

Акционерное общество «Институт реакторных материалов»

На правах рукописи

БУТАКОВ Денис Сергеевич

АВТОНОМНЫЕ ИСТОЧНИКИ ПИТАНИЯ КОНДЕНСАТОРНОГО ТИПА
С ПРЯМЫМ ПРЕОБРАЗОВАНИЕМ ЭНЕРГИИ РАСПАДА
РАДИОИЗОТОПОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСТВО

2.4.9 Ядерные энергетические установки, топливный цикл, радиационная
безопасность.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., профессор Рисованый Владимир Дмитриевич

г. Заречный - 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1. Классификация автономных радиоизотопных источников питания и области их применения.....	12
1.2. Бета-вольтаические ядерные батареи (на полупроводниковом p–n-переходе).....	21
1.3. Автономные радиоизотопные источники питания супер-конденсаторного типа	32
1.4. Основные выводы.....	36
ГЛАВА 2 РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ И КОНСТРУКЦИИ АВТОНОМНОГО РАДИОИЗОТОПНОГО ИСТОЧНИКА ПИТАНИЯ	39
2.1. Требования к конструкционным элементам.....	39
2.2. Исследования материалов корпуса.....	41
2.3. Исследования ионных жидкостей в качестве потенциального электролита источника питания	47
2.4. Исследования технологии изготовления углеродных материалов допированных изотопом $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	53
2.5. Конструкторско-технологические решения и методика изготовления радиоизотопных источников питания конденсаторного типа	65
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК РАДИОИЗОТОПНЫХ ИСТОЧНИКОВ ПИТАНИЯ.....	72
3.1. Экспериментальный стенд.....	72
3.2. Методика проведения определительных энергетических испытаний образцов АИП.....	75
3.3. Экспериментальные результаты проведённых определительных испытаний образцов АИП.....	78
3.4. Экспериментальные результаты энергетических испытаний демонстрационных образцов АИП.....	81
3.5. Структурная схема самозаряжающегося суперконденсаторов и качественное описание основных физических процессов, протекающих в нем	88
ГЛАВА 4 СТЕНДОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ АИП КОНДЕНСАТОРНОГО ТИПА ДЛЯ ОБОСНОВАНИЯ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЭЛЕКТРОННОЙ КОМПОНЕНТНОЙ БАЗЕ	101
4.1. Механические испытания образцов АИП.....	101
4.1.2 Методика проведения механических испытаний образцов АИП	101

4.1.3	Механические испытания образцов АИП.....	105
4.2.	Ускоренные радиационные испытания образцов АИП.....	112
4.2.2	Методика проведения ускоренных радиационных испытаний образцов АИП	112
4.2.2	Ускоренные радиационные испытания образцов АИП.....	114
4.3.	Климатические испытания образцов АИП	122
4.3.1	Методика проведения климатических испытаний образцов АИП	122
4.3.2	Климатические испытания образца АИП	123
ГЛАВА 5 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АИП СУПЕРКОНДЕНСАТОРНОГО ТИПА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО МОДУЛЯ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ.....		124
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		137
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ		141

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Во многих странах ведутся разработки источников питания прямого преобразования энергии распада радиоизотопов в электрическую. Наибольшее распространение как у нас в стране, так и за рубежом получили бета-вольтаические источники питания. Их удельная мощность не превышает 1 мкВт/см^3 , время эксплуатации составляет менее 10 лет, КПД - (1-2)%. Число публикаций по данной тематике в последние годы резко возросло и связывается с необходимостью широкого использования источников питания небольших размеров в различных областях науки и техники. Для миниатюрных автономных источников питания объемом менее 1 см^3 , мощностью более 5 мкВт и ресурсом более 10 лет альтернативы радиационным источникам питания нет.

Первые разработки бета-вольтаических источников питания относят к середине 1950-х годов и они совпадают по времени с началом развития полупроводниковой электроники. Однако, бета-вольтаические источники питания появились только в начале 1970-х годов, когда Ларри Олсен создал батарейку Betacel - первый в мире коммерчески успешный источник питания на основе ^{147}Pm . Для того времени это был «революционный» источник питания. Благодаря своим уникальным характеристикам батарейку Betacel использовали для питания составной части имплантируемых кардиостимуляторов. Однако их коммерческое применение было ограничено токсичностью ^{147}Pm . Согласно литературным данным, во всем мире продолжают разработки источников питания с различными радиоизотопами и полупроводниковыми структурами, но их удельная мощность не превышает 1 мкВт/см^3 . Это обусловлено, прежде всего, радиационными повреждениями полупроводниковых структур. В настоящее время на рынке присутствуют как минимум одна фирма США, которая на коммерческой основе изготавливает и продает ядерные батарейки на основе ^3H .

В России разработки по радиационным источникам питания с прямым преобразованием энергии распада радиоизотопов в электрическую вошли в

Федеральную Целевую Программу «Приоритетные направления развития науки и техники на 2010 год и перспективу до 2015 года». Было выполнено несколько проектов по разработке бета-вольтаических источников также с использованием радиоизотопов ^3H и ^{63}Ni с полупроводниковыми преобразователями из кремния и алмаза. Были подтверждены эксплуатационные характеристики зарубежных аналогов, но их производство в России до сих пор не организовано, так как не достигнуты целевые значения в получении удельной мощности более $5\text{мкВт}/\text{см}^3$.

Таким образом, актуальность темы определяется необходимостью разработки новых типов источников питания, основанных на иных физических принципах преобразования энергии радиационного распада в электрическую и позволяющих использовать радиоизотопы с более высокой энергией распада, такие как $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

Степень разработанности темы исследования

В 2015г. в АО «ИРМ» впервые под научным руководством профессоров Булярского С.В. и Рисованого В.Д. были изготовлены и исследованы макеты радиоизотопных источников питания и накопителей энергии конденсаторного типа, в которых не применяются полупроводниковые структуры. Их конструкция, в части использования электродов с углеродными нано-трубками, подобна конструкции супер-конденсатора, в которых один из электродов содержал радиоизотоп ^{14}C . Новые источники прямого преобразования радиоактивного распада в электричество основаны на другом физическом принципе. Они не требуют внешней подзарядки и могут работать как в режиме постоянного тока при нагрузке, так и в импульсном режиме. Эти изделия получили название самозаряжающихся супер-конденсаторов. На новые источники питания в 2016г были поданы заявки на изобретения и получены четыре Патента РФ, а также Патенты США, Японии, Ю.Кореи, Канады.

Не смотря на различия в конструкциях и принципах работы источников питания с контактной разностью потенциалов, бета-вольтаических «ядерных батарей» и самозаряжающихся супер-конденсаторов, общим для них является

наличие радиоизотопов, нанесение их на часть электродов, а также формирование электрических зарядов в областях между электродами. При этом, накопление зарядов происходит при непрерывном радиационном воздействии на материалы. Принципиальные различия заключены в отсутствии у самозаряжающегося супер-конденсатора полупроводниковых структур и возможность их работы как в режиме постоянного тока, так и в импульсном режиме.

На момент начала проведения диссертантом исследований в 2019г по разработке самозаряжающихся супер-конденсаторов количество публикаций по ним было крайне ограничено (две статьи и три описания Патентов). По существу, в публикациях высказывались гипотезы возможного создания источников питания нового поколения при наличии всего нескольких экспериментов. В 2019г первые исследования были доложены и обсуждены на НТС№7 Росатома, на котором были даны рекомендации по проведению исследований в рамках единого отраслевого тематического плана (ЕОП) Росатома на 2020-2022гг. Под руководством диссертанта эти исследования были успешно выполнены. Ставилась цель по разработке и исследованию самозаряжающихся супер-конденсаторов с удельной мощностью более 5 мкВт/см³, работающих как в режиме постоянного тока, так и в импульсном режиме, которые могут быть использованы в различных областях науки и техники.

Целью данной работы являлось разработка и проведение исследований самозаряжающихся супер-конденсаторов с удельной мощностью более 5 мкВт/см³, работающих как в режиме постоянного тока, так и в импульсном режиме, которые могут быть использованы в различных областях науки и техники.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработать технологию синтеза углеродсодержащих материалов, содержащих в своей структуре радиоизотоп $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ и провести исследования

перспективных конструкционных материалов, использующихся в автономных радиоизотопных источниках питания конденсаторного типа.

2. Разработать конструкцию и технологию изготовления автономных радиоизотопных источников питания конденсаторного типа с радиоизотопами $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ и ионными жидкостями.

3. Получить экспериментальные данные и изучить вольтамперные характеристики автономных радиоизотопных источников питания конденсаторного типа.

4. Разработать методики и провести испытания на воздействие климатических факторов, внешнего ионизирующего излучения и внешних механических нагрузок на автономные радиоизотопные источники питания конденсаторного типа.

5. Провести исследования работоспособности реальной электрической системы за счет ее энергообеспечения автономным радиоизотопным источником питания конденсаторного типа.

Научная новизна:

Разработаны конструкции автономных радиоизотопных источников питания конденсаторного типа, новые технологии изготовления углеродных электродов содержащих радиоизотоп $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, лабораторная технология изготовления автономных радиоизотопных источников питания конденсаторного типа.

Впервые на источниках питания прямого преобразования энергии распада в электричество получена удельная мощность при постоянной нагрузке 6 мкВт/см^3 и в импульсном режиме 690 мкВт/см^3 , что существенно превышает зарубежные и российские бета-вольтаические источники питания.

Впервые получены экспериментальные данные по испытаниям автономных источников питания конденсаторного типа в диапазоне температур от -65 до $+130$ °С, воздействию внешних радиационных нагрузок до 100 крад и внешних механических нагрузок.

Теоретическая и практическая значимость исследования

Разработана техническая и технологическая документация на изготовление самозаряжающихся супер-конденсаторов с радиоизотопами $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ и ионными жидкостями (РИ-09.208/11, РИ-23.26/03, СКЭ10.000).

Изготовлено более 300 макетов самозаряжающихся супер-конденсаторов с радиоизотопами $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ и ионными жидкостями.

Разработаны программы и методики испытаний на воздействие климатических факторов, внешнего ионизирующего излучения и внешних механических нагрузок на автономные радиоизотопные источники питания конденсаторного типа (ПМ-10.967/11).

С использованием разработанных в рамках работы радиоизотопных источников питания на основе $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ изготовлен лабораторный образец электронного модуля радиоизотопного источника питания (Акт № А-2-11/16).

Методология и методы исследования

Для решения поставленных задач в работе использовался вольтамперметрический метод для определения электрохимических характеристик используемых материалов, метод импедансной спектроскопии и метод линейной вольтамперметрии для исследования влияния ионизирующего излучения на свойства ионной жидкости. Для изучения структуры синтезируемых углеродных матриц, выполнены электронно-микроскопические исследования и микронзондовый рентгеноспектральный анализ на сканирующем электронном микроскопе TESCAN Mira3 LMU, исследование пористости структур и состояние поверхности образцов проведено при помощи методов ВЕТ и ВЖ. С использованием метода отношений тройных и двойных совпадений TDCR на жидкостном сцинтилляционном спектрометрическом радиометре Hidex SL-300, проведены измерения активности бета-излучающих радионуклидов.

Положения выносимые на защиту:

1. Конструкции радиоизотопных автономных источников питания (АИП) конденсаторного типа на основе радиоизотопов $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ с различными электролитами с использованием ионных жидкостей.

2. Технология изготовления электродов с $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ и источников питания конденсаторного типа с ионными жидкостями.

3. Вольт-амперные характеристики автономных радиоизотопных источников питания конденсаторного типа различной конструкции на основе радиоизотопов $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ с ионными жидкостями с удельной мощностью под нагрузкой более $5 \text{ мВт}/\text{см}^3$ и током короткого замыкания в импульсном режиме более 2 мА.

4. Экспериментальные результаты стендовых испытаний макетов автономных радиоизотопных источников питания конденсаторного типа в диапазоне температур от -65 до 130°C , воздействии радиации до 100 крад, воздействие вибрационных нагрузок в диапазоне частот (5-2000) Гц и ускорения $0,5g$, воздействие ударных нагрузок длительностью (0,2-0,3) мс и ускорением $\pm 1750g$, прочностные характеристики источников питания при транспортировании в составе изделия и в упаковке.

5. Результаты испытаний электронного модуля периодической активации с использованием АИП конденсаторного типа с выходной мощностью не менее 24 мВт.

Достоверность результатов

Достоверность полученных результатов подтверждена применением современного, высокоточного и метрологически аттестованного испытательного и аналитического оборудования.

Обоснованность результатов диссертационного исследования достигается:

- проверкой теоретических положений экспериментальными исследованиями;
- согласованием новых положений с уже известными теоретическими положениями науки и экспериментальными данными других авторов;

- публикациями основных результатов работы в рецензируемых научных изданиях;
- обсуждением результатов диссертации на конференциях и симпозиумах, получении рецензий от ведущих специалистов.

Апробация работы:

Основные результаты и материалы диссертационной работы представлялись на следующих российских конференциях и семинарах: Научно-техническая конференция по ядерным технологиям для молодых ученых, специалистов, студентов и аспирантов (2022), заседание секции НТС ВПК РФ «Специальная техника для антитеррористических операций» (2021), совместного заседания Научного совета ОНИР РАН «Фундаментальные проблемы элементной базы информационно-вычислительных и управляющих систем и материалов для ее создания» и Научного совета ОНИТ РАН «Фундаментальные проблемы наноструктур и нанотехнологий» (2022), Межотраслевая научно-техническая конференция «РЕАКТОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ» (2021), круглый стол на тему «Инновационные проекты организаций АО «Наука и инновации» в рамках утвержденного плана работы МВК Минобороны России и Госкорпорации «Росатом» (2022), совет по применению ЭКБ предприятий кооперации АО «ИСС» и АО «НПО Лавочкина» (2022), XVI отраслевая научно-техническая конференция молодых специалистов ГК «Росатом» «Высокие технологии атомной отрасли. Молодежь в инновационном процессе» (2022), форум «Микроэлектроника 2023» (2023).

Личный вклад

Под руководством и при непосредственном участии диссертанта разработаны конструкции, технологии и изготовлены автономные источники питания конденсаторного типа, изучены вольт-амперные характеристики, проведены расчетно- экспериментальные исследования по обоснованию их

длительного ресурса, разработан и изготовлен электронный модуль периодической активации.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 10 научных трудов, из них 4 статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ, в том числе 3 статьи в изданиях входящих в международную базу цитирования Scopus; получено 2 патента РФ.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Классификация автономных радиоизотопных источников питания и области их применения

Радиоизотопные автономные источники питания (АИП) представляют собой устройства преобразования энергии, выделяющейся при радиоактивном распаде ядер, в электрическую или тепловую энергию. По принципу преобразования энергии радиоактивного распада их разделяют на два класса: не содержащие теплового цикла и с тепловым циклом (рисунок 1). Источники без теплового цикла принято называть ядерными или атомными батареями.

Радиоизотопные АИП с тепловым циклом подразделяются на: термоэлектрические генераторы (РИТЭГи), термоэмиссионные, комбинированные, паротурбинные, термофотоэлектрические и на основе термоэлектрических преобразователей энергии со щелочными металлами (Alkali metal thermal to electric conversion, АМТЕС).

Ядерные батареи различаются по следующим типам: с непосредственным (прямым) сбором заряда, с р–n-переходом (бета-вольтаические), с контактной разностью потенциалов, фотоэлектрические, со вторичной электронной эмиссией, а также пьезоэлектрические [1].

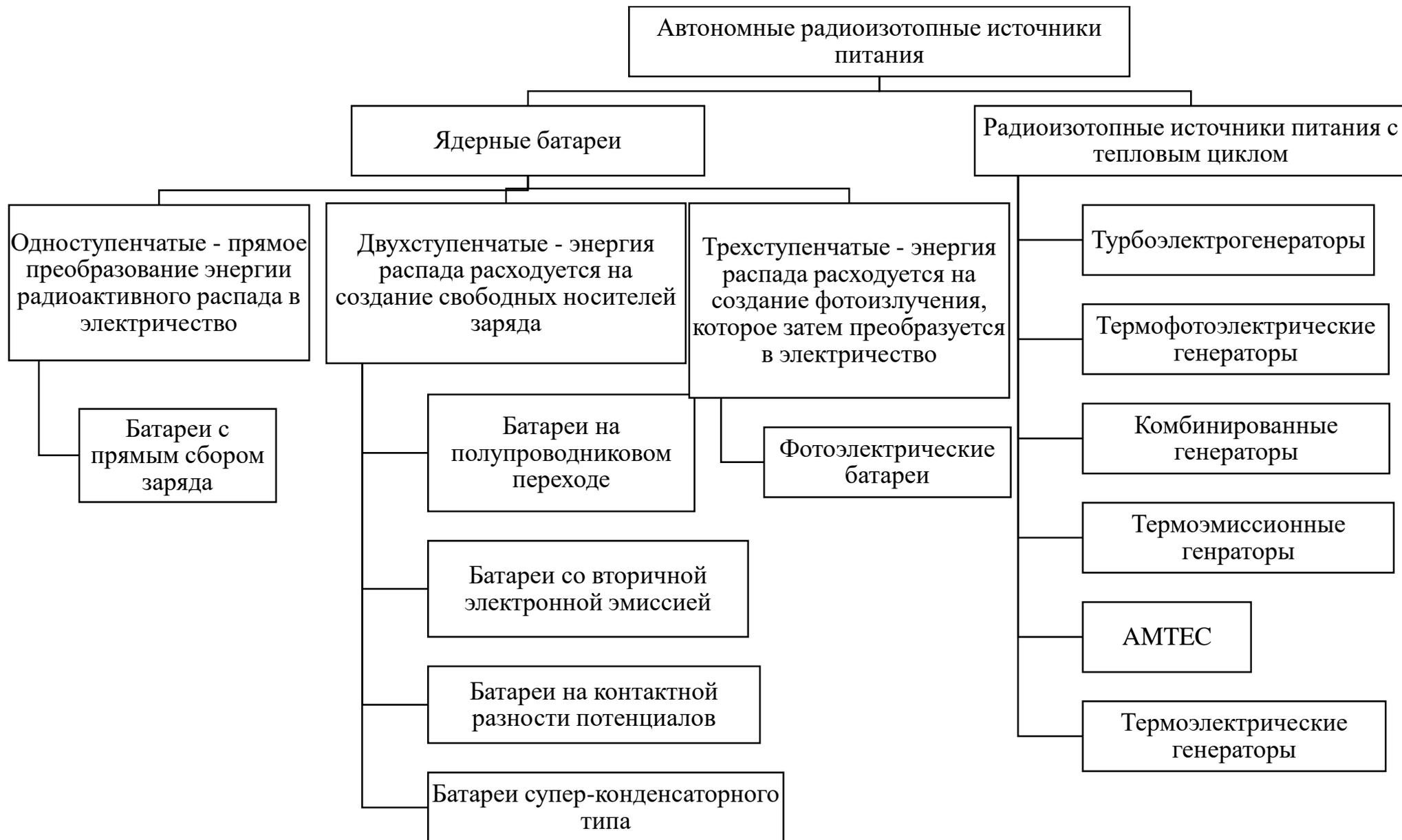


Рисунок 1 – Классификация радиоизотопных автономных источников питания [4]

Термоэлектрическое преобразование является наиболее эффективным и выгодным при мощностях от 0,1 до 500 Вт. Термоэмиссионное преобразование, при решении технических трудностей, сможет конкурировать с термоэлектрическим в области порядка сотен Вт. Динамическое преобразование (турбоэлектрогенераторы) больше подходит для киловаттной области. Ядерные батареи доминируют в нано- и микроваттной области (и, возможно, в будущем в милливаттной).

Таблица 1 – Возможные диапазоны мощностей различных типов АИП [4]

№	Тип АИП	Диапазон мощностей (эл.)
1	Радиоизотопные термоэлектрические генераторы	от долей Вт до нескольких сотен Вт
2	Радиоизотопные термоэмиссионные генераторы	до нескольких сотен Вт
3	Радиоизотопные комбинированные генераторы	до нескольких сотен Вт
4	Радиоизотопные турбоэлектрогенераторы	~ 1 кВт и выше
5	Радиоизотопные термофотоэлектрические генераторы	от нескольких мВт до кВт
6	Радиоизотопные генераторы на основе термоэлектрических преобразователей энергии со щелочными металлами АМТЕС	от нескольких сотен мВт до нескольких сотен Вт
7	Ядерные батарейки различных типов	В постоянном режиме: от нескольких нВт до нескольких сотен мкВт В импульсном режиме: до нескольких Вт.

Радиоизотопные АИП имеют большой потенциал применения там, где использование традиционных технологий нерентабельно или невозможно совсем.

К числу таких сфер использования можно отнести:

- космос (космические аппараты, межпланетные станции, спутники и другие устройства, где очень мал поток солнечного излучения, системы телеметрии, системы регенерации воды на космических аппаратах, системы хранения информации, гибридные системы питания микроспутников);
- БПЛА (системы питания и резервирования, системы хранения и передачи информации, системы телеметрии);

- медицина (кардио- и нейростимуляторы, ушные и глазные имплантаты, биоэлектрические протезы);
- микроэлектроника (в составе микро- и нано-электромеханических систем (МЭМС/НЭМС));
- удаленные северные территории (Арктика, открытое море/Севморпуть);
- обеспечение электроэнергией маяков и бакенов, метеостанций;
- подводные системы контроля добычи и транспортирования нефтепродуктов (сенсоры, телеметрия, контрольные датчики для глубоководных нефтяных скважин);
- подземные системы контроля различных промышленных объектов (сейсмодатчики, контрольные датчики для газовых трубопроводов);
- системы безопасности капитальных сооружений и высотных строений (скоростные ж/д магистрали, мосты, морские сооружения и конструкции);
- системы «умного автомобиля»;
- коммуникация (RFID-метки, имплантированные микросхемы);
- оборона (системы защиты от проникновения (физзащита), сенсоры сбора разведывательной информации, датчики, мониторы и аварийные системы снаряжения).

В зависимости от назначения и требований к выполняемым задачам радиоизотопные АИП изготавливаются в различном исполнении (разновидности АИП показаны в таблице 2, где отмечены способы получения электрической энергии и некоторые области применения).

Таблица 2 – Виды АИП и области применения [2]

№	Наименование АИП	Способ получения электрической энергии	Области применения
1	Радиоизотопные термоэлектрические генераторы (РИТЭГи)	С помощью термоэлементов	<ul style="list-style-type: none"> • Космос • Автоматические гидрометеорологические станции • Средства навигации (радиомаяки)
2	Радиоизотопные термоэмиссионные генераторы (в основном ЯЭУ)	С помощью термоэмиссионного преобразования	<ul style="list-style-type: none"> • Космос
3	Радиоизотопные комбинированные генераторы	С помощью термоэмиссионного преобразования (1-я ступень) и термоэлементов (2-я ступень)	<ul style="list-style-type: none"> • Космос
4	Радиоизотопные турбоэлектрогенераторы	С помощью динамических методов преобразования энергии (ПТУ, ГТУ)	<ul style="list-style-type: none"> • Космос
5	Термофотоэлектрические генераторы	С помощью термофотоэлектрического преобразователя с применением плутония-238	<ul style="list-style-type: none"> • Космос • Оборона, и др.
6	АМТЕС	С применением термоэлектрического преобразователя энергии со щелочными металлами	<ul style="list-style-type: none"> • Космос
7	Ядерные батарейки различных типов	С помощью α - и β -излучающих изотопов	<ul style="list-style-type: none"> • Космос • Медицина • Микроэлектроника • Оборона, и др.

Наиболее перспективным для ядерных батарей конденсаторного типа на основе радиоизотопов с бета-распадом является применение там, где требуется бесперебойная и автономная работа важных элементов микроэлектроники. Основными областями использования таких видов радиоизотопных АИП являются: космос, малые беспилотные аппараты, индустрия

микроэлектромеханических устройств МЭМС- и нано - НЭМС-приборов, системы безопасности капитальных сооружений и высотных строений (скоростные ж/д магистрали, мосты, трубопроводный транспорт, морские сооружения и конструкции), системы «умного автомобиля», системы обслуживания нефтегазопроводов, медицина (кардиостимуляторы, нейростимуляторы) [3].

МЭМС. Основные тенденции развития индустрии МЭМС заключаются в снижении энергопотребления, слиянии сенсоров и ориентированности на пользователей. К видам МЭМС относятся: гироскопы, микронасосы, микрофоны, акселерометры, микрофлюидические МЭМС, датчики давления, термоэлектронные МЭМС, датчики расхода, газовые датчики, оптические сенсоры и др. Рынок МЭМС стабильно растет, активно развивается и является перспективным целевым рынком для ядерных батарей в будущем.

Медицина. Ядерные батареи могут применяться в медицинских имплантах, включая кардиостимуляторы, восстановители ритма и нейростимуляторы. Существующие кардиостимуляторы не имеют в себе встроенного генератора электроэнергии или возможности подзарядки извне и поэтому после установки требуют замены каждые 5–6 лет. Высококачественный кардиостимулятор стоит от 100 тыс. до 500 тыс. руб., а его установка – 110–170 тыс. руб. В России и мире ежегодно делаются десятки и сотни тысяч таких операций.

Жизненный цикл ядерной батареи соизмерим с продолжительностью жизни человека. Поэтому кардиостимулятор, установленный даже в раннем возрасте, не будет требовать проведения регулярных хирургических вмешательств по замене стимулятора. Это выгодно пациенту, как исходя из соотношения рисков-пользы для здоровья от использования или неиспользования радиоизотопного АИП в кардиостимуляторе, так и с точки зрения экономической выгоды от отсутствия регулярных операций.

Кроме этого, существует перспектива использования ядерных батарей в области имплантируемых биосенсоров, микроэлементы питания в которых

сложно заменить. Такие биосенсоры могут быть использованы, например, для постоянного мониторинга уровня сахара в крови больных диабетом. В будущем биосенсоры могут заменить органы чувств.

В космосе. Ядерные батареи способны стать инновационным решением для многих космических программ, где требуется бесперебойная и автономная работа важных элементов микроэлектроники, а также для замены дорогостоящих энергетических систем на основе солнечных батарей для малогабаритных космических спутников.

Потенциальные области применения ядерных батарей на бета-распаде приведены в таблице 3 [4].

Таблица 3 – Области применения и диапазон необходимых мощностей АИП

Область применения	Описание	Диапазон мощностей, мкВт
Микро- и наноэлектроника	- микропроцессорные системы с низким энергопотреблением; - микросхемы памяти с энергонезависимым питанием.	0,1–5 Постоянный режим
Системы безопасности	- датчики перемещений и проникновений, слежение в дежурном режиме; - ручные часы-радиомаяки, GPS-трекеры и позиционер; - датчики контроля границы (наземные, надводные и подводные).	1–20 20–30 10–100 Импульсный режим
Медицинские технологии	- вживляемые кардиостимуляторы, нейростимуляторы	3–10
Подводные, наводные, подземные и космические автономные системы для научных исследований	- автономные сенсоры и датчики; - системы управления, телеметрия.	10–100 Импульсный режим
Геологические системы	- телеметрия; - сейсмические датчики; - метеодатчики; - датчики обнаружения цунами.	10–100 Импульсный режим
Технологические системы	- автономные датчики распределенной системы контроля на газопроводах и нефтепроводах в труднодоступных зонах.	10–100 Импульсный режим
Военные и космические технологии	- автономные сенсоры и детекторы; - автономные навигационные системы; - системы обнаружения и безопасности; - системы с независимым энергопитанием;	Широкий диапазон мощностей 10-1000

На основании тенденции к созданию автономных приборов и устройств в различных сферах использования ожидается, что рынок ядерных батарей в мире будет увеличиваться. Необходимо также отметить, что переход к беспроводным технологиям, разработка и внедрение энергетически эффективных решений во многих отраслях будет способствовать его увеличению. Кроме этого, в мире интенсивно развивается внедрение миниатюрных приборов контроля и управления электронными устройствами. Для обеспечения их работоспособности требуются высокоэффективные источники энергии небольших размеров.

В настоящее время одним из перспективных направлений использования ядерных батарей является космическая отрасль. Радиоизотопные источники питания могут быть применены в составе энергетической системы для электроснабжения малогабаритных космических аппаратов (спутников), вес которых не превышает 200 кг. В настоящий момент в качестве источников питания там используются солнечные батареи. В текущее время эксперты оценивают среднюю стоимость таких космических аппаратов в 1 млн долл. США, при этом цена соответствующих энергетических систем на основе солнечных батарей составляет примерно треть от общей стоимости (т.е. 300 000 долл. США). Создание радиоизотопных АИП, удовлетворяющих характеристикам проектировщиков космических аппаратов, способно существенно снизить стоимость энергетической системы, что сделает рентабельным использование таких видов АИП. В то же время необходимо отметить некоторые особенности в использовании малогабаритных космических аппаратов, которые важно учитывать при создании АИП. Во-первых, коммерческие малогабаритные космические аппараты выводятся на низкие орбиты (до 500 км) и используются до 5 лет. После этого они самостоятельно входят в плотные слои атмосферы и почти полностью сгорают (возможно падение мелких осколков на поверхность Земли). Используемые в настоящий момент энергетические системы на основе солнечных батарей

распадаются на мелкие части в процессе падения и в большинстве случаев сгорают в атмосфере. При планировании использования радиоизотопных АИП в таких космических аппаратах необходимо будет решить вопрос с радиационной безопасностью ядерных батарей в случае их разрушения или разгерметизации в процессе спуска/ликвидации космического аппарата. Представляется возможным два варианта: первый – это надежное корпусирование АИП и защита от разгерметизации, но в этом случае возникнет необходимость наземного поиска упавших частей спутника и последующего сбора/утилизации АИП для защиты населения. Второй вариант — это самоликвидация радиоизотопного АИП в ходе спуска космического аппарата и выброс низкоактивных радиоактивных веществ с бета-распадом в атмосферу. В этом случае необходимо обоснование отсутствия негативного воздействия выпавших радиоактивных элементов на окружающую среду и здоровье человека с учетом действующей нормативно-правовой базы, регулирующей использование АИП.

Отдельно необходимо выделить применение ядерных батарей в медицине. С учетом тренда на миниатюризацию медицинских имплантов и необходимости длительного питания таких устройств маломощные радиоизотопные АИП будут сохранять актуальность в качестве источников питания различных медицинских устройств поддержания жизнедеятельности человека. В то же время применение таких АИП напрямую связано с обеспечением радиационной безопасности и отсутствия негативного влияния на здоровье пациентов. Для внедрения радиоизотопных АИП в медицинские импланты необходима апробация устройств питания в других применениях и наличие опыта их безопасного использования для здоровья человека. При этом необходимо отметить, что с учетом стоимости кардиостимулятора (от 100 тыс. до 500 тыс. руб.) большую роль будет играть стоимостные характеристики АИП.

Одной из перспективных идей применения ядерных батарей может стать использование АИП в качестве источников питания мобильных устройств,

чтобы заменить литий-ионные аккумуляторы и избежать необходимости их регулярной подзарядки. В 2012 году южнокорейская компания «Samsung» инвестировала более ста миллионов долларов в совместные исследования с американской лабораторией AFRL (Air-Force Research Laboratory), которая вела разработку бета-гальванических АИП. Решение «Samsung» было продиктовано накопившимися сложностями в выборе элементов питания для мобильных устройств, когда различные типы аккумуляторов либо оказывались слишком тяжёлыми, либо слишком быстро разряжались. Использование радиоизотопных АИП могло бы решить такие проблемы при учете обеспечения приемлемой защиты пользователей смартфонов от радиации, что позволило бы выпускать устройства с бесшовным корпусом и без разъёма для подзарядки. В то же время, проведенные совместные исследования показали, что предполагаемая стоимость ядерной батареи в настоящее время в несколько раз превышает стоимость мобильных электронных устройств и на текущий момент не является рентабельной. С другой стороны, наметился новый тренд, когда производители электронных устройств заинтересованы в покупке/смене пользователями новых устройств каждые три-пять лет, что снижает целесообразность использования ядерных батарей в устройствах, которые могут работать до 20 лет без потери эффективности.

1.2. Бета-вольтаические ядерные батареи (на полупроводниковом р–п-переходе)

Принцип работы бета-вольтаического преобразователя основан на том, что излученные при распаде электроны или позитроны высоких энергий, попадая в область р–п-перехода полупроводниковой пластины, генерируют в нем электронно-дырочную пару. Разделение зарядов в данных батареях происходит за счет области пространственного заряда. Вследствие этого на п- и р-поверхностях полупроводниковой пластины возникает разность электрических потенциалов и в замкнутой цепи возникает ток. Принципиально механизм преобразования схож с тем, что реализован в полупроводниковых

солнечных батареях, но с заменой фотонного облучения на облучение электронами или позитронами бета-распада радионуклидов [1].

Батарея на полупроводниковом переходе состоит из источника излучения (бета- или гамма-излучателя) и полупроводника с $p-n$ -переходом. В результате генерируется постоянный ток. Бета-вольтаические источники обладают высокой плотностью энергии и сверхнизкой мощностью. Это позволяет бета-вольтаическому устройству функционировать дольше, чем конденсаторам или батареям для маломощных устройств. Срок службы бета-вольтаических источников может превышать 25 лет. Возможность использования гамма-излучателя обусловлена тем, что гамма-кванты в процессе взаимодействия с веществом выбивают электроны из кристаллической решётки полупроводника, образуя многочисленные пары носителей заряда — электронов и «дырок». В такой батарее происходит как бы усиление первичного заряда β -частиц, достигающее величины порядка 10^5 , или преобразование энергии гамма-квантов в энергию электронно-дырочных пар. Подобные источники могут иметь относительно низкое напряжение, но большие, чем в ядерных батареях с непосредственным сбором заряда, токи. Мощность ограничивается радиационной стойкостью полупроводникового перехода.

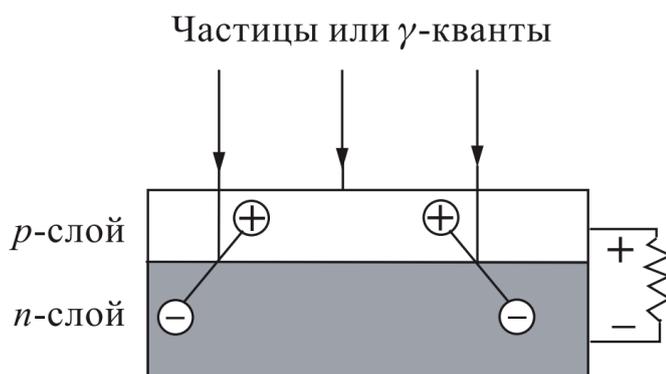


Рисунок 2 – Принципиальная схема полупроводниковой батареи

В таблице 4 представлены радиоизотопы, которые могут использоваться для создания бета-вольтаических батарей. Они должны удовлетворять следующим требованиям:

- период полураспада радиоизотопа должен превосходить или по крайней мере быть соизмеримым с проектным сроком службы ядерной батареи;
- средняя энергия испускаемых β -частиц не должна превышать порога радиационных нарушений полупроводникового преобразователя;
- используемый радиоизотоп не должен создавать дозиметрических проблем при эксплуатации ядерной батареи (γ -излучение, тормозное излучение) [5].

Таблица 4 – Радиоизотопы, применимые для производства бета-вольтаических батарей

№	β -излучатель	Период полураспада	Средняя энергия (кэВ)	Макс. энергия (кэВ)	Средняя удел. энергия (мВт/г)
1	Тритий	12,32 года	5,69	18,59	324,91
2	Рутений-106	1,02 года	10,03	39,4	196,95
3	Никель-63	100,1 года	17,42	66,94	5,8
4	Сера-35	87,37 дня	48,76	167,33	12339,15
5	Прометий-147	2,62 года	61,93	224,6	340,37
7	Кальций-45	162,61 дня	76,86	255,8	8129,21
8	Цезий-137	30,2 года	187,1	1175,63	96,24
9	Стронций-90	28,8 года	195,8	546	160,24
11	Таллий-204	3,78 года	244,05	763,76	669,98
12	Криптон-85	10,76 года	250,7	687,4	581,47
13	Углерод-14	5730 лет	40,5	156	1,32

Первые исследования по созданию подобных батарей относятся к началу 1950-х годов. Сообщение об открытии данного эффекта сделал Эйренберг с коллегами в 1951 году [8]. Группе Эйренберга приставлял интерес эффект усиления тока в селеновых ячейках, на которые воздействовал электронный пучок. Первое описание бета-вольтаического эффекта было представлено Раппапортом в 1953 году [9]. В своих работах он проводил исследования сплавного полупроводникового р-п перехода, совмещенного с источником β -излучения $\text{Sr}^{90}/\text{Y}^{90}$ активностью 50 мКи. Электрическая мощность такой батареи составляла величину 0,8 мкВт при КПД около 0,2 %. Расчет эффективности преобразования основывался на общей мощности, которую способен выработать радиоизотопный источник. По прошествии некоторого количества

времени Раппапортом с коллегами были опубликованы результаты воздействия $\text{Sr}^{90}/\text{Y}^{90}$ источника на кремниевые и германиевые р-п преобразователи [10].

Тогда же была сформулирована теория бета-вольтаического преобразования и сделаны выводы по влиянию источника ионизирующего излучения и полупроводника на характеристики батареи. Использование прометия-147 при создании батарей такого типа, так же принадлежала группе Раппапорта. Данное предложение позволило увеличить срок службы батареи без деградации выходных электрических параметров.

В период с 1968 по 1974 года Ларри Олсен в результате работ над созданием ядерной батареи с использованием прометия-147 и кремниевого преобразователя [11, 12] создал бета-вольтаическую ядерную батарейку для кардиостимулятора, с товарным знаком Betacell [13]. Величина электрической мощности в зависимости от модификации батарей составляла от 43 до 400 мкВт при выходном напряжении от 1,35 до 3,2 В с КПД около 1,5%. Необходимо заметить, из-за того, что значительная часть внутреннего объема батарейки была занята экраном от гамма-излучения прометия 146, а также она имела высокую стоимость, появление литиевых батареек вытеснило данный тип радиоизотопных источников питания с рынка.

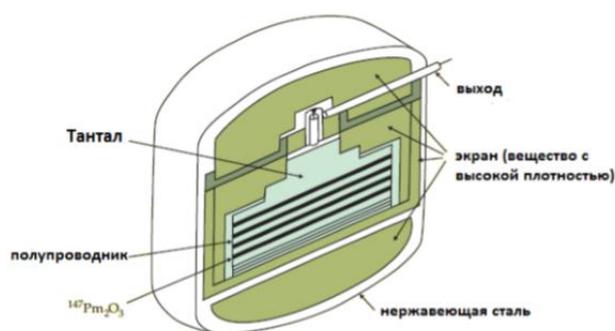


Рисунок 3 – Внутреннее устройство батареи Betacell [13]

В СССР работы в данном направлении проводились с начала 1970-х годов. При их выполнении использовались источники излучения на основе прометия-147. Используемый для этих целей прометий-147 подвергался дополнительной очистке с целью уменьшения β -активных примесей (америй-241 и кюрий-244) и β -активных изотопов (европий-154 и церий-144), способных

привести к разрушению $p-n$ -переходов кремниевых преобразователей. Кремниевые преобразователи, которые использовались в таких батареях, значительно отличались от серийных преобразователей, применяемых при изготовлении солнечных батарей. Они имели глубину залегания $p-n$ -перехода на уровне 3-4 мкм, а ток обратного насыщения составлял значение 10^{-9} - 10^{-11} А/см². Созданные ядерные батареи имели электрическую мощность от 40 мкВт до 2,3 мВт при рабочем напряжении от 1,5 до 15 В и КПД около 1%. Срок службы таких батарей практически определялся периодом полураспада прометия-147 (2,62 года) и составлял величину около 5 лет [1].

Уровень развития бета-вольтаических источников питания был сопоставим с уровнем развития производства радиоизотопов и полупроводниковых структур, ввиду чего отсутствовала возможность достижения энергетических характеристик приемлемых для их последующего использования в реальных устройствах. Несмотря на это исследования по данному вопросу продолжались, и учеными было установлено, что наиболее оптимальными радиоизотопами для создания источника питания на бета-вольтаическом принципе являются тритий (H-3), углерод-14 (C-14) и никель-63 (Ni-63). Это обусловлено «чистотой» генерируемого β -излучения и удовлетворительной энергией испускаемых β -частиц, более низкой, чем порог радиационной деградации полупроводниковых материалов, что в свою очередь обеспечивает их длительный срок службы, определяемый периодом полураспада используемого радиоизотопа.

Повторный всплеск активности в области разработки бета-вольтаических источников питания наблюдается с начала 21 века. Этому способствовала развитие планарных технологии в области микроэлектроники, в том числе тонкопленочных 2D структур и объемных 3D микро- и наноструктурированных полупроводников сложной геометрии и большой площади. В качестве полупроводниковых преобразователей стали применять не только преобразователи на основе кремния, но и широкозонные полупроводники, такие как GaAs, SiC и т.д.. Наиболее активные исследования по данному

вопросу ведутся в таких странах, как США, КНР, Россия, Великобритания и Нидерланды. При этом США являются явным лидером по количеству публикаций: более половины всех научных работ, опубликованных с 2011 по 2020 год, были подготовлены при их участии. Современным разработчикам бета-вольтаических батарей приходится конкурировать с развивающейся индустрией литиевых батарей, которые, на сегодняшний день, могут обеспечивать более чем 10-летний срок эксплуатации. Несмотря на это, необходимо отметить, что бета-вольтаические батарей, как и другие радиоизотопные источники питания, являются незаменимыми источниками в экстремальных условиях эксплуатации, где применение стандартных решений невозможно [14].

Разработка сложных 2D и 3D многослойных полупроводниковых структур обусловлена увеличением эффективной площади p-n перехода и, как следствие, повышение вырабатываемой электроэнергии. В исследовательских работах на планарных кремниевых структурах эффективность преобразования не превышает 2 % [15]. Столь низкая эффективность преобразования объясняется несколькими причинами, во-первых, явлением рекомбинации неравновесных носителей заряда при малом времени их жизни, во-вторых, неупругим рассеянием β -частиц, в-третьих, необходимо учитывать поглощение β -частиц вне области пространственного заряда полупроводника. Использование простейшей конструкции бета-вольтаического элемента по планарной технологии с одной «lift-off» литографией продемонстрировано в работе [16]. На кремний p-типа с удельным сопротивлением 160-240 Ом·см, используемый в качестве подложки, методом жидкостной диффузии фосфора формировался p-n переход. Затем методом магнетронного напыления формировались омические контакты с обеих сторон. На рабочую сторону, используя стандартную трехэлектродную установку, наносился слой радиоизотопа никель-63 активностью 4 мКи.

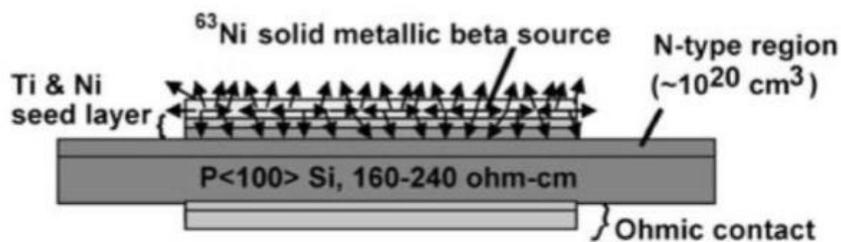


Рисунок 4 – Планарная структура БВЭ [13]

Изготовленный по данной технологии образец обладал следующими энергетическими характеристиками: $U_{xx}=0,8$ мВ; $I_{кз}=11$ нА. Необходимо заметить, что несмотря на простоту и дешевизну предложенной технологии изготовления бетавольтаического преобразователя, она имеет не защищенный р-п-переход, что в свою очередь приводит к большим обратным токам, и, как следствие, снижает эффективность преобразования β -излучения.

Эффективность преобразования энергии радиационного распада радиоизотопов трития и никеля-63, с использованием диода Шоттки (Au-Si) исследована в работе [17]. В результате проведенных исследований получено, что при облучении источником на основе трития, ток короткого замыкания для диода Шоттки более чем в два раза превышал значение тока для р-п перехода, а при облучении радиоизотопным источником на основе никеля-63 значения токов оставались примерно одинаковыми. Ввиду того, что диод Шоттки имеет более высокое значение обратного тока, в ходе проведения работ наблюдалось снижение напряжения холостого хода 100 мВ для диода Шоттки и 140 мВ для р-п перехода. Необходимо также заметить, что технологически глубину р-п перехода можно сформировать ближе к поверхности, что в свою очередь приведет к увеличению тока короткого замыкания.

Одним из следующих путей развития и увеличения эффективности сбора и преобразования энергии β -распада стало использование структур с развитой поверхностью. Исследователями из Далианского Технологического Университета (Китай) за основу была взята технология инвертированных пирамид, хорошо зарекомендовавшая себя в солнечной энергетике [18]. Благодаря пирамидальным углублениям, полученным в результате

анизотропного травления, увеличивается эффективная площадь поверхности, в сравнении с монокристаллическим образцом. В своей работе исследователями были изготовлены планарная и канальная структуры, а также структура с инвертированными пирамидами. В качестве радиоизотопного источника использовался никель-63 с различной активностью (2.4, 4, 7 и 10 мКи) гальванически нанесённый на алюминиевую подложку.

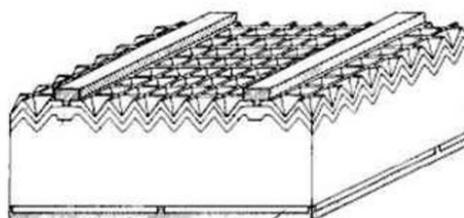


Рисунок 5 – Структура с инвертированной пирамидой [18]

Применение данных конструкторских особенностей батареи позволило повысить значение плотности тока короткого замыкания элемента на 5 % в сравнении с планарной конструкцией. В работе также экспериментально установлена зависимость параметров от активности используемого радиоизотопа, при увеличении активности источника в 4 раза, ток короткого замыкания вырос с 10 до 55 нА.

Одним из следующих технологических направлений, способствующих увеличению эффективности сбора и преобразованию энергии β -распада, является так называемая «сэндвич» структура Si- ^{63}Ni -Si [19]. Кремневые преобразователи изготавливались на высокоомной подложке p-типа с концентрацией легирования $1,2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, глубина p-n перехода составляла 0,3 мкм и формировалась ионным легированием мышьяка с концентрацией 10^{19} см^{-3} . В результате работы были исследованы зависимости вольт-амперных характеристик батареи при последовательном и параллельном соединении, а также исследована зависимость выходных параметров от температуры. В итоге, за счет данных технологических особенностей, трехслойная структура имела более высокую выходную мощность ($0,862 \text{ нВт/см}^2$), чем планарная структура ($0,473 \text{ нВт/см}^2$).

На сегодняшний день в области разработки бета-вольтаических батарей наблюдается тренд на создание трехмерных конструкций и технологий, позволяющих более эффективно осуществлять сбор β -частиц и генерируемых носителей заряда при одинаковом с планарной конструкцией занимаемом объеме. В одних из первых работах по 3D конструкциям [20,21] был предложен трехмерный кремниевый диод, сформированный глубоким анодным травлением. В качестве источника β -частиц использовался газообразный тритий. Данная конструкция не только увеличила активную площадь структуры, но и позволила избавиться от проблемы изотропного излучения β -частиц. Так как тритий является газом, то он полностью заполняет микроканалы. В этом случае, практически все излучение попадает на кремний и преобразуется в электрический ток, что выразилось в увеличении КПД в десять раз по сравнению с плоской конструкцией. Однако его номинальное значение составило всего 0,22 %.

Применение трехмерных структур позволяет повысить эффективность преобразования. Однако создание элементов с такой конструкцией представляет ряд сложных и пока до конца не решенных технологических проблем. Низкое качество р-п перехода в каналах кремниевых пластин приводит к недопустимо большим токам утечки через них. Одной из важных технологических проблем является отсутствие промышленной технологии заполнения щелей или микроканалов радиоизотопом.

Другим способом повышения эффективности преобразования является использование широкозонных полупроводников. Общеизвестно, что преобразователи β -излучения на основе широкозонных полупроводников являются более эффективными, чем преобразователи на основе кремния. Это действительно так, если не учитывать реальные характеристики полупроводниковых материалов. Как показали предварительные исследования [22], в доступных в настоящее время структурах на основе GaN диффузионная длина настолько мала, что преобразователи на его основе будут уступать преобразователям на кремнии. Широкозонные материалы имеют более низкие

значения генерируемого тока, но за счет индуцированного напряжения эти структуры имеют более высокий коэффициент преобразования энергии радиационного распада в электрическую мощность.

В работе [23] показано рекордное значение эффективности преобразования β -излучения (6 %) для р-п перехода на основе 4H-SiC и никеля-63 в качестве источника β -излучения с активностью 1 мКи. Следует отметить, что указанные параметры были получены на диодах площадью 500 x 500 мкм, при этом напряжение холостого хода составило 0,72 В, а плотность тока короткого замыкания 16,8 нА/см².

На карбиде кремния также разработаны бета-вольтаические источники на основе Шоттки (Рисунок 6) [24, 25]. В качестве полупроводникового материала используется подложка 4H-SiC n-типа проводимости.

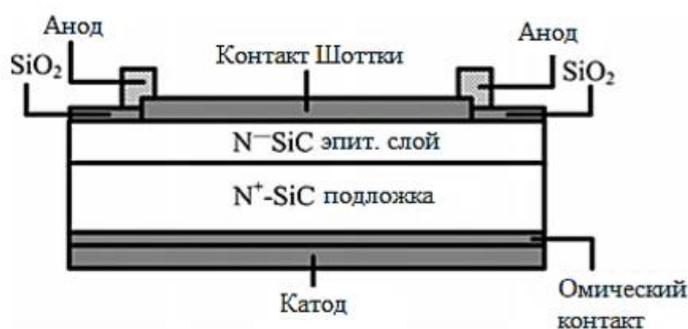


Рисунок 6 – Структура 4H-SiC диода Шоттки [24]

В качестве радиоизотопного источника в изготовленных образцах был использован никель-63, при этом эффективность преобразования составила в районе 1,2 %.

Другими перспективными материалами для создания бета-вольтаических элементов является полупроводники группы А^{III}В^V, такие как арсенид галлия (GaAs) и нитрид галлия (GaN). Исследовательская группа Пекинского технологического университета в своих работах [26, 27, 28] изучала конструктивно-технологические особенности бета-вольтаических элементов на основе GaAs и радиоизотопа никеля-63. В результате работ по оптимизации конструкции, было получено, что при удельной активности радиоизотопа

никель-63 10 мКи/см^2 напряжение холостого хода составило $0,3 \text{ В}$, а удельная плотность тока короткого замыкания 36 нА/см^2 .

В работе [29] показаны результаты разработки бета-вольтаического элемента на основе p-i-n GaN структуры и радиоизотопов никеля-63 и промития-147 с активностью 5 мКи/см^2 в качестве источников β -частиц. По результатам испытаний были зафиксированы напряжение холостого хода - $0,47 \text{ В}$ и плотность тока короткого замыкания - $4,87 \text{ нА/см}^2$ при облучении радиоизотопом никеля-63, а для промития-147 - $1,07 \text{ В}$ и $6,68 \text{ нА/см}^2$, соответственно. В другой работе этих же исследователей [30] демонстрируется бета-вольтаический элемент, изготовленный на основе нитрида галлия с барьером Шоттки, где в качестве источника β -частиц использовался никель-63 с активностью 3 мКи/см^2 . Напряжение холостого хода составило $0,1 \text{ В}$, а плотность тока короткого замыкания $1,2 \text{ нА/см}^2$. Низкая выходная мощность разработанных устройств связана, в первую очередь, с очень низкой эффективностью полупроводникового слоя, толщина которого не превышает 200 нм , что не позволяет поглощать большую часть энергии β -частиц. Авторы считают, что бета-вольтаические батареи на GaN, будут оптимизированы при выращивании слоев GaN более высокого качества.

В работе [31] продемонстрирован бета-вольтаический источник с напряжением холостого хода, достигающим $1,62 \text{ В}$. В экспериментах в качестве источника β -частиц использован радиоизотоп никеля-63 с активностью 2 мКи и площадью 16 мм^2 . При этом ток короткого замыкания составил 640 пА , а эффективность преобразования $1,13\%$.

Одними из последних трендов развития бета-вольтаических радиоизотопных источников являются источники, использующие в своей конструкции в качестве преобразователя синтетический алмаз. В работе [32] рассматривается перспективность полупроводникового алмаза, как преобразователя энергии ионизирующего излучения. Для оценки эффективности применения синтетического алмаза применялось сразу несколько изотопов: никель-63, промитий-147, стронций-90, плутоний-238.

Напряжение холостого хода при облучении никлем-63 составило 1,68 В, а ток короткого замыкания 55 нА, с выходной удельной мощностью 3 нВт/см², эффективность преобразования при этом составила 0,6 %. При использовании β-источника промития-147 с активностью 45 мКи/см² выходная мощность достигала значений 167 нВт/см², а эффективность преобразования 1 %. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что широкозонные материалы имеют перспективы для создания бета-вольтаических источников, но текущий уровень развития технологии не обеспечивает эффективность преобразования разработанных структур свыше 1,5 %.

1.3. Автономные радиоизотопные источники питания супер-конденсаторного типа

Первая конструкция вакуумного самозаряжающегося конденсатора описана в работе [33]. Вакуумные конденсаторы такого типа разрабатывались как советскими, так и зарубежными исследователями, средняя мощность источников такого типа составляла порядка 500 мкВт. Основные недостатки вакуумных конструкций радиоизотопных источников заключались в их больших габаритных размерах и весе.

Впервые информация по самозаряжающимся супер-конденсаторам с жидкими электролитами была изложена в [34]. Супер-конденсатором принято называть электрохимические конденсаторы с большой площадью электродов. Они нашли применение в качестве хранилища электрической энергии. Разработка подобных устройств в основном ведется за рубежом [35-39], а также в НПК «Технологический центр» [40,41].

В настоящее время общепринято разделять супер-конденсаторы на три основных типа:

- двойнослойные супер-конденсаторы (ДСК);
- псевдоконденсаторы (ПсК);
- гибридные конденсаторы (ГК).

Двойнослойный супер-конденсатор представляет собой конденсатор, обкладки которого выполнены из пористого углеродного материала. Между обкладками находится ионпроводящий сепаратор, исключающий электрическое замыкание обкладок. Пористые электроды и сепаратор пропитаны электролитом. Наиболее широко используемым углеродным материалом электрода является активированный уголь, так как он имеет большую удельную площадь поверхности (свыше $1500 \text{ м}^2/\text{г}$ [42]) и низкую стоимость [43]. Конструкция ДСК представлена на рисунке 15. Принцип работы ДСК основан на накоплении энергии в двойном электрическом слое на границе раздела электрод/электролит. При зарядке и разрядке исключаются электрохимические реакции на электродах. Накопление заряда в ДСК является чисто физическим процессом, а количество накопленного заряда определяется ёмкостью ДЭС [44].

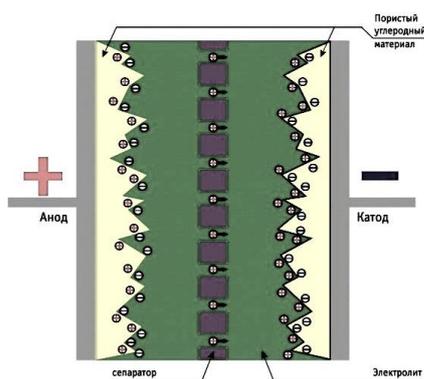


Рисунок 15 - Схема двойнослойного супер-конденсатора

Двойной электрический слой (далее ДЭС) – это слой ионов, образующийся на поверхности частиц в результате адсорбции ионов из раствора, диссоциации поверхностного соединения или ориентирования полярных молекул на границе фаз. Ионы, непосредственно связанные с поверхностью электрода, называются потенциалопределяющими, заряд которых компенсируется зарядом второго слоя ионов, называемых противоионами [45]. ДЭС возникает, как правило, при контакте двух фаз: твердой и жидкой.

Исследователями в работе [34] для создания самозаряжающегося супер-конденсатора предложено использовать в качестве одного из электродов углерод-14, в виде композита аморфного углерода и нанотрубок. Нанотрубки разрыхляют слой аморфного углерода, уменьшая самопоглощение, благодаря чему можно увеличивать толщину слоя и использовать излучение от большего числа атомов углерода. Авторы сообщают, что углерод-14, не уступая никелю-63 и тритию в активности, выделяет примерно ту же мощность. К сожалению, авторами в ходе проведения данной работы приводятся лишь обзорные исследования по возможности разработки β -изотопного источника питания, но не содержатся экспериментальные данные. Необходимо отметить существенный недостаток предлагаемой разработки супер-конденсатора с углеродом-14 в виде углеродных нанотрубок, синтез которых осуществляется из газовой фазы. На сегодняшний день, единственным предприятием производителем углерода-14 в РФ является АО «Институт реакторных материалов». Среди линейки радиоизотопной продукции, содержащей углерод-14, имеются соединения метанола, из которого можно осуществить синтез УНТ меченых углеродом-14. Учитывая тот факт, что процесс газофазного осаждения осуществляется в потоке газа, то для синтеза нескольких микрограмм УНТ с активностью в единицы мКи по углероду-14 необходимо затратить десятки Ки метанола меченого углеродом-14, также необходимо отметить, что коммерческая стоимость 1 Ки углерода-14 в форме метанола, по состоянию на 2023г., составляет порядка 2 000 000 млн. руб.. Поэтому необходимо организовать сбор и осаждение всего не осадившегося углерода-14, что является технически сложной задачей. Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что идея создания самозаряжающегося супер-конденсатора из УНТ меченых углеродом-14 является технически сложно реализуемой, и дорогостоящей, изготовление одной функциональной батарейки по предложенной технологии, мощность в несколько мкВт, обойдется в миллионы рублей.

В работе [46] предложено изготавливать самозаряжающийся супер-конденсатор с использованием радиоизотопов бета-распада углерод-14, тритий, никель-63, стронций-90, криптон-85, при этом в качестве электролита используется раствор H_2SO_4 или HNO_3 , или щелочи NaOH или KOH, или раствор солей KCl, NaCl, KNO_3 , Na_2SO_4 . Также сообщается, что на поверхность первого электрода нанесены углерод-содержащие материалы в виде массива углеродных нанотрубок, фуллеренов, графена, сажи, графита, либо их смеси, содержащих изотоп углерод-14. Изотоп углерод-14 наносят на поверхность первого электрода путем пропитки углеродсодержащих материалов гидрохлоридом анилина, содержащего изотоп углерод-14. Основным недостатком данной технологии заключается в отсутствии прочной связи между углеродом-14 и поверхностью углеродсодержащих материалов. При заполнении радиоизотопного источника питания указанными жидкими электролитами произойдет растворение в нём гидрохлорида анилина, что в свою очередь повлечет распределение радиоизотопа по обоим электродам. Данный процесс является пагубным для устройств подобного типа, так как возникают симметричные, конкурирующие процессы зарядки на электродах, которые не способствуют процессу самозарядки всего изделия - супер-конденсатора. Необходимо также заметить, что использование в качестве электролита сильных кислот таких как H_2SO_4 может вызвать в батарее гальвано-химический эффект.

В работах [47-51] проведены разработки и исследования источников тока с радиоактивными изотопами на основе супер-конденсаторов. Согласно изложенным материалам, суперконденсаторы с внутренней радиоактивностью могут быть эффективными источниками тока с радиоактивными изотопами в том случае, если имеется асимметрия электродов, либо геометрическая, например, по площади, либо по распределению/составу радиоактивных изотопов на электродах. Необходимый эффект от преобразования ядерной энергии в электрическую достигается чрезвычайно большой межфазной площадью, на которой происходит радиационно-индуцированное разделение

заряда. Дорогостоящее изготовление систем с радиоактивными веществами заменяется ядерным легированием в нейтронном поле изготовленного в обычных заводских условиях полуфабриката, когда в результате взаимодействия с нейтронами введенные в материал электрода элементы превращаются в радиоактивные изотопы, и суперконденсатор превращается в радиоизотопный источник энергии. В исследуемых макетах суперконденсаторов электроды с эффективной площадью $\sim 2000 \text{ м}^2$ состояли из активированного угля со связующими, а органический электролит представлял собой раствор TEATFB в пропиленкарбонате с различной молярностью. Один из электродов содержал наночастицы либо BN, либо SrO в количестве 1 мг/см^2 . После облучения нейтронами в результате реакций $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ и $^{88}\text{Sr}(n,g)^{89}\text{Sr}$ в материалах электродов появлялись β -активные изотопы углерода или стронция. В результате облучения нейтронами дозой около $2,9 \cdot 10^{13} \text{ н/см}^2$, за время $1,3 \cdot 10^6$ с разность потенциалов возросла до 70–130 мкВ. Также авторами проведены исследования по влиянию дозы облучения и содержание β -активных изотопов на скорость изменения разности потенциалов на электродах. По результатам данных экспериментальных исследований установлено, что скорость зарядки увеличивается при увеличении поглощенной дозы. Скорость зарядки образцов увеличилась в 31 раз от 7,8 мкВт/сут до 240 мкВт/сут, при увеличении поглощенной дозы облучения нейтронами в 34,5 раза. Предложенная авторами технология изготовления ядерных батарей обладает несомненными плюсами в части экономии средств, но необходимо заметить, что в процессе нейтронной активации примесей на одном из электродов будет происходить активации и элементов второго электрода, а также конструктивных частей батареи, что может оказать негативный эффект в вопросе её последующей эксплуатации.

1.4. Основные выводы

1. На основе проведенного анализа литературных источников, можно сделать вывод, что область создания автономных источников питания прямого преобразования энергии радиационного распада в электрическую энергию с использованием супер-конденсаторных структур является новым

технологическим направлением в вопросе разработки автономных радиоизотопных источников питания. Работы в данной области были начаты в 2016г.. В 2020-2022 гг. они были поддержаны НТС №7 ГК «Росатом» и вошли в Единый отраслевой тематический план ГК «Росатом».

2. Актуальность разработки обусловлена следующим: во-первых, оно является дальнейшим развитием супер-конденсаторного направления, которые, в свою очередь, являются перспективным направлением в области создания хранилищ электрической энергии. Во-вторых, оно является дальнейшим развитием прямого преобразования энергии, т.к. супер-конденсатор формируется за счет области пространственного заряда потенциального барьера, который разделяет испускаемые радиоактивным элементом электроны от ионов электролита, после чего они переходят на обкладки супер-конденсатора.

3. Принцип действия разрабатываемых устройств заключается в том, что в результате радиоактивного распада β -электроны покидают углеродный электрод и электроны высоких энергий переходят в электролит. В результате взаимодействия электронов высокой энергии с электролитом возникают свободные заряженные ионы, этот процесс называется ионизацией. Углеродный электрод приобретает положительный заряд, происходит сольватация этой поверхности. Явление сольватации заключается в том, что отрицательные ионы электролита (анионы) приближаются к поверхности положительно заряженного электрода, образуя двойной электрический слой. После образования этого слоя, анионы, отталкивают электроны, препятствуя их возвращению на положительный электрод, вследствие чего электролит заряжается отрицательно, заряжается и сам супер-конденсатор. Зарядка супер-конденсатора происходит до тех пор, пока ток утечки не сравняется с током зарядки.

После накопления в самозаряжающемся супер-конденсаторе энергии, возможна его разрядка через внешнюю цепь. В цепи возникает электрический ток, его величина определяется напряжением на обкладках и сопротивлением

внешней цепи R. Важно отметить, что величина тока, в отличие от ядерной батарейки, будет определяться не радиоактивным разрядом, а сопротивлением внешней цепи. Поэтому ток разряда может превышать ток зарядки.

Исследования и разработка автономных источников питания конденсаторного типа были начаты сравнительно недавно и информация по ним в открытых источниках практически отсутствует. Для их практического применения в различных областях науки и техники необходимо решить целый ряд научно - технических задач, включая такие как:

1. Разработка и исследование различных типов конструкции автономных радиоизотопных источников питания конденсаторного типа, с использованием в качестве электролитов как кислот, так и органических неводных электролитов, что позволит расширить температурный диапазон эксплуатации, а также увеличить потенциал на электродах источника питания.

2. Увеличение вольт-амперных и мощностных характеристик.

3. Разработку технологии синтеза углерод содержащих материалов меченых радиоизотопами углерод-14 и стронций-90, причем синтезируемые материалы должны прочно в себе удерживать радиоизотопный материал и не допускать его выщелачивание в раствор электролита.

4. Предложение физических основ принципа работы устройств подобного типа.

5. Проведение ускоренных радиационных испытаний источников питания, для обоснования срока возможной эксплуатации.

ГЛАВА 2 РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ И КОНСТРУКЦИИ АВТОНОМНОГО РАДИОИЗОТОПНОГО ИСТОЧНИКА ПИТАНИЯ

2.1. Требования к конструкционным элементам

Для оценки перспектив использования различных бета-излучающих радиоизотопов для создания автономных источников питания конденсаторного типа разработаны критерии отбора. Основными требованиями к радиоизотопам для АИП являются:

- Высокая удельная активность для получения значительного энергоснабжения в ограниченном объёме. Это означает, что радиоизотоп должен обладать высокой интенсивностью распадов и распад должен давать достаточно много энергии.
- Длительное время поддержания необходимой мощности для выполнения задачи, что реализуется за счет большого периода полураспада изотопа. Приемлемые времена полураспада изотопов, используемых в автономных источниках питания, составляют от несколько десятилетий до нескольких сотен (тысяч) лет.
- Отсутствие тормозного рентгеновского излучения для изотопов, образующих при β -распаде высокоэнергетичные электроны, которые обеспечивают изотопу высокое энергоснабжение, но при этом требуют создания защиты.
- Отсутствие значительного гамма-, рентгеновского и нейтронного излучения, которое приводит к большой потере энергии во внешнюю среду и зачастую требует специальных конструктивных мер по защите персонала и близко расположенной аппаратуры.
- Относительная дешевизна изотопа и простота его получения в рамках имеющихся ядерных технологий.
- Отсутствие химического взаимодействия применяемых изотопов с материалами элементов конструкции АИП.
- Фазовая и структурная устойчивость при длительной эксплуатации АИП в заданных условиях.

Важную роль при выборе рабочего изотопа играет наличие у него возможности образования при первичном распаде дочерних радиоактивных изотопов, способных к дальнейшему превращению со значительным выделением энергии, благодаря чему цепь ядерного преобразования удлиняется и, соответственно, возрастает общая энергия радиационного распада, которую можно использовать.

Из большого числа существующих естественных и искусственных радиоизотопов к практическому применению в литературе рекомендовано всего около 30.

Материалы, отобранные по критериям далее необходимо более детально рассмотреть по факторам: наличия сырья, доступных технологий переработки, стоимостных параметров, безопасности обращения [50-53].

После учета таких отсекающих факторов, как наличие доступного сырья, технологий переработки, стоимостных параметров, было установлено, что реально рассматривать как наиболее приемлемые в настоящее время для широкого промышленного внедрения в источниках питания конденсаторного типа возможно такие радиоизотопы как ^{14}C и $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

Разрабатываемые в рамках диссертационной рабы радиоизотопные источники питания, основанные на принципе самозаряжающегося суперконденсатора с двойным электрическим слоем, конструктивно аналогичны обычным конденсаторам с двойным электрическим слоем, отличаясь тем, что на одной из обкладок находится радиоактивное вещество. Поэтому требования, предъявляемые к материалам устройств обоих типов, во многом близки.

Емкость конденсатора, зависит от площади обкладок, как правило обкладки изготавливают из активированного угля или вспененного углерода [56]. Таким способом достигается большая площадь модифицированных обкладок. Электроды разделяют сепаратором, помещенным в электролит. Сепаратор предназначен для предотвращения возможного короткого замыкания между электродами.

В качестве электролита, до недавнего времени, было принято использовать щелочи и кислоты, но в последнее время широкое применения находят электролиты на основе ионных жидкостей. При использовании электролитов на основе ионных жидкостей, обеспечивается более широкое окно рабочего напряжения, конденсаторы обладают низким саморазрядом, а также расширяется температурный диапазон эксплуатации.

В зависимости от конструктивного исполнения и типа используемого электролита (кислота, ионная жидкость) требования к отдельным элементам источника питания могут изменяться.

Общим требованием к корпусу источника питания с жидким электролитом является повышенное требование к сохранению герметичности. Герметичность должна обеспечиваться с учетом агрессивного воздействия кислот и щелочей, концентрация которых для обеспечения высокой ионной проводимости должна поддерживаться на высоком уровне, вплоть до близких к концентрированным. При этом низкая пористость материала корпуса должна обеспечивать сохранность электролита в замкнутом объеме устройства и отсутствие выхода не только самого электролита, но и возможных продуктов радиолиза при воздействии радиоактивного вещества на электролиты. В этом случае, также важны и умеренная механическая прочность, обеспечивающая целостность конструкции при возможном небольшом избыточном давлении газообразных продуктов. Нейтрализовать давление образующихся газообразных продуктов радиолиза можно введением катализаторов, например на основе никеля или платины.

2.2. Исследования материалов корпуса

Условия эксплуатации конструкционных материалов разрабатываемых АИП с жидким электролитом предполагают воздействия коррозионной химически активной среды электролита и потока ионизирующего бета-излучения. Поэтому условиями выбора материалов являются устойчивость к указанным выше воздействиям, а также прочность, технологичность обработки и высокая электропроводность. Предполагается, что внутренняя часть

электродов, взаимодействующая с электролитом разрабатываемых АИП, будет работать в диапазоне напряжений от 0,1 В до 1 В. При радиационном распаде электроны, вылетающие из радионуклида, производят дополнительную ионизацию в среде электролита. Поэтому одним из основных требований, предъявляемых к конструкционному материалу электрода, является его высокая коррозионная стойкость в рассматриваемом интервале потенциалов.

Основным критерием оценки электрохимических характеристик электродных материалов является сохранение низкого уровня тока активации в сочетании с широким интервалом пассивной области потенциалов.

В ходе выполнения исследований было рассмотрено электрохимическое поведение образцов, изготовленных из фольги нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, титана марки ВТ 1-0, меди, алюминия и стеклоуглерода в качестве наиболее агрессивной среды, были выбраны электролиты в виде водных растворов серной и ортофосфорной кислот различной концентрации.

Определение электрохимических характеристик исследуемых материалов было выполнено вольтамперометрическим методом.

Исследования проведено с помощью электрохимической станции Zive-SP2 (Wonatech, Южная Корея). ЭХЯ собирали по трехэлектродной схеме, где исследуемый образец использовался в качестве рабочего электрода. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод (Ag/AgCl), в качестве – вспомогательного – платиновый электрод. Сбор данных производили при помощи программного обеспечения ZIVE Smart Manager.

Для испытаний изготовили образцы из фольги соответствующего материала в виде лопаток с рабочим участком 10x10 мм и хвостиком в виде полоски длиной 20 мм и шириной 2 мм. Для испытаний приготовили водные растворы серной кислоты, содержащие 0,01; 0,1; 1 моль/л и ортофосфорной кислоты, содержащие 0,01; 0,1; 1 и 10 моль/л. Образец выдерживали в исследуемом растворе без поляризации в течение 15 минут, регистрируя при этом значение равновесного потенциала (напряжение разомкнутой цепи - НРЦ) на его поверхности.

Потенциодинамические измерения проводили при скорости развертки потенциала 3 мВ/с. Анодные кривые регистрировали в независимых экспериментах после выдержки образца в растворе в течение 15 минут от потенциала НРЦ. В экспериментах проводили потенциодинамическую развертку потенциала от 100 мВ до максимального значения +1000 мВ относительно измеренного НРЦ. В отдельных случаях при резком увеличении анодного тока развертку потенциала прекращали при меньших потенциалах, не достигая максимального.

На рисунках 16-17 приведены результаты проведенных испытаний по обоснованию выбора материалов электродов.

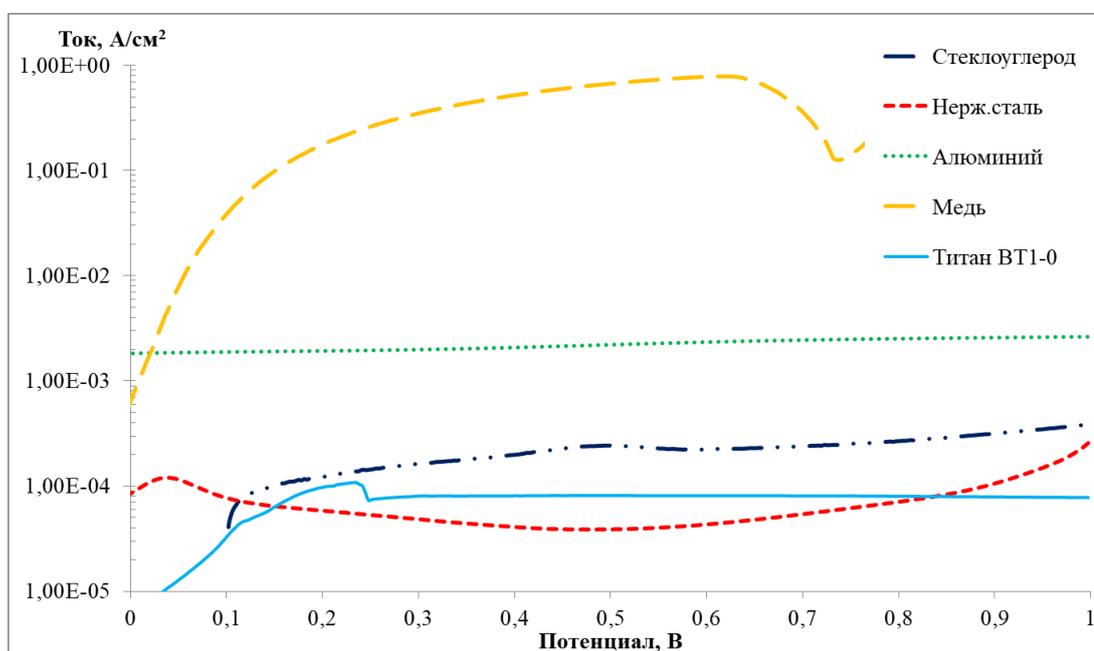


Рисунок 16 – Потенциодинамические кривые нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, титана марки ВТ 1-0, меди, алюминия и стеклоуглерода в водном растворе серной кислоты

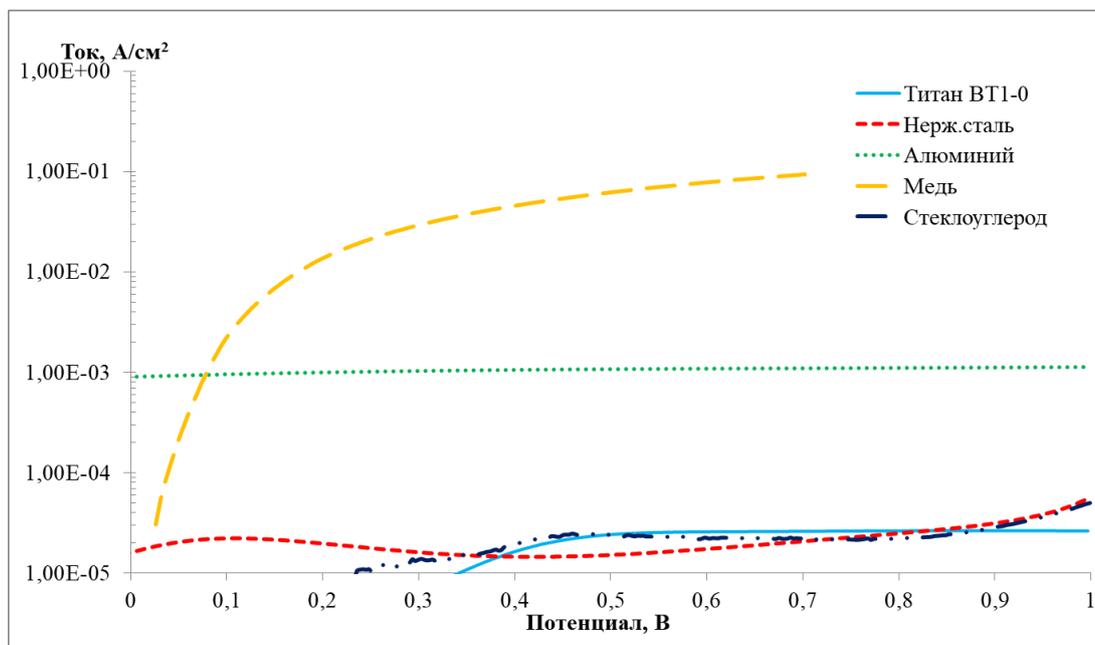


Рисунок 17 – Потенциодинамические кривые нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, титана марки ВТ 1-0, меди, алюминия и стеклоуглерода в водном растворе ортофосфорной кислоты

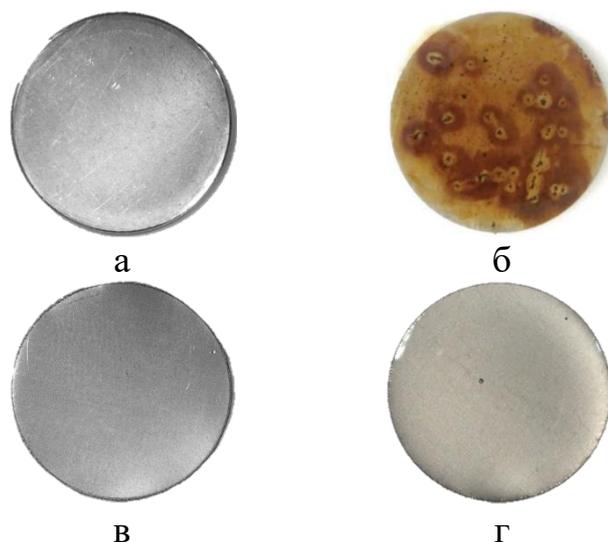
Анализ результатов исследований показал, что среди рассмотренных материалов медь и алюминий имеют высокую коррозионную активность, что неприемлемо для использования в составе АИП. Стеклоуглерод продемонстрировал оптимальные электрохимические характеристики, однако его применение затруднено сложностью механической обработки и низкой прочностью. Поэтому в качестве подходящего материала для использования в составе АИП были предложены нержавеющая сталь марки 12Х18Н10Т и титан марки ВТ 1-0, отвечающий требованиям коррозионной устойчивости и простоты механической обработки.

Для нержавеющей стали в растворах H_3PO_4 максимальный анодный ток равен $3,5 \cdot 10^{-5}$ А/см². Участок пассивации на кривой соответствует диапазону от $\sim 0,3$ В до $\sim 0,8$ В, но аналогично кривой для нержавеющей стали в растворе H_2SO_4 не имеет вид прямой линии (токи не стабилизированы). Электрохимическое поведение материала практически не изменяется при разных концентрациях электролита.

Для титана ВТ 1-0 в растворах H_3PO_4 максимальный анодный ток характерен для концентрации 1М и составляет $2,6 \cdot 10^{-5}$ А/см². При испытаниях в 10 М растворе H_3PO_4 максимальное значение анодного тока уменьшается, что предположительно связано с усилением процессов пассивации. Участок пассивации начинается от $\sim 0,4$ В для 0,01 М раствора, от $\sim 0,5$ В для 0,1 М и 1 М растворов, от $\sim 0,65$ В для 10 М раствора и продолжается до потенциала более 1 В, что больше, чем для нержавеющей стали в аналогичных растворах. На представленных потенциодинамических кривых титана участок перепассивации отсутствует, так как развертку выполнили для значения НРЦ – от 0,1 В до +1 В.

Учитывая тот факт, что в разрабатываемых источниках питания в качестве электролита также рассматривается и применение ионной жидкости исследовалось ее воздействие на поверхности образцов, изготовленных из фольги нержавеющей стали 12Х18Н10Т и титана ВТ 1-0.

Образцы без какой-либо предварительной обработки поверхностей поместили в емкость, наполненную ионной жидкостью Aliquat 336, провели выдержку в комнатных условиях в течение 60 суток. По окончании выдержки образцы извлекли из емкости с электролитом и выполнили фотосъемку внешнего вида поверхностей после испытаний. Фотографии представлены на рисунке 18.



а) сталь 12Х18Н10Т в исходном состоянии б) сталь 12Х18Н10Т после испытаний в течение 60 суток в) в исходном состоянии г) титан марки ВТ 1-0 после испытаний в течение 60 суток

Рисунок 18 – Внешний вид поверхностей испытываемых образцов

По результатам визуального исследования поверхность образца из титана марки ВТ 1-0 после испытаний по сравнению с его исходным состоянием не изменилась. В отличие от титана, на поверхности образца из нержавеющей стали 12Х18Н10Т наблюдаются значительные изменения по сравнению с его исходным состоянием, а именно:

- цвет поверхности изменился с серебристо-металлического на рыжий, что характерно для оксида железа;
- точечные дефекты на поверхности характерны для образования питтингов и язв.

По результатам проведенных исследований установлено, что из рассмотренных материалов наиболее низкие токи и наличие плато, в котором сохраняются эти значения, демонстрируют электроды из титана марки ВТ 1-0. Этот материал обеспечивает высокую коррозионную устойчивость в исследованных электролитах в широком диапазоне концентраций 0,01М – 10М. Наблюдается отсутствие активного коррозионного пика тока при низких потенциалах, способного сопровождаться разрядкой источника, и

перепассивации при высоких потенциалах, которая возможна при снятии нагрузки.

Опыт с помещением материалов в ионную жидкость также показывает преимущество по коррозионной устойчивости титана марки ВТ 1-0 по отношению к нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

Таким образом, на основании проведенных исследований в качестве основного конструкционного материала корпуса АИП предложен титан марки ВТ 1-0, как наиболее коррозионностойкий материал.

2.3. Исследования ионных жидкостей в качестве потенциального электролита источника питания

Ионные жидкости представляют собой расплавы органических солей в широком диапазоне температур. Ввиду их несимметричного строения и пространственной изолированности зарядов, существуют препятствия организации кристаллической структуры, которые в свою очередь обуславливают ионный (а не молекулярный) характер жидкой фазы. Благодаря этому ионные жидкости имеют такие уникальные физико-химические свойства, как низкая температура плавления, предельно низкое давления насыщенных паров, негорючесть, высокая полярность, а также широкое окно электрохимической устойчивости и достаточно высокий уровень ионной проводимости [57-59]. Несмотря на все свои преимущества, ионные жидкости являются новым объектом научных исследований и их физико-химические свойства, на сегодняшний день, мало изучены.

В процессе работы разрабатываемого АИП с жидким электролитом на ионную жидкость непрерывно воздействует поток ионизирующего бета-излучения. Поэтому одним из основных требований, предъявляемых к ионной жидкости, является устойчивость их электрофизических характеристик под воздействием ионизирующего излучения.

Для исследования влияния ионизирующего излучения на свойства ионной жидкости использовалось два метода: метод импедансной спектроскопии и метод линейной вольтамперометрии.

Метод импедансной спектроскопии заключается в том, что импеданс (Z) определяют, как общее сопротивление исследуемого объекта (в нашем случае электролита) протеканию переменного тока на заданной частоте и представляют в виде комплексного числа. Импеданс (полное комплексное сопротивление) ячейки определяется в соответствии с законом Ома:

$$Z^* = \frac{U^*}{I^*} = \frac{U_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j\omega t + \varphi}} = \frac{U_0}{I_0} e^{-j\varphi} = Z \cos \varphi - jZ \sin \varphi = Z' - jZ'', \quad (2.3.1)$$

где Z' и Z'' – активная и реактивная составляющие импеданса.

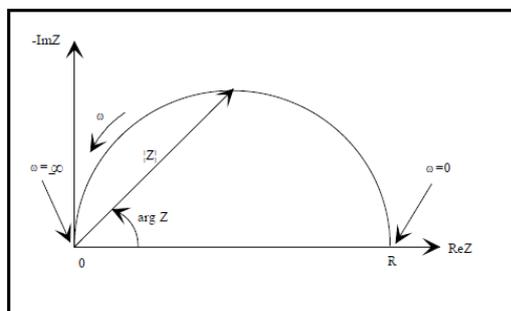


Рисунок 19 - Диаграмма Найквиста для вектора импеданса

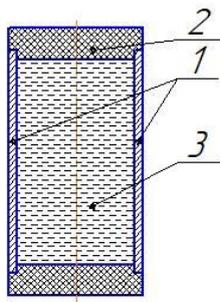
Представление отклика линейной стационарной динамической системы на изменение частоты возмущения в виде графика в комплексных координатах называется амплитудно-фазовой частотной характеристикой или диаграмма Найквиста, представленной на рисунке 19. На таком графике фаза и амплитуда отклика системы на заданной частоте представляются углом и длиной радиус-вектора каждой точки характеристики.

Для изучения кинетики анодных и катодных процессов применяется потенциодинамический метод. Он заключается в снятии и анализе поляризационных кривых и устанавливает зависимости силы поляризующего тока от потенциала. Потенциодинамические кривые строят по зависимости потенциала от плотности тока. Кривые соответствуют анодной и катодной

поляризации, т.е. поляризации в положительном от стационарного потенциала направлении и в отрицательном.

Исследования проводили с помощью электрохимической станции Zive-SP2 (Wonatech, Южная Корея). Измерения импеданса проводилось в диапазоне частот $10^{-3} \div 10^5$ Hz, регистрация потенциодинамических кривых проводилась в рабочем окне от -2 до 2 В при скорости развертки 1 мВ/с.

Схема измерительной экспериментальной ячейки представлена на рисунке 20. Собранные экспериментальные ячейки с ионной жидкостью были помещены под воздействие источника ионизирующего излучения с мощностью дозы с поверхности 15 мЗв/час, температура облучения составляла 25-27 °С, облучение проходило в течение 552 часов.



1 – электроды, 2 – изолятор - корпус ячейки, 3 – исследуемая ионная жидкость

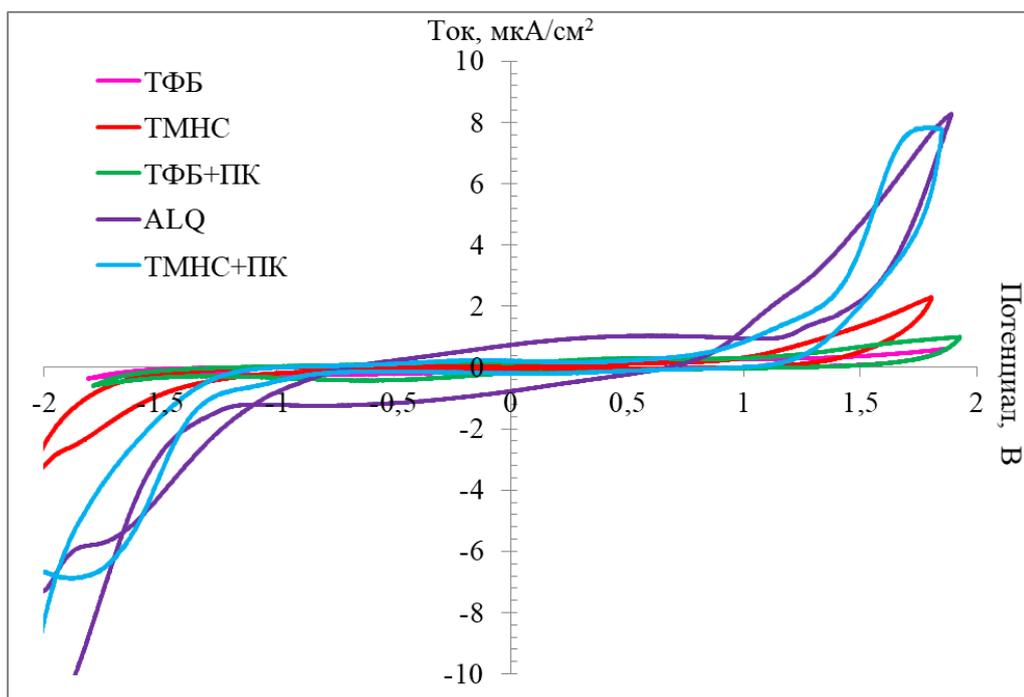
Рисунок 20 – Схема измерительной ячейки

Исследуемые ионные жидкости, представлены в таблице 5.

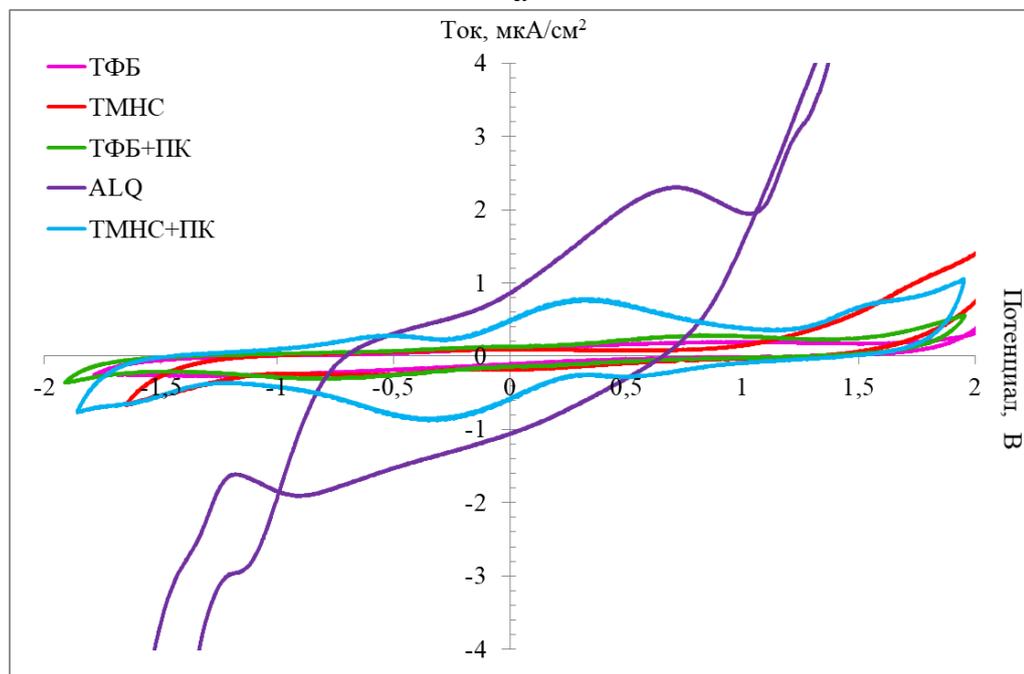
Таблица 5 – Исследуемые ионные жидкости

№ п/п	Тип ионной жидкости
1	1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторборат ($C_8H_{15}F_4N_2B$)
2	1-бутил-3-метилимидазолия трифторметансульфонат ($C_9H_{15}F_3N_2O_3S$)
3	1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторборат ($C_8H_{15}F_4N_2B$) + пропиленкарбонат (растворитель) ($C_4H_6O_3$) (соотношение 3:1)
4	1-бутил-3-метилимидазолия трифторметансульфонат ($C_9H_{15}F_3N_2O_3S$) + пропиленкарбонат (растворитель) ($C_4H_6O_3$) (соотношение 3:1)
5	Aliquate 336 ($C_{25}H_{54}ClN$)

На рисунке 21, 22 представлены экспериментально полученные графики зависимости вольтамперных характеристик и диаграмм Найквеста исследуемых ионных жидкостей.



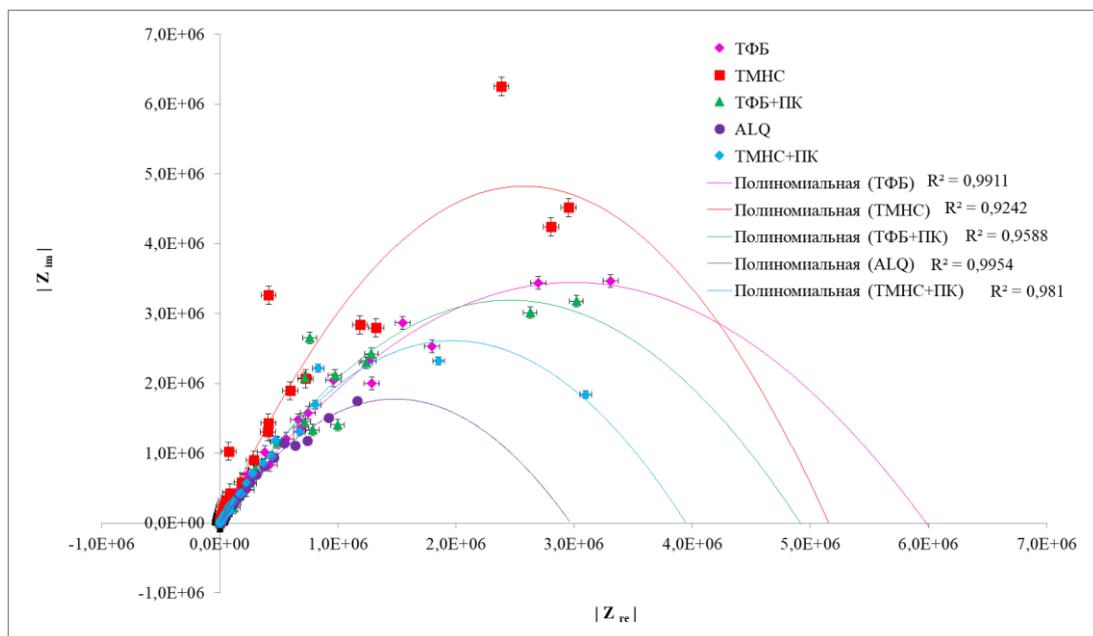
а



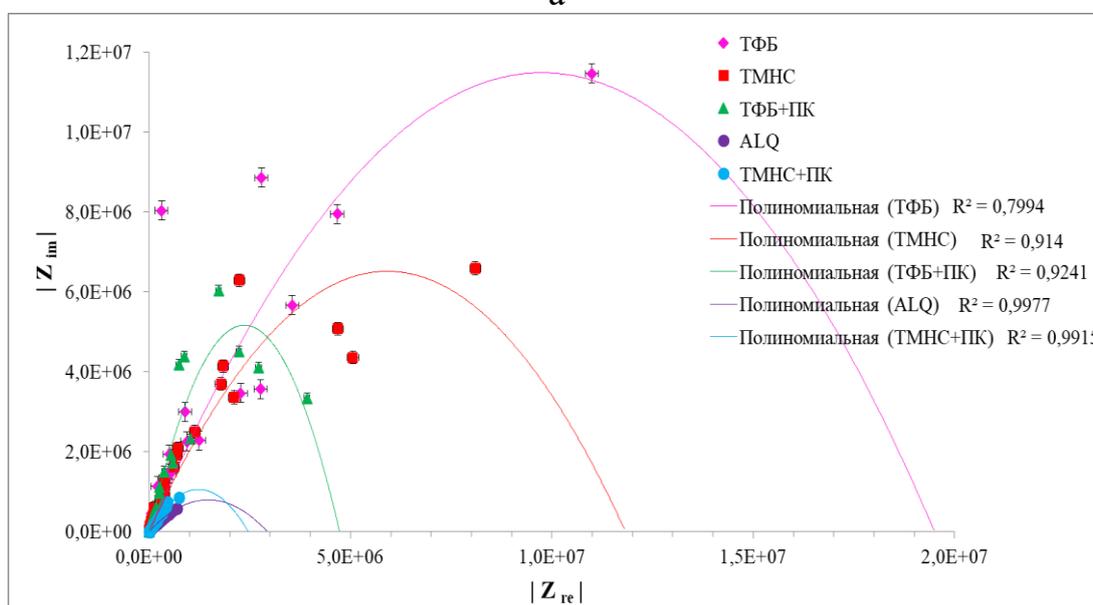
б

а) до облучения б) после облучения

Рисунок 21 – Потенциодинамические кривые ионных жидкостей до и после облучения



а



б

а) до облучения б) после облучения

Рисунок 22 – Диаграммы Найквиста ионных жидкостей до и после облучения

Исходя из полученных зависимостей экспериментальной ячейки с ионной жидкостью 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторборат, видно, что в результате воздействия ионизирующего излучения происходит увеличение импеданса практически в 4 раза, а поляризационные токи во всем интервале рабочих напряжений уменьшаются. Предполагается, что это связано с ухудшением условий обмена заряда на границе электрод-электролит и

увлечением толщины двойного электрического слоя. При добавлении пропиленкарбоната в ионную жидкость 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторборат улучшается её стойкость к воздействию ионизирующего излучения, импеданс уменьшается, что в свою очередь говорит об уменьшении кинетического сопротивления ионной жидкости зарядным процессам в электролите [60].

Для ячейки с ионной жидкостью 1-бутил-3-метилимидазолия трифторметансульфонат было установлено, что в результате воздействия ионизирующего излучения реальная составляющая импеданса увеличивается практически в два раза, а поляризационные токи уменьшаются на краях рабочего диапазона напряжений. Добавление пропиленкарбоната улучшает стойкость к воздействию ионизирующего излучения. Наблюдается значительное (в 1,5 раза) уменьшение импеданса, и существенное уменьшение поляризационных токов.

По результатам исследования ионной жидкости Aliquate 336 установлено, что данная ионная жидкость имеет относительно высокие поляризационные токи на краях рабочего диапазона. В результате воздействия ионизирующего излучения импеданс не изменяется, а токи увеличиваются почти в два раза.

Таким образом, в результате исследований экспериментально установлено, что ионные жидкости 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторборат и 1-бутил-3-метилимидазолия трифторметансульфонат без пропиленкарбоната не стойки к воздействию ионизирующего излучения и под его воздействием происходит увеличение омического сопротивления, создаваемого электролитом. Данные ионные жидкости могут быть использованы в АИП при их смешении с пропиленкарбонатом, используемым в качестве растворителя, после этого воздействие ионизирующего излучения приводит к уменьшению омического сопротивления электролита и улучшаются условия зарядных процессов в электролите. Ионная жидкость Aliquate 336 также может быть использована в АИП, воздействие на её электрофизические свойства ионизирующего излучения не существенно.

2.4. Исследования технологии изготовления углеродных материалов допированных изотопом $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$

Поскольку в качестве используемого радиоизотопа в разделе 2.1 был предложен $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, изготовление электрода, содержащего его в форме металла, невозможно из-за высокой реакционной способности щелочноземельного элемента. Использование в качестве электродного материала солей или других соединений стронция не обеспечит необходимую электропроводность электрода, а также его надежное удержание.

Многообразие аллотропных модификаций и морфологических типов делают углерод весьма перспективным для электроэнергетических областей применения: углеродные электроды хорошо поляризуются, являются химически инертными, устойчивы в широком диапазоне температур. Амфотерность углерода позволяет использовать его как в качестве катода, так и анода [61].

В большинстве случаев углеродные материалы получают термической обработкой богатого углеродом органического сырья. Процесс носит название карбонизации. Свойства синтезируемого искусственного углерода зависят от множества факторов, в числе которых тип используемого углеродного сырья, агрегатное состояние, условия карбонизации и др. [62]. В процессе карбонизации углеродное сырье претерпевает термическое разложение (пиролиз), сопровождающееся удалением летучих компонентов и гетероатомов. С ростом температуры инициируются реакции конденсации, начинается локализация графитовых единиц и формирование графитоподобных микрокристаллитов. Происходит срастание ароматических слоев или «графеновых листов». Природа углеродного сырья и условия карбонизации определяют размеры графеновых листов, число графеновых слоев, иначе называемых областями когерентного рассеяния вдоль и перпендикулярно базисной плоскости, и относительное ориентирование кристаллитов друг

относительно друга. Размер и ориентация кристаллитов, в свою очередь, определяют текстуру материала и его электропроводность.

На протяжении последних лет интерес исследователей в области генерации и хранения электрической энергии обращен к синтезу и изучению физико-химических свойств материалов на основе углерода – углеродных нанотрубок, графенов и аналогичных углеродных мезопористых структур, которые характеризуются высокими значениями удельной поверхности, проявляют высокую термическую стабильность, имеют высокие электропроводные и эмиссионные характеристики. Перспективность указанных материалов для создания разрабатываемых электродов АИП, обусловлена положительным опытом их применения в химической технологии и электротехнике за счет высокой, уникальной пористости, электропроводности, коррозионной и кислотной устойчивости. В настоящее время их применяют в качестве перспективных электродов в высокотоковых источниках тока, в топливных элементах, при разделении и выделении ионов тяжелых металлов, в качестве «контейнеров» для сохранения водорода, метана и радиоактивных элементов.

Кроме того, углеродные материалы при соответствующей обработке обладают высокой площадью поверхности и регулируемой пористостью, необходимой для создания развитого ДЭС.

В ходе выполнения работы исследовались автономные радиоизотопные источники питания, в которых синтез углеродных электродов, модифицированных добавкой радиоизотопа $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ происходил в одном случае с использованием эпоксидной смолы, в другом с использованием резорцинформальдегидной.

В первом случае для изготовления углеродной матрицы использовали 2-компонентную эпоксидную смолу Artline Crystal Epoxy в соотношении по массе смола: отвердитель=2:1. Навески смолы и отвердителя брали из расчета получения их смеси в количестве 1,3-1,5 г. Смолу тщательно перемешивали с

отвердителем в полипропиленовой емкости вместимостью 3 см³ в течение не менее 5 минут.

В качестве материала, содержащего изотоп ⁹⁰Sr/⁹⁰Y, использовали водный раствор хлористого стронция (SrCl₂), удельная активность которого равнялась 10 мКи/мл.

Раствор SrCl₂ в количестве 0,5 см³ переносили в заранее изготовленную металлическую емкость. Емкость устанавливали на нагретую электроплитку при температуре 105 °С, накрывали стеклянной воронкой и выдерживали при нагревании в течение 5 минут до упаривания порции раствора в 2 раза. Далее при постоянном перемешивании в емкость с раствором SrCl₂ добавляли заранее приготовленную эпоксидную смолу, продолжали перемешивание до однородного состояния смеси в течение не менее 2 минут.

Для полимеризации смесь эпоксидной смолы с раствором хлорида стронция была установлена в нагретый до 40-50 °С сушильный шкаф, в котором происходила выдержка в течение 2 часов до начала полимеризации смолы.

Карбонизацию полученного полимерного предшественника выполняли в вакууме в соответствии со следующим ступенчатым алгоритмом: 350 - 500 - 650 - 800 °С.

Полученная данным способом углеродная матрица представлена на рисунке 23.

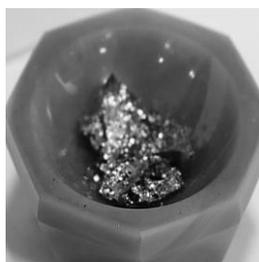


Рисунок 23 – Углеродная матрица подготовленная с использованием эпоксидной смолы

Для изучения структуры углеродных матриц содержащих изотоп ⁹⁰Sr/⁹⁰Y, были выполнены электронно-микроскопические исследования и микрозондовый рентгеноспектральный анализ на сканирующем электронном

микроскопе TESCAN Mira3 LMU, оснащенном системой энерго-дисперсионного анализа характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) x-Act 6 фирмы Oxford Instruments. Углеродную матрицу исследовали с использованием детекторов как вторичных (SE), так и отраженных (BSE) электронов. Контраст на изображении, полученном в режиме вторичных электронов, определяется преимущественно рельефом поверхности (топографический контраст). На изображениях, полученных в режиме отраженных электронов, контраст дополнительно несет информацию об элементном составе, поскольку является чувствительным к среднему атомному номеру - более светлые области соответствуют более высокому среднему атомному номеру. Некоторые изображения, представленные в отчете, состоят из двух частей: набранных в режиме вторичных электронов (SE) и отраженных электронов (BSE).

Анализ элементного состава проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ. Глубина анализируемого слоя при данном ускоряющем напряжении для углерода (легкие элементы) составляет около 4 мкм. Элементный анализ проводили по отдельным участкам определенного размера и в точке.

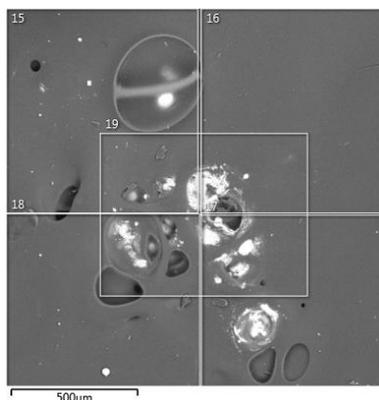


Рисунок 24 – Участки микрорентгеноспектрального анализа

Результаты проведенного микрорентгеноспектрального анализа и химический состав полученной матрицы представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа углеродной матрицы, мас.%

Название спектра	Na	Cl	Sr
Спектр 15	10.38	56.02	33.60
Спектр 16	-	57.31	42.69
Спектр 17	5.75	55.55	38.70
Спектр 18	-	66.44	33.56
Спектр 19	6.07	56.58	37.35

На рисунке 25 представлено изображение синтезируемой углеродной матрицы полученное при помощи растровой электронной микроскопии. Слева изображение, полученное при помощи вторичных электронов (топографический контраст), справа при помощи отраженных электронов (средний атомный номер, светлые участки соответствуют более тяжелым элементам). Также на данном образце был выполнен микрорентгеноспектральный анализ, результаты которого представлены в таблице 7.

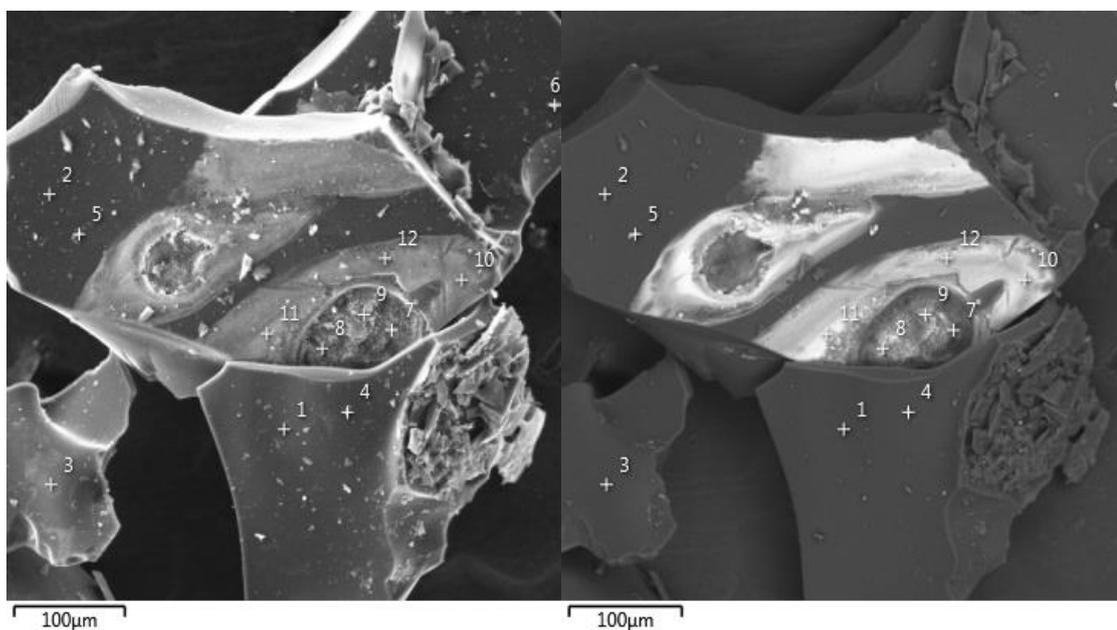


Рисунок 25 – Изображение синтезируемой углеродной матрицы, полученное с помощью растровой электронной микроскопии

Таблица 7 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа углеродной матрицы, мас. %

Название спектра	C	O	Cl	Sr
Спектр 1	90.44	9.56		
Спектр 2	93.69	6.31		
Спектр 3	95.63	4.37		
Спектр 4	85.57	11.66	0.59	2.18
Спектр 5	82.54	4.83	4.99	7.64
Спектр 6	76.23	3.33	7.95	12.50
Спектр 7	72.68	0.69	11.97	14.66
Спектр 8	53.80	0.94	27.07	18.19
Спектр 9	67.30	3.69	10.79	18.22
Спектр 10	64.32	7.45	12.38	15.85
Спектр 11	65.14	4.64	13.08	17.14
Спектр 12	66.67	5.62	12.22	15.49

Для исследования равномерности распределения $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ была построена карта распределения химических элементов, результаты представлены на рисунке 26.

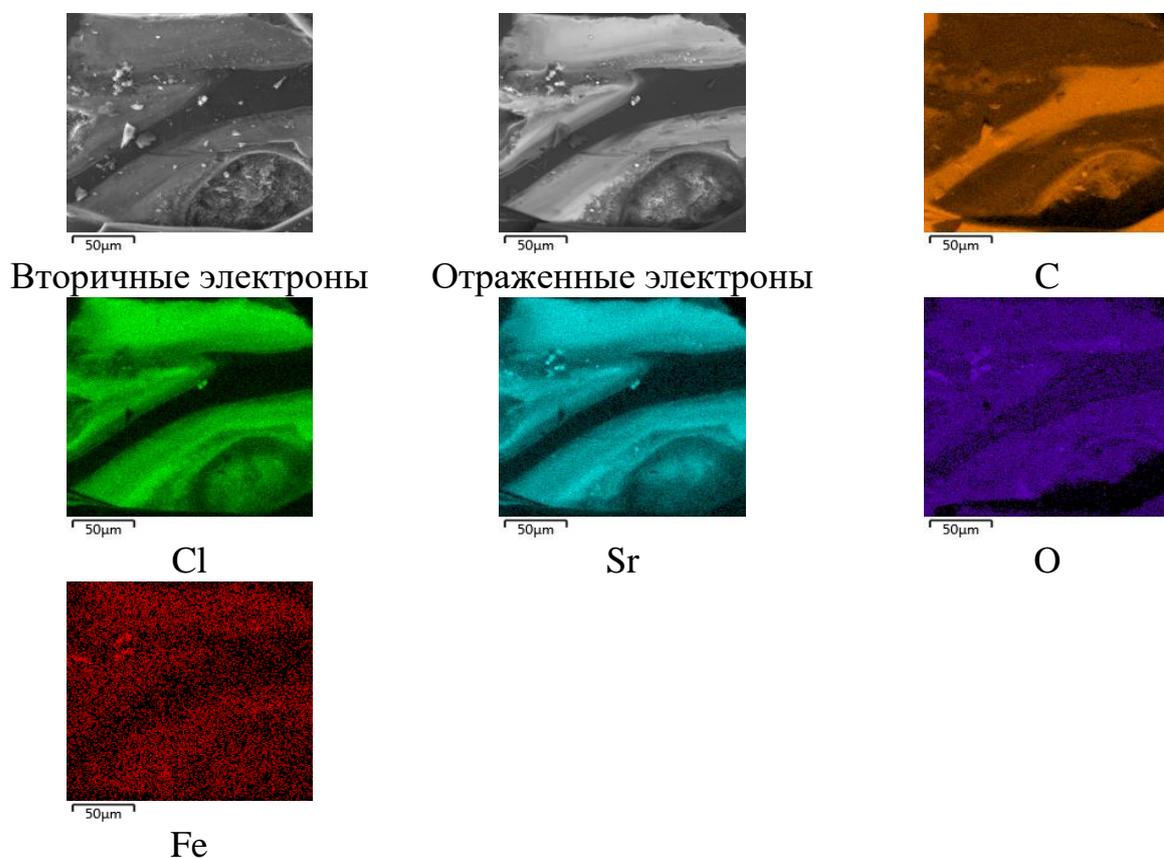


Рисунок 26 - Карта распределения химических элементов

По результатам проведенного анализа было подтверждено, что изотоп $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ в результате операции карбонизации внедряется в структуру углеродной матрицы.

Для исключения возможности повреждения сепаратора в процессе сборки АИП необходимо было изготовить мелкозернистую фракцию полученной углеродной матрицы. Для этого синтезированную углеродную матрицу растирали до образования частиц с размером до 5 мкм.

Во втором случае, для синтеза углеродной матрицы с использованием резорцинформальдегидной смолы, модифицированной радиоизотопом $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, был выбран метод физической активации CO_2 с предварительной карбонизацией при пониженных температурах.

В исходный раствор реагентов в виде раствора соли вносился SrCl_2 . В водно-спиртовом растворе 1:1 объемом 3 мл SrCl_2 , содержащем 0,65 мг SrCl_2 , растворяли 0,33 г резорцина. Далее к раствору прибавляли 1 мл раствора формалина с массовой концентрацией 37 %. Для ускорения реакции и закрепления Sr на матрице использовали концентрированную фосфорную кислоту 0,5 мл. Полученный трехкомпонентный раствор полимеризовали при 60 °С в закрытом состоянии 24 часа, далее при той же температуре в открытом виде в течение 24 часов. На рисунке 27 представлены этапы синтеза резорцинформальдегидной смолы.



а



б

Рисунок 27 – Резорцинформальдегидная смола до (а) и после (б) полимеризации

Изготовленный порошок резорцин-формальдегидной смолы подвергали последовательной карбонизации при 500 °С, затем при 900 °С в вакууме. Выдержка на каждом этапе составляла 1 час, скорость нагрева 5 °С/мин.

На этапе обжига при 900 °С для активации поверхности выполнена обработка углеродной матрицы в среде CO₂. Для этого в ампулу, в которой проводилась карбонизация, накачивали 0,1 атм CO₂.



Рисунок 28 – Углеродная матрица после карбонизации

Микроструктура поверхности образца порошка резорцин-формальдегидной смолы после карбонизации представлена на рисунке 29. Синтезированному материалу была свойственна развитая поверхность и рыхлая структура, сформированная конгломерацией сферических микрочастиц размером около 1 мкм.

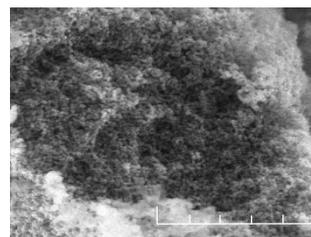
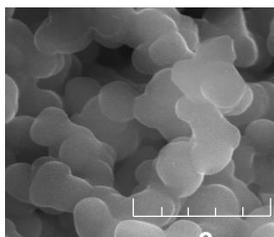
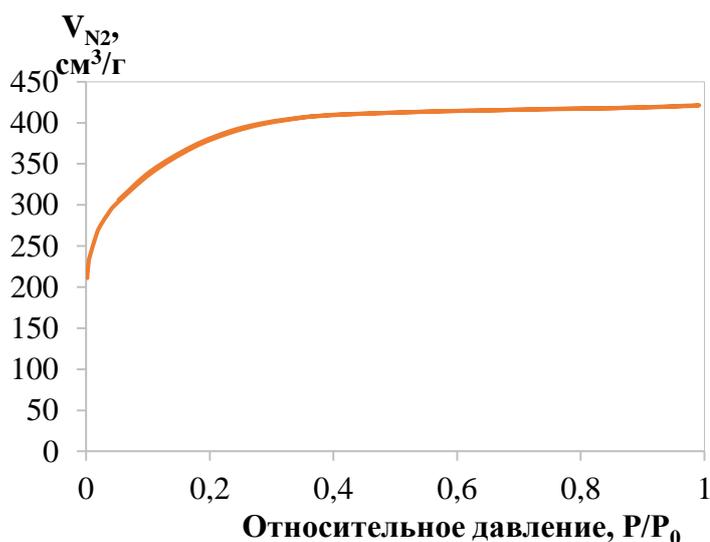


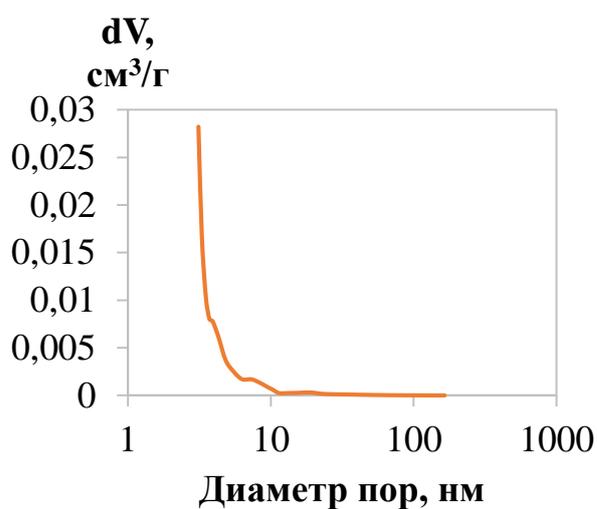
Рисунок 29 – Микроструктура поверхности образца порошка резорцин-формальдегидной смолы после карбонизации

Исследование влияния физической активации с применением активирующего газа CO₂ на пористую структуру и состояние поверхности образцов РФС проведено при помощи методов ВЕТ и ВЖН. Как показано на рисунке 30а, для материала измеряемая величина быстро возрастает в интервале низких давлений $<0,3 P/P_0$, указывая на то, что поверхность образца

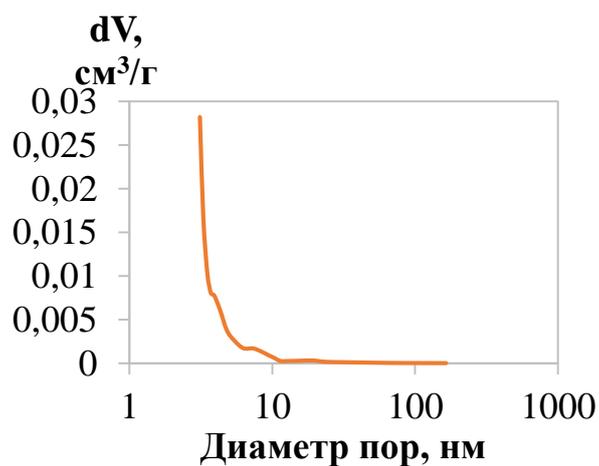
принадлежит к H1 типу петель гистерезиса (согласно классификации IUPAC), что характерно для адсорбции в микропорах. Эти данные согласуются с данными кривых распределения пор по размерам, представленными на рисунках 30б-в. В действительности, практически все поры, сформировавшиеся в процессе изготовления, являются микропорами. Полученные результаты измерений свидетельствуют о довольно узком интервале распределении пор по размерам: диаметр пор изменяется от 0,7 до 3 нм, модальный диаметр составляет около 1,4 нм ($D_{\text{мезо}} = (2 \dots 50) \text{ нм}$).



а



б



в

а) изотермы адсорбции-десорбции N_2 , б) распределение микропор пор по размерам, в) распределение мезопор пор по размерам

Рисунок 30 – Кривые определения характеристик поверхности

Измеренная удельная площадь поверхности составляет 1315 м²/г, при этом вклад микропор составляет 43 %, в то время как удельная площадь поверхности для РФС синтезируемого без использования активирующего газа СО₂ составила 664 м²/г и вклад микропор в общий объем пор составлял 51 %. Полученные данные измерений свидетельствуют, что применение физической активации существенно увеличивает удельную площадь поверхности и объем пор РФС+СО₂.

Одним из основных требований, предъявляемых к синтезируемым углеродным матрицам, содержащим изотоп ⁹⁰Sr/⁹⁰Y, является надежное удержание радионуклида внутри матрицы и недопущение выхода его в электролит. Для проведения данных исследований использовали электролит 1-бутил-3-метилимидазолия трифторметансульфонат + пропиленкарбонат, взятый из катодного пространства изготовленного АИП, в котором анодное пространство было заполнено углеродной матрицей с ⁹⁰Sr/⁹⁰Y, общей активностью 5 мКи (1,85·10⁸ Бк). Электролит в катодном пространстве АИП отделен от анода разделяющей мембраной – сепаратором, представляющей из себя стеклянный микрофильтр Whatman GF/B, ограничивающий проводимость частиц размером более 1 мкм.

В ходе работы определялась доля активности, перешедшей из углеродной матрицы с ⁹⁰Sr/⁹⁰Y анодного пространства в катодное через сепаратор.

Измерение активности бета-излучающих радионуклидов выполнялось при помощи метода отношений тройных и двойных совпадений TDCR на жидкостном сцинтилляционном спектрометрическом радиометре Hidex SL-300 и обрабатывалось с помощью программного обеспечения Mikro Win 300SL. Для измерений была приготовлена смесь исследуемого раствора электролита и сцинтиллятора марки Ultima Gold AB.

Через трое суток после сборки АИП и заполнения его электролитом, для измерения активности были сделаны 2 независимые пробоподготовки с различным разбавлением.

Первая пробоподготовка (П1): из исследуемого раствора объёмом 0,75 см³ были отобраны две аликвотные части по 0,025 см³ и помещены в мерные колбы вместимостью по 25 см³. Объем довели до метки этиловым спиртом (96%), что соответствует разбавлению в 1000 раз. Далее 8 см³ спиртового раствора поместили в виалу вместимостью 20 см³ и добавили 12 см³ сцинтилляционной жидкости. Из каждой мерной колбы отобрали по 2 пробы, которым присвоили номера 1.1, 1.2, 2.1 и 2.2 соответственно.

Вторая пробоподготовка (П2): из исследуемого раствора объёмом 0,75 см³ были отобраны две аликвотные части по 0,050 см³ и помещены в мерные колбы вместимостью по 25 см³, что соответствует разбавлению в 500 раз. Дальнейшие операции были аналогичными, как и при первой пробоподготовке. Пробам присвоили номера 3.1, 3.2, 4.1 и 4.2 соответственно.

В качестве фонового образца приготовили смесь, состоящую из 8 см³ этилового спирта, не содержащего активное вещество, и 12 см³ сцинтиллятора.

Результаты измерений активности проб исследуемого электролита представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Активность пробы исследуемого электролита

№ пробо-подготовки	№ пробы	DPM, расп/мин	Среднее DPM, расп/мин	Средняя активность, Бк
	Фон 1	418,5	444,0	7,400
	Фон 2	469,5		
П1	1.1	995,0	468,3 ¹	7,806
	1.2	402,0		
	2.1	489,0		
	2.2	514,0		
П2	3.1	585,5	564,2 ¹	9,403
	3.2	526,0		
	4.1	581,0		
	4.2	740,0		

¹ значения 995,0 и 740,0 приняты за грубый выброс, и не учтены при расчете среднего

Таким образом, активность пробы:

$$A_{np} = A_{общ} - A_{фон} = 7,806 - 7,400 = 0,406 \quad \text{Бк}, \quad (2.4.1)$$

где A_{np} – активность пробы, без учета фона, Бк,

$A_{общ}$ – активность пробы, с учетом фона, Бк,

$A_{фон}$ – активность фонового образца, Бк.

Удельная активность электролита:

$$A_{\gamma} = \frac{A_{np}}{V_{p-pa}} \cdot K_p = \frac{0,406}{8} \cdot 1000 = 50,7 \quad \text{Бк/мл}, \quad (2.4.2)$$

где A_{γ} – удельная активность исследуемого электролита, Бк/см³,

A_{np} – активность пробы, без учета фона, Бк,

V_{p-pa} – объем измеряемой пробы, см³,

K_p – коэффициент разбавления.

Активность всей порции электролита:

$$A = A_{\gamma} \cdot V_{э-та} = 50,7 \cdot 0,75 = 38,0 \quad \text{Бк}, \quad (2.4.3)$$

где A – активность исследуемого электролита, Бк,

A_{γ} – удельная активность исследуемого электролита, Бк/см³,

$V_{э-та}$ – общий объем электролита, см³.

Тогда доля активности, перешедшей в жидкую фазу из углеродной матрицы, составляет:

$$\omega = \frac{A}{A_M} \cdot 100\% = \frac{38,0}{5 \cdot 10^{-3} \cdot 3,7 \cdot 10^{10}} \cdot 100\% = 2,06 \cdot 10^{-5} \%, \quad (2.4.4)$$

где ω – доля активности перешедшей в электролит, %,

A – активность исследуемого электролита, Бк,

A_M – активность матрицы, содержащей ⁹⁰Sr/⁹⁰Y, Бк.

Расчет для другого разбавления аналогичен. Доля активности, перешедшая в раствор, составляет – $5,07 \cdot 10^{-5} \%$.

Результаты расчетов активности исследуемого электролита представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Активность исследуемого электролита

№ пробо- подготовки	Активность пробы, с учетом фона, Бк	Удельная активность электролита Бк/см ³	Активность электролита, Бк	Доля активности, перешедшей в электролит, %
П1	0,406	50,7	38,0	$2,06 \cdot 10^{-5}$
П2	2,003	125,2	93,9	$5,07 \cdot 10^{-5}$

В результате проведенных исследований получено, что доля активности, перешедшей из углеродной матрицы, содержащей $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, в течение 3 суток находится на уровне $\sim 10^{-5} \%$.

Из результатов проведенных измерений следует, что доля активности, перешедшей в электролит через сепаратор из анодного пространства в катодное ($2,06 \cdot 10^{-5} \%$ и $5,07 \cdot 10^{-5} \%$), крайне мала, что свидетельствует о том, что углеродные материалы модифицированные добавкой водного раствора $(^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y})\text{Cl}_2$, позволяют получать радиационно стойкую структуру, препятствующую выходу радионуклида $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ в раствор.

2.5. Конструкторско-технологические решения и методика изготовления радиоизотопных источников питания конденсаторного типа

Для повышения эффективности работы самозаряжающегося суперконденсатора предложено использовать способ формирования углеродного электрода с радиоизотопом, исключая возможность его выщелачивания. В ходе работы исследовались автономные радиоизотопные источники питания, в которых закрепление радиоизотопа $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ в структуре углеродного материала происходило на этапе его синтезирования [64-65]. Синтезирование углеродной

матрицы происходило в соответствии с описанием, представленным в разделе 2.4.

Формирование углеродных электродов традиционных суперконденсаторов может быть выполнено различным образом. Авторы статьи [66] использовали в качестве электродов СК вольфрамовые и алюминиевые подложки, на которых были синтезированы многослойные УНТ длиной около 100 мкм методом химического осаждения из газовой фазы при низком давлении. В.В. Чернявина и др. [67] смешивали 90 % активированного угля с 10 % поливинилиденфторидом в растворителе N-метилпирролидоне и наносили равномерным слоем на металлический токосъемник из никеля. Полученные электроды имели площадь 4 см², толщина нанесенного угля составила 425 мкм, а удельная масса составила 10-11 мг/см². В работе [68] электрод СК изготавливали по технологии многоступенчатого каландрирования. Электрод представлял собой наноструктурированную углеродную ленту из активированного угля толщиной 150 мкм, приклеенную на алюминиевый токоподвод с помощью электропроводящего адгезива.

В качестве углеродного материала для изготовления углеродных электродов обычно используют активированный уголь, ввиду большой площади поверхности, высокой температурной стабильности и низкой стоимости [69]. Однако, для изготовления углеродных электродов применяются и другие углеродные материалы, например, углеродные нанотрубки. УНТ обладают электрохимической стабильностью, химической инертностью, большой площадью поверхности и более высокой электронной проводимостью по сравнению с активированным углем. За счет своих свойств УНТ находят широкое применение при создании суперконденсаторов [68].

В ходе выполнения работы углеродный электрод с радиоизотопом и противоэлектрод без радиоизотопа изготавливались следующим образом: исследуемый углеродный материал в количестве 75 % масс. с фторопластовой

суспензией 25% масс. смешивался в планетарном миксере в течение 5-10 мин до получения гомогенизированной полимер-углеродной смеси в виде пластичной массы. На следующем этапе производили многоступенчатое каландрирование полученной массы с помощью вальцов. При прокатке образовывалась полимер-углеродная лента, механическое связывание которой обеспечивалось за счет фибрилл из фторопласта. Вальцы находились на воздухе при комнатной температуре и атмосферном давлении. Нагрев вальцов не производился. Контроль толщины ленты производился на каждом этапе проката. В результате получали полимер-углеродную ленту требуемой толщины. Далее, острозаточенным цилиндрическим пробойником вырубали углеродные электроды требуемого формфактора.

Для увеличения температурного диапазона работы источника питания были также проанализированы современные образцы коммерчески доступных СК, в которых, в качестве электролита используются ионные жидкости (ИЖ). Ионные жидкости – это новый класс неводных электролитов, состоящих полностью из органических катионов и неорганических анионов [70]. ИЖ обладают низкой токсичностью, негорючестью, хорошей электрохимической стабильностью при номинальном напряжении выше 3 В, возможностью работы при температурах ниже 0 °С. Использование чистых ИЖ для работы при низких температурах ограничивается их высокой вязкостью и снижением ионной проводимости. Смешивание ИЖ с органическим растворителем, например, пропиленкарбонатом (ПК) или ацетонитрилом позволяет снизить вязкость и увеличить ионную проводимость [71,72]. Существует множество вариантов конструирования ИЖ из разных катионов и анионов. Например, ИЖ на основе катиона 1-алкил-3-метилимидазолий применяются в качестве электролитов СК за счет относительно низкой вязкости (52 мПа·с при 20 °С), большей проводимости (0.5 - 13 мСм/см) и низкой гигроскопичностью. Также большое внимание привлекают ИЖ на основе аниона трифторметансульфонат [TfO]- за счет своей гидролитической стабильности [73]. В ходе выполнения

исследования в качестве электролита использовали ионную жидкость 1-бутил-3-метилимидазолий трифторметансульфонат с пропиленкарбонатом в объемном соотношении 3:1, а также Aliquate 336, исследование устойчивости которых к воздействию ионизирующего излучения приведено в разделе 2.3.

Исследуемые экспериментальные образцы были выполнены по двухэлектродной схеме и состояли из титанового корпуса, кольца-изолятора, углеродных электродов и сепаратора (рисунок 31). Дисковые углеродные электроды приклеивали к токоотводам из титановой фольги с помощью электропроводящего адгезива. Для приготовления электропроводящего адгезива смешивали 90% технического углерода и 10% поливинилиденфторида с добавлением растворителя N-метилпирролидона. Далее, электроды и сепаратор пропитывали электролитом. Герметизация экспериментальной ячейки проводилась в перчаточном боксе с инертной атмосферой (аргон) прессованием с давлением сжатия 50 кгс/см².

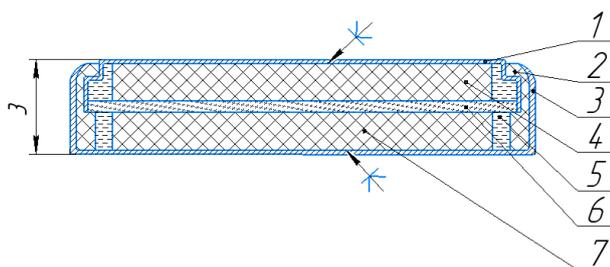


Рисунок 31 - Экспериментальный образец по двухэлектродной схеме:
1,3 – токоотводы, 2 – изолятор, 4,7 – углеродные электроды, 5 –
электролит, 6 – сепаратор.

Схематично технологический процесс изготовления исследованных источников можно представлен ниже.



Рисунок 32 – Схема изготовления источника питания

В ходе выполнения работы были проведены исследования источников питания с различными габаритными характеристиками. Описание лучших образцов исследуемых источников питания, результаты энергетических испытаний которых представлены в работе, приведено в таблице 10.

Таблица 10 – Описание экспериментальных образцов

№ образца	Активный электрод	Противоэлектрод	Активность добавленная в электрод, мКи	Электролит
914	Углеродная матрица синтезированная из эпоксидной смолы меченой радиоизотопом $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	Многостенные углеродные нанотрубки	5,0	Смесь 1-бутил-3-метилимидазолия трифторметансульфоната и пропиленкарбоната в соотношении 3:1
926	Углеродная матрица синтезированная из эпоксидной смолы меченой радиоизотопом $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	Многостенные углеродные нанотрубки	5,0	Смесь 1-бутил-3-метилимидазолия трифторметансульфоната и пропиленкарбоната в соотношении 3:1

Продолжение таблицы 10

931	Углеродная матрица синтезированная из эпоксидной смолы меченой радиоизотопом $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	Полианилин	5,0	Aliquate 336
934	Углеродная матрица синтезированная из эпоксидной смолы меченой радиоизотопом $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	Композит	5,0	Aliquate 336
935	Углеродная матрица синтезированная из эпоксидной смолы меченой радиоизотопом $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	Композит	1,0	Aliquate 336
940	Смесь углеродной матрицы синтезированной из эпоксидной смолы меченой радиоизотопом $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ и многостенных углеродных нанотрубок	-	5,0	Смесь 1-бутил-3-метилимидазолия трифторметансульфоната и пропиленкарбоната в соотношении 3:1
954	Углеродная матрица синтезированной из резорцин-формальдегидной смолы меченой радиоизотопом $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	Углеродная матрица синтезированной из резорцин-формальдегидной смолы	5,0	Смесь 1-бутил-3-метилимидазолия трифторметансульфоната и пропиленкарбоната в соотношении 3:1
957	Углеродная матрица синтезированной из резорцин-формальдегидной смолы меченой радиоизотопом $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	Многостенные углеродные нанотрубки	5,0	Смесь 1-бутил-3-метилимидазолия трифторметансульфоната и пропиленкарбоната в соотношении 3:1

Продолжение таблицы 10

1063	Углеродная матрица синтезированной из резорцин-формальдегидной смолы меченой радиоизотопом $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	Углеродная матрица синтезированной из резорцин-формальдегидной смолы	5,0	Смесь 1-бутил-3-метилимидазолия трифторметансульфоната и пропиленкарбоната в соотношении 3:1
------	---	--	-----	--

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК РАДИОИЗОТОПНЫХ ИСТОЧНИКОВ ПИТАНИЯ

3.1 Экспериментальный стенд

Для проведения непрерывных цифровых измерений и визуального отображения текущих значений электрических характеристик испытуемых АИП, управления настраиваемым режимом подключения постоянной и/или импульсной нагрузки к выбранным АИП, был изготовлен экспериментальный стенд, на основе микроконтроллерных модулей ADAM. Изготовленный стенд позволяет также сохранять измеренные характеристик в виде файлов на жестком диске персонального компьютера, с целью последующей их передачи в текстовом формате на съемные носители для обработки данных в сторонних специализированных научно-инженерных программах (Excel, Word, ZView и др.). Технические характеристики экспериментального стенда приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Технические характеристики экспериментального стенда

Характеристика	Значение
Измеряемые величины	Постоянное напряжение положительной и отрицательной полярности
Диапазон измеряемых значений	± 5 В (основной диапазон; может быть перенастроен в ряду ± 150 мВ, ± 500 мВ, ± 1 В, ± 5 В, ± 10 В)
Дискретность измерений	0,0001 В
Входное сопротивление измерительных модулей	20 МОм
Количество измерительных каналов:	40
Количество каналов с подключаемой внешней нагрузкой	16
Скорость измерений	10 изм/с
Погрешность измерений	не хуже $\pm 0,1$ %

Продолжение таблицы 11

Дрейф нуля	± 6 мВ/°С
Номинал внешних резисторов нагрузки	100 кОм (может устанавливаться для каждого из нагружаемых каналов индивидуально)
Периодичность цикла записи данных в файл	Минимальная: 35 мс (с одним каналом регистрации) 0,3 с (с 40 каналами регистрации) Максимальная – 1 раз в 24 часа

Общая структурная схема ЭС приведена на рисунке 35. Модуль ADAM-4561 осуществляет преобразование интерфейса USB / RS-485, обеспечивая обмен управляющими сигналами и данными между компьютером и периферийными модулями ввода/вывода. Измерение напряжения на АИП обеспечивается с помощью пяти модулей ADAM-4017+, к каждому из которых можно подключить до восьми источников сигналов $B_1 - B_n$.



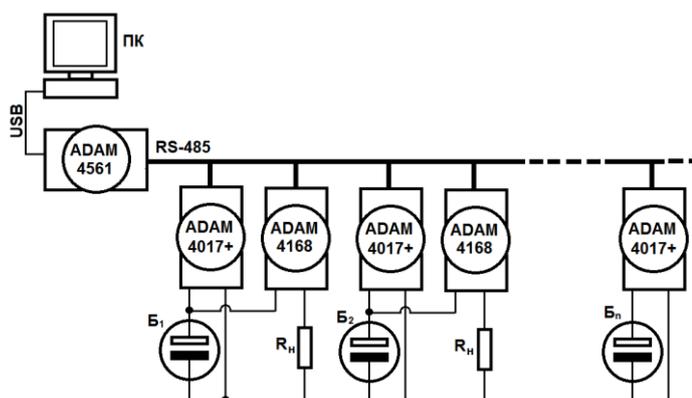
1 – персональный компьютер с управляющей программой, 2 – кассетница для установки измеряемых АИП

Рисунок 33 – Стенд с выдвинутым лотком для установки образцов АИП



1 – модули ADAM-4000, 2 – плата для установки нагрузочных резисторов

Рисунок 34 – Стенд с выдвинутым лотком с измерительными модулями ADAM-4000 и платой для установки нагрузочных резисторов



ПК – персональный компьютер, B_1 - B_n – измеряемый АИП, R_1 - R_n – резисторы нагрузки

Рисунок 35 – Общая структурная схема ЭС с использованием модулей серии ADAM-4000

Релейные модули ADAM-4168 через нормально разомкнутые контакты подключают нагрузочные резисторы $R_1 - R_n$ к исследуемым АИП. В заданные моменты времени, определяемые управляющей программой, реле срабатывают и подключают нагрузочные резисторы параллельно АИП. Протекающий по резистору нагрузки ток создает на последнем падение напряжения, которое регистрируется измерительными модулями ADAM-4017+; ток нагрузки может быть легко рассчитан из закона Ома для участка цепи $I = U/R$. Например, при

подключенном резисторе 100 кОм и падении напряжения на АИП 0,1 В, ток нагрузки равен 1 мкА.

3.2 Методика проведения определительных энергетических испытаний образцов АИП

Целью проводимых испытаний, являлось определение выходных энергетических характеристик АИП, а также выбор и обоснование оптимальных технических решений.

При проведении определительных испытаний образцов АИП регистрировалось напряжения разомкнутой цепи образца АИП после сборки до установления постоянного значения, затем к АИП с подключался нагрузочный резистор, с целью определения генерируемого тока и выходной электрической мощности АИП.

В ходе испытаний были определены эксплуатационные показатели, указанные в таблице 12.

Таблица 12 – Определяемые эксплуатационные показатели

№	Наименование определяемого показателя	Единицы измерений
1	Напряжение разомкнутой цепи, U	В
2	Напряжение на образце с нагрузочным резистором, U_p	В
3	Электрический ток на образце с нагрузочным резистором, I_p	А
4	Выходная электрическая мощность образца с нагрузочным резистором, W_H	Вт

Средства измерений, используемые при выполнении определительных испытаний представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Средства измерений

№	Наименование	Характеристики
1	Вольтметр универсальный В7-78/1	Диапазон измерений напряжения от 0 до 10 В; Предел допускаемой погрешности измерения напряжения $\pm 0,12$ мВ;
		Диапазон измерений силы тока от 0 до 10 мА; Предел допускаемой погрешности измерения силы тока $\pm 0,2$ мкА
2	Испытательный стенд на основе измерительных модулей ADAM-4017	Диапазон входного сигнала по напряжению от 0 мВ до 5 В; Точность измерений $\pm 0,2$ %
3	Термогигрометр Testo 622	Диапазон измерений температуры от -10 °С до 60 °С; Предел допускаемой погрешности измерения температуры $\pm 0,4$ °С;
		Диапазон измерений относительной влажности воздуха от 0 до 100 %; Предел допускаемой погрешности измерения относительной влажности воздуха ± 2 %;
		Диапазон измерений атмосферного давления от 0,3 до 120 кПа; Предел допускаемой погрешности измерения атмосферного давления $\pm 0,3$ кПа;

Расчет разрядного тока I_p на АИП с нагрузочным резистором R_H осуществлялся в соответствии с законом Ома:

$$I_p = \frac{U_p}{R_H}, \quad (3.2.1)$$

где

U_p – падение напряжения, В,

I_p – разрядный ток, А,

R_H – нагрузочный резистор, Ом.

Расчет выходной электрической мощности W_H образца с нагрузочным резистором R_H осуществляется по формуле:

$$W_H = U_p \cdot I_p = \frac{U_p^2}{R_p} = I_p^2 \cdot R_H, \quad (3.2.2)$$

где U_p, I_p и R_H – напряжение, ток разрядки и нагрузочный резистор на ЭОАИП соответственно.

Сразу после сборки образца АИП осуществлялось периодическое измерение напряжения разомкнутой цепи экспериментального образца при помощи универсального вольтметра. Далее образец устанавливался в экспериментальный стенд и продолжалось наблюдение за его выходным напряжением разомкнутой цепи.

После выхода напряжения на постоянное значение к АИП подключался нагрузочный резистор R_H . Проводилась регистрация напряжения U_p , а также расчет тока разрядки экспериментального образца по формуле. Испытания АИП под нагрузкой продолжались до установления постоянных показателей по выходному напряжению. После этого нагрузочный резистор убирался и наблюдалось восстановление напряжения разомкнутой цепи.

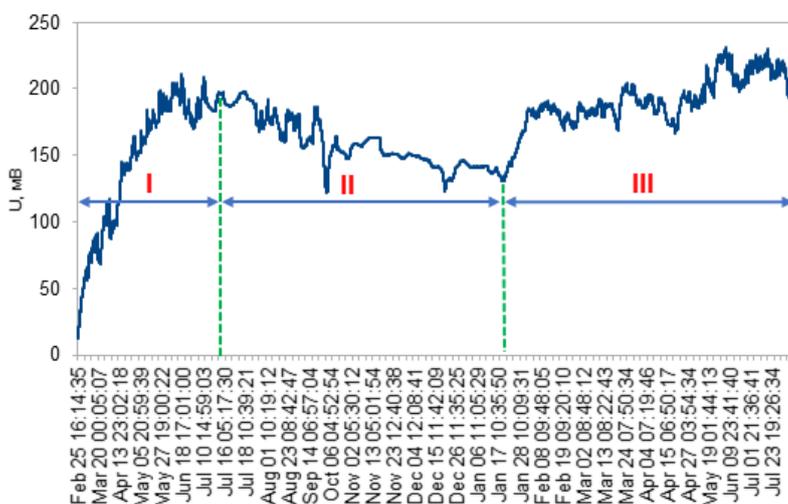
В рамках исследования возможности работы источника питания в качестве самозаряжающего суперконденсатора с периодической активацией, к образцам АИП также подключался нагрузочный резистор, активация которого осуществлялась в циклическом режиме.

Прекращение испытаний предусматривалось в тех случаях, если происходил отказ измерительного оборудования и средств регистрации, либо разгерметизации или механического повреждения экспериментального

образца АИП, а также на период оперативных или аварийных отключений электроэнергии в сети.

3.3 Экспериментальные результаты проведённых определительных испытаний образцов АИП

По результатам проведенных энергетических испытаний определены зависимости выходного генерируемого значения напряжения на исследуемых образцах при различных режимах работы (как с подключенным нагрузочным резистором, так и без него). Результаты проведенных испытаний представлены на рисунках 36 – 44.



I – режим самозарядки, II – импульсный режим работы под нагрузкой 510 кОм $t_{зар}=60$ (с), $t_{разр}=1$ (с), III – режим самозарядки

Рисунок 36 – Зависимость напряжения от времени образца № 914

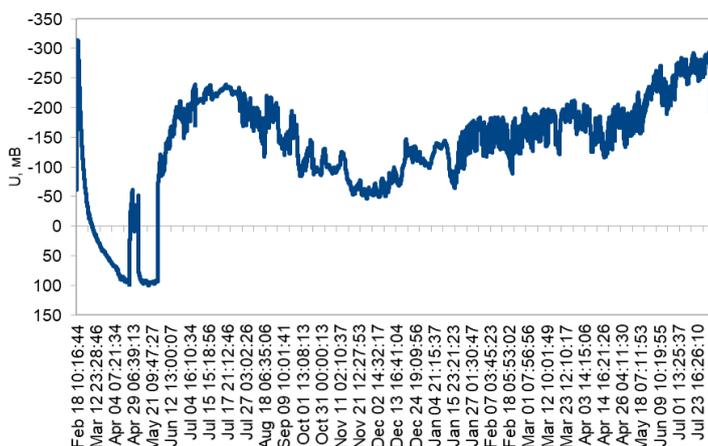


Рисунок 37 – Зависимость напряжения от времени образца № 926 в режиме самозарядки

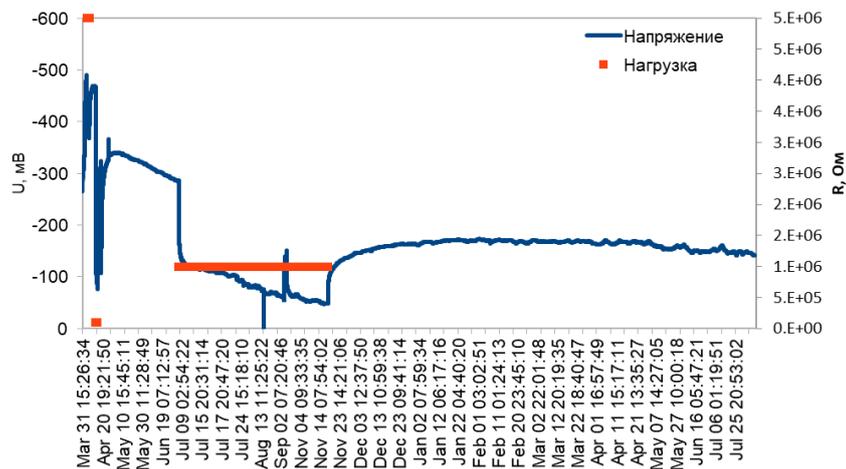


Рисунок 38 – Зависимость напряжения от времени образца № 931

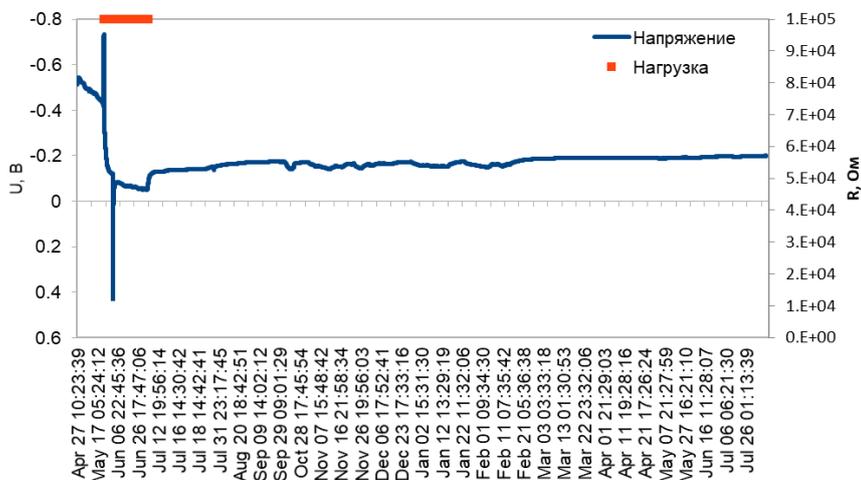


Рисунок 39 – Зависимость напряжения от времени образца № 934

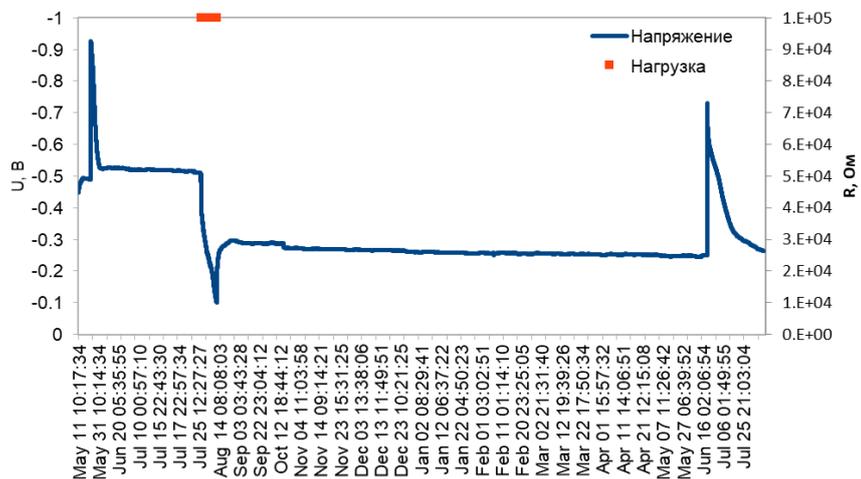
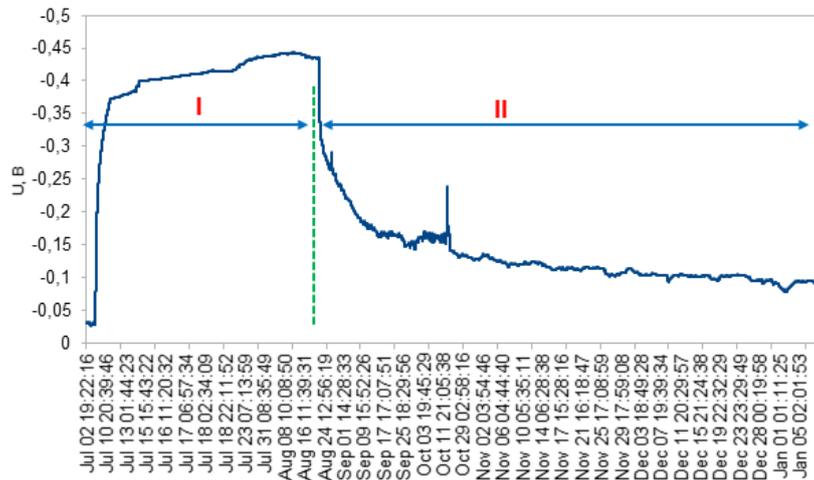


Рисунок 40 – Зависимость напряжения от времени образца № 935



I – режим самозарядки, II – импульсный режим работы под нагрузкой
510 кОм $t_{зар}=60$ (с)

Рисунок 41 – Зависимость напряжения от времени образца № 940

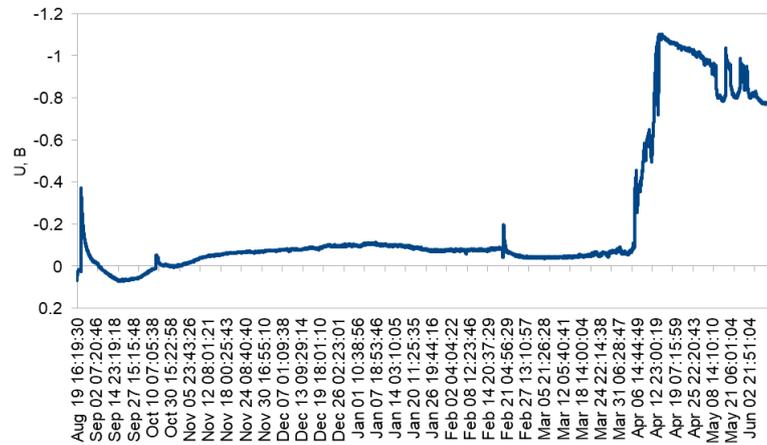
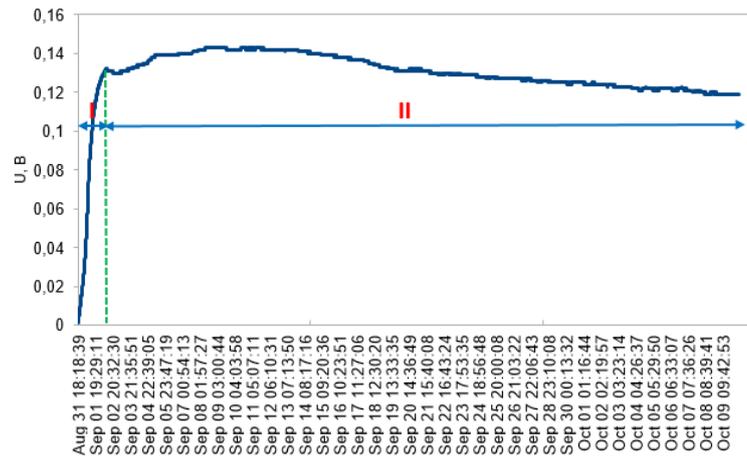
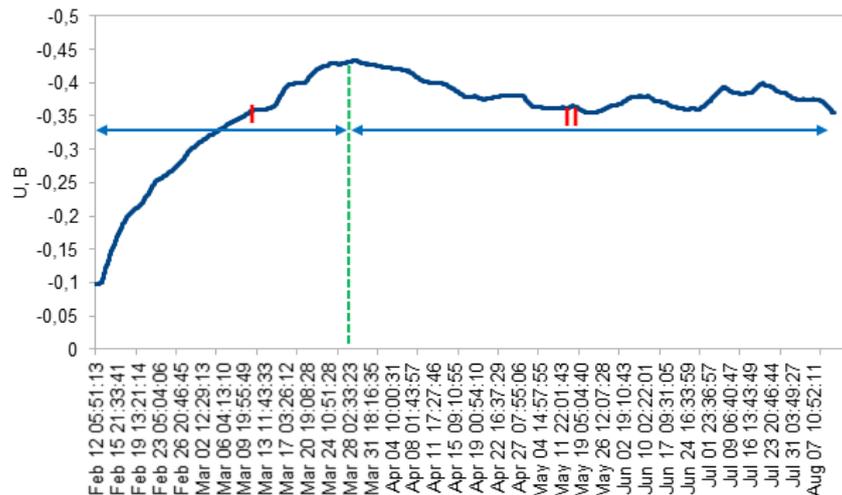


Рисунок 42 – Зависимость напряжения от времени образца № 954



I – режим самозарядки, II – режим работы при постоянной нагрузке 510 кОм

Рисунок 43 – Зависимость напряжения от времени образца № 957



I – режим самозарядки, II – режим работы при постоянной нагрузке 510 кОм
 Рисунок 44 – Зависимость напряжения от времени образца № 1063

3.4 Экспериментальные результаты энергетических испытаний демонстрационных образцов АИП

По результатам проведенных определительных испытаний автономных радиоизотопных источников питания суперконденсаторного типа, описанных в разделе 3.3, были изготовлены демонстрационные образцы АИП, один из которых представлял собой семь последовательно соединённых образцов изготовленных аналогично тому как были изготовлен образец №1063, а другой представлял собой автономный радиоизотопный источник питания в формате батареи CR2420 изготовленный аналогично образцу №914, на рисунке 45 представлена фотография изготовленного АИП.



Рисунок 45 – Внешний вид импульсного источника питания

Непосредственно после сборки АИП были измерены его энергетические характеристики с помощью вольтметра В7-78/1, зафиксированы следующие

параметры: напряжение холостого хода $U_{xx} = 100 \text{ мВ}$ и ток короткого замыкания $I_{кз} = 120 \text{ мкА}$.

Через пять суток после изготовления АИП были проведены повторные измерения напряжения холостого хода АИП рисунок 46 и тока короткого замыкания в импульсном режиме: на 2 секунды источник питания замыкали на регистрирующий амперметр, измеряли $I_{кз}$, размыкали амперметр и ожидали 20 секунд, затем снова повторяли действия. Измерения продолжались в течение 5 минут. На рисунке 47 показана зависимость силы тока от времени, зарегистрированная в течение всего периода измерений.

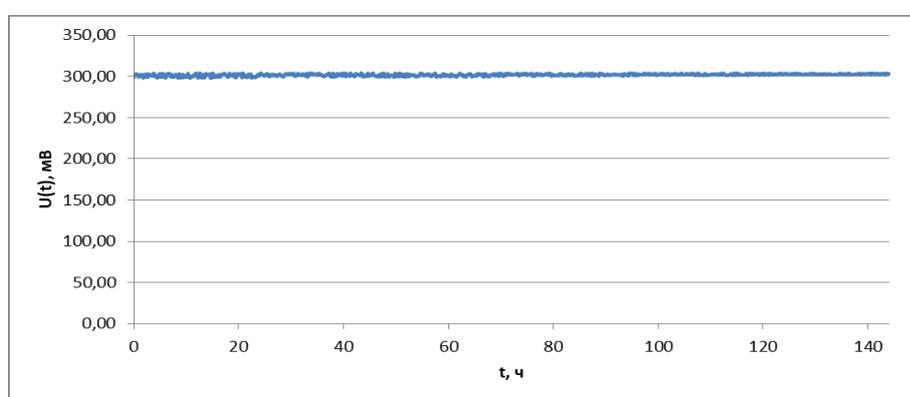


Рисунок 46 - Зависимость U_{xx} от времени

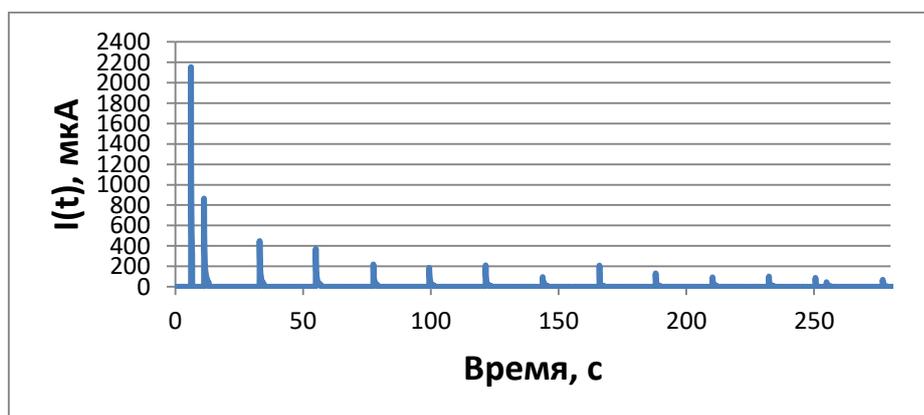


Рисунок 47 - Зависимость $I_{кз}$ от времени

Из рисунка 47 видно, что при первом измерении пиковое значение силы тока составляет примерно 2,2 мА. При следующих измерениях пиковое значение силы тока снижается, до уровня 100 мкА. Для лучшей иллюстрации

этих показаний на рисунке 48 отображена зависимость силы тока от времени в диапазоне 90-300 секунд.

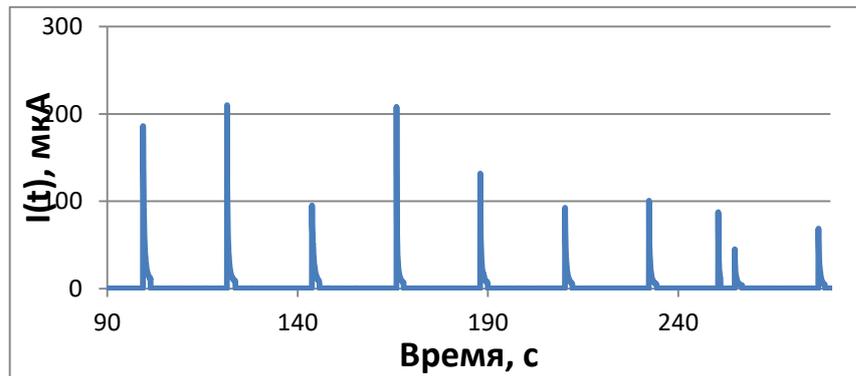


Рисунок 48 - Зависимость $I_{кз}$ от времени, в диапазоне 90-300 секунд

На графике можно заметить, что $I_{кз}$ имеет большое пиковое значение, которое снижается примерно до 10-20 мкА за 0,5 секунды.

На следующем этапе испытаний провели измерение тока короткого замыкания в течение 1 минуты. Изменение $I_{кз}$ в этом режиме изображено на рисунке 49.

Из графика следует, что в начальный момент времени ток короткого замыкания составил примерно 260 мкА, но уже за 10 секунд снизился до значения 1 мкА. После 10 секунд и до конца измерений значение тока короткого замыкания составляло $1,5 \pm 0,4$ мкА.

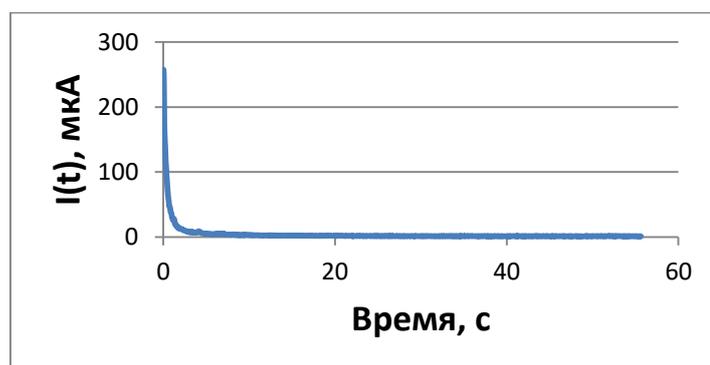


Рисунок 49 - Зависимость тока короткого замыкания от времени, в течение 1 минуты

По результатам проведенных испытаний, продемонстрировано, что АИП с радиоизотопом $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ в импульсном режиме работы может генерировать токи до 2,2 мА при активности источника излучения 5 мКи.

Внешний вид первого образца представлен на рисунке 50.



Рисунок 50 – Внешний вид универсального источника питания

Демонстрационный образец содержал радиоактивного изотоп $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, суммарная активность радиоизотопа в источнике составляла 28 мКи.

Количество единичных элементов и их позиционирование в корпусе представлено на рентгенограмме, изображенной на рисунке 51.



Рисунок 51 – Рентгенограмма универсального источника питания

Перечень операций, которые были выполнены при испытаниях:

- регистрация напряжения разомкнутой цепи АИП после сборки в течение 3 суток до установления постоянного значения;
- регистрация падения напряжения на АИП с подключенным нагрузочным резистором;

– регистрация падения напряжения на АИП под воздействием климатических факторов (пребывание в предельных значениях диапазона рабочих температур).

В ходе испытаний определялись эксплуатационные показатели, указанные в таблице 14.

Таблица 14 – Эксплуатационные показатели

№	Наименование определяемого показателя	Единица измерения
1	Напряжение разомкнутой цепи, U	В
2	Напряжение на экспериментальном образце с нагрузочным резистором, U_p	В
3	Электрический ток на АИП с нагрузочным резистором, I_p	А
4	Выходная электрическая мощность экспериментального образца с нагрузочным резистором, W_H	Вт

Сразу после изготовления источника питания, были последовательно подключены электронные часы и мультиметр (для измерения силы тока в цепи), а также параллельно подключен второй мультиметр для измерения динамики напряжения в цепи. Динамика изменения напряжения и тока в цепи приведена на рисунках 52-54.

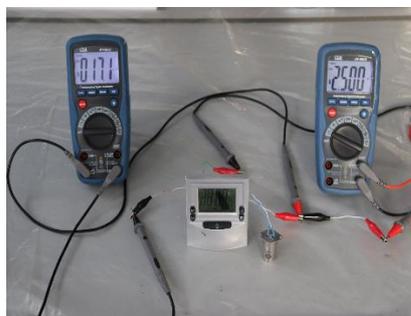


Рисунок 52 – Напряжение (2,500 В) и ток (17,1 мкА) на АИП при подключении часов в начальный момент времени

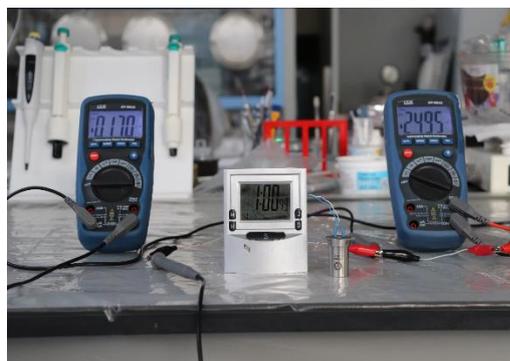


Рисунок 53 – Напряжение (2,495 В) и ток (17,0 мкА) на АИП через 1 минуту после подключения часов



Рисунок 54 – Напряжение (2,475 В) и ток (16,0 мкА) на АИП через 3 минуты после подключения часов

В ходе проведенных первичных испытаний продемонстрирована работоспособность АИП, а также возможность накопления электрической энергии.

После проведения исследований с подключением АИП к электронным часам, было проведено измерение первоначальных показаний напряжения разомкнутой цепи АИП с использованием вольтметра В7-78/1. В таблице 15 приведены результаты измерения напряжения АИП в течение трех дней после изготовления.

Таблица 15 – Результаты измерения напряжения на ЭО АИП 11-23-22

Дата измерения	Напряжение, В
20.10.2022	2,50
21.10.2022	2,35
23.10.2022	2,32

После первого этапа испытаний АИП был установлен в испытательный стенд на основе измерительных модулей ADAM 4017 для непрерывной регистрации динамики напряжения при подключении постоянной нагрузки. К АИП был подключен нагрузочный резистор номиналом в 99,9 кОм. На рисунке 55 представлен график изменения напряжения на АИП в течение всего времени испытаний.

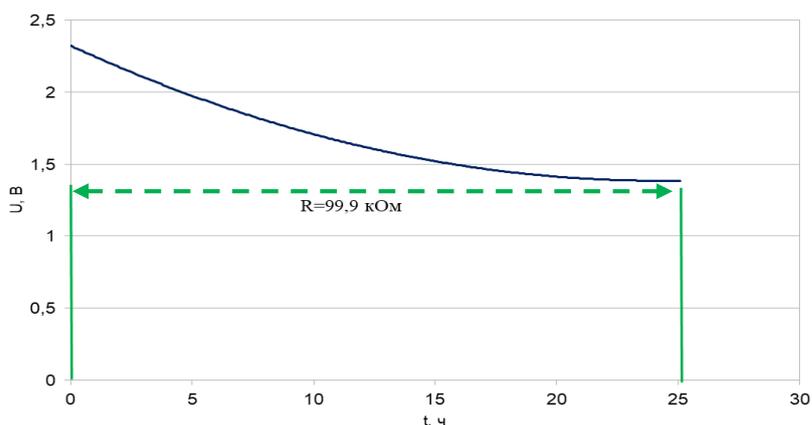


Рисунок 55 – Динамика напряжение на АИП при подключении постоянной нагрузки

В таблице 16 представлены энергетические характеристики универсального АИП в процессе испытаний с нагрузочным резистором.

Таблица 16 – Энергетические характеристики универсального АИП

Номинальное значение резистора, кОм	Напряжение с нагрузочным резистором U_p , В	Электрический ток с нагрузочным резистором I_p , мкА	Электрическая мощность с нагрузочным резистором W_p , мкВт
99,9±1,0	1,384±0,003	13,854±0,003	19,174±0,001

Мощность источника излучения в АИП была рассчитана по формуле:

$$P_{III} = e \cdot E_{pp} \cdot A_{II} \quad (3.4.1)$$

где e - заряд электрона $1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл,

E_{pp} – средняя энергия единичного радиоактивного распада изотопа в эВ,

A_{III} – активность изотопа в образце, Бк.

Согласно расчетным данным, мощность источника излучения в универсальном АИП составляет 245,3 мкВт.

Таким образом, зная мощность источника излучения и экспериментально полученную электрическую мощность, вычислен коэффициент эффективности преобразования энергии радиационного распада в электрическую энергию.

$$\eta = \frac{W_p}{W_T} \cdot 100\%, \quad (3.4.2)$$

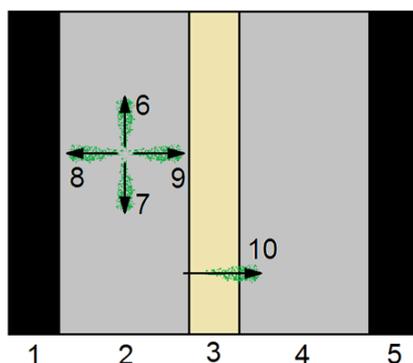
где W_p - электрическая мощность с нагрузочным резистором,

W_T - мощность источника излучения в ЭО АИП.

Получено, что коэффициент эффективности преобразования энергии в режиме постоянного тока равен 7,7 %.

3.5 Структурная схема самозаряжающегося суперконденсаторов и качественное описание основных физических процессов, протекающих в нем

Общая конструктивная схема радиоизотопного источника питания конденсаторного типа приведена на рисунке 56. АИП представляет симметричный суперконденсатор, сформированный из двух пористых электродов 2 и 4, разделенных пористым сепаратором 3. Электроды и сепаратор пропитаны электролитом (ионной жидкостью). Электроды с помощью тонкого слоя электропроводящего адгезива приклеены к металлическим токосъемникам, выполняющим также функцию герметичной защитной оболочки АИП (корпуса), препятствующей выходу электролита за ее пределы.



1 – токоъемник рабочего электрода, 2 – рабочий электрод, 3 – сепаратор, 4 – противоэлектрод, 5 токоъемник противоэлектрода, 6-9 – первичные и вторичные электроны в рабочем электроде (электролите), 10 - первичные и вторичные электроны в противоэлектроде

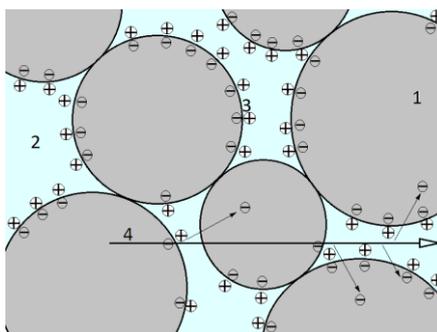
Рисунок 56 – Общая конструктивная схема радиоизотопного источника питания конденсаторного типа

Толщина рабочего электрода с внедренным в него радионуклидами в оптимальном варианте должна превышать максимальный пробег первичных электронов, образующихся при радиоактивном бета-распаде, обеспечивая тем самым полное поглощение энергии первичных бета-частиц и ее затраты на процессы ионизации в объеме электрода и его порах, заполненных электролитом. Выход первичных электронов за пределы рабочего электрода и ионизация электролита за его пределами сопровождаются непроизводительными потерями энергии, и, следовательно, снижают эффективность преобразования энергии радиоактивного распада в электрическую.

На рисунке 56 позициями 6-9 условно отображены траектории движения электронов с процессами ионизации электролита вдоль траектории движения (в конусе рассеяния), при которых вся ионизация протекает в электролите, заполняющем поры рабочего электрода. В позиции 10 показан процесс выхода электрона с поверхности электрода в сторону сепаратора и противоэлектрода. Гипотетический пробег электрона в объеме противоэлектрода сопровождается ионизацией, произведенной в электролите, заполняющем поры противоэлектрода. В этом случае вторичные электроны создают заряд на

противоэлектрде, что снижает суммарное напряжение на СК, ток зарядки, и в итоге снижают эффективность преобразования энергии.

Электроды СК на стадии их изготовления формируются с развитой открытой пористостью (рисунок 57), причем в оптимальном случае размер пор должен быть меньше длины пробега вторичных электронов, образующихся при ионизации электролита за счет энергии первичных электронов. При этом условия вторичные электроны, способные достигнуть границ пор и преодолеть потенциальный барьер ДЭС, формирующийся на границе раздела фаз, производят зарядку ДЭС и завершают процесс преобразования энергии распада в электрическую. Это основной процесс движения вторичных электронов, дающий положительный эффект зарядки СК. Электроны, потерявшие энергию и не способные достичь границы пор, захватываются ионами и рекомбинируют, не участвуя в процессе зарядки ДЭС.



1 –углеродная матрица; 2 – поры, заполненные ИЖ; 3 – ДЭС; 4 – трек первичного электрона;

5 –образование пары «ион-электрон» при ионизации

Рисунок 57 – Схема формирования ДЭС и образования вторичных электронов в порах электрода при ионизации

Пористая структура электродов радиоизотопного самозаряжающегося СК, схематически представленная на рисунке 57, предполагает, что первичный электрон, образованный при бета-распаде, имеющий достаточно высокую энергию (^{90}Sr – 158 кэВ, ^{90}Y – 2,28 МэВ) способен вдоль траектории своего движения пересечь большое число микро- и нанопор, прежде чем полностью потеряет энергию и передаст ее для генерации вторичных электронов. Если рассматривать динамику потерь энергии на ионизацию, то на начальном

участке траектории, когда энергия первичных электронов велика, затраты на ионизацию незначительны, и электрон способен пройти большое расстояние почти без ионизации среды. На конечном этапе траектории градиент ионизационных потерь резко возрастает, ионизация протекает в лавинном режиме и вторичные электроны, достигая ДЭС, перескакивают через него и собираются поверхностью рабочего электрода.

В самозаряжающемся суперконденсаторе протекают следующие физические явления и процессы, которые можно представить в следующей последовательности:

- бета-распад радионуклидов в материале электрода и формирование потока первичных бета-частиц,
- вхождение излучения в вещество (электролит), формирование потоков прошедших и обратно-рассеянных электронов,
- ионизация электролита и генерация в нем свободных носителей заряда, вторичная ионизация и размножение электронов (электронные каскады),
- формирование в электролите области рассеяния вторичных электронов и зоны прохождения излучения, изменение концентрации носителей заряда с толщиной электрода,
- миграция носителей заряда в электролите к двойному слою, перескок электронов через потенциальный барьер ДЭС, разделение зарядов в ДЭС, накопление заряда в емкости ДЭС (зарядка) и обратный перескок электронов (саморазрядка),
- хаотичное движение свободных вторичных электронов в объеме электролита, постепенное «охлаждение» термализованных вторичных электронов, существование термализованных электронов в электролите в течение времени их жизни, захват ионами электролита остывших электронов и рекомбинация зарядов.

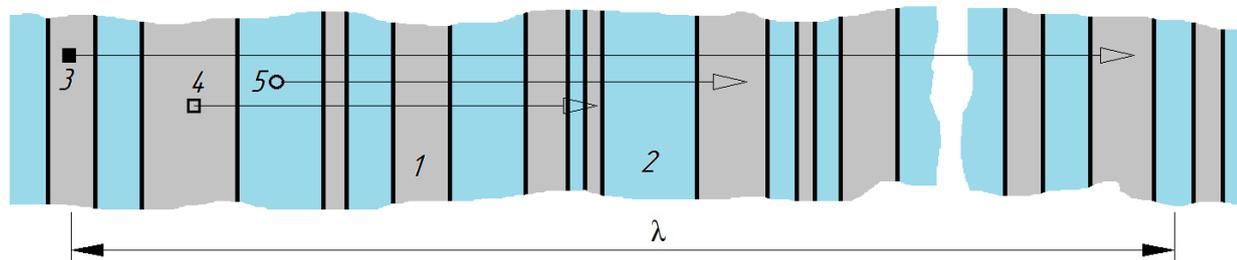
Первичные электроны, образовавшиеся при бета-распаде атомов радиоактивного изотопа или изотопов ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$), внедренных в матрицу углеродного электрода, далее движутся по случайной траектории, определяемой кулоновским взаимодействием с атомами, встречающимися на их пути. Перемещаясь в веществе, электрон испытывает большое число столкновений, приводящих к изменению направления её движения. Этот процесс называется многократным кулоновским рассеянием. В каждом акте кулоновского взаимодействия первичный электрон теряет часть энергии и импульса, и, следовательно, его отклонения в последующих взаимодействиях с атомами вещества будут все более и более ощутимее.

При взаимодействии с атомами вещества, в котором распространяются первичные электроны, происходит возбуждение и ионизация атомов этого вещества. Электроны взаимодействуют с электронной оболочкой атомов, при этом прямые взаимодействия их с ядрами вещества маловероятны и практически исключены. Ионизация атомов вещества сопровождается образованием вторичных электронов, которые в свою очередь, также могут вызывать ионизацию атомов на траектории своего движения, порождая лавинообразный процесс размножения вторичных электронов.

Испытав определенное число столкновений и потеряв значительную часть своей энергии, электроны замедляются и их дальнейшее движение становится хаотичным (тепловым). Энергии термализованных электронов на конечном этапе траектории уже недостаточно для дальнейшей ионизации вещества, однако находясь в электролите вблизи ДЭС термализованные электроны способны его преодолеть и перескочить в проводящий углеродный электрод, передав ему свой заряд.

Какой-бы сложный вид ни имела траектория движения электрона в электроде, ее всегда можно рассматривать как движение в нерегулярной структуре, представляющей чередующиеся участки из блоков матричного материала различной толщины (углеродные микро- и нанозерна), разделенные

промежуточными областями – порами, заполненными электролитом, размер которых также различен (рисунок 58). Длина пробега электрона в этой нерегулярной структуре, характеризующая поглощение всех первичных и вторичных электронов, обозначена через λ .



1 – углеродная матрица, 2 – пора, заполненная ионной жидкостью, 3 – первичный электрон, образовавшийся при бета-распаде, 4 – ионизационный процесс, локализованный в объеме углеродной матрицы, 5 – ионизационный процесс, локализованный в объеме поры с электролитом, λ – длина пути пробега электронов в электроде

Рисунок 58 – Схема движения электронов в нерегулярной структуре углеродного электрода с порами, заполненными ионной жидкостью

Выделим в рассматриваемой схеме ряд процессов, оказывающих влияние на итоговый результат накопления заряда в ДЭС электрода-коллектора:

- Первичный электрон, обладающий высокой энергией, образуется в углеродном материале активного электрода, в матрице которого зафиксирован бета-излучающий изотоп. Единичный положительный заряд, равный заряду этого первичного электрона, в дальнейшем будет скомпенсирован зарядом одного из десятков тысяч вторичных электронов, образовавшихся при ионизации электролита и возвратившихся в электрод путем перескока через ДЭС.

- Если энергия вторичных электронов, образовавшихся в процессе ионизации, достаточно велика, то они продолжают движение дальше, постепенно теряя энергию в последующих актах ионизации вдоль пути пробега. Вторичные электроны на пути своего движения могут многократно поочередно пересекать области углеродной матрицы и электролита, производя ионизацию в каждой из них.

- Исходя из принципа электронейтральности, процесс ионизации атомов вещества всегда сопровождается образованием равного числа противоположных зарядов. Следовательно, на пути движения первичного электрона и генерируемых вторичных электронов остаются положительно заряженные ионы углерода и ИЖ. Количество образовавшихся пар ионов и вторичных электронов зависит как от энергии первичного электрона, так и от среднего потенциала ионизации вещества, и может достигать 10^4 - 10^5 .

- Положительно заряженные ионы могут образовываться как в углероде (поз.4 на рисунке 58), так и в ионной жидкости (поз. 5 на рисунке 58) в зависимости от локализации ионизационного акта. Ионы углерода связаны в углеродной решетке и относительно малоподвижны, в то время как ионы ИЖ могут свободно перемещаться в ИЖ, особенно под действием локальных Кулоновских сил.

- Ионизация атомов и молекул в объеме ИЖ сопровождается образованием положительно заряженных ионов в ИЖ, остающихся на месте, и вторичных электронов, продолжающих движение. На конечном участке своего движения вторичные электроны, имеющие энергию порядка одного-нескольких электронвольт, перескакивают через потенциальный барьер ДЭС и поглощаются электродом-коллектором, передавая ему свой заряд. Если энергия вторичных электронов остается все еще достаточно большой, то при движении они многократно последовательно пересекают области углерода и электролита вдоль траектории движения, постепенно теряя энергию в последующих актах ионизации.

- Ионизационный процесс, локализованный в объеме углеродной матрицы, сопровождается ионизацией атомов углерода и накоплением в электроде положительного заряда. Одновременно генерируется поток вторичных электронов, суммарный отрицательный заряд которых равен суммарному положительному заряду ионизированного углерода. Возврат этого заряда вторичных электронов на электрод-коллектор (например, при пересечении поры и поглощением следующей углеродной стенкой) приведет к

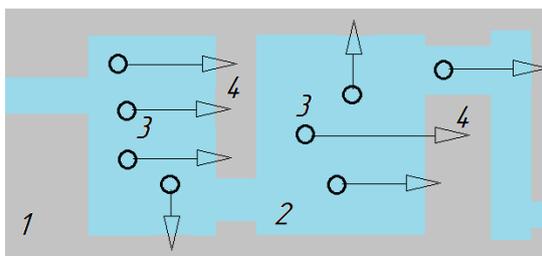
нейтрализации положительного заряда ионизированного углерода в результате рекомбинации. Следовательно, ионизационный процесс, протекающий в объеме углеродной матрицы, непродуктивен, т.к. образовавшиеся вторичные электроны не участвуют в накоплении заряда на ДЭС.

Таким образом, основным производительным процессом в электроде АИП (или самозаряжающегося суперконденсатора), приводящим к его зарядке, является ионизация атомов ИЖ или электролита, при которой происходит образование положительных ионов, мигрирующих к внутренней обкладке ДЭС, и вторичных электронов, перескакивающих ДЭС и накапливающихся на электропроводящем электроде-коллекторе.

Электрод АИП, изготовленный из углеродного материала методом каландрирования, представляет нерегулярную структуру из чередующихся участков матричного материала различной толщины и пор, заполненных ионной жидкостью. Электроны, перемещающиеся в этой структуре, многократно пересекают участки матричного углерода и ионной, пока на конечном этапе своего движения окончательно не исчерпают всю кинетическую энергию. В каждом из этих материалов производится ионизация, создающая на пути движения вторичные электроны на каждый первичный электрон бета-распада. Равные этим количествам положительные заряды остаются в виде ионов в углеродной матрице и в ионной жидкости.

Завершающий этап движения вторичных электронов может протекать по одному из возможных сценариев:

а) часть вторичных электронов, возникших при ионизации ионной жидкости, поглощается в матричном материале электрода-коллектора, передавая ему свой заряд – эти электроны участвуют в процессе самозарядки суперконденсатора (рисунок 59);



1 – углеродная матрица, 2 – пора, заполненная электролитом (ионной жидкостью), 3 – вторичный электрон, образовавшийся в объеме ионной жидкости, 4 – вторичный электрон, поглощенный в объеме углеродной матрицы

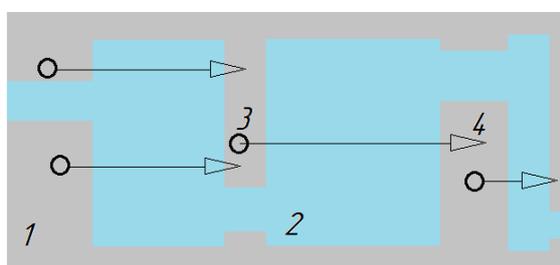
Рисунок 59 – Схема, иллюстрирующая рождение вторичных электронов в объеме электролита и их поглощение в объеме углеродной матрицы

б) часть вторичных электронов, возникших при ионизации ионной жидкости, завершает движение в ионной жидкости вблизи области внутреннего слоя ДЭС. Если оставшейся энергии достаточно для преодоления потенциального барьера ДЭС и перехода в электрод-коллектор, то эта часть электронов, так же как и электроны предыдущей группы, участвует в процессе самозарядки суперконденсатора. Если оставшейся энергии недостаточно для перемещения к поверхности углеродной матрицы (внутреннему слою ДЭС и преодоления его потенциального барьера), то эта часть электронов быстро рекомбинирует с положительными ионами, образовавшимися в ИЖ, и не способна принять участие в процессе самозарядки суперконденсатора – их энергия в конечном итоге рассеивается в виде тепловых потерь.

Перемещение надтепловых электронов в ионной жидкости к границе ДЭС сопровождается дополнительным рассеянием их энергии, поэтому чем меньше путь движения электронов в ИЖ, тем будут меньше эти потери энергии. Следовательно, непроизводительные потери энергии вторичных электронов можно снизить путем уменьшения размеров пор, заполненных ИЖ.

г) небольшая часть электронов, сохраняя высокую энергию, выходит за пределы электрода-коллектора, осуществляя ионизацию среды вне электрода - эти электроны не участвуют в процессе самозарядки суперконденсатора и их энергия непроизводительно теряется в объеме АИП.

Ранее отмечено, что часть вторичных электронов (в количестве n_c на один первичный электрон), образовавшихся при ионизации атомов в углеродной матрице и возвратившиеся обратно в углеродную матрицу, не участвует в итоговом процессе самозарядки суперконденсатора. Схематично это представлено на рисунке 60 в виде отдельных электронов, вышедших из углеродной матрицы и вернувшихся в нее. В этом случае имеет место перемещение этих электронов внутри токопроводящей углеродной матрицы к положительно заряженным ионам углерода и их последующая рекомбинация, без миграции ионов ИЖ к внутренней границе ДЭС.

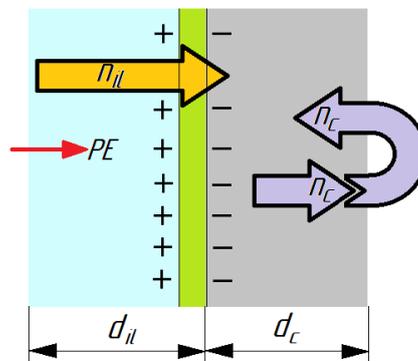


- 1 – углеродная матрица, 2 – пора, заполненная электролитом (ионной жидкостью),
 3 – вторичный электрон, образовавшийся в объеме углеродной матрицы, 4 – вторичный электрон, поглощенный в объеме углеродной матрицы
- Рисунок 60 – Схема, иллюстрирующая рождение и поглощение вторичных электронов в объеме углеродной матрицы

Таким образом, основным производительным процессом, оказывающим положительное влияние на процесс преобразования энергии первичных электронов, рождающихся при бета-распаде зафиксированных в углеродной матрице рабочего электрода-коллектора радионуклидов, является ионизация атомов ионной жидкости с последующим перескоком образовавшихся вторичных электронов через ДЭС в углеродную матрицу. Зарядка емкости ДЭС сопровождается миграцией положительно заряженных ионов ионной жидкости, образовавшихся при ее ионизации, к внутреннему слою ДЭС, тогда как на поверхности электрода-коллектора накапливается отрицательный заряд собранных вторичных электронов.

Обобщенная схема формирования из одного первичного электрона PE потоков вторичных электронов n_c и n_{il} в процессах, описанных выше, приведена на рисунке 61. В рассматриваемой схеме суммарный эффективный пробег вторичных электронов в ионной жидкости (ionic liquid) представлен толщиной d_{il} , в углеродной матрице (carbon) – d_c . Формально указанные пробеги определяются суммированием последовательных локальных пробегов вторичных электронов отдельно для углерода и ионной жидкости. Сумма указанных пробегов равна толщине электрода $d_{эл}$:

$$d_{эл} = d_c + d_{il} \quad (3.5.1)$$



PE – первичный электрон бета-распада, n_{il} – электроны, появившиеся в результате ионизации ИЖ, n_c – электроны, появившиеся в результате ионизации атомов углерода, d_{il} – эффективный пробег электронов в ИЖ, d_c – эффективный пробег электронов в углероде

Рисунок 61 – Обобщенная схема формирования потоков вторичных электронов (на один первичный электрон), рожденных в ИЖ и в углеродной матрице

Для структурных составляющих электрода (углерода и ионной жидкости) справедливо следующее аддитивное соотношение для их масс:

$$m_{эл} = m_c + m_{il} \quad (3.5.2)$$

где m_c – масса углерода в электроде;

m_{il} – масса ионной жидкости в электроде;

$m_{эл}$ – масса электрода, пропитанного ионной жидкостью.

Соответствующие потоки (на один первичный электрон) образовавшихся вторичных электронов на схеме обозначены как n_{il} и n_c , последний из которых, как отмечено выше, не сопровождается накоплением заряда. Таким образом, из потока образовавшихся вторичных электронов необходимо исключить долю электронов, равную $n_c / (n_{il} + n_c)$, не участвующую в зарядке ДЭС. Это можно сделать, введя в формулы для расчета потоков вторичных электронов в рабочем электроде соответствующий корректирующий коэффициент $n_{il} / (n_{il} + n_c)$ для доли «полезных» электронов. Его величина всегда меньше единицы и снижается с увеличением n_c , уменьшая при этом эффективность преобразования энергии.

Потери энергии на ионизацию вещества, а значит и число рожденных вторичных электронов, пропорциональны средней концентрации электронов в данном веществе, поэтому:

$$n_{втор} \sim n_e \sim \rho \times N_A \times \frac{Z}{A} \sim m, \quad (3.5.3)$$

где m – масса вещества;

ρ – соответственно, масса и плотность вещества;

N_A – число Авогадро;

Z – заряд ядра (число электронов в атоме),

A – атомная масса вещества.

Для большинства атомов, исключая самые легкие и самые тяжелые, отношение Z/A практически одинаково и близко к величине 0,5, и, следовательно, для углерода и для ионной жидкости величины Z/A можно считать равными. Отсюда следует, что число генерируемых вторичных электронов пропорционально плотности вещества и его массе в заданном объеме электрода.

Переходя от величин плотностей углерода и ионной жидкости к величинам их массы в пористом электроде (с учетом их реальных эффективных толщин в соответствии со схемой на рисунке 77), корректирующий коэффициент для потока «полезных» вторичных электронов окончательно можно записать в виде

$$K_{cor} = \frac{n_{il}}{n_{il} + n_c} = \frac{m_{il}}{m_c + m_{il}} \quad (3.5.4)$$

где нижние индексы «с» и «il», характеризующие массу вещества m , относятся к углеродной матрице и ионной жидкости соответственно.

Отсюда следует вывод, что увеличение массовой (или объемной) доли углеродной фазы в двухкомпонентном пористом электроде сопровождается уменьшением потока «полезных» вторичных электронов, генерируемых в объеме ионной жидкости, в конечном счете приводя к уменьшению эффективности преобразования энергии. Аналогичный негативный эффект имеет место при чрезмерно плотном сжатии углеродной матрицы в процессе изготовления электрода, когда при заданном количестве углеродной массы объем пор (и, соответственно, их доля) в объеме электрода сокращаются. В идеальном случае рабочий электрод должен иметь развитую пористую структуру, в которой толщина углеродных стенок существенно меньше размера сообщающихся между собой пор, заполненных ионной жидкостью. При этом уменьшение толщины стенок углеродной матрицы не должно вызывать заметную потерю прочности электрода, создавая опасность его разрушения.

ГЛАВА 4 СТЕНДОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ АИП КОНДЕНСАТОРНОГО ТИПА ДЛЯ ОБОСНОВАНИЯ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЭЛЕКТРОННОЙ КОМПОНЕНТНОЙ БАЗЕ

4.1 Механические испытания образцов АИП

4.2.1 *Методика проведения механических испытаний образцов АИП*

Целью проводимых испытаний являлось определение уровня стойкости АИП к нагрузкам, которым подвергается электронная компонентная база, устанавливаемая в бортовой аппаратуре (БА) современных космических аппаратов (КА), воздействию которых может быть подвержен конструктив АИП в случае его использования в КА. В процессе выполнения работы были проведены следующие виды испытаний:

- испытания на воздействия вибрационных нагрузок;
- испытания на прочность при транспортировке в составе изделия и упаковке;
- испытания на воздействие механического удара одиночного действия.

Испытания были проведены с использованием технологических образцов АИП, конструктивно представляющих из себя 7 последовательно соединенных экспериментальных образца АИП и помещенных в защитный внешний корпус, рентгенограмма и внешний вид образца представлены на рисунках 62, 63 соответственно. Технологические образцы, в соответствии с техническим заданием, являются абсолютным аналогом экспериментального образца, но не содержат радиоактивного изотопа, отсутствие радиоизотопа обуславливается отсутствием лицензии на право обращения с источниками ионизирующего излучения у предприятия где были проведены испытания.

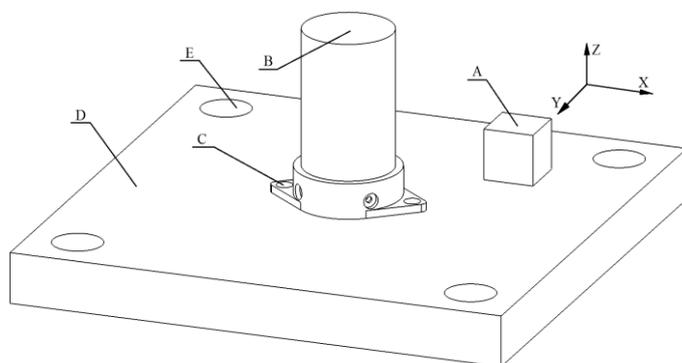


Рисунок 62 – Рентгенограмма технологического образца АИП



Рисунок 63 – Внешний вид технологического образца АИП

Схема установки АИП при проведении механических испытаний представлена на рисунке 64.



А – Задающий акселерометр (устанавливается на технологическом приспособлении), В – Плоскость установки измерительного акселерометра.

С – Места крепления (2 точки) АИП к технологической оснастке, D – Технологическая оснастка, E – Места крепления (4 точки) технологической оснастки к стенду.

Места установки акселерометров и внешний вид технологической оснастки показаны условно.

Рисунок 64 – Схема установки АИП при механических испытаниях.

Испытания по обнаружению резонансов проводятся на частотах от 5 до 2000 Гц, ускорение не более $4,9 \text{ м/с}^2$ (0,5 g), скорость сканирования частоты не более 2 окт/мин.

Режимы испытаний на воздействие синусоидальной вибрации приведены в таблице 17.

Таблица 17 – Синусоидальная вибрация

Диапазон частот, Гц	Уровень	Время воздействия по оси, мин
5 – 10	$\pm 10 \text{ мм}$	20, не менее
10 – 20	от $\pm 39,3$ до $\pm 196,2 \text{ м/с}^2$ (от ± 4 до $\pm 20 \text{ g}$)	
20 - 100	$\pm 196,2 \text{ м/с}^2$ ($\pm 20 \text{ g}$)	
Примечание – скорость сканирования не более 1 окт/мин в направлении от нижней границы частоты к верхней. Изменение ускорения от частоты в каждом поддиапазоне частот по линейному закону.		

Режимы испытаний на воздействие случайной вибрации приведены в таблице 18.

Таблица 18 – Случайная вибрация

Диапазон частот, Гц	Уровень	Время воздействия по оси, мин
20 – 50	+ 6 дБ/окт	6
50 – 1000	$0,6 \text{ г}^2/\text{Гц}$	
1000 – 2000	- 6 дБ/окт	
Среднеквадратическое значение ускорения, м/с^2 (g)		304,1 (31)
Примечание – Изменение спектральной плотности ускорения в каждом диапазоне частот линейное при логарифмическом масштабе по частоте и спектральной плотности.		

Режимы испытаний на прочность к воздействию механических факторов, свойственных условиям транспортирования в составе изделия, проведены в таблице 19.

Таблица 19 – Режимы испытаний при транспортировании в составе изделия

Ускорение, м/с ² (g)	Длительность ударного импульса, мс	Количество ударов суммарно по трем направлениям	Число ударов в минуту
49 (5)	2 – 10	110000	80 – 120
Примечание – Автономная отработка транспортирования в составе КА проводится исходя из неограниченной дальности транспортирования.			

Для проведения испытаний на прочность при транспортировании в упаковке, конструкция АИП упаковывается и подвергается воздействиям, согласно таблице 20.

Таблица 20 – Режимы испытаний при транспортировании в упаковке

Направление возбуждения	Ускорение, м/с ² (g)	Длительность ударного импульса, мс	Количество ударов	Число ударов в минуту
Z-Z	147 (15)	5 – 10	2000	80 – 120
	98 (10)		8800	
Y-Y	118 (12)	2 – 15	200	80 – 120
X-X			200	

Для обеспечения полноты тестирования, испытания на воздействие механических ударов одиночного действия проводились последовательно по двум взаимно противоположным направлениям каждой из трех взаимно перпендикулярных осей. По оси OZ выполняется удвоенное количество ударов в одном направлении.

Ударные нагрузки представлены в виде ударного спектра ускорений, три удара по каждому направлению вдоль каждой из трех взаимно перпендикулярных осей (всего 18 ударов), при добротности Q=10 (перпендикулярно плоскости установки АИП удвоенное количество ударов в одном направлении оси). Допускается замена ударного спектра одиночным импульсом с ускорением 17158 м/с² (1750 g) и длительностью (0,2 - 0,3) мс в

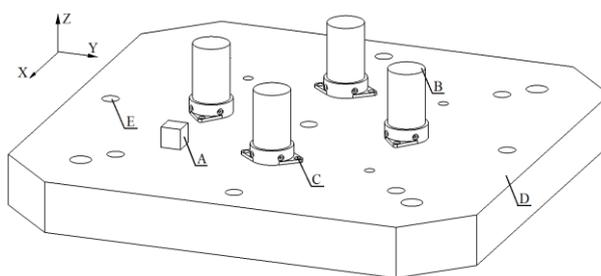
соответствии с ГОСТ В 24880-81. Нагрузки для испытаний на воздействие механических ударов одиночного действия приведены в таблице 21.

Таблица 21 – Ударные нагрузки

Поддиапазон частот, Гц					
35-50	50-100	100-200	200-500	500-1000	1000-10000
Значение спектра удара, м/с ² (g)					
128 – 245 (13 – 25)	245 – 735 (25 – 75)	735 – 1962 (75 – 200)	1962 – 8584 (200 – 875)	8584 – 24525 (875 – 2500)	24525 (2500)

4.2.2 Механические испытания образцов АИП

Испытания проводились одновременно на четырех образцах последовательно по каждой из трех взаимно перпендикулярных осей (рисунок 65). За одну установку проводились последовательно испытания по обнаружению резонансов конструкции до вибрации, испытания на воздействие гармонических и случайных вибрационных нагрузок, а также испытания по обнаружению резонансов конструкции после вибрации.



- А – задающий акселерометр (устанавливается на технологическом приспособлении);
- В – плоскость установки контрольного акселерометра;
- С – места крепления (2 точки) ТО АИП к технологической оснастке;
- Д – технологическая оснастка;
- Е – места крепления технологической оснастки к стенду.

Рисунок 65 – Внешний вид ТО АИП на технологической оснастке для механических испытаний

На **Ошибка! Источник ссылки не найден.**66-68 представлены результаты испытания по обнаружению резонансов конструкции. Регистрация акселерометром (вибропреобразователь - вибродатчик) резонансных частот производилась в диапазоне от 5 до 2000 Гц. По оси ординат - ускорение в g. Точность в 4-х знаках после запятой отображена по причине штатной настройки оборудования и ПО системы управления и не является принципиальной.

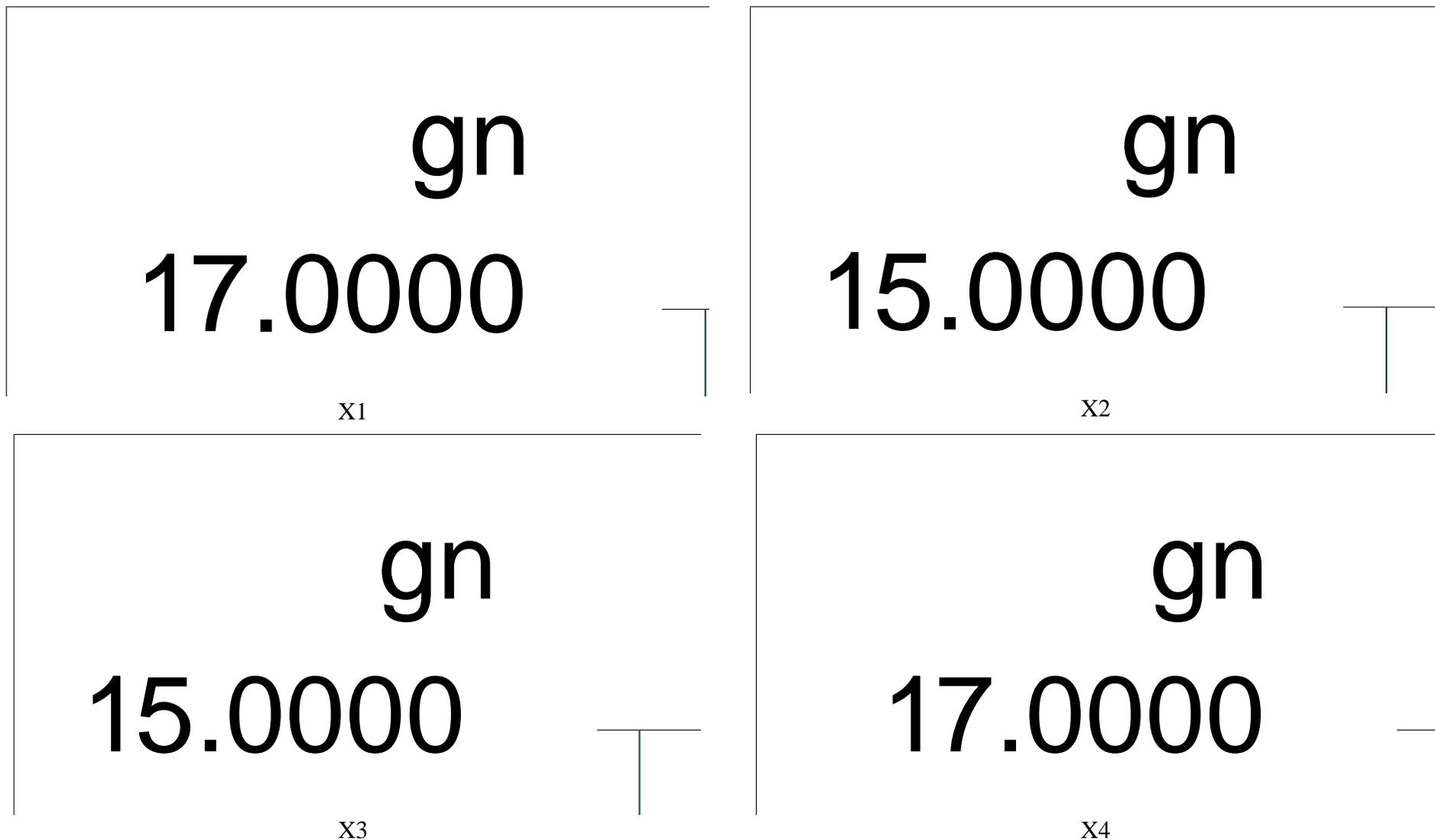
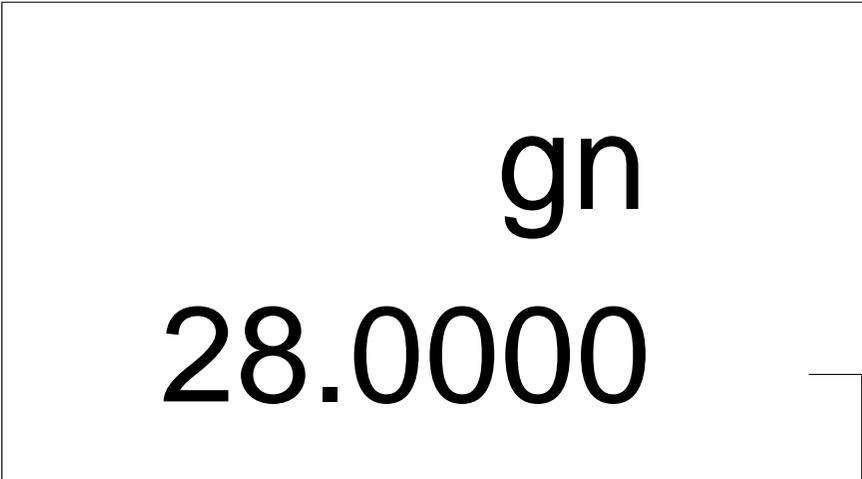
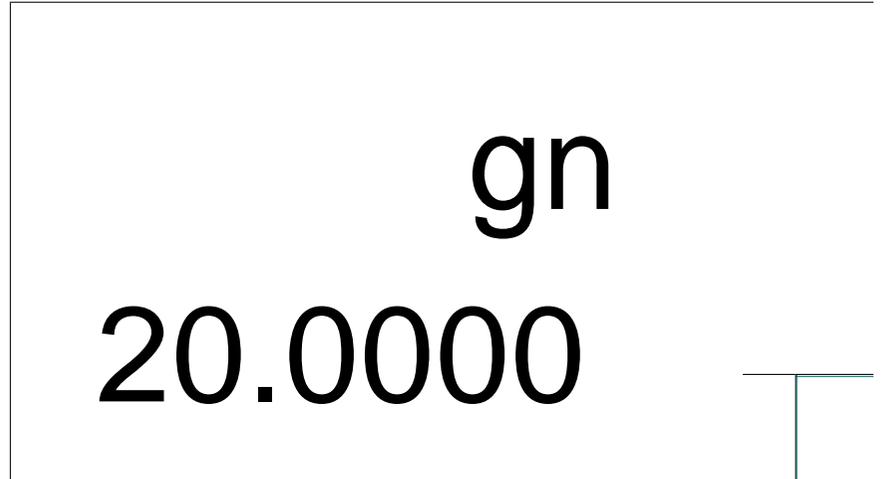


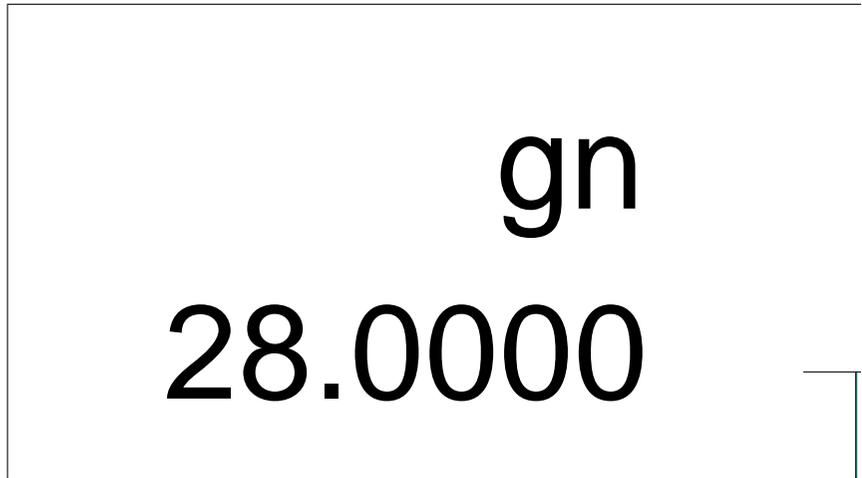
Рисунок 66 - Результаты сравнения резонансных частот ТО АИП до и после вибрационных воздействий по оси ОХ



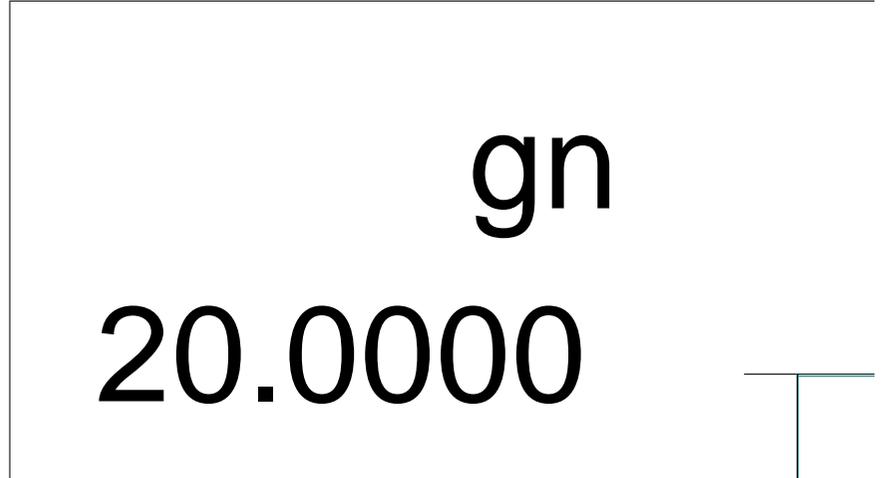
Y1



Y2



Y3



Y4

Рисунок 67 – Результаты сравнения резонансных частот ТО АИП до и после вибрационных воздействий по оси

OY

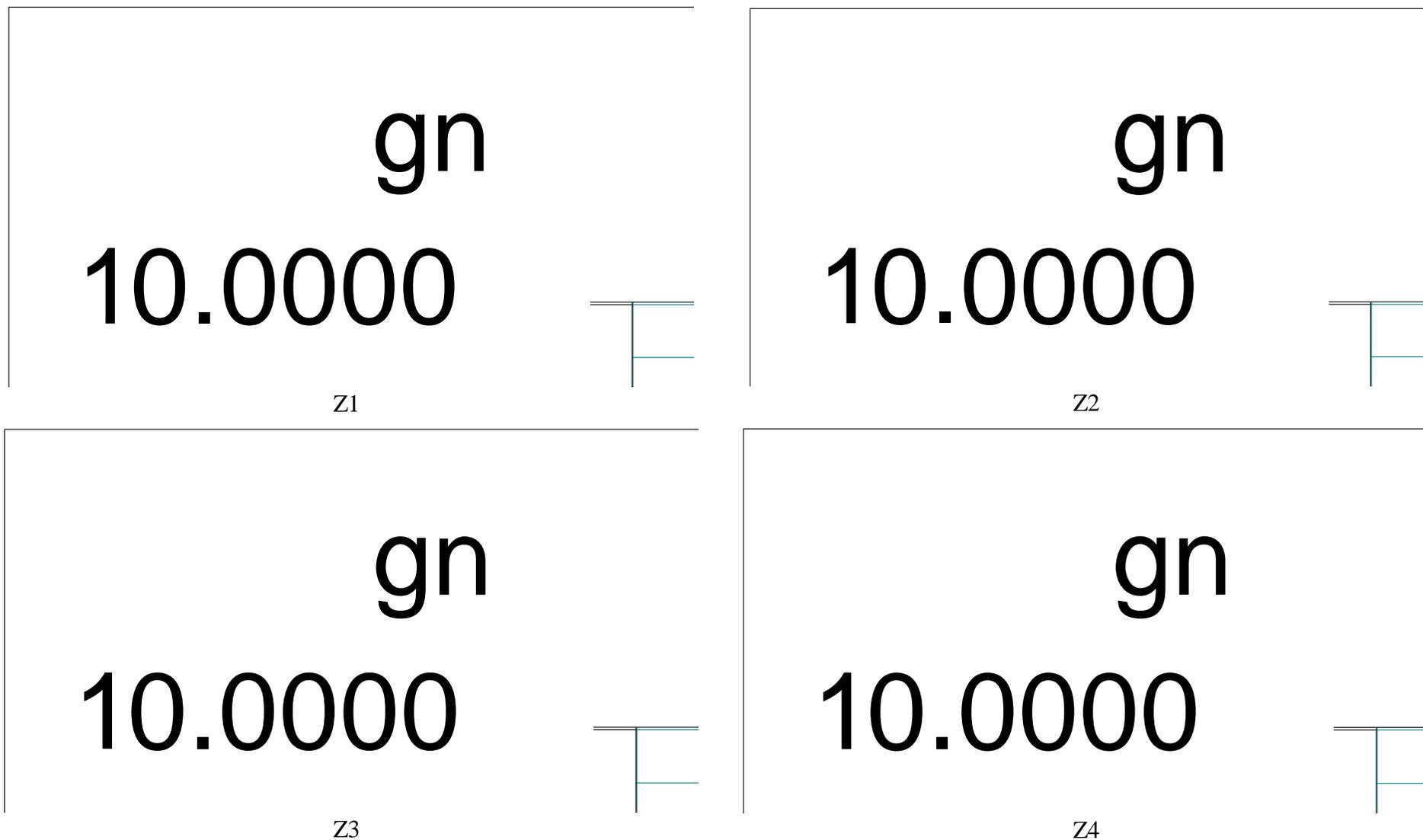


Рисунок 68 – Результаты сравнения резонансных частот ТО АИП до и после вибрационных воздействий по оси OZ

Критерием неизменности целостности конструкции является разница резонансных частот до и после вибрации не более, чем на 10 %. Резонансных частот конструкции в диапазоне от 5 до 150 Гц не обнаружено. Полученные параметры удовлетворяют требованиям.

Испытание на воздействие синусоидальной и случайной вибраций проводилось на режимах, представленных в таблицах 17,18. После проведения испытаний проведен внешний осмотр, результаты всех видов проверок соответствуют требованиям КД, механических повреждений нет.

Испытания на прочность при транспортировании в составе изделия проводились на режимах, указанных в таблице 19.

После проведения испытаний на прочность при транспортировании в составе изделия проведен внешний осмотр, результаты всех видов проверок соответствуют требованиям КД, механических повреждений нет.

Испытания на прочность при транспортировании в упаковке проводились на режимах, указанных в таблице 20.

После проведения испытаний на прочность при транспортировании в упаковке проведен внешний осмотр, результаты всех видов проверок соответствуют требованиям КД, механических повреждений не обнаружено.

Испытания на воздействие ударных нагрузок проводились на режимах, указанных в таблице 21. После проведения испытаний на воздействие ударных нагрузок проведен внешний осмотр, результаты всех видов проверок соответствуют требованиям КД, механических повреждений нет.

Таким образом, по результатам в ходе работы успешно проведены механические испытания на следующие виды нагрузок:

- синусоидальная вибрация;
- широкополосная случайная вибрацию;
- удары одиночные;

– удары многократные (транспортирование в составе изделия и в упаковке).

Определены значения резонансных частот и их формы. Требование об отсутствии собственных форм-частот ТО АИП ниже 150 Гц выполнено, первая собственная частота f_1 – 560 Гц.

Проведен анализ на:

- воздействие статических и гармонических нагрузок;
- воздействие широкополосной случайной вибрации;
- воздействие ударных нагрузок, подтверждена возможность транспортирования.

Минимальные запасы безопасности силовой конструкции ТО АИП по всем случаям нагружения $\eta \geq 1$, что удовлетворяет критериям.

В заключительной части работы проведен анализ результатов измерения энергетических параметров ТО АИП до и после механических испытаний. Снижение напряжения на выводах после проведения испытаний находится в пределах саморазряда, влияние механических нагрузок не выявлено. С использованием потенциостата Zive MP 2 сняты вольтамперные характеристики до и после проведения механических испытаний, и снята характеристика заряда-разряда для каждого ТО АИП.

Графики вольтамперных характеристик для каждого ТО АИП приведены на рисунке 69.

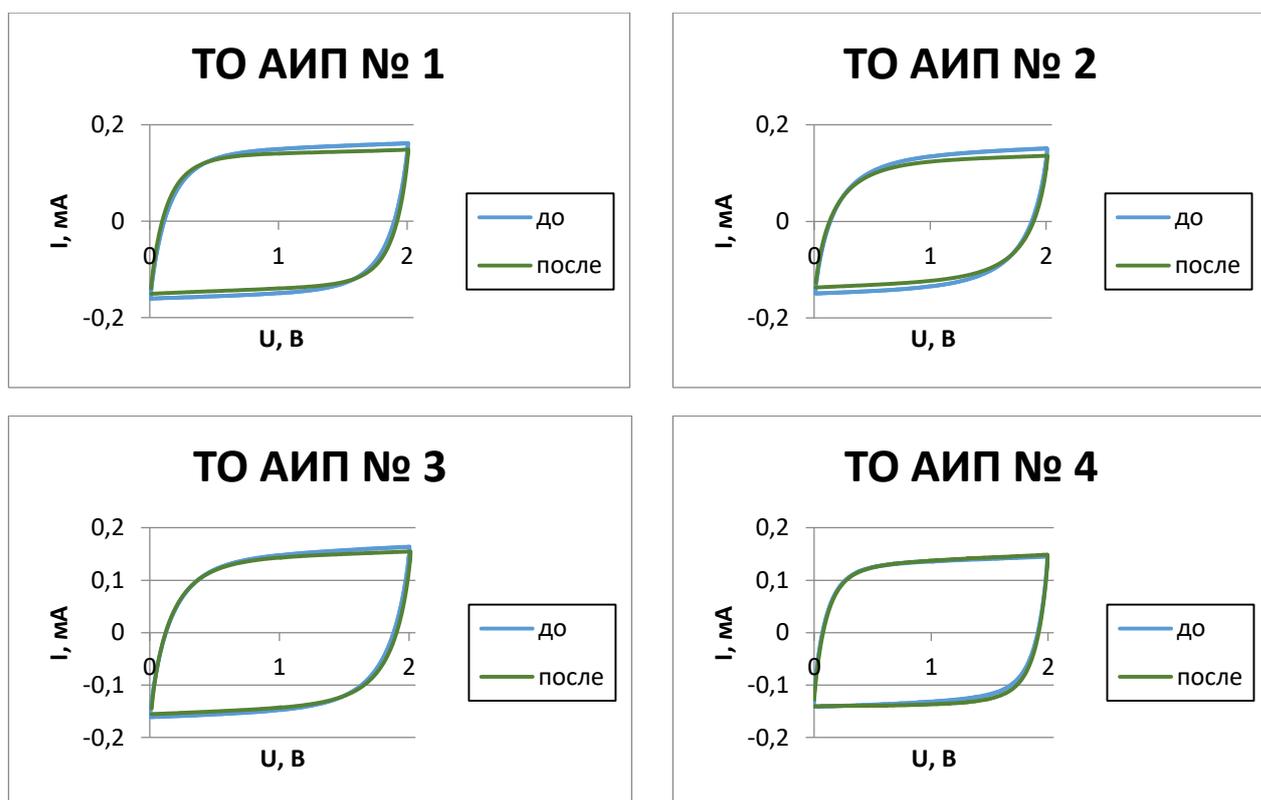


Рисунок 69 – Вольтамперные характеристики ТО АИП

Характеристики, снятые до и после проведения механических испытаний, существенно не отличаются. Отличия находятся в рамках допустимых погрешностей. Таким образом результаты проведенных механических испытаний подтверждают правильность выбранных материалов и технических решений в части стойкости к механическим воздействиям возникающих на КА и возможность использования материалов, технических решений и технологических процессов в ОКР по созданию промышленных образцов автономных источников питания (АИП).

4.2 Ускоренные радиационные испытания образцов АИП

4.3.1 Методика проведения ускоренных радиационных испытаний образцов АИП

Целью проведения ускоренных радиационных испытаний являлось определение уровня стойкости экспериментальных образцов автономных источников питания к воздействию ионизирующего излучения. В ходе

испытаний определялся характер изменения информативных параметров (выходных энергетических характеристик) АИП в зависимости от поглощённой дозы.

В процессе испытаний для определения характера изменения информативных параметров АИП для всех образцов были измерены и оценены значения выходных характеристик U_0 (напряжение холостого хода), I_0 (ток короткого замыкания), P_0 (выходная мощность) при воздействии ИИ.

Испытания проведены с использованием специализированного оборудования в нормальных климатических условиях в соответствии с ГОСТ РВ 20.57.416-98, в пассивном режиме без электрической нагрузки.

Набор дозы осуществляется в соответствии с таблицей 22.

Оценка характера изменения выходных характеристик АИП производилась по результатам испытаний. Критерий отказа АИП определялся во время испытаний.

Таблица 22 – Последовательность проведения и нормы испытаний

Этап воздействия	Требуемый уровень воздействия, крад	Норма испытаний кР
1	10	13,5
2	20	27
3	30	40,5
4	70	94,5
5	100	135
6

Примечание – нормы испытаний приведены с учетом коэффициента 0,88 для пересчета единиц поглощенной дозы в единицы экспозиционной дозы (для Si), коэффициента эффективности установки – 0,99 и погрешности дозиметрии – 15 %

4.3.2 Ускоренные радиационные испытания образцов АИП

Испытания проведены на установке статического гамма-излучения № 200 (источник излучения - ^{60}Co), предназначенной для исследования радиационной стойкости РЭА, ЭКБ и конструкционных материалов при воздействии ИИ.

В ходе испытаний ЭО АИП были подвержены радиационному облучению в несколько этапов воздействия от 10 до 100 крад в соответствии с таблицей 23.

Таблица 23 – Последовательность проведения и нормы испытаний

Этап воздействия	Требуемый уровень воздействия	Норма испытаний
1	10 крад	13,5 крад
2	20 крад	27 крад
3	30 крад	40,5 крад
4	100 крад (0,1 Мрад)	135 крад

Примечание: нормы испытаний приведены с учетом коэффициента 0,88 для пересчета единиц поглощенной дозы в единицы экспозиционной дозы (для Si), коэффициента эффективности установки - 0,99 и погрешности дозиметрии – 15 %

Выходные характеристики исследуемых образцов, а именно U_0 (напряжение холостого хода), I_0 (ток короткого замыкания), P_0 (выходная мощность) измерены до проведения испытаний и приведены в таблице 24.

Таблица 24 – Результаты измерений ЭО АИП до проведения испытаний

Номер образца	Контролируемые параметры		
	U_0 , мВ	I_0 , мкА	P_0 , мВт
11-10-22	1060	440	0,46
11-12-22	660	710	0,46
11-15-22	890	790	0,70
11-17-22	996	50	43,6
	989	140	122,8
	997	58	51

В процессе испытаний измеряемые параметры контролировались после каждого этапа воздействия. Результаты измерений приведены в таблице 25.

Таблица 25 – Результаты измерения контролируемых параметров ЭО АИП

Номер образца		Контролируемые параметры		
		После 10 крад		
		U ₀ , мВ	I ₀ , мкА	P ₀ , мВт
11-12-22		1040	430	0,447
11-10-22		657	730	0,479
11-15-22		868	800	0,694
11-17-22	996	51,7	43,0	0,0022
	989	140,2	125,2	0,0175
	997	59,2	51,6	0,003
Номер образца		Контролируемые параметры		
		После 20 крад		
		U ₀ , мВ	I ₀ , мкА	P ₀ , мВт
11-12-22		1050	410	0,43
11-10-22		628	750	0,472
11-15-22		854	800	0,683
11-17-22	996	51,6	43,0	0,0022
	989	139,6	124,4	0,0173
	997	59,4	51,7	0,003
Номер образца		Контролируемые параметры		
		После 30 крад		
		U ₀ , мВ	I ₀ , мкА	P ₀ , мВт
11-12-22		1045	430	0,449
11-10-22		629	760	0,478
11-15-22		844	820	0,692
11-17-22	996	53,0	43,9	0,0023
	989	139,3	127,8	0,0178
	997	59,5	52,3	0,0031
Номер образца		Контролируемые параметры		
		После 100 крад		
		U ₀ , мВ	I ₀ , мкА	P ₀ , мВт
11-12-22		926	310	0,287
11-10-22		629	550	0,345
11-15-22		622	320	0,199

При достижении значения накопленной дозы 100 крад в одном из исследуемых единичных элементов нарушена герметичность. Возможной причиной может быть разрушение фторопластового изолирующего кольца под воздействием ИИ в связи с низкой радиационной стойкостью используемого материала [74]. После разгерметизации дальнейшее облучение не проводилось.

В диапазоне доз от 10 до 30 крэд было зафиксировано незначительное изменение информативных параметров. Однако после воздействия на изделия дозой 100 крэд отмечается отрицательная динамика параметров. Характер изменения выходных характеристик показан на рисунках 70-75.

Зависимость напряжения холостого хода U_0 исследуемых образцов АИП с паспортными номерами 11-10-22, 11-12-22 и 11-15-22 от уровня дозы ионизирующего гамма-излучения представлена на рисунке 70.

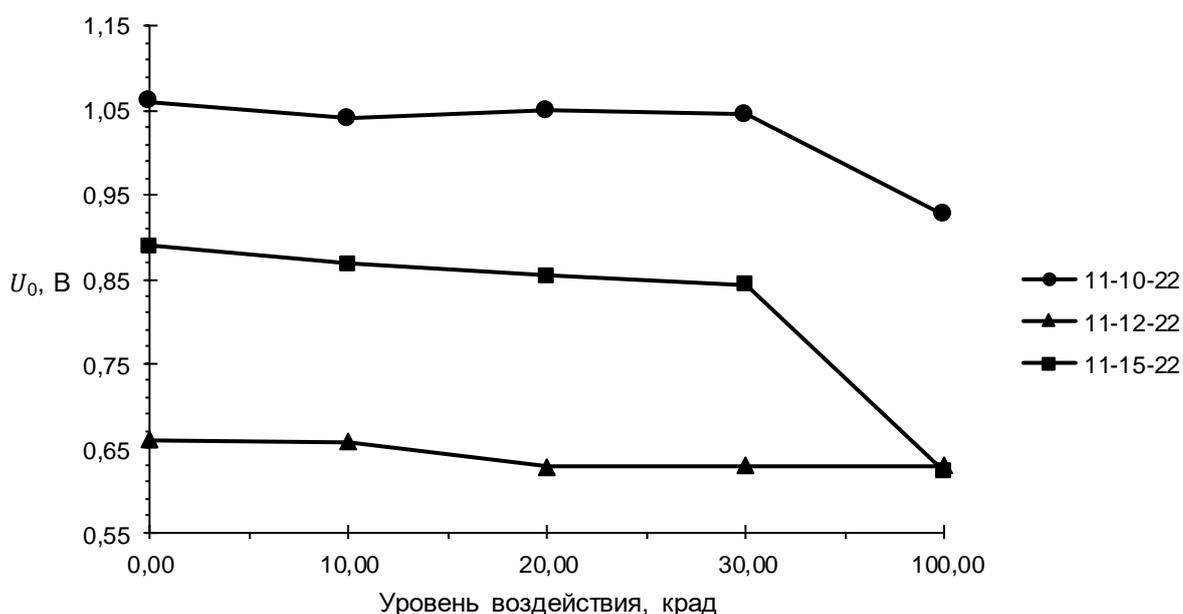


Рисунок 70 – Зависимость напряжения холостого хода U_0 исследуемых образцов АИП с паспортными номерами 11-10-22, 11-12-22 и 11-15-22 от уровня дозы ионизирующего гамма-излучения

Из рисунка 70 видно, что значения напряжения холостого хода для образцов АИП с паспортными номерами 11-10-22, 11-12-22 и 11-15-22 практически не изменяются при поглощенной дозе гамма-излучения до 30 крэд и варьируются в пределах 30 мВ. При дальнейшем воздействии ИИ наблюдается ухудшение показателей напряжения холостого хода. При поглощенной дозе порядка 100 крэд значения отличаются от исходных примерно на 25 %.

Зависимость напряжения холостого хода U_0 исследуемых образцов АИП с паспортными номерами 996, 989 и 997 от уровня дозы ионизационного гамма-излучения представлена на рисунке 71.

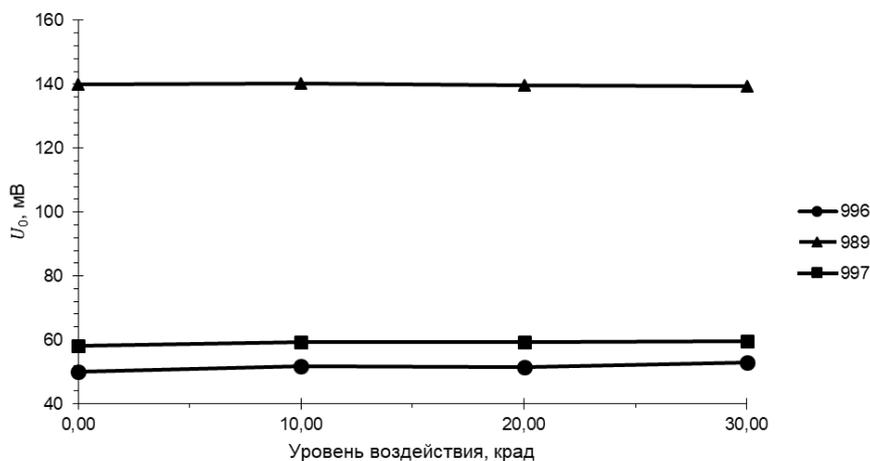


Рисунок 71 – Зависимость напряжения холостого хода U_0 исследуемых образцов АИП с паспортными номерами 996, 989 и 997 от уровня дозы ионизационного гамма-излучения

Из рисунка 71 видно, что значения напряжения холостого хода для образцов АИП с паспортными номерами 996, 989 и 997 практически не изменяются при поглощенной дозе гамма-излучения до 30 крад и варьируются в пределах 3 мВ.

Зависимость тока короткого замыкания I_0 исследуемых образцов АИП с паспортными номерами 11-10-22, 11-12-22 и 11-15-22 от уровня дозы ионизационного гамма-излучения представлена на рисунке 72.

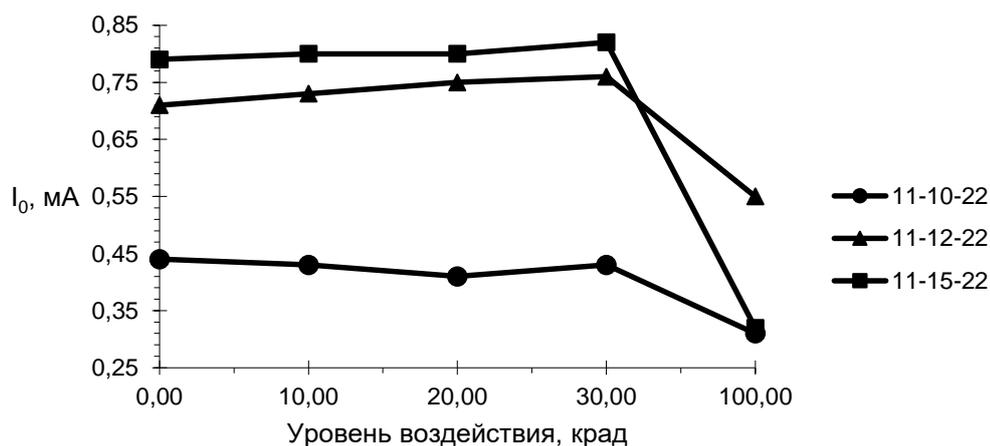


Рисунок 72 – Зависимость тока короткого замыкания I_0 исследуемых образцов АИП с паспортными номерами 11-10-22, 11-12-22 и 11-15-22 от уровня дозы ионизационного гамма-излучения

Из рисунка 72 видно, что значения тока короткого замыкания для образцов АИП с паспортными номерами 11-10-22, 11-12-22 и 11-15-22 практически не изменяются при поглощенной дозе гамма-излучения до 30 крад и варьируются в пределах 3 мА. При дальнейшем воздействии ИИ наблюдается ухудшение показателей тока короткого замыкания. При поглощенной дозе порядка 100 крад значения тока значительно отличаются от исходных.

Зависимость тока короткого замыкания I_0 исследуемых образцов АИП с паспортными номерами 996, 989 и 997 от уровня дозы ионизационного гамма-излучения представлена на рисунке 73.

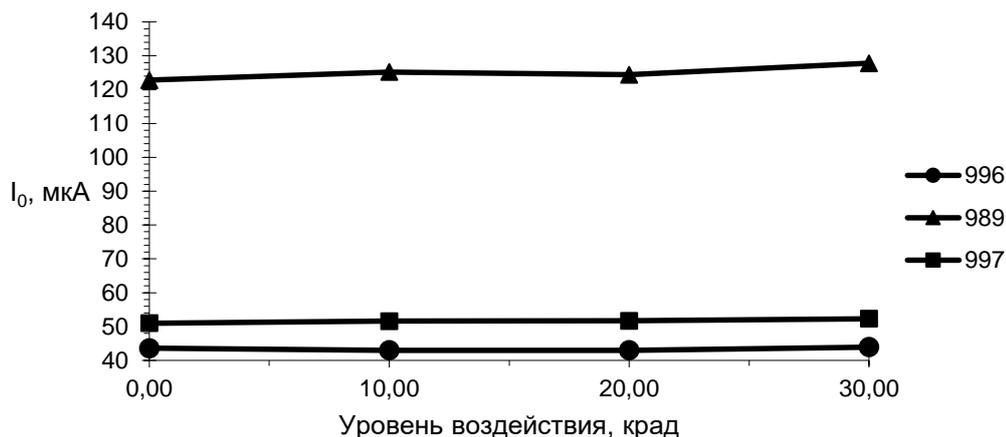


Рисунок 73 – Зависимость тока короткого замыкания I_0 исследуемых образцов АИП с паспортными номерами 996, 989 и 997 от уровня дозы ионизационного гамма-излучения

Из рисунка 73 видно, что значения тока короткого замыкания для образцов АИП с паспортными номерами 996, 989 и 997 практически не изменяются при поглощенной дозе гамма-излучения до 30 крад и варьируются в пределах 4 мкА.

Зависимость выходной мощности P_0 исследуемых образцов АИП с паспортными номерами 11-10-22, 11-12-22 и 11-15-22 от уровня дозы ионизационного гамма-излучения представлена на рисунке 74.

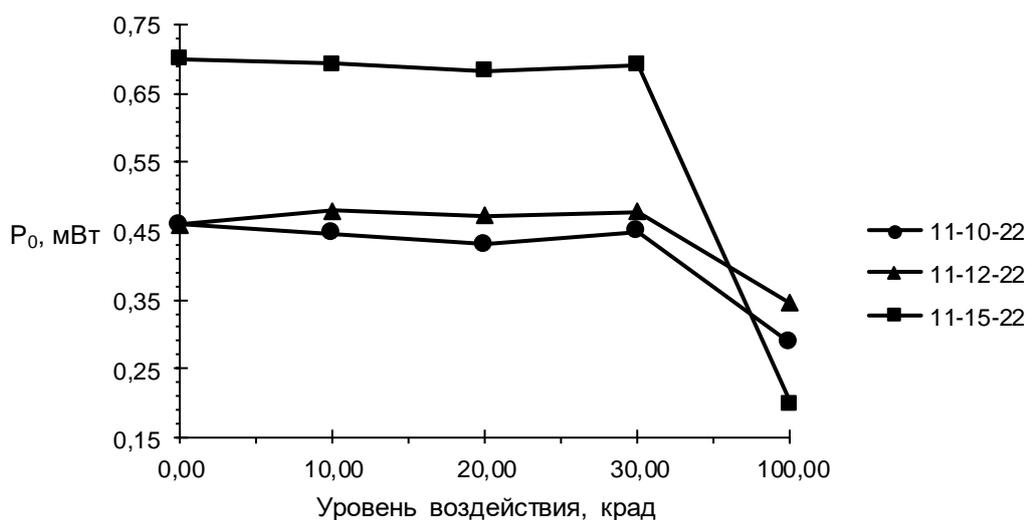


Рисунок 74 – Зависимость выходной мощности P_0 исследуемых образцов АИП с паспортными номерами 11-10-22, 11-12-22 и 11-15-22 от уровня дозы ионизационного гамма-излучения

Из рисунка 74 видно, что значения выходной мощности для образцов АИП с паспортными номерами 11-10-22, 11-12-22 и 11-15-22 практически не изменяются при поглощенной дозе гамма-излучения до 30 крад и варьируются в пределах 9 мВт. При дальнейшем воздействии ИИ наблюдается ухудшение показателей выходной мощности. При поглощенной дозе порядка 100 крад значения выходной мощности значительно отличаются от исходных.

Зависимость выходной мощности P_0 исследуемых образцов АИП с паспортными номерами 996, 989 и 997 от уровня дозы ионизационного гамма-излучения представлена на рисунке 75.

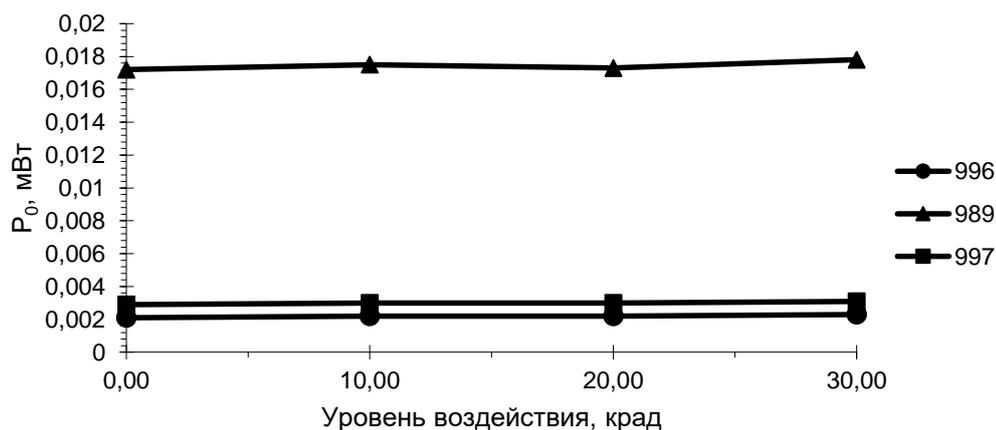


Рисунок 75 – Зависимость выходной мощности P_0 исследуемых образцов АИП с паспортными номерами 996, 989 и 997 от уровня дозы ионизационного гамма-излучения

Из рисунка 75 видно, что значения выходной мощности для образцов АИП с паспортными номерами 996, 989 и 997 практически не изменяются при поглощенной дозе гамма-излучения до 30 крад и варьируются в пределах 6 мкВт.

По результатам испытаний установлено, что одной из возможных причин нарушения герметичности конструкции может быть разрушение фторопластового изолирующего кольца из-за воздействия ИИ. Возможно, в результате накопления дозы облучения, превышающей 100 крад в данном полимере, произошли существенные структурные повреждения.

Для предотвращения разгерметизации корпуса АИП, в качестве рекомендации, можно предложить произвести коррекцию технологии его изготовления и сборки. Например, при инкапсуляции элементов конструкции АИП (электролит, изолирующее кольцо, катод) в корпус (анод) использовать вместо запрессовки метод, исключающий возможность образования зазоров в конструкции, которые могут приводить к разгерметизации изделия. Альтернативными способами могут быть сварка или спайка.

Для повышения радиационной стойкости АИП рекомендуется заменить материал изолирующего кольца на иной, более радиационно-стойкий. Примером такого диэлектрического материала может служить сополимер фторопласта – фторопласт-40 ($\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$). Он сохраняет свои физические свойства при величине поглощенной дозы вплоть до 10^8 рад.

Таким образом, при выполнении указанных рекомендаций, возможно существенно повысить радиационную стойкость.

4.3 Климатические испытания образцов АИП

4.3.1 Методика проведения климатических испытаний образцов АИП

Целью проведения климатических испытаний являлось определение температурного диапазона эксплуатации разработанных автономных источников питания суперконденсаторного типа. В ходе испытаний отслеживалось изменение напряжения холостого хода на источнике питания в зависимости от внешней температуры. Для проведения испытаний образец помещался в камеру тепла-холода SBT-211, с диапазоном воспроизводимой температуры от -65 до 150 °С и точностью поддержания температуры $\pm 0,2$ °С. Температуру изменяли от комнатной до -65 °С со скоростью 1 °С/мин. При температурах 25 °С, 20 °С, 15 °С, 10 °С, 5 °С, 0 °С, -5 °С, -10 °С, -15 °С, -20 °С, -25 °С, -30 °С, -35 °С, -40 °С, -45 °С, -50 °С, -55 °С, -60 °С, -65 °С АИП выдерживали без изменения температуры в течение 30 минут, для стабилизации температурного режима в камере. После выдержки при -65 °С камеру нагревали до $+130$ °С со скоростью 1 °С/мин. При температурах -60 °С, -55 °С, -50 °С, -45 °С, -40 °С, -35 °С, -30 °С, -25 °С, -20 °С, -15 °С, -10 °С, -5 °С, 0 °С, 5 °С, 10 °С, 15 °С, 20 °С, 25 °С, 30 °С, 35 °С, 40 °С, 45 °С, 50 °С, 55 °С, 60 °С, 65 °С, 70 °С, 75 °С, 80 °С, 85 °С, 90 °С, 95 °С, 100 °С, 105 °С, 110 °С, 115 °С, 120 °С, 125 °С, 130 °С температуру в камере также стабилизировали в течение 30 минут. После выдержки в течение 30 минут при температуре 130 °С камера естественным путем охлаждалась до комнатной температуры.

4.3.2 Климатические испытания образца АИП

На заключительном этапе испытаний ЭО АИП был установлен в климатическую камеру для проведения испытаний в соответствии с методикой представленной в разделе 4.3.1. На рисунке 76 представлен график изменения напряжения на ЭО АИП в зависимости от температуры.

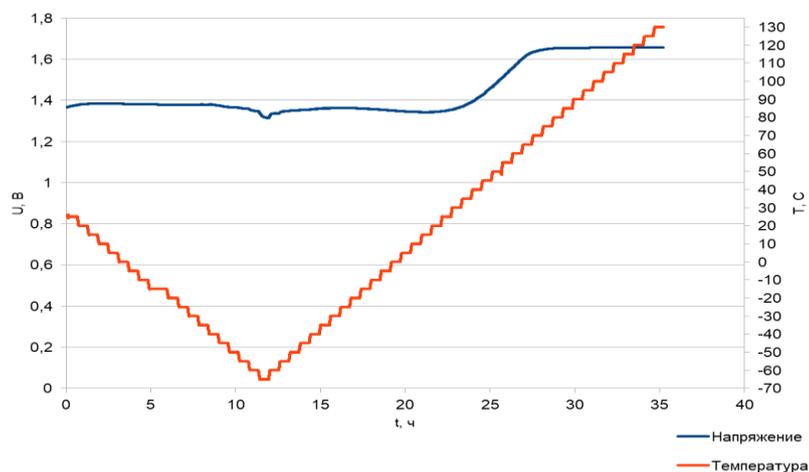


Рисунок 76 – Динамика напряжение на ЭО АИП при воздействии температуры

По результатам проведённых климатических испытаний, экспериментально установлено, что диапазон рабочих температур разработанных в рамках работы АИП находится в диапазоне температур от -65 до +130 °С.

ГЛАВА 5 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АИП СУПЕРКОНДЕНСАТОРНОГО ТИПА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО МОДУЛЯ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

В рамках внедрения автономных радиоизотопных источников питания разработанных в рамках диссертационной работы был изготовлен модуль периодической активации, выполненный в виде гибридной сборки, состоящей из АИП, накопителя энергии (конденсатора) и интегральной схемы. АИП для электропитания устройства представляла из себя радиоизотопный источник питания конденсаторного типа.

Для сборки АИП в ходе работы было изготовлено 9 единичных элементов, в таблице 26 представлены их основные характеристики.

Таблица 26 – Основные характеристики единичных элементов ЯБ

№	Активность, мКи	Электролит
979	5	Смесь 1-бутил-3-метилимидазолия трифторметан-сульфоната и пропиленкарбоната в объемном соотношении 3:1 (далее БМИТФМС+ПК 3:1)
980	5	БМИТФМС+ПК 3:1
1029	5	БМИТФМС+ПК 3:1
1030	5	БМИТФМС+ПК 3:1
1036	5	БМИТФМС+ПК 3:1
1037	5	БМИТФМС+ПК 3:1
1038	5	БМИТФМС+ПК 3:1
1040	5	БМИТФМС+ПК 3:1
1045	5	БМИТФМС+ПК 3:1

Сразу после сборки единичных элементов ЯБ проводились измерения напряжения разомкнутой цепи в течение 3 суток, графики изменения напряжений разомкнутой цепи представлены на рисунках 77-85.

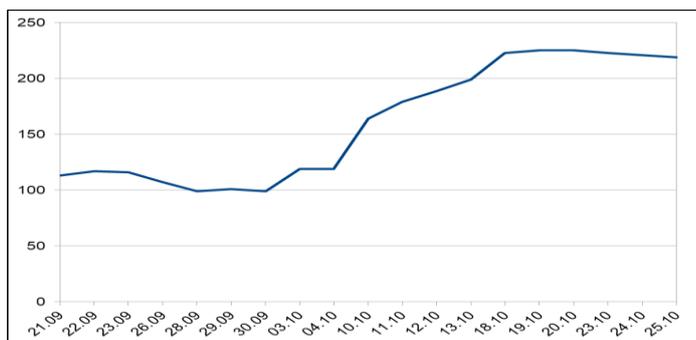


Рисунок 77 – Динамика напряжение разомкнутой цепи на единичном элементе АИП № 979

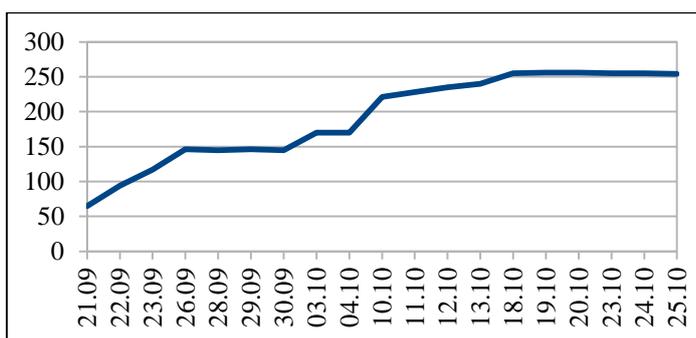


Рисунок 78 – Динамика напряжение разомкнутой цепи на единичном элементе АИП № 980

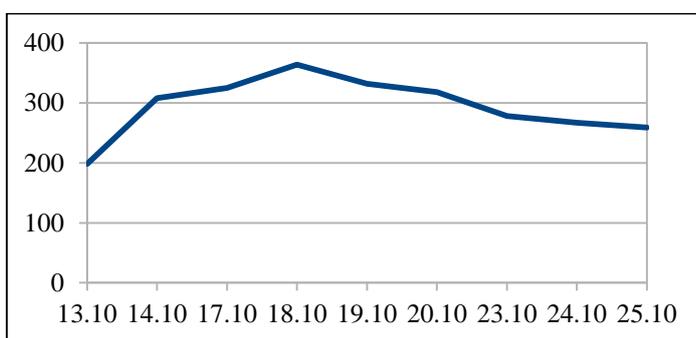


Рисунок 79 – Динамика напряжение разомкнутой цепи на единичном элементе АИП № 1029

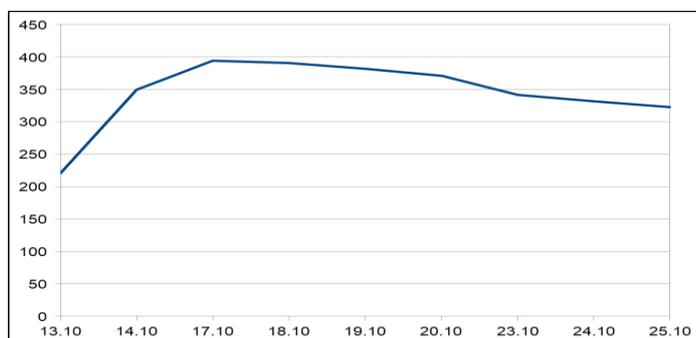


Рисунок 80 – Динамика напряжение разомкнутой цепи на единичном элементе АИП № 1030

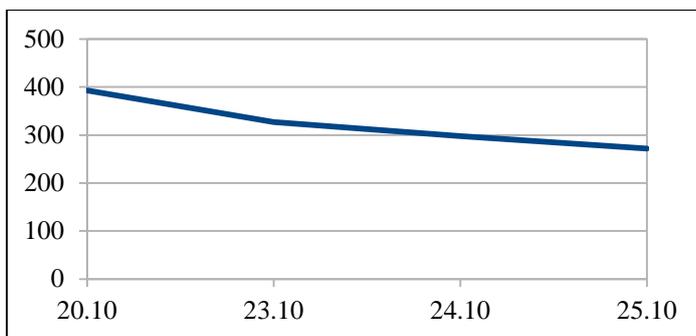


Рисунок 81 – Динамика напряжение разомкнутой цепи на единичном элементе АИП № 1036

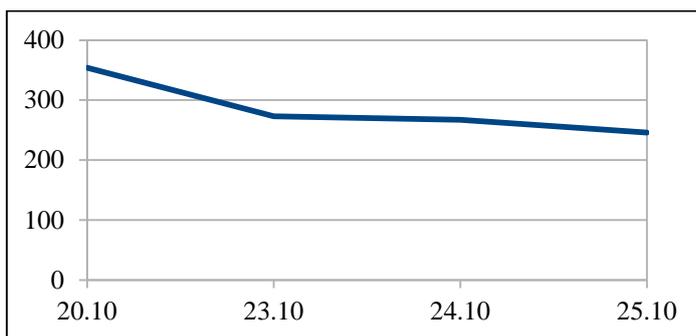


Рисунок 82 – Динамика напряжение разомкнутой цепи на единичном элементе АИП № 1037

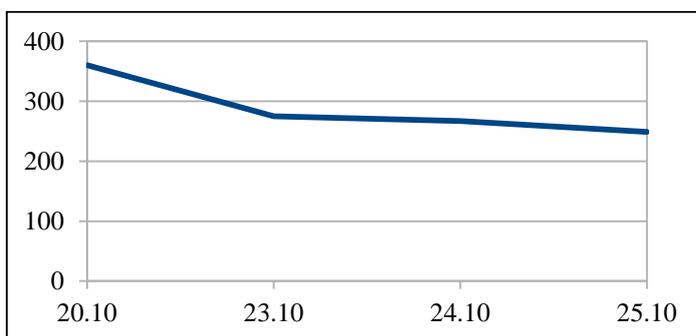


Рисунок 83 – Динамика напряжение разомкнутой цепи на единичном элементе АИП № 1038

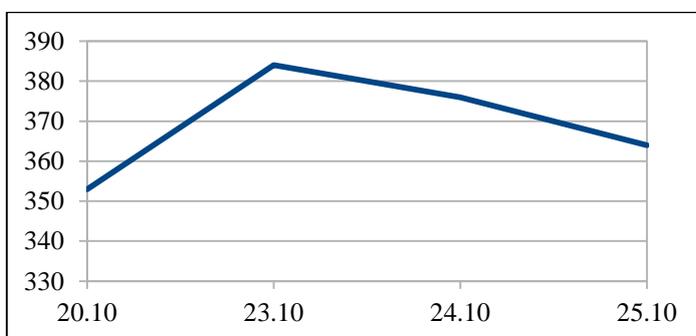


Рисунок 84 – Динамика напряжение разомкнутой цепи на единичном элементе АИП № 1040

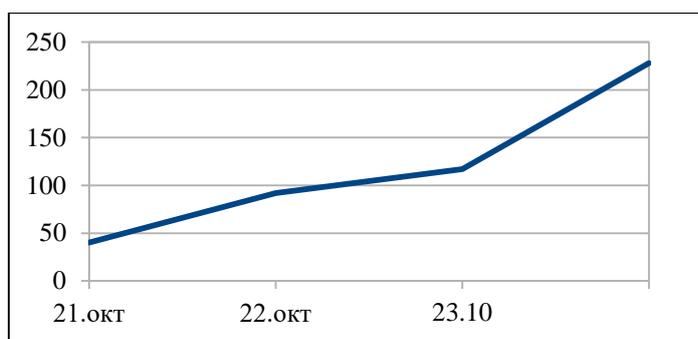


Рисунок 85 – Динамика напряжение разомкнутой цепи на единичном элементе АИП № 1045

По результатам проведенных исследований установлено, что семь единичных элементов ядерной батареи стабилизировалась по выходным энергетическим показателям, один имеет тенденцию к снижению, один имеет тенденцию к росту, что связано с недостаточным количеством прошедшего времени с этапа их изготовления.

На следующем этапе, с использованием единичных элементов была изготовлен автономный источник питания состоящих из 3 частей, соединенных последовательно. Каждая часть состояла из 3 единичных элементов, соединенных также последовательно. Для обеспечения электрического контакта единичные элементы были прижаты друг к другу с помощью струбцины. Затем, единичные элементы склеивали сбоку между собой эпоксидной смолой по ТУ 20.16.40-002-0114048924-2018. Последовательное соединение между частями АИП обеспечивалось с помощью точечной контактной сварки по ГОСТ 15878-79. Таким образом, габаритные размеры 1 составной части АИП: диаметр 14 мм; высота 11 мм. Общий объем АИП составил 5,07 см³. Внешний вид изготовленной ЯБ представлен на рисунке 86.

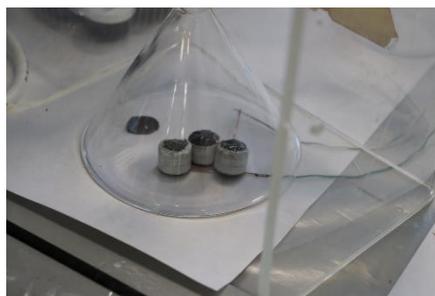


Рисунок 86 – Внешний вид изготовленной ЯБ

Изготовленную АИП конденсаторного типа на основе $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ исследовали на соответствие техническим требованиям.

Для успешного функционирования АИП в составе модуля она должна иметь выходные энергетические характеристики не хуже чем представленные в таблице 27.

Таблица 27 - Требования к ЯБ

Характеристика	Значение
Напряжение, не менее В	1,8
Сила тока в стабилизированном непрерывном режиме, не менее мкА	4
Габаритные размеры	В соответствии с размерами внутреннего пространства корпуса модуля. Допускается доработка обечайки корпуса.
Срок службы, не менее лет	25

С использованием мультиметра Keysight 3458A измерены выходные энергетические характеристики изготовленной АИП, полученные результаты представлены в таблице 28.

Таблица 28 – Выходные энергетические характеристики АИП

№	Наименование показателя	Значение
1	Напряжение разомкнутой цепи АИП, В	$2,35813 \pm 0,00002$
2	Ток короткого замыкания АИП, мА	$1,25361 \pm 0,00007$

На основании результатов измерений выходных энергетических характеристик изготовленной АИП, сделан вывод о её полном соответствии техническим требованиям, предъявляемым к АИП и возможном успешном функционировании в составе ГС.

Гибридная сборка состоит из модуля радиоизотопного источника питания и ядерной батареи. В основании модуля радиоизотопного источника питания выполнен монтаж интегральной схемы и накопителя энергии, модуль имеет два электрических вывода для присоединения к нему ЯБ. Коммутация модуля радиоизотопного источника питания обеспечивалась пайкой провода ПГВА 0,5 по ГОСТ 26445-85 выходящих с корпуса ЯБ электрическим выводам модуля припоем ПОС 61 по ГОСТ 17325-79. ЯБ размещена над поверхностью модуля в обечайке корпуса, обечайка корпуса имеет высоту 16 мм, что позволило беспрепятственно установить в неё изготовленную АИП. Внешний вид изготовленной ГС представлен на рисунке 87

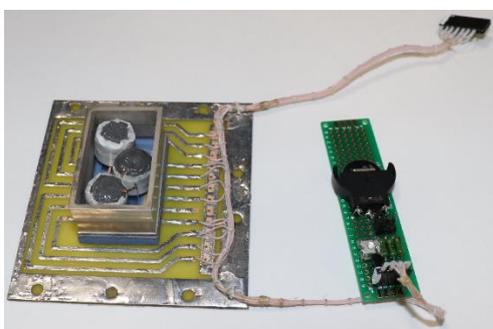


Рисунок 87 – Внешний вид изготовленной ГС

После изготовления ГС были проведены исследовательские испытания АИП в составе гибридной сборки модуля радиоизотопного источника питания. Целью проводимых испытаний являлась проверка работоспособности ГС (ИС+НЭ) с АИП, проведение тестирования АИП в составе ГС (ИС+НЭ) на предмет определения напряжения и тока, генерируемые ей при совместной работе с ИС и НЭ.

На первом этапе испытаний была проведена работа по тестированию АИП в составе ГС, тестирование проводилось по корректности работы светодиода индикационной платы, исследовалось два режима генерируемых импульсов:

- 10 с заряд и 10 мс разряд;
- 1 с заряд и 10 мс разряд.

Результаты проведенного тестирования представлены в таблицах 29-30.

Таблица 29 – Результаты тестирования АИП в составе ГС по корректности работы светодиода индикационной платы (режим генерируемых импульсов: 10 с, 10 мс)

Заключение о корректности срабатывания светодиода:	Работа светодиода корректна. Питания АИП достаточно для работы ГС и индикационной платы.
Наличие ошибок	Ошибки не выявлены

Таблица 30 – Результаты тестирования АИП в составе ГС по корректности работы светодиода индикационной платы (режим генерируемых импульсов: 1 с, 10 мс)

Заключение о корректности срабатывания светодиода:	Работа светодиода корректна. Питания АИП достаточно для работы ГС и индикационной платы.
Наличие ошибок	Ошибки не выявлены

Далее были проведены измерения генерируемого напряжения и тока АИП в составе ГС, результаты измерений представлены в таблицах 31-34 и на рисунках 88-91.

Таблица 31 - Результаты измерения напряжения, генерируемого ЯБ в составе ГС, в режиме импульсов: 10 с, 10 мс

Время, мин	Напряжение, В
0	2,88
1	2,7
2	2,61
3	2,59
4	2,58
5	2,56
6	2,55
7	2,54
8	2,53
9	2,51
10	2,5

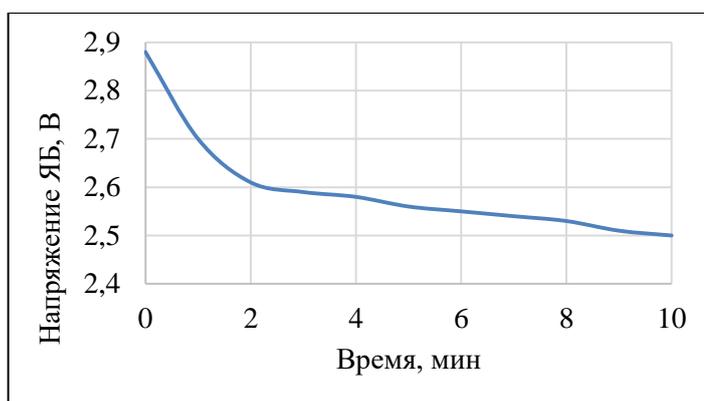


Рисунок 88 – Изменение напряжения в режиме импульсов: 10 с, 10 мс

Таблица 32 – Результаты измерения тока, генерируемого ЯБ в составе ГС, в режиме импульсов: 10 с, 10 мс

Время, мин	Ток, мкА
0	7,25
1	34
2	29
3	27
4	26
5	30
6	33
7	32
8	24
9	32
10	27

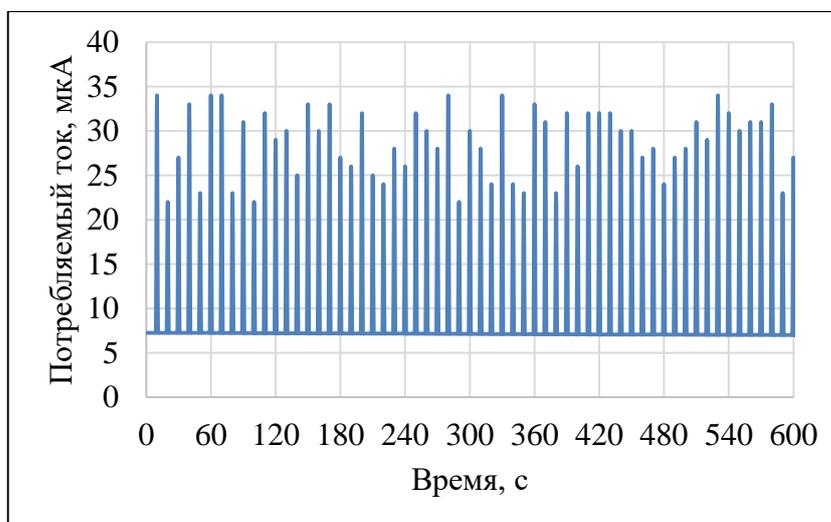


Рисунок 89 – Изменение тока в режиме импульсов: 10 с, 10 мс

Таблица 33 - Результаты измерения генерируемого напряжения ЯБ в составе ГС при режиме импульсов: 1 с, 10 мс

Время, мин	Напряжение, В
0	2,7
1	2,61
2	2,58
3	2,55
4	2,53
5	2,51
6	2,49
7	2,47
8	2,46
9	2,44
10	2,43

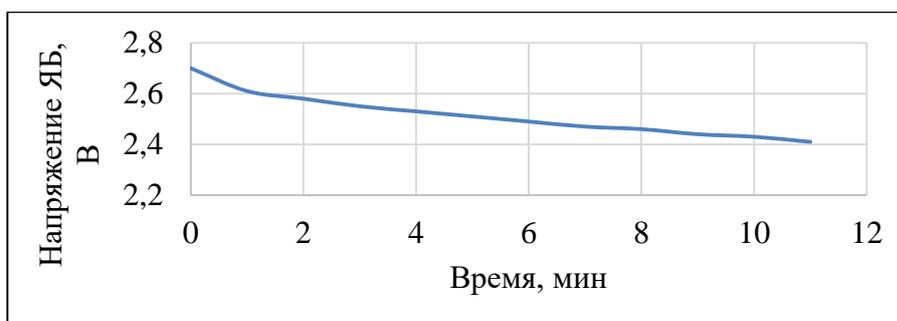


Рисунок 90 - Изменение напряжения в режиме импульсов: 1 с, 10 мс

Таблица 34 - Результаты измерения тока, генерируемого ЯБ в составе ГС, в режиме импульсов: 1 с, 10 мс

Время, мин	Ток, мкА
0	46
1	44
2	43
3	41
4	38
5	37
6	36
7	35
8	34
9	34
10	33

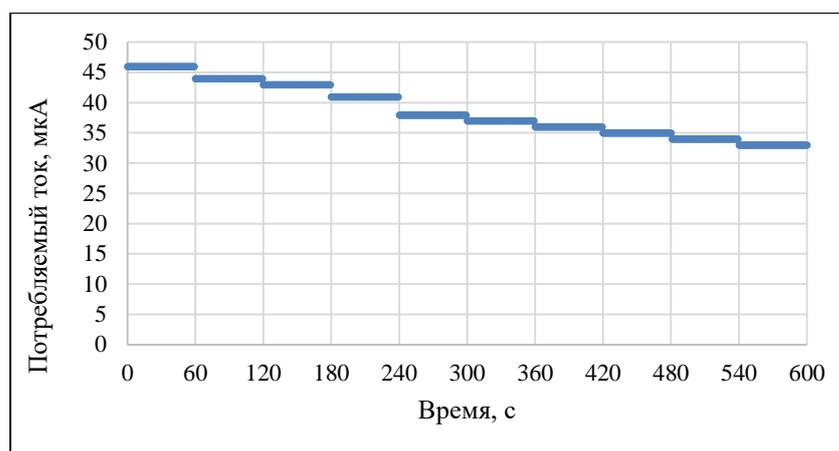


Рисунок 91 – Изменение тока в режиме импульсов: 1 с, 10 мс

По результатам проведенных испытаний экспериментально продемонстрирована работоспособность ЯБ в составе ГС.

Также в ходе выполнения данной работы произведено изготовление лабораторного образца модуля радиоизотопного источника питания и его энергетические исследования. Внешний вид модуля представлен на рисунке 92.

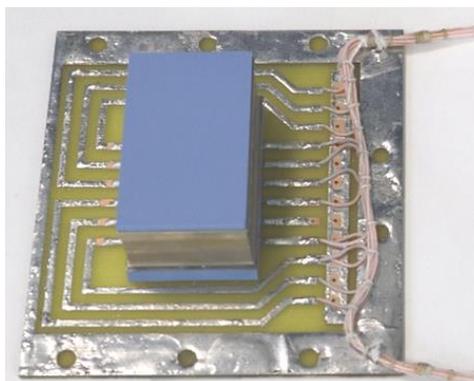


Рисунок 92 – Лабораторный образец модуля радиоизотопного источника питания

Проведены лабораторные энергетические исследования модуля радиоизотопного источника питания, целью которых являлось определение выходной мощности в импульсе объекта исследований. Лабораторные исследования выполнены на одном объекте исследований.

В таблице 35 приведены средства измерений и их характеристики, используемые при проведении испытаний.

Таблица 35 – Используемые средства измерений

№	Наименование	Характеристики
1	Мультиметр Keysight 3458A	Диапазон измерений напряжения от 0 до 10 В; Предел допускаемой абсолютной погрешности измерения напряжения $\pm 8,5 \cdot 10^{-6}$ В;
		Диапазон измерений силы тока от 0 до 10 мА; Предел допускаемой абсолютной погрешности измерения силы тока $\pm 7,0 \cdot 10^{-8}$ А;
2	Термогигрометр Testo 622	Диапазон измерений температуры от -10 °С до 60 °С; Предел допускаемой погрешности измерения температуры $\pm 0,4$ °С;
		Диапазон измерений относительной влажности воздуха от 0 до 100 %; Предел допускаемой погрешности измерения относительной влажности воздуха ± 2 %;
		Диапазон измерений атмосферного давления от 0,3 до 120 кПа; Предел допускаемой погрешности измерения атмосферного давления $\pm 0,3$ кПа;
3	Осциллограф GDS-2204 GW instek	Количество каналов - 4 шт;
		Полоса пропускания 200 МГц, макс. частота дискретизации 1 ГГц, эквивалентная 25 ГГц, память на канал 25К (при объединении каналов), выбор длины записи в память;
		Режимы растяжки, самописца и координаты XY;
		Синхронизация по фронту, по длительности импульса, выделение ТВ строки (PAL/ SECAM/ NTSC);
		Режимы дискретизации: выборка, пиковый детектор (> 10 нс), усреднение (2 - 256), накопление;
		Интерфейс USB, RS-232 (опция — GPIB), цветной дисплей TFT-дисплей с регулируемой яркостью.

Показатели определяемы в ходе лабораторных исследований и точность их измерений представлены в таблице 36.

Таблица 36 – Определяемые показатели и точность их определения

Наименование показателя	Ед. изм.	Номинальное значение	Предельные отклонения
Выходная мощность в импульсе (параметры импульса: период импульса 10 с, длительность импульса 10 мс)	мВт	10	Допускается положительное отклонение
Выходная мощность в импульсе (параметры импульса: период импульса 1 с, длительность импульса 10 мс)	мВт	10	Допускается положительное отклонение

В результате проведенных лабораторных исследований, экспериментально определены максимальные амплитуды импульсов на осциллографе и рассчитана максимальная выходная мощность лабораторного образца. Результаты определения максимальной выходной мощности при сопротивлении 200 Ом представлены в таблицах 37-38, скачки напряжения на осциллографе при различных импульсах представлены на рисунках 93-94.

Таблица 37 – Результаты определения максимальной выходной мощности при различных сопротивлениях (режим импульса: 10 мс, 10 с)

Значение сопротивления R, Ом	Максимальная амплитуда импульса U_{max} , В	Максимальная выходная мощность P_{max} , мВт
200	2,2	24,2

Таблица 38 – Результаты определения максимальной выходной мощности при различных сопротивлениях (режим импульса: 10 мс, 1 с)

Значение сопротивления R, Ом	Максимальная амплитуда импульса U_{max} , В	Максимальная выходная мощность P_{max} , мВт
200	2	20

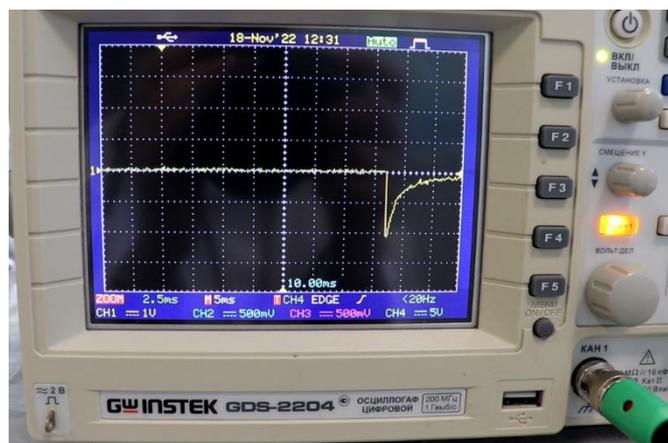


Рисунок 93 – Скачек напряжения на осциллографе при сопротивлении 200 Ом (режим импульса: 10 мс, 10 с)

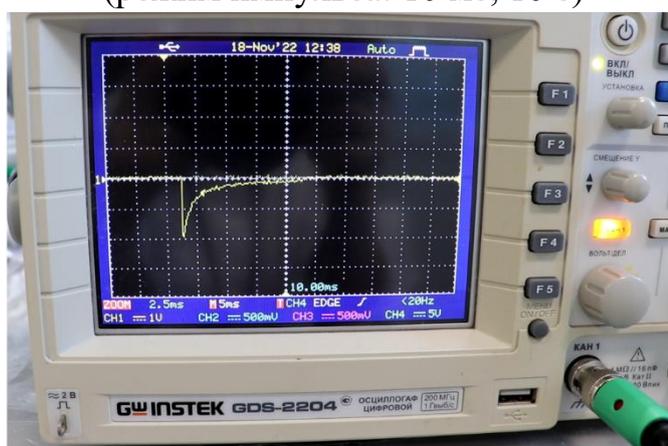


Рисунок 94 – Скачек напряжения на осциллографе при сопротивлении 200 Ом (режим импульса: 10 мс, 1 с)

В результате проведенных лабораторных исследований, экспериментально установлены значения максимальной выходной мощности при сопротивлении 200 Ом, в зависимости от длительности импульса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе представлены результаты разработки автономных радиоизотопных источников питания конденсаторного типа с удельной выходной мощностью 6 мкВт/см³ в постоянном режиме и 690 мкВт/см³ в импульсном. Решена актуальная задача создания автономного радиоизотопного источника питания с удельной мощностью более 5 мкВт/см³. Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Разработана конструкция автономного радиоизотопного источника питания конденсаторного типа, состоящая из герметичного корпуса из титана марки ВТ 1-0 в виде таблетки диаметром до 25 мм и высотой до 5 мм, внутри которого размещено два электрода, один из которых содержит радионуклиды ⁹⁰Sr/⁹⁰Y активностью до 5 мКи, электроды, с использованием электропроводящего адгезива соединяются с корпусом источника питания. В качестве электролита используется ионная жидкость, а между электродами в ионной жидкости расположен сепаратор. Герметизация корпуса осуществляется методом прессования. Для увеличения мощности из единичных элементов в виде цилиндрических источников питания в отдельном корпусе может собираться конструкция пальчиковой батареи или любой другой необходимой Заказчику.

2. Разработаны две технологии изготовления углеродных электродов с радиоизотопами ⁹⁰Sr/⁹⁰Y. Первая включала приготовление 2-компонентной эпоксидной смолы Artline Crystal Epoxy, ее перемешивание в течение не менее 5 минут, добавление в смолу раствора хлористого стронция (⁹⁰SrCl₂) с удельной активностью до 10 мКи/мл, нагрев до температуры 105 °С в течение 5 минут, добавление эпоксидной смолы до получения однородного состояния, полимеризацию смеси эпоксидной смолы с раствором ⁹⁰SrCl₂ при температуре 40-50 °С в течение 2 часов, карбонизацию в вакууме со ступенчатым нагревом 350 - 500 - 650 - 800 °С. Вторая технология разработана с использованием метода физической активации СО₂ с предварительной карбонизацией при пониженных температурах. В исходный раствор реагентов в виде раствора соли вносится

$^{90}\text{SrCl}_2$, проводится растворение в резорцине, добавление формалина, фосфорной кислоты, проведение полимеризации при температуре 60 °С в течение 24 часа в закрытом и затем при тех же параметрах в открытом виде. Изготовленный порошок резорцин-формальдегидной смолы подвергали последовательной карбонизации при температуре 500 °С, затем при температуре 900 °С в вакууме со скоростью нагрева 5 °С/мин и выдержкой в течение 1 часа. На этапе обжига при 900 °С для активации поверхности выполняется обработка углеродной матрицы в среде 0,1 атм CO_2 . Продемонстрировано, что, синтезируя углеродный материал с использованием метода физической активации CO_2 , удельная площадь поверхности повышается до 1315 м²/г.

3. Разработан технологический процесс изготовления автономного радиоизотопного источника питания конденсаторного типа, который включает следующие операции: изготовление методом прессования корпуса источника монетного типа из титановой фольги марки ВТ 1-0 → синтез углеродных материалов допированных бета-излучающим радиоизотопом → заполнение корпуса источника питания синтезированными углеродными материалами → заполнение источника питания электролитом → сборка и герметизация источника питания.

4. Измерены вольт-амперные характеристик более 300 макетов источников питания в режиме постоянного тока и в импульсном режиме. Источник питания импульсного типа имел напряжение холостого хода 0,3В и максимальный ток короткого замыкания 2200 мкА, при активности 5 мКи источника излучения $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Универсальный источник питания, состоящий из 7 последовательно соединенных цилиндрических единичных элементов диаметром 14 мм и высотой 3 мм, с суммарной активностью 28 мКи при постоянной нагрузке имел напряжение 1,38 В и ток нагрузки 13,8 мкА. Таким образом на разработанных источниках питания достигнуты удельные мощности при постоянной нагрузке 6 мкВт/см³, в импульсном режиме 690 мкВт/см³, что существенно, превышает зарубежные и отечественные аналоги

бета-вольтаических батарей с полупроводниковыми преобразователями и радиоизотопами, включая ^3H , ^{63}Ni .

5. Автономные радиоизотопные источники питания конденсаторного типа показали устойчивость к воздействию на них механических вибрационных, ударных и транспортировочных нагрузок. Продемонстрирована устойчивость к внешнему радиационному воздействию до 100 крэд, и при изменении температуры от -65°C до $+130^{\circ}\text{C}$. Во всех режимах изделия сохранили форму, целостность, герметичность при незначительных изменениях вольт-амперных характеристик. Для повышения радиационной стойкости АИП рекомендовано заменить материал изолирующего кольца на иной, более радиационно-стойкий, например сополимер фторопласта – фторопласт-40 ($\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), который сохраняет свои физические свойства при величине поглощенной дозы вплоть до 10^8 рад.

6. Изготовлен и исследован электронный модуль периодической активации, выполненный в виде гибридной сборки из автономного радиоизотопного источника питания конденсаторного типа, накопителя энергии и интегральной схемы. Напряжение изготовленного для данной работы источника питания составило 2,3 В, ток короткого замыкания-1,2 мА. Максимальная выходная мощность изготовленной гибридной сборки составила 24,2 мВт, при амплитуде импульса 2,2 В, сопротивлении 200 Ом и скважности 1000.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы для выполнения дальнейших опытно-конструкторских работ с целью создания автономного радиоизотопного источника питания под нужды Заказчика. Перспектива дальнейшего развития данной темы заключается в разработке полноценной физической и математической модели данного типа источников питания, позволяющей спрогнозировать выходные электрические характеристики в зависимости от используемых материалов и конструктивного исполнения с целью создания автономного радиоизотопного источника питания

с удельными выходными мощностными характеристиками от 50 мкВт/см^3 , что в свою очередь даст возможность широкомасштабного внедрения изделий подобного типа.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Изотопы: свойства, получение, применение. В 2 т. Т. 2. // Под ред. В.Ю. Баранова. — Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 259-310 с.
2. **Жизнин, С.З.** Радиоизотопные источники энергии. Обеспечение энергетической безопасности / С.З. Жизнин, В.М. Тимохов // Энергетическая политика. - 2017. - Т. 1. - С. 111-122.
3. **Walko, R.J.** Electronic and photonic power applications / R.J. Walko, C.S. Ashley, C.J. Brinker, S.T. Reed, C.L. Renschler, T.J. Shepodd, R.E. Ellefson, J.T. Gill L.E., Leonard // Radioluminescent technology conference, Annapolis, MD (USA), - 1990.
4. Радиоизотопные автономные источники питания (АИП). Аналитический отчет / Архангельский Н.В., Пономарев А.В., Птицын П.Б., Сафиканов Д.И. – М.: ЦАИР, частное учреждение «Наука и инновации», 2022. – 98 с.
5. **Цветков, Л.А.** Основы бета-вольтаики / Л.А. Цветков, А.А. Пустовалов, Н.Н. Баранов, А.А. Мандругин // Москва: РадиоСофт. - 2019. - 336 с.
6. **Sychoy, M.** Alpha indirect conversion radioisotope power source / M. Sychoy, A. Kavetsky, G. Yakubova, G. Walter, S. Yousaf, Q. Lin, D. Chan, H. Socarras, K. Bower // Applied Radiation and Isotopes. - 2008. - Vol. 66, № 2. - P. 173-177.
7. **Christ, S.** Viking 29-a thermophotovoltaic hybrid vehicle designed and built at Western Washington University / S. Christ, M. Seal // SAE Technical Paper. - 1997. - № 972650.
8. **Ehrenberg, W.** The Electron Voltaic Effect. - Proc. Roy. Soc. 64. - 1951. – P. 424.
9. **Rappaport, P.** The Electron-Voltaic Effect in p-n Junctions Induced by Beta Particle Bombardment, Phys. Rev. - 1953. – Vol.93. - P. 246.
10. **Rappaport, P.** "The Electron-Voltaic Effect in Germanium and Silicon P-N Junctions," / P. Rappaport, J. J. Loferski and E. G. Linder // RCA Rev. – 1956, - Vol. 17. – P. 100.

11. **Olsen, L.C.** "Betavoltaic Energy Conversion" Energy Conversion 13, - 1973, - P. 117.
12. **Olsen, L.C.** "Advanced Betavoltaic Power Sources," Proc. 9th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference. – 1974, P. 754.
13. **Olsen, L.C.** Betavoltaic power sources / L.C. Olsen, P. Cabauy, B.J. Elkind. //Physics Today. – 2012. – P. 35 - 38.
14. **Ghasemi Nejad, G. R.** Design and optimization of beta-cell temperature sensor based on $^{63}\text{Ni-Si}$ / G. R. Ghasemi Nejad, F. Rahmani, G. R. Abaeiani // Applied Radiation and Isotopes. – 2014. – Vol. 86. – P. 46–51
15. **Shripad, T.** Revankar and Thomas E. Adams / T. Shripad, Revankar, T. E. Adams // Advances in Betavoltaic Power Sources / J. Energy Power Sources – 2014. - Vol. 1, № 6. – P. 321-329.
16. **Ulmen, B.** Development of diode junction nuclear battery using ^{63}Ni . / B. Ulmen, P. D. Desai, S. Moghaddam, G. H. Miley, R. I. Masel // J Radioanal Nucl Chem. – 2009. – Vol. 282, P. 601–604.
17. **Xianggao Piao, J. C.** Investigation on a radiation tolerant betavoltaic battery based on Schottky barrier diode // Applied Radiation and Isotopes. – 2012, - Vol. 70, P. 438–441.
18. **Xianggao Piao, J. C.** Research of radioisotope microbattery based on β -radio-voltaic effect // Micro/Nanolith. MEMS MOEMS. – 2009. – № 8
19. **Peng, L.Y.** Optimization and temperature effects on sandwich betavoltaic microbattery / L. Y. Peng, T. X. Bin, X. Z. Heng, H. Liang, W. Peng, D. Chen // Science China Technological Sciences – 2014, - Vol.57 №.1, P. 14–18
20. **Sun, W.** A three-dimensional porous silicon p-n diode for betavoltaics and photovoltaics / W. Sun, N. P. Kherani, K. D. Hirschman, L. Larry, L. Gadeken, P. M. Fauchet // Advanced materials. – 2005, - P. 1230-1233.
21. **Clarkson, J. P.** Betavoltaic and photovoltaic energy conversion in three-dimensional macroporous silicon diodes / J. P. Clarkson, W. Sun, K. D. Hirschman, L. L. Gadeken, P. M. Fauchet // phys. stat. sol. – 2007. – Vol.204, № 5. – P. 1536–1540.

22. **Зайцев, С.И.** // Сравнение эффективности детекторов бета излучения из ^{63}Ni , изготовленных из кремния и широкозонных полупроводников / С.И. Зайцев, В.Н. Павлов, В.Я. Панченко, М.А. Поликарпов, А.А. Свинцов, Е.Б. Якимов // Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. – 2014. - № 9.
23. **Chandrashekhar, M. V. S.** Demonstration of a 4H SiC betavoltaic cell / M. V. S. Chandrashekhar, Christopher I. Thomas, Hui Li, M. G. Spencer, A. Lal // APPLIED PHYSICS LETTERS. – 2006. – Vol. 88.
24. **Xiao-Ying, L.** ^{63}Ni schottky barrier nuclear battery of 4H-SiC / L. Xiao-Ying, R. Yong, C. Xue-Jiao, Q. Da-Yong, Y. Wei-Zheng // J Radioanal Nucl Chem – 2011. – Vol. 287. – P. 173–176.
25. **Qiao, D.Y.** Demonstration of a 4H SiC Betavoltaic Nuclear Battery Based on Schottky Barrier Diode / D.Y. Qiao; W.Z. Yuan, P.Gao // Chinese Physics Letters. - 2008. - Vol. 25. - P. 3798
26. **Da-Rang, L.** Betavoltaic Battery Conversion Efficiency Improvement Based on Interlayer Structures / L. Da-Rang, J. Lan, Y. Jian-Hua, T. Yuan-Yuan, L. Nai // CHIN. PHYS. LETT. – 2012, - Vol. 29, № 7.
27. **Chen, H.** Design optimization of GaAs betavoltaic batteries / H. Chen, L. Jiang, X. Chen // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2011. – Vol. 44. – P. 4.
28. **Hai-Yang, C.** Measurement of Beta Particles Induced Electron-Hole Pairs Recombination in Depletion Region of GaAs PN Junction / C. Hai-Yang, J. Lan, L. Da-Rang // CHIN. PHYS. LETT. – 2011. - Vol. 28, № 5.
29. **FengHua, L.** GaN PIN betavoltaic nuclear batteries / L. FengHua, G. Xu, Y. YuanLin, Y. JinShe, L. Min // Science China Technological Sciences. – 2014. - Vol.57, №1. - P. 25–28.
30. **Lu, M.** Gallium Nitride Schottky betavoltaic nuclear batteries / M. Lu, G. Zhang, K. Fu, G. Yu, D. Su, J. Hu // Energy Conversion and Management. - 2011. – Vol.52. P. 1955–1958

31. **Zai-Jun, C.** Demonstration of a High Open-Circuit Voltage GaN Betavoltaic Microbattery / C. Zai-Jun, S. Hai-Sheng, C. Xu-Yuan, L. Bo, F. ZhiHong // CHIN. PHYS. LETT. – 2011. - Vol. 28, №. 7.
32. **Bormashov, V.** Development of nuclear microbattery prototype based on Schottky barrier diamond diodes / V. Bormashov, S. Troschiev, A. Volkov, S. Tarelkin, E. Korostylev, A. Golovanov, M. Kuznetsov, D. Teteruk, N. Kornilov, S. Terentiev, S. Buga, V. Blank // Phys. Status Solidi. – 2015. –P. 1–9.
33. **Moseley, H.G.J.** The attainment of high potentials by the use of radium / H.G.J. Moseley, J. Harling // Proc. R. Soc. A. – 1913. – N. 88. – P. 471
34. **Сауров, А.Н.** Известия высших учебных заведений / А.Н. Сауров, С.В. Булярский, В.Д. Рисованный // Электроника. - 2015. – Т. 20, №5. - С. 474–480.
35. **Conway, B.E.** Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. N.Y.: Kluwer-Plenum. - 1999.
36. **Burke, A.** Ultracapacitors: why, how, and where is the technology / A. Burke // J. of Power Sources. – 2000. – N 91(1). – P. 37–50.
37. **Kotz, R.** Principles and applications of electrochemical capacitors / R. Kotz, M. Carlen // Electrochimica Acta. – 2000. – N 45(15–16). – P. 2483–2498.
38. **Aricò, A.S.** Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices / A.S. Aricò, P. Bruce // Nature Materials. – 2005. – N 4. – P. 366–377.
39. **Chu, A.** Comparison of commercial supercapacitors and highpower lithium-ion batteries for power-assist applications in hybrid electric vehicles. Initial characterization / A. Chu, P. Braatz // J. of Power Sources. – 2002. – N 112(1). – P. 236–246.
40. **Галперин, В.А.** Суперконденсатор на основе УНТ с использованием псевдоемкости тонких слоев оксидов металлов / В.А. Галперин, Д.Г. Громов, Е.П. Кицюк и др. // Нано- и микросистемная техника. – 2014. – № 6. – С. 33–36.
41. **Громов, Д.Г.** Емкостные свойства конденсаторной структуры с двойным электрическим слоем на основе углеродных нанотрубок и ортофосфорной кислоты / Д.Г. Громов, В.А. Галперин, А.Е. Миронов и др. // Изв. вузов. Электроника. – 2013. – № 6 (104). – С. 39–44.

42. **Чернявина, В.В.** Активированный уголь марки «NORIT В Test EUR» как электродный материал суперконденсатора / В.В. Чернявина, А.Г. Бережная, Е.А. Жихарева // Электрохимическая энергетика. – 2018. – Т. 18, № 4. – С. 192-198.

43. **Янилкин, И.В.** Влияние количества связующего фторопласта Ф4 в угольных электродах на характеристики суперконденсаторов / И.В. Янилкин, А.А. Саметов, Е.И. Школьников // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, № 2. – С. 336–344.

44. **Князьков, Н.Н.** Моделирование динамики двойного электрического слоя в нестационарном по времени процессе. Ч. 1. О потенциале простого слоя / Н.Н. Князьков, Б.П. Шарфарец, Е.Б. Шарфарец // Научное приборостроение. – 2014. – Т. 24, № 4. – С. 22-29.

45. Создание и изучение эффективных суперконденсаторов на основе двойного электрического слоя: учебное пособие / Т.А. Писарева [и др.]. – Ижевск: Издательский центр «Удмуртский университет», 2021. – 96 с.

46. **Stepanov, V.A.** Radiation-induced separation and accumulation of electric charge in supercapacitors / V.A. Stepanov, V.A. Chernov, Y.G. Parshikov, V.P. Lebedev, Y.V. Kharanzhevsky // Nuclear Energy and Technology/ - 2018. - № 4(3). - P. 163–166.

47. **Патент № 2668533 Российской Федерации.** «Суперконденсатор и способ его изготовления» : № 2668533: заявл. 31.08.2016 : опубл. 01.10.2018 / Рисованный В.Д., Булярский С.В., Марков Д. В., Синельников Л. П

48. **Степанов, В.А.** Макеты источников тока на основе асимметричных суперконденсаторов с β -активными электродами. / В.А. Степанов, В.П. Лебедев, Ю.Г. Паршиков, Е.В. Харанжевский, В.А. Чернов. // Материалы Всероссийской научной конференции «Технологии и материалы для экстремальных условий». – М.: МЦАИ РАН. - 2019. – С. 110-114.

49. **Степанов, В.А.** Электродинамические эффекты в асимметричных суперконденсаторах после нейтронного облучения. / В.А. Степанов, В.П. Лебедев, Ю.Г. Паршиков, Е.В. Харанжевский, В.А.Чернов // Материалы

Всероссийской научной конференции «Технологии и материалы для экстремальных условий (прогнозные исследования и инновационные разработки)». – М.: МЦАИ РАН. - 2018. – С. 100-105.

50. **Stepanov, V.A.** Radiation Induced Separation and Accumulation of Electric Charge in Supercapacitors / V.A. Stepanov, V.A.Chernov, Y.G. Parshikov, V.P. Lebedev, Y.V. Kharanzhevskiy // *Izvestiya Vuzov. Yadernaya Energetika.* – 2018. № 1. P. 146-153.

51. **Stepanov, V.A.** Dynamic instability in supercapacitors after neutron irradiation / V.A. Stepanov, V.A. Chernov, // *Proc. of the All(Russian Sci. Conf. «Technologies and Materials for Extreme Conditions (Forecasting Research and Innovative Development)».* Moscow. MTsAI RAS Publ.. – 2019. P. 115-119.

52. **Petrusenko, Yu.T.** // *Problems of Atomic Science and Technology* / Yu.T. Petrusenko, A.G. Lymar, L.I. Nikolaichuk // - 2009. N 3. P. 82.

53. **Sun, W.** A three-dimensional porous silicon p-n diode for betavoltaics and photovoltaics. / W. Sun, N.P. Kerami, K.D. Hirschman, L.L. Gadeken, P.P. Fauchet // *Adv. Mater.* – 2005. - №17. – P. 1230–1233.

54. **Chandrashekhar, M.V.S.** Demonstration of a 4H SiC betavoltaic cell / M.V.S. Chandrashekhar, C.I. Thomas, H. Li, M.G. Spencer, A. Lal // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. - № 88.

55. **Adams, T.** Status of betavoltaic power sources for nano and micro power applications. / T. Adams, S.T. Revankar, P. Cabauy, L.C. Olsen, B. Elkind, J. Grant // *In: Proc. 45th Power Sources Conference.* June 11–14, 2012.

56. **Wei, L.** Nanostructured activated carbons from natural precursors for electrical double layer capacitors / L. Wei, G. Yushin, // *Nano Energy.* – 2012. - № 1 (4). P. 552-565.

57. **Шведене, Н.В.** Ионные жидкости в электрохимических сенсорах / Н.В. Шведене, Д.В. Чернышёв, И.В. Плетнёв // *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева).* - 2008. - Т. LII, №2. - С. 80-91.

58. **Weidlich, T.** Possibilities and Limitations of Ionic Liquids in Electrochemical and Electroanalytical Measurements (a review) / T. Weidlich, M. Stoces, I. Svancara // *Sensing in Electroanalysis*. – 2010. – Vol. 5. – P.33–56.
59. **Watanabe, M.** Design and materialization of ionic liquids based on an understanding of their fundamental properties / M. Watanabe // *Electrochemistry*. – 2016. – Vol. 84(9). – P. 642–653.
60. **Monjur, M.** Carbon-based slurry electrodes for energy storage and power supply systems / M. Monjur, M. Seyed, N. Rezaei, O. Ruchika, R. Gary, J. Andrews, B. Shabani // *Energy Storage Materials*. – 2021. Vol. 40. P. 461-489.
61. **Шорникова, О.Н.** Связующие для полимерных композиционных материалов / О.Н. Шорникова, Н.В. Максимова, В.В. Авдеев // Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. - 2010. – С. 52.
62. **Frakowiak, E.** Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors / E. Frakowiak, F. Beguin. // *Carbon*. - 2001. - Vol.39. - P.937-950.
63. **Иванов, А.М.** Молекулярные накопители электрической энергии на основе двойного электрического слоя / А.М. Иванов, А.Ф. Герасимов, // *Электричество*. - 1991. - Т.1. - С. 16.
64. **Рисованный, В.Д.** Атомные батареи конденсаторного типа нового поколения с жидким электролитом / В.Д. Рисованный., А.И. Костылев, В.Н. Душин, Н.Г. Фирсин, Л.П. Синельников, Д.С. Бутаков, В.Н. Николкин // *Атомная энергия*. - 2022. - Т. 132. - С. 175-178.
65. **Бутаков, Д.С.** Углеродные матрицы, допированные Sr, для использования в качестве электродов в радиоизотопных источниках электрической энергии / А.А. Аскарова, В.Н. Николкин, Д.С. Бутаков, Л.П. Синельников, В.Н. Рычков // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2024. – Т. 335. – № 6. – С. 135–142.
66. **Signorelli, R.** Electrochemical Double-Layer Capacitors Using Carbon Nanotube Electrode Structures / R. Signorelli, D.C. Ku, J.G. Kassakian, J.E. Schindall, // *IEEE*. – 2009. - Vol. 97, № 11. - P. 1837–1847.

67. **Чернявина, В. В.** Активированный уголь марки «NORIT В Test EUR» как электродный материал суперконденсатора / В.В. Чернявина, А.Г. Бережная, Е.А. Жихарева // Электрохимическая энергетика. - 2018. - Т. 18, № 4. - С. 192.
68. **Чайка, М.Ю.** Разработка лабораторного технологического маршрута изготовления нанопористых электродов суперконденсаторов / М.Ю. Чайка, А.Ю. Воробьев, Д.Е. Силютин, В.А. Небольсин // Вестник ВГУ. - 2012. - Т.7, № 2. - С. 79-84.
69. **Янилкин, И.В.** Влияние количества связующего фторопласта Ф4 в угольных электродах на характеристики суперконденсаторов / И.В. Янилкин, А.А. Саметов, Школьников Е. И. // Журнал прикладной химии. - 2015. - Т. 88, №2. - С. 336.
70. **Lalitha, M.** Interface energetics of [Emim]⁺[X]⁻ and [Bmim]⁺[X]⁻ (X = BF₄, Cl, PF₆, TfO, Tf₂N) based ionic liquids on graphene, defective graphene, and graphyne surfaces / M. Lalitha, S. Lakshmi pathi, // J. Molecular liquids. – 2017. - Vol. 236. - P. 124-134.
71. **Lam, P.H.** Conductivity, viscosity, and thermodynamic properties of propylene carbonate solutions in ionic liquids / P.H. Lam, A.T. Tran, D.J. Walczyk, A.M. Miller, L. Yu // J. Molecular liquids. – 2017. - Vol. 246. -P. 215-220.
72. **Di Leo, R.A.** Battery electrolytes based on saturated ring ionic liquids: Physical and electrochemical properties / R.A. Di Leo, A.C. Marschilok, K.J. Takeuchi, E.S. Takeuchi // Electrochimica Acta. – 2013. - Vol. 109. - P. 27-32.
73. **Pitawela, N.R.** Imidazolium triflate ionic liquid's capacitance–potential relationships and transport properties affected by cation chain lengths / N.R. Pitawela, S.K. Shaw // ACS Meas. Sci. – 2021. Vol. 1. P. 117-130.
74. **Сытый, Ю. В.** Свойства и применение радиационно-модифицированного фторопласта Ф 4PM / Ю. В. Сытый, Л. В. Чурсова, С. А. Хатипов, В. А. Сагомонова // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – №4. – С. 30-33.