

## ДЕКОРИРОВАНИЕ ПОРОШКОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

© В. Г. Исакова<sup>1</sup>, И. В. Осипова<sup>1</sup>, А. И. Дудник<sup>1</sup>, А. В. Черепашин<sup>1,2</sup>,  
Н. В. Жарикова<sup>2</sup>, И. В. Немцев<sup>3</sup>, М. Н. Волочаев<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН —  
обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск

<sup>3</sup> Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр  
Сибирского отделения Российской академии наук», Красноярск  
E-mail: churilov@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 29 мая 2018 г.

*Декорирование углеродных наноматериалов (фуллерит, детонационные наноалмазы, таунит, фуллеренол, фуллереносодержащая сажа) наночастицами металлов платиновой группы осуществлялось одностадийным *in situ* методом с использованием процесса низкотемпературного горения (~ 250–270°C) порошковой смеси ацетилацетоната платинового металла [Pt–M(acac)<sub>n</sub>, M — Pt(II), Pd(II), Rh(III), Ir(III), acac = CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>, n — степень окисления M] с углеродными наноматериалами в среде воздуха. Методами термического анализа показано, что в основе процесса лежит катализируемая углеродными наноматериалами термоокислительная деструкция металлоорганического комплекса с окислением (горением) органической части и выделением металла в конденсированную фазу. В открытой системе термический процесс протекает в режиме тления (210–250°C), размер образующихся наночастиц 7–30 нм. В условиях, ограничивающих доступ воздуха к реакционной смеси и свободный отток газофазных продуктов, образующихся при окислении acac-лигандов, размер наночастиц уменьшается до 3–10 нм. Размер частиц зависит от загрузки металла в исходной смеси порошков и морфологии носителя.*

Ключевые слова: углеродные наноматериалы, наночастицы платиновых металлов, одностадийный *situ* метод.

DOI: 10.1134/S0044461818070162

Углеродные наноструктурированные материалы (УНМ) с поверхностно нанесенными наночастицами платиновых металлов в последние годы становятся предметом изучения из-за возможности их применения в катализе [1, 2], в энергетических устройствах [3, 4], электрохимическом зондировании [5, 6], синтезе материалов для топливных элементов [7–9]. В то же время

остается проблема получения однородных, хорошо диспергированных на углеродном носителе частиц платинового металла малого размера из-за их агломерации в процессе синтеза. Но поскольку рост и агломерация частиц являются процессами, зависимыми от времени их диффузии и миграции по поверхности носителя, синтез в течение короткого времени в одностадийных

in situ методах позволяет получать наночастицы достаточно малого размера 2–7 нм [10].

В синтезе наночастиц платины, нанесенных на различные типы углеродного носителя, в последние годы успешно использованы одностадийные методы in situ газофазного термораспада металлоорганического комплекса Pt(асас)<sub>2</sub>. В работе [11] наночастицы Pt (2–7 нм), нанесенные на углеродный материал (VulcanXC-72R), получены путем сжигания Pt(асас)<sub>2</sub> в пламени горючего растворителя (ксилон/ацетон). В работе [12] для осаждения наночастиц Pt (~7 нм) на углеродную сажу порошок Pt(асас)<sub>2</sub> разлагали в пост-разряде атмосферного радиочастотного плазменного горения. В [13] методом прямого газофазного термораспада Pt(асас)<sub>2</sub> осуществлялось декорирование углеродных нанотрубок. Смесь Pt(асас)<sub>2</sub> с нанотрубками нагревалась в кварцевом трубчатом реакторе сначала при 180, а затем при 400°C. Декорирование многостенных углеродных нанотрубок наночастицами палладия авторами [14] осуществлялось термическим разложением ацетилацетоната палладия [Pd(асас)<sub>2</sub>] в кипящем растворе ксилола. Ранее [15–17] сообщалось, что прямое нагревание на воздухе порошковых смесей ацетилацетонатов платиновых металлов с УНМ (детонационными наноалмазами, фуллеритом, фуллеренсодержащей сажой) приводит к возгоранию при 170–180°C и низкотемпературному горению в виде тления с выделением металлических или оксидных частиц в конденсированную фазу. Однако детальных исследований механизма термического взаимодействия Pt-M(асас)<sub>n</sub>/УНМ и морфологии продуктов не проводилось. В [18] процесс горения порошковых смесей Pt(асас)<sub>2</sub> и Pd(асас)<sub>2</sub> с детонационными наноалмазами (ДНА) был использован нами как одностадийный in situ метод нанесения наноразмерных частиц Pt и Pd (7–10 нм) на порошок ДНА.

В работе представлены данные по исследованию процесса одностадийного in situ синтеза металлических наночастиц платиновых металлов (Pt, Pd, Ir, Rh), осажденных на детонационные наноалмазы, фуллерит, фуллеренол, таунит, фуллеренсодержащую сажу с использованием низкотемпературного горения в воздушной среде ацетилацетонатов платиновых металлов в их порошковых смесях с углеродным наноматериалом. Определены условия уменьшения размера

образующихся металлических частиц в зависимости от изменяющихся условий их осаждения на УНМ.

### Экспериментальная часть

Смесь порошков углеродного наноматериала и ацетилацетоната платинового металла [Pt-M(асас)<sub>n</sub>/УНМ] массой 0.2–0.3 г с содержанием металла 5 и 10 мас% относительно УНМ перетирали в ступке и нагревали в тигле двумя способами. В первом способе нагревание осуществлялось на открытом воздухе при температуре нагревателя 250°C до возгорания порошков (~180°C), наблюдаемого в виде тления. Во втором нагревание порошковых смесей проводилось в закрытом крышкой с зазором тигле при температуре ~220 и 250°C в течение ~20–30 мин. Смеси Rh(асас)<sub>3</sub> и Ir(асас)<sub>3</sub> с УНМ нагревали при 250°C и вводили в предварительно нагретый до 250°C тигель.

Наноалмазы детонационного синтеза (ТУ 84-1124–87, ФНПЦ «Алтай», г. Бийск) подвергали доочистке и разукрупнению агрегатированных частиц, используя отжиг с ацетилацетонатом натрия и последующее кипячение в растворе HCl [18]. Фуллерит экстрагировали толуолом из фуллеренсодержащей сажи, полученной методом электродугового синтеза в углеродно-гелиевой плазме высокочастотной дуги. Фуллеренолы были получены по методике, описанной ранее [19]. Таунит (ТУ 2166-001-02069289–2007, Тамбовский завод «Комсомолец» им. Н. С. Артемова) модифицировали для получения –COOH-групп на поверхности обработкой концентрированной азотной кислотой при 70°C в течение 10 ч [20]. Ацетилацетонаты платиновых металлов были синтезированы в соответствии с методиками, описанными в работе [21].

Структура полученных твердофазных материалов была исследована методом рентгенофазового анализа (РФА) на порошковом дифрактометре ДРОН-4 с CuK<sub>α</sub>-излучением. Исследования образцов методом синхронного термоанализа (СТА), термогравиметрического анализа (ТГ) с дифференциально-сканирующей калориметрией (ДСК) были выполнены на приборе STA Yupiter фирмы Netzsch (STA 449 C). Нагревание осуществлялось в тиглях, закрывающихся крышками с зазором, со скоростью 10 град·мин<sup>-1</sup> (до

750°C) в потоке 35 мл·мин<sup>-1</sup> смеси газов кислород/аргон = 1/5. Навески образцов Pt(асас)<sub>2</sub>/фуллерит, Pd(асас)<sub>2</sub>/фуллерит, Rh(асас)<sub>3</sub>/фуллерит для исследований были выбраны по 5 мг, образца Ir(асас)<sub>3</sub>/фуллерит — 2 мг с 7 мас%-ным содержанием металла. Изображения поверхности образцов были получены при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Hitachi S-5500 и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе HT-7700.

### Обсуждение результатов

Нагревание порошковых смесей Pt(асас)<sub>2</sub>/УНМ, Pd(асас)<sub>2</sub>/УНМ, Rh(асас)<sub>3</sub>/УНМ в открытых системах в среде воздуха приводит к возгоранию в виде тления. Смеси Ir(асас)<sub>3</sub>/УНМ воспламеняются. Инициирование возгорания смесей происходит при температурах, соответствующих переходу в пар свободных комплексов, но ниже температур их термолиза в среде воздуха [Pt(асас)<sub>2</sub> — 237°C, Pd(асас)<sub>2</sub> — 208°C, Rh(асас)<sub>3</sub> — 247°C, Ir(асас)<sub>3</sub> — 252°C] [22]. Экзотермический характер поведения порошковой смеси Pt-M(асас)<sub>n</sub>/УНМ является следствием физико-химических превращений паровой фазы ацетилацетонатов металлов на твердой поверхности частиц УНМ. Очаги с красным свечением в процессе тления порошков имеют локальный характер, т. е. наблюдаются области перегрева малого размера (горячие точки), в которых происходит экзотермическая реакция, поэтому температура смеси повышается незначительно (~250–270°C).

По окончании реакции горения порошковых смесей Pt-M(асас)<sub>n</sub>/УНМ убыль массы, измеренная взвешиванием, за исключением образцов с Ir(асас)<sub>3</sub>/УНМ, соответствовала массе асас-лигандов в исходных смесях с незначительным увеличением для образцов с Pd(асас)<sub>2</sub>/УНМ. Это показывает, что комплексы Pt-M(асас)<sub>n</sub>/УНМ разлагаются до металлических частиц и не происходит потери, т. е. окисления нанougлерода.

Для определения природы возгорания и образующихся в результате продуктов было исследовано термическое поведение порошковых смесей Pt-M(асас)<sub>n</sub> с фуллеритом в качестве модельной системы. Для образцов Pt(асас)<sub>2</sub>/фуллерит и Pd(асас)<sub>2</sub>/фуллерит на ДСК кривых на-

блюдаются экзотермические эффекты с началом при 210°C и температурами максимума экзотерм 242 и 237°C соответственно, с незначительным выделением энергии ~0.9 и ~0.6 кДж·г<sup>-1</sup> соответственно (рис. 1, а, б). Эти эффекты отвечают низкотемпературному горению образцов при их нагревании на воздухе. Потеря массы образцов, рассчитанная по кривым ТГ в температурном интервале данных экзотермических эффектов, близка к суммарной массе органических асас-лигандов, что свидетельствует об их окислении, газификации с последующим образованием композитов Pt/фуллерит и Pd/фуллерит. Rh(асас)<sub>3</sub> термически более стабильный, частично сублимируется в данных условиях анализа, экзотермический эффект сдвигается в область более высоких температур (~240–320°C) (рис. 1, в). Однако убыль массы в температурной области экзотермического эффекта также соответствует потере асас-лигандов и выделению металла. Для образца Ir(асас)<sub>3</sub>/фуллерит убыль массы в температурном интервале 180–250°C связана с полной сублимацией Ir(асас)<sub>3</sub> (рис. 1, г).

Известно, что убыль массы свободных летучих солей Pt-M(асас)<sub>n</sub> при нагревании на воздухе соответствует переходу их в пар вплоть до экзотермического эффекта окисления асас-лигандов [20, 21], в то время как убыль массы смесей Pt(асас)<sub>2</sub>/фуллерит, Pd(асас)<sub>2</sub>/фуллерит в эксперименте связана непосредственно с окислением лигандов, что может свидетельствовать о каталитическом влиянии подложки на термоокислительную деструкцию комплекса платинового металла в паровой фазе (рис. 1, а, б). Выше 290°C на кривой ДСК образца Pt(асас)<sub>2</sub>/фуллерит наблюдается мощный экзотермический эффект, который можно объяснить сжиганием фуллерита, катализируемого уже образовавшимися частицами платины. Тогда как сам фуллерит при данных температурах стабилен, а экзотермический эффект сжигания фуллерита в образце, не содержащем Pt-M(асас)<sub>n</sub>, наблюдается только от 390°C (рис. 1, а). В смесях фуллерита с Pd(асас)<sub>2</sub> понижения температуры окисления фуллерита не происходит (рис. 1, б). Некоторое понижение температуры окисления фуллерита регистрируется для смеси Rh(асас)<sub>3</sub>/фуллерит (рис. 1, в). Ir(асас)<sub>3</sub> имеет самую высокую термическую и химическую стабильность в паровой фазе среди ацетилацетонатов металлов платиновой груп-

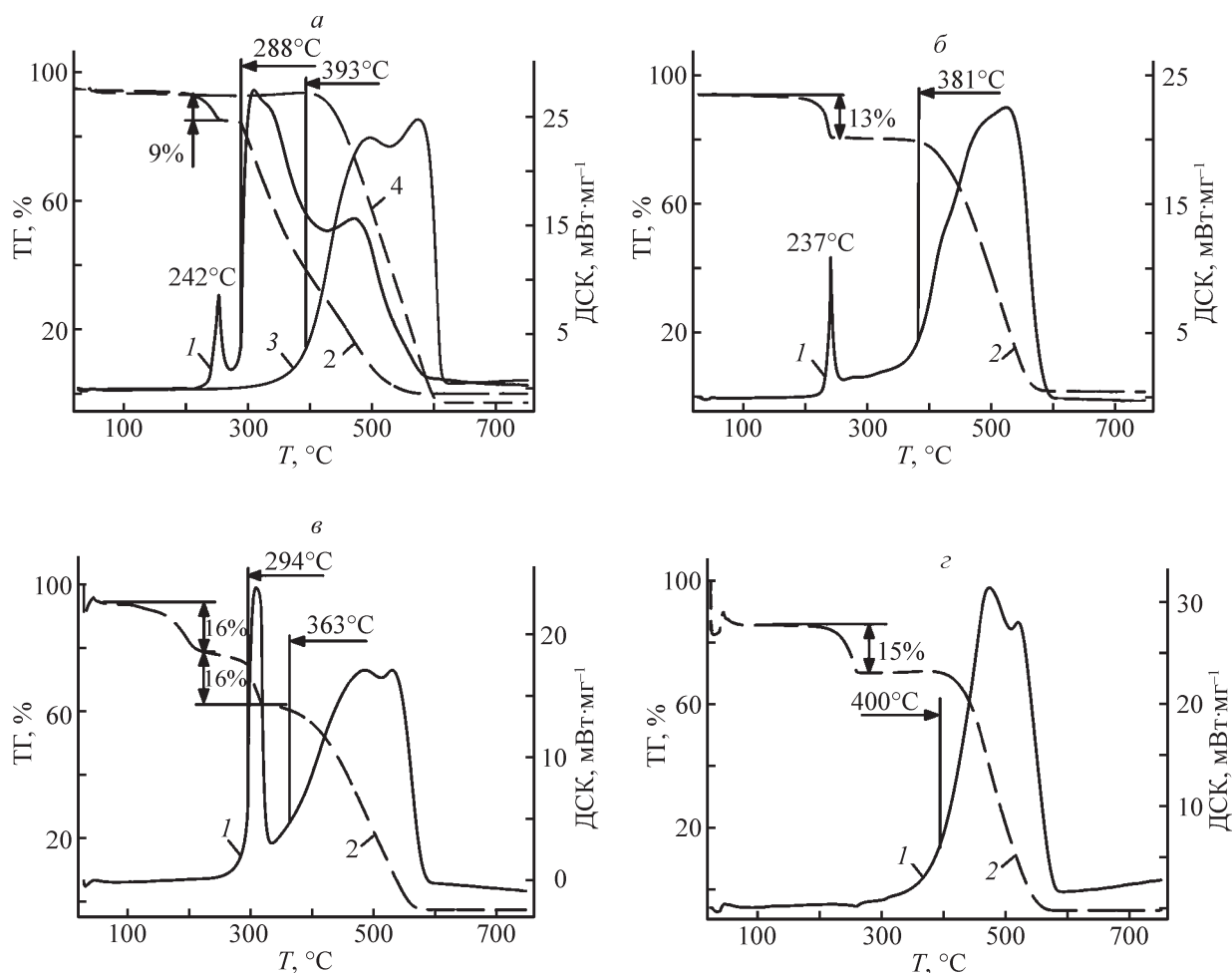


Рис. 1. ДСК и ТГ кривые нагревания в кислородсодержащей среде.

а —  $\text{Pt}(\text{acac})_2/\text{фуллерит}$  (1 — ДСК, 2 — ТГ) и фуллерит (3 — ДСК, 4 — ТГ), б —  $\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{фуллерит}$  (1 — ДСК, 2 — ТГ), в —  $\text{Rh}(\text{acac})_3/\text{фуллерит}$  (1 — ДСК, 2 — ТГ), г —  $\text{Ir}(\text{acac})_3/\text{фуллерит}$  (1 — ДСК, 2 — ТГ).

пы, но при  $258^\circ\text{C}$  одновременно сублимируется, сгорает, разлагается с особо интенсивным тепловыделением [22]. В связи с этим при проведении термического анализа использовали наименьшее содержание  $\text{Ir}(\text{acac})_3$  в составе смеси с фуллеритом, что не позволило получить данные о характере их термического взаимодействия (рис. 1, г). Таким образом, горение смесей  $\text{Pt-M}(\text{acac})_n/\text{УНМ}$  при нагревании на воздухе является следствием экзотермического превращения паров  $\text{Pt-M}(\text{acac})_n$  на поверхности УНМ, при котором выделяемое тепло аккумулируется в системе и преобладает над отводимым теплом из-за невысокой теплопроводности углеродного материала, что в итоге приводит к возгоранию смеси в виде тления.

На рис. 2 представлены рентгенограммы продуктов реакций  $\text{Pt}(\text{acac})_2/\text{УНМ}$ ,  $\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{УНМ}$ ,

$\text{Rh}(\text{acac})_3/\text{УНМ}$ , полученных нагреванием порошковых смесей на воздухе в открытой системе. Присутствующие рефлексы соответствуют УНМ (ДНА —  $2\theta$  43.8,  $75.4^\circ$ ; фуллерит —  $2\theta$  10.7, 17.6, 20.6,  $21.5^\circ$  и т. д.; таунит (графит) —  $2\theta$   $26.1^\circ$ ) и рефлексам осажденных металлов ( $\text{Pt}$  —  $2\theta$  39.8, 46.2, 67.5, 81.4,  $85.7^\circ$ ;  $\text{Pd}$  —  $2\theta$  40.1, 46.7, 68.1, 82.3,  $86.6^\circ$ ;  $\text{Rh}$  —  $2\theta$  40.7, 47.4, 69.4, 83.7,  $88.3^\circ$ ). Рефлексы металлов соответствуют гранецентрированной кубической решетке металлических частиц платины, родия, палладия. Наблюдалось незначительное ( $\sim 2\%$ ) окисление палладия.

Уменьшение содержания металла в смеси приводит к уширению рефлексов металлических частиц, что показывает лучшую дисперсию частиц нанесенного платинового металла при более

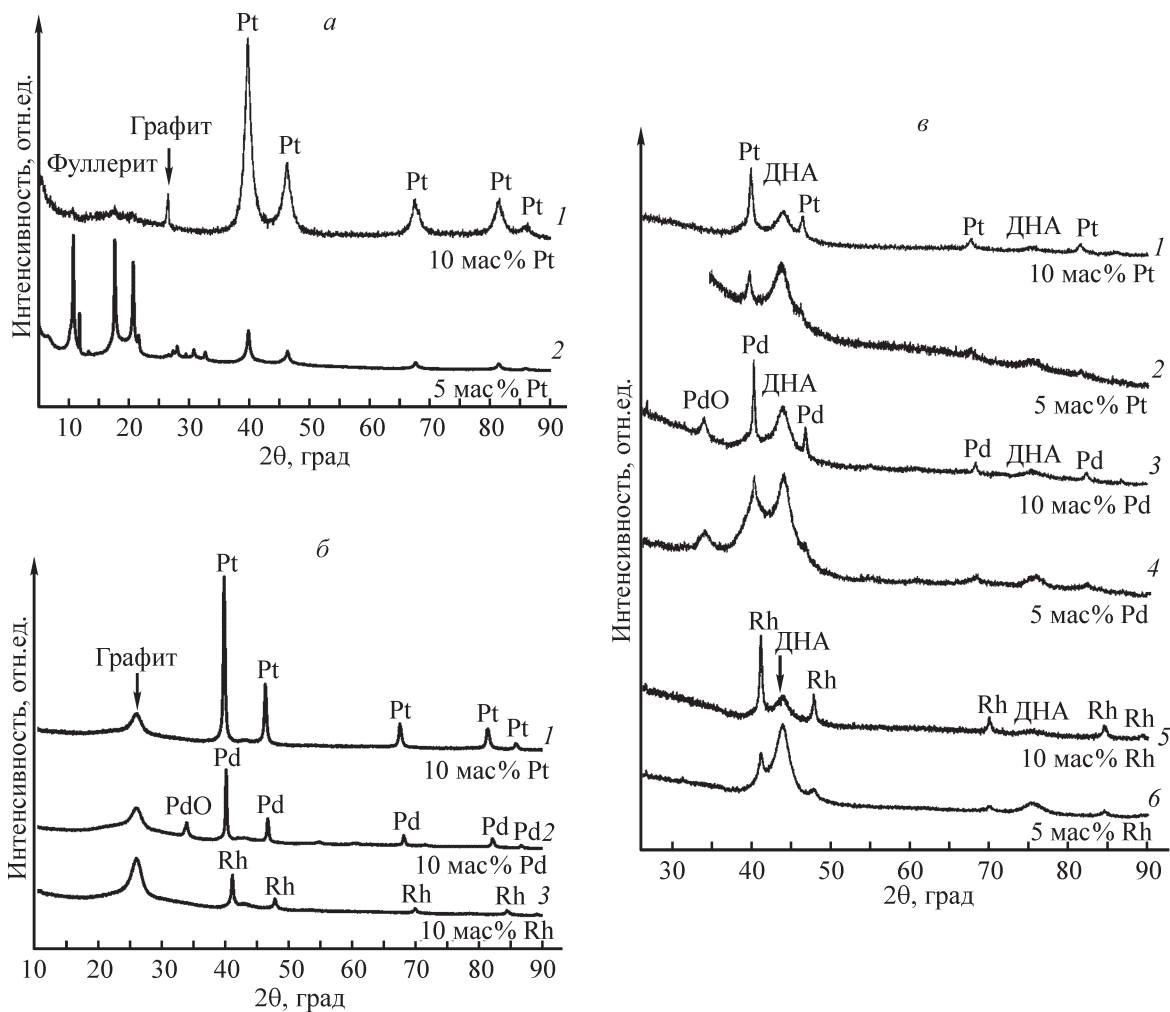


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов реакций горения в воздухе различных смесей.

*a* — Pt(acac)<sub>2</sub>/УНМ (1 — фуллеренсодержащая сажа, 2 — фуллерит), *б* — Pt-M(acac)<sub>n</sub>/таунит [1 — Pt(acac)<sub>2</sub>, 2 — Pd(acac)<sub>2</sub>, 3 — Rh(acac)<sub>3</sub>], *в* — Pt-M(acac)<sub>n</sub>/ДНА [1, 2 — Pt(acac)<sub>2</sub>; 3, 4 — Pd(acac)<sub>2</sub>; 5, 6 — Rh(acac)<sub>3</sub>].

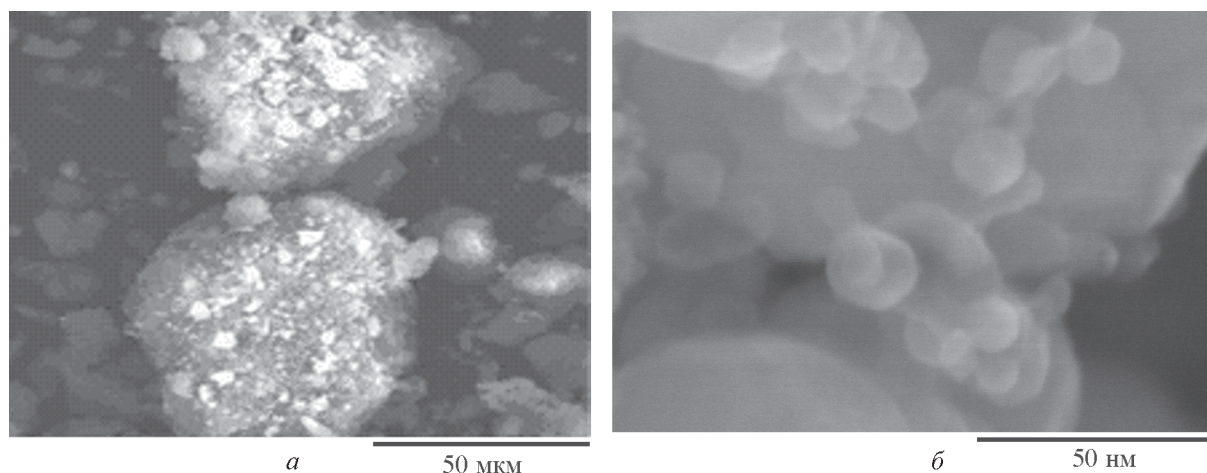
низком его содержании на носителе. Оцененный по формуле Шерера средний размер кристаллитов в частицах металлов композитов Pt-M/УНМ составляет 7–15 нм при содержании металла 5 мас% и 20–30 нм при содержании металла 10 мас%. В образцах Pt-M/таунит, содержащих 10 мас% металла, размер кристаллитов в частицах композитов, составляет 30–35 нм.

Тщательное смешивание кристаллитов Pt-M(acac)<sub>n</sub> с УНМ используется для создания при нагревании образцов до температуры парообразования комплекса, быстрого и непосредственного контакта пара с углеродной поверхностью. Рис. 3 демонстрирует изменение морфологии палладия, нанесенного на порошок ДНА, с изменением размера зерна частиц. На

крупных зернах (~100 мкм) порошков коммерческого образца (ДНА<sub>ком</sub>) в процессе термораспада Pd(acac)<sub>2</sub> осажденный палладий имеет вид крупных частиц и пленок (рис. 3, *a*). Восстановление платиновых металлов является автокаталитической реакцией. Так, осажденная частица металла катализирует дальнейшую реакцию восстановления металла и образование новых частиц, что ведет к их агломерации. На разукрупненных зернах ДНА (~100 нм) увеличивается число посадочных мест для сорбции и восстановления Pd(acac)<sub>2</sub>, в результате осаждаются частицы ~10 нм (рис. 3, *б*), т. е. высокая дисперсность носителя позволяет уменьшать размер нанесенных частиц.

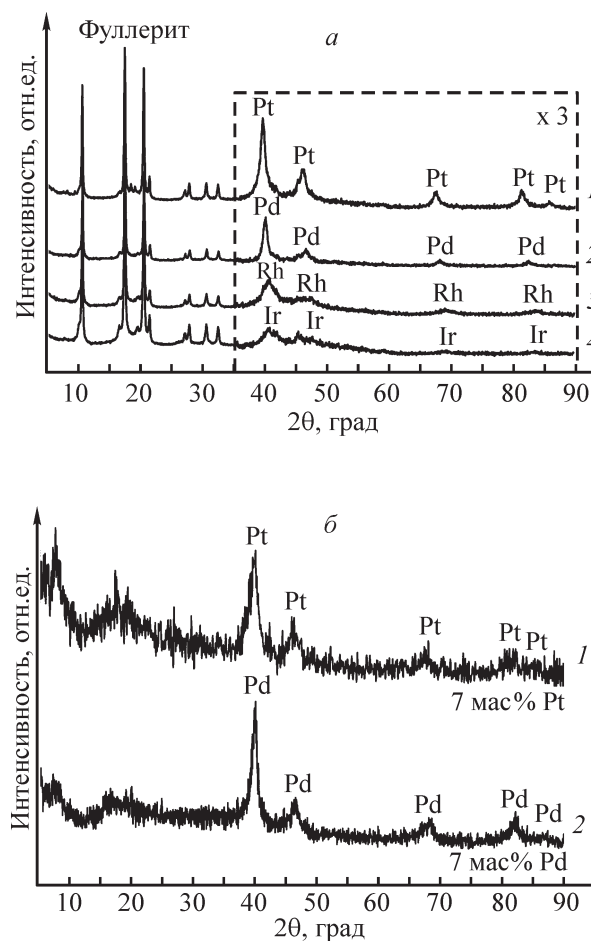
При нагревании порошковых смесей Pt-M(acac)<sub>n</sub>/УНМ в тиглях, закрывающихся




 Рис. 3. СЭМ микрофотография поверхности композитов Pd/ДНА<sub>ком</sub> (а), Pd/ДНА (б).

крышками с зазором, ограничивается свободный доступ воздуха к смеси и отток паров  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , образующихся при окислении асас-лигандов и осаждении металла на УНМ в процессе термоокислительной деструкции  $\text{Pt-M(асас)}_n$ . Поэтому давление паров  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в условиях, ограничивающих их отток, может препятствовать диффузии зародышей металла по поверхности УНМ, уменьшая их агломерацию. Температура нагревания смесей  $\text{Pt(асас)}_2$ /фуллерит,  $\text{Pd(асас)}_2$ /фуллерит, а также  $\text{Pt(асас)}_2$ /фуллеренол и  $\text{Pd(асас)}_2$ /фуллеренол ( $210^\circ\text{C}$ ) соответствовала температуре начала экзотермического эффекта окисления асас-лигандов (рис. 1, а, б). Нагревание смесей  $\text{Rh(асас)}_3$ /фуллерит и  $\text{Ir(асас)}_3$ /фуллерит при  $250^\circ\text{C}$  в предварительно нагретых до  $250^\circ\text{C}$  тиглях позволяло предотвратить потери  $\text{Rh(асас)}_3$  и  $\text{Ir(асас)}_3$  из-за их сублимации.

На рентгенограммах полученных таким образом композитов присутствуют рефлексы, соответствующие фуллериту и платиновым металлам (рис. 4). Рефлексы металлов имеют структуру с гранцентрированной кубической решеткой, например рефлексы  $\text{Ir}$   $2\theta$  40.7, 47.3, 69.2, 83.5,  $88.1^\circ$ . Оцененный по формуле Шерера размер кристаллитов металла, нанесенного на фуллерит, составляет 3–8 нм при содержании металла 5 мас%. Средний размер кристаллитов металла на фуллереноле составляет 6 нм при содержании металла 7 мас%. Таким образом, наблюдается уменьшение размера частиц металла по


 Рис. 4. Рентгенограммы продуктов реакций горения смесей в условиях с ограниченным оттоком паров  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

а —  $\text{Pt-M(асас)}_n$ /фуллерит [1 —  $\text{Pt(асас)}_2$ , 2 —  $\text{Pd(асас)}_2$ , 3 —  $\text{Rh(асас)}_3$ , 4 —  $\text{Ir(асас)}_3$ ], б —  $\text{Pt-M(асас)}_n$ /фуллеренол [1 —  $\text{Pt(асас)}_2$ , 2 —  $\text{Pd(асас)}_2$ ].

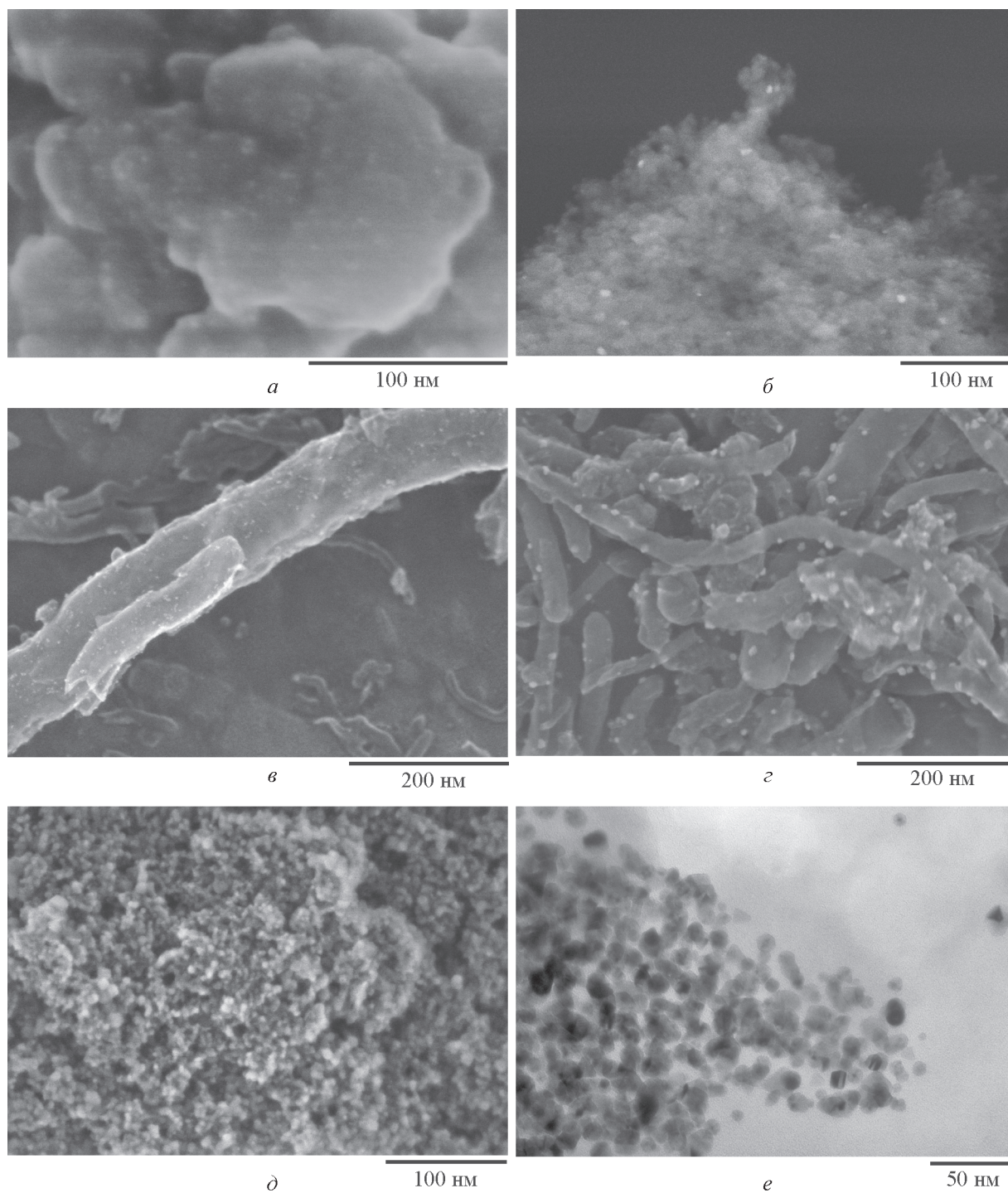


Рис. 5. Микрофотография поверхности композитов Pt-M/УНМ, полученных нагреванием в закрытых тиглях исходных порошковых смесей с содержанием металла 5 мас% (СЭМ): *а* — Pt/фуллерит, *б* — Ir/ДНА, *в* — Ir/таунит; с содержанием металла 10 мас%: *г* — Pt/таунит (СЭМ), *д* — Pd/ДНА (СЭМ), *е* — Pd/фуллеренол (ПЭМ).

сравнению с частицами, полученными горением Pt-M(асас)<sub>n</sub>/УНМ на воздухе в открытой системе.

На рис. 5 представлены микрофотографии поверхности композитов УНМ с нанесенными наночастицами металлов. Частицы метал-



лов достаточно равномерно распределены по поверхности УНМ. Размер частиц составляет 3–7 нм при содержании металла 5 мас% и 7–10 нм при 10 мас%, что в среднем меньше размера частиц, образующихся в реакциях горения Pt-M(асас)<sub>n</sub>/УНМ на открытом воздухе. Таким образом, ограничение к оттоку выхода паров CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O в термическом процессе горения смесей Pt-M(асас)<sub>n</sub>/УНМ является стерическим препятствием, предотвращающим агломерацию образующихся металлических частиц.

### Выводы

Синтез наноразмерных частиц платинового металла (Pt, Pd, Rh, Ir), нанесенных на углеродные наноматериалы (фуллерит, детонационные наноалмазы, таунит, фуллеренол, фуллеренсодержащая сажа), осуществлялся одностадийным *in situ* методом с использованием процесса низкотемпературного горения (~ 250–270°C) порошковой смеси Pt-M(асас)<sub>n</sub>/углеродные наноматериалы в среде воздуха. Методами термического анализа показано, что в основе процесса лежит катализируемая углеродными наноматериалами термоокислительная деструкция металлоорганического комплекса с окислением (горением) органической части и выделением металла в конденсированную фазу. В открытой системе термический процесс протекает в режиме низкотемпературного тления (210–250°C), размер образующихся наночастиц 7–30 нм. В условиях, ограничивающих доступ воздуха к реакционной смеси и свободный отток газофазных продуктов, образующихся при окислении асас-лигандов, размер наночастиц уменьшается до 3–10 нм. Также размер нанесенных частиц зависит от загрузки металла в исходной смеси порошков и морфологии носителя. Использование термических реакций ацетилацетонатов платиновых металлов в твердофазной смеси с углеродными наноматериалами позволяет осуществить в мягких условиях декорирование углеродных наноматериалов наночастицами платиновых металлов. В термическом и химическом поведении смесей Pt-M(асас)<sub>n</sub>/углеродные наноматериалы независимо от их массы (5 или 200 мг) не наблюдается значительных различий, что свидетельствует о возможности масштабирования *in situ* процесса

синтеза нанесенных на углеродные наноматериалы частиц Pt металлов.

Работа выполнена при поддержке и на оборудовании Центра коллективного пользования КНЦ СО РАН.

### Список литературы

- [1] Hu B., Deng W., Li R., Zhang Q., Wang Y., Delplanque-Janssens F., Paul D., Desmedt F., Miquel P. // *J. Catal.* 2014. V. 319. P. 15–26.
- [2] Prasad V., Vasanthkumar M. S. // *J. Nanoparticle Res.* 2015. V. 17. N 10. P. 1–8.
- [3] Shi J., Hu X., Zhang J., Tang W., Li H., Shen X., Saito N. // *Progress Natural Sci: Mater. Int.* 2014. V. 24. N 6. P. 593–598.
- [4] Alegre C., Gálvez M. E., Moliner R., Lazaro M. J. // *Catalysts.* 2015. V. 5. N 1. P. 392–405.
- [5] Palanisamy S., Thirumalraj B., Chen S. M., Ali M. A., Al-Hemaid F. M. A. // *J. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 448. N 15. P. 251–256.
- [6] Zhang X., Ma L. X., Zhang Y. C. // *Electrochim. Acta.* 2015. V. 177. N 20. P. 118–127.
- [7] Song M. J., Kim J. H., Lee S. K., Lim D. S. // *Anal Sci.* 2011. V. 27. N 10. P. 985–989.
- [8] Leghrib R., Dufour T., Demoisson F., Claessens N., Reniers F., Llobet E. // *Sensors Actuators. B: Chemical.* 2011. V. 160. N 1. P. 974–980.
- [9] Bai Z., Niu L., Chao S., Yan H., Cui Q., Yang L., Qiao J., Jiang K. // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. V. 8. P. 10068–10079.
- [10] Yao Y., Chen F., Nie A., Lacey S. D., Jacob R. J., Xu S., Huang Z., Fu K., Dai J., Salamanca-Riba L., Zachariah M. R., Shahbazian-Yassar R., Hu L. // *ACS Cent. Sci.* 2017. V. 3. N 4. P. 294–301.
- [11] Choi I. D., Lee H., Shim Y. B., Lee D. // *Langmuir.* 2010. V. 26. N 13. P. 11212–11216.
- [12] Merche D., Dufour T., Baneton J., Caldarella G., Debaille V., Job N., Reniers F. // *Plasma Processes Polymers.* 2016. V. 13. N 1. P. 91–104.
- [13] Mercado-Zúñiga C., Vargas-García J. R., Hernández-Pérez M. A., Figueroa-Torres M. Z., Cervantes-Sodi F., Torres-Martínez L. M. // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 615. P. S538–S541.
- [14] Wang Y., He Q., Ding K., Wei H., Guo J., Wang Q., O'Connor R., Huang X., Luo Z., Shen T. D., Wei S., Guo Z. // *Electrochem. Soc.* 2015. V. 162. N 7. P. F755–F763.
- [15] Исакова В. Г., Петраковская В. Г., Глуценко Г. А., Булина Н. В., Чурилов Г. Н. // *ЖПХ.* 2005.



- Т. 78. № 9. С.1412–1415 [Isakova V. G., Petrakovskaya E. A., Glushchenko G. A., Bulina N. V., Churilov G. N. // Russ. J. Appl. Chem. 2005. V. 78. N 9. P. 1386–1390].
- [16] Isakova V. G., Petrakovskaya E. A., Isakov V. P., Bayukov O. A., Velikanov D. A. // Phys. Metals Metallography. 2006. V. 102. N Suppl.1. P. S57–S60.
- [17] Исакова В. Г., Исаков В. П. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 4. С. 607–609 [Isakova V. G., Isakov V. P. // Phys. Solid State. 2004. V. 46. N 4. P. 622–624].
- [18] Isakova V. G., Isakov V. P., Lyamkin A. I., Zhari-kova N. V., Yunoshev A. S., Nemtsev I. V. // Int. J. Chem. 2015. V. 7. N 1. P. 1–9.
- [19] Гончарова Е. А., Исакова В. Г., Томашевич Е. В., Чурилов Г. Н. // Вестн. СибГАУ. 2009. Т. 1. № 22. С. 90–93.
- [20] Boehm H. P. // Carbon. 1994. V. 32. N 5. P. 759–769.
- [21] Пат. РФ 2495880 (опубл. 2013). Способ получения ацетилацетонатов металлов платиновой группы.
- [22] Vargas J. R., Goto T. // Mater. Transactions. 2003. V. 44. N 9. P. 1717–1728.
-