УДК 621.351(043)

### ХИМИЧЕСКИЙ ИСТОЧНИК ТОКА НА ОСНОВЕ МАГНИЯ И ЦИНКА

Т. П. Дмитриев<sup>1,2</sup>, Ч. Б. Даулбаев<sup>1,2</sup>, Б. М. Дабынов<sup>1,2</sup>, Р. Г. Абдулкаримова<sup>1,2</sup>, З.А. Мансуров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем горения, 050012, ул. Богенбай батыра 172, Алматы, Казахстан <sup>2</sup>Казахский национальный университет им. аль - Фараби, 050040, ул. аль-Фараби 71 Алматы, Казахстан e-mail: Chingis.daulbayev@yandex.ru

### Аннотация

В данной работе приведены результаты исследований рабочих параметров пиротехнического резервного источника тока (ПРИТ). В ходе исследований были проанализированы такие характеристики ПРИТ как: время выхода на рабочее значение электрического тока, продолжительность работы ПРИТ, температура инициирования ПРИТ. В результате исследований выявлено, что при уменьшении толщины асбестового сепаратора происходит увеличение значений электрического тока в системе ПРИТ. Исследованы рабочие параметры пиротехнического резервного источника тока на основе магния с асбестовым сепаратором толщиной 0,8 мм. Установлено, что при значении тока 0,02 А продолжительность работы ПРИТ составляет 585 секунды. Определено, что ПРИТ на основе цинка работает стабильно, при использовании цинка, такие характеристики как время выхода на рабочий режим, время работы ПРИТ на порядок выше чем у ПРИТ на основе магния. Значение тока с гранулами и порошком цинка в этих экспериментах составило 0,179 А и 0,1 А, соответственно, а продолжительность работы при таком токе составило 40 и 151 секунды соответственно.

**Ключевые слова:** пиротехнический источник тока, пиротехнический материал, катодноанодная ячейка.

### Введение

Химические источники тока играют важную роль в различных отраслях техники: системах связи и сигнализации, в транспорте, системах аварийного и автономного электроснабжения, системах вооружения, авиации и ракетной технике. Особое значение имеют ПРИТ, активируемые теплом специальной пиротехники. Такие ПРИТ 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 ПРИТ определяются условиями их эксплуатации, предъявляемыми требованиями и технологическими решениями [1,2].

Такой пиротехнический резервный источник тока способен непрерывно генерировать электрический ток как в виде краткосрочного, так и длительного заряда [3]. В отличие от гальванических элементов и аккумуляторов, в пиротехнических резервных источниках тока

электролит при хранении гальванически не связан с электродами.

В настоящее время пиротехнические источники тока находят применение в самых различных областях техники: в качестве электроснабжения космических кораблей, в объектах, эксплуатируемых в местах с низкой температурой, в гибридных автоматических устройствах и т.д. [4]. Обусловлено это рядом преимуществ и возможностей, таких как автономность, малогабаритность и относительная простота изготовления [5]. В качестве электролитного материала могут использоваться капиллярные и пористые мембраны, содержащие жидкий электролит, сухие смеси из электролитных солей или кристаллогидраты [6].

Известны тепловые батареи [7], активируемые пиронагревателями и рабо-тающие на расплавленном электролите LiCl - KCl, изначально размещенном между анодом и катодом. Применяются такие пиротехнические батареи, например, в качестве высокоэнергетических источников питания в аппаратуре для зондирования недр Земли и атмосферы. Основным недостатком таких устройств является достаточно длинный период запуска, обусловленный самой конструкцией батареи. В такой конструкции пиротехнический состав, хотя и контактирует с анодом и катодом, но фронт его горения распространяется вдоль указанных

элементов, разогревая их по мере его продвижения. Время запуска таких батарей составляет от единиц до десятков секунд. Так, например, подобная батарея фирмы "Sandia" (США) [8] имеет время запуска 4,4 секунды.

Электрохимическая реакция которая происходит в анодной ячейке выглядит следующим образом:

$$Mg-2e \rightarrow Mg^{2+}$$
 (1)

Электрохимическая реакция ячейки катода:

$$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb \tag{2}$$

Суммарная электрохимическая реакция в катод-анодной ячейке:

$$PbF_2 + Mg \rightarrow MgF_2 + Pb$$
 (3)

Целью данной работы является разработка пиротехнического резервного источника тока, а также, исследование влияния толщины асбестового сепаратора на вольтамперные характеристики изучаемой системы.

В настоящее время потенциальные возможности пиротехнических источников тока

реализованы далеко не в полной мере. Стоят задачи по увеличению выхода напряже-ния и силы тока, сокращению времени выхода на рабочий режим, увеличению времени работы в оптимальном режиме и др.

### Экспериментальная часть

В настоящей работе в исфледуемом пиротехническом резервном источнике тока содержатся гальванические элементы в виде пиротехнических зарядов в катоде и в аноде. Проведенное исследования можно разбить на несколько важных этапов:

- 1. Исследование влияния толщины сепаратора на рабочие характеристики ПРИТ на основе магния
- 2. Исследование характеристик ПРИТ на основе цинка, таких как время работы в рабочем режиме, время выхода на рабочий режим.

В работе были использованы фторсодержащие реагенты - LiF, PbF<sub>2</sub> (фирма «Вектон», Санкт-Петербург, Россия, чистота 99%). В качестве пиротехнических веществ использовались алюминий (порошок марки ПА-4, чистота 99%, дисперсность 65 мкм) и металлический магний (чистота 99%).

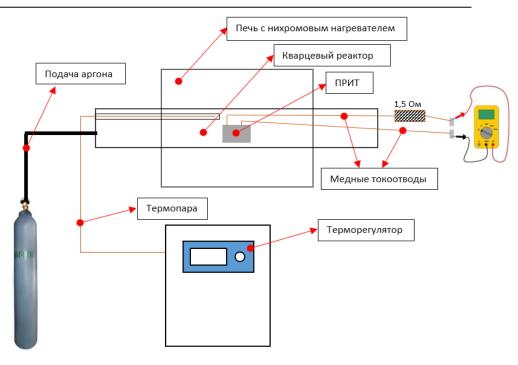


Рис. 1 – Принципиальная схема установки

Для проведения исследований нами была собрана установка, представленная на рисунке 1. В качестве корпуса катодно - анодных

ячеек применялся алундовый тигель с диаметром 25 мм и высотой 30 мм. Сепаратор был выполнен из прессованного асбестового листа

толщиной 2 и 0,8 мм. Анод содержит следующие компоненты, (масс. %): 58,0 PbF<sub>2</sub>, 22,0 Mg, 20,0 LiF, а катод выполнен из композиции (масс. %): 89,52 PbF<sub>2</sub>, 3,48 Al и 7,0 LiF. Масса навески для проведения экспериментов составляла 10 г анода и катода.

Инициирование пиротехнического состава осуществлялось посредством нагрева в

печи с нихромовым нагревательным элементом.

Начало реакции зафиксировано при 650°C в инертной среде (газ - аргон). Для обеспечения инертной среды был изготовлен кварцевый реактор диаметром 60 мм и длиной 1000 мм.

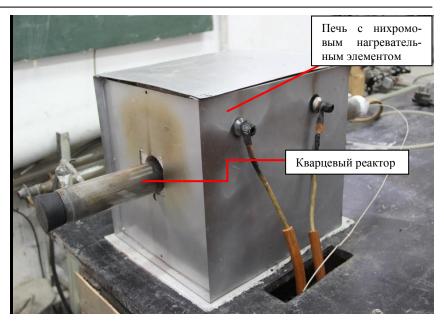


Рис. 2 – Кварцевый реактор и печь с нихромовым нагревательным элементом

В кварцевый реактор помещали алундовый тигель с исходными катодом и анодом. Значения напряжения и токов в системе снимали с помощью двух мультиметров.

На рисунке 3 представлена фотография алундовых тиглей до и после эксперимента.

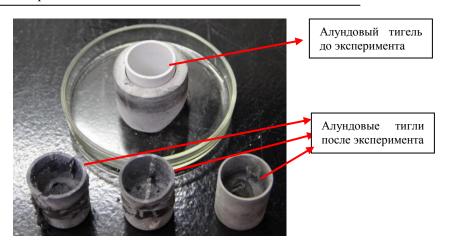


Рис. 3 – Изображение катода и анода в алундовом тигле

Стоит отметить что в качестве токоотвода была использована никелевая пластина, которая в последующих экспериментах была заменена на графитовые, в связи с тем, что никель при взаимодействии реагировал со фтором что существенно увеличивало его сопротивление.

На рисунке 4 приведена принципиальная стандартная схема электрической цепи токосъема с ПРИТ.

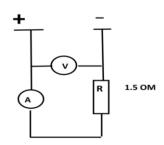


Рис. 4 – Схема измерения тока и напряжения в системе

Для изучения влияния толщины сепаратора на вольтамперные характеристики системы исследовали зависимость напряжения и силы тока от времени при разных толщинах асбестового сепаратора.

### Результаты и обсуждения

# Влияние толщины сепаратора на рабочие характеристики ПРИТ на основе магния

В результате проведенных исследований авторами были получены зависимости электрического тока и напряжения от времени в пиротехническом источнике тока с различными составами. В первую очередь была получена зависимости от толщины сепаратора, которая играет немало важную роль в протекании реакции. В результате исследований выявлено влияние толщины асбестового сепаратора в системе пиротехнического резервного источника тока на вольтамперные характеристики. Первая серия экспериментов проводилась с использованием асбестового сепаратора толщиной 2 мм. Данные этих экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения напряжения и электрического тока с сепаратором толщиной 2 мм

Номер эксперимента	Электрический ток, А	Напряжение, В
1	0,03	0,42
2	0,08	0,35
3	0,05	0,48
4	0,03	0,5
5	0,06	0,2

Из таблицы 1 видно, что значения электрического тока крайне малы для такого типа ПРИТ, данный факт, очевидно, обусловлен тем, что повышенная толщина сепаратора препятствует свободному прохождению заряженных частиц, образующихся в ходе электрохимической реакции. С сепаратором толщиной 2

мм авторами была произведена серия из 5 экспериментов.

Следующим этапом работы были исследования с асбестовым сепаратором толщиной 0,8 мм. Результаты этих экспериментов представлены в Таблице 2.

Таблица 2 – Значения напряжения и электрического тока с сепаратором 0,8 мм

Номер эксперимента	Электрический ток, А	Напряжение, В
1	0,35	0,42
2	0,43	0,52
3	0,48	0,73
4	0,5	0,64
5	0,41	0,59

Из таблицы 2, следует, что с сепаратором толщиной 0,8 мм значения электрического тока на порядок выше по сравнению со значениями, приведенными в таблице 1, где толщина асбеста составляет 2 мм.

Основываясь на данные экспериментов можно сделать вывод, что при уменьшении толщины асбестового сепаратора происходит увеличение значений электрического тока. При уменьшении толщины сепаратора в 2 раза,

происходит увеличение электрического тока в 10 раз. В работе [9] авторами были проведены исследования по изучению характеристик сепаратора при различных концентрациях MgO, для уменьшения температуры активации и толщины сепаратора [10], что повлияло на значения тока и напряжения.

В работе [11] авторами был изобретен пиротехнический источник тока, который содержит установленную в корпусе батарею и имеющую два изолированных токовывода. Батарея гальванических элементов имеет вид пиротехнических зарядов с избытком окислителя в катоде и избытком горючего в аноде, разделенных сепаратором из асбеста. Сепаратор был диспергирован в электролите, включающем фториды металлов и диоксид циркония, гальванические элементы соединены последовательно посредством помещенных между ними токоотводов в форме металлических дисков из фольги толщиной 11-13% толщины гальванических элементов, и связаны с электровоспламенителем огневой цепью, включающей торцевые пиронагреватели, соединенные воспламенительной лентой, при этом в корпусе напротив токовыводов выполнены пазы. Техническим результатом является повышение функциональной надежности пиротехнического источника тока.

Однако задачей данной работы состояла в увеличении времени работы ПРИТ и значе-

ний тока и напряжения, в связи с этим нам достаточно было использовать лишь асбестовый сепаратор без каких-либо добавок. В дальнейших экспериментах применялся сепаратор, выполненный из асбеста с толщиной 0,8 мм. Дальнейшее уменьшение оказалось невозможным в связи с тем, что уменьшалось время работы пиротехнического резервного источника тока. Связано это с тем что тонкий сепаратор разрушался под действием высоких температур.

# Исследование характеристик ПРИТ на основе магния

Следующим этапом работы были исследования рабочих характеристик ПРИТ на основе магния. На данном этапе работы авторами также были получены зависимости тока и напряжения от времени.

Стоит отметить что в данной работе проводились работы с единичными ячейками, что существенно влияет на значения тока и напряжения.

Эксперименты проводились с использование асбестового сепаратора толщиной 0,8 мм. С помощью раскадровки видеозаписи эксперимента были получены данные по продолжительности режима работы, электрического тока и напряжения (Таблица 3).

Таблица 3 – Изменение значений напряжения и электрического тока с сепаратором толщиной 0,8 мм во время рабочего режима ПРИТ

Значение электрического тока, А	Значение напряжения, В	Значение продолжи- тельности работы ПРИТ, сек.
0,35	0,53	2
0,85	1,3	3
0,48	0,72	4
0,43	0,65	6
0,4	0,6	8
0,38	0,57	9
0,30	0,45	12
0,10	0,15	14
0,02	0,03	600

Данные раскадровки представленные в таблице 3 характерны для всех типов ПРИТ, есть максимум значений тока и напряжения, при котором ПРИТ работает всего несколько секунд, в данном случае 0,85 A - 3 секунды и

выход на рабочий режим, в нашем случае 0,02 А – 600 секунд.

На рисунке 5 приведен график зависимости электрического тока и напряжения от времени.

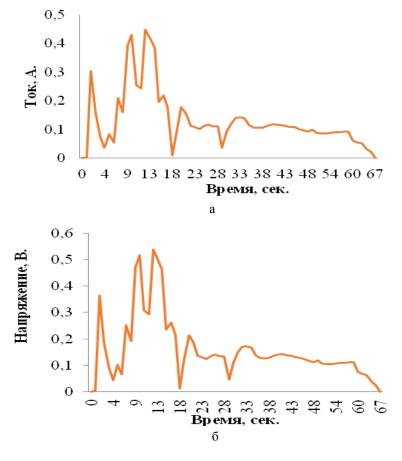


Рис. 5 – Зависимость электрического тока (а) и напряжения (б) от времени

Из рисунка 5 (а, б) видно, что происходит скачок электрического тока и напряжения на 3 секунде. По-видимому, это объясняется тем, что имеет место самоускоряющаяся реакция, после которой система ПРИТ выходит на рабочий режим. Другими словами, в течении 14 секунд происходит постепенное снижение электрического тока и напряжения, однако по истечению 15 секунд вплоть до 600 секунд система ПРИТ работает при постоянном электрическом токе и напряжении со значениями 0,02 А и 0,03 В, соответственно. Не мало важную роль играет внутреннее сопротивление материалов, которые несомненно вносят свой вклад в значение напряжения. Внутреннее сопротивление в данной работе не измерялось.

В работе [12] авторами также были исследованы рабочие характеристики ПРИТ на основе магния, однако значения напряжения в их работе получилось 0,2 В. Продолжительность работы в таком режиме составила 2-4 секунды. В нашей работе были получены напряжения 0,5 В и в таком режиме продолжи-

тельность работы ПРИТ составило около 10 секунд.

# Исследование характеристик ПРИТ на основе цинка

Последним этапом работы было исследование характеристик ПРИТ на основе цинка. Были использованы порошковый и гранулированный цинк. Эксперименты по исследованию характеристик ПРИТ на основе цинка проводились с использованием порошкового (дисперсность 65 микрон) и гранулированного цинка (дисперсность около 500 микрон). Значения тока и напряжения, полученные после раскадровки представлены в таблице 4.

Из таблицы видно, что значения пикового тока и напряжения при исполь-зовании порошкового цинка ниже, чем у ПРИТ на основе гранулированного цинка, однако режим стабильной работы ПРИТ на порядок больше. На рисунке 6 показана зависимость тока от времени для порошкового и гранулированного цинка.

Таблица 4 – Значения напряжения и электрического тока ПРИТ на основе цинка

номе	р эксперимента	Электрический ток, А	Напряжение, В
1.	Zn(гранулы)	0,188	0,2148
2.	Zn(гранулы)	0,201	0,221
3.	Zn(гранулы)	0,198	0,230
1.	Zn(порошок)	0,12	0,1
2.	Zn(порошок)	0,11	0,12
3.	Zn(порошок)	0,09	0,11



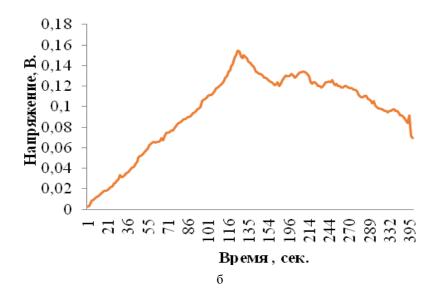


Рис. 6 – Зависимость тока от времени для порошкового (а) и гранулированного цинка (б)

Из рисунка 6 видно, что рост значения тока в обоих случаях занимает около 100 с, при этом максимальное значение тока для ПРИТ с порошком цинка 1,2 А (рисунок 6, а), тогда как для гранулированного 0,2 А. Такое различие можно объяснить тем что измельченный цинк обладает большей поверхностной энергией и электрохимическая реакция проходит более стабильно.

Значение тока с гранулами и порошком цинка в этих экспериментах составило 0,179 А и 0,1 А, соответственно, а продолжительность работы при таком токе составило 40 и 151 секунды соответственно. В работе [13] авторами были проведены эксперименты с источниками тока на основе цинка максимальное значение которого составило 0,5 В. Однако, авторам были использованы ячейки по 50 грамм в каждой, в данной же работе масса катода и анода составляла 10 грамм, соответственно.

Опираясь на экспериментальные данные, которые были получены в ходе выполнения работы был сделан сравнительный анализ. На рисунке 7 представлены графики сравнения зависимостей тока и напряжения от времени при различных системах ПРИТ на основе магния, порошкового и гранулированного цинка.

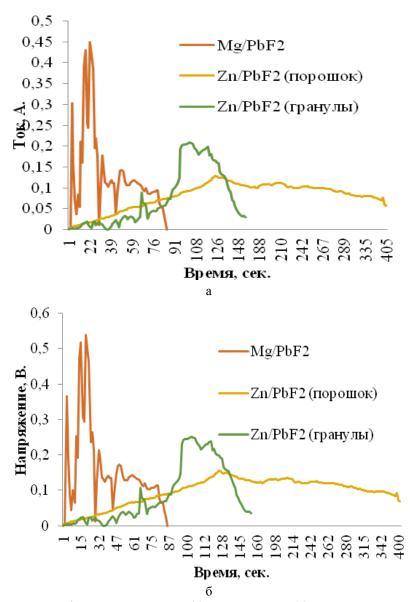


Рис. 7 – Графики сравнения тока (а) и напряжения (б) в разных системах

Исследования показали, что при использовании цинка, такие характеристики как время выхода на рабочий режим, время работы ПРИТ на порядок выше чем у ПРИТ на основе магния, что можно увидеть на рисунках 6 (а, б) и 5(а, б).

### Заключение

В результате исследований выявлено влияние толщины асбестового сепаратора в системе пиротехнического резервного источника тока. Основываясь на данные экспериментов можно сделать вывод, что при уменьшении толщины асбестового сепаратора про-

исходит увеличение значений электрического тока. Данный факт, очевидно, обусловлен тем, что повышенная толщина сепаратора препятствует свободному прохождению заряженных частиц, образующихся в ходе электрохимической реакции. Исследованы рабочие параметры пиротехнического резервного источника тока на основе магния с асбестовым сепаратором толщиной 0,8 мм: рабочий электрический ток, напряжение и продолжительность рабочего процесса одиночной гальванической ячейки. Кроме того, установлено, что при значении тока 0,02 А продолжительность работы ПРИТ составляет 585 секунды.

Установлено, что ПРИТ на основе цинка работает стабильно, при использовании цинка, такие характеристики как время выхода на рабочий режим, время работы ПРИТ на порядок выше чем у ПРИТ на основе магния. Значение тока с гранулами и порошком цинка в этих экспериментах составило 0,179 A и 0,1 A, соответственно, а продолжительность работы при таком токе составило 40 и 151 секунды соответственно.

### Литература

- 1. Кукоз, Ф.И. Тепловые источники тока / Ф.И. Кукоз, Ф.Ф. Труш, В.И. Кондратенков. Ростовн/Д: Изд-во Ростовского ун-та, 1989. 208 с..
- 2. Нижниковксий Е.А. Портативные химические источники тока /Е.А. Нижниковский. М.: Спутник, 2008. 220 с
- 3. Просянюк, В.В. Современное состояние и перспективы развития пиротехнических источников тока. / В.В. Просянюк, Н.М. Варёных, В.Н. Емельянов // Современные проблемы пиротехники:матер. 1 Всероссийской конф. М.: ЦЭИ «Химмаш», 2001. С. 74-75.
- 4. Потанин А.А. Твердотельный химический источник тока на основе ионного проводника типа трифторида лантана. Рос. Хим.

- Ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им Д. И. Менделеева), 2001, т. XLV, № 5-6.
- 5. Демьяненко, Д.Б. Новые системы и устройства пироавтоматики / Д.Б. Демьяненко, А.С. Дудырев, О.В. Старостин // Тез. доклад на конференции «Высшая школа России и конверсия» (22-26ноября). М.: ГК по высшему образованию, 1993. С. 251-253.
- 6. Демьяненко, Д.Б. Пиротехнические генераторы электрического тока / Д.Б. Демьяненко, А.С.Дудырев // Материалы II Всероссийской конференции «Современные проблемы пиротехники». (27-29 ноября) 2002. Сергиев Посад: МИД «Весь Сергиев Посад», 2003. С. 87-89.
- 7. Колесникова В.Г. Электроника. Энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1991 г., с.536.
- 8. Коровин Н.В. Новые химические источники тока. М.: Энергия, 1978 г., с.73.
- 9. Ronald Guidotti, F.W. Reinhardt, E.V. Thomas. Deformation study of separator pellets for thermal batteries. SANDIA REPORT. New Mexico,1995. 59 c.
- 10. Ronald Guidotti, F.W. Reinhardt, E.V. Thomas. Characterization of MgO powders for use in thermal batteries. SANDIA REPORT. New Mexico, 1996. 53.
- 11. Вареных Н. В., Емельянов В.Н., Просянюк В. В., Суворов И.С. Пиротехнический источник тока. Патент: RU (11) 2320053 (13), РФ,2008.
- 12.LI Wei, LIU Zhan-chen, WANG Shujun. Experimental Analysis of a Pyrotechnic Compositions Battery. International Workshop on Information and Electronics Engineering (IWIEE), ELSEVIER, 2012.
- 13. Holubowitch N.E., Stephen E. Manek, James Landon, K. Liu. Zn-Sn Electrochemical Cells with Molten Salt Eutectic Electrolytes and Their Potential for Energy Storage Applications. Power and Energy, ECS The Electrochemical Society, 2014.

## CHEMICAL CURRENT SOURCES BASED ON MAGNESIUM AND ZINC

Dmitriyev T.P., Dabynov B.M., Daulbayev Ch.B., Abdulkarimova R.G., Mansurov Z.A.

<sup>1</sup>Institute of Combustion problems, 050012,172 Bogenbai batyr str, Almaty city, Kazakhstan. <sup>2</sup>al-Farabi Kazakh National University, 050040, 71 al-Farabi str., Almaty city, Kazakhstan

### **Abstract**

This paper presents research results of operating parameters of the pyrotechnic reserve current source (PRCS). Dependence of voltage and amperage on the time under different conditions was studied. Hereby, the following operating parameters of the pyrotechnic reserve current source with the 0.8 mm thickness asbestine separator were studied: working electric current, voltage and duration of workflow of a single gal-

vanic cell. The operating parameters (electric current, voltage and duration of operating process of a single galvanic cell) of PRPS based on magnesium with asbestos separator with thickness of 0.8 mm were studied. Furthermore, it was found that at the value of the electric current of 0.02 A the operating time of PRPS is 585 seconds. It is found that PRPS systems based on zinc are stable during the operation process, such characteristics as the value of time to reach the operating mode, the duration of operating mode of PRPS are much higher comparing with PRPS systems based on magnesium. The electric current value using powder of zinc and granular zinc in these experiments was 0.179 A and 0.1 A, respectively, and the operating time at these values of electric current was 40 and 151 seconds, respectively.

**Keywords:** pyrotechnic current source, a pyrotechnic material, the cathode-anode cell.

## МАГНИЙ ЖӘНЕ МЫРЫШ НЕГІЗІНДЕГІ ХИИЯЛЫҚ ТОҚ КӨЗІ.

Дмитриев Т. П., Даулбаев Ч. Б., Дабынов Б. М., Абдулкаримова Р. Г., Мансуров З.А.  $^1$  Жану проблемалар Институты , 050012, Бөгенбай батыр көш.№ 172, Алматы, Қазақстан  $^2$  аль — Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, 050040, әл-Фараби көш.№71, Алматы, Қазақстан

### Аннотация

Көрсетілген жұмыста пиротехникалық қосымша тоқ көзінің жұмыс істеу сипаты зерттелгені жайлы көрсетілген. Алынған нәтижелер бойынша аталған жүйе бойынша асбесті сепаратор қалындығының вольт-амперлі сипатына тәуелділін келесі түрде көрсетілді асбесті сепаратор қалындығына тәуелділігін экспериментті зерттеулер арқылы көрсетілген.: уақытқа байланысты кернеу мен тоқтың әр түрлі қалындықтағы асбесті сепаратордың тәуелдігі. Зерттеулер нәтижесінде асбесті сепаратордың қалындығын жұқартқан сайын пиротехникалық қосымша тоқ көзіндегі тоқ шамасының үлкейгенді жайлы заңдылығы анықталды. Қалындығы 0,8 мм болатын асбесті сепаратормен магний негізіндегі пиротехникалық қосымша тоқ көзіндегі жұмыс параметрлері анықталды. Сонымен қатар пиротехникалық қосымша тоқ көзінде тоқ шамасы 0,02 А кезінде жұмыс уақыты 585 секундка дейін көрсеткенді жайлы эксперимент жүзінде анықталды. Цинк негізіндегі пиротехникалық қосымша тоқ көзінде жұмыс режижімі магний негізіндегі пиротехникалық қосымша тоқ көзінен қарағанда тұрақты жұмыс істегені жайлы: уақытқа байланысты және тоққа байланысты зерттеулерде көрсетті. Осы зерттеулерде түйіршікті цинк негізінде қосымша тоқ көзіндегі шамалар келесідей болды: 0,179 А ден 0,1 А және жұмыс істеу уақыты 40 тан 150 секундқа дейін созылды.

**Түйінді сөздер:** пиротехникалық қосымша тоқ көзі, пиротехникалық материал, катод-анод ұяшықтары.