

УДК 621.532.1:546.11

Водородаккумулирующие материалы в электрохимических системах

О. А. Петрий, Э. Е. Левин

ОЛЕГ АЛЕКСАНДРОВИЧ ПЕТРИЙ — доктор химических наук, заведующий кафедрой электрохимии Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: структура заряженных межфазных границ, электрохимическая кинетика, электрокатализ и новые электродные материалы.

ЭДУАРД ЕВГЕНЬЕВИЧ ЛЕВИН — младший научный сотрудник кафедры электрохимии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: электрохимия гидридообразующих соединений. E-mail levin@elch.chem.msu.ru

119992 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, тел. (495)939-55-01, тел. (495)939-1321, факс (495)932-88-46, E-mail petrii@elch.chem.msu.ru

Электрохимические устройства, использующие водород в качестве активного материала для получения электрической энергии, начали разрабатываться еще на заре электрохимии, поскольку эксперимент Грове [1] в 1839 году можно рассматривать как реализацию прообраза современных водород-кислородных топливных элементов. В настоящее время в качестве основных выделяют три типа электрохимических систем: топливные элементы с подводом водорода и кислорода (воздуха) соответственно к аноду и катоду; системы, использующие газообразный водород на аноде и твердофазный катод, применяемый в традиционных аккумуляторах, такие системы можно называть полугазовыми аккумуляторами или полутопливными элементами и перезаряжаемые системы, накапливающие водород при заряде.

Наиболее известной системой второго типа является никель-водородный аккумулятор, который был разработан в 1964 году в нашей стране во Всесоюзном научно-исследовательском проектно-конструкторском и технологическом аккумуляторном институте [2]. Водородный электрод в этом аккумуляторе изготавливался из тонкой пористой металлокерамической никелевой матрицы, на которую наносились микроколичества платины цементацией из раствора платинохлористоводородной кислоты. В качестве положительного электрода использовался оксидно-никелевый электрод.

Системы третьего типа также начали активно разрабатываться в 60-ых годах прошлого столетия, когда была обнаружена способность ряда интерметаллических соединений (ИМС) обратимо поглощать при умеренных давлениях и температурах значительные объемы газообразного водорода, до 1,5—7% (масс.). Первая аккумуляторная батарея с использованием LaNi_5 в качестве основы металлгидридного электрода и оксидно-никелевого электрода была запатентована в 1975 г. Коммерческая эра никель-металлогидридных (NiMH) источников тока началась в 90-х годах прошлого века, и с того момента объем выпуска этих источников тока резко возрастает. По данным [3] с 1995 по 2003 г. выпуск NiMH аккумуляторов в мире вырос с 310 до 1950 млн штук в год, тогда как выпуск традиционных Ni-Cd аккумуляторов — всего с 1590 до 2010 млн штук.

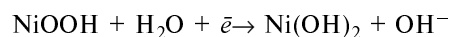
Конкурентоспособность и перспективность никельметаллогидридных аккумуляторов обусловлена,

прежде всего, высокой плотностью запасаемой энергии, экологической безопасностью и простотой замены никель-кадмиевых батарей на никель-металлогидридные из-за близости их основных характеристик. В настоящее время эти аккумуляторы находят широкое применение в сотовых телефонах, портативных компьютерах, видео- и фототехнике, медицинском оборудовании, системах освещения, охранной и пожарной сигнализации, т.е. в устройствах, рынок которых непрерывно расширяется. Большой интерес к этим системам проявляет и автомобильная промышленность.

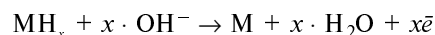
Наряду с быстро растущим производством NiMH аккумуляторов достаточно высокими темпами ведутся исследования по их совершенствованию, при этом используются новые материалы, сорбирующие водород. Это затрудняет попытки обобщения достижений, обзоры и монографии [4—6] довольно быстро устаревают. В данном кратком обзоре будут обсуждены некоторые актуальные проблемы в области изучения и использования гидридообразующих материалов. Подчеркнем, что термин «гидридообразующий», который часто используется в литературе, является условным, так как вопрос об истинном состоянии водорода в материалах все еще остается открытым. Основное внимание будет уделено последним работам, не попавшим в цитированные выше обзоры и монографию, и работам, которые не были должным образом учтены.

Принцип функционирования NiMH системы и требования к гидридообразующим материалам

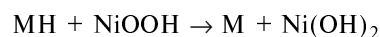
При разряде положительного электрода NiMH системы происходит восстановление гидроксида никеля(III) до гидроксида никеля(II), а при его заряде от внешнего источника тока — обратный процесс:



На отрицательном электроде при разряде протекает ионизация накопленного в гидриде водорода, а при заряде — процесс образования гидрида:



Таким образом, суммарная схема работы может быть представлена в виде:



ЭДС такого источника тока составляет около 1,3 В (номинально ~1,2 В).

Гидридообразующий материал должен обладать следующим комплексом свойств: высокой сорбционной емкостью по водороду; быстрой исходной активацией гидридного электрода; низкой скоростью саморазряда; устойчивостью к коррозии и механической стабильностью. Водородаккумулирующий материал должен работать в возможно более широком интервале рабочих температур и иметь соответствующее условиям эксплуатации равновесное давление гидридообразования; выдерживать большое число циклов заряда-разряда, заряжаться и разряжаться при высоких плотностях тока; быть устойчивым к переразряду и перезаряду. Немаловажными факторами являются низкая цена и безопасность для окружающей среды. Несомненно, важна также безопасность поведения материала и системы в целом в некоторых экстремальных условиях, например, при коротком замыкании.

Примеры водородаккумулирующих материалов

В настоящее время описано огромное число материалов, сорбирующих водород. Известно, что в принципе сорбируют водород 48 металлов. Очень высокой гравиметрической емкостью обладает, например, магний — 2200 мА · ч/г при массовой плотности водорода 7,6% (масс.). Однако высокая температура десорбции водорода, низкое давление диссоциации гидрида и чрезвычайно низкая скорость десорбции не позволяют использовать потенциал данной системы в электрохимических устройствах. Указанным выше требованиям удовлетворяют, главным образом, сплавы на основе Ti, Zr или редкоземельных элементов, а неизменным компонентом таких сплавов, как правило, является никель. Среди испытанных сплавов состава AB₅, AB₂, AB, A₂B, AB₃, A₂B₇, A₂B₁₇, AB₂C₉, наилучшие результаты были получены для сплавов AB₅, AB₂, AB, AB₂+AB. Символы A, B и C включают несколько элементов, причем учитывается кристаллохимическая позиция, в которой происходит замещение. Нашедшие практическое применение материалы являются многокомпонентными мультифазными и/либо композитными системами. Поиск материалов носит в основном эмпирический характер. Рекордным по числу компонентов является сплав, содержащий девять элементов: V, Ti, Zr, Ni, Cr, Co, Mn, Al, Sn (емкость по водороду в электрических единицах 440 мА · ч/г). Особый интерес вызывают аморфные, пленочные и нанокристаллические материалы [7]. В некоторых системах аморфные материалы имеют более низкую емкость, но более высокие динамические характеристики при разряде и заряде.

Рекордными теоретическими водородными емкостями обладают Mg₂Ni — 999 мА · ч/г и ZrV₂ — 763 мА · ч/г, однако на практике такие характеристики в электрохимических устройствах достигнуты не были. Более того, использование системы Mg-Ni наталкивается на серьезные трудности в связи с коррозионной неустойчивостью магния и, соответственно, высоким саморазрядом. Однако высокие разрядные характеристики и относительная дешевизна материала привлекают внимание к магнийсодержащим материалам [8—10], а введением добавок, например Ti или Sc, можно достичь удовлетворительных значений емкости и даже циклируемости [11]. Интерметаллид LaNi₅ имеет

сравнительно скромную величину теоретической емкости — 375 мА · ч/г, но именно материалы на основе этого интерметаллида с частичным замещением La и Ni на другие элементы получили наибольшее практическое применение. В коммерческих электродах вместо чистых редкоземельных элементов применяют более дешевую их смесь — мишметалл (обычно обозначаемый символами Mm или Ml в зависимости от того, преобладает ли в смеси церий или лантан, соответственно). Средний состав одного из наиболее распространенных коммерческих сплавов отвечает формуле MmNi_{3,55-3,6}Co_{0,7-0,75}Mn_{0,3-0,4}Al_{0,3-0,4} и его стандартная разрядная емкость — 260—270 мА · ч/г. ИМС типа AB₂ также нашли применение (наиболее известный сплав этого типа получил название Ovonic по начальным буквам имени предложившего его Ovshinsky [12]). Исследование свойств этой системы с такими компонентами как Zr, Ti, Mn, V, Ni, Cr проводится и в настоящее время очень активно [13—20]. Сплав V₄Nb_{0,047}Ta_{0,047}TiNi_{0,56}Co_{0,14} относится к наиболее удачным сплавам данного типа.

При разряде насыщенного водородом электрода при пропускании постоянного тока получают зависимости потенциала от количества пропущенного электричества, на которых наблюдаются плато, отвечающие фазовым переходам. Из длины плато можно определить количество водорода, запасенного в гидриде, а из величины потенциала — эффективное давление гидридообразования. Если сплав имеет мультифазный состав, то можно наблюдать два (или более) разрядно-зарядных плато [21]. Несмотря на то, что для некоторых соединений типа AB₃ и A₂B₇ по данным газофазных экспериментов наблюдаются два плато на изотермах абсорбции [22, 23], в электрохимических экспериментах аналогичных фактов зафиксировано не было. По всей видимости, это связано с технологией изготовления металлгидридных электродов. Следует отметить, что подобные кривые получаются также при интеркаляции щелочных металлов в различные материалы [24]. Таким образом, изучение закономерностей заряда-разряда гидридообразующих материалов имеет общее значение для различных типов источников тока.

В последние годы стали использовать углеродные наноструктуры как гидридообразующие материалы. Среди углеродных материалов были испытаны фуллерены [25, 26] и углеродные одно- и многостенные нанотрубки [27—29], а также активированные угли [30], сажевые [31] электроды и др. Полученные результаты пока не позволяют сделать однозначные выводы о перспективности углеродных материалов, прежде всего, из-за расхождения в данных. В качестве возможной причины расхождения называют наличие примесей металлического характера в углеродных наноматериалах, которые могут катализировать процессы сорбции водорода. Кроме того, известно, что углеродные поверхности содержат различные редокс-группы, которые претерпевают превращения при зарядно-разрядных циклах, а число и природа этих центров зависят от предыстории материала. Определенные перспективы открывает совместное использование ИМС, например, Mg-Ni систем и углеродных нанотрубок [32].

Попытки предсказания сорбционной способности сплавов и оптимизации новых эффективных водоро-

даккумуляционных систем основаны на учете термодинамических, структурных и электронных факторов, а также выявлении корреляций состав-свойства. В [33] была использована теория Бревера—Энгеля, согласно которой электрохимическая сорбция водорода должна наблюдаться в сплавах переходных металлов, имеющих вакантные *d*-орбитали (гипо-*d*-электронные металлы — редкоземельные элементы, Ti, Zr, Y, Sc, Hf, Mo, W), с переходными металлами с внутренними спаренными *d*-электронами (гипер-*d*-электронные металлы — Ni, Fe, Co). На поверхности таких материалов могут возникать гипо-гипер-*d*-электронные комбинации металлов с высокими электрокаталитическими свойствами. С этой точки зрения пытались объяснить свойства переходных металлов и сплавов в процессе катодного выделения водорода в [34].

В последние годы все больший интерес вызывают квантово-химические расчеты сорбции водорода различными материалами [35—37]. Вместе с тем, надо иметь в виду необходимость сочетания в материале не только высокой водородной емкости сплава и его электрокаталитических свойств, но и многих других существенных характеристик, указанных выше.

В качестве электролитов в NiMH аккумуляторах применяют концентрированные водные растворы KOH и NaOH с различными добавками. Так, для работы в области низких температур в электролит добавляют LiOH. Предлагалось использовать кристаллогидрат $(\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а также такие твердые электролиты, как полимерные гели, $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и т.п. [38, 39]. Вместо оксидно-никелевого в качестве положительного электрода эффективен диоксидомарганцевый электрод [38]. Известны системы с металлгидридным электродом и диоксидсвинцовым катодом и серной кислотой в качестве электролита. Предприняты попытки использования в качестве электролита фосфорной кислоты, допированной силикагелем [40].

Методы изготовления водородаккумулялирующих материалов и электродов на их основе

Электрохимические свойства водородаккумулялирующих электродов во многом определяются технологией их изготовления, поэтому данной проблеме уделяется очень большое внимание. Классические методы основаны на сплавлении смеси компонентов с последующей длительной выдержкой сплава в вакууме при высокой температуре для его гомогенизации. Иногда хорошие результаты дают приемы порошковой металлургии, особенно при сильном различии температур плавления компонентов.

Сравнительно часто начали использовать метод механического сплавления в шаровых мельницах. Преимуществом этого метода является возможность получения высокодисперсных порошков с высокой активностью. Этот способ также может быть применен для получения композиций, в которых температуры плавления компонентов сильно различаются [41]. Операцию достаточно часто проводят с введением различных добавок, например, углерода или графита [42]. Также возможно нанесение металлического (Cu, Ni, Co, Fe, Zn, Cd) покрытия [5].

Метод газового распыления (gas atomizing method) [43] позволяет получать материалы с более высокой циклической стабильностью. Кроме того, удается при-

готовить для некоторых ИМС частицы (размером <20 мкм), которые далее не подвергаются дроблению при работе. Методом вакуумного напыления композитных материалов на проводящие основы получают электроды с достаточно хорошими характеристиками [44].

В некоторых работах применяют метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (известный под названием процесса Мержанова) [45]. В [46] был использован метод восстановления смеси оксидов и солей гидридом лития.

Очень важно разработать подходящие приемы активации и модификации поверхности сплавов (обработка щелочью, плавиковой кислотой, гидразином, боргидридами, поляризацией, микроинкапсулирование и др.). Применение таких методов, как сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), рамановская спектроскопия и др. позволяет наблюдать сегрегационные явления в поверхностном слое [47]. Микроинкапсулирование бестоковым осаждением меди дает защиту от коррозии и улучшает некоторые свойства электродов [48]. Условия активации сплавов очень важны, особенно для AB_2 материалов, которые легко покрываются устойчивыми оксидными пленками титана и/или циркония. Были предложены некоторые схемы активации этих сплавов в щелочном растворе при кипячении [49]. Показана роль фторирования и смешения сплавов типов AB_2 и AB_5 на их поведение [50], а также влияние добавок Mn для улучшения AB_2 сплавов [51]. Стоит отметить, что способы активации, основанные на каком-либо способе травления поверхности, значительно меняют химический состав поверхностного слоя за счет различных скоростей растворения компонентов.

Для активации AB_2 сплавов также была предложена импульсная потенциостатическая и гальваностатическая техника [52].

Технологии изготовления металлгидридных электродов направлены на предотвращение потерь активной массы из-за растрескивания материалов при насыщении водородом, на обеспечение высокой проводимости и полное использование материала в процессе заряда-разряда. Особое значение имеет связка, которая позволяет создать формосохраняющий электрод. Применяют как полимерные, так и металлические связки и их комбинации, кроме того, добавляют гидрофиллизаторы. Часто используют медный порошок из-за его высокой проводимости и хороших механических свойств. Связка не только позволяет оформить электрод, но и, возможно, участвует в некоторой степени в разрядно-зарядных процессах [53]. Важную роль играет также носитель для водородаккумулялирующих материалов, успешно применяют для этой цели никелевые пены [54]. Отмечалось, что при быстром закаливании удастся увеличить для некоторых сплавов число зарядно-разрядных циклов [55].

Имеются сведения о влиянии магнитной обработки на электрохимические свойства сплава $\text{La}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{Ni}_{2,0}\text{Co}_{3,0}$ [56].

Другие системы с водородаккумулялирующими электродами

Определенный интерес вызывают и другие системы с водородаккумулялирующими электродами, родственные описанным выше. Еще в 1980 г. была предло-

жена комбинация металлгидридного и воздушного электродов [57]. В [58] использовали металлгидридный анод и бифункциональный воздушный катод с перовскитным катализатором $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$. Если подавать на анод газообразный водород, то можно получить разновидность топливного элемента с металлгидридным анодом. Для разработки таких систем важно изучить закономерности ионизации молекулярного водорода на металлгидридных материалах.

Сравнительно давно было предложено использовать водородсодержащие соединения — гидразин, гипофосфиты, боргидриды, щелочные растворы которых вполне устойчивы, для насыщения металлических электродов водородом и его последующего окисления с генерацией тока [59]. В последнее время такие системы вновь привлекли внимание [60—63]. Они позволяют создать источники тока с более высокими эдс. Так, эдс системы, основанной на боргидриде, составляет 1,64 В. Были предложены устройства с боргидридом натрия в качестве топлива и перекисью водорода в качестве окислителя [64].

Некоторые проблемы электрохимии водородаккумулирующих материалов

Нет сомнений в том, что водород в будущем станет одним из основных источников энергии и что использование водородаккумулирующих материалов в водородной энергетике весьма перспективно и отвечает, прежде всего, требованиям безопасности. Пока, однако, достигнутые характеристики металлгидридных батарей, особенно при использовании материалов с небольшой емкостью до 1,3%(масс.) водорода, еще слишком низки для будущих приложений. Поиск материалов, обеспечивающих более высокие разрядные емкости, представляет одну из актуальных проблем. В частности, очень активно пытаются использовать композиты, содержащие Mg [65—67]. Продолжаются попытки модифицировать ИМС добавками платиновых металлов [68], что улучшает многие свойства сплавов, хотя и чревато их удорожанием. Снижение саморазряда также находится в центре внимания [69]. Тонкие фазовые превращения, происходящие в ходе заряда и разряда, еще требуют детализации [70].

Можно сформулировать и ряд других актуальных проблем рассматриваемого раздела электрохимического материаловедения. Так, большая группа проблем связана с установлением зависимости сорбции водорода от природы компонентов сплавов. Предстоит выяснение роли структурных и размерных факторов в этом явлении, а также роли нестехиометрии ИМС и фазовой сегрегации.

Не менее серьезными остаются проблемы транспорта водорода в ИМС, в частности, очень интересного явления диффузии [71—74], когда возникающие при насыщении водородом напряжения вызывают движение атомов водорода против градиента их концентрации (нефииковская диффузия). Решение этих вопросов требует выбора подходящих модельных систем, что представляет собой очень сложную задачу с использованием монокристаллических образцов. Повидимому, ряд вопросов можно выяснить на примере палладия и некоторых его сплавов [75]. Однако эти системы далеко не исчерпывают всего многообразия явлений диффузии в гидридах. Для изучения диффу-

зии водорода применяются как электрохимические, так и различные физические методы [76, 77].

Много вопросов возникает в связи с кинетикой выделения и ионизации молекулярного водорода на водородаккумулирующих материалах. Пока еще сравнительно мало систематических исследований коррозионного поведения этих материалов [78, 79], которое может регулироваться различными добавками, как в раствор электролита [80], так и в материал электрода [81]. Актуально расширение температурного интервала работы водородаккумулирующих электродов, особенно в сторону более низких температур [82, 83].

Первая публикация, посвященная моделированию водородаккумулирующих электродов, как систем с дважды распределенными параметрами, появилась в нашей стране [84]. В дальнейшем было опубликовано несколько работ в данном направлении разными группами исследователей. Это направление по-прежнему актуально, моделирование водородаккумулирующих систем в различных условиях функционирования очень важно для оптимизации устройств и материалов [85—91].

Появляются публикации, посвященные оптимизации конструкции металлгидридных батарей [92]. Разнообразие электрокаталитических свойств позволяет использовать эти системы в некоторых других устройствах, в частности, реакторах для электрокаталитического гидрирования различных соединений и для сенсорных приложений.

Увеличение масштабов производства металлгидридных батарей уже привело к необходимости разработки способов утилизации отработанных NiMH батарей [93].

ЛИТЕРАТУРА

1. Grove W.R. Philos. Mag., 1839, v. 14, p. 127.
2. Авт. свид. СССР № 194155, заявл. 25.05.1964, опубл. 22.07.1968, Бюл. № 23.
3. Lipp L., An W. J. Electrochem. Soc., 2005, v. 152, № 12, p. K1—K22.
4. Петрий О.А., Васина С.Я., Коробов И.И. Успехи химии. 1996, т. 65, вып. 3, с. 195.
5. Kleperis J., Wojcik G., Czerwinski A. e. a. J. Solid State Electrochem., 2001, v. 5, № 4, p. 229.
6. Казаринов И.А., Семькин А.В. Электродные материалы на основе гидридов металлов и сплавов. Саратов: изд-во Саратов. ун-та, 2005.
7. Rongeat C., Roue L. J. Electrochem. Soc., 2005, v. 152, № 7, p. A1354.
8. Kadir K., Sakai T., Uehara I. J. Alloys Comp., 1997, v. 257, p. 115; 1999, v. 287, p. 264.
9. Kohno T., Yoshida H., Kawashima F., Inaba T., Sakai I., Yamamoto M., Kanda M. Ibid., 2000, v. 311, p. L5.
10. Pan H., Liu Y., Gao M., Zhu Y., Lei Y., Wang Q. J. Electrochem. Soc., 2004, v. 151, № 3, p. A374.
11. Vermeulen P., Niessen R.A.H., Notten P.H.L. Electrochem. Comm., 2006, v. 8, № 1, p. 27.
12. Dhar S.K., Ovshinsky S.R., Gifford P.R., Corrigan D.A., Fetchenko M.A., Venkatesan S. J. Power Sources, 1997, v. 65, p. 1.
13. Liaw B.Y., Yang X.-G. Electrochim. acta, 2001, v. 47, № 6, p. 875.
14. Lee S.-M., Park J.-G., Han S.-C., Lee P.S., Lee J.-Y. J. Electrochem. Soc., 2002, v. 149, № 10, p. A1278.
15. Skowronski J.M., Sierczynska A., Kopczyk M. J. Solid State Electrochem., 2002, v. 7, № 1, p. 11.
16. Lupu D., Biris A.R., Biris A.S., Indrea E., Misan I., Zuttel A., Schlappach L. J. Alloys Comp., 2003, v. 350, p. 319.
17. Majchrzycki M., Jurczyk M. J. Power Sources, 2001, v. 93, p. 77.
18. Kim D.-M., Jang K.-J., Lee J.-Y. J. Alloys Comp., 1999, v. 293—295, p. 583.

19. Zotov T.A., Verbetsky V.N., Safonova T.Ya., Petrii O.A. J. Solid State Electrochem., 2003, v. 7, № 9, p. 645.
20. Zhang H., Lei Y. Electrochim. acta, 2004, v. 49, № 15, p. 2503.
21. Xu Y.H., Chen Ch.P., Wang X.L., Wang Q.D. J. Power Sources, 2002, v. 112, p. 105.
22. Van Essen R.H., Buschow K.H.J. J. Less-Common Met., 1980, v. 70, p. 189.
23. Chen J., Takeshita H.T., Tanaka H., Kuriyama N., Sakai T., Uehara I., Haruta M. J. Alloys Comp., 2002, v. 302, p. 304.
24. Tsrilina G.A., Levi M.D., Petrii O.A., Aurbach D. Electrochim. acta, 2001, v. 46, p. 4141.
25. Noru R., Matsumoto O. J. Electrochem. Soc., 1996, v. 143, p. 1919.
26. Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П. Успехи химии, 1997, т. 67, с. 353.
27. Qin X., Gao X.P., Liu H. e. a. Electrochem. Solid State Lett., 2000, v. 3, № 12, p. 532.
28. Zuttel A., Sudan P., Mauron Ph. e. a. J. Alloys Comp., 2002, v. 27, № 2, p. 203.
29. Rajalakshmi N., Dhathathreyan K.S., Govindaraj A., Satishkumar B.C. Electrochim. acta, 2000, v. 45, № 27, p. 4511.
30. Frackowiak E., Beguin F. Carbon, 2002, v. 40, p. 1775.
31. Miranda-Hernandez M., Ayala J.A., Rincon M.E. J. Solid State Electrochem., 2003, v. 7, № 5, p. 264.
32. Gaj X.P., Wang F.X., Liu Y., Pan G.L., Li S., Qu J.Q., Wu F., Yuan H.T., Song D.Y. J. Electrochem. Soc., 2002, v. 149, № 12, p. A1616.
33. Jaksic M. Electrochim. acta, 1984, v. 29, p. 1539; Int. J. Hydrogen Energy, 2001, v. 26, № 6, p. 559.
34. Ezaki H., Morinaga M., Watanabe S. Electrochim. acta, 1993, v. 38, № 4, p. 557.
35. Yukawa H., Nakatsuka K., Morinaga M. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2000, v. 62, p. 75.
36. Morinaga M., Yukawa H., Nakatsuka K., Takagi M. J. Alloys Comp., 2002, v. 330—332, p. 20.
37. Varin R.A., Czujko T. Scripta Mater., 2002, v. 46, p. 531.
38. Iwakura C., Nohara S., Furukawa N., Inoue H. Solid State Ionics., 2002, v. 148, p. 487.
39. Yang C.-C., Liu S.-J. J. Appl. Electrochem., 2003, v. 33, № 9, p. 777.
40. Iwakura C., Kumagoe K., Yoshiki K., Nohara S., Furukawa N., Inoue H., Minami T., Tatsumisago M. Electrochim. acta, 2003, v. 48, № 11, p. 1499.
41. Григорьева Т.Ф., Баранова А.П., Ляхов Н.З. Успехи химии, 2001, т. 70, вып. 1, с. 52.
42. Berlois L.E.A., Comisso N., Mengoli G. J. Electroanal. Chem., 2006, v. 586, № 1, p. 105.
43. Anderson M.L., Anderson I.E. J. Alloys Comp., 2000, v. 313, p. 47.
44. Shumin H., Zhong Z., Yuan L., Tianfu J., Xiaofie W. Electrochim. acta, 2005, v. 50, № 28, p. 5491.
45. Li L., Akiyama T., Yagi J.-I. J. Mater. Synt. Proces., 2000, v. 8, p. 7.
46. Соколов В.В., Осадчая Л.И., Сафонова Т.Я., Петрий О.А. Электрохимия, 2002, т. 38, вып. 11, с. 1399.
47. Nan J., Yang Y., Liu Z. J. Alloys Comp. 2001, v.316, p.131; Electrochim. acta, 2001, v. 46, № 12, p. 1767.
48. Ambrosio R.C., Ticianelli E.A. J. Electroanal. Chem., 2005, v. 574, № 2, p. 251.
49. Iwakura C., Choi W.-K., Zhang S.G., Inoue H. Electrochim. acta, 1999, v. 44, № 10, p. 1677.
50. Higuchi E., Toyoda E., Li Z.P., Suda S., Inoue H., Nohara S., Iwakura C. Ibid., 2001, v. 46, № 8, p. 1191.
51. Tsukapara M., Kamiya T., Takahashi K., Kawabata A., Sakurai S., Shi J., Takeshita H.T., Kuriyama N., Sakai T. J. Electrochem. Soc., 2000, v. 147, № 8, p. 2941.
52. Wu M.-S., Wang Y.-Y., Wan C.-C. Ibid., 2000, v. 147, № 11, p. 4065.
53. Hariprakash B., Martha S.K., Shukla A.K. J. Appl. Electrochem., 2003, v.33, № 6, p. 497.
54. Chang J.-K., Simon Shong D.-N., Tsai W.T. J. Solid State Electrochem., 2003, v. 7, № 8, p. 485.
55. Zhang Y.-H., Chen M.-Y., Wang X.-L., Wang G.-Q., Dong X.-P., Qi Y. Electrochim. acta, 2004, v. 49, № 7, p. 1161.
56. Pan H., Ma J., Zhu Y., Li S., Chen Ch., Wang Q. J. Alloys Comp., 2001, v. 327, p. 136.
57. Folonari C., Lemmi G., Manfredi F., Rolle A. J. Less-Common Met., 1980, v. 74, p. 371.
58. Chartouni D., Kuriyama N., Kiyobayashi T., Chen J. Intern. J. Hydrogen Energy, 2002, v. 27, p. 945; J. Alloys Comp., 2002, v. 330—332, p. 766.
59. Фильмутих В. Топливные элементы. М.: Мир, 1968, 420 с.
60. Nakano H., Wakao S., Yoshinaga H. J. Alloys Comp., 1999, v. 293—295, p. 698.
61. Marshall J.H. J. Electrochem. Soc., 1983, v. 140, p. 369.
62. Lee S.M., Kim J.H., Lee H.H., Lee P.S., Lee J.Y. Ibid., 2002, v. 149, p. A603.
63. Li Z.P., Liu B.H., Arai K., Suda S. J. Ibid., 2003, v. 150, p. A868.
64. Wang L., Ma Ch., Mao X., Sheng J., Bai F., Tang F. Electrochem. Comm., 2005, v. 7, p. 1477.
65. Liao B., Lei Y.Q., Chen L.X., Lu G.L., Pan H.G., Wang Q.D. Electrochim. acta, 2004, v. 50, № 4, p. 1057.
66. Wang Y., Gao X.P., Lu Z.W., Hu W.K., Zhou Z., Qu J.Q., Shen P.W. Ibid., 2005, v. 50, № 11, p. 2187.
67. Zhang X.B., Sun D.Z., Yin W.Y., Chai Y.J., Zhao M.S. Ibid., 2005, v. 50, № 16—17, p. 3407.
68. Ambrosio R.C., Ticianelli E.A. J. Solid State Electrochem., 2004, v. 8, № 8, p. 532.
69. Yang X.-G., Liaw B.Y. J. Electrochem. Soc., 2004, v. 151, № 1, p. A137.
70. Baddour-Hadjean R., Pereira-Ramos J.P., Latroche M., Percheron-Guegan A. Electrochim. acta, 2003, v. 48, № 19, p. 2813.
71. Yang T.-H., Pyun S.-I., Goon Y.-G. Ibid., 1997, v. 42, № 11, p. 1701.
72. Pyun S.-I., Yang T.-H. J. Electroanal. Chem., 1998, v. 441, № 1—2, p. 183; Electrochim. acta, 1998, v. 43, № 5—6, p. 471.
73. Lee S.-J., Pyun S.-I., Lee J.-W. Electrochim. acta, 2005, v. 50, № 5, p. 1121.
74. Cabot P.L., Guezala E., Calpe J.C., Garcia M.T., Casado J. J. Electrochem. Soc., 2000, v. 147, № 1, p. 43.
75. Lee J.-W., Pyun Su-II, Filipek S. Electrochim. acta, 2003, v. 48, № 11, p. 1603.
76. Iwakura C., Nohara S., Inoue H. Solid State Ionics., 2002, v. 148, p. 499.
77. Yuan X., Xu N. J. Appl. Electrochem., 2001, v. 31, p. 1033.
78. Bernard P. J. Electrochem. Soc., 1998, v. 145, № 2, p. 456.
79. Maurel F., Knosp B., Backhaus-Ricoult M. Ibid., 2000, v. 147, № 1, p. 78.
80. Wang C.S., Marrero-Cruz M., Baricuatro J.H., Soriaga M.P., Serafim D., Srinivasan S. J. Appl. Electrochem., 2003, v. 33, № 3—4, p. 325.
81. Arnaud O., Guenne L.Le, Audry C., Bernard P. J. Electrochem. Soc., 2005, v. 152, № 3, p. A611.
82. Liu Y., Pan H., Gao M., Zhu Y., Lei Y., Wang Q. Electrochim. acta, 2004, v. 49, № 4, p. 545.
83. Schnoh H., Hara Y., Inoue H., Iwakura C. Ibid, 2001, v. 46, № 7, p. 967.
84. Вольфович Ю.М., Петрий О.А., Зайцев А.А., Ковригина И.В. Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1988, т. 29, с. 173.
85. Yang X.-G., Liaw B.Y. J. Electrochem. Soc., 2004, v. 151, № 2, p. A265.
86. Araki T., Nakayama M., Fukuda K., Onda K. Ibid., 2005, v. 152, № 6, p. A1128.
87. Gu W.B., Wang C.Y., Li S.M., Geng M.M., Liaw B.Y. Electrochim. acta, 1999, v. 44, № 25, p. 4525.
88. Wu B., White R.E. J. Electrochem. Soc., 2000, v. 147, № 3, p. 902.
89. Wu M.-S., Hung Y.-H., Wang Y.-Y., Wan C.-C. Ibid., 2000, v. 147, № 3, p. 930.
90. Gu W.B., Wang C.Y. Ibid., 2000, v. 147, № 8, p. 2910.
91. Subramanian V.R., Ploehn H.J., White R.E. Ibid., 2000, v. 147, № 8, p. 2868.
92. Jiang J.-J. J. Appl. Electrochem., 2003, v. 33, № 1, p. 101.
93. Nan J., Han D., Yang M., Cui M. J. Electrochem. Soc., 2006, v. 153, p. A101.