

На правах рукописи



Пушкин Константин Валерьевич

**АВТОНОМНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЭНЕРГОУСТАНОВКИ
ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ С АЛЮМИНИЕМ В КАЧЕСТВЕ
ЭНЕРГОНОСИТЕЛЯ**

**Специальность 05.07.05 – Тепловые, электроракетные двигатели и
энергоустановки летательных аппаратов**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Москва – 2015

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
Назаренко Игорь Петрович

Официальные оппоненты: Смирнов Сергей Евгеньевич, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский университет "МЭИ", профессор кафедры «Химия и электрохимическая энергетика»

Алашкин Виталий Михайлович, кандидат технических наук, ОАО "НПК "АльтЭн", заместитель генерального директора

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН)

Защита состоится «23» ноября 2015 г. в 13:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.125.08, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», 125993, Москва, А-80, ГСП-3, Волоколамское шоссе, д.4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Московского авиационного института (национального исследовательского университета) www.mai.ru/events/defence/

Автореферат разослан « ____ » _____ 2015 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.125.08

д.т.н., проф.

Зуев Юрий Владимирович

Актуальность работы.

Современное развитие авиационно-космической техники, автомобилестроения, различных робототехнических систем и портативной электроники требует создания новых высокоэффективных, экологически чистых автономных источников энергии. Среди них важное место занимают энергетические установки (ЭУ) на основе химических источников тока (ХИТ). Среди существующих электрохимических систем, ХИТ с алюминием в качестве энергоносителя, в частности кислород-алюминиевые (O_2/Al) ХИТ, занимают особое место, так как обладают одним из наиболее высоких значений теоретической удельной энергии, доступностью, низкой стоимостью, безопасностью и экологической чистотой электродных компонентов.

В ЭУ на основе O_2/Al ХИТ в зависимости от мощности, времени разряда, применяемого электролита и конструктивного исполнения может быть реализована удельная энергия до 1,44 МДж/кг (400 Вт·час/кг).

Применение ЭУ на основе O_2/Al ХИТ в космических программах наиболее перспективно в случаях, когда начало активной работы установки 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. В авиационной технике O_2/Al ХИТ целесообразно использовать в качестве основных источников энергии для малоразмерных дистанционно пилотируемых летательных аппаратов различного назначения. Применение O_2/Al ХИТ также перспективно и в качестве аварийных источников, и для энергоснабжения наземного оборудования.

В России, исследования и разработки ХИТ с алюминиевым энергоносителем ведутся уже долгое время. В частности в МАИ, являющемся пионером в этой области, выполнен большой объём экспериментальных, теоретических и проектных работ как по исследованию O_2/Al , так и воздушно-алюминиевых (ВА) ХИТ. Однако, несмотря на очевидные достижения, разработки ЭУ с алюминиевым энергоносителем и в России, и в мире к настоящему времени не доведены до начала их серийного производства.

Внедрение O_2/Al и ВА ЭУ требует дополнительных исследований и решения целого ряда задач, например, таких как удаление твёрдого продукта реакции (гидроксида алюминия), выпадающего в осадок из пересыщенного щёлочно-алюминатного электролита и засоряющего межэлектродный зазор источника. Удаление гидроксида представляет серьёзные технологические и эксплуатационные трудности и ведёт к усложнению конструкции ЭУ за счёт необходимости включения в её состав дополнительной системы очистки электролита. Применение более концентрированных щелочных электролитов позволяет избежать выпадения твёрдого гидроксида в течение длительного времени, так как при этом расширяется метастабильная область существования алюминатных растворов. Однако для решения вопроса о возможности и целесообразности использования в O_2/Al и ВА ХИТ щелочных электролитов повышенной концентрации необходимо проведение дополнительных экспериментальных исследований.

Стоит отметить, что применение в ХИТ любых алюминиевых сплавов требует введения в щелочной электролит ингибиторов коррозии алюминия. В настоящее время для подавления коррозии алюминиевого анода, наиболее часто используется станнат-ион SnO_3^{2-} . Он тормозит катодную реакцию процесса электрохимической коррозии за счёт металлического олова, которое выделяется на катодных участках корродирующего алюминия. При растворении алюминия, олово выпадает в межэлектродный зазор в виде металлического шлама, что может приводить к короткому замыканию источника. Это обуславливает необходимость проведения поиска альтернативных олову ингибиторов щелочной коррозии алюминия среди неметаллических (органических) соединений.

Поскольку при растворении алюминия в водных щелочных растворах выделяется водород, алюминий в составе электрохимической системы " $Al-H_2O$ " может служить промежуточным энергоносителем для получения водорода, как целевого продукта, что является главной задачей алюмоводородной энергетики. Ввиду этого большое научное и практическое значение приобретают исследования, доказывающие возможность создания

электрохимически регулируемого генератора водорода на базе гидронного ХИТ с алюминиевым анодом. Это очень актуально для ЭУ на основе кислород-водородных (O_2/H_2) топливных элементов (ТЭ), которые используют водород в качестве горючего.

В этом случае применение гидронного ХИТ как генератора водорода является методом связанного хранения водорода и получения его непосредственно на месте потребления только по мере надобности. Это целесообразно для повышения безопасности и надёжности O_2/H_2 ТЭ. Кроме того, гидронный ХИТ, как источник тока, в составе комбинированной ЭУ (КЭУ) "Гидронный ХИТ + O_2/H_2 ТЭ" способен повысить энергомассовые характеристики всей ЭУ в целом. Применение КЭУ целесообразно как в космосе, так и на земле. Для космической техники главным её достоинством является то, что в КЭУ отсутствуют потери водорода до начала функционирования, а также существует возможность длительных пауз в работе без снижения энергетических характеристик системы. В наземных технических системах подобные КЭУ могут применяться для систем автономного электроснабжения различной мощности и назначения, например, как ЭУ для портативной электроники, радиотехники, экологически безопасного транспорта на электрической тяге и т.п.

Однако для реализации гидронного ХИТ на сегодняшний день необходимо решить целый ряд проблем. Так, например, в гидронном ХИТ, для повышения его энергетических характеристик необходимо использовать катоды из материалов, обладающих минимальным перенапряжением выделения водорода¹. Чаще всего такими материалами являются металлы платиновой группы, а также каталитические покрытия на их основе. Однако их применение в большинстве случаев экономически нецелесообразно ввиду высокой стоимости. Одним из наиболее эффективных катализаторов, среди промышленно выпускаемых и широкодоступных материалов, является катализатор на основе дисульфида молибдена (MoS_2). Применение каталитических покрытий MoS_2 для катодов гидронного ХИТ, предположительно могло бы быть весьма эффективным, существенно увеличив энергетические характеристики всего источника в целом. Ввиду отсутствия в России технологии синтеза таких каталитических покрытий целесообразно исследовать возможность их получения. Кроме того, на сегодняшний день достоверно не известна возможность применения в гидронном ХИТ уже разработанных для O_2/Al ХИТ эффективных композиций "анод-электролит". Особенно остро стоит вопрос о возможности применения в гидронном ХИТ наиболее эффективных для O_2/Al ХИТ ингибирующих коррозию алюминия добавок в электролит и их влияние на характеристики катодов.

Таким образом, актуальной задачей для гидронного ХИТ является поиск и разработка наиболее эффективных композиций "анод-электролит-катод" удовлетворяющих требованиям как максимального подавления коррозии у наиболее электрохимически активного алюминиевого сплава, так и повышения эффективности процесса выделения водорода на катоде. Для внедрения гидронного ХИТ требуется также разработка функциональных схем генератора водорода на его основе, и оценка его энергомассовых характеристик.

Перечисленный выше ряд актуальных проблем обусловил цель данной диссертации.

Цель работы.

Повышение энергомассовых характеристик электрохимических энергоустановок на базе алюминия как энергоносителя путём разработки и применения новых композиций рабочих компонентов и катализаторов, а также разработка функциональных схем генератора водорода на основе гидронного химического источника тока.

Для достижения данной цели в работе поставлены следующие задачи:

1. Для O_2/Al и VA ХИТ с высококонцентрированным щелочным электролитом:

– исследовать электрохимические и коррозионные характеристики новых анодных материалов в щелочном высококонцентрированном электролите с новыми ингибиторами коррозии алюминия;

– изучить влияние новых ингибиторов щелочной коррозии анодов на электрохимические характеристики газодиффузионных катодов (ГДК);

¹ Здесь и далее под перенапряжением выделения водорода понимается поляризация электрода в процессе катодного выделения водорода на нём, а под поляризацией понимается любое отклонение потенциала электрода от его термодинамического равновесного значения.

- дать рекомендации по выбору наиболее эффективных композиций "анод-электролит";
- провести расчёт баланса энергии и КПД.

2. Для гидронного ХИТ:

– исследовать возможность применения наиболее эффективных композиций "анод-электролит", разработанных для O_2/Al и ВА ХИТ, в частности влияние наиболее эффективного ингибитора щелочной коррозии анодов, станнат-иона SnO_3^{2-} , на электрохимические характеристики катодов гидронного ХИТ;

– изучить электрохимические и коррозионные характеристики новых рабочих компонентов "анод-электролит-катод" и дать рекомендации по выбору наиболее эффективных композиций;

– для катодов гидронного ХИТ разработать способ получения нового каталитического покрытия из дисульфида молибдена MoS_2 плазмодинамическим методом, исследовать его состав, структуру, свойства и электрохимические характеристики;

- провести расчёт баланса энергии и КПД.

3. Для генератора водорода на базе гидронного ХИТ:

- разработать функциональные схемы;

– на основании полученных в работе экспериментальных данных провести расчёт и оценку удельных энергомассовых характеристик комбинированной ЭУ "Гидронный ХИТ + O_2/H_2 электрохимический генератор (ЭХГ)" космического назначения.

Научная новизна.

В диссертационной работе впервые получены следующие научно-технические результаты:

– исследованы вольтамперные характеристики (ВАХ) анодов из сплава АП4Н в высококонцентрированном (8М) растворе NaOH с добавками в качестве ингибиторов коррозии ряда органических анионов: ацетата-, оксалата-, бензоата-, тартрата-, цитрата;

– исследованы ВАХ катодов гидронного ХИТ при многократном использовании в щёлочно-станнатном электролите (4М NaOH + 0,06М SnO_3^{2-}), ранее разработанном для O_2/Al и ВА ХИТ;

– проведён анализ структуры поверхностного слоя никелевого катода после многократного использования в щёлочно-станнатном электролите и сделан вывод о нецелесообразности введения в щелочной электролит гидронного ХИТ в качестве ингибитора коррозии неорганического станнат-иона, а также металлов-активаторов (In, Zn) в используемый анодный алюминиевый сплав;

– исследованы ВАХ катодов с покрытием MoS_2 в 4М растворах NaOH и KOH и проведена оценка каталитических свойств этого покрытия;

– показано, что для гидронного ХИТ наиболее перспективной является комбинация рабочих компонентов "алюминий А995 + 4М KOH + 0,08М тартрат-ион + никель (Н-0)".

– разработан способ плазменного нанесения на катоды гидронного ХИТ нового каталитического покрытия на основе MoS_2 ;

- исследованы состав, структура и свойства полученного катодного покрытия MoS_2 ;

– для генератора водорода на базе гидронного ХИТ разработаны основные функциональные схемы;

– для комбинированной космической ЭУ на базе O_2/H_2 ТЭ и гидронного ХИТ, как генератора водорода, работающего по схеме с корректировкой состава электролита, рассчитаны удельные энергомассовые характеристики;

– показано, что удельные массовые характеристики гидронного ХИТ, как генератора водорода, более чем в два раза превосходят таковые для системы хранения водорода в стальных газовых баллонах под давлением 20 МПа, а, также, превосходят большинство из существующих систем связанного хранения водорода, например в составе гидридов металлов;

– для ВА и гидронного ХИТ проведён анализ энергетического баланса и расчёт КПД; показано, что различие между эффективным и теоретическим КПД ВА ХИТ определяется различным способом учёта энергии алюминия, израсходованного на коррозию, скорость которой зависит от состава электролита и плотности тока разряда;

– рассчитаны энергетические характеристики комбинированной космической ЭУ "Гидронный ХИТ + O_2/H_2 ЭХГ" и показано, что на протяжении всего времени

функционирования мощность комбинированной ЭУ на 20-30% больше, по сравнению с мощностью ЭУ на основе только O_2/H_2 ЭХГ и на 40-50% – при применении катодов с каталитическим покрытием MoS_2 .

Теоретическая и практическая значимость работы.

Получены новые экспериментальные данные по энергетическим характеристикам ХИТ с алюминиевым энергоносителем.

Даны рекомендации по составу наиболее эффективных композиций "анод-электролит-катод" с повышенными энергетическими и эксплуатационными характеристиками для ВА ХИТ с высококонцентрированным щелочным электролитом и для гидронного ХИТ.

Предложен новый способ получения каталитического покрытия MoS_2 для катодного выделения водорода.

Проведена расчётная оценка удельных энергомассовых характеристик и КПД генератора водорода на базе гидронного ХИТ для космической ЭУ на базе O_2/H_2 ЭХГ.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

1. Результаты электрохимических и коррозионных испытаний новых анодных материалов и композиций "анод-электролит" для ВА ХИТ с высококонцентрированным электролитом и рекомендации по выбору наиболее эффективной композиции.
2. Способ получения каталитического покрытия из дисульфида молибдена на катоде гидронного ХИТ плазмодинамическим методом.
3. Результаты исследования состава, структуры и свойств каталитического покрытия из дисульфида молибдена и электрохимические характеристики катодов гидронного ХИТ с покрытием MoS_2 .
4. Результаты электрохимических и коррозионных испытаний новых рабочих компонентов "анод-электролит-катод" для гидронного ХИТ и рекомендации по выбору наиболее эффективных композиций.
5. Функциональные схемы генератора водорода на базе гидронного ХИТ.
6. Результаты расчётов энергомассовых характеристик и КПД гидронного ХИТ, как генератора водорода, для комбинированной ЭУ "Гидронный ХИТ + O_2/H_2 ЭХГ" космического назначения.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность результатов, обоснованность выводов и рекомендаций обеспечиваются применением современной сертифицированной и поверенной измерительной аппаратуры, использованием известных электрохимических и физико-химических аналитических методов исследования, большим объёмом результатов экспериментов, подвергнутых статистической обработке и хорошей воспроизводимостью результатов экспериментов.

Апробация работы.

Материалы диссертационной работы представлены в 51 работе. Материалы работы доложены в 31 докладе на конференциях, научных школах, семинарах и симпозиумах, наиболее значимые из которых: международная конференция "Авиация и космонавтика", Москва, МАИ (2009, 2012, 2013 годы); "Актуальные проблемы российской космонавтики, академические чтения по космонавтике", Москва, (2010, 2011, 2013, 2014, 2015 годы); II и III Международная научно-практическая конференция "Научно-техническое творчество молодёжи – путь к обществу, основанному на знаниях", Москва, (2010, 2011 годы); XXII Международная инновационно-ориентированная конференция молодых ученых и студентов (МИКМУС-2010) "Будущее машиностроения России" Москва, 2010 г.; Научно-практическая конференция студентов и молодых ученых МАИ "Инновации в авиации и космонавтике", Москва (2010, 2011, 2012, 2014, 2015 годы); "Молодёжь и будущее авиации и космонавтики – 2011, III Международный межотраслевой молодёжный научно-технический форум", Москва, 2011 г.; "Седьмой международный аэрокосмический конгресс IAC'12", Москва, 2012 г.; "Молодёжь и будущее авиации и космонавтики", всероссийский межотраслевой молодёжный научно-технический форум, конкурс научно-технических работ и проектов, Москва, 2012 г.; "9-ая международная студенческая конференция PEGASUS-AIAA" ("9th PEGASUS-AIAA Student Conference"), Италия, Милан, 2013 г.; "29-ый конгресс международного совета авиационных наук (ICAS-2014)" (29th Congress of the International Council of the Aeronautical

Sciences), Россия, Санкт-Петербург, 2014 г.; Всероссийская молодёжная научно-практическая конференция «Космодром «Восточный» и перспективы развития российской космонавтики», Угледорск – Благовещенск – Москва, 2015 г.

Представленные на конференциях и научно-технических конкурсах материалы работы и автор были удостоены 15 почётных дипломов, медалей и наград.

Результаты диссертационной работы использованы в ряде НИР: двух проектах РФФИ: № 08-08-00529, №14-08-01285, и 4-х государственных контрактах на выполнение НИОКР.

Публикации.

По тематике диссертационной работы опубликовано в соавторстве: статей в журналах, входящих в перечень ведущих рецензируемых изданий ВАК РФ – 18, тезисов докладов на российских и международных конференциях – 31. Получено 2 патента РФ на полезную модель.

Личный вклад.

Автором работы самостоятельно намечены основные пути повышения энергомассовых характеристик гидронного ХИТ, как генератора водорода, поставлена цель и определены задачи данной диссертационной работы.

Для проведения необходимых испытаний катодных материалов гидронного ХИТ автором модифицирована электрохимическая ячейка открытого типа, а также усовершенствован и автоматизирован испытательный стенд по измерению электрохимических и коррозионных характеристик компонентов ХИТ с алюминиевым энергоносителем.

Для плазменного нанесения каталитического покрытия дисульфида молибдена на никелевый катод автором предложена новая схема организации стенда "Плазматрон" и разработана методика проведения эксперимента. При непосредственном участии автора проведён анализ состава, структуры и свойств покрытия MoS₂ методами сканирующей электронной спектроскопии (СЭМ) и рентгеноструктурного анализа. Все приведённые в диссертационной работе результаты экспериментов по электрохимическим испытаниям, плазменному напылению покрытия дисульфида молибдена получены и обработаны автором самостоятельно. Также самостоятельно выполнены расчёты энергетических характеристик ЭУ.

На основании полученных результатов работы автор самостоятельно подготовил и представил необходимую документацию по заявкам на получение патентов.

Структура и объём работы.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка использованных источников. Работа изложена на 188 страницах, содержит 73 рисунка и 10 таблиц. Список использованных источников содержит 190 наименований.

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

В **первой главе** проводится обзор современного состояния отечественных и зарубежных разработок ХИТ с алюминием в качестве энергоносителя. Рассмотрены и спрогнозированы пути повышения энергетических характеристик и снижения трудностей эксплуатации ХИТ с алюминиевым энергоносителем для повышения эффективности ЭУ на их основе. Сформулированы цели и задачи работы.

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

Были применены основные электрохимические методы исследования: кулонометрия, вольтамперометрия (потенцио- и гальвано- статические/динамические). Для измерения коррозии использовались волюмометрический (объёмный) и гравиметрический (массовый) методы. Для изучения структуры поверхности и определения её состава использовались рентгеноструктурный анализ и сканирующая электронная микроскопия.

Статистический анализ результатов и проверка статистических гипотез осуществлялись известными методами математической статистики. Отыскание аппроксимирующего уравнения осуществлялось методом наименьших квадратов, аппроксимация проводилась полиномами 1-4 степеней, логарифмической и экспоненциальной функциями.

Для приводимых в работе зависимостей 95% доверительные интервалы не превышают следующих величин: для ВАХ анодов ± 35 мВ; для ВАХ ГДК ± 25 мВ; для ВАХ катодов гидронного ХИТ ± 20 мВ; для плотности тока коррозии ± 80 А/м².

В третьей главе приведены результаты исследований по поиску рабочих композиций "анод-электролит" ХИТ с алюминиевым энергоносителем.

В качестве решения проблем ЭУ на основе ВА ХИТ, связанных с засорением межэлектродного зазора твёрдыми продуктами реакции (Sn и Al(OH)₃) при использовании электролита 4М NaOH + 0,06М Na₂SnO₃, предлагается применение высококонцентрированного щелочного электролита, а именно 8М NaOH.

Приведены ВАХ и коррозионные характеристики сплавов Al-In и АП4Н в 4М и 8М растворах NaOH, как чистых, так и с добавками ряда ингибиторов (рис. 1, 2).

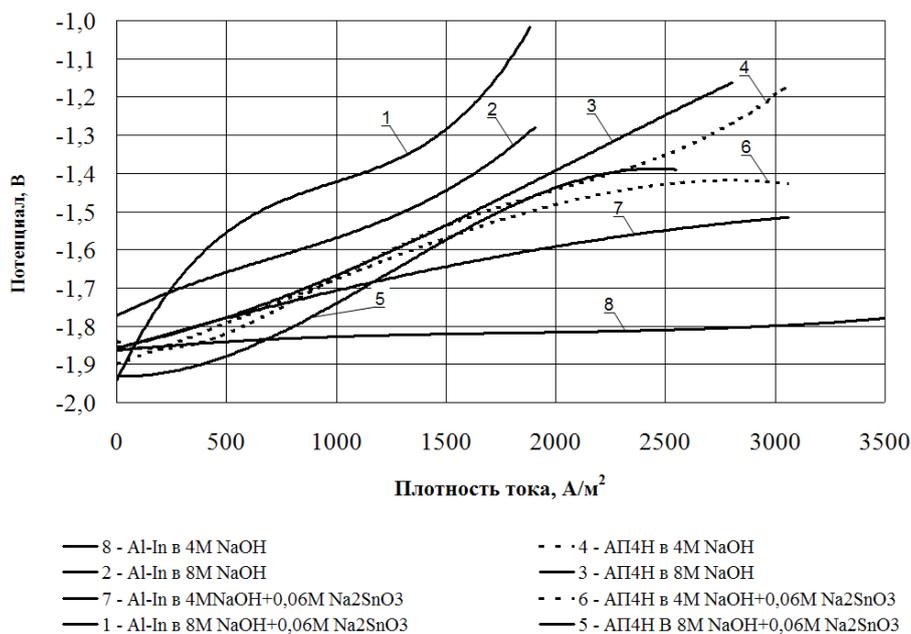


Рисунок 1. Вольтамперные характеристики анодов из сплавов Al-In и АП4Н в электролитах на основе 4М и 8М растворов NaOH при температуре 333 К

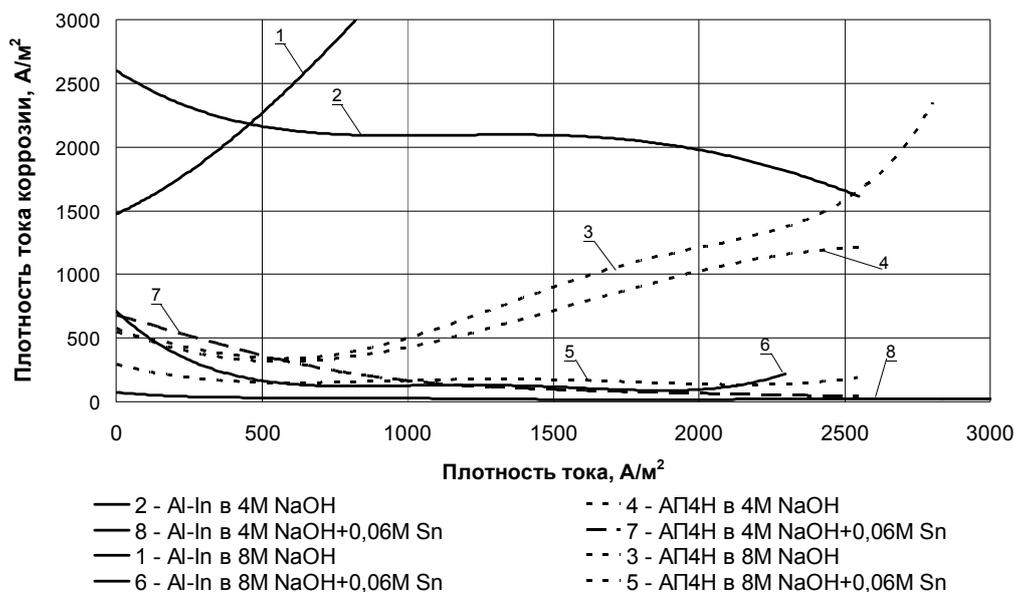


Рисунок 2. Коррозионные характеристики анодов из сплава Al-In и сплава АП4Н в электролитах на основе 4М и 8М растворов NaOH при T=333 К

Результаты показывают, что для сплава Al-In в 4М растворе NaOH характерна меньшая поляризация по сравнению со сплавом АП4Н, но в чистой щёлочи Al-In анод энергично

корродирует, что делает невозможным применение данного сплава в ВА ХИТ со щелочным электролитом без ингибирующих добавок. Однако в 8М NaOH сплав АП4Н значительно поляризуется меньше, чем сплава Al-In. Повышение концентрации NaOH до 8М ведёт к значительному повышению поляризации Al-In анода, как в чисто щелочном электролите, так и в щёлочно-станнатном. На ВАХ сплава АП4Н увеличение концентрации натриевой щёлочи до 8М практически не влияет и во всех 4-х типах исследованных электролитов на рабочих плотностях тока (750-1500 А/м²) его ВАХ достаточно близки друг к другу (рис.1). У коррозионной характеристики сплава Al-In в 8М NaOH наблюдается отрицательный дифференц-эффект (с увеличением плотности тока скорость коррозии алюминия возрастает). Сплав АП4Н в электролите 8М NaOH менее активен в коррозионном отношении, чем Al-In, и скорость его коррозии практически не изменяется (по сравнению с менее концентрированным электролитом - 4М NaOH), однако, зависимость его скорости коррозии от плотности тока разряда неоднозначна – на плотностях тока ~600А/м² наблюдается чётко выраженный минимум.

На рисунке 3 приведены данные по коэффициенту полезного использования алюминия:

$$\eta_F = \frac{j}{j + j_k}, \text{ где } j \text{ – плотность тока разряда, } j_k \text{ – плотность тока коррозии.}$$

Переход к более концентрированным электролитам приводит к снижению коэффициента полезного использования алюминия для обоих сплавов.

Однако, как энергетические характеристики, так и коэффициент полезного использования алюминия у сплава АП4Н в 8М NaOH значительно выше, чем у сплава Al-In (рис. 3). Таким образом, сплав АП4Н является наиболее перспективным анодным материалом при использовании в 8М электролите.

Результаты исследования по влиянию органических ингибирующих добавок в щелочной электролит 8М NaOH на энергетические и коррозионные характеристики сплава АП4Н приведены на рисунках 4, 5. Исследовались следующие добавки органических веществ: 0,06М ацетат-иона; 0,06М оксалат-иона; 0,01М и 0,015М бензоат-иона; 0,07М тартрат-иона, 0,01М цитрат-иона. Для сравнения на рисунках также приведены ВАХ и коррозионные характеристики как в чистой щёлочи 8М NaOH, так и с добавкой станната

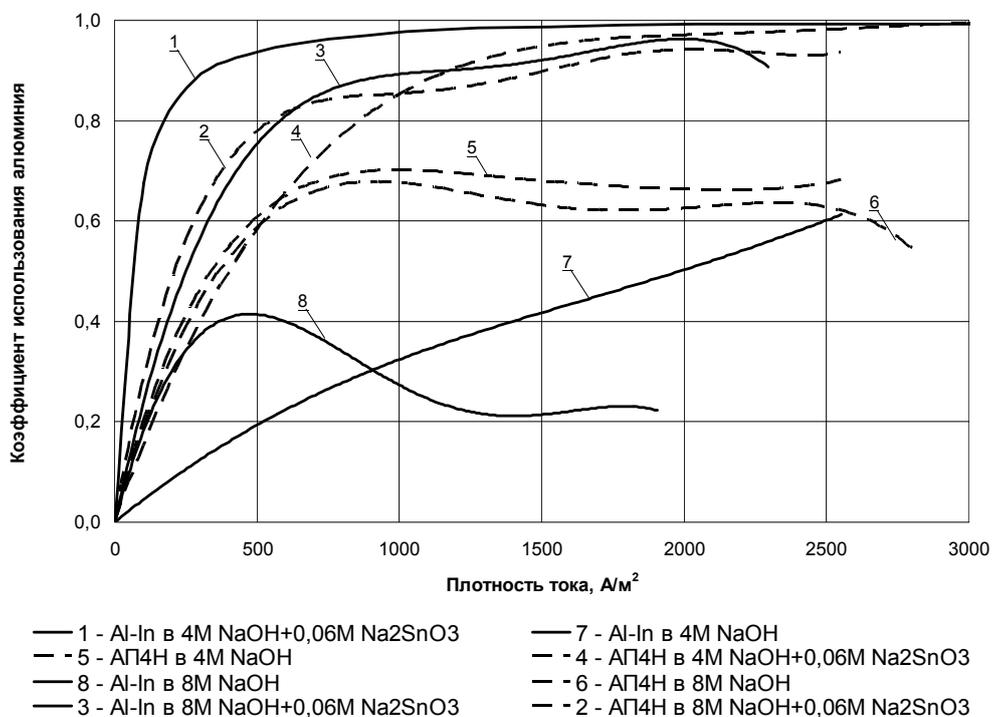


Рисунок 3. Коэффициенты полезного использования алюминия для анодов из сплавов Al-In и АП4Н в 4М и 8М растворах NaOH при температуре 333 К

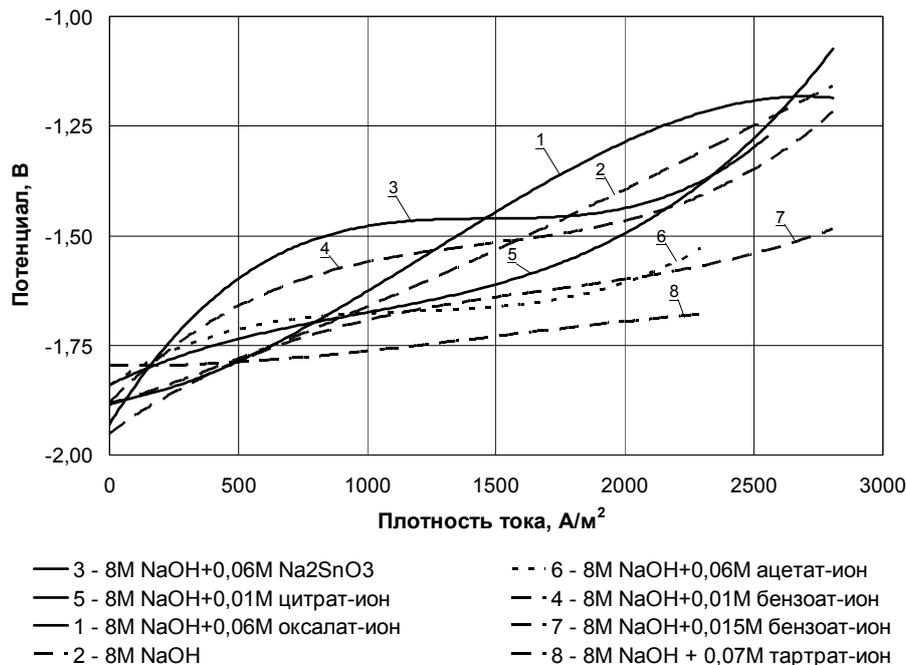


Рисунок 4. Вольтамперные характеристики анодов из сплава АП4Н в 8М растворе NaOH с различными антикоррозионными добавками при температуре 333 К

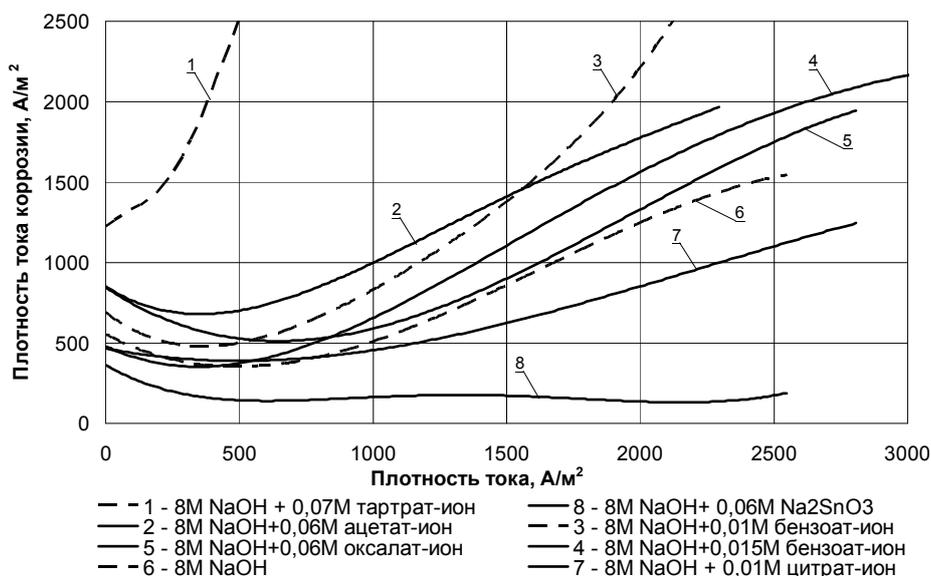


Рисунок 5. Коррозионные характеристики анодов из сплава АП4Н в 8М растворе NaOH с различными антикоррозионными добавками при температуре 333 К

Как следует из приведённых данных, наиболее эффективной из исследованных ингибиторов оказалась добавка 0,01М цитрат-иона, поэтому для применения в ВА ХИТ с высококонцентрированным электролитом рекомендуется композиция анод-электролит: АП4Н + 8М NaOH + 0,01М цитрат-ион.

Главным отличием гидронного ХИТ от ВА ХИТ является наличие катода из инертного материала, на котором происходит выделение водорода из воды. Два основных его функциональных назначения, а именно: выработка электроэнергии и генерирование водорода требуют подходить к решению задачи выбора оптимальных композиций "анод-электролит" с несколько других позиций по сравнению с ВА ХИТ.

Установлено, что легирующие добавки In и Zn в анодных алюминиевых сплавах Al-In и АП4Н негативно влияют на ВАХ катодов гидронного ХИТ, и ингибитор коррозии анода – станнат-ион (SnO_3^{2-}), разработанный для ВА ХИТ, значительно (до 610 мВ) увеличивающий поляризацию катода, не рекомендуется для применения в гидронном ХИТ.

В качестве анода для гидронного ХИТ был выбран алюминий А995, так как он в щелочных растворах меньше корродирует по сравнению с легированными сплавами, а среди ингибиторов, альтернативных станнат-иону – ионы органических кислот, как не способных восстанавливаться на инертном катоде гидронного ХИТ при его отрицательных потенциалах.

Было изучено влияние на ВАХ и коррозионные характеристики алюминия А995 в щелочных электролитах 4М КОН и 4М NaOH добавок тартрат- и цитрат-ионов, как по отдельности, так и совместно с оксидом кальция СаО (рис. 6, 7).

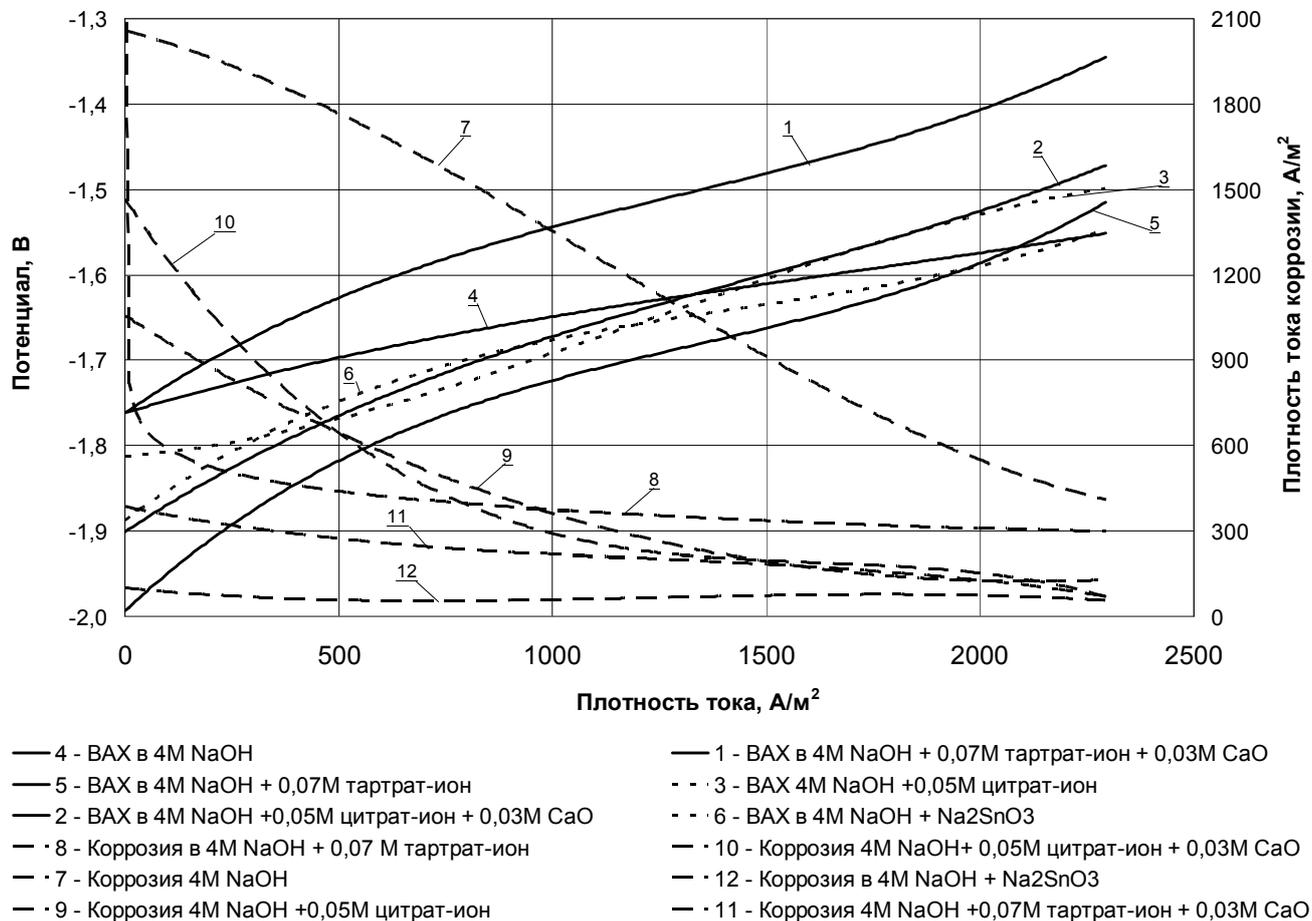


Рисунок 6. Вольтамперные и коррозионные характеристики анода А995 в 4М NaOH с разными типами ингибиторов при температуре 333 К

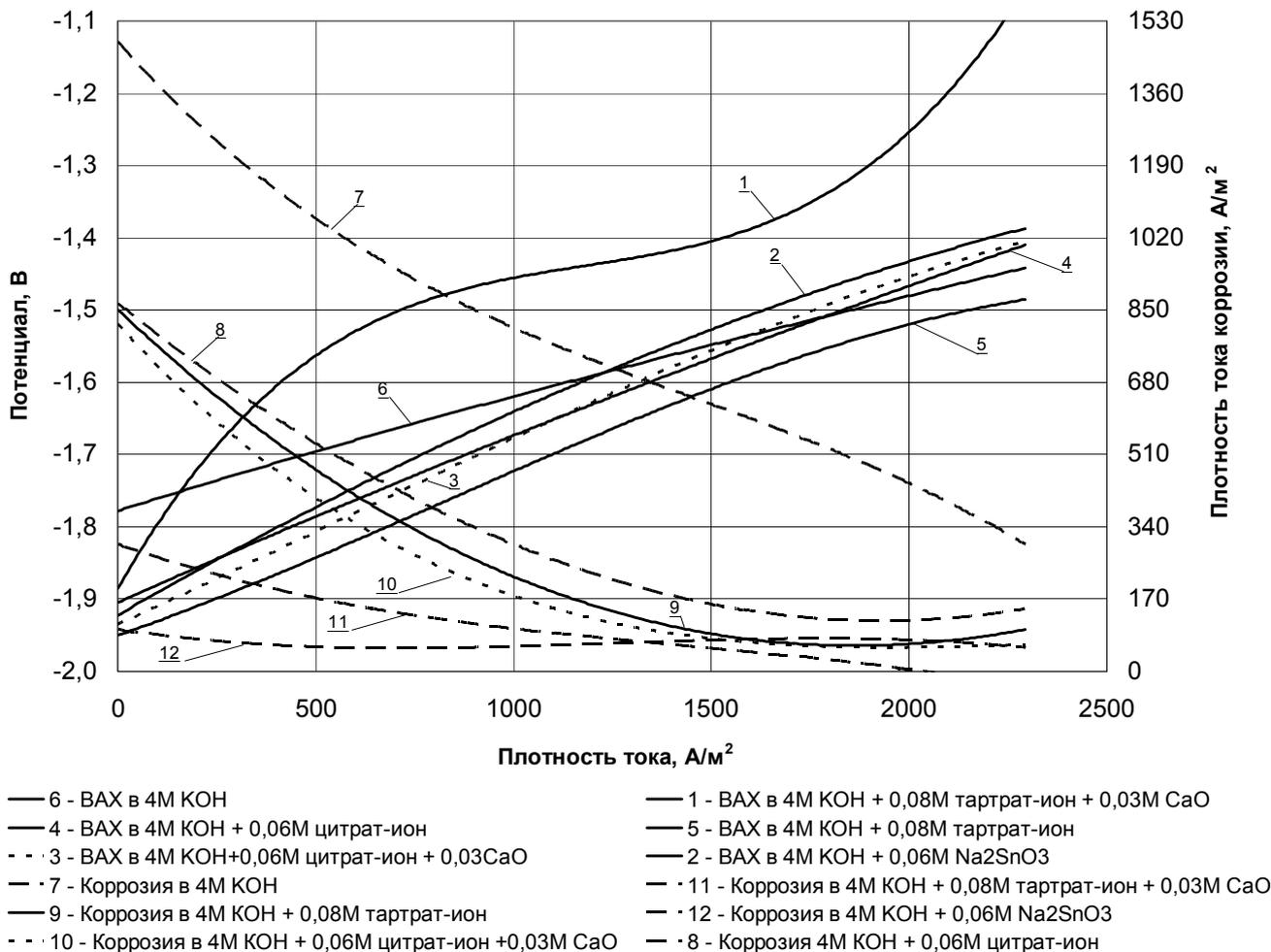


Рисунок 7. Вольтамперные и коррозионные характеристики анода А995 в 4М КОН с разными типами ингибиторов при температуре 333 К

Полученные результаты свидетельствуют, что введение в щелочной электролит ингибиторов коррозии на основе тартрат- и цитрат-ионов приводит к существенному снижению скорости коррозии анода из алюминия А995. Среди всех исследованных ингибирующих добавок в обоих типах щелочей ингибитор на основе только тартрат-иона наиболее значительно улучшает ВАХ (снижает поляризацию) анода из алюминия А995. Среди испытанных смешанных добавок в обоих типах щелочей композиция "тартрат-ион + СаО" в большей степени подавляет коррозию, однако, вместе с этим данная комбинация существенно увеличивает поляризацию анода по сравнению с другими композициями.

С учетом комплексной оценки влияния ингибиторов, для гидронного ХИТ рекомендуется композиция рабочих тел анод-электролит: алюминий А995 + 4М КОН + 0,08М тартрат-ион, как наиболее эффективная среди исследованных.

В четвертой главе приведены результаты исследования электрохимических и коррозионных характеристик катодов ХИТ с алюминиевым энергоносителем.

Исследовано влияние добавок ряда органических ингибиторов в щелочные электролиты ВА ХИТ с концентрациями 4М и 8М на характеристики газодиффузионного катода (ГДК). В электролитах 4М NaOH и 4М КОН в качестве ингибиторов исследовались добавки тартрат- и цитрат-ионов совместно с оксидом кальция СаО. На рисунке 8 приведены данные по влиянию испытанных ингибирующих добавок в электролит 8М NaOH на ВАХ ГДК. Испытывались добавки: 0,06М ацетат-иона; 0,06М оксалат-иона; 0,015 М бензоат-иона; 0,01М цитрат-иона.

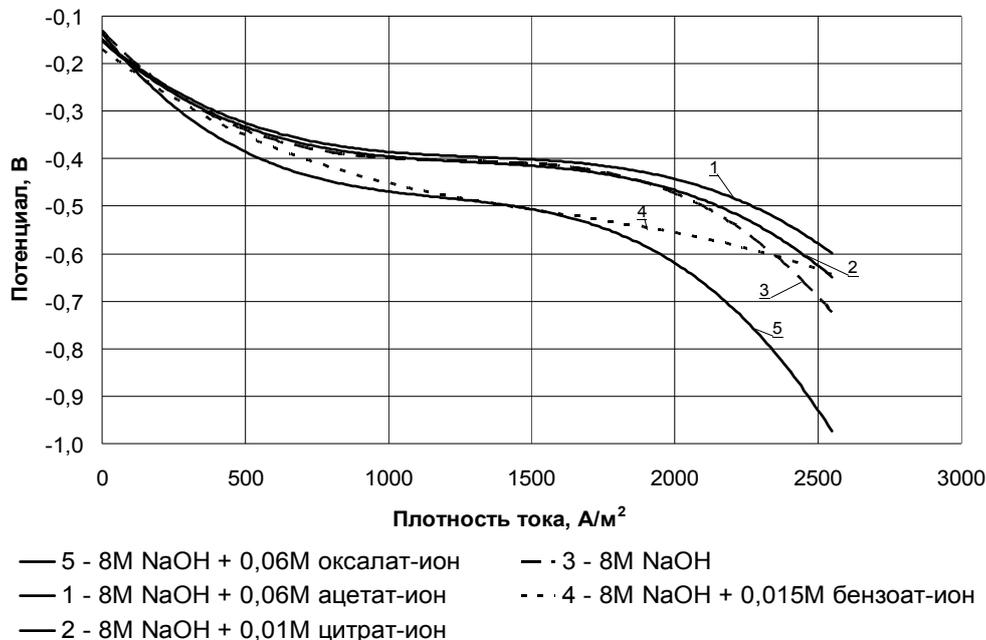


Рисунок 8. Вольтамперные характеристики газодиффузионных катодов в электролитах на основе 8М растворов NaOH с различными антикоррозионными добавками при температуре 333 К

Как видно из приведённых данных, применение добавки цитрат-иона в 8М NaOH достоверно не увеличивает поляризацию ГДК, поэтому этот ингибитор может быть рекомендован к применению в ВА ХИТ с высококонцентрированными щелочными электролитами.

С целью изучения возможности применения станнат-иона, как ингибитора коррозии алюминиевого анода в гидронном ХИТ, были исследованы ВАХ ряда катодов из никеля, молибдена, титана и стали 3 в щелочном (4 М NaOH) и щёлочно-станнатном электролите (4М NaOH + 0,06М SnO₃²⁻). Результаты приведены на рисунках 9, 10.

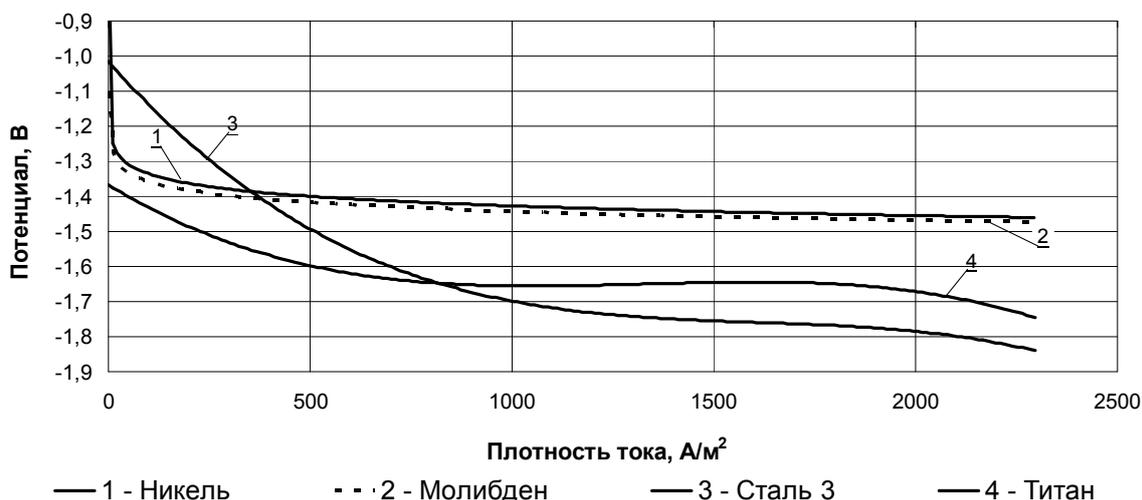


Рисунок 9. Вольтамперные характеристики различных металлических катодов в 4М NaOH при T=333К

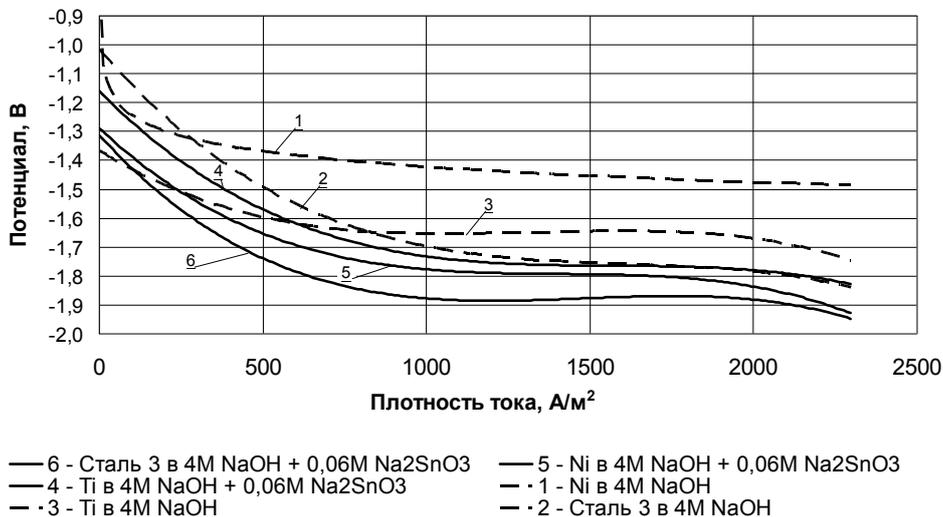


Рисунок 10. Вольтамперные характеристики различных металлических катодов в электролите 4М NaOH и 4М NaOH + 0,06М Na₂SnO₃, при T=333К.

Как видно из рисунков, в чистой щелочи меньшая поляризация у молибдена и никеля, ВАХ которых совпадают. Однако молибден в качестве катода проявил высокую склонность к водородному охрупчиванию. В щелочно-станнатном электролите поляризация катодов из различных металлов из-за процесса образования на их поверхности оловянного покрытия значительно увеличивается, но в различной степени, особенно при длительном и/или многократном использовании.

Исследования структуры образующегося на поверхности катода покрытия показали, что в состав покрытия помимо чистого олова входит интерметаллическое соединение олова с индием (In_{0,2}Sn_{0,8}), который входит в состав Al-In анода. Структура этого покрытия является пористой, с высокой степенью пористости (~50%), что и обуславливает разницу в ВАХ катодов из различных металлов за счёт выделения водорода, как на поверхности основного материала (подложки), так и на поверхности образующегося покрытия.

Таким образом показано, что использование добавки станнат-иона к щелочному электролиту гидронного ХИТ крайне нежелательно, так как это приводит к снижению характеристик катодов из любых применяемых материалов. Как альтернатива станнат-иону для ингибирования коррозии гидронного ХИТ, как показано в главе 3, рекомендуется вводить в щелочные электролиты органический ингибитор - тартрат-ион, который достоверно не увеличивает поляризацию катода гидронного ХИТ (рисунок 11).

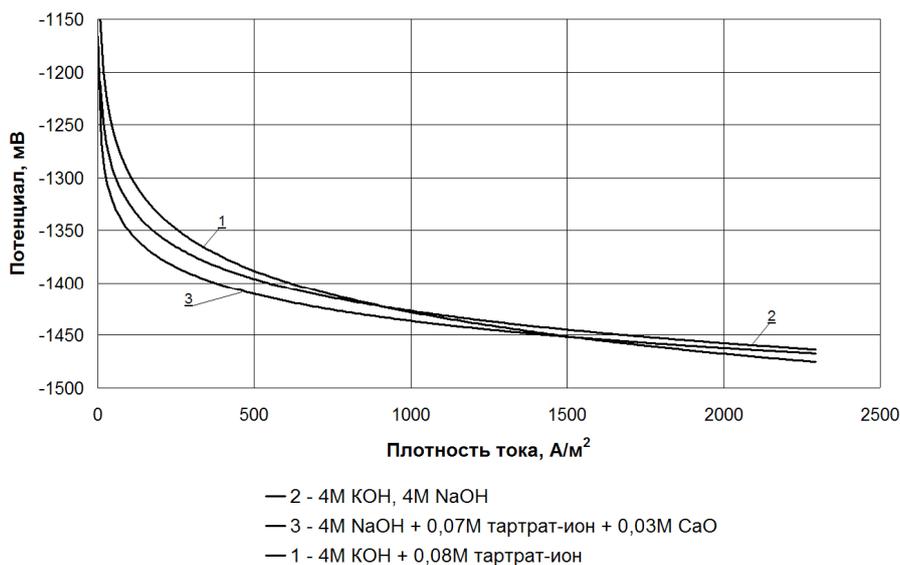


Рисунок 11. Вольтамперные характеристики катода Ni в электролитах на основе 4М растворов КОН и NaOH с различными антикоррозионными добавками при T=333 К

С целью получения катода гидронного ХИТ с покрытием, обеспечивающим меньшее перенапряжение выделения водорода, разработан способ плазменного напыления MoS_2 на никелевый катод, изучены структура полученного покрытия и его каталитические свойства.

Для напыления использовался промышленно выпускаемый порошок дисульфида молибдена марки ДМИ-7 (ТУ 48-19-133-90) и катод из никеля марки Н-0 (ГОСТ 849-2008). Эксперименты по напылению дисульфида молибдена на никелевую подложку проводились с использованием генератора плазмы низкого давления, который размещался на фланце вакуумной камеры. Струя аргоновой плазмы из канала плазматрона истекала в вакуумную камеру, внутри которой располагался никелевый катод.

Полученное покрытие было исследовано с помощью рентгеноструктурного анализа и СЭМ. Данные рентгеноструктурного анализа полученного покрытия приведены на рисунке 12.

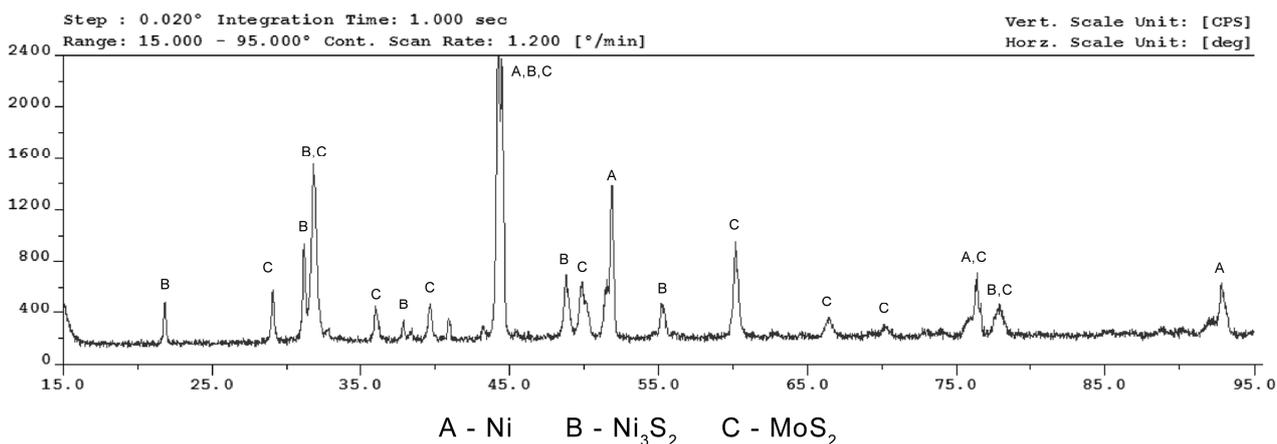


Рисунок 12. Дифрактограмма образца с покрытием MoS_2

Рентгеноструктурный анализ образца показал, что в нём присутствуют три главных вещества: кристаллический дисульфид молибдена MoS_2 , металлический Ni и дисульфид триникеля Ni_3S_2 . Структура поверхности представляет собой чешуйчато-игольчатую систему с размером частиц менее 2 мкм.

Результаты электрохимических испытаний полученного покрытия в электролитах 4М KOH и 4М NaOH приведены на рисунке 13, на котором для сравнения показана ВАХ чистого Ni, которая идентична в обоих электролитах.

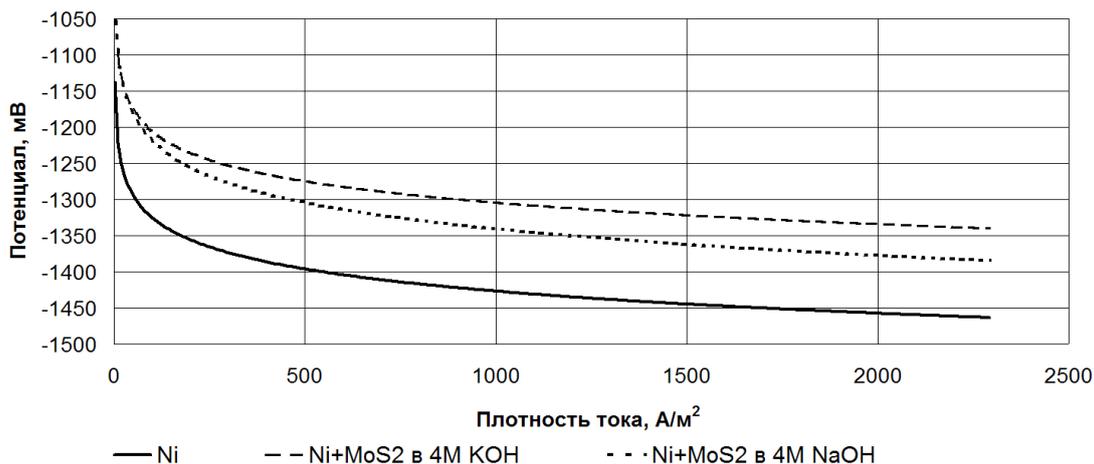


Рисунок 13. Вольтамперные характеристики никелевого катода (марки Н-0) без покрытия и с покрытием MoS_2 в 4М KOH и 4М NaOH, при $T=333\text{ K}$

Как видно из графика, разработанное каталитическое покрытие MoS_2 привело к уменьшению поляризации катода в обоих электролитах – на 70-115 мВ в 4М NaOH (в зависимости от плотности тока) и на 140 мВ в электролите 4М KOH практически во всём исследованном диапазоне плотностей токов.

В пятой главе приведена расчётная оценка энергомассовых характеристик ЭУ с алюминиевым энергоносителем.

Для ВА и гидронного ХИТ проведено уточнение энергетических балансов и расчёт КПД источников с учётом протекающих коррозионных процессов, выведены формулы для их расчёта.

Энергетические балансы ЭУ на основе ВА и гидронного ХИТ в форме диаграмм представлены на рисунке 14.

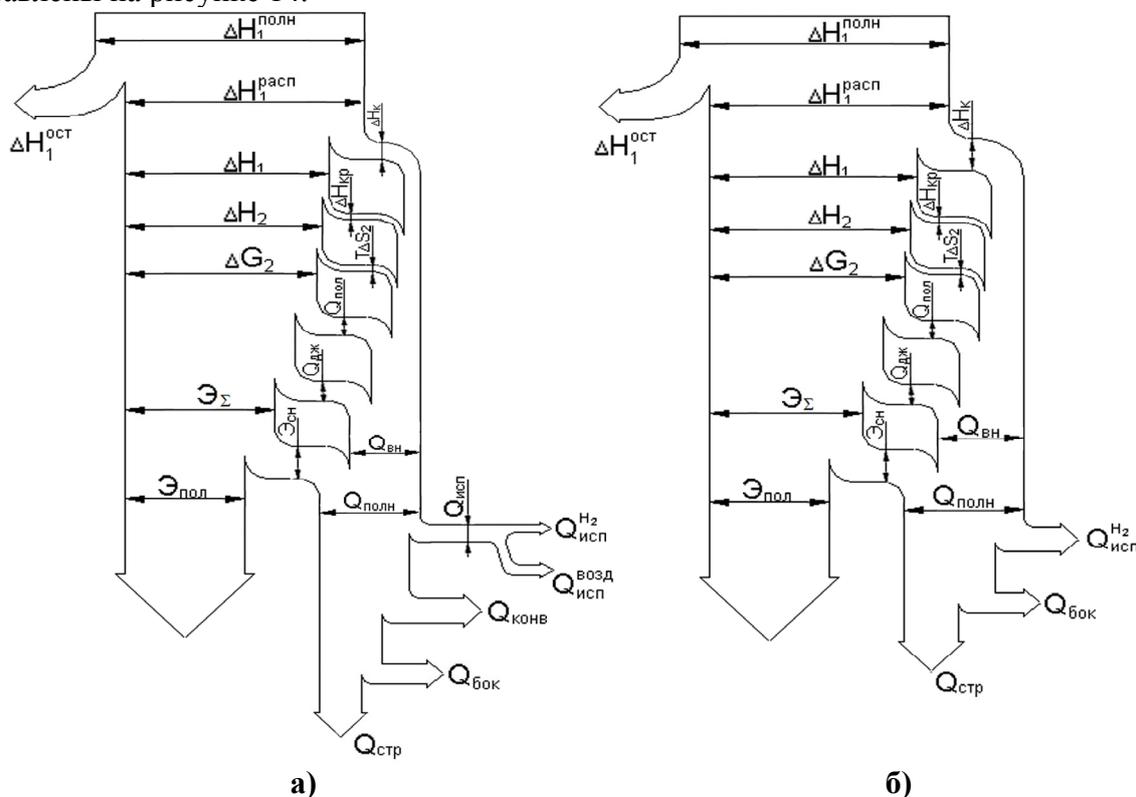


Рисунок 14. Баланс энергии энергоустановки на базе воздушно-алюминиевого (а) и гидронного (б) химических источников тока

С учётом реакции коррозии в работе проведён анализ протекающих процессов и определён эффективный КПД для ВА ХИТ:

$$\eta_{\text{эф}} = \frac{U \cdot j}{U \cdot j + N_T} = \frac{3 \cdot F \cdot U \cdot j}{\Delta H_{\text{ТО}} \cdot j + \Delta H_{\text{к}} \cdot j_{\text{к}}} = \frac{3 \cdot F \cdot U}{\Delta H_{\text{ТО}} + \Delta H_{\text{к}} \cdot \frac{1 - \eta_F}{\eta_F}} = \quad (1)$$

$$= \frac{\Delta G_{\text{ТО}}}{[\Delta H_{\text{ТО}} \cdot \eta_F + \Delta H_{\text{к}} \cdot (1 - \eta_F)]} \cdot \eta_F \cdot \eta_U$$

где η_F - фарадеевский КПД (коэффициент полезного использования алюминия), энтальпия $\Delta H_{\text{ТО}}$ и энергия Гиббса $\Delta G_{\text{ТО}}$ токообразующей реакции ($4\text{Al} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Al}(\text{OH})_3$), которые соответствуют ΔH_2 и ΔG_2 на рисунке 14, $\Delta H_{\text{к}}$ - энтальпия реакции коррозии ($2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2$), $\eta_U = \frac{U}{E_{\text{ТО}}}$ - КПД по напряжению (U - напряжение ВА элемента, $E_{\text{ТО}}$ - ЭДС токообразующей реакции).

Таким образом, для ЭУ на основе ВА ХИТ впервые показано, что выражение для расчёта КПД отличается от традиционно применяемого для ХИТ.

Для ВА и гидронного ХИТ, с учётом найденных в работе новых композиций рабочих компонентов, проведены расчёты КПД: для ВА ХИТ с анодом АП4Н и электролитом 8М NaOH + 0,01М цитрат-ион эффективный КПД достигает 38%, что превышает теоретический КПД на 7-10%, а с анодом Al-In и электролитом 4М NaOH + 0,06М станнат-ион эффективный КПД достигает 48%. Для гидронного ХИТ с композицией анод А995, электролит 4М КОН + 0,08М тартрат-ион, катод из никеля (Н-0) величина КПД достигает 18%, а в случае применения

катода с каталитическим покрытием MoS_2 , разработанного в данной работе, КПД гидронного ХИТ достигает 22%.

Эффективный КПД ВА ХИТ, характеризующий отношение полезной энергии к сумме полезной и тепловой энергии, ввиду специфики протекающих процессов, оказывается несколько больше, чем теоретический, и является более точной характеристикой источника. Эффективный КПД гидронного ХИТ, вследствие идентичности реакции коррозии с токообразующей реакцией, совпадает с теоретическим КПД.

При расчётной оценке энергомассовых характеристик генератора водорода на базе гидронного ХИТ для O_2/H_2 электрохимического генератора (ЭХГ) мощностью 3кВт функционирующего в течение 24 часов в условиях невесомости в качестве композиции анод-электролит были выбраны: анод А995, электролит 4М КОН + 0,08М тартрат-ион. В качестве катодов рассматривались: никель (Н-0) и никель (Н-0) с каталитическим покрытием MoS_2 .

На рисунке 15 представлены ВАХ анода А995 и катодов Ni и Ni+ MoS_2 в данном электролите, там же для сравнения приведены и ВАХ ранее предложенной композиции: анод Al-In и никелевый катод в щёлочно-станнатном электролите.

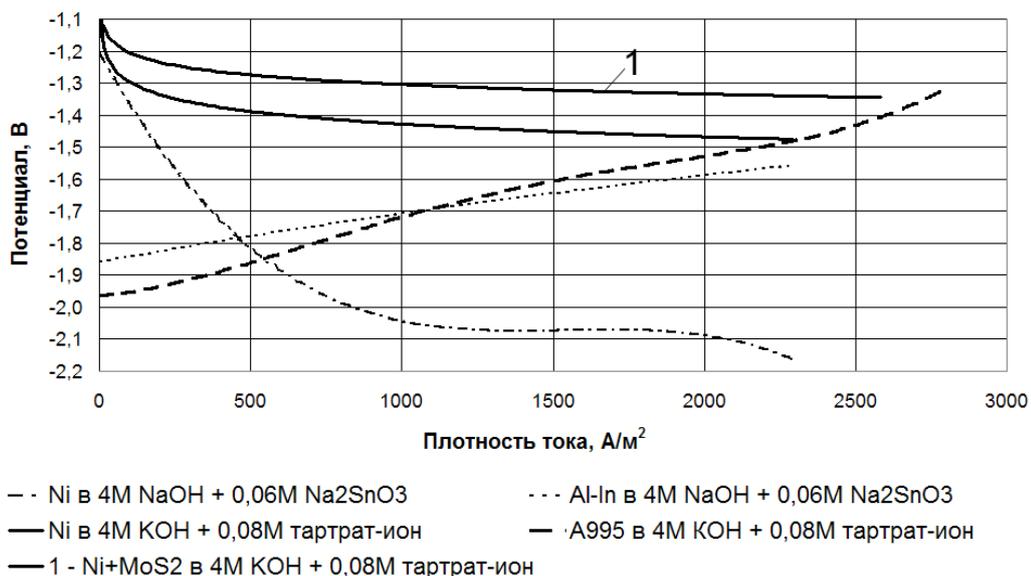


Рисунок 15. Вольтамперные характеристики анодов А995, Al-In и катодов Ni и Ni+ MoS_2 при температуре 333К

Как следует из рисунка для гидронного ХИТ с анодом А995, электролитом 4М КОН + 0,08М тартрат-ион диапазон плотностей тока до тока короткого замыкания при применении никелевого катода более чем в 4 раза превосходит диапазон для ранее предлагавшейся композиции, а при применении катода Ni+ MoS_2 — более чем в 5 раз.

В главе 5 также приведены три разработанные функциональные схемы генератора водорода на базе гидронного ХИТ. На рисунке 16 дана схема с системой корректировки состава электролита, для которой был проведён расчёт энергомассовых характеристик. Расчёт проводился на основе существующих математических моделей и прототипа конструкции генератора водорода, при этом учитывались массы основных компонентов гидронного ХИТ и массы соответствующих систем: хранения электролита и воды, циркуляции, отвода водорода, корректировки состава и очистки электролита, консервации, а также пневмогидроаппаратуры.



Рисунок 16. Функциональная схема генератора водорода на базе гидронного ХИТ длительного функционирования

Масса генератора водорода, с учётом принятого уровня детализации, равна:

$$M_{Ген.Н2} = M_{Al} + M_{Ni} + M_{KOH} + M_{H2O} + M_{КБ} + M_{БЭ} + M_{Б.Н2O} + M_{СЦ} + M_{СК} + M_{ПГА} + M_{СКО} \quad (2),$$

где: M_{Al} - масса алюминиевых анодов; M_{Ni} - масса никелевых катодов; M_{KOH} - масса электролита; M_{H2O} - масса воды; $M_{КБ}$ - масса корпуса батареи элементов; $M_{БЭ}$ - масса бака электролита; $M_{Б.Н2O}$ - масса бака воды; $M_{СЦ}$ - масса системы циркуляции электролита; $M_{СК}$ - масса системы консервации; $M_{ПГА}$ - масса пневмогидроаппаратуры; $M_{СКО}$ - масса системы корректировки и очистки электролита.

Также был проведён расчёт суммарной массы комбинированной ЭУ "Гидронный ХИТ + O_2/H_2 ЭХГ" с газобаллонным хранением O_2 , и ЭУ на основе того же O_2/H_2 ЭХГ, мощностью 3 кВт с газобаллонной системой хранения и водорода, и кислорода.

Результаты расчётов характеристик генератора водорода на базе гидронного ХИТ космического назначения и указанных вариантов ЭУ приведены в таблице 1. Сравнение удельных массовых характеристик генератора водорода на базе гидронного ХИТ с данными по существующим системам хранения водорода приведены в таблице 2.

Таблица 1. Расчётные массовые характеристики вариантов космической энергоустановки на базе O_2/H_2 электрохимического генератора мощностью 3 кВт с различными системами хранения водорода

| Система | Характеристика | Значение |
|--|---|----------|
| O_2/H_2 ЭХГ с газобаллонной системой хранения компонентов (стальные баллоны, $P=20$ МПа) | Число элементов в батарее ЭХГ, шт. | 72 |
| | Масса ЭХГ, кг | 15 |
| | *Масса системы хранения H_2 , кг | 456 |
| | Масса системы хранения O_2 , кг | 165 |
| | Суммарная масса ЭУ, кг | 636 |
| *Генератор водорода на базе гидронного ХИТ для O_2/H_2 ЭХГ | Число элементов в батарее гидронного ХИТ, шт. | 61 |
| | Суммарная площадь электродов, m^2 | 3,582 |
| | Суммарная масса, кг | 198 |
| Комбинированная ЭУ на базе O_2/H_2 ЭХГ с генератором водорода на базе гидронного ХИТ и газобаллонной системы хранения кислорода (стальные баллоны, $P=20$ МПа) | Масса ЭХГ, кг | 15 |
| | *Масса генератора водорода на базе гидронного ХИТ, кг | 198 |
| | Масса системы хранения O_2 , кг | 165 |
| | Суммарная масса ЭУ, кг | 378 |
| *Расчётная масса запаса водорода 4513 г (24 часа разряда) | | |

Таблица 2. Удельные массовые характеристики различных способов хранения водорода

| Способ хранения водорода | Удельная масса, г/моль | |
|---|---|---|
| | Потребный запас реагентов, г/моль H_2 | Удельная масса системы хранения, г/моль H_2 |
| Водород | 2 | - |
| В стальных баллонах при $P=20$ МПа | - | 202 |
| В композитных баллонах (сталь + стеклопластик) при $P=20$ МПа | - | 61 |
| Криогенное хранение | - | 6 |
| Гидронный ХИТ | 54 | 88 |
| Связанное хранение $FeTiH_2 + H_2O$ | 55 | 134 |

По полученным расчётным оценкам масса генератора водорода на основе гидронного ХИТ более чем в 2 раза меньше массы системы газобаллонного хранения со стальными баллонами при давлении 20 МПа. По удельным массовым характеристикам рассматриваемая система превосходит и большинство из существующих способов связанного хранения водорода в виде гидридов металлов, например, на основе системы $FeTiH_2 + H_2O$.

Результаты оценки суммарных масс ЭУ на базе O_2/H_2 ЭХГ мощностью 3 кВт с различными вариантами хранения расходующихся компонентов показывают, что в случае применения гидронного ХИТ как генератора водорода суммарная масса всей ЭУ снижается на 70% по сравнению с ЭУ с применением только газобаллонного способа хранения кислорода и водорода.

Результаты расчётной оценки энергетических характеристик комбинированной ЭУ "Гидронный ХИТ + O_2/H_2 ЭХГ" (и каждого из источников в отдельности) представлены на рисунках 17 и 18.

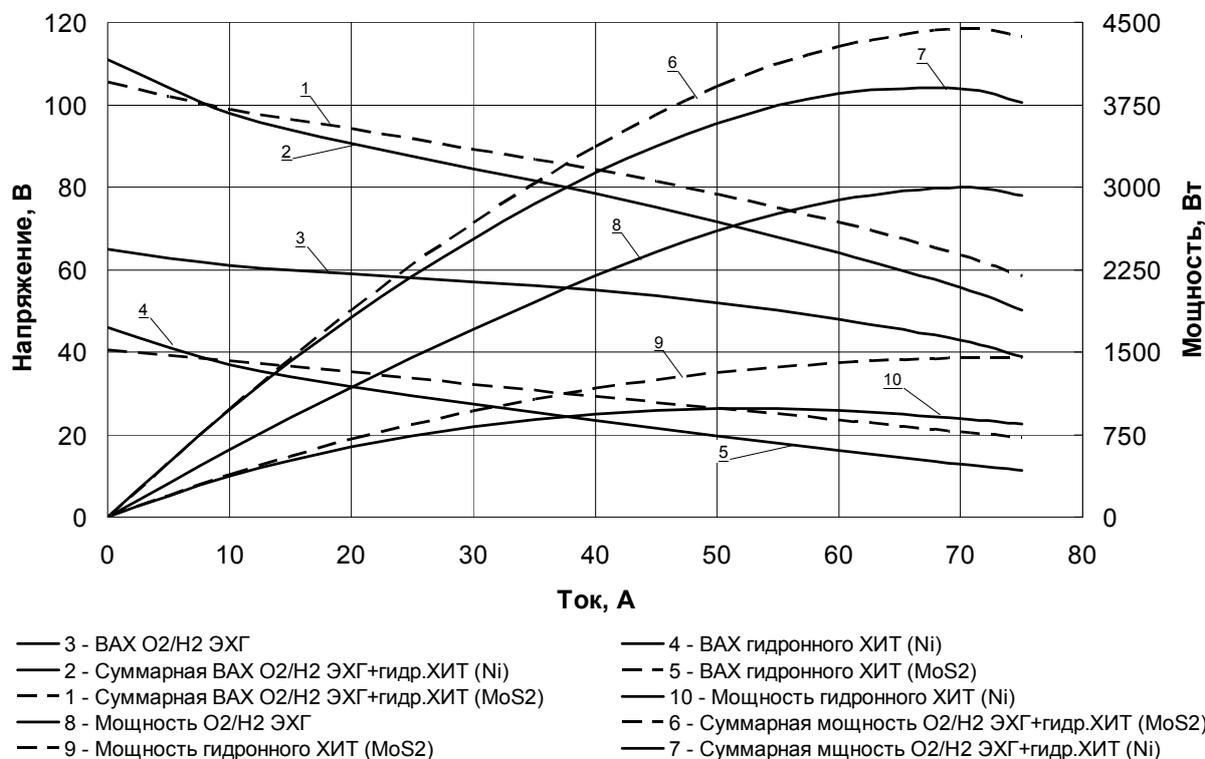


Рисунок 17. Начальные вольтамперные и мощностные характеристики гидронного химического источника тока, O_2/H_2 электрохимического генератора и комбинированной установки

Из проведённых расчётов следует, что гидронный ХИТ на протяжении всего времени работы O_2/H_2 ЭХГ увеличивает его суммарное напряжение и мощностную характеристику на

30% в начале работы и на 20% – в конце 24-часового ресурса при использовании в гидронном ХИТ катодов из чистого никеля, а при использовании в гидронном ХИТ катодов с каталитическим покрытием MoS_2 – на 50% в начале работы и на 40% в конце 24-часового ресурса. При этом гидронный ХИТ на протяжении всего времени работы обеспечивает O_2/H_2 ЭХГ водородом в полном объёме. Результаты расчётных оценок энергетических характеристик гидронного ХИТ приведены в таблице 3.

Таблица 3. Энергомассовые характеристики генератора водорода на основе гидронного ХИТ

| Характеристика | Для комбинации рабочих компонентов | |
|--|--|--|
| | А995 – 4М КОН + 0,08М тартрат-ион – Ni | А995 – 4М КОН + 0,08М тартрат-ион – Ni+ MoS_2 |
| Напряжение элемента гидронного ХИТ при $I_{\text{ЭХГ}}=70\text{А}$, В | 0,208 | 0,335 |
| Мощность гидронного ХИТ при $I_{\text{ЭХГ}}=70\text{А}$, Вт | в начале работы | 896 |
| | после 24 часов разряда | 637 |
| Средняя за 24 часа разряда удельная энергия, кДж/кг (Вт·ч/кг) | 334 (93) | 571 (159) |

Таким образом, данные таблиц 1-3 и графиков на рисунке 17, позволяют сделать вывод о том, что применение гидронного ХИТ как генератора водорода для O_2/H_2 ЭХГ существенно снижает массовые характеристики системы хранения водорода и значительно повышает суммарные энергетические характеристики комбинированной ЭУ "Гидронный ХИТ + O_2/H_2 ЭХГ".

В заключении диссертации сформулированы основные результаты и выводы:

1. Для предотвращения засорения межэлектродного зазора в процессе работы воздушно-алюминиевого (ВА) химического источника тока (ХИТ) твёрдым продуктом реакции, гидроксидом алюминия, и для увеличения продолжительности работы источника рекомендуется применение высококонцентрированного щелочного электролита 8М NaOH. Экспериментально исследованные электрохимические и коррозионные характеристики анодных алюминиевых сплавов Al-In и АП4Н в этом электролите показали, что по сравнению с Al-In у сплава АП4Н коэффициент полезного использования от 25% до 40% выше, поэтому именно протекторный сплав АП4Н рекомендуется для использования в высококонцентрированном щелочном электролите воздушно-алюминиевого химического источника тока.
2. Для ВА ХИТ с высококонцентрированным электролитом рекомендуется применение композиции: анод АП4Н, электролит 8М NaOH + 0,01М цитрат-ион. Использование в качестве ингибирующей добавки цитрат-иона при плотностях тока выше 1000 $\text{А}/\text{м}^2$ повышает коэффициент полезного использования алюминия на 7-10% и сохраняет неизменной вольтамперную характеристику газодиффузионного катода.
3. Для гидронного ХИТ установлено, что легирующие добавки In и Zn в анодных алюминиевых сплавах Al-In и АП4Н негативно влияют на вольтамперные характеристики его катодов и ингибитор коррозии анода – станнат-ион (SnO_3^{2-}), вводимый в щелочной электролит, значительно (до 610 мВ) увеличивает поляризацию катода, поэтому использование этих легирующих элементов и ингибитора в составе рабочих компонентов гидронного ХИТ не целесообразно.
4. Для гидронного ХИТ в качестве наиболее эффективной композиции рабочих компонентов анод-электролит-катод рекомендуется применение композиции: анод А995, электролит 4М КОН + 0,08М тартрат-ион, катод из никеля марки Н-0. Показано, что для данной композиции рабочий диапазон плотностей тока составляет от 0 до 2000 $\text{А}/\text{м}^2$, что в 4 раза превосходит диапазон ранее предлагавшейся композиции: анод Al-In, электролит 4М NaOH + 0,06М Na_2SnO_3 , катод из никеля.

5. Для ВА и гидронного ХИТ проведён анализ энергетического баланса и расчёт КПД. Показано, что различие между эффективным и теоретическим КПД ВА ХИТ определяется различным способом учёта энергии алюминия, израсходованного на коррозию, скорость которой зависит от состава электролита и плотности тока разряда. Для режима максимального КПД в электролите 8М NaOH + 0,01М цитрат-ион с анодом АП4Н эффективный КПД достигает 38%, что превышает величину теоретического КПД на 7-10%. В менее концентрированном электролите 4М NaOH + 0,06М станнат-ион с анодом Al-In эффективный КПД достигает 48%. Для гидронного ХИТ эффективный и теоретический КПД совпадают. Для композиции анод А995, электролит 4М КОН + 0,08М тартрат-ион, катод из никеля марки Н-0 на режиме максимального КПД его величина достигает 18%.
6. С целью повышения энергетических характеристик гидронного ХИТ как генератора водорода, разработан способ плазменного нанесения на его катоды нового каталитического покрытия на основе дисульфида молибдена (MoS_2).
7. Для катодов гидронного ХИТ с полученным покрытием MoS_2 исследованы состав, структура, свойства и электрохимические характеристики. Результаты исследования показали, что поляризация катода Ni+ MoS_2 в электролите 4М NaOH снизилась на 70-115 мВ по сравнению с электродом из никеля без покрытия, и на 140 мВ в электролите 4М КОН. Для гидронного ХИТ с композицией анод А995, электролит 4М КОН + 0,08М тартрат-ион, катод Ni+ MoS_2 рабочий диапазон плотностей тока составляет от 0 до 2500 А/м², а КПД достигает 22%. Для гидронного ХИТ рекомендуется применение никелевых катодов с каталитическим покрытием MoS_2 .
8. Для генератора водорода на базе гидронного ХИТ разработаны основные функциональные схемы. В результате проведённых расчётов показано, что для генератора водорода, собранного по функциональной схеме с корректировкой состава электролита для космической ЭУ на базе O_2/H_2 электрохимического генератора мощностью 3 кВт, удельные массовые характеристики генератора водорода сопоставимы с таковыми для системы хранения водорода в газовых баллонах из композитных материалов, в 2 раза превосходят систему хранения в стальных газовых баллонах и в 1,5 раза характеристики некоторых систем связанного хранения водорода в составе гидридов, например в FeTiH_2 .
9. Показано, что масса комбинированной энергоустановки космического назначения состоящей из гидронного химического источника тока и O_2/H_2 электрохимического генератора на 70% меньше, чем масса такой же энергоустановки на основе O_2/H_2 электрохимического генератора с газобаллонной системой хранения компонентов. При этом максимальная мощность комбинированной энергоустановки в течение всего времени работы превышает мощность энергоустановки на основе O_2/H_2 электрохимического генератора на 20-30% при применении в гидронном ХИТ катодов из никеля и на 40-50% – при применении катодов с каталитическим покрытием MoS_2 .

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

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. Кравченко Л.Л., Огорокова Н.С., 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. <http://www.mai.ru/science/trudy/>
4. Кравченко Л.Л. Огорокова Н.С. Пушкин К.В., Севрук С.Д. Фармаковская А.А. Оценка эффективности управляемого генератора водорода для кислородно-водородных топливных элементов // Вестник Московского авиационного института, 2012. Т. 19. № 4. С. 73-80.
5. Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Моделирование физико-химических процессов, протекающих при работе химических источников тока с

- алюминиевым анодом // Вестник Московского авиационного института, 2012. Т. 19. № 5. С. 65-71.
6. Огорокова Н.С., Платонов А.А., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Модификация продуктов реакции анодного окисления алюминия в процессе работы воздушно-алюминиевого химического источника тока с соевым электролитом для повышения его эксплуатационных характеристик // Технология металлов, 2013. № 1. С. 15-22.
 7. Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Баланс энергии и КПД воздушно-алюминиевых химических источников тока для авиационной и космической техники // Вестник Московского авиационного института, 2013. Т. 20. № 3. С. 104-109.
 8. Жук А.З., Илюхина А.В., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Исследование влияния добавок органических ингибиторов щелочной коррозии алюминия на характеристики воздушно-алюминиевого электрохимического генератора // Труды МАИ, 2013. № 69. www.mai.ru/science/trudy/
 9. Пушкин К.В., Севрук С.Д., Суворова Е.В., Фармаковская А.А., Фетисов Г.П. Разработка безотходной технологии эксплуатации автономных энергоустановок с алюминием в качестве энергоносителя // Технология металлов, 2013. № 11. С.10-15.
 10. Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Суворова Е.В., Фармаковская А.А. Способ организации рабочего процесса при длительной эксплуатации энергоустановок с алюминиевым горючим для аэрокосмической отрасли // Труды МАИ, 2013. № 70. www.mai.ru/science/trudy/
 11. Пушкин К. В., Севрук С. Д., Суворова Е. В., Фармаковская А. А. Разработка способа регенерации отработанного щелочного электролита воздушно-алюминиевого химического источника тока // Технология металлов, 2014. № 11. С. 32-40.
 12. Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Разработка схем базовых модулей типоразмерных рядов энергоустановок на основе воздушно-алюминиевых химических источников тока // Труды МАИ, 2014. №78. <http://www.mai.ru/science/trudy/>
 13. Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А Система электроснабжения космического аппарата с длительным сроком активного существования // Вестник Московского авиационного института, 2014. № 4. С. 115-122.
 14. Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Оптимальный модульный типоразмерный ряд энергоустановок с алюминием в качестве энергоносителя // Вестник Московского авиационного института, 2014. № 5. С. 78-85.
 15. Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Исследование путей повышения энергетических характеристик и функциональных возможностей энергоустановок на базе воздушно-алюминиевых химических источников тока // Труды МАИ, 2015. №80. С.107-115. <http://www.mai.ru/science/trudy/>
 16. Назаренко И.П., Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Плазменный метод получения каталитического покрытия из дисульфида молибдена на катоде электрохимического генератора водорода для космической энергетики // Технология металлов, 2015. № 9. С. 42-47.
 17. Назаренко И.П., Прокофьев М.В., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Суворова Е.В., Фармаковская А.А. Исследование состава, структуры и свойств каталитического покрытия из дисульфида молибдена на катоде электрохимического генератора водорода для космической энергетики // Технология металлов, 2015. № 10. С. 21-26.
 18. Огорокова Н.С., Прокофьев М.В., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Суворова Е.В., Фармаковская А.А. Возможность применения щелочно-станнатных электролитов в гидронном химическом источнике тока как генераторе водорода // Труды МАИ, 2015. №83.
 19. Огорокова Н.С. Пушкин К.В. Севрук С.Д. Фармаковская А.А. Комбинированный источник тока // Патент на полезную модель № 105528, приоритет 24.12.2010. Опубл. 10.06.2011. Бюл. № 16.
 20. Огорокова Н.С. Пушкин К.В. Севрук С.Д. Фармаковская А.А. Комбинированный источник тока с параллельным подключением батарей // Патент на полезную модель № 116275, приоритет 07.12.2011. Опубл. 20.05.2012 Бюл. № 14.