

EDN: RMYBDZ

УДК 541.138: 547.484.451

Investigation of the Electroreduction Process of Levulinic Acid in Gas Diffusion Electrode with Pb Catalyst by Electrochemical Impedance Spectroscopy

Tatyana A. Kenova*^a,

Nikolay A. Zos'ko^a and Oxana P. Taran^{a, b}

*^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^bSiberian Federal University

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 22.10.2024, received in revised form 23.10.2024, accepted 19.11.2024

Abstract. The electrochemical reduction of levulinic acid (LA) on a gas diffusion hydrophobic electrode with a lead (Pb) catalyst has been studied using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The EIS spectra obtained were analyzed using the Warburg impedance model for a finite-length element, and the apparent double-layer capacitance (C_{dl}) was calculated. The individual contributions of the ohmic, activation, and diffusion components to the resistance of the LA reduction process in 0.5 M H_2SO_4 were determined. It was found that the capacity of the double layer, charge transfer resistance, and diffusion resistance decrease as the electrode potential increases. An increase in the volume concentration of LA leads to an increase in C_{dl} and a decrease in both diffusion and activation resistance.

Keywords: levulinic acid, electrochemical reduction, voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, GDE.

Acknowledgements. The work has been realized within the framework of the state task Institute Chemistry and Chemical Technology SB RAS (a project 0287–2021–0012) with the equipment of Krasnoyarsk Regional Center for Collective Using FRC KSC SB PAS.

Citation: Kenova T. A., Zos'ko N. A., Taran O. P. Investigation of the electroreduction process of levulinic acid in gas diffusion electrode with Pb catalyst by electrochemical impedance spectroscopy. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(4), 628–638. EDN: RMYBDZ



Исследование процесса электровосстановления левулиновой кислоты в газодиффузионном электроде с Рb-катализатором методом электрохимической импедансной спектроскопии

Т. А. Кенова^а, Н. А. Зосько^а, О. П. Таран^{а, б}

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

^бСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Исследован процесс электрохимического восстановления левулиновой кислоты (ЛК) в газодиффузионном гидрофобизированном электроде с Рb-катализатором методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). Полученные спектры ЭИС проанализированы с помощью модели импеданса Варбурга для элемента конечной длины, и рассчитана величина кажущейся двойнослойной емкости (C_{dl}). Определен индивидуальный вклад омической, активационной и диффузионной составляющих на сопротивление процесса восстановления (ЛК) в 0.5М H_2SO_4 . Показано, что емкость двойного слоя, сопротивление переносу заряда и диффузионное сопротивление уменьшаются при увеличении потенциала электрода. Увеличение объемной концентрации ЛК приводит к росту C_{dl} и снижению диффузионного и активационного сопротивлений.

Ключевые слова: левулиновая кислота, электрохимическое восстановление, вольтамперометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия, ГДЭ.

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287–2021–0012) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Кенова Т. А., Зосько Н. А., Таран О. П. Исследование процесса электровосстановления левулиновой кислоты в газодиффузионном электроде с Рb-катализатором методом электрохимической импедансной спектроскопии. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(4). С. 628–638. EDN: RMYBDZ

Введение

Левулиновая кислота (ЛК), получаемая в результате кислотного каталитического гидролиза растительных полисахаридов, является перспективным сырьём для синтеза продуктов с высокой добавленной стоимостью – полимеров, фармацевтических препаратов, ароматизаторов, растворителей, пластификаторов, а также производства жидкого биотоплива [1–3].

Большинство методов конверсии ЛК в настоящее время основаны на гомогенных и гетерогенных каталитических процессах гидрирования [4–9].

Такие процессы протекают в атмосфере водорода при высоких температурах и давлении с использованием катализаторов, содержащих в основном дорогостоящие металлы платиновой группы. По сравнению с высокотемпературным гидрированием более перспективным является электрохимическое восстановление ЛК, которое протекает в мягких условиях с использованием H_2O в качестве источника водорода, т.е. в соответствии с принципами «зеленой химии» [1, 10–13].

Электрохимическая конверсия ЛК в зависимости от условий электролиза может протекать до γ -валеролактона (ГВЛ) и валериановой кислоты (ВК) путем переноса 2 и 4 электронов соответственно [14]. Поскольку электрохимическая конверсия – это гетерогенный процесс, природа материала электрода и его структурные характеристики в значительной степени определяют как эффективность реакции, так и распределение продуктов. На предмет эффективного электрокаталитического восстановления левулиновой кислоты до валериановой исследовали различные металлы, такие как Pb, Cd, In, Zn, Sn, Fe, Al и т.д. В большинстве работ отмечается, что наиболее эффективным катализатором для получения ВК является металлический свинец. Конверсия ЛК при использовании Pb колеблется от 18 до 98 %, а фарадеевская эффективность и селективность по ВК составляет 43–86 и 90–95 % соответственно [14], в зависимости от параметров электролиза.

Морфология поверхности, например размер частиц катализатора, является важным аспектом, который необходимо учитывать при оценке электрохимических процессов. Частицы металла меньшего размера имеют большую удельную поверхность, что обеспечивает высокую концентрацию активных центров для адсорбции ЛК, что, в свою очередь, повышает эффективность процесса электровосстановления [3, 15]. В [15] авторы продемонстрировали, что Pb, нанесенный на подложку из углеродной ткани, является перспективным электродным материалом для процесса электрохимической конверсии ЛК. В свою очередь, газодиффузионные электроды (ГДЭ) с нанесенными частицами металла-катализатора характеризуются высокой удельной поверхностью и находят все более широкое применение в различных процессах электросинтеза [16]. Разработка современных электродных материалов и понимание влияния их структуры на эффективность процесса электрокаталитической переработки ЛК представляют собой перспективное направление исследований.

Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) является информативным рабочим инструментом, позволяющим получить уникальную информацию как о свойствах изучаемой системы, так и о параметрах, скорости и механизме протекающих в ней процессов [16–19]. Знание того, какой процесс (перенос заряда, массоперенос реагентов) определяет сопротивление поляризации, дает ценную информацию, необходимую для оптимизации используемых электрохимических устройств и выявления возможных механизмов их деградации.

В данной работе представлены результаты исследования процесса электрохимической конверсии ЛК в ГДЭ с Pb-катализатором в сернокислом электролите с помощью ЭИС. Цель работы состоит в том, чтобы оценить возможность использования данного метода для получения информации о работе ГДЭ для процесса электрохимической конверсии левулиновой кислоты.

Экспериментальная часть

Исследования выполняли в растворах 0,5 М H₂SO₄ (хч), pH=0,2 с концентрацией левулиновой кислоты (Sigma Aldrich) 0,08–0,48 М, приготовленных с использованием деионизированной воды (18,2 МОм), полученной на установке Simplicity (Millipore Corp., France). Эксперименты по гидрированию ЛК проводили в электрохимической трехэлектродной ячейке с разделением катодного и анодного пространства катионообменной мембраной МФ-4СК. Газодиффузионный электрод был изготовлен в соответствии с методикой [20]. Площадь катода составляла 5 см², вспомогательным электродом служила платиновая фольга. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод (ХСЭ) (+0,195 В отн. НВЭ), соединенный солевым мостиком с капилляром Луггина. Все значения потенциалов в тексте статьи указаны относительно данного электрода сравнения. Раствор электролита объемом 40 мл в католитную камеру подавали при помощи перистальтического насоса Lead Fluid BT 300L (Lead Fluid Tech., China) и циркулировали со скоростью 80 мл·мин⁻¹.

Спектры ЭИС и вольтамперные зависимости записывали при помощи потенциостата/гальваностата/FRA BIOLOGIC VSP-300 (Bio-Logic SAS, Clarix, France). ЭИС проводили в диапазоне частот от 100 кГц до 10 мГц в потенциостатическом режиме с амплитудой 10 мВ при значениях потенциала –0.2––1.1В.

Перед регистрацией вольтамперных зависимостей и спектров ЭИС растворы продували аргоном в течение 30 мин для удаления растворенного кислорода.

Результаты и обсуждение

С термодинамической точки зрения гидрирование ЛК до ВК является благоприятным процессом, так как обратимый потенциал восстановления ЛК до ВК приблизительно на 500 мВ положительнее, чем обратимый потенциал реакции выделения водорода (ОВЭ) во всем диапазоне pH. Поскольку реакция восстановления ЛК включает H₂O и H⁺, обратимый потенциал изменяется в соответствии с pH электролита [21]. В кислой среде восстановление левулиновой кислоты протекает по реакции (1):



Однако кинетически реакция выделения водорода протекает быстрее на металлических электродах по сравнению с реакцией гидрирования ЛК и, следовательно, действительные потенциалы при электролизе будут достаточно близкими.

Для характеристики ГДЭ в процессе электрохимического восстановления ЛК методом линейной развертки потенциала были записаны вольтамперные кривые в растворе 0,5 М H₂SO₄ без добавления и с добавлением 0.2М ЛК. Потенциал начала выделения водорода на 200 мВ сдвинут в катодную область (рис. 1а), что благоприятствует процессу восстановления ЛК. Приблизительно до –1.0 В плотность тока в присутствии ЛК выше, однако дальнейший сдвиг потенциала приводит к росту скорости выделения водорода. Таким образом, можно предположить, что в диапазоне потенциалов от –0.25 до –1.0 В (х.с.э.) основным процессом будет восстановление ЛК. Следует отметить, что более низкие значения плотностей тока в присутствии ЛК не означают, что процесс на данном электроде не протекает, однако фарадеевская эффективность будет однозначно более низкой.

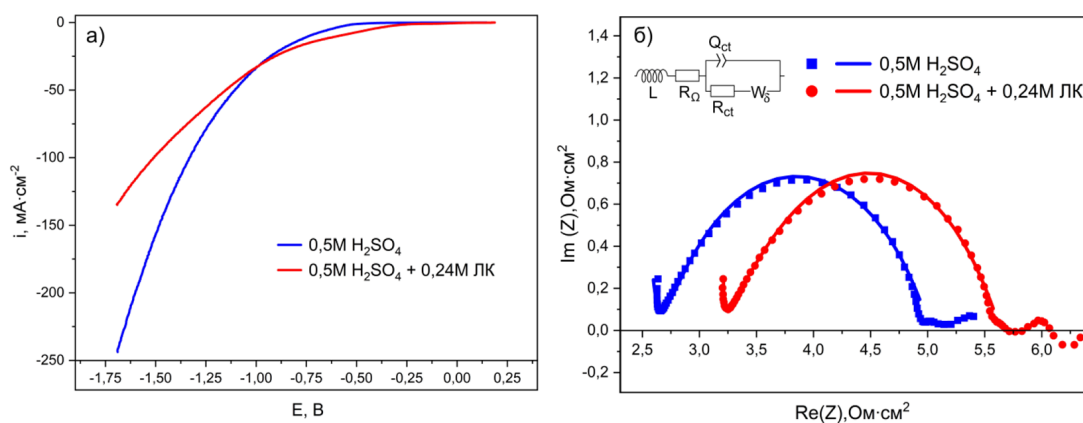


Рис. 1. Вольтамперные зависимости (а) и диаграммы Найквиста (б) ГДЭ для процесса выделения водорода в 0.5 М H_2SO_4 и восстановления левулиновой кислоты в 0.5 М H_2SO_4 +0.24 М ЛК. Скорость развертки потенциала 20 мВ s^{-1} . Эксперимент – маркеры, модель – линии

Fig. 1. Linear sweep voltammograms (a) and Nyquist diagrams (б) of the GDE for the hydrogen evolution process in 0.5 M H_2SO_4 and levulinic acid reduction in 0.5 M H_2SO_4 +0.24 M LA. Potential scan rate – 20 mV s^{-1} . Experiment – markers, model – lines

Спектры импеданса, записанные для ГДЭ с Рb-катализатором при потенциале -0.9В в 0,5 М H_2SO_4 и при добавлении 0.24 М ЛК при комнатной температуре, представлены в координатах Найквиста (рис. 1б), где по оси x откладывается действительная составляющая Z' , а по оси y – мнимая составляющая сопротивления Z'' , при этом частота измерения уменьшается слева направо. Как видно из рис. 1б, спектр импеданса ГДЭ демонстрирует один асимметричный полукруг, имеющий некоторые особенности: в высокочастотном диапазоне (левая часть рисунка) наблюдается наклон в 45° , который определяется ионной и электрической проводимостью внутри пористого электрода [16]. Вторая особенность состоит в том, что в области средних частот (около 41 Гц) форма графика соответствует, по крайней мере, одному процессу. Спектр ЭИС, полученный при добавлении ЛК, идентичен спектру в H_2SO_4 , однако диаметр полукруга меньше. Это может свидетельствовать о том, что в условиях, когда имеет место только реакция восстановления протонов, то есть в отсутствие левулиновой кислоты, сопротивление поляризации меньше по сравнению со случаем, когда ЛК способствует преобразованию заряда. По-видимому, наличие ЛК в электролите приводит к увеличению сопротивления процесса выделения водорода в ГДЭ за счет адсорбции на активных центрах электрода и, соответственно, к росту общей поляризации процесса восстановления.

Для исследования влияния поляризации на процесс электровосстановления ЛК в ГДЭ методом ЭИС была выбрана область потенциалов от -0.5 до -1.1В при концентрации ЛК, равной 0.24 М. Влияние концентрации ЛК в растворе исследовали в диапазоне 0.08–0.48 М при $E = -0.9\text{В}$.

Процесс в области средних частот демонстрирует четкую зависимость от приложенного потенциала. Сдвиг потенциала в катодную область приводит к экспоненциальному уменьшению соответствующего сопротивления на средней частоте (рис. 2а). Кроме того, зависимость мнимой части импеданса от частоты, представленная в полулогарифмических координатах

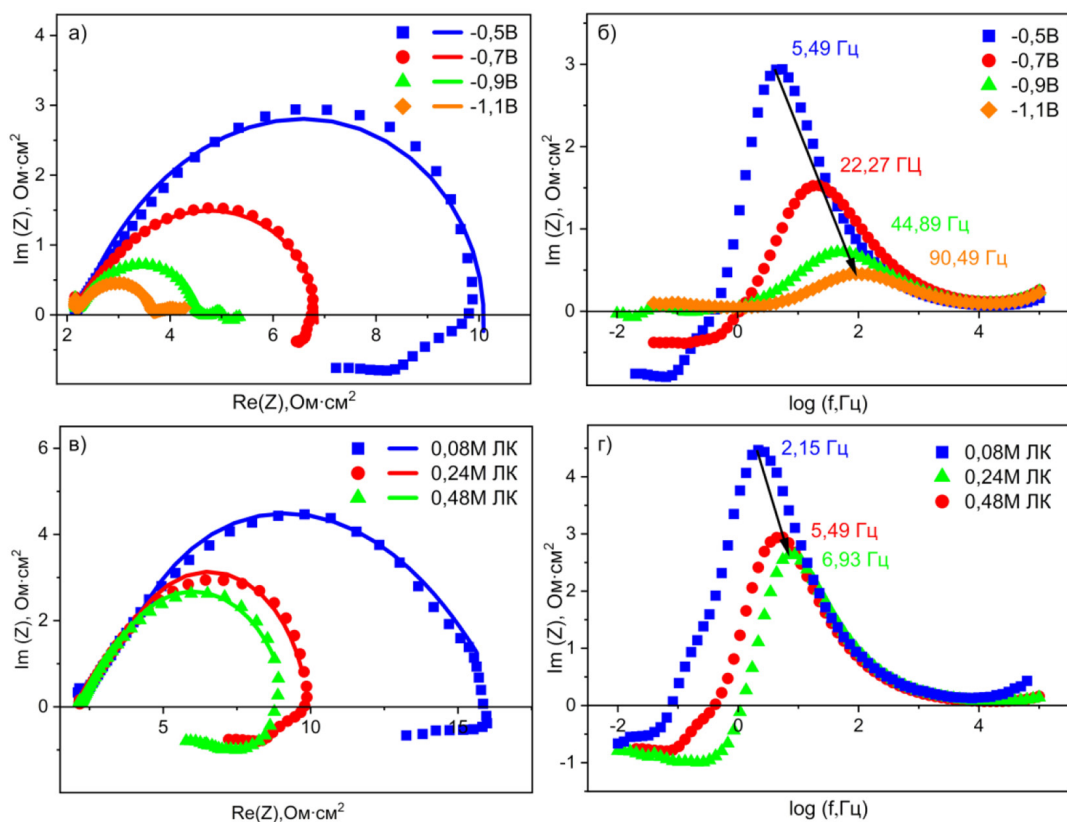


Рис. 2. Диаграммы Найквиста при различных потенциалах (а) и концентрации ЛК (б) и соответствующие им графики зависимости мнимой части от частоты (в, г) для процесса восстановления ЛК в ГДЭ

Fig. 2. Nyquist diagrams at different applied potentials (a) and LA concentration (б) and corresponding plots of dependence of imaginary part vs frequency (в, г) for the LA reduction in GDE

(рис. 2б), также показывает смещение характерной частоты этого сопротивления к более высоким значениям при увеличении потенциала. Аналогичная зависимость наблюдается в спектрах импеданса, записанных при различном содержании ЛК в электролите, характерная частота процесса изменяется от 2.15 Гц до 6.93 Гц при увеличении концентрации от 0.08 до 0.48 М. Поскольку диаметр асимметричных полуокружностей на высоких и промежуточных частотах уменьшается по мере увеличения концентраций ЛК и потенциала, можно предположить, что диаметр таких полуокружностей связан с сопротивлением переносу заряда.

Для описания процессов, связанных с переносом заряда на границе электрод/электролит и диффузией реагентов и продуктов реакции, используются различные эквивалентные схемы [18, 22].

Полученные спектры импеданса были проанализированы в соответствии с электрической эквивалентной схемой, изображенной на вкладке рис. 1б. Эквивалентная схема включает сопротивление (R_{Ω}), которое используется для описания высокочастотных характеристик пористого электрода. R_{Ω} включает все типы омических сопротивлений: сопротивление электролита между рабочим электродом и электродом сравнения, электронное сопротивление проводов и любое контактное сопротивление внешней поверхностью электрода и электролита. R_{Ω} под-

ключено последовательно к параллельной цепи, состоящей из сопротивления переносу заряда (R_{ct}), диффузионного импеданса Варбурга (W_d) и элемента постоянной фазы (Q). Использование Q вместо емкости C связано с распределением потенциала и тока, вызванным неоднородностью поверхности раздела электрод/электролит, как, например, в ГДЭ [23]. Для более точного моделирования полученных спектров в области высоких частот в схему был включен элемент индуктивности L , последовательно соединенный с R_{Ω} . Причина такого отклонения в спектре до конца не выяснена, возможно, это связано с возникновением самоиндукции в соединяющих проводах, элементах и выводах ячейки.

Индуктивный вклад, который наблюдается в низкочастотной области спектров (мГц) и появляется в нашем случае при не больших сдвигах потенциала (0.5–0.7 В), широко обсуждается в науке о топливных элементах, однако до сих пор нет однозначного объяснения этого явления. Как правило, эта особенность связывается с медленными процессами адсорбции/десорбции промежуточных продуктов реакции, блокированием активных центров катализатора или миграцией заряженных частиц внутри пористого электрода [16, 24]. Следует отметить, что эта особенность в спектрах проявляется как в присутствии, так и без добавления ЛК. Возможно, это связано с различным характером адсорбции водорода на активных центрах углеродистого материала и Pb-катализатора.

Предварительный анализ спектров на рис. 1б показал, что данная схема не имела возможности воспроизвести низкочастотную область таких диаграмм импеданса. Несмотря на это, она адекватно воспроизвела большую часть основного полукруга, что указывает на то, что диффузия является существенным фактором, объясняющим изменение импеданса при воздействии тока. При анализе диаграмм Найквиста для различных потенциалов (рис. 2а, б) и концентрации ЛК (рис. 2в, г) и моделировании процесса в соответствии с используемой схемой мы будем обсуждать только процессы, происходящие на высоких и средних частотах, с учетом потенциального низкочастотного процесса.

В табл. 1 представлены значения параметров эквивалентной схемы, полученные в результате подгонки экспериментальных спектров импеданса с помощью программы ZFit-Bio-Logic ES–Lab V11.43, и рассчитанная величина емкости двойного электрического слоя (ДЭС) для различных потенциалов восстановления.

Диффузионный импеданс Варбурга может быть выражен формулой (2) [24]:

$$W_d = \frac{R_a th(j\omega\tau_d)^{0.5}}{(j\omega\tau_d)^{0.5}}, \quad (2)$$

где: τ_d – время диффузии, равное σ^2/D , σ – толщина диффузионного слоя, D – коэффициент диффузии.

Поскольку из-за частотной дисперсии емкость C заменена элементом постоянной фазы Q с адмитансом $Q(j\omega)^\alpha$, то C_{dl} можно в соответствии с Brug et al. [25] определить как:

$$Q = C_{dl}^\alpha (R_{\Omega}^{-1} + R_{ct}^{-1})^{1-\alpha}. \quad (3)$$

Анализ параметров, рассчитанных из эквивалентной схемы (рис. 1б), показывает, что с увеличением катодной поляризации электрода происходит снижение сопротивления переносу заряда R_{ct} с 2.424 до 0.751 Ом см² при увеличении потенциала с –0.5 до –1.1 В, при этом емкость двойного электрического слоя также незначительно снижается, что может быть

связано с изменением электрохимически активной поверхности электрода. Увеличение электроактивной зоны при увеличении перенапряжения может быть вызвано изменением поверхностного натяжения, что приводит к большему смачиванию электрода. В то же время снижение диффузионного сопротивления при росте поляризации электрода может свидетельствовать о сдвиге зоны реакции в сторону электролита [22]. При увеличении потенциала происходит увеличение катодной плотности тока и снижение сопротивления переносу заряда. Однако, как следует из табл. 1, наблюдается также постепенное снижение соотношения R_d/R_{ct} , что противоречит значительному диффузионному контролю. Поскольку в нашем случае происходит одновременное изменение C_{dl} и α в том же направлении, то в качестве интерпретации снижения R_d можно также рассмотреть возможное «загрязнение» низкочастотной области в результате поверхностной диффузии ЛК и/или продуктов ее восстановления (ВК и γ -ГВЛ).

С другой стороны, адсорбционные процессы и связанная с ними часть спектра (индукционная петля) наблюдаются только при низких потенциалах, тогда как при потенциалах -0.9 – -1.1 В имеет место лишь незначительное изменение мнимой части импеданса (см. рис. 2а, б), что говорит о слабой адсорбции частиц [26]. В данной схеме не учитывается явление адсорбции, наблюдаемое в экспериментальных спектрах импеданса, что может приводить к ошибке в определении параметров цепи.

Влияние концентрации ЛК на форму спектров ЭИС при -0.5 В и рассчитанные параметры эквивалентной цепи приведены на рис. 2 (в, г) и в табл. 2. Очевидно, что поляризационное сопротивление уменьшается с увеличением объемной концентрации ЛК. При этом наблюдается рост емкости двойного слоя C_{dl} и уменьшение R_{ct} и R_d . Это, по-видимому, происходит за счет небольшого увеличения электроактивной площади и смещения ее в сторону электролита. Снижение сопротивления переносу заряда с увеличением концентрации ЛК можно объяснить участием заряженных частиц ЛК в процессе переноса заряда. Однако наблюдаемый высокочастотный процесс, характеризующий перенос заряда, не может быть приписан исключительно реакции выделения водорода или восстановления ЛК. Моделирование с помощью различных

Таблица 1. Значения параметров, рассчитанные с использованием эквивалентной схемы, для спектров импеданса Найквиста ГДЭ при различных потенциалах

Table 1. Parameter values calculated using an equivalent circuit for the Nyquist impedance spectra of the GDE at different potentials

Потенциал, В	Параметры моделирования спектров импеданса Найквиста							
	$-L \cdot 10^{-6}$, Гн·см ⁻²	R_{Ω} , Ом·см ²	$Q \cdot 10^{-3}$, Ф·см ⁻² ·с ^($\alpha-1$)	α	R_{ct} , Ом·см ²	$C_{dl} \cdot 10^{-3}$, Ф·см ⁻²	R_d , Ом·см ²	$\tau_d \cdot 10^{-3}$, с
-0.5 ^а	0.267	2.166	5.458	0.721	2.424	0.528	5.635	36.210
-0.7 ^б	0.378	3.176	4.901	0.715	1.822	0.455	2.928	8.240
-0.9 ^в	0.373	3.188	6.419	0.657	0.994	0.398	1.446	3.079
-0.9 ^г (H ₂ SO ₄)	0.380	2.626	5.596	0.70	1.329	0.575	1.023	3.676
-1.1 ^е	0.359	3.16	7.169	0.681	0.751	0.135	0.803	2.033

χ^2 – погрешность: ^а < 1.81, ^б < 0.46, ^в < 0.047, ^г < 0.053, ^е < 0.011

Таблица 2. Значения параметров, рассчитанные с использованием эквивалентной схемы, для спектров импеданса Найквиста для ГДЭ при различной концентрации ЛК

Table 2. Parameter values calculated using an equivalent circuit for the Nyquist impedance spectra of the GDE at different LA concentration

Концентрация ЛК, М	Параметры моделирования спектров импеданса Найквиста							
	$-L \cdot 10^{-6}$, Гн·см ²	R_{Ω} , Ом·см ²	$Q \cdot 10^{-3}$, Ф·см ² ·с ^($\alpha-1$)	α	R_{ct} , Ом·см ²	$C_{dl} \cdot 10^{-3}$, Ф·см ²	R_d , Ом·см ²	$\tau_d \cdot 10^{-3}$, с
0.08 ^a	0.987	0.456	11.84	0.604	2.096	0.339	12.88	44.15
0.24 ^b	0.267	2.106	5.458	0.721	2.424	0.528	5.635	36.21
0.48 ^b	0.062	2.166	2.979	0.789	1.336	0.597	4.97	25.66

χ^2 – погрешность: ^a < 1.81, ^b < 0.047, ^c < 0.019

эквивалентных схем подтвердило наличие только одной дуги в спектре ЭИС для параллельно протекающих процессов переноса заряда [27].

Заключение

Исследован процесс электрохимического восстановления левулиновой кислоты в газодиффузионном гидрофобизированном электроде с Pb-катализатором в 0.5M H₂SO₄ методом электрохимической импедансной спектроскопии. ЭИС позволяет определить индивидуальный вклад омической, активационной и диффузионной составляющих в сопротивление процессов выделения водорода и восстановления ЛК. Полученные спектры ЭИС проанализированы с помощью модели импеданса Варбурга для элемента конечной длины, определены параметры эквивалентной цепи, рассчитана величина кажущейся двойнослойной емкости. Показано неоднозначное влияние потенциала электрода и концентрации ЛК на значения параметров эквивалентной электрической схемы, моделирующей процесс, протекающий в ГДЭ. Наблюдаемый высокочастотный отклик, отражающий процесс переноса заряда, содержит вклады реакций выделения водорода и восстановления ЛК и, по-видимому, не подходит для выбора катализаторов для этого процесса. Тем не менее сопоставление физических процессов с наблюдаемыми изменениями сопротивления и двойнослойной емкости позволяет использовать ЭИС для целенаправленной оптимизации ГДЭ для электровосстановления ЛК и может помочь в выявлении механизмов их деградации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы / References

- [1] Bozell J. J., Moens L., Elliott D. C., Wang Y., Neuenschwander G. G., Fitzpatrick S. W., Bilski R. J., Jarnefeld J. L. Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products. *Resources, Conservation and Recycling*. 2000. 28(3), 227–239.
- [2] Taran O. P., Gromov N. V., Parmon V. N., *Sustainable Catalysis for Biorefineries*, Frusteri F., Aranda, D. and Bonura, G., Eds., The Royal Society of Chemistry, 2018.
- [3] Du Y., Chen X., Qi J., Wang P., Liang C. Synthesis of Valeric Acid by Selective Electrocatalytic Hydrogenation of Biomass-Derived Levulinic Acid. *Catalysts*. 2020. 10(6), 692.

- [4] Gundeboina R., Gadasandula S., Velisoju V.K., Gutta N., Kotha L.R., Aytam H.P. Ni-Al-Ti Hydrotalcite Based Catalyst for the Selective Hydrogenation of Biomass-Derived Levulinic Acid to γ -Valerolactone. *ChemistrySelect*. 2019. 4(1), 202–210.
- [5] Yun W.-C., Lin T.-Y., Chiu H.-Y., Lin K.-Y. A. Microwave Irradiation-Enhanced Catalytic Transfer Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone Using Ruthenium: A Comparative Study with Conventional Heating Processes. *Waste and Biomass Valorization*. 2020. 11(6), 2783–2793.
- [6] Mitta H., Seelam P.K., Chary K. V. R., Mutyala S., Boddula R., Inamuddin, Asiri A. M. Efficient Vapor-Phase Selective Hydrogenolysis of Bio-Levulinic Acid to γ -Valerolactone Using Cu Supported on Hydrotalcite Catalysts. *Global Challenges*. 2018. 2(12), 1800028.
- [7] Gundekari S., Srinivasan K. Hydrous ruthenium oxide: A new generation remarkable catalyst precursor for energy efficient and sustainable production of γ -valerolactone from levulinic acid in aqueous medium. *Applied Catalysis A: General*. 2019. 569, 117–125.
- [8] Wang S., Huang H., Dorcet V., Roisnel T., Bruneau C., Fischmeister C. Efficient Iridium Catalysts for Base-Free Hydrogenation of Levulinic Acid. *Organometallics*. 2017. 36(16), 3152–3162.
- [9] Luo L., Han X., Zeng Q. Hydrogenative Cyclization of Levulinic Acid to γ -Valerolactone with Methanol and Ni-Fe Bimetallic Catalysts. *Catalysts*. 2020. 10(9), 1096.
- [10] Prabhu P., Wan Y., Lee J.-M. Electrochemical Conversion of Biomass Derived Products into High-Value Chemicals. *Matter*. 2020. 3(4), 1162–1177.
- [11] dos Santos T.R., Nilges P., Sauter W., Harnisch F., Schröder U. Electrochemistry for the generation of renewable chemicals: electrochemical conversion of levulinic acid. *RSC Advances*. 2015. 5(34), 26634–26643.
- [12] Bisselink R. J. M., Crockatt M., Zijlstra M., Bakker I.J., Goetheer E., Slaghek T.M., van Es D.S. Identification of More Benign Cathode Materials for the Electrochemical Reduction of Levulinic Acid to Valeric Acid. *ChemElectroChem*. 2019. 6(13), 3285–3290.
- [13] Wu L., Mascal M., Farmer T.J., Arnaud S.P., Wong Chang M.-A. Electrochemical Coupling of Biomass-Derived Acids: New C 8 Platforms for Renewable Polymers and Fuels. *ChemSusChem*. 2017. 10(1), 166–170.
- [14] Zhang Y., Shen Y. Electrochemical hydrogenation of levulinic acid, furfural and 5-hydroxymethylfurfural. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2024. 343, 123576.
- [15] Zhang Y., Shen Y. Electrodeposition synthesis of free-standing metal/carbon felts electrodes for electrocatalytic hydrogenation of levulinic acid. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022. 47(54), 22763–22774.
- [16] Bienen F., Kopljar D., Löwe A., Geiger S., Wagner N., Klemm E., Friedrich K. A. Revealing Mechanistic Processes in Gas-Diffusion Electrodes During CO₂ Reduction via Impedance Spectroscopy. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2020. 8(36), 13759–13768.
- [17] Alcaide Monterrubio F., Brillas E., Cabot P. An Impedance Study of the O₂ | HO₂ – System in Equilibrium on a Gas Diffusion Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*. 2003. 150, E 52–E 58.
- [18] Losiewicz B., Budniok A., Rówiński E., Łągiewka E., Lasia A. The structure, morphology and electrochemical impedance study of the hydrogen evolution reaction on the modified nickel electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2004. 29, 145–157.

[19] Itagaki M., Hasegawa H., Watanabe K., Hachiya T. Electroreduction mechanism of oxygen investigated by electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2003. 557, 59–73.

[20] Колягин Г. А., Таран О.П. Электрохимическое восстановление диоксида углерода до формиата в кислом электролите в сажемом газодиффузионном электроде со свинцовым катализатором. *Электрохимия*. 2023. 59(10), 606–609.

[21] Xin L., Zhang Z., Qi J., Chadderton D.J., Qiu Y., Warsko K.M., Li W. Electricity Storage in Biofuels: Selective Electrocatalytic Reduction of Levulinic Acid to Valeric Acid or γ -Valerolactone. *ChemSusChem*. 2013. 6(4), 674–686.

[22] Alcaide F., Brillas E., Cabot P.-L. s. EIS analysis of hydroperoxide ion generation in an uncatalyzed oxygen-diffusion cathode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2003. 547(1), 61–73.

[23] Zhang W., Ma J., Wang P., Wang Z., Shi F., Liu H. Investigations on the interfacial capacitance and the diffusion boundary layer thickness of ion exchange membrane using electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Membrane Science*. 2016. 502, 37–47.

[24] Aouina N., Cachet H., Debiemme-Chouvy C., Tran T. T. M. Insight into the electroreduction of nitrate ions at a copper electrode, in neutral solution, after determination of their diffusion coefficient by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 2010. 55(24), 7341–7345.

[25] Brug G. J., van den Eeden A.L. G., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1984. 176(1), 275–295.

[26] Alcaide F., Brillas E., Cabot P.-L. An Impedance Study of the $O_2|HO_2^-$ System in Equilibrium on a Gas Diffusion Electrode. *Journal of the Electrochemical Society*. 2002. 150(1), E 52.

[27] Bienen F., Kopljar D., Geiger S., Wagner N., Friedrich K. A. Investigation of CO₂ Electrolysis on Tin Foil by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2020. 8(13), 5192–5199.