

УДК 544.478+544.6+621.352.6

ДЕГРАДАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТРУКТУРНО-МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПЛАТИНОУГЛЕРОДНОЙ КОМПОНЕНТЫ ЭЛЕКТРОДОВ ВОДОРОДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

© 2022 г. Н. В. Глебова^а, *, А. О. Краснова^а, А. А. Нечитайлов^а, А. А. Томасов^а, Н. К. Зеленина^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: glebova@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 29.03.2021 г.

После доработки 15.10.2021 г.

Принята к публикации 01.11.2021 г.

Исследована динамика площади поверхности платиноуглеродного материала электродов водородного топливного элемента в присутствии структурно-модифицирующих углеродных нанотрубок при длительном электрохимическом воздействии. Методами потенциодинамических кривых изучены особенности изменения площади поверхности наночастиц платины по десорбции водорода в водородной области и ток заряжения двойного электрического слоя в двойнослойной области потенциалов. Приводятся результаты, полученные отдельно для электродов на катодной и анодной стороне.

Ключевые слова: деградация поверхности, площадь платины, углеродные нанотрубки, топливные элементы

DOI: 10.31857/S042485702205005X

ВВЕДЕНИЕ

Возможности массового внедрения источников электроэнергии на основе топливных элементов напрямую связывают с долговечностью работы [1–5]. Актуальность исследований в области механизмов деградации различных частей подобных электрохимических систем подтверждается наличием большого количества публикаций в этой области. Так в обзоре [2] подробно рассматриваются и анализируются критические режимы деградации основных компонентов топливных элементов, включая мембраны, слои катализатора, газодиффузионные слои и газораспределительные пластины, а также описываются возможные причины деградации.

Передовые экспериментальные методы исследования режимов деградации топливных элементов с протонпроводящей мембраной, описанные в литературе, включают испытания на долговечность в установившемся режиме и ускоренные стресс-тесты (AST), например в [6]. Продолжение работ в направлении исследования устойчивости топливных элементов к различным воздействиям обусловлено не только недостаточной разработанностью этой весьма обширной темы, но и появлением новых материалов и модификаций устройств [7–10]. Так, Министерство энергетики США (DOE) финансирует рабочую группу по

изучению проблем долговечности работы батарей топливных элементов с протонпроводящим электролитом. Обсуждение достигнутых результатов проводят дважды в год по направлениям: механизмы деградации, приемы увеличения долговечности работы, инструменты исследования [5].

Как показано в наших более ранних работах, использование длинных углеродных нанотрубок (УНТ) типа Таунит МД и островковой структуры Nafion в электродах водородного топливного элемента [9] позволило улучшить его технические характеристики [10, 11]. Выбор УНТ типа Таунит МД обусловлен высоким отношением длина/диаметр, относительно высокой удельной площадью поверхности и высокой пористостью. Эти параметры обеспечивают существенное увеличение эффективности катодного электрода, отвечающего за реакцию восстановления кислорода. При этом вопросы деградации электродного материала при длительном электрохимическом воздействии практически не изучены.

Электрохимически активная площадь поверхности электронпроводящей составляющей электрода (платины и углеродного материала) определяет такие ключевые характеристики электрода, как электрохимическая активность и свойства межфазной области. Уменьшение площади поверхности платиновых частиц (которая обычно

имеет место при деградации) приводит к увеличению активационных потерь на вольт-амперной характеристике (ВАХ) и соответствующему уменьшению плотности тока и мощности. Изменение соотношения площадей поверхности платины и углеродного материала влияет на необратимые потери на ВАХ за счет изменения смешанного потенциала. Кроме того, изменяется структура межфазной области, что сказывается на эффективности электродного процесса (степень использования платины, транспорт зарядов, диффузия вещества). Иначе говоря, имеет место влияние на резистивные и диффузионные потери ВАХ мембранно-электродного блока (МЭБ). Таким образом, площадь поверхности электродного материала и ее динамика являются важным (но не единственным) фактором, влияющим на все виды потерь МЭБ. В связи с этим знания об изменении поверхности электродной структуры в процессе электрохимического воздействия важны для оценки эффективности использования того или иного материала в работающих системах и понимания механизмов их деградации.

Целью данной работы является исследование динамики изменения электрохимически активной площади поверхности платиноуглеродной составляющей электрода, модифицированного углеродными нанотрубками, в процессе длительного электрохимического воздействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для достижения поставленной цели изготовлены мембранно-электродные блоки с электродами, содержащими и не содержащими УНТ, проведено их состаривание посредством заданного электрохимического воздействия, исследована динамика площади поверхности наноструктурированной платины и углеродного материала.

Работа состоит из следующих последовательных стадий:

1. Изготовление мембранно-электродных блоков на основе протонпроводящей мембраны типа Nafion с электродами, содержащими наноразмерные частицы платины на углеродной саже типа Vulcan XC-72, протонпроводящий полимер типа Nafion, обеспечивающий протонную проводимость электродной структуры, и углеродные нанотрубки типа Таунит МД.

2. Состаривание МЭБ путем наложения циклически повторяющегося пилообразного напряжения.

3. Измерение площади электрохимически активной поверхности платины и углеродного материала в процессе состаривания.

Использованные материалы

В работе использовали следующие коммерческие продукты:

1. Е-ТЕК (40% Pt). Материал представляет собой наночастицы платины размером 2.8 нм, с удельной площадью поверхности 100 м²/г на углеродной саже типа Vulcan XC-72 [12] с удельной площадью поверхности около 250 м²/г [13–16] (Pt/C).

2. Раствор Nafion, продукт Ion Power Inc. DUPONT DE2020 – водно-пропанольный раствор Nafion концентрации 20%. Эквивалентная масса Nafion 1000 а. е. м., общая/доступная кислотная емкость в Н⁺ форме 1.03–1.12/>1.00 мг-экв./г.

3. Протонпроводящая мембрана МФ-4СК (производство ОАО “Пластполимер”) с эквивалентной массой 900–1300 а. е. м.

4. Многостенные углеродные нанотрубки типа Таунит МД производства ООО “НаноТехЦентр”, Тамбов [17]. УНТ имеют большую длину (≥20 мкм) при относительно небольшом внешнем диаметре (8–30 нм), удельную площадь поверхности ≥200 м²/г.

УНТ перед использованием подвергали химической очистке путем обработки в азотной кислоте, разбавленной водой в объемном отношении 1 : 1 при температуре 100°C в течение 10–15 мин, и последующей многократной промывкой водой. При этом сумма металлических примесей, по данным элементного и термогравиметрического анализов, после очистки составляла <1%.

Изготовление мембранно-электродных блоков

Мембранно-электродные блоки изготавливали путем нанесения дисперсии компонентов (Pt/C, Nafion, УНТ (при необходимости)) в водно-изо-пропанольной смеси на поверхность протонпроводящей мембраны через маску из нержавеющей стали с окном 1 × 1 см² при температуре 80–85°C. Загрузку материала контролировали гравиметрически после испарения жидкой фазы и охлаждения. На аноде и катоде использовались одинаковые по составу электроды.

Дисперсию для изготовления электродов МЭБ готовили путем механического смешивания и последующего тонкого диспергирования (40–100 ч) в ультразвуковой ванне точных навесок компонентов. Использовали рабочий раствор Nafion: разбавленный водно-изо-пропанольной смесью до 2% основного вещества коммерческий раствор Nafion. При этом в случае необходимости создания островковой структуры Nafion его рабочий раствор предварительно еще раз разбавляли водой в объемном отношении 1 : 1 для коагулирования.

Таблица 1. Состав образцов, использованных для исследования

Образец	Состав	G_{Pt} (на электродах: состариваемый/вспомогательный), мг/см ²
1	Е-ТЕК(40% Pt) + 30% УНТ Таунит МД + 40% коаг. Nafion	0.12/0.07
2	Е-ТЕК(40%Pt) + 20% Nafion	0.25/0.07
3	Е-ТЕК(40%Pt) + 20% Nafion	0.11/0.26

После изготовления МЭБ протонировали в 0.5 М растворе серной кислоты в течение 15 мин при температуре 70–80°C и промывали водой.

Методика состаривания

Исследования МЭБ проводили в коммерческой электрохимической ячейке типа FC-05-02, ElectroChem, Inc. с графитовыми токосъемными пластинами [18]. Использовали двухэлектродный метод. В качестве газораспределительной среды использовали углеродную бумагу типа Toray060. Перед состариванием МЭБ активировали как описано в [19]. ВАХ регистрировали с использованием потенциостата Р-150 (производство ООО “Эллинс”, Черноголовка).

При выборе типа электрохимического воздействия на МЭБ руководствовались методикой ускоренного состаривания, предложенной DOE [6]. В ее основе лежит воздействие на электрод пилообразного потенциала, изменяющегося в диапазоне 0.6–1 В со скоростью 50 мВ/с. При этом МЭБ помещают в среду влажных (относительная влажность ~100%) газов H_2/N_2 , и положительный потенциал прикладывают к азотной стороне МЭБ. В дальнейшем будем называть этот электрод основным. Эта методика применяется для наиболее жесткого воздействия при испытании электрокатализатора, используемого для автомобильных двигателей.

Измерение площади электрохимически активной поверхности платины

Площадь электрохимически активной поверхности платины измеряли по десорбции водорода в водородной области циклической вольтамперограммы МЭБ [20]. Рабочий (измеряемый) электрод помещали в среду влажного азота, продуваемого через электродную область. Вспомогательный (противоположный) электрод помещали в среду влажного водорода. Площадь поверхности платины (S_{Pt}) вычисляли исходя из заряда, пошедшего на десорбцию водорода в интервале потенциалов E_1-E_2 и переносимого током I через электрическую цепь. При этом отсекали ток заряжения двойного электрического слоя (ДЭС) путем экстраполяции прямой параллельно оси потенциалов в водородную область. Полученный

заряд, пошедший на десорбцию водорода, делили на коэффициент, соответствующий заряду водорода, десорбированному с единицы площади поверхности платины (210 мкКл/см²).

Поскольку при малых и больших скоростях поляризации возможны потери заряда, вызванные посторонними реакциями (малые скорости) и недостаточной полнотой обработки поверхности платины (большие скорости), циклические вольтамперограммы регистрировали при разных скоростях поляризации в диапазоне 5–200 мВ/с. Для вычислений выбирали скорость поляризации из диапазона с максимальными значениями площади поверхности платины (50 мВ/с).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены данные об исследованных образцах МЭБ.

На рис. 1 приведены ВАХ, полученные при состаривании МЭБ.

Общим для всех исследованных МЭБ является уменьшение плотности тока по мере электрохимического воздействия. Тем не менее, можно увидеть по крайней мере два различия, имеющие место для разных электродов. Первое заключается в различной скорости уменьшения плотности тока в процессе воздействия: для образца с УНТ (образец 1) плотность тока падает до конечного состояния уже при 3000 циклах, тогда как для двух других образцов это происходит при 5000 циклах. Второе отличие состоит в том, что для образца с УНТ плотность тока стабилизируется после 3000 циклов, для образцов же 2 и 3 падение плотности происходит на протяжении всего электрохимического воздействия. При этом для образца с УНТ стабилизация происходит на более высоком уровне: 5.1 против 3.5 мА/см² для образца 2.

На рис. 2 и 3 представлены циклические вольтамперограммы, полученные при измерении площади электрохимически активной поверхности платины.

Для разных сторон МЭБ (основной (рис. 2) и вспомогательный (рис. 3) электроды) наблюдается принципиально различная динамика циклических вольтамперограмм в процессе длительного электрохимического воздействия. Легко увидеть, что в случае основного электрода (рис. 2) цикли-

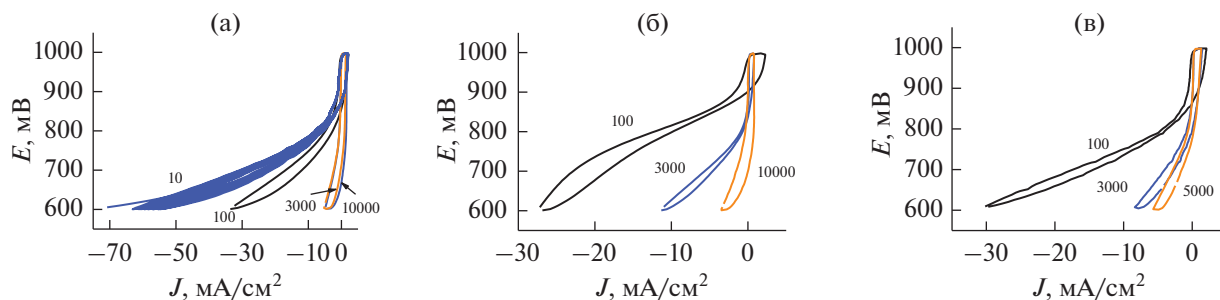


Рис. 1. Динамика вольт-амперных характеристик МЭБ с электродами различного состава в процессе электрохимического воздействия. Образцы: 1 (а), 2 (б), 3 (в). На кривых указано количество циклов состаривания. Система N_2/H_2 .

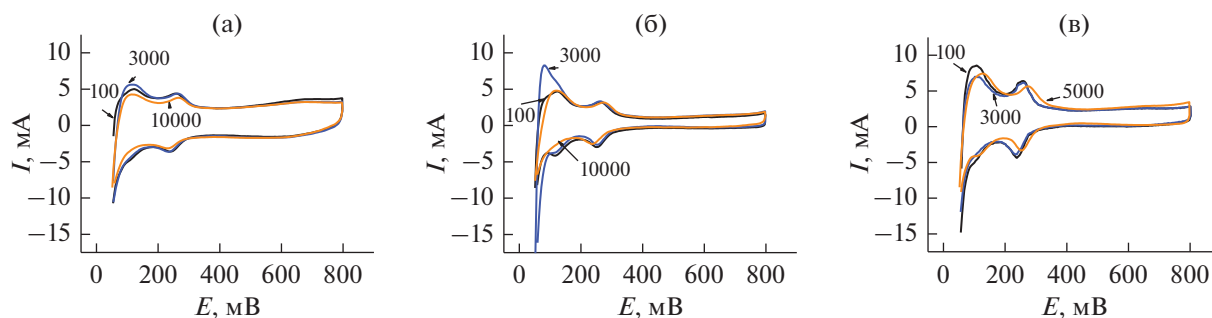


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы основного электрода МЭБ в среде влажных N_2/H_2 при атмосферном давлении и температуре $25^\circ C$, записанные в процессе состаривания. Образцы: 1 (а), 2 (б), 3 (в). На кривых указано количество циклов состаривания.

ческие вольтамперограммы в процессе состаривания меняются незначительно. Это относится и к форме циклических вольтамперограмм, и к положению пиков в водородной области (область потенциалов $\sim 50\text{--}350$ мВ), и к току заряжения ДЭС (область потенциалов $\sim 400\text{--}600$ мВ). Тогда как в случае вспомогательного электрода (рис. 3) картина принципиально иная. Площадь водородной области, ответственная за площадь электрохимически активной поверхности платины, по мере состаривания существенно уменьшается для

всех исследованных образцов. При этом можно заметить уменьшение обратимости водородного процесса. Это видно по смещению пиков адсорбции и десорбции водорода по мере состаривания в сторону направления поляризации. Третьим эффектом состаривания является увеличение поляризационной емкости электрода, что проявляется в увеличении тока заряжения ДЭС (область потенциалов $400\text{--}600$ мВ). Наиболее значимо это проявляется для образца с УНТ (образец 1).

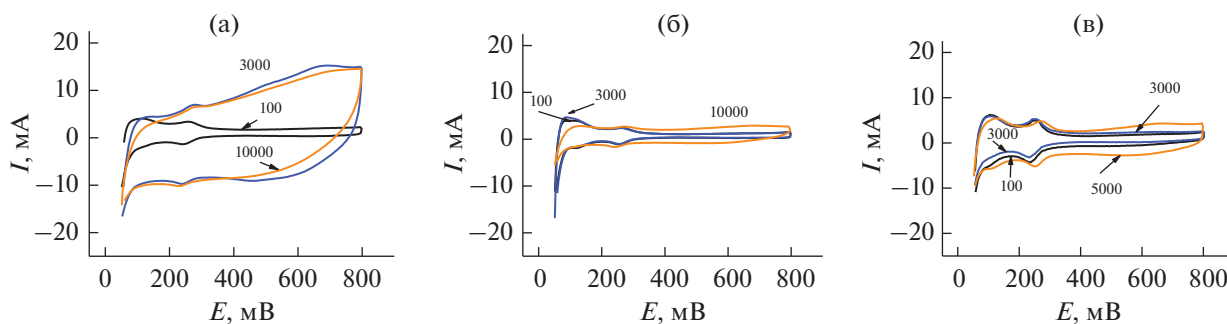


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы вспомогательного электрода МЭБ в среде влажных N_2/H_2 при атмосферном давлении и температуре $25^\circ C$, записанные в процессе состаривания. Образцы: 1 (а), 2 (б), 3 (в). На кривых указано количество циклов состаривания.

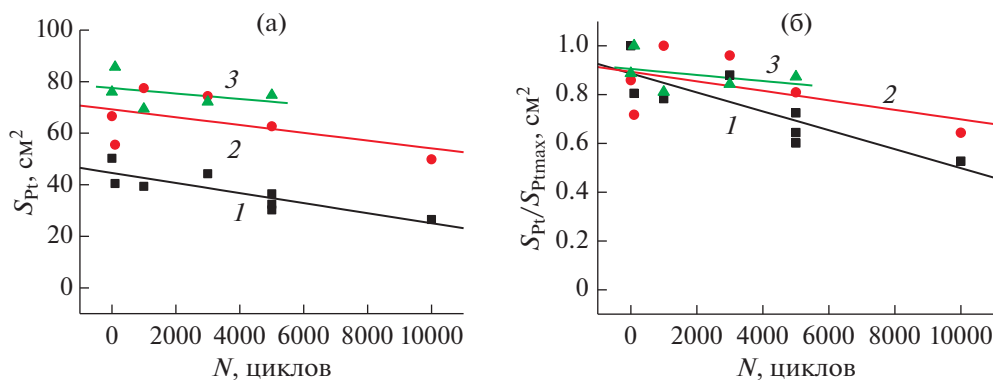


Рис. 4. Изменение площади электрохимически активной поверхности платины основного электрода в процессе длительного электрохимического воздействия: (а) абсолютные величины; (б) нормированные на наибольшее значение величины: 1 – образец 1; 2 – образец 2; 3 – образец 3.

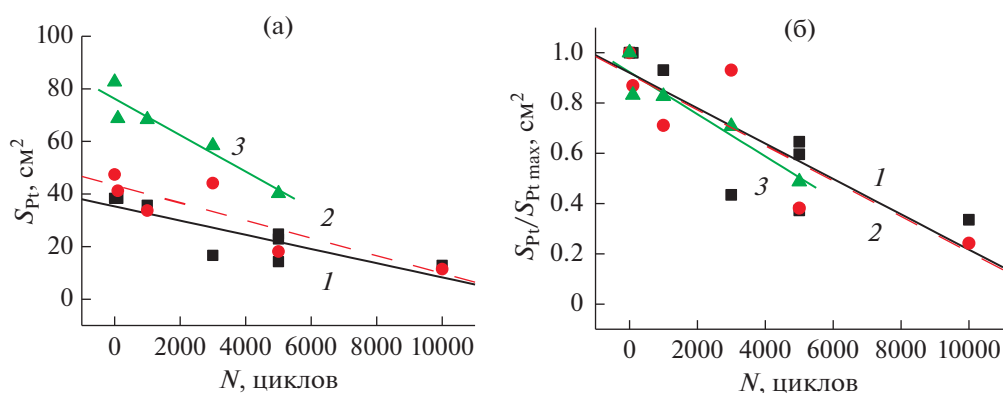


Рис. 5. Изменение площади электрохимически активной поверхности платины вспомогательного электрода в процессе длительного электрохимического воздействия: (а) абсолютные величины; (б) нормированные на наибольшее значение величины: 1 – образец 1; 2 – образец 2; 3 – образец 3.

На рис. 4 и 5 приведены зависимости площади электрохимически активной поверхности платины от времени электрохимического воздействия для основного и вспомогательного электродов МЭБ. Эти зависимости аппроксимируются прямой с отрицательным тангенсом угла наклона относительно оси времен, что свидетельствует о нулевом порядке реакции электрохимического растворения платины, лимитированным диффузией.

Линейное уменьшение площади электрохимически активной поверхности платины во время электрохимического воздействия согласуется с другими работами, например [21]. Отметим, что для основного электрода уменьшение площади платины составило около 50%, тогда как в случае вспомогательного электрода падение площади платины в процессе состаривания было значительно существеннее и достигало 80%.

Наклон прямых $S_{Pt}(N)$ основного электрода (рис. 4) для различных электродов близок, т.е. прямые убыли площади электрохимически активной поверхности платины идут практически

параллельно друг другу. Присутствие УНТ заметно не сказывается на скорости уменьшения площади поверхности платины (образец 1), так же как и исходная загрузка платины (сравним образец 2 и образец 3). Из этого следует, что для сохранения высокой площади поверхности платины в течение заданного периода времени необходимо обеспечить высокую начальную ее загрузку.

Для вспомогательного электрода картина деградации несколько иная. Скорость уменьшения площади поверхности платины (наклон прямой) зависит от начального значения. Чем оно выше, тем больше скорость уменьшения площади поверхности платины. Вероятно, различие в закономерности изменения площади поверхности платины для основного и вспомогательного электродов связано с различными механизмами деградации.

На рис. 6 показаны экспериментальные зависимости плотности тока заряжения ДЭС, характеризующего площадь поверхности углеродного материала, от количества циклов в процессе элект-

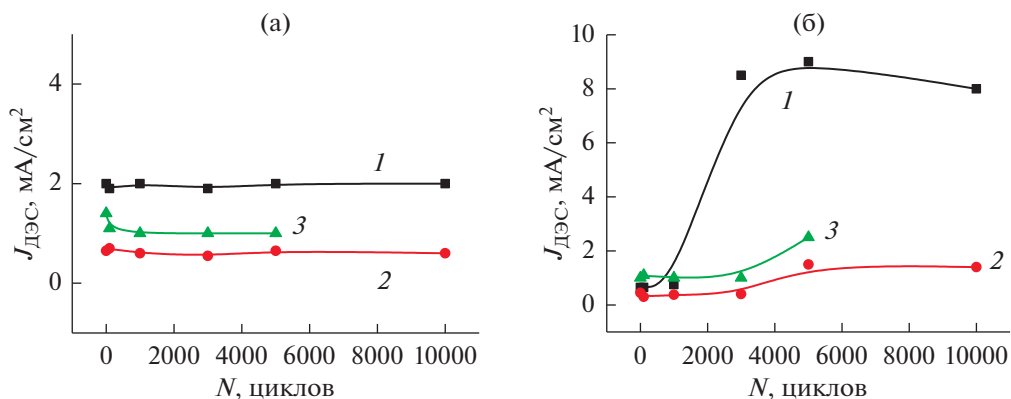


Рис. 6. Изменение тока заряжения двойного электрического слоя основного (а) и вспомогательного (б) электрода в процессе длительного электрохимического воздействия: 1 – образец 1; 2 – образец 2; 3 – образец 3.

трохимического воздействия. Отметим, что ток заряжения ДЭС включает в себя и ток заряжения поверхности платины, однако доля исходной поверхности платины для разных электродов находится в интервале 10–20% в зависимости от состава и не оказывает существенного влияния на результаты измерений.

Для основного электрода (рис. 6а) площадь поверхности практически не меняется на протяжении всего эксперимента. Площадь поверхности вспомогательного электрода (рис. 6б) в процессе электрохимического воздействия увеличивается до некоторого предела (зависимость с насыщением). При этом электрод с УНТ продемонстрировал наибольшее увеличение площади, почти на порядок.

Увеличение площади поверхности углеродного материала при электрохимическом воздействии может быть связано с изменением структуры графитоподобных материалов за счет электрохимического расширения. Многостенные УНТ в этом отношении имеют относительно большие возможности, поскольку состоят из множества слоев.

Отметим, что увеличение площади поверхности углеродного материала отрицательно сказывается на межфазной области (платина–Nafion–углеродный материал), обеспечивающей перенос протонов и электронов от поверхности платины. Увеличение поверхности углеродного материала способствует разобшению компонентов с возможным выпадением части платины из зоны электрохимического процесса. Это может быть одной из причин уменьшения площади электрохимически активной поверхности платины. Одним из косвенных показателей этого является сдвиг максимумов в водородной области на циклических вольтамперограммах вспомогательного электрода (см. выше, рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Наиболее существенное уменьшение площади электрохимически активной поверхности платины наблюдается на противоположном поляризуемому электроде.

2. Уменьшение электрохимически активной поверхности платины сопровождается увеличением тока заряжения двойного электрического слоя (поляризационной емкости) и, соответственно, площади поверхности углеродного материала.

3. Скорость уменьшения поверхности платины рабочего электрода мало зависит от ее начального количества, т.е., большее содержание платины в электроде приводит к более длительной его работоспособности.

4. Присутствие длинных углеродных нанотрубок не сказывается на скорости изменения площади электрохимически активной поверхности платины, однако вызывает сильное, почти на порядок, увеличение площади поверхности углеродного материала на вспомогательном электроде.

5. Полученные закономерности позволяют прогнозировать длительность работы электродов и управлять ею путем изменения загрузки платины.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bruijn, A. de Frank and Janssen, G.J.M., *PEM Fuel Cell Materials: Costs, Performance and Durability, in Encyclopedia of Sustainability*, Meyers, R.A., Eds, N.Y.: Springer Science + Business Media, 2013, p. 249. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-5785-5_9
2. Zhao, J. and Li, X., A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability for vehicular applica-

- tions: Degradation modes and experimental techniques, *Energy Conversion and Management*, 2019, vol. 199, p. 112022.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112022>
3. Garcia-Sanchez, D., Morawietz, T., Gama da Rocha, P., Hiesgen, R., Gazdzicki, P., and Friedrich, K.A., Local impact of load cycling on degradation in polymer electrolyte fuel cells, *Appl. Energy*, 2020, vol. 259, p. 114210.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114210>
 4. Pinar, F.J., Rastedt, M., Pilinski, N., and Wagner, P., Effect of idling temperature on high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell degradation under simulated start/stop cycling conditions, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2016, vol. 41(42), p. 19463.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.091>
 5. Электронный ресурс. Режим доступа: URL: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/durability-working-group>.
 6. Электронный ресурс. Режим доступа: URL: https://www.energy.gov/sites/prod/files/2015/08/f25/fc-to_dwg_usdrive_fctt_accelerated_stress_tests_jan2013.pdf.
 7. Нечитайлов, А.А., Глебова, Н.В. Исследование стабильности нанокompозита платинированной углеродной сажи и углеродных нанотрубок как электрокатализатора топливных элементов. *Электрохимическая энергетика*. 2013. Т. 13. С. 192. [Nechitailov, A.A. and Glebova, N.V., Investigation of the stability of the nanocomposite of platinumized carbon black and carbon nanotubes as an electrocatalyst for fuel cells, *Electrochimicheskaya energetika* (in Russian), 2013, vol. 13, p. 192.]
 8. Menshchikov, V., Alekseenko, A., Guterman, V., Nechitailov, A., Glebova, N., Tomasov, A., Spiridonova, O., Belenov, S., Zelenina, N., and Safronenko, O., Effective Platinum-Copper Catalysts for Methanol Oxidation and Oxygen Reduction in PEM FC, *Nanomaterials*, 2020, vol. 10(4), p. 742.
<https://doi.org/10.3390/nano10040742>
 9. Краснова, А.О., Глебова, Н.В., Нечитайлов, А.А. Технология и структурные характеристики электродного материала системы Pt/C–Таунит–МД–Nafion. *Журн. прикл. химии*. 2016. Т. 89. С. 756. [Krasnova, A.O., Glebova, N.V., and Nechitailov, A.A., Technology and structural characteristics of electrode material in the Pt/C–Taunite-MD–Nafion system, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2016, vol. 89(6), p. 916.]
<https://doi.org/10.1134/S1070427216060112>
 10. Glebova, N.V., Nechitailov, A.A., and Krasnova, A.O., Electrode material containing carbon nanotubes and its kinetic characteristics of oxygen electroreduction, *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, 2020, vol. 134, p. 599.
<https://doi.org/10.1007/s11144-020-01866-w>
 11. Глебова, Н.В., Нечитайлов, А.А., Краснова, А.О., Томасов, А.А., Зеленина, Н.К. Композитный катод водородного топливного элемента с высокой эффективностью преобразования энергии. *Журн. техн. физики*. 2019. Т. 89. С. 1978. [Glebova, N.V., Nechitailov, A.A., Krasnova, A.O., Tomasov, A.A., and Zelenina, N.K., Composite cathode of a hydrogen fuel cell with a high energy conversion factor, *Technical Physics*, 2019, vol. 64, p. 1879.]
<https://doi.org/10.1134/S1063784219120077>
 12. Электронный ресурс. Режим доступа: URL: <https://www.fuelcellstore.com/spec-sheets/vulcan-xc72-spec-sheet.pdf>.
 13. Uchida, M., Aoyama, Y., Tanabe, M., Yanagihara, N., Eda, N., and Ohta A., Influences of both carbon supports and heat-treatment of supported catalyst on electrochemical oxidation of methanol, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142, p. 2572.
<https://doi.org/10.1149/1.2050055>
 14. McBreen, J., Olender, H., Srinivasan, S., and Kordeesch, K., Carbon supports for phosphoric acid fuel cell electrocatalysts: alternative materials and methods of evaluation, *J. Appl. Electrochem.*, 1981, vol. 11, p. 787.
<https://doi.org/10.1007/BF00615184>
 15. Pantea, D., Darmstadt, H., Kaliaguine, S., Summchen, L., and Roy, C., Electrical conductivity of thermal carbon blacks: Influence of surface chemistry, *Carbon*, 2001, vol. 39, p. 1147.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00239-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00239-6)
 16. Antolini, E., Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2009, vol. 88, p. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.030>
 17. Электронный ресурс. Режим доступа: URL: <http://www.nanotc.ru/productions/87-cnm-taunit>.
 18. Электронный ресурс. Режим доступа: URL: <http://fuelcell.com/product/fc-05-02/>.
 19. Нечитайлов, А.А., Глебова, Н.В., Томасов, А.А., Краснова, А.О., Зеленина, Н.К. Исследование неоднородности электрохимического электрода со смешанной проводимостью. *Журн. техн. физики*. 2019. Т. 89. Вып. 6. С. 893. [Nechitailov, A.A., Glebova, N.V., Tomasov, A.A., Krasnova, A.O., and Zelenina, N.K., Study of the heterogeneity of a mixed-conducting electrochemical electrode, *Technical Physics*, 2019, vol.64, no.6, p. 899.]
<https://doi.org/10.1134/S1063784219060136>
 20. Zhang, J., *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*, Vancouver, Springer, 2008. p. 499.
<https://doi.org/10.1007/978-1-84800-936-3>
 21. Mathias, M.F., Makharia, R., Gasteiger, H.A., Conley, J.J., Fuller, T.J., Gittleman, C.J., Kocha, S.S., Miller, D.P., Mittelsteadt, C.K., Xie, T., Yan, S.G., and Yu, P.T., Two Fuel Cells in Every Garage?, *Electrochem. Soc. Interface*, 2005, vol. 14(3), p. 24.