

САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ
СТРУКТУРЫ И НАНОСБОРКИ

УДК 544.65; 546.92

КАТОДНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ Pt/Ti_{1-x}Ru_xO_{2-δ}
ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ© 2020 г. А. А. Бельмесов^{1,*}, А. В. Левченко¹, А. А. Баранов^{1,2},
С. Е. Надхина¹, А. П. Мельников^{1,2,3}¹ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия³ Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

*E-mail: belmesovaa@mail.ru

Поступила в редакцию 16.06.2020 г.

После доработки 26.08.2020 г.

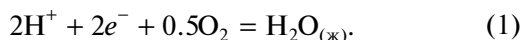
Принята к публикации 31.08.2020 г.

Проведены исследования электрокаталитической активности и стабильности материалов в системе Pt/Ti_{1-x}Ru_xO_{2-δ} в реакциях электровосстановления кислорода, в том числе в условиях работы в топливном элементе (ТЭ). Показано, что все полученные электрокаталитические материалы стабильны в диапазоне электродных потенциалов работы водородно-воздушного ТЭ, а электровосстановление кислорода протекает преимущественно по четырехэлектронному механизму. Мощностные характеристики ТЭ с полученным электрокаталитическим материалом сопоставимы с характеристиками ТЭ с коммерческим электрокаталитическим материалом, при этом стабильность полученных электрокаталитических материалов в 5–6 раз выше, чем Pt/C-катализаторов.

DOI: 10.1134/S1992722320060047

ВВЕДЕНИЕ

Электровосстановление кислорода на катоде топливного элемента (ТЭ), как правило, более медленный процесс по сравнению с большинством анодных реакций. Например, кажущаяся плотность тока обмена для реакции восстановления кислорода (РВК) $i_{0,\text{катод}} \sim 6 \text{ мкА/см}^2$ [1], что на несколько порядков меньше, чем для реакции окисления водорода $i_{0,\text{анод}} \sim 0.1 \text{ А/см}^2$. Кроме того, на катоде образуются промежуточные продукты, активирующие коррозионные процессы на электродных материалах. В связи с этим срок службы и рабочие характеристики ТЭ в значительной степени определяются электрохимическими параметрами катодного каталитического слоя [2]. Основным катодным процессом, протекающим в водородно-воздушном ТЭ, является РВК:



В основном эффективность преобразования энергии в ТЭ определяют кинетические затруднения этого процесса [3]. В соответствии с [3] (рис. 1) механизмы РВК на Pt включают в себя несколько отдельных реакций. Во-первых, кислород может непосредственно восстанавливаться до H₂O в кислом электролите с присоединением

четырёх электронов (прямая РВК). Другой путь восстановления O₂ включает в себя промежуточное образование H₂O₂ без разрыва связи O–O (по двухэлектронному механизму) и последующее превращение перекиси водорода. Для применения в ТЭ наиболее эффективным катализом РВК является восстановление кислорода до молекул воды по четырехэлектронному пути.

Неполное восстановление O₂ до H₂O₂ не только ведет к низкой эффективности конверсии энергии, но и может продуцировать свободные радикалы, активирующие протекание процессов окисления материалов электрода, в первую очередь углеродного носителя, и мембраны [4].

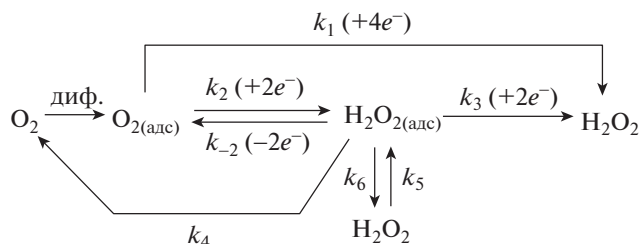


Рис. 1. Схема механизма восстановления кислорода на Pt-катализаторах [2].

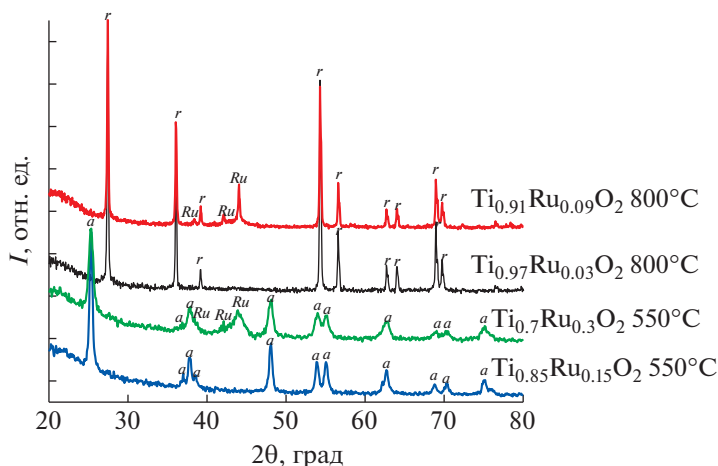


Рис. 2. Рентгенограммы образцов носителей катализаторов. Символом а отмечены рефлексы анатаза, r – рутила, Ru – металлического рутения.

Добиться увеличения каталитической активности в РВК можно с помощью платиновых сплавов, поскольку на их поверхности может ингибироваться формирование $\text{OH}_{\text{адс}}$ на атомах Pt за счет совместного влияния геометрии поверхности и электронной структуры [5]. Согласно [6] потенциал начала адсорбции $\text{OH}_{\text{адс}}$ на сплавах может смещаться к более положительным потенциалам (для Pt/C это значение, как правило, выше 0.8 В) [7].

Для повышения каталитической активности катодных катализаторов важно ориентироваться на создание материалов, активирующих протекание РВК по четырехэлектронному пути, а также обладающих стабильностью к окислению. Носитель электрокатализатора должен соответствовать следующим требованиям: быть однородным по всему объему (с узким распределением частиц по размерам) и иметь высокую электропроводность [8].

Для повышения стабильности к окислительной деградации многие исследователи проводят модификацию углеродных носителей катализаторов или их замену на другие типы носителей, в частности различные оксиды металлов, например SnO_2 [9], TiO_2 [10], MoO_x [11]. В настоящее время встречаются публикации, в которых в качестве материала-носителя для электрокатализаторов используют оксид титана [8, 12–14]. Такой выбор обусловлен высокой химической и электрохимической стабильностью в кислой среде, низкой стоимостью оксида титана, возможностью его применения в виде высокодисперсного порошка. Авторы [15, 16] отмечают, что при допировании оксида титана оксидом рутения или оксидом ниобия наблюдается значительный рост проводимости оксидного носителя примерно до 1×10^{-4} См/см при содержании допанта 7–8 мол. %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез оксидных носителей состава $\text{Ti}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{2-\delta}$, где $x = 0-0.3$ ($0 \leq \text{Ru} \leq 30$ мол. %), осуществляли путем осаждения из спиртового раствора $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ (Acros Organics 99%) и RuCl_3 (“х.ч.”) водным раствором азотной кислоты (“х.ч.”). Полученный гель оставляли созревать при комнатной температуре в течение недели, затем на стеклянном пористом фильтре удаляли остаток растворителя и промывали осадок [17, 18]. Полученный сухой осадок отжигали на воздухе при 300°C , затем в водороде при температуре 550°C для получения образцов со структурой анатаза и 800°C – со структурой рутила [19]. После отжига образцов при 800°C , содержащих 0–3 мол. % Ru, в водороде на рентгенограмме присутствуют пики фазы анатаза, а на рентгенограммах образцов с содержанием Ru ≥ 4 мол. % появляются также пики, относящиеся к фазе металлического рутения (рис. 2). После отжига образцов при 550°C , содержащих 0–15 мол. % Ru, в водороде на рентгенограмме присутствуют пики фазы анатаза, а на рентгенограммах образцов с содержанием Ru 30 мол. %, появляются также пики, относящиеся к фазе металлического рутения (рис. 2). Все полученные образцы были использованы для дальнейших исследований.

Удельную площадь поверхности оксидных носителей определяли методом БЭТ по десорбции азота на приборе NOVA 3200 (Quantachrome Instruments, США). Измерение проводимости оксидных носителей проводили в четырехзондовой ячейке.

Осаждение платины на оксидный носитель проводили путем восстановления H_2PtCl_6 этиленгликолем (Sigma Aldrich), он выступал в роли

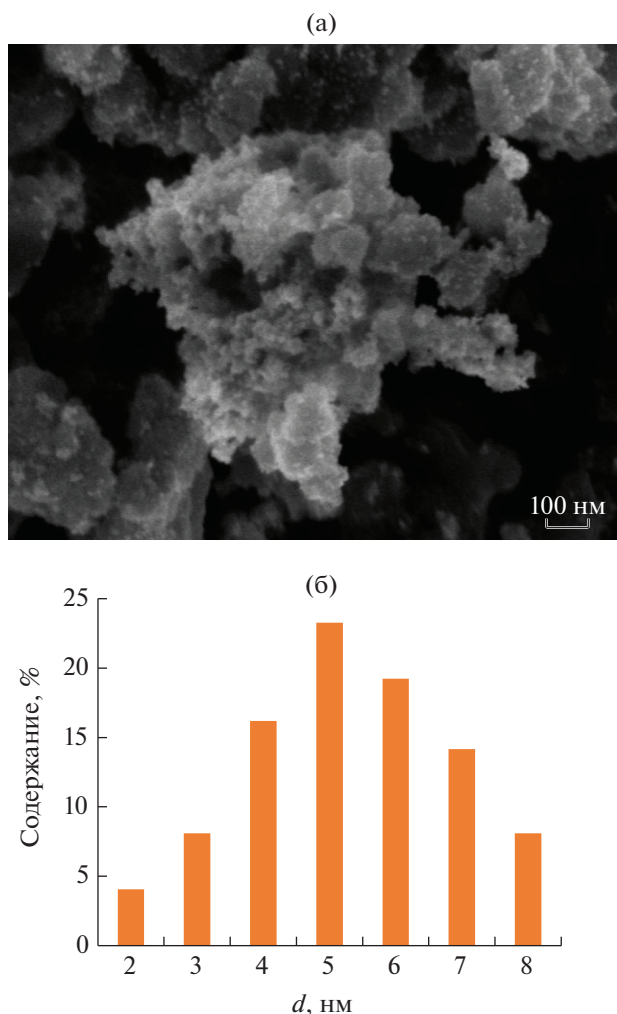


Рис. 3. Микрофотография образца 10%Pt/TiO₂ (а), распределение частиц платины по размерам, полученное по результатам анализа микрофотографий (б).

растворителя и восстановителя [17]. Содержание платины в полученных образцах было определено рентгенофлуоресцентным анализом (“Х-Арт М” (КОМИТА, Россия)) и энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (LEO SUPRA 25 (Carl Zeiss, Германия)). Микрофотографии (рис. 3а), полученные с помощью сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа LEO SUPRA 25 (Carl Zeiss, Германия), показали, что платина равномерно распределена по поверхности оксидов, средний размер частиц составляет 4–6 нм.

Электрохимически активную площадь поверхности платины, нанесенной на оксидные носители, определяли по десорбции водорода ($S_{\text{уд H Pt}}$), монооксида углерода ($S_{\text{уд CO Pt}}$) и атомов меди ($S_{\text{уд Cu Pt}}$) [17, 20] (рис. 4). Для увеличения проводимости (до $\sigma = 3 \times 10^{-2}$ См/см) в состав образцов добавили углеродные нанотрубки (УНТ) [21]

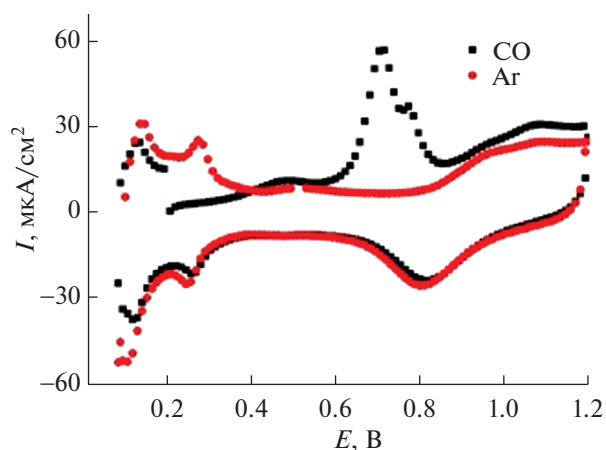


Рис. 4. ЦВА фона образца 20%Pt/TiO₂ анатаз ($S_{\text{уд}} = 216 \text{ м}^2/\text{г}$) (атмосфера Ar), кривая десорбции монооксида углерода. 0.5 М H₂SO₄, трехэлектродная жидкостная ячейка, стеклоуглеродный электрод, 20 мВ/с.

~5 мас. % (диаметр 1–5 нм, $S = 280 \text{ м}^2/\text{г}$), проводимость композитов описана в [22]. В работе использовали дисковый электрод из стеклоуглерода и изотропного пироуглерода ($S_s = 0.196 \text{ см}^2$). Катализатор наносили на электрод в виде предельно тонкого слоя из “каталитических чернил”, которые готовили следующим образом: 10 мг исследуемого катализатора с 20 мкл 10%-ного раствора Nafion в 1 мл изопропилового спирта подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 мин при $t = 30\text{--}40^\circ\text{C}$. Из полученной суспензии брали аликвоту 6 мкл раствора (60 мкг катализатора), которую наносили на электрод. Электрод сушили в течение 30 мин на воздухе. После полного высыхания подготовленного слоя электрод помещали в трехэлектродную электрохимическую ячейку. Перед измерением фоновый электролит (0.5 М H₂SO₄) насыщали кислородом в течение 2 ч. Поляризационные кривые РВК записывали в интервале 1–0.2 В при скорости наложения потенциала 5 мВ/с в катодном и анодном направлении при скорости вращения электрода в интервале 600–3500 об./мин.

Электрохимические исследования по десорбции водорода, монооксида углерода и атомов меди проводили в стандартной трехэлектродной ячейке на потенциостате ПИ-50 Pro (Elins, Россия). В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный диск, в качестве электрода сравнения – нормальный водородный электрод (НВЭ), относительно которого приведены все потенциалы, в качестве вспомогательного электрода – платиновую фольгу. Электролит – 0.5 М H₂SO₄. Все измерения проводили при комнатной температуре.

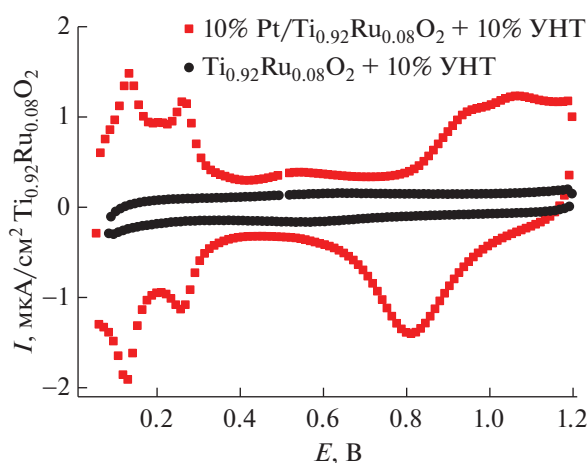


Рис. 5. Фоновые кривые 10%Pt/Ti_{0.92}Ru_{0.08}O_{2-δ} (рутил) + 10% УНТ, Ti_{0.92}Ru_{0.08}O_{2-δ} (рутил) + 10% УНТ. 0.5 М H₂SO₄, Ag, трехэлектродная жидкостная ячейка, стеклогуглеродный электрод, 20 мВ/с.

Исследования в ТЭ проводили в ячейке ElectroChem 2.2 × 2.2 см. При сборке мембранно-электродных блоков использовали мембрану Nafion® 212 и газо-диффузионный слой Freudenberg С8. Состав каталитического слоя для Pt/C-материалов: 30% Nafion®, 70% электрокатализатора; для Pt/TiO₂-материалов – 5% УНТ, 17% Nafion®, 78% электрокатализатора, в обоих случаях загрузка платины на электродах была около 0.5 мг/см². Прессование проводили при 130°C при давлении 80 кг/см² в течение 3 мин. Тестирование ТЭ проводили на станции G40 (Greenlight Innovation, США). Измерение вольтамперных характеристик ТЭ проводили на электронной нагрузке P – 400LX (Elins, Россия). Ускоренные деградационные тесты проводили с помощью циклической вольтамперметрии 0.6–1.1 В, 0.1 В/с, 30000 циклов H₂/Ar, Rh = 100%. Для контроля

степени деградации после 0, 1000, 5000, 10000, 20000 и 30000 проводили замер электрохимически активной площади поверхности платины с помощью циклической вольтамперметрии 0–1.2 В, 0.05 В/с, H₂/Ar, Rh = 100%. Также измеряли мощностные характеристики ТЭ в этих точках путем снятия стационарных кривых в потенциостатическом режиме [23].

Для сравнения получаемых электрохимических характеристик материалов использовали коммерческий катализатор 20% Pt/C компании “Etec” (США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Стабильность платинированных оксидных систем исследовали методом циклической вольтамперметрии (ЦВА) в интервале 0.05–1.2 В. Полученные фоновые кривые (рис. 5) имеют характерный вид для ЦВА платины в фоновом электролите: пики на анодной ветви при 50–350 мВ – десорбция водорода, при 800–1200 мВ – адсорбция кислорода, на катодной ветви при 600–1200 мВ – десорбция кислорода, при 50–350 мВ – адсорбция водорода. Отсутствие явных различий ЦВА чистой платины говорит об устойчивости к электроокислению и электровосстановлению полученной системы в исследуемом диапазоне потенциалов.

Наиболее интересными с точки зрения применения в ТЭ являются электрокатализаторы, на которых РВК протекает по четырехэлектронному механизму, в этом случае на катоде не образуется перекись водорода, являющаяся сильным окислителем для материалов каталитического слоя. Для исследования механизма РВК применяли метод вращающегося электрода.

Исследования в ячейке с вращающимся дисковым электродом (ВДЭ) показали, что величина предельного тока зависит от скорости вращения

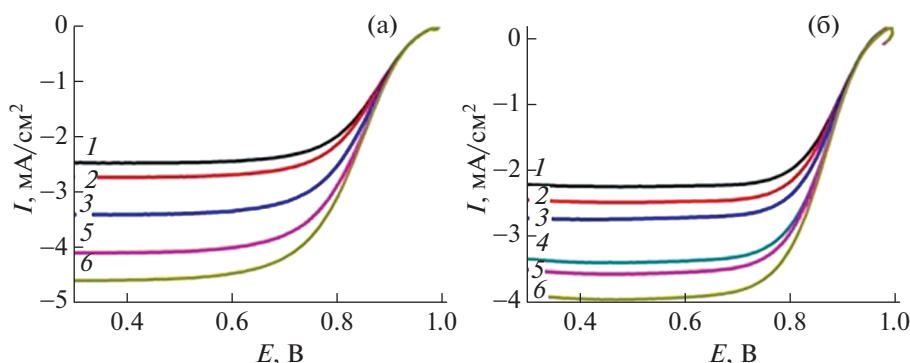


Рис. 6. Поляризационные кривые РВК на катализаторе 20%Pt/TiO₂ + 5% УНТ (а) и 20%Pt/C Vulcan XC72(б), 25°C, $\nu = 5$ мВ/с, атмосфера кислорода, трехэлектродная жидкостная ячейка, НВЭ. Скорость вращения ВДЭ 1-6 соответствует 84, 105, 147, 190, 210, 263 рад/с.

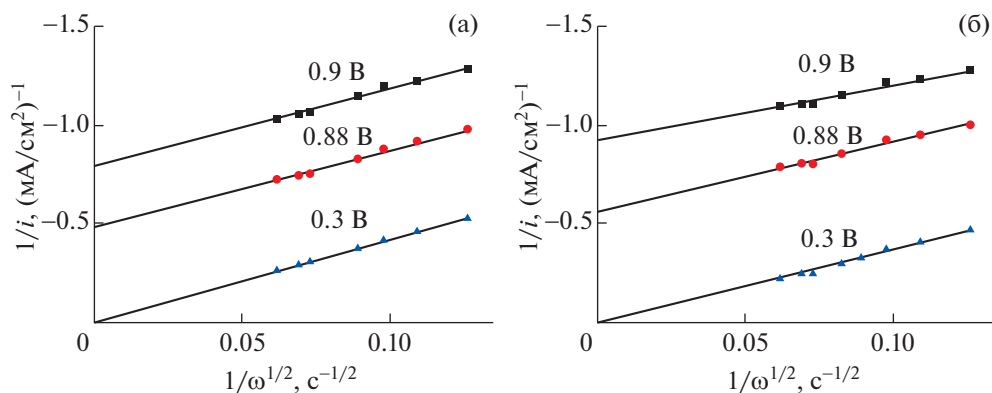


Рис. 7. Зависимости $1/i - 1/\omega^{-1/2}$, полученные при $E = 0.9 - 0.3$ В для катализатора 20%Pt/C “Etek” (а) и 20%Pt/TiO₂ + 5% УНТ (б), на основе измеренных поляризационных кривых.

электрода. Учет влияния концентрационной поляризации проводили с использованием соотношения Коутецкого–Левича, экспериментальные данные сопоставляли с коммерчески производимым электрокатализатором – 20%Pt/C Vulcan XC72:

$$1/i = 1/i_k + 1/Z\omega^{0.5} = 1/i_k + 1/i_D, \quad (2)$$

где i – ток на дисковом электроде; i_k – кинетический ток; i_D – диффузионный ток, mA/cm^2 ; ω – скорость вращения электрода, rad/c ;

$$Z = 0.62nFD^{2/3}v^{-1/6}c, \quad (3)$$

где n – количество электронов, участвующих в электрохимической реакции; F – число Фарадея, Кл/моль; v – кинематическая вязкость жидкости, cm^2/c ; c – концентрация кислорода в растворе, моль/ cm^3 ; D – коэффициент диффузии, cm^2/c .

Известно, что РВК на платине в кислой среде преимущественно протекает по четырехэлектронному механизму. Так как тангенсы угла наклона прямых на рис. 7 при 0.3 В, равные $1/Z$, близки, это свидетельствует о сходном с Pt/C механизме РВК на Pt/TiO₂.

Каталитическая активность 20%Pt/TiO₂ составляет 1.1, 1.8 mA/cm^2 (35 ± 4 , 58 ± 6 $\mu A/cm^2Pt$) при потенциале 0.9, 0.88 В соответственно, для 20%Pt/C “Etek” – 1.2, 2.1 mA/cm^2 (36 ± 4 , 63 ± 6 $\mu A/cm^2Pt$) при потенциале 0.9, 0.88 В соответственно. Площадь электрохимически активной Pt на исследуемых электродах была 31 ± 3 cm^2Pt/cm^2 электрода для 20%Pt/TiO₂ и 33 ± 3 cm^2Pt/cm^2 электрода для 20%Pt/C “Etek”. Таким образом, 20%Pt/TiO₂ имеет активность в РВК в пределах погрешности эксперимента, близкую с 20%Pt/C “Etek”, аналогичные данные получены в [12].

Исследования и сопоставление электрокаталитической активности 20%Pt/C “Etek” и

20%Pt/TiO₂ + 5% УНТ, проведенные в жидкостной полуячейке, показали, что структура оксидного носителя влияет на электрокаталитическую активность платины в РВК. Так, при использовании носителя на основе TiO₂ со структурой анатаза скорость РВК близка к скорости данной реакции на катализаторах 20%Pt/C “Etek”. В то время как на катализаторах, использующих носитель на основе TiO₂ со структурой рутила, скорость РВК существенно меньше и увеличивается с увеличением степени допирования рутением (рис. 8). Причины изменения электрокаталитической активности при изменении структуры и состава оксидного носителя вероятнее всего связаны с изменением скорости отдельных стадий электровосстановления кислорода [24], но для под-

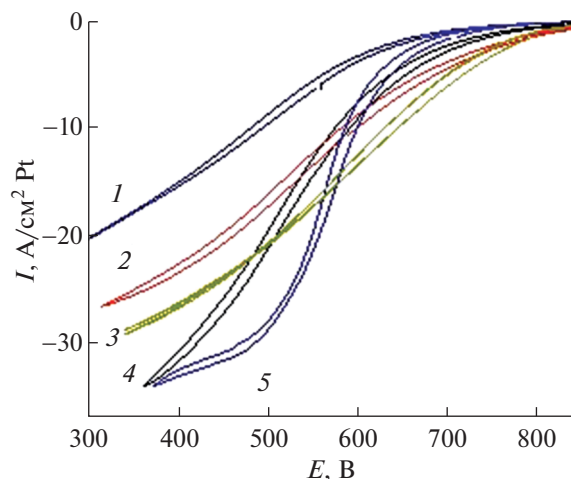


Рис. 8. Данные по исследованию электрокатализаторов 10%Pt/TiO₂ рутил (1), 10%Pt/Ti_{0.98}Ru_{0.02}O₂ (2), Etek 20%Pt/C (3), 10%Pt/Ti_{0.97}Ru_{0.03}O₂ (4), 20%Pt/TiO₂ (5) анатаз в трехэлектродной газожидкостной полуячейке.

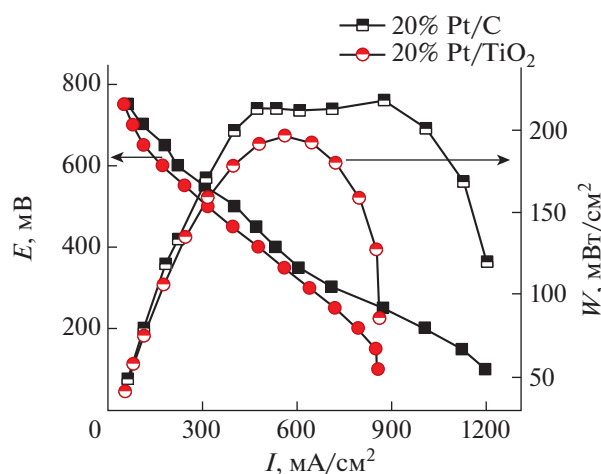


Рис. 9. Вольтамперные и мощностные характеристики топливных элементов, использующих 20%Pt/C “Etek” и 20%Pt/TiO₂ + 5% УНТ в качестве катализаторов.

тверждения этого требуются дополнительные исследования. В связи с более высокой электрокаталитической активностью материала с носителем на основе TiO₂ со структурой анатаза дальнейшие исследования эффективности работы в ТЭ и исследования стабильности проводили только с этим материалом.

Исследования электрокатализаторов в модельных единичных ТЭ показали, что использование электрокаталитического материала на основе 20%Pt/TiO₂ (анатаз) + 5% УНТ позволяет обеспечить эффективность работы ТЭ, сопоставимую с коммерческим катализатором 20%Pt/C “Etek”. Однако в случае катализаторов на основе 20%Pt/TiO₂ (анатаз) потери, связанные с диффузионными затруднениями в каталитическом слое, начинают проявляться раньше, чем для катализаторов на основе 20%Pt/C “Etek” (рис. 9). Вероятнее всего это следствие недостаточной опти-

Таблица 1. Сравнение остаточных токов в топливном элементе после различного количества циклов деградации для катализаторов 70%Pt/C HiSPEC 13100 и 20%Pt/TiO₂ (анатаз) + 5% УНТ

Количество деградационных циклов	S_{H_2N}/S_{H_2O} 20%Pt/TiO ₂	S_{H_2N}/S_{H_2O} 70%Pt/C HiSPEC 13100 [25]
0	1	1
1000	0.96	0.89
5000	0.88	0.56
10000	0.68	0.41
20000	0.62	
30000	0.52	

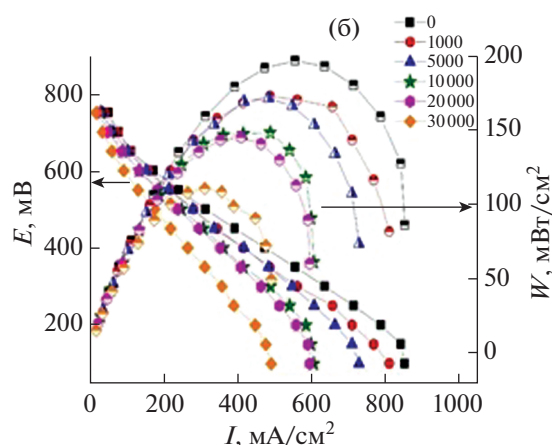
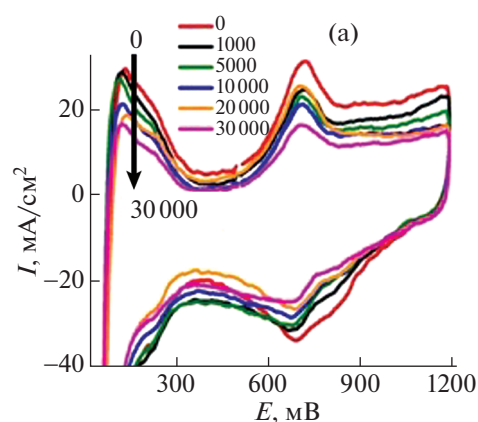


Рис. 10. ЦВА(а) и мощностные характеристики топливного элемента (б), использующих катализатор 20%Pt/TiO₂ + 5% УНТ после различного количества циклов деградации.

мизации состава каталитического слоя при использовании катализаторов на основе 20%Pt/TiO₂ (анатаз). Плотность носителей на основе TiO₂ существенно выше, а гидрофобность существенно ниже, чем у носителей на основе углеродных материалов. Это приводит к формированию более плотных каталитических слоев, более склонных к затоплению водой, образующейся в процессе работы ТЭ.

С помощью методики ускоренной деградации ТЭ [23, 25] было проведено сравнение стабильности катализаторов 20%Pt/C “Etek” и 20%Pt/TiO₂ + 5% УНТ. Использовали методику ускоренной деградации, аналогичную примененной в работе [25], в которой испытания коммерческого катализатора HiSPEC 13100 (70Pt/C) в диапазоне потенциалов 0.6–1.1 В 10000 циклов со скоростью 100 мВ/с показали, что после ускоренного состаривания у ТЭ осталось только 20% от исходной мощности.

Исследования процессов деградации катализаторов 20%Pt/TiO₂ (анатаз) + 5% УНТ показали,

что разработанный катализатор обладает высокой стабильностью к окислительной деградации (рис. 10) и существенно (в 5–6 раз) стабильнее коммерческого катализатора 70%Pt/C HiSPEC 13100 (данные [25]) (табл. 1)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования катализаторов с окисными носителями в системе $\text{Ti}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{2-\delta}$. Показано, что механизм электровосстановления кислорода на катализаторах $\text{Pt/Ti}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{2-\delta}$ аналогичен механизму на Pt/C-катализаторах – восстановление кислорода протекает преимущественно по четырехэлектронному механизму. Однако состав и структура оксидного носителя влияют на скорости отдельных стадий электровосстановления кислорода, что приводит к изменению общей скорости РВК, но для подтверждения этого требуются дополнительные исследования.

Использование электрокаталитического материала на основе 20%Pt/TiO₂(анатаз) + 5% УНТ позволяет обеспечить эффективность работы топливного элемента, сопоставимую с коммерческим катализатором 20%Pt/C “Etek”. Однако в случае катализаторов на основе 20%Pt/TiO₂ (анатаз) потери, связанные с диффузионными затруднениями переноса кислорода в каталитическом слое, начинают проявляться раньше, чем для катализаторов на основе 20%Pt/C “Etek”, это связано с более высокой плотностью и гидрофильностью носителей на основе TiO₂, чем у носителей на основе углеродных материалов. Это приводит к формированию более плотных каталитических слоев, более склонных к затоплению водой, образующейся в процессе работы ТЭ.

Исследование процессов деградации катализаторов 20%Pt/TiO₂ (анатаз) + 5% УНТ показали, что разработанный катализатор обладает высокой стабильностью к окислительной деградации и в 5–6 раз стабильнее коммерческого катализатора 70%Pt/C HiSPEC 13100.

Работа частично выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5, темкарта 0089-2019-007.

Работа выполнена с использованием ресурсов Центра компетенций НТИ по технологиям новых и мобильных источников энергии при ИПХФ РАН и с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 05.605.21.0188 от 3 декабря 2019 г. (RFMEFI60519X0188)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wagner N., Schnurnberger W., Mueller B., Lang M.* // *Electrochim. Acta.* 1998. V. 43. P. 3785. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00138-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00138-8)
2. *Stenina I.A., Safronova E.Y., Yaroslavtsev A.B. et al.* // *Thermal Eng.* 2016. V. 63. № 6. P. 385. <https://doi.org/10.1134/S0040601516060070>
3. *Wang B.* // *J. Power Sources.* 2005. V. 152. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.098>
4. *Dobrovolsky Yu., Leonova L., Vakulenko A.* // *Solid State Ionics.* 1996. V. 86. P. 1017. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00244-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00244-5)
5. *Neyerlin K.C., Srivastava R., Yu C., Strasser P.* // *J. Power Sources.* 2009. V. 186. № 2. P. 261. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.062>
6. *Mukerjee S., Srinivasan S., Soriaga M.P.* // *J. Electrochem. Soc.* 1995. V. 142. P. 1409. <https://doi.org/10.1149/1.2048590>
7. *Koffi R.C., Coutanceau C., Garnier E. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2005. V. 50. № 20. P. 4117. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.01.028>
8. *Mukerjee S., Lee S. J., Ticianelli E. A. et al.* // *Electrochem. Solid-State Lett.* 1999. V. 2 (1). P. 12. <https://doi.org/10.1149/1.1390718>
9. *Frolova L., Lyskov N., Dobrovolsky Yu.* // *Solid State Ionics.* 2012. V. 225. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.02.013>
10. *Lo C.-P., Kumar A.* // *ECS Transactions.* 2010. V. 33. № 1. P. 493. <https://doi.org/10.1149/1.3484547>
11. *Gutz M., Wendt H.* // *Electrochim. Acta.* 1998. V. 43. P. 3637. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00121-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00121-2)
12. *Liu X., Chena J., Liu G. et al.* // *J. Power Sources.* 2010. V. 195. P. 4098. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.077>
13. *Ruiz-Camacho B., Martínez-Álvarez O., Rodríguez-Santoyo H.H., Granados-Alejo V.* // *J. Electroanalytical Chem.* 2014. V. 725. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.04.019>
14. *Ruiz-Camacho B., Martínez-González H., González-Huerta R.G., Tufinˆo-Velaˆzquez M.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. V. 39. P. 16731. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.109>
15. *Фролова Л.А., Добровольский Ю.А.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2011. Т. 60. № 6. С. 1076.
16. *Colomer M.T., Jurado J.R.* // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. P. 923. <https://doi.org/10.1021/cm9903879>
17. *Belmesov A.A., Baranov A.A., Levchenko A.V.* // *Russian J. Electrochemistry.* 2018. V. 54. № 6. P. 493. <https://doi.org/10.1134/S1023193518060046>
18. *BelˆMesov A.A., Levchenko A.V., Palankoev T.A. et al.* // *Russian J. Electrochemistry.* 2013. V. 49. № 8. P. 831. <https://doi.org/10.1134/S1023193513080053>

19. *Zyubin A.S., Zyubina T.S., Dobrovolskii Yu.A. et al.* // Russian J. Inorganic Chemistry. 2014. V. 59. № 8. P. 816.
<https://doi.org/10.1134/S0036023614080221>
20. *Green C.L., Kucernak A.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 1036.
<https://doi.org/10.1021/jp0131931>
21. *Tarasov B.P., Muradyan V.E., Volodin A.A.* // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. P. 1261. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s11172-011-0194-8.pdf>
22. *Volodin A.A., Belmesov A.A., Murzin V.B.* // Inorg. Mater. 2013. V. 49. № 7. P. 656.
<https://doi.org/10.1134/S0020168513060174>
23. *Аваков В.Б., Богдановская В.А., Василенко В.А. и др.* // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 8. С. 813.
24. *Minhua Shao, Qiaowan Chang, Jean-Pol Dodelet, Regis Chenitz* // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 3594.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00462>
25. U.S. Drive fuel cell tech team cell component accelerated stress test and polarization curve protocols for PEM fuel cells. January 2013.
http://energy.gov/sites/prod/files/2015/08/f25/fc-to_dwg_usdrive_fett_accelerated_stress_tests_jan2013.pdf.