

УДК 544.43+544.653+621.352.6

## ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТАНОЛА НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В РАСТВОРЕ МЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ<sup>1</sup>

© 2022 г. М. А. Ахмедов<sup>а</sup>, \*, Ш. Ш. Хидиров<sup>б</sup>, \*\*

<sup>а</sup>ДФИЦ РАН, Аналитический центр коллективного пользования, Махачкала, Россия

<sup>б</sup>Дагестанский государственный университет, Химический факультет, Махачкала, Россия

\*e-mail: muhamadahmedov@mail.ru

\*\*e-mail: khidirovdgu@mail.ru

Поступила в редакцию 24.09.2020 г.

После доработки 08.12.2021 г.

Принята к публикации 15.12.2021 г.

В настоящей работе методами вольтамперометрии и молекулярной спектроскопии исследованы процессы электроокисления этанола ( $C_2H_5OH$ ) на поверхности платинового (Pt) электрода в 1.0 М водном растворе метансульфонової кислоты ( $CH_3SO_3H$ ). Установлено, что полное вытеснение адсорбированного водорода с поверхности Pt в области потенциалов 0.03–0.4 В происходит при концентрации 2.0 М  $C_2H_5OH$ . В анодной области обнаружены три волны окисления этанола при потенциалах  $E$ : 0.8–1.1, 1.15–1.45 и 1.5–1.8 В. Анализ продуктов препаративного электролиза при указанных областях потенциалов методами молекулярной (УФ-, ближняя ИК-фурье- и КРС) спектроскопии показал, что первая волна окисления этанола соответствует образованию ацетальдегида, вторая волна – уксусной кислоте, а третья связана с образованием диоксида углерода ( $CO_2$ ). При изменении направления поляризации в катодную сторону обнаруживается одна волна анодного тока с пиком при 0.55 В, связанная с прямым окислением этанола до  $CO_2$ . Сделано предположение, что механизм электроокисления этанола на Pt в 1.0 М  $CH_3SO_3H$  аналогичен механизму, реализуемому в растворах серной кислоты.

**Ключевые слова:** электроокисление, метансульфокислота, молекулярная спектроскопия, платина, хемосорбция, этанол

DOI: 10.31857/S0424857022060032

### ВВЕДЕНИЕ

Метансульфокислота благодаря хорошей растворимости и ионной проводимости является перспективным электролитом для получения различных металлических покрытий [1, 2], композитивов, электродных материалов и мембран [3–7].

Ранее [7] было обнаружено, что электродные процессы, протекающие до 1.8 В (о. в. э.) на поверхности Pt-электрода в 1.0 М растворе  $CH_3SO_3H$ , аналогичны процессам, протекающим в 0.5 М  $H_2SO_4$ , и связаны с адсорбцией–десорбцией водород- и кислородсодержащих частиц, а формы циклических вольтамперограмм (ЦВА) имеют различия лишь при потенциалах  $\geq 2.0$  В (о. в. э.). Авторами [8] также было установлено, что электродные процессы, протекающие на поверхности поликристаллической платины в 10.0 М растворе

метансульфокислоты в пределах потенциалов  $E = 2.0–2.5$  В, связаны с зарядом молекул воды, а при  $E = 2.9–3.7$  В – происходит образование пероксида димезилата в концентрированных растворах метансульфокислоты с участием мезильных ( $CH_3S(O)_2O$ )-групп.

В работе [9] показано, что метансульфокислота не адсорбируется на платиновых поверхностях, а ее взаимодействие с водой вызывает лишь некоторые изменения формы характерных вольтамперометрических профилей. Приведенное в работе [9] различие вольт-амперных откликов при сравнении водных растворов  $CH_3SO_3H$  и  $HClO_4$  на поверхности Pt (111) в области адсорбции ОН-частиц также связывается с влиянием аниона на структуру воды.

Следует отметить, что в мировой литературе отсутствуют сведения по исследованию адсорбции и электроокисления алифатических спиртов на платиновом электроде в растворах метансуль-

<sup>1</sup> По материалам доклада на 15-м Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черногоровка, 30.11.–07.12.2020.

фокусилоты. В данной работе методами вольтамперометрии и молекулярной (УФ-, ближняя ИК- и КРС) спектроскопии изучено электрохимическое окисление этанола на платиновом (Pt) электроде в 1.0 М растворе метансульфоновой кислоты в широкой области потенциалов (0.03–1.8 В (о. в. э.)).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы следующие реактивы без дополнительной очистки: этанол (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) марки “ос. ч.” и метансульфонокислота марки BASF. В качестве фонового электролита использовали 1.0 М раствор метансульфоновой кислоты (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H). Для приготовления растворов использовали бидистиллированную, деионизованную воду.

Все исследования проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке с разделением анодного и катодного отделений керамической диафрагмой со стеклянным шлифом. Потенциалы измеряли относительно обратимого водородного электрода сравнения (о. в. э.), при температуре 20 ± 2°С. Измерения проводили методом вольтамперометрии с использованием автоматизированного потенциостата-гальваностата IPC-Pro MF (НТФ “Вольта”, Россия). Водород со степенью чистоты 99.9999 получали с помощью генератора ГВЧ-6 (НПП Химэлектроника, Россия). Электрод сравнения с помощью электролитического мостика подводили к рабочему электроду через капилляр Лугина, заполненный рабочим раствором. Исследуемый раствор в ячейке продували инертным газом (аргон). В качестве рабочего электрода использовали поликристаллическую платину с геометрической площадью 0.016 см<sup>2</sup>, а его истинная поверхность, определенная по методике [10], составила 0.02 см<sup>2</sup>. Вспомогательным электродом служила также платина (Pt) в виде пластины.

Изучение процессов адсорбции этанола проводили методом адсорбционного вытеснения [11–14]. Степень заполнения поверхности платины (θ) в зависимости от концентраций определяли путем интегрирования на прямом (0.03–0.4 В (о. в. э.) – водородная область) и обратном (0.9–0.3 В (о. в. э.) – область электровосстановления хемосорбированных кислородсодержащих частиц Pt–O) участках вольтамперограмм и нахождения значения количества прошедшего заряда Q. Скорость развертки потенциала в обоих направлениях составляла 1 В/с. Для получения воспроизводимых результатов рабочий электрод предварительно подвергали многократному циклированию в фоновом растворе электролита, после чего стабилизировали при потенциале 0.03 В (о. в. э.). При потенциале 0.03 В (о. в. э.) поверхность электрода полностью заполнена адсорбированным водородом.

Количество заряда Q, затрачиваемое на десорбцию водорода или хемосорбированных кислородсодержащих частиц Pt–O, определяли с использованием программы IPC2000.exe (НТФ “Вольта”, Россия) из импульсных вольтамперограмм интегрированием тока в соответствующей области потенциалов по соотношению (1). Степень заполнения (θ) рассчитывали по методике [12, 14].

Препаративный электролиз осуществляли на платиновых электродах с геометрической поверхностью 0.25 см<sup>2</sup> при контролируемом потенциале в диафрагменном электролизере с использованием выпрямителя постоянного тока TYPE:TR-9252 в течение 32 ч. Диафрагмой служила перфторированная катионитовая мембрана марки МФ-4СК (ООО “Пластомер”). Температура при стационарном электролизе поддерживалась в интервале 25–30°С.

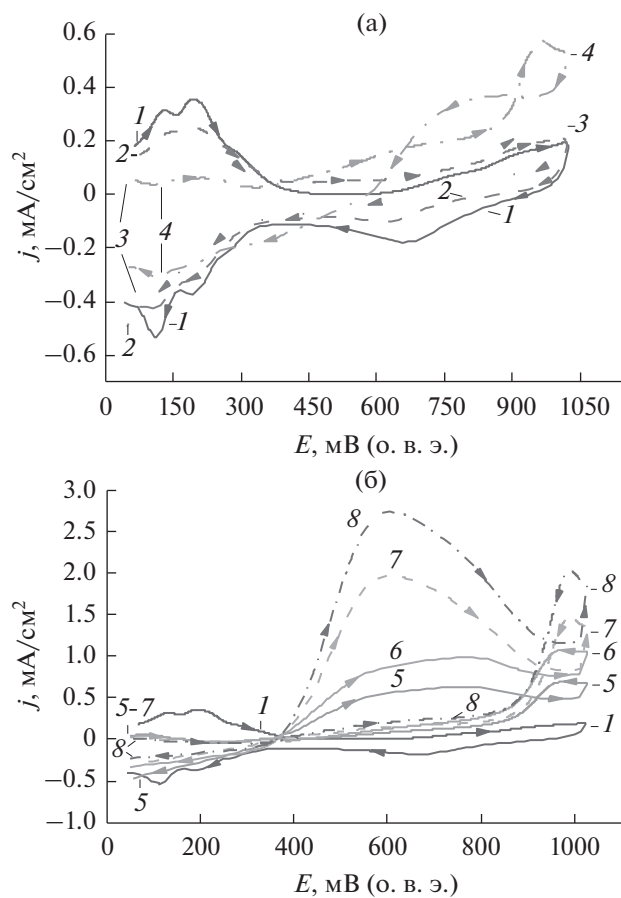
Продукты электроокисления этанола в растворе метансульфонокислоты анализировали с помощью спектрального комплекса комбинационного рассеяния DXR Smart Raman Research (Thermo Scientific, США) и спектрометра UV-3600 (Shimadzu Corp., Япония). Для измерения УФ- и ближней ИК-спектров анализируемый образец помещали в кварцевую кювету, а для спектров КРС – в кварцевую ампулу, из которой откачивали воздух с помощью вакуумного насоса, а затем ампулу заполняли инертным газом – аргоном и запаивали.

Идентификацию полученных веществ проводили с использованием программного обеспечения OMNIC.exe (Thermo Scientific, США) и справочной информации [15–18].

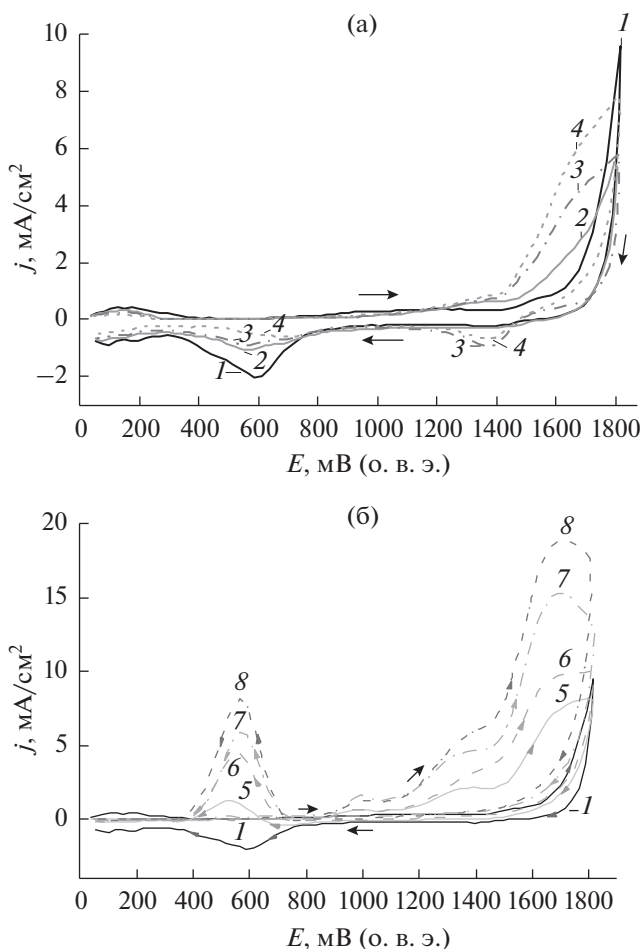
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Приведенные на рис. 1 ЦВА Pt-электрода в 1.0 М растворе CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H в присутствии этанола в низких и высоких концентрациях, снятые в пределах потенциалов 0.03–1.0 В (о. в. э.), указывают на существенное различие протекающих электродных процессов. Необходимо отметить, что пики слабо- и прочносвязанного водорода на Pt-электроде (рис. 1) в 1.0 М растворе CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H при потенциалах 0.03–0.4 В (о. в. э.) полностью подавляются в присутствии этанола. На кривой прямого хода развертки потенциала при концентрации 0.01–2.0 М этанола происходит существенное подавление значений плотности тока пиков адсорбции водорода, тогда как на кривой обратного хода развертки потенциала возможны процессы дегидрирования этанола, приводящие к образованию газообразных продуктов [19, 20].

На обратном ходе кривой фонового электролита (рис. 1а) в области 0.37 < E < 1.2 В (о. в. э.) протекают процессы, связанные с зарядом ДЭС



**Рис. 1.** ЦВА Pt-электрода в 1 М растворе  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (1), в присутствии низких (а) и высоких (б) концентраций этанола, М:  $10^{-4}$  (2);  $10^{-3}$  (3);  $10^{-2}$  (4); 0.1 (5); 0.5 (6); 1.0 (7); 2.0 (8). Скорость развертки потенциала  $V = 0.1$  В/с.



**Рис. 2.** ЦВА Pt-электрода в 1 М растворе  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (1), в присутствии низких (а) и высоких (б) концентраций этанола, М:  $10^{-4}$  (2);  $10^{-3}$  (3);  $10^{-2}$  (4); 0.1 (5); 0.5 (6); 1.0 (7); 2.0 (8). Скорость развертки потенциала  $V = 0.1$  В/с.

(0.37–0.6 В (о. в. э.)) [11, 20] и с десорбцией адсорбированных частиц кислорода (0.6–1.2 В (о. в. э.)) [21, 22] (1):



На кривых 2–8 прямого хода при потенциалах  $\geq 0.4$  В (о. в. э.) наблюдается подъем тока с четко выраженным максимумом при потенциале 0.965 В (о. в. э.). По-видимому, этот пик может быть обусловлен окислением этанола на поверхности Pt-электрода до ацетальдегида [19, 23–26]. В то же время на кривой обратного хода развертки потенциала наблюдается также еще один пик электроокисления. Можно предположить, что данный пик может быть связан с окислением ацетальдегида (образовавшегося из этанола на кривой прямого хода развертки потенциала при поляризации Pt-электрода до потенциалов 1.0 В (о. в. э.)) или продуктов хемосорбции этанола.

При низких концентрациях этанола в пределах потенциалов 1.15–1.45 В (о. в. э.) и 1.5–1.8 В (о. в. э.)

на рис. 2а уже прослеживаются 2 волны окисления. При изменении направления поляризации в области потенциалов 1.15–1.47 В (о. в. э.) на кривых 3–4 (рис. 2а) также наблюдается волна, соответствующая окислению этанола, а на кривых 2–4 при 0.7–0.3 В наблюдается подавление волны восстановления хемосорбированных кислородсодержащих частиц [19, 20].

При концентрации этанола  $\geq 0.1$  М на анодной ЦВА-кривой Pt-электрода (рис. 2б) прослеживаются три волны окисления с максимумами тока при потенциалах около 1.0, 1.4 и 1.7 В (о. в. э.). По-видимому, это может быть также обусловлено тем, что в присутствии этанола пик катодного анодного тока является компромиссным между токами электровосстановления оксида платины и электроокисления ацетальдегида, образовавшегося при окислении этанола. При малых концентрациях этанола превалирует ток электровосстановле-

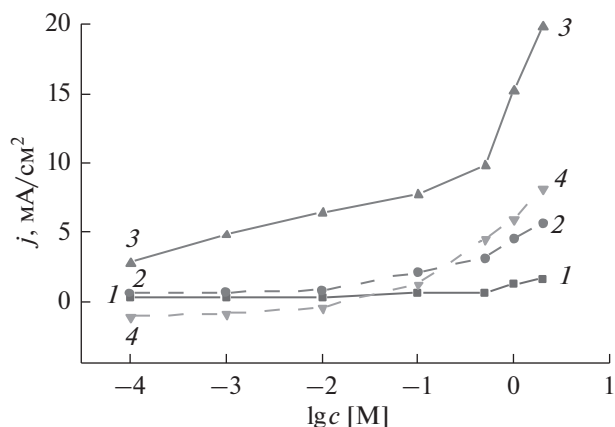
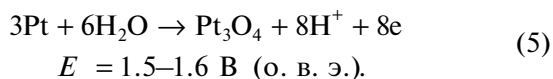
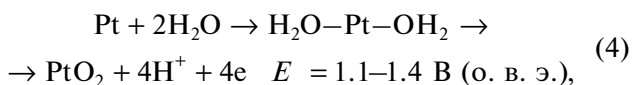
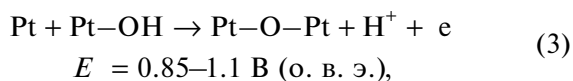


Рис. 3. Зависимость максимума тока окисления этанола от концентрации при потенциалах, В (о. в. э.): прямого 1.0 (1); 1.4 (2); 1.7 (3) и обратного хода 0.55 (4).

ния оксида платины, а ток окисления ацетальдегида проявляется при высоких концентрациях этанола и только на обратном ходе развертки потенциала из-за образовавшегося оксида платины, на котором он не окисляется при прямом ходе. На рис. 2 в пределах потенциалов 0.8–1.8 В (о. в. э.) наблюдается небольшое смещение максимумов анодных пиков в сторону меньших потенциалов.

Следует также обратить внимание на то, что увеличение анодного предела циклирования на рис. 1 и рис. 2 существенно повлияло на вид кривых и токовые отклики, что говорит о влиянии переокисления поверхности платины на кинетику процесса.

Из работ авторов [27–32] известно, что поверхность Pt-электрода в области анодных потенциалов от 0.8 до 1.8 В (о. в. э.) претерпевает серьезные структурные изменения за счет образования на платине различных хемосорбированных кислородсодержащих частиц:



Зависимость максимума плотности токов окисления от концентрации этанола в 1 М растворе  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (рис. 3), определенных при потенциалах прямого (1.0, 1.4 и 1.7 В (о. в. э.)) и обратного (0.55 В (о. в. э.)) хода (рис. 2), имеет нелинейный характер. По-видимому, это может быть обусловлено различием электродных процессов,

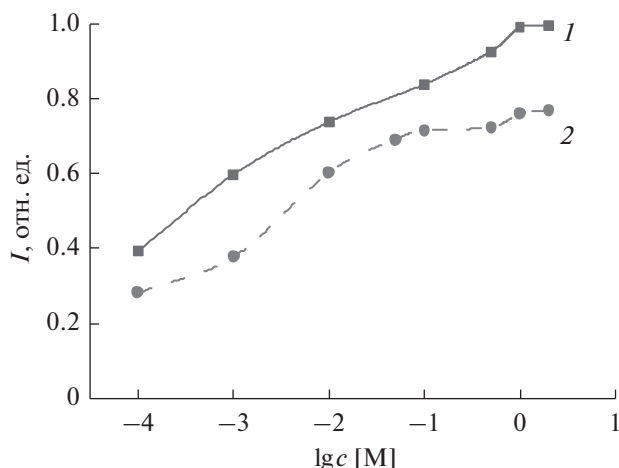


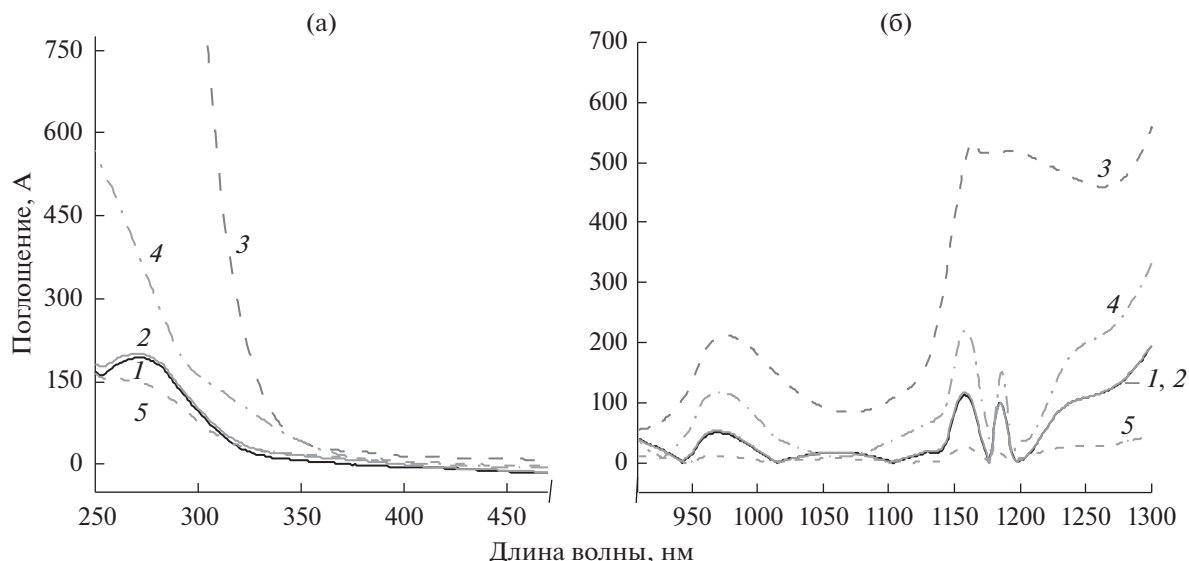
Рис. 4. Изотермы адсорбции этанола на Pt-электроде в 1 М растворе  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , снятые в областях потенциалов: (1) адсорбции водорода (0.03–0.4 В (о. в. э.)); (2) электровосстановления хемосорбированных кислородсодержащих частиц (0.9–0.3 В (о. в. э.)).

протекающих на Pt-электроде в 1 М растворе  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  в присутствии низких и высоких концентраций этанола.

Представленные зависимости степени заполнения поверхности платины водородом (рис. 4, кривая 1) в области потенциалов 0.03–0.4 В (о. в. э.) и кислородсодержащими частицами (0.9–0.3 В (о. в. э.)) (рис. 4, кривая 2) в 1.0 М растворе  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  в присутствии низких и высоких концентраций этанола имеют сложный характер и различны по форме.

Из рис. 4 видно, что вытеснение водород- и кислородсодержащих частиц (оксида платины) происходит уже при низких концентрациях этанола ( $10^{-4}$  М), а при концентрациях 1.0–2.0 М этанола степень заполнения достигает максимального значения.

Можно предположить, что форма изотермы адсорбции (рис. 4, кривая 1), наблюдаемая в водородной области (0.03–0.4 В (о. в. э.)), характерна для случаев, когда при определенной концентрации адсорбата (в данном случае, этанола) достигается предельная адсорбция. Причем вогнутый относительно оси концентрации участок указывает, что с увеличением доли занятых адсорбционных мест адсорбированные частицы этанола с повышением их концентрации в растворе за счет межмолекулярного взаимодействия склонны образовывать большие ассоциаты на поверхности Pt-электрода [33, 34]. В то же время наличие дополнительного плато на адсорбционной кривой (рис. 4, кривая 2) может быть обусловлено полимолекулярной адсорбцией или изменением пространственной ориентации молекул этанола–ацетальдегида относительно поверхности Pt-электрода [11, 34].



**Рис. 5.** УФ- (а) и ближний ИК-спектры (б), снятые в 1.0 М растворе  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ –2.0 М  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  до (1) и после электролиза при контролируемых потенциалах  $E$ , В (о. в. э.): 0.6 (2); 1.0 (3); 1.4 (4); 1.7 (5).

Для выяснения природы образующихся продуктов был проведен препаративный электролиз в анодном отделении диафрагменного электролизера на Pt-электроде в 1.0 М растворе  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  в присутствии 2.0 М этанола при потенциалах 0.6, 1.0, 1.4 и 1.7 В (о. в. э.). По окончании электролиза полученный анолит анализировали методами УФ-, ближней ИК- и КРС-спектроскопии.

На рис. 5 представлены УФ- и ближней ИК-спектры поглощения, полученные до и после электролиза в 1.0 М растворе  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  – 2.0 М  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  при потенциалах 0.6, 1.0, 1.4 и 1.7 В (о. в. э.).

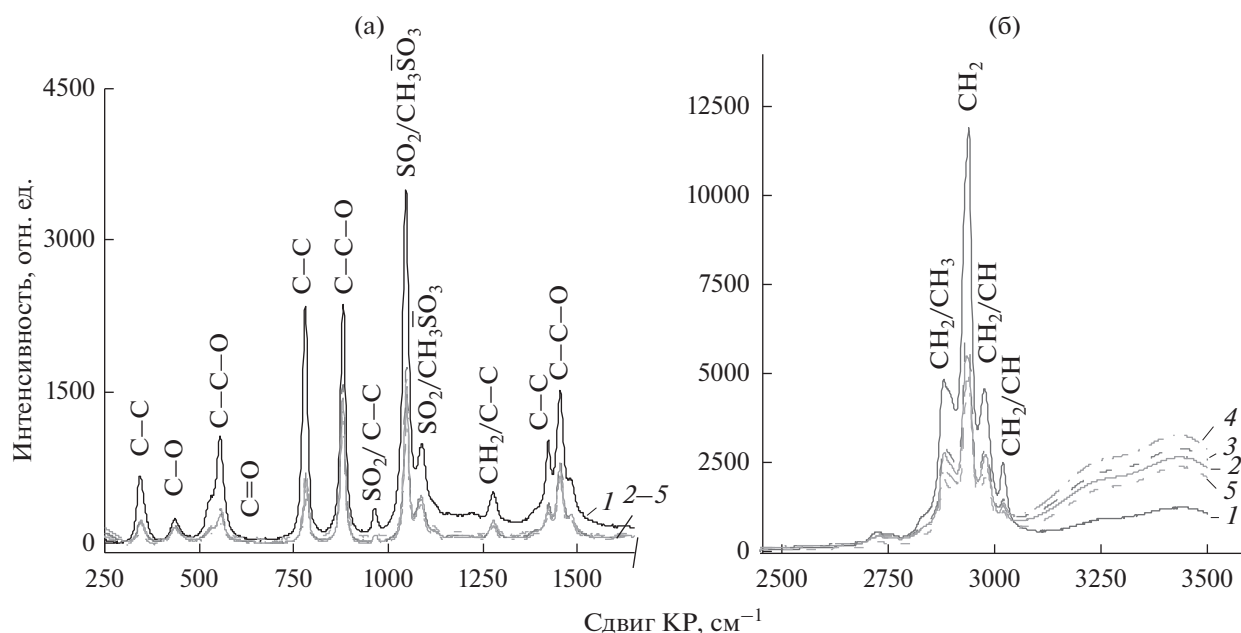
Как видно из рис. 5, в образцах анолита до и после электролиза при потенциале 0.6 В этанол не окисляется, тогда как для образцов, полученных после электролиза при потенциалах 1.0, 1.4 и 1.7 В (о. в. э.), спектры поглощения, снятые в УФ- и ближней ИК-областях, претерпевают значительные изменения состава электролита. Так, в УФ- и ближней ИК-областях для кривых 3 и 4 наблюдается перекрывание полос поглощения ОН-групп молекулы воды [15]. По-видимому, резкий рост интенсивности поглощения в обертонов растяжения О–Н связано с наличием сложных клатратоподобных структур (комплексов) с продуктами электроокисления этанола при взаимодействии ОН-групп с альдегидной ( $\text{C}(\text{O})\text{H}$ ) и карбоксильной ( $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ) группами [15], образующимися при потенциалах 1.0 и 1.4 В (о. в. э.), соответственно. Рост интенсивности поглощения в образце – продукте электроокисления этанола при анодном потенциале 1.0 В (рис. 5б, кривые 3 и 4) в сравнении с продуктом, полученном при 1.4 В (о. в. э.), указывает, что наличие концентрации альдегидной  $\text{C}(\text{O})\text{H}$ -группы выше, чем

карбоксильной  $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ . В то же время при потенциале 1.7 В (о. в. э.) наблюдается резкое падение интенсивности полос поглощения УФ и ближней ИК, что может быть связано с полным электроокислением этанола до  $\text{CO}_2$ .

Наиболее чувствительные изменения колебаний функциональных групп в растворе 1.0 М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ –2.0 М  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  проявляются в КРС-спектрах (рис. 6). Как видно из рис. 6, интенсивность колебаний функциональных групп частиц этанола во всей области  $2500\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  при потенциале  $\geq 1.0$  В (о. в. э.) падает. Это можно объяснить тем, что окисление молекулы  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  происходит по  $\text{C}\text{--OH}$ -группе. Можно предположить, что изменения спектров в области  $900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$  могут быть связаны с перекрыванием колебаний сульфогруппы  $\text{SO}_3\text{H}$  и этилсульфогруппы –  $\text{SO}_3\text{OCH}_2\text{--CH}_3$ .

Наиболее сложные формы колебаний на КРС-спектрах до и после электроокисления этанола (рис. 6) наблюдаются в области  $2500\text{--}3000$  и  $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ .

Из работ [16–18] известно, что в разбавленных водно-этанольных растворах вокруг молекул этанола образуются клатратоподобные структуры; в то же время увеличение содержания этанола (в диапазоне концентраций 20–30%) в бинарном растворе вызывает разрушение клатратоподобной структуры раствора и перестройку его структуры в пользу гидратного типа этанола, отличного от полуклатратного за счет усиления водородных связей. Ранее [18] в результате разложения полос в области  $\geq 2400\text{ см}^{-1}$  в форме гауссовых кривых удалось идентифицировать 12 колебаний



**Рис. 6.** КРС-спектры (а) – в области “отпечатков пальцев” и (б) – колебаний метильных групп и водородных связей, снятые в 1.0 М растворе  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  – 2.0 М  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  до (1) и после электролиза при контролируемых потенциалах  $E$ , В (о. в. э.): 0.6 (2); 1.0 (3); 1.4 (4); 1.7 (5).

полос, относимых к взаимодействию  $\text{SH}$ – и  $-\text{OH}$ . Следует отметить, что после электроокисления интенсивность колебаний метильных групп ( $\text{CH}/\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ) падает (рис. 5б), что указывает на окисление  $\text{C}-\text{C}$ -связи. В то же время интенсивность колебаний  $\text{OH}$ -групп в 2.0 М растворе этанола после электролиза в 1.0 М растворе  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  при  $E = 1.4$  В (о. в. э.) последовательно возрастает (кривые 1–4, рис. 6б), тогда как после проведения электролиза в 1.0 М растворе  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  – 2.0 М  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , при  $E = 1.7$  В (о. в. э.) интенсивность колебаний  $\text{OH}$ -групп на КРС-спектрах падает (кривая 5, рис. 6б). По-видимому, усиление интенсивности колебаний  $\text{OH}$ -групп может быть связано с образованием устойчивых клатратоподобных структур с продуктами электроокисления этанола

(уксусного альдегида и кислоты), тогда как в случае полного электроокисления этанола до  $\text{CO}_2$  падение их интенсивности может быть обусловлено колебаниями  $\text{OH}$ -групп клатратоподобных структур с молекулами электролита (1.0 М раствора  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) и остаточными количествами продуктов электроокисления этанола. Важно также отметить, что методами молекулярной спектроскопии изменения состава в растворе 1.0 М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ –2.0 М  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  после электролиза в анодном отделении при  $E = 0.6$  В (о. в. э.) не обнаружено.

Из данных табл. 1 видно, что максимальные значения выхода из образовавшихся продуктов после электролиза, определенных по отношению площади высоты пика на КРС-спектрах (рис. 6б), проявляется при анодных потенциалах 1.0 и 1.4 мВ (о. в. э.).

**Таблица 1.** Данные количественного анализа колебаний  $\text{SH}$ -групп ( $3100$ – $2900$   $\text{cm}^{-1}$ ) до и после электролиза этанола в 1.0 М растворе  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  методом КРС-спектроскопии

№	Потенциал электролиза $E$ , В (о. в. э.)	Выход*, %	Продукт электролиза
1	0.6	0	Этанол
2	1.0	64.59	Ацетальдегид
3	1.4	55.42	Уксусная кислота
4	1.7	50.86	Диоксид углерода

\*Выход продуктов определен по отношению площади пиков в области  $3100$ – $2900$   $\text{cm}^{-1}$ .

Клатратоподобные структуры (клатраты от лат. *clathratus* – обрешеченный, закрытый решеткой) этанола – соединения включения, образуются путем включения молекул вещества – “гостя” в полости кристаллической решетки, составленной из молекул другого типа – “хозяев” (решетчатые клатраты), либо в полость одной большой молекулы-хозяина (молекулярные клатраты) [35]. Наличие таких структур было подтверждено ранее в работах при исследовании водно-этанольных растворов [15–18, 35].



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных вольтамперометрических измерений установлено, что увеличение анодного предела циклирования от 0.03–1.0 до 0.03–1.8 В (о. в. э.) существенно влияет на ЦВА кривых и их токовые отклики. Поверхность Pt-электрода в области анодных потенциалов от 0.8 до 1.8 В (о. в. э.) претерпевает серьезные структурные изменения за счет образования различных хемосорбированных кислородсодержащих частиц.

Форма S-кривых описывает модель изотермы Фрумкина, что свидетельствует о взаимодействии адсорбированных частиц между собой на неоднородной поверхности. Наличие изломов на участках изотерм адсорбции в областях потенциалов адсорбции водорода (0.03–0.4 В (о. в. э.)) и кислородсодержащих частиц (0.9–0.3 В (о. в. э.)) указывает на то, что хемосорбция этанола и продуктов его электроокисления протекает через этапы: адсорбции частиц при небольших количествах вещества → агрегации частиц с образованием ассоциатов → насыщения поверхности адсорбированным слоем частиц этанола → увеличения концентрации частиц с незначительным изменением структуры поверхности Pt-электрода.

На основании анализа продуктов электролиза этанола, проведенного при контролируемых потенциалах, методами молекулярной спектроскопии было определено, что основными продуктами при 1.0 В (о. в. э.) является ацетальдегид ( $\text{CH}_3\text{COH}$ ), при 1.4 В (о. в. э.) – уксусная кислота ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) и при 1.7 В (о. в. э.) – диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ). Сделано предположение, что их образование при потенциалах  $E \geq 0.9$  В (о. в. э.) может быть обусловлено наличием  $\text{OH}_{\text{адс}}$  и  $\text{O}_{\text{адс}}$  частиц, присутствующих на поверхности Pt-электрода.

Методами ближней ИК- и КРС-спектроскопии установлено, что этанол и продукты его электроокисления в 1.0 М растворе  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  образуют сложные по составу клатратоподобные структуры (комплексы), что в свою очередь может являться основным препятствием для использования разбавленных водно-этанольных растворов в топливном элементе прямого окисления этанола.

Следует отметить, для изучения влияния структуры электрода и понимания механизма электроокисления этанола в 1.0 М растворе метансульфокислоты необходимо проведение кинетических измерений и использование *in situ* спектроскопических методов (синхротронное излучение и молекулярная спектроскопия).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования центров коллективного пользования ДГУ и ДФИЦ РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Palden, T., Onghena, B., Regadio, M., and Binnemans, K., Methanesulfonic acid: a sustainable acidic solvent for recovering metals from jarosite residue of the zinc industry, *Green Chemistry*, 2019, vol. 21, p. 5394. <https://doi.org/10.1039/c9gc02238d>
2. Walsh, F.C. and Ponce de León, C., Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueous methanesulfonic acid, *Surf. Coat. Technol.*, 2014, vol. 259, p. 676. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.10.010>
3. Kim, G., Kim, Y., Yim, T., and Kwon, K., Effects of methanesulfonic acid on electrolyte for vanadium redox flow batteries, *J. Industrial and Engineering Chem.*, 2021, vol. 99, p. 326. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.04.043>
4. Krishna, M., Wallis, L.P.J., Wills, R.G.A., Hall, D., and Shah, A.A., Measurement of key electrolyte properties for improved performance of the soluble lead flow battery, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42(29), p. 18491. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.0>
5. Vijayalekshmi, V. and Khastgir, D., Eco-friendly methanesulfonic acid and sodium salt of dodecylbenzene sulfonic acid doped cross-linked chitosan based green polymer electrolyte membranes for fuel cell applications, *J. Membrane Sci.*, 2017, vol. 523, p. 45. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.058>
6. Ахмедов, М.А., Хидиров, Ш.Ш. Модифицирование целлюлозы в растворах метансульфокислоты. *Изв. Академии наук. Сер. хим.* 2021. № 2(70). С. 412. [Akhmedov, M.A., and Khidirov, Sh.Sh., Modification of cellulose in the solution of methanesulfonic acid. *Russ. Chem. Bull.*, 2021, no. 2(70), p. 412]. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3101-y>
7. Ахмедов, М.А., Хидиров, Ш.Ш. Анодные процессы в концентрированном растворе метансульфокислоты на платиновом электроде. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 757. [Akhmedov, M.A. and Khidirov, Sh.Sh., Anodic processes at smooth platinum electrode in concentrated solution of methanesulfonic acid, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 579.] <https://doi.org/10.1134/S1023193519060028>
8. Ахмедов, М.А., Хидиров, Ш.Ш. Определение состава и свойств метансульфокислоты методом вольтамперометрии. *Журн. структур. химии*. 2014. Т. 55. № 6. С. 1259. [Akhmedov, M.A. and Khidirov, Sh.Sh., Voltammetric determination of the composition and properties of methanesulfonic acid, *J. Structur. Chem.*, 2014, vol. 55, no. 6, p. 1148.] <https://doi.org/10.1134/S0022476614060249>
9. Sandoval, A.P., Suárez-Herrera, M.F., Climent, V., and Feliu, J.M., Interaction of water with methanesulfonic acid on Pt single crystal electrodes, *Electrochem. Comm.*, 2015, vol. 50, p. 47. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.11.007>

10. Trasatti, S. and Petrii, O.A., Real surface area measurements in electrochemistry, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, vol. 327, p. 353.  
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(92\)80162-w](https://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80162-w)
11. Багоцкий, В.С., Васильев, Ю.Б. В кн.: *Успехи электрохимии органических соединений*, М.: Наука, 1966. С. 40. [Bagotsky, V.S. and Vasiliev, Yu.B. *In the book: Successes of electrochemistry of organic compounds* (in Russian), М.: Nauka, 1966. p. 40.]
12. Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А. *Введение в электрохимическую кинетику*, М.: Высш. шк., 1983. 400 с. [Damaskin, B.B. and Petrii, O.A., *Introduction to electrochemical kinetics* (in Russian), М.: Higher School, 1983. 400 p.]
13. Шольц, Ф. *Электроаналитические методы. Теория и практика*. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. 326 с. [Scholz, F., *Electro-analytical methods. Guide to experiments and applications*, Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2002. 326 p.]
14. Ахмедов, М.А., Ибрагимова, К.О., Хидиров, Ш.Ш. Сравнительная оценка адсорбции диметилсульфооксида и диметилсульфона на гладком платиновом электроде в кислой среде. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 416. [Akhmedov, M.A., Ibragimova, K.O., and Khidirov, Sh.Sh., Comparative evaluation of dimethylsulfoxide and dimethylsulfone adsorption on a smooth platinum electrode in acidic environment, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 396.]  
<https://doi.org/10.1134/S1023193520040023>
15. Пентин, Ю.А., Курамшина, Г.М. *Основы молекулярной спектроскопии*, М.: Мир, 2008. 398 с. [Pentintin, Yu.A. and Kuramshina, G.M., *The fundamentals of molecular spectroscopy* (in Russian), М.: Mir, 2008. 398 p.]
16. Burikov, S.A., Dolenko, S., Dolenko, T., Patsaeva Svetlana, and Yuzhakov, V., Decomposition of water Raman stretching band with a combination of optimization methods, *Molecular Phys.*, 2010, vol. 108, no. 6, p. 739.  
<https://doi.org/10.1080/00268970903567288>
17. Harris, K.R., Newitt, P.J., and Derlacki, Z.J., Alcohol tracer diffusion, density, NMR and FTIR studies of aqueous ethanol and 2,2,2-trifluoroethanol solutions at 25°C, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1998, vol. 94, no. 14, p. 1963.  
<https://doi.org/10.1039/a802567c>
18. Dolenko, T.A., Burikov, S.A., Dolenko, S.A., Efitorov, A.O., Plastinin, I.V., Yuzhakov, V.I., and Patsaeva, S.V., Raman spectroscopy of water–ethanol solutions: the estimation of hydrogen bonding energy and the appearance of clathrate-like structures in solutions, *J. Phys. Chem. A*, 2015, vol. 119, no. 44, p. 10806.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b06678>
19. Кузов, А.В. Адсорбция и электроокисление этанола на платиносодержащих катализаторах в кислых средах. *Альтернатив. энергетика и экология*. 2010. № 5(85). С. 126. [Kuzov, A.V., Adsorption and electro-oxidation of ethanol on platinum-containing catalysts in acidic media, *Alternative Energy and Ecology* (in Russian), 2010, no. 5(85), p. 126.]
20. Подловченко, Б.И. О процессах, протекающих при введении платинированного платинового электрода в растворы C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, H–C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH и H–C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH. *Электрохимия*. 1965. Т. 1. С. 101. [Podlovchenko, B.I., On the processes occurring during the introduction of a platinized platinum electrode into solutions of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, H–C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH and H–C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, *Soviet. Electrochem.* (in Russian), 1965, vol. 1, p. 101.]
21. Тарасевич, М.Р., Корчагин, О.В. Электрокатализ и рН (обзор). *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 676. [Tarasevich, M.R. and Korchagin, O.V., Electrocatalysis and pH (review), *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 676.]  
<https://doi.org/10.1134/S102319351307015X>
22. Данилов, А.И., Молодкина, Е.Б., Полукаров, Ю.М. Поверхностный и подповерхностный кислород на платине. Раствор 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Электрохимия*. 2004. Т. 40. С. 667. [Danilov, A.I., Molodkina, E.B., and Polukarov, Yu.M., Surface and subsurface oxygen on platinum. Solution 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Russ. J. Electrochem.*, 2004, vol. 40, p. 667.]
23. Тарасевич, М.Р., Корчагин, О.В., Кузов, А.В. Электрокатализ анодного окисления этанола. *Учен. химии*. 2013. № 11(82). С. 1047. [Tarasevich, M.R., Korchagin, O.V., and Kuzov, A.V., Electrocatalysis of anodic oxidation of ethanol, *Russ. Chem. Rev.*, 2013, no. 11(82), p. 1047.]  
<https://doi.org/10.1070/RC2013v082n11ABEH004276>
24. Podlovchenko, B.I., Petrii, O.A., Frumkin, A.N., and Hira Lal, Behavior of a platinized platinum electrode in solutions of alcohols containing more than one carbon atom, aldehydes and formic acid, *J. Electroanal. Chem.*, 1966, no. 1(11), p. 12.  
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(66\)80053-0](https://doi.org/10.1016/0022-0728(66)80053-0)
25. Suib, S.L., *New and future developments in catalysis batteries, hydrogen storage and fuel cells*, Amsterdam, Oxford, Waltham: Publisher Elsevier. 2013. 550 p.
26. Yaqoob, L., Noor, T., and Iqbal, N., A comprehensive and critical review of the recent progress in electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction, *RSC Advances*, 2021, no. 11(27), p. 16768.  
<https://doi.org/10.1039/D1RA01841H>
27. Изотова, В.В., Тюрин, Ю.М., Володин, Г.Ф. Влияние состава раствора на предельное заполнение Pt-анода окислами. *Электрохимия*. 1970. Т. 6. С. 1186. [Izotova, V.V., Tyurin, Yu.M., and Volodin, G.F., Influence of the composition of the solution on the limiting filling of the Pt anode with oxides, *Soviet. Electrochem.* (in Russian), 1970, vol. 6, p. 1186.]
28. Тюрин, Ю.М., Володин, Г.Ф., Батталова, Ю.В. Моделирование катодных ЦВА кривых на основе данных по кинетике ЦВА восстановления кислородных слоев. *Электрохимия*. 1981. Т. 17. С. 241. [Tyurin, Yu.M., Volodin, G.F., and Battalova, Yu.V., Simulation of cathode CV curves based on data on the CV kinetics of oxygen layer reduction, *Soviet. Electrochem.* (in Russian), 1981, vol. 17, p. 241.]
29. Hommond, J.S. and Winograd, N., XPS spectroscopic study of potentiostatic and galvanostatic oxidation of Pt electrodes in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HClO<sub>4</sub>, *J. Electroanal. Chem.*, 1977, vol. 78, p. 55.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(77\)80422-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(77)80422-1)
30. Яковлева, А.А., Байрамов, Р.К., Кирсанова, Е.В. Изучение адсорбции катионов цезия на платине при высоких анодных потенциалах. *Электрохимия*. 1976. Т. 12. С. 1317. [Yakovleva, A.A., Bayramov, R.K., and Kirsanova, E.V., Study of the adsorption of cesium



- cations on platinum at high anodic potentials, *Soviet. Electrochem.* (in Russian), 1976, vol. 12, p. 1317.]
31. Тюрин, Ю.М., Володин, Г.Ф. Влияние состава раствора на предельное заполнение Pt-анода окислами. *Электрохимия*. 1970. Т. 6. С. 1186. [Tyurin, Yu.M. and Volodin, G.F., Influence of the composition of the solution on the limiting filling of the Pt-anode with oxides, *Soviet. Electrochem.* (in Russian), 1970, vol. 6, p. 1186.]
32. Казаринов, В.Е., Гирина, Г.П. Исследование строения двойного электрического слоя на платине в присутствии ацетат – ионов. *Электрохимия*. 1967. Т. 3. С. 107. [Kazarinov, V.E. and Girina, G.P., Study of the structure of the double electric layer on platinum in the presence of acetate – ions, *Soviet. Electrochem.* (in Russian), 1967, vol. 3, p. 107.]
33. Гаврилова, Н.Н., Назаров, В.В. *Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных*. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. 132 с. [Gavrilova, N.N. and Nazarov, V.V., *Analysis of porous structures based on adsorption data* (in Russian), М.: MUCTR. D.I. Mendeleeva, 2015, 132 p.]
34. Ng, K.C., Burhan, M., Shahzad, M.W., and Ismail, A.B., A Universal Isotherm Model to Capture Adsorption Uptake and Energy Distribution of Porous Heterogeneous Surface, *Scientific Reports*, 2017, vol. 7(1), p. 10634.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-11156-6>
35. Alavi, S., Ohmura, R., and Ripmeester, J.A., A molecular dynamics study of ethanol–water hydrogen bonding in binary structure I clathrate hydrate with CO<sub>2</sub>, *Chem. Phys.*, 2011, vol. 134(5), p. 054702.  
<https://doi.org/10.1063/1.3548868>