

УСТРОЙСТВА И ИЗДЕЛИЯ НА ОСНОВЕ  
НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

УДК 004.942

МОДЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХОЛОДНОГО ПУСКА  
ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ОСНОВЕ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА  
С ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ В УСЛОВИЯХ  
АРКТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР

© 2020 г. Г. Н. Волощенко<sup>1</sup>, А. А. Засыпкина<sup>1,\*</sup>, Д. Д. Спасов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия*

<sup>2</sup> *Национальный исследовательский университет “Московский энергетический институт”, Москва, Россия*

\*E-mail: adelinazasypkina@yandex.ru

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 27.07.2020 г.

Принята к публикации 27.07.2020 г.

Представлен модельный расчет запуска энергоустановки на основе топливного элемента (ТЭ) с твердополимерным электролитом (ТПЭ). Энергоустановка оснащена рекомбинатором с наноструктурным катализатором окисления водорода и барботером, наполненным метанолом, который поглощает водяной пар, осушая нагретый воздух для предотвращения образования наледи внутри ТЭ, что позволяет осуществлять ее автономный холодный пуск и эксплуатацию в условиях Арктического региона. Разработана математическая модель пуска ТЭ с ТПЭ мощностью 1 кВт от температуры окружающей среды в условиях Арктического региона до рабочей температуры ТЭ (разогрев от  $-50$  до  $+50^{\circ}\text{C}$ ). Характеристики режимов разогрева определены для градиентов скорости нагрева ТЭ от 0.1 до  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{с}$ . Предложенная схема узла разогрева и режим запуска энергоустановки позволяют сократить время нагрева ТЭ до рабочей температуры до ~6 мин, а также сократить объем используемого узла разогрева и снизить расход водорода, подаваемого в смеси с воздухом, до 3 об. %. Предложенный сценарий холодного пуска обеспечивает стабильность температуры узла разогрева, что гарантирует безопасность нагрева ТЭ и установки в целом. Применение метанола для удаления паров воды из потока водорода и их замены на пары метанола позволяет снизить температуру холодного пуска ТЭ до  $-50^{\circ}\text{C}$  за счет предотвращения кристаллизации паров воды в объеме компонентов ТЭ на начальных стадиях разогрева.

DOI: 10.1134/S1992722320030152

## ВВЕДЕНИЕ

Проблема энергообеспечения территории Крайнего Севера и Арктики с резко отрицательными температурами, а также неразвитой инфраструктурой в настоящий момент является остроактуальной. Перспективным и современным решением данной проблемы является внедрение экологически безопасных и эффективных технологий генерации энергии, в частности технологий, основанных на применении топливных элементов с твердым полимерным электролитом (ТЭ с ТПЭ). Топливные элементы с ТПЭ функционируют в диапазоне температур окружающей среды от  $-20$  до  $+50^{\circ}\text{C}$  без дополнительного подвода энергии [1], однако существует проблема их пуска при резко отрицательных, в частности, арктических температурах до  $-50^{\circ}\text{C}$ .

Исследования работы ТЭ в условиях низких температур начаты достаточно давно [2–6]. Существуют практические достижения в пуске ТЭ с

ТПЭ в температурном диапазоне от  $-20$  до  $-15^{\circ}\text{C}$  [7–10]. Однако оптимального решения проблемы холодного пуска систем энергообеспечения с ТЭ с ТПЭ не найдено, что сохраняет актуальность современных исследований в данной области [11–13].

Стратегии холодного старта энергоустановок на основе ТЭ с ТПЭ можно разделить на две группы. В первой используется внешний источник нагрева для генерации тепла и доставки его в ТЭ через теплоноситель [14, 15]. Методы, использованные в данном случае, эффективны с точки зрения времени запуска [8, 16–19]. Так, в [16, 17] на таяние льда в топливной ячейке было затрачено не более 5 мин, в [18] ТЭ был нагрет до  $60^{\circ}\text{C}$  за 40 мин, а в [19] на разогрев от  $-10^{\circ}\text{C}$  ТЭ до номинальной мощности в 1.2 кВт потребовалось 22 мин. При этом в качестве теплоносителя использовались газы-реагенты. Однако добавление внешнего нагревателя и дополнительных теплоносителей

лей влияет на объем, вес, стоимость и энергоэффективность подобных установок на основе ТЭ с ТПЭ. Например, в [15] наличие внешнего нагревателя, подключенного к выходу батареи ТЭ, приводит к значительному увеличению потребления водорода при эксплуатации установки в среднем на 50%.

Вторая группа стратегий подразумевает самостоятельный нагрев ТЭ при холодном старте, который основан на процедуре продувки во время останова, чтобы предотвратить накопление воды, либо посредством прочищения антифризными веществами, например водно-метанольным раствором [20]. Также внутренний нагрев во время запуска осуществляется при помощи тепла, выделяемого в ходе экзотермической реакции окисления водорода. Так, в канал подачи воздуха установки на основе ТЭ, представленной в [21], подается разбавленная смесь водорода в воздухе, и за счет экзотермической реакции водорода с кислородом происходит саморазогрев ТЭ до рабочей температуры. В данном случае недостатком является отсутствие возможности автономного запуска энергоустановки в условиях низких температур более  $-5^{\circ}\text{C}$ , поскольку тепла от реакции окисления в случае ограничения концентрации водорода недостаточно для разогрева ТЭ и предотвращения замерзания водяного пара, а увеличение концентрации водорода может привести к непосредственному повреждению ТЭ, например разрушению мембраны в результате перегрева. Известна исследовательская энергоустановка с ТЭ с ТПЭ [22], предусматривающая возможность холодного пуска, стартовый разогрев которой должен происходить за счет тепла, выделяющегося при рекомбинации водорода и кислорода на поверхности электродов. Однако при арктических температурах образующаяся вода сразу будет образовывать пленку льда на поверхности электродов и, следовательно, блокировать дальнейший процесс рекомбинации.

В [23] предложена адаптивная стратегия внутреннего самонагрева при помощи тепла, выделяемого ТЭ в гальваностатическом режиме. Холодный пуск выполняется на основе продувки ТЭ с ТПЭ реагентами при отключении и нагревании ТЭ при запуске. Температура плавления воды была достигнута почти за 50 с при потреблении энергии  $201.7 \text{ Дж/см}^2$ .

На данный момент известны ТЭ, работающие в низкотемпературных условиях, с прямым окислением метанола [24, 25], но они имеют ряд недостатков, таких как увеличение массогабаритных характеристик и потеря реагента за счет его диффузии через мембрану. В то же время имеющийся научно-технический задел в области ТЭ с прямым окислением спиртов [26–28] позволяет рассчитывать

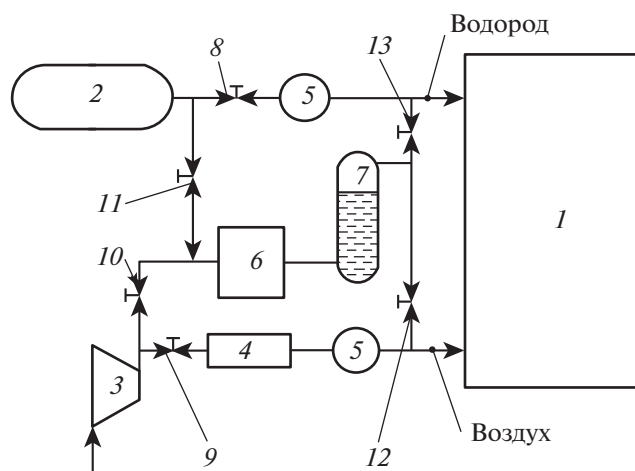
на успешное использование этого реагента в составе энергосистем на основе водородно-воздушных ТЭ с ТПЭ, что обеспечит возможность их эффективной эксплуатации при температурах ниже  $-50^{\circ}\text{C}$ . Представленные в настоящий момент исследования для пуска ТЭ проводятся для температур до  $-20^{\circ}\text{C}$  [8, 20, 22, 23, 29–31], что не является достаточным для арктической зоны.

Поэтому цель настоящей работы – моделирование автономного холодного пуска энергоустановки на основе ТЭ с ТПЭ в условиях арктических температур вплоть до  $-50^{\circ}\text{C}$  без использования дополнительных источников тепла. Для снижения температуры холодного старта предложено применение метанола в качестве антифриза ТЭ и для осушки газов-реагентов в исследуемой энергоустановке на основе ТЭ с ТПЭ. Разработанная методика пуска установки в условиях Крайнего Севера, осуществленная в виде динамической модели пускового режима, позволит также оптимизировать основные параметры эксплуатации энергоустановки.

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

*Принципиальная схема энергоустановки.* Разработку математической модели режима запуска ТЭ с ТПЭ при отрицательных температурах окружающей среды проводили для энергоустановки, принципиальная схема которой представлена на рис. 1.

Энергоустановка содержит ТЭ с ТПЭ (1), каталитический рекомбинатор (6), барботер (7), источники водорода (2) и воздуха (3), увлажнитель (4), регуляторы давления (5) и работает



**Рис. 1.** Схема энергоустановки с ТЭ с ТПЭ для арктических регионов: 1 – топливный элемент, 2 – емкость с водородом, 3 – воздуходувка, 4 – увлажнитель, 5 – регулятор давления, 6 – узел разогрева (каталитический рекомбинатор), 7 – барботер, 8–13 – кран-дозатор.

следующим образом. Водород из источника водорода (2) и воздух от воздуходувки (3) в заданной пропорции подаются в каталитический реактор (6), где взаимодействуют с выделением тепла и образованием водяного пара. Для данного реактора может быть использован нанокатализатор, описанный в [32]. При этом загрузка платины составит примерно 0.4 мг/см<sup>2</sup>. Активная поверхность платины для данного нанокатализатора составляет около 50 м<sup>2</sup>/г. Полученная нагретая смесь поступает в барботер (7), наполненный метанолом, который поглощает водяной пар, осушая нагретый воздух. Использование метанола в качестве осушителя воздуха, разогревающего ТЭ, позволило значительно снизить температуру запуска ТЭ, поскольку отсутствие водяного пара предотвращает образование ледяной корки на поверхности электродов. Следует отметить, что пуск при столь низких температурах возможен также благодаря замерзанию метанола при -97.6°C. Далее осушенный нагретый воздух поступает в анодные и катодные пространства ТЭ, постепенно нагревая его. Через некоторый промежуток времени возрастающая температура ТЭ и всей энергоустановки в целом достигает уровня, при котором возможно протекание токообразующей реакции. Вследствие этого при достижении температуры ТЭ +10°C поток реагентов из узла разогрева направлялся в обход барботера непосредственно в ТЭ. Необходимость поглощения водяного пара отпала, поскольку данной температуры достаточно для предотвращения замерзания паров воды в объеме компонентов мембранно-электродных блоков ТЭ. Водород и воздух начинают подаваться непосредственно в анодные и катодные пространства ТЭ, на электродах возникает напряжение и ТЭ начинает работу. Выделяющееся при этом тепло поддерживает достигнутую положительную температуру энергоустановки. Энергоустановка защищена патентом РФ [33].

Введение метанола в поток газов-реагентов, а значит, в наноструктурированный каталитический слой ТЭ требует введения дополнительных компонентов в состав нанокатализаторов для его эффективного окисления без падения электрохимических характеристик ТЭ. В настоящей работе данную проблему решали за счет использования гибридных электрокатализаторов с нанокластерами Pt-SnO<sub>2</sub>, проявляющих высокую активность в реакции окисления спиртов [34].

*Модель запуска установки с ТЭ с ТПЭ.* Расчеты проводили для энергоустановки на основе батареи ТЭ мощностью 1 кВт. Холодный запуск проводили при температуре окружающей среды -50°C, нагрев установки осуществляли до рабочей температуры ТЭ, равной +50°C. Характеристики

режимов разогрева определяли для градиентов скорости нагрева ТЭ от 0.1 до 0.5°C/с.

Расчет динамики разогрева энергоустановки начинается с узла разогрева:

$$dT_{HU} = \frac{(Q_{H_2} - (T_{HU} - T_0)Cp_{reag}G_{input}dt)}{Cp_{GDL}}, \quad (1)$$

где  $dT_{HU}$  – прирост температуры узла разогрева за время  $dt$ :

$$dt = \frac{L_{GDL}}{V_{input}}, \quad (2)$$

$L_{GDL}$  – длина газодиффузионного слоя (ГДС) с катализатором,  $V_{input}$  – входная скорость потока реагентов вдоль ГДС с катализатором:

$$V_{input} = \frac{8.205G_{input}T_0}{\Delta_{GDL}}, \quad (3)$$

$G_{input}$  – расход входной смеси реагентов,  $T_{HU}$  – текущая температура узла разогрева,  $\Delta_{GDL}$  – зазор между соседними ГДС с катализатором,  $Cp_{reag}$  – средняя молярная теплоемкость смеси реагентов,  $Cp_{GDL}$  – теплоемкость ГДС с катализатором,  $T_0$  – температура окружающей среды,  $t$  – текущее время,  $Q_{H_2}$  – тепло окисления водорода за время  $dt$ :

$$Q_{H_2} = G_{minH_2}dt \cdot 242\,000, \quad (4)$$

где  $G_{minH_2}$  – минимальный расход водорода:

$$G_{minH_2} = L_{GDL}i_{kat0} \cdot 0.00001036, \quad (5)$$

$i_{kat0}$  – эффективная плотность тока окисления водорода.

В результате расчета определяли удельную тепловую мощность 1 см ширины протоки между двумя ГДС с катализатором:

$$NQ_{reag} = (T_{HU} - T_0)Cp_{reag}G_{input}. \quad (6)$$

Рассчитав тепловую мощность, необходимую для нагрева ТЭ, по формуле

$$N_{heatFC} = N_{FC}kQ_{FC}GradT_{FC}, \quad (7)$$

где  $N_{FC}$  – мощность ТЭ с ТПЭ,  $kQ_{FC}$  – удельная теплоемкость ТЭ с ТПЭ,  $GradT_{FC}$  – допустимый градиент скорости нагрева ТЭ с ТПЭ, определяем необходимую ширину протоки узла разогрева:

$$W_{HU} = \frac{N_{heatFC} + N_{heatM}}{NQ_{reag}}, \quad (8)$$

где  $N_{heatM}$  – мощность нагрева метанола в барботере, рассчитываемая как

$$N_{heatM} = G_M Cp_M GradT_{FC}, \quad (9)$$

$G_M$  – количество метанола,  $Cp_M$  – удельная теплоемкость метанола.

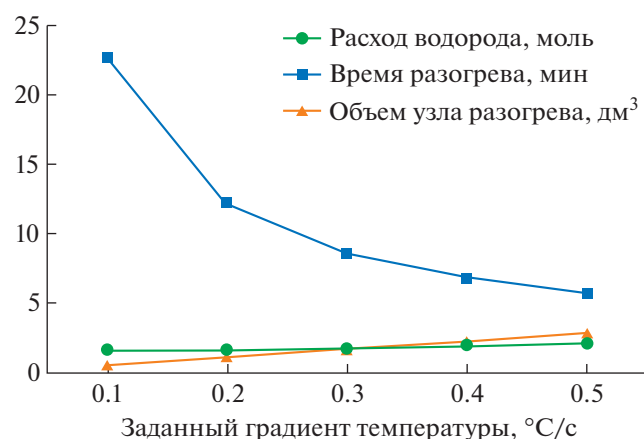


Рис. 2. Зависимость времени разогрева, объема узла разогрева и расхода водорода от заданного градиента скорости нагрева ТЭ с ТПЭ.

Количество метанола определяли количеством воды, образующейся в процессе разогрева ТЭ с ТПЭ, и корректировали в результате циклического обседа режима разогрева.

Расчет температуры ТЭ осуществляли по формуле

$$dT_{FC} = \frac{C_{p_{reagEx}} G_{output} dT_{HU} W_{HU} (T_{HU} - T_{FC}) + Q_{diss}}{C_{p_{FC}} + C_{p_M}}, \quad (10)$$

где  $C_{p_{reagEx}}$  – теплоемкость смеси реагентов на выходе из узла разогрева,  $G_{output}$  – суммарный расход реагентов на выходе из узла разогрева,  $Q_{diss}$  – теплота растворения воды в метаноле.

В процессе выполнения расчета также проводили уточнение значения коэффициента, определяющего соотношение водорода и кислорода во входной смеси водорода и воздуха таким образом, чтобы конечная температура узла разогрева превышала конечную температуру ТЭ, что гарантировало разогрев установки в целом. Эту температуру назвали предельной температурой узла разогрева и определяли как диапазон разогрева ТЭ (в данном случае 100°C), увеличенного на некоторое количество градусов (от 10 до 110°C).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные расчетные параметры, а именно, время разогрева, объем узла разогрева и расход водорода на разогрев, в зависимости от заданного градиента температуры ТЭ приведены на рис. 2. С ростом градиента температуры уменьшалось время разогрева, возрастали объем узла разогрева и расход водорода, чего и следовало ожидать. Вместе с тем полученные в результате расчетов значения основных параметров говорят об эффективности рассмотренного способа разогрева.

Действительно, время разогрева энергоустановки от  $-50$  до  $+50$ °C составляло от 339 до 1362 с, в то время как в [18] время разогрева ТЭ от  $-20$  до  $+60$ °C составило приблизительно 2500 с (42 мин). При этом расход водорода на разогрев эквивалентен нескольким минутам работы ТЭ на номинальном режиме, а объем узла разогрева сопоставим с объемом ТЭ ( $\sim 0.002$  м³). Например, в [17] для разогрева воздуха использовался электрический нагреватель, в [19] крупногабаритный радиатор. Отметим, что мольная доля водорода в смеси с воздухом, подаваемой в узел разогрева, составляет менее 3%, что ниже пределов самовоспламенения и обеспечивает безопасность всей установки.

Моделирование предложенного сценария холодного пуска ТЭ с ТПЭ показало возможность автономного разогрева энергоустановки от температуры окружающей среды  $-50$ °C до рабочей температуры  $+50$ °C с восстановлением всех электрохимических параметров ячеек ТЭ до первоначальных значений. Выходная мощность ячейки ТЭ после проведенного сценария холодного пуска в рабочем режиме будет составлять 0.35 Вт/см², что превысит средние значения электрохимических параметров мировых аналогов, представленные в литературе.

Балансы тепла режима разогрева представлены на рис. 3. Энергия водорода в узле разогрева (рис. 3а) распределялась между ГДС с катализатором и реагентами, причем с ростом градиента выросла доля тепла на нагрев ГДС. Так, при максимальном градиенте роста температуры в  $0.5$ °C/c 73% тепла пришлось на нагрев реагентов и 27% на нагрев ГДС с нанесенным катализатором. В свою очередь, тепло реагентов распределялось между нагревом ТЭ (67% при  $0.5$ °C/c), метанола (31% при  $0.5$ °C/c) и потерями с отходящими газами после ТЭ (2% при  $0.5$ °C/c). Медленный разогрев энергоустановки предпочтительнее, поскольку в данном случае снизились потери тепла и объем узла разогрева был уменьшен до минимальных размеров, а время разогрева составило всего около 20 мин. Затраты тепла на нагрев метанола уменьшались за счет выделения тепла при поглощении водяного пара спиртом, что тоже является положительной стороной использования метанола, поскольку данный эффект позволяет снизить расход энергии на разогрев ТЭ. Также в этом случае баланс тепла мало зависит от градиента нагрева (рис. 3б).

Представляет интерес расчет изменения температуры узла разогрева при разных градиентах скорости нагрева от температуры ТЭ. Эта зависимость представлена на рис. 4а. Как видно, температура узла разогрева росла опережающими темпами и выходила на плато с температурой около 150°C, что обеспечивало безопасность установки в целом. При этом в [19] для поддержания без-

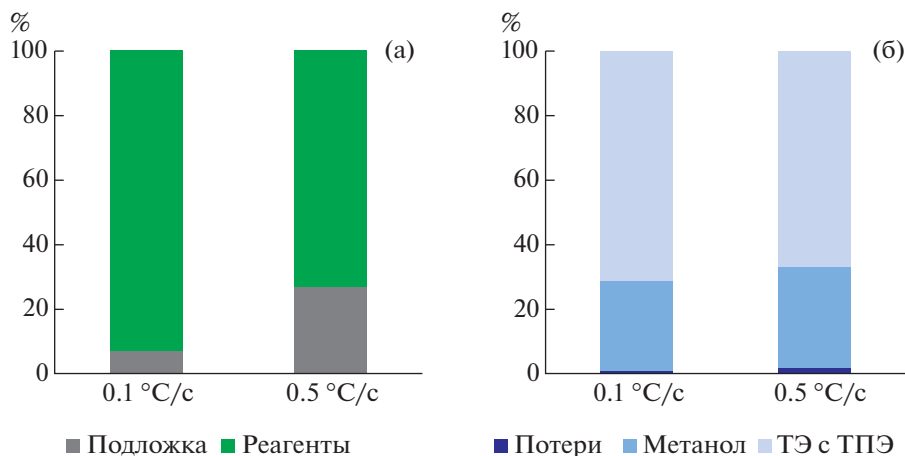


Рис. 3. Распределение тепла между ГДС с нанесенным катализатором и реагентами в узле разогрева (а) и между ТЭ с ТПЭ, метанолом и потерями с отходящими газами после ТЭ (б) при градиентах скорости нагрева, равных 0.1 и 0.5 °C/c.

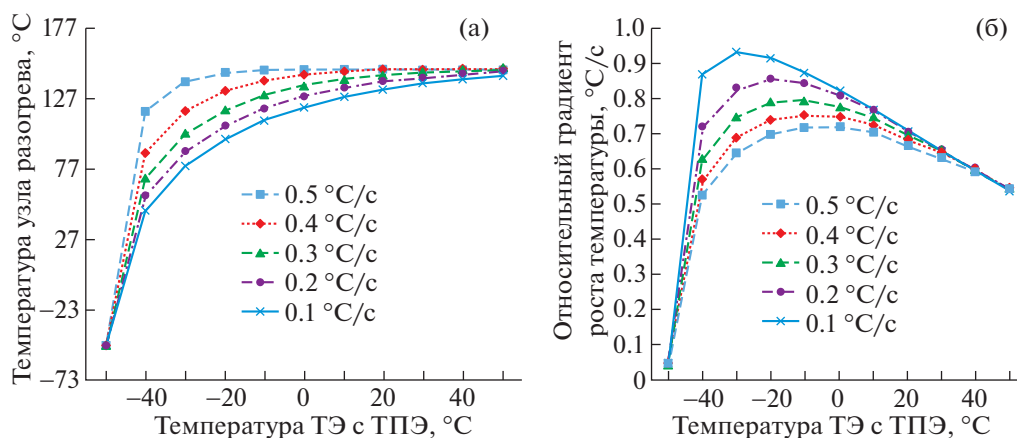


Рис. 4. Зависимость температуры узла разогрева (а) и относительного градиента роста температуры (б) при различных градиентах скорости нагрева от температуры ТЭ.

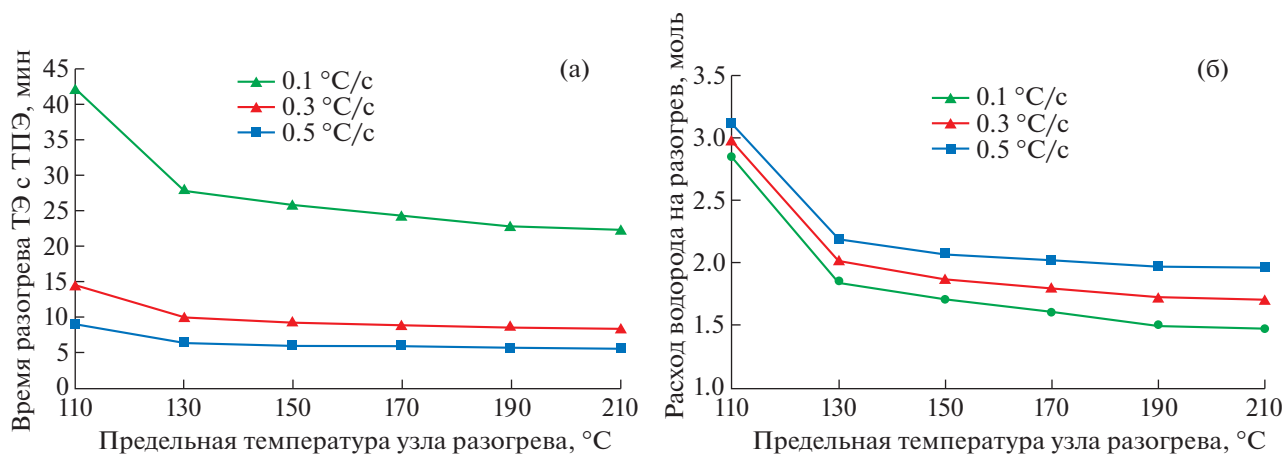


Рис. 5. Зависимость времени разогрева ТЭ с ТПЭ (а) и расхода водорода на разогрев (б) от предельной температуры узла разогрева при различных значениях градиентов температуры.

опасной температуры топливной установки использовался дополнительный блок терморегулирования с контурами нагрева и охлаждения, что ведет к дополнительным экономическим и энергетическим затратам.

Также важно соотношение между заданным градиентом и реальным градиентом роста температуры ТЭ. Зависимость относительного градиента при разных заданных градиентах скорости роста температуры представлена на рис. 4б. Как видно из него, реальный градиент роста температуры менялся в процессе разогрева ТЭ, но при этом составлял несколько меньшее значение по сравнению с заданным градиентом (при  $0.5^\circ\text{C}/\text{c}$  относительный градиент роста температуры составил 0.72, а значит, реальный градиент роста температуры был равен  $0.36^\circ\text{C}/\text{c}$ ), что обеспечивало безусловное сохранение работоспособности ТЭ. В то же время исследование [35] показало, что при экзотермической каталитической реакции обычно рост температуры находится на одном уровне скорости разогрева (приблизительно на уровне  $0.1^\circ\text{C}/\text{c}$ ).

Влияние предельной температуры узла разогрева на основные характеристики процесса разогрева, такие как расход водорода и время разогрева, приведены на рис 5. Как следует из расчетных данных, с ростом диапазона предельной температуры узла разогрева от  $110$  до  $210^\circ\text{C}$  уменьшались как расход водорода, так и время разогрева при всех значениях градиента температуры.

## ВЫВОДЫ

Разработана модель и предложен сценарий пуска энергоустановки с ТЭ с ТПЭ мощностью до  $1$  кВт в условиях отрицательных температур Арктического региона. Полученный результат обеспечивался за счет использования рекомбинатора с наноструктурным катализатором, осуществляющего разогрев внутреннего объема ТЭ воздухом, нагреваемым при помощи экзотермической реакции взаимодействия водорода и кислорода. Разработанная динамическая модель показала возможность успешного запуска энергоустановки в автономном режиме при температуре окружающей среды  $-50^\circ\text{C}$ . Новизной предложенного сценария пуска является использование метанола в барботере в качестве осушителя воздуха и увлажнителя газов-реагентов, что позволило значительно снизить температуру начала разогрева ТЭ, одновременно обеспечив необходимую степень влажности мембраны и эффективность работы ТЭ. Энергоустановка и катализатор узла разогрева защищены патентами РФ [32, 33].

Модельное исследование установки с ТЭ с ТПЭ показало, что с ростом скорости разогрева

ТЭ уменьшается время разогрева от  $23$  до  $6$  мин, но возрастают объем узла разогрева и расход водорода, однако все эти параметры ниже, чем для представленных в литературе аналогов. Вместе с тем фактический градиент роста температуры ТЭ не превышал заданное в модели расчетное значение скорости нагрева ТЭ, а температура узла разогрева для всех рассмотренных в модели сценариев выходила на постоянный уровень, что обеспечило безопасность установки и непосредственно ТЭ от перегрева и разрушения.

Оптимальным значением задаваемого градиента роста температуры являлось  $0.5^\circ\text{C}/\text{c}$ , поскольку данный параметр практически не влиял на распределение тепла между компонентами ТЭ и реагентами, однако значительно ускорил процесс нагрева ТЭ до  $\sim 6$  мин, что в настоящий момент является минимальным значением при сравнении с литературными данными и отражает оригинальность полученных результатов. При этом расход водорода на разогрев эквивалентен нескольким минутам работы ТЭ на номинальном режиме.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-23030) и в рамках выполнения научно-исследовательских работ в НИЦ “Курчатовский институт” (приказ № 1808).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов С.И., Фатеев В.Н. // Транспорт на альтернативном топливе. 2014. № 2 (38). С. 7.
2. McDonald R.C., Mittelsteadt C.K., Thompson E.L. // Fuel Cells. 2004. № 3. P. 208. <https://doi.org/10.1002/fuce.200400015>
3. Yan Q., Toghiani H., Lee Y. et al. // J. Power Sources. 2006. V. 160. P. 1242. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.075>
4. Cappadonia M., Erning J.W., Stimming U. // J. Electroanal. Chem. 1994. V. 376. P. 189. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)03586-5](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03586-5)
5. Sliwinska-Bartkowiak M., Gras J., Sikorski R. // Langmuir. 1999. V. 15. № 18. P. 6060. <https://doi.org/10.1021/la9814642>
6. Sliwinska-Bartkowiak M., Dudziak G., Sikorski R. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 1179 <https://doi.org/10.1039/B009792F>
7. Hou J., Yu H., Yi B. et al. // Electrochem. Solid-State Lett. 2007. V. 10. (1). P. 11. <https://doi.org/10.1149/1.2363952>
8. Khandelwal M., Lee S., Mench M.M. // J. Power Sources. 2007. V. 172. P. 816. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.05.028>
9. Lin R., Weng Y., Lin X. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 32. P. 18369. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.065>
10. Guo Q., Luo Y., Jiao K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 38. № 2. P. 1004. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.10.067>

11. *Tabe Y., Saito M., Fukui K. et al.* // J. Power Sources. 2012. V. 208. P. 366.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.052>
12. *Wan Z., Chang H., Shu S. et al.* // Energies. 2014. V. 7. P. 3179.  
<https://doi.org/10.3390/en7053179>
13. *Yao L., Peng J., Zhang J. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 32. P. 15505.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.112>
14. *Amatou A., Kelouwani S., Boulon L. et al.* // IEEE Access. 2016. V. 4. P. 4989.  
<https://doi.org/10.1109/ACCESS.2016.2597058>
15. *Wheat W.S., Meltser M.A., Masten D.A.* US 8,288,049 B2. Oct. 16, 2012. USOO8288049B2
16. *Zhou Y., Luo Y., Yu S. et al.* // J. Power Sources. 2014. V. 247. P. 738.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.023>
17. *Li Y., Xu S., Yang Z. et al.* // International Conference on Electric Information and Control Engineering. 2011. P. 5.  
<https://doi.org/10.1109/ICEICE.2011.5776891>
18. *Henaou N., Kelouwani S., Agbossou K. et al.* // J. Power Sources. 2012. V. 220. P. 31.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.07.088>
19. *Hwang J.* // Appl. Energy. 2013. V. 108. P. 184.  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.03.025>
20. *Knorr F., Garcia D., Schirmer J. et al.* // Appl. Energy. 2019. V. 238. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.036>
21. *Fuller T.F., Wheeler D.J.* 6,103,410. Aug. 15, 2000. USOO6103410A
22. *Amatou A., Kandidayeni M., Boulon L. et al.* // Appl. Energy. 2018. V. 216. P. 21.  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.071>
23. *Sundaresan M.* A Thermal Model to Evaluate Sub-Freezing Startup for a Direct Hydrogen Hybrid Fuel Cell Vehicle Polymer Electrolyte Fuel Cell Stack and System. USA: University of California, 2004. 104 p.
24. *Surampudi S., Narayanan S.R., Vamos E. et al.* 5,599,638. Feb. 4, 1997. US005.599638A
25. *Kindler A., Narayanan S.R., Valdez T.I.* US 6,440,594 B1 Aug. 27, 2002. USOO6440594B1
26. *Heinzel A., Barragan V.M.* // J. Power Sources. 1999. V. 84. P. 70.  
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00302-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00302-X)
27. *Wasmus S., Küver A.* // J. Electroanal. Chem. 1999. V. 461. P. 14.  
[https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(98\)00197-1](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(98)00197-1)
28. *Christen A., Mueller J.T.* US 6,743,538 B2. Jun. 1, 2004. USOO6743538B2
29. *Tang T., Heinke S., Thuring A. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 30. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.236>
30. *Meng H., Ruan B.* // Int. J. Energy Res. 2011. V. 35. P. 2.  
<https://doi.org/10.1002/er>
31. *Meng H.* // J. Power Sources. 2008. V. 178. P. 141.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.12.035>
32. *Волощенко Г.Н., Фатеев В.Н., Иванова Н.А.* RU 194638 U1. 18.12.2019
33. *Фатеев В.Н., Волощенко Г.Н., Иванова Н.А.* RU 2722751 U1. 03.06.2020
34. *Spasov D.D., Ivanova N.A., Pushkarev A.S. et al.* // Catalysts. 2019. V. 9. № 10. P. 1.  
<https://doi.org/10.3390/catal9100803>
35. *Sun S., Yu H., Hou J. et al.* // J. Power Sources. 2008. V. 177. P. 137.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.012>