ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online) https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-461-470 УДК 661.931; 620.92

(cc) BY

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Снижение наводораживания материалов мембранно-электродных блоков генераторов водорода

М.В. Лебедева, А.В. Рагуткин, И.М. Сидоров, Н.А. Яштулов

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119454 Россия ⊠Автор для переписки, e-mail: yashtulovna@mail.ru

Аннотация

Цели. Исследование возможности предотвращения наводораживания функциональных конструкционных материалов мембранно-электродных блоков генерации водорода на основе пористого никеля, сажи и восстановленного оксида графена, модифицированных наночастицами платина-никель и палладий-никель.

Методы. Для оценки степени наводораживания материалов мембранно-электродных блоков щелочных электролизеров была использована установка электролизера с возможностью контроля температуры, скорости подачи реагентов и содержания газов.

Результаты. Обоснована необходимость применения восстановленного оксида графена с целью снижения наводораживания и деградации мембранно-электродных блоков генерации водорода.

Выводы. Результаты ресурсных испытаний и рабочие характеристики сконструированных вариантов макетов мембранно-электродных блоков с наноструктурированными электродами на основе восстановленного оксида графена, нивелирующие наводораживание и деградацию функциональных материалов, демонстрируют перспективность конструирования генераторов водорода с высокой энергоэффективностью. **Ключевые слова:** генерация водорода, наводораживание металлов, мембранноэлектродные блоки, нанокомпозитные электроды, восстановленный оксид графена, энергоэффективность

Для цитирования: Лебедева М.В., Рагуткин А.В., Сидоров И.М., Яштулов Н.А. Снижение наводораживания материалов мембранно-электродных блоков генераторов водорода. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(5):461–470. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-461-470

RESEARCH ARTICLE

Reduction of hydrogen absorption into materials of membrane electrode assemblies in hydrogen generators

Marina V. Lebedeva, Alexander V. Ragutkin, Ivan M. Sidorov, Nikolay A. Yashtulov[∞]

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119454 Russia

[™]Corresponding author, e-mail: yashtulovna@mail.ru

Abstract

Objectives. To investigate the possibility of preventing hydrogen absorption into the functional structural materials of hydrogen-generating membrane electrode assemblies based on porous nickel, carbon black, and reduced graphene oxide with platinum–nickel and palladium–nickel nanoparticles.

Methods. The hydrogen absorption into materials of membrane electrode assemblies of alkaline electrolyzers was evaluated using an electrolyzer with variable temperature, reagent feed rate, and gas content.

Results. The study established the need to use reduced graphene oxide, in order to reduce hydrogen absorption and degradation of hydrogen-generating membrane electrode assemblies. **Conclusions.** The service life test results and performance of the designed variants of prototypes of membrane electrode assemblies with nanostructured electrodes based on reduced graphene oxide, preventing hydrogen absorption into functional materials and their degradation, demonstrated the creation of hydrogen generators with high energy efficiency shows potential.

Keywords: hydrogen generation, hydrogen absorption into metals, membrane electrode assemblies, nanocomposite electrodes, reduced graphene oxide, energy efficiency

For citation: Lebedeva M.V., Ragutkin A.V., Sidorov I.M., Yashtulov N.A. Reduction of hydrogen absorption into materials of membrane electrode assemblies in hydrogen generators. *Tonk. Khim. Tekhnol.* = *Fine Chem. Technol.* 2023;18(5):461–470. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-461-470

введение

Разработка новых эффективных энергетических систем с использованием последних достижений нано- и химических технологий, а также водородной энергетики является актуальной задачей энергосбережения [1–5]. Наиболее перспективным направлением конструирования автономных источников энергии является создание комбинированных энергетических комплексов электролизных ячеек с химическими преобразователями энергии [3–6]. В процессе функционирования электролизной ячейки водород образуется на катоде, а кислород – на аноде:

Катодная реакция: $2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (1)

Анодная реакция: $2OH^- - 2\bar{e} \rightarrow 1/2O_2 + H_2O$ (2)

Общая реакция: $H_2O \rightarrow H_2 + 1/2O_2$ (3)

Для превращения химической энергии топлива в электроэнергию в автономных источниках тока необходимо использовать водород высокой степени чистоты (более 99.95%), который можно получить в установках щелочного электролиза воды (ЩЭВ) [2, 7-11]. С целью повышения энергохарактеристик мембранно-электродных блоков (МЭБ), которые являются ключевым компонентом ЩЭВ, используются наноструктурированные функциональные материалы [4-6, 12-17]. В основу конструкции МЭБ входят металлические газодиффузионные электроды, анодные и катодные каталитические слои, разделенные полимерной мембраной (диафрагмой). Промышленные установки электролиза характеризуются повышенными энергозатратами, что происходит из-за высоких перенапряжений реакции выделения водорода. Данный фактор способствует интенсивной деградации металлических электродов и электрокатализаторов [1-3]. Чтобы обеспечить повышенный ресурс работы электролизеров необходимо разрабатывать методы стабилизации функциональных конструкционных металлов МЭБ [4, 18-22].

Одной из основных причин, вызывающей деградацию конструкционных металлов в контакте с водородом в промышленных установках, являются сложные многостадийные процессы растворения водорода в металлах. Известно, что наводораживание металлов может быть причиной таких явлений как водородное охрупчивание сталей, водородный наклеп, водородное разрушение при трении [2, 3, 8, 23]. Процесс наводораживания металлов является интегральным результатом действия многих факторов. Механизм этих процессов определяется, в основном, скоростью диффузии и переноса водорода в металле, локализацией и концентрацией его в отдельных областях, способностью металлов взаимодействовать с водородом в местах его локализации и характером изменения параметров качества объема металла (в большей степени поверхностного слоя), определяющих способность адаптации материалов к дальнейшим воздействиям [23].

Экспериментальные исследования процессов диффузии, проницаемости и растворимости водорода в металлах подтвердили возможность проникновения и диффундирования водорода вглубь материала через кристаллическую решетку. Обладая высокой энергией, атомы водорода могут адсорбироваться на поверхности раздела фаз, неметаллических включений, микропустот и других коллекторов. При этом скорость диффузии сравнима со скоростью развития трещин.

Исследование механизмов наводораживания, а также степени влияния водородного охрупчивания и транспорта водорода на разрушение кристаллической решетки материалов и изменение физико-химических свойств осуществляется с использованием различных диффузионных моделей. В данном случае площадь контактной поверхности материалов может рассматриваться как поверхность металлического катализатора, способного образовывать гидриды с одной стороны, и, с другой стороны, катализатора, который вызывает деструкцию веществ. Анализ данных процессов особенно необходим при построении моделей деградации МЭБ генераторов водорода и поиска эффективных методов повышения срока их службы.

В данной работе в качестве носителя в МЭБ использовался пористый никель (ПН), сформированный нанотемплатным методом на алюминиевой матрице, а в качестве электрокатализаторов – биметаллические наночастицы платина-никель (анод) и палладий-никель (катод). Контроль потоков газов (водорода и кислорода) является одним из наиболее важных технологических этапов эксплуатации МЭБ. В промышленных электролизерах при высоких плотностях тока применение именно ПН, обладающего большой площадью активной поверхности, обеспечивает процесс эффективного удаления пузырьков газов с целью предотвращения наводораживания металлов и обеспечения эффективной работы катализаторов [13, 18–22, 24–26].

Для повышения деградационной устойчивости металлических электродов при воздействии водорода используют различные методики [23–29]. В частности, усилению стойкости металла к процессам наводороживания, препятствию образования

активных форм водорода на поверхности металлов и торможению коррозионных процессов за счет образования оксидно-гидроксидных пленок может способствовать модификация микроколичествами платиновых металлов, а также легирование металлов медью, алюминием и кальцием. К одному из перспективных направлений, препятствующих интенсивному наводораживанию металлических конструкций, следует отнести возможность использования графена, обладающего высокой объемной плотностью содержания водорода [28, 29].

Цель исследования заключается в оценке возможности предотвращения наводораживания функциональных конструкционных металлов наноструктурированных МЭБ генерации водорода, вследствие применения электрокаталитических матриц на основе восстановленного оксида графена (ВОГ). Базовыми критериями процесса наводораживания металлов служили показатели энергоэффективности и стабильности процесса генерации водорода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

электродов ШЭВ были Лля создания сформированы биметаллические нанокомпозиты платина-никель (Pt-Ni) и палладий-никель (Pd-Ni). Прекурсорами для синтеза наночастиц служили водные растворы K₂PtCl₄, PdCl₂ и NiCl₂ (Sigma-Aldrich, США). ПН толщиной 2 мм и средним диаметром пор менее 50 мкм использовался как основной носитель [22]. Мольное соотношение биметаллических частиц составляло 1:1 с массовой загрузкой палладия на катоде $m = 0.5 \text{ мг/см}^2$, и платины на аноде 0.8 мг/см². Размеры биметаллических наночастиц палладий-никель и платинаникель составляли от 4 до 9 нм.

Для оценки степени деградации электродов под воздействием водорода в работе были исследованы в качестве носителей углеродная сажа XC-72 (*Cabot*, США), а также ВОГ, полученный по методике, представленной в работе [6].

Оценка энергоэффективности и стабильности генерации водорода проводилась на экспериментальной установке электролизера 600 Electrolyzer Test System (600 ETS) (*Scribner Associates Inc.*, США), которая включает контроллер с потенциостатом, источник питания, системы подачи газовых реагентов, датчики температуры, расхода и содержания водорода и кислорода. Подключение контроллера к установке электропиза проводилось при помощи кабелей для электроположительного и электроотрицательного токов (I+, I–), силовых кабелей напряжений (V+, V–), а также вспомогательных проводов (B+, B–) (рис. 1). Фиксация вольтамперограмм и тесты стабильности работы МЭБ проводились на двухэлектродной схеме (рис. 1).



Рис. 1. Двухэлектродная схема подключения ячейки («+» – положительный электрод (анод), «-» – отрицательный электрод (катод),
В – вспомогательный электрод, СК – силовой кабель).
Fig. 1. Two-electrode cell connection diagram: (+), positive electrode (anode);

(-), negative electrode (cathode); A, auxiliary electrode; and PC, power cable.

МЭБ является ключевой частью электролизной ячейки. МЭБ состоит из газодиффузионных биметаллических электродов на основе ПН размером 7×7 см с возможностью контроля температуры процесса от 25 до 80 °C, а также из коммерческой анионообменной мембраны Sustainion[®] X37-50 (*Fuel Cell Store*, США), помещенной между материалом анода и катода [14]. Стабильность работы МЭБ в процессе электролиза воды проверялась при плотностях тока от 0.05 до 0.6 А/см² в течение 180 ч. Рабочее напряжение варьировалось в диапазоне от 1.3 до 3 В.

Для разработки электролизеров предусмотрены два варианта конструкции МЭБ – стандартный и с «нулевым зазором» [19, 21]. К минусам второго типа МЭБ относится необходимость удаления водорода и кислорода от электродов. В настоящей работе был выбран стандартный вариант (рис. 2) конструкции из-за простоты сборки и малой деградации электролита. Благодаря электродным матрицам на основе ПН с развитой системой пор и углеродным материалам в составе газодиффузионного слоя обеспечивался газоотвод продуктов реакции.

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii = Fine Chemical Technologies. 2023;18(5):461-470



Рис. 2. Схема мембранно-электродного блока (МЭБ): 1 – анионообменная мембрана, 2 – газодиффузионные слои, 3 – электроды на основе пористого никеля (ПН), 4 – биполярные пластины.

Fig. 2. Scheme of membrane electrode assembly (MEA):

anion exchange membrane, (2) gas diffusion layers,
 electrodes based on porous nickel (PN),

and (4) bipolar plates.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе проведено исследование влияния локализации электрокатализаторов на процесс наводораживания конструкционных функциональ-ных материалов МЭБ при генерации водорода. Рассмотрено три варианта МЭБ локализации биметаллических нанокатализаторов при катодном выделении водорода. Три варианта отличаются типом матрицы-подложки, на которой располагаются электрокатализаторы, т.е. фиксацией места выделения водорода и местом контакта с конструкматериалом. В качестве ционным матрицподложек служили: ПН (материал электродов), сажа - стандартный компонент газодиффузион-ного слоя, ВОГ – впервые предлагаемый компонент газодиффузионного слоя для изучения про-цесса наводораживания.

Вариант 1: матрица-подложка – ПН, биметаллический нанокатализатор Pd–Ni с массовой загрузкой металлов $m_s = 0.5 \text{ мг/см}^2$.

Вариант 2: матрица-подложка – сажа XC-72, биметаллический нанокатализатор Pd–Ni с массовой загрузкой металлов $m_s = 0.5 \text{ мг/см}^2$.

Вариант 3: матрица-подложка – ВОГ, биметаллический нанокатализатор Pd–Ni с массовой загрузкой металлов $m_s = 0.5$ мг/см².

Показателем эффективной работы МЭБ является величина удельного энергопотребления процесса ЩЭВ (W, кВт·ч/м³ H₂), которая определяется отношением мощности процесса электролиза (P, кВт) к единице объема генерируемого водорода

$$P = I \times U_{\rm u},\tag{4}$$

где *I* – сила тока в МЭБ, А, *U*_н – величина номинального напряжения процесса электролиза, В.

При прохождении через МЭБ электрического тока потенциал энергопотребления электродов сдвигается вследствие дополнительного потребления энергии, которое происходит в результате компенсации замедленного переноса электрических зарядов и разрушения конструкционных металлов в процессе генерации водорода. С увеличением плотности тока напряжение растет и энергозатраты электролиза увеличиваются. Изменение потенциала электрода, вызванное протеканием через систему электрического тока, относительно его величины в отсутствие тока определяется перенапряжением:

$$\eta = U_i - U_0, \tag{5}$$

где U_j – напряжение при протекании электрического тока, U_0 – напряжение в отсутствии электрического тока. Перенапряжение (η) выделения водорода можно рассчитать по уравнению Тафеля:

$$\eta = b \cdot (\lg j - \lg j_0), \tag{6}$$

где j – рабочая плотность тока, А/см²; j_0 – плотность тока обмена, А/см²; b – константа, зависящая от температуры, В.

Рис. 3 демонстрирует экспериментальные зависимости величины перенапряжения водорода от плотности тока трех вариантов МЭБ с различной локализацией выделения водорода для электродов на основе ВОГ по сравнению с образцами на основе сажи и ПН при температуре t = 80 °C; электролит 7 М КОН. Результаты, демонстрирующие уменьшение величин перенапряжения катодного выделения водорода, обычно принято трактовать как увеличение плотности токов обмена j_0 (6).

Для оценки стабильности генерации водорода проводились испытания вышеперечисленных трех вариантов МЭБ в течение 180 ч при температурах 60 и 80 °С и плотностях тока до 600 мА/см². На рис. 4 представлены зависимости рабочего напряжения трех вариантов МЭБ от времени при температуре 80 °С и плотности тока 600 мА/см².

На первой стадии ресурсных испытаний (до 15–20 ч) значения напряжения во всех МЭБ отвечали одинаковому содержанию электрокатализатора Pd–Ni и отличались незначительно. Однако на следующей стадии генерации водорода напряжение на МЭБ с матрицей-подложкой на основе ПН (вариант *1*) существенно возрасло







относительно углеродных вариантов (2 и 3) матриц-подложек. В то же время, после 15 ч испытаний минимальное напряжение наблюдалось для варианта 3 МЭБ с матрицей-подложкой на основе ВОГ. Подобная тенденция сохранялась в течение всего периода ресурсных испытаний.

К основным недостаткам промышленных генераторов водорода следует отнести: во-первых, высокое удельное энергопотребление (более 4 кВт·ч на генерацию 1 м³ H₂ при продолжительном ресурсе работы и повышенных температурах); во-вторых, повышенное содержание платиновых металлов (более 1–2 мг/см²). В табл. 1 представлены величины удельного энергопотребления для трех вариантов нанокомпозитных МЭБ генерации водорода при плотностях тока 500 и 600 мА/см² и температурах 60 и 80 °С.

В таблице представлены данные удельного энергопотребления для трех вариантов нанокомпозитных МЭБ при плотностях тока 500 и 600 мА/см²,



Рис. 4. Зависимость напряжения вариантов МЭБ от времени работы щелочного электролиза воды (ЩЭВ) при плотности тока 600 мА/см² (температура 80 °С): $l - \Pi H; 2 - сажа XC-72; 3 - ВОГ.$ Fig. 4. Dependence of the voltage in three variants of MEA

on the operating time of the alkaline water electrolyzer (AWE) at a current density of 600 mA/cm²

and a temperature of 80 °C: (1) PN, (2) XC-72 carbon black, and (3) rGO.

температурах 60 и 80 °С и ресурсе работы до 180 ч. Эти результаты соответствуют процессу генерации водорода высокой степени чистоты с максимальной производительностью по водороду более 14.10⁻³ м³/ч. При повышении температуры процесса генерации водорода более 90 °С и увеличении плотности тока выше 700 мА/см² наблюдается интенсивная агломерация биметаллических наночастиц Pt-Ni и Pd-Ni в первые 30-40 ч ресурсных испытаний. Полученные результаты энергоэффективности МЭБ генерации водорода с углеродными нанокомпозитными электродами превосходят характеристики коммерческих электролизеров генерации водорода и находятся на уровне перспективных современных опытно-конструкторских установок [4, 6, 12, 13].

Вариант МЭБ, сконструированный на основе ВОГ, продемонстрировал наилучшие результаты энергоэффективности и стабильности генерации водорода, особенно по сравнению с ПН. Однако

Таблица. Удельное энергопотребление электролизных ячеек в расчете на 1 м³ H₂ (давление 1 бар) при различных плотностях тока

Table. Specific energy consumption of electrolysis cells per 1 m³ of H₂ (pressure 1 bar) at different current densities

<i>t</i> , ℃	Удельное энергопотребление в расчете на 1 м ³ H ₂ , кВт·ч/м ³ H ₂ Specific energy consumption per 1 m ³ of H ₂ , kW·h/m ³ of H ₂					
	$j = 500 \text{ mA/cm}^2$ $j = 500 \text{ mA/cm}^2$			$j = 600 \text{ mA/cm}^2$ $j = 600 \text{ mA/cm}^2$		
	1	2	3	1	2	3
80	4.01	4.05	4.10	4.06	4.08	4.13
60	3.98	4.18	4.24	4.14	4.21	4.28

возникает вопрос о причинах такого эффекта и влияния структуры матрицы-подложки на повышение скорости образования водорода в реакции катодного выделения. Данная реакция представляет собой сложный многостадийный процесс, необходимый для решения проблем энергосбережения и создания антикоррозионных покрытий. Для основной части металлов скорость реакции образования водорода обуславливается скоростью разряда ионов водорода, а удаление адсорбированного водорода происходит по реакции Гейровского – механизму электрохимической десорбции (7, 8):

$$H_2 O_{anc} + \bar{e} \rightarrow H_{anc} + OH^-$$
(7)

$$H_{aac} + H_2 O_{aac} + \bar{e} \rightleftharpoons H_2 + OH^-$$
 (8)

Учитывая зависимость энергии связи адсорбированного водорода с поверхностью металла, от перенапряжения на электроде, катодное выделение водорода может протекать и по другим механизмам (9, 10):

$$H_2O_{anc} + \bar{e} \rightleftharpoons H_{anc} + OH^-$$
 (9)

$$2H_{anc} \rightarrow H_2 \tag{10}$$

Соответственно, реакция электрохимической десорбции так же может представлять собой лимитирующую стадию процесса.

На платиновых катализаторах при низких перенапряжениях лимитирующей стадией процесса является рекомбинация атомов водорода [27]. В связи со значительной неоднородностью поверхности электрода, реакция может протекать по различным механизмам, что оказывает значительное влияние на форму поляризационных кривых. Это подтверждает наличие избыточной поверхностной концентрации водорода на поляризационной стороне, вызванной лимитирующей стадией удаления водорода и проникновения водорода через металл.

При анализе причин уменьшения показателей энергоэффективности и стабильности генерации водорода необходимо учитывать насыщение водородом конструкционных материалов МЭБ. Насыщение металлов водородом происходит за счет процесса диссоциации на поверхности носителя. В аналогичных случаях насыщение металлов вызвано проникновением в них атомов водорода в результате коррозионных реакций, либо при катодной поляризации. Металлы теряют свои физико-химические свойства, что вызывает деградацию функциональных материалов МЭБ. Необходимы меры, предотвращающие образование активных форм водорода и обеспечивающие эффективный газоотвод генерируемого водорода от электрокатализаторов. В настоящей работе в качестве материала, нивелирующего указанные деградационные процессы, предложен ВОГ. Модель структуры невосстановленного оксида графена, представлена на рис. 5. На рис. 6 представлена микрофотография матрицы-подложки ВОГ с наночастицами Pd-Ni.

При генерации водорода происходит восстановление исходного оксида графена до ВОГ, нивелирующее образование активных форм водорода (атомов, радикалов), предотвращающее наводораживание активной поверхности металлов (7). Эффективность отвода генерируемого водорода от электрокатализаторов и никелевых электродов обеспечивается как за счет высокой объемной плотности содержания водорода в послойной структуре ВОГ (рис. 6), так и в пористой структуре индивидуальных слоев графена. Кроме того, получение водорода в процессе щелочного электролиза водных растворов осуществляется при повышенных температурах (60-80 °C), что приводит к десорбции водорода за счет термофлуктуационных колебаний и гидродинамической деформации слоев графена [28, 29]. Интенсификация удаления молекулярного водорода из зоны электрокаталитического процесса увеличивает скорость



Рис. 5. Модель оксида графена. **Fig. 5.** Model of graphene oxide.



Рис. 6. Микрофотография матрицы-подложки ВОГ с наночастицами Pd–Ni.
 Fig. 6. Micrograph of the rGO support matrix with Pd–Ni nanoparticles.

лимитирующей стадии рекомбинации на металлах платиновой группы (платина, палладий) адсорбированных атомов водорода [27] и снижает наводораживание металлических конструкционных материалов МЭБ активными формами водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование возможности предотвращения наводораживания функциональных конструкционных металлов наноструктурированных МЭБ генерации водорода. Критериями процесса наводораживания металлов служили показатели энергоэффективности и стабильности процесса генерации водорода. Впервые результаты ресурсных испытаний с использованием электрокаталитических матриц на основе ВОГ продемонстрировали стабильность и высокую электрокаталитическую активность функциональных нанокомпозитных электродов при повышенных температурах (до 80 °C) и плотностях тока (более 600 мА/см²). Величины удельного энергопотребления и рабочие характеристики разработанных прототипов установок ЩЭВ с нанокомпозитными электродами

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Burton N.A., Padilla R.V., Rose A., Habibullah H. Increasing the efficiency of hydrogen production from solar powered water electrolysis. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2021;135:110255. https://doi.org/10.1016/j. rser.2020.110255

2. Антропов А.П., Рагуткин А.В., Лебедева М.В., Яштулов Н.А. Нанокомпозитные микромощные альтернативные источники энергии для электронной техники. *Теплоэнергетика*. 2021;68(1):21–29. https://doi.org/10.1134/ S0040363621010100 на основе ВОГ, нивелирующие наводораживание и деградацию функциональных материалов свидетельствуют о перспективности конструирования генераторов водорода с высокой энергоэффективностью.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Государственного задания Российской Федерации № FSFZ-2023-0003.

Acknowledgments

The work was carried out using the equipment of the RTU MIREA Central Research Center. The work was financially supported by the grant of the State Task of the Russian Federation $N \cong FSFZ-2023-0003$.

Вклад авторов

М.В. Лебедева – планирование и проведение экспериментов, составление методик;

А.В. Рагуткин – формулировка научной концепции, целей и задач работы, обработка и интерпретация результатов экспериментов;

И.М. Сидоров – анализ экспериментальных данных;

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

Authors' contributions

M.V. Lebedeva – planning and conducting experiments, drawing up methods;

A.V. Ragutkin – formulation of the scientific concept, goals and objectives of the work, processing and interpretation of experimental results;

I.M. Sidorov - analysis of experimental data;

N.A. Yashtulov – writing the manuscript and leading a scientific group.

Прозрачность финансовой деятельности

Никто из авторов не имеет финансовой заинтересованности в представленных материалах или методах.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Financial disclosure

No author has a financial or property interest in any material or method mentioned. The authors declare no conflicts of interest.

[Antropov A.P., Ragutkin A.V., Lebedeva M.V., Yashtulov N.A. Nanocomposite micro-power alternative power energy sources for electronic technology. *Therm. Eng.* 2021;68(1):17–24. https://doi.org/10.1134/S0040601521010109]

[Original Russian Text: Antropov A.P., Ragutkin A.V., Lebedeva M.V., Yashtulov N.A. Nanocomposite micropower alternative power energy sources for electronic technology. *Teploenergetika*. 2021;68(1):21–29 (in Russ.). https://doi.org/10.1134/S0040363621010100]

3. Zeng K., Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog. Energy Combust. Sci.* 2010;36(3):307–326. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002 4. Haverkort J.W., Rajaei H. Electro-osmotic flow and the limiting current in alkaline water electrolysis. *J. Power Sources Adv.* 2020;6:100034. https://doi.org/10.1016/j. powera.2020.100034

5. Smirnov S.E., Yashtulov N.A., Putsylov I.A., Smirnov S.S., Lebedeva M.V. Polysulfone Copolymer as Polymer Electrolyte for Alkaline Fuel Cell and Li-Ion Battery Applications. *J. Eng. Appl. Sci.* 2019;14(9):2928–2935. https://doi.org/10.36478/ jeasci.2019.2928.2935

6. Yashtulov N.A., Lebedeva M.V., Patrikeev L.N., Zaitcev 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

7. Яштулов Н.А., Лебедева М.В. Водородная энергетика возобновляемых источников тока. *Russian Technological Journal*. 2017;5(3):58–73. https://doi. org/10.32362/2500-316X-2017-5-3-58-73

[Yashtulov N.A., Lebedeva M.V. Hydrogen energy renewable current sources. *Russ. Technol. J.* 2017;5(3):58–73 (in Russ.). https://doi.org/10.32362/2500-316X-2017-5-3-58-73]

8. Спиридонов Н.В., Ивашко В.С., Кудина А.В., Кураш В.В. Наводороживание и разрушение структуры стальных деталей машин и механизмов в водородсодержащих средах. *Наука и техника*. 2014;(2):72–77.

[Spiridonov N.V., Ivashko V.S., Kudina A.V., Kurash V.V. Hydrogen absorption and structure destruction of machinery and mechanism steel parts in hydrogen-containing medium. *Nauka i tekhnika = Science & Technique*. 2014;(2):72–77 (in Russ.).]

9. Delvaux A., Lumbeeck G., Idrissi H., Proost J. Effect of microstructure and internal stress on hydrogen absorption into Ni thin film electrodes during alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta*. 2020;340:135970. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135970

10. Jiang X.G., Zhang Y.P., Song C., Xie Y.C., Liu T.K., Deng C.M., Zhang N.N. Performance of nickel electrode for alkaline water electrolysis prepared by high pressure cold spray. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020;45(58):33007–33015. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.022

11. Mayerhöfer B., McLaughlin D., Böhm T., Hegelheimer M., Seeberger D., Thiele S. Bipolar Membrane Electrode Assemblies for Water Electrolysis. *ACS Appl. Energy Mater.* 2020;3(10):9635–9644. https://doi.org/10.1021/ acsaem.0c01127

12. Liu Z., Sajjad S.D., Gao Y., Yang H., Kaczur J.J., Masel R.I. The effect of membrane on an alkaline water electrolyzer. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017;42(50):29661–29665. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.050

13. López-Fernández E., Gil-Rostra J., Espinós J.P., González-Elipe A.R., de Lucas Consuegra A., Yubero F. Chemistry and Electrocatalytic Activity of Nanostructured Nickel Electrodes for Water Electrolysis. *ACS Catal.* 2020;10(11):6159–6170. https://doi.org/10.1021/ acscatal.0c00856

14. Koj M., Qian J., Turek T. Novel alkaline water electrolysis with nickel-iron gas diffusion electrode for oxygen evolution. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019;44(57):29862–29875. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.122

15. Le Formal F., Yerly L., Potapova Mensi E., Da Costa X.P., Boudoire F., Guijarro N., Spodaryk M., Züttel A., Sivula K. Influence of Composition on Performance in Metallic Iron–Nickel–Cobalt Ternary Anodes forAlkaline Water Electrolysis. *ACS Catal.* 2020;10(20):12139–12147. https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03523 16. Rauscher T., Bernäcker C.I., Mühle U., Kieback B., Röntzsch L. The effect of Fe as constituent in Ni-base alloys on the oxygen evolution reaction in alkaline solutions at high current densities. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019;44(13):6392–6402. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.182

17. Яштулов Н.А., Рагуткин А.В., Лебедева М.В., Смирнов С.С. Функциональные характеристики электродов на основе пористого кремния для микромощных источников тока. Цветные металлы. 2017;(5):58–63. https://doi.org/10.17580/tsm.2017.05.09

[Yashtulov N.A., Ragutkin A.V., Lebedeva M.V., Smirnov S.S. Functional characteristics of electrode materials based on porous silicon for micro-power current sources. *Tsvetnye Metally*. 2017;(5):58–63 (in Russ.). https:// doi.org/10.17580/tsm.2017.05.09]

18. Wang S., Zou X., Lu Y., Rao S., Xie X., Pang Z. Electrodeposition of nano-nickel in deep eutectic solvents for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018;43(33):15673–15686. https://doi. org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.188

19. Kraglund M.R., Aili D., Jankova K., Christensen E., Li Q., Jensen J.O. Zero-gap alkaline water electrolysis using ion-solvating polymer electrolyte membranes at reduced KOH concentrations. *J. Electrochem. Soc.* 2016;163(11):F3125. https://doi.org/10.1149/2.0161611jes

20. Sulka G.D., Brzozka A., Liu L. Fabrication of diametermodulated and ultrathin porous nanowires in anodic aluminum oxide templates. *Electrochimica Acta*. 2011;56(14):4972–4979. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.126

21. 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

[Antropov A.P., Zaitsev N.K., Ryabkov E.D., Yashtulov N.A., Mudrakova P.N. Manufacturing of nanopillar (ultra-dispersed) catalytically active materials through chemical engineering. *Tonk. Khim. Technol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(2):105–112 https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-2-105-112]

22. Лебедева М.В., Антропов А.П., Рагуткин А.В., Зайцев Н.К., Яштулов Н.А. Разработка электродных наноматериалов для щелочного электролиза воды. *Теор. основы хим. технологии.* 2021;55(5):642–651. https://doi. org/10.31857/S0040357121050079

[Lebedeva M.V., Antropov A.P., Ragutkin A.V., Zaitsev N.K., Yashtulov N.A. Development of electrode nanomaterials for alkaline water electrolysis. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021;55(5):952–961. https://doi. org/10.1134/S0040579521050262]

[Original Russian Text: Lebedeva M.V., Antropov A.P., Ragutkin A.V., Zaitsev N.K., Yashtulov N.A. Development of electrode nanomaterials for alkaline water electrolysis. *Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii*. 2021;55(5):642–651 (in Russ.). https://doi.org/10.31857/ S0040357121050079]

23. Ставровский М.Е., Сидоров М.И., Албагачиев А.Ю., Рагуткин А.В., Лукашев П.Е. *О роли водорода в процессах разрушения материалов*. М.: Эко-Пресс; 2020. 208 с. ISBN 978-5-6044018-7-3

[Stavrovskii M.E., Sidorov M.I., Albagachiev A.Yu., Ragutkin A.V., Lukashev P.E. *O roli vodoroda v protsessakh razrusheniya materialov (On the Role of Hydrogen in the Processes of Destruction of Materials)*. Moscow: Eko-Press; 2020. 208 p. (in Russ.). ISBN 978-5-6044018-7-3]

Снижение наводораживания материалов мембранно-электродных блоков генераторов водорода

24. Лукашев Е.А., Ставровский М.Е., Сидоров М.И., Емельянов С.Г., Посеренин С.П. Модель топохимической кинетики взаимодействия материалов. Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2016;2(19):9–20.

[Lukashev E.A., Stavrovskii M.E., Sidorov M.I., Emelyanov S.G., Poserenin S.P. Model of topochemical kinetics of interaction of materials. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo* gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology. 2016;2(19):9–20 (in Russ.).]

25. Vagin A.V., Sidorov M.I., Albagachiev A.Y., Stavrovskii M.E. Improving the life of artillery systems. *Russ. Engin. Res.* 2017;37(3):211–217. https://doi.org/10.3103/S1068798X17030212

26. Лебедева М.В., Антропов А.П., Рагуткин А.В., Яштулов Н.А. Платиновые наноэлектрокатализаторы для водородно-воздушных источников энергии. *Computational Nanotechnology*. 2020;7(1):26–29. https://doi.org/10.33693/2313-223X-2020-7-1-26-29 [Lebedeva M.V., Antropov A.P., Ragutkin A.V., Yashtulov N.A. Platinum nanoelectrocatalysts for hydrogen-air energy sources. *Computational Nanotechnology*. 2020;7(1):26–29 (in Russ.). https://doi.org/10.33693/2313-223X-2020-7-1-26-29]

27. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. СПб.: Лань; 2015. 672 с. ISBN 978-5-8114-1878-7

[Damaskin B.B., Petri O.A., Cirlina G.A. *Elektrokhimiya* (*Electrochemistry*). St. Petersburg: Lan; 2015. 672 p. (in Russ.). ISBN 978-5-8114-1878-7]

28. Krylova K.A., Baimova J.A., Mulyukov R.R. Effect of deformation on dehydrogenation mechanisms of crumpled graphene: molecular dynamics simulation. *Lett. Mater.* 2019;9(1):81–85. https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-1-81-85

29. Chuah C.Y., Lee J., Bae T.-H. Graphene-based Membranes for H_2 Separation: Recent Progress and Future Perspective. *Membranes*. 2020;10(11):336. https://doi.org/10.3390/membranes10110336

Об авторах:

Лебедева Марина Владимировна, к.х.н., доцент кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). Е-mail: lebedevamv2030@gmail.com. Scopus ID 57197593059, Research ID P-3661-2017, SPIN-код РИНЦ 1146-0867, https://orcid.org/0000-0003-0637-1745

Рагуткин Александр Викторович, к.т.н., проректор по инновационному развитию ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: ragutkin@mirea.ru. Scopus ID 56871217700, SPIN-код РИНЦ 7531-7376, https://orcid.org/0000-0001-8256-1941

Сидоров Иван Михайлович, к.т.н., начальник отдела разработки ИТ-решений Инжинирингового центра мобильных решений, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: sidorov@mirea.ru. SPIN-код РИНЦ 6774-8834

Яштулов Николай Андреевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой наноразмерных систем и поверхностных явлений им. С.С. Воюцкого 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 ID 6507694451, Research ID U-8825-2017, SPIN-код РИНЦ 3919-5844, https://orcid.org/0000-0002-7709-4186

About the authors:

Marina V. Lebedeva, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: lebedevamv2030@gmail.com. Scopus ID 57197593059, Research ID P-3661-2017, RSCI SPIN-code 1146-0867, https://orcid.org/0000-0003-0637-1745

Alexander V. Ragutkin, Cand. Sci. (Eng.), Vice-Rector for Innovative Development, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: ragutkin@mirea.ru. Scopus ID 56871217700, RSCI SPIN-code 7531-7376, https://orcid.org/0000-0001-8256-1941

Ivan M. Sidorov, Cand. Sci. (Eng.), Head of the IT Solutions Development Department of the Mobile Solutions Engineering Center, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: sidorov@mirea.ru. RSCI SPIN-code 6774-8834

Nikolay A. Yashtulov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the S.S. Voyutsky Department of Nanoscale Systems and Surface Phenomena, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: yashtulovna@mail.ru. Scopus ID 6507694451, Research ID U-8825-2017, RSCI SPIN code 3919-5844, https://orcid.org/0000-0002-7709-4186

Поступила: 24.04.2023; получена после доработки: 10.05.2023; принята к опубликованию: 05.10.2023. The article was submitted: April 24, 2023; approved after reviewing: May 10, 2023; accepted for publication: October 05, 2023.