


На правах рукописи



КУЛЕШОВ ВЛАДИМИР НИКОЛАЕВИЧ

**«Исследование и разработка низкотемпературного электролизера воды
со щелочным электролитом»**

Специальность 1.4.6. Электрохимия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

Москва, 2026 г.

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ».

**Официальные
оппоненты:**

Кузнецов Виталий Владимирович

доктор химических наук, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Ярмоленко Ольга Викторовна

доктор химических наук, заведующая лаборатории электрохимической динамики и электролитных систем, отдела кинетики и катализа Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук

Емец Виктор Владимирович

доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории электрокатализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук

Защита диссертации состоится «18» июня 2026 г. в 13 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета МЭИ.120 при ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» по адресу: 111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 17, ауд. А-409.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ».

Автореферат разослан « » _____ 2026 г

Ученый секретарь диссертационного совета

МЭИ.120 к.т.н., доцент



Климова М.А.

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Электролиз воды со щелочным электролитом – технология, применяемая в промышленности с начала 20-го века по настоящее время. Электролизный водород в качестве технического газа используется в: энергетике больших мощностей (тепловая, атомная и гидроэнергетика), металлургии, химической, пищевой и стекольной промышленности, микроэлектронике, лабораторной и ювелирной технике. Концепция использования электролизного водорода в качестве энергоносителя была сформулирована на фоне мирового энергетического кризиса 1970-х годов и остается актуальной до настоящего времени. К перспективным областям применения можно отнести автономные энергосистемы с водородным циклом накопления энергии, космос и транспорт.

В настоящее время в мире серийно производятся два типа низкотемпературных электролизеров воды: со щелочным электролитом и с протонообменными мембранами. Подавляющее большинство высокопроизводительных установок – это электролизеры со щелочным электролитом.

В электролизёрах, разработанных в соответствии с технологиями 1920-80-х годов, для разделения генерируемых газов использовали асбестовые ткани или картоны. В качестве материалов для изготовления электродов и диафрагменных рам применяли углеродистую сталь с гальваническим никелевым покрытием. Электролизёры отличались относительной простотой конструкции и высокой надёжностью: их эксплуатационный ресурс составлял несколько десятков лет, значительное число таких установок продолжает функционировать в промышленности Российской Федерации и в настоящее время. Основными недостатками являются высокое энергопотребление, высокая металлоёмкость и низкая чистота генерируемых газов.

До 1980-х годов СССР занимал одно из ведущих мест в мире по производству щелочных электролизёров, серийно выпускавшихся заводом «Уралхиммаш». Электролизерами серий СЭУ, БЭУ, ФВ-500 было оснащено более 800 отечественных предприятий промышленности и энергетики, несколько сотен установок было поставлено в зарубежные страны. К 2000-м годам отсутствие научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ привело к моральному устареванию отечественной технологии щелочного электролиза, и серийное производство в России было прекращено в 2012 году. В настоящее время отечественная энергетика и промышленность продолжают эксплуатировать установки серий СЭУ, ФВ, а также электролизеры, импортированные до 2022 года из Бельгии, Канады, США, Норвегии, Франции, Италии, позже – из Китайской Народной Республики.

Появление за рубежом следующего поколения щелочных электролизёров воды в 1980-х годах непосредственно связано с разработкой микро- и нанопористых гетерогенных диафрагм на основе полисульфона или полифенилсульфона с неорганическим гидрофильным наполнителем,

диоксидом циркония или титана. Наиболее высокими эксплуатационными параметрами характеризуются диафрагмы, производимые бельгийским подразделением концерна Agfa под торговой маркой ZirfonPerl UPT 500+. Внедрение нового типа гетерогенных диафрагм, электрокаталитических покрытий электродов, применение способа компоновки электролизных батарей с нулевым зазором позволили интенсифицировать процесс электролиза воды, снизить энергопотребление от 5,5-6,5 до 4,3-4,5 кВт·ч/нм³ H₂, повысить чистоту генерируемого водорода на выходе батареи с 99,7 до 99,9 об. %, а также повысить выходное давление до 30-40 атм. Российский аналог пористых диафрагм ZirfonPerl был разработан и запатентован автором данной диссертации в 2007-м году.

Современные разработки и исследования в области щелочного электролиза воды направлены на создание гомогенных ионопроводящих мембран на основе химически модифицированных полимеров с заряженными функциональными группами, а также на повышение активности и долговечности каталитических покрытий электродов. Применение ионопроводящих мембран позволит создать новое поколение щелочных электролизёров воды, характеризующихся высокой чистотой газов и удельной производительностью, сопоставимых с показателями электролизёров с протонообменными мембранами.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью устранения научного и технологического отставания Российской Федерации в области электролиза воды, создания отечественного производства щелочных электролизёров и обеспечения конкурентоспособности и импортонезависимости отечественной промышленности.

Наиболее актуальные задачи: создание научных основ современной технологии синтеза и формирования материалов для разделения генерируемых газов (гетерогенных диафрагм и гомогенных ионопроводящих мембран) и высокоэффективных электрокаталитических покрытий электродов; исследование новых материалов в условиях щелочного электролиза воды, а также характеристик электролизных батарей в зависимости от режимов работы.

Цель работы – разработка научных и технических решений, позволяющих создать отечественную технологию щелочного электролиза воды мирового уровня с использованием методов и подходов электрохимических и химических технологий, химии полимеров, органического синтеза и новых конструктивных и технических решений.

Для достижения указанной цели **поставлены и решены следующие основные задачи**

1. Исследование влияния условий и скорости процесса фазовой инверсии на характеристики гетерогенных диафрагм для электролизёров воды с нулевым зазором. Разработка методик, обеспечивающих формирование диафрагм с заданной пористостью и морфологией поверхностных, подповерхностных и внутренних слоев, и методик заполнения пористой структуры ионопроводящим неорганическим гелем.

Исследование характера распределения пор и суммарной массовой пористости, морфологии, поверхностного сопротивления и устойчивости к перепадам давлений в катодных и анодных камерах.

2. Отработка методик и синтез гетерогенных ионосольватирующих и гомогенных анионообменных мембран на основе химически модифицированного полисульфона с функциональными азотсодержащими группами. Проведение исследований химической устойчивости мембран в условиях щелочного электролиза воды.

3. Разработка метода синтеза и формирования гомогенных ионосольватирующих мембран на основе сульфированного полисульфона, ранее не применявшихся в технологии щелочного электролиза воды. Проведение исследований поверхностного сопротивления, обменной ёмкости, поглощения электролита и устойчивости к перепадам давлений.

4. Создание метода развития поверхности сетчатых и пеноникелевых электродов, а также модифицирования пористых электродов катализаторами катодных и анодных процессов на основе соединений никеля, иммобилизованных на поверхности электрода. Исследование электрокаталитической активности. Создание метода синтеза электродов заданной геометрии и химического состава с катализаторами, иммобилизованными в объеме электрода.

5. Создание и развитие экспериментального комплекса для исследования разрабатываемых материалов в условиях варьируемых режимов работы щелочных электролизёров: в широком диапазоне плотностей тока, температуры и давлений, с принудительной и естественной циркуляцией электролита, в условиях непрерывной работы и при периодических отключениях.

6. Проведение исследований чистоты генерируемых газов и вольтамперных характеристик ячеек и батарей в зависимости от типа разработанных диафрагм или мембран и электродов с каталитическими покрытиями, а также скорости циркуляции электролита и давления. Анализ изменения химического состава и характеристик рабочих элементов до и после исследований в условиях щелочного электролиза воды.

7. Внедрение результатов исследований в учебный процесс студентов, обучающихся в институте энергетической эффективности и водородных технологий ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» по направлению 13.03.01 и 13.04.01 «Теплоэнергетика и теплотехника».

Диссертационная работа является результатом исследований и разработок, проведенных в рамках грантов и договоров: грант РФФИ 12-08-00375-а, «Создание и исследование полимерных и композитных диафрагменных материалов на основе нановолокон для низкотемпературных электрохимических систем со щелочным электролитом», 2012-13 гг.; Государственный контракт Министерства образования и науки, ФЦП, № 16.552.11.7078 «Проведение центром коллективного пользования научным оборудованием научно-исследовательских работ в области электрохимических технологий и водородной энергетики», 2012-2013 гг.;

договор на выполнение НИР № 2071150 с ОАО «РКК «Энергия» им. С.П. Королева» «Создание элементной базы и экспериментальной батареи со щелочными матричными электролизными элементами», 2015 г.; грант РФФИ 15-08-07602-а «Создание щелочных электролизеров воды нового поколения» 2015-2017 гг.; Государственное задание № 1019170 «Обеспечение проведения научных исследований. Научные сотрудники на постоянной основе», 2018-2020 гг.; грант РФФИ 09-402-09-406-а «Щелочной электролизер воды на основе анионообменных мембран», 2022-2023 гг.; Государственное задание Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № FSWF-2023-0014 (Соглашение № 075-03-2023-383 от 18 января 2023 г.) в сфере научной деятельности «Водородное и электрохимическое аккумулирование энергии» на 2023-2025 гг.; Государственное задание Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № FSWF 2026-0005 (Соглашение № 075-03-2026-532 от 16 января 2026 г.) в сфере научной деятельности на 2026–2028 гг.

Научная новизна работы

1. Развито новое научное направление – гомогенные ионосольватирующие мембраны, синтезируемые сульфированием полисульфона и формируемые фазовой инверсией с запаздыванием. В щелочном электролизе этот тип материалов ранее не применялся и не описан в научной и технической литературе.

2. Синтезированы гетерогенные ионосольватирующие мембраны на основе радикально-сшитого поливинилпирролидона и гомогенные анионообменные мембраны на основе химически модифицированного полисульфона с функциональными группами триэтиламмония и пиридиния. Экспериментально подтверждены данные об ограниченной применимости мембран с азотсодержащими функциональными группами в условиях щелочного электролиза воды.

3. На основании теоретических данных экспериментально подтверждены закономерности влияния скорости фазовой инверсии на пористость и морфологию внутренних и поверхностных слоёв полимерной основы и гетерогенных диафрагм на основе полисульфона и оксидов циркония или титана, используемых в качестве гидрофильного наполнителя. Предложен ранее не описанный в научной и технической литературе метод заполнения пористой структуры диафрагм гидратированным гелем оксогидроксида титана, позволяющий повысить газоплотность и придать материалу анионообменные свойства.

4. Разработан метод развития поверхности сетчатых и пеноникелевых электродов гальваническим осаждением пористого никелевого и никель-кобальтового покрытия; методики модифицирования поверхностных слоев катализаторами катодных и анодных процессов, в том числе никель-железо, никель-фосфор, никель-молибден, никель-вольфрам, никель-кобальт, смешанные оксиды никеля-кобальта.

5. Разработан метод синтеза электродов заданной геометрии и катализаторами никель-железо и никель-кобальт, иммобилизованными в

объеме электрода. Экспериментально доказано восстановление активности анодов с катализатором никель-кобальт в режиме периодических отключений электролизных батарей.

6. Созданы электролизные ячейки, батареи и стенды, входящие в экспериментальный комплекс для проведения научных исследований разрабатываемых материалов и процессов электролиза в широком диапазоне концентраций электролита, температур, давлений и варьируемых режимов работы.

7. Получены экспериментальные данные о вольтамперных характеристиках и чистоте генерируемых газов электролизных ячеек и батарей с разработанными диафрагмами, мембранами, электродами с каталитическим покрытием. Проведены экспериментальные исследования изменений характеристик и химического состава разделительных материалов и электрокатализаторов до и после испытаний в условиях щелочного электролиза воды.

Практическая значимость

Решена научно-техническая проблема создания высокоэффективных щелочных электролизеров воды нового поколения:

1. Автором диссертации разработан и запатентован метод формирования гетерогенных диафрагм на полимерной основе. Разработан метод увеличения газоплотности диафрагм и придания им анионообменных свойств, что позволяет изготавливать материалы, превосходящие по характеристикам зарубежные аналоги. Полученные результаты составляют научную основу технологии гетерогенных диафрагм для современных электролизеров воды с нулевым зазором.

2. Отработаны методы синтеза гетерогенных ионосольтватирующих мембран на основе радикально-сшитого поливинилпирролидона и гомогенных анионообменных мембран на основе полисульфона с азотсодержащими функциональными группами. Характеристики и ресурс материалов соответствуют современным аналогам зарубежного производства, разрабатываемым для технологии щелочного электролиза воды.

Полученные результаты подтверждают предположение об ограниченной применимости анионообменных мембран с азотсодержащими функциональными группами в условиях щелочного электролиза воды.

3. Автором создан новый тип гомогенных ионосольтватирующих мембран на основе сульфированного полисульфона, формируемых фазовой инверсией с запаздыванием, которые ранее не применялись в технологии щелочного электролиза воды и не имеют мировых аналогов. Полученные результаты составляют научный задел для дальнейших разработок и в перспективе позволят создать новое поколение щелочных электролизёров, по характеристикам не уступающих установкам с протонообменными мембранами.

4. Электроды с пористым покрытием, разработанные и запатентованные при непосредственном участии и под руководством автора

диссертации, характеризуются развитой активной поверхностью. Отработаны методики дополнительного модифицирования поверхностных слоев пористого покрытия широким кругом катализаторов катодных и анодных процессов, что позволяет значительно снизить перенапряжение реакций выделения водорода и кислорода, и, как следствие, энергопотребление электролизеров.

5. Создана технология электрохимического формирования электродов заданной геометрии и химического состава, что позволяет значительно упростить изготовление электродов за счёт исключения стадии механической обработки. В отличие от известных аналогов, каталитические композиции иммобилизованы в объёме электрода. Полученные результаты имеют высокую практическую значимость в области разработок анодов и позволяют решить проблему растворения поверхностных слоёв катализаторов при отключениях электролизёров.

6. Разработаны и созданы лабораторные электролизные ячейки, батареи и стенды, составляющие экспериментальный комплекс для проведения испытаний разрабатываемых материалов и исследования процессов щелочного электролиза при концентрациях электролита в диапазоне от 0 до 12 М КОН, давлениях от 1 до 100 атм, температурах от 23 до 100°C, плотностях тока от 50 до 1000 мА/см², в условиях естественной и принудительной циркуляции электролита, при непрерывной работе либо при периодических отключениях. В результате создан лабораторный электролизер нового поколения, что отражено в акте о внедрении АО «Спектроскопические системы».

7. Результаты диссертационной работы используются как для проведения научных исследований, так и в учебном процессе кафедры химии и электрохимической энергетики ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» для учебных курсов «Водородная и электрохимическая энергетика», «Водородные накопители энергии», а также при подготовке выпускных квалификационных работ студентов. Разработанные в диссертационной работе методы синтеза и формирования новых материалов и уникальный экспериментальный комплекс позволили повысить качество и эффективность учебного процесса для бакалавров и магистров института энергетической эффективности и водородных технологий (ИЭВТ), обучающихся по направлениям 13.03.01 и 13.04.01 «Теплоэнергетика и теплотехника». Получен акт о внедрении результатов диссертационной работы в ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ».

Методы и методики исследований

Выбор направления исследований диссертационной работы проведен на основе анализа отечественной и зарубежной научно-технической литературы, посвященной технологии щелочного электролиза воды.

Экспериментальные исследования проводили с привлечением широкого круга физико-химических и электрохимических методов: электронная сканирующая микроскопия с энергодисперсионным анализом; контактно-эталонная порометрия; инфракрасная, рентгеновская

фотоэлектронная и лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия, вольтамперометрия.

Гетерогенные диафрагмы формировали методом фазовой инверсии, гомогенные мембраны – с привлечением методов и подходов органического синтеза и химии полимеров. Для синтеза электродов и электрокатализаторов использованы методы гальванопластики и гальванотехники.

Исследования диафрагм, мембран, электродов, а также вольтамперных характеристик и чистоты генерируемых газов проведены с помощью электролизных ячеек, батарей и стендов, входящих в разработанный и созданный комплекс для исследования процессов щелочного электролиза воды.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты теоретических и экспериментальных исследований влияния условий и скорости процесса фазовой инверсии на пористость и морфологию полимерной основы и гетерогенных диафрагм на основе химически немодифицированного полисульфона с неорганическими гидрофильными наполнителями. Метод увеличения газоплотности диафрагм и придания им анионообменных свойств заполнением пористой структуры гидратированным гелем гидроксида титана. Данные о пористости, поверхностном сопротивлении и устойчивости диафрагм к перепадам давлений.

2. Методики синтеза гетерогенных ионосольтватирующих мембран на основе радикально-сшитого поливинилпирролидона. Методики синтеза гомогенных анионообменных мембран на основе химически модифицированного полисульфона с функциональными группами триэтиламмония и пиридиния. Данные о поверхностном сопротивлении, обменной ёмкости и поглощении электролита. Теоретическое и экспериментальное обоснование ограниченной применимости мембран с азотсодержащими функциональными группами в условиях щелочного электролиза воды.

3. Новый тип гомогенных ионосольтватирующих мембран, синтезируемых сульфированием полисульфона и формируемых в результате процесса фазовой инверсии с запаздыванием в электролите заданного состава. Данные о поверхностном сопротивлении, обменной ёмкости и поглощении электролита.

4. Метод развития поверхности сетчатых и пеноникелевых электродов посредством совместного осаждения никелевого и никель-кобальтового порошков и электрохимически восстанавливаемых никеля и никеля-кобальта из сульфатных электролитов. Методики дополнительного модифицирования пористых покрытий катализаторами катодных и анодных процессов: никель-железо, никель-фосфор, никель-молибден, никель-вольфрам, никель-кобальт, смешанные оксиды никеля-кобальта. Результаты исследования электрохимической активности и химического состава электродов.

5. Метод синтеза электродов заданной геометрии и варьированного химического состава (никель, никель-железо, никель-кобальт) из

сульфаматных электролитов. Результаты исследований электродов в электролизных ячейках и батареях.

6. Состав, принципы компоновки, схемы потоков, конструкционные решения, алгоритмы работы электролизных ячеек, батарей и стендов на их основе, входящих в разработанный комплекс для исследования новых материалов и процессов щелочного электролиза при концентрациях электролита в диапазоне от 0 до 12 М КОН, давлениях от 1 до 100 атм, температурах от 23 до 100°C, плотностях тока от 50 до 1000 мА/см², в условиях естественной и принудительной циркуляции электролита, при непрерывной работе либо в условиях периодических отключений.

7. Результаты экспериментальных исследований разработанных диафрагм и мембран, электродов с каталитическими покрытиями в составе электролизных ячеек, батарей и стендов на их основе. Результаты исследования вольтамперных характеристик и чистоты генерируемых газов в зависимости от скорости циркуляции электролита и давления.

Достоверность и апробация результатов диссертации

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием широкого круга физико-химических методов исследований. Обоснованность выводов и научных положений подтверждается сопоставлением результатов теоретических исследований современного состояния технологии с данными, полученными экспериментально в рамках данной диссертации. Исследования проведены с использованием апробированных методик и современного научного оборудования Федерального центра коллективного пользования «Водородная энергетика и электрохимические технологии» (реестр ЦКП РФ №3106), созданного на кафедре химии и электрохимической энергетики НИУ «МЭИ» в 2004 г.

Результаты работы докладывались на конференциях и форумах: 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry (Москва, 21–23 октября 2015 г.); 20-й Международной конференции по водородной энергетике — 20th World Hydrogen Energy Conference (WHEC) (Кванджу, Южная Корея, 2014 г.); Ural Environmental Science Forum “Sustainable Development of Industrial Region” (UESF-2023) (Россия, 2023 г.); XIV Плесской международной научной конференции «Современные проблемы теоретической и прикладной электрохимии. Электрохимия в настоящем и будущем» (Плёт, 2023 г.); 4-й Национальной научно-технической конференции «Технологии будущего» (Москва, 2021 г.); 14-м Международном совещании «Фундаментальные проблемы ионика твёрдого тела» (Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, 2018 г.); The Third International Conference “Problems of Thermal Physics and Power Engineering” (Москва, 2020 г.); 3rd International Conference “Renewable Energies, Power Systems & Green Inclusive Economy (REPS-GIE)” (Касабланка, Марокко, 2018 г.); 13-м Международном совещании «Фундаментальные проблемы ионика твёрдого тела» (Черноголовка, 2016 г.); 2-м Международном форуме «Возобновляемая энергетика: Пути повышения энергетической и экономической эффективности» (REENFOR) (2014 г.); 2-м

и 3-м Международных симпозиумах по водородной энергетике (Москва, 2007–2009 гг.); 3-й Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств» (Санкт-Петербург, 2014 г.).

Публикации

Всего по теме диссертации опубликовано 46 печатных работ, из них 13 статей – в отечественных и зарубежных изданиях, входящих в перечень, установленный Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, 28 – в изданиях по смежным специальностям и трудах конференций; зарегистрированы в установленном порядке 5 патентов на изобретение.

Личный вклад автора

Все основные результаты, выносимые на защиту, получены лично автором или при его непосредственном участии, включая постановку задач исследования, проведение теоретических и экспериментальных исследований, разработку методов формирования и синтеза новых материалов, методик исследований разрабатываемых материалов, разработку и создание электролизных ячеек, батарей, стендов, комплекса для исследований новых материалов и процессов электролиза, анализ результатов исследований.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 321 странице печатного текста, состоит из введения, шести глав, из которых пять экспериментальные, заключения, списка литературы из 539 наименований, иллюстрируется 159 рисунками и 31 таблицей.

Во введении обосновывается актуальность темы исследования, цель работы, научно-технические задачи, научная новизна работы, практическая значимость, методология и методы исследований, а также положения, выносимые на защиту, достоверность и апробация результатов.

В главе 1 описаны теоретические основы технологии щелочного электролиза воды: этапы развития технологии, роль низкотемпературного электролиза в мировом производстве водорода; типы электролизёров воды; ключевые особенности и характеристики щелочных электролизёров, эксплуатируемых и разрабатываемых в настоящее время; влияние процессов газообразования на чистоту генерируемых газов и энергопотребление; теоретические основы метода фазовой инверсии, необходимые для разработки методик формирования гетерогенных диафрагм заданной пористости и морфологии; современное состояние технологии гомогенных ионопроводящих мембран для щелочных электролизёров воды; направления разработок с учётом процессов химической, электрохимической и радикальной дегградации и деструкции материалов; направления разработок электрокаталитических композиций; обзор катализаторов катодных и анодных процессов. На основании приведённых теоретических данных и опыта эксплуатации промышленных электролизёров, накопленного за

последние 50-60 лет, проведён анализ основных научных и технических проблем, обозначены направления дальнейших исследований и разработок.

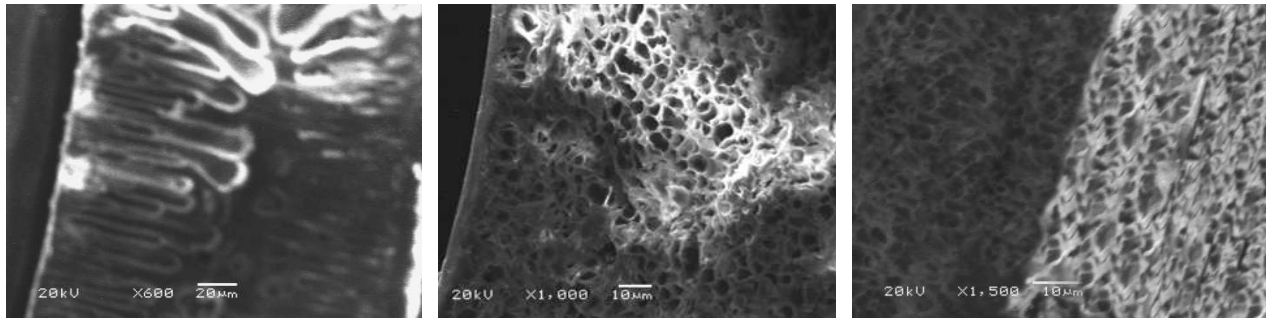
В главе 2 приведён список реактивов и приборов. Описаны методы исследования электрохимической активности электрокатализаторов, контактно-эталонной порометрии, методики измерения устойчивости диафрагм и мембран к перепадам давлений, определения обменной ёмкости и влагопоглощения ионопроводящих мембран, поверхностного сопротивления диафрагм и мембран и исследования чистоты генерируемых газов. Разработка и создание экспериментального комплекса для исследования характеристик материалов и процессов электролиза описаны отдельно в главе 6.

Глава 3 посвящена разработке технологии создания *полимерных диафрагм с неорганическим гидрофильным наполнителем*. Кинетическое описание процесса инверсии фаз в трёхкомпонентных системах полимер-растворитель-нерастворитель приведено в разделе 1.3.1.2 текста диссертации. Круг полимеров, применимых в условиях щелочного электролиза воды, достаточно ограничен; в исследованиях использовали полисульфон на основе дифенилолпропана марки ПСФ-150 (Институт пластмасс им. Г.С. Петрова). Полимер хорошо растворим в полярных апротонных растворителях, например, N-метилпирролидоне или N,N-диметилацетамиде. Полярные протонные жидкости, такие как вода и спирты, по отношению к полисульфону выполняют роль нерастворителя.

Предварительные исследования влияния условий и скорости фазовой инверсии на пористость и морфологию полимерной основы диафрагм были проведены без неорганического гидрофильного наполнителя. Погружение исходного раствора полимера в воду или этиловый спирт приводит к мгновенной фазовой инверсии. Сочетание высокой скорости взаимной диффузии растворителя и нерастворителя и недостаточной скорости релаксации полимерных цепей приводит к возникновению напряжений усадки. В результате формируются асимметричные структуры с плотным поверхностным слоем толщиной 10-15 мкм и пальцеобразными порами в подповерхностном и внутренних слоях, рисунок 1а. Суммарная массовая пористость полимерной матрицы составляет 0,700 см³/г, радиус пор в поверхностном слое находится в диапазоне 50-100 нм, в подповерхностном – 1-3 мкм, во внутренних слоях достигает 10-20 мкм.

Полимерные плёнки с подобной морфологией широко используются в процессах ультрафильтрации, но их применение в электролизёрах с нулевым зазором негативно сказывается на энергопотреблении и чистоте генерируемых газов. Процессы газообразования на электродах, описанные в научной литературе, приведены в разделе 1.3.1.3 текста диссертации. В области непосредственного контакта с электродом зарождение газовой фазы из пересыщенного и перенасыщенного раствора электролита частично происходит в пористой структуре диафрагмы. При достижении радиуса пузырьков 100-150 нм блокируется их выход в свободный электролит, а дальнейшее укрупнение происходит в расширяющихся порах

подповерхностного и внутреннего слоев. Рост загазованности внутреннего объема диафрагм является причиной роста сопротивления и взаимного кроссовера газов через тонкие стенки, разделяющие поры во внутренних слоях.



а б в
Рисунок 1 – Полисульфоновая основа гетерогенных диафрагм:

а – мгновенная фазовая инверсия; б – фазовая инверсия с запаздыванием в варианте погружения в нерастворитель; в – фазовая инверсия с запаздыванием в парах нерастворителя

Время формирования твёрдой фазы полимера удаётся увеличить, используя нерастворитель смешанного состава (вода/*N*-метилпирролидон в объемном соотношении 50:50), либо изопропиловый спирт. Снижение скорости фазовой инверсии незначительно сказывается на суммарной массовой пористости полимерной основы диафрагм ($0,650 \text{ см}^3/\text{г}$) и максимальном радиусе пор (2-5 мкм), но ключевым образом влияет на форму и характер распределения пор. Фазовая инверсия с запаздыванием в варианте погружения в нерастворитель позволяет формировать полимерные плёнки с равномерной губчатой морфологией и тонким плотным поверхностным слоем, рисунок 1б. При проведении процесса в парах нерастворителя отмечено отсутствие поверхностного слоя, рисунок 1в.

Отсутствие прямых цилиндрических пальцеобразных пор, меньшая толщина либо отсутствие плотного поверхностного слоя, равенство радиусов пор в подповерхностном и внутренних слоях, наличие значительного количества перегородок, разделяющих поры губчатой структуры, позволяют снизить степень или полностью исключить процессы газообразования в объёме диафрагм.

Исходные суспензии диафрагм приготовлены с помощью методов механического размола и ультразвукового диспергирования по методикам, приведенным в главе 3. Массовое соотношение полимера и гидрофильного наполнителя в готовой диафрагме составляет 25:75. В целях повышения агрегативной и седиментативной устойчивости и уменьшения размера частиц гидрофильного наполнителя (в готовой диафрагме), к исходной суспензии добавляли 5 масс.% поливинилпирролидона, рисунок 2. Механизм действия реактива известен из химии коллоидных систем и основан на компенсации положительного заряда частиц ZrO_2 или TiO_2 и повышении сродства с гидрофобной фазой раствора полисульфона.

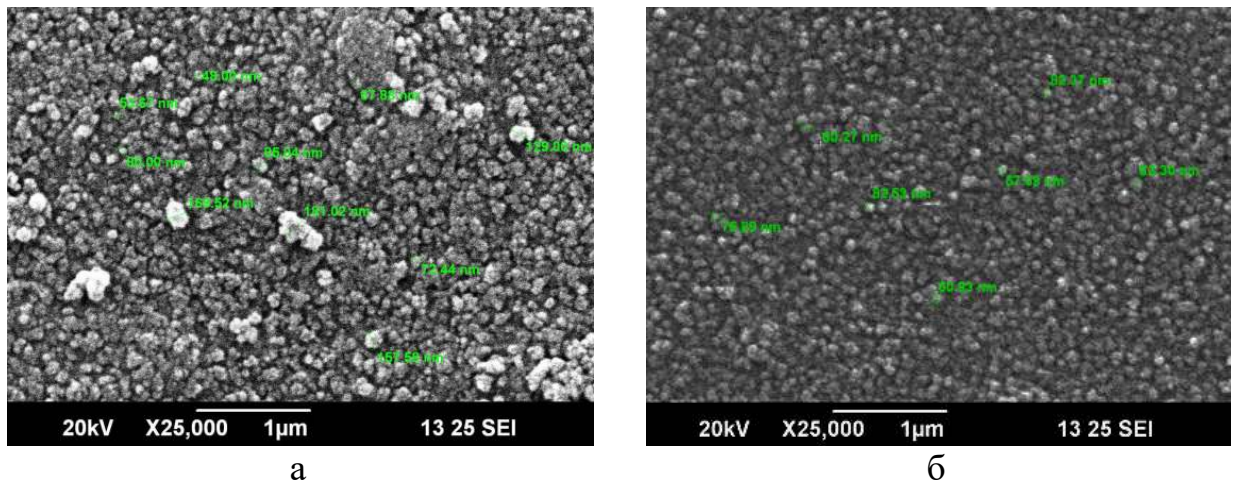


Рисунок 2 – Размер частиц гидрофильного наполнителя гетерогенных диафрагм:
 а – исходная суспензия полисульфон-гидрофильный наполнитель; б – исходная суспензия с добавлением поливинилпирролидона

Форма и характер распределения пор гетерогенных диафрагм повторяет морфологию полимерной основы. Мгновенная фазовая инверсия в воде приводит к формированию асимметричных структур с пальцеобразной морфологией, рисунок 3а. Схожую морфологию имеет образец гетерогенных диафрагм ZirfonPerl UTP 500+ (Agfa), рисунок 3б.

Оба образца толщиной 500 мкм при пропитке 6М раствором КОН и комнатной температуре характеризуются схожими значениями поверхностного сопротивления (около 0,300-0,320 Ом·см²) и устойчивостью к перепадам давлений 0,8-1,2 атм.

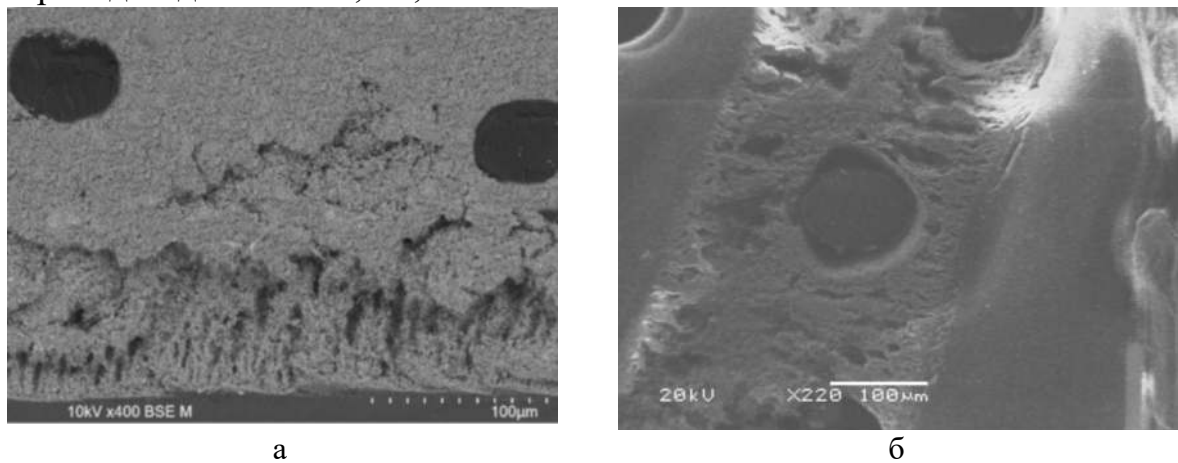


Рисунок 3 – Гетерогенные диафрагмы с асимметричной пальцеобразной морфологией:
 а – диафрагма, сформированная в результате исследований; б – диафрагма ZirfonPerl UTP 500+ (Agfa)

Гетерогенные диафрагмы, сформированные фазовой инверсией с запаздыванием, рисунки 4а и 4б, также повторяют морфологию полимерных основ, рисунки 1б и 1в соответственно. Суммарная массовая пористость образцов гетерогенных диафрагм, сформированных погружением в смесь N-метилпирролидона и воды, составляет 0,425 см³/г, диапазон максимального радиуса пор – 180-400 нм. Суммарная массовая пористость диафрагм, сформированных в парах изопропилового спирта, несколько выше

(0,470 см³/г), максимальный радиус пор – 700-800 нм. Диафрагмы характеризуются поверхностным сопротивлением 0,30-0,32 Ом·см² и устойчивостью к перепадам давлений 1,8-2,2 атм.

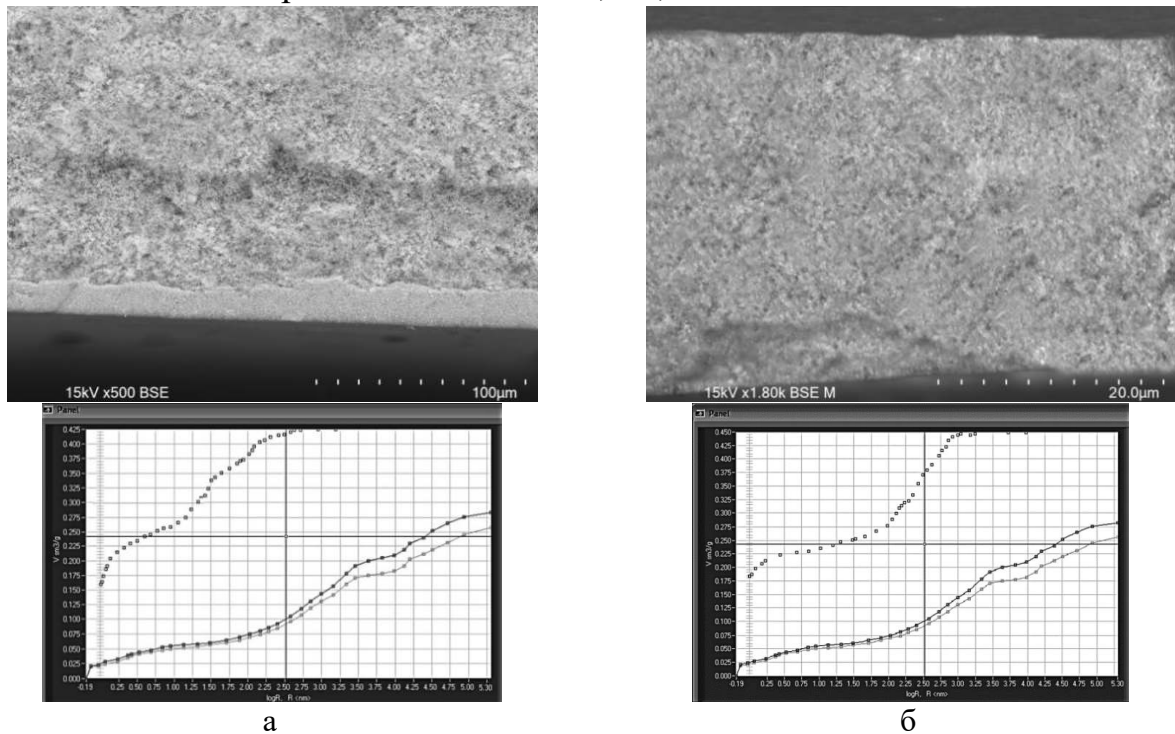


Рисунок 4 – Микрофотографии и интегральные порометрические зависимости гетерогенных диафрагм (нижние две зависимости относятся к эталонным образцам):

а - фазовая инверсия с запаздыванием в варианте погружения в смесь N-метилпирролидона и воды; б – фазовая инверсия с запаздыванием в парах изопропилового спирта

Разработана методика формирования *гетерогенных диафрагм с пористой структурой, заполненной неорганическим гидратированным гелем оксо-гидроксида титана*. В качестве нерастворителя полимера использован раствор тетраизопропоксида титана $Ti(i-C_3H_8O)_4$ в абсолютном изопропиловом спирте, фазовую инверсию осуществляли в варианте погружения под вакуумом. В результате формируется структура с равномерной губчатой морфологией, заполненной прекурсором неорганического геля. При погружении материала в дистиллированную воду или электролит заданной концентрации происходит гидролиз тетраизопропоксида титана и заполнение пористой структуры гелем оксо-гидроксида титана $TiO_{2-x}(OH)_{2x} \cdot nH_2O$.

Обнаружен эффект проявления анионообменных свойств нового типа диафрагм. Материал, пропитанный деионизованной водой, характеризуется высоким поверхностным сопротивлением (около 11 Ом·см²), но проводимость достаточна для осуществления процесса электролиза. Приведен возможный механизм диффузии гидроксид-ионов по поверхности гидратированных гидроксидов поливалентных элементов, имеющих глобулярную структуру. Предложенный подход позволил увеличить содержание гидрофильного наполнителя на 8 масс.%, повысить устойчивость гетерогенных диафрагм к перепадам давлений до 3,0-3,4 атм при

незначительном увеличении поверхностного сопротивления до 0,36-0,41 Ом·см² (6М раствор КОН, 23°C).

Глава 4 посвящена разработкам гетерогенных и гомогенных ионопроводящих мембран.

Синтезированы *гомогенные анионообменные мембраны* на основе химически-модифицированного полисульфона с положительно заряженными функциональными группами триэтиламмония и пиридиния. Хлорметилирование п-фенильных групп полисульфона проводили по реакции Блана, рисунок 5. Функционализацию группами триэтиламмония или пиридиния – по реакции Меншуткина, рисунок 6.

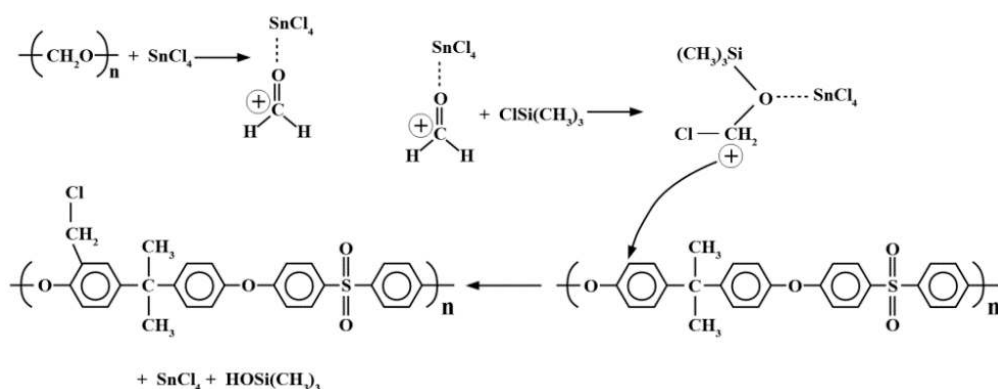


Рисунок 5 – Хлорметилирование полисульфона по реакции Блана

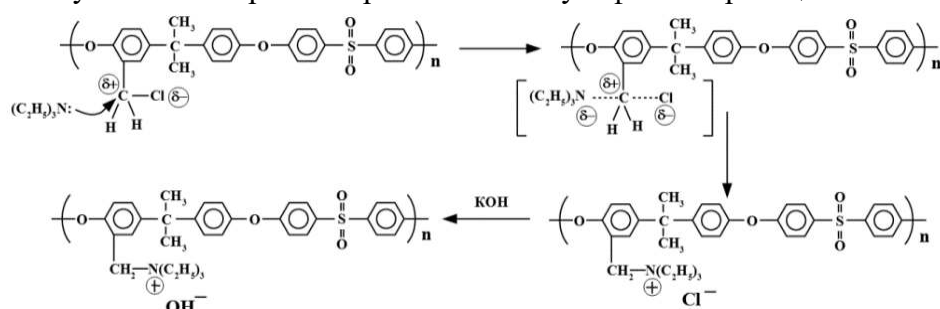


Рисунок 6 – Функционализация группами триэтиламмония или пиридиния по реакции Меншуткина

Анионообменные мембраны формировали фазовой инверсией в варианте испарения растворителя методом центробежной сушки или поливом на наклонную поверхность; толщина плёнок составляет 70 мкм. Химический состав хлорметилированного и функционализированного полисульфона исследовали методом инфракрасной спектроскопии. В зависимости от степени хлорметилирования и условий функционализации поглощение электролита составляет 20-150 масс.%. Обменная ёмкость свежеприготовленных мембран составляет 1,2-1,4 ммоль/г. Поверхностное сопротивление свежеприготовленных мембран с группами триэтиламмония, пропитанных 1М раствором КОН при комнатной температуре, составляет 0,16 Ом·см², с группами пиридиния – 0,22 Ом·см².

Материалы исследовали в условиях щелочного электролиза в 1М растворе КОН при 40°C. Ухудшение характеристик мембран с функциональными группами триэтиламмония зафиксировано через 220 часов

непрерывной работы, поверхностное сопротивление увеличилось до $0,41 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, визуально отмечено углубление коричневой окраски. На инфракрасных спектрах отмечено снижение интенсивности полос, относимых к группам четвертичного аммония, рисунок 7.

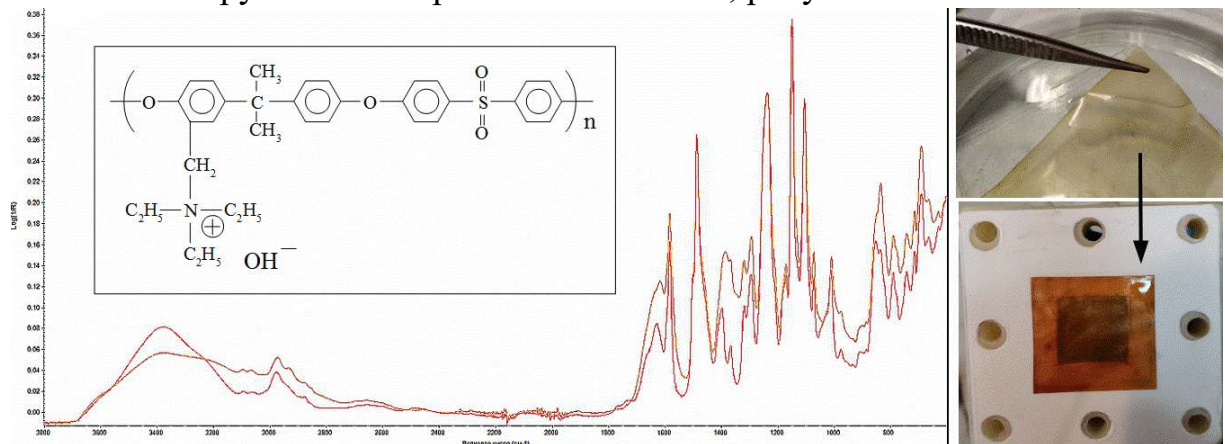


Рисунок 7 – Результаты исследования гомогенных анионообменных мембран на основе химически модифицированного полисульфона с функциональными группами триэтиламмония

Ухудшение характеристик мембран с функциональными группами пиридиния отмечено через 100 часов исследований, поверхностное сопротивление увеличилось до $0,56 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. Окраска мембран изменяется от лимонно-жёлтой к коричневой, на ИК спектрах наблюдается ослабление характеристических полос, свидетельствующих о раскрытии пиридинового кольца, рисунок 8. Возможные причины появления локальных областей с более глубокой окраской – разнотолщинность или неравномерное распределение функциональных групп в объеме мембран.

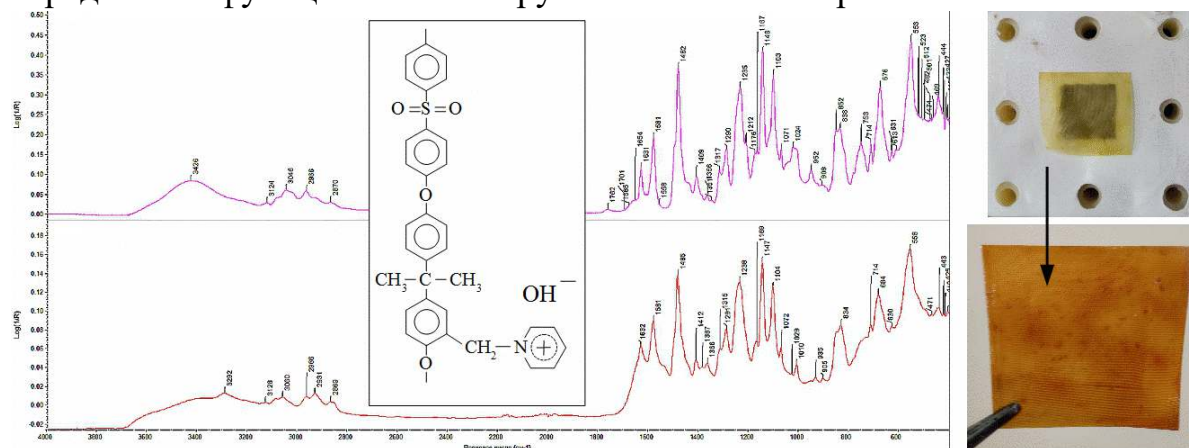


Рисунок 8 – Результаты исследования гомогенных анионообменных мембран на основе химически модифицированного полисульфона с функциональными группами пиридиния (верхний спектр - до, нижний спектр - после испытаний в электролизной ячейке)

Синтезирована *гетерогенная ионосолюватирующая мембрана* посредством одновременной фазовой инверсии полисульфона (обеспечивающей структурную целостность) и радикальной сшивки поливинилпирролидона персульфатом калия по механизму, приведенному на рисунке 9.

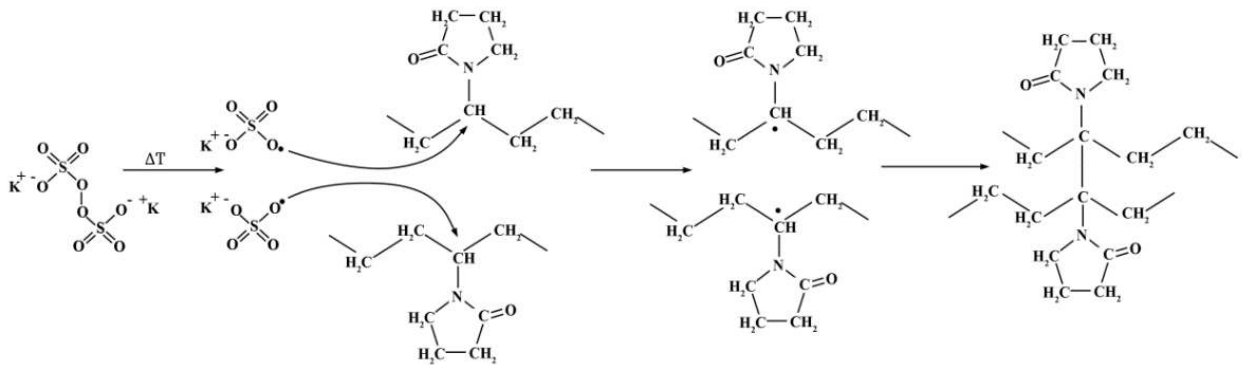


Рисунок 9 – Механизм радикальной сшивки цепей поливинилпирролидона

В воде мембрана окрашена в белый цвет. В первые минуты контакта с 1М раствором KOH отмечено появление розовой окраски, исчезающей при более длительном выдерживании. Возможной причиной являются взаимные переходы резонансных структур циклоамидной группы атомов, рисунок 10а. В щелочной среде отрицательно заряженные группы координируют (сольватируют) катионы калия, между которыми осуществляется перенос гидроксид-ионов в соответствии с механизмом, приведенным на рисунке 10б.

Суммарная массовая пористость свежеприготовленных мембран равна 0,375 см³/г, радиусы пор распределены в узком диапазоне около 30 нм, максимальный радиус пор составляет 170 нм. Поверхностное сопротивление мембраны толщиной 200 мкм в 1М растворе KOH при комнатной температуре составляет 0,39 Ом·см². Свежеприготовленная мембрана характеризуется высокой устойчивостью к перепадам давлений – 4,5 атм.

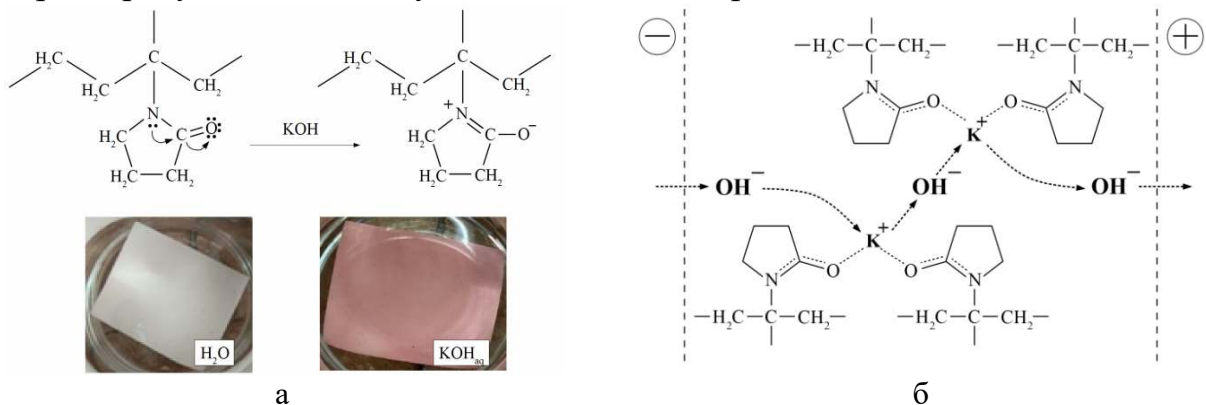


Рисунок 10 – Мембраны на основе радикально-сшитого поливинилпирролидона: а – функциональные группы; б – перенос заряда ионотсольватирующими мембранами

Мембраны исследовали в составе электролизной ячейки в 1М растворе KOH при 80°C и плотностях тока до 700 мА/см² в течение 400 часов. Первые 270 часов мембраны демонстрируют стабильную работу, далее отмечен постепенный рост напряжения ячеек. После исследований наблюдается увеличение суммарной массовой пористости до 0,650 см³/г и максимального радиуса пор до 560 нм, а также изменение окраски мембраны, рисунок 11.

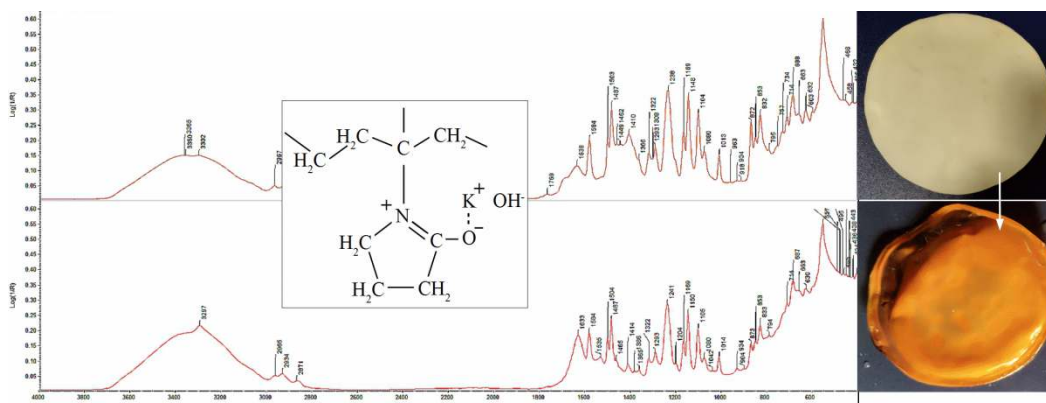


Рисунок 11 – Результаты исследования ионосольтватирующих мембран на основе радикально-сшитого поливинилпирролидона в условиях щелочного электролиза воды (верхний спектр - до, нижний спектр - после испытаний в электролизной ячейке)

Основные полосы ИК спектров, соответствующие арильным, сульфоновым, метильным и эфирным группам, остаются без изменений, что может свидетельствовать об отсутствии деградации полисульфоновой основы мембраны. При этом отмечено изменение линий спектра, относимых к виниловым группам и к раскрытию пирролидонового кольца, рисунок 11.

Проведены исследования трех образцов гомогенных анионообменных мембран зарубежного производства. По результатам исследований рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, химический состав мембран, используемых в электролизерах Enapter (Германия), соответствует заявляемому производителем. Основная цепь содержит арильные группы, боковые группы содержат алкил-радикалы с кратной кватернизацией четвертичными аминами, рисунок 12а.

По данным инфракрасной спектроскопии, схожий состав имеют мембраны ACE, Lanran (Китай), более подробное описание спектров приведено в основном тексте диссертации.

Исследования в электролизных ячейках в 1М растворе KOH при 40°C показывают, что мембрана с кратной функционализацией ионами четвертичного аммония характеризуется наиболее значительными изменениями. Повышение напряжения и рост температуры электролизных ячеек отмечены через 60 часов непрерывной работы, визуально образец приобретает темно-коричневую окраску, осмоление наступает через 100 часов, рисунок 12б.

Большей устойчивостью характеризуются анионообменные мембраны Sustanion XC 37-50, DioxideMaterials (США). Результаты спектральных исследований в целом подтверждают заявляемый производителем состав. Основная цепь полимера представляет собой сополимер стирола с дивинилбензолом, перенос ионов осуществляется между функциональными группами имидазолия, рисунок 13.

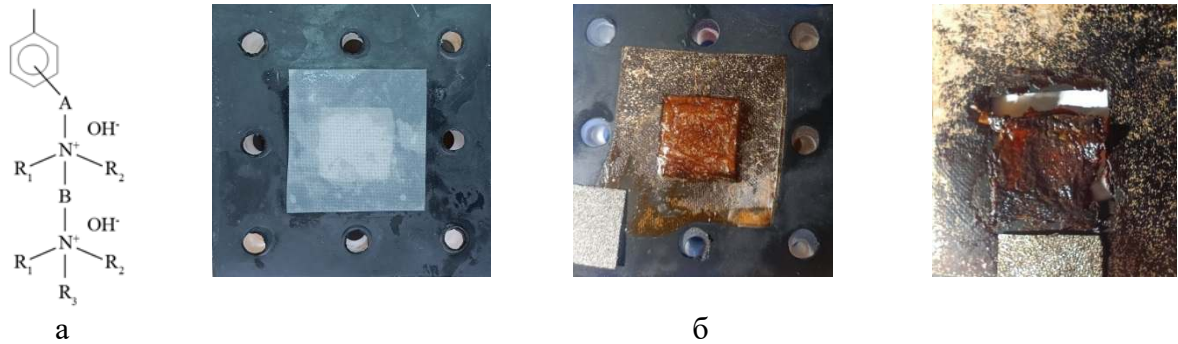
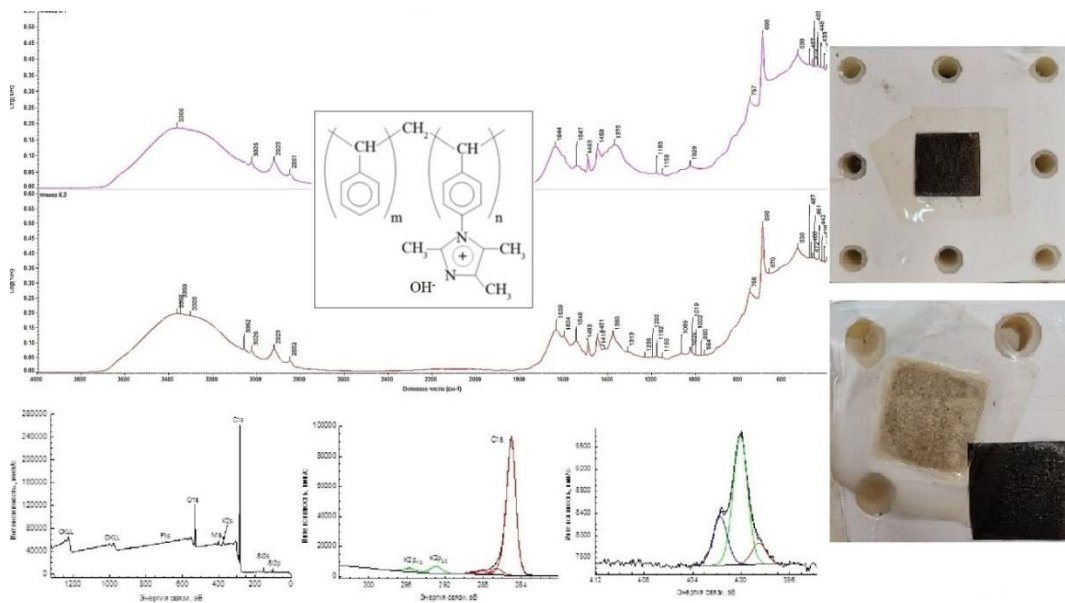


Рисунок 12 – Гомогенные анионообменные мембраны с кратной кватернизацией ионами четвертичного аммония: а – химический состав мембран электролизеров Enapter; б – деградация и деструкция мембран АСЕ в условиях щелочного электролиза воды



группах полисульфона показан на рисунке 14а. Синтез проведён с использованием мягкого сульфлирующего агента – комплекса триоксида серы и трибутилфосфата с молярным соотношением 2:1. Методика позволяет контролировать степень сульфирования и предотвратить окислительную деструкцию цепей полимера.

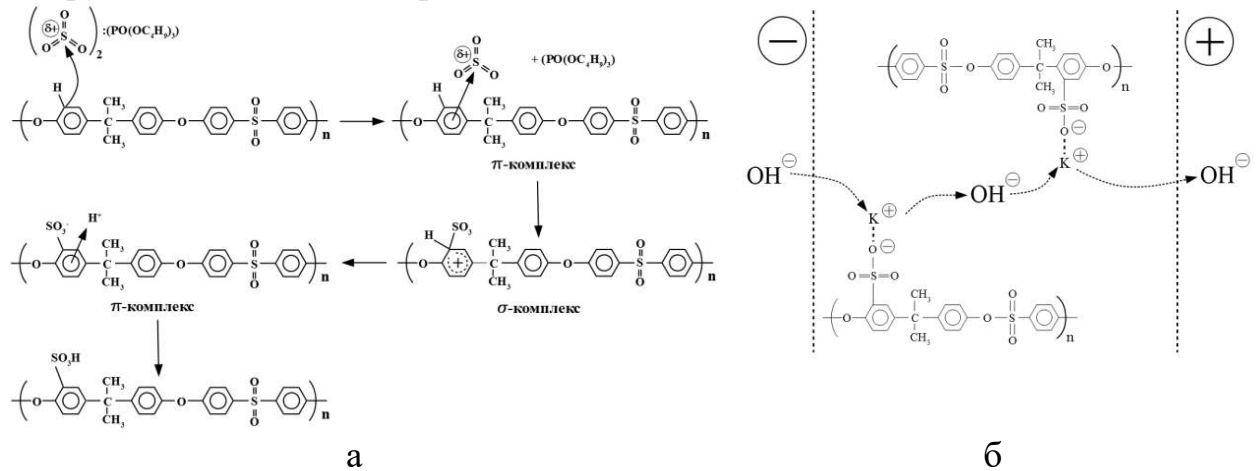


Рисунок 14 – Гомогенные ионотранспортирующие мембраны на основе сульфированного полисульфона: а – механизм сульфирования; б – возможный механизм переноса гидроксид-ионов

Полимер растворим в смеси дихлорэтана и абсолютного изопропилового спирта, взятых в объёмном соотношении 4:1. В сравнении с исходным полимером, сульфированный полисульфон более гидрофилен, при контакте с нерастворителем наблюдается фазовая инверсия с запаздыванием и образуются полупрозрачные гелеобразные плёнки. Учитывая наличие отрицательно заряженных функциональных групп, по механизму переноса заряда мембраны могут быть классифицированы как ионотранспортирующие, рисунок 14б.

Поглощение электролита мембраной составляет 100 масс.%, обменная ёмкость – 1,2-1,4 ммоль/г; материал характеризуется высокой устойчивостью к перепадам давлений – более 4,5 атм. Поверхностное сопротивление мембран толщиной 200 мкм, пропитанных дистиллированной водой, составляет 3,65-3,68 Ом·см², 1М раствором КОН – 0,41-0,43 Ом·см², 3М раствором КОН - 0,21-0,23 Ом·см². Мембраны исследовали в составе электролизных ячеек при температуре 80°C в 1М и 3М растворах КОН. За 500 часов исследований ухудшения характеристик, визуальных изменений и изменения характеристических пиков ИК спектров не отмечено, рисунок 15.

Новый метод позволяет увеличить толщину гомогенных мембран (до 200 мкм), что снижает вероятность взаимного кроссовера газов. С точки зрения химического состава, замена азотсодержащих функциональных групп сульфогруппами обеспечивает высокую устойчивость в условиях щелочного электролиза воды.

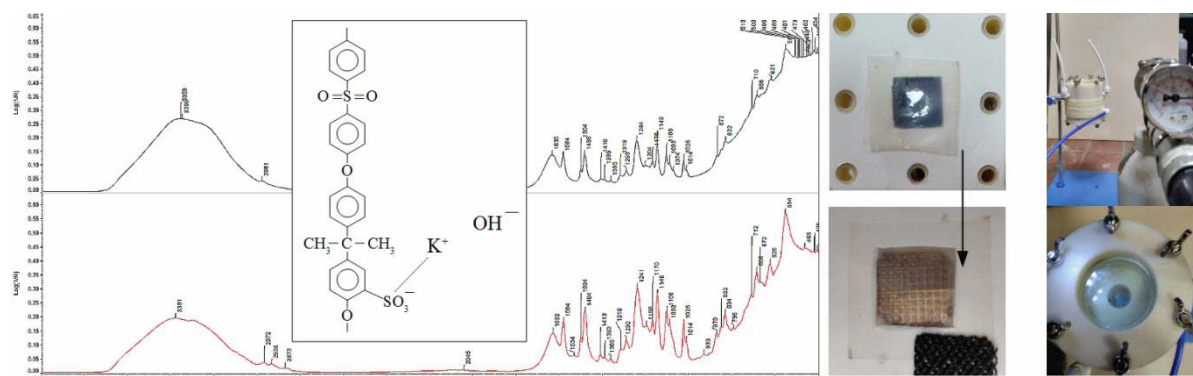


Рисунок 15 – Исследования мембран на основе сульфированного полисульфона (верхний спектр - до, нижний спектр - после испытаний в электролизной ячейке)

Глава 5 посвящена разработкам *электродов и электрокатализаторов катодных и анодных процессов*. Обзор теоретических и экспериментальных исследований, проводимых в данной области, отражён в разделе 1.4 диссертации. Круг каталитических композиций, применимых в условиях щелочного электролиза воды, достаточно ограничен. Многие из известных катализаторов характеризуются высокой каталитической активностью при потенциалах, близких к равновесным, однако обладают ограниченным ресурсом при длительной эксплуатации (никель Ренея, сульфиды никеля), либо имеют высокую стоимость (соединения платины, иридия). Использование пористых электродов связано с транспортными ограничениями подвода электролита и отвода газов, кроме того, структуры с высокоразвитой поверхностью подвержены разрушению в условиях интенсивного газовыделения и наводороживания.

Разработан и запатентован *метод развития поверхности сетчатых и пеноникелевых электродов* совместным осаждением никелевого и никель-кобальтового порошка и электрохимически-восстанавливаемых соединений никеля и никеля-кобальта из сульфатных электролитов, рисунок 16. Формирование пористого никелевого покрытия при плотностях тока 300-1000 мА/см² обеспечивает снижение перенапряжения реакции выделения водорода на 100-150 мВ, и перенапряжения реакции выделения кислорода на 70-120 мВ.

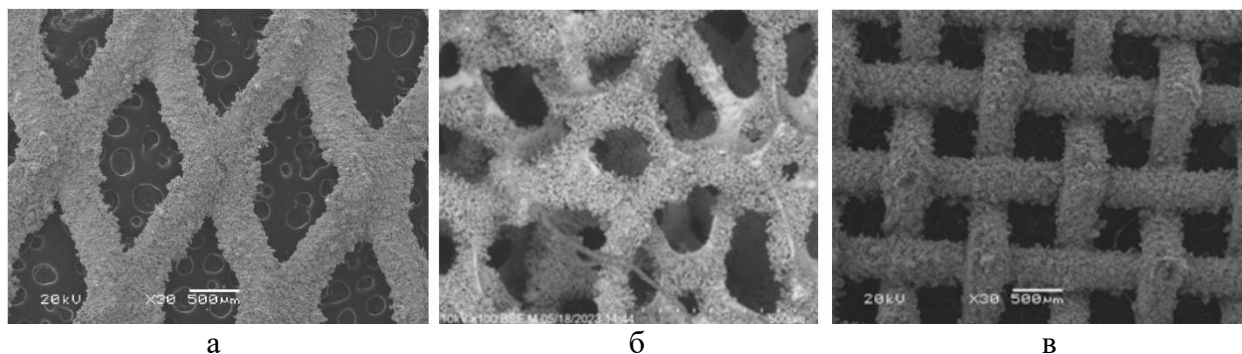


Рисунок 16 – Электрохимический способ формирования пористого покрытия на различных типах подложек: а – никелевая просечно-вытяжная сетка; б – пеноникель; в – плетеная никелевая сетка

Циклические вольтамперограммы и поляризационные зависимости приведены на рисунке 17. Пористое никелевое покрытие выполняет функцию носителя каталитических композиций, что значительно упрощает процесс их формирования.

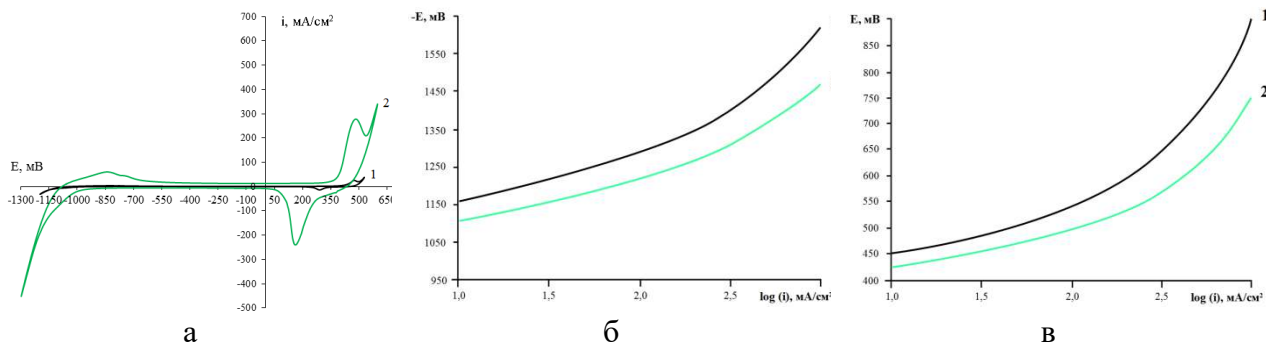


Рисунок 17 – Развитие электрохимически активной поверхности нанесением пористого никелевого покрытия: а – циклическая вольтамперограмма; б – поляризационные зависимости в катодной области; в – поляризационные зависимости в анодной области (1 – гладкая никелевая просечно-вытяжная сетка; 2 – никелевая сетка с пористым никелевым покрытием)

Исследованы *катализаторы реакции выделения водорода*: никель-железо, никель-фосфор, никель-молибден и никель-вольфрам.

Катодные процессы с участием железа играют важную роль при длительной эксплуатации промышленных щелочных электролизёров воды. Источником ионов железа в электролите являются анодные процессы коррозии электродов, изготовленных из никелированной углеродистой стали и нержавеющей биполярных пластин.

Соединения *никеля-железа* наносили на поверхность пористого никелевого покрытия из сульфатного электролита. По данным энергодисперсионного анализа содержание железа в поверхностных слоях свежеприготовленного покрытия составляет 38 масс.%. Катоде исследовали в составе электролизной ячейки в течение 500 часов в 6М растворе КОН при 80°C. В качестве источника ионов железа в электролите использовали аноды того же состава. За время исследований содержание железа на катоде возросло до 47 масс.%, на аноде – снизилось до 14 масс.%. При сравнении микрофотографий исходного никелевого покрытия рисунок 18а, и катода с катализатором никель-железо после испытаний в электролизной ячейке, рисунок 18б, отмечено развитие площади поверхности, что также хорошо видно на циклических вольтамперограммах, рисунок 19а.

Ход поляризационных зависимостей, рисунок 19б, показывает, что свежеприготовленные электроды с пористым никелевым покрытием и покрытиями, модифицированными соединениями никеля-железа, имеют схожую каталитическую активность в реакции выделения водорода. Наибольшей активностью характеризуется электрод, прошедший испытания в составе электролизных ячеек в качестве катода. При плотности тока 300 mA/cm^2 снижение перенапряжения реакции выделения водорода

составляет 50-60 мВ относительно электрода с пористым покрытием без катализатора и 100-120 мВ по сравнению с гладкой никелевой сеткой.

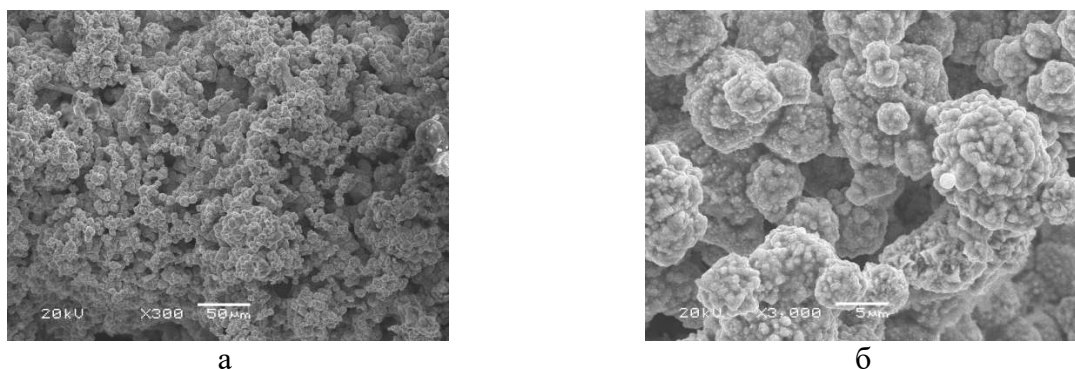


Рисунок 18 – Модифицирование пористого никелевого покрытия катализаторами катодных процессов: а – исходное покрытие; б – катализатор никель-железо

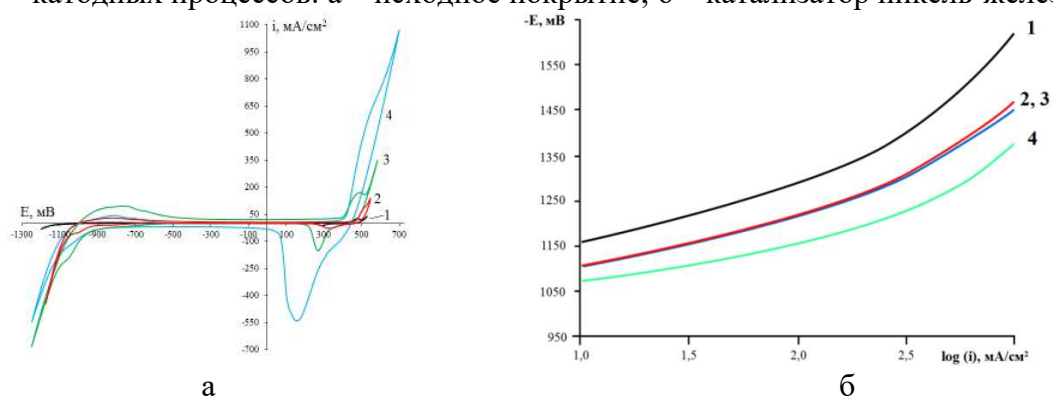


Рисунок 19 – Циклические вольтамперограммы и поляризационные зависимости катодов с соединениями никеля-железа: 1 – никелевая сетка; 2 – электрод с пористым никелевым покрытием; 3 – свежеприготовленный электрод с катализатором Ni-Fe; 4 – электрод с катализатором Ni-Fe после исследования в электролизной ячейке в качестве катода

При длительной эксплуатации никель на катоде подвержен наводороживанию. Образующиеся гидриды обладают высоким электрическим сопротивлением и создают дополнительный барьер для диффузии водорода. Процесс сопровождается охрупчиванием и разрушением гальванических покрытий электродов, пористых катализаторов с развитой поверхностью. Согласно данным, представленным в научной и технической литературе, введение железа в состав никелевых покрытий существенно снижает интенсивность процессов образования гидридов никеля.

Катализаторы на основе соединений *никель-неметалл* (сера, селен, теллур, азот, фосфор) характеризуются высокой активностью в реакциях выделения водорода в щелочных электролитах. Попытки внедрения катализаторов никель-сера неоднократно предпринимались ведущими зарубежными производителями щелочных электролизёров. Из опыта эксплуатации ресурс соединений никель-сера и никель-селен ограничивается десятками и сотнями часов. Наибольшую устойчивость демонстрируют катализаторы никель-фосфор.

Катализатор общего состава NiP_x формировали на поверхности пористого никелевого покрытия посредством химического восстановления

хлорида никеля гипофосфитом натрия. Совместное восстановление металлического никеля и фосфора приводит к значительному развитию площади поверхности электрода, что подтверждается результатами исследований методами электронной сканирующей микроскопии и контактно-эталонной порометрии, рисунки 20а и 20б.

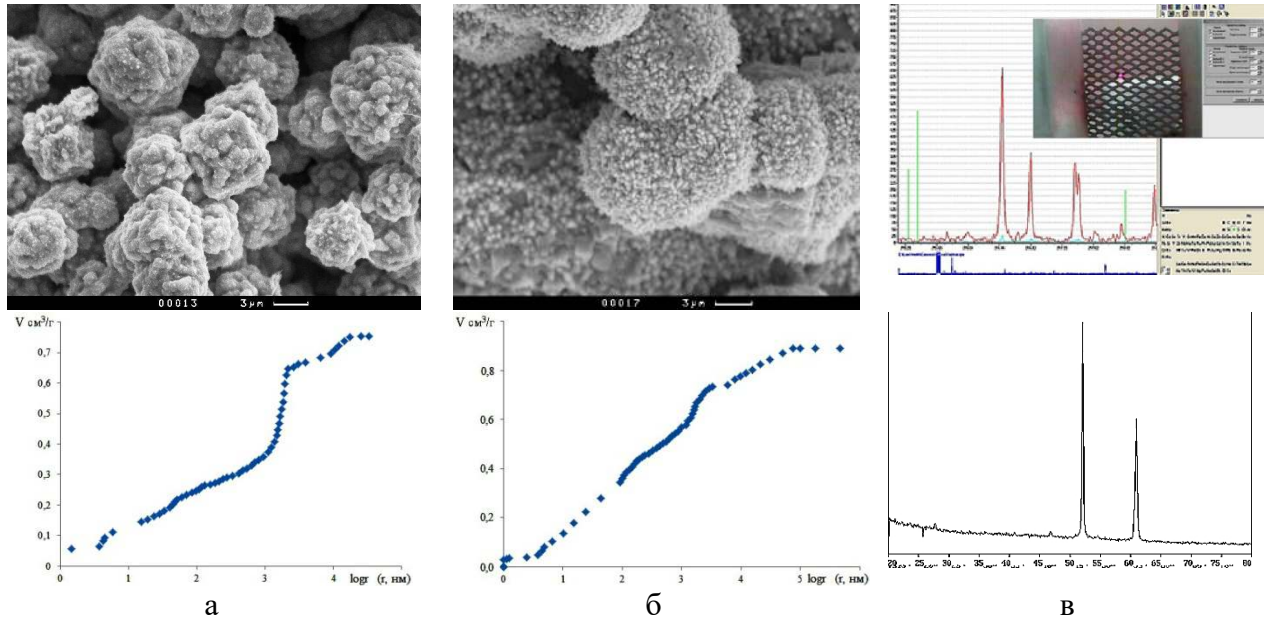


Рисунок 20 – Модифицирование пористого никелевого покрытия катализатором никель-фосфор: а – исходное пористое никелевое покрытие; б – пористое никелевое покрытие, модифицированное катализатором катодных процессов никель-фосфор; в – исследование фазового и химического состава катализатора

По данным рентгено-фазового анализа в начальный момент формируется кристаллическая фаза никеля, более толстые слои катализатора рентгеноаморфны. Содержание фосфора в покрытиях определяли методом лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии; в зависимости от условий реакции содержание фосфора в поверхностных слоях составляет 3 масс. %, рисунок 20в. Данные о развитии поверхности хорошо коррелируют с возрастающей площадью поверхности под пиками на циклических вольтамперограммах, рисунок 21а.

При плотности тока 300 mA/cm^2 модифицирование пористого никелевого покрытия катализатором NiP_x позволяет снизить перенапряжение реакции выделения водорода на 180-200 мВ относительно гладкой никелевой сетки, рисунок 21б. При исследованиях в электролизных ячейках в 6М растворе КОН при 80°C в течение 500 часов изменений характеристик или химического состава катодов не отмечено.

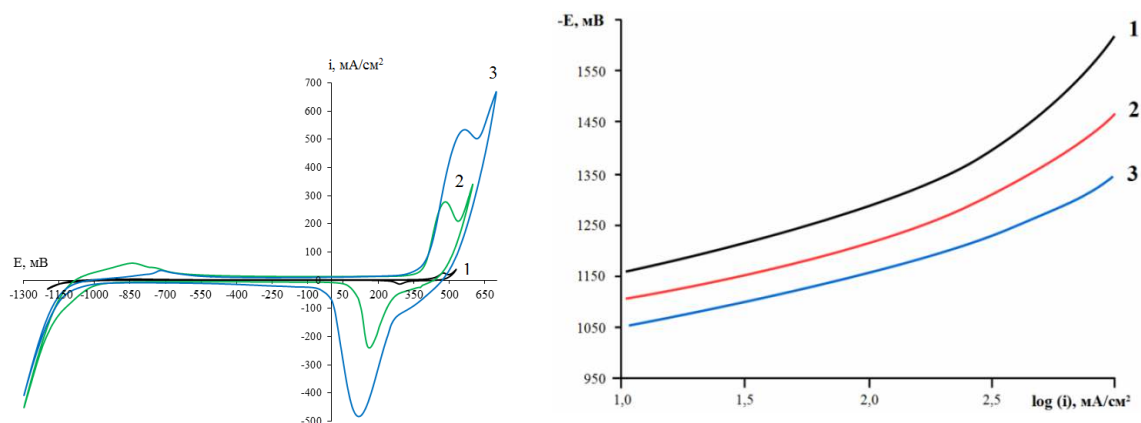


Рисунок 21 – Поляризационные зависимости катодов и циклические вольтамперограммы электродов с катализатором Ni-P_x: 1 – никелевая просечно-вытяжная сетка; 2 – никелевая сетка с пористым никелевым покрытием; 3 – электрод с пористым никелевым покрытием, дополнительно модифицированный катализатором NiP_x

Синтезированы и исследованы катализаторы катодных процессов *никель-молибден* и *никель-вольфрам*. Синергетический эффект, обусловленный перекрыванием гипо- и гипер- d-орбиталей переходных металлов, описан в разделе 1.4 текста диссертации. Катализаторы никель-молибден наносили на никелевую пену одновременно с пористым никелевым покрытием из цитратного, тартратного электролита и электролита без комплексообразователя, рисунок 22а и рисунок 22б. Полученные электроды с катализаторами никель-вольфрам характеризуются схожей морфологией поверхностных слоёв, что подтверждается результатами электронной микроскопии.

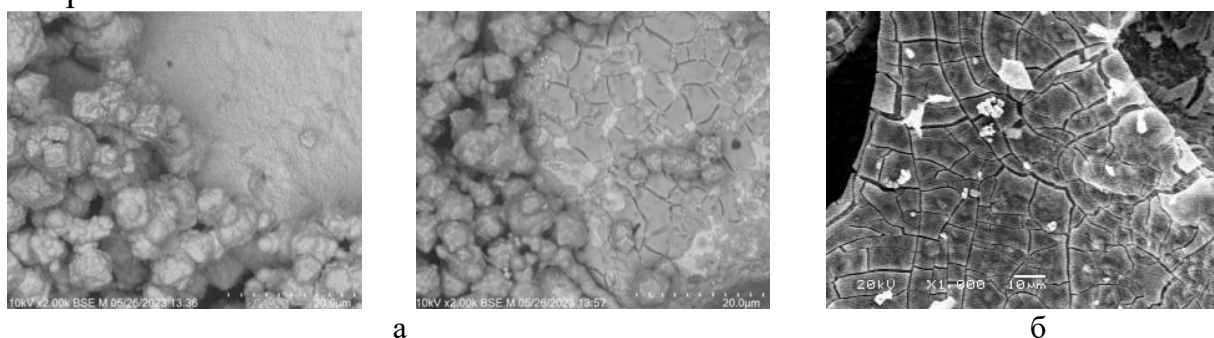


Рисунок 22 – Пеноникелевые электроды с пористым никелевым покрытием и катализатором Ni-Mo: а – микрофотография свежеприготовленных электродов, полученных из цитратного электролита и без комплексообразователя; б – электрод после испытаний в составе электролизных ячеек при плотностях тока 500-700 мА/см²

Катоды с пористым никелевым покрытием и катализатором никель-молибден позволяют снизить перенапряжение реакции выделения водорода на 200-250 мВ, рисунок 23а, при плотностях тока до 500 мА/см². Активность катализаторов никель-вольфрам несколько ниже, и снижение напряжения не превышает 100-150 мВ, рисунок 23б. При исследованиях в составе электролизных ячеек катодов обоих типов отмечена их склонность к растрескиванию, рисунок 22б. При плотностях тока 700-1000 мА/см² происходит практически полное разрушение катализаторов, что

подтверждается данными электронной сканирующей микроскопии и энергодисперсионного анализа.

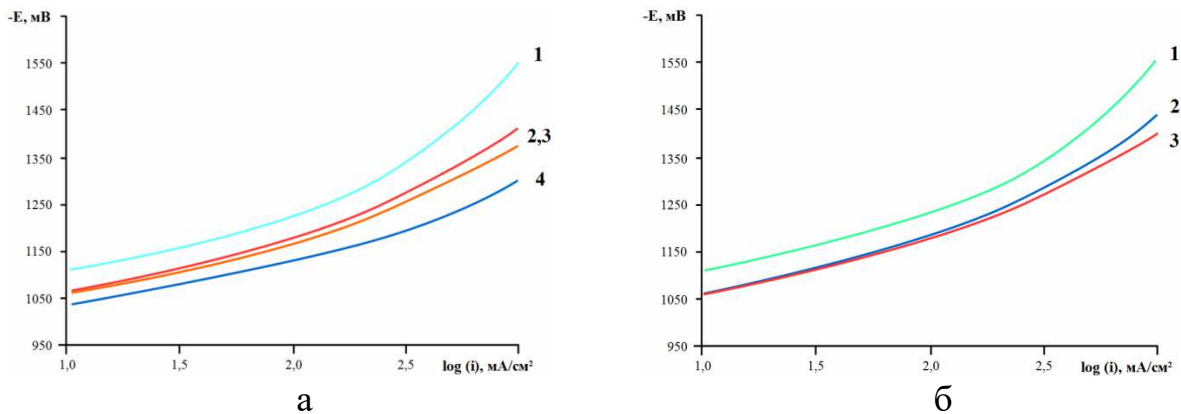


Рисунок 23 – Поляризационные зависимости катодов с пористым никелевым покрытием, модифицированным катализаторами: а – никель-молибден (1 – электрод с пористым никелевым покрытием; 2 – Ni-Mo, цитратный электролит; 3 – Ni-Mo, тартратный электролит; 4 – Ni-Mo, электролит без комплексообразователей); б – никель-вольфрам (1 – электрод с пористым никелевым покрытием; 2 – Ni-W, цитратный электролит; 3 – Ni-W, электролит без комплексообразователя)

Разработка **катализаторов реакции выделения кислорода** представляет более сложную научно-техническую задачу. Многие металлы подвержены окислению на аноде, в том числе с участием атомарного кислорода и пероксид-радикалов. В промышленности наибольшее распространение получили никелевые и никель-кобальтовые катализаторы. Высокой каталитической активностью характеризуются слоистые двойные оксо-гидроксиды с переменной степенью окисления, формирующиеся на аноде в соответствии с диаграммой Бодэ и подробно описанные в разделе 1.4 диссертационной работы.

Разработаны два метода формирования катализаторов: заполнение пористого никелевого покрытия электрода *смешанными оксидами никеля и кобальта* и электрохимическое нанесение *никель-кобальтового пористого покрытия* на поверхность сетчатого никелевого электрода. В соответствии с первым методом, формирование катализатора проводили выдерживанием никелевой просечно-вытяжной сетки с пористым никелевым покрытием, рисунок 24а, в растворе нитратов никеля и кобальта с последующим прокаливанием при 200°C и 300°C, рисунок 24б. В соответствии со вторым методом, синтезировали смешанные формиаты никеля и кобальта и проводили их термическое разложение в атмосфере аргона при 210-250°C. Порошок суспендировали в электролите, содержащем сульфаты никеля и кобальта, и наносили на поверхность никелевого электрода гальванически, рисунок 24в. Частицы пористого никель-кобальтового покрытия имеют ромбическую сингонию и характерно отличаются от кубических частиц никелевого порошка.

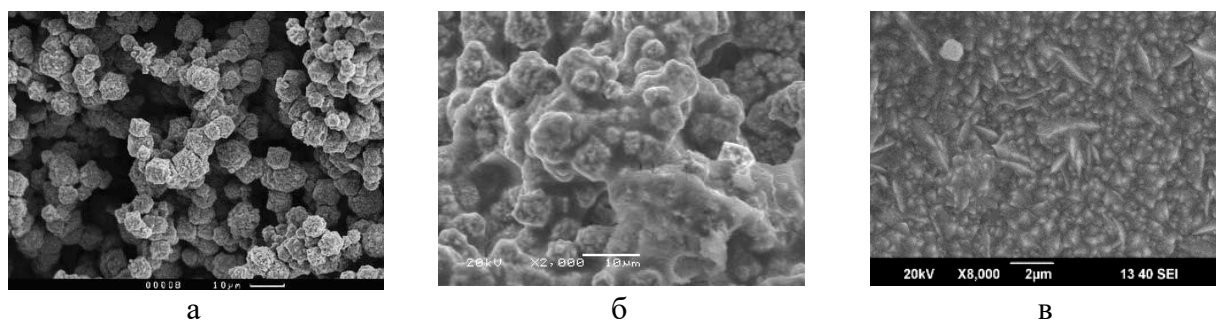


Рисунок 24 – Электроды с никель-кобальтовыми катализаторами реакции выделения кислорода: а – исходный электрод с пористым никелевым покрытием; б – электрод с пористым никелевым покрытием, модифицированным смешанными оксидами никеля-кобальта; в – электрод с пористым никель-кобальтовым покрытием

Аноды исследовали в составе электролизных ячеек в 6М растворе КОН при 80°C в течение 500 часов. На циклических вольтамперограммах электродов с пористым никель-кобальтовым покрытием наблюдаются пики, соответствующие взаимным переходам гидроксидов, оксидов и оксигидроксидов; характерно отличающиеся от никелевых электродов, рисунок 25а. На рисунке 25б приведены поляризационные зависимости анодов. Цифрами без апострофа обозначены свежеприготовленные электроды, с апострофом – электроды после исследований в электролизных ячейках.

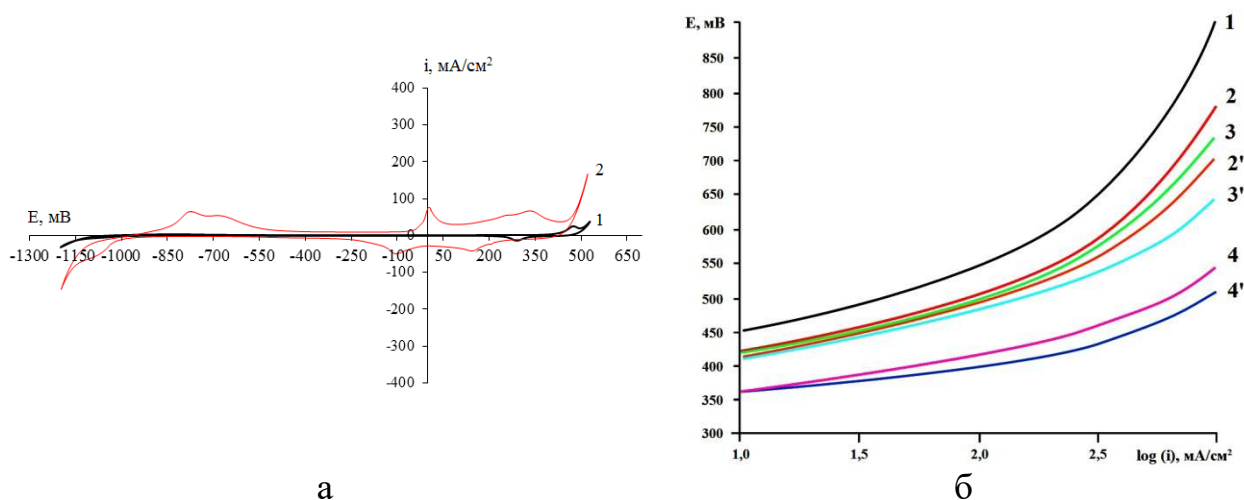


Рисунок 25 – Электрокаталитическая активность никель-кобальтовых электродов: а – циклическая вольтамперограмма электрода с пористым никель-кобальтовым покрытием; б - поляризационные зависимости анодов с никель-кобальтовыми катализаторами анодных процессов: 1 – гладкая никелевая просечно-вытяжная сетка; 2, 2' – электрод с пористым никелевым покрытием; 3, 3' – электрод с пористым никель-кобальтовым покрытием; 4, 4' – электрод с пористым покрытием и смешанооксидными никель-кобальтовыми катализаторами

Наибольшей каталитической активностью характеризуются аноды со смешанооксидными катализаторами общего состава NiCo_2O_4 . За время исследований в электролизных ячейках активность катализатора увеличилась на 60-80 мВ при плотностях тока 300-1000 mA/cm^2 . При плотностях тока 300-1000 mA/cm^2 перенапряжение реакции выделения кислорода может быть

снижено на 200-250 мВ при сравнении с электродом с пористым никелевым покрытием, на 270-420 мВ – по сравнению с гладкой никелевой сеткой. Электроды с пористым никель-кобальтовым катализатором позволяют снизить перенапряжение реакции выделения кислорода на 50-60 мВ (при 300 мА/см²), на 80-100 мВ (при 1000 мА/см²) в сравнении с электродами с пористым никелевым покрытием, и на 250 мВ (при 1000 мА/см²) в сравнении с никелевой просечно-вытяжной сеткой без покрытий.

Состав электродов исследован с помощью энергодисперсионного анализа. Оба типа никель-кобальтовых катализаторов стабильны при непрерывной работе электролизёра: в первые часы содержание кобальта снижается на 0,5-1,0 масс.%, в последующие 500 часов работы изменений состава не обнаружено. Для моделирования периодической работы электролизные ячейки отключали и выдерживали в течение суток в 6М растворе КОН при 80°C. Отмечено растворение катализаторов и резкое снижение концентрации кобальта с 19 до 10 масс.% для электродов со смешаннооксидным катализатором и с 71 до 56 масс.% для электродов с пористым никель-кобальтовым покрытием. Помимо химических процессов, причиной растворения кобальта является образование коррозионного гальванического элемента никель-кобальт, в котором кобальт является анодом.

Разработан *метод гальванического формирования электродов заданной геометрии и химического состава*, рисунок 26. Катализатор реакции выделения водорода никель-железо иммобилизован в объёме электрода, что позволяет снизить интенсивность наводораживания. Предложенный метод позволяет существенно упростить процесс изготовления электродов за счёт исключения стадии механической обработки. Наибольший интерес представляют никель-кобальтовые аноды. При отключении электролизёра наблюдается частичное растворение кобальта и развитие поверхности, но при повторном включении отмечено восстановление активности, поскольку снова образуются каталитически активные многослойные оксо-гидроксиды никеля-кобальта. Через 300 часов непрерывной работы (после повторного включения) поляризационные зависимости имеют вид, схожий с зависимостью 3' на рисунке 25.б.

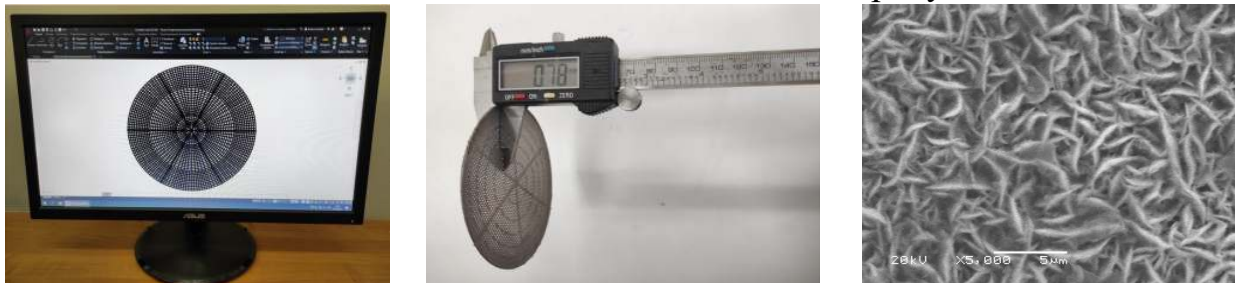


Рисунок 26 – Электрохимическое формирование электродов заданной геометрии и состава

В **главе 6** описаны разработанные и созданные электролизные ячейки, батареи и стенды, входящие в комплекс для исследования процессов электролиза при плотностях тока 100-1000 мА/см², температурах до 100°C,

концентрациях электролита 0,1-10 М КОН, давлениях до 100 атм, в условиях естественной и принудительной циркуляции, при непрерывной работе и периодических отключениях, рисунок 27.

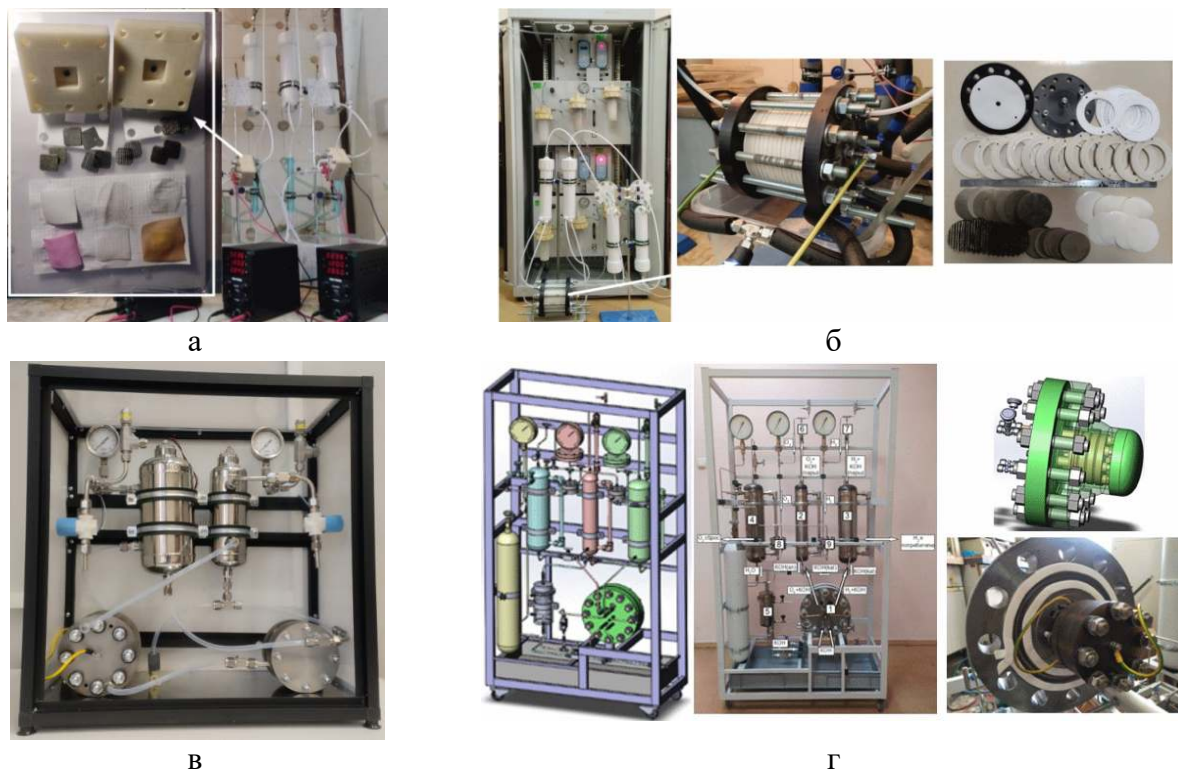
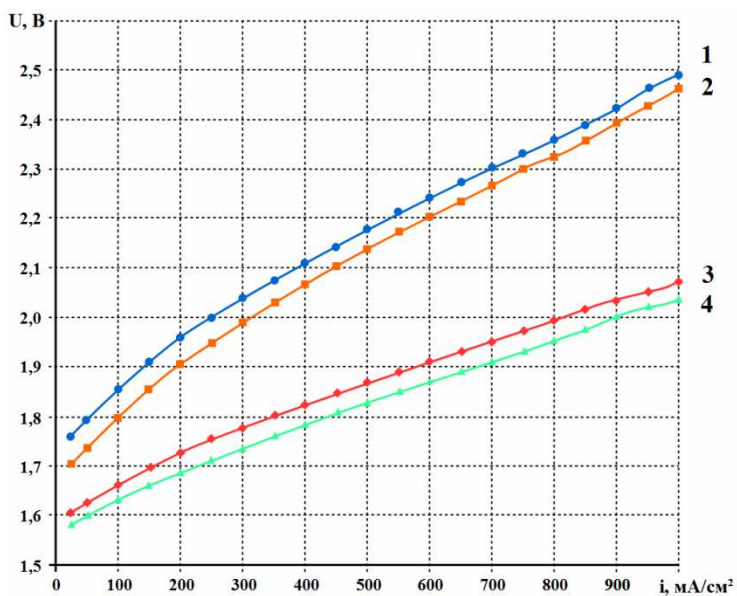


Рисунок 27 – Комплекс для исследования разрабатываемых материалов и процессов электролиза: а – ячейка и стенд для проведения серийных и ресурсных испытаний материалов, б- электролизная батарея и стенд для анализа чистоты генерируемых газов, в – лабораторный стенд для исследования процессов электролиза при давлениях до 10 атм., г - лабораторный стенд для исследования процессов электролиза при давлениях до 100 атм.

Исследованы вольтамперные характеристики и чистота генерируемых газов электролизных батарей с разработанными гетерогенными диафрагмами с пористой структурой, заполненной гидратированным гелем оксигидроксида титана. Для сравнения приведены характеристики ячеек с диафрагмами ZirfonPerl UTP 500+ зарубежного производства. Исследования проводили в 6М растворе КОН при 80°C, атмосферном давлении и условиях естественной циркуляции электролита. Вольтамперные характеристики приведены на рисунке 28. Зависимости 1 и 2 получены на никелевых сетчатых электродах без покрытий, 3 и 4 – на катодах с пористым никелевым покрытием, модифицированным катализатором NiP_x , и анодах с пористым никелевым покрытием, модифицированным смешаннооксидным катализатором $NiCo_2O_4$.

При плотности тока 300 mA/cm^2 напряжения батарей с диафрагмами ZirfonPerl UTP 500+ на 40-50 мВ ниже, чем с разработанными диафрагмами. Причиной может являться большее сопротивление переносу свободного электролита пористой структуры, заполненной гидратированным гелем. При плотности тока 300 mA/cm^2 напряжение каждой из ячеек батареи с сетчатыми никелевыми электродами без катализаторов составляет: 1,98 В для диафрагм

ZirfonPerl UTP 500+, что соответствует энергопотреблению $4,73 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{нм}^3 \text{ H}_2$, а для разработанных диафрагм с гелем оксо-гидроксида титана – $2,03 \text{ В}$ ($4,85 \text{ кВт}\cdot\text{час}/\text{нм}^3 \text{ H}_2$). При использовании катода и анода с разработанными катализаторами при $300 \text{ мА}/\text{см}^2$ напряжение ячеек составляет: $1,73 \text{ В}$ ($4,13 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{нм}^3 \text{ H}_2$) для диафрагм ZirfonPerl UTP 500+ и $1,77 \text{ В}$ ($4,23 \text{ кВт}\cdot\text{час}/\text{нм}^3 \text{ H}_2$) для разработанных диафрагм.



Зависимости 1 и 3, $i > 700 \text{ мА}/\text{см}^2$



Зависимости 2 и 4, $i > 700 \text{ мА}/\text{см}^2$

Рисунок 28 – Вольтамперные характеристики электролизных ячеек с различными типами гетерогенных диафрагм: 1, 3 – разработанная диафрагма с пористой структурой, заполненной гидратированным гелем оксо-гидроксида титана; 2, 4 – диафрагма ZirfonPerl UTP 500+

С увеличением плотности тока до $700\text{-}1000 \text{ мА}/\text{см}^2$ разница напряжений ячеек с обоими типами диафрагм уменьшается, что может быть связано с проявлением анионообменных свойств гидратированного геля оксо-гидроксида титана.

В диапазоне плотностей тока $200\text{-}500 \text{ мА}/\text{см}^2$ коммерческие гетерогенные диафрагмы ZirfonPerl UTP 500+ обеспечивают чистоту генерируемого водорода $99,9 \text{ об.}\%$, при более высоких плотностях тока чистота водорода снижается до $99,7 \text{ об.}\%$, рисунок 28. Заполнение пористой структуры гетерогенных диафрагм гидратированным гелем оксо-гидроксида титана позволило повысить их газоплотность и исключить процессы взаимного кроссовера газов; новый материал обеспечивает чистоту генерируемого водорода $99,9 \text{ об.}\%$ в диапазоне плотностей тока $50\text{-}1000 \text{ мА}/\text{см}^2$.

Изучены вольтамперные характеристики электролизных ячеек с гомогенными анионообменными мембранами на основе химически модифицированного полисульфона с функциональными группами триэтиламмония и пиридиния. Исследования проводили в 1М растворе КОН при 40°C . При плотности тока $300 \text{ мА}/\text{см}^2$ напряжение ячейки с электродами с пористым никелевым покрытием и мембраной с функциональными группами триэтиламмония составляет $2,11 \text{ В}$, ухудшение характеристик

отмечено через 220 часов непрерывной работы. Ячейка с анионообменной мембраной на основе полисульфона с функциональными группами пиридиния характеризуется более низким напряжением – 2,03 В при 300 мА/см². В ходе исследований отмечен рост температуры ячейки на 15-18°С. Ухудшение характеристик зафиксировано через 100 часов непрерывной работы.

Исследованы гетерогенные ионосольватирующие мембраны на основе химически немодифицированного полисульфона и радикально-сшитого поливинилпирролидона. Электролизные ячейки с гетерогенными мембранами толщиной 200 мкм и ячейки с гетерогенными диафрагмами толщиной 500 мкм имеют схожие значения напряжения при использовании однотипных катодов и анодов. Свежеприготовленная мембрана обеспечивает получение водорода с чистотой 99,9 об.%. Через 270 часов зафиксирован рост напряжения и снижение чистоты водорода до 99,4 об.%.

В составе электролизных ячеек исследованы гомогенные ионосольватирующие мембраны на основе полисульфона с функциональными сульфогруппами, рисунок 29. При плотности тока 300 мА/см² напряжение ячейки составляет 1,97 В для электродов с пористым никелевым покрытием без катализаторов, и 1,78 В для электродов с пористым никелевым покрытием, модифицированным катализаторами никель-фосфор и смешанно-оксидными никель-кобальтовыми катализаторами, что соответствует энергопотреблению 4,71 кВт·ч/нм³ H₂ и 4,25 кВт·ч/нм³ H₂ соответственно. При средних плотностях тока напряжение ячеек с ионосольватирующими мембранами выше, чем с гетерогенными диафрагмами.

С ростом плотности тока отмечено снижение разницы напряжений, что может быть объяснено более интенсивными процессами массопереноса по механизму сольватирования ионов в сравнении с механизмом поверхностной диффузии. Ионосольватирующая мембрана стабильна в течение 500 часов исследований, ухудшения характеристик и признаков химической, электрохимической и радикальной деградации не отмечено.

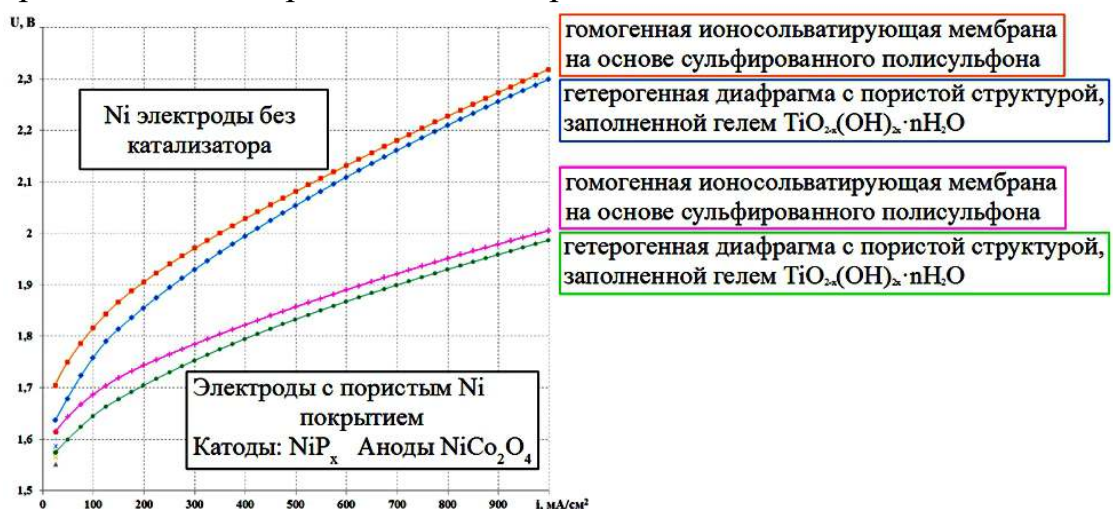


Рисунок 29 – Вольтамперные характеристики электролизных ячеек с разработанными гомогенными ионосольватирующими мембранами и гетерогенными диафрагмами

Исследованы вольтамперные характеристики электролизных ячеек и батарей с разработанными электродами и каталитическими покрытиями. Для разделения катодного и анодного пространства использовали гетерогенную диафрагму с пористой структурой, заполненной гидратированным гелем оксо-гидроксида титана. Эксперименты проводили в 6М растворе КОН, при 80°C, атмосферном давлении и с принудительной циркуляцией электролита. Вольтамперные характеристики представлены на рисунке 30.

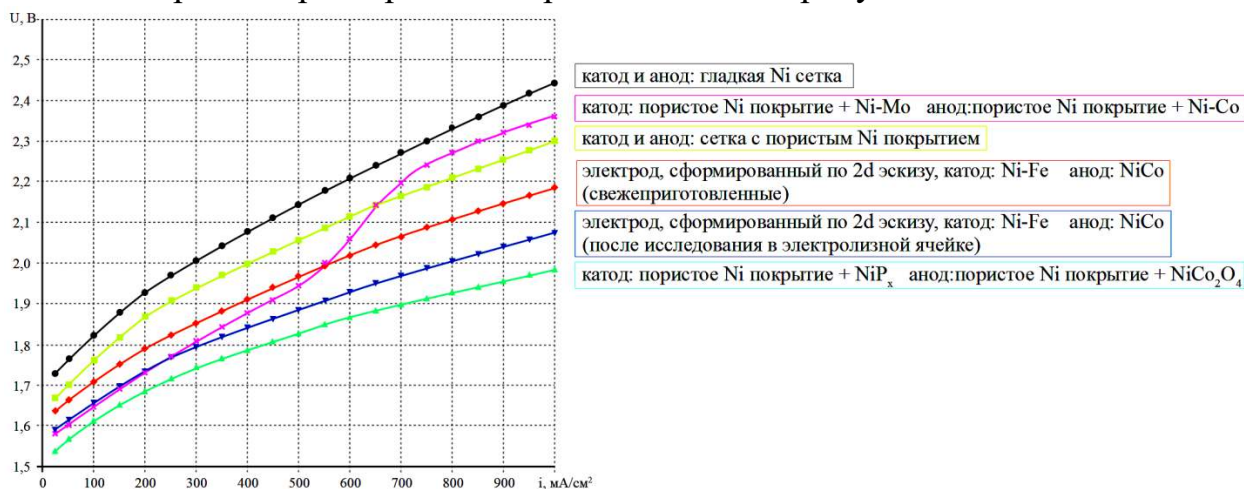


Рисунок 30 – Вольтамперные характеристики электролизных ячеек с различными типами электродокатализаторов

Формирование пористого никелевого покрытия позволяет снизить напряжение электролизной ячейки на 50-60 мВ при плотности тока 300 mA/cm², и на 120-130 мВ при плотности тока 900-1000 mA/cm² в сравнении с гладкой никелевой просечно-вытяжной сеткой. Дополнительно снизить напряжение на 100 мВ при 300 mA/cm² позволяет использование катода никель-железо и анода никель-кобальт, сформированных электрохимически по двумерному эскизу. При непрерывной работе электродов в составе электролизной ячейки в течение 300 часов отмечено снижение напряжения на 50-60 мВ. Наибольшей каталитической активностью характеризуются катод с пористым никелевым покрытием, модифицированным катализатором никель-фосфор, и анод со смешанными оксидами никеля-кобальта; при 300 mA/cm² напряжение ячейки составляет 1,74 В, что соответствует энергопотреблению 4,16 кВт·час/нм³ Н₂.

Исследовано влияние принципа подачи и скорости циркуляции электролита на вольтамперные характеристики батарей и чистоту генерируемых газов. В условиях естественной циркуляции газо-жидкостных потоков при плотностях тока выше 700 mA/cm² отмечен рост и нестабильность напряжения, причиной которых является загазованность внутреннего пространства и каналов электролизных батарей. Организация принудительной циркуляции электролита при плотностях тока более 600 mA/cm² позволяет снизить напряжение ячеек на 40-50 мВ в случае использования сетчатых никелевых электродов без катализаторов, и на 90-120 мВ в случае использования электродов с пористым покрытием. В результате экспериментов установлено, что снижение чистоты

генерируемого водорода до 99,7 об.% происходит при скорости циркуляции более семи объёмов электролита (заполняющего стенд) в час. В большей степени скорость циркуляции электролита оказывает влияние на чистоту генерируемого кислорода. Снижение чистоты кислорода отмечено при скорости циркуляции более пяти объёмов в час.

Исследовано влияние давления на вольтамперные характеристики электролизных батарей и чистоту генерируемых газов. Для всех типов разделительных материалов повышение давления до 10 атм приводит к снижению напряжения, что объясняется в первую очередь снижением загазованности электролита. С увеличением давления от 10 до 30 атм напряжение возрастает, наибольший эффект отмечен для диафрагм ZirfonPerl UTP 500+. Дальнейшее повышение давления до 100 атм так же приводит к росту напряжения, рисунок 31. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с данными, представленными в технической литературе.

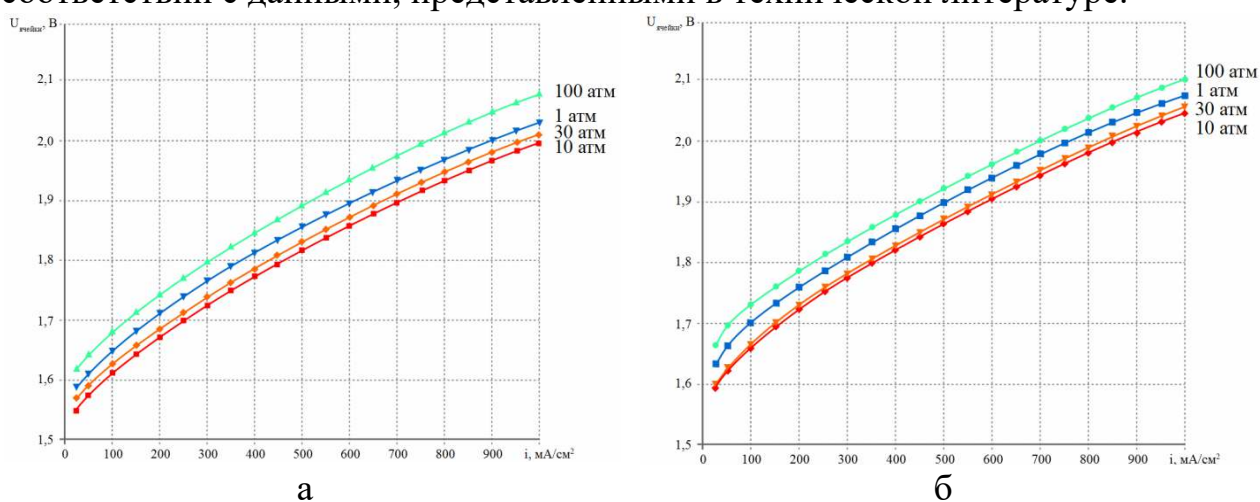


Рисунок 31 – Вольтамперные характеристики электролизных ячеек: а – гетерогенная диафрагма с пористой структурой, заполненной гидратированным гелем оксо-гидроксида титана; б – гомогенная ионообменная мембрана на основе сульфированного полисульфона

Для диафрагмы ZirfonPerl UTP 500+ при плотности тока 300 mA/cm^2 и давлении 1 атм чистота водорода составляет 99,9 об.%, при давлении 30 атм чистота снижается до 99,7 об.%, при 100 атм – до 99,5 об.%. Диафрагма с пористой структурой, заполненной гидратированным гелем оксо-гидроксида титана, позволяет генерировать водорода с чистотой 99,9 об.% при давлениях до 70 атм. При 100 атм чистота водорода составляет 99,8 об.%. Наибольшей газоплотностью характеризуются гомогенные мембраны на основе сульфированного полисульфона. Мембраны позволяют осуществлять электролиз при давлениях до 100 атм с чистотой водорода 99,9 об.%.

Заключение

1. Комплексно решена научно-техническая проблема создания высокоэффективных щелочных электролизеров воды нового поколения, по ряду параметров, превосходящих современный мировой уровень.

2. Сформулировано и развито новое научное направление – гомогенные ионосольтватирующие мембраны на основе полисульфона с функциональными сульфогруппами, формируемые фазовой инверсией с запаздыванием. Мембраны характеризуются высокой устойчивостью к перепадам давлений (более 4,5 атм). При комнатной температуре поверхностное сопротивление диафрагм толщиной 200 мкм, пропитанных дистиллированной водой, составляет 3,65 Ом·см². При пропитке диафрагм 1М раствором КОН поверхностное сопротивление снижается до 0,42 Ом·см², 6М раствором КОН – до 0,18 Ом·см². Обменная емкость равна 1,2-1,4 ммоль/г, степень поглощения электролита 100 масс.%. Разработанные материалы являются основой для создания нового поколения щелочных электролизёров воды, не имеющих мировых аналогов.

3. Созданы научно-технические основы технологии формирования гетерогенных диафрагм на основе полисульфона с неорганическими гидрофильными наполнителями, формируемых фазовой инверсией с запаздыванием. Равномерная губчатая морфология диафрагм позволяет снизить интенсивность или полностью исключить процессы газообразования в пористой структуре, оказывающие негативное влияние на вольтамперные характеристики электролизёров и чистоту генерируемых газов. Поверхностное сопротивление материала толщиной 500 мкм, пропитанного 6М раствором КОН, при комнатной температуре равно 0,30-0,32 Ом·см², устойчивость к перепадам давлений – до 1,8-2,0 атм, максимальный радиус пор – около 150 нм, что соответствует лучшим аналогам зарубежного производства.

4. Разработана оригинальная методика заполнения пористой структуры гетерогенных диафрагм гелем гидратированного гидроксида титана, обеспечивающая повышение устойчивости к перепадам давлений до 3,5–4,5 атм и исключая взаимный кроссовер газов при незначительном увеличении поверхностного сопротивления до 0,36–0,40 Ом·см². Установлено проявление анионообменных свойств по механизму поверхностной диффузии, что отличает новый тип диафрагм от известных аналогов. Предложенный подход ранее не применялся в технологии щелочного электролиза воды и не описан в научной и технической литературе.

5. Синтезированы гетерогенные ионосольтватирующие мембраны на основе радикально-сшитого поливинилпирролидона. Материал толщиной 200 мкм, пропитанный 1М раствором КОН, при комнатной температуре имеет поверхностное сопротивление 0,39 Ом·см², устойчивость к перепадам давлений превышает 4,5 атм. Синтезированы гомогенные анионообменные мембраны на основе химически модифицированного полисульфона с группами триэтиламония и пиридиния. Обменная ёмкость образцов

толщиной 100 мкм составляет 1,2-1,4 ммоль/г, поглощение электролита варьируется от 16 до 140 масс.%, поверхностное сопротивление – от 0,16 до 0,22 Ом·см². Подтверждена ограниченная устойчивость полимерных материалов с азотсодержащими функциональными группами в условиях щелочного электролиза. Характеристики и ресурс синтезированных мембран сопоставимы с зарубежными аналогами и создают научный задел для дальнейших исследований.

6. Разработан метод развития поверхности сетчатых и пеноникелевых электродов электрохимическим осаждением никелевого и никель-кобальтового порошка. Использование пористого никелевого покрытия, дополнительно модифицированного катализаторами катодных процессов никель-железо, никель-фосфор, никель-молибден, никель-вольфрам, позволяет снизить перенапряжение реакции выделения водорода на 150-200 мВ. При модифицировании пористого покрытия катализаторами анодных процессов никель-кобальт и смешанными оксидами никеля-кобальта снижение перенапряжения реакции выделения кислорода составляет 200-420 мВ при плотностях тока 300-1000 мА/см².

7. Разработан способ электрохимического формирования электродов заданной геометрии и химического состава. Каталитические композиции никель-железо или никель-кобальт иммобилизованы в объёме электрода, что устраняет проблему растворения катализаторов, иммобилизованных в поверхностных слоях при отключении электролизёра.

8. Разработаны и созданы электролизные ячейки, батареи и стенды, входящие в экспериментальный комплекс для исследования материалов и процессов электролиза при концентрациях электролита (КОН) от 0 до 12 М, давлениях от 1 до 100 атм, температурах от 20 до 95°C, плотностях тока от 50 до 1000 мА/см², в условиях естественной и принудительной циркуляции электролита при непрерывной работе или периодических отключениях. Комплекс используется для проведения научных исследований и в учебном процессе. Получен акт о внедрении результатов диссертационной работы в АО «Спектроскопические системы».

9. Показано, что разработанные гетерогенные диафрагмы, гомогенные мембраны и электроды с каталитическим покрытием в составе электролизных батарей и стендов позволяют создать электролизёр с выходным давлением до 100 атм, чистотой генерируемого водорода не менее 99,9 об.% и энергопотреблением 4,1-4,3 кВт·час/нм³ H₂, что соответствует или превосходит лучшие зарубежные аналоги.

Публикации автора по теме диссертации

Научные статьи в отечественных и в зарубежных изданиях, входящих в перечень, установленный Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

1. Kuleshov, V.N. Development and characterization of new nickel coating for application in alkaline water electrolysis/ V.N. Kuleshov, N.V. Kuleshov, S.A. Grigoriev, Y.Y. Udriş, P.Millet, A.S. Grigoriev // *Int. J. of Hydrogen Energy* 2016. – V. 41. – № 1. – pp. 36-45 (Q1) DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.10.141

2. Kuleshov, N.V. Development and performances of a 0.5 kW high-pressure alkaline water electrolyser / N.V. Kuleshov, V.N. Kuleshov, S.A. Dovbysh, S.A. Grigoriev, S.V. Kurochkin and P. Millet // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44. – pp. 29441–29452. (Q1) DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.044

3. Kuleshov, V.N. Ni–Co-Based Electrodes for Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Water Electrolysis. / Kuleshov, V.N., Kurochkin, S.V., Kuleshov, N.V. et al. // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2025. – V. 61. – pp. 469–478 <https://doi.org/10.1134/S1023193525600579>

4. Kuleshov, V.N. Polysulfone-based anion-exchange membranes for alkaline water electrolyzers / V.N. Kuleshov, N.V. Kuleshov, S.V. Kurochkin, A.A. Gavriluk, M.A. Klimova, O.Yu. Grigorieva // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2024. – V. 60. – № 8. – pp. 613–622. DOI: 10.1134/S1023193524700216

5. Kuleshov, V.N. Alkaline water electrolysis with anion-exchange membranes and nickel-based catalysts / V.N. Kuleshov, S.V. Kurochkin, N.V. Kuleshov, A.A. Gavriluk, I.V. Pushkareva, M.A. Klimova, O.Yu. Grigorieva // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2023. – V. 59. – № 11. – pp. 915–929. DOI: 10.1134/S1023193523110101

6. Kuleshov, V.N. Synthesis and investigation of electrode–diaphragm assemblies for alkaline water electrolysis / V.N. Kuleshov, S.V. Kurochkin, N.V. Kuleshov, O.Yu. Grigorieva // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2022. – V. 58. – № 6. – pp. 464–470. DOI: 10.1134/S1023193522060052

7. Kuleshov, V.N. Diaphragm and membrane for alkaline electrolysis of water with zirconium hydroxide hydrogel as hydrophilic filler / V.N. Kuleshov, S.V. Kurochkin, N.V. Kuleshov, A.A. Gavriluk, M.A. Klimova, O.Yu. Grigorieva // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2024. – V. 15. – № 5. – pp. 1360–1366. DOI: 10.1134/S2075113324701004

8. Pushkareva, I.V. Application of nickel foam as a porous transport in an anion exchange membrane water electrolyzer / I.V. Pushkareva, A.S. Pushkarev, M.A. Solovyev, S.I. Butrim, V.N. Kuleshov, S.V. Kurochkin, N.V. Kuleshov, V.N. Fateev // *Nanobiotechnology Reports*. – 2023. – V. 18. – № S2. – pp. S389–S397. DOI: 10.1134/S2635167624600159

9. Kuleshov, V.N. High-efficiency electrodes for alkaline electrolysis of water / V.N. Kuleshov, N.V. Kuleshov, S.V. Kurochkin // *Russian Journal of*

Applied Chemistry. – 2020. – V. 93. – № 8. – pp. 1146–1151. DOI: 10.1134/S1070427220080066

10. Kuleshov, N.V. Polysulfone-based polymeric diaphragms for electrochemical devices with alkaline electrolyte / N.V. Kuleshov, V.N. Kuleshov, S.A. Dovbysh, S.V. Kurochkin, Y.Y. Udris, Yu.A. Slavnov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. – V. 91. – № 6. – pp. 930–933. DOI: 10.1134/S1070427218060083

11. 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. – № 3. – pp. 389–392. DOI: 10.1134/S1070427217020107

12. 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. – № 4. – pp. 600–603. DOI: 10.1134/S1070427216040157

13. Кулешов, В.Н. Разработка новых электрокатализаторов для низкотемпературного электролиза воды / В.Н. Кулешов, Н.В. Коровин, Н.В. Кулешов, Е.Я. Удрис, А.Н. Бахин // Электрохимическая энергетика. 2012. – Т. 12. – № 2. – С. 51-58. DOI: 10.18500/1608-4039-2012-12-2-51-58

Публикации в изданиях по смежным специальностям и трудах конференций:

14. Гаврилюк, А. А. Композитные каталитические сплавы Ni-Mo и Ni-Mo-Co для щелочного электролиза воды / А.А. Гаврилюк, В.Н. Кулешов, С.В. Курочкин, И.И. Ланская, Я.В. Исаев // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, вып. 2. С. 76-87. DOI: 10.18500/1608-4039-2024-24-2-76-87

15. Королёв, С.П. Электролизер высокого давления с фитильной подачей воды для работы в невесомости / С.П. Королёв, В.Н. Кулешов, Н.В. Кулешов, А.П. Ларин, Б.М. Лобань, Д.П. Прунов, Г.М. Степанов, И.П. Терентьев, Е.Н. Туманин, А.Н. Щербаков // Известия РАН. Энергетика. 2019. – № 2. – С. 68-77. DOI: 10.1134/S0002331019020092

16. Кулешов, В.Н. Низкотемпературные электролизеры воды для автономных энергоустановок с водородным накоплением энергии / В.Н. Кулешов, Н.В. Кулешов, С.А. Григорьев, А.А. Терентьев, В.Н. Фатеев // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2013. – № 6 (127). – С. 23-27.

17. Kuleshov, V.N. Hydrophilic fillers for anion exchange membranes of alkaline water electrolyzers / V.N. Kuleshov, S.V. Kurochkin, N.V. Kuleshov, A.A. Gavriluk, M.A. Klimova, S.E. Smirnov // E3S Web of Conferences (UESF-2023). – 2023. – V. 389. – 02030. DOI: 10.1051/e3sconf/202338902030

18. Kuleshov, V.N. Water electrolyzer for renewable energy systems / V.N. Kuleshov, N.V. Kuleshov, S.V. Kurochkin, A.A. Fedotov, E.E. Sleptsova, D.V. Blinov, A.A. Gavriluk, I.E. Zhmurko // E3S Web of Conferences (Energy Systems Research 2021). – 2021. – V. 289. – 05004. DOI: 10.1051/e3sconf/202128905004

19. Blinov, D.V. Experimental studies of hydrogen-absorbing properties of intermetallic compound $\text{LaNi}_{4.4}\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_{10}$. 3 for hydrogen purification / D.V. Blinov, A.A. Bezdudnyi, D.O. Dunikov, A.N. Kazakov, V.N. Kuleshov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2020. – V. 1683. – № 3. – 032036. DOI: 10.1088/1742-6596/1683/3/032036

20. Kuleshov, V.N. High-pressure alkaline water electrolyser of coaxial configuration / V.N. Kuleshov, N.V. Kuleshov, S.V. Kurochkin, E.Ya. Udris // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2020. – V. 1683. – № 5. – 052039. DOI: 10.1088/1742-6596/1683/5/052039

21. Kuleshov, V.N. Электродно-диафрагменный блок для электролиза воды с щелочным электролитом / V.N. Kuleshov, S.V. Kurochkin, N.V. Kuleshov, D.V. Blinov, O.Yu. Grigorieva // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2020. – V. 1683. – № 5. – 052011. DOI: 10.1088/1742-6596/1683/5/052011

22. Blinov, D.V. Metal-hydride reactor for low rate fuel supply with pressure driven adsorption and cooled by natural convection / D.V. Blinov, V.I. Borzenko, A.V. Bezdudnyi, D.O. Dunikov, A.N. Kazakov, I.A. Romanov, V.I. Porembskii, V.N. Kuleshov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2020. – V. 1683. – № 5. – 052009. DOI: 10.1088/1742-6596/1683/5/052009

23. Kazakov, A.N. Experimental investigations of adsorption characteristics and porosity of activated metal-hydride powders / A.N. Kazakov, I.A. Romanov, V.N. Kuleshov, D.O. Dunikov // *Journal of Physics: Conf. Series*. – 2017. – V. 891. – 012115. DOI: 10.1088/1742-6596/891/1/012115

24. Kuleshov, V.N. High-pressure alkaline water electrolyzer for renewable energy storage systems / V.N. Kuleshov, N.V. Kuleshov, S.A. Dovbysh, S.V. Kurochkin, Yu.A. Slavnov // *Proc. 3rd Renewable Energies, Power Systems & Green Inclusive Economy (REPS-GIE)*. – 2018. DOI: 10.1109/REPSGIE.2018.8488805

25. Grigoriev, S.A. Development and characterization of a high-temperature PEM fuel cell with H_3PO_4 -doped PBI as a solid electrolyte / S.A. Grigoriev, N.V. Kuleshov, V.N. Kuleshov, P. Millet // *Proc. 20th World Hydrogen Energy Conference (WHEC-2014)*, Gwangju, Korea, 2014. – pp. 528–533.

26. Grigoriev, S.A. Power installations with co-generation of electricity and heat based on renewable power sources and electrochemical hydrogen systems / S.A. Grigoriev, N.V. Kuleshov, V.N. Kuleshov, A.S. Grigoriev, V.N. Fateev // *Thermal Engineering*. – 2015. – V. 62. – № 2. – pp. 82–87. DOI: 10.1134/S0040601515020032

Зарегистрированные в установленном порядке патенты на изобретение:

27. Патент на изобретение RU 2830669, Оpubл. 25.12.2024, Бюл. №33, Способ изготовления каталитического покрытия для анода щелочного электролизера воды, Кулешов Н.В., Кулешов В.Н., Курочкин С.В., Гаврилюк А.А.

28. Патент на изобретение RU 2565319, Оpubл. 20.10.2015, Бюл. №29, Способ изготовления диафрагменного материала для электролитического разложения воды, Кулешов Н.В., Кулешов В.Н.

29. Патент на полезную модель, RU 2562457, Оpubл. 10.09.2015, Бюл. №25 Способ изготовления электродно-диафрагменного блока для щелочного электролиза воды, Кулешов Н.В., Кулешов В.Н. Довбыш С.А., Григорьев С.А., Яштулов Н.А.

30. Патент на изобретение RU 2534014, Оpubл. 28.11.2014, Бюл. №33 Способ изготовления электродов с пористым никелевым покрытием для щелочных электролизеров воды, Кулешов Н.В., Кулешов В.Н., Удрис Е.Я.

31. Патент на изобретение RU 2322460, Оpubл. 20.04.2008, Бюл. №11 Способ изготовления мембраны для электролитического разложения воды, Кулешов Н.В., Кулешов В.Н., Терентьев А.А.