., Kment, Š., Zbořil, R., and Schmuki, P., Photocatalysis with Reduced TiO₂: From Black TiO₂ to Cocatalyst-Free Hydrogen Production, *ACS Catalysis*, 2019, vol. 9, p. 345.
9. Wang, Z., Wang, Z., Yang, C., Yang, C., Lin, T., Lin, T., Yin, H., Chen, P., Wan, D., Xu, F., Huang, F., Huang, F., Lin, J., Xie, X., and Jiang, M., Visible-light photocatalytic, solar thermal and photoelectrochemical properties of aluminium-reduced black titania, *Energy and Environmental Sci.*, 2013, vol. 6, p. 3007.
10. Shah, M., Zhu, Y., Fan, X., Zhao, J., Li, Y., Asim, S., and Wang, C., Facile Synthesis of Defective TiO_{2-x} Nanocrystals with High Surface Area and Tailoring Bandgap for Visible-light Photocatalysis, *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, p. 15804.
11. Li, G., Lian, Z., Li, X., Xu, Y., Wang, W., Zhang, D., Tian, F., and Li, H., Ionothermal synthesis of black Ti³⁺-doped single-crystal TiO₂ as an active photocatalyst for pollutant degradation and H₂ generation, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 3748.
12. Panomsuwan, G., Watthanaphanit, A., Ishizaki, T., and Saito, N., Water-plasma-assisted synthesis of black titania spheres with efficient visible-light photocatalytic activity, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, vol. 17, p. 13794.
13. Nakajima, T., Nakamura, T., Shinoda, K., and Tsuchiya, T., Rapid formation of black titania photoanodes: pulsed laser-induced oxygen release and enhanced solar water splitting efficiency, *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, no. 19, p. 6762.
14. Yang, Y., Liao, J., Li, Y., Cao, X., Li, N., Wang, C., and Lin, S., Electrochemically self-doped hierarchical TiO₂ nanotube arrays for enhanced visible-light photoelectrochemical performance: an experimental and computational study, *RSC Advances*, 2016, vol. 6, no. 52, p. 46871.
15. Wu, H., Li, D., Zhu, X., Yang, C., Liu, D., Chen, X., Song, Y., and Lu, L., High-performance and renewable supercapacitors based on TiO₂ nanotube array electrodes treated by an electrochemical doping approach, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 116, p. 129.
16. Fabregat-Santiago, F., Barea, E.M., Bisquert, J., Mor, G.K., Shankar, K., and Grimes, C.A., High carrier density and capacitance in TiO₂ nanotube arrays induced by electrochemical doping, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130 34, p. 11312.
17. Berger, T., Lana-Villarreal, T., Monllor-Satoca, D., and Gómez, R., Charge transfer reductive doping of nanostructured TiO₂ thin films as a way to improve their photoelectrocatalytic performance, *Electrochem. Commun.*, 2006, vol. 8, no. 11, p. 1713.
18. Jankulovska - Petkovska, M., Berger, T., Wong, S., Gómez, R., and Lana-Villarreal, T., Trap States in TiO₂ Films Made of Nanowires, Nanotubes or Nanoparticles: An Electrochemical Study, *Chemphyschem : a Europ. j. chem. phys. and phys. chem.*, 2012, vol. 13, p. 3008.
19. Zhu, H., Zhao, M., Zhou, J., Li, W., Wang, H., Xu, Z., Lu, L., Pei, L., Shi, Z., Yan, S., Li, Z., and Zou, Z., Surface states as electron transfer pathway enhanced charge separation in TiO₂ nanotube water splitting photoanodes, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2018, vol. 234, p. 100.
20. Varghese, O.K. and Grimes, C.A., Appropriate strategies for determining the photoconversion efficiency of water photoelectrolysis cells: A review with examples using titania nanotube array photoanodes, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, vol. 92, no. 4, p. 374.
21. Yu, D., Zhang, Y., Wang, F., and Dai, J., Preparation of ZnO/two-layer self-doped black TiO₂ nanotube arrays and their enhanced photochemical properties, *RSC Advances*, 2021, vol. 11, no. 4, p. 2307.
22. Bredar, A., Chown, A., Burton, A., and Farnum, B., Electrochemical Impedance Spectroscopy of Metal Oxide Electrodes for Energy Applications, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, vol. 3, p. 66.
23. Leshuk, T., Parviz, R., Everett, P., Krishnakumar, H., Varin, R.A., and Gu, F.X., Photocatalytic activity of hydrogenated TiO₂, *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, 2013, vol. 56, p. 1892.

УДК 544.654.076.324.4;678

ОДНОСТАДИЙНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТА ПОЛИМЕТИЛОАКРИЛАМИД/УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН¹

© 2023 г. Л. Г. Колзунова^{a, *}, Е. В. Щитовская^{a, b, **}

^aИнститут химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия

^bДальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

*e-mail: kolzunova@ich.dvo.ru

**e-mail: schitovskaya.ev@dyfu.ru

Поступила в редакцию 01.12.2022 г.

После доработки 09.02.2023 г.

Принята к публикации 04.03.2023 г.

Разработан способ одностадийного электрохимического синтеза композита, состоящего из двух непроводящих полимеров. На примере электрополимеризации акриламида в присутствии частиц ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) показано, что электрохимический подход позволяет упростить традиционные многоступенчатые технологии формирования композитных полимерных материалов, объединив в одном процессе электрополимеризацию акриламида и формирование полиметилоакриламидной (ПМАА) пленки на катоде, захват частиц УПТФЭ растущей полимерной матрицей и образование композита ПМАА/УПТФЭ. Такая технология позволяет сократить общее время создания полимер/полимерного композита до 5–10 мин. Разработана методика приготовления устойчивых водных дисперсий УПТФЭ. Установлено, что наиболее эффективными стабилизаторами водной дисперсии УПТФЭ являются лаурилсульфат натрия (ЛС) и силоксан-акрилатная эмульсия КЭ 13-36. Образование ПМАА/УПТФЭ-композита подтверждено методами РФА, СЭМ и МУРР-спектрофотометрии. Обнаружено, что композит включает как крупные (~1 мкм), так и наноразмерные (1–10 нм) частицы УПТФЭ. Цвет ПМАА/УПТФЭ-композитных пленок переходит из бесцветного и прозрачного, характерного для ПМАА, в молочно-белый (цвет УПТФЭ и КЭ 13-36). При этом снижается светопроницаемость композитных пленок, достигая минимального значения для ПМАА/УПТФЭ/КЭ 13-36. Масса ПМАА/УПТФЭ-композита возрастает с увеличением времени электрополимеризации, а остаточный ток, характеризующий степень изоляции электрода, уменьшается по сравнению с ПМАА-покрытием. Модификация пленки ультрадисперсным политетрафторэтиленом приводит к уменьшению набухаемости композитных покрытий в 1.26–2.60 раза в зависимости от природы и концентрации добавки. Максимальный изолирующий эффект и снижение набухаемости достигается для композита ПМАА/УПТФЭ(ЛС), что указывает на предпочтительное использование УПТФЭ(ЛС) для модификации ПМАА. Термическая устойчивость композита ПМАА/УПТФЭ(ЛС) и матричного ПМАА практически идентична.

Ключевые слова: электрополимеризация, композит полимер/полимер, акриламид, полиметилоакриламид, ультрадисперсный политетрафторэтилен, силоксан-акрилатная эмульсия КЭ 13-36, лаурилсульфат натрия, структура, набухаемость, оптические свойства

DOI: 10.31857/S0424857023100109, **EDN:** WHGVMY

ВВЕДЕНИЕ

Потребности в разнообразных по свойствам полимерных материалах огромны и постоянно растут. Полимеры позволяют сократить расходы дорогостоящих металлов и снизить их коррозионные потери, уменьшить вес и стоимость оборудования, что очень важно в автомобиле- и авиа-

строении, компьютерных технологиях, при изготовлении приборов и техники, бытовых изделий и др. Полимерные покрытия защищают металлы от воздействия агрессивных сред, придают им электроизоляционные, антисептические, антифрикционные, декоративные и другие свойства. Полимерные пленки широко используются как мембраны для баромембранных процессов, сепараторы в химических источниках тока, защитные и упаковочные материалы. Большой круг проблем, решаемых с помощью полимерных матери-

¹ По материалам XX Всероссийского Соповещения “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

алов, требует расширения их ассортимента, разработки новых способов получения либо усовершенствования известных технологий.

В настоящее время большое внимание уделяется созданию композитных материалов на основе полимеров различной природы. Такие композиты не только аккумулируют свойства исходных компонентов, но могут придавать материалу новые функциональные характеристики. К полимерным композитам относятся сочетания полимеров, не способных к взаимному растворению друг в друге, характеризующиеся распределением частиц полимера одной природы в матрице другого полимера. Свойства таких полимер/полимерных композитов зависят как от природы полимеров, так и от количественного соотношения, агрегатного состояния, размеров частиц полимерных фракций, их распределения в объеме либо на поверхности композита.

Для создания композитов используют разные способы. Принцип получения полимерных композитов заключается в создании заранее заданной комбинации двух различных фаз (наполнителя и матрицы) с помощью тех или иных технологических приемов. Обычно это раздельный синтез полимеров с последующим механическим смешиванием либо послойным объединением разных полимеров в композит [1–7]. Однако такие подходы в большинстве случаев являются технически сложными, многостадийными и длительными, поэтому современные исследования направлены на поиск новых упрощенных технологий формирования полимер/полимерных композитов. С этих позиций внимание привлекает метод электрополимеризации (ЭП), который является одним из современных методов синтеза как непосредственно полимеров, так и формирования полимерных пленок и покрытий на металлах. На примере хорошо изученного электрохимического синтеза полиметилоакриламидной пленки (ПМАА) [8–11] показано, что процесс ЭП акриламида в водной среде протекает с высокой скоростью, в результате чего полимерный слой на катоде формируется за 5–10 мин. Полученная полимерная матрица электрохимически устойчива в диапазоне потенциалов $-1.0...+1.0$ В [12] и имеет пористую структуру [13–17], что позволило создавать на ее основе по одностадийной технологии композиционные материалы с включением наночастиц платины [12], золота [18, 19], серебра [20], диоксида титана [21]. Однако возможности одноступенчатого формирования композитов полимер/полимер, состоящих из двух или более полимеров различной природы, с использованием метода ЭП совершенно не изучены. Хотя такой подход может оказаться наиболее технологичным и перспективным. Поэтому исследования, направленные на создание новых композитных ма-

териалов по упрощенной ЭП-технологии, чрезвычайно актуальны.

Особый интерес в качестве второго полимерного компонента для внедрения в ПМАА-матрицу представляет ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ) (торговая марка ФОРУМ®), получаемый методом газодинамического термодиспергирования [22–34]. Порошок УПТФЭ состоит из частиц, имеющих сферическую форму, со средним размером 0.1–1 мкм. Частицы имеют слоистую структуру и в свою очередь состоят из нанопленок толщиной 1–10 нм. Кроме того, в объеме крупной частицы имеются более мелкие составляющие в виде наночастиц диаметром ~ 10 нм, а также нановолокна с таким же диаметром [32]. При незначительном механическом воздействии на сферическую частицу происходит ее распад на составляющие нанопленки, которые обеспечивают повышенную адгезию к обрабатываемым материалам [33]. Такие пленки легко наносятся на любую твердую поверхность: металл, стекло, керамику, пластмассу.

Рентгеновские дифракционные исследования показали, что при комнатной температуре УПТФЭ представляет собой кристаллическую фазу (содержит до 80–85% кристаллической фазы), разупорядоченную вдоль оси гексагональной упаковки фторуглеродных цепочечных молекул, что выгодно отличает его от промышленного ПТФЭ Ф4, для которого эта фаза существует при температуре выше $+30^\circ\text{C}$. Ввиду того, что в политетрафторэтилене к углеродному скелету присоединяются только атомы фтора и связь углерод–фтор является одной из самых прочных, полимер обладает прекрасным сочетанием физических и химических свойств, которые невозможно найти ни в одном другом материале. Порошок УПТФЭ не смачивается водой, не растворяется ни в одном из известных растворителей и является наиболее химически стойким материалом из всех известных полимеров, обладает высокими тепло- и морозостойкостью, поверхностным натяжением и адгезией, исключительно низким коэффициентом трения (до 0.02), является одним из лучших диэлектриков. Аморфная часть имеет температуру стеклования 120°C , но даже при более низкой температуре полимер не теряет эластичности вследствие гибкости макромолекул и небольшой величины межмолекулярных сил [22–33].

Благодаря уникальному набору физико-химических характеристик, введение УПТФЭ в ПМАА-матрицу может привести к созданию композита с кардинально новыми свойствами, что указывает на целесообразность проведения исследований по формированию полимер/полимерного композита по упрощенной электрохимической технологии.

Цель настоящего исследования состоит в разработке одностадийного способа формирования композита полиметилоакриламид/ультрадисперсный политетрафторэтилен (ПМАА/УПТФЭ) и изучении его характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для формирования ПМАА/УПТФЭ-компози- тов использовали следующие вещества: акриламид (АА) двухстадийной кристаллизация (Панеко, Россия), *N,N'*-метилден-бис-акриламид (МБАА) 98% (Панеко, Россия), формальдегид (Ф) (в/с, Нева Реактив, Россия) использовали в виде предварительно перегнанного 29–31%-ного раствора, в котором массовую долю формальдегида определяли по ГОСТ 1625-89 [35]. Хлорид цинка (97–100.5%, Scharlau, Испания) вследствие высокой гигроскопичности использовали в виде 2–4 М раствора, рН 3–4. Точную концентрацию хлорида цинка определяли комплексонометрическим титрованием с Трилоном Б стандарт-титр (УралХимИнвест, Россия).

Ультрадисперсный политетрафторэтилен марки ФОРУМ® получен из продуктов пиролиза фторопласта марки Ф-4 по технологии газодинамического термодиспергирования, разработанной в Институте химии ДВО РАН [34]. Порошок УПТФЭ является однородной системой с размером частиц от 0.1 до 1.5 мкм, причем частицы с размером более 1 мкм составляют менее 2% от общего числа [24]. Средний размер частиц составляет 0.35 мкм. Частицы имеют шаровидную форму и являются сферолитами. Температура плавления 232–320°C. Твердость по Бринеллю 0.5–0.7 кг/мм². Удельное электрическое сопротивление $\geq 10^{17}$ Ом/см, диэлектрическая проницаемость 1.9–2.2, коэффициент трения по стали 0.02–0.03 [25–28, 36].

Силоксан-акрилатная эмульсия КЭ 13-36, содержание твердой фазы 50%, средний размер частиц 160 нм (ООО “Астрохим”, г. Электросталь).

Приготовление электролитов для электрополимеризации с добавками политетрафторэтилена.

1. **Растворы с УПТФЭ и поверхностно-активным веществом (ПАВ)** готовили следующим образом: в агатовой ступке растирали УПТФЭ с добавкой ПАВ и дистиллированной воды. Полученную смесь добавляли в базовую мономерную композицию и перемешивали с помощью механического диспергатора в течение 10 мин на максимальной скорости.

2. **Растворы с силоксан-акрилатной эмульсией.** Сначала отмеряли расчетное количество силоксан-акрилатной эмульсии, которая представляет собой вязкую непрозрачную жидкость белого цвета (рН 6–7). Затем смешивали ее с соответствующим количеством порошка УПТФЭ. Тщательно перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение не менее 10 мин, что обеспечивало более полное смачивание частиц порошка УПТФЭ силоксан-акрилатной эмульсией. Полученную смесь вводили в подготовленный водный раствор базового электролита и тщательно перемешивали.

Таблица 1. Состав электролитов для электрополимеризации

Базовый состав электролита	Концентрация
Акриламид	3 М
Формалин	3 М
Хлорид цинка (ZnCl ₂)	0.2 М
Добавки	
<i>N,N'</i> -метилден-бис-акриламид	0.05 М
УПТФЭ	1 г/л
ЛС	0.2–3 г/л
КЭ 13-36	0.5–3 г/л

тально перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение не менее 10 мин, что обеспечивало более полное смачивание частиц порошка УПТФЭ силоксан-акрилатной эмульсией. Полученную смесь вводили в подготовленный водный раствор базового электролита и тщательно перемешивали.

Все растворы готовили непосредственно перед началом экспериментов. В качестве растворителя использовали дистиллированную воду. Составы электролитов для ЭП приведены в табл. 1.

Формирование композитных пленок осуществляли в режиме потенциостатического электролиза при потенциале –1.16 В (потенциостат ИПС 8.0. Сронас, Россия) при комнатной температуре без дегазации растворов и без разделения анодного и катодного пространства. Время электролиза варьировали от 1 до 10 мин в зависимости от поставленной задачи.

Катодами служили стержни из стали 12Х18Н10 ($S = 1–1.5$ см²). В качестве анодов использовали платину. Непосредственно перед проведением электрохимических экспериментов поверхность всех электродов обезжиривали пастой из мелкодисперсного оксида магния, тщательно промывали дистиллированной водой.

Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3, заполненный насыщенным раствором хлорида калия. В качестве электролитического моста использовали капилляр Луггина.

Электролиз проводили в двух режимах: без перемешивания и в режиме перемешивания на магнитной мешалке ПЭ-6100.

Снятие полимерных пленок с электродов осуществляли путем растворения в 0.1 М НСl подложки цинка, восстанавливающегося на катоде одновременно с формированием полимерного слоя.

Для исследования структуры, морфологии и микрорельефа полимерных пленок использовали

сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония).

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре Advance D-8 Bruker (Германия).

Размер частиц определяли методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) на Несус S 3-Mikropix (Германия).

Оптические свойства пленок оценивали по изменению светопропускания на спектрофотометре Shimadzu UV-2550 (Япония).

Термогравиметрические исследования проводились на дериватографе Q-1500, в открытом платиновом тигле, на воздухе. Масса навески около 100 мг, скорость нагревания 2.5°C/мин.

Набухаемость L покрытий рассчитывали по уравнению:

$$L = [(m_{\text{наб}} - m_{\text{сух}}) / m_{\text{сух}}] \times 100\%,$$

где $m_{\text{наб}}$ — масса набухшей пленки, $m_{\text{сух}}$ — масса сухой пленки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Перспективным методом синтеза полимеров, формирования покрытий и пленок на металлах является метод ЭП, основанный на электролизе системы, содержащей мономер, электролит и растворитель. Этот метод имеет ряд преимуществ перед химическими, механическими и некоторыми электрохимическими способами аналогичного назначения, поскольку продуктом реакции является пленка, локализованная на поверхности электрода. Другим достоинством является достаточно строгая стехиометрия процесса, позволяющая получать чистый продукт. И, наконец, кинетику формирования и свойства полимерной пленки можно контролировать в процессе ее синтеза. С точки зрения практической реализации, главные преимущества метода — быстрота и одностадийность, что позволяет исключить из технологической схемы ступени предварительного синтеза полимера и его последующее растворение, расплавление или диспергирование перед нанесением на подложку. Метод позволяет формировать равномерные по толщине покрытия на изделиях сложной конфигурации. Возможно также изготовление пленочных мембран для баромембранной фильтрации и электродиализа. Синтез легко осуществляется при атмосферном давлении и температуре в водной среде, являющейся самым дешевым и экологичным растворителем [8–10, 13–17].

Современное развитие ЭП, как указано выше, направлено на создание полимерных композитных материалов с включением в полимерную матрицу наночастиц металлов либо оксидов металлов [12, 18–21]. В настоящей работе внимание направлено на изучение возможностей электро-

химического формирования композитов полимер/полимер. При этом в качестве компонентов, перспективных для образования композита с новыми свойствами, выбраны акриламид, образующий ПМАА в процессе ЭП, и ультрадисперсный политетрафторэтилен $[-C_2F_4-]_n$.

Поскольку УПТФЭ не смачивается ни водой, ни большинством органических растворителей, основная сложность при его введении в водный раствор мономеров заключается в создании агрегативно устойчивой дисперсии. Эта проблема может быть решена с помощью введения в электролит ПАВ либо других растворимых в воде добавок, которые смогли бы придавать частицам УПТФЭ лиофильные свойства. Обычно адсорбция ПАВ приводит к значительному понижению поверхностного натяжения, что может способствовать равномерному распределению частиц УПТФЭ в объеме электролита.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать методики создания устойчивых водных дисперсий УПТФЭ,
- изучить влияние природы стабилизирующих добавок на формирование полимерного композита,
- разработать способ одностадийного введения УПТФЭ в базовую полимерную матрицу,
- исследовать структуру и физико-химические свойства полимерных композитов.

Для решения поставленных задач прежде всего нами был проведен скрининг более 10 ПАВ различной природы: анионных, катионных и неионогенных. В их число входили следующие вещества:

1. Лаурилсульфат натрия (ЛС)
2. Comperlan Cod (ДЭА)
3. Неонол АФ 9-12
4. Пента-476
5. Dehyton PK 45 (кокамидопропилбетаин)
6. Арквад (алкилдиметилбензиламмоний хлорид)
7. Пента-4604
8. Алкилсульфонат
9. Glucorop 650 (кокогликозид)
10. Triton X-305
11. Силоксан-акрилатная эмульсия КЭ 13-36

Большинство из вышеперечисленных ПАВ не дали желаемого результата. Полученные при их использовании рабочие растворы были нестабильными и не годились для дальнейших исследований. Поэтому по итогам скрининга с учетом того, что в большинстве случаев время синтеза ПМАА пленки составляет 5–10 мин, нами были выбраны три добавки различной природы, при введении которых в мономерную композицию

время агрегативной устойчивости дисперсии позволяет формировать полимерное покрытие на катоде (табл. 2). Однако устойчивость дисперсий с Triton X-305 (полиэтиленгликоля моно-тетраметилбутанол-фениловый эфир), который относится к неионогенным поверхностно-активным веществам, имеющим в составе молекулы гидрофобный (4-третоктилфенол) и гидрофильный фрагменты, была довольно низкой. Поэтому мы отказались от его использования и все дальнейшие исследования проводили с добавкой в электролит лаурилсульфата натрия либо эмульсии КЭ 13-36.

Лаурилсульфат натрия (натриевая соль лаурилсульфокислоты) — поверхностно-активное амфифильное вещество *анионного* типа. Адсорбируясь на поверхности частиц УПТФЭ анионы лаурилсульфокислоты придают поверхности отрицательный заряд. Далее формируется потенциалообразующий слой с участием ионов Zn^{2+} (базовый электролит содержит 0.2 М хлорида цинка), и ξ -потенциал приобретает положительное значение. В результате частицы политетрафторэтилена могут перемещаться в сторону катода, захватываться растущей ПМАА-матрицей и встраиваться в покрытие.

КЭ 13-36 — силоксан-акрилатная водная эмульсия, содержащая 50% твердой фазы со средним размером частиц 160 нм. Она характеризуется чрезвычайно высокой коллоидной стабильностью — электрокинетический потенциал частиц

Таблица 2. Устойчивость водных дисперсий политетрафторэтилена

Добавка	Время устойчивости дисперсии, мин
Triton X-305	3–5
Лаурилсульфат натрия	20–60
КЭ 13-36	Несколько месяцев

при pH 3–10 составляет $-40 \dots -70$ мВ, что обеспечивает устойчивость эмульсии. Как показано в работах [37, 38], такая эмульсия может частично или полностью покрывать поверхность УПТФЭ (рис. 1). Причем, если исходить из диаметра частиц УПТФЭ (0.3–1 мкм) и КЭ 13-36 (160 нм), максимальное число частиц эмульсии, способное поместиться на частице УПТФЭ, составляет от 14 до 156.

В соответствии с публикациями [37, 38], электролит, содержащий УПТФЭ, КЭ 13-36 и воду, представляет собой сложную композицию с дисперсной фазой, образованной микрокапсулами, содержащими нерастворимые твердые частицы УПТФЭ, находящиеся в “оболочке” силоксан-акрилатной эмульсии, и гомогенно распределенными в водной дисперсионной среде, где силоксан-акрилатная эмульсия играет роль эмульгатора. Хвост двухполярной молекулы эмульгатора связан с твердой частицей, а голова за счет электростатического взаимодействия отталкивается

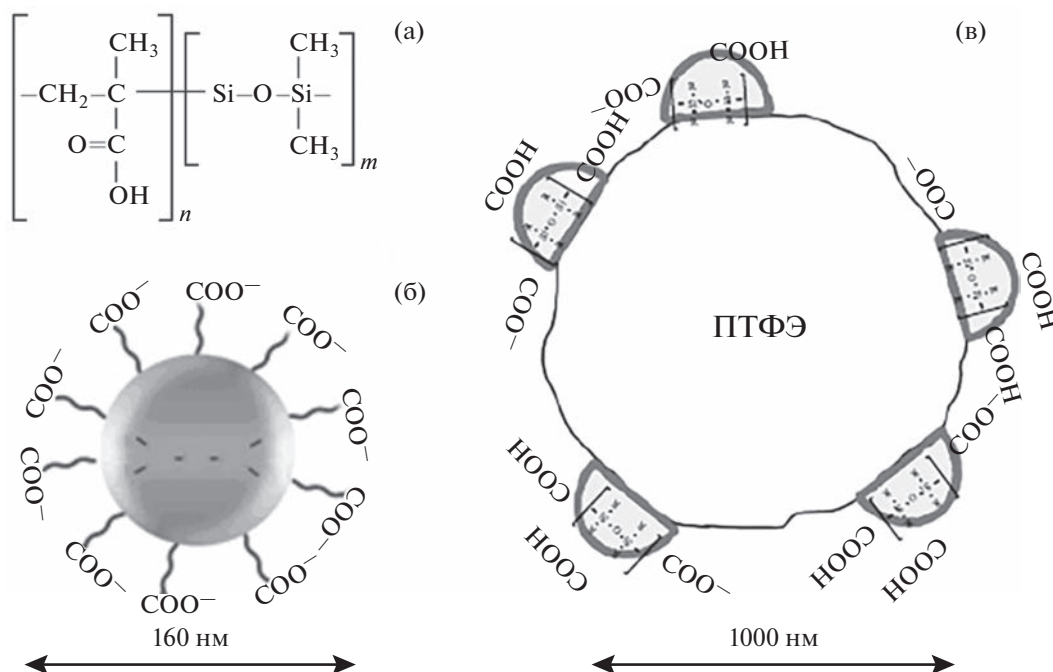


Рис. 1. Структурная формула силоксан-акрилатной эмульсии КЭ 13-36 (а) и строение мицеллы эмульсии в воде (б) [37]; схема строения дисперсной частички в электролите (в) [38].

Таблица 3. Содержание углерода, кислорода и фтора в полимерном ПМАА/УПТФЭ-композите

Часть пленки	Содержание элементов, ат. %		
	С	О	F
А	16.56 ± 8.68	34.97 ± 4.97	48.47 ± 10.34
Б	45.20 ± 1.64	—	54.80 ± 1.43
В	32.40 ± 1.84	7.69 ± 1.32	59.91 ± 1.05

от других молекул эмульгатора, не давая твердым частицам соединяться, что обеспечивает их взвешенное состояние и стабильность электролита. Такой электролит сохраняет устойчивость при значительных концентрациях частиц УПТФЭ (до 60 г/л), что обеспечивает их высокое содержание в формируемых в его присутствии покрытиях и определяет их высокие гидрофобные и антифрикционные свойства, коррозионную стойкость и износостойкость.

Благодаря наличию COO^- -групп в КЭ 13-36-эмульсии, частицы УПТФЭ/КЭ 13-36 имеют отрицательный заряд и теоретически должны отталкиваться от поверхности катода, исключая встраивание УПТФЭ в полимерный композит. Однако, в соответствии с литературными данными [39], акриламид в водной среде образует комплекс с гидролизированным ионом цинка, структура которого представляет шестичленный цикл с избыточным положительным зарядом. Благодаря этому возможно образование новых связей между отрицательно заряженными частицами УПТФЭ/КЭ 13-36 и положительно заряженным мономерным комплексом и их совместное перемещение к катоду с одновременным встраиванием частиц УПТФЭ в растущую матрицу полиметилолакриламида и формирование композита ПМАА/УПТФЭ.

Несмотря на то, что достаточно устойчивые дисперсии ультрадисперсного политетрафторэтилена образуются при добавлении в электролизный мономерный раствор лаурилсульфата натрия либо силоксан-акрилатной эмульсии КЭ 13-36, первоначально для повышения однородности дисперсий нами был использован режим перемешивания раствора в процессе электролиза. Однако при таком режиме формирующиеся на катоде пленки были неравномерными, бугристыми, наблюдались осцилляции тока. Поэтому в дальнейших экспериментах такой режим не использовали.

Было установлено, что во всех случаях в процессе ЭП формируемое на катоде пленочное покрытие представляет композит, состоящий из ПМАА и УПТФЭ. На это в первую очередь указывает изменение окраски пленки от бесцветной, характерной для ПМАА, до молочно-белой (цвет УПТФЭ), что однозначно подтверждает включе-

ние частиц ультрадисперсного политетрафторэтилена в ПМАА-матрицу. Об этом же свидетельствуют СЭМ-изображения пленок, сформированных из мономерной композиции с добавкой УПТФЭ и ЛС, а также энергодисперсионный анализ, подтверждающий наличие фтора в сформированном на катоде покрытии (рис. 2, табл. 3).

Из рис. 2 следует, что частицы УПТФЭ распределены как на поверхности, так и в объеме пленки. Эти данные однозначно свидетельствуют, что формируемая на катоде в процессе ЭП пленка представляет собой композитный материал ПМАА/УПТФЭ. Механизм формирования такого композита следующий: в процессе электролиза на электроде формируется ПМАА пленка, которая обволакивает и захватывает частицы УПТФЭ, включая их в свою матрицу, в результате чего формируется двухкомпонентный композит. Таким образом, полученные результаты подтверждают возможность одностадийного электрохимического формирования полимер/полимерного композита ПМАА/УПТФЭ.

Включение УПТФЭ в ПМАА-матрицу подтверждают и результаты рентгенофазового анализа. Ранее проведенные РФА-исследования показали, что матричная ПМАА-пленка является аморфной [12]. Тогда как в ПМАА/УПТФЭ-композите на аморфном гало четко прослеживается присутствие кристаллической фазы (рис. 3а), характерной для УПТФЭ (рис. 3б).

Спектрофотометрические исследования показали, что введение УПТФЭ в пленку приводит к значительному изменению оптических свойств формируемого композита (рис. 4). Как видно из рисунка, пропускание света через пленку максимально для бесцветного и прозрачного ПМАА (рис. 4, кривая 1). Добавление белого порошка УПТФЭ/ЛС в ПМАА-матрицу заметно снижает этот показатель (рис. 4, кривая 2). Еще больше уменьшает пропускание света через пленку добавление в электролит эмульсии КЭ 13-36 (рис. 4, кривая 3), а также одновременное присутствие УПТФЭ и КЭ 13-36, имеющих белую окраску (рис. 4, кривая 4).

На начальном этапе исследований нами была изучена динамика формирования ПМАА/УПТФЭ-композитного покрытия на катоде (рис. 5). Как следует из рисунка, в начальный момент электролиза при постоянном потенциале $E = -1.16$ В наблюдается скачок тока ($i_{\text{макс}}$), соответствующий рабочему потенциалу. Введение в электролизный раствор непроводящих добавок УПТФЭ, ЛС, КЭ 13-36 приводит во всех случаях к значительному уменьшению максимума плотности тока, что обусловлено осаждением на поверхности электрода непроводящих частиц и уменьшением рабочей площади поверхности электрода. При этом для всех добавок уменьшение максимума тока тем боль-

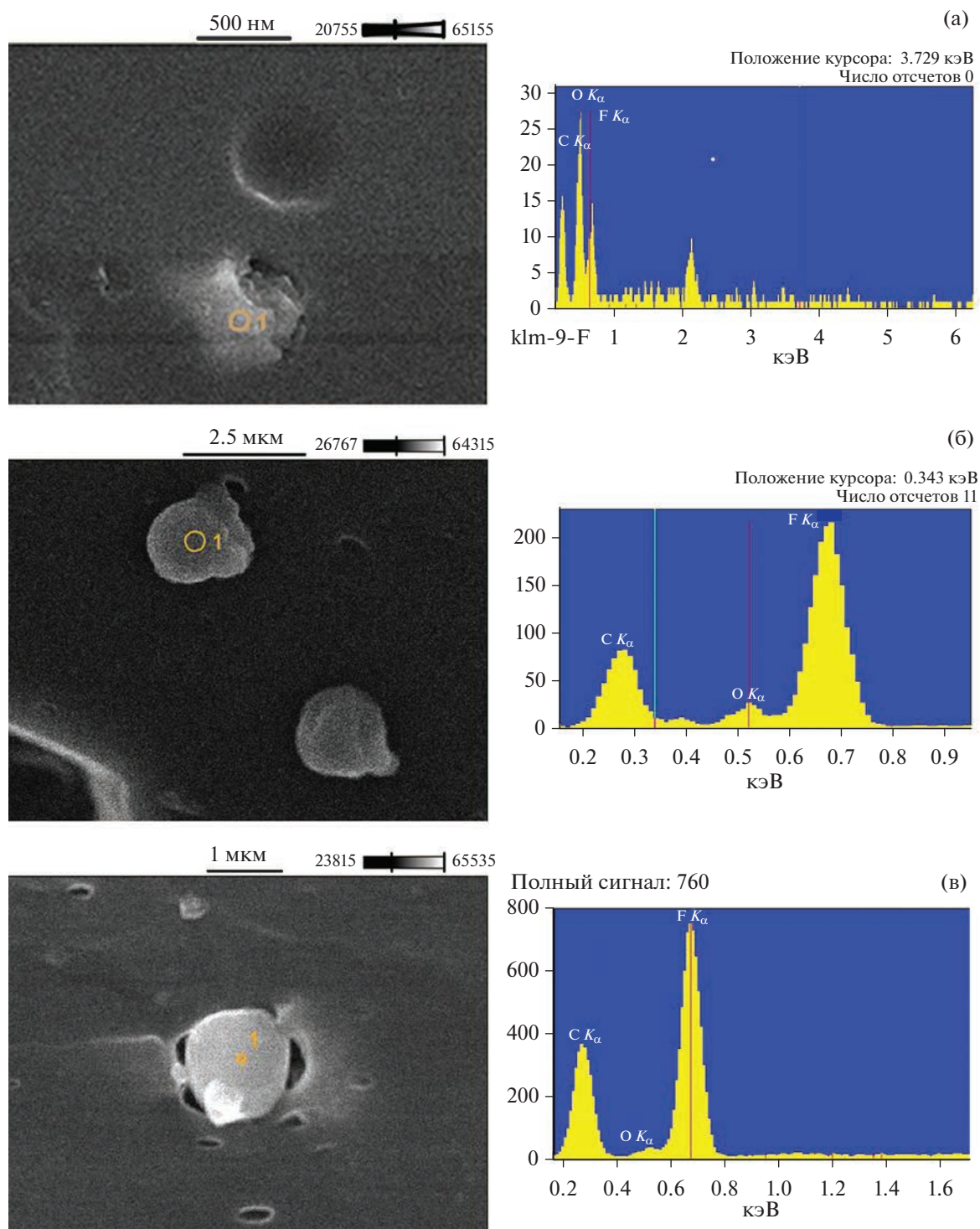


Рис. 2. СЭМ-изображения и энергодисперсионные спектры ПМАА/УПТФЭ/ЛС-композитных пленок: а — измельченная пленка, б — поверхность пленки, в — поперечное сечение пленки.

ше, чем выше концентрация добавки. Эксперименты показали, что наибольшее снижение $i_{\text{макс}}$ происходит в присутствии УПТФЭ и ЛС (рис. 5, кривая 4), что указывает на наилучшую изолирующую способность композита ПМАА/УПТФЭ/ЛС.

В процессе электролиза вследствие изоляции электрода растущей полимерной пленкой и увеличения толщины слоя покрытия плотность рабочего тока постепенно снижается, достигая через 10 мин минимального значения ($i_{\text{ост}}$), указы-

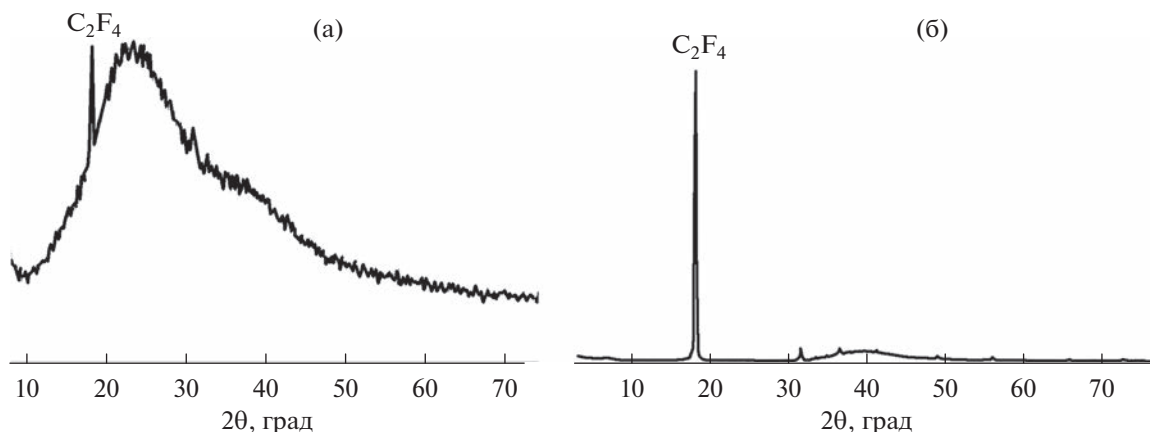


Рис. 3. Рентгенограммы композита ПМАА/УПТФЭ/ЛС (а), и УПТФЭ (ФОРУМ®) (б).

вающего на завершение роста ПМАА/УПТФЭ-композитного покрытия (рис. 6а). Величина остаточного тока зависит от продолжительности электролиза и толщины (массы) пленки. Следует отметить, что остаточный ток не достигает нулевого значения, поскольку пленка содержит некоторое количество сорбированного электролита вследствие набухаемости. Эксперименты показали, что в режиме перемешивания плотность остаточного тока может периодически возрастать, что связано с частичным отрывом изолирующего полимерного слоя от поверхности электрода турбулентными потоками. При отсутствии перемешивания $i_{\text{ост}}$ снижается монотонно с увеличением времени электролиза (рис. 6б).

Масса покрытия возрастает с увеличением времени синтеза как для сухой, так и набухшей пленки (рис. 7а). Данная зависимость не является линейной, поскольку, во-первых, по мере изоляции электрода плотность тока, от которой зависит скорость ЭП и количество образовавшегося

вещества, снижается, во-вторых, растущая пленка лимитирует подвод (диффузию) мономера и УПТФЭ из раствора к поверхности электрода.

Эксперименты показали, что внедрение исследуемых добавок в ПМАА-матрицу позволяет снизить набухаемость композитных пленок. Снижение набухаемости, связанное с иммобилизацией в пленку лиофобных компонентов, зависит от природы модифицирующей добавки, от ее концентрации и времени ЭП. Как следует из рис. 7б, значительное снижение набухаемости для всех добавок достигается уже при концентрации 0.5 г/л. Дальнейшее увеличение концентрации слабо влияет на этот показатель. При этом при условии одинаковой концентрации добавки введение в базовый электролит эмульсии КЭ 13-36 снижает набухаемость в 1.25 раза (рис. 7б, кривая 1), тогда как одновременное добавление смеси УПТФЭ и КЭ13-36 уменьшает L в 1.35 раза (рис. 7б, кривая 2). Однако максимальное снижение набухаемости в 1.60 раза достигается в присутствии в электролите

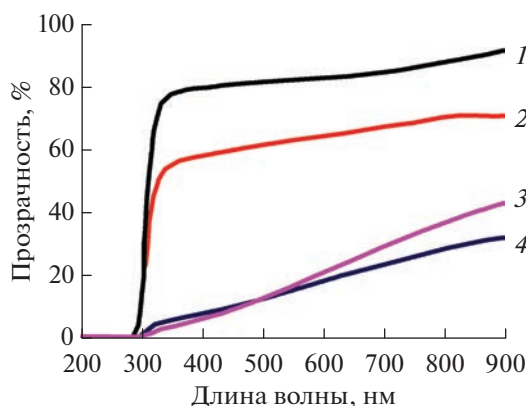


Рис. 4. Пропускание света сквозь пленку: 1 – ПМАА; 2 – композит ПМАА/УПТФЭ/ЛС; 3 – композит ПМАА/КЭ 13-36; 4 – ПМАА/УПТФЭ/КЭ 13-36.

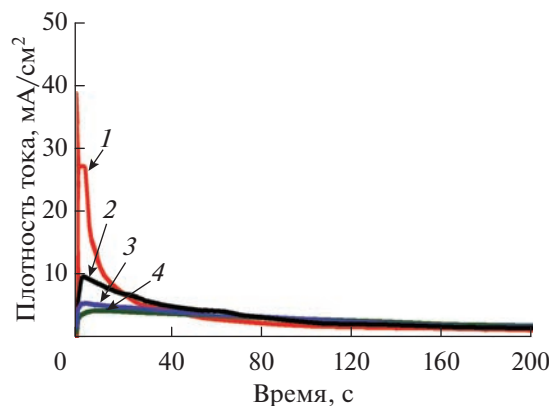


Рис. 5. Изменение плотности тока в процессе электрополимеризации. 1 – ПМАА, 2 – ПМАА/КЭ 13-36, 3 – ПМАА/УПТФЭ/КЭ 13-36, 4 – ПМАА/УПТФЭ/ЛС.

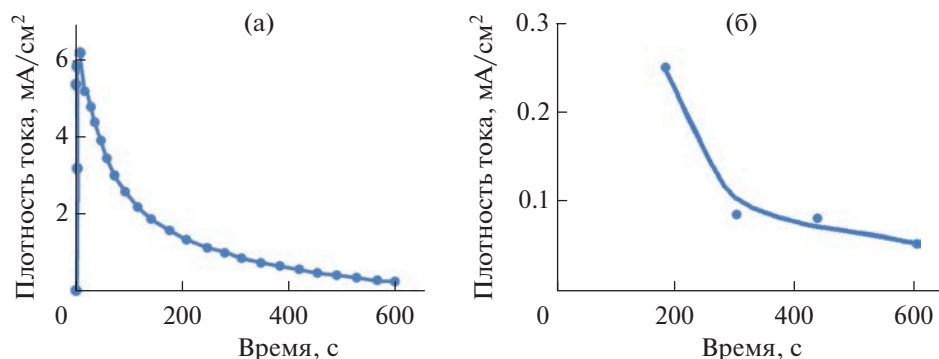


Рис. 6. Динамика изменения плотности рабочего тока (а) и остаточного тока (б) в процессе электрополимеризации. Композит ПМАА/УПТФЭ(ЛС).

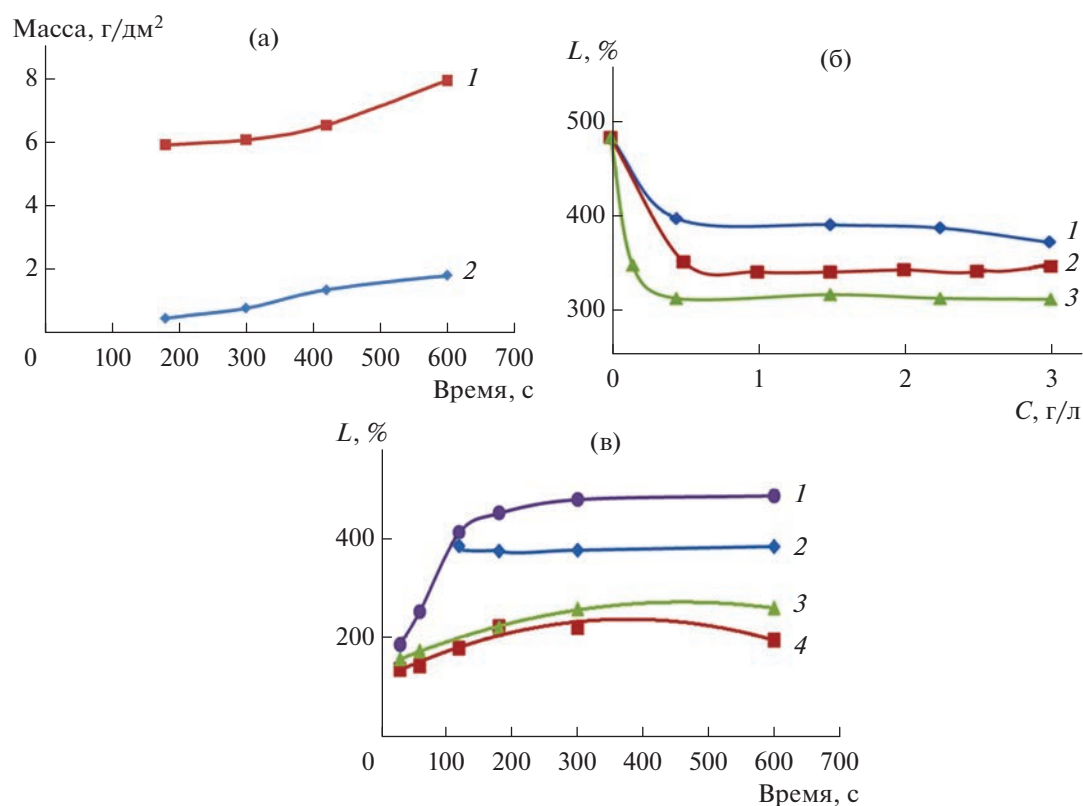


Рис. 7. Зависимость: массы набухшей (1) и сухой (2) ПМАА/УПТФЭ(ЛС)-пленки от времени электролиза (а), набухаемости от концентрации добавки (б) и от природы добавки (в). Время электролиза 300 с (б), продолжительность набухания 600 с (в). Состав композитной пленки (б): ПМАА/КЭ13-36 (1), ПМАА/УПТФЭ/КЭ13-36 (2), ПМАА/УПТФЭ(ЛС) (3). Состав композитной пленки (в): ПМАА (1), ПМАА/КЭ 13-36 (2), ПМАА/УПТФЭ/КЭ13-36 (3), ПМАА/УПТФЭ(ЛС) (4). Концентрация добавки: ЛС – 2.5 г/л (а, в), КЭ 13-36 2.5 г/л (в).

УПТФЭ и ЛС (рис. 7б, кривая 3), т.е. использование такого электролита является наиболее эффективным.

Динамика изменения набухаемости в зависимости от природы модифицирующих добавок при одинаковой их концентрации представлена на рис. 7в. Анализ кривых показывает, что в течение примерно 100 с выдержки набухаемость пленки

возрастает, что обусловлено диффузией воды в пленку, и достигает предельного значения через 600 с. При этом для всех использованных добавок набухаемость композитных пленок ниже по сравнению с матричной пленкой ПМАА (рис. 7в, кривая 1) соответственно в 1.25 (ПМАА/КЭ 13-36, рис. 7в, кривая 2), 1.90 (ПМАА/УПТФЭ/КЭ13-36, рис. 7в, кривая 3) и 2.60 (ПМАА/УПТФЭ(ЛС),

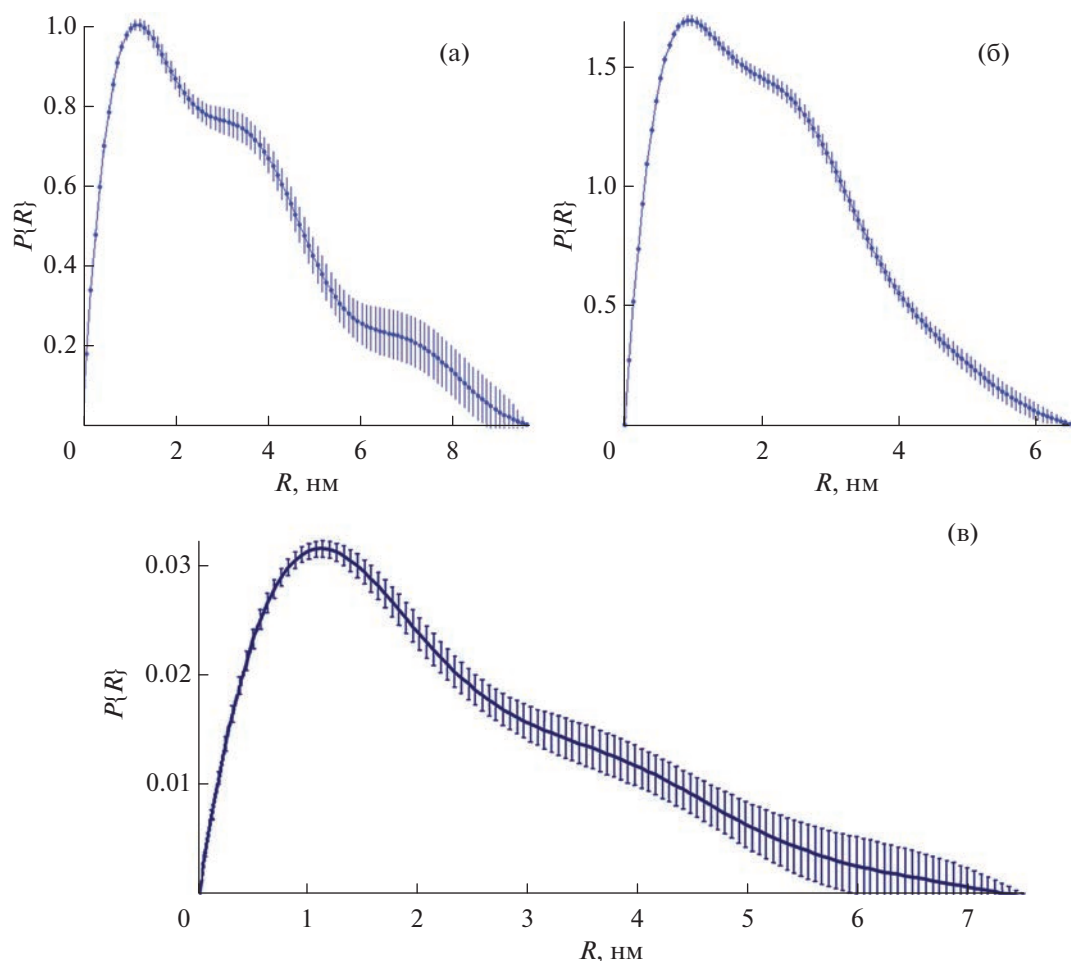


Рис. 8. Спектры малоуглового рассеяния в пленках: а – ПМАА/УПТФЭ/КЭ 13-36; б – ПМАА/УПТФЭ/ЛС, в – ПМАА.

рис. 7в, кривая 4) раза. Из этих данных следует, что использование УПТФЭ(ЛС) для модификации ПМАА-пленок является наиболее эффективным по сравнению с другими добавками.

Размер и форму частиц УПТФЭ, встраиваемых в пленку, оценивали как с помощью микроскопических исследований (рис. 2), так и методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Этот метод исследования применяется для изучения надатомной структуры вещества при упругом малоугловом рассеянии рентгеновского излучения на неоднородностях вещества, размеры которых лежат в нанометровом диапазоне (1–100 нм). При исследовании зависимости интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния можно определить такие характеристики наноразмерных элементов, как размер, радиус, форма, ориентация и распределение по размерам. Данные МУРР показали, что в образцах ПМАА/УПТФЭ-композитов содержатся частицы как сферической, так и несферической формы (асимметрич-

ная форма кривой) (рис. 8). Радиус частиц в композитных пленках ПМАА/УПТФЭ/КЭ 13-36, содержащих одновременно УПТФЭ и силоксан-акрилатную эмульсию КЭ 13-36 (рис. 8а), лежит в интервале ~2–10 нм (средний радиус 2.68 ± 0.133 нм). Размер частиц может возрастать как за счет агломерации сферических частиц, так и вследствие захвата в композитную пленку других нанометровых фрагментов, присутствующих в порошке УПТФЭ и эмульсии КЭ 13-36. Тогда как в пленках, сформированных с добавкой УПТФЭ и ЛС (рис. 8б, композит ПМАА/УПТФЭ/ЛС), основная масса наноразмерных частиц имеет радиус ~1–3 нм, более крупные частицы с радиусом ~7–10 нм отсутствуют. Для этого композита средний радиус частиц немного меньше и составляет 1.77 ± 0.04 нм. На основании этих данных можно сделать вывод, что агломерация частиц УПТФЭ в присутствии ЛС минимальная.

По данным МУРР, исходная матричная пленка ПМАА содержит следовое количество частиц с

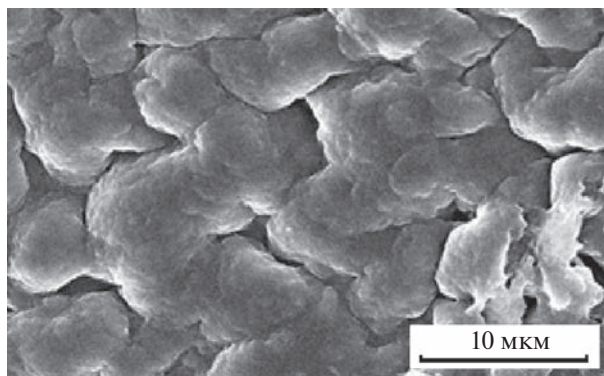


Рис. 9. СЭМ-микрофотография поверхности композитной ПМАА/УПТФЭ(ЛС)-пленки.

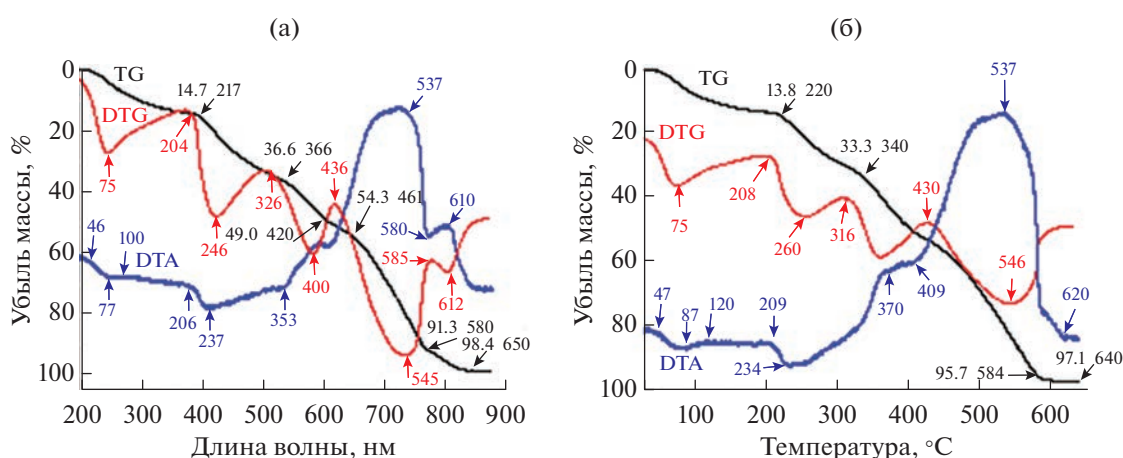


Рис. 10. Термическая устойчивость ПМАА (а) и ПМАА/УПТФЭ(ЛС)-композита (б).

Таблица 4. Зависимость потери массы от температуры для ПМАА-матрицы и ПМАА/УПТФЭ-композита

Температура, °C	Убыль массы, %	
	ПМАА	ПМАА/УПТФЭ(ЛС)
100	8.0	8.0
217	14.7	—
220	—	13.8
340	—	33.3
366	36.6	—
461	54.3	—
584	—	95.7
640	—	97.1
650	98.4	—

радиусом $\sim 1\text{--}6$ нм (рис. 8в), поэтому при анализе кривых на рис. 8а и 8б этими данными можно пренебречь, поскольку интенсивность сигналов в случае ПМАА в 30–50 раз ниже, чем для композитов ПМАА/УПТФЭ с добавками КЭ 13-36 и ЛС. Таким образом, МУРР- и СЭМ-исследования показали, что формируемые в процессе электрополимеризации композитные ПМАА/УПТФЭ-пленки включают в свою матрицу как крупные частицы микронного размера (рис. 2), так и наноразмерные частицы (рис. 8).

СЭМ-исследования поверхности пленки показали, что в целом ПМАА/УПТФЭ(ЛС)-композитная пленка имеет чешуйчатую структуру (рис. 9).

Сравнительные результаты термогравиметрического анализа ПМАА-пленки и ПМАА/УПТФЭ(ЛС)-композита приведены на рис. 10 и в табл. 4.

Анализ термограмм (рис. 10) показал, что фазовые превращения для матричного полимера ПМАА и композита ПМАА/УПТФЭ происходят

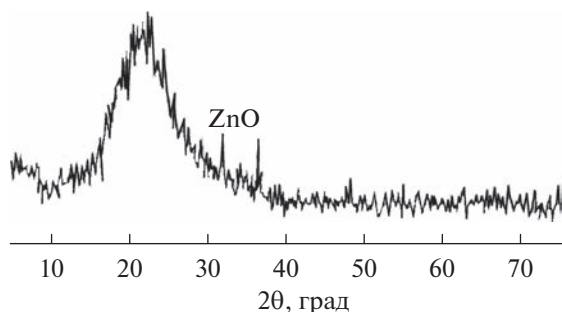


Рис. 11. Рентгенограмма образца ПМАА/УПТФЭ(ЛС) после термоотжига.

практически при одинаковых температурах. Потеря массы при температуре до 100°C минимальна и связана с испарением остаточной воды. Дальнейшие превращения связаны с плавлением и удалением низкомолекулярных фракций (217–220°C), разложением органической фазы (340–460°C) и деградацией полимеров (640–650°C). Сравнение убыли массы (табл. 4) показало, что введение УПТФЭ в ПМАА-матрицу практически не влияет на термическую устойчивость композитного материала, о чем можно судить по близким значениям температуры, соответствующей ~30% потери массы (ПМАА, 366°C, 36.6%; ПМАА/УПТФЭ(ЛС), 340°C, 33.3%).

После термоотжига пленок остается неорганическая фракция, которая, по данным РФА, является оксидом цинка. Это — не полностью удаленный при отделении пленки от подложки металлический цинк, при нагревании перешедший в ZnO (рис. 11). Его доля в композите очень мала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования впервые показали возможность одностадийного электрохимического формирования композита ПМАА/УПТФЭ, состоящего из двух непроводящих полимерных фаз. Установлено, что при введении УПТФЭ в мономерную композицию, содержащую акриламид, формальдегид, *N,N'*-метилтен-бис-акриламид и хлорид цинка, электролиз в потенциостатическом режиме приводит к электрохимическому инициированию полимеризации акриламида с формированием ПМАА-пленки на катоде и одновременному захвату частиц УПТФЭ растущей полимерной матрицей, в результате чего формируется ПМАА/УПТФЭ-композит. Внедрение УПТФЭ в ПМАА-матрицу подтверждено методами РФА, СЭМ, МУРР-спектрофотометрии.

Разработана методика создания устойчивых водных дисперсий ультрадисперсного политетрафторэтилена. Установлено, что стабильность дисперсии зависит от природы и концентрации

стабилизирующей добавки. Наиболее эффективными стабилизаторами дисперсии УПТФЭ в водном мономерном растворе являются лаурилсульфат натрия и силоксан-акрилатная эмульсия КЭ 13-36.

По данным МУРР и СЭМ установлено, что композит включает как крупные (~1 мкм), так и наноразмерные (2–10 нм) частицы УПТФЭ. Средний радиус частиц включения составляет 2.60 и 1.70 нм в присутствии КЭ 13-36 и лаурилсульфата натрия соответственно. При этом агломерация частиц в кластеры большего диаметра как сферической, так и несферической формы более выражена в дисперсиях с добавкой КЭ 13-36, чем в присутствии ЛС.

Методами СЭМ и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии изучена морфология поверхности и элементный состав ПМАА/УПТФЭ-композита. Установлено, что частицы ультрадисперсного политетрафторэтилена распределены в объеме ПМАА-пленки в виде отдельных включений.

Цвет композитных пленок, сформированных в присутствии УПТФЭ и КЭ 13-36, имеющих белую окраску, изменяется из бесцветного и прозрачного, характерного для ПМАА, до молочно-белого, соответствующего цвету добавок. Одновременно снижается светопрозрачность композитных пленок, достигая минимального значения для ПМАА/УПТФЭ/КЭ 13-36-композита вследствие гомогенного распределения эмульсии в полимере, в отличие от локального включения частиц УПТФЭ.

Масса ПМАА/УПТФЭ-композитной пленки возрастает с увеличением времени электрополимеризации, а остаточный ток, характеризующий степень изоляции электрода, снижается. Установлено, что наилучшей изолирующей способностью обладает композит ПМАА/УПТФЭ/ЛС. Набухаемость ПМАА/УПТФЭ-пленки зависит от природы и концентрации модифицирующей добавки. Снижение *L* составляет соответственно 1.25 и 1.35 раза при одинаковой концентрации КЭ 13-36 и УПТФЭ/КЭ13-36 в электролите. Тогда как совместное введение УПТФЭ и ЛС в базовый электролит в той же концентрации приводит к уменьшению набухаемости в 1.60 раза. Для этой добавки увеличение времени набухания до 600 с позволяет дополнительно снизить *L* в 2.6 раза по сравнению с ПМАА. Таким образом, использование УПТФЭ/ЛС для модификации ПМАА-пленок является наиболее эффективным.

Термогравиметрический анализ показал, что фазовые превращения для ПМАА матричного полимера и композита ПМАА/УПТФЭ происходят практически при одинаковой температуре с идентичной потерей массы. Следовательно, введение УПТФЭ(ЛС) в ПМАА-матрицу практиче-

ски не влияет на термоустойчивость сформированного композита.

По результатам проведенных исследований и совокупности полученных данных можно сделать вывод, что внедрение в базовую полиметилолакриламидную матрицу ультрадисперсного политетрафторэтилена, стабилизированного лаурилсульфатом натрия, позволяет значительно снизить набухаемость и улучшить изоляционные свойства композита ПМАА/УПТФЭ(ЛС) по сравнению с исходным ПМАА.

Предложенный подход, включающий стадию электрополимеризации мономеров, позволяет формировать в режиме потенциостатического электролиза композиты, состоящие из двух неперекрывающихся полимерных фаз, в течение одной кратковременной стадии, не превышающей 10 мин электролиза. Разработанный метод может быть использован для создания композитных материалов с включением не только УПТФЭ, но и других нерастворимых в воде порошкообразных непроводящих материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 0205-2021-003.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедева, О.В., Сипкина, Е.И. Полимерные композиты и их свойства. *Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2022. Т. 12. № 2. С. 192. [Lebedeva, O.V. and Sipkina, E.I., Polymer composites and their properties, *Proceedings of Universities. Appl. Chem. and Biotechnol.* (in Russian), 2022, vol. 12, no. 2, p. 192.]
2. Kimble, L.D. Fakirov, S., and Bhattacharyya, D., Poly(L-lactic acid)/poly(glycolic acid) microfibrillar polymer-polymer composites: Preparation and viscoelastic properties, *AIP Conf. Proc.*, 2015, vol. 1664, 060011. <https://doi.org/10.1063/1.4918429>
3. Колосова, А.С., Сокольская, М.К., Виткалова, И.А., Торлова, А.С., Пикалов, Е.С. Современные полимерные композиционные материалы и их применение. *Международ. журн. прикл. и фундамент. исследований*. 2018. № 5-1. С. 245. [Kolossova, A.S., Sokolovskaya, M.K., Vitkalova, I.A., Torlova, A.S., and Pikalov, E.S., Modern polymer composite materials and their application, *Modern Problems of Science and Education*, 2018, no. 5-1, p. 245.]
4. Shields, R.J., Bhattacharyya, D., and Fakirov, S., Fibrillar polymer-polymer composites: morphology, properties and applications, *J. Mater. Sci.*, 2008, vol. 43 (20), p. 6758.
5. Колосова, А.С., Сокольская, М.К., Виткалова, И.А., Торлова, А.С., Пикалов, Е.С. Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов. *Фундамент. исследования*. 2017. № 10-3. С. 459. [Kolossova A.S., Sokolovskaya, M.K., Vitkalova, I.A., Torlova, A.S., and Pikalov, E.S., Fillers for modification of modern polymer composite materials, *Fundamental Res.* (in Russian), 2017, no. 10-3, p. 459.]
6. Friedrich, K., Evstatiev, M., Fakirov, S., Evstatiev, O., Ishii, M., and Harrass, M., Microfibrillar reinforced composites from PET/PP blends: processing, morphology and mechanical properties, *Composites Sci. and Technol.*, 2005, vol. 65, no. 1, p. 107.
7. Evstatiev, M., Fakirov, S., Bechtold, G., and Friedrich, K., Structure-property relationships of injection- and compression-molded microfibrillar-reinforced PET/PA-6 composites, *Advances in Polymer Technol.*, 2000, vol. 19, no. 4, p. 249.
8. Колзунова, Л.Г. Электрохимическое иницирование полимеризации мономеров. *Функциональные полимерные пленки и покрытия на металлах, в Электрохимия органических соединений в начале XXI века*. Под ред. Гультая, В.П., Кривенко, А.Г., Томилова, А.П., М.: Спутник, 2008. С. 429-495. [Kolzunova, L.G. *Electrochemical initiation of polymerization of monomers. Functional polymer films and coatings on metals in Electrochemistry of organic compounds at the beginning of the XXI century*. Eds. Gultai, V.P., Krivenko, A.G., and Tomilov, A.P. (in Russian), M: Sputnik, 2008, p. 429.]
9. Карпенко, М.А., Карпенко, А.А., Колзунова, Л.Г. In situ исследование электросополимеризации акриламида и метиленабисакриламида. *Электрохимия*. 2007. Т. 43. С. 1206. [Karpenko, M.A., Karpenko, A.A., and Kolzunova, L.G., In situ study of electropolymerization of acrylamide, formaldehyde, and N,N'-methylene-bis-acrylamide, *Russ. J. Electrochem.*, 2007, vol. 43, p. 1144.]
10. Kolzunova, L.G., *Electropolymerization as the Method of Producing of Functional Polymer Films and Coatings*, Eds, Stefan A. Romano and George P. Sommers. Series: Materials Science and Technologies. N.Y.: Nova Science Publishers, Inc. USA. 2011.
11. Карпенко, М.А., Колзунова, Л.Г. Иницирование электрополимеризации акриламида и формальдегида металлическим цинком в водной среде. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. С. 1170. [Karpenko, M.A. and Kolzunova, L.G., Initiation of the electropolymerization of acrylamide and formaldehyde by metallic zinc in an aqueous medium, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 1091.]
12. Щитовская, Е.В., Колзунова, Л.Г., Курявый, В.Г., Слободюк, А.Б. Электрохимическое формирование и свойства полиметилолакриламидной пленки с включением частиц платины. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 1235. [Shchitovskaya, E.V., Kolzunova, L.G., Kuryavii, V.G., and Slobodyuk, A.B., Electrochemical formation and properties of polymethylolacrylamide film with inclusion of platinum particles, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 1097.]

13. Kolzunova, L.G. and Barinov, N.N., The supramolecular structure of ultrafiltration membranes synthesized by electropolymerization, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, vol. 374, no. 4, p. 746.
14. Колзунова, Л.Г., Гребень, В.П., Супонина, А.П. Определение характеристик пористой структуры электросинтезированных ультрафильтрационных мембран по их электросопротивлению. *Электрохимия*. 2003. Т. 39. С. 1452. [Kolzunova, L.G., Greben, V.P., and Suponina, A.P., Determining characteristics of the porous structure of electrochemically synthesized ultrafiltration membranes from their electroresistance, *Russ. J. Electrochem.*, 2003, vol.39, p. 1300.]
15. Колзунова, Л.Г. Особенности формирования надмолекулярной структуры полиакриловых пленок, синтезированных методом электрополимеризации. *Электрохимия*. 2004. Т. 40. С. 380. [Kolzunova, L.G., Formation of supramolecular structure of electropolymerized acryl films, *Russ. J. Electrochem.*, 2004, vol. 40, p. 380.]
16. Колзунова, Л.Г., Карпенко, А.А., Карпенко, М.А., Удовенко, А.А. Электрохимический синтез пористых полимерных пленок. *Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Менделеева)*. 2005. Т. XLIX. № 5. С. 137. [Kolzunova, L.G., Karpenko, A.A., Karpenko, M.A., and Udoenko, A.A., Electrochemical synthesis of porous polymer films, *Russ. Chem. J. (ZHRHO named after Mendeleev)* (in Russian), 2005, vol. XLIX, no. 5, p. 137.]
17. Карпенко, М.А., Колзунова, Л.Г., Карпенко, А.А. Структурные и морфологические исследования электросинтезированных полиакриламидных ультрафильтрационных мембран. *Электрохимия*. 2006. Т. 42. С. 100. [Karpenko, M.A., Kolzunova, L.G., and Karpenko, A.A., Structural and morphological studies of electrosynthesized polyacrylamide ultrafiltration membranes, *Russ. J. Electrochem.*, 2006, vol. 42, p. 89.]
18. Kolzunova, L., Shchitovskaya, E., and Karpenko, M., Polymethylolacrylamide/AuNPs Nanocomposites: Electrochemical Synthesis and Functional Characteristics, *Polymers*, 2021, vol. 13 (14), 2382.
19. Kolzunova, L., Shchitovskaya, E., Karpenko, M., Characteristics of electrochemical formation and catalytic properties of polymethylolacrylamide/AuNPs composite, *Appl. Nanosci.*, 2022, vol. 12, p. 3363. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-02311-7>
20. Щитовская, Е.В., Колзунова, Л.Г., Карпенко, М.А. Электрохимическая иммобилизация наночастиц серебра в полиметилолакриламидную матрицу. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 397. [Shchitovskaya, E.V., Kolzunova, L.G., and Karpenko, M.A., Electrochemical immobilization of silver nanoparticles in a polymethylolacrylamide matrix, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 379.]
21. Колзунова, Л.Г., Рунов, А.К., Щитовская, Е.В. Способ получения композитного материала, обладающего фотокаталитическими свойствами. *Пат. 2690378* (Россия). 2019. [Kolzunova, L.G., Runov, A.K., and Shchitovskaya, E.V., A method for producing a composite material with photocatalytic properties, *Pat. 2690378* (Russia), 2019.]
22. Пугачев, А.К. История создания отечественных фторполимеров. *Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д.И. Менделеева)* 2008. Т. LII. №3. С. 5. [Pugachev, A.K. The history of the creation of domestic fluoropolymers, *Russ. Chem. J. (J. Chem. Soc. named after D.I. Mendeleev)* (in Russian), 2008, vol. LII, no 3, p. 5.]
23. *Биосовместимость*, под ред. В.И. Севастьянова. М.: ИЦ ВНИИГС, 1999. 367 с. [*Biocompatibility*, under. ed. Sevastyanov (in Russian), Moscow: Testing Centre VNIIGS, 1999. 367 p.]
24. Севастьянов, В.И. Биоматериалы для искусственных органов. *Вестн. трансплантологии и искусственных органов*. 2001. № 3–4. С. 123. [Sevastyanov, V.I., Biomaterials for artificial organs, *Bull. transplantology and artificial organs* (in Russian), 2001, nos. 3–4, p. 123.]
25. Бузник, В.М., Фомин, В.М., Алхимов А.П. и др. *Металлополимерные нанокмозиты (получение, свойства, применение)*, под ред. Ляхова, Н.З. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 260 с. (Интеграционные проекты СО РАН, вып. 2). ISBN: 5-7692-0735-3. URL: <https://www.iprbookshop.ru/15805.html> [Buznik, V.M., Fomin, V.M., Alkhimov, A.P., et al.; under. ed. Lyakhova, N.Z. *Metal-polymer nanocomposites (preparation, properties, applications)* (in Russian), Novosibirsk: Izd. SO RAN, 2005, 260 p.]
26. Уолл, Л.А. *Фторполимеры*. М.: Мир, 1975. 448 с. [Wall, L.A. *Fluoropolymers* (in Russian), M.: Mir, 1975, 448 p.]
27. Бузник, В.М. *Современное материаловедение на примере фторполимеров*. Вып. 1. Томск: Том. гос. ун-т, 2012. 42 с. [Buznik, V.M. *Modern materials science on the example of fluoropolymers, Iss. 1*, (in Russian), Tomsk: Tomsk State University, 2012, 42 p.]
28. Паншин, Ю.А., Малкевич, С.Г., Дунаевская, В.С. *Фторопласты*. Л.: Химия, 1978. 232 с. [Panshin, Yu.A., Malkevich, S.G., and Dunaevskaya, V.S. *Fluoroplastics* (in Russian), Leningrad: Chemistry, 1978, 232 p.]
29. Бузник, В.М. Состояние отечественной химии фторполимеров и возможные перспективы развития. *Рос. хим. журн.* 2008. Т. LII. № 3. С. 7. [Buznik, V.M., The state of domestic chemistry of fluoropolymers and possible development prospects, *Russ. Chem. J.* (in Russian), 2008, vol. LII, no. 3, p. 7.]
30. Бузник, В.М., Курявый В.Г. Морфология и строение микронных наноразмерных порошков политетрафторэтилена, получение газовой фазой методом. *Рос. хим. журн.* 2008. Т. 52. №3. С. 131. [Buznik, V.M. and Kuryavii, V.G., Morphology and structure of micron nanosized polytetrafluoroethylene powders obtained by the gas-phase method, *Russ. Chem. J.* (in Russian), 2008, vol. 52, no. 3, p. 131.]
31. Бузник, В.М., Гришин, М.В., Вопилов, Ю.Е., Игнатьева, Л.Н., Терехов, А.С., Слободюк, А.Б. Особенности строения порошковой формы политетрафторэтилена марки “ФЛУРАЛИТ®”. *Перспективные материалы*. 2010. № 1. С. 63. [Buznik, V.M., Grishin, M.V., Vopilov, Yu.E., Ignatieva, L.N., Terekhov, A.S., and Slobodyuk, A.B., Features of the structure of the powder form of polytetrafluoroethylene brand “FLURALIT®”, *Promising materials* (in Russian), 2010, no. 1, p. 63.]

32. Цветников, А.К., Игнатьева, Л.Н., Бузник, В.М. *Ультрадисперсные порошки политетрафторэтилена, в Фторполимерные материалы*, под. ред. Бузник, В.М., Томск: НТЛ, 2017. С. 394-448. [Tsvetnikov, A.K., Ignatieva, L.N., and Buznik, V.M. *Ultrafine powders of polytetrafluoroethylene in Fluoropolymer materials*, Buznik, V.M. Ed. (in Russian), Tomsk: NTL, 2017. p. 394-448.]
33. Гнеденков, С.В., Синебрюхов, С.Л., Машталяр, Д.В., Цветников, А.К., Минаев, А.Н. Формирование композиционных полимерсодержащих слоев на металлах и сплавах. *Вестн. ДВО РАН*. 2009. № 2. С. 98. [Gnedenkov, S.V., Sinebryukhov, S.L., Mashtal'yar, D.V., Tsvetnikov, A.K., and Minaev, A.N., Formation of composite polymer-containing layers on metals and alloys, *Bull. Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences* (in Russian), 2009, no. 2, p. 98.]
34. Цветников, А.К., Уминский, А.А. Способ переработки политетрафторэтилена. *Пат. 1775419* (Россия), 1992. [Tsvetnikov, A.K. and Uminsky, A.A. Method for processing polytetrafluoroethylene, *Pat. 1775419* (Russia), 1992.]
35. ГОСТ 162589 (СТ СЭВ 233780) *Формалин технический. ТУ*. Введ. 01.01.1991. 18 с. [GOST 162589 (ST SEV 233780) *Technical formalin, TU*, Introduction 01/01/1991, 18 p.]
36. Рабинович, В.А., Хавин, З.Я. *Краткий химический справочник*, Л.: Химия, 1977. 392 с. [Rabinovich, V.A. and Khavin, Z.Ya. *Brief Chemical Reference* (in Russian). Leningrad: Chemistry, 1977, 392 p.]
37. Руднев, В.С., Ваганов-Вилькинс, А.А., Недозоров, П.М., Яровая, Т.П., Авраменко, В.А., Цветников, А.К., Сергиенко, В.И. Гибридные политетрафторэтилен оксидные покрытия на алюминии и титане, сформированные методом плазменно-электролитического оксидирования. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2013. Т. 49. № 1. С. 95. [Rudnev, V.S., Vaganov-Vil'kins, A.A., Nedozorov, P.M., Yarovaya, T.P., Avramenko, V.A., Tsvetnikov, A.K., and Sergienko, V.I., Hybrid polytetrafluoroethylene oxide coatings on aluminum and titanium formed by plasma-electrolytic oxidation, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2013, vol. 49, no. 1, p. 87.]
38. Руднев, В.С., Ваганов-Вилькинс, А.А., Недозоров, П.М. Характеристики плазменно-электролитических оксидных покрытий на алюминии и титане, сформированных в электролитах с силоксан-акрилатом и частицами оксидов ванадия, бора и алюминия. *Журн. прикл. химии*. 2018. Т. 91. № 6. С. 815. [Rudnev, V.S., Vaganov-Vil'kins, A.A., and Nedozorov, P.M., Characteristics of plasma-electrolytic oxide coatings formed on aluminum and titanium in electrolytes with siloxane acrylate and particles of vanadium, boron, and aluminum oxides, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2018, vol. 91, p. 942.]
39. Collins, G.L. and Norman, T.W., Mechanism of Coating by Electropolymerization on Metal Cathodes from Zinc Chloride Solutions of Acrylamide, *J. Polymer Sci.: Polymer Chem. Edition*, 1977, vol. 15, p. 1819.

УДК 544.653.3+546.72+546.57

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ *n*-АМИНОФЕНОЛА С ПРИМЕНЕНИЕМ Fe–Ag-КОМПОЗИТОВ¹

© 2023 г. Н. М. Иванова^а, Я. А. Висурханова^{а, *}, Е. А. Соболева^а, З. М. Мулдахметов^а

^аТОО “Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан”, Караганда, Казахстан

*e-mail: yakhavisurkhanova@bk.ru

Поступила в редакцию 30.11.2022 г.

После доработки 23.02.2023 г.

Принята к публикации 06.03.2023 г.

n-Аминофенол получен электрокаталитическим гидрированием *n*-нитрофенола с применением в качестве катализаторов Ag + Fe + Fe₃O₄ (или Fe₂O₃) композитов, образующихся в ходе термической обработки и электрохимического восстановления феррита серебра, AgFeO₂. Образцы AgFeO₂ синтезированы методом соосаждения в присутствии и без полимера (поливинилового спирта, поливинилпирролидона). Установлено влияние полимеров на фазовые составы металлокомпозитов, формирующихся на стадии синтеза, а также в результате термической обработки и электрохимического восстановления. Показана высокая электрокаталитическая активность приготовленных Fe–Ag-содержащих композитов в электрогидрировании *n*-нитрофенола с повышением скорости гидрирования в 2.2–2.7 раза по сравнению с его электрохимическим восстановлением в аналогичных условиях.

Ключевые слова: *n*-аминофенол, электрокаталитическое гидрирование, *n*-нитрофенол, Fe–Ag-катализаторы, феррит серебра, структурно-фазовые изменения

DOI: 10.31857/S0424857023100067, **EDN:** WJCKG

ВВЕДЕНИЕ

n-Аминофенол (*n*-АФ, *n*-NH₂–C₆H₄–OH) является промежуточным реагентом в синтезе ряда лекарственных препаратов, например, известного жаропонижающего и болеутоляющего средства “парацетамол”, который оказался одним из самых востребованных лекарств в период коронавирусной пандемии. В аминофенолы стремятся также перевести нитрофенолы путем каталитической деструкции по причине их известного статуса загрязнителей окружающей среды, опасных для здоровья человека. В обоих случаях для получения *n*-АФ необходимы эффективные катализаторы, поиск которых продолжается и в настоящее время.

В литературе последних двадцати лет в качестве катализаторов гидрирования *n*-нитрофенола (*n*-НФ) предлагают разнообразные каталитические системы. Это микро- и наночастицы (НЧ) металлов [1–4], НЧ металлов, нанесенные на углеродные носители (графен, оксид графена, восстановленный графен, углеродные нанотрубки, активированный уголь и др.) [5–9], или на неорганические оксидные носители [10, 11], НЧ ме-

таллов, стабилизированные полимерами [12, 13] и другие. В обзорных работах [2, 14], посвященных созданию различных нанокатализаторов для восстановления нитрофенолов, приводится еще такой тип стабилизаторов и носителей НЧ металлов, как биологические среды, включающие микроорганизмы, экстракты растений, фруктов и др.

Электрохимическое восстановление нитрофенолов, как и многих нитроароматических производных, сопровождается образованием побочных продуктов (азокси-, азо-, гидро- и других соединений) и существенным образом зависит от природы электролита и материала катода [15, 16]. Без побочных продуктов электрохимическая трансформация *n*-НФ в *n*-АФ была недавно осуществлена в кислой среде на золотом и серебряном электродах [17]. Для проведения электрокаталитического гидрирования нитросоединений используют модифицированные электроды и разнообразные электродные покрытия, включая биметаллические наночастицы, металл-углеродные композиты и др. [18].

В данной работе проведены исследования процессов электрокаталитического гидрирования *n*-НФ с применением биметаллических Fe–Ag-композитов в качестве электрокатализаторов. Ранее нами были проведены исследования электрокаталитического гидрирования нитрофенолов на

¹ По материалам XX Всероссийского Совещания “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

катоде, активированном скелетными катализаторами [19]. С помощью метода вероятностно-детерминированного планирования эксперимента было выведено обобщенное многофакторное уравнение, адекватно описывающее электрокаталитический процесс гидрирования *o*-нитрофенола на Ni Ренея при одновременном влиянии нескольких факторов.

Биметаллические Fe–Ag-композиты чаще всего получают в виде наночастиц в форме “ядро в оболочке”, в которых ядром является ферромагнитное железо, а оболочкой серебро с эффектом плазмонного резонанса, с целью изучения их оптических, магнитных и фотокаталитических свойств [20–22]. Фотокаталитическая активность в процессе восстановления *n*-НФ была установлена для наночастиц α -Fe₂O₃@Ag [23]. В этой же работе приведен краткий обзор исследований по созданию наночастиц оксид железа@Ag в форме “ядро в оболочке” и их применению, включая каталитическое восстановление *n*-НФ в *n*-АФ с использованием борогидрида натрия как восстановителя.

Нами Fe–Ag-композиты получены путем термического разложения феррита серебра (AgFeO₂) и его электрохимического восстановления, изучено влияние полимеров, вводимых в среду соосаждения в ходе синтеза феррита серебра, на фазовый состав и электрокаталитическую активность образующихся Fe–Ag-частиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Различные образцы феррита серебра были синтезированы методом соосаждения в водно-щелочном растворе без и в присутствии полимерных стабилизаторов (поливинилового спирта (ПВС) с молекулярной массой 9000–10000 и поливинилпирролидона (ПВП) с молекулярной массой 10000) с последующей термической обработкой (ТО). Методика синтеза, практически аналогичная методике синтеза феррита меди(II), CuFe₂O₄ [24], заключается в следующем:

AgNO₃ и Fe(NO₃)₃·9H₂O в эквимольных количествах (по 0.06 молей) растворяли в 300 мл дистиллированной воды. Добавляли 2 М водный раствор NaOH до pH 12 при повышении температуры смеси до 70°C. Реакционную смесь перемешивали 3 ч и наблюдали образование красно-рубинового (в случае AgFeO₂) и черного (AgFeO₂ + ПВС/ПВП) осадков. Их фильтровали и тщательно промывали дистиллированной водой, нагревая до 50°C, а в случае с полимерами — дистиллированной водой комнатной температуры. Осадок высушивали при 80°C. Одинаковые количества полученного осадка обрабатывали при 500 и 700°C в течение 2 ч в условиях с ограниченным доступом кислорода (в тиглях с закрытыми

крышками). Затем продукт измельчали на электрической мельнице Tube Mill control.

Структурно-фазовые особенности синтезированных образцов феррита серебра были исследованы на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) с использованием CuK α -излучения в диапазоне углов (2 θ) 15°–90°.

Морфологические особенности термически обработанных образцов ферритов серебра, а также Fe–Ag-композитов, полученных после электрохимических экспериментов, были изучены на растровом сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN MIRA 3 (Чехия) с применением детекторов вторичных (SE) и обратно рассеянных (BSE) электронов. Образцы анализировались с напылением проводящего слоя углерода. Элементный анализ композитов был выполнен с применением энергодисперсионного детектора X-Act (Oxford Instruments).

Термогравиметрический анализ (ТГА) полимеров ПВС и ПВП проводили на приборе LabSYS evo TGA/LTA/DSC analyser (Setaram, France) в воздушной среде при скорости нагрева 10°C/мин в области температур 30–630°C.

Электрохимическое восстановление образцов AgFeO₂ с целью получения Fe–Ag-композитов было выполнено в ячейке, разделенной на анодную и катодную части диафрагмой (МА-40). Эксперименты были проведены при силе тока 2.5 А и температуре 30°C в водно-щелочном растворе католита (2%-ный раствор NaOH), анолит — 20%-ный раствор NaOH. Порошок феррита серебра (массой 1 г) был нанесен на горизонтально расположенный медный катод (площадью 0.126 дм²), плотно прилегающий к дну электролизера, с внешней стороны которого расположен магнит (магнитная индукция создаваемого магнитного поля ~0.05 Тл). Образцы, обладающие магнитными свойствами, в ходе исследуемых процессов хорошо удерживались на поверхности катода. Дополнительные эксперименты были выполнены в другой ячейке с катодом площадью 0.091 дм². Анодом служила платиновая сетка. Электрокаталитический синтез *n*-АФ проводили сразу после стадии электрохимического восстановления феррита серебра, т.е. в присутствии сформированных Fe–Ag-композитов. Органическое вещество (*n*-НФ), растворенное в небольшом количестве 2%-ного раствора щелочи, вносилось в ячейку, которая затем герметично закрывалась, подключали ток и делали замеры объемов выделяющихся газов (водорода и кислорода) — по ним затем рассчитывались все характеристики исследуемого процесса. Исходная концентрация *n*-НФ в католите составляла 0.040 М.

Для подтверждения образования в исследуемых процессах продукта *n*-АФ были сняты спектры водно-щелочных растворов католита до и по-

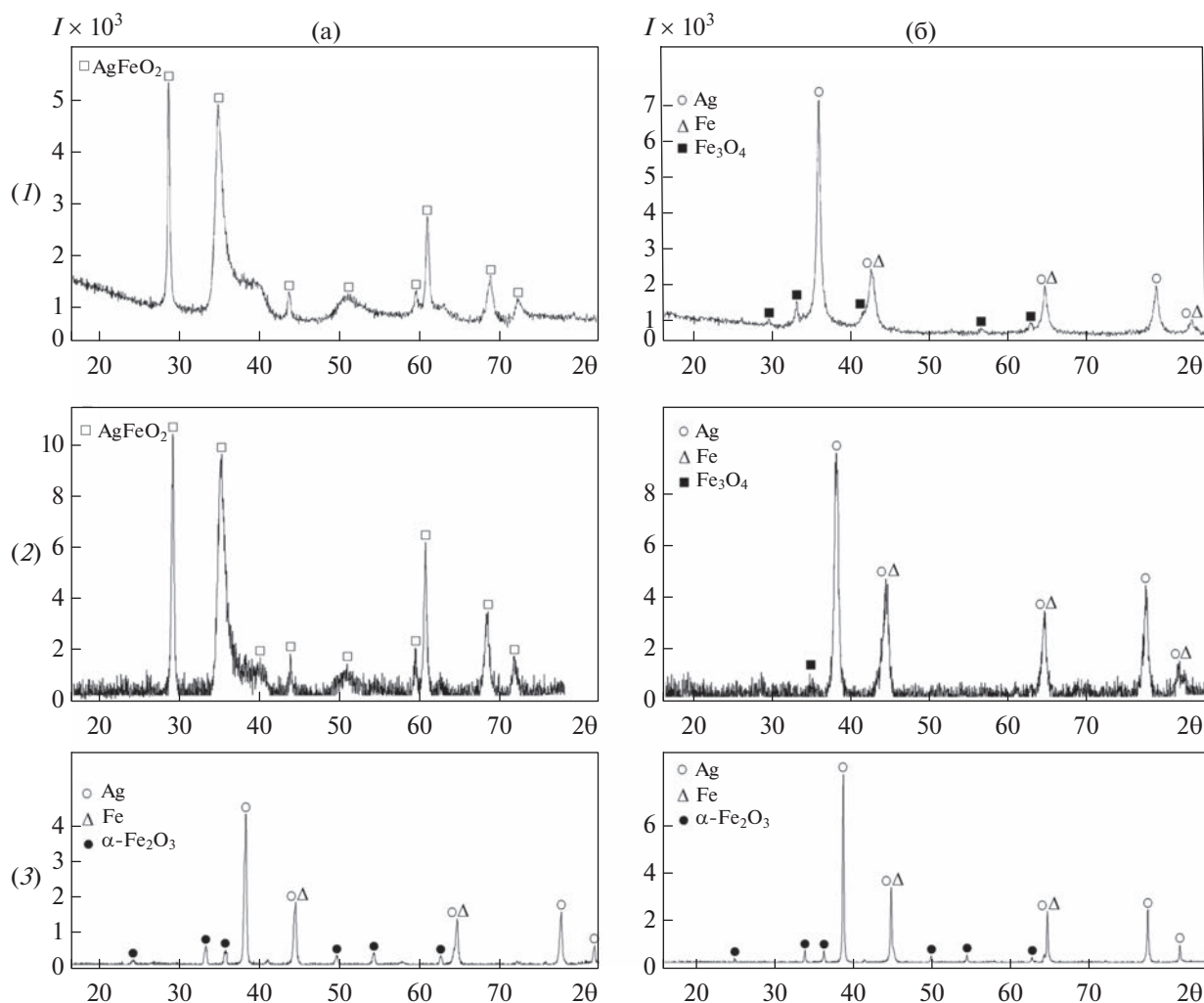


Рис. 1. Рентгенограммы образцов AgFeO_2 после ТО (а) при 80 (1), 500 (2) и 700°C (3) и после электрохимических экспериментов (б).

сле электрохимического восстановления $n\text{-НФ}$ и его электрокаталитического гидрирования на одном из полученных Fe-Ag -композитов в УФ-видимом (UV-Vis) диапазоне длин волн (250–500 нм) на спектрофотометре SHIMADZU UV-1900i (Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали рентгенофазовые (РФ) анализы осадка, полученного после проведения соосаждения из растворов нитратов серебра(I) и железа(III) (без добавления полимера) и высушивания при 80°C, уже при такой низкой температуре образуются кристаллические фазы феррита серебра AgFeO_2 (рис. 1, 1а). По дифракционным рефлексам на рентгенограмме его фазовый состав соответствует РФ-данным для феррита серебра с ромбоэдрической структурой [25].

В ходе термической обработки при 500°C фазовый состав полученного образца AgFeO_2 сохраняется (рис. 1, 2а), а при 700°C происходит его разложение с образованием кристаллических фаз серебра и оксида железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематита), очевидно, согласно следующему уравнению реакции:



Это согласуется с данными работ [25, 26], в которых было установлено, что распад феррита серебра с потерей кислорода и образованием указанных продуктов происходит в области температур 600–700°C. На микрофотографиях образцов AgFeO_2 (рис. 2), выполненных с использованием BSE-детектора, показана сравнительно однородная структура образца после синтеза и появление частиц восстановленного серебра в образце с ТО при 700°C.

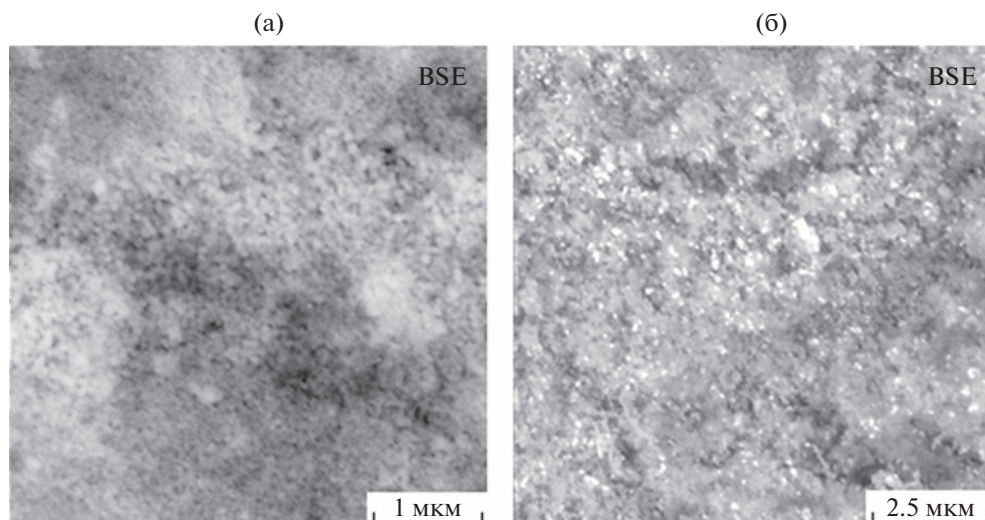
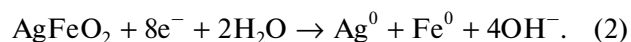


Рис. 2. Микрофотографии образцов AgFeO_2 после синтеза (а) и после ТО при 700°C (б).

Электрохимическое восстановление образцов AgFeO_2 , полученных после высушивания при 80°C и обработанного при 500°C , сопровождается образованием кристаллических фаз серебра и оксида железа Fe_3O_4 (магнетита), что было установлено РФ-анализами (рис. 1, 1б и 2б). Из Fe_3O_4 , состоящего из двух оксидов железа FeO и Fe_2O_3 , в результате электрохимического восстановления возможно также образование железа в нуль-валентном состоянии. Причем восстановлению подвергается, по-видимому, оксид двухвалентного железа FeO , его способность к электрохимическому восстановлению в подобных условиях была показана нами в работе [27]. На рентгенограммах пики серебра и железа соответствуют практически одним и тем же углам 2θ , например для Ag это углы 44.5° , 64.5° и 81.8° , для Fe — 44.3° , 64.4° , 81.6° . В фазовом составе образца AgFeO_2 (500°C) после электрохимических экспериментов почти отсутствуют кристаллические фазы оксидов железа

(рис. 1, 2б), что указывает на его практически полное электрохимическое восстановление в заданных условиях и формирование Fe-Ag -композиата, вероятно, по следующему обобщенному уравнению реакции:



Образец AgFeO_2 (700°C), состоящий из кристаллических фаз Ag и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, сохраняет их в ходе электрохимических экспериментов, и кроме них в его составе появляются кристаллические фазы восстановленного железа в небольшом количестве (рис. 1, 3б).

После соосаждения катионов металлов в среде с добавлением полимера и отделения осадков от фильтрата в составе прекурсоров феррита металла остается небольшое количество полимера на поверхности оксидных и гидроксидных частиц. Кроме того, в составе всех композитов до и после термической обработки методом энергодисперсионной спектроскопии было обнаружено присутствие натрия. Влияние оставшегося полимера (ПВС, ПВП), возможно совместно с натрием, на изменение фазового состава образующегося феррита металла в ходе термической обработки при $500\text{--}900^\circ\text{C}$ было установлено нами для феррита меди(II) [24].

Согласно проведенным ТГА-исследованиям обоих полимеров в воздушной среде (рис. 3), основной распад полимера ПВС происходит в диапазоне температур $290\text{--}450^\circ\text{C}$ (с потерей $\sim 75\%$ от исходной массы), полимера ПВП — $340\text{--}500^\circ\text{C}$ (с $\sim 70\%$ потери массы). При этом происходят деструктивные изменения в этих полимерах с выделением оксидов углерода, метана, водорода, оксида азота, являющихся потенциальными восстановителями катионов металлов.

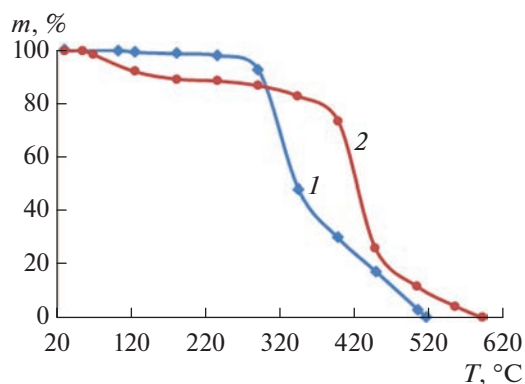


Рис. 3. Кривые ТГА для полимеров ПВС (1) и ПВП (2).

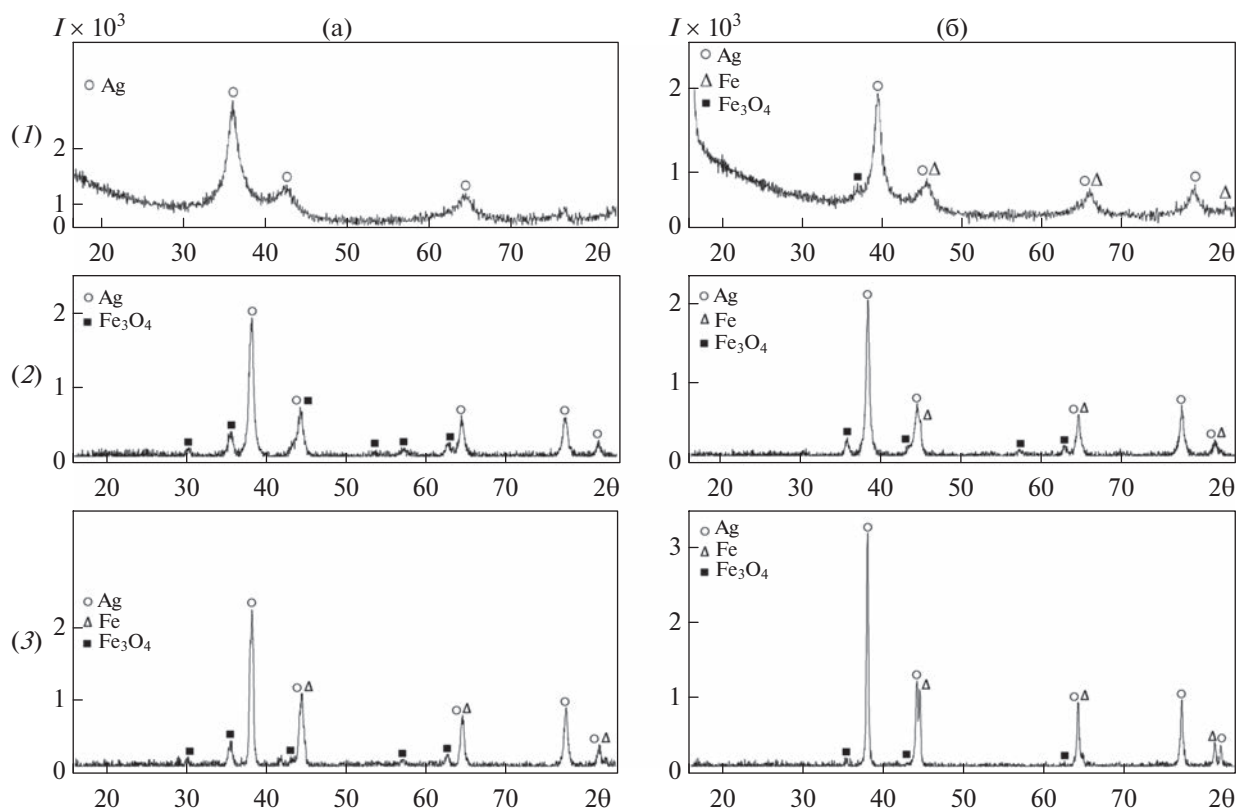


Рис. 4. Рентгенограммы образцов $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВС}$ после ТО (а) при 80 (1), 500 (2) и 700°C (3) и после электрохимических экспериментов (б).

В случае феррита серебра(I) полимеры ПВС и ПВП оказывают влияние на фазовый состав формирующегося феррита серебра еще в ходе синтеза. Как следует из рис. 4, 1а, в составе образца $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВС}$ уже после синтеза и высушивания при 80°C имеется восстановленное серебро. Можно предположить, что в ходе синтеза поливиниловый спирт действует на катионы серебра как восстановитель подобно спиртам в полиольных способах восстановления катионов металлов. Пики на рентгенограмме, соответствующие кристаллическим фазам серебра, уширены, что указывает на ультратонкие размеры частиц серебра, а также присутствие аморфной фазы, состоящей из осадженного гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и остатков полимера. В электрохимической ячейке происходит дополнительное восстановление катионов серебра и, возможно, железа, а также, согласно РФ-анализам, появляются кристаллические фазы оксида железа, Fe_3O_4 , в небольшом количестве (рис. 4, 1б).

Термическая обработка феррита серебра, синтезированного с добавлением ПВС полимера, при 500°C приводит к формированию фаз серебра и Fe_3O_4 с более четкими пиками на рентгенограмме (рис. 4, 2а). Аналогичный фазовый состав

имеет и образец $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВС}$ (700°C) (рис. 4, 3а). На микрофотографиях всех трех образцов $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВС}$ (рис. 5) видно, что их структура не такая рыхлая, как в случае AgFeO_2 (без полимера) (рис. 2), при этом размеры частиц восстановленного серебра увеличиваются с повышением температуры ТО. Следует добавить, что наличие в этих образцах магнетита придает им магнитные свойства.

Эти композиты сохраняют свои фазовые составы после электрохимических экспериментов с прохождением частичного электрохимического восстановления катионов железа (рис. 4, 2б и 3б). Таким образом, в случае этих образцов образования самого феррита серебра (вопреки обозначениям) не происходит, а в результате ТО и электрохимического восстановления формируются композиты $\text{Ag} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ и $\text{Ag} + \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$.

Согласно РФ-анализам, по структурно-фазовым изменениям в ходе ТО и электрохимических экспериментов образцы $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВП}$ занимают промежуточное положение между образцами AgFeO_2 (без полимеров) и $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВС}$. В образце $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВП}$ после синтеза и высушивания при 80°C присутствуют кристаллические фазы и феррита серебра, и восстановленного сереб-

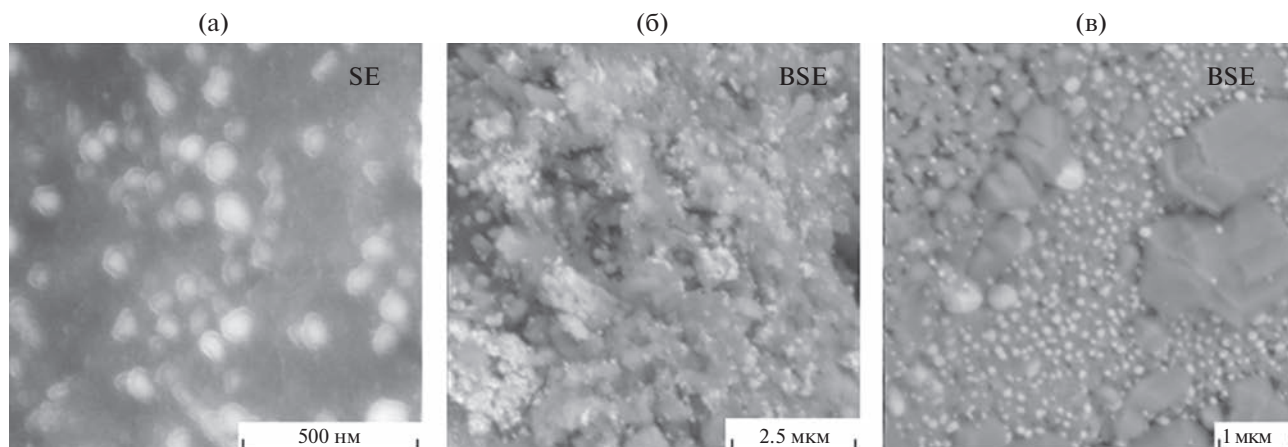


Рис. 5. Микрофотографии образцов $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВС}$ после синтеза (а) и после ТО при 500°C (б) и при 700°C (в).

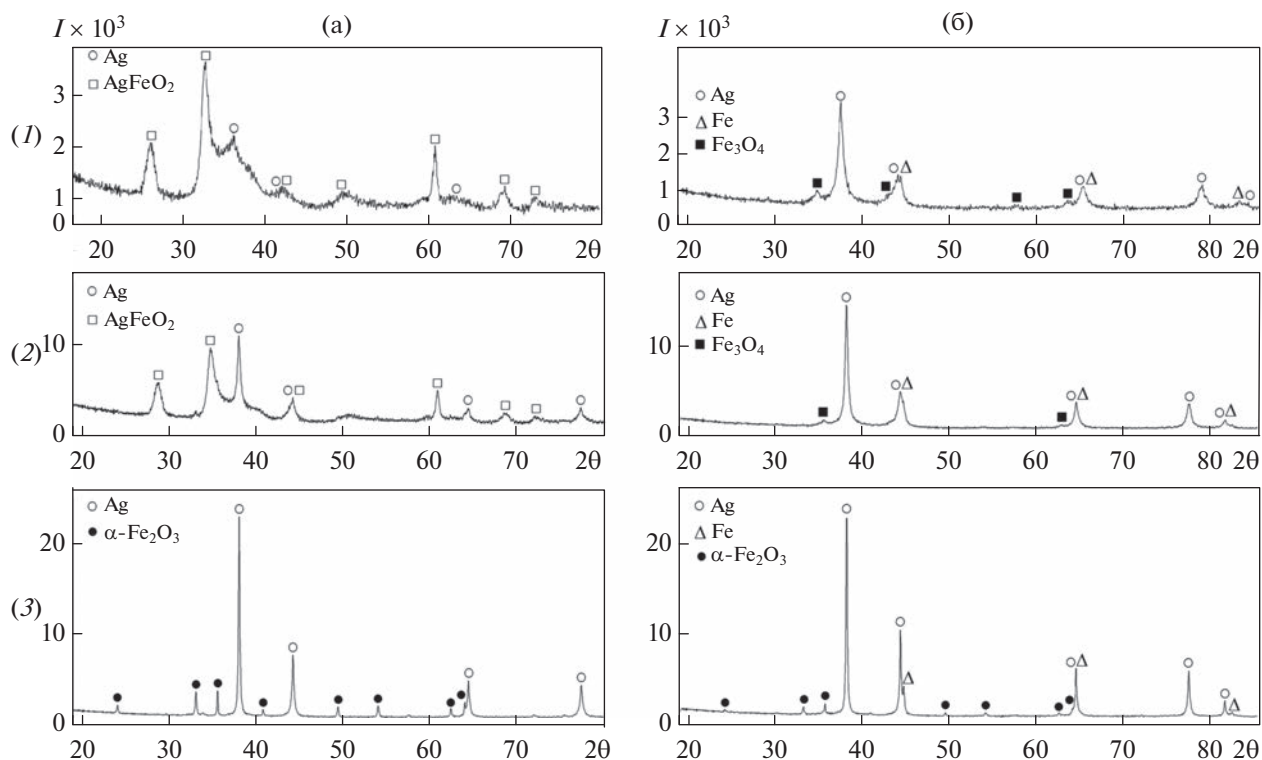


Рис. 6. Рентгенограммы образцов $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВП}$ после ТО (а) при 80°C (1), 500°C (2) и 700°C (3) и после электрохимических экспериментов (б).

ра (рис. 6, 1а). Эти же фазы сохраняются и в ходе ТО образца при 500°C , однако с заметным снижением интенсивности пиков феррита серебра, что указывает на его частичный распад, и повышением интенсивности пиков серебра (рис. 6, 2а). Полный распад феррита серебра происходит при обработке этого образца при 700°C с образованием кристаллических фаз серебра и оксида железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по реакции (1). Электрохимическое вос-

становление термически обработанных образцов $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВП}$ приводит к образованию композитов $\text{Ag} + \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ и $\text{Ag} + \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 6, 1б–3б).

Возрастание содержания серебра в образцах $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВП}$ с повышением температуры ТО от 80 до 500°C , а также структура образующегося композита $\text{Ag} + \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ показаны на микрофотографиях рис. 7.

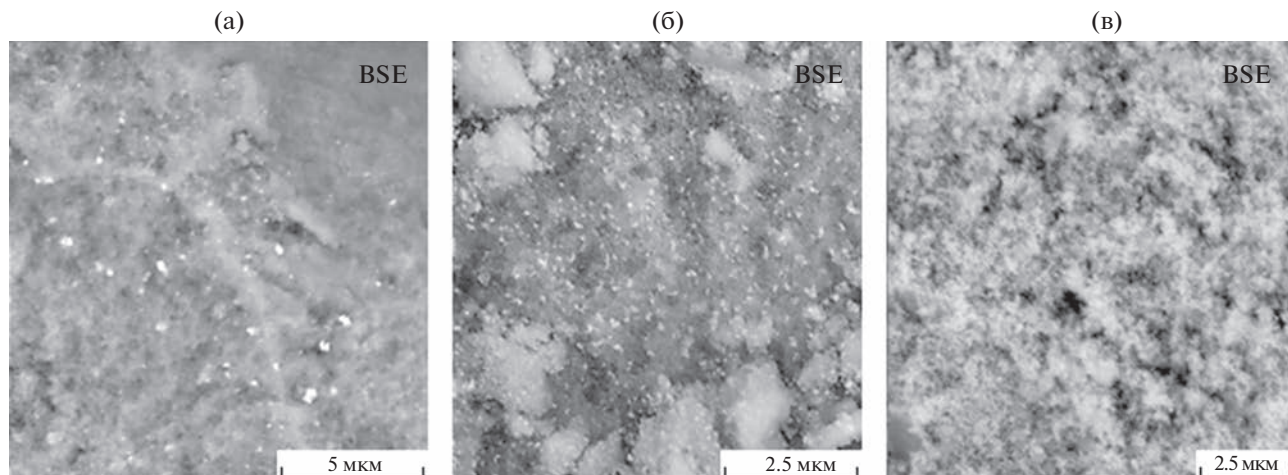
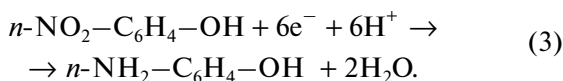


Рис. 7. Микрофотографии образцов $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВП}$ (80°C) после синтеза (а) и $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВП}$ (500°C) до (б) и после (в) электрохимических экспериментов.

В электрохимической системе все синтезированные и термически обработанные образцы феррита серебра сначала были частично или полностью восстановлены, затем применены для активации медного катода в электрогидрировании n -НФ, которое без возможных побочных процессов можно описать уравнением (3):



Полученные результаты представлены в табл. 1, в которой приведены такие характеристики, как τ — продолжительность электрохимического восстановления образцов феррита серебра, V_{H_2} — объем водорода, участвующего в этом процессе; W — средняя скорость гидрирования n -НФ за период, равный $\alpha = 0.25$; η — коэффициент использования водорода при $\alpha = 0.25$; α — степень превращения n -НФ и B_T — выход вещества по току (или фарадеевская эффективность), вычисленный для двух значений $\alpha = 0.25$ и 0.50 в предположении селективного образования n -АФ.

Согласно выполненным РФ-анализам, в электрохимической ячейке все синтезированные и термически обработанные образцы феррита серебра восстанавливаются с образованием металлического серебра, оксида железа (Fe_3O_4 или Fe_2O_3) и частично восстановленного железа. В электрохимических исследованиях феррита серебра, описанных в работе [25], было установлено прохождение восстановления ионов серебра ($\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$) и частичного восстановления ионов железа ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$). В проведенных нами экспериментах по восстановлению приготовленных образцов феррита серебра было отмечено, что выделение кислорода из анодной части ячейки не полностью компенсируется водородом из катод-

ной части ячейки, что указывает на участие водорода в исследуемом процессе восстановления. Какие объемы водорода задействованы в этих восстановительных процессах, указано в табл. 1 (V_{H_2}). Можно предположить, что водород принимает участие в следующей цепочке превращений: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$, но более вероятно его участие в восстановлении двухвалентного железа. Из приведенных значений V_{H_2} в табл. 1 следует, что степень электрохимического восстановления приготовленных образцов AgFeO_2 и $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВП}$ выше, чем образцов $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВС}$, что обусловлено частичным химическим восстановлением последних еще в ходе синтезов (рис. 4).

Сформированные после электрохимического восстановления композиты в составе $\text{Ag} + \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ (или Fe_2O_3) были изучены на проявление электрокаталитической активности в электрогидрировании n -НФ. Выполненными экспериментами показано (табл. 1), что все приготовленные Fe-Ag -композиты, кроме одного — на основе $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВС}$ (80°C) образца, обладают высокой электрокаталитической активностью в исследуемом процессе. Полученные результаты можно сравнить с данными по электрохимическому восстановлению n -НФ на медном катоде в аналогичных условиях. Так, электрохимическое восстановление n -НФ на Cu -катоде (без катализатора) проходит со скоростью $5.7 \text{ мл H}_2/\text{мин}$ и степенью превращения n -НФ 92.6%. Электрокаталитическое гидрирование n -нитрофенола с применением Fe-Ag -композитов проходит с более высокими скоростями ($\sim 13.0\text{--}15.5 \text{ мл H}_2/\text{мин}$) и степенью его превращения 98.4–100%. В образце $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВС}$ (80°C), имеющем в своем составе восстановленное серебро (рис. 4, *1a*), также про-

Таблица 1. Результаты электрокаталитического гидрирования *n*-НФ на Fe—Ag-композитах, полученных на основе различных образцов феррита серебра

Образцы феррита серебра	Электрохимическое восстановление AgFeO ₂		Электрокаталитическое гидрирование <i>n</i> -НФ				
	τ , мин	V_{H_2} , мл	W , мл H ₂ /мин ($\alpha = 0.25$)	η , %	α , %	B_T , %	
						($\alpha = 0.25$)	($\alpha = 0.50$)
Си-катод	—	0.0	5.7	33.0	92.6	32.6	29.7
Си-катод — доп.*	—	0.0	5.4	31.5	92.3	31.1	27.1
AgFeO ₂ (80°C)	60	136.2	14.9	87.5	100.0	85.5	82.5
AgFeO ₂ (500°C)	70	133.2	15.0	87.5	98.8	86.3	82.0
AgFeO ₂ (500°C) — доп.*	70	166.7	14.1	82.5	100.0	81.0	73.7
AgFeO ₂ (500°C)-1	80	159.8	15.1	87.5	98.9	86.8	82.5
AgFeO ₂ (500°C)-2	30	21.4	14.9	87.5	99.1	85.8	73.0
AgFeO ₂ (500°C)-3	30	13.0	14.0	81.3	98.9	80.6	76.3
AgFeO ₂ (500°C)-4	30	13.0	13.8	80.0	98.9	79.4	74.4
AgFeO ₂ (500°C)-5	30	13.0	13.5	80.0	98.4	77.3	70.6
AgFeO ₂ (500°C)-6	30	13.0	13.4	77.5	98.7	77.1	74.6
AgFeO ₂ (700°C)	70	82.2	14.7	85.0	99.5	84.5	77.6
AgFeO ₂ + ПВС (80°C)	90	67.2	5.1	30.0	100.0	29.0	29.0
AgFeO ₂ + ПВС (500°C)	80	66.8	12.9	77.5	100.0	74.3	60.0
AgFeO ₂ + ПВС (700°C)	70	49.8	14.1	85.0	100.0	81.0	77.5
AgFeO ₂ + ПВП (80°C)	70	106.1	12.7	75.0	99.8	73.1	73.1
AgFeO ₂ + ПВП (500°C)	60	154.6	15.5	90.0	100.0	88.8	88.0
AgFeO ₂ + ПВП (700°C)	100	109.3	14.9	85.0	100.0	83.9	78.3

* Дополнительно выполненные эксперименты в ячейке с Си-катодом с меньшей площадью поверхности (см. Экспериментальную часть).

ходят электровосстановительные процессы с формированием металлического железа, как и в остальных образцах феррита серебра (табл. 1). Однако, как видно на микрофотографии этого образца (рис. 5а), структура его более плотная и, что можно отметить, частицы восстановленного серебра покрыты слоем пленки, очевидно из ПВС-полимера, которая препятствует доступу органического соединения к их поверхности, как к катализатору. В ходе ТО такого образца при более высоких температурах полимерная пленка разрушается, и частицы сформированного Fe—Ag-композита проявляют свои электрокаталитические свойства (табл. 1).

В таблице приведены также результаты шести экспериментов по электрокаталитическому гидрированию *n*-НФ на Fe—Ag-частицах, образующихся в ходе электрохимического восстановления образца AgFeO₂ (500°C), чтобы проследить изменение их активности в исследуемом процессе. Эксперименты выполнены с применением од-

ной и той же навески катализатора (1 г) в тех же условиях, описанных в Экспериментальной части. Так как образующиеся Fe—Ag-частицы проявляют магнитные свойства, отделение их от продуктов гидрирования в составе католита не вызывало затруднений. Как следует из полученных результатов (табл. 1, диаграмма на рис. 8), скорость гидрирования *n*-НФ к шестому эксперименту снижается приблизительно на 11–12%. При этом степень превращения *n*-НФ, или его конверсия, практически не изменяется (табл. 1).

Основным продуктом электрокаталитического гидрирования *n*-НФ на приготовленных Fe—Ag-композитах в заданных условиях является *n*-АФ. Для подтверждения образования *n*-АФ были сняты UV-Vis-спектры в области 250–500 нм для разбавленных исходного водно-щелочного раствора католита с *n*-НФ и растворов после завершения процесса его электрохимического восстановления и электрокаталитического гидрирования на Fe—Ag-композите, образующемся в ре-

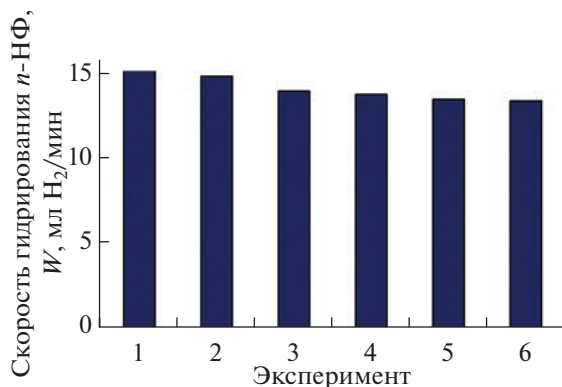


Рис. 8. Изменение скорости гидрирования n -НФ на Fe–Ag-частицах, полученных на основе образца $AgFeO_2$ ($500^\circ C$) (эксперименты 1–6).

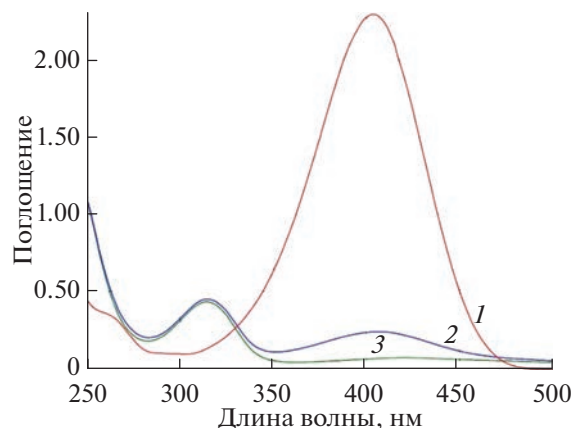


Рис. 9. UV-Vis-спектры n -НФ в начале электрогидрирования (спектр 1), n -АФ после электрохимического восстановления n -НФ (спектр 2) и после электрокаталитического гидрирования n -НФ на Fe–Ag-композите (спектр 3) ($C_{n\text{-НФ}} = 0.11$ mM; $C_{n\text{-АФ}} = 0.16$ mM).

зультате электрохимического восстановления образца $AgFeO_2$ ($500^\circ C$) — доп. (табл. 1, рис. 9).

Из приведенных спектров видно, что интенсивная полоса n -НФ вблизи 400 нм в начале электрогидрирования (спектр 1) практически исчезает в спектре 3 раствора католита после электрокаталитического гидрирования n -НФ на Fe–Ag-композите. При этом появляется полоса поглощения продукта n -АФ в области 315–320 нм. Электрохимическое восстановление n -НФ на Cu-катоде также проходит с образованием n -АФ, но не полностью, что показывает спектр 2 католита после этого эксперимента.

Значения выходов по току (B_T) n -аминофенола, вычисленные для $\alpha = 0.25$ и 0.50 (табл. 1), получились довольно высокими для электрокаталитического гидрирования n -НФ на Fe–Ag-композитах. Наиболее высокую активность в исследуемом процессе проявил композит Fe + Ag + Fe_3O_4 (в малом количестве), образующийся из образца $AgFeO_2$ + ПВП ($500^\circ C$) (рис. 6, 26). С его применением выход по току n -АФ достигает 88.8% и почти не снижается до прохождения половины процесса.

Константы скорости реакции электрокаталитического гидрирования n -НФ, вычисленные по уравнению скорости реакции псевдопервого порядка по аналогии с расчетами для каталитического восстановления n -НФ с использованием $PdAg$ НЧ и боргидрида натрия [28], но без учета площади поверхности частиц Fe–Ag-композитов, имеют значения 1.4×10^{-3} – $1.6 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. Рассчитанные константы скорости сопоставимы по порядку, но несколько меньше по величине, с константами скорости каталитических реакций восстановления n -НФ на Pd/Ag НЧ ($4.4 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$), Pd НЧ ($6.0 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$), Ag НЧ ($2.5 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$) с использованием стабилизаторов наночастиц [28]. Константы скорости реакции восстановления n -НФ с применением золотосодержащих катали-

заторов имеют порядок 10^{-3} – 10^{-2} [2], что объясняется более высокой каталитической активностью благородных (но более дорогостоящих) металлов по сравнению с другими металлами-катализаторами. Однако следует отметить, что электрокаталитические восстановительные процессы не требуют специальных химических восстановителей, и в этом их преимущество.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Соосаждением катионов серебра(I) и железа(III) без и с добавлением в реакционную среду полимерного стабилизатора (ПВС, ПВП), а также без и с последующей термической обработкой при 500 и $700^\circ C$ и электрохимическим восстановлением синтезированы композиты, состоящие из восстановленных металлов Ag и Fe и оксида железа (Fe_3O_4 или Fe_2O_3). Образование одного или другого оксида железа определяется фазовыми составами композитов, формирующихся на стадии соосаждения, которые в свою очередь зависят от природы вводимого полимера. Без добавления полимера и высушивания осадка при $80^\circ C$ образуется феррит серебра, термически устойчивый при $500^\circ C$. Его электрохимическое восстановление сопровождается формированием композитов $Ag + Fe + Fe_3O_4$, а термическая обработка при $700^\circ C$ — композита $Ag + Fe + Fe_2O_3$. Проведение соосаждения катионов металлов в присутствии полимера ПВС приводит к образованию восстановленного серебра в составе аморфного осадка, термическая обработка которого и электрохимическое восстановление дают Fe–Ag-композиты в составе небольшого количества Fe_3O_4 . Промежуточное положение среди образцов $AgFeO_2$ и $AgFeO_2 + ПВС$ занимают композиты, получен-

ные с применением полимера ПВП: AgFeO_2 + ПВП. Таким образом, добавление полимера в среду осаждения позволяет управлять фазовым составом Fe–Ag-композитов и, следовательно, их свойствами.

Приготовленные порошковые композиты $\text{Ag} + \text{Fe} + \text{оксид железа}$ применены для активации катода в электрогидрировании *n*-нитрофенола. Установлена их высокая электрокаталитическая активность: скорость гидрирования *n*-НФ повышается в 2.2–2.7 раза по сравнению с его электрохимическим восстановлением, его конверсия достигает максимальных значений. На примере образца AgFeO_2 (500°C) показана хорошая каталитическая стабильность получаемого на его основе Fe–Ag-композита при повторном электрокаталитическом гидрировании *n*-НФ. Основным продуктом электрокаталитического гидрирования *n*-НФ является *n*-аминофенол, что подтверждено UV-Vis-спектрами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (научно-техническая программа № BR10965230).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sahiner, N., Ozay, H., Ozay, O., and Aktas, N., A soft hydrogel reactor for cobalt nanoparticles preparation and use in the reduction of nitrophenols, *Appl. Catal. B.*, 2010, vol. 101, no. 1, p. 137. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.09.022>
- Zhao, P., Feng, X., Huang, D., Yang, D., and Astruc, D., Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, vol. 287, p. 114. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.01.002>
- Zhang, W., Tan, F., Wang, W., Qiu, X., Qiao, X., and Chen, J., Facile, template-free synthesis of silver nanodendrites with high catalytic activity for the reduction of *p*-nitrophenol, *J. Hazard Mater.*, 2012, vols. 217–218, p. 36. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.056>
- Negrete-Vergara, C., Alvarez-Alcalde, D., Moya, S.A., Paredes-Garcia, V., Fuentes, S., and Venegas-Yazigi, D., Selective hydrogenation of aromatic nitro compounds using unsupported nickel catalysts, *ChemistrySelect*, 2022, vol. 7, no. 20, Article number: e202200220. <https://doi.org/10.1002/slct.202200220>
- Vaidya, M.J., Kulkarni, S.M., and Chaudhari, R.V., Synthesis of *p*-aminophenol by catalytic hydrogenation of *p*-nitrophenol, *Org. Process. Res. Dev.*, 2003, vol. 7, no. 2, p. 202. <https://doi.org/10.1021/op025589w>
- Li, Y., Cao, Y., and Jia, D., Enhanced catalytic hydrogenation activity of Ni/reduced graphene oxide nanocomposite prepared by a solid-state method, *J. Nanopart. Res.*, 2018, vol. 20, Article number: 8. <https://doi.org/10.1007/s11051-017-4069-2>
- Ding, J., Chen, L., Shao, R., Wu, J., and Dong, W., Catalytic hydrogenation of *p*-nitrophenol to produce *p*-aminophenol over a nickel catalyst supported on active carbon, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2012, vol. 106, no. 1, p. 225. <https://doi.org/10.1007/s11144-011-0417-x>
- Gupta, V.K., Atar, N., Yola, M.L., Ustundag, Z., and Uzun, L., A novel magnetic Fe@Au core-shell nanoparticles anchored graphene oxide recyclable nanocatalyst for the reduction of nitrophenol compounds, *Water Res.*, 2014, vol. 48, no. 1, p. 210. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.027>
- Kim, J.D., Choi, M.Y., and Choi, H.C., Catalyst activity of carbon nanotube supported Pd catalysts for the hydrogenation of nitroarenes, *Mater. Chem. Phys.*, 2016, vol. 173, p. 404. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.02.030>
- Morales, M.V., Conesa, J.M., Rodrigues-Ramos, I., Rocha, M., Freire, C., and Guerrero-Ruiz, A., CuPd bimetallic nanoparticles supported on magnesium oxide as an active and stable catalyst for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol, *Intern. J. Green Technology*, 2017, vol. 3, p. 51. <https://doi.org/10.30634/2414-2077.2017.03.5>
- Kästner, C. and Thünemann, A.F., Catalytic reduction of 4-nitrophenol using silver nanoparticles with adjustable activity, *Langmuir*, 2016, vol. 32, no. 29, p. 7383. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01477>
- Xiao, C., Chen, S., Zhang, L., Zhou, S., and Wu, W., One-pot synthesis of responsive catalytic Au@PVP hybrid nanogels, *Chem. Comm.*, 2012, vol. 48, p. 11751. <https://doi.org/10.1039/c2cc36002k>
- Nemanashi, M. and Meijboom, R., Synthesis and characterization of Cu, Ag and Au dendrimer-encapsulated nanoparticles and their application in the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol, *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, vol. 389, no. 1, p. 260. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.012>
- Din, M.I., Khalid, R., Hussain, Z., Hussain, T., Mujahid, A., Najeeb, J., and Izhar, F., Nanocatalytic assemblies for catalytic reduction of nitrophenols: A critical review, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2020, vol. 50, no. 4, p. 322. <https://doi.org/10.1080/10408347.2019.1637241>
- Hammerich, O., *Reduction of nitro compounds and related substrates*, In: Organic Electrochemistry, 5th ed., Eds.: Hammerich O., Speiser B., Boca Raton: CRC Press (Taylor & Francis Group), 2015, p. 1149–1200. <https://doi.org/10.1201/b19122-36>
- Wirtanen, T., Rodrigo, E., and Waldvogel, S.R., Recent advances in the electrochemical reduction of substrates involving N–O bonds, *Adv. Synth. Catal.*, 2020, vol. 362, p. 2088. <https://doi.org/10.1002/adsc.202000349>

17. Serra, A., Artal, R., Pozo, M., Garcia-Amoros, J., and Gomez, E., Simple environmentally-friendly reduction of 4-nitrophenol, *Catalysts*, 2020, vol. 10, Article number: 458 (12 pp.).
<https://doi.org/10.3390/catal10040458>
18. Song, J., Huang, Z.-F., Pan, L., Li, K., Zhang, X., Wang, L., and Zou, J.-J., Review on selective hydrogenation of nitroarene by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic reactions, *Appl. Catal. B*, 2018, vol. 227, p. 386.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.052>
19. Иванова, Н.М., Соболева, Е.А., Кулакова, Е.В., Малышев, В.П., Кириллос, И.В. Восстановление нитрофенолов в электрокаталитической системе. *Журн. прикл. химии*. 2009. Т. 82. № 3. С. 428. [Ivanova, N.M., Soboleva, E.A., Kulakova, E.V., Malyshev, V.P., and Kirilyus, I.V., Reduction of nitrophenols in an electrocatalytic system, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2009, vol. 82, p. 421.]
<https://doi.org/10.1134/s1070427209030148>
20. Sridharan, K., Endo, T., Cho, S.-G., Kim, J., Park, T.J., and Philip, R., Single step synthesis and optical limiting properties of Ni-Ag and Fe-Ag bimetallic nanoparticles, *Opt. Mater.*, 2013, vol. 35, p. 860.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.10.053>
21. Gayen, R.N. and Laha, P., Single-step synthesis and optical properties of bimetallic Fe-Ag nanoparticles, *J. Nanosci. Nanotech.*, 2017, vol. 17, p. 666.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2017.12389>
22. Nabiyouni, G. and Ghanbari, D., Fe-Ag nanocomposite: Hydrothermal preparation of Iron nanoparticles and silver dendrite like nanostructures, *J. Nanostruct.*, 2017, vol. 7, no. 2, p. 111.
<https://doi.org/10.22052/JNS.2017.02.004>
23. Sharma, G. and Jeevanandam, P., A facile synthesis of multifunctional Iron oxide@Ag core-shell nanoparticles and their catalytic applications, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, no. 36, p. 6126.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201301193>
24. Иванова, Н.М., Соболева, Е.А., Висурханова, Я.А., Мулдахметов, З. Электрохимическое получение Fe-Cu-композитов на основе феррита меди(II) и их электрокаталитические свойства. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 579. [Ivanova, N.M., Soboleva, E.A., Visurkhanova, Ya.A., and Muldakhmetov, Z., Electrochemical synthesis of Fe-Cu composites based on copper(II) ferrite and their electrocatalytic properties, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 433.]
<https://doi.org/10.1134/s1023193520070034>
25. Farley, K.E., Marschilok, A.C., Takeuchi, E.S., and Takeuchi, K.J., Synthesis and electrochemistry of silver ferrite, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2011, vol. 15, no. 2, p. A23.
<https://doi.org/10.1149/2.010202esl>
26. Murthy, Y.L.N., Rao, T.K., Kasiviswanath, I.V., and Singh, R., Synthesis and characterization of nano silver ferrite composite, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2010, vol. 322, p. 2071.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.01.036>
27. Ivanova, N.M., Visurkhanova, Ya.A., Soboleva, E.A., and Kenzhetaeva, S.O., Two-step fabrication of iron-containing polyaniline composites for electrocatalytic hydrogenation of nitroarenes, *Electrochem. Comm.*, 2018, vol. 96, p. 66.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.09.016>
28. Nasretdinova, G.R., Fazieeva, R.R., Osin, Y.N., Evtjugin, G., Gubaidullin, A.T., Ziganshina, A.Y., and Yanikin, V.V., Methylviologen mediated electrochemical synthesis of catalytically active ultrasmall bimetallic PdAg nanoparticles stabilized by CTAC, *Electrochem. Acta*, 2018, vol. 285, p. 149.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.109>

НОВОЕ ВЫСОКОТОЧНОЕ РОССИЙСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ SMARTSTAT®

© 2023 г. Е. А. Астафьев*

Компания *Electrochemical Instruments*, Спортивный бульвар, 9, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: tdsipch@list.ru

Поступила в редакцию 12.12.2022 г.

После доработки 12.12.2022 г.

Принята к публикации 12.12.2022 г.

Ключевые слова: потенциостат, электрохимия, приборостроение

DOI: 10.31857/S0424857023100031, **EDN:** YNCNVF

В современных научных исследованиях, связанных с электрохимией, можно обнаружить две интересные тенденции. С одной стороны, есть специалисты и даже целые рабочие коллективы профессиональных электрохимиков, выполняющие весьма нетривиальные исследования, для осуществления которых от электрохимического научного оборудования – потенциостатов, требуются очень широкие возможности. Часто необходимо выполнение комплексных комбинаций различных рабочих режимов, следующих друг за другом.

Кроме того, для этой профессиональной среды все чаще становится необходимым исследование многоэлектродных систем, в том числе с одновременным измерением раздельных спектров импеданса катода и анода, например, химического источника тока. Помимо этого, часто возникают задачи, требующие регистрации сигналов от другого, неэлектрохимического оборудования, при их синхронизации во времени с данными для тока и потенциала. Все это требует от потенциостата наличия дополнительных высокоточных и быстродействующих каналов регистрации данных.

С другой стороны, в современном научном мире также можно наблюдать ситуацию, когда электрохимическими экспериментами начинают заниматься ученые, зачастую безусловно талантливые в своей области, но никогда не имевшие дела с электрохимическими измерениями. В этом случае от современного потенциостата, как основного инструмента в электрохимических исследованиях, требуется наличие удобного и понятного неспециалисту программного обеспечения, пригодного для быстрого старта. В аппаратном же плане здесь требуется очень высокая устойчивость потенциостата, так как на первых порах экспериментатор может допускать ошибки, и

прибор должен вытягивать эксперимент даже с ними.

Как видно, рассмотрев даже весьма ограниченный набор аспектов современных электрохимических исследований, можно сделать вывод, что от современного потенциостата требуются не только весьма высокие характеристики и возможности, но и своеобразная эргономика.

Понимая эти и многие другие обстоятельства, учитывая собственный профессиональный опыт в проведении широкого класса электрохимических исследований, коллектив компании *Electrochemical Instruments* спроектировал новую линейку современных высококласных потенциостатов *SmartStat*. В качестве ориентиров на характеристики и возможности были выбраны топовые европейский бренды, так как более чем двадцатилетний опыт разработки электрохимического оборудования позволяет создавать серийные российские потенциостаты подобного уровня с приемлемой для отечественной науки стоимостью.

Линейка *SmartStat* изначально задумывалась со специализацией каждой проектируемой модели по классу исследуемых объектов. Например, мощный прибор *PS-250* позволяет работать с химическими источниками тока при токах до 25 А, а высокочастотный *PS-20* создавался для решения задач по ионике твердого тела и позволяет высококачественно измерять импеданс до 3 МГц. Для рутинной, но тонкой работы с большим количеством образцов, имеется четырехканальный потенциостат *PS-10-4* с выходным током 1 А на канал.

В то же время закладывалась и максимально широкая универсальность. Аппаратурно она выражается в том, что даже у младшей модели *PS-10* имеется 9 диапазонов тока, позволяющие ей измерять импеданс до 300 ГОм и отрабатывать токи в десятки пикоампер с высокой точностью. Наи-

более же совершенная модель PS-50 реализует шестиелектродную схему подключения, имеющуюся до сих пор только у самых дорогих зарубежных приборов. 10 диапазонов тока, расширенный диапазон потенциала 12 В, и все это в сочетании с новейшей прецизионной и быстродействующей системой сбора данных. Именно она позволила реализовать шестиелектродную схему подключения, а также возможность подключения внешних приборов.

Следующим шагом в сторону универсальности является то, что любая модель SmartStat, включая многоканальный PS-10-4 и мощный PS-250, обеспечивает высокоточное измерение электрохимического импеданса до 50 кГц уже при амплитуде 1 мВ в базовой комплектации. Установка же модуля высокочастотного импеданса FRA позволяет для некоторых моделей расширить верхний частотный предел до 1 МГц и выше. Та же система сбора данных дает возможность синхронной с током и потенциалом оцифровки внешних аналоговых сигналов, причем с реальным разрешением 20 бит, как и для основных сигналов тока и потенциала.

Каждый производитель потенциостатов закладывает в свои разработки свойственные только ему, сильные — зачастую инновационные, возможности, недоступные другим компаниям. Для SmartStat одной из таких — беспрецедентных в мировой практике — особенностей стало применение в качестве синтезатора развертки ультрасовременного цифро-аналогового преобразователя разрядностью 20 бит, что обеспечило на диапазоне потенциала 5 В шаг синтеза развертки на уровне 10 мкВ. В отличие от традиционных аналоговых модулей развертки такое решение не ограничено снизу скоростями в несколько милливольт в секунду или даже их десятков.

Решение части поставленных выше задач отразилось также и на аналоговых узлах SmartStat — их новая идеология позволила достичь требуемого уровня устойчивости и низких шумов прибора. Все это положительно сказалось на качестве работы в самой требовательной к этим характеристикам области — в жидкостных трехэлектродных ячейках.

Отдельного внимания заслуживает новое программное обеспечение SmartSoft. Помимо продуманного современного интерфейса, сочетающего в себе простоту и понятность, именно оно дает

пользователю широчайшие возможности для гибкой реализации самых сложных экспериментальных программ и методик, а также их комбинаций. Речь прежде всего идет о новом программаторе, позволяющем циклически повторять до 50 индивидуальных шагов. Можно выбрать несколько шагов, которые нужно отработать однократно, без зацикливания для выполнения предобработки или формирования образца.

В сочетании с программатором работает новая мощнейшая, но предельно простая для пользователя функция множителей. Она позволяет через определенное число циклов программатора умножать на заданное значение выбранный параметр, например скорость развертки или зарядный ток. Девять критериев досрочного завершения эксперимента предлагают до шести вариантов индивидуальных действий при срабатывании любого из них, в том числе и переход к определенному шагу программатора. Также есть режим планировщика, позволяющий загрузить в прибор до 10 независимых программаторов или простых режимов работы.

В программное обеспечение SmartSoft зашито 32 вида базовых комбинаций осей диаграмм — для отображения постоянноточковых данных, импеданса, а также различных смешанных, например Мотта—Шоттки. В качестве первичной автоматической обработки данных предлагается настраиваемый расчет более 70 параметров по постоянному и переменному току, которые можно строить на гистограмме от номера цикла или шага. Все данные можно легко копировать и сохранять для стороннего использования.

Помимо прочего, потенциостаты SmartStat имеют энергонезависимую память, пользовательские настройки безопасности образца, функцию контроля обрыва цепи, а также возможность отключения всех профессиональных настроек начинающим ученым для максимально удобной работы.

Потенциостаты SmartStat разработаны и выпускаются в России, поэтому поставляются в кратчайшие сроки из наличия на складе. Обслуживанием приборов и консультированием по ним занимаются специалисты с ученой степенью по электрохимии, сами активно занимающиеся научной деятельностью и хорошо понимающие существующие экспериментальные проблемы и задачи.