

2008-11-28

Combustion Product Characterization of the Iron-Heated Powders in Thermal Batteries

Jin CHONG

Xue-ping GAO

Ji-qiang WANG

Recommended Citation

Jin CHONG, Xue-ping GAO, Ji-qiang WANG. Combustion Product Characterization of the Iron-Heated Powders in Thermal Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(4): 373-377.

DOI: 10.61558/2993-074X.1924

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss4/5>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2008)04-0373-05

热电池铁粉加热药燃烧产物特性

种晋^{1,2*}, 高学平², 汪继强¹

(1. 中国电子科技集团公司第十八研究所, 天津 300381;

2. 南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

摘要: SEM (scanning electron microscope)、TEM (transmission electron microscope)形貌观察及 XRD (x-ray diffraction)物相、EDX (energy dispersive X-ray detector)能谱分析表明,热电池用铁粉加热药经燃烧后其物相主要成分为 Fe、FeO 和 KCl 并形成一层 200 nm 厚 FeO 壳层,该壳层包覆着未反应的 Fe 核.经导电类型鉴别确定室温下该材料具有以空穴导电为主的 P 型半导体导电特性.电导率 $10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,比 800 K 时 Fe 的电导率低 5 个数量级.该材料虽具半导体导电特性,但并不增加热电池内阻.

关键词: 热电池; 铁粉加热药; 半导体; 电导率

中图分类号: TM911.16

文献标识码: A

热电池是以无机盐作电解质的一次贮备电池.在室温下,该固态无机盐电解质不导电.按比例配制的、可提供足量热能并使电解质熔化的加热药是热电池整体的一部分^[1],铁粉是热电池最常用的加热药.铁粉加热药系由微细 Fe 粉 (1~10 μm) 和 KClO_4 组成混合材料.其配比 Fe: KClO_4 从 80:20 至 88:12 (by mass) 不等,Fe 粉含量远超过它与 KClO_4 反应的化学计量比,反应主要产物是 FeO ^[1].文献 [1] 报道了铁粉加热药的热值,指出过量 Fe 粉可大大增加加热片燃烧后的导电能力,并于燃烧后成为单体电池间电器连接的集流片,与国外相关研究^[2-3]结论一致.本文研究铁粉加热药燃烧后的产物特性.

1 实验

1.1 材料

将 Fe: KClO_4 = 84:16 (by mass) 作为铁粉加热药^[1],在氩气气氛中引燃即得燃烧后的铁粉加热药.该铁粉加热药的活性铁粉由铁鳞制得,氧和碳含量都约为 7%~8% (by atom),百分含量分别为 1.82% 和 2.76% (by mass).在压力分别为 5、10、15、20、25 和 30 kN/cm^2 下将样品压制成型.

1.2 仪器

使用扫描电子显微镜 (SEM, Philips xl30 es-em) 观察样品形貌; EDX (Oxford) 能谱分析样品特定点的元素含量; XRD (Rigaku D/max 2550VB⁺ 18kW) 作燃烧后的铁粉加热药物相分析,实验条件: 40 kV / 300 mA, 步长 0.02° , Cu 靶, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$; 场发射透射电镜 (TEM, TECNAI G² F20) 观看样品形貌,燃烧后的铁粉加热药材料基片减薄用氩离子减薄仪 (BAL-TEC RES101) 制样.

使用 P-N 导电类型鉴别仪 (DLY-2 广州半导体材料研究所) 鉴别燃烧后的铁粉加热药材料导电类型.其鉴别原理如图 1^[4] 所示,两根钨丝制成冷热探针 (锥角为 60°).冷探针保持室温,热探针以电阻丝加热至两探针温差约 40°C .当两探针与被测材料接触时,若微安表电流方向由冷探针向热探针偏转,则表明该材料是 P 型半导体;反之,如微安表电流方向由热探针向冷探针偏转,则表明材料是 N 型半导体;倘若被测试材料是金属导体,则微安表指针不偏转.

应用温差电技术测定燃烧后的铁粉加热药材料电导率~温度曲线.测量仪器自制,基本原理见

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

图 2^[5]示意. 如图, 让电流通过样品, 测量样品上两探针间的电压降. 按公式 (1) 计算电导率.

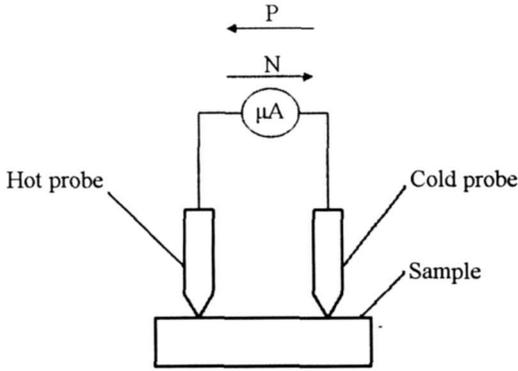


图 1 冷热探针鉴别材料导电类型原理示意
Fig 1 The mechanism of identification the type of semiconductor

$$\sigma = \frac{I}{V_1} \frac{L}{A} = \frac{V_2}{V_1} \frac{1}{R_s} \frac{L}{A} \quad (1)$$

式中, I 为样品电流 (A), 可由标准电阻 R_s 上的电压降 V_2 与其电阻值 R_s 之比值确定; V_1 为探针两端电压降 (V); L 是样品上两探针间的距离 (m); A 为

样品截面积 (m^2). 为了消除测试过程因样品温差引起的温差电动势, 可将电流反向一次, 计算两次电压降读数的平均值.

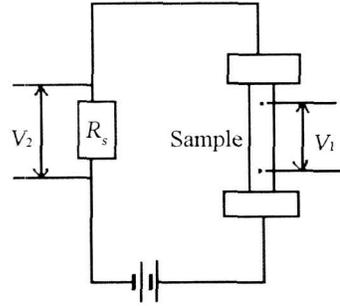
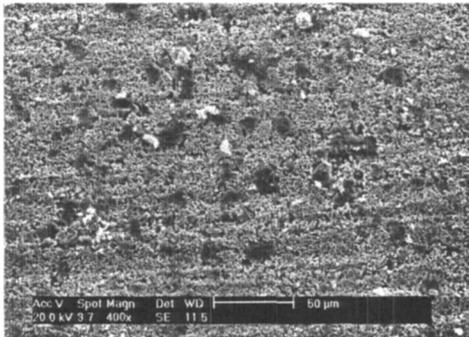


图 2 电导率测量的基本原理图
Fig 2 Principle of electrical conductivity measurement
 R_s : standard resistance

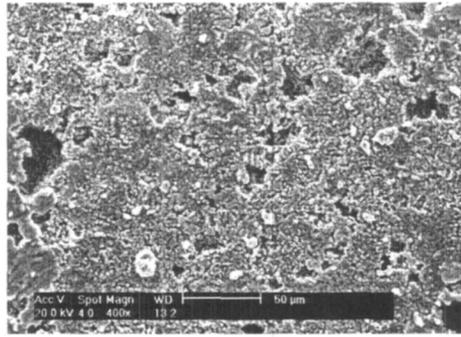
2 结果与讨论

2.1 铁粉加热药燃烧前、后的形貌

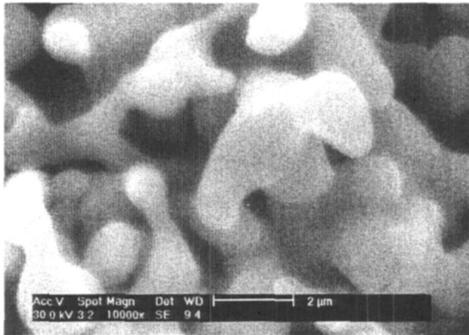
铁粉加热药片及其燃烧后的产物在热电池电堆中是串联的, 因此要求燃烧后的产物形状保持不变, 而且具有良好的导电性.



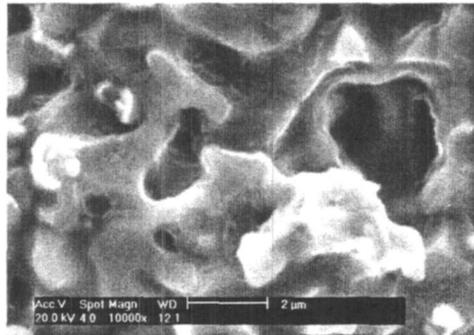
a



b



c



d

图 3 铁粉加热药燃烧前后的 SEM 照片

Fig 3 SEM images of the iron heated powders a c) before combustion; b d) after combustion. a b) $\times 400$; c d) $\times 10000$

图 3 示出铁粉加热药燃烧前后的 SEM 照片。如图, 燃烧前 (a), KClO_4 呈“岛状”均匀分布在活性铁粉基体中; 燃烧后 (b), 基体材料则留下一个个的孔洞。

2.2 XRD 测试

燃烧后的铁粉加热药样品物相分析如图 4 所示, 反应如下:



实验过程中由于加热药的 Fe 粉添加量远超过与 KClO_4 反应的化学计量比, 因而, 即如图中衍射峰显示, 过量铁粉加热药经燃烧后除具主要产物 FeO 和 KCl 外, 还有剩余未反应的 Fe

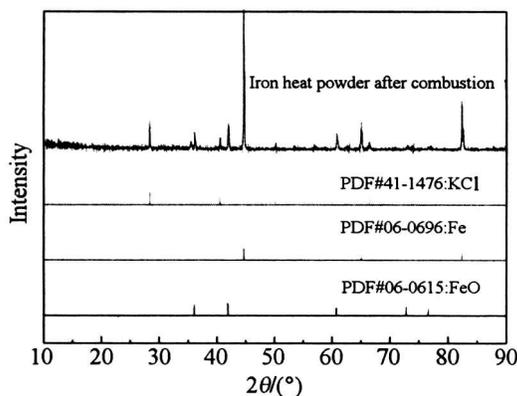


图 4 燃烧后的铁粉加热药材料 XRD 图谱

Fig 4 XRD patterns of the iron heated powders after combustion

2.3 TEM 结构分析

可以设想: 铁粉反应应当是先在界面发生, 随后向纵深处扩散, 即暴露在表面铁的原子于氧化之后, 反应再继续向铁粉颗粒内部推进。据反应式 (2): 16 g KClO_4 需 25.797 g Fe 粉, 即 0.462 mol 铁粉。以铁原子半径为 0.172 nm, 一个铁原子的平面投影面积为 $9.29 \times 10^{-20} \text{ m}^2$; 而 0.462 mol 铁粉共有 2.78×10^{23} 个铁原子, 这些铁原子的平面投影面积总和为 $2.582 \times 10^4 \text{ m}^2$ 。铁粉的平均费氏粒度为 2~5 μm , 取其最小值为 2 μm 估算, 设铁粉颗粒为理想球体, 球体直径为 2 μm ; 铁密度为 $7.86 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 则一个铁粉粒子的体积为 $4.187 \times 10^{-18} \text{ m}^3$, 其质量为 $3.291 \times 10^{-11} \text{ g}$ 参加反应的 0.462 mol 铁粉中共有 7.838×10^{11} 个的粒子; 而一个直径 2 μm 的球形粒子的表面积为 $1.256 \times 10^{-11} \text{ m}^2$; 则这些球形粒子的表面积和为 9.844 m^2 。对含 84% Fe

粉 (by mass) 的 Fe-KClO_4 加热药来说, 即使全部 84 g 铁粉都折算成直径为 2 μm 的球体, 其表面积总和也不过 32.054 m^2 。

84 g 铁粉所具有的表面积不及与 KClO_4 反应时所需 25.797 g 的活性铁粉原子投影面积的万分之 12.4。

据 BET 测试, 活性铁粉的比表面积为 $0.65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 84 g 铁粉的总表面为 54.6 m^2 。因此反应还需继续向铁粉颗粒内部推进 $2.582 \times 10^4 \text{ m}^2 / 54.6 \text{ m}^2 = 473$ 个原子, 此厚度为 0.163 μm 。

通过上述分析, 热电池中的铁粉加热药片经燃烧反应后, 纵使其在初始配料的 Fe 粉含量远超过 KClO_4 的化学计量, 但其中全部活性铁粉颗粒都可参与反应, 并在表面生成了一层 FeO 反应产物, 内部包裹着过量、未反应的 Fe 形成金属氧化物覆盖金属颗粒的复合材料, 覆盖层的厚度为亚微米级。图 5 给出了估算铁粉加热药燃烧后 FeO 与 Fe 的结构示意。

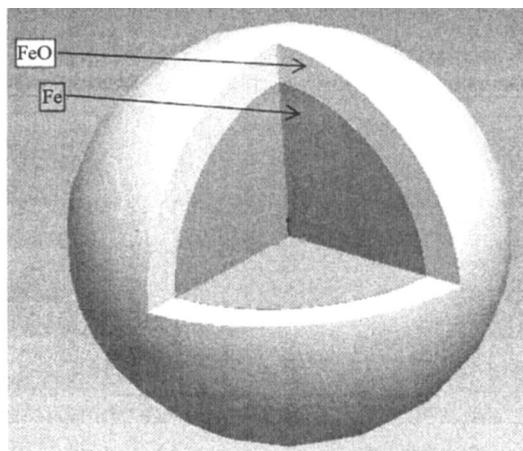


图 5 铁粉加热药燃烧后 FeO 与 Fe 结构示意图

Fig 5 Image for Fe coated FeO particle after combustion of the iron heated powders

图 6 绘出过量铁粉加热药经燃烧后生成的球壳包覆颗粒的 TEM 照片。如图可见, 该样品存在球壳包覆球核的结构, 球壳平均厚度约为 200 nm。表 1 列出球壳较浅色部位与较深部位的能谱分析数据, 确如理论计算, 经燃烧后的活性铁粉, 其表面生成一层 FeO 壳层。处在球壳部分的 O 与 Fe 的原子比应该是 1:1, 但由于制样减薄过程中使用了氦离子轰击, 以致球壳表面少量的 Fe^{2+} 被还原, 出现 O 含量偏低现象。

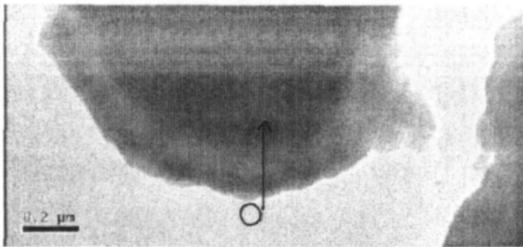


图 6 场发射透射电镜显示的铁粉加热药燃烧后 FeO 与 Fe 的结构

Fig 6 The observed unreacted Fe core coated by FeO shell after combustion by TEM

2.4 导电类型

文献 [1-2] 曾报道, 如果加热药的 Fe 粉含量远远超过它和 $KClO_4$ 反应的化学计量比, 即可明显增加该加热片燃烧后的电子导电能力. 也就是说, 对热电池, 存在于加热片中的过量 Fe 仍可保持其金属态, 并以金属电阻特性导电. 众所周知, 某些过渡族金属的氧化物常出现非化学计量^[6], 氧化铁(II) 之非化学计量可在 $Fe_{0.94}O$ 和 $Fe_{0.84}O$ 之间变动. 即如图 7 所示, FeO 晶体某一晶格位上缺少一个正离子, 而其电荷则由邻近的一个带两个电荷的离子所抵偿. 电子可从 Fe^{2+} 离子移向另一个 Fe^{3+} 离子, 这相当于 Fe^{3+} 离子运动, 乃“正空穴”导电的 P 型半导体. 据此, 当铁粉加热药经燃烧后生成的球壳包覆结构材料应具半导体导电特性.

粉末样品、成型片状样品或片状的新鲜断面样品经反应后鉴别, 该产物均表现为较明显的 P 型半导体导电类型. 加热药中所有的铁粉颗粒都参与了反应, 且在未反应的铁核表面形成了一层 FeO 膜, 因此, 将此膜视为以空穴导电为主的 P 型半导体导电特性也是合理的.

2.5 电导率

图 8 示出燃烧后铁粉加热药样品的电导率随

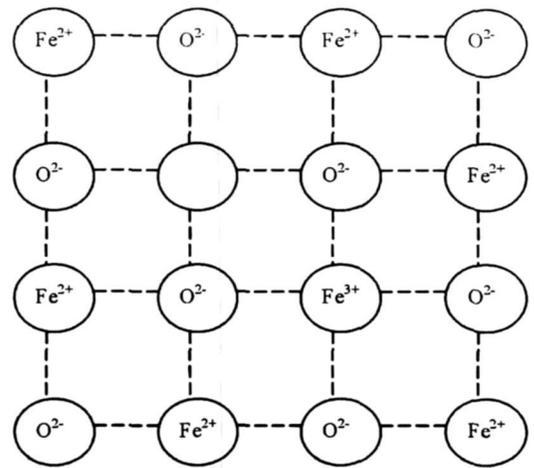


图 7 非整比 FeO 化合物晶体结构示意图

Fig. 7 Crystal structure of the non-stoichiometric ratio FeO

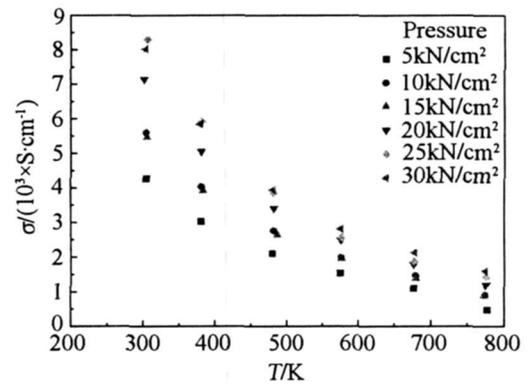


图 8 燃烧后铁粉加热药材料电导率与温度的关系

Fig. 8 Relationship of the electrical conductivity of combustion product with temperature

温度的变化曲线. 该材料的电导率均达 $10^3 S \cdot cm^{-1}$ 数量级; 相对而言, 800 K 下, 纯铁电导率达 $10^8 S \cdot cm^{-1}$ 数量级^[7]. 据图, 该材料的电导率变化趋势与 N 型 PbTe 半导体材料^[8] 非常相似.

表 1 活性铁粉燃烧前后的化学元素成分与含量

Tab 1 Composition of the active iron powder before and after combustion

Sample	Test method	The element & its atomic content percentage /%		
		C	O	Fe
The active iron before combustion	EDX attached to SEM	7.48	8.51	84.01
The unreacted core after combustion	EDX attached to TEM	7.47	7.55	84.98
The generated shell after combustion	EDX attached to TEM	0	39.90	60.10

3 结 论

热电池过量铁粉加热药燃烧后主要成分为 FeO 和 KCl 及未发生反应的剩余 Fe 并生成一层 200 nm 厚的 FeO 壳层, 该壳层包覆着未反应的 Fe 核. 室温下, 该材料具有以空穴导电为主的 P 型半导体导电特性, 其电导率为 $10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 比 800 K 时 Fe 的电导率低 5 个数量级.

对热电池, 即使铁粉加热药的厚度为 $100 \sim 600 \mu\text{m}$, 加热片燃烧后的电阻也仍为 $10^{-5} \Omega$ 数量级. 通常, 热电池内阻值为 $10^{-1} \Omega$ 数量级^[9], 因此该材料可作为热电池电堆回路的连接部分, 而不增加热电池内阻.

参考文献 (References):

- [1] CHONG Jin, GUAN Yi, AN Jianmin et al. Measurement of the heat quantity of iron heat powder used in thermal battery [J]. Chinese Journal of Power Sources 2006, (6): 507-510.
- [2] David Linden, Thomas B Reddy. Handbook of Batteries [M]. third edition. New York: McGraw Hill 2002, 21.5-21.5.
- [3] Austin Attewell, John H Grimes. A novel type of iron powder for use in thermal battery pyrotechnics. proceed-

- ings of the 31th power sources conference symposia [C]. New Jersey: Cherry Hill 1984. 23-27.
- [4] Tianjin Institute of Power Sources. Physical power sources [M]. first edition. Beijing: Electronic Industry Press 1985. 92-92.
- [5] Beijing Normal University, Central China Normal University, Nanjing Normal University. Inorganic chemistry [M]. third edition. Beijing: High Education Press 1992. 321-322.
- [6] Beijing Normal University, Central China Normal University, Nanjing Normal University. Inorganic chemistry [M]. third edition. Beijing: High Education Press 1992. 41-41.
- [7] David R Lide. Handbook of chemistry and physics [M]. the 85st edition. USA: The CRC Press 2005. 2122-2123.
- [8] Zhang Lili (张丽丽), ZHANG Jianzhong (张建中), REN Baoguo (任保国). Performance analysis of n-type PbTe prepared at super high pressure [J]. Chinese Journal of Power Sources 2005, (11): 758-761.
- [9] Zhao Jinfeng (赵晋锋), CHU Dewei (褚德威), ZHANG Weihong (张卫红). Internal resistance of thermal batteries with lithium alloy negative electrodes [J]. Chinese Journal of Power Sources 2006, (2): 137-140.

Combustion Product Characterization of the Iron Heated Powders in Thermal Batteries

CHONG Jin^{1,2*}, GAO Xueping², WANG Ji-qiang¹

(1. Tianjin Institute of Power Sources, Tianjin 300381, China;

2. Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: The combustion products of thermal battery used iron heated powders have been studied. It is identified by X-ray diffraction (XRD) analysis that the main compositions of the combustion products are Fe, FeO and KCl. The transmission electron microscopy (TEM) shows a typical core-shell structure with unreacted Fe particle core coated by FeO shell with a shell thickness of around 200 nm. The combusted iron heated powders exhibit no metal property, which is contrast to previous assumption. Further measurement indicates that at the ambient temperature the combustion products show semiconductor property of the p-type with conductivity in the order of $10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, which is five order lower than that of the iron at 800 K. Since the FeO layer formed during the iron heated powders combustion is thin, its contribution to the internal resistance of the thermal batteries is negligible.

Key words: thermal battery; iron heat powder; semiconductor; electrical conductivity