

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Бурашниковой Марины Михайловны «Герметичный свинцово-кислотный аккумулятор: функциональные материалы и макрокинетика газовых циклов»**, представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 «Электрохимия».

Диссертационная работа Бурашниковой М.М. посвящена фундаментальным исследованиям процессов, протекающих в свинцово-кислотном аккумуляторе, она состоит из введения, шести глав, включая литературный обзор, выводов, списка использованной литературы и трех приложений. Диссертация изложена на 283 страницах машинописного текста, содержит 104 рисунка и 61 таблицу.

**Апробация результатов исследования.** Основные результаты изложены в 18 статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК и специализированных в области электрохимической энергетики, в том числе 3 статьи в "Journal of Power Sources", а также доложены на многочисленных профильных Международных и Всероссийских конференциях. Содержание и качество опубликованных автором работ соответствуют содержанию диссертации и заявленной специальности 02.00.05- Электрохимия.

**Актуальность темы диссертационной работы.** Исследования электрохимического поведения и коррозионной стойкости сплавов, применяемых в сернокислотных аккумуляторах, а также разработка новых сплавов, обладающих сочетанием высоких механических и электрохимических свойств необходимы для создания герметичного свинцового кислотного аккумулятора (СКА) с увеличенным сроком службы и повышением удельных характеристик. Как известно, разработка новых свинцовых сплавов для решеток положительного и отрицательного электрода герметичных необслуживаемых свинцовых сернокислотных аккумуляторов проводится в протяжении последних нескольких десятков лет, и до сих пор нет однозначного ответа об оптимальном их составе, а также о возможном взаимном влиянии компонентов сплавов на электрохимические и коррозионные характеристики в сернокислотном электролите, а также проводимость контактного коррозионного слоя. Кроме того, для создания герметичного аккумулятора необходимо грамотно организовать работу замкнутых водородного и кислородного циклов, поэтому необходимо понять, как влияют структурные характеристики сепараторов на макрокинетику водородного и кислородного циклов.

**Научная новизна диссертационной работы** состоит в разработке критериев подбора свинцовых сплавов для электродных решеток с низким содержанием легирующих элементов, имеющих невысокие перенапряжения выделения водорода и кислорода, с высокими механическими и коррозионными характеристиками, а именно, предложены механизмы влияния интерметаллических включений и размера зерна свинцовых сплавов на электрохимическую активность и коррозионную стойкость этих сплавов, а также разработана методика оценки проводимости контактного коррозионного слоя (ККС), образующегося на границе электродная решетка/оксидная масса, неразрушающим методом импедансной спектроскопии. проведен систематический анализ пористой структуры АСМ сепараторов, предложен новый подход к использованию АСМ сепаратора, а именно, двуслойный сепаратор на основе АСМ сепаратора и полимерной мембраны. Установлена взаимосвязь между структурными характеристиками, компрессионными свойствами сепараторов и эффективностью водородного и кислородного циклов.

**Практическая значимость работы** заключается в возможности промышленного использования предложенных составов свинцовых сплавов в технологиях изготовления герметичных свинцово-кислотных аккумуляторов. Предложен оптимальный состав свинцового сплава для решеток таких аккумуляторов. Разработан неразрушающий метод контроля ККС методом импедансной спектроскопии. Проведена оптимизация пористой структуры сепараторов.

В диссертационной работе представлены акты о внедрении результатов докторской диссертационной работы Бурашниковой М.М. в АО «НИИСТА» (г. Подольск Московской области, АО «Электроисточник» (г.Саратов) при подборе новых конструкционных материалов для герметичных СКА нового поколения в виде конкретных технических решений. Результаты по исследованию пористой структуры модифицированных АСМ сепараторов были использованы при разработке аккумуляторов в Институте электрохимии и энергетических систем Болгарской Академии наук (г. София, Болгария).

**Достоверность и обоснованность** представленных в работе результатов и выводов подтверждается большим количеством хорошо согласующихся между собой экспериментальных и расчетных данных полученных в растворе серной кислоты на различных свинцовых сплавах, концентрации различных компонентов в которых меняются в широком интервале, а также по исследованию влияния структурных характеристик АСМ сепараторов на эффективность газовых циклов в герметизированном свинцово-кислотном аккумуляторе. Применение в работе комплекса современных физико-химических методов исследования и хорошо зарекомендовавших себя

электрохимических методов исследования, а также внутренняя непротиворечивость полученных результатов и их относительная согласованность с литературными данными обеспечивают высокую достоверность полученных результатов и их соответствие мировому уровню. Исследование характеризуется внутренним единством, сформулированные выводы в целом отвечают поставленным задачам, а защищаемые положения вполне обоснованы. Содержание автореферата в полной мере отражает суть диссертации.

Отдельного упоминания заслуживает литературный обзор диссертации. В нем собраны все наиболее актуальные тенденции развития свинцово-кислотного аккумулятора и он, несомненно, должен быть издан в качестве современного учебника по свинцовым кислотным аккумуляторам нового поколения.

При прочтении диссертации возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. В диссертационной работе не приведена оценка погрешностей электрохимических измерений, а только погрешность коррозионных измерений и измерения твердости. Исходя из довольно близких значений величин токов окисления и восстановления при введении небольших количеств различных легирующих добавок в свинцовые сплавы без оценки погрешности измерений трудно оценить реальный вклад этих легирующих добавок на процессы окисления/ восстановления.

2. Не рассмотрено возможное влияние алюминия на свинцовые сплавы, содержащие серебро или барий в сопоставимых с алюминием концентрациях.

3. Не проведен элементный и рентгенофазовый анализ продуктов коррозии, а также электрохимического окисления свинцовых многокомпонентных сплавов при их циклировании для более обоснованного вывода о внедрении олова, например, в слой продуктов взаимодействия.

4. Проведено тщательное исследование микроструктуры и твердости свинцовых многокомпонентных сплавов. Было бы очень полезно исследование электропроводности этих сплавов, т.к. это очень важно для эффективной их работы в качестве решеток СКА.

5. В таблицах 3.2 и 3.3 дан расчет скорости коррозии свинцовых сплавов в расчете на равномерную коррозию, в то время как в тексте диссертации прямо говорится о локальном характере коррозии. Необходимо дать оценку глубины коррозионных поражений и возможного влияния локальной (межкристаллитной) коррозии вследствие интенсивного растворения по границам зерен многокомпонентных сплавов вплоть до выкрашивания отдельных зерен.

6. На коррозионные свойства свинцовых сплавов, легированных барием, в сернокислотном растворе в первую очередь влияет образование  $BaSO_4$ , произведение

растворимости которого почти в 100 раз меньше произведения растворимости сульфата свинца. Вероятно, именно поэтому скорость коррозии свинцовых сплавов, легированных свинцом, в 2 и более раз меньше, чем у сплавов, не содержащих барий.

7. В таблице 5.18 также обсуждается влияние введения бария на увеличение сопротивления оксидной пленки, сформированной при потенциале 2.05 В. Возможно, сказывается конкурирующее формирование слоя оксида бария с более низкой проводимостью по сравнению с диоксидом свинца. Известно, что барий используется в качестве раскислителя расплава свинца и, следовательно, прочность оксида бария много больше прочности оксидов свинца. И в этом случае, тщательно проведенный элементный анализ как поверхности, так и поперечного шлифа помог бы дать более обоснованный механизм влияния бария на проводимость этой оксидной пленки.

8. На немногих приведенных рентгеновских дифрактограммах анодных пленок, сформированных на свинце и его сплавах, (рис. 5.4, 5.8, 5.12) отсутствует идентификация ряда рефлексов, что затрудняет их расшифровку и понимание сделанных на их основе выводов.

**Заключение.** Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы и не снижают ее научной ценности. Работа представляет собой законченное исследование, которое вносит существенный вклад в электрохимию в части методологии разработки свинцовых кислотных аккумуляторов нового поколения.

По объему, актуальности тематики, достоверности и научной новизне полученных результатов, ценности для науки и практике диссертационная работа **Бурашниковой Марины Михайловны «Герметичный свинцово-кислотный аккумулятор: функциональные материалы и макрокинетика газовых циклов»**, соответствует специальности 02.00.05 – «Электрохимия», отвечает требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в ред Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335 как законченная научно-квалификационная работа, в которой представлены теоретические положения и экспериментальные результаты, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области создания фундаментального подхода к разработке новых материалов свинцово-кислотного аккумулятора на основе комплексного подхода к их коррозионным, электрохимическим и физико-механическим свойствам.

Автор диссертации **Бурашникова Марина Михайловна** несомненно заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – «Электрохимия».

Официальный оппонент, заведующий лабораторией химических источников тока, доктор химических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Телефон: 3433745044

Адрес: Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул. Академическая, 20, г. Екатеринбург, 620990

Сайт Института: [www.ihte.uran.ru](http://www.ihte.uran.ru)

Электронная почта: [yolshina@ihte.uran.ru](mailto:yolshina@ihte.uran.ru)

Людмила Августовна Елшина

*Подпись заверяю*

Ученый секретарь Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, кандидат химических наук



А.О.Кодинцева

*21.05.2018*