

НАНОМАТЕРИАЛЫ В ТЕПЛОВЫХ РЕЗЕРВНЫХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА

В. В. Емцев¹, С. В. Гришин², Д. И. Максимов³,
Ю. Е. Мамонтова³, Ю. А. Стекольников³

ФГКВБОУ ВО «Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина» (1); г. Воронеж, Россия; ОАО «Энергия» (2); кафедра химии (2), chemic57@mail.ru; ФГБОУ ВО «Елецкий государственный университет им. И. А. Бунина», г. Елец, Липецкая обл., Россия

Ключевые слова: анодные электроды на основе лития и его сплавов с кремнием и бором; катоды из дисульфидов железа и кобальта; наноматериалы; пиротехнические материалы; резервные тепловые источники тока; электролиты-расплавы.

Аннотация: Представлены вольтамперные характеристики тепловых батарей с анодами на основе лития и его сплавов, с катодами из дисульфидов железа или кобальта. Электролит-расплав представляет собой загущенную смесь фторидов, хлоридов лития и калия, пиротехнические смеси из нанопорошков железа, молибдена, титана. Показана перспективность использования литий-борного композита и композита «загущенный литий» в качестве материала для анодов высокоэнергетических тепловых источников тока, а для катодов – смеси на основе синтетического дисульфида железа.

Тепловые батареи – единственный тип химических источников тока, удовлетворяющий требованиям ракетной техники, поскольку они имеют: срок сохранности свыше 20 лет, температурный диапазон ± 60 °С, очень большие разрядные токи, устойчивость к механическим и климатическим воздействиям, быстрый выход на режим, относительно невысокие цены. Современные исследования в области создания и исследования наноматериалов позволяют значительно модернизировать существующие активные массы электродов традиционных электрохимических систем. Их использование в литиевых тепловых источниках тока (ИТ) позволит решить задачи повышения удельных характеристик, коэффициента полезного использования масс электродов электрохимических элементов (ЭХЭ), снизить внутреннее сопротивление, повысить скорость горения пиротехники. Ожидаемое увеличение удельных характеристик литий-ионных аккумуляторов с наноматериалами 30 – 50 %, тепловых ИТ – 80 – 90 % [1, 2]. При разработке тепловых литиевых ИТ перспективно использование литий-борного компонента для изготовления анодов в виде порошковых наноматериалов, в качестве активного компонента катодной массы дисульфидов железа или кобальта, загустителя электролита – гамма-алюмината лития, для горючего пиротехники – порошков металлов с удельной поверхностью от $3,5 \text{ м}^2/\text{г}$ и диаметром частиц от 900 нм и меньше, для загущения анодной массы порошки железа с аналогичными свойствами.

Цель работы – разработка технологии использования наноматериалов при изготовлении ИТ на основе батареи БТ-300 (ОАО «Энергия», г. Елец). Общий вид конструкции блока электродов тепловой батареи представлен на рис.1.

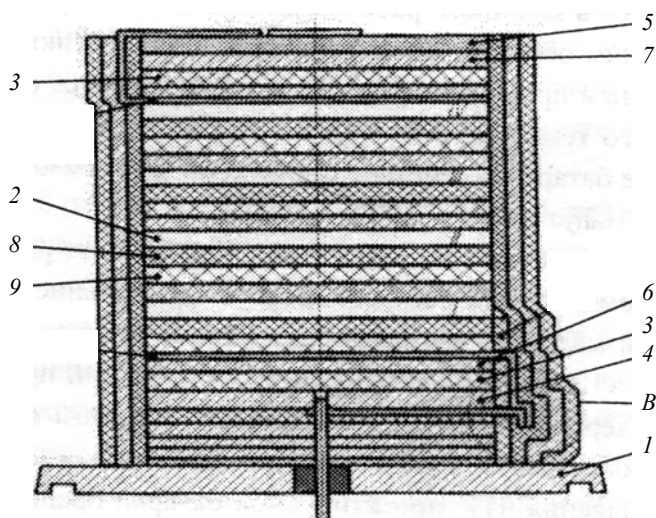


Рис. 1. Общий вид конструкции блока электродов БТ:

1 – крышка с положительным контактом; 2 – анод литиевый; 3 – коллекторы тока с контактами; 4, 7 – изолирующие прокладки; 5 – пластина для приварки стяжек; 6 – электроизоляция блока; 8, 9 – тепловая и катодная таблетки соответственно

Для существенного повышения удельных характеристик с использованием наноматериалов проведены опытные работы по следующим направлениям.

Анодные материалы для замены литий-кремниевого сплава. Проведены испытания спрессованного анода из порошка литий-алюминиевого сплава с содержанием лития 20 вес.% и температурой плавления 700 °С в ЭХЭ 21 мм (без корпуса), катода на основе серного колчедана в количестве 0,4 г и электролита из смеси LiCl-KCl-LiF 0,3 г при температуре разряда 600 °С (ток разряда батареи БТ-300 по техническому заданию (ТЗ) 3,3 А в течение 20 с, напряжение при разряде не менее 1,6 В), которые показали, что при разряде на нагрузку 0,6 Ом в течение 60 с, не обеспечивается выполнение требований ТЗ (рис. 2). Однако данный состав анодной массы можно вполне использовать для батарей, где заданы малые токи разряда, то есть в миниатюрных источниках тока с диаметром анода 0,5 мм. Электрические характеристики ЭХЭ определялись в ячейке, помещенной в разрядную печь, представляющую собой два цилиндрических нагревателя с регулятором температуры диаметром 120 мм, один из которых имеет пневмопривод и подвижен. Фактически разряд ЭХЭ проводился в условиях, имитирующих давление и температуру в ИТ при разряде. Регистрация разрядных характеристик ЭХЭ при разрядке на постоянную нагрузку осуществлялась на цифровом осциллографе SDS-200.

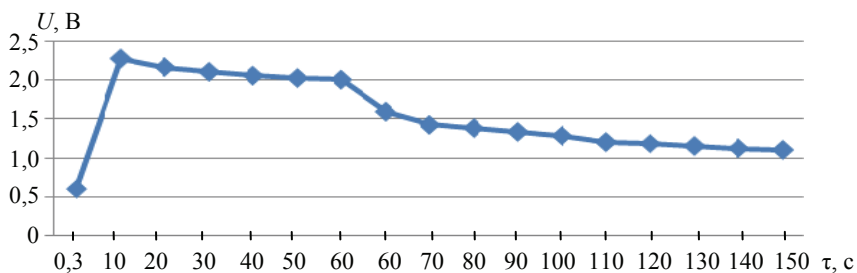


Рис. 2. Разрядная кривая ЭХЭ с анодом из литий-алюминиевого сплава

В качестве анода исследован композитный материал Li-B (КНР), раскатанный в фольгу, содержащий матрицу Li_7B_6 , пропитанную литием, состава (54 ± 4) вес.% бора, остальное магний. Испытания ЭХЭ с анодом диаметром 21мм, катодом на основе серного колчедана 0,4 г и электролитом из смеси LiCl-KCl-LiF 0,3 г на нагрузку 0,6 Ом показали, что обеспечивается выполнение требований ТЗ с достаточным запасом (рис. 3).

Проанализирован композитный материал (производства УНИХИМ, г. Екатеринбург), раскатанный в фольгу, отвечающий формуле Li_5B_4 , в составе около 67 вес.% лития, 33 вес.% бора, остальное магний. Испытания подтвердили выполнение требований ТЗ на ЭХЭ при его диаметре 21 мм, катода на основе серного колчедана 0,4 г и электролита из смеси LiCl-KCl-LiF 0,3 г, при разряде на нагрузку 0,6 Ом с достаточным запасом (рис. 4). При изготовлении анода используется смесь кристаллического и аморфного бора, что позволяет снизить температурный разбег экзотермических реакций при синтезе композита. Однородность литий-борного компонента обеспечивается гомогенизацией смеси расплавленного лития и порошка бора пальчиковой мешалкой в температурном интервале 350...450 °С при исключении застойных зон по объему одноразового сменного тигля (для облегчения извлечения готового продукта) при синтезе в реакторах.

Изготовлены аноды из композитного материала «загущенный литий» в виде фольги с содержанием 20 вес.% лития, 80 вес.% порошка железа марки КЖМ (карбонильное железо модифицированное) по оригинальной технологии на ОАО «Энергия», г. Елец. Частицы порошка железа КЖМ (производства концерна «Вега») имеют высокую удельную поверхность ($3,5 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с порошками,

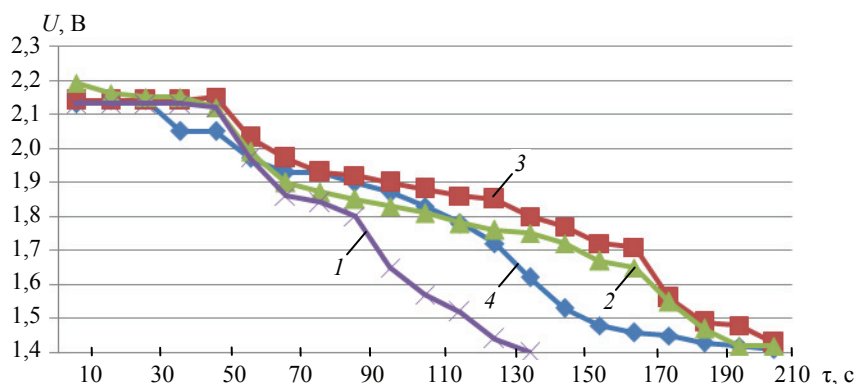


Рис. 3. Разрядные кривые при различных температурах для ЭХЭ с анодом Li-B: 1 – 450; 2 – 500; 3 – 550; 4 – 600

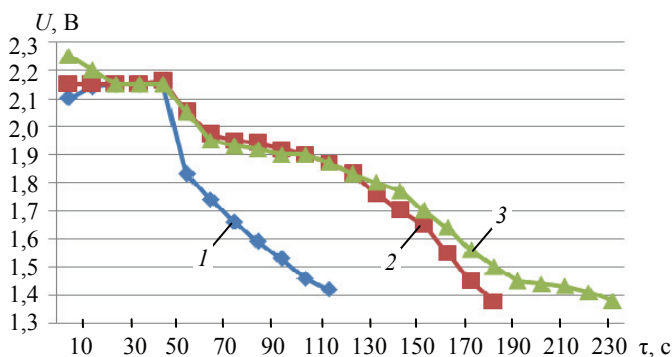


Рис. 4. Разрядные кривые при различных температурах для ЭХЭ с анодами: 1 – контрольный образец; 2 – Li_7B_6 ; 3 – Li_5B_4

применяемыми в изделиях до $0,5 \text{ м}^2/\text{г}$. Сравнительные испытания ЭХЭ с таким анодом в корпусе и стандартным катодом на основе серного колчедана, а также стандартным электролитом показали, что при разряде на нагрузку $0,6 \text{ Ом}$ обеспечиваются увеличенные по сравнению с ЭХЭ на литий-кремниевом аноде разрядные характеристики элементов диаметром 35 мм при подключении на 60 с , катода для всех ЭХЭ на основе серного колчедана $2,3 \text{ г}$ и электролита из смеси LiCl-KCl-LiF (рис. 5).

Исследован вариант композитного материала «загущенный литий» разработкой ФГБОУ ВО «Липецкий технический университет». Испытания ЭХЭ с таким анодом толщиной $0,5 \text{ мм}$, содержащим металлический войлок из волокон алюминия, электролитически пропитанных литием, показали, что пока не обеспечивается выполнение требований ТЗ с достаточным запасом при разряде на нагрузку $0,6 \text{ Ом}$ (диаметр 35 мм , стандартные литий-кремниевый анод и электролит, разряд в течение 60 с , масса катода и электролита из смеси LiCl-KCl-LiF для всех ЭХЭ $2,3 \text{ г}$) (рис. 6). Возможно, требуется доработка материала в направлении увеличения количественного содержания лития в электроде.

Катодные материалы с заменой серного колчедана. Для замены серного колчедана в составе катода предлагается использовать дисульфид кобальта (материал с большей теоретической емкостью), термически устойчивый в интервале рабочих температур теплового ИТ. Испытания ЭХЭ с катодом на основе дисульфида кобальта, стандартными литий-кремниевым анодом и электролитом показали, что при разряде на нагрузку $0,6 \text{ Ом}$ (диаметр 35 мм , стандартные литий-кремниевый анод и электролит, время разряда 60 с , масса катода и электролита из смеси LiCl-KCl-LiF для всех ЭХЭ $2,3 \text{ г}$) обеспечивается выполнение требований ТЗ на батарею БТ-300 (рис. 7).

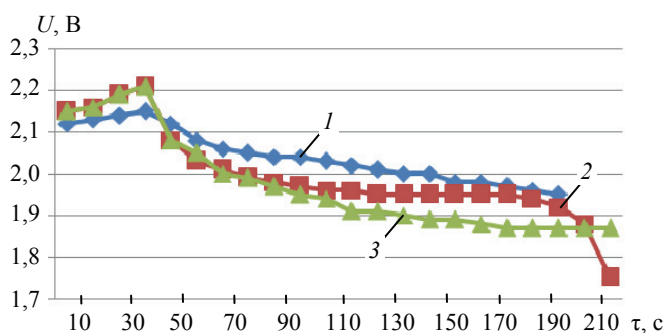


Рис. 5. Разрядные кривые стандартного ЭХЭ (контрольный образец) и ЭХЭ с анодом из материала «загущенный литий»:
1 – контрольный образец, 600; 2 – 550; 3 – 600

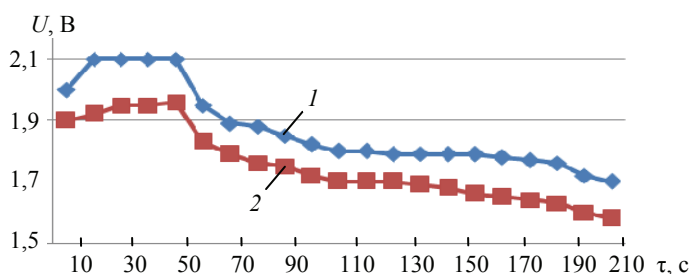


Рис. 6. Разрядные кривые ЭХЭ с катодом на основе дисульфида кобальта:
1 – контрольный образец; 2 – дисульфид кобальта

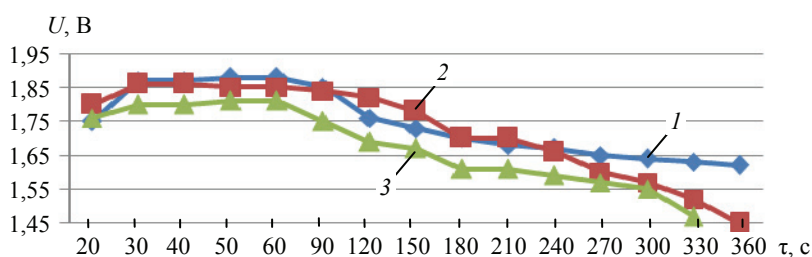


Рис. 7. Разрядные кривые ЭХЭ с различными катодами:
 1 – дисульфид железа; 2 – контрольный образец; 3 – дисульфид кобальта

Из данных рис. 7 следует, что разрядные характеристики ЭХЭ со стандартными электродами выше, чем у ЭХЭ с катодом на основе порошка дисульфида кобальта. Известно, что разрядная емкость катодов на основе дисульфидов переходных металлов (Fe, Co, Ni) и импеданс дисульфидных электродов является функцией электродного потенциала и размера структурных микрометрических частиц [3]. По видимому, повышения разрядных характеристик катода можно добиться, уменьшая размеры частиц порошка дисульфида кобальта с 30 мкм до нанометровых размеров.

Исследована замена серного колчедана на синтетический дисульфид железа. Испытания ЭХЭ с катодом на основе дисульфида железа, стандартным литий кремниевым анодом и стандартным электролитом показали, что при разряде на нагрузку 0,6 Ом обеспечивается лучшее выполнение требований ТЗ на батарею БТ-300, чем у ЭХЭ со стандартными электродами (см. рис. 7). Возможно дальнейшее улучшение разрядных характеристик за счет уменьшения размера частиц порошка железа с 30 мкм на 900 нм и менее.

Электролит с заменой загустителя. Электролит с гамма-алюминатом лития (до 10 вес.%) в качестве загустителя. Гамма-алюминат лития имеет высокую удельную поверхность и проводимость по иону лития. Испытания ЭХЭ с данным электролитом будут проведены после разработки технологии его получения из карбоната лития или гамма-оксида алюминия и подбора оптимальной рецептуры электролитной смеси.

Новые тепловые смеси. Тепловые источники тока активируются теплом специальной пиротехники на основе тепловой смеси из порошка железа и перхлората калия [4]. Используемые порошки железа с размером 3...10 мкм подлежат замене на порошки нанометрического размера. Испытания тепловой смеси с нанопорошками железа показали удельное тепловыделение (порядка 1100 Дж/г), которое соответствует показателю стандартной смеси, что позволяет рекомендовать нанопиротехнику к использованию без перерасчета теплового баланса. Скорость горения образцов новой тепловой смеси (70...95 мм/с) превосходит показатели стандартной смеси в 1,5–2 раза, что в итоге значительно уменьшает время выхода на режим тепловых ИТ.

Тепловая смесь с заменой порошка молибдена на порошок титана марки ПТОМ-1. Тепловой эффект реакции горения титана в 2 раза выше, чем у реакции горения железа или молибдена, при том, что удельный вес титана намного ниже удельного веса молибдена. Испытания тепловых таблеток с титаном показали, что по удельному тепловыделению и скорости горения они не пригодны для использования в качестве тепловой смеси для изготовления тепловых ИТ. В таблицах 1, 2 приведены характеристики тепловых батарей.

В таблице 2 представлены сравнительные характеристики удельной энергии разработанных батарей, которые не уступают батареям, выпускаемым американской фирмой Eagle Picher Technologies, имеющих близкие габаритно-весовые

Таблица 1

**Сравнительные данные ЭХЭ с различным составом анода
при температуре 550 °С**

Анод	Время работы, τ_p , с		Средний ток, I_{cp} , А	Емкость элемента до 0,8 U_{max} , Q , А·с	Удельная емкость сплава, $Q_{уд}$ (А·с)/г
	до 1,5 В	до 0,8 U_{max}			
Li-Si, масса 0,1 г, 50 масс.% Li	44	47	2,73	128	1 280
Li-B (КНР), масса 0,19 г, 55 масс.% Li	130	120	2,93	352	1 850
Li-B (г. Екатеринбург), масса 0,11...0,12 г, 67 масс.% Li	115	100	3,07	307	2 560

Таблица 2

Результаты испытаний батарей БТ-300 с использованием ЭХЭ анода Li-B

Температура, °С	$\tau_{вр}$, с	U_{max} , В	$\tau_{24В}$, с	Примечание
-50	0,35	29,3	46	$R_{const} = 7,8 \text{ Ом}$ $I_{max} = 3,76 \text{ А}$ ($i = 770 \text{ мА/см}^2$)
0	0,32	29,8	44	$I_{const} = 3,3 \text{ А}$ ($i = 670 \text{ мА/см}^2$)
+50	0,22	30,3	74	$P_{const} = 90 \text{ Вт}$ $I_{средн} = 4,0 \text{ А}$ ($I = 820 \text{ мА/см}^2$)
0	0,20	30,0	66	$P_{const} = 90 \text{ Вт}$ $I_{средн} = 4,0 \text{ А}$ ($I = 820 \text{ мА/см}^2$)
Требования ТЗ				
+50 -50	$\leq 0,5$	$\leq 31,0$	$\geq 20,0$	$I_{const(27 В)} = 3,3 \text{ А}$

характеристики, где $\tau_{вр}$ – время выхода на режим; U_{max} – максимальное напряжение; $\tau_{24В}$ – продолжительность работы до 24 В; R_{const} – постоянное сопротивление; I_{max} , $I_{средн}$ – максимальный и средний токи соответственно; P_{const} – постоянная мощность.

Выводы. Перспективными материалами для анодов высокоэнергомощных тепловых ИТ являются литий-борный композит и композит «загущенный литий», а для катодов – смеси на основе синтетического дисульфида железа. Для повышения разрядных характеристик катодов на основе покупных дисульфидов необходимо уменьшать их размеры до нанометровых. Повышение скорости горения тепловой смеси можно добиться, используя рецептуры составов на основе нанопорошков железа марки КМЖ. Время задействия тепловой батареи при использовании наноматериалов (900 нм) составляет 0,03 с по сравнению с 0,1...0,2 с для порошков с размерами 30 мкм.

Список литературы

1. Highly Reversible Lithium Storage in Nanostructured Silicon / J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2003. – Vol. 6, No. 9. – P. A194 – A197.
2. Кедринский, И. А. Литиевые источники тока / И. А. Кедринский, Е. Е. Дмитренко, И. И. Грудянов. – М. : Энергоатомиздат, 1992. – 240 с.
3. Банник, Н. Г. Исследование электродной кинетики интеркаляции ионов лития в электролитический FeS₂ композит / Н. Г. Банник, В. П. Тысячный, Р. Д. Апостолова // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2006. – № 4. – С. 151.
4. Кукоз, Ф. И. Тепловые химические источники тока / Ф. И. Кукоз, В. В. Трущ, В. И. Кондратенков. – Ростов н/Д : Изд-во РГУ, 1989. – 219 с.

Nanomaterials in Thermal Backup Current Sources

V. V. Emtsev¹, S. V. Grishin², D. I. Maksimov³,
Yu. E. Mamontova³, Yu. A. Stekolnikov³

*Military Educational and Scientific Center of the Air Force
“Air Force Academy named after Professors N. Ye. Zhukovsky
and Yu. A. Gagarin” (1), Voronezh, Russia; JSC Energia (2);
Department of Chemistry (3), chemic57@mail.ru;
I. A. Bunin Yelets State University; Yelets, Lipetsk region, Russia*

Keywords: anode electrodes based on lithium and its alloys with silicon and boron; iron and cobalt disulfide cathodes; nanomaterials; pyrotechnic materials; backup thermal current sources; electrolytes, melts.

Abstract: The current-voltage characteristics of thermal batteries with anodes based on lithium and its alloys, with cathodes made of iron or cobalt disulfides are presented. The electrolyte-melt is a thickened mixture of fluorides, lithium and potassium chlorides, pyrotechnic mixtures of iron, molybdenum, titanium nanopowders. It is shown that the use of a lithium-boron composite and a “thickened lithium” composite is promising as a material for anodes of high-energy thermal current sources, and for cathodes - a mixture based on synthetic iron disulfide.

References

1. Graetz J., Ahn C.C., Yazami R., Fultz B. Highly Reversible Lithium Storage in Nanostructured Silicon, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, vol. 6, no. 9, pp. A194-A197.
2. Kedrinskiy I.A., Dmitrenko Ye.Ye., Grudyanov I.I. *Litiyevyye istochniki toka* [Lithium current sources], Moscow: Energoatomizdat, 1992, 240 p. (In Russ.)
3. Bannik N.G., Tsyachnyy V.P., Apostolova R.D. [Investigation of the electrode kinetics of intercalation of lithium ions into an electrolytic FeS₂ composite], *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Questions of chemistry and chemical technology], 2006, no. 4, p. 151. (In Russ.)
4. Kukoz F.I., Trushch V.V., Kondratenkov V.I. *Teplovyye khimicheskiye istochniki toka* [Thermal chemical sources of current], Rostov n/D: Izdatel'stvo RGU, 1989, 219 p. (In Russ.)

Nanomaterialien in thermischen Reservestromquellen

Zusammenfassung: Es sind die Strom-Spannungs-Eigenschaften von Thermobatterien mit Anoden auf Lithium- und Legierungsbasis mit Kathoden aus Eisen- oder Kobaltdisulfiden vorgestellt. Die Elektrolytschmelze ist eine eingedickte Mischung aus Fluoriden, Lithium- und Kaliumchloriden, pyrotechnischen Gemischen aus Eisen-, Molybdän- und Titananopulvern. Es ist gezeigt, dass die Verwendung eines Lithium-Bor-Verbundstoffs und einer "verdickten Lithium"-Verbindung als Material für Anoden energiereicher Wärmestromquellen, und für Kathoden - eine Mischung auf Basis von synthetischem Eisendisulfid, vielversprechend und perspektivisch ist.

Nanomatériaux dans les sources de courant auxiliaires thermiques

Résumé: Sont présentées les caractéristiques voltamétriques des batteries thermiques avec des anodes à base de lithium et de ses alliages avec des cathodes à base de disulfure de sodium ou de cobalt. L'électrolyte fondu est un mélange épaissi de fluorures, de chlorures de lithium et de potassium, de mélanges pyrotechniques de nanopoudres de fer, de molybdène et de titane. Est montrée l'utilisation prometteuse du composite lithium-bore et du composite «lithium épaissi» en tant que matériau pour les anodes de sources de courant thermique à haute énergie et pour les cathodes – mélange à base de disulfure de fer synthétique.

Авторы: *Емцев Виталий Валерьевич* – кандидат технических наук, старший преподаватель, ФГКВБОУ ВО «Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина», г. Воронеж, Россия; *Гришин Сергей Викторович* – начальник лаборатории новых материалов, ОАО «Энергия»; *Максимов Дмитрий Игоревич* – аспирант кафедры химии; *Мамонтова Юлия Евгеньевна* – аспирант кафедры химии; *Стекольников Юрий Александрович* – кандидат химических наук, профессор кафедры химии, ФГБОУ ВО «Елецкий государственный университет им. И. А. Бунина», г. Елец, Липецкая обл., Россия.

Рецензент: *Лазарев Сергей Иванович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Механика и инженерная графика», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.