

04;10;11

Состав и электрокаталитические свойства покрытий, формируемых ионно-ассистируемым осаждением платины из плазмы импульсного дугового разряда на алюминий

© В.В. Поплавский, Т.С. Мищенко, В.Г. Матыс

Белорусский государственный технологический университет,
220050 Минск, Белоруссия
e-mail: vasily.poplav@tut.by

(Поступило в Редакцию 27 апреля 2009 г.)

Исследованы структура, состав и электрокаталитические свойства покрытий, формируемых на алюминии ионно-ассистируемым осаждением (IBAD) платины из плазмы импульсного дугового разряда в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используются ионы осаждаемого металла. Толщина исследуемых покрытий достигает ~ 30 нм; слоевое содержание атомов платины в покрытии составляет $\sim 2.6 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$. Электрокаталитическая активность электродов на основе алюминия с осажденными покрытиями в реакциях электрохимического окисления метанола и этанола, лежащих в основе принципа действия низкотемпературных топливных элементов — перспективных химических источников тока, существенно превышает активность платинового электрода.

Введение

Модифицирование поверхности конструкционных и функциональных материалов с применением ионных пучков обеспечивает возможность введения в приповерхностный слой материала контролируемых количеств любой легирующей примеси на атомном уровне в неравновесных условиях. При этом наибольший интерес представляет ионно-лучевое модифицирование материалов, свойства которых определяются в основном составом поверхности. К числу таких материалов относятся катализаторы химических реакций, и в частности, электрокатализаторы — электроды электрохимических устройств: электролизеров и химических источников тока [1].

Каталитическая реакция имеет в своей основе электронный механизм; обмен электронами между реагирующими молекулами осуществляется через катализатор с участием электронов катализатора. Свойства нанесенных гетерогенных катализаторов определяются электронной структурой активных центров на поверхности, формируемых в процессе приготовления. В качестве активных центров могут выступать неоднородности структуры поверхности. Однако чаще всего активные центры электронного обмена связаны с частицами каталитического металла. По этой причине чрезвычайно важной является природа наносимого каталитического металла [2,3]. Изменение каталитических свойств поверхности под воздействием ионно-лучевой обработки также вызывается как радиационно-стимулированным изменением структуры приповерхностного слоя, так и специфическими эффектами ионного легирования, обусловленными природой имплантируемой примеси и мишени-матрицы [4].

При предсказании каталитического действия и формировании катализаторов до сих пор используются

эмпирические подходы, что обусловлено сложностью проблемы катализа. Во-первых, сама каталитическая реакция является сложным многостадийным процессом. Во-вторых, при приготовлении нанесенных катализаторов в силу тонкодисперсности частиц наносимого каталитического металла проявляются эффекты сильного электронного взаимодействия металл-носитель, в результате чего нанесенный каталитический металл может приобретать свойства, отличные от свойств массивного металла [2–5]. Материал подложки вследствие влияния на размер частиц и электронную структуру наносимого каталитического металла также может в значительной степени влиять на активность катализатора. При ионно-лучевом введении в матрицу-носитель каталитического металла на наноразмерном атомном уровне эти эффекты могут проявляться по-особому [6].

Цель настоящей работы: формирование покрытий с применением ионно-ассистируемого осаждения каталитического металла на алюминий; исследование состава формируемых покрытий и их электрокаталитической активности в процессах электрохимического окисления метанола и этанола.

Исследованию электрокатализаторов электрохимического окисления метанола и этанола в настоящее время уделяется особое внимание в связи с разработкой топливных элементов с прямым окислением органических топлив — перспективных химических источников тока. Наиболее эффективным каталитическим металлом, ускоряющим химические процессы, в том числе процесс электрохимического окисления органических веществ, является платина [7]. Снижение стоимости платиносодержащих катализаторов может быть достигнуто уменьшением количества металла в активном слое при сохранении его высокой каталитической активности. Одним из способов достижения таких целей может явиться ионно-ассистируемое осаждение каталитического металла.

В качестве основы модифицируемых электродов выбран алюминий, относящийся к пленкообразующим металлам [8]. Сами по себе такие металлы не могут служить анодами, так как оксидная пленка на поверхности металла образует запорный слой, ограничивающий плотность тока, с которой может работать электрод. Поэтому в случае алюминия, защищенного оксидной пленкой, присутствующей на его поверхности и имеющей в условиях анодной поляризации достаточно высокое сопротивление, становится возможным его использование для подвода тока к активному слою без какой-либо дополнительной защиты от коррозионного разрушения. Создание активного слоя на поверхности алюминия может быть осуществлено нанесением каталитического металла. Так, в работе [9] формирование каталитических слоев на алюминии осуществлялось химическим и электрохимическим осаждением платины из растворов, содержащих H_2PtCl_6 . В работе [10] такие слои формировались аналогичным осаждением платины на поверхность алюминия с предварительно химически осажденным палладием и сформированным полимерным слоем на основе полифенилендиаминов. Содержание платины в слоях составляло при этом 5 mg/cm^2 . Алюминиевые электроды с такими покрытиями проявили каталитическую активность в процессе электрохимического окисления метанола, превышающую активность платины.

Методика эксперимента

В настоящей работе формирование покрытий осуществлено методом ионно-ассистируемого осаждения (режим IBAD) платины на алюминиевые подложки. Отличительной особенностью предложенного метода осаждения является использование в качестве ассистирующих ионов осаждаемого металла, в то время как в обычном, „классическом“ варианте осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с подложкой осуществляется из независимых источников и в качестве ассистирующих ионов применяются ионы инертного газа [11–14]. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с атомами поверхности подложки ускоренными ионами того же металла осуществляются в экспериментальной установке соответственно из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника. Частота следования импульсов разряда 50 Hz , ускорение ассистирующих ионов осуществлялось напряжением 20 kV , среднее значение плотности ионного тока составляло $4\text{--}5 \mu\text{A/cm}^2$, в рабочей камере поддерживался вакуум 10^{-2} Pa . Используются подложки в виде алюминиевой фольги толщиной 0.1 mm .

К числу преимуществ предложенного метода следует отнести: возможность формирования прочно связанного с подложкой каталитического слоя достаточной толщины при незначительном расходе платины; отсутствие

в составе покрытия инертного газа, при наличии которого возможно разрушение модифицированного слоя вследствие образования блистеров; а в сравнении с химическими методами осаждения — прежде всего, одностадийность процесса.

Экспериментальное исследование структуры и элементного состава формируемых покрытий проведено методами резерфордского обратного рассеяния (РОР), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Исследование покрытий методом РОР осуществлялось путем измерения спектров рассеяния ионов ^4He , ускоренных до энергии $E_0 = 2 \text{ MeV}$ с применением ускорителя AN-2500. Спектры РОР снимались при нормальном падении пучка анализирующих частиц на поверхность образца; угол рассеяния ионов ^4He составлял 170° . Энергетическое разрешение спектрометра с поверхностно-барьерным кремниевым детектором составляет 18 keV . Проводилась стандартная обработка спектров РОР в сочетании с моделированием по программе RUMP [15]. Исследование состава и структуры покрытий методом РСМА совместно с микроскопическим анализом осуществлялось на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610LV. Энергия электронов, сканирующих по поверхности исследуемого материала и возбуждающих характеристическое рентгеновское излучение атомов, входящих в состав анализируемого слоя, составляла 20 keV .

Электрокаталитическая активность электродов на основе алюминия с осажденными покрытиями исследована в реакциях электрохимического окисления метанола и этанола, лежащих в основе принципа действия низкотемпературных топливных элементов — перспективных химических источников тока. Исследования проведены методом циклической вольт-амперометрии [16,17] с применением стандартной трехэлектродной электрохимической ячейки, потенциостата ПИ-50-1 и программатора ПР-8. Регистрация вольт-амперограмм, управление программатором и потенциостатом, а также последующая обработка результатов измерений проводилась с применением разработанной системы автоматизации вольт-амперометрических измерений, включающей аналогово-цифровую преобразователь и персональный компьютер. Измерения проводились в растворах $1 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ и $1 \text{ M C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при 20°C . Растворы готовились из реактивов марки „чда“ на дистиллированной воде. В качестве рабочего электрода использовался исследуемый образец, в качестве вспомогательного — платиновый электрод, электродом сравнения являлся насыщенный хлорсеребряный. Изменение потенциала рабочего электрода осуществлялось со скоростью 50 и 100 mV/s примерно в диапазоне $-0.4\text{--}+1.6 \text{ V}$ относительно электрода сравнения. Значения потенциалов исследуемых рабочих электродов на всех полученных зависимостях приводятся относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Площадь

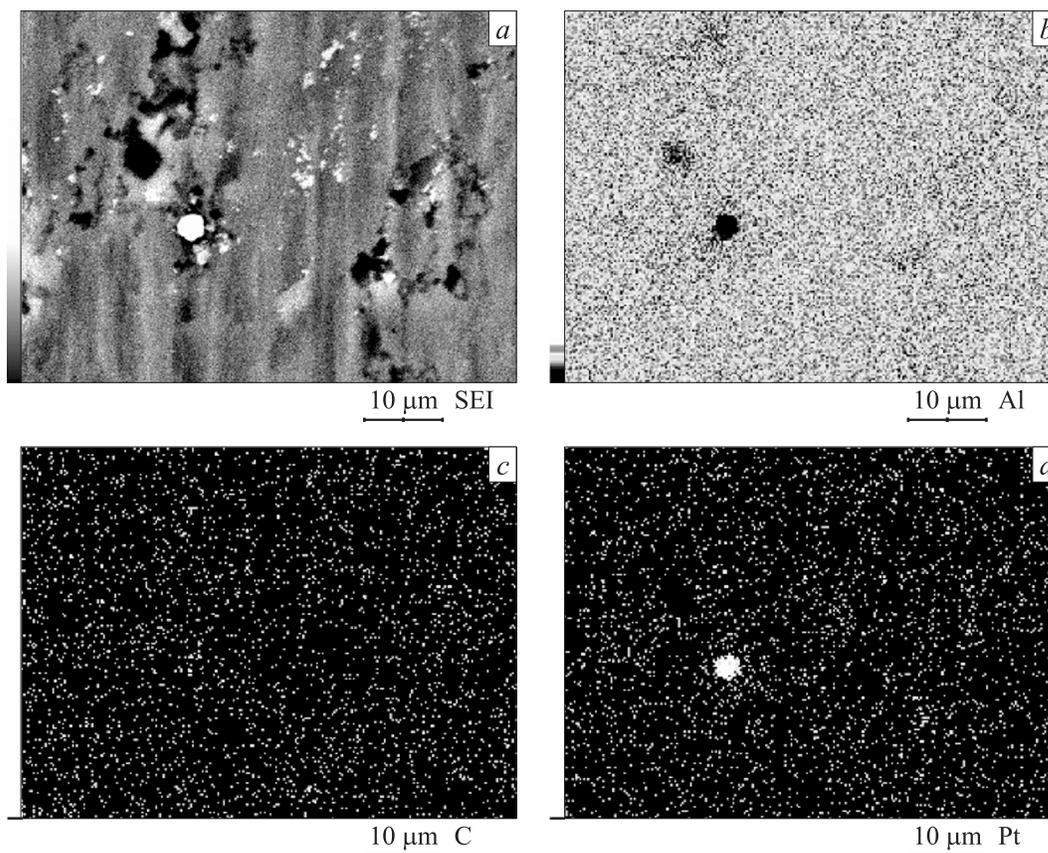


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок участка покрытия, сформированного ионно-ассистируемым осаждением платины на алюминий (*a*), и распределение алюминия (*b*), углерода (*c*) и платины (*d*) по поверхности покрытия.

исследуемой поверхности рабочих электродов составляла 0.45 cm^2 . Для сравнения вольт-амперометрические измерения проводились при аналогичных условиях на платиновом электроде.

Результаты и обсуждение

Электронно-микроскопические исследования показывают, что структура формируемых покрытий практически повторяет структуру алюминиевой подложки (см. рис. 1, *a*). Исследование покрытий методом РСМА обнаруживает в их составе осаждаемый металл (платину), материал подложки (алюминий), а также кислород и углерод. Наличие кислорода в составе покрытия обусловлено его вхождением в состав оксидной пленки на исходной поверхности алюминия, а также осаждением из остаточной атмосферы рабочей вакуумной камеры; источником углерода также является остаточная атмосфера. Анализ распределения алюминия (рис. 1, *b*), углерода (рис. 1, *c*) и платины (рис. 1, *d*) по поверхности участка покрытия показывает, что атомы элементов, входящих в состав покрытия, распределены по поверхности практически равномерно. На поверхности встречаются включения платины размером порядка нескольких

микрометров (рис. 1, *d*), что обусловлено осаждением капель металла из дугового разряда ионного источника.

Результаты исследований покрытий методом РОР подтверждают данные РСМА об элементном составе покрытий и равномерности распределения атомов компонентов по поверхности покрытия. Так, спектры РОР, снятые с различных участков одного и того же образца, оказываются идентичными.

На рис. 2 приведен спектр РОР ионов ^4He с начальной энергией $E_0 = 2 \text{ MeV}$ от покрытия, сформированного ионно-ассистируемым осаждением платины на алюминий. Фоновый сигнал, расположенный примерно в интервале с 260-го по 420-й канал, обусловлен рассеянием ионов ^4He на ядрах атомов платины в составе включений, осажженных из капельной фазы. При моделировании полученных экспериментально спектров РОР обнаружено, что совпадения модельного спектра с экспериментальным удастся достичь только при учете наличия в составе покрытия водорода, который не идентифицируется методом РОР. Водород входит в состав покрытий наряду с углеродом также из остаточной атмосферы рабочей камеры, в которой присутствует летучая углеводородная фракция рабочей жидкости паромасляного диффузионного насоса. Наличие водорода в составе формируемых с применением этой же экспе-

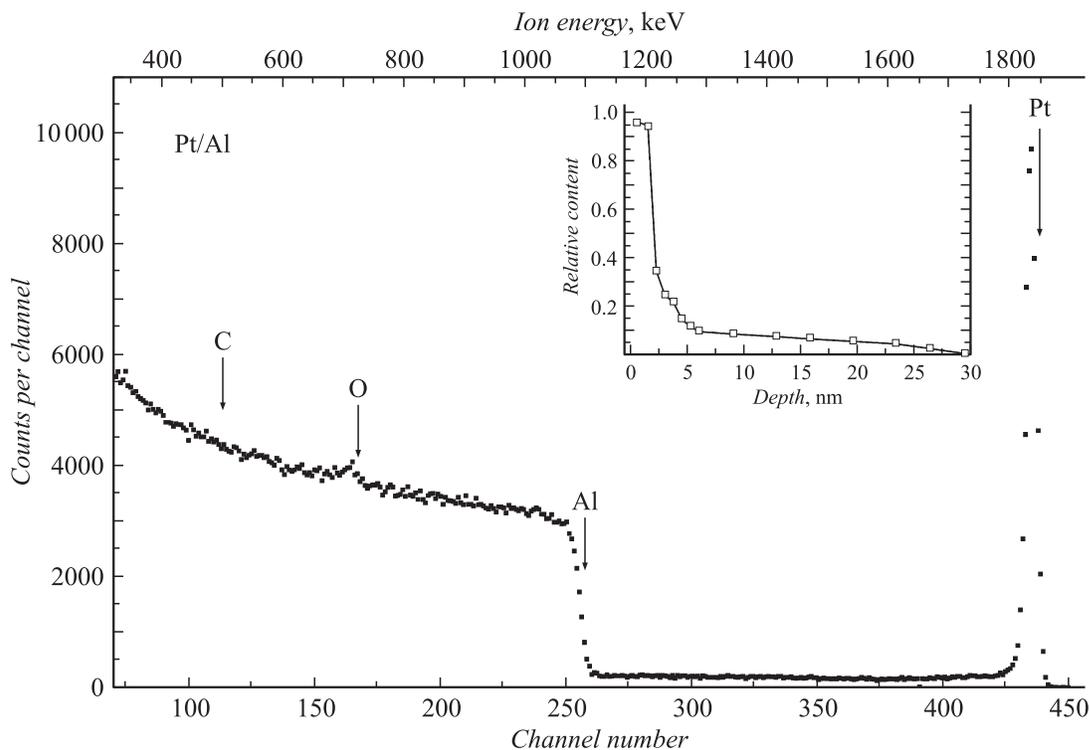


Рис. 2. Спектр РОР ионов ^4He от поверхности алюминия с покрытием, сформированным ионно-ассистированным осаждением платины. На врезке: распределение платины по глубине в покрытии, сформированном ионно-ассистированным осаждением платины на алюминий.

риментальной установки покрытий подтверждено экспериментально методом ядерного активационного анализа авторами работы [18].

На врезке рис. 2 приведен рассчитанный по спектру РОР с учетом моделирования профиль распределения по глубине атомов платины в покрытии, сформированном ионно-ассистированным осаждением в предложенном режиме платины на алюминий. Приповерхностный слой покрытия практически представляет собой пленку платины толщиной в несколько нанометров. Затем идет слой покрытия примерно такой же толщины, содержание платины в котором уменьшается с глубиной от 35 до 10 at%. Далее содержание платины постепенно уменьшается в слое толщиной ~ 25 nm. Общая толщина платиносодержащего слоя составляет ~ 30 nm. Рассчитанное по спектру слоевое содержание атомов платины в покрытии $\sim 2.6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, что в пересчете на массу составляет менее 0.01 mg/cm^2 .

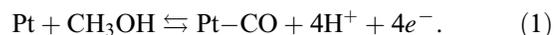
Каталитическая активность покрытий исследована в реакциях электрохимического окисления метанола и этанола, имеющих важное практическое значение в связи с разработкой электрокатализаторов для топливных элементов прямого окисления органических топлив. Кроме того, электрохимическое окисление метанола и других органических веществ, состоящих из небольших молекул, является модельной реакцией и может служить в качестве тестовой на электрокаталитические свойства

электродов. Результаты исследований электрокаталитических свойств покрытий, сформированных осаждением в предложенном режиме платины на алюминий, в сравнении с каталитической активностью платины представлены в виде циклических вольт-амперограмм на рис. 3, 4.

Окисление метанола проявляется на циклических вольт-амперограммах (рис. 3) в виде характерных пиков тока, имеющих место при изменении потенциала каждого из исследуемых электродов как в анодном, так и в катодном направлении. На анодной ветви вольт-амперограмм пик тока проявляется в интервале потенциалов $\sim 0.4\text{--}0.9$ V относительно электрода сравнения, а на катодной — в интервале потенциалов $\sim 0.5\text{--}0.2$ V.

При окислении метанола на платине наблюдаемые пики тока обусловлены протеканием конкурирующих процессов электрохимической адсорбции метанола и воды на поверхности каталитического металла [19–24]. Электрохимическая адсорбция метанола происходит с образованием связей Pt–C. Это многостадийный процесс, конечным результатом которого является образование прочно связанного с поверхностью платины монооксида углерода.

Суммарное уравнение электрохимической адсорбции метанола на платине можно представить в следующем виде [19,20]:



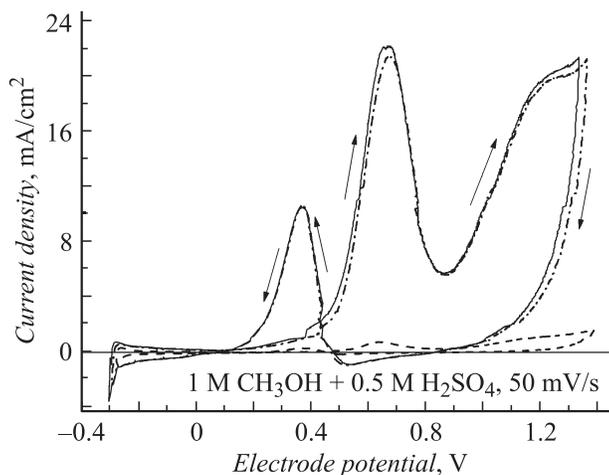


Рис. 3. Циклические вольт-амперограммы алюминиевых электродов с покрытиями, сформированными ионно-ассистированным осаждением платины (Pt/Al, сплошная кривая, штрихпунктир), и платинового электрода (Pt, пунктир), полученные в растворе 1M CH₃OH + 0.5M H₂SO₄.

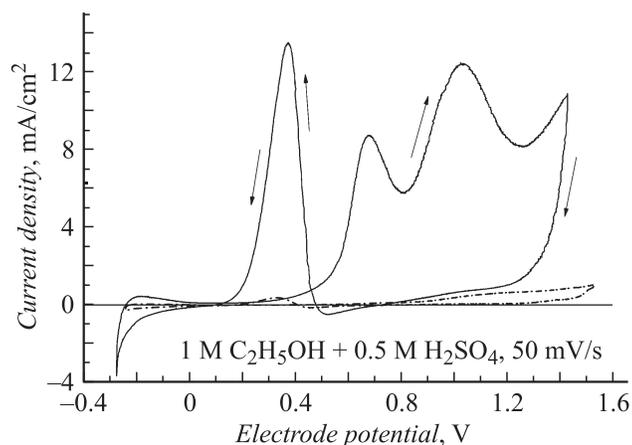
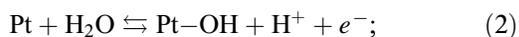
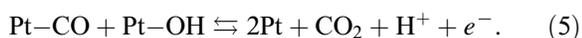


Рис. 4. Циклические вольт-амперограммы алюминиевого электрода с покрытием, сформированным ионно-ассистированным осаждением платины (Pt/Al, сплошная кривая), и платинового электрода (Pt, штрихпунктир), полученные в растворе 1M C₂H₅OH + 0.5M H₂SO₄.

Электрохимическая адсорбция воды выражается соответственно следующими уравнениями [20,21]:



Удаление связанного с поверхностью платины монооксида углерода происходит с участием адсорбированных молекул воды или радикалов OH [20]:



Лимитирующими стадиями процесса электрохимического окисления метанола на платине считаются стадия

хемосорбции кислорода (2) и/или стадии удаления хемосорбированного CO (4) и (5) [20,22].

При изменении потенциала электрода в анодном направлении на анодной ветви вольт-амперограммы проявляется пик тока в области потенциалов 0.4–0.65 V (рис. 3), обусловленный протеканием процессов (1)–(5). Уменьшение тока при значениях потенциала 0.65–0.8 V можно объяснить снижением скорости процесса электрохимической адсорбции метанола (1) вследствие блокирования поверхности платины продуктами процессов электрохимической адсорбции воды (2) и (3) [23]. При более высоких анодных потенциалах (> 0.9 V) окисление метанола идет по параллельной реакции с участием слабо связанных с поверхностью активных частиц [7,24].

При последующей развертке потенциала в катодном направлении на катодной ветви вольт-амперограммы наблюдается пик тока в интервале потенциалов 0.5–0.2 V, который обусловлен возобновлением окисления метанола. Реакция окисления становится возможной при восстановлении поверхности катализатора (протекание реакции (2) в обратном направлении). При этом образуются свободные от адсорбата атомы платины, которые могут участвовать в процессе электрохимической адсорбции метанола (1) [20,21].

Сопоставление циклических вольт-амперограмм полученных при исследовании свойств платинового электрода (Pt) и электродов на основе алюминия с покрытиями, сформированными осаждением платины (Pt/Al) (рис. 3), позволяет сделать вывод о сходстве процессов электрохимического окисления метанола на всех электродах. Однако значения плотности тока окисления метанола на алюминиевых электродах с покрытиями в максимуме пика почти в 30 раз выше, чем на платине, при анодной развертке потенциала, и более чем в 35 раз выше при изменении потенциала электрода в катодном направлении, что свидетельствует о высокой электрокаталитической активности электродов с покрытиями, многократно превышающей активность платины.

Аналогичные результаты получены при исследовании активности электродов в реакции окисления этанола (рис. 4). Пик тока электрохимического окисления этанола на анодной ветви вольт-амперограммы платинового электрода (Pt) выражен достаточно слабо. Вероятно, в этом случае реакция окисления через образование прочно хемосорбированного промежуточного продукта практически не идет. Заметный рост тока наблюдается при значениях потенциала электрода, превышающих 0.9 V. В этих условиях окисление этанола идет преимущественно по реакции с участием слабо связанных с поверхностью активных частиц [7,24]. В то же время отчетливо проявляется пик тока окисления этанола на катодной ветви вольт-амперограммы в интервале потенциалов 0.5–0.2 V, что обусловлено протеканием реакции на восстановленной поверхности электрода.

Циклические вольт-амперограммы алюминиевых электродов с покрытиями, сформированными в

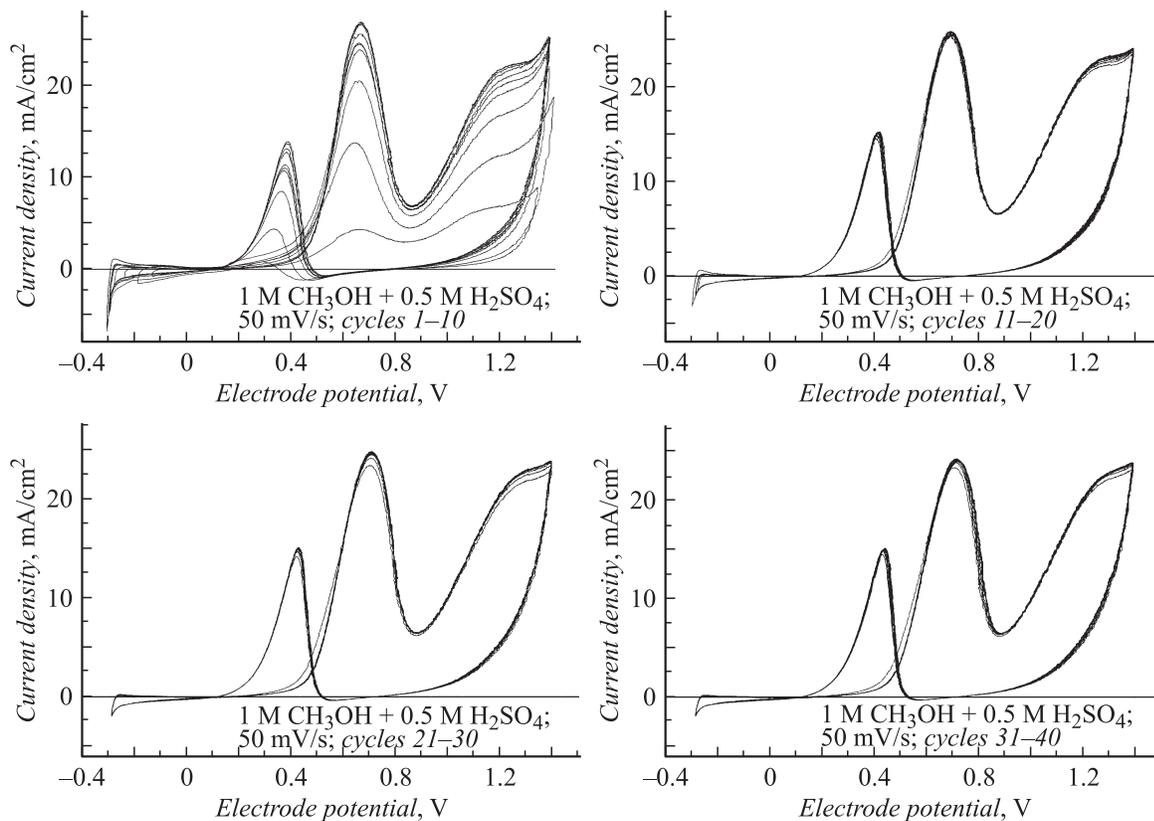


Рис. 5. Циклические вольт-амперограммы алюминиевого электрода с покрытием, сформированным ионно-ассистируемым осаждением платины (Pt/Al), полученные в растворе 1M CH₃OH + 0.5M H₂SO₄ при многократном циклировании.

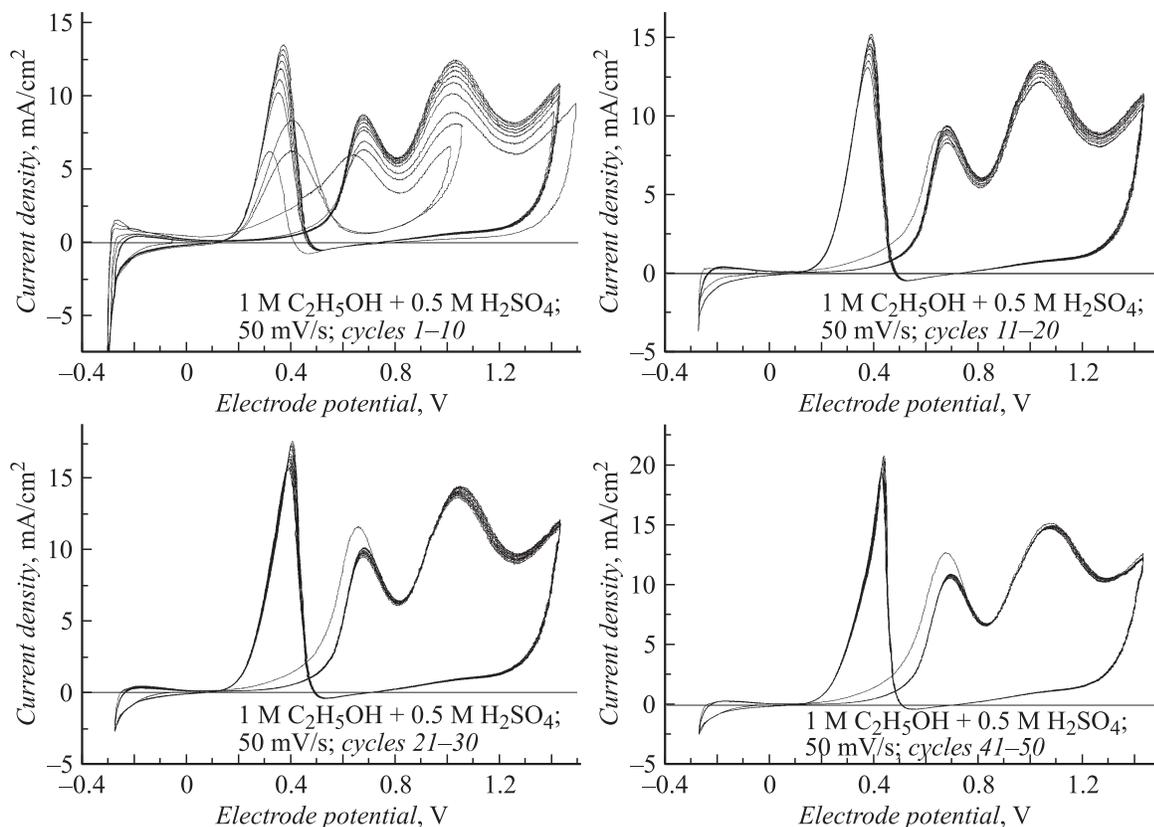


Рис. 6. Циклические вольт-амперограммы алюминиевого электрода с покрытием, сформированным ионно-ассистируемым осаждением платины (Pt/Al), полученные в растворе 1M C₂H₅OH + 0.5M H₂SO₄ при многократном циклировании.

предложенном режиме, обнаруживают сходство электрохимических процессов на этих электродах с процессами, протекающими на платине, и в реакции окисления этанола. На вольт-амперограммах, полученных для таких электродов после электрохимической активации (например, кривая Pt/Al, рис. 4), кроме того, отчетливо проявляется пик тока анодного окисления этанола в интервале значений потенциала 0.4–0.8 V, более интенсивными являются пики тока при потенциалах электрода 0.8–1.3 V на анодной ветви и при потенциалах 0.5–0.2 V на катодной ветви вольт-амперограммы. Значения плотности тока соответствующих пиков на вольт-амперограммах дают основание заключить, что электрокаталитическая активность электродов с покрытиями в реакции окисления этанола значительно превышает активность платинового электрода.

На рис. 5 представлены результаты многократного электрохимического циклирования (до 50 циклов) алюминиевого электрода с платиновым покрытием в растворе 1M CH₃OH + 0.5M H₂SO₄. Вначале, на первых десяти циклах, плотность тока, отображающая скорость электрохимических процессов в растворе, содержащем метанол, возрастает, что свидетельствует об электрохимической активации поверхности электрода. Затем процессы, протекающие на электроде, стабилизируются, и циклические вольт-амперограммы практически не изменяются. Полученные данные подтверждают стабильность электрокаталитических свойств покрытий.

Сходные результаты получены и при многократном циклировании исследуемого электрода в растворе 1M C₂H₅OH + 0.5M H₂SO₄ (рис. 6). На первых циклах, снятых при развертке до различных анодных потенциалов, плотность тока возрастает. При последующем циклировании электрохимические процессы на исследуемом электроде также стабилизируются. Несколько выделяется лишь пик тока окисления этанола на анодной ветви первого из каждых десяти циклов, снимаемых после непродолжительного (~ 1 min) перерыва.

Заключение

Исследованы структура, состав и электрокаталитические свойства покрытий, формируемых на алюминии ионно-ассистируемым осаждением платины из плазмы импульсного дугового разряда в режиме, при котором в качестве ассистирующих процесс осаждения используются ионы осаждаемого металла.

Установлено, что структура исследуемых покрытий практически повторяет структуру алюминиевой подложки, а их толщина достигает ~ 30 nm. В состав покрытий входят осаждаемый металл (платина), материал подложки, а также кислород, углерод и водород. Атомы элементов, входящих в состав покрытий, распределены по поверхности практически равномерно; кроме того, из дугового разряда источника осаждаются капли металла диаметром порядка нескольких микрометров,

покрывающие менее 1% площади. Слоевое содержание атомов платины в исследуемых покрытиях составляло ~ 2.6 · 10¹⁶ cm⁻², или менее 0.01 mg/cm².

Исследованиями электрокаталитической активности покрытий в процессах электрохимического окисления метанола и этанола, лежащих в основе принципа действия топливных элементов, установлено, что механизм электрохимического окисления органических спиртов на электродах с исследуемыми покрытиями сходен с механизмом процесса, протекающего на платине. В то же время электрокаталитическая активность алюминиевых электродов с покрытиями, сформированными ионно-ассистируемым осаждением платины, существенно превышает активность платинового электрода как в реакции окисления метанола, так и реакции окисления этанола. Причем электрокаталитические свойства исследуемых покрытий отличаются стабильностью.

Работа выполнена в рамках Государственной программы прикладных научных исследований Белоруссии „Водород“.

Список литературы

- [1] *Коровин Н.В., Касаткин Э.В.* // Электрохимия. 1993. Т. 29. С. 448–460.
- [2] *Андерсон Дж.* Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978. 488 с. (*Anderson J.R.* Structure of Metallic Catalysts. London–NY–San Francisco: Academic Press, 1975.)
- [3] *Слинкин А.А.* Кинетика и катализ. 1982. Т. 10. С. 5–114.
- [4] *Kotarov F.F., Poplavsky V.V.* // Radiat. Eff. 1988. Vol. 106. P. 1–26.
- [5] *Подловченко Б.И., Пиеничников А.Г., Скундин А.М.* // Электрохимия. 1993. Т. 29. С. 422–432.
- [6] *Poplavsky V.V.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1987. Vol. B28. P. 534–539.
- [7] *Дамаскин Б.Б., Некрасов Л.Н., Петрий О.А., Подловченко Б.И., Стенина Е.В., Федорович Н.В.* Электродные процессы в растворах органических соединений. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 312 с.
- [8] *Якименко Л.М.* Электродные материалы в прикладной электрохимии. М.: Химия, 1977. 264 с.
- [9] *Pournaghi-Azar M.N., Habibi B.* // J. Electroanal. Chem. 2005. Vol. 580. P. 23–34.
- [10] *Pournaghi-Azar M.N., Habibi B.* // J. Electroanal. Chem. 2007. Vol. 601. P. 53–62.
- [11] *Hirvonen J.K.* // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2004. Vol. 792. P. R12.5.1–R12.5.11.
- [12] *Gulla A.F., Saha M.S., Allen R.J., Mukerjee S.* // Electrochim. Solid-State Lett. 2005. Vol. 8. P. A504–A508.
- [13] *Saha M.S., Gulla A.F., Allen R.J., Mukerjee S.* // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 51. P. 4680–4692.
- [14] *Cho S.A., Cho E.A., Oh I.-H., Kim H.-J., Ha H.Y., Hong S.-A., Ju J.B.* // J. Power Sourc. 2006. Vol. 155. P. 286–290.
- [15] *Doolittle L.R.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1986. Vol. B15. P. 227–234.

- [16] Мак-Никол Б. // Методы исследования катализаторов. М.: Мир, 1983. С. 148–179. (*McNicol B.D. // Characterisation of Catalysts. Ed. J.M. Thomas, R.M. Lambert. Chichester–NY–Brisbane–Toronto: A Wiley — Interscience Publication, 1982.*)
- [17] David K., Gosser Jr. Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms. New York: VCH Publishers Inc., 1994. 155 p.
- [18] Тульев В.В., Таулыков И.С. // Физика и химия обраб. матер. 2005 № 3. С. 54–57.
- [19] Iwasita T. // Electrochim. Acta. 2002. Vol. 47. P. 3663–3674.
- [20] Neburchilov V., Wang H., Zhang J. // Electrochem. Communicat. 2007. Vol. 9. P. 1788–1792.
- [21] Tripkovic A.V., Popovic K.D., Grgur B.N., Blizanac B., Ross P.N., Markovic N.M. // Electrochim. Acta. 2002. Vol. 47. P. 3707–3714.
- [22] Guo Yonglang, Zheng Dingqin, Liu Huiyong, Friedrich A., Garcke J. // J. New Mat. Electrochem. System. 2006. Vol. 9. P. 33–39.
- [23] Фильтих В. Топливные элементы. М.: Мир, 1968. 420 с. (*Vielstich W. Brennstoffelemente. Verlag Chemie–GmbH–Weinheim/Bergstr., 1965.*)
- [24] Sriramulu S., Jarvi T.D., Stuve E.M. // J. Electroanal. Chem. 1999. Vol. 467. P. 132–142.