

УДК 544.478-03 + 544.6 + 621.352.6

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОКОМПОЗИТА ПЛАТИНИРОВАННОЙ УГЛЕРОДНОЙ САЖИ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК КАК ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРА ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А. А. Нечитайлов^{1,2} ✉, Н. В. Глебова¹

¹Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН
194021, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)
197376, Россия, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5

✉ E-mail: aan.shuv@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 01.03.2013 г.

Методами циклической вольтамперометрии и дискового вращающегося электрода исследована стабильность композитного катализатора системы Pt/C-УНТ при электрохимическом воздействии путём многократного изменения электродного потенциала от –150 до 1000 мВ относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Исследованы динамика площади электрохимически активной поверхности платины и электрода в целом, изменение количества хинонных групп, изменение плотности кинетического тока восстановления кислорода воздуха на поверхности катализатора. С привлечением метода дифференциального термического анализа изучены процессы окисления и предложены механизмы изменения физико-химических свойств материала при электрохимическом воздействии.

Ключевые слова: электрокатализатор, электродные материалы, углеродные нанотрубки, нанокompозит, исследование стабильности, электрохимическое воздействие, методы аттестации, воздушно-водородные топливные элементы.

A STABILITY STUDY OF PLATINIZED CARBON BLACK AND CARBON NANOTUBES NANOCOMPOSITE AS A FUEL CELL ELECTROCATALYST

A. A. Nechitailov^{1,2} ✉, N. V. Glebova¹

¹Ioffe Institute, Russia, 194021, St. Petersburg, Politekhnikeskaya St., 26

²Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI» Russia, 197376, St. Petersburg, Professor Popov St., 5

✉ E-mail: aan.shuv@mail.ioffe.ru

Received 01.03.2013

By cyclic voltammetry and rotating disk electrode investigated the stability of the composite catalyst Pt/C-CNT from electrochemical action through multiple changes of the electrode potential from –150 to 1000 mV vs. silver chloride reference electrode. Investigated: the dynamics of the electrochemically active surface area of platinum and electrode in whole, change of amount of quinone groups, change in density of the kinetic current reduction of air oxygen on the surface of the catalyst. With the use of the method of differential thermal analysis studied the oxidation processes and the mechanisms of change of the physicochemical properties of the material under electrochemical action.

Key words: electrocatalyst, electrode materials, carbon nanotubes, nanocomposite, stability study, electrochemical action, certification methods, air-hydrogen fuel cells.

ВВЕДЕНИЕ

В наших прошлых работах содержатся сведения о разработке и свойствах нанокompозитного катализатора воздушно-водородных топливных элементов [1–4]. Показано, что созданный катализатор за счёт присутствия углеродных нанотрубок (УНТ) обладает повышенной электрокаталитической активностью по сравнению с обычным катализатором типа Е-ТЕК, с которым принято проводить сравнение [5]. Плотность кинетического тока восстановления кислорода в присутствии УНТ до двух раз выше таковой без УНТ. Такие особенности на-

нокомпозита авторы связывают с наличием хинон-гидрохинонного электрохимического окислительно-восстановительного процесса, обеспечиваемого кислородсодержащими группами атомов на УНТ.

Для практического использования созданного катализатора весьма важным является вопрос о его стабильности в процессе электрохимического воздействия.

В литературе деградацию физико-химических характеристик каталитических слоев принято связывать с несколькими основными процессами, происходящими при воздействии электрического тока:

перекристаллизацией частиц платины, замещением ионов водорода в протонпроводящей фазе (Нафийон) на ионы платины, окислением углеродной составляющей с разрушением структуры катализатора [6]. При этом одним из приёмов, позволяющих ускорить процесс деградации, и одновременно методом исследования этого процесса является многократное циклирование электродного потенциала и измерение физико-химических характеристик катализатора.

Целью настоящей работы явилось исследование стабильности нанокompозитного катализатора, содержащего УНТ при электрохимическом воздействии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Катализатор для исследования готовили путём механического смешивания платинированной углеродной сажи — Pt/C (E-ТЕК, содержащий 20% Pt), углеродных нанотрубок — УНТ типа Плазмас и Нафийона в изо-пропанолe с последующей ультразвуковой гомогенизацией в ультразвуковой ванне типа Bransonic 3510, частота 40 кГц в течение 60 мин при комнатной температуре.

Массовое соотношение компонентов поддерживали в пределах Pt/C: УНТ: Нафийон = 59:21:20, т:ж = 0.001.

Полученную однородную дисперсию наносили на поверхность дискового стеклографитового электрода площадью 0.07 см². Нанесение проводили по каплям. Новую каплю дисперсии наносили после высыхания предыдущей. Всего на электрод наносили около 0.1 мг материала (в пересчёте на сухое вещество).

Измерения проводили на установке типа ВЭД-06 с потенциостатом IPC-Pro в трёхэлектродной ячейке. Фоновым электролитом служил 0.5M раствор серной кислоты. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод. Электродные потенциалы приведены относительно этого электрода сравнения.

Перед измерениями с целью десорбции примесей с поверхности платины образец подвергали циклированию электродного потенциала в диапазоне -150 ÷ 1000 мВ со скоростью 50 мВ/с до стабилизации площади электрохимически активной поверхности платины (обычно 30 мин).

Состаривание материала проводили путём многократного циклирования потенциала в диапазоне -150 ÷ 1000 мВ со скоростью 50 мВ/с.

Площадь электрохимически активной поверхности платины измеряли по десорбции водорода [7] (стационарный электрод), используя анодную ветвь циклической вольтамперограммы (рис. 1). Диффе-

ренциальную ёмкость ДЭС измеряли исходя из циклических вольтамперограмм [8] по соотношению

$$C = \frac{dQ}{dE} = \frac{i}{v},$$

где C — электрическая ёмкость; Q — заряд; E — потенциал; i — сила тока; v — скорость поляризации [8].

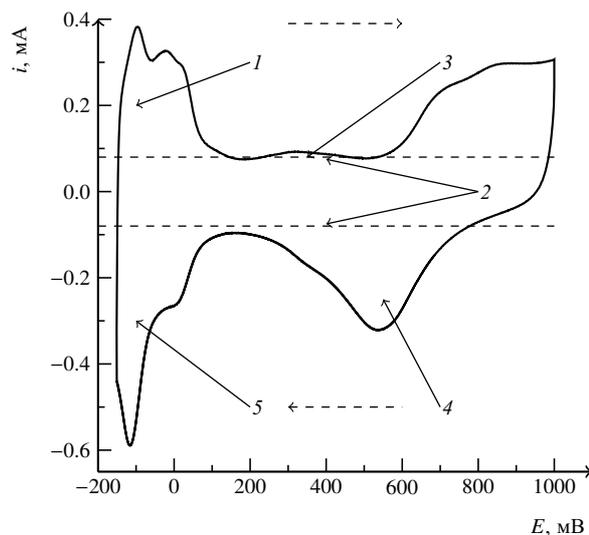


Рис. 1. Характерная циклическая вольтамперограмма (материал Pt/C): 1 — область десорбции водорода; 2 — горизонтальные линии, соответствующие току зарядки ДЭС (для вычисления дифференциальной ёмкости ДЭС); 3 — область электроокисления гидрохинонных групп на углеродной матрице; 4 — область десорбции кислорода и восстановления хинонных групп; 5 — область адсорбции водорода. Пунктирными стрелками показано направление изменения потенциала

Заряд, пошедший на окисление гидрохинонных групп атомов, измеряли, интегрируя ток по времени в соответствующей области потенциалов циклической вольтамперограммы (ЦВА) [6, 9, 10] (см. рис. 1).

Плотности кинетических токов восстановления кислорода воздуха измеряли методом дискового вращающегося электрода (ДВЭ) с привлечением соотношений Каутецкого—Левича [11].

Полярнограммы восстановления кислорода воздуха при различной скорости вращения ДВЭ снимали в интервале потенциалов рабочего электрода 700 ÷ 0 мВ с дискретностью 100 мВ до установления стационарной плотности тока при каждом потенциале (5 мин). При этом практически происходила стабилизация силы тока. За значение силы тока при каждой поляризации принимали конечную его величину. После каждой точки с целью восстановления поверхности платины к исходному состоянию проводили промежуточную очистку от адсорбированных примесей путём циклирования электродного

потенциала в диапазоне $-150 \div 1000$ мВ со скоростью 50 мВ/с (3 цикла).

Дифференциально-термические исследования проводились на дериватографе типа Mettler-Toledo TGA/DSC 1 с программным обеспечением STARe System (Швейцария) с продувкой воздуха через камеру дериватографа с расходом $30 \text{ см}^3/\text{мин}$ в режиме равномерного подъёма температуры ($10 \text{ К}/\text{мин}$) в интервале температур $35\text{--}1000^\circ\text{C}$.

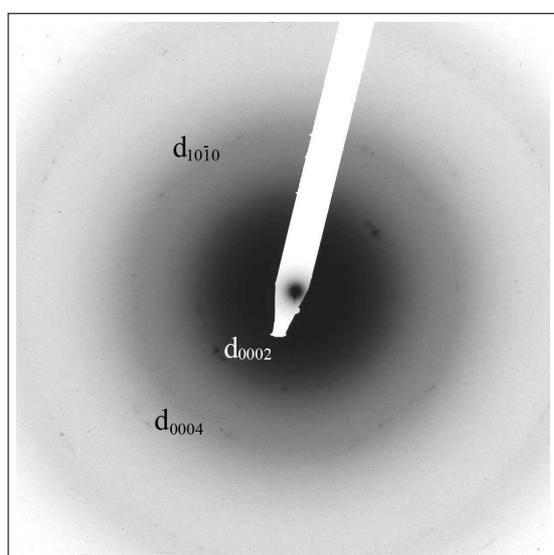
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наноккомпозит был подвержен предварительной характеристике посредством просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рис. 2 пред-

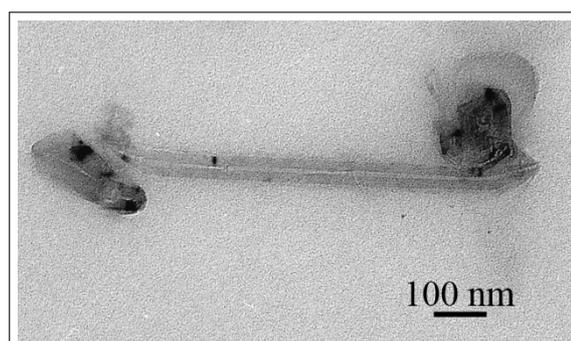
ставлены ПЭМ-фотографии единичной углеродной нанотрубки и наноккомпозитного катализатора.

На изображении электронной дифракции (см. рис. 2, *a*) отчётливо видны точечные рефлексы, характеризующие кристаллическую структуру одиночной трубки (см. рис. 2, *б*). Определённые из микродифракции межплоскостные расстояния хорошо совпадают с табличными значениями d для гексагональной решётки графита. Темнопольное изображение (см. рис. 2, *в*), полученное в рефлексе 0002, не оставляет сомнений в том, что структура трубок является кристаллической.

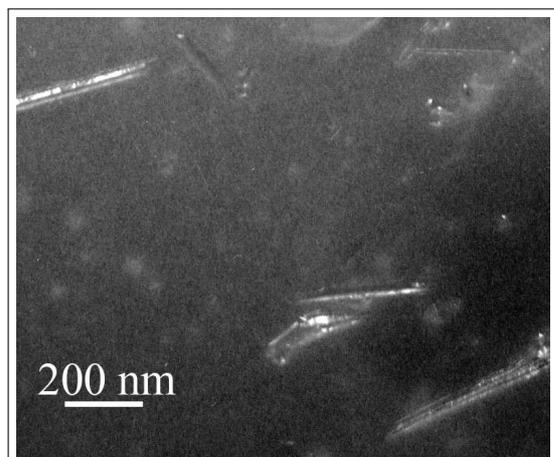
В наноккомпозите (см. рис. 2, *г*) наблюдаются единичные экземпляры углеродных нанотрубок.



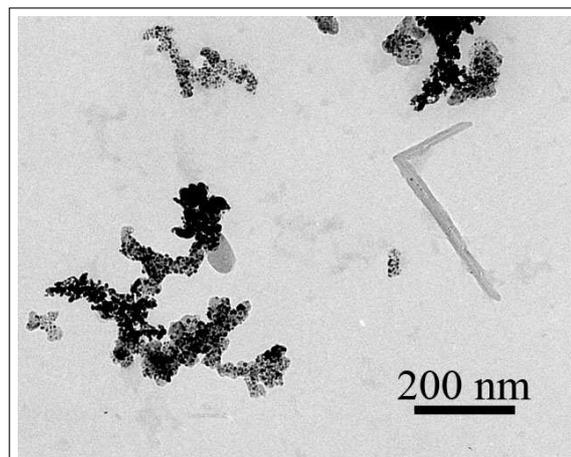
a



б



в



г

Рис. 2. ПЭМ-изображение: *a* — электронная дифракция на УНТ; *б* — единичная углеродная нанотрубка; *в* — темнопольное изображение фрагмента наноккомпозита Pt/C-УНТ-Нафийон; *г* — фрагмент наноккомпозита Pt/C-УНТ-Нафийон

Мелкодисперсные частицы, имеющие тёмный контраст, являются частицами платины на углеродной саже.

На рис. 3 показано семейство характерных циклических вольтамперограмм, снятых в процессе очистки поверхности платины перед измерениями. Как видно, площадь под анодной кривой десорбции водорода — область электродных потенциалов $-150 \div 100$ мВ — в процессе циклирования потенциала вначале увеличивается относительно быстро, но постепенно выходит на насыщение и в конце циклирования потенциала практически не меняется. Это говорит о завершении процесса очистки. На врезке это видно по увеличению плотности кривых тока по мере циклирования потенциала.

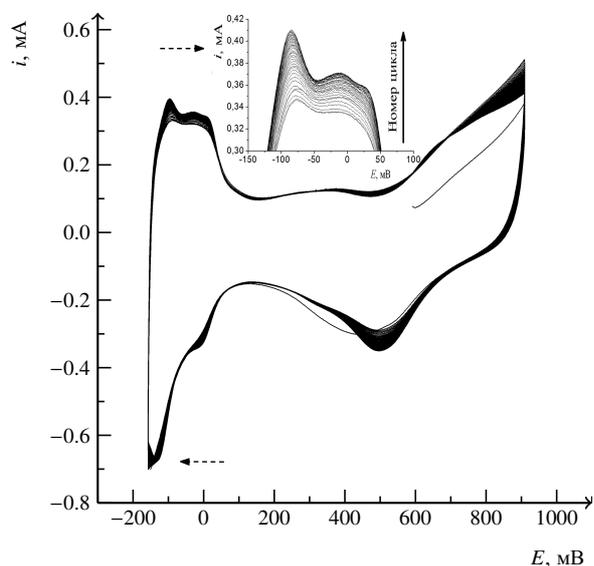


Рис. 3. Семейство циклических вольтамперограмм в процессе очистки поверхности катализатора. Пунктирными стрелками показано направление изменения потенциала

На рис. 4 показана динамика вольтамперограмм при электрохимическом воздействии на катализатор.

Как видно из рис. 4, при электрохимическом воздействии на катализатор уменьшаются водородные и кислородные области на анодной и катодной ветвях, уменьшается ток заряжения ДЭС. Однако происходит увеличение области, соответствующей образованию хинонных групп (анодная ветвь, см. рис. 4, б). «Обратный пик», ответственный за образование гидрохинонных групп на катодной ветви, совпадает с областью десорбции кислорода, но всё же проявляется перегибом катодной ветви (см. рис. 4, в, показано стрелкой), крутизна которой увеличивается по мере циклирования.

На рис. 5 показано как меняется площадь электрохимически активной поверхности платины в процессе циклирования потенциала.

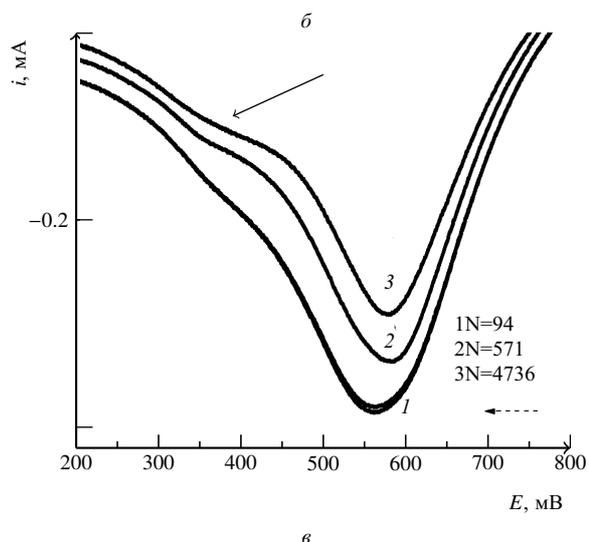
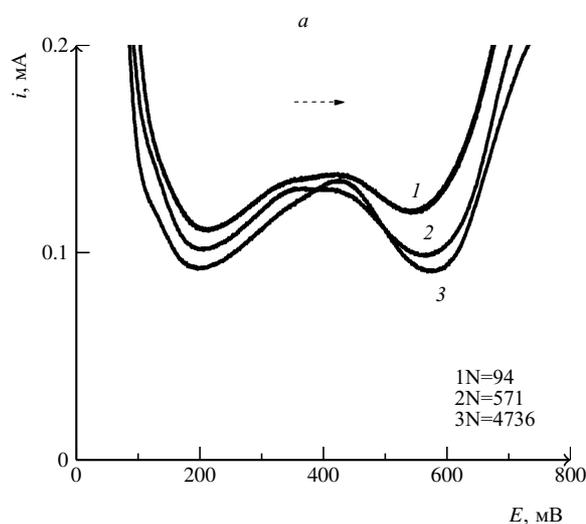
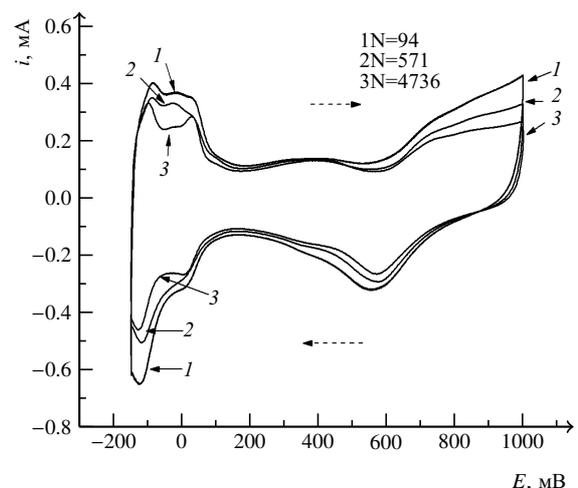


Рис. 4. Изменение циклических вольтамперограмм катализатора в процессе циклирования электродного потенциала, 0.5M H_2SO_4 , скорость поляризации 50 мВ/с: а — полная ЦВА; б — часть анодной ветви, соответствующая окислению гидрохинонных групп; в — часть катодной ветви, соответствующая десорбции кислорода и восстановлению хинонных групп. Пунктирными стрелками показано направление изменения потенциала. N — номер цикла

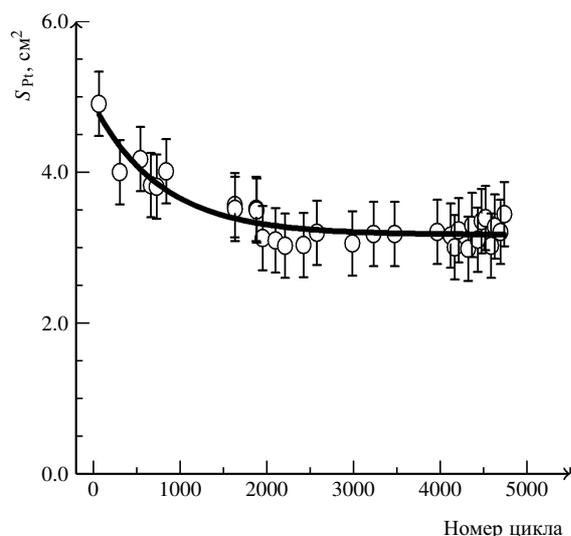


Рис. 5. Зависимость площади электрохимически активной поверхности платины от номера цикла

Как видно из рис. 5, при длительном циклировании электродного потенциала происходит некоторое уменьшение площади электрохимически активной поверхности платины. За ~5000 циклов площадь уменьшилась с 4.9 до 3.2 см², т. е. на 35%. Такое уменьшение площади поверхности платины характерно для некоторых платино-углеродных катализаторов [6, 12] и может быть связано с процессами рекристаллизации, растворения и ионного обмена [13, 14, 15] (замещение в Нафине ионов водорода на ионы платины). В ряде работ [16, 17] указывается на возможность растворения платины с промежуточным образованием PtO на её поверхности с участием воды. Электродный потенциал такого процесса $E_0 = 0.980$ В (относительно равновесного водородного электрода) существенно ниже, чем при растворении платины до Pt²⁺ ($E_0 = 1.188$ В).

Представляется также возможной потеря механического (и электрического) контакта частиц платины в результате окисления и разрушения части её носителя — углеродной сажи.

Характер зависимости на рис. 5 — кривая с насыщением — говорит в пользу наличия в катализаторе части вещества с повышенной реакционной способностью, например, мелкодисперсной фракции платиновых частиц, обладающих большей (по отношению к более крупным частицам) поверхностной энергией и площадью контакта с углеродным носителем. После того как эта часть тем или иным образом прореагирует в электрохимическом процессе, что происходит за ~2000 циклов, процесс замедляется.

Изменение дифференциальной электрической ёмкости ДЭС электрода, характеризующее измене-

ние общей площади поверхности материала, и изменение заряда, пошедшего на окисление гидрохинонных групп в процессе циклирования электродного потенциала, представленные на рис. 6, свидетельствуют об уменьшении количества материала в процессе электрохимического воздействия и увеличении количества групп атомов, способных принимать участие в хинон-гидрохинонном окислительно-восстановительном равновесии. Это согласуется с литературными данными [6, 9].

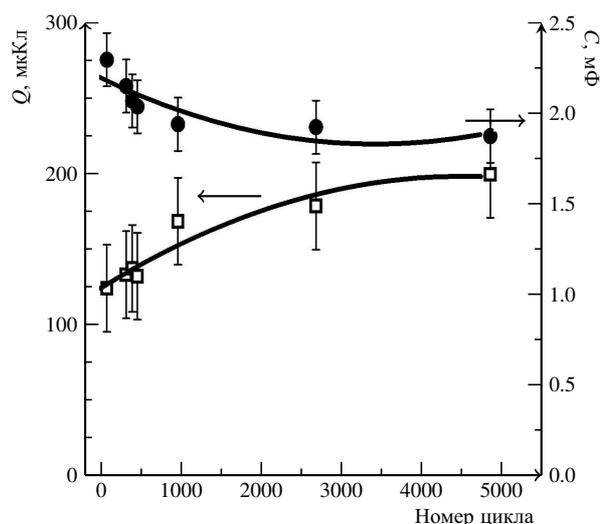


Рис. 6. Зависимости заряда, пошедшего на электроокисление гидрохинонных групп углеродной матрицы, и дифференциальной ёмкости двойного электрического слоя от количества циклов

Ёмкость ДЭС уменьшилась на 17%, в то время как количество окислительно-восстановительных активных групп атомов существенно возросло, заряд на их электроокисление вырос на 93%. Доля поверхности платины в общей поверхности катализатора по оценкам составляет около 4%. При этом уменьшение площади поверхности платины на 35%, зарегистрированное в эксперименте, составляет всего ~1% от общей площади поверхности материала, поэтому 17%-ное падение площади поверхности материала следует отнести на окисление углеродной матрицы. Такое поведение углеродного материала при электрохимическом воздействии принято связывать с окислением части углерода до CO₂ и с электрохимической функционализацией (частичное окисление углеродного материала с появлением кислородсодержащих групп атомов на его поверхности) [6].

Обращает на себя внимание тот факт, что зависимости всех трёх характеристик: площадь электрохимически активной поверхности платины, ёмкость ДЭС и количество хинон-гидрохинонных групп атомов (см. рис. 5, 6), от количества циклов имеют характер кривых с насыщением и похожую форму

кривых. Это свидетельствует о тесной связи между этими процессами.

Вместе с тем исследование термического окисления на воздухе композита и его отдельных компонентов методом дифференциального термического анализа показывает наличие в случае

платинированной углеродной сажи и композита (рис. 7, а, б) резкой ступеньки на термогравиметрических кривых и соответствующего минимума на дифференциально-термогравиметрических кривых в начале окисления материала. Убыль массы сопровождается соответствующим экзотермическим

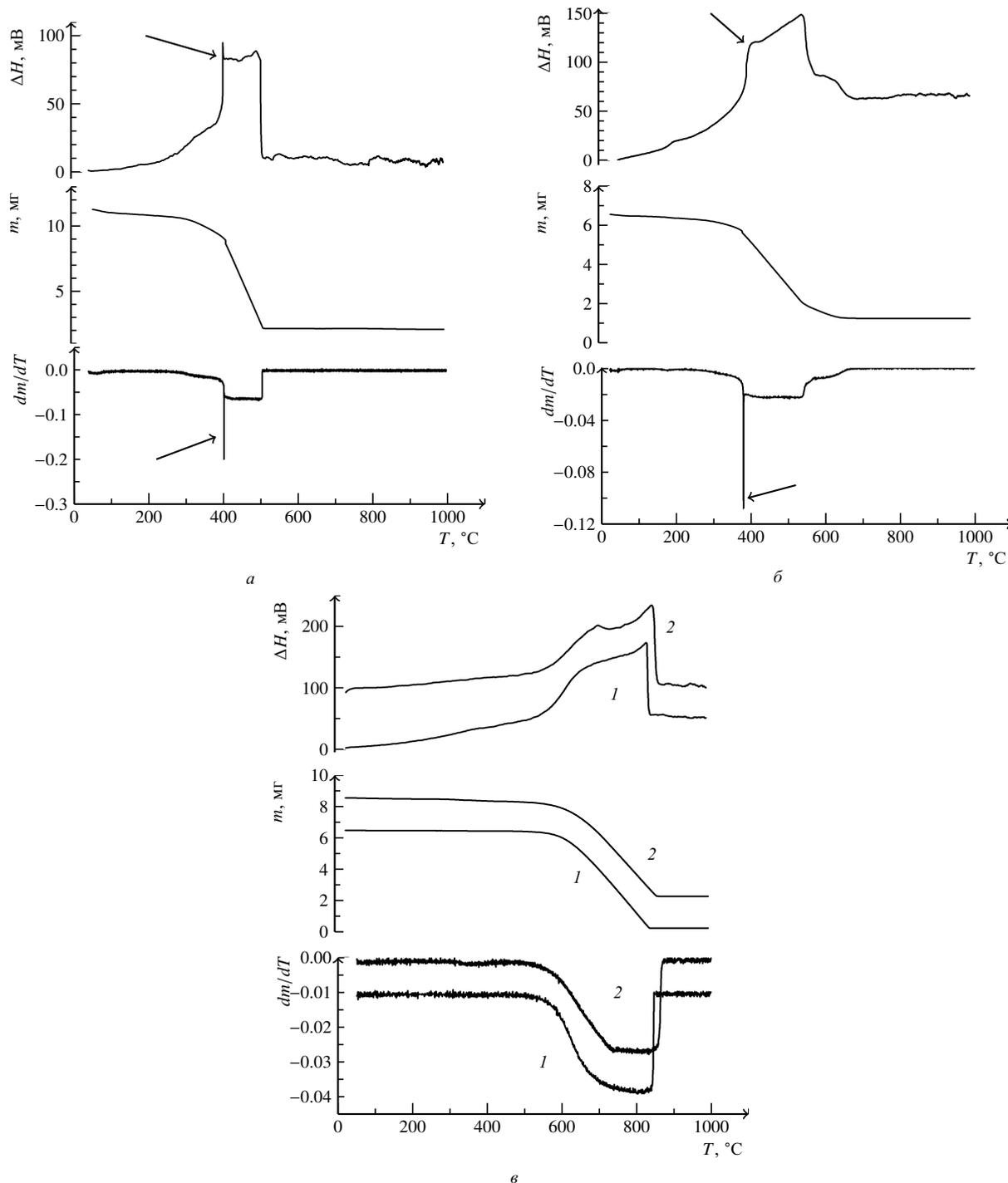


Рис. 7. Результаты дифференциального термического анализа катализатора: а – Pt/C (E-TEK (20% Pt)); б – композит Pt/C-УНТ; в – Вулкан XC-72 (1), УНТ (Плазмас) (2); кривые смещены относительно друг друга в вертикальном направлении

эффектом (на рис. 7 указаны стрелочками), а это свидетельствует о том, что убыль массы вызвана процессом горения. Характер термического окисления катализатора показывает наличие в нём части активной дисперсной фазы. Таким образом, материал содержит некоторую часть с повышенной реакционной способностью, интенсивно окисляющуюся при относительно низкой температуре. Отдельные же углеродные компоненты композита (углеродная сажа и УНТ, см. рис. 7, в) не имеют таких особенностей при термическом окислении, что позволяет связать эти особенности с присутствием платины. То есть именно платина обеспечивает наличие этой части материала с повышенной реакционной способностью. Учитывая полидисперсность платины в платинированной углеродной саже (распределение её частиц по размеру приведено, например, в [18]), можно предположить, что часть мелкой дисперсной фазы платины на углеродном носителе вызывает такое поведение материала при окислении.

Сопоставляя данные электрохимических измерений с результатами дифференциального термического анализа катализатора, можно сделать вывод о присутствии в материале части более мелких частиц платины, которые обеспечивают быстрое окисление углерода при термическом окислении и являются ответственными за процессы быстрого изменения характеристик катализатора на начальном этапе при электрохимическом воздействии. При этом на первом этапе представляется наиболее вероятным процесс потери контакта части наиболее мелких частиц платины с углеродным носителем в силу его окислительного разрушения.

На рис. 8 приведены стационарные полярограммы восстановления кислорода воздуха при разных скоростях вращения ДВЭ для исходного катализатора (стрелкой показано направление увеличения скорости ДВЭ) (см. рис. 8, а) и кинетические кривые для $E = 600$ мВ, полученные из соотношения Кауцецкого—Левича (см. рис. 8, б). Характер полярограмм свидетельствует о протекании электрохимического процесса в области смешанной кинетики. При небольших поляризациях скорость процесса определяется скоростью реакции на поверхности катализатора, при больших поляризациях процесс лимитируется диффузией, о чём говорит характерный загиб полярограмм и чувствительность к скорости вращения электрода. Средняя область потенциалов ($\sim 400 \div 600$ мВ) отвечает области смешанной кинетики, где эти скорости соизмеримы. В процессе электрохимического воздействия на материал характер полярограмм сохранялся.

На рис. 9 представлены зависимости кинетических токов восстановления кислорода воздуха при $E = 600$ мВ от количества циклов, нормированные на площадь видимой поверхности электрода (кривая 1) и площадь электрохимически активной поверхности платины (кривая 2).

Из рис. 9 следует, что в процессе циклирования электродного потенциала электрокаталитическая активность электрода (образца катализатора) практически не изменилась (кривая 1). Тогда как электрокаталитическая активность поверхности платины при этом увеличилась на 39% (см. рис. 9, кривая 2). Увеличение электрокаталитической активности поверхности платины практически компенсирует уменьше-

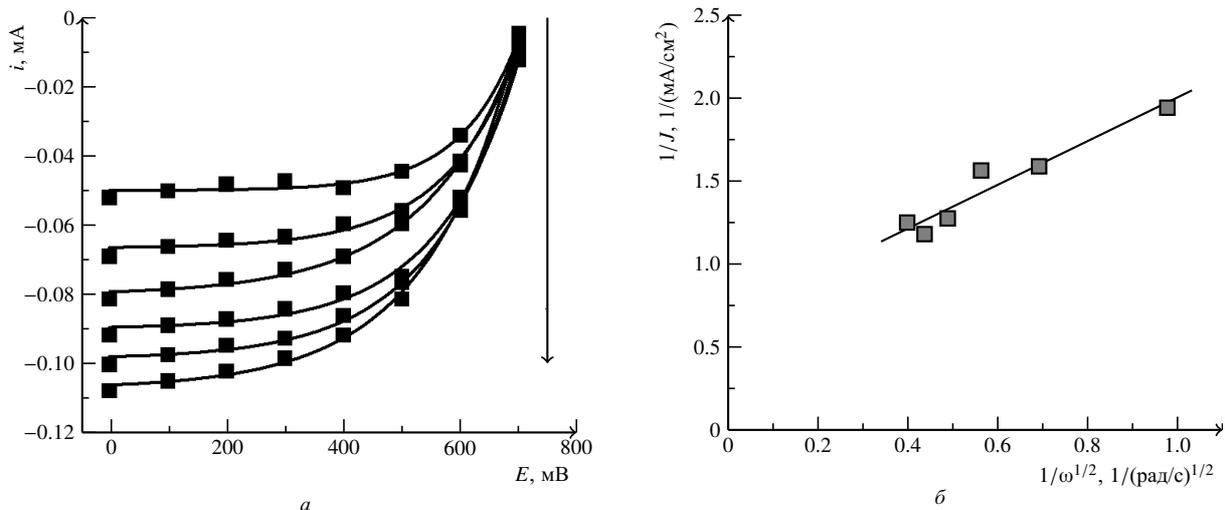


Рис. 8. Полярограммы восстановления кислорода воздуха, снятые в стационарных условиях, при разных скоростях вращения ДВЭ для исходного катализатора (а) и кинетические кривые, полученные из соотношения Кауцецкого—Левича, $E = 600$ мВ (б)

ние площади её поверхности и сохраняет активность электрода практически на первоначальном уровне.

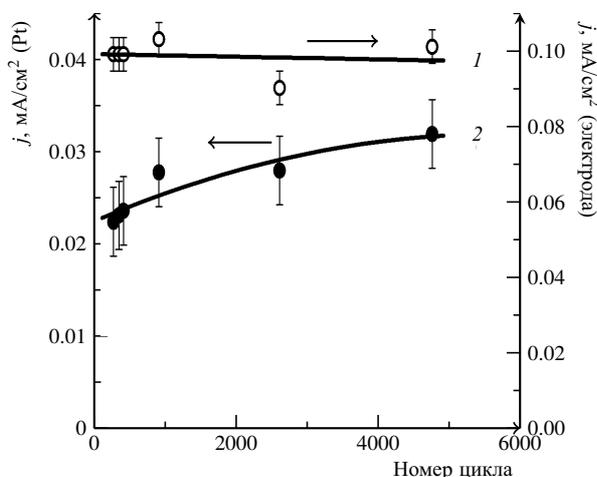


Рис. 9. Зависимости кинетической плотности тока восстановления кислорода воздуха при 600 мВ от количества циклов

Увеличение каталитической активности поверхности платины можно связать с несколькими причинами. Во-первых, это можно объяснить влиянием размерного эффекта [19–22]; во-вторых, увеличением концентрации групп атомов, принимающих участие в хинон-гидрохинонном окислительно-восстановительном процессе, и, как показано в [5], увеличивающих активность катализатора.

ВЫВОДЫ

1. Исследования стабильности катализатора методом циклирования электродного потенциала показало сохранение электрокаталитической активности материала в целом при таком воздействии в течение ~5000 циклов.

2. Материал в процессе электрохимического воздействия меняет свои физико-химические и структурные характеристики, что заключается в уменьшении площади электрохимически активной поверхности платины, окислении части углеродной компоненты, которое сопровождается уменьшением её количества и возрастанием концентрации групп атомов, имеющих окислительно-восстановительную активность в хинон-гидрохинонном процессе, в увеличении электрокаталитической активности поверхности платины.

3. Увеличение электрокаталитической активности поверхности платины может быть связано с размерным эффектом при её рекристаллизации и укрупнении частиц, а также с влиянием хинон-гидрохинонного равновесия.

4. Установлена причина и предложен механизм резкого изменения характеристик катализатора в начале электрохимического воздействия. Уменьшение площади электрохимически активной поверхности платины и количества углеродного материала, появление групп атомов, принимающих участие в хинон-гидрохинонном окислительно-восстановительном процессе, связано с полидисперсностью платиновых наночастиц. Наиболее мелкодисперсная часть платины, имеющая большую площадь контакта с углеродным носителем, сильно ускоряет процесс его окисления, сопровождающийся появлением хинон-гидрохинонных групп, окислением части углеродного материала, местным разрушением его структуры и потерей механического и электрического контакта с наиболее мелкой частью платиновых частиц.

Авторы благодарят А. К. Филиппова за предоставление углеродных нанотрубок для исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2421849 Российская Федерация, МПК 8:H01M 4/00. Способ изготовления каталитического материала для топливного элемента / Глебова Н. В., Нечитайлов А. А. № 2009145306/07; заявл. 07.12.2009, Бюл. № 17.
2. Забродский А. Г., Глебова Н. В., Нечитайлов А. А., Терукова Е. Е., Теруков Е. И., Томасов А. А., Зеленина Н. К. // ПЖТФ. 2010. Т. 36, вып. 23. С. 98–105.
3. Нечитайлов А. А., Глебова Н. В., Кошкина Д. В., Томасов А. А., Терукова Е. Е. // Альтернативная энергетика и экология. 2012. № 1 (105). С. 134–138.
4. Нечитайлов А. А., Глебова Н. В., Томасов А. А., Зеленина Н. К., Гуревич С. А., Кожевин В. М., Явсин Д. А. // Альтернативная энергетика и экология. 2012. № 5–06 (109–110). С. 17–21.
5. Глебова Н. В., Нечитайлов А. А., Гулин В. Н. // ПЖТФ. 2011. Т. 37, вып. 14. С. 32–38.
6. Bruijn F. A. de, Dam V. A. T., Janssen G. J. M. // Fuel Cells 08. 2008. № 1. P. 3–22.
7. Kocha S. S. Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications: in 6 v. Vol. 3 / eds. W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm, Chichester, UK: John Wiley and Sons, 2003.
8. Yoda T., Uchida H., Watanabe M. // Electrochim. Acta. 2007. Vol. 52. P. 5997–6005.
9. Mathias M. F., Makharia R., Gasteiger H. A., Conley J. J., Fuller T. J., Gittleman C. J., Kocha S. S., Miller D. P., Mittelsteadt C. K., Xie T., Yan S. G., Yu P. T. // Electrochem. Soc. Interface. 2005. Vol. 14. P. 24–35.
10. Садов С. В., Соцкая Н. В., Кравченко Т. А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 2027–2029.
11. Paulus U. A., Schmidt T. J., Gasteiger H. A., Behm R. J. // J. Electroanal. Chem. Soc. 2001. Vol. 495. P. 134–146.
12. Куриганова А. Б. Электрохимическое получение наноразмерных Pt/C катализаторов для твердополимерных топливных элементов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Новочеркасск, 2011. 17 с.

13. Guilminot E., Corcella A., Charlot F., Maillard F., Chatenet M. // J. Electrochem. Soc. 2007. Vol. 154, B96–B105.
14. Ferreira P. J., la O' G. J., Shao-Horn Y., Morgan D., Makharia R., Kocha S., Gasteiger H. A. // J. Electrochem. Soc. 2005. Vol. 152. A2256–A2271.
15. Xie J., Wood III D. L., More K. L., Atanassov P., Borup R. L. // J. Electrochem. Soc. 2005. Vol. 152, A1011–1020.
16. Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions/National Association of Corrosion Engineers. New York, 1974. 379 p.
17. Darling R. M., Meyers J. P. // J. Electrochem. Soc. 2003. Vol. 150. A1523–A1527.
18. Maillard F., Martin M., Gloaguen F., Le'ger J.-M. // Electrochim. Acta. 2002. Vol. 47. P. 3431–3440.
19. Mukerjee S., McBreen J. // J. Electroanal. Chem. 1998. Vol. 448. P. 163–171.
20. Knights S. D., Colbow K. M., St-Pierre J., Wilkinson D. P. // J. Power Sources. 2002. Vol. 127. P. 127–134.
21. Chan K.-Y., Ding J., Ren J., Cheng S., Tsang K. Y. // J. Mater. Chem. 2004. Vol. 14. P. 505–516.
22. Герасимова Е. В., Тарасов Б. П. // Альтернативная энергетика и экология. 2009. № 8 (76). С. 25–37.

REFERENCES

1. Glebova N. V., Nechitajlov A. A. *Sposob izgotovlenija kataliticheskogo materiala dlja toplivnogo elementa* [Way of production of a catalytic material for a fuel cell]. Patent RF, no. 2421849. (In Russian).
2. Zabrodskij A. G., Glebova N. V., Nechitajlov A. A., Terukova E. E., Terukov E. I., Tomasov A. A., Zelenina N. K. Technical Physics Letters, 2010, vol. 36, no. 23, pp. 98 – 105. (In Russian).
3. Nechitajlov A. A., Glebova N. V., Koshkina D. V., Tomasov A. A., Terukova E. E. *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, 2012, no. 1 (105), pp. 134–138. (In Russian).
4. Nechitajlov A. A., Glebova N. V., Tomasov A. A., Zelenina N. K., Gurevich S. A., Kozhevnikov V. M., Javsin D. A. *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, 2012, no. 5 - 06 (109–110), pp. 17–21. (In Russian).
5. Glebova N. V., Nechitajlov A. A., Gurin V. N. *Technical Physics Letters*, 2011, vol. 37, no. 14. pp. 32–38. (In Russian).
6. de Bruijn F. A., Dam V. A.T., Janssen G. J.M. *FUEL CELLS 08*, 2008, no. 1, pp. 3–22.
7. Kocha S. S. Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 3 (Eds. W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm), John Wiley and Sons. Chichester, UK. 2003. 538 p.
8. Yoda T., Uchida H., Watanabe M. *Electrochim. Acta*, 2007, vol.52, pp. 5997–6005.
9. Mathias M. F., Makharia R., Gasteiger H. A., Conley J. J., Fuller T. J., Gittleman C. J., Kocha S. S., Miller D. P., Mittelsteadt C. K., Xie T., Yan S. G., Yu P. T. *Electrochem. Soc. Interface*, 2005, vol. 14, pp. 24.
10. Sadov S. V., Sockaja N. V., Kravchenko T. A. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 1993, vol.67, pp.2027–2029. (In Russian).
11. Paulus U. A., Schmidt T. J., Gasteiger H. A., Behm R. J. *J. Electroanal. Chem. Soc.*, 2001, vol. 495, pp. 134.
12. Guilminot E., Corcella A., Charlot F., Maillard F., Chatenet M. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol.154, pp. B96-B105
13. Maillard F., Martin M., Gloaguen F., Le'ger J.-M. *Electrochimica Acta*, 2002, vol. 47, pp. 3431–3440.
14. Ferreira P. J., la O' G. J., Shao-Horn Y., Morgan D., Makharia R., Kocha S., Gasteiger H. A. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, pp. A2256.
15. Xie J., Wood III D.L., More K. L., Atanassov P., Borup R. L. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, pp. A1011–1020.
16. Pourbaix M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers*. New York, 1974, 379 p.
17. Darling R. M., Meyers J. P. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, pp. A1523–A1527
18. Kuriganova A. B. *Elektrohimicheskoe poluchenie nanorazmernyh Pt/C katalizatorov dlja tverdopolimernyh toplivnyh elementov* [Electrochemical receiving nanodimensional Pt/C of catalysts for the solid polymer fuel cells. Diss.]. Novocherkassk, 2011, 17 p. (In Russian).
19. Mukerjee S., McBreen J. *J. Electroanal. Chem.*, 1998, vol. 448, pp. 163–171.
20. Knights S. D., Colbow K. M., St-Pierre J., Wilkinson D. P. *J. Power Sources*, 2002, vol. 127, pp 127–134.
21. Kwong-Yu Chan, Jie Ding, Jiawen Ren, Shaoan Cheng, Kwok Ying Tsang. *J. Mater. Chem.*, 2004, vol. 14, pp. 505–516.
22. Gerasimova E. V., Tarasov B. P. *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecolo.*, 2009, no. 8 (76), pp. 25–37. (In Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Нечитайлов Андрей Алексеевич — науч. сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург. Служебный телефон: (812) 292–79–65 доб. 825, 8–921–649–9997, e-mail: aan.shuv@mail.ioffe.ru

Глебова Надежда Викторовна — мл. науч. сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург. Служебный телефон: (812) 292–79–65 доб. 825, 8–921–649–9997, e-mail: aan.shuv@mail.ioffe.ru.