Статья поступила в редакцию 01.07.15. Ред. рег. № 2276 The article has entered in publishing office 01.07.15. Ed. reg. No. 2276

УДК 541.138

О ВОЗМОЖНОСТИ ЗАПУСКА ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В.Н. Фатеев[1], Е.К. Лютикова[1], В.В. Пименов[1], С.В. Акелькина[1], С.Е. Сальников[1], В. Ксинг[2]

[1]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
РФ 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1
e-mail: fateev_vn@nrcki.ru
[2]Чанчуньский институт прикладной химии Академии наук Китая
Китайская Народная Республика 130022, Чанчунь, ул. Жэн Мин, 5625

doi: 10.15518/isjaee.2015.12.003

Заключение совета рецензентов: 06.07.15 Заключение совета экспертов: 10.07.15 Принято к публикации: 14.07.15

Исследованы возможности использования этанола в концентрациях до 40 об. % в качестве деполяризатора анода для электролизера с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) и обеспечения его пуска при отрицательных температурах. В качестве анодных катализаторов применялись платина, иридий и твердый раствор Pt-Ru (1:1 ат.%), а в качестве катодных – Pt на Vulcan XC-72 и Pt-Ru. Показано, что во всех случаях при использовании водно-этанольных растворов с концентрацией этанола до 40 об. % напряжение на ячейке в целом возрастает, что обусловлено увеличением сопротивления мембраны и снижением скорости катодного процесса из-за пассивации/отравления катодного платинового катализатора как самим этанолом, так и продуктами его окисления. Определенное негативное влияние имеет и более сильное набухание мембранно-электродного блока (МЭБ) в растворе этанола, что ведет к его частичному разрушению (расслаиванию).

Энергозатраты на получение водорода электролизом спиртовых растворов ниже, чем электролизом воды, однако, экономическая целесообразность такого процесса вызывает сомнения.

Показано, что электролизная ячейка может выдерживать замораживание при температуре –15…–20 ^{o}C, причем в этих условиях сопротивление мембраны в водно-этанольных растворах (до 40 об. %) не является критичным, и подача данных растворов в электролизную ячейку позволяет начать электролиз воды при напряжении 2,0...2,2 В и токе 0,07...0,13 А/см^2. Это обеспечивает «холодный пуск», последующий саморазогрев электролизной ячейки и дальнейшее использование деионизованной воды для ведения процесса.

Ключевые слова: электролизер, твердый полимерный электролит, катализатор, водно-спиртовой раствор, водородная энергетика.

THE POSSIBILITY OF ELECTROLYZER WITH A SOLID POLYMER ELECTROLYTE START AT LOW TEMPERATURES

V.N. Fateev[1], E.K. Lyutikova[1], V.V. Pimenov[1], S.V. Akelkina[1], S.E. Salnikov[1], W. Xing[2]

[1]NRC “Kurchatov Institute”
1 Acad. Kurchatov Sq., Moscow, 123182 Russian Federation
e-mail: fateev_vn@nrcki.ru
[2]Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences
5625 Ren Min Str., Changchun, 130022 P.R. China
e-mail: ciac@ciac.ac.cn

Referred 6 July 2015 Received in revised form 10 July 2015 Accepted 14 July 2015

International Publishing House for scientific periodicals “Space”
Международный издательский дом научной периодики “Спейс”

The paper deals with the research that covers the possibility of using ethanol in concentrations up to 40 vol. % as an anode depolarizer for the cell with solid polymer electrolyte (PEM) and in order to ensure its start at low temperatures. Platinum, iridium and a solid solution of Pt-Ru (1:1 at. %) were used as the anode catalyst, and Pt on Vulcan XC-72 and Pt-Ru were used as the cathode one. It is shown that in all cases by using water-ethanol solutions with concentrations of ethanol up to 40 vol. % the cell voltage generally increased due to the increase of membrane resistance and decrease of rate of the cathodic process of platinum catalyst passivation/poisoning by ethanol and its oxidation products. Some negative impact has a stronger swell of the membrane-electrode unit in a solution of ethanol, which leads to its partial destruction.

The energy consumption for the production of hydrogen by electrolysis of alcoholic solutions is lower than by water electrolysis, though the economic feasibility of this process is doubtful.

The research demonstrates the electrolysis cell can withstand the freezing at the temperatures in the range of –15 to –20°C. Moreover, the resistance of the membrane in water-ethanol solutions (about 40 vol. %) is not critical at these temperatures. The feed of water-ethanol solutions in the electrolytic cell allows one to start the electrolysis of water at these temperatures at a voltage of 2,0–2,2 V and currents of 0,07–0,13 A/cm^2. This ensures the 'cold start' and subsequent self-heating of the electrolysis cell and further using deionized water.

Keywords: elecrolyzer, solid polymer electrolyte, catalyst, water-alcohol solution, hydrogen energy.

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Фатеев Владимир Николаевич
Vladimir N. Fateev

Сведения об авторе: химик, д-р хим. наук, профессор, заместитель руководителя ККФХТ по научной работе НИЦ «Курчатовский Институт».

Образование: МГУ им. М.В. Ломоносова, 1969–1974.

Область научных интересов: физическая химия, электрохимия, наноматериалы, водородная энергетика, электролиз, топливные элементы, электрокатализаторы.

Публикации: более 200.

Information about the author: chemist, PhD, DSc (chemistry), professor, Deputy Head of KCPCT on scientific work of NRC "Kurchatov Institute".

Education: Lomonosov Moscow State University, 1969–1974.

Research area: physical chemistry, electrochemistry, nanomaterials, hydrogen energy, electrolysis, fuel cells, electrocatalysts.

Publications: more than 200.

Лютикова Елена Константиновна
Elena K. Lyutikova

Сведения об авторе: инженер-механик, начальник лаборатории ККФХТ НИЦ «Курчатовский Институт».

Образование: Московский Авиационный Технологический Институт, 1973–1978.

Область научных интересов: водородная энергетика, топливный элемент, твердополимерный электролит, электрокатализ, электролиз.

Публикации: более 20.

Information about the author: mechanical engineer, chief of laboratory of KCPCT of NRC "Kurchatov Institute".

Education: Moscow Aviation Technology Institute, 1973–1978.

Research area: hydrogen energetics, fuel cell, a solid polymer electrolyte, electrocatalysis, electrolysis.

Publications: more than 20.

Пименов Виталий Викторович
Vitaliy V. Pimenov

Сведения об авторе: инженер-технолог, технолог ККФХТ НИЦ «Курчатовский Институт».

Образование: Российский химико-технологический университет, 1996–2002.

Область научных интересов: водородная энергетика, топливный элемент, твердополимерный электролит, электрокатализ, электролиз.

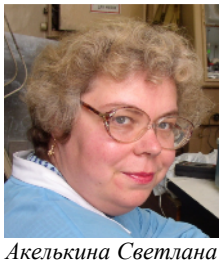
Публикации: более 6.

Information about the author: technologist-engineer, technologist of KCPCT of NRC "Kurchatov Institute".

Education: D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, 1996–2002.

Research area: hydrogen energetics, fuel cell, a solid polymer electrolyte, electrocatalysis, electrolysis.

Publications: more than 6.



Акелькина Светлана Владимировна
Svetlana V. Akelkina

Сведения об авторе: инженер-химик-технолог, начальник лаборатории НИЦ «Курчатовский Институт».

Образование: Российский химико-технологический университет, 1980–1986.

Область научных интересов: водородная энергетика, топливный элемент, твердополимерный электролит, электрокатализ, электролиз.

Публикации: более 20.

Information about the author: engineer-chemist-technologist, chief of laboratory of NRC “Kurchatov Institute”.

Education: D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, 1980–1986.

Research area: hydrogen energetics, fuel cell, a solid polymer electrolyte, electrocatalysis, electrolysis.

Publications: more than 20.

Сальников Сергей Евгеньевич
Sergey E. Salnikov

Сведения об авторе: инженер-технолог, технолог ККФХТ НИЦ «Курчатовский Институт».

Образование: Российский Химико-технологический университет, 1996–2002.

Область научных интересов: водородная энергетика, топливный элемент, твердополимерный электролит, электрокатализ, электролиз.

Публикации: более 6.

Information about the author: technologist-engineer, technologist of KCPCT of NRC “Kurchatov Institute”.

Education: D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, 1996–2002.

Research area: hydrogen energetics, fuel cell, a solid polymer electrolyte, electrocatalysis, electrolysis.

Publications: more than 6.

Вей Ксинг
Xing Wei

Сведения об авторе: доктор наук, профессор, директор лаборатории источников тока Чанчуньского института прикладной химии Академии наук Китая.

Образование: Чанчуньский институт прикладной химии Академии наук Китая**.**

Область научных интересов: физическая химия, электрохимия, наноматериалы, электролиз, топливные элементы, электрокатализ**.**

Публикации: более 200.

Information about the author: PhD, DSc (chemistry), Professor, Director of Laboratory of Advanced Power Sources, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences.

Education: Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences.

Researches area: physical chemistry, electrochemistry, nanomaterials, electrolysis, fuel cells, electrocatalysis.

Publications: more than 200.

Введение

Электролизеры с ТПЭ, как известно, обладают рядом достоинств, таких как высокая эффективность, экологическая чистота, низкая инерционность, большой ресурс и достаточно высокий уровень взрывопожаробезопасности. Электролизеры этого типа представляют существенный интерес для децентрализованной энергетики, аварийного/ резервного энергообеспечения и различных специальных областей: авиация, космос, подводный флот и т.п. Однако некоторые факторы, такие как высокая стоимость, во многом обусловленная применением драгметаллов, и относительно высокий расход электроэнергии для производства водорода сдерживают их широкое применение. Еще одним недостатком электролизеров с ТПЭ является ограниченность температурного интервала их эксплуатации выше 0 ^{o}C, поскольку реагентом является деионизированная вода. Это значительно сужает возможность применения электролизеров с ТПЭ для систем возобновляемой энергетики, особенно в северных и высокогорных регионах. Необходимость постоянного поддержания положительной температуры в электролизном помещении требует большого расхода энергии и заметно понижает общий КПД системы. При этом в случае аварии в системе энергоснабжения и падения температуры ниже 0 ^{o}C возникает опасность выхода электролизера из строя. Одной из задач настоящей работы является изучение возможности пуска электролизера с ТПЭ при отрицательных температурах с использованием водно-спиртовых растворов. При этом особого внимания заслуживают способы снижения расхода электроэнергии на производство водорода с растворами данного типа.

Следует отметить, что относительно небольшое число авторов [1–4] проводили исследования электролиза водно-спиртовых растворов, тогда как проблеме топливных элементов с прямым окислением спиртов – этанола и метанола – посвящено огромное количество статей (например, [5–15]). Целью этих исследований было определить возможности элек-

International Publishing House for scientific periodicals “Space”
Международный издательский дом научной периодики “Спейс”

трохимической конверсии спиртов, т.е. снижение энергозатрат на производство водорода. В работе [2] при использовании водно-этанольного раствора был получен максимальный ток до 0,25 А/см^2 при 1,1 В (температура 80 °С), а энергозатраты на получение 1 м^3 водорода составили 2,62 кВч/м^3. В случае водно-метанольных растворов результаты были существенно выше. Так, в [1] было показано, что напряжение при электролизе 4М водно-метанольного раствора при плотности тока 0,5 А/см^2, 1 А/см^2 и 2 А/см^2 составляла 0,62 В, 0,85 В и 1,23 В соответственно при использовании мембраны Nafion-117 при 80°С. При этом энергозатраты были 1,48 кВч/м^3, 2,03 кВч/м^3 и 2,87 кВч/м^3 соответственно. При замене мембран на более тонкие – Nafion-115, Nafion-112 – энергозатраты снижались [1]. Однако из-за высокой токсичности метанола он, с точки зрения авторов, представляет меньший интерес для областей применения, упомянутых выше.

Исследования по возможности запуска и работы электролизеров с ТПЭ при отрицательных температурах не проводились.

1. Экспериментальная часть

Катализаторы (платина, иридий и платинорутенивая чернь) в ходе данного исследования получали с использованием микроволнового излучения в обычном процессе восстановления этиленгликолем [16–19] и методом магнетронного-ионного напыления [20–25], в случае платины – на углеродном носителе. Все реактивы имели классификацию ос.ч. Работы велись на дважды перегнанной бидистиллированной воде. Для исследования катализаторов применялась циклическая вольтамперометрия. Рабочий электрод представлял собой подложку из пористого титана площадью 1 см^2 с нанесенным электрокаталитическим слоем (катализатор и 5 вес. % и 10 вес. % вес. ионно-обменного полимера МФ-4СК) в количестве 1 мг/см^2. Рабочий электрод с электрокаталитическим слоем помещался в трехэлектродную ячейку. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлорсеребрянный электрод, в качестве вспомогательного – платиновая проволока. Фоновым раствором являлась 1М H_2SO_4. Ячейка продувалась аргоном, температура поддерживалась с помощью термостата 25 °С. В качестве электрода сравнения в сернокислом растворе выступал каломельный электрод. Все значения потенциалов в данной статье приведены относительно обратимого водородного электрода. Программирование и проведение измерений осуществлялось потенциостатом Solartron 1285.

Исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) электролиза водных растворов этанола и продуктов его разложения проводили в лабораторной электролизной ячейке из титана, состоящей из двух полуячеек с зажатым между ними мембранно-электродным блоком [26, 27]. При этом во всех испытаниях расчетная плотность катализаторов иридия, платины на саже Vulcan XC-72, платинорутениевой черни, нанесенных на титановый коллектор тока, составляла 2,5 мг/см^2. В качестве твердого полимерного электролита использовали мембрану на основе сульфонированного перфторированного углерода Nafion 117 (фирмы DuPont). Каталитический слой с содержанием иономера 5 вес. % и 10 вес. % вес. наносился непосредственно на мембрану [26, 27].

Активная поверхность платинового катализатора – металлическая чернь (23 м^2/г), иридий (18 м^2/г) и платина на углероде (Vulkan XC-72) (60–65 м^2/г) – была рассчитана исходя из данных потенциодинамики и определялась зарядом, соответствующим десорбции водорода с поверхности метала [28]. Применить этот метод для Pt-Ru невозможно из-за перекрывания областей адсорбции водорода и кислорода. Для определения удельной поверхности Pt-Ru сплава применялся метод БЭТ с использованием автоматического анализатора Ttistar 3000. Удельная поверхность металлической черни по БЭТ составила 25 м^2/г как у Pt, так и у Pt-Ru.

Удельное сопротивление мембран определяли четырехзондовым методом на переменном токе [26], чистоту водорода – хроматографическим методом на хроматографе Хроматэк кристалл 5000.1.

2. Результаты и обсуждение

Один из основных компонентов электролизной установки – полимерная ионообменная мембрана на основе сульфонированного перфторированного углерода Nafion (фирмы Du Pont) или отечественная МФ4-СК (фирмы «Пластполимер»). Ключевыми характеристиками мембраны являются влагоемкость и удельное сопротивление.

Исследования показывают, что удельное сопротивление мембраны в этиловом спирте существенно увеличивается (до 180...350 Ом·см) по сравнению с сопротивлением в воде (9...15 Ом·см), что, по-видимому, связано с недостаточно эффективной диссоциацией сульфогрупп в неполярных растворителях (в спирте) и увеличением сопротивления для транспорта ионов водорода. Однако в водно-этанольных растворах сопротивление мембраны увеличивается не так сильно и составляет 28...38 Ом·см для 40 об. % спиртового раствора, следовательно, такие растворы могут быть использованы для электролиза. При понижении температуры до 0 °С соответствующие значения сопротивления в воде составляют 12...15 Ом·см, и 40...50 Ом·см как в воде, так и в водно-этанольном растворе до –10 °С. Влагоемкость мембраны при 20 °С в этаноле составляет 49...50 вес. % , в то время как в воде 24...25 вес. % , а в 40 об. % растворе этанола в воде 40...44 вес. % .

Таким образом, в случае электролиза воды при плотности тока 0,2 А/см^2 и температуре 20 °С минимальные омические потери будут составлять приблизительно 0,05 В, а в случае электролиза раствора

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

этанола (40 об. %) при использовании мембран с большой толщиной и большим эквивалентным весом (например Nafion-117) – 0,12 В. Применение этих мембран несколько уменьшает, но не исключает проницаемости по спирту и, значит, загрязнения катода продуктами окисления спирта и самим спиртом [2]. Необходимо отметить: ряд исследователей [7, 8] считает, что спирт разрушает связи между каталитическим слоем и мембраной (происходит расслоение), так как мембрана сильно набухает. Все эти явления усиливаются при увеличении концентрации этанола, однако, концентрации до 6 М этанола [1–6] в течение небольшого времени (до 20 мин) не приводят к значительным деструктивным изменениям работы электролизных установок.

Платина является хорошим катализатором для электроокисления этилового спирта. Механизм реакции окисления этанола на платиновых электродах в кислой среде включает параллельные и последовательные реакции окисления, как показано ниже [5, 26].

$$CH_3\text{-}CH_2OH \xrightarrow{H_2O} CH_3\text{-}COOH + 4H^+ + 4e^- \quad (1)$$

$$CH_3\text{-}CH_2OH \rightarrow CH_3\text{-}CHO + 2H^+ + 2e^- \quad (2)$$

Реакция 1 имеет место главным образом при потенциалах выше 0,8 В [5, 29], а реакция 2 при потенциалах ниже 0,6 В [5, 30] . При более высоких анодных потенциалах идет окисление этанола и промежуточных продуктов до диоксида углерода.

Как следует из потенциодинамических кривых, для электрода из платиновой черни в матрице из ТПЭ в растворе, содержащем 1М раствор серной кислоты (рис. 1 кривая 1), и в растворе 1М серной кислоты с добавлением 1,7М этилового спирта (кривая 2 на рис.1) уже при первом цикле изменения потенциала количество электричества, затрачиваемое на десорбцию водорода, в спиртовом растворе упало более чем в два раза. Пики адсорбции и десорбции водорода существенно сгладились. Уменьшение адсорбции водорода происходит за счет отравления платинового катализатора образовавшимися в процессе окисления этанола продуктами [31, 32]. При потенциалах ниже 0,6 В платина не обеспечивает адсорбцию кислородосодержащих частиц, которые требуются для доокисления промежуточных продуктов окисления спирта [33, 34, 35]. Качественно аналогичные результаты были получены для платины на углеродном носителе (для обоих методов) иридиевого и Pt-Ru электродов, причем токи для Pt-Ru электрода были несколько выше.

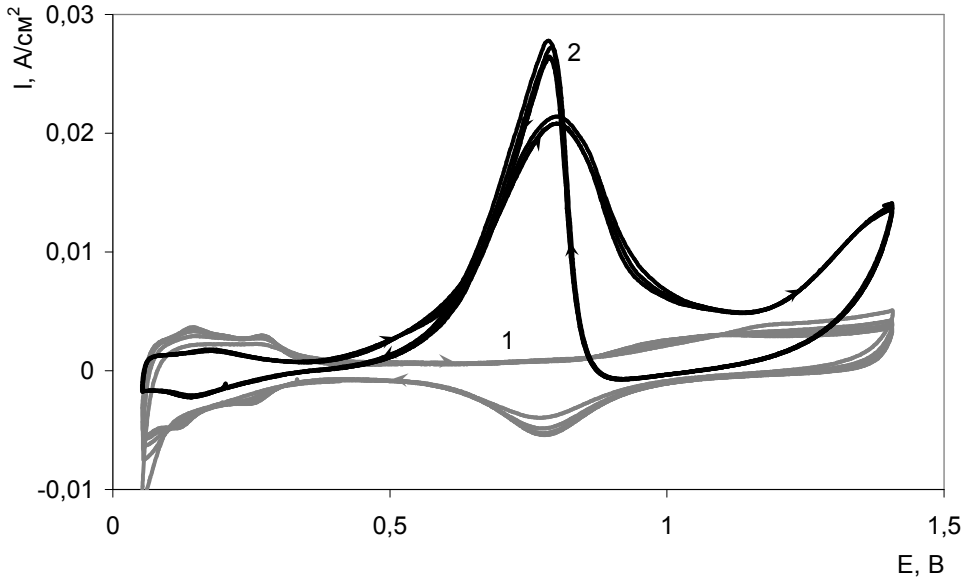


Рис. 1. Потенциодинамические кривые при скорости развертки потенциала 20 мВ/с при температуре 25°С:
1 – платиновая чернь в 1М растворе H_2SO_4; 2 –платиновая чернь в 1М растворе H_2SO_4 с добавлением 1,7 М этанола
Fig. 1. Cyclic voltammetry (20 mV/s) at 25°C: 1 – Pt black in 1M H_2SO_4; 2 – Pt black in 1M H_2SO_4 with addition of 1,7 M ethanol

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Известно [19–12, 36, 37], что наибольшую активность в окислении водно-спиртовых растворов в режиме работы топливного элемента показывает Pt-Ru как на носителе, так и в виде черни. В присутствии этанола эти различия проявляются уже при малых значениях поляризации (от 0,42 В до 0,67 В), и токи на Pt-Ru гораздо выше, чем на Pt. Надо полагать, что активность Pt-Ru катализатора в реакции окисления спиртов и, в частности, этилового спирта, связана с бифункциональным характером электрокатализа на Pt-Ru сплавах [10, 12, 38]. Однако при достаточно высокой анодной поляризации (потенциалы более 1 В) хемосорбция промежуточных продуктов мало влияет на процесс, так как они достаточно эффективно окисляются. При этом повышенная активность модифицированных Ru платиновых катализаторов в отношении этанола в основном связана с более селективным образованием уксусной кислоты, протекающем с относительно высокой скоростью [6].

Кроме того, отмывка каталитического слоя от водно-этанольного раствора раствором серной кислоты в целом восстанавливала исходную потенциодинамическую кривую (водородные пики даже становились более ярко выраженными), но определяемая этим методом поверхность катализатора становилась меньше в случае электродов с 10 вес. % содержанием иономера и практически не менялась для электродов с 5 вес. % концентрацией иономера. Возможно, что этот эффект был связан с набуханием и нарушением структуры каталитического слоя.

Таким образом, основываясь на вышеприведенных данных, можно было бы ожидать определенного увеличения плотности тока при электролизе водно-этанольных растворов в широкой области потенциалов. Однако, как следует из рис. 2, лишь при небольшой плотности тока (до 0,2 А/см^2) и при значениях напряжения на ячейке до 1,4 В, когда электролиз воды практически не идет, энергозатраты на электролиз водно-этанольного раствора были ниже по сравнению с энергозатаратами на электролиз воды. При более высоком напряжении энергозатраты на электролиз водно-этанольного раствора начинали превышать энергозатраты на электролиз деионизованной воды. При более низкой температуре (20 ^{o}C) и низком напряжении на ячейке положительное влияние этанола было существенно меньше, а при высоких значениях разности потенциалов негативное влияние становилось больше.

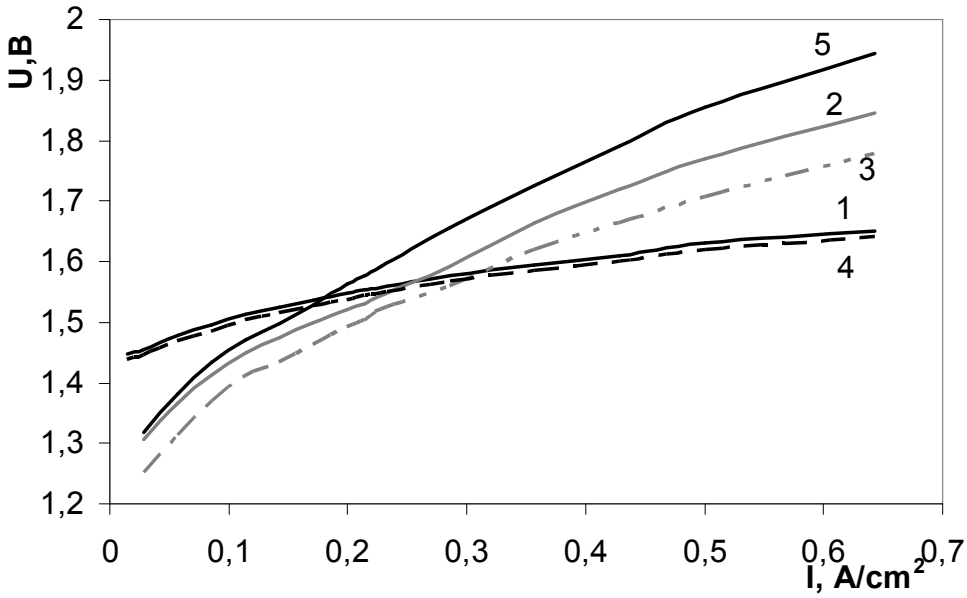


Рис. 2. Сравнительные ВАХ электролизной ячейки с ТПЭ в водной среде и в растворе этанола (40 об. %) при 85 ^{o}C (катод – Pt40/V, анод – Ir): 1 – в водной среде; 2 – в среде этанола 40 об. %, в анодном контуре через 30 минут работы; 3 – в среде этанола 40 об. %, в анодном контуре в течение 1 минуты работы; 4 – в водной среде после размораживания ячейки; 5 – анод – Pt, в среде этанола 40 об. %, в анодном контуре через 30 минут работы

Fig. 2. Voltage-current characteristics of electrolysis cells with PEM in water and ethanol solution (40 vol. %) at 85 ^{o}C (cathode – Pt40/V, anode – Ir): 1 – in water; 2 – in ethanol solution (40 vol. %) in anode circuit during 30 minutes; 3 – in ethanol solution (40 vol. %) in anode circuit during 1 minute; 4 – in water after cell defrosting; 5 – anode – Pt, in ethanol solution (40 vol. %) in anode circuit during 30 minutes

Примечательно, что при подаче в анодную камеру электролизера водно-этанольного раствора наблюдался рост напряжения на ячейке в течение 20...30 минут при любой температуре. Экспериментально установленная разница падения напряжения на мембране в воде и водно-этанольном растворе

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

(40 об. %) при 20 °С составляла значения несколько ниже расчетных, определенных по удельному сопротивлению мембраны: 120...140 мВ при 0,5 А/см^2 (разница в значениях напряжения на ячейке около 140...160 мВ), т.е. рост напряжения на ячейке в первую очередь определялся изменением сопротивления мембраны. Но можно также предположить, что небольшое негативное влияние оказывает отравление катода и, возможно, нарушение структуры мембранно-электродного блока за счет сильного набухания ТПЭ. Это может приводить и к частичному отслоению каталитического слоя, и к потере связности частиц катализатора. Следует отметить, что при относительно высоком содержании ТПЭ (10 и более вес. %) в каталитическом слое авторы данной статьи наблюдали унос частиц катализатора при электролизе водно-этанольных растворов. Было установлено, что замена этанола на раствор ацетальдегида в ячейке с ТПЭ также приводит к небольшому снижению ВАХ электролизной ячейки, близкое к снижению ВАХ в растворе этанола. Замена раствора этанола на раствор уксусной кислоты вызывает более заметное ухудшение работы электролизной ячейки. Возможно, что ее образование при электролизе тоже оказывает отрицательное влияние, но вряд ли за такой короткий промежуток, как 1 минута (см. рис. 2), она могла бы дать существенный вклад в наблюдаемый эффект.

Исследования в трехэлектродной ячейке показали, что окисление ацетальдегида идет более эффективно, чем окисление метанола, а уксусная кислота снижает анодные токи по сравнению с раствором серной кислоты (рис. 3). Негативное влияние уксусной кислоты может быть связано с уменьшением адсорбции воды на аноде.

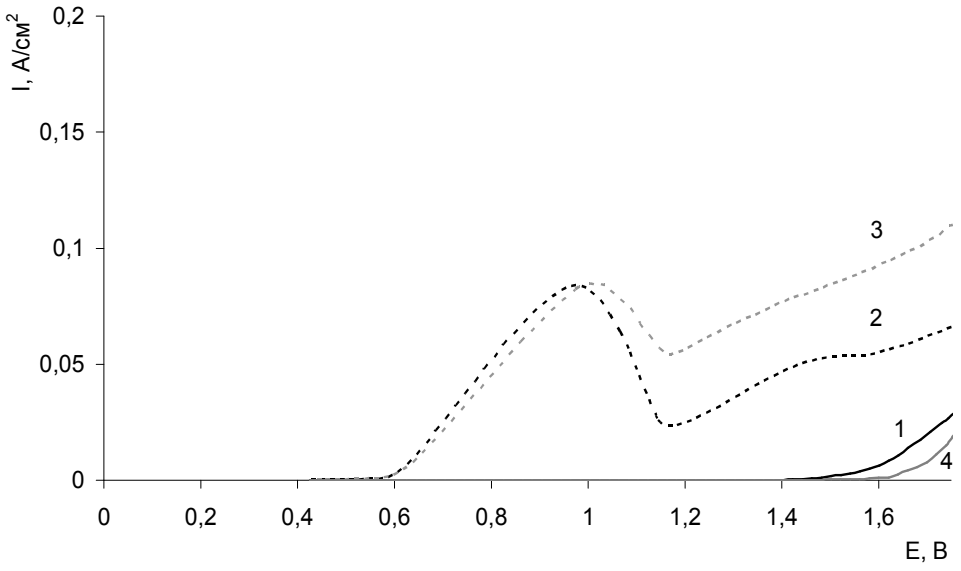


Рис. 3. Квазистационарные кривые при скорости развертки потенциала 0,1 мВ/с и температуре 25 °С:
1 – Pt чернь в 1М растворе H_2SO_4; 2 – Pt чернь в 1М растворе H_2SO_4 с добавлением 1,7 М этанола (10 об. %);
3 – Pt чернь в 1М растворе H_2SO_4 с добавлением 1,8 М ацетальдегида (10 об. %);
4 – Pt чернь в 1М растворе H_2SO_4 с добавлением 1,7 М уксусной кислоты (10 об. %)

Fig. 3. Quasi-stationary curves (0,1 mV/s) at 25°C: 1 – Pt black in 1M H_2SO_4; 2 – Pt black in 1M H_2SO_4 with addition of 1,7 M ethanol (10 vol. %); 3 – Pt black in 1M H_2SO_4 with addition of 1,8 M acetaldehyde (10 vol. %); 4 – Pt black in 1M H_2SO_4 with addition of 1,7 M acetic acid (10 vol. %)

Наилучшие характеристики при электролизе растворов метанола показали Pt-Ru (1:1 ат. %) на аноде (рис. 4), однако, работа электролизной ячейки с таким анодом была нестабильна: авторы данного исследования фиксировали медленное ухудшение характеристик во времени, что, по-видимому, связано с нестабильностью рутениевой компоненты в электродах с высоким содержанием рутения в этих условиях [11, 39], причём использование аналогичного катализатора на катоде практически не влияло на ВАХ. Это позволяет предположить, что, хотя Pt-Ru катализатор на катоде должен быть несколько более устойчив к отравлению продуктами окисления этанола, но отсутствие кислорода на катоде снижает эффективность удаления этих продуктов с поверхности. Кроме того, вклад перенапряжения катодной реакции в общее напряжение на электролизной ячейке не очень велик. В связи с чем основные исследования были сосредоточены на ячейках с платиновым и иридиевым катализаторами. Иридиевый анод обеспечивал более высокие характеристики, чем платиновый. Но основные отличия, как и в случае Pt-Ru, наблюдались в области напряжения, где доминирующим процессом становился электролиз воды. Энергозатраты на электролиз метанола при плотности тока 0,1 А/см^2 и температуре 85 ^{0}С составили: 3,22...3,34 кВт·час/м^3 для платинового анода и 3,18...3,30 кВт·час/м^3 для иридиевого анода, что несколько выше энергозатрат, полученных в работе [1].

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

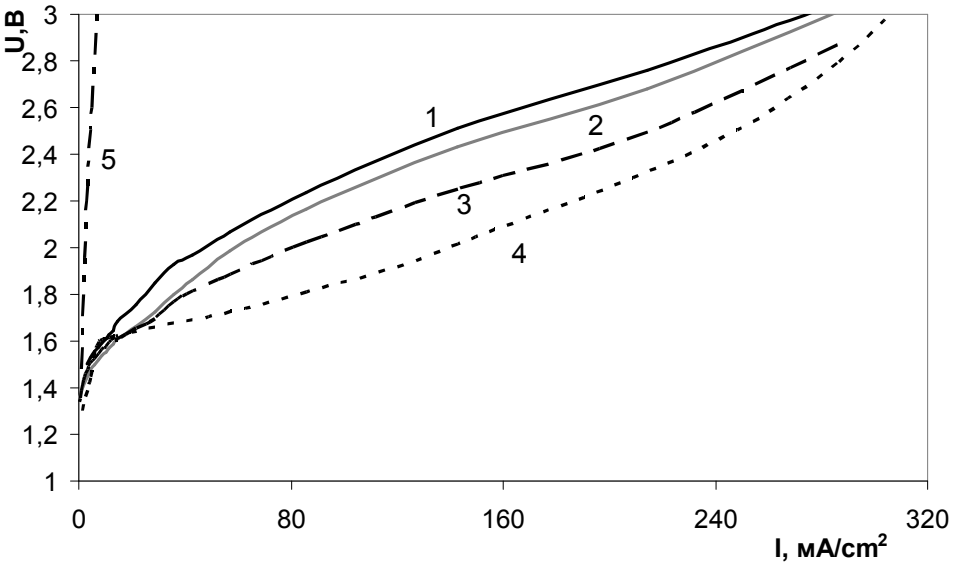


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики электролизной ячейки с ТПЭ водного раствора этанола (40 % об.) при температурах 0 °С, –15 °С, катод – Pt40/V, с использованием в качестве анода различных катализаторов: 1 – анод Pt, T = –15 °С; 2 – анод Ir, *T* = –15 °С; 3 – анод Pt/Ru, *T* = –15°С; 4 – анод Ir, *T* = 0 °С; 5 – ВАХ электролизной ячейки с ТПЭ в водной среде, анод Ir, *T* = –15°С

Fig. 4. Voltage-current characteristics of electrolyses cells with PEM in ethanol solution (40 vol. %) at 0°C, –15°C, cathode – Pt40/V with different anodes: 1 – anode Pt black, T = –15°C; 2 – anode Ir, T = –15°C; 3 – anode Pt/Ru black, T = –15°C; 4 – anode Ir, T = 0°C; 5 – voltage-current characteristics of electrolyses cells with PEM in water, anode Ir, T = –15°C

Таким образом, положительный эффект от использования водно-этанольных растворов наблюдается только при низких значениях плотности тока и напряжения на ячейке. При этом, несмотря на то что энергозатраты на производство водорода действительно могут быть снижены, такой процесс, на взгляд авторов данной статьи, экономически мало эффективен. Снижение энергозатрат по сравнению с прямым электролизом воды (энергозатраты 4,0...4,2 кВт·час/м^3 и еще ниже при малых плотностях тока) незначительно. Следует упомянуть, что электролизеры с ТПЭ имеют относительно высокую капитальную стоимость, и экономически выгодной является эксплуатация при высоких плотностях тока. Существенно и то, что потребуется этанол высокой степени очистки, соответственно, цена продукта возрастёт, а так как реализация процесса со 100 % окислением этанола до диоксида углерода маловероятна, дополнительно встанет вопрос об утилизации/регенерации рабочих растворов.

Наряду с вышеописанными исследованиями изучалось влияние низкой температуры на характеристики работы электролизной ячейки. Ячейка была заморожена при температуре –15°С в течение суток. Вольтамперная характеристика электролизной ячейки, снятая по окончании размораживания, полностью совпадает с ВАХ до замораживания (рис. 2), т.е. такие низкие температуры не ведут к разрушению МЭБ.

На рис. 4 представлены сравнительные ВАХ для водного раствора этанола (40 % об.) при пониженных температурах 0°С, –15°С, с анодами различных составов (Pt, Ir, Pt:Ru=1:1 ат.). Очевидно, что для всех анодных катализаторов при –15 ^{o}С идет процесс электролиза с заметной скоростью при допустимых для электролизной ячейки значениях напряжения (менее 2,4...2,5 В). Тепловыделение с 1 см^2 МЭБ достигает 0,08 Вт при плотности тока 0,1 А/см^2, что позволяет реализовать саморазогрев электролизера.

Следует отметить, что при работе электролизной ячейки с ТПЭ в растворе этанола при температурах ниже 0 °С, как и при температурах 20...85 °С наблюдается постепенное уменьшение токов со временем и выходом на стационарные значения в течение 20...30 минут. При дальнейшей отмывки электролизной ячейки деионизованной водой характеристики ячейки возвращаются к своему первоначальному значению, и возможна ее эффективная эксплуатация при рабочей (80...90°С) температуре.

Заключение

В данной статье был исследован электролиз водно-этанольных растворов (концентрация этанола до 40 об. %) в электролизере с ТПЭ. Показано, что при напряжении на ячейке выше 1,4 В энергозатраты на электролиз для водно-этанольных растворов превышают энергозатраты на электролиз чистой воды при использовании на аноде таких электрокатализаторов, как Pt, Ir или Pt-Ru и Pt/C или Pt-Ru на катоде. Основные причины этого явления – существенный рост сопротивления мембраны в присутствие этанола и отравление катода продуктами реакции. Возможно

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

также некоторое увеличение напряжения из-за нарушения структуры МЭБ за счет более сильного его набухания в растворе этанола. После промывки ячейки деионизованной водой и замены растворов этанола на воду характеристики ячейки восстанавливались. Энергозатраты на электролиз этанола при плотности тока 0,1 А/см^2 и температуре 85 ^{0}С составили в расчете на 1 нм^3 водорода: 3,22...3,34 кВт·час/м^3 для платинового анода и 3,18...3,30 кВт·час/м^3 для иридиевого анода. Таким образом, положительный эффект от использования водно-этанольных растворов наблюдается только при низких значениях плотности тока и напряжения на ячейке. Учитывая высокую капитальную стоимость электролизеров с ТПЭ, необходимость применения высокочистого этанола и регенерации/утилизации рабочих растворов по мере их электрохимического разложения экономическая перспективность данного процесса кажется сомнительной.

Кроме того, была исследована возможность пуска и работы электролизера с твердым полимерным электролитом при отрицательных температурах в водно-этанольных растворах. Установлено, что электролизная ячейка с предварительно удаленной водой, хранящаяся при отрицательных температурах (–15…–20°С), после размораживания сохраняет свои рабочие характеристики. Показана возможность запуска электролизной ячейки при отрицательной температуре при использовании водно-этанольных растворов. При этом на начальных этапах работы чистота водорода весьма велика (> 99,98 %). Энергетические показатели электролиза при –15 ^{o}С достаточно низкие (до 5 кВт·час/м^3 при 0,1 А/см^2), однако, тепловыделение при электролизе позволяет быстро разогреть систему до положительных температур и перейти к электролизу воды. Итак, «холодный пуск» и кратковременная эксплуатация при отрицательных температурах электролизеров с ТПЭ с применением водно-этанольных растворов возможна.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-29-00111).

Список литературы

1. Sasikumar G., Muthumeenal A., Pethaiah S.S., Nachiappan N., Balaji R. Aqueous methanol electrolysis using proton-conducting membrane for hydrogen production // International Journal of Hydrogen Energy. 2008. Vol. 33, issue 21. P. 5905–5910.

2. Caravaca A., Sapountzi F.M., De Lucas-Consuegra A., Molina-Mora C., Dorado F., Valverde J.L. Electrochemical reforming of ethanol water solutions for pure H_2 production in a PEM electrolysis cell // International Journal of Hydrogen Energy. 2012. Vol. 37, issue 12. P. 9504–9513.

3. Tuomi S., Santasalo-Aarnio A., Petri Kanninen P., Kallio T. Hydrogen production by methanolewater solution electrolysis with an alkaline membrane cell // Journal of Power Sources. 2013. Vol. 229. P. 32–35.

4. Cloutier C.R., Wilkinson D.P. Electrolytic production of hydrogen from aqueous acidic methanol solutions // International Journal of Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35, issue 9. P. 3967–3984.

5. Кадиров М.К. Исследование анодного окисления этанола в топливном элементе методом ЭПР // Структура и динамика молекулярных систем. 2007. Вып. 1. С. 444–449.

6. Тарасевич М.Р., Кузов А.В. Топливные элементы прямого окисления спиртов // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2010. №7 (87). С. 86–108.

7. Eliott J.A., Hanna S., Eliott A.M.S., Cooley G.E. The swelling behaviour of perfluorinated ionomer membrane in ethanol/water mixtures // Polymer. 2001. Vol. 42. P. 2251–2253.

8. Rivin D., Kendrick C.E., Gibson P.W., Schneider N.S. Solubility and transport behavior of water and alcohols in Nafion^{TM} // Polymer. 2001. Vol. 42. P. 623–635.

9. Тарасевич М.Р., Кузов А.В., Припадчев Д.А., Баулин В.Е. Разработка катализаторов и топливного элемента с протонпроводящим электролитом для прямого окисления этанола // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2008. Т. 10. С. 155–163.

10. Кузов А.В., Тарасевич М.Р., Богдановская В.А. Катализаторы анодного окисления этанола для этанольно-воздушного топливного элемента с протонпроводящим полимерным электролитом // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 4. С. 444–453.

11. Kuzov A.V., Tarasevich M.R., Korchagin O.V. Anode catalysts for direct ethanol electrooxidation // 5th Baltic Conference on Electrochemistry: Tartu, Estonia. 30 April – 5 May, 2008

12. Баулин В.Е., Богдановская В.А., Кузов А.В., Припадчев Д.А., Тарасевич М.Р., Эренбург М.Р. Анодные катализаторы для низкотемпературных этанольно-кислородных топливных элементов // II международный симпозиум по водородной энергетике: Москва, Россия.1–2 ноября, 2007.

13. Гринберг В.А., Кулова А.М., Скундин А.М., Пасынский А.А. Наноструктурные катодные катализаторы для прямого метанольного топливного элемента // Электрохимия 2007. Т. 43б № 1. С. 72–76.

14. Мазин П.В., Капустина М.Р., Тарасевич М.Р. Топливный элемент с прямым окислением этанола с анионообменной мембраной и щелочным электролитом // Электрохимия. 2011. Т. 47, № 3. С. 295–302.

15. Фролова Л.А., Добровольский Ю.А., Букун Н.Г. Электрокатализаторы на основе платинированных оксидов олова для водородных и спиртовых топливных элементов // Электрохимия 2011. Т. 47. № 6. С. 745–756.

16. Kurihara L.K., Chow G.M., Schoen P.E. Nanocrystalline metallic powders and films produced by the

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

polyol method // Nanostructured Materials. 1995. Vol. 5, No. 6. P. 607–613.

17. Xie J., Zhang N., Varadan V.K. Functionalized carbon nanotubes in platinum decoration // Smart Mater. Struct. 2006. Vol. 15. P. S5-S8.

18. Fujimoto T., Mizukoshi Y., Nagata Y., Maeda Y., Oshima R. Sonolytical preparation of various types of metal nanoparticles in aqueous solution // Scripta mater. 2001. Vol. 44. P. 2183–2186.

19. Пат. 2324538 РФ, МПК B01J 37/04. Катализатор с наноразмерными частицами на носителе и способ его изготовления /Акелькина С.В., Куликова Л.Н., Лютикова Е.К., Порембский В.И., Фатеев В.Н. // заявитель и патентообладатель ФГУ РНЦ «Курчатовский Институт» № 2006142295/04; заявл. 30.11.2006; опубл. 20.05.2008, Бюл. № 14.

20. Федотов А.А., Григорьев С.А., Джусь К.А., Фатеев В.Н. Синтез наноструктурированных электрокатализаторов на основе магнетронно-ионного распыления // Кинетика и катализ. 2012. Vol. 53, № 6. С. 803–809.

21. Алексеева О.К., Фатеев В.Н. Применение метода ионного магнетронного распыления для синтеза наноструктурных электрокатализаторов (обзор) // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2015. № 7 (171). С. 14–36.

22. Grigoriev S.A., Fedotov A.A., Martemianov, S.A., Fateev V.N. Synthesis of nanostructural electrocatalytic materials on various carbon substrates by ion plasma sputtering of platinum metals // Russian J. of Electrochemistry. 2014. Vol. 50, No. 7. P. 638–646.

23. Глухов А.С., Федотов А.А., Григорьев С.А, Кулешов Н.В. Магнетронно-ионное распыление как метод синтеза катализаторов для электрохимических систем с твердополимерным электролитом // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2012. № 4 (108). С.101–107.

24. Федотов А.А., Григорьев С.А, Глухов А.С., Джусь К.А., Фатеев В.Н. Синтез наноструктурированных электрокатализаторов на основе магнетронно-ионного распыления // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53, Вып. 6. С. 753–758.

25. RU 2 344 902 C1 B22F 1/02 C23C 14/34 B02C 17/20. РФ. Устройство для нанесения покрытий на порошки / Брязкало А.М., Гольденберг Р.Е., Григорьев С.А., Приставко Ю.Н., Фатеев В.Н. // 27.01.2009/ Бюл. № 3.

26. Фатеев В.Н., Арчаков О.В., Лютикова Е.К., Куликова Л.Н., Порембский В.И. Электролиз воды в системах с твердым полимерным электролитом // Электрохимия. 1993. Т. 29, № 4. С. 551–556.

27. Grigoriev S.A., Porembsky V.I., Fateev V.N. Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy // International Journal of Hydrogen Energy. 2006. Vol. 31, issue 2, P. 171–175.

28. Grigoriev S.A., Millet P., Fateev V.N. Evaluation of carbon-supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution in PEM water electrolysers // Journal of Power Sources. 2008. Vol. 177. Issue 2. P. 281–285.

29. Searle A.J.F., Tomas A. Hydroxyl free radical production in iron-cysteine solutions and protection by zinc // J. Inorg. Biochem. 1982. Vol. 17. P. 161–166.

30. Sandy Thomas C.E. An affordable hydrogen energy pathway // 15th annual national hydrogen association meeting. Los Angles, California: 2004.

31. Podlovchenko B.I., Petrii O.A., Frumkin A.N., Hira Lal. The behaviour of a platinized-platinum electrode in solutions of alcohols containing more than one carbon atom, aldehydes and formic acid // J. Electroanal. Chem. 1965. Vol. 11. P. 12–25.

32. Lamy C., Rousseau S., Belgsir E.M., Contanceau C., Leger J.-M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum–tin electrocatalysts // Electrochim. Acta. 2004. Vol. 49. P. 3901–3908.

33. Vigier F., Contanceau C., Perrad A., Belgsir E.M., Lamy C. Development of Anode Catalysts for a Direct Ethanol Fuel Cell // J. Appl. Electrochem. 2004. Vol. 34. P. 439.

34. Parsons R., VanderNoot T. The oxidation of small organic molecules: A survey of recent fuel cell related research // J. Electroanal. Chem. 1988. Vol. 257. P. 9–45.

35. Lamy C., Lima A., LeRhun V., Delime F., Contanceau C., Leger J.-M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC) // J. Power Sources. 2002. Vol. 105. P. 283–296.

36. Тарасевич М.Р., Кузов А.В., Клюев А.Л., Титова В.Н. Анодные катализаторы для этанольно-кислородного топливного элемента с протонпроводящим полимерным электролитом // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2007. Т. 2. С. 113–117.

37. Цивадзе А.Ю., Тарасевич М. Р., Кузов А.В., Романова И.А. Новые наноразмерные катодные электрокатализаторы, толерантные к этанолу // Доклады Академии Наук. 2008. Т. 421, № 1. С. 72–75.

38. Guo Yonglang, Zheng Dingqin, Liu Huiyong, Friedrich A., Garche J. The effect of metal oxides as co-catalysts for the electro-oxidation of methanol on platinum–ruthenium // J. New Mat. Electrocnem. System. 2006. Vol. 9. P. 33–39.

39. Colmati F., Antolini E., Gonzales E. R. Ethanol Oxidation on Carbon Supported Pt-Sn Electrocatalysts Prepared by Reduction with Formic Acid // J. Electrochem. Soc. 2007. Vol. 154. P. 39–47.

Rereferences

1. Sasikumar G., Muthumeenal A., Pethaiah S.S., Nachiappan N., Balaji R. Aqueous methanol electrolysis using proton-conducting membrane for hydrogen production. *International journal of hydrogen energy*, 2008, vol 33, is. 21, pp. 5905–5910 (in Eng.).

2. Caravaca A., Sapountzi F.M., De Lucas-Consuegra A., Molina-Mora C., Dorado F., Valverde J.L. Electrochemical reforming of ethanol water solu-

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

tions for pure H_2 production in a PEM electrolysis cell. *International journal of hydrogen energy*, 2012, vol. 37, issue 12, pp. 9504–9513 (in Eng.).

3. Tuomi S., Santasalo-Aarnio A., Petri Kanninen P., Kallio T. Hydrogen production by methanolewater solution electrolysis with an alkaline membrane cell. *Journal of Power Sources*, 2013, vol. 229, pp. 32–35 (in Eng.).

4. Cloutier C.R., Wilkinson D.P. Electrolytic production of hydrogen from aqueous acidic methanol solutions, International journal of hydrogen energy, 2010, vol. 35, issue 9, pp. 3967–3984 (in Eng.).

5. Kadirov M.K. Issledovanie anodnogo okisleniâ ètanola v toplivnom èlemente metodom ÈPR. *Struktura i dinamika molekulârnyh sistem*, 2007, issue 1, pp. 444–449 (in Russ.).

6. Tarasevih M.R, Kuzov A.V. Toplivnie elementi praymogo okislenia spirtov. *International Scientific Journal «Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ» (ISJAEE)*, 2010, no. 7 (87), pp. 86–108 (in Russ.).

7. Eliott J.A., Hanna S., Eliott A.M.S., Cooley G.E. The swelling behaviour of perfluorinated ionomer membrane in ethanol/water mixtures. *Polymer*, 2001, vol. 42, pp. 2251–2253 (in Eng.).

8. Rivin D., Kendrick C.E., Gibson P.W., Schneider N.S. Solubility and transport behavior of water and alcohols in Nafion^{TM}. *Polymer*, 2001, vol. 42, pp. 623–35 (in Eng.).

9. Tarasevih M.R., Kuzov A.V., Pripadchev D.A., Baulin V.E. Development of catalysts and fuel cell with electrolyte proton conductive materials for the direct oxidation of ethanol. *International Scientific Journal «Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ» (ISJAEE)*, 2008, vol. 10, pp. 155–163 (in Russ.).

10. Kuzov A.V., Tarasevih M.R., Bogdanovskaya V.A. Catalysts for anodic oxidation of ethanol to ethanol-air fuel cell with polymer electrolyte proton conductive materials. *Electrochemistry*, 2010, vol. 46, no. 4, pp. 444–453 (in Eng.).

11. Kuzov A.V., Tarasevich M.R., Korchagin O.V. Anode catalysts for direct ethanol electrooxidation. *5th Baltic Conference on Electrochemistry*, 30 April–5 May, 2008, Tartu, Estonia (in Eng.).

12. Baulin V.E., Bogdanovskaya V.A., Kuzov A.V., Pripadchev D.A., Tarasevih M.R., Erenburg M.R. Anodnye katalizatory dlâ nizkotemperaturnyh ètanol'no-kislorodnyh toplivnyh èlementov [Anode catalysts for low-temperature ethanol-oxygen fuel cell]. *II international symposium on hydrogen energy*, 1–2 November, 2007, Moscow, Russia (in Russ.).

13. Grinberg V.A., Kulova A.M., Skundin A.M., Pasinskii A.A. Nanostrukturnye katodnye katalizatory dlâ prâmogo metanol'nogo toplivnogo èlementa [Nanostructured cathode catalysts for direct methanol fuel cell]. *Electrochemistry*, 2007, vol. 43, no. 1, pp. 72–76 (in Russ.).

14. Mazin P.V., Kapustina M.R., Tarasevih M.R. Toplivnyj èlement s prâmym okisleniem ètanola s anionoobmennoj membranoj i ŝeločnym èlektrolitom [Fuel cell direct ethanol oxidation anion exchange membrane and an alkaline electrolyte]. *Electrochemistry*, 2011, vol. 47, no. 3, pp. 295–302 (in Russ.).

15. Frolova L.A., Dobrovolski Y.A., Bucun N.G. Èlektrokatalizatory na osnove platinirovannyh oksidov olova dlâ vodorodnyh i spirtovyh toplivnyh èlementov [Electrocatalysts based on platinized for hydrogen and alcohol fuel cells]. *Electrochemistry*, 2011, vol. 47, no. 6, pp. 745–756 (in Russ.).

16. Kurihara L.K., Chow G.M., Schoen P.E. Nanocrystalline metallic powders and films produced by the polyol method. *Nanostructured Materials*, 1995, vol.5, no.6, pp. 607–613 (in Eng.).

17. Xie J., Zhang N., Varadan V.K. Functionalized carbon nanotubes in platinum decoration. *Smart Mater. Struct*., 2006,15, pp. S5–S8 (in Eng.).

18. Fujimoto T., Mizukoshi Y., Nagata Y., Maeda Y., Oshima R. Sonolytical preparation of various types of metal nanoparticles in aqueous solution. *Scripta mater*., 2001, vol. 44, pp. 2183–2186 (in Eng.).

19. Akelkina S.V., Kulikova L.N., Lyutikova E.K., Porembsky V.I., Fateev V.N. Katalizator s nanorazmernymi časticami na nositele i sposob ego izgotovleniâ. Patent 2324538 RF B01J 37/04 (the applicant and owner NRC "Kurchatov Institute" № 2006142295/04) (in Russ.).

20. Fedotov A.A., Grigoriev S.A., Dzhus` K., Fateev V.N. Sintez nanostrukturirovannyh èlektrokatalizatorov na osnove magnetronno-ionnogo raspyleniâ. *Kinetika i kataliz*, 2012, vol. 53, no. 6, pp. 803–809 (in Russ.).

21. Alekseeva O.K., Fateev V.N. Primenenie metoda ionnogo magnetronnogo raspyleniâ dlâ sinteza nanostrukturnyh èlektrokatalizatorov (review). *International Scientific Journal "Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ" (ISJAEE)*, 2015, no. 7 (171), pp. 14–36 (in Russ.).

22. Grigoriev S.A., Fedotov A.A., Martemianov, S.A., Fateev V.N. Synthesis of nanostructural electrocatalytic materials on various carbon substrates by ion plasma sputtering of platinum metals. *Russian J. of Electrochemistry,* 2014, vol. 50, no. 7, pp. 638–646 (in Eng.).

23. Gluchov A.S., Fedotov A.A., Grigoriev S.A., Kuleshov N.V. Magnetronno-ionnoe raspylenie kak metod sinteza katalizatorov dlâ èlektrohimičeskih sistem s tverdopolimernym èlektrolitom. *International Scientific Journal "Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ" (ISJAEE)*, 2012, no. 4 (108), pp. 101–107 (in Russ.).

24. Fedotov A.A., Grigoriev S.A., Gluchov A.S., Dzhus` K., Fateev V.N. Sintez nanostrukturirovannyh èlektrokatalizatorov na osnove magnetronno-ionnogo raspyleniâ [Synthesis of nanostructured electrocatalysts based on magnetron-ion sputtering]. *Kinetics and catalysis*, 2012, vol.53, no. 6, pp. 753–758 (in Russ.).

25. Bryazkalo A.M., Goldenberg R.E., Grigoriev S.A., Pristavko Y. N., Fateev V.N. Ustrojstvo dlâ naneseniâ pokrytij na poroški [Device for coating powders]. RU 2 344 902 C1 B22F 1/02 C23C 14/34 B02C 17/20. / 27.01.2009/ Bul. no 3 (in Russ.).

26. Fateev V.N., Archakov O.V., Lyutikova E.K., Kulikova L.N., Porembsky V.I. Èlektroliz vody v sistemah s tverdym polimernym èlektrolitom [Electrolysis of

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

water in PEM]. *Electrochemistry*, 1993, vol. 29, no. 4, pp. 551–556 (in Russ.).

27. Grigoriev S.A., Porembsky V.I., Fateev V.N. Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy. *International journal of hydrogen energy*, 2006, vol. 31, issue 2, pp. 171–175 (in Eng.).

28. Grigoriev S.A., Millet P., Fateev V.N. Evaluation of carbon-supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution in PEM water electrolysers. *Journal of Power Sources*, 2008, vol. 177, issue 2, pp. 281–285 (in Eng.).

29. Searle A.J.F., Tomas A. Hydroxyl free radical production in iron-cysteine solutions and protection by zinc. *J. Inorg. Biochem*., 1982, vol. 17, pp. 161–166 (in Eng.).

30. Sandy Thomas CE., An affordable hydrogen energy pathway. 15th annual national hydrogen association meeting. Los Angles, California: 2004 (in Eng.).

31. Podlovchenko B.I., Petrii O.A., Frumkin A.N., Hira Lal. The behaviour of a platinized-platinum electrode in solutions of alcohols containing more than one carbon atom, aldehydes and formic acid . *J. Electroanal. Chem.*, 1965, vol. 11, pp. 12–25 (in Eng.).

32. Lamy C., Rousseau S., Belgsir E.M., Contanceau C., Leger J.-M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum–tin electrocatalysts. *Electrochim. Acta,* 2004, vol. 49, pp. 3901–3908 (in Eng.).

33. Vigier F., Contanceau C., Perrad A., Belgsir E.M., Lamy C. Development of Anode Catalysts for a Direct Ethanol Fuel Cell. *J. Appl. Electrochem.*, 2004, vol. 34, pp. 439 (in Eng.).

34. Parsons R., VanderNoot T. The oxidation of small organic molecules: A survey of recent fuel cell related research. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, vol. 257, pp. 9–45 (in Eng.).

35. Lamy C., Lima A., LeRhun V., Delime F., Contanceau C., Leger J.-M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). *J. Power Sources*, 2002, vol. 105, pp. 283–296 (in Eng.).

36. Tarasevih M.R., Kuzov A.V., Clyuev A.L., Titova V.N. Anodnye katalizatory dlâ ètanol'no-kislorodnogo toplivnogo èlementa s protonprovodâŝim polimernym èlektrolitom [Anode catalysts for ethanole-oxygen fuel cell with polymer electrolyte proton conductive materials]. *International Scientific Journal "Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ" (ISJAEE)*, 2007, vol. 2, pp. 113–117 (in Russ.).

37. Tsivadze A.U., Tarasevih M.R., Kuzov A.V., Romanova I.A. Novye nanorazmernye katodnye èlektrokatalizatory, tolerantnye k ètanolu [New nanoscale cathode electrocatalysts, tolerant to ethanol]. *Reports of Academy of Sciences*, 2008, vol. 421, no 1, pp. 72–75 (in Russ.).

38. Guo Yonglang, Zheng Dingqin, Liu Huiyong, Friedrich A., Garche J. The effect of metal oxides as co-catalysts for the electro-oxidation of methanol on platinum–ruthenium. *J. New Mat. Electrocnem. System*., 2006, vol. 9, pp. 33–39 (in Eng.).

39. Colmati F., Antolini E., Gonzales E. R. Ethanol Oxidation on Carbon Supported Pt-Sn Electrocatalysts Prepared by Reduction with Formic Acid. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, pp. 39–47 (in Eng.).

Транслитерация по ISO 9:1995

АКЦИЯ «АРХИВНЫЕ НОМЕРА 2000–2013»:

Научно-технический центр «ТАТА»
предлагает приобрести архивные номера журналов

1. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE) (2000-2013);
2. Международный научный журнал «Письма в «АЭЭ» (№ 1, 2014);
3. Международный научный журнал «Космонавтика» (№ 1, 2011; № 1-2 и № 3-4, 2012);
4. Международный научный журнал «Фундаментальная и прикладная физика» (№ 1, 2012)
5. Международный научный журнал «История оружия и военное искусство» (№ 1-2, 2012).

стоимость одного номера – 360 руб. (почтовые расходы на территории РФ включены);
стоимость комплекта из 6 номеров (любых) – 1 860 руб. (почтовые расходы на территории РФ включены);
стоимость комплекта из 12 номеров (любых) – 3 000 руб. (почтовые расходы на территории РФ включены).

количество журналов ограничено!

по вопросам приобретения обращаться
e-mail: p.maximova@hydrogen.ru
(*Максимова Полина Александровна*)

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"