

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

АННОТАЦИЯ

В настоящее время повышенное внимание уделяется процессам электрохимической, каталитической конверсии возобновляемого водородсодержащего сырья: этанола и метанола, использованию их в качестве топлива в топливных элементах, а также как эффективные экологически безопасные добавки в моторное топливо.

В щелочных растворах по сравнению с кислыми начало процесса анодной конверсии этанола на Pt смещено в электроотрицательную область на 1–1,2 В и напряжение разложения его не превышает 0,4 В, что в 3 раза ниже по сравнению с напряжением разложения воды при комнатной температуре. Установлено, что наиболее эффективными катализаторами анодной конверсии этанола в слабокислых этанольно-сульфатных средах являются RedOx-системы Fe(III)/Fe(II) и гидроксокомплексы Fe(III), Cr(III) со степенью ядерности 2.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее эффективных нетрадиционных путей снижения энергозатрат при электролитическом получении водорода является снижение напряжения электролиза путем анодной деполяризации.

В настоящее время повышенное внимание уделяется процессам электрохимической, каталитической конверсии возобновляемого водородсодержащего сырья: этанола и метанола, использованию их в качестве топлива в топливных элементах, а также как эффективные экологически безопасные добавки в моторное топливо [1–3]. Например, в Бразилии, некоторых европейских странах уже имеются системы распределения этанола на автозаправочных станциях. Экономическая доступность, экологическая безопасность этанола, как одного из основных продуктов гидролизных производств, являются основными аргументами для проведения комплексных исследований по эффективному использованию его в современных энергетических установках.

Особый интерес представляет изучение процесса электрохимической конверсии этанола с получением водорода в присутствии гомогенных катализаторов. В качестве гомогенных катализаторов используются гидроксиды железа, хрома и др., синтезированные в твердом или коллоидном состоянии, каталитическое действие которых в основном зависит от способа синтеза. Плодотворным оказалось использование принципа гомогенного металлокомплексного катализа в приготовлении сложных каталитических композиций [4].

Важной областью применения электрохимического переноса электрона в реакциях с участием комплексов металлов, протекающих с образованием интермедиатов, является электрокатализ. Это направление интенсивно развивается в последние 15 лет и сочетает в себе достоинства металлокомплексного катализа и активации с помощью электрохимического переноса электрона. При проведении реакции на электроде для переноса электрона не требуется дополнительных окислителей или восстановителей и процесс протекает с высокой селективностью. Модификация поверхности электрода с помощью металлокомплексов (или добавление их в раствор в качестве медиаторов) дает возможность проводить электрохимически активируемую реакцию при гораздо меньших перенапряжениях [5, 6].

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1.1. Методика проведения исследований

Исследование кинетики анодной конверсии этанола, катодного выделения водорода проводилось в щелочных (1–7 М NaOH) и кислых (0,1–1 М H₂SO₄) водно-этанольных растворах (0,1–8 М C₂H₅OH), содержащих, в ряде случаев, моно- и полиядерные гидроксокомплексы Fe(III), Cr(III), redox-систему Fe(II)/Fe(III).

В качестве электродных использовались промышленно доступные материалы: стальная сетка марки Х18Н10Т с размерами ячейки 1,5×1,5 мм, графит марки МПГ, никелевая фольга, а также платина. Электрохимические исследования проводились в статических и динамических режимах поляризации. Значения электродных потенциалов приведены относительно нормального водородного электрода.

Исходные растворы железа (III) и хрома (III) готовили соответственно растворением точной навески железа марки «фарм», перекристаллизованной соли хрома (III) марки «хч» в концентрированных серной и азотной кислотах. Рабочие растворы готовили путем смешения определенных аликвот исходных растворов железа (III), хрома (III), этанола (ректификат) и разбавлением их 0,05 моль/л H₂SO₄ до получения электролитов заданной концентрации по металл-иону, сульфат-аниону и этанолу. Добавлением раствора или навески NaOH при интенсивном перемешивании раствор доводили до заданного значения pH. Для определения влияния различных форм гидроксокомплексов Fe(III) и Cr(III) на процесс электролитического разложения этанола па-

параллельно с рабочими растворами по той же методике готовились фоновые растворы с той же концентрацией сульфат-ионов и этанола, но не содержащие металл-ионов. Значения pH фоновых растворов соответствовали кислотности рабочих растворов.

Для исследования процессов гидроксокомплексобразования использовали ряд физико-химических методов – диализ, ультрафильтрацию, центрифугирование, pH-метрию и др. Метод диализа с использованием полупроницаемых целлофановых мембран с диаметром пор 2,5–4,5 нм позволил определить соотношение неионных форм (многоядерных форм металл-иона) и ионных форм (моноядерных форм металл-иона) в растворе.

Метод pH-метрии в сочетании с методами диализа, ультрафильтрации, центрифугирования позволили определить условия нахождения в растворе гидролизованных неионных (многоядерных, коллоидных) форм многозарядных катионов в растворе и установить влияние и участие анионов.

Результаты опытов по диализу получены в виде коэффициентов диализа K_d , вычисленных по формуле:

$$K_d = \frac{[Me]_{\text{внутр}}}{[Me]_{\text{внеш}}}, \quad (1)$$

где $[Me]_{\text{внутр}}$ — концентрация моноядерных форм металл-иона во «внутреннем» растворе, $[Me]_{\text{внеш}}$ — концентрация моноядерных и полиядерных форм металл-иона во «внешнем» растворе.

Полученные значения коэффициентов диализа использовали для определения доли железа (III) и хрома(III), находящегося в полиядерном состоянии в растворе. Расчет производили по формуле:

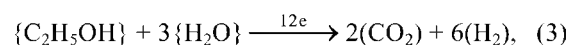
$$\alpha_p = \frac{1 - K_d}{1 + K_d}, \quad (2)$$

где K_d — коэффициент диализа.

1.2. Исследование кинетики анодной конверсии этанола и выделения водорода в сернокислых и щелочных средах

Термодинамическая оценка напряжения разложения этанола для стандартных условий в различных средах, в том числе до промежуточных продуктов (ацетальдегида, уксусной кислоты, этиленгликоля и др.), показывает, что для всех процессов, включая конечные продукты конверсии этанола в водных растворах, его величина не превышала 0,1–0,7 В. Это более чем в 2 раза ниже напряжения разложения воды на водород и кислород. Экспериментальная величина напряжения разложения для этанольно-сульфатных электролитов для электродной пары нанопленочный платино-титановый электрод — анод, сталь X18H10T — катод, по сравнению с расчетной выше на 0,25–0,3 В.

Термодинамические характеристики для суммарной реакции конверсии этанола представлены ниже:



$\Delta H^\circ = -347,95$ кДж/моль; $\Delta S^\circ = -839,1$ Дж/К; $\Delta E^\circ = 0,085$ В, где ΔH° — тепловой эффект реакции; ΔS° — изменение энтропии; ΔE° — напряжение разложения.

С точки зрения термодинамических, экологических характеристик использование этанола в топливных элементах более эффективно по сравнению с метанолом. Удельная энергия для этанола — ~8 кВт·ч/кг, для метанола — ~6,1 кВт·ч/кг [3]. Таким образом, эффективность электрохимической конверсии этанола и использование его как анодного деполяризатора определяется кинетическими факторами.

Вольтамперометрическими исследованиями установлено (рис. 1), что на платиновом электроде в сернокислом водно-этанольном электролите при прямой развертке потенциала увеличение анодного тока при потенциалах положительнее 0,8 В обусловлено окислением этанола до CO_2 , и далее возрастание скорости анодного процесса связано с образованием ацетальдегида и выделением кислорода, что согласуется с данными работы [7].

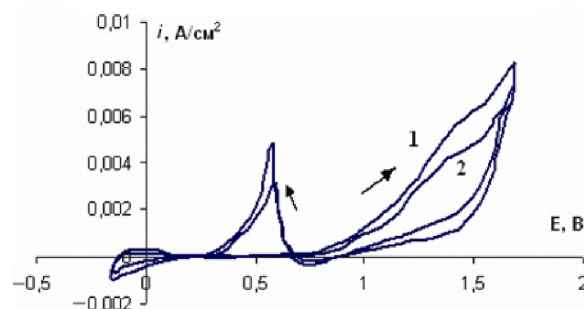
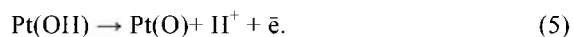
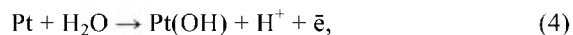
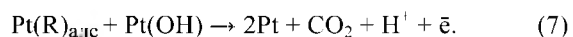
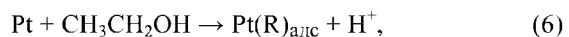


Рис. 1. Потенциодинамические iE -кривые для Pt электрода в 1 М H_2SO_4 , 1 М C_2H_5OH , $t = 18^\circ C$, v , В/с: 1 — 0,2; 2 — 0,1

Известно, что образование монослоя оксидов платины в сернокислых электролитах происходит при потенциале 0,7 В и продолжается до 1,4 В [7]:

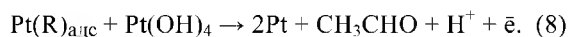


Наиболее вероятно, что при прямой развертке потенциала происходит диссоциативная адсорбция этанола на поверхности платины и окисление с участием $Pt(OH)$ (4):



По мере того, как поверхность платины полностью покрывается слоем OH , т.е. создается барьер для адсорбции этанола, происходит образование $Pt(OH)_2$, и скорость конверсии спирта снижается. При дальнейшей поляризации с появлением $Pt(OH)_4$

анодное окисление этанола приводит к образованию ацетальдегида [7]:



При потенциалах положительнее 1,4–1,5 В существенную роль играют адсорбция сульфат-ионов, диффузионные ограничения по этанолу, и активизируется процесс выделения кислорода.

При обратной развертке потенциала окисление этанола происходит до тех пор, пока на поверхности платинового электрода присутствует Pt(OH)_4 . Установлено, что Pt(OH)_2 не является катализатором электроокисления спирта [7]. При достижении потенциалов существования электрокаталитически активного поверхностного соединения Pt(OH) реакция окисления этанола возобновляется (7), о чем свидетельствуют максимум анодного тока в области потенциалов 0,6 – 0,5 В (см. рис. 1). Вышеописанные предположения основаны на бифункциональном механизме окисления этанола, т.е. адсорбции этанола на платине и последующем его окислении с участием соединений $\text{Pt(OH)}_{\text{адс}}$ и Pt(IV) .

В соответствии с данными работы [3] окисление этанола в щелочном электролите на RuNi-катализаторе протекает также по бифункциональному механизму с образованием уксусной кислоты (ацетата) и CO_2 . При потенциале 0,23 В в основном образуется CO_2 [3]. Наиболее вероятно такая закономерность характерна и для платинового электрода в щелочном этанольном электролите. Область максимальных анодных токов конверсии этанола соответствует потенциалам $-0,6 \div +0,2$ В (рис. 2).

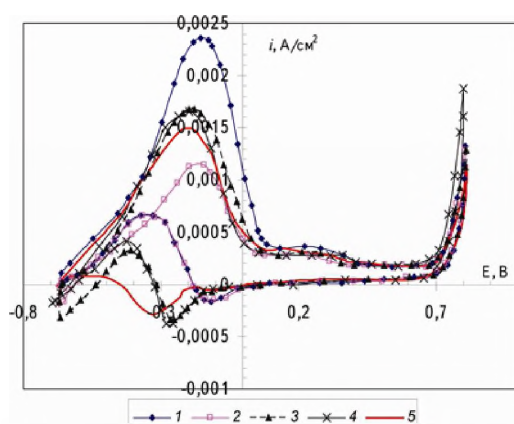


Рис. 2. ЦВА i - E -кривые для анодноокисленного платинового электрода, 7 М NaOH + 1 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $t = 18^\circ\text{C}$, $v = 0,05$ В/с: 1 — предварительная выдержка в 7 М NaOH + 1 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 2 — при циклировании; 3 — окисление при +1,0 В в 7 М NaOH; 4 — окисление при +1,0 В в 7 М NaOH + 1 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 5 — окисление при +2,2 В в 1 М H_2SO_4

С целью образования поверхностных соединений проведена предварительная анодная обработка платинового электрода в течение 20 мин в кислых и щелочных электролитах при различных анодных потенциалах, которая привела к некоторому снижению максимумов анодных токов конверсии этанола в щелочном растворе (рис. 2). Для обработанного и необработанного платинового электрода при мно-

гократном циклировании максимумы анодных токов уменьшаются и совпадают. Вероятно, образовавшиеся поверхностные кислородные соединения платины различной стехиометрии в этом случае препятствуют адсорбции этанола. При обратной развертке потенциала максимумам токов окисления этанола преимущественно до CO_2 соответствуют более электроотрицательные потенциалы на $\sim 0,2$ В.

В щелочном концентрированном растворе этанола увеличение температуры электролиза до 40°C приводит к возрастанию максимумов анодного тока конверсии спирта на платиновом электроде в 3 – 4 раза. Величины эффективных энергий активации анодного процесса в щелочных растворах этанола, составили: для никелевого электрода 45,5 – 21,4 кДж/моль в интервале потенциалов 0,7 – 1,1 В, для стали X18H10T 35,1 – 14,3 кДж/моль при 0,8 – 1,2 В и для графитового электрода 95,6 – 37,4 кДж/моль при 0,8 – 1,5 В. Значения энергий активации, а также уменьшение их с ростом поляризации свидетельствуют о замедленности кинетической стадии.

Порядки реакции анодной конверсии этанола для никелевого электрода составили 0,5 – 0,2, для графита — 0,6 – 0,4 в области потенциалов 0,8 – 1,0 В. Снижение порядков реакции с увеличением потенциала для исследуемых электродов в щелочных растворах свидетельствует об изменении механизма. Анодный процесс может включать медленную стадию, молекулярность которой равна установленному общему порядку. Величины порядков реакции меньше 1 указывают на участие в анодном процессе промежуточных продуктов.

Перенапряжение выделения водорода на платиновом электроде в щелочных этанольных электролитах с увеличением концентрации NaOH снижается на 0,5 – 0,7 В при комнатной температуре.

В щелочном электролите в присутствии этанола для графитового электрода характерны значительно более высокие анодные токи (рис. 3). Причем в щелочных электролитах анодные токи в докислородной области в присутствии этанола в 4 раза выше, чем в сернокислом.

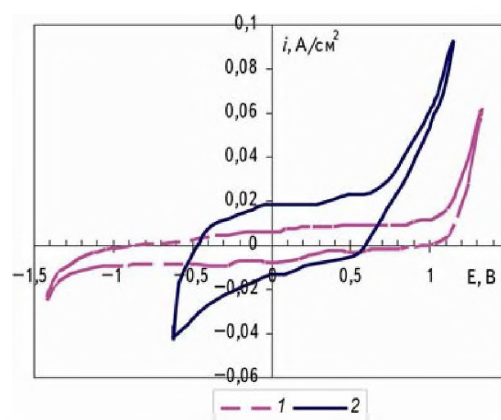


Рис. 3. Потенциодинамические циклические i - E -кривые для графитового электрода; $t = 18^\circ\text{C}$, $v = 0,1$ В/с: 1 — 1 М NaOH; 2 — 1 М NaOH в этаноле

Анодная конверсия этанола на никелевом электроде происходит с участием электрохимически генерируемого соединения NiOOH . В результате реакции с NiOOH происходит дегидрогенизация этанола с образованием промежуточного продукта-интермедиата [8]. Наиболее вероятным продуктом анодной конверсии этанола на никелевом электроде являются CO_2 , CH_3COOH [8].

На никелевом электроде в щелочном растворе этанола (рис. 4) анодные токи появляются при более положительных потенциалах, по сравнению с водным щелочным электролитом. В присутствии этанола на кривой нет характерных пиков растворения никеля.

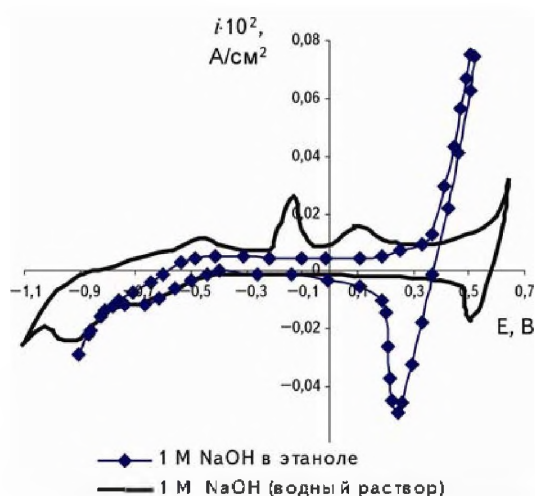


Рис. 4. Потенциодинамические циклические iE -кривые для никелевого электрода: $t = 18^\circ\text{C}$, $v = 0,1 \text{ В/с}$

При потенциалах $0,35 - 0,4 \text{ В}$, соответствующих образованию NiOOH , происходит резкое возрастание анодного тока, что свидетельствует об интенсивном окислении этанола (рис. 4). На iE -кривой для этанолсодержащего электролита (рис. 4) отсутствуют максимумы тока образования ацетальдегида, т.е. основными продуктами конверсии этанола являются CO_2 и CH_3COOH . Лимитирующей стадией в этом случае может являться адсорбция промежуточных продуктов-интермедиатов, а также окисление $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до NiOOH .

Таким образом, в щелочных растворах по сравнению с кислыми начало процесса анодной конверсии этанола смещено в электроотрицательную область на $1 - 1,2 \text{ В}$ и напряжение разложения его не превышает $0,4 \text{ В}$, что в 3 раза ниже по сравнению с напряжением разложения воды при комнатной температуре.

Некоторые закономерности влияния металл-ионов на процесс анодной конверсии этанола и дилиза этанольно-сульфатных водных электролитов через целлофановую мембрану от pH представлены на рис. 5, 6.

Увеличение токов конверсии этанола в присутствии металл-ионов наблюдается, начиная с тех значений pH электролита, при которых происходит образование полиядерных гидроксокомплексов же-

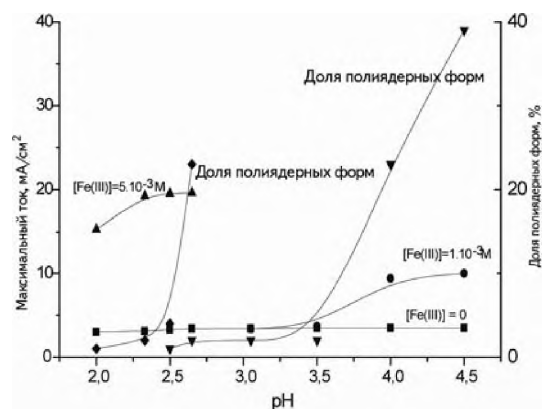


Рис. 5. Зависимость величины тока конверсии этанола и доли полиядерных форм $\text{Fe}(\text{III})$ от pH раствора

леза в растворе (рис. 5). Возрастание доли полиядерных форм железа в растворе с увеличением pH не сопровождается пропорциональным возрастанием токов конверсии этанола. Следовательно, каталитическими свойствами в реакциях конверсии этанола обладают первичные полиядерные гидроксокомплексы $\text{Fe}(\text{III})$ небольшой степени ядерности.

Наиболее вероятно, что первичные полиядерные гидроксокомплексы $\text{Fe}(\text{III})$ образуют поверхностные комплексы с переносом заряда (ПКПЗ) при адсорбции на поверхности анода этанола, воды, т.е. кислородсодержащих частиц. Образование ПКПЗ в таких средах обусловлено конкурирующей адсорбцией, переносом части заряда неподеленной пары электронов воды, этанола в свободную зону металлических анодов. Глубина этого процесса зависит от потенциала электрода. При малых потенциалах преимущественная ориентация адсорбированных кислородсодержащих молекул атомом кислорода к поверхности электрода должна исчезать, что повлечет за собой разрушение слоя ПКПЗ. Необходимо отметить, что присутствие ПКПЗ в водных, водно-этанольных электролитах увеличивает их протонно-донорную активность.

Ионы $\text{Fe}(\text{III})$ и моноядерные гидроксокомплексы железа практически не влияют на изменение величины токов конверсии, следовательно, маловероятно их каталитическое действие (рис. 5).

Аналогичная зависимость выявлена и в случае хрома (рис. 6), наибольшие токи конверсии этанола наблюдаются в области полиядерного гидролиза $\text{Cr}(\text{III})$. Величина токов конверсии в этом случае значительно меньше по сравнению с присутствием гидроксокомплексов $\text{Fe}(\text{III})$.

Необходимо отметить, что в сульфатно-этанольном электролите при pH 5,56 гидроксокомплексы $\text{Cr}(\text{III})$ преимущественно до 60 % находятся в полиядерной форме. Полученные экспериментальные результаты позволяют определить каталитически активную форму металл-иона.

В настоящее время отсутствуют данные о влиянии восстановителей и окислителей на гидролитическое поведение ионов $\text{Fe}(\text{III})$ в растворах. Восста-

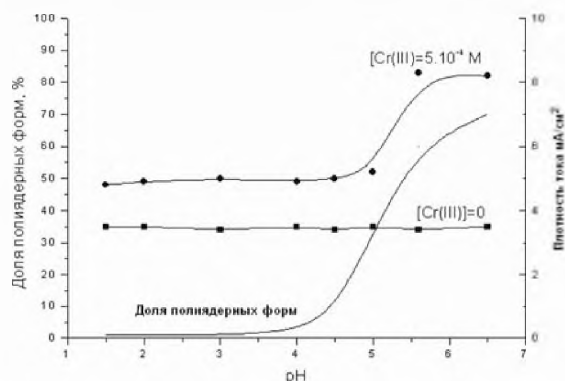


Рис. 6. Зависимость величины тока конверсии этанола от pH раствора

новление Fe(III) до Fe(II) исключает образование полиядерных гидроксокомплексов в растворах. В этой связи представляет интерес исследование влияния восстановителей, окислителей, конкретно RedOx-потенциала, системы на образование полиядерных гидроксокомплексов Fe(III), поскольку металл-ионы могут участвовать как в катодном, так и в анодном процессах.

Кроме того, такие окислители как CrO_4^{2-} , MnO_4^- представляют собой анионные формы и присутствуют в промышленных электролитах электролиза воды. Влияние таких окислителей на способность Fe(III) образовывать полиядерные гидроксоформы представляет интерес для расширения представлений о влиянии природы аниона на каталитическую активность полиядерных гидроксокомплексов металл-ионов в растворах.

При совместном присутствии в составе электролита аниона-комплексобразователя и этанола, процесс гидролиза металл-иона с образованием полиядерных гидроксокомплексов в растворе приобретает весьма сложный характер.

Из экспериментальных результатов следует, что присутствие в этанольно-сульфатных растворах гидроксокомплексов Fe(III), Cr(III) смещает потенциал начала конверсии этанола в электроотрицательную область на 0,1 – 0,2 В. При этом токи конверсии этанола увеличиваются в 2 – 8 раза (рис. 7).

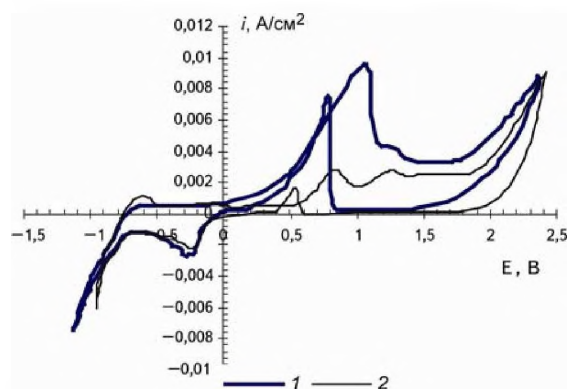


Рис. 7. Потенциодинамические iE-кривые для Pt электрода, $v = 0,05 \text{ В/с}$, $t = 20^\circ\text{C}$: 1 — $0,05 \text{ М H}_2\text{SO}_4$, $3 \text{ М C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $[\text{Fe(III)}] = 0,05 \text{ М}$, $\text{pH} = 4$; 2 — $0,05 \text{ М H}_2\text{SO}_4$, $3 \text{ М C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{pH} = 3,5$

Установлено, что при постоянном содержании сульфат-ионов в водно-этанольном электролите ($[\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $\text{pH} = 2,65 - 3,0$) увеличение концентрации этанола до 1,5 – 2 М приводит к резкому возрастанию скорости электрохимической конверсии. При дальнейшем увеличении содержания этанола в электролите от 2 до 8 М изменение скорости анодного процесса незначительно. Это может свидетельствовать о том, что лимитирующей является кинетическая стадия.

Как следует из зависимости (рис. 8) в области $\text{pH} = 2,85 - 3,05$ существования в электролите полиядерных гидроксокомплексов Fe(III) максимальный ток анодной конверсии этанола возрастает линейно с увеличением содержания спирта.

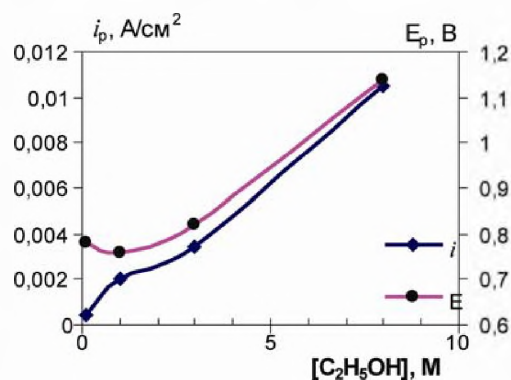


Рис. 8. Зависимости тока и потенциала анодной конверсии этанола от концентрации этанола в присутствии Fe(III), $[\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $\text{pH} = 2,85 - 3,05$, $[\text{Fe(III)}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$

Для низкоконтрированных этанольно-сульфатных электролитов (рис. 9) при увеличении pH, величина максимального тока разложения этанола достигает предельного значения порядка $1,7 \text{ мА/см}^2$. Это указывает на диффузионные ограничения по этанолу. С увеличением pH (рис. 9) перенапряжение анодного процесса снижается на 0,05–0,06 В.

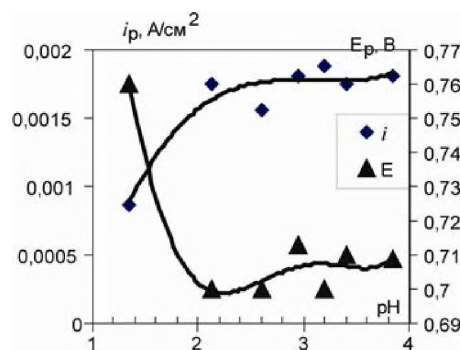


Рис. 9. Зависимости электрокинетических параметров конверсии этанола от pH раствора в низкоконтрированном этанольно-сульфатном электролите, $t = 20^\circ\text{C}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0,1 \text{ М}$

В концентрированном растворе этанола (рис. 10) высокая скорость его конверсии достигается в более широкой области pH даже при низких содержаниях Fe(III). Существенное снижение скорости конверсии происходит в области pH более 3,5. Это соответствует, как отмечалось выше, образованию кол-

лоидных соединений Fe(III), которые, в свою очередь, адсорбируясь, экранируют рабочую поверхность анода.

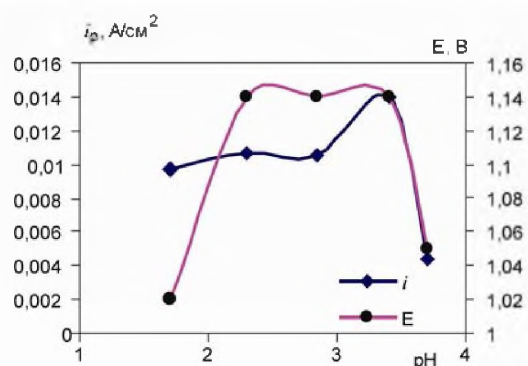


Рис. 10. Электрокинетические параметры конверсии этанола в зависимости от pH при повышенном содержании этанола, $[C_2H_5OH] = 8M$, $[SO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-2} M$, $[Fe(III)] = 1 \cdot 10^{-3} M$

Совместное присутствие в электролите ионов Fe(II) и Fe(III) оказывает наиболее сильное каталитическое воздействие (рис. 11) на анодный процесс конверсии этанола.

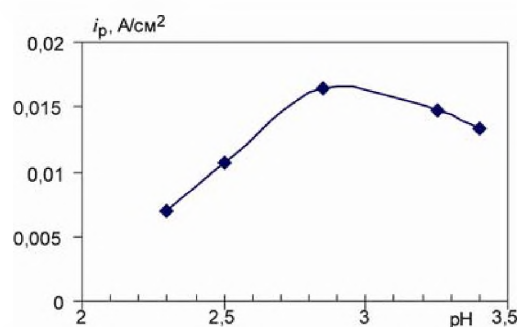


Рис. 11. Зависимость анодной плотности тока конверсии этанола от pH в присутствии Fe(III), Fe(II), $[C_2H_5OH] = 8M$, $[SO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-2} M$, $[Fe(III)] = 1 \cdot 10^{-3} M$, $[Fe(II)] = 1 \cdot 10^{-3} M$

Сравнивая максимальную скорость конверсии этанола при содержании в электролите Fe(III)– $5 \cdot 10^{-3} M$ (см. рис. 5) и скорость конверсии при совместном присутствии в электролите Fe(II) и Fe(III) (рис. 11), видно, что значения анодных плотностей тока конверсии практически совпадают, несмотря на то, что суммарное содержание двух форм железа в последнем случае составляет всего лишь $2 \cdot 10^{-3} M$. Как отмечалось выше, совместное присутствие Fe(II) и Fe(III) исключает образование полиядерных гидроксокомплексов. В связи с этим, можно высказать предположение, что наличие RedOx-системы Fe(II)/Fe(III) ($E^0 = +0,76 V$) в электролите наиболее активно способствует образованию поверхностных комплексов переноса заряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведения комплексных исследований (стационарный и нестационарный электролиз, диализ, ионный обмен, pH-метрия, центрифугирование) установлено, что наиболее эффективными катализаторами анодной конверсии этанола в слабокислых этанольно-сульфатных средах являются RedOx-системы Fe(III)/Fe(II) и гидроксокомплексы Fe(III), Cr(III) со степенью ядерности 2.

Установлено, что присутствие в исследуемых электролитах гидроксокомплексов Fe(III), Cr(III) практически не оказывает влияния на перенапряжение катодного выделения водорода, которое в основном зависит от pH среды.

Для промышленного щелочного электролита (7 M NaOH) с содержанием этанола 1 M общее перенапряжение электродных процессов в сумме снижается на 0,5 – 0,8 В по сравнению с концентрированным раствором этанола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биотанол – сырье для получения компонентов моторных топлив и нефтехимических продуктов / В. Ф. Третьяков, Т. Н. Мастюгина, А. С. Лермонтов, Т. Н. Бурдейная // Катал. в пром-сти. 2006. № 4. С. 12–17.
2. Lamy C., Belgsir E. M., Leger J.-M. Электрокаталитическое окисление алифатических спиртов применительно к топливному элементу с непосредственным превращением спирта // J. Appl. Electrochem. 2001. 31, No 7. P. 799–809.
3. Этанольно-кислородный (воздушный) топливный элемент с катализаторами без платины со щелочным электролитом / Б. Н. Ефремов, М. Р. Тарасевич, З. Р. Каричев, В. А. Богдановская // Труды международного симпозиума по водородной энергетике. М.: Издательство МЭИ. 2005. С. 91–94.
4. Пармон В. Н. Каталитические технологии будущего для возобновляемой и нетрадиционной энергетики // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. № 8. С. 555–565.
5. Медиаторные системы в органической электрохимии / Ю. Г. Будникова, Г. К. Будников // Журн. Общ. химии. 1995. Т. 65. С. 1517–1535.
6. Электрохимическая активация реакций с участием металлоорганических соединений / Т. В. Магдесиева, К. П. Бутин // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 3. С. 255–272.
7. Bibian Hoyos, Javier Gonzales, Carlos Sanches. Estudio de la oxidación electrocatalítica de etanol sobre platina en medio ácido // Dyna. 2002. No 136. P. 31–40.
8. Jae-Woo Kim, Su-Moon Park. Electrochemical Oxidation of Ethanol at Nickel Hydroxide Electrodes in Alkaline Media Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy // Journal of the Korean Electrochemical Society. 2005. 8, No 3. P. 117–124.