

УДК 544.65+66.087.7

ЩЕЛОЧНОЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДЫ С АНИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ И КАТАЛИЗАТОРАМИ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

© 2023 г. В. Н. Кулешов^а, *, С. В. Курочкин^а, Н. В. Кулешов^а, А. А. Гаврилюк^а,
И. В. Пушкарева^а, М. А. Климова^а, О. Ю. Григорьева^а, **

^аНациональный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия

*e-mail: ghanaman@rambler.ru

**e-mail: oksgrig@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.12.2022 г.

После доработки 24.04.2023 г.

Принята к публикации 02.05.2023 г.

Статья посвящена созданию элементной базы нового поколения для водных щелочных электролизеров с анионообменными мембранами. В результате исследований предложены две новые мембраны и различные типы электродов, позволяющие значительно повысить чистоту генерируемых электролизных газов и рабочее выходное давление непосредственно на выходе из электролизного модуля при сохранении низких значений удельного энергопотребления. При этом электролизный модуль полностью состоит из электродно-мембранных блоков. В их состав входят компоненты, проверенные в условиях промышленного щелочного электролиза, что отличает их от известных аналогов по химической устойчивости. Отдельно рассмотрены различные типы катализаторов, которые могут применяться в составе мембранно-электродных блоков. Представлены результаты экспресс-испытаний электродов из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, показан процесс окисления хрома, входящего в состав сплава, что приводит к уменьшению его коррозионной стойкости. При испытаниях электродов на основе стальной сетки, покрытой защитным слоем никеля, выявлена обширная питтинговая коррозия на аноде при его работе при высоких плотностях тока. В качестве альтернативы предложены электроды из никелевой сетки. Данные образцы показали отличную коррозионную стойкость и высокую адгезию к электроосаждаемым катализаторам. В качестве катализаторов были исследованы каталитические покрытия, состоящие из никелевого или никель-кобальтового порошка с дополнительно химически осажденным фосфором.

Ключевые слова: щелочной электролиз воды, анионообменная мембрана, электродно-мембранный блок, каталитические слои

DOI: 10.31857/S0424857023110105, **EDN:** TJMVBI

ВВЕДЕНИЕ

Низкотемпературный электролиз используется во всем мире в средне- и крупномасштабном производстве водорода для таких отраслей, как тепловая и атомная энергетика, металлургия, микроэлектроника, химическая, пищевая, стекольная промышленность. Среди перспективных областей применения электролизеров малой производительности можно назвать космическую и оборонную отрасль, а также энергосистемы с водородным циклом накопления энергии, в том числе на базе возобновляемых источников.

Появление твердополимерного электролита (ТПЭ) позволило существенно повысить чистоту генерируемого водорода и кислорода, а применение технологии мембранно-электродных блоков снизило удельный расход электрической энергии при высоких плотностях тока. Помимо этого, электролизеры с твердополимерным протонпро-

водящим электролитом характеризуются высоким КПД и быстрым временем отклика. Однако повсеместному внедрению электролизеров воды с ТПЭ помешали более строгие требования к эксплуатации установок, а использование в качестве токоподводов титана и применение катализаторов платиновой группы привели к стремительному росту стоимости готового изделия.

Водные щелочные электролизеры (ВЩЭ) имеют существенные преимущества перед твердополимерными, поскольку в составе электрокатализаторов отсутствуют платина и иридий, используются более дешевые диафрагменные материалы, выбор которых не ограничивается монополярным производителем. Щелочные электролизеры обеспечивают работоспособность при отрицательных температурах окружающей среды (от -40°C), что является важным преимуществом в случае авто-

номных энергообъектов с водородным циклом накопления энергии.

Ключевой недостаток современных ВЩЭ — использование диафрагменных материалов. Именно пористая структура диафрагм определяет относительно низкую чистоту генерируемых газов (99.9% H_2), недостаточное выходное давление (до 30 атм.), узкий интервал мощности (не менее 25% от номинальной), невозможность реализовать высокие плотности тока (более 500–700 mA/cm^2) и долгое время отклика (от 1 ч и более) [1]. Длительный промежуток времени в качестве газоразделительного сепаратора в отечественных щелочных электролизерах воды использовался хризотилковый асбест. Низкая стойкость таких диафрагм к кроссоверу генерируемых электролизных газов между анодной и катодной камерой ограничивала плотность тока на электродах в пределах значений от 200 до 350 mA/cm^2 . В 1993 г. была изготовлена первая промышленная серийная диафрагма марки Zirfon Perl [2] с целью решить возросшие требования к щелочному электролизу воды. Данная диафрагма обладает увеличенной газоплотностью и удельной электропроводностью. Состоит она из щелочестойкого полисульфона марки Udel, а для придания свойств гидрофильности в ее структуру импрегнирован гидрофильный наполнитель ZrO_2 или TiO_2 [3]. Для получения требуемой пористости в состав диафрагмы также может быть включен поробразователь — поливинилпирролидон (ПВП) [4]. В настоящее время такой тип диафрагмы является основным для промышленных щелочных электролизеров воды [5]. Эта диафрагма позволила повысить плотность тока до 400–550 mA/cm^2 и перейти к конструкции ячейки с электродно-диафрагменным блоком [6]. Аналог диафрагмы Zirfon разработан на кафедре Химии и электрохимической энергетики ФГБОУ ВО “НИУ” МЭИ” [7, 8], далее диафрагма MPEI. Эти диафрагмы имеют схожий состав, метод синтеза, пористость и удельную электропроводность, их ресурс исчисляется десятками тысяч часов.

Для создания перспективных щелочных электролизных батарей с высокой удельной производительностью по водороду и кислороду требуется дальнейшее повышение плотности тока на электродах в пределах от 0.65 до 1 A/cm^2 . Возросшие плотности тока уже не позволяют использовать стандартные пористые диафрагмы из-за высокой вероятности кроссовера газовых потоков в ячейках с конструкцией “нулевого зазора” или электродно-диафрагменного блока. Требуется переход к мембранам, обеспечивающим высокую газоплотность в условиях сильного газонаполнения ячеек электролизными газами.

На сегодняшний день основным направлением исследований в области щелочного электролиза воды является создание анионообменных

мембран и мембранно-электродных блоков на их основе, по аналогии с протонпроводящим электролитом. Новый тип беспористых сепараторов на основе мембран для разделения катодного и анодного пространства с механизмом переноса гидроксид-ионов по полимерной цепи позволит в будущем разработать ВЩЭ нового поколения, совместив преимущества электролиза с твердополимерным и щелочным электролитом. Использование анионообменной мембраны открывает возможность создавать компактные модули электролизных батарей с большой производительностью при сохранении высокой чистоты электролизных газов, а создание электродов, способных повысить рабочую плотность тока до значений 750–900 mA/cm^2 , позволит достичь высоких значений удельной мощности электролизной батареи.

В последние годы разработкам анионообменных мембран посвящены десятки работ [3–9]. Как правило, в качестве мембран для ВЩЭ исследуются анионообменные мембраны, изначально предназначенные для процессов водоочистки, электроосмоса и электродиализа. Анионообменными функциональными группами являются: третичные и четвертичные амины, амиды, имидазы, пиридины, пирролы и их комбинации, а также серо-, фосфор- и мышьяксодержащие четвертичные соединения и гетероциклы.

Основная проблема исследуемых анионообменных материалов заключается в том, что все они предназначены для работы в менее агрессивных условиях по сравнению со щелочным электролизом. Снижение ресурса известных анионообменных материалов может быть объяснено тремя основными процессами.

1. Дегградация основной полимерной цепи за счет гидролиза под воздействием гидроксид-ионов. Например, нуклеофильное SN_2 -замещение в полимерах, содержащих эфирные связи в основной цепи. Этот процесс приводит к снижению молекулярной массы полимера, потере механических свойств, и интенсифицируется при увеличении концентрации гидроксид-ионов, т. е. концентрации электролита.

2. Дегградация функциональных ионогенных групп не всегда приводит к изменению механических свойств анионообменных мембран, но при этом заметно снижается их удельная электропроводность. Например, для мембран с четвертичными аминогруппами характерны реакции нуклеофильного замещения и элиминирования по Гоффману (в алкильных заместителях, где атом водорода находится в β -положении к аммонийному азоту).

3. Радикальная дегградация. Некоторые металлы, в частности железо и никель, катализируют образование активных радикалов кислорода, реагирующих с полимерной цепью с образованием органических гидроксил- и гидропероксилрадикалов,

которые приводят к разрушению полимера по цепному механизму. Данная проблема более характерна для электролизеров с ТПЭ, механизм радикальной деструкции анионообменных мембран в условиях щелочного электролиза не до конца изучен.

В большинстве литературных источников ресурс разрабатываемых анионообменных материалов либо не указан, либо ограничен десятками часов. Как правило, о деградации материала судят по изменению удельной электропроводности, но отдельных исследований по деструкции основной полимерной цепи либо не проводилось, либо результаты таких исследований не опубликованы. Часто опубликованные данные противоречивый характер и не подтверждаются экспериментальными исследованиями. Например, некоторые авторы рекомендуют в качестве основной полимерной цепи выбирать карбоцепные полимеры и по возможности избегать сложных эфиров. При этом рекомендуемый полистирол подвергается деструкции в 6 М растворе КОН при температуре 40–50°C за 30–60 мин. В то же время полисульфон (ПСФ), полифениленсульфидсульфон (ПФСС), полифениленоксид (ППО), содержащие сложноэфирные связи в основной цепи, не проявляют признаков деструкции в 6 М растворе КОН при температурах 80–100°C. Экспериментально данные о “нестойкости” полиарилсульфонов (ПАС) опровергаются многолетним ресурсом (десятки тысяч часов) работы диафрагм Zirfon (Agfa) в составе коммерческих электролизных установок фирмы Hydrogenics (Cummins).

Из анализа научной литературы следует, что анионообменные материалы, разрабатываемые для ВЩЭ, сохраняют работоспособность в растворах КОН концентрации 0.1–1.0 М при температурах не выше 40–60°C в то время как в условиях промышленного щелочного электролиза используются растворы КОН с концентрацией 6–8 М при температуре 80–120°C. Несмотря на большое количество разработок во всем мире, новые анионообменные материалы и мембранно-электродные блоки для ВЩЭ к настоящему времени не нашли промышленного применения.

Кроме решения проблем с диафрагмой, для создания мембранно-электродных блоков требуется выбрать подходящую основу электрода и высокоэффективный тип каталитического покрытия. В качестве основы электрода можно рассмотреть просечно-вытяжные и плетеные сетки из различных материалов [10]. Применение сетчатых электродов позволяет более эффективно отводить генерируемые газы не только с тыльной, но и с фронтальной стороны сетки, сокращая градиент давления на поверхность диафрагмы и мембраны, и уменьшая вероятность проникновения газов через нее. Важно отметить, что применение в электролизе спеченных электродов, ранее

уже широко применяемых в щелочных топливных элементах, существенно затрудняет газоотвод из межэлектродного пространства при использовании конструкции “нулевого зазора”. К тому же данный тип электродов из-за отсутствия возможности обеспечить надежное соединение с биполярной пластиной с помощью сварки требует использования сетки для поджатия. Такое дополнительное контактное сопротивление, возникающее на границе спеченный электрод–сетка, лишь увеличивает омические потери. Поэтому в качестве исследуемых основ для электродов в настоящей работе будут рассмотрены несколько вариантов: сетки из стали марок Ст1 и 12Х18Н10Т и никелевые сетки.

На сегодняшний день существуют различные способы нанесения каталитического покрытия на поверхность электрода, но наиболее близким и приспособленным к массовому промышленному применению уже долгие годы остается гальваника. Электрохимическое осаждение позволяет наносить различные многокомпонентные составы катализаторов на поверхность электрода с требуемой толщиной слоя и шероховатостью поверхности [11, 12]. Уже после нанесения гальванического покрытия его верхний слой можно дополнительно развить с помощью химического осаждения. Долгое время в качестве основы для электродов применялась нержавеющая сталь, в ряде случаев дополнительно покрытая слоем никеля. Так, в работе [13] проводились исследования по нанесению защитного никелевого покрытия на нержавеющую сталь Aisi 304, отечественным аналогом которой является нержавеющая сталь марки 08Х18Н10. Исследования выявили разрушение защитного покрытия электродов в процессе щелочного электролиза воды, а также выделение шестивалентного хрома. Также в работе [14] с помощью циклических вольтамперограмм исследователи показали присутствие пика окисления хрома в нержавеющей стали Aisi 304 в щелочной среде. Помимо этого, в работе [15] проводились исследования по нанесению катализаторов на нержавеющую сталь марки Aisi 316.

Довольно часто можно встретить использование вспененного никеля. Этот материал обладает развитой пористостью, и на его поверхность легко наносятся, в том числе и электролитически, каталитические слои [16, 17]. Однако все описанные электроды не обеспечивают работу электролизеров при требуемых высоких плотностях тока.

В настоящей работе предложен комплексный подход к созданию ВЩЭ нового поколения. Рассмотрены несколько типов сепараторов и электродов.

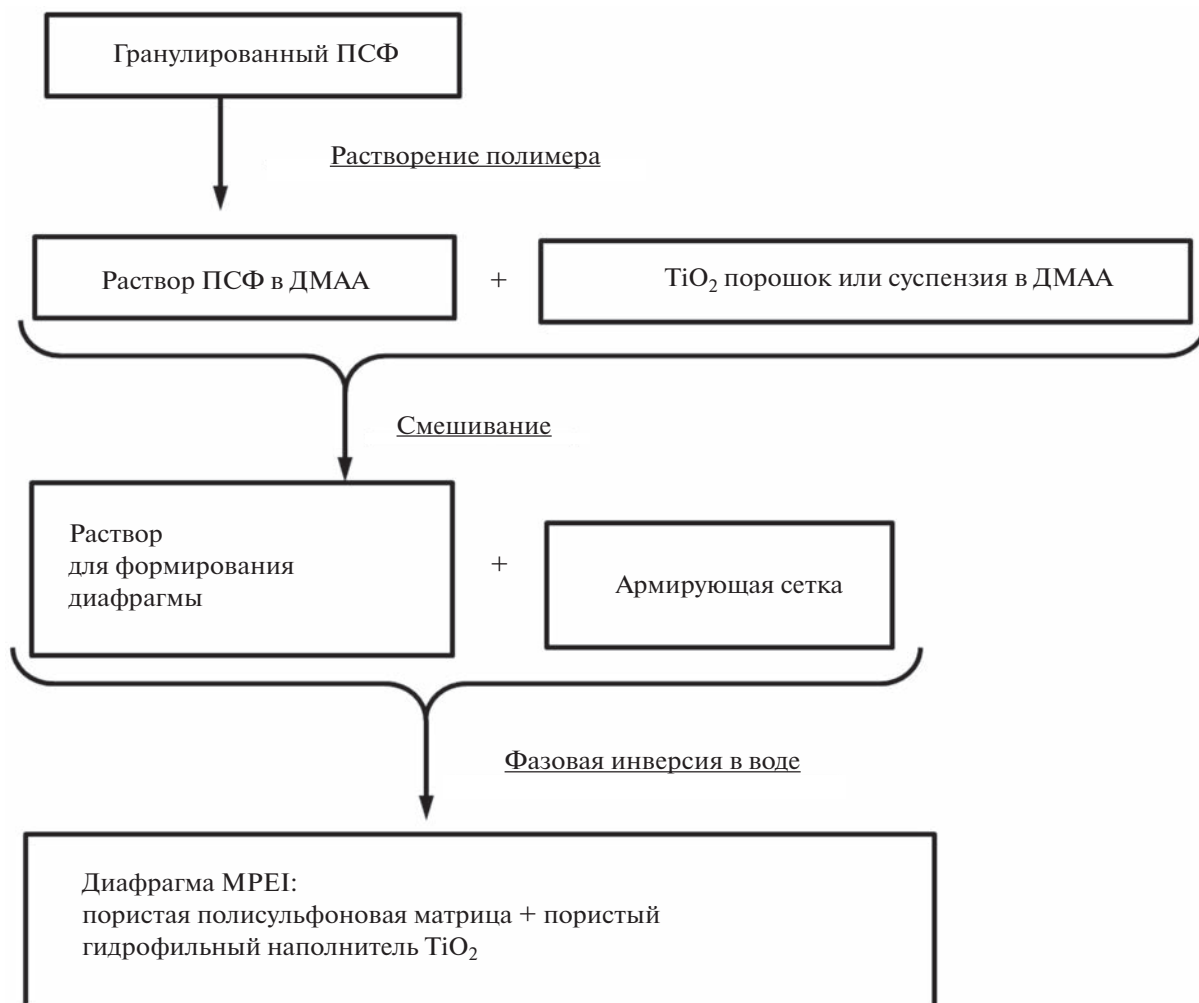


Рис. 1. Схема синтеза диафрагмы МРЕИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление сепараторов

Диафрагма МРЕИ. Для изготовления диафрагмы МРЕИ гранулированный ПСФ марки PSF-150 (аналог Udel) растворяли в апротонном полярном органическом растворителе, например в диметилацетамиде (ДМАА). В раствор полимера вводили порошкообразный TiO_2 , либо суспензию TiO_2 в том же растворителе. Полученный формирующий раствор диафрагмы наносили на армирующую полимерную сетку и погружали в коагуляционную ванну, заполненную водой, где происходил процесс фазовой инверсии, т.е. замена органического растворителя нерастворителем (водой), сопровождающаяся фиксацией полимерных цепей и формированием пористой губчатой основы.

Схематически метод синтеза диафрагмы приведен на рис. 1.

В ходе исследований установлена возможность формирования двух типов мембран, внутренняя

структура которых заполнена гидрогелем гидроксида циркония, характеризующимся элементами анионной проводимости.

Первый тип мембран. Схематически метод синтеза мембран первого типа (далее Мембрана 1) с порами, заполненными гидрогелем гидроксида циркония, приведен на рис. 2.

В соответствии с разработанной методикой, ПСФ марки PSF-150 растворяли в апротонном полярном растворителе (например, в тетрагидрофуране) и наносили на сетчатую подложку. Коагуляционную ванну заполняли раствором оксихлорида циркония ZrOCl_2 в этиловом спирте. В коагуляционной ванне происходит фазовая инверсия, формирование полимерной матрицы, поры которой заполнены раствором оксихлорида циркония. Сформированный материал кипятили в 6 М растворе КОН. При этом происходит вымывание этилового спирта, гидролиз оксихлорида циркония и заполнение пор мембраны гидрогелем $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{2-x}$.



Рис. 2. Схема синтеза мембран первого типа с порами, заполненными гидрогелем гидроксида циркония.

Мембраны второго типа. Схема формирования мембран второго типа (далее Мембрана 2) приведена на рис. 3.

Мембрана 2 представляет собой многослойную микропленочную структуру, формируемую без процесса фазовой инверсии.

Мембрану формировали нанесением чередующихся слоев полимера и оксихлорида циркония. Первый газоплотный слой получали методом полива на подложку раствора ПСФ в апротонном полярном растворителе (например, в тетрагидрофуране (ТГФ)) с добавлением 5–10 мас. % поробразующего агента (например, ПВП). После нанесения слоя, его высушивали под вакуумом, затем наносили раствор оксихлорида циркония в этаноле и также сушили под вакуумом. Следующим наносили внутренний полимерный слой из раствора ПСФ в смеси ТГФ с добавлением 15–30 мас. % ПВП. Внутренние слои полимера и оксихлорида циркония наносили поочередно 1–10 раз. Последним наносили газоплотный слой, аналогичный первому. Толщина каждого поли-

мерного слоя составляет около 5 мкм, суммарная толщина мембраны 25–50 мкм.

Полученный многослойный материал кипятили в растворе КОН концентрацией 1–6 М в течение 4–6 ч. При этом происходит гидролиз оксихлорида циркония с образованием гидрогеля оксигидроксида циркония, а также вымывание ПВП с образованием субмикронных или нанопор. Синтезированные мембраны обоих типов и диафрагму МРЕИ исследовали в процессах щелочного электролиза. Для сравнения полученных результатов в экспериментах использовались данные производителя коммерчески доступной диафрагмы Zirfon Perl UTP 500.

Изготовление электродов

Электроды готовили электрохимическим осаждением никеля на стальные или никелевые сетки с дальнейшим нанесением каталитического покрытия. Для основы использовали три подложки: стальную плетеную сетку марки Ст1пс, плетеную сетку из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т и просечно-вытяжную никелевую сетку. Все сет-

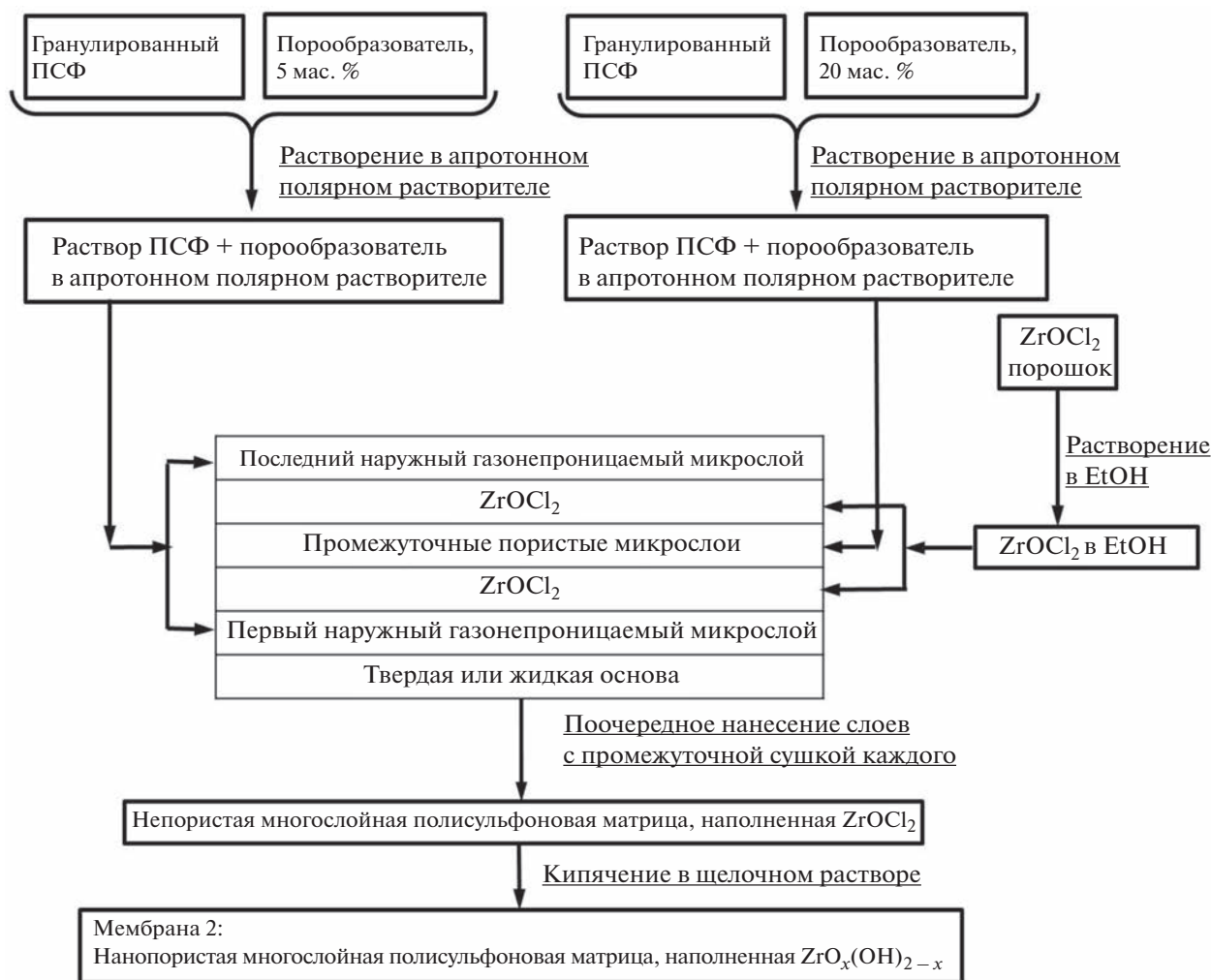


Рис. 3. Схема синтеза многослойных мембран второго типа.

ки имели размер ячеек 1×1 мм и толщину 0.5 мм. Из сеток делали заготовки площадью 10 см^2 . Перед электролизом поверхность сеток очищали от загрязнений, для чего их помещали последовательно сначала в ацетон, затем в концентрированную соляную и азотную кислоту с обязательной многократной промывкой дистиллированной водой после каждой обработки.

Электрохимическое осаждение никеля проводили в гальванической термостатируемой ванне с барботажем. Температура ванны поддерживалась термостатом ELM I TW-2 (ELMI Ltd., Республика Латвия), контроль за реакцией среды осуществлялся при помощи рН-метра Milwaukee MW105 MAX (Milwaukee Electronics, США). В качестве анодов использовали готовые никелевые марки НПА-1 (Уралпрокат).

Этапы обработки и соответствующий им состав электролита представлены в табл. 1.

Первый этап для всех подложек был одинаковым — электрохимическое осаждение никеля. Во всех случаях электролиз вели 2 ч током 100 мА при 60°C .

В дальнейшем поверхность подложек из никелевых сеток модифицировали дополнительным электрохимическим и химическим осаждением катализатора. В результате получали заготовки электродов с развитой поверхностью. Подробно данная методика описана в [11]. Из всех типов заготовок для электрохимических исследований вырезали электроды площадью 1 см^2 .

Методы исследования

Экспресс-тестирование электродов проводили в 6 М растворе КОН, анодно растворяя их в течение 10 ч при 90°C и плотности тока 1 А/см^2 . Режим электролиза задавали и поддерживали источником постоянного тока MP8005D (MAISHENG, Китай).

Таблица 1. Этапы приготовления заготовок электродов и состав используемых растворов

Электрод	Тип заготовки	Первый этап		Второй этап		Третий этап	
		обработка	электролит	обработка	электролит	обработка	электролит
Ст1/Ni	Стальная сетка Ст1пс	Электрохимическое осаждение никеля	350 г/л NiSO ₄ ·7H ₂ O; 60 г/л NiCl ₂ ·6H ₂ O; 30 г/л H ₃ BO ₃	–	–	–	–
N1/Ni	Стальная сетка 12X18H10T	Электрохимическое осаждение никеля	350 г/л NiSO ₄ ·7H ₂ O; 60 г/л NiCl ₂ ·6H ₂ O; 30 г/л H ₃ BO ₃	–	–	–	–
Ni/ПНК	Никелевая сетка	Электрохимическое осаждение никеля	350 г/л NiSO ₄ ·7H ₂ O; 60 г/л NiCl ₂ ·6H ₂ O; 30 г/л H ₃ BO ₃	Электрохимическое осаждение никеля	350 г/л NiSO ₄ ·7H ₂ O; 170 г/л CoSO ₄ ·7H ₂ O; 60 г/л NiCl ₂ ·6H ₂ O; 30 г/л CoCl ₂ ·6H ₂ O; 30 г/л H ₃ BO ₃ , 80 г/л Ni-порошок (ПНК-OT2)	–	–
Ni/ПНК + P	Никелевая сетка	Электрохимическое осаждение никеля	350 г/л NiSO ₄ ·7H ₂ O; 60 г/л NiCl ₂ ·6H ₂ O; 30 г/л H ₃ BO ₃	Электрохимическое осаждение никеля	350 г/л NiSO ₄ ·7H ₂ O; 170 г/л CoSO ₄ ·7H ₂ O; 60 г/л NiCl ₂ ·6H ₂ O; 30 г/л CoCl ₂ ·6H ₂ O; 30 г/л H ₃ BO ₃ , 80 г/л Ni-порошок (ПНК-OT2)	Химическое осаждение никеля	20 г/л NiCl ₂ ·6H ₂ O; 10 г/л NaH ₂ PO ₂ ·10H ₂ O
Ni/Ni-Co	Никелевая сетка	Электрохимическое осаждение никеля	350 г/л NiSO ₄ ·7H ₂ O; 60 г/л NiCl ₂ ·6H ₂ O; 30 г/л H ₃ BO ₃	Электрохимическое осаждение никеля	350 г/л NiSO ₄ ·7H ₂ O; 170 г/л CoSO ₄ ·7H ₂ O; 60 г/л NiCl ₂ ·6H ₂ O; 30 г/л CoCl ₂ ·6H ₂ O; 30 г/л H ₃ BO ₃ , 80 г/л смесь порошков Ni-Co	–	–

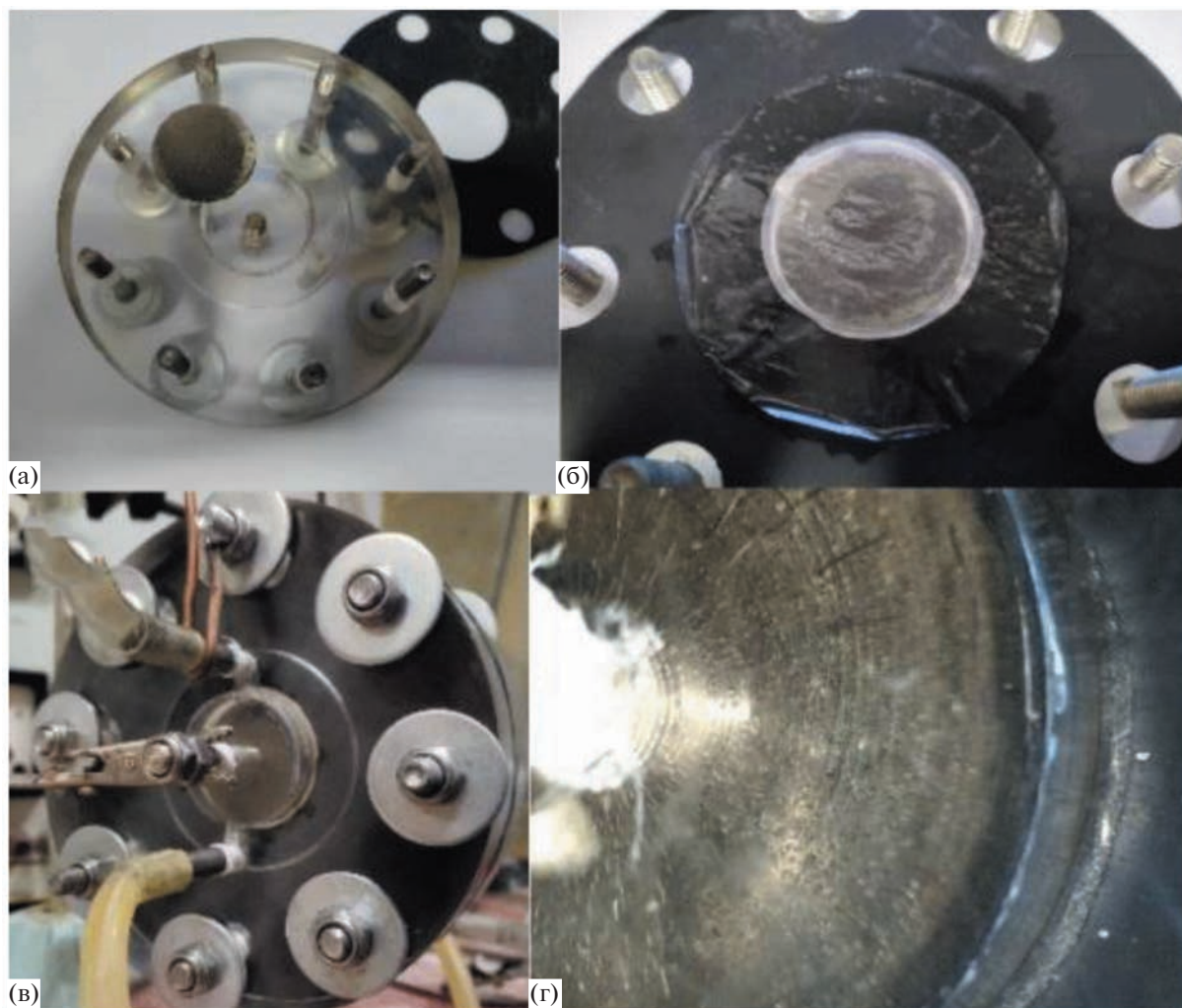


Рис. 4. Щелочная электролизная ячейка для снятия вольт-амперных характеристик (ВАХ) исследуемых электродов и мембран, а также для изучения проницаемости мембран по газу: а – прозрачный корпус и электрод; б – образец синтезированной анионообменной мембраны; в – ячейка в сборе; г – появление первых пузырьков газа с тыльной стороны электрода.

Электрохимическую активность полученных электродов исследовали в трехэлектродной ячейке, которая имеет водяную рубашку для термостатирования. В качестве электрода сравнения был выбран окисно-ртутный (Hg/HgO), а вспомогательным служил платиновый электрод. Электролит, как и в реальных промышленных ВЩЭ, был 6 М раствор КОН. При получении поляризационных кривых катодного выделения водорода и анодного выделения кислорода плотность тока варьировалась от 0 до 1 А/см². Все электрохимические зависимости регистрировали с помощью импульсного потенциостата-гальваностата Р-40Х (Electrochemical instruments, Россия).

Удельную электропроводность диафрагм определяли в щелочной электролизной ячейке при постоянном токе. Для этого диафрагму фиксировали в пакете диафрагм, который поджимали пла-

тиновыми электродами, модифицированными платиновой чернью. Плотность тока не превышала 30 мА/см², что позволило все время удерживать напряжение ячейки ниже напряжения разложения воды. Удельную электропроводность рассчитывали по формуле:

$$\sigma = il/\Delta U \left[\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1} \right],$$

где ΔU – напряжение на ячейке, мВ; l – толщина пакета диафрагм, см; i – плотность тока, мА/см².

Изучение устойчивости синтезированных мембран проводили в ячейке, выполненной из прозрачного пластика (рис. 4а). Для этого в ячейку помещалась мембрана, с двух сторон поджимаемая сетчатыми Ni-электродами. Такая конструкция позволяла мембране механически опираться на тело электрода во время испытаний по перепаду давлений. Диаметр электродной камеры равен

диаметру Ni-электрода. При проведении испытаний по методу “точки пузырька” (“**Bubble point pressure**”) одну электродную камеру заполняли электролитом, а во вторую подавали инертный газ под давлением из баллона до появления первого пузырька (рис. 4г).

ВАХ регистрировали в ячейке, представленной на рис. 4в. К исследуемым электродам присоединялись токоподводы, выполненные в виде никелевого стержня с наружной резьбой. Резьбовая часть токоподвода позволяла регулировать поджатие к электроду и обеспечивала хороший электрический контакт. Генерируемые электролизные газы отводились в сепараторы, где от них отделялся электролит.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Мембраны

В соответствии с методом синтеза, упрощенно внутреннюю структуру диафрагмы МРЕИ и двух новых типов мембран можно представить в виде схемы, приведенной на рис. 5. Необходимо отметить, что система пор диафрагмы МРЕИ, диафрагмы Zirfon Perl и Мембраны 1, имеет значительно более сложный разветвленный характер с незначительным объемом сквозных пор.

Приведенная на рис. 5 схема хорошо коррелирует с результатами исследований пористости, удельной электропроводности и газоплотности диафрагм (по методу Bubble point pressure), табл. 2.

Наибольшей суммарной пористостью, максимальным радиусом пор и удельной электропроводностью обладают диафрагма МРЕИ и диафрагма Zirfon Perl. Они обладают сложной бипористой структурой, перенос электролита возможен как по частицам гидрофильного наполнителя рис. 5а (1), так и по порам полимерной матрицы рис. 5а (2). Высокое значение удельной электропроводности объясняется механизмом переноса заряда через свободный жидкий электролит (сплошная стрелка на рис. 5а). Максимальный радиус пор данного типа диафрагм зависит от количества гидрофильного наполнителя, состава формирующего раствора и условий фазовой инверсии, и обычно составляет 100–300 нм, а устойчивость к “проскоку пузырька” водорода – 2–3 МПа. Удельная электропроводность диафрагмы МРЕИ меньше, чем Zirfon Perl, но газоплотность выше, что может быть объяснено меньшим количеством гидрофильного наполнителя.

Характер распределения пор по радиусам, суммарную пористость, максимальный радиус пор Мембраны 1 и Мембраны 2 с гидрогелем в качестве гидрофильного наполнителя методом контактно-эталонной порометрии провести не удалось, поскольку он не позволяет различить воду,

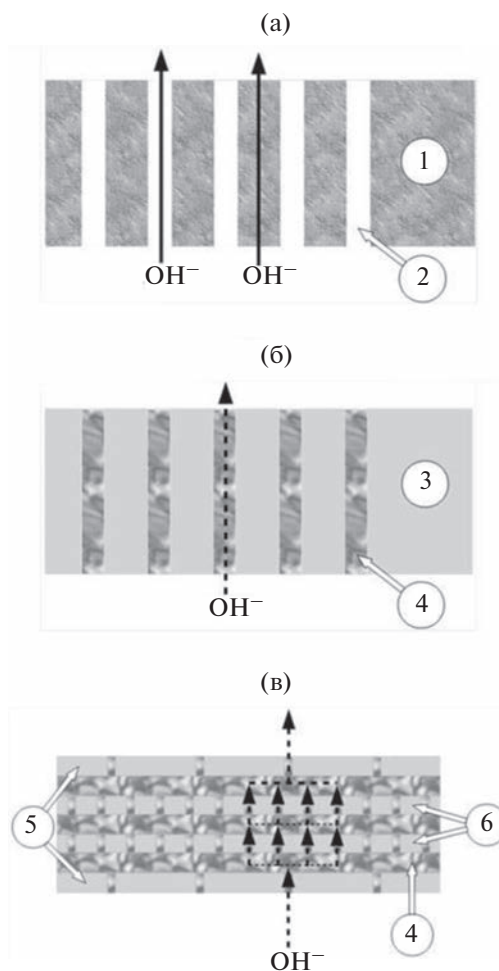


Рис. 5. Внутренняя структура и возможный механизм переноса заряда: а – диафрагма МРЕИ; б – Мембрана 1; в – Мембрана 2. 1 – гидрофильный наполнитель, 2 – пористая структура полимерной матрицы, 3 – поры полимерной матрицы, 4 – пористая структура, заполненная гидрогелем, 5 – внешние газоплотные слои, 6 – внутренние поддерживающие слои.

свободно заполняющую полимерную матрицу, от воды, связанной в глобулы гидрогеля.

Для косвенной оценки пористости Мембраны 1 использовали результаты исследований полимерной матрицы, полученной методом фазовой инверсии в этиловом спирте, без гидрофильного наполнителя.

Пористость многослойной Мембраны 2 косвенно оценивали по результатам исследований внешних и внутренних пористых слоев, полученных формированием на подложке, с последующей сушкой в вакууме и последующим кипячением для удаления порообразующего агента.

Мембрана 1 характеризуется меньшей удельной электропроводностью по сравнению с диафрагмой МРЕИ и Zirfon Perl. Поры полимерной матрицы (рис. 5б (3)) заполнены гидрогелем

Таблица 2. Характеристики диафрагм и мембран для ВЩЭ

Материал	P , см ³ /см ³	Максимальный радиус пор, нм	Удельная электропроводность, 6 М КОН, 80°С, к, Ом ⁻¹ см ⁻¹	Bubble point pressure, атм
Диафрагма MPEI: Гидрофильный наполнитель – TiO ₂ 70%. Фазовая инверсия в воде	0.38	95	0.270	3.8
Диафрагма Zirfon PerI*: Гидрофильный наполнитель – ZrO ₂ 85%. Фазовая инверсия в воде	0.50	130	0.292	2.5
Мембрана 1: Гидрофильный наполнитель – гидрогель ZrO _x (OH) _{2-x} . Фазовая инверсия в растворе ZrOCl ₂ –EtOH с дальнейшим кипячением в КОН	–	–	0.220	6.1
Полимерная матрица Мембраны 1 без гидрофильного наполнителя. Фазовая инверсия в EtOH	0.18	30	–	4.8
Мембрана 2: Многослойная мембрана, заполненная гидрогелем ZrO _x (OH) _{2-x} . Попеременное нанесение микрослоев полимера и ZrOCl ₂ с сушкой каждого слоя и последующим кипячением в КОН. Без фазовой инверсии	–	–	0.150	9.8
Наружный слой Мембраны 2	0.03	5	–	8.5
Внутренний слой Мембраны 2	0.12	8	–	7.4

* Данные производителя.

ZrO_x(OH)_{2-x} (рис. 5б (4)), т.е. отсутствует свободный транспорт жидкого электролита. Наличие проводимости может быть объяснено тем, что гидроксиды циркония обладают амфотерными свойствами и можно предположить, что перенос заряда осуществляется за счет миграции гидроксид-ионов по глобулам гидрогеля, т.е. электропроводность может быть обусловлена анионным обменом (пунктирная стрелка на рис. 5б). Преимуществом Мембраны 1 является более высокая газоплотность по сравнению с пористыми диафрагмами. Повышению газоплотности способствует снижение суммарной пористости и максимального радиуса пор до 30 нм, о чем свидетельствуют результаты исследования матрицы Мембраны 1 без гидрофильного наполнителя, а также выполнение имеющихся пор гидрогелем. В ходе исследований была выявлена особенность Мембраны 1. При значительных перепадах давлений в анодной и катодной камерах отмечается выделение гидрогеля из полимерной матрицы при давлениях, близких к Bubble point pressure. Этот недостаток определяет дополнительные требования к системе выравнивания давлений в анодном и катодном контуре электролизной установки.

Многослойная Мембрана 2 характеризуется наименьшей удельной электропроводностью и наиболее высокой газоплотностью по сравнению с другими исследованными материалами. Причиной является низкая пористость и наименьший

максимальный радиус пор. Максимальные радиусы пор внешних газоплотных (рис. 5в (4)) и внутренних поддерживающих слоев (рис. 5в (4)) различаются незначительно и составляют 5 и 8 нм, поскольку использован порообразующий агент с одной и той же молекулярной массой. Однако суммарная пористость внутренних слоев выше в 4 раза из-за более высокого содержания порообразующего агента. Кроме того, более низкое значение удельной электропроводности может быть объяснено отсутствием сквозных пор и более сложным путем переноса заряда. Выделения гидрогеля из полимерной матрицы при давлениях, близких к Bubble point pressure, не отмечено. Проводимость имеет схожий характер с Мембраной 1 (пунктирная стрелка на рис. 5в), т.е. за счет анионного обмена.

Электроды

Электроды из стали. Каталитическую активность поверхности электродов изучали, регистрируя вольтамперограммы до и после проведения испытаний. Результаты неработавших электродов Ст1/Ni и Н1/Ni приведены на рис. 6. Здесь же для сравнения представлены вольтамперные зависимости для электродов из необработанной стальной сетки марки 12Х18Н10Т и для никелевой сетки, традиционно используемой в качестве электродной основы для ЩЭВ. На электроде из

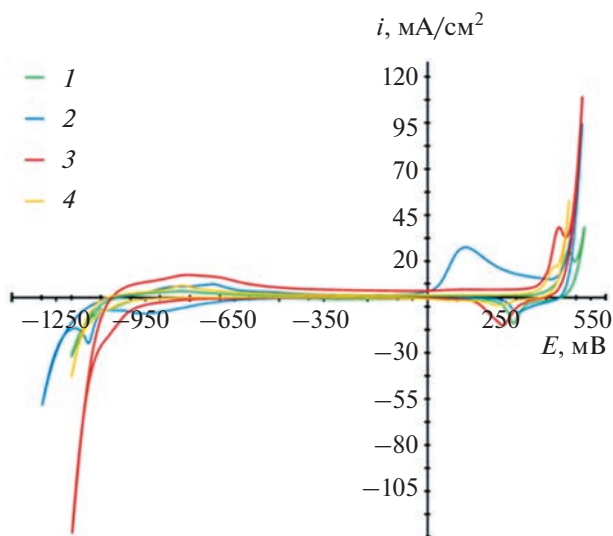


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы электродов: 1 – никелевая сетка; 2 – сетка из стали 12X18H10T; 3 – Ni/Ni; 4 – Ст1/Ni. $T = 90^\circ\text{C}$, $p = 1$ атм.

необработанной нержавеющей стали появляется ярко выраженный пик анодного тока около 120 мВ (рис. 6, кривая 2), относящийся к процессу электроокисления хрома. Подобный пик отсутствует у электродов Ni/Ni (рис. 6, кривая 3), что свидетельствует о наличии внешнего защитного покрытия электрода, не допускающего электроокисления Cr. На электродах из никелевой сетки наблюдается хорошо описанный в литературе пик анодного тока около 450 мВ, относящийся к переходу α -фазы оксида никеля в β -фазу (рис. 6, кривая 1). Второй пик проявляется около 475 мВ и относится к образованию оксидной пленки. Как видно из вольтамперных зависимостей, исследуемые электроды Ni/Ni и Ст1/Ni проявляют свойства, характерные для Ni-сетки.

Экспресс-тестирование никелевого покрытия на образцах Ст1/Ni и Ni/Ni показало, что с поверхности электрода Ст1/Ni растворилось все защитное Ni-покрытие, после чего наблюдалось механическое разрушение анода с осыпанием частиц сетки. В связи с этим обстоятельством для дальнейших исследований такой тип электрода не использовался.

Электроды из Ni/Ni ведут себя аналогично, но не разрушаются, а цвет электролита меняется с прозрачного на светло-желтый, что может свидетельствовать о выделении шестивалентного хрома (Cr^{6+}). Это подтверждается наличием пика анодного тока на вольтамперных зависимостях, снятых после испытаний электродов (рис. 7, кривая 4). Как описано выше, аналогичный пик наблюдался на поверхности электрода из стали 12X18H10T без защитного покрытия до испытаний (рис. 6, кривая 2). В случае Ni/Ni-электрода

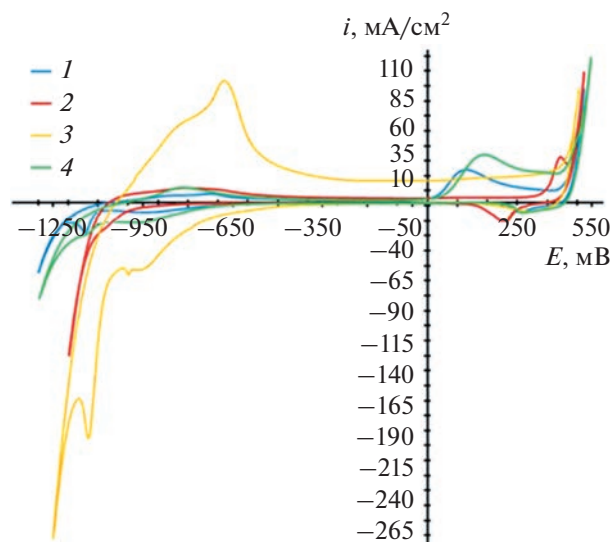


Рис. 7. Циклические вольтамперограммы электродов до испытаний: 1 – сетка из стали 12X18H10T; 2 – никелевая сетка; после испытаний: 3 – Ni/Ni (работа в качестве катода), 4 – Ni/Ni (работа в качестве анода). $T = 90^\circ\text{C}$, $p = 1$ атм.

этот пик смещается в область более положительных значений и находится при 190 мВ (рис. 6). Такое поведение может быть объяснено нарастанием большого количества оксидных пленок за время испытаний.

Интересно отметить резко изменившийся характер ЦВА электрода Ni/Ni после работы его в качестве катода. Как видно на рис. 7 (кривая 3), этот электрод не проявляет активность в области выделения кислорода, зато показывает несколько пиков в области выделения водорода, среди которых можно выявить два ярко выраженных катодных пика при -1000 и -1130 мВ соответственно. Наличие развитой катодной поверхности подтверждается большой зарядной емкостью внешнего слоя оксидной пленки с анодным пиком при -680 мВ. Второй пик наблюдается при потенциале -825 мВ, но выражен слабо. Обычно пик тока в этой области относят к росту α -фазы, но в нашем случае этот пик почти не проявляется, что может быть связано с ростом площади поверхностного анодного заряда.

Аналогичный электрод Ni/Ni, выступавший при испытаниях в роли анода, не показывает активность в катодной области. При этом в области выделения кислорода на нем не наблюдается рост многослойного оксида β -фазы, что подтверждается отсутствием развития двойных пиков восстановления оксидов (рис. 7, кривая 4).

На рис. 8 в тафельских координатах представлены поляризационные кривые работавших электродов и электродов до испытаний.

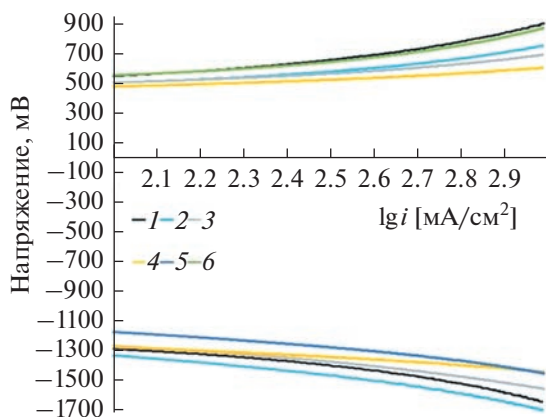


Рис. 8. Поляризационные кривые катализаторов выделения водорода и кислорода для электродов до испытаний: 1 — никелевая сетка; 2 — сетка из стали 12X18H10T; 3 — Ni/Ni; 4 — Ст1/Ni; после испытаний: 5 — Ni/Ni (работа в качестве катода); 6 — Ni/Ni (работа в качестве анода). $T = 90^\circ\text{C}$, $p = 1$ атм.

При обсуждении результатов удобно разбить шкалу плотности тока на три отдельные области: от 250 до 350 мА/см² (рабочие плотности тока ВЩЭ с диафрагмой из хризотилового асбеста) — 1-я область; от 400 до 550 мА/см² (рабочие плотности тока ВЩЭ с диафрагмой из щелочестойких полимеров) — 2-я область; от 650 до 1000 мА/см² (рабочие плотности тока перспективных ВЩЭ нового поколения) — 3-я область.

Как видно из анализа данных, представленных в табл. 3, среди исследуемых анодов наибольшую каталитическую активность показал электрод на основе стальной сетки, покрытой слоем никеля, а

лишь затем электрод на основе сетки из нержавеющей стали, также покрытой защитным слоем никеля. Но оба электрода не удовлетворяют предъявляемые к ним требования либо из-за сильной подверженности коррозии, либо из-за чрезмерно резкого падения каталитической активности после проведенных испытаний при высоких плотностях тока. Данные обстоятельства приводят к выводу, что в условиях агрессивной кислородной среды целесообразно работать с электродами на основе никеля.

По табл. 4 удобно оценивать значения перенапряжений уже относительно электрода из нержавеющей стали, так как именно этот электрод показал наибольшее значение перенапряжений при выделении водорода.

Наименьшие значения перенапряжений выделения водорода показали электроды на основе Ст1/Ni и Ni/Ni. Причем при плотностях тока от 700 до 1000 мА/см² их кривые перенапряжений выделения водорода практически совпадают. В катодной среде данные электроды не подвержены процессам коррозии, но разрушение их поверхности возможно за счет высокой скорости образования пузырьков газа, что приводит к росту давления газа внутри пористой структуры внешнего каталитического слоя и к механическому отслоению отдельных частичек катализатора.

Электроды из никелевой сетки. Эти электроды не требуют дополнительных операций по нанесению защитного покрытия, а позволяют сразу перейти к нанесению каталитического покрытия. Для удобного представления результатов окислительно-восстановительных процессов, протекающих на электродах, удобно сравнивать получен-

Таблица 3. Снижение перенапряжения на аноде относительно никелевой сетки (мВ)

Электрод	Рабочая плотность тока, мА/см ²		
	250–350	400–550	650–1000
Сетка из стали 12X18H10T до испытаний	От 45 до 75 мВ	От 75 до 100 мВ	От 100 до 150 мВ
Ni/Ni до испытаний	От 45 до 83 мВ	От 80 до 140 мВ	От 110 до 210 мВ
Ni/Ni после испытаний	От 0 до 10 мВ	От 10 до 24 мВ	От 24 до 50 мВ
Ст1/Ni до испытаний	От 115 до 140 мВ	От 150 до 190 мВ	От 210 до 300 мВ

Таблица 4. Снижение перенапряжения на катоде относительно сетки из стали 12X18H10T (мВ)

Электрод	Рабочая плотность тока, мА/см ²		
	250–350	400–550	650–1000
Сетка из никеля	От 65 до 68 мВ	От 66 до 67 мВ	От 55 до 66 мВ
Ni/Ni до испытаний	От 95 до 108 мВ	От 100 до 107 мВ	От 111 до 144 мВ
Ni/Ni после испытаний	От 180 до 194 мВ	От 197 до 212 мВ	От 221 до 248 мВ
Ст1/Ni до испытаний	От 108 до 132 мВ	От 142 до 175 мВ	От 210 до 248 мВ

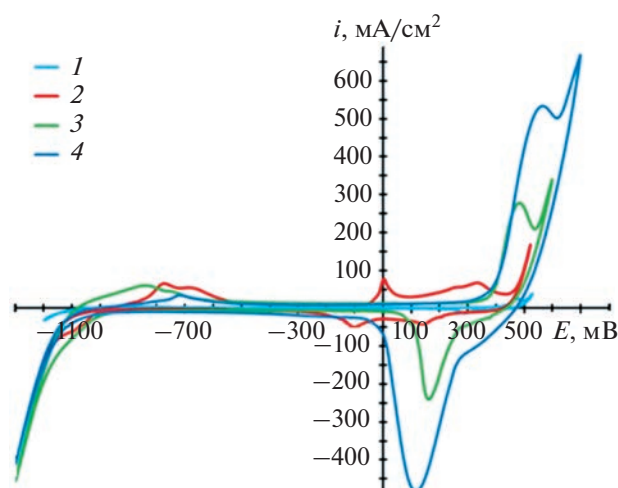


Рис. 9. Циклические вольтамперограммы электродов с различными каталитическими покрытиями на основе никеля: 1 – никелевая сетка, 2 – Ni/Ni–Co; 3 – Ni/ПНК; 4 – Ni/ПНК + P. $T = 90^\circ\text{C}$, $p = 1$ атм.

ные данные циклических вольтамперограмм относительно электрода из никелевой сетки.

Как видно из рис. 9, площадь циклической вольтамперограммы никелевой сетки в разы меньше электродов, покрытых каталитическим слоем. Никелевая сетка с осажденным на ней никелевым порошком ПНК-ОТ2 позволила значительно расширить активную электрохимическую поверхность (рис. 9, кривая 3). У такого электрода при 460 мВ наблюдается пик образования многослойного оксида, а пик восстановления оксидов находится при 160 мВ. В зоне выделения водорода отсутствуют явно видимые пики, что может свидетельствовать о недостаточном количестве электричества для восстановления всех образовавшихся оксидных пленок. Однако при окислении поверхности наблюдаются два пика при -847 и -750 мВ. Первый пик можно отнести к десорбции водорода, а второй к образованию α -фазы оксидной пленки.

Модифицирование поверхности этого же электрода путем химического осаждения частичек P_x в гипофосфите натрия (Ni/ПНК + P) позволило дополнительно развить поверхность. На рис. 9 видна возросшая площадь в области образования многослойного оксида и соответственно площадь его восстановления (кривая 4). При этом пик образования β -фазы оксидной пленки сместился в более положительную сторону и теперь находится при 570 мВ, а пик десорбции, наоборот, сместился в более отрицательную сторону к 120 мВ. Это подтверждает возрастание затрат электричества на восстановление образовавшихся оксидных пленок. Вместе с этим электрод Ni/ПНК + P показывает гораздо меньшую зарядную емкость. При образовании первого монослоя оксида происходит

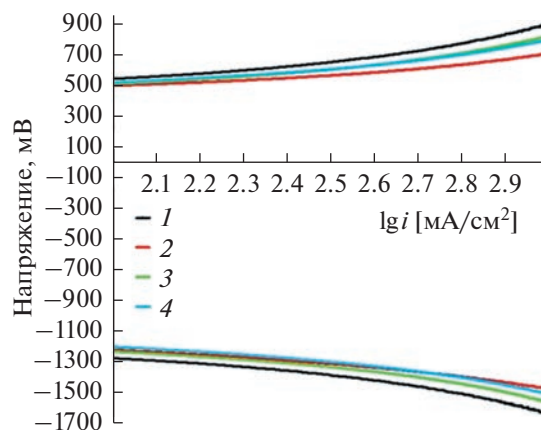


Рис. 10. Поляризационные кривые катализаторов выделения водорода кислорода на никелевых электродах: 1 – никелевая сетка, 2 – Ni/Ni–Co; 3 – Ni/ПНК; 4 – Ni/ПНК + P. $T = 90^\circ\text{C}$, $p = 1$ атм.

смещение пика к -710 мВ, а первый пик десорбции водорода едва прослеживается при -775 мВ.

Наибольшую электрокаталитическую активность проявил электрод Ni/Ni–Co (рис. 9, кривая 2). При 0 мВ можно увидеть пик, который указывает изменение степени окисления от Co^{2+} до Co^{3+} . А при -105 мВ идет уже обратный процесс понижения степени окисления от Co^{3+} до Co^{2+} , что связано с обратимыми превращениями биметаллической структуры электрода. При образовании многослойного оксида наблюдаются два анодных пика, при 260 мВ (почти не прослеживается) и при 339 мВ, что говорит о протекании процесса выделения кислорода в несколько стадий через несколько оксидных слоев. Наряду с этим при восстановлении оксидной пленки удалось выявить только один пик при 150 мВ. В катодной области при -1049 мВ хорошо прослеживается пик адсорбции водорода. В анодной области при -775 мВ выявленный пик можно отнести к десорбции водорода с поверхности сплава, а уже при -681 мВ идет образование первичной оксидной пленки.

Обычно ЦВА выполняется в довольно ограниченном диапазоне потенциалов, что исключает любую более высокую скорость выделения водорода и кислорода, но для изучения особенностей работы электродов при высоких плотностях тока удобно воспользоваться тафелевскими кривыми (рис. 10), результаты которых приведены в табл. 5 и табл. 6.

Анализ представленных данных показал, что в области выделения кислорода электрод Ni/ПНК показывает уменьшение перенапряжения при всех плотностях тока в среднем на 55 мВ относительно никелевой сетки. Для сравнения, электрод Ni/ПНК + P начинает демонстрировать незначительное снижение перенапряжения выделения

Таблица 5. Снижение перенапряжения на аноде относительно электрода из никелевой сетки (мВ)

Электрод	Рабочая плотность тока, mA/cm^2		
	250–350	400–550	650–1000
Ni/ПНК	От 39 до 50 мВ	От 53 до 65 мВ	От 63 до 77 мВ
Ni/ПНК + P	От 38 до 49 мВ	От 53 до 67 мВ	От 73 до 101 мВ
Ni /Ni–Co	От 75 до 93 мВ	От 100 до 123 мВ	От 139 до 189 мВ

Таблица 6. Снижение перенапряжения на катоде относительно электрода из никелевой сетки (мВ)

Электрод	Рабочая плотность тока, mA/cm^2		
	250–350	400–550	650–1000
Ni/ПНК	От 49 до 53 мВ	От 56 до 59 мВ	От 66 до 71 мВ
Ni/ПНК + P	От 81 до 88 мВ	От 91 до 98 мВ	От 107 до 128 мВ
Ni /Ni–Co	От 67 до 78 мВ	От 83 до 98 мВ	От 114 до 152 мВ

кислорода только при высоких плотностях тока. Уменьшение размеров частичек Ni–Co катализатора, нанесенного на никелевую сетку, до субмикронного уровня, увеличивших электродную поверхность, доступную для электролита, создает монотонное уменьшение перенапряжения кислорода при росте плотности тока вплоть до $1000 \text{ mA}/\text{cm}^2$

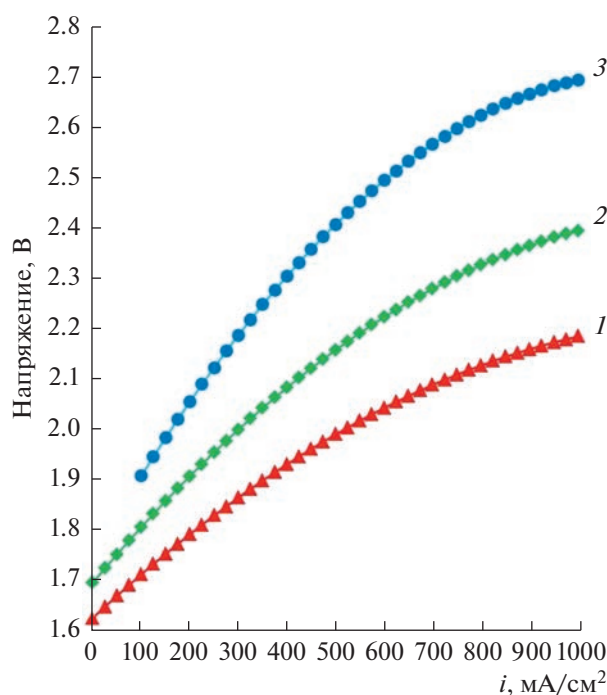


Рис. 11. Вольт-амперные характеристики экспериментальной щелочной электролизной ячейки с исследуемыми электродами Ni/Ni–Co и мембранами. 1 – диафрагма МРЕИ, 2 – Мембрана 1, 3 – Мембрана 2.

Табелевские кривые в катодной области показывают снижение перенапряжения выделения водорода на Ni/ПНК относительно никелевой сетки, что можно объяснить значительно возросшей активной электрохимической поверхностью за счет электроосаждения никелевого порошка. При малых и средних плотностях тока, вплоть до $550 \text{ mA}/\text{cm}^2$, электрод Ni/ПНК + P позволяет снизить перенапряжение относительно Ni/Ni–Co-электрода в среднем на 10 мВ. Однако уже при плотностях тока свыше $550 \text{ mA}/\text{cm}^2$ на Ni/Ni–Co-электроде уменьшается значение катодной поляризации относительно Ni/ПНК + P на величину до 24 мВ, что делает его более предпочтительным с точки зрения энергоэффективности.

На рис. 11 представлены результаты испытаний электролизной ячейки с электродами Ni/Ni–Co и сепараторами: диафрагмой МРЕИ, Мембраной 1 и Мембраной 2. Полученные ВАХ полностью подтверждают данные из табл. 2. Наименьшее напряжение разложения воды показала ячейка с диафрагмой МРЕИ. Эта диафрагма обладает наибольшей электропроводностью и пористостью, что значительно облегчает перенос иона OH^- , не создавая дополнительных омических сопротивлений (рис. 11, кривая 1). Однако данный тип диафрагмы не устойчив к кроссоверу газов, что требует дополнительного использования систем доочистки генерируемых газов анодного и катодного контура. Переход от диафрагмы МРЕИ к Мембране 1 вызвал увеличение напряжения на ячейке (рис. 11, кривая 2), которое наблюдалось во всем диапазоне плотностей тока и составило от 70 до 210 мВ.

Дальнейшие испытания щелочной электролизной ячейки с многослойной Мембраной 2 (рис. 11, кривая 3) также привели к значительному росту

напряжения разложения воды. При этом процесс электролиза удалось стабильно проводить при плотности тока не менее 1000 мА/см². При меньших плотностях тока выделения газов на электродах визуально не наблюдалось. Это явление можно объяснить недостаточной величиной электрического поля для переноса гидроксид-иона OH⁻. Возможно чрезвычайно малые размеры пор наружных слоев Мембраны 2 блокируют перенос ионов OH⁻ через тело мембраны. Относительно Мембраны 1 увеличение напряжения составило величину от 102 до 300 мВ. При этом ВАХ в случае Мембраны 2 обладает тенденцией к более высокой скорости роста напряжения с увеличением плотности тока по сравнению с остальными сепараторами. Это можно объяснить наиболее низким значением удельной электропроводности Мембраны 2 относительно Мембраны 1 и диафрагмы МРЕ1.

Возросшие значения удельных энергозатрат на процесс электролиза воды в ячейках с Мембранами 1 и 2 могут быть компенсированы устойчивостью исследуемых мембран к перепадам давлений между электродными камерами, что в перспективе поможет отказаться от дорогостоящих систем очистки генерируемого водорода и кислорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложены методы синтеза и приведены результаты исследований новых мембранных материалов, позволяющих в перспективе создать новое поколение ВЩЭ. Один из методов заключается в использовании фазовой инверсии с заполнением формирующейся пористой структуры гидрогелем гидроксида циркония. Второй метод позволяет синтезировать многослойный полимерный материал без фазовой инверсии, путем последовательного нанесения чередующихся слоев полимера и прекурсора гидрофильного наполнителя, с последующим гидролизом и заполнением внутренних слоев гидрогелем гидроксида циркония. Стоит отметить, что использование многослойной мембраны с внутренними и наружными слоями полимера позволило решить проблему удержания гидрогеля внутри тела мембраны. А перенос иона OH⁻ через Мембрану 2 возможен по цепи полимера и требует дальнейшего изучения.

Предложенные материалы уступают пористым диафрагмам по удельной электропроводности, но позволяют достичь чистоты газов, сопоставимой с электролизерами с ТПЭ. В отличие от известных анионообменных материалов, содержащих азот в составе функциональных ионогенных групп, основной предлагаемых материалов являются щелочестойкие полимеры и гидрофильные наполнители, ресурс которых составляет десятки тысяч часов и подтвержден результатами использования

диафрагм Zirfon Perl в условиях промышленного щелочного электролиза.

Материалы не имеют аналогов, описанных в научной литературе. Предметом дальнейших исследований является состав и условия синтеза микрослоев многослойной мембраны, а также процессы старения гидрогеля гидроксида циркония.

Проведены исследования работы различных типов электродов в области высоких плотностей тока для перспективных щелочных электролизных батарей, состоящих из мембранно-электродных блоков. Было продемонстрировано влияние осаждения различных типов катализаторов на поверхность никелевой основы электрода в гальванической ванне, что делает данные методики наиболее близкими к массовому промышленному применению. Наименьшие значения перенапряжений выделения кислорода показал Ni/Ni-Co-электрод. В катодной области выделения водорода высокую каталитическую активность проявили электроды Ni/ПНК + Р и Ni/Ni-Co. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение устойчивости данных типов электродов для длительной работы при высоких плотностях тока.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены в рамках гранта РНФ “Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований малыми отдельными научными группами”, проект № 22-29-01429 “Щелочной электролизер воды на основе анионообменных мембран”, 2022–2023 гг.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee, H.I., Mehdi, M., Kim, K.S., Cho, H.S., Kim, M.J., Cho, W.C., Rhee, Y.W., and Kim, C.H., Advanced Zirfon-type porous separator for a high-rate alkaline electrolyser operating in a dynamic mode, *J. Membr. Sci.*, 2020, vol. 616, p. 118541.
2. Ju, W., Heinz, M.V.F., Pusterla, L., Hofer, M., Fumey, B., Castiglioni, R., Pagani, M., Battaglia, C., and Vogt, U., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, vol. 6, p. 4829.
3. Henkensmeier, D., Najibah, M., Harms, C., Zitka, J., Hnat, J., and Bouzek, K., Overview: State-of-the Art Commercial Membranes for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis, *J. Electrochem. Energy Convers. Storage*, 2021, vol. 18, p. 024001-1.
4. Hickner, M., Herring, A., and Coughlin, B., Anion Exchange Membranes: Current Status and Moving Forward, *J. Polymer Sci.: Part B, Polymer Ser.*, 2013, vol. 51, p. 1727.
5. Vincent, I., Kruger, A., and Bessarabov, D., Hydrogen production by water electrolysis with an ultrathin an-

- ion-exchange membrane (AEM), *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2018, vol. 13, p. 11347.
6. Pavel, C.C., Cecconi, F., Emiliani, C., Santiccioli, S., Scaffidi, A., Catanorchi, S., and Comotti, M., Highly efficient platinum group metal free based membrane-electrode assembly for anion exchange membrane water electrolysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, vol. 53, p. 1378.
 7. Кулешов, В.Н., Кулешов, Н.В., Курочкин, С.В., Григорьева, О.Ю. Синтез и исследование электродно-диафрагменных блоков для щелочного электролиза воды. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 253. [Kuleshov, V.N., Kuleshov, N.V., Kurochkin, S.V., and Grigor'eva, O.Yu., Synthesis and Investigation of Electrode–Diaphragm Assemblies for Alkaline Water Electrolysis, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 464.]
 8. Кулешов, Н.В., Кулешов В.Н., Довбыш, С.А., Курочкин, С.В., Удрис, Е.Я., Славнов, Ю.А. Полимерные диафрагмы на основе полисульфона для электрохимических устройств со щелочным электролитом. *Журн. прикл. химии*. 2018. Т. 91. С. 802. [Kuleshov, N.V., Kuleshov, V.N., Dovbysh, S.A., Kurochkin, S.V., Udris, E.Y., and Slavnov, Y.A., Polysulfone-Based Polymeric Diaphragms for Electrochemical Devices with Alkaline Electrolyte, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2018, vol. 91, p. 930.]
 9. Pushkareva, I.V., Pushkarev, A.S., Grigoriev, S.A., Modisha, P., and Bessarabov, D.G., Comparative study of anion exchange membranes for low-cost water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, p. 26070.
 10. Liu, Z., Sajjad, S. D., Gao, Y., Yang, H., Kaczur, J.J., and Masel, R.I., The effect of membrane on an alkaline water electrolyzer, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 29661.
 11. Kuleshov, N.V., Kuleshov, V.N., Dovbysh, S.A., Grigoriev, S.A., Kurochkin, S.V., and Millet, P., Development and performances of a 0.5 kW high-pressure alkaline water electrolyser, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, p. 29441.
 12. Кулешов, В.Н., Кулешов, Н.В., Курочкин, С.В. Высокоэффективные электроды для щелочного электролиза воды. *Журн. прикл. химии*. 2020. Т. 93. С. 1112. [Kuleshov, N.V., Kuleshov, V.N., and Kurochkin, S.V., High Efficiency Electrodes for Alkaline Electrolysis of Water, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2020, vol. 93, p. 1146.]
 13. Moranchell, F.A.S., Pineda, J.M.S., Perez, J.N.H., Silva-Rivera, U.S., Escobedo, C.A.C., and Huerta, R. de G.G., Electrodes modified with Ni electrodeposition decrease hexavalent chromium generation in an alkaline electrolysis process, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, p. 13683.
 14. Marijan, D., Vukovic, M., Pervan, P., and Milunb, M., Surface Modification of Stainless Steel-304 Electrode. Voltammetric, Rotating Ring-Disc Electrode and XPS Studies, *Croatica Chem. Acta*, 1999, vol. 4, p. 737.
 15. Todoroki, N. and Wadayama, T., Electrochemical stability of stainless-steel-made anode for alkaline water electrolysis: Surface catalyst nanostructures and oxygen evolution overpotentials under applying potential cycle loading, *Electrochem. Commun.*, 2021, vol. 122, p. 106902.
 16. Durovic, M., Hnat, J., Bernacker, C.I., Rauscher, T., Rontzsch, L., Paidar, M., and Bouzek, K., Nanocrystalline Fe₆₀Co₂₀Si₁₀B₁₀ as a cathode catalyst for alkaline water electrolysis: Impact of surface activation, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 306, p. 688.
 17. Xiao, L., Yao, P., Xue, T., and Li, F., One-step electrodeposition synthesis of Ni/NiS_x@NF catalyst on nickel foam (NF) for hydrogen evolution reaction, *Molec. Catal.*, 2021, vol. 511, p. 111694.