

А. П. Антропов (к.т.н., доц.), А. В. Рагуткин (к.т.н., проректор), М. В. Лебедева (к.х.н., доц.)*,
Н. К. Зайцев (д.х.н., проф.), Н. А. Яштулов (д.х.н., проф.)

РАЗРАБОТКА МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНЫХ БЛОКОВ ДЛЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫХ АВТОНОМНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

МИРЭА – Российский технологический университет,
кафедра энергетических технологий, систем и установок, *кафедра физической химии им. Я. К. Сыркина,
119454, г. Москва, Проспект Вернадского, 78, e-mail: yashtulovna@mail.ru

A. P. Antropov, A. V. Ragutkin, M. V. Lebedeva, N. K. Zaitsev, N. A. Yashtulov

DEVELOPMENT OF MEMBRANE-ELECTRODE BLOCKS FOR ENERGY EFFICIENT AUTONOMOUS ENERGY SOURCES

MIREA – Russian Technological University
78, Prospect Vernadskogo Str., 119454, Moscow, Russia; e-mail: yashtulovna@mail.ru

Продemonстрирована возможность создания мембранно-электродных блоков щелочного топливного элемента на основе электродов из пористого никеля, модифицированных биметаллическими наночастицами платина-никель и палладий-никель с различным соотношением металлов. Разработаны эффективные биметаллические электродные наноконпозитные материалы для мембранно-электродных блоков щелочных топливных элементов. Исследование наноматериалов осуществлялось методами растровой и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии. Вольт- и ватт-амперные характеристики были изучены на испытательном стенде щелочного топливного элемента. Установлено оптимальное содержание и соотношение платиновых металлов и температурный режим работы мембранно-электродных блоков для достижения повышенных параметров плотности тока, ресурса работы щелочного топливного элемента.

Ключевые слова: биметаллические наночастицы; вольт- и ватт-амперные характеристики; мембранно-электродные блоки; пористый никель; щелочной топливный элемент.

Работа выполнена в рамках государственного задания Российской Федерации № 0706-2020-0020.

The possibility of developing membrane-electrode blocks for an alkaline fuel cell based on electrodes made of porous nickel modified with bimetallic platinum-nickel and palladium-nickel nanoparticles with different metal ratios has been demonstrated. Efficient bimetallic electrode nanocomposite materials for membrane-electrode blocks of alkaline fuel cells have been developed. The study of nanomaterials was carried out by methods of scanning and high-resolution transmission electron microscopy. The volt- and watt-ampere characteristics were studied on an alkaline fuel cell test bench. The optimal content and ratio of platinum metals and the temperature regime of operation of membrane-electrode blocks for achieving increased parameters of current density and service life of an alkaline fuel cell have been established.

Key words: alkaline fuel cell; bimetallic nanoparticles; membrane electrode blocks; porous nickel; volt- and watt-ampere characteristics.

The work was carried out within the framework of the state assignment of the Russian Federation No. 0706-2020-0020.

Дата поступления 17.06.21

В настоящее время наблюдается активное использование современным техногенным обществом традиционных ископаемых видов топлива, в результате чего происходит образование большого количества парниковых газов (CO_2 , CH_4), а также выбросы таких вредных веществ, как SO_2 и NO_x , которые угрожают окружающей среде ^{1,2}. Успехи в развитии альтернативных источников энергии для процессов и аппаратов химической технологии продемонстрировали, что использование принципов водородной энергетики приводит к существенному повышению энергоэффективных показателей. В ведущих индустриальных странах разработка и внедрение альтернативных источников энергии — топливных элементов (ТЭ), функционирующих на экологически чистом водородсодержащем топливе, рассматривается как один из вариантов решения проблемы недостатка природных ресурсов ^{3–5}.

Для широкой коммерциализации современных технологий топливных элементов на основе кислых твердых полимерных мембран (ТПМ) необходимо значительное повышение долговечности и снижение их стоимости ³. В последнее время к щелочным топливным элементам (ЩТЭ) (рис. 1) вновь возрос интерес, поскольку они могут преодолеть некоторые препятствия, препятствующие коммерциализации ТЭ.

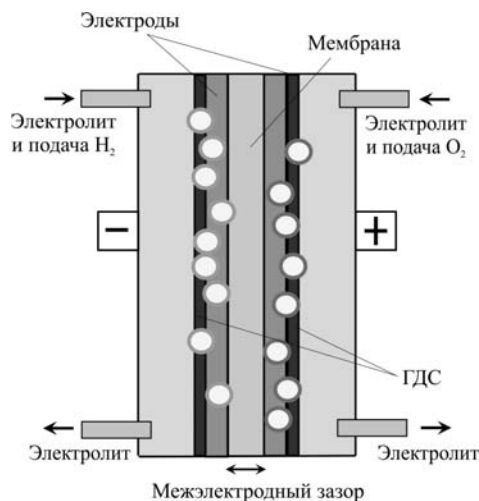
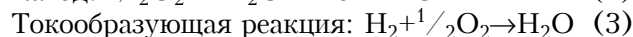
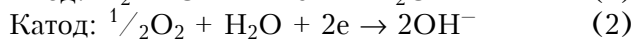
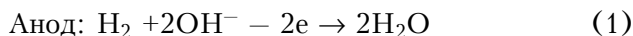


Рис. 1. Схема ЩТЭ с твердой полимерной мембраной

В щелочных растворах скорость реакции восстановления кислорода на катоде возрастает, что приводит к увеличению энергоэффективности топливного элемента и снижению потребности в высоком содержании катализаторов на основе металлов платиновой группы ^{6,7}. Реакции, протекающие на аноде и катоде ЩТЭ, описываются уравнениями:



Электролит в ЩТЭ иммобилизуется гидроксидом калия в асбестовой матрице, носителем заряда является OH^- . Рабочая температура элемента варьируется от 65 °С до 220 °С. Каталитические яды — CO и CO_2 — выделяются в процессе функционирования ЩТЭ и значительно снижают его эффективность, поэтому для получения чистого водорода требуется внешний реформер.

Современные научные разработки направлены на преодоление трудностей, возникающих в процессе работы ЩТЭ. Известно, что в щелочных средах устойчив более широкий спектр материалов по сравнению с кислотами, что облегчает внедрение доступных катализаторов, например, на основе никеля, и может значительно снизить стоимость топливных элементов ⁸. Основное внимание сосредоточено на разработке новых наноструктурированных материалов с целью улучшения процессов электрокатализа и, следовательно, снижения энергетических потерь в ЩТЭ ⁹. Подобные материалы должны обладать высокой электрокаталитической активностью как в реакции окисления водорода (РОВ), так и реакции восстановления кислорода (РВК), высокой активной площадью поверхности и электропроводностью, а также надлежащей химической стабильностью и экономической эффективностью ¹⁰.

Для РВК применяют оксиды переходных металлов (Ni , Co , Fe , Mn) из-за их стабильности, повышенной активности при высоком значении рН и низкой стоимости ^{11,12}. Катализаторы на основе Ni являются наиболее эффективным, и было также показано, что при сочетании Ni с Co или Fe достигнуты значительные улучшения производительности электрода за счет снижения переноса заряда ¹³. В случае РОВ наиболее типичным электрокатализатором в щелочных средах являются оксиды переходных металлов. В частности, Ni является наиболее эффективным металлом-катализатором благодаря своей низкой стоимости и высокой химической стабильности в щелочной среде. Отмечается, что Ni подвержен явлениям дезактивации (свежие катоды Ni обладают активностью, значительно большей, чем те же электроды после длительной непрерывной работы). Дезактивация Ni связывалась с образованием гидроксида никеля, но было показано, что легирование никеля другими металлами приводит к предотвращению образования этой фазы и повыше-

нию стабильности электрода ¹⁴. Среди наиболее перспективных никелевых сплавов можно выделить NiCo ¹⁵ и NiPd ^{16,17}.

Цель данной работы заключается в разработке энергоэффективных биметаллических нанокompозитных материалов платина-никель и палладий-никель для мембранно-электродных блоков щелочных топливных элементов.

Пористый никель формировался темплатным синтезом в размер-задающей маске металлического алюминия ¹⁸. Модификация поверхности пористого никеля проводилась каталитически активными наночастицами платины, палладия и никеля с малой загрузкой платиновых металлов.

Матриалы и методы исследования

Синтез электродных материалов

Биметаллические нанокompозиты платина-никель (Pt-Ni) и палладий-никель (Pd-Ni) на матричной подложке из пористого никеля (ПН) были синтезированы в качестве электродов ЩТЭ. Метод синтеза представляет собой совместное восстановление солей платины и никеля, а также солей палладия и никеля в водных пулах обращенных микроэмульсий. Для стабилизации микроэмульсии использовали неионогенный ПАВ – Тритон X-100 (Sigma Aldrich, США). Циклогексан служил масляным компонентом растворов микроэмульсий. В качестве восстановителя применяли водный раствор NaBH_4 ^{19–21}. Прекурсорами для синтеза наночастиц выступали водные растворы K_2PtCl_4 , PdCl_2 и NiCl_2 (Sigma Aldrich, США). Мольное соотношение биметаллических частиц составляло 1:1. Микроэмульсии перемешивали с помощью магнитной мешалки с использованием УЗ-воздействия в течение 3–5 мин. Значение коэффициента солюбилизации (ω), равное мольному соотношению вода:ПАВ, варьировали от 1.5 до 8. Соотношения металлов в биметаллических композитах составляли 1:3, 1:1 и 3:1.

В качестве матрицы композитных электродов использовали пористый никель толщиной 2 мм, средний размер пор – 10–45 мкм, синтезированный на основе реплики металлического алюминия ¹⁸. Для модификации поверхности образцы ПН помещали в колбу с водно-органическим раствором биметаллических наночастиц платиновых металлов и подвергали УЗ-воздействию в течение 7 мин. Затем модифицированный ПН отмывали от следов ПАВ и растворителя этиловым спиртом и дистиллированной водой.

Методы исследования наноматериалов

Исследования размеров биметаллических наночастиц в составе нанокompозитов проводили на растровом электронном микроскопе JSM-7401F («Jeol», Япония) с анализатором INCA («Oxford Instruments», Англия), а также на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения Zeiss Libra 200FE (Carl Zeiss, Германия).

Установка топливного элемента

Испытания полученных в проекте макетов мембранно-электродных блоков топливных элементов проводились на сертифицированной установке для тестирования топливных элементов Fuel cell test system 850C (Scribner Associates Inc., США). Модель 850C обеспечивает высокий уровень безопасности и контроля рабочих параметров в реальном времени и позволяет контролировать и управлять эксплуатационными параметрами протонного-обменного мембранного ТЭ. Установка 850C представляет собой управляемый компьютером модуль с программируемой электронной нагрузкой на топливной ячейке, электронными расходомерами, увлажнителями газовых потоков (H_2/O_2) и регуляторами их температуры (рис. 2).

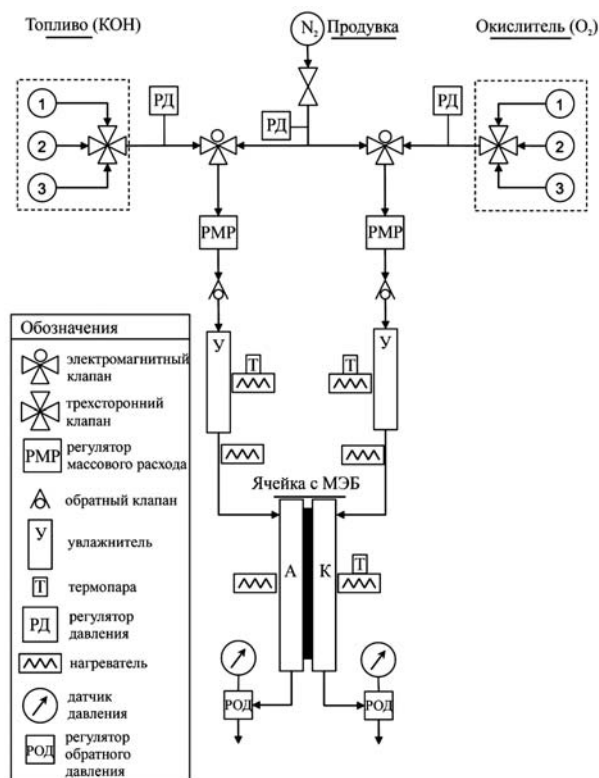


Рис. 2. Схема установки для тестирования мембранно-электродных блоков топливных элементов Fuel cell test system 850C

К данному модулю подключается сборно-разборная конструкция из биполярных пластин, в которую устанавливается рабочий макет мембранно-электродного блока. Биполярные пластины имеют систему подвода реагентов и встроенный нагреватель с возможностью контроля температуры внутри топливной ячейки (ТЯ).

Установка 850С и используемое программное обеспечение FuelCell® позволяют контролировать чистоту и скорость потоков реагентов; контролировать степень увлажнения и температуру топлива; температуру ТЯ; работать с разными диапазонами мощности, напряжения, тока и несколькими ТЯ одновременно; задавать и контролировать ток и напряжение на ТЯ во время ее испытания; тестировать ТЯ в импульсных режимах; сохранять и оптимизировать экспериментальные параметры установки; управлять дополнительным газом. Программное обеспечение FuelCell® позволяет проводить долговременные ресурсные испытания макетов мембранно-электродных блоков топливных элементов с широкими возможностями планирования эксперимента.

Сборка мембранно-электродного блока

Мембранно-электродные блоки ЦТЭ состояли из газодиффузионных биметаллических электродов на основе ПН с размерами 7×7 см и неармированной полибензимидазольной сополимерной мембраны Fumapem® AM-40 (Fuel Cell Store, США), спрессованной между анодом и катодом²². Температура МЭБ контролировалась с помощью внешнего электронагревателя ($25-80$ °С). Для приготовления 7 М раствора электролита использовался гидроксид калия марки х.ч. по ГОСТ 24363-80 и деионизованная вода. Стабильность работы МЭБ в процессе работы ЦТЭ проверялась при плотностях тока от 0.05 до 0.6 А/см² на установке Fuel cell test system 850С.

Результаты и их обсуждение

Исследование параметров ЦТЭ проводилось для электродных материалов на основе матриц ПН, модифицированных биметаллическими наночастицами платины, палладия и никеля. Электродные биметаллические наночастицы платина-никель для анода и палладий-никель для катода получали одновременным восстановлением соответствующих ионов металлов в водных пулах обращенных микроэмульсий. Под действием ультразвуковой обработки наночастицы адсорбировались в микропорах электродной матрицы пористого никеля.

В табл. 1 представлены данные по размерам биметаллических наночастиц Pt-Ni и Pd-Ni с различным соотношением металлов в составе нанокompозитов. Размер микропор никеля варьируется от 10 до 45 нм. Массовая загрузка платины и никеля составляет 1.0 мг/см². Для подтверждения внедрения наночастиц платины и палладия в объем ПН проведено исследование нанокompозитов методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ) и энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDAX).

Таблица 1

Размеры нанокompозитов на основе ПН по данным ВРПЭМ

Нанокompозит	d , нм			
	$\omega = 1.5$	$\omega = 3$	$\omega = 5$	$\omega = 8$
Pt-Ni(3:1)/ПН	2.2–3.0	2.9–3.5	3.3–4.1	3.6–6.8
Pd-Ni(3:1)/ПН	1.9–2.4	2.5–3.1	2.9–3.7	3.3–6.1
Pt-Ni(1:1)/ПН	2.6–3.4	3.3–3.9	3.7–4.4	3.8–7.0
Pd-Ni(1:1)/ПН	2.1–2.7	2.8–3.5	3.2–4.0	4.1–6.4
Pt-Ni(1:3)/ПН	3.2–4.1	3.8–4.6	4.1–5.2	4.5–7.9
Pd-Ni(1:3)/ПН	2.7–3.5	3.3–4.2	3.7–4.6	4.3–6.6

Данные табл. 1 показывают, что размеры биметаллических наночастиц платина-никель и палладий-никель в составе пористого никеля возрастают при увеличении коэффициента ω от 1.5 до 8 . При избытке платины и палладия в нанокompозите (3:1) размер наночастиц меньше, чем при соотношении (1:3).

На рис. 3 представлен снимок, полученный методом ВРПЭМ пористого никеля, модифицированного наночастицами палладий-никель, синтезированными при коэффициенте сольubilизации $\omega = 8$ и соотношении металлов $1:1$.

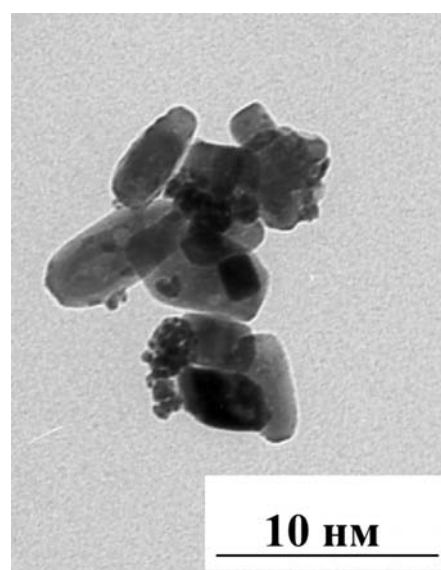


Рис. 3. Микрофотография ВРПЭМ нанокompозита Pd-Ni(1:1) при $\omega = 8$

На спектре энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDAX) биметаллического композита Pd-Ni(1:1)/ПН (рис. 4) четко видно наличие пиков палладия и никеля. Результаты EDAX свидетельствуют об образовании электродных биметаллических наноконпозитов Pt-Ni/ПН и Pd-Ni/ПН в микропорах ПН и отсутствии оксидных форм металлов.

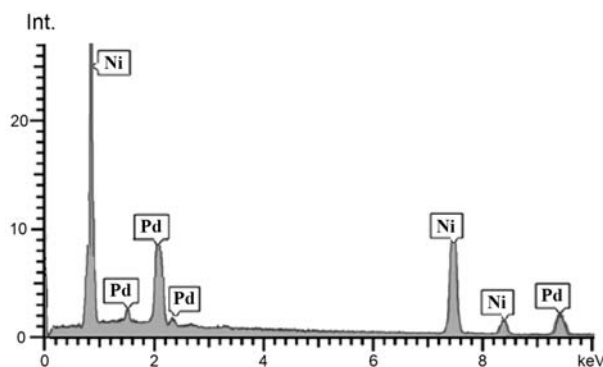


Рис. 4. Спектр энергодисперсионного анализа (EDAX) наноконпозитов Pd-Ni(1:1)/ПН ($\omega = 1.5$)

В работе проведено исследование влияния содержания и соотношения биметаллических катализаторов Pt-Ni, Pd-Ni на основе ПН на стабильность и энергетические характеристики мембранно-электродных блоков щелочных топливных элементов. Для испытаний стабильности ЩТЭ было разработано четыре варианта МЭБ с различной загрузкой платины и палладия на аноде и катоде, соответственно и соотношении металлов. Испытания МЭБ проводились в течение 160 ч.

Вариант 1: загрузка палладиевого катализатора (анод) $m_s = 0.8 \text{ мг/см}^2$, загрузка платинового катализатора (катод) $m_s = 0.4 \text{ мг/см}^2$, соотношение металлов Pt:Ni и Pd:Ni – 3:1.

Вариант 2: загрузка палладиевого катализатора (анод) $m_s = 1.0 \text{ мг/см}^2$, загрузка платинового катализатора (катод) $m_s = 1.0 \text{ мг/см}^2$, соотношение металлов Pt:Ni и Pd:Ni – 3:1.

Вариант 3: загрузка палладиевого катализатора (анод) $m_s = 1.5 \text{ мг/см}^2$, загрузка платинового катализатора (катод) $m_s = 1.0 \text{ мг/см}^2$, соотношение металлов Pt:Ni и Pd:Ni – 1:3.

Вариант 4: загрузка палладиевого катализатора (анод) $m_s = 0.5 \text{ мг/см}^2$, загрузка платинового катализатора (катод) $m_s = 0.5 \text{ мг/см}^2$, соотношение металлов Pt:Ni и Pd:Ni – 1:3.

На рис. 5 представлены примеры вольт-амперных характеристик (U/j) вариантов лабораторных макетов №№1–4 мембранно-электродных блоков топливных элементов на основе электродов из пористого никеля.

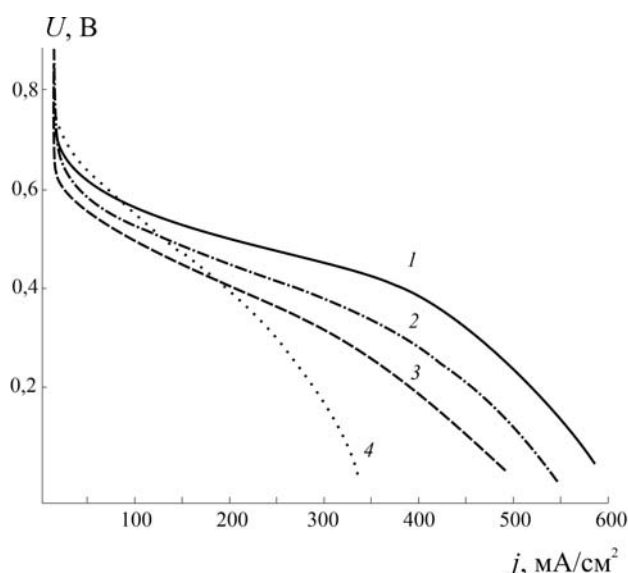


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики вариантов мембранно-электродных блоков №№1–4 для ЩТЭ

На основании анализа данных, представленных на рис. 5, можно сделать заключение, что увеличение плотности тока приводит к снижению напряжения для всех четырех вариантов макетов топливных элементов. Наилучшие энергетические характеристики были получены при использовании электродов на базе ПН при содержании палладиевого и платинового катализаторов 0.8 и 0.4 мг/см², соответственно, и соотношении металлов 3:1.

На рис. 6 представлены примеры ватт-амперных характеристик (мощность/плотность тока, P/j) лабораторных макетов №№1–4 мембранно-электродных блоков щелочных топливных элементов.

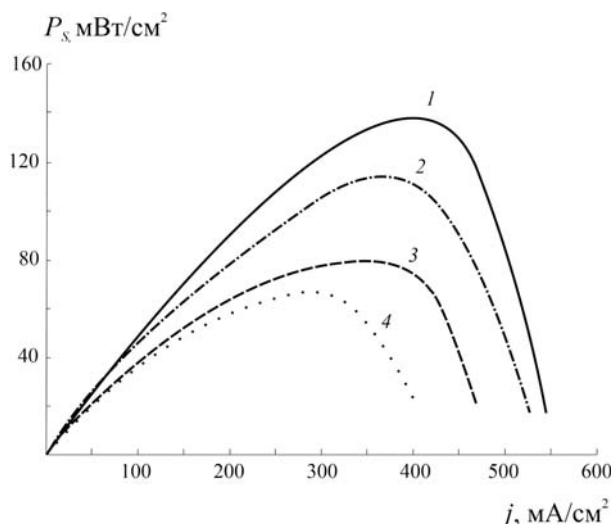


Рис. 6. Ватт-амперные характеристики вариантов мембранно-электродных блоков №№1–4 для ЩТЭ

Анализ данных, представленных на рис. 6, позволяет сделать заключение о том, что

при увеличении плотности тока удельная мощность проходит через максимум для всех четырех вариантов макетов топливных элементов. Наилучшие энергетические характеристики были получены при использовании электродов на базе ПН при содержании палладиевого и платинового катализаторов 0.8 и 0.4 мг/см², соответственно, и соотношении металлов 3:1. Максимальная удельная мощность составила более 140 мВт/см². При увеличении плотности тока более 400 мА/см² удельная мощность рез-

ко снижается, вероятно, вследствие существенного увеличения поляризационных потерь, характерных при использовании водородсодержащего топлива.

Таким образом, в результате работы были сформированы эффективные электродные материалы для щелочных топливных элементов с пониженным (менее 1 мг/см²) по сравнению с существующими аналогами содержанием платиновых металлов.

Литература

1. Most D., Schreiber S., Herbst A., Jakob M., Martino A., Poganietz W.-R. The Future European Energy System: Renewable Energy, Flexibility Options And Technological Progress.— Springer, 2021.— 321 p.
2. Khellaf A. Advances in Renewable Hydrogen and Other Sustainable Energy Carriers.— Springer Singapore, 2021.— 517 p.
3. Zhang J., Shen S. Low Platinum Fuel Cell Technologies.— Springer Berlin Heidelberg, 2021.— 223 p.
4. Chu X., Liu J., Miao S., Liu L., Huang Y., Tang E., Liu S., Xing X., Li N. Crucial role of side-chain functionality in anion exchange membranes: properties and alkaline fuel cell performance // *Journal of Membrane Science*.— 2021.— V.625.— P.119172.
5. Mahmoud A.M.A., Yoshimura K., Maekawa Y. Alkaline fuel cells consisting of imidazolium-based graft-type anion exchange membranes: optimization of fuel cell conditions to achieve high performance and durability // *Journal of Membrane Science*.— 2021.— V.620.— P.118844.
6. Spendelow J.S., Wieckowski A. Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media // *Phys. Chem. Chem. Phys.*— 2007.— V.9, №21.— Pp.2654-2675.
7. Dembinska B., Brzozowska K., Szwed A., Miecznikowski K., Negro E., Di Noto V., Kulesza P.J. Electrocatalytic Oxygen Reduction in Alkaline Medium at Graphene-Supported Silver-Iron Carbon Nitride Sites Generated During Thermal Decomposition of Silver Hexacyanoferrate // *Electrocatalysis*.— 2019.— V.10.— Pp.112-124.
8. Gouerec P., Poletto L., Denizot J., Sanchez-Cortezon E., Miners J.H. The evolution of the performance of alkaline fuel cells with circulating electrolyte // *J. Power Sources*.— 2004.— V.129, №2.— Pp.193-204.
9. Marcelo D., Dell'Era A. Economical electrolyser solution // *Int. J. Hydrogen Energy*.— 2008.— V.33, №12.— Pp.3041-3044.
10. Sapountzi F.M., Gracia J.M., Weststrate C.J., Fredriksson H.O.A., Niemantsverdriet J.W. Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas // *Prog. Energy Combust. Sci.*— 2017.— V.58.— Pp.1-35.
11. Lyons M.E.G., Brandon M.P. A comparative study of the oxygen evolution reaction on

References

1. Most D., Schreiber S., Herbst A., Jakob M., Martino A., Poganietz W.-R. [The Future European Energy System: Renewable Energy, Flexibility Options And Technological Progress]. Springer, 2021, 321 p.
2. Khellaf A. [Advances in Renewable Hydrogen and Other Sustainable Energy Carriers]. Springer Singapore, 2021, 517 p.
3. Zhang J., Shen S. [Low Platinum Fuel Cell Technologies]. Springer Berlin Heidelberg, 2021, 223 p.
4. Chu X., Liu J., Miao S., Liu L., Huang Y., Tang E., Liu S., Xing X., Li N. [Crucial role of side-chain functionality in anion exchange membranes: properties and alkaline fuel cell performance]. *Journal of Membrane Science*, 2021, vol.625, p.119172.
5. Mahmoud A.M.A., Yoshimura K., Maekawa Y. [Alkaline fuel cells consisting of imidazolium-based graft-type anion exchange membranes: optimization of fuel cell conditions to achieve high performance and durability]. *Journal of Membrane Science*, 2021, vol.620, p.118844.
6. Spendelow J.S., Wieckowski A. [Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, vol.9, no.21, pp.2654-2675.
7. Dembinska B., Brzozowska K., Szwed A., Miecznikowski K., Negro E., Di Noto V., Kulesza P.J. [Electrocatalytic Oxygen Reduction in Alkaline Medium at Graphene-Supported Silver-Iron Carbon Nitride Sites Generated During Thermal Decomposition of Silver Hexacyanoferrate]. *Electrocatalysis*, 2019, vol.10, pp.112-124.
8. Gouerec P., Poletto L., Denizot J., Sanchez-Cortezon E., Miners J.H. [The evolution of the performance of alkaline fuel cells with circulating electrolyte]. *J. Power Sources*, 2004, vol.129, no.2, pp.193-204.
9. Marcelo D., Dell'Era A. [Economical electrolyser solution]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, vol.33, no.12, pp.3041-3044.
10. Sapountzi F.M., Gracia J.M., Weststrate C.J., Fredriksson H.O.A., Niemantsverdriet J.W. [Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas]. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2017, vol.58, pp.1-35.
11. Lyons M.E.G., Brandon M.P. [A comparative study of the oxygen evolution reaction on oxidised nickel, cobalt and iron electrodes in

- oxidised nickel, cobalt and iron electrodes in base // *J. Elec. Chem.*— 2010.— V.641, №1-2.— Pp.119-130.
12. Goswami C., Hazarika K.K., Bharali P. Transition metal oxide nanocatalysts for oxygen reduction reaction // *Materials Science for Energy Technologies*.— 2018.— V.1, №2.— Pp.117-128.
13. Trzesniewski B.J., Diaz-Morales O., Vermaas D.A., Longo A., Bras W., Koper M.T.M., Smith W.A. *In situ* observation of active oxygen species in Fe-containing Ni-based oxygen evolution catalysts: the effect of pH on electrochemical activity // *J. Am. Chem. Soc.*— 2015.— V.137, №48.— Pp.15112-15121.
14. Hall D.S., Bock C., MacDougall B.R. The electrochemistry of metallic nickel: oxides, hydroxides, hydrides and alkaline hydrogen evolution // *J. Electrochem. Soc.*— 2013.— V.160, №3.— Pp.235-243.
15. Perez-Alonso F.J., Adan C., Rojas S. Pene M.A., Fierro J.L.G. Ni-Co electrodes prepared by electroless-plating deposition. A study of their electrocatalytic activity for the hydrogen and oxygen evolution reactions // *Int. J. Hydrogen Energy*.— 2015.— V.40, №1.— Pp.51-61.
16. Ganci F., Lombardo S., Sunseri C., Inguanta R. Nanostructured electrodes for hydrogen production in alkaline electrolyzer // *Renew. Energy*.— 2018.— V.123.— Pp.117-124.
17. Shviro M., Polani S., Dunin-Borkowski R.E., Zitoun D. Bifunctional electrocatalysis on Pd-Ni core-shell nanoparticles for hydrogen oxidation reaction in alkaline medium // *Adv. Mater. Interfaces*.— 2018.— V.5, №9.— Pp.1701666.
18. Антропов А.П., Зайцев Н.К., Рябков Е.Д., Яштулов Н.А., Мудракова П.Н. Химико-технологический подход к созданию нановорсистых (ультрадисперсных) каталитически активных материалов // *Тонкие химические технологии*.— 2021.— Т.16, №2.— С.105-112.
19. Yashtulov N.A., Lebedeva M.V., Patrikeev L.N., Zaitcev N.K. New polymer-graphene nanocomposite electrodes with platinum-palladium nanoparticles for chemical power sources // *eXPRESS Polymer Letters*.— 2019.— V.13, №8.— Pp.739-748.
20. Лебедева М.В., Антропов А.П., Рагуткин А.В., Яштулов Н.А. Платиновые нано электрокатализаторы для водородно-воздушных источников энергии // *Computational nanotechnology*. 2020.— Т.7, №1.— С.26-29.
21. Антропов А.П., Рагуткин А.В., Лебедева М.В., Яштулов Н.А. Наноккомпозитные микро мощные альтернативные источники энергии для электронной техники // *Теплоэнергетика*.— 2021.— №1.— С.21-29.
22. Li Q., Aili D., Hjuler H.A., Jensen J.O. High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells.— Springer, 2016.— 561 p.
- base]. *J. Elec. Chem.*, 2010, vol.641, no.1-2.— Pp.119-130.
12. Goswami C., Hazarika K.K., Bharali P. [Transition metal oxide nanocatalysts for oxygen reduction reaction]. *Materials Science for Energy Technologies*, 2018, vol.1, no.2, pp.117-128.
13. Trzesniewski B.J., Diaz-Morales O., Vermaas D.A., Longo A., Bras W., Koper M.T.M., Smith W.A. [*In situ* observation of active oxygen species in Fe-containing Ni-based oxygen evolution catalysts: the effect of pH on electrochemical activity]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol.137, no.48, pp.15112-15121.
14. Hall D.S., Bock C., MacDougall B.R. [The electrochemistry of metallic nickel: oxides, hydroxides, hydrides and alkaline hydrogen evolution]. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol.160, no.3, pp.235-243.
15. Perez-Alonso F.J., Adan C., Rojas S. Pene M.A., Fierro J.L.G. [Ni-Co electrodes prepared by electroless-plating deposition. A study of their electrocatalytic activity for the hydrogen and oxygen evolution reactions]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, vol.40, no.1, pp.51-61.
16. Ganci F., Lombardo S., Sunseri C., Inguanta R. [Nanostructured electrodes for hydrogen production in alkaline electrolyzer]. *Renew. Energy*, 2018, vol.123, pp.117-124.
17. Shviro M., Polani S., Dunin-Borkowski R.E., Zitoun D. [Bifunctional electrocatalysis on Pd-Ni core-shell nanoparticles for hydrogen oxidation reaction in alkaline medium]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2018, vol.5, no.9, pp.1701666.
18. Антропов А.П., Зайцев Н.К., Рябков Е.Д., Яштулов Н.А., Мудракова П.Н. *Химико-технологический подход к созданию нановорсистых (ультрадисперсных) каталитически активных материалов* [Manufacturing of nanopillar (ultra-dispersed) catalytically active materials through chemical engineering]. *Tonkiye khimicheskiye tekhnologii* [Fine chemical technologies], 2021, vol.16, no.2, pp.105-112.
19. Yashtulov N.A., Lebedeva M.V., Patrikeev L.N., Zaitcev N.K. [New polymer-graphene nanocomposite electrodes with platinum-palladium nanoparticles for chemical power sources]. *eXPRESS Polymer Letters*, 2019, vol.13, no.8, pp.739-748.
20. Lebedeva M.V., Antropov A.P., Ragutkin A.V., Yashtulov N.A. *Platinovyye nano elektrokatalizatory dlya vodorodno-vozdushnykh istochnikov energii* [Platinum nanoelectrocatalysts for hydrogen-air energy sources]. *Computational nanotechnology*, 2020, vol.7, no.1, pp.26-29.
21. Antropov A.P., Ragutkin A.V., Lebedeva M.V., Yashtulov N.A. [Nanocomposite micropower alternative power sources for electronic technology]. *Thermal Engineering*, 2021, vol.68, no.1, pp.17-24.
22. Li Q., Aili D., Hjuler H.A., Jensen J.O. [High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells]. Springer, 2016, 561 p.