

На правах рукописи

Окорокова Надежда Сергеевна

**РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ РАБОЧИХ ТЕЛ ДЛЯ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК НА БАЗЕ ХИМИЧЕСКИХ
ИСТОЧНИКОВ ТОКА С АЛЮМИНИЕВЫМ АНОДОМ**

**Специальность 05.14.08 – Энергоустановки на основе
возобновляемых видов энергии**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Москва – 2012

Работа выполнена в Московском авиационном институте (национальном исследовательском университете)

Научный руководитель: кандидат химических наук, профессор,
Фармаковская Ариадна Алексеевна

Официальные оппоненты: Тазетдинов Рустем Галятдинович,
доктор технических наук, профессор,
Московский авиационный институт
(национальный исследовательский университет), профессор кафедры
"Технология конструкционных материалов".

Смирнов Сергей Евгеньевич,
доктор технических наук, профессор,
Национальный исследовательский университет
"МЭИ", профессор кафедры "Химия и
электрохимическая энергетика".

Ведущая организация: Объединенный институт высоких
температур Российской академии наук
ОИВТ РАН

Защита состоится «25» декабря 2012 г. в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.125.08, созданного на базе Московского авиационного института (национального исследовательского университета), 125993, Москва, А-80, ГСП-3, Волоколамское шоссе, д.4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского авиационного института (национального исследовательского университета)

Автореферат разослан " " ноября 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.125.08
д.т.н., проф.

Ю.В.Зуев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа посвящена разработке и исследованию новых рабочих тел для энергоустановок на базе химических источников тока (ХИТ) с алюминиевым анодом с целью повышения их энергетических и эксплуатационных характеристик, а также расширения областей применения и функциональных возможностей.

Актуальность темы. В настоящее время одной из наиболее актуальных проблем энергетики является проблема создания новых высокоэффективных автономных источников энергоснабжения на основе непосредственного преобразования химической энергии в электрическую. Особенно это актуально для таких сфер деятельности человека, как авиация и космонавтика, где порой просто невозможно применять никакие иные источники энергии, а также для питания электроаппаратуры при отсутствии централизованного энергоснабжения.

Одной из лучших электрохимических систем для ХИТ является система кислород-алюминий. Так как кислород для неё чаще всего поступает из атмосферного воздуха, её также называют воздушно-алюминиевой (ВА). По своим удельным энергомассовым характеристикам ХИТ со щелочным электролитом на основе этой системы уступают лишь кислородно-водородным топливным элементам (O_2/H_2 ТЭ) с криогенным хранением компонентов и некоторым типам ХИТ с литиевым анодом.

Большая распространённость на Земле и низкая стоимость, как алюминия, так и кислорода, а так же экологическая чистота исходных компонентов и продуктов реакции делают ВА ХИТ перспективным и конкурентоспособным источником тока.

В авиации ВА ХИТ целесообразно использовать в качестве аварийных источников электропитания на летательных аппаратах и для энергоснабжения наземного технологического оборудования. Очень перспективно их применение в качестве основных источников энергии малоразмерных дистанционно пилотируемых летательных аппаратов (МДПЛА) (электролётов). По сравнению с используемыми в настоящее время энергетическими установками (ЭУ) для МДПЛА на основе никель-кадмиевых или литий-полимерных (литий-ионных) аккумуляторных батарей, ЭУ на основе ВА ХИТ имеет следующие преимущества:

- большую удельную энергоёмкость, что обеспечивает большее время полёта;
- возможность механической перезарядки в полевых условиях;
- меньшую стоимость.

На космических аппаратах ВА ХИТ также могут служить аварийными источниками электропитания, однако, наиболее перспективно их применение в тех случаях, когда начало активной работы аппарата отодвинуто от момента старта на длительный или неопределённый срок. Характерными примерами могут служить спускаемые аппараты для исследования планет, их спутников и астероидов, а также средства автономного перемещения космонавта в открытом космосе ("космический мотоцикл"). Перспективно также применение ВА ХИТ и в других транспортных средствах, например, в электромобилях.

ВА ХИТ до конца 70-х годов 20-го века всерьёз не разрабатывались, так как не были востребованы техникой. Лишь с бурным развитием таких энергоёмких автономных потребителей, как авиация и космонавтика, военная техника и наземный транспорт, ситуация изменилась, и в настоящее время исследование и разработка ХИТ с алюминием в качестве анода проводится довольно интенсивно.

В мире разработке ВА ХИТ и ЭУ на их основе различных типов и назначения уделяется большое внимание, и на эти цели выделяются крупные ассигнования. К работе привлечены крупнейшие университеты и исследовательские центры в Канаде, США, Австрии. Канадская фирма Alupower Inc ведёт разработки установок для наземного и подводного транспорта, а также для телекоммуникационных сетей. В США создано

несколько типов ВА ХИТ со щелочным электролитом для замены дизельных или бензиновых генераторов, а также ЭУ для электромобиля.

В России (ранее СССР) работы по созданию ВА ХИТ также стали серьёзно проводиться, начиная с конца 70-х годов прошлого столетия, и, несмотря на низкие объёмы финансирования, уровень российских разработок ЭУ на основе ВА ХИТ не уступает мировому

Пионером и одной из ведущих организаций по исследованию и разработке ВА ХИТ в России является МАИ. Эти работы долгое время институт вёл самостоятельно, а также совместно с ФГУП НПК “АльтЭн” (ныне ОАО НПК “АльтЭн”) и ГНПП “Квант”. В настоящее время эти работы в МАИ осуществляются совместно с ОИВТ РАН.

Электролитами в большинстве российских разработок служили щелочные растворы. Источники с соевым электролитом (15%-ный раствор NaCl) разрабатывались в ГНПП “Квант” и МЭИ. Там же были разработаны ХИТ, использующие морскую воду в качестве электролита.

Несмотря на очевидные достижения, разработки ЭУ с ВА ХИТ и в мире, и в России, к настоящему времени не доведены до начала их серийного выпуска. Расширение областей применения ВА ХИТ и их внедрение в промышленность требует дополнительных исследований и решения задач по разработке новой элементной базы таких источников и создания оптимальных композиций рабочих тел для повышения их энергетических и эксплуатационных характеристик.

Это в первую очередь анодные материалы. Во многих отечественных образцах ЭУ в качестве анодов использовался разработанный МАИ совместно с ГИПРОЦМО экспериментальный анодный сплав Al-In, который изготавливается только по спецзаказам в небольших объёмах (до 500кг), практически в лабораторных условиях. Применение этого довольно дорогого сплава при серийном выпуске ЭУ приведёт к повышенным эксплуатационным расходам, следовательно, для их успешной коммерциализации необходимо исследовать возможность применения дешёвых анодных материалов, в том числе из числа промышленных серийно выпускаемых алюминиевых сплавов.

В ЭУ с ВА ХИТ, использующих щелочной электролит, для повышения энергоёмких и эксплуатационных характеристик необходимо снижение скорости коррозии анода, что приводит к повышению коэффициента полезного использования алюминия. Как показали наши предыдущие исследования, существенно снизить скорость коррозии алюминия в щелочном электролите возможно путём введения в него олова в виде станнат-ионов. Лучшими характеристиками аноды из сплава Al-In обладают в электролите состава: 4М NaOH + 0,06М Na₂SnO₃·3H₂O. Однако в процессе работы ХИТ металлическое олово, контактно выделяясь из электролита на поверхности алюминия, в итоге выпадает в виде металлического шлама в межэлектродном зазоре, что может приводить к короткому замыканию источника. Поиск альтернативы станнатам в качестве ингибиторов щелочной коррозии алюминиевых анодов и исследование их влияния на характеристики источника составляет одну из задач настоящей работы.

В процессе работы источника межэлектродный зазор засоряется твёрдым продуктом реакции — гидроксидом алюминия, выпадающим из пересыщенных алюминатных растворов. Для его удаления разрабатывались схемы ЭУ, содержащие, кроме собственно источников тока, ряд вспомогательных систем, таких как система циркуляции и очистки электролита, каждая из которых сама по себе достаточно сложна. Применение в ВА ХИТ более концентрированных щелочных электролитов позволит расширить метастабильную область существования алюминатных растворов и избежать выпадения твёрдого гидроксида в течение длительного времени, что упрощает эксплуатацию источника.

Для ВА ХИТ с соевым электролитом основной проблемой является то, что в ходе реакции анодного окисления образующийся нерастворимый гидроксид алюминия Al(OH)₃ выпадает в виде геля. Он заполняет межэлектродный зазор, поры газодиффузионного катода, адсорбируется на поверхности анода, блокируя её, что приводит к падению мощности и

прекращению работы источника. Борьба с гелеобразованием была одной из задач данной работы.

Ещё одной проблемой ВА ХИТ является необходимость утилизации водорода, выделяющегося при коррозии алюминиевых анодов. В диссертации предлагается использовать этот водород как горючее для O_2/H_2 ТЭ, поэтому задачей работы является расширение функциональных возможностей источников тока с алюминиевым анодом. Для этого решалась задача оценки возможности и целесообразности создания комбинированной ЭУ на базе двух источников: гидронного ХИТ и O_2/H_2 ТЭ. В гидронном ХИТ (в отличие от ВА ХИТ) окислителем является не кислород, а вода из электролита, которая восстанавливается на электроде из инертного металла. Применение такого ХИТ, целесообразно не только, а возможно и не столько, как источника электроэнергии, но как электрохимически регулируемого источника водорода.

Функционирование гидронного ХИТ как генератора водорода в такой ЭУ во многом определяется работой катода, поэтому при создании гидронного ХИТ одной из основных проблем является поиск электродного материала с низким перенапряжением выделения водорода, что также являлось задачей работы.

Перечисленный выше ряд актуальных проблем алюминиевых ХИТ обусловил цель данной диссертации: **разработку композиций рабочих тел ХИТ с алюминиевым анодом для повышения их энергетических и эксплуатационных характеристик и расширения функциональных возможностей и областей применения.**

Для достижения данной цели в процессе выполнения работы были поставлены и решены следующие задачи:

1. Поиск и исследование:

- новых анодных материалов, удовлетворяющих требованиям современных ХИТ по электрохимическим характеристикам, простоте изготовления и доступности (массовое производство);
- составов новых электролитов и добавок к ним, ингибирующих щелочную коррозию алюминия;
- способа модификации гелеобразного продукта реакции ВА ХИТ с нейтральными солевыми электролитами;
- новых катодных материалов с низким перенапряжением выделения водорода.

2. Уточнение на основе системных исследований рабочих процессов в ХИТ с алюминиевым анодом физико-химической и математической моделей этих процессов.

3. Разработка методики оценки эффективности работы гидронного ХИТ как генератора водорода в составе комбинированной ЭУ с O_2/H_2 ТЭ.

Научная новизна. В диссертационной работе получены следующие новые результаты:

- экспериментальные данные по поляризационным и коррозионным характеристикам новых анодных алюминиевых сплавов в различных электролитах при разных температурах;
- результаты сравнительных испытаний ингибирующего действия добавок в щелочной электролит ряда неорганических и органических ингибиторов коррозии алюминия;
- уточнённая физико-химическая и математическая модели процессов, протекающих на электродах и в электролитах исследованных ХИТ;
- экспериментальные данные по поляризационным характеристикам различных катодных материалов гидронного ХИТ в различных электролитах и при разных температурах;
- способ модификации продуктов реакции анодного окисления алюминия при работе ВА ХИТ с солевым электролитом;
- рекомендации по подбору оптимальных композиций анод – электролит для ЭУ различного назначения на основе ХИТ с алюминиевым анодом с повышенными энергетическими и эксплуатационными характеристиками;
- методика оценки эффективности работы гидронного ХИТ как генератора водорода в составе комбинированной ЭУ с O_2/H_2 ТЭ.

Практическая значимость.

Получены новые экспериментальные данные по важнейшим энергетическим характеристикам ХИТ с алюминиевым анодом.

Разработаны уточнённые физико-химическая и математическая модели процессов, протекающих на электродах и в электролитах исследованных ХИТ, позволяющие проводить расчёт и проектирование ЭУ на их базе.

Даны рекомендации по составу оптимальных композиций «анод – электролит» для ВА ХИТ различного назначения с повышенными энергетическими и эксплуатационными характеристиками.

Проведена расчётная оценка работы гидронного ХИТ как генератора водорода в составе комбинированной ЭУ с O_2/H_2 ТЭ и подтверждена эффективность такой системы.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

1. Результаты исследования влияния различных факторов на энергомассовые и эксплуатационные характеристики ХИТ с алюминиевым анодом.
2. Рекомендации по выбору оптимальных композиций рабочих тел для ЭУ различной мощности и назначения на основе исследованных ХИТ.
3. Результаты исследования гидронного ХИТ с алюминиевым анодом как электрохимически управляемого генератора водорода.
4. Экспериментальные данные по электрохимическим и физико-химическим характеристикам анодов из алюминия и его сплавов в нейтральных и щелочных электролитах разного состава.
5. Уточнённые физико-химическая и физико-математическая модели процессов в ХИТ с алюминиевым анодом.
6. Расчётная оценка эффективности работы гидронного ХИТ в составе комбинированной ЭУ с O_2/H_2 ТЭ.

Достоверность результатов, обоснованность выводов и рекомендаций обеспечиваются применением современных электрохимических, физико-химических и аналитических методов исследований, сертифицированной и поверенной измерительной аппаратурой, достаточным объёмом экспериментального материала, подвергнутого статистическому анализу, воспроизводимостью результатов экспериментов, а также практическим использованием и патентоспособностью разработок.

Апробация работы.

Материалы диссертационной работы доложены на следующих конференциях, научных школах семинарах и симпозиумах:

1. «8-я Курчатовская молодёжная научная школа», Москва, РИЦ «Курчатовский институт», 22-25 ноября 2010г.
2. Актуальные проблемы российской космонавтики, XXXV академические чтения по космонавтике, Москва, 25-28 января 2011г.
3. «Инновации в авиации и космонавтике», Москва, МАИ, апрель 2011г.
4. «VIII-ая Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов"», Москва, ИМЕТ РАН, ноябрь 2011г.
5. Актуальные проблемы российской космонавтики, XXXVI академические чтения по космонавтике, Москва, январь 2012г.
6. «Инновации в авиации и космонавтике», Москва, МАИ, 17-20 апреля 2012г.
7. 11-я Международная конференция «Авиация и космонавтика», МАИ, 13-15 ноября 2012г.

Представляемые на конференциях материалы работы и автор были удостоены следующих наград:

1. Грамота за интересный и оригинальный научный доклад, представленный в 2011 году на конкурсе научно-исследовательских работ VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва, ИМЕТ РАН, ноябрь 2011г.

2. Диплом за работу, занявшую первое место, и Почетная грамота РКК "Энергия" за активное участие в реализации программ пилотируемых полётов, III Международный межотраслевой молодёжный научно-технический форум «Молодёжь и будущее авиации и космонавтики 2011». Москва, сентябрь 2011г.
3. Диплом за доклад по теме «Модификация продуктов анодного окисления алюминия в процессе работы химического источника тока с соевым электролитом». Московская молодёжная научно-практическая конференция «Инновации в авиации и космонавтике – 2012», Москва, МАИ, 17-20 апреля 2012г.
4. Грамота за работу, прошедшую в финал IV-го Международного межотраслевого молодёжного научно-технического форума «Молодёжь и будущее авиации и космонавтики 2012». Москва, ноябрь 2012г.
5. Стипендия Президента Российской Федерации за особые заслуги в учёбе и научные достижения. Приказ № 147 Министерства образования и науки РФ от 27 февраля 2012 года.

Результаты диссертационной работы использованы в НИР по контрактам, гранту РФФИ (2008-2010 гг.), а также гранту в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (2009-2011 гг.).

Публикации. По тематике диссертационной работы опубликовано в соавторстве 6 статей в журналах, входящих в перечень ведущих рецензируемых изданий ВАК РФ, 13 тезисов докладов, получено 2 патента РФ на полезную модель.

Личный вклад. Все основные экспериментальные результаты диссертации получены автором самостоятельно.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованной литературы. Работа изложена на 153 страницах, содержит 72 рисунка и 5 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** даётся обоснование актуальности темы диссертации, и выбора объекта исследований.

В **первой главе** представлен анализ современного состояния отечественных и зарубежных разработок ХИТ с алюминиевым анодом. Проанализированы и спрогнозированы методы улучшения энергетических и эксплуатационных характеристик исследуемых ХИТ для расширения областей их применения и функциональных возможностей. Сформулированы цели и задачи исследования.

Во **второй главе** описаны основные использованные в работе методы и методики исследования и экспериментальная техника, в том числе стенды и установки.

Были применены электрохимические методы вольтамперометрии – гальваностатический и потенциостатический. Для измерения скорости коррозии использовались волюмометрический (объёмный) и гравиметрический (массовый) методы.

Изучение микроструктуры Al-In сплавов проводилось с помощью металлографического инвертированного микроскопа Axiovert 40 MAT.

Из методов количественного анализа применялись объёмные титриметрические и колориметрические методы, метод измерения объёма осадков после коагуляции в аппарате Укена. Фазовые состояния модифицированных образцов гидроксида алюминия определялись на дифрактометре УРС-50ИМ с медным антикатодом. Использовался дифференциально-термографический анализ образцов на дериваторграфе системы «Паулик-Паулик-Эрдей».

Приведено описание использованных в работе электродных материалов и реактивов.

Третья глава посвящена исследованию влияния различных факторов на характеристики ХИТ с алюминиевым анодом.

Изучено влияние технологии изготовления базового анодного сплава Al-In, чистоты исходного алюминия и количества индия в сплаве на его электрохимические, энергетические

и коррозионные характеристики. Показано, что первостепенную роль для образцов, изготовленных по близким технологиям, играет не столько микроструктура и фазовый состав алюминиевого сплава, полученного и обработанного по разным технологиям и имеющего свои особенности, сколько его состав, главным образом содержание индия.

С целью исследования возможности применения в качестве анодов в ХИТ были испытаны новые анодные материалы - промышленно выпускаемые протекторные алюминиевые сплавы АП2, АП3 и АП4Н, а также алюминий-магниевого сплавы 1570 и 1523. В главе приведены, в сравнении с базовым Al-In сплавом и чистым алюминием А99, их поляризационные и коррозионные характеристики в разных электролитах при разных температурах. Исследовались щелочные и солевые электролиты. Составы щелочных электролитов варьировались по концентрации щёлочи, виду и количеству добавок в щелочной электролит, ингибирующих коррозию алюминия, а солевой электролит – по количеству добавок флокулянтов, препятствующих гелеобразованию в межэлектродном зазоре.

Установлено (рис. 1), что в чистой щёлочи (4М NaOH) при 333К аноды из всех исследованных сплавов поляризуются незначительно. Лучшая ВАХ у анода из алюминия А99. Но по скорости коррозии он значительно уступает базовому сплаву Al-In. Из протекторных сплавов в чистой щёлочи лучшие характеристики у сплава АП4Н. Такая же закономерность в поляризационном и коррозионном поведении для всех исследованных сплавов наблюдается и в щелочном электролите с добавками станната натрия (рис.2).

Исследования поляризационных и коррозионных характеристик анодов из базового сплава Al-In и сплава АП4Н в более концентрированном растворе щёлочи (8М NaOH) показали (рис. 3), что в нём поляризация анодов гораздо выше, чем в 4М растворе. По-видимому, это связано с тем, что при более высоких концентрациях щёлочи на поверхности анода образуется не гидроксид алюминия, а гидромоналюминат натрия $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, растворимость которого в электролите гораздо меньше. Скорость коррозии анодов из обоих исследованных сплавов (рис. 4) с ростом концентрации электролита уменьшается. Это может также быть следствием, во-первых, увеличения вязкости алюминатных растворов, что вызывает затруднение при отводе продуктов реакции из пограничного слоя и, в свою очередь, увеличивает защитные свойства плёнок из продуктов коррозии, а во-вторых, заметного уменьшения концентрации свободной воды в электролите, что тоже приводит к уменьшению скорости растворения плёнки.

Приведены результаты сравнительных испытаний ингибирующего действия добавок в щелочной электролит ВА ХИТ ряда органических соединений, которые показали (рис. 5), что в 4М растворе NaOH добавки таких ингибиторов, как цитраты и бензоаты натрия, снижают скорость коррозии чистого алюминия, однако ВАХ анодов при этом ухудшаются с сохранением положительного дифференц-эффекта. По-видимому, анодный процесс в этом случае лимитируется диффузией в вязких алюминатных растворах довольно громоздких алюминиевых комплексных соединений с органическим ингибитором. Для анодов, содержащих In (рис. 6,7), введение органических добавок, наоборот, улучшает ВАХ, но скорость коррозии сплавов при этом возрастает, и дифференц-эффект меняет свой знак, т.е. скорость коррозии увеличивается с ростом плотности тока разряда. Т.о., показано, что в целом коррозионные характеристики анодов в концентрированных щелочных электролитах с органическими добавками хуже, чем в аналогичных электролитах без добавок или с добавкой станнат-ионов, для которых дифференц-эффект положительный.

В нейтральном солевом электролите из всех исследованных сплавов лучшие поляризационная и коррозионная характеристики у сплава АП4Н (рис. 8,9). Базовый анодный сплав Al-In имеет близкие характеристики, но уступает сплаву АП4Н по величине поляризации.

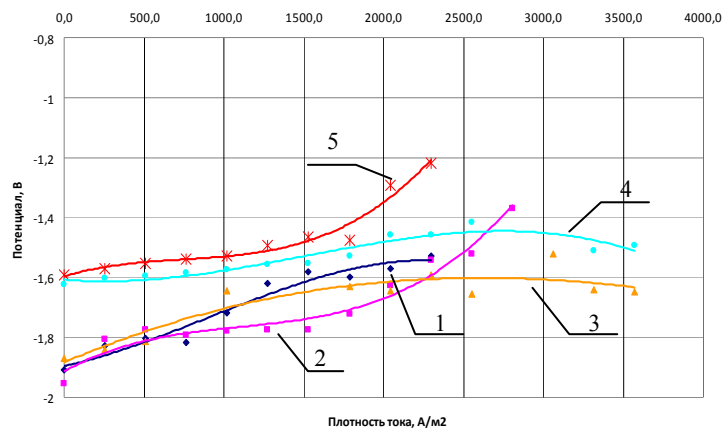


Рисунок 1 – ВАХ анодов из различных алюминиевых сплавов в 4М NaOH при 333К 1 – Al-In, 2 – А99, 3 – АП4Н, 4 – АП2, 5 – АП3

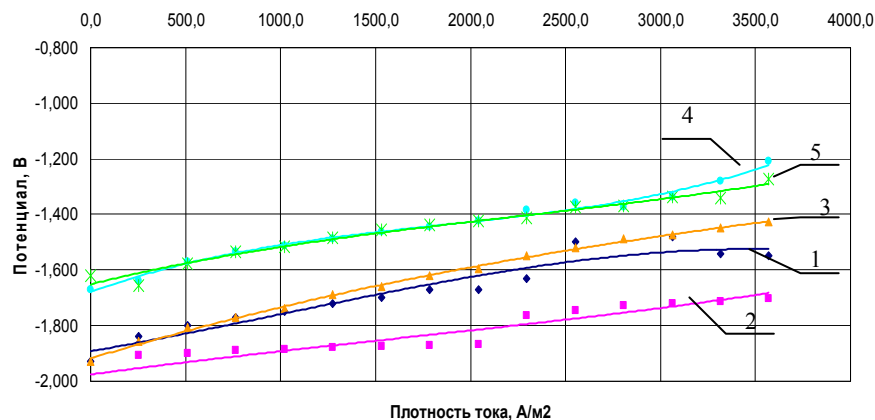


Рисунок 2 – ВАХ анодов из различных алюминиевых сплавов в 4М NaOH с добавкой 0,06М Na₂SnO₃ при 333К. 1 – Al-In, 2 – А99, 3 – АП4Н, 4 – АП2, 5 – АП3

6

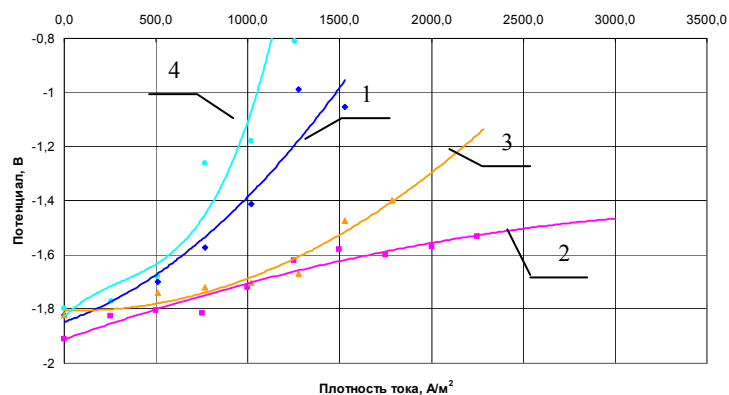


Рисунок 3 – ВАХ анодов из Al-In сплава в различных электролитах при 298 и 333К. 1 – 4М NaOH, 298К; 2 – 8М NaOH, 298К; 3 – 4М NaOH, 333К; 4 – 8М NaOH, 333К

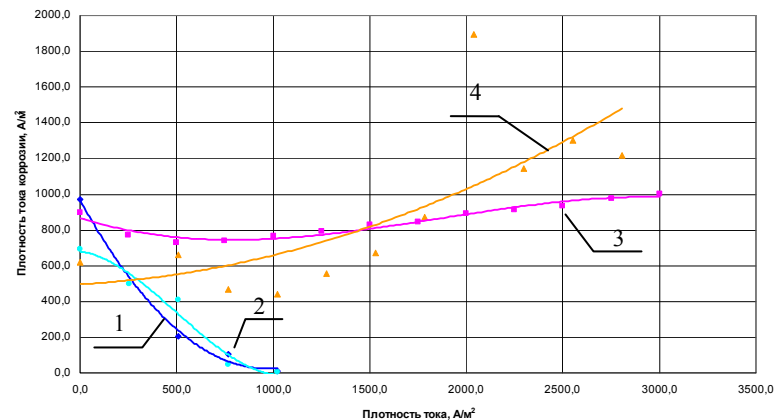


Рисунок 4 – Коррозионные характеристики анодов из Al-In сплава в 4М и 8М NaOH при 298 и 333К. 1 – 4М NaOH, 298К; 2 – 8М NaOH, 298К; 3 – 4М NaOH, 333К; 4 – 8М NaOH, 333К

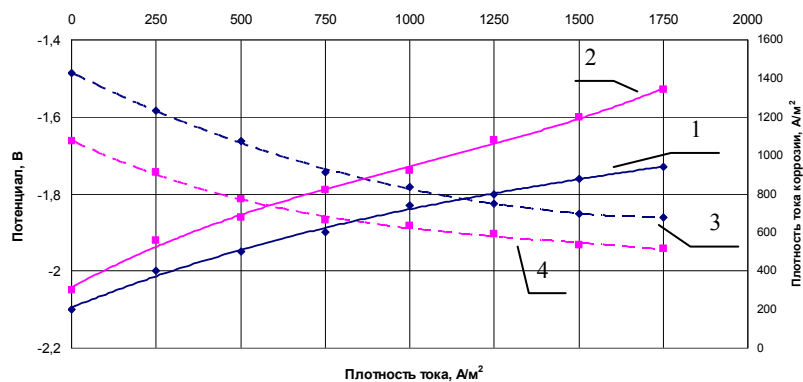


Рисунок 5 – ВАХ и коррозионные характеристики анода из сплава А99 в 4М NaOH, чистом и с добавкой цитрата Na при 333К. 1 –ВАХ (4М NaOH); 2 – ВАХ (4М NaOH + 0,052М цитрата Na); 3 – $j_{корр}$ (4М NaOH); 4 – $j_{корр}$ (4М NaOH + 0,052М цитрата Na)

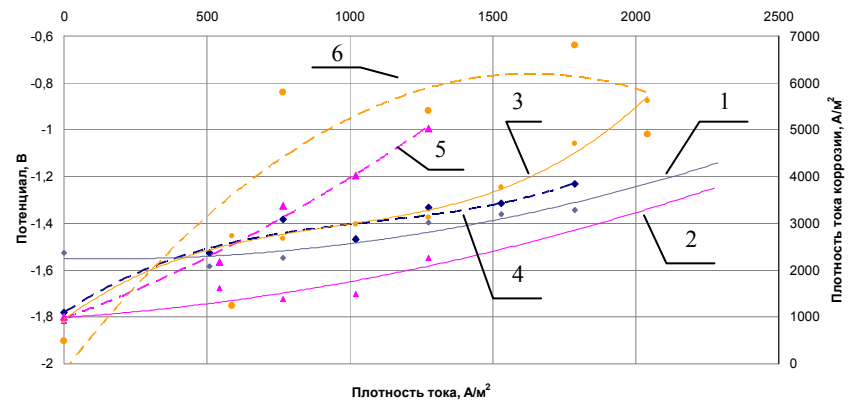


Рисунок 6 – ВАХ и коррозионные характеристики анода из Al-In сплава в различных электролитах при 333К
1 –ВАХ (4М NaOH); 2 – ВАХ (4М NaOH + 0,01М цитрата Na); 3 – ВАХ (4М NaOH + 0,01М бензоата Na); 4 – $j_{корр}$ (4 М NaOH); 5 – $j_{корр}$ (4М NaOH + 0,01М цитрата Na); 6 — $j_{корр}$ (4М NaOH + 0,01М бензоата Na)

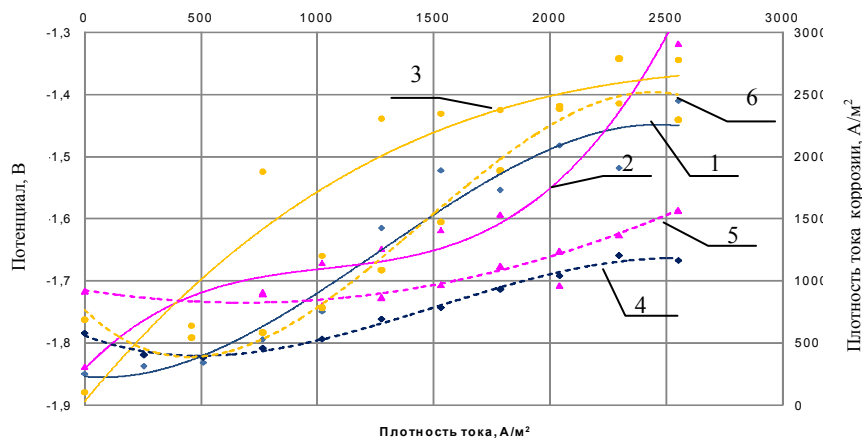


Рисунок 7 – ВАХ и коррозионные характеристики анода из АП4Н сплава в различных электролитах при 333К. 1 –ВАХ (4М NaOH); 2 – ВАХ (4М NaOH + 0,01М цитрата Na); 3 – ВАХ (4М NaOH + 0,01М бензоата Na); 4 – $j_{корр}$ (4М NaOH); 5 – $j_{корр}$ (4М NaOH + 0,01М цитрата Na); 6 — $j_{корр}$ (4М NaOH + 0,01М бензоата Na)

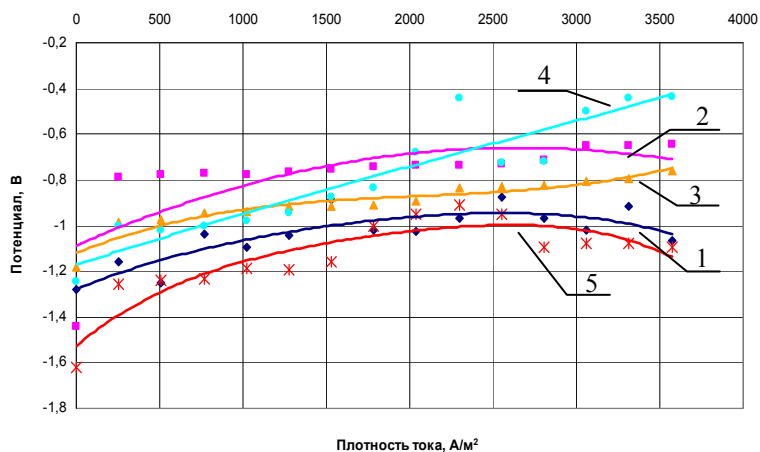


Рисунок 8 – ВАХ анодов из различных алюминиевых сплавов в 4М NaCl при 333К. 1 – Al-In, 2 – А99, 3 – АП2, 4 – АП3, 5 – АП4Н

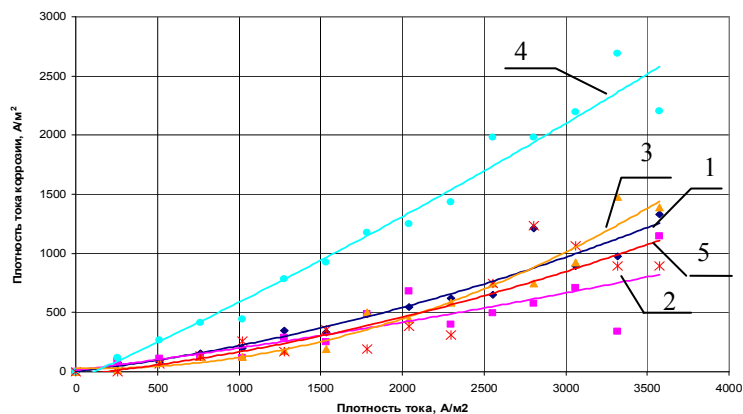


Рисунок 9 – Коррозионные характеристики анодов из различных алюминиевых сплавов в 4М NaCl при 333К. 1 – Al-In, 2 – А99, 3 – АП2, 4 – АП3, 5 – АП4Н

алюминиевым анодом и солевым электролитом. Показано, что при введении в солевой электролит ВА ХИТ (4М NaCl) добавок полиакриламида (ПАА) и его сополимеров, модификация структуры гелеобразного гидроксида алюминия происходит в процессе его образования. Это не влияет на ВАХ ХИТ, но значительно повышает эксплуатационные характеристики источника, связанные с его повторным запуском, не ухудшая при этом электрохимических характеристик (рис. 12).

Приведены разработанные на основе системного изучения рабочих процессов, протекающих в ХИТ с алюминиевым анодом, уточнённые физико-химическая и математическая модели этих процессов.

Физико-химическая модель рассматривает процессы, протекающие на аноде, газодиффузионном катоде (ГДК) и в электролитах ВА ХИТ. Показано, что анодное окисление алюминия в водных растворах, как любая электродная реакция с участием нескольких электронов, протекает в несколько стадий, и анодное растворение алюминия можно представить схемой с участием промежуточных комплексов пониженной валентности, которые могут частично или полностью десорбироваться с поверхности электрода и доокисляться уже в объёме электролита. Этот процесс тем более вероятен, чем более замедлена последующая стадия по отношению к предыдущей. При полной десорбции промежуточного продукта все последующие стадии становятся просто невозможными из-за отсутствия реагента. Такая модель даёт качественную картину

Изучение ВАХ и скорости коррозии в щелочном (4М NaOH) и в щёлочно-станнатном (4М NaOH + 0,06М Na₂SnO₃) электролитах Al-Mg сплавов (1570 и 1523) показало (рис. 10, 11), что в чистой щелочи на бестоковом режиме эти сплавы корродируют гораздо энергичнее, чем базовый Al-In сплав, при этом сплав 1523 и в поляризационном, и в коррозионном отношении ведет себя гораздо хуже сплава 1570. Введение добавки Na₂SnO₃ в щелочной электролит практически не ингибирует коррозию сплавов алюминия с магнием. И в щелочном, и в щёлочно-станнатном электролитах для Al-Mg сплавов характерен положительный дифференц-эффект. В итоге показано, что использование изученных Al-Mg сплавов в качестве анодов в ВА ХИТ не целесообразно.

Приводятся результаты исследования влияния добавок органических флокулянтов на характеристики ХИТ с

электродных процессов в ХИТ с алюминиевым анодом и объясняет широкий круг наблюдаемых на опыте явлений, таких как положительный и отрицательный дифференциальные эффекты.

Физико-математическая модель ВА ХИТ со щелочным электролитом, представляет собой систему уравнений, описывающих кинетику физико-химических процессов в источнике, а также уравнения материального баланса, позволяющие определить средние интегральный состав электролита для каждого момента времени работы ХИТ. ВАХ элемента представляется в виде алгебраической суммы ВАХ электродов и омических потерь на сопротивлении электролита в межэлектродном зазоре. Для описания ГДК принята гомогенная модель, согласно которой реальная гетерогенная пористая структура заменяется эквивалентной гомогенной, эффективные характеристики которой определяются через геометрические размеры электрода с помощью параметров общей пористости и коэффициента извилистости пор. Зона реакции, распределённая по поровому пространству реального электрода, заменяется плоскостью раздела электрод-электролит, расположенной внутри электрода. Оценкой местоположения этой плоскости является некоторая доля толщины электрода. В рамках гомогенной модели для описания кинетики электродного процесса используется уравнение Есина.

Четвёртая глава посвящена исследованиям гидронного ХИТ с алюминиевым анодом, особенностью которого является то, что в нём и на аноде в результате коррозии алюминия, и на инертном катоде в результате токообразующей электрохимической реакции выделяется водород, который можно использовать в O_2/H_2 ТЭ и других устройствах. Высокие достигнутые удельные энергомассовые характеристики ЭУ с O_2/H_2 ТЭ обуславливают устойчивый интерес к ним разработчиков авиационно-космической техники, электротранспорта и других систем.

Одной из главных проблем для автономных ЭУ на основе O_2/H_2 ТЭ была и остаётся проблема хранения водорода. Из трёх возможных способов его хранения – газобаллонного, криогенного и связанного (в виде химических соединений, в частности в воде) – последний имеет явные преимущества перед первыми из-за их высокой пожаро- и взрывоопасности. При связанном хранении водорода он получается в чистом виде по мере необходимости для работы O_2/H_2 ТЭ в автономных установках по генерированию водорода.

Из воды водород обычно получают с помощью металлов или других веществ, достаточно энергично с ней взаимодействующих. В гидронном ХИТ водород является продуктом токообразующей реакции и выделяется из воды на инертном катоде по реакции



поэтому ХИТ может использоваться не только как источник тока, но и как генератор водорода. Эту свою новую функцию он может выполнять в составе комбинированной (гибридной) ЭУ. В настоящей работе эффективность гидронного ХИТ как источника водорода оценивалась по величине его тока короткого замыкания (КЗ) и минимальному отклонению от линейности зависимости суммарной скорости выделения водорода от тока разряда. Третьим критерием служила малая величина перенапряжения выделения водорода на катоде источника. Исследования гидронного ХИТ в режиме генератора водорода проводились в лабораторном элементе.

Испытывались элементы с катодами из гладкого никеля и анодами из сплавов: Al-In и Al-Pb, а также из алюминия А99 с электролитами – щелочным (4М NaOH), щёлочно-станнатным (4М NaOH + 0,06М Na_2SnO_3), солевым (4М NaCl) и щелочным с добавками солей органических кислот – цитрата и бензоата натрия.

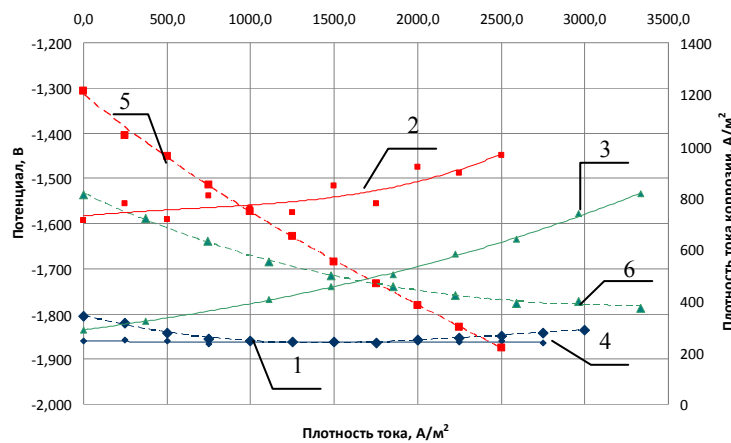


Рисунок 10 – ВАХ и коррозионные характеристики анодов из Al-Mg сплавов в 4M NaOH при 333K. 1 – ВАХ Al-In, 2 – ВАХ 1523, 3 – 1570, 4 – $j_{корр}$ Al-In, 5 – $j_{корр}$ 1523, 6 – $j_{корр}$ 1570

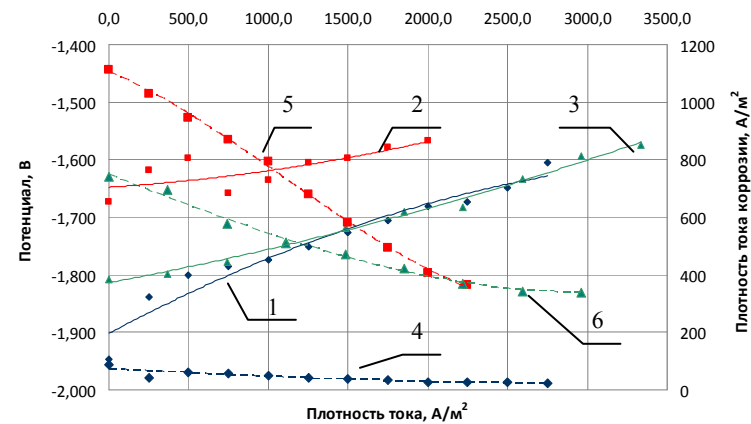


Рисунок 11 – ВАХ и коррозионные характеристики анодов из Al-Mg сплавов в электролите 4M NaOH + 0,06M Na₂SnO₃ при 333K. 1 – ВАХ Al-In, 2 – ВАХ 1523, 3 – 1570, 4 – $j_{корр}$ Al-In, 5 – $j_{корр}$ 1523, 6 – $j_{корр}$ 1570

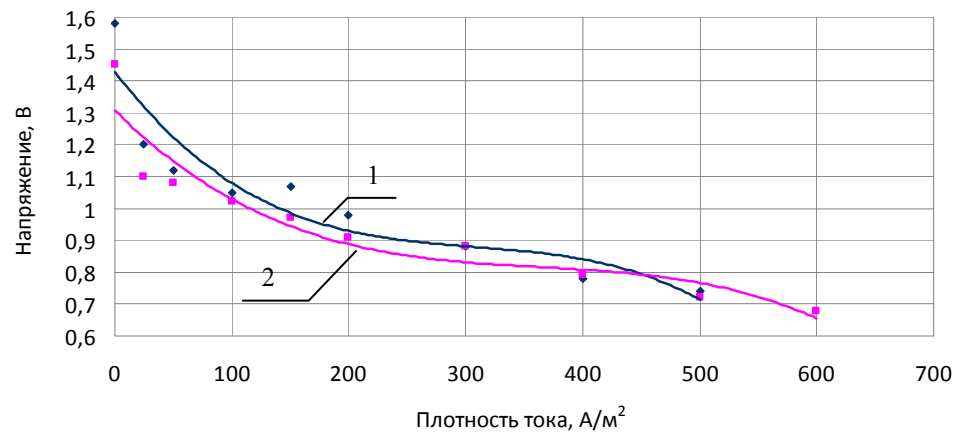


Рисунок 12 – ВАХ ВА ХИТ с солевым электролитом при 298K. 1 – электролит без добавки, 2 – электролит с добавкой ВПС

В чисто щелочном растворе лучшая ВАХ у алюминия А99, и в сочетании с никелевым катодом, такой анод позволяет гидронному ХИТ работать в режиме источника тока до плотностей тока 1000 А/м^2 . У анода же из сплавов Al-In наклон поляризационных кривых в щёлочи больше, и диапазон плотностей тока, на которых возможна работа гидронного ХИТ меньше – короткому замыканию соответствует плотность тока $\sim 750 \text{ А/м}^2$. Сплав АП4Н из-за значительной коррозии в чисто щелочном электролите использоваться не может. В щёлочно-станнатном электролите по совокупности свойств в качестве анода рекомендуется использовать промышленно выпускаемый протекторный сплав АП4Н.

Показано, что скорость выделения водорода в гидронном ХИТ практически линейно зависит от протекающего тока разряда при применении всех типов электролита, что даёт возможность электрохимически регулировать скорость выделения водорода в нём.

Установлено, что энергетические характеристики гидронного ХИТ со щелочными электролитами значительно выше, чем с соевым, поэтому и его габариты значительно меньше. Однако применение солевого электролита в ряде случаев может быть целесообразным из-за технологических особенностей работы O_2/H_2 ТЭ (повышенной чувствительности ионно-обменных мембран даже к микро количествам щёлочи в подаваемом газообразном водороде).

Анализ экспериментальных данных показал (рис.13, 14), что для применения в гидронном ХИТ лучшими характеристиками обладают катоды с развитой поверхностью и каталитическими покрытиями, например катоды, из просечной никелевой сетки с катализатором NiP_x . Применение таких катодных материалов позволяет уменьшить поляризацию, как в щелочном, так и в нейтральном соевом электролите, что приводит к улучшению энергомассовых характеристик гидронного ХИТ. Однако применение никелевого катода с покрытием NiP_x в щёлочно-станнатном электролите показали, что активность катализатора в нём значительно снижается по сравнению с чистой щёлочью из-за контактного выделения олова на нём. Такой катод можно использовать в гидронном ХИТ, если для снижения скорости коррозии алюминиевого анода в щелочной электролит вводить органические ингибиторы – натриевые соли лимонной, винной и бензойной кислот. В таких электролитах активность катода с каталитическим покрытием не снижается.

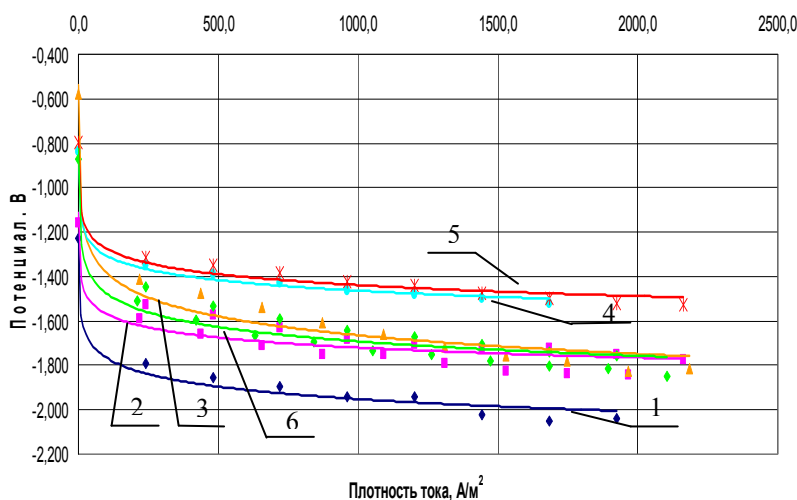


Рисунок 13 – ВАХ катодов гидронного ХИТ в электролите 4М NaOH при 303 К. 1 – Ni гладкий, 2 – Ni гладкий + Ni просечная сетка, 3 – Ni просечная сетка, 4 – Ni просечная сетка с катализатором NiP_x , 5 – Ni гладкий + Ni просечная сетка с катализатором NiP_x , 6 – Pt

В пятой главе рассмотрены различные схемы комбинированной ЭУ на базе гидронного ХИТ с алюминиевым анодом и O_2/H_2 электрохимического генератора (ЭХГ) и дана расчётная оценка эффективности работы гидронного ХИТ как источника водорода для различных вариантов его соединения с O_2/H_2 ТЭ.

Расчётная оценка была сделана применительно к O_2/H_2 ЭХГ компании BALLARD с номинальной мощностью

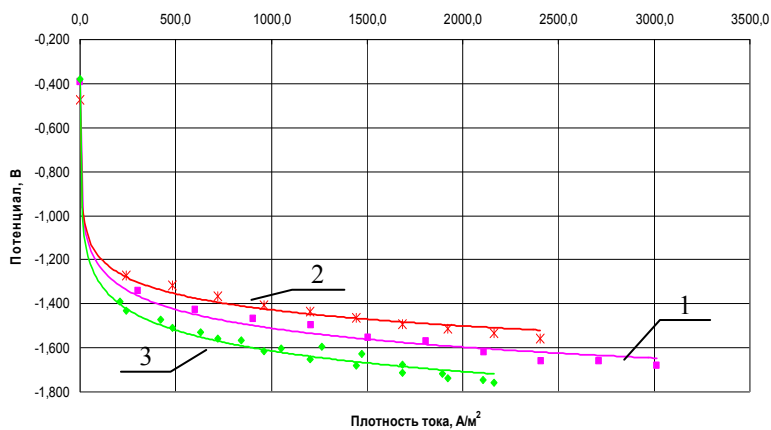


Рисунок 14 – ВАХ катодов гидронного ХИТ в электролите 4М NaCl при 303 К. 1 – Ni гладкий + Ni просечная сетка, 2– Ni гладкий + Ni просечная сетка с катализатором NiP_x, 3 – Pt

работы должно соблюдаться условие баланса количества водорода в генераторе (гидронном ХИТ) и потребителе (O₂/H₂ ЭХГ), т.е. должно выполняться соотношение

$$n_{тэ} \cdot j_{тэ} \cdot S_{тэ} \leq n_{гидр} \cdot (j_{гидр} + j_{кор}) \cdot S_{гидр} \quad (2)$$

где $n_{тэ}$ – число топливных элементов в O₂/H₂ ЭХГ; $j_{тэ}$ – разрядная плотность тока в ЭХГ с O₂/H₂ ТЭ; $S_{тэ}$ – площадь электрода топливного элемента; $n_{гидр}$ – число элементов гидронного ХИТ; $S_{гидр}$ – площадь электрода элемента гидронного ХИТ; $j_{гидр}$ – плотность тока разряда гидронного ХИТ; $j_{кор}$ – плотность тока коррозии анода гидронного ХИТ.

На рисунках 15-17. представлены различные схемы построения комбинированной ЭУ. В первой из них (рис. 15), гидронный ХИТ работает исключительно как источник водорода и никак не влияет на электрические характеристики O₂/H₂ ЭХГ. В этом случае возможен произвольный выбор числа элементов в батарее гидронного ХИТ независимо от числа элементов в O₂/H₂ ЭХГ, что даёт определённую свободу при проектировании комбинированной ЭУ. Однако, в этом случае обязательно наличие контроллера, регулирующего нагрузку в цепи генератора водорода в зависимости от режима работы ЭХГ. Кроме того, вырабатываемая батареей гидронных ХИТ электроэнергия не используется полезно и рассеивается в виде тепла. Максимальной скорости выделения водорода соответствует режим короткого замыкания (КЗ) гидронного ХИТ.

Энергетически более эффективны схемы на рисунках 16 и 17. При параллельном соединении (рис.16) гидронный ХИТ, являясь генератором водорода, одновременно увеличивает энергетические характеристики всей системы. Так как собственная электроэнергия, вырабатываемая гидронным ХИТ, используется для питания общей нагрузки, то это, безусловно, является преимуществом такой схемы. Для согласования характеристик разнородных источников тока при параллельной работе на общую полезную нагрузку необходимо устройство согласования. Кроме того, в данной схеме подключения существует необходимость в системе управления скоростью генерирования водорода в гидронном ХИТ. К недостаткам этой схемы можно отнести то, что генерирование водорода, как и в первой схеме, обеспечивается только в диапазоне от режима разомкнутой цепи до режима КЗ гидронного ХИТ.

1 кВт, имеющему 47 элементов и габаритные размеры 560 × 320 × 260 мм. Режиму максимальной мощности этого ЭХГ соответствует ток разряда ~60А и мощность ~1400Вт.

Его электрические характеристики и измеренное потребление водорода были предоставлены ОИВТ РАН.

В комбинированной ЭУ для всех режимов её

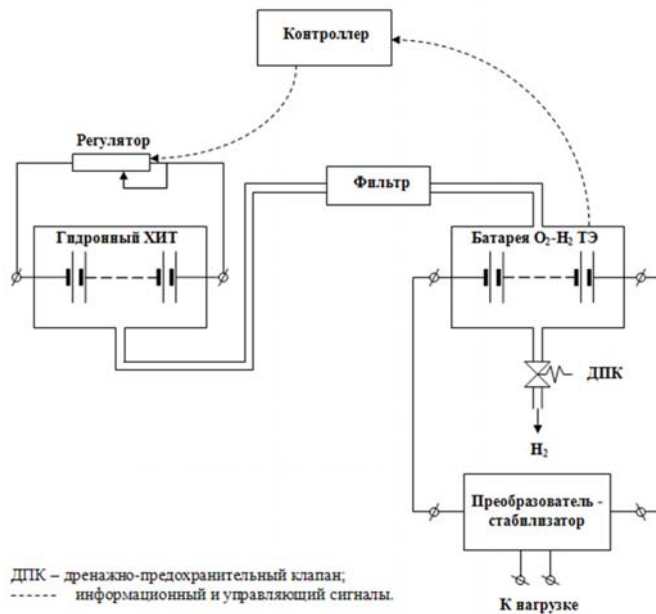


Рисунок 15 – Принципиальная схема комбинированной энергоустановки из гидронного химического источника тока и батареи O₂/H₂ топливных элементов

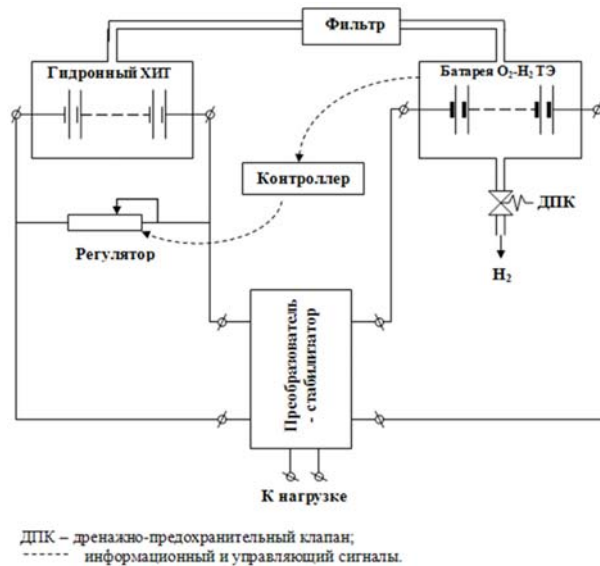


Рисунок 16 – Схема комбинированной ЭУ с параллельным подключением батарей

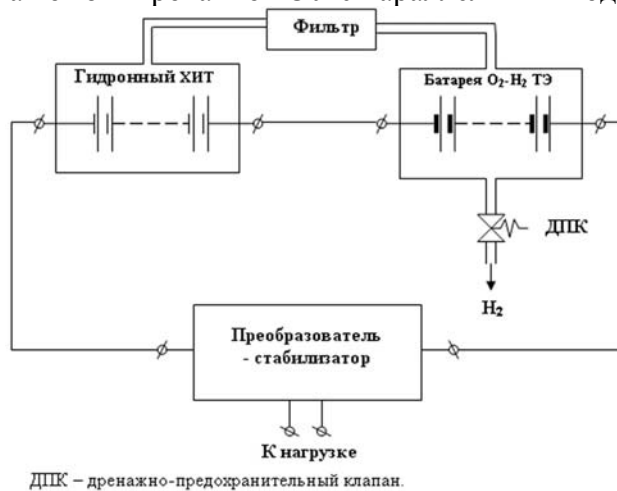


Рисунок 17 – Схема комбинированной ЭУ с последовательным подключением батарей

От этого недостатка избавлена схема с последовательным соединением источников, представленная на рисунке 17. Эта схема позволяет отказаться от системы управления скоростью генерирования водорода, так как регулировка обеспечивается автоматически за счёт того, что в последовательно соединённых источниках протекает один и тот же ток. Это является несомненным достоинством последовательного подключения источников.

Вторым достоинством этой схемы является возможность расширить диапазон регулирования расходов водорода сверх режима КЗ гидронного ХИТ. Правда, достигается эта возможность за счёт того, что при токах, больших тока КЗ гидронного источника, он начинает потреблять недостающую для катодного восстановления водорода энергию от ТЭ, т.е. превращается в дополнительную нагрузку в цепи. К недостаткам схемы с последовательным подключением следует отнести и то, что ВАХ системы генерирования электроэнергии становится значительно более крутой. Действительно, при сохранении максимального значения тока O_2/H_2 ЭХГ выходное напряжение резко возрастает. Для сохранения выходного напряжения в заданных пределах становится неизбежным применение в составе ЭУ преобразователя – стабилизатора.

Эта схема накладывает дополнительное ограничение, т.к. теперь число элементов в батарее гидронных ХИТ не может быть произвольным (как в первых схемах подключения). Числа элементов связаны соотношением:

$$\frac{n_{гидр}}{n_{мэ}} = \frac{j_{мэ} \cdot S_{мэ}}{(j_{гидр} + j_{кор}) \cdot S_{гидр}} = \frac{j_{гидр}}{j_{гидр} + j_{кор}} \quad (3)$$

Очевидно, что округление до целого значения $n_{гидр}$ должно осуществляться только в большую сторону, иначе не будет выполнено условие баланса.

Следует отметить, что в любой системе генерирования водорода в водной среде, выходящий из зоны реакции газ представляет собой влажный продукт и содержит некоторое количество зольной жидкой фазы (туман). Независимо от состава раствора в каплях, их попадание в газовые полости ТЭ и трубопроводы крайне нежелательно, поэтому водород подлежит обязательной очистке. На схемах это отмечено наличием фильтров.

Расчёт модуля генератора водорода в составе комбинированной ЭУ сделан на основе полученных экспериментальных данных по поляризационным и коррозионным характеристикам следующих композиций рабочих тел в разных электролитах при температуре 333К:

– анод из базового Al-In сплава, катод – чистый Мо, электролит – 4М NaOH с добавкой 0,06М Na_2SnO_3 ;

– анод из протекторного сплава АП4Н, катод из стали-3, электролит – водный раствор соли (4М NaCl).

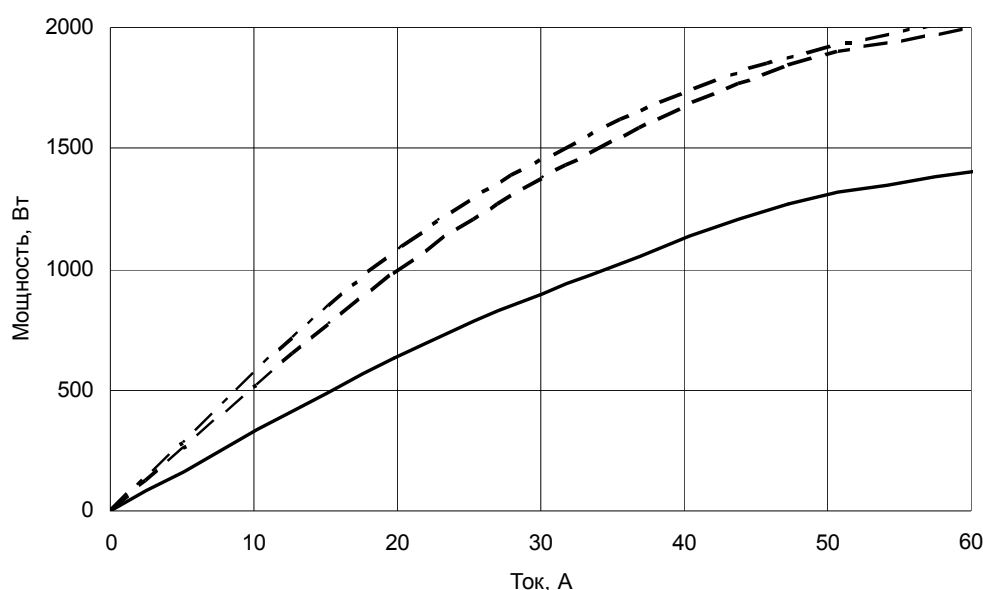
При расчёте оценивались следующие характеристики источника водорода: необходимая площадь электродов гидронного ХИТ; число последовательно соединённых в нём элементов; энергетические характеристики гидронного ХИТ и комбинированной ЭУ в целом.

Как видно из рисунка 18, при параллельном соединении источников выходная мощность ЭУ заметно увеличивается по сравнению с мощностью ЭХГ, так как выходное напряжение ЭУ остаётся таким же, как и у ЭХГ, а ток значительно возрастает за счёт гидронного ХИТ, что и позволяет увеличить выходную мощность ЭУ почти в полтора раза. Обращает на себя внимание то, что выходная мощность несколько выше при использовании солевого электролита, что объясняется значительно большей потребной площадью электродов.

Далее, в таблице 1 и на рисунках 19-21, приведены результаты расчётов для ЭУ с последовательным подключением батареи гидронного ХИТ и O_2/H_2 ЭХГ при номинальном токе ЭХГ.

Таблица 1 – Расчетные характеристики гидронного ХИТ, как генератора водорода для O₂/H₂ ЭХГ номинальной мощностью 1кВт при последовательном подключении источников

Характеристики гидронного ХИТ	Тип используемого электролита	
	4М NaOH+0,06М Na ₂ SnO ₃	4М NaCl
Электродные материалы:	Mo – Al-In	Ст3 – АП4Н
Число элементов, шт.	43	41
Напряжение одного элемента батареи ХИТ при максимальном токе ЭХГ, В	0,118	0,262
Суммарная площадь электродов, м ²	1,5	7,2
Мощность при максимальном токе ЭХГ, Вт	308	656
Площадь одного электрода в ячейке, м ²	0,035	0,175



— исходная ЭХГ; — — комбинированная ЭУ со щелочным электролитом; — · — комбинированная ЭУ с солевым электролитом

Рисунок 18 – Зависимость мощности комбинированной ЭУ от тока разряда O₂/H₂ ЭХГ при параллельной работе источников на общую нагрузку

При последовательном соединении источников выходной ток ЭУ полностью определяется ВАХ ЭХГ, а напряжение значительно возрастает, и ВАХ ЭУ в целом становится более крутой. Вид мощностной характеристики различен в зависимости от применённого в гидронном ХИТ электролита (рис. 19-21). В каждом варианте это повышение составляет 34 и 57% соответственно.

Т.о., впервые показано, что применение комбинированной ЭУ является эффективным и безопасным решением проблемы хранения водорода для автономных ЭУ на основе O₂/H₂ ТЭ. Использование этой системы перспективно и целесообразно не только в космических, но и в наземных условиях.

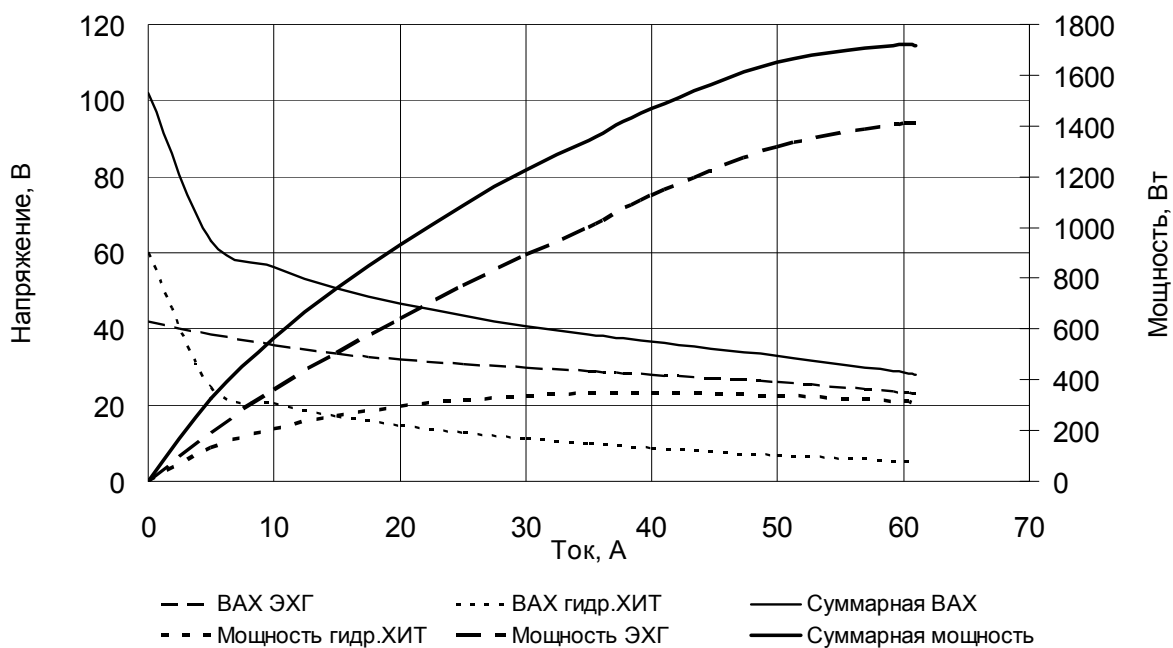


Рисунок 20 – Зависимость мощности и напряжения комбинированной ЭУ от тока разряда O_2/H_2 ЭХГ при последовательном соединении источников (щёлочн-станнатный электролит)

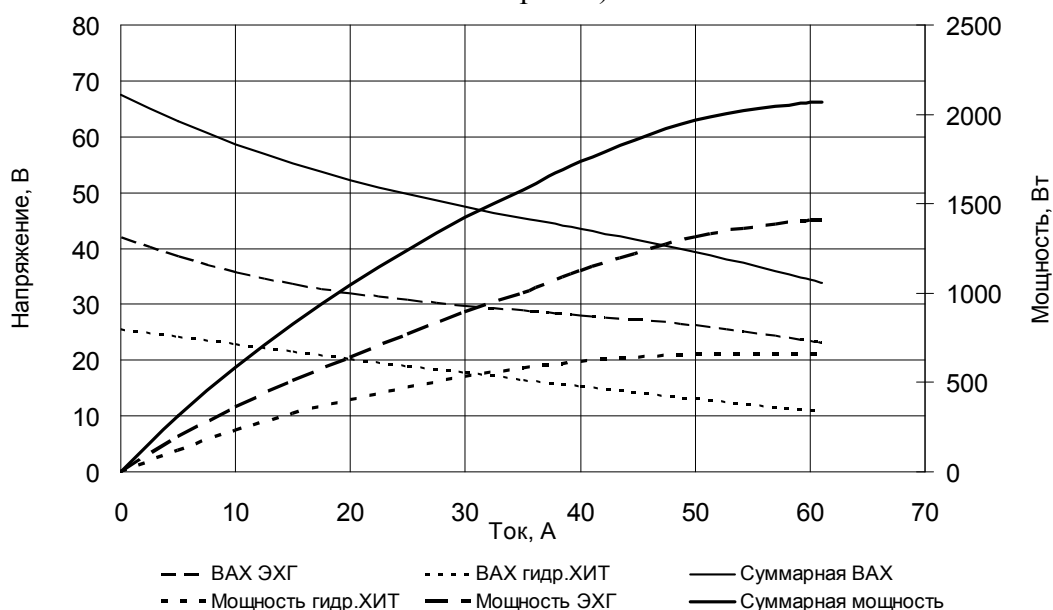


Рисунок 21 – Зависимость мощности и напряжения комбинированной ЭУ от тока разряда O_2/H_2 ЭХГ при последовательном соединении источников (солевой электролит).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основе экспериментальных исследований показано, что в ХИТ с алюминиевым анодом, как альтернатива экспериментальному Al-In сплаву, может быть использован, промышленно выпускаемый протекторный сплав АП4Н, применение которого позволяет заметно снизить эксплуатационные расходы ХИТ.
2. Для ХИТ небольшой мощности может быть использован в качестве ингибиторов щелочной коррозии алюминия цитрат натрия.
3. Модификация гелеобразной структуры гидроксида алюминия, образующегося в процессе работы ХИТ с алюминиевым анодом с помощью флокулянтов, на основе

- полиакриламида, вводимых в солевой электролит, значительно улучшает эксплуатационные характеристики ХИТ. Эти результаты позволили оптимизировать конструкцию ВА ХИТ с солевым электролитом.
4. Разработанные физико-химическая и математическая модели позволили уточнить механизм и кинетику процессов, протекающих в ХИТ с алюминиевым анодом, как в щелочных, так и в нейтральных электролитах. Они являются основой проектного расчёта автономных ЭУ различной мощности и назначения, в том числе и авиационно-космического.
 5. Доказано, что на базе гидронного ХИТ можно создать управляемый генератор водорода для O_2/H_2 ТЭ с возможностью электрохимического регулирования скорости его получения в широких пределах.
 6. Показано, что перспективным путём улучшения энергомассовых и габаритных характеристик гидронного ХИТ является применение никелевых катодов с развитой поверхностью и активированных катализатором NiP_x , которые обладают наилучшими поляризационными характеристиками в составе ХИТ, как со щелочными, так и с солевыми электролитами.
 7. Исследование различных схем построения комбинированной ЭУ на базе O_2/H_2 ТЭ и гидронного ХИТ и расчётная оценка эффективности работы последнего, как источника водорода в составе комбинированной ЭУ, позволило для каждой из возможных схем комбинированной ЭУ определить оптимальный режим работы гидронного ХИТ и рассчитать его параметры, а также показало, что использование гидронного ХИТ в составе комбинированной ЭУ позволяет не только повысить безопасность водородной системы, но и увеличить выходную мощность ЭУ на ~30 и 50% при использовании ХИТ с щелочно-станнатным и солевым электролитами соответственно.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1. Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Влияние состава алюминиевого анода гидронного источника тока на эффективность его работы в режиме генератора водорода // Вестник Московского авиационного института. – 2011. – т. 18. – № 3 – С. 65-72.
2. Огорокова Н.С., Кравченко Л.Л., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Влияние свойств катода гидронного источника тока с алюминиевым анодом на эффективность его работы в режиме генератора водорода // Вестник Московского авиационного института. – 2011. – т. 18. – № 3 – С. 74-81.
3. Огорокова Н.С., Пушкин К.В. Управляемый генератор водорода на базе гидронного химического источника тока // Труды МАИ. – 2012. – №51.
4. Огорокова Н.С., Кравченко Л.Л., Платонов А.А., Севрук С.Д., Фармаковская А.А., Филатов Ю.А. Возможность использования алюминий-магниевых сплавов в качестве анодов химических источников тока для энергетических установок авиационной техники // Технология металлов. – 2012. – №4. – С. 23-31.
5. Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Оценка эффективности управляемого генератора водорода для кислородно-водородных топливных элементов // Вестник МАИ, Т.19, №4, – С. 73-80.
6. Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Моделирование физико-химических процессов в источниках тока с алюминиевым анодом в составе энергетических установок для авиационно-космических систем // Вестник МАИ, Т.19, №5, – С.65-71.
7. Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Патент РФ на полезную модель №105528 от 10 июня 2011г. «Комбинированный источник тока», приоритет полезной модели от 24 декабря 2010г.

8. Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Патент РФ на полезную модель №116275 от 25 мая 2012г. «Комбинированный источник тока с параллельным подключением батарей», приоритет полезной модели от 7 декабря 2011г.
9. Огорокова Н.С., Кравченко Л.Л., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Влияние природы катодных материалов на электрохимические характеристики гидронного химического источника тока с алюминиевым анодом в режиме работы как генератор водорода // VIII Курчатовская молодёжная научная школа. Сб. аннотаций. 22-25 ноября 2010 г. – М.: РНЦ “Курчатовский институт”. – С. 130-131.
10. Огорокова Н.С., Кравченко Л.Л., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Особенности выбора электродных материалов для гидронного источника тока как генератора водорода для кислородно - водородного топливного элемента // Актуальные проблемы российской космонавтики. Тр. XXXV академических чтений по космонавтике (Москва, 25-28 января 2011 г.). – М.: комиссия РАН, 2011. – С. 110-112.
11. Огорокова Н.С., Кравченко Л.Л., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Исследование каталитических свойств катодных материалов при работе гидронного химического источника тока как генератора водорода для водород-кислородного топливного элемента // Актуальные проблемы российской космонавтики. Тр. XXXV академических чтений по космонавтике (Москва, 25-28 января 2011 г.). – М.: комиссия РАН, 2011. – С. 112-113.
12. Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Исследование влияния материала катода на производительность гидронного химического источника тока, как генератора водорода // Научно-практическая конференция студентов и молодых ученых МАИ «Инновации в авиации и космонавтике-2011». 26-30 апреля 2011 г. Москва. Сб. тез. докл. – М.: МЭЙЛЕР, 2011. – С. 32-33.
13. Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Управляемый генератор водорода на базе гидронного химического источника тока // Молодёжь и будущее авиации и космонавтики – 2011. III Международный межотраслевой молодёжный научно-технический форум. Конкурс научно-технических работ и проектов, аннотации работ. – М.: МАИ, 2011. – С. 66.
14. Огорокова Н.С. Влияние наноструктурированных катодных покрытий на эффективность работы гидронного химического источника тока // VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 15-18 ноября 2011г. / Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2011, С. 618-619.
15. Огорокова Н.С., Платонов А.А., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Повышение эксплуатационных характеристик воздушно-алюминиевого химического источника тока с соевым электролитом // Актуальные проблемы российской космонавтики. Тр. XXXVI академических чтений по космонавтике (Москва, 24-27 января 2012 г.). – М.: комиссия РАН, 2012. – С. 116-117.
16. Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Управляемый генератор водорода на базе гидронного химического источника тока для комбинированной энергетической установки // Московская молодёжная научно-практическая конференция «Инновации в авиации и космонавтике-2012». 17-20 апреля 2012 г. Москва. Сб. тез. докл. – М.: ООО «Принт-салон».
17. Огорокова Н.С., Платонов А.А., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Модификация продуктов анодного окисления алюминия в процессе работы химического источника тока с соевым электролитом // Московская молодёжная научно-практическая конференция «Инновации в авиации и космонавтике-2012». 17-20 апреля 2012 г. Москва. Сб. тез. докл. – М.: ООО «Принт-салон».

18. Огорокова Н.С., Кравченко Л.Л., Платонов А.А., Севрук С.Д., Фармаковская А.А., Филатов Ю.А. Исследование возможности использования алюминий-магниевых сплавов в качестве анодов химических источников тока для энергоустановок авиационной промышленности // *Материалы XVIII международного симпозиума “Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред” им. А.Г. Горшкова*, Москва, 2012. – С.115-116.
19. Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Устюжанинова Г.Н., Фармаковская А.А. Управляемый генератор водорода для автономных энергоустановок на базе кислород-водородных топливных элементов // *7-й Международный аэрокосмический конгресс IAS’12 посвященный 55-летию со дня запуска первого Искусственного спутника Земли Тезисы докладов 26-31 августа 2012г.* – М.: Изд. Хоружевский А.И. – С. 125-126.
20. Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Комбинированная энергетическая установка на базе кислород-водородных топливных элементов и гидронного химического источника тока // *Молодёжь и будущее авиации и космонавтики – 2012. IV Международный межотраслевой молодёжный научно-технический форум. Конкурс научно-технических работ и проектов, аннотации работ.* – М.: МАИ, 2012. – С. 59-62.
21. Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Устюжанинова Г.Н., Фармаковская А.А. Система хранения и получения водорода для комбинированной энергоустановки на базе кислород-водородного электрохимического генератора // *11-я Международная конференция «Авиация и космонавтика 2012», сборник тезисов докладов – М.: МАИ, 13-15 ноября, 2012.* – С. 217-218.