

文章编号: 2095-4980(2015)05-0833-04

热电池薄膜电极制备及其电化学性能

原勇强, 高 瑞, 兰 伟, 杨兆堂, 杨潇薇, 刘效疆

(中国工程物理研究院 电子工程研究所, 四川 绵阳 621999)

摘 要: 热电池因具有高能量密度、储存寿命长等优点被应用于特殊领域。随着电子设备的小型化, 热电池也向着小型化、薄膜化发展。采用涂覆法将正极材料 FeS_2 制备成薄膜材料, 并与传统压制成型材料对比。涂覆法制备的材料厚度在 $120\ \mu\text{m}$, 电流密度为 $100\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $1\ \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 放电容量分别高达 $821\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, $528\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 相比传统方法, 放电容量增加 20%~30%, 电池内阻仅有 $81\ \text{m}\Omega$ 。装配成电池组的电性能更加明显, 放电容量较传统提高了 153%, 同时在重量和体积上都具有明显的优势。

关键词: 热电池; 薄膜; 高容量

中图分类号: TN86; TM912.9

文献标识码: A

doi: 10.11805/TKYDA201505.0833

Fabrication and electrochemical properties of thin film electrode materials for thermal batteries

YUAN Yongqiang, GAO Rui, LAN Wei, YANG Zhaotang, YANG Xiaowei, LIU Xiaojiang

(Institute of Electronic Engineering, China Academy of Engineering Physics, Mianyang Sichuan 621999, China)

Abstract: Thermal batteries have been widely used for military use due to their high specific power density and long storage life. With the development of electronic devices miniaturization, smaller and thinner thermal batteries are being studied as potential power sources for some special applications. Thin film FeS_2 cathodes prepared by rolling and coating are compared with the FeS_2 pellets shaped by traditional pressing. The discharging capacities of FeS_2 thin films (thickness = $120\ \mu\text{m}$) are $821\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ and $528\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ respectively with different current densities of $100\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and $1\ \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. The results show that the FeS_2 thin films have a 20%–30% higher capacity than the pellets manufactured by traditional pressing, and the resistance of thin film thermal battery is only $81\ \text{m}\Omega$. In addition, compared with the traditional thermal battery, the discharge capacity of thermal battery piled by thin-films is increased by 153%, and the weight and volume are reduced greatly.

Key words: thermal batteries; thin films; high capacity

热电池因具有放电电流密度大、抗冲击能力强、储存时间长和使用环境范围广等优点而被广泛应用^[1]。随着用电器件的小型化发展, 传统的热电池技术已不能满足发展要求。近年来微型电池的快速发展, 对热电池小型化也提出相应的要求, 制备新一代的薄膜热电池成为急需解决的问题。热电池单体电池目前常用的生产工艺为片型工艺, 即压制电极, 压制电极通常采用固定模具, 机械压制成型。此工艺流程简单, 所需零部件少, 是热电池生产工艺上一次重大突破, 对电池性能的提高起到了极大的推动作用。但是, 此工艺存在以下缺点: 由于粉末压制成的片状电极机械强度差, 为确保电极在生产过程中不出现破裂, 要求片状电极具有一定的厚度, 即压制圆片的电极材料的用量较多, 已远远超过系统供电要求, 导致电池体积和质量较大^[2]。因此需要开发新的热电池制备技术, 并进行性能研究, 最终将热电池薄膜化, 微型化, 以满足微系统的能源需求^[3-4]。目前热电池薄膜化正极的制备研究主要集中在 FeS_2 材料的制备方面, 常见的方法有电镀、丝网印刷、等离子喷涂、涂覆法等^[5-7]。涂覆法制备薄膜电极是将电极材料配置成凝胶状进而涂覆到载流体上形成薄膜电极。相对其他方法, 具有操作简单, 利于规模生产, 低成本等优点, 并能有效避免等离子喷涂法制备的 FeS_2 正极放电初始阶段出现

收稿日期: 2014-09-17; 修回日期: 2014-11-03

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术发展基金资助项目(2013B0302045)

明显的尖峰现象。目前使用涂覆法制备薄膜热电池在美国 Sandia 实验室已经开展规模化生产试验, 具有广阔的应用前景。另外, 美国 Sandia 实验室也开展了等离子喷涂法制备薄膜化热电池的研究, 并取得了一定的进展。通过等离子喷涂法获得的薄膜化热电池有着更小的体积和更高的活性材料利用率^[8], 但在国内目前热电池薄膜电极的制备研究较少。

本文采用 FeS_2 为原料, 加入粘合剂和水制备成 FeS_2 浆料, 浆料涂覆在基体上干燥后制成 FeS_2 薄膜正极。以此为基础制备出单体电池并装配成热电池组, 进行了放电性能试验并和粉末压制的工艺进行比较。

1 实验方法

1.1 FeS_2 涂膜正极制备

将 FeS_2 、粘合剂和去离子水按一定比例配制成具有一定粘度的均匀浆料, 利用刮涂器将浆料涂覆在石墨纸基体上, 自然干燥后得到涂覆好的 FeS_2 正极片材料。使用模具再将正极片材冲制成圆片, 制成具有 FeS_2 涂膜的正极。

1.2 采用 FeS_2 涂膜正极的单体电池的制备

将 FeS_2 涂膜正极放于模具中, 再先后将电子束(Electron Beam, EB)和负极采用粉末压制工艺制成单体电池。为了进行对比研究, 采用粉末压制工艺制备了常规工艺的单体电池。

1.3 单体电池放电实验

压制好的单体电池放置在单体电池放电器上, 于 $520\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温条件下进行放电试验, 放电电压通过放电测试系统记录。涂膜正极的单体电池和压制正极的单体电池均进行了放电试验, 并对比两者测试数据。

1.4 电池组装配和放电实验

将采用 2 种不同工艺的单体电池分别装配成热电池组进行放电实验, 并比较实验结果。

2 结果与讨论

如图 1 所示, 从涂覆法制备的 FeS_2 薄膜正极的扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)截面图可以看到, 其厚度约为 $120\text{ }\mu\text{m}$, 约为传统粉末压片法制备的正极(press-pellet)厚度($330\text{ }\mu\text{m}$, 由游标卡尺测得)的 $1/3$ 。另外, 通过涂覆制备的薄膜正极活性材料质量为 20 mg 左右, 约为传统粉末压片法制备的正极质量(100 mg)的 $1/5$ 。上述结果表明, 采用涂覆法制备的薄膜电极能够有效降低热电池厚度和质量。

图 2 为不同电流密度下基于薄膜正极和压片正极的热电池恒流放电曲线。如图 2(a)所示, 在 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度条件下, 二者的放电比容量分别为 $675\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $821\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。基于薄膜正极的热电池放电比容量相对压片正极增加了 21.6% 。如图 2(b)所示, 在 $1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度条件下, 二者的放电比容量分别为 $396\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $528\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。基于薄膜正极的热电池放电比容量相对压片正极增加了 33.3% 。在大电流密度放电条件下薄膜正极相对于压片正极的容量提升幅度比小电流密度更大。

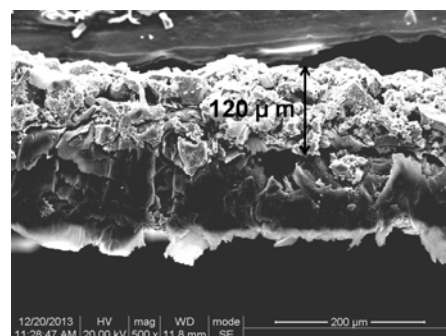


Fig.1 Cross-sectional SEM image of FeS_2 thin film
图 1 FeS_2 薄膜电极截面 SEM 图像

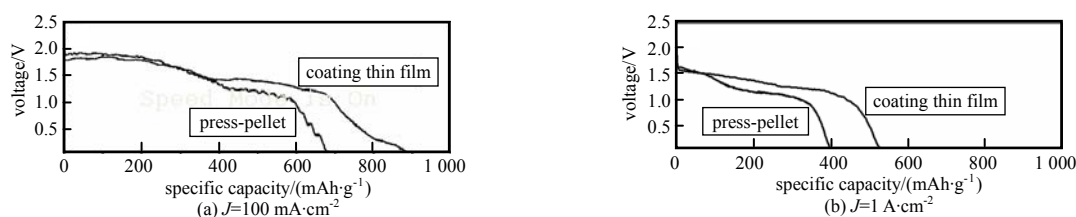


Fig.2 Variations of discharge curves of pellet electrode and thin film electrode (J is the current density)
图 2 薄膜电极与压制电极在不同电流密度条件下的放电特性曲线(J 为电流密度)

如表 1 所示, 在 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度条件下, 二者的放电比能量分别为 $0.98\text{ Wh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1.16\text{ Wh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。基于薄膜正极的热电池放电比容量相对压片正极增加了 18.4%。在 $1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度条件下, 二者的放电比能量分别为 $0.46\text{ Wh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.64\text{ Wh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。基于薄膜正极的热电池放电比容量相对压片正极增加了 39.1%。由上述结果可以看出, 薄膜正极能够有效提高热电池的比能量, 并表现出和放电比容量相同的规律, 在大电流密度放电条件下薄膜正极相对于压片正极的比能量提升幅度比小电流密度条件下更大。在大电流密度放电条件下, 电解质渗透对热电池电化学性能的影响表现得更加明显。而薄膜正极由于大幅度缩小了电极厚度, 从而降低了电解质扩散路径长度, 得到更好的放电性能。而在小电流密度放电条件下, 电解质有充分的扩散时间, 因此薄膜电极对放电容量和比容量的提升表现, 没有大电流密度条件下明显。

表 1 基于薄膜正极和压片正极的热电池电化学特性参数

Table1 Electrochemical parameters of press-pellet electrode and thin film electrode				
	$J=100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$		$J=1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$	
	press-pellet	coating thin film	press-pellet	coating thin film
capacity/(mAh·g ⁻¹)	675	821	396	528
specific energy/(Wh·g ⁻¹)	0.98	1.16	0.46	0.64
resistance/mΩ	103	81		

为进一步研究薄膜正极对热电池电化学性能的影响, 通过脉冲电流测试得到基于 2 种不同电极的热电池的
内阻情况, 其结果如图 3 所示。

从图 3 的结果可以得到, 在该放电条件下, 基于压片正极和薄膜正极的热电池内阻分别为 $103\text{ m}\Omega$ 和 $81\text{ m}\Omega$ 。后者相对于前者下降了 21.3%。内阻的下降也和放电特性的改善规律相吻合, 可通过式(1)解释:

$$R=\rho\frac{l}{S}$$

(1)

式中: R 为电阻; ρ 为电阻率; l 为电子传输距离; S 为表面积。由于 2 种正极制备采用的是同一种 FeS_2 , 其电阻率和表面积保持一致, 电子传输距离的变化则成为影响电阻的决定性因素。电极厚度的测量结果表明, 使用涂覆法得到的薄膜正极相对于压片正极有明显的下降, 从而降低了电池中电子传输距离。通过式(1)可得到其能够有效降低热电池内阻, 从而改善电化学特性, 正如图 2 和表 1 中所示。

进一步以薄膜正极和压片正极为基础, 制备并组装了热电池组, 对其放电性能进行测试, 结果如图 4 所示。从放电结果可以看出, 以薄膜正极为基础的热电池组放电容量相对于压片正极有了明显提升, 其放电容量分别为 $31.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $80.3\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (截止电压为 14 V), 后者比前者提升了 153%。在质量和体积方面, 基于薄膜正极的热电池组相对于压片正极有明显的降低。采用薄膜正极的电池组质量相对压片正极从 61.2 g 减小为 45.6 g , 减小 25.5%。在单体电池面积相同的条件下, 高度由 40 mm 降低为 31 mm , 相对下降 22.5%, 有效减小了电池的体积。

3 结论

采用涂覆法得到的薄膜正极相对于传统压片方法得到的正极, 能够有效改善其电化学性能, 提升放电容量和比能量, 同时降低电池质量和体积, 对热电池的小型化、微型化具有重要的意义。作为未来微系统供电的可靠电源, 具有广阔的应用前景。为进一步降低热电池体积与质量, 将电解质和负极进行薄膜化制备是目前有效的途径, 相关研究正在进行当中。

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. (LU Ruisheng,LIU Xiaojiang. Thermal Battery[M]. Beijing:National Defence Industry Press, 2005.)

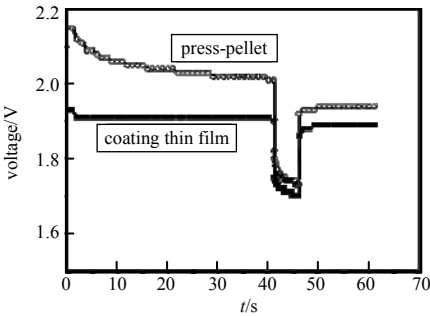


Fig.3 Pulse discharge curves of pellet electrode and thin film electrode (current density: $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, pulse current density: $600\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)

图 3 薄膜电极与压制电极的脉冲放电特性曲线(放电电流密度 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 脉冲电流密度 $600\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)

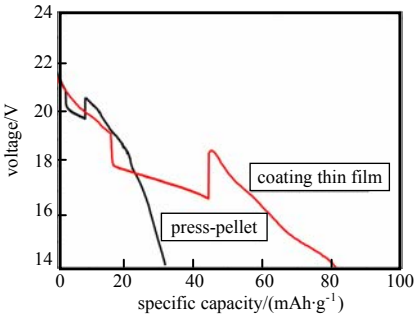


Fig 4 Discharge curves of thermal battery pack with pellet electrode and thin film electrode (current density: $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)

图 4 基于薄膜电极与压制电极的热电池组的放电特性曲线(电流密度 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)

- [2] Reinig J. Advances in thin-film thermal battery processes: performance and cost benefits[C]// 56th Annual Fuze Conference & Exhibition. Baltimore, Maryland:NDIA, 2012.
- [3] Sakurai Y, Ohtsuka H, Yamaki J. Rechargeable copper vanadate cathodes for lithium cell[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1988, 135(1):32–36.
- [4] Kuper W E. A brief history of thermal batteries[C]// Proceedings of the 36th Power Sources Conference. New Jersey:PN, 1994:300.
- [5] Masset P J, Guidotti R A. Thermal activated(thermal) battery technology Part II. Molten salt electrolytes[J]. Journal of Power Sources, 2007, 164:397–414.
- [6] 吕坤, 杨少华, 赵平, 等. LiSi/FeS₂ 热电池薄膜正极性能影响因素的研究[J]. 电源技术, 2014, 38(8):1519–1522. (LV Kun, YANG Shaohua, ZHAO Ping, et al. Research of performance influence factors of FeS₂ thin-film cathodes for LiSi/FeS₂ thermal batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2014, 38(8):1519–1522.)
- [7] DAI J X, R David, K Tom, et al. Thin film oxide cathode for thermal batteries[C]// Proceedings of the Power Sources Conference. Padova:IEEE, 2009:173.
- [8] Guidotti R A, Reinhardt F W, DAI J. Performance of thermal cells and batteries made with plasma-sprayed cathode and anode[J]. Journal of Power Sources, 2006, 160(2):1456–1464.

作者简介:



原勇强(1986–), 男, 河南省鹤壁市人, 硕士, 研究实习员, 主要研究方向为新能源材料. email:674338874@qq.com.

高 瑞(1987–), 男, 四川省仁寿县人, 博士, 副研究员, 主要研究方向为新能源材料.

兰 伟(1971–), 男, 成都市人, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为电池材料.

杨潇薇(1985–), 女, 辽宁省葫芦岛市人, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为电化学.

杨兆堂(1987–), 男, 辽宁省盘锦市人, 硕士, 研究实习员, 主要研究方向为热电池正极材料.

刘效疆(1966–), 男, 湖南省常德市人, 硕士, 研究员, 主要研究方向为新能源材料.