

Новые электрокаталитические системы на основе бисорбентов из рисовой шелухи

Серикбаев Б.А., Камысбаев Д.Х.,
Арбуз Г.С.*, Алимбай Д., Арын А.

Казахский национальный университет
им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: zebra-s@mail.ru

В статье рассмотрены результаты синтеза бисорбентов (БС) на основе углерода и аморфного оксида кремния. Приводятся данные исследования сорбционных характеристик новых носителей для получения модифицированных систем в целях их использования в электрокатализе. В качестве сырья для получения носителя SiO_2/C была выбрана рисовая шелуха (РШ). Проведена серия экспериментов по оптимизации параметров карбонизации РШ путем варьирования температуры и времени процесса. Полученный из продуктов термического разложения РШ материал был модифицирован гетерополисоединением $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}_3\text{O}_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\text{H}_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$, предоставленным доктором Лунком Г.И. (Dr. Lunk H.J., Towanda, USA) и доктором Шольцем Ф. (Dr. Scholz F., Greifswald, Germany) и термически восстановлен в токе водорода. Регистрация вольтамперометрических кривых проводилась при $\text{pH} = 6,22$ в фоновом электролите $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ и $\text{pH} = 4,45$ в $0,1 \text{ M K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, диапазон изменения потенциалов составил $-1,2 \text{ В} \div 1,2 \text{ В}$ и $-1,0 \text{ В} \div 0,2$ соответственно. Изучен механизм протекающих электрохимических процессов на данных материалах. Показано, что полученные на основе БС композиционные электродные материалы в исследуемых областях потенциалов проявляют электрохимическую активность и характеризуются стабильностью окислительно-восстановительных свойств. Намечены основные пути применения полученных композитов.

Ключевые слова: рисовая шелуха; бисорбент; SiO_2/C ; Co-Mo-композиты; вольтамперометрия.

New electrocatalytic systems based on rice husk bisorbents

Serikbayev B.A., Kamysbayev D.H.,
Arbuz G.S.*, Alimbai D., Arin A.

Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: zebra-s@mail.ru

The article studies the synthesis of carbon-based and amorphous silicon dioxide bisorbents. Sorption characteristics of new bases for producing modified systems to use them in electrocatalysis are presented. For preparation of SiO_2/C base as rice husk (RH) was chosen as the raw material. A series of experiments was performed to optimize parameters of the RH carbonization by varying temperature and time of the process. The material obtained from the RH thermal destruction products was modified by the heteropoly compound $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}_3\text{O}_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\text{H}_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ provided by Dr. Lunk H.J. (Towanda, USA) with Dr. Scholz F., (Greifswald, Germany) and thermally reduced by hydrogen. The registration of the voltammetric curves was carried out at $\text{pH} = 6.22$ in the background electrolyte of $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ and $\text{pH} = 4.45$ in $0.1 \text{ M K}_2\text{C}_2\text{O}_4$. The potential ranges were $-1.2 \text{ V} - 1.2 \text{ V}$ and $-1.0 \text{ V} - 0.2$ respectively. The mechanism of the electrochemical processes on these materials has been studied. It is shown that the obtained composite electrode materials exhibit electrochemical activity in the investigated potential regions, and they are characterized by the stability of redox properties. The main ways of using the obtained composites are outlined.

Keywords: rice husk; bisorbent; SiO_2/C ; Co-Mo-composites; voltammetry.

Күріш қауызынан алынған бисорбенттер негізіндегі жаңа электрокаталитикалық жүйелер

Серикбаев Б.А., Камысбаев Д.Х.,
Арбуз Г.С.*, Алимбай Д., Арын А.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық
университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: zebra-s@mail.ru

Мақалада көміртек және аморфты кремний оксидінің негізіндегі бисорбенттер (БС) синтезінің нәтижелері қарастырылды. Электрокатализде қолдану мақсатында түрлендірілген жүйелерді алу үшін жаңа тасымалдаушылардың сіңірілу мінездемелері жайындағы зерттеу мәліметтері келтірілді. SiO_2/C тасымалдаушысын алу үшін шикізат ретінде күріш қауызы (КҚ) алынды. Үдерістің температурасы және уақытын құбылту арқылы КҚ карбонизация өлшемдерін оңтайландыру бойынша бірқатар тәжірибелер жүргізілді. КҚ термиялық бұзылу өнімдерінен алынған материал доктор Г.И. Лунк (Dr. Lunk H.J., Towanda, USA) және доктор Ф. Шольц (Dr. Scholz F., Greifswald, Germany) ұсынған $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}_3\text{O}_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\text{H}_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ гетерополиқосылысымен түрлендірілді және термиялық түрде сүтегі ортасында тотықсыздандырылды. Вольтамперометриялық ауытқымаларды тіркеу $\text{pH} = 6,22$ жүргізілді, фондық электролит $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ и $\text{pH} = 4,45$ в $0,1 \text{ M K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, потенциалдардың өзгеру диапазоны сәйкесінше $-1,2 \text{ В} \div 1,2 \text{ В}$ и $-1,0 \text{ В} \div 0,2$ құрады. Аталмыш материалдарда жүргізіліп отырған электрохимиялық үдерістердің механизмі зерттелді. БС негізінде алынған композициялы электродты материалдар зерттеу потенциалдар аймақтарында электрохимиялық белсенділік танытады және тотығу – тотықсыздану қасиеттерінің тұрақтылығымен сипатталады. Алынған композиттердің негізгі қолданылу жолдары белгіленді.

Түйін сөздер: күріш қауызы; бисорбент; SiO_2/C ; Co-Mo-композиттер; вольтамперометрия.



Новые электрокаталитические системы на основе бисорбентов из рисовой шелухи

Серикбаев Б.А., Камысбаев Д.Х., Арбуз Г.С.*, Алимбай Д., Арын А.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

*E-mail: zubra-s@mail.ru

1. Введение

Рисовая шелуха в данной работе служит носителем для создания химически модифицированных электродов (ХМЭ) благодаря тому, что в её составе имеются кремнезем в виде аморфного диоксида кремния и углерод. РШ является одним из растительных многотоннажных отходов Казахстана, и сорбционный материал, полученный на её основе, обладает широкой областью применения, что обеспечивает перспективность использования этого сырья для синтеза БС с последующей его модификацией поливалентными металлами [1].

Комбинирование различных материалов при создании композитов, использование разных способов нанесения композитных пленок на поверхность электродов и разных вариантов включения в их состав медиаторных систем позволяет значительно повысить каталитическую активность ХМЭ.

Особый интерес представляют наночастицы металлов, которые приобретают специфические свойства, отличные от свойств микрокристаллов. С наночастицами возможно протекание реакций, практически не идущих на поверхности микрокристаллов. При этом может наблюдаться увеличение эффективности каталитической реакции в несколько раз. Известно, что более эффективными катализаторами являются бинарные системы по сравнению с индивидуальными металлами. Используемое в качестве модификатора в данном исследовании гетерополисоединение (ГПС) представляет собой биметаллическую систему Co-Mo. Электродные Co-Mo покрытия в электрохимии могут использоваться для синтеза углеродных нанотрубок [2], как катализаторы разложения воды [3–8]. Авторами же данной работы композиционные материалы, модифицированные Co-Mo, исследуются на возможность применения в качестве электрокатализаторов при синтезе органических веществ.

2. Эксперимент

Для получения бисорбентов, состоящих из углерода и аморфного кремнезема, навеску РШ предварительно промывали один раз проточной и не менее трех раз дистиллированной водой, далее отфильтровывали и высушивали при комнатной температуре до полного удаления влаги. Затем РШ подвергали карбонизации в реакторе печи при температуре 500 – 700°C без доступа воздуха в инертной среде в течение 2-4 ч.

Модификация синтезированных БС была произведена методом пропитки. В качестве модифицирующего соединения было выбрано гетерополисоединение (ГПС) $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}_3\text{O}_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\text{H}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, предоставленное доктором Лунком Г.И. (Dr. Lunk H.J., Towanda, USA) и доктором Шольцем Ф. (Dr. Scholz F., Greifswald, Germany), содержащее в своем составе биметалл из Co^{+3} и Mo^{+6} с массовой долей Co – 15% и Mo – 48%. Раствор ГПС с массовой концентрацией 5% наносился на сорбционный материал, полученный из РШ, после чего образец высушивали и подвергали термической обработке в атмосфере аргона и водорода ($P=0,04$ МПа) при температуре 500°C для получения восстановленных форм кобальта и молибдена.

Технический анализ полученных образцов БС был проведен по методикам: ГОСТ P55956-2014, ГОСТ P 55960-2014. Адсорбционная активность полученных образцов БС определяли по йоду (ГОСТ 6217-74) и метиленовому синему (ГОСТ 4453-74). Удельная поверхность карбонизатов РШ, средний размер и объем пор определены методом БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера) на приборе СОРБОМЕТР-М.

Электрохимические исследования выполняли с помощью универсального потенциостата-гальваностата AUTOLAB серии PGSTAT 302N с компьютерной обработкой данных (программное обеспечение «NOVA»). Применяли стандартная трех-электродная ячейка, рабочими электродами служили – стеклогуглеродный электрод (СУЭ),

импрегнированный модифицированным композитом, угольно-пастовый электрод (УПЭ) на основе синтезированного композиционного материала. Электродом сравнения являлся насыщенный хлорсеребряный электрод (ХСЭ) ($E = 0,222 \text{ В}$) [9], в качестве вспомогательного электрода был использован платиновый электрод. Все измерения проведены при комнатной температуре. Значения потенциалов во всех электрохимических измерениях приведены относительно ХСЭ без пересчета на водородный электрод сравнения. Измерения проводились при следующих условиях: диапазон потенциалов $-1,2 \text{ В} \div 1,2 \text{ В}$, начальный потенциал соответствовал его стационарному значению. Начальная развертка была направлена в катодную область от $E_{\text{станд}} = -0,3 \text{ В}$ до значения $-1,2 \text{ В}$.

3. Результаты и обсуждение

Данные исследований полученных образцов карбонизатов РШ на содержание влаги (W , %) и золы (A , %) и углерода (C , %) представлены в таблице 1. Установлено, что температура и время карбонизации существенно влияют на состав и, следовательно, на сорбционную характеристику и электропроводность БС [10–11].

В таблицах 2 и 3 даны значения адсорбционной активности карбонизированных образцов РШ, а также удельной поверхности, объема пор БС и их распределения по размерам, определенные методом БЭТ [12].

Из приведенных выше результатов видно, что наибольшей адсорбционной активностью по йоду [10] и, соответственно, наибольшим количеством микропор обладает образец №3 – 69,20%. Образец №8 характеризуется максимальной удельной площадью поверхности, определенной методом БЭТ – 295,048 $\text{м}^2/\text{г}$ и удельным объемом пор – 0,126 $\text{см}^3/\text{г}$.

С целью определения электрохимических характеристик исследуемых образцов композиционного материала были

Таблица 1 – Результаты технического анализа карбонизированных образцов РШ

№ образца	Условие карбонизации		W, %	A, %	C, %
	T °C	τ , ч			
1	500	2	1,58	42,20	57,80
2	500	3	2,29	42,05	57,95
3	500	4	1,52	42,16	57,84
4	600	2	1,74	44,49	55,51
5	600	3	2,16	44,08	55,92
6	600	4	0,65	41,11	58,89
7	700	2	0,62	44,06	55,94
8	700	3	0,65	44,58	55,42
9	700	4	0,67	44,40	55,60

Таблица 2 – Адсорбционная активность карбонизированных образцов РШ по йоду и метиленовому синему

№ образца	Условия карбонизации		Адсорбционная активность по йоду	Адсорбционная активность по метиленовому синему
	T °C	τ , ч		
1	500	2	33,41	0,46
2	500	3	40,09	0,44
3	500	4	69,20	0,42
4	600	2	48,59	0,59
5	600	3	11,27	0,58
6	600	4	12,65	0,46
7	700	2	33,96	0,88
8	700	3	33,25	1,1
9	700	4	26,22	0,68

Таблица 3 – Результаты БЭТ анализа

№ образца	Условия карбонизации		Удельная площадь поверхности $S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Удельный объем пор, $V_{\text{п}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний размер пор, нм
	T °C	τ , ч			
4	600	2	127,501	0,055	1,713
7	700	2	247,238	0,106	1,713
8	700	3	295,048	0,126	1,713
9	700	4	229,881	0,098	1,713

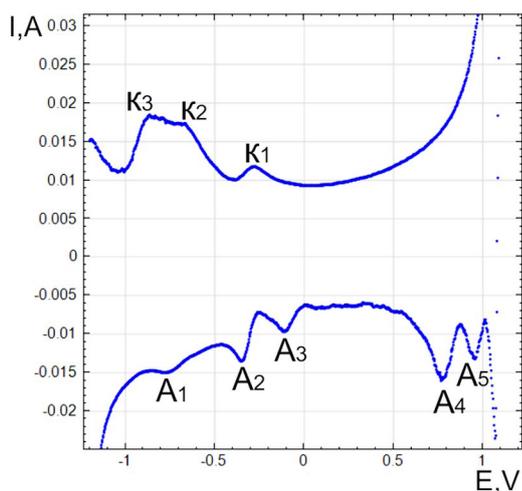
проведены исследования вольтамперметрических зависимостей с помощью потенциостата-гальваностата AUTOLAB серии PGSTAT 302N.

На рисунке 1 приведены циклические вольтамперные ЦВА-кривые гетерополисоединения (ГПС) – $(\text{NH}_4)_3[\text{CoO}_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\text{H}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в дифференциальной форме (ДВА). Исследуемый образец – ГПС (невосстановленная соль) в растворе фонового электролита 0,1 М Na_2SO_4 , при $\text{pH} = 6,22$.

Вольтамперограммы характеризуются наличием ряда электрохимических волн, которые соответствуют анодным (А) и катодным (К) процессам окисления и восстановления активных частиц, присутствующих в исходной соли ГПС.

В работах [13–15], посвященных электрохимическим исследованиям молибдатов в присутствии в электролите ионов металлов группы Fe, сделаны предположения о природе анодно-катодных сигналов.

Нами установлено, что металлы, внедренные на поверхность инертного электрода, сохранили присущие им электрохимические свойства, а количество зарегистрированных при этом волн указывает на наличие разнообразных форм существования молибдена и кобальта.



Образец – СУЭ+(NH₄)₃[CoO₆Mo₆O₁₈H₆]·nH₂O, фон – 0,1M Na₂SO₄, pH = 6,22

Рисунок 1 – Циклическая вольтамперная кривая в дифференциальной форме

Например, волны A1, A2, A3, A4 и A5, вероятно, являются следствием ступенчатого процесса окисления Mo и Co, которые образуются при катодной задержке (-1,2В) [16,17].

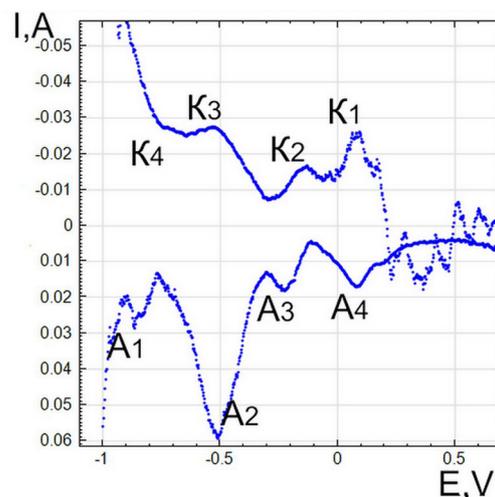
Анализ катодной ветви ДВА кривых характеризуются наличием трех пиков K1, K2 и K3. Природа пика K1, вероятно, связана с переходом Mo³⁺Mo²⁺, а волну K2 можно отнести к конечным реакциям восстановления, с образованием металлического молибдена и кобальта.

Таким образом, в области изменения рассмотренных потенциалов от -1,2 до 1,2 В в 0,1 М Na₂SO₄ ГПС проявляет электрохимическую активность и характеризуется стабильностью редокс-свойств.

На рисунке 2 изображены ЦВА-кривые образца 4, модифицированного и восстановленного 5% ГПС. На основе данных экспериментов установлено, что восстановление Mo происходит с высокими выходами через образование активных форм водорода, что также было отмечено рядом авторов: Кузнецовым В.В., Пшеничкиной А.В. и др. [16]. На ЦВА кривой композита видна полуволна K4, где выделяется сравнительно небольшое количество Mo, значительная часть его образуется при значении потенциала, отрицательнее E = -0,8В, т.е при потенциалах разложения воды с выделением водорода.

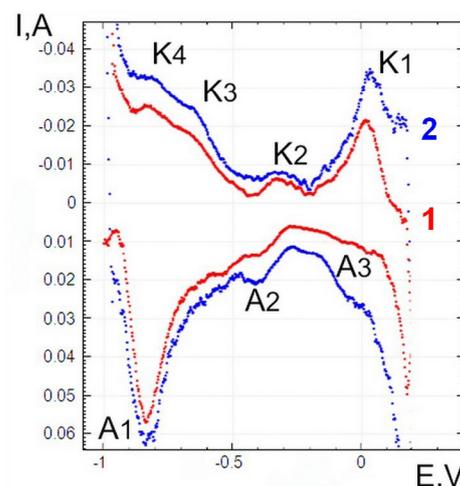
На основании проведенных исследований можно заключить, что в 0,1 М растворе Na₂SO₄ при pH = 6,22 в рабочей области потенциалов от -1,0 до 0,2 В полученные образцы проявляют электрохимическую активность и все окислительные реакции идут с обратным восстановлением.

На рисунке 3 приведены данные ЦВА кривых в промежутках изменения потенциалов от E = -1,0 В до E = 0,2 В для двух значений задержки при τ = 60 с – кривая 1 и τ = 90 с – кривая 2, соответственно, снятые в 0,1 М растворе K₂C₈H₅O₄



Образец – УПЭ-Со, Мо (восстановл.), Фон – Na₂SO₄ 0,1M, pH = 6,22

Рисунок 2 – Циклическая вольтамперная кривая в дифференциальной форме



Образец – УПЭ-Со,Мо (восстановл), фон – 0,1M K₂C₈H₅O₄, pH = 4,45, время задержки: 1 – 60 с, 2 – 90 с

Рисунок 3 – Циклическая вольтамперная кривая в дифференциальной форме

с pH = 4,45. Наблюдается, что с ростом времени задержки (τ = 90 с – кривая 2) чувствительность аналитического сигнала повышается.

На ЦВА кривой присутствуют плохо разделенные пики, отвечающие окислительно-восстановительным процессам. Заметным фактом является существенное смещение значений потенциалов поляризационных волн, как в катодной, так и в анодной областях изменения поляризации.

4. Заключение

Синтезирован бисорбент SiO_2/C , на основе рисовой шелухи, пригодный для биметаллического модифицирования. Современными методами анализа определены аморфная структура матрицы, а также ее основные компоненты – кислород, кремний и углерод.

На основе БС получены композиционные материалы, модифицированные молибденом и кобальтом, которые проявляют высокую обратимую электрохимическую активность в широкой области рабочих потенциалов, что предполагает возможность их использования в качестве катализаторов в электрохимических процессах синтеза органических веществ.

Список литературы

- 1 Елецкий П.М. Синтез и исследование углерод-кремнеземных нанокмозитов, мезо- и микропористых углеродных материалов из высокозольной биомассы: Дис. на соиск. уч. ст. к. х. н. / Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. – Новосибирск, 2009. – 115 с.
- 2 Liao X. Z., Serquis A., Jia Q. X., Peterson D. E., Zhu Y. T. Effect of catalyst composition on carbon nanotube growth // *Applied Physics Letters*. – 2003. – Vol. 82, Is. 16. – P. 2694-2696.
- 3 Messaoudi Y., Azizi A., Fenineche N., Schmerber G., Dinia A. Electrochemical production of magnetic Co–Mo alloys thin films // *Sensor Letters*. – 2013. – Vol.11, Is. 9. – P. 1622-1626(5).
- 4 Kublanovsky V.S., Yarpontseva Yu S. Electrocatalytic properties of Co-Mo Alloys electrodeposited from a citrate-pyrophosphate electrolyte // *Electrocatalysis*. – 2014. – Vol. 5, Is. 4. – P. 372-378.
- 5 Sun T., Wu Q., Che R., Bu Y., Jiang Y., Li Y., Yang L., Wang X., Hu Z. Alloyed Co–Mo nitride as high-performance electrocatalyst for oxygen reduction in acidic medium // *ACS Catalysis*. – 2015. – Vol. 5(3). – P. 1857-1862.
- 6 Li Y., Ge X., Wang L., Liu J., Wang Y., Feng L. A free standing porous Co/Mo architecture as a robust bifunctional catalyst toward water splitting // *RSC Advances*. – 2017. – Vol. 7. – P. 11568-1157.
- 7 Gupta S., Patela N., Fernandes R., Hanchatea S., Miotello A., Kotharia D.C. Co-Mo-B nanoparticles as a non-precious and efficient bifunctional electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution // *Electrochimica Acta*. – 2017. – Vol. 232. – P. 64-71.
- 8 Zhou Q.F., Lu L.Y., Yu L.N., Xu X.G., Jiang Y. Multifunctional Co-Mo films fabricated by electrochemical deposition // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 106. – P. 258-263.
- 9 9. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. – Минск: Современная школа, 2005. – 494 с.
- 10 ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. П. 4.4. Определение адсорбционной активности по индикатору метиленовому голубому или метиленовому синему. – Введен 01.01.76. – М.: Издательство стандартов, 1993. – 18 с.
- 11 ГОСТ 6217-74. Уголь древесный дробленый. Технические условия. П.4.4. Метод определения сорбционной емкости по йоду. П.4.5. Определение прочности. – Введен 01.01.76. – М.: Издательство стандартов, 1993. – 12 с.
- 12 Вячеславов А.С., Померанцева Е.А. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота. Методическая разработка. – М.: МГУ, 2006. – С. 30-35.
- 13 Кузнецов В.В. Электроосаждение сплавов железо – молибден из аммонийно-цитратных растворов // *Электрохимия*. – 2015. – Т. 51, Вып. 8. – С. 846-855.
- 14 Храменкова А.В. Получение композиционных и полимер-иммобилизованных каталитически активных оксидных покрытий методом нестационарного электролиза: Дис. на соиск. уч. ст. к. х. н. / Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова. – Новочеркасск, 2014. – С. 43-45.
- 15 Кузнецов В.В., Калинин А.А., Пшеничкина Т.В., Балабаев В.В. Электрокаталитические свойства осадков сплава кобальт-молибден в реакции выделения водорода // *Электрохимия*. – 2008. – Т. 44, № 12. – С. 1449-1457.
- 16 Пшеничкина Т.В. Получение сплава кобальт-молибден электрохимическим методом и его свойства: Дис. на соиск. уч. ст. к. х. н. / Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2010. – С. 24-27.
- 17 Калинин А.А. Электрохимический синтез электрокатализаторов с использованием соединений молибдена: Дис. на соиск. уч. ст. к. х. н. / Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2009. – С. 100-106.

Благодарности

Работа была выполнена за счет грантового финансирования научных исследований Министерства Образования и науки Республики Казахстан 3969/ГФ4 «Разработка новых электрокаталитических систем для аналитического обеспечения производства редких и редкоземельных продуктов, синтеза биологически активных веществ и решения некоторых экологических задач»

References

- 1 Eletskiy PM (2009) Synthesis and investigation of carbon-silica nanocomposites, meso- and microporous carbon materials from high-ash biomass [Sintez i issledovanie uglerod-kremnezemnykh nanokompozitov, mezo- i mikroporistykh uglerodnykh materialov iz vyisokozolnoy biomassy]. Dissertation for Candidate of Chemical Science Degree, G.K. Boreskov Institute of Catalysis of SB RAS, Novosibirsk, Russia. (In Russian)
- 2 Liao XZ, Serquis A, Jia QX, Peterson DE, Zhu YT (2003) *Appl Phys Lett* 82:2694-2696. <http://doi.org/10.1063/1.1569655>
- 3 Messaoudi Y, Azizi A, Fenineche N, Schmerber G, Dinia A (2013) *Sensor Lett* 11:1622-1626. <https://doi.org/10.1166/sl.2013.2990>
- 4 Kublanovsky VS, Yapontseva YuS (2014) *Electrocatalysis* 5:372-378. <https://doi.org/10.1007/s12678-014-0197-y>
- 5 Sun T, Wu Q, Che R, Bu Y, Jiang Y, Li Y, Yang L, Wang X, Hu Z (2015) *ACS Catal* 5:1857-1862. <https://doi.org/10.1021/cs502029h>
- 6 Li Y, Ge X, Wang L, Liu J, Wang Y, Feng L (2017) *RSC Adv* 7:11568-1157. <https://doi.org/10.1039/C7RA00007C>
- 7 Gupta S, Patela N, Fernandes R, Hanchatea S, Miotello A, Kotharia DC (2017) *Electrochim Acta* 232:64-71. <https://doi.org/10.4152/pea.201704225>
- 8 Zhou QF, Lu LY, Yu LN, Xu XG, Jiang Y (2013) *Electrochim Acta* 106:258-263. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.094>
- 9 Volkov AI, Zharskiy IM (2005) Great chemical handbook [Bolshoy himicheskiy spravochnik]. *Sovremennaya shkola*, Minsk, Russia. (In Russian)
- 10 (1993) GOST 4453-74. Active clarifying wood powder charcoal. Technical conditions. Section 4.4. Determination of adsorption activity by the indicator methylene blue [Ugol aktivniy osvetlyayushiy drevesniy poroshkoobrazniy. Tehnicheskie usloviya. P. 4.4. Opredelenie adsorbtsionnoy aktivnosti po indikatoru metilenvomu golubomu ili metilenvomu sinemu]. *Izdatelstvo standartov*, Moscow, Russia. (In Russian)
- 11 (1993) GOST 6217-74. Charcoal crushed. Technical conditions. A.4.4. Method for determination of sorption capacity by iodine. A.4.5. Determination of strength. [Ugol drevesniy droblennyi. Tehnicheskie usloviya. P.4.4. Metod opredeleniya sorbtsionnoy emkosti po yodu. P.4.5. Opredelenie prochnosti]. *Izdatelstvo standartov*, Moscow, Russia. (In Russian)
- 12 Vyacheslavov AS, Pomerantseva EA (2006) Measurement of surface area and porosity by capillary nitrogen condensation. Methodical technique [Izmerenie ploschadi poverhnosti i poristosti metodom kapillyarnoy kondensatsii azota. Metodicheskaya razrabotka]. *MGU*, Moscow, Russia. (In Russian)
- 13 Kuznetsov VV (2015) *Russ J Electrochem+* 8:846-855. (In Russian)
- 14 Hramenkova AV (2014) Preparation of composite and polymer-immobilized catalytic active oxide coatings by the nonstationary method of electrolysis [Poluchenie kompozitsionnykh i polimer-immobilizovannykh kataliticheskikh aktivnykh oksidnykh pokrytiy metodom nestatsionarnogo oelektroliza]. Dissertation for Candidate of Chemical Science Degree, M.I. Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, Russia. P. 43-54. (In Russian)
- 15 Kuznetsov VV, Kalinkina AA, Pshenichkina TV, Balabayev VV (2008) *Russ J Electrochem+* 44:1350-1358. (In Russian) <https://doi.org/10.1134/S1023193508120070>.
- 16 Pshenichkina TV (2010) Obtaining a cobalt-molybdenum alloy by the electrochemical method and its properties [Poluchenie splavy kobolt-molibden elektrohimicheskim metodom i ego svoystva]. Dissertation for Candidate of Chemical Science Degree, D.I. Mendeleev Russian Chemical-Technological University, Moscow, Russia. P. 24-27. (In Russian)
- 17 Kalinkina AA (2009) Electrochemical synthesis of electrocatalysts using molybdenum compounds [Elektrohimicheskiy sintez elektrokatalizatorov s ispolzovaniem soedineniy molibdena]. Dissertation for Candidate of Chemical Science Degree, D.I. Mendeleev Russian Chemical-Technological University, Moscow, Russia. P. 100-106. (In Russian)