

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

## THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-2-105-112>



УДК 66-9,661;544.653.3

### НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

## Химико-технологический подход к созданию нановорсистых (ультрадисперсных) каталитически активных материалов

А.П. Антропов, Н.К. Зайцев, Е.Д. Рябков, Н.А. Яштулов<sup>@</sup>, П.Н. Мудракова

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

<sup>@</sup>Автор для переписки, e-mail: yashtulovna@mail.ru

### Аннотация

**Цели.** Каталитически активные материалы остаются востребованными в различных химико-технологических процессах, поэтому актуальными являются исследования, направленные на поиск новых эффективных материалов и оригинальных путей их получения. Настоящая работа посвящена созданию ленточных каталитических, в том числе электродных материалов, эффективность которых увеличена за счет нанорифления поверхности.

**Методы.** Методом высоковольтной анодной обработки на поверхности алюминиевой фольги формировалось нанорифление. Эффективный каталитически активный материал получили как никелевую реплику с металлической алюминиевой ленты. Для определения состояния поверхности алюминия использовали сканирующий электронный микроскоп Hitachi-SU8200 (Япония), для элементного анализа состава поверхности – обратную рентгеновскую фотоэлектронную микроскопию.

**Результаты.** Полученный нановорсистый никелевый материал превосходит по каталитической активности гладкий никель при окислении метанола в 70–150 раз.

**Выводы.** Продемонстрирована возможность использования в качестве темплатной матрицы для создания эффективных нановорсистых никелевых ленточных катализаторов, в том числе электродов, не алюминий-оксидной (как предлагалось ранее), а металлической части алюминиевой фольги, подвергнутой высоковольтному анодированию.

**Ключевые слова:** высоковольтное анодирование алюминия, нанорифление поверхности, ленточные катализаторы, нановорсистые электроды, ультрадисперсные электроды

**Для цитирования:** Антропов А.П., Зайцев Н.К., Рябков Е.Д., Яштулов Н.А., Мудракова П.Н. Химико-технологический подход к созданию нановорсистых (ультрадисперсных) каталитически активных материалов. *Тонкие химические технологии*. 2021;16(2):105–112. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-2-105-112>

## RESEARCH ARTICLE

# Manufacturing of nanopillar (ultra-dispersed) catalytically active materials through chemical engineering

Alexey P. Antropov, Nikolay K. Zaytsev, Yegor D. Ryabkov, Nikolay A. Yashtulov<sup>@</sup>, Polina N. Mudrakova

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

<sup>@</sup>Corresponding author, e-mail: yashtulovna@mail.ru

## Abstract

**Objectives.** Catalytically active materials are required in different chemical engineering processes. This makes the development of new materials with high efficiency and original ways in which to obtain them of significant interest. The present work investigates the synthesis of catalytically active material including electrode materials, as well as their improved efficiency due to the nanodecoration of their surface.

**Methods.** An aluminum folio was nanoperforated (nanoscalloped) by high-voltage anodization in an acidic medium. The effective electrode material was obtained as a metallic nickel replica rather than an oxide layer of the product. To study the surface state of aluminum obtained in this manner, a scanning electron microscope (Hitachi-SU8200) was used. The elementary composition of the aluminum was determined by back-scattered X-ray irradiation.

**Results.** The nickel replica obtained in the above-described process exceeded the catalytic activity estimated by methanol oxidation of the unprocessed nickel 70–150 times.

**Conclusions.** The present paper demonstrates the potential of creating effective catalytically active nanopillar materials using the metallic rather than metal-oxide part of a layer of anodized aluminum as a matrix template.

**Keywords:** distillation, binary mixtures, relative volatility, reflux ratio, distribution coefficient, internal energy saving in distillation

**For citation:** Antropov A.P., Zaytsev N.K., Ryabkov Ye.D., Yashtulov N.A., Mudrakova P.N. Manufacturing of nanopillar (ultra-dispersed) catalytically active materials through chemical engineering. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(2):105–112 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-2-105-112>

## ВВЕДЕНИЕ

Современная химическая технология обеспечивает производство не только веществ конкретного состава и структуры, но и материалов с заданной дисперсностью и состоянием поверхности, которые могут быть востребованы в качестве эффективных катализаторов, катализаторов дожигания автомобильных выхлопов, высокоэффективных электродных материалов для электролизеров и химических источников тока. Для формирования определенного профиля поверхности материалов весьма перспективными являются химико-технологические подходы, поскольку механические или теплофизические методы в данном случае неприменимы. К таким материалам относятся металлические ленты и пластины

с гарантированной шероховатостью в виде микро- и наноразмерных игл или столбиков, так называемые нановорсистые или ультрадисперсные материалы, характеризующиеся высокой каталитической активностью. Указанные материалы находят многочисленные применения в малотоннажных производствах [1–13], однако в многотоннажных производствах они практически не применяются. Причина кроется в том, что нановорсистые материалы получают в виде образцов площадью в несколько квадратных сантиметров, а образцы достаточно большой площади недоступны.

Возрастающие требования к экологической, информационной и технологической безопасности заставляют искать новые катализаторы и альтернативные источники энергии на основе

возобновляемых ресурсов и более эффективного использования невозобновляемых ресурсов, а также автономные источники тока для различных технических устройств и летательных аппаратов. Задача увеличения эффективности топливных элементов и систем электролиза воды является актуальной по двум основным причинам. Прежде всего системы типа электролизер–топливный элемент представляют собой наиболее реальные энергетические буферы, необходимые для функционирования и эксплуатации альтернативных источников энергии, общей для которых является переменная мощность. Эффективная эксплуатация подобных источников энергии невозможна без существования энергетических буферов, то есть систем, позволяющих плафонировать (сгладить) или компенсировать колебания мощности исходных источников энергии.

Во всех случаях первой стадией изготовления нановорсистых материалов является однократная или двукратная сравнительно высоковольтная анодная обработка алюминиевой или титановой поверхности в подходящих электролитах, среди которых наиболее часто встречаются кислоты: щавелевая, серная и фосфорная. При этом на поверхности алюминия формируется оксидный слой, состоящий из расположенных подобно сотам гексагональных ячеек, пронизанный сквозными нанопорами. В качестве причины возникновения такой структуры Пашаньски и Шнайдер [14] предположили возникновение диссипативной системы микроциркуляций, аналогичной ячейкам Рэлея-Бенара, где вместо градиента температур действует градиент электрического потенциала, а вместо архимедовой силы – диффузионный процесс. В случае анодирования алюминия, в частности, оксидный слой состоит из наночастиц гидроксида алюминия различной степени гидратации и обладает порами с очень большим аспектным отношением: диаметр поры может составлять 1 нм, а длина – до нескольких мкм. При этом происходит также рифление поверхности металлического алюминия, которое отражает неравномерность распространения фронта окисления вглубь алюминиевой пластины [15]. Рифление алюминия намного меньше по аспектному отношению, чем рифление оксидного слоя, но в отличие от алюминий-оксидной мембраны, не обладающей механической прочностью, металлическая лента допускает использование ее в лентопротяжном механизме, хранение и транспортировку в свернутом состоянии и является намного технологичнее для создания нанорифленных матриц большой площади. Во всех обнаруженных нами публикациях [1–13] описано использование в качестве исходной (темплатной) матрицы алюминий-оксидного слоя, поэтому типичные образцы, с которыми работали авторы опубликованных работ, составляет

несколько квадратных сантиметров. Вопрос о возможности практического использования в качестве исходной матрицы для создания функциональных электродов не алюминий-оксидной, а металлической части анодированного алюминия остается неизученным.

Настоящая работа посвящена исследованию возможности получения нановорсистых никелевых реплик, обладающих более высокой каталитической активностью, чем гладкий никель, методом реплики не с алюминий-оксидного слоя, а с металлического алюминия. Решение поставленной задачи позволит установить целесообразность разработки химико-технологических установок для создания исходных (темплатных) матриц на основе алюминиевой ленты.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Формирование алюминиевых матриц выполнялось на образцах алюминиевой фольги с чистотой 98.5%. В качестве фонового электролита использована 0.3 М ортофосфорная кислота (ч.д.а.). Из раствора был удален кислород путем продувания спектрально чистого аргона (о.ч.), причем во время анодирования продувание газа продолжалось. Вспомогательный электрод представлял собою платиновую проволоку диаметром 0.5 мм и длиной 10 см. В качестве источника напряжения использовали потенциостат с рабочим диапазоном напряжения от 0 до 300 В и разрешенным максимальным током до 10 А и точностью поддержания напряжения 0.5 В. Образец алюминиевой фольги с неизолированной площадью 2 см<sup>2</sup> помещали в ячейку, представлявшую собою лабораторный стакан емкостью 500 мл и снабженный магнитной мешалкой РИТМ-01 (*Эконикс-Эксперт*, Москва, Россия). Алюминий-оксидный слой для получения очищенной поверхности алюминия удаляли путем выдерживания в течение 30 мин в 0.1 М растворе карбоната натрия (ч.д.а.) при 100 °С.

Обработанный в течение выбранного времени и при выбранном напряжении образец промывали бидистиллированной водой, высушивали на воздухе в течение 24 ч, получали увеличенное изображение на оптическом микроскопе, фотографировали и далее исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi-SU8200 (*Hitachi*, Япония) в низковольтном низкотемпературном режиме (при ускоряющем напряжении 15 кВ и 77 К). Сканирующая электронная микроскопия была основным методом определения числа и размера отверстий (углублений) на поверхности алюминия. Кроме того, для элементного анализа состава поверхности использована обратная рентгеновская фотоэлектронная микроскопия. Первичную обработку изображений электронных микрофотографий проводили с использованием программы Digimizer Version 5.4.7.

В качестве каталитически активных модификаторов поверхности использованы палладиевые нанокластеры, которые были синтезированы из дихлорида палладия (ч.д.а.) через микроэмульсии воды в октане (ч.д.а.), стабилизированные неионным поверхностно-активным веществом (Тритон X-100), с последующим восстановлением ионов палладия тетрагидроборатом натрия (ч.д.а.) аналогично тому, как это было сделано в наших предыдущих работах [16–18]. Для приготовления никелевых реплик использовали растворы для никелирования, содержащие 150 г/л нитрата никеля (ч.д.а.), 80 г/л сульфата аммония (ч.д.а.) и 50 г/л динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ч.д.а.). Никелирование проводилось в той же электрохимической ячейке, что и анодирование, но на образец подавали катодное напряжение, равное  $-5$  В. Аналогичным образом были приготовлены медные реплики. Состав электролита меднения: 80 г/л сернокислой меди пятиводной (ч.д.а.), 80 г/л натрия тиосульфат (ч.д.а.), 80 г/л натрия ацетат (ч.д.а.). Время электрохимического восстановления металлов на поверхность наноперфорированной мембраны для каждого из образцов составило 120 мин.

После нанесения реплик на поверхность наноперфорированной матрицы, материал алюминиевого шаблона удаляли путем выдерживания полученного «сэндвича» в течение 24 ч в 4 М растворе гидроксида натрия (ч.д.а.), многократно промывали бидистиллированной водой и высушивали на воздухе в течение 24 ч при  $21$  °С. После этого реплики исследовали методами оптической и электронной микроскопии, как описано выше.

Для исследования электрохимической активности полученных реплик использовали метод циклической вольтамперометрии на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест-ВА» (Эконикс-Эксперт). В качестве основного субстрата в случае никелевых

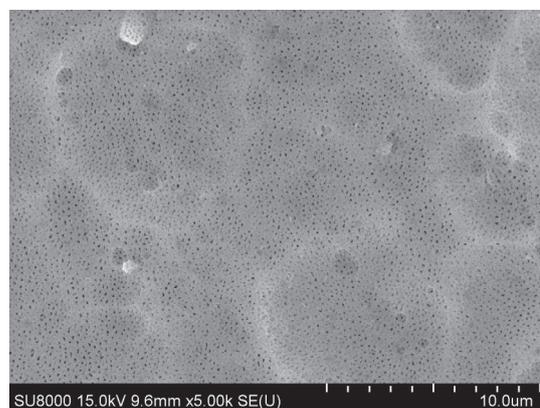
реплик использованы водные растворы метанола, в случае медных реплик – водные растворы глюкозы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

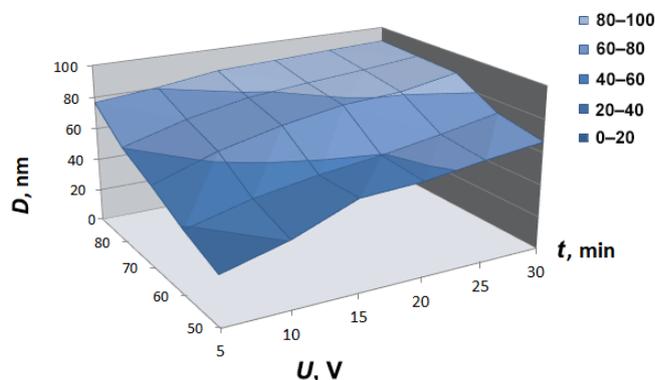
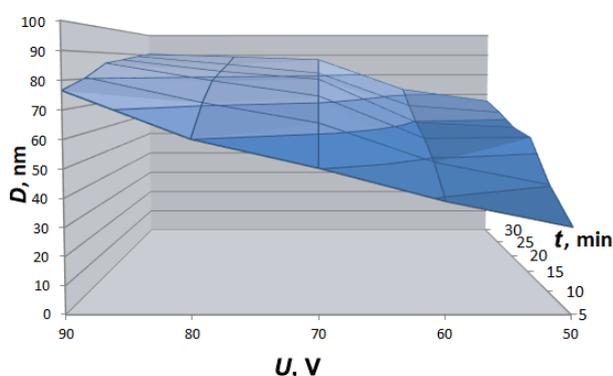
Формирование анодного слоя на начальной стадии анодирования (через 15 мин после начала процесса) показано на рис. 1.

Как видно из рисунка, на поверхности образца проявляются светлые контуры – границы исходных кристаллитов металла. По поверхности образца равномерно распределены черные точки зародышей микропор, что согласуется с наблюдениями Томпсона [9].

При дальнейшем анодировании на поверхности металла формируются углубления. Зависимость среднего размера пор на поверхности алюминиевой фольги от величины приложенного напряжения и времени анодирования показана на рис. 2.



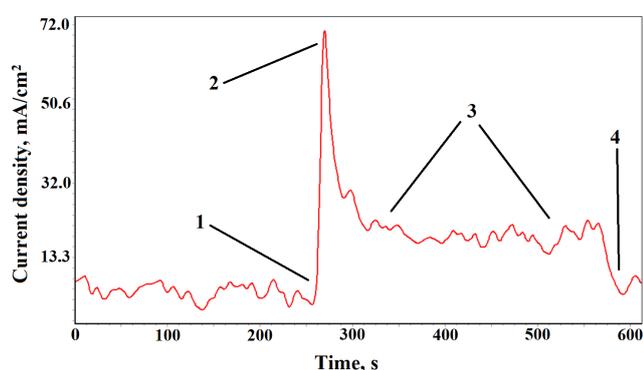
**Рис. 1.** Снимок СЭМ алюминиевого образца после анодирования ( $U = 90$  В,  $t = 15$  мин,  $T_{\text{эл-та}} = 21$  °С,  $0.3$  М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).  
**Fig. 1.** SEM image of an aluminum sample after anodization ( $U = 90$  V,  $t = 15$  min,  $T_{\text{el}} = 21$  °С,  $0.3$  М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).



**Рис. 2.** 3D-диаграмма зависимостей среднего диаметра отверстий, образующихся на поверхности алюминия в процессе анодирования от напряжения и времени анодирования ( $T_{\text{эл-та}} = 21$  °С,  $0.3$  М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).  
**Fig. 2.** A three-dimensional diagram of the dependence of the average diameter of holes formed on the aluminum surface during anodization on the voltage and time of anodizing ( $T_{\text{el}} = 21$  °С,  $0.3$  М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Как видно, величина среднего размера пор, представляющих собою отпечаток фронта распространения слоя Келлера, зависит не только от величины приложенного напряжения, но также и от времени экспозиции. Это говорит о том, что динамический процесс эволюции анодированного слоя протекает не только на границе слоя Келлера и слоя Томпсона, как предполагал Томпсон [19], но также и на границе слой Келлера-металл. При дальнейшем анодировании на поверхности металла образуются углубления [20, 21].

Зависимость плотности тока от времени при фиксированном напряжении в процессе анодирования образца показана на рисунке 3 при 70 В.



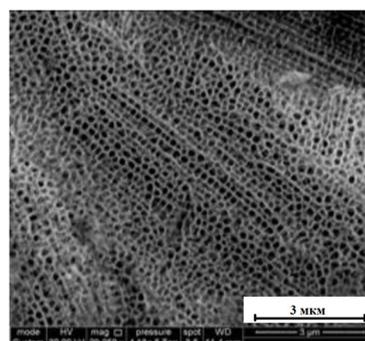
**Рис. 3.** Изменение плотности тока при анодировании в режиме 70 В, 5 мин,  $T_{эл-та} = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$  в 0.3 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ : 1 – начало процесса анодирования (подача напряжения); 2 – образование слоя оксида алюминия; 3 – электрические пробои с образованием наноразмерных отверстий; 4 – окончание процесса анодирования (отключение напряжения).

**Fig. 3.** Change in the current density during anodization in the mode of 70 V, 5 min,  $T_{el} = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$  in 0.3 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ : (1) the start of the anodization process (voltage supply); (2) the formation of an aluminum-oxide layer; (3) electrical breakdowns with the formation of nanoscale holes; (4) the end of the anodization process (voltage shutdown).

На рис. 4 и 5 приведены сканированные электронные микрофотографии образцов алюминиевой фольги, подвергнутой анодированию при 70 В в 0.3 М фосфорной кислоте после удаления алюминий-оксидного слоя и реплик с нее, соответственно. На фото отчетливо видно наличие на поверхности наноразмерного рифления.

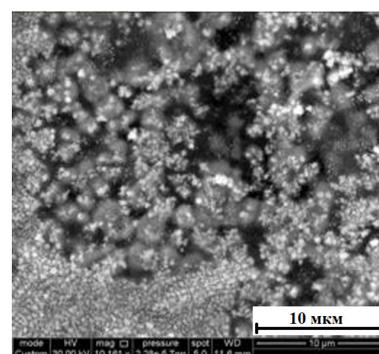
Хроноамперограмма, приведенная на рис. 6, подтверждает увеличение эффективности электродного материала за счет его наноструктуризации. Напряжение во всех случаях 0.8 В, электролит 0.1 М NaOH, площадь электродов 1  $\text{cm}^2$ .

Как видно из рис. 6, полученные никелевые реплики обеспечивают токовую отдачу при окислении модельного топлива для топливных элементов – метанола – в 70–150 раз большую, чем гладкий никель,



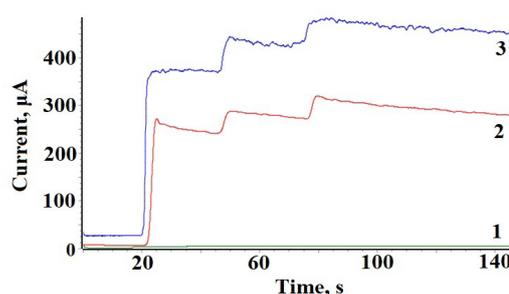
**Рис. 4.** Снимок СЭМ образца алюминиевой фольги, подвергнутой анодированию при 70 В в 0.3 М фосфорной кислоте после удаления алюминий-оксидного слоя.

**Fig. 4.** SEM image of an aluminum foil sample subjected to anodization at 70 V in 0.3 M phosphoric acid after removing the aluminum-oxide layer.



**Рис. 5.** Снимок СЭМ образца никелевой реплики с алюминиевой фольги, подвергнутой анодированию при 70 В в 0.3 М фосфорной кислоте после удаления алюминий-оксидного слоя.

**Fig. 5.** SEM image of a nickel replica sample from an aluminum foil subjected to anodization at 70 V in 0.3 M phosphoric acid after removing the aluminum-oxide layer.



**Рис. 6.** Хроноамперограммы при последовательном внесении в электрохимическую ячейку объемом 100 мл трех порций по 200 мкл метанола: 1 – компактный никелевый электрод; 2 – никелевый наноструктурированный материал; 3 – никелевый наноструктурированный материал с наночастицами палладия.

**Fig. 6.** Chronoamperograms when three 200- $\mu\text{L}$  portions of methanol were sequentially added into an electrochemical cell with a volume of 100 mL: (1) compact nickel electrode; (2) nickel nanostructured material; (3) nickel nanostructured material with palladium nanoparticles.

что может быть непосредственно использовано для создания улучшенных, постоянно действующих сенсоров на метанол. К настоящему моменту остается неясной причина такого большого увеличения эффективности электродов при нанорифлении: является ли это результатом увеличения поверхности электрода или же играет роль также геометрический фактор и структура поверхности. Можно ожидать, что в перспективе предложенный подход улучшит эксплуатационные характеристики топливных элементов и источников водорода – электролизеров.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом высоковольтной анодной обработки алюминиевой фольги сформирован наноперфорированный алюминий-оксидный слой на поверхности металла, на поверхности обработанного алюминия сформирована никелевая реплика. При тестировании каталитической активности полученных реплик, электрохимическим методом на примере окисления метанола, получены плотности тока в 70–150 раз выше, чем на гладком никеле. Таким образом, установлено, что металлическая часть сэндвича анодированный алюминий/алюминий-оксидный слой, хотя и имеет намного меньшее аспектное отношение, чем оксидная часть, пригодна в качестве темплатной матрицы для создания каталитически активных материалов и ультрадисперсных электродов из никеля и других металлов. Полученные результаты могут

быть положены в основу химико-технологической установки для создания исходных (темплатных) матриц для каталитически активных материалов.

## Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Российской Федерации № 0706-2020-0020.

## Acknowledgments

The study was supported by the state assignment of the Russian Federation No. 0706-2020-0020.

## Вклад авторов

**А.П. Антропов** – формулировка научной концепции, целей и задач работы, обработка и интерпретация результатов экспериментов;

**Н.К. Зайцев** – общее руководство;

**Е.Д. Рябков** – планирование и проведение экспериментов;

**Н.А. Яштулов** – написание рукописи и руководство научной группой;

**П.Н. Мудракова** – проведение экспериментов.

## Authors' contribution

**A.P. Antropov** – formulation of the scientific concept, aims, and objectives of the study, processing and interpretation of experimental results;

**N.K. Zaitsev** – general management;

**Y.D. Ryabkov** – planning and conducting experiments;

**N.A. Yashtulov** – writing the manuscript, work group management;

**P.N. Mudrakova** – conducting experiments.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Roslyakov I.V., Kolesnik I.V., Levina E.E., Katorova N.S., Pestrikov P.P., Kardash T.Yu., Solovyov L.A., Napolskii K.S. Annealing induced structural and phase transitions in anodic aluminum oxide prepared in oxalic acid electrolyte. *Surf. Coat. Technol.* 2020;381:125159. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125159>
2. Goncharova A.S., Napolskii K.S., Skryabina O.V., Stolyarov V.S., Levin E.E., Egorov S.V., Eliseev A.A., Kasumov Y.A., Ryazanov V.V., Tsirlina G.A. Bismuth nanowires: electrochemical fabrication, structural features, and transport properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020;22(26):14953–14964. <https://doi.org/10.1039/D0CP01111H>
3. Aslam S., Das A., Khanna M., Kuanr B. Concentration gradient Co-Fe nanowire arrays: Microstructure to magnetic characterizations. *J. Alloys Compd.* 2020;838:155566. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155566>
4. Li J., Wei H., Zhao K., Wang M., Chen D., Chen M. Effect of anodizing temperature and organic acid addition on the structure and corrosion resistance of anodic aluminum oxide films. *Thin Solid Films.* 2020;713:138359. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138359>
5. Chumnanwat S., Watanabe Y., Taniguchi N., Higashi H., Kodama A., Seto T., Otani Y., Kumita M. Pore structure control of anodized alumina film and sorption properties of water vapor on CaCl<sub>2</sub>-aluminum composites. *Energy.* 2020;208:118370. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118370>
6. Noormohammadi M., Arani Z.S., Ramazani A., Kashi M.A., Abbasimofrad S. Super-fast fabrication of self-ordered nanoporous anodic alumina membranes by ultra-hard anodization. *Electrochim. Acta.* 2020;354:136766. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136766>
7. Kawai S., Ueda R. Magnetic Properties of Anodic Oxide Coatings on Aluminum Containing Electrodeposited Co and Co-Ni. *J. Electrochem. Soc.* 1975;122(1):32–36. <https://doi.org/10.1149/1.2134152>

8. Shiraki M., Wakui Y., Tokushima T., Tsuya N. Perpendicular magnetic media by anodic oxidation method and their recording characteristics. *IEEE Trans. Magn.* 1985;21(5):1465–1467. <https://doi.org/10.1109/TMAG.1985.1064078>

9. Saito M., Kirihara M., Taniguchi T., Miyagi M. Micropolarizer made of the anodized alumina film. *Appl. Phys. Lett.* 1989;55(7):607–609. <https://doi.org/10.1063/1.101572>

10. Miller C.J., Majda M. Microporous aluminum oxide films at electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* 1985;107(5):1419–1420. <https://doi.org/10.1021/ja00291a056>

11. Tierney M.J., Martin C.R. New Electrorelease Systems Based on Microporous Membranes. *J. Electrochem. Soc.* 1990;137(12):3789–3792. <https://doi.org/10.1149/1.2086302>

12. Yoshino T., Baba N. Electrochromism of Oxalatotungstate(V) Complexes Chemically Deposited onto Micropores of Anodic Oxide Films on Aluminum. *Nippon Kagaku Kaishi.* 1983;1983(6):955–957. <https://doi.org/10.1246/nikkashi.1983.955>

13. Mizuki I., Yamamoto Y., Yoshino T., Baba N. Electrochemical Incorporation of Electroluminescent Mn Activator into Porous Anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films on Al. *J. Met. Surf. Finish. Soc. Japan.* 1987;38(12):561–563. <https://doi.org/10.4139/sfj1950.38.561>

14. Pashchanka M., Schneider J.J. Origin of self-organisation in porous anodic alumina films derived from analogy with Rayleigh–Bénard convection cells. *J. Mater. Chem.* 2011;21(46):18761–18767. <https://doi.org/10.1039/C1JM13898G>

15. Keller F., Hunter M.S., Robinson D.L. Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum. *J. Electrochem. Soc.* 1953;100(9):411. <https://doi.org/10.1149/1.2781142>

16. Yashtulov N.A., Lebedeva M.V., Patrikeev L.N., Zaitsev N.K. New polymer-graphene nanocomposite electrodes with platinum-palladium nanoparticles for chemical power sources. *Express Polym. Lett.* 2019;13(8):739–748. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2019.62>

17. Яштулов Н.А., Лебедева М.В., Рагуткин А.В., Зайцев Н.К. Электродные материалы на основе пористого кремния с наночастицами платины для химических источников тока. *Журн. прикл. химии.* 2018;91(2):232–237.

[Yashtulov N.A., Lebedeva M.V., Ragutkin A.V., Zaitsev N.K. Electrode Materials Based on Porous Silicon with Platinum Nanoparticles for Chemical Current Sources. *Russ. J. Appl. Chem.* 2018;91(2):280–285. <https://doi.org/10.1134/S1070427218020167>

[Original Russian Text: Yashtulov N.A., Lebedeva M.V., Ragutkin A.V., Zaitsev N.K. Electrode Materials Based on Porous Silicon with Platinum Nanoparticles for Chemical Current Sources. *Zh. Prikl. Khim.* 2018;91(2):232–237 (in Russ.).]

18. Яштулов Н.А., Патрикеев Л.Н., Зенченко В.О., Лебедева М.В., Зайцев Н.К., Флид В.Р. Нанокатализаторы палладий-платина-пористый кремний для топливных элементов с прямым окислением муравьиной кислоты. *Российские нанотехнологии.* 2016;11(9–10):45–50.

[Yashtulov N.A., Patrikeev L.N., Zenchenko V.O., Lebedeva M.V., Zaitsev N.K., Flid V.R. Palladium–platinum–porous silicon nanocatalysts for fuel cells with direct formic acid oxidation. *Nanotechnol. Russia.* 2016;11(9–10):562–568. <https://doi.org/10.1134/S1995078016050207>

[Original Russian Text: Yashtulov N.A., Patrikeev L.N., Zenchenko V.O., Lebedeva M.V., Zaitsev N.K., Flid V.R. Palladium–platinum–porous silicon nanocatalysts for fuel cells with direct formic acid oxidation. *Rossiiskie Nanotekhnologii.* 2016;11(9–10):45–50 (in Russ.).]

19. Thompson G.E., Furneaux R.C., Wood G.C., Richardson J.A., Gode J.S. Nucleation and Growth of Porous Anodic Films on Aluminum. *Nature.* 1978;272(5652):433–435. <https://doi.org/10.1038/272433a0>

20. Wu J., Li Z., Li S., Shen I., Hu X., Ling Z. Ultra-slow growth rate: Accurate control of the thickness of porous anodic aluminum oxide films. *Electrochem. Commun.* 2019;109:106602. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106602>

21. Mishra P., Heberet K.R. Self-organization of anodic aluminum oxide layers by a flow mechanism. *Electrochim. Acta.* 2020;340:135879. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135879>

#### Об авторах:

**Антропов Алексей Петрович**, к.т.н., доцент кафедры энергетических технологий, систем и установок Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: alexeyantrop@yandex.ru. Scopus Author ID 36772761300, <https://orcid.org/0000-0002-4702-753X>

**Рябков Егор Данилович**, аспирант кафедры энергетических технологий, систем и установок Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: yegordryabkov@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0003-1201-7347>

**Зайцев Николай Конкордиевич**, д.х.н., доцент, заведующий кафедрой энергетических технологий, систем и установок Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: nk\_zaytsev@mail.ru. Scopus Author ID 57193485921, <https://orcid.org/0000-0003-4132-0097>

**Яштулов Николай Андреевич**, д.х.н., профессор кафедры энергетических технологий, систем и установок Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: yashtulovna@mail.ru. Scopus Author ID 6507694451, <https://orcid.org/0000-0002-7709-4186>

**Мудракова Полина Николаевна**, магистрант кафедры энергетических технологий, систем и установок Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: polinapolin97@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-6139-8126>

**About the authors:**

**Alexey P. Antropov**, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Energy Technologies, Systems and Installations, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: alexeyantrop@yandex.ru. Scopus Author ID 36772761300, <https://orcid.org/0000-0002-4702-753X>

**Yegor D. Ryabkov**, Postgraduate Student, Department of Energy Technologies, Systems and Installations, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: yegordryabkov@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0003-1201-7347>

**Nikolay K. Zaitsev**, Dr. Sci. (Chem.), Assistant Professor, Head of the Department of Energy Technologies, Systems and Installations, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: nk\_zaitsev@mail.ru. Scopus Author ID 57193485921, <https://orcid.org/0000-0003-4132-0097>

**Nikolay A. Yashtulov**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Energy Technologies, Systems and Installations, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: yashtulovna@mail.ru. Scopus Author ID 6507694451, <https://orcid.org/0000-0002-7709-4186>

**Polina N. Mudrakova**, Master Student, Department of Energy Technologies, Systems and Installations, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: polinapolin97@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-6139-8126>

*Поступила: 05.03.2021; получена после доработки: 19.03.2021; принята к опубликованию: 08.04.2021.  
The article was submitted: March 05, 2021; approved after reviewing: March 19, 2021; accepted for publication: April 08, 2021.*