

И. А. Максимов, М. В. Дидик

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ НИЗШИХ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ НА ДИОКСИДЕ РУТЕНИЯ*Ключевые слова:* диоксид рутения; одноатомные спирты; электрокатализ; электрохимическое окисление.

В данной работе представлены результаты исследования каталитических свойств диоксида рутения в реакциях электроокисления низших одноатомных спиртов C1–C3 методом циклической вольтамперометрии. Анодный катализатор получен термохимическим разложением соли RuOHCl₃ на анодированном титане. Процесс электрохимического окисления спиртов на изученном модифицированном электроде определяется с одной стороны, природой спирта, а с другой – природой электролита. Установлено, что окисление спиртов происходит и в кислой, и в щелочной средах. В кислых электролитах (H₂SO₄, HClO₄) создаются условия для большей скорости токообразующей реакции окисления спиртов по сравнению с щелочными средами, по-видимому, за счет более высокой протонной проводимости диоксида рутения в растворах кислот. Токи окисления спиртов увеличиваются по мере уменьшения концентрации кислоты, для щелочной среды наблюдается обратная зависимость. При этом в растворах хлорной кислоты скорость окисления выше, а потенциал окисления ниже, чем в серной кислоте. Однако в кислой среде активность катализатора быстрее снижается со временем, что, возможно, обусловлено отравлением последнего продуктами окисления. Окисление спиртов во всех изученных электролитах происходит необратимо. Показано, что скорость окисления спиртов уменьшается при переходе от C1 к C3. Зависимость тока окисления от концентрации спирта (0,1 ÷ 1 М) имеет линейный характер. Результаты влияния скорости развертки потенциала и температуры на ток окисления указывают на диффузионный контроль анодной реакции. Повышение температуры способствует увеличению скорости реакции окисления. В целом, по эффективности окисления спиртов анодный катализатор RuO₂/Ti уступает платине.

I. A. Maximov, M. V. Didik

ELECTROOXIDATION OF LOWER MONATOMIC ALCOHOLS ON RUTHENIUM DIOXIDE*Keywords:* ruthenium dioxide; monatomic alcohols; electrocatalysis; electrochemical oxidation.

This paper presents the results of a study of the catalytic properties of ruthenium dioxide in the electrooxidation reactions of lower monatomic alcohols C1–C3 by cyclic voltammetry. The anode catalyst was obtained by thermochemical decomposition of RuOHCl₃ salt on anodized titanium. The process of electrochemical oxidation of alcohols on the studied modified electrode is determined, on the one hand, by the nature of the alcohol, and, on the other, by the nature of the electrolyte. It has been established that the oxidation of alcohols occurs in both acidic and alkaline environments. In acidic electrolytes (H₂SO₄, HClO₄), conditions are created for a higher rate of the current-forming oxidation reaction of alcohols compared with alkaline media, apparently due to the higher proton conductivity of ruthenium dioxide in acid solutions. The oxidation currents of alcohols increase as the acid concentration decreases, and the inverse relationship is observed for an alkaline medium. At the same time, the oxidation rate in solutions of perchloric acid is higher and the oxidation potential is lower than in sulfuric acid. However, in an acidic environment, the activity of the catalyst decreases faster with time, which may be due to poisoning of the latter with oxidation products. The oxidation of alcohols in all studied electrolytes occurs irreversibly. It is shown that the rate of oxidation of alcohols decreases with the transition from C1 to C3. The dependence of the oxidation current on the alcohol concentration (0.1 ÷ 1 M) is linear. The results of the influence of the potential expansion rate and temperature on the oxidation current indicate the diffusion control of the anode reaction. An increase in temperature increases the rate of the oxidation reaction. In general, the RuO₂/Ti anodic catalyst is inferior to platinum in terms of the efficiency of alcohol oxidation.

Введение

В современной промышленности окисление спиртов с образованием альдегидов, кетонов и карбоновых кислот – одна из ключевых реакций органического синтеза. Данные соединения находят широкое применение в фармацевтической, косметической, пищевой промышленности, в производстве пластмасс, красок, растворителей и агрохимии.

Промышленные процессы окисления спиртов как правило, требуют создания высоких температур и давления [1, 2] и не обходятся без дорогостоящих катализаторов и дегидрирующих агентов (серебро, медь, платина, палладий). Перспективным и целесообразным для химической технологии является электрохимическое окисление спиртов с высокой степенью превращения, позволяющее

получать гамму разнообразных продуктов в присутствии электрокатализатора в мягких условиях. Кроме того, в потенцио-/гальваностатических режимах возможен синтез полупродуктов широкого ряда лекарственных препаратов и душистых веществ, что актуально в препаративной химии [3].

Топливные элементы, генерация тока в которых осуществляется за счет анодной реакции окисления спиртов, привлекают огромное внимание как источник питания для переносимых электронных устройств и транспортных средств. С каждым годом возрастает интерес к спиртовым топливным элементам (СТЭ) за счет их экологической безопасности и возможности использования возобновляемых видов топлива. Соответственно, разработка и совершенствование данных устройств является актуальной задачей современной химии.

В настоящее время показано, что лучшим катализатором для реакции окисления спиртов является платина [4-8]. Однако высокая стоимость, а также отравление поверхности металла интермедиатами реакции окисления заставляют вести поиск бесплатиновых анодных катализаторов, обладающих достаточной электропроводностью и обеспечивающих глубину реакции при прямом окислении топлива. В силу своей невысокой стоимости, доступности, стабильности перспективными катализаторами окисления органических соединений являются металлоксидные системы [9-13]. Кроме того, помимо поиска активного компонента катализатора процесс создания каталитической системы включает подбор высокодисперсного или наноструктурированного носителя для создания высокой удельной поверхности и хорошего сцепления с частицами катализатора [14, 15]. Целью данной работы являлось исследование каталитических свойств системы RuO₂/Ti в реакции электроокисления одноатомных спиртов в кислых и щелочных средах.

Экспериментальная часть

Электрокаталитические свойства диоксида рутения исследовали методом циклической вольтамперометрии с использованием потенциостата-гальваностата Р-40Х (ООО «Элинс»). Эксперимент проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода и пересчитывали на шкалу стандартного водородного электрода. В качестве вспомогательного применяли платиновый электрод. Рабочим электродом и матрицей для катализатора служила титановая пластинка размерами 5 × 5 мм (марка ВТ0).

Эксперименты проводили в естественно-аэрируемых фоновых растворах: HClO₄ (0.1 и 1.0 М), H₂SO₄ (0.1 и 1.0 М) и KOH (0.1, 0.5, 2.0 и 4.0 М). Циклические вольтамперограммы (ЦВА) снимали в фоновых электролитах в присутствии одноатомных спиртов ROH (R = CH₃-, C₂H₅-, n-C₃H₇-): метанол СОП 0016-03 (не менее 99.8 мас.%), этанол СОП 0032-03 (не менее 99.5 мас.%), n-пропанол СОП 0023-03 (не менее 99.5 мас.%). Эксперименты проводили в диапазоне температур 20–60 °С с использованием жидкостного криотермостата LOIP FT-211-25 (ЗАО «ЛОИП»).

Перед нанесением слоя диоксида рутения титан был предварительно анодирован с целью получения пористого наноструктурированного электропроводящего покрытия из TiO₂ для улучшения сцепления с катализатором. Анодирование проводили в потенциостатическом режиме (U = 30 В) в водно-глицериновом растворе с содержанием глицерина 70 мас.% и 0.3 мас.% NH₄F·HF.

Диоксид рутения на матрице (Ti/TiO₂) получали путем термохимического разложения прекурсора RuOHCl₃ при 500 °С в течение 2 часов. Для этого поверхность анодированного титана обрабатывали ацетоновым раствором прекурсора с C(RuOHCl₃) =

0.1 М, после чего электрод высушивали на воздухе и помещали в муфельную печь.

Площадь электроактивной поверхности S_{акт} RuO₂/Ti-электрода определяли по методике [16], для всех исследованных образцов она составила 0.14 ± 0.01 см².

Результаты и их обсуждение

Титан и в щелочных [17], и в кислых [6] средах в процессе анодной поляризации подвергается пассивации вследствие образования оксидного покрытия, что обуславливает его высокую коррозионную стойкость в агрессивных средах. В ходе эксперимента установлено, что и сам Ti, и анодированный образец инертны в реакциях электроокисления спиртов, в связи с чем титан может быть использован в качестве подложки для нанесения электрокаталитических компонентов.

На ЦВА RuO₂/Ti-электрода наблюдается серия редокс-превращений, что согласуется с результатами работ [9, 10, 12, 18-20] (табл. 1).

Таблица 1 – Отнесение пиков на ЦВА RuO₂/Ti-электрода

Table 1 – The relation of cyclic voltammetry peaks of the RuO₂/Ti electrode

E, В	Электродный процесс
0.1 М KOH	
-0.82...-0.49	H ₂ + 2OH ⁻ ⇌ 2H ₂ O + 2ē
-0.45...-0.11	Ru ₂ O ₃ + 2OH ⁻ ⇌ 2RuO ₂ + H ₂ O + 2ē
0.24...0.52	RuO ₂ + 2H ₂ O ⇌ RuO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ + 2ē RuO ₂ + 4OH ⁻ ⇌ RuO ₄ ²⁻ + 2H ₂ O + 2ē
0.55...0.72	RuO ₄ ²⁻ ⇌ RuO ₄ ⁻ + ē
0.1 М H ₂ SO ₄	
-0.09...0.29	Ru·H + H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ + Ru + ē
0.40...1.05	Ru ₂ O ₃ + H ₂ O ⇌ 2RuO ₂ + 2H ⁺ + 2ē
1.10...1.42	Ru(OH) ₂ ²⁺ + 1/2 H ₂ O ⇌ 1/2 Ru ₂ O ₅ + 3H ⁺ + ē
> 1.43	1/2 Ru ₂ O ₅ + 5/2 H ₂ O ⇌ H ₂ RuO ₅ + 3H ⁺ + 3ē H ₂ RuO ₅ → RuO ₄ + H ₂ O

Электрокаталитическое окисление спиртов на диоксиде рутения происходит как в щелочной - при 0.57 ≤ E ≤ 0.70 В (рис. 1а и 1б), так и в кислой средах при 1.12 ≤ E ≤ 1.66 В (рис. 2). В ряде работ [9-12] показано, что в растворе щелочи окислительно-восстановительная пара RuO₄⁻ / RuO₄²⁻ является медиатором переноса электронов в процессе электроокисления органических молекул. В проведенных исследованиях этот механизм подтверждается тем, что в растворах KOH с увеличением содержания спирта катодный пик восстановления RuO₄⁻ уменьшается, это указывает на то, что окисление спирта происходит за счет электрогенерации RuO₄⁻ - ионов. Окисление спиртов во всех изученных электролитах происходит необратимо.

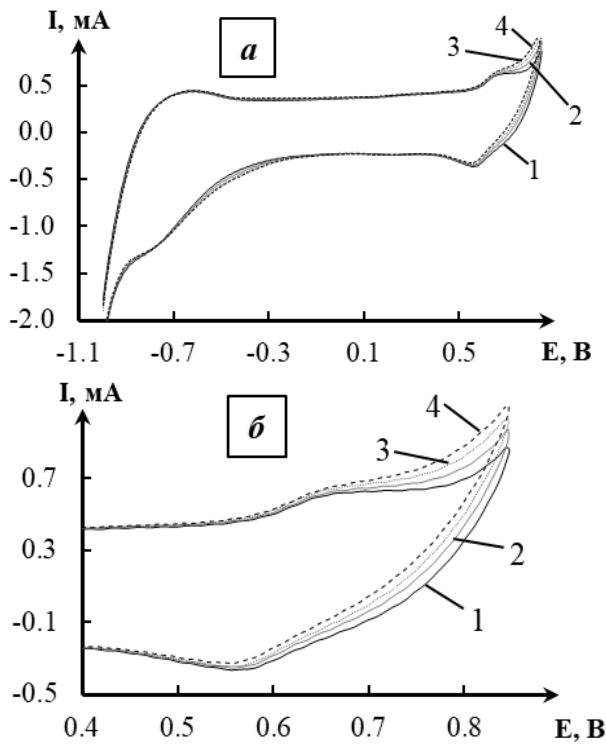


Рис. 1 – ЦВА RuO₂/Ti-электрода в 0.1 М KOH (а) и ее фрагмент (б): фон (1), в присутствии этанола при концентрациях последнего 0.37 М (2), 0.73 М (3), 1.00 М (4) (скорость сканирования потенциала 300 мВ/с)

Fig. 1 – Cyclic voltammetry of the RuO₂/Ti electrode in 0.1 m KOH (a) and its fragment (b): background (1), in the presence of ethanol at concentrations of the latter 0.37 m (2), 0.73 m (3), 1.00 m (4) (potential scanning rate of 300 mV/s)

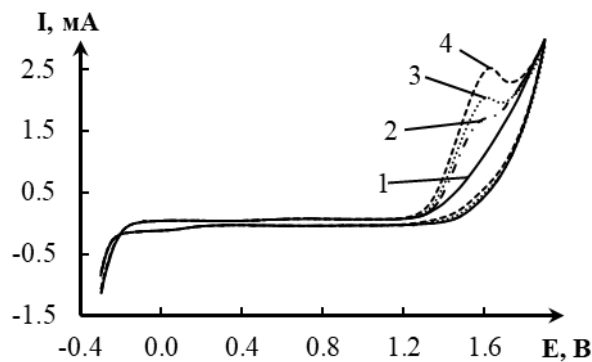


Рис. 2 – ЦВА RuO₂/Ti-электрода в 0.1 М H₂SO₄: без (1) и в присутствии этанола при концентрациях последнего 0.27 М (2), 0.53 М (3), 1.00 М (4) (скорость сканирования потенциала 20 мВ/с)

Fig. 2 – Cyclic voltammetry of the RuO₂/Ti electrode in 0.1 M H₂SO₄: without (1) and in the presence of ethanol at concentrations of the latter 0.27 M (2), 0.53 M (3), 1.00 M (4) (potential scanning rate of 20 mV/s)

Согласно теории формальной кинетики, реакции электроокисления спиртов можно рассматривать как реакции псевдопервого порядка, следовательно, скорость окисления спирта будет прямо

пропорциональна его концентрации. Для всех изученных спиртов наблюдается линейная зависимость тока окисления от концентрации последнего (рис. 3). По тангенсу угла наклона линейных зависимостей $I = f(C_{\text{ROH}})$ оценили константы скоростей окисления, согласно которым спирты можно расположить в следующий ряд: CH₃OH > C₂H₅OH > C₃H₇OH. Замечено, что чем выше концентрация щелочи, тем выше токовый отклик окисления спиртов, однако при $C(\text{KOH}) \geq 2$ М рост тока окисления спиртов значительно замедляется. В кислом растворе потенциалы окисления этанола несколько выше (на 20-30 мВ), чем н-пропанола (рис. 4), но при одинаковой концентрации спиртов величина токов окисления этанола выше, чем н-пропанола. Однако сигнал на ЦВА, свидетельствующий об окислении, в присутствии метанола в кислом электролите отсутствует.

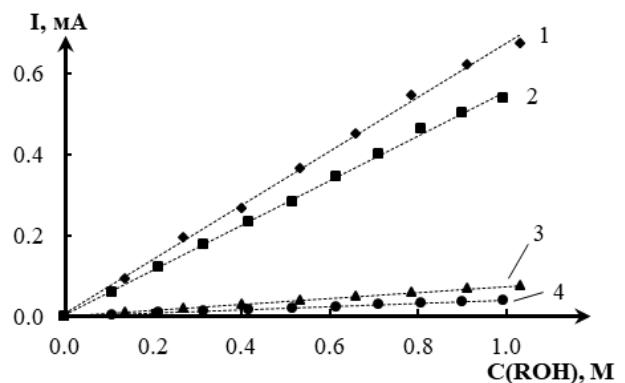


Рис. 3 – Зависимость токов окисления спиртов на RuO₂/Ti-электроде: этанола (1) и н-пропанола (2) в растворе 1.0 М H₂SO₄, этанола (3) и н-пропанола (4) в 2.0 М KOH (в щелочном растворе при E_a= 0.50 В)

Fig. 3 – Dependence of the oxidation currents of alcohols on the RuO₂/Ti electrode: ethanol (1) and n-propanol (2) in a solution of 1.0 M H₂SO₄, ethanol (3) and n-propanol (4) in 2.0 M KOH (in an alkaline solution at E_a= 0.50 V)

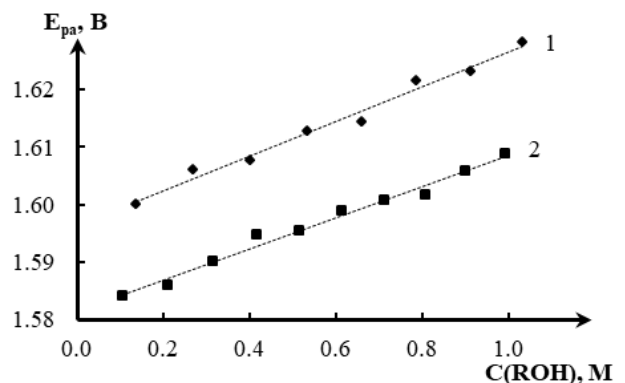


Рис. 4 – Зависимость анодного потенциала окисления спирта от концентрации этанола (1) и н-пропанола (2) в 1.0 М H₂SO₄ на RuO₂/Ti-электроде

Fig. 4 – Dependence of the anodic oxidation potential of alcohol on the concentration of ethanol (1) and n-propanol (2) in 1.0 M H₂SO₄ at the RuO₂/Ti electrode

Увеличение скорости окисления спиртов в кислых электролитах происходит в следующей последовательности: $0.1 \text{ M HClO}_4 > 0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 > 1.0 \text{ M HClO}_4 > 1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Скорость окисления спиртов на диоксиде рутения в кислых средах гораздо выше, чем в щелочных растворах, в то время как для платины, напротив, кинетические характеристики окисления выше в щелочных средах [21]. Этот факт можно объяснить тем, что в кислых средах гидратированная форма катализатора ($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) обладает достаточно высокой протонной проводимостью [12, 18, 22], вследствие чего облегчается перенос образовавшихся в результате окисления спирта протонов и создаются условия для большей скорости

токообразующей реакции. При фиксированной концентрации кислоты и спирта определено, что в растворах хлорной кислоты токи окисления выше, нежели в серной, что обусловлено более сильной сорбционной способностью SO_4^{2-} -ионов по сравнению с ClO_4^- -ионами. Кроме того, данный эффект объясняет более низкий потенциал начала окисления спиртов в растворе хлорной кислоты по сравнению с серной.

В табл. 2 по литературным данным представлена сравнительная оценка условий и результатов анодного окисления спиртов на диоксиде рутения и платине.

Таблица 2 – Электрохимическое окисление спиртов (этанола и метанола) на диоксиде рутения и платине

Table 2 – Electrochemical oxidation of alcohols (ethanol and methanol) on ruthenium dioxide and platinum

Носитель; метод получения катализатора [литература]	Спирт; электролит	Потенциалы окисления
Катализатор – RuO₂		
Анодированный Ti; ТХР RuОНCl ₃ [настоящая работа]	C ₂ H ₅ OH CH ₃ OH; 0,1 М КОН 0.5 М КОН 2.0 М КОН 4.0 М КОН	0.56...0.75 В 0.50...0.65 В 0.42...0.57 В 0.37...0.52 В (СВЭ)
	0.1 М HClO ₄ 1.0 М HClO ₄ 0.1 М H ₂ SO ₄ 1.0 М H ₂ SO ₄	1.12...1.51 В 1.27...1.58 В 1.22...1.61 В 1.32...1.66 В (СВЭ)
Ti пластинка; ТХР RuCl ₃ ·H ₂ O [9]	C ₂ H ₅ OH; 1М КОН	0.15...0.37 В (XCЭ)
Ti проволока; ТХР RuCl ₃ [10]	C ₂ H ₅ OH; 1 М КОН	0.18...0.40 В (нас. XCЭ)
УПЭ [11]	CH ₃ OH C ₂ H ₅ OH; 1 М NaOH	0.26...0.42 В (XCЭ)
Катализатор – Pt		
Сажа Vulcan XC-72; ЭХД металла в суспензии углеродного носителя [5, 7]	C ₂ H ₅ OH CH ₃ OH; 0.5 М H ₂ SO ₄	0.75...1.2 В 0.60...0.85 В (СВЭ)
Пирографит/Нафион-ПАН; ЭХВ из раствора H ₂ PtCl ₆ [4]	CH ₃ OH; Фосфатный буфер (pH=7)	-0.1...0.3 В (нас. XCЭ)
SnO ₂ /C; Химическое восстановление из раствора H ₂ PtCl ₆ в суспензии носителя [30]	CH ₃ OH; 0.1 М HClO ₄	0.55...1.20 В (СВЭ)
Ti-пластина; ионно-ассистируемое осаждение [6]	C ₂ H ₅ OH CH ₃ OH; 0.5 М H ₂ SO ₄	0.8...1.4 В 0.3...1.2 В (СВЭ)
[31]	CH ₃ OH; 1.0 М NaOH	-0.5...-0.1 В (XCЭ)
[32]	C ₂ H ₅ OH; 0.5 М H ₂ SO ₄	0.75...1.50 В (СВЭ)

ТХР – термохимическое разложение; СВЭ – стандартный водородный электрод; XCЭ – хлоридсеребряный электрод; Нас. XCЭ – насыщенный хлоридсеребряный электрод; УПЭ – угольно-пастовый электрод; ЭХВ – электрохимическое восстановление; ЭХД – электрохимическое диспергирование; ПАН – полианилин.

По результатам экспериментов с использованием ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье, поверхностно-усиленной ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения [23], дифференциальной электрохимической масс-спектрометрии [23, 24], метода меченых атомов [24], ВЭЖХ [25] и газовой хроматографии [26] установлено, что на платине основным продуктом электроокисления метанола является CO_2 , а при окислении этанола преобладают продукты неполного окисления – ацетальдегид и уксусная кислота [27, 28]. С помощью ВЭЖХ [9] и газовой хроматографии [10] определено, что на RuO_2 -катализаторе в щелочной среде окисление этанола происходит до ацетальдегида, а при замедленной диффузии – до уксусной кислоты. В [29] показано, что на комбинированной каталитической системе RuO_2/Pt при окислении метанола в растворе серной кислоты CO_2 составляет примерно 30% количества образовавшихся продуктов окисления. Учитывая данные других исследователей и принимая во внимание отсутствие перемешивания растворов в ячейке, предполагаем, что основными продуктами окисления спиртов являются соответствующие карбонильные соединения.

Исходя из полученных экспериментальных данных, можно сказать, что RuO_2 -катализатор значительно уступает платине по величине токов, потенциалам окисления и глубине процесса. В качестве возможных направлений усовершенствования данного катализатора можно рассматривать, во-первых, его легирование другим каталитически активным металлом или его оксидом, рассчитывая на синергетический эффект двух и более компонентов за счет изменения электропроводности, энергетических, адсорбционных свойств поверхности катализатора. Во-вторых, изменение размера каталитически активных частиц приводит к изменению площади поверхности катализатора и, как следствие, к более эффективному его участию в процессе электроокисления органических молекул. Помимо этого, на кинетику электрохимического окисления влияет и материал подложки.

С увеличением скорости развертки потенциала (20–300 мВ/с) наблюдается анодное смещение пиков окисления и увеличение токовых откликов. Максимум тока окисления в растворе HClO_4 ярко выражен при всех изученных развертках, а в растворе KOH остается нечетким при всех скоростях. Однако в растворе H_2SO_4 максимум тока окисления сглаживается при увеличении скорости сканирования потенциала, так как перекрывается анодным выделением кислорода. В логарифмических координатах $\lg I - \lg V$ тангенс угла наклона прямой дает информацию о контроле реакции. Для всех спиртов в изученных фоновых электролитах получено значение $\frac{\partial \lg I}{\partial \lg V} \approx 0.5$, что свидетельствует о диффузионной природе тока.

Температурная зависимость скорости окисления спирта была исследована в интервале температур 20–60 °С. Увеличение температуры существенно влияет

на величину токов, что обусловлено ускорением анодной реакции. По мере роста температуры больше становится скорость не только электроокисления спирта, но и анодного выделения кислорода, что, в свою очередь, приводит к постепенному сглаживанию пика тока окисления. По графикам, построенным в аррениусовых координатах, была рассчитана кажущаяся энергия активации ($E_{\text{акт}}$) (табл. 3).

Таблица 3 – Кажущаяся $E_{\text{акт}}$ (в кДж/моль) реакций окисления спиртов

Table 3 – Apparent $E_{\text{акт}}$ (in kJ/mol) of alcohol oxidation reactions

ФОН	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	н- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
0.1 М KOH	11.6	12.9	13.9
0.5 М KOH	10.4	12.5	13.2
2.0 М KOH	9.5	11.3	12.3
4.0 М KOH	8.0	10.4	11.9
0.1 М H_2SO_4	–	16.4	17.0
1.0 М H_2SO_4	–	17.9	19.2
0.1 М HClO_4	–	12.8	14.9
1.0 М HClO_4	–	17.2	18.1

Чем меньше энергия активации, тем меньше энергетических затрат требуется для осуществления реакции. Таким образом, легче окисляются спирты с меньшей длиной углеводородного радикала. Также данный процесс облегчается при переходе от кислых сред к щелочным, что согласуется со значительно меньшими значениями потенциалов окисления (табл. 2). Рассчитанные значения $E_{\text{акт}} < 20$ кДж/моль, что подтверждает вывод о диффузионном контроле анодной реакции окисления спиртов.

Стабильность катализатора является важной характеристикой при работе топливного элемента. В ходе эксперимента установлено, что в кислом электролите, несмотря на значительную скорость реакции, катализатор деградирует, что выражается в уменьшении токов окисления и смещении потенциала максимума в анодную область, что, возможно, обусловлено отравлением катализатора, а также необратимым разложением последнего при $E > 1.43$ В.

Заключение

Таким образом, в ходе проведенных исследований показано, что каталитическая система RuO_2/Ti уступает платине по возможности и эффективности окисления одноатомных спиртов. Процесс электрохимического окисления спиртов на изученном модифицированном электроде определяется с одной стороны, природой спирта, а с другой – природой электролита. Удлинение

углеводородного радикала затрудняет окисление спиртов. Потенциалы окисления спиртов ниже в щелочном электролите, а токи окисления спиртов, напротив, в кислотах выше, чем в щелочной среде.

Литература

1. А. М. Кошелева, Н. В. Чаенко, Г. В. Корниенко, В. И. Власенко, В. Л. Корниенко, *Электрохимия*, 49, 1, 105-109 (2013). DOI: 10.7868/S042485701301009X.
2. А. П. Морозова, *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки*, 3, 105-107 (2011). EDN: NWEBJF.
3. Б. В. Лялин, В. А. Петросян, *Электрохимия*, 46, 11, 1283-1298 (2010). DOI: 10.1134/S1023193510110017.
4. В. Н. Андреев, М. Р. Эренбург, В. А. Богдановская, *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 50, 5, 528-534 (2014). DOI: 10.7868/S0044185614050039.
5. Н. В. Смирнова, А. Б. Куриганова, Д. В. Леонтьева, И. Н. Леонтьев, А. С. Михейкин, *Кинетика и катализ*, 54, 2, 265-272 (2013). DOI: 10.7868/S0453881113020147.
6. В. В. Поплавский, Т. С. Мищенко, В. Г. Матыс, *Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 7, 33-39 (2010). EDN: MTJGRV.
7. А. Б. Куриганова, И. Н. Леонтьев, Н. В. Смирнова, *Электрохимия*, 54, 6, 646-650 (2018). DOI: 10.7868/S0424857018060166.
8. В. С. Меньшиков, С. В. Беленов, А. Ю. Никулин, *Конденсированные среды и межфазные границы*, 24, 1, 76-87 (2022). <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9057>.
9. D. T. Shieh, B. J. Hwang, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 3, 816-823 (1995). DOI: 10.1149/1.2048541.
10. J. Kim, S. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 3, 1075-1080 (1999). DOI: 10.1149/1.1391723.
11. D. Leech, J. Wang, M. R. Smyth, *Electroanal.*, 3, 37-42 (1991). DOI: <https://doi.org/10.1002/elan.1140030107>
12. V. Dharuman, K. C. Pillai, *J. Solid State Electrochem.*, 10, 967-979 (2005). DOI: 10.1007/S10008-005-0033-7.
13. [13] О. В. Шерстюк, А. Н. Кузнецов, Д. В. Козлов, *ЖПХ*, 96, 2, 123-146 (2023). DOI: 10.31857/S0044461823020019.
14. М. Р. Тарасевич, Е. С. Давыдова, А. Д. Модестов, Л. П. Казанский, Х. Пу, *Электрохимия*, 48, 1, 90-96 (2012). DOI: 10.1134/S1023193512010156.
15. О. В. Корчагин, В. Т. Новиков, Э. Г. Раков, В. В. Кузнецов, М. Р. Тарасевич, *Электрохимия*, 46, 1, 939-947 (2010). DOI: 10.1134/S1023193510080045.
16. S. Trasatti, O. A. Petrii, *J. Electroanal. Chem.*, 321, 353-376 (1992). DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(92\)80162-W](https://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80162-W).
17. Е. В. Легостаева, Г. В. Лямина, Е. Г. Комарова, Е. Б. Фирхова, Ю. П. Шаркеев, *Известия вузов. Физика*, 54, 11/3, 272-277 (2011). EDN: OWGLWJ.
18. S. Chalupczok, P. Kurzweil, N. Hartmann, C. Schell, *Hudawi*, 1-15 (2018). DOI: <https://doi.org/10.1155/2018/1273768>.
19. L. D. Burke, J. F. Healy, *J. Electroanal. Chem.*, 124, 327-332 (1981). DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(81\)80312-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(81)80312-9).
20. L. D. Burke, N. S. Naser, *J. Appl. Electrochem.*, 35, 931-938 (2005). DOI: 10.1007/s10800-005-5290-8.
21. M. Wala, W. Simka, *Molecules*, 26, Article 2144 (2021). DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules26082144>.
22. А. Б. Ярославцев, Ю. А. Добровольский, Н. С. Шаглаева, Л. А. Фролова, Е. В. Герасимова, Е. А. Сангинов, *Усп. хим.*, 81, 3, 191-220 (2012). EDN: OQPIKV.
23. М. Р. Тарасевич, О. В. Корчагин, А. В. Кузов, *Усп. хим.*, 82, 11, 1047-1065 (2013). EDN: RFSGML.
24. М. Р. Тарасевич, А. В. Кузов, *Альтернативная энергетика и экология*, 7 (87), 86-108 (2010). EDN: LVUCFM.
25. Л. А. Фролова, Ю. А. Добровольская, Н. Г. Букун, *Электрохимия*, 47, 6, 745-756 (2011). EDN: NWCZOX.
26. А. В. Кузов, М. Р. Тарасевич, В. А. Богдановская, *Электрохимия*, 46, 4, 444-453 (2010). EDN: LOJYQZ.
27. М. Р. Тарасевич, О. В. Корчагин, *Электрохимия*, 49, 7, 676-695 (2013). DOI: 10.7868/S0424857013070165.
28. E. Gyenge, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*, Springer-Verlag London Limited, 2008, С. 165-286.
29. L. D. Burke, O. J. Murphy, *J. Electroanal. Chem.*, 101, 351-361 (1979). DOI: 10.1016/S0022-0728(79)80046-7.
30. И. Н. Новомлинский, В. Е. Гутерман, М. В. Даниленко, В. А. Волочаев, *Электрохимия*, 55, 7, 885-896 (2019). DOI: 10.1134/S0424857019070090.
31. Э. Телли, Р. Сольмаз, Г. Кардаш, *Электрохимия*, 47, 7, 865-872 (2011). EDN: NWCZUH.
32. А. А. Калинин, С. В. Шипкова, Р. С. Баталов, В. В. Кузнецов, *Успехи в химии и химической технологии*, 21, 9, 29-31 (2007). EDN: QZMKCT.

References

1. A. M. Kosheleva, N. V. Chaenko, G. V. Kornienko, V. I. Vlasenko, V. L. Kornienko, *Electrochemistry*, 49, 1, 105-109 (2013). DOI: 10.7868/S042485701301009X.
2. A. P. Morozova, *Proceedings of Higher Educational Institutions. North Caucasus Region. Technical Sciences*, 3, 105-107 (2011). EDN: NWEBJF.
3. B. V. Lyalin, V. A. Petrosyan, *Electrochemistry*, 46, 11, 1283-1298 (2010). DOI: 10.1134/S1023193510110017.
4. V. N. Andreev, M. R. Erenburg, V. A. Bogdanovskaya, *Physical Chemistry of Surfaces and Protection of Materials*, 50, 5, 528-534 (2014). DOI: 10.7868/S0044185614050039.
5. N. V. Smirnova, A. B. Kuriganova, D. V. Leontyeva, I. N. Leontyev, A. S. Mikheikin, *Kinetics and Catalysis*, 54, 2, 265-272 (2013). DOI: 10.7868/S0453881113020147.
6. V. V. Poplavsky, T. S. Mishchenko, V. G. Matys, *Surface, X-ray, Synchrotron, and Neutron Studies*, 7, 33-39 (2010). EDN: MTJGRV.
7. A. B. Kuriganova, I. N. Leontiev, N. V. Smirnova, *Electrochemistry*, 54, 6, 646-650 (2018). DOI: 10.7868/S0424857018060166.
8. V. S. Menshchikov, S. V. Belenov, A. Yu. Nikulin, *Condensed Matter and Interfacial Boundaries*, 24, 1, 76-87 (2022). <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9057>.
9. D. T. Shieh, B. J. Hwang, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 3, 816-823 (1995). DOI: 10.1149/1.2048541.
10. J. Kim, S. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 3, 1075-1080 (1999). DOI: 10.1149/1.1391723.
11. D. Leech, J. Wang, M. R. Smyth, *Electroanal.*, 3, 37-42 (1991). DOI: <https://doi.org/10.1002/elan.1140030107>
12. V. Dharuman, K. C. Pillai, *J. Solid State Electrochem.*, 10, 967-979 (2005). DOI: 10.1007/S10008-005-0033-7.
13. [13] O. V. Sherstyuk, A. N. Kuznetsov, D. V. Kozlov, *ZhPKh*, 96, 2, 123-146 (2023). DOI: 10.31857/S0044461823020019.
14. M. R. Tarasevich, E. S. Davydova, A. D. Modestov, L. P. Kazansky, H. Pu, *Electrochemistry*, 48, 1, 90-96 (2012). DOI: 10.1134/S1023193512010156.
15. O. V. Korchagin, V. T. Novikov, E. G. Rakov, V. V. Kuznetsov, M. R. Tarasevich, *Electrochemistry*, 46, 1, 939-947 (2010). DOI: 10.1134/S1023193510080045.
16. S. Trasatti, O. A. Petrii, *J. Electroanal. Chem.*, 321, 353-376 (1992). DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(92\)80162-W](https://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80162-W).

17. E. V. Legostaeva, G. V. Lyamina, E. G. Komarova, E. B. Firkhova, Yu. P. Sharkeev, *Izvestiya Vuzov. Physics*, 54, 11/3, 272–277 (2011). EDN: OWGLWJ.
18. S. Chalupczok, P. Kurzweil, H. Hartmann, C. Schell, *Hudawi*, 1–15 (2018). DOI: <https://doi.org/10.1155/2018/1273768>.
19. L. D. Burke, J. F. Healy, *J. Electroanal. Chem.*, 124, 327–332 (1981). DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(81\)80312-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(81)80312-9).
20. L. D. Burke, N. S. Naser, *J. Appl. Electrochem.*, 35, 931–938 (2005). DOI: 10.1007/s10800-005-5290-8.
21. M. Wala, W. Simka, *Molecules*, 26, Article 2144 (2021). DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules26082144>.
22. A. B. Yaroslavtsev, Yu. A. Dobrovolsky, N. S. Shaglaeva, L. A. Frolova, E. V. Gerasimova, E. A. Sanginov, *Usp. Khim.*, 81, 3, 191–220 (2012). EDN: OQPIKV.
23. M. R. Tarasevich, O. V. Korchagin, A. V. Kuzov, *Progress in Chemistry*, 82, 11, 1047–1065 (2013). EDN: RFSGML.
24. M. R. Tarasevich, A. V. Kuzov, *Alternative Energy and Ecology*, 7 (87), 86–108 (2010). EDN: LVUCFM.
25. L. A. Frolova, Yu. A. Dobrovolskaya, N. G. Bukun, *Electrochemistry*, 47, 6, 745–756 (2011). EDN: NWCZOX.
26. A. V. Kuzov, M. R. Tarasevich, V. A. Bogdanovskaya, *Electrochemistry*, 46, 4, 444–453 (2010). EDN: LOJYQZ.
27. M. R. Tarasevich, O. V. Korchagin, *Electrochemistry*, 49, 7, 676–695 (2013). DOI: 10.7868/S0424857013070165.
28. E. Gyenge, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*, Springer-Verlag London Limited, 2008, pp. 165–286.
29. L. D. Burke, O. J. Murphy, *J. Electroanal. Chem.*, 101, 351–361 (1979). DOI: 10.1016/S0022-0728(79)80046-7.
30. I. N. Novomlinsky, V. E. Guterman, M. V. Danilenko, V. A. Volochaev, *Electrochemistry*, 55, 7, 885–896 (2019). DOI: 10.1134/S0424857019070090.
31. E. Telli, R. Solmaz, G. Kardash, *Electrochemistry*, 47, 7, 865–872 (2011). EDN: NWCZUH.
32. A. A. Kalinkina, S. V. Shipkova, R. S. Batalov, V. V. Kuznetsov, *Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 21, 9, 29–31 (2007). EDN: QZMKCT.

© **И. А. Максимов** – аспирант, кафедра Фундаментальной и прикладной химии (ФиПХ), Институт естественных наук (ИЕН), Удмуртский государственный университет (УГУ), Ижевск, Россия, igor.maksimow56@rambler.ru; **М. В. Дидик** – кандидат химических наук, доцент, кафедра ФиПХ, ИЕН, УГУ, chemscience@yandex.ru.

© **I. A. Maximov** – PhD-Student, Departments of Fundamental and Applied Chemistry, Institute of Natural Sciences (INS), Udmurt State University (USU), Izhevsk, Russia, igor.maksimow56@rambler.ru; **M. V. Didik** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Departments of Fundamental and Applied Chemistry, INS, USU, chemscience@yandex.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 17.02.26.

Дата принятия рукописи в печать – 13.03.26.