

САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ  
СТРУКТУРЫ И НАНОСБОРКИ

УДК 544.623

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ  
НА ОСНОВЕ КАЛИКСАРЕНОВ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КИСЛОТ  
ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
И СЕНСОРОВ

© 2020 г. Л. В. Шмыглева<sup>1</sup>, Р. Р. Каюмов<sup>1</sup>, Ю. А. Добровольский<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup> Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

\*E-mail: dobr@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 16.06.2020 г.

После доработки 16.06.2020 г.

Принята к публикации 03.07.2020 г.

Синтезированы кристаллические электролиты в системе “каликсаренсульфокислота–низкомолекулярные кислоты” и изучены особенности их строения и параметры протонного переноса в широком диапазоне относительной влажности ( $RH = 20–75\%$ ) и температур (от  $+50$  до  $-80^\circ\text{C}$ ). Показано, что введение кислот в наноразмерную чашу каликсарена приводит к образованию супрамолекулярных комплексов трех типов. Структурные особенности полученных материалов влияют на электро-транспортные свойства таких систем. Наибольшей протонной проводимостью, достигающей  $0.08 \text{ См/см}$  при  $RH = 75\%$  и  $25^\circ\text{C}$ , обладают комплексы, близкие по своей структуре к исходной каликсаренсульфокислоте.

DOI: 10.1134/S1992722320030139

ВВЕДЕНИЕ

Твердые электролиты различной природы представляют большой интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Они широко используются во многих современных электрохимических устройствах, например в топливных элементах. Существует большое количество твердых протонпроводящих электролитов, однако в силу наличия у них тех или иных недостатков продолжается поиск новых материалов или модификация имеющихся.

В данной работе рассмотрим перспективный класс электролитов – каликсаренсульфокислоты. Каликсарены представляют собой кристаллические циклические соединения с различным количеством ароматических звеньев. Они относятся к супрамолекулярным соединениям с изменяемыми размерами полости (для каликсарена с четырьмя ароматическими кольцами размер такой полости составляет  $\sim 10 \text{ \AA}$ ), способным образовывать комплексы “гость–хозяин” с небольшими молекулами, как с заряженными, так и нейтральными [1–4]. Приобретая таким образом новые свойства, каликсарены становятся перспективным классом соединений с точки зрения их использования в различных областях применения: в

биологии и медицине [5–10], в катализе [11], в области определения и абсорбции загрязнений в воде [12, 13].

Если каликсарен по верхнему ободу содержит кислотную группу ( $-\text{PO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ), то он становится гидрофильным, и структура разделяется на две подрешетки с чередующимися слоями (рис. 1). Один слой состоит из органических анионов, ориентированных друг относительно друга нижним ободом [14–18]. Другой слой содержит протоны кислотных групп, координированных молекулами воды. При этом молекулы воды связаны друг с другом посредством водородных связей, что создает предпосылки для эффективного протонного транспорта. В [19–21] была обнаружена высокая протонная проводимость (до  $0.1 \text{ См/см}$ ) таких соединений, что открывает возможность их использования в низкотемпературных твердотельных топливных элементах, потенциометрических газовых сенсорах [22, 23] и суперконденсаторах.

Исследование особенностей протонного переноса в гидрате каликсаренсульфокислоты показало, что благодаря сильной связанности гидратного слоя значительное изменение количества воды в нем (которое наблюдается при изменении

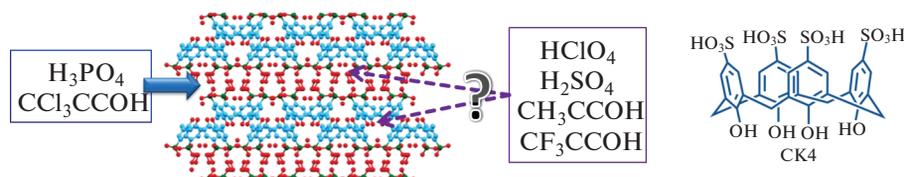


Рис. 1. Схема слоистой структуры каликсарена (взята из [17]) и исследуемые кислоты-“гости” (слева), схема каликс[4]аренсульфокислоты (справа).

влажности окружающей среды) не приводит к значительным изменениям в параметрах протонного переноса. Кроме того, значительная подвижность молекул воды позволяет надеяться на то, что часть молекул воды можно заменить молекулами кислот аналогично тому, как это было сделано в Нафине [24]. Это может привести к улучшению электротранспортных характеристик. Однако возможен и другой тип взаимодействия кислот-“гостей” с каликсаренами: они могут входить внутрь чаши каликсарена, образуя слабые связи с фенольными группами. В [25, 26] была показана возможность создания подобных комплексов с низкомолекулярными кислотами.

Для исследований выбраны каликс[4]аренсульфокислота в качестве основного компонента и низкомолекулярные кислоты в качестве “гостей” (рис. 1). Цель работы – выяснить влияние кислот-“гостей” на процессы протонного переноса в таких электролитах.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

**Исходные реактивы.** Гидрат 25,26,27,28-тетрагидроксикаликс[4]арен-5,11,17,23-тетрасульфокислоты (СК4) был получен путем сульфирования исходного каликсарена по известной методике [27].

Замещенные уксусные кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$  и  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ , а также неорганические кислоты  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  марки “ХЧ”, реактивы для синтеза сульфированных каликс[4]аренов необходимой чистоты фирмы “Sigma-Aldrich” приобретены коммерчески.

**Получение комплексов.** Комплексы с органическими кислотами получали путем смешивания СК4 с более чем четырехкратным избытком соответствующей уксусной кислоты в присутствии воды до полного растворения. Полученные растворы замораживали в жидком азоте и высушивали в лиофильной сушке в течение 21 ч до достижения давления насыщенных паров 0,04 мбар. По результатам исследования методом ЯМР в составе полученных комплексов на одну молекулу СК4 приходится одна молекула кислоты-“гостя”. Комплексы с неорганическими кислотами смешивали с водным раствором соответствующей

кислоты в мольном соотношении СК4:кислота = 1:1 и упаривали при  $60^\circ\text{C}$  до сухого остатка.

**Термическую устойчивость** образцов определяли методом синхронного термического анализа (СТА) с масс-спектрометрическим анализом продуктов разложения на приборах фирмы Netzsch STA 409 PC Luxx® и QMS 403 C Aeolos. Кривые термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были записаны в температурном интервале  $35\text{--}200^\circ\text{C}$  в аргоне при скорости нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

**ИК-спектроскопия.** Приготовленные образцы анализировали методами ИК-спектроскопии поглощения и спектроскопии ИК-нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) (вакуумный ИК-фурье-спектрометр Vertex 70V с приставкой RAMII и алмазной приставкой фирмы Bruker,  $\lambda_{\text{в}} = 1064 \text{ нм}$  с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$ ).

**Рентгено-фазовый анализ (РФА).** Рентгенограммы регистрировали на дифрактометре АДП-2-01 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) с использованием программы для автоматизации процессов получения, обработки и анализа данных X-RAY, разработанной для рентгеновских дифрактометров серии ДРОН.

**Импедансометрия.** Для определения значений удельной протонной проводимости исследуемых соединений использовали метод импедансной спектроскопии.

Исследуемые порошкообразные образцы в ячейке с углеродными электродами представляли собой прессованные таблетки диаметром 5 мм. Исследования проводили в интервалах относительной влажности (RH) от 10 до 75% (время выдерживания составляло 7 дней) и температуры от  $-80$  до  $+50^\circ\text{C}$ , время термостатирования определяли стабилизацией импеданса образца. Протонную проводимость измеряли на импедансметре Z-3000 фирмы ООО “Элинс” в диапазоне частот 3 МГц–1 Гц. Амплитуда внешнего переменного сигнала составляла 10–100 мВ в зависимости от импеданса образца без поляризации постоянным током. Частотную зависимость сопротивления анализировали графоаналитическим методом [28].

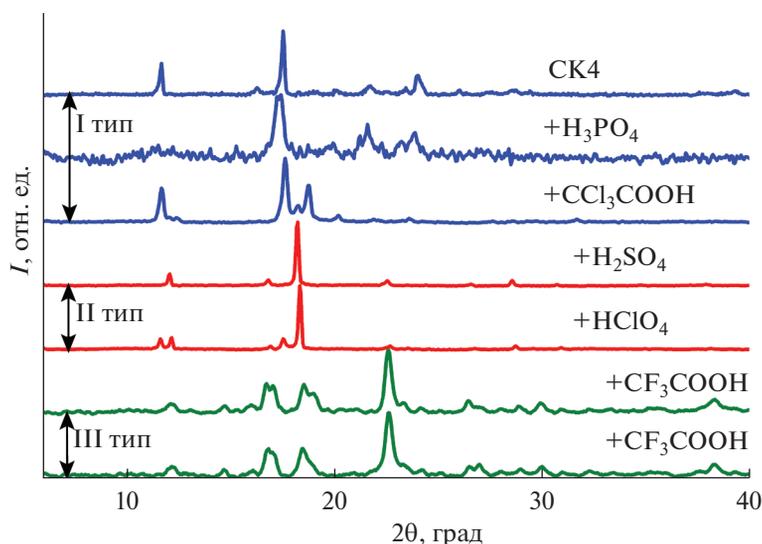


Рис. 2. Данные РФА комплексов ( $RH = 32\%$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наличие новых пиков на порошкограммах образцов, выдержанных при  $RH = 32\%$ , подтверждает образование комплексов СК4 с кислотами (рис. 2). По виду порошкограмм всех образцов можно предположить наличие трех типов структур. К первому типу относятся образцы с фосфорной и трихлоруксусной кислотами, строение которых, по-видимому, близко к строению исходного СК4. Вероятно, в этом случае молекулы кислоты-“гостя” вместе с молекулами воды находятся в межслоевом пространстве, практически не меняя положение основных пиков исходного СК4. Остальные четыре комплекса с неорганическими и замещенными уксусными кислотами обладают соответственно II и III типом строения. Если для двух первых типов самый интенсивный пик лежит в области  $17^\circ\text{--}18^\circ$ , то для III типа он расположен при  $22.6^\circ$ , а в области  $17^\circ$  и  $19^\circ$  расположены два двойных пика одинаковой интенсивности. Не исключено, что такое различие может говорить о встраивании кислоты-“гостя” в слой органических анионов СК4 со стороны гидроксигрупп.

По данным СТА все образцы, выдержанные при  $RH = 32\%$ , стабильны при комнатных температурах, а процесс дегидратации всех образцов начинается при повышенных температурах и проходит в несколько этапов (рис. 3). Хотя процесс потери воды, как и в случае чистого СК4, происходит в несколько этапов, определение абсолютного содержания воды в образцах не представляется возможным в силу начала распада комплексов. Тем не менее по первому пику дегидратации можно провести оценку количества адсорбированной воды на комплексную молеку-

лу, состоящую из молекулы СК4 и молекулы кислоты-“гостя” ( $m_{ad}$  в табл. 1). В случае комплексов с неорганическими кислотами-“гостями” пик потери адсорбированной воды наблюдается при температурах  $110\text{--}120^\circ\text{C}$ . Для органических кислот этот максимум находится при более низких температурах  $80\text{--}90^\circ\text{C}$ . Полученные образцы хорошо разделяются на три типа по величине  $m_{ad} = 6, 8$  и  $4$  для I, II и III типа строения соответственно (табл. 1). Такая схожесть в структуре и влагосодержании, вероятно, должна иметь влияние на протонпроводящие свойства полученных материалов. Оценить корреляцию степени гидратации с природой кислоты-“гостя” невозможно из-за отсутствия данных по абсолютному содержанию воды в образцах.

Второй эндотермический процесс соответствует удалению связанной воды и распаду комплексов с галогензамещенными уксусными кислотами, максимум пика находится в области  $T_2 = 146\text{--}160^\circ\text{C}$  (рис. 3); процесс распада сопровождается выделением продуктов разложения уксусных кислот  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CF}_3$ . В этой же области происходит второй этап дегидратации исходного СК4. Повышение температуры свыше  $200^\circ\text{C}$  приводит к разложению самого аниона каликсарена с сульфогруппами.

По данным ИК-спектроскопии полученные образцы имеют такую же широкую, как у СК4, полосу с максимумом при  $2950\text{ см}^{-1}$  (плечо при  $\sim 3400\text{ см}^{-1}$ ), отнесенную к валентным колебаниям  $\nu(\text{OH})$  иона оксония, гидроксония или высшего гидрата, и полосу с максимумом при  $1694\text{--}1720\text{ см}^{-1}$ , отнесенную к деформационным колебаниям  $\delta(\text{НОН})$  иона  $\text{H}_3\text{O}_2^+$ . Под влиянием насы-

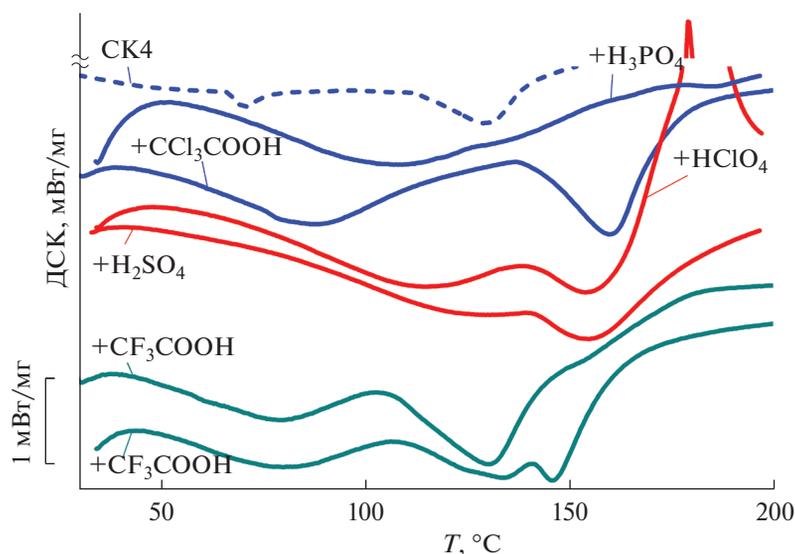


Рис. 3. ДСК-кривые образцов ( $RH = 32\%$ , 10 К/мин).

шения СК4 кислотами частота колебания  $\nu(\text{OH})$  фенольной группы понижается на  $60\text{--}75\text{ см}^{-1}$ . Этот факт может указывать на образование водородной связи между теми гидратами протона, которые принадлежат добавленной кислоте, и фенольной группой. На фоне поглощения СК4 проявляются две отчетливо различимые полосы валентных симметричного  $\nu_s(\text{CO}_2)$  и антисимметричного  $\nu_{as}(\text{CO}_2)$  колебаний анионов  $\text{CCl}_3\text{COO}^-$  и  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ , а также анионов двух других кислот-“гостей”  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{HSO}_4^-$ .

Эксперимент показал сложную зависимость протонной проводимости ( $\sigma$ ) полученных соединений “гость–хозяин” от природы кислоты-“гостя”. На рис. 4 представлены результаты исследования протонной проводимости  $\sigma$  полученных комплексов. Как видно, добавление кислоты приводит к снижению протонпроводящих свойств в полученных образцах при низкой относительной влажности окружающей среды (10–20%). Только комплекс с фосфорной кислотой имеет проводимость в 2–3 раза выше исходного СК4 (от 7 до 28 мСм/см в диапазоне  $RH = 20\text{--}43\%$ ). Это может объясняться тем, что содержание воды в данном

электролите является наибольшим по сравнению с другими образцами. В пользу этого предположения говорит ограниченный диапазон стабильности комплекса – при влажности окружающей среды выше 43 отн. % образец растворяется в собственной кристаллизационной воде. При достижении высоких значений влажности окружающей среды различия в протонной проводимости исследуемых материалов нивелируются, и  $\sigma = (5.8 \pm 1.4) \times 10^{-2}$  См/см при  $25^\circ\text{C}$  и  $RH = 75\%$ , достигая проводимости исходного СК4.

Как и предполагалось, схожесть строения влияет на характер протонной проводимости исследуемых комплексов при изменении влажности. На рис. 4 видно, что образцы с разным типом строения имеют разные зависимости протонной проводимости. Так, при увеличении влажности окружающей среды комплексы с фосфорной и трихлоруксусной кислотами имеют схожие с исходным СК4 характеры протонной проводимости. Данный тип материалов имеет самую сильную зависимость протонной проводимости от влажности. Величина  $b$  при аппроксимации экспериментальных данных прямой  $\lg \sigma = a + bRH$

Таблица 1. Данные синхронного термического анализа исследуемых образцов

	СК4	СК4 + $\text{H}_3\text{PO}_4$	СК4 + $\text{CCl}_3\text{COOH}$	СК4 + $\text{HClO}_4$	СК4 + $\text{H}_2\text{SO}_4$	СК4 + $\text{CH}_3\text{COOH}$	СК4 + $\text{CF}_3\text{COOH}$
Тип		I		II		III	
$m_{ad} \text{H}_2\text{O}/\text{СК4}$	8.4	$7.4 \pm 1$	$5.4 \pm 1$	$8.5 \pm 1$	$8.8 \pm 1$	$3.7 \pm 1$	$3.8 \pm 1$
$T_1, ^\circ\text{C}$	71	109	89	121	130	80	81
$T_2, ^\circ\text{C}$		131	160	154	155	130	134, 146

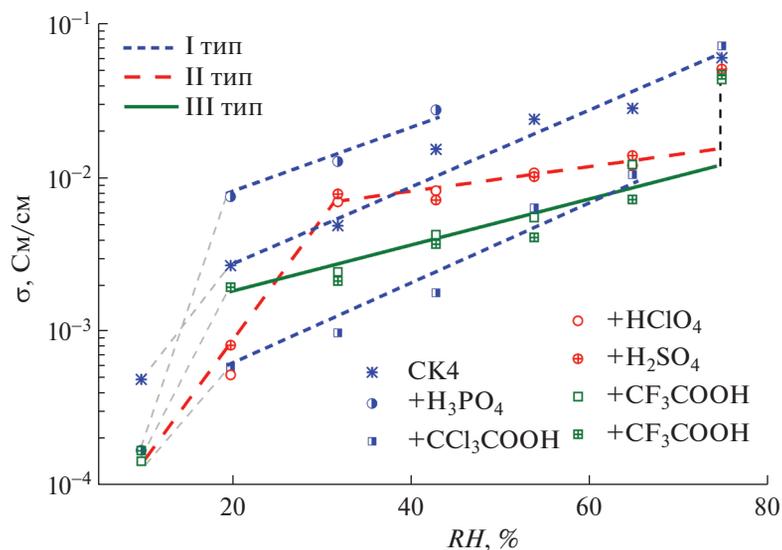


Рис. 4. Зависимости протонной проводимости образцов СК4 с кислотами от относительной влажности окружающей среды (25°C).

равна  $(26 \pm 3) \times 10^{-3}$ . Характеры проводимости с уксусной и трифторуксусной кислотами в силу своей изоструктурности идентичны и имеют более слабую зависимость от влажности:  $b = (15 \pm 1) \times 10^{-3}$  (в диапазоне  $RH = 20-65\%$   $\sigma$  увеличивается от 0.002 до 0.010 См/см).

Протонпроводящие свойства комплексов с хлорной и серной кислотами (II тип) отличаются от двух других тем, что имеют резкую зависимость протонной проводимости вплоть до 32 отн. % (для I и III типов это значение лежит в области 20 отн. %). Однако дальнейшее увеличение влажности окружающей среды практически не влияет на изменение протонной проводимости таких комплексов:  $b = (8 \pm 2) \times 10^{-3}$  (в диапазоне  $RH = 32-65\%$   $\sigma$  увеличивается от 0.008 до 0.013 См/см).

Температурные зависимости проводимости полученных комплексов (рис. 5) в области температур от +50 до  $-40^\circ\text{C}$  носят линейный характер в координатах Аррениуса. Для исходного СК4 в области  $-20^\circ\text{C}$  может появиться перегиб, наличие которого зависит от метода подготовки образца и, как следствие, влагосодержания [29]. Ожидалось, что увеличение количества протонов увеличит проводимость, а связывание кислотами лишней воды не даст воде замерзнуть, как это наблюдается для допированной кислотами полимерной мембраны Нафийон [24]. Однако при охлаждении образцов ниже  $-40^\circ\text{C}$  на температурных зависимостях наблюдается перегиб, наличие которого свидетельствует о фазовом переходе, связанном, по-видимому, с замерзанием воды в образце, сопровождающемся почти двукратным увеличением энергетических барьеров проводимости.

Энергии активации проводимости, рассчитанные из температурных зависимостей в положительной области температур до фазового перехода, представлены на рис. 6. При низких значениях  $RH$  энергии активации проводимости всех комплексов почти в 2 раза выше СК4 (0.24 эВ). Зависимости энергии активации проводимости от влажности окружающей среды носят нелинейный характер. Вид этих зависимостей подтверждает схожесть структурных особенностей, влияющих на транспортные свойства комплексов. Для образцов с  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  (I тип структуры) наблюдается ступенчатая зависимость энергии активации проводимости, первая ступень с энергией 0.27 эВ схожа с таковой для исходного СК4, но наблюдается в более широком диапазоне  $RH$  от 20 до 54% (рис. 6). Дальнейшее увлажнение приводит к скачкообразному падению энергии активации проводимости до 0.15 эВ. Зависимость энергии активации проводимости образцов со структурой II и III типов резко отличается своим типичным спадом при увлажнении. Для образцов II типа энергия активации проводимости уменьшается экспоненциально до 0.16 эВ при  $RH = 32\%$ , при дальнейшем увеличении  $RH$  до 75% ее величина не изменяется. Для III типа электролитов падение линейно: от 0.48–0.49 эВ при  $RH = 10\%$  до 0.10 и 0.14 эВ при  $RH = 54\%$  (рис. 6), дальнейшее увлажнение образцов приводит к увеличению энергии активации проводимости, как и в случае I типа.

Как можно заметить, для исходного СК4 наблюдается атипичное возрастание энергии активации проводимости при  $RH$  свыше 45%. Введение низкомолекулярных кислот в структуру при-

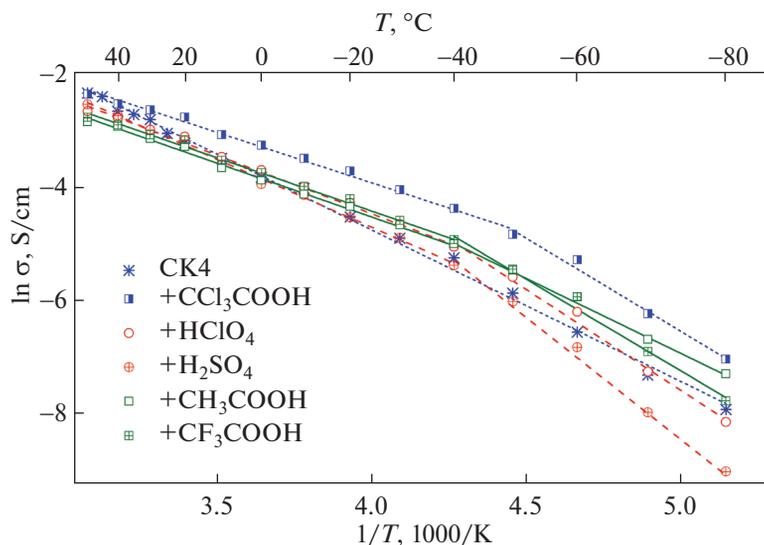


Рис. 5. Температурная зависимость протонной проводимости для образцов СК4 с кислотами при  $RH = 75\%$ .

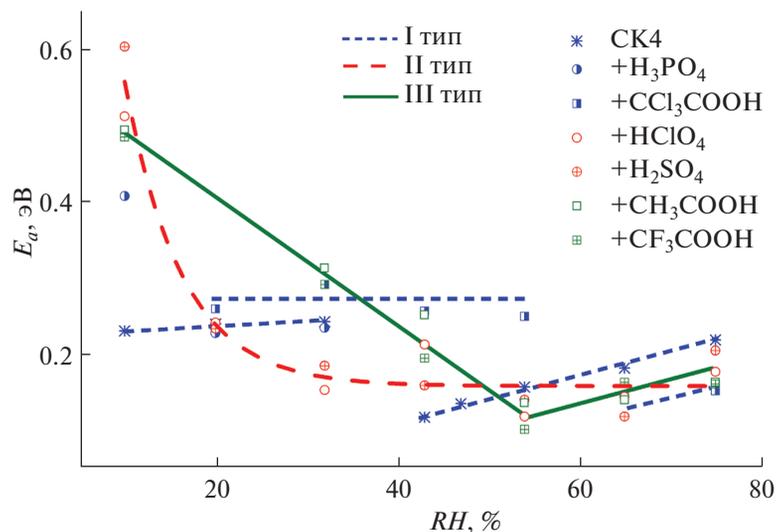


Рис. 6. Зависимость энергии активации проводимости от относительной влажности окружающей среды образцов СК4 с кислотами.

водит к сдвигу этой аномальной области в сторону больших влажностей ( $RH = 55\text{--}60\%$ ).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы супрамолекулярные соединения в системе “каликсаренсульфокислота—низкомолекулярные кислоты” и изучены особенности их строения и параметры протонного переноса. Показано, что комплексы обладают тремя типами структур, которые влияют на их влагосодержание, а следовательно, и на протонпроводящие свойства. Обнаружено, что в области высоких влажностей окружающей среды энергия актива-

ции проводимости составляет  $0.10\text{--}0.15$  эВ для всех изученных соединений, при этом уникальное явление увеличения энергии активации проводимости с ростом влажности, свойственное исходному СК4, происходит при более высоких значениях влажности. В целом несмотря на то что, за исключением ортофосфорной кислоты, образование комплексов “гость—хозяин” приводит к снижению величины протонной проводимости, наблюдается уменьшение зависимости электротранспортных свойств таких материалов от влажности окружающей среды, что должно положительно сказаться на возможности их применения в электрохимических устройствах.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hardie M.J., Makha M., Raston C.L.* // Chem. Commun. 1999. V. 23. P. 2409. <https://doi.org/10.1039/A907469D>
2. *Ling I., Alias Ya., Raston C.L.* // New J. Chem. 2010. V. 34. P. 1802. <https://doi.org/10.1039/C0NJ00317D>
3. *Мустафина А.Р., Скрипачева В.В., Коновалов А.И.* // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 10. С. 979. <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n10ABEH003727>
4. *Garnier L., Sarraute S., Israeli Y. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. P. 11953. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09127>
5. *Daze K.D., Jones C.E., Lilgert B.J. et al.* // Can. J. Chem. 2013. V. 91. P. 1072. <https://doi.org/10.1139/cjc-2013-0186>
6. *Guo D.-Sh., Liu Y.* // Acc. Chem. Res. 2014. V. 47. P. 1925. <https://doi.org/10.1021/ar500009g>
7. *Oguz M., Gul A., Karakurt S., Yilmaz M.* // Bioorgan. Chem. 2020. V. 94 P. 1032073. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.103207>
8. *Tauran Y., Cerón-Carrasco J.P., Rhimi M. et al.* // Antibiotics. 2019. V. 8. P. 73. <https://doi.org/10.3390/antibiotics8020073>
9. *Nikolova V.K., Kirkova C.V., Angelova S.E., Dudev T.M.* // Beilstein J. Org. Chem. 2019. V. 15. P. 1321. <https://www.beilstein-journals.org/bjoc/content/pdf/1860-5397-15-131.pdf>
10. *Abranches P.A.S., Varejao E.V.V., da Silva C.M. et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 44317. <https://doi.org/10.1039/C5RA05423K>
11. *Basilio N., Pessego M., Acuna A., Garcia-Rio L.* // ChemCatChem. 2019. V. 21. P. 5397. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901254>
12. *Zheng Z., Yu H.J., Geng W.C. et al.* // Nat. Commun. 2019. V. 10. P. 5762. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13775-1>
13. *Maity D., Kumar A., Gunupuru R., Paul P.* // Colloids Surf. A. 2014. V. 455. P. 122. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.04.047>
14. *Martin A.D., Raston C.L.* // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 9764. <https://doi.org/10.1039/C1CC12048D>
15. *Atwood J.L., Hamada F., Robinson K.D. et al.* // Nature. 1991. V. 349. P. 683. <https://doi.org/10.1038/349683a0>
16. *Coleman A.W., Bott S.G., Morley S.D. et al.* // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1988. V. 10. P. 1361. <https://doi.org/10.1002/anie.198813611>
17. *Clark T.E., Makha M., Sobolev A.N. et al.* // Chem.—Eur. J. 2008. V. 14. P. 3931. <https://doi.org/10.1002/chem.200701472>
18. *Clark T.E., Makha M., Sobolev A.N. et al.* // Cryst. Growth Des. 2009. V. 9. P. 3575.
19. *Shmygleva L.V., Pisareva A.V., Pisarev R.V. et al.* // Rus. J. Electrochem. 2013. V. 49. P. 801. <https://doi.org/10.1134/S1023193513080181>
20. *Shmygleva L.V., Sanginov E.A., Kayumov R.R. et al.* // Rus. J. Electrochem. 2015. V. 51. P. 468. <https://doi.org/10.1134/S1023193515050134>
21. *Pisareva A.V., Pisarev R.V., Karelin A.I. et al.* // Rus. Chem. Bull. 2012. V. 1. P. 1892. <https://doi.org/10.1007/s11172-012-0263-7>
22. *Leonova L., Shmygleva L., Ukshe A. et al.* // Sensors Actuators B. 2016. V. 230. P. 470. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.02.083>
23. *Kumar S., Chawla S., Zou M.C.* // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2017. V. 88. P. 129. <https://doi.org/10.1007/s10847-017-0728-2>
24. *Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Dobrovolsky Yu.A.* // Russ. J. Electrochem. 2015. V. 51. P. 556. <https://doi.org/10.1134/S1023193515060099>
25. *Shmygleva L.V., Kayumov R.R., Karelin A.I., Dobrovolskiy Yu.A.* // Russ. J. Electrochem. 2018. V. 54. P. 409. <https://doi.org/10.1134/S1023193518050075>
26. *Shmygleva L.V., Kayumov R.R., Dobrovolsky Yu.A.* // Solid State Ionics. 2017. V. 302. P. 202. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.12.026>
27. *Scharff J.-P., Mahjoubi M.* // New. J. Chem. 1991. V. 15. P. 883.
28. *Графов Б.М., Укуе Е.А.* Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973. 128 с.
29. *Shmygleva L.V., Freyman V.M., Vinyukov A.A., Dobrovolsky Yu.A.* // Solid State Ionics. 2020. V. 353. P. 115378. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115378>