

06

## Особенности массового транспорта на катоде водородного топливного элемента в присутствии углеродных нанотрубок

© А.А. Нечитайлов, Н.В. Глебова, А.О. Краснова, А.А. Томасов, Н.К. Зеленина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: aan.shuv@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 18 февраля 2015 г.)

Приводятся результаты исследования влияния присутствия УНТ в составе пористого катода на увеличение плотности тока при функционировании кислородно-водородного топливного элемента по сравнению с обычным катодом. Исследован аспект влияния УНТ, связанный со структурой и массообменом.

### Введение

Тенденция внедрения источников электроэнергии, основанных на водородных топливных элементах, ясно прослеживается в мире, в частности интенсивно развивается их внедрение в автомобильном транспорте. Благодаря ряду преимуществ перед традиционными источниками электропитания водородные топливные элементы (ТЭ) привлекательны для использования в энергетике. Вместе с тем для успешного внедрения необходимо повышать их эффективность. Большая часть разработок, проводимых в мире, направлена на увеличение плотности мощности (рассчитанной на единицу видимой поверхности электрода) устройств и поддержание ее на стабильно высоком уровне, что, в свою очередь, позволит минимизировать их массогабаритные параметры и повысит эффективность использования в конечных устройствах.

Максимально достигаемая плотность мощности, как известно, определяется не только дисперсностью, активностью и удельной загрузкой платины в электроде, но и способностью пористого электрода устойчиво функционировать при больших плотностях тока. Последнее определяется диффузионными характеристиками, которые, в свою очередь, зависят от структуры пор.

Авторами был создан электродный материал, содержащий наноструктурированную платину на углеродной саже, кислородно-модифицированные углеродные нанотрубки (УНТ), нафион. Материал обладает как увеличенной электродной активностью, так и структурой, улучшающей диффузию [1–3], что приводило к увеличению плотности тока и соответственно мощности по сравнению с традиционным ТЭ, содержащим такое же количество платины [4,5]. Повышенная катодная активность материала и механизм ее реализации обсуждаются в [1,6]. Настоящая же работа посвящена исследованию диффузионных характеристик созданного материала и особенностей массового транспорта в нем.

Рассмотрению влияния массового транспорта в активном слое (АС) на характеристики топливных элементов

посвящено большое количество работ, например обзоры [7,8] и работы [9–15]. В то же время использование моделей, предложенных в этих работах, для полученного нами электродного материала не позволяет в полной мере объяснить механизмы увеличения максимальной удельной мощности мембранно-электродного блока и плотности тока [4,5] при добавлении в АС углеродных нанотрубок.

Цель настоящей работы заключается в объяснении, с точки зрения структуры и массообмена, влияния присутствия УНТ в катодном активном слое на величину плотности тока при работе топливного элемента.

### Некоторые теоретические соображения

Как хорошо известно, электродные процессы в кислородно-водородном топливном элементе складываются из ряда последовательных стадий:

внешняя (из объема к внешней поверхности активного слоя) и внутренняя (внутри АС, в порах) диффузия реагентов к реакционной поверхности электродного материала;

адсорбция, поляризация, атомизация и ионизация молекул атомов на поверхности электрода, сопровождающаяся переносом электрона;

десорбция продуктов реакции, внутренняя и внешняя диффузия продуктов реакции;

перенос зарядов, образование воды. Эти процессы сопровождаются выделением и поглощением тепла и фазовыми переходами первого (конденсация воды) и второго (гидратация нафиона, рекристаллизация платины) родов. При исследовании электрохимической кинетики мембранно-электродного блока ТЭ принято группировать процессы, связанные непосредственно с реакцией на поверхности электродного материала, и диффузионные процессы. Так, в общем случае величину плотности тока без учета необратимых и резистивных потерь можно описать соотношением (1) [7], основанным на соотношении Батлера-Фольмера (рассматриваем только

кинетическую составляющую):

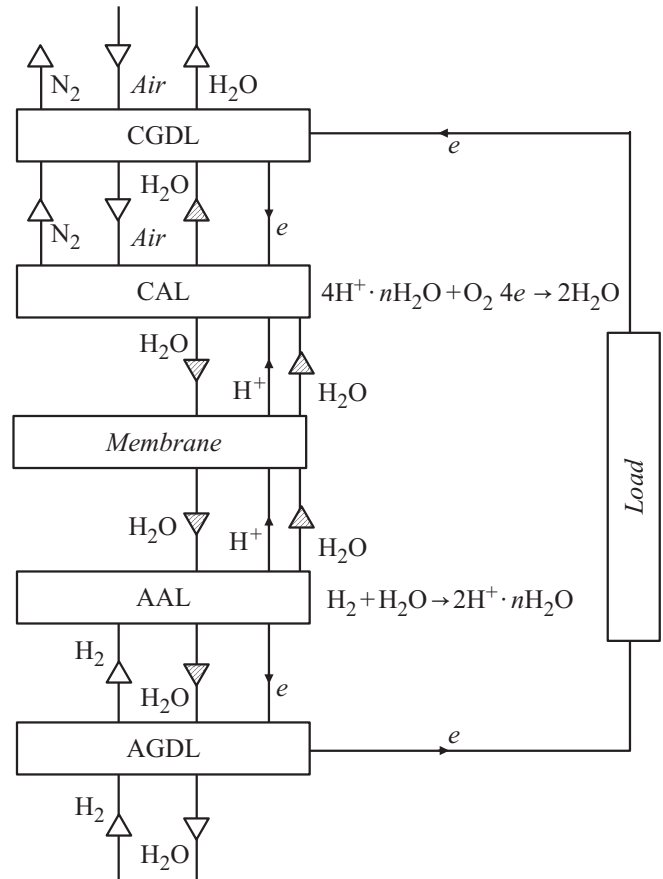
$$I = I_0 \left[ \left( 1 - \frac{I}{I_{\text{lim}}^-} \right) \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \left( 1 - \frac{I}{I_{\text{lim}}^+} \right) \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \right], \quad (1)$$

где  $I$  и  $I_0$  — плотности тока ячейки и тока обмена соответственно,  $I_{\text{lim}}^-$  и  $I_{\text{lim}}^+$  — плотности предельных диффузионных токов прямой и обратной реакции соответственно,  $\alpha$  — коэффициент переноса,  $\eta$  — перенапряжение,  $n$  — количество электронов, принимающих участие в реакции,  $F$  — постоянная Фарадея,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура.

Предельные диффузионные токи зависят как от эффективного коэффициента диффузии, определяемого структурой (морфологией пор) активного слоя, так и от концентрации реагентов во внешнем объеме, и не зависят от электродной активности материала.

В стационарном режиме без учета конвекции и миграции концентрация веществ у поверхности катализатора определяется разностью скоростей диффузии (приток реагента из объема к поверхности, уход продуктов в объем) и реакции на поверхности катализатора (расходование реагента, образование продукта). В случае существенного превышения скорости реакции над скоростью диффузии общую плотность тока лимитирует диффузия, и наоборот.

Таким образом, форма вольт-амперной характеристики и соответственно мощность ТЭ определяются активностью электродного материала и диффузионными характеристиками пористого электрода, которые можно определить через плотность предельного диффузионного тока. Скорость катодного процесса (диффузия и реакция) кислородно-водородного ТЭ, как известно, существенно меньше скорости анодного процесса, в связи с чем в центре внимания разработок в области кислородно-водородных ТЭ в первую очередь находится катодный материал и катодный активный слой. Следует отметить, что при практическом использовании ТЭ его работа, как правило, происходит либо в режиме диффузионного контроля, либо в режиме смешанной кинетики [16], т.е. при соизмеримых скоростях реакции на поверхности электрода и диффузии. При этом, как показано в [16–18], наиболее существенную роль при функционировании в режиме диффузионного или смешанного контроля играет водный обмен активного слоя с окружающей средой. Конденсация воды в порах АС приводит к снижению эффективного коэффициента диффузии кислорода к поверхности платины за счет уменьшения пористости, в результате чего происходит падение плотности потока подводимого кислорода и, как следствие, соответствующее падение плотности тока.



**Рис. 1.** Схема массовых потоков при функционировании МЭБ: CGDL и AGDL — катодный и анодный газодиффузионные слои; CAL и AAL — катодный и анодный активные слои,  $\text{H}^+$  — гидратированные протоны (ионы гидроксония),  $e$  — электроны.

На рис. 1 показана схема массового транспорта и транспорта зарядов в работающем мембранно-электродном блоке (МЭБ).

В процессе функционирования МЭБ кислород и водород диффундируют из внешнего объема к реакционной поверхности пористых электродов. При этом основное сопротивление диффузии создают пористые электроды, так как газодиффузионные слои (ГДС) имеют крупные (доли миллиметров) поры и высокую ( $\sim 80\%$ ) пористость. Электродные пространства для газов разделены протонпроводящей мембраной, однако через нее происходит транспорт протонов, генерируемых на аноде, и воды, образующейся на катоде (см. схему). Вода присутствует в МЭБ в двух фазах одновременно — в газообразном и жидком состояниях. Наличие воды в жидком состоянии обеспечивает образование двойного электрического слоя, и только в этом случае происходит функционирование МЭБ. Конденсация части воды происходит за счет гигроскопических свойств нафiona. Вместе с тем количество (доля) жидкой воды в пористом электроде меняется в зависимости от условий функцио-

нирования МЭБ (плотность тока, влажность реакционных газов, условия их конвекции), поэтому АС представляет собой систему с переменным диффузионным сопротивлением. В связи с этим плотность предельного диффузионного тока также переменна для одного и того же МЭБ в процессе его функционирования.

Увеличение плотности предельного диффузионного тока возможно за счет двух направлений модификации пористой структуры электрода: увеличение пористости, что приводит к увеличению плотности потока реакционного газа, и увеличение характерного размера пор, что приводит к увеличению эффективного коэффициента диффузии за счет уменьшения рассеяния молекул газа на стенках пор.

Как известно, эффективность диффузии реакционных газов в пористых средах сильно зависит от размера пор. В нашем случае наибольший вклад в массоперенос вносит диффузия в диапазоне диаметров пор, ограниченных мезо- (2–50 nm) и макропорами (> 50 nm).

При диффузии реакционных газов в порах относительно малого диаметра (мезопорах с характерным размером  $d \approx 2-50$  nm, т.е. меньшим, чем длина свободного пробега молекулы) диффузионное сопротивление обусловлено в основном столкновением молекул газа со стенками поры и процессами адсорбции–десорбции — кнудсеновская диффузия. Коэффициент диффузии в этом случае описывается выражением (2) [19,20]. С учетом пористости и коэффициента кривизны пор эффективный коэффициент диффузии определяется выражением (3)

$$D_k = \frac{\nu d}{3} \quad (d \approx 2-50 \text{ nm}), \quad (2)$$

$$D_{k,\text{eff}} = \frac{D_k P}{\tau}, \quad (3)$$

где  $D_k$  — коэффициенты кнудсеновской диффузии,  $D_{k,\text{eff}}$  — эффективный коэффициент кнудсеновской диффузии,  $\nu$  — средняя скорость молекул газа,  $P$  — пористость,  $\tau$  — коэффициент кривизны пор.

Диффузия реакционных газов наиболее эффективно проходит в транспортных макропорах с характерным размером  $d \geq 100$  nm, бóльшим, чем длина свободного пробега молекулы — свободная (молекулярная) диффузия. В этом случае диффузионное сопротивление обусловлено в основном межмолекулярными столкновениями, и коэффициент диффузии газа описывается соотношением (4), а эффективный коэффициент диффузии с учетом пористости и кривизны пор также формулой (3) [19,20]

$$D = \frac{\nu \lambda}{3} \quad (d \geq 100 \text{ nm}), \quad (4)$$

где  $D$  — коэффициент свободной диффузии,  $\lambda$  — длина свободного пробега молекулы.

В промежуточном диапазоне размеров пор принято вычислять результирующий эффективный коэффициент

диффузии  $D_{\text{eff}}$ , используя закон аддитивности (5).

$$\frac{1}{D'_{\text{eff}}} = \frac{1}{D_{k,\text{eff}}} + \frac{1}{D_{\text{eff}}}. \quad (5)$$

Для количественной оценки изменения эффективного коэффициента диффузии при изменении размера пор можно использовать соотношение (6), полученное путем подстановки (3) и (4) в (5).

$$D'_{\text{eff}} = \frac{d}{d + \lambda} D_{\text{eff}}. \quad (6)$$

Из сказанного следует, что определяющими факторами диффузионной составляющей функционирования ТЭ являются характеристики пористой структуры АС, влияющие на условия массового обмена и процессы конденсации воды.

## Эксперимент

Исследовали МЭБ с активными слоями двух типов: на основе традиционного электродного материала (Pt/C + нафийон) (МЭБ № 1) и электродного материала, содержащего 11% УНТ (МЭБ № 2).

Экспериментально изучали пористость, пористую структуру и диффузионные характеристики АС как функцию содержания УНТ. Диффузионные характеристики АС изучали посредством анализа характера плотности переходного тока короткого замыкания, близкого к предельной плотности диффузионного тока МЭБ, т.е. в случае высокой электродной активности.

Для приготовления электродных материалов и АС использовали многостенные УНТ типа Плазмас (Санкт-Петербург), полученные по оригинальной технологии методом дугового разряда [21,22], и платинированную углеродную сажу Vulcan XC-72 (коммерческое название продукта Е-ТЕК). В качестве протонпроводящей составляющей использовали Nafion. Активные слои формировали на протонпроводящей мембране типа Nafion.

Материалы и активные слои исследовали методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, методом адсорбционно-структурного анализа по низкотемпературной адсорбции азота с использованием метода BET на анализаторе ASAP 2020 фирмы Micromeritics (США). Насыпную плотность и удельный объем пор измеряли независимо — гравиметрически.

Толщину АС измеряли толщиномером с разрешением 0.5 μm в 10 точках слоя. За результирующее значение толщины принимали среднее арифметическое. Пористость АС вычисляли исходя из известного компонентного состава, толщины и площади по известным соотношениям.

При проведении экспериментальных исследований плотности тока на анодную сторону (рис. 1) подавали водород с относительной влажностью ~ 5%, на катодную сторону — воздух с относительной влажностью ~ 40%. Подаваемые газы имели комнатную температуру

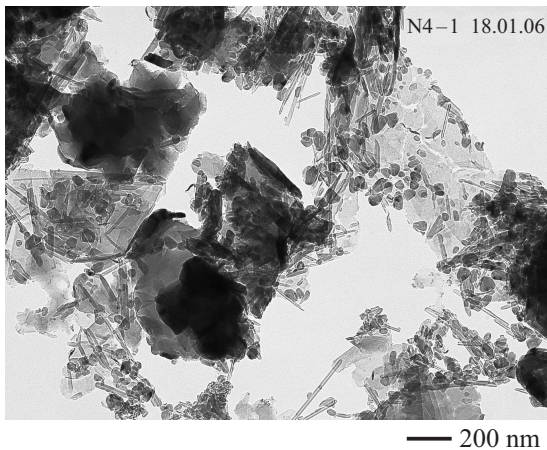


Рис. 2. Изображение УНТ, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии.

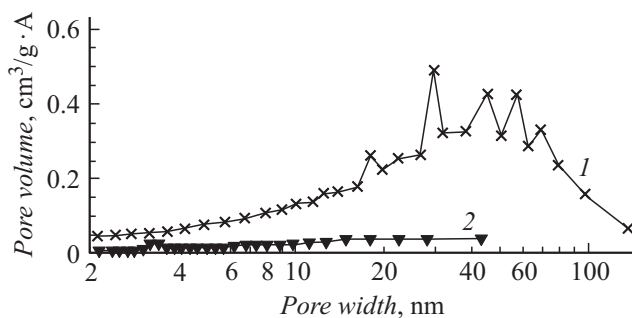


Рис. 3. Распределение пор Вулкан XC72 (1) и УНТ (2) по размеру для диапазона 0–100 нм.

( $\sim 24^\circ\text{C}$ ) и избыточное давление  $\approx 0.01$  bar. Анодное пространство продували в течение 1 s каждые 100 s. С целью снятия внешних диффузионных ограничений воздух продували через катодное пространство.

## Результаты

### Структура углеродных материалов и активных слоев

В активных слоях использованы два углеродсодержащих материала — углеродная сажа типа Vulcan XC72 (носитель платины) и УНТ.

Отдельные УНТ представляют собой трубки с характерными длиной и внешним диаметром в диапазонах

Таблица 1. Структурные характеристики углеродных материалов

Материал	$V_{\text{уд. пор. } d > 0 \text{ nm}}$ (гравиметрия), $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{уд. пор. } d 0-100 \text{ nm}}$ (данные АСА), $\text{cm}^3/\text{g}$	$S_{\text{уд.}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$
Vulcan XC72	2.4	0.42	200
УНТ	3.9	0.05	13

150–350 и 6–10 nm соответственно. Удельная площадь поверхности материала составляет  $13 \text{ m}^2/\text{g}$ . При этом УНТ (как и многие другие наноструктурированные материалы) склонны к образованию агломератов (рис. 2), размер которых по данным микроскопических исследований составляет  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Этим во многом можно объяснить относительно невысокую удельную площадь поверхности использованных УНТ (табл. 1). Данные адсорбционно-структурного исследования и гравиметрического измерения насыпной плотности (рис. 3, табл. 1) свидетельствуют о высокой пористости УНТ за счет пор большого размера.

Из рисунка видно, что УНТ в диапазоне до 100 nm имеют незначительное количество (объем) пор с небольшим максимумом для диаметра около 3 nm, в то время как углеродная сажа типа Vulcan XC72, являющаяся носителем платины в традиционном электродном материале, имеет значительное количество пор, в основном находящихся в диапазоне 10–100 nm. При этом удельный объем пор во всем диапазоне диаметров, измеренный гравиметрически (табл. 1), для УНТ существенно больше (3.9 против  $2.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Это свидетельствует о том, что УНТ содержит в основном крупные поры размером  $> 100 \text{ nm}$ .

Введение таких структурных элементов в материал АС (платинированная углеродная сажа типа Vulcan XC-72 с удельной площадью поверхности  $200-250 \text{ m}^2/\text{g}$ ) должно приводить к увеличению пористости за счет создания пор с увеличенным диаметром.

Измерения пористости АС показали, что присутствие УНТ в материале слоя действительно приводит к увеличению его пористости (рис. 4). Исходя из характерных размеров частиц компонентов АС проведена оценка характерного размера пор. Эти размеры возможно определить, решая систему уравнений (7) относительно  $d$  (8)

$$\frac{\pi d^2 l}{4} V f_g,$$

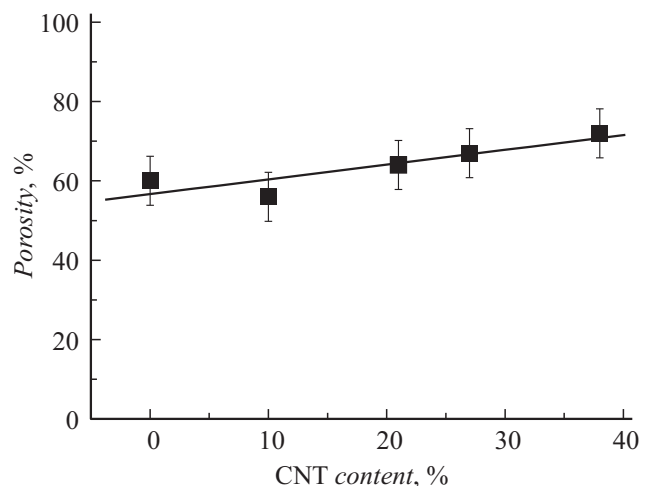
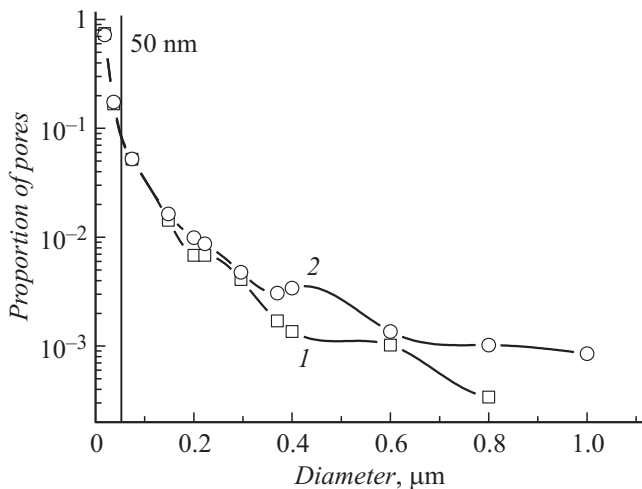


Рис. 4. Зависимость пористости АС системы Pt/C-УНТ от содержания УНТ.



**Рис. 5.** Распределение пор по размеру для АС, не содержащих (1) и содержащих УНТ (2).

$$\pi dl = S, \tag{7}$$

$$d = \frac{4Vf_g}{S}, \tag{8}$$

где  $d$  — средний диаметр пор,  $l$  — суммарная длина пор в объеме  $V$ ,  $V$  — объем АС, содержащего 1 г электродного материала,  $f_g$  — объемная пористость,  $S$  — площадь поверхности электродного материала в объеме  $V$ . Площадь  $S$  и объем  $V$  вычисляли по соотношениям (9), (10), где  $m_i$  — массовая доля  $i$ -го компонента электродного материала,  $S_{sp,i}$  — удельная площадь поверхности  $i$ -го компонента электродного материала,  $\rho_i$  — плотность  $i$ -го компонента электродного материала

$$S = \sum_{i=1}^n m_i S_{sp,i}, \tag{9}$$

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{\rho_i}}{1 - f_g}. \tag{10}$$

С учетом (9) и (10) и экспериментальной зависимости (рис. 4) вычисляется характерный диаметр пор для АС с разным содержанием УНТ.

Теоретически при изменении содержания УНТ от  $\omega = 0$  до 0.4 происходит увеличение  $d$  от 14 до 55 нм.

Микроскопические исследования поперечных срезов поверхности АС с целью измерения размеров пор слоев, содержащих и не содержащих УНТ, показали, что

**Таблица 2.** Размеры пор ( $d$ ) в активных слоях в присутствии и отсутствие УНТ в диапазоне значений 0.018–1 μm

Образец	Содержание УНТ, %	$d_{min}, \mu m$	$d_{max}, \mu m$	$d_{cp}, \mu m$
МЭБ № 1	0	0.018	0.80	0.032
МЭБ № 2	11	0.018	1.1	0.073

введение УНТ приводит как к увеличению пористости, так и к увеличению размера пор (рис. 5, табл. 2).

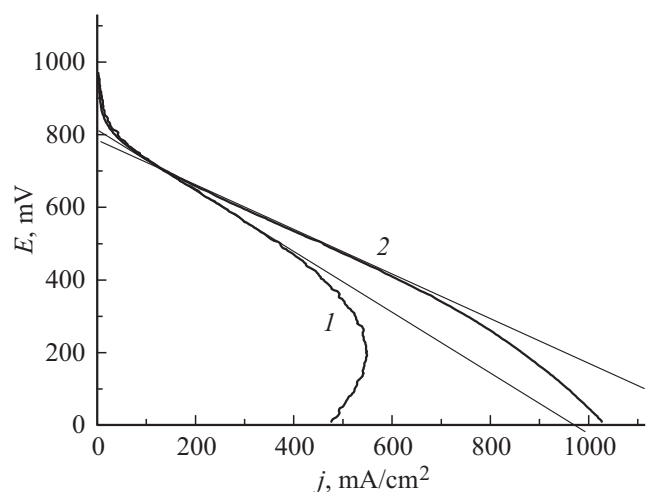
Фактический (экспериментально измеренный) размер пор перекрывает интервалы, в которых имеет место кнудсеновская (диаметр пор 2–50 нм) и свободная (диаметр пор 100 нм и больше) диффузии газа (рис. 5, табл. 2).

Оценка изменения эффективного коэффициента диффузии (см. выражение (6)) для  $\lambda = 90$  нм показывает его увеличение в  $\sim 1.8$  раза в случае содержания УНТ 11% за счет увеличения размера пор, а с учетом увеличения пористости при той же кривизне пор (рис. 4 и выражение (3)) — в  $\sim 2$  раза.

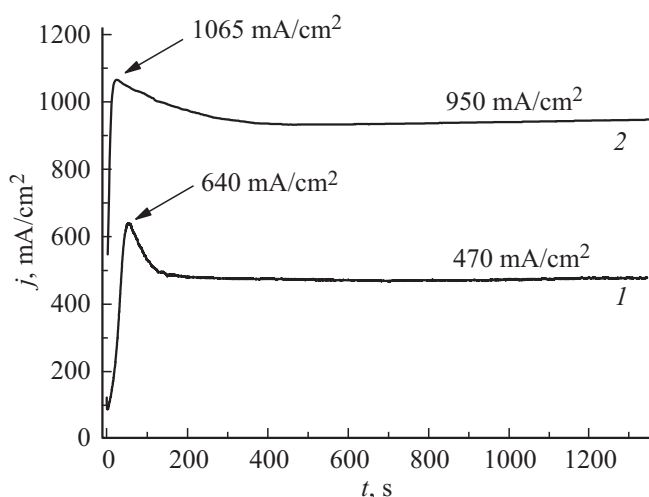
### Диффузионные характеристики активных слоев

На вольт-амперных характеристиках МЭБ (рис. 6) видны участки, характеризующиеся преобладающим влиянием диффузионных ограничений скорости электрохимического процесса. При этом для образца, содержащего УНТ, эти ограничения наступают при существенно большей плотности тока (и соответственно мощности).

Из анализа рисунка следует, что концентрационные (диффузионные) ограничения соответствуют габаритным плотностям тока:  $\sim 0.5$  А — без УНТ,  $\sim 1$  А — с УНТ. Максимальные плотности тока в этих областях существенно меньше возможных плотностей тока, которые могли бы быть достигнуты в отсутствие диффузионных ограничений (см. экстраполяционные прямые). Следовательно, плотности тока в этих случаях в существенной мере ограничены диффузией. Диффузионные ограничения в данном случае, очевидно, связаны с массовой конденсацией воды в АС, которая наблюдалась визуально. При этом максимальные плотности тока характеризуют диффузионные характеристики АС.



**Рис. 6.** Вольт-амперные характеристики МЭБ, изготовленных на основе традиционного катализатора (1) и катализатора с добавлением углеродных 11% УНТ (2).



**Рис. 7.** Временные зависимости плотности тока короткого замыкания МЭБ, не содержащего (1) и содержащего (2) УНТ.

На рис. 7 представлены временные зависимости плотности тока короткого замыкания (кз) для тех же двух образцов МЭБ с катодными АС близкой толщины  $\sim 20 \mu\text{m}$ , не содержащими и содержащими УНТ после долговременной работы в режиме холостого хода.

Установление стационарной плотности тока (рис. 7) связано с двумя конкурирующими процессами: увеличение плотности тока за счет увлажнения системы и снижение плотности тока в результате уменьшения эффективной площади сечения пор в АС в результате заполнения их жидкой водой и уменьшения эффективного коэффициента диффузии кислорода. Участки перегибы, связанные с преобладанием „заливки“ пор водой, показаны стрелками. Эти перегибы принято связывать с процессом массовой конденсации воды в АС. Экспериментально измеренные плотности тока, соответствующие началу массовой конденсации воды, составили для образца без УНТ — 640, для образца с УНТ — 1100  $\text{mA/cm}^2$ . Следовательно, начало конденсации воды в порах электрода, содержащего УНТ, происходит при плотности габаритного тока, в 1.7 раза большей по сравнению с образцом без УНТ.

Плотность же стационарного тока кз (рис. 7) составила 470 и 950  $\text{mA/cm}^2$  соответственно. Двукратное увеличение плотности тока кз согласуется с вычисленным двукратным увеличением эффективного коэффициента диффузии (см. выше).

Таким образом, экспериментальные исследования показали, что введение УНТ в состав катодного АС приводит к увеличению его пористости. При этом пористость увеличивается, в том числе за счет увеличения диаметра пор. Созданная структура обладает большей эффективностью диффузии, что выражается в примерно двукратном увеличении плотности диффузионного катодного тока, близкого к плотности предельного диффузионного тока.

## Выводы

Экспериментальные исследования показали, что введение УНТ в состав катодного АС приводит к увеличению пористости и диаметра пор. Созданная структура обладает большей по сравнению со структурой без УНТ эффективностью диффузии, что выражается в примерно двукратном увеличении плотности диффузионного катодного тока, близкого к плотности предельного диффузионного тока.

Добавление УНТ в активные слои приводит к увеличению вклада молекулярной диффузии газа в механизм диффузии (в противоположность доминированию кнудсеновской диффузии в АС без УНТ), что влечет за собой улучшение транспорта кислорода в активных слоях и расширяет диапазон условий (температура, влажность), при которых МЭБ функционируют на относительно высокой плотности мощности. Учет этого факта особенно важен при низкой температуре и высокой влажности в „толстых“ активных слоях.

Авторы благодарят Ю.А. Кукушкину за проведение адсорбционно-структурного анализа.

## Список литературы

- [1] Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Гурин В.Н. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. Вып. 14. С. 32–38.
- [2] Глебова Н.В., Нечитайлов А.А. Патент РФ № 2421849, приоритет от 07.12.2009.
- [3] Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Томасов А.А., Терукова Е.Е., Филиппов А.К. Патент на изобретение № 2456717, приоритет от 19.04.2011.
- [4] Забродский А.Г., Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Терукова Е.Е., Теруков Е.И., Томасов А.А., Зеленина Н.К. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 23. С. 98–105.
- [5] Нечитайлов А.А., Глебова Н.В., Кошкина Д.В., Томасов А.А., Терукова Е.Е. // Альтернативная энергетика и экология. 2012. № 1 (105). С. 134–138.
- [6] Нечитайлов А.А., Глебова Н.В. // Электрохимия. 2014. Т. 50. С. 835–840.
- [7] PEM FuelCell Electrocatalysts and Catalyst Layers. Fundamentals and Applications / Ed. by JiuJun Zhang. Springer: Vancouver, Canada, 2008. 1147 p.
- [8] Taeyoung Kim, Seungjae Lee, Heekyung Park // International J. Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35. P. 8631–8643.
- [9] Casalegno A., Bresciani F., Groppi G., Marchesi R. // J. Power Sources. 2011. Vol. 196. P. 10632–10639.
- [10] Akhtar N., Kerkhof P.J.A.M. // International J. Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36. P. 5536–5549.
- [11] Salih Obuta, Erdogan Alper // J. Power Sources. 2011. Vol. 196. P. 1920–1931.
- [12] Hizir F.E., Ural S.O., Kumburac E.C., Mencha M.M. // J. Power Sources. 2010. Vol. 195. P. 3463–3471.
- [13] Reid S.K. Water Transport in Polymer Electrolyte Fuel Cells: An Exploration of Net Water Drag in Real Time, A Thesis Presented for the Master of Science Degree The University of Tennessee, Knoxville, May 2013.
- [14] Farzad Ahmadi, Ramin Roshandel // J. Fuel Cell Science and Technology. 2014. Vol. 11. P. 011004-1–011004-12.

- [15] *Dever D.O., Cairncross R.A., Elabd Y.A.* // J. Fuel Cell Science and Technology. 2014. Vol. 11. P. 041007-1–041007-13.
- [16] *Нечитайлов А.А., Глебова Н.В., Кошкина Д.В., Томасов А.А., Зеленина Н.К., Тербукова Е.Е.* // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 17. С. 15–26.
- [17] *Colinarta T., Chenua A., Didierjeana S., Lottina O., Besse S.* // J. Power Sources. 2009. Vol. 190. P. 230–240.
- [18] *Buie C.R., Posner J.D., Tibor Fabian, Cha S.-W., Kim D., Prinz F.B., Eaton J.K., Santiago J.G.* // J. Power Sources. 2006. Vol. 161. P. 191–202.
- [19] *Бремер Г., Вендландт К.-П.* Введение в гетерогенный катализ. М.: Мир, 1981. С. 69–71.
- [20] *Панченков Г.М., Лебедев В.Л.* Химическая кинетика и катализ. Учебное пособие для вузов. 3-е издание исправленное и дополненное. М.: Химия, 1985. 592 с.
- [21] *Filippov A.K., Fedorov M.A.* 4-th Intern. Conf. on Electromagnetic Processing of Materials. EPM 2003. October 14–17. LYON, FRANCE. P. 131–136.
- [22] *Filippov R.A., Filippov A.K., Freidin A.B.* Saint-Petersburg International Workshop on NanoBiotechnologies. Saint-Petersburg. 27–29 November 2006. P. 74.