

“УТВЕРЖДАЮ”

Заместитель директор по научным вопросам
Института высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук,
доктор химических наук, профессор


В. Н. Степанов

06 ноября 2015 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации – Института высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук на диссертационную работу

Пушкина Константина Валерьевича

“Автономные электрохимические энергоустановки летательных аппаратов с алюминием в качестве энергоносителя”,

представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук
по специальности 05.07.05 – Тепловые, электроракетные двигатели и энергоустановки
летательных аппаратов

Актуальность темы диссертационного исследования. Металло-кислородные (металло-воздушные) химические источники тока и особенности протекающих в них окислительно-восстановительных процессов в настоящее время изучаются довольно активно во всем мире благодаря перспективам их широкого использования в энергетических установках различного назначения (от устройств для питания микроэлектронных устройств до электростанций малой и средней мощности). Среди них кислород-алюминиевые (O₂/Al) и воздушно-алюминиевые (ВА) химические источники тока (ХИТ) обладают одними из наиболее высоких значений удельных энергии и емкости, доступностью конструкционных материалов, низкой стоимостью, безопасностью и экологической чистотой электродных компонентов.

В настоящее время энергоустановки (ЭУ) с ВА ХИТ, несмотря на хорошую изученность базовых токогенерирующих процессов и их очевидные преимущества над другими типами металл-воздушных источников тока, всё ещё не доведены до серийного выпуска. Для масштабного внедрения и расширения областей применения ХИТ с алюминиевым анодом и щелочным электролитом необходимы дополнительные исследования для решения задач, связанных с поиском эффективных ингибиторов коррозии алюминия в щелочном электролите, изучением их влияния на повышение электрохимической активности алюминиевых анодов, не сопровождающееся засорением

межэлектродного зазора твердыми продуктами взаимодействия ингибитора и электролита с алюминием, что приводит к существенному увеличению времени непрерывной эксплуатации энергоустановок на основе воздушно-алюминиевых ХИТ. Поэтому диссертационная работа Пушкина К.В., посвященная решению вышеупомянутых проблем, по своей научной направленности весьма актуальна, поскольку нацелена на обеспечение более высоких энергетических и эксплуатационных характеристик ЭУ, в которых алюминий является базовым энергоносителем. Ее актуальность усиливается специальными исследованиями, показывающими реальную возможность создания на базе электрохимической системы "Al-H₂O" в гидронном ХИТ регулируемого генератора водорода для энергоустановок на основе кислород-водородных (O₂/H₂) топливных элементов (ТЭ).

Научная новизна проведенных исследований заключается в комплексном решении проблем, препятствующих широкому использованию металлического алюминия как энергоносителя и повышению эксплуатационных характеристик электрохимических устройств для получения электричества с на основе Al-воздушных химических источников тока и генераторов водорода на основе гидронного ХИТ. Новыми научно-техническим результатами этих исследований являются вольтамперные характеристики анодов алюминий-воздушного ХИТ и катодов гидронного ХИТ в предложенных высокощелочных электролитах в присутствии различных ингибиторов коррозии алюминия и его сплавов; новые каталитические покрытия катодов гидронного ХИТ, изучение их структуры и способа нанесения на подложку; базовые сведения для комбинированной космической ЭУ, включающей гидронный ХИТ как генератор водорода и кислород-водородный ТЭ.

Научная новизна исследований в значительной степени подтверждается также тем, что часть результатов работы получена при выполнении 2-х проектов РФФИ и 4-х государственных контрактов и защищена 2-мя патентами на полезную модель.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в получении новых сведений о фундаментальных электрохимических и материаловедческих характеристиках компонентов энергоустановок с алюминием как энергоносителем, определивших повышенные эксплуатационные свойства входящих в их состав ХИТ, в новых способах получения каталитических покрытий, в выборе эффективных ингибиторов коррозии, в увеличении мощности комбинированной энергоустановки, для которой использованы полученные в диссертационной работе научно-технические результаты.

Диссертация имеет традиционную структуру: состоит из введения, основной части, включающей 5 глав, в которых последовательно представлены обзор научно-технической литературы, методы экспериментального исследования и статистической обработки результатов, экспериментальное обоснование и выбор компонентов ХИТ, результаты

электрохимических и коррозионных исследований, оценка удельных энергетических параметров ЭУ, заключения с выводами и списка использованной литературы. Работа изложена на 188 страницах, иллюстрирована 73-мя рисунками и 10-ю таблицами. Список литературных источников содержит 190 наименований.

Во введении четко высвечена актуальность темы диссертации, намечены цели и план работы, обоснован выбор химических источников тока с алюминиевым энергоносителем, явившихся объектами всесторонних исследований.

Рассмотренные во вступительной части положения подкреплены представленным в **первой главе** диссертации анализом современного состояния отечественных и зарубежных разработок изучаемых в работе ХИТ. Критически оценены существующие способы улучшения энергетических и эксплуатационных характеристик «алюминиевых» ХИТ. Сформулированы задачи исследования, решение которых позволит расширить их функциональные возможности и области применения.

Во второй главе описаны основные использованные в работе методы электрохимических и коррозионных испытаний лабораторного образца ХИТ, схемы, стенды и аппаратура для проведения исследований, оборудование для плазменного напыления каталитических слоев, приборы для определения состава и структуры поверхности электродов, а также способы статистической обработки экспериментальных результатов и оценка погрешности измерений. Материалы, представленные в этом разделе диссертации, убедительно свидетельствуют о возможности получать используемыми методами воспроизводимые электрохимические и коррозионные данные в контролируемых условиях проведения экспериментов, что является гарантией надежности выводов и рекомендаций, сделанных в диссертации.

В третьей главе представлены результаты экспериментального определения электрохимических и коррозионных характеристик анодных материалов (алюминия и алюминиевых сплавов АП4Н и Al-In) в растворах гидроксидов натрия и калия с добавками различных органических ингибиторов. Анализ большого объема полученных данных позволил диссертанту сделать несколько важных в практическом отношении рекомендаций. Для воздушно-алюминиевого ХИТ рекомендовано использовать сильнощелочной электролит (восьмимолярный водный раствор гидроксида натрия), в качестве анодного материала протекторный сплав АП4Н, а в качестве эффективного ингибитора коррозии цитрат натрия (0,01М). Однако для гидронного ХИТ применение оптимальных для ВА ХИТ компонентов системы "анод-электролит" диссертант отвергает из-за их экспериментально обнаруженного негативного влияния на характеристики катодного узла гидронного ХИТ. На основании полученных результатов он вполне резонно

рекомендует для гидронного ХИТ более перспективный вариант композиции "анод-электролит", включающей чистый алюминий марки А995 в качестве анода и четырехмолярный водный раствор гидроксида калия с добавкой ингибитора (тарtrate калия) в качестве электролита.

В четвертой главе приведены результаты исследования электрохимических и коррозионных характеристик катодов ХИТ с алюминиевым энергоносителем. Для воздушно-алюминиевых ХИТ изучено влияние на характеристики газодиффузионного катода (ГДК) добавок в щелочные электролиты 4М NaOH и KOH и 8М NaOH ряда органических ингибиторов как альтернативы ранее применявшейся добавки станнат-иона. Поскольку электролиты рассматриваемых химических источников тока по-разному влияют на эффективность работы алюминийсодержащего анода и обычно используемого в них газодиффузионного катода (ГДК), приходится искать компромиссные решения, обеспечивающие высокие эксплуатационные характеристики источника тока в целом. Диссертант, выполнив всесторонние исследования катода ХИТ, нашел оптимальные решения. Он показал, что из исследованных органических ингибиторов коррозии анода (тарtrate- и цитрат-ионы совместно с оксидом кальция CaO) в щелочных электролитах с концентрацией 4М только тарtrateный ингибитор с добавкой оксида кальция (0,08М тарtrate калия + 0,03М CaO) существенно повышает поляризацию ГДК в калий-щелочном электролите и поэтому не может быть рекомендован для использования. Диссертант установил, что в гидронном ХИТ применение эффективного для ВА ХИТ ингибитора щелочной коррозии анодов – станната щелочного металла крайне нежелательно из-за существенного увеличения поляризации катодных материалов (Ni, Mo, Ti, Ст.3), что приводит к снижению энергетических показателей источника в целом. В работе убедительно показано, что в гидронном ХИТ не следует использовать в качестве анодных материалов сплавы алюминия, например, Al-In из-за выделения на катоде индия, что приводит к росту катодной поляризации и затруднению протекания реакции выделения водорода. Для гидронного ХИТ с никелевым катодом и анодом из чистого алюминия (А995) рекомендован электролит 4М KOH + 0,08М тарtrate-ионов. Кроме того, диссертант впервые предложил и реализовал способ улучшения характеристик никелевого анода за счет нанесения на его поверхность плазмодинамическим методом каталитического покрытия на основе дисульфида молибдена (MoS₂). Результаты исследования показали, что у катодов с каталитическим покрытием поляризация на 100 мВ меньше в электролите на основе четырехмолярного водного раствора гидроксида натрия и почти на 150 мВ меньше в аналогичном калиевом электролите по сравнению с никелевым электродом без покрытия практически во всем исследованном диапазоне плотностей тока

В завершающей **пятой главе диссертации** выполнены расчёты энергомассовых характеристик энергоустановок (ЭУ) с алюминиевым энергоносителем.

Для воздушно-алюминиевого и гидронного химических источников тока проведено уточнение энергетических балансов и расчёт КПД источников с учётом протекающих коррозионных процессов. Рассчитаны энергетические характеристики комбинированной космической ЭУ "Гидронный ХИТ + O_2/H_2 ЭХГ", которые показали, что ее мощность на 20-30% больше по сравнению с мощностью энергоустановки ЭУ на основе кислород-водородного топливного элемента, не снабженной генератором водорода. Показано также, что мощность комбинированной ЭУ дополнительно возрастет на 10-20%, если применить катоды с каталитическим покрытием на основе предложенного в работе сульфида молибдена.

Выводы, сделанные на основании результатов выполненной диссертационной работы вполне обоснованы всем ее содержанием, корректны и адекватно отражают ее суть.

Работа четко структурирована, последовательно изложена, написана с использованием строгой научно-технической терминологии. Каждый раздел диссертации завершается кратким подведением итогов и формулировкой промежуточных выводов, что облегчает восприятие большого объема разнообразного по содержанию фактического материала.

Степень обоснованности и достоверность полученных результатов диссертационного исследования обусловлена применением комплекса современных методов и внутренней согласованностью сведений, полученных электрохимическими, коррозионными и материаловедческими методами изучения процессов и веществ.

По теме диссертации опубликовано в соавторстве 18 статей в журналах, входящих в перечень ведущих рецензируемых изданий ВАК РФ, получены 2 патента РФ на полезную модель. Материалы диссертации изложены в 31 докладе на конференциях, научных школах, семинарах и симпозиумах различного уровня. При этом многие из сделанных К.В. Пушкиным докладов отмечены специальными наградами этих научных мероприятий. Является существенным для оценки плодотворности работы и самостоятельности диссертанта как исследователя его участие в выполнении проектов РФФИ и государственных контрактов, а также получение грантов Президента РФ.

Публикации и автореферат правильно отражают содержание, научные положения и основные выводы диссертации.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы. Результаты, выводы и практические рекомендации диссертации могут быть использованы организациями, занимающимися исследованием, разработкой и производством ЭУ на основе ХИТ с металлическими энергоносителями, в частности, РКК

“Энергия”, ОАО НПП “Квант”, Научно-исследовательский институт химических источников тока (НИИХИТ), Объединенный институт высоких температур РАН, ОАО НПК “АльтЭн”, НИЦ “Курчатовский институт”, ОАО “Уралэлемент”, ОАО “Уральский электрохимический комбинат”, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, а также другими научно-исследовательскими организациями химико-технологического и энергетического профилей.

Положительно оценивая работу в целом, считаем необходимым высказать замечания, которые, к счастью, немногочисленны и не касаются сущности диссертационного исследования и его главных результатов.

1. В работе мало уделено внимания специфике работы в невесомости электрохимических систем с жидким электролитом.

2. Не вполне понятно, чем руководствовался автор при выборе ингибиторов коррозии алюминия, хотя исследовано достаточно большое количество солей органических кислот.

3. Было бы целесообразным обсудить в диссертации следующие вопросы:

а) насколько методика расчетов характеристик комбинированной энергоустановки "O₂/H₂ ЭХГ + гидронный ХИТ" (результаты расчетов, полученные с учетом изменения параметров протекающих электрохимических процессов и расхода анодного материала, ограничены 24-часовым временным интервалом) применима к оценке энергетической эффективности таких устройств, эксплуатирующихся более длительное время;

б) можно ли использовать предложенную методику расчета при масштабировании энергоустановки или при анализе ее «батареяного» варианта.

Сделанные замечания не подвергают сомнению принципиальные выводы работы и не снижают хорошего впечатления от работы, в полной мере удовлетворяющей современным требованиям к научно-квалификационным работам.

Все основные экспериментальные данные, их обработка и интерпретация выполнены лично автором. Результаты работы были обобщены и опубликованы в статьях, патентах и доложены на российских и международных конференциях.

Полученные при выполнении диссертационной работы новые научные результаты, вскрывающие особенности процессов в химических источниках тока с расходными алюминиевыми анодами в щелочных средах, допированных ингибиторами коррозии, имеют существенное значение для создания комбинированных автономных энергоустановок летательных аппаратов, в том числе космического назначения.

По своему содержанию, объему выполненной работы, актуальности, новизне полученных результатов, их научной и практической значимости диссертационная работа «Автономные электрохимические установки летательных аппаратов с алюминием в качестве энергоносителя» полностью отвечает требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года как научно-квалификационная работа, в которой на основании результатов выполненных электрохимических и коррозионных исследований решена задача повышения энергетической эффективности автономных энергоустановок на основе воздушно-алюминиевых и алюминий-гидронных химических источников для летательных аппаратов, а ее автор, **Пушкин Константин Валерьевич**, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.07.05 – Тепловые, электроракетные двигатели и энергоустановки летательных аппаратов.

Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании научного семинара лаборатории химических источников тока Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, протокол № 31 от 6 ноября 2015 г.

Заведующий лабораторией
химических источников тока
Института высокотемпературной
электрохимии Уральского отделения
Российской академии наук,
доктор химических наук
yolshina@ihite.uran.ru

 Елшина
Людмила Августовна

Ведущий научный сотрудник
лаборатории химических
источников тока,
кандидат химических наук
batalov@ihim.uran.ru

 Баталов
Николай Николаевич

Тел. лаборатории: 8 (343) 3745044
Почтовый адрес: 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20

Подписи Елшиной Л.А. и Баталова Н.Н. удостоверяю

И. о. ученого секретаря
Института высокотемпературной
электрохимии УРО РАН,
кандидат химических наук



Халимуллина
Юлия Ринатовна