УДК 544.653.3

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-3-109–118

М.А. Ахмедов^{1, 2}, Ш.Ш. Хидиров¹, А.Д. Ахмедова¹

Электрохимическое восстановление диметилсульфона на платине в кислой среде

¹ Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; khidirovdgu@mail.ru

² Аналитический центр коллективного пользования ДФИЦ РАН; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 45; tuhamadahmedov@mail.ru

Диметилсульфон благодаря своей высокой диэлектрической проницаемости, хорошей растворяющей и ионизирующей способности является перспективным материалом для получения различных электролитных систем и электродов литиевых аккумуляторов. Исследования электрохимической устойчивости и электродных процессов в растворе диметилсульфона в широкой области катодных и анодных потенциалов представляет на сегодня наибольший интерес. В настоящей работе методами гальваностатической, потенциодинамической и потенциостатической вольтамперометрии исследовано электрохимическое восстановление и адсорбция диметилсульфона на платиновом (Pt) электроде в кислой среде.

Показано, что адсорбция диметилсульфона на Pt-электроде в области положительных потенциалов от 0,03 до 0,4 В (водородная область) приводит к уменьшению обеих форм адсорбированного водорода. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) также обнаружено подавление реакции выделения водорода в широкой области катодных потенциалов до –1,0 В за счет адсорбции (хемосорбции) молекул ДМСО₂ на поверхности платинового электрода. На стационарных потенциостатических поляризационных кривых и кривых заряжения были определены некоторые кинетические параметры электрохимической реакции восстановления диметилсульфона на платине. Установлено, что при электролизе растворов диметилсульфона в кислой среде на поверхности катода образуется пленка черного цвета. Обнаружено, что данная пленка неустойчива на воздухе, а её окисленные формы на изображениях сканирующей электронной микроскопии имеют сложную кристаллическую структуру. Методом спектроскопии комбинационного рассеивания идентифицированы основные функциональные группы образовавшегося соединения на поверхности платинового электрода. На основе поляризационных измерений и физико-химического анализа конечного продукта восстановления диметилсульфона предложен механизм катодных процессов.

Ключевые слова: *вольтамперометрия, платиновый электрод, диметилсульфон, электровосстановление, спектры комбинационного рассеивания, электродные процессы.*

Введение

Диметилсульфон (ДМСО₂) благодаря своей высокой диэлектрической проницаемости и электрохимической устойчивости [1, 2] является наиболее широко известным растворителем, используемым для получения различных систем электролитов и ионообменных мембран при производстве химических источников тока (ХИТ) [3–5]. ДМСО₂ хорошо растворяет и ионизирует почти все литиевые соли, поэтому наибольший фундаментальный и практический интерес представляет исследование кинетики электродных реакций и процессов адсорбции на границе раздела металл/раствор.

Ранее в работах авторов [6–10] исследовано окисление диметилсульфона на поверхности платинового (Pt) электрода. Показано, что в анодном отделении диафрагмен-

ного электролизера за счет разрыва C-S-связи происходит образование таких продуктов, как диметилдисульфон ($\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3$) и метансульфокислота ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{OH}$).

Следует отметить, что в научной литературе отсутствуют данные по исследованию катодного поведения диметилсульфона на платине. Поэтому в данной работе методами вольтамперометрии, молекулярной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии нами было исследовано электрохимическое восстановление диметилсульфона на платиновом электроде в кислой среде.

Экспериментальная часть

В работе были использованы следующие реактивы: диметилсульфон ($\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3$) марки ХЧ и серная кислота (H_2SO_4) марки ОСЧ.

Все поляризационные измерения проводились в трехэлектродной электрохимической ячейке относительно обратимого водородного электрода сравнения (о. в. э.), при температуре 20 ± 2 °С, методом вольтамперометрии с использованием автоматизированного потенциостата-гальваностата IPC-ProMF (НТФ «Вольта», Россия). Истинная поверхность рабочего Pt-электрода, определенная гальваностатическим методом в 0.5 М H_2SO_4 по методике [11], составила $0,02 \text{ см}^2$. Вспомогательным электродом также служила платина (Pt). Водород особой степени чистоты (99,9999 %) получали с использованием генератора ГВЧ-6 (НПП «Химэлектроника», Россия). Исследуемый раствор в ячейке продували инертным газом (аргоном), который выходил через гидравлический затвор. Перед проведением эксперимента посуду и электрохимическую ячейку промывали серной кислотой, после споласкивали дистиллированной и бидистиллированной водой.

Исследование процессов адсорбции ДМСО₂ проводилось методом адсорбционно-го вытеснения. Мерой адсорбции частиц на поверхности электрода служила степень заполнения поверхности водородом [12]. Количество заряда Q , затрачиваемое на адсорбцию водорода и кислорода и учитывающее площадь электрода в фоновом растворе и в присутствии сероорганических веществ, определялось с использованием программы IPC2000.exe (НТФ «Вольта», Россия) из импульсных вольтамперограмм, а затем интегрировалось в соответствующей области потенциалов по соотношению (1) для нахождения предельного значения Q . С учетом найденного значения Q рассчитывалась степень заполнения (θ) водородом (2):

$$Q = \frac{1}{\nu} \int_{E_2}^{E_1} IdE, \quad (1)$$

$$\theta_H^{e-ea} = \frac{Q_H - Q_H^{e-ea}}{Q_H}, \quad (2)$$

где Q_H – количество электричества (Кл), затрачиваемое соответственно на адсорбцию водорода в растворе фона; Q_H^{e-ea} – количество электричества (Кл), затрачиваемое на адсорбцию водорода в присутствии ДМСО₂.

Методика снятия стационарных поляризационных измерений основывалась на том, что на рабочий электрод задавали значение катодного потенциала относительно электрода сравнения и фиксировали не меняющееся во времени значение постоянного тока (I , mA). Последнее пересчитывали в плотность тока (i , mA/см²) с учетом геометрической поверхности электрода (S , см²) по формуле (3):

$$i = I / S. \quad (3)$$

Затем строили графические зависимости в координатах $\eta - \lg(i)$, по которым определяли значения тангенса наклона (b) из уравнения Тафеля:

$$\eta = a + b \lg|i|, \quad (4)$$

где η – активационный барьер (перенапряжение), необходимый для протекания электрохимической реакции; a – константа, определяемая природой электродного материала. По значениям тангенса угла наклона b определяли скорость электрохимической реакции. Экстраполяцией прямолинейных участков кривых восстановления до $\eta = 0$ определяли значения тока обмена i_0 .

Исследование электрохимического восстановления ДМСО₂ на поверхности платинового электрода также проводилось методом сканирующей электронной микроскопии на приборе и спектроскопии комбинационного рассеивания.

Микрофотографии были получены при ускоряющем напряжении 10 кВ в режиме регистрации вторичных электронов при увеличении от 200 до 30000 в нескольких точках для каждого из образцов с использованием растрового электронного микроскопа SEM Leo-1450.

Для измерения спектров комбинационного рассеивания света (КРС) анализируемый образец помещали в кварцевую ампулу, из которой откачивали воздух и другие газы с помощью вакуумного насоса (5 Па), а затем ампулу заполняли инертным газом (аргоном) и запаивали. Спектры КРС снимали на конфокальном КР – спектрометре – микроскопе SENTERRA (Bruker-Optics GmbH, Германия) с лазерным возбуждением ($\lambda = 532$ нм и мощностью 10 мВт), спектральный диапазон измерения 50–3500 см⁻¹ с разрешением 3–5 см⁻¹, время интегрирования каждого скана – 20 сек. Анализ и идентификация полученных веществ проводились на основе справочной информации [13, 14].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены кривые заряжения в 1,0 М растворе H₂SO₄ (1) и в присутствии ДМСО₂, снятые в потенциодинамическом режиме на Pt электроде в области анодных потенциалов 0–400 мВ (о. в. э.) со скоростью 1 В/с. Из представленных кривых заряжения на рис. 1 видно, что адсорбция водорода уменьшается соответственно с увеличением концентрации ДМСО₂ (кривые 2–6).

Рис. 1. Кривые заряжения Pt электрода в 1,0 М растворе H₂SO₄ (I) и в присутствии ДМСО₂ (II) при концентрациях моль/л: 0,001 (2); 0,01 (3); 0,05 (4); 0,1 (5) и 0,2 (6). Скорость развертки потенциала – 1,0 В/с

Приведенная форма изотермы адсорбции в водородной области потенциалов на рис. 2 имеет S-образный вид. Степень заполнения (θ) платинового электрода водородом зависит от концентрации, как в фоновом растворе, так и в присутствии ДМСО₂, и наглядно показывает вытеснение адсорбирующихся атомов водородсодержащих частиц (1) молекулами ДМСО₂.

Рис. 2. Изотерма адсорбции водорода на поверхности Pt электрода в 1.0 М растворе H₂SO₄ (I) и в присутствии ДМСО₂ (II)

На приведённых (рис. 3) циклических вольтамперограммах (ЦВА), снятых в катодной области потенциалов до $-1,0$ В, за счет адсорбции (хемосорбции) молекул ДМСО₂ на поверхности платинового электрода также наблюдается подавление реакции выделения водорода:

Рис. 3. ЦВА Pt электрода в 1,0 М растворе H₂SO₄ (I) и в присутствии ДМСО₂ (II) при концентрациях моль/л: 0,001 (2); 0,01 (3); 0,05 (4); 0,1 (5) и 0,2 (6). Скорость развертки потенциала в потенциодинамическом режиме $-0,1$ В/с

В стационарных условиях (рис. 4) в области катодных потенциалов $-0,2 \div -1,0$ В по прямолинейным участкам, подчиняющихся тафелевской зависимости (IV), были определены тангенсы угла наклона и тока обмена (табл.).

Рис. 4. Стационарные поляризационные кривые Pt электрода в 1,0 М растворе H_2SO_4 (I) и в присутствии DMCO_2 (II) при концентрациях моль/л: 0,001 (2); 0,01 (3); 0,05(4); 0,1 (5) и 0,2 (6)

Таблица 1. Значения тангенса угла наклона и тока обмена в электродной реакции восстановления диметилсульфона в области катодных потенциалов $-0,2 \div -1,0$ мВ

№	Концентрация С (DMCO_2), М	Значение коэффициента $\text{tg } b$	Ток обмена (i_0)
1.	0	-0,948	-0,32
2.	0,001	-1,179	-0,54
3.	0,01	-1,206	-0,61
4.	0,05	-1,207	-0,72
5.	0,1	-1,346	-0,95
6.	0,2	-1,356	-1,15

Из данных табл. 1 видно, что с увеличением концентрации диметилсульфона скорость электрохимической реакции восстановления диметилсульфона и ток обмена уменьшаются.

Для идентификации возможных продуктов электровосстановления DMCO_2 в области катодных ($E = -0,2 \div -1,0$ В) потенциалов был проведен препаративный электролиз в течение 8 часов в диафрагменном электролизере на платиновом электроде с поверхностью $0,25 \text{ см}^2$ в 1,0 М растворе H_2SO_4 , при плотности катодного тока $0,1 \text{ А/ч}$. Температура при стационарном электролизе поддерживалась $30-40^\circ\text{C}$. Выделяющийся газ на аноде в обоих случаях пропускали через стеклянную трубку в колбу, содержащую раствор хлорида кальция. Выпадение осадка по истечении всего времени электролиза в присутствии DMCO_2 не наблюдалось.

Как видно из изображения на рис. 5, поверхность платинового катода после электролиза покрывается хорошо адсорбированным веществом в виде тонкой черной пленки. Следует отметить, что полученная после электролиза пленка на воздухе неустойчива и подвержена окислению. Её окисленные формы представлены на рис. 5d в виде многогранных плоских форм. Это указывает на сложную кристаллическую структуру образовавшегося соединения.

Рис. 5. Изображения СЭМ поверхности Pt-электрода до (a, b) и после (c, d) поляризации в 1,0 М растворе H_2SO_4 в присутствии DMCO_2 при $E = 0,4 \text{ В}$

Данная пленка также была изучена методом КРС-спектроскопии (рис. 3). Характеристическая полоса связей S-S расположена в области 693 см^{-1} , а деформационных колебаний C-S-S связей – в области 119 см^{-1} .

Рис. 6. КРС-спектры в 1,0 М H_2SO_4 на поверхности платинового катода (а) и выделенного диметилсульфона (2) после электролиза

На основании вольт-амперометрических измерений и анализа продукта электролиза растворов диметилсульфона предложен следующий механизм электровосстановления диметилсульфона на платине в кислой среде:

1) Разрыв в молекуле ДМСО C-S связи (4) при $E = -0,1 \text{ В}$:

2) Восстановление метилсульфогруппы при $E = -0,2 \div 0,4 \text{ В}$:

3) Димеризация адсорбированных частиц $\text{CH}_3\text{S}^\bullet$ на платиновом катоде в диметилдисульфид:

4) Полимеризация образующихся частиц в результате разрыва в молекуле диметилдисульфида S-S связи приводит к образованию алифатических полисульфидов:

Алифатические полисульфиды широко используются в качестве катодных материалов для литий-серных аккумуляторов [16-20].

Выводы

В водородной области потенциалов адсорбция диметилсульфона приводит к вытеснению адсорбированного водорода.

Предположено, что электрохимическое восстановление диметилсульфона в области катодных потенциалов на платиновом электроде протекает по ион-радикальному механизму с разрывом S-S связи с последующей полимеризацией образующихся серосодержащих частиц до алифатических полисульфидов.

Работа выполнена с использованием оборудования центров коллективного пользования ДФИЦ РАН и ДГУ.

Литература

1. Shota F. and Thomas J.M. Sulfone-containing methacrylate homopolymers: wetting and thermal properties // *Langmuir*. – 2016. – V. 32. – P. 765.
2. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б. и др. Колебательные спектры системы $\text{LiNO}_3-(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ // *ЖПС*. – 2012. – № 2 (79). – С. 200–205.
3. Маркарян Ш.А., Азнаурян М.Г., Казоян Е.А. Физико-химические свойства водных растворов диметил- и диэтилсульфонов // *ЖФХ*. – 2011. – № 12 (85). – С. 2291.
4. Колосницын В.С., Кострюкова Н.В., Легостаева М.В. Электропроводность и термические свойства гелевых полимерных электролитов на основе сульфонов // *Электрохимическая энергетика*. – 2004. – № 2 (4). – С. 90.
5. Xu K., Angela C.A. High anodic stability of a; new electrolyte solvent: unsymmetric noncyclic aliphatic sulfone // *Electrochem. Soc.* – 1998. – V. 145. – P. 70.
6. Ахмедов М.А., Хидиров Ш.Ш., Капарова М.Ю., Хибиев Х.С. Электрохимический синтез метансульфокислоты из водных растворов диметилсульфона // *Изв. вузов. Сер.: Химия и хим. технология*. – 2016. – № 12 (59). – С. 100.
7. Ахмедов М.А., Хидиров Ш.Ш., Капарова М.Ю. Электрохимическое окисление диметилсульфона в щелочной среде // *Изв. вузов. Сер.: Химия и хим. технология*. – 2018. – № 8 (61). – С. 32.
8. Патент РФ № 2496772. Способ получения метансульфокислоты / Хидиров Ш.Ш., Ахмедов М.А., Хибиев Х.С., Омарова К.О. / Патентообладатель ДГУ. – Бюл. № 30. 2013 г. – 5 с.
9. Патент РФ № 2554880. Способ получения метансульфокислоты / Хидиров Ш.Ш., Ахмедов М.А., Рабаданов М.Х. / Патентообладатель ДГУ. – Бюл. № 18. 2015 г. – 6 с.
10. Патент РФ № 2641302. Способ получения диметилдисульфона / Хидиров Ш.Ш., Ахмедов М.А., Рабаданов М.Х., Капарова М.Ю. / Патентообладатель ДГУ. – Бюл. № 2. 2018 г. – 10 с.

11. *Trasatti S., Petrii O.A.* Real surface area measurements in electrochemistry // *Electroanalytical Chemistry*. – 1992. – V. 327. – P. 353.
12. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* Введение в электрохимическую кинетику. – М.: Высшая школа, 1983. – 400 с.
13. *McLachlan R.D., Carter V.B.* Vibrational spectra of crystalline dimethyl sulfone // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. – 1970. – V. 26. – P. 1121.
14. *Meyer M.* Infrared, raman, microwave and ab initio study of dimethyl disulfide: structure and force field // *Molecular Structure*. – 1992. – V. 273. – P. 99–121.
15. *Шольц Ф.* Электроаналитические методы. Теория и практика. – М: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 326 с.
16. *Ghosh A., Garapati M.S., Saroja V.-K.A. P., Sundara R.* Polar bilayer cathode for advanced lithium-sulfur battery: synergy between polysulfide conversion and confinement // *Physical Chemistry C*. – 2019. – V. 123. – P.10777–10787.
17. *Xiao X., Xue, J., Jiang, X.* Polysulfurating reagent design for unsymmetrical polysulfide construction // *Nature Communications*. – 2018. – V. 9. – P. 2191.
18. *Song J.-Y., Lee H.-H., Hong W., Huh Y., Lee Y., Kim H., Jun Y.-S.* A polysulfide-infiltrated carbon cloth cathode for high-performance flexible lithium-sulfur batteries // *Nanomaterials*. – 2018. – V. 8. – P.90.
19. *Liao K., Mao P., Li N., Han M., Yi J., He P. etc.* Stabilization of polysulfides via lithium bonds for Li-S batteries. // *Materials Chemistry A*. – 2016. – V. 15. – P. 5406–5409.
20. *Сангалов Ю.А., Карчевский С.Г., Ионов В.И.* Полисульфиды – важнейшие представители высокосернистых соединений // *Вестник Академии наук РБ*. – 2013. – № 1 (18). – С. 15–24.

Поступила в редакцию 3 июля 2019 г.

UDC 544.653.3

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-3-109–118

Electrochemical reduction of dimethyl sulfone on platinum in an acidic medium

M.A. Akhmedov^{1,2}, Sh.Sh. Khidirov¹, A.D. Akhmedova¹

¹ *Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; khidirovdgu@mail.ru*

² *Analytical Center for Collective Use of the Dagestan Federal Researcher Centre of the Russian Academy of Sciences; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 45; muhamadahmedov@mail.ru*

Due to its high dielectric constant, good dissolving and ionizing ability, dimethyl sulfone is a promising material for obtaining various electrolyte systems and electrodes of lithium batteries. Today the studies of electrochemical stability and electrode processes in dimethyl sulfone solution in a wide range of cathodic and anodic potentials are of most interest. In the present work, electrochemical reduction and adsorption of dimethyl sulfone on a platinum (Pt) electrode in an acidic environment were

studied by methods of galvanostatic, potentiodynamic and potentiostatic voltammetry. It is shown that the adsorption of dimethyl sulfone on a Pt electrode in the region of positive potentials from 0,03 to 0,4 V (hydrogen region) leads to a decrease in both forms of adsorbed hydrogen. The method of cyclic voltammetry (CV) also found the suppression of the hydrogen evolution reaction over a wide range of cathode potentials to $-1,0$ V due to the adsorption (chemisorption) DMSO_2 molecules on the surface of a platinum electrode. On the stationary potentiostatic polarization curves and charging curves the kinetic parameters of some electrochemical reduction reaction of platinum on dimethylsulfone were determined. It has been established that during the electrolysis of dimethyl sulfone solutions in an acidic medium, a black film is formed on the surface of the cathode. It was found that this film is unstable in air, and its oxidized form in the images of scanning electron microscopy have a complex crystalline structure. The method of Raman spectroscopy identified basic functional group compound formed on the surface of a platinum electrode. Based on polarization measurements and physical and chemical analysis of the final product dimethylsulfone recovery mechanism is proposed cathodic processes.

Keywords: *voltammetry, platinum electrode, dimethyl sulfone, electroreduction, raman spectra, electrode processes.*

Received 3 July, 2019