

**ЩЕЛОЧНОЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДЫ ДЛЯ СИСТЕМ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АККУМУЛИРОВАНИЯ ЭНЕРГИИ****Кулешов В.Н., Кулешов Н.В., Курочкин С.В., Гаврилюк А.А., Тютрина С.В.***ФГБОУВО «Национальный исследовательский университет**Московский энергетический институт», Москва, e-mail: KuleshovNV@mpei.ru*

В последние несколько лет идёт активный рост генерирующих мощностей на основе возобновляемых источников энергии (ВИЭ). При этом практически все виды ВИЭ, интегрированные в автономные системы энергоснабжения различных групп потребителей, обладают одним и тем же недостатком – несогласованностью графика подвода и потребления электрической энергии. Одним из путей решения данной проблемы может служить накопление энергии в электрохимических системах, разновидностью которой является водородный цикл накопления энергии. Ключевым элементом данного способа запасания энергии, путём преобразования электрической энергии в химическую, является электролизёр воды. Отечественная промышленность уже долгое время использует щелочные электролизёры воды для своих нужд. Однако в последнее время доля отечественных щелочных электролизёров воды существенно сократилась, уступив место иностранным поставщикам данного вида оборудования. Причиной тому служит устаревшая элементная база щелочных электролизных батарей, состоящая из электродов с довольно низкой каталитической активностью и диафрагмой на основе хризотилового асбеста. Всё это вызывает чрезмерно высокое удельное энергопотребление для получения водорода при недостаточной чистоте генерируемых электролизных газов. В данной статье предложен метод получения современных электродов с высокой каталитической активностью, способных снизить перенапряжение выделения водорода и кислорода. В качестве основы использована никелевая сетка, а на её поверхность электроосаждены частички Ni-Co порошка, дополнительно модифицированные фосфором. В качестве альтернативы старым диафрагменным материалам предложены диафрагмы на основе полисульфона, где гидрофильным наполнителем выступает диоксид титана или циркония. А также представлен метод заполнения полимерной матрицы диафрагмы гидрогелем $ZrO_x(OH)_{2-x}$. Полученные образцы диафрагм показали повышенную стойкость к кроссоверу газов между электродными камерами при сохранении высоких значений удельной электропроводности. На основе предложенной элементной базы была протестирована электролизная ячейка при повышенных давлениях в диапазоне от 1 до 60 бар. Полученные значения напряжений позволили достичь показателей удельного расхода электрической энергии в 4,3 кВт·час/нм³ водорода. Дальнейшие разработки в данной области позволят снизить зависимость в поставках щелочных электролизёров воды от иностранных производителей.

Ключевые слова: щелочной электролиз воды, катализаторы анодного выделения кислорода и катодного выделения водорода, полимерная диафрагма

**WATER ALKALINE ELECTROLYSIS
FOR ELECTROCHEMICAL ENERGY STORAGE SYSTEMS****Kuleshov N.V., Kuleshov V.N., Kurochkin S.V., Gavriluk A.A., Tyutrina S.V.***National Research University Moscow Power Engineering Institute, Moscow,**e-mail: KuleshovNV@mpei.ru*

In the past few years, there has been an active growth in generating capacities based on renewable energy sources (RES). At the same time, almost all types of renewable energy sources integrated into autonomous power supply systems for various consumer groups have one and the same drawback – inconsistency in the schedule for the supply and consumption of electrical energy. One of the ways to solve this problem can be energy storage in electrochemical systems, a variation of which is the hydrogen energy storage cycle. The key element of this method of energy storage, by converting electrical energy into chemical energy, is a water electrolyzer. The domestic industry has been using alkaline water electrolyzers for its own needs for a long time. However, recently the share of domestic alkaline water electrolyzers has significantly decreased, giving way to foreign suppliers of this type of equipment. The reason for this is the outdated element base of alkaline electrolysis batteries, consisting of electrodes with a rather low catalytic activity and a diaphragm based on chrysotile asbestos. All this causes an excessively high specific energy consumption for hydrogen production with insufficient purity of the generated electrolysis gases. This article proposes a method for obtaining modern electrodes with high catalytic activity, capable of reducing the overvoltage of hydrogen and oxygen evolution. A nickel grid was used as a base, and particles of Ni-Co powder, additionally modified with phosphorus, were electrodeposited on its surface. As an alternative to the old diaphragm materials, diaphragms based on polysulfone are proposed, where titanium dioxide or zirconium acts as a hydrophilic filler. A method for filling the polymeric matrix of the diaphragm with $ZrO_x(OH)_{2-x}$ hydrogel is also presented. The resulting samples of diaphragms showed increased resistance to gas crossover between the electrode chambers while maintaining high values of electrical conductivity. Based on the proposed element base, the electrolysis cell was tested at elevated pressures in the range from 1 to 60 bar. The obtained voltage values made it possible to achieve indicators of specific electrical energy consumption of 4.3 kWh/nm³ of hydrogen. Further developments in this area will reduce the dependence in the supply of alkaline water electrolyzers from foreign manufacturers.

Keywords: water alkaline electrolysis, HER and OER catalysts, polymer diaphragm

Система аккумулирования энергии на базе водородных электрохимических технологий включает: электролизер воды, генерирующий чистый водород и кислород в периоды избытка электроэнергии; баллоны высокого давления и/или металлгидридные системы для накопления и хранения генерируемых газов; топливные элементы для выработки электроэнергии в периоды недостатка электроэнергии. Модульность конструкции электролизеров и топливных элементов и доступность систем хранения различного объема позволяют создавать системы аккумулирования энергии, предназначенные для работы с возобновляемыми источниками энергии любых типов и мощностей [1].

Низкотемпературные электролизеры воды по типу электролита делятся на традиционные водно-щелочные (ВЩЭ) и электролизеры с твердым полимерным электролитом (ТПЭ). С начала 1990-х гг. большое количество научно-исследовательских, инженерных и технологических работ были посвящены электролизу воды с твердополимерным электролитом, в качестве которого используется протонпроводящая мембрана Nafion. Однако подавляющее большинство высокопроизводительных электролизеров в настоящее время – это электролизеры с щелочным электролитом.

Технология ВЩЭ хорошо известна и отработана с 1950–1980-х гг. К достоинствам ВЩЭ можно отнести отсутствие металлов платиновой группы в составе катализаторов, более низкую стоимость диафрагменных материалов, по сравнению с протонпроводящими мембранами Nafion, а также возможность холодного запуска при отрицательных температурах. Эти преимущества определили «второе рождение» щелочного электролиза, о чем свидетельствует резкий рост числа публикаций в научной и патентной литературе [2].

Основными задачами для дальнейшего совершенствования щелочных электролизеров применительно к системам хранения энергии на базе водородных технологий являются: снижение энергопотребления электролизных модулей, которое может быть достигнуто разработкой новых высокоэффективных электрокатализаторов и диафрагменных (мембранных) материалов; создание отечественных диафрагменных (мембранных) материалов; повышение рабочего давления, что позволяет снизить стоимость запасаемой энергии путем снижения энергопотребления электролизера и отказа от дожимающих компрессоров.

Материалы и методы исследования

В данной работе проведено исследование разработанных с помощью двухмерной

технологии электрохимического формирования электродов. Данная технология позволяет изготавливать электроды любой конфигурации, варьировать их толщину от 0,2 до 4 мм, изменять размер и геометрию ячеек электрода. Стоимость получаемых электродов в несколько раз меньше, по сравнению с плетеными никелевыми сетками или электродами, изготавливаемыми с помощью лазерной резки.

Для увеличения электрохимически активной поверхности электрода, на его поверхности формировали пористое никель-кобальтовое покрытие. Для этого синтезировали субмикронный порошок Ni-Co термическим разложением смешанного формиата никеля и кобальта в среде 1,4-бутандиола. Формирование пористого покрытия электрода проводили в гальванической ванне из электролита, содержащего равные мольные количества сульфатов и хлоридов никеля и кобальта, борную кислоту для поддержания pH и суспензию субмикронного никель-кобальтового порошка, с никелевыми и кобальтовыми анодами.

Никель-кобальтовые электроды с пористым Ni-Co покрытием дополнительно модифицировали катализаторами катодных (Ni-Co-P_x) и анодных (NiCo_2O_4) процессов. Катализатор (Ni-Co-P_x) наносили химическим восстановлением никеля-кобальта фосфора из раствора хлоридов никеля и кобальта гипофосфитом натрия. Катализатор (NiCo_2O_4) наносили термическим разложением спиртового раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, взятых в молярном соотношении 1:2. Подробно методики формирования пористого Ni-Co покрытия на поверхности сетчатого никелевого электрода, его модифицирования катализаторами, а также результаты исследования структуры, пористости и состава электродов приведены в более ранних статьях [3, 4]. Получение тафелевских кривых производили с помощью трёхэлектродной ячейки, где в качестве электрода сравнения был использован окисно-ртутный электрод. А в качестве вспомогательного выступал платиновый электрод. Для измерений был использован потенциостат Ellins P-40X.

Ещё одним недостатком ВЩЭ, ограничивающим его работу при минимальной и максимальной выработке электрической энергии первичным источником, связаны с пористой структурой диафрагменного материала. При малых плотностях тока (до 100 mA/cm^2) формируются мелкие пузырьки газов, способные проникать через диафрагму. При высоких плотностях тока (более $500\text{--}700 \text{ mA/cm}^2$) вероятность проникновения пузырьков газа через диа-

фрагму возрастает по причине высокой загазованности электролита. С пористой структурой диафрагменного материала связаны ограничения и по максимальному рабочему давлению, поскольку при его возрастании (80 атм и выше) увеличивается растворимость газов в электролите и снижается чистота генерируемых электролизных газов.

В последние годы появился ряд публикаций, посвященных анионообменным мембранам для ВЩЭ [5]. Однако в их структуре ионогенными группами являются амины, амиды, имидазы и их комбинации. Данный тип анионообменных материалов хорошо зарекомендовал себя в процессах водочистки, но их химическая стабильность и ресурс в условиях щелочного электролиза остаются под вопросом [6].

В настоящей работе исследованы два типа диафрагм для ВЩЭ. Диафрагма 1 – близкий аналог промышленно выпускаемых диафрагм ZirfonPearl (Agfa) [7], наиболее проверенные в условиях щелочного электролиза пористые полимерные диафрагмы с добавлением гидрофильного наполнителя диоксида титана (TiO_2) или циркония (ZrO_2), синтезируемые методом фазовой инверсии. Методика синтеза данного типа диафрагм описана в статье [8].

При проведении данных исследований было синтезировано несколько образцов диафрагм из щелочестойких полимерных материалов. Для диафрагмы 1 масса TiO_2 составляла 70 %, для ZirfonPearl масса ZrO_2 составляет порядка 85 % от массы готовой диафрагмы. В качестве альтернативы, была предложена диафрагма 2, поры которой заполнены гидрогелем гидроксида циркония. Для получения данного типа диафрагм полисульфон ПСФ-150 растворяли в апротонном растворителе (тетрагидрофуран) и наносили на сетчатую подложку. Коагуляционную ванну заполняли раствором оксихлорида циркония ZrOCl_2 в этиловом спирте. В коагуляционной ванне происходит фазовая инверсия, формирование пористой полимерной матрицы и заполнение пор раствором оксихлорида циркония. Пропитанную таким образом полимерную матрицу кипятили в 6 М растворе КОН. При этом происходит вымывание этилового спирта, гидролиз оксихлорида циркония и заполнение пор диафрагмы гидрогелем $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{2-x}$.

На заключительном этапе исследований проводились комплексные испытания щелочной электролизной ячейки при фиксированной температуре, но различных давлениях. Для снятия вольт-амперной характеристики ячейка тестировалась при различных плотностях тока, от 50 до 1000 mA/cm^2 . Термостатирование электролита производили

с помощью термостата ELMi TW-2, нагревая электролит до 90 °С. При этом проблема повышения давления может быть решена заменой одного высокопроизводительного электролизного модуля несколькими, помещенными в разгрузочные корпуса, что позволяет достичь давления до 100–200 атм при той же суммарной производительности, либо серией электролизных ячеек коаксиальной конструкции (300 атм в перспективе до 700 атм) [9]. Помимо повышения давления данное решение позволяет значительно понизить минимальный порог мощности ВЩЭ не только за счет снижения плотности тока, но и ступенчатым отключением отдельных модулей.

Результаты исследования и их обсуждение

Сопоставление поляризационных кривых катализаторов катодного выделения водорода (рис. 1, а) показывает, что плетеная никелевая сетка (кривая 1) и разработанный Ni-Co электрод (кривая 2) имеют схожую активность и механизм реакции не изменяется. Использование Ni-Co электрода с пористым Ni-Co покрытием (кривая 3) позволяет снизить перенапряжение выделения водорода на 20 мВ при 300 mA/cm^2 , а дополнительное модифицирование катализатором Ni-Co-P_x еще на 10 мВ по сравнению с Ni-Co электродом без покрытия. В процессах выделения кислорода Ni-Co электрод имеет большую активность по сравнению с плетеной никелевой сеткой (кривые 1 и 2 на рис. 1, б). Изменение угла наклона кривой может свидетельствовать об изменении механизма реакции. Электроды с пористым Ni-Co покрытием позволяют снизить перенапряжение выделения кислорода на 100–110 мВ при 300 mA/cm^2 (кривая 3 на рис. 1, б) по сравнению с Ni-Co электродом без покрытия, а дополнительное модифицирование никель-кобальтовой шпилью (NiCo_2O_4) еще на 10–15 мВ.

Результаты исследований пористости, удельной электропроводности и газоплотности диафрагм (по методу «точки пузырька» «Bubble point pressure») приведены в таблице. Для сравнения приведены характеристики диафрагм ZirfonPearl. Суммарную пористость и максимальный радиус пор диафрагмы 2 не удалось исследовать методом контактно-эталонной порометрии, поскольку он не позволяет различить воду, свободно заполняющую диафрагму, от воды, связанной в глобулы гидрогеля. Для косвенной оценки использовали результаты исследования диафрагмы без гидрофильного наполнителя, скоагулированной в этиловом спирте.

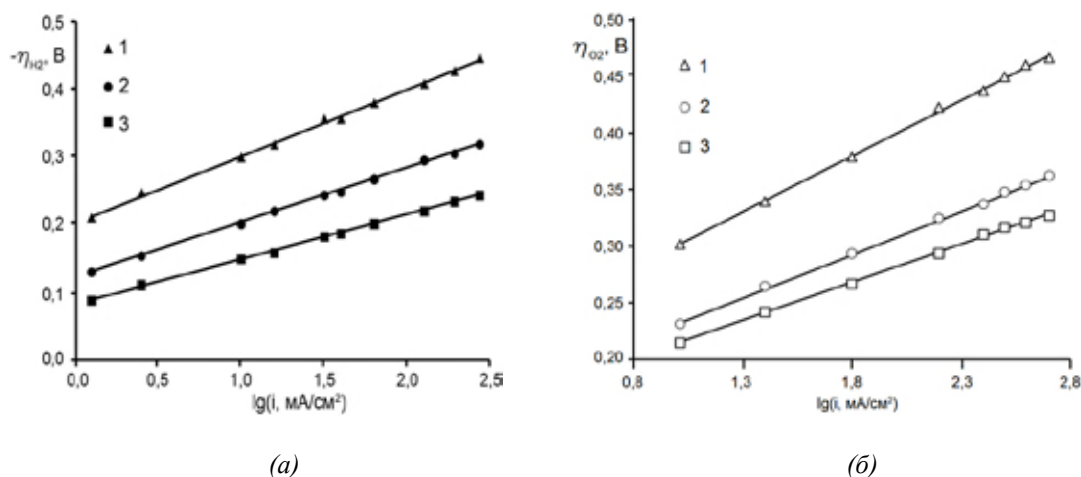


Рис. 1. Поляризационные кривые катализаторов:

a – реакция выделения водорода (1 – плетеная никелевая сетка; 2 – Ni-Co электрод без покрытия; 3 – Ni-Co электрод с пористым Ni-Co покрытием; 4 – Ni-Co электрод с пористым Ni-Co покрытием, модифицированным Ni-Co-P_x; *б* – реакция выделения кислорода (1 – плетеная никелевая сетка; 2 – Ni-Co электрод без покрытия; 3 – Ni-Co электрод с пористым Ni-Co покрытием; 4 – Ni-Co электрод с пористым Ni-Co покрытием, модифицированным NiCo₂O₄

Характеристики диафрагменных материалов для ВЦЭ

Диафрагма	П, см ³ /см ³	Макс. радиус пор, нм	Уд. электропроводность, 6М КОН, 80 °С, κ, Ом ⁻¹ см ⁻¹	«Точка пузырька», атм
Диафрагма 1. Гидрофильный наполнитель – TiO ₂ , 70 %.	0,38	70	0,270	3,8
Диафрагма 1. Без гидрофильного наполнителя	0,18	30	–	4,8
Диафрагма 2. Гидрофильный наполнитель – гидрогель ZrO _x (OH) _{2-x}	–	–	0,220	6,1
ZirfonPearl. Гидрофильный наполнитель – ZrO ₂ , 85%.	0,50	130	0,292	2,5

Из таблицы можно сделать вывод, что диафрагма 1 (TiO₂) и ZirfonPearl (ZrO₂) обладают бипористой структурой, в которой перенос электролита возможен как по порам полимерной матрицы, так и между частицами гидрофильного наполнителя. Удельная электропроводность диафрагмы 1 меньше, чем ZirfonPearl, но газоплотность выше, что может быть объяснено меньшим количеством гидрофильного наполнителя. Суммарная пористость и максимальный радиус пор полимерной матрицы без гидрофильного наполнителя, полученной коагуляцией в этиловом спирте в 2 раза ниже, чем диафрагмы 1. Диафрагма 2 характеризуется наименьшей удельной электропроводностью, поскольку отсутствует (или крайне затруднен) свободный транспорт электролита по порам. Учитывая, что гидроксиды циркония обладают амфотерными свойствами, можно предпо-

ложить, что перенос заряда осуществляется за счет миграции гидроксил-ионов между глобулами гидрогеля, то есть электропроводность может быть обусловлена анионным обменом. Преимуществом диафрагмы 2 является высокая газоплотность, что открывает широкие перспективы для ее использования в ВЦЭ, используемых в водородном цикле накопления энергии.

В настоящей работе для исследования вольтамперных характеристик электролизной ячейки использовали разгрузочный корпус, рассчитанный на давления до 160 атм. Исследования проводили для электролизной ячейки с рабочим диаметром электродов 70 мм при температуре 90 °С, и давлениях от 1 до 60 атм. Выравнивание давления внутри и снаружи электролизной батареи производили, подавая внутрь разгрузочного корпуса генерируемый водород.

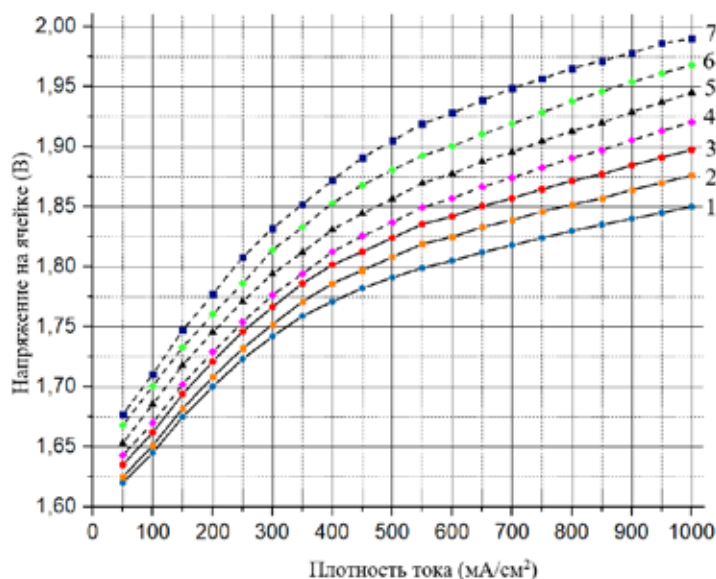


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика испытываемой щелочной электролизной ячейки при различных давлениях: 1 – 30 атм; 2 – 20 атм; 3 – 10 атм; 4 – 1 атм; 5 – 40 атм; 6 – 50 атм; 7 – 60 атм

Для поддержания давления внутри исследуемой электролизной ячейки использовались регулировочные клапаны, установленные на кислородный и водородный контур соответственно. Рост давления внутри электродных камер проходил постепенно, без резких скачков давления – чтобы избежать повреждения полотна диафрагмы. Известно, что водород и кислород обладают разными коэффициентами сжимаемости, и объем генерируемого кислорода будет в два раза меньше водорода, в связи с чем рост давления в анодном и катодном контурах будет идти неравномерно. Для компенсации влияния данного негативного фактора глубина анодной камеры электролизной ячейки была сделана в два раза меньше относительно водородной камеры. Сравнение ВАХ (рис. 2) показывает, что для обоих типов диафрагм при повышении давления от 1 до 30 атм напряжение на батарее снижается, что можно объяснить процессом деполяризации электродов, а также существенным снижением газонаполнения электролита. При возрастании давления от 30 до 60 бар напряжение повышается, что соответствует термодинамическим расчетам.

Заключение

В работе приведены результаты исследований, позволяющих создать новый высокоэффективный ВЦЭ для перспективных автономных энергосистем, в том

числе и с водородным циклом накопления энергии. Описаны методы формирования подложки электродов заданной двухмерной геометрии и химического состава, способы развития электрохимически активной поверхности и дополнительного модифицирования катализаторами катодных и анодных процессов. Приведена новая методика синтеза полимерных диафрагм для ВЦЭ. Несмотря на более низкую удельную электропроводность, новый тип диафрагм в перспективе позволяет значительно повысить чистоту генерируемых газов. Предложен ряд конструктивных решений, позволяющих создать электролизный модуль высокого давления (100–300 атм). Исследованы вольтамперные характеристики электролизной ячейки с новыми электродами и диафрагменными материалами. Сумма приведенных данных позволяет устранить недостатки промышленных ВЦЭ и повысить энергоэффективность гибридных энергетических систем на основе возобновляемых источников энергии.

Исследования проведены в рамках Программы научных исследований ФГБОУ ВО НИУ «МЭИ» ПНИ 20/22-0000028/32 «Энергетика, II очередь», секция 5 «Водородная энергетика». Проект «Высокоэффективный электролизер с системой хранения генерируемых газов для энергоустановок на базе возобновляемых источников с водородным циклом накопления энергии».

Список литературы

1. Kafetzis A., Ziogou C., Panopoulos K.D., Papadopoulou S., Seferlis P., Voutetakis S. Energy management strategies based on hybrid automata for islanded microgrids with renewable sources, batteries and hydrogen. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2020. Vol. 134. P. 110–118.
2. Oystein Ulleberg, Torgeir Nakken, Arnaud Ete. The wind/hydrogen demonstration system at Utsira in Norway: Evaluation of system performance using operational data and updated hydrogen energy system modeling tools. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35. P. 1841–1852.
3. Kuleshov N.V., Kuleshov V.N., Dovbysh S.A., Grigorev S.A., Kurochkin S.V., Millet P. Development and performances of a 0.5 kW high – pressure alkaline water electrolyser. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. Vol. 44. I. 56. P. 29441–29449.
4. Kuleshov V.N., Kuleshov N.V., Kurochkin S.V. High Efficiency Electrodes for Alkaline Electrolysis of Water. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2020. Vol. 93. No. 8. P. 1146–1151.
5. Vincent I., Bessarabov D. Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. Vol. 81. P. 1690–1704.
6. Sun Young Kang., Ji Eun Park., Ga Young Jang., Ok-Hee Kim., Oh Joong Kwon., Yong-Hun Cho., Yung-Eun Sung. High-performance and durable water electrolysis using a highly conductive and stable anion-exchange membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022. Vol. 47. I. 15. P. 9115–9126.
7. Agfa Gevaert Group 2022 [Электронный ресурс] URL: <https://www.agfa.com/specialty-products/solutions/membranes/seperator-membranes-for-alkaline-electrolysis/> (дата обращения: 26.04.2022).
8. Grigoriev S.A., Fateev V.N., Bessarabov D.G., Millet P. Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. Vol. 45. I. 49. P. 26036–26058.
9. Nelson Kelly A., Thomas Gibson L., David Ouwkerk B. Generation of high-pressure hydrogen for fuel cell electric vehicles using photovoltaic-powered water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36. I. 24. P. 15803–15825.