

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.653.3

КАТАЛИЗАТОРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ VULCAN XC-72, МОДИФИЦИРОВАННОМ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

© 2023 г. К. Ю. Виноградов^а, *, Р. В. Шафигулин^а, С. В. Востриков^б, Е. А. Мартыненко^б,
В. В. Подлипнов^а, А. В. Буланова^а

^аСамарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
ул. Московское шоссе, 34, Самара, 443086 Россия

^бСамарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

* e-mail: winyur@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.07.2023 г.

После доработки 25.07.2023 г.

Принята к публикации 01.08.2023 г.

В статье представлены результаты исследования каталитической активности биметаллических материалов, синтезированных на основе сажи Vulcan XC-72, модифицированной никелем, кобальтом и молибденом, в реакции электрохимического восстановления кислорода. Исследования синтезированных катализаторов методом адсорбции-десорбции азота в вакууме показали, что они мезопористые, обладающие невысокими пористостью и площадью поверхности. После модифицирования металлами площадь поверхности катализатора и объем пор уменьшается. Спектры комбинационного рассеяния образцов свидетельствуют о вероятном образовании на поверхности катализаторов MoCo/C и NiMo/C интерметаллидов или смешанных оксидов молибдена, что согласуется с литературными данными. Сканирующая электронная микроскопия показала образование на аморфном Vulcan XC-72 сферических частиц металлов. Все исследованные биметаллические катализаторы обладают схожими кинетическими характеристиками реакции электровосстановления кислорода, тем не менее катализаторы NiMo/C и NiNi/C проявили большую активность. Проверка стабильности работы синтезированных катализаторов показала их высокую коррозионную устойчивость.

Ключевые слова: электрохимическое восстановление кислорода, щелочные топливные элементы, катализаторы восстановления кислорода, углеродные носители для катализаторов, ORR

DOI: 10.31857/S0044185623700729, **EDN:** ABIIIV

ВВЕДЕНИЕ

Большое внимание ученых в настоящее время уделяется разработке альтернативных источников электроэнергии, недорогих и экологически безопасных. Одним из направлений в разработке таких источников являются исследования в области совершенствования водородных топливных элементов (FC), в частности в поисках эффективных недорогих катализаторов реакции электрохимического восстановления кислорода (ORR).

Реакция восстановления кислорода (ORR) — ключевой электрохимический процесс, протекающий на катоде низкотемпературных топливных элементов с мембраной из полимерного электролита (PEMFC) и щелочных топливных элементов (AFC), перспективных устройств для экологически чистого преобразования энергии. Однако медленная кинетика ORR ограничивает производительность и эффективность топливных элементов и требует высокой загрузки дорогостоя-

щей платины в качестве электрокатализатора. Кроме того, платина легко подвергается отравлению, поэтому катализаторы на ее основе недолговечны. Все это является существенным препятствием в коммерциализации FC. Поэтому разработка альтернативных электрокатализаторов с высокой активностью, стабильностью и долговечностью для ORR является серьезной задачей в исследованиях FC [1–4]. Исследования показали, что наиболее перспективными материалами в качестве носителей для ORR являются углеродные материалы, допированные различными неметаллами (N, P, S) и модифицированные переходными металлами. Большой интерес представляют биметаллические катализаторы, сочетающие каталитические свойства различных по электронной конфигурации атомов.

Разработка катализаторов процесса восстановления кислорода (ORR) для щелочных топливных элементов вводится в направлении мини-

мизации содержания в них дорогостоящей платины или полного ее отсутствия. Изучению реакции электрохимического восстановления кислорода посвящено большое количество работ, в которых в качестве катализатора на катоде часто используют чистую платину или платиносодержащие материалы [5–7].

Ранее [8] были проведены работы по синтезу катализаторов на основе недорогого, но стабильного и электрохимически активного материала Vulcan XC-72, модифицированного серебром и малым количеством палладия (1–4 мас. %) и проведены испытания по исследованию их каталитической активности в реакции восстановления кислорода из щелочных электролитов. Синтез этих материалов актуален с точки зрения удешевления катализаторов путем замены платины и минимизации концентрации других драгоценных металлов в составе катодных материалов.

Интерес представляют биметаллические катализаторы, состоящие из сплавов или смесей двух разных металлов. Биметаллические катализаторы могут проявлять улучшенные каталитические свойства благодаря синергетическим эффектам между двумя металлами, таким как модификация электронной структуры, деформация решетки и геометрическая оптимизация [9]. Кроме того, биметаллические катализаторы могут улучшить их стабильность и устойчивость к коррозии и отравлению [10].

Среди различных биметаллических катализаторов ORR значительное внимание привлекают катализаторы на основе сажи (СВ) в качестве материала-носителя из-за их большой площади поверхности, электропроводности, механической прочности и низкой стоимости [11]. СВ также может способствовать диспергированию и использованию наночастиц металлов и предотвращать их агрегацию. Кроме того, СВ можно легко функционализировать различными прекурсорами металлов с помощью простых методов, таких как совместное восстановление, пропитка или электроосаждение [12].

Целью данной работы являлись синтез и исследование каталитических свойств катализаторов на основе сажи Vulcan XC-72, модифицированной никелем, кобальтом и молибденом в различных сочетаниях в реакции электрохимического восстановления кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

В ходе работы были использованы следующие реактивы и материалы: нитрат никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч., “Реахим”, Россия), ацетат кобальта $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (ч., ООО “Реактив”, Россия), молибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.,

АО “ЛенРеактив”, Россия), Vulcan XC-72 (“Cabot”, USA), хлорид калия (Sigma-Aldrich, США), гидроксид калия (Sigma-Aldrich, США), Nafion (Sigma-Aldrich, США).

Синтез катализаторов

Для приготовления катализаторов на углеродные носители методом однократной пропитки по влагеомкости наносили активный компонент (20 мас. %, по 10% каждого металла в случае биметаллических катализаторов). В качестве прекурсоров использовали растворы нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ацетата кобальта $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и молибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Пропитанные образцы выдерживали в течение суток при комнатной температуре, а затем сушили при 60°C в течение 6 ч и прокаливали при 200°C в атмосфере воздуха в течение часа. Восстановление катализаторов проводили в токе водорода при 350°C в течение 2 ч. Полученные катализаторы были названы MoCo/C (10% Mo–10% Co/Vulcan XC-72), NiCo/C (10% Ni–10% Co/Vulcan XC-72), NiMo/C (10% Ni–10% Mo/Vulcan XC-72) и Ni-Ni/C (20% Ni/Vulcan XC-72).

Приготовление каталитических чернил

Для получения каталитических чернил точную навеску катализатора (0.02 г) смешивали с 200 мкл Nafion и суспендировали в 10 мл этилового спирта действием ультразвука с помощью ультразвукового диспергатора, гомогенизатора, дегазатора МФ93.Т (МЭЛФИЗ, Россия) в течение 2 ч. Полученные чернила наносили на дисковый электрод с расчетной нагрузкой катализатора 80 мкг/см² с последующей сушкой при температуре 90°C в течение 8 ч в воздушной атмосфере.

Характеристики катализаторов

Текстурные характеристики полученных носителей и катализаторов, такие как удельная площадь поверхности, объем пор и диаметр пор, были измерены с помощью Quantochrome Autosorb-1 (Quantochrome Instruments, США). Удельную поверхность образцов рассчитывали по методу БЭТ.

Для анализа спектров комбинационного рассеяния материалов в режиме обратного рассеяния использовался микроамановский спектрометр Renishaw InVia. Это устройство имеет ПЗС-детектор, аргоновый лазер с длиной волны 532 нм и мощностью 1–5 мВт, способный фокусироваться на пятно диаметром 2 мкм, дифракционную решетку с разрешением 1800 штрихов/мм и спектральное разрешение 1 см^{–1}.

Форму и структуру частиц-носителей и полученных катализаторов исследовали с помощью

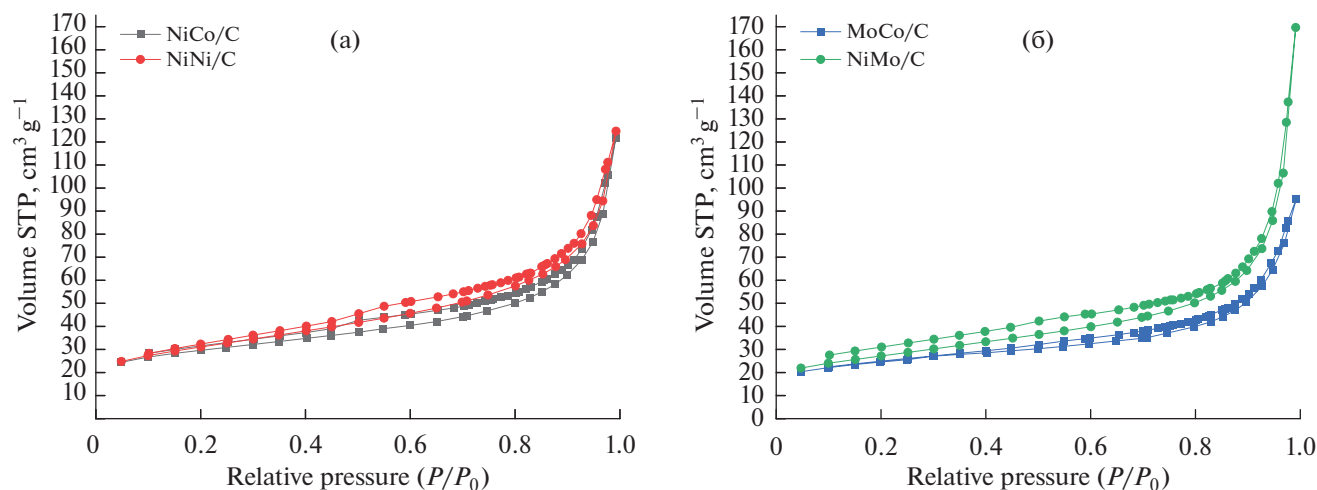


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции катализаторов на основе Vulcan XC-72: для катализаторов NiCo/C и NiNi/C (а), MoCo/C и NiMo/C (б).

сканирующего электронного микроскопа Carl-Zeiss Supra 25 методом СЭМ.

Электрохимический эксперимент

В работе использовали потенциометрический метод на устройстве CorrTest CS120, чтобы исследовать, как кислород электрохимически восстанавливается в щелочной среде с 0.1 М КОН. Эксперимент проводили в стеклянной кювете с тремя электродами для ВЭД-06 и вращающимся дисковым электродом OrigaTrod Lt. Противозлектродом служил платиновый электрод с большой площадью поверхности. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод. Регистрировали линейные вольтамперограммы в диапазоне напряжений -0.8 – 0.2 В с разверткой 5 мВ/с и скоростью вращения диска 500–2500 об./мин в 0.1 М растворе КОН, содержащем кислород, в течение 1 ч из кислородного концентратора. Перед записью линейных вольтамперограмм проводилась стабилизация системы 50-кратным циклированием в диапазоне напряжений. Запись повторяли не менее 5 раз, пока не получили стабильные результаты. Погрешность измерения параметров

составила менее двух процентов. Были также получены циклические вольтамперограммы в диапазоне напряжений -1 – 0.2 В в растворе, не содержащем кислорода из-за барботирования азота. Во время записи циклических вольтамперограмм продолжали пропускать азот над раствором.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Физико-химические свойства носителей и катализаторов

Размер и пространственное распределение атомов металла на поверхности углеродного катализатора влияет на электрохимические характеристики катализатора, поэтому была проведена оценка текстурных характеристик носителей и катализаторов методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Форма изотерм для синтезированных катализаторов показана на рис. 1. Площади поверхности, объемы и радиусы пор синтезированных материалов приведены в табл. 1.

Общий объем пор V_p (включающий как микропоры, так и мезопоры) оценивали путем преобра-

Таблица 1. Текстуальные характеристики носителя и катализаторов

Образец	Площадь поверхности, $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Объем пор, V_p , см ³ /г	Объем микропор, V_{micro} , см ³ /г	Диаметр пор, D_p , нм
Vulcan XC-72	209	1.43	0.05	—
MoCo/C	82.4	0.12	0.02	3.8
NiCo/C	98.5	0.15	0.03	3.8
NiMo/C	92.7	0.22	0.02	3.8
NiNi/C	106.1	0.16	0.02	3.8

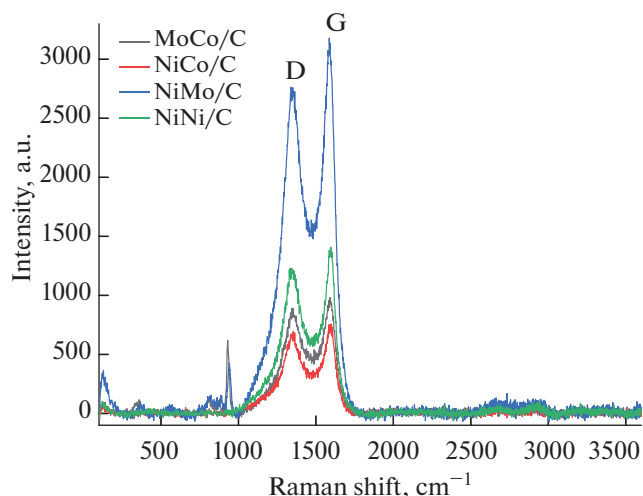


Рис. 2. КР-спектр изученных катализаторов.

зования количества газа N_2 , адсорбированного при относительном давлении 0.99, в объем жидкости адсорбата (N_2). Объем микропор V_{micro} определяли с использованием DFT расчетов.

Изотермы адсорбции-десорбции для углерода Vulcan XC-72 и катализаторов на его основе относятся к типу II в соответствии с классификацией IUPAC [13], что говорит о том, что этот материал обладает малой пористостью и низкой площадью поверхности $\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$. Также, наблюдается наличие петель гистерезиса H3 типа, что может говорить о наличии в материале щелевидных пор [13]. После нанесения металлов на Vulcan XC-72 площадь поверхности уменьшается примерно в 2 раза (см. табл. 1). Объем пор также снижался, что, видимо, связано с частичной закупоркой микропор металлов.

Дополнительную информацию о структуре исследуемых катализаторов можно получить из спектра КР образцов, представленных на рис. 2.

В спектре четко видны пики, характерные для углеродных материалов: пик неупорядоченного углерода (1330 см^{-1} — D-полоса) и пик графитового углерода (1590 см^{-1} — G-полоса). Результаты проведенного комбинационного спектрального анализа приведены в табл. 2.

На спектре образцов MoCo/C и NiMo/C помимо углеродных пиков можно наблюдать дополнительные пики, которые могут быть связаны с образованием интерметаллидов или смешанных оксидов молибдена: пик 930 см^{-1} может соответствовать образовавшемуся на поверхности катализатора MoCo смешанного оксида $\text{Co}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_x$ [14], а пик 940 см^{-1} может соответствовать интерметаллиду NiMo [15].

Все образцы характеризуются низкой степенью упорядоченности с отношением IG/ID, составляющим ~ 1.08 – 1.17 , что связано с изначально неупорядоченностью носителя.

Морфология катализаторов была изучена методом СЭМ, фотографии которого представлены на рис. 3.

По фотографиям СЭМ видно, что катализаторы на основе Vulcan XC-72 представляют собой аморфные частицы. В процессе его модифицирования металлами наблюдается появление сферических металлических частиц, равномерно распределенных по поверхности.

Был проведен электрохимический тест в режимах линейной и циклической вольтамперометрии, чтобы проверить, насколько хорошо работают изготовленные нами катализаторы на основе сажи. Результаты линейной вольтамперометрии для испытанных нами катализаторов представлены на рис. 4.

В ходе электрохимического эксперимента было выявлено, что катализаторы на основе сажи Vulcan XC-72 обладают схожими кинетическими характеристиками, однако катализаторы NiMo/C и NiNi/C, проявили большую активность, так как при их использовании начальный потенциал реакции электрохимического восстановления кислорода был наиболее приближен к стандартному.

Вольтамперограммы катализаторов NiNi/C и NiMo/C на рис. 6 содержат две волны на поляризационных кривых. Это может означать, что кислород из щелочного электролита подвергается электровосстановлению в две стадии [16]. Сначала двухэлектронным процессом образуются ионы HO_2^- , а затем молекулы воды. Для других катализаторов на поляризационных кривых видно только одно четкое плато. Это указывает на то, что

Таблица 2. Результаты спектров КР синтезированных катализаторов

Образец	$\nu(\text{D}), \text{ см}^{-1}$	$\nu(\text{G}), \text{ см}^{-1}$	$\nu(2\text{D}), \text{ см}^{-1}$	ID	IG	IG/ID
MoCo/C	1352	1591	—	890	982	1.10
NiCo/C	1355	1598	—	695	757	1.09
NiMo/C	1351	1587	—	2759	3179	1.15
NiNi/C	1345	1596	—	1226	1407	1.15

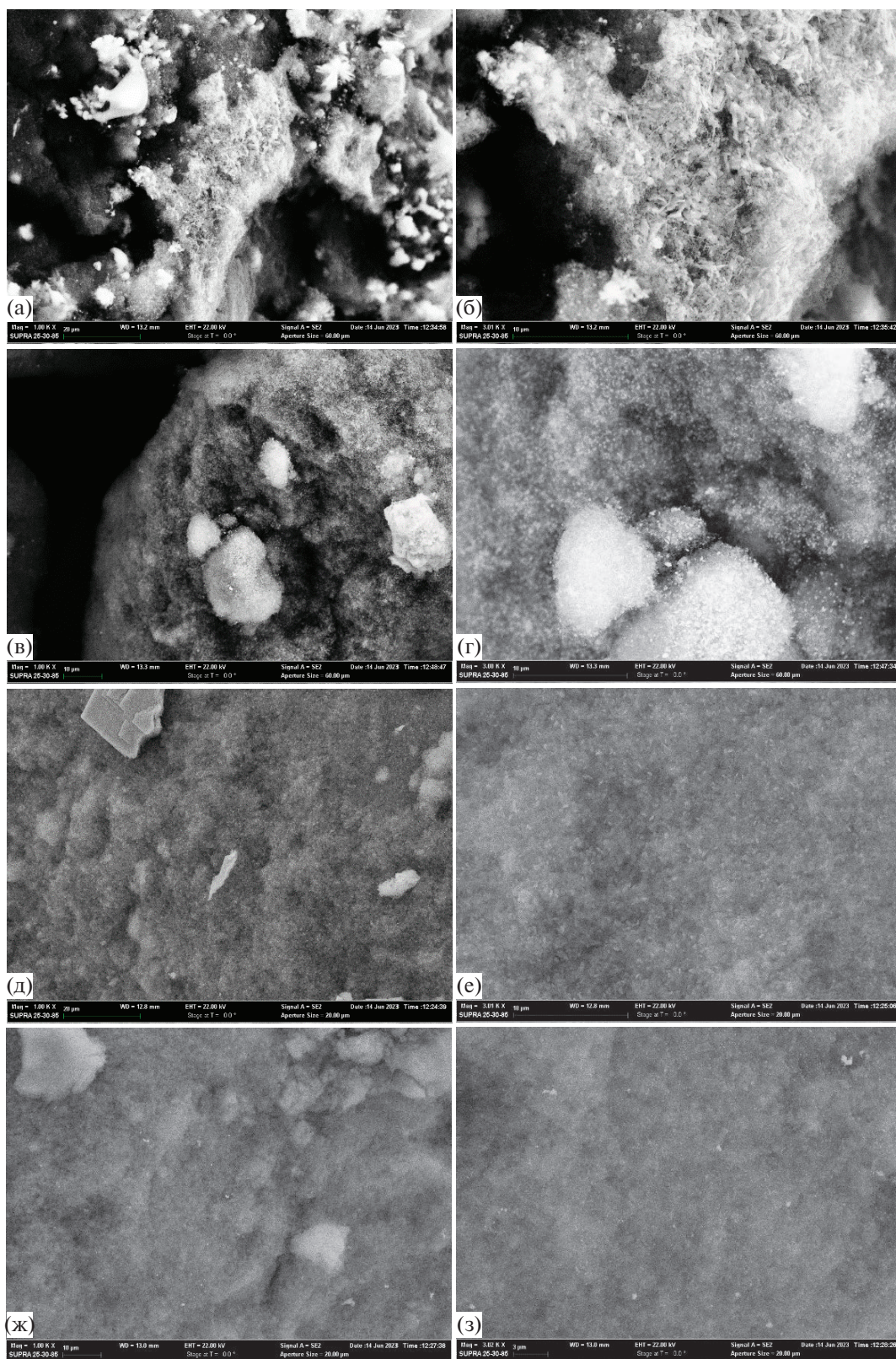


Рис. 3. СЭМ-фотографии: MoCo/C увеличение 1000 (а) и 3000 (б) раз; NiCo/C увеличение 1000 (в) и 3000 (г) раз; NiMo/C увеличение 1000 (д) и 3000 (е) раз; NiNi/C увеличение 1000 (ж) и 3000 (з) раз.

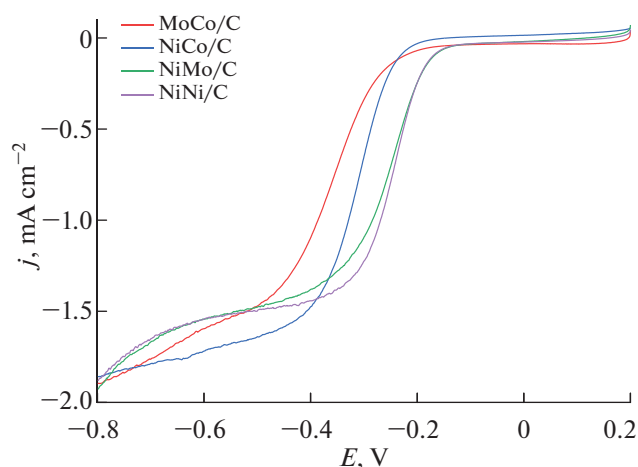


Рис. 4. Линейные вольтамперограммы реакции восстановления кислорода на катализаторах.

кислород из щелочного электролита подвергается электровосстановлению по 4-х электронному механизму. Кинетические и термодинамические свойства электровосстановления кислорода на изготовленных нами катализаторах приведены в табл. 3.

Для лучшей иллюстрации на рис. 5 показаны сравнительные диаграммы полученных значений для синтезированных катализаторов.

Наилучшими характеристиками из перечисленных материалов обладают катализаторы NiMo/C и NiNi/C, показав потенциал полуволны $E_{1/2} = -0.26$ В и начальный потенциал $E_{\text{onset}} = -0.13$ В, однако катализатор NiMo/C показал чуть лучшие характеристики в кинетической области ($j = -3.67 \times 10^{-5}$ А/см²).

По графикам линейной вольтамперометрии при различных скоростях вращения дискового электрода (500–2000 об/мин) построены кривые в координатах Коутецкого–Левича. Плотность тока возрастает по мере увеличения скорости вращения дискового электрода, что свидетельствует о влиянии процесса диффузии на реакцию электровосстановления кислорода из основного электролита.

Число электронов вычислялось по уравнению Коутецкого–Левича:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{-1}{nFkc_{\text{O}_2}} - \frac{1}{0.62nFD_{\text{O}_2}^{2/3}\vartheta^{-1/6}c_{\text{O}_2}\omega^{1/2}},$$

где j – измеренная плотность тока; j_k, j_d – плотности кинетического и предельного диффузионного тока; k – электрохимическая константа скорости восстановления кислорода; D_{O_2} – коэффициент диффузии кислорода (1.9×10^{-5} см² с⁻¹); c_{O_2} – концентрация кислорода в объеме; ϑ – кинематическая вязкость раствора; ω – угловая скорость вращения электрода; n – электронов, перенесенных на одну молекулу кислорода.

На рис. 6 представлены кривые в координатах Коутецкого–Левича для приготовленных катализаторов с использованием параметров реакции восстановления кислорода при различных скоростях вращения дискового электрода в 0.1 М растворе КОН с кислородом.

Линейный вид полученных кривых позволяет предположить, что процесс диффузии ограничивает реакцию электровосстановления кислорода. Кривые экстраполируются до положительных значений обратного тока, что может свидетельствовать о смешанной кинетике процесса электровосстановления кислорода на изучаемых катализаторах. Эти кривые использовались для расчета количества электронов (n), которые принимают участие в изученной нами электрохимической реакции, показанные на рис. 7.

Полученное значение количества электронов говорит о преобладании прохождения реакции по 2-х электронному ассоциативному механизму, на рис. 8 он обозначен номером 1.

Катализатор NiCo/C показал наилучший результат. Для этого образца электровосстановление кислорода при потенциале -0.8 В характеризуется числом перенесенных электронов около 2.7. Этот факт указывает на преимущественное образование HO_2^- в качестве основного продукта реакции и низкий выход воды. Следующим по эффективности стал катализатор NiMo/C с количеством электронов около 2.3.

Таблица 3. Кинетические и термодинамические параметры ORR на исследуемых катализаторах в растворе КОН (насыщенный O_2 , 1000 об./мин)

Катализатор	$j_{(-0.8)}$, мА/см ²	$E_{1/2}$, В	$E_{\text{нач}}$, В	$j_{(-0.05)}$, А/см ² $\times 10^{-5}$
NiCo/C	–2.39	–0.33	–0.18	–1.79
NiMo/C	–2.20	–0.26	–0.13	–3.67
NiNi/C	–2.31	–0.26	–0.13	–2.26
MoCo/C	–2.43	–0.37	–0.16	–3.60

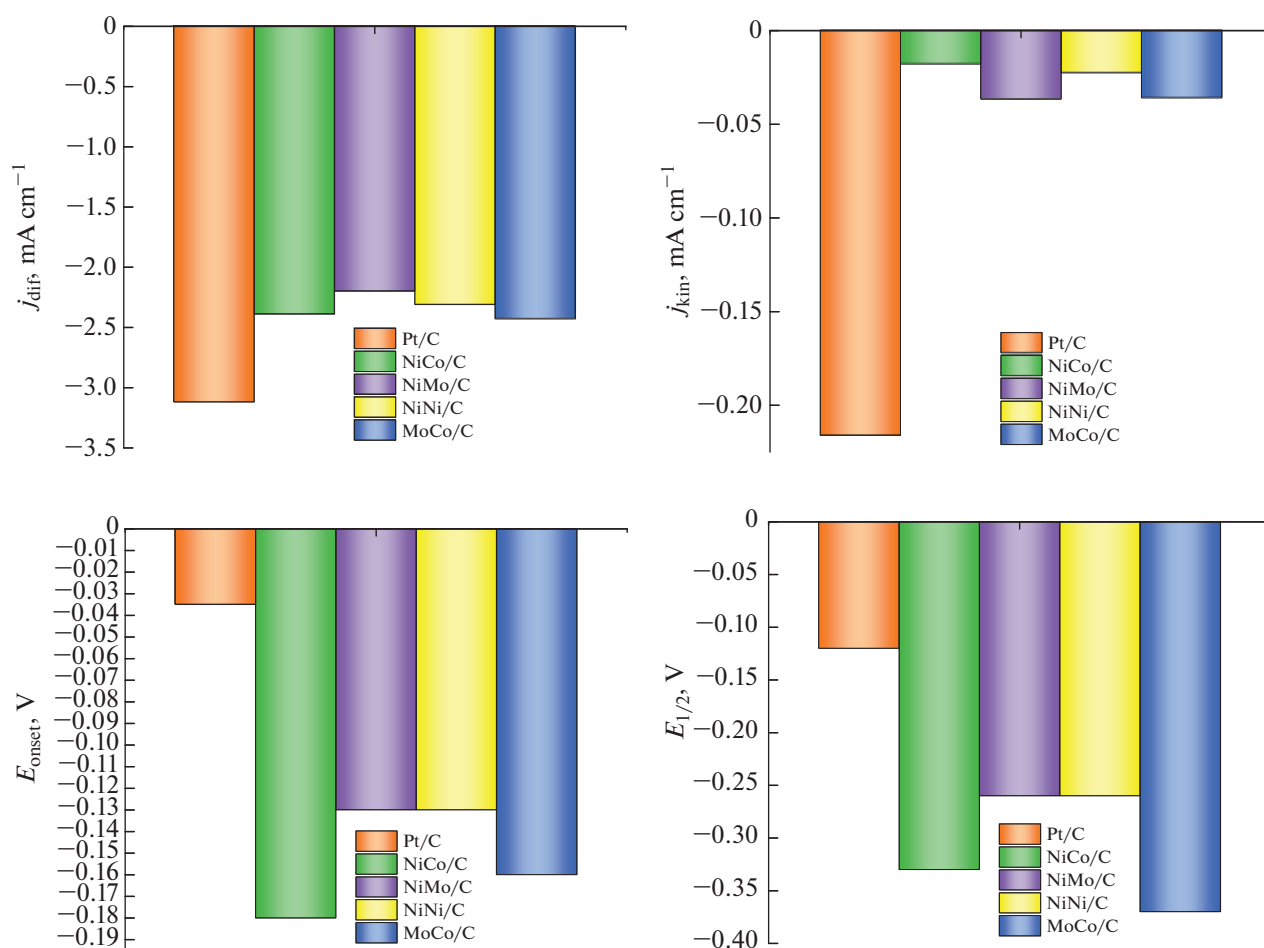


Рис. 5. Сравнительные диаграммы кинетических и термодинамических характеристик электровосстановления кислорода из щелочного электролита для синтезированных катализаторов и промышленного платинового катализатора.

Чтобы измерить стабильность наиболее эффективных катализаторов, была выполнена циклическая вольтамперометрия, которая сканировала напряжение от -1.0 до 0.2 В со скоростью 100 мВ/с. Процесс был повторен 1000 раз в электролите, насыщенном кислородом. Кривые LV до и после коррозионного теста приведены на рис. 9.

Более подробные сведения о коррозионном тесте приведены в табл. 4. Было обнаружено, что плотность тока в диффузионной области для катализатора NiMo/C немного уменьшилась примерно на 7% , в то время как для катализаторов NiNi/C и NiCo/C она немного увеличилась. Было выявлено, что из-за коррозии потенциал половны снизился незначительно – на 0.01 В.

Таблица 4. Кинетические и термодинамические параметры ORR на исследуемых катализаторах до и после коррозионных испытаний

Катализатор	$E_{1/2}$, В (vs. Ag/AgCl)	j , mA cm^{-2} ($E = -0.8$ В)
NiNi/C	-0.247	-1.882
NiNi/C 1000 циклов	-0.252	-1.934
NiCo/C	-0.310	-1.861
NiCo/C 1000 циклов	-0.319	-1.875
NiMo/C	-0.255	-1.928
NiMo/C 1000 циклов	-0.255	-1.801

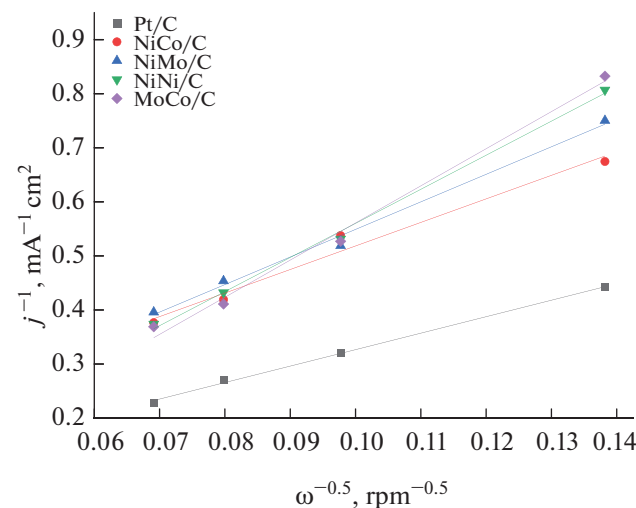


Рис. 6. Зависимости в координатах уравнения Коутецкого–Левича при потенциале -0.8 В для всех образцов катализатора.

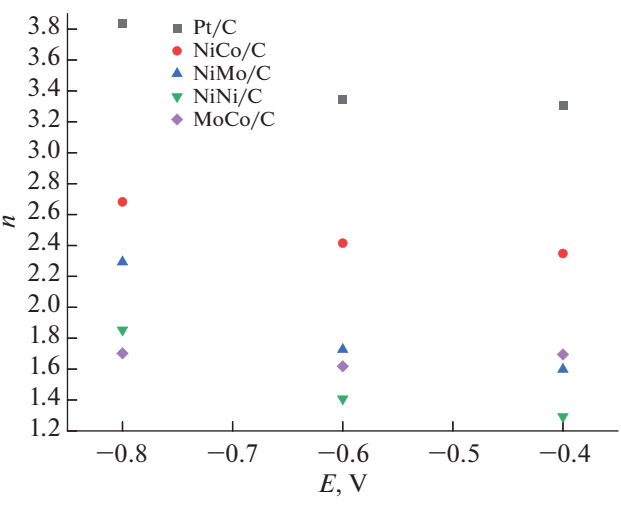


Рис. 7. Расчетное количество электронов, переданных в реакции, в зависимости от потенциала.

В этой работе мы измерили полувольтные потенциалы катализаторов и сравнили их со значениями, указанными в предыдущих исследованиях. Результаты представлены в табл. 5.

Можно заметить, что свойства полученных катализаторов схожи с литературными данными других биметаллических катализаторов. Однако,

можно заметить, что изменение количественного соотношения металлов может улучшить каталитическую активность материала. Подбирая соотношение металлов, возможно, удастся создать активный катализатор, в состав которого не входят драгоценные металлы, такие как платина и палладий.

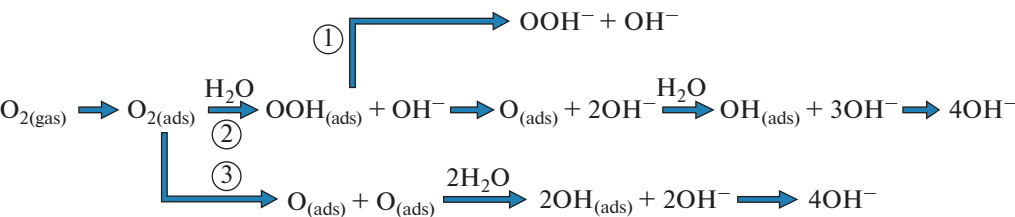


Рис. 8. Схема протекания ORR в щелочной среде по: (1) 2-х электронному ассоциативному механизму, (2) 4-х электронному ассоциативному механизму, (3) 4-х электронному диссоциативному механизму.

Таблица 5. Потенциал полувольтны катализаторов, представленных в этой работе, и литературные данные других углеродных катализаторов

Катализатор	$E_{1/2}$, В (vs. Ag/AgCl)	Источник
NiMo/C	-0.26	Данная работа
NiNi/C	-0.26	Данная работа
Pd (4%)–Ag(10%)/C	-0.25	[8]
Pd (2%)–Ag(10%)/C	-0.18	[8]
CMK-3_Pd	-0.20	[17]
MWCNT_CoPc_Pd	-0.19	[18]
Pt/C	-0.13	[18]

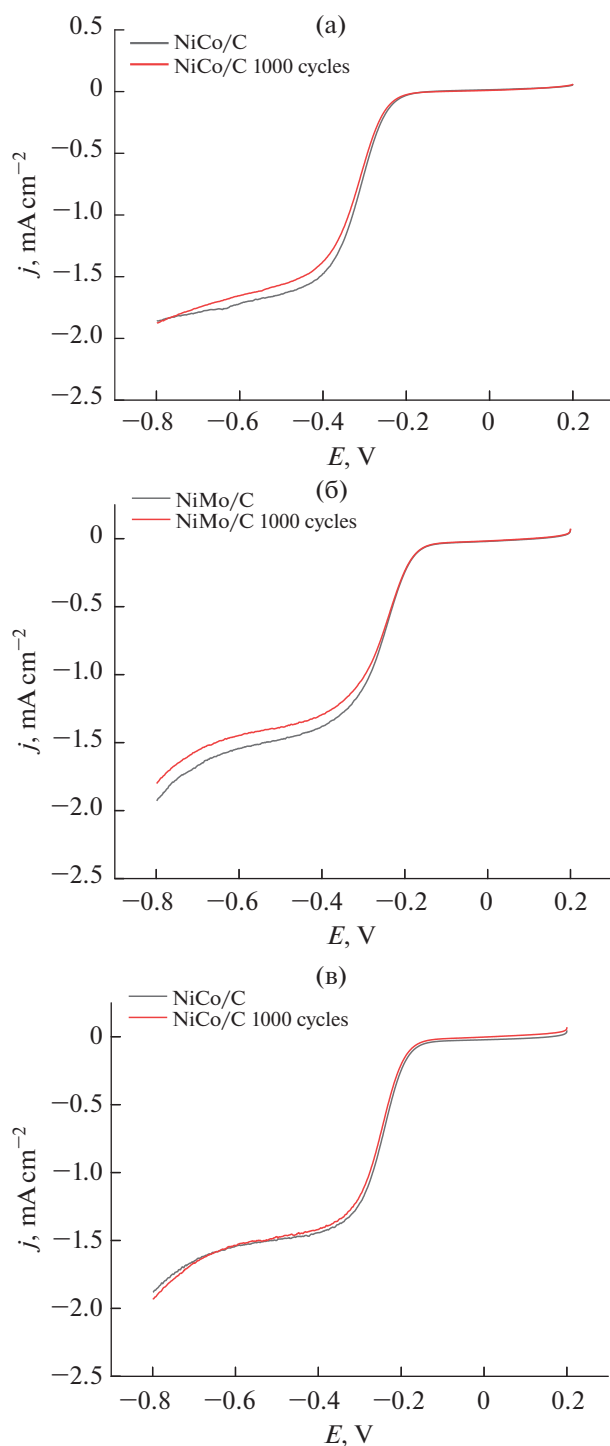


Рис. 9. Линейные вольтамперограммы катализаторов до и после коррозионных испытаний в виде 1000 актов ЦВА. (а) NiCo/C, (б) NiMo/C, (в) NiCo/C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе был проведен анализ ряда катализаторов на основе сажи Vulcan XC-72, модифицированной металлами. Наибольшую активность проявили катализаторы, модифицированные никелем (NiNi/C) и смесью никеля и молибдена (NiCo/C), показав потенциал полуволны $E_{1/2} = -0.26$ В. Катализаторы показали высокую коррозионную стойкость: после коррозионного теста потенциал полуволны снизился менее чем на 0.01 В.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-00063, <https://rscf.ru/project/23-73-00063/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borup R.L. *et al.* // Current Opinion in Electrochemistry. 2020. V. 21. P. 192–200.
2. Ott S. *et al.* // J. Electrochemical Society. 2022. V. 169. № 5. P. 054520.
3. Wang L. *et al.* // J. Energy Chemistry. 2019. V. 39. P. 77–87.
4. Muhyuddin M. *et al.* // J. Power Sources. 2023. V. 556. P. 232416.
5. Liu M. *et al.* // Advanced Materials. 2019. V. 31. № 6. P. 1802234.
6. Wu D. *et al.* // ChemNanoMat. 2020. V. 6. № 1. P. 32–41.
7. Wu J., Yang H. // Accounts of chemical research. 2013. V. 46. № 8. P. 1848–1857.
8. Shafigulin R.V. *et al.* // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2021. V. 133. № 1. P. 455–465.
9. Chen K. *et al.* // J. Colloid and Interface Science. 2021. V. 582. P. 977–990.
10. Yoo D.J. *et al.* // New J. Chemistry. 2018. V. 42. № 17. P. 14386–14393.
11. Samad S. *et al.* // International J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 16. P. 7823–7854.
12. Wang C., Astruc D. // Progress in Materials Science. 2018. V. 94. P. 306–383.
13. Sing K.S.W. // Pure and Applied Chemistry. 1985. V. 57. № 4. P. 603–619.
14. Xiao T.C. *et al.* // J. Catalysis. 2001. V. 202. № 1. P. 100–109.
15. Dufresne P. *et al.* // J. Physical Chemistry. 1981. V. 85. № 16. P. 2344–2351.
16. Wu J. *et al.* // J. Power Sources. 2013. V. 227. P. 185–190.
17. Martynenko E.A. *et al.* // J. Applied Electrochemistry. 2023. V. 53. № 4. P. 645–659.
18. Bulanov A.V. *et al.* // Catalysts. 2022. V. 12. № 9. P. 1013.