



doi:10.31615/j.corros.prot.2023.110.4-5

Электрохимическое (со)осаждение лантана и кобальта из растворов на основе триметилфосфата

О.И. Зайцев¹, А.В. Черепакха², М.Р. Эренбург¹, В.Л. Филиппов¹, А.В. Руднев¹✉

¹Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН),
РФ, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
РФ, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

e-mail: rudnev@phych.e.ac.ru

Аннотация. Понимание процесса (со)осаждения лантаноидов является важным шагом к возможности их эффективного рециклинга и электрохимического формирования материалов на основе лантаноидов. Растущий интерес к органическим ионным системам, таким как ионные жидкости, обусловлен их превосходными физико-химическими свойствами, в частности – нелетучестью, термической и электрохимической стабильностью. Кроме того, органические ионные системы могут использоваться для экстракции лантаноидов. Таким образом, комбинированный процесс экстракции и электроосаждения имеет хорошие практические перспективы. В этой работе мы исследовали электрохимическое (со)осаждение лантана и кобальта из растворов на основе триметилфосфата (ТМФ). Показано, что при катодной поляризации *Pt* электрода в растворе *Co(II)* в ТМФ формируется зернистый осадок *Co*, в то время как в растворе *La(III)* в ТМФ осаждение *La* не наблюдали. Однако вольтамперометрические данные и данные микроскопии и элементного анализа указывают на то, что в растворе, содержащем как *La(III)*, так и *Co(II)*, происходит электрохимическое соосаждение *Co* и *La*. Сделан вывод, что в присутствии *Co(II)* в ТМФ происходит индуцирование электровосстановления ионов *La(III)*.

Ключевые слова: лантаноид, триметилфосфат, электроосаждение, ионная жидкость, нейтральный лиганд.

Для цитирования: Зайцев О.И., Черепакха А.В., Эренбург М.Р., Филиппов В.Л., Руднев А.В. Электрохимическое (со)осаждение лантана и кобальта из растворов на основе триметилфосфата // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 4. – С. 40-48. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.110.4-5

Статья получена: 14.08.2023, опубликована 01.12.2023.

Electrochemical (co)deposition of lanthanum and cobalt from trimethyl phosphate-based solutions

O.I. Zaytsev¹, A.V. Cherepakha², M.R. Ehrenburg¹, V.L. Filippov¹, A.V. Rudnev¹✉

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS,
bld. 4, 31, Leninskiy pr., Moscow, 119071, Russian Federation

²Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
9, Miusskaya square, Moscow, 125047, Russian Federation

e-mail: rudnev@phych.e.ac.ru

Abstract. Understanding the process of lanthanide (co)deposition is an important step towards the possibility of their efficient recycling and the electrochemical formation of lanthanide-based materials. Growing interest in organic ionic systems such as ionic liquids is due to their excellent physicochemical properties, particularly nonvolatility, thermal and electrochemical stability. In addition, organic ionic systems can be used for the extraction of lanthanides. Thus, the combined process of extraction and electrodeposition has good prospects to practical purposes. In this work, we investigated the electrochemical (co)deposition of lanthanum and cobalt from trimethyl phosphate (TMP)-based solutions. It was shown that during cathodic polarization of a *Pt* electrode in a solution of *Co(II)* in TMP, a granular deposit of *Co* is formed, while no deposition of *La* was observed in a solution of *La(III)* in TMP. Nevertheless, voltammetric, microscopic, and elemental analysis data indicate that electrochemical codeposition of *Co* and *La* occurs in a solution containing both *La(III)* and *Co(II)*. It is concluded that the presence of *Co(II)* in TMP induces the electroreduction of *La(III)* ions.

Keywords: lanthanide, trimethyl phosphate, electrodeposition, ionic liquid, neutral ligand.

For citation: Zaytsev, O. I., Cherepakha, A. V., Ehrenburg, M. R., Filippov, V. L., & Rudnev, A. V. (2023). Electrochemical (co)deposition of lanthanum and cobalt from trimethyl phosphate-based solutions. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 28(4), 40-48. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.110.4-5

Received: August 14, 2023. Published: December 01, 2023.

Введение

Высокая реакционная способность лантаноидов не позволяет получать металлические покрытия лантаноидов (*Ln*) электроосаждением из водных растворов. Использование органических ионных систем, таких как ионные жидкости (ИЖ), в качестве растворов электролитов является весьма перспективным подходом для электроосаждения электроотрицательных элементов [1]. Перспективность подобных органических ионных систем обусловлена, как правило, набором полезных физико-химических свойств, таких как нелетучесть, термическая и электрохимическая стабильность [2]. Несмотря на растущий интерес к электроосаждению из ИЖ, фундаментальные и прикладные исследования по электрохимическому осаждению лантаноидов и, в особенности, сплавов на основе лантаноидов находятся на начальной стадии.

Преимуществом ИЖ и некоторых других органических ионных систем является также то, что они могут использоваться для экстракции лантаноидов за счет их высокой сольватационной способности [3, 4]. Было отмечено, что экстрагируемость ионов лантаноидов в ИЖ выше, чем в органических растворителях [5]. Поэтому комбинирование процессов экстракции и электроосаждения имеет хорошие практические перспективы. Как и в случае классических ИЖ, активно ведутся работы по изучению экстракции и концентрированию растворов *Ln* с применением в качестве комплексообразующих агентов, подобных нейтральным лигандам [6]. Показано, что ионы *Ln(III)* образуют комплексы с рядом нейтральных электронодонорных соединений, таких как триметилфосфат (ТМФ) или трибутилфосфат (ТБФ) [1]. В частности, соли *Ln(TFSI)₃* (TFSI = бис-(трифторметансульфонил)имид) растворяются в ТМФ, образуя катионный комплекс $[Ln(ТМФ)_3]^{3+}$ [7]. Таким образом, получаемые растворы в ТМФ могут быть использованы в качестве среды для осаждения как лантаноидов, так, вероятно, и других металлов. В лите-

ратуре имеется ряд работ, исследующих электроосаждение некоторых лантаноидов из подобных органических ионных систем и демонстрирующих применимость такого подхода [7-9]. Кроме того, ранее показано, что ионы металлов триады железа (*Fe*, *Co*, *Ni*) могут ускорять электровосстановление (комплексных) ионов *Ln(III)* в ИЖ. При этом происходит соосаждение лантаноида с металлом триады *Fe* при потенциалах значительно положительнее потенциалов осаждения лантаноида в растворе, содержащем ионы только этого лантаноида [10-12].

В данной работе методами вольтамперометрии, атомно-силовой (АСМ) и сканирующей электронной (СЭМ) микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) было исследовано: (1) поведение ионов кобальта и лантана, *Co(II)* и *La(III)* в соответствующих однокомпонентных растворах в ТМФ, (2) возможность электроосаждения этих металлов, а также (3) возможность соосаждения *La-Co* из двухкомпонентного раствора в ТМФ.

Экспериментальная часть

Для приготовления растворов использовали соли *CoCl₂* (99,7%, Alfa Aesar), *La(TFSI)₃* (99,5%, Solvionic) и ТМФ (98+%, Alfa Aesar). Содержание воды в ТМФ было измерено методом титрования по Карлу Фишеру (917 Ti-Touch, Metrohm, Швейцария) и составило 577 ppm *H₂O* (~0,039 М). Взвешивание, приготовление растворов и заполнение электрохимической ячейки проводили в перчаточном боксе в атмосфере *Ar* (99,9995%) для минимизации контакта с воздухом. Герметичная электрохимическая ячейка и её части были предварительно прогреты в 25% *HNO₃* (осч) и затем в воде Milli-Q (>18 МОм·см). Процедура прогрева и промывки в воде повторяли 3 раза. Далее ячейку высушивали при температуре 105 °С. Перед электрохимическими измерениями раствор в ячейке продували *Ar* (99,998%) в течение 40 минут для удаления кислорода из системы. В ходе измерений *Ar* продували над раствором. Электрохимические измерения были

выполнены с помощью потенциостата Elins P-45X.

В качестве рабочих электродов использовались *Pt* моно- и поликристаллические электроды. Монокристаллические электроды *Pt(111)* (площадь рабочей поверхности составляла 0,035...0,047 см²) были изготовлены по методу Клавилье [13]. Перед измерениями электрод *Pt(111)* отжигался в бутановом пламени и охлаждался в атмосфере *Ar*. Поликристаллические *Pt* электроды (фольга) полировали суспензией частиц Al_2O_3 (Buehler, MicroPolish Powder) размером 1 и 0,05 мкм, после чего промывали водой Milli-Q. Вспомогательным электродом служила *Pt* фольга, а в качестве электрода сравнения использовали электрод *Ag/AgCl* (*Edaq*). В статье все потенциалы даны относительно формального потенциала редокс-процесса ферроцен/ферроцений $E_{1/2}(Fc/Fc^+ = 0,460$ В относительно *Ag/AgCl*), измеренного в растворе 0,1 М $CoCl_2$ + 0,2 М $La(TFSI)_3$ в ТМФ. Омическое сопротивление определяли методом положительной обратной связи. В ходе измерений применяли автоматическую компенсацию омического сопротивления в случае, если его значение превышало 100 Ом. Электрохимические эксперименты проведены при комнатной температуре (22 ± 1 °C).

Перед исследованием осадков, полученных потенциостатически, электроды после катодной поляризации промывали

ацетоном и этиловым спиртом (Merck). Исследование морфологии выполняли методами АСМ на приборе Solver Pro (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме. Поверхность каждого образца была просканирована по меньшей мере в трех разных местах. Анализ изображений АСМ был выполнен при помощи программного обеспечения WSxM [14]. В отдельных случаях морфологию осадка исследовали методом СЭМ (JSMU3, Япония). Элементный состав осадка определяли с помощью ЭДПС (анализатор WINEDS, Германия).

Результаты и их обсуждение

В первую очередь, было исследовано электроосаждение *Co* из растворов на основе ТМФ. На циклической вольтамперограмме (ЦВА) в растворах 0,1 и 0,3 М $CoCl_2$ (рис. 1а) при $E < -1,10$ В наблюдается катодная волна, а на анодной развертке при $E \geq -0,72$ В – анодный пик, которые мы приписываем, соответственно, осаждению и растворению *Co*. С увеличением концентрации соли *Co(II)* токи осаждения и растворения осадка возрастают. Отметим также, что в растворе с 0,1 М *Co(II)* омическое сопротивление было достаточно высоким (~3 кОм; хотя омическое сопротивление измерялось для одного и того же рабочего электрода, приведенные величины следует рассматривать как приблизительные). Увеличение концентрации соли *Co(II)* до 0,3 М снижало оми-

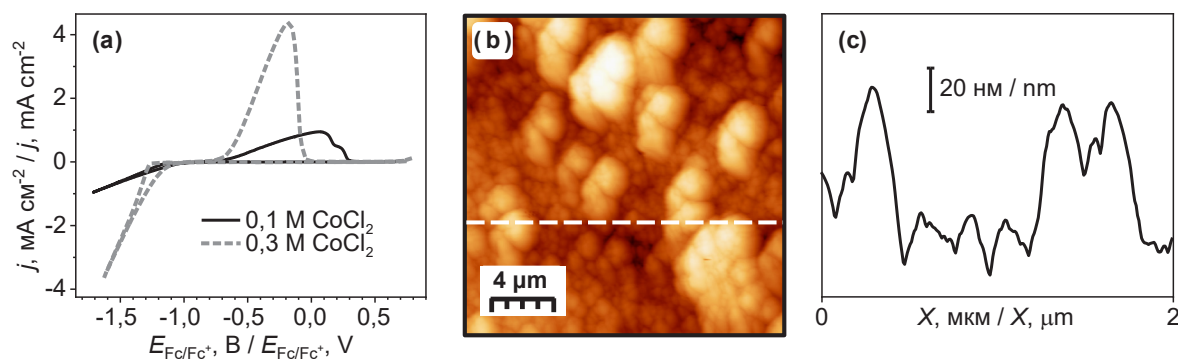


Рис. 1. (а) ЦВА *Pt(111)* в растворах *Co(II)* в ТМФ. Скорость развертки потенциала – 10 мВ/с. (б) АСМ-изображение и (с) профиль поперечного сечения (получен вдоль белой пунктирной линии) электрода *Pt(111)* после поляризации при -1,495 В в растворе 0,1 М *Co(II)* в ТМФ в течение 600 с

Fig. 1. (a) CVs of *Pt(111)* in solutions of *Co(II)* in TMP. The potential sweep rate is 10 mV/s. (b) AFM image and (c) cross-section profile (obtained along the white dashed line) of a *Pt(111)* electrode after polarization at -1,495 V in the 0,1 М *Co(II)* solution in TMP for 600 s

ческое сопротивление до ~2 кОм. Согласно работе [15], при растворении $CoCl_2$ в ТБФ образуется комплекс $Co[Cl_2(ТБФ)_2]$. По аналогии мы можем предположить, что в ТМФ также образуется нейтральный комплекс $Co[Cl_2(ТМФ)_2]$. Фактически, появление ионной проводимости ТМФ в присутствии соли $Co(II)$ указывает на образование комплексных ионов вида $[CoCl(ТМФ)_m]^+$ и/или $[Co(ТМФ)_m]^{2+}$ и освободившихся анионов Cl^- . При потенциостатической поляризации при потенциалах катодной волны наблюдалось формирование осадков. На рис. 1b показано АСМ-изображение осадка на $Pt(111)$ после поляризации в растворе 0,1 М $Co(II)$ при -1,495 В. Осадки Co были сплошными и имели зернистую структуру с перепадом высот около 100 нм на площади изображения 2x2 мкм², как следует из профиля поперечного сечения (рис. 1с).

Для растворения $La(TFSI)_3$ в ТМФ требуется более длительное время, чем для растворения $CoCl_2$, а также нагрев до 50...60 °С. В то же время, измеренное омическое сопротивление в растворах с $La(TFSI)_3$ было, как минимум, на порядок ниже, чем в растворах с $CoCl_2$, и составляло примерно 80...180 Ом в зависимости от концентрации $La(III)$ и расстояния между рабочим электродом и электродом сравнения. Эти данные указывают на то, что растворение соли $La(III)$ сопровождается образованием ионов. Это согласуется с литературными данными [7, 8], согласно

которым растворение $La(TFSI)_3$ может происходить по реакции:



На первом цикле ЦВА $Pt(111)$ в растворе 0,2 М $La(III)$ в ТМФ (рис. 2а) наблюдается катодная волна при $E \leq -0,60$ В. Анодного пика, соответствующего обратному анодному процессу, на ЦВА не наблюдалось. Увеличение концентрации $La(III)$ до 0,3 М не приводило к увеличению токов катодной волны. На втором цикле ЦВА катодная волна практически исчезает. Эти наблюдения указывают на формирование на поверхности электрода пленки, блокирующей катодный процесс.

Электрод $Pt(111)$ поляризовали при постоянных потенциалах в области катодной волны (-0,99, -1,91 и -2,79 В) и далее поверхность анализировали с помощью АСМ. Данные АСМ для всех трех образцов были схожи. На рис. 2b показано АСМ-изображение поверхности $Pt(111)$ после поляризации при -2,79 В. Помимо зернистой текстуры с перепадом высот несколько нм (рис. 2c) видны макродефекты (пакеты ступеней), характерные для поверхности $Pt(111)$. Данные подтверждают формирование тонкой пленки, толщина которой не превышает нескольких нм. Таким образом, экспериментальные данные указывают на то, что в растворах $La(TFSI)_3$ в ТМФ не наблюда-

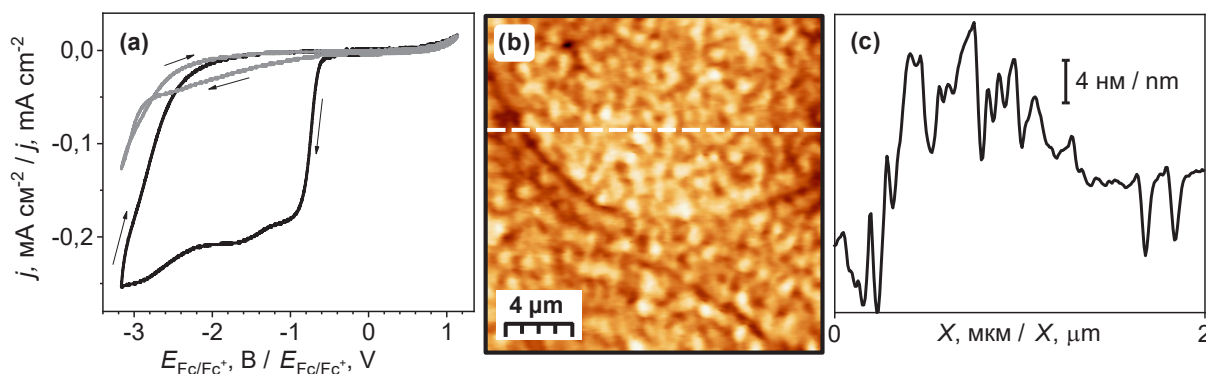


Рис. 2. (а) ЦВА $Pt(111)$ в растворе 0,2 М $La(III)$ в ТМФ. Скорость развертки потенциала – 10 мВ/с. (b) АСМ-изображение и (с) профиль поперечного сечения (получен вдоль белой пунктирной линии) электрода $Pt(111)$ после поляризации при -2,790 В в том же растворе в течение 600 с

Fig. 2. (a) CVs of $Pt(111)$ in the solution of 0,2 М $La(III)$ in TMP. The potential sweep rate is 10 mV/s. (b) AFM image and (c) cross-section profile (obtained along the white dashed line) of a $Pt(111)$ electrode after polarization at -2,790 V in the same solution for 600 s

ется формирования массивного осадка при катодной поляризации (по крайней мере, при комнатной температуре). Предположительно, при потенциалах катодной волны происходит электровосстановление $La(III)$ с образованием тонкой пленки осадка. Однако в присутствии даже незначительного количества воды ($\sim 0,039 M$) происходит окисление осажденного La с образованием оксида/гидроксида и/или формирование соляной пассивной пленки, что препятствует дальнейшему росту осадка. Также возможно, что на поверхности Pt при катодной поляризации происходит восстановление растворителя ТМФ.

На рис. 3 показано сравнение ЦВА $Pt(111)$ в растворе, содержащем соли обоих металлов ($0,1 M CoCl_2 + 0,2 M La(TFSI)_3$), с ЦВА в растворах отдельных компонентов – $0,1 M Co(II)$ и $0,2 M La(III)$. На ЦВА в двухкомпонентном растворе катодные токи в области осаждения существенно выше, чем на ЦВА в однокомпонентных растворах. Кроме того, можно выделить две частично перекрывающиеся катодные волны с минимумами при $-1,92$ и $-2,69$ В. На анодной развертке наблюдается анодный пик, положение которого совпадает с положением анодного пика растворения осадка Co , образованного в однокомпонентном растворе с $0,1 M Co(II)$.

Поляризация электрода $Pt(111)$ при потенциалах в области катодных волн (при $-1,740$ и $-2,140$ В) приводит к формированию сплошного зернистого осадка с трещинами, как видно из АСМ-изображений на рис. 4. О приблизительной толщине осадков можно судить по разнице высоты слоя осадка и подложки (в трещине) на профиле поперечного сечения (рис. 4с, ф). При $-1,740$ и $-2,140$ В толщины составляли, соответственно, ~ 220 и ~ 320 нм. При поляризации электрода при более отрицательном потенциале, $-2,540$ В, мы наблюдали отслаивание осадка как в ходе осаждения, так и при последующей промывке.

Осадки в двухкомпонентном растворе также были получены на Pt фольге для последующего анализа с помощью СЭМ и ЭДРС. Потенциалы осаждения были выбраны те же, что и на $Pt(111)$, то есть $-1,740$ и $-2,140$ В, а время осаждения увеличено до 1200 с для получения осадков большей

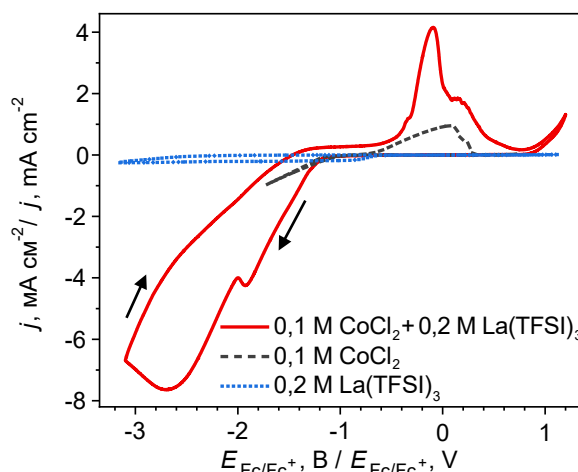


Рис. 3. ЦВА $Pt(111)$ в растворах $Co(II)$, $La(III)$ и $La(III)+Co(II)$ в ТМФ. Скорость развертки потенциала – 10 мВ/с

Fig. 3. CVs of $Pt(111)$ in the solutions of $Co(II)$, $La(III)$, and $La(III)+Co(II)$ in TMP. The potential sweep rate is 10 mV/s

толщины (рис. 5). СЭМ-изображения в значительной степени схожи с результатами АСМ: осадки сплошные с трещинами, а также при более отрицательном потенциале более четко выражена зернистость осадка. ЭДР-спектры демонстрируют наличие в осадке как Co , так и La (рис. 5е). Однако, помимо них, также имеются включения углерода, кислорода, фосфора и немного серы. При этом если при $-1,740$ В количество соосажденного La очень низкое (атомарное соотношение $Co-La$ $68,1:1$), то при более отрицательном потенциале это количество существенно возрастает и соотношение $Co:La$ составляет уже $12,8:1$.

Отметим также, что на ЦВА в двухкомпонентном растворе (рис. 3) заряд, соответствующий анодному пику, существенно меньше катодного заряда. Учитывая тот факт, что количество La в осадке невелико, токи во второй катодной волне (с пиком при $-2,69$ В) соответствуют не только электровосстановлению $La(III)$, но, по-видимому, и другому (другим) катодным процессам, таким как, например, электровосстановление растворителя ТМФ и/или других компонентов раствора (остаточная H_2O , анионы $[TFSI]$). Это предположение подтверждается данными ЭДРС, показывающими включение элементов C , O , P и S (рис. 5е).

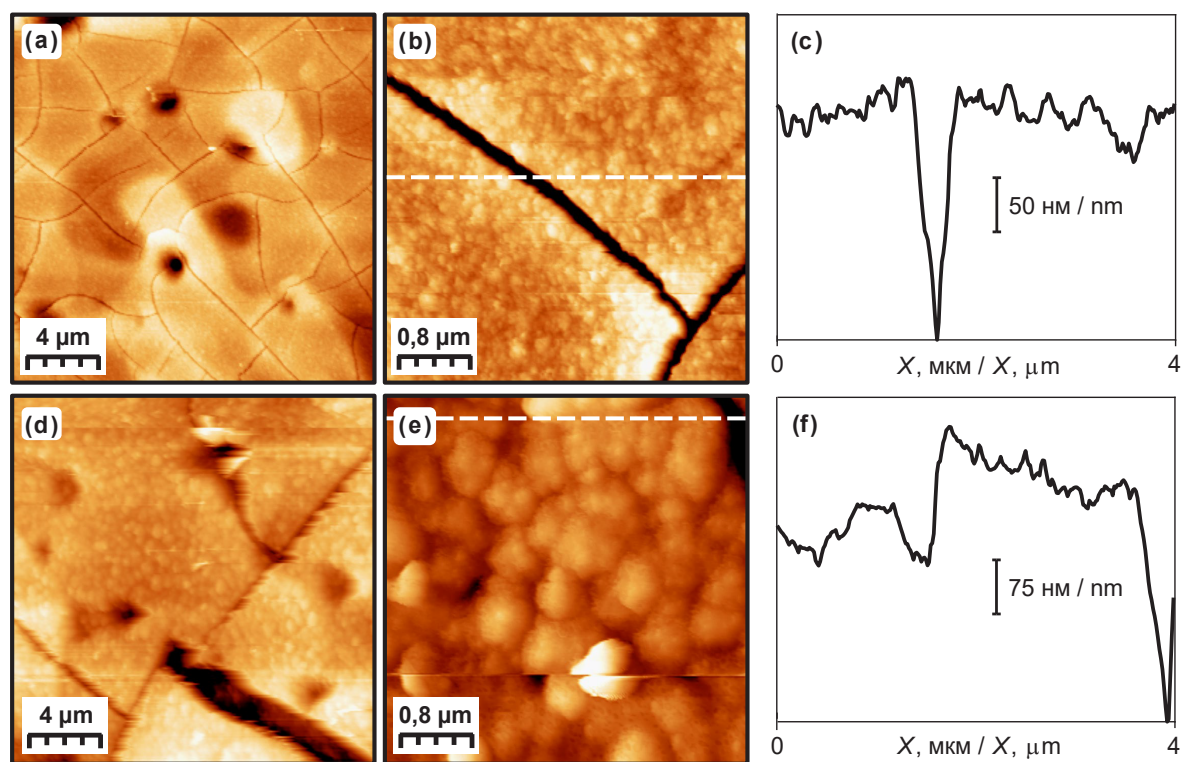


Рис. 4. АСМ-изображения и профили поперечного сечения (получены вдоль белой пунктирной линии) электрода $Pt(111)$ после поляризации в растворе $0,2\text{ M La(III)} + 0,1\text{ M Co(II)}$ в ТМФ в течение 600 с при (а-с) $-1,740\text{ В}$ и (d-f) $-2,140\text{ В}$

Fig. 4. AFM images and cross-section profiles (obtained along the white dashed lines) of a $Pt(111)$ electrode after polarization in the solution of $0,2\text{ M La(III)} + 0,1\text{ M Co(II)}$ in TMP for 600 s at (a-c) $-1,740\text{ V}$ and (d-f) $-2,140\text{ V}$

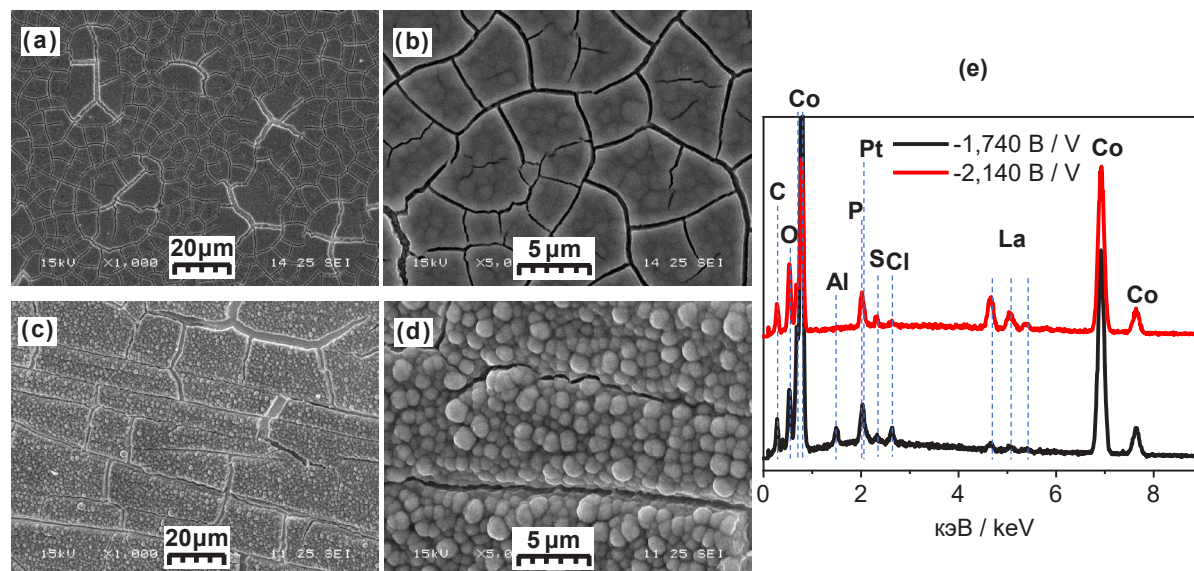


Рис. 5. (а-d) СЭМ-изображения осадков на Pt фольге, полученных в растворе $0,2\text{ M La(III)} + 0,1\text{ M Co(II)}$ в ТМФ в течение 1200 с при потенциалах (а, б) $-1,740$ и (с, д) $-2,140\text{ В}$. (е) ЭДР-спектры осадков

Fig. 5. (a-d) SEM-images of deposits obtained on Pt foil in $0,2\text{ M La(III)} + 0,1\text{ M Co(II)}$ solution in TMP for 1200 s at potentials (a, b) $-1,740$ and (c, d) $-2,140\text{ V}$. (e) EDX-spectra of the deposits

Выводы

В работе установлено, что осаждение *Co* может быть проведено из раствора $CoCl_2$ в ТМФ с формированием сплошного зернистого осадка. Раствор $CoCl_2$ в ТМФ обладает ионной проводимостью, хотя и относительно низкой, предположительно вследствие образования при растворении соли как нейтральных комплексов $Co[Cl_2(ТМФ)_2]$, так и комплексных ионов $Co(II)$. Обнаружено, что ионная проводимость растворов $La(TFSI)_3$ в ТМФ выше, чем проводимость растворов с $CoCl_2$, за счет формирования комплексных катионов $[La(ТМФ)_3]^+$ и анионов $[TFSI]^-$, что согласуется с литературными данными. Однако не обнаружено интенсивного формирования осадка *La* при осаждении из растворов $La(TFSI)_3$ в ТМФ при комнатной температуре. По-видимому, происходит только формирование тонкой пленки, блокирующей дальнейший процесс электровосстановления ионов $La(III)$. Однако в растворе, содержащем как $La(III)$, так и $Co(II)$, наблюдалось электрохимическое соосаждение *Co* и *La*. Наличие в осадке как *Co*, так и *La* подтверждено данными элементного анализа. На основе полученных данных можно заключить, что в присутствии $Co(II)$ в ТМФ происходит индуцирование электровосстановления ионов $La(III)$.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00819, <https://rscf.ru/project/22-23-00819/>. Мы также благодарим А.В. Шапагина за измерения СЭМ/ЭДРС и Ю.О. Кудряшову за кулонометрическое титрование по методу Карла Фишера.

Литература

1. Rudnev A. V. Electrodeposition of lanthanides from ionic liquids and deep eutectic solvents // Russian Chemical Reviews. – 2020. – V. 89, № 12. – P. 1463-1482.
2. Sebastián P., Climent V., Feliu J. M., Gómez E. Ionic Liquids in the Field of Metal Electrodeposition // Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry / Wandelt K. Elsevier, 2018. – P. 690-700.
3. El-Nadi Y. A. Effect of diluents on the extraction of praseodymium and samarium by Cyanex 923 from acidic nitrate medium // Journal of Rare Earths. – 2010. – V. 28, № 2. – P. 215-220.
4. Lee M.-S., Lee J.-Y., Kim J.-S., Lee G.-S. Solvent extraction of neodymium ions from hydrochloric acid solution using PC88A and saponified PC88A // Separation and Purification Technology. – 2005. – V. 46, № 1. – P. 72-78.
5. Yoon S. J., Lee J. G., Tajima H., Yamasaki A., Kiyono F., Nakazato T., Tao H. Extraction of lanthanide ions from aqueous solution by bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid with room-temperature ionic liquids // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2010. – V. 16, № 3. – P. 350-354.
6. Rout A., Venkatesan K. A., Srinivasan T. G., Vasudeva Rao P. R. Extraction and third phase formation behavior of Eu(III) IN CMPO–TBP extractants present in room temperature ionic liquid // Separation and Purification Technology. – 2011. – V. 76, № 3. – P. 238-243.
7. Bagri P., Luo H., Popovs I., Thapaliya B. P., Dehaudt J., Dai S. Trimethyl phosphate based neutral ligand room temperature ionic liquids for electrodeposition of rare earth elements // Electrochemistry Communications. – 2018. – V. 96. – P. 88-92.
8. Matsumiya M., Kikuchi Y., Yamada T., Kawakami S. Extraction of rare earth ions by tri-n-butylphosphate/phosphonium ionic liquids and the feasibility of recovery by direct electrodeposition // Separation and Purification Technology. – 2014. – V. 130. – P. 91-101.
9. Krishna G. M., Rout A., Venkatesan K. A. Voltammetric investigation of some lanthanides in neutral ligand-ionic liquid // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2020. – V. 856. – P. 113671.
10. Xu X., Sturm S., Zavasnik J., Rozman K. Z. Electrodeposition of a Rare-Earth Iron Alloy from an Ionic-Liquid Electrolyte // ChemElectroChem. – 2019. – V. 6, № 11. – P. 2860-2869.
11. Molodkina E. B., Ehrenburg M. R., Arkhipushkin I. A., Rudnev A. V. Interfacial effects in the electro(co)deposition of Nd, Fe, and Nd-Fe from an ionic liquid with controlled amount of water // Electrochimica Acta. – 2021. – V. 398. – P. 139342.
12. Molodkina E. B., Ehrenburg M. R., Rudnev A. V. Electrochemical Codeposition of Sm and Co in a Dicyanamide Ionic Liquid //

Russian Journal of Electrochemistry. – 2022. – V. 58, № 12. – P. 1083-1093.

13. Clavilier J. Flame-annealing and cleaning technique in: A. Wieckowski (Ed.) *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experimental, and Applications* // New York: CRC Press. – 1999. – P. 231-248.

14. Horcas I., Fernandez R., Gomez-Rodriguez J. M., Colchero J., Gomez-Herrero J., Baro A. M. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology // *Review of Scientific Instruments*. – 2007. – V. 78, № 1. – P. 013705-8.

15. Kantacha A. N., Wonganawa S. Reaction of Co(II) and tri n-butyl phosphate // *Inorganica Chimica Acta*. – 1987. – V. 134, № 1. – P. 135-137.

References

1. Rudnev, A. V. (2020). Electrodeposition of lanthanides from ionic liquids and deep eutectic solvents. *Russian Chemical Reviews*, 89(12), 1463-1482.

2. Sebastián, P., Climent, V., Feliu, J. M., Gómez, E. (2018). Ionic Liquids in the Field of Metal Electrodeposition. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*. Elsevier, 690-700.

3. El-Nadi, Y. A. (2010). Effect of diluents on the extraction of praseodymium and samarium by Cyanex 923 from acidic nitrate medium. *Journal of Rare Earths*, 28(2), 215-220.

4. Lee, M.-S., Lee, J.-Y., Kim, J.-S., Lee, G.-S. (2005). Solvent extraction of neodymium ions from hydrochloric acid solution using PC88A and saponified PC88A. *Separation and Purification Technology*, 46(1), 72-78.

5. Yoon, S. J., Lee, J. G., Tajima, H., Yamasaki, A., Kiyono, F., Nakazato, T., Tao, H. (2010) Extraction of lanthanide ions from aqueous solution by bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid with room-temperature ionic liquids. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(3), 350-354.

6. Rout, A., Venkatesan, K. A., Srinivasan, T. G., Vasudeva Rao, P. R. (2011). Extraction and third phase formation behavior of Eu(III) IN CMPO–TBP extractants present in room

temperature ionic liquid. *Separation and Purification Technology*, 76(3), 238-243.

7. Bagri, P., Luo, H., Popovs, I., Thapaliya, B. P., Dehaudt, J., Dai, S. (2018). Trimethyl phosphate based neutral ligand room temperature ionic liquids for electrodeposition of rare earth elements. *Electrochemistry Communications*, 96, 88-92.

8. Matsumiya, M., Kikuchi, Y., Yamada, T., Kawakami, S. (2014). Extraction of rare earth ions by tri-n-butylphosphate/phosphonium ionic liquids and the feasibility of recovery by direct electrodeposition. *Separation and Purification Technology*, 130, 91-101.

9. Krishna, G. M., Rout, A., Venkatesan, K. A. (2020). Voltammetric investigation of some lanthanides in neutral ligand-ionic liquid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 856, 113671.

10. Xu, X., Sturm, S., Zavasnik, J., Rozman, K. Z. (2019). Electrodeposition of a Rare-Earth Iron Alloy from an Ionic-Liquid Electrolyte. *ChemElectroChem*, 6(11), 2860-2869.

11. Molodkina, E. B., Ehrenburg, M. R., Arkhipushkin, I. A., Rudnev, A. V. (2021). Interfacial effects in the electro(co)deposition of Nd, Fe, and Nd-Fe from an ionic liquid with controlled amount of water. *Electrochimica Acta*, 398, 139342.

12. Molodkina, E. B., Ehrenburg, M. R., Rudnev, A. V. (2022). Electrochemical Codeposition of Sm and Co in a Dicyanamide Ionic Liquid. *Russian Journal of Electrochemistry*, 58(12), 1083-1093.

13. Clavilier, J. (1999). Flame-annealing and cleaning technique. *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experimental, and Applications*. CRC Press. 231-248.

14. Horcas, I., Fernandez, R., Gomez-Rodriguez, J. M., Colchero, J., Gomez-Herrero, J., Baro, A. M. (2007). WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*, 78(1), 013705-013708.

15. Kantacha, A. N., Wonganawa, S. (1987). Reaction of Co(II) and tri n-butyl phosphate. *Inorganica Chimica Acta*, 134(1), 135-137.

Информация об авторах

Зайцев Олег Ильич, старший лаборант, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва, Российская Федерация

Черепаша Анна Владимировна, студент, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Российская Федерация

Эренбург Мария Рудольфовна, к.х.н., в.н.с., ИФХЭ РАН, Москва, Российская Федерация

Филиппов Вадим Леонидович, аспирант, м.н.с., ИФХЭ РАН, Москва, Российская Федерация

Руднев Александр Викторович, к.х.н., в.н.с., ИФХЭ РАН, Москва, Российская Федерация

Information about authors

Oleg I. Zaytsev, senior laboratory assistant, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, Russian Federation

Anna V. Cherepakha, student, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Maria R. Ehrenburg, PhD in Chemistry, leading researcher, IPCE RAS, Moscow, Russian Federation

Vadim L. Filippov, postgraduate student, junior researcher, IPCE RAS, Moscow, Russian Federation

Alexander V. Rudnev, PhD in Chemistry, leading researcher, IPCE RAS, Moscow, Russian Federation

В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова,
Н.В. Шель, Л.Г. Князева, А.Н. Зазуля

Защита металлов от атмосферной коррозии масляными покрытиями

Объем издания: 14,5 п.л. (232 стр.)

Стоимость 520 руб.

В монографии обобщены литературные данные и результаты собственных исследований авторов, проводимых ими более пятнадцати лет и касающихся кинетики реакции восстановления растворенного кислорода и анодной ионизации металлов под тонкими пленками влаги и защитных неметаллических покрытий на основе товарных и отработанных нефтяных и синтетических масел.

Приводится классификация и свойства широкого круга защитных неметаллических составов. Рассматриваются атмосферная коррозия некоторых конструкционных материалов, защитные свойства композиций, содержащих полиамиды, безоксидная пассивация стали азотсодержащими соединениями – компонентами масляных фаз, результаты многолетних промышленных испытаний эффективности некоторых антикоррозионных покрытий подобного рода.

Впервые в отечественной литературе приводятся подобные данные для поли- α -олефиновых синтетических масел и их тонких поверхностных пленок на основе Мобил-1. Сообщаются вязкостнотемпературные и реологические характеристики неингибированных и ингибированных защитных масляных композиций и тонких пленок, их влаго- и кислородопроницаемость и структура.

Рассматривается кинетика электродных процессов на углеродистой стали, покрытой масляными пленками в нейтральных и кислых хлоридных средах с изменяющейся и постоянной ионной силой. Оцениваются кинетические параметры электродных реакций в подобных условиях.