

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 547.828.1

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ CO_2
В ПРИСУТСТВИИ N-ЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЕЙ
2,4,6-ТРИФЕНИЛПИРИДИНА

© 2023 г. А. В. Долганов^{a,*}, Л. А. Климаева^a, С. Г. Кострюков^a, А. Ш. Козлов^a, А. Д. Юдина^a,
О. В. Тарасова^a, А. В. Князев^b

^aФГБОУ ВО “Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева”,
Саранск, Россия

^bНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Н.-Новгород, Россия

*e-mail: dolganov_sasha@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2022 г.

После доработки 09.02.2023 г.

Принята к публикации 13.02.2023 г.

Была изучена электрокаталитическая активность замещенных солей пиридина, в частности перхлоратов N-гидро-, N-метил- и N-фенил-2,4,6-трифенилпиридиния в реакции электровосстановления диоксида углерода до монооксида углерода. Определено влияние природы заместителя на эффективность протекающего процесса, а так же природа используемого источника H^+ . Выявлены основные мотивы для протекания электрокаталитического процесса, а также рассчитаны значения TOF (частота оборотов катализатора) и TON (число оборотов катализатора). Показано, что с увеличением значения pK используемой кислоты, значения TOF и TON уменьшаются.

Ключевые слова: электрокатализатор, пиридин, восстановление, углекислый газ

DOI: 10.31857/S0044453723080058, **EDN:** QTUEON

Давняя проблема выбросов парниковых газов в атмосферу на протяжении продолжительного времени беспокоит научное сообщество, и, в частности, наибольшее внимание уделяется углекислому газу, поскольку его вклад в глобальный парниковый эффект уступает лишь вкладу водяного пара. Не имеет значения, идет ли речь об антропогенных выбросах, то есть тех, что вызваны деятельностью человека, или о природных источниках эмиссии CO_2 — увеличение его содержания в атмосфере в любом случае неуклонно способствует глобальному потеплению [1–3].

Около трети всех общемировых выбросов углекислого газа из источников энергии, получаемых из ископаемых видов топлива, приходится на электростанции. Поскольку именно они имеют самую высокую плотность выбросов CO_2 в пересчете на единицу массы, за такими выбросами требуется надлежащий контроль [4, 5].

Устранение выбросов CO_2 путем физического улавливания и утилизации было впервые предложено еще в 70-х годах [6–16]. Многообещающим подходом можно считать варианты улавливания CO_2 с электростанций и его последующей утилизацией — это позволит ближе подойти к решению

проблемы переработки углекислого газа, что приведет к уменьшению экологической нагрузки за счет “переработки” парниковых газов и получению экологически чистых ценных продуктов, таких как метанол, эфиры и синтетические масла [17, 18].

Среди многочисленных подходов к использованию диоксида углерода в качестве C1-строительного блока, его электрокаталитическое восстановление представляет собой наиболее перспективный подход, поскольку позволяет получать такие продукты как CO (2e-), HCHO (4e-), CH_3OH (6e-) и CH_4 (8e-). Однако, высокое значение потенциала восстановления CO_2 ($E^0 = -1.97 \text{ В}$, $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$), а также низкая скорость его восстановления с неконтролируемой и низкой селективностью делает методы прямого электрохимического восстановления непригодными. Разработка эффективных каталитических систем способных к работе при низких значениях потенциала с высокой селективностью и скоростью является ключевой задачей для будущих электрохимических конверсионных технологий переработки CO_2 . Проблемы, связанные с получением электрокатализаторов, включают сложность про-

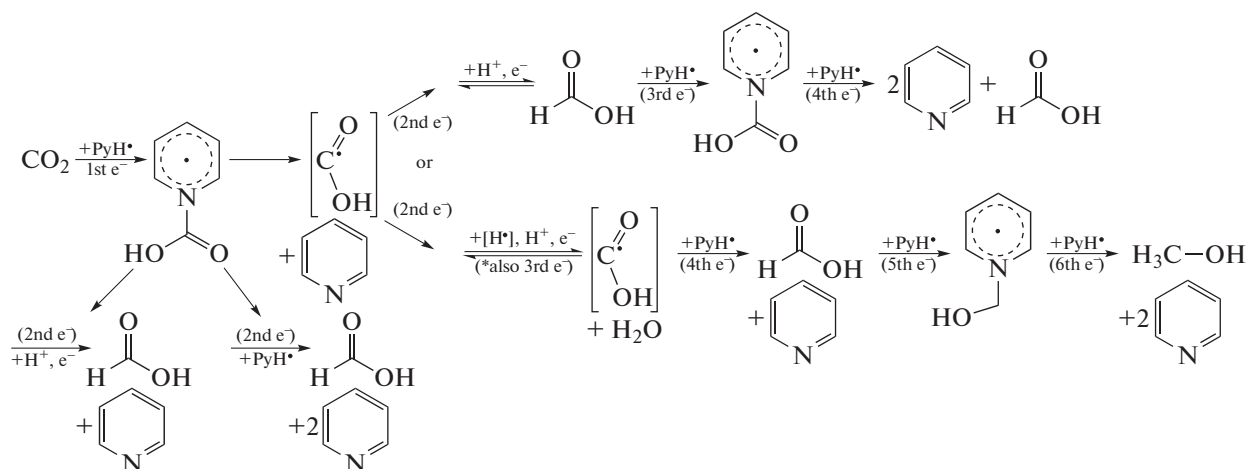


Рис. 1. Общая схема для катализируемого пиридином восстановления CO_2 до CO , муравьиной кислоты, формальдегида и метанола.

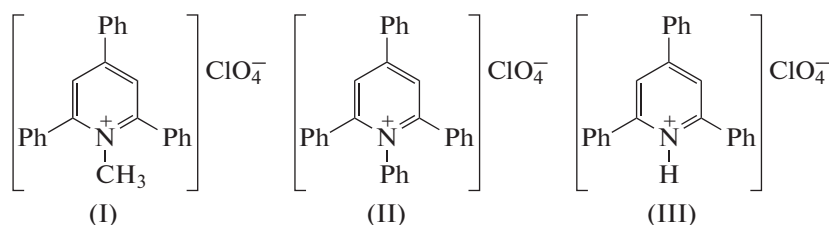


Рис. 2. Перхлораты N-метил- (I) и N-фенил- (II) и N-гидро-2,4,6-трифенилпиридиния (III).

ведения многоэлектронного восстановления для получения конечного продукта, относительную инертность молекулы углекислого газа, а также пока недостаточное понимание принципов молекулярного дизайна таких катализаторов. Как показано ранее, электрокаталитические системы на основе пиридина (Py) способны катализировать электрохимическое восстановление диоксида углерода до различных продуктов (рис. 1) [19].

Ключевой стадией всех процессов является образование пиридинового радикала, получаемого при электрохимическом восстановлении пиридинового катиона, который в последствии передает электрон молекуле CO_2 через стадию образования карбаматного фрагмента (N-COO), который в зависимости от условий восстанавливается до различных продуктов.

Как показано ранее, “молекулярные платформы” на основе акридина и пиридина одинаково эффективно катализировали процесс электрохимического получения водорода [20–27]. Знание механизма протекающей реакции, в совокупности с общим пониманием дизайна катализаторов для данного процесса, позволит создать условия при которых возможно реализовывать электрокаталитическое восстановление CO_2 в зависимости

от варьирования его параметров. Одними из таких параметров являются значения потенциала и pK используемых кислот. Как показано ранее, потенциал электрокаталитического процесса можно регулировать заместителем у атома азота. В представленной статье впервые оценено влияние природы заместителя у атома азота и pK используемых кислот на эффективность протекания электрокаталитического процесса восстановления CO_2 . В качестве катализаторов нами исследовались “молекулярные платформы” на основе N-замещенных солей 2,4,6-трифенилпиридина — перхлораты N-гидро-, N-метил- и N-фенил-2,4,6-трифенилпиридиния (рис. 2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение электрокаталитического восстановления углекислого газа в присутствии солей пиридина проводили с использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА). Электрохимические измерения проводились в специальной трехэлектродной ячейке (20 мл) с помощью цифрового потенциостата-гальваностата GAMRY REFERENCE 3000 (Канада), подключенного к персональному компьютеру. Вольтамперограм-

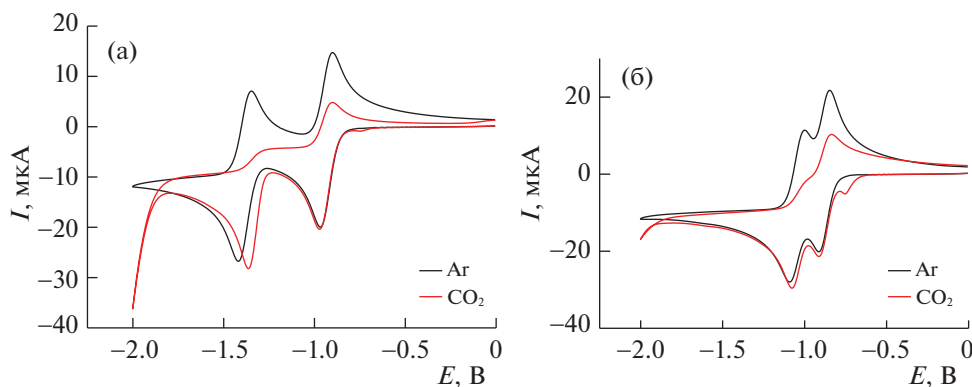


Рис. 3. Вольтамперограммы соединений I (а) и II (б) в атмосфере аргона и CO₂ (СУ, 100 мВ/с, CH₃CN, 0.1 М Bu₄NBF₄, Ag/AgCl/KCl_{aq}).

мы регистрировали в растворе ацетонитрила (0.1 М раствор (*n*-C₄H₉)₄N)BF₄ использовался как фоновый электролит) при 25°C. Концентрация катализаторов - перхлоратов N-гидро-, N-метил- и N-фенил-2,4,6-трифенилпиридиния — во всех случаях составляла 1×10^{-3} М. В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглеродный электрод (СУ) ($S = 0.0314$ см²); вспомогательный электрод — платиновый электрод; электрод сравнения — стандартный хлоридсеребряный электрод ($E_0 = 0.33$ В (CH₃CN), Fc/Fc⁺). Рабочий электрод очищали ацетоном после каждого измерения, трехэлектродная ячейка также промывалась дистиллированной водой и ацетоном. Все растворы были предварительно деаэрированы аргоном. Вольтамперные кривые регистрировались при пропускании через раствор углекислого газа.

Качественный и количественный анализ газовой смеси проводили при помощи газового хроматографа Кристалл 2000М. Была использована колонка из нержавеющей стали длиной 30 м с внутренним диаметром 250 мкм при 120°C для детектора и при 80°C для печи. В качестве газа-носителя использовался аргон со скоростью потока 40 мл/мин.

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C растворов соединений в DMSO-d₆ записаны на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (JEOL Ltd., Япония) (400 и 100 МГц соответственно), внутренний стандарт — остаточные сигналы DMSO-d₆ (2.50 м.д. для ядер ¹H, 39.50 м.д. для ядер ¹³C).

Перхлораты N-метил- (I) и N-фенил- (II) и N-гидро-2,4,6-трифенилпиридиния (III) получали по известным методикам [28], температуры плавления и спектральные характеристики совпадают с литературными данными.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электрохимические свойства были изучены методом циклической вольтамперометрии. Все наблюдаемые на вольтамперограммах волны соответствуют процессам с диффузионным ограничением тока.

В катодной области перхлоратов N-метил- и N-фенил-2,4,6-трифенилпиридиния наблюдаются одноэлектронные, обратимые волны при потенциалах $E_1 = -0.93/0.87$ В (первое значение соответствует потенциалу “прямой” волны, второе значение — потенциалу обратной волны, волны на “обратном” скане)) В, $E_2 = -(1.4/1.33)$ В для соединения I и $E_1 = -(0.89/0.83)$ В, $E_2 = -(1.1/0.97)$ В для соединения II, соответствующие последовательному восстановлению катион—радикал—анион (рис. 3).

Интересно отметить, что насыщение углекислым газом ацетонитрильных растворов как соединения I, так и соединения II приводит к изменению вольтамперограмм. Основные изменения связаны только со второй волной восстановления при потенциалах $E_2 = -1.4$ В и $E_2 = -1.1$ В: слабо изменяется значение тока, происходит незначительный анодный сдвиг и пропадает обратимость. Описанные изменения однозначно указывают на взаимодействие углекислого газа с анионами, образующихся при восстановлении радикалов. Однако, на основе данных ЦВА невозможно определить продукт, который образуется при взаимодействии сгенерированных анионов и CO₂, так как, взаимодействие углекислого газа с анионами может протекать как по *орто*-, так и по *пара*-положению. Для определения природы образующегося аниона был проведен препаративный электролиз насыщенных углекислым газом ацетонитрильных растворов соединений I и II.

Исследование реакционных смесей после часового препаративного электролиза насыщенных углекислым газом ацетонитрильных растворов соединений I и II (10^{-6} моль) при $E = -0.9$ В, с ис-

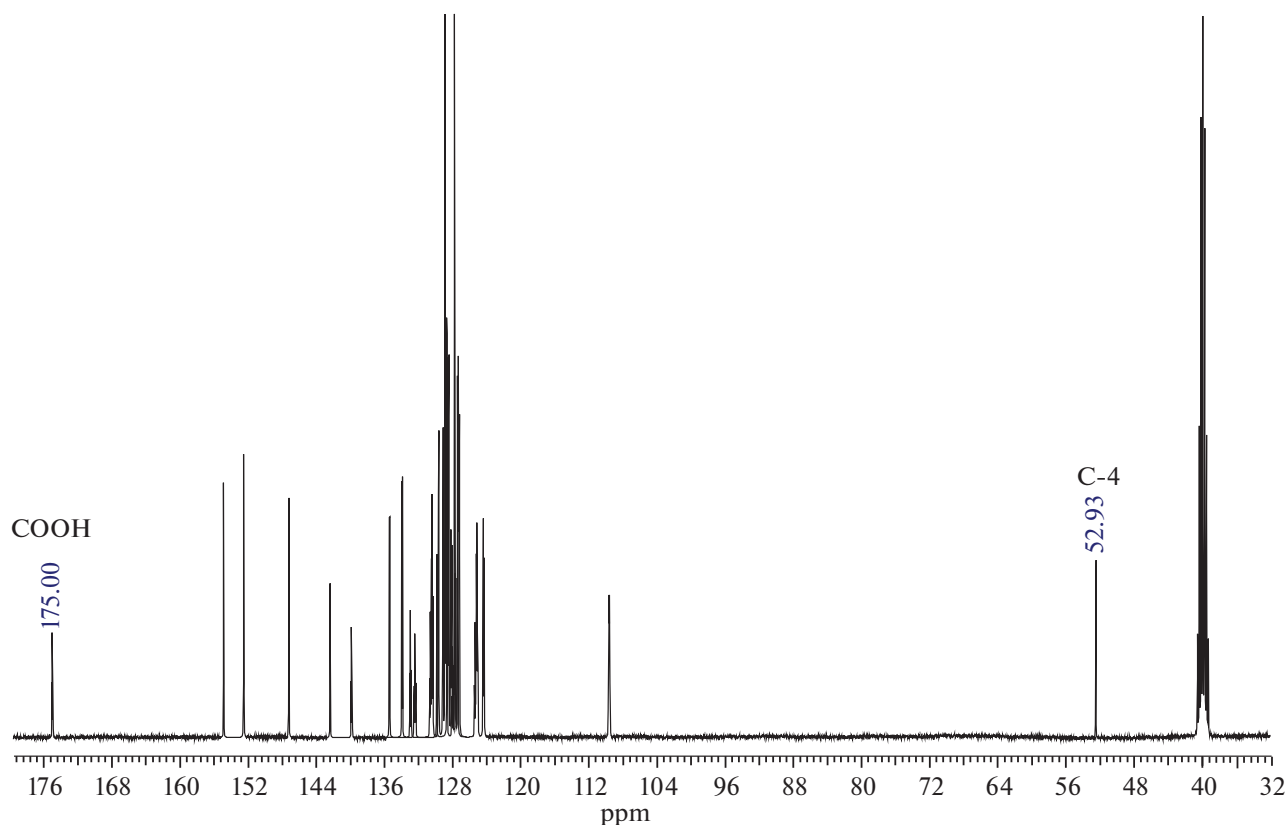
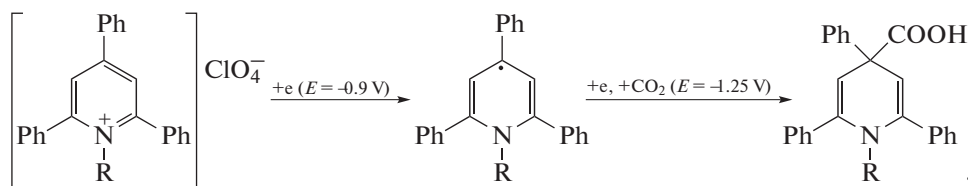


Рис. 4. Спектр ЯМР ^{13}C реакционной смеси I после часового preparative электролиза.

пользованием ЯМР ^{13}C спектроскопии, показали наличие в спектрах кроме сигналов ароматических атомов углерода также сигналы в области ~175 м.д. и ~53 м.д. (рис. 4), которые можно отнести углероду карбоксильной группы и атому C-4 1,4-дигидропиридинового фрагмента.

Таким образом, можно предположить, что в процессе электрохимического восстановления и карбоксилирования из соединений I и II образуются соответственно 1,2,4,6-тетрафенил-1,4-дигидропиридин-4- и 1-метил-2,4,6-тетрафенил-1,4-дигидропиридин-4-карбоновые кислоты:



Как показано выше, основным “тонким” параметром, который влияет на эффективность процесса восстановления CO_2 , является кислотность среды, а для апротонных растворителей — pK используемых кислот. Для выявления влияния природы кислоты на эффективность процесса восстановления углекислого газа, были изучены следующие кислоты: хлорная ($\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{CN}) \text{HClO}_4 = 2.1$, метансульфоновая ($\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{CN}) \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} = 8.7$, трифторуксусная ($\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{CN}) \text{CF}_3\text{COOH} = 10.6$ и уксусная ($\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{CN}) \text{CH}_3\text{COOH} = 22.3$).

Добавление эквивалентного количества хлорной кислоты к 1×10^{-3} М раствору соединения I приводит к увеличению тока в первом пике восстановления и к незначительному смещению потенциалов в катодную область, однако для потенциалов вторых волн смещение в анодную область более значительное. Насыщение раствора CO_2 не приводит к видимым изменениям картины ЦВА. Увеличение концентрации кислоты в насыщенном CO_2 растворе приводит лишь к увеличению тока электрокаталитического процесса связанного с образованием молекулярного водорода (рис. 5).

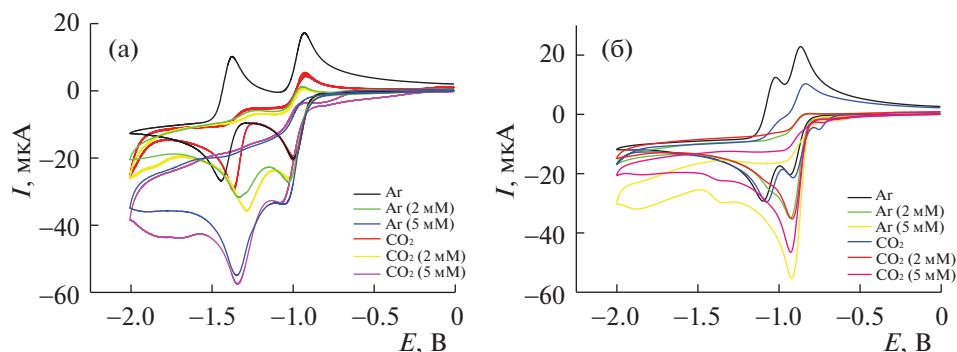


Рис. 5. Вольтамперограммы соединений I (а) и II (б) в присутствии хлорной кислоты (СУ, 100 мВ/с, CH₃CN, 0.1 М Bu₄NBF₄, Ag/AgCl/KCl_{aq}).

Проведение препаративного электролиза ацетонитрильного раствора соединения I в присутствии 0.1 М хлорной кислоты, при потенциале равном $E = -1.35$ В с газово-хроматографическим детектированием, показало присутствие в смеси лишь молекулярного водорода. При этом фарадеевский выход составил 80%, а количество электричества составило 15°С.

Аналогичная ситуация наблюдается для всех используемых в ходе эксперимента кислот. Таким образом, можно заключить, что заместители у атома азота в 2,4,6-трифенилпиридине (метил и фенил) не позволяют реализовать процесс электрокаталитического восстановления CO₂, вероятнее всего, вследствие невозможности координации CO₂ по атому азота. Как показано ранее, гидроридопиридиниевый радикал является ключевым интермедиатом процесса электровосстановления CO₂, поэтому нами был синтезирован N-гидро-2,4,6-трифенилпиридиний перхлорат, и были изучены его электрокаталитические свойства.

Исходя из вольтамперограммы (рис. 6) можно отметить, что данный катализатор редокс-активен, на вольтамперограмме наблюдается три катодных пика при потенциалах: $E = -0.98$, -1.79 , -1.93 В соответственно. Интересно отметить, что значение потенциала третьей волны восстановления соответствует потенциалу восстановления незамещенного 2,4,6-трифенилпиридина. Вероятнее всего образующийся на первой волне восстановления радикал претерпевает диспропорционирование с образованием молекулярного водорода и 2,4,6-трифенилпиридина, что подтверждается данными газохроматографического анализа. Пропускание CO₂ никак не влияет на каталитическую активность.

После добавления хлорной кислоты видно, что происходит увеличение значения тока при первом потенциале $E = -0.98$ В (рис. 7). Интересно отметить тот факт, что при насыщении раствора CO₂ каталитический ток значительно, по срав-

нению со значением тока в среде аргона, увеличивается — примерно на 50%. Кроме того, отмечается анодный сдвиг потенциала, что может однозначно указывать на протекание электрокаталитического процесса восстановления CO₂. Проведение препаративного электролиза при потенциале $E = -0.9$ В с одновременным детектированием образующихся продуктов газохроматографическим анализом, показало образование монооксида углерода.

Затем, были использованы кислоты с большими значениями pK_a — метансульфоновая (pK_a (CH₃CN) = 8.7), трифторуксусная (pK_a (CH₃CN) = 10.6) и уксусная (pK_a (CH₃CN) = 22.3).

При добавлении метансульфоновой кислоты в насыщенный CO₂ раствор наблюдается увеличение значения тока первого пика, причем максимальное значение тока равно таковому при использовании хлорной кислоты (рис. 8). Следует отметить, что добавление более слабой кислоты оказывает влияние на отношение каталитического тока в среде аргона и в среде углекислого газа — видно, что насыщение CO₂ раствора с максимальной концентрацией кислоты (5 мМ) способствует увеличению тока лишь на 15%.

После добавления трифторуксусной кислоты, следует отметить, что значение потенциала пика остается таким же как у исходной соли — $E_p^c = -0.98$ В, причем с ростом концентрации кислоты ток соответственно увеличивается (рис. 9). В таком случае, насыщение раствора углекислым газом приводит к уменьшению значений тока.

Прибавление самой слабой уксусной кислоты, показывает, что значение потенциала пика остается таким же, как у исходного соединения — $E_p^c = -0.98$ В, причем с ростом концентрации кислоты в системе ток увеличивается незначительно (рис. 10).

После, для каждой отдельной системы был проведен одночасовой препаративный электро-

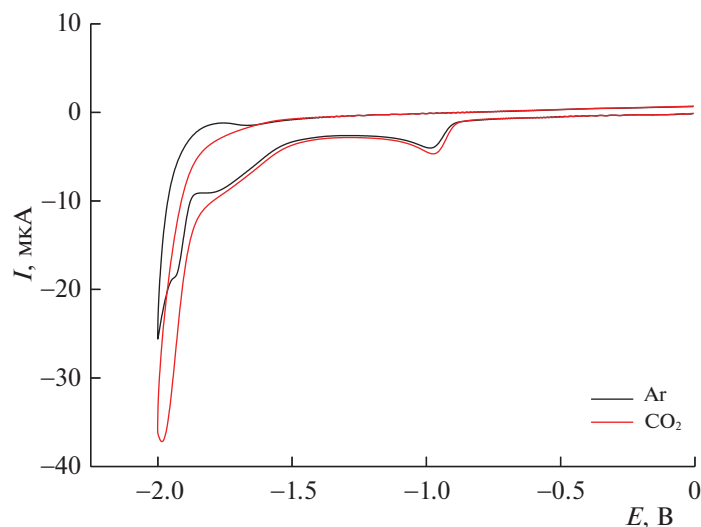


Рис. 6. Вольтамперограмма соединения III в среде аргона и CO_2 (СУ, 100 мВ/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}}$).

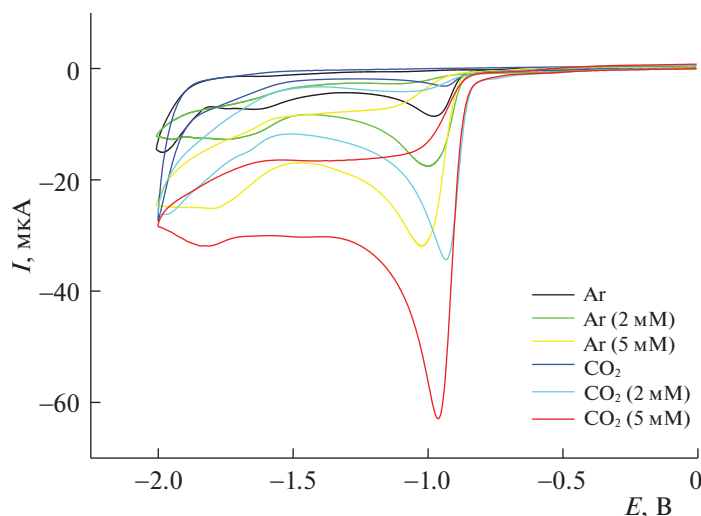


Рис. 7. Вольтамперограмма соединения III в присутствии хлорной кислоты (СУ, 100 мВ/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}}$).

лиз с последующим газохроматографическим анализом газовой смеси. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

По результатам газохроматографического анализа газовой смеси видно, что в случаях всех кислот (таблица 1) обнаруживается смесь моле-

кулярного водорода и монооксида углерода; количество электричества составило 11.744, 0.598 и 0.132 Кл соответственно. Отметим, что наибольший выход продукта восстановления CO_2 отмечается в случае использования хлорной кислоты.

Таблица 1. Значения TON , TOF количества водорода и монооксида углерода, образующихся в ходе каталитической реакции в присутствии N-гидро-2,4,6-трифенилпиридиния перхлората и различных кислот, по результатам одночасового препаративного электролиза

Кислота	$E_{1/2}$, В	$[\text{H}_2]$, моль	TON	TOF , с^{-1}	$[\text{CO}]$, моль	TON	TOF , с^{-1}
HClO_4	0.98	9.36×10^{-5}	93.6	0.026	2.81×10^{-5}	28.1	7.81×10^{-3}
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	0.98	4.91×10^{-6}	4.91	0.0014	1.28×10^{-6}	1.28	3.56×10^{-4}
CF_3COOH	0.98	1.13×10^{-6}	1.13	3.14×10^{-5}	2.37×10^{-7}	0.24	6.59×10^{-5}

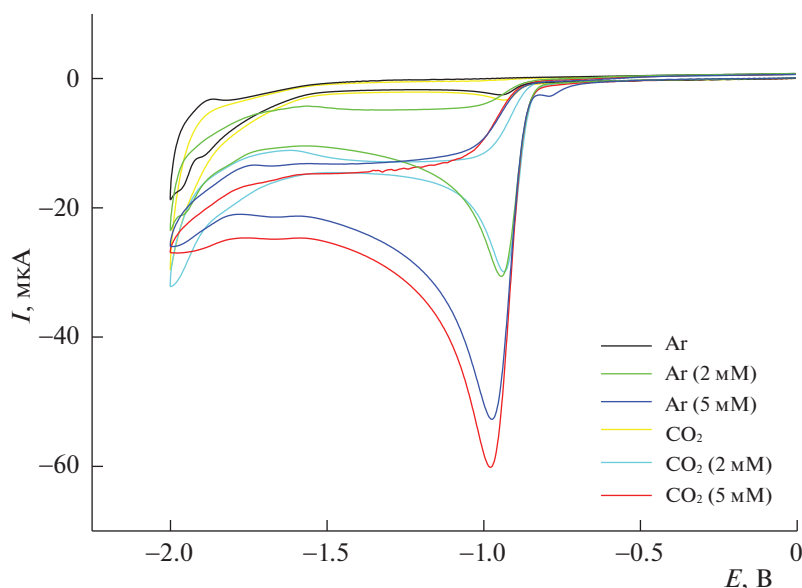


Рис. 8. Вольтамперограмма соединения III в присутствии метансульфоновой кислоты (СУ, 100 мВ/с, CH₃CN, 0.1 М Bu₄NBF₄, Ag/AgCl/KCl_{aq}).

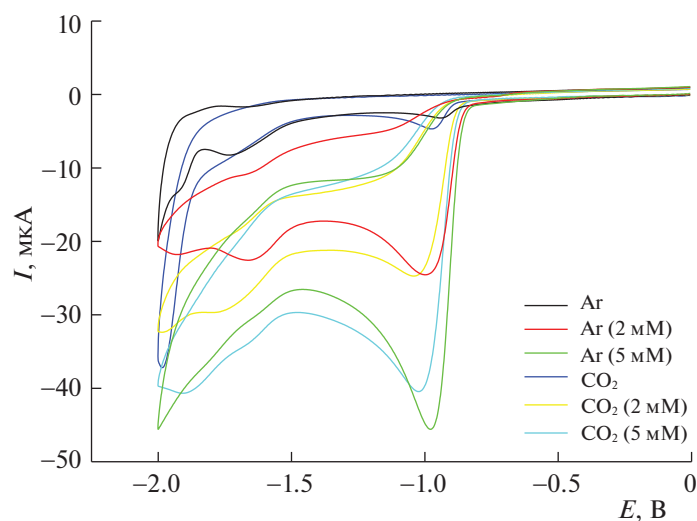


Рис. 9. Вольтамперограмма соединения III в присутствии трифторуксусной кислоты (СУ, 100 мВ/с, CH₃CN, 0.1 М Bu₄NBF₄, Ag/AgCl/KCl_{aq}).

Как следует из данных таблицы 1, рК используемой кислоты оказывает очень серьезное влияние на эффективность протекающего процесса. Причем с уменьшением значений рК количество образовавшегося СО увеличивается. На наш взгляд, причина этого следующая: чем сильнее кислота, тем значительно смещается равновесие реакции протонирования молекулы CO₂. Образующийся при этом катион может легко восстанавливаться катализатором (если в системе находится только кислота и CO₂ без катализатора, то при данном потенциале продуктов электрохими-

ческого восстановления не обнаруживается) по межмолекулярному механизму с образованием радикала, который под действием кислоты отщепляет воду и вновь восстанавливается до молекулы СО.

Таким образом, был изучен процесс электровосстановления CO₂ в присутствии N-замещенных солей пиридина, в результате чего было выявлено, что электронные эффекты заместителей оказывают влияние на ход реакции — введение метильного и фенильного заместителя приводит к невозможности реализации данной реакции.

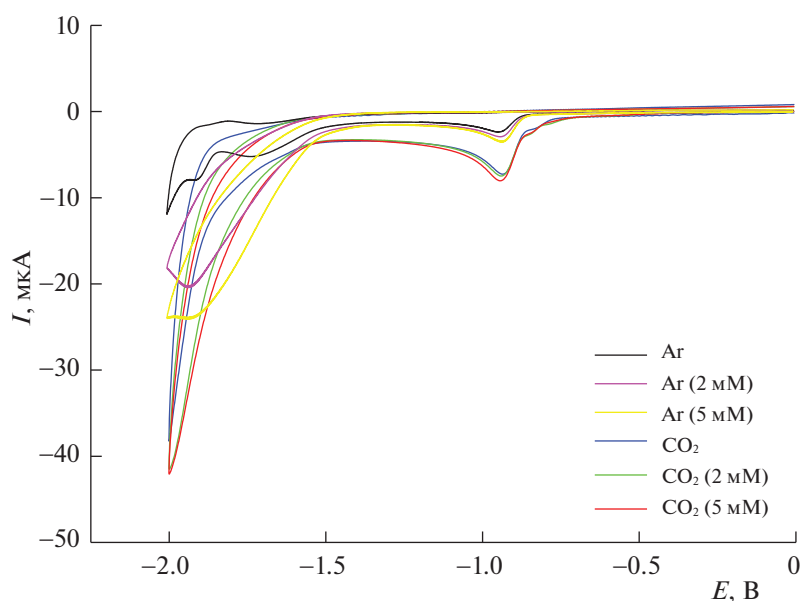


Рис. 10. Вольтамперограмма соединения III в присутствии уксусной кислоты (СУ, 100 мВ/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}}$).

Тем не менее, введение водорода в качестве заместителя способствует восстановлению CO_2 до CO за счет диспропорционирования образующегося интермедиата. Количественный анализ газовой смеси, полученной после проведения одночасового препаративного электролиза, показал присутствие смеси H_2 и CO , причем количество образующегося монооксида углерода зависит от силы используемой кислоты — чем выше значение показателя кислотности, тем большее количество продукта образуется.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 121111000064-5) в рамках государственного задания Мордовского государственного национального исследовательского университета им. Н.П. Огарева (создание новых молодежных лабораторий).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu J.-L., Wang X., Li X.-S. *et al.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2020. V. 53. № 25. P. 253001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab7c04>
2. Jenkinson D.S., Adams D.E., Wild A. // *Nature*. 1991. V. 351. № 6324. P. 304. <https://doi.org/10.1038/351304a0>
3. Weimer T., Schaber K., Specht M. *et al.* // *Energy Conversion and Management*. 1996. V. 37. № 6–8. P. 1351. [https://doi.org/10.1016/0196-8904\(95\)00345-2](https://doi.org/10.1016/0196-8904(95)00345-2)
4. Ren S., Joulié D., Salvatore D. // *Science*. 2019. V. 365. № 6451. P. 367. <https://doi.org/10.1126/science.aax4608>
5. Jin S., Hao Z., Zhang K. // *Angewandte Chemie*. 2021. V. 133. № 38. P. 20795. <https://doi.org/10.1002/ange.202101818>
6. Nielsen D.U., Hu X.-M. // *Nat. Catal.* 2018. V. 1. № 4. P. 244. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0051-3>
7. Hori Y., Wakebe H., Tsukamoto T. *et al.* // *Electrochimica Acta*. 1994. № 39. № 11–12. P. 1833. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85172-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85172-7)
8. Gao X., Liang J., Wu L. *et al.* // *Catalysts*. 2022. V. 12. № 1. P. 66. <https://doi.org/10.3390/catal12010066>
9. Frontera P., Macario A., Ferraro M. *et al.* // *Catalysts*. 2017. V. 7. № 12. P. 59. <https://doi.org/10.3390/catal7020059>
10. Mikhail M., Wang B., Jalain R. *et al.* // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2019. V. 126. № 2. P. 629–643. <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1508-8>
11. Zhu D.D., Liu J.L., Qiao S.Z. // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. № 18. P. 3423. <https://doi.org/10.1002/adma.201504766>
12. Alberico E., Nielsen M. // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. № 31. P. 6714. <https://doi.org/10.1039/C4CC09471A>
13. Dong K., Razaq R., Hu Y. // *Top Curr. Chem. (Z)*. 2017. V. 375. № 2. P. 23. <https://doi.org/10.1007/s41061-017-0107-x>
14. Boutin E., Robert M. // *Trends in Chemistry*. 2021. V. 3. № 5. P. 359. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2021.02.003>

15. *Qiao J., Liu Y., Hong F.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 2. P. 631.
<https://doi.org/10.1039/C3CS60323G>
16. *Zheng Y., Vasileff A., Zhou X. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. № 19. P. 7646.
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b02124>
17. *Lim R.J., Xie M., Sk M.A. et al.* // Catalysis Today. 2014. V. 233. P. 169.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.037>
18. *Specht M.* // International Journal of Hydrogen Energy. 1998. V. 23. № 5. P. 387.
[https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(97\)00077-3](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(97)00077-3)
19. *Barton Cole E., Lakkaraju P.S., Rampulla D.M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 33. P. 11539.
<https://doi.org/10.1021/ja1023496>
20. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Pryanichnikova M.K., et al.* // J. Phys. Org. Chem. 2019. V. 32. № 5. e3930.
<https://doi.org/10.1002/poc.3930>
21. *Dolganov A.V., Muryumin E.E., Chernyaeva O.Y. et al.* // Materials Chemistry and Physics. 2019. V. 224. P. 148.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.006>
22. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Tsebulaeva Y.V. et al.* // Int. J. Electrochem. Sci. 2016. P. 9559.
<https://doi.org/10.20964/2016.11.24>
23. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Yurova V.Yu. et al.* // Intern. J. of Hydrogen Energy 2019. V. 44. № 39. P. 21495.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.067>
24. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Moiseeva D.N. et al.* // Electrochem. Commun., 2016. V. 68. P. 59.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.04.015>
25. *Dolganov A.V., Chernyaeva O.Y., Kostryukov S.G. et al.* // Intern. J. of Hydrogen Energy 2020. V. 45. № 1. P. 501.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.175>
26. *Ganz O.Yu., Klimaeva L.A., Chugunov D.B. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 2022. V. 96 № 5. P. 954.
<https://doi.org/10.1134/S0036024422050120>
27. *Klimaeva L.A., Ganz O.Yu., Chugunov D.B. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 2022. V. 96. № 5. P. 958.
<https://doi.org/10.1134/S0036024422050156>
28. *Urban J., Volke J.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1994. V. 59. № 11. P. 2545.
<https://doi.org/10.1135/cccc19942545>