#### УДК 539.23; 541.13

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

# ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИОННОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУРНЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ (ОБЗОР)

# О.К. Алексеева, В.Н. Фатеев

НИЦ «Курчатовский институт» РФ 123182, Москва, пл. Курчатова, д. 1 тел.: +7 (499) 196-92-41

## doi: 10.15518/isjaee.2015.07.001

Заключение совета рецензентов: 24.04.15 Заключение совета экспертов: 27.04.15 Принято к публикации: 30.04.15

Электрохимические системы с твердым полимерным электролитом считаются одними из наиболее перспективных для водородной энергетики и ряда других отраслей промышленности. Одним из ключевых компонентов топливных элементов и электролизеров являются электрокатализаторы. Применение метода ионного магнетронного распыления для их синтеза позволит заменить многостадийные химические методы, уменьшить расход драгоценных металлов и создать новые эффективные наноструктурные электрокатализаторы. В обзоре систематизированы имеющиеся данные по использованию метода магнетронного напыления для синтеза электрокатализаторов и получения защитных покрытий, проанализировано влияние параметров процесса на свойства нанесенных покрытий и даны предложения по оптимизации. Особое внимание уделяется новым наноуглеродным носителям (графену, нанотрубкам).

Ключевые слова: магнетронное распыление, наноструктурные электрокатализаторы, углеродные носители.

# APPLICATION OF THE MAGNETRON SPUTTERING FOR NANOSTRUCTURED ELECTROCATALYSTS SYNTHESIS (REVIEW)

# O.K. Alexeeva, V.N. Fateev

NRC "Kurchatov Institute" 1 Kurchatov Sq., Moscow, 123182 Russian Federation ph.: +7 (499) 196-92-41

Referred 24 April 2015 Received in revised form 27 April 2015 Accepted 30 April 2015

Electrochemical systems with solid polymer electrolyte are considered to be the most promising for hydrogen energy and several branches of industry. Electrocatalysts are one of the key components of fuel cells and electrolyzers. Application of magnetron sputtering for their synthesis will allow replacing the multistage chemical methods, to decrease platinum loading and create new effective nanostructured electrocatalysts. This review presents the systematization of the available data on magnetron sputtering for electrocatalysts and protective coating synthesis. Moreover the review analyzes the influence of sputtering parameters on deposited films properties and proposes several strategies of optimization. There is special attention to nanocarbon support materials (graphene, carbon nanotubes).

Keywords: magnetron sputtering, nanostructured electrocatalysts, carbon support materials.

Международный издательский дом научной периодики "Спейс

№ 07 (171) 2015 «Альтернативная энергетика и экология» © Научно-технический центр «ТАТА», 2015

Ø ISJAEE



ФатеевВладимир Николаевич Vladimir N. Fateev



Алексеева Ольга Константиновна Olga K. Alexeeva

nternational Publishing House for scientific periodicals "Space

### Введение

Электрохимические системы с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) составляют основу развивающейся водородной энергетики и уже сейчас находят применение в других областях: космической отрасли, авиации, подводном флоте. Электролизеры и топливные элементы перспективны для создания автономных систем на базе возобновляемой энергетики, систем аварийного энергообеспечения, различных видов транспорта, а также необходимы для обеспечения водородом различных потребителей (среди основных: аналитическое приборостроение, металлургия, электронная промышленность, аналитическая химия, атомная энергетика и др.).

Одним из ключевых компонентов топливных элементов и электролизеров являются электрокатализаторы и мембранно-электродные блоки на их основе. К сожалению, кислотные свойства мембраны (твердого полимерного электролита) и ее высокая чувствительность к многовалентным ионам не позволяют использовать в качестве электродных материалов-катализаторов такие металлы, как никель, кобальт, железо и многие другие. На практике, с учетом требований к высокой активности катализаторов, на данном этапе используются металлы платиновой группы (обычно платина для топливных эле-

Сведения об авторе: химик, д-р хим. наук, профессор, заместитель руководителя ККФХТ по научной работе НИЦ «Курчатовский институт».

Образование: МГУ им. М.В. Ломоносова, 1969-1974.

Область научных интересов: физическая химия, электрохимия, наноматериалы, водородная энергетика, электролиз, топливные элементы, электрокатализаторы.

Публикации: более 200.

Information about the author: chemist, PhD, DSc (Chemistry), Professor, Deputy Head of KCPCT on scientific work of NRC "Kurchatov Institute".

Education: Lomonosov Moscow State University, 1969-1974.

Research area: physical chemistry, electrochemistry, nanomaterials, hydrogen energy, electrolysis, fuel cells, electrocatalysts.

Publications: more than 200.

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, начальник отдела физикохимии и технологии новых материалов НИЦ «Курчатовский институт»; лауреат премии Ленинского комсомола по физике.

# Образование: МИФИ.

Область научных интересов: водородная энергетика, создание новых функциональных материалов, включая наноматериалы; модифицирование поверхности, тонкие пленки.

Публикации: более 100.

Information about the author: PhD, Head of Department of Physicochemistry and Technology of New Materials of NRC "Kurchatov Institute"; winner of Lenin Komsomol Prize in physics.

Education: MEPhI.

**Research area:** hydrogen energy; synthesis of new functional materials including nanomaterials; surface modification, thin films.

Publications: more than 100.

ментов и платина, иридий и рутений или их оксиды для электролизеров) [1]. Самыми распространенными методами синтеза таких катализаторов до сих пор остаются химические (восстановление соединений соответствующих металлов в первую очередь в жидкой, а также газовой фазе), хотя они имеют ряд существенных ограничений по химическому и фазовому составу катализатора (например, невозможность получения некоторых сплавов). Для химических методов характерна многостадийность, обусловленная, в частности, необходимостью очистки полученного катализатора от примесей, высокая энергоемкость, отсутствие экологической безопасности. Синтез катализаторов методом термического разложения исходных соединений часто также требует тщательной очистки катализаторов, но, что наиболее существенно, ведет к увеличению размера частиц катализатора и создает определенные ограничения по возможному фазовому составу продукта.

В 80-ых годах прошлого века появились публикации, подтверждающие возможность синтеза электрокатализаторов методом магнетронного распыления платины (первые исследования, видимо, проводили еще в конце 60-ых годов) [2, 3]. Работы получили развитие в 90-ые годы [4, 5]. Например, Нігапо и др. в 1997 г. сообщили о синтезе эффективных электрокатализаторов для топливных элементов с nternational Publishing House for scientific periodicals "Space"

протонно-обменной мембраной. Используя распыление, они снизили расход платины до 0,1 мг/см<sup>2</sup> [5]. В XXI веке интерес к получению катализаторов с помощью магнетронного распыления резко возрос: были проведены и проводятся экспериментальные и теоретические исследования влияния параметров распыления, характеристик носителей (включая новые наноматериалы). Появилось большое количество зарубежных патентов и публикаций, посвященных изготовлению электродов, в том числе для топливных элементов с ТПЭ, где с помощью ионного магнетронного распыления предлагается снижать расход платины (см., например, [6]), формировать наноструктурированные электрокаталитические слои [7-10], а также получать коррозионностойкие покрытия для увеличения ресурса работы [11, 12]. В России в последнее время также наблюдается повышение активности исследований и разработок в этой перспективной области (см., например [13-18]), однако, пока этому направлению, с точки зрения авторов, уделяется недостаточно большое внимание. Цель данного обзора - попытка систематизировать имеющиеся данные по использованию метода магнетронного напыления для синтеза электрокатализаторов и получения защитных покрытий, а также определенная популяризация упомянутого выше метода, одним из разработчиков которого являлся НИЦ «Курчатовский институт» (ранее Институт атомной энергии им. И.В. Курчатова).

## Метод магнетронного распыления

Магнетронное распыление (magnetron sputtering) катодное распыление мишени в плазме магнетронного разряда - позволяет наносить тонкие пленки и покрытия на различные поверхности. Промышленное использование технологии началось в конце 70-х годов XX века. Однако следует заметить, что впервые применять магнетронное распыление для нанесения пленок предложил еще в 1935 г. голландский физик Ф. Пеннинг [19]. В 60-ые годы прошлого века в разных лабораториях проводили эксперименты по распылению материалов в магнетронном разряде, а в 70-ые годы уже был предложен ряд конструкций магнетронных распылительных систем (МРС), появились прототипы современных планарных магнетронов [20, 21]. Кроме МРС постоянного тока и высокочастотных МРС были созданы импульсные МРС, в том числе сильноточные. В настоящее время продолжается разработка новых магнетронных распылительных систем [22, 23]. Многие современные технологические установки автоматизированы, работают непрерывно по замкнутому циклу.

Метод магнетронного распыления важен не только для использования в промышленности, но и для проведения исследований в новых областях науки и технологии. В НИЦ «Курчатовский институт» с середины 80-ых годов прошлого века проводятся работы на установках магнетронного распыления, и, соответст-

16

венно, накоплен большой опыт использования магнетронного распыления для нанесения поликристаллических и аморфных пленок металлов, сплавов, оксидов, интерметаллидов с необходимыми структурными, защитными, функциональными свойствами [24-27] (рис. 1, слева). Исследования в области катализа привели к разработке методики получения каталитически активных поверхностных слоев; были синтезированы поверхностные скелетные катализаторы [28]. новые эффективные катализаторы различных процессов [29]. Результатом развития работ по созданию катализаторов методом магнетронного распыления явилось создание мембранно-каталитических реакторов [30]. Большое внимание уделялось углеродным носителям: нанесение покрытий позволило придать им дополнительные каталитические свойства и повысить термо- и хемостойкость [31].

Для решения ряда задач, важных для развития водородной энергетики, возникла необходимость нанесения пленок/покрытий (в том числе из Pt, Pd) на дисперсные носители (микрокапсулирование порошков гидридов металлов, синтез катализаторов на гранулах и др.) [32]. Результат такого нанесения приведён на рисунке 1 (справа). Для равномерного нанесения покрытий на гранулы и мелкодисперсные порошки применялось устройство, создающее псевдокипящий слой порошка. Позднее были разработаны новые устройства для устранения агрегации мелких частиц носителя. Первые эксперименты по получению покрытий из Cu и Ni на мелкодисперсных углеродных порошках показали возможность плакирования наноуглеродных материалов и композитов на их основе.



Рис. 1. Слева типичный пример столбчатой структуры, полученной при нанесении Ni на пористую подложку. Справа Си-покрытие на гранулах LaNi5 разного размера Fig. 1. Typical columnar structure of Ni sputtered on the porous substrate (left). Cu-coated LaNi5 granules and powder (right)

Перспективность метода ионного магнетронного распыления для синтеза электрокатализаторов подтвердили работы, выполненные в 2010-2012 гг. [13, 14]. Метод обладает высокой производительностью,

экологичностью, его использование позволяет снизить расход платины, сформировать частицы нужного размера. Необходимо отметить, что производство катализаторов легко масштабировать, поскольку вакуумные установки для нанесения пленок и покрытий, оснащенные современными магнетронными распылительными системами, разрабатывают и изготавливают как российские, так и зарубежные компании. Таким образом, технология получения электрокатализаторов с помощью магнетронного распыления может быть внедрена как в России, так и в других странах мира.

# Влияние параметров процесса магнетронного распыления на состав, структуру и защитные/каталитические свойства нанесенного покрытия

Для синтеза эффективных электрокатализаторов методом магнетронного распыления необходимо учитывать влияние основных параметров процесса (давление рабочего газа, мощность, природа рабочего газа, напряжение смещения на подложке, расстояние между мишенью и подложкой и др.) на размер зерна, морфологию покрытия, каталитические свойства. Приведем некоторые из результатов, существенных для получения наноструктурных покрытий с нужными свойствами.

Авторы [33] изучили нанесение серебра на Si подложки и показали, что важными параметрами, определяющими размер образующихся наночастиц, являются расстояние от мишени до носителя, время нанесения, ток. При уменьшении расстояния мишень - носитель от 20 до 10 см размер наночастиц серебра увеличился с 3,8 до 5,9 нм. Исследователи связывают это с ростом скорости осаждения и общего количества осажденного материала. Этот параметр также влияет на форму и распределение наночастиц - высокая скорость осаждения приводит к неравномерности размеров, формы, расположения частиц серебра на носителе. Увеличение силы тока с 50 до 150 мА привело к росту зерен, их коалесценции и изменению морфологии (образовались червеобразные частицы). Эти результаты согласуются с механизмом роста пленки при напылении с использованием магнетронной системы постоянного тока.

Влияние мощности постоянного тока и давления рабочего газа на морфологию и каталитическую активность платиновых пленок в реакции восстановления кислорода изучили авторы [34]. Были найдены оптимальные условия формирования Pt пленки с большой активной поверхностью и каталитической активностью – высокое давление аргона (68 мТорр) и низкая мощность 100 Вт (подложка - стекло с 25 нм слоем Ті). Повышение мощности со 100 до 1 000 Вт приводит к росту напряжения на мишени на 90 В, ионы аргона ускоряются, распыляемые частицы платины приобретают более высокую кинетическую энергию и большую длину свободного пробега. Это снижает вероятность столкновений частиц Pt с аргоном, они попадают на носитель с большей энергией, что повышает вероятность реконструирования поверхности. Образуются плотные слои. При уменьшении давления аргона также растет длина свободного пробега, частицы платины сохраняют более высокую кинетическую энергию и образуют плотную пленку. В работе [35] авторы методом реактивного магнетронного распыления получили пленки оксида иридия на углеродной гидрофобной бумаге с 50 нм слоем Ті и показали, что на химический состав, структуру, морфологию и электрохимические характеристики влияют параметры процесса: расстояние мишень - подложка L, скорость подачи аргона F<sub>Ar</sub> и кислорода F<sub>ox</sub>. При мощности 100 Вт оптимальными оказались значения L = 78 мм,  $F_{Ar} = 40$  sccm,  $F_{\rm ox} = 8-12$  sccm. При этих параметрах была продемонстрирована высокая электрокаталитическая активность оксида иридия в реакции восстановления кислорода. В недавней работе [36] авторы изучили влияние давления рабочего газа на структуру и морфологию поверхности напыленного Pd (мощность 100 Вт. расстояние мишени-подложки 78 мм, подложка - стекло с 25 нм слоем Ті). Давление аргона меняли в диапазоне  $5 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-1}$ мбар (таблица 1).

Таблица 1

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Влияние давления рабочего газа на скорость распыления и размер кристалла Pd
Influence of Ar pressure on deposition rate and Pd crystallite size

0-1

19,0

<i>Р</i> Аг (мбар)	5·10 <sup>-3</sup>	1.10-2	2·10 <sup>-2</sup>	4·10 <sup>-2</sup>	8·10 <sup>-2</sup>	1.1
Скорость распыления (нм/мин)	7,8	7,5	7,34	6,9	4,5	3,2

27,5

22,0

№ 07 (171)

2015

18,0

33,0

Был найден оптимальный режим (100 Вт, давление Ar 8x10<sup>-2</sup> мбар), обеспечивший получение слоев Pd с развитой поверхностью (рис. 2, 3).

Размер кристалла (нм)

Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» © Научно-технический центр «ТАТА». 2015

17,5

@ISJAEE

International Publishing House for scientific periodicals "Space"



Рис. 2. SEM изображение пленки при  $P_{Ar} = 8.10^{-2}$  мбар Fig. 2. SEM image of Pd film at  $P_{Ar} = 8.10^{-2}$  mbar



Рис. 3. AFM изображения Pd пленок, полученных при  $P_{Ar} = 5 \cdot 10^{-3}$  (вверху) и  $P_{Ar} = 8 \cdot 10^{-2}$  мбар (внизу) Fig. 3. AFM images of Pd films deposited at  $P_{Ar} = 5 \cdot 10^{-3}$  (top) и  $P_{Ar} = 8.10^{-2}$  mbar (bottom)

В работах [37-39] изучено влияние различных параметров процесса на свойства пленок ферромагнитных металлов, наносимых на непористые подложки (например, SiO<sub>2</sub>). Авторы выяснили, что давление аргона существенно влияет на текстуру пленок. Это может быть связано с энергетическими процессами, происходящими как на поверхности подложки во время напыления пленки, так и в пространстве между распыляемой мишенью и подложкой. Длина свободного пробега при высоком давлении существенно меньше. Потеря энергии частиц распыленного материала из-за столкновений с атомами и ионами аргона при движении к подложке влияет на миграционную способность адатомов по подложке и размер критических зародышей. При уменьшении давления размер зерна увеличивается и, как правило, наблюдается переход от столбчатой микроструктуры к квазиоднородной пленке.

Авторы детально изучили влияние значения и полярности напряжения смещения на подложке в диапазоне от -400 до +300 В на структуру и магнитные свойства пленок. В частности, для никеля показано, что при отрицательном напряжении смещения в результате ионной бомбардировки на поверхности подложки и пленки создается множество дефектов, являющихся центрами зарождения зерен. Высокая плотность дефектов на поверхности подложки приводит к уменьшению длины пробега адатомов, что способствует увеличению скорости зародышеобра-

зования и уменьшению размера критического зародыша. Кроме того, ионная бомбардировка может приводить к разрушению формирующихся на поверхности подложки кластеров, преимущественно образуются кластеры всего из двух атомов, что дает пленки определенной текстуры.

Положительное напряжение смещения на подложке приводит к тому, что поверхность подложки бомбардируют электроны. Электронная бомбардировка способствует быстрому и более сильному нагреву подложки, то есть росту миграционной способности адатомов и увеличению вероятности зарождения кластеров другого типа. Авторы отмечают, что влияние положительного напряжения смещения на структуру пленок зависит от давления аргона.

В работе [40] отмечено уплотнение и частичное подавление столбчатой структуры пленки при подаче отрицательного напряжения смещения. Авторы связывают это с эффектом обратного распыления изза интенсивной бомбардировки поверхности ионами. Уплотнение и измельчение структуры покрытий наблюдалось также при введении в состав рабочего газа азота. Исследования по применению импульсной ионной имплантации (бомбардировки поверхности ионами аргона с энергией 1-30 кэВ в процессе напыления) также подтверждают уплотнение структуры покрытия [41, 42]. Наиболее наглядно это проявляется при достаточно больших дозах и энергии, ведущих к заметному распылению покрытия (рис. 4).



**Рис. 4.** Структура платинового покрытия на титане до и после имплантации (Ar<sup>+</sup>,  $10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, E = 10 кэВ) **Fig. 4.** Structure of platinum coating on Ti before and after ion implantation (Ar<sup>+</sup>,  $10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup>, E = 10 keV)

Заметим, что авторы работы [43] еще в 2006 г. указывали, что напряжение смещения на подложке является важным параметром, который позволяет регулировать энергию ионов, попадающих на подложку во время процесса напыления. Это особенно важно для пористых подложек, поскольку от этого может зависеть глубина проникновения Pt в электрод.

В работе [44] подчеркивается важность еще одного параметра процесса – натекания в рабочем объеме непосредственно перед началом нанесения покрытия. На него обычно обращают мало внимания, однако доля захваченных покрытием атомов примесей, содержащихся в остаточной атмосфере вакуумной камеры, в том числе химически активных остаточных газов, пропорциональна величине натекания (и обратно пропорциональна скорости осаждения покрытия).

### Синтез катализаторов на пористых носителях

Метод магнетронного распыления позволяет наносить пленки и покрытия на подложки различного типа. Однако носители, применяемые для производства электрокатализаторов, имеют свои особенности. Как правило, это пористые углеродные материалы, а также пористый титан. Углеродный носитель обеспечивает высокую удельную поверхность и в то же время электропроводность. Структура носителя влияет на структуру каталитического слоя, и, как результат, на электрохимические характеристики. Частицы каталитически активного элемента (Рt или другого благородного металла) осаждаются на поверхность углеродного носителя, поэтому её морфология заметно влияет на дисперсность каталитически активного металла. Традиционным углеродным носителем является сажа (например, производимая зарубежными фирмами Vulcan XC-72) В последние годы были предложены варианты использования наноматериалов на основе углерода, включая углеродные нановолокна (УНВ), углеродные нанотрубки (УНТ), графен, мезопористый углерод, аэрогели и др. [45-47]. Новый перспективный носитель был недавно исследован в работе [48] - углеродные нанооболочки (графитизированная сферическая оболочка, полая внутри). Платиновые катализаторы, полученные на таком носителе, отличаются не только активностью, но и исключительно высокой долговечностью.

По мнению специалистов, новое поколение электрокатализаторов может быть создано на основе графена. В последние годы стремительно развиваются технологии массового производства графена и растут предложения по его коммерческому использованию. Нобелевский лауреат К. Новоселов опровергает мнение тех специалистов, которые считают, что до коммерциализации графена пройдут десятилетия [49]. Производственные мощности компании Bluestone Global Tech, образованной в 2011 г. в США для производства графена, составляют сейчас 20-200 м<sup>2</sup> графена в день. В 2013 г. Bluestone Global Tech. приняла решение открыть завод, производящий графен, в Великобритании. Польша надеется занять 30-40 % мирового рынка (в конце 2013 г. в этой стране был запущен завод по производству графена). Коммерциализацией графена активно занимаются компании и университеты Китая, Японии, Южной Кореи (в особенности Samsung).

Международный издательский дом научной периодики "Спейс'

Исследования показали, что в качестве носителей Pt перспективны и гибридные углеродные материалы, содержащие графен: графен-макропористый углерод [50], графен-УНТ [51]. При их использовании была получена повышенная электрокаталитическая активность. Катализатор PtRu (наночастицы 2–4 нм) на гибридном носителе графен-допированные азотом УНТ благодаря уникальной иерархической структуре оказался гораздо эффективнее как коммерческого PtRu катализатора, так и катализатора PtRuУНТ [52].

Представляют интерес и другие, недавно предложенные гибридные носители, например, с добавлением оксида титана или оксида церия. Кроме того, были получены эффективные катализаторы Pt/TiO<sub>2</sub>/графен и Pt на углеродных нановолокнах, покрытых TiO<sub>2</sub> [53]. Высокую электрокаталитическую активность проявили катализаторы Pt/CeO<sub>2</sub>/графен [54], Pt/CeO<sub>2</sub>/УНТ [55].

Безусловно, при получении электрокатализаторов методом ионного магнетронного распыления следует обратить внимание на рассмотренные выше перспективные носители. К настоящему времени известно немного исследований в этой области. Одно из первых – работа [56], в которой с помощью магнетронного напыления наночастиц платины на вертикально ориентированные углеродные нанотрубки были получены нанокомпозиты с высокой электрохимической активностью (рис. 5)



Рис. 5. Наночастицы Pt, нанесенные методом магнетронного распыления на вертикально ориентированные УНТ Fig. 5. Pt nanoparticles sputtered on vertically oriented CNT

Методом магнетронного распыления авторы [45] нанесли PtRu катализатор на углеродные нанотрубки и азотсодержащие углеродные нанотрубки; в работе [57] на УНТ были получены наночастицы Pt (при этом для иммобилизации Pt использовали ионные жидкости). Методом BЧ магнетронного распыления были получены электрокатализаторы Pt/CeO<sub>2</sub>/УНТ [58], Pt на смеси УНТ и Vulcan XC-72 [59]. Также в качестве носителя использовали углеродные нановолокна: были получены Pt/УНВ электрокатализаторы для топливных элементов прямого окисления метанола (углеродные нановолокна были выращены на углеродной бумаге) [60].

Нанесение методом dc магнетронного распыления платиновых нанокластеров разной толщины на пористые пленки из чешуйчатого графена позволило получить превосходные электрокатализаторы для окисления метанола [61] (рис. 6).

Используя магнетронное распыление платины авторы [7] получили эффективные недорогие электрокатализаторы большой площади. Содержание Pt удалось значительно снизить (до 35 мкг/см<sup>2</sup>) по сравнению с коммерческими Pt/C катализаторами. Платину наносили на вертикально ориентированные углеродные нанотрубки. УНТ были предварительно выращены PECVD методом на Al подложке [7].



Рис. 6. Рt нанокластеры толщиной 2,1 нм, нанесенные методом магнетронного распыления на пористые чешуйки графена Fig. 6. Pt nanoclusters with thickness of 2.1 nm sputtered on porous graphene nanoflakes

На рис. 7 [7] представлены SEM и TEM изображения платины на УНТ. Можно увидеть, что платина осаждается в виде наночастиц или нанопленок на глубину до 500 нм от вершин УНТ (большая часть до 200 нм).



Рис. 7. SEM и TEM изображения Pt на УНТ Fig. 7. SEM and TEM images of Pt on CNT

Авторы работ [9, 10, 62] в качестве носителей использовали многостенные УНТ (на подложке из стеклоуглерода). Методом магнетронного распыления платины [62] (рис. 8), а также палладия они получили катализаторы, проявляющие высокую активность в реакции восстановления кислорода.



Рис. 8. SEM изображение 4 нм слоя Pt на носителе из MCHT Fig. 8. SEM image of 4 nm Pt layer on MWCNT support

В работе [10] дополнительно исследовали влияние отжига нанослоев Pd и выяснили, что максимальную эффективность обеспечивает отжиг в атмосфере аргона при 500 °C в течение 30 мин (рис. 9 [10]). В результате этого отжига вместо однородной пленки образовались наночастицы кристаллического Pd размером 2–12 нм. Авторы считают, что такие катализаторы могут заменить распространенные платиновые.



Рис. 9. SEM изображения Pd/MCHT до (слева) и после (справа) отжига (500 °C, 30 мин) Fig. 9. SEM images of Pd/MWCNT before (left) and after (right) annealing (500 °C, 30 min)

Авторы одной из недавних работ [63] сообщили о синтезе уникального углеродного носителя для ТЭ с ТПЭ с иерархической структурой. Сначала на углеродной бумаге с помощью CVD сформировали УНТ (предварительно методом магнетронного распыления нанесли Al и Fe катализаторы), затем, используя PECVD, непосредственно на УНТ вырастили графен. На основе этого гибрида сделали катод для электрохимических исследований: методом магнетронного распыления нанесли 19 нм (0,04 мг/см<sup>2</sup>) слой Pt (рис. 10).

<b>Рис. 10.</b> Схема процесса изготовления Pt/графен/УНТ
катода и сравнение нового катода с обычным
на основе сажи [63]
Fig. 10. Schematic illustration of Pt/graphene/CNT cathode

fabrication and the comparison of the new cathode and the conventional one [63]



International Publishing House for scientific periodicals "Space"

SEM и TEM изображения полученного гибрида до и после нанесения Pt представлены на рис. 11. Общий диаметр УНТ с лепестками графена ~ 100 нм. Детальные исследования подтвердили высокую степень sp<sup>2</sup> гибридизации в носителе графен/УНТ. Этот носитель сочетает преимущества пористой структуры УНТ со сверхвысокой плотностью открытых пластинок графена, доступных для осаждения наночастиц Рt. Новый электрокатализатор по характеристикам значительно превзошел широко используемый Pt/VXC72.



Рис. 11. SEM изображение гибридного носителя графен/УНТ (слева); ТЕМ изображение при высоком увеличении (в центре); SEM изображение Pt/графен/УНТ (справа)

Fig. 11. SEM image of the graphene/CNT hybrid support (left), TEM image at higher magnification (centre), SEM image of the Pt/graphene/CNT (right)

Следует отметить, что методом магнетронного распыления продолжают получать электрокатализаторы и на традиционных углеродных носителях. Например, в работе [64] наносили Pt на пористую углеродную бумагу. Авторы выяснили, как влияет давление аргона (0,05; 0,1 и 0,5 мбар) на структуру, и, соответственно, электрокаталитические свойства пленок. Пленки, полученные при низком давлении, имеют гладкую поверхность. При давлении 0,5 мбар растет число столкновений частиц с Ar, снижается длина свободного пробега Pt. Атомы Pt теряют кинетическую энергию и, по мнению авторов, объединяются до попадания на подложку. В результате образуется эффективная для электродов структура из конических выступов (рис. 12).



Рис. 12. AFM изображения образцов, осажденных при разном давлении Ar: (a) 0,05 мбар, (b) 0,1 мбар, (c) 0,5 мбар Fig. 12. AFM images of Pt films deposited at different Ar pressures: (a) 0,05 mbar, (b) 0,1 mbar, (c) 0,5 mbar

Как отмечают авторы обзора [46], узким местом синтеза катализаторов на углеродной основе попрежнему является контроль роста наночастиц на носителе. Механизмы взаимодействия не вполне ясны.

При использовании пористых носителей очень важно учитывать диффузию, которая в таких системах может быть аномальной. Целью работы [65] было охарактеризовать процесс «осаждение-диффузия» для пористого углеродного носителя. Платину наносили на подложку толщиной несколько десятков микрон, состоящую из наночастиц Vulcan XC72 и частиц ПТФЭ на углеродной ткани. Удельная поверхность до нанесения 15 м<sup>2</sup>/г, после нанесения 13 м<sup>2</sup>/г. Процесс изучали при давлении аргона 0,5 и 5 Па, что в данном эксперименте соответствовало кинетической энергии атомов Pt около 7 и 0,04 эВ. Профиль по глубине определяли, используя спектроскопию резерфордовского обратного рассеяния. Выяснилось, что, поскольку все атомы не могут сразу проникнуть внутрь пор, слой платины на поверхности постепенно растет и экранирует воздействие плазмы. Распределение Pt по глубине пористого углеродного носителя в зависимости от времени нанесения представлено на рис. 13. Коэффициент диффузии в пористый носитель и поток на границе раздела (на поверхности углерода, z = 0) уменьшаются со временем.

ISJA



Рис. 13. Расчет распределения Pt (мкг/см<sup>2</sup>) в пористой среде (• – общее количество, на поверхности, ▲ – внутри С-слоя) как функция времени нанесения (loglog график) Fig. 13. Pt content distribution in the porous medium calculated as a function of time (loglog plot). - total Pt amount, На рис. 14 представлено распределение платины Рt в C-слое, вычисленное в соответствии с решением уравнения процессов аномальной диффузии («растя-3 2

нутая экспонента»). Рисунки 13 и 14 соответствуют  $P_{\rm Ar} = 0,5$  Па, однако такие же эффекты наблюдаются и для давления 5 Па.

SPOCK

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"



Рис. 14. Распределение Рt по глубине пористого углеродного носителя в зависимости от времени нанесения. z = 0 соответствует поверхности носителя Fig. 14. Pt depth profiles in porous carbon support depending on deposition times. z = 0 corresponds to the carbon layer surface

رکا 🕲

International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology © Scientific Technical Centre «TATA», 2015

Международный научный журнал № 07 (171) «Альтернативная энергетика и экология» © Научно-технический центр «ТАТА», 2015

6 3 3

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

Для того чтобы лучше понять механизм роста каталитических кластеров/пленок на пористых углеродных носителях, авторы [66] выполнили **моделирование** на атомном уровне для Pt-Pt взаимодействия и подтвердили экспериментальные данные и модель [65] проникновения Pt в глубину (рис. 15). На рисунке показан носитель из аморфных углеродных сфер диаметром 0,3–1,3 нм, 2,26 г/см<sup>2</sup>, пористостью 60 % и результат осаждения на него Pt.



Рис. 15. Носитель из аморфных углеродных сфер диаметром 0,3–1,3 нм (слева); результат осаждения платины (молекулярное моделирование) (в центре); распределение частиц Pt по глубине (справа);

точки – эксперимент, кривая – теория

Fig. 15. Support of amorphous carbon spheres with diameter 0.3–1.3 nm (left), molecular modeling of Pt deposition (centre), Pt depth profile (right), points – experiment, line – theory

Результаты молекулярного моделирования могут быть полезны для оптимизации синтеза эффективных катализаторов, особенно на пористых носителях.

Изучение закономерностей роста частиц в процессе осаждения на поверхность носителей чрезвычайно важно для получения эффективных электрокатализаторов. Адгезия частиц, формирование нанокластеров зависят от распределения осаждаемых частиц по энергиям, которое в свою очередь зависит от энергии распыляемых частиц, процессов их замедления при столкновениях с атомами и ионами газа. Средняя кинетическая энергия атомов распыленного материала находится в диапазоне 3-10 эВ (по некоторым данным до 30 эВ). За время движения к подложке атомы могут термализоваться, если давление газа достаточно высокое или путь до конденсации долгий. Частицы, сохранившие свою энергию из-за столкновений между распыленными атомами и атомами аргона, а также ионы аргона могут воздействовать на растущие кластеры/пленку.

По мнению авторов [67] рост кластеров зависит от двух процессов: образования зародышей при столкновении 3 тел (двух атомов распыленного вещества и атома инертного газа, который отбирает избыток кинетической энергии) и формирования больших кластеров при столкновении двух тел нанокластер–нанокластер и присоединении новых атомов, попадающих на поверхность нанокластера. Исследователи экспериментально изучили механизм формирования нанокластеров Pd. Использовали dс магнетрон и смесь аргона и гелия. При увеличении подачи гелия от 5 до 25 см<sup>3</sup>/мин (при постоянном потоке аргона 40 см<sup>3</sup>/мин) размер кластеров уменьшался – в более плотной атмосфере преобладают столкновения 3 тел. Кроме того, гелий более эффективно откачивается из камеры, чем аргон, быстрый поток гелия уменьшает время нуклеации, и, соответственно, размер нанокластеров.

Интересно, что критический размер кластера можно уменьшить, если увеличить плотность дефектов на поверхности носителя. Авторы работы [68] получили наночастицы золота диаметром 5–30 нм в зависимости от условий процесса распыления (особенно кинетической энергии частиц) и плотности дефектов на поверхности МСНТ, которую они контролировали путем отжига перед напылением.

Экспериментальные исследования образования кластеров Pt на пористом углероде и моделирование методом молекулярной динамики выполнено в работах [69, 70]. Авторы использовали простую модель, в которой средняя кинетическая энергия распыленных атомов, движущихся в газовой среде, вычисляется по модифицированной формуле Thompson [71, 72].

Ученые наносили кластеры Pt в следующих условиях: мощность 530 Вт, напряжение на мишени 700 В, сила тока 0,78 А, мишени из чистого углерода и  $Pt_{0,01}C_{0,99}$ . Расстояние мишень–подложка составляло 6,5 см. Мишени были расположены под углом 45° к подложке из пористого углерода. Используя спектроскопию резерфордовского обратного рассеяния, определили, что 90 % атомов платины локализованы на глубине первых 200 нм от поверхности. Результаты моделирования для трех разных кинетических энергий атомов, осаждаемых на подложку, приведены на рис. 16. Энергия 1 эВ соответствует низкому давлению аргона, при котором распыленные атомы

Ø 15

теряют малую часть энергии. Во втором случае 0,1 эВ соответствует резистивному или электроннолучевому испарению, а в третьем 0,026 эВ – магнетронному распылению при давлении аргона 5 Па при температуре 300 К.



Рис. 16. Результаты моделирования для трех разных значений кинетической энергии атомов Pt, осаждаемых на пористую углеродную подложку

Fig. 16. Results of molecular modeling for Pt atoms deposited on porous carbon support with three different kinetic energies

Экспериментальные данные и результаты моделирования показали возможность синтеза эффективного катализатора для топливных элементов. Такой катализатор состоит из очень мелких аморфных кластеров платины, которые повторяют морфологию поверхности.

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

#### Особенности нанесения на дисперсный носитель

Использование метода магнетронного распыления для получения каталитически активных частиц на дисперсном носителе имеет свои особенности и является достаточно сложной задачей. Требуется обеспечить равномерное нанесение, большую активную поверхность катализатора, хорошую адгезию, минимальный расход драгоценных металлов, однако порошки обладают сыпучестью, имеют высокую поверхность, и склонность к агрегированию, а кроме того, ввиду большой удельной поверхности, являются источниками интенсивного газовыделения. Для равномерного нанесения покрытий на гранулы и мелкие порошки необходимо обеспечивать перемешивание в процессе напыления. Как уже говорилось

выше, авторский коллектив достиг в этом направлении значительных успехов. В самом начале исследований (в 2004-2006 гг.) для перемешивания применялось виброустройство, создающее псевдокипящий слой порошка: была изготовлена и вмонтирована в установку специальная приставка с чашей для порошка [32]. В дальнейшем система была существенно модернизирована для улучшения перемешивания, в частности добавлены две перекрещенные спирали, закрепленные вблизи дна чаши [13-16]. Другие варианты модернизации системы магнетронного распыления для нанесения на порошки предложены авторами [73, 74]. В работе [73] сплав Рt-Ru наносили из составной мишени на углеродную основу, используя держатель в виде колеса. Отмечается, что для формирования частиц катализатора нужного размера, поверхностного состава и структуры необходим тщательный контроль параметров процесса, включая мощность, давление в камере, концентрацию газа т.д. Авторам удалось подобрать эти параметры и синтезировать электрокатализатор для прямого окисления метанола с характеристиками лучше коммерческого варианта.

SPOC

International Publishing House for scientific periodicals "Space"



Рис. 17. Полусферические наночастицы золота на гранулах оксида алюминия и схема установки [74] Fig. 17. Hemispherical gold nanoparticles deposited on alumina granules and schematic representation of deposition chamber [74]

Полусферические наночастицы золота размером 2–3 нм авторам [74] удалось нанести методом магнетронного распыления на гранулы оксида алюминия (рис. 17). Они использовали систему перемешивания из 2 вращающихся чаш (чаша с порошком внутри другой чаши), размещенных под углом 45° к потоку напыляемого материала: мощность 11 Вт, давление аргона 15 мТорр (~2х10<sup>-5</sup>атм).

Позже этим коллективом были получены наночастицы на других носителях, например наночастицы золота на WO<sub>3</sub> (удельная поверхность 5 м<sup>2</sup>/г) и активированном угле (удельная поверхность 1100 м<sup>2</sup>/г) [75]. Во внутреннюю чашу для лучшего перемешивания были помещены 2 тефлоновые полоски. На поверхности WO<sub>3</sub> сформировалось множество частиц золота со средним размером 2,1 нм. Средний размер наночастиц золота на поверхности активированного угля был еще меньше – 1,7 нм. Интересно, что заметная доля золота присутствовала на поверхности этого носителя в виде отдельных атомов.

Другой вариант вибросистемы с полигональным барабаном (рис. 18) успешно использовали для нанесения на различные порошки в работах [76–78].



Рис. 18. Схема вибросистемы с полигональным барабаном для нанесения на порошки [77] Fig. 18. Scheme of the polygonal barrel-sputtering system for powder samples [77]

Однако при нанесении Pt на углеродные нановолокна авторы столкнулись с трудностями – образовались агрегаты УНВ размерами 5–15 мм, и около 40 % носителя осталось немодифицированным. Проблему решили, добавив к носителю изогнутые столбики из нержавеющей стали (диаметр 2 мм, длина 10 мм), которые разбивали агрегаты. В результате волокно равномерно покрылось наночастицами Pt (размеры 1,7–3,5 нм), рис. 19 [76].

International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology © Scientific Technical Centre «TATA», 2015



 
 Рис. 19. ТЕМ изображение нановолокна, покрытого наночастицами Pt

 Fig. 19. ТЕМ image of the nanofiber coated with Pt nanoparticles

#### Возможности оптимизации метода

Метод магнетронного распыления позволяет наносить очень малое количество каталитически активного металла в контролируемом процессе. Оптимизация метода позволяет дополнительно уменьшить размер получаемых частиц и расход платины, повысить каталитическую активность. Это достигается различными способами. Безусловно, существенное значение имеют параметры процесса, благодаря оптимизации которых в НИЦ «Курчатовский институт» при участии авторов данного обзора на различных углеродных носителях были получены платиновые частицы размером 3–5 нм и удельной поверхностью до 120 м<sup>2</sup>/г (рис. 20) [42].



Рис. 20. Платина на графеновых нанотрубках Fig. 20. Pt deposited on graphene nanotubes

Наряду с этим предлагается распыление композитной мишени или совместное распыление нескольких мишеней, например из Pt и углерода [47, 79–81]. В работе [80] была получена структура, схематически показанная на рис. 21.



Рис. 21. Схема композита PtC, показывающая эволюцию кластеров платины по глубине (В-поверхность) Fig. 21. Schematic drawing of the PtC composite showing cluster's evolution in depth (B: surface)

В условиях совместного распыления Pt-C наблюдали анизотропный рост колонн углерода и на них кластеров платины. Рост кластеров регулируется распределением на поверхности, нуклеацией, диффузией на поверхности и явлениями коалесценции.

Совместное распыление Pt, Ru и C позволяет не только уменьшить размер частиц, но и получить сплав Pt-Ru, улучшающий электрокаталитические свойства [82–84]. Также был получен электрокатализатор Pt-Ru/TiO<sub>2</sub>/C [85]: сначала методом реактивного распыления получили TiO<sub>2</sub>/C, а затем путем совместного распыления мишеней на носитель нанесли Pt-Ru. Авторы работы [86] для уменьшения расхода платины использовали мишень PdPt (10 масс.% Pt).

В недавней работе [87] также использовалось совместное распыление двух мишеней, но с индивидуально контролируемой мощностью для обеспечения необходимого соотношения элементов. В результате впервые был синтезирован электрокатализатор Pt<sub>2</sub>Si, который оказался гораздо более эффективным в реакции окисления этанола, чем Pt. Следует заметить, что соединения Pt-Si очень сложно получить обычными методами синтеза. Таким образом, в работе продемонстрировано еще одно преимущество магнетронного распыления – возможность нанесения различных сплавов и интерметаллидов. Международный издательский дом научной периодики "Спейс'

Авторы [88] предложили свою оптимизацию процесса нанесения для получения необходимой структуры поверхности: dc магнетрон, мощность 200 Вт, расстояние мишень – подложка 15 см, давление Ar ~  $3x10^{-6}$ ат. Подложку с носителем размещали как перпендикулярно к потоку частиц, так и под небольшим углом (угол между нормалью к подложке и направлением потока составлял 0° и 87°). В первом случае формировалась равномерная пленка, повторяющая в какой-то степени морфологию носителя, а во втором образовались отдельные наночастицы платины (атомы Pt осаждались в первую очередь на неровностях, выступающих с поверхности, затем продолжался вертикальный рост частиц благодаря непрерывному вращению подложки, рис. 22).



 Рис. 22. Формирование пленки и отдельных частиц при разном положении подложки с носителем [88]
 Fig. 22. Formation of Pt films and separated particles depending on the support position [88]

В некоторых работах предлагается использовать сильноточное импульсное магнетронное распыление HiPIMS (high-power impulse magnetron sputtering). Сильноточные импульсы подают на мишень, в результате достигается высокая степень ионизации не только атомов газа, но и распыленных атомов мишени. Подача отрицательного напряжения смещения на подложку регулирует энергию ионов, попадающих на поверхность. Это может оказаться полезным при необходимости осаждения глубоко в поры носителя [89, 90]. В работе [89] с использованием импульсного сильноточного магнетронного распыления получили нанокластеры PtPd и PtAu. Установка отличалась тем, что кластеры были образованы в первой камере с довольно высоким давлением аргона (0,3 мбар), а затем через апертуру попадали в камеру с высоким вакуумом (0,003 мбар), где и осаждались на подложку. Авторы [90] подтвердили, что использование HiPIMS приводит к усилению проникновения Pt в микропористый углерод - не образуется плотный слой на поверхности, лимитирующий этот процесс.

Одним из технологических приемов, позволяющих повысить качество нанопокрытий, является ионное ассистирование, которое реализуют путем воздействия направленного потока ионов рабочего газа на поверхность осаждаемого покрытия [44]. В этом случае часть энергии ионов передается атомам поверхностного слоя покрытия, что приводит к увеличению их подвижности, десорбции примесных атомов, релаксации внутренних напряжений и способствует формированию более совершенной кристаллической структуры покрытия. Авторы [44] для ионного ассистирования использовали систему ионной очистки холловского типа.

Заметим, что возможность применения метода ионной имплантации для регулируемой модификации поверхностного слоя электродов в НИЦ «Курчатовский институт» изучают, начиная с 90-ых годов XX века. В одной из первых работ [91] электрокаталитическое платиновое покрытие на поверхности пористого титанового электрода было модифицировано с помощью ионной имплантации (использовали ионы аргона), что существенно улучшило сцепление платинового покрытия с подложкой, повысило стабильность электродов. Последние исследования авторов [42] подтверждают, что внедрение атомов платины в поверхностный слой подложки при импульсной имплантации может позволить существенно повысить коррозионную стойкость покрытия, например на титане.

#### Заключение

Анализ информации, собранной за последние годы, а также более ранних публикаций показал, что с использованием метода ионного магнетронного распыления могут быть получены эффективные электрокатализаторы. Метод дает возможность наносить очень малое количество каталитически активного металла в контролируемом высокочистом процессе. Более того, с точки зрения зеленой химии использование магнетронного распыления позволит отказаться от применения токсичных химических продуктов. Метод позволяет уменьшить размер получаемых частиц и снизить расход благородного металла за счет использования композитных мишеней, совместного распыления нескольких мишеней, применения различных режимов смещения потенциала напыляемой подложки, размещения подложки с носителем под определенным углом и др. При применении метода ионного магнетронного распыления для получения электрокатализаторов следует обратить внимание на рассмотренные выше перспективные носители, особенно углеродные нанотрубки и графен. Однако необходимо учитывать, что нанесение каталитически активных частиц, имеющих необходимые размер, структуру и поверхность, на дисперсный и/или пористый носитель имеет свои особенности и является сложной задачей. В каждом случае надо подбирать оптимальное сочетание различных параметров процесса, таких как мощность, давление рабочего газа, расстояние между мишенью и подложкой, напряжение смещения на подложке и др. Эти параметры влияют на кинетическую энергию осаждаемых частиц, энергию ионов газа, воздействующих на подложку. При этом весьма перспективной, с точки зрения авторов, является импульсная подача напряжения смещения подложки, так как это резко снижает вероятность образования дуг (для более эффективной борьбы с дугами источник питания смещения подложки может быть биполярным) и исключает локальный перегрев поверхности подложки. Узким местом синтеза катализаторов на углеродной основе по-прежнему является контроль роста наночастиц на пористом носителе. Проведение моделирования методами молекулярной динамики полезно для понимания формирования каталитических кластеров на атомном уровне в зависимости от условий процесса нанесения.

Леждународный издательский дом научной периодики "Спейс

Анализ публикаций показал, что для синтеза электрокатализатора может быть использован не

только метод dc магнетронного распыления, но и сильноточное импульсное магнетронное распыление.

Целесообразно также проводить модификацию носителя (допирование, отжиг, воздействие ионов газа). Например, путем отжига перед напылением можно менять плотность дефектов на поверхности носителя, которая влияет на процесс формирования кластеров. Воздействие ионов рабочего газа на носитель и осажденные на носитель частицы осуществляется до, во время и/или после окончания процесса.

Следует отметить, что магнетронное распыление может быть использовано для синтеза электрокатализаторов на основе тех соединений/сплавов Pt, которые нельзя получить обычными способами, в частности Pt<sub>2</sub>Si. Методом реактивного магнетронного распыления можно синтезировать сульфиды с электрокаталитической активностью, например RuS<sub>2</sub>[92]. Более того, метод позволяет получать электрокатализаторы, которые не содержат драгоценных металлов. Так, был получен катализатор из наночастиц оксида тантала, перспективный материал катода для топливных элементов (процесс восстановления кислорода). Распыление танталовой мишени проводили короткими периодами по 1-5 мин при добавлении в камеру небольшого количества кислорода и получили электрокатализатор, сравнимый по эффективности с платиновым [93]. Изучение этих возможностей также заслуживает внимания.

Данная работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-29-00111).

#### Список литературы

1. Козлов С.И., Фатеев В.Н. Водородная энергетика: современное состояние, проблемы, перспективы. М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2009.

2. Weber M.F., Mamiche-Afare S., Dignam M.J. et al. Sputtered fuel cell electrodes // J. Electrochem. Soc. 1987. Vol. 134. P. 1416–1419.

3. Ticianelli E.A., Derouin C.R., Srinivasan S. Localization of platinum in low catalyst loading electrodes to attain high power densities in SPE fuel cells // J. Electroanal. Chem. 1988. Vol. 251. P. 275–295.

4. Mukerjee S., Srinivasan S., Appleby J. Effect of sputter film of platinum on low platinum loading electrodes on electrode kinetics of oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells // Electrochim. Acta. 1993. Vol. 38. P. 1661–1669.

5. Hirano S., Kim J., Srinivasan S. High performance proton exchange membrane fuel cells with sputter-deposited Pt layer electrodes // Electrochim. Acta. 1997. Vol. 42. P. 1587–1593.

6. Patent No: US 7303834 B2 H01M 4/86. USA. Catalytic coatings and fuel cell electrodes and membrane electrode assemblies made therefrom / Dearnaley G., Arps J.H. // (US) Filed: Jan 6, 2003 Publication Data Dec. 4, 2007

7. Kim H.-T., Lee J.-K. Platinum-sputtered electrode based on blend of carbon nanotubes and carbon black for polymer electrolyte fuel cell // J. of Power Sources. 2008. Vol. 180. P 191–194.

8. Tian Z.Q., Lim S. H., Poh C.K. et al. A highly order-structured membrane electrode assembly with vertically aligned carbon nanotubes for ultra-low Pt loading PEM fuel cells // Adv. Energy Mater. 2011. No. 1. P. 1205–1214.

9. Jukk K., Alexeyeva N., Sarapuu A., Ritslaid P., Kozlova J., Sammelselg V., Tammeveski K. Electroreduction of oxygen on sputter-deposited Pd nanolayers on multi-walled carbon nanotubes // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. Vol. 38. P. 3614–3620.

10. Jukk K., Alexeyeva N., Ritslaid P., Kozlova J., Sammelselg V., Tammeveski K. Electrochemical reduction of oxygen on heat-treated Pd nanoparticle/multiwalled carbon nanotube composites in alkaline solution // Electrocatalysis. 2013. Vol. 4. P. 42–48.

11. Patent US № 8785080 B2 H01M2008/1095. USA. Passivated metallic bipolar plates and a method for producing the same / Abd Elhamid M.H., Dadheech G.V., Mikhail Y.M. // Filed: Jan. 3, 2008. Publication Data July, 22, 2014

12. US № 7803476 B2 H01M 8/02 USA. Electrical contact element for a fuel cell having a conductive monoatomic layer coating / Dadheech G.V., Abd Elhamid M.H., Mikhail Y.M. // Filed: Dec. 5, 2006. Publication Data Sep. 28, 2010.

13. Grigoriev S.A., Fedotov A.A., Martemianov S.A., Fateev V.N. Synthesis of nanostructural electrocatalytic materials on various carbon substrates by ion plasma sputtering of platinum metals // Russian J. of Electrochemistry. 2014. Vol. 50, No. 7. P. 638–646. Международный издательский дом научной периодики "Спейс'

14. Глухов А.С., Федотов А.А., Григорьев С.А., Кулешов Н.В. Магнетронно-ионное распыление как метод синтеза катализаторов для электрохимических систем с твердополимерным электролитом // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2012. № 04 (108). С. 101–107.

15. Федотов А.А., Григорьев С.А., Глухов А.С., Джусь К.А., Фатеев В.Н. Синтез наноструктурированных электрокатализаторов на основе магнетронно-ионного распыления // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53, Вып. 6. С. 753–758

16. RU 2 344 902 C1 B22F 1/02 C23C 14/34 B02C 17/20. РФ. Устройство для нанесения покрытий на порошки / Брязкало А.М., Гольденберг Р.Е., Григорьев С.А., Приставко Ю.Н., Фатеев В.Н. // 27.01.2009/ Бюл. № 3.

17. RU 2 358 359 C1 H01M 4/88 H01M 8/10. РФ. Способ получения каталитического слоя топливного элемента / Нечитайлов А. А., Хамова Т. В., Звонарева Т. К. и др. // 10.06.2009// Бюл. № 16.

18. RU 2 414 021 C1 H01M 4/88. РФ. Способ получения каталитического слоя топливного элемента / Гурович Б.А., Кулешова Е.А., Фатеев В.Н. и др. // 10.03.2011. Бюл. № 7. 19. Патент 2 146 025 AH01J41/06, H01J41/20, H01J41/00, C23C14/35. США. Coating by cathode disintegration / Penning F.M. // опубл.7.02.1939

20. Данилин Б.С., Сырчин В.К. Магнетронные распылительные системы. М: Радио и связь, 1982.

21. Кузьмичёв А.И. Магнетронные распылительные системы. Киев: «Аверс», 2008.

22. Sarakinos K., Alami J., Konstantinidis S. High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art // Surface & Coatings Technology. 2010. Vol. 204, P.1661–1684.

23. Xie L., Brault P., Bauchire J.-M., Thomann A.-L., Bedra L. Molecular dynamics simulations of clusters and thin film growth in the context of plasma sputtering deposition // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. Vol. 47, 224004.

24. Alexeeva O., Chistov A., Sumarokov V. Preparation of hydride-forming intermetallic films // Int. J. Hydrogen Energy. 1995. Vol. 20. P. 397–399.

25. Alexeeva O.K., Zakharov A.I., Sumarokov V.N. Interaction of magnetron sputtered  $PrNi_5$  films with hydrogen // Int. J. Hydrogen Energy. 1996. Vol. 21. P. 1001–1003.

26. Alexeeva O. K., Shapir B. L., Sumarokov V. N., Vinogradova E. A. Interaction of hydrogen sulfide with Ni-Al protective coatings prepared by vacuum deposition // Int. J. Hydrogen Energy. 1999. Vol. 24. P. 235–239.

27. Alexeeva O.K., Amirkhanov D.M., Kotenko A.A., Chelyak M.M. Creation of hydrogen - selective tubular composite membranes based on Pd-alloys: I. Improvement of ceramic support with Ni layer deposition // In: T.N. Veziroglu et al. (eds.), Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. Springer. 2007. P. 95–103.

28. Алексеева О.К., Гаврилкин А.А., Легасов В.А., Романовский Б.В., Русанов В.Д., Сафонов М.С., Сумароков В.Н., Чистов А.Г., Чумак П.С. Характеристики нанесенного ленточного катализатора с активным слоем никеля Ренея // Кин. и кат. 1987. Т. 28, № 5. С. 240–243.

29. Alexeeva O.K., Iltchenko N.L., Panteleimonova A.A., Novikov A.A, Sumarokov V.N. Modified hydrogen sulfide adsorbents-catalysts // Int. J. Hydrogen Energy. 1994. Vol. 19. P. 693–696.

30. Алексеева О.К., Алексеев С.Ю., Амирханов Д.М., Котенко А.А., Челяк М. М., Шапир Б. Л. Высокотемпературные каталитические мембранные реакторы для процессов с участием водорода // Мембраны. Сер. Критические технологии. 2003. № 3(19). С. 20–31.

31. Alexeeva O.K., Klebanov Yu.D., Safonova A.M., Sidorov G.L., Sumarokov V. N., Vinogradova E.A. Preparation of adsorption-catalytic and protective coatings on carbon fibers used for hydrogen purification // Int. J. Hydrogen Energy. 1999. Vol. 24. P. 241–246.

32. Алексеева О.К., Амирханов Д.М., Брязкало А.М., Фатеев В.Н., Челяк М.М. Композитные функциональные материалы с покрытиями из металлов (сплавов) Рt\_группы или их заменителей для задач водородной энергетики // Драгоценные металлы. Драгоценные камни. 2006. № 12 (156). С. 139–150.

33. Asanithi P., Chaiyakun S., Limsuwan P., Growth of silver nanoparticles by dc magnetron sputtering // J. of Nanomaterials. 2012. Vol. 2012, Article ID 963609

34. Slavcheva E., Ganske G., Topalov G., Mokwa W., Schnakenberg U. Effect of sputtering parameters on surface morphology and catalytic efficiency of thin platinum films // Applied Surface Sci. 2009. Vol. 255, № 13–14. P. 6479–6486.

35. Slavcheva E.P. Magnetron sputtered iridium oxide as anode catalyst for PEM hydrogen generation // Macedonian J. of Chem. and Chem. Eng. 2011. Vol. 30, No. 1. P. 45–54

36. Slavcheva E., Ganske G., Schnakenberg U. Sputtered Pd as hydrogen storage for a chip-integrated microenergy system // The Scientific World J. 2014. Vol. 2014, Article ID 146126, 7 pages.

37. Джумалиев А.С., Никулин Ю.В., Филимонов Ю.А. Влияние напряжения смещения на подложке на текстуру, магнитные свойства и морфологию поверхности пленок никеля // Гетеромагнитная микро-электроника. 2012. Вып.13. С. 25.

38. Джумалиев А.С., Никулин Ю.В., Филимонов Ю.А. Влияние напряжения смещения на структуру, морфологию и магнитные свойства пленок никеля, полученных магнетронным распылением на постоянном токе // Наноинженерия. 2013. № 2. С. 24.

39. Никулин Ю.В., Джумалиев А.С., Филимонов Ю.А. Формирование текстурированных пленок ферромагнитных 3–d металлов с различной кристаллографической ориентацией и микроструктурным строением методом магнетронного распыления на постоянном токе // Нелинейный мир. 2013. № 2. С. 5.

40. Shtansky D.V., Gloushankova N.A., Bashkova I.A. et al. Multifunctional Ti–(Ca,Zr)–(C,N,O,P) films for load-bearing implants // Biomaterials. 2006. Vol. 27, No 19. P. 3519–3531.

41. Fateev V., Glukhov A., Nikitin S., Markelov V., Alekseeva O., Grigoriev S. New physical technologies for catalyst synthesis and anticorrosion protection // Proceeding of 5-th European PEFC&H<sub>2</sub> Forum 2015, Lucerne, Switzerland, April 27–30 (in press)

42. Fateev V., Kulygin V., Nikitin S., Porembskiy V., Ostrovskiy S., Glukhov A., Pushkarev. Plasma technologies for water electrolyzers // Proceedings of 7-th Exergy, Energy and Environment Simposiun, France. Valenciennes, April 27–30 2015 (in press)

43. Brault P., Rouald'es S., Caillard A., Thomann A.-L., Mathias J., Durand J., Coutanceau C., L'eger J.-M., Charles C., Boswell R. Solid polymer fuel cell synthesis by low pressure plasmas: a short review // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2006. Vol. 34. P. 151–156.

44. Богатов В.А., Захаров С.С., Кисляков П.П., Крынин А.Г., Хохлов Ю.А. Влияние режимов магнетронного напыления на оптико-физические свойства медных нанопокрытий // Наноматериалы и нанотехнологии. 2011. № 4. С. 45–53.

Nº 07 (171)

2015

رکا 🕲

International Publishing House for scientific periodicals "Space

45. Yaldagard M., Jahanshahi M., Seghatoleslami N. Carbonaceous nanostructured support materials for low temperature fuel cell electrocatalysts - A Review // World J. of Nano Sci. and Eng. 2013. Vol. 3. P. 121–153.

46. Huang H., Wang X. Recent progress on carbonbased support materials for electrocatalysts of direct methanol fuel cells // J. Mater. Chem. A. 2014. Vol. 2. P. 6266-6291.

47. Brault P., Caillard A., Thomann A.-L. Polymer electrolyte Fuel Cell electrodes grown by vapor deposition techniques // Chem. Vap. Deposition. 2011. Vol. 17. P. 296–304.

48. Wang X.X., Tan Z.H., Zeng M., Wang J.N. Carbon nanocages: A new support material for Pt catalyst with remarkably high durability // Scientific Reports. 2014. Vol. 3, No 28. P.1.

49. Novoselov K.S. Technology: Rapid progress in producing grapheme // Nature. 2014. Vol. 505, No. 7483. P. 291.

50. Bo X., Guo L. Simple synthesis of macroporous carbon–graphene composites and their use as a support for Pt electrocatalysts // Electrochimica Acta. 2013. Vol. 90. P. 283–290.

51. Yang S.-Y., Chang K.-H., Lee Y.-F., Ma C.-C. M., Hu C.-C. Constructing a hierarchical graphene–carbon nanotube architecture for enhancing exposure of graphene and electrochemical activity of Pt nanoclusters // Electrochemistry Commun. 2010. Vol. 12. P. 1206–1209.

52. Lv R., Cui T., Jun M.-S., Zhang Q., Cao A., Su D. S. Zhang Z., Yoon S.-H., Miyawaki J., Mochida I., Kang F. Open-ended, N-doped carbon nanotube-graphene hybrid nanostructures as high-performance catalyst support // Adv. Funct. Mater. 2011. Vol. 21. P. 999–1006.

53. Shen Y.-L., Chen S.-Y., Song J.-M., Chen I.-G. Ultra-long Pt nanolawns supported on  $TiO_2$ -coated carbon fibers as 3D hybrid catalyst for methanol oxidation // Nanoscale Research Lett. 2012. Vol. 7. P. 237.

54. Wang X., Li X., Liu D., Song S., Zhang H. Green synthesis of Pt/CeO<sub>2</sub>/graphene hybrid nanomaterials with remarkably enhanced electrocatalytic properties // Chem. Commun. 2012. Vol. 48. P. 2885–2887.

55. Tabet-Aoul A., Mohamedi M. Interrelated functionalities of hierarchically CNT/CeO<sub>2</sub>/Pt nanostructured layers: synthesis, characterization, and electroactivity // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. Vol. 14. P. 4463–4474.

56. Sun C.-L., Chen Li-C., Su M.-C. et al. Ultrafine platinum nanoparticles uniformly dispersed on arrayed  $CN_x$  nanotubes with high electrochemical activity // Chem. Mater. 2005. Vol. 17, No 14. P. 3749–3753.

57. Yoshii K., Tsuda T., Arimura T., Imanishi A., Torimoto T., Kuwabata S. Platinum nanoparticle immobilization onto carbon nanotubes using Pt-sputtered room-temperature ionic liquid // RSC Advances. 2012. Vol. 2. P. 8262–8264.

58. Matolín V., Matolínová I., Václavů M. et al. Platinum-doped  $CeO_2$  thin film catalysts prepared by magnetron sputtering // Langmuir. 2010. Vol. 26, No 15. P. 12824–12831.

59. Kim H.-T., Lee J.-K., Kim J. Platinum-sputtered electrode based on blend of carbon nanotubes and carbon black for polymer electrolyte fuel cell // J. of Power Sources. 2008. Vol. 180. P. 191–194.

60. Zhang C., Hu J., Nagatsu M., Shu X., Toyoda H., Fang S., Meng Y. Magnetron sputtering of platinum nanoparticles onto vertically aligned carbon nanofibers for electrocatalytic oxidation of methanol // Electrochimica Acta. 2011. Vol. 56. P. 6033–6040.

61. Shang N., Papakonstantinou P., Wang P., Ravi S., Silva P. Platinum integrated graphene for methanol Fuel Cells // J. Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114. P. 15837–15841.

62. Jukk K., Kozlova J., Ritslaid P. et al. Magnetron sputtered PtNP/MWCNT composite electrocatalysts for oxygen reduction reaction // MA2013-02 224th ECS Meeting. San Francisco, CA. 2013. Abstract No 2473.

63. Pham K.-C., Chua D. H. C., McPhail D. S., Wee A.T.S. The direct growth of graphene-carbon nanotube hybrids as catalyst support for high-performance PEM fuel cells // ECS Electrochemistry Letters. 2014. Vol. 3, No 6. P. F37–F40.

64. Khan A., Nath B. K., Chutia J. Nanopillar structured platinum with enhanced catalytic utilization for electrochemical reactions in PEMFC // Electrochimica Acta. 2014. Vol. 146. P. 171–177.

65. Brault P., Josserand Ch., Bauchire J.-M., Caillard A., Charles Ch., Boswell R.W. Anomalous diffusion mediated by atom deposition into a porous substrate // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102. P. 045901.

66. Brault P. Plasma deposition of catalytic thin films: Experiments, applications, molecular modeling // Surface & Coatings Technology. 2011. Vol. 205. P. S15–S23.

Международный издательский дом научной периодики "Спейс

67. Ayesh A.I., Mahmoud S.T., Qamhieh N., Karam Z.A. Fabrication and characterization of percolating nanocluster devices // J. Nanomed. Nanotechol. 2012. Vol. 3. P. 1.

68. Muratore C., Reed A.N., Bultman J.E., Ganguli S., Cola B.A., Voevodin A.A. Nanoparticle decoration of carbon nanotubes by sputtering // Carbon. 2013. Vol. 57. P. 274–281.

69. Xie L., Brault P., Coutanceau C., Bauchire J.-M., Caillard A., Baranton S., Berndt J., Neytsda E.C. Efficient amorphous platinum catalyst cluster growth on porouscarbon: A combined molecular dynamics and experimental study GREMI // Applied Catalysis B: Environmental. 2015. Vol. 162. P. 21–26.

70. Xie L., Brault P., Bauchire J.-M., Thomann A.-L., Bedra L. Molecular dynamics simulations of clusters and thin film growth in the context of plasma sputtering deposition // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. Vol. 47. P. 224004.

71. Gras-Marti A., Valles-Abarca J.A. Slowing down and thermalization of sputtered particle fluxes: Energy distributions // J. of Applied Physics. 1983. Vol. 54. P. 1071–1075.

ISJAEI 🕸

Обзор

72. Meyer K., Schuller I.K., Falco C.M. Thermalization of sputtered atoms // J. of Applied Physics. 1981. Vol. 52. P. 5803–5805.

73. Dameron A. A., Olson T. S., Christensen S. T. et al. Pt–Ru alloyed Fuel Cell catalysts sputtered from a single alloyed target // ACS Catal. 2011. Vol. 1, No 10. P. 1307–1315.

74. Veith G.M., Lupini A.R., Pennycook S.J., Ownby G.W., Dudney N.J. Nanoparticles of gold on  $\gamma$  -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produced by dc magnetron sputtering // Journal of Catalysis. 2005. Vol. 231. P. 151–158.

75. Veith G.M., Lupini A.R., Pennycook S.J., Villa A., Prati L., Dudney N.J. Magnetron sputtering of gold nanoparticles onto  $WO_3$  and activated carbon // Catalysis Today. 2007. Vol. 122. P. 248–253.

76. Yamamoto H., Hirakawa K., Abe T. Surface modification of carbon nanofibers with platinum nanoparticles using a "polygonal barrel-sputtering" system // Materials Letters. 2008. Vol. 62. P. 2118–2121.

77. Akamaru S., Inoue M., Abe T. Surface modification of NaCl particles with metal films using the polygonal barrel-sputtering method // Materials Sci. Applic. 2013. Vol. 4, P. 29–34.

78. Hiromi C., Inoue M., Taguchi A., Abe T. Optimum Pt and Ru atomic composition of carbon-supported Pt–Ru alloy electrocatalyst for methanol oxidation studied by the polygonal barrel-sputtering method // Electrochimica Acta. 2011. Vol. 56. P. 8438–8445.

79. Cavarroc M., Ennadjaoui A., Mougenot M., Brault P., Escalier R., Tessier Y., Durand J., Roualdès S., Sauvage T., Coutanceau C. Performance of plasma sputtered Fuel Cell electrodes with ultra-low Pt loadings // Electrochemistry Communications. 2009. Vol. 11, No 4. P. 858–861.

80. Mougenot M., Andreazza P., Andreazza-Vignolle C., Escalier R., Sauvage Th., Lyon O., Brault P. Cluster organization in co-sputtered carbon-platinum films as revealed by grazing incidence X-ray scattering // J. of Nanoparticle Research. 2012. Vol. 14. P. 672.

81. Umeda M., Nagai K., Shibamine M., Inoue M. Methanol oxidation enhanced by the presence of  $O_2$  at novel Pt–C co-sputtered electrode // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. Vol. 12. P. 7041–7049.

82. Umeda M., Matsumoto Y., Inoue M., Shironita S.  $O_2$ -enhanced methanol oxidation reaction at novel Pt-Ru-C co-sputtered electrodes // Electrochimica Acta. 2013. Vol. 101. P. 142–150.

83. Shironita S., Ueda M., Matsumoto Y, Umeda M. Novel O<sub>2</sub>-enhanced methanol oxidation performance at Pt-Ru-C sputtered anode in direct methanol fuel cell // J. of Power Sources. 2013. Vol. 243. P. 635–640.

84. Corpuz A.R., Olson T.S., Joghee P. et al. Effect of a nitrogen-doped PtRu/carbon anode catalyst on the durability of a direct methanol fuel cell // Journal of Power Sources. 2012. Vol. 217. P. 142–151.

85. Hirakawa K., Inoue M., Abe T. Methanol oxidation on carbon-supported Pt–Ru and  $TiO_2$  (Pt– Ru/TiO<sub>2</sub>/C) electrocatalyst prepared using polygonal barrel-sputtering method // Electrochimica Acta. 2010. Vol. 55. P. 5874–5880.

86. Mougenot M., Caillard A., Brault P., Baranton S., Coutanceau C. High Performance plasma sputtered PdPt fuel cell electrodes with ultra low loading // Int. J. of Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36. P. 8429–8434.

87. Ren Z., Xiao L., Wang G., Lu J., Zhuang L. Intermetallic  $Pt_2Si$ : magnetron-sputtering preparation and electrocatalysis toward ethanol oxidation // Journal of Energy Chemistry. 2014. Vol. 23. P. 265–268.

88. Gasda M. D., Teki R., Lu T.-M., Koratkar N., Eisman G. A., Gall D. Sputter-deposited Pt PEM Fuel Cell electrodes: particles vs layers // J. of The Electrochemical Society. 2009. Vol. 156, No 5. P. B614–B619.

89. Caillard A., Cuynet S., Lecas T. et al. Gas aggregation source based on pulsed plasma sputtering for the synthesis of PtX catalytic nanoclusters // ESCAMPIG XXII, Greifswald, Germany, July 15–19, 2014.

90. Cuynet S., Caillard A., Lecas T., Bigarr'e J., Buvat P., Braul P. Deposition of Pt inside fuel cell electrodes using high power impulse magnetron sputtering // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. Vol. 47. P. 272001 (5pp)

91. Фатеев В.Н., Гусева М.И., Пахомов В.П., Куликова Л.Н., Владимиров Б.Г., Чекушкин Ю.Н., Гордеева Г.В. Синтез анодных электрокаталитических покрытий методом имплантации атомов отдачи // Электрохимия. 1990. Т. 26. С. 74–76.

92. Kratzig A., Zachäus C., Brunken S. et al.  $RuS_2$  thin films as oxygen-evolving electrocatalyst: Highly oriented growth on single-crystal FeS<sub>2</sub> substrate and their properties compared to polycrystalline layers // Phys. Status Solidi A. 2014. Vol. 211, No. 9. P. 2020–2029.

93. Kim J.Y., Oh T.-K., Shin Y., Bonnett J., Weil K.S. et al. A novel non-platinum group electrocatalyst for PEM fuel cell application // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36, No 7. P. 4557–4564.

# References

1. Kozlov S.I., Fateev V.N. Vodorodnaâ ènergetika: sovremennoe sostoânie, problemy, perspektivy. Moscow: Gazprom VNIIGAZ Publ., 2009 (in Russ.).

2. Weber M.F., Mamiche-Afare S., Dignam M.J. et al. Sputtered fuel cell elec-trodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1987, vol. 134, pp. 1416–1419 (in Eng.).

3. Ticianelli E.A., Derouin C.R., Srinivasan S. Localization of platinum in low catalyst loading electrodes to attain high power densities in SPE fuel cells. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, vol. 251, pp. 275–295 (in Eng.).

4. Mukerjee S., Srinivasan S., Appleby J. Effect of sputter film of platinum on low platinum loading electrodes on electrode kinetics of oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochim. Acta*, 1993, vol. 38, pp. 1661–1669 (in Eng.).

5. Hirano S., Kim J., Srinivasan S. High performance proton exchange membrane fuel cells with sputter-deposited Pt layer electrodes. *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, pp. 1587–1593 (in Eng.).



6. Dearnaley G., Arps J.H. Catalytic coatings and fuel cell electrodes and membrane electrode assemblies made therefrom. Patent No: US 7303834 B2 H01M 4/86. USA. Filed: Jan 6, 2003 Publication Data Dec. 4, 2007 (in Eng.).

7. Kim H.-T., Lee J.-K. Platinum-sputtered electrode based on blend of carbon nanotubes and carbon black for polymer electrolyte fuel cell. *J. of Power Sources*, 2008, vol. 180, pp. 191–194 (in Eng.).

8. Tian Z.Q., Lim S.H., Poh C.K. et al. A highly order-structured membrane electrode assembly with vertically aligned carbon nanotubes for ultra-low Pt loading PEM fuel cells. *Adv. Energy Mater.*, 2011, no. 1, pp. 1205–1214 (in Eng.).

9. Jukk K., Alexeyeva N., Sarapuu A., Ritslaid P., Kozlova J., Sammelselg V., Tammeveski K. Electroreduction of oxygen on sputter-deposited Pd nanolayers on multi-walled carbon nanotubes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, pp. 3614–3620 (in Eng.).

10. Jukk K., Alexeyeva N., Ritslaid P., Kozlova J., Sammelselg V., Tamme-veski K. Electrochemical reduction of oxygen on heat-treated Pd nanopar-ticle/multiwalled carbon nanotube composites in alkaline solution. *Electrocatalysis*, 2013, vol. 4, pp. 42–48 (in Eng.).

11. Abd Elhamid M.H., Dad-heech G.V., Mikhail Y.M. Passivated metallic bipolar plates and a method for producing the same. Patent US # 8785080 B2 H01M2008/1095. USA. Filed: Jan. 3, 2008. Publication Data July, 22, 2014 (in Eng.).

12. Dadheech G.V., Abd Elhamid M.H., Mikhail Y.M. Electrical contact element for a fuel cell having a conductive monoatomic layer coating. Patent US # 7803476 B2 H01M 8/02 USA. Filed: Dec. 5, 2006. Publication Data Sep. 28, 2010 (in Eng.).

International Publishing House for scientific periodicals "Space

13. Grigoriev S.A., Fedotov A.A., Martemianov S.A., Fateev V.N. Synthesis of nanostructural electrocatalytic materials on various carbon substrates by ion plasma sputtering of platinum metals. *Russian J. of Electrochemistry*, 2014, vol. 50, no. 7, pp. 638–646 (in Eng.).

14. Gluhov A.S., Fedotov A.A., Grigor'ev S.A., Kuleshov N.V. Magnetronno-ionnoe raspylenie kak metod sinteza katalizatorov dlâ èlektrohi-mičeskih sistem s tverdopolimernym èlektrolitom. *International Scientific Journal "Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ" (IS-JAEE)*, 2012, no. 04 (108), pp. 101–107 (in Russ.).

15. Fedotov A.A., Grigor'ev S.A., Gluhov A.S., Dzhus' K.A., Fateev V.N. Sintez nanostrukturirovannyh èlektrokatalizatorov na osnove magnetronno-ionnogo raspyleniâ. *Kinetika i kataliz*, 2012, vol. 53, issue 6, pp. 753–758 (in Russ.).

16. Bryazkalo A.M., Gol'denberg R.E., Grigor'ev S.A., Pristavko Yu.N., Fateev V.N. Ustrojstvo dlâ naneseniâ pokrytij na poroški. RU 2 344 902 C1 B22F 1/02 C23C 14/34 B02C 17/20. RF. 27.01.2009/ Bûl. no. 3 (in Russ.).

17. Nechitailov A.A., Hamova T.V., Zvonareva T.K. et al. Sposob polučeniâ katalitičeskogo sloâ toplivnogo elementa. RU 2 358 359 C1 H01M 4/88 H01M 8/10. RF. /// 10.06.2009// Bûl. # 16 (in Russ.).

18. Gurovich B.A., Kuleshova E.A., Fateev V.N. et al. Sposob polučeniâ katalitičeskogo sloâ toplivnogo elementa. RU 2 414 021 C1 H01M 4/88. RF. 10.03.2011. Bûl. no. 7 (in Russ.).

19. Penning F.M. Coating by cathode disintegration. Patent 2 146 025 AH01J41/06, H01J41/20, H01J41/00, C23C14/35. USA. opubl.7.02.1939 (in Eng.).

20. Danilin B.S., Syrchin V.K. Magnetronnye raspylitel'nye sistemy. Moscow: Radio i svâz' Publ., 1982 (in Russ.).

21. Kuz'michev A.I. Magnetronnye raspylitel'nye sistemy. Kiev: Avers Publ., 2008 (in Russ.).

22. Sarakinos K., Alami J., Konstantinidis S. High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art. *Surface & Coatings Technology*, 2010, vol. 204, pp. 1661–1684 (in Eng.).

23. Xie L., Brault P., Bauchire J.-M., Thomann A.-L., Bedra L. Molecular dy-namics simulations of clusters and thin film growth in the context of plasma sputtering deposition. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2014, vol. 47, 224004 (in Eng.).

24. Alexeeva O., Chistov A., Sumarokov V. Preparation of hydride-forming intermetallic films. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1995, vol. 20, pp. 397–399 (in Eng.).

25. Alexeeva O.K., Zakharov A.I., Sumarokov V.N. Interaction of magnetron sputtered PrNi<sub>5</sub> films with hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1996, vol. 21, pp. 1001–1003 (in Eng.).

26. Alexeeva O.K., Shapir B.L., Sumarokov V.N., Vinogradova E.A. Interaction of hydrogen sulfide with Ni-Al protective coatings prepared by vacuum deposition. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1999, vol. 24, pp. 235–239 (in Eng.).

27. Alexeeva O.K., Amirkhanov D.M., Kotenko A.A., Chelyak M.M. Creation of hydrogen - selective tubular composite membranes based on Pd-alloys: I. Improvement of ceramic support with Ni layer deposition. In: T.N. Veziroglu et al. (eds.), Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. Springer, 2007, pp. 95–103 (in Eng.).

28. Alekseeva O.K., Gavrilkin A.A., Legasov V.A., Romanovski B.V., Rusanov V.D., Safonov M.S., Sumarokov V.N., Chistov A.G., Chumak P.S. Harakteristiki nanesennogo lentočnogo katalizatora s aktivnym sloem nikelâ Reneâ. *Kin. i kat.*, 1987, vol. 28, no. 5, pp. 240– 243 (in Russ.).

29. Alexeeva O.K., Iltchenko N.L., Panteleimonova A.A., Novikov A.A., Sumarokov V.N. Modified hydrogen sulfide adsorbents-catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1994, vol. 19, pp. 693–696 (in Eng.).

30. Alekseeva O.K., Alekseev S.Yu., Amirhanov D.M., Kotenko A.A., Chelyak M.M., Shapir B.L. Vyso-kotemperaturnye katalitičeskie membrannye reaktory dlâ processov s učastiem vodoroda. *Membrany. Ser. Kritičeskie tehnologii*, 2003, no. 3 (19), pp. 20–31 (in Russ.).

31. Alexeeva O.K., Klebanov Yu.D., Safonova A.M., Sidorov G.L., Sumarokov V.N., Vinogradova E.A. Preparation of adsorption-catalytic and protective coatings on carbon fibers used for hydrogen purification. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1999, vol. 24, pp. 241–246 (in Eng.).

32. Alekseeva O.K., Amirhanov D.M., Bryazkalo A.M., Fateev V.N., Chelyak M.M. Kompozitnye funkcional'nye materialy s pokrytiâmi iz metallov (splavov) Pt\_gruppy ili ih zamenitelej dlâ zadač vodorodnoj ènergetiki. *Dragocennye metally. Dragocennye kamni*, 2006, no. 12 (156), pp. 139–150 (in Russ.).

33. Asanithi P., Chaiyakun S., Limsuwan P. Growth of silver nanoparticles by dc magnetron sputtering. *J. of Nanomaterials*, 2012, vol. 2012, Article ID 963609.

34. Slavcheva E., Ganske G., Topalov G., Mokwa W., Schnakenberg U. Effect of sputtering parameters on surface morphology and catalytic efficiency of thin platinum films. *Applied Surface Sci.*, 2009, vol. 255, no. 13–14, pp. 6479–6486 (in Eng.).

35. Slavcheva E.P. Magnetron sputtered iridium oxide as anode catalyst for PEM hydrogen generation. *Macedonian J. of Chem. and Chem. Eng.*, 2011, vol. 30, no. 1, pp. 45–54 (in Eng.).

36. Slavcheva E., Ganske G., Schnakenberg U. Sputtered Pd as hydrogen storage for a chip-integrated microenergy system. *The Scientific World J.*, 2014, vol. 2014, Article ID 146126, 7 pages (in Eng.).

37. Dzhumaliev A.S., Nikulin Yu.V., Filimonov Yu.A. Vliânie naprâženiâ smeŝeniâ na podložke na teksturu, magnitnye svojstva i morfologiû poverhnosti plenok nikelâ. *Geteromagnitnaâ mikroèlektronika*, 2012, issue 13, p. 25 (in Russ.).

38. Dzhumaliev A.S., Nikulin Yu.V., Filimonov Yu.A. Vliânie naprâženiâ smeŝeniâ na strukturu, morfologiû i magnitnye svojstva plenok nikelâ, polučennyh magnetronnym raspyleniem na postoânnom toke. *Nanoinženeriâ*, 2013, no. 2, p. 24 (in Russ.).

39. Nikulin Yu.V., Dzhumaliev A.S., Filimonov Yu.A. Formirovanie teksturirovannyh plenok ferromagnitnyh 3–d metallov s različnoj kristallografičeskoj orientaciej i mikrostrukturnym stroeniem metodom magnetronnogo raspyleniâ na postoânnom toke. *Nelinejnyj mir*, 2013, no. 2, p. 5 (in Russ.).

40. Shtansky D.V., Gloushankova N.A., Bashkova I.A. et al. Multifunctional Ti–(Ca,Zr)–(C,N,O,P) films for load-bearing implants. *Biomaterials*, 2006, vol. 27, no 19, pp. 3519–3531 (in Eng.).

41. Fateev V., Glukhov A., Nikitin S., Markelov V., Alekseeva O., Grigoriev S. New physical technologies for catalyst synthesis and anticorrosion protection. *Pro*- *ceeding of 5-th European PEFC&H*<sub>2</sub> *Forum 2015*, Lucerne, Switzerland, April 27–30 (in press) (in Eng.).

42. Fateev V., Kulygin V., Nikitin S., Porembskiy V., Ostrovskiy S., Glukhov A., Pushkarev. Plasma technologies for water electrolyzers. *Proceedings of 7-th Exergy, Energy and Environment Simposiun*, France. Valenciennes, April 27–30, 2015 (in press) (in Eng.).

43. Brault P., Rouald'es S., Caillard A., Thomann A.-L., Mathias J., Durand J., Coutanceau C., L'eger J.-M., Charles C., Boswell R. Solid polymer fuel cell synthesis by low pressure plasmas: a short review. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 2006, vol. 34, pp. 151–156 (in Eng.).

44. Bogatov V.A., Zaharov S.S., Kislyakov P.P., Krynin A.G., Hohlov Yu.A. Vliânie režimov magnetronnogo napyleniâ na optiko-fizičeskie svojstva mednyh nanopokrytij. *Nanomaterialy i nanotehnologii*, 2011, no. 4, pp. 45–53 (in Russ.).

45. Yaldagard M., Jahanshahi M., Seghatoleslami N. Carbonaceous nanostructured support materials for low temperature fuel cell electrocatalysts - A Review. *World J. of Nano Sci. and Eng.*, 2013, vol. 3, pp. 121–153 (in Eng.).

46. Huang H., Wang X. Recent progress on carbonbased support materials for electrocatalysts of direct methanol fuel cells. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, pp. 6266–6291 (in Eng.).

47. Brault P., Caillard A., Thomann A.-L. Polymer electrolyte Fuel Cell elec-trodes grown by vapor deposition techniques. *Chem. Vap. Deposition*, 2011, vol. 17, pp. 296–304 (in Eng.).

Международный издательский дом научной периодики "Спейс'

48. Wang X.X., Tan Z.H., Zeng M., Wang J.N. Carbon nanocages: A new support material for Pt catalyst with remarkably high durability. *Scientific Reports*, 2014, vol. 3, no 28, p. 1 (in Eng.).

49. Novoselov K.S. Technology: Rapid progress in producing grapheme. *Nature*, 2014, vol. 505, no. 7483, pp. 291 (in Eng.).

50. Bo X., Guo L. Simple synthesis of macroporous carbon–graphene composites and their use as a support for Pt electrocatalysts. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 90, pp. 283–290 (in Eng.).

51. Yang S.-Y., Chang K.-H., Lee Y.-F., Ma C.-C. M., Hu C.-C. Constructing a hierarchical graphene–carbon nanotube architecture for enhancing exposure of graphene and electrochemical activity of Pt nanoclusters. *Electrochemistry Commun.*, 2010, vol. 12, pp. 1206–1209 (in Eng.).

52. Lv R., Cui T., Jun M.-S., Zhang Q., Cao A., Su D.S., Zhang Z., Yoon S.-H., Miyawaki J., Mochida I., Kang F. Open-ended, N-doped carbon nanotube–graphene hybrid nanostructures as high-performance

catalyst support. Adv. Funct. Mater., 2011, vol. 21, pp. 999–1006 (in Eng.).

53. Shen Y.-L., Chen S.-Y., Song J.-M., Chen I.-G. Ultra-long Pt nanolawns supported on  $TiO_2$ -coated carbon fibers as 3D hybrid catalyst for methanol oxidation. *Nanoscale Research Lett.*, 2012, vol. 7, pp. 237 (in Eng.).

54. Wang X., Li X., Liu D., Song S., Zhang H. Green synthesis of Pt/CeO<sub>2</sub>/graphene hybrid nanomaterials with remarkably enhanced electroca-talytic properties. *Chem. Commun.*, 2012, vol. 48, pp. 2885–2887 (in Eng.).

55. Tabet-Aoul A., Mohamedi M. Interrelated functionalities of hierarchically CNT/CeO<sub>2</sub>/Pt nanostructured layers: synthesis, characterization, and electroactivity. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, vol. 14, pp. 4463–4474 (in Eng.).

56. Sun C.-L., Chen Li-C., Su M.-C. et al. Ultrafine platinum nanoparticles uniformly dispersed on arrayed  $CN_x$  nanotubes with high electrochemical activity. *Chem. Mater.*, 2005, vol. 17, no 14, pp. 3749–3753 (in Eng.).

57. Yoshii K., Tsuda T., Arimura T., Imanishi A., Torimoto T., Kuwabata S. Platinum nanoparticle immobilization onto carbon nanotubes using Pt-sputtered room-temperature ionic liquid. *RSC Advances*, 2012, vol. 2, pp. 8262–8264 (in Eng.).

58. Matolín V., Matolínová I., Václavů M. et al. Platinum-doped  $CeO_2$  thin film catalysts prepared by magnetron sputtering. *Langmuir*, 2010, vol. 26, no. 15, pp. 12824–12831 (in Eng.).

59. Kim H.-T., Lee J.-K., Kim J. Platinum-sputtered electrode based on blend of carbon nanotubes and carbon black for polymer electrolyte fuel cell. *J. of Power Sources*, 2008, vol. 180, pp. 191–194 (in Eng.).

60. Zhang C., Hu J., Nagatsu M., Shu X., Toyoda H., Fang S., Meng Y. Magnetron sputtering of platinum nanoparticles onto vertically aligned carbon nanofibers for electrocatalytic oxidation of methanol. *Electrochimica Acta*, 2011, vol. 56, pp. 6033–6040 (in Eng.).

61. Shang N., Papakonstantinou P., Wang P., Ravi S., Silva P. Platinum integrated graphene for methanol Fuel Cells. *J. Phys. Chem. C*, 2010, vol. 114, pp. 15837–15841 (in Eng.).

62. Jukk K., Kozlova J., Ritslaid P. et al. Magnetron sputtered PtNP/MWCNT composite electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *MA2013-02 224th ECS Meeting*, San Francisco, CA. 2013. Abstract No 2473 (in Eng.).

63. Pham K.-C., Chua D. H. C., McPhail D. S., Wee A.T.S. The direct growth of graphene-carbon nanotube hybrids as catalyst support for high-performance PEM

fuel cells. *ECS Electrochemistry Letters*, 2014, vol. 3, no 6, pp. F37 *Langmuir* F40 (in Eng.).

64. Khan A., Nath B. K., Chutia J. Nanopillar structured platinum with enhanced catalytic utilization for electrochemical reactions in PEMFC. *Electrochimica Acta*, 2014, vol. 146, pp. 171–177 (in Eng.).

65. Brault P., Josserand Ch., Bauchire J.-M., Caillard A., Charles Ch., Boswell R.W. Anomalous diffusion mediated by atom deposition into a porous substrate. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, vol. 102, p. 045901 (in Eng.).

66. Brault P. Plasma deposition of catalytic thin films: Experiments, applications, molecular modeling. *Surface & Coatings Technology*, 2011, vol. 205, pp. S15–S23 (in Eng.).

67. Ayesh A.I., Mahmoud S.T., Qamhieh N., Karam Z.A. Fabrication and characterization of percolating nanocluster devices. *J. Nanomed. Nanotechol.*, 2012, vol. 3, p. 1 (in Eng.).

68. Muratore C., Reed A.N., Bultman J.E., Ganguli S., Cola B.A., Voevodin A.A. Nanoparticle decoration of carbon nanotubes by sputtering. *Carbon*, 2013, vol. 57, pp. 274 *Langmuir* 281 (in Eng.).

69. Xie L., Brault P., Coutanceau C., Bauchire J.-M., Caillard A., Baranton S., Berndt J., Neytsda E.C. Efficient amorphous platinum catalyst cluster growth on porouscarbon: A combined molecular dynamics and experimental study GREMI. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, vol. 162, pp. 21–26 (in Eng.).

70. Xie L., Brault P., Bauchire J.-M., Thomann A.-L., Bedra L. Molecular dynamics simulations of clusters and thin film growth in the context of plasma sputtering deposition. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2014, vol. 47, p. 224004 (in Eng.).

71. Gras-Marti A., Valles-Abarca J.A. Slowing down and thermalization of sputtered particle fluxes: Energy distributions. *J. of Applied Physics*, 1983, vol. 54, pp. 1071–1075 (in Eng.).

72. Meyer K., Schuller I.K., Falco C.M. Thermalization of sputtered atoms. *J. of Applied Physics*, 1981, vol. 52, pp. 5803–5805 (in Eng.).

73. Dameron A.A., Olson T.S., Christensen S.T. et al. Pt–Ru alloyed Fuel Cell catalysts sputtered from a single alloyed target. *ACS Catal.*, 2011, vol. 1, no. 10, pp. 1307–1315 (in Eng.).

74. Veith G.M., Lupini A.R., Pennycook S.J., Ownby G.W., Dudney N.J. Nanoparticles of gold on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produced by dc magnetron sputtering. *Journal of Catalysis*, 2005, vol. 231, pp. 151–158 (in Eng.).

75. Veith G.M., Lupini A.R., Pennycook S.J., Villa A., Prati L., Dudney N.J. Magnetron sputtering of gold

Международный издательский дом научной периодики "Спейс'

🕸 ISJAEE

nanoparticles onto WO<sub>3</sub> and activated carbon. Catalysis Today, 2007, vol. 122, pp. 248–253 (in Eng.).

76. Yamamoto H., Hirakawa K., Abe T. Surface modification of carbon nanofibers with platinum nanoparticles using a "polygonal barrel-sputtering" system. Materials Letters, 2008, vol. 62, pp. 2118-2121 (in Eng.).

77. Akamaru S., Inoue M., Abe T. Surface modification of NaCl particles with metal films using the polygonal barrel-sputtering method. Materials Sci.Applic., 2013, vol. 4, pp. 29-34 (in Eng.).

78. Hiromi C., Inoue M., Taguchi A., Abe T. Optimum Pt and Ru atomic composition of carbon-supported Pt-Ru alloy electrocatalyst for methanol oxidation studied by the polygonal barrel-sputtering method. Electrochimica Acta, 2011, vol. 56, pp. 8438-8445 (in Eng.).

79. Cavarroc M., Ennadjaoui A., Mougenot M., Brault P., Escalier R., Tessier Y., Durand J., Roualdès S., Sauvage T., Coutanceau C. Performance of plasma sputtered Fuel Cell electrodes with ultra-low Pt loadings. Electrochemistry Communications, 2009, vol. 11, no 4, pp. 858-861 (in Eng.).

80. Mougenot M., Andreazza P., Andreazza-Vignolle C., Escalier R., Sauvage Th., Lyon O., Brault P. Cluster organization in co-sputtered carbon-platinum films as revealed by grazing incidence X-ray scattering. J. of Nanoparticle Research, 2012, vol. 14, p. 672 (in Eng.).

81. Umeda M., Nagai K., Shibamine M., Inoue M. Methanol oxidation enhanced by the presence of  $O_2$  at novel Pt-C co-sputtered electrode. Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, vol. 12, pp. 7041-7049 (in Eng.).

82. Umeda M., Matsumoto Y., Inoue M., Shironita S. O2-enhanced methanol oxidation reaction at novel Pt-Ru-C co-sputtered electrodes. Electrochimica Acta, 2013, vol. 101, pp. 142–150 (in Eng.).

83. Shironita S., Ueda M., Matsumoto Y, Umeda M. Novel O<sub>2</sub>-enhanced methanol oxidation performance at Pt-Ru-C sputtered anode in direct methanol fuel cell. J. of Power Sources, 2013, vol. 243, pp. 635-640 (in Eng.).

84. Corpuz A.R., Olson T.S., Joghee P. et al. Effect of a nitrogen-doped PtRu/carbon anode catalyst on the durability of a direct methanol fuel cell. Journal of Power Sources, 2012, vol. 217, pp. 142-151 (in Eng.).

85. Hirakawa K., Inoue M., Abe T. Methanol oxidation on carbon-supported Pt-Ru and TiO<sub>2</sub> (Pt-Ru/TiO<sub>2</sub>/C) electrocatalyst prepared using polygonal barrel-sputtering method. Electrochimica Acta, 2010, vol. 55, pp. 5874–5880 (in Eng.).

86. Mougenot M., Caillard A., Brault P., Baranton S., Coutanceau C. High Performance plasma sputtered PdPt fuel cell electrodes with ultra low loading. Int. J. of Hydrogen Energy, 2011, vol. 36, pp. 8429-8434 (in Eng.).

87. Ren Z., Xiao L., Wang G., Lu J., Zhuang L. Intermetallic Pt<sub>2</sub>Si: magnetron-sputtering preparation and electrocatalysis toward ethanol oxidation. Journal of *Energy Chemistry*, 2014, vol. 23, pp. 265–268 (in Eng.).

88. Gasda M. D., Teki R., Lu T.-M., Koratkar N., Eisman G. A., Gall D. Sputter-deposited Pt PEM Fuel Cell electrodes: particles vs layers. J. of The Electrochemical Society, 2009, vol. 156, no. 5, pp. B614-B619 (in Eng.).

89. Caillard A., Cuynet S., Lecas T. et al. Gas aggregation source based on pulsed plasma sputtering for the synthesis of PtX catalytic nanoclusters. ESCAMPIG XXII, Greifswald, Germany, July 15–19, 2014 (in Eng.).

90. Cuynet S, Caillard A, Lecas T, Bigarr'e J, Buvat P, Braul P. Deposition of Pt inside fuel cell electrodes using high power impulse magnetron sputtering. J. Phys. D: Appl. Phys., 2014, vol. 47, p. 272001 (5pp) (in Eng.).

91. Fateev V.N., Guseva M.I., Pahomov V.P., Kulikova L.N., Vladimirov B.G., Chekushkin Yu.N., Gordeeva G.V. Sintez anodnyh èlektrokatalitičeskih pokrytij metodom implantacii atomov otdači. *Èlektrohimiâ*, 1990, vol. 26, pp. 74-76 (in Eng.).

92. Kratzig A., Zachäus C., Brunken S. et al. RuS<sub>2</sub> thin films as oxygen-evolving electrocatalyst: Highly oriented growth on single-crystal FeS<sub>2</sub> substrate and their properties compared to polycrystalline layers. Phys. Status Solidi A, 2014, vol. 211, no. 9, pp. 2020-2029 (in Eng.).

93. Kim J.Y., Oh T.-K., Shin Y., Bonnett J., Weil K.S. et al. A novel non-platinum group electrocatalyst for PEM fuel cell application. Int. J. Hydrogen Energy, 2011, vol. 36, no. 7, pp. 4557–4564 (in Eng.).

Транслитерация по ISO 9:1995

Международный издательский дом научной периодики "Спейс'

TATA

2015

🕸 ISJAEI