НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 542.06

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ГЕТЕРОКЛАСТЕРЫ Pt—SnO₂ В СОСТАВЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА И ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА

© 2020 г. Д. Д. Спасов^{1,2,*}, Р. М. Меншарапов^{1,3}, А. А. Засыпкина¹, Н. А. Иванова¹

¹ Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия ² Национальный исследовательский университет "Московский энергетический институт", Москва, Россия ³ Национальный исследовательский университет "Московский физико-технический институт", Долгопрудный, Россия

**E-mail: spasovdd@outlook.com* Поступила в редакцию 09.06.2020 г. После доработки 24.08.2020 г. Принята к публикации 24.08.2020 г.

Исследованы наноструктурированные электрокатализаторы на основе платины, модифицированные диоксидом олова (SnO₂), для высокоэффективного окисления спиртовой добавки (метанола) в потоке водорода для топливных элементов с твердым полимерным электролитом, эксплуатируемых в условиях низких температур до -50°C. Электрокатализаторы исследованы в реакциях восстановления кислорода (РВК) и электроокисления метанола с использованием метода вращающегося дискового электрода. Катализаторы Pt20/10wt%-SnO2/С и Pt20/С продемонстрировали более высокую активность в PBK, удельная активность составила около 0.25 мА/см² по сравнению с Pt40/C в 0.1 М растворе HClO₄. Активность для Pt20/10wt%-SnO₂/C возросла почти вдвое в растворе с концентрацией метанола 4 мас. %, что характеризует его высокую активность в реакции электроокисления метанола. Значение удельной электрохимически активной поверхности платины для Pt20/10wt%—SnO₂/C составляет 58 M^2 /г и превышает это значение для Pt40/C (43 M^2 /г). Наноразмерные гетерокластеры Pt-SnO₂ в составе электрокатализатора Pt20/10wt%-SnO₂/C обеспечивают его высокую активность в реакции электроокисления как метанола, так и водорода, а также эффективны в качестве катализатора для анода. Высокая активность в РВК совместно с повышенной долговечностью по сравнению с катализаторами Pt40/С и Pt20/С обеспечивает их эффективность в качестве катализатора для катода топливного элемента.

DOI: 10.1134/S1992722320060199

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие Арктических регионов Российской Федерации требует соответствующего обеспечения их электроэнергией [1]. Для изолированных от общероссийской электросети районов значительную роль может сыграть "зеленая" энергетика, основанная на местных источниках энергии [2]. Однако развитие автономной и возобновляемой энергии требует эффективных систем хранения/преобразования электрохимической энергии, которые способны работать при низких температурах вплоть до -50°C. Наиболее привлекательными в данных условиях являются водородно-воздушные топливные элементы с твердым полимерным электролитом (ТЭ с ТПЭ). Однако данный тип ТЭ ограничен температурой холодного пуска до -20° C [1].

В литературе широко представлены ТЭ с ТПЭ с прямым окислением метанола и этанола, работающие в условиях низких температур. Однако они обладают существенными недостатками, такими как низкие характеристики и ресурс работы по сравнению с водородно-воздушными ТЭ с ТПЭ [3–7]. Отметим, что для ТЭ с прямым окислением метанола также требуются несколько другие катализаторы и мембранно-электродные блоки (МЭБ), чем для водородно-воздушных ТЭ с ТПЭ. Для ТЭ с прямым окислением метанола наиболее традиционными являются многокомпонентные катализаторы на основе сплавов Pt– Ru [8, 9].

Новейшие исследования направлены на расширение температурного диапазона работы водородно-воздушного ТЭ за счет добавления метанола в водородное топливо для предотвращения разрушения компонентов МЭБ, связанного с замерзанием воды в мембране и толще каталитического слоя [10]. Использование спиртового компонента в качестве добавки к основному топливу (водороду) позволяет сохранить высокие характеристики водородно-воздушного ТЭ и расширить температурный диапазон пуска ТЭ вплоть до – 50°С. Однако это приводит к необходимости разработки и исследования многокомпонентных гибридных электрокатализаторов, способных к эффективному окислению как спиртовой добавки, так и основного потока водорода без потери в электрохимических характеристиках ТЭ, поскольку эффективность ТЭ значительно зависит от эффективности электрокатализатора и каталитического слоя в целом.

Наиболее перспективным модифицирующим компонентом гибридных электрокатализаторов является диоксид олова [11–16]. Несмотря на интенсивное изучение катализаторов такого состава, в настоящее время уделяется недостаточно внимания разработке платиновых катализаторов для ТЭ на носителе, модифицированном SnO₂. Равномерно распределенное покрытие SnO₂ на поверхности углеродного носителя может также значительно повысить долговечность каталитических слоев [17-21]. Высокую прочность и активность катализаторов на основе Pt-SnO₂ связывают с сильным взаимодействием металл-но-[19-21]. Однако если углеродная ситель поверхность полностью покрыта оксидной фазой олова, полупроводниковые свойства SnO₂ резко снижают электропроводность носителя [17]. Формирование кластеров Pt-SnO₂ [18] на поверхности углеродного носителя может улучшить активность катализатора в реакции восстановления кислорода (РВК) и повысить стойкость к каталитическим ядам [14].

В [22] разработали и изучили в реакции окисления этанола катализаторы на основе Pt, нанесенные на углеродную сажу, модифицированную SnO₂. Использование SnO₂ позволило повысить в 3 раза эффективность окисления этанола по сравнению с Pt-электрокатализаторами [23].

Основная цель представленного исследования — изучение гибридных электрокатализаторов с нанокластерами Pt— SnO_2 в качестве активных центров в PBK и окисления метанола и водорода. Такие бифункциональные электрокатализаторы позволят обеспечить высокоэффективное окисление как потока водорода и спиртовой добавки на аноде TЭ, так и долговечность катода в PBK по сравнению с катализаторами Pt/C (где C аморфная сажа).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез электрокатализаторов. В работе синтезированы электрокатализаторы состава Pt40/C и Pt20/C (40 и 20 мас. % Pt соответственно, С – аморфная сажа марки Vulcan XC-72) и гибридный электрокатализатор состава Pt20/10wt%– SnO₂/C, где добавка диоксида олова составляет 10 мас. %. Синтез электрокатализаторов Pt40/С и Pt20/С проводили методом химического восстановления H_2PtCl_6 в этиленгликоле (ЭГ) [24]. Синтез электрокатализатора с содержанием 10 мас. % SnO₂ проводили в три стадии: первая – синтез частиц SnO₂/Sn золь-гель-методом в объеме ЭГ, вторая – синтез композитного носителя SnO₂(Sn)/С путем добавления в объем полученного коллоида частиц SnO₂/Sn смеси углеродной сажи с бидистилированной водой и изопропиловым спиртом. Третья стадия заключается в синтезе электрокатализатора Pt20/10 wt%-SnO₂/С методом восстановления хлорплатиновой кислоты в ЭГ аналогично катализаторам состава Pt/C. Подробно синтез представлен в [11].

Структурные исследования. Синтезированные электрокатализаторы исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа марки Titan[™] 80– 300 S/TEM (FEI, США) (80–300 кВ, пространственное разрешение по точкам 0.07–0.08 нм).

Методика приготовления тонкопленочных электродов. Каталитические чернила готовили по следующей методике: в бюкс добавляли 10 мг электрокатализатора и 1 мг иономера, далее добавляли водно-спиртовой раствор (2 мл бидистилированной воды и 4 мл изопропилового спирта). Полученные каталитические чернила диспергировали в ультразвуке в течение 15 мин. Электрод устанавливали в вакуумный сушильный шкаф (BINDER GmbH, Германия). Каталитические чернила наносили с помощью дозированной пипетки. Капля высушивалась под вакуумом при температуре 20°С в течение 3 мин. Масса электрокатализатора в одной капле составляла 0.06 мг.

Равномерность нанесенных пленок исследовали с помощью цифрового оптического микроскопа Levenhuk DTX 90 (Россия).

Электрохимические исследования. Электрохимические измерения проводили на установке с вращающимся дисковым электродом (ВДЭ) ВЭД-06 (Вольта, Санкт–Петербург, Россия) в стандартной трехэлектродной ячейке (рис. 1а). Площадь поверхности рабочего электрода составляла 0.12 см². В качестве электролита использовали 0.1 М HClO₄ (стандартный раствор), электрода сравнения – насыщенный хлорсеребрянный электрод Ад\АдСl\КСl, вспомогательного электрода - Pt-проволока. Измерения также проводили в 4 мас. % растворе метанола, в качестве сопутствующего электролита использовали 0.1 М HClO₄. Измерения проводили с помощью потенциостата Solartron 1285 (AMETEK, Inc., Berwyn, PA, USA).

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали при $25 \pm 2^{\circ}$ С и скорости развертки 20 мВ/с в растворе, насыщенном N₂, при атмосферном давлении аналогично методике, представленной в [11]. С помощью ЦВА рассчитывали электрохимически активную поверхность (ЭАП). Методика расчета ЭАП представлена в [25].

Регистрацию поляризационных кривых PBK проводили при различных скоростях вращения дискового электрода (500, 900, 1600 об./мин) и скорости развертки 10 мB/с.

Расчет активности электрокатализаторов. Для измерения кинетического тока и активности электрокатализаторов использовали уравнение Коутецкого—Левича [26, 27] для поляризационного тока. Поляризационный ток складывается из кинетической и диффузионной составляющей и рассчитывается по уравнению

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = -\frac{1}{nFkC_{O_2}^b} - \frac{1}{0.62nFD_{O_2}^3} \sqrt{\frac{1}{6}C_{O_2}^b} \frac{1}{\omega^2}, \quad (1)$$

где *i*, *i_k*, *i_d* – соответственно общая, кинетическая и диффузионная плотность тока, А · см⁻², F – постоянная Фарадея, 96 485 Кл/моль, *k* – константа скорости электрохимического восстановления кислорода, моль · $\pi^{-1}c^{-1}$, $C_{O_2}^b$ – концентрация кислорода в растворе электролита, D_{O_2} – константа диффузии кислорода, м² · c⁻¹, V – кинематическая вязкость электролита м² · c⁻¹, ω – скорость вращения электрода, об · мин⁻¹, *n* – количество электронов в реакции на одну молекулу кислорода.

С помощью поляризационного тока рассчитывали удельную (SA) и массовую (MA) активность катализатора:

$$SA = \frac{i_k}{\Im A\Pi},\tag{2}$$

$$MA = \frac{l_k}{m_{\rm Pt}},\tag{3}$$

где $m_{\rm Pt}$ — плотность нанесения платины на электрод, мг · см⁻².

Вычисления проводили в программе, написанной на языке программирования Python3.7, с использованием пакетов numpy, pandas, scipy, matplotlib. Сглаживание регистрируемых поляризационных кривых проводили аппроксимацией полинома методом наименьших квадратов. Для экстраполяции графика была проведена линейная аппроксимация.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Равномерность каталитической пленки оказывает значительное влияние на форму поляризационных кривых и, как следствие, на точность



Рис. 1. Стандартная трехэлектродная ячейка с ВДЭ (а). Оптические микрофотографии каталитической пленки на поверхности стеклоуглеродного электрода (б).

определения активности электрокатализатора в PBK [27]. На рис. 16 представлены изображения каталитической пленки на основе электрокатализатора Pt40/C. Предложенная методика приготовления тонкопленочных электродов позволила получить тонкую равномерную пленку, воспроизводимую для всех исследуемых электрокатализаторов, в которой отсутствуют крупные агломераты частиц, поры и дефекты.

Результаты структурных исследований. На рис. 2 представлены ПЭМ-изображения для образцов Pt20/C и Pt20/10 wt%–SnO₂/C. Средний размер Pt-частиц составляет 3.1 нм для Pt20/C и 3.5 нм для Pt20/10 wt%–SnO₂/C, средний размер частиц SnO₂ ~ 4.5 нм. Морфология всех образцов характеризуется наличием агломератов. Структура катализатора Pt20/10 wt%–SnO₂/C характеризуется равномерным распределением наноразмерных гетерокластеров Pt–SnO₂ на поверхности углеродного носителя.

Результаты электрохимических исследований. На рис. За изображены ЦВА образцов Pt40/C, Pt20/С и Pt20/10 wt%-SnO₂/С, зарегистрированные в стандартном растворе. ЭАП платины для образцов Pt40/C и Pt20/C составляет 43 и 80 м²/г соответственно. Данные значения соотносятся с результатами исследований коммерческих катализаторов аналогичного состава [29, 30]. Это гарантирует достаточную эффективность синтезированных образцов в сравнении с мировыми аналогами. Поскольку ЭАП также зависит от качества приготовления электрода [30], ее высокие значения для электрокатализаторов являлись дополнительным подтверждением равномерности нанесенной каталитической пленки. На кривых ЦВА для Pt40/C и Pt20/C наблюдаются четкие пики десорбции водорода (рис. 3а).



Рис. 2. ПЭМ-изображение электрокатализаторов Pt20/C (a) и Pt20/10 wt%-SnO₂/C (б).



Рис. 3. ЦВА для электрокатализаторов в различных условиях. В стандартном растворе (а) и в растворе с концентрацией метанола 4 мас. % (б).

Для модифицированного электрокатализатора ЭАП составляет 58 м²/г Pt20/10 wt%–SnO₂/C, что говорит о его высокой активности в реакции окисления водорода. Литературные данные показывают большой разброс в значениях ЭАП для электрокатализаторов, модифицированных SnO₂ [31], что затрудняет оценку полученных в настоящей работе значений. На ЦВА в области десорбции водорода не наблюдается четких пиков (рис. 36), что говорит об образовании нанокластеров металл–оксид металла (Pt–SnO₂), что приводит к изменению структуры кристаллической решетки платины и сглаживает пики десорбции водорода с ее граней [11].

При исследовании в 4 мас. % растворе метанола согласно рис. Зб все образцы демонстрируют три волны тока при ~0.8–1.0 В и при потенциалах > 1.1 В при прямом сканировании и ~0.3–0.8 В при обратном сканировании [31]. Катализатор Pt20/10 wt%—SnO₂/C продемонстрировал более высокую активность, чем Pt40/C, из-за более высоких токов при потенциалах > 0.8 В. Область адсорбции/десорбции водорода менее выражена в случае Pt/C из-за более сильного отравления активных центров Pt в растворе метанола по сравнению со стандартным раствором (рис. 3а).

Результаты определения активности электрокатализаторов. На рис. 4 изображены поляризационные кривые для Pt40/C (а), Pt20/C (б) и Pt20/10 wt%–SnO₂/C (в) в PBK в стандартном растворе, Pt40/C (д) и Pt20/10 wt%–SnO₂/C (е) в растворе с концентрацией метанола 4 мас. % (сопутствующий электролит 0.1 М HClO₄), а также график Коутецкого–Левича в стандартном растворе при потенциале 0.9 В (г).



Рис. 4. Поляризационные кривые (скорость разверстки 10 мВ/с), зарегистрированные при скорости вращения электрода 500, 900 и 1600 об./мин в насыщенном кислородом 0.1 М HClO₄ для Pt20/C (a), Pt40/C (б), Pt20/10 wt%–SnO₂/C (в), в растворе с концентрацией метанола 4 мас. % (д, е) и график Коутецкого–Левича для PBK в стандартном растворе (г).

В табл. 1 представлены результаты расчета активности в РВК и реакции окисления метанола синтезированных электрокатализаторов, а также литературные данные. Катализаторы Pt20/10 wt%-SnO₂/C и Pt20/C продемонстрировали более высокую активность в PBK, чем Pt40/С (рис. 4г). Значение удельной активности составило около 0.25 мА/см² для Pt20/10 wt%-SnO₂/C и Pt20/C против 0.20 мА/см² для Pt40/С. Полученные данные согласуются с результатами [28, 30]. В исследовании [11] было показано, что при содержании диоксида олова (10 мас. %) в электрокатализаторе его долговечность увеличивается на 30-40% по сравнению с Pt40/С и на 60-70% по сравнению с Pt20/C. Электрокатализатор состава Pt20/10 wt%-SnO₂/С может эффективно применяться для катода ТЭ, обеспечивая высокую эффективность в РВК и улучшенную долговечность по сравнению c Pt/C.

Были получены поляризационные кривые для катализаторов Pt20/10 wt%—SnO₂/C и Pt20/C в 4 мас. % растворе метанола (рис. 4д, 4е), 0.1 М раствор HClO₄ использовался в качестве сопутствующего электролита. Активность для Pt40/C незначительно возросла с добавлением в раствор метанола до 0.25 мA/cm^2 , однако в процессе окисления метанола на платине наблюдается посте-

ективность в щественно окислять метанол на активных центрах Sn/SnO₂, что предотвращает отравление платиновых активных центров. Использование электрокатализатора состава Pt20/10 wt%–SnO₂/C обеспечивает высокую эффективность окисления как основного потока водорода, так и добавки метанола (антифриза) в поток водорода на аноде ТЭ, что позволяет применять его в качестве электрокатализатора для анода в ТЭ, эксплуатируемых в условиях низких температур вплоть до –50°C.

ности таких катализаторов,

пенное снижение активности из-за отравления

Рt-центров побочными продуктами окисления

метанола, преимущественно СО. Активность для

Pt20/10 wt%-SnO₂/С возросла почти в 2 раза до

0.43 мА/см² по сравнению с активностью в стан-

дартном растворе, что связано с высокой катали-

тической активностью SnO₂ в реакции электро-

окисления метанола. Полученные данные срав-

нимы со значениями активности в реакции

окисления метанола для электрокатализаторов,

используемых в ТЭ с прямым окислением мета-

нола [32, 33], и даже превышают значения актив-

Pt_{0.7}Cr_{0.3}/C [33]. В данном случае модифицирова-

ние электрокатализатора SnO₂ позволяет преиму-

как

Pd:Pt

И

762

Электрокатализатор	ЭАП, м ² /г	<i>m</i> , мг/см ²	<i>i_{k,}</i> мА/см ²	SA, мA/см ²	МА, мА/мг
Результаты исследований электрокатализаторов в стандартном растворе					
Pt20/C	80	0.2	3.1	0.26 ± 0.02	154 ± 5
Pt40/C	43	0.2	3.24	0.20 ± 0.02	65 ± 3
Pt20/10wt%-SnO ₂ /C	58	0.2	1.2	0.25 ± 0.02	132 ± 5
20 wt%-Pt/C [28]	65	0.0143		0.26	190
20 wt%-Pt/C [29]	55			0.33	180
40 wt%-Pt/C [28]	36	0.14		0.31	110
40 wt%-Pt/C [29]	49			0.54	260
Pt/SnO ₂ /C [30]	45	0.002	0.24	0.27	122
Результаты исследований электрокатализаторов в растворе с метанолом					
Pt/10 wt%-SnO ₂ /C	55	0.2	2.00	0.43 ± 0.04	222 ± 5
Pt40/C	43	0.2	3.96	0.25 ± 0.06	79 ± 3
20 wt%-Pt/C [32]	62			0.24	
Pd:Pt = 1:2 [32]	40			0.39	
Pt _{0.7} Cr _{0.3} /C [33]	54			0.11	62

Таблица 1. Активность электрокатализаторов

выводы

Синтезирован и исследован гибридный модифицированный электрокатализатор состава Pt20/10 wt%—SnO₂/C в сравнении с электрокатализаторами Pt40/C и Pt20/C. Электрокатализаторы исследовались в реакциях восстановления кислорода и электроокисления метанола и водорода с использованием метода вращающегося дискового электрода. Предложенная методика приготовления тонкопленочных электродов позволила получить воспроизводимые электрокаталитические пленки для всех исследуемых электрокатализаторов, что обеспечило высокую точность результатов по определению активности электрокатализаторов в PBK и реакциях окисления метанола и водорода.

Катализаторы Pt20/10 wt%-SnO₂/C и Pt20/C продемонстрировали более высокую активность в РВК, удельная активность составила около 0.25 мА/см² по сравнению с Pt40/С в 0.1 М растворе HClO₄. Активность для Pt20/10 wt%-SnO₂/С возросла почти вдвое в растворе с концентрацией метанола 4 мас. %, при этом активность катализатора Pt40/С не изменилась. Значение удельной электрохимически активной поверхности платины для Pt20/10 wt%-SnO₂/C составило 58 м²/г и превысило это значение для Pt40/C (43 м²/г), что обеспечивает его высокую активность в реакции окисления водорода. Наноразмерные гетерокластеры Pt-SnO₂ обеспечивают высокую активность в реакциях электроокисления метанола водорода, И а значит, Pt20/10 wt%-SnO₂/С эффективен в качестве электрокатализатора анода ТЭ. А высокая активность в PBK совместно с повышенной долговечностью по сравнению с катализаторами Pt/C обеспечивает его эффективность в качестве электрокатализатора катода ТЭ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 20-08-00927, 18-29-23030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Autonomous Non–Commercial Organization "International Sustainable Energy Development Centre" under the auspices of UNESCO. http://www.isedc– u.com/1248–dostup–k–energii.html.
- 2. Golubchikov S. // Energy. 2002. V. 11. P. 35.
- 3. *Debe MK*. // Nature. 2012. V. 486. P. 43. https://doi.org/10.1038/nature11115
- Amjadi M., Rowshanzamir S., Peighambardoust S.J., Sedghi S. // J. Power Sources. 2012. V. 210. P. 350. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.011
- 5. *Pan Z.F., An L., Wen C.Y.* // Appl. Energy. 2019. V. 240. P. 473.

https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.02.079

6. Banham D., Ye S. // ACS Energy Lett. 2017. V. 2. P. 629.

https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00644

- Anwar M.T., Yan X., Asghar M.R. et al. // Int. J. Energy Resource. 2018. V. 43. P. 1.
- Chakraborty D., Bischoff H., Chorkendorff I., Johannessen T. // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. P. 2357. https://doi.org/10.1149/1.2109547
- Jung E.H., Jung U.H., Yang T.H. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. V. 32. P. 903. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.12.014

том 15

2020

Nº 6

РОССИЙСКИЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ

- Knorr F., Sanchez D.G., Schirmer J. et al. // Appl. Energy. 2019. V. 238. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.036
- 11. Spasov D.D., Ivanova N.A., Pushkarev A.S. et al. // Catalysts. 2019. V. 9. P. 803. https://doi.org/10.3390/catal9100803
- 12. Nakazato Y., Kawachino D., Noda Z. et al. // J. Electrochem. Soc. 2018. V. 165. P. 1154. https://doi.org/10.1149/2.0311814jes
- Du L., Shao Y., Sun J. et al. // Nano Energy. 2016. V. 29. P. 314. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.03.016
- Frolova L.A., Dobrovolsky Y.A., Bukun N.G. // Rus. J. Electrochem. 2011. V. 47. P. 697. https://doi.org/10.1134/S1023193511060024
- Zhang K., Feng C., He B. et al. // J. Electroanal. Chem. 2016. V. 781. P. 198. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.11.002
- Jiang L., Sun G., Zhou Z. et al. // J. Phys. Chem. 2005.
 V. 109. P. 8774. https://doi.org/10.1021/jp050334g
- Labbé F, Asset T., Chatenet M. et al. // Electrocatalysis. 2019. V. 10. P. 156. https://doi.org/10.1007/s12678-018-0505-z
- Kowal A., Gojkovi'c S.L., Lee K.-S. et al. // Electrochem. Commun. 2009. V. 11. P. 724. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.01.022
- Zhang N., Zhang S. Du C. et al. // Electrochim. Acta. 2014. V. 117. P. 413.
- https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.139 20. *Hussain S., Kongi N., Erikson H. et al.* // Electrochim.
- Acta. 2019.V. 316. P. 162. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.104
- Jiménez-Morales I., Cavaliere S., Jones D., Rozière J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 8765. https://doi.org/10.1039/C8CP00176F

- Yin M., Xu J., Li Q. et al. // Appl. Catalysis A. 2014.
 V. 144. P. 112. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.007
- Yang G., Namin L.M., Aaron Deskins N., Teng X. // J. Catalysis. 2017. V. 353. P. 335. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.07.033
- 24. *Grigoriev S.A., Millet P., Fateev V.N.* // J. Power Sources 2008. V. 177. P. 281. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.072
- 25. *Ivanova N.A., Alekseeva O.K., Fateev V.N. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 29529. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.096
- 26. *Коутецкий Я., Левич В.Г. //* Докл. РАН. 1957. Т. 117. С. 441.
- 27. Garsany Y., Baturina O.A., Swider-Lyons K.E. // ACS Publications. 2010. P. 6321. https://doi.org/10.1021/ac100306c
- Gasteiger H.A., Kocha S.S., Sompalli B., Wagner F.T. // Appl. Catalysis B. 2005. V. 56. P. 9. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.06.021
- Garsany Y., Singer I.L., Swider-Lyons K.E. // J. Electroanal. Chem. 2011. V. 662. P. 396 https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.09.016
- Zhang N., Zhang S., Du C. et al. // Electrochim. Acta. 2014. V. 117. P. 413. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.139
- 31. Pushkarev A.S., Pushkareva I.V., Ivanova N.A. et al. // Catalysts. 2019. V. 9 (3). P. 271. https://doi.org/10.3390/catal9030271
- He W., Liu J., Qiao Y., et al. // J. Power Sources. 2010.
 V. 195. P. 1046. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.09.006
- Koffi R.C., Coutanceau C., Garnier E. et al. // Electrochim. Acta. 2005. V. 50. P. 4117. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.01.028