

УДК 541.136

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ЕГО ОСНОВЕ

С. А. Григорьев^{1, 2}, Н. В. Коровин¹, Н. В. Кулешов¹, Ю. А. Славнов¹

¹Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

E-mail: S.Grigoriev@hepti.kiae.rugj

Поступила в редакцию 18.09.13 г.

В данной работе разработан и исследован высокотемпературный топливный элемент с твёрдополимерным электролитом с применением в качестве протонообменной мембраны плёнки полибензимидазола (ПБИ), допированной фосфорной кислотой. Изучено влияние температуры (в диапазоне от 130 до 170 °С), давления (в диапазоне от 1 до 3 атм) и расхода воздуха на рабочие характеристики топливного элемента. Максимальная плотность мощности составила 200 мВт/см². Показано существование оптимального расхода воздуха (выраженного в превышении расхода кислорода по отношению к стехиометрии реакции), при котором напряжение топливного элемента достигает 400 мВ при плотности тока 0.4 А/см². Представлены результаты расчёта КПД электрохимической энергоустановки с топливным элементом на основе ПБИ-мембраны, использующего в качестве топлива продукты конверсии природного газа.

Ключевые слова: высокотемпературный топливный элемент; твёрдый полимерный электролит; полибензимидазол; энергетическая эффективность.

A high-temperature solid polymer electrolyte fuel cell using H₃PO₄-doped polybenzimidazole (PBI) as proton-exchange membrane has been developed and tested. The influences of temperature (in a range between 130 and 170 °C), pressure (in a range between 1 and 3 bars) and air flow rate onto fuel cell performances have been studied. A maximum output power density of 200 mW·cm⁻² has been obtained. The existence of an optimum air flow rate (expressed in oxygen stoichiometric ratio) has been put into evidence. It allows an increase of the fuel cell voltage from 250 mV up to ca. 400 mV at 0.4 A·cm⁻². The results of the calculation of efficiency of PBI-based electrochemical power plant using the products of natural gas conversion as a fuel are presented.

Key words: high-temperature fuel cell; solid polymer electrolyte; polybenzimidazole; power efficiency.

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические энергоустановки на основе топливных элементов (ТЭ) являются экологически чистыми генераторами электроэнергии, тепла и обладают относительно высоким КПД на уровне 40–45% в широком диапазоне мощностей [1].

В последние десятилетия интенсивно ведутся разработки топливных элементов с протонообменной мембраной типа Nafion®[®], работающих при температуре ниже 100 °С [2–4]. Топливом в таких ТЭ служит водород. Недостатком низкотемпературных ТЭ является недопустимость присутствия в топливе оксида углерода и других каталитических ядов, отравляющих платиновый электрокатализатор [5].

Для получения водорода в ряде случаев применяется конверсия природного газа с последующей очисткой от СО в реакторе сдвига [6–8] или на мембранном сепараторе [9]. Такая обработка может снижать концентрацию СО в водородосодержащей смеси до уровня менее 50 ppm [10]. При такой низкой концентрации СО для электроокисления водорода на аноде топливного элемента могут быть успешно использованы некоторые устойчивые к оксиду углерода электрокатализаторы (например, сплавы Pt-Ru) [11–13].

Такая глубокая очистка водорода является относительно сложным и дорогим процессом, её применение оправдано для использования H₂ в топливных элементах, предназначенных для специальных целей, транспортных средств с нулевым уровнем вредных выбросов, мобильной электроники и т. п.

Высокотемпературные ТЭ с твёрдым оксидным электролитом, работающие при температурах 800–1000 °С, и с расплавленным карбонатным электролитом, работающие при температурах 600–650 °С, на водороде с примесью оксида углерода, полученными пароводяной или пароуглекислотной конверсией метана, малочувствительны к каталитическим ядам [14, 15]. Но из-за высоких температур предъявляются повышенные требования к материалам и конструкции этих ТЭ.

Во многом эти проблемы могут быть решены при применении высокотемпературных ТЭ с твёрдополимерным электролитом (ТПЭ) с мембранами на основе аморфного термопластичного полимера — полибензимидазола (ПБИ) [16, 17].

Увеличение рабочей температуры топливных элементов с ТПЭ может быть использовано как альтернативный подход к снижению отравляющего эффекта платиновых электрокатализаторов оксидом

углерода. Согласно литературным данным, увеличение рабочей температуры ТЭ с ТПЭ до 180 °С увеличивает устойчивость платины к СО до 2–3% об. в процессе окисления водорода [18–21]. Дополнительным преимуществом более высоких рабочих температур является то, что теплота ТЭ может быть удалена более эффективно из-за большего перепада температур с окружающей средой. Наконец, сближение рабочих температур ТЭ и конверторов органического топлива позволяет использовать теплоту для предварительного подогрева газов и воды перед конверсией органического топлива. Отрицательное влияние СО₂, N₂ и Н₂O, поступающих в ТЭ, в составе газовой смеси, как правило, ограничивается разбавлением водорода [22], что снижает эффективность ТЭ, так как они снижают парциальное давление водорода в исходном газе [3, 4].

Поскольку Nafion[®] становится неустойчивым при температурах выше 150 °С, для работы при температурах до 200 °С необходимы альтернативные мембранные материалы. Среди различных альтернативных мембран из твёрдого полимерного электролита для работы ТЭ [23, 24] весьма перспективной является мембрана на основе поли[2, 21-м-фенилен-5, 51-бизбензимидазол]/фосфорная кислота (ПБИ/Н₃РО₄) [25]. Непрекращающийся интерес к этим мембранам в качестве возможной альтернативы мембранам Nafion[®] для ТЭ с ТПЭ возник в середине 1990-х годов. ПБИ/Н₃РО₄ мембрана обладает низкой газопроницаемостью, отличной устойчивостью к окислению, термической стабильностью и хорошей гибкостью при температуре до 200–230 °С [26, 27]. Так как она кислотнo-основная в отличие от мембраны Nafion[®], то проводимость допированной ПБИ не зависит от влажности. Таким образом, для ТЭ с ТПЭ на основе ПБИ/Н₃РО₄ мембран не требуется увлажнение газа.

Эта статья посвящена разработке и предварительному тестированию высокотемпературных ТЭ с ТПЭ на основе ПБИ. Основной задачей данного исследования является изучение влияния температуры, давления и расхода воздуха на рабочие характеристики ТЭ. Кроме того, будут представлены уравнения для расчёта КПД электрохимической энергоустановки на основе высокотемпературного ТЭ на основе ПБИ, использующей в качестве топлива продукты конверсии природного газа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовалась тонкая плёнка (30 мкм) поли[2,2'-(4,4'-дифениленоксид)-5,5'-бизбензимидазола] (рис. 1). Для того чтобы полу-

чить достаточную протонную проводимость, исходный полибензимидазол допировали Н₃РО₄ до концентрации 15 моль/л. Это было достигнуто путём кипячения плёнки ПБИ в 85% Н₃РО₄ при температуре около 80 °С в течение 96 часов. Кислота заменялась несколько раз во время этого процесса для того, чтобы удалить примеси, которые могут содержаться в плёнке ПБИ и диффундировать из неё в кислоту.

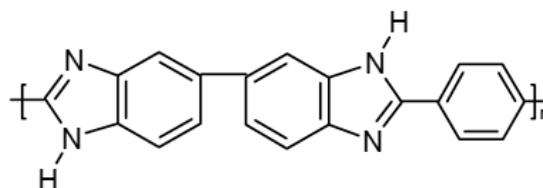


Рис. 1. Химическая структура цепочки ПБИ, используемая в данной работе

Электрокатализаторы (Pt на углеродном носителе Vulcan XC-72) были синтезированы с использованием методики, описанной в работе [28]. Анодные и катодные каталитические чернила, содержащие 1 мг/см² Pt на Vulcan XC-72 (40 мас.% Pt) и 5 мас.% раствора Nafion[®] в растворе этанола, были диспергированы с помощью ультразвуковой ванны и распылены на поверхность электродов. Диски из углеродной бумаги марки Sigracet (толщиной около 0.4 мм, 30 мм в диаметре и с эффективной пористостью около 80%), полученные от SGL Carbon Group, были применены в качестве газодиффузионных катодных и анодных электродов. Активная площадь мембранно-электродного блока (МЭБ) составила 7 см².

Для снятия поляризационных кривых был использован ТЭ, показанный на рис. 2. МЭБ размещался между графитовыми пластинами с системой каналов и выступов. Преимущество использования графитовых пластин вместо титановых заключается в том, что была улучшена коррозионная стойкость ТЭ. МЭБ был зажат под давлением 50 кг/см² между полуэлементами. В качестве герметизирующих прокладок были использованы кольца из резины марки Viton.

На анод подавался электролитический водород, на катод — либо электролитический кислород, либо фильтрованный атмосферный воздух. Высокотемпературный термостат с циркуляцией жидкого полиметилсилоксана (ПМС-100) в качестве теплоносителя был использован для поддержания заданной температуры ТЭ. Перед началом работы ТЭ выдерживался при температуре 160 °С в течение 30 минут для того, чтобы обеспечить спекание мембраны и электродов.

Протокол испытаний включал в себя снятие вольт-амперных характеристик при давлении до 3 атм в диапазоне температур от 120 до

190 °С. Кроме того, записывалось напряжение ТЭ при разных расходах воздуха, выраженных через стехиометрическое соотношение газов (кислорода к водороду) и фиксированной плотности тока 0.4 А/см².

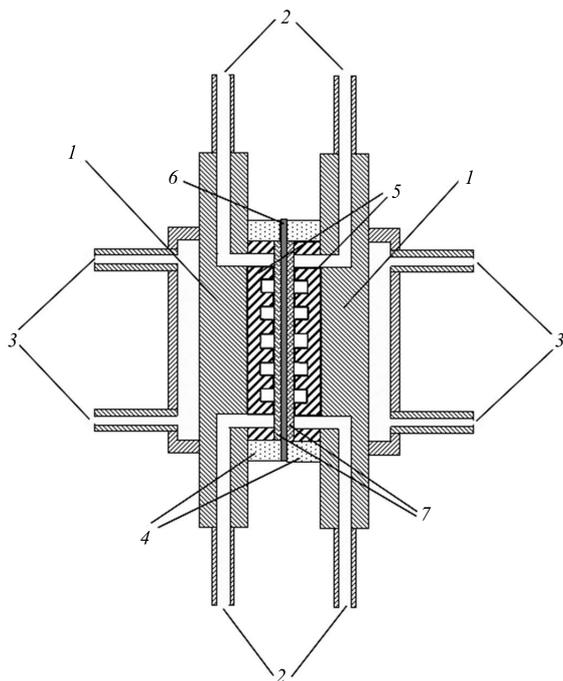


Рис. 2. Принципиальная схема высокотемпературного топливного элемента: 1 – титановые полу-ячейки; 2 – штуцеры для подвода/отвода реагентов/продуктов реакции; 3 – штуцеры для термостатирования, 4 – герметизирующие прокладки, 5 – графитовые пластины с системой каналов и выступов пластины, 6 – ПБИ-мембрана, 7 – газодиффузионные электроды с электрокаталитическими слоями

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вольт-амперные характеристики

Вольт-амперные характеристики были измерены в диапазоне температур от 130 до 170 °С (результаты приведены на рис. 3) и при давлении в диапазоне от 0 до избыточного 2 атм (результаты приведены на рис. 4). Измерения были сделаны с использованием как чистого кислорода, так и воздуха на катоде. Испытания на стабильность проводились более 300 часов без значительных потерь рабочих характеристик.

Одним из ключевых параметров является рабочее стехиометрическое соотношение кислорода (ССК) и водорода, т. е. отношение расхода газа, проходящего через ТЭ, к фарадеевскому расходу газа,

требующегося для электрохимической реакции. Например, при плотности тока 0.4 А/см² полный электрический ток, проходящий через ТЭ площадью 7 см², составляет 2.8 А. В соответствии с первым законом Фарадея, чтобы получить 2.8 А в результате реакции, каждую минуту требуется 1 9.5 мл Н₂ и 9.74 мл О₂, приведенных к нормальным условиям. Полученное стехиометрическое соотношение Н₂, равное 1.5, означает, что поток водорода через ТЭ (29.2 мл Н₂/мин) превышает требуемый расход в 1.5 раза (избыток водорода удаляется из ячейки). Зависимость напряжения ТЭ от ССК показана на рис. 5.

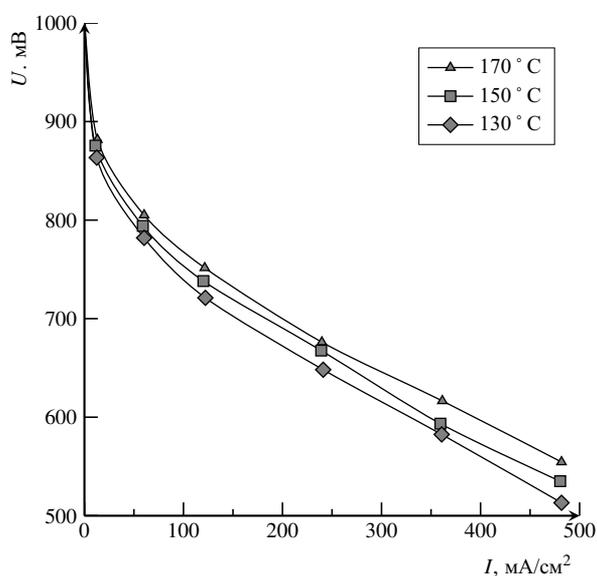


Рис. 3. Зависимость ВАХ от температуры ячейки для режима работы Н₂-О₂. Стехиометрические соотношения: водорода 1.5, кислорода 2.5. Давление газов атмосферное

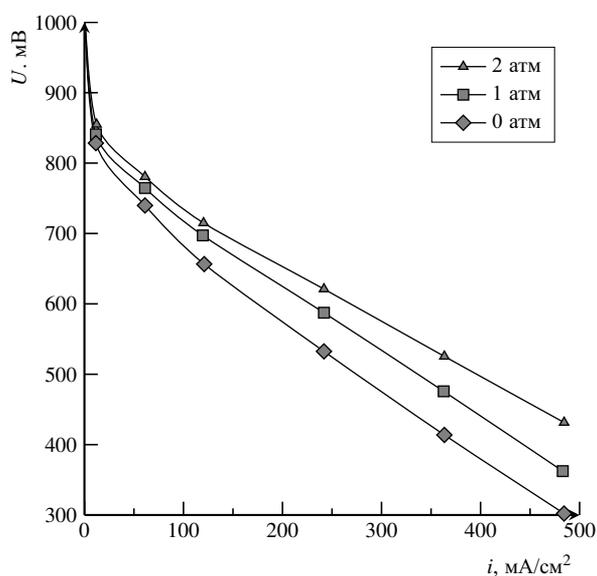


Рис. 4. Зависимость ВАХ от давления реагентов для режима работы Н₂-воздух. Стехиометрические соотношения: водорода 1.5, кислорода 2.5. Температура 160 °С

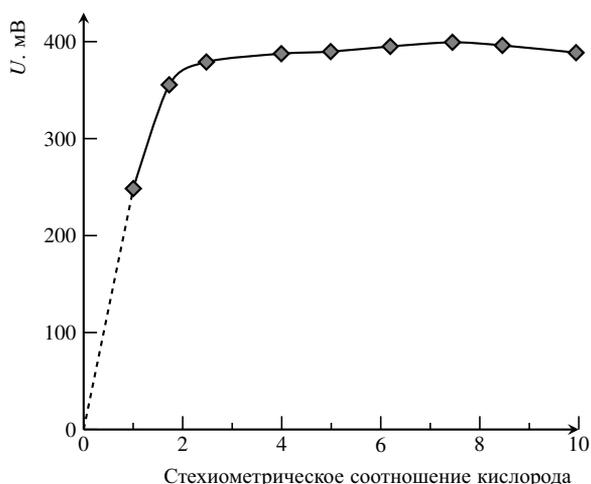


Рис. 5. Зависимость напряжения топливных элементов от стехиометрического соотношения кислорода при плотности тока 0.4 A/cm^2 и режима работы H_2 -воздух. Температура 160°C . Давление газов атмосферное. Стехиометрическое соотношение водорода 1.5

Как и ожидалось, было установлено, что рабочее давление и температура оказывают значительное влияние на рабочие характеристики ТЭ. Этот результат, а также величина мощности ТЭ согласуются с данными других авторов [18–20, 25, 26].

Наиболее интересный результат представляет зависимость напряжения ТЭ при фиксированной плотности тока от расхода воздуха (выраженного в стехиометрическом соотношении кислорода). Как видно из рис. 5, при увеличении ССК при постоянной плотности тока 0.4 A/cm^2 наблюдается резкий рост на начальном интервале от 0 до 2. Затем кривая достигает насыщения. Наконец, для стехиометрического соотношения большего, чем 8, напряжение ячейки имеет тенденцию к снижению.

Резкий начальный подъём кривой (от 0 до 1, пунктирная линия) связан с ростом парциального давления кислорода от 0 до 0.21% об. (в соответ-

ствии с уравнением Нернста, электродный потенциал имеет логарифмическую зависимость от давления реагента). Форма кривой, наблюдающейся во второй области (от 1 до 2) связана с улучшенным удалением воды и/или устранением так называемого эффекта «азотной подушки» в пористой структуре электрокаталитического слоя (азот воздуха, захваченный в пористой структуре в начале эксперимента). Форма кривой в третьей области (2–8) характерна оптимальному балансу между кинетикой (восстановлением кислорода) и массообменном (транспортом кислорода к месту реакции). Незначительное снижение, наблюдающееся на конечном участке кривой, может быть вызвано охлаждением мембранно-электродного блока, которое имеет место при значительном расходе воздуха. Можно отметить, что кривая, изображённая на рис. 5, может быть использована для проектирования электростанций на основе ТЭ. В частности, энергетические характеристики воздушного компрессора должны быть сопоставлены с результирующей мощностью ТЭ для того, чтобы найти оптимальный расход воздуха. Основываясь на этих результатах, можно рекомендовать ССК от 2 до 3 в качестве оптимального значения.

Расчёт энергоэффективности электрохимической энергоустановки

С использованием полученных экспериментальных и литературных данных был произведён расчёт энергоэффективности электрохимической энергоустановки (ЭЭУ) с высокотемпературными твердополимерными ТЭ. На рис. 6 представлена диаграмма потоков энергий. ЭЭУ включает конвертор метана I, топливный элемент и систему преобразования тока II, дожигатель топлива, не вступившего в реакцию в ТЭ, III. Исходным топливом служит природный газ с содержанием метана 98 мол.%.

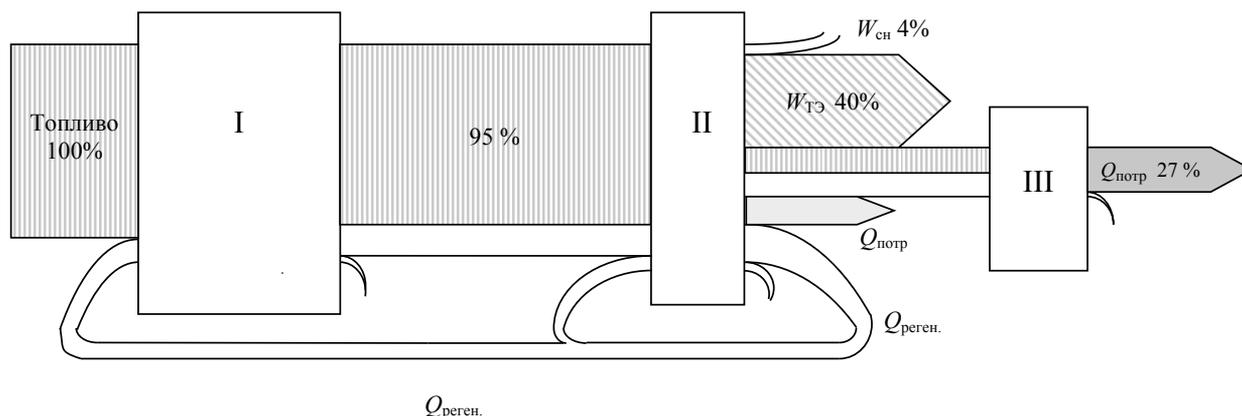
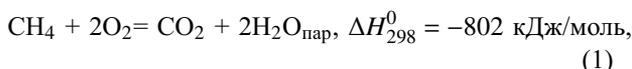


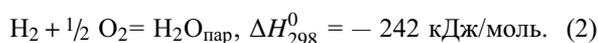
Рис. 6. Диаграмма потоков энергий

В электрохимической энергоустановке протекает суммарная реакция



где ΔH_{298}^0 — изменение стандартной энтальпии реакции при температуре 298 К.

В ТЭ протекает токообразующая реакция электроокисления водорода, являющегося продуктом конверсии метана:

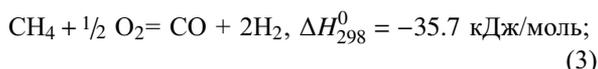


Эта реакция окисления протекает и в каталитическом дожигателе.

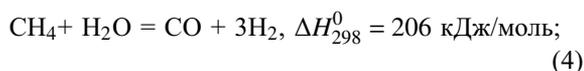
Конвертор метана состоит из риформера и реактора сдвига. В реакционный каталитический объём риформера подаётся смесь очищенного от соединений серы природного газа, паров воды и воздуха в соотношении, позволяющем провести автотермический риформинг, когда суммарный тепловой эффект реакций равен нулю [1, 29]. Средняя температура в риформере составляет 700 °С, что обеспечивает достаточно высокие скорости протекания реакций при давлении, близком к атмосферному.

В риформере одновременно протекают следующие реакции:

— кислородная конверсия

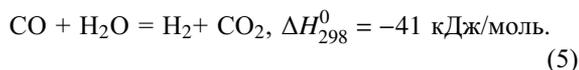


— пароводяная конверсия



— окисление метана до CO_2 по реакции (1).

Для понижения содержания СО проводится реакция сдвига по уравнению



В реактор сдвига дополнительно подаём водяной пар, это не только способствует сдвигу реакции в сторону увеличения выхода H_2 , но и препятствует выпадению угля на железосодержащих катализаторе и частях конструкции.

Реактор сдвига состоит из двух ступеней. В первой ступени средняя температура 450 °С. Во второй используется более активный медьсодержащий катализатор. Температура реакция 250 °С. Её снижение способствует сдвигу реакции (5) вправо. В результате в анодное пространство ТЭ поступает газовая смесь с содержанием оксида углерода ниже 2% мол.

В ТЭ протекание реакции (5) продолжается под действием не покрытых плёнкой ТПЭ частиц платины, которые будут являться катализатором [30]. Дальнейшему протеканию этой реакции в прямом направлении будут способствовать более низкие температуры в ТЭ, равные 170 °С, и сниженные содержания H_2 по ходу газового потока.

Очищенный и подогретый в регенеративных теплообменниках воздух подаётся в катодное пространство ТЭ, конвертор и в дожигатель топлива. Из экспериментальных данных, представленных на рис. 5, можно заключить, что достаточно, чтобы расход воздуха в ТЭ превышал в 2.5 раза необходимый по стехиометрии реакции (2). Из смеси воздуха и водяного пара, выходящих из катодного пространства ТЭ, пар конденсируется, вода подаётся в конвертор.

Электроэнергия, вырабатываемая при подаче в электрохимическую энергоустановку одного моля метана, определяется соотношением (6)

$$W = \eta_{\text{ЭЭУ}} \cdot \Delta H_{298}^0, \quad (6)$$

где ΔH_{298}^0 — изменение стандартной энтальпии реакции (1); $\eta_{\text{ЭЭУ}}$ — КПД выработки электроэнергии электрохимической энергоустановкой [1];

Величина КПД ($\eta_{\text{ЭЭУ}}$) рассчитывается по формуле

$$\eta_{\text{ЭЭУ}} = \eta_T \cdot \eta_U \cdot \eta_F \cdot \eta_C, \quad (7)$$

где η_T — КПД термодинамический, определяемый как $(\Delta G/\Delta H)$; ΔG и ΔH — изменение энергии Гиббса и энтальпии реакции (1) соответственно для метана $\eta_T \approx 1$ [1]; η_U — КПД по напряжению, равное отношению напряжения ТЭ к его ЭДС (U/E_3); η_F — фарадеевский КПД; η_C — коэффициент, учитывающий потребление электрической энергии на собственные нужды электрохимической энергоустановки (на подачу воздуха, воды, на системы преобразования тока, автоматики и др.).

ЭДС топливного элемента можно определить из уравнения

$$E_3 = -\Delta G_T/nF, \quad (8)$$

где n — число электронов, участвующих в реакции; F — число Фарадея, равное 96500 Кл, на превращение одного моля эквивалента вещества.

Для ЭЭУ определим фарадеевский КПД η_F — как отношение количества электричества, реально полученного при реакции в ТЭ продуктов конверсии одного моля метана q_p , к теоретическому количеству электричества, определяемое по закону Фарадея $q_T = nF$ при $n = 8$ в реакции (1). Когда протекает только пароводяная конверсия по реакции (4), то из одного моля метана образуется в сумме 4 моля H_2 и CO ,

в этом случае максимальный $\eta_F = 1$. При парокислородной конверсии метана суммарное количество молей образовавшегося газового топлива будет меньше. При автотермическом риформинге для условий его протекания в рассматриваемой ЭЭУ максимальный $\eta_F = 0.78$. Реальный фарадеевский КПД будет меньше и равен произведению максимального η_F и мольной доли топлива, вступившего в реакцию (2) от всего газового топлива (H_2 и CO), вошедшего в анодное пространство ТЭ. Для дальнейших расчётов принимаем эту долю, равную 0.85, тогда реальный фарадеевский КПД $\eta_F = 0.66$.

Термонеutralная ЭДС определяется по уравнению

$$E_{\Delta H} = -\Delta H_T/nF. \quad (9)$$

Для электроокисления метана по реакции (1) $E_{\Delta H} = 1.04$ В [1].

Из уравнения (7) с учётом (8) и (9) КПД выработки электроэнергии ЭЭУ будет определяться следующим выражением:

$$\eta_{ЭЭУ} = U \cdot \eta_F \cdot \eta_C / E_{\Delta H}. \quad (10)$$

При давлениях в ЭЭУ, близких к атмосферному, основная доля потерь электроэнергии приходится на преобразование постоянного тока в переменный. Принимаем коэффициент η_C , учитывающий потребление электрической энергии на собственные нужды, равным 10% [31].

На основании полученных экспериментальных данных представленных на рис. 3, $U = 0.68$ В при плотности тока 0.2 А/см². Тогда по уравнению (10) КПД ЭЭУ по выработке электроэнергии составит 40%.

Ближкие значения напряжения при той же плотности тока приводятся в работе [16], где представлены результаты ресурсных испытаний МЭБ, проведённых в течении 18 000 часов. ТЭ изготовлены фирмой BASF под торговой маркой Celtec-P 1000 MEA. Исследования проводились при

160 °С, атмосферном давлении и отсутствии увлажнения. Начальное напряжение составляло 0.67 В при использовании в качестве окислителя кислорода воздуха. Скорость снижения напряжения составляла 6 мкВ/ч.

На рис. 6 представлена диаграмма потоков энергий в ЭЭУ. Для входящего топлива ΔH_{298}^0 суммарной реакции (1) принята за 100%.

В ЭЭУ осуществляется регенерация тепла ТЭ $Q_{\text{реген}}$, оно используется для испарения воды, подогрева пара, газов, воздуха, поступающих в конвертор и воздуха, подаваемого в ТЭ.

На выходе из ЭЭУ показан поток электроэнергии $W_{\text{ТЭ}}$, направляемой потребителю, и её расход на собственные нужды $W_{\text{сн}}$.

Суммарное количество тепла, генерируемое в электрохимической энергоустановке при подаче в неё 1 моля метана, определяется уравнением:

$$Q = \Delta H_{298}^0 (1 - \eta_T \cdot \eta_U \cdot \eta_F). \quad (11)$$

Или с учётом уравнения (10) получаем

$$Q = \Delta H_{298}^0 (1 - U \cdot \eta_F / E_{\Delta H}). \quad (12)$$

На диаграмме показаны потоки тепла, направляемые потребителю $Q_{\text{потр}}$. Из дожигателя тепло забирается при температуре около 700 °С и может быть использовано для проведения процессов высокотемпературной технологии или выработки дополнительного количества электроэнергии в паротурбинном цикле. Избыточное тепло ТЭ может быть использовано для нужд теплофикации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан и исследован высокотемпературный ТЭ с протонообменной мембраной с применением в качестве твердополимерного электролита полибензимидазола, допированного фосфорной кислотой. Изучено влияние температуры, давления и расхода воздуха на рабочие характеристики ТЭ.

Расчёты, произведённые с использованием данных эксперимента, позволили определить энергоэффективность ЭЭУ на основе высокотемпературного ТЭ с ТПЭ при использовании в качестве топлива продуктов парокислородной конверсии метана. КПД выработки электроэнергии ЭЭУ составит примерно 40%.

Повысить эффективность выработки электроэнергии за счёт увеличения фарадеевского КПД возможно, если имеется внешний высокотемпературный источник тепла, позволяющий проводить вместо парокислородной конверсии эндотермическую пароводяную конверсию метана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (государственный контракт № 14.740.12.1359).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин Н. В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. М.: Изд-во Моск. энерг. ин-та, 2005. 280 с.

Исследование высокотемпературного топливного элемента с твердополимерным электролитом
и определение эффективности работы энергоустановки на его основе

2. Кулешов Н. В., Калинин А. А., Белоглазов В. Ю., Баранов И. Е. // *Электрохим. энергетика*. 2011. Т. 11, № 2. С. 83–87.
3. Grigoriev S., Madier L., Martemianov S., Drozdova N. // *Summaries of the 17th Intern. Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2006*. Prague, 2006. Vol. 1. P. 244–245.
4. Кулешов В. Н., Григорьев С. А. // *Электрохим. энергетика*. 2008. Т. 8, № 1. С. 33–39.
5. Bellows R. J., Marucchi-Soos E. P., Buckley D. T. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. Vol. 35, iss. 4. P. 1235–1242.
6. Costamagna P., Srinivasan S. J. // *J. Power Sources*. 2001. Vol. 102, iss. 1–2. P. 253–269.
7. Astanovsky D. L., Astanovsky L. Z., Raikov B. S., Korchaika N. I. // *Intern. J. Hydrogen Energy*. 1994. Vol. 19, iss. 8. P. 677–681.
8. Worner A., Friedrich C., Tamme R. // *Appl. Catal. A: General*. 2003. Vol. 245, № 1. P. 1–14.
9. Decaux C., Ngameni R., Solas D., Grigoriev S., Millet P. // *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35, iss. 10. P. 4883–4892.
10. Lee S. H., Han J., Lee K.-Y. // *J. Power Sources*. 2002. Vol. 109, iss. 2. P. 394–402.
11. Costamagna P., Srinivasan S. // *J. Power Sources*. 2001. Vol. 102, iss. 1–2. P. 242–252.
12. Carmo M., Paganin V. A., Rosolen J. M., Gonzalez E. R. // *J. Power Sources*. 2005. Vol. 142, iss. 1–2. P. 169–176.
13. Ralph T. R., Hogarth M. P. // *Platinum Metals Rev.* 2002. Vol. 46, iss. 3, P. 117–135.
14. Korovin N. V., Slavnov Ju. A. // *Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions* / eds. M. Marini, G. Spassafumo. Padova: Servizi Grafici Editoriali snc, 2003. P. 793–797.
15. Коровин Н. В., Славнов Ю. А. // *Электрохим. энергетика*. 2005. Т. 5, № 4. С. 235–240.
16. Mader J., Xiao L., Schmidt T., Brian C. // *Adv. Polym. Sci.* 2008. № 216. P. 63–124.
17. Grigoriev S. A., Kalimikov A. A., Kuleshov N. V., Millet P. // *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 38, iss. 20. P. 8557–8567.
18. Li Q., Hjuler H. A., Bjerrum N. J. // *J. Appl. Electrochem.* 2001. Vol. 31, № 7. P. 773–779.
19. Korsgaard A. R., Refshauge R., Nielsen M. P., Bang M., Kær S. K. // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 162, iss. 1. P. 239–245.
20. Kwon K., Yoo D. Y., Park J. O. // *J. Power Sources*. 2008. Vol. 185, iss. 1. P. 202–206.
21. Осетрова Н. В., Скундин А. М. // *Электрохим. энергетика*. 2007. Т. 7, № 1. С. 3–16.
22. Song C. // *Catalysis Today*. 2002. Vol. 77, iss. 1–2. P. 17–49.
23. Smitha B., Sridhar S., Khan A. A. // *J. Membrane Science*. 2005. Vol. 259. P. 10–26.
24. Savadogo O. // *J. Power Sources*. 2004. Vol. 127. P. 135–161.
25. Тарасевич М. Р., Модестов А. Д., Емец В. В. // *Альтернативная энергетика и экология*. 2007. № 2. С. 72–74.
26. Wang J. J., Savinell R. F., Wainright J., Litt M., Yu H. // *Electrochim. Acta*. 1996. Vol. 41. P. 193–197.
27. Тарасевич М. Р., Каричев З. Р., Богдановская В. А., Кузнецова Л. Н., Ефремов Б. Н., Капустин А. В. // *Электрохимия*. 2004. Т. 40, № 6. С. 745–749.
28. Fedotov A. A., Grigoriev S. A., Lyutikova E. K., Millet P., Fateev V. N. // *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 38. P. 426–430.
29. Shringmann S., Friedrich G., Himmen M. // *Appl. Catal.* 2002. Vol. 235, iss. 1–2. P. 101–111.
30. De Bruijn F. A., Papageorgopoulos D. C., Sitters E. F., Janssen G. J. M. // *J. Power Sources*. 2002. Vol. 110, iss. 1. P. 117–124.
31. A High Efficiency PSOF/ATS-Gas Turbine Power System. Final report. Siemens Westinghouse Power Corporation. Pittsburgh, PA, USA, 2001.