

КОНСТРУКЦИЯ РЕЗЕРВНОГО ТЕПЛООВОГО ИСТОЧНИКА ТОКА

**С.В. Гришин, Ю.Е. Мамонтова,
О.А. Каверин, Ю.А. Стекольников**

*Кафедра химии, ГОУ ВПО «Елецкий государственный университет
им. И.А. Бунина»; chimic55@yandex.ru*

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: резервный источник тока; тепловой баланс источника тока; электрохимическая система литий–дисульфид железа.

Аннотация: Проводится моделирование конструкции по заданным параметрам и расчет теплового баланса источника тока электрохимической системы литий–дисульфид железа. Дано сравнение расчетной конструкции с результатами испытаний макетных образцов.

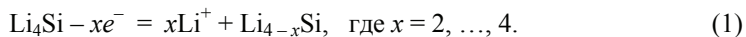
Химические источники тока играют важную роль в различных отраслях техники: системах связи и сигнализации, на транспорте, системах аварийного и автономного электроснабжения, системах вооружения, авиации и ракетной технике. Особое значение имеют резервные источники тока (РИТ), активируемые теплом специальной пиротехники. Такие РИТ характеризуются высокой удельной емкостью и длительным сроком хранения без саморазряда (до 25 лет). Для получения высоких отрицательных потенциалов анода в них используется литийсодержащий материал, а в качестве электролита – расплавы смеси солей лития. Особенности конструкции таких РИТ определяются условиями их эксплуатации, предъявляемыми требованиями и технологическими решениями [1, 2]. Большой практический и экономический интерес вызывают РИТ на основе электрохимической системы $\text{Li}_4\text{Si}/\text{LiCl}$, KCl , LiF/FeS_2 [3].

По техническому заданию (ТЗ) разработан источник тока диаметром 40 мм и высотой 75 мм, который должен разряжаться в течение 20 с током не менее 25 А, методом расчета теплового баланса и моделирования без обязательного ранее изготовления и разряда большого количества дорогостоящих опытных образцов для подбора оптимальной конструкции. При конструировании РИТ пришлось решить большое число технологических проблем, связанных с использованием электродных и других материалов с высокой реакционной способностью и гигроскопичностью с одной стороны, и с низкой (на стадии отработки образцов) технологичностью при изготовлении электродов, электролитных и пиротехнических таблеток (ПТ) – с другой стороны.

В качестве отрицательного электрода целесообразно использовать завальцованную в стальной корпус пластину интерметаллида Li_4Si , изготовленного методом термического взаимодействия лития с кремнием [3]. Интерметаллид имеет температуру плавления 632 °С, что позволяет создать электрохимические элементы (ЭХЭ), в которых в электродном процессе участвует только литий, при этом электрод остается в твердом состоянии, что существенно снижает саморазряд, а отсутствие жидкой фазы повышает устойчивость ЭХЭ к механическим воздействиям.

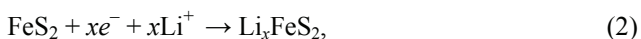
Из анализа диаграмм плавкости соединений Li–Si [4, 5] следует, что использование для создания отрицательного электрода РИТ интерметаллида состава Li_4Si (содержание лития 50 мас. %) предпочтительнее чем Li_2Si . Температуры разрушения интерметаллидов Li_4Si и Li_2Si различаются незначительно, но ЭХЭ с анодом на основе Li_4Si имеет напряжение разомкнутой цепи (**НРЦ**) на 0,2 В выше.

Анодную реакцию можно представить следующим образом; при разряде литий из Li_4Si переходит в электролит в виде иона Li^+ , а на электроде образуется соединение с меньшим содержанием лития, имеющее более электроположительный потенциал



При $x = 2$ (то есть конечный продукт анодной реакции Li_2Si) теоретическая удельная емкость ЭХЭ составляет 1770 Ас/г [5]. Фактическая емкость из-за побочных процессов и концентрационной поляризации в твердой фазе при разряде ЭХЭ часто не превышает 60 % от теоретического значения.

На катоде процесс протекает в соответствии с уравнением

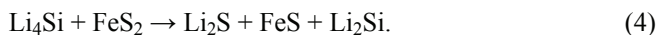


причем в практически реализуемом диапазоне напряжений элемента x меньше или равен 2, поэтому катодную электродную реакцию часто приводят в виде



что соответствует полностью разряженному катоду в рабочем диапазоне потенциалов, при этом теоретическая емкость дисульфида железа составляет 1608 Ас/г [5, 6]. Из приведенных уравнений следует, что в катодной реакции участвует соль лития, то есть электролит, содержащий соль лития, должен являться обязательным компонентом катодной смеси.

Реакцию, протекающую при разряде элемента, в упрощенной форме можно описать следующим уравнением



Потенциал катода из-за наличия примесей и отсутствия в нем в начале разряда продуктов электродной реакции крайне нестабилен и сдвинут в область электроположительных значений. Это, в свою очередь, приводит к завышению (пику) напряжения в начале разряда.

По данным работы [7], в которой рассмотрена диаграмма составов Li–Fe–S, область стабильных потенциалов FeS_2 – катода, достаточно узка. Для стабилизации потенциала катода и снятия пика напряжения в кристаллическую решетку FeS_2 необходимо внедрить некоторое количество лития. Это достигается введением в катодную смесь литийсодержащего соединения.

Из приведенных выше уравнений электродных реакций следует, что в обоих процессах участвуют ионы лития, которые образуются на аноде и в эквивалентном количестве расходуются на катоде, то есть обязательным компонентом электролита являются соли лития, содержание которых в электролите практически не зависит от глубины разряда элемента. При разряде возможно лишь локальное повышение концентрации соли лития вблизи анода и уменьшение у катода. Сформулируем требования, которым должен удовлетворять электролит РИТ: компоненты электролита должны быть термически устойчивы и не должны химически взаимодействовать с активными веществами электрода при рабочих температурах РИТ, растворимость активных веществ электродов в электролите должна быть

минимальной, электродные реакции в электролите должны протекать с минимальным перенапряжением, электролит при рабочих температурах РИТ должен иметь высокую ионную проводимость, а в нерабочем состоянии она должна быть близка к нулю, температура плавления электролита должна быть относительно низкой для обеспечения необходимого диапазона рабочих температур. Перечисленным требованиям удовлетворяет эвтектическая смесь LiCl–KCl с температурой плавления 352 °С, широко применяемая в различных типах РИТ. Введение в электролит 3 % фторида лития понижает температуру плавления этой солевой смеси еще примерно на 10 °С [4, 11].

Конструктивно единичный ЭХЭ состоит из трех дисков: электрода отрицательного (анода), электрода положительного (катада), между которыми устанавливается сепаратор в виде электролитной таблетки. Такой ЭХЭ имеет НРЦ около 2 В. Резервный источник тока состоит из ЭХЭ, соединенных последовательно и параллельно, поэтому для формирования РИТ, соответствующего по электрическим и габаритным характеристикам требованиям ТЗ, необходимо исследовать электрические характеристики одного ЭХЭ. Для этого использовали разрядную установку, которая представляет собой два электронагревателя диаметром 120 мм, один из которых имеет пневмопривод с регулируемым давлением и подвижен. Электронагреватели разогреваются до заданной температуры в пределах 400...630 °С, исследуемый ЭХЭ изолируется с двух сторон слюдяными прокладками и устанавливается на нижний нагреватель. Затем перемещением верхнего подвижного нагревателя ЭХЭ сжимается заданным усилием. Температура регулируется с точностью ± 2 К. Электрохимический элемент прогревается до заданной рабочей температуры, после проводится разряд постоянным током 25 А. Напряжение ЭХЭ записывается компьютерным осциллографом SDS-200А. Точность измерения $\pm 0,001$ В. Значение силы тока устанавливается с помощью стабилизатора тока EA-PS 7150-04А с точностью $\pm 0,01$ А. Электрическая емкость, которую РИТ должен отдавать на внешнюю нагрузку в соответствии с техническим заданием и с учетом запаса не менее 20 %, составит 600 Ас. Так как диаметр РИТ ограничен ТЗ, для элемента был выбран диаметр 35 мм. Теоретическая емкость ЭХЭ такого диаметра равна 1770 Ас, а практически ЭХЭ будет отдавать емкость, равную примерно 1100 Ас. Так как разряд током более 25 А для электродов малого диаметра нежелателен [2], то РИТ должен состоять из двух параллельных секций с последовательно соединенными ЭХЭ, при этом каждый элемент будет разряжаться током не менее 12,5 А.

Число последовательно соединенных ЭХЭ в секции рассчитаем по результатам разряда опытных ЭХЭ. Температура для испытаний ЭХЭ определялась с учетом того, что напряжение ЭХЭ увеличивается с ростом температуры и достигает максимальных значений для всех плотностей тока при температуре 630 °С, максимально допустимой для данной электрохимической системы, при низких температурах напряжение ЭХЭ существенно уменьшается из-за увеличения внутреннего сопротивления. Поэтому была выбрана температура 500 °С, близкая к температуре элементов в РИТ при крайней отрицательной рабочей температуре РИТ.

Результаты испытаний ЭХЭ представлены на рис. 1. Максимальное напряжение ЭХЭ при разряде равно 1,96 В, напряжение на 20-й секунде – 1,3 В. Следовательно, в каждом из двух параллельно соединенных блоков РИТ должно быть по 9 последовательно соединенных рабочих элементов.

Чтобы рассчитать тепловой баланс РИТ, необходимо определить температурный интервал работоспособности выбранного элемента. Для этого были проведены разряды ЭХЭ в температурном интервале 500...600 °С и результаты представлены зависимостью емкости ЭХЭ от температуры до 1,52 В на рис. 1.

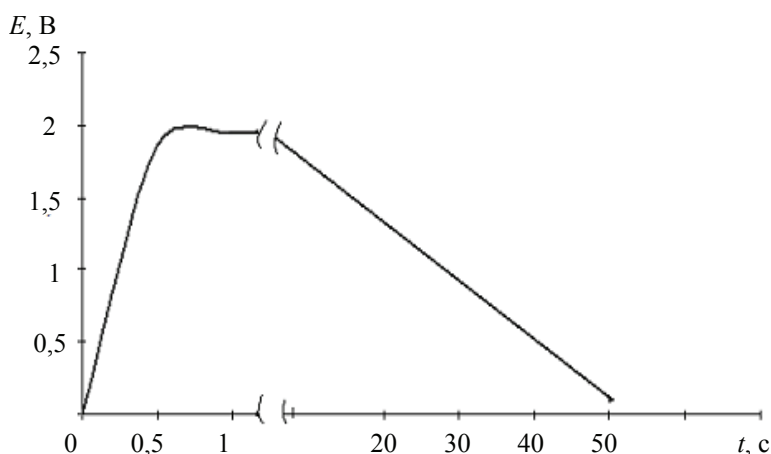


Рис. 1. Зависимость напряжения ЭХЭ от времени разряда током 12,5 А

Из графика видно, что ЭХЭ диаметром 35 мм отдает емкость не менее 1600 Ас, что достаточно для обеспечения требования ТЗ по продолжительности разряда РИТ вышеописанной конструкции.

Проектирование РИТ включает в себя тепловые расчеты конструкции, поскольку выходные электрические характеристики РИТ зависят от его температурного поля, которое является нестационарным во времени. Тепловой расчет включает, во-первых, расчет теплового баланса системы ЭХЭ–ПТ, во-вторых, расчет нестационарного температурного поля различного количества вариантов конструкций РИТ для выбора оптимальной тепловой схемы в заданных ТЗ габаритах. В конструкциях РИТ каждый ЭХЭ снабжен ПТ. После сгорания ПТ происходит разогрев ЭХЭ, в результате чего изменяется температура системы ЭХЭ–ПТ на величину, определенную как балансная температура t_6 – ЭХЭ остается работоспособным до тех пор, пока в процессе остывания его температура находится в заданном рабочем диапазоне температур 490...630 °С. Расчет теплового баланса включает в себя расчет балансной температуры t_6 и массы ПТ $m_{ПТ}$, которые входят в уравнение теплового баланса системы ЭХЭ–ПТ

$$m_{ПТ}q + Q = t_6(C_{ЭХЭ} + C_{ПТ}m_{ПТ}), \quad (5)$$

где q – удельное тепловыделение ПТ, Дж/г; $C_{ПТ}$ – удельная теплоемкость шлака ПТ, Дж/(г·К); $C_{ЭХЭ}$ – теплоемкость ЭХЭ, Дж/(г·К); Q – дополнительное тепловыделение, Дж.

При этом необходимо учесть, что приведение РИТ в действие происходит в диапазоне начальных температур от –60 до 60 °С.

Уравнение (5) позволяет рассчитать необходимую массу ПТ

$$m_{ПТ} = (C_{ЭХЭ}t_6 - Q)/(q - C_{ПТ}t_6). \quad (6)$$

Балансная температура t_6 определяется из следующего уравнения

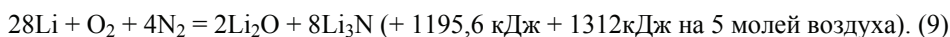
$$t_6 = t_{\max} - T_{\max} - Z, \quad (7)$$

где t_{\max} – максимально допустимая температура рабочего диапазона ЭХЭ 630 °С; T_{\max} – максимальная температура окружающей среды в момент задействования РИТ + 60 °С; Z – расчетный технологический запас по балансной температуре, связанный с неизбежными разбросами по массе (теплоемкостям) деталей ЭХЭ и

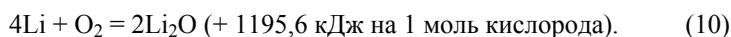
тепловыделению ПТ. Величиной Z согласно [9, 10] при жестко заданных допусках массы деталей ЭХЭ можно пренебречь. Балансную температуру t_6 находим методом последовательного приближения. В качестве первого приближения примем

$$t_6 = t_{\max} - T_{\max}. \quad (8)$$

В уравнение (6) входит величина Q – дополнительное тепловыделение в ЭХЭ. Специальными исследованиями [10] показано, что в ЭХЭ возникают экзотермические реакции при взаимодействии лития анода с кислородом и азотом воздуха из свободного объема РИТ, и кислородом, выделяющимся при горении ПТ. С воздухом реакция происходит по уравнению



В пересчете на 1 см^3 воздуха на аноде выделяется $Q_1 = 22,4 \text{ Дж}$. При сжигании 1 г ПТ выделяется $\sim 0,8 \text{ см}^3$ кислорода, с которым на литиевом аноде происходит химическая реакция по уравнению



Взаимодействие $0,8 \text{ см}^3$ кислорода с литием дает $Q_0 = 43 \text{ Дж}$ дополнительного тепла [10].

Дополнительный тепловой эффект взаимодействия не зависит от начальной температуры задействия батареи ($-60 \dots 60 \text{ }^\circ\text{C}$), то есть количество выделившегося тепла остается постоянным. С учетом дополнительного теплового эффекта уравнение теплового баланса (5) целесообразно записать в следующем виде

$$m_{\text{ПТ}}q + m_{\text{ПТ}}^3 Q_0(n_1/n_2) + Q_1(V/n_2) = t_6 C_{\text{ЭХЭ}} + t_6 C_{\text{ПТ}} m_{\text{ПТ}}, \quad (11)$$

где Q_0 – дополнительное тепловыделение на литиевом аноде за счет кислорода, выделяющегося при сгорании 1 г ПТ, 43 Дж/г ; Q_1 – дополнительное тепловыделение на литиевом аноде за счет воздуха свободного объема, $22,4 \text{ Дж/см}^3$; n_1 – количество ПТ в батарее; n_2 – количество литиевых анодов; V – свободный объем батареи, см^3 . Из уравнения (11) получим формулу для расчета массы ПТ

$$m_{\text{ПТ}} = (C_{\text{ЭХЭ}} t_6 - Q_1(V/n_2)) / (q + Q_0(n_1/n_2) - t_6 C_{\text{ПТ}}). \quad (12)$$

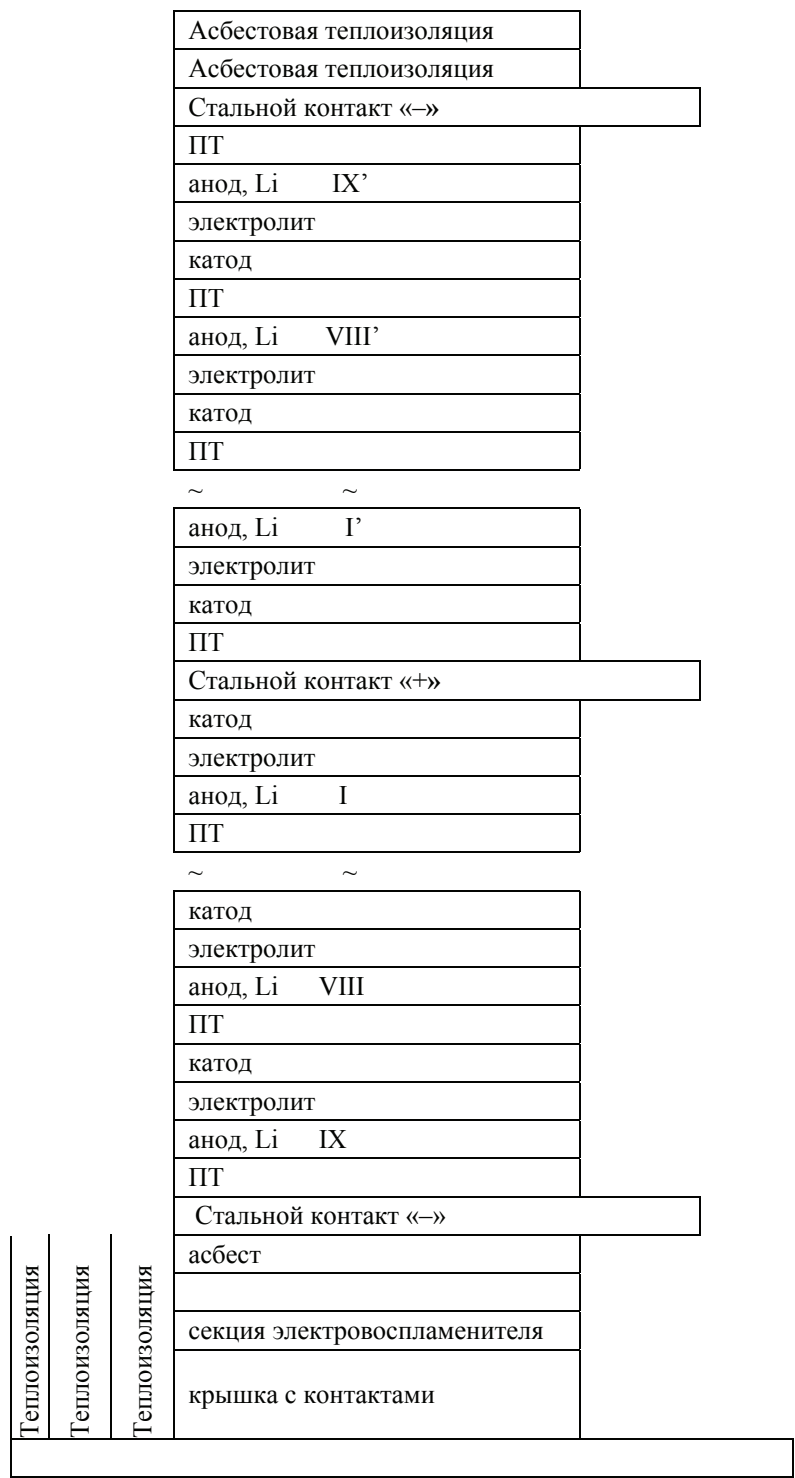
Для изготовления ПТ проектируемого РИТ предполагается использовать пиротехническую смесь с $q = 1135 \text{ Дж/г}$. Также предполагается использовать 18 ЭХЭ и 23 ПТ , то есть $n_1 = 18$, $n_2 = 23$. Ориентировочно свободный объем воздуха в разрабатываемой батарее составляет 2 см^3 .

Необходимые для расчета массы ПТ данные приведены в табл.

В результате расчетов, проведенных по специально разработанной компьютерной программе, имеем: $C_{\text{ЭХЭ}} = 11,88 \text{ Дж/ (г К)}$; $t_6 = 556 \text{ }^\circ\text{C}$; $m_{\text{ПТ}} = 3,92 \text{ г}$.

Данные, необходимые для расчета ПТ

Деталь ЭХЭ	Масса, г	Отклонение по массе, г	Удельная теплоемкость, Дж/(г К)
Катод	3,00	$\pm 0,05$	1,80
Электролит	1,40	$\pm 0,05$	1,33
Анод	0,52	$\pm 0,05$	0,89
Корпус анода	0,88	$\pm 0,10$	0,52
ПТ	–	$\pm 0,2$	0,63



a)

Рис. 2. Резервные источники тока (начало):

a – схема сборки

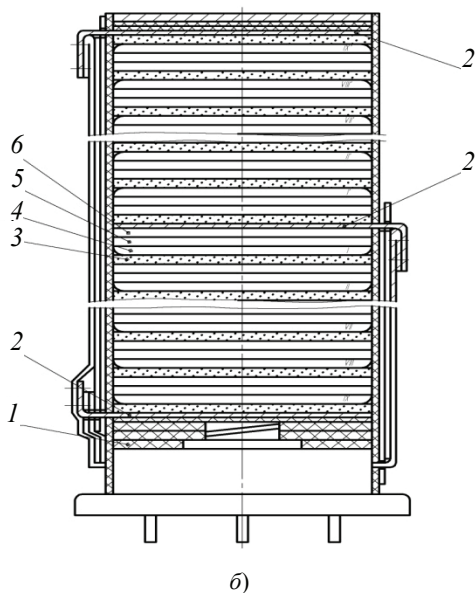


Рис. 2. Окончание:

б – общий вид конструкции: 1 – теплоизоляция; 2 – коллекторы тока с контактами; 3 – МТ; 4 – аноды литиевые; 5 – электролит; 6 – катод

Как было сказано выше, выходные характеристики РИТ зависят от его нестационарного температурного поля. Для обеспечения этих характеристик должна быть подобрана (оптимизирована) соответствующая тепловая схема РИТ, то есть необходимо подобрать оптимальным образом теплоизоляцию между блоком ЭХЭ и корпусом РИТ, а для уменьшения темпа остывания блока через торцы разместить в них дополнительные ПТ, теплоаккумулирующие детали, теплоизоляционные прокладки. При этом необходимо не допустить превышения заданной высоты батареи 75 мм, диаметра 40 мм и температуры на внешней поверхности корпуса батареи за время ее работы в течение 20 с свыше 85 °С. Диаметр РИТ и его тепловая схема, обеспечивающие требования по выходным электрическим характеристикам и габаритам, подбирались путем сравнения расчетных температурных полей различных вариантов тепловых схем. Расчеты проводились с помощью математической модели, которая основана на конечно-разностной аппроксимации системы дифференциальных уравнений, описывающих нестационарные тепловые процессы в многослойном осесимметричном теле [9, 10]. При этом учитывались источники тепла (ПТ, экзотермические реакции на аноде при взаимодействии с газами), теплофизические коэффициенты и геометрические параметры каждой детали конструкции РИТ. Был проведен расчет температуры на корпусе РИТ с максимально допустимым внешним диаметром равным 40 мм. По результатам расчета температура на корпусе РИТ в конце разряда не превышает 85 °С. Конструкция РИТ и схема сборки приведены на рис. 2.

Выводы

Произведен расчет теплового баланса нового РИТ. На его основе разработана конструкция нового РИТ, обеспечивающая электрические параметры в условиях, заданных ТЗ. При испытании макетных образцов получены результаты, хорошо согласующиеся с расчетными данными.

Список литературы

1. Кукоз, Ф.И. Тепловые химические источники тока / Ф.И. Кукоз, В.В. Труш, В.И. Кондратенков. – Ростов на/Д : Изд-во Ростов. ун-та, 1989. – 216 с.
2. Нижниковский, Е.А. Портативные химические источники тока / Е.А. Нижниковский. – М. : Спутник, 2008. – 220 с.
3. Пат. 2153736 Российская Федерация, МПК 7 H01M4/12. Способ изготовления электрода ХИТ / Абенэ А.В., Кофман Г.П., Невская Н.В., Петухова А.И. ; заявитель и патентообладатель Федер. гос. унитар. предприятие науч.-производств. предприятие «Квант». – № 3207133/09 ; заявл. 17.08.1988 ; опубл. 25.02.2000, Бюл. № 21. – 5 с.
4. Lovering, D.G. Molten Salt Technology / D.G. Lovering. – New York : Plenum Press, 1982. – P. 530.
5. Маккой, Л.Р. Процессы на литиевых анодах / Л.Р. Маккой, Л.А. Хиредай // Мат. XI междунар. конф. МЭК. – Торонто, 1976. – С. 485–490.
6. Пат. 2154326 Российская Федерация, МПК 7 H01M6/36, H01M4/40. Активный материал электрода ХИТ / Абенэ А.В., Кофман Г.П., Невская Н.В., Петухова А.И. ; заявитель и патентообладатель Федер. гос. унитар. предприятие науч.-производств. предприятие «Квант». – № 3195082/09 ; заявл. 24.03.1988 ; опубл. 25.02.2000, Бюл. № 22. – 5 с.
7. Fselage, F.L. Multicomponent Phase Diagrams for Battery Applications / F.L. Fselage, E.E. Hellstrom // J. Electrochem. Soc. – 1987. – Vol. 134. – P. 1929–1932.
8. Пат. 2093928 Российская Федерация, МПК 6 H01M6/36. Катодная смесь для тепловых ХИТ / Абенэ А.В., Кофман Г.П., Невская Н.В., Петухова А.И. ; заявитель и патентообладатель Федер. гос. унитар. предприятие науч.-производств. предприятие «Квант». – № 4539265 ; заявл. 06.02.1991 ; опубл. 27.09.1997, Бюл. № 17. – 5 с.
9. Пат. 2091917 Российская Федерация, МПК 6 H01M6/36. Пиротехническая смесь для нагревания ХИТ / Чернышов В.В., Корнеева Н.П., Нахшин М.Ю., Труш Ф.Ф. ; заявитель и патентообладатель Федер. гос. унитар. предприятие науч.-производств. предприятие «Квант». – № 3091663 ; заявл. 21.06.1984 ; опубл. 27.09.1997, Бюл. № 27. – 6 с.
10. Коробов, В.А. Метод суперпозиции для расчета нестационарных температурных полей / В.А. Коробов, А.Г. Якушева // Автономная энергетика. – 1996. – № 7. – С. 24–27.
11. Гаркушин, И.К. Электролиты для химических источников тока на основе галогенидов щелочных металлов / И.К. Гаркушин // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах : мат. IX конф., Новочеркасск, 13–17 сентября 2010. – Новочеркасск, 2010. – С. 254–260.

Construction of Backup Thermal Power Supply

S.V. Grishin, Yu.E. Mamontova, O.A. Kaverin, Yu.A. Stekolnikov

*Department of Chemistry, Yelets State University named after I.A. Bunin,
chimic55@yandex.ru*

Key words and phrases: backup power supply; electrochemical system lithium-iron disulfide; heat balance of power source.

Abstract: The paper presents modeling of the structure by the set parameters and calculation of the heat balance of the power supply of the electrochemical system of lithium-iron disulfide. The calculated structure is compared with the results of tests prototypes.

Konstruktion der reserven wärmlichen Stromquelle

Zusammenfassung: Es wird die Modellierung der Konstruktion nach den angegebenen Parameter und die Berechnung der Wärmebilanz der Stromquelle des elektrochemischen Systems Lithium-Disulfid des Eisens durchgeführt. Es wird den Vergleich der Berechnungskonstruktion mit den Resultaten des Versuches der Maketenmuster durchgeführt.

Construction de la source thermique du courant de réserve

Résumé: Est effectué le modélage de la construction d'après les paramètres donnés ainsi que le calcul de la balance thermique de la source du courant du système électrochimique lithium-bisulfure de fer. Est réalisée la comparaison de la construction de calcul avec les résultats des essais des échantillons de maquette.

Авторы: *Гришин Сергей Викторович* – аспирант кафедры химии; *Мамонтова Юлия Евгеньевна* – аспирант кафедры химии; *Каверин Олег Николаевич* – соискатель; *Стекольников Юрий Александрович* – кандидат химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии, ГОУ ВПО «Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина», г. Елец.

Рецензент: *Исаев Алексей Владимирович* – доктор технических наук, профессор кафедры радиофизики, ГОУ ВПО «Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина», г. Елец.
