

文章编号: 1003-1480 (2024) 03-0036-05

# 高热值低热冲击热电池加热剂研究

骆静<sup>1</sup>, 上官小红<sup>1</sup>, 孙现忠<sup>1</sup>, 白银祥<sup>1</sup>, 康二维<sup>1</sup>, 钱玉敏<sup>2</sup>, 宋卫兵<sup>1</sup>, 何董琦<sup>1</sup>

(1.西安北方庆华机电有限公司, 陕西 西安, 710025; 2.北京理工大学, 北京, 100081)

**摘要:** 为研发高热值、低热冲击的热电池加热剂, 对不同类型活性铁粉的微观形貌、粒度分布、比表面积等进行表征分析, 并对不同配方加热剂的成形性、可燃性、热值和燃烧温度等进行了测试。研究表明: 活性铁粉的微观形貌和特性对加热剂的成形性和可燃性影响较大, 珊瑚簇状的活性铁粉制备的加热剂成形性和可燃性最好, 制备成的高热值加热剂燃烧时热冲击较小; 同时, 通过提高高氯酸钾的占比或在其中加入一定量的铝粉, 可在热冲击无明显增大的情况下, 大幅提高加热剂的热值。本研究有望为高比能量热电池产品的设计开发提供重要参考和指导意义。

**关键词:** 热电池; 加热剂; 高热值; 热冲击

中图分类号: TJ45\*9 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2024.03.006

## Study on High Calorific Value and Low Thermal Shock Heating Agent for Thermal Battery

LUO Jing<sup>1</sup>, SHANG-GUAN Xiao-hong<sup>1</sup>, SUN Xian-zhong<sup>1</sup>, BAI Yin-xiang<sup>1</sup>, KANG Er-wei<sup>1</sup>, QIAN Yu-min<sup>2</sup>,  
SONG Wei-bing<sup>1</sup>, HE Dong-qi<sup>1</sup>

(1.Xi'an North Qinghua Electromechanical Co. Ltd., Xi'an, 710025; 2. Beijing Institute of Technology, Beijing, 100081)

**Abstract:** In order to develop heating agents for thermal batteries with high calorific value and low thermal shock, the microstructure, particle size distribution, specific surface area, etc. of different types of active iron powder were characterized and analyzed, and the formability, flammability, calorific value, and combustion temperature of different formulations of heating agents were tested. The results indicate that the microstructure and characteristics of active iron powder have a significant impact on the formability and flammability of heating agents. Coral cluster shaped active iron powder produces the best formability and flammability of heating agents, while the prepared high calorific value heating agent has less thermal shock during combustion. Meanwhile, increasing the proportion of potassium perchlorate or adding a certain amount of aluminum powder, it is possible to significantly increase the heating value of the heating agent without significant increase of thermal shock. The study is expected to provide important reference and guidance for the design and development of high specific energy thermal battery products.

**Key words:** Thermal battery; Heating agent; High calorific value; Thermal shock

热电池是利用电池本身的加热系统, 将不导电的固体状态盐类电解质加热熔融成离子型导体而进入工作状态的一种热激活储备电池。加热剂材料是热电池加热系统的主材, 热电池激活时, 加热剂燃烧释放的热量将固态电解质熔化, 使电解质可以离子导电, 进而使热电池具备输出能力<sup>[1]</sup>。但加热剂材料对电池的输出能量不

做贡献, 其在热电池中的占比越高, 越不利于提高热电池的比能量。目前, 热电池主要采用 Fe/KClO<sub>4</sub> 作为加热剂材料, 加热剂中铁粉和高氯酸钾的质量比例为 84 : 16。该加热剂热值约为 1 250 J/g, 燃烧温度最高约为 1 210 °C, 在单体电池中的质量占比通常为 35%~45%, 比重较高, 严重影响电池能量密度的提升, 不能满足武

收稿日期: 2023-12-19

作者简介: 骆静 (1989-), 女, 工程师, 主要从事热电池技术研究。

引用本文: 骆静, 上官小红, 孙现忠, 等. 高热值低热冲击热电池加热剂研究[J]. 火工品, 2024(3): 36-40.

器系统对热电池日益严苛的高比能量要求。

如何降低加热剂质量占比是国内热电池行业亟待解决的问题,而高热值加热剂技术是最有前途的技术之一。国内外相关学者开展了提高加热剂热值的相关研究,取得了一定的成果<sup>[2-4]</sup>。但热值高随之而来的剧烈热冲击可能导致热电池正极材料的分解或短路,从而使电池的安全性骤降,甚至导致熔穿、泄漏的风险。因此,亟需研究热值高且热冲击较小的加热剂材料。本文通过研究活性铁粉的特性对加热剂性能的影响,获取了一种减缓加热剂燃烧反应、降低燃烧温度的活性铁粉,并通过调配加热剂的配方,研制出高热值、热冲击较小的加热剂材料,可大幅减少加热剂材料在热电池中的用量,有望为高比能量热电池产品的设计开发提供重要的参考。

### 1 试验

#### 1.1 试验仪器

粒度分布采用激光粒度仪(美国LS 230)进行测试;微观形貌分析采用扫描电镜仪(捷克TESCAN VEGAII XMU)进行表征;比表面积采用比表面积与孔隙度分析仪(美国麦克公司,Tristar 3020II)进行表征;加热剂的热值采用氧弹式量热仪测试(美国热电Parr 6200);加热片的强度采用WDW-10微控电子万能试验机测试;加热片的燃烧温度采用WRe526钨铼丝热电偶及SYNERGY数据采集仪测试并记录。

#### 1.2 试验过程

采用4种不同型号活性铁粉(分别记为活性铁粉A、活性铁粉B、活性铁粉C、活性铁粉D)、铝粉和高氯酸钾,制备成不同的加热剂,并在一定的压力下通过液压机冷压成直径为54 mm的加热片,具体编号及配方见表1。

表1 不同型号活性铁粉制备的加热剂及加热片  
Tab.1 Heating agents and heating plates prepared from different types of active iron powder

活性铁粉编号	加热剂配方/%	加热剂编号	加热片编号
B	W <sub>Fe</sub> :W <sub>KClO<sub>4</sub></sub> =84:16	o	0 <sup>#</sup>
A	W <sub>Fe</sub> :W <sub>KClO<sub>4</sub></sub> =80:20	a	1 <sup>#</sup>
B	W <sub>Fe</sub> :W <sub>KClO<sub>4</sub></sub> =80:20	b	2 <sup>#</sup>
C	W <sub>Fe</sub> :W <sub>KClO<sub>4</sub></sub> =80:20	c	3 <sup>#</sup>
D	W <sub>Fe</sub> :W <sub>KClO<sub>4</sub></sub> =80:20	d	4 <sup>#</sup>
C	W <sub>Fe</sub> :W <sub>KClO<sub>4</sub></sub> :W <sub>Al</sub> =81.5:16:2.5	e	5 <sup>#</sup>
	W <sub>Fe</sub> :W <sub>KClO<sub>4</sub></sub> =77:23	f	6 <sup>#</sup>
	W <sub>Fe</sub> :W <sub>KClO<sub>4</sub></sub> =75:25	g	7 <sup>#</sup>

注:表1中加热剂o为热电池现用常规加热剂。

### 1.3 加热剂的制备

加热剂制备:首先,按照表1的加热剂配方,按质量比称量相应的活性铁粉、铝粉和高氯酸钾;其次,将称量好的活性铁粉、铝粉与高氯酸钾倒入球磨罐中球墨混合4~6 h;最后,将混合好的加热剂真空干燥3~4 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同型号活性铁粉的形貌、粒度分布及比表面积分析

对4种型号的活性铁粉进行形貌(SEM)、粒度(激光粒度)分析表征,如图1~2所示。

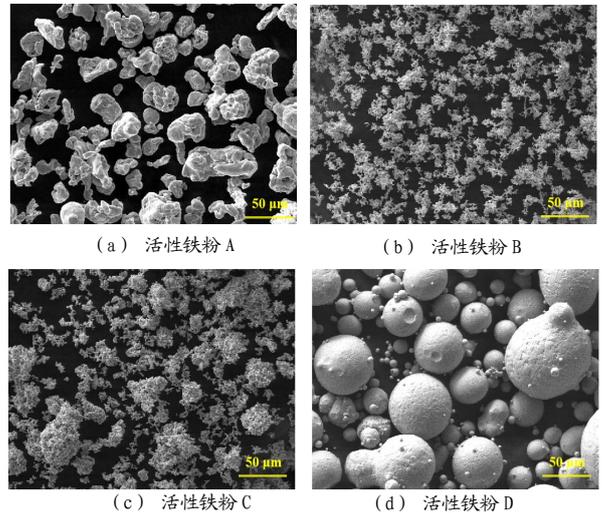


图1 不同型号活性铁粉SEM图

Fig.1 SEM of active iron powder with different types

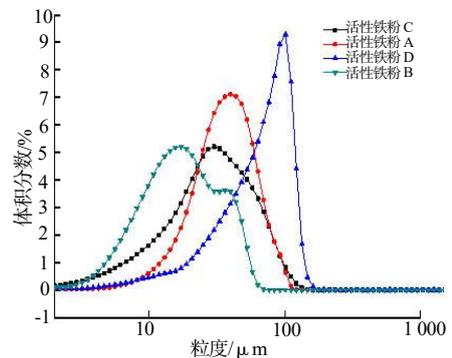


图2 不同型号活性铁粉激光粒度分布图

Fig.2 Particle size distribution diagram of active iron powder with different types

不同型号活性铁粉的中位粒径和比表面积如表2所示。

表2 不同型号活性铁粉的中位粒径和比表面积

Tab.2 The median particle size and specific surface area of different types of active iron powder

活性铁粉编号	中位粒径/ $\mu\text{m}$	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
A	37.85	0.091
B	17.24	0.870
C	30.07	0.460
D	73.17	0.047

从图 1~2 可以看出, 型号不同的活性铁粉的形貌和粒度分布状态差异很大。对比分析, 发现活性铁粉 A (图 1 (a)) 和活性铁粉 D (图 1 (d)) 在微观形貌上分别为椭球形和球形, 颗粒表面边缘圆润光滑, 粒度分布相对比较均匀。由表 2 可知, 活性铁粉 A 和 D 中位粒径分别为  $37.85 \mu\text{m}$  和  $73.17 \mu\text{m}$ , 比表面积分别为  $0.091 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $0.047 \text{ m}^2/\text{g}$ 。此外, 活性铁粉 B (图 1 (b)) 和活性铁粉 C (图 1 (c)) 分别为珊瑚枝状和珊瑚簇状, 活性铁粉 C 比 B 粒度分布更加均匀。由表 2 可知, 活性铁粉 B 和 C 的比表面积分别为  $0.870 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $0.460 \text{ m}^2/\text{g}$ 。上述分析说明颗粒表面越光滑圆润, 粒径越大, 粒度分布越均匀, 比表面积越小。

## 2.2 活性铁粉的微观形貌对加热剂热值、成形性及可燃性的影响

测试不同型号活性铁粉制备的加热剂的热值并评估其成形性, 测试结果见表 3。

表3 不同型号活性铁粉制备的加热剂性能

Tab.3 Performance of heating agents prepared from different types of active iron powder

活性铁粉编号	加热剂编号	热值/ $(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	成形性
B	o	1 250	良好
A	a	1 540	较差
B	b	1 598	良好
C	c	1 594	良好
D	d	引燃失败	无法成形

粉末的成形性是指粉末被压缩成一定形状并在后续加工过程中保持这种形状的能力。为保证加热剂在热电池中的应用工艺性, 必须保证其在一定的压力下可以冷压成形, 具有良好的成形性。同时, 为保证热电池可以正常激活工作, 必须保证加热剂在固定的点火方式下可以顺利引燃。不同加热剂制造的加热片的 3 点弯曲强度测试结果见表 4, 其外观形貌如图 3 所示。

表4 不同加热剂制造的加热片 3 点弯曲强度测试结果

Tab.4 Results of three-point bending strength test for heating plates manufactured with different heating agents

加热片编号	平均最大载荷/N
1 <sup>#</sup>	3.7
2 <sup>#</sup>	11.8
3 <sup>#</sup>	12.1
4 <sup>#</sup>	不成形

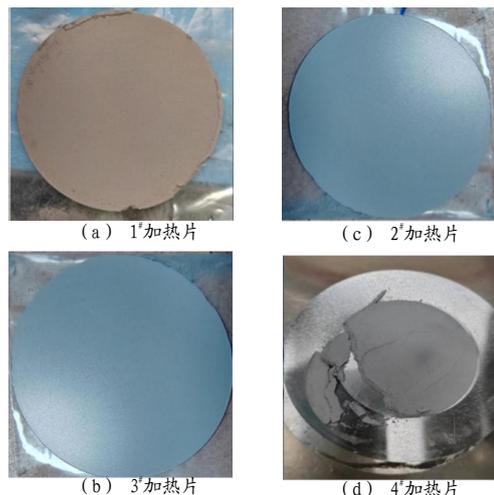


图3 不同加热剂制造的加热片

Fig.3 Heating plates manufactured with different heating agents

分析图 3 和表 4 数据可知, 1<sup>#</sup>加热片边缘掉块, 成形较差, 其最大断裂载荷为  $3.7 \text{ N}$ ; 2<sup>#</sup>加热片和 3<sup>#</sup>加热片为完整的圆片, 成形良好, 其最大断裂载荷分别为  $11.8 \text{ N}$  和  $12.1 \text{ N}$ ; 4<sup>#</sup>加热片成形性很差, 在相同条件下无法冷压成形。经过点火测试发现, 加热片 1<sup>#</sup>和 4<sup>#</sup>通过常规固定的点火方式无法引燃, 而加热片 2<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup>可以顺利引燃。由此可见, 珊瑚枝状或簇状的活性铁粉 B 和活性铁粉 C 制备的加热剂成形性和可燃性较好, 球形和椭球形活性铁粉 A 和活性铁粉 D 制备的加热剂成形性和可燃性较差。结合 4 种活性铁粉形貌、粒度分布及比表面积分析结果, 推测其原因为: 颗粒表面越光滑圆润, 铁粉粒径越大, 流散性越好, 粉末压缩性差, 其冷压成形过程中颗粒之间不易结合, 越不容易成形。同时, 比表积极小 (低于  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 的活性铁粉与氧化剂接触面太小, 反应性差, 导致可燃性差。从表 3 可知, 活性铁粉型号不同但加热剂配方相同时, 加热剂热值较为接近, 分布在  $1 540 \sim 1 598 \text{ J/g}$ , 其中加热剂 d 粉末引燃失败无法获得其热值。测试结果表明, 活性铁粉的形貌、粒度分布及比表面对加热剂的热值影响较小, 但对加热片的成形和可燃性影响较大。

## 2.3 活性铁粉的微观形貌及加热剂配比对加热剂热值和加热片燃烧温度的影响

根据上述研究结果, 进一步选择活性铁粉 B、C 为研究对象, 研究其对加热剂热值和加热片燃烧温度的影响。分别测试了常规加热剂及含活性铁粉 B、C

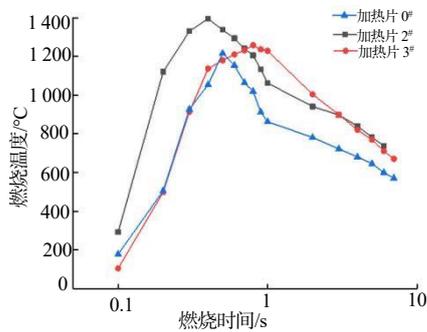
加热剂的热值以及不同加热剂制备的加热片的燃烧温度,测试结果见表5。

表5 不同加热剂的热值和加热片燃烧温度

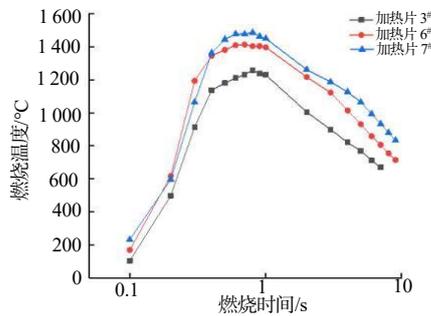
Tab. 5 The calorific value of different heating agents and the combustion temperature of heating plates

活性铁粉编号	加热剂编号	加热片编号	热值 / ( $J \cdot g^{-1}$ )	燃烧最高温度/ $^{\circ}C$	最高温度出现时刻/s
B	o	0 <sup>#</sup>	1 250	1 215.9	0.5
B	b	2 <sup>#</sup>	1 598	1 394.4	0.4
	c	3 <sup>#</sup>	1 594	1 257.2	0.8
C	f	6 <sup>#</sup>	1 828	1 412.5	0.5
	g	7 <sup>#</sup>	1 927	1 484.8	0.3

不同加热片的燃烧温度曲线如图4所示。



(a) 加热片 0<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>



(b) 加热片 3<sup>#</sup>、6<sup>#</sup>、7<sup>#</sup>

图4 加热片燃烧温度曲线

Fig.4 Combustion temperature curves of heating plates

由表5可见加热剂o、b和c的热值分别为1 250, 1 598, 1 594 J/g, 加热剂b和c热值非常接近, 均比常规加热剂o的热值提升约27.5%。对比分析图4(a)中加热片0<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>燃烧温度曲线, 可见活性铁粉B制备的加热片0<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>的燃烧最高温度分别为1 215.9  $^{\circ}C$ 和1 394.4  $^{\circ}C$ , 最高温度出现时刻分别为0.5 s和0.4 s, 温度上升迅速, 反应相对剧烈; 但活性铁粉C制备的加热片3<sup>#</sup>的燃烧最高温度为1 257.2  $^{\circ}C$ , 其最高温度出现时刻为0.8 s, 温度上升较为平缓, 说明燃烧反应相对温和。分析原因可能为: 活性铁粉B

和活性铁粉C均为珊瑚状铁粉, 但活性铁粉C的中位粒径较大且呈簇状团聚态, 粒径分布呈较规则的正态分布, 在保证加热剂可燃性的基础上其比表面积相对较小, 更有利于减缓加热剂燃烧反应, 降低加热剂燃烧温度。

热电池常用硫化物正极材料 $FeS_2$ 和 $CoS_2$ 的热分解温度分别约为550  $^{\circ}C$ 和650  $^{\circ}C$ , 为降低加热片燃烧瞬间对正极材料的热冲击, 减少其分解量及产气量, 保证热电池正极材料的电容量和放电安全性, 选用的加热剂材料燃烧最高温度越低对正极材料的热冲击越小。加热剂b和c的热值均比热电池常规加热剂o的热值提高约27.5%, 但制备成加热片后, 加热片3<sup>#</sup>最高燃烧温度更低, 仅比加热片0<sup>#</sup>最高燃烧温度高约3.4%。因此, 在保证加热剂热值有效提高的基础上, 使用加热剂c更有利于减少对正极材料的热冲击, 在热电池总热量需求基本相同的情况下, 加热剂用量将明显降低, 在单体电池中质量占比有望降低至27%~35%。

选用活性铁粉C, 进一步提高高氯酸钾在加热剂中的占比, 由表5和图4(b)可知, 高氯酸钾占比越高, 加热剂热值能够得到有效提高, 但其燃烧温度也上升, 对正极材料热冲击较大。

#### 2.4 Fe/Al/ $KClO_4$ 高热值加热剂

热电池的特殊性要求其加热片必须保证燃烧后的完整性, 燃烧前后固体变形量小, 从而保证电池作用时结构的稳定。金属铝粉由于其反应性高、燃烧热量大, 是烟火剂中常用的粉末燃料, 但其与高氯酸钾反应过于剧烈, 且材料本身熔点较低, 燃烧后无法维持加热片形状和强度, 因此不能直接作为单一燃料与高氯酸钾制备成热电池用加热剂。但将其作为铁/高氯酸钾加热剂体系的添加剂, 可有效提高加热剂的热值, 降低加热剂在单体电池的热比设计。

选择可以减缓加热剂燃烧反应的活性铁粉C与铝粉和高氯酸钾制备成加热剂e, 含铝加热剂e的原材料和混合药剂的SEM图如图5所示。图5(a)为珊瑚簇状的活性铁粉C, 图5(b)为球形的添加剂铝粉, 图5(c)为絮状球形的高氯酸钾, 图5(d)为

铁粉、铝粉和高氯酸钾混合制成的加热剂 e。

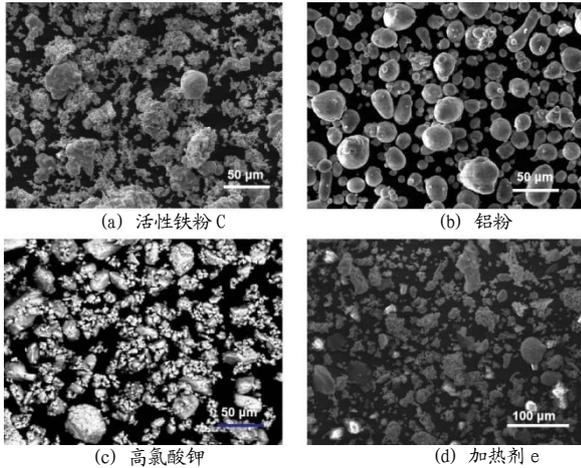


图5 加热剂 e 及其原材料的 SEM 图

Fig.5 SEM image of the raw materials and mixed heating agent

测试加热剂 e 的热值为 1594 J/g, 相比常规加热剂 o (1250 J/g), 其热值提高约 27.5%。图 6 为常规加热剂 o 和加热剂 e 制备的加热片 0#、5# 燃烧温度曲线, 由图 6 可见, 加热片 5# 燃烧最高温度为 1261.3 °C, 仅比常规加热片 0# 的燃烧最高温度高约 3.7%。可以实现降低加热剂热比 23%, 同时热冲击无明显增大的目的。不仅有利于提高热电池比能量, 而且提升其工作安全性。

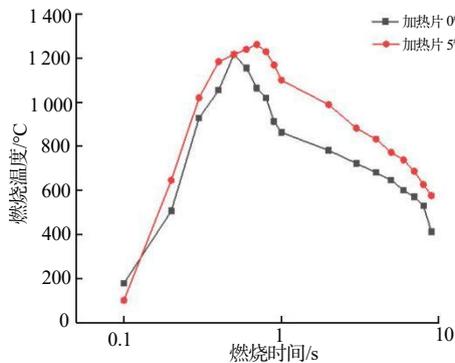


图6 加热片 0#、5# 燃烧温度曲线

Fig.6 Combustion temperature curves of heating plates 0# and 5#

### 3 结论

本文通过对 4 种不同类型活性铁粉的微观形貌、粒度分布及比表面积进行分析, 并对不同配方的加热片的成形性、可燃性、热值和燃烧温度等进行测试研究, 得到如下结论:

(1) 活性铁粉的微观形貌对加热剂的成形性和可燃性影响较大, 优选珊瑚簇状的活性铁粉, 由其制备的加热剂成形性和可燃性最好, 热值较高; 制备的加热片燃烧最高温度低且热量释放较慢, 对正极材料的热冲击小;

(2) 采用优选的活性铁粉 C 制备加热剂, 通过提高高氯酸钾质量占比或保持高氯酸钾质量占比不变、添加少量的球状铝粉, 研制出两种均可提升热值约 27.5%, 但燃烧最高温度即热冲击温度仅比常规加热剂高约 3.4%~3.7% 的加热剂。该加热剂有望用于提高热电池质量比能量, 同时不明显增大对正极材料的热冲击。

#### 参考文献:

- [1] 陆瑞生, 刘效疆. 热电池[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005.
- [2] 杨重琳, 田千秋, 吴启兵. 热电池烟火系统研究[J]. 当代化工研究, 2016(6): 21-22.
- [3] 杨兆堂, 李科, 高晨阳. 高氯酸钾粒径对热电池用加热片性能影响研究[J]. 电源技术, 2020(3): 411-413.
- [4] Guidotti RA, Odinek, J. Characterization of Fe/KClO<sub>4</sub> heat powders and pellets [J]. Journal of Energetic Materials, 2006, 24(4): 271-305.