

УДК 544.653.1

АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В КОНЦЕНТРИРОВАННОМ РАСТВОРЕ МЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ¹

© 2019 г. М. А. Ахмедов^{a, b, *}, Ш. Ш. Хидиров^{b, **}

^aАналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН
ул. М. Гаджиева, 45, Махачкала, 367025 Россия

^bФБГОУ ВО Дагестанский государственный университет, Химический факультет
ул. М. Гаджиева, 43-а, Махачкала, 367000 Россия

*e-mail: muhamadahmedov@mail.ru

**e-mail: khidirovdgu@mail.ru

Поступила в редакцию 02.10.2018 г.

После доработки 27.11.2018 г.

Принята к публикации 22.01.2019 г.

В данной статье, методами вольтамперометрии изучены некоторые особенности процессов, протекающих при поляризации гладкого платинового электрода в 10.0 М растворе метансульфокислоты ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) в области высоких анодных потенциалов. На циклических вольтамперометрических кривых гладкой платины в концентрированном растворе МСК наблюдаются хорошо выраженные волны окисления при потенциалах $E = 2.0\text{--}2.5$ В и $E = 2.9\text{--}3.7$ В. Показано, что электрохимические процессы в пределах потенциалов $E = 2.0\text{--}2.5$ В связаны с разрядом молекул воды, а широкая волна окисления при $E = 2.9\text{--}3.7$ В – с образованием перекисных соединений. На основании проведенных электрохимических измерений и анализа продуктов электроокисления при препаративном электролизе было установлено образование сложного сераорганического пероксидного соединения – $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{OOS}(\text{O})_2\text{CH}_3$ – бис(метансульфонил) пероксида (др. название диметилдисульфопероксид, или диметансульфонилпероксид, или пероксида димезилат). Предложен механизм процессов анодного окисления в концентрированном растворе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$. Предполагается, что образование перекисного соединения связано с участием мезильных радикалов, которые димеризуются на гладком платиновом аноде и затем десорбируются в объем раствора.

Ключевые слова: циклическая вольтамперометрия, гладкий платиновый электрод, поляризация, потенциал, метансульфокислота, механизм окисления, бис(метансульфонил) пероксид, диметилдисульфопероксид, диметансульфонилпероксид, димезилат пероксид

DOI: 10.1134/S0424857019060021

ВВЕДЕНИЕ

Метансульфокислота (МСК) – $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ – сильная алифатическая кислота, ее можно рассматривать как производное серной кислоты, в молекуле которой одна гидроксильная группа замещена на метильный радикал (CH_3). Такое замещение приводит к некоторым ее сходствам и отличиям в сравнении с H_2SO_4 по физическим и химическим свойствам [1]. Благодаря своим способностям растворять многие металлы, в том числе некоторые d-металлы с образованием водорастворимых солей, обладающих хорошей ионной проводимостью, МСК может быть использована в процессах электрохимического рафинирования (Ni, Sn, Cr, Cu, Pb и др.) и осаждения для получе-

ния широкого спектра покрытий для различных материалов, включая сплавы металлов, пленки из пористого оксида металла, проводящих полимеров и многих других композитов [1–8]. На рис. 1 приведена схема использования электролитных систем на основе метансульфокислоты для получения различных покрытий и материалов, дополненная соответствующими литературными ссылками.

В работах исследователей [43–47] представлены результаты использования электролитов на основе метансульфокислоты и ее производных в различных химических источниках тока.

Из работ [48–50] известно, что окно электрохимической стабильности МСК на электродах, выделенных из металлов платиновой группы, наблюдается в пределах потенциалов ± 2.0 В (о. в. э.), а это позволяет ее использовать в качестве фонового электролита и одновременно растворителя

¹ Публикуется по докладу на XIV Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”. (Черноголовка, 9–13 сентября 2018 г.).

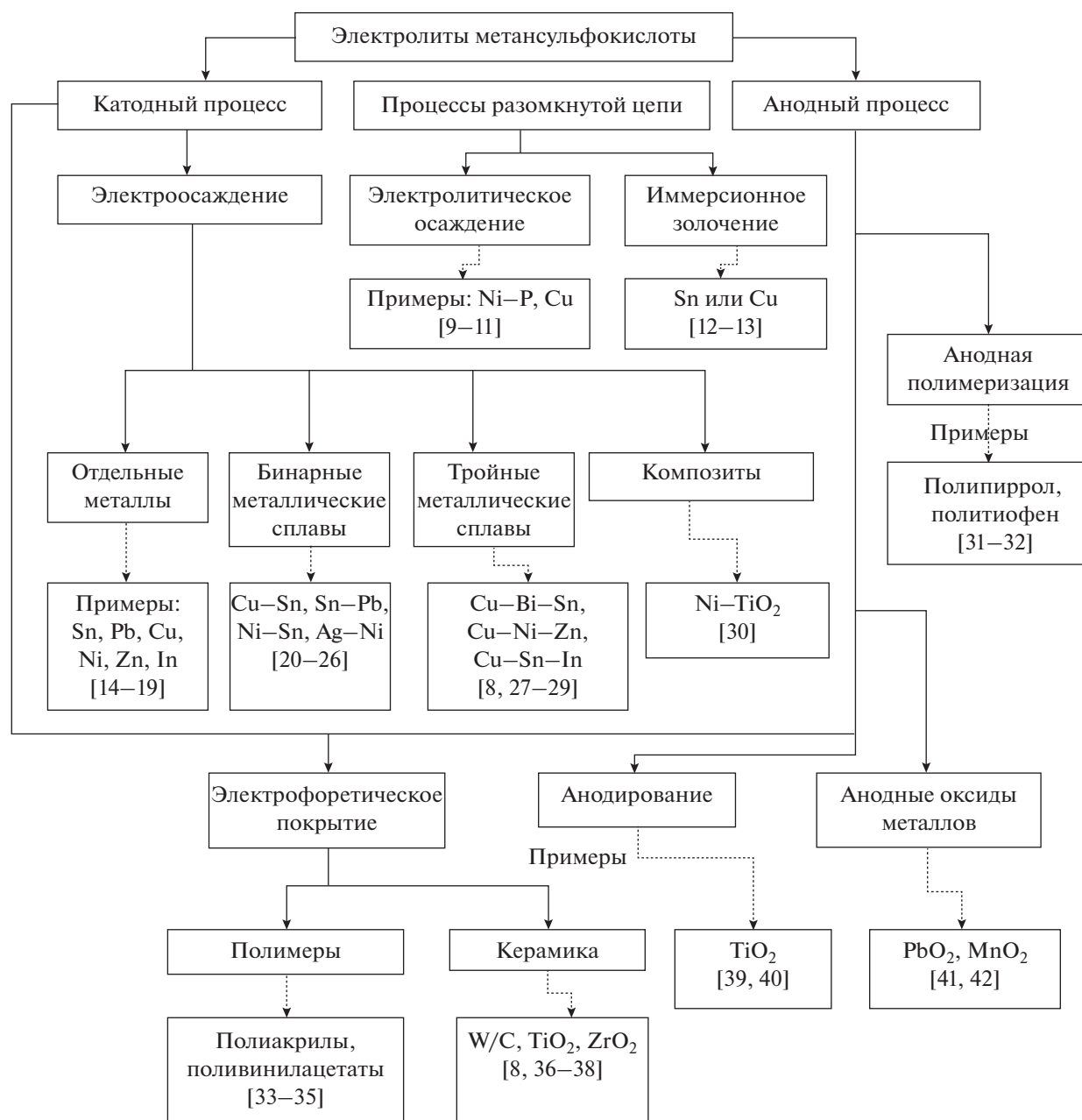


Рис. 1. Электролитные системы на основе метансульфоукислоты для получения различных покрытий металлов, материалов и пленок.

для изучения электродных процессов в растворах органических и неорганических соединений [51–53]. В связи с этим, в настоящей работе изучены электродные процессы в 10.0 М растворе МСК, протекающие при поляризации гладкой платины в области высоких анодных потенциалов. Кроме того, анодные процессы в концентрированных растворах МСК на гладком платиновом электроде в области высоких анодных потенциалов (более 2.0 В) представляют интерес с целью выяснения механизма ее электроокисления и сопостав-

ления с аналогичными процессами в растворе концентрированной серной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анодное окисление в концентрированном растворе метансульфоукислоты изучено методами вольт-амперометрии на потенциостате IPC – Pro MF (ООО “НТФ Вольта”, Россия) и препаративного электросинтеза. Все измерения проведены в трех-электродной ячейке, относительно обратимого водородного электрода сравнения (о. в. э.) в том

же растворе (Pt, H_2/H^+). Рабочим и вспомогательным электродами служила гладкая платина (Pt). Выбор гладкой платины в качестве анода обусловлен тем, что она обладает высоким перепадом напряжения выделения кислорода и устойчива при высоких положительных потенциалах. Истинная поверхность рабочего электрода, определенная методом кривых заряжения [54, 55] по водородному участку (0.03–0.4 В), в гальваностатическом режиме в 0.5 М растворе H_2SO_4 в среде инертного газа – аргона (Ar), составляла 0.057 см^2 .

Препаративный электросинтез осуществляли на платиновых электродах с геометрической поверхностью 1 см^2 при контролируемом потенциале в диафрагменном электролизере с использованием выпрямителя ТУРЕ:TR-9252. Диафрагмой служила перфторированная катионитовая мембрана марки МКФ. Температура при стационарном электролизе поддерживалась $40\text{--}45^\circ\text{C}$.

В качестве объекта исследования в работе использована метансульфонокислота марки BASF. Все растворы готовили на бидистиллированной и деионизованной воде.

Для анализа метансульфонат-аниона в концентрированном растворе МСК была использована система капиллярного электрофореза (КЭ) “Капель-105М” (ООО “ЛЮМЭКС”, РФ) по методике [56]. В табл. 1 приведены все основные характеристики режима работы системы капиллярного электрофореза, использованного при анализе метансульфонат-аниона.

Обработка результатов измерения полученных электрофореграмм осуществлялась с помощью программы МультиХром 1.5 (ООО Амперсенд, РФ).

Определение содержания активного кислорода при анализе продуктов окисления в 10.0 М МСК проводилось методом йодометрического титрования [57].

Для измерения спектров КРС анализируемый образец помещали в кварцевую ампулу, из которой откачивали воздух с помощью вакуумного насоса, а затем, заполнив ампулу аргоном, ее запаивали. Спектры КРС для CH_3SO_3H до и после электролиза снимали на приборе DXR Smart Raman Research (Thermo Scientific, США) с лазерным возбуждением ($\lambda = 532 \text{ нм}$ и мощностью 10 мВт), спектральный диапазон измерения $50\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ с разрешением $3\text{--}5 \text{ см}^{-1}$, время интегрирования каждого скана 20 с.

ИК-спектры снимали на ИК-фурье-спектрометре VERTEX70 (Bruker, Германия) с помощью приставки НПВО, в качестве материала призмы использовался ZnSe. Спектральное разрешение прибора 2 см^{-1} , число сканов – 32. Для снятия ИК-спектров анолит после электролиза нейтрализовали щелочью до pH 7.

Таблица 1. Режим работы на “Капель-105” для анализа метансульфонат-аниона

Буфер	5 мМ CrO_3 , 20 мМ ДЭА, 1.65 ЦТАБ
Проба	Модельный раствор МСК
Капилляр	$L_{эфф}/L_{общ} = 50 \text{ см}$, ID = 75 мкм
Ввод пробы	300 мбар \times с
Напряжение	–17 кВ
Детектирование	364 нм, косвенное
Температура	20°C

Анализ структуры исходной метансульфонокислоты и продукта ее электроокисления был проведен методом ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) с использованием спектрометра AVANCE III 500MHz, фирмы “Bruker” (Германия). Исследуемые образцы предварительно смешивали с дейтерированным растворителем $DMCO-d_6$ – 2.5 мл, где затем их запаивали и помещали в соответствующие пробирки (трубки) для ЯМР-анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены циклические вольтамперограммы (ЦВА) гладкого платинового электрода в 10.0 М растворе МСК в области высоких анодных потенциалов. На ЦВА (рис. 2), полученной со скоростью развертки потенциала 50 мВ/с, видно, что в пределах 2.0–2.5 и 2.9–3.7 В наблюдаются четко выраженные две волны окисления,

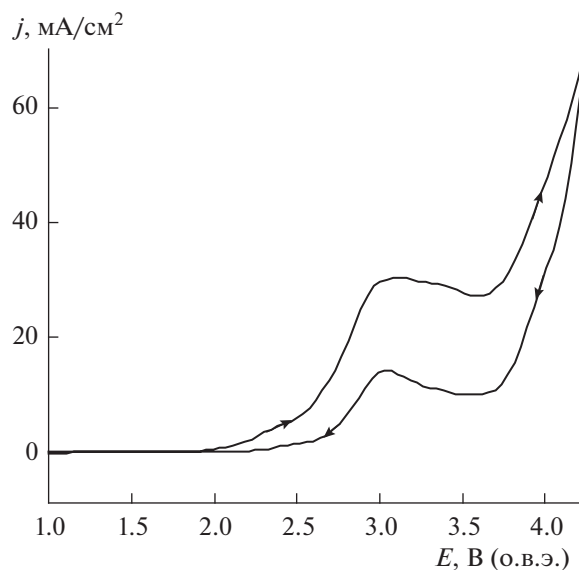


Рис. 2. ЦВА кривые гладкого Pt-электрода в растворе 10.0 М CH_3SO_3H , снятые при скорости развертки потенциала 50 мВ/с.

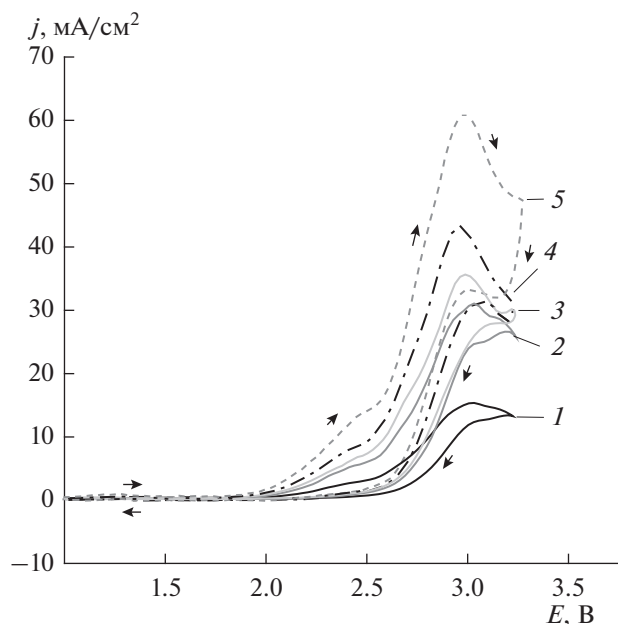
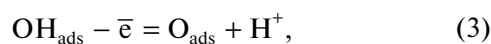
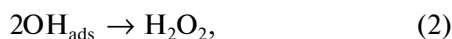
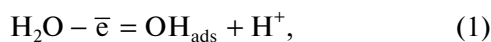


Рис. 3. ЦВА кривые гладкого Pt-электрода в растворе 10.0 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$. Скорость развертки потенциала, мВ/с: 5 (1), 50 (2), 100 (3), 200 (4), 500 (5).

причем вторая волна имеет широко выраженное плато.

Как видно на рис. 3, с ростом скорости развертки потенциала максимумы токов обеих волн также возрастают. Стоит отметить, что первая волна окисления в области анодных потенциалов 2.0–2.5 В проявляется как в разбавленных [49], так и в концентрированных растворах МСК.

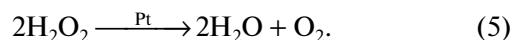
Первая волна окисления при потенциалах 2.0–2.5 В может быть обусловлена разрядом молекул воды с образованием кислородсодержащих реакционноспособных OH - и O -частиц (1–4).



Вторая волна при потенциалах более 2.5 В, по-видимому, связана с разрядом метансульфонат-анионов.

Следует отметить, что на рис. 2 анодный пик в области 3.0 В с ростом развертки потенциала также смещается в катодную сторону. Данное смещение имеет необратимый характер и проявляется в координатах: E , мВ– $\lg v$, мВ/с и j , mA/cm^2 – \sqrt{v} , мВ/с (рис. 4).

Из работы [58] о влиянии димеризации электродных продуктов на процессы с обратимой электрохимической стадией известно, что удаление продукта обратимой электрохимической реакции из приэлектродного пространства за счет химической реакции, наряду с диффузией, приводит к сдвигу потенциалов в соответствии с уравнением Нернста. По-видимому, в области 3.0 В, помимо самого процесса димеризации молекул МСК, происходит химическая реакция, связанная с разложением пероксида водорода на поверхности гладкого платинового электрода, что частично приводит к смещению анодного пика в катодную сторону 50–100 мВ.



Для проверки приведенных выше предположений нами был проведен препаративный электролиз при выбранных потенциалах, в диафрагменном электролизере с использованием перфторированной катионитовой мембраны (МКФ) при количестве электричества 0.7 А ч (табл. 2). По окончании электролиза, проведенного при потенциале 3.0 В, обнаружено, что раствор анолита становится вязким, пенным и слегка желтеет (рис. 5а). При охлаждении до -14°C (рис. 5б) анолит кристаллизуется.

Количественное определение выхода по току пероксидного соединения по содержанию активного кислорода проводили йодометрическим методом, а содержание метансульфонат-аниона – методом капиллярного электрофореза (рис. 6). Погрешность измерений выхода по току составляет 2–5%. На кривой 1 – электрофореграммы исходной метансульфокислоты (рис. 6), в начальном участке до 2.5 мин имеется сильный спад связанный с тем, что в процессе регистрации сигналов капиллярного электрофореза используется УФ-детектор, который очень чувствителен к рН среде анализируемого образца. В данном случае рН среда исходной МСК меньше 1, что и обуславливает данный спад. В методиках анализа опубликованных [56] от фирмы Люмэкс, имеется ре-

Таблица 2. Данные препаративного электролиза

Образец №	$C(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})$, М	E , В	Q , А ч	Выход по току по содержанию активного кислорода, %
1	10.0	2.2	0.7	14.0
2	10.0	3.0	0.7	47.0

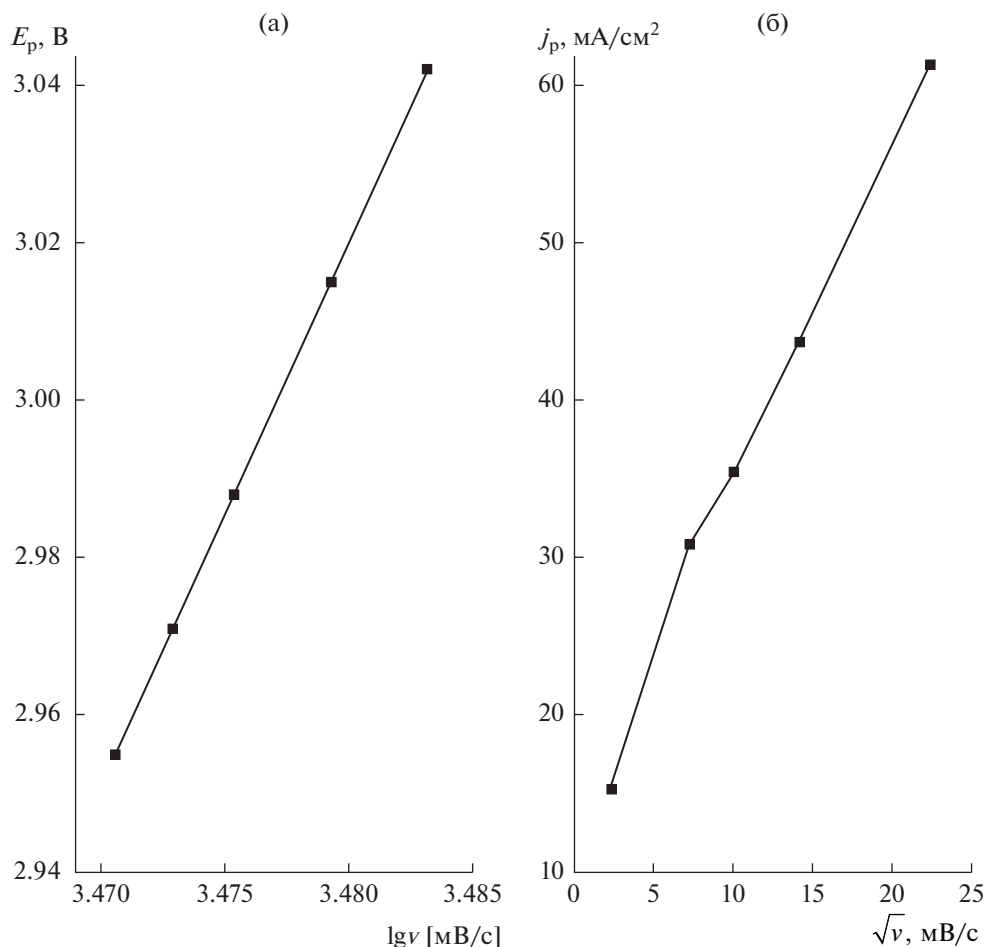


Рис. 4. Зависимости потенциала максимума анодного тока от скорости развертки потенциала в координатах E_p – $\lg v$ (а) и плотности тока j_p – \sqrt{v} (б), полученные из ЦВА гладкого Pt-электрода в 10.0 М растворе МСК в пределах анодных потенциалов 2.94–3.25 В.

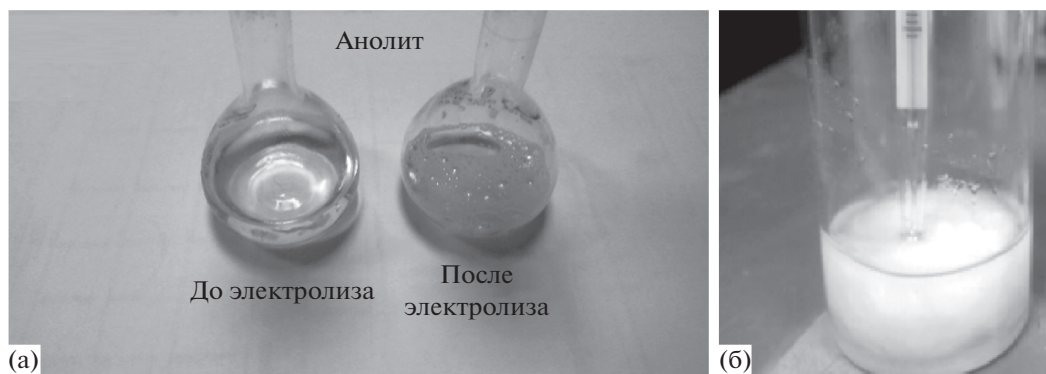


Рис. 5. Изображения продуктов электролиза МСК до охлаждения (а) и после охлаждения (б).

комендации в которых также указывается, что в интервале от 1 до 2.5 мин никакой регистрации сигнала не происходит, т.к. это время обусловлено протеканием в капиллярной колонки равновесных процессов между буфером и анализируемым образцом в УФ-области.

Результаты количественного определения продукта электроокисления МСК при $E = 2.9$ – 3.7 В представлены в табл. 2.

Низкий выход пероксидного соединения (табл. 2), по-видимому, может быть связан с протеканием сопряженной реакции выделения кислорода.

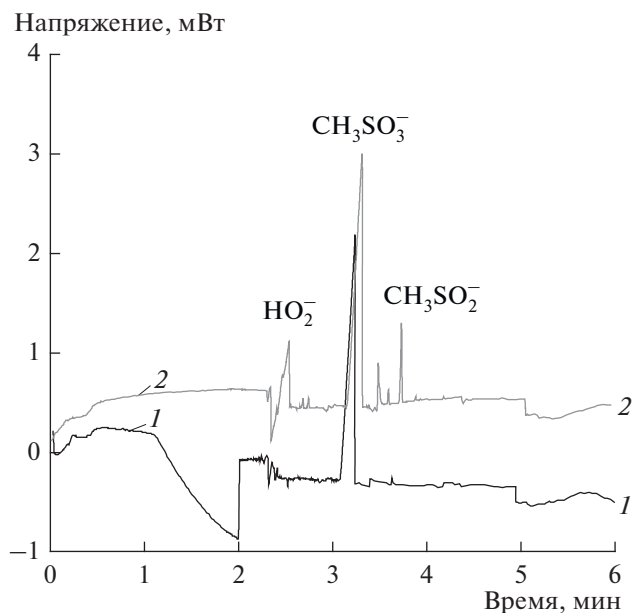


Рис. 6. Электрофореграммы в 10.0 М растворе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ до (1) и после (2) электролиза при потенциале $E = 3.0$ В.

Полученный конечный продукт идентифицировали методом КРС-спектроскопии. На КРС-спектрах исходной метансульфонокислоты (рис. 7, спектр 1) и продуктов, полученных после электролиза (рис. 7, спектр 2), видно, что функциональные молекулярные фрагменты колебаний при рассеянии таких групп, как S–O, O=S=O, C–S, CH, CH_2 , остаются фактически без изменения (табл. 3). Однако, в области $150\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ и $2300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ после электролиза (рис. 7, спектр 2), наблюдаются очень широкие полосы рассеянного света в сравнении с полосами исходной метансульфонокислоты (рис. 7, спектр 1). Данные полосы в КРС-спектрах могут быть обусловлены наличием люминесцирующих групп, которые характер-

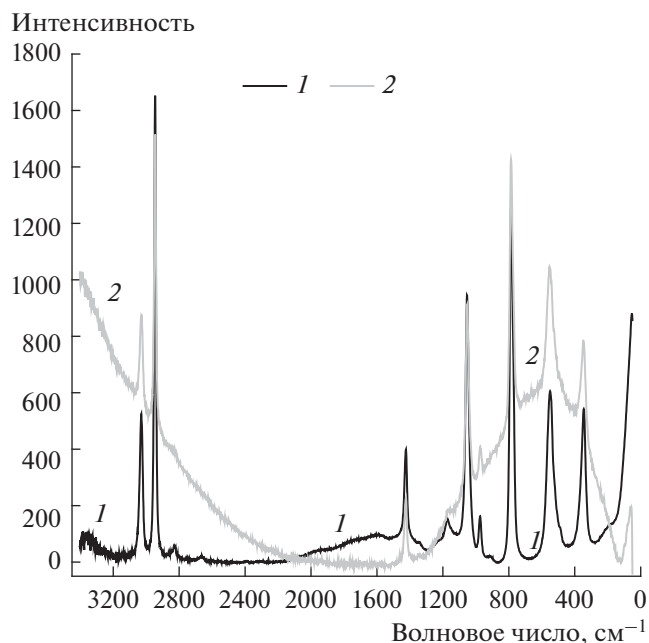


Рис. 7. КРС-спектры анолита МСК до (1) и после (2) электролиза при потенциале $E = 3.0$ В.

ны для органических соединений, содержащих в составе перекисную O–O группу [59].

Сравнительный анализ спектров ИК-поглощения исходной МСК и ее анолита (рис. 8), полученного после электролиза, показал, что в области поглощения 2977 см^{-1} наблюдается широкая полоса, характерная для ассоциированных молекул OH-группы, а в области поглощения $988\text{--}1000$ и $1150\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ исчезают полосы поглощения S–OH, характерные для исходной МСК [60, 61], в то же время для образца МСК после электролиза заметно проявляются полосы поглощений, характерные для перекисной группы (O–O) в области поглощения $3400\text{--}3450$ и $3550\text{--}3650\text{ см}^{-1}$.

Таблица 3. Данные расшифровки КРС-спектров МСК после электролиза

Функцион. группа	Область, см^{-1}	Функцион. группа	Область, см^{-1}	Функцион. группа	Область, см^{-1}
C–H	3000–3100	O=S=O _{деф}	950–1200	S=O	450–550
CH ₂	2850–2950	O=S=O	850–900	S=O _{деф}	550–650
H ₂ O	1550–2000	C–S=O	1500–1350	C–S–O	50–150
O–O	2300–3300	S–O–O–S	150–1450		

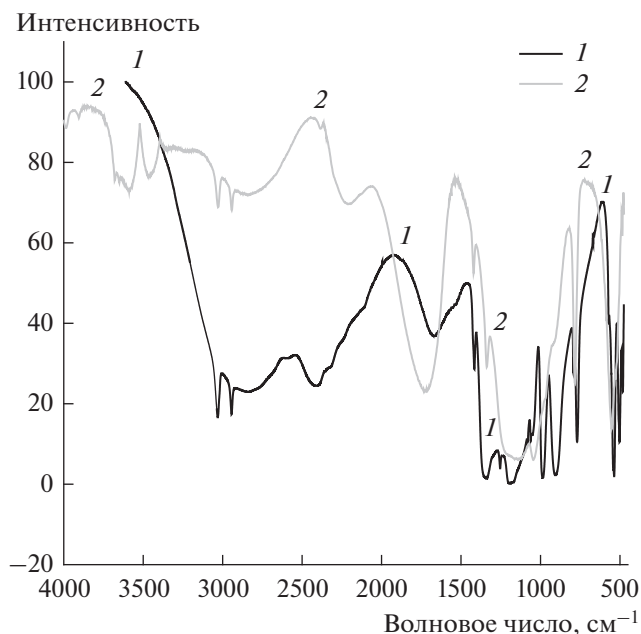
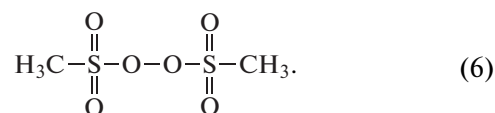


Рис. 8. ИК-спектры анолита МСК до (1) и после электролиза при потенциале 3.0 В (2).

Для установления структуры продукта электроокисления метансульфокислоты в области потенциалов 2.9–3.7 В, нами был проведен ЯМР-анализ (рис. 9) в присутствии растворителя – ДМСО- d_6 . Спектр ^1H -ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6) исходной МСК (рис. 9, спектр 1) имеет химический сдвиг (δ), м.д.: 2.38 (^3H , CH_3 -синглет); 8.38 (^1H , OH -синглет). Спектр ^1H -ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6) продукта анодного окисления МСК (рис. 9, спектр 2) имеет химический сдвиг δ , м.д.: 2.50 (^3H , CH_3 -синглет); 9.40–9.43 (^1H , OH -синглет). Появление протонного сигнала (9.40–9.43 м.д.) и падение его интенсивности в слабом поле, относительно ^1H -ЯМР-спектра исходной $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, обусловлено наличием в образце смеси двух веществ: исходного непрореагировавшего вещества – МСК и продукта ее анодного окисления. Следует отметить, что при сравнении МСК до и после электролиза на ^1H -ЯМР-спектрах наблюдается различие химических сдвигов протонных спектров для молекулярных фрагментов CH_3 - и OH -групп, где разность их химических сдвигов ^1H -ЯМР-спектрах для CH_3 -группы составляет 0.12 м.д., а ^1H -ЯМР-спектрах для OH -групп составляет 1.02–1.05 м.д., что также позволяет судить об изменении структуры конечного продукта. Необходимо отметить, что наличие возле протонов таких электроноакцепторных группировок, как $\text{O}-\text{O}$ -группы, может приводить к экранированию самих протонов, т.е. оттягиванию электронной плотности от протонов и сдвигу их сигналов в более слабое поле (δ) [61].

Таким образом, методами капиллярного электрофореза и молекулярной спектроскопии установлено, что изменения основных функциональных групп конечного продукта, полученного при препаративном электролизе МСК, соответствуют справочным значениям [60–62] для КРС-, ИК- и ЯМР-спектров бис(метансульфонил) пероксида со структурной формулой (6):



Бис(метансульфонил) пероксид (др. название диметилдисульфопероксид, или диметансульфонил пероксид, или пероксида димезилат) с общей формулой $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{OOS}(\text{O})_2\text{CH}_3$ представляет из себя сложное сераорганическое пероксидное соединение, устойчивое при н.у., однако, при температуре более 343 К на воздухе разлагается со взрывом с выделением газообразных продуктов [62–65]. Из работы авторов [64] также известно, что его фотоокисление, инициированное свободными радикалами $\text{HO}\cdot$ и $\text{NO}_3\cdot$, в конечном итоге приводит к образованию таких кислот, как $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ и H_2SO_4 , обе из которых, накапливаясь в верхних слоях атмосферы, влияют на образование токсичных атмосферных осадков и являются неотъемлемой частью веществ, входящих в круговорот соединений серы в природе.

На основании данных поляризационных измерений и анализа продукта окисления МСК на-

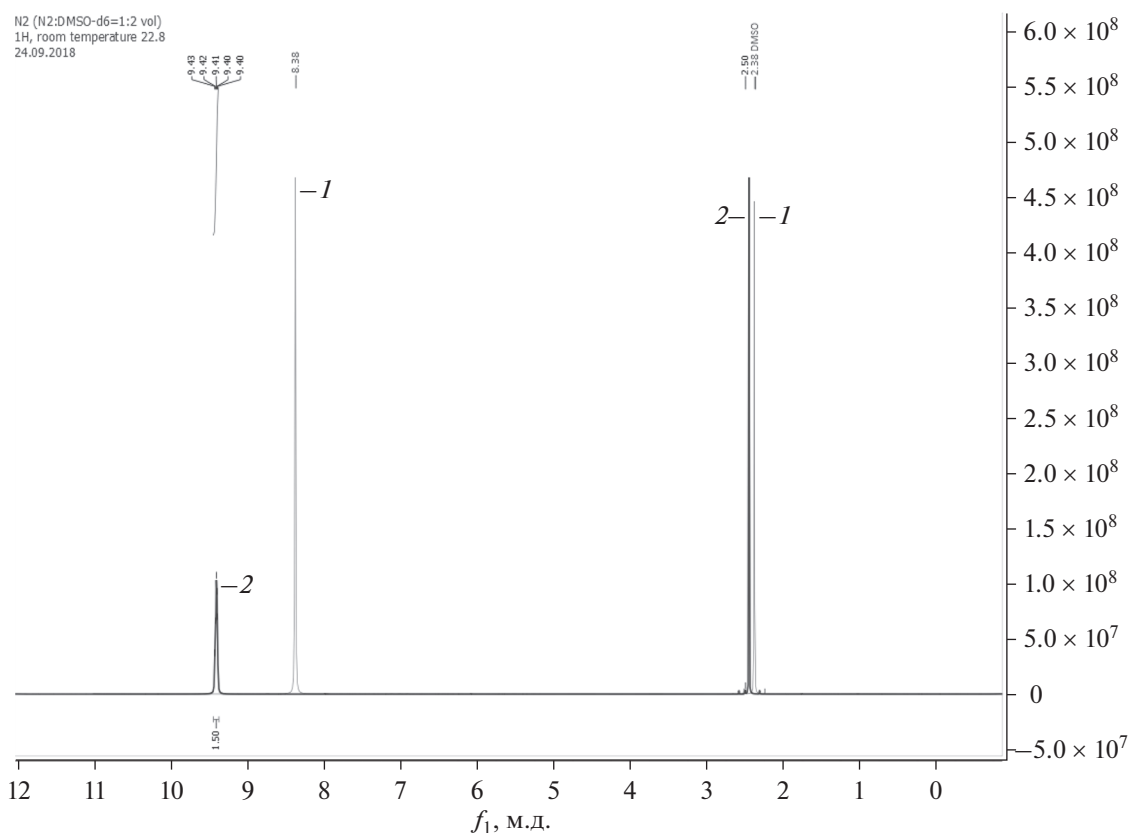
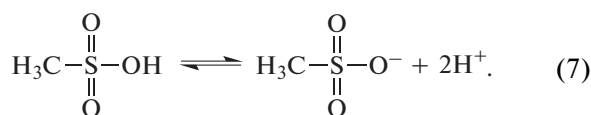


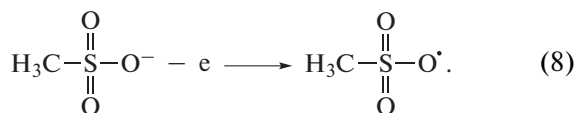
Рис. 9. ^1H -ЯМР-спектры исходной МСК (1) и продукта ее электроокисления при потенциале 3.0 В (2), снятые в присутствии ДМСО- d_6 -растворителя.

ми предложен следующий, представленный ниже, механизм.

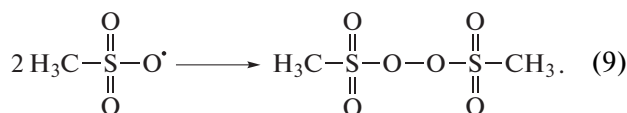
Известно, что водные растворы $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ хорошо диссоциированы (7):



По-видимому, при потенциалах $E > 2.5$ В окисление анионов CH_3SO_3^- приводит к образованию мезилат радикалов $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{O}^\bullet$ по схеме (8):



Последние подвергаются рекомбинации, что приводит к образованию диметилдисульфопероксида (9):



Электрохимическая поляризация платины в растворах МСК, как и в случае концентрированного раствора серной кислоты [66], в области анодных потенциалов более 2.5 В приводит к образованию надкислоты.

Таким образом, полученные результаты показывают возможность синтеза электрохимическим методом устойчивого пероксидного соединения из концентрированных растворов метансульфокислоты – диметилдисульфопероксида, который может найти применение в различных отраслях промышленности, как и другие органические пероксидные соединения [67–70].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании проведенных электрохимических измерений установлено, что в 10.0 М растворе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ при потенциалах 2.0–2.5 В происходит разряд молекул воды с образованием кислородсодержащих реакционноспособных частиц.

2. Показано, что при более высоких анодных потенциалах 2.9–3.7 В образуется новое пероксидное соединение – диметилдисульфопероксид (пероксида димезилата).

3. Предложен механизм анодного окисления МСК с образованием нового пероксидного соединения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования центров коллективного пользования ДГУ и ДНЦ РАН. Авторы выражают благодарность компании BASF за предоставление опытных образцов MSA-70 и MSA-100, а также выражают отдельную благодарность сотрудникам АЦКП ИПХФ РАН (Московская область, г. Черноголовка) за проведенный ЯМР-анализ исходных и полученных веществ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Фонд содействия инновациям), поддержанный грантом по программам УМНИК-14-1Г 3326ГУ1/2014 (код 0003751) и УМНИК 2-15-10 № 8809ГУ2/2015 (код 0016996).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Авторы М.А. Ахмедов и Ш.Ш. Хидиров придумали и разработали эксперимент, участвовали в написании текста статьи. Автор Ахмедов М.А. собрал экспериментальную установку с трехэлектродной ячейкой с обратимым водородным электродом-сравнения, провел электрохимическое исследование объекта методом препаративного электросинтеза, получил, выделил и очистил образцы соединений для их последующего физико-химического анализа (КРС-, ИК-, и ЯМР-спектроскопии), проводил обработку экспериментальных данных и теоретические расчеты. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gernon, M.D., Wu, M., Buszta, T., and Janney, P., Environmental benefits of methane sulfonic acid. Comparative properties and advantages, *Green Chem.*, 1999, vol. 1, no. 3, p. 127. doi 10.1039/a900157c
- Данилов, Ф.И., Скар, И.В., Скар, Ю.Е. Кинетика электроосаждения никеля из метансульфонового электролита. *Электрохимия*. 2011. № 9 (47). С. 1109. [Danilov, F.I., Sknar, I.V., and Sknar, Yu.E., Kinetics of nickel electroplating from methanesulfonate electrolyte, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, no. 9, p. 1035.] doi 10.1134/S1023193511090114
- Данилов, Ф.И., Батурина, Т.Е., Проценко, В.С., Васильева, Е.А. Окисление Sn(II) в метансульфонатных электролитах в присутствии антиоксидантов. *ЖПХ*. 2010. № 4 (83). С. 700. [Danilov, F.I., Butyrina, T.E., Protsenko, V.S., and Vasil'eva, E.A., Oxidation of Sn(II) in methanesulfonate electrolytes in presence of antioxidants, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2010, vol. 83, no. 4, p. 752.] doi 10.1134/S1070427210040348
- Bengoa, L.N., Pary, P., Conconi, M.S., and Egli, W.A., Electrodeposition of Cu–Sn alloys from a methanesulfonic acid electrolyte containing benzyl alcohol, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 256, p. 211. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.027>.
- Velichenko, A.B., Gruzdeva, E.V., Luk'yanenko, T.V., Danilov, F.I., and Amadelli, R., Electrodeposition of lead dioxide from methanesulfonate solutions, *J. Power Sources*, 2009, vol. 191, no. 1, p. 103. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.054>.
- Comisso, N., Cattarin, S., Guerriero, P., Mattarozzi, L., Musiani, M., and Verlato, E., Electrochemical behavior of porous PbO₂ layers prepared by oxygen bubble templated anodic deposition, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 200, p. 259. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.184>.
- Protsenko, V.S., Kityk, A.A., and Danilov, F.I., Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from methanesulfonate solutions of Cr(III) salts, *Surf. Eng. and Appl. Electrochem.*, 2014, vol. 50, no. 5, p. 384. doi 10.3103/S106837551405007X
- Walsh, F.C. and Ponce de León, C., Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueous methanesulfonic acid, *Surf. Coat. Technol.*, 2014, vol. 259, p. 676. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.10.010>.
- Hasan, M. and Rohan, J.F., Cu electrodeposition from methanesulfonate electrolytes for ULSI and MEMS applications, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, no. 5, p. 278. doi 10.1149/1.3332729
- Shahin, G.E., Electroless nickel plating solutions. Patent US20030232148A1 (USA). 2002.
- Srinivasan, K.N. and John, S., Electroless nickel deposition from methane sulfonate bath, *J. Alloys Compd.*, 2009, vol. 486, no. 3, p. 447. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.178>.
- Huttunen-Saarivirta, E., Observations on the uniformity of immersion tin coatings on copper *Surf. Coat. Technol.*, 2002, vol. 160, no. 3, p. 288. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00412-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00412-7).
- Bengoa, L.N., Tuckart, W.R., Zabala, N., Prieto, G., and Egli, W.A., Tin coatings electrodeposited from sulfonic acid-based electrolytes: Tribological behavior, *J. Materi Eng. and Perform.*, 2015, vol. 24, no. 6, p. 2274. doi 10.1007/s11665-015-1503-4
- Low, C.T.J. and Walsh, F.C., The influence of a perfluorinated cationic surfactant on the electrodeposition of tin from a methanesulfonic acid bath, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, vol. 615, p. 91. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.11.031>.

15. Walsh, F.C. and Ponce de Leon, C., A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology, *Transactions of the IMF*, 2014, vol. 92, no. 2, p. 83. <https://doi.org/10.1179/0020296713Z.000000000161>.
16. Low, C.T.J., Kerr, C., Ponce-de-León, C., and Walsh, F.C., *Electrodeposition: Properties, Processes and Applications*, New York: Nova Publishers, 2012, p. 283–296.
17. Mollamahaleh, Y.B., Hosseini, D. Mazaheri, M., and Sadmezhaad, S.K., Surfactant-free production of ni-based nanostructures, *Mater. Sciences and Appl.*, 2011, vol. 2, p. 444. <http://dx.doi.org/10.4236/msa.2011.25059>.
18. Li, Q., Feng, Z., Liu, L., Sun, J., Qu, Li, Y.F., and An, M., Research on the tribological behavior of a nanocrystalline zinc coating prepared by pulse reverse electrodeposition, *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, p. 12025. doi 10.1039/c4ra13691h
19. Tsunoda K. and Tamura, T., Tetravalent tin salt of metastannic acid and a trivalent indium salt of an organosulfonic acid, chelating agent, a caustic alkali; cyanide free smoothness. Pat. US6331240B1 (USA). 2001.
20. Zanella, C., Xing, S., and Deflorian F., Effect of electrodeposition parameters on chemical and morphological characteristics of Cu–Sn coatings from a methanesulfonic acid electrolyte, *Surf. Coat. Technol.*, 2013, vol. 236, p. 394. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.10.020>.
21. Low, C.T.J., Kerr, C., and Walsh, F.C., Electrodeposition of tin, copper and tin–copper alloys from a methanesulfonic acid electrolyte containing a perfluorinated cationic surfactant, *Surf. Coat. Technol.*, 2008, vol. 202, no. 8, p. 1339. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.06.032>.
22. Pewnim, N. and Roy, S., Electrodeposition of tin-rich Cu–Sn alloys from a methanesulfonic acid electrolyte, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 90, p. 498. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.053>.
23. Konetzki, R.A., Chang, Y.A. and Marcotte, V.C., Oxidation kinetics of Pb–Sn alloys, *J. Mater. Res.*, 2011, vol. 4, no. 6, p. 1421. <https://doi.org/10.1557/JMR.1989.1421>.
24. Goh, Y., Haseeb, A.S.M.A., Faizul, M., and Sabri, M., Effects of hydroquinone and gelatin on the electrodeposition of Sn–Bi low temperature Pb-free solder, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 90, p. 265. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.036>.
25. Yakymovych, A. and Ipsier, H., Synthesis and characterization of pure Ni and Ni–Sn intermetallic nanoparticles, *Nanoscale Research Letters*, 2017, vol. 12, no. 1, p.142. doi 10.1186/s11671-017-1894-2
26. Zhang, Z., Nenoff T.M., Leung, K., Ferreira, S.R., et al., Room-temperature synthesis of Ag–Ni and Pd–Ni Alloy Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 2010, vol. 114, no. 34, p. 14309. doi 10.1021/jp911947v
27. Danilov, F.I., Protsenko, V.S., Vasil'eva, E.A., and Kabat O.S., Antifriction coatings of Pb–Sn–Cu alloy electro-deposited from methanesulphonate bath, *Transactions of the IMF*, 2011, vol. 89, no. 3, p. 151. <https://doi.org/10.1179/174591911X12977017699347>.
28. Nogita, K., Gourlay, C.M., and Nishimura, T., Cracking and phase stability in reaction layers between Sn–Cu–Ni solders and Cu substrates, *JOM*, 2009, vol. 61, no. 6, p. 45. doi 10.1007/s11837-009-0087-6
29. Walsh, F.C. and Ponce de León C., A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: An established and diversifying technology, *Transactions of the IMF*, 2014, vol. 92, no. 2, p. 83. doi 10.1179/0020296713Z.000000000161
30. Sun, X.J. and Li, J.G., Friction and wear properties of electrodeposited nickel–titania nanocomposite coatings, *Tribol. Lett.*, 2007, vol. 28, p. 223. doi 10.1007/s11249-007-9254-5
31. Caramia, V., Walsh, F.C. Ponce de Leon, C., and Low, C.T.J., Anodic deposition of compact, freely-standing or microporous polypyrrole films from aqueous methanesulphonic acid, *Transactions of the IMF*, 2015, vol. 93, no. 3, p. 139. <http://dx.doi.org/10.1179/0020296714Z.000000000203>.
32. Sanglee, K., Chuangchote, S., Chaiwiwatworakul P., and Kumnorkaew P., PEDOT:PSS nanofilms fabricated by a nonconventional coating method for uses as transparent conducting electrodes in flexible electrochromic devices, *J. Nanomaterials*, 2017, vol. 4, p. 1. <https://doi.org/10.1155/2017/5176481>.
33. Tan, L.S., Simko, S.R., Bal, S.J., Vaia, R.A., et al., Phase of separated, conducting composites from polyaniline and benzobisthiazole rigid of rod polymer, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 2001, vol. 39, p. 2539. <https://doi.org/10.1002/polb.1224>.
34. Yasushi, A.K., Suzuki, T.T., and Kobata, T.S., Electrolytic liquid for electrolytic polishing and electrolytic polishing method. Patent US20080067077A1 (USA). 2008.
35. Jing, N., Riddle, J.A., Yu, Z., Xiong, M., Wang, Z., Chu, Y., Pan, R., Tiers, G.V.D., and Brown, K.A., Coating composition and method of making and using the same. Pat. 9944822B2 (USA). 2013.
36. Helle, K. and Walsh, F.C., Electrodeposition of composite layers consisting of inert inclusions in a metal matrix, *Transactions of the IMF*, 1997, vol. 75, p. 53. <https://doi.org/10.1080/00202967.1997.11871143>.
37. Bicelli, L.P., Bozzini, Mele, B.C., and D'Urzo, L., A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2008, vol. 3, no. 4, p. 356.
38. Васильева, Е.А., Семенова, И.В., Проценко, В.С., Константинова, Т.Е., Данилов, Ф.И. Электроосаждение твердых композиционных покрытий железодиоксида циркония из метансульфонатного электролита. *ЖПХ*. 2013. № 11 (86). С. 1786. [Vasil'eva, E.A., Smenova, I.V., Protsenko, V.S., Konstantinova, T.E., and Danilov, F.I., Electrodeposition of hard iron-zirconia dioxide composite coatings from a methanesulfonate electrolyte, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2013, vol. 86, no. 11, p. 1735.] doi 10.1134/S1070427213110177
39. Low, C.T.J., de la Toba Corral, M., and Walsh, F.C., Anodising of titanium in methanesulphonic acid to form titanium dioxide nanotube arrays, *Transactions of the IMF*, 2011, vol. 89, no. 1, p. 44. doi 10.1179/174591911X12953503084903

40. Lee, K., Kim, D., Berger, S., Kirchgeorg, R., and Schmuki, P., Anodically formed transparent mesoporous TiO₂ electrodes for high electrochromic contrast, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, no. 19, p. 9821. doi 10.1039/c2jm31244a
41. Couper, A.M., Pletcher, D., and Walsh, F.C., Electrode materials for electrosynthesis, *Chem. Rev.*, 1990, vol. 90, no. 5, p. 837. doi 10.1021/cr00103a010
42. Li, X., Pletcher, D., and Walsh, F.C., Electrodeposited lead dioxide coatings, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, vol. 40, no. 7, p. 3879. doi 10.1039/c0cs00213e
43. Ambika, C., Hirankumar, G., Thanikaikarasan, S., Lee, K.K., Valenzuela, E., and Sebastian, P.J., Influence of TiO₂ as filler on the discharge characteristics of a proton battery, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 2015, vol. 18, no. 4, p. 219. <https://doi.org/10.14447/jnmes.v18i4.351>.
44. Arenas, L.F., Walsh, F.C., and Ponce de Leon, C., The importance of cell geometry and electrolyte properties to the cell potential of Zn–Ce hybrid flow batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, no. 1, p. A5170. doi 10.1149/2.0261601jes
45. Dong, J, Wu, X., Chen, Y., Brandon, N., Li, X., Yang, J., et al., A study on Pb²⁺/Pb electrodes for soluble lead redox flow cells prepared with methanesulfonic acid and recycled lead, *J. Appl. Electrochem.*, 2016, vol. 46, no. 8, p. 861. doi 10.1007/s10800-016-0980-y
46. Govindan, M., He, K., and Moon, I.S., Evaluation of dual electrochemical cell design for cerium-vanadium redox flow battery to use different combination of electrodes, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, vol. 8, no. 8, p. 10265.
47. Кулова, Т.Л., Скундин, А.М. Высоковольтные материалы положительных электродов литий-ионных аккумуляторов (обзор). *Электрохимия*. 2016. № 6 (52). с. 563. [Kulova, T.L. and Skundin, A.M., High-voltage materials for positive electrodes of lithium ion batteries (review), *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, no 6, p. 501]. doi 10.1134/S1023193516060070
48. Lutropur MSA – the friendly acid. The purest form of MSA methanesulfonic acid made by BASF, *BASF report*, 2011, 19 p. <http://clc.am/9zJvjA>.
49. Ахмедов, М.А., Хидиров, Ш.Ш. Определение состава и свойств метансульфо кислоты методом вольтамперометрии. *ЖСХ*. № 6 (55). 2014. С. 1204–1207. [Akhmedov, M.A. and Khidirov, Sh.Sh., Voltametric determination of the composition and properties of methane sulfonic acid, *J. Struct. Chem.*, 2014, vol. 55, no. 6. p. 1148.] doi 10.1134/S0022476614060249
50. O'Reilly, M.E., Kim, R.S., Oh, S., and Surendranath, Y., Catalytic methane monofunctionalization by an electrogenerated high-valent Pd intermediate, *ACS Cent. Sci.*, 2017, vol. 3, no. 11, p. 1174. doi 10.1021/acscentsci.7b00342
51. Ахмедов, М.А. Хидиров, Ш.Ш., Капарова, М.Ю., Хибиев, Х.С. Электрохимический синтез метансульфо кислоты из водных растворов диметилсульфона. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. № 12 (59). С. 100. [Akhmedov, M.A., Khidirov, Sh.Sh., Kaparova, M.Y., and Khibiev, Kh.S., Electrochemical synthesis of methanesulfonic acid from aqueous solutions of dimethylsulfone, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 2016, vol. 59, no. 12, p. 100.] doi 10.6060/tcct.20165912.5345
52. Хидиров, Ш.Ш., Ахмедов, М.А., Хибиев, Х.С., Ахмедов, Ш.В. Электрохимическое модифицирование целлюлозы. *Вестн. ДГУ*. 2015. № 6. С. 191. [Khidirov, Sh.Sh., Akhmedov, M.A., Khibiev, Kh.S., and Akhmedov, Sh.V., Electrochemical modification of cellulose, *Bulletin of the DSU* (in Russian), 2015, no. 6, p. 191.]
53. Хидиров, Ш.Ш., Хибиев, Х.С., Ахмедов, М.А. Получение мезилатов целлюлозы электрохимическим методом. *ХФЖ*. 2016. № 12 (50). С. 46. [Khidirov, Sh.Sh., Khibiev, Kh.S., and Akhmedov, M.A., Electrochemical synthesis of cellulose mesylates, *Pharmaceutical Chem. J.*, 2017, vol. 50, no. 12, p. 817.] doi 10.1007/s11094-017-1539-x
54. Петрий, О.А. Потенциалы нулевого заряда платиновых металлов и работы выхода электрона (обзор). *Электрохимия*. 2013. № 5 (49). С. 451. [Petrii, O.A., Zero charge potentials of platinum metals and electron work functions (Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, no. 5, p. 401.] doi 10.7868/S0424857013050149
55. Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А., Цирлина, Г.А. *Электрохимия*. М.: Лань, 2015. 672 с. [Damaskin, B.B., Petrii, O.A., and Tsirlina, G.A., *Electrochemistry (in Russian)*, Moscow: Lan, 2008, 672 p.]
56. Комарова, Н.В., Каменцев, Я.С. *Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза “Капель”*, СПб: ООО “Веда”, 2006. 212 с. [Komarova, N.V. and Kamentsev, Ya.S., *A practical guide to the use of capillary electrophoresis systems “Kapel”* (in Russian), St. Petersburg: Ltd. “Veda”, 2006. 212 p.]
57. *Р 4.2.2643-10 Методы лабораторных исследований и испытаний дезинфекционных средств для оценки их эффективности и безопасности: Руководство*. М: ФЦГиЭ Роспотребнадзора, 2010. С. 34–35. [*R 4.2.2643-10 The Methods for laboratory testing and testing of disinfectants for their effectiveness and safety: Management* (in Russian), Moscow: FCH and E. Rospotrebnadzor, 2010, p. 34–35.]
58. Томилов, А.П., Майрановский, С.Г., Фиошин, М.Я., Смирнов В.А. *Электрохимия органических соединений*. М: Химия, 1968. С. 54. [Tomilov, A.P., Mauganovskii, S.G., Fioshin, M.Ya., and Smirnov V.A., *Electrochemistry of organic compounds* (in Russian), Moscow: Chemistry, 1968. p. 54.]
59. Журавлев, А.И., Тростников, В.Н. *Свечение живых тканей*. М.: Наука, 1966. 128 с. [Zhuravlev, A.I. and Trostnikov, V.N. *Glowofliving tissues* (in Russian), Moscow: Nauka, 1966. 127 p.]
60. Chackalackal, S.M. and Stafford, F.E., Infrared spectra of methane-, fluoro-, and chlorosulfonic acids, *JACS*, 1966, vol. 88, no. 21, p. 4815. doi 10.1021/ja00973a010
61. Пентин, Ю.А., Курамшина, Г.М. *Основы молекулярной спектроскопии*, М.: Мир, 2008. 398 с. [Pentin, Yu.A. and Kuramshina, G.M., *The fundamentals of molecular spectroscopy* (in Russian), Moscow: Mir, 2008, 398 p.]

62. Zeng, X., Beckers, H., Willner, H., and Lehmann, C.W., Bis(methanesulfonyl) peroxide, $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{OOS}(\text{O})_2\text{CH}_3$: spectroscopic, structural, and thermal properties, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2010, vol. 636, nos. 13–14, p. 2447. doi 10.1002/zaac.201000184
63. Zhu, B., Zeng, X., Beckers, H., Francisco, J.S., and Willner, H., The methylsulfonyloxyl radical, CH_3SO_3 , *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, vol. 54, no. 39, p. 11404. doi 10.1002/anie.201503776
64. Korth, H.G., Neville, A.G., and Luszyk, J., Direct spectroscopic detection of sulfonyloxyl radicals and first measurements of their absolute reactivities, *J. Phys. Chem.*, 1990, vol. 94, no. 25, p. 8835. doi 10.1021/j100388a017
65. Haszeldine, R.N., Heslop, R.B., and Lethbridge, J.W., The properties and reactions of dimethanesulphonyl peroxide, *J. Chem. Soc.*, 1964, no. 0, p. 4901. doi 10.1039/jr9640004901
66. *Прикладная электрохимия*. Изд. 2-е, М.: Химия, 1975, 551 с. [*Applied Electrochemistry*, (in Russian), Izd. 2, Moscow: Chemistry, 1975, 551 p.]
67. Хавкинс, Э., Дж., Э. *Органические перекиси, их получение и реакции*, М.-Л.: Химия, 1961. 536 с. [Khavkins, E., J., E., *Organic peroxides, their preparation and reactions* (in Russian), Moscow-Leningrad: Chemistry, 1961, 536 p.]
68. Яблонский, О.П., Беляев, В.А., Виноградов, А.Н. Ассоциация гидроперекисей углеводородов. *Успехи химии*. 1972. Т. 61. № 7. С. 1260. [Yablonsky, O.P., Belyaev, V.A., and Vinogradov, A.N. Association of hydroperoxides of hydrocarbons, *Russ. Chem. Rev.*, 1972, vol. 61, no. 7, p. 1260.]
69. Антоновский, В.Л., Хурсан, С.Л. *Физическая химия органических пероксидов*. М.: ИКЦ Академкнига, 2003. 391 с. [Antonovskii, V.L. and Khursan, S.L., *Physical chemistry of organic peroxides* (in Russian), Moscow: IKTs Akademkniga, 2003. 391 p.]
70. Carlos, G., Comiran, E., de Oliveira, M.H., Limberger, R.P., Bergold, A.M., and Fröhlich, P.E., Development, validation and comparison of two stability-indicating RP-LC methods using charged aerosol and UV detectors for analysis of lisdexamfetamine dimesylate in capsules, *Arab. J. Chem.*, 2016, vol. 9, no. 12, p. 1905. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.06.001>.