

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.138.3

НАНОРАЗМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА
НА ОСНОВЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ В УСЛОВИЯХ РАБОТЫ
ВОДОРОД-ВОЗДУШНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2019 г. В. А. Гринберг¹, *, В. В. Емец¹, А. Д. Модестов¹, Н. А. Майорова¹, А. А. Ширяев¹,
В. В. Высоцкий¹, И. П. Столяров², А. А. Пасынский²

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия 119071, Москва, Ленинский просп., 31

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия 119991, Москва, Ленинский просп., 31

*e-mail: vitgreen@mail.ru

Поступила в редакцию 10.07.2018 г.

После доработки 25.07.2018 г.

Принята к публикации 07.08.2018 г.

Изучены электрохимические и мощностные характеристики мембранно-электродных блоков (МЭБ) с катодными биметаллическими катализаторами PtCo/C, PtMn/C, PtZn/C и PtNi/C, приготовленными из биметаллических кластеров PtCo(CH₃CO₂)₄(CH₃COOH), PtNi(CH₃CO₂)₄(CH₃COOH), PtMn(CH₃CO₂)₄(H₂O), PtZn(CH₃CO₂)₄(CH₃COOH), в составе водород-кислородных и водород-воздушных топливных элементов. Показано, что после термодеструкции нанесенных на сажу биметаллических кластеров образуются различные модификации сплавов платины и второго металла с соотношением Pt : М = 1 : 1 (где М = Co, Ni, Mn, Zn), равномерно распределенных по поверхности углеродного носителя, при этом размер зерен катализатора составляет 2–5 нм. Катализаторы PtCo/C, PtMn/C и PtZn/C, синтезированные из биметаллических кластеров соответствующих металлов, обладают преимуществами по сравнению с коммерческим платиновым катализатором с точки зрения их высокой удельной активности и поэтому весьма перспективны для применения в водород-воздушных топливных элементах.

DOI: 10.1134/S0044185619020074

ВВЕДЕНИЕ

Исследования каталитической активности высокодисперсных частиц сплавов для получения эффективных катодных катализаторов восстановления кислорода широко представлены в литературе [1–4]. Среди факторов, влияющих на активность катализаторов, рассматривают: состав сплава, равномерность распределения, морфологию и размер частиц (зависящие, среди прочего, от способа приготовления), электронное состояние, присутствие примесей, влияющих на характеристики этих катализаторов, а также свойства углеродных носителей. В обзорной статье [4] показано, что перенапряжение реакции восстановления кислорода на сплавах платины с такими металлами, как Fe, Co, Cr, Ni, Mn, Ir, Ti, на 20–40 мВ ниже по сравнению с чистой платиной, что объясняется как изменением электронной природы поверхности металлических частиц, так и особой структурой поверхностных атомов. Модельные эксперименты, описанные в [6], показывают, что сочетание платины с другими металлами в различных сплавах, например PtCr, PtCo, PtNi, увеличивает скорость реакции электровосстановле-

ния молекулярного кислорода при потенциале 0.8 В отн. о. в. э в 3–4 раза. Аналогичные результаты были получены при испытаниях этих сплавов в топливных ячейках. При этом, однако, нельзя исключать, что присутствие в сплавах неблагородного компонента может сопровождаться его растворением и снижением характеристик топливного элемента вследствие отравления мембраны и иономера в активном слое (АС) мембранно-электродного блока (МЭБ).

Для приготовления би- и триметаллических катализаторов нами ранее [7–11] был использован путь получения прекурсоров на основе так называемых гетерометаллических кластеров, в молекулах которых атомы платины и других металлов, окруженные органическими группировками, находятся в строгом стехиометрическом соответствии, будучи связанными либо непосредственно друг с другом, либо через мостиковые группировки. При термораспаде таких соединений отщепляются все органические группировки и остается смешанно-металлический остов заданного состава.

В настоящей работе продолжено развитие подхода к получению биметаллических электрокатализаторов на основе кластеров Pt с другими металлами, подвергнутых термодеструкции на высокодисперсных углеродных носителях при температуре 450°C в атмосфере водорода. Как было показано, отличительной особенностью подобных катализаторов является высокая воспроизводимость по составу и равномерность распределения по углеродному носителю, что позволяет обеспечить стабильность и воспроизводимость их характеристик [7–10].

Были синтезированы биметаллические кластеры следующих брутто формул: $\text{PtCo}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{CH}_3\text{COOH})$, $\text{PtNi}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{CH}_3\text{COOH})$, $\text{PtMn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})$, $\text{PtZn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{CH}_3\text{COOH})$. Их строение однозначно доказано методами РСА, ИК, ЯМР спектроскопии [11]. Синтезированные биметаллические кластеры были нанесены на сажу Vulcan XC-72 по стандартной методике [7]. Полученные катализаторы охарактеризованы методами XRD и EDAX. Было показано, что после термодеструкции нанесенных на сажу биметаллических кластеров образуются различные модификации сплавов платины и второго металла с соотношением Pt : M = 1 : 1 (где M = Co, Ni, Mn, Zn), равномерно распределенных по поверхности углеродного носителя, при этом размер зерен катализатора составляет 2–5 нм. Изучено электрохимическое поведение полученных катодных электрокатализаторов в составе МЭБ в условиях работы водород-воздушных топливных элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика экспериментов

Получение PtCo/C, PtNi/C, PtMn/C, PtZn/C катализаторов на саже Vulcan XC-72

Методика получения (синтез и нанесение на углеродный носитель) катализаторов PtCo/C, PtNi/C, PtMn/C, PtZn/C, а также результаты исследования их состава и структуры подробно описаны в нашей предыдущей работе [11]. Полученные катализаторы после охлаждения в атмосфере аргона высокой чистоты содержали (по массе) 30.0% металлов и 70.0% сажи. Атомное соотношение металлов было близким к 1 : 1.

Исследование геометрических параметров и структуры катализаторов в исходном состоянии, после обработки в серной кислоте и экспериментов в единичной топливной ячейке проводили на растровом электронном микроскопе с полевым катодом Quanta 650 FEG (FEI, Нидерланды). Этот прибор, за счет входящего в его комплект энергодисперсионного рентгеновского детектора, позволяет также проводить химический микроанализ исследуемых объектов (EDX).

Фазовый состав образцов исследован методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Empyrean (Panalytical). Использовано CuK_α -излучение с Ni-фильтром. Образцы измеряли в геометрии Брегга–Брентано без использования связующих.

Изготовление и предобработка мембранно-электродных блоков

МЭБ изготавливали путем нанесения на мембрану Nafion 112 каталитических чернил на основе синтезированного катализатора и иономера с помощью аэрографа. Соотношение масс углеродного носителя и иономера в АС МЭБ составляло 1/0.8. Методика приготовления электродов МЭБ подробно описана в [7–10]. Как уже отмечалось выше, возможное присутствие неблагородного компонента на поверхности биметаллического катализатора может сопровождаться его растворением в кислом электролите и приводить к снижению характеристик топливного элемента из-за отравления иономера в АС МЭБ. Поэтому для удаления поверхностных легко растворимых компонентов биметаллических электрокатализаторов и гидрофиллизации поверхности АС собранный МЭБ с нанесенным катализатором перед тестированием в топливной ячейке подвергали обработке в 0.5 М H_2SO_4 в течение 2–4 ч при температуре 80°C. Подобная обработка в смеси азотной и серной кислот для удаления свободного цинка из сплава PtZn применялась и в работе [6].

Электрохимические измерения

Тестирование МЭБ проводили в испытательной топливной ячейке ElectroChem (США) с рабочей площадью 5 см² на испытательном стенде Hydrogenics G40. При испытании водород-кислородного топливного элемента (ВКТЭ) со стороны катода подавали кислород со скоростью 200 мл мин⁻¹. Со стороны анода подавали водород со скоростью 200 мл мин⁻¹. При испытании водород-воздушного топливного элемента (ВВТЭ) воздух подавали со скоростью 800 мл мин⁻¹. Подачу газов осуществляли без дополнительного увлажнения и без избыточного давления. Во всех МЭБ в качестве анодного электрокатализатора использовали Pt/C (Е-ТЕК) (20 вес. % Pt). Загрузка катализатора на аноде для всех МЭБ была одинакова и составляла 0.3 мг_{Pt} см⁻². Тестирование проводили при 25°C. Разрядные характеристики ВВТЭ оценивали в режиме циклической вольтамперметрии (ЦВА). ЦВА записывали в интервале от напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) до 0.2–0.4 В со скоростью развертки 10 мВ с⁻¹ с помощью потенциостата Элинс Р-45. Измерение разрядных характеристик МЭБ проводили после выведения

его на рабочий режим путем длительного циклирования в интервале напряжений от НРЦ до 0 В. Измерение площади электрохимически активной поверхности катодов проводили, подавая со стороны катода очищенный азот и измеряя кривую заряжения в интервале потенциалов 0.05–1.3 В относительно обратимого водородного электрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические характеристики катализаторов PtCo/C, PtNi/C, PtMn/C, PtZn/C

Основные физико-химические характеристики синтезированных катализаторов PtCo/C, PtNi/C, PtMn/C, PtZn/C приведены в работе [11], а их состав в исходном состоянии (т.е. до электрохимических испытаний), рассчитанный по данным энергодисперсионного анализа, суммирован в приведенной ниже табл. 1.

Типичный EDX спектр катализатора на примере образца PtCo/C приведен на рис. 1.

Следует отметить, что, согласно данным EDX, в катализаторе PtCo/C атомное соотношение основных компонентов (Pt : Co) в разных точках поверхности меняется в пределах 1 : (1.0–0.91), что отвечает среднему составу Pt_{0.49}Co_{0.51}/C. Таким образом, в поверхностном слое приготовленного PtCo/C катализатора содержание платины и кобальта практически соответствует атомному содержанию, заложенному при синтезе. И, как видно из табл. 1, для всех катализаторов, приготовленных из соответствующих биметаллических кластеров, атомное содержание компонентов в разных точках поверхности близко к соотношению Pt : M = 1 : 1 (M = Co, Ni, Mn, Zn) и отвечает среднему составу: Pt_{0.51}Ni_{0.49}/C, Pt_{0.5}Mn_{0.5}/C и Pt_{0.49}Zn_{0.51}/C. Таким образом, можно заключить, что использование биметаллических кластеров для получения катализаторов обеспечивает не

Таблица 1. Состав исходных катализаторов

Образец	Компонент	Вес. %	Ат. %
PtCo/C	Pt	14.08	1.06
	Co	4.3	1.07
PtNi/C	Pt	15.41	1.16
	Ni	4.40	1.10
PtMn/C	Pt	22.63	2.03
	Mn	6.38	2.03
PtZn/C	Pt	23.41	1.93
	Zn	7.47	2.02

только соответствие их состава заданному при синтезе, но и равномерное распределение по поверхности углеродного носителя.

На рис. 2 представлены рентгенограммы для образцов катализаторов PtNi/C, PtCo/C, PtMn/C, PtZn/C, а также (для сравнения) Pt/C [11].

Согласно расчетам по формуле Шеррера и графику Вильямсона–Холла, размер кристаллитов в образцах PtNi/C, PtCo/C, PtMn/C и PtZn/C составляет, соответственно, 3.0–4.0, 2.5–3.0, 1.5–2.0 и 4.0–5.0 нм. Большая полуширина рентгеновских отражений затрудняет однозначную фазовую идентификацию, однако дифрактограммы всех образцов удовлетворительно описываются тетрагональными фазами [12–14]. Нельзя исключить наличие примесей металлической платины в образцах PtZn/C, PtMn/C и PtCo/C, или же кубических фаз PtNi и MnPt₃ в соответствующих образцах. Наблюдаются также отражения от разупорядоченного углеродного носителя.

В табл. 2 приведены результаты EDX анализа катализаторов PtCo/C, PtNi/C, PtMn/C и PtZn/C

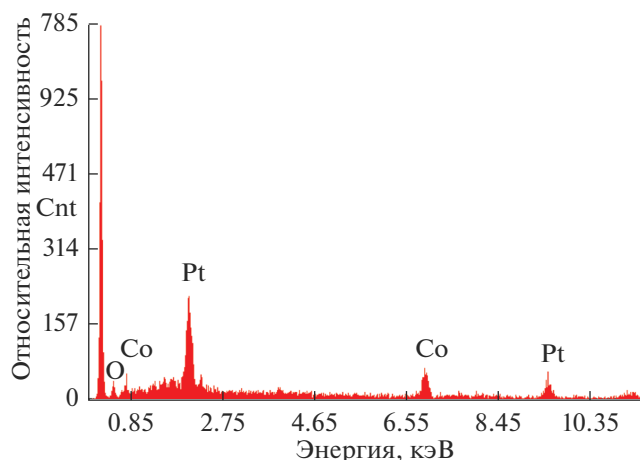


Рис. 1. EDX спектр катализатора PtCo/C.

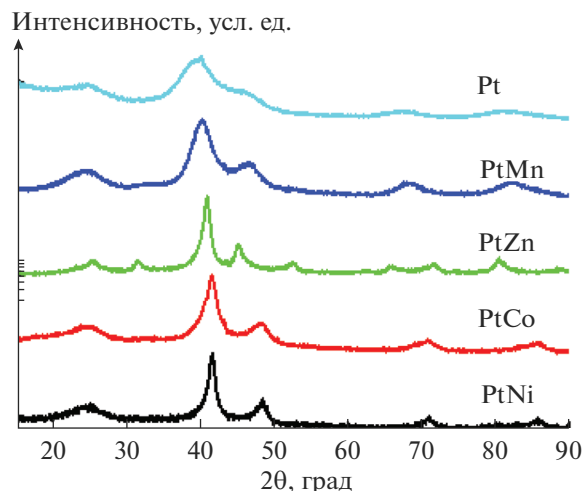


Рис. 2. Рентгенограммы образцов PtNi/C, PtCo/C, PtMn/C, PtZn/C и Pt/C.

Таблица 2. Средний состав катализаторов после предобработки в серной кислоте и испытаний МЭБ в единичной топливной ячейке

Образец	Компонент	Вес. %	Ат. %
PtCo/C	Pt	17.19	1.41
	Co	1.53	0.42
PtNi/C	Pt	19.07	1.66
	Ni	4.23	1.22
PtMn/C	Pt	17.13	1.42
	Mn	0.56	0.17
PtZn/C	Pt	18.71	1.63
	Zn	2.5	0.65

после их предобработки в серной кислоте и испытаний в составе МЭБ единичной ячейки ВВТЭ.

Сопоставляя данные об усредненном составе биметаллических катализаторов до (табл. 1) и после предобработки и испытаний МЭБ в единичной топливной ячейке (табл. 2), можно видеть, что при подготовке МЭБ и работе топливного элемента происходит обогащение поверхностного слоя катализатора платиной, при этом степень обогащения уменьшается в ряду: $Pt_{0.89}Mn_{0.11}/C > Pt_{0.77}Co_{0.23}/C > Pt_{0.71}Zn_{0.29}/C > Pt_{0.58}Ni_{0.42}/C$. В наибольшей степени этот эффект выражен для сплава PtMn/C, что, вероятно, обусловлено наименьшей прочностью связи атомов платины с марганцем по сравнению с другими металлами [15].

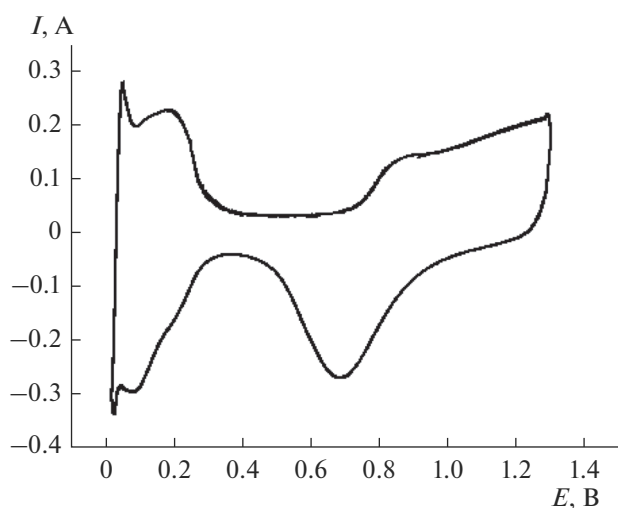


Рис. 3. ЦВА для МЭБ с катодом на основе $Pt_{0.77}Co_{0.23}/C$ в атмосфере азота при 25°C. Загрузка катода по Pt: 0.85 мг см^{-2} . Скорость развертки потенциала 0.05 В с^{-1} .

Результаты испытаний МЭБ на основе коммерческой мембраны Nafion 112 с катодными электрокатализаторами на основе биметаллических кластеров

Величину удельной поверхности Pt для синтезированных и предобработанных в составе МЭБ каталитических систем определяли по количеству электричества, затраченного на ионизацию адсорбированного водорода в области потенциалов 0.0–0.4 В. Для этого катодное пространство ТЭ продували азотом и записывали циклическую вольтамперограмму (ЦВА) в диапазоне потенциалов 0.05–1.3 В со скоростью развертки 10 мВ с^{-1} . Типичная ЦВА для МЭБ с катализатором $Pt_{0.77}Co_{0.23}/C$ приведена на рис. 3. Полученные таким способом значения удельной (отнесенной к единице массы платины) поверхности Pt для синтезированных каталитических систем приведены в итоговой табл. 3.

Как будет показано ниже, не наблюдается однозначной корреляции между площадью поверхности платины и активностью биметаллического катализатора в реакции электровосстановления молекулярного кислорода. Таким образом, активность синтезированных каталитических систем в этой реакции можно объяснить в первую очередь влиянием биметаллического ядра на электронное состояние поверхностных атомов платины.

Активность электрокатализаторов, полученных на основе биметаллических кластеров, оценивали путем тестирования в составе катода МЭБ единичных ТЭ. Для снижения влияния на потенциал катода диффузионных потерь в качестве окислителя использовали кислород. При сопоставлении активности образцов катализаторов в реакции электровосстановления кислорода плотность тока пересчитывали на единицу массы платины. Данные о загрузке катализатора на катоде МЭБ приведены в табл. 3.

На рис. 4 и 5 представлены вольтамперные и мощностные характеристики единичных ВКТЭ с МЭБ на основе коммерческой мембраны Nafion 112 и катодных биметаллических электрокатализаторов $Pt_{0.77}Co_{0.23}/C$, $Pt_{0.58}Ni_{0.42}/C$, $Pt_{0.89}Mn_{0.11}/C$ и $Pt_{0.71}Zn_{0.29}/C$. Для сравнения на рисунках приведены соответствующие данные для МЭБ с катодным коммерческим катализатором Pt/C (E-ТЕК) (20 вес. % Pt) (Johnson Matthey). Как видно из рисунков, удельные разрядные и мощностные характеристики МЭБ с катодами на основе электрокатализаторов $Pt_{0.89}Mn_{0.11}/C$ и $Pt_{0.71}Zn_{0.29}/C$ при 25°C оказались выше, а с катодами на основе $Pt_{0.77}Co_{0.23}/C$ и $Pt_{0.58}Ni_{0.42}/C$ ниже, чем соответствующие удельные характеристики для коммерческого катодного катализатора Pt/C (E-ТЕК). Таким образом, по активности на единицу массы платины биметаллические катодные электрока-

Таблица 3. Удельные характеристики биметаллических катодных катализаторов, синтезированных на основе кластеров, в составе МЭБ ВКТЭ и ВВТЭ при 25°C

Катализатор	Катод, загрузка Pt мг/см ²	S_{Pt} , м ² /гPt	P_{max} , Вт/мгPt, в O ₂	$i_E = 0.9$ В, мА/мгPt, в O ₂	$U_{i=0.4 \text{ А мгPt}^{-1}}$, В в воздухе	$U_{i=0.4 \text{ А/см}^2}$, В в воздухе	$P_{U=0.6 \text{ В}}$, Вт/мгPt в воздухе
Pt _{0.89} Mn _{0.11} /C	0.75	66	0.58	67	0.64	0.62	0.26
Pt _{0.71} Zn _{0.29} /C	0.86	36	0.67	37	0.65	0.63	0.33
Pt _{0.77} Co _{0.23} /C	0.85	110	0.52	54	0.64	0.6	0.30
Pt _{0.58} Ni _{0.42} /C	1.18	32	0.43	27	0.54	0.59	0.20
Pt(Е-ТЕК)	0.77	50	0.53	36	0.57	0.50	0.22

катализаторы Pt_{0.89}Mn_{0.11}/C и Pt_{0.71}Zn_{0.29}/C превосходят моноплатиновый коммерческий катализатор. Максимальная удельная мощность водород-кислородного ТЭ с катодными электрокатализаторами Pt_{0.89}Mn_{0.11}/C и Pt_{0.71}Zn_{0.29}/C составила соответственно 0.58 и 0.67 Вт мг⁻¹. Основные удельные характеристики единичных ТЭ с синтезированными каталитическими системами приведены в табл. 3.

Таким образом, результаты испытаний единичных ВКТЭ с синтезированными катодными катализаторами указывают на существенное влияние природы неблагородного компонента биметаллического сплава на электронные свойства платины – катализатора реакции восстановления кислорода, что согласуется с данными работы [15].

Активность синтезированных электрокатализаторов также была испытана в единичных ТЭ при использовании в качестве окислителя воздуха. Измеренные вольтамперные зависимости приведены

на рис. 6. Для оценки работоспособности ВВТЭ в литературе обычно сопоставляют значения напряжения при плотности тока 0.5 А см⁻² ($U_{i=0.5 \text{ А}}$) для ВВТЭ, функционирующих при температуре 65–80°C и с увлажнением подаваемых газов. В данном случае испытания проводили при 25°C, без избыточного давления и без увлажнения газов. Поэтому, учитывая значительное влияние температуры на разрядные характеристики ТЭ, для оценки активности синтезированных катализаторов напряжение ВВТЭ сопоставляли при удельной плотности тока 0.4 А мг⁻¹ ($U_{i=0.4 \text{ А мгPt}^{-1}}$), а удельную мощность – при напряжении $U = 0.6$ В. Как видно из рис. 6 и табл. 3, удельные вольтамперные характеристики МЭБ с катодами на основе электрокатализаторов Pt_{0.89}Mn_{0.11}/C, Pt_{0.71}Zn_{0.29}/C и Pt_{0.77}Co_{0.23}/C оказались выше, а с катодом на основе Pt_{0.58}Ni_{0.42}/C ниже, чем соответствующие удельные характеристики для коммерческого катодного ка-

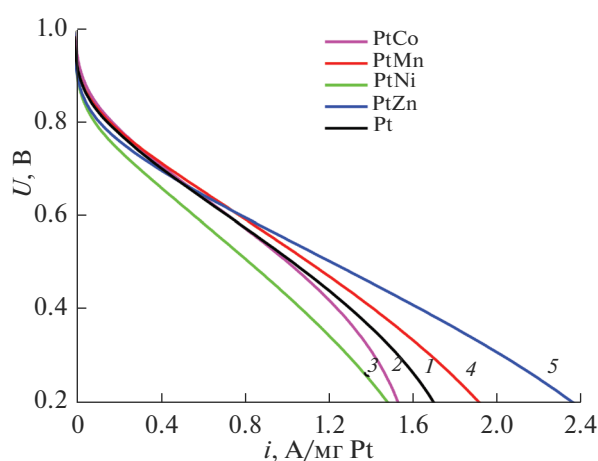


Рис. 4. Зависимость напряжения от удельной плотности тока для единичного ВКТЭ с МЭБ на основе мембраны Nafion 112 и катодом на основе: 1 – Pt/C (Е-ТЕК), 2 – Pt_{0.77}Co_{0.23}/C, 3 – Pt_{0.58}Ni_{0.42}/C, 4 – Pt_{0.89}Mn_{0.11}/C, 5 – Pt_{0.71}Zn_{0.29}/C. Рабочая температура 25°C.

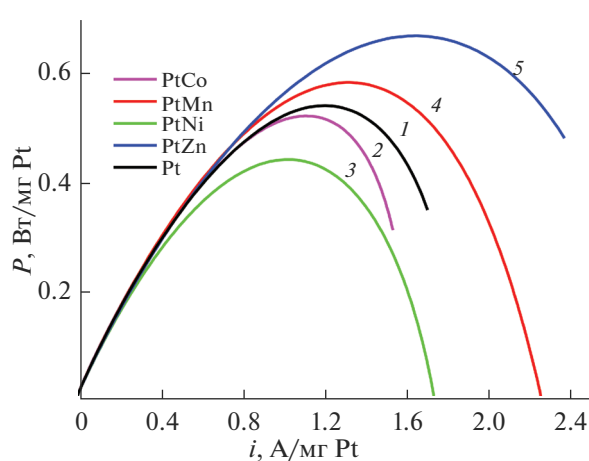


Рис. 5. Зависимость удельной плотности мощности от удельной плотности тока для единичного ВКТЭ с МЭБ на основе мембраны Nafion 112 и катодом на основе: 1 – Pt/C (Е-ТЕК), 2 – Pt_{0.77}Co_{0.23}/C, 3 – Pt_{0.58}Ni_{0.42}/C, 4 – Pt_{0.89}Mn_{0.11}/C, 5 – Pt_{0.71}Zn_{0.29}/C. Рабочая температура 25°C.

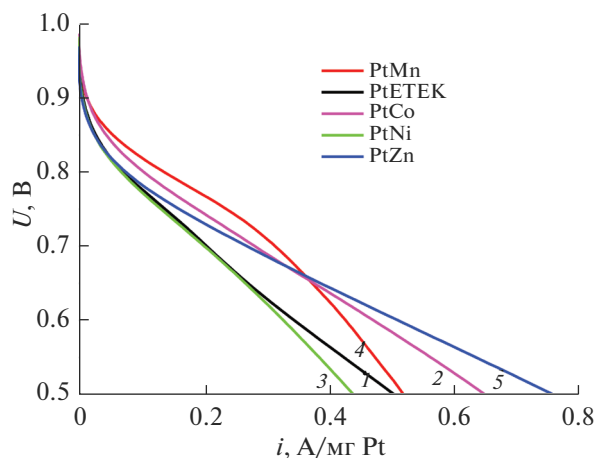


Рис. 6. Зависимость напряжения от удельной плотности тока для единичного ВВТЭ с МЭБ на основе мембраны Nafion 112 и катодом на основе: 1 – Pt/C (Е-ТЕК), 2 – Pt_{0.77}Co_{0.23}/C, 3 – Pt_{0.89}Mn_{0.11}/C, 4 – Pt_{0.58}Ni_{0.42}/C, 5 – Pt_{0.71}Zn_{0.29}/C. Рабочая температура 25°C.

тализатора Pt/C (Е-ТЕК). Тот факт, что в случае ВВТЭ не только биметаллические катодные электрокатализаторы Pt_{0.89}Mn_{0.11}/C, Pt_{0.71}Zn_{0.29}/C, но и Pt_{0.77}Co_{0.23}/C по активности на единицу массы платины превосходят моноплатиновый коммерческий катализатор, свидетельствует, по-видимому, об улучшенных гидрофильно-гидрофобных свойствах полученных каталитических систем (менее склонны к затоплению), за счет чего при функционировании ТЭ снижаются диффузионные потери, что особенно важно при использовании воздуха в качестве окислителя.

Следует добавить, что ВВТЭ на основе полученных каталитических систем демонстрировали стабильную работу в течение нескольких дней, что свидетельствует о неизменном составе поверхностного слоя металлической фазы электрокатализатора. Можно предположить, что стабильность испытанных катализаторов связана с тем, что сплав платины с благородным компонентом представляет собой систему, подобную известной в литературе системе “ядро–оболочка”, где благородный компонент находится внутри оболочки из благородного металла (обычно платины) и не подвергается растворению в процессе испытаний.

Таким образом, на основании результатов проведенных исследований можно заключить, что катализаторы PtCo/C, PtMn/C и PtZn/C,

синтезированные из биметаллических кластеров соответствующих металлов, обладают преимуществами по сравнению с коммерческим платиновым катализатором с точки зрения их высокой удельной активности и поэтому весьма перспективны для применения в водород-воздушных топливных элементах.

Аналитические исследования выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 16-29-09368 и 16-03-00798).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun-Mi Hwang, Chang Hwa Lee, Jae Jeong Kim, Thomas P. Moffat // *Electrochimica Acta*. 2010. V. 55. P. 8938.
2. Todoroki N., Watanabe H., Kondo T., Kaneko S., Wadayama T. // *Electrochimica Acta*. 2016. V. 222. P. 1616.
3. Van Vinh Pham, Van-Thao Ta, Cho Sunglae // *Int. J. of hydrogen energy*. 2017. V. 42. P. 13192.
4. Ralph T.R., Hogarth M.P. // *Platinum Metals Rev.* 2002. V. 46. № 1. P. 3.
5. Gasteiger H.A., Kocha S.S., Sompalli B., Wagner F.T. // *Appl.Catal., B: Environ.* 2005. V. 56. № 1–2. P. 9.
6. Aya Sode, Winton Li, Yanguo Yang, Phillip C. Wong, Elod Gyenge, Keith A.R. Mitchell, Dan Bizzotto // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 8715.
7. Grinberg V.A., Maiorova N.A., Pasynskii A.A., Emets V.V., Shiryayev A.A., Vysotskii V.V., Gerasimov V.K., Matveev V.V., Nizhnikovskii E.A., Andreev V.N. // *Russ. J. of Coordination Chemistry*. 2017. V. 43. № 4. P. 206.
8. Grinberg V.A., Pasynskii A.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Maiorova N.A., Khazova O.A., Loo K.J. // *Russ. J. Electrochem.* 2008 V. 44. P. 187.
9. Grinberg V.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Pasynskii A.A. US Patent Application 20070078052, April 5, 2007.
10. Grinberg V.A., Emets V.V., Mayorova N.A., Pasynskii A.A., Shiryayev A.A., Vysotskii V.V., Gerasimov V.K., Matveev V.V., Nizhnikovskiy E.A., Andreev V.N. // *Russ. J. of Coordination Chemistry*. 2015. V. 41. № 11. P. 751.
11. Grinberg V.A., Mayorova N.A., Pasynskii A.A., et al. // *Electrochim. Acta* (in press).
12. Leroux C., Cadeville M.C., Pierron-Bohnes V., Inden G., Hinz F. // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1988. V. 18. P. 2033.
13. Nowotny H., Bauer E., Stempfl A., Bittner H. // *Monatshefte für Chemie*. 1952. V. 83. P. 221.
14. Raub E., Mahler W. // *Z. Metallkd.* 1955. V. 46. № 4. P. 282.
15. Mukerjee S., Srinivasan S., Soriaga M.P. // *J. Electrochem. Soc.* 1995. V. 142. № 5. P. 1409.