

Сравнительное исследование каталитической активности Pt/C и Pt_xNi/C материалов в реакции электровосстановления кислорода

С.В.Беленов, В.Е.Гутерман

Введение

Увеличение активности и стабильности нанесенных платиносодержащих катализаторов чрезвычайно важно с точки зрения создания конкурентоспособных низкотемпературных топливных элементов [1-3]. Для реализации этой цели предлагается целый ряд подходов, в числе которых применение новых типов каталитических носителей [4-6], оптимизация среднего размера [7-10] и формы [11-14] металлических наночастиц, использование би- и три-металлических наночастиц [10], в том числе и наночастиц с особой архитектурой [15-19].

Многие исследователи отмечают, что использование двухкомпонентных наночастиц на углеродном носителе, например PtCo [20-23], PtNi [24-26], PtFe [27], PtCu [28], PtCr [20, 29], позволяет увеличить каталитическую активность при по сравнению с нанесенными наночастицами чистой платины. Так, например, Стаменкович [26] показал значительное увеличение (до 10 раз) каталитической активности граней твердого раствора PtNi (111) по сравнению с аналогичными гранями платины.

Целью настоящей работы являлось сравнительное исследование кинетики электровосстановления кислорода на Pt/C и PtNi/C электрокатализаторах в состояниях «как получено» и после обработки в агрессивной среде. Все исследованные материалы были получены методом химического восстановления прекурсоров металлов в жидкой фазе (см. раздел «Методика эксперимента»), позволяющим существенно влиять на микроструктурные характеристики платиносодержащих катализаторов [30-34].

Методика эксперимента

Pt/C и Pt_xNi/C электрокатализаторы были получены восстановлением прекурсоров металлов (платинохлороводородной кислоты (H₂PtCl₆*6H₂O) и нитрата никеля Ni(NO₃)₂*6H₂O) из углеродной суспензии на основе водно-глицеринового растворителя (методика синтеза подробно описана в [30]). В качестве углеродного носителя использовали сажу Vulcan XC-72 с удельной площадью поверхности 250-280 м²/г. Углеродную суспензию готовили таким образом, чтобы при полном восстановлении прекурсоров металлов получить катализаторы с 30% содержанием Pt по массе и, в случае сплава, - состав с молярным соотношением Pt:Ni – 3:1. Для оценки коррозионной устойчивости полученные материалы обрабатывали в 1 М H₂SO₄ в течение 1 часа при температуре 100 °С. Затем анализировали изменение микроструктуры, состава и массовой доли металлов.

Рентгеновские дифрактограммы Pt/C и PtM/C материалов получали на дифрактометре Rigaku Ultima IV (CuKα (λ = 0,154056 нм), Kβ фильтр – Ni, напряжение 40 кВ, ток 40 мА). Размеры кристаллитов (D_{hkl} – область когерентного рассеяния) находили методом Вильямсона – Холла [35] из уравнения (1).

$$\beta s \cos\theta/\lambda = (2\varepsilon_{hkl})\sin\theta/\lambda + K/D_{hkl} \quad (1)$$

где θ – брегговский угол отражения, K – константа Шерера, βs – физическое уширение, связанное с инструментальной функцией разрешения дифрактометра, ε – величина микродеформации, λ – длина волны рентгеновского излучения. Химический состав полученных материалов определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на рентгеновском спектрометре ARL OPTIM'X.

Для определения площади электрохимически активной поверхности катализаторов ($S_{ак}$) использовали метод циклической вольтамперометрии на стационарном электроде [31]. Исследование кинетики электровосстановления кислорода было проведено на вращающемся дисковом электроде (площадь электрода - 0,196 см²) в комплекте с бипотенциостатом Pine AFCBP1 (Pain Research Instrumentation, USA). Измерения проводили в стандартной

трехэлектродной ячейке, термостатируемой при 23°C, электролит - 1М H₂SO₄, насыщенная кислородом. Для стандартизации поверхности катализатора регистрировали циклические вольтамперограммы (25 циклов), со скоростью развертки потенциала 100 мВ/с, в диапазоне потенциалов от 1,192 до 0,022 В (СВЭ). После стандартизации электрода снимали серию вольтамперограмм с линейной разверткой потенциала (скорость развертки потенциала 20 мВ/с) от 1,192 до 0,022 В (СВЭ) при скоростях вращения дискового электрода: 400, 600, 1000, 1400, 1800, 2400 об/мин. Для сравнения характеристик различных катализаторов измеренные токи нормировали на массу платины (А/г(Pt)) и на активную площадь поверхности катализатора (мА/см² (Pt)). Для формирования на рабочем электроде тонкого каталитического слоя 20 мкл специально приготовленных «каталитических чернил» наносили на стеклографитовую поверхность электрода и сушили при 80 °С в течение 40 минут. Каталитические чернила представляли собой водно-органическую суспензию катализатора, которую готовили, добавляя 0,004 г катализатора в смесь 1,6 мл бидистиллированной воды, 0,4 мл изопропанола и 4 мкл 5% раствора Nafion [31].

Результаты и обсуждение

Данные о составе и микроструктурных характеристиках полученных Pt/C и Pt_xNi/C (Vulcan XC72) материалов приведены в таблице 1.

Химический состав материала PN несколько отличается от ожидаемого (Pt₃Ni), что может быть связано с неполным восстановлением ионов никеля (2+). После обработки PN в 1М H₂SO₄ часть никеля с поверхности наночастиц растворяется, что приводит к её обогащению платиной [34, 36-37]. Незначительные изменения среднего размера кристаллитов и площади электрохимически активной поверхности катализатора (S_{ак}) после коррозионной обработки (таб. 1) свидетельствуют о стабильности данного катализатора.

Таблица 1.

Некоторые характеристики синтезированных Pt_xNi/C и Pt/C (Vulcan XC72) материалов

Образец	Состав по данным РФЛА	Параметр кристаллической решетки, нм	Средний размер ОКР (D_{cp}), нм	$S_{ак} (CO)$, m^2/g_{Pt}	2θ (220), град
PN	Pt _{3,7} Ni	0,3907	2,0	22	67,92
PN _{cor}	Pt _{5,6} Ni	0,3905	2,3	19	67,94
PT	Pt/C	0,3919	2,8	25	67,61

Для Pt_{3,7}Ni/C материала PN максимум отражения (220) на рентгеновских дифрактограммах смещен относительно максимума для чистой платины в область больших углов 2θ (рис. 1), что связано с образованием твердого раствора замещения никеля в платине с пространственной группой Fm-3m (10870647 по базе ICDD). После обработки материала PN в кислоте наблюдается лишь незначительное смещение максимума отражения (220) в сторону меньших значений 2θ . По-видимому, происходит преимущественное растворение никеля, не вошедшего в состав твердого раствора с платиной и находившегося в материале PN в виде рентгеноаморфных оксидов [31, 36].

Все три исследованных катализатора характеризуются близкими значениями $S_{ак}$ (Таб. 1). Тот факт, что обработка катализатора PN в горячей 1M H₂SO₄ приводит лишь к незначительному уменьшению величины $S_{ак}$, подтверждает ранее сделанный вывод о его стабильности.

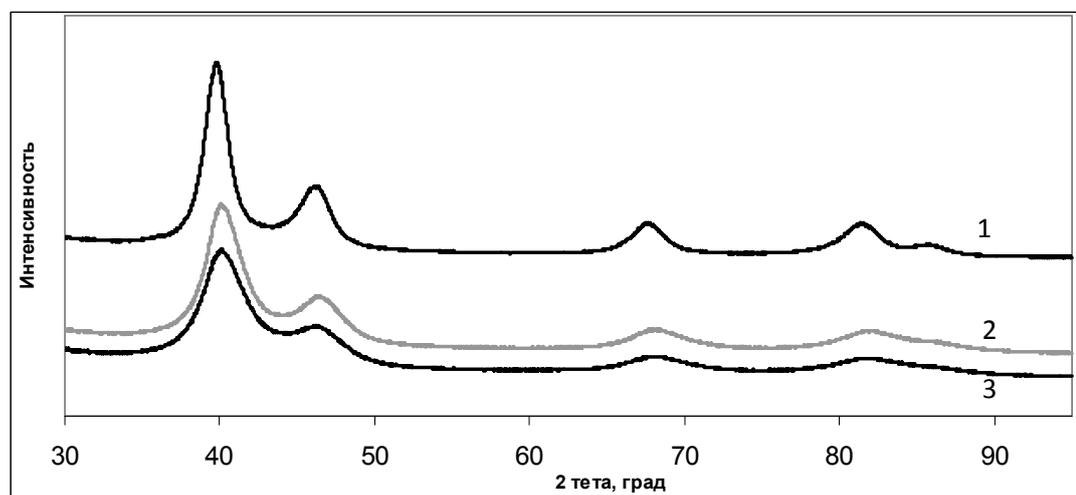


Рис. 1. - Рентгенограммы Pt/C (1) и Pt_xNi/C материалов в состоянии «как получено - Pt_{3,7}Ni/C (2) и после обработки в 1М Н₂SO₄ - Pt_{5,6}Ni C (3).

По результатам вольтамперных измерений на вращающемся дисковом электроде 1 М Н₂SO₄ (рис. 2) были определены кинетические параметры реакции электровосстановления кислорода (РВК) (таб. 2). Расчет проводился с использованием уравнения Коутецкого – Левича [20, 38]:

$$1/i = 1/i_k + 1/i_d = 1/i_k + 1/Z\omega^{0,5} \quad (2)$$

$$Z = 0,62 nFD^{2/3}v^{-1/6}c \quad (3)$$

где i – ток на дисковом электроде, А/см²; i_k – кинетический ток, А/см²; i_d – диффузионный ток, А/см²; ω – скорость вращения дискового электрода (рад/с); n – количество электронов, участвующих в электрохимической реакции; F – постоянная Фарадея, 96,485 Кл/моль; D – коэффициент диффузии, 1,8*10⁻⁵ см²/с [20]; v – кинематическая вязкость электролита, 0,010 см²/с [20]; c – концентрация кислорода в растворе, 1,13*10⁻⁶ моль/см³ [20].

Наибольшую активность в реакции электровосстановления кислорода, как в расчете на массу металлической компоненты, так и в расчете на активную площадь поверхности металлов, продемонстрировал Pt_{3,7}Ni/C материал PN (таб. 2). После обработки в кислоте в течение 1 часа катализатор (PN_{кор}) снижает свою масс-активность, что обусловлено уменьшением общей площади активной поверхности и снижением концентрации никеля на поверхности металлических наночастиц (состав материала меняется до Pt_{5,6}Ni/C). При этом удельная активность (катодный ток в расчете на электрохимически активную площадь поверхности) уменьшается не более, чем на 10 % (таб. 2). Отметим, что наблюдаемое (таб. 2) отсутствие корреляции между средним размером кристаллитов и S_{ак} катализаторов скорее всего обусловлено усиливающейся в ряду РТ < PN < PN_{кор} агломерацией наночастиц.

Для Pt/C материала реализуется характерный 4-х электронный механизм реакции, что хорошо согласуется с литературными данными [20,38]. Для Pt_xNi/C катализатора в состоянии «как получено» (PN) рассчитанное число электронов, участвующих в электрохимической реакции меньше, а для

PN_{cor} – существенно меньше 4-х, что может быть обусловлено вкладом параллельной 2-х электронной реакции электровосстановления кислорода с образованием пероксида водорода [38-39]. По-видимому, такой эффект связан не с влиянием атомов легирующего компонента как таковым, а обусловлен разупорядочением (аморфизацией) поверхностного слоя наночастиц, усиливающейся при легировании платины никелем (в условиях низкотемпературного синтеза) и, особенно, при селективном растворении никеля с поверхности наночастиц.

Таблица 2

Сводные результаты электрохимических измерений на ВДЭ. D_{cp} – средний размер кристаллитов, нм. Значения токов ($j_{масс}$ – удельный ток в расчете на массу металлов (A/Γ_{Pt}), $j_{удел}$ – удельный ток в расчете на единицу площади поверхности металлов (A/m^2_{Pt})) вычислены при потенциале 0,7В и скорости вращения электрода 1000 об/мин.

Образец	Состав	$S_{ак} (CO), m^2/\Gamma_{Pt}$	$D_{cp}, нм$	$j_{масс} (A/\Gamma_{Pt})$	$j_{удел} (A/m^2_{Pt})$	Число электронов, n
PN	Pt _{3,7} Ni	22	2,0	44,68	2,012	3,45
PN _{cor}	Pt _{5,6} Ni	19	2,3	33,73	1,813	2,90
PT	Pt	25	2,8	37,54	1,501	4,00

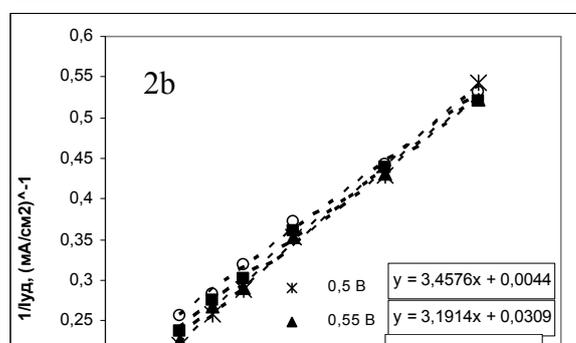
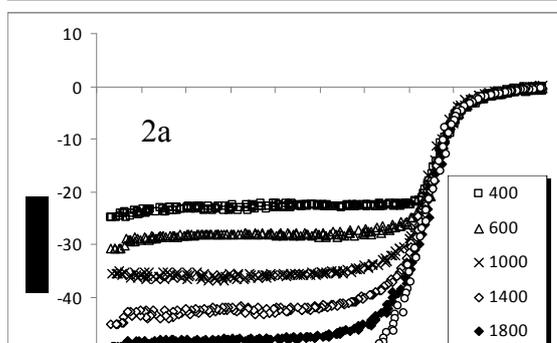
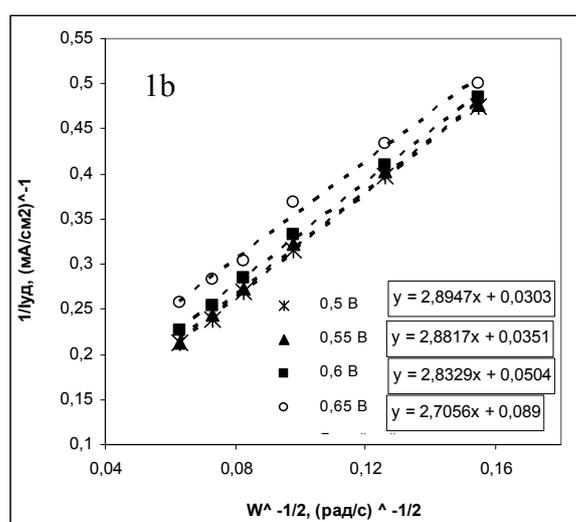
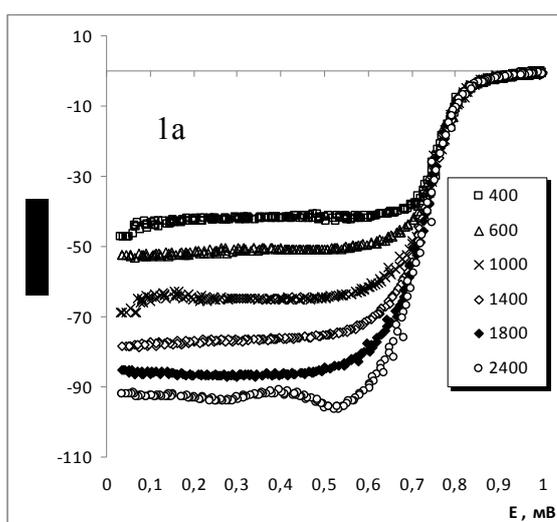


Рис. 2. - Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала (а) измеренные при различных скоростях вращения дискового электрода и зависимости Коутецкого-Левича (b) при различных потенциалах для: Pt_{3,7}Ni/C катализатора PN (1); Pt_{5,6}Ni катализатора PN_{кор}, полученного после обработки образца PN в 1M H₂SO₄ (2); Pt/C катализатора PT (3)

Выводы

По результатам сравнительного исследования Pt/C и Pt_xNi/C электрокатализаторов, полученных методом жидкофазного восстановления H₂PtCl₆ и Ni(NO₃)₂ в водно-глицериновых растворах, установлено, что для удельная активность (А/см²) Pt_{3,7}Ni/C катализатора в состоянии «как получено» в реакции электровосстановления кислорода выше, нежели у Pt/C материала. После обработки Pt_{3,7}Ni/C материала в горячей кислоте происходит частичное растворение никеля из поверхностных слоев наночастиц, а интегральный состав металлической компоненты изменяется до Pt_{5,6}Ni. При этом площадь электрохимически активной поверхности катализатора и его удельная активность незначительно снижаются.

Реакция электровосстановления кислорода на синтезированных Pt/C и Pt-Ni/C катализаторах PT, PN и PN_{кор} преимущественно протекает по 4х электронному механизму, хотя для Pt_{3,7}Ni/C и, особенно, для Pt_{5,6}Ni/C, по видимому, существенный вклад вносит 2-х электронная реакция, приводящая к образованию пероксида водорода. Увеличение вклада побочных реакций электровосстановления кислорода на никельсодержащих катализаторах не связано с наличием (или концентрацией) никеля в металлической фазе, поскольку наиболее выражено на обедненном никелем Pt_{5,6}Ni/C электроде. По видимому, причиной такого эффекта может являться разупорядочение поверхности усиливающееся в ряду PT < PN < PN_{кор}.

Наиболее высокую массовую и удельную активность в РВК проявил Pt_{3,7}Ni/C (PN) электрокатализатор (состояние «как получено»). После обработки в кислоте содержание никеля в катализаторе уменьшается (до состава Pt_{5,6}Ni/C), а его удельные характеристики снижаются. Тем не менее, значение удельной каталитической активности остается более высоким, нежели у синтезированного в аналогичных условиях Pt/C катализатора.

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования "Диагностика структуры и свойств наноматериалов" НИУ "БелГУ", г. Белгород.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (госконтракт № 14.132.21.1468).

Литература:

1. Thompsett D. // Catalysts for the Proton Exchange Membrane Fuel Cell, in: Handbook of Fuel Cells. Fundamentals, Technology and Applications. Editors: Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H.A. N.Y. Sohn, Wiley & Sons Ltd., 2003. V. 3. P. 6-1 – 6-23 (Chapter 6).
2. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов // Успехи химии. – 2012. - Том 81. – С. - 191-220.
3. Bagotsky V.S. Fuel cells: problems and solutions Wiley & Sons Ltd 2012. – 385.
4. Surbhi Sharma, Bruno G. Pollet Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts // Journal of Power Sources. - 2012. - V. 208. – p. 96–119.
5. Shibin Yin, Shichun Mu, Haifeng Lv, Niancai Cheng, Mu Pan, Zhengyi Fum A highly stable catalyst for PEM fuel cell based on durable titanium diboride support and polymer stabilization // Applied Catalysis B: Environmental. – 2010. – V.93. – p. 233–240.
6. Soon Hyung Kang, Yung-Eun Sung, and William H. Smyr The Effectiveness of Sputtered PtCo Catalysts on TiO₂ Nanotube Arrays for the Oxygen Reduction Reaction // Journal of The Electrochemical Society. - 2008. – V. 155. – p. 1128 - 1135.

7. Kinoshita K. Particle Size Effects for Oxygen Reduction on Highly Dispersed Platinum in Acid Electrolytes // J. Electrochem. Soc. – 1990. - V. 137. – p. 845 – 848.

8. Billy E., Maillard F., Morin A., Guetaz L., Emieux F., Thurier C., Doppelt P., Donet S., Mailley S. Impact of ultra-low Pt loadings on the performance of anode/cathode in a proton-exchange membrane fuel cell // Journal of Power Sources. - 2010. – V.195. – p. 2737–2746.

9. Bing Joe Hwang, Sakkarapalayam Murugesan Senthil Kumar, Ching-Hsiang Chen, Ren-Wen Chang, Din-Goa Liu, and Jyh-Fu Lee Size and Alloying Extent Dependent Physiochemical Properties of Pt Ag/C Nanoparticles Synthesized by the Ethylene Glycol Method // J. Phys. Chem. C. – 2008. – V. 112. – p. 2370 – 2377.

10. Myoung-ki Min, Jihoon Cho, Kyuwoong Cho, Hasuck Kim Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications // Electrochimica Acta. - 2000. - V. 45 - p. 4211–4217.

11. Matsuzawa K., Fukushima T., Yamada H., and Inaba M. Preparation of Cubic Platinum Nanoparticles of Different Sizes and Their Electrochemical Properties // ECS Transactions. – 2007. – V. 11. – p. 181-189.

12. Leontyev I.N., Belenov S.V., Guterman V.E., Haghi-Ashtiani P., Shaganov A., Dkhil B. Catalytic Activity of Carbon Supported Pt/C Nano-Electrocatalysts. Why Reducing the Size of Pt Nanoparticles is not Always Beneficial // The Journal of Physical Chemistry. – 2011. - V. 115. - p. 5429–5434.

13. Липкин М.С., Смирнова Н.В., Куриганова А.Б. Изучение возможности катодной интеркаляции щелочных металлов в платину под действием переменного импульсного тока [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2012, №1. – Режим доступа: <http://ivdon.ru/magazine/archive/n1y2012/627> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.

14. Смирнова Н.В., Куриганова А.Б. Электрохимическое разрушение платины – новый путь синтеза наноразмерных Pt/C катализаторов для низко-

температурных топливных элементов [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2011, №1. – Режим доступа: <http://ivdon.ru/magazine/archive/n1y2011/360> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.

15. Riccardo Ferrando, Julius Jellinek, and Roy L. Johnston Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles // Chemical Reviews. – 2008. - V. 108. – p. 845-910.

16. Quang Thang Trinh, Jinhua Yang, Jim Yang Lee, Mark Saeys Computational and experimental study of the Volcano behavior of the oxygen reduction activity of PdM@PdPt/C (M = Pt, Ni, Co, Fe, and Cr) core-shell electrocatalysts // Journal of Catalysis. – 2012. – V. 291. – p. 26–35.

17. Dubau L., Durst J., Maillard F., Guétaz L., Chatenet M., André J., Rossinot E. Further insights into the durability of Pt₃Co/C electrocatalysts: Formation of “hollow” Pt nanoparticles induced by the Kirkendall effect // Electrochimica Acta. - 2011. – V.56. – p. 10658–10667.

18. Mee Rahn Kim, Dong Ki Lee, Du-Jeon Jang Facile fabrication of hollow Pt/Ag nanocomposites having enhanced catalytic properties // Applied Catalysis B: Environmental. - 2011. – V.103. –p. 253–260.

19. Yin Y., Rioux R.M., Erdonmez C.K., Hughes S., Somorjal G.A., Alivisatos A.P. Formation of Hollow Nanocrystals Through the Nanoscale Kirkendall Effect // Science. – 2004. - V. 304. - p. 711-714.

20. Min Ku Jeon, Yuan Zhang, Paul J. McGinn A comparative study of PtCo, PtCr, and PtCoCr catalysts for oxygen electro-reduction reaction // Electrochimica Acta. – 2010. – V.55. – p. 5318–5325.

21. Salgado J. R. C., Antolini E., Gonzalez E. R. Pt-Co/C Electrocatalysts for Oxygen Reduction in H₂/O₂ PEMFCs Synthesized by Borohydride Method // Journal of The Electrochemical Society. - 2004. - V.151. - p. A2143 - A2149

22. Lima F.H.B., Lizcano-Valbuena W.H., Teixeira-Neto E., Nart F.C., Gonzalez E.R., Ticianelli E.A. Pt-Co/C nanoparticles as electrocatalysts for oxy-

gen reduction in H₂SO₄ and H₂SO₄/CH₃OH electrolytes // *Electrochimica Acta*. - 2006. - V. 52. - p. 385-393.

23. Antolini E., Salgado J.R.C., Giz M.J., Gonzalez E. Effects of geometric and electronic factors on ORR activity of Carbon supported Pt–Co electrocatalysts in PEM fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2005. - V. 30. - p. 1213–1220.

24. Drillet J.-F., Ee A., Friedemann J., Koetz R., B. Schnyder, Schmidt V.M. Oxygen reduction at Pt and Pt₇₀Ni₃₀ in H₂SO₄/CH₃OH solution // *Electrochimica Acta*. - 2002. – V. 47. – p. 1983 - 1988.

25. Hui Yang, Walter Vogel, Claude Lamy, and Nicola's Alonso-Vante Structure and Electrocatalytic Activity of Carbon-Supported Pt-Ni Alloy Nanoparticles Toward the Oxygen Reduction Reaction // *J. Phys. Chem. B*. - 2004. – V. 108. – p. 11024-11034.

26. Vojislav R. Stamenkovic, Ben Fowler, Bongjin Simon Mun, Guofeng Wang, Philip N. Ross, Christopher A. Lucas, Nenad M. Markovic, Improved Oxygen Reduction Activity on Pt₃Ni(111) via Increased Surface Site Availability // *Science*. – 2007. - V. 315. – p. 493.

27. Shukla A.K., Raman R.K., Choudhury N.A., Priolkar K.R., Sarode P.R., Emura S., Kumashiro R. Carbon-supported Pt–Fe alloy as a methanol-resistant oxygen-reduction catalyst for direct methanol fuel cells // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. - 2004. – V.563. – p. 181–190.

28. Gaurav Gupta, Daniel A. Slanac, Pavan Kumar, Jaclyn D. Wiggins-Camacho, Xiqing Wang, Steven Swinnea, Karren L. More, Sheng Dai, Keith J. Stevenson, and Keith P. Johnston Highly Stable and Active Pt-Cu Oxygen Reduction Electrocatalysts Based on Mesoporous Graphitic Carbon Supports // *Chem. Mater.* – 2009. – V. 21. – p. 4515–4526.

29. Hui Yang, Nicola's Alonso-Vante, Jean-Michel Le'ger, and Claude Lamy Tailoring, Structure, and Activity of Carbon-Supported Nanosized Pt Cr Alloy Electrocatalysts for Oxygen Reduction in Pure and Methanol-Containing Electrolytes // *J. Phys. Chem. B*. - 2004. – V. 108. – p. 1938 – 1947.

30. Гутерман В.Е., Беленов С.В., Дымникова О.В., Ластовина Т.А., Константинова Я.Б., Пруцакова Н.В. Боргидридный синтез Pt/C и Pt_xNi/C электрокатализаторов: влияние состава водно - органического растворителя на состав и структуру материалов // Неорганические материалы. - 2009. – т. 45. - с. 552 - 559.

31. Гутерман В.Е., Беленов С.В., Ластовина Т.А., Фокина Е.П., Пруцакова Н.В., Константинова Я.Б. Микроструктура и электрохимически активная площадь поверхности PtM/C электрокатализаторов // Электрохимия. - 2011. - т. 47. - с. 997–1004.

32. Гутерман В.Е., Пустовая Л.Е., Гутерман А.В., Высочина Л.Л. Боргидридный синтез Pt_xNi-электрокатализаторов и исследование их активности в реакции электровосстановления кислорода // Электрохимия. - 2007. - Т. 43. - с. 1147-1152.

33. Беленов С.В., Гутерман В.Е. Состав, структура и коррозионная стабильность Pt_xNi/C электрокатализаторов с различной микроструктурой // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». - 2011. - № 9. - с. 105 – 110.

34. Беленов С.В., Суджанская И.В. Состав, микроструктура и коррозионная стабильность Pt_xNi/C материалов, полученных из различных водно-органических систем // Научное обозрение. - 2012. - с. 210-217.

35. Williamson G. K. and Hall W. H. // Acta Metall. – 1953. – V. 1. – p. 22-31

36. Богдановская В.А., Тарасевич М.Р., Жутаева Г.В., Кузнецова Л.Н., Радина М.В., Резникова Л.А. Электрокаталитическая активность и коррозионная стабильность разработанных триметаллических PtM₁M₂ (M = Co, Cr) катодных катализаторов // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2008. – т. 10. – с. 164-175.

37. Travitsky N., Ripenbein T., Golodnitsky D., Rosenberg Y., Burshtein L., Peled E. Pt-, PtNi- and PtCo-supported catalysts for oxygen reduction in PEM fuel cells // Journal of Power Sources. – 2006. – V. 161. – p. 782–789.

38. Paulus U.A. Wokaun A., Scherer G.G., Schmidt T.J., Stamenkovic V., Markovic N.M., Ross P.N. Oxygen reduction on high surface area Pt-based alloy catalysts in comparison to well defined smooth bulk alloy electrodes // *Electrochimica Acta.* – 2002. – V. 47. – p. 3787–3798.

39. Qinggang He, Sanjeev Mukerjee Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon-supported PtCo catalysts prepared by water-in-oil micro-emulsion // *Electrochimica Acta.* - 2010. – V.55. – p. 1709–1719.