

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Московский авиационный
институт (национальный исследовательский университет)»

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**

Диссертация
на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Назаренко И.П.

Москва – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ЭНЕРГОУСТАНОВОК С АЛЮМИНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЯ. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ.....	17
1.1. Алюминий как энергоноситель в химических источниках тока	17
1.1.2. Кислородно-(воздушно-)алюминиевые химические источники тока..	19
1.1.3. Энергоустановки на основе воздушно-алюминиевых химических источников тока и их рабочие компоненты	22
1.2. Новые функциональные возможности химических источников тока с алюминиевым анодом для водородной энергетики	35
1.3. Гидронный химический источник тока как источник тока и управляемый генератор водорода	39
1.4. Комбинированная энергоустановка на основе гидронного химического источника тока как генератора водорода и кислород-водородных топливных элементов	42
1.5. Постановка задачи	47
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА	50
2.1. Методы экспериментального исследования	51
2.1.1. Электрохимические методы исследований	51
2.1.2. Физико-химические методы исследования	52
2.2. Экспериментальная техника	54
2.3. Методика обработки экспериментальных данных.....	62
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С АЛЮМИНИЕВЫМ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕМ.....	65
3.1. Исследование электрохимических характеристик активированных анодных сплавов воздушно-алюминиевых химических источников тока	65

3.1.1. Вольтамперные и коррозионные характеристики анодных сплавов Al-In и АП4Н	66
3.1.2. Электрохимические и коррозионные характеристики сплава АП4Н в электролите 8М NaOH с добавками органических ингибиторов	71
3.2. Исследование электрохимических характеристик анодных материалов гидронного химического источника тока.....	75
3.2.1. Выбор материала анода для гидронного химического источника тока	75
3.2.2. Исследование влияния добавок органических ингибиторов в щелочной электролит гидронного химического источника тока на электрохимические характеристики анода из алюминия А995.....	79
Выводы по главе 3.....	85
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТОДОВ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С АЛЮМИНИЕВЫМ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕМ	87
4.1. Исследование электрохимических характеристик газодиффузионных катодов воздушно-алюминиевых химических источников тока	87
4.2. Исследование электрохимических характеристик катодных материалов гидронного химического источника тока.....	93
4.2.1. Влияние ингибирующей добавки Na_2SnO_3 на электрохимические характеристики катодов гидронного химического источника тока	95
4.2.3. Исследование возможности применения добавок органических ингибиторов в щелочной электролит гидронного химического источника тока и их влияния на электрохимические характеристики катодов	105
4.3. Получение катодного каталитического покрытия на основе дисульфида молибдена	106
4.3.1. Исследование структуры каталитического покрытия катода гидронного химического источника тока на основе MoS_2	110
4.3.2 Влияние покрытия дисульфида молибдена на электрохимические характеристики катодов гидронного химического источника тока	117

Выводы по главе 4.....	119
ГЛАВА 5. РАСЧЁТНАЯ ОЦЕНКА ЭНЕРГОМАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭНЕРГОУСТАНОВОК С АЛЮМИНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЯ.....	121
5.1. Баланс энергии и КПД химических источников тока с алюминиевым энергоносителем.....	121
5.2. Расчётная оценка энергомассовых характеристик воздушно-алюминиевых химических источников тока.....	129
5.2.1. Расчёт эффективного КПД воздушно-алюминиевого химического источника тока с электролитом 4М NaOH и станнатным ингибитором ...	130
5.2.2. Расчёт эффективного КПД воздушно-алюминиевого химического источника тока с высококонцентрированным щелочным электролитом 8М NaOH и органическим ингибитором	133
5.2.3. Оценка массы компонентов воздушно-алюминиевых химических источников тока	138
5.3. Расчётная оценка энергомассовых характеристик гидронного химического источника тока.....	140
5.3.1. Расчёт КПД гидронного химического источника тока	142
5.3.2. Разработка и анализ функциональных схем генератора водорода на основе гидронного химического источника тока.....	144
5.3.3. Оценка энергомассовых характеристик генератора водорода на основе гидронного химического источника тока и комбинированной энергоустановки на базе кислород-водородного электрохимического генератора мощностью 3 кВт	149
5.3.3.1. Оценка массовых характеристик генератора водорода и комбинированной энергоустановки гидронный химический источник тока – O ₂ /H ₂ электрохимический генератор	151
5.3.3.2. Оценка энергетических характеристик комбинированной энергоустановки "Гидронный ХИТ + O ₂ /H ₂ ЭХГ"	155
Выводы по главе 5.....	159

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	161
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	164

ВВЕДЕНИЕ

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, являющимся

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 ЭУ требует дополнительных исследований и решения целого ряда задач, например, таких как удаление твёрдого продукта реакции (гидроксида алюминия), выпадающего в осадок из пересыщенного электролита и засоряющего межэлектродный зазор источника. Удаление гидроксида представляет серьёзные технологические и эксплуатационные трудности и ведёт к усложнению конструкции ЭУ на основе O_2/Al ХИТ за счёт необходимости включения в состав ЭУ дополнительной системы очистки. 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 ХИТ щелочных электролитов с повышенной концентрацией щёлочи необходимо проведение дополнительных экспериментальных исследований.

Стоит отметить, что применение любых алюминиевых сплавов в O_2/Al ХИТ требует введения в щелочной электролит ингибиторов щелочной 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-H₂O" 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 (O₂/H₂) 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 O₂/H₂ ТЭ. Кроме того, гидронный ХИТ, как источник тока, в составе комбинированной ЭУ (КЭУ) "Гидронный ХИТ + O₂/H₂ ТЭ" способен повысить энергомассовые характеристики всей ЭУ в целом. Применение КЭУ целесообразно как в космосе, так и на земле. Для космической техники главным достоинством является то, что в таких КЭУ отсутствуют потери водорода до начала её 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 существует целый ряд нерешённых 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 и разработка функциональных схем генератора водорода на его основе, и оценка его энергомассовых характеристик.

Перечисленный выше ряд актуальных проблем обусловил цель данной диссертации.

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).

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 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);

– 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 ХИТ, в частности влияние наиболее эффективного ингибитора щелочной коррозии анодов, станната натрия (Na_2SnO_3), на электрохимические характеристики катодов гидронного ХИТ;

– получить 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 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 + O₂/H₂ 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: ацетат-, оксалат-, бензоат-, тартрат-, цитрат-ионов;

– исследованы ВАХ катодов гидронного ХИТ при многократном использовании в щёлочно-станнатном электролите (4М NaOH + 0,06М SnO₃²⁻), ранее разработанном для O₂/Al ХИТ;

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

– исследованы ВАХ катодов с покрытием MoS₂ в 4М растворах NaOH и КОН и проведена оценка каталитических свойств этого покрытия;

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

– разработан способ плазменного нанесения на катоды гидронного ХИТ нового каталитического покрытия на основе дисульфида молибдена (MoS₂);

– исследованы состав, структура и свойства полученного катодного покрытия MoS₂;

– 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 и большинство из существующих систем связанного хранения водорода, например в составе гидридов металлов;

– 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.

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 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 воздушно-алюминиевых 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 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 49 работах. 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», Углегорск – 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-ех государственных контрактах на выполнение НИОКР.

Публикации.

По тематике диссертационной работы опубликовано в соавторстве: статей в журналах, входящих в перечень ведущих рецензируемых изданий ВАК РФ – 16, 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. Анализ состава, структуры и свойств покрытия MoS_2 методами СЭМ и рентгеноструктурного анализа был проведен при непосредственном участии автора.

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 184 страницах, содержит 73 рисунка и 10 таблиц. Список использованных источников содержит 190 наименований.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ЭНЕРГОУСТАНОВОК С АЛЮМИНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЯ. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

1.1. Алюминий как энергоноситель в химических источниках тока

Алюминий является одним из наиболее перспективных анодных компонентов для ХИТ с водными электролитами [1]. Он, как горючее, с кислородом, как катодным компонентом (окислителем), имеет одно из самых высоких значений удельной энергии (таблица 1.1).

Таблица 1.1. Энергетические характеристики наиболее эффективных анодных компонентов (горючих) в электрохимических системах с кислородом в качестве катодного компонента (окислителя)

Горючее	Стандартный электродный потенциал горючего	Стандартная удельная энергия горючего	Относительная распространённость в природе
-	В	МДж/кг (кВт·ч/кг)	мас %
H ₂	1,23	119,0 (33,1)	1
Be	3,01	64,2 (17,8)	6·10 ⁻⁴
Li	3,045	42,3 (11,8)	6,57·10 ⁻³
Al	2,72	29,16 (8,1)	8,8
Mg	2,363	18,77 (5,2)	2,1
Na	2,714	11,39 (3,2)	2,64
Zn	0,76	2,24 (0,6)	1,57·10 ⁻³

Как видно из таблицы, самым эффективным горючим при реакции с кислородом является водород. Бериллий и литий также показывают высокие характеристики, однако бериллий является дорогим и высокотоксичным элементом, что делает нецелесообразным его применение в ХИТ, а литий в ХИТ с водными электролитами может использоваться только в источниках специального назначения кратковременного действия [2].

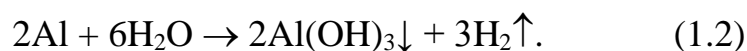
Преимущество использования алюминия как анодного компонента в ХИТ состоит в том, что это дешёвый, промышленно выпускаемый и легко доступный материал, самый распространённый в земной коре металлический элемент (8,8 мас.%), нетоксичный и безопасный реагент.

В O_2/Al ХИТ протекает суммарная токообразующая реакция



Для обеспечения возможности протекания электрохимической реакции в ХИТ с газообразным кислородом используются газодиффузионные катоды (ГДК).

Однако, из-за термодинамической неустойчивости алюминия в водных электролитах алюминий подвергается электрохимической коррозии с выделением водорода из воды



Водород, как побочный продукт O_2/Al ХИТ, необходимо непрерывно или периодически удалять из системы. Однако водород, выделяющийся при реакции коррозии, может служить целевым продуктом при электрохимическом растворении алюминия в водном электролите.

На основе реакции (1.2) можно создать ХИТ электрохимической системы $Al-H_2O$ (гидронный ХИТ). В таком источнике водород выделяется как на аноде при его коррозии, так и на инертном катоде в токообразующем процессе. Поскольку удельная энергия реакции (1.2) (5,5 МДж/кг или 1,5 кВт·ч/кг) существенно меньше, чем реакции (1.1) (см. таблицу 1.1), гидронный ХИТ целесообразнее применять в качестве источника водорода, нежели источника тока. Выделяющийся в этом случае водород можно использовать полезно для любых целей, например, как горючее в O_2/H_2 ТЭ, одних из самых эффективных ХИТ [3]. В этом случае алюминий является промежуточным энергоносителем

Таким образом, алюминий как энергоноситель может использоваться или в сочетании с наиболее эффективными катодными компонентами в составе ХИТ с высокими энергетическими характеристиками, или может

рассматриваться в качестве промежуточного энергоносителя для реализации задачи получения водорода, как целевого продукта [4]. В гидронном ХИТ при этом дополнительно вырабатывается электроэнергия, что повышает общую энергетическую эффективность комбинированной установки.

1.1.2. Кислородно-(воздушно-)алюминиевые химические источники тока

Так как большинство реализованных ЭУ на основе O_2/Al ХИТ функционирует в наземных условиях и для своей работы используют кислород из воздуха, то их чаще называют воздушно-алюминиевыми (ВА).

Для ВА ХИТ в основном применяются только 2 типа электролитов – щелочные и нейтральные (солевые). При этом щелочные электролиты предпочтительнее, ввиду обеспечения более высоких удельных энергетических характеристик для ЭУ на основе ВА ХИТ по сравнению с применением нейтральных электролитов [4,5].

На рисунке 1.1 представлена принципиальная схема ВА ХИТ со щелочным электролитом с указанием основных рабочих процессов по месту их протекания.

Как видно из схемы, процессу анодного растворения алюминия в щелочном электролите отвечает уравнение



с последующей кристаллизацией гидроксида алюминия из насыщенного или пересыщенного раствора алюмината



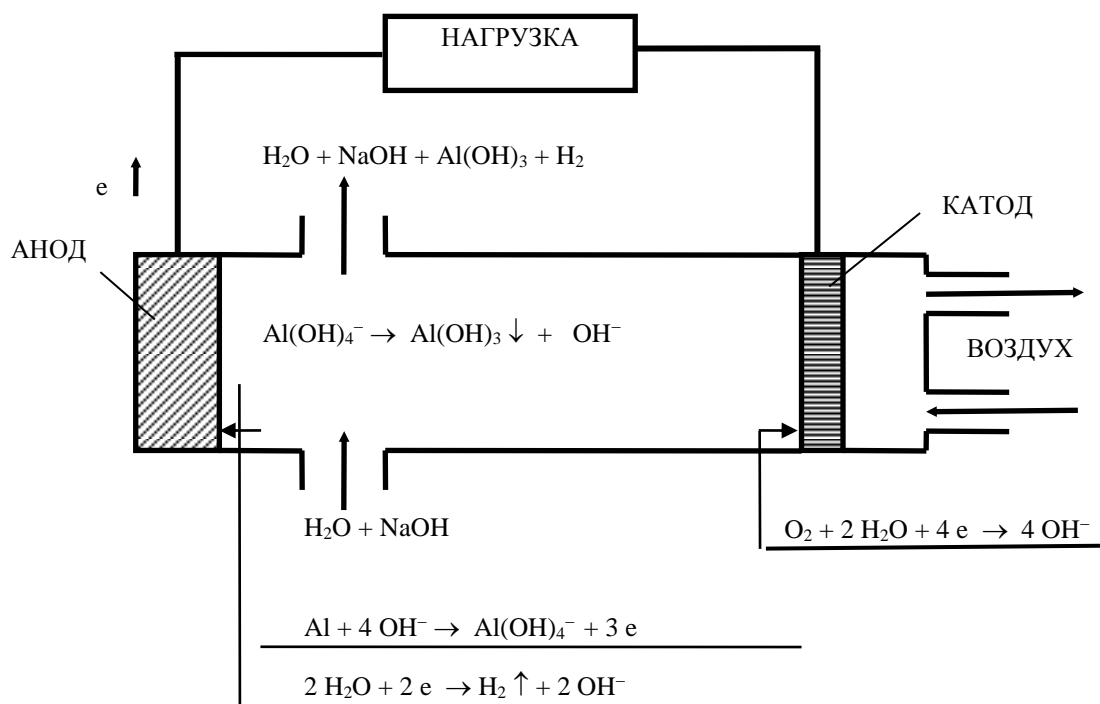


Рисунок 1.1. Принципиальная схема воздушно алюминиевого химического источника тока

Сопряжёнными процессами являются:

токообразующая реакция восстановления кислорода на ГДК



и реакция восстановления водорода из воды на поверхности алюминия (реакция коррозии (1.2))



Таким образом, расходующимися веществами в ВА ХИТ являются алюминий, вода из электролита и кислород. Следует отметить, что как в токообразующем процессе, так и в реакции коррозии образуется один и тот же продукт реакции – гидроксид алюминия $Al(OH)_3$.

В нейтральных солевых электролитах суммарно протекают те же реакции, что и в щелочных (1.3)-(1.6), однако продукт реакции в них практически нерастворим и сразу выпадает в осадок в виде геля [4-8]. Кроме того, потенциал алюминия в растворе соли значительно более положителен, чем в щелочных растворах за счёт сохранения в значительной мере защитных свойств поверхностных оксидных плёнок. В результате наблюдается

значительное снижение электрических и энергетических характеристик ВА ХИТ с нейтральными электролитами по сравнению со щелочными.

Конечный твёрдый продукт реакции ВА ХИТ гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ не токсичен для человека и для окружающей среды. Он легко может быть регенерирован до металлического алюминия по промышленной технологии (способ Байера). Кроме того, он представляет самостоятельную коммерческую ценность, так как широко используется в различных отраслях промышленности.

Получаемый в ВА ХИТ водород в целях безопасности должен быть утилизирован. Это особенно актуально при работе ЭУ на основе ВА ХИТ в замкнутом пространстве, например, на космическом аппарате (КА), где утилизация водорода происходит либо его каталитическим сжиганием, либо последующим полезным использованием в других технических системах.

В работах [7, 8] отмечается, что применение ВА ХИТ для реализации в наземных автономных ЭУ является целесообразным как с точки зрения высоких удельных энергомассовых характеристик и экологической безопасности, так и с точки зрения технической реализации подобных ЭУ, обладающих возможностью механической перезарядки, удобством хранения горючего, а также безопасностью при бытовой эксплуатации.

На сегодняшний день также активно исследуются и ХИТ на основе других электрохимических систем с кислородом, например O_2/Mg [9-13] и O_2/Zn [14]. Однако, как можно видеть из таблицы 1, система O_2/Mg уступает системе O_2/Al по значению удельной энергии реакции. А система O_2/Zn , несмотря на достаточно широкое распространение и хорошую отработанность технологии производства ХИТ на её основе также обладает более низкими удельными энергетическими характеристиками, чем система O_2/Al .

1.1.3. Энергоустановки на основе воздушно-алюминиевых химических источников тока и их рабочие компоненты

В состав ЭУ на основе батареи ВА элементов должен входить ряд дополнительных подсистем. Обобщенная блок-схема ЭУ на основе ВА ХИТ с циркулирующим электролитом [6, 15] приведена на рисунке 1.2

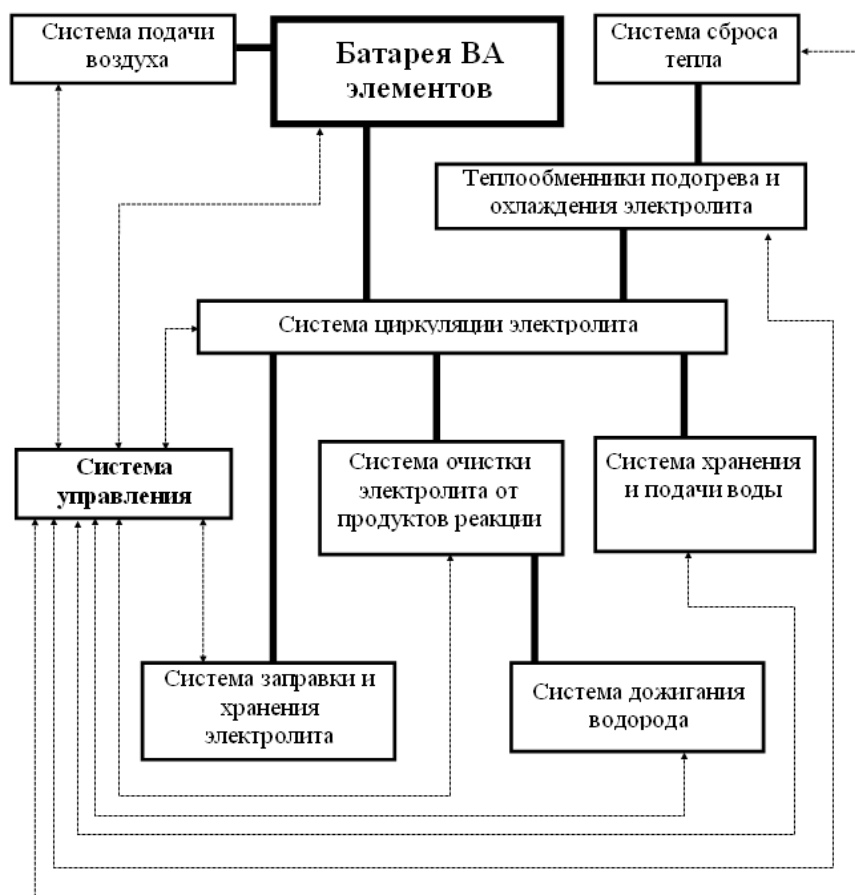


Рисунок 1.2. Обобщенная блок-схема энергоустановки на основе воздушно-алюминиевого электрохимического генератора

Однако в зависимости от решаемых задач, энергетических характеристик, времени функционирования и мощности ЭУ, её состав может упрощаться и, в пределе при совсем малых мощностях (от единиц до десятков Ватт), вся ЭУ будет представлять собой только батарею ВА элементов с некоторой электрической коммутацией.

С целью улучшения как энергетических, так и эксплуатационных характеристик батареи ВА ХИТ, основные усилия исследователей чаще всего

направляются на повышение эффективности главных составляющих ВА ХИТ – его рабочих компонентов: анода, электролита, катода.

Электрохимические характеристики анодов в составе ВА ХИТ могут существенно различаться в зависимости от состава используемого алюминиевого сплава, применяемого электролита и ингибирующих коррозию алюминия добавок.

Из-за реакции коррозии алюминиевого анода (1.2) происходит уменьшение коэффициента его полезного использования. В щелочных электролитах чаще всего наблюдается снижение скорости коррозии с ростом плотности тока разряда (положительный дифференц-эффект), в то время как в нейтральных (солевых) электролитах дифференц-эффект отрицателен.

Скорость коррозии анода в существенной мере определяется составом и размерами катодных участков на поверхности алюминиевого анода, изменяя свойства которых можно подавлять процесс коррозии [16].

Эффективным способом подавления коррозии алюминия является введение в электролит ХИТ ингибирующих добавок. Такой способ позволяет уменьшить скорость коррозии алюминиевых анодов за счёт замедления катодной реакции выделения водорода на поверхности корродирующего алюминия, при этом практически не влияя на токообразующую реакцию, что позволяет повысить коэффициент полезного использования алюминия [5-8, 16].

Введение в электролит ингибирующих добавок влияет на электрохимические характеристики как алюминиевого анода, так, возможно, и на характеристики ГДК ВА ХИТ, как правило, увеличивая поляризационные потери на них [8].

Эффективность работы ВА ХИТ в значительной степени зависит от композиции "анод-электролит-катод", что обуславливает необходимость комплексного исследования их характеристик с целью поиска наиболее эффективных комбинаций.

Анодные материалы.

Активация алюминия путём легирования некоторыми элементами в сравнительно малом процентном соотношении, способна значительно снизить его поляризацию в процессе окисления [6,16, 17]. В работах [7,8, 17-34] отмечается эффективность применения в ВА ХИТ двойных, тройных, и даже четверных сплавов алюминия высокой чистоты с рядом легирующих элементов, таких как: индий, галлий, магний, марганец, таллий, олово, свинец, цинк, ртуть и висмут. Причём эффективность использования данных металлов-активаторов и сплавов на их основе, отмечается как для щелочных, так и для солевых электролитов. Среди двух-, трёх- и четырёхкомпонентных алюминиевых сплавов, следует особо отметить сплав алюминия с цинком, индием и висмутом: Al-4%Zn-0,025%In-0,1%Bi, который рекомендуется для применения в качестве анодного материала для ВА ХИТ со щелочным электролитом 4М NaOH и 4М KOH [8, 21]. Однако, отсутствие такого сплава среди промышленно-выпускаемых, и высокая стоимость его экспериментального изготовления ограничивают возможности широкого применения такого анода для ВА ХИТ.

Более простым по составу, но не менее эффективным для применения в ВА ХИТ со щелочными электролитами предлагается сплав алюминия высокой чистоты с индием: алюминий марки А995 + 0,6 масс.% In (марки Ин0) [5-8, 16]. Однако, несмотря на высокую эффективность этого сплава, его высокая стоимость, из-за изготовления по спецзаказам, ведёт к увеличению расходов при эксплуатации ХИТ с этим анодным материалом. Поэтому актуальным является поиск более дешёвых анодных сплавов для применения в ВА ХИТ, в том числе среди серийно выпускаемых. Так в работе [5] отмечается, что одним из перспективных анодных материалов для применения в растворах натриевой и калиевой щёлочи является протекторный алюминиевый сплав АП4Н.

В ряде работ [17-34] также отмечается, что скорость коррозии алюминия и процесс формирования гидроокисных пассивирующих плёнок на

поверхности алюминия в щелочных электролитах снижаются при применении алюминиевых сплавов, активированных индием, оловом и цинком. Такое же влияние оказывали эти элементы-активаторы и в солевых электролитах [7, 8, 22, 23, 25, 27].

Чистый алюминий, различной степени чистоты (от 99,995 до 99,999 %), также может использоваться в качестве анода в ХИТ с щелочным электролитом, при этом чем выше чистота используемого алюминия, тем меньше скорость его коррозии [22, 23].

Таким образом, в рассмотренных работах отмечается, что среди ряда активирующих алюминий элементов на его электрохимические характеристики в щелочных и солевых электролитах положительно влияют только индий, цинк и олово. Одним из перспективных анодных сплавов является А995+0,6 масс.% In. Среди серийно выпускаемых материалов перспективными отмечаются сплав АП4Н и чистый алюминий.

Электролиты и ингибиторы коррозии.

Состав используемого электролита ВА ХИТ во многом определяет как энергетические характеристики алюминиевых анодов, так и ХИТ в целом. В щелочных электролитах коррозия алюминиевых сплавов достаточно велика, поэтому использование таких электролитов в чистом виде неэффективно. Наиболее перспективными щелочными электролитами для использования в ВА ХИТ являются водные растворы NaOH и KOH с концентрацией 4М [1, 4-8, 18-24, 27-35]. Влияние концентрации щелочных электролитов KOH и NaOH и температуры на электрохимические и коррозионные характеристики анодов ВА ХИТ рассмотрено в работах [18, 19, 36-40]. Показано, что с ростом концентрации щёлочи коррозия алюминиевых анодов увеличивается, как на режиме разомкнутой цепи, так и под токовой нагрузкой. Рост температуры электролита также ведёт к увеличению скорости коррозии анода. В работах [39, 40] был определен некоторый оптимум данных параметров для ВА ХИТ – это температура 333К и 4М концентрация щелочи KOH или NaOH.

Существенным недостатком щелочных электролитов с такой концентрацией является то, что по мере разряда ВА ХИТ межэлектродный зазор довольно быстро засоряется выпадающим из пересыщенных алюминатных растворов твёрдым продуктом реакции – гидроксидом алюминия, что представляет серьезные технологические и эксплуатационные трудности и ведёт к усложнению конструкции ХИТ. Применение более концентрированных щелочных электролитов позволяет расширить метастабильную область существования алюминатных растворов и избежать выпадения твёрдого гидроксида в течение длительного времени, что упрощает эксплуатацию источника [5, 41]. Однако недостаток данных по электрохимическим и коррозионным свойствам комбинаций рабочих тел "анод-электролит", а также по типам наиболее эффективных ингибирующих коррозию добавок в высококонцентрированных щелочных растворах, требует проведения дополнительных исследований.

Неорганические ингибиторы.

Ингибитором электрохимической коррозии алюминиевого анода может быть металл, который при введении в состав сплава выделяется на катодных участках поверхности анода (чаще всего на дислокациях металлов-примесей) и тем самым тормозит реакцию выделения водорода на этих участках (катодный ингибитор) [5,6,16,35,42]. Такой металл должен обладать перечисленными ниже свойствами:

- высоким значением перенапряжения водорода в рассматриваемом растворе электролита;
- более положительным равновесным потенциалом по отношению к основному металлу и металлам примесей;
- большим сродством к металлам примесей анода, то есть повышенной энергией адсорбции за счёт образования с ними химических соединений, чтобы, катодно выделяясь из раствора на всей поверхности анода, не задерживаться на её анодных участках, а закрывать только катодные;

– соединение металла-ингибитора в электролите (проингибитор коррозии) должно обладать достаточной растворимостью в исходном водном щелочном растворе и высокой степенью диссоциации, что может оказывать существенное влияние на электропроводность электролита. Этот фактор учитывают при выборе количества вводимой добавки – её должно быть столько, чтобы обеспечивать непрерывную достаточную поставку ингибитора на поверхность, но, в то же время, не настолько много, чтобы заметно ухудшать электропроводность электролита.

При выборе металлов, способных быть ингибиторами, необходимо рассматривать их свойства в приоритетном порядке перечисленных требований. Так, среди металлов, обладающих высокими значениями перенапряжения водорода в водных щелочных растворах, можно выделить цинк, кадмий, ртуть, галлий, индий, таллий, олово, свинец. Все эти металлы являются более электроположительными по отношению к алюминию и почти все, кроме цинка и галлия, положительнее его основной примеси – железа. Это обстоятельство означает, что перечисленные металлы могут быть контактно выделены на поверхности алюминиевого анода и будут образовывать покрытие с повышенным перенапряжением выделения водорода.

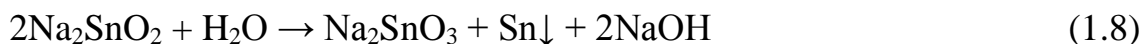
Поведение алюминиевых сплавов в электролитах с ингибиторами коррозии алюминия на основе неорганических соединений рассмотрено в большом ряде работ [5-8, 16-28, 36-40, 43-69]. Так, в работах [8, 42, 17-27, 36-40] предлагается введение в щелочные электролиты 4М NaOH и 4М КОН ингибирующих добавок на основе олова, индия, галлия. Отмечается, что помимо подавления коррозионной активности алюминия ионы этих металлов, в процессе работы ВА ХИТ, являются также и анодными депассиваторами, препятствуя образованию гидроокисных плёнок на поверхности алюминия. В работе [51] рассмотрен ингибирующий эффект при введении в электролит пар ионов-ингибиторов (хрома и бора) и отмечается эффективность их суммарного воздействия.

Из ряда отмеченных металлов (цинк, кадмий, ртуть, галлий, индий, талий, олово, свинец) большинству из перечисленных требований к катодному ингибитору, вводимому в состав электролита, удовлетворяют только олово и свинец. Однако свинец образует сплошное, не пористое, покрытие, которое сильно смещает потенциал анода в положительную область [16, 42, 35].

Большая перспективность применения добавки олова в виде станнат-иона (SnO_3^{2-}), как высокоэффективного ингибитора щелочной коррозии алюминия отмечается в целом ряде работ [5-8, 16, 18, 22, 28-34, 38-40]. Концентрации данной добавки в растворах в различных работах варьируются в диапазоне 0,01М – 0,06М. Показано, что данный ингибитор, среди практически всех существующих ингибиторов, проявляет одни из лучших свойств по снижению коррозионной активности алюминиевых анодов. Механизм действия данного ингибитора заключается в создании на поверхности алюминия постоянно обновляемых пористых оловянных соединений.

В работе [16] для ВА ХИТ была предложена композиция “анод-электролит”, состоящая из Al-In сплава (А995+0,6 масс.% In Ин0) и щёлочно-станнатного электролита: 4М КОН+0,06М $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Эта композиция специально создавалась для обеспечения максимальных энергетических характеристик ВА ХИТ в течение одного часа разряда. Дальнейшие исследования показали перспективность этой композиции и при длительном времени функционирования.

Однако одним из существенных недостатков станнатной добавки в щелочной электролит при длительной работе ВА ХИТ является то, что металлическое олово, контактно выделяющееся на поверхности алюминия, при растворении анода выпадает в межэлектродном зазоре в виде металлического шлама. Это может приводить к короткому замыканию источника [5, 41], так как олово не успевает растворяться в щёлочи с образованием сначала станнита, а затем станната по реакциям:



Кроме того, отмечается [70], что концентрация станнат-ионов в электролите со временем непрерывно уменьшается. Следовательно, процесс регенерации ионов SnO_3^{2-} протекает с недостаточной скоростью, что приводит к уменьшению ингибирующего действия и росту скорости коррозии алюминиевого анода по мере разряда источника.

Определённые проблемы, возникающие при использовании станната натрия в качестве ингибитора коррозии алюминия в щелочных электролитах, обуславливают необходимость поиска альтернативных станнату ингибиторов.

Органические ингибиторы.

Эту альтернативу в качестве ингибиторов щелочной коррозии алюминия могут составить смеси органических и неорганических соединений. В работах [5-8, 47, 65-69] отмечается перспективность применения в качестве ингибиторов винной, лимонной, малеиновой, галловой, щавелевой и янтарной кислот, а также оксидов, хлоридов, нитритов, сульфатов, карбонатов, ацетатов щёлочноземельных металлов (Ca, Mg, Sr, Ba).

В ряде работ [5, 7, 21, 22, 64] в качестве перспективной, ингибирующей добавки в электролиты 4М NaOH и 4М KOH, предлагается комбинированная добавка цитрата натрия с оксидом кальция ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{CaO}$), как проявившая высокие ингибирующие свойства.

Эффект ингибирования коррозии при введении органических ингибиторов обуславливается тем, что на поверхности алюминия образуются хемосорбированные плёнки, содержащие катионы Al^{3+} и анионы органических кислот. При дополнительном введении ионов щёлочноземельных металлов, в частности иона Ca^{2+} , усиление ингибирующих свойств происходит вследствие проявления эффекта межмолекулярного синергизма, то есть повышения химической активности соединений за счёт взаимного влияния. Ионы кальция в этом случае

способствуют упрочнению связи алюминия с органическими анионами в плёнке, образующейся на поверхности алюминия [6, 47]. В работе [47] проводится анализ структуры и состава таких плёнок.

Применительно к нейтральным солевым электролитам коррозия алюминия и ингибирующее влияние на неё ионов ряда металлов исследовалось в работе [53]. Отмечается, что лучшие ингибирующие свойства проявил ион кадмия, образовавший на поверхности алюминиевого сплава фазовую плёнку из соединений оксидов алюминия и кадмия. В работе [46] проведён выбор лучшего солевого электролита для ВА ХИТ из ряда солей (BaCl_2 , MgCl_2 , KCl , NaCl , NH_4Cl , AlCl_3 , NaCl) и ингибирующих коррозию алюминия добавок на основе соединений азота ($(\text{NH}_4)(\text{CrO})_4$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$). Отмечается, что комбинация хлорида магния (MgCl_2) как электролита и ингибирующей добавки хромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ оказалась достаточно перспективной для реализации ВА ХИТ с солевым электролитом. В работах [5, 7, 8, 58-63] для борьбы с гелеобразованием в результате реакции растворения алюминия в солевых электролитах отмечается необходимость применения коагулянтов.

Таким образом, в большинстве рассмотренных работ отмечается, что для ВА ХИТ предпочтительнее использовать щелочной электролит, так как он обеспечивает более высокие энергетические характеристики по сравнению с солевым. Среди добавок в электролит, ингибирующих щелочную коррозию алюминия, одной из лучших является станнат натрия, хотя применение его приводит к некоторым эксплуатационным трудностям при работе ВА ХИТ в течение длительного времени. Альтернативу станнату могут составить органические ингибиторы, среди которых наиболее перспективными представляются ингибиторы на основе винной и лимонной кислот, (тарtrat- и цитрат-ионы) совместно с ионом Ca^{2+} .

Газодиффузионные катоды ВА ХИТ.

Пористый газодиффузионный катод ВА ХИТ в отличие от активно растворяющегося металлического анода обеспечивает только создание

необходимых для протекания электрохимической реакции (1.5) условий, обеспечивая возможность контакта трёх фаз: газообразного кислорода, жидкого электролита и твёрдого проводника электронов. ГДК ВА ХИТ может быть как гидрофильным, так и гидрофобным. В большинстве разработок применяются гидрофобные ГДК. В этом случае размер пор и условия смачиваемости в обычно двухслойном электроде выбираются так, чтобы за счёт капиллярных сил в слое, обращённом к электролиту (газозапорном), жидкость не только удерживалась, но и противостояла колебаниям давления газа. А слой, обращённый к газовой полости (гидрозапорный), – не смачивался, препятствуя протеканию электролита, и обеспечивал бы проникновение кислорода внутрь структуры ГДК [1, 3, 4, 7, 8].

В пористую структуру ГДК добавляются катализаторы, интенсифицирующие протекание электрохимической реакции восстановления кислорода. Эффективными катализаторами данного процесса являются платина и палладий, а также катализаторы на основе серебра, которые используют путём внедрения в пористую структуру ГДК. Однако из-за высокой стоимости таких катализаторов в настоящее время ведутся работы по их замене более доступными [8, 71-81]. Так, например, в работе [71] предлагается использовать катализатор на основе комбинации оксидов элементов: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$. В работе [8] отмечается, что для снижения омических потерь в структуре ГДК имеет смысл наносить каталитические покрытия восстановления кислорода непосредственно на токопроводящую подложку ГДК, избегая применения пористой углеродной основы. Целый ряд ГДК создаётся только на основе активированного угля с гидрофобизированными порами без применения специальных катализаторов [7,8].

Для ГДК существует опасность "отравления", то есть увеличения поляризации, при использовании в электролите некоторых типов ингибирующих коррозию алюминиевого анода добавок. Так в работах [44, 45] отмечается увеличение поляризации ГДК при использовании в

электролите ингибитора щелочной коррозии алюминия на основе тетраiodидртуурата калия (K_2HgI_4).

Таким образом, ввиду возможного негативного влияния ингибирующих коррозию алюминиевого анода добавок в электролит на характеристики ГДК, при поиске и исследовании новых типов ингибиторов коррозии анодов необходимо дополнительно оценить их влияние и на электрохимические характеристики ГДК.

Энергоустановки на основе ВА ХИТ.

Автономные ЭУ на основе ВА ХИТ на сегодняшний день являются особо перспективными для реализации, поскольку обладают высокими удельными энергетическими характеристиками, доступностью алюминия, экологической безопасностью, как реагентов, так и продуктов реакции. Применение ЭУ на основе ВА ХИТ целесообразно и эффективно для широкого круга автономных технических систем – космических аппаратов для исследования дальнего космоса (с длительным временем отложенного запуска ЭУ), средств передвижения космонавта, электролётов, компактной электроники, электромобилей.

Разработки и исследования ВА ХИТ в СССР впервые начали проводиться в конце 70-х годов XX-го века в Московском авиационном институте (МАИ), и более чем за 40-летнюю историю исследований было выполнено большое количество НИР и НИОКР, как по основным свойствам рабочих компонентов и их композиций для ВА ХИТ, так и по ЭУ на их основе [1, 5, 6 36-40, 82-115]. Следует отметить, что именно в МАИ, ещё в 1986 году, были найдены описанные выше рабочие компоненты ВА ХИТ (состав анода и электролита с ингибирующей добавкой станната натрия) [16], которые до сих пор отмечаются в большом ряде рассмотренных выше работ, как наиболее эффективные.

Исследованиями и разработкой ВА ХИТ также занимаются и за рубежом, как небольшие частные, так и крупные автомобильные и промышленные компании. Так, совместно с одним из крупнейших мировых

производителей алюминия концерном Alcoa (Канада), израильская компания Phinergy в 2014 году объявила о начале разработки (но пока не разработала) ЭУ для электромобиля на базе ВА ХИТ и литий-ионных аккумуляторов, как буферных источников, которая будет способна обеспечить энергией электромобиль на протяжении 1600 км до перезаправки [116].

Разработчики из Японской компании Fuji Pigment в январе 2015 года начали разработки новой батареи на базе ВА ХИТ с соевым электролитом [117]. Как было заявлено, разрабатываемая ими батарея будет способна функционировать на одной заправке в течение минимум одной недели, однако энергетические характеристики такой батареи не уточнялись. Стоит также особо отметить усилия исследователей данной компании, направленные на разработку первого аккумулятора на базе электрохимической системы кислород-алюминий. Как следует из работ [54-56], возможность создать вторичного, электрически перезаряжаемого, ХИТ была достигнута с помощью дополнительных керамических мембран $Al_2(WO_4)_3$, помещённых между каждым из электродов и электролитом, исключая прямой контакт электродов с водой. На сегодняшний день, результаты данных исследований показывают, однако, малые достигнутые плотности тока разряда таких батарей – 30 A/m^2 .

В состав ЭУ на основе батареи ВА ХИТ различной мощности и назначения – от единиц ватт до нескольких киловатт [4, 83, 84, 89,91,116] должен входить ряд дополнительных подсистем (рис. 1.2) [6, 15]. Рабочий процесс в них, в зависимости от назначения, условий эксплуатации и времени непрерывной работы ЭУ, может быть организован по двум принципиально различным схемам: по "буферной", когда необходимая для электрохимической реакции и реакции коррозии вода расходуется из электролита и в нём же накапливаются образующиеся алюминаты; и по схеме с корректировкой состава электролита, при которой вода добавляется по мере её расходования, а образующиеся продукты реакции удаляются [6].

В [6] отмечается, что ЭУ, работающие по "буферной" схеме, имеют наиболее простую конструкцию. Однако возможности её применения ограничены. Время непрерывной работы определяется, как правило, наличием запасом электролита, и без существенного ухудшения электрохимических характеристик ВА батареи может быть использовано не более 30-40 % воды из него. "Буферная" схема работы ЭУ эффективна в тех случаях, когда масса расходуемых компонентов соизмерима с массой конструкции. Этому условию отвечает время непрерывной работы ЭУ 20-25 часов. Оценочные расчёты показывают, что удельная энергия ЭУ, работающей по "буферной" схеме, может достигать значения 1,08-1,26 МДж/кг (300-350 Вт·ч/кг). Также недостатком этой схемы является постоянное изменение электрических характеристик ВА ХИТ, связанное с изменением состава электролита.

ЭУ, работающие по схеме с корректировкой состава электролита, имеют более сложную конструкцию и требуют наличия дополнительных систем подачи воды и очистки электролита. Однако в этом случае время работы ЭУ определяется значительно большими запасами расходуемых компонентов и, ограничивается, в некоторых случаях, ресурсом газодиффузионных катодов и агрегатов. Количество электролита определяется только необходимостью заполнения межэлектродных зазоров, агрегатов и технологических объёмов [6].

Оценка вариантов космического применения O_2/Al ХИТ, произведена в работе [6], в которой также проведен расчёт удельных энергомассовых характеристик O_2/Al ЭУ для автономной работы космонавта в космосе, которые составляют 1,15 МДж/кг (320 Вт·ч/кг).

В реализованных на сегодняшний день образцах ЭУ на основе ВА ХИТ наземного применения, удельные энергетические характеристики варьируются в диапазоне от 0,9 до 1,08 МДж/кг (от 250 до 300 Вт·ч/кг) [4].

1.2. Новые функциональные возможности химических источников тока с алюминиевым анодом для водородной энергетики

Возможность использования алюминия для получения водорода как целевого продукта является основной задачей активно развивающегося на сегодняшний день направления алюмоводородной энергетики, а использование водорода как горючего рассматривается как серьёзная альтернатива углеводородному. Преимущества водородной энергетики в практически неограниченных запасах водорода в составе водных ресурсов планеты, в экологической чистоте продуктов реакции (вода), и, также, высоких удельных энергиях реакции водорода с кислородом (табл.1).

Среди автономных энергетических установок, использующих водород как горючее, наиболее энергоэффективными являются O_2/H_2 ТЭ, которые имеют самые высокие среди всех известных ХИТ удельные энергии реакции компонентов (кислорода и водорода) – 119,0 МДж/кг (33,1 кВт·ч/кг) [3]. На сегодняшний день ЭУ на основе O_2/H_2 ТЭ являются особо привлекательными для реализации во многих автономных технических системах, таких как: портативная электроника и радиотехника, транспорт, авиационная и космическая техника и многие другие.

Кислород для O_2/H_2 ТЭ при работе в наземных условиях используется из воздуха. В условиях отсутствия атмосферы, например, в космосе, кислород необходимо запасать. Однако и в космосе проблема хранения кислорода не такая серьёзная, как проблема хранения водорода. Именно проблема хранения водорода для O_2/H_2 ТЭ является самой актуальной на сегодняшний день.

Существует несколько способов хранения водорода: газобаллонное, криогенное и "связанное". Газобаллонное хранение водорода существенно снижает удельные энергомассовые характеристики всей ЭУ [3], а криогенное хранение, несмотря на то, что является наиболее эффективным с точки зрения энергомассовых характеристик ЭУ, не применимо при длительных паузах в работе или при отложенном старте, так как криожидкость достаточно активно

испаряется. Кроме того, такая система хранения имеет высокую стоимость, обуславливаемую стоимостью криогенного оборудования, жёсткие технологические ограничения эксплуатации, и нереальна для применения в бытовых условиях.

Оба способа хранения водорода, газобаллонный и криогенный, имеют высокую пожаро- и взрывоопасность, так как в ЭУ присутствует чистый водород – малейший дефект в системе хранения и подачи и вероятность получения гремучего газа, а следовательно, и взрыва, резко возрастает.

Существуют способы получения водорода непосредственно на месте потребления – автономные установки генерирования водорода, например, с помощью металлов, достаточно энергично выделяющих водород при взаимодействии с водой.

Данный способ, так называемое связанное хранение водорода, является самым безопасным из известных на сегодняшний день способов хранения, так как чистый водород в системе появляется только по мере его необходимости, и сразу же потребляется в O_2/H_2 ТЭ. До этого момента водород хранится в "связанном" состоянии в различных молекулах, например, молекулах воды. Такая система хранения водорода является менее требовательной к температурным режимам работы, которые очень актуальны для криогенных систем, точности изготовления и надёжности – вода (как и раствор соли или щёлочи) при утечке не взрывоопасна. Кроме того, в бытовых условиях такой способ может быть гораздо более удобен в применении.

Алюминий для получения водорода является наиболее перспективным металлом, так как он имеет сравнительно низкую стоимость (особенно технические сорта), широкое промышленное производство, и, являясь амфотерным металлом, вытесняет водород как из воды (при определённых условиях), так и из водных растворов кислот, щелочей и солей.

Ввиду целого ряда отмеченных выше преимуществ алюминия как энергоносителя, перспективы его использования для получения водорода

подтверждаются большим рядом работ по всему миру [4, 5, 7, 18, 57, 110, 112].

В таблице 2 приведена оценка способов получения водорода при взаимодействии металлов и гидридов с водой по массовому расходу реагентов, т.е. рабочих тел, на получение одного моля (2 грамма) водорода.

Таблица 2. Оценка способа получения водорода при взаимодействии металлов с водой.

Реакция	Удельный расход реагентов г/(моль водорода)
Взаимодействие гидридов с водой	
$2 \text{LiH} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{LiOH} + 2 \text{H}_2\uparrow$	26
$\text{MgH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow + 2 \text{H}_2\uparrow$	31,15
$2 \text{AlH}_3 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 6 \text{H}_2\uparrow$	28
Взаимодействие металлов с водой	
$2 \text{Li} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{LiOH} + \text{H}_2\uparrow$	50
$2 \text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$	82
$\text{Mg} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2\uparrow$	60,3
$2 \text{Al} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3 \text{H}_2\uparrow$	54

Как видно из таблицы, по эффективности генерирования водорода на единицу массы рабочих компонентов, при восстановлении водорода из воды, система “алюминий-вода” является одной из самых эффективных, и уступает лишь системам “гидрид лития-вода” и “литий-вода”.

Водород для автономных ЭУ на базе O_2/H_2 ТЭ можно получать, просто растворяя алюминий в водных растворах [7, 118-121]. Такую реакцию можно проводить, например, в аппарате Киппа, но скорость выделения водорода из воды в этом случае регулировать достаточно трудно.

На сегодняшний день, ввиду отмеченных выше преимуществ связанного хранения водорода, исследованию и разработке таких систем, а также, автономных генераторов водорода на базе электрохимической системы "алюминий-вода" уделяется большое внимание во всем мире [7, 9-13, 118-122]. В работах [118, 119] рассматривается вариант выделения водорода из водных щелочных растворов с помощью применения

мелкодисперсионного порошка из сплава алюминия с кремнием или кобальтом. В работе [121] рассматривается реакция выделения водорода при взаимодействии NaBH_4 с водой на покрытой рубидиевым катализатором мембране.

Перспективность использования мелкодисперсионного порошкового алюминия, как источника водорода при растворении в водном растворе NaOH с добавкой CaO , отмечается корпорацией Samsung и реализуется в разработанных портативных генераторах водорода для источников питания портативной электроники на основе O_2/H_2 ТЭ [120]. Такие генераторы отличаются сравнительно невысокой стоимостью, ввиду использования широко распространённых расходуемых материалов.

Перспективные генераторы водорода, основанные на способе химического растворения мелкодисперсионного алюминия в водных растворах, разработаны и созданы Объединённым институтом высоких температур РАН (ОИВТ РАН) [4, 18, 123].

Главным недостатком химического способа получения водорода за счёт взаимодействия активного вещества с водой является сложность регулирования скорости выделения водорода. Более удобно и гораздо эффективнее получать водород электрохимическим способом – в процессе работы ХИТ с алюминиевым анодом. В этом случае существует возможность управления процессом выделения водорода за счёт изменения тока разряда. Среди работ по исследованию управляемых генераторов водорода, стоит отметить работу ФГУП “ЦНИИ им. акад. А. Н. Крылова” [122], в которой предложена конструкция гидронного, водоактивируемого ХИТ на основе магниевых анода и морской воды, как электролита. Такой ХИТ на борту подводного аппарата предлагается использовать и как источник тока, и как источник водорода для применения его в системе управления положением подводного аппарата.

1.3. Гидронный химический источник тока как источник тока и управляемый генератор водорода

Гидронный ХИТ с алюминиевым анодом отличается от ВА ХИТ используемым окислителем, которым в гидронном ХИТ является вода. Таким образом, в гидронном ХИТ вместо ГДК используется катод из проводника первого рода, на котором выделяется водород из воды. На рисунке 1.3 представлена принципиальная схема гидронного ХИТ со щелочным электролитом и основными реакциями, указанными по месту их протекания.

Как видно из схемы, на алюминиевом аноде гидронного ХИТ протекают точно такие же процессы, как и в ВА ХИТ (1.2)-(1.4), а катодная реакция выделения водорода из воды полностью идентична процессу коррозии алюминия (1.6). Суммарная токообразующая реакция в гидронном ХИТ идентична реакции (1.2).

Таким образом, в гидронном ХИТ водород образуется как на катоде, в результате катодного восстановления из воды, так и на аноде, в реакции анодного окисления алюминия.

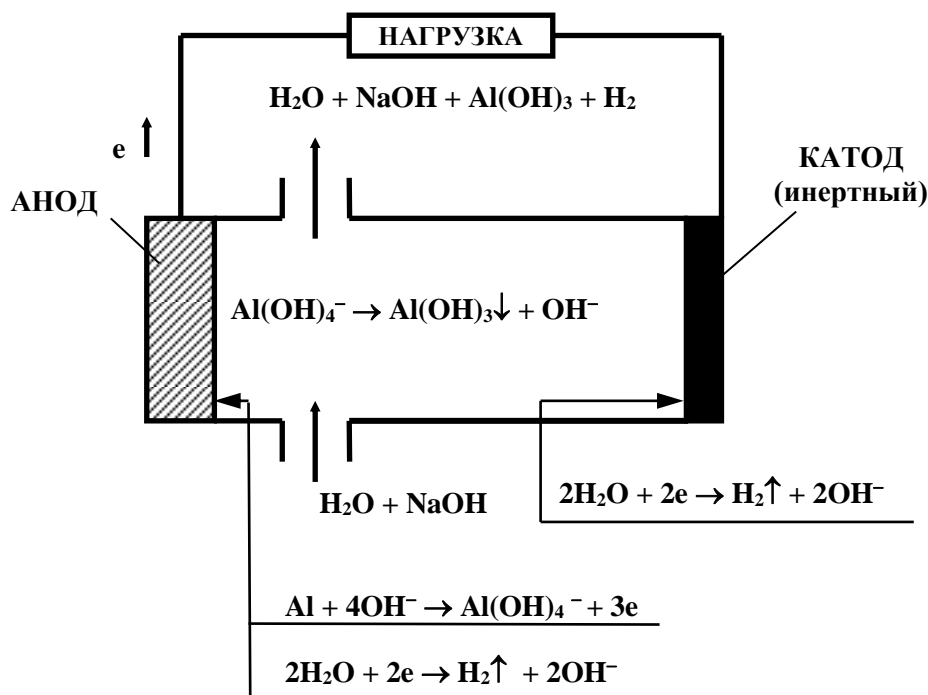


Рисунок 1.3. Принципиальная схема гидронного источника тока с алюминиевым анодом и щелочным электролитом

Продуктами реакции в гидронном ХИТ являются гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и водород. Так как водород является целевым продуктом, то гидронный ХИТ, по сути, представляет собой электрохимический генератор водорода. В качестве анодов гидронного ХИТ могут использоваться те же алюминиевые сплавы, что и в ВА ХИТ, но задача поиска для гидронного ХИТ, как генератора водорода, активаторов анодной электрохимической реакции не столь актуальна, как для ВА ХИТ.

В работах [124-155] по исследованию и разработке гидронного ХИТ с алюминиевым анодом, проведенных в МАИ, показано, что скорость выделения водорода в нём можно контролировать и изменять в широком диапазоне путём изменения плотности тока разряда источника. С целью увеличения энергетических характеристик гидронного ХИТ необходимо использовать катоды из материалов, обладающих минимальным перенапряжением выделения водорода. Чаще всего такими материалами являются металлы платиновой группы, а также каталитические покрытия на их основе. Однако применение таких материалов в большинстве случаев, особенно для бытовых ЭУ, экономически нецелесообразно ввиду их высокой стоимости.

На сегодняшний день активно разрабатываются композиционные каталитические катодные покрытия из более дешёвых материалов. Так, например, катализатор на основе соединения NiP_x , разработанный в МЭИ [156], показал высокую эффективность в реакции выделения водорода. Электрод с таким покрытием был испытан как катод для гидронного ХИТ со щелочным электролитом в работе [5] и показал меньшую поляризацию по сравнению с другими исследованными катодными материалами.

В работах [157-162] рассматривается перспективность создания дешёвого и эффективного каталитического покрытия на основе дисульфида молибдена (MoS_2) для выделения водорода из водных растворов в широком диапазоне значений pH. Промышленно выпускаемый MoS_2 не проявляет хороших каталитических свойств [163]. Более каталитически активными

являются его нанокристаллы и связанные сульфиды металла [164-166]. В работе [157] отмечается, что в исследованных аморфных плёнках MoS_x истинным катализатором является некристаллический (аморфный) MoS_2 . На таких плёнках перенапряжение выделения водорода при плотности тока 150 A/m^2 составляло $\sim 200 \text{ мВ}$. Такие результаты интерпретируются как высокая каталитическая активность полученных в работе [157] аморфных плёнок. Для монокристаллов и наночастиц MoS_2 было найдено, что активные центры выделения водорода предположительно находятся на гранях, которые координационно-ненасыщенны атомами Mo и/или S [163]. Общая же каталитическая активность по отношению к геометрической площади у монокристаллов ниже, чем у аморфных плёнок MoS_2 [159].

Ввиду отмеченных в вышеупомянутых работах высоких каталитических свойств аморфных плёнок дисульфида молибдена в реакции выделения водорода из водных растворов целесообразно исследовать возможность получения покрытия на основе MoS_2 для катодов гидронного ХИТ, изучить его структуру, фазовый состав и электрохимические характеристики, а также сравнить их с другими, уже исследованными, катодами гидронного ХИТ.

Так как в гидронном ХИТ используется катод из инертного материала, на котором происходит восстановление водорода, то стационарный потенциал такого электрода заведомо отрицательнее стационарного потенциала ГДК ВА ХИТ. Из-за такого изменения свойств катода становится совершенно неочевидной возможность применения в гидронном ХИТ наиболее эффективных композиций "анод-электролит", найденных для ВА ХИТ. Применяемые типы ингибирующих добавок в электролит ВА ХИТ, изначально разработанные с целью выделения на катодных участках (металлах-примесях) корродирующего алюминия, могут также влиять и на катод гидронного ХИТ, поэтому необходимо провести для него дополнительные исследования по поиску оптимальной композиции рабочих компонентов "анод-электролит-катод".

1.4. Комбинированная энергоустановка на основе гидронного химического источника тока как генератора водорода и кислород-водородных топливных элементов

Водород, выделяющийся в результате реакции алюминия с водой, как при химическом растворении алюминия в водных растворах, так и при электрохимическом получении в гидронном ХИТ, целесообразно и эффективно использовать как горючее для O_2/H_2 ТЭ. Сравнительная энергетическая оценка этих двух способов получения водорода (химическое растворение и электрохимическое получение) и дальнейшего его использования в O_2/H_2 ТЭ, а также основные электрохимические процессы, которые при этом протекают, приведены в таблице 3.

Как следует из данных таблицы, при химическом растворении водорода (способ № 1), вся выделяющаяся в реакции энергия не используется полезно и полностью переходит в тепловую, а при термодинамически обратимом проведении процесса по способу № 2, можно получить количество энергии, равное теоретическому значению для ВА ХИТ (способ №3).

К сожалению, обычно применяемые "инертные" катоды гидронного ХИТ (железо, сталь, никель), не содержащие драгметаллов или специальных каталитических покрытий, имеют довольно высокое перенапряжение выделения водорода. В результате, с учётом необратимости процессов, энергетические характеристики гидронного ХИТ примерно в три раза ниже теоретических. Тем не менее, с их помощью можно увеличить полную энергоотдачу O_2/H_2 ТЭ примерно в полтора раза.

В комбинированной энергоустановке (КЭУ) "Гидронный ХИТ + O_2/H_2 ЭХГ" [124, 125] гидронный ХИТ является одновременно и системой хранения водорода, и его генератором для O_2/H_2 ЭХГ, и дополнительным источником тока, увеличивающим энергетические характеристики всей КЭУ [5, 124-126, 127, 138, 140, 141, 143-147, 152]. При этом скорость выделения водорода в

гидронном ХИТ возможно регулировать с помощью тока нагрузки, что имеет большое практическое значение для работы O_2/H_2 ЭХГ на разных режимах.

Таблица 3 – Энергетическая оценка способов использования алюминия в качестве энергоносителя

1. Химическое растворение в воде с последующей реакцией полученного водорода в O_2/H_2 ТЭ			
$4 Al + 12 H_2O \rightarrow 4 Al(OH)_3 \downarrow + 6 H_2 \uparrow + \Delta H_{298}$		$\Delta H_{298} = -1830,04$ кДж	
	$\eta_F = 0,0$	$m_{H_2} = 0,112$ (г H_2 /г Al)	
$6 H_2 + 3 O_2 \rightarrow 6 H_2O + \Delta G_{298}$		$\Delta G_{298} = -1423,44$ кДж	
	$\eta_F = 1,0$	$E_{298} = 1,23$ В	$\mathcal{E}_{уд} = -13,19$ кДж/(г Al)
		$U = 1,0$ В	$\mathcal{E}_{уд} = -10,72$ кДж/(г Al)
2. Электрохимическое сжигание в гидронном ХИТ с последующей реакцией полученного водорода в O_2/H_2 ТЭ			
$4 Al + 12 H_2O \rightarrow 4 Al(OH)_3 \downarrow + 6 H_2 \uparrow + \Delta G_{298}$		$\Delta G_{298} = -1781,12$ кДж	
	$\eta_F = 1,0$	$m_{H_2} = 0,112$ (г H_2 /г Al)	
		$E_{298} = 1,538$ В	$\mathcal{E}_{уд} = -16,50$ кДж/(г Al)
		$U = 0,5$ В	$\mathcal{E}_{уд} = -5,36$ кДж/(г Al)
$6 H_2 + 3 O_2 \rightarrow 6 H_2O + \Delta G_{298}$		$\Delta G_{298} = -1423,44$ кДж	
	$\eta_F = 1,0$	$E_{298} = 1,23$ В	$\mathcal{E}_{уд} = -13,19$ кДж/(г Al)
		$U = 1,0$ В	$\mathcal{E}_{уд} = -10,72$ кДж/(г Al)
3. Электрохимическая реакция в ВА ХИТ			
$4 Al + 6 H_2O + 3 O_2 \rightarrow 4 Al(OH)_3 \downarrow + \Delta G_{298}$		$\Delta G_{298} = -3204,56$ кДж	
	$\eta_F = 1,0$	$m_{H_2} = 0$ (г H_2 /г Al)	
		$E_{298} = 2,768$ В	$\mathcal{E}_{уд} = -29,69$ кДж/(г Al)
		$U = 1,5$ В	$\mathcal{E}_{уд} = -16,09$ кДж/(г Al)
<p>В таблице использованы следующие обозначения: ΔH_{298} – энтальпия реакции при 298 К; ΔG_{298} – энергия Гиббса (полезная энергия) при 298 К; η_F – КПД электрохимической реакции; m_{H_2} – количество граммов водорода, выделившееся в результате растворения одного грамма алюминия; E_{298} – теоретическая ЭДС источника при 298 К; U – реальное значение напряжения на клеммах источника с учетом всех потерь; $\mathcal{E}_{уд}$ – энергия, получаемая с одного грамма прореагировавшего алюминия.</p>			

Применение КЭУ "Гидронный ХИТ + O_2/H_2 ЭХГ " целесообразно как в космических условиях, так и в наземных. Для космической техники главными достоинствами такой КЭУ являются:

– отсутствие потерь водорода в системе хранения, что делает возможным обеспечить отложенный старт ЭУ или длительные паузы в её работе;

– более низкие давления в системе хранения водорода (по сравнению с газобаллонным способом хранения);

– водород в системе появляется только по мере его необходимости, и сразу же потребляется в O_2/H_2 ТЭ.

В наземных технических системах подобные КЭУ перспективны для применения в качестве ЭУ для систем автономного электроснабжения различной мощности и назначения, например, как ЭУ для портативной электроники, радиотехники, бытовой техники, экологически безопасного транспорта на электрической тяге, различных робототехнических систем и т.п. В бытовых условиях такие КЭУ также отличаются безопасностью и сравнительным удобством её использования.

Реализация комбинации "Гидронный ХИТ + O_2/H_2 ЭХГ" возможна по двум основным вариантам. Первому варианту соответствует принципиальная схема на рисунке 1.4 [5,125].

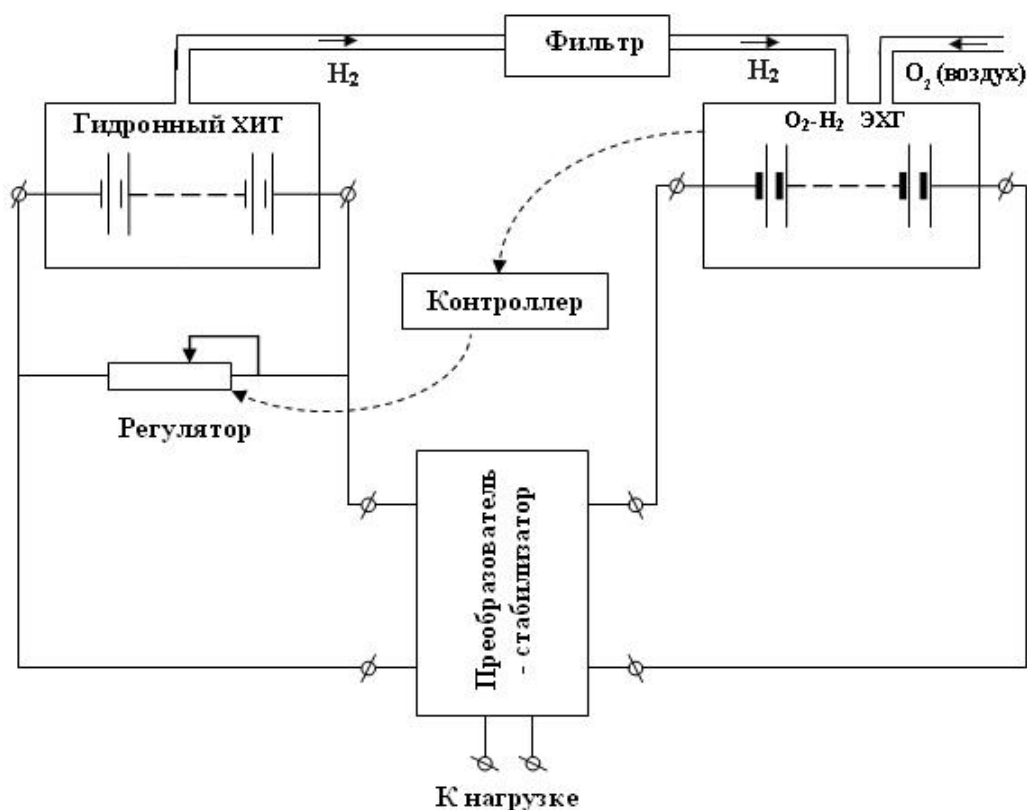


Рисунок 1.4. Принципиальная схема комбинированной энергоустановки, вариант 1 – параллельное подключение батарей

При данной схеме электрического подключения источников существует необходимость в системе управления скоростью генерирования водорода, которая бы изменяла электрическое сопротивление в цепи гидронного ХИТ в

зависимости от режима работы ЭХГ. В этом случае в гидронном ХИТ может быть произвольное количество элементов. Вырабатываемая гидронным ХИТ электроэнергия суммируется с электроэнергией O_2/H_2 ЭХГ.

К недостаткам этой схемы можно отнести то, что генерирование водорода обеспечивается только в диапазоне от режима разомкнутой цепи до режима короткого замыкания гидронного ХИТ. Это может быть существенным ограничением при необходимости существенного увеличения скорости выделения водорода для обеспечения временного повышения мощностных характеристик O_2/H_2 ЭХГ.

От этого недостатка избавлена вторая принципиальная схема подключения гидронного ХИТ и O_2/H_2 ЭХГ, представленная на рисунке 1.5 [5, 124].

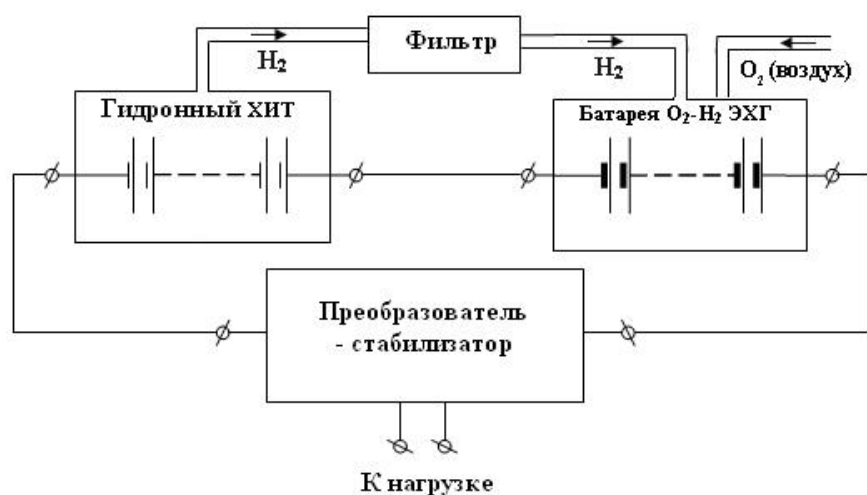


Рисунок 1.5. Принципиальная схема комбинированной энергоустановки, вариант 2 - последовательное подключение батарей.

Данная схема с последовательным электрическим соединением источников позволяет отказаться от системы управления скоростью генерирования водорода. Это является несомненным достоинством, так как упрощает схему реализации КЭУ и снижает её массу. Регулирование расхода водорода в гидронном ХИТ в этом случае обеспечивается автоматически за счёт одинакового значения тока, текущего через оба источника. Это условие накладывает ограничения на количество элементов в батарее гидронного

ХИТ, так как оно уже не может быть произвольным, а определяется с учётом количества элементов в батарее O_2/H_2 ТЭ по соотношению:

$$\frac{n_{гидр}}{n_{тэ}} = \frac{j_{тэ} \cdot S_{тэ}}{(j_{гидр} + j_{кор}) \cdot S_{гидр}} = \frac{j_{гидр}}{j_{гидр} + j_{кор}}, \quad (1.9)$$

где $n_{тэ}$ - число топливных элементов в установке; $j_{тэ}$ - разрядная плотность тока топливного элемента; $S_{тэ}$ - 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.

В уравнении (1.9) округление значения $n_{гидр}$ до целого осуществляется в большую сторону.

Вторым достоинством этой схемы является возможность расширения диапазона регулирования расходов водорода сверх режима короткого замыкания гидронного ХИТ. Достигается эта возможность за счёт того, что при токах, больших тока короткого замыкания гидронного ХИТ, он начинает потреблять недостающую для выделения водорода энергию от ЭХГ, превращается в электролизёр и создаёт дополнительную нагрузку в цепи. Ввиду перечисленных достоинств, вторая схема КЭУ "Гидронный ХИТ + O_2/H_2 ЭХГ" (рис. 1.5) является наиболее перспективной для практической реализации.

Однако для внедрения гидронного ХИТ, как управляемого генератора водорода в зависимости от поставленных требований, необходимо предусмотреть ряд основных подсистем, нужных для его полноценной работы и разработать принципиальные функциональные схемы генератора водорода на его основе, а также рассчитать и оценить его энергомассовые характеристики.

1.5. Постановка задачи

Проведенный обзор литературных данных показал, что на сегодняшний день при разработке ХИТ с алюминием как энергоносителем существует ряд важных нерешённых проблем.

1. Засорение межэлектродного зазора твёрдым продуктом реакции гидроксидом алюминия, выпадающим из пересыщенных алюминатных растворов, что представляет серьезные технологические и эксплуатационные трудности и ведёт к усложнению конструкции ХИТ. Решением проблемы может быть применение более концентрированного щелочного электролита. Это позволит расширить метастабильную область существования алюминатных растворов и избежать в течение длительного времени выпадения твёрдого гидроксида. Поэтому необходимо дополнительно исследовать электрохимические и коррозионные свойства алюминиевых анодов в щелочном электролите с повышенной концентрацией щёлочи и ингибирующими коррозию добавками.
2. Засорение межэлектродного зазора источника металлическим оловом, которое, сначала контактно выделяется на поверхности алюминиевого анода, ингибируя катодную стадию электрохимической коррозии анода, а затем при растворении последнего выпадает в виде металлического шлама, что может приводить к короткому замыканию источника. Это обуславливает необходимость провести поиск альтернативных станнату ингибиторов щелочной коррозии алюминия среди органических ингибиторов.
3. Влияние новых электролитов и ингибирующих коррозию алюминиевого анода добавок на характеристики ГДК.
4. Возможность применения для катодов гидронного ХИТ каталитического покрытия на основе дисульфида молибдена. Для этого необходимо: получить это покрытие, исследовать его структуру и свойства, изучить

электрохимические характеристики катодов с полученным покрытием и сравнить с другими, уже исследованными катодами гидронного ХИТ.

5. Возможность применения в гидронном ХИТ наиболее эффективных композиций "анод-электролит", найденных для ВА ХИТ, так как не ясно, каким образом вводимый в щелочной электролит станнат-ион влияет на катод гидронного ХИТ, поэтому необходимы дополнительные исследования по поиску оптимальной композиции рабочих компонентов "анод-электролит-катод" для гидронного ХИТ.
6. Для внедрения гидронного ХИТ как генератора водорода необходима разработка его новых функциональных схем и оценочный расчёт его энергомассовых характеристик.

Перечисленный выше ряд актуальных проблем обусловил **цель данной диссертации**: 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 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);
 - 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 ХИТ, в частности влияние наиболее эффективного ингибитора щелочной коррозии анодов, станната натрия (Na_2SnO_3), на электрохимические характеристики катодов гидронного ХИТ;

– получить 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 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.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Электрохимические ЭУ с алюминием как энергоносителем, выбранные как объект исследования, а именно ВА ХИТ и гидронный ХИТ с алюминиевым анодом, являются сложными техническими системами, требующими изучения процессов, протекающих как в их отдельных подсистемах, так и во взаимосвязи подсистем друг с другом.

Для решения поставленных в данной работе задач, необходимо выбрать методы исследования, которые позволяли бы получить надёжные систематические данные для построения и анализа моделей процессов, протекающих в ХИТ.

Ввиду необходимости исследования протекающих в ХИТ процессов, как по отдельности, так и комплексно, с учётом их взаимосвязей, имеет смысл использовать метод однофакторного эксперимента. При использовании данного метода, в том числе и для большого количества экспериментов, прослеживается физическая связь между исследуемыми параметрами и есть возможность установить функциональные зависимости используя дисперсионный и регрессионный анализ.

В ходе исследований проводились:

- измерение электрохимических и коррозионных характеристик рабочих компонентов ВА и гидронного ХИТ;
- разработка способа напыления каталитического покрытия катода гидронного ХИТ плазменным методом и подбор его основных параметров;
- исследование фазового состава и структуры поверхности.

2.1. Методы экспериментального исследования

2.1.1. Электрохимические методы исследований

В работе используются электрохимические методы исследования кинетики электродных процессов, которые позволяют определить основные энергетические характеристики ХИТ.

Исследования электрохимических характеристик электродов в работе проводится методами кулонометрии и вольтамперометрии [167, 168].

Кулонометрический метод позволяет определять массовый расход реагентов в электрохимических реакциях.

Среди вольтамперометрических методов для проведения исследований в работе применяются гальваностатические и потенциостатические. Они используются для построения зависимостей потенциал-ток (плотность тока) и определения влияния состава электролита, его концентрации, количества продуктов анодного растворения или специальных добавок в электролит на характеристики исследуемого электрода.

Гальваностатические измерения – это измерения, проводимые при контролируемом токе. В работе используется два гальваностатических режима: ступенчатое изменение тока и линейная по времени развёртка тока. Приведенные в работе вольтамперные характеристики (ВАХ) являются стационарными, т.е. построены по установившимся стационарным значениям потенциалов электродов. Продолжительность одной ступени тока для измерения потенциала исследуемого электрода составляла не менее 3 минут, так как предварительные измерения показали, что этого времени достаточно как для установления стационарного значения потенциалов, так и для измерения коррозии.

Потенциостатические измерения - это измерения, проводимые при контролируемом потенциале исследуемого (рабочего) электрода. В работе

используется также два режима этого метода: ступенчатое изменение потенциала и линейная по времени развёртка потенциала. При проведении исследований в гальваностатических режимах учитывалось, что поляризационные кривые алюминиевых анодов в щелочном электролите могут иметь S-образный характер [169] с наличием ярко выраженных для подобных кривых участков пассивации и перепассивации.

2.1.2. Физико-химические методы исследования

Наряду с электрохимическими методами в работе используются и физико-химические методы исследования. К ним относятся методы измерения физико-химических свойств электролитов и продуктов реакции, а также методы измерения коррозии алюминиевых анодов.

В настоящее время не существует прямых методов измерения скорости коррозии, протекающей по электрохимическому механизму. В работе использовались два косвенных метода для её определения: волюмометрический (объёмный) и гравиметрический (массовый).

Волюмометрический метод основан на строгом соответствии количества прокорродировавшего металла и выделившегося при этом водорода [171]. Скорость выделения газа может быть определена по скорости изменения давления в системе, при этом необходимо знать её объем и температуру газа. Объем системы, включающий соединительные трубки, краны, переходники и так далее измерить с необходимой точностью трудно. Кроме того, газ в общем случае имеет разную температуру в разных частях экспериментальной установки. Чтобы решить эту проблему, в измерительную схему включён дополнительный буферный объем известной величины V_T , снабжённый отсечным краном.

Измерение времени нарастания давления до определённой величины в системе с буферным объёмом и без него дает возможность рассчитать плотность тока коррозии по формуле [171]

$$j_{кор} = \frac{2 \cdot 9,81 \cdot \Delta P \cdot V_T \cdot F}{R \cdot T_T \cdot S \cdot \Delta \tau}, \quad (2.1)$$

где ΔP – перепад давления, мм водного столба;

V_T – величина буферного объёма, м³;

F – число Фарадея;

R – универсальная газовая постоянная;

T_T – температура в буферном объёме, К;

S – площадь электрода, м²;

$\Delta \tau$ – разность между временем нарастания давления с присоединённым буферным объёмом и без него, с.

Одно из основных достоинств данного метода состоит в возможности измерения скорости коррозии в течение достаточно короткого времени.

Гравиметрический метод измерения коррозии основан на измерении потери массы электрода за время нахождения в электролите. Для того чтобы изменение массы образца было заметным, время его нахождения в электролите должно быть достаточно значимым. В литературе этот метод описывается также под названием массового метода [172]. Он основан на измерении масс образцов до $m_{мет}^0$ и после $m_{мет}^к$ испытаний. Значение скорости коррозии рассчитывается по уравнению (2.3) и представляет собой среднюю скорость коррозии за всё время эксперимента [171].

$$W_K = \frac{m_{мет}^0 - m_{мет}^к - M_{мет}^{эx}}{S \cdot \tau}, \quad (2.2)$$

где $M_{мет}^{эx}$ – масса алюминия, израсходованного на токообразующую реакцию, рассчитываемая по закону Фарадея.

Средняя плотность тока коррозии рассчитывается по соотношению [171]

$$\overline{j}_{кор} = \frac{3 \cdot F \cdot W_K}{\mu_{Al}}, \quad (2.3)$$

где μ_{Al} - молярная масса алюминия.

Главным недостатком гравиметрического метода является то, что в результате определяется только средняя по всему времени эксперимента скорость коррозии. При этом отсутствуют точные данные об изменении скорости коррозии по ходу эксперимента.

Поэтому в работе для получения максимально точных данных о коррозионном поведении алюминиевых сплавов, измерение коррозии всегда проводилось с применением обоих вышеописанных методов.

Приготовление электролитов.

Растворы электролитов необходимой для исследований концентрации готовили по стандартным методикам [167, 173]. Для их приготовления использовались реактивы марки (вещества квалификации) «ХЧ» и «ХЧА», и однократно перегнанная дистиллированная вода. Концентрации растворов проверяли титрованием [173].

2.2. Экспериментальная техника

Так как работа проводилась с использованием концентрированных водных растворов щелочей, то всё экспериментальное оборудование лабораторного стенда было установлено в вытяжной шкаф типа ISZ.

Для проведения экспериментов использовались следующие приборы и оборудование:

1. Термостат типа UL-1/77 или аналогичный ему с точностью поддержания температуры не хуже $\pm 0,5^\circ$.
2. Потенциостаты ПИ-50-Pro-3, P-150S, P-250I компании ООО "Элинс".
3. Аналого-цифровой преобразователь ЛА-и24USB производства ЗАО "Руднев-Шиляев".

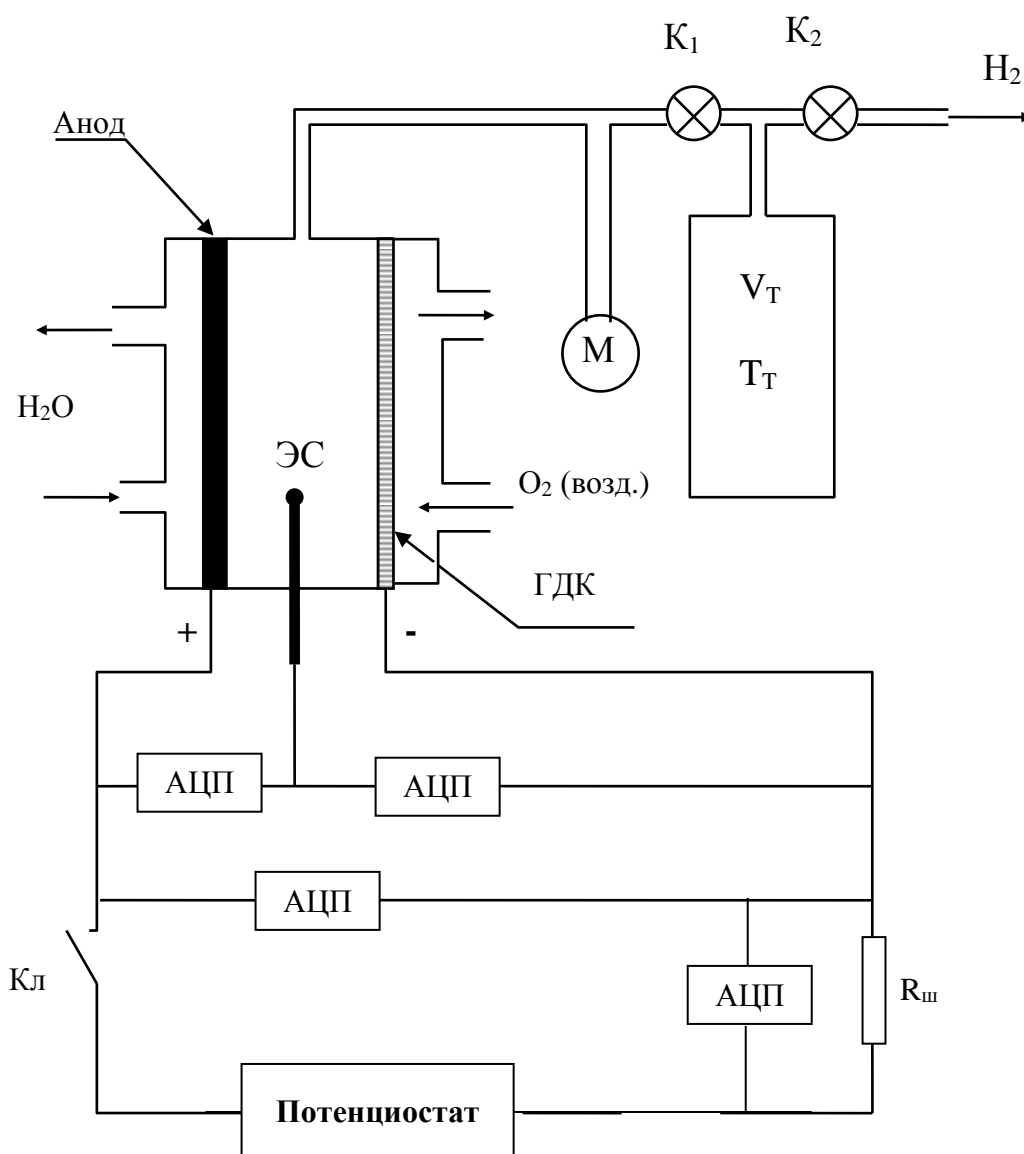
4. Цифровой вольтметр В7-21А или любой другой класса не хуже 0,1, с входным сопротивлением на пределе измерения не ниже 10МОм.
5. Лабораторные аналитические весы LB-105 с точностью измерения не менее 10^{-4} г.
6. Стандартный насыщенный хлор-серебряный электрод сравнения с капилляром Луггина.
7. Таймер, обеспечивающий измерение времени с точностью не хуже 10^{-1} с.
8. Ртутный или термоэлектрический термометр.
9. Манометр любого типа класса точности не хуже 0,5. Допускается применение U-образного водяного манометра.
10. Дифрактометр ALR X'TRA (TermoFisher) с источником рентгеновского CuK_α -излучения.
11. Электронный микроскоп EVO-40 (Karl-Zeiss).
12. Приставка к электронному микроскопу EVO-40 (Karl-Zeiss) для микроанализа Oxford x-stream-2 с программой обработки данных Aztec (Oxford Instruments Nanoanalysis).
13. Плазматрон: генератор плазмы и вакуумная камера (стенд кафедры 208, МАИ).

При проведении электрохимических исследований использовались специально спроектированные и изготовленные ранее в лаборатории кафедры 208 МАИ экспериментальный стенд и лабораторная ячейка для испытания ВА и гидронных ХИТ. Принципиальная схема стенда представлена на рисунке 2.1, а общий вид ячейки в сборе показан на рисунке 2.2.

Также, в некоторых случаях, для получения поляризационных характеристик электродов использовалась стандартная трёхэлектродная термостатируемая электрохимическая ячейка открытого типа.

В ходе экспериментов в лабораторной ячейке для испытаний ВА и гидронных ХИТ, определялись как ВАХ электродов, так и скорость коррозии

анода. Измерения производили в гальваностатическом режиме при ступенчатом изменении тока.



H_2O - вода от термостата; K_1, K_2 - краны газовые; М – манометр;
 V_T – тарированный объём; T_T – температура в тарированном объёме;
 ГДК – газодиффузионный катод; ЭС - электрод сравнения;
 Кл – ключ-размыкатель; $R_{ш}$ – шунт измерительный;
 АЦП – аналогово-цифровой преобразователь.

Рисунок 2.1. Принципиальная схема экспериментальной установки

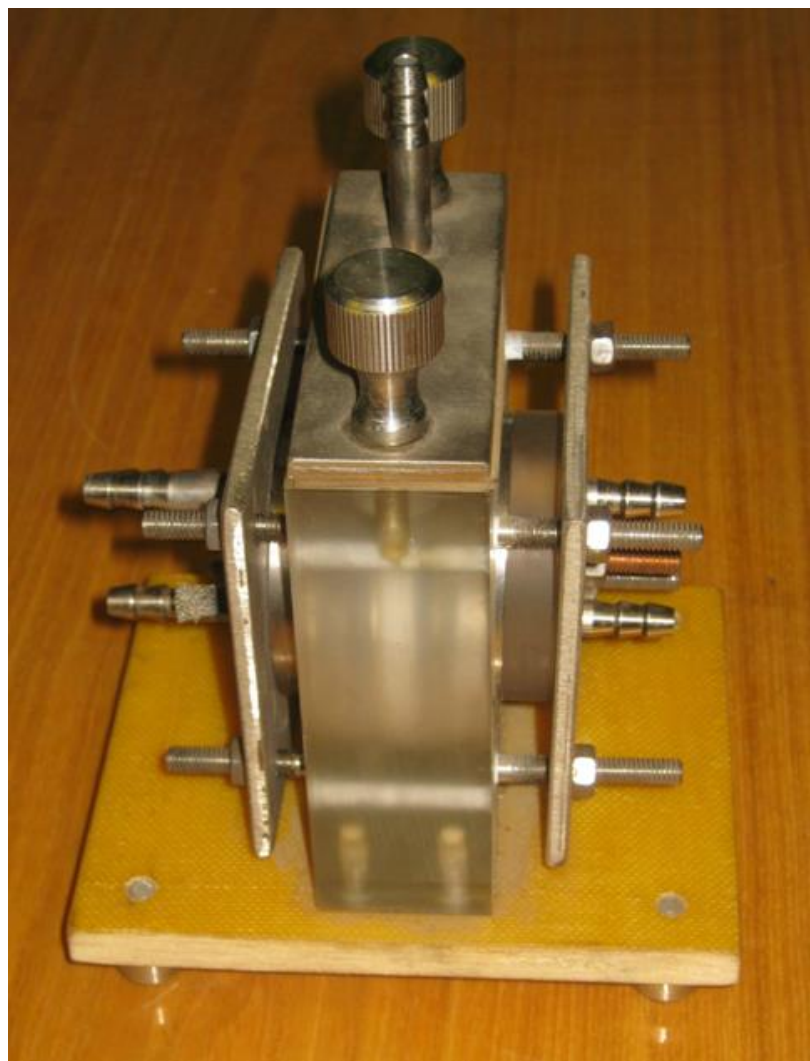


Рисунок 2.2. Общий вид лабораторной ячейки в собранном состоянии

Температура электролита в испытательной ячейке с помощью термостата поддерживалась с точностью $\pm 2^\circ$.

Ток задавался с помощью одного из потенциостатов. Точность задания-регистрации тока:

- для потенциостата ПИ-50-Pro-3 не хуже, для диапазона 3000 мА – 0,1 %, для диапазона 2000 мкА – 0,05%, для диапазона 2000 нА – 0,1%, для диапазона 200 мА – 0,05%, для диапазона 200 мкА – 0,05%, для диапазона 200 нА – 0,1%, для диапазона 20 мА – 0,05%, для диапазона 20 мкА – 0,05% ;

- для потенциостата P-150S не хуже 0, 1 % от диапазона 10А и 0, 03 % от диапазона 1000мА;

-для потенциостата Р-250I не хуже 0,1% от диапазона 20А и 0,03% от 2000мА.

Точность задания-регистрации потенциала для потенциостата ПИ-50-Pro-3 составляла не хуже 0,025% от максимального диапазона выбранного потенциала (15В, 5В, 2,5В, 1В), для потенциостатов Р-150S и Р-250I дискретность задания-регистрации потенциала составляла 0,075мВ для младшего диапазона потенциалов (2,4В) и 1 мВ для старшего (15В).

Время измерялось с точностью до 10^{-1} с.

Скорость коррозии анода измерялась волюмометрическим и гравиметрическим методами.

Потенциалы регистрировались с помощью используемого в эксперименте одного из указанных выше потенциостатов. В некоторых случаях регистрация потенциалов производилась с помощью 4-х канального аналого-цифрового преобразователя (АЦП) ЛА-и24USB производства ЗАО “Руднев-Шиляев”. В обоих случаях периодически осуществлялся контроль правильности измерений с помощью цифрового вольтметра В7-21А с входным сопротивлением на пределе измерения не ниже 10 МОм. При использовании цифрового вольтметра В7-21А напряжение и потенциалы измерялись на шкале, обеспечивающей измерение с точностью до 10^{-3} В.

Для измерения потенциалов электродов применялся стандартный насыщенный хлор-серебряный электрод с капилляром Луггина.

Термостатирование в данной ячейке осуществлялось за счёт прокачки теплоносителя с обратной стороны анода. Кроме того, газовая полость катода также обогревалась с помощью теплоносителя, таким образом, подводимый к газодиффузионному электроду воздух подогревался до рабочей температуры элемента. Основные детали, устанавливаемые при сборке в корпус ячейки показаны на рисунке 2.3. Ячейка состоит из корпуса с крышкой, катодного и анодного узлов и дистанционатора. Данная ячейка позволяет изменять величину межэлектродного зазора в широких пределах (1-15 мм), а также устанавливать электроды из любых материалов.

Катодный узел ячейки состоит из (слева направо): прижимного фланца, крышки газовой полости катода с возможностью подогрева, кольца уплотнительного, газодиффузионного катода (ГДК), стального опорного кольца с резиновой подложкой. Дистанционатором является разрезное фторопластовое кольцо, толщина которого определяет величину межэлектродного зазора. Токовывод катода проходит через отверстие вывода воздуха из газовой камеры ГДК. Воздух подаётся в газовую камеру принудительно, что обеспечивает хороший массообмен.



Рисунок 2.3. Общий вид лабораторной ячейки в разобранном состоянии

Анодный узел ячейки состоит из (рис. 2.3 справа налево): прижимного фланца, крышки анодного узла, уплотнительного кольца, анода. Токовывод анода представляет собой пружинные контакты (видны с внутренней стороны крышки анода, рис 2.3), прижимаемые к тыльной стороне анода.

Диаметр электродов, устанавливаемых в ячейку, универсален для всех экспериментов и типов электродов и составляет 60мм. Рабочая поверхность

электродов в собранной ячейке с учётом площади уплотнительных колец в сборке составляет 19,6см².

В случае использования в качестве катода ГДК – данная экспериментальная ячейка соответствует принципиальной схеме ВА ХИТ (глава 1, рис. 1.1). При установке инертного электрода ячейка соответствует принципиальной схеме гидронного ХИТ (глава 1, рис. 1.3).

На рисунке 2.4 показаны некоторые образцы применяемых при исследовании катодов. Слева на фотографии находится гидрофобный газодиффузионный воздушный электрод (катод ВА ХИТ), справа – инертный электрод – вариант катода гидронного ХИТ. На рисунке 2.5 представлены некоторые экспериментальные образцы анодов различных марок алюминиевых сплавов, прошедшие экспериментальные исследования.



Рисунок 2.4. Образцы катодов, применяемых при исследовании



Рисунок 2.5. Образцы анодов, применяемых при исследовании

Нанесение каталитического покрытия из дисульфида молибдена осуществлялось при помощи станда для плазмодинамического напыления (кафедра 208 МАИ). Главные составляющие части станда – это генератор плазмы и вакуумная камера [174]. При работе плазматрона в качестве рабочего тела использовался аргон. В вакуумной камере поддерживался вакуум (15Па). Образец для напыления устанавливался в камере на расстоянии 400мм от среза сопла генератора плазмы. Плазма аргоновая. Порошок дисульфида молибдена в плазменную струю подавался через инжектор, расположенный на расстоянии порядка 20 мм от среза сопла генератора плазмы. Принципиальная схема станда приведена на рисунке 2.6.

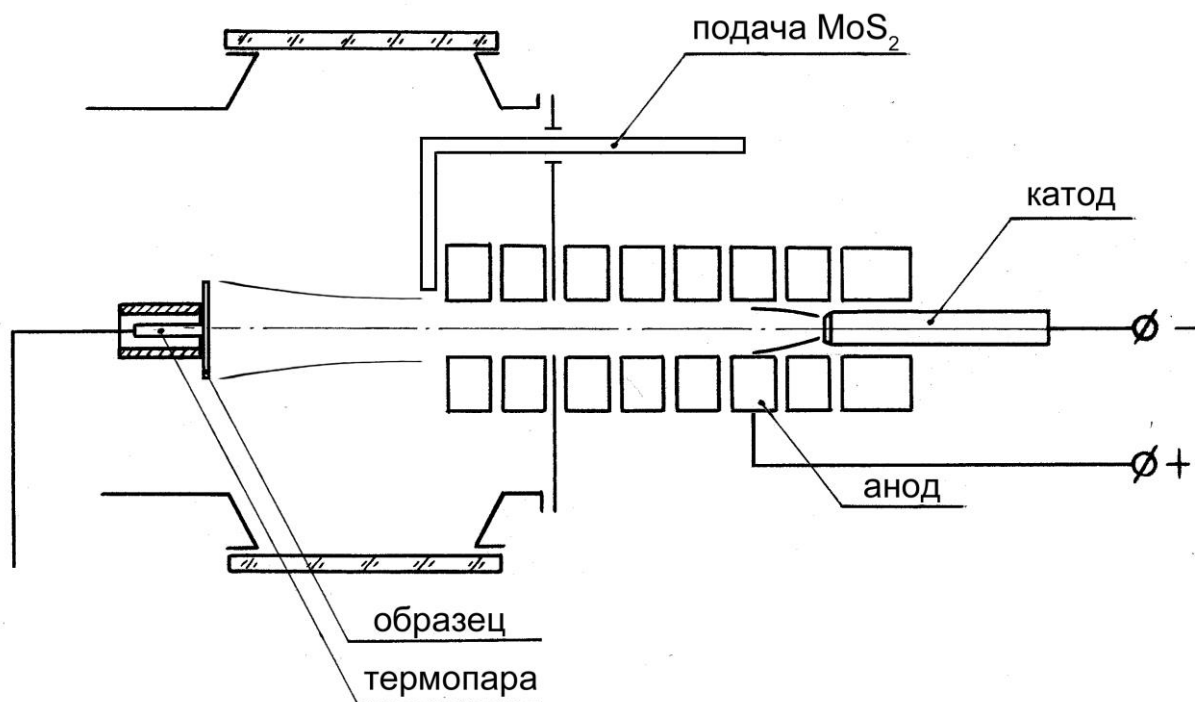


Рисунок 2.6. Принципиальная схема станда для плазмодинамического напыления

2.3. Методика обработки экспериментальных данных

При выполнении экспериментальных исследований проводились измерения большого количества различных физических величин с целью определения как их численных значений, так и установления функциональных зависимостей между несколькими величинами. Эксперименты проводились многократно, что позволило применить к анализу полученных результатов методы статистического анализа. Обработка результатов экспериментов проводилась в два основных этапа.

Первичная обработка результатов измерений. На этом этапе непосредственно измеренные величины преобразовывались в необходимые результаты косвенных измерений, подлежащие дальнейшей обработке. Основными из этих величин являются следующие.

Плотность тока разряда j , измеряемая в $[A/m^2]$, определяется как отношение тока разряда к видимой геометрической поверхности электрода

$$j = \frac{I}{S}, \quad (2.4)$$

где I - ток разряда $[A]$;

S - площадь электрода $[m^2]$.

Скорость коррозии W_k , измеряемая в $[кг/(m^2 \cdot c)]$, рассчитывается по формуле (2.2).

Плотность тока коррозии $j_{кор}$, измеряемая в $[A/m^2]$, рассчитывается по формуле (2.1).

Средняя плотность тока коррозии $\overline{j_{кор}}$, измеряемая в $[A/m^2]$, рассчитывается по формуле (2.3).

В необходимых случаях осуществлялся пересчёт потенциалов электродов измеренных относительно хлор-серебряного электрода на стандартную водородную шкалу по формуле

$$\varphi_{свэ} = \varphi_{Ag/Cl} + E, \quad (2.5)$$

где $\varphi_{\text{свэ}}$ – потенциал электрода относительно стандартного водородного электрода (СВЭ);

$\varphi_{\text{Ag/Cl}}$ – потенциал электрода, измеренный относительно хлор-серебряного электрода сравнения (ЭС);

E – потенциал хлор-серебряного ЭС относительно СВЭ в В, рассчитываемый по формуле

$$E = 0,23655 - 4,8564 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 273) - 3,4205 \cdot 10^{-6} \cdot (T - 273)^2 + 5,869 \cdot 10^{-9} \cdot (T - 273)^3, \quad (2.6)$$

где T – температура [K].

Статистическая обработка результатов измерений. Статистический анализ результатов и проверка статистических гипотез осуществлялись известными методами математической статистики [175-179]. Для хранения, обработки и анализа данных использовались функциональные возможности стандартных программных пакетов Microsoft Excel и MathCad. При статистической обработке принят 95% уровень доверия. В качестве независимых переменных принимались плотность тока (ток) разряда или потенциал исследуемого электрода. Точность задания независимых переменных определялась используемыми типами потенциостатов (ПИ-50-Pro-3, P-150S, P-250I).

Для дискретных величин (ступеньчатое изменение тока или потенциала) проводился дисперсионный анализ, в ходе которого для каждого значения независимой переменной определялось математическое ожидание (среднеарифметическое значение) зависимой переменной (потенциала электрода или плотности тока, плотности тока коррозии) и их выборочные дисперсии. Проводилась проверка дисперсий на однородность и проверка статистической значимости различия средних.

Отыскание аппроксимирующего уравнения осуществлялось методом наименьших квадратов с помощью процедуры реализованной в Microsoft Excel. Аппроксимация проводилась полиномами 1-4 степеней, логарифмической и экспоненциальной функциями.

При статистической обработке непрерывных величин (линейная развёртка тока или потенциала) использовались методы регрессионного анализа. В результате также определялась осреднённая регрессионная зависимость, дисперсия относительно линии регрессии и доверительный интервал.

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.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С АЛЮМИНИЕВЫМ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕМ

3.1. Исследование электрохимических характеристик активированных анодных сплавов воздушно-алюминиевых химических источников тока

Как отмечалось в главе 1, для ВА ХИТ была определена [16] оптимальная композиция “анод–электролит”, состоящая из специально разработанного экспериментального сплава Al-In (A995+0,6 масс.% In Ин 0) и щелочного электролита 4М КОН + 0,06М Na₂SnO₃·3H₂O. Калиевая щёлочь впоследствии была заменена на 4М NaOH без значительного ухудшения энергетических характеристик. Данная композиция обеспечивала максимальные энергетические характеристики ВА ХИТ в течение одного часа работы. Однако, сложности, связанные с засорением межэлектродного зазора металлическим оловянным шламом и твёрдым гидроксидом алюминия, приводящим к серьёзным технологическим трудностям, как в ходе работы ВА ХИТ, так и в процессе его эксплуатации, потребовали дополнительных исследований по поиску других рабочих композиций “анод–электролит”.

Решением вышеупомянутых проблем для ВА ХИТ может быть замена электролита 4М NaOH + 0,06М Na₂SnO₃ на высококонцентрированный щелочной электролит, а именно 8М NaOH. В качестве перспективного анодного материала для ВА ХИТ в электролите 8М NaOH рекомендуются серийно выпускаемый протекторный сплав АП4Н [5, 170].

В данной работе были исследованы электрохимические и коррозионные характеристики наиболее перспективных для ВА ХИТ сплавов Al-In и АП4Н

и проведено их сравнение в обоих щелочных электролитах: NaOH с концентрациями 4М и 8М.

Элементный состав сплавов АП4Н и Al-In приведен в таблице 3.1 [180, 181]. Стоит отметить, что в составе сплава АП4Н в достаточно большом процентном соотношении содержится цинк, который во многих работах (глава 1) предлагается как один из наиболее перспективных элементов для повышения энергетических характеристик и снижения коррозии алюминиевых анодов для ВА ХИТ.

Таблица 3.1 Химический состав исследуемых алюминиевых сплавов.

сплав	Содержание химического элемента в образце, масс.%								
	Al	In	Ti	Fe	Sn	Si	Zn	Cu	Zr
Al-In	основа	0,6	0,01	0,015	-	-	0,01	0,010	-
АП4Н	основа	0,01-0,06	-	0,1	0,01-0,1	0,1	4-5	0,01	0,01-0,1

3.1.1. Вольтамперные и коррозионные характеристики анодных сплавов Al-In и АП4Н

На рисунке 3.1 приведены ВАХ анодных сплавов Al-In и АП4Н как в чисто щелочных электролитах с двумя концентрациями натриевой щёлочи – 4М и 8М, так и в этих же электролитах с ингибирующей добавкой 0,06М станната натрия (Na_2SnO_3).

Как видно из графика, для ВАХ анода из Al-In сплава в 4М растворе NaOH характерна меньшая поляризация по сравнению со сплавом АП4Н, но в чистой щёлочи Al-In анод энергично корродирует (рис. 3.2), что делает невозможным применение данного сплава в ВА ХИТ со щелочным электролитом без ингибирующих добавок.

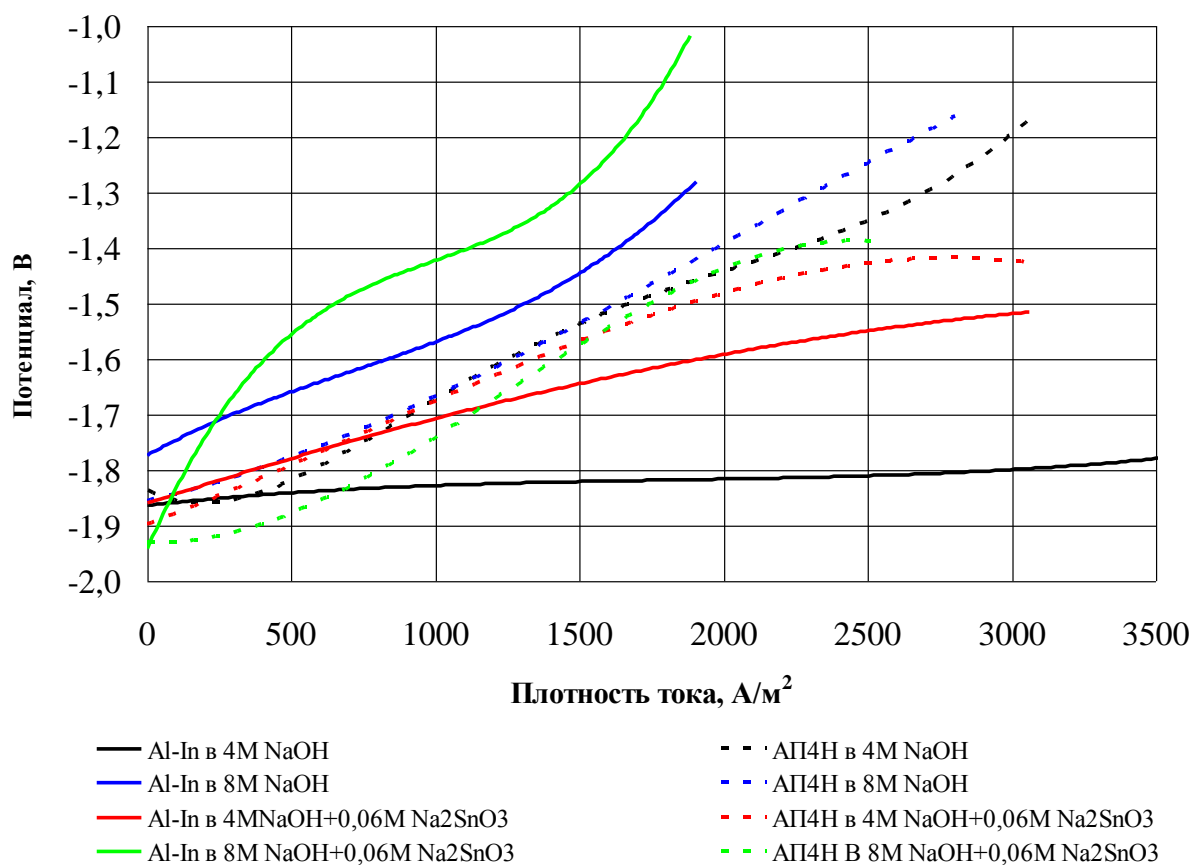


Рисунок 3.1. Вольтамперные характеристики анодов из сплавов Al-In и Al₄H в электролитах на основе 4М и 8М растворов NaOH при температуре 333 К

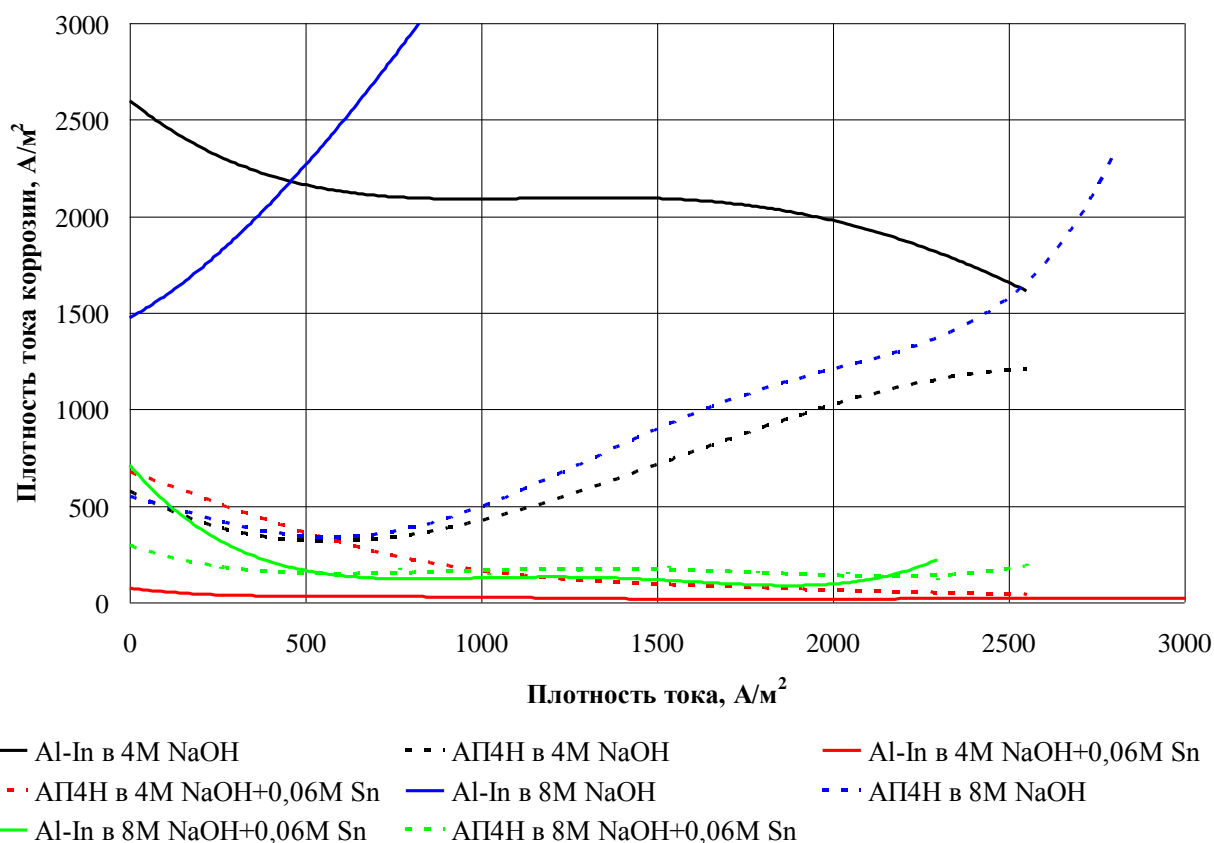


Рисунок 3.2. Коррозионные характеристики анодов из сплава Al-In и протекторного сплава AP4H в электролитах на основе 4М и 8М растворов NaOH при температуре 333 К

Добавка стannата натрия в 4М NaOH значительно понижает скорость коррозии обоих исследуемых сплавов, но несколько увеличивает поляризацию анода из сплава Al-In (рис. 3.1), в то время как ВАХ анода из AP4H в 4М щёлочно-станнатном электролите практически не изменяется по сравнению с чистой щёлочью, а при плотностях тока выше 1000А/м² его поляризация даже несколько снижается.

Повышение концентрации NaOH до 8М ведёт к значительному увеличению поляризации Al-In анода, как в чисто щелочном электролите, так и в щёлочно-станнатном (рис. 3.1). В целом повышение поляризации Al-In сплава в электролите 8М NaOH + 0,06М Na₂SnO₃ составляет ~20% по сравнению с электролитом 4М NaOH + 0,06М Na₂SnO₃.

На ВАХ сплава AP4H увеличение концентрации натриевой щёлочи до 8М практически не влияет, и, как видно из рисунка 3.1, во всех 4-х типах

исследованных электролитов на рабочих плотностях тока (1000-1500 А/м²) его ВАХ достаточно близки друг к другу, и даже несколько снижают поляризацию в 8М NaOH с добавкой станната натрия.

У коррозионной характеристики сплава Al-In в 8М растворе NaOH наблюдается отрицательный дифференц-эффект (с увеличением плотности тока скорость коррозии алюминия возрастает), но на бестоковом режиме коррозия несколько снизилась по сравнению с 4М раствором NaOH, однако с увеличением плотности тока наблюдается её крутой рост.

Сплав АП4Н в коррозионном отношении в 8М растворе NaOH менее активен, чем сплав Al-In, и его коррозионная кривая практически не изменяется, как по характеру, так и по величине скорости коррозии (по сравнению с менее концентрированным 4М-ным раствором), зависимость которой от плотности тока разряда неоднозначна – на плотностях тока ~600А/м² наблюдается чётко выраженный минимум

Наиболее наглядно эффективность анодных сплавов характеризуется коэффициентом полезного использования алюминия [171]

$$\eta_F = \frac{j}{j + j_{кор}} , \quad (3.1)$$

где j – плотность тока разряда;

$j_{кор}$ – плотность тока коррозии.

На рисунке 3.3 показана его зависимость от плотности тока разряда.

Как видно из приведенных кривых, переход к более концентрированному электролиту приводит к снижению коэффициента полезного использования алюминия для обоих сплавов, и, тем самым, к снижению энергетического КПД всей ЭУ на основе ВА ХИТ.

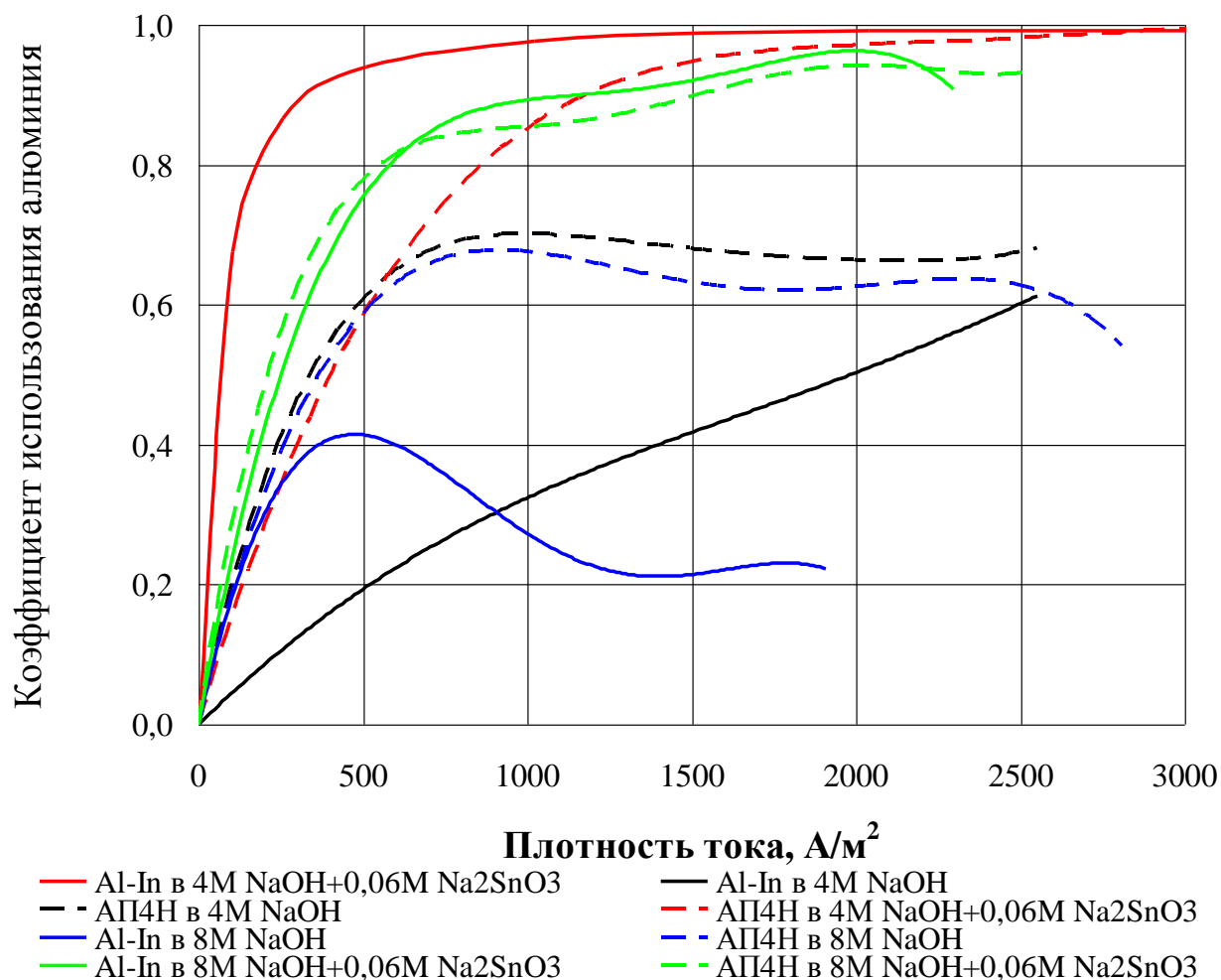


Рисунок 3.3. Коэффициент полезного использования алюминия для анодов из сплавов Al-In и AP4H в 4M и 8M растворах NaOH при температуре 333 K

Однако, как ВАХ, так и коэффициент полезного использования алюминия у сплава AP4H в 8M NaOH значительно выше, чем у сплава Al-In (рис. 3.3), поэтому для решения поставленных в данной работе задач для дальнейших исследований в 8M электролите был выбран только сплав AP4H, как наиболее перспективный анодный материал.

3.1.2. Электрохимические и коррозионные характеристики сплава АП4Н в электролите 8М NaOH с добавками органических ингибиторов

Исследования по влиянию ингибирующих добавок в щелочной электролит на энергетические и коррозионные характеристики проводились на анодах из сплава АП4Н, как наиболее перспективного для применения в ВА ХИТ с электролитом на базе 8М раствора NaOH, как по энергетическим, так и стоимостным характеристикам.

В данном разделе приведены ВАХ и коррозионные характеристики сплава АП4Н в 8М NaOH с добавками различных органических ингибиторов

Как отмечено в главе 1, эффект уменьшения скорости коррозии алюминия в щелочных электролитах с добавками органических соединений обусловлен образованием на поверхности металла хемосорбированных плёнок, содержащих ионы Al^{3+} и анионы органических кислот.

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. Результаты приведены на рисунках 3.4 и 3.5. Для сравнения на рисунках также приведены ВАХ и коррозионные характеристики в чистой 8М NaOH, так и с добавкой станната натрия.

Как видно из рисунка 3.4, добавки 0,06М ацетат-иона, 0,015М бензоат-иона, 0,01М цитрат-иона и 0,07М тартрат-иона несколько снижают поляризацию анода по сравнению с чистым электролитом, начиная с плотностей тока 500-1000А/м². В большей степени снижает поляризационные потери на аноде АП4Н в электролите 8М NaOH добавка 0,07М тартрат-иона. Добавка 0,06М оксалат-иона достоверно увеличивает поляризацию начиная с плотностей тока 1200А/м² и выше.

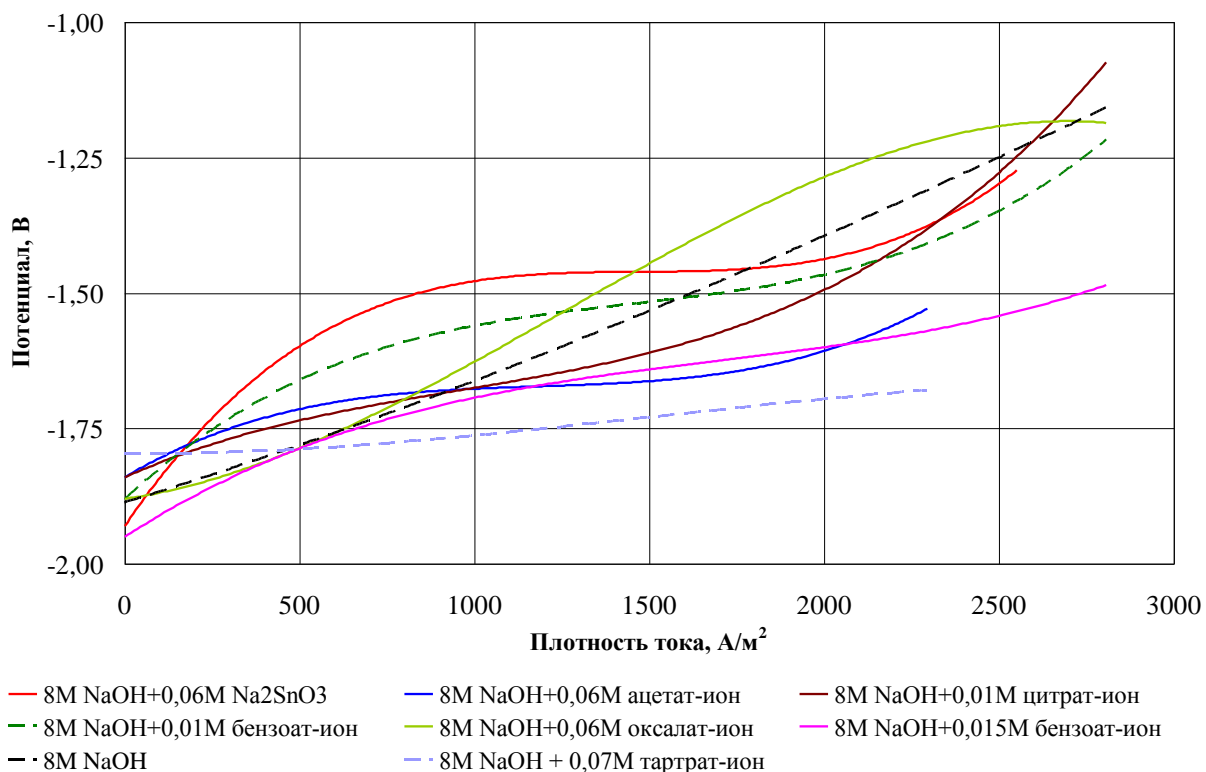


Рисунок 3.4. Вольтамперные характеристики анодов из сплава АП4Н в 8М растворе NaOH с различными антикоррозионными добавками при температуре 333 К

Добавка станната натрия в 8М NaOH наиболее сильно увеличивает поляризацию анода по сравнению с чисто щелочным электролитом до плотностей тока 1800А/м².

Иное влияние добавки органических ингибиторов оказывают на коррозионное поведение анода (рисунок 3.5).

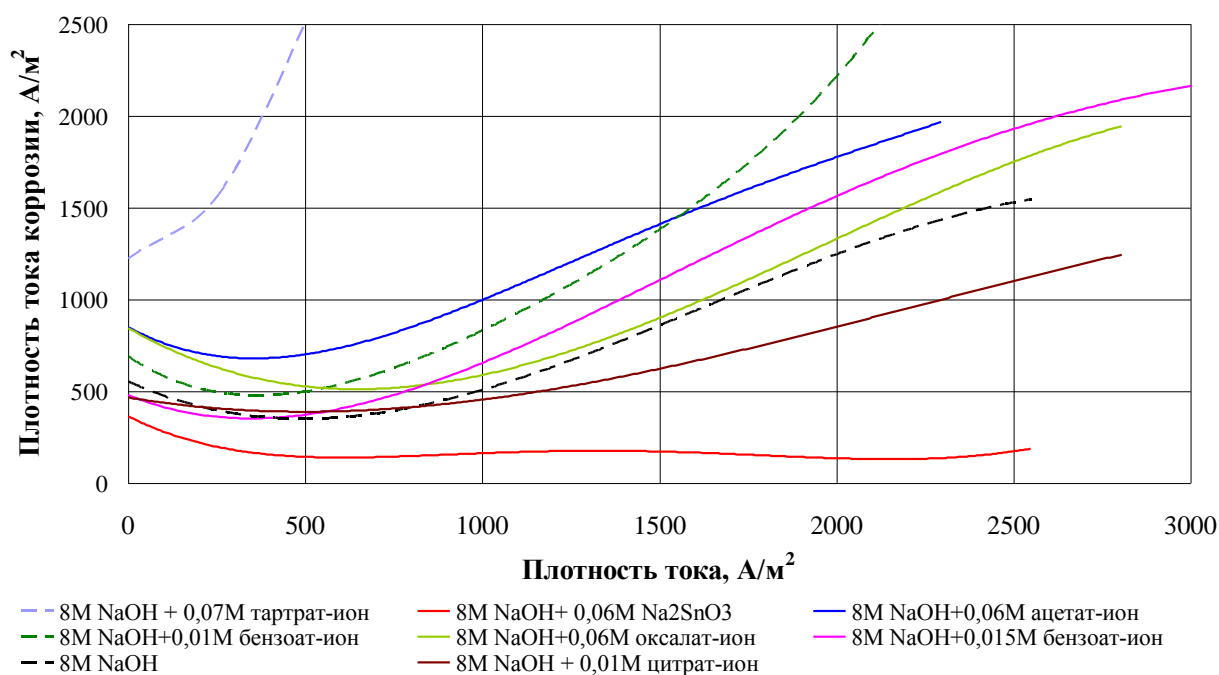


Рисунок 3.5. Коррозионные характеристики анодов из сплава АП4Н в 8M растворе NaOH с различными антикоррозионными добавками при температуре 333 K.

Как можно видеть из графика (рис. 3.5), коррозионные характеристики АП4Н со всеми исследованными типами ингибирующих добавок, кроме тартрат-иона, достаточно схожи: для них наблюдается чётко выраженный минимум в области плотностей тока 250-500 А/м² с последующим отрицательным дифференц эффектом. Эффект торможения коррозии по сравнению с электролитом без добавок наблюдается только у добавки цитрат-иона при плотности тока порядка 1000А/м² и более. В электролите с добавкой 0,07M тартрат-иона наблюдается самая высокая скорость коррозии анода, которая резко возрастает с увеличением плотности тока разряда.

Среди неорганических добавок лучшими антикоррозионными характеристиками по-прежнему обладает добавка станната натрия.

По суммарному воздействию на ВАХ и коррозионные характеристики анода из сплава АП4Н в электролите 8M NaOH с органическими добавками, ингибитор на основе цитрат-иона является наиболее эффективным, обеспечивая как понижение скорости коррозии, так и уменьшение поляризации по сравнению с чистым 8M NaOH.

Зависимости коэффициента полезного использования алюминия от плотности тока разряда приведены на рисунке 3.6.

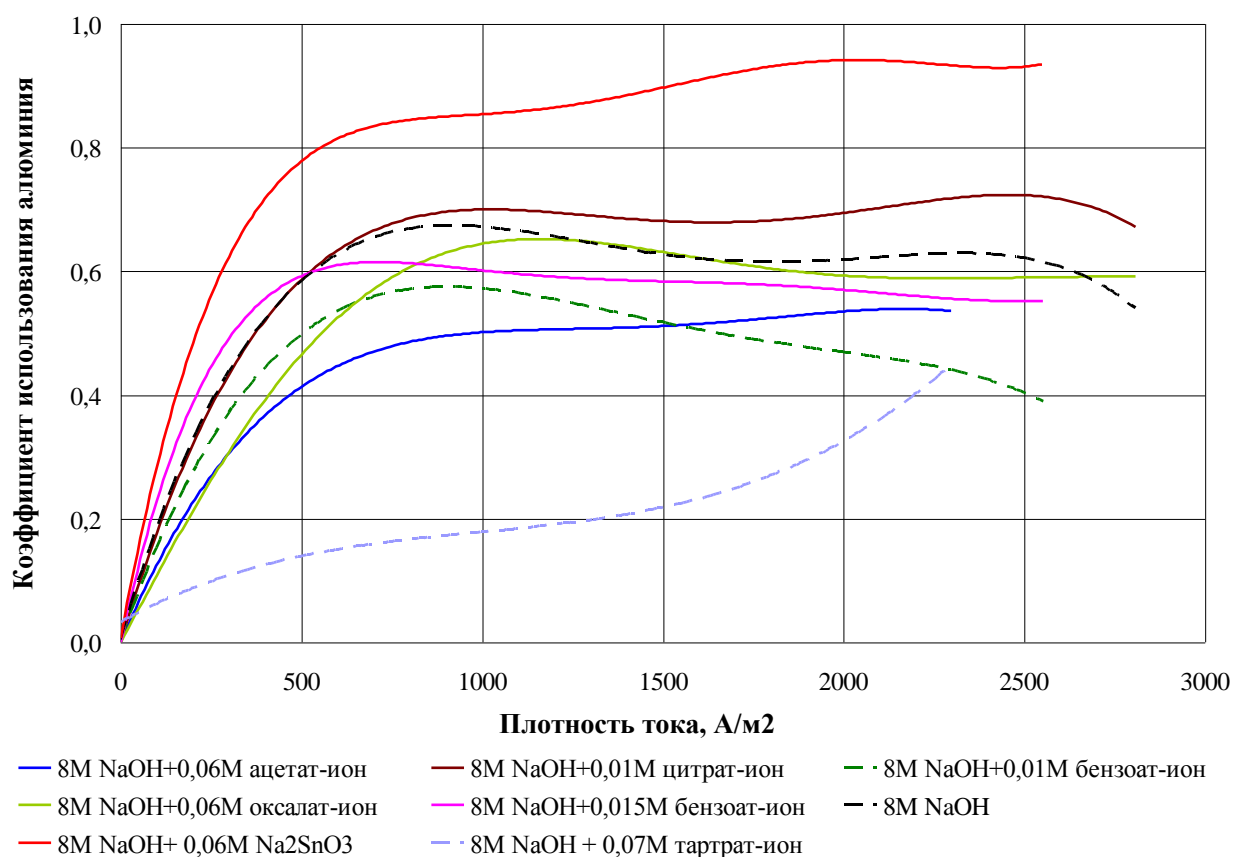


Рисунок 3.6. Коэффициенты полезного использования алюминия для анодов из сплава АП4Н в электролите 8М NaOH с различными антикоррозионными добавками при температуре 333 К

Таким образом, результаты экспериментальных исследований, в которых впервые были получены данные по электрохимическим и коррозионным характеристикам сплава АП4Н в электролите 8М NaOH, с добавками целого ряда ингибиторов щелочной коррозии алюминия, показали, что:

- при переходе на электролиты на основе 8М раствора NaOH значительно увеличивается поляризация у анода из сплава Al-In, и практически не увеличивается у анода из сплава АП4Н;
- ВАХ сплава АП4Н в обоих щелочных электролитах (4М и 8М NaOH) близки к ВАХ сплава Al-In в электролите 4М NaOH+0,06М Na₂SnO₃;

– в электролитах на основе 8М NaOH значительно снижается коэффициент полезного использования алюминия для обоих исследованных сплавов;

– среди всех исследованных ингибирующих коррозию добавок на основе органических соединений в электролите 8М NaOH для анода из сплава АП4Н лучшие ингибирующие свойства проявил цитрат-ион.

В качестве пути решения проблем, связанных с засорением межэлектродного зазора твёрдыми продуктами реакции (Sn и Al(OH)₃) в ВА ХИТ с электролитом 4М NaOH + 0,06М Na₂SnO₃, можно рекомендовать переход на комбинацию: анод из сплава АП4Н в электролите 8М NaOH + 0,01М цитрат-ион, которая обладает лучшими вольтамперными и коррозионными характеристиками среди всех исследованных.

3.2. Исследование электрохимических характеристик анодных материалов гидронного химического источника тока

3.2.1. Выбор материала анода для гидронного химического источника тока

В гидронном ХИТ ГДК заменяется на катод из инертного материала, на котором происходит выделение водорода из воды, поэтому у гидронного ХИТ с алюминиевым анодом могут быть два основных функциональных назначения, а именно: выработка электроэнергии и генерирование водорода. В связи с этим к выбору оптимальных композиций "анод-электролит" для этого источника необходимо подходить с несколько других позиций по сравнению с ВА ХИТ.

Вследствие расширения функциональных возможностей гидронного ХИТ поиск лучшего анодного компонента для него осуществляется по следующим основным критериям:

- минимальная поляризация и наиболее отрицательное значение потенциала анода;
- минимальная коррозия анода;
- наиболее удобная для электрохимического управления коррозионная характеристика алюминиевого анода.

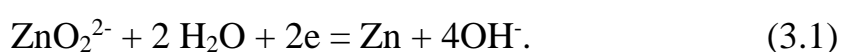
Последний из перечисленных критериев обуславливает возможность не строгого выполнения условия минимума коррозии применяемого анода, как это необходимо для ВА ХИТ. Для увеличения энергетических характеристик источника тока минимум коррозии, безусловно, желателен, однако это условие для гидронного ХИТ, когда он выполняет функцию генератора водорода, не является критичным. Данное допущение расширяет возможности компромисса при выборе анодов для гидронного ХИТ между минимумом коррозии и высокими энергетическими характеристиками.

Ранее разработанная для ВА ХИТ оптимальная композиция “анод–электролит” [5], состоящая из щелочного электролита 4М NaOH+0,06М Na₂SnO₃·3H₂O и сплава Al-In, предлагалась для использования и в гидронном ХИТ совместно с молибденовым катодом. Но в настоящей работе было установлено (см. главу 4, раздел 4.2), что применение ингибитора коррозии алюминия на основе станната натрия (Na₂SnO₃) в гидронном ХИТ неэффективно ввиду образования в ходе его работы на поверхности катода интерметаллического покрытия на основе олова. Такое покрытие, высадившееся на катоде из электролита, полностью изменяет природу поверхности катодного материала (в том числе и со специально созданными каталитическими покрытиями), по сути, отравляя каталитически активную поверхность и существенно увеличивая поляризацию электрода, что в итоге ведёт к снижению суммарных энергетических характеристик гидронного ХИТ в целом.

В главе 4 также показано, что индий, входящий в состав сплава Al-In, при растворении анода так же, как и олово, выделяется на катоде гидронного ХИТ, начиная уже с незначительных плотностей тока (90А/м² и более). Ввиду

покрытия поверхности катода гидронного ХИТ индием (который имеет более высокие значения перенапряжения выделения водорода), применение сплава Al-In как анодного компонента в гидронном ХИТ также нежелательно.

В разделе 3.1, отмечалось, что одним из перспективных материалов для использования в качестве анодов для ВА ХИТ является промышленный протекторный сплав АП4Н. Однако в его состав в большом количестве входит цинк (табл. 3.1). Попадая в электролит при растворении анода, цинк, также как и олово или индий, может выделяться на отрицательных электродах по реакции [182, 183]



Равновесный потенциал такой реакции составляет величину -1,216 В, относительно стандартного водородного электрода (СВЭ), или -1,438 В, относительно Ag/AgCl электрода сравнения (ЭС). При этом никель, показавший одни из лучших характеристик в качестве катодного материала для гидронного ХИТ (глава 4), достигает потенциала -1,438 В на плотности тока 1100А/м². Дальнейшее увеличение плотности тока гидронного ХИТ приводит к еще большему снижению потенциала никеля (глава 4, рис. 4.8), что обуславливает возможность выделения цинка на никелевом катоде.

Таким образом, негативное влияние ряда рассмотренных выше элементов (как ингибиторов, так и легирующих алюминий элементов) на характеристики катода гидронного ХИТ, обуславливает острую необходимость поиска, как нового ингибитора щелочной коррозии алюминия для применения в гидронном ХИТ, так и полностью новой композиции "анод-электролит".

Как отмечалось в главе 1, меньшей коррозией в щелочных растворах по сравнению с легированными сплавами обладает чистый алюминий, в частности А995. Его состав по ГОСТ 11069-74 приведен в таблице 3.2.

Таблица 3.2 Химический состав алюминия А995

Химический состав, %					
Алюминий, не менее	Примеси, не более				
	железо	кремний	медь	цинк	титан
99,995	0,0015	0,0015	0,001	0,001	0,001

Вольтамперные и коррозионные характеристики алюминия А995 в щелочном электролите 4М NaOH приведены на рисунке 3.7.

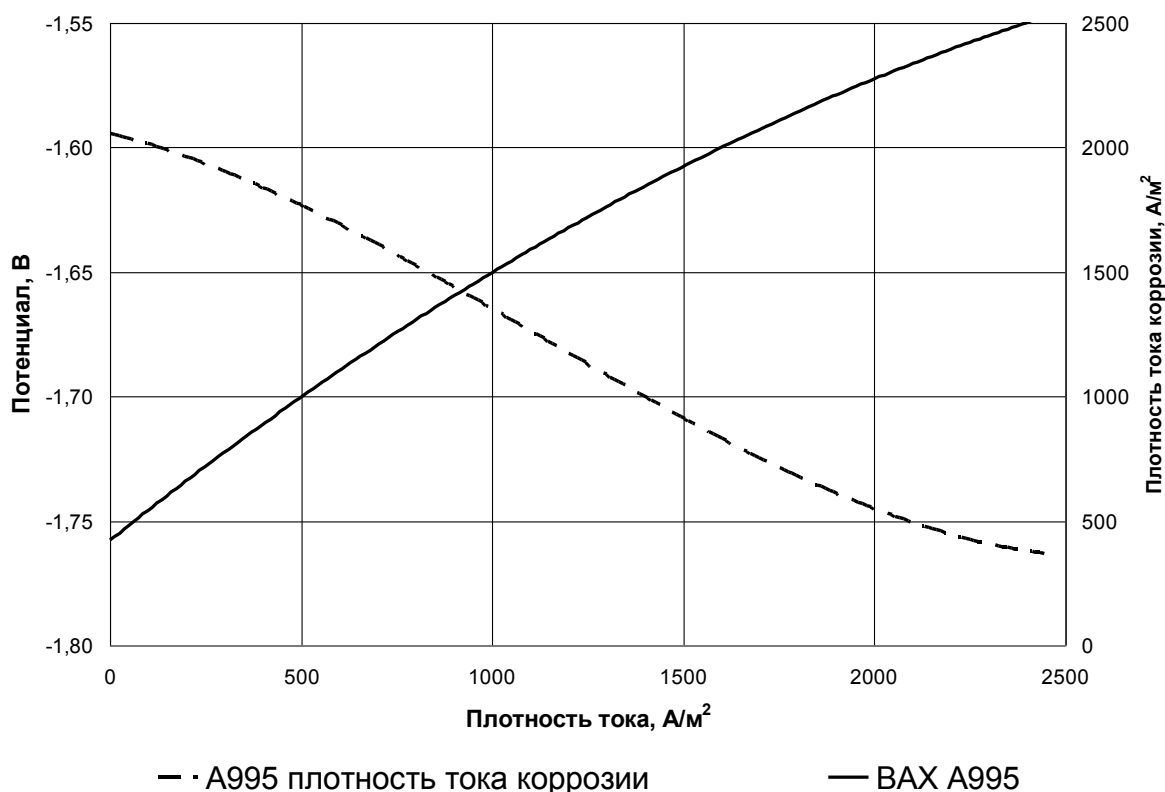


Рисунок 3.7. Вольтамперные характеристики алюминия в 4М NaOH при температуре 333 К

Как видно из рисунка 3.7, коррозионная характеристика алюминия А995 имеет чётко выраженный положительный дифференц-эффект и практически линейный характер зависимости от плотности тока разряда. Однако использование А995 в чисто щелочных электролитах нецелесообразно, так как коррозия в них достаточно велика, поэтому были проведены исследования по поиску ингибирующих добавок в щелочной электролит.

3.2.2. Исследование влияния добавок органических ингибиторов в щелочной электролит гидронного химического источника тока на электрохимические характеристики анода из алюминия А995

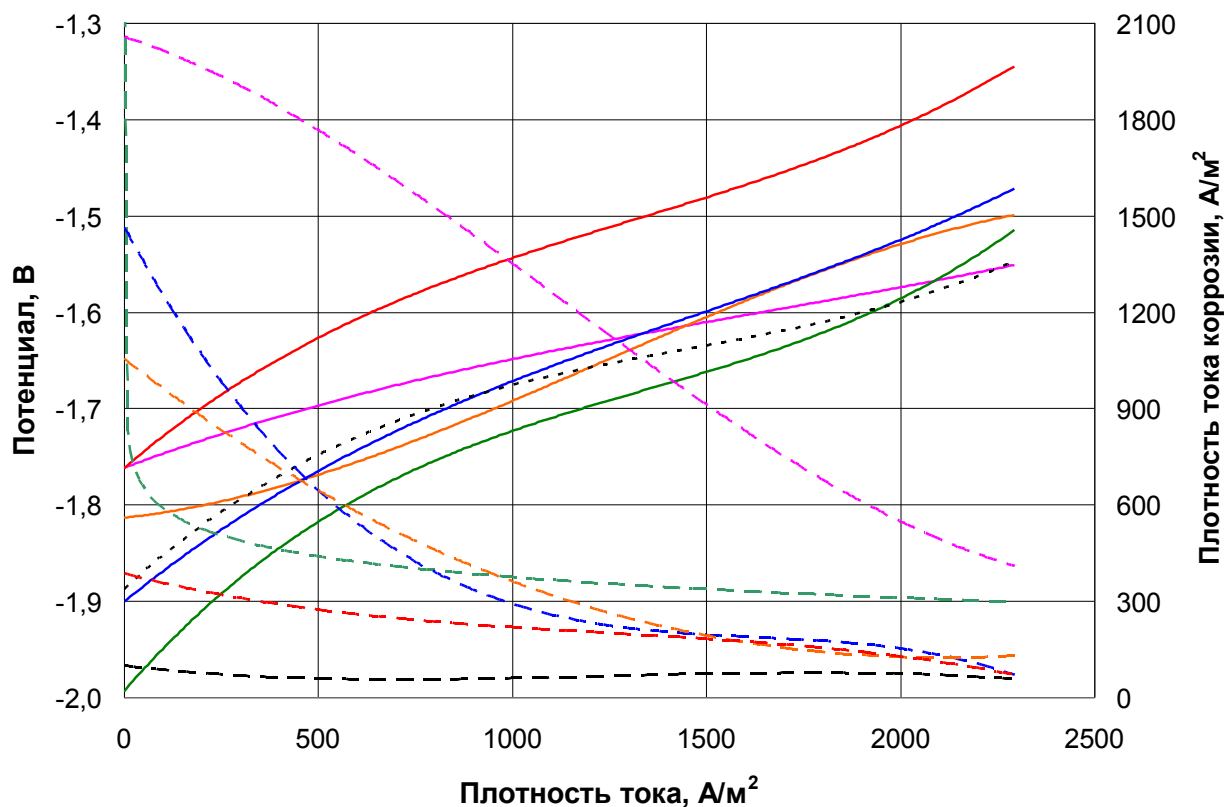
Новые, альтернативные станнату натрия, типы ингибирующих щелочную коррозию алюминия добавок в электролит гидронного ХИТ целесообразно искать среди органических ингибиторов (см. главу 1), так как органические соединения, как правило, не способны восстанавливаться на инертном катоде гидронного ХИТ при его отрицательных потенциалах.

В разделе 3.1.2 были приведены результаты исследования влияния органических ингибиторов на протекторный сплав АП4Н, которые выявили органические ингибиторы, наиболее сильно влияющие на ВАХ и коррозионные характеристики анода, это – цитрат- и тартрат-ионы (анионы органических кислот: лимонной и винной).

Перспективность применения именно этих соединений для ингибирования щелочной коррозии алюминия также отмечалась в работах [6, 47, 65-69]. Также отмечалось, что дополнительное введение в электролит ионов щёлочноземельных металлов, например, ионов Ca^{2+} , может привести к появлению эффекта межмолекулярного синергизма, при котором щёлочноземельные катионы способствуют упрочнению комплексных соединений алюминия с органическими веществами, входящими в состав ингибирующих хемосорбированных плёнок, образующихся на поверхности анода.

В настоящей работе было изучено влияние добавок тартрат- и цитрат-ионов как по отдельности, так и совместно с добавкой оксида кальция (CaO), на ВАХ и коррозионные характеристики алюминия А995 в щелочных электролитах 4М КОН и 4М NaOH.

Результаты представлены на рисунках 3.8 и 3.9. Для сравнения на графиках также приведены ВАХ и плотности тока коррозии для А995 со станнатным ингибитором (Na_2SnO_3).



- ВАН в 4М NaOH
- ВАН в 4М NaOH + 0,07М тартрат-ион + 0,03М CaO
- ВАН в 4М NaOH + 0,07М тартрат-ион
- ВАН 4М NaOH + 0,05М цитрат-ион
- ВАН в 4М NaOH + 0,05М цитрат-ион + 0,03М CaO
- · ВАН в 4М NaOH + Na₂SnO₃
- Коррозия в 4М NaOH + 0,07 М тартрат-ион
- Коррозия 4М NaOH + 0,05М цитрат-ион + 0,03М CaO
- Коррозия 4М NaOH
- Коррозия в 4М NaOH + Na₂SnO₃
- Коррозия 4М NaOH + 0,05М цитрат-ион
- Коррозия 4М NaOH + 0,07М тартрат-ион + 0,03М CaO

Рисунок 3.8. Вольтамперные и коррозионные характеристики анода А995 в 4М NaOH с разными типами ингибиторов при температуре 333 К

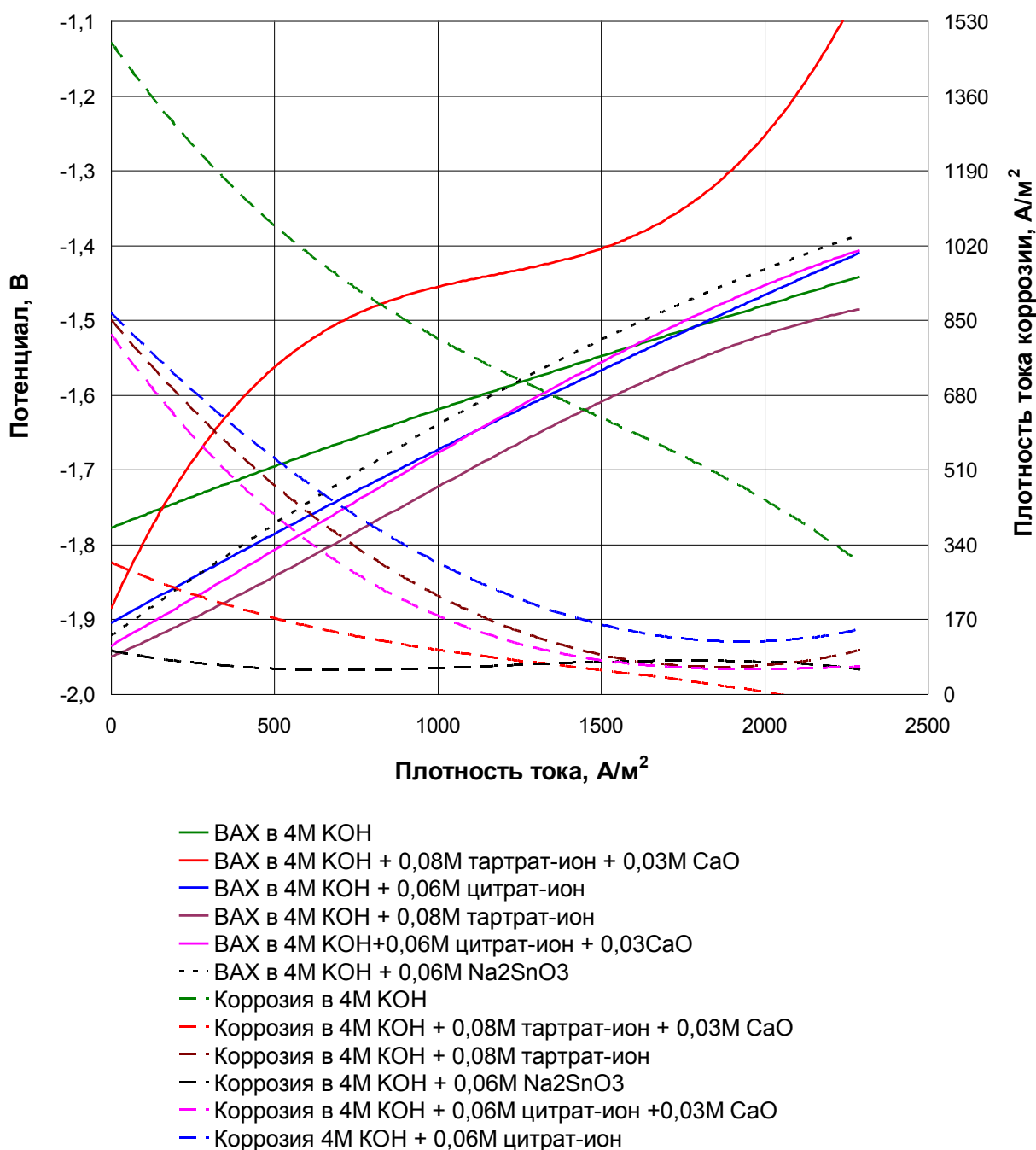


Рисунок 3.9. Вольтамперные и коррозионные характеристики анода А995 в 4М КОН с разными типами ингибиторов при температуре 333 К

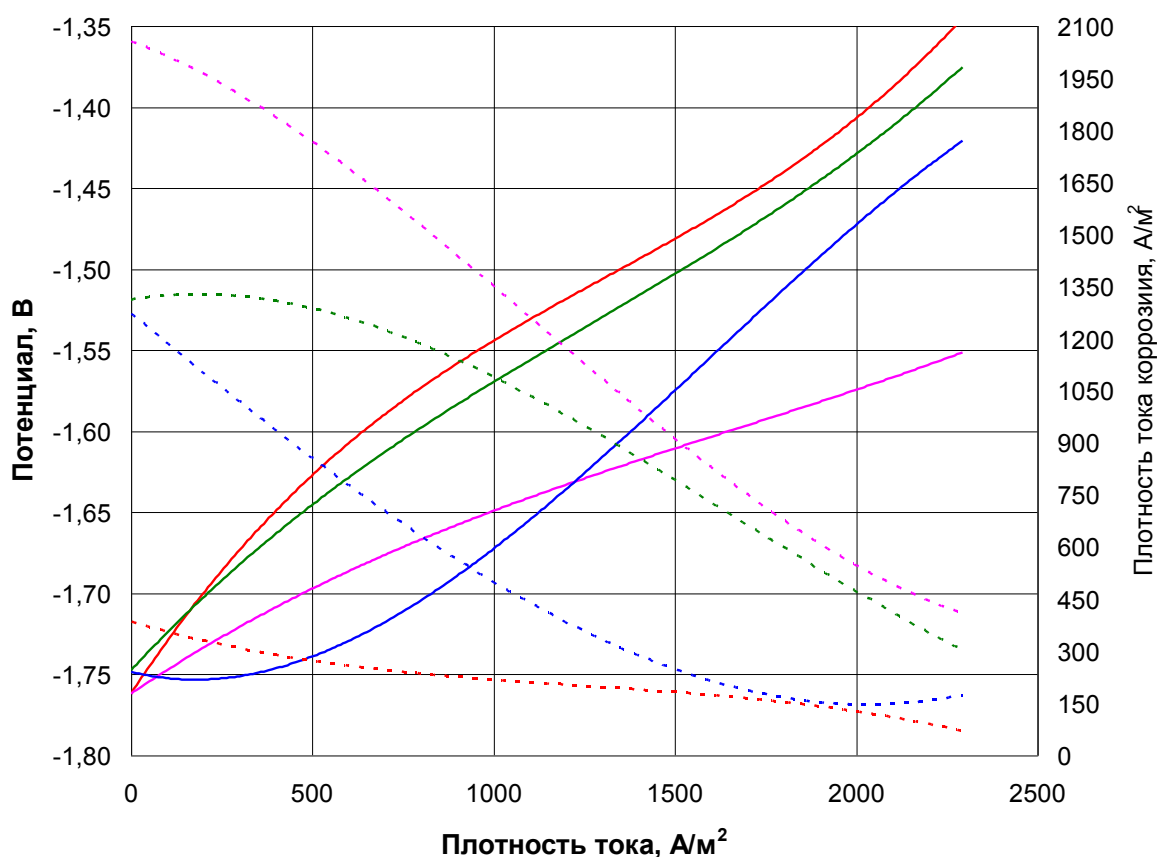
Из рисунков 3.8 и 3.9 видно, что введение в щелочной электролит ингибиторов коррозии на основе цитрат- и тарtrat-ионов приводит к существенному снижению скорости коррозии анода из чистого алюминия. При этом для всех типов электролитов наблюдается положительный дифференц-эффект, и на коррозионных характеристиках отсутствуют явно выраженные минимумы или максимумы.

Среди всех исследованных ингибирующих добавок, вводимых в 4М растворы NaOH и KOH, ингибитор на основе только тартрат-иона сильнее остальных снижает поляризацию анода, тем самым улучшая ВАХ анода из алюминия А995 на протяжении всего диапазона плотностей тока разряда ХИТ.

Среди всех испытанных смешанных добавок в обоих типах щелочей комбинация "тартрат-ион + СаО" в большей степени подавляет коррозию. Однако, вместе с подавлением коррозии, данная комбинация ингибиторов существенно увеличивает поляризацию анода по сравнению с другими комбинациями. В этом случае предпочтителен электролит 4 М NaOH, так как в нём поляризация анода А995 несколько меньше, чем в электролите 4М KOH.

Сравнение ингибирующего действия цитрат- и тартрат-ионов показало, что в электролите с добавками тартрат-ионов наблюдается меньшая коррозия анода, чем в электролитах с добавками цитрат-ионов, что подтверждает ранее высказанное [6, 47, 66-69] предположение о том, что торможение щелочной коррозии алюминия уменьшается с увеличением длины углеродной цепи органической кислоты, анион которой используется как ингибитор.

Наиболее выраженные свойства по подавлению коррозии алюминия комбинацией "тартрат-ион + СаО" в обоих типах щелочных электролитов потребовали провести дополнительные исследования по установлению пороговой концентрации вводимой добавки тартрат-иона, которая, снижая скорость коррозии, обеспечивала бы лучшие энергетические характеристики анода. Исследовались две дополнительные концентрации тартрат-иона: 0,02М и 0,04М (концентрация СаО при этом не изменялась, и соответствовала концентрации насыщения раствора: 0,03М [182]). Результаты исследования отражены на рисунках 3.10 и 3.11



- ВАХ в 4М NaOH + 0,07М тартрат-ион + 0,03М CaO
- ВАХ в 4М NaOH+0,02М тартрат-ион + 0,03М CaO
- ВАХ в 4М NaOH
- ВАХ в 4М NaOH+0,04М тартрат-ион + 0,03М CaO
- - - Коррозия в 4М NaOH
- - - 4М NaOH + 0,02М тартрат-ион + 0,03МCaO
- - - Коррозия в 4М NaOH+0,04М тартрат-ион + 0,03М CaO
- - - Коррозия в 4М NaOH + 0,07 М тартрат-ион + 0,03М CaO

Рисунок 3.10. Вольтамперные и коррозионные характеристики анода А995 в растворах 4М NaOH с различной концентрацией винной кислоты при температуре 333 К

Как видно из рисунка 3.10, снижение концентрации ингибирующей добавки тартрат-иона закономерно увеличивает коррозию алюминия А995 в 4М NaOH, но ВАХ анода при этом меняется неоднозначно с количеством вводимой добавки. Значения поляризации анода в электролите с добавкой 0,04М тартрат-иона близки к значениям в чисто щелочном электролите, и даже несколько меньше. Меньшая же концентрация тартрат-иона негативно влияет как на ВАХ, так и на коррозионную характеристику анода.

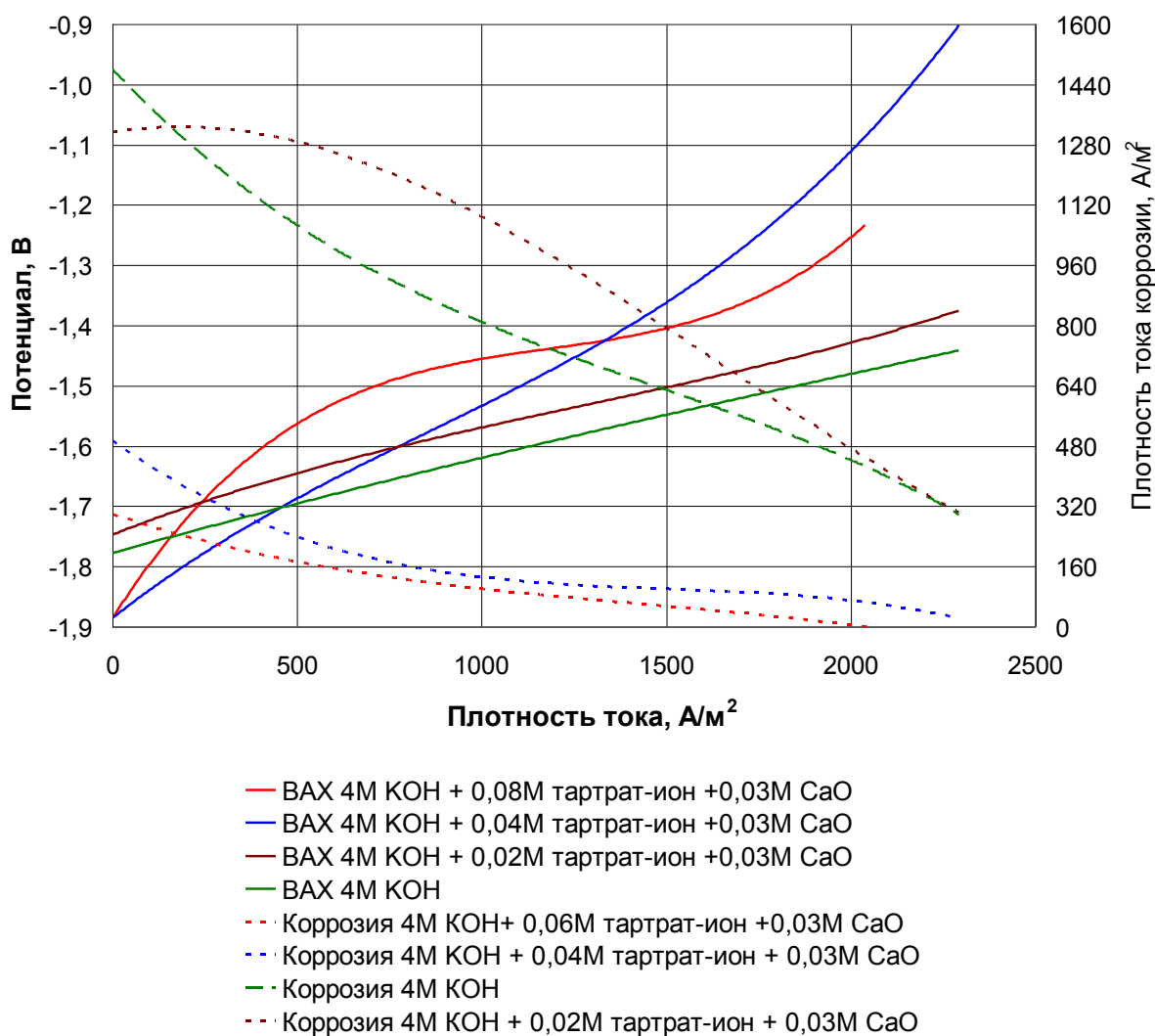


Рисунок 3.11. Вольтамперные и коррозионные характеристики анода А995 в растворах 4М КОН с различной концентрацией винной кислоты при температуре 333 К

В 4М КОН влияние различных концентраций тартрат-иона на поведение анода показано на рисунке 3.11. При использовании минимальной концентрации тартрат-иона (0,02М) коррозия анода даже возрастает по сравнению с чистым электролитом, и ВАХ при этом становится более положительной. При увеличении концентрации до 0,04М коррозия анода резко снижается, достигая практически значений, сравнимых со значениями плотности тока коррозии в электролите с добавкой 0,07М тартрат-иона, наклон ВАХ при этом становится более крутым.

Таким образом, при изучении влияния концентрации добавок тартрат-ионов (совместно с СаО) на электрохимические и коррозионные

характеристики алюминия А995, установлено, что поляризация анода уменьшается по сравнению с ВАХ в чистой щёлочи только в электролите "4М NaOH + 0,04М тартрат-ион + 0,03М CaO". Плотность тока коррозии, при этом, также значительно снижается по сравнению с чистой щёлочью, а на плотностях тока 1000-1500 А/м² – достаточно близка к значениям, полученным в электролите с концентрацией 0,07М тартрат-иона.

Подводя итоги исследований, результаты которых изложены в данном разделе, для гидронного ХИТ с анодом из алюминия А995 можно сделать следующие выводы:

– электролит "4М NaOH + 0,07М тартрат-ион + 0,03М CaO" является лучшим с точки зрения подавления коррозии алюминиевого анода, из алюминия А995;

– электролит "4М КОН + 0,08М тартрат-ион" является лучшим с точки зрения как ВАХ анода А995, так и суммарных энергетических характеристик гидронного ХИТ в целом.

Из этих двух перспективных электролитов для гидронного ХИТ целесообразно выбрать "4М КОН + 0,08М тартрат-ион", ввиду того, что поляризация анода А995 в данном электролите существенно ниже, что значительно увеличивает энергетические характеристики гидронного ХИТ с такой композицией рабочих тел, а также компенсирует несколько большую скорость коррозии анода в данном электролите.

Выводы по главе 3

1. Для ВА ХИТ с высококонцентрированным электролитом (8М NaOH) исследованы электрохимические и коррозионные характеристики сплавов АП4Н и Al-In. Показано, что сплав АП4Н в электролите 8М NaOH имеет значительно меньшую поляризацию, чем сплав Al-In, при этом коэффициент полезного использования у сплава АП4Н на 26% больше чем у сплава Al-In.

Для применения в электролите 8М NaOH рекомендуется сплав АП4Н, как более перспективный анодный материал.

2. Для ВА ХИТ с высококонцентрированным электролитом (8М NaOH) наиболее эффективным органическим ингибитором коррозии анода из сплава АП4Н является 0,01М цитрат-ион.

3. Для гидронного ХИТ применение наиболее эффективных композиций "анод-электролит", разработанных для ВА ХИТ, не рекомендуется из-за существенного негативного влияния составляющих данных композиций на характеристики катода гидронного ХИТ.

4. Для гидронного ХИТ в качестве наиболее эффективной композиции "анод-электролит" рекомендуется применение композиции: "алюминий А995 + 4М КОН + 0,08М тартрат-ион".

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТОДОВ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С АЛЮМИНИЕВЫМ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕМ

4.1. Исследование электрохимических характеристик газодиффузионных катодов воздушно-алюминиевых химических источников тока

При проведении экспериментов по изучению ингибирующего действия ряда органических кислот на щелочную коррозию алюминиевых анодов исследованных ХИТ, результаты которых приведены в главе 3, одновременно изучалось их влияние на ВАХ газодиффузионных катодов (ГДК) ВА ХИТ.

Результаты экспериментов приведены на рисунках 4.1-4.6. ВАХ снимались как в чисто щелочных растворах – 4М КОН и NaOH с концентрацией 4М и 8М (рис. 4.1), так и в этих же электролитах с ингибирующими добавками. В электролитах 4М NaOH и 4М КОН в качестве ингибиторов исследовались добавки тартрат- и цитрат-ионов совместно с оксидом кальция CaO. В электролите 8М NaOH исследовались добавки 0,06М ацетат-иона, 0,06М оксалат-иона, 0,015М бензоат-иона, 0,06М цитрат-иона.

Как видно из рисунка 4.1, где приведены ВАХ для чистых щелочей, ГДК в 4М NaOH до плотностей тока $1900\text{A}/\text{m}^2$ имеет значения потенциала на 30-50мВ положительнее чем в 4М КОН. При увеличении концентрации натриевой щёлочи до 8М, значения потенциалов ГДК становятся значительно более отрицательными чем в 4М NaOH.

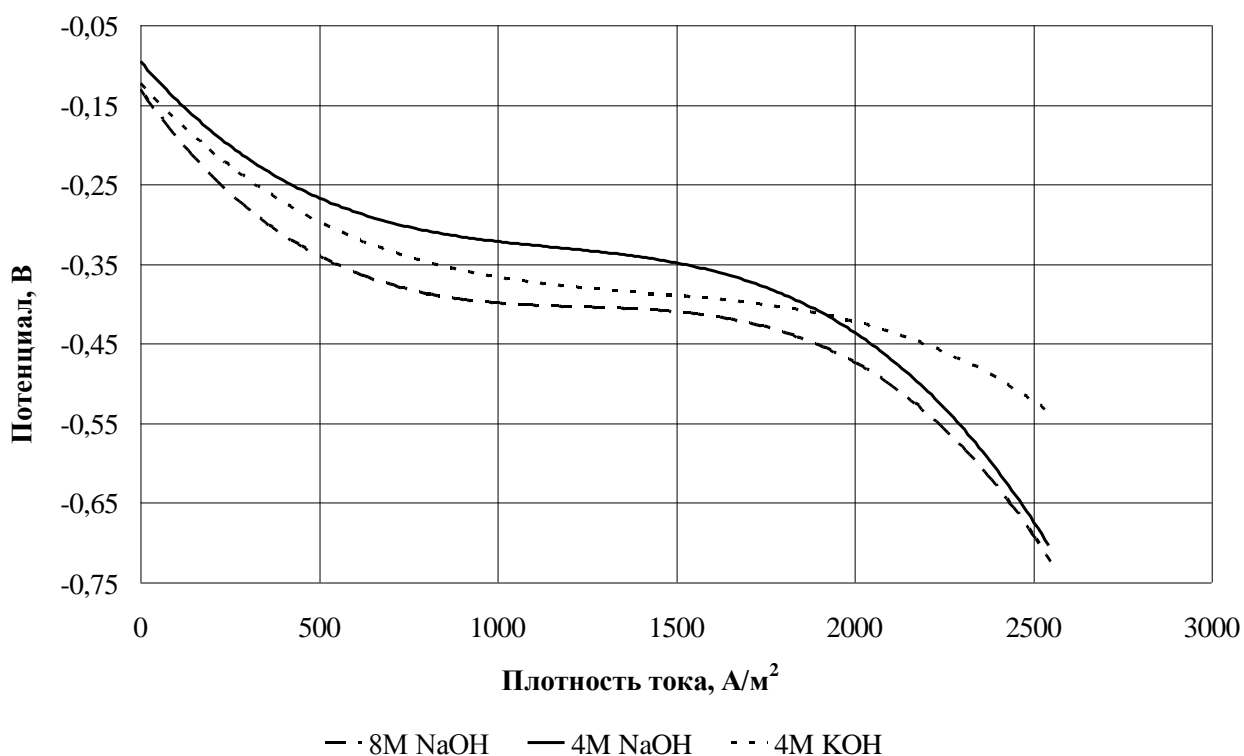


Рисунок 4.1. Вольтамперные характеристики газодиффузионных катодов в электролитах 4М КОН; 4М и 8М NaOH при температуре 333 К

Влияние добавок вышеуказанных органических ингибиторов в электролиты 4М NaOH и 4М КОН на ВАХ ГДК показано на рисунках 4.2 и 4.3. Для сравнения на графиках также приведены ВАХ ГДК в этом электролите с добавкой станната натрия (Na_2SnO_3).

Как видно из графиков (рис. 4.2), добавки органических ингибиторов и их комбинаций с 0,03М СаО в электролит 4М NaOH не влияют на ВАХ ГДК.

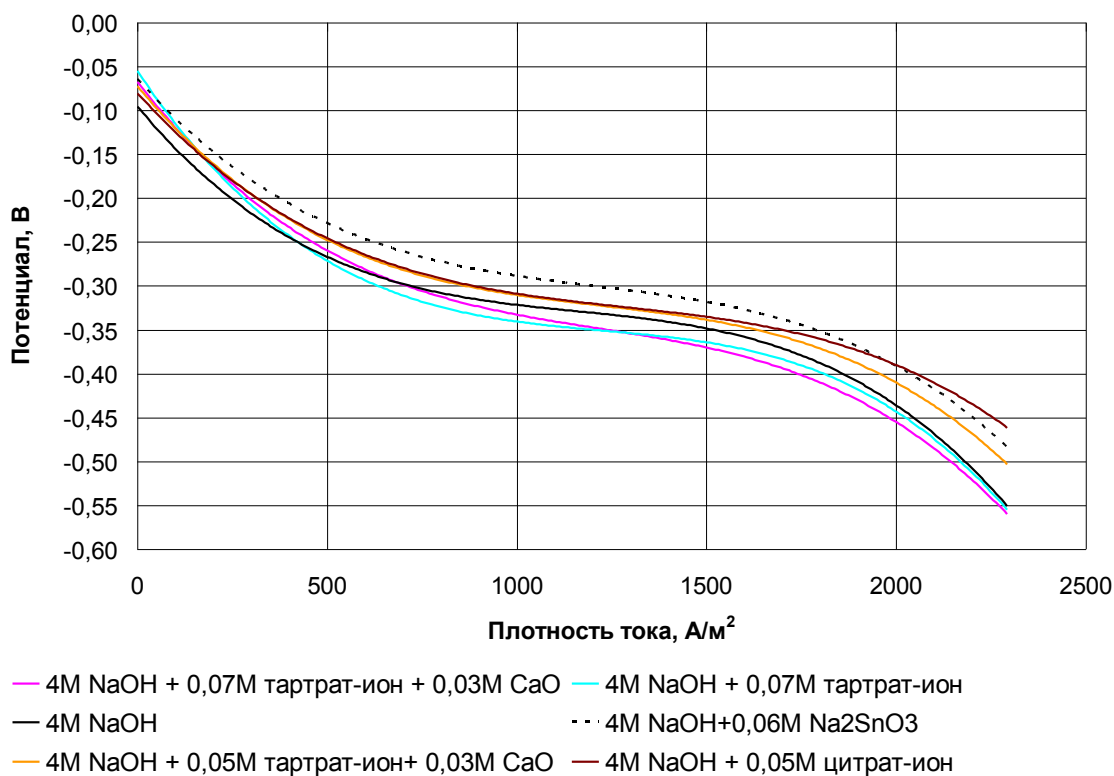


Рисунок 4.2. Вольтамперные характеристики газодиффузионных катодов в электролитах на основе 4М растворов NaOH с различными антикоррозионными добавками при температуре 333 К

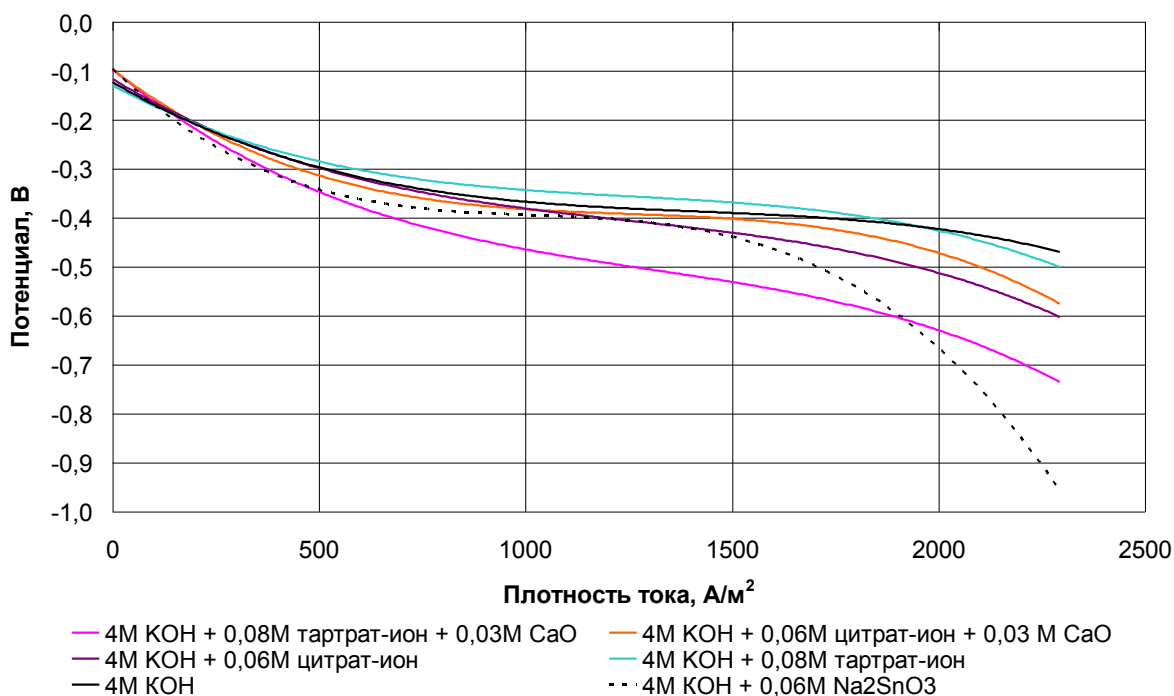


Рисунок 4.3. Вольтамперные характеристики газодиффузионных катодов в электролитах на основе 4М растворов KOH с различными антикоррозионными добавками при температуре 333 К

Из рисунка 4.3 видно, что влияние добавок на ВАХ ГДК в калиевой щёлочи несколько более существенно. Значения потенциалов ГДК в калиевой щёлочи со всеми добавками органических ингибиторов, кроме добавки тартрат-иона с оксидом кальция, лежат в достаточно узком интервале и их различие статистически не значимо, что означает отсутствие влияния на ВАХ ГДК ряда испытанных ингибиторов. Однако, добавка тартрат-иона совместно с оксидом кальция показывает самую высокую поляризацию ГДК – от 50 до 100 мВ при плотностях тока 1000А/м^2 и более (рис. 4.3) и отличается от остальных статистически значимо, что означает наличие негативного влияния данного ингибитора на ВАХ ГДК.

Однако, как было показано в главе 3 при изучении влияния органических ингибиторов на коррозию алюминиевого анода, добавка тартрат-иона совместно с СаО лучше остальных исследованных ингибиторов подавляет коррозию. Ввиду этого было проведено исследование зависимости поляризации ГДК от концентрации введённой в электролит винной кислоты (рис. 4.3, 4.5). Концентрация оксида кальция при этом не изменялась.

В электролите 4М NaOH (рис. 4.4) ВАХ ГДК со всеми испытанными ингибиторами находятся в одном доверительном интервале и различаются между собой статистически не значимо. Данное обстоятельство совместно с похожим характером изменения всех кривых обуславливает отсутствие существенного влияния рассмотренных ингибиторов на ВАХ ГДК.

В калиевой щелочи (рис. 4.5) только для самой высокой концентрации ингибитора тартрат-ион с оксидом кальция наблюдается заметное негативное влияние на ВАХ ГДК: начиная с плотности тока 700А/м^2 и выше значения его поляризации резко увеличиваются и отличаются от значений, полученных при меньших концентрациях тартрат-иона, примерно на 100-200 мВ.

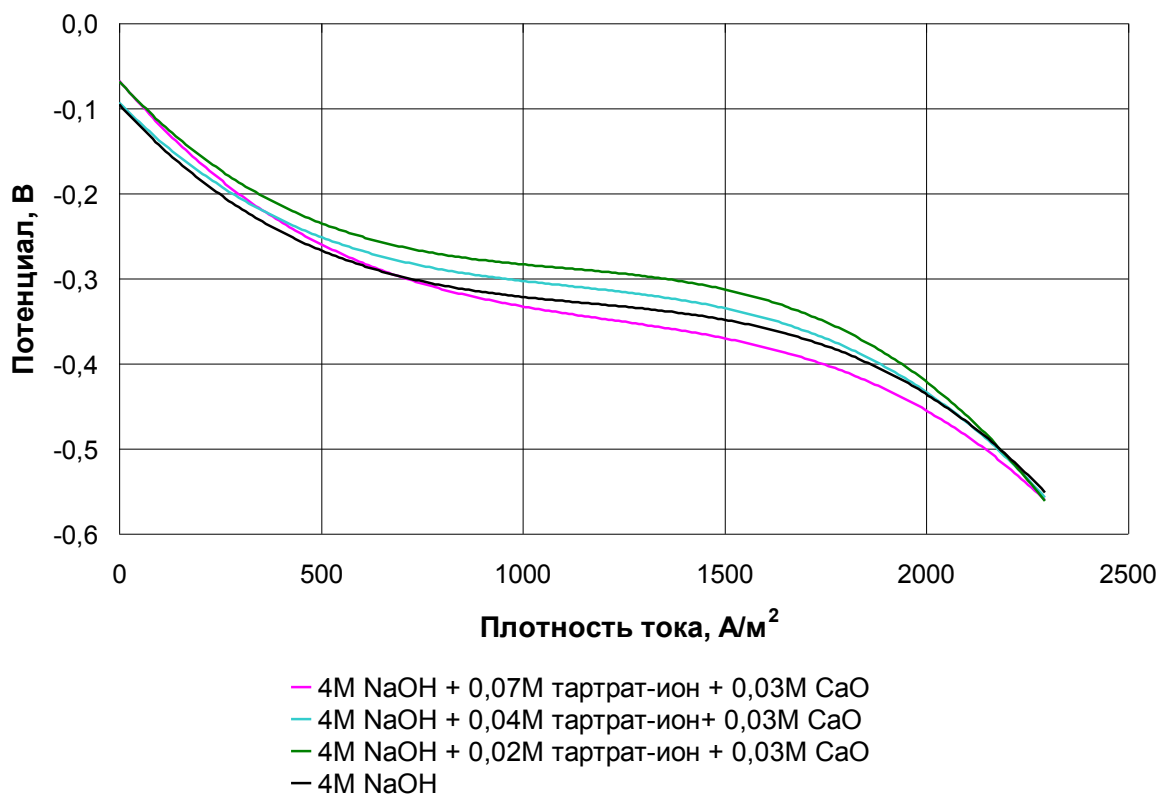


Рисунок 4.4. Вольтамперные характеристики газодиффузионных катодов в электролитах на основе 4М растворов NaOH с различными антикоррозионными добавками при температуре 333 К

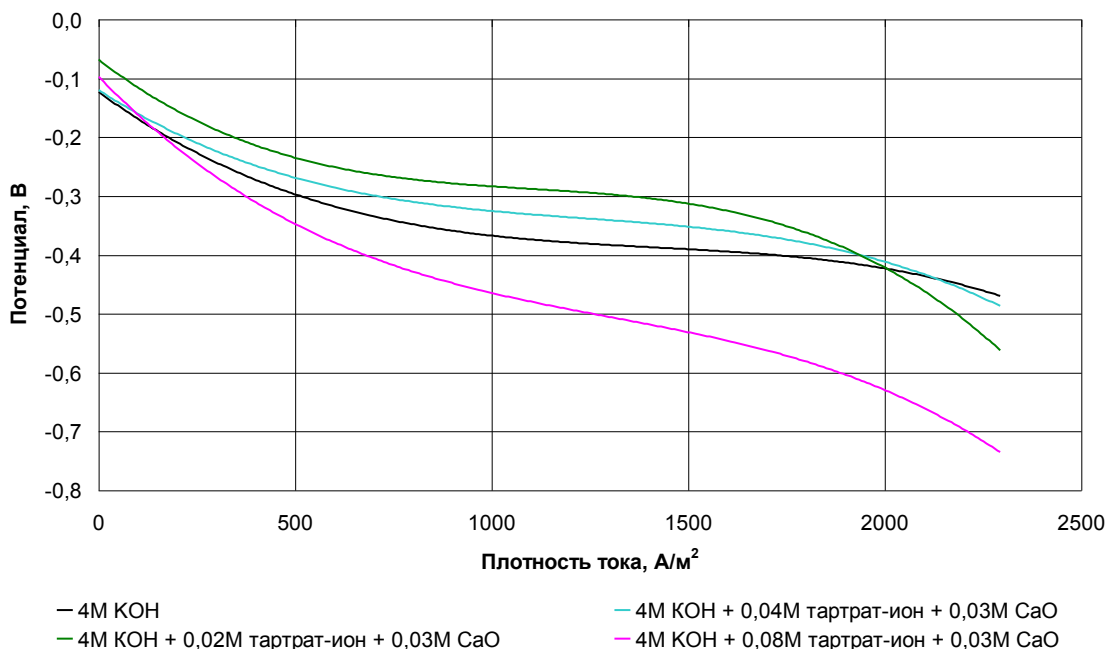


Рисунок 4.5. Вольтамперные характеристики газодиффузионных катодов в электролитах на основе 4М растворов KOH с различными антикоррозионными добавками при температуре 333 К

Влияние на ВАХ ГДК органических антикоррозионных добавок в электролит 8М NaOH показано на рисунке 4.6.

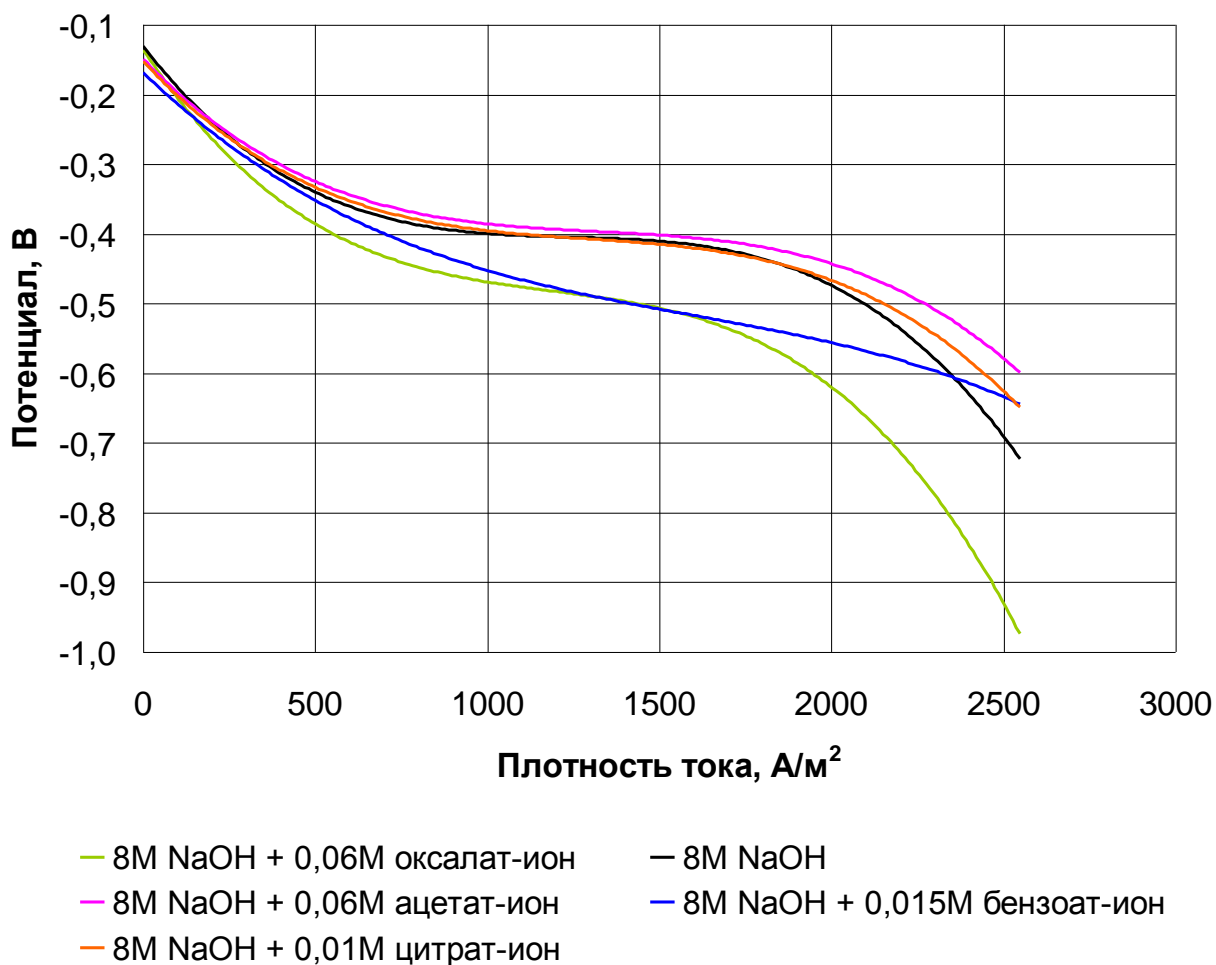


Рисунок 4.6. Вольтамперные характеристики газодиффузионных катодов в электролитах на основе 8М растворов NaOH с различными антикоррозионными добавками при температуре 333 К

Как видно из графиков, в 8М NaOH добавки цитрат- и ацетат-ионов практически не влияют на ВАХ ГДК по сравнению с чистым щелочным электролитом (различие статистически не значимо). Добавка бензоат- и оксалат иона несколько увеличивают поляризацию ГДК, а начиная с плотностей тока порядка 1000 А/м² и выше отличие от ВАХ с остальными ингибиторами становится статистически значимым.

В результате проведённых исследований электрохимических характеристик ГДК ВА ХИТ в щелочных электролитах с органическими ингибиторами коррозии можно сделать вывод, что среди изученных ингибирующих добавок тартрат- и цитрат-иона с оксидом кальция и без него

в электролиты КОН и NaOH с концентрацией 4М стоит выделить только существенное увеличение поляризации ГДК добавкой тартрат-иона с концентрацией 0,08М с добавлением оксида кальция. Применение данного ингибитора может привести к снижению суммарных энергетических характеристик ВА ХИТ, поэтому его использование нежелательно. Однако для окончательного выбора типа ингибитора необходимо учитывать и его влияние на вольтамперные и коррозионные характеристики применяемых анодных материалов.

Изучение влияния на ВАХ ГДК органических ингибиторов щелочной коррозии алюминиевых анодов в электролите на основе 8М NaOH показало, что применение ацетат- и цитрат-ионов в изученной концентрации возможно, поскольку они не влияют на поляризацию ГДК.

4.2. Исследование электрохимических характеристик катодных материалов гидронного химического источника тока

В первой главе отмечалось, что для увеличения энергетических характеристик гидронного ХИТ целесообразно выбирать катоды из материалов, обладающих как можно меньшим перенапряжением выделения водорода.

С целью поиска оптимального катодного материала для гидронного ХИТ были проведены исследования некоторых металлов и сплавов [5, 135, 137, 141, 146, 152]: никель, молибден, титан и сталь Ст.3. Результаты исследований данных электродов представлены на рисунке 4.7.

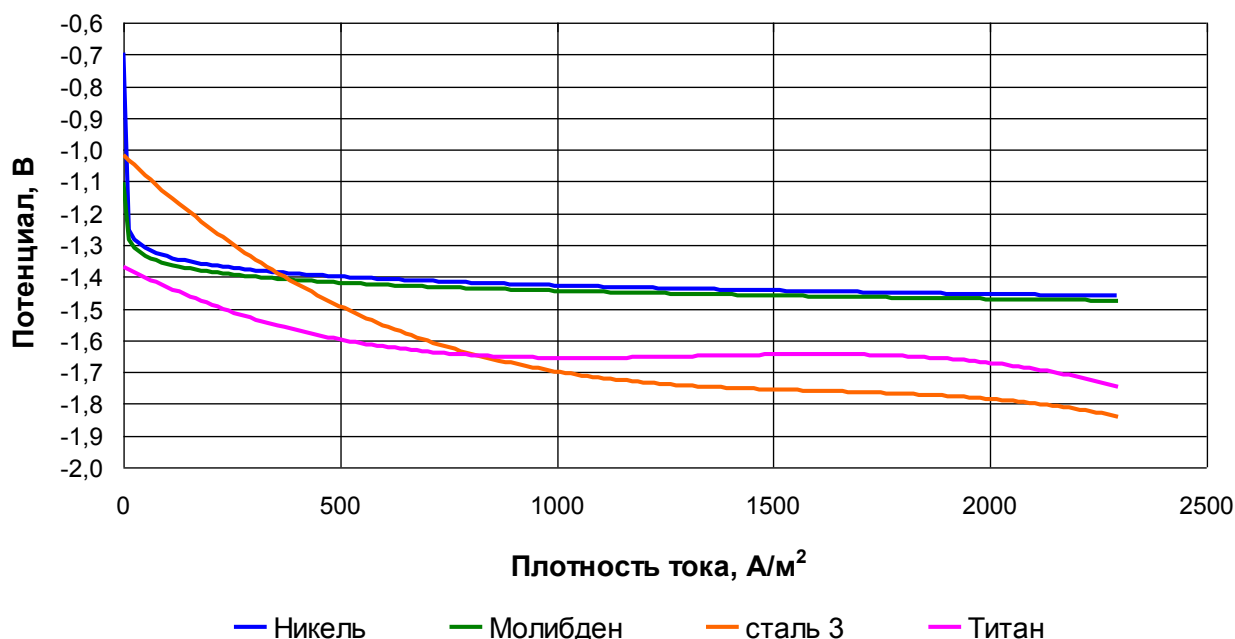


Рисунок 4.7. Вольтамперные характеристики различных металлических катодов в 4М NaOH при 333К

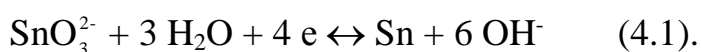
Как видно из графика, молибден и никель в чисто щелочном растворе демонстрируют самую меньшую поляризацию, при этом их ВАХ практически совпадают по значениям, в то время как поляризация титана значительно больше. ВАХ стали 3, хотя и изменяется более полого, однако с ростом плотности тока показывает более отрицательные значения потенциалов, чем у остальных материалов. Данное свойство стали Ст.3 делает нецелесообразным её применение в качестве катода в гидронном ХИТ. Молибден в качестве катода проявил высокую склонность к водородному охрупчиванию – после ряда испытаний электрод из молибденовой фольги (0,1мм) развалился при установке в испытательную ячейку из-за небольших деформирующих воздействий. Наблюдаемый факт согласуется с отмеченным в работе [184] существенным снижением прочностных характеристик молибдена при выделении на нём водорода. Ввиду этого молибден был исключён из дальнейших исследований.

4.2.1. Влияние ингибирующей добавки Na_2SnO_3 на электрохимические характеристики катодов гидронного химического источника тока

Как отмечалось в главе 1, ингибитор щелочной коррозии алюминиевого анода на основе станната натрия (Na_2SnO_3) является одним из наиболее эффективных ингибиторов для большого ряда алюминиевых сплавов, применяемых на сегодняшний день в качестве анодов для ВА ХИТ. Однако главное отличие гидронного ХИТ от ВА ХИТ заключается в наличии катода из инертного материала, на котором происходит восстановление водорода. Стационарный потенциал такого электрода заведомо отрицательнее стационарного потенциала ГДК ВА ХИТ. Из-за такого изменения свойств катода, становится совершенно неочевидной возможность применения в гидронном ХИТ наиболее эффективных композиций "анод-электролит", найденных для ВА ХИТ.

С целью решения поставленных в данной диссертационной работе задач были проведены исследования электрохимических характеристик катодов гидронного ХИТ из вышеуказанных металлов в одном из наиболее перспективных электролитов, специально разработанном ранее для ВА ХИТ: 4М NaOH + 0,06М $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Как видно из рисунка 4.8, на котором приведены результаты экспериментов, поляризация всех электродов значительно увеличилась по сравнению с поляризацией в чистой щёлочи.

После экспериментов в щёлочно-станнатном электролите на поверхности испытываемых электродов визуально наблюдалось образование покрытия серо-матового оттенка. При стандартной процедуре промывки электродов удалить данное покрытие не было возможным. По-видимому, на поверхности металлов в процессе эксперимента выделялось металлическое олово, восстанавливающееся по реакции [182]



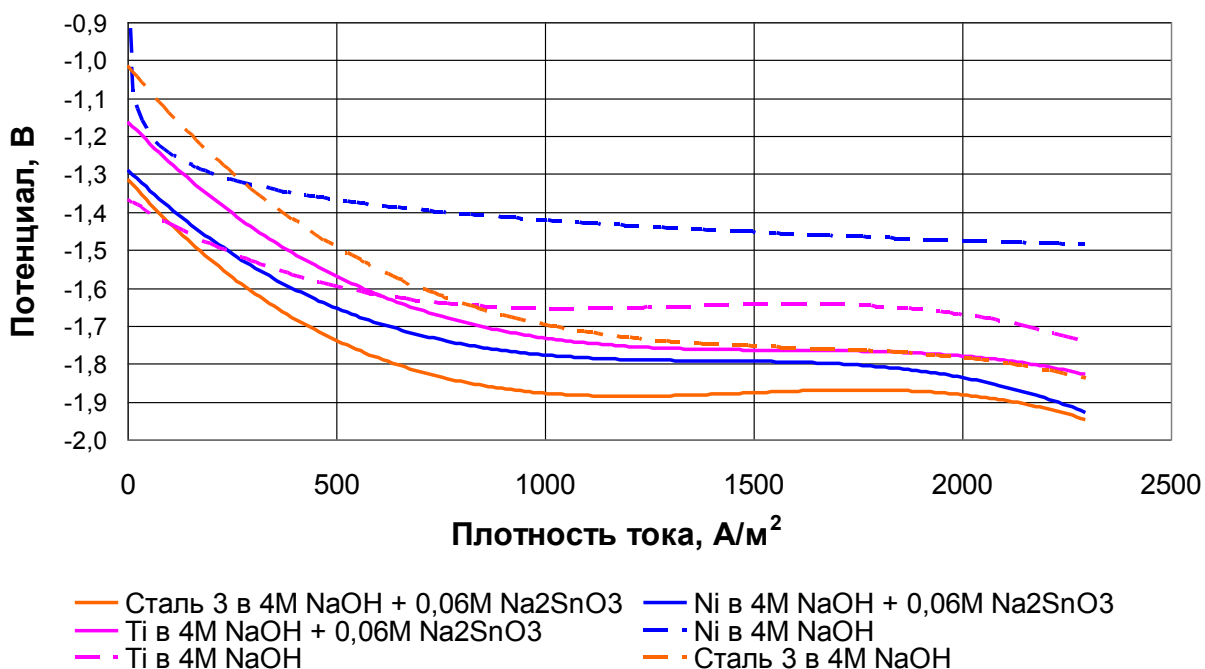


Рисунок 4.8 Вольтамперные характеристики различных металлических катодов в электролите 4М NaOH и 4М NaOH + 0,06М Na₂SnO₃, при T=333К

В исследуемом электролите равновесный потенциал этой реакции составляет, относительно стандартного водородного электрода (СВЭ) -0,90 В (-1,122 В, относительно Ag/AgCl ЭС), а равновесный потенциал реакции выделения водорода в этом электролите составляет -0,79В относительно СВЭ (-1,012 В, относительно Ag/AgCl ЭС). Однако, из-за высокого перенапряжения выделения водорода, уже при незначительной плотности тока, их потенциалы достигают значений -1,1 В и более (рис. 4.8), и становятся ещё более отрицательными при дальнейшем увеличении плотности тока.

Таким образом, потенциал реакции выделения олова в исследуемом электролите достигается уже при малых плотностях тока, поэтому выделение олова на катоде гидронного ХИТ из щёлочно-станнатного электролита (4М NaOH + 0,06М Na₂SnO₃·3H₂O) происходит практически сразу же после замыкания цепи и начала работы источника. При этом для процесса выделения олова из данного электролита не имеет значения тип, характер и природа применяемых в качестве катодов материалов.

Как видно из рисунка 4.8, ВАХ ряда испытанных электродов в щёлочно-станнатном электролите всё-таки существенно различаются несмотря на то, что поверхность катодов из различных материалов в процессе разряда ХИТ в этом электролите покрывается оловом, и природа основного металла уже не должна бы быть значима. При этом для всех катодов отмечается сильное ухудшение характеристик (увеличение поляризации) по сравнению с таковыми в чисто щелочном электролите.

Как отмечалось в главе 3 и в работе [16], образование пористых плёнок олова на поверхности катодных участков корродирующего алюминия приводит к ингибированию его коррозии станнат-ионами (SnO_3^{2-}). Пористость при этом обусловлена постоянным выделением водорода с поверхности.

В ходе проведенных предварительных исследований было выдвинуто предположение, что покрытие олова на катодах гидронного ХИТ также является пористым. В этом случае разная степень пористости покрытия могла бы объяснить значимое различие ВАХ ряда испытанных материалов (рисунок 4.8). В экспериментах один и тот же никелевый катод был испытан в щёлочно-станнатном электролите многократно. Было установлено, что его ВАХ значительно ухудшалась с каждым экспериментом (рисунок 4.9).

Для доказательства выдвинутого предположения и для объяснения причины различной степени изменения потенциала у электродов из разных металлов при работе в щёлочно-станнатном электролите, было проведено исследование структуры получающегося на никелевом электроде покрытия методом рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

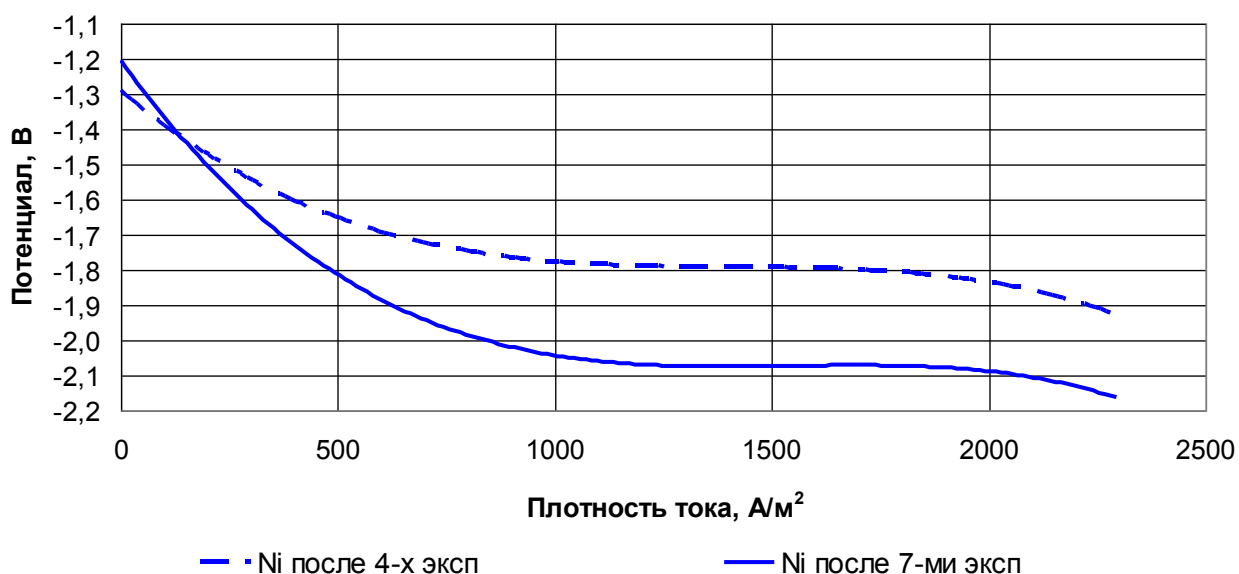


Рисунок 4.9. Вольтамперные характеристики никелевого катода в электролите 4М NaOH + 0,06М Na₂SnO₃, при T=333К

Для исследования был выбран никелевый электрод, который применялся в качестве катода в 3-х экспериментах по снятию разрядных характеристик гидронного ХИТ в ячейке с анодом из сплава Al-In в гальваностатическом режиме при плотности тока разряда 1000А/м². Целью экспериментов было определение времени пассивации анода в щёлочно-станнатном электролите. Для выбранного никелевого электрода, площадь рабочей поверхности которого составляла $1,962 \cdot 10^{-3}$ м², был определён суммарный прирост массы против начального состояния: $9,8 \cdot 10^{-5}$ кг.

Для данного электрода были получены контрольные ВАХ в чисто щелочном электролите (4М NaOH), которые приведены на рисунке 4.10. Из рисунка видно, что образование оловянного покрытия значительно (на 300-400 мВ) увеличило поляризацию электрода.

Результаты рентгеноструктурного анализа исследуемого электрода с покрытием олова приведены на дифрактограмме на рисунке 4.11.

На дифрактограмме чётко и проявляются пики металлического олова и соединения олова с индием: In_{0,2}Sn_{0,8}. Пики никелевой подложки достаточно слабые, что может указывать на значительную толщину покрытия – более 15-20 мкм.

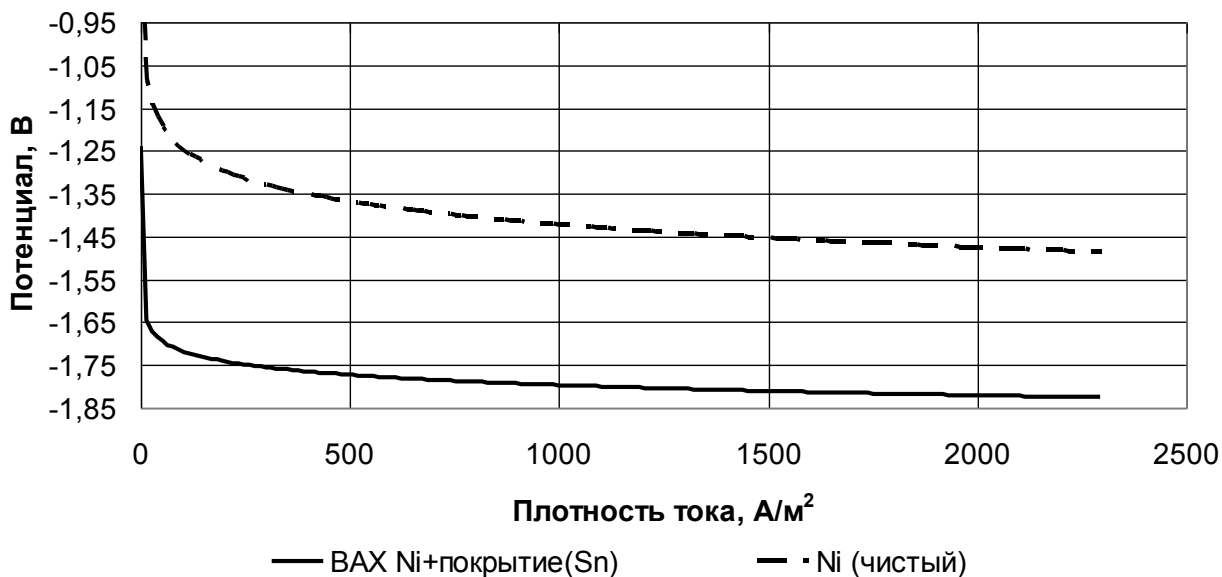


Рисунок 4.10. Вольтамперные характеристики никелевого катода с покрытием олова в электролите 4М NaOH при T=333К

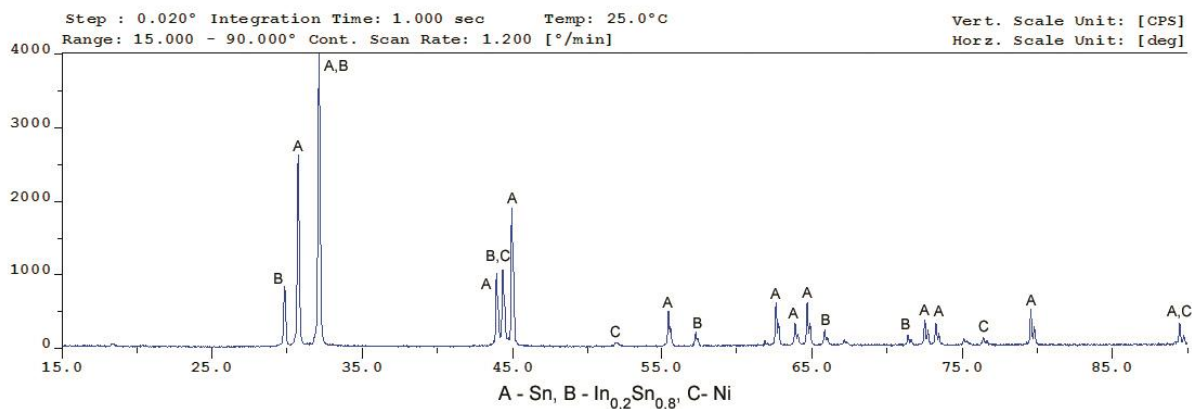


Рисунок 4.11. Дифрактограмма исследуемого покрытия

Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что в исследуемом покрытии помимо чистого олова присутствует индий, вводимый в состав анодного сплава Al-In с целью активации его электрохимической активности. По всей видимости, при растворении Al-In анода в процессе разряда гидронного ХИТ ионы индия выделившись в электролит, а затем восстановились на никелевом катоде, образовав на нём интерметаллическое

соединение с оловом. Реакция выделения индия из щелочных растворов имеет вид:



Равновесный потенциал такой реакции составляет -1,0 В относительно СВЭ (-1,222 В, относительно Ag/AgCl ЭС) [182]. При этом потенциал чистого никелевого катода достигает данных значений уже при плотности тока разряда порядка 90-100А/м². Таким образом при работе гидронного ХИТ с никелевым катодом при плотностях тока разряда 90А/м² и более на катоде может выделяться индий, если он присутствует в электролите (что неизбежно при использовании активированных In алюминиевых сплавов). Индий, как и олово, имеет более высокие значения перенапряжения выделения водорода, чем никель [182, 185], поэтому их присутствие на катоде гидронного ХИТ крайне нежелательно из-за увеличения перенапряжения выделения водорода. Следует отметить, что рентгеноструктурный анализ не может определить некристаллические, аморфные, соединения, если таковые присутствуют.

Фотографии поверхности, полученные на электронном микроскопе при различной степени увеличения, представлены на рисунках 4.12-4.14.

Как видно из полученных фотографий, структура поверхности является объёмно-пористой с высокой визуальной пористостью, которая оценочно составляет величину порядка 50%, что подтверждает выдвинутое ранее предположение о пористости покрытия.

Для анализа элементного состава поверхности была использована приставка к электронному микроскопу для осуществления микроанализа (Oxford x-stream-2). С её помощью снято несколько спектров элементного состава, приведённых на рисунках 4.15-4.17.

На рисунке 4.15 отмечены область и точки, по которым впоследствии регистрировались спектры и делался вывод об элементном составе покрытия.

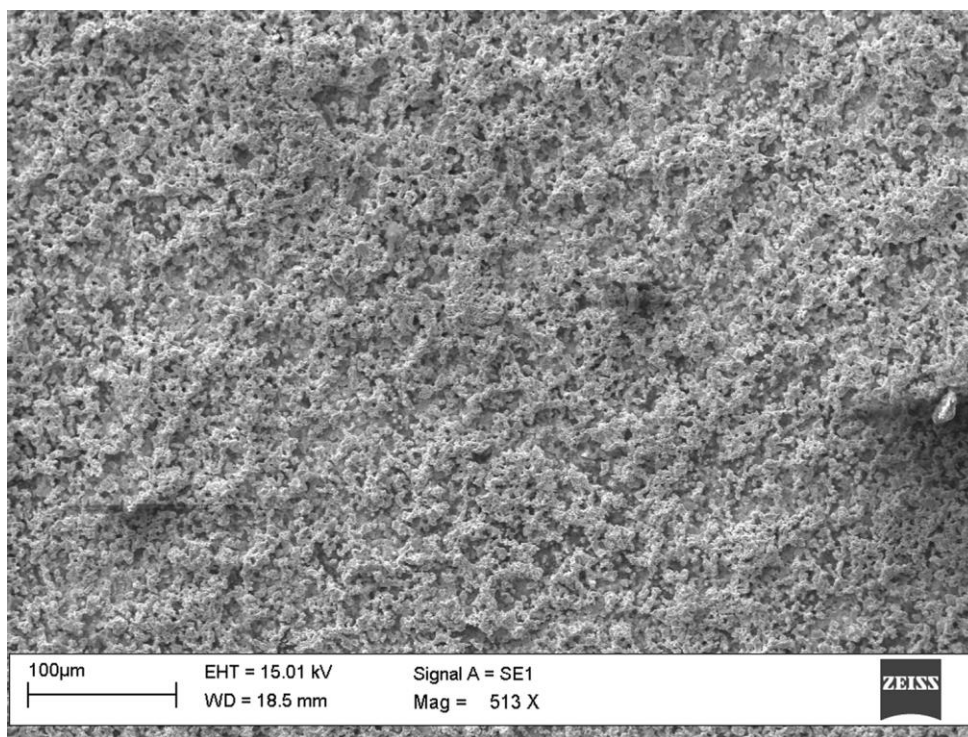


Рисунок 4.12. Изображение поверхности никелевого катода с покрытием олова, увеличение x513

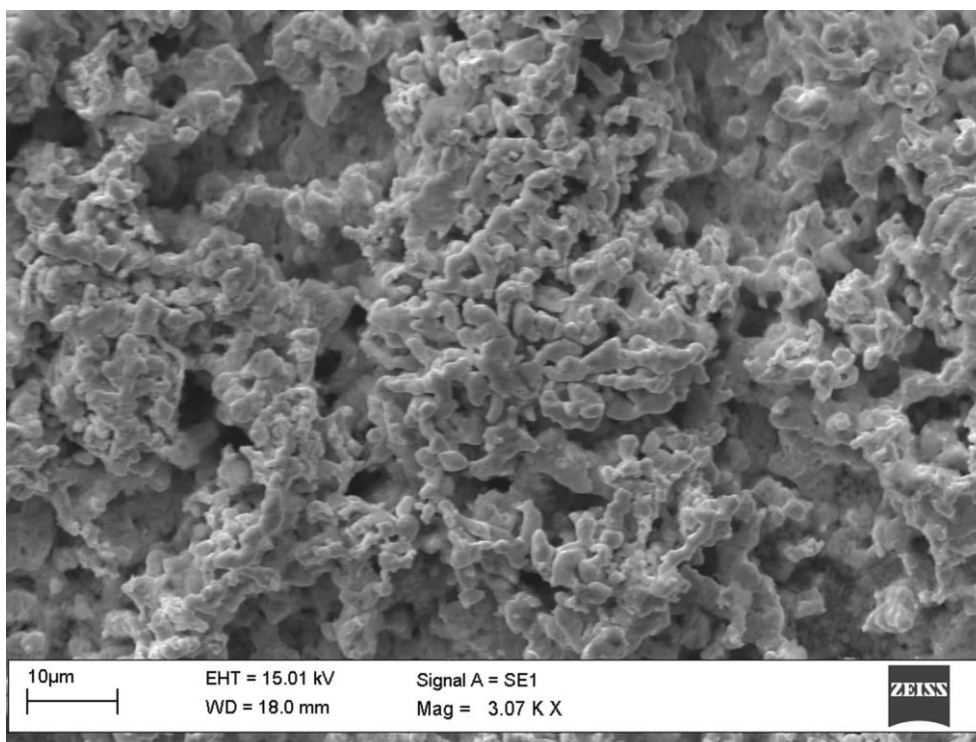


Рисунок 4.13. Изображение поверхности никелевого катода с покрытием олова, увеличение x3070

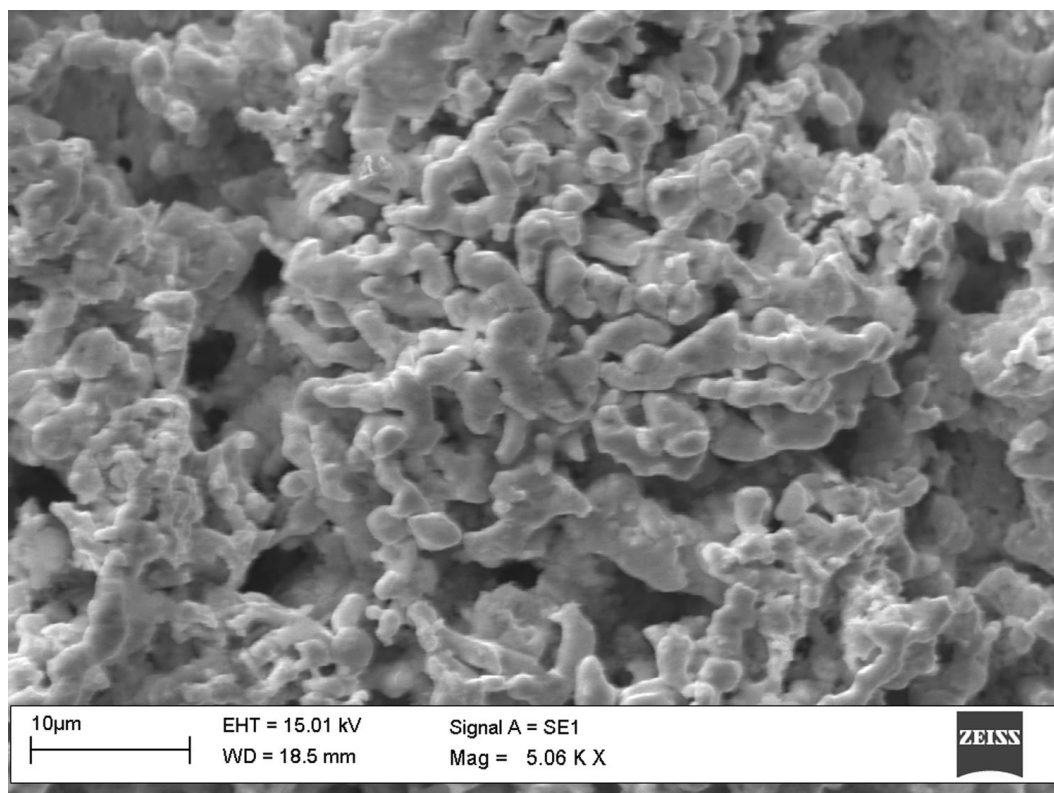


Рисунок 4.14. Изображение поверхности никелевого катода с покрытием олова, увеличение x5060

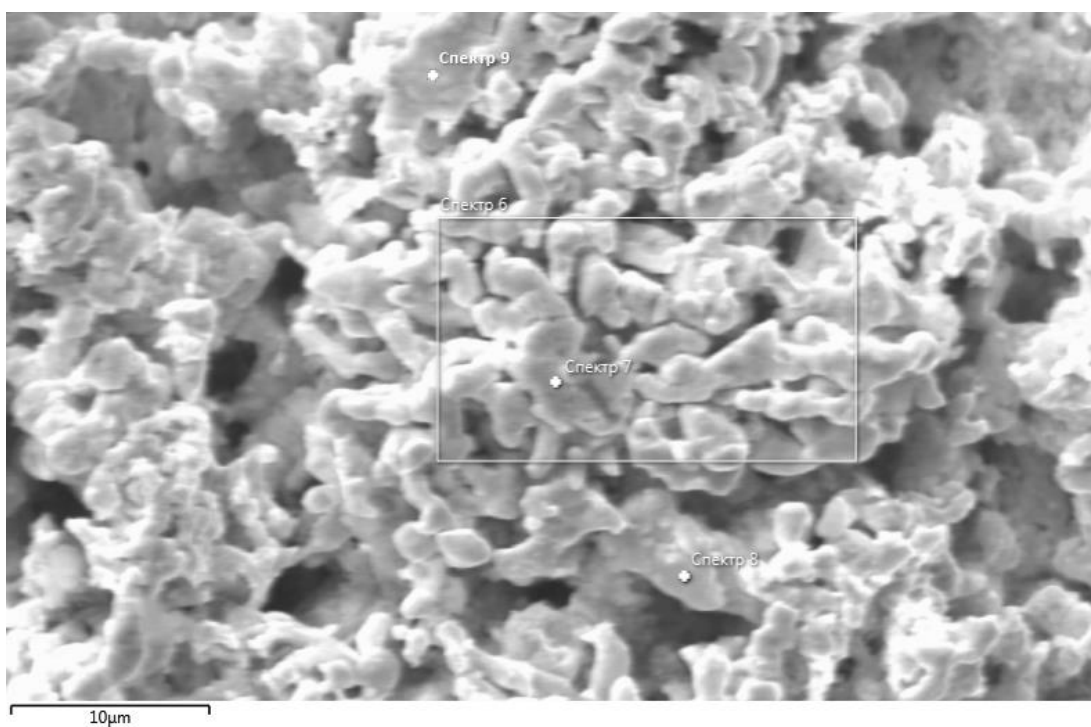


Рисунок 4.15. Изображение поверхности никелевого катода с покрытием олова, с обозначением областей, откуда были собраны спектры элементного анализа, увеличение x5060

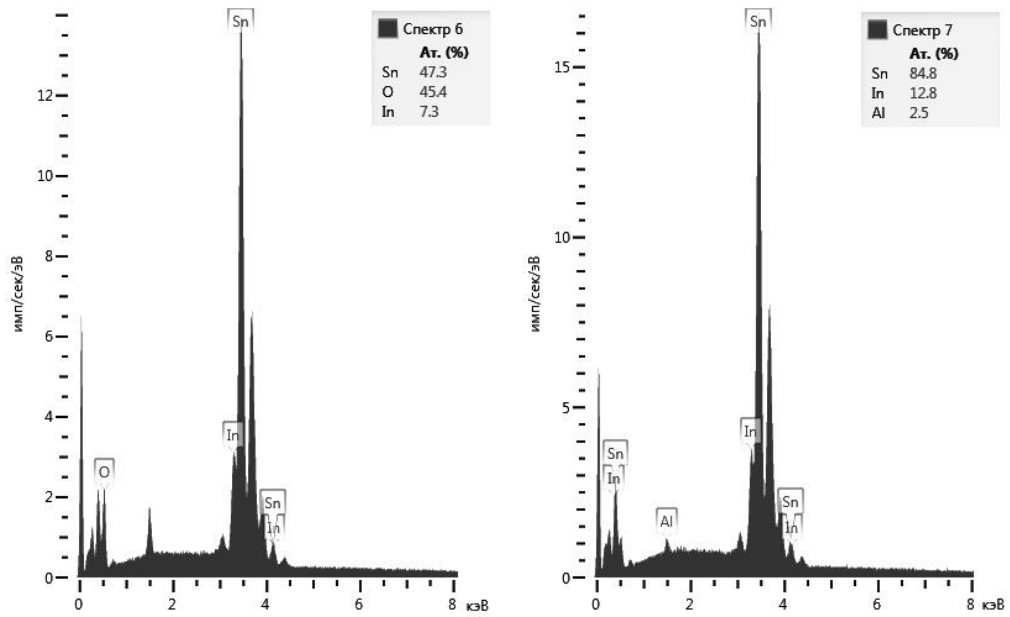


Рисунок 4.16. Спектры, соответствующие обозначенной области и точке на рисунке 4.15

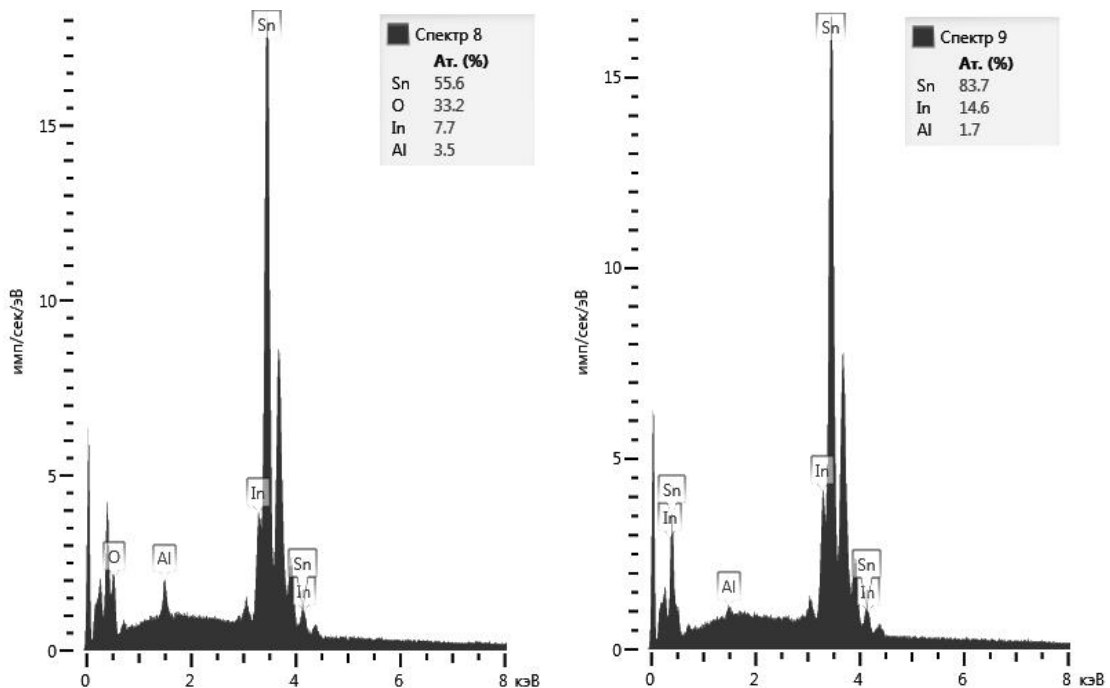


Рисунок 4.17. Спектры 8 и 9, соответствующие обозначенным точкам на рисунке 4.15

Спектр 6 (рис. 4.16) регистрировался со всей области, обозначенной на рисунке 4.15 границами светлого прямоугольника (при этом суммировались

данные по элементам на выделенной площади). Спектры 7-9 – регистрировались с отмеченных на рисунке 4.15 соответствующих точек.

Результаты элементного анализа покрытия (рисунки 4.16, 4.17) показывают, что оно в большом процентном соотношении содержит олово, которое, по-видимому, является его основной составляющей. Однако помимо олова в покрытии также обнаружены кислород, индий и незначительное количество алюминия, присутствие которого, скорее всего, характеризует остатки алюминатов внутри пористой структуры. Присутствие в покрытии индия отмечается также и на дифрактограмме (рисунок 4.11) в составе интерметаллического соединения $In_{0,2}Sn_{0,8}$. Однако, наличие в значительном процентном соотношении атомов кислорода в половине полученных спектров (в том числе и на спектре 6, по выделенной на рис. 4.15 площади) всё-таки оставляет открытым вопрос о точном составе покрытия.

Учитывая данные рентгеноструктурного анализа и СЭМ логично предположить, что покрытие неоднородно и состоит как из металлического олова и интерметаллического соединения с индием, так и из аморфных соединений и оксидов олова и индия (например, содержащих станнит- и индат-ионы).

В итоге проведенного исследования было установлено, что ВАХ катодов из различных металлов в щёлочно-станнатном электролите гидронного ХИТ из-за процесса образования на их поверхности оловянного покрытия значительно ухудшаются (увеличивается их поляризация), особенно при длительном и/или многократном использовании. Структура образующегося на поверхности электрода покрытия является пористой, с высокой степенью пористости (~50%), что и обеспечивает разницу в ВАХ катодов из различных металлов за счёт выделения водорода, как на поверхности подложки (основного материала), так и на поверхности покрытия.

Также показано, что индий, входящий в состав анодного сплава Al-In как активатор, попадает в электролит гидронного ХИТ при растворении анода

и выделяется на никелевом катоде при плотностях тока разряда выше 90 A/m^2 . Присутствие индия на никеле (как и на любых других материалах, более каталитически активных) крайне нежелательно из-за увеличения поляризационных потерь в процессе выделения водорода (значение перенапряжения выделения водорода у индия выше, чем у никеля). Таким образом, использование активированного алюминиевого сплава Al-In для гидронного ХИТ не рекомендуется ввиду возможности снижения каталитической активности применяемых катодных материалов.

Ввиду нежелательности применения в гидронном ХИТ щёлочно-станнатного электролита по описанным выше причинам, были исследованы электрохимические характеристики катодов гидронного ХИТ в электролитах с добавками органических ингибиторов.

4.2.3. Исследование возможности применения добавок органических ингибиторов в щелочной электролит гидронного химического источника тока и их влияния на электрохимические характеристики катодов

Электрохимические характеристики изучались только для одного, наиболее перспективного для применения в гидронном ХИТ, катодного материала – никеля. Как было отмечено в главе 3, исследование влияния органических антикоррозионных добавок в электролит на основе 4М растворов NaOH и KOH показало, что наиболее перспективными композициями для использования в гидронном ХИТ с алюминием А995 как анодным материалом являются следующие композиции: "4М NaOH + 0,07М тартрат-ион + 0,03М СаО" и "4М KOH + 0,08М тартрат-ион".

ВАХ никелевого катода в этих электролитах приведены на рисунке 4.18. Для сравнения на график также нанесены ВАХ никеля в обоих типах чисто щелочных электролитов 4М NaOH и KOH.

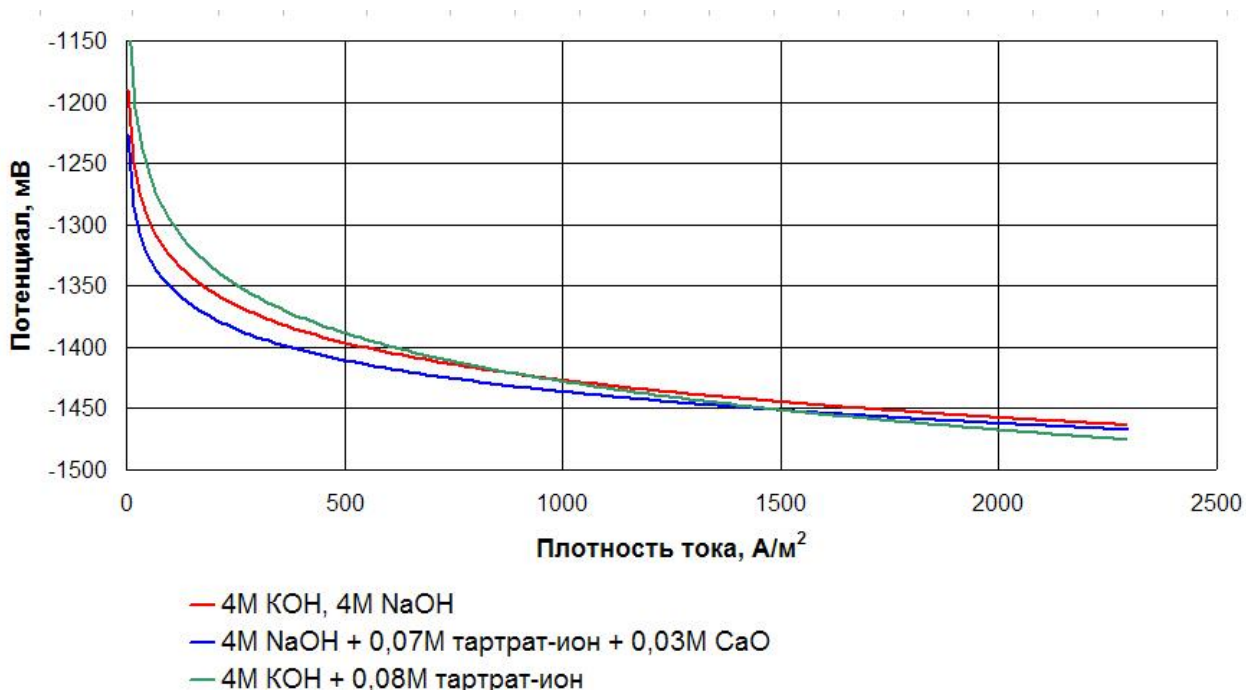


Рисунок 4.18. Вольтамперные характеристики катода Ni в электролитах на основе 4M растворов KOH и NaOH с различными антикоррозионными добавками при T=333 K

Как следует из полученных данных, ВАХ никелевого катода в обоих типах электролитов не отличаются от ВАХ в чистых щелочах. Таким образом, оба электролита не оказывают существенного влияния на электрохимические характеристики никелевых катодов и могут быть использованы при работе гидронного ХИТ.

4.3. Получение катодного каталитического покрытия на основе дисульфида молибдена

Как отмечалось в работах [124, 125, 134, 135, 137, 141, 146, 152] главным элементом гидронного ХИТ как генератора водорода является катод из инертного материала. Для увеличения энергетических характеристик гидронного ХИТ подбирались каталитические покрытия, обладающие наименьшим перенапряжением выделения водорода, среди которых особый интерес может представлять дисульфид молибдена MoS₂ [157-162].

4.3.1. Нанесение покрытия из дисульфида молибдена на никелевые катоды гидронного химического источника тока плазмодинамическим методом

С целью разработки нового, более каталитически активного (энергоэффективного) катода для гидронного ХИТ, нами была предпринята попытка получить каталитическое покрытие из дисульфида молибдена на катоде путём нанесения мелкодисперсного порошка MoS_2 на никелевую подложку в струе плазмы аргона. 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). В таблице 4.1 приведены характеристики используемого порошка дисульфида молибдена, а на рисунке 4.19 приведены его фотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с различной степенью увеличения.

Таблица 4.1(1). Характеристики порошка дисульфида молибдена марки ДМИ-7, ТУ 48-19-133-90

Содержание дисульфида молибдена должно быть не менее 99,701%		
Содержание частиц размером до 7 мкм должно быть не менее 96%		
Массовая доля примесей, % не более	Норма для марки ДМИ-7	
	в расчете на Мо	в пересчете на MoS_2
кремния	0,033	0,02
железа	0,167	0,100
алюминия	0,04	0,024
кальция	0,08	0,065
молибдена окисленного	-	0,09

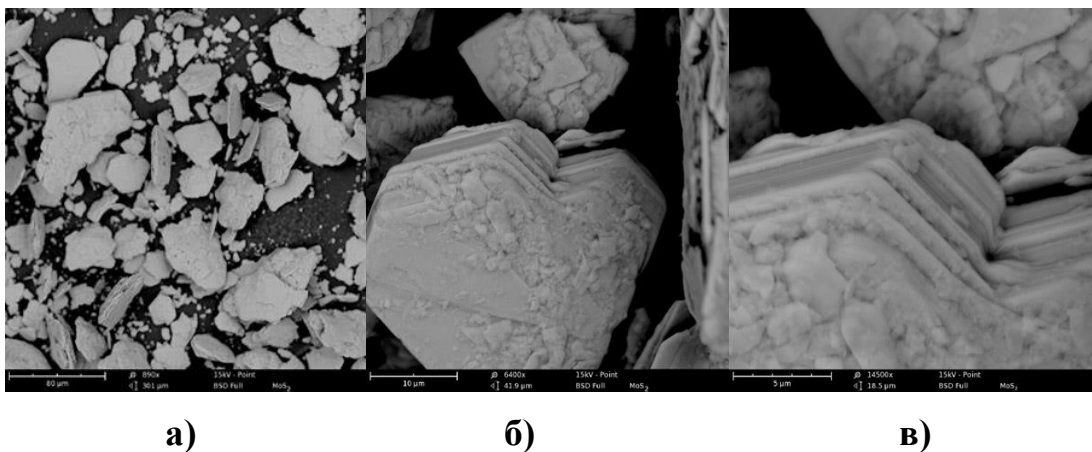


Рисунок 4.19. Структура порошка MoS_2 марки ДМИ-7 при различной степени увеличения: а) $\times 890$, б) $\times 6400$, в) $\times 14500$

Эксперименты по напылению дисульфида молибдена на никелевую подложку проводились с использованием генератора плазмы низкого давления. Дуговой канал плазматрона (генератора плазмы) был образован набором охлаждаемых электрически изолированных секций. Генератор плазмы размещался на фланце вакуумной камеры [174]. Струя аргоновой плазмы из канала плазматрона истекала в вакуумную камеру, внутри которой располагалась никелевая подложка из фольги толщиной 0,15 мм. Порошок дисульфида молибдена подавался в струю плазмы за срезом сопла генератора плазмы. Давление в вакуумной камере составляло 15 Па. Для измерения температуры подложки использовалась хромель-копелевая термопара, которая контактно прижималась пружинным механизмом к тыльной стороне образца. Таким образом, термопара не влияла на массу образца.

В эксперименте фиксировались: время нанесения покрытия, скорость подачи порошка дисульфида молибдена и режимы работы генератора плазмы (ток, напряжение разряда и расход аргона).

Температура никелевой подложки, фиксировалась на протяжении всего эксперимента и не превышала 700°C . С целью предварительного разогрева подложки, подача порошка дисульфида молибдена в струю плазмы начиналась только после того, как термопара регистрировала температуру

650-680°C. Стоит также отметить, что температура никеля в процессе напыления снижалась на несколько десятков градусов.

Никель был выбран в качестве подложки для нанесения покрытия с целью сравнения характеристик будущего покрытия с результатами, полученными для чистого никеля ранее, при изучении влияния материалов катодов на характеристики гидронного ХИТ [5, 124, 125, 134, 135, 137, 141, 146, 152]. Кроме того, никель гораздо более устойчив к водородному охрупчиванию, чем молибден [184].

Перед напылением на никелевых образцах снимались контрольные ВАХ в двух типах электролитов 4М NaOH и 4М КОН. Полученные кривые были обработаны с помощью методов математической статистики, и было установлено, что ВАХ никеля в обоих типах электролитов идентичны, поэтому на рисунке 4.20 приводится только одна кривая.

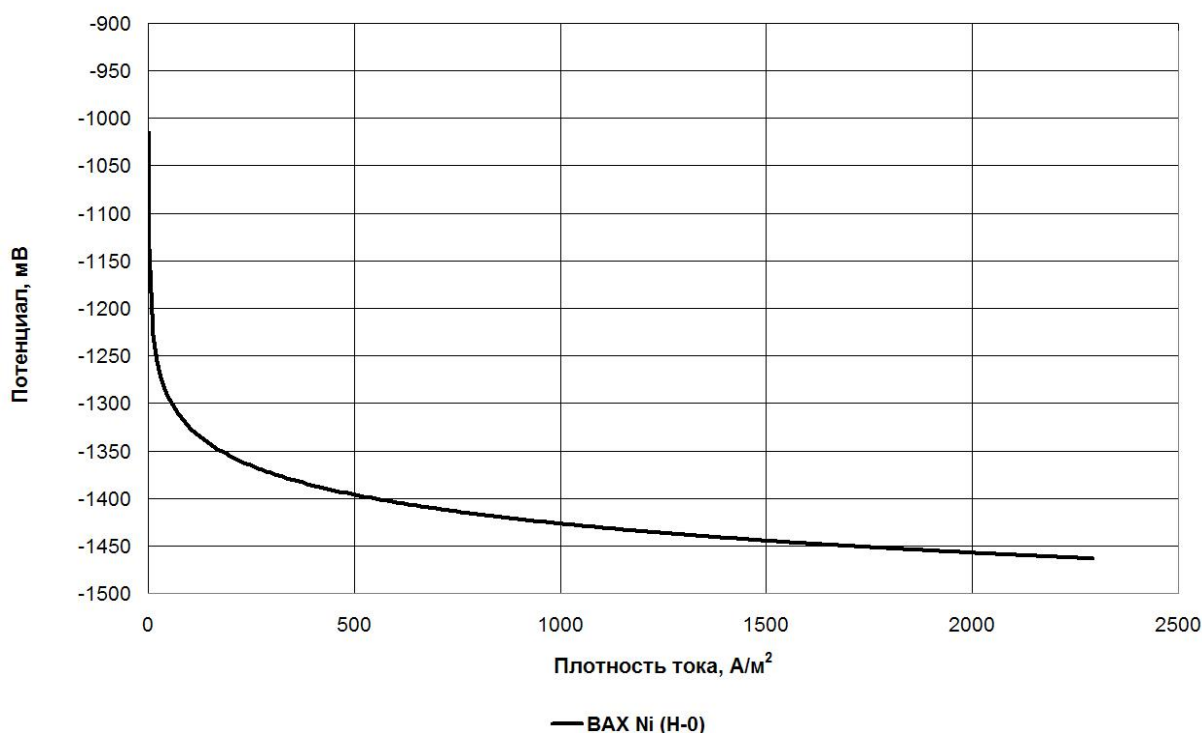


Рисунок 4.20. Вольтамперные характеристики образцов никеля марки Н-0 в 4М NaOH и 4М КОН до напыления

Ввиду того, что технология нанесения порошка MoS_2 ещё до конца не отработана, и в данной серии экспериментов реализовывалась впервые, фокусировка подачи порошка дисульфида молибдена в струю плазмы аргона в камере плазматрона в каждом из экспериментов настраивалась отдельно. Среди нескольких полученных экспериментальных образцов только на двух из них напылённое покрытие оказалось достаточно равномерным (по визуальной оценке поверхности образца). Но наиболее стабильные и чётко воспроизводимые электрохимические характеристики впоследствии показал только один образец, основные характеристики которого приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Параметры образца до и после напыления.

Вес образца до напыления, г	Вес образца после напыления, г	Площадь образца, м^2	Плотность покрытия, $\text{г}/\text{м}^2$
3,876	3,912	$1,96 \cdot 10^{-3}$	18,367

4.3.1. Исследование структуры каталитического покрытия катода гидронного химического источника тока на основе MoS_2

Полученное покрытие было исследовано с помощью рентгеноструктурного анализа и СЭМ. В результате получены дифрактограммы, одна из которых приведена на рисунке 4.21, и фотографии структуры поверхности (рис. 4.22-4.29).

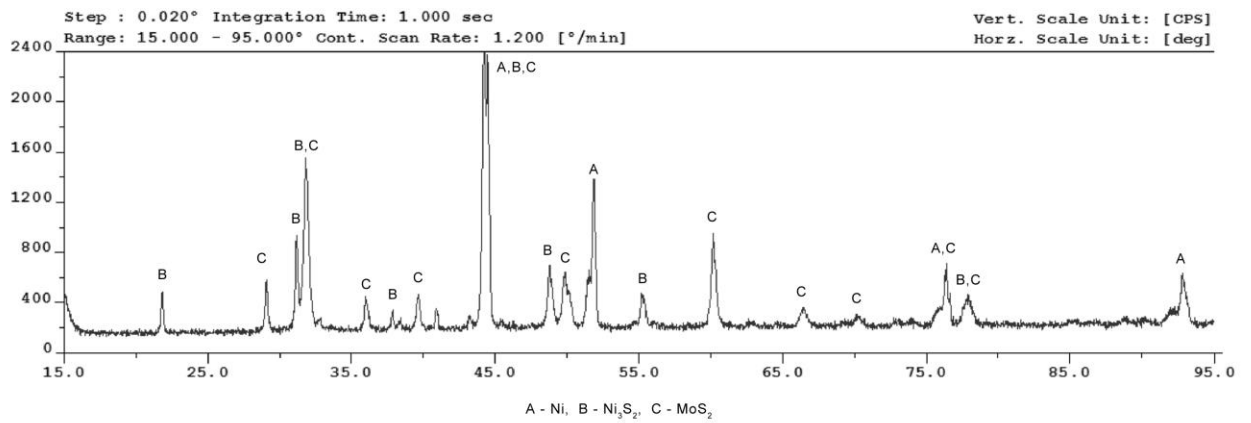


Рисунок 4.22. Дифрактограмма образца с покрытием MoS₂

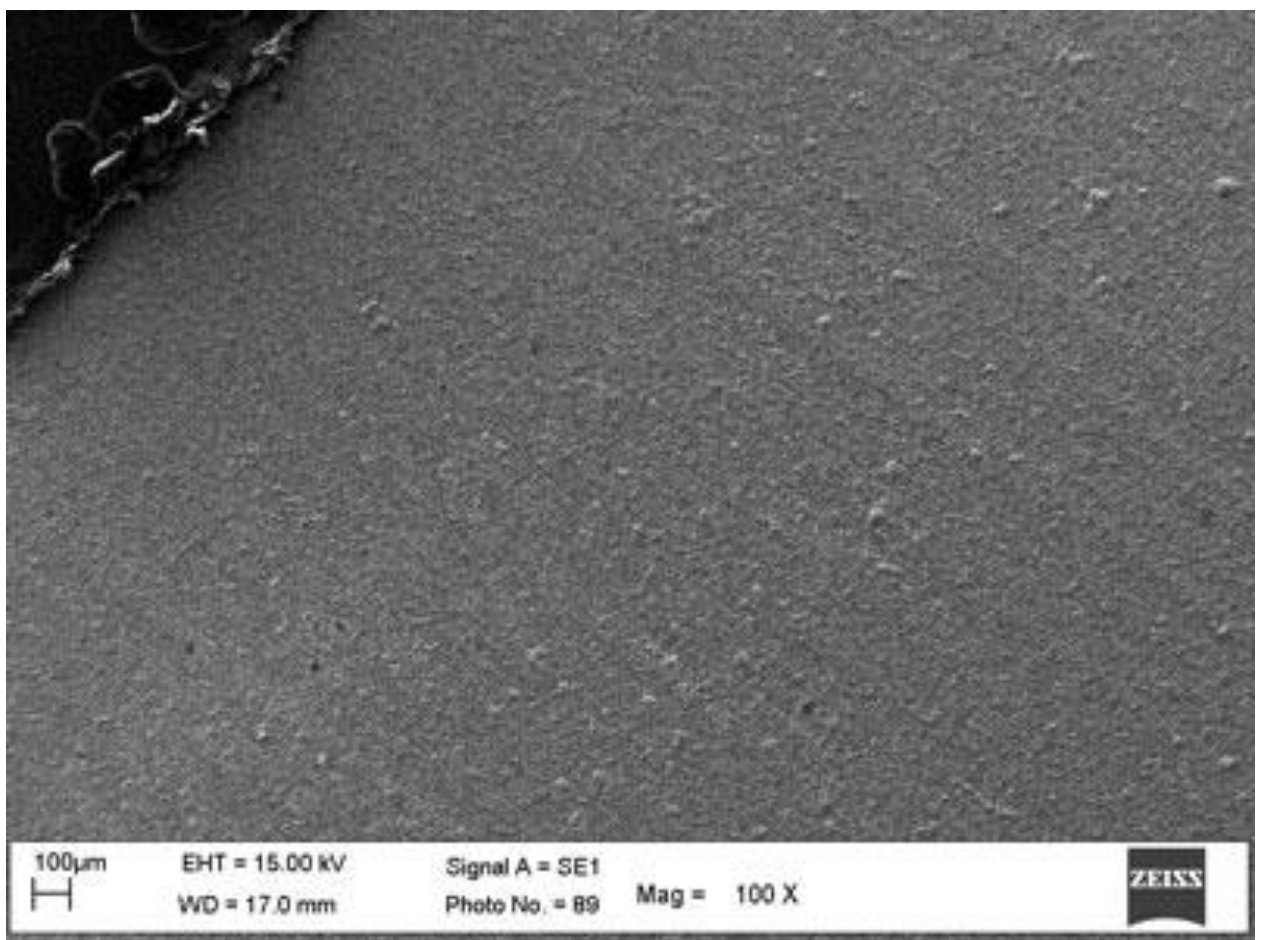


Рисунок 4.23. Поверхность образца с покрытием MoS₂ образца, увеличение x100

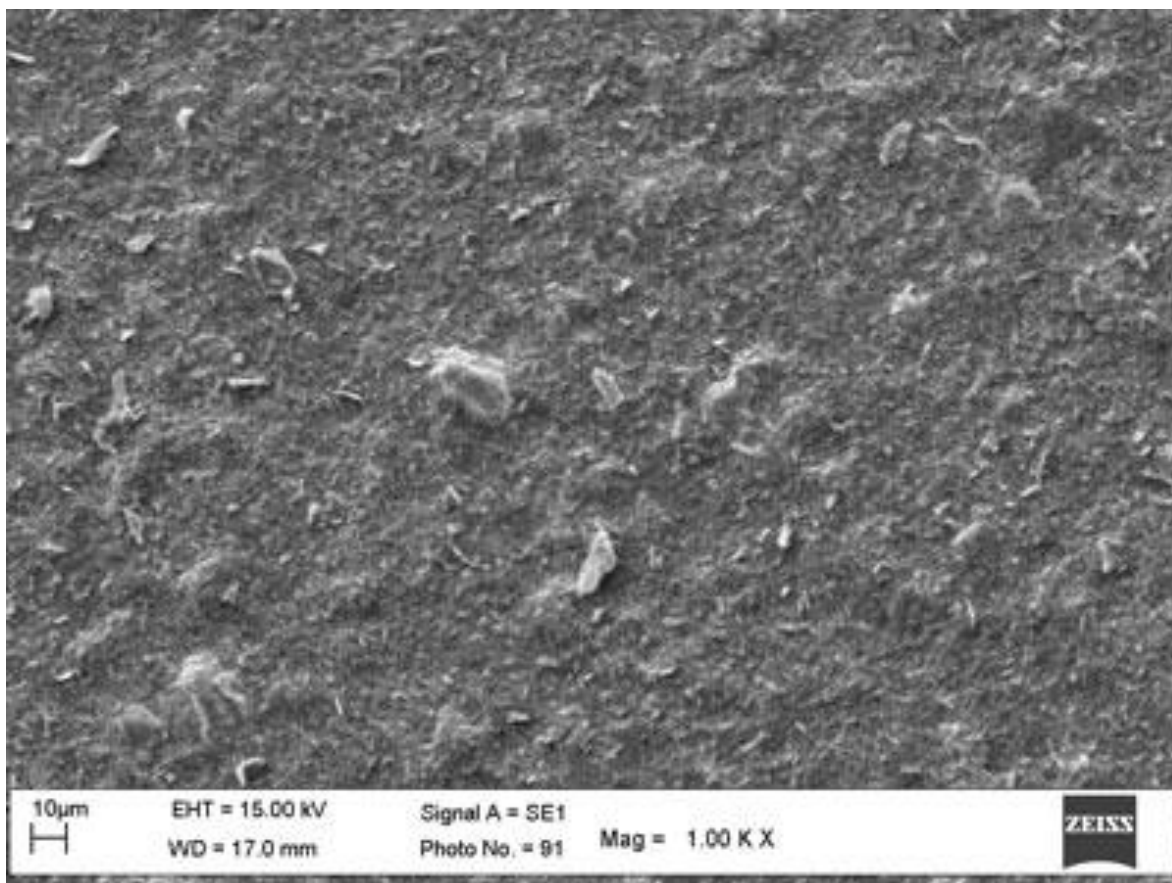


Рисунок 4.24. Поверхность образца с покрытием MoS₂, увеличение x1000

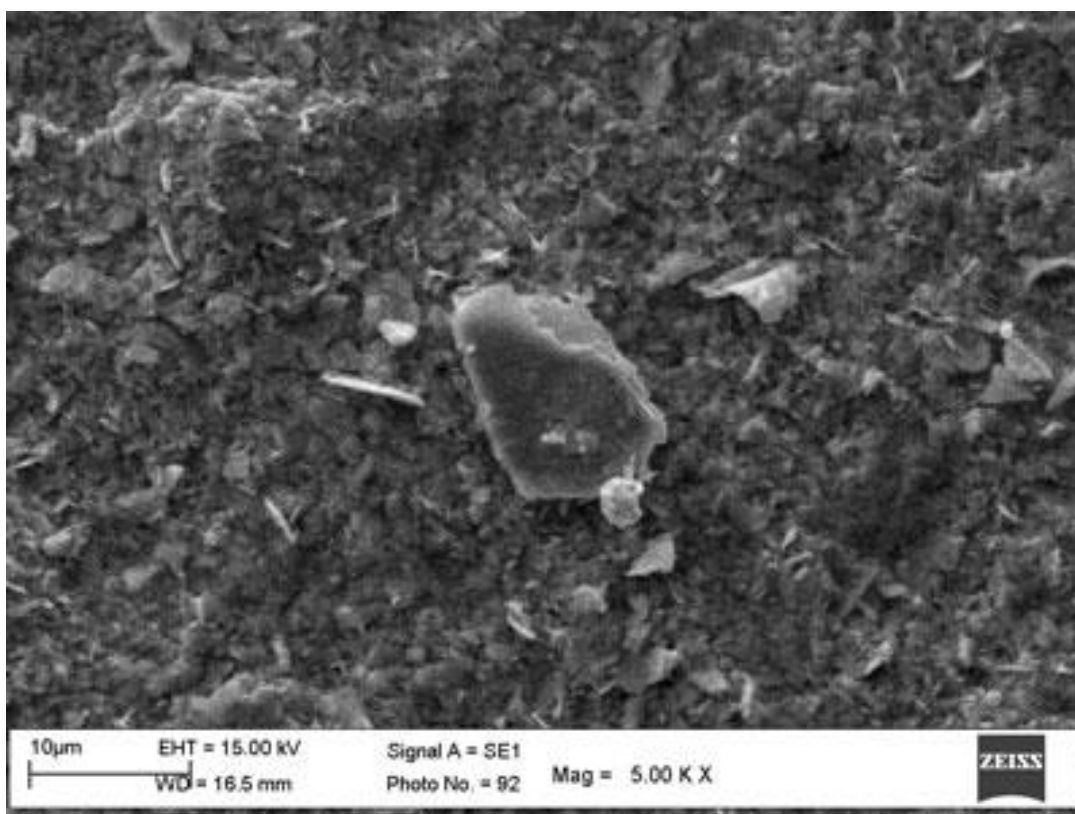


Рисунок 4.25. Поверхность образца с покрытием MoS₂, увеличение x5000

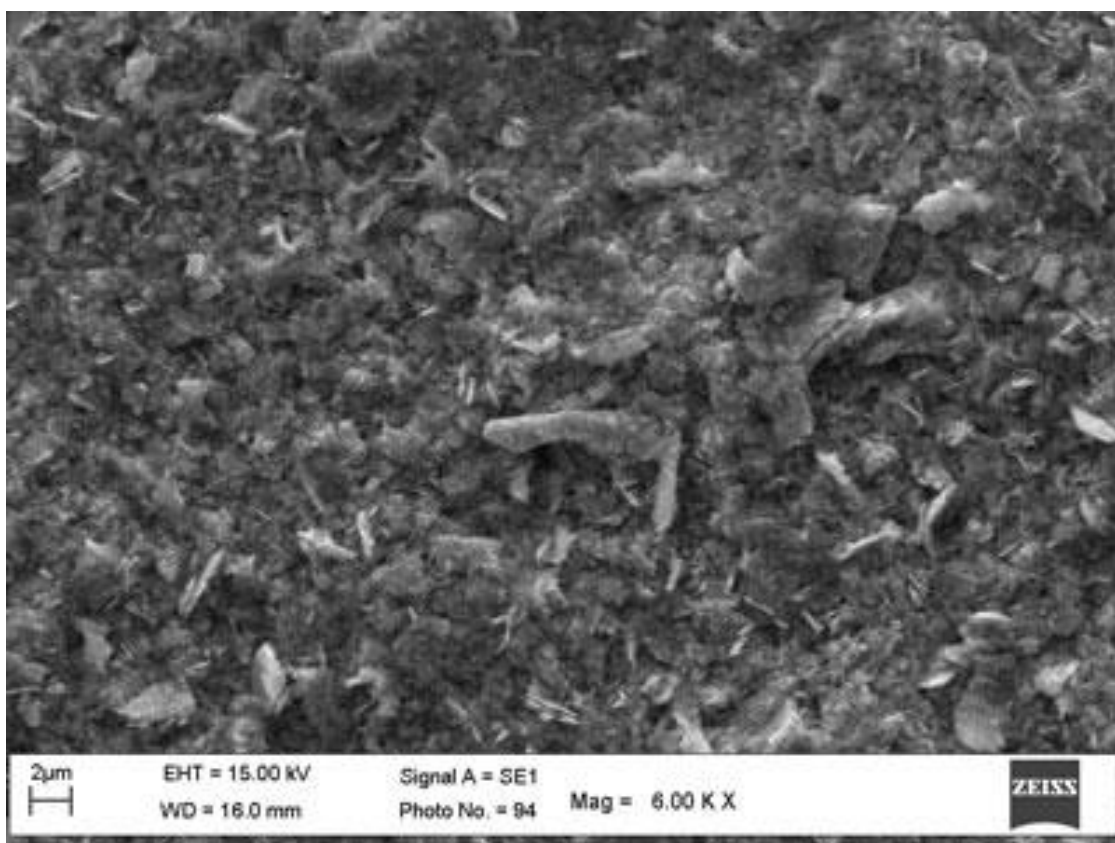


Рисунок 4.26. Поверхность образца с покрытием MoS_2 , увеличение $\times 6000$

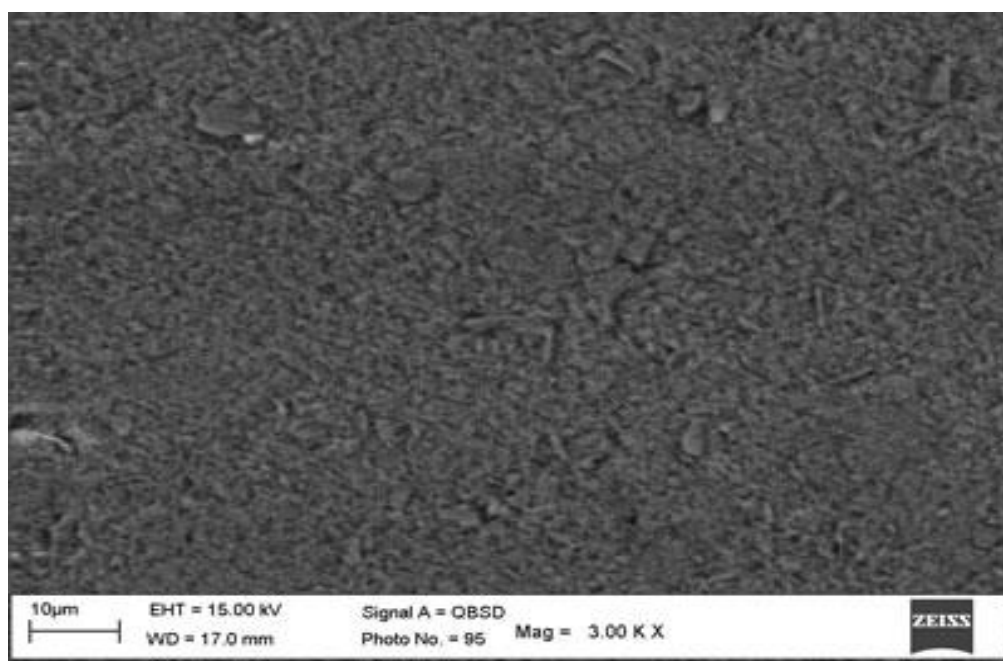


Рисунок 4.27. Изображение поверхности образца с покрытием MoS_2 в режиме QBSD. Увеличение $\times 3000$

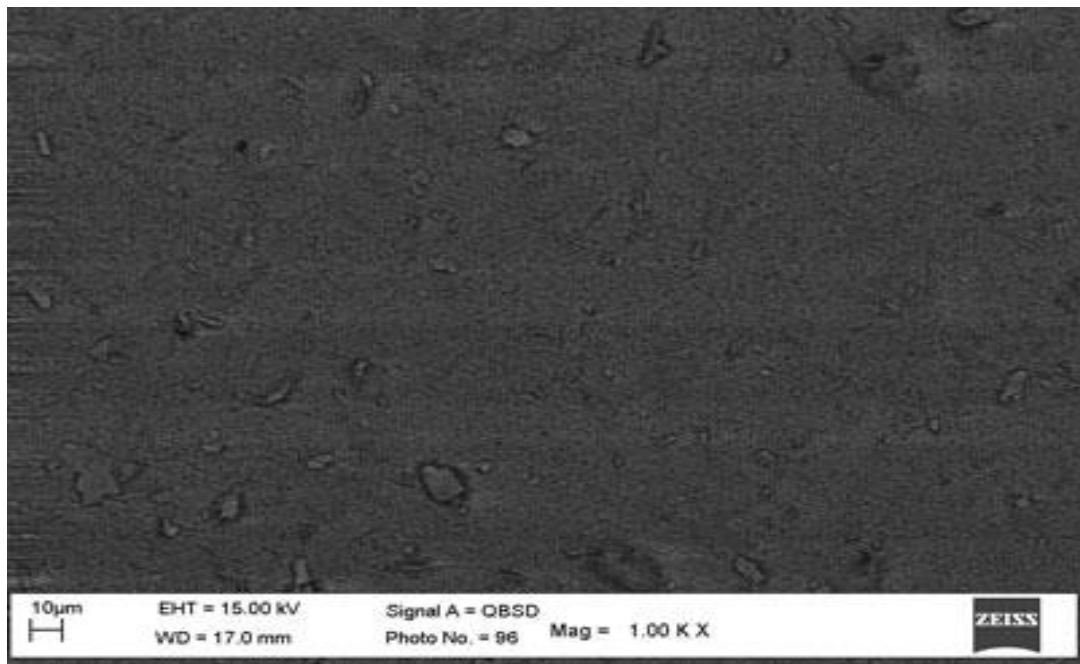


Рисунок 4.28. Изображение поверхности образца с покрытием MoS₂ в режиме QBSD. Увеличение x1000

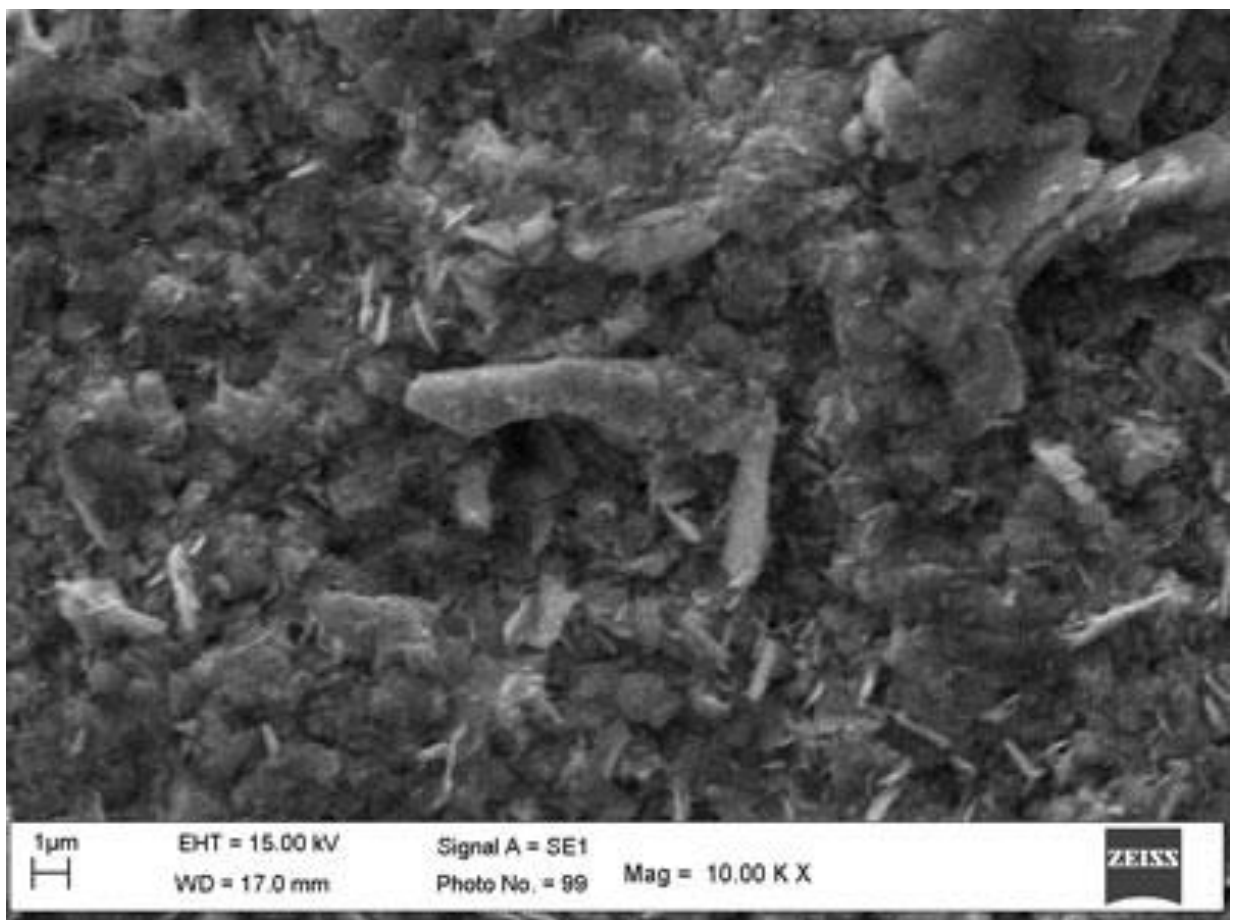


Рисунок 4.29. Изображение структуры поверхности. Увеличение x10000

Рентгеноструктурный анализ образца показал, что в нём, с достоверностью 90%, присутствуют три главных вещества: металлический Ni, дисульфид триникеля Ni₃S₂ и кристаллический дисульфид молибдена MoS₂. На дифрактограмме обозначены соответствующие этим веществам пики. Разброс пиков кристаллического дисульфида молибдена на дифрактограмме, как это можно видеть на рисунке 4.22, может свидетельствовать также и о неоднородном распределении дисульфида молибдена в глубине получившегося покрытия. К сожалению, с помощью рентгеноструктурного анализа поверхности невозможно определить присутствие аморфных, некристаллических соединений.

Как видно из фотографий (рис. 4.23, 4.24), структура поверхности представляет собой рыхлую поликристаллическую систему. Размер частиц порядка 2 мкм и меньше. Крупные объекты на изображениях могут быть не разрушившимися частицами исходного порошка дисульфида молибдена.

Поверхность на рисунке 4.25 весьма схожа со структурой керамической поликристаллической поверхности. Связанность между отдельными частицами имеется только по местам их контакта.

Дальнейшее увеличение (рис. 4.26) проявляет как будто бы чешуйчато-игольчатую структуру поверхности. Видимые игольчатые образования, очевидно, являются гранями пластинок, и их ориентация в пространстве разнообразна и не имеет четкой структуры. При этом каждая из пластинок также состоит из нескольких слоёв.

Приведённые изображения во вторичных электронах (SE) не дифференцированы в энергетическом плане, в то время как при изучении поверхности детектором обратно рассеянных электронов (QBSD) (рисунки 4.27, 4.28) виден контраст при распределении тяжёлых и лёгких элементов на поверхности.

В данном режиме изучения поверхности области, в которых преобладают атомы молибдена, должны выглядеть как области более светлого цвета.

Из рисунка 4.28 следует, что Mo распределён по поверхности равномерно. Можно также сказать, что более тёмные области вокруг кристаллов могут быть связаны и с контуром кристалла, и с изменением элементного распределения в этой области. А две области, выделяющиеся на рисунке 4.28 вверху справа и внизу по центру в виде пятен, это, скорее всего, отклонение распределения элементов (Mo и S) в сторону какого-то одного из них, что в свою очередь зависит от того, какая из фаз обладает большей электронной проводимостью.

Вид поверхности на рисунке 4.29, полученный при увеличении $\times 10000$, также подтверждает наше предположение о том, что структура поверхности является чешуйчато-игольчатой. Если визуально сопоставить структуры поверхности образца с покрытием MoS_2 (рисунки 4.24-4.26, 4.29) и структуру частиц порошка дисульфида молибдена (рисунок 4.19), то можно сделать вывод, что на поверхности образца в виде чешуек расположены частицы порошка дисульфида молибдена. Вероятнее всего, это частицы, которые последними достигли поверхности образца и не успели расплавиться под воздействием струи плазмы, в то время как нижние слои, осевшие на поверхность в первые секунды напыления, (принимая во внимание результаты рентгеноструктурного анализа), расплавились и прореагировали с никелевой подложкой образовав кристаллический дисульфид триникеля (Ni_3S_2).

В пользу этой версии также говорит и тот факт, что напыление происходило на предварительно нагретую никелевую подложку – перед напылением она разогревалась до 650°C . Кроме того, время суммарного напыления составило не менее 30 секунд. Все эти факторы, свидетельствуют о том, что структура полученного покрытия может быть неоднородна по толщине. На поверхности мы можем видеть, не успевший разложиться под термическим воздействием плазмы аргона порошок дисульфида молибдена, в то время как под ним, ближе к подложке, находится дисульфид триникеля, образовавшийся в условиях вакуума, наличия никеля и освободившейся из

дисульфида молибдена серы, а также достаточной для его образования температуры.

4.3.2 Влияние покрытия дисульфида молибдена на электрохимические характеристики катодов гидронного химического источника тока

Электрохимические испытания полученного покрытия MoS_2 на никелевой подложке проводились в двух типах электролита: 4М NaOH и 4М КОН. Катодные ВАХ в этих электролитах при температуре 333 К приведены на рисунке 4.30.

Характеристика чистого никелевого катода, (рисунок 4.29) приведена для обоих типов электролитов 4М КОН и 4М NaOH при указанной температуре (как отмечалось выше, никель показал идентичные ВАХ в обоих типах исследуемых электролитов).

Вольтамперные характеристики покрытия оказались стабильными, хорошо повторяемыми, и без явных признаков отслаивания поверхности – не наблюдалось резких скачков потенциала исследуемого электрода при стационарном токе. Воспроизводимость и стабильность ВАХ полученного покрытия в большом ряде экспериментов свидетельствует о хорошей адгезии покрытия к подложке.

Поляризация катода с покрытием из MoS_2 в 4М NaOH на 70-115 мВ (в зависимости от плотности тока) меньше, чем у электрода из чистого никеля. А в электролите 4М КОН поляризация ещё на 25-65 мВ меньше, чем в электролите 4М NaOH. При этом уменьшение поляризации против чистого никелевого электрода в калиевой щёлочи составило порядка 140 мВ во всём диапазоне плотностей тока. Естественно, что на малых плотностях тока ВАХ катодов с покрытием в обоих типах электролитов очень близки.

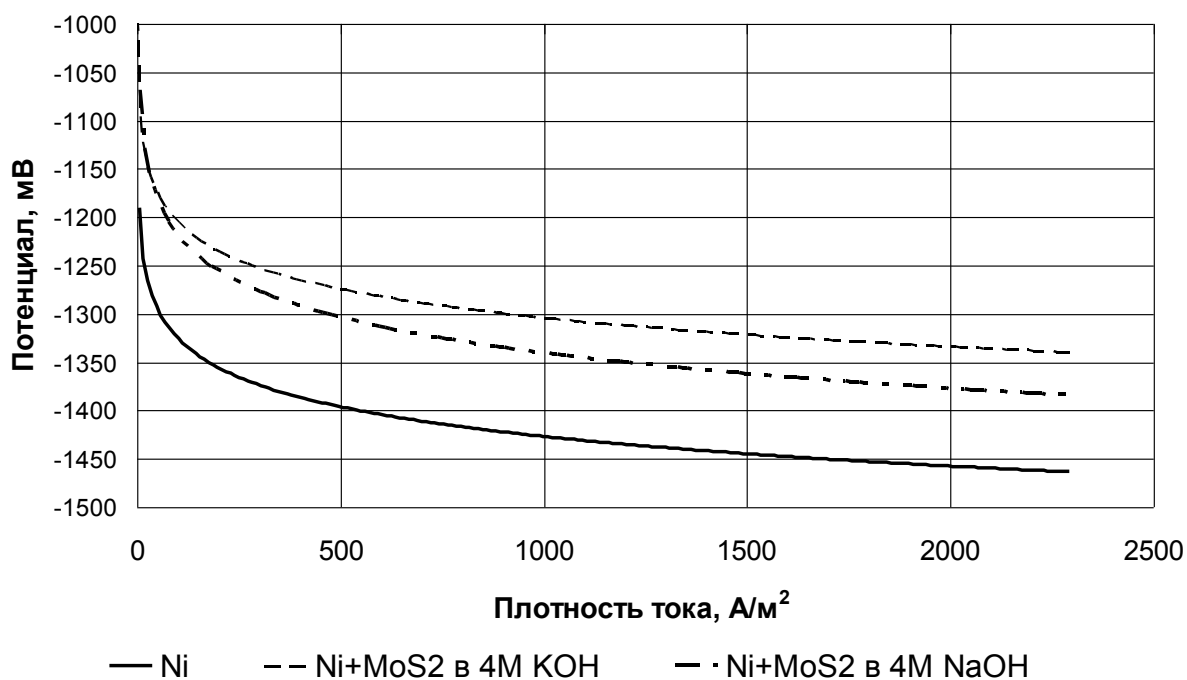


Рисунок 4.30. Вольтамперные характеристики никелевого катода (марки Н-0) без покрытия и с покрытием MoS₂ в 4М КОН и 4М NaOH, при температуре 333 К

В работе [157] отмечается, что для разработанных некристаллических плёнок MoS₂ было получено перенапряжение выделения водорода $\eta = 200$ мВ при токе 150 А/м². Для разработанного в данной диссертационной работе покрытия MoS₂ на никелевой подложке перенапряжение выделения водорода при плотности тока 150 А/м² составляет $\eta = 175$ мВ в 4М КОН и $\eta = 185$ мВ в 4М NaOH.

Подводя итог разработки каталитического покрытия на основе дисульфида молибдена стоит выделить основные полученные результаты:

- структура поверхности покрытия дисульфидом молибдена полученного методом плазмодинамического напыления имеет чешуйчато-игольчатый характер, образованный разнообразной ориентацией в пространстве связанных (сплавленных) между собой пластинок дисульфида молибдена;

- состав покрытия, предположительно, распределён неоднородно по глубине;

- никель с нанесённым покрытием дисульфида молибдена имеет существенно меньшую катодную поляризацию по сравнению с чистым никелевым электродом в широком диапазоне плотностей тока разряда;

- покрытие имеет хорошую адгезию к подложке.

Данные результаты свидетельствуют об успешном выполнении поставленной в работе задачи по разработке способа получения нового каталитического покрытия на основе дисульфида молибдена (MoS_2) для катодов гидронного ХИТ плазмодинамическим методом.

Выводы по главе 4

1. Показано, что из всех исследованных органических ингибиторов коррозии анода в щелочных электролитах с концентрацией 4М только применение ингибитора "0,08М тартрат-ион + 0,03М СаО" в электролите 4М КОН существенно влияет на ВАХ ГДК, значительно повышая его поляризацию.

2. Показано, что из всех исследованных органических ингибиторов коррозии анода в высококонцентрированном щелочном электролите 8М NaOH на поляризацию ГДК не влияют только 0,06М ацетат-ион и 0,06М цитрат-ион. Все остальные органические ингибитору увеличивают поляризацию ГДК на 100-150мВ.

3. В гидронном ХИТ применение наиболее эффективного ингибитора щелочной коррозии анодов, разработанного для ВА ХИТ, – станната натрия (Na_2SnO_3) – крайне нежелательно, из-за существенного увеличения поляризации любых применяемых катодных материалов, и, как следствие, снижения суммарных энергетических характеристик источника в целом.

4. В гидронном ХИТ не рекомендуется применять сплав Al-In как анодный материал из-за выделения на катоде его основного легирующего элемента индия, что приводит к увеличению поляризации в реакции выделения водорода.

5. Исследованы электрохимические характеристики никелевого катода гидронного ХИТ в электролите 4М КОН + 0,08М тартрат-ион. Показано, что данный электролит достоверно не ухудшает ВАХ катода и может быть применён при создании управляемого генератора водорода на базе гидронного ХИТ.

6. Для катодов гидронного ХИТ разработан способ получения нового каталитического покрытия на основе дисульфида молибдена (MoS_2) плазмодинамическим методом.

7. Для катодов гидронного ХИТ с покрытием MoS_2 исследованы состав, структура, свойства и электрохимические характеристики катодного каталитического покрытия из дисульфида молибдена. Результаты исследования показывают:

- а) уменьшение катодной поляризации электрода с каталитическим покрытием MoS_2 на 70-115 мВ (в зависимости от плотности тока) по сравнению с электродом без покрытия в электролите 4М NaOH, и на 140 мВ (практически во всём исследованном диапазоне плотностей тока) в электролите 4М КОН;
- б) хорошую адгезию покрытия к подложке;
- в) разработанное каталитическое покрытие по своим характеристикам не уступает современному мировому уровню разработок.

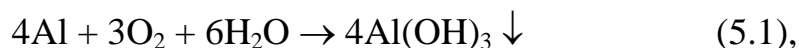
8. Катоде с покрытием MoS_2 , полученные плазмодинамическим методом, рекомендуются к использованию в гидронном ХИТ для повышения его энергоёмких характеристик.

ГЛАВА 5. РАСЧЁТНАЯ ОЦЕНКА ЭНЕРГОМАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭНЕРГОУСТАНОВОК С АЛЮМИНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЯ

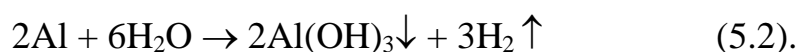
5.1. Баланс энергии и КПД химических источников тока с алюминиевым энергоносителем

Так как в ХИТ с алюминиевым анодом параллельно протекают два процесса: токообразующий и коррозия алюминия, то в этих условиях использование известных зависимостей [3, 186] для расчёта КПД ХИТ приводит к неверному результату, поэтому целесообразно и практически важно при расчётах учитывать оба эти процесса.

Энергетический баланс ЭУ на основе ХИТ с алюминиевым энергоносителем представлен на рисунке 5.1 [148]. Здесь $\Delta H_1^{полн}$ представляет собой энтальпию токообразующей реакции в обоих источниках, для ВА ХИТ такой реакцией является (см. разделы 1.1 и 1.2):



а для гидронного ХИТ:



Энтальпия $\Delta H_1^{полн}$ является полной потенциально располагаемой энергией запаса компонентов источника. Поскольку всегда предусматривается некоторый остаток компонентов (технологический запас), то часть этой энергии $\Delta H_1^{ост}$ не может быть использована, поэтому реально располагаемой энергией является энтальпия $\Delta H_1^{расп}$.

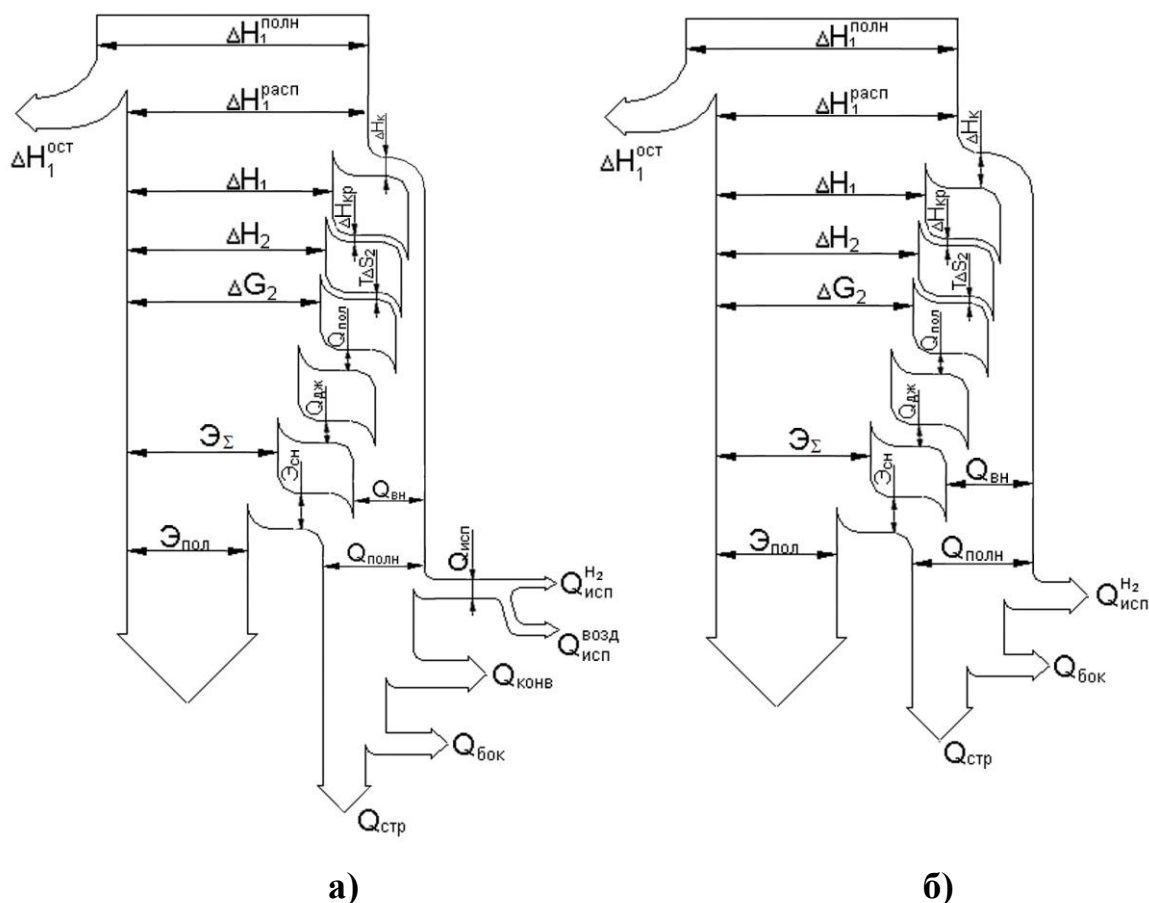
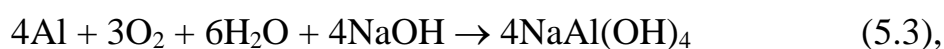
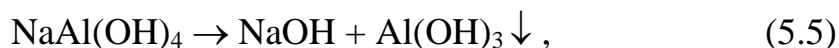


Рисунок. 5.1. Баланс энергии энергоустановки на базе воздушно-алюминиевого (а) и гидронного (б) химических источников тока

Часть компонентов в обоих источниках расходуется также и в реакции коррозии (которая совпадает с токообразующей реакцией гидронного ХИТ – реакция (5.2)), энтальпия которой ΔH_k выделяется в виде тепла, поэтому только оставшаяся часть компонентов участвует в токообразующей реакции ХИТ, чему соответствует ΔH_1 на рисунке 5.1. Так как реакции (5.1) и (5.2) являются стадийными (см. раздел 1.1.2), то первоначально при растворении алюминия в щёлочи образуется растворимый алюминат в соответствии с уравнениями (5.3) и (5.4) для токообразующей реакции и реакции коррозии соответственно



Кристаллизация гидроксида алюминия происходит из пересыщенного алюминатного раствора по реакции



причём этот процесс возможен лишь после достижения предела растворимости алюмината.

Таким образом, реально токообразующим процессом для ВА ХИТ является реакция (5.3), а для гидронного ХИТ реакция (5.4), энтальпия которой для каждого из источников обозначена как ΔH_2 (рис. 5.1) и меньше, чем энтальпия реакций (5.1) и (5.2) на величину энтальпии процесса кристаллизации гидроксида алюминия $-\Delta H_{кр}$ (рисунок 5.1).

В соответствии с уравнением Гиббса - Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -z \cdot F \cdot E, \quad (5.6)$$

энтальпии ΔH соответствует максимальная электрическая работа процесса $-\Delta G = z \cdot F \cdot E$, а часть $T \cdot \Delta S$ (T – температура, ΔS – изменение энтропии в реакции) – выделяется в виде тепла. В (5.6) и далее: T – температура; ΔS – изменение энтропии в реакции; $z=3$ – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея; E – ЭДС реакции.

Электрическую работу, соответствующую энтальпии ΔH_2 , представляет собой свободная энергия ΔG_2 , а часть $T \cdot \Delta S_2$ – связанная энергия – представляет собой потерю энтальпии ΔH_2 и выделяется в виде тепла.

В силу необратимости процесса в реальных ХИТ часть максимальной электрической работы ΔG_2 идёт на преодоление поляризационного сопротивления электродов $Q_{пол}$ и сопротивления электролита $Q_{дж}$. Для ЭУ последняя величина включает в себя потери на соединительных проводах, контактное сопротивление и т.д.

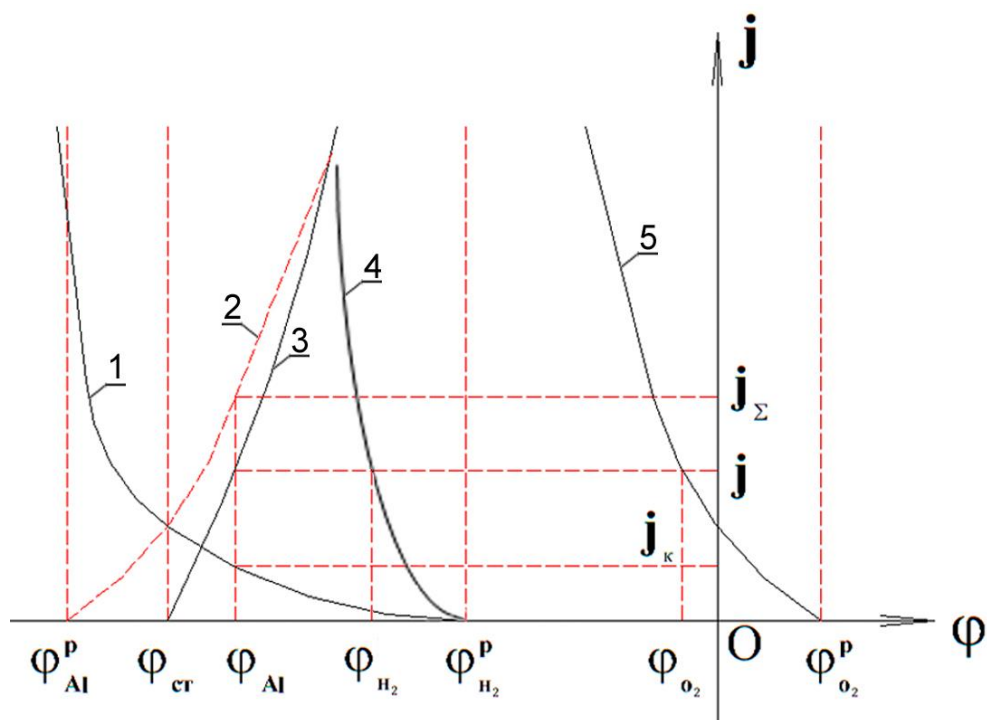
Величина \mathcal{E}_Σ (рисунок 5.1) представляет собой электроэнергию, вырабатываемую в ХИТ, а $Q_{вн}$ – внутренние потери энергии. В ЭУ часть электроэнергии расходуется на собственные нужды установки ($\mathcal{E}_{сн}$),

следовательно окончательно полезная электроэнергия ЭУ представляет собой величину $\mathcal{E}_{\text{пол}}$, а величина $Q_{\text{полн}}$ показывает полные потери энергии.

Все потери (за исключением ΔH_1^{OCT}), в конечном счёте, выделяются в виде тепла, которое должно быть отведено от системы. На рисунке 5.1 показаны все возможные механизмы теплоотвода для каждого из источников. Часть тепла отводится за счёт неизбежного испарения воды из электролита $Q_{\text{исп}}$. Некоторая часть воды в виде водяного пара в обоих ХИТ уносится выделяющимся в реакции коррозии водородом $Q_{\text{исп}}^{\text{H}_2}$. Кроме этого, в ВА ХИТ часть воды уносится также и с потоком воздуха, проходящим вдоль поверхности газодиффузионных катодов (ГДК) ($Q_{\text{исп}}^{\text{возд}}$), при этом этот же поток воздуха снимает часть тепла за счёт своей теплоёмкости (конвективный теплосъём $Q_{\text{конв}}$). В обоих источниках часть тепла ($Q_{\text{бок}}$) отводится непосредственно с поверхностей ЭУ, а оставшаяся часть тепла ($Q_{\text{СТР}}$) отводится в системе терморегулирования.

Из рисунка 5.1 ясно, что полный КПД ЭУ представляет собой отношение $\mathcal{E}_{\text{пол}}/\Delta H_1^{\text{РАСП}}$, что соответствует определению КПД как отношения полезной энергии к располагаемой.

Однако для вывода расчётных формул необходимо рассмотреть конкретные механизмы процессов в гидронном и ВА ХИТ, и поляризационные кривые, соответствующие всем протекающим в них электрохимическим процессам, которые приведены на рисунке 5.2.



где φ_{Al}^p - равновесный потенциал алюминия; $\varphi_{ст}$ - стационарный потенциал алюминия; φ_{Al} - потенциал алюминия под нагрузкой; $\varphi_{H_2}^p$ - равновесный потенциал водорода; φ_{H_2} - потенциал катода гидронного ХИТ под током, φ_{O_2} - потенциал воздушного электрода под током; $\varphi_{O_2}^p$ - равновесный потенциал кислорода; j - плотность тока разряда; j_{κ} - плотность тока коррозии; j_{Σ} - плотность тока анодного растворения алюминия (суммарная плотность тока), 1 – выделения водорода на алюминии, 2 - анодное растворение алюминия, 3 – ВАХ анода, 4 – выделение водорода на катоде гидронного ХИТ, 5 – ВАХ ГДК ВА ХИТ.

Рисунок 5.2. Поляризационные кривые электрохимических реакций воздушно-алюминиевого химического источника тока со щелочным электролитом

В ВА и гидронном ХИТ на аноде протекают одни и те же процессы – процесс выделения водорода на алюминии (кривая 1) и процесс окисления алюминия (кривая 2). Различие этих ХИТ заключается в катодной реакции – в гидронном ХИТ на катоде восстанавливается водород (кривая 4), а в ВА ХИТ – кислород (кривая 5).

Проведем расчёт КПД ВА ХИТ. На основании рассмотрения хода представленных кривых (рис. 5.2) с учётом уравнения Гиббса - Гельмгольца (5.6) можно записать выражение для тепловой мощности (тепловыделения) элемента, как сумму тепловыделений в каждом из процессов – токообразующем и коррозионном

$$N_T = (\varphi_{Al} - \varphi_{Al}^p) \cdot (j + j_k) + (\varphi_{H_2}^p - \varphi_{Al}) \cdot j_k + (\varphi_{O_2}^p - \varphi_{O_2}) \cdot j + \frac{\delta}{\sigma} \cdot j^2 + \frac{1}{3 \cdot F} \cdot (j + j_k) \cdot T \cdot \Delta S_{Al} + \frac{1}{3 \cdot F} \cdot j_k \cdot T \cdot \Delta S_{H_2} + \frac{1}{3 \cdot F} \cdot j \cdot T \cdot \Delta S_{O_2}, \quad (5.7)$$

где T – абсолютная температура; F - число Фарадея;

σ – удельная электропроводность электролита;

δ – ширина межэлектродного зазора;

ΔS_{Al} , ΔS_{H_2} , ΔS_{O_2} – изменение энтропии в процессах анодного растворения алюминия в обоих процессах, катодного восстановления водорода в реакции коррозии и катодного восстановления кислорода в токообразующей реакции. Остальные обозначения соответствуют рисунку 5.2.

Раскрыв скобки в (5.7) и перегруппировав члены, получим

$$N_T = (\varphi_{O_2}^p - \varphi_{Al}^p) \cdot j - (\varphi_{O_2} - \varphi_{Al}) \cdot j + (\varphi_{H_2}^p - \varphi_{Al}^p) \cdot j_k + \frac{\delta}{\sigma} \cdot j^2 + \frac{1}{3 \cdot F} \cdot j \cdot T \cdot \Delta S_{TO} + \frac{1}{3 \cdot F} \cdot j_k \cdot T \cdot \Delta S_k \quad (5.8)$$

где $\Delta S_{TO} = \Delta S_{Al} + \Delta S_{O_2}$ – изменение энтропии в токообразующей реакции (5.1);

$\Delta S_k = \Delta S_{Al} + \Delta S_{H_2}$ – изменение энтропии в реакции коррозии (5.2).

Заменяя разности потенциалов на разности ЭДС (E) и напряжения (U) элемента, выражение (5.8) можно переписать в виде

$$N_T = (E_{TO} - U) \cdot j + E_k \cdot j_k + \frac{1}{3 \cdot F} \cdot j \cdot T \cdot \Delta S_{TO} + \frac{1}{3 \cdot F} \cdot j_k \cdot T \cdot \Delta S_k - U \cdot j, \quad (5.9)$$

где $E_{TO} = \varphi_{O_2}^p - \varphi_{Al}^p$, – ЭДС токообразующей реакции (5.1); $E_k = \varphi_{H_2}^p - \varphi_{Al}^p$, – ЭДС реакции коррозии (5.2).

С учётом уравнения Гиббса - Гельмгольца (5.6) после замены в (5.9) ЭДС на их выражения через изменение изобарно-изотермического потенциала для соответствующих реакций, окончательно получим

$$N_T = \frac{1}{3 \cdot F} \cdot (|\Delta H_{TO}| \cdot j + |\Delta H_k| \cdot j_k) - U \cdot j, \quad (5.10)$$

где ΔH_{TO} – энтальпия токообразующей реакции (5.1); ΔH_k – энтальпия реакции коррозии (5.2).

Теперь найдём выражение для КПД ВА ХИТ. Как указывалось выше, теоретический КПД равен отношению полезной энергии или мощности ($U \cdot j$) к располагаемой $\left(\frac{\Delta H_{TO} \cdot (j + j_k)}{3 \cdot F}\right)$, следовательно, его можно записать в виде

$$\eta_{TEOP} = \frac{3 \cdot F \cdot U \cdot j}{\Delta H_{TO} \cdot (j + j_k)} \quad (5.11)$$

Умножим числитель и знаменатель (5.11) на энергию Гиббса токообразующей реакции (ΔG_{TO}) и заменим в знаменателе ΔG_{TO} на его выражение через ЭДС $\left(E = -\frac{\Delta G_{TO}}{z \cdot F}\right)$. Для характеристики полноты использования алюминия используем фарадеевский КПД (коэффициент полезного использования алюминия) $\eta_F = \frac{j}{j + j_k}$, в результате получим

$$\eta_{теор} = \frac{\Delta G_{TO}}{\Delta H_{TO}} \cdot \frac{U}{E_{TO}} \cdot \eta_F = \frac{\Delta G_{TO}}{\Delta H_{TO}} \cdot \eta_U \cdot \eta_F = \eta_{TO}^{TD} \cdot \eta_U \cdot \eta_F, \quad (5.12)$$

где $\eta_{TO}^{TD} = \frac{\Delta G_{TO}}{\Delta H_{TO}}$ – термодинамический КПД токообразующей реакции;

$\eta_U = \frac{U}{E_{TO}}$ – КПД по напряжению, т.е. получено обычное для ХИТ выражение для КПД [3, 186]. Следует обратить внимание, что в выражение для КПД по напряжению входит термодинамическое значение ЭДС токообразующей реакции, а не напряжение разомкнутой цепи, что является обычной ошибкой.

В ВА ХИТ, в отличие от традиционных источников, из-за реакции коррозии (с учётом коэффициента полезного использования алюминия) КПД равен нулю как на режиме короткого замыкания, так и на режиме разомкнутой цепи, то есть на зависимости КПД – ток разряда есть экстремум.

Рассмотрим теперь эффективный КПД ВА ХИТ, который определим как отношение полезной энергии или мощности к сумме полезной и тепловой мощности. Подстановка тепловой мощности из (5.10) после несложных преобразований даёт

$$\eta_{\text{эф}} = \frac{U \cdot j}{U \cdot j + N_T} = \frac{3 \cdot F \cdot U \cdot j}{\Delta H_{TO} \cdot j + \Delta H_{\kappa} \cdot j_{\kappa}} = \frac{3 \cdot F \cdot U}{\Delta H_{TO} + \Delta H_{\kappa} \cdot \frac{1 - \eta_F}{\eta_F}} =$$

$$= \frac{\Delta G_{TO}}{[\Delta H_{TO} \cdot \eta_F + \Delta H_{\kappa} \cdot (1 - \eta_F)]} \cdot \eta_F \cdot \eta_U \quad (5.13)$$

Как следует из (5.13) эта взаимосвязь отличается от обычно используемой для ХИТ зависимости (5.12).

Сравним теоретический КПД с эффективным:

$$\frac{\eta_{\text{теор}}}{\eta_{\text{эф}}} = 1 + \frac{1 - \eta_F}{\eta_F} \cdot \frac{\Delta H_{\kappa}}{\Delta H_{TO}} \leq 1 \quad (5.14)$$

Как уже упоминалось выше, теоретический КПД представляет собой отношение $\mathcal{E}_{\text{пол}} / \Delta H_1^{\text{PACII}}$ (рис. 5.1), что соответствует определению КПД как отношения полезной энергии к располагаемой [3, 186]. В этом классическом определении под $\Delta H_1^{\text{PACII}}$ понимается энтальпия только токообразующей реакции ХИТ. Для ВА ХИТ такое определение характеризует, что весь запасенный алюминий реагирует только с кислородом (5.1). Однако алюминий расходуется не только в токообразующей реакции, но также и в реакции коррозии (5.2), энтальпия которой заведомо меньше. Ввиду этого сумма двух энтальпий $\Delta H_{TO} + \Delta H_{\kappa}$ для ВА ХИТ будет всегда меньше, чем теоретическая $\Delta H_1^{\text{PACII}} = \Delta H_{TO}$, что и приводит к соотношению (5.14).

Таким образом, для ЭУ на основе ВА ХИТ впервые показано, что выражение для расчёта КПД по смыслу отличается от традиционно применяемого для ХИТ. А введённый эффективный КПД, характеризующий отношение полезной энергии к сумме полезной и тепловой энергии, ввиду специфики протекающих процессов оказывается несколько больше, чем теоретический и является более точной характеристикой для ВА ХИТ, чем теоретический КПД (5.12).

Алгоритм расчёта КПД гидронного ХИТ полностью идентичен таковому для ВА ХИТ. Однако в этом случае необходимо учитывать изменение катодного процесса, а именно в ряде расчётных формул следует заменить потенциал ГДК ВА ХИТ (φ_{O_2}) на потенциал инертного катода

гидронного ХИТ (φ_{H_2}) и, также, заменить ΔS_{O_2} на ΔS_{H_2} . Кроме того, для гидронного ХИТ, ввиду идентичности реакции коррозии с токообразующей реакцией, энтальпия ΔH_{TO} будет равна энтальпии реакции коррозии ΔH_k . Это означает, что эффективный КПД гидронного совпадает с теоретическим

$$\eta_{эф}^{ГИДР} = \eta_{теор} = \eta_{ТО}^{ТД} \cdot \eta_U \cdot \eta_F \cdot \quad (5.15)$$

Полученные данные и проведенные расчёты, позволяют оценить энергетические характеристики ХИТ с алюминиевым энергоносителем, которые необходимы для обоснования конструктивных характеристик и оптимальных параметров автономных электрохимических энергоустановок с алюминиевым энергоносителем для летательных аппаратов.

5.2. Расчётная оценка энергомассовых характеристик воздушно-алюминиевых химических источников тока

Удельные энергомассовые характеристики ряда реализованных на сегодняшний день ЭУ на основе ВА ХИТ для наземного использования достигают значений 250-300 Вт·ч/кг [4], а для ЭУ на основе O_2/Al ХИТ космического применения – 320 Вт·ч/кг [6]. В зависимости от способа конструктивной реализации и от времени функционирования значения удельных энергомассовых характеристик в космических ЭУ могут быть порядка 400 Вт·ч/кг [187].

Расчёт энергомассовых характеристик ВА ХИТ проводился в ряде работ, однако не проводилась оценка КПД. Ввиду этого имеет смысл оценить эффективный КПД ВА ХИТ как с ранее определённой оптимальной композицией рабочих компонентов в щелочном электролите 4М NaOH, так и с новой, композицией в высококонцентрированном щелочном электролите 8М NaOH (см. главу 3). Также имеет смысл уточнить оценки потребной массы расходуемых компонентов для ВА ХИТ с учётом определённых КПД.

5.2.1. Расчёт эффективного КПД воздушно-алюминиевого химического источника тока с электролитом 4М NaOH и станнатным ингибитором

Для расчёта значения эффективного КПД ВА ХИТ необходимо определить величины, входящие в уравнение (5.13). Для комбинации рабочих тел: анод из сплава Al-In, электролит 4М NaOH + 0,06М Na₂SnO₃ и углеграфитовый гидрофобизированный ГДК – эти величины определялись на основе экспериментальных данных при T=333К (главы 3, 4), которые также приведены на рисунке 5.3.

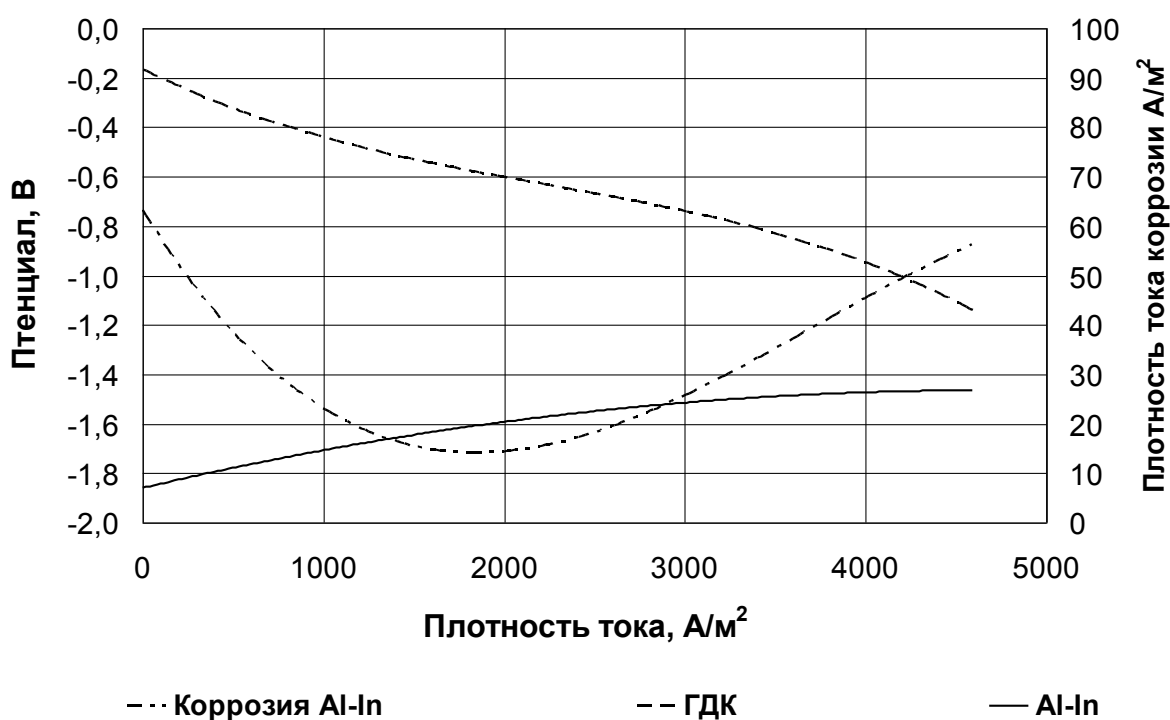


Рисунок 5.3. Характеристики анода Al-In и газодиффузионного катода в электролите 4М NaOH + 0,06М Na₂SnO₃ при температуре 333 К

Напряжение элемента батареи ВА ХИТ определяется по общепринятой формуле:

$$U = \varphi_k - \varphi_a - \frac{\delta}{\sigma} \cdot j, \quad (5.16)$$

где, φ_k , φ_a – потенциалы электродов, σ – удельная электропроводность электролита; δ – ширина межэлектродного зазора.

При проектировании батареи ВА ХИТ межэлектродный зазор в элементе находится в диапазоне 2÷4 мм. Для всех дальнейших расчётов межэлектродный зазор принят равным 3 мм. Удельная электропроводность щёлочно-станнатного электролита (4М КОН+0,06М Na₂SnO₃·3H₂O) при температуре 333К составляет $\sigma = 71,3176 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ [183]. Тогда суммарная ВАХ единичного ВА элемента представлена на рисунке 5.4.

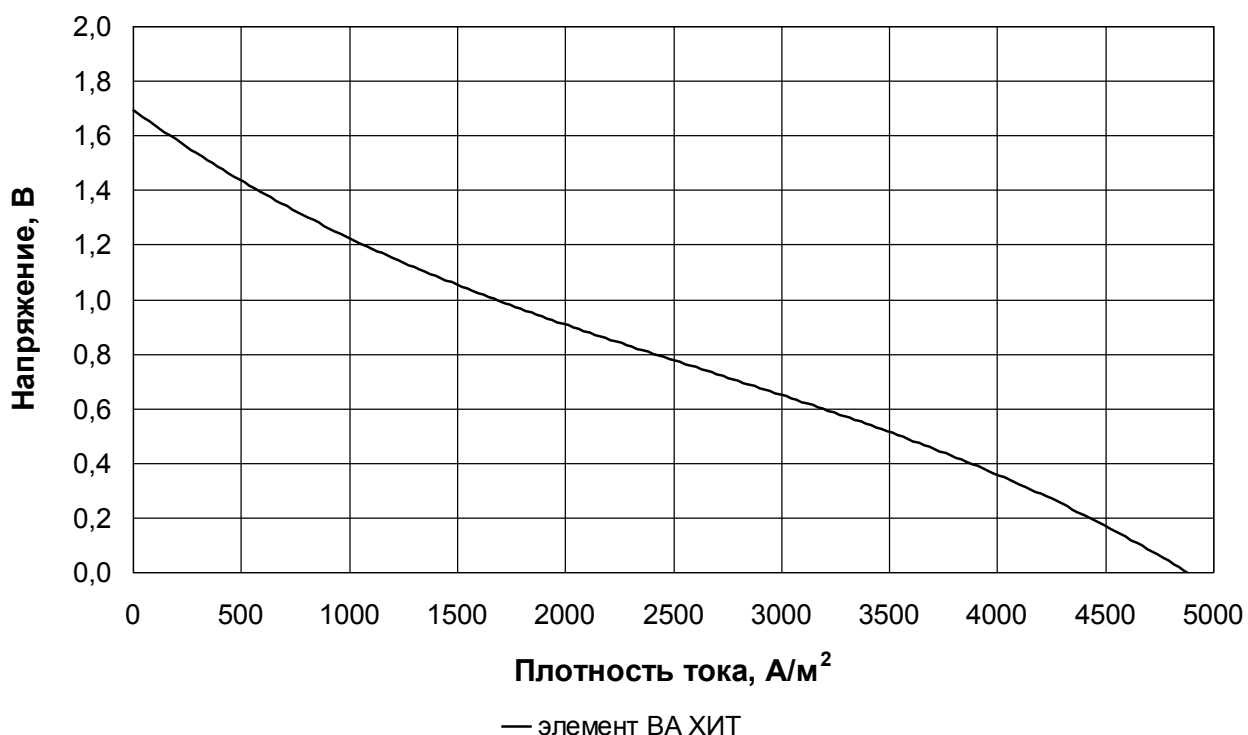


Рисунок 5.4. Вольтамперные характеристики единичного элемента ВА ХИТ с рабочими компонентами: анод Al-In, электролит 4М NaOH + 0,06М Na₂SnO₃, газодиффузионный катод, температура 333 К

Электродвижущая сила ВА ХИТ, соответствующая реакции (5.1), рассчитывается по уравнению

$$E_{TO} = E_0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln P_{O_2}^{3/4} \cdot [H_2O]^{6/4}, \quad (5.17)$$

где P_{O_2} – парциальное давление кислорода, z – число электронов участвующих в реакции).

Активность воды для концентрации щелочи 4М и $T=333K$ составляет 0,83. Для сухого воздуха при давлении 1 ата парциальное давление кислорода равно 0,22 ата при температуре 333К. Тогда из (5.17) получим значение ЭДС:

$$E^{333} = \frac{764,193}{3 \cdot 96487} + \frac{8,3143 \cdot 333}{3 \cdot 96487} \cdot \ln(0,22^{3/4} \cdot 0,83^{6/4}) = 2,622V. \quad (5.18)$$

Зависимость коэффициента полезного использования алюминия (фарадеевского КПД) от плотности тока разряда представлен на рисунке 5.5.

С учётом экспериментальных данных (рисунок 5.3) и расчётных значений энтальпии и энергии Гиббса токообразующей реакции (5.1), энтальпии реакции коррозии (5.2), и напряжения ячейки (рисунок 5.4) – значения эффективного (5.13) и теоретического (5.12) КПД ВА ХИТ с обозначенными выше рабочими компонентами представлены на рисунке 5.6.

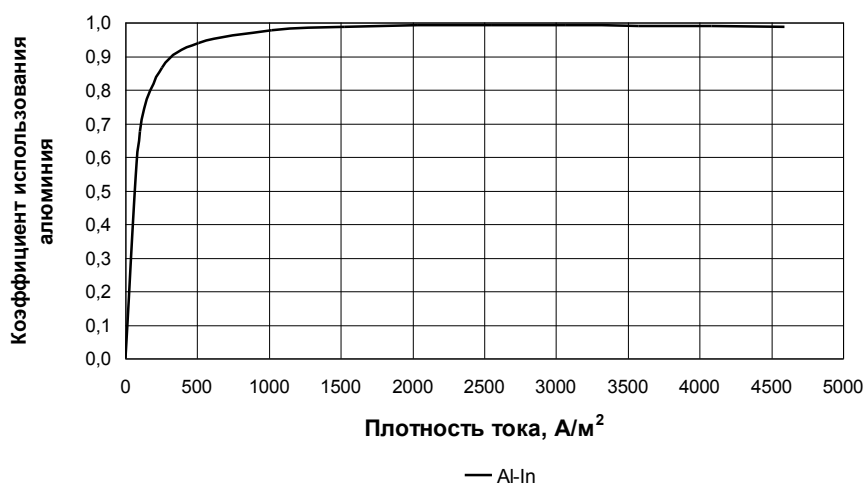


Рисунок 5.5. Коэффициенты полезного использования алюминия для анода из сплава Al-In в электролите 4М NaOH + 0,06М Na₂SnO₃ при температуре 333 К

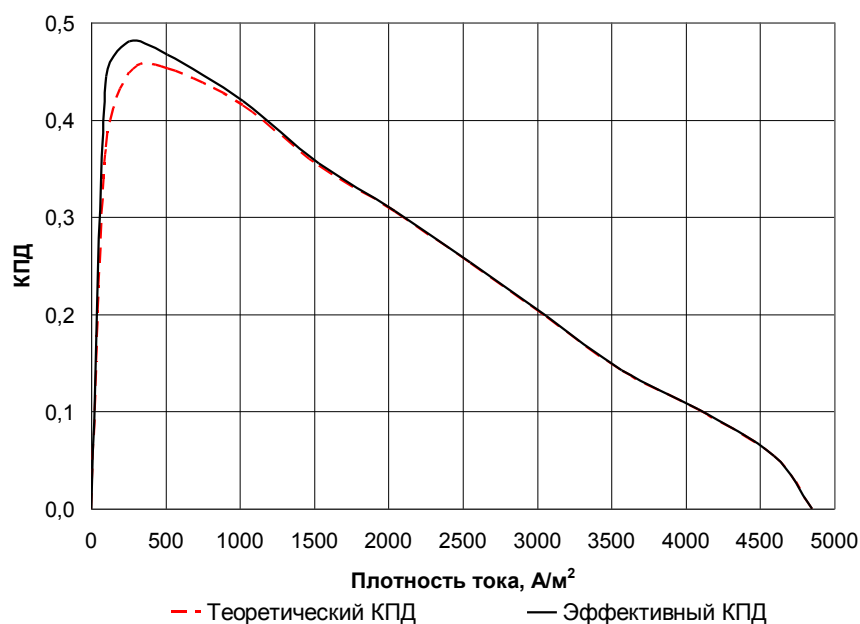


Рисунок 5.6. Теоретический и эффективный КПД ВА ХИТ с анодом из сплава Al-In, электролитом 4М NaOH + 0,06М Na₂SnO₃ и углеграфитовым гидрофобизированным ГДК при T=333 К

Как видно из рисунка 5.6, значения теоретического и эффективного КПД различаются только до плотностей тока $\sim 1000 \text{ А/м}^2$, то есть до момента, когда фарадеевский КПД становится равным практически единице.

5.2.2. Расчёт эффективного КПД воздушно-алюминиевого химического источника тока с высококонцентрированным щелочным электролитом 8М NaOH и органическим ингибитором

Как отмечалось в главе 3, проблемы, связанные с засорением межэлектродного зазора металлическим оловянным шламом и твёрдым гидроксидом алюминия при использовании в ВА ХИТ щёлочно-станнатного электролита и приводящие к серьёзным технологическим трудностям при работе и эксплуатации всей ЭУ, могут быть решены путём перехода на электролит с повышенной концентрацией щёлочи – 8М NaOH. Для этого электролита в данной работе (глава 3) была экспериментально найдена композиция анод-электролит с органическим ингибитором коррозии, которая, среди ряда изученных, обладает минимальной поляризацией анода и его

минимальной коррозионной активностью – анод из сплава АП4Н, электролит 8М NaOH + 0,01М цитрат-ион (анион лимонной кислоты).

Расчёт эффективного КПД ВА ХИТ с комбинацией рабочих компонентов: анод АП4Н, электролит 8М NaOH + 0,01М цитрат-ион и углеграфитовый гидрофобизированный ГДК для температуры 333К, проводился аналогично расчёту эффективного КПД ВА ХИТ с электролитом 4М NaOH (раздел 5.2.1). Необходимые для расчёта значения были взяты из экспериментальных данных (главы 3, 4), которые также приведены на рисунке 5.7.

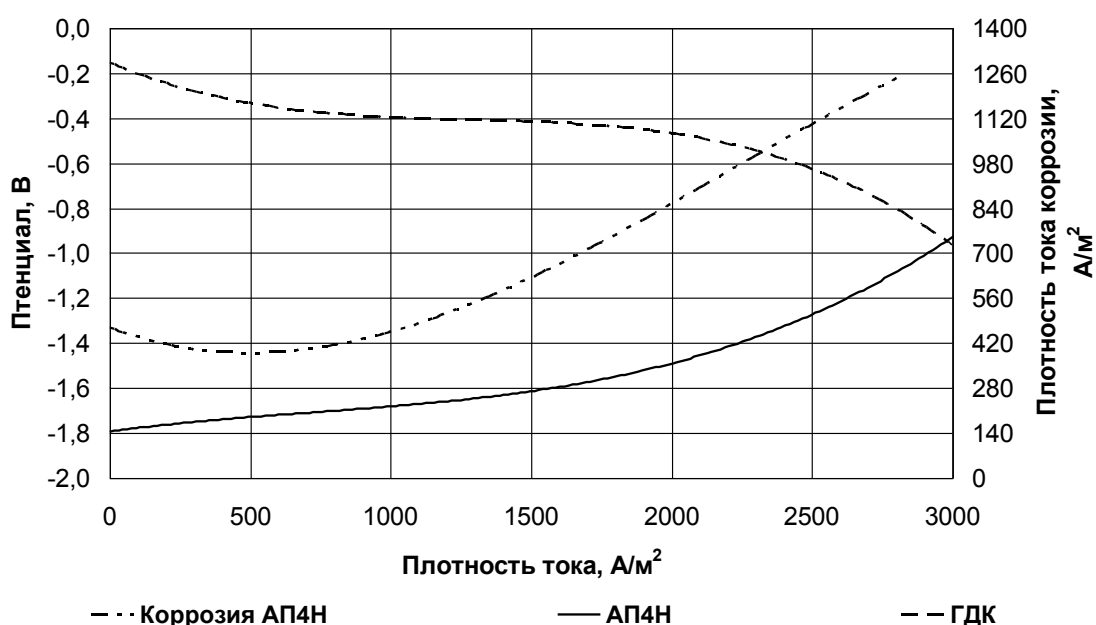


Рисунок 5.7. Вольтамперные характеристики анода АП4Н и газодиффузионного катода (ГДК) в электролите 8М NaOH + 0,01 цитрат-ион при температуре 333 К

Для определения напряжения одного элемента ВА ХИТ выбирался такой же межэлектродный зазор, как и в разделе 5.2.1. Результаты расчёта ВАХ элемента по уравнению (5.16) приведены на рисунке 5.8. Коэффициент полезного использования алюминия (фарадеевский КПД) в данном электролите приведён на рисунке 5.9.

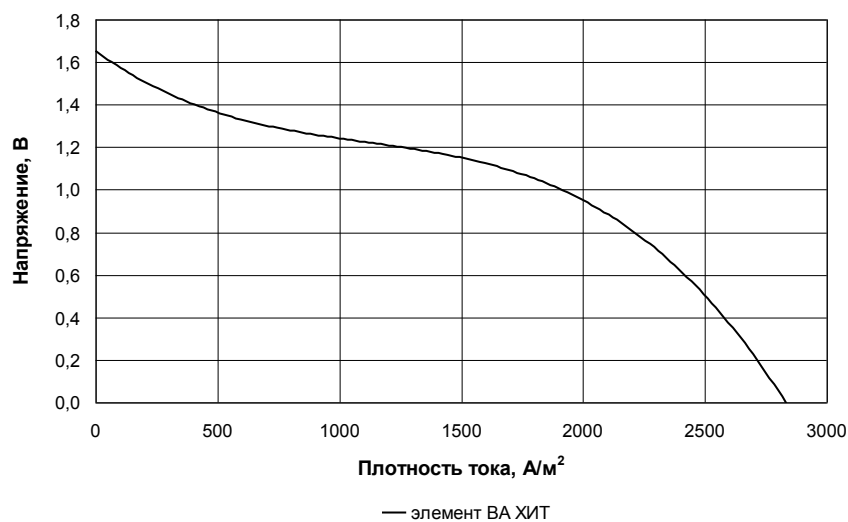


Рисунок 5.8. Вольтамперные характеристики ячейки батареи ВА ХИТ с рабочими компонентами: анод АП4Н, электролит 8М NaOH + 0,01М цитрат-ион, газодиффузионный катод, температура 333 К

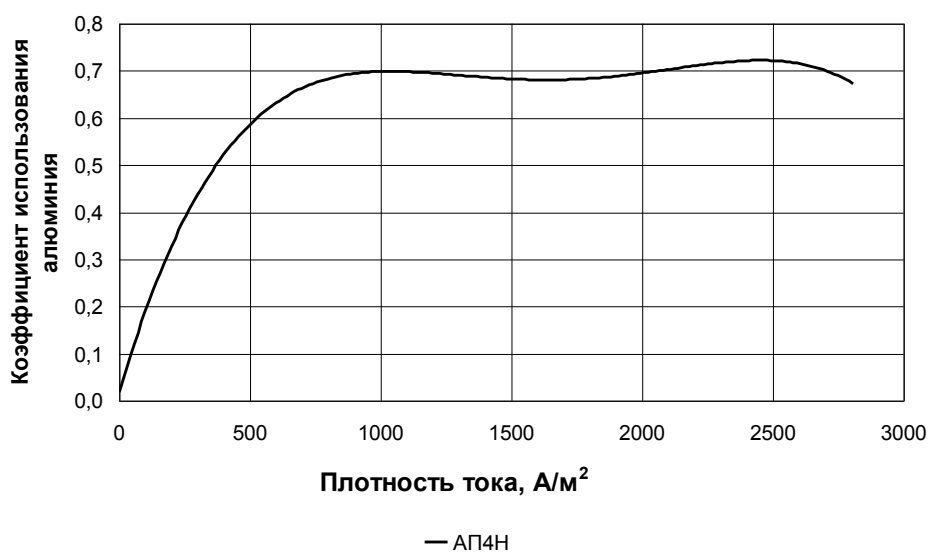


Рисунок 5.9. Коэффициент полезного использования алюминия для анода из сплава АП4Н в электролите 8М NaOH + 0,01М цитрат-ион при температуре 333 К

Стоит отметить, что диапазон плотностей тока ВА элемента со щелочным электролитом концентрации 8М по сравнению с концентрацией 4М снижается до 2800 А/м² (рис.5.8), а коэффициент полезного использования алюминия у сплава АП4Н в этом электролите не превышает 72% (рисунок 5.9). Суммарная ВАХ одного ВА элемента на рабочих плотностях тока (1000-2000 А/м²) имеет значение напряжения

приблизительно на 80 мВ выше, чем у аналогичного ВА элемента с электролитом 4М NaOH и станнатным ингибитором (рисунок 5.4)

Значение ЭДС ВА ХИТ в соответствии с (5.17) зависит от активности воды, которая в электролите 8М NaOH при $T=333$ К составляет: 0,616. Тогда в соответствии с (5.18) ЭДС равно: $E^{333} = 2,618$ В.

С учётом экспериментальных данных и расчётных значений теоретический и эффективный КПД ВА ХИТ с обозначенными выше рабочими компонентами представлены на рисунке 5.10.

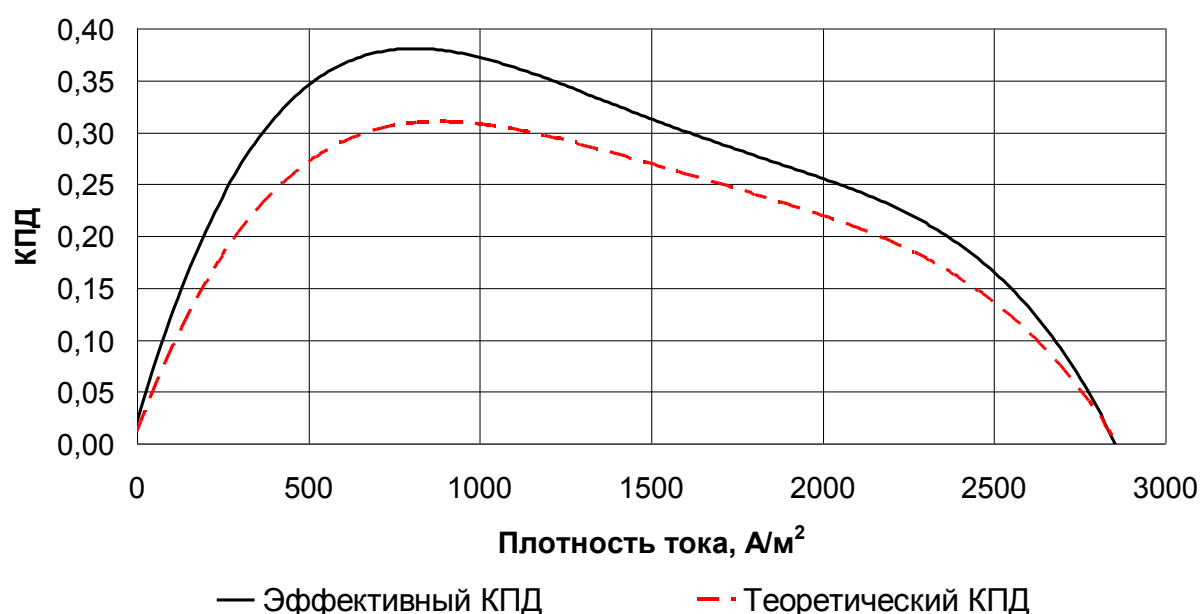


Рисунок 5.10. Теоретический и эффективный КПД ВА ХИТ с анодом из сплава АП4Н, электролитом 8М NaOH + 0,01М цитрат-ион и углеграфитовым гидрофобизированным ГДК при $T=333$ К

Стоит отметить, что в отличие от 4М щёлочно-станнатного электролита (рисунок 5.6), в 8М щёлочи (рисунок 5.10) разница между теоретическим и эффективным КПД гораздо более очевидна и достигает 7%. Ввиду более высокой коррозии, и, как следствие, меньшего коэффициента полезного использования алюминия (фарадеевского КПД – рисунок 5.9), у ВА ХИТ с электролитом 8М NaOH оба КПД заведомо ниже (рисунок 5.10), чем у ВА ХИТ с 4М щёлочно-станнатным электролитом (рисунок 5.6). Кроме того, у

ВА ХИТ с электролитом 8М NaOH снижается и возможный диапазон плотностей тока источника.

Однако, при использовании в ВА ХИТ высококонцентрированного щелочного электролита с органическим ингибитором в межэлектродном зазоре ячейки не происходит выпадение оловянного шлама, а также твёрдого гидроксида алюминия, и, кроме того, напряжение ВА элемента на плотностях тока 1000-2000 А/м² увеличивается на ~80мВ.

Отсутствие шлама и твёрдого осадка позволяет исключить из состава всей ЭУ подсистему очистки электролита (рисунок. 5.11), что само по себе может значительно снизить суммарную массу. Кроме того, в работе [188] отмечается, что время разряда (и, соответственно, ёмкость) одного ВА элемента до снижения его напряжения на 20 % от первоначального при использовании электролита 8М NaOH практически в два раза больше чем у аналогичного элемента с электролитом 4М NaOH.

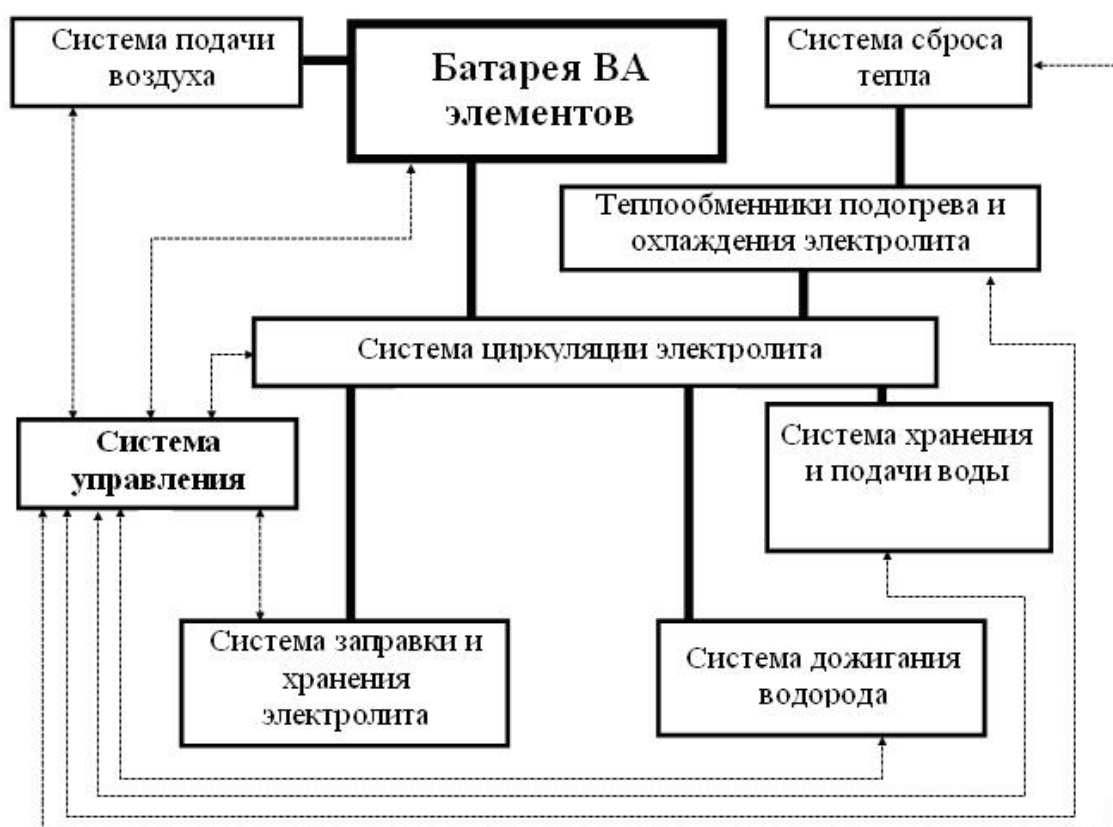


Рисунок 5.11. Функциональная схема энергоустановки на основе воздушно-алюминиевого химического источника тока

5.2.3. Оценка массы компонентов воздушно-алюминиевых химических источников тока

Оценка требуемой массы алюминия в батарее по эффективному КПД

Величина эффективного КПД ВА ХИТ позволяет оценить необходимую массу алюминия для ЭУ на их основе. Для корректной оценки необходимо знать зависимость КПД от разрядной плотности тока и от фарадеевского КПД, который также является функцией плотности тока разряда.

Теоретическая (при КПД=1) масса алюминия

$$M_{ТЕОР} = 0,121 \cdot \mathcal{E}_{сум}, \text{ г}, \quad (5.19)$$

где $\mathcal{E}_{сум}$ - требуемая суммарная энергоёмкость в Вт·час;

0,121 г/Вт·час – теоретический удельный расход алюминия.

Потребная масса алюминия (без технологического запаса)

$$M_{ТРЕБ} = \frac{M_{ТЕОР}}{\eta_{ЭФ}}, \quad (5.20)$$

где $\eta_{ЭФ}$ определяется выражением (5.13).

Технологический запас обычно составляет 5-10% от $M_{ТРЕБ}$ и не связан с коррозионными потерями, которые уже учтены в КПД. Если вместо эффективного КПД взять теоретический (5.12), то масса алюминия окажется несколько завышенной.

Оценка по ёмкости и вольтамперной характеристике

Для корректной оценки массы алюминия достаточно знать зависимость плотности тока коррозии от разрядной плотности тока или фарадеевского КПД от разрядной плотности тока.

Определяется требуемая ёмкость источника

$$Q = \frac{\mathcal{E}_{сум}}{U}, \quad (5.21)$$

где U – любое выбранное значение напряжения элемента в диапазоне от нуля до напряжения разомкнутой цепи (НРЦ).

Теоретическая масса алюминия для токообразующей реакции

$$M_{ТЕОР} = 0,33557 \cdot Q, \text{ г}, \quad (5.22)$$

где 0,33557 г/А·час – теоретический удельный расход алюминия.

Потребная масса алюминия (без технологического запаса)

$$M_{ТРЕБ} = \frac{M_{ТЕОР}}{\eta_F}, \quad (5.23).$$

Оценка требуемой массы электролита в батарее

Оценка массы электролита целиком основывается на экспериментальных данных, которые зависят от большого числа трудно контролируемых параметров. Для более или менее корректной оценки надо знать зависимость удельной ёмкости электролита от разрядной плотности тока. В условиях лабораторной ячейки ВА ХИТ было определено, что зависимость удельной ёмкости электролита от плотности тока разряда имеет максимум при плотности тока $\sim 1000 \text{ А/м}^2$ и составляет величину $q_{y\partial} = 0,44 \div 0,5 \text{ А}\cdot\text{час/г}$ электролита. На режиме разомкнутой цепи удельная ёмкость, очевидно, равна нулю. При плотности тока 1500 А/м^2 и выше она практически постоянна и равна примерно $q_{y\partial} \approx 0,305 \text{ А}\cdot\text{час/г}$ электролита [40, 90, 95].

Масса электролита (без учёта технологического запаса) определяется по формуле

$$M_{ЭЛ} = \frac{Q}{q_{y\partial}}, \quad (5.24)$$

где Q определяется выражением (5.21), а $q_{y\partial}$ берётся из экспериментальной зависимости этой величины от плотности тока разряда.

Полученные данные и проведенные расчёты, позволяют оценить энергетические характеристики ВА ХИТ. Они необходимы для обоснования конструктивных характеристик и оптимальных параметров автономных электрохимических энергоустановок. Особенно важным для ЭУ на основе ВА ХИТ космического назначения является то, что использование эффективного

КПД позволяет более точно оценить потребную массу запасаемых (расходуемых) компонентов.

5.3. Расчётная оценка энергомассовых характеристик гидронного химического источника тока

При расчётной оценке энергомассовых показателей гидронного ХИТ использованы экспериментально определённые в данной работе характеристики компонентов ХИТ. В качестве наиболее перспективного анода и электролита выбрана композиция: анод А995, электролит 4М КОН + 0,08М тартрат-ион (глава 3). В качестве катодов рассматривались два электрода: из никеля марки Н-0 и разработанный в данной работе, катод из никеля с каталитическим покрытием MoS_2 (глава 4).

ВАХ анода А995 и катодов Ni и Ni+ MoS_2 в данном электролите представлены на рисунке 5.12, на котором для сравнения также приведены и ВАХ ранее предложенной композиции [5]: анод из сплава Al-In и никелевый катод в щёлочно-станнатном электролите.

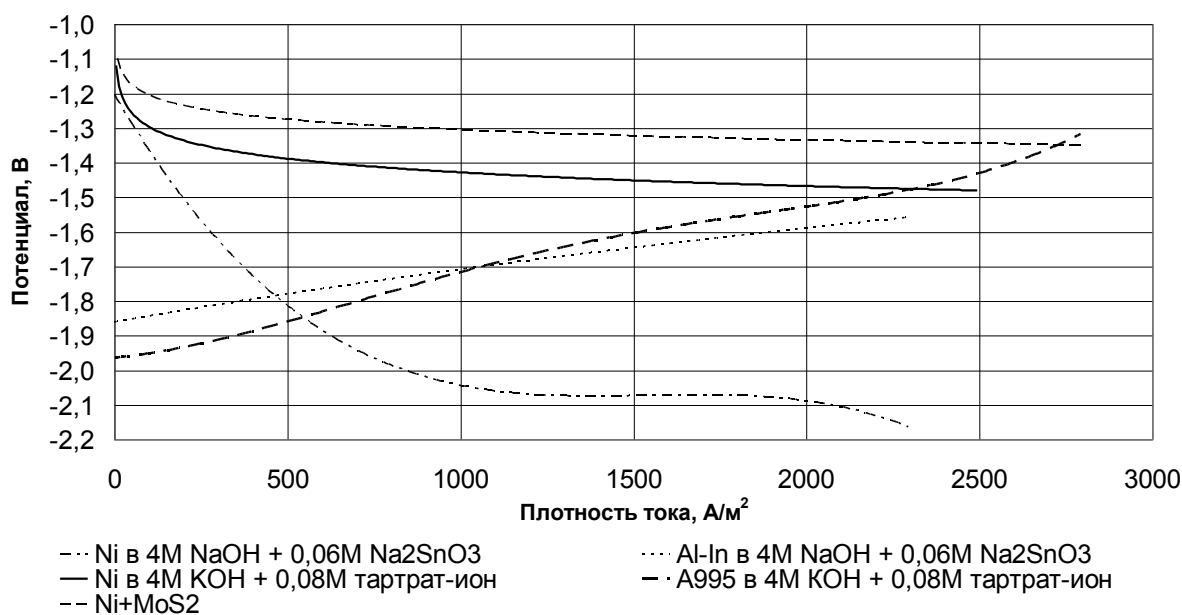


Рисунок 5.12. Вольтамперные характеристики анодов А995, Al-In и катодов Ni и Ni+ MoS_2 при температуре 333К

Как видно из рисунка 5.12, для гидронного ХИТ с анодом А995 в электролите 4М КОН + 0,08М тартрат-ион диапазон допустимых плотностей тока (до тока короткого замыкания) при применении никелевого катода более чем в 4 раза превосходит диапазон для ранее предлагавшейся композиции [5], а при применении экспериментального катода Ni+MoS₂ – более чем в 5 раз.

Зависимость скорости коррозии анода А995 и суммарной скорости выделения водорода от плотности тока разряда в гидронном ХИТ представлены на рисунке 5.13.

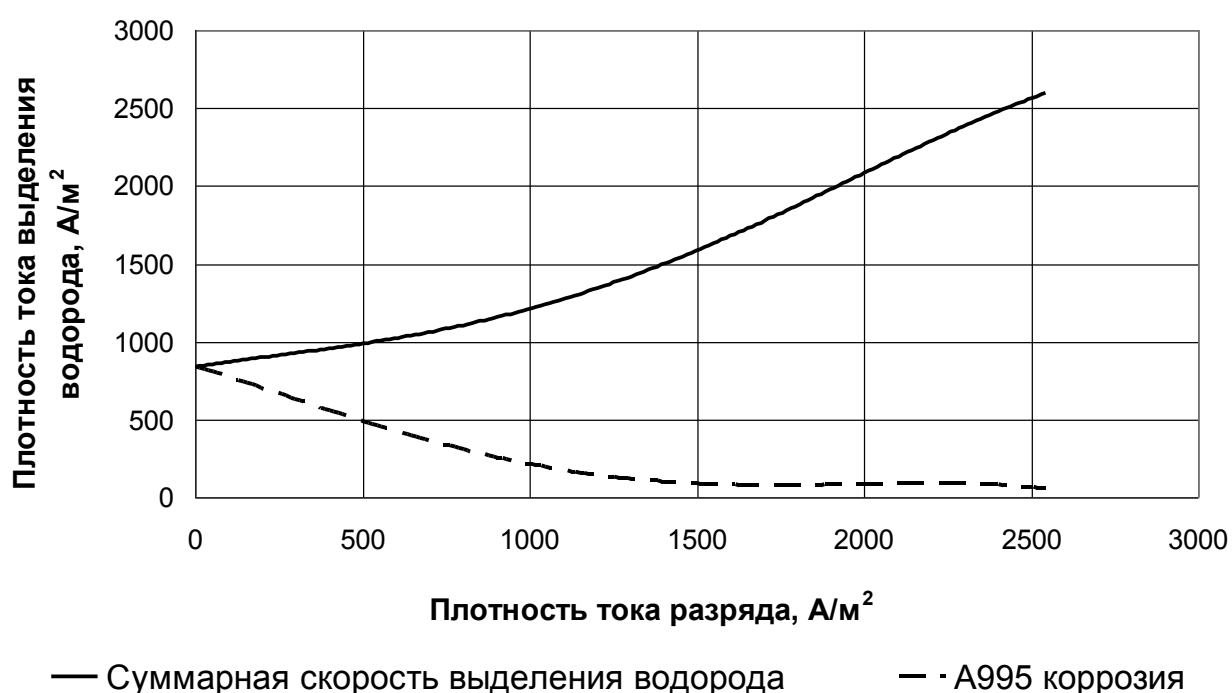


Рисунок 5.13. Скорость коррозии анода А995 в гидронном ХИТ с электролитом 4М КОН + 0,08М тартрат-ион и суммарная скорость выделения водорода при T=333К

При разработке и проектировании гидронного ХИТ с выше указанными рабочими компонентами в качестве генератора водорода для O₂/H₂ ТЭ, значение плотности тока разряда гидронного ХИТ рекомендуется выбирать в диапазоне, отвечающем линейному участку кривой суммарного выделения водорода – 1100 А/м² и более (рисунок 5.13). Это позволит избежать возможных потерь связанных с избытком водорода, так как зависимость расхода водорода в O₂/H₂ ТЭ линейна по отношению к току разряда.

5.3.1. Расчёт КПД гидронного химического источника тока

Расчёт КПД гидронного ХИТ осуществляется по алгоритму, описанному в разделе 5.1. По имеющимся экспериментальным данным (рисунок 5.12), уравнению (5.16) и с учётом величины межэлектродного зазора (3 мм) определяются ВАХ одного элемента гидронного ХИТ с указанными выше композициями рабочих компонентов (рисунок 5.14). На рисунке также приведён и коэффициент полезного использования алюминия в данном электролите (фарадеевский КПД $\eta_F = \frac{j}{j + j_k}$).

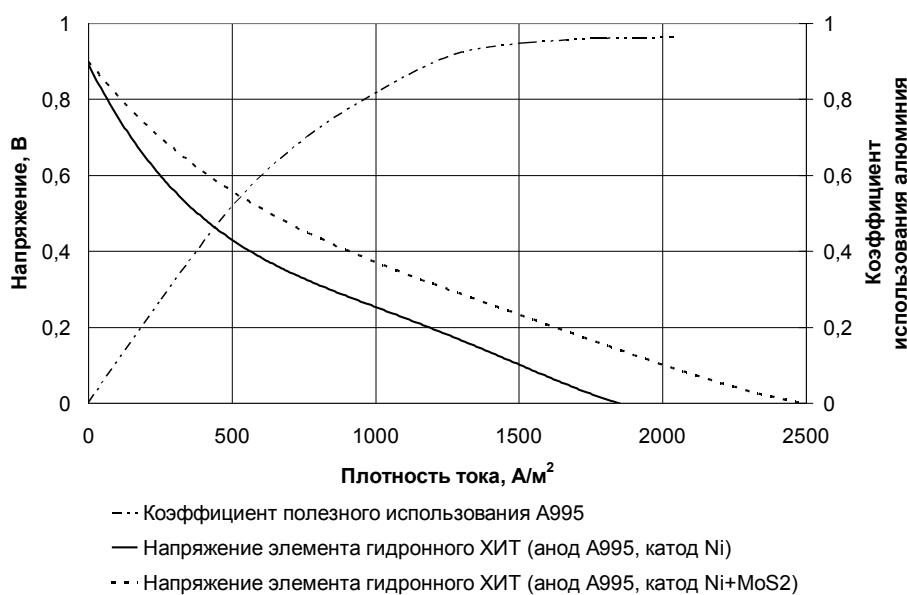


Рисунок 5.14. Вольтамперные характеристики одного элемента гидронного ХИТ и коэффициент полезного использования алюминия в электролите 4М КОН + 0,08М тартрат-ион, при температуре 333 К

Значение ЭДС гидронного ХИТ при 333К рассчитывается по уравнению

$$E_{ГО} = E_0 - \frac{RT}{3 \cdot F} \cdot \ln \frac{P_{H_2}}{[H_2O]^3} = \frac{405796}{3 \cdot 96487} - \frac{8,3143 \cdot 333}{3 \cdot 96487} \cdot \ln\left(\frac{1}{0,83^3}\right) = 1,407B, \quad (5.25)$$

где давление водорода принято равным единице, т.к. выделение водорода происходит при окружающем атмосферном давлении.

Рассчитанная зависимость КПД гидронного ХИТ (5.15) от плотности тока для двух выбранных композиций рабочих компонентов представлена на рисунке 5.15.

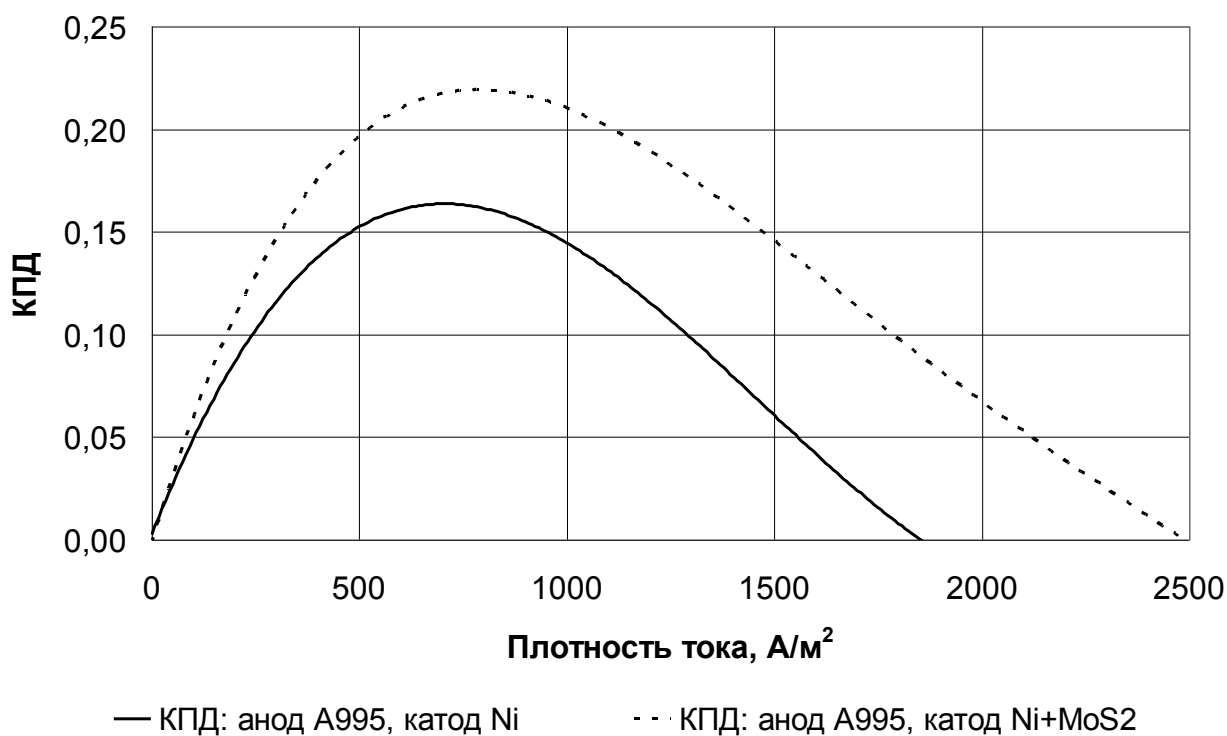


Рисунок 5.15. КПД гидронного ХИТ с электролитом 4М КОН + 0,08М тартрат-ион при температуре 333 К

Как видно из рисунка 5.15, КПД гидронного ХИТ с композицией рабочих компонентов анод А995, электролит 4М КОН + 0,08М тартрат-ион, катод Ni максимален при 700А/м^2 и достигает 17%. В то время как в случае использования той же комбинации анод-электролит с катодом Ni+MoS₂ максимум КПД находится на плотностях тока разряда порядка $750\text{-}800\text{ А/м}^2$ и достигает значения 22%.

Как указывалось выше, при использовании гидронного ХИТ в режиме управляемого генератора водорода для O_2/H_2 ЭХГ целесообразно работать на плотностях тока более 1100 А/м^2 . Использование гидронного ХИТ с указанными рабочими компонентами при плотности тока разряда выше

1100А/м² приводит к снижению его энергетических характеристик, что не является решающим для генератора водорода.

5.3.2. Разработка и анализ функциональных схем генератора водорода на основе гидронного химического источника тока

Генератор водорода на основе гидронного ХИТ представляет сложную техническую систему, состоящую из ряда взаимодействующих между собой подсистем, имеющих большое число внутриуровневых взаимосвязей. Проведённые ранее работы [124-155] по анализу, разработке, расчёту и проектированию генератора водорода на базе гидронного ХИТ позволили в настоящей работе рассмотреть его возможные функциональные схемы и оценить энергомассовые характеристики.

При разработке функциональных схем генератора водорода были рассмотрены следующие возможные схемы его реализации в зависимости от назначения, требуемого запаса водорода и, как следствие, необходимого времени работы:

– генератор водорода с системой корректировки состава электролита, при которой вода добавляется по мере её расходования, а образующиеся продукты реакции удаляются из рабочего контура;

– схема с "буферным" электролитом, когда вода, необходимая для электрохимической реакции и реакции коррозии, расходуется из электролита и в нём же накапливаются образующиеся продукты реакции (алюминаты).

Для генераторов водорода, предназначенных для длительного функционирования, с массой расходуемых компонентов (алюминий и вода) выше массы конструкции батареи элементов, ввиду ограничений по удельной ёмкости электролита [40, 90, 95 187], целесообразно использовать систему корректировки состава электролита.

В случаях, когда масса расходуемых компонентов соизмерима с массой конструкции генератора водорода, имеет смысл использовать схему работы с "буферным" электролитом.

В разработанной схеме систему консервации, в зависимости от условий функционирования генератора водорода, можно обеспечить несколькими способами, например, при работе в невесомости – путём вытеснения электролита из батареи элементов инертным газом.

В наземных условиях удалять электролит из батареи элементов гидронного ХИТ возможно, просто сливая его в бак-отстойник. Кроме того, в зависимости от условий окружающей среды, консервацию можно осуществлять путём охлаждения электролита в батарее элементов. На режиме разомкнутой цепи при температуре порядка 263К, что выше температуры замерзания электролита, скорость коррозии снижается до 10^{-8} кг/(м²·с) [6].

Система отвода водорода, так же, как и система консервации, зависит от условий функционирования генератора. В невесомости водород может выводиться из контура циркуляции электролита, например, при помощи насоса-сепаратора, одновременно осуществляющего как прокачку электролита, так и сепарацию водорода из него.

В наземных условиях отвод водорода из контура циркуляции электролита может осуществляться так же, как и в невесомости, то есть с помощью насоса-сепаратора или другого центробежного устройства, однако здесь имеется возможность отвода водорода за счёт действия архимедовых сил. При наличии системы циркуляции вывод водорода из электролита лучше осуществлять в специальном баке-отстойнике, где он сепарируется под действием естественных сил, и далее отделяется от жидкой фазы с помощью проницаемых для водорода мембран (например, пористого фторопласта).

В системе очистки электролита от твёрдых продуктов реакции в условиях невесомости из возможных методов предлагается использовать метод, при котором кристаллизация гидроксида алюминия осуществляется непосредственно в контуре циркуляции с одновременным непрерывным удалением осадка из электролита с помощью специальных патронных фильтров [6].

Систему терморегулирования для генератора водорода на базе гидронного ХИТ в условиях космоса целесообразно реализовать в виде теплообменника, соединённого с низкотемпературным холодильником-излучателем O_2/H_2 ЭХГ. В условиях наземной эксплуатации сброс тепла можно проводить путём воздушного охлаждения электролитного контура.

Разработанные функциональные схемы реализации генератора водорода на базе гидронного ХИТ с "буферным" электролитом различаются по наличию или отсутствию системы циркуляции. Систему циркуляции целесообразно применять в том случае, если требуемое для работы количество запасаемого электролита больше того, которое можно разместить в батарее элементов. Дополнительный запас электролита в этом случае необходим для увеличения суммарного времени работы генератора. Кроме того, система циркуляции электролита всегда необходима для генераторов водорода на базе гидронного ХИТ, работающих в невесомости.

Разработанная функциональная схема генератора водорода на базе гидронного ХИТ с "буферным" электролитом и системой циркуляции представлена на рисунке 5.17. Система консервации, система терморегулирования и система отвода водорода в этой схеме полностью аналогичны этим системам, рассмотренным для схемы с корректировкой состава электролита.

Разработанные функциональные схемы генератора водорода с "буферным" электролитом наливного типа представлены на рисунке 5.18. Такие генераторы без системы циркуляции, когда весь электролит размещается только в батарее элементов, возможно применять только в наземных условиях.

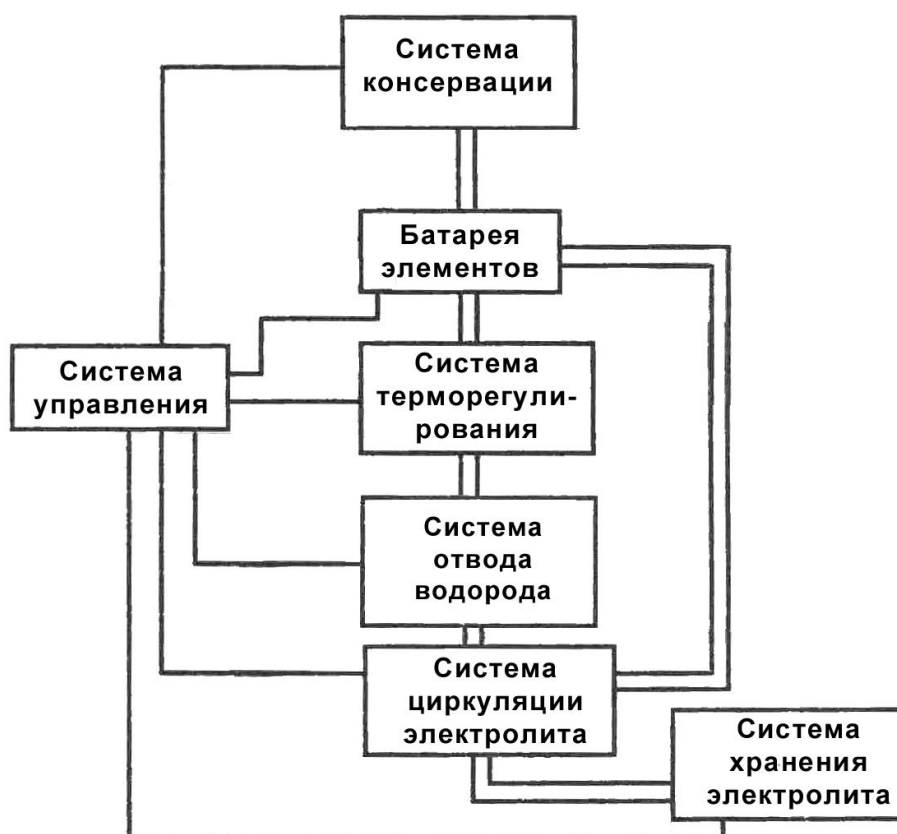


Рисунок 5.17 – функциональная схема генератора водорода на базе гидронного ХИТ с "буферным" электролитом и системой циркуляции

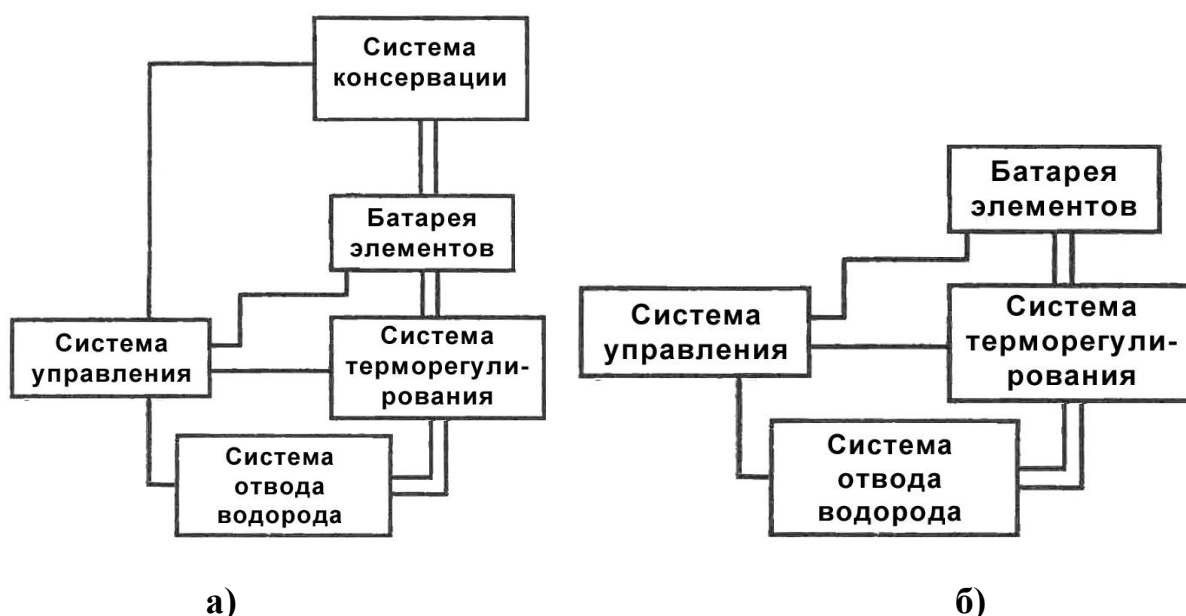


Рисунок 5.18 – функциональная схема генератора водорода на базе гидронного ХИТ с "буферным" электролитом наливного типа, а) с возможностью пауз в работе; б) непрерывного функционирования

Запас электролита в генераторах наливного типа может полностью размещаться или только в межэлектродном пространстве, или же и в дополнительных полостях для хранения электролита, реализуемых внутри батареи гидронного ХИТ. В последнем случае циркуляция электролита внутри одного элемента осуществляется газлифтингом за счёт выделяющегося водорода.

Разработанные функциональные схемы генераторов водорода наливного типа максимально просты в реализации, но их удельные энергомассовые характеристики, из-за малого количества запасаемых реагентов, с очевидностью, будут хуже, чем у генераторов водорода длительного функционирования с системой корректировки состава электролита.

5.3.3. Оценка энергомассовых характеристик генератора водорода на основе гидронного химического источника тока и комбинированной энергоустановки на базе кислород-водородного электрохимического генератора мощностью 3 кВт

Для оценок энергомассовых характеристик была выбрана функциональная схема генератора водорода космического назначения с системой корректировки состава электролита (рисунок 5.16). Оценки энергетических характеристик проводились для двух наиболее перспективных композиций рабочих компонентов: анод А995, электролит 4М КОН + 0,08М тартрат калия, катод никель марки Н-0; анод А995, электролит 4М КОН + 0,08М тартрат калия, катод Ni+MoS₂.

Для расчётов использовались математические модели, описывающие процессы в гидронном ХИТ [5, 40, 90, 99, 105, 114, 141, 142], данные по разработанным образцам батарей элементов ВА ХИТ [4, 91, 189] и прототипа конструкции генератора водорода [136, 143, 146]. В качестве искомым критериев выбраны: удельная масса генератора водорода на базе гидронного

ХИТ и его энергетические характеристики. Сравнение характеристик проводилось с существующими системами хранения водорода [3].

При расчёте генератора водорода выбрана схема последовательного электрического соединения гидронного ХИТ и O_2/H_2 ЭХГ [5, 124], представленная на рисунке 5.19.

Оценочный расчёт энергомассовых характеристик гидронного ХИТ, как генератора водорода был проведён для O_2/H_2 ЭХГ мощностью 3 кВт (сила тока 70 А, напряжение 43 В, 72 элемента в батарее), работающего в течение 24 часов. Данные по характеристикам O_2/H_2 ЭХГ взяты из его технической документации [190]. Его ВАХ и мощностная характеристика представлены на рисунке 5.20.

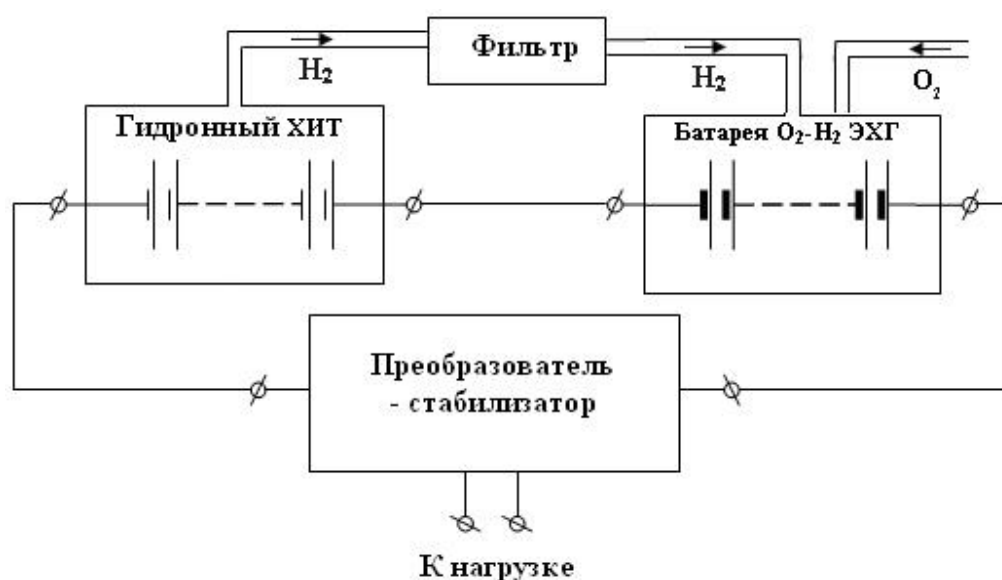


Рисунок 5.19. Принципиальная схема комбинированной ЭУ "гидронный ХИТ – O_2/H_2 ЭХГ" с последовательным соединением источников

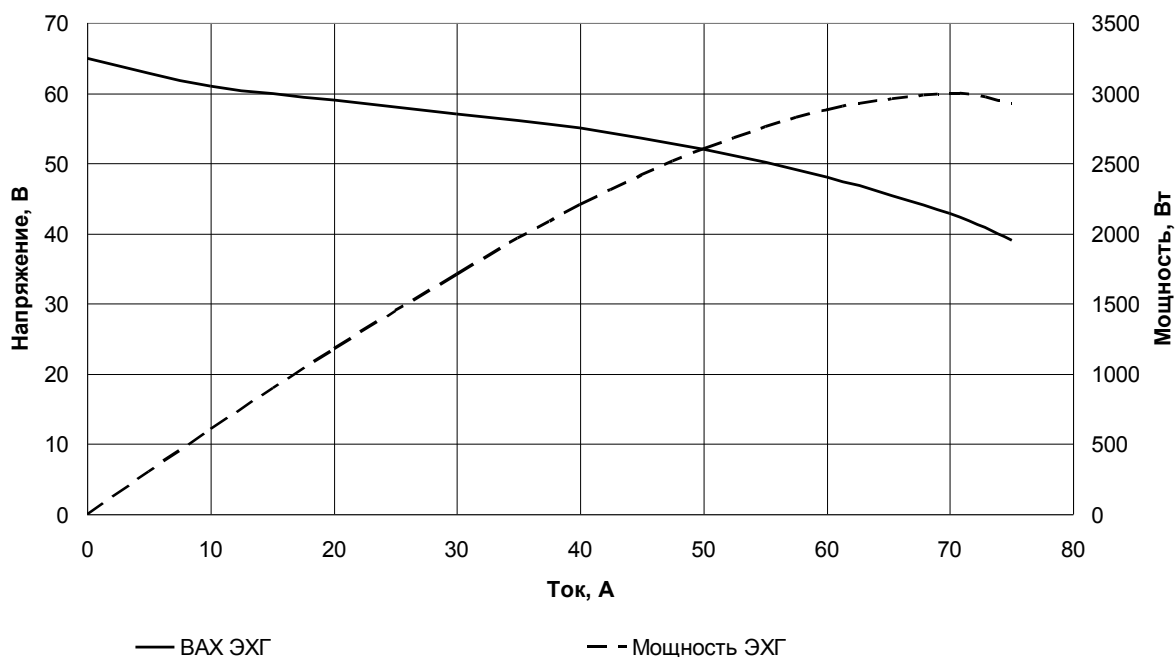


Рисунок 5.20. Вольтамперная (ВАХ) и мощностная характеристика O_2/H_2 ЭХГ мощностью 3кВт

5.3.3.1. Оценка массовых характеристик генератора водорода и комбинированной энергоустановки гидронный химический источник тока – O_2/H_2 электрохимический генератор

При расчёте параметров генератора водорода за независимую переменную принят ток разряда O_2/H_2 ЭХГ. Для гидронного ХИТ по ВАХ электродов устанавливалась величина плотности тока разряда. Необходимая толщина анодных пластин выбиралась таким образом, чтобы обеспечить заданное время функционирования (с технологическим запасом по алюминию равному 10%). При установленном режиме работы ЭХГ (70 А, 3 кВт) и известном количестве элементов в батарее O_2/H_2 ТЭ (72 элемента) из условия баланса расходов водорода в гидронном ХИТ и O_2/H_2 ЭХГ выбиралась необходимая площадь алюминиевых пластин в гидронном ХИТ и количество последовательно соединенных элементов [5, 124-155]

$$n_{mэ} \cdot j_{mэ} \cdot S_{mэ} \leq n_{гидр} \cdot (j_{гидр} + j_{кор}) \cdot S_{гидр} \quad (5.26)$$

где: $n_{mэ}$ – количество элементов в батарее O_2/H_2 ТЭ, $j_{mэ}$ – плотность тока разряда O_2/H_2 ТЭ, $S_{mэ}$ – суммарная площадь всех элементов в батарее O_2/H_2

$TЭ$, $n_{гидр}$ – количество элементов в батарее гидронного ХИТ, $j_{гидр}$ – плотность тока разряда, $j_{кор}$ – плотность тока коррозии анода в гидронном ХИТ, $S_{гидр}$ – суммарная площадь элементов в гидронном ХИТ.

Неравенство в уравнении (5.26) определяет условия недопущения снижения характеристик O_2/H_2 ЭХГ, а округление значения $n_{гидр}$ до целого осуществляется в большую сторону. Потребное число элементов гидронного ХИТ: $n_{гидр} = 61$ элемент, суммарная площадь электродов в гидронном ХИТ: $S_{гидр} = 3,582$ м². Плотность тока коррозии определялась из экспериментальных данных (рисунок 5.13).

С учётом применения системы корректировки состава электролита, запас воды и щёлочи определялся как стехиометрический по уравнениям реакции.

При расчётной оценке конструкции батареи гидронного ХИТ учитывалось требование отсутствия деформаций при избыточном давлении водорода в батарее и, соответственно, в контуре электролита равном $6 \cdot 10^5$ Па. Величина давления задана техническими характеристиками O_2/H_2 ЭХГ.

При расчётах принят следующий уровень детализации. Учитываются массы основных компонентов генератора водорода: компонентов (анодов, катодов и электролита), корпуса батареи гидронного ХИТ, системы хранения электролита и воды, системы циркуляции, системы отвода водорода, системы корректировки состава и очистки электролита, системы консервации, пневмогидроаппаратуры [6, 186]. Масса генератора водорода, с учётом принятого уровня детализации, рассчитывается по формуле [6]:

$$M_{Ген. H_2} = M_{Al} + M_{Ni} + M_{KOH} + M_{H_2O} + M_{КБ} + M_{БЭ} + M_{Б. H_2O} + M_{СЦ} + M_{СК} + M_{ПГА} + M_{СКО} \quad (5.27)$$

где: M_{Al} – масса алюминиевых анодов; M_{Ni} – масса никелевых катодов; M_{KOH} – масса электролита; M_{H_2O} – масса воды; $M_{КБ}$ – масса корпуса батареи элементов; $M_{БЭ}$ – масса бака электролита; $M_{Б. H_2O}$ – масса бака воды; $M_{СЦ}$ – масса системы циркуляции электролита; $M_{СК}$ – масса системы консервации;

$M_{\text{ПГА}}$ – масса пневмогидроаппаратуры; $M_{\text{СКО}}$ – масса системы корректировки и очистки электролита.

В результате расчёта генератора водорода на базе гидронного ХИТ для обеспечения водородом в течение 24 часов в условиях невесомости O_2/H_2 ЭХГ мощностью 3 кВт, была найдена масса такого генератора и его удельные характеристики.

Также был проведён сравнительный расчёт масс комбинированной ЭУ на основе выбранного O_2/H_2 ЭХГ мощностью 3 кВт с рассчитанным генератором водорода на базе гидронного ХИТ и газобаллонным хранением кислорода с ЭУ основе того же O_2/H_2 ЭХГ с газобаллонной системой хранения компонентов. Данные по массовым характеристикам O_2/H_2 ТЭ и системы газобаллонного хранения кислорода были взяты из технической документации ТЭ [190] и работы [3]. Масса комбинированной ЭУ определялась как сумма

$$M_{\text{Комб.ЭУ}} = M_{\text{Ген.}H_2} + M_{\text{ТЭ}} + M_{\text{СХ}O_2}, \quad (5.28)$$

где $M_{\text{ТЭ}}$ – масса O_2/H_2 ТЭ, $M_{\text{СХ}O_2}$ – масса системы газобаллонного хранения кислорода.

Масса ЭУ космического назначения на основе выбранного O_2/H_2 ЭХГ с газобаллонным хранением водорода и кислорода определялась как сумма [3, 190]

$$M_{\text{ЭУ}} = M_{\text{СХ}H_2} + M_{\text{ТЭ}} + M_{\text{СХ}O_2}, \quad (5.29)$$

где $M_{\text{СХ}H_2}$ – масса системы газобаллонного хранения водорода.

Результаты расчётов генератора водорода космического назначения на базе гидронного ХИТ и указанных выше вариантов ЭУ приведены в таблице 5.1. В таблице 5.2 приведены удельные массовые характеристики генератора водорода космического назначения на базе гидронного ХИТ в сравнении с данными по существующим системам хранения водорода [3].

Таблица 5.1. Расчётные массовые характеристики вариантов космической энергоустановки на базе O₂/H₂ 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.	
	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.	
	Суммарная площадь электродов, м 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)		

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 (таблица 5.1). По удельным массовым характеристикам рассматриваемая система превосходит и большинство из существующих способов связанного хранения водорода в виде гидридов металлов, например, на основе системы FeTiH₂ + H₂O (таблица 5.2).

Таблица 5.2. 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 ₂ O	55	134

Результаты оценки суммарных масс ЭУ на базе O₂/H₂ ЭХГ мощностью 3 кВт с различными вариантами хранения расходуемых 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.

5.3.3.2. Оценка энергетических характеристик комбинированной энергоустановки "Гидронный ХИТ + O₂/H₂ ЭХГ"

Энергетические характеристики комбинированной ЭУ "Гидронный ХИТ + O₂/H₂ ЭХГ" оценивались с учётом рассчитанных конструктивных параметров генератора водорода для заданных ранее условий функционирования при последовательной схеме подключения (рисунок 5.19).

Уравнение вольтамперной характеристики ЭХГ (рисунок 5.20) аппроксимируется уравнением:

$$U = -56 \cdot 10^{-4} \cdot I_{\text{ЭХГ}}^3 + 18,79 \cdot 10^{-2} \cdot I_{\text{ЭХГ}}^2 + 56,39 \cdot I_{\text{ЭХГ}} + 12,53. \quad (5.30),$$

где $I_{\text{ЭХГ}}$ – ток разряда ЭХГ.

ВАХ гидронного ХИТ определялась как алгебраическая сумма ВАХ катода, анода и потерь напряжения в межэлектродном зазоре по уравнению (5.16) и представлены на рисунке 5.12. Расчёты проводились для гидронного ХИТ с анодом А995, электролитом 4М КОН + 0,08М тартрат-ион. В качестве катодов рассматривались два электрода: из никеля марки марки Н-0 и никелевый катод с экспериментальным каталитическим покрытием дисульфида молибдена - Ni+MoS₂. Величина межэлектродного зазора ячейки принята равной $\delta=3$ мм (в расчётах учтено изменение межэлектродного зазора с течением времени работы).

С учётом ВАХ рабочих компонентов гидронного ХИТ и с учётом рекомендаций по проектированию (раздел 5.3) допустимая плотность тока гидронного ХИТ при номинальном токе разряда O₂/H₂ ЭХГ (70 А) принята равной $j_{\text{гидр}}=1200$ А/м². При выборе плотности тока гидронного ХИТ учитывалось условие, что он должен работать в режиме источника тока, при номинальной мощности O₂/H₂ ЭХГ (3 кВт).

Результаты расчётной оценки энергетических характеристик комбинированной ЭУ "Гидронный ХИТ + O₂/H₂ ЭХГ" (и каждого из источников в отдельности) представлены на рисунках 5.21 и 5.22.

Из полученных данных следует, что гидронный ХИТ на протяжении всего времени работы O₂/H₂ ЭХГ увеличивает его вольтамперную и мощностную характеристики на 30% в начале работы и на 20% в конце 24-часового ресурса при использовании в гидронном ХИТ катодов из чистого никеля, и на 50% в начале работы и на 40% в конце 24-часового ресурса при использовании в гидронном ХИТ катодов с каталитическим покрытием MoS₂. При этом гидронный ХИТ на протяжении всего времени работы обеспечивает O₂/H₂ ЭХГ водородом в полном объёме. Результаты расчётных оценок энергомассовых характеристик генератора водорода на базе гидронного ХИТ приведены в таблице 5.3.

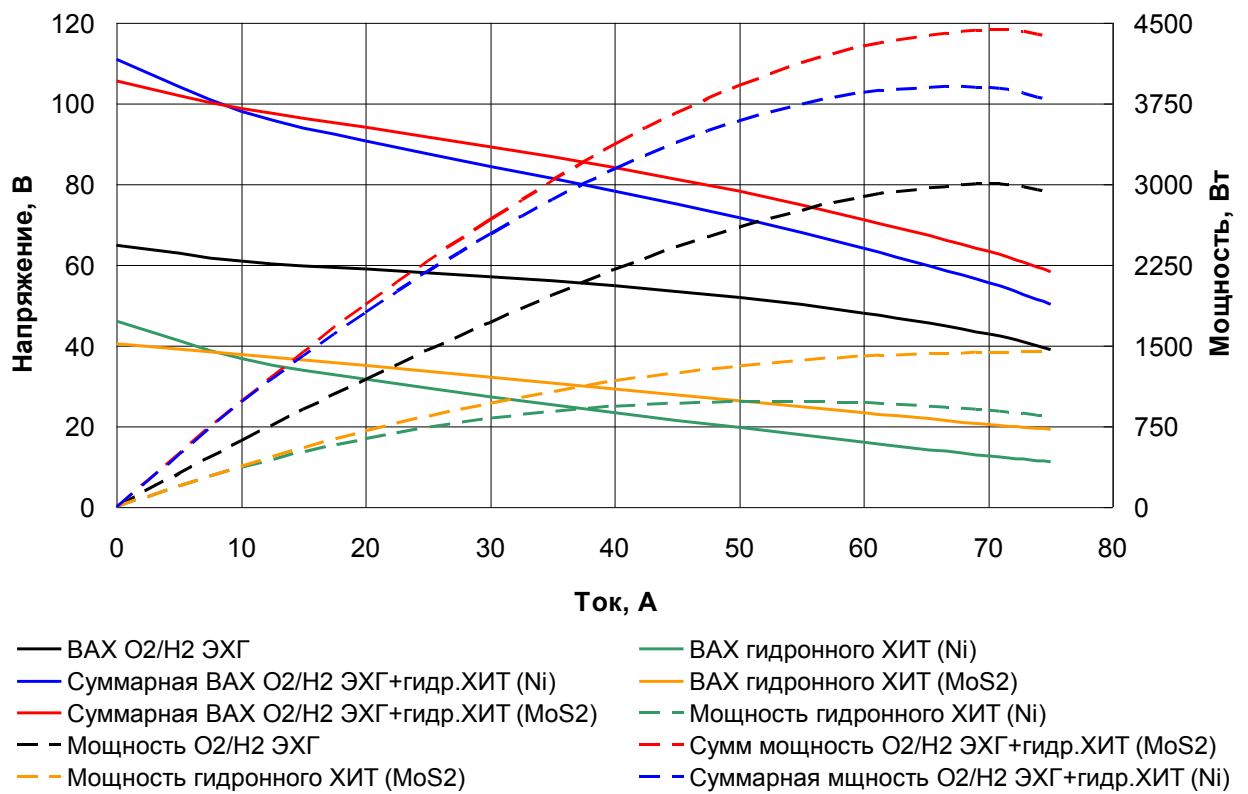


Рисунок 5.21. Начальные вольтамперные и мощностные характеристики гидронного химического источника тока, O₂/H₂ электрохимического генератора и комбинированной установки

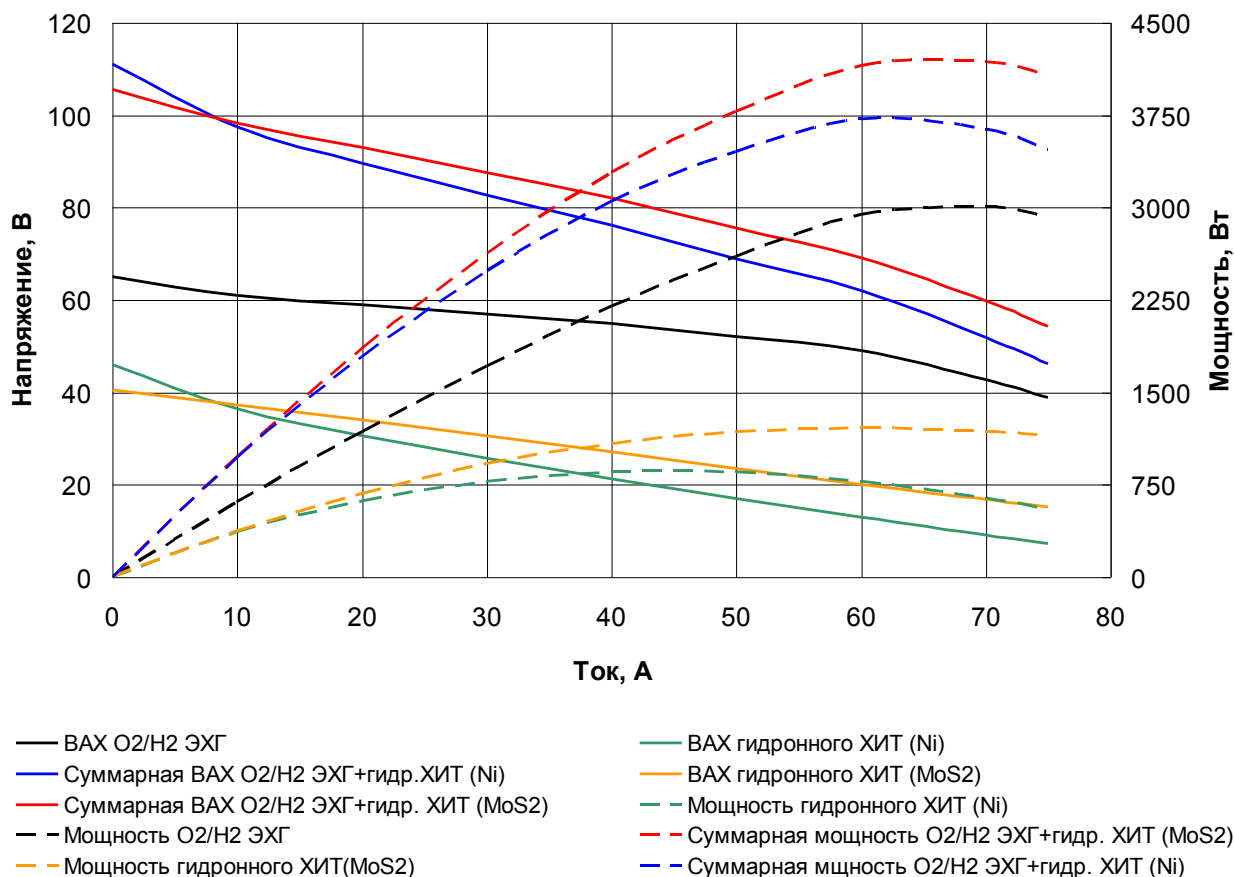


Рисунок 5.22. Вольтамперные и мощностные характеристики гидронного химического источника тока, O₂/H₂ электрохимического генератора и комбинированной установки после 24 часов работы

Таблица 5.3. 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 _{ЭХГ} =70А, В	0,208	0,335
Мощность гидронного ХИТ при I _{ЭХГ} =70А, Вт в начеле работы после 24 часов разряда	896 637	1439 1180
Средняя за 24 часа разряда удельная энергия, кДж/кг (Вт·ч/кг)	334 (93)	571 (159)

Таким образом, данные таблиц 5.1, 5.2, 5.3, и графики на рисунках 5.21 и 5.22, позволяют сделать вывод о том, что применение гидронного ХИТ как генератора водорода для O₂/H₂ ЭХГ снижает удельные массовые характеристики системы хранения водорода и повышает суммарные энергетические характеристики комбинированной ЭУ "Гидронный ХИТ + O₂/H₂ ЭХГ" при работе на номинальном токе ЭХГ (70 А) от 20-30% при применении в гидронном ХИТ катодов из чистого никеля (Н-0), до 40-50% при применении катодов с каталитическим покрытием MoS₂.

Выводы по главе 5

1. Проведён анализ энергетического баланса в ЭУ на основе ХИТ с алюминиевым энергоносителем. Предложено уравнение для расчёта эффективного КПД ВА ХИТ, учитывающее параллельно протекающую реакцию коррозии алюминиевого анода. Показано, что различие между эффективным и теоретическим КПД ВА ХИТ определяется плотностью тока коррозии алюминиевого анода, которая зависит от состава электролита. В электролите 8М NaOH + 0,01М цитрат-ион с анодом АП4Н

эффективный КПД составляет 38% и превышает теоретический на величину порядка 7-10%. В менее концентрированном электролите 4М NaOH + 0,06М станнат-ион с анодом Al-In эффективный КПД достигает 48%. Для гидронного ХИТ с электролитом 4М КОН + 0,08М тартрат-ион и анодом А995 эффективный КПД совпадает с теоретическим и достигает 18%.

2. Для генератора водорода на базе гидронного ХИТ разработаны основные функциональные схемы.
3. Для гидронного ХИТ показано, что рабочий диапазон плотностей тока для найденной в работе новой комбинации рабочих компонентов: анод А995, катод никель (Н-0), электролит 4М КОН + 0,08М тартрат-ион, более, чем в 4 раза превосходит диапазон ранее предлагавшейся комбинации.
4. Для генератора водорода на базе гидронного ХИТ, созданного по функциональной схеме с системой корректировки состава электролита, для космической ЭУ на базе O₂/H₂ ЭХГ (мощностью 3 кВт) показано, что удельные массовые характеристики генератора водорода более чем в два раза превосходят удельные массовые характеристики системы хранения водорода в стальных газовых баллонах под давлением 20 МПа, и, также, превосходят и некоторые из существующих систем связанного хранения водорода.
5. Генератор водорода на базе гидронного ХИТ увеличивает суммарные вольтамперные и мощностные характеристики комбинированной ЭУ "Гидронный ХИТ + O₂/H₂ ЭХГ" от 20 до 50% в зависимости от выбора катода гидронного ХИТ в течение всего времени функционирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы:

1. Для предотвращения засорения межэлектродного зазора в процессе работы воздушно-алюминиевого химического источника тока 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. В качестве ингибирующей добавки в электролит 8М NaOH для воздушно-алюминиевого химического источника тока рекомендуется цитрат-ион в концентрации 0,01 М, применение которого при плотностях тока выше 1000 А/м² повышает коэффициент полезного использования алюминия на 7-10% и сохраняет неизменной вольтамперную характеристику газодиффузионного катода. Для воздушно-алюминиевого химического источника тока с высококонцентрированным электролитом рекомендуется применение композиции рабочих компонентов: анод АП4Н, электролит 8М NaOH + 0,01М цитрат-ион.
3. В работе установлено, что легирующие добавки In и Zn в анодных алюминиевых сплавах Al-In и АП4Н негативно влияют на вольтамперные характеристики катодов гидронного химического источника тока, а 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 химического источника тока 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 А/м², что в 4 раза превосходит диапазон ранее предлагавшейся композиции: анод Al-In, электролит 4М NaOH + 0,06М Na₂SnO₃, катод из молибдена.
5. Для воздушно-алюминиевого и гидронного химических источников тока проведён анализ энергетического баланса и расчёт КПД. Показано, что различие между эффективным и теоретическим КПД воздушно-алюминиевого химического источника тока 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 химического источника тока как генератора водорода, разработан способ плазменного нанесения на его катоды нового каталитического покрытия на основе дисульфида молибдена (MoS₂).
7. Для катодов гидронного химического источника тока с полученным покрытием MoS₂ исследованы состав, структура, свойства и электрохимические характеристики. Результаты исследования показали,

что поляризация катода Ni+MoS₂ 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 химического источника тока с композицией анод А995, электролит 4М КОН + 0,08М тартрат-ион, катод Ni+MoS₂ рабочий диапазон плотностей тока составляет от 0 до 2500 А/м², а КПД достигает 22%. Для гидронного химического источника тока рекомендуется применение никелевых катодов с каталитическим покрытием MoS₂.

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 O₂/H₂ 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 FeTiH₂.
9. Показано, что масса комбинированной энергоустановки космического назначения состоящей из гидронного химического источника тока и O₂/H₂ электрохимического генератора на 70% меньше, чем масса такой же энергоустановки на основе O₂/H₂ электрохимического генератора с газобаллонной системой хранения компонентов. При этом максимальная мощность комбинированной энергоустановки в течение всего времени работы превышает мощность энергоустановки на основе O₂/H₂ электрохимического генератора на 20-30% при применении в гидронном источнике катодов из никеля и на 40-50% при применении катодов с каталитическим покрытием MoS₂.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Клочкова Л. Л. Рабочие тела энергосиловых установок летательных аппаратов. М.: Машиностроение, 1984.
2. Кедринский И.А., Дмитриенко В.Е., Поваров Ю.М., Грудянов И.И. Химические источники тока с литиевым электродом. Красноярск: Изд. Краснояр. Ун-та, 1983. 247 с.
3. Подшивалов С.А., Иванов Э.И., Муратов Л.И. Энергетические установки летательных аппаратов. М.: Энергоиздат, 1981.
4. Алюмоводородная энергетика; под ред. Шейндлина А.Е. М.: ОИВТ РАН, 2007.
5. Окорокова Н.С. Разработка оптимальных композиций рабочих тел для энергетических установок на базе химических источников тока с алюминиевым анодом. Дисс. канд. техн. наук. М.: МАИ, 2012.
6. Перченков А.В. Исследование процессов в кислородно-алюминиевых химических источниках тока и системах энергетических установок, рассчитанных на длительную работу. Дисс. канд. техн. наук. М.: МАИ, 1996.
7. Qingfeng Li, Niels J. Bjerrum. Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review, *Journal of Power Sources*, 2002, Vol. 110, p. 1–10.
8. D.R. Egan, C. Ponce de Leyn, R.J.K. Wood, R.L. Jones, K.R. Stokes, F.C. Walsh. Developments in electrode materials and electrolytes for aluminium air batteries, *Journal of Power Sources*, 2013, Vol. 236, p. 293-310.
9. V.I. Kirillov, A.N. Yastrebov, Magnesium Alloy for Hydrogen Production, US Patent 5494538, 1996.
10. I.A. Kramer, K. Kustin, Water-Activated Chemical Heater with Suppressed Hydrogen, US Patent 5517981, 1996.
11. A. Du, S.C. Smith, Lu G.Q. First-principle studies of the formation and diffusion of hydrogen vacancies in magnesium hydride, *J. Phys. Chem. C*, 2007, Vol. 111, pp. 8360-8365.

12. J. Solberg, S. Loken, J.P. Maehlen, R.V. Denys, M.V. Lototsky, B.P. Tarasov, V. Yartys. Nanostructured Mg-Mm-Ni hydrogen storage alloy: structure-properties relationship. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, Vol. 446-447, pp. 114-120.
13. O. Hasvold and oth., CLIPPER: a long-range, autonomous underwater vehicle using magnesium fuel and oxygen from the sea, *Journal of Power Sources*, 2004, Vol. 136, Iss. 2, pp. 232-239.
14. Vladimir Neburchilov, Haijiang Wang, Jonathan J. Martin, Wei Qu, A review on air cathodes for zinc–air fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2010, Vol. 195, pp. 1271-1291.
15. 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 // электронный журнал «Труды МАИ», 2014, №78. URL: <http://www.mai.ru/science/trudy/published.php?ID=53702> (дата обращения 12.09.2015).
16. Кароник В.В., Клочкова Л.Л., Кулаков Е.Б., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Процессы на алюминиевом аноде в щелочном электролите при активировании и ингибировании его поверхности. // Электродные процессы в новых источниках тока: Сб. научн. Трудов. №169. М.: МЭИ, 1988г. С. 28-32.
17. M.L. Doche, F. Novel-Cattin, R. Durand, J.J. Rameau, *J. Power Sources*, 1997, Vol. 65, pp. 197-205
18. Andrey Z. Zhuk, Alexander E. Sheindlin, Boris V. Kleymenov, Eugene I. Shkolnikov, Marat Yu. Lopatin. Use of low-cost aluminum in electric energy production, *Journal of Power Sources*, 2006, Vol. 157, pp. 921–926.
19. Лукащук Т. С., Ларин В. И. Коррозионное поведение алюминия и его сплавов в растворах гидроксида натрия // *Вісник Харківського національного університету* 2009. №870, Хімія. Вип.17 (40). С. 253-258.

20. Cooper, J.F.; Kraftick, K.K.; McKinley, B.J. Current status of the development of the refuelable aluminum-air battery, *Proc., Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.*; (United States); Journal Volume: 4; Conference: 18. intersociety energy conversion engineering conference, Orlando, FL, USA, 21 Aug 1983
21. A. Sheik Mideen, M. Ganesan, M. Anbukulandainathan, K. B. Sarangapani, V. Balaramachandran, V. Kapali and S. Venkatakrisna Iyer. Development of new alloys of commercial aluminium (2s) with zinc, indium, tin, and bismuth as anodes for Alkaline batteries, *Journal of Power Sources*, 1987, Vol. 27, pp. 235-244.
22. I. John Albert, M. Anbu Kulandainathan, M. Ganesan, V. Kapali. Characterisation of different grades of commercially pure aluminium as prospective galvanic anodes in saline and alkaline battery electrolyte, *Journal Of Applied Electrochemistry*, 1989, Vol. 19, pp. 547-551.
23. I. Smoljko, S. Gudić, N. Kuzmanić, M. Kliškić. Electrochemical properties of aluminium anodes for Al/air batteries with aqueous sodium chloride electrolyte, *J Appl Electrochem*, 2012 Vol. 42, pp. 969–977.
24. M. Nestoridia, D. Pletcher, R.J.K. Wood, S. Wang, R. L. Jones, K.R. Stokes, Ian Wilcock. The study of aluminium anodes for high power density Al/air batteries with brine electrolytes. *Journal of Power Sources* 178 (2008) 445–455.
25. R.S.M. Patnaik, S. Ganesh, G. Ashok, M. Ganesan and V. Kapali. Heat management in aluminium/air batteries: sources of heat, *Journal of Power Sources*, 50 (1994) 331-342.
26. E. Budevski, I. Iliev, A. Kaisheva, A. Despić, K. Krsmanović. Investigations of a large-capacity medium-power saline aluminium-air battery, *Journal Of Applied Electrochemistry*, 19 (1989) 323-330.
27. V. Kapali, S. Venkatakrisna Iyer, V. Balaramachandran, K. B. Sarangapani, M. Ganesan, M. Anbu Kulandainathan and A. Sheik Mideen.

- Studies on the best alkaline electrolyte for aluminium/air batteries, *Journal of Power Sources*, 39 (1992) 263-269.
28. D. D. Macdonald, C. English. Development of anodes for aluminium/air batteries – solution phase inhibition of corrosion, *Journal Of Applied Electrochemistry*, 20 (1990) 405-417.
29. J.F. Cooper, R. V. Homsy and J. H. Landrum, 'The aluminum-air battery for electric vehicle propulsion', in Proceedings of the 15th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, June 1980, Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-84443, Livermore, California, 1980.
30. J.D. Salisbury, E. Behrin, M. K. Kong and D. J. Whisler. A Comparative Analysis of Aluminum-Air Battery Propulsion Systems for Passenger Vehicles, *Lawrence Livermore National Laboratory*, UCRL-52933, Livermore, California, 1980.
31. William M. Brobeck and associates. Control System Considerations for an Aluminium-Air Battery Powered Electric Vehicle, Final Report to Lawrence, Livermore National Laboratory, 1980.
32. Macdonald, D., Real, S., Urquidi-Macdonald M. Development and Evaluation of Anode Alloys for Aluminum-Air Batteries, Final Report to Eltech Systems Corp., SRI International, Menlo Park, CA (USA), 1987.
33. HL Turley, MJ Niksa, GR Pohto, AJ Niksa. Bipolar metal/air battery, US Patent 4828939, ELTECH System Corp., 1989.
34. The development of aluminum-air batteries for application in electric vehicles. Final report. Eltech Systems Corporation Research and Development Center. December 1990.
35. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: АН СССР, 1959.
36. Жарова Н.П., Перчёнок А.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Физико - химические свойства калиевых алюминатных растворов. М.: Деп. в ВИНТИ, 1996.

37. Ключкова Л.Л., Перчёнок А.В., Фармаковская А.А. Структура и области существования растворов алюминатов калия. М.: Деп. в ВИНТИ, 1996.
38. Ключкова Л.Л., Кулаков Е.Б., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Кислородно-алюминиевый элемент со щелочным электролитом и улучшенными параметрами и характеристиками // В кн.: Тезисы докладов II Всесоюзной конференции "Электрохимическая энергетика". М.: 1984. С. 122-123.
39. Ключкова Л.Л., Кулаков Е.Б., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Выбор состава электролита для кислородно-алюминиевого электрохимического генератора // В кн.: Проектно – теоретические и экспериментальные проблемы создания энергосиловых систем ЛА. Тем. сб. научн. тр. ин-та. М.: МАИ, 1985. С. 32-35
40. Ильченко Б.Е., Ключкова Л.Л., Кулаков Е.Б., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Особенности процессов в кислородно-алюминиевых (O_2/Al) элементах со щелочным электролитом // В кн.: Химические источники тока. Межвуз. сб. Новочеркасск: НПИ, 1987. С. 86-93.
41. 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, вып. № 69, URL: <http://www.mai.ru/science/trudy/published.php?ID=43313> (дата обращения 12.09.2015).
42. Антропов Л.И., Макушина Е.М., Пинасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. Киев.: Техника, 1981. 184 с.
43. Э.Л. Маркина. Коррозионная стойкость Al-анода в щелочном электролите с добавками ПАВ // В кн.: Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики. Материалы VII Международной конференции, Саратов, Россия, 2008. С. 157-158.

44. Э.Л. Маркина. Повышение стабильности алюминия в щелочи с помощью тетраiodидртути калия // Труды Одесского политехнического университета, 2003. Вып. 2(20).
45. Э.Л. Маркина. Влияние ртути и её соединений на электрохимические характеристики щелочного воздушно-кислородного NiCo_2O_4 -катада // Труды Одесского политехнического университета, 2004. Вып. 2(22).
46. Лукащук Т. С., Ларин В. И. Исследование влияния состава солевых электролитов на коррозионное и анодное поведение алюминия // Вісник Харківського національного університету, 2008, №820. Хімія, вип. 16 (39). С. 328-331.
47. H.B. Shao, J.M. Wang, Z. Zhang, J.Q. Zhang, C.N. Cao, The cooperative effect of calcium ions and tartrate ions on the corrosion inhibition of pure aluminum in an alkaline solution, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 77, 2002, p. 305–309.
48. E.E. Oguzie, Corrosion inhibition of aluminium in acidic and alkaline media by *Sansevieria trifasciata* extract, *Corrosion Science*, Vol. 49, 2007, p. 1527–1539
49. S.A. Umoren, E.E. Ebenso, P.C. Okafor, U.J. Ekpe, O. Ogbobe, Effect of Halide Ions on the Corrosion Inhibition of Aluminium in Alkaline Medium Using Polyvinyl Alcohol, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, 2007, p. 2810 – 2816.
50. M.A. Amin, S.S.A. EI-Rehim, E.E.F. El-Sherbini, O.A. Hazzazi, M.N. Abbas, Polyacrylic acid as a corrosion inhibitor for aluminium in weakly alkaline solutions. Part I: Weight loss, polarization, impedance EFM and EDX studies, *Corrosion Science*, 51, 2009, p. 658–667.
51. A. I. Onuchukwu, Corrosion Inhibition of Aluminum in Alkaline Media.1: Influence Of Hard Bases, *Materials Chemistry and Physics*, 20, 1988, p. 323-331.

52. A.I. Onuchukwu, The Inhibition of Aluminium Corrosion in An Alkaline Medium II: Influence Of Hard Bases, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 24, 1990, p. 337-341.
53. M. G. A. Khedr, A. M. S. Lashien, The Role Of Metal Cations In The Corrosion And Corrosion Inhibition Of Aluminium In Aqueous Solutions, *Corrosion Science*, Vol. 33, No. 1, 1992, p. 137-151.
54. R. Mori, Addition of Ceramic Barriers to Aluminum – Air Batteries to Suppress By-product Formation on Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 162 (3), 2015, p. A288-A294.
55. R. Mori, A novel aluminium – Air rechargeable battery with Al₂O₃ as the buffer to suppress byproduct accumulation directly onto an aluminium anode and air cathode, *RSC Adv.*, 2014, Vol. 4, p. 1982-1987.
56. R. Mori, A new structured aluminium – air secondary battery with a ceramic aluminium ion conductor, *RSC Adv.*, 2013, 3, p. 11547-11551.
57. Fitzpatrick N., Scamans G. Aluminium is a fuel for tomorrow, *NEW SCIENTIST*, Vol. 111, Iss. no. 1517, 1989, p. 7-34.
58. D.M. Drazic, Z.V. Ledinski, S. Zecevic, *J. Appl. Electrochem.* 13 (1983) p. 337-340.
59. B.M.L. Rao, W. Kobasz, W.H. Hoge, R.P. Hamlen, W. Halliop, N.P. Fitzpatrick, Advances in Aluminum-Air Salt Batteries, in: *Electrochemistry in Transition: From the 20th to the 21st Century*, O.J. Murphy, S. Srinivasan, B.E. Conway (Eds.), Plenum Press, New York, 1992.
60. G. Buri, Wluedi, O. Haas, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 136, 1989, p. 2167.
61. J.F. Equery, S. Muller, J. Desilverstro, O. Haas, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 139, 1992, p. 1499-1502.
62. F. Holzer, S. Muller, J. Desilverstro, O. Haas, *J. Appl. Electrochem.* Vol. 23, 1993, p. 125-134.
63. S. Muller, F. Holzer, J. Desilverstro, O. Haas, *J. Appl. Electrochem.* Vol. 26, 1996, p. 1217-223.

64. K.B. Sarangapani, V. Balaramachandran, V. Kapali, S. Venkatakrishna Iyer, *Trans. SAEST*, Vol. 22, 1987, p. 1-6.
65. Ингибирование растворения алюминия с целью повышения его стойкости в щелочных средах. // Дисс. Назаренко В.В. Киев.: Политехнический ин-т, 1984.
66. Орашев Ю.Ф., Назаренко В.В. Ингибирование процесса щелочного травления алюминия и его сплавов перед нанесением гальванических покрытий. // В сб. "Материалы семинара ФТП". И-М.: 1980. С. 61-68.
67. Назаренко В.В., Фатеев Ю.Ф., Антропов Л.И. Влияние неорганических соединений на ингибирующее действие сорбата при щелочной коррозии алюминия. // Межвузовский сб. Уральский гос. ун-т, вып. 2, Ижевск, 1960. С. 26-28.
68. Назаренко В.В., Фатеев Ю.Ф., Антропов Л.И. Ингибирование коррозии алюминия в щелочах. // Укр. хим. журнал, 1982, т.48, № 4. С. 333-385.
69. Ор А, Фантев Р., Назаренко В.В., Клайн Е. Влияние совместной адсорбции органических и неорганических веществ на процесс анодного растворения алюминия в щелочных растворах. // В сб. III национальная конференция "Коррозия и защита от коррозии 82." София, 1983. С. 9-10.
70. Перчёнок А.В., Попов В.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Исследование ингибиторов щелочной коррозии алюминиевых анодов воздушно-(кислородно)-алюминиевых химических источников тока // Технология металлов, 2000, № 1. С. 2-7.
71. M. Yuasa, G. Sakai, K. Shimanoe, Y. Teraoka, N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 151, 2004, p. A1690-A1695.
72. Y. Shimizu, K. Uemura, H. Matsuda, N. Miura, N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 137, 1990, p. 3430-3433.
73. M. Bursell, M. Pirjamali, Y. Kiros, *Electrochim. Acta.* Vol. 47, 2002, p. 1651-1660.

74. M. Hayashi, H. Uemura, K. Shimanoe, N. Miura, N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 151, 2004, p. A158-A163.
75. J.P. Lukaszewicz, S. Imaizumi, M. Yuasa, K. Shimanoe, N. Yamazoe, *J. Mater. Sci.* Vol. 41, 2006, p. 6215-6220.
76. L. Guangchuan, L. Shuguang, L. Changlong, O. Xiuqin, *J. Rare Earths*, Vol. 25, 2007, p. 264-267.
77. M. Yuasa, K. Shimanoe, Y. Teraoka, N. Yamazoe, *Electrochem. Solid-State Lett.* 14 (2011) p. A67-A69.
78. J. Lamminen, J. Kivisaari, M.J. Lampinen, M. Viitanen, J. Vuorisalo, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991), p. 905-908.
79. N. Li, X. Yan, W. Zhang, B. Lin, *J. Power Sources* 74 (1998) p. 255.
80. N. Li, X. Yan, Y. Jin, S. Li, B. Lin, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) p. 1351.
81. T. Nissinen, T. Valo, M. Gasik, J. Rantanen, M. Lampinen, *J. Power Sources* 106 (2002) p. 109.
82. Фармаковская А.А., Удальцов В.Г. Интегральное изменение концентраций веществ в электролите в процессе работы кислородно-алюминиевого элемента. // Тематич. сборник научн. трудов: Физико-химические процессы в системах авиационной техники. - М.: МАИ, 1984. С. 17-23.
83. Ключкова Л.Л., Севрук С.Д., Фармаковская А.А.. Autonomous Aluminum - Air Power Source With Alkali Electrolyte. - В: Report on Rechargeable Li, Ni-MH and Metal-Air Batteries. Приложение к журналу "Russian Technology Marketplace", 1996.
84. Ключкова Л.Л.. Автономные механически перезаряжаемые воздушно - алюминиевые химические источники тока и энергоустановки на их основе. - В сб.: Вторая Всероссийская научно - практическая конференция "Высшая школа России: конверсия и приоритетные технологии". аннот. н.-т. проектов, М., 3-4 дек. 1996. С. 445.

85. Перчёнок А.В., Устюжанинова Г.Н., Фармаковская А.А. Исследование кинетики процесса декомпозиции растворов алюминатов калия. М.: Деп. в ВИНТИ, 1996.
86. Ключкова Л.Л., Кулаков Е.Б., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Коррозия алюминиевого анода в ЭХГ со щелочным электролитом. // В кн.: IV Украинская республиканская конференция по электрохимии. Тезисы докладов. Киев: Наукова думка, 1984. С. 62.
87. Ильченко Б.Е., Ключкова Л.Л., Севрук С.Д. Проблемно - ориентированный пакет прикладных программ автоматизированного исследования химических источников тока // В кн.: III Фрумкинский симпозиум по электрохимии. "Автоматизация электрохимических и электроаналитических исследований". Тезисы докладов. М.: ИОНХ АН СССР, 1985.
88. Михайлова Е.Г., Севрук С.Д., Черняев П.Ф. Метод определения скорости коррозии алюминия и его сплавов в щелочных средах // В кн.: Процессы в элементах энергетических установок ЛА. Тем. сб. научн. тр. ин-та. М.: МАИ, 1985. С. 6-10.
89. Ключкова Л.Л., Кулаков Е.Б., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Энергетические установки с кислородно-алюминиевыми элементами // В кн.: Электрохимическое преобразование энергии. Межвуз. сб. тр. № 62. М.: МЭИ, 1985. С. 72-79.
90. Ильченко Б.Е., Ключкова Л.Л., Кулаков Е.Б., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Рабочие процессы в кислородно-алюминиевых элементах // В кн.: Современные проблемы двигателей и энергетических установок летательных аппаратов. Программа и тезисы докладов III Всесоюзной научно - технической конференции, состоявшейся 4-6 февр. 1986 г. М.: МАИ, 1986. С. 153.
91. Ключкова Л.Л., Павлов А.П., Севрук С.Д. Особенности конструирования воздушно – алюминиевой батареи для летательного аппарата с силовым электродвигателем "Электролёт" // В кн.:

Современные проблемы двигателей и энергетических установок летательных аппаратов. Программа и тезисы докладов III Всесоюзной научно – технической конференции, состоявшейся 4-6 февр. 1986 г. М.: МАИ, 1986. С. 153.

92. Dmitrenko V.E., Kassyura V.P., Klochkova L.L., Sevruk S.D. Processes in air – aluminium cells and Power devices for electric cars // In: International Society of electrochemistry 37th meeting. August, 24-31, 1986. Vilnius: Lithuanian SSR, USSR.
93. Ключкова Л.Л., Кулаков Е.Б., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Изучение коррозии и анодного растворения алюминия и его сплавов в щелочных растворах // В кн.: Электрохимические процессы в химических источниках тока, электролизёрах и аккумуляторах. Сб. научн. тр. МЭИ № 135. М.: МЭИ, 1987. С. 72-82.
94. Беликов С.К., Кулаков Е.Б., Овчинников С.В., Севрук С.Д., Тихомирова Л.В., Фармаковская А.А. Закономерности изменения интегрального состава щелочного электролита при разряде воздушно - алюминиевого ЭХГ для малоразмерного электролёта // В кн.: Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по электрохимии. Т. I. Пленарные доклады. Источники тока и преобразователи энергии. Электрокристаллизация и электроосаждение металлов. Черновцы, 1988. С. 42-43.
95. Ильченко Б.Е., Ключкова Л.Л., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Физико-математическая модель процессов на алюминиевом аноде O_2/Al элемента // В кн.: Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по электрохимии. Т. I. Пленарные доклады. Источники тока и преобразователи энергии. Электрокристаллизация и электроосаждение металлов. Черновцы, 1988. С. 63.
96. Севрук С.Д., Толмачёв М.В., Фармаковская А.А. Исследование смешанных ингибиторов коррозии для химических источников тока на основе кислородно-алюминиевых элементов // В кн.:

Электрохимическая энергетика. Тез. докл. III Всес. научн. конф. М.: 1989. С. 42.

97. Перчёнок А.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Исследование процессов изменения состава электролита в энергетических установках с кислородно-алюминиевыми электрохимическими генераторами. // В кн.: Юбилейная конференция, посвящённая 100-летию со дня рождения А.В. Квасникова и 30-летию основания кафедры "Двигательных, энергетических и энергофизических установок космических летательных аппаратов. Программа и тезисы докладов. М.: МАИ, 1992. С. 72-73.
98. Farmakovskaja A.A., Sevruk S.D. Autonomous Aluminum - Air Power Source With Alkali Electrolyte. // In: Report on Rechargeable Li, Ni-MH and Metal-Air Batteries. М.: TETRA Consult Reports, 1995. p. 161-163.
99. Кулаков Е.Б., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Решение некоторых экологических и ресурсосберегающих проблем распределенного энергоснабжения на основе новых высокоэффективных химических источников тока системы воздух - алюминий // В кн.: Пятое междун. совещание - семинар Инженерно - физические проблемы новой техники. Тезисы докладов. 19 - 22 мая 1998, Москва. М.: МГТУ, 1998. С. 316 - 317.
100. Farmakovskaya A.A., Klochkova L.L., Kulakov E.B., Latyshev L.A., Popov V.V., Sevruk S.D. Oxygen - Aluminum Fuel cells for ground and space applications // In: 33rd Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Colorado Springs, Colorado, August 2-6, 1998, Book of Abstracts, p. 138.
101. Попов В.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Решение некоторых проблем эксплуатации авиационной и космической техники при использовании воздушно - алюминиевых химических источников тока // В кн.: Третья международная научно - техническая конференция "Чкаловские чтения". Инженерно - физические проблемы авиационной

- и космической техники. Тезисы докладов. 1-4 июня 1999 г., г. Егорьевск: ЕАТК ГА, 1999. С. 41-42.
102. Ключкова Л.Л., Кулаков Е.Б., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Состояние и перспективы разработок воздушно - (кислородно) алюминиевых источников тока и энергоустановок на их основе // Вестник Московского авиационного института, 1999, т. 6, № 1. С. 37-43.
103. Севрук С.Д., Удальцов В.Г., Фармаковская А.А. Технологическая схема утилизации продуктов реакции воздушно-алюминиевых химических источников тока // Технология металлов, 2001, № 10. С. 39-41.
104. Рагушин Б.В., Севрук С.Д., Удальцов В.Г., Фармаковская А.А. Пути и технология переработки гидроксида алюминия – продукта реакции воздушно-алюминиевых химических источников тока // В сб.: Материалы VII международного симпозиума "Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред", М.: МАИ, 12-16 февраля 2001. С. 83.
105. Попов В.В., Севрук С.Д., Удальцов В.Г., Фармаковская А.А. Инженерное моделирование процессов, протекающих в воздушно-алюминиевых химических источниках тока для авиационной и космической техники // Четвёртая Международная научно-техническая конференция "Чкаловские чтения". Инженерно-физические проблемы авиационной и космической техники. Сборник материалов, 5-7 июня 2002 г., Егорьевск, ЕАТКГА, 2002. С. 57-58.
106. Севрук С.Д., Удальцов В.Г., Фармаковская А.А. Алюминий в качестве возобновляемого энергоносителя в системе автономного энергоснабжения на основе воздушно-металлических химических источников тока. // 7-е Всероссийское Собрание-семинар "Инженерно-физические проблемы новой техники" (с участием

- представителей стран СНГ). Материалы Совещания-семинара, 20-22 мая 2003 г.. Москва, 2003. С. 99-100.
107. Farmakovskaya A.A., Popov V.V., Sevruk S.D., Tumanov B.I., Udaltsov V.G. Oxygen-aluminum fuel cells and most practical fields of their applications // 1. Fuel Cell Science, Engineering and Technology, Book No. 100638, ASME, New York, USA, Paper No. FUEL CELL2 003-1730, 2003, p. 273-277.
108. Севрук С.Д., Удальцов В.Г., Фармаковская А.А. Экономная эксплуатация энергетических установок на основе воздушно-алюминиевых химических источников тока // Ремонт, восстановление, модернизация, 2003, № 8. С. 40-43.
109. Севрук С.Д., Удальцов В.Г. Фармаковская А.А. Воздушно-алюминиевые механически перезаряжаемые источники тока большой удельной энергоёмкости и области их применения. // Актуальные проблемы развития отечественной космонавтики. Тр. XXIX академических чтений по космонавтике. М., 2004. С. 73-74.
110. Севрук С.Д., Удальцов В.Г. Фармаковская А.А. Разработка системы распределённого энергоснабжения, использующей алюминий в качестве энергоносителя. // Электронная конференция по подпрограмме “Топливо и энергетика” научно-технической программы “Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники”, ноябрь 2004 г., Москва. Тезисы докладов. М.: изд-во МЭИ, 2004. С.134.
111. Перчёнок А.В., Севрук С.Д., Удальцов В.Г., Фармаковская А.А. Разработка и анализ функциональной схемы энергетической установки на основе кислородно-алюминиевых источников тока для автономного энергопитания космонавта. // Авиация и космонавтика-2005. 4-я междун. конф., тез. докл. М., 2005. С. 152.
112. Кравченко Л.Л., Севрук С.Д., Удальцов В.Г., Фармаковская А.А. Возможность и перспективы использования алюминия в системах

- хранения и генерирования водорода, как горючего для кислородно-водородных топливных элементов // *Авиация и космонавтика-2005*. 4-я междуна. конф., тез. докл. М., 2005. С. 137.
113. Алашкин В.М., Севрук С.Д., Удальцов В.Г., Фармаковская А.А. Состояние разработки механически перезаряжаемых воздушно-алюминиевых источников тока большой удельной энергоёмкости // *Электрохимическая энергетика*. 2006. Т.6. № 3. С.156-159.
114. Муравьёв А.В., Севрук С.Д., Удальцов В.Г., Фармаковская А.А. Оптимизация режимов тепломассообмена в воздушно-алюминиевой энергетической установке мощностью 6 кВт. // Матер. 13 междуна. Симп. “Динамические и технологические проблемы механики и конструкций и сплошных сред” им. А.Г. Горшкова., Ярополец, 12-16 февраля 2007 г., Москва, МАИ, 19-20 февраля 2007 г. Тез. докладов. М., 2007. С. 201.
115. Алашкин В.М., Севрук С.Д., Туманов Б.И., Удальцов В.Г., Фармаковская А.А. Влияние состава электролита на удельную мощность воздушно-алюминиевых химических источников тока // *Результаты фундаментальных исследований в области энергетики и их практическое значение*. Сб. докладов. (Москва, 24-26 марта 2008 г.), М.: ОИВТ РАН, 2008. С.186-190.
116. Green Energy News, Aluminum Fuel Goes the Distance // Green energy news: новости экологически безопасной энергетики. 13.06.2014. URL: <http://www.green-energy-news.com/arch/nrgs2014/20140016.html> (дата обращения 12.09.2015).
117. KAWANISHI, Fuji Pigment Unveils Aluminium-Air Battery Rechargeable by Refilling Salty or Normal Water // PRNewswire.com: глобальное новостное агентство. 01.15.2015. URL: <http://www.prnewswire.com/news-releases/fuji-pigment-unveils-aluminium-air-battery-rechargeable-by-refilling-salty-or-normal-water-300017712.html> (дата обращения 12.09.2015).

118. Lluís Soler, Jorge Macanas, Maria Muñoz, Juan Casado, Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications, *Journal of Power Sources*, Vol. 169, 2007, p. 144-149.
119. Lluís Soler, Jorge Macanas, Maria Muñoz, Juan Casado, Synergistic hydrogen generation from aluminum, aluminum alloys and sodium borohydride in aqueous solutions, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, 2007, p. 4702-4710.
120. C.R. Jung, Arunabha Kundu, B. Ku, J.H. Gil, H.R. Lee, J.H. Jang, Hydrogen from aluminium in a flow reactor for fuel cell applications, *Journal of Power Sources*, Vol. 175, 2008, p. 490-494.
121. S.C. Amendola, S. L. Sharp-Goldman, M. S. Janjua, M. T. Kelly, P. J. Petillo, M. Binder, An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst, *Journal of Power sources*, Vol. 85, 2000, p. 186-189.
122. Денисова, М.Ш., Длугоборский Ю.М., Фриск В.А. Комбинированные электрогазогенерирующие установки на основе химического источника тока гидронного типа для подводных технических средств. // Труды ЦНИИ им. Акад. А.Н. Крылова, № 22 (306), 2005. С. 40-56.
123. Волигова И.В., Коровин Н.В., Клейменов Б.В., Дьячков Е.В. // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы IV Междунар. конф. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та. 1999. С. 169.
124. Окорокова 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.
125. Окорокова 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.

126. Кравченко Л.Л., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Экспериментальное исследование совместной работы управляемого генератора водорода на основе гидронного химического источника тока с кислородно-водородными топливными элементами // 8-я междуна. конф. “Авиация и космонавтика - 2009”. Тез. докл. М.: Изд-во МАИ-ПРИНТ, 2009. С. 173-174.
127. Кравченко Л.Л., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Расчётная оценка эффективности работы энергетической установки на основе кислородно-водородных топливных элементов с электрохимически управляемым генератором водорода // Актуальные проблемы российской космонавтики. Тр. XXXIV академических чтений по космонавтике. М.: комиссия РАН, 2010. С. 92-93.
128. Кравченко Л.Л., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А., Эффективность использования воздушно-алюминиевых и гидронных химических источников тока в составе энергетических установок для летательных аппаратов // Всерос. выставка Научно-технического творчества молодёжи. II Междуна. научно-практическая конф. “Научно-техническое творчество молодёжи – путь к обществу, основанному на знаниях.” Сб. научн. докл. Мос. гос. строит. ун-т. М.: МГСУ, 2010. С. 390-391.
129. 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. М.: РНЦ “Курчатовский институт”. С. 130-131.
130. Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Эффективность использования воздушно-алюминиевых и гидронных химических источников тока в составе энергетических установок для летательных аппаратов // Научно-практическая конференция студентов и молодых

ученых МАИ «Инновации в авиации и космонавтике-2010». 26-30 апреля 2010 г. Москва. Сб. тез. докл. СПб.: Мастерская печати, 2010. С. 40-41.

131. Кравченко Л.Л., Огорокова Н.С., 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.
132. Кравченко Л.Л., Огорокова Н.С., 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.
133. 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». Сб. тез. докл. М.: МЭЙЛЕР, 2011. С. 32-33.
134. 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.
135. 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.
136. 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.
137. Огорокова Н.С., Пушкин. К.В. Управляемый генератор водорода на базе гидронного химического источника тока // Электронный журнал «Труды МАИ». 2012. №51. URL: <http://www.mai.ru/science/trudy/published.php?ID=29175> (дата обращения 12.09.2015).
138. 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». Сб. тез. докл. М.: ООО «Принт-салон». С. 53-54.
139. Огорокова Н.С., Пушкин. К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Управляемый генератор водорода на основе гидронного химического источника тока // Проблемы авиастроения, космонавтики и ракетостроения; под ред. профессора Ю.Ю. Комарова. М.: изд-во Ваш полиграфический партнер, 2012. С. 464.
140. 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 // Седьмой международный аэрокосмический конгресс IAC'12. Тезисы докладов. М.: Изд. Хоружевский А.И., 2012. С. 86.

141. 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.
142. 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.
143. Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Комбинированная энергетическая установка на базе кислород-водородных топливных элементов и гидронного химического источника тока // Конкурс научно-технических работ и проектов «Молодёжь и будущее авиации и космонавтики» Аннотации работ. М.: МАИ (НИУ), 2012. С. 59-62.
144. Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Устюжанинова Г.Н., Фармаковская А.А. Система хранения и получения водорода для комбинированной для комбинированной энергоустановки на базе кислород-водородного электрохимического генератора // 11 международная конференция «Авиация и космонавтика – 2012», тезисы докладов. М.: МАИ, 2012. С. 217-218.
145. Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Расчёт параметров комбинированной энергетической установки на базе кислород-водородного электрохимического генератора и гидронного источника тока // Актуальные проблемы российской космонавтики. Тр. XXXVI академических чтений по космонавтике (Москва, 29 января – 1 февраля 2013 г.). М.: комиссия РАН, 2013. С. 113-114.
146. Pushkin K.V. Controlled hydrogen generator for independent power plants based on oxygen-hydrogen fuel cells // Труды конференции “9th Pegasus-AIAA Student Conference”, Milano, Italy, 3-5 April, 2013, URL: http://www.pegasus-europe.org/AIAA_Pegasus/Papers/MAI_Pushkin.pdf (дата обращения 12.09.2015).

147. Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Устюжанинова Г.Н., Фармаковская А.А. Автономная система электропитания на базе кислород-водородного электрохимического генератора и гидронного химического источника тока, как управляемого генератора водорода // В кн.: Вопросы создания аэрокосмических и ракетных летательных аппаратов. / Под ред. Профессора Комарова Ю.Ю. (сборник лучших научно-исследовательских работ студентов, аспирантов и молодых ученых, представленных на открытый конкурс, посвященный 100-летию ВВС России). – М.: Изд-во Ваш полиграфический партнер, 2013. С. 165-171.
148. 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.
149. 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.
150. Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Суворова Е.В., Фармаковская А.А. Разработка технологии безотходной эксплуатации автономных энергоустановок с алюминием в качестве энергоносителя // 12-я Международная конференция «Авиация и космонавтика - 2013», Москва. Тезисы докладов. СПб.: Мастерская печати, 2013. С. 381-383.
151. 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. URL: <http://www.mai.ru/science/trudy/published.php?ID=44542> (дата обращения 12.09.2015).

152. Pushkin K.V. Controlled hydrogen generator and additional source of electrical current for independent oxygen-hydrogen power plants // Труды конференции "29th Congress of the International Council of the Aeronautical Sciences (ICAS) 7-12.09.2014", URL: http://www.icas.org/ICAS_ARCHIVE/ICAS2014/data/papers/2014_0558_paper.pdf, (дата обращения 12.09.2015).
153. Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Оптимальный модульный типоразмерный ряд энергоустановок с алюминием в качестве энергоносителя. // Вестник МАИ. 2014. № 5. С. 78-85.
154. Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Электрохимические энергетические установки с алюминием в качестве энергоносителя и их место в ракетно-космической и авиационной технике. // Актуальные проблемы российской космонавтики: Труды XXXIX Академических чтений по космонавтике. Москва, 27-30 января 2015 г. М.: МГТУ им Н.Э. Баумана, 2015. С. 66-67.
155. Огорокова Н. С., Перченко А. В., Севрук С. Д., Фармаковская А. А. Энергетическая установка для средств автономного передвижения космонавта // Вестник МАИ, 2015, т.22, № 3, с. ...
156. Кулешов В. Н. Разработка и исследование элементной базы нового поколения для низкотемпературных электролизеров воды. Дисс. канд. техн. наук. М.: МЭИ, 2009.
157. Daniel Merki, Stephane Fierro, Heron Vrabel and Xile Hu. Amorphous molybdenum sulfide films as catalysts for electrochemical hydrogen production in water, *Chem. Sci.*, 2011, 2, p. 1262-1267.
158. Jesse D. Benck, Zhebo Chen, Leah Y. Kuritzky, Arnold J. Forman, and Thomas F. Jaramillo. Amorphous Molybdenum Sulfide Catalysts for Electrochemical Hydrogen Production: Insights into the Origin of their Catalytic Activity, *ACS Catalysis*, 2012, 2, p. 1916-1923.

159. Justin C. Tokash, Bruce E. Logan. Electrochemical evaluation of molybdenum disulfide as a catalyst for hydrogen evolution in microbial electrolysis cells, *International journal of hydrogen energy*, Vol. 36, 2011, p. 9439-9445.
160. Daniel Merki, Heron Vrubel, Lorenzo Rovelli, Stephane Fierro and Xile Hu. Fe, Co, and Ni ions promote the catalytic activity of amorphous molybdenum sulfide films for hydrogen evolution, *Chem. Sci.*, Vol. 3, 2012, p. 2515-2525.
161. Heron Vrubel and Xile Hu. Growth and Activation of an Amorphous Molybdenum Sulfide Hydrogen Evolving Catalyst, *ACS Catal.* Vol. 3, 2013, p. 2002–2011.
162. Heron Vrubel, Thomas Moehl, Michael Gratzel and Xile Hu. Revealing and accelerating slow electron transport in amorphous molybdenum sulphide particles for hydrogen evolution reaction, *Chem. Commun.*, Vol. 49, 2013, p. 8985-8987.
163. W. Jaegermann and H. Tributsch. Interfacial properties of semiconducting transition metal chalcogenides, *Prog. Surf. Sci.*, Vol. 29 (1/2), pp. 1-167, 1988.
164. T. F. Jaramillo, K. P. Jorgensen, J. Bonde, J. H. Nielsen, S. Horch and I. Chorkendorff, *Science*, 2007, 317, pp. 100-102.
165. B. Hinnemann, P. G. Moses, J. Bonde, K. P. Jorgensen, J. H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff and J. K. Nørskov, Biomimetic Hydrogen Evolution: MoS₂ Nanoparticles as Catalyst for Hydrogen Evolution, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, pp. 5308-5309.
166. J. Bonde, P. G. Moses, T. F. Jaramillo, J. K. Nørskov and I. Chorkendorff, *Faraday Discuss.*, 2009, 140, pp. 219-231
167. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. М.: Химия, 1974. 536 с.
168. Методы измерения в электрохимии. // Пер.с англ. под ред. Чизмаджева Ю.А. М.: Мир, 1974. - Т. 1 - 587 с. Т. 2 - 477 с.

169. Артюгина Е.Д., Сысоева В.В., Шведова Н.В. Исследование анодного поведения алюминия в растворах щелочей потенциодинамическим методом // Ж.П.Х., 1983. Вып. 56. № 7. С.1663-1666.
170. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л.: Химия, 1973. 265 с.
171. Васильев Ю.Б., Квасников Л.А., Ключкова Л.Л., Кудрин О.И. Энергетические установки летательных аппаратов. М.: МАИ, 1978.
172. Новые методы исследования коррозии металлов. / Под ред. Розенфельда И.Л. М.: Наука, 1973.
173. Кольтгоф Н.М., Сендел Е.Б. Количественный анализ. М.: Госхимиздат, 1948.
174. Кулик П.П., Назаренко И.П., Ганиев И.Г., Рычков Б.П., Тютин В.К. Квазипредельный режим работы дугового канала расходного плазматрона // Генераторы низкотемпературной плазмы. Труды III всесоюзной научно-технической конференции по генераторам низкотемпературной плазмы. М., 1969. С. 258-266.
175. Пустыльник Е.И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений. М.: Наука, 1968.
176. Зайдель А.Н. Элементарные оценки ошибок измерений. М.-Л.: Наука, 1965.
177. Долинский Е.Ф. Обработка результатов измерений. М.: Изд-во стандартов, 1973.
178. Алабин М.А., Ройтман А.Б. Корреляционно-регрессионный анализ статистических данных в двигателестроении. М.: Машиностроение, 1974.
179. Пустыльник Е.И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений. М.: Наука, 1968.
180. Жук А.З., Илюхин А.С., Огорокова Н.С., Фармаковская А.А. Исследование влияния технологии изготовления анодов воздушно-алюминиевых химических источников тока из сплава алюминий-индий

- на их энергетические и коррозионные характеристики. // Вестник Московского авиационного института. 2013. Т. 20. № 2. С. 198-208.
181. ГОСТ 26251-84 (СТ СЭВ 4046-83). Протекторы для защиты от коррозии. ТУ 5.394-11785-2001.
182. Справочник химика, том III. Л.: Химия, 1965. 1008 с.
183. Справочник по электрохимии / под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
184. H. K. Birnbaum and H. Wadley. Hydrogen embrittlement of molybdenum, *Scripta metallurgica*, Vol. 9, 1975, pp. 1113-1116.
185. James N. Butler and Manfred Dienst, Hydrogen Evolution at a Solid Indium Electrode, ECS, 1965, Vol. 112, No 2, pp. 226-232.
186. Фильштих В. Топливные элементы // пер. с нем. под ред. Багоцкого В.С. М.: Мир, 1968. 419 с.
187. Ильченко Б.Е., Ключкова Л.Л., Перченко А.В. Энергетические установки на основе кислородно-алюминиевых элементов для автономного космического модуля. // Сб. докладов XIV Научных чтений по космонавтике, посвященных памяти С.П. Королёва. М.: Наука, 1990.
188. Жук А.З., Захаров В. П., Клейменов Б. В., Чурсин А. Ю., Шейндлин А. Е. Исследование щелочного электролита в процессе разряда воздушно-алюминиевого элемента. // Альтернативная энергетика и экология. (ISJAEE). 2012. №4. С. 108-115.
189. Жуков Р.В., Кулаков Е.Б., Севрук С.Д., Черский О.М. Кислородно(воздушно)-металлический механически перезаряжаемый химический источник тока / Патент РФ №2106724, приоритет от 30.09.1996, Оpubл. 10.03.1998.
190. Техническая документация кислород-водородного топливного элемента мощностью 3кВт 'User Manual Model No.: FCS-C3000' // Horizon Fuel Cell Technologies. 2013. 18 авг. URL: <http://fuelcellstore.com/manuals/horizon-rem-fuel-cell-h-3000-manual.pdf> (дата обращения 12.09.2015).