

## Wybrane właściwości wysokokalorycznej mieszaniny Fe-KClO<sub>4</sub> i jej składników

**Bogdan Czajka<sup>1</sup>, Waldemar Witkowski<sup>2</sup>, Leszek Wachowski<sup>3</sup>, Marek Lipiński<sup>2</sup>, Stanisław Tabat<sup>1</sup>**

1 - Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw, ul. Forteczna 12, 61-362 Poznań

2 - Instytut Przemysłu Organicznego, ul. Annopol 6, 03-236 Warszawa

3 - Wydział Chemii Uniwersytet im. A. Mickiewicza, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

**Streszczenie:** Mieszaniny grzewcze są szczególnym rodzajem materiałów wysokokalorycznych znajdujących praktyczne zastosowanie w technice. W niniejszej pracy dokonano oceny przydatności układu Fe-KClO<sub>4</sub> jako źródła energii cieplnej w rezerwowych chemicznych źródłach prądu aktywowanych termicznie.

Optymalną wielkość ziaren i strukturę chloranu(VII) potasu (KClO<sub>4</sub>), stosowanego w mieszaninie grzewczej w charakterze utleniacza, otrzymano w wyniku zastosowania odpowiedniej procedury jego krystalizacji i modyfikacji. Z szeregu badanych w pracy handlowych preparatów proszków żelaza, stosowanych jako czynnik redukujący, wybrano cztery określając takie ich parametry, jak zdolność do inicjacji reakcji chemicznej, stopień przereagowania oraz wielkość efektu termicznego. Modyfikacja tych proszków na drodze redukcji wodorem pozwoliła na otrzymanie próbek różniących się reaktywnością z KClO<sub>4</sub>. Stosując metodę TPR stwierdzono na ich powierzchni obecność rozmaitych faz tlenkowych, które są odpowiedzialne za ich reaktywność z KClO<sub>4</sub>. Ponadto określono optymalny skład mieszaniny grzejnej oraz wpływ obecności w niej aktywatorów o zdefiniowanym składzie chemicznym na przebieg reakcji pomiędzy Fe i KClO<sub>4</sub>. Określono również szybkość przebiegu procesu palenia tej mieszaniny oraz wskazano na inne efekty, które mogą wywierać wpływ na jej praktyczną przydatność w rezerwowych bateriach aktywowanych termicznie.

### 1. Wstęp

Intensyfikacja badań nad chemicznymi źródłami prądu objęła w ostatnich latach swoim zasięgiem nie tylko produkowane na masową skalę akumulatory (litowo-jonowe, niklowo-wodorkowe), ale również niektóre rodzaje baterii pierwotnych, w tym baterie rezerwowe [1]. Ostatnie z wymienionych stanowią bardzo trudny z technologicznego punktu widzenia produkt, który wytwarzany jest przez niewielką grupę producentów [2]. Wśród licznych i surowych wymagań stawianym tym bateriom najistotniejszym jest ich wysoka niezawodność działania po bardzo długim okresie przechowywania przy dużych wahaniami temperatury otoczenia i często w ekstremalnych warunkach środowiskowych.

W grupie baterii rezerwowych wyróżnia się baterie aktywowane termicznie, które już od wielu lat wytwarzane są w Polsce [3]. Stanowią one szczególny rodzaj baterii, bowiem generują użyteczną energię elektryczną dopiero po osiągnięciu wartości temperatury przekraczającej 400 °C. Źródłem energii cieplnej pozwalającej na stopienie w możliwie krótkim czasie elektrolitu oraz jednego z materiałów elektrodowych, jest tutaj tabletkę grzewcza. Umożliwia to inicjację reakcji chemicznej, w wyniku przebiegu, której powstaje znaczna ilość energii elektrycznej. Rola tego rodzaju mieszaniny grzewczej nie ogranicza się jedynie do generowania odpowiedniej ilości energii cieplnej w celu aktywacji baterii, ale również umożliwia równomierne jej uwalnianie w trakcie użytkowania. Pozwala to na maksymalne wykorzystanie materiałów elektrodowych, a zatem generowanie większej ilości energii przy wydłużonym czasie pracy baterii.

Celem niniejszej pracy było opracowanie nowej mieszaniny grzewczej opartej na bazie proszków żelaza i chloranu(VII) potasu oraz zastosowaniu odpowiednich aktywatorów pozwalającej na konstrukcję baterii rezerwowej o dużej sprawności.

## 2. Część eksperymentalna

### 2.1. Materiały

Handlowy preparat chloran(VII) potasu, p.a., Fluka, stosowano w charakterze utleniacza w wysokokalorycznej mieszaninie grzewczej po uprzednim poddaniu go procesowi krystalizacji: z wodnego roztworu – seria preparatów oznaczona K-C-H, roztworu wodno-alkoholowego – seria preparatów oznaczona K-C-D oraz roztworu alkoholowego - seria preparatów oznaczona K-C-E.

Preparaty proszków żelaza stosowane jako reduktory w wysokokalorycznych mieszaninach grzewczych to produkty: POCH Gliwice – oznaczony Fe-1, Merck p.a 99,5% - oznaczony Fe-2, Riedel-de-Haen 99% - oznaczony Fe-3 oraz KOCH-LIGHT Laboratories LTD 99,9% - oznaczony jako Fe-4.

W charakterze aktywatorów w postaci proszków stosowano metaliczny: cynk p.a. > 98%, Fluka – oznaczony jako - A-1, tytan cz.. o wielkości ziaren < 60  $\mu\text{m}$ , POCH –Gliwice - oznaczony jako A-2 oraz molibden, 99,95%, 3-7  $\mu\text{m}$ , Alfa Aesar, oznaczony jako A-3.

### 2.2. Metody badawcze

Główne zanieczyszczenia występujące w chloranie(VII) potasu, a mianowicie: jony chlorkowe i sodu oznaczano metodą spektrofotometryczną, stosując odpowiednio kolorometr f-my Carl Zeiss Jena i spektrometr plazmowy ICP AES model JY 25, Yvone Jobin wykorzystując linię pochodzącą od sodu o długości fali  $\lambda = 588,995 \text{ nm}$  [4]. Analizę rozkładu wielkości ziaren zarówno stosowanych proszków  $\text{KClO}_4$ , jak i handlowych preparatów proszków żelaza przeprowadzono metodą rozpraszania promienia laserowego stosując granulometr firmy Malvern Instruments model Mastersizer S w zakresie pomiarowym  $0,04 \div 900 \mu\text{m}$ . W przypadku analizy proszków  $\text{KClO}_4$  pomiar uziarnienia realizowano w 96% etanolu [5], natomiast analizę proszków żelaza przeprowadzono stosując wodną zawiesinę proszku żelaza z dodatkiem środków powierzchniowo czynnych (Nonidet P40, BDH lub Daxad 11, DOW Chemical Company) [6].

Zarówno proszki  $\text{KClO}_4$ , jak i Fe oraz aktywatorów poddano obserwacji za pomocą mikroskopu skaningowego (SEM) 515 firmy Philips stosując następujące warunki: dystans roboczy 14 mm, napięcie przyspieszające 15kV i cyfrowa rejestracja obrazu DISS.

Analizę dyfraktometryczną (XRD) realizowano stosując dyfraktometr promieniowania rentgenowskiego firmy Philips, model PW 1070. W pomiarach stosowano promieniowanie  $\text{CoK}\alpha$  i filtr Fe. Identyfikacji refleksów dokonywano za pomocą programu APD (Philips) [2].

Pomiary termoprogramowanej redukcji (TPR) prowadzono w specjalnie skonstruowanym układzie, którego zasadniczymi częściami był: chromatograf gazowy z detektorem przewodnictwa cieplnego (TCD), precyzyjny regulator temperatury, PC818L, karta umożliwiająca zbieranie danych z detektora, piecyk rurowy i termopary pomiarowe. Stosowano następujące warunki procesu termoprogramowanej redukcji: zakres temperatury ( $25 \div 800$ )  $^{\circ}\text{C}$ , szybkość przyrostu temperatury  $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , masa próbki ( $10 \div 120$ ) mg, atmosfera redukująca (mieszanina  $\text{H}_2/\text{Ar}$ ), szybkość objętościowa przepływu mieszaniny redukującej  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Wszystkie uzyskane profile TPR odnoszono do jednostkowej masy.

Redukcję występujących na powierzchni stosowanych proszków metalicznych (reduktorów i aktywatorów) prowadzono w piecu rurowym w dynamicznej atmosferze wodoru w zakresie temperatury ( $280 \div 340$ )  $^{\circ}\text{C}$ .

Reaktywność stosowanych w pracy proszków żelaza z chloranem(VII) potasu badano stosując mieszaniny zawierające odpowiednio: (9, 13, 17, 21 i 25)% wag  $\text{KClO}_4$ . Reakcje prowadzono w termoanalyzerze różnicowym firmy Netzsch, model STA 409 C 3F, stosując przystawkę DTA/TG i tygły wykonane z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bez przykrywek.[7]

Szybkość palenia tabletki grzewczej wyznaczano za pomocą urządzenia Explomet-fo-2000 stosując dwie sondy pomiarowe. Tabletkę o średnicy 20 mm umieszczano w specjalnym uchwycie umożliwiającym jej zapalenie przy pomocy pironagrzewacza PTM 260. Urządzenie pomiarowe uruchamiało się automatycznie z chwilą otrzymania impulsu przez pierwszą sondę.

Wartości temperatury powierzchni tabletki grzewczej w trakcie jej palenia mierzono przy pomocy specjalnego urządzenia Infracracer 100, Kane-May LTD. W urządzeniu tym pomiar dokonywany jest w zakresie widma

podczerwonego przy długość fali  $\lambda = (8 \div 14) \mu\text{m}$  z odległości 1 m. Urządzenie to pozwala na przeprowadzenie 3 pomiarów w czasie 1 sekundy. Tabletkę o średnicy 20 mm po jej umieszczeniu na płytce izolacyjnej wykonanej z materiału ceramicznego zapalano przy pomocy pironagrzewacza PTM 260. Za rzeczywistą temperaturę powierzchni tabletki przyjmowano wartość maksymalną w uzyskanej serii pomiarów dla danego preparatu.

### 3. Wyniki, dyskusja

Otrzymany w wyniku zastosowanej procedury chloran(VII) potasu zawierał główne zanieczyszczenia, w ilościach podanych w tablicy 1. Wskazują one, że głównym zanieczyszczeniem KClO<sub>4</sub> są jony sodu, które występują najprawdopodobniej w postaci, NaClO<sub>4</sub>, który charakteryzuje się silne higroskopijnymi właściwościami. Niezależnie od zastosowanego składu roztworu, z którego przeprowadzano krystalizację stężenie jonów sodowych pozostawało na prawie identycznym poziomie tj. około 0,09% wag.

**Tablica 1.** Wyniki oznaczeń zawartości jonów chlorkowych i sodu wyrażone w % wag. w wyjściowym preparacie chloranu(VII) potasu i po przeprowadzeniu jego krystalizacji oraz modyfikacji

| Preparat KClO <sub>4</sub> | Oznaczany jon   |                 |
|----------------------------|-----------------|-----------------|
|                            | Cl <sup>-</sup> | Na <sup>+</sup> |
| Wyjściowy                  | 0,0088          | 0,386           |
| po krystalizacji           | < 0,0005        | 0,190           |
| K-C-H                      | < 0,0005        | 0,093           |
| K-C-D                      | < 0,0005        | 0,084           |
| K-C-E                      | < 0,0005        | 0,086           |

Przeprowadzona analiza dyfraktometryczna preparatów oznaczonych jako: K-C-H, K-C-D i K-C-E wykazała istnienie znacznych różnic w intensywności i szerokości połówkowej refleksu (200) występującego przy wartości odległości międzypłaszczyznowej  $d = 3,75 \text{ \AA}$ . Szerokości połówkowe wynosiły tutaj odpowiednio: 0,095°, 0,099° i 0,130°, a intensywność tego refleksu wyrażona jego wysokością w jednostce  $\text{imp s}^{-1}$  wynosiła odpowiednio: 22000, 12000 i 2800 [8,9]. Wielkości te świadczą o wzroście stopnia nieuporządkowania struktury mozaikowej w polikrystalicznych ziarnach badanych preparatów KClO<sub>4</sub> [10].

**Tablica 2.** Temperatura zapłonu, efekt energetyczny i stopień konwersji chloranu(VII) potasu w układzie Fe-KClO<sub>4</sub> dla proszku żelaza oznaczonego jako Fe-1

| L.p. | Symbol preparatu Fe | Symbol preparatu KClO <sub>4</sub> | Zawartość KClO <sub>4</sub> , [% wag.] | Temperatura zapłonu, [°C] | Efekt energetyczny, [J g <sup>-1</sup> ] | Konwersja KClO <sub>4</sub> , [%] |
|------|---------------------|------------------------------------|--|---------------------------|--|-----------------------------------|
| 1    | Fe-1                | K-C-H                              | 9                                      | 455,5                     | 680                                      | 98,9                              |
| 2    |                     |                                    | 13                                     | 445,9                     | 870                                      | 91,2                              |
| 3    |                     |                                    | 17                                     | 439,2                     | 1145                                     | 80,4                              |
| 4    |                     |                                    | 21                                     | 430,2                     | 1225                                     | 72,3                              |
| 5    |                     |                                    | 25                                     | 392,0                     | 1385                                     | 64,4                              |
| 6    |                     | K-C-D                              | 9                                      | 455,0                     | 515                                      | 99,3                              |
| 7    |                     |                                    | 13                                     | 447,0                     | 860                                      | 91,7                              |
| 8    |                     |                                    | 17                                     | 433,3                     | 1065                                     | 81,6                              |
| 9    |                     |                                    | 21                                     | 376,8                     | 1355                                     | 77,8                              |
| 10   |                     |                                    | 25                                     | 386,5                     | 1550                                     | 78,7                              |
| 11   |                     | K-C-E                              | 9                                      | 465,0                     | 590                                      | 97,1                              |
| 12   |                     |                                    | 13                                     | 469,9                     | 875                                      | 82,6                              |
| 13   |                     |                                    | 17                                     | 445,6                     | 900                                      | 73,7                              |
| 14   |                     |                                    | 21                                     | 427,6                     | 1275                                     | 73,1                              |
| 15   |                     |                                    | 25                                     | 426,8                     | 1330                                     | 73,7                              |

Potwierdzeniem obserwowanych zmian parametrów XRD jest wykazywany odmienny kształt ziaren badanych preparatów, który przedstawiono i omówiono w jednej z wcześniejszych naszych publikacji [8]. Właściwości fizyczno-chemiczne proszków żelaza stosowanych w niniejszej pracy zostały przedstawione w naszych wcześniejszych pracach [6,11].

Rozkład numeryczny wielkości ziaren  $KClO_4$  jest reprezentatywnym sposobem przedstawienia udziału cząstek o określonej średnicy w ogólnej ich liczbie. Krzywe rozkładów numerycznych preparatów chloranu(VII) potasu uzyskiwano w oparciu o krzywe rozkładu objętościowego przy założeniu kulistego kształtu cząstek. W przypadku preparatów K-C-H, K-C-D i K-C-E dominują ziarna o średnicy około 3  $\mu m$  oraz 9  $\mu m$ . Jedynym czynnikiem podważającym wiarygodność uzyskanych wyników jest wysoka wartość „residual” dla preparatu K-C-E, przekraczająca wartość 1%, co świadczy o dużej rozbieżności pomiędzy krzywą eksperymentalną i krzywą teoretyczną, przy założeniu kulistego kształtu badanych ziaren.

W przypadku preparatów K-C-H i K-C-D wartości te były poniżej 0,6%. Oczywiście było, że kształt ziaren odbiega zapewne od kształtu kuli, nie mniej jednak winien być zbliżony do kształtu sześcianu lub bipiramidy [5]. Natomiast preparat, K-C-E posiadał wartość residual zbliżoną do wartości 3%, co wskazywało na znaczne odstępstwa w kształcie ziarna i związane z tym krytyczne podejście do uzyskanych wyników rozkładu objętościowego, a zwłaszcza numerycznego.

Reakcję Fe z  $KClO_4$  w stanie stałym badano stosując tabletki o średnicy 6.2 mm. Przyjęta procedura pozwalała na jednoczesne określenie wartości temperatury zapłonu, ilości energii uwalnianej w trakcie przebiegu reakcji oraz stopnia przereagowania chloranu(VII) potasu z żelazem. Temperaturę zapłonu tabletki grzewczej wyznaczano z przebiegu krzywej DTA i TG. Odpowiadała ona wartości temperatury początkowego ubytku masy na krzywej TG oraz i startu pików egzotermicznych na krzywej DTA (tzw. onset). Wielkość energii cieplnej uwalnianej podczas reakcji oznaczano na podstawie wielkości powierzchni pików DTA. Na podstawie wielkości ubytku masy w temperaturze 600 °C, obliczano ilość  $KClO_4$ , z której w trakcie jego rozkładu następowało uwalnianie tlenu, nie wchodzącego w reakcję z proszkiem żelaza. Stopień jego przereagowania określano odejmując powyższą ilość utleniacza od całkowitej jego ilości wprowadzonej do mieszaniny.

Wyniki pomiarów podstawowych parametrów termodynamicznych dla wybranych dwóch serii wysokokalorycznych mieszanin przedstawiono w tablicach 2 i 3. Dane zawarte w tablicy 2. wskazują, że wraz ze wzrostem stężenia  $KClO_4$  w mieszaninie grzewczej obserwuje się obniżenie wartości temperatury inicjacji reakcji chemicznej między Fe i chloranem(VII) potasu.

Najwyższą wartością temperatury zapłonu charakteryzowały się próbki chloranu(VII) potasu oznaczone symbolem K-C-E, natomiast pozostałe dwie serie wykazywały nieco niższe wartości tej temperatury proporcjonalnie do stężenia utleniacza w mieszaninie grzewczej. Określony efekt energetyczny towarzyszący reakcji Fe z  $KClO_4$  zmieniał się w poszczególnych seriach zgodnie z przewidywaniami tj. wzrastał wraz z ilością wprowadzonego utleniacza do mieszaniny grzewczej. Zbliżone wartości energii stwierdzono w przypadku serii K-C-H i K-C-E. Natomiast stopień konwersji chloranu(VII) potasu zmniejszał się wraz z ilością wprowadzonego utleniacza do mieszaniny. Dla niemodyfikowanego proszku żelaza Fe-1 przereagowanie tlenu pochodzącego z rozkładu  $KClO_4$  zmieniało się w zakresie (99,3 ÷ 64,4)%. Podobny charakter zmian obserwowano w przypadku mieszaniny zawierającej niemodyfikowany proszek żelaza o symbolu Fe-3.

**Tablica 3.** Temperatura zapłonu, efekt energetyczny i stopień konwersji chloranu(VII) potasu w układzie Fe-KClO<sub>4</sub> dla proszku żelaza oznaczonego jako Fe-3

| L.p. | Symbol preparatu Fe | Symbol preparatu KClO <sub>4</sub> | Zawartość KClO <sub>4</sub> , [% wag.] | Temperatura zapłonu, [°C] | Efekt energetyczny, [J g <sup>-1</sup> ] | Konwersja KClO <sub>4</sub> , [%] |
|------|---------------------|------------------------------------|--|---------------------------|--|-----------------------------------|
| 1    | Fe-3                | K-C-H                              | 9                                      | 484,0                     | 375                                      | 100,0                             |
| 2    |                     |                                    | 13                                     | 459,7                     | 625                                      | 99,2                              |
| 3    |                     |                                    | 17                                     | 454,8                     | 840                                      | 90,8                              |
| 4    |                     |                                    | 21                                     | 449,2                     | 995                                      | 89,0                              |
| 5    |                     |                                    | 25                                     | 437,6                     | 990                                      | 74,4                              |
| 6    |                     | K-C-D                              | 9                                      | 462,6                     | 570                                      | 94,9                              |
| 7    |                     |                                    | 13                                     | 460,4                     | 685                                      | 88,5                              |
| 8    |                     |                                    | 17                                     | 451,1                     | 800                                      | 81,0                              |
| 9    |                     |                                    | 21                                     | 449,5                     | 840                                      | 74,4                              |
| 10   |                     | 25                                 | 446,2                                  | 850                       | 66,0                                     |                                   |
| 11   |                     | K-C-E                              | 9                                      | 464,1                     | 275                                      | 99,5                              |
| 12   |                     |                                    | 13                                     | 468,4                     | 350                                      | 98,0                              |
| 13   |                     |                                    | 17                                     | 461,3                     | 655                                      | 89,3                              |
| 14   |                     |                                    | 21                                     | 454,9                     | 710                                      | 85,4                              |
| 15   |                     |                                    | 25                                     | 440,5                     | 820                                      | 71,5                              |

**Tablica 4.** Temperatura zapłonu, efekt energetyczny i stopień konwersji chloranu(VII) potasu w układzie Fe-KClO<sub>4</sub>

| L.p. | Symbol preparatu Fe | Symbol preparatu KClO <sub>4</sub> | Zawartość KClO <sub>4</sub> , [% wag.] | Temperatura zapłonu, [°C] | Efekt energetyczny, [J g <sup>-1</sup> ] | Konwersja KClO <sub>4</sub> , [%] |
|------|---------------------|------------------------------------|--|---------------------------|--|-----------------------------------|
| 1    | Fe-1                | KE                                 | 9                                      | 465,2                     | 605                                      | 99,4                              |
| 2    |                     |                                    | 13                                     | 459,4                     | 895                                      | 86,9                              |
| 3    |                     |                                    | 17                                     | 442,0                     | 1105                                     | 85,7                              |
| 4    |                     |                                    | 21                                     | 432,5                     | 1335                                     | 81,4                              |
| 5    |                     |                                    | 25                                     | 432,0                     | 1415                                     | 79,5                              |
| 6    | Fe-2                |                                    | 9                                      | 481,2                     | 585                                      | 97,3                              |
| 7    |                     |                                    | 13                                     | 467,8                     | 985                                      | 93,6                              |
| 8    |                     |                                    | 17                                     | 455,9                     | 1170                                     | 86,5                              |
| 9    |                     |                                    | 21                                     | 446,1                     | 1325                                     | 79,3                              |
| 10   |                     |                                    | 25                                     | 439,4                     | 1350                                     | 80,5                              |
| 11   | Fe-3                |                                    | 9                                      | 487,2                     | 620                                      | 88,4                              |
| 12   |                     |                                    | 13                                     | 468,2                     | 765                                      | 89,8                              |
| 13   |                     |                                    | 17                                     | 457,5                     | 813                                      | 81,5                              |
| 14   |                     |                                    | 21                                     | 411,5                     | 1190                                     | 77,0                              |
| 15   |                     |                                    | 25                                     | 405,4                     | 1580                                     | 75,6                              |

W tablicy 4 przedstawiono wyniki badań mieszanin grzewczych zawierających proszki żelaza ze zmodyfikowaną ilością powierzchniowych tlenków żelaza. Wskazują one na podobny charakter zależności jak w przypadku handlowych preparatów proszków żelaza (tablice 2 i 3). Pomiar termochemiczny wskazał, że preparat chloranu(VII) potasu oznaczony symbolem K-C-E wytwarza większą ilość ciepła w wyniku reakcji ze zmodyfikowanym proszkiem żelaza w porównaniu z preparatem niemodyfikowanym. Jednocześnie w znacznie większym stopniu tlen uwalniany w trakcie rozkładu utleniacza reaguje z proszkiem żelaza. W badanych seriach mieszanin temperatura zapłonu utrzymywała się na poziomie obserwowanym dla mieszanin zawierających niemodyfikowany reduktor. Dane zawarte w tablicy 4 wskazują na występowanie rozbieżności w wartościach stopnia przereagowania mieszaniny oraz wielkościach efektów energetycznych w przypadku serii mieszanin

grzewczych zawierających proszek żelaza oznaczony jako Fe-3. Na podstawie przeprowadzonych badań termochemicznych określono optymalną zawartość utleniacza w dwuskładnikowej mieszaninie, która winna zawierać się w granicach  $83 \div 87\%$  wag.  $\text{KClO}_4$ . Badaniom poddano również mieszaniny zawierające odpowiednio proszki żelaza oznaczone jako Fe-1 i Fe-4. Ponadto seria K-C-E chloranu(VII) potasu w większym stopniu spełnia wymagania stawiane mieszaninom wysokokalorycznym stosowanym w bateriach rezerwowych.

Kolejny etap prac obejmował badania wpływu dodatku aktywatora do układu Fe- $\text{KClO}_4$  na przebieg jego reakcji. W tym przypadku mieszaniny grzewcze sporządzono używając chloranu(VII) potasu o symbolu K-C-E oraz proszki żelaza oznaczone jako Fe-1 i Fe-4. W mieszaninach tych zawartość  $\text{KClO}_4$  wynosiła odpowiednio 83 i 87% wag. Stosując do sporządzenia mieszanin grzewczych niemodyfikowany proszek cynku w ilościach 0,5% i 1,0% wag. nie obserwowano istotnych różnic w wartościach temperatury zapłonu i wielkościach efektu energetycznego, natomiast o około 10% wzrastała konwersja chloranu(VII) potasu osiągająca wartość 90%. Dalszy wzrost stężenia cynku do wartości 5% wag. nie powodował zmian obserwowanych parametrów reakcji. Podobne tendencje obserwowano w przypadku cynkowego aktywatora modyfikowanego.

W przypadku, gdy do mieszanin  $\text{KClO}_4$  (K-CE)-Fe-1 i  $\text{KClO}_4$  (K-CE)-Fe-4 wprowadzono odpowiednio aktywatory oznaczone symbolem A-2 i A-3, wówczas takie parametry jak: temperatura zapłonu, wielkość efektu energetycznego oraz konwersja  $\text{KClO}_4$ , nie ulegały istotnym zmianom wraz ze wzrostem stężenia aktywatora w wysokokalorycznej mieszaninie. Prawidłowość ta dotyczyła zarówno aktywatorów modyfikowanych jak i niemodyfikowanych. Niewielki wzrost stopnia konwersji  $\text{KClO}_4$  obserwowano w przypadku użycia jako aktywatora próbki A-3 we wszystkich badanych mieszaninach. Wprowadzenie 1% wag. aktywatora A-3 prowadziło do 10 % wzrostu stopnia konwersji chloranu(VII) potasu, przy jednoczesnym wzroście efektu energetycznego reakcji. Największy wpływ na badane parametry mieszaniny grzewczej obserwowano w przypadku użycia w charakterze aktywatora proszku molibdenu. Jego obecność prowadzi do obniżenia temperatury zapłonu mieszaniny grzewczej, zwiększenia wielkości efektu energetycznego i stopnia konwersji  $\text{KClO}_4$ . W zakresie stężenia odpowiadającego (1,0  $\div$  5,0)% wag. proszku Mo w mieszaninie obserwowano największe zmiany badanych parametrów reakcji Fe z  $\text{KClO}_4$  w stanie stałym.

Dla wybranych mieszanin Fe- $\text{KClO}_4$  wykonano tabletki o średnicy 20 mm, które poddano badaniom określając przybliżone wartości temperatury ich powierzchni w momencie aktywacji, szybkości palenia oraz podatności na zapalenie w warunkach zbliżonych do panujących w baterii rezerwowej. Czynnikiem zapalającym był pironagrzewacz cyrkonowo-chromianowy w postaci paska (3 x 25 mm).

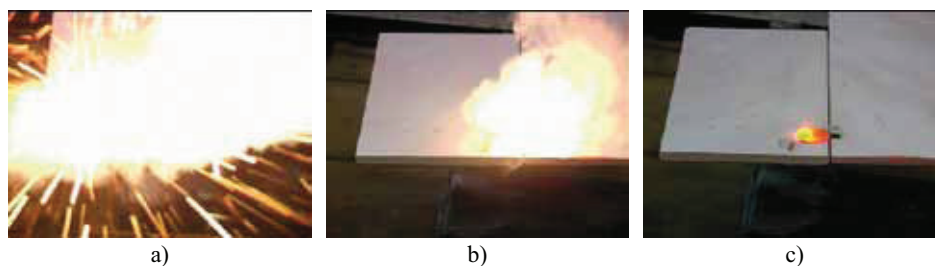
Przedstawione w tablicy 5. wyniki pomiarów wskazują, że mieszanina grzewcza zawierająca proszek żelaza Fe-3 nie wykazywała podatności na impuls cieplny pochodzący od paska zapalającego, pomimo, że wykazywała ona aktywność w pomiarach termogravimetrycznych. Stwierdzono wpływ ilości fazy utleniacza obecnej w mieszaninie grzewczej na wartość temperatury powierzchni w momencie jej aktywacji. Wartość temperatury tabletki była znacznie wyższa w przypadku stosowania modyfikowanych proszków żelaza, a także, gdy stosowano aktywator.

Modyfikacja powierzchni stosowanych w pracy proszków żelaza nie prowadziła do zwiększenia szybkości palenia tabletek grzewczych dla większości z badanych serii mieszanin, natomiast wprowadzenie aktywatora powodowało nie tylko wzrost temperatury reakcji, ale również i zwiększenie szybkości ich palenia.

**Tablica 5.** Wyniki pomiarów szybkości palenia, temperatury powierzchni i czułości na zapłon dla wybranych mieszanin grzewczych zawierających utleniacz K-C-E

| Symbol proszku żelaza | Zawartość KClO <sub>4</sub> [%] | Modyfikacja powierzchni | Czułość na impuls | Temperatura powierzchni [°C] | Szybkość palenia [cm s <sup>-1</sup> ] | Aktywator |
|-----------------------|---------------------------------|-------------------------|-------------------|------------------------------|--|-----------|
| Fe-1                  | 13                              | +                       | +                 | 830                          | 1,7                                    |           |
|                       | 17                              | +                       | +                 | 860                          | 1,7                                    |           |
|                       | 17                              | -                       | +                 | 800                          | 4,4                                    |           |
| Fe-2                  | 13                              | +                       | +                 | 850                          | 1,6                                    |           |
|                       | 17                              | +                       | +                 | 870                          | 1,9                                    |           |
|                       | 17                              | -                       | +                 | 790                          | 2,1                                    |           |
| Fe-3                  | 13                              | +                       | -                 | -                            | -                                      |           |
|                       | 17                              | +                       | -                 | -                            | -                                      |           |
|                       | 17                              | -                       | -                 | -                            | -                                      |           |
| Fe-4                  | 17                              | +                       | +                 | 930                          | 5,6                                    | Mo 5%     |
|                       | 17                              | +                       | +                 | 850                          | 2,1                                    |           |
|                       | 17                              | -                       | +                 | 840                          | 2,1                                    |           |

Dwie spośród rozpatrywanych mieszanin zawierające odpowiednio 17% wag. KClO<sub>4</sub> i 83% wag. Fe, lecz zawierające substraty charakteryzujące się skrajnymi właściwościami fizyczno-chemicznymi poddano aktywacji rejestrując przy pomocy specjalnej kamery efekty wizualne towarzyszące zachodzącym procesom, co przedstawiono na rys. 1. W tabletkę poddanej badaniom, rys. 1a, użyto chloranu (VII) potasu o symbolu K-C-H i niemodyfikowanego proszku żelaza Fe-1, a w tabletkę przedstawionej na rys. 1b i 1c odpowiednio KClO<sub>4</sub> oznaczonego jako K-C-E i Fe-1 modyfikowanego. Przeprowadzenie powyższych badań pozwoliło na dokonanie optymalnego wyboru substratów mieszaniny grzewczej oraz określenie jej chemicznego składu, co pozwoliło na uzyskanie efektywnej tabletki grzewczej stosowanej w rezerwowej baterii termicznej.



**Rys. 1.** Zdjęcia wysokoenergetycznych mieszanin zawierających 17% wag. KClO<sub>4</sub> i 83% wag. Fe w trakcie reakcji chemicznej: a) mieszanina preparatów K-C-H i Fe-1 (niemodyfikowanego), b) mieszanina preparatów K-C-E i Fe-1 (modyfikowanego), c) zdjęcie B po upływie 10 sek

#### 4. Wnioski

- 4.1. Modyfikacja stosowanego w mieszaninie grzewczej w charakterze utleniacza KClO<sub>4</sub> prowadzi do uzyskania ziaren wykazujących zróżnicowany stopień uporządkowania struktury mozaikowej oraz wielkości i kształtu ziaren, co znajduje odbicie w wartości temperatury inicjacji reakcji, stopnia konwersji KClO<sub>4</sub>, wielkości efektu energetycznego oraz szybkości palenia tabletki.
- 4.2. Obecność Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i/lub znacznej ilości Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na powierzchni proszku żelaza wpływa ujemnie na mierzone parametry mieszaniny grzewczej oraz powoduje niecałkowite przereagowanie tlenu uwalnianego w trakcie rozkładu utleniacza z proszkiem żelaza.
- 4.3. Modyfikacja powierzchni proszku żelaza wodorem prowadzi do zmniejszenia ilości i składu fazowego tlenków obecnych jego powierzchni, co powoduje zmniejszenie szybkości palenia tabletki, zwiększając

jednocześnie ilość wydzielonego ciepła w trakcie reakcji oraz stopień przereagowania mieszaniny grzewczej.

- 4.4. Zastosowanie w wysokokalorycznych mieszaninach  $KClO_4$  o symbolu K-C-E, jak i modyfikowanych proszków żelaza (z wyjątkiem preparatu oznaczonego jako Fe-3) oraz proszku molibdenu jako aktywatora, prowadzi do otrzymania mieszanin mogących znaleźć praktyczne zastosowanie jako źródło energii cieplnej w rezerwowych bateriach aktywowanych termicznie.

### Podziękowanie

Praca naukowa finansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych w latach 2003-2005 jako projekt badawczy.

### Literatura

- [1] Linden D., Reddy T., *Handbook of the Batteries*, McGraw-Hill, New York 2002.
- [2] Klasons V., *Thermal Batteries*, Ed. D. Linden McGraw-Hill, New York, 1994.
- [3] Tabat S., Brudka Z., Szcześniak B., *Konferencja Naukowo-Techniczna „Uzbrojenie 97”*, Rynia 1997.
- [4] Wachowski L., Czajka B., *Textural and Catalytic Properties of the  $Fe_xO_y/Fe-KClO_4$  System*. *Thermochim. Acta*, 435, 102-107, 2005.
- [5] Czajka B., Wachowski L., Tabat S., *The Influence of Potassium Chlorate(VII) Preparation on its Physicochemical Properties*. XLVI Scientific Conf. of Polish Chemical Society, Book of Abstracts Tom I, p.314, Lublin 2003.
- [6] Czajka B., Tabat S., Styczyński S., Wachowski L., Zieliński M., Pietrowski M., *Physicochemical Properties of Iron Powders Used as Reducing Agents in Materials of High Calorific Value*. *Central European Journal of Energetic Materials*, 1, 75-88, 2004.
- [7] Czajka B., Wachowski L., Zieliński M., Tabat S., *Thermogravimetric Study of Catalytic Decomposition of Chlorate(VII) Potassium*, IV Int. Conf. on Calorimetry and Thermal Effects in Catalysis, Book of Abstracts P 5. Villeurbanne, Lyon, France, 2004.
- [8] Czajka B., Wachowski L., Witkowski W., Lipiński M., *Thermochemical Properties of Heat Generating Fe- $KClO_4$  Mixture*, 1<sup>st</sup> Int. Scientific Conf. IPO 2004, *Conference Materials*, p.38, Ustroń-Jaszowiec 2004,
- [9] Czajka B., Wachowski L., *Some Thermochemical Properties of High Calorific Mixture of Fe- $KClO_4$* . *Central European Journal of Energetic Materials*, 2, 55-68, 2005.
- [10] Markowitz M. M., *The Differential Thermal Analysis of Perchlorates*. *J. Phys. Chem.*, 61 505-6, 1957.
- [11] Czajka B., Wachowski L., Zieliński M., *Some Properties of the Iron Powders Applied in High Energetic Materials*. *Oxid. Commun.*, 2006