Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Национальный исследовательский университет «МЭИ»

На правах рукописи

ДОВБЫШ СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК ДЛЯ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ ВОДЫ

Специальность 02.00.05 – Электрохимия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

> Научный руководитель: доктор технических наук, профессор Кулешов Николай Васильевич

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	. 10
1.1 Щелочной электролиз воды	. 10
1.2 Термодинамика процесса щелочного электролиза воды	. 13
1.3 Конструкции электролизных ячеек	. 18
1.4 Диафрагмы для щелочного электролизера воды	. 23
1.5 Электроды для щелочного электролизера воды	. 33
1.5.1 Катализаторы катодного выделения водорода	. 35
1.5.2 Катализаторы анодного выделения кислорода	. 40
1.5.3 Макрокинетика процессов в пористых жидкостно-газовых	
электродах	. 47
1.6 Выводы по главе 1	. 51
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА	. 52
2.1 Используемые материалы	. 52
2.2 Приборы и оборудование	. 53
2.3 Методика исследования электрохимической активности электродов	. 54
2.4 Методика определения удельной электропроводности диафрагм	. 54
2.5 Методика исследования устойчивости газоразделительной диафрагмы к	
перепаду давлений в катодной и анодной камерах	. 56
2.6 Методика исследования ячейки щелочного электролизера воды при	
атмосферном давлении	. 58
2.7 Методика исследования элементов ячейки щелочного электролизера воды	ĺ
при повышенных эксплуатационных нагрузках	. 61
2.8 Методика испытаний батареи щелочного электролизера воды при	
повышенных эксплуатационных нагрузках	. 67
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ЭЛЕМЕНТНОЙ БАЗЫ ЩЕЛОЧНОГО	
ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА ВОДЫ	. 71

3.1 Модифицирование сетчатых электродов пористым никелевым покрытием 71
3.2 Модифицирование электродов катализаторами катодного выделения
водорода75
3.3 Модифицирование электродов катализаторами анодного выделения
кислорода
3.4 Макрокинетика процессов в анодах с пористым никелевым покрытием 91
3.5 Синтез и исследование свойств композитных полимерных диафрагм 104
3.6 Методика изготовление электродно-диафрагменного блока на основе
композитной полимерной диафрагмы110
3.7 Выводы по главе 3 113
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ЯЧЕЕК ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА ВОДЫ
ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ НАГРУЗКАХ
4.1 Исследование рабочих параметров ячейки щелочного электролизера
воды
4.1.1 Исследование элементной базы в составе ячейки щелочного
электролизера воды114
4.1.2 Газохроматографическое исследование чистоты генерируемых
газов
4.2 Влияние температуры и давления на потенциал анода, катода и падение
напряжения на диафрагме119
4.3 Исследование работы батареи щелочного электролизера воды при
повышенных эксплуатационных нагрузках 127
4.4 Выводы по главе 4 135
ЗАКЛЮЧЕНИЕ
Список сокращений и условных обозначений137
Список литературы 139

введение

В настоящее время мировой годовой объем производства водорода составляет порядка 55 миллионов тонн, а ежегодный спрос на него увеличивается в среднем на 5 %. При этом около 48 % производимого водорода получают методом паровой конверсии природного газа, 30 % – риформингом высших углеводородов в нефтеперерабатывающей промышленности, 18 % – газификацией угля, 3,9 % – электролизом воды и 0,1 % приходится на другие методы производства [1].

Малая доля электролитического водорода в общемировом производстве объясняется высокими капитальными затратами и удельными энергозатратами. Несмотря на это, электролиз воды находит применение в тех областях требования промышленности, где предъявляются высокие чистоте К генерируемого водорода. Так основными потребителями щелочных электролизеров воды (ЩЭВ) в реальном секторе экономики являются пищевой промышленности, предприятия где водород используется ДЛЯ гидрогенизации жиров, в металлургии – для получения металлов методом прямого восстановления руды, а также для получения твердых сплавов. Чистый водород используется В электронной промышленности для создания восстановительной атмосферы, в энергетике – для охлаждения мощных турбогенераторов, в стекольной и других отраслях промышленности.

В связи с развитием малой энергетики удаленных объектов на основе возобновляемых источников энергии (ВИЭ), наземного и воздушного транспорта, оборонной промышленности к водороду появился интерес как к энергоносителю. Особое место занимает электролиз воды для систем жизнеобеспечения замкнутых гермообъектов, включая пилотируемые космические аппараты и атомные подводные лодки.

Перспективны также водородно-кислородные регенеративные энергоустановки, представляющие собой комбинированные электрохимические системы электролизер – топливный элемент. Подобные установки могут

сглаживать график электрических нагрузок в энергосистемах, не требуя при этом больших количеств воды и площадей по сравнению с гидравлическими аккумуляторами энергии [2].

По типу электролита различают электролизеры со щелочным электролитом, с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) и с твердооксидным электролитом. Первые два типа относятся к низкотемпературным (рабочая температура до 120 °C), а третий тип – к высокотемпературным (рабочая температура порядка 900-1000 °C) электролизерам. Наиболее разработанными являются ЩЭВ и ТПЭ, в то время, как высокотемпературные электролизеры выходят из стадии лабораторных исследований.

К преимуществам ЩЭВ можно отнести относительно низкие капитальные затраты, связанные, в первую очередь, с отсутствием катализаторов на основе металлов платиновой группы, высокий ресурс работы, надежность. Большим достоинством ШЭВ по сравнению с ТПЭ является ИХ возможность функционирования в более широком диапазоне температур давлений И генерируемых водорода И кислорода за счет применения пористых газоразделительных диафрагм. В последние годы к ЩЭВ предъявляют особые требования, связанные с уменьшением энергопотребления, повышением срока службы и надежности, а также мероприятиями по сопряжению с другими системами.

В России единственным предприятием, серийно выпускающим ЩЭВ, является АО «Уралхиммаш». Основным недостатком отечественных электролизеров является их высокое энергопотребление (не менее 5,3 кВт·ч на 1 нм³ водорода), вызванное, в первую очередь, неэффективной конструкцией ячейки, отсутствием катализаторов, высоким электрическим сопротивлением газоразделительных диафрагм на основе асбестовых тканей. Также стоит отметить, что данные электролизеры, работающие по принципу «газлифта», требуют их размещения в многоэтажном здании.

В последние 10-15 лет ведущие западные фирмы, в первую очередь Hydrogenics (Бельгия), Teledyne Inc. (США) и др., производят мобильные

модульные ЩЭВ, построенные на новой элементной базе, обеспечивающей низкое энергопотребление (около 4,2-4,5 кВт·ч на 1 нм³ водорода), при этом асбестовые диафрагмы заменены на композитные полимерные. Таким образом, за последние десятилетия РФ превратилась из страны-экспортера в импортера ЩЭВ. В сложившихся условиях актуальным является создание электрохимических ячеек на основе новых электродов-катализаторов и диафрагм для ЩЭВ.

Целью настоящей работы является разработка научно-технических основ создания высокоэффективных электрохимических ячеек для щелочных электролизеров воды, работающих при повышенных плотностях тока, температурах и давлениях.

Для достижения поставленной цели в работе необходимо было решить ряд научно-технических задач:

 – создать метод синтеза полимерного диафрагменного материала и на его основе диафрагмы для ЩЭВ;

 – разработать методику синтеза высокоэффективных электродовкатализаторов на основе никеля;

 предложить конструкцию электролитической ячейки с «нулевым зазором», обеспечивающую высокую эффективность работы электролизной батареи;

 – разработать методику для исследования влияния плотности тока, давления и температуры на электрические характеристики элементов щелочной ячейки и батареи в целом.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Предложен метод синтеза пористой композитной диафрагмы на основе полисульфона (ПСФ) с импрегнированными частицами TiO₂.

2. Разработан оригинальный метод синтеза электродов с пористым никелевым покрытием (ПНП).

3. Предложен оригинальный электрохимический метод изготовления каталитического покрытия катода на основе сплава Ni-Mo.

4. Предложен метод изготовления каталитического покрытия анода термическим разложением органических комплексов Ni и Co.

5. Впервые разработана оригинальная конструкция ячейки на основе электродно-диафрагменного блока (ЭДБ).

6. Разработана батарея щелочного электролиза воды оригинальной конструкции, работающая в диапазоне температур до 120 °C, давлений до 25 бар и плотностей тока до 1000 мА/см².

Практическая ценность работы заключается в том, что:

– получены новые электродные материалы, позволяющие значительно снизить энергопотребление ЩЭВ;

 – разработана новая методика изготовления ЭДБ на основе электродов с каталитическими покрытиями и композитного полимерного диафрагменного материала, снижающая энергопотребление и упрощающая процедуру сборки ячейки ЩЭВ;

– на основании разработанной элементной базы создана электролизная батарея и впервые получены результаты ресурсных испытаний при рабочих температурах от 20 до 120 °C, плотностях тока от 50 до 1000 мА/см², давлениях от 1 до 25 бар;

– результаты диссертационной работы используются в учебном процессе в ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» при подготовке лекционных и практических занятий по курсам «Водородная и электрохимическая энергетика» для студентов бакалавриата и «Водородные накопители энергии» для студентов магистратуры.

Методология и методы исследования:

В диссертационной работе использованы общенаучные и специальные методы исследования. Применен электрохимический и химический метод изготовления электродов. Использован метод фазовой инверсии для изготовления композитных полимерных диафрагм. Для диагностики элементной базы ячейки щелочного электролиза применялись методы растровой электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, эталонно-контактной порометрии, гальваностатики и газовой хроматографии. Для исследования

элементной базы ячейки ЩЭВ при повышенных эксплуатационных нагрузках разработана экспериментальная ячейка с ртутно-оксидным электродом сравнения.

Положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментально обоснованная и оптимизированная по составу композиция, синтезированная методом фазовой инверсии, на основе ПСФ и TiO₂ для синтеза диафрагм и ЭДБ.

2. Результаты электрохимических исследований новых катализаторов процесса катодного выделения водорода, полученных в результате совместного электрохимического соосаждения Ni и Mo, а также рекомендации по выбору оптимальных условий синтеза для получения наиболее эффективной композиции Ni-Mo.

3. Поляризационные характеристики новых сетчатых анодов с пористым покрытием, полученных в результате совместного электрохимического и электрофоретического соосаждения никеля, с его дальнейшим модифицированием путем термического разложения органических комплексов Ni и Co, и результаты расчетов распределения поляризации и интенсивности процесса по толщине пористого покрытия.

4. Результаты ресурсных испытаний и исследований электролизных ячеек на основе элементов с «нулевым зазором» и ЭДБ с разработанными композитными полимерными диафрагмами и электродами.

5. Вольт-амперные характеристики батареи ЩЭВ на основе разработанных и испытанных электролизных ячеек при различных плотностях тока, температурах и давлениях.

Степень достоверности и апробация результатов:

Достоверность результатов проведенных исследований обеспечивается применением комплекса физико-химических методов анализа; точность проведенных измерений соответствовала паспортным данным сертифицированных приборов; приведены результаты В работе только воспроизводимых данных. Обоснованность полученных в работе научных положений выводов обеспечивается экспериментальными И данными,

апробированных полученными использованием методик, современного С оборудования И средств измерения Федерального центра коллективного пользования «Водородная энергетика И электрохимические технологии», созданного в 2004 г. на базе кафедры Химии и электрохимической энергетики ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ», а также результатами практической апробации предложенных методов и устройств.

Результаты работы докладывались на: 10-м Международном Фрумкинском симпозиуме по электрохимии (Москва, 2015); 13-м Международном совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2016); 22-й Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, энергетика» 2016); электротехника И (Москва, 6-й Международной молодых ученых школе-семинаре И специалистов «Энергосбережение – теория и практика» (Москва, 2012); 8-й Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» (Саратов, 2011); XIX Менделеевском съезде (Волгоград, 2011).

По материалам диссертации опубликованы 13 работ, в том числе, 6 статей в ведущих научных изданиях, включенных в перечень ВАК РФ, из которых 2 входят в систему цитирования Web of Science и Scopus, и 1 патент на изобретение РФ.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России № 13.2052.2017/ПЧ.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Щелочной электролиз воды

На сегодняшний день щелочной электролиз воды является основным методом получения чистого водорода (более 99,8 %) как в нашей стране, так и за рубежом [1]. Развитие таких отраслей промышленности как стекольная, металлургическая, пищевая, полупроводниковая, а также малой энергетики удаленных объектов, автотранспорта и ряда других отраслей приводит к ежегодному увеличению спроса на электролитический водород на 5 %. В данных условиях требуется не только увеличение общего количества электролизеров, но и постоянное совершенствование технологии производства водорода [2].

В России на предприятии АО «Уралхиммаш» серийно выпускаются щелочные электролизеры СЭУ-4, 10, 20, 40 с производительностью по водороду 4, 10, 20, 40 нм³ H₂/ч соответственно, работающие под избыточным давлением до 10 бар и ФВ-500 производительностью 500 нм³ H₂/ч – при атмосферном давлении [5]. В основу их создания заложены научные разработки 60-х годов прошлого столетия. В таблице 1.1 приведены основные технико-экономические характеристики электролизеров СЭУ.

Как следует из таблицы 1.1, основным недостатком данных электролизеров являются высокое удельное энергопотребление электролизной системы (не менее $5,3 \text{ kBt} \cdot \text{ч/hm}^3 \text{ H}_2$ при номинальной плотности тока $0,25 \text{ A/cm}^2$) и высокие удельные массогабаритные характеристики, что приводит к высокой стоимости установки в целом. Эти недостатки вызваны в первую очередь неэффективной конструкцией электролизной ячейки (так называемая ячейка с «зазором»), всей батареи и отсутствием катализаторов катодного выделения водорода и анодного выделения кислорода.

К существенным технологическим недостаткам, резко снижающим конкурентоспособность отечественных электролизеров, также можно отнести использование в качестве разделительных диафрагм асбестовых тканей типа

AT-16, ограничивающей эксплуатационную температуру до 80 °C, а также применение стальных рам с паронитовым уплотнением [4]. Кроме экологического аспекта, острота проблем, связанных с асбестовыми диафрагмами вызвана еще и тем, что в нашей стране исчерпаны запасы длинноволокнистого хризотил-асбеста, на основе которого формируется ткань AT-16, а мировые запасы сохранились в небольших количествах только в ЮАР.

Параметр, размеры	Типы электролизеров						
	СЭУ-4*	СЭУ-10*	СЭУ-20*	СЭУ-40*			
Давление рабочее, МПа (кгс/см ²)	1 (10)	1 (10)	1 (10)	1 (10)			
Температура рабочей среды, °С	80	85	85	90			
Напряжение, В	72	78	100	200			
Содержание чистого продукта, %:							
водорода	99,0	99,0	99,7	99,7			
кислорода	98,0	98,0	99,5	99,5			
Производительность объемная, м ³ /ч: по водороду	4	12	20,5	41			
по кислороду	2	6	10,25	20,5			
Габаритные размеры, мм: длина	1700 610	2050 915	2400	4100			
высота	830	30 1080	1780	1785			
Масса электролизера, кг	1290	3032	4720	7435			
Масса электролизера с комплектующими, кг	10578	19430	23390	27335			
Удельное энергопотребление, кВт·ч/нм ³ H ₂	5,3	5,3	5,3	5,3			
Потребляемая мощность, кВт	21,2	53	106	212			
* Обозначена производительность по водороду в нормальных м ³ /ч							

Таблица 1.1 – Технико-экономические характеристики электролизеров СЭУ [4].

Следующая проблема связана с тем, что указанные выше электролизеры, работающие по принципу «газлифта», требуют их размещения и установки в многоэтажном здании. В последние годы в России сделана попытка создания модульных электролизных систем. Так благодаря совместной работе компаний ООО «АСК Технологии» и АО «Уралхиммаш» при участии ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» создана первая отечественная модульная система щелочного электролиза «ЭСМ-10/1,0-М» производительностью 10 нм³ H₂/ч. К сожалению, в этой установке по-прежнему используются асбестовые диафрагмы И низкоэффективные электроды, ЧТО негативно сказывается на удельном энергопотреблении данной системы и на ее неконкурентоспособности с зарубежными аналогами.

В последние 10-15 лет ведущие западные фирмы, в первую очередь Hydrogenics (Бельгия), Teledyne Inc. (США) и др., производят мобильные модульные щелочные электролизные системы, основанные на новой элементной базе, обеспечивающей низкое энергопотребление. Во всех ЩЭВ ведущих зарубежных фирм вместо асбестовых диафрагм используются композитные полимерные. Фирма Hydrogenics (Бельгия) декларирует энергопотребление выпускаемых ЩЭВ HySTATTM (которые уже поставляются в РФ, в том числе в стратегические отрасли промышленности) не выше 4,3 кВт·ч/ нм³ H₂, правда, при этом не указывается, относится ли это энергопотребление только к батареи или ко всей системе, а также не указывается реальная рабочая плотность тока процесса электролиза. В сложившихся условиях наша страна за последние десятилетия постепенно превратилась из страны-экспортера в импортера ЩЭВ.

Исходя из требований, предъявляемых к данным системам, можно сформулировать следующие требования к ячейке ЩЭВ:

Затраты электроэнергии на производство водорода
 4,2-4,5 кВт·ч/ нм³ Н_{2.}

2. Способность работать в режимах с переменной нагрузкой при плотностях тока от 400 до 1000 мА/см².

3. Напряжение на электролизной ячейке 1,6-1,9 В.

4. Рабочая температура от 100 до 120 °С.

5. Рабочее давление до 1,0 до 20 МПа.

6. Высокая чистота генерируемого водорода без вспомогательных систем очистки газа (не менее 99,9 %).

1.2 Термодинамика процесса щелочного электролиза воды

В общем виде разложение воды при щелочном электролизе можно представить уравнениями:

Катод:
$$2H_2O + 2e \to H_2 + 2OH^-$$
; (1.1)

Анод:
$$20H^- \to \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e;$$
 (1.2)

Суммарно:
$$H_2 0 \to H_2 + \frac{1}{2}O_2.$$
 (1.3)

Теоретическое напряжение разложения воды $E_{(T,P)}$ может быть рассчитано из энергии Гиббса реакции $\Delta_r G_{(T,P)}$:

$$E_{(T,P)} = \frac{-\Delta_r G_{(T,P)}}{nF},$$
 (1.4)

где *F* – постоянная Фарадея, равная 96485, Кл/моль; *n* – число молей эквивалентов в одном моле вещества, *T* – температура, К; *P* – давление, бар.

При стандартных условиях

$$E^{0} = \frac{-\Delta_{r}G^{0}}{2F} = 1,229 \text{ B}.$$
 (1.5)

Для характеристики процесса электролиза воды также используют термин термонейтральное напряжение $E_{TH(T,P)}$:

$$E_{TH(T,P)} = \frac{-\Delta_r H_{(T,P)}}{nF},\tag{1.6}$$

где $\Delta_r H_{(T,P)}$ – изменение энтальпии реакции (1.3), Дж/моль.

Термонейтральное напряжение равно напряжению ячейки в гипотетическом изобарно-изотермическом обратимом процессе, при котором отсутствует теплообмен с внешней средой и вся необходимая для реакции энергия подводится в виде электроэнергии.

При стандартных условиях:

$$E_{TH}^{0} = \frac{-\Delta_r H^0}{2F} = 1,48 \text{ B}.$$
 (1.7)

Изменение энтальпии реакции электролиза воды при заданных температуре *T* и давлении *P* можно представить, как сумму затрат электрической работы и теплоты:

$$\Delta_r H_{(T,P)} = \Delta_r G_{(T,P)} + T \Delta_r S_{(T,P)}, \qquad (1.8)$$

где $\Delta_r S_{(T,P)}$ - изменение энтропии реакции, Дж/моль·К.

При подстановке уравнения (1,8) в (1,4) можно получить соотношение:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P} = \frac{1}{nF} \left(\frac{\partial \Delta_{r}G}{\partial T}\right)_{P} = -\frac{\Delta_{r}S}{nF},$$
(1.9)

из которого следует, что для обратимого процесса электролиза температурный коэффициент $\frac{\partial E}{\partial T}$ при атмосферном давлении составляет -0,25 мВ/град.

В свою очередь, энтальпию и энергию Гиббса реакции разложения воды по реакции (1.3) можно рассчитать как разность энтальпии и энергии Гиббса продуктов и исходных веществ [10]:

$$\Delta_r H_{(T,P)} = \Delta_f H_{H_2 O_{\mathcal{K}}(T,P)} - \Delta_f H_{H_2(T,P)} - 1/2\Delta_f H_{O_2(T,P)}; \qquad (1.10)$$

$$\Delta_r G_{(T,P)} = \Delta_f G_{H_2O_{\mathcal{K}}(T,P)} - \Delta_f G_{H_2(T,P)} - 1/2\Delta_f G_{O_2(T,P)}.$$
(1.11)

Зависимость стандартных энтальпии, энтропии и энергии Гиббса реакции от температуры можно рассчитать по следствию из закона Кирхгоффа.

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_0^0 + \int_0^T \Delta c_p^0 \, dT;$$
(1.12)

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_0^0 + \int_0^T \frac{\Delta c_p^0}{T} dT,$$
(1.13)

где Δc_p^0 – изменение теплоемкости в ходе реакции, Дж/моль·К.

Согласно [11] зависимость удельной теплоемкости от температуры имеет вид:

$$c_p^0 = A + B \cdot T + C \cdot T^2;$$
 (1.14)

где А, В, С – эмпирические коэффициенты.

$$c_{p,H_2}^0 = 31,4592 - 5,7927 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,6712 \cdot 10^{-6} \cdot T^2;$$
(1.15)

$$c_{p,O_2}^0 = 23,14359 + 18,2628 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6,6050 \cdot 10^{-6} \cdot T^2;$$
 (1.16)

$$c_{p,H_2O(\mathbf{x})}^0 = 179,014 - 0,448209 \cdot T + 5,4266 \cdot 10^{-4} \cdot T^2;$$
(1.17)

$$\Delta c_p^0 = 135,983 - 0,451548 \cdot T + 5,4129 \cdot 10^{-4} \cdot T^2.$$
(1.18)

При подстановке уравнения (1.18) в (1.12) и (1.13) можно получить уравнения зависимостей равновесного и термонейтрального напряжения разложения воды от температуры:

$$E_{O_2/H_2,\text{тнейтр}}^0 = 1,639 - 7,0467 \cdot 10^{-4}T + 1,17 \cdot 10^{-6}T^2 - 9,35 \cdot 10^{-10} \cdot T^3 - -8,032/T;$$

$$E_{O_2/H_2,\text{равн}}^0 = 1,639 - (5,03824 \cdot 10^{-3} - 7,0467 \cdot 10^{-4} \ln T) \cdot T - 10^{-4} \ln T \cdot T$$

$$-1,17 \cdot 10^{-6}T^{2} + 4,675 \cdot 10^{-10}T^{3} - 4,016/T.$$
(1.20)

В реальных условиях необходимо учитывать давление паров над раствором гидроксида калия при данной температуре и концентрации раствора, коэффициенты летучести водорода и кислорода, а также активность воды в используемом растворе. По данным работы [11] равновесное и термонейтральное напряжение разложения воды с учетом данных поправок может быть найдено из следующего уравнения:

 $E_{(T,P,m)} = E_{O_2/H_2}^0 + 4,30851 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot (\ln(P - p_w)^{1,5} + 0,5 \cdot \ln\gamma_{O_2} + \ln\gamma_{H_2} - 2,30259 \log a_w),$ (1.21)

где E_{O_2/H_2}^0 – равновесное либо термонейтральное напряжение разложения воды при стандартных условиях, В; p_w – парциальное давление воды над раствором КОН, бар; γ_{O_2} , γ_{H_2} – коэффициенты летучести кислорода и водорода соответственно; a_w – активность воды.

Коэффициенты летучести кислорода и водорода рассчитываются по уравнениям [11]:

$$\ln \gamma_{O_2} = \frac{(42,6\cdot T - 17400)\cdot P}{83,1447\cdot T^2} + \frac{(-2604\cdot T^2 + 61457\cdot T^{1,5} - (42,6\cdot T - 17400)^2)\cdot P^2}{1,4009\cdot 10^4\cdot T^4}; \quad (1.22)$$

$$\ln \gamma_{H_2} = \frac{(20,5\cdot T - 1857)\cdot P}{83,1447\cdot T^2} + \frac{(-351\cdot T^2 + 12760\cdot T^{1,5} - (20,5\cdot T - 1857)^2)\cdot P^2}{1,4009\cdot 10^4\cdot T^4}.$$
 (1.23)

Активность воды зависит от концентрации электролита, выраженной в моляльности, так как эта величина, в отличие от молярности, не зависит от температуры, и определяется уравнением [12]:

 $\log a_w = -0.0225 \cdot m + 0.001434 \cdot m^2 + (1.38 \cdot m - 0.9254 \cdot m^2)/T$, (1.24) где *m* - моляльность раствора КОН, моль/кг.

Парциальное давление воды над раствором КОН рассчитывается по уравнению [12]:

 $\log p_{w} = -0,01508 \cdot m - 0,0016788 \cdot m^{2} + 2,25887 \cdot 10^{-5} \cdot m^{3} + (1 - 0,0012062 \cdot m + 5,6024 \cdot 10^{-4} \cdot m^{2} - 7,8228 \cdot 10^{-6} \cdot m^{3}) \cdot (35,4462 - \frac{3343,93}{T} - 10,9 \log T + 0,004165 \cdot T).$ (1.25)

Учитывая, что в ЩЭВ наибольшее распространение получили пористые диафрагмы, поры которых заполнены электролитом, важной задачей является определение оптимальной концентрации электролита. Анализ данных [13] показывает, что с увеличением температуры значение максимальной удельной электропроводности смещается в область более высоких концентраций, в частности при 80 °C максимальной электропроводностью обладает 6,5-7 М раствор КОН, а при 100 °C – 7,5-8 М КОН, рисунок 1.1.

В работе [14] рассмотрено влияние давления на удельную электропроводность растворов КОН в интервале температур от 0 до 200 °С и давлений до 3000 Бар, диапазон моляльностей от 0 до 6,8 моль/кг. Соотношение удельной электропроводности при 1 Бар и при 500 бар близко к 1 во всем интервале концентраций электролита, таким образом можно пренебречь влиянием давления на электропроводность чистого электролита.



Рисунок 1.1 – Зависимость удельной электропроводности раствора КОН от концентрации и температуры [13].

В реальных условиях напряжение на ячейке электролизера выше теоретического и зависит от температуры, давления, удельной электропроводности свободного электролита, удельной электропроводности диафрагменного материала, каталитической активности и микроструктуры электрода, сопротивления проводников, процессов массопереноса [3].

Напряжение на ячейке при электролизе воды можно представить как сумму различных составляющих [15]:

$$U_{\mathfrak{H}} = E_{(T,P)} + \eta_{\kappa} + \eta_{a} + E_{\kappa \mathfrak{n}} + E_{\mathfrak{A}\mathfrak{n}} + \mathcal{I}R_{\mathfrak{H}} + \mathcal{I}R_{\mathfrak{A}} + \mathcal{I}R_{\mathfrak{M}}, \qquad (1.26)$$

где $\eta_{\rm K}$ и η_a – перенапряжение выделения водорода на катоде и кислорода на аноде, В; Е_{кп} – концентрационная поляризация, В; Е_{дп} – диффузионная поляризация, В; \mathcal{I} – сила тока, А; $R_{\rm 3}$ – сопротивление электролита, Ом; $R_{\rm d}$ – сопротивление диафрагмы, Ом; $R_{\rm M}$ – сопротивление металлических проводников и контактов в ячейке, Ом.

Основной характеристикой, определяющей работу электродов, является перенапряжение выделения водорода и кислорода, которое выражается уравнением Тафеля [16]:

$$\eta = b \cdot (\lg i - \lg i_0), \tag{1.27}$$

где i – плотность тока, A/cm^2 ; i_0 – плотность тока обмена, A/cm^2 ; b – константа, зависящая от температуры, В.

Как видно из этого уравнения, поляризация электродов может быть снижена за счет увеличения плотности тока обмена, а также за счет развития поверхности электрода и повышения эффективности использования этой поверхности. Плотность тока обмена i_0 реакции зависит от материала электрода и увеличивается при возрастании температуры.

1.3 Конструкции электролизных ячеек

Конструкция электролизной ячейки должна обеспечивать эффективный подвод электролита в анодную и катодную камеры, а также эффективно отводить

получаемые парожидкостные смеси. Конструкционные материалы должны быть доступными, относительно недорогими и легкими в обработке для придания им конечной формы, химически инертными и стойкими в концентрированных растворах КОН, в потоках H₂ и O₂ при температурах 100-120 °C.

Технологические и конструктивные решения достаточно полно изложены в работе [15]. По способу включения электродов электролизеры разделяются на монополярные и биполярные. По устройству корпуса различают ящичные, с размещением электродов в герметичных или открытых емкостях и фильтрпрессные, которые собираются по типу фильтр-пресса.

Наиболее распространенными на сегодняшний день являются биполярные электролизеры фильтр-прессного типа. Это обусловлено меньшими габаритами систем и отсутствием многочисленных токоподводящих шин. Кроме того батарея с биполярными ячейками проектируется на высокое общее напряжение, в то время как батарея с монополярными ячейками требует очень больших токов при низком напряжении. К недостаткам фильтр-прессных электролизеров относится большой расход уплотняющих материалов, технологические трудности с утяжкой многоячеистых батарей.

В промышленные настоящее время биполярные фильтр-прессные электролизеры выпускаются в России АО «Уралхиммаш» [5], за рубежом Norsk Hydro Elecrolyzers (Норвегия), Hydrogenics (Бельгия), Teledyne Inc. (США), PIEL (Италия) [6] и в других странах. Электролизеры указанных производителей рабочих работают преимущественно при давлениях до 10 бар И С производительностью до 500 нм³ H₂/ч. При этом газы из газгольдеров отбираются на компримирование в компрессорные установки и после сжатия подаются потребителю.

Электролиз воды под давлением позволяет повышать температуру процесса, а также имеет преимущества, связанные со снижение объемных и массовых характеристик установок, упрощением технологической схемы и экономией электрической энергии. При работе электролизеров под давлением отпадает необходимость в компрессионных установках, что позволяет уменьшить

затраты на оборудование, помещение, рабочую силу и электрическую энергию, т.е. повысить экономическую эффективность процесса [17]. Давление 30 бар без дальнейшего сжатия отвечает требованиям многих потребителей, таких как заполнение резервуаров для хранения водорода, трубопроводной транспортировки водорода, для гидрогенизации жиров и многих других задач. При более высокой степени сжатия (от 200 до 400 бар) экономия заключается в отсутствии первой ступени сжатия [18].

Повышенное рабочее давление увеличивает системы стоимость электролизера из-за дополнительных вспомогательных систем, а также увеличения материалоемкости, связанного с более высокими требованиями к безопасности. С другой стороны, увеличение рабочего давления позволяет использовать трубопроводы меньшего диаметра, также снижаются размеры некоторых вспомогательных систем, что приводит к уменьшению объема системы и делает ее более компактной. Одним из путей решения данной проблемы является помещение батареи в разгрузочный корпус (РК), заполненный инертными газами или водой при рабочем давлении электролиза. Это устраняет разность давлений между корпусом и батареей и упрощает герметизацию. Данный подход технически сложно реализуем для промышленных электролизеров воды с производительностью свыше 10 нм³ Н₂/ч, но остается самым распространенным для систем малой производительности [19-21].

Компанией Avalence LLC (США) были созданы первые компактные щелочные электролизеры Hydrofiller, работающие при давлениях до 448 бар [22-23]. Системы данной компании выполнены в монополярном исполнении, при ЭТОМ электроды имеют цилиндрическую форму, необходимая а производительность достигается путем набора соответствующего количества элементов. Данная система была протестирована в г. Милфорд (США), где на базе электролизеров Avalence Hydrofiller и солнечных батарей была создана заправочная станция для автомобилей [24-25]. Авторами замечено, что для сжатия водорода от атмосферного давления до 70 МПа, требуемого для заправки автомобиля Chevrolet Project Driveway [26], на компримирование необходимо

затратить порядка 7-19 % энергии запасенного водорода, в эквиваленте по низшей теплоте сгорания водорода.

На рисунке 1.2 представлены типичные схемы конструкций электролизных ячеек. Схема с «зазором» (рисунок 1.2*a*) отличается простотой и обеспечивает эффективный отвод продуктов реакции, при этом зазор между электродом и газоразделительной диафрагмой увеличивает омические потери на ячейке [2, 4, 27]. На рисунке 1.2*6* изображена схема с «нулевым зазором», в которой электроды плотно прижаты к диафрагме. К недостаткам данной конструкции можно отнести то, что необходимо обеспечить эффективный газоотвод с тыльной стороны электрода, требующий использования дополнительных газоотводящих слоев, выполненных из сеток, пеноматериалов (пеноникель), пористых металлических пластин, а также перфорированных металлических листов [3, 4].

Цилиндрические системы стали применяться сравнительно недавно и используются в основном в монополярных электролизерах. Условно их можно отнести к схемам с «зазором». Использование данной конструкции целесообразно при проектировании систем малой производительности, работающих при повышенных давлениях [21-24].

Авторами [28] предлагалось создание газодиффузионного слоя с пористым электродом. Полученные образцы показали высокую стабильность, но высокое электрическое сопротивление и сложная технология изготовления делает малопривлекательной данную компоновку ячейки.

По аналогии с ТПЭ, ведутся работы по созданию электродно-диафрагменных блоков [29-31], использование которых значительно упростило бы процесс сборки электролизера.

Различие конструкций электролизеров обуславливается также способом подвода воды в электролизную ячейку. В электролизерах типа ФВ и СЭУ предусмотрена естественная циркуляция электролита. Принудительная циркуляция электролита позволяет значительно улучшить газоотведение с электродов, но при этом увеличивает затраты энергии и усложняет схему установки [15].



Рисунок 1.2 – Схемы конструкций электролизных ячеек *а*) с «зазором», *б*) с «нулевым зазором».

При использовании электролизеров в условиях космоса встает вопрос о смачиваемости пористых сепараторов. Предлагается использование капиллярных фитилей для подпитки электролизной ячейки [32]. Автором отмечено, что это решение ограничивает диаметр применяемых электродов, усложняет конструкцию. Тем не менее данная конструкция, по-видимому, найдет применение в условиях нулевой гравитации.

Автором [33] предлагается схема с сепарацией газов внутри электродных камер. Это упрощает систему электролиза и позволяет достигать более высоких удельных характеристик на единицу массы. При этом имеются конструкторские сложности, связанные, в основном, с герметизацией сепаратора внутри батареи.

1.4 Диафрагмы для щелочного электролизера воды

Наиболее широкое применение для ЩЭВ нашли диафрагмы из асбеста. Асбест является природным волокнистым ископаемым минералом из класса силикатов. Существуют два вида асбеста: хризотил-асбест и амфиболовый. Для щелочного электролиза применяется длинноволокнистый хризотил-асбест, который представляет собой гидросиликат магния с химической формулой Mg₆[Si₄O₁₀](OH)₈ с природными примесями до 3-5 %, обусловленных изоморфным замещением Mg²⁺ на Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Al³⁺; Si⁴⁺ [34]. Недостатками данного диафрагменного материала являются низкая эксплуатационная температура (до 80 °C), связанная с его коррозией, сложная технология изготовления, требующая многостадийной очистки асбеста, а также относительно низкая удельная электропроводность получаемых диафрагм. Стоит также отметить, что запасы хризотил-асбеста в нашей стране исчерпаны. В отечественных электролизерах, производимых компанией АО «Уралхиммаш», в последние годы вместо асботкани АТ-16 используется низкосортная АТ-6, что обуславливает высокие энергозатраты в процессе электролиза и низкий срок службы диафрагмы [2].

В 80-х годах прошлого столетия за рубежом велась активная разработка новых диафрагменных материалов. Исследования велись по следующим направлениям: модификация диафрагм на основе асбеста, создание керамических диафрагм, создание полимерных и композитных мембран [35].

Авторы [36] выдвинули гипотезу, что асбест стабилизируется путем добавления растворимого силиката калия в раствор электролита. Отмечается, что добавка силиката калия в весовом соотношении 1:10 в 40 % растворе КОН, устраняет коррозию асбеста. Эти данные также подтверждены анализами, которые показали, что воздействие 40 % раствора КОН в течение 20 ч при температуре 200 °C не привело к изменениям в химической и физической структуре асбеста.

Модифицирование асбеста велось также путем пропитки диафрагм полимерами [37-38], а также импрегнированием асбестовой матрицы различными соединениями [39-43]. Стоит отметить, что данные способы усложняют процесс изготовления диафрагм, увеличивают ее стоимость, а также в большинстве случаев приводят к уменьшению удельной электропроводности диафрагм в растворах щелочей.

Наиболее перспективными ШЭВ. особенно ДЛЯ использования В работающих при повышенных давлениях, являются пористые диафрагмы, изготовленные из щелочестойких полимеров [2, 35]. Такие полимеры как полисульфоны, полифениленсульфид (ПФС), политетрафторэтилен (ПТЭФ), поливинилденфторид (ПВДФ) обладают высокой химической стойкостью в концентрированных растворах щелочей и могут быть использованы для изготовления пористых полимерных диафрагм. Однако, высокая гидрофобность данных полимеров требует модификации их структуры либо введения гидрофильных наполнителей процессе В синтеза газоразделительных перегородок.

Авторами [35, 44-49] была создана диафрагма на основе полисурьмяной кислоты. В работе [44, 45] диафрагму изготавливали путем смешения суспензий подогретой до 90 °C полисурьмяной кислоты в N,N-диметилацетамиде (ДМАА) и

ПВДФ в ДМАА. Полученную суспензию выдерживали при температуре 90 °С, постоянно перемешивая. Затем смесь выливали на стеклянную подложку и помещали в сушильный шкаф при температуре 90 °C. Отделение диафрагмы от подложки производили под водой. Аналогичным способом были получены диафрагмы с полисульфоном в качестве связующего. Авторами отмечается высокая химическая стабильность полученных диафрагм в концентрированных растворах щелочей при температурах до 150 °C. Омические потери составляли порядка 0,2 В на диафрагме толщиной 0,25 мм при плотности тока 1000 мА/см². диафрагмы были Данные испытаны на экспериментальном модуле производительностью 25 нм³ H₂/ч при рабочем давлении 5 бар [46].

[47-49] Авторами полисурьмяная кислота импрегнировалась В полисульфоновую матрицу. Диафрагмы изготавливались методом фазовой Раствор ПСФ в ДМАА с гидрофильным инверсии. наполнителем полисурьмяной кислотой – наносился на армирующую сетку, после чего диафрагму помещали в коагуляционную ванну, заполненную деионизированной водой. Для увеличения пористости диафрагмы В раствор вводился порообразователь, в качестве которого использовался поливинилпироллидон (ПВП). Полученные таким образом диафрагмы имеют высокую механическую прочность, высокую электропроводность 2,92·10⁻¹ Ом⁻¹·см⁻¹ в 6М КОН при температуре 80 °C. К недостаткам применения полисурьмяной кислоты в качестве гидрофильного наполнителя является зависимость ее свойств от способа синтеза и условий старения осадка, что значительно усложняет производство данных диафрагм [51]. Также стоит отметить высокую стоимость прекурсора, в качестве которого в основном используется пентахлорид сурьмы, и отсутствие данных по химической стабильности данного наполнителя при длительной эксплуатации в ячейке щелочного электролиза.

Авторами [2, 54] в качестве полимерной основы использовались фторсульфополимеры. Изготовленные из них мембраны («Nafion», «МФ-4СК») хорошо зарекомендовали себя в процессах твердополимерного электролиза и топливных элементах. Привлекательность данного типа полимеров обусловлена

гидрофильностью. Однако ИХ высокой следует отметить низкую ИХ электропроводность В растворах щелочей, которая вероятно вызвана затруднениями переноса иона щелочного металла. С целью повышения электропроводности мембраны, полимеры данного типа требуют введения порообразователя, что негативно сказывается на их прочности. Недостатками данных мембран является также невысокая рабочая температура и их высокая стоимость [2].

Используемая в последние годы в электролизерах воды и топливных элементах с твердым полимерным электролитом мембрана на основе полибензимидозола (ПБИ) также прошла тесты в процессах щелочного электролиза воды. Авторами [52] установлено, что эксплуатация данных мембран ограничивается температурой 70 °C и концентрацией КОН до 4 моль/л, что подтверждается данными работы [53], а высокая стоимость и труднодоступность еще более затрудняет использование ПБИ в качестве основы диафрагм.

Наибольшее практическое применение нашли диафрагмы на основе ПСФ. ПСФ представляет собой неусиленный аморфный полимер, отличающийся высокой химо- и термостойкостью, свойственной кристаллическим веществам. Наибольший интерес из типов полисульфонов представляет полимер получающийся поликонденсацией щелочных солей бисфенола A с 4,4' дигалогендифенилсульфоном [55]. Данный тип полисульфона выпускается под торговыми марками Udel (Solvay Advanced Polymers), Ultrason S (BASF), ПСФ-150, ПС-Н (Институт пластмасс имени Г.С. Петрова).

Сульфатирование, фосфатирование, карбоксилирование увеличивает смачиваемость ПСФ, но данные модифицированные диафрагмы имеют низкую стабильность в жестких условиях щелочного электролиза воды [56]. Другим более простым и дешевым способом повышения гидрофильности диафрагм является введение в полимерную матрицу минеральных наполнителей.

Наиболее распространенным минеральным наполнителем для ПСФ является ZrO₂. Данный тип диафрагм выпускается компанией Agfa под торговой маркой Zirfon®Pearl. Методика изготовления подробно описана в работах [57-61].

Диафрагмы фазовой инверсии, путем производятся методом нанесения формирующего раствора $\Pi C\Phi + ZrO_2$ в N-метилпирролидоне на армирующую растворителя сетку С последующим удалением при погружении В коагуляционную ванну, заполненную водой. За счет варьирования таких параметров как количество гидрофильного наполнителя и его предварительная подготовка, состав коагуляционной ванны, количество растворителя возможно изготовление диафрагм с контролируемой пористостью. Так установлено, что основным фактором, влияющим на характеристики получаемых диафрагм, является количество и свойства гидрофильного наполнителя, а оптимальные пропорции лежат в достаточно узких диапазонах массовых концентраций компонентов: ZrO₂ 70-80 мас%, ПСФ 30-20 мас%. Также показано, что увеличение количества гидрофильного наполнителя более 80 мас% снижает механическую прочность получаемых диафрагм, а при уменьшении – снижается смачиваемость, что сказывается на итоговой электропроводности диафрагм в растворах щелочей. В работе [60] исследовано влияние термообработки диоксида циркония на характеристики получаемых диафрагм. Предварительное нагревание частиц ZrO₂ при температурах 700-1100 °C приводит к уменьшению объема пор, площади поверхности и количества частиц наполнителя. Изменение поверхности частиц уменьшает количество адсорбированного полимера, что приводит к снижению раствора. Уменьшение вязкости вязкости формирующего формирующего раствора, в свою очередь, увеличивает скорость диффузии нерастворителя в полимерную пленку, снижая таким образом пористость нижних слоев. Также установлено, что частицы наполнителя не проникают вглубь диафрагмы, а расположены в поверхностных слоях диафрагмы, если большая часть полимера адсорбируется на поверхности ZrO₂. Структура верхнего и нижнего слоя диафрагмы оказывает большое влияние на характеристики диафрагм. Показано, что концентрирование частиц наполнителя в верхних слоях диафрагмы увеличивает поверхностную пористость, что, в свою очередь, значительно увеличивает проницаемость.

К недостаткам получаемых диафрагм следует отнести высокую стоимость ZrO₂. В работе [62] исследована стабильность таких природных минеральных наполнителей, как форстерит Mg₂SiO₄, волластонит CaSiO₃ и барит BaSO₄. Наилучшую стабильность при 160 °C в 5,5 М растворе КОН показал барит. При этом обнаружено, что коррозия барита значительно ниже хризолит-асбеста в тех же условиях. Предельная растворимость ионов Ba²⁺ при температуре 85 °C в 5,5 М растворе КОН составляет 6,22 10⁻⁴ М. Для защиты от коррозии наполнителя, авторами предлагается внесение соответствующего количества Ba(NO₃)₂ в электролит.

В работах [47-49, 63-64] в качестве наполнителя предлагается использовать TiO₂. Помимо гидрофильного диоксид титана наполнителя, авторами предлагается введение порообразующего агента ПВП (М.М. 35000±5000) (в количестве 5-15 мас%), при этом происходит развитие суммарной пористости за счет мезо-И макропор, что способствует увеличению удельной электропроводности диафрагмы.

В последние годы достигнуты значительные результаты в разработке анионообменных мембран (AOM) для щелочных топливных элементов. Однако, в то же время практически отсутствуют сведения об использовании AOM в ЩЭВ. Также не существует фундаментального понимания механизма переноса гидроксид-иона. На основании литературных данных [65-70] обобщенная физическая модель электропроводности анионообменных мембран опирается на описание мембран и условия их работы, а именно, влагопоглощение.

На основании аналогии переноса иона H⁺ в твердом полимерном электролите были выдвинуты следующие возможные механизмы переноса гидроксид-иона в AOM: механизм Гротгуса («эстафетный» механизм), миграция, диффузия, конвекция, «хопинг». Согласно «эстафетному» механизму гидроксид-ион диффундирует через сеть водородных связей молекул воды путем образования/расщепления ковалентных связей (рисунок 1.3) [65].



Рисунок 1.3 – Механизм переноса гидроксид-иона в водных растворах [71].

Было высказано предположение, что движение гидратированного гидроксид-иона сопровождается образованием гипер-координирующей молекулы воды [71]. Появление другой электроно-донорной молекулы воды приводит к перестройкам водородных связей, ре-ориентации и переносу иона водорода с последующим формированием тетракоординируемой молекулы воды.

Возникновение диффузионного потока сквозь мембрану обусловлено наличием градиента концентраций. Конвективный поток является следствием переноса воды гидроксид-ионом. Механизм «хопинга» характерен для модифицированных мембран с положительными группами на их поверхности. Считается, что вклад «хопинга» в ионопроводимость мембран незначителен, ввиду того, что молекулы воды, присутствующие в системе в качестве постоянного диполя, взаимодействуют с положительными фиксированными зарядами мембраны.

Механическая характеристика ионообменных мембран включает в себя определение содержания воды, стабильность размеров и прочность на разрыв. Способность к набуханию определяет не только стабильность ее размеров, но и влияет на селективность и электропроводность мембран [72]. Одной из основных проблем при разработке АОМ является стабильность полимерного основания и привитых ионообменных групп при высоких значения pH. Деградация вызвана взаимодействием гидроксид-иона с материалом мембраны [73], а также окислительными процессами на аноде [74].

В работах [75-83] пиридиевые, аммониевые, фосфониевые, сульфониевые, имидазольные и гуанидиновые группы рассматривались в качестве привитых ионообменных групп (рисунок 1.4). Четвертичные аммониевые группы более химически и термически устойчивы, чем четвертичные группы фосфония и третичные группы сульфония [75]. Тем не менее, было доказано, что фосфониевые группы более устойчивы В растворах щелочей по сравнению с четвертичными аммониевыми группами [76]. В работе [77] полиариленэфирсульфону. гуанидиновые группы были привиты К



Рисунок 1.4 – Химическая структура ионообменных групп: *a*) пиридиевая; *б*) аммониевая; *в*) фосфониевая; *г*) сульфониевая; *д*) гуанидиновая; *е*) имидазольная.

Благодаря более высокой основности данных частиц наблюдалось увеличение гидрофильности и, как следствие, увеличение ионной проводимости получаемых мембран. Кроме ЭТОГО замечено улучшение термостабильности данных функциональных групп по сравнению с их аммониевыми аналогами [77, 78]. Так 5 % потеря массы композиции наблюдалась при температуре 185 °C для °C 165 гидроксида четвертичного гуанидина И В случае аммониевых функциональных групп.

Также не замечено снижения ионной проводимости при выдержке образцов в течение 48 ч в 1 М растворе NaOH при температуре 80 °C, 24 ч в растворе 10 М NaOH при температуре 25 °C и 2 М NaOH при температуре 80 °C [80]. Имидазолиевые соли и их производные [79, 80] также были использованы для получения AOM и показали более высокую термическую и химическую стабильность по сравнению с тетраалкиламмониевыми мембранами [82].

В работах [81-83] пиридиевые функциональные группы прививались к поливиниловому спирту. Данные мембраны обладают отличными электрохимическими свойствами для применения их в электродиализе. Тем не менее, использование их в качестве сепараторов для щелочного электролиза воды невозможно, ввиду деструкции ионной группы в растворах щелочей с образованием пиридона [73].

Наиболее предпочтительными полимерами для использования в качестве основы АОМ является полисульфон или фторсодержащие полимеры за исключением поливинилденфторида и его производных. Механизм разрушения ПВДФ под воздействием сильных оснований описан в работе [84]. При этом дальнейшая химическая обработка данных полимеров значительно усложняет технологию изготовления и увеличивает стоимость конечных изделий. Поэтому большой интерес представляет модификация более дешевых и доступных полимеров путем сшивания поперечными связями. Такие свойства как нерастворимость в воде, механическая прочность могут быть значительно улучшены путем поперечного сшивания полимеров [72].

В работе [85] получены неплохие результаты при использовании сшитого поливинилового спирта. Сшивающими агентами служили глутаровый диальдегид и N,N,N',N'-тетраметилгексан-1,6 диамин. В формирующий раствор также вводился TiO₂ 10 мас%. Было установлено, что добавка керамического наполнителя снижает температуру стеклования ПВС, за счет образования полимером связей Эти водородных между И наполнителем. ланные коррелируются с результатами полученными в работах [86-88]. Этими авторами также отмечается увеличение ионной проводимости композитных мембран, которая связана с увеличением аморфной фазы полимера.

1.5 Электроды для щелочного электролизера воды

Наиболее оптимальными материалами для электродов при щелочном электролизе воды являются углеродистые, нержавеющие стали, а также никель. Данные электроды доступны по цене, технологичны в обработке, обладают коррозионной стойкостью и достаточно низким перенапряжением выделения водорода и кислорода. Они могут быть в виде перфорированных листов, сеток, пенометаллов [15].

Стремление максимально развить рабочую поверхность электродов часто приводит к значительному усложнению технологии их изготовления и увеличению конечной стоимости. Поэтому поиск наиболее оптимальных решений по соотношению цены и активности электродов является приоритетной задачей.

Развитие реальной поверхности электрода возможно следующими методами: механический [15], химический [89-93], электрохимический [51, 94-96]. Пескоструйная обработка [15] позволяет незначительно увеличить шероховатость электродов. Данный метод не может рассматриваться ввиду его низкой эффективности.

Сплавы на основе никеля Ренея (скелетные катализаторы), нашли широкое применение в электрохимических устройствах [91-93]. Их отличает высокая каталитическая активность в реакции катодного выделения водорода. Никель

Ренея изготавливается сплавлением активного металла (никеля) с неактивным металлом (в большинстве случаев используется алюминий). Затем полученный сплав подвергается обработке щелочью. При выщелачивании происходит полное удаление неактивного металла, при этом создается дефектная структура никеля с высокоразвитой поверхностью. Подложкой для сплава служит никелевая сетка. Скелетные катализаторы имеют развитую поверхность, которая зависит во многом от состава промежуточного интерметаллида, при этом экспериментально установлено, что площадь поверхности тем больше, чем больше в составе интерметаллида неактивного компонента И чем больше степень его выщелачивания [93]. Основными недостатками никеля Ренея и сплавов на его основе, являются сложность изготовления, а также деградация аморфной структуры в процессе эксплуатации и его пирофорность на воздухе.

Методика получения электродов с поверхностным скелетным катализатором (ПСК) изложена в работах [89-90]. Основным их отличием от сплавов никеля Ренея, является то, что высокоактивная поверхность получается либо реакцией замещения на поверхности электрода, либо нанесением на поверхность никеля неактивного металла электрохимическим способом, С термообработкой (образование последующей поверхностного сплава) И выщелачиванием неактивного металла. Несмотря на достаточно высокую каталитическую активность, никелю-ПСК присущи все недостатки характерные для никеля Ренея.

В отличие от химических способов, электрохимические позволяют получать прочные, стойкие аморфные структуры на поверхности электродов. В работах [49, 94-96] отмечается, что покрытия, полученные при добавлении мелкодисперсного порошка никеля в гальваническую ванну, отличает высокая каталитическая активность. Так В случае катодного выделения водорода, снижение перенапряжения в 6М растворе КОН при температуре 20 °С и плотности тока 250 мА/см² составило порядка 150-200 мВ по сравнению с гладкой никелевой сеткой, а перенапряжение выделения кислорода при тех же условиях снижается на 250-300 мВ.

1.5.1. Катализаторы катодного выделения водорода

В щелочных растворах при электролизе выделение водорода происходит при непосредственном присоединении электронов к молекулам воды с последующим их распадом на водород и гидроксид-ион – реакция [16]:

$$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^{-}.$$
 (1.28)

Уравнение (1.28) представляет собой суммарное выражение выделения водорода в щелочной среде. Данный процесс состоит из нескольких последовательных стадий и в зависимости от условий протекает по нескольким путям.

На первой стадии осуществляется доставка молекул воды к поверхности электрода. Обычно данная стадия не является лимитирующей и протекает без существенных торможений. На следующей стадии происходит разряд молекул воды с образованием адсорбированных атомов водорода на поверхности электрода и катализатора (М) (реакция Фольмера):

$$H_2O + e + M = MH_{adc} + OH^-.$$
 (1.29)

При стационарном протекании реакции, необходимо постоянство поверхностной концентрации атомов водорода, что обеспечивается непрерывным отводом атомов водорода с поверхности катода. Удаление атомов водорода возможно тремя способами: каталитической рекомбинацией, электрохимической десорбцией и эмиссией. При каталитическом способе отвод атомов водорода происходит за счет их рекомбинации в молекулы с одновременной десорбцией (механизм Тафеля):

$$MH_{aac} + MH_{aac} = H_2 + 2M.$$
(1.30)

Роль катализатора выполняет металл электрода М. При электрохимической десорбции удаление атомов водорода с поверхности электрода происходит в результате разряда молекул воды на уже адсорбированных атомах водорода (механизм Гейровского):

$$MH_{anc} + H_2O + e = H_2 + OH^2 + M.$$
(1.31)

При эмиссионном способе, атомы водорода испаряются с поверхности электрода в виде свободных атомов с последующей их объемной рекомбинацией в молекулы водорода.

Стоит отметить, что информативность корреляций между скоростью реакции и физическими свойствами катализатора невелика. Наиболее очевидна зависимость между скоростью катодного восстановления водорода и энергией адсорбции атомов водорода, которая имеет максимум [3, 97]. Левая восходящая ветвь кривой показывает, что увеличение энергии связи атомов водорода с поверхностью катализатора облегчает первую стадию процесса (стадию разряда). При определенном значении энергии связи лимитирующей становится вторая стадия – образование молекулярного водорода из атомарного (преимущественно десорбции). рекомбинации и/или по механизму электрохимической Соответственно наиболее активными катализаторами будут те металлы или системы металлов с некоторым оптимальным значением энергии связи, которым, в частности, обладают металлы платиновой группы и металлы группы железа. Наиболее устойчивым из металлов группы железа в щелочной среде является никель [98-99]. За последние десятилетия его свойства изучены достаточно хорошо. Большой практический интерес представляют сплавы на основе Ni. Было установлено, что системы Ni-Mo [100-115], Ni-S_x [116-122], Ni-P_x [49, 123-128] проявляют каталитическую активность превосходящую активность составляющих их компонентов.

Ni-Mo используется как самостоятельное каталитическое покрытие [102-108], так и в качестве подложки для ПСК [101,109], а также как составная часть ренеевских сплавов, например $Ni_xMo_yTi_zAl_3$ [110], $Ni_xMo_yZn_z$ [111], $Ni_{31}Mo_7Si_{41}Al_{28}O_{18}$ [112].

Согласно данным работы [113] катоды с катализатором на основе Ni-Mo, позволили снизить напряжение на ячейке с 1,85 до 1,75 В в 25 % растворе КОН
при плотности тока 500 мА/см² и температуре 100 °С. Катоды были испытаны в течение 1600 часов. Данные по методике нанесения покрытия не приводятся.

Из анализа других работ следует, что создание каталитического сплава Ni-Мо на подложках осуществляют в основном двумя методами: электрохимическим нанесением из подходящих гальванических ванн [100, 102-104, 107] или механическим распылением (можно использовать и обмакивание в раствор) растворов солей Ni и Mo на подложку с последующим пиролизом и термообработкой в восстановительной атмосфере [102, 108, 114-115]. Метод плазменного напыления металлов в практике изготовления каталитических покрытий используется, как правило, для нанесения слоев никеля или его оксидов различной дисперсности [101].

Анализ литературных данных показывает, что, наряду со сплавом Ni-Mo, каталитически активными в реакции катодного выделения водорода могут быть аналогичным образом нанесенные сплавы Co-Mo [108] и Ni-W [114]. Каталитическая активность сплава Ni-Mo может быть повышена при добавке титана Ti [109-110].

Достаточно большое количество работ посвящено созданию эффективных катализаторов катодного выделения водорода на основе систем Ni-S_x. Активные разработки в этом направлении велись в 90-х годах 20 века. В работе [116] электроды готовились электрохимическим способом из гальванической ванны содержащей преимущественно NiSO₄ и тиомочевину. По данным рентгеновской спектроскопии эти электроды имели аморфную структуру. Авторами отмечено, что перенапряжение выделения водорода зависит от толщины сульфидного слоя. Так было показано, что при плотности тока 5 мA/см² и температуре 25 °C при увеличении содержания сульфида с 3,5 мг/см² до 32 мг/см² удается снизить перенапряжение выделения водорода с 0,13 В до 0,07 В. Также гальваноциклическими методами установлено, что количество водорода, растворенного в каталитическом слое определяет активность электрода. В результате длительных ресурсных испытаний электродов [117] обнаружено, что даже следовые количества железа значительно ухудшают активность катализатора. Авторы этой

работы установили, что при содержании следовых количеств железа в электролите происходит его осаждение на катоде с одновременным уменьшением содержания серы, в связи с чем происходит инактивация электрода.

С целью улучшения стабильности электродов типа Ni-S_x авторами [118-119] предлагается введение в состав кобальта. При гальваническом методе нанесения предлагается введение солей кобальта каталического покрытия $(CoCl_2)$. Установлено, что при массовом содержании кобальта порядка 5 % удается снизить перенапряжение выделения водорода на 20 мВ в 28 % растворе NaOH при температуре 80 °C и плотности тока 300 мА/см² в отличии от Ni-S_x электродов. Измерения состава электродов до и после электролиза в течение 20 ч показали более высокую стабильность катализаторов на основе систем Ni-S-Co, по сравнению с Ni-S_x. Так в случае Ni-S электродов содержание серы уменьшилось с 19,6 мас% до 11,2 мас%, а в случае Ni-S-Co с 23,8 мас% до 18,5 мас%. Увеличение активности и стабильность систем Ni-S-Co по сравнению с Ni-S_x также подтверждаются авторами [120]. В работе [121] стабилизацию покрытия Ni-S_x предлагается осуществить путем введения в состав Mn (порядка 5 мас%). В результате ресурсных испытаний (100 ч) каталитическая активность электродов сохраняется, перенапряжение выделения водорода при 70 °C и плотности тока 200 мА/см² в 30 % растворе КОН составляет 92 мВ, что на 80 мВ ниже, чем для Ni-S_x электрода.

В работе [122] предлагается методика соосаждения микро/нанопорошка CeO₂ и серы электрохимическим методом на поверхность низкоуглеродистой стали. Наилучшие результаты по каталитической активности получены на образцах, приготовленных ИЗ гальванических содержащих ванн, мелкодисперсный порошок СеО₂ в концентрации 10 мг/л. Исходя ИЗ поляризационных кривых, перенапряжение водорода снизилось в 2 раза по сравнению с аналогично приготовленными системами Ni-S_x без порошка CeO₂. Данный эффект связывают с адсорбцией частицами CeO₂ тиомочевины, что приводит к увеличению содержания серы в получаемых электродах.

Несмотря на высокую активность покрытий на основе Ni-S_x и их модификаций, в литературе отсутствуют данные об успешном испытании их в условиях щелочного электролиза воды в течение длительного периода времени, что ставит под сомнение целесообразность применения данных катализаторов выделения водорода. Более перспективными с катодного точки зрения каталитической активности являются катализаторы на основе систем Ni-P_x [49, 94-96, 123-128]. Одним из факторов, определяющих активность получаемых каталитических покрытий, является содержание Р в нем, а также температура, при которой велось осаждение. Обширные результаты исследований электрохимического поведения покрытий Ni-P_x проведены в работах [123-128]. Так установлено, что наибольшей каталитической активностью обладают покрытия с содержанием фосфора менее 3 мас% [123]. Нанесение покрытий электрохимическим способом производилось ИЗ гальванических ванн, содержащих гипофосфит натрия (NaH₂PO₂), соль никеля (NiSO₄), хлорид аммония и борную кислоту. Покрытия наносились при низких плотностях тока от 0,01 до 0,07 мА/см². Также замечено, что дополнительная термическая обработка полученных образцов при температуре 150 °С в среде водорода приводит лишь к снижению их каталитической активности. Электроды с содержание фосфора более 9 мас% имеют гораздо меньшую активность, но из-за технологических проблем при нанесении покрытий с содержанием фосфора 4-9 мас% не удалось точную границу каталитической активности. В более поздних выявить работах [124] было выдвинуто предположение о том, что особое значение имеет температура процесса нанесения покрытия. При комнатной температуре не удается достичь содержания фосфора выше 3 мас%, поэтому для получения образцов с содержанием фосфора 4-9 мас.% процесс вели при температуре 80 °C, при этом предполагается, что низкая активность катализаторов с содержанием фосфора более 3 мас% связана с низким содержанием растворенного водорода в слое. Исследование образов с содержанием фосфора 8-30 мас% проводилось в работе [125]. Так было установлено, что наилучшую активность показали

образцы, приготовленные из гальванических ванн при комнатной температуре и низких плотностях тока.

Дальнейшие исследования влияний содержания фосфора на активность получаемых электродов проведены в работах [126-128]. В результате выявлено, что активность электродов зависит от толщины каталитического покрытия (а не от содержания растворенного водорода, как предполагалось ранее) и связана с образованием внутреннего напряжения в покрытии, вызванного соосаждением водорода и сплава в ходе нанесения. Также было установлено, что нанесение активного каталитического покрытия более предпочтительно на уже подготовленную развитую поверхность электродов, с целью исключения дальнейших их модификаций [128]. Эти данные хорошо коррелируются с результатами, полученными в работах [49, 94-96]. Так В результате модифицирования пористого покрытия на основе мелкодисперсного порошка никеля перенапряжение выделения водорода снижается на 50-70 мВ при 80 °С в растворе 6М КОН и практически сопоставимо по каталитической активности с электродами, модифицированными следовыми количествами платины. Осаждение покрытия на основе Ni-P_x велось химическим методом из раствора $(NiCl_2),$ гипофосфит содержащего соль никеля натрия. ацетат натрия (CH₃COONa). Отдельно стоит отметить, что всеми авторами [49, 94-96, 123-128] отмечается высокая стабильность покрытий на основе Ni-P_x в ходе длительных ресурсных испытаний в условиях щелочного электролиза воды.

1.5.2. Катализаторы анодного выделения кислорода

Наибольший вклад в напряжение ячейки щелочного электролиза воды вносит перенапряжение выделения кислорода, поэтому создание высокоэффективных анодных каталитических покрытий является важной задачей при разработке батареи ЩЭВ.

На сегодняшний день не существует единого мнения о механизме протекания анодной реакции при электролизе воды. Тем не менее, наиболее

вероятная схема предложена в работе [16]. При электролизе щелочных растворов воды наиболее вероятным источником кислорода являются гидроксид-ионы:

$$4OH^{-} = O_2 + 2H_2O + 4e.$$
(1.32)

К трудностям, определяющим сложность описания механизма анодного выделения кислорода, в первую очередь относится многостадийность данного процесса. Как следует из уравнения (1.32) в реакции на аноде участвуют четыре электрона. При рассмотрении реакции следует учесть возможное замедленное протекание электрохимической десорбции и рекомбинации. Из-за протекания процесса на поверхности металла, степень окисленности которой зависит от потенциала и времени электролиза, образование и распад окислов могут также влиять на кинетику процесса. Данная теория перенапряжения была предложена Д. Алексеевым (1909 г.) и позднее развита Ферстером, Грубе (1910 г.) и другими исследователями. Эта теория имеет два варианта. Согласно первому, оксиды, образующиеся на аноде, покрывают поверхность электрода, что приводит к сосредоточению тока на небольших свободных участках электрода, в связи с чем истинная, реальная плотность тока на свободных участках оказывается весьма высокой. Для получения столь высокой плотности тока требуется приложить высокую разность потенциалов. С другой стороны, на поверхности металлов, способных образовывать неустойчивые высшие окислы, возможно выделение кислорода в результате разложения этих высших оксидов. С учетом этого схему анодного выделения кислорода можно представить:

$$2OH^{-} = O + 2H_2O + 2e;$$
 (1.33)

$$xO + Me = MeO_x; (1.34)$$

$$MeO_x = Me + x/2O_2.$$
 (1.35)

В некоторых случаях наиболее медленной и соответственно решающей стадией этого процесса является стадия разложения высшего оксида металла с выделением кислорода [129]. На основании анализа поляризационных кривых и

концентрационных зависимостей, было выдвинуто мнение, что механизм процесса выделения кислорода протекает по следующим стадиям [3, 130]:

$$Cat + OH^{-} = CatOH_{agc} + e;$$
(1.36)

$$CatOH_{adc} + OH^{-} = CatO_{adc} + H_2O + e; \qquad (1.37)$$

$$CatO_{a,c} = Cat + 1/2O_2, \tag{1.38}$$

где Cat – активный центр катализатора, которыми в области потенциалов выделения кислорода являются окислы металлов MeO_x. При этом десорбция кислорода может осуществляться путем электрохимической десорбции или рекомбинации:

$$CatOH_{aac} + OH^{-} = Cat + 1/2O_2 + H_2O + e;$$
 (1.39)

$$O_{adc} + O_{adc} = O_2. \tag{1.40}$$

На основании литературных данных в интервале температур от 25 до 90 °C ряд электрохимической активности имеет вид Ni>Fe>Ir>Pt. Коэффициент *b* уравнения (1.27) для Pt и Ir составляет 2/3(RT/F) и незначительно зависит от температуры, но значительно возрастает с увеличением плотности тока. Для Ni – b = 1/2(RT/F) и не изменяется до плотностей тока 1 A/cm², после чего возрастает до 3/2(RT/F) [3].

Высокой каталитической активностью обладают никелевые электроды с высокоразвитой поверхностью типа никель Ренея [91-93], никель-ПСК [89-90], пористые никелевые электроды [49, 94-96]. Низкое перенапряжение выделения кислорода отмечено на сплавах Ni-Fe, Ni-Co, а также смешанных оксидах типа шпинели или перовскита.

В работе [131] покрытия Ni-Fe наносились электрохимическим методом из гальванической ванны, включающей сульфат никеля, сульфат железа(II)диамония, лимонную кислоту и цитрат аммония. В ходе экспериментов установлено, что наибольшей активностью в 40 % растворе КОН при плотностях тока 0,2-1 А/см² обладают образцы с содержанием железа 55 мас%, при

поверхностном содержании 0,2-2 мг/см². При этом перенапряжение на образцах с содержанием железа порядка 5-18 мас% превысило значение на чистом никеле.

В работе [132] на основании исследований было выдвинуто предположение, что выделение кислорода на электродах системы Ni-Fe протекает по механизму образования на поверхности адсорбированного гидроксид-иона, с последующей электрохимической десорбцией. При этом скорость реакции лимитируется стадией электрохимической десорбции. Установлено также, что потенциал покрытия содержащего 17,9 мас% железа ниже потенциала гладкого никеля на 182 мВ при плотности тока 50 мА/см² в 1 М растворе КОН при температуре 25 °C.

Дальнейшие исследования электрохимических методик нанесения покрытий на основе Ni-Fe, показали, что наиболее оптимальным является содержание железа порядка 20 % в электролитической ванне, при этом отмечается высокая стабильность покрытий данного типа в условиях щелочного электролиза воды [133]. В работе [134] установлено, что электроды, полученные электрохимическим способом, содержащие порядка 40 мас% Fe обладают в два раза большей активностью по сравнение с никелевым покрытием, и в три раза более эффективны 100 мас% железного покрытия (покрытие наносилось на золотые электроды). На основании электрохимических исследований было выявлено, что присутствие Fe подавляет электрохимическое окисление Ni(OH)₂ до NiOOH. Принимая в расчет данные, полученные рамановской спектроскопией, было обнаружено сходство между покрытиями из Ni-Fe и состаренного никеля. Так установлено, что угол тафелевского наклона и порядок реакции для состаренного никеля соответствует таковым для покрытий Ni-Fe, что указывает на схожий механизм реакции.

В работе [135] исследовано влияние типа подложки на каталитическую активность электродов. Для сравнения использовались пеноникель и стальная сетка. В результате исследования электрохимической активности установлено, что оптимальным соотношением Ni и Fe в случае пеноникеля является 50/50 мас%, для стальной сетки – 75/25 мас%. Наиболее активными, по мнению авторов, являются электроды с основой из пеноникеля, которые показали

высокую стабильность при плотности тока 300 мА/см² и температуре 80 °C в 30 % растворе КОН. В случае электродов с основанием из стальной сетки имеет место ухудшение каталитической активности спустя 30 ч работы ячейки.

Исследованиям систем Ni-Co, наносимых на медную подложку, посвящена работа [136]. Процесс производили в гальванической ванне, содержащей сульфат никеля и сульфат кобальта в соотношении 4:1 при комнатной температуре и pH равном 2, методом циклической вольтамперометрии. Авторами отмечается, что содержание Co в покрытии не зависит напрямую от его содержания в гальванической ванне. Полученные образцы показали увеличение каталитической активности по сравнению с никелевым покрытием. При этом важное значение имеет время обработки подложки, в результате которого увеличивается толщина покрытия и соответственно содержание кобальта. Толщина покрытия 40 мкм позволяет снизить перенапряжение выделения кислорода на 190-220 мВ при плотности тока 50 мA/см² и температуре 20 °C в 1 М растворе КОН по сравнению с никелевым покрытием. Также отмечено, что в ходе последующей термической обработки при температуре 500 °C в вакууме, характеристики электродов изменяются незначительно.

Согласно данным [137], высокоактивные покрытия на основе Со получаются путем электрохимического осаждения из ванны, содержащей 0,25 M CoCl₂, при плотности тока 20 мА/см² и комнатной температуре. При этом, через ячейку барботируется кислород с расходом 100 мл/мин. В результате формируется пористая структура с содержанием кобальта порядка 93 мг/см². Перенапряжение выделения кислорода на данном типе электродов составило 0,285 В при температуре 80 °C и плотности тока 1 А/см² в 7 М растворе КОН.

При исследовании систем Ni-Co-P [138] установлено, что наибольшей каталитической активность в реакции анодного выделения кислорода обладают электроды с содержанием никеля до 19 %. Этот эффект наблюдался как на кристаллических, так и на аморфных покрытиях. В сплавах Ni-Co-P при малых количествах никеля плотность тока обмена выше, чем в системах Co-P, Ni-P, на основании чего было выдвинуто предположение, что совместное присутствие фаз

Ni₅P₂, β-Co(OH)₂, CoOOH и NiOOH приводит к увеличению каталитического эффекта системы Ni-Co-P в щелочной среде.

Высокую каталитическую активность при анодном выделении кислорода показали катализаторы на основе смешанных оксидов металлов типа шпинели, главным образом Co_3O_4 и NiCo_2O_4. В работе [139] исследовано влияние добавок нитратов щелочных металлов в раствор для распыления на шероховатость получаемых пленок Co_3O_4 и NiCo_2O_4. Пленки получали термической обработкой при температуре 350 °C. Было обнаружено, что этот метод позволяет получать покрытия с высокоразвитой поверхностью.

В работах [140-142] отмечается увеличение каталитической активности в реакции выделения кислорода при внедрении атома лития в кристаллическую решетку Co₃O₄. Предположено, что этот эффект может быть связан как с изменением катионного распределения в оксидной кристаллической решетке, так и с частичным изменением морфологии оксидов, приводящему к лучшему сцеплению между зернами. Все образцы показали стабильность при плотности тока 50 мA/см² в течение более 40 ч работы. Величина тафелевского наклона на полученных пленках составила порядка 60 мВ.

Изменение каталитической активности в реакции анодного выделения кислорода при внедрении различных атомов никеля, меди, марганца в кристаллическую решетку Co_3O_4 рассмотрено в работах [142-146]. Авторами [142] сообщается о положительном влиянии внедрения Ni, Cu, Li, при этом лучшие результаты достигнуты с Li, по сравнению с Cu и Ni. Активность Co_3O_4 шпинели возрастает при внедрении атомов других металлом согласно следующему ряду: $Co_3O_4 < Ni_xCo_{3-x}O_4 \le Cu_xCo_{3-x}O_4 < Li_xCo_{3-x}O_4$. В работе [145] указывается, что с учетом реальной поверхности покрытий активность катализаторов убывает в ряду: $Ni_{0.2}Co_{2.8}O_4 \approx Ni_{0.5}Co_{2.5}O_4 > Cu_{0.2}Co_{2.8}O_4 > Cu_{0.5}Co_{2.5}O_4 > NiCo_2O_4 \approx Co_3O_4$.

При исследовании кинетики анодного выделения кислорода на смешанных оксидах Ni-Co в щелочной среде в условиях стационарной поляризации было обнаружено наличие двух четко выраженных тафелевских наклона: 40-48 мВ в

области низких перенапряжений и 110-120 мВ в области высоких перенапряжений [147]. Эти данные коррелируются с результатами полученными в работе [148]. В таблице 1.2 приведено сравнение каталитической активности в реакции выделения кислорода некоторых оксидов типа шпинелей.

Состав	Метод	Электролит	Наклон		Перенапряжение	Источ-
	изготовления		Тафеля, мВ		выделения	ник
			b_1	b_2	кислорода, η, мВ	
NiCo ₂ O ₄	Химическое напыление	1М КОН	42	-	457	[149]
Co ₃ O ₄	Золь-гель	1M KOH	75	103	382	[145]
NiCo ₂ O ₄	Золь-гель	1M KOH	52	80	347	[145]
CuCo ₂ O ₄	Золь-гель	1M KOH	65	103	391	[145]
Co ₃ O ₄	Пиролиз	1M KOH	62	-	398	[150]
NiCo ₂ O ₄	Пиролиз	1M KOH	53	-	368	[150]
MnCo ₂ O ₄	Пиролиз	1M KOH	54	-	396	[150]
NiFe ₂ O ₄	Пиролиз	1M KOH	38	68	352	[151]
NiFeCrO ₄	Пиролиз	1М КОН	40	60	283	[151]
CoFe ₂ O ₄	Пиролиз	1M KOH	42	89	395	[152]
CoFeCrO ₄	Пиролиз	1М КОН	43	65	329	[152]
Fe ₃ O ₄	Пиролиз	1М КОН	63	-	524	[153]
NiFe ₂ O ₄	Пиролиз	1М КОН	45	-	431	[153]
CuFe ₂ O ₄	Пиролиз	1M KOH	75	-	545	[153]

Таблица 1.2 – Каталитическая активность некоторых оксидов металлов типа шпинелей в реакции выделения кислорода при плотности тока 100 мА/см².

Высокой каталитической активностью в реакции анодного выделения кислорода обладают смешанные оксиды со структурой перовскита. Исследование систем La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y} [154] выявило наличие двух выраженных тафелевских наклонов, как и в случае никель-кобальтовых шпинелей, в области низких перенапряжений 65-95 мВ и порядка 120 мВ в области высоких перенапряжений.

Также было установлено, что максимальная активность соответствует x = 0,9, при этом при x = 0 наблюдается деактивация электродов.

В ходе исследований смешанных оксидов лантана и кобальта было установлено, что данные системы обладают сравнительно невысокой каталитической активностью в реакции выделения кислорода [155]. Авторами данной работы замечено, что при легировании данного сплава Sr активность электродов увеличивается на 110 мВ в 1 М растворе КОН при плотности тока 100 мА/см² и температуре 25 °C, а при легировании Са активность электродов возрастала незначительно. Также авторами отмечена высокая стабильность данных катализаторов.

В работе [156] была исследована каталитическая активность сплавов на основе оксидов переходных металлов Fe, Cr, Mo с формулой Fe_xCr_{2-x}(MoO₄)₃. Электроды готовились методом соосаждения из растворов нитратов солей металлов, с последующей термической обработкой при 823 К в течение 5,5 часов. В результате исследований установлено, что данные электроды обладают большей каталитической активностью по сравнению с двойными оксидами $MMoO_4$ (M = Fe, Ni, Co) и практически сопоставимы по активности с тройными оксидами Fe-Co-Mo-O и сплавом Fe-Ni-Mo. Тем не менее, данные покрытия показали меньшую активность по сравнению с NiFeCrO₄, легированного лантаном Co_3O_4 , Ni-Co, оксида a также смешанного оксида полученного электрохимическим осаждением.

1.5.3. Макрокинетика процессов в пористых жидкостно-газовых электродах

Одним из самых распространенных способов увеличения реакционной поверхности является применение пористых электродов. Наиболее важной задачей теории пористых электродов является расчет коэффициента эффективности работы и выявление влияния разнообразных факторов на эту величину.

Расчет эффективности работы пористого электрода, заполненного электролитом и продуктами реакции, связан с расчетом распределения потенциала и плотности тока в порах электрода. Как известно, пористые жидкостно-газовые электроды характеризуются низкими значениями электропроводности электролита, что связано с наличием газовой фазы в электролите. Поэтому особенно эффективным является использование электрода с тонким пористым покрытием. Для расчета процессов в пористых электродах удобно пользоваться приемом, предложенным Я.Б. Зельдовичем, согласно которому распределение концентрации в пористом зерне покрытия не учитывает конкретную структуру пор, а аппроксимировано квазигомогенной моделью. При этом реакция идет гомогенно во всем объеме, занятом пористым катализатором, а реагент поступает из другой фазы. Использование данного метода позволяет отвлечься от реальной структуры электродов и перейти к решению одномерной задачи для пористых систем простой внешней геометрической формы. При этом следует учитывать, что электрод можно рассматривать как пористый при выполнении неравенства [157]:

 $L \gg r, \tag{1.41}$

где *L* – толщина пористого покрытия, см; *r* – характерный размер структурных элементов пористой среды, см.

Учитывая, что линейный размер структурных элементов пористого тела является величиной порядка $r \sim s^{-1}$, условие допустимости использования квазигомогенной модели может быть записано в виде:

 $\lambda_{\rm OM} \gg r, \tag{1.42}$

где λ_{OM} – характерная длина, на которой происходит основное изменение потенциала, см; *s*– удельная поверхность электрода, равная величине истинной поверхности электрода в единице объема пористого электрода, 1/см.

При электролизе воды имеет место естественная конвекция электролита выделяющимися газами. Вследствие интенсивного перемешивания электролита внутри электродов работа жидкостно-газового электрода может быть описана изоконцентрационной моделью. В рассматриваемых условиях – в области

больших поляризаций и токов, при условии, что удельное сопротивление раствора значительно больше удельного сопротивления металлической фазы ($\rho \gg \rho_{\rm M}$), работа жидкостно-газового пористого электрода описывается уравнением:

$$\frac{d^2\eta}{dx^2} = \frac{s}{\tilde{\varkappa}}i(\eta),\tag{1.43}$$

где η , $i(\eta)$ – текущее значение поляризации и плотности тока; $\tilde{\varkappa}$ – эффективная электропроводность электролита в поре.

С граничными условиями при расположении токоотвода с тыльной стороны:

$$\eta'(0) = -\frac{I}{\tilde{\varkappa}} \, \mathrm{i} \, \eta'(L) = 0,$$
(1.44)

где I – габаритная плотность тока, A/cm^2 . Часто на практике вместо габаритной плотности тока задают его поляризацию η_0 . Тогда первое из условий в (1.44) может быть заменено на:

$$\eta(0) = \eta_0. \tag{1.45}$$

При электролизе воды в области достаточно высоких поляризаций имеет место экспоненциальная зависимость плотности тока вида [158]:

$$i = i_0 exp \left[\frac{\alpha nF}{RT} \eta \right], \tag{1.46}$$

где *а* – коэффициент переноса; *R* – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К.

Решение дифференциального уравнения (1.43) с учетом (1.46) приводит к выражению, описывающему работу пористого жидкостно-газового электрода [157]:

$$\eta = 2b\ln(2\omega\lambda_{0M}) - 2b\ln\cos(L - x), \qquad (1.47)$$

где параметр ω является решением уравнения:

$$\omega t g \omega L = \frac{l}{2b\tilde{\varkappa}}.$$
(1.48)

В уравнении (1.48) ωL удовлетворяет неравенству $0 < \omega L < \frac{\pi}{2}$.

Входящая в уравнение (1.47) характерная длина λ_{Ом} имеет следующее выражение:

$$\lambda_{\rm OM} = \sqrt{\frac{RT\tilde{\varkappa}}{nFi_0 s}}.$$
(1.49)

И определяет эффективную глубину проникновения процесса, на которой плотность тока уменьшается в *е* раз (2,72) по сравнению с плотностью тока вблизи фронтальной поверхности.

Одной из наиболее трудных практических задач является определение эффективной электропроводности электролита внутри пористого электрода. Выделяющиеся в процессе реакции газообразные продукты реакции вызывают конвективный перенос в порах, а также экранируют часть внутренней поверхности электрода. В экспериментальном исследовании эффективной электропроводности опускают структуру пористой среды и применяют эмпирические формулы, выражающие электропроводность через пористость, например формула Арчи:

$$\tilde{\varkappa}_{\mathfrak{K}} = \varkappa \cdot g^{m}, \tag{1.50}$$

где *m* – фактор монолитности, находящийся в пределах 1,3<*m*< 3,8. При переходе к жидкостно-газовому электроду, в котором часть пор заполнена генерируемыми газами, уравнение (1.50) принимает вид:

$$\tilde{\varkappa} = \tilde{\varkappa}_{\mathsf{K}} \cdot \left(\frac{g_l}{g}\right)^n,\tag{1.51}$$

где $\frac{g_l}{g}$ – доля порового пространства, заполненного электролитом, показатель *n* находится в пределах 1<*n*<3, и в большинстве случаев равен 2 [97].

1.6 Выводы по главе 1

1. Фильтр-прессная конструкция электролизной батареи на основе элементов «с нулевым зазором» обеспечивает эффективный подвод электролита и отвод продуктов реакции.

2. Ввиду высокой химической и термической стойкости, удельной электропроводности, а также доступности и низкой стоимости компонентов, диафрагмы на основе ПСФ и TiO₂, изготовленные методом фазовой инверсии, являются одними из наиболее перспективных для использования в ЩЭВ.

3. Использование электродов с ПНП позволяет снизить анодную и катодную поляризацию, при этом губчатая поверхность служит субстратом для химического или электрохимического нанесения катализаторов.

4. Анализ литературных данных показал, что катализаторы на основе Ni-Мо обладают высокой каталитической активностью в реакции катодного выделения водорода, тем не менее, их свойства изучены явно недостаточно. Нет каких-либо литературных данных о зависимости характеристик покрытия от метода его нанесения. Данные по технологии изготовления катализаторов и их стабильности отрывочны.

5. Модифицирование сетчатых электродов высокоактивными анодными катализаторами типа NiCo₂O₄ шпинели, требует значительных временных затрат, связанных с отжигом электродов, в связи с чем необходима модернизация технологии нанесения каталитических покрытий.

6. Применение пористых электродов или электродов с пористым покрытием позволяет снизить перенапряжение выделения водорода и кислорода за счет увеличения реакционной поверхности. Однако, для оценки эффективности работы пористого электрода необходимо иметь методику расчета распределения поляризации и плотности тока, с целью определения его оптимальной толщины.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Используемые материалы

Для изготовления электродов использовались следующие материалы и реактивы:

Сетка сталь X18H10T ячейка 0,5x0,5 мм (пр-во Россия); соляная кислота HCl, х.ч., ГОСТ 3118-77; сульфат никеля NiSO₄·7H₂O, ч.д.а., ГОСТ 4465-74; хлорид никеля NiCl₂·6H₂O, х.ч., ГОСТ 4038-79; борная кислота H₃BO₃, ч.д.а., ГОСТ 18704-78; борогидрид натрия NaBH₄·2H₂O, AlfaAesar 16940-66-2; ацетон C₃H₆O, ч.д.а., ГОСТ 2603-79; изопропиловый спирт C₃H₈O, ОСЧ, СТП ТУ СОМР 2-018-06; анод никелевый HПА-1.

Для модифицирования электродов катализатором катодного выделения водорода на основе сплава Ni-Mo использовались следующие реактивы:

Молибдат аммония (NH₄)₂MoO₄, ч.д.а., ГОСТ 3765-78; сульфат никеля NiSO₄·7H₂O, ч.д.а., ГОСТ 4465-74; хлорид никеля NiCl₂.6H₂O, х.ч., ГОСТ 4038-79; сегнетова соль KNaC₄H₄O₆·4H₂O, ч.д.а., ГОСТ 5845-79; борная кислота H₃BO₃, ч.д.а., ГОСТ 18704-78; гидроксид аммония NH₄OH, 25%, ОСЧ, ГОСТ 24147-80; хлорид аммония NH₄Cl, ч.д.а., ГОСТ 3773-72; анод никелевый НПА-1.

Для модифицирования электродов катализатором катодного выделения водорода на основе системы Ni-P_x использовались следующие реактивы:

Хлорид никеля NiCl₂.6H₂O, х.ч., ГОСТ 4038-79; ацетат натрия CH3COONa, х.ч., ГОСТ 199-78; гипофосфит натрия NaH₂PO₂·10H₂O, Aldrich 243663;

Для модифицирования электродов катализатором анодного выделения кислорода на основе шпинели типа NiCo₂O₄ использовались следующие реактивы:

Глицерин С₃H₅(OH)₃, ч.д.а., ГОСТ 6923-2000; нитрат кобальта Co(NO₃)₂·6H₂O, ч.д.а., ГОСТ 4528-78; нитрат никеля Ni(NO₃)₂·6H₂O, ч., ГОСТ 4055-70.

Для синтеза диафрагменного материала, диафрагмы и электроднодиафрагменного блока на его основе использовались следующие реактивы и растворители:

Полисульфон ПСФ-150. Институт Г.С. пластмасс ИM. Петрова; ОСЧ, СТП ТУ СОМР N, N-Диметилацетамид C₄H₉NO, 2-001-06; сетка полиамидная ΠA-6; диоксид титана TiO₂, 99%, Acros Organics; поливинилпирролидон MM 35000 ±5000, ООО «АК Синтвита».

Для приготовления электролита использовался гидроксид калия КОН х.ч. по ГОСТ 24363-80 и деионизованная вода.

2.2 Приборы и оборудование

В работе было задействовано оборудование ЦКП «Водородная энергетика и электрохимические технологии» ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ».

Структура электродов исследовалась методом эталонной контактной порометрии на установке Porotech 3.1 (Канада) и на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-6380 (Япония), элементный состав определялся с использованием ЭДС-спектрометра JEOL JED-2300. Каталитическая активность электродов была исследована в соответствии с методикой приведенной в разделе 2.3.

При изготовлении диафрагм использовались муфельная печь Snol 712/1100, ультразвук VC 750 Sonics&Material INC. и шаровая мельница MixerMill 8000M SPEXSamplePrep. Изучение структуры композитных полимерных диафрагм производилось методом эталонной контактной порометрии на установке Porotech 3.1 (Канада), электропроводность и газопроницаемость сформированных диафрагм исследовалась на лабораторных стендах по методикам, указанным в разделах 2.4 и 2.5.

При изготовлении электродов электрохимическим способом использовался выпрямитель ИП1200А «Ирбис Т». Подготовка деионизованной воды

осуществлялась на установке Osmodemi 8 Idrotecnica S.r.l. Взвешивание выполнялось с использованием аналитических весов Kern ABJ 120 – 4.

Исследование ячейки ЩЭВ при атмосферном давлении производилось на стенде, представленном в разделе 2.6. Методика исследования элементной базы при повышенных эксплуатационных нагрузках описана в разделе 2.7. Раздел 2.8 посвящен разработанной батарее ЩЭВ, функционирующей в области температур до 120 °C, давлений до 25 бар и плотностей тока до 1000 мА/см², а также испытательному стенду для исследования влияния эксплуатационных параметров на напряжение на ячейке щелочного электролиза воды и батареи в целом.

2.3 Методика исследования электрохимической активности электродов

Электрохимическая активность электродов исследовалась в стандартной трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата Solartron SI 1287 в гальваностатическом режиме. Постоянство температуры обеспечивалось термостатом ElmiTW-2.03. При исследовании активности катодов использовался AgCl хлорсеребряный электрод сравнения, при исследовании анодов – Hg/HgO ртутно-оксидный электрод сравнения. В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая пластинка площадь 2 см².

2.4 Методика определения удельной электропроводности диафрагм

Удельная электропроводность диафрагменных материалов определялась по методике, основанной на измерении падения напряжения на пакете диафрагм в количестве 3-5 штук при малых плотностях тока, обеспечивающих напряжение на ячейке ниже напряжения разложения воды. Данный подход помимо падения напряжения на отдельной диафрагме позволяет оценить и контактное падение напряжения ΔU_c на границе концевая диафрагма-электрод.



1 – электроды платинированная платина; 2 – пакет диафрагм.

Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной ячейки для определения электропроводности диафрагмы.

Контактное падение напряжения включает падение напряжения на проводниках 1-го и 2-го рода, а также перенапряжение на электродах. Схема измерительной ячейки представлена на рисунке 2.1.

Вольт-амперная характеристика указанной ячейки описывается следующей зависимостью:

$$U = 2\Delta U_c + n \cdot R_d \cdot I, \qquad (2.1)$$

где ΔU_c – контактное падение напряжения, мВ; R_d – электрическое сопротивление диафрагмы, Ом; n – количество диафрагм; I – ток, проходящий через диафрагму, мА. Значения тока и электрического сопротивления диафрагмы могут быть найдены:

$$I = i \cdot S ; \tag{2.2}$$

$$R_d = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{l}{S},\tag{2.3}$$

где σ – удельная электропроводимость диафрагмы, Ом⁻¹·см⁻¹; *l* – толщина одной диафрагмы, см; *i* – плотность тока, А/см²; *S* – площадь поверхности диафрагмы, см².

Пакет диафрагм плотно зажимали между платиновыми электродами диаметром 3,5 см. Удельную электропроводимость диафрагм σ рассчитывали из зависимостей (2.1) – (2.3), при этом контактное падение напряжение ΔU_c соответствует падению напряжения при экстраполяции вольт-амперной прямой на ось напряжения U.

2.5 Методика исследования устойчивости газоразделительной диафрагмы к перепаду давлений в катодной и анодной камерах

В процессе электролиза воды количество выделяемого водорода в два раза превосходит количество выделяемого кислорода. При использовании пористых диафрагм за счет увеличения градиента давления происходит увеличение диффузии генерируемых газов сквозь газоразделительную перегородку, в первую



1 — баллон со сжатым воздухом; 2 — редуктор-регулятор давления; 3 — воздушная камера; 4 — исследуемый образец диафрагменного материала; 5 — уплотнение; 6 — прозрачный корпус; 7 — камера, заполненная дистиллированной водой.

Рисунок 2.2 – Схема измерения устойчивости пористых диафрагм к перепаду давления в анодной и катодной камерах.

очередь водорода к аноду. На основании чего наиболее важной характеристикой пористых диафрагм, с практической точки зрения, является определение их устойчивости к перепаду давлений в анодной и катодной камерах.

Допустимый перепад давлений в электролитической ячейке с «зазором» составляет 0.4 бар, а в ячейке с «нулевым зазором» – 1,3-1,5 бар при использовании в качестве рабочей жидкости дистиллированной воды, а в качестве рабочего газа – воздуха [159].

Измерения производились на экспериментальном стенде, схема которого представлена на рисунке 2.2. Исследуемый образец пористой полимерной диафрагмы 4 фиксировался в ячейке уплотнением 5. Далее производилось заполнение камеры 7 дистиллированной водой. После чего сжатый воздух из баллона 1 подавался в камеру 3. Регулирование и измерение давления осуществлялось посредством редуктора 2. Значение давления, при котором появлялся первый газовый пузырь на поверхности исследуемой диафрагмы, фиксировалось визуально.

2.6 Методика исследования ячейки щелочного электролизера воды при атмосферном давлении

Исследование элементной базы в составе ячейки щелочного электролизера производилось в лабораторной ячейке с «нулевым зазором», представленной на рисунке 2.3.

Материал ячейки – нержавеющая сталь X18H10T. Материала прокладок – резина на основе этилен-пропиленового каучука (EPDM). Газоотводы выполнены из гофрированной сетки из стали X18H10T. На рисунке 2.4 приведена пневмогидравлическая схема лабораторного стенда испытаний щелочной электролизной ячейки.

Чистота выделяющихся газов контролировалась с помощью газового хроматографа Varian CP-4900.



1 — штуцеры подвода электролита и отвода продуктов реакции; 2 — уплотнения; 3 — токоподводы; 4 — термостатирующие рубашки; 5 — штуцеры подвода и отвода теплоносителя к термостату; 6 — газоотвод, выполненный в виде гофрированного перфорированного листа/сетки; 7 — рабочие электроды; 8 — диафрагма.

Рисунок 2.3– Схема лабораторной ячейки щелочного электролизера воды с «нулевым зазором».



1 – пробоотборник; 2 – газоанализтор; 3 – газо-жидкостный сепаратор; 4 – ячейка щелочного электролиза; 5 – термостат; 6 – амперметр; 7 – источник тока; 8– вольтметр.

Рисунок 2.4 – Схема лабораторного стенда для исследования щелочной ячейки электролиза при атмосферном давлении.

2.7 Методика исследования элементов ячейки щелочного электролизера воды при повышенных эксплуатационных нагрузках

Для исследования электрохимической активности электродов при повышенных эксплуатационных нагрузках была разработана конструкция ртутнооксидного электрода сравнения (рисунок 2.5).

Фетиль из нетканого полисульфона с импрегнированными частицами TiO₂ 1, помещенный во фторопластовый капилляр 2, подводится к фронтальной части рабочего электрода. Его толщина в месте подвода составляет порядка 100 мкм. Капилляр входит во фторопластовую пробку 3, закрывающую электрод сравнения. Электрод сравнения состоит из двух частей. Первая – измерительная представляет собой воронку из молибденового стекла 4 с запаянным платиновым электродом 8 и токоотводом 11. Электрод покрыт каплей ртути 7, слоем оксида ртути 6 и залит раствором электролита рабочей концентрации. Металлический корпус из нержавеющей стали X18H10T склеен с измерительной частью композицией на основе эпоксидной смолы ЭД-20, выполняющей также роль электроизолятора.

При измерении перенапряжения выделения кислорода при использовании Hg/HgO электрода сравнения, полученная разность потенциалов определяется реакциями, протекающими на электродах и суммарной реакцией по уравнениям [11]:

На аноде:	
$2\mathrm{OH}^{-}-2e \rightarrow 1/2 \mathrm{O}_{2} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}.$	(2.4)
На катоде (электрод сравнения):	
$HgO + H_2O + 2e \rightarrow Hg + 2OH^-$.	(2.5)
Суммарная реакция:	
$HgO \rightarrow Hg + 1/2O_2.$	(2.6)

Анодный потенциал кислородного электрода $E_{O_2/OH}$ - равен сумме



1 — фитиль из нетканного полисульфона ПСФ-150; 2 —фторопластовый капилляр; 3 — фторопластовая заглушка; 4 — стеклянная колба; 5 — раствор КОН; 6 — HgO; 7 — капля Hg; 8 — платиновый электрод; 9 — стальной корпус X18H10T;10 — композиция на основе эпоксидной смолы ЭД-20; 11 — токоотвод.

Рисунок 2.5 – Конструкция Hg/HgO электрода сравнения.

равновесного потенциала $E_{O_2/OH^-, \text{равн}}$ и перенапряжения выделения кислорода η_{O_2} . Тогда измеряемая разность потенциалов относительно Hg/HgO электрода $E_{O_2/OH^-/HgO/Hg}$ сравнения определяется уравнением:

$$E_{O_2/OH^-/HgO/Hg} = E_{O_2/OH^-,\text{равн}} + \eta_{O_2} - E_{HgO/Hg,\text{равн}} = E_{O_2/OH^-/HgO/Hg,\text{равн}} + \eta_{O_2}.$$
(2.7)

Равновесная разность потенциалов $E_{O_2/OH^-/HgO/Hg, pabh}$ определяется уравнением:

$$E_{O_2/OH^-/HgO/Hg,\text{pabh}} = E_{O_2/OH^-/HgO/Hg,\text{pabh}}^0 + \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln a_{O_2}^{0,5}, \qquad (2.8)$$

где стандартный электродный потенциал $E_{O_2/OH^-/HgO/Hg,pabh}^0$, который в соответствии с уравнением реакции (2.6), определяется:

$$E_{O_2/OH^-/HgO/Hg,\text{pabh}}^0 = -\frac{\Delta G_{f,HgO}^0}{2F}.$$
 (2.9)

Из уравнений (2.8) и (2.9) следует, что равновесный потенциал $E_{O_2/OH^-/HgO/Hg, pabh}$ зависит только от стандартной энергии Гиббса образования оксида ртути $\Delta G_{f,HgO}^0$ и активности образующегося кислорода, но не зависит от концентрации раствора КОН, что делает ртутно-оксидный электрод сравнения наиболее подходящим для измерения электрохимической активности электродов в растворах щелочей.

При этом активность кислорода определяется уравнением:

$$a_{O_2} = (P - p_w)\gamma_{O_2}/p_{O_2}^0, \tag{2.10}$$

где $p_{O_2}^0$ – стандартное парциальное давление кислорода, которое принимается равным 10^5 Па.

При использовании ртутно-оксидного электрода на катоде протекают следующие реакции:

Ha aноде (электрод сравнения): $Hg + 2OH^{-} - 2e \rightarrow HgO + H_2O.$ (2.11) Ha катоде: $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^{-}.$ (2.12) Суммарная реакция:

 $Hg + H_2O \rightarrow H_2 + HgO.$ (2.13)

Измеряемая разность потенциалов определяется уравнением:

$$E_{Hg/HgO/OH^{-}/H_{2}} = E_{Hg/HgO/OH^{-},\text{равн}} - E_{OH^{-}/H_{2},\text{равн}} - \eta_{H_{2}} = E_{Hg/HgO/OH^{-}/H_{2},\text{равн}} - \eta_{H_{2}} = E_{Hg/HgO/OH^{-}/H_{2},\text{равн}} + (RT/2F) \ln\left(\frac{a_{H_{2}}}{a_{H_{2}O}}\right) - \eta_{H_{2}},$$
(2.14)

где:

$$E^{0}_{Hg/HgO/OH^{-}/H_{2},\text{paBH}} = (\Delta G^{0}_{f,HgO} - \Delta G^{0}_{f,H_{2}O})/(2F).$$
(2.15)

Активность водорода по аналогии с кислородом может быть найдена из уравнения:

$$a_{H_2} = (P - p_w) \gamma_{H_2} / p_{H_2}^0,$$
 (2.16)
где $p_{H_2}^0 = 10^5$ Па.

В условиях электролиза требуется учитывать зависимость стандартной энергии Гиббса от температуры. Согласно данным [160] для ртутно-оксидного электрода зависимости теплоемкости индивидуальных веществ от температуры принимают вид:

$$c_{p,Hg}^{0} = 26,83768 - 1,9861 \cdot 10^{-3}T + 3,2161 \cdot 10^{-6}T^{2} + 1,2703 \cdot 10^{5}T^{-2}; \quad (2.17)$$

$$c_{p,Hg0}^{0} = 36,27436 + 42,339 \cdot 10^{-3}T - 18,936 \cdot 10^{-6}T^{2} - 2,8165 \cdot 10^{5}T^{-2}. \quad (2.18)$$

Исходя из уравнения реакции (2.6) при подстановке (2.17), (2.18) и (1.16) в уравнения (1.9 - 1.13), а также учитывая что $\Delta H_{f,HgO}^0 = -90,83$ кДж/моль, $\Delta G_{f,HgO}^0 = -58,539$ кДж/моль при температуре 298,15 К, получаем:

$$\Delta G_{f,Hg0}^{0} = -88495,2 - 2,13512 \ln T + 110,311T + 17,5969 \cdot 10^{-3}T^{2} - 3,1462 \cdot 10^{-6} \cdot T^{3} - 2,3464 \cdot 10^{5}/T, Дж/моль К.$$
(2.19)

На основании уравнения (2.9) и с учетом (2.19):

 $E_{O_2/OH^-/HgO/Hg,\text{pabh}}^0 = 0,45859 + (1,1064 \cdot 10^{-5} \ln T - 5,7164 \cdot 10^{-4})T - 9,119 \cdot 10^{-8}T^2 + 1,63 \cdot 10^{-11}T^3 + 1,216/T, \text{ B.}$ (2.20)

С учетом (2.10) и уравнение (2.8) принимает вид:

 $E_{O_2/OH^-/HgO/Hg,\text{pabh}} = E_{O_2/OH^-/HgO/Hg,\text{pabh}}^0 + 2,15425 \cdot 10^{-5}T \cdot (\ln(P - p_w) + \ln \gamma_{O_2}) , \text{B.}$ (2.21)

Комбинированием уравнений (1.20) и (2.20) стандартный равновесный потенциал $E^0_{Hg/HgO/OH^-/H_2, \text{равн}}$ может быть рассчитан:

 $E_{Hg/HgO/OH^{-}/H_{2},\text{paBH}}^{0} = 1,18041 - (4,4666 \cdot 10^{-3} - 6,93606 \cdot 10^{-4} \ln T)T - 1,0788 \cdot 10^{-6}T^{2} + 4,512 \cdot 10^{-10}T^{3} - \frac{5,232}{T} = E_{Hg/HgO,\text{paBH}}^{0},\text{B.}$ (2.22)

С учетом давления водорода и активности воды:

 $E_{Hg/HgO/OH^-/H_2,\text{paBH}} = E_{Hg/HgO/OH^-/H_2,\text{paBH}}^0 + 4,30851 \cdot 10^{-5}T \cdot (\ln(P - p_w) + \ln\gamma_{H_2} - 2,30259\log a_w) .$ (2.23)

Для исследования электрохимической активности электродов-катализаторов при повышенных эксплуатационных нагрузках была спроектирована лабораторная ячейка с межэлектродным подводом электролита, схема которой представлена на рисунке 2.6.

Ячейка состоит из двух половин 10, стянутых посредством четырех шпилек 1. Каждая крышка имеет штуцер для отвода генерируемых газов 5 и отверстие 14 для монтажа ртутно-оксидного электрода сравнения. Монтаж двух половин осуществляется с помощью полисульфонового кольца 16. Герметичность соединения обеспечивается резиновыми прокладками 6 из этиленпропиленового каучука. Подвод и отвод электролита в междиафрагменное пространство осуществляется двумя штуцерами 12.

Межэлектродная камера образуется диафрагмами 15. Для облегчения монтажа, посадочные места диафрагм пропитаны композицией на основе эпоксидной смолы ЭД-20, также по краям вмонтированы два плоских контакта 17 для измерения потенциала электродов и падения напряжения на диафрагме.

В пространстве между диафрагмами размещена вставка из пеноникеля. К диафрагмам посредством токоотводов 8 прижимаются рабочие электроды 13. Герметичность токоотводов обеспечивается уплотнением 6 и фторопластовым изолятором 9.

Данная ячейка позволяет измерять каталитическую активность электродов в следующих условиях: давление до 1 МПа, температура до 100 °C, плотность тока до 300 мА/см².



1 – шпилька; 2 – изолирующая втулка из фторопласта; 3 – шайба; 4 – гайка; 5 – штуцер вывода продуктов реакции; 6 – уплотнение на основе этиленпропиленового каучука; 7 – фиксирующая гайка; 8 – токоподвод; 9 – фторопластовый изолятор; 10 – стальная крышка; 11 – вставка из пеноникеля; 12 – штуцер подвода электролита; 13 – рабочий электрод; 14 – отверстие под электрод сравнения; 15 – диафрагма; 16 – кольцо из полисульфона; 17 – контакты для измерения потенциала электродов и падения напряжения на диафрагме.

Рисунок 2.6 – Схема электролизной ячейки для исследования активности электродов-катализаторов при повышенных давлениях.

2.8 Методика испытаний батареи щелочного электролизера воды при повышенных эксплуатационных нагрузках

На основе разработанной элементной базы была спроектирована батарея ЩЭВ, состоящая из трех ячеек (рисунок 2.7). Материал рам – полипропилен, уплотнение выполнено из резины ЕРDM, в качестве газоотводов – вставки из пеноникеля, материал биполярных пластин – никелевые пластины. Для снижения требований к герметичности конструкции и материалам ячеек батарея помещена в разгрузочный корпус.

Схема экспериментального стенда для исследования разработанной батареи представлена на рисунке 2.8. Циркуляция электролита осуществляется методом «газлифта». С газовых сепараторов-осушителей (ГО1, ГО2), электролит РК батареи. поступает на ВХОД электролизной Терморегулирование Контроль осуществляется посредством теплообменников TO1 TO2. И температуры производится В автоматическом режиме установленными термопарами на подающем трубопроводе, внутри РК, а также на линии продуктов реакции. Электромагнитный клапан ЭК 9 позволяет в автоматическом режиме периодически производить смешивание электролита анодного и катодного контуров для выравнивания концентрации КОН в них. Вентили В1 и В2 служат для слива электролита из системы. Продукты реакции (газо-жидкостная) смесь из электролизной батареи поступает в газовые сепараторы-осушители ГО1 и ГО2. Раствор электролита затем снова поступает в батарею. Очищенные газы по водородной и кислородной линиям поступают к потребителю. Для нивелирования перепада давлений, РК заполняется генерируемым водородом. Сброс давления внутри РК осуществляется вентилем В3. Перепад давлений в анодном и катодном контурах считывается датчиками ДД1 и ДД2, визуальный контроль давления возможен манометрами M1 и M2. В целях обеспечения высокой чистоты генерируемых газов в щелочной батарее электролиза не допускается перепад давления в анодной и катодной камерах более чем на 0,05 бар, вследствие





Рисунок 2.7 – Электролизная батарея с разгрузочным корпусом.



1 — манометр; 2 — электромагнитный клапан; 3 — регулятор перепада давлений; 4 — датчик давления; 5 — датчик перепада давлений; 6 — газовый осушитель (cenapamop); 7 — теплообменник; 8 — датчик температуры; 9 вентиль; 10 — разгрузочный корпус с электролизной батареей.

Рисунок 2.8 – Схема экспериментального стенда для исследования электролизной батареи при повышенном давлении.

чего датчик перепада давлений ДПД подает сигнал на регулятор перепада давлений РПД и производится периодический сброс кислорода или водорода в дренаж. Электромагнитные клапаны ЭК6 и ЭК7 служат для подачи водорода и кислорода потребителю либо для сброса их в дренаж.

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА ЭЛЕМЕНТНОЙ БАЗЫ ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА ВОДЫ

3.1 Модифицирование сетчатых электродов пористым никелевым покрытием

В качестве материала основания электродов была выбрана плетеная сетка из нержавеющей стали X18H10T с размером ячейки 0,5x0,5 мм и диаметром проволоки 0,3 мм. Данный выбор обусловлен в первую очередь доступностью и невысокой стоимость материала. С целью увеличения реакционной поверхности электродов было произведено модифицирование основания путем нанесения электрохимическим способом ПНП.

Предварительная обработка сеток включала в себя крацевание, механическое и электрохимическое обезжиривание, травление в 10% растворе HCl и промывка в бидистиллированной воде.

ПНП наносилось из сульфатной гальванической ванны (Уоттса), следующего состава: сульфат никеля NiSO₄·7H₂O – 300 г/л, хлорид никеля NiCl₂·6H₂O – 50 г/л, модифицирующие добавки (изопропиловый спирт) 5 мл/л, борная кислота до pH 4-4,5 при плотности тока 60 мА/см² и температуре 65 °C. В качестве анода использовались никелевые электроды НПА-1.

Для создания пористого покрытия в работе предложен метод на основе электрохимического и электрофоретического соосаждения никеля. Для получения мелкодисперсного никелевого порошка предлагается непосредственное восстановление солей никеля борогидридом натрия (NaBH₄) в гальванической ванне. Для выбора оптимальных условий нанесения покрытия были исследованы следующие параметры:

а) условия нанесения покрытия (температура, плотность тока, pH гальванической ванны);

б) количество восстановителя (борогидрида натрия), вводимого в гальваническую ванну.

В ходе экспериментов установлено, что оптимальная температура нанесения покрытия лежит в диапазоне от 55 до 75 °С. При меньшей температуре покрытия получаются рыхлыми, со слабым сцеплением с поверхностью основания. При более высокой температуре наблюдается газообразование на поверхности электрода, что негативно сказывается на равномерности покрытия. Наилучшие образцы получены при плотности тока порядка 60 мА/см². При более низких плотностях тока наблюдается осыпание покрытия. Нанесение при плотностях тока выше оптимального значения требует особой конструкции токоподвода к сетчатому основанию, также затрудняется терморегулирование гальванической ванны.

добавление борогидрида Непосредственное порошка натрия В гальваническую ванну, приводило К получению крупных агломератов металлического порошка никеля и последующему их осаждению в виде хрупких наростов. По этой причине борогидрид натрия вводился капельно, в виде свежеприготовленного водного раствора. Главным параметром, определяющим размер частиц порошка и качество получаемого покрытия, является концентрация борогидрида натрия во вводимом растворе. Так установлено, что добавление раствора концентрацией 1 г/л до достижения концентрации в гальванической ванне 0,0125 г/л является наиболее оптимальным. Внесение такого количества NaBH₄ оказывало незначительное влияние на pH гальванической ванны, тем самым не нарушая стабильность процесса нанесения ПНП.

Микрофотографии полученных образцов представлены на рисунке 3.1. В результате исследования пористости покрытия методом эталонно-контактной порометрии было установлено, что суммарная площадь поверхности составляет 237 м²/г с учетом массы нержавеющей сетки. Как видно из порометрического анализа покрытие имеет бипористую структуру (рисунок 3.2) с характерным размером пор первого ветвления 3-10 нм и 200-450 нм – второго ветвления, что положительно сказывается на транспорте газообразных продуктов реакции, снижая тем самым паразитные омические потери, за счет уменьшения экранирования поверхности электрода генерируемыми газами.


Рисунок 3.1 – Микрофотографии сетчатого электрода с пористым никелевым покрытием.



Рисунок 3.2 – Интегральное и дифференциальное распределение пор по радиусам в пористом никелевом покрытии. Пропиточное вещество – вода.

3.2 Модифицирование электродов катализаторами катодного выделения водорода

В качестве катализаторов катодного выделения водорода были выбраны системы на основе Ni-Mo, Ni-P_x, имеющие высокую каталитическую активность в условиях щелочного электролиза воды.

Модифицирование ПНП Мо химическим методом было опробовано в ванне состава (г/л): соль никеля (NiCl₂) – 15; гипофосфит натрия (NaH₂PO₄) – 20; лимоннокислый натрий – 45; хлористый аммоний – 30; аммиак (25%) – до рН 8,2-8,5; молибдат натрия (Na₂MoO₄) или аммония (NH₄)₂MoO₄ – 0,1-0,2; температура t – 85-95 °C. При этом расчетное содержание Мо в данном покрытие должно было составить порядка 8-10 мас%. По данной методике в пробных опытах не удалось получить покрытия удовлетворительного качества с повышенной каталитической активностью. Поскольку в дальнейшем были получены положительные результаты методом электрохимического осаждения, то отработка методики химического нанесения сплава Ni-Mo не проводилась.

Для электрохимического осаждения сплава Ni-Mo был использован ряд ванн различного состава. Наиболее удачные результаты (с точки зрения качества каталитических характеристик покрытий) были получены для ванны, состава (моль/л): NiSO₄ – 0,9; NiCl₂ – 0,15; (NH₄)₂MoO₄ – 0,03; H₃BO₃ – 0,48; сегнетова соль KNaC₄H₄O₆ – 0,16; аммиак – до pH 10-10,5; средняя плотность тока i = 1-3 A/дм²; или в переводе в (г/л): NiSO₄ – 139; NiCl₂ – 20; (NH₄)₂MoO₄ – 5,8; H₃BO₃ – 30; сегнетова соль – 34.

Для выбора оптимальных (с точки зрения получаемой активности) режимов покрытий и состава ванны была изучена зависимость активности сетчатых образцов от ряда факторов:

а) толщины слоя Ni-Mo;

б) состава ванны, т.е. содержания всех компонентов;

в) плотности тока.

На рисунке 3.3 приведены поляризационные кривые катодного выделения водорода на сетчатых электродах из нержавеющей стали с покрытием Ni-Mo различной толщины. Здесь имеет место резкое снижение η_{H_2} по сравнению с исходными и никелированными сетками. Максимальный эффект $\Delta \eta$ составляет 250-300 мВ и зависит от толщины слоя. На рисунке 3.4 показана зависимость активности образцов от толщины покрытия. Оптимальная толщина слоя Ni-Mo, как можно видеть, составляет 4-8 мкм

При изучении влияния состава ванны на характеристики покрытия варьировалось содержание в растворе:

а) молибдата аммония (или натрия);

б) солей никеля (соотношение $NiSO_4$ и $NiCl_2$);

в) сегнетовой соли;

г) аммиака, который определяет значение рН ванны.

Установлено, что свойства покрытия в значительной степени зависят от содержания Mo(VI) в растворе (рисунок 3.5). Опыты также показали, что покрытия, близкие по активности, можно получать как в присутствии, так и в отсутствии хлорида никеля в растворе, что дает возможность несколько упростить состав гальванической ванны.

Из рисунка 3.6 можно видеть, что активность получаемого покрытия зависит и от количества комплексообразователя – сегнетовой соли в растворе. Наиболее активные образцы получены при небольших концентрациях (от 0 до 20 г/л) тартратов в гальванической ванне.

Определяющее значение для получения каталитически активного покрытия имеет pH гальванической ванны. В интервале pH от 6 до 7 (раствор ярко зеленого цвета) покрытие в присутствии молибдатов практически не осаждается. В интервале pH от 7 до 9,5 получаемое покрытие имеет низкую каталитическую активность, при переходе к pH 9,5 и выше (раствор интенсивного синего цвета) наблюдается резкий скачек как в качестве покрытия (равномерность), так и в его активности.



Сетка из нержавеющей стали: 1 –без покрытия; 2 – никелированной (5мкм); 3-6 – с покрытием Ni-Mo, δ_{Ni-Mo} (мкм): 3 – 4; 4 – 6; 5 – 7; 6 – 10.

Рисунок 3.3 – Поляризационные кривые катодного выделения водорода на сетке из нержавеющей стали, модифицированной сплавом Ni-Mo. Электролит 6М КОН, *t* = 20 °C, *P* = 1 бар.



Рисунок 3.4 – Зависимость каталитической активности Ni-Mo покрытия от толщины этого покрытия в расчете на видимую поверхность электрода (*i* = 300 мA/см²).



Рисунок 3.5 – Зависимость каталитической активности Ni-Mo покрытия от содержания молибдата натрия (Na₂MoO₄·2H₂O) в гальванической ванне (*i* = 300 мA/см²).



Рисунок 3.6 – Зависимость каталитической активности Ni-Mo покрытия от содержания комплексообразователя (сегнетовой соли) в гальванической ванне (*i* = 300 мA/см²).

Исследование влияния величины плотности тока *i*, при котором проводят осаждение, на каталитические свойства покрытия показали, что наиболее активные образцы получаются при плотностях тока порядка 40 мА/см². Малые плотности тока приводят к низким активностям (см. таблицу 3.1). С повышением *i* активность качественно меняется и проходит через максимум для i = 40 мА/см². Эти данные находятся в соответствии с работой [119], согласно которой при малых *i* содержание Мо в покрытии незначительно и по своим свойствам оно приближается к чистому никелевому. При слишком больших *i* основными компонентами в осадке оказывается Мо и его оксиды. Промежуточные значения плотности тока позволяют получить высокоактивные покрытия оптимального состава.

Таблица 3.1 – Зависимость каталитической активности покрытия Ni-Mo от плотности тока нанесения.

<i>і</i> покрытия, мА/см ²	25	30	40	50
-η _{H₂} , В при 300 мА/см ²	0,64	0,38	0,28	0,45

Модифицирование ПНП системой Ni-P_x производилась по методике, разработанной в ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» [106]. Осаждение велось химическим способом при температуре 90 °C из раствора следующего состава NiCl₂·6H₂O – 20 г/л, CH₃COONa – 10 г/л, гипофосфит натрия Na(PH₂O₂) – 10 г/л.

Основное влияние на каталитическую активность данных систем оказывает толщина получаемого покрытия и связанное с этим содержание фосфора в покрытии (рисунок 3.7). В диапазоне от 2 до 4 мас%, что соответствует толщине покрытия порядка 5-8 мкм, получаются наиболее активные электроды в реакции выделения водорода. Дальнейшее увеличение содержания фосфора снижает каталитическую активность, что может быть вызвано как каталитическим



Рисунок 3.7 – Зависимость каталитической активности системы Ni-P_x от содержания фосфора в покрытии. $i = 300 \text{ мA/cm}^2$, T = 293,15 K, P = 1 бар.

отравлением, так и структурными изменениями электрода. При содержании фосфора более 11 мас% наблюдаются очаги расслоения покрытия, оно становится рыхлым, теряется адгезия с основанием.

Исследование каталитической активности полученных электродных материалов в реакции катодного выделения водорода производилось согласно методике 2.3 в стандартной трехэлектродной ячейке. Результаты представлены на рисунке 3.8 и таблице 3.2. Микрофотографии полученных электродов-катализаторов представлены на рисунке 3.9.

Таблица 3.2 – Тафелевские кинетические параметры выделения водорода, t = 80 °C, P = 1 бар.

Катализатор	Область 1 (<i>i</i> < 100 мА/см ²)		Область 2 (<i>i</i> > 100 мА/см ²)	
	<i>b</i> , мВ	i_0 , MA/cm ²	<i>b</i> , мВ	i_0 , mA/cm ²
Ni-Mo	-39	1,06	-186	38
	<i>b</i> , мВ		i_0 , MA/cm ²	
Ni-P _x	-59		0,703	
ПНП	-83		0,091	

Применение электродов с ПНП позволяет снизить перенапряжение выделения водорода на 160-190 мВ в области рабочих плотностей тока по сравнению с немодифицированной нержавеющей сеткой. Модифицирование электрода с ПНП системой Ni-P_x позволяет дополнительно снизить перенапряжение выделения водорода на 120-140 мВ при температуре 80 °С. Для систем Ni-P_x характерна линейная зависимость перенапряжения выделения водорода от плотности тока во всем диапазоне плотностей тока, а тафелевский наклон b составляет порядка 59 мВ (рисунок 3.8 прямая 6). В работе [95] отмечено, что на катализаторах данного типа возможно формирование полимерных оксигидроксонаноструктур.



1- сетка из нержавеющей стали; 2 – сетка из нержавеющей стали, покрытая гладким никелем; 3 – сетка из нержавеющей стали, покрытая ПНП; 4 – сетка из нержавеющей стали, покрытая ПНП, модифицированным сплавом Ni-Mo; 5 – сетка из нержавеющей стали, покрытая сплавом Ni-Mo, толщина покрытия 5 мкм; 6 – сетка из нержавеющей стали, покрытая ПНП, модифицированным системой Ni-P_x (3 мас%).

Рисунок 3.8 – Поляризационные кривые катодного выделения водорода на различных электродах. *T* = 353,15 K, *P* = 1 бар.



ZBKU X38 500.4m

3

1 — ПНП, модифицированное системой Ni-P_x увеличение 30 раз;2 — ПНП, модифицированное системой Ni-P_x увеличение 1000 раз;3 — сетка из нержавеющей стали покрытая каталитическим слоем Ni-Mo, увеличение 30 раз.

Рисунок 3.9 – Микрофотографии катодов с каталитическими покрытиями Ni-P_x и Ni-Mo.

На электродах, модифицированных покрытием Ni-Mo толщиной 5 мкм, наблюдалось снижение перенапряжения выделения водорода на 310-340 мВ по сравнению с немодифицированной нержавеющей сеткой. Предварительное ПНП незначительно увеличивает каталитическую нанесение активность электродов, модифицированных сплавом Ni-Mo (рисунок 3.8, прямые 4 и 5). Катализаторы на основе сплава Ni-Mo характеризуются наличием двух линейных участков с изломом в области плотности тока около 100 мА/см², при этом начальному участку соответствует низкая величина наклона прямой порядка 39 мВ. При увеличении плотности тока более 100 мА/см² происходит резкое изменение угла наклона кривой, который в области высоких плотностей тока составляет порядка 186 мВ, что может быть вызвано образованием тонкого оксидного слоя, влияющего на скорость переноса электронов [161].

3.3 Модифицирование электродов катализаторами анодного выделения кислорода

Одними из наиболее активных катализаторов анодного выделения кислорода в растворах щелочей являются смешанные оксиды типа никель-кобальтовой шпинели. Однако, для получения каталитического активного покрытия на сетчатых электродах традиционным способом – термическим разложением солей и гидроокисей никеля и кобальта, требуется многократное повторение процедуры порядка 20 – 30 раз. Использование электродов с ПНП позволяет снизить количество процедур до 5 – 10.

Для уменьшения количества процедур нанесения каталитического слоя анода, была разработана методика нанесения никель-кобальтовой шпинели из раствора органических комплексов никеля и кобальта в глицерине на сетчатые электроды с ПНП. Преимущество данного метода состоит в том, что значительно повышается вязкость раствора, позволяя тем самым наносить толстые каталитические слои за одну процедуру.

Прекурсор NiCo₂O₄ состоял из раствора нитратов кобальта и никеля в глицерине, взятых в соотношении: Ni²⁺:Co²⁺ 1:2 моль, NO₃:глицерин 1:1,1 моль. Растворение нитратов велось при температуре 60 °С до получения гомогенного раствора. После чего на масляной бане раствор нагревался до температуры 130 °C и выдерживался при данной температуре в течение 4 ч при умеренном 100 об/мин. На данной стадии происходило окисление перемешивании многоатомного спирта нитрат ионами NO₃⁻. При использовании глицерина трудно получить состав однородного состава, так как согласно [162] в результате окисления глицерина получается многокомпонентная система, включающая различные продукты такие как глицериновая кислота, глицериновый альдегид, дигидроацетон, гидроксималоновая кислота и другие. В результате окислительновосстановительной реакции между глицерином и нитрат ионом образуется смесь карбонильных соединений никеля и кобальта. Полученный в результате предварительной термообработки гель далее наносился на приготовленные нержавеющие сетки с ПНП. Пропитка осуществлялась при остаточном давлении 20 кПа в вакуумной камере в течение 20 минут.

Финальная термическая обработка производилась в муфельной печи Snol 712/1100 в воздушной среде в следующем режиме: скорость нагрева 5 °С/мин до температуры 350 °С, с последующей выдержкой образца при данной температуре в течение 8 ч. В ходе экспериментов было исследовано влияние количества обработок на каталитическую активность получаемых образцов. На рисунке 3.10 показаны микрофотографии полученных электродов с ПНП, модифицированным никель-кобальтовой шпинелью. Анализ данных, полученных методом энергодисперсионной спектроскопии (рисунок 3.11) показал, что Со равномерно распределен по поверхности электрода, а его процентное содержание составляет 12,65 мас%.

Из анализа поляризационных кривых (рисунок 3.12) видно, что ПНП обладает достаточно высокой каталитической активностью, позволяя снизить перенапряжение выделения кислорода на 200-300 мВ в области плотностей тока



Рисунок 3.10 – Микрофотографии анодов с ПНП, модифицированных шпинелью типа NiCo₂O₄.



Рисунок 3.11 – Результаты энергодисперсионной спектроскопии электрода из нержавеющей сетки, модифицированного NiCo₂O₄ шпинелью.



1 - сетка из нержавеющей стали; 2 - сетка из нержавеющей стали с ПНП; 3 - сетка из нержавеющей стали с ПНП, модифицированным NiCo₂O₄ (3 отжига); 4 - сетка из нержавеющей стали с ПНП, модифицированным NiCo₂O₄ (1 отжиг); 5 - сетка из нержавеющей стали с ПНП, модифицированным NiCo₂O₄ (2 отжига).

Рисунок 3.12 – Поляризационные кривые выделения кислорода. t = 20 °C. P = 1 бар.

100-300 мА/см². Величина тафелевского наклона составляет порядка 115 мВ (таблица 3.3), на основании чего можно предположить, что основными стадиями являются реакции (1.36)-(1.40), при этом лимитирующей стадией является стадия разряда (1.36) [95].

Таблица 3.3 – Тафелевские кинетические параметры выделения кислорода, t = 20 °C, P = 1 бар.

Катализатор	<i>b</i> , мВ	i_0 , MA/cm ²
ПНП	116	8,59·10 ⁻⁴
ПНП, модифицированное	67	$7.04 \cdot 10^{-3}$
шпинелью NiCo ₂ O ₄		· · · ·

Модифицирование ПНП никель-кобальтовой шпинелью позволяет дополнительно снизить перенапряжение выделения кислорода на 80-100 мВ. Также меняется и тафелевский угол наклона, который составляет 65 мВ. В данном случае наиболее вероятен механизм процесса через катализ согласно реакциям (1.33)-(1.35) с лимитирующей стадией рекомбинации низшего оксида (1.35) [130]. При этом стоит отметить, что увеличение содержания шпинели в покрытии путем повторения процедур нанесения и отжига при второй – незначительно увеличивает каталитическую активность, при последующих – снижает. Это может свидетельствовать о том, что происходит изменение структуры покрытия. Таким образом, использование прекурсора карбонильных В качестве раствора соединений никеля и кобальта в глицерине позволяет за одну процедуру отжига получать высокоактивные электроды в реакции анодного выделения кислорода, что значительно упрощает методику модифицирования сетчатых анодов с ПНП.

3.4 Макрокинетика процессов в анодах с пористым никелевым покрытием

В связи с высокой каталитической активностью ПНП в реакции анодного выделения кислорода целесообразным является оптимизация его структуры с целью определения оптимальной толщины пористого покрытия. В качестве номинальных условий работы анода из нержавеющей сетки с ПНП принята габаритная плотность тока I = 0,4 A/cm², температура T = 353,15 К. При данной температуре кинетические параметры уравнения Тафеля равны: a = 0,39; b = 0,077 В; плотность тока обмена $i_0 = 8,611 \cdot 10^{-6}$ A/cm². Эффективная электропроводность электролита внутри пористого покрытия, рассчитанная по формуле Арчи (1.51) на основе данных порограммы (рисунок 3.2), $\tilde{\varkappa} = 0,005$ Om⁻¹·cm⁻¹. Толщина пористого покрытия составляет порядка L = 100 мкм.

Анализ работы электрода с ПНП производился на основе схемы для ячейки с «нулевым зазором» (рисунок 3.13). При этом принимается, что поляризуемой является сторона, прилегающая к диафрагме, то есть фронтальная сторона электрода.

Структурные исследования электрода с ПНП, проведенные методом эталлонно-контактной порометрии, показали, что характерный размер пор первого ветвления определяется величиной $r_{\rm cp} = 7$ нм. Таким образом, при толщине 100 мкм данный поверхностный слой можно рассматривать как пористый электрод. Из (1.49) следует, что при номинальных значениях параметров характерная длина процесса, на которой происходит основное изменение потенциала, равна $\lambda_{\rm OM} = 87,2$ мкм. При этом неравенство (1.42) выполняется для всей исследуемой области варьирования параметров $\tilde{\chi}$, *s*, *i*₀.

При увеличении параметра $s \cdot i_0$ на порядок поляризация снижается на 177 мВ (2,3·*b*), а разность ($\eta_0 - \eta_L$) при достаточно больших поляризациях не зависит от $s \cdot i_0$ и составляет при номинальных значениях параметров 215 мВ (рисунок 3.14). Степень использования поверхности $h = \frac{I}{s \cdot L \cdot i(0)}$ при увеличении тока *I* от 0,3 до 1 А/см² снижается от 4·10⁻³ до 6·10⁻⁵.

Эффективная глубина проникновения процесса λ^* равняется 14 мкм (рисунок 3.14). Если при $s \cdot i_0 = 1$ А/см³ электрод работает на всю глубину, то при увеличении $s \cdot i_0$ до 10 А/см³ распределение процесса в нем соответствует



1 – металлическая сетка; 2 – пористое никелевое покрытие; 3 – диафрагма.

Рисунок 3.13 – Схема ячейки с «нулевым зазором».

распределению процесса в бесконечном электроде (кривая 3 рисунок 3.14). При этом характерная длина λ снижается от 87,2 до 27,6 мкм, а значение модуля Тиле $\psi = \frac{L}{\lambda}$ возрастает от 1,146 до 3,625. Таким образом при значении параметра $s \cdot i_0 =$ 10 A/cm³ (I = 0,4 A/cm²) использование электрода толщиной более 28 мкм нецелесообразно.

Снижение эффективной электропроводности $\tilde{\varkappa}$ значительно ухудшает равномерность работы электрода (рисунок 3.15). Так при уменьшении $\tilde{\varkappa}$ от 0,01 до 0,002 Ом⁻¹·см⁻¹ разность поляризаций фронта и тыла увеличивается от 139 до 338 мВ (рисунок 3.16).

Неравномерность распределения интенсивности электрохимического процесса по толщине электрода делает необходимым выбор оптимальной толщины покрытия. При малой толщине пористого покрытия (до 30 мкм) темп снижения фронтальной поляризации $\frac{d\eta_0}{dL}$ значителен и составляет 3 мВ/мкм. При увеличении толщины ПНП до 80 мкм эта величина стремится к нулю. Таким образом, дальнейшее увеличение толщины пористого покрытия электрода практически не влияет на η_0 , хотя тыльная поляризация η_L уменьшается (рисунки 3.17 и 3.18). Это приводит к увеличению неравномерности работы электрода без снижения η_0 . Толщина пористого покрытия, имеющего разность поляризаций фронта и тыла равную *b*, *L*^{*} составляет при номинальных значениях параметров 24 мкм (рисунок 3.18).

Выбор оптимальной толщины ПНП электрода определяется одним из критериев эффективности его работы в условиях электролиза воды. В качестве критерия эффективности электрода с ПНП удобно использовать показатель, позволяющий не только количественно оценить возможность снижения поляризации с увеличением толщины ПНП при заданной плотности тока нагрузки I, но и показывающий насколько поляризация электрода данной толщины η_0^{∞} . Снижение поляризации при замене электрода с ПНП толщиной L_1 аналогичным



Параметр $s \cdot i_0 : 1 - 0, 1 \ A/c M^3; 2 - 1 \ A/c M^3; 3 - 10 \ A/c M^3.$

Рисунок 3.14 – Распределение поляризации по толщине ПНП при различных значениях параметра $s \cdot i_0$. I = 0,4 A/cm². T = 353,15 K.



 $\widetilde{\varkappa}$: $1 - 0.01 \ Om^{-1} \cdot cm^{-1}$; $2 - 0.005 \ Om^{-1} \cdot cm^{-1}$; $3 - 0.002 \ Om^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Рисунок 3.15 – Распределение поляризации по толщине ПНП электрода при различных значениях эффективной электропроводности электролита $\tilde{\varkappa}$. $I = 0,4 \text{ A/cm}^2$. T = 353,15 K.



 $1- \phi$ ронтальная поляризация η_0 ; 2- тыльная поляризация η_L .

Рисунок 3.16 – зависимость поляризации от эффективной электропроводности электролита. I = 0,4 A/cm². T = 353,15 K.



L: 1 – 20 мкм; 2 – 50 мкм; 3 – 100 мкм; 4 – 200 мкм.

Рисунок 3.17 – Распределение поляризации по толщине электрода при различных толщинах ПНП *L*. *I* = 0,4 A/см². *T* = 353,15 K.



Рисунок 3.18 – Зависимость фронтальной и тыльной поляризации от толщины ПНП. *I* = 0,4 A/см². *T* = 353,15 К.

по параметрам b, i_0 , s, $\tilde{\varkappa}$) электродом с большей толщиной ПНП L_2 при достаточно больших поляризациях можно выразить из аналитического решения для распределения поляризации:

$$\eta_0^{L_1} - \eta_0^{L_2} = 2bln(\frac{\sin\omega_2 L_2}{\sin\omega_1 L_1}).$$
(3.1)

Практическое применение уравнения (3.1) затруднено ввиду того, что оно не позволяет судить о потенциальных возможностях дальнейшего увеличения толщины ПНП электрода, то есть не содержит «точку отсчета». В качестве такой «точки отсчета» удобно выбрать η_0^∞ .

В этом случае параметр:

$$\delta = \frac{\eta_0^L - \eta_0^\infty}{\eta_0^\infty},\tag{3.2}$$

показывает, какой выигрыш в поляризации можно получить при увеличении толщины пористого покрытия электрода до бесконечности в долях от поляризации пористого электрода бесконечной толщины. Фронтальная поляризация пористого электрода бесконечной толщины при необратимой кинетике $\eta_{0,\text{необ.}}^{\infty}$ меньше величины η_{0}^{∞} , что следует из теоретического рассмотрения. Тогда справедливо неравенство:

$$\delta_{\text{ofpat.}} = \frac{\eta_0^L - \eta_0^\infty}{\eta_0^\infty} < \frac{\eta_0^L - \eta_{0,\text{Heof.}}^\infty}{\eta_{0,\text{Heof.}}^\infty} = \delta.$$
(3.3)

Величину $\eta_{0,\text{необ.}}^{\infty}$ можно получить из аналитического решения для $\eta_{0,\text{необ.}}^{L}$ уравнения (1.47) переходя к пределу:

$$\eta_{0,\text{Heo6.}}^{\infty} = \lim_{L \to \infty} \eta_{0,\text{Heo6.}}^{L} = 2b \ln \frac{I}{I_0},$$
(3.4)

где параметр $I_0 = \sqrt{2i_0 s b \tilde{\varkappa}}$. Выражение (3.3) справедливо для $I \ge 2I_0$ или при номинальных значениях параметров для $I \ge 0,055$ A/cm², т.е. в области рабочих плотностей тока электролиза. При условии $L_2 \to \infty$, сочетая результаты уравнений (3.1) и (3.3), получаем:

$$\delta = \frac{\ln \frac{1}{\sin \omega L}}{\ln \frac{I}{I_0}}$$
(3.5)



 $I: 1 - 0,2 A/cm^{2}; 2 - 0,4 A/cm^{2}; 3 - 0,6 A/cm^{2}; 4 - 0,8 A/cm^{2}; 5 - 1 A/cm^{2}.$

Рисунок 3.19 – Зависимость параметра δ от толщины покрытия при различных значениях габаритной плотности тока *I*.



 $\widetilde{\varkappa}$: $1 - 0,005 \ Om^{-1} \cdot cm^{-1}$; $2 - 0,01 \ Om^{-1} \cdot cm^{-1}$; $3 - 0,002 \ Om^{-1} \cdot cm^{-1}$

Рисунок 3.20–Влияние габаритной плотности тока на выбор оптимальной толщины ПНП при различных значениях эффективной электропроводности электролита $\tilde{\varkappa}$.



Рисунок 3.21 – Влияние времени нанесения на толщину пористого никелевого покрытия.

Неравенство (3.3) позволяет сделать заключение, что относительный выигрыш при обратимой кинетике $\delta_{\text{обрат.}}$ будет еще меньшим, чем величина δ . Зависимость критерия δ от толщины ПНП представлена на рисунке 3.19 для номинальных значений параметров и пяти плотностей тока нагрузки. Толщина покрытия, обеспечивающая значение критерия эффективности 0,05 при увеличении габаритной плотности тока от 0,4 до 1 А/см², снижается с 37 до 11,6 мкм.

Уравнение (3.5) позволяет получить выражение для толщины пористого покрытия, обеспечивающей заданное значение критерия эффективности δ:

$$L_{\delta} = \frac{2\varphi \tan \varphi \cdot b \cdot \widetilde{\varkappa}}{I},\tag{3.6}$$

где $\varphi = \arcsin(\frac{I}{I_0})^{\delta}$. На рисунке 3.20 представлен график зависимости толщины пористого покрытия, обеспечивающей значение $\delta = 0,01$, от плотности тока нагрузки при трех значениях эффективной электропроводности электролита в порах ПНП. Оптимальная толщина электрода в сильной степени определяется плотностью тока нагрузки. Так, при I = 1 А/см² значение $L_{0,01}$ составляет 13 мкм (рисунок 3.20). Таким образом в области высоких плотностей тока (до 1000 мА/см²) целесообразно использовать аноды с толщиной ПНП порядка 10-20 мкм.

На рисунке 3.21 представлена кривая зависимости толщины покрытия от времени нанесения. Эта зависимость имеет нелинейный характер, что связано с уменьшением эффективной плотности тока процесса нанесения и уменьшением выхода по току с увеличением толщины покрытия.

3.5 Синтез и исследование свойств композитных полимерных диафрагм

Диафрагменный материал синтезировался методом фазовой инверсии, разработанным в ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» [66]. В качестве полимерной матрицы для создания диафрагмы использовался полисульфон ПСФ-150. Удельная электропроводность диафрагм в растворах щелочей во многом зависит от характера пористости получаемых образцов. Стоит учесть, что с ростом

давления уменьшается размер пузырьков генерируемых водорода и кислорода. Наличие макропор в структуре композитной диафрагмы может способствовать перекрестной диффузии газов сквозь газоразделительную перегородку, снижая тем самым чистоту генерируемых газов. На основании этого на первом этапе работ по синтезу диафрагменного материала было исследовано влияние методики изготовления на структуру и газоплотность получаемых образцов.

Введение в полимерную матрицу гидрофильного наполнителя способствует развитию общей пористости, а также увеличению удельной электропроводности в растворах щелочей. Для улучшения электропроводности диафрагменного материала возможно дополнительное введение порообразующего агента в количестве 5-15 мас%, при этом происходит развитие общей пористости за счет увеличения количества мезо- и макропор [65, 51]. В условиях повышенных давлений увеличение количества макропор негативно сказывается на газоплотности получаемых диафрагм. В ходе предварительных исследований было установлено, что увеличение количества гидрофильного наполнителя также способствует развитию общей пористости, однако при массовом содержании TiO₂ более 67 мас% резко снижается механическая прочность диафрагм [66]. Низкая механическая прочность получаемых диафрагм возможно связана с отсутствие подготовки гидрофильного наполнителя и неравномерностью его распределения в формирующем растворе. На основании чего была произведена оптимизация технологии изготовления композитной полимерной диафрагмы методом фазовой инверсии.

Формирующий раствор готовился по следующей методике:

ПСФ концентрацией 10 мас% растворялся в (ДМАА) при температуре 100 °С до получения гомогенного раствора. Порошок TiO₂ сушился в муфельной печи при температуре 900 °С. Сухой диоксид титана остывал в вакуумной камере при остаточном давлении 20 кПа и затем перемалывался в шаровой мельнице в течении 2 ч. Измельченный порошок затем вносился в раствор полисульфона в ДМАА и подвергался ультразвуковой обработке в течении 1ч.

Далее осуществлялся процесс фазовой инверсии. Раствор полисульфона в диметилацетамиде (ДМАА), содержащий гидрофильный наполнитель, наносился на полимерную сетчатую подложку и погружался на 20 минут в ванну, заполненную деионизированной водой при комнатной температуре, для фазовой инверсии. Ha осуществления стадии поверхности раздела «раствор полимера/вода» происходила быстрая коагуляция ПСФ, т.е. образование поверхностной пленки скоагулировавшего полимера. При этом внутренняя ее часть еще представляла собой раствор ПСФ в ДМАА. Через поверхностный слой осуществлялась диффузия воды внутрь диафрагмы. В тех местах, где имелись упорядоченные структуры макромолекул, возникали контуры будущей губчатой диафрагмы этапе синтеза основы. Ha завершающем выдерживались В деионизированной воде при температуре 80 °С в течение 20 ч, при этом происходило окончательное вымывание растворителя и уплотнение полимерной структуры (рисунок 3.22).

В ходе серии экспериментов установлено, предварительная ЧТО высокотемпературная обработка TiO₂ с последующим перемалыванием позволила 80 мас% увеличить содержание гидрофильного без наполнителя ДО существенного ухудшения механической прочности получаемых диафрагм. Пористость диафрагм и распределение пор по радиусам определялась с помощью метода порометрии. эталонной контактной Исследования проводилось посредством измерения равновесной кривой относительного влагосодержания между эталоном и измеряемым образцом, т.е. равновесной зависимости относительного количества измерительной жидкости в исследуемом образце от ее количества в эталоне, для которого заранее известна порометрическая кривая, определяемая другим независимым методом.

Как видно из рисунка 3.23 увеличение количества вводимого гидрофильного наполнителя TiO_2 с 67 мас% до 80 мас%, приводит к качественному изменению формы интегральной кривой распределения пор. Можно отметить увеличение количества мезопор и увеличение общей пористости



Рисунок 3.22 – Диафрагма на основе полисульфона 20 мас% и диоксида титана 80 мас%



1 - диафрагма состава ПСФ 33 мас%, TiO₂ 67 мас%; 2 - диафрагма состава ПСФ 20 мас%, TiO₂ 80 мас%; 3 - диафрагма состава ПСФ 27,15 мас%, TiO₂ 63,35 мас%, ПВП 9,5 мас%.

Рисунок 3.23 – Интегральные кривые распределения пор по радиусам диафрагменных материалов. Пропиточное вещество – вода.
на 10 %. По-видимому, это связано с влиянием наполнителя на характер движения фронта диффузии и с появлением дополнительных полостей за счет внедрения частиц наполнителя в полимерную матрицу. Стоит также отметить, что распределение пор диафрагмы с гидрофильным наполнителем и порообразователем характеризуется более равномерным распределением пор по радиусам, при этом количество мезопор данной диафрагмы наименьшее.

Как показали результаты исследований, наибольшей газоплотностью порядка 1,6 бар обладают диафрагмы состава ПСФ 33 мас%, TiO₂ 67 мас%, при этом их общая пористость составила 0,383 см³/см³ (таблица 3.4, рисунок 3.23). Введение порообразователя увеличивает общую пористость до 0,46 см³/см³, однако за счет увеличения количества макропор снижается газоплотность данных диафрагм, которая составляет 1,47 бар. Диафрагмы состава ПСФ 20 мас%, TiO₂ 80 мас% отличает достаточно высокая пористость 0,42 см³/см³, при этом за счет большой доли мезопор их газоплотность составила 1,56 бар и практически сопоставима с газоплотностью диафрагм с содержанием TiO₂ 67 мас%.

Диафрагма	Минимальное давление до	
	появления первого пузырька	
	воздуха в водной камере, бар	
Диафрагма толщиной 0,5мм	1.6	
ПСФ 33 мас%, TiO2 67 масс. %	1,0	
Диафрагма толщиной 0,5мм		
ПСФ 27,15 мас%, ТіО2 63,35 мас%,	1,47	
поливинилпирролидон 9,5 мас%		
Диафрагма толщиной 0,5мм	1 56	
ПСФ 20 мас%, TiO2 80 мас%	1,50	

T C 24 D		1
$120\pi \mu \mu a + 4 - Per$	УПЬТАТЫ ИССПЕЛОВАНИЯ ГАЗОППОТНОСТИ	пиатрагм
таолица 5.1 гоз	ультаты песледования тазоннотности	дпафратт.

Удельная электропроводность полученных сепараторов измерялась по методике, описанной в 2.4 . Для исследования собирался пакет диафрагм в количестве 5 штук толщиной 0,5-0,6 мм.

Данные об удельной электропроводности представлены в таблице 3.5. Увеличение гидрофильного наполнителя с 67 мас% до 80 мас% в полимерной матрице незначительно увеличивает электропроводность данных диафрагм, несмотря на прирост пористости порядка 10 %. Это может быть связано с затрудненной диффузией электролита в мезопорах. Ввиду того, что омические потери на сепараторе вносят наибольший вклад в потери напряжения на электролизной ячейке, была исследована зависимость удельной электропроводности пористой композитной мембраны от температуры и концентрации электролита (рисунок 3.24).

Таблица 3.5 – Удельная электропроводность диафрагм в 6М растворе КОН, $\sigma \cdot 10$, Ом⁻¹·см⁻¹ при температуре 80°С.

Диафрагменный материал	Удельная	
	электропроводность,	
	σ ·10, Om ⁻¹ ·cm ⁻¹	
ПСФ 33 мас%, TiO_2 67 мас%	2,56	
ПСФ 20 мас%, TiO_2 80 мас%	2,67	
ПСФ 27,15 мас%, TiO ₂ 63,35 мас%,	2,87	
поливинилпирролидон 9,5 мас%		
Раствор 6М КОН	13,7	

3.6 Методика изготовление электродно-диафрагменного блока на основе композитной полимерной диафрагмы

Одной из основных технологических проблем при сборке батареи ЩЭВ на основе ячеек с «нулевым зазором» является обеспечение равномерного плотного контакта между поверхностью электродов и диафрагмой с целью снижения



1 - t = 40 °C; 2 - t = 60 °C; 3 - t = 80 °C

Рисунок 3.24 – Зависимость удельной электропроводности пористой композитной мембраны состава ПСФ 20 мас%, TiO₂ 80 мас% от температуры и концентрации иммобилизированного электролита.

паразитных омических потерь в анодной и катодной камерах. Это достигается путем тщательной подгонки геометрических размеров элементов ячейки, что значительно затрудняет процедуру сборки.

В данной работе была разработана и запатентована методика изготовления ЭДБ для щелочной ячейки электролиза, представляющего собой единое целое «анод/диафрагма/катод» и позволяющего упростить процедуру сборки многоячеистых батарей ЩЭВ.

Предлагаемый способ изготовления ЭДБ для ЩЭВ заключается В следующем. В среде герметичного перчаточного бокса с осушенной атмосферой (до 0.1 ррт) формующий раствор диафрагменного материала концентрацией, необходимой для получения диафрагмы состава ПСФ 20 мас%, TiO₂ 80 мас%, наносится (с помощью шпателя или напылением) на сетку саржевого плетения толщиной 0.5 мм и размером ячейки 0.5х0.5 мм. На следующей стадии для промежуточного высокопористого подслоя на создания поверхность нескоагулировавшей диафрагмы напылением наносится суспензия следующего состава: TiO₂ 5 мас%, никелевый порошок 5 мас%, ПСФ 5 мас% и ДМАА 85 мас%.

Далее в формующий раствор диафрагменного материала, нанесенный на сетчатую полимерную основу и покрытый промежуточным подслоем, вдавливают электроды, модифицированные катализаторами катодного выделения водорода и анодного выделения кислорода. При этом в случае электродов с ПНП происходит проникновение формующего раствора диафрагменного материала в поры и каналы электрода. Полученный элемент погружают в воду, в результате чего происходит инверсия органического растворителя и воды, сопровождающаяся коагуляцией полимерных цепей и формированием губчатой матрицы. Полученная пористая полимерная матрица надежно удерживает частицы диоксида титана (гидрофильного наполнителя) И электроды. При этом обеспечивается равномерный плотный контакт поверхности электродов и диафрагменного материала.

3.7 Выводы по главе 3

1. Разработан электрохимический метод нанесения каталитически активного покрытия на основе сплава Ni-Mo. В области плотностей тока до 250 мA/см² электроды, модифицированные сплавом Ni-Mo обладают меньшим перенапряжением выделения водорода по сравнению с системой Ni-P_x.

2. Предложена методика модифицирования электрода с ПНП катализатором анодного выделения кислорода типа NiCo₂O₄ шпинели термическим разложением органических комплексов никеля и кобальта.

3. Предложен метод синтеза пористой композитной полимерной диафрагмы на основе ПСФ и гидрофильного наполнителя при массовом соотношении ПСФ 20 мас% и TiO₂ 80 мас% методом фазовой инверсии.

4. Разработана методика изготовления ЭДБ для ЩЭВ.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ЯЧЕЕК ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА ВОДЫ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ НАГРУЗКАХ

4.1 Исследование рабочих параметров ячейки щелочного электролизера воды

4.1.1. Исследование элементной базы в составе ячейки щелочного электролизера воды

Исследования элементной базы в составе ячейки щелочного электролиза воды при атмосферном давлении производились согласно методике 2.6. Данные приведены в таблице 4.1 и рисунке 4.1.

Таблица 4.1 – Вольт-амперные характеристики ячейки ЩЭВ. *t* = 80 °С, *P* = 1 бар.

<i>i</i> , мА/см ²	Напряжение, В				
	ЭДБ,	ЭДБ,	«нулевой зазор»,		
	К: ПНП Ni-P _x ;	К: ПНП Ni-Mo;	К: ПНП Ni-Мо;		
	A: ПНП NiCo ₂ O ₄	A: ПНП NiCo ₂ O ₄	A: ПНП NiCo ₂ O ₄		
50	1,64	1,6	1,62		
100	1,67	1,635	1,68		
150	1,69	1,66	1,72		
200	1,71	1,69	1,74		
250	1,72	1,715	1,76		
300	1,73	1,731	1,805		
350	1,74	1,75	1,81		
400	1,75	1,76	1,82		
450	1,76	1,775	1,83		
500	1,77	1,79	1,845		
600	1,78	1,81	1,86		
700	1,79	1,82	1,87		
800	1,795	1,835	1,886		
900	1,81	1,85	1,9		
1000	1,82	1,87	1,915		

ЭДБ на основе катода, модифицированного сплавом Ni-Mo и анодом на основе ПНП, модифицированного никель-кобальтовой шпинелью характеризуется наименьшим напряжением при плотностях тока до 250 мA/см².





Компоновка ячейки ЭДБ позволяет на 20-60 мВ снизить напряжение на электролизной ячейке по сравнению с конструкцией с «нулевым зазором».

При рабочих плотностях тока выше 250 мА/см² более предпочтительными являются катоды, модифицированные каталитической системой Ni-P_x. Для сравнения на рисунке 4.1 также приведена вольт-амперная характеристика ячейки с «нулевым зазором» на основе диафрагмы из асбокартона и электродов из нержавеющей сетки, покрытых гладким никелем. Данные по удельному энергопотреблению на производство водорода ячейки ЩЭВ представлены в таблице 4.2.

	Удельное энергопотребление, кВт·ч/нм ³ H ₂				
Тип ячейки	200	400	600	800	1000
	мА/см ²	мА/см ²	мА/см ²	мА/см ²	мА/см ²
ЭДБ, К: ПНП Ni-P _x ; А: ПНП NiCo ₂ O ₄	4,18	4,27	4,35	4,38	4,44
ЭДБ, К: ПНП Ni-Mo; А: ПНП NiCo ₂ O4	4,13	4,30	4,42	4,48	4,57
«нулевой зазор», К: ПНП Ni-Mo; А: ПНП NiCo ₂ O ₄	4,25	4.44	4,54	4,61	4,68

Таблица 4.2 – Удельное энергопотребление ячейки ЩЭВ в расчете на 1 нм³ H₂. t = 80 °C. P = 1 бар.

В результате применения разработанной элементной базы удельное энергопотребление снижается до 4,2 – 4,7 кВт·ч/нм³ H₂ при рабочих плотностях тока 200-1000 мА/см². Также стоит отметить, что композитная полимерная диафрагма позволяет проводить процесс электролиза при более высоких плотностях тока, температурах и давлениях по сравнению с диафрагмой на основе асбокартона.

Другим фактором определяющим выбор электродных материалов, является стабильность их характеристик в условиях работы. При длительных ресурсных испытаниях электродов, модифицированных сплавом Ni-Mo, было установлено, что хранение в щелочи без катодной нагрузки приводит к существенному ухудшению их активности, по-видимому, вследствие частичного выщелачивания Мо. Так, например, после хранения образца в 6М КОН при t = 80 °С в течение 10 часов η_{H_2} на нем повысилось на 80 мВ при плотности тока 300 мА/см². Таким образом, наиболее целесообразно использовать подобные электродыкатализаторы для работы прежде всего в непрерывном режиме, а хранить их следует в сухом виде на воздухе. Ресурсные испытания образцов подтверждают этот вывод. Так, при испытаниях образцов с начальным потенциалом η_{H_2} = -0,21 В при i = 300мА/см² под нагрузкой i = 600мА/см² рост перенапряжения в первые 100 часов составил 0,005 мВ/ч – для непрерывного режима и 0,2 мВ/ч – при отключении в ночные часы. Длительные ресурсные испытания более 5000 ч не выявили ухудшения каталитической активности катодов, модифицированных системой Ni-P_x, а также анодов с ПНП, модифицированных NiCo₂O₄ шпинелью.

4.1.2 Газохроматографическое исследование чистоты генерируемых газов

Исследование чистоты генерируемых газов производилось для двух типов компоновки ячейки: 1 – ЭДБ ПСФ 20 мас%, TiO₂ 80 мас%; 2 – диафрагма ПСФ 20 мас%, TiO₂ 80 мас% толщина 0,5мм.

Электролизная ячейка с ЭДБ характеризуется наименьшим напряжением во всем диапазоне плотностей тока. Газохроматографические исследования показали, что при давлении 1 бар и плотностях тока до 400 мА/см² чистота генерируемого водорода составляет 99,96 %, кислорода – 99,86 %. Дальнейшее увеличение плотности тока приводит к снижению чистоты газов, при 1000 мА/см² чистота водорода составляет 99,12 %, кислорода – 98,75 % (рисунок 4.2). Снижение чистоты газов в ячейке с ЭДБ объясняется тем, что полимерная матрица блокирует отвод генерируемых газов с поверхности электрода, находящейся с ней в контакте.



Рисунок 4.2 – Зависимость чистоты газов от плотности тока и конструкции ячейки.

Ячейка с «нулевым зазором», с диафрагмой состава ПСФ 20 мас%, TiO₂ 80 мас% имеет более высокое напряжение, чем в случае применения ЭДБ, но при плотностях тока до 1000 мА/см² она обеспечивает допустимую чистоту газов (при давлении 1 бар чистота водорода – 99,98%, кислорода – 99,96 %) (рисунок 4.2).

4.2 Влияние температуры и давления на потенциал анода, катода и падение напряжения на диафрагме

Исследование элементной базы в составе ячейки ЩЭВ производилось согласно методике 2.7. Однако, одним из ограничений применения данной ячейки и электрода сравнения является то, что подвод электролита осуществляется за счет капиллярных сил, в связи с чем в качестве катода использовались композитные электроды с ПНП, модифицированным Ni-P_x, а в качестве анода – электроды с ПНП, модифицированным никель-кобальтовой шпинелью.

В результате исследований было установлено, что повышение температуры оказывает существенное влияние на перенапряжение выделения кислорода на аноде и водорода на катоде. На рисунках 4.3 и 4.4 показано влияние температуры на потенциалы катода и анода при различных плотностях тока. Температурный коэффициент потенциалов электродов значительно зависит от плотности тока и интервала температур (таблица 4.3).

Плотность	df/dT	Интервал температур, °С			
тока <i>i</i> , мА/см ²	мВ/град	20-40	40-60	60-80	80-100
100	$\mathrm{d}\eta_{O_2}/\mathrm{dT}$	1,26	1,1	0,94	0,81
	$\mathrm{d}\eta_{H_2}/\mathrm{dT}$	1,88	1,38	0,88	0,6
300	$\mathrm{d}\eta_{O_2}/\mathrm{dT}$	2,1	1,8	1,2	0,75
	$\mathrm{d}\eta_{H_2}/\mathrm{dT}$	2,6	1,8	1,4	0,66

Таблица 4.3 Значение температурных коэффициентов. P = 1 бар.



Рисунок 4.3 – Влияние температуры на перенапряжение выделения водорода. *P* = 1 бар.



 $1 - i = 300 \text{ mA/cm}^2$; $2 - i = 200 \text{ mA/cm}^2$; $3 - i = 100 \text{ mA/cm}^2$.

Рисунок 4.4– Влияние температуры перенапряжение выделения кислорода. *P* = 1 бар.

Значения температурных коэффициентов с ростом температуры значительно уменьшаются, причем с ростом плотности тока темп снижения увеличивается.

Изменение величины перенапряжения выделения кислорода с ростом давления представлено на рисунке 4.4, где $\Delta \eta_{0_2} = \eta_{0_2}^P - \eta_{0_2}$, $\eta_{0_2}^P$ –поляризация анода при давлении P, η_{0_2} – поляризация анода при атмосферном давлении (P= 1 бар). Как видно, перенапряжение выделения кислорода при постоянной температуре и плотности тока возрастает с ростом давления. Существенное влияние на величину перенапряжения оказывает плотность тока и температура. Причем повышение температуры снижает эффект влияния давления. Так, при температуре электролиза t = 100 °C и плотности тока i = 100 мА/см² (кривые 1 и 4, рисунка 4.56), изменение потенциала выделения кислорода практически не отличается от изменения равновесного электродного потенциала.

Зависимость поляризации катода от давления показана на рисунке 4.6. Здесь $\Delta \eta_{H_2} = \eta_{H_2}^P - \eta_{H_2}$, где $\eta_{H_2}^P$ – поляризация катода при давлении *P*, η_{H_2} – поляризация катода при атмосферном давлении (*P* = 1 бар). В данном случае, в противоположность процессам на аноде, с ростом давления перенапряжение выделения водорода на катоде уменьшается, хотя значение теоретического, равновесного электродного потенциала возрастает. С ростом плотности тока и температуры эффект влияния давления на снижение перенапряжения катода усиливаются. При температуре электролиза 100 °C и плотности тока 300 мA/см² перенапряжение выделения водорода по сравнению с перенапряжением при атмосферном давлении уменьшается на 70 мВ. Причем основное уменьшение перенапряжения катода достигается при давлении *P* до 7 бар.

Этот эффект нельзя объяснить деполяризацией катода диффундирующим кислородом, так как кислород, попадающий в межэлектродное пространство уносится циркулирующим электролитом. Можно предположить, что снижение перенапряжения выделения водорода обусловлено наводораживанием катода.



a



б

 $1 - i = 100 \text{ мА/см}^2$; $2 - i = 200 \text{ мА/см}^2$; $3 - i = 300 \text{ мА/см}^2$; $4 - \Delta E_{O_2/OH^-/HgO/Hg, pabh}$

Рисунок 4.5 – Зависимость поляризации анода и равновесного потенциала от давления при температуре: *a*) 20 °C, *б*) 100 °C.







 $I - \Delta E_{Hg/HgO/OH^-/H_2,\text{pabh}}; 2 - i = 100 \text{ MA/cm}^2; 3 - i = 200 \text{ MA/cm}^2; 4 - i = 300 \text{ MA/cm}^2$



б

При катодной поляризации происходит изменение состояния поверхности катода вследствие наводораживания, из-за чего меняется перенапряжение выделения водорода. Электролитическое наводораживание происходит вследствие диффузии вглубь катода адсорбированного на его поверхности атомарного водорода. Скорость диффузии водорода зависит от концентрации адсорбированного на поверхности атомарного водорода, т.е. от скорости разряда ионов водорода и скорости удаления адсорбированных атомов с поверхности электрода. С ростом давления до определенной степени увеличивается наводораживание электрода, вследствие чего можно предположить, что в данном случае на электродах с ПНП, модифицированным системой Ni-P_x при данных условиях лимитирующей стадией десорбция. является электрохимическая При этом ослабление СВЯЗИ адсорбированного водорода с металлом приводит к снижению перенапряжения.

Аналогично можно объяснить увеличение величины $-\Delta \eta_{\rm H_2}/\Delta P$ с ростом плотности тока. При малых плотностях тока удаление атомарного водорода с поверхности катода происходит преимущественно по рекомбинационному механизму, и концентрация $H_{\rm agc}$ сравнительно велика и увеличивается с ростом плотности тока. Этим определяется увеличение диффундирующего водорода с ростом плотности тока при малых значениях *i*. С повышением плотности тока удаление водорода с поверхности катода становится более вероятным по механизму электрохимической десорбции, что приводит к уменьшению степени заполнения поверхности электрода атомами адсорбированного водорода.

B микропористой процессе электролиза В структуре диафрагмы Их накапливаются газы. количество И влияние на электропроводность определяется плотностью тока, температурой и давлением. При работе электролизной ячейки наблюдается падение напряжения на диафрагме с ростом давления, рисунок 4.7, которое связано с уменьшением величины газовых соответственно, пузырьков в ee порах И, увеличением эффективной электропроводности, при этом наибольшее снижение потерь наблюдается при 5-6 С повышении давления бар. ростом ДО плотности тока



 $1 - i = 100 \text{ mA/cm}^2$; $2 - i = 300 \text{ mA/cm}^2$; $3 - i = 500 \text{ mA/cm}^2$; $4 - i = 800 \text{ mA/cm}^2$ $5 - i = 1000 \text{ mA/cm}^2$.

Рисунок 4.7 – Влияние давления на падение напряжения на диафрагме при температуре 100 °C.

выигрыш значительно усиливается, так при давлении электролиза 6 бар при повышении плотности тока с 300 до 1000 мА/см² падение напряжения на диафрагме снижается на 40 мВ.

4.3 Исследование работы батареи щелочного электролизера воды при повышенных эксплуатационных нагрузках

Расчет термонейтрального и равновесного напряжения разложения воды (формулы 1.1 -1.25) показывает, что теоретическое напряжение разложения воды растет при увеличении давления (рисунки 4.8, 4.9). Однако, в реальных условиях наблюдалось снижение напряжения электролизной ячейки под нагрузкой с ростом давления.

Исследование работы щелочной батареи, состоящей из трех ячеек, производилось в соответствии с методикой 2.8. В качестве электродов использовалась сетка из нержавеющей стали с ПНП, модифицированным Ni-P_x на катоде и NiCo₂O₄ на аноде, в качестве газоразделительной перегородки – диафрагма, изготовленная методом фазовой инверсии, состава ПСФ 20 мас%, TiO₂ 80 мас%, толщина 0,5 мм, суммарная пористость – 0,42 см³/см³, удельная электропроводность – 0,267 Ом⁻¹·см⁻¹ при 80 °С. Материал рам – полипропилен, уплотнение на основе этилен-пропиленового каучука, биполярные пластины – листы из нержавеющей стали толщиной 1,5 мм, покрытые гальванически перфорированной никелем, газоотводы выполнены ИЗ волнообразной никелированной пластины.

Проведенные ресурсные испытания показали, что при плотностях тока более 700 мА/см² наблюдается скачкообразные изменения напряжения (рисунок 4.10). Данный эффект вызван в первую очередь загазованностью электродного пространства и неэффективной конструкцией газоотводящих каналов. Оптимизация конструкции газоотводов выходит за рамки данной работы, ввиду того, что более важным, с практической точки зрения, является исследование



Рисунок 4.8 – Зависимость равновесного напряжения разложения воды от давления и температуры при концентрации КОН 7,5 моль/л.



Рисунок 4.9 – Зависимость термонейтрального напряжения разложения воды от давления и температуры при концентрации КОН 7,5 моль/л.



Рисунок 4.10 – Зависимость напряжения на ячейке щелочного электролиза от времени.

Электролит 7,5 М КОН, $i = 1000 \text{ мА/см}^2$, t = 80 °C, P = 1 бар.

влияния эксплуатационных параметров (температуры, давления, плотности тока) на напряжение ячейки ШЭВ и батареи в целом. Тем не менее, необходим учет скачкообразного изменения напряжения, поэтому в дальнейшем приводится усредненное его значение, рассчитываемое по данным, полученным с трех ячеек.

Напряжение на электролизной ячейке в сильной степени зависит от температуры процесса (рисунок 4.11). Влияние температуры усиливается с ростом плотности тока. Как показывают термодинамические расчеты, теоретическое напряжение разложения воды незначительно снижается с ростом температуры dE/dT = -0.25 мВ/град. Больший вклад в уменьшение напряжения ячейки оказывает повышение удельной электропроводности свободного электролита и электролита, иммобилизированного в порах диафрагмы. Так при увеличении рабочей температуры с 80 °С до 110 °С напряжение на ячейке снижается на 120-180 мВ.

В результате исследований установлено снижение напряжения ячейки ЩЭВ под нагрузкой с ростом давления. Снижение напряжения можно объяснить уменьшением объема, занимаемого генерируемыми газами, и снижением газосодержания электролита и разделительной диафрагмы, что приводит к увеличению эффективной электропроводности и, соответственно, снижению омических потерь.

С ростом давления возможно усиление процесса диффузии водорода к аноду и кислорода к катоду. Снижение напряжения на ячейке связано с деполяризацией катода и анода диффундирующими через диафрагму газами. При снижении плотности тока эффект от увеличения давления значительно 4.12 приведена зависимость напряжения Ha рисунке уменьшается. на электролизной ячейки от давления при различных плотностях тока, при температуре 120 °C, электролит 7,5 М КОН. Так при плотности тока *i* = 200 мА/см² снижение напряжения на электролизной ячейке при повышении давления до 7 бар составляет порядка 50 мВ. При увеличении плотности тока до 1000 мА/см² выигрыш в энергопотреблении равен 160 мВ. Стоит заметить,



a) $1 - t = 20 \circ C$; $2 - t = 40 \circ C$; $3 - t = 60 \circ C$; $4 - t = 80 \circ C$; $5 - t = 100 \circ C$; $6 - t = 110 \circ C$.



б) $1 - i = 200 \text{ мА/см}^2$; $2 - i = 400 \text{ мА/см}^2$; $3 - i = 600 \text{ мА/см}^2$; $4 - i = 800 \text{ мА/см}^2$; $5 - i = 1000 \text{ мА/см}^2$.

Рисунок 4.11 – Зависимость напряжения электролизной ячейки от плотности тока *a*) и температуры *б*).



$$1 - i = 200 \text{ mA/cm}^2; 2 - i = 400 \text{ mA/cm}^2; 3 - i = 600 \text{ mA/cm}^2; 4 - i = 800 \text{ mA/cm}^2; 5 - i = 1000 \text{ mA/cm}^2.$$

Рисунок 4.12 – Зависимость напряжения на электролизной ячейке от давления при различных плотностях тока и температуре 120 °C. Электролит 7,5 М КОН.

что дальнейшее повышение рабочего давления в диапазоне от 7 до 25 бар не приводит к существенному снижению напряжения на электролизной ячейке.

Выбор оптимального рабочего давления определяется спецификой эксплуатации ЩЭВ. Увеличение рабочего давления требует повышенных мер безопасности при эксплуатации установки, а также увеличивается материалоемкость системы. Тем не менее при увеличении давления до 7 бар наблюдается снижение энергопотребления, в расчет которого также может быть включено отсутствие затрат на компримирование газов.

4.4 Выводы по главе 4

1. Конструкция ячейки с «нулевым зазором» с диафрагмой состава 80 мас% TiO₂, 20 мас% ПСФ обеспечивает допустимую чистоту генерируемых газов по водороду – 99,98 % и по кислороду – 99,96 % в диапазоне плотностей тока до 1000 мА/см². Компоновка ячейки ЩЭВ ЭДБ позволяет снизить энергопотребление, однако, при плотностях тока более 400 мА/см² чистота генерируемых газов снижается.

2. При увеличении рабочего давления происходит снижение перенапряжения выделения водорода и увеличение перенапряжения выделения кислорода. Установлено, что с ростом температуры влияние давления на поляризацию анода ослабевает. Катодное уменьшение поляризации может быть связано с изменением структуры поверхности электрода, которое вызвано увеличением количества адсорбированного водорода.

3. При исследовании батареи ЩЭВ было установлено, что с ростом давления снижается энергопотребление, при этом наиболее сильное снижение происходит при увеличении давления до 7 бар. Так при плотности тока $i = 200 \text{ мA/cm}^2$ снижение напряжения на электролизной ячейке при повышении рабочего давления до 7 бар составляет порядка 50 мВ. При увеличении плотности тока до 1000 мА/см² выигрыш в энергопотреблении составляет 160 мВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана оригинальная методика изготовления электродовкатализаторов на основе сеток из нержавеющей стали с ПНП, позволяющая снизить перенапряжение выделения кислорода на 200-300 мВ. При этом в области высоких плотностей тока (до 1000 мА/см²) целесообразно использовать аноды с тонким пористым покрытием толщиной до 20 мкм. Модифицирование электродов с ПНП NiCo₂O₄ шпинелью позволяет дополнительно снизить перенапряжение выделения кислорода на 80-100 мВ.

2. Разработан оригинальный электрохимический метод модифицирования электродов катализаторами катодного выделения водорода на основе сплава Ni-Mo, который позволяет снизить перенапряжение выделения водорода на 310-340 мВ по сравнению с немодифицированной сеткой при рабочих плотностях тока 200-400 мА/см².

3. Предложен диафрагменный материал для синтеза диафрагм и ЭДБ на основе ПСФ и TiO₂. Диафрагмы состава 20 мас% ПСФ, 80 мас% TiO₂ обеспечивают требуемую чистоту генерируемых газов при повышенных эксплуатационных нагрузках. Разработана и запатентована методика изготовления ЭДБ на основе данного диафрагменного материала, позволяющая снизить напряжение на ячейке на 20-60 мВ по сравнению с конструкцией ячейки с «нулевым зазором».

4. Разработана батарея щелочного электролиза воды оригинальной конструкции, работающая в диапазоне температур до 120 °C, давлений до 25 бар и плотностей тока до 1000 мА/см².

5. В ходе ресурсных испытаний было установлено, что наибольшее влияние на напряжение на электролизной ячейке оказывает температура. Повышение рабочей температуры с 80 °C до 110 °C позволяет снизить напряжение на ячейке на 120-180 мВ. Также установлено, что при плотностях тока до 1000 мА/см² с ростом давления наблюдается снижение напряжения на ячейке, при этом наиболее значительное снижение наблюдается в области давлений до 7 бар.

Список сокращений и условных обозначений

- ВИЭ возобновляемые источники энергии;
- АТ-16, АТ-6 типы асбестовой ткани;
- ПВС поливиниловый спирт;
- ПСФ полисульфон;
- ПВДФ-поливинлиденфторид;
- ДМАА диметилацетамид;
- ПФС полифениленсульфид;
- ПТЭФ политетрафторэтилен;
- ПБИ полибензимидазол;
- АОМ анионнообменные мембраны;
- ЭДБ электродно-диафрагменный блок;
- ФВ, СЭУ модели электролизеров производимых компанией АО «Уралхиммаш»;
- ПСК поверхностно-скелетный катализатор;
- ПНП пористое никелевое покрытие;
- РЭМ растровая электронная микроскопия;
- ВАХ вольт-амперные характеристики;
- РК разгрузочный корпус;
- *i* плотность тока;
- *U*_я напряжение электролизной ячейки;
- *T* температура в К;
- t температура в °C;
- *P* давление;
- Е напряжение разложения воды;
- $\Delta_r H_{(T,P)}$ изменение энтальпии реакции;
- $\Delta_r G_{(T,P)}$ изменение энергии Гиббса реакции;
- $\Delta_r S_{(T,P)}$ изменение энтропии реакции;
- c_p^0 теплоемкость веществ при стандартных условиях;

- p_w парциальное давление воды над раствором КОН;
- $\gamma_{O_2}, \gamma_{H_2}$ коэффициенты летучести кислорода и водорода соответственно;
- *а_w* активность воды;

т – моляльность раствора;

 η_{κ} и η_{a} - перенапряжение выделения водорода на катоде и кислорода на аноде;

- Екп концентрационная поляризация;
- Едп диффузионная поляризация;

1-сила тока;

- $R_{\mathfrak{I}}$ сопротивление электролита;
- *R*_д сопротивление диафрагмы;
- *R*_м сопротивление металлических проводников и контактов в ячейке;
- i_0 плотность тока обмена;
- *b* константа в уравнении Тафеля;
- *L* толщина пористого покрытия;
- *r* характерный размер структурных элементов пористой среды;
- *s* удельная поверхность пористого электрода;
- λ характерная длина процесса;
- $\tilde{\varkappa}$ эффективная электропроводность электролита в поре;
- *I* габаритная плотность тока;
- *η*₀ фронтальная поляризация;
- ω параметр.
- σ удельная электропроводимость диафрагмы;
- η_0 фронтальная поляризация;
- η_L тыльная поляризация;
- ψ модульТиле.

Список литературы

 Navarro, R.M. 2 – Introduction to hydrogen production / R.M. Navarro, R. Guil, J.L.G. Fierro // Compendium of Hydrogen Energy. – 2015. – P. 21-61.

2. Кулешов, Н.В. Отечественные электролизеры - необходимая составляющая водородной энергетики в России / Н.В. Кулешов, А.А. Терентьев, Н.В. Коровин // Тезисы докладов – Москва: 1-й Международный симпозиум по водородной энергетике. – 2005. – С. 156-163.

3. Кулешов, Н.В. Электрохимические технологии в водородной энергетике / Н.В. Кулешов, С.А. Григорьев, В.Н. Фатеев // Москва: МЭИ. – 2007. – С.14-18.

Кулешов, В.Н. Перспективы щелочного электролиза в России / В.Н. Кулешов,
 А.А. Терентьев, А.Е. Аврущенко // Тезисы докладов – Москва: 2-й
 Международный симпозиум по водородной энергетике. – 2007. – С. 31-33.

5. URL: http://ekb.ru/catalog/elektrolizery/.

6. URL: <u>http://www.nrel.gov</u>.

7. Grigoriev, S.A. Development and characterization of a high-temperature fuel cell with H_3PO_4 doped PBI as a solid polymer / S.A. Grigoriev, N.V. Kuleshov, V.N. Kuleshov, P. Millet // Proc. of 20th World Hydrogen Energy Conference. – 2014. – P. 528-533.

Enevoldsen, P. Integrating power systems for remote island energy supply: Lessons from Mykines, Faroe Islands / P. Enevoldsen, B. K. Sovacool // Renewable Energy. – 2016. – V. 82. – P. 642-648.

9. Григорьев, С.А. Энергоустановка с когенерацией электричества и тепла на основе возобновляемых источников энергии и электрохимических водородных систем / С.А. Григорьев и др. // Теплоэнергетика. – 2015. – № 2. – С. 1-7.

10. Физическая химия / Ю.Г. Фролов, В.В. Белик; под ред. Ю. Г. Фролова. –М.: Химия, 1993. – 464 с.

 Balej, J. Determination of the oxygen and hydrogen overvoltage in concentrated alkali hydroxide solutions / J. Balej // Int. J. Hydrogen Energy. – 1985. – V. 10. – N 6. – P. 365-374.

12. Balej, J. Water vapour partial pressures and water activities in potassium and sodium hydroxide solutions over wide concentration and temperature ranges / J. Balej // Int. J. Hydrogen Energy. – 1985. – V. 10. – N 4. – P. 233-243.

Gilliam, R.J. Thorpe A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures / R.J. Gilliam, J.W. Graydon, D.W. Kirk, S.J. Thorpe // Int. J. Hydrogen Energy. – 2007. – V. 32. – N 3. – P. 359-364.
 Lown, D.A. Proton transfer conductance in aqueous solutions / D.A. Lown, H.R. Thrisk // Trans. Faraday Soc. – 1971. – V.67. – P. 132-148.

Якименко, Л.М. Получение водорода, кислорода, хлора и щелочей / Л.М.
 Якименко, И.Д. Модылевская, З.А. Ткачек – М.: Химия, 1970. – 264 с.

16. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов. – М.: Издательство Высшая школа, 1969. – 512 с.

17. Devin, T. Thermodynamics of high-temperature, high-pressure water electrolysis /
T. Devin, M. Schwager, W. Merida // Journal of Power Sources. - 2014. - V. 269. P. 424-429.

 Kreuter, W. Electrolysis: the important energy transformer in a world of sustainable energy / W. Kreuter, H. Hofmann // Int. J. Hydrogen Energy. – 1998. – V. 23. – N 8. – P. 661-666.

19. Allebrod, F. Alkaline electrolysis cell at high temperature and pressure of 250 °C and 42 bar / F. Allebrod, C. Chatzichristodoulou, M.B. Mogensen // Journal of Power Sources. – 2013. – V. 229. – P. 22-31.

20. Hanke-Rauschenbach, R. 7 – Hydrogen production using high-pressure electrolyzers / R. Hanke-Rauschenbach, B. Bensmann, P. Millet // Compendium of Hydrogen Energy. – 2015. – P. 179-224.

21. Janssen, H. Safety-related studies on hydrogen production in high-pressure electrolysers / H. Janssen, J. C. Bringmann, B. Emonts, V. Schroeder // Int. J. Hydrogen Energy. – 2004. – V. 29. – P. 759-770.

22. Pat. USA US2010/0276299A1 (publ. 2010). High pressure electrolysis cell for hydrogen production from water.

23. Pat. USA US2007/0151865A1 (publ. 2007). Electrolyzer apparatus and method for hydrogen production.

24. Nelson, A. Kelly A solar-powered, high-efficiency hydrogen fueling system using high-pressure electrolysis of water: Design and initial results / Nelson A. Kelly, Thomas L. Gibson, David B. Ouwerkerk // Int. J. Hydrogen Energy. – 2008. – V. 33. – P. 2747-2764.

25. Nelson, A. Kelly Generation of high-pressure hydrogen for fuel cell electric vehicles using photovoltaic-powered water electrolysis / Nelson A. Kelly, Thomas L. Gibson, David B. Ouwerkerk // Int. J. Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36. – P. 15803-15825.

26. Burns, L.D. Driving to a sustainable future: a new DNA for the automobile / L.D. Burns // The 5th IEEE vehicle and power propulsion conference. – 2009.

27. Amores, E. Influence of operation parameters in the modeling of alkaline water electrolyzers for hydrogen production / E. Amores, J. Rodriguez, C. Carreras // Int. J. Hydrogen Energy. – 2014. – V. 39. – P. 13063-13078.

28. Marini, S. Advanced alkaline water electrolysis / S. Marini et al. // Electrochimica Acta. – 2012. – V. 82. – P. 384-391

29. Vermeiren, Ph. Electrode diaphragm electrode assembly for alkaline water electrolysers / Ph. Vermeiren, , J.P. Moreels, A. Claes, H. Beckers // Int. J. Hydrogen Energy. – 2009. – V. 34. – P. 9305-9315.

30. Пат. РФ 2562457 (опубл. 2015). Способ изготовления электроднодиафрагменного блока для щелочного электролиза воды.

31. Sang, Hyun Ahn Development of a membrane electrode assembly for alkaline water electrolysis by direct electrodeposition of nickel on carbon papers // Applied Catalysis
B: Environmental. – 2014. – V. 154-155. – P. 197-205.

32. Pat. USA US3379634A (publ. 1968). Zero gravity electrolysis apparatus.

33. Pat. USA US20070215492A1 (publ. 2007). Frame for electrolyser module and electrolyser module and electrolyser incorporating same.

34. Козловский, Е.А. Горная энциклопедия Т.1. / Е.А. Козловский. - М.: Советская энциклопедия, 1984. – 560 с.

35. Renaud, R. Separator materials for use in alkaline water electrolysers / R. Renaud, R.L. Leroy // Int. J. Hydrogen Energy. – 1982. – V. 7. – N 2. – P. 155-166.

36. Pat. USA US3891461A (publ. 1975). Chemical protection of asbestos.

37. Pat. Japan JPS5655583A (publ. 1981). Manufacture of bonding medium for fibrous diaphragm and asbestos fiber diaphragm.

38. Pat. Japan JPS5655584A (publ. 1981). Manufacture of asbestos fiber diaphragm.

39. Van Der Stegen, IR. J. H. G. Mass transfer and structure of asbestos and nonasbestos diaphragms for chlorine and caustic production / IR. J. H. G. Van Der Stegen // J. Appl. Electrochem. – 1989. – V. 19. – N 4. – P. 571-579.

40. Montoneri, E. Aromatic polymers for advanced alkaline water electrolysis—II. Polyphenylene sulfonic acid / E. Montoneri et al. // Int. J. Hydrogen Energy. – 1984. – V. 9. – N 7. – P. 571-578.

41. Pat. USA US4065534A (publ. 1977). Method of providing a resin reinforced asbestos diaphragm.

42. Pat. USA US4070257A (publ. 1978). Electrolytic process using novel diaphragm.

43. Pat. USA US4142951A (publ. 1979). Brine electrolysis using bonded asbestos diaphragms.

44. Leysen, R. Synthesis and characterization of polyantimonic acid membranes / R. Leysen, H. Vandenborre // Mat. Res. Bull. – 1980. – V. 15. – P. 437-450.

45. Pat. USA US4253936A (publ. 1981). Method of preparing a membrane consisting of polyantimonic acid powder and an organic binder.

46. Vandenborre, H. Advanced alkaline water electrolysis using inorganic membrane electrolyte (I.M.E.) technology / H. Vandenborre et al. // Int. J. Hydrogen Energy. – 1985. – V. 10. – N 11. – P. 719-726.

47. Кулешов, Н.В. Нетканые диафрагменные материалы для электролизеров воды с щелочным электролитом / Н.В. Кулешов, С.В. Савилов, В.Н. Кулешов, С.А. Довбыш // Аспирант и соискатель. – Т. 78. - № 6. – С. 113-120.

48. Кулешов, Н.В. Новые диафрагменные материалы для электролизеров воды с щелочным электролитом / Н.В. Кулешов, Ю.А. Славнов, В.Н. Кулешов, С.А. Довбыш // Естественные и технические науки. – 2013. – Т. 68. – № 6. – С. 59-63.

49. Кулешов, В.Н. Разработка и исследование элементной базы нового поколения для низкотемпературных электролизеров воды. // Автореф. дисс. к.т.н.: 02.00.05 - М.: МЭИ, 2009.

50. Giuffre, L. Aromatic polymers for advanced alkaline water electrolysis. Part I: Polyphenylene sulfide and its sulfonated derivatives / L. Giuffre et al. // Int. J. Hydrogen Energy. -1984. - V. 9. - N 3. - P. 179-182.

51. Pat. USA US4111866A (publ. 1978). Method of making a chemical-resistant diaphragm thereof.

52. Liliana, A. Alkali doped poly (2,5-benzimidazole) membrane for alkaline water electrolysis / A. Liliana et al. // Journal of Power Sources. – 2016. – V. 312. – P. 128-136.

53. Asensio, J.A. Proton-conducting polymers based on benzimidazoles and sulfonated benzimidazoles / J.A. Asensio, S. Borros, P. Gomez-Romero // J. Polym. Sci. A Polym Chem. – 2002. – V. 40. – P. 3703-3710.

54. Aili, D. Porous poly(perfluorosulfonic acid) membranes for alkaline water electrolysis / D. Aili et al. // Journal of Membrane Science. – 2015. – V. 493. – P. 589-598.

55. Бюллер, К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры / К.-У. Бюллер - М.: Химия, 1984. – 1056 с.

56. Sodaye, H. S. Membrane separator for Water electrolysis: characterization / H.S.
Sodaye, R.C. Bindal, T.K. Dey, B.M. Misra // Journal of Polymeric Materials. – 2005. –
V. 54. – N 1. – P. 63-70.

57. Pat. WO1993015529 A1 (publ. 1993). Preparation of a membrane and its use in an electrochemical cell.

58. Vermeiren, Ph. Evaluation of the Zirfon® separator for use in alkaline water electrolysis and Ni-H batteries / Ph. Vermeiren, W. Adriansens, J.P. Moreels and R. Leysen // Int. J. Hydrogen Energy. – 1998. – V. 23. – N 5. – P. 321-324

59. Aerts, P. The influence of filler concentration on the compaction and filtration properties of Zirfon®-composite ultrafiltration membranes / P. Aerts et al. // Separation and Purification Technology. -2001. - V. 22-23. - P. 663-669.

60. Aerts, P. Polysulfone- ZrO_2 Surface interactions. The Influence on formation, morphology and properties of Zirfon-Membranes / P. Aerts et al. // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110. – 7425-7430.

61. Vermeiren, Ph. The influence of manufacturing parameters on the properties of macroporous Zirfon separators / Ph. Vermeiren // J. Porous Mater. – 2008. – V.15. – P. 259-264.

62. Burnat, D. Composite membranes for alkaline electrolysis based on polysulfone and mineral fillers / D. Burnat // Journal of Power Sources. – 2015. – V. 291. – P. 163-172.

63. Кулешов, Н. В. Полимерные композитные диафрагмы для электролиза воды со щелочным электролитом / Н. В. Кулешов, В.Н. Кулешов, С.А. Довбыш и др. // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89. – № 4. – С. 505-509 (Kuleshov, N.V. Polymeric Composite Diaphragms for Water Electrolysis with Alkaline Electrolyte / N.V. Kuleshov, V.N. Kuleshov, S.A. Dovbysh, et al. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2016. – V. 89. – N 4. – P. 600–603).

64. Пат. РФ. 2322460 (опубл. 2008). Способ изготовления мембраны для электролитического разложения воды.

65. Kyle, N. Grew A dusty fluid model for predicting hydroxyl anion conductivity in alkaline anion exchange membranes / Kyle N. Grew, Wilson K. S. Chiu // Journal of The Electrochemical Society. -2010. - V. 157. - N 3. - P. B327-B337.

66. Toshiro, Yamanaka Water transport during ion conduction in anion-exchange and cation-exchange membranes / Toshiro Yamanaka, Tatsuya Takeguchi, Hiroki Takahashi, Wataru Ueda // Journal of The Electrochemical Society. – 2009. – V. 156. – N 7. – P. B831-B835.

67. Hibbs, M. R. Transport properties of hydroxide and proton conducting membranes /
M. R. Hibbs // Chem. Mater. – 2008. – V. 20. – P. 2566-2573.

68. Weber, A.Z. Transport in polymer-electrolyte membranes. III. Model validation in a simple fuel-cell model / A.Z. Weber, J. Newman // Journal of the Electrochemical Society. – 2004. – V. 151. – N 2. – P. A326-A339

69. Kreuer, K.-D. Proton conductivity: materials and applications / K.-D. Kreuer // Chemistry of Materials. – 1996. – V. 8. – P. 610-641.
70. Kreuer, K.-D. Transport in proton conductors for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology / K.-D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster // Chemical Reviews. – 2004. – V. 104. – P. 4637-4678.

71. Tuckerman, M.E. The nature and transport mechanism of hydrated hydroxide ions in aqueous solution / M.E. Tuckerman, D. Marx, M. Parrinello // Nature. – 2002. – V.417. – P. 925-929.

72. Geraldine, Merle Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review / Geraldine Merle, Matthias Wessling, Kitty Nijmeijer // Journal of Membrane Science. –
2011. – V. 377. – P. 1-35.

73. Sata, T. Change of anion exchange membranes in an aqueous sodium hydroxide solution at high temperature / T. Sata, M. Tsujimoto, T. Yamaguchi, K. Matsusaki // Journal of Membrane Science. – 1996. – V. 112. – P. 161-170.

74. Neagu, V. Ionic polymers. VI. Chemical stability of strong base anion exchangers in aggressive media / V. Neagu, I. Bunia, I. Plesca // Polymer Degradation and Stability. – 2000. – V. 70. – P. 463-468.

75. Bauer, B. Anion-exchange membranes with improved alkaline stability / B. Bauer,
H. Strathmann, F. Effenberger // Desalination. – 1990. – V. 79. – P. 125-144 .

76. Gu, S. A soluble and highly conductive ionomer for high-performance hydroxide exchange membrane fuel cells / S. Gu et al. // Angewandte Chemie International Edition. – 2009. – V. 48. – P. 6499-6502.

77. Wang, J. Novel hydroxide-conducting polyelectrolyte composed of an poly(arylene ether sulfone) containing pendant quaternary guanidinium groups for alkaline fuel cell applications / J. Wang, S. Li, S. Zhang // Macromolecules. – 2010. – V. 43. – P. 3890-3896.

78. Zhang, Q., A novel guanidinium grafted poly(arylethersulfone) for high-performance hydroxide exchange membranes / Q. Zhang, S. Li, S. Zhang // Chem Commun. -2010. - V.46. - P.7495-7497.

79. Guo, M. Synthesis and characterization of novel anion-exchange membranes based on imidazolium-type ionic liquid for alkaline fuel cells / M. Guo et al // J. Membr. Sci. - 2010. - V. 362. - P. 97-104

80. Zhu, X. Effects of [Bmim]OH on structure and conductive properties of alkaline PVA/[Bmim]OH membranes / X. Zhu, B. Wang, H. Wang // Polym. Bull. – 2010. – V.
65. – P. 502-506.

81. Sata, T. Studies on ion exchange membranes with permselectivity for specific ions in electrodialysis / T. Sata // Journal of Membrane Science. – 1994. – V. 93. – P. 117-135.

82. Sata, T. Electrodialytic transport properties of anion-exchange membranes prepared from poly(vinyl alcohol), poly(N-ethyl 4-vinylpyridinium salt) and [beta]-cyclodextrin / T. Sata, K. Kawamura, K. Matsusaki // Journal of Membrane Science. – 2001. – V. 181. – P. 167-178.

83. Sata, T. Preparation and properties of anion exchange membranes having pyridinium or pyridinium derivatives as anion exchange groups / T. Sata, Y. Yamane,
K. Matsusaki // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. – 1998. – V.
36. – P. 49-58.

84. Ameduri, B. From vinylidene fluoride (VDF) to the applications of VDF-containing polymers and copolymers: recent developments and future trends / B. Ameduri // Chem. Rev. – 2009. – V.109. – P.6632-6686.

85. Seetharaman, S. Polyvinyl alcohol based membrane as separator for alkaline water electrolyzer / S. Seetharaman et al. // Separation Science and Technology. – 2011. – V.
46. – P. 1563-1570.

86. Chun-Chen, Yang Study of alkaline nanocomposite polymer electrolytes based on PVA–ZrO₂–KOH / Chun-Chen Yang // Materials Science and Engineering B. – 2006. – V. 131. – P. 256-262.

87. Chun-Chen, Yang Synthesis and characterization of the cross-linked PVA/TiO_2 composite polymer membrane for alkaline DMFC / Chun-Chen Yang // Journal of Membrane Science. – 2007. – V. 288. – P. 51-60.

88. Wu, Q. Preparation of alkaline solid polymer electrolyte based on $PVA-TiO_2-KOH-H_2O$ and its performance in Zn–Ni battery / Q. Wu, J. Zhang, S. Sang // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2008. – V. 69. – P. 2691-2695.

89. Пат. СССР 206094 (опубл. 1967). Способ получения каталитической поверхности металлов и сплавов.

90 Пат. СССР 218830 (опубл. 1968). Способ получения катализаторов в «скелетной» форме.

91. Pat.USA US1628190A (publ. 1927). Method of producing finely-divided nickel.

92. Sanstede, G. Novel silver positive electrode for alkaline storage batteries / G. Sanstede, G. Walter // J. Nature. – 1967. – V.216. – P.476-477.

93. Cornisha, L.A., A metallographic study of the Al–Ni–Re phase diagram / L.A. Cornisha, M.J. Witcomb // J. Alloys and Compounds. – 1999. – V 291. – P. 145-166.

94. Пат. РФ 2534014 (опубл. 2014). Способ изготовления электрода с пористым никелевым покрытием для щелочных электролизеров воды.

95. Kuleshov, V.N. Development and characterization of new nickel coatings for application in alkaline water electrolysis / V.N. Kuleshov et al. // Int. J. Hydrogen Energy. -2016. - V. 41. - N 1. - P. 36-45.

96. B.H. Кулешов, Разработка новых электрокатализаторов ДЛЯ низкотемпературного электролиза воды / B.H. Кулешов // И др. Электрохимическая энергетика. - 2012. - Т. 12. - № 2. - С. 51-58.

97. Коровин, Н.В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки /
Н.В. Коровин. – М.: Издательство МЭИ, 2005. – 280 с.

98. Huot, J.Y. Time-dependence of the hydrogen discharge at 70 °C on nickel cathodes /
J.Y. Huot, L. Brossard // Int. J. Hydrogen Energy. – 1987. – V. 12. – P. 821-830.

99. Krstajic, N. On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution – Part II. Effect of temperature / N. Krstajic // J Electroanal. Chem. – 2001. – V. 512. – P. 27-35.

100. Кулешов, В. Н. Высокоэффективные композитные катоды для щелочного электролиза воды / Н. В. Кулешов, В.Н. Кулешов, С.А. Довбыш и др. // Журнал прикладной химии. – 2017. – V. 90. - N 3. – P. 327 – 331 (Kuleshov, V.N. High-performance composite cathodes for alkaline electrolysis of water / V.N. Kuleshov, N.V. Kuleshov, S.A. Dovbysh, et al. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – V. 90. - N 3. – P. 389 – 392).

101. Birry, L. Studies of the hydrogen evolution reaction on Raney nickelemolybdenum electrodes / L. Birry, A. Lasia // J. Appl. Electrochem. – 2004. – V. 34. – N 7. – P. 735-749.

102. Videa, M. Electrodeposition of nickelemolybdenum nanoparticles for their use as electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction / M. Videa, D. Crespo, G. Casillas, G. Zavala // J. of New Mater. Electrochem. Sys. – 2010. – V. 13. – N 3. – P. 239-244.

103. Halim, J. Electrodeposition and characterization of nanocrystalline Ni-Mo catalysts for hydrogen production / J. Halim et al// J. of Nanomater. – 2012. – P. 1-9.

104. Divisek, J. Ni and Mo coatings as hydrogen cathodes / J. Divisek, H. Schmotz, J. Balej // J. Appl. Electrochem. – 1989. – V. 19. – P. 519-530.

105. Xun, Tang Noble fabrication of Ni-Mo cathode for alkaline water electrolysis and alkaline polymer electrolyte water electrolysis /Xun Tang et al // Int. J. of Hydrogen Energy. -2014. - V. 39. - N7. - P. 3055-3060.

106. Divisek, J. Wasserstoffherstellung durch fortgeschrittene elektrolysen - production d'hydrogene par des electrolyses progressives hydrogen production by gradual electrolysis / J. Divisek // Brennst. Wurme Kraft . – 1986. – V. 38. – N 11. – P. 512 – 515.

107. Nidola, A. Water electrolysis in alkaline solutions. New electrode materials / A. Nidola // Int. J. of Hydrogen Energy. – 1984. – V. 9. – N 5. – P. 367-375.

108. Shimotake, H. Progress in batteries and solar cells V. 5 / H. Shimotake. – 1984. – 424 P.

109. Pat. USA US4401529A (publ. 1983). Raney nickel hydrogen evolution cathode.

110. Pat. USA US4466868A (publ. 1984). Electrolytic cell with improved hydrogen evolution cathode.

111. Wendt, H. Neue konstruktive und prozeBtechnische Konzepte für die Wasserstoff-Gewinnungdurch Elektrolyse / H. Wendt // Cheming. Ing. Techn. – 1984. – V. 56. – N 4. – P. 265-272.

112. Пат. 4545883 США (опубл. 1985). Electrolytic cell cathode.

113. Bonner, M. Status of advanced electrolytic hydrogen production in the United States and abroad / M. Bonner et al // Int. J. of Hydrogen Energy. – 1984. – V. 9. – N 4. – P. 269-275.

114. Pat. GB 1228789 (publ. 1986). Electrode for electrochemical processes.

115. Pat. Japan JPS57140880A (publ. 1982). Production of cathode for electrolysis.

116. Vandenborre, H. Hydrogen evolution at nickel sulphide cathodes in alkaline medium / H. Vandenborre, Ph. Vermeiren, R. Leysen // Electrochimica Acta. – 1984. – V. 29. – N 3. – P. 297-301.

117. Sabela, R. Properties of Ni- S_x electrodes for hydrogen evolution from alkaline medium / R. Sabela, I. Paseka // J. Appl. Electrochemistry. – 1990. – V. 20. – P. 500-505.

118. Qing, Han Hydrogen evolution reaction on amorphous Ni–S–Co alloy in alkaline medium / Qing Han, Kuiren Liu, Jianshe Chen, Xujun Wei // Int. J. of Hydrogen Energy. 2003. – V. 28. – P. 1345-1352.

119. Qing, Han A study on the electrodeposited Ni–S alloys as hydrogen evolution reaction cathodes / Qing Han, Kuiren Liu, Jianshe Chen, Xujun Wei // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2003. – V. 28. – P. 1207-1212.

120. Tie-Chui, Yuan Electrocatalytic properties of Ni-S-Co coating electrode for hydrogen evolution in alkaline medium / Yuan Tie-Chui, Li Rui-Di, Zhou Ke-Chao // Trans. Nonferrous Met. soc. -2007. - V. 17. - P. 762-765.

121. Shan, Z. Amorphous Ni–S–Mn alloy as hydrogen evolution reaction cathode in alkaline medium / Z. Shan et al // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2008. – V. 33. – P. 28-33.

122. Zhen Zheng Electrochemical synthesis of Ni-S/CeO2 composite electrodes for hydrogen evolution reaction / Zhen Zheng et al. // Journal of Power Sources. – 2013. – V. 230. – P. 10-14.

123. Paseka, I. Evolution of hydrogen and its sorption on remarkable active amorphous smooth Ni-P(x) electrodes / I. Paseka // Electrochimica Acta. – 1995. – V. 40. – N 11. – P. 1633-1640.

124. Paseka, I. Hydrogen evolution and hydrogen sorption on amorphous smooth Me-P(x) (Me = Ni, Co and Fe-Ni) electrodes / I. Paseka, J. Velicka // Electrochimica Acta. – 1997. - V. 42. - N 2. - P. 231-242.

125. Shervedani, R.K. Studies of the hydrogen evolution reaction on Ni-P electrodes /
R.K. Shervedani, A. Lasia // Electrochem. Soc. – 1997. – V. 144. – N 2. – P. 511-519.

126. Paseka, I. Influence of hydrogen absorption in amorphous Ni-P electrodes on double layer capacitance and charge transfer coefficient of hydrogen evolution reaction
/ I. Paseka // Electrochimica Acta. – 1999. – V. 44. – P. 4551-4558.

127. Burchardt, T. Hydrogen evolution on NiP_x alloys: the influence of sorbed hydrogen / T. Burchardt // Int. J. of Hydrogen Energy. -2001. - V. 26. P. 1193-1198.

128. Paseka, I. Hydrogen evolution reaction on amorphous Ni–P and Ni–S electrodes and the internal stress in a layer of these electrodes / I. Paseka // Electrochimica Acta. – 2001. – V. 47. – P. 921-931.

129. Изгарышев, Н.А. Курс теоретической электрохимии / Н.А. Изгарышев, С.В. Горбачев. - Л.: ГНТИХЛ, 1951. – 504 с.

 130. Ефремов, Б.Н. Кинетика и механизм реакций электровосстановления и выделения кислорода на кобальтовых шпинелях / Б.Н. Ефремов, М.Р. Тарасевич // Электрохимия. – 1981. – Т. 17. – № 11. – С. 1672-1679.

131. Potvin, E. Electrocatalytic activity of Ni-Fe anodes for alkaline water electrolysis /
E. Potvin, L. Brossard // Materials Chemistry and Physics. – 1992. – V. 31. –
P. 311-318.

132. Singh, R.N. Preparation of electrodeposited thin films of nickel-iron alloys on mild steel for alkaline water electrolysis. Part I: Studies on oxygen evolution / R.N. Singh, J.P. Pandey, K.L. Anitha // Int. J. Hydrogen Energy. – 1993. – V. 18. – N 6. – P. 467-473.

133. Xiaohong, Li Nickel based electrocatalysts for oxygen evolution in high current density, alkaline water electrolysers / Xiaohong Li, C. Frank Walsh, D. Pletcher // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – V. 13. – N 3. – P. 1162-1167.

134. Louie, M.W. An Investigation of thin-film Ni-Fe oxide catalysts for the electrochemical evolution of Oxygen / M.W. Louie, A.T. Bell // J. Am. Chem. Soc. – 2013. V. 135. – N 33. – P. 12329-12337.

135. Perez-Alonso, F.J. Ni/Fe electrodes prepared by electrodeposition method over different substrates for oxygen evolution reaction in alkaline medium / F.J. Perez-Alonso et al // Int. J. of Hydrogen Energy. -2014. - V. 39. - P. 5204-5212.

136. Bo Chi Deposition of Ni–Co by cyclic voltammetry method and its electrocatalytic properties for oxygen evolution reaction / Bo Chi et al // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2005. – V. 30. – P. 29-34.

137. Jiang, S.P. Reactive deposition of cobalt electrodes: IV. Alkaline water electrolysis
/ S.P. Jiang, A.C.C. Tseung // J. Electrochem. Soc. – 1991. – V. 138. - N 5. –
P. 1216-1222.

138. Kupka, J. Electrolytic oxygen evolution on Ni-Co-P alloys / J. Kupka, A. Budniok
// J. of Appl. Electrochemistry. – 1990. – V. 20. – P. 1015-1020.

139. Nkeng, P. Enhancement of surface areas of Co_3O_4 and $NiCo_2O_4$ electrocatalysts prepared by spray pyrolysis / P. Nkeng et al // J. Electroanal. Chem. – 1996. – V. 402. – P. 81-89.

140. Hamdani, M. Physicochemical and electrocatalytic properties of $Li-Co_3O_4$ anodes prepared by chemical spray pyrolysis for application in alkaline water electrolysis / M. Hamdani et al// Electrochimica Acta. – 2004. – V. 49. – N 9-10. – P. 1555-1563.

141. Rasiya, P. A mechanistic study of oxygen evolution on Li doped Co_3O_4 / P. Rasiya, A.C.C. Tseung // J. Eectrochem. Soc. – 1983. – V. 130. – P. 365-368.

142. Nikolov, I. Electrocatalytic activity of spinel related cobalties $M_xCo_{3-x}O_4$ (M = Li, Ni, Cu) in the oxygen evolution reaction / I. Nikolov J. Electroanal. Chem. – 1997. – V. 429. – P. 157-168.

143. Rios,E. Double channel electrode flow cell application to the study of HO₂– production on $Mn_xCo_{3-x}O_4$ ($0 \le x \le 1$) spinel films / E. Rios, H. Reyes, J. Ortiz, J.L. Gautier // Electrochimica Acta. – 2005. – V. 50. – P. 2705- 2711. 144. Gautier, J.L. Characterisation by X-ray photoelectron spectroscopy of thin $Mn_xCo_{3-x}O_4(1 \ge x \ge 0)$ spinel films prepared by low-temperature spray pyrolysis / J.L. Gautier et al // Thin Solid Films. – 1997. – V. 311. – P. 51-57.

145. Singh, R. N. Sol-gel derived spinel $M_xCo_{3-x}O_4$ (M=Ni, Cu; $0 \le x \le 1$) films and oxygen evolution / R. N. Singh et al // Electrochimica Acta. – 2000. – V. 47. – P. 1911-1919.

146. Palmas, S. Modeling of oxygen evolution at Teflon-bonded Ti/Co₃O₄ electrodes /
S. Palmas et al // Int. J. Hydrogen Energy. – 2009. – V. 34. – P. 1647-1654.

147. Wu, G. Anodically electrodeposited Co+Ni mixed oxide electrode: preparation and electrocatalytic activity for oxygen evolution in alkaline media / G.Wu et al // J. Solid State Chemistry. – 2004. – V. 177. – P. 3682-3692.

148. Rasiya, P. A Mechanistic Study of Oxygen Evolution on NiCo₂O₄

II. Electrochemical Kinetics / P. Rasiya, A.C.C. Tseung // J. Electrochem. Soc. – 1983.
– V. 130. – P. 2384-2386.

149. Tiwari, S.K. Active thin $NiCo_2O_4$ film prepared on nickel by spray pyrolysis for oxygen evolution / S.K. Tiwari et al // Int. J. Hydrogen Energy. – 1995. – V. 20. – P. 9-15.

150. Singh, J.P. New active spinel-type $M_xCO_{3-x}O_4$ films for electro-catalysis of oxygen evolution / J.P. Singh, R.N. Singh // J. New Mater. Electrochem. Systems. – 2000. – V. 3. – P. 131-139.

151. Singh, R. N. New NiFe_{2-x}Cr_xO₄ spinel films for O₂ evolution in alkaline solutions/
R. N. Singh et al // Electrochimica Acta. – 2006. – V. 51. – P. 5515-5523.

152. Singh, R.N. Electrocatalytic properties of new active ternary ferrite film anodes for O_2 evolution in alkaline medium / R.N. Singh, N.K. Singh and J.P. Singh // Electrochimica Acta. – 2002. – V. 47. – P. 3873-3879.

153. Sartale, S.D. Electrochemical deposition and characterization of CoFe₂O₄ thin films / S.D. Sartale, C.D. Lokhande, V. Ganesan // Phys. Stat. Sol. – 2005. – V. 202. – P. 85-94.

154. Wattiaux, A. Electrolytic oxygen evolution in alkaline medium on La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y} perovskite-related ferrites / A. Wattiaux, J.C. Grenier, M. Pouchard, P. Hagenmuller // J. Electrochem. Soc. – 1987. – V. 134. – N 7. – P. 1714-1718.

155. Jain, A.N. Low-temperature synthesis of perovskite-type oxides of lanthanum and cobalt and their electrocatalytic properties for oxygen evolution in alkaline Solutions /

A.N. Jain, S.K. Tiwari, R.N. Singh, P. Chattier // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1995. – V. 91. – P. 1871-1875.

156. Singh, R.N. Novel Fe_xCr_{2-x}(MoO₄)₃electrocatalysts for oxygen evolution reaction /
R.N. Singh, M. Kumar, A.S.K. Sinha // Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37. –
P. 15117-15124.

157. Гуревич, И.Г. Жидкостные пористые электроды / И.Г. Гуревич, Ю.М. Вольфкович, Ю.С. Богоцкий. – Минск: Наука и техника, 1974. – 248 с.

158. Дамаскин Б.Б. Основы теоретической электрохимии / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М.: Высшая школа, 1978. – 239 с.

159. Нефедкин Физико-химические методы исследований в технологиях водородной и электрохимической энергетики / С.И. Нефедкин. – М.: Издательский дом МЭИ, 2008. – 216 с.

160. Chase, M.W. JANAF Thermochemical tables third edition / M.W. Chase, Jr et al //
J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1985. – V. 14. – S. 1.

161. Omar, A. Hydrogen evolution activity of Ni-Mo coating electrodeposited under magnetic field control / A. Omar // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2011. – V.36. – N 8. – P. 4702-4709.

162. McMorn, P. Oxidation of glycerol with hydrogen peroxide using silicalite and aluminophosphate catalysts / P. McMorn, G. Roberts G. J. Hutchings // Catal. Lett. – 1999. – V. 63. – P. 193-197.