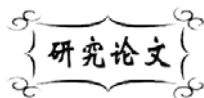


中图分类号: TM912.9XX  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 03-0197-07  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2017.01.003



# 热电池用氮化硼纤维基复合隔膜的 研制及性能研究

唐 杰, 张铭霞, 栾 强, 齐学礼, 林 雪, 唐建新, 李 茹  
山东工业陶瓷研究设计院有限公司, 山东 淄博 255000

**摘 要:** 以氮化硼纤维平纹布为载体, 用前驱体转化法在平纹布内部均匀复合纳米氧化镁颗粒, 制备出了氮化硼纤维基复合隔膜。用 SEM、厚度测试、热处理、TG-DSC、电解液吸附能力测试等手段研究了复合隔膜的结构、稳定性及电解液吸附能力。研究表明: 所制备的复合隔膜结构致密, 厚度为 300  $\mu\text{m}$  左右, 内部均匀复合纳米氧化镁颗粒, 具有良好的高温稳定性。复合处理工艺能够显著提高隔膜的电解液吸附能力和保持能力, 电解液吸附率达 160% 以上。

**关键词:** 热电池; 氮化硼纤维平纹布; 复合隔膜; 电解液吸附

热电池是 20 世纪 50 年代 ~ 60 年代发展起来的一种高温熔盐电池, 这种电池具有优异的综合性能, 具有较高的比能量和比功率, 并且能在各种恶劣的环境下正常工作, 因此可以在导弹、火箭以及应急电子仪器中作为供电电源, 在非军事装备如飞机应急电源、火警电源、地下高温探矿电源中也有应用<sup>[1-3]</sup>。

热电池外形通常为圆柱形, 主要组成部分包括正负极片、单体电池、壳体、激活系统等。电池内部装有若干组单体电池<sup>[4]</sup>, 单体电池由正极片、隔离片 (电解质)、负极片三片组成, 它们均被压制成圆形的薄片。这种设计的优点在于尽可能地利用了每个单体电池的单元面积<sup>[5]</sup>。热电池的组成及结构如图 1 所示。热电池的电解质在常温下为不导电的固体, 电极活性物质和电解质之间不发生化学反应, 处于非工作状态。使用时, 采用电流引燃电点火头, 电池内部温度迅速上升, 使电解质熔融并形成高导电率的离子导体, 从而激活电池, 短时间内即可给用电部件供给所需的直流电压和电流<sup>[6]</sup>。

隔膜是电池的重要部件之一, 对电池性能有重大影响<sup>[5]</sup>。目前使用最多的锂系热电池的正极材

收稿日期: 2017-01-18

收到修改稿日期: 2017-04-06

第一作者: 唐 杰 (1982 -), 女, 山东淄博人, 高级工程师。E-mail: wdove007@163.com。

通讯作者: 张铭霞 (1967 -), 女, 山东泰安人, 教授级高工。E-mail: mingxiazhang@163.com。

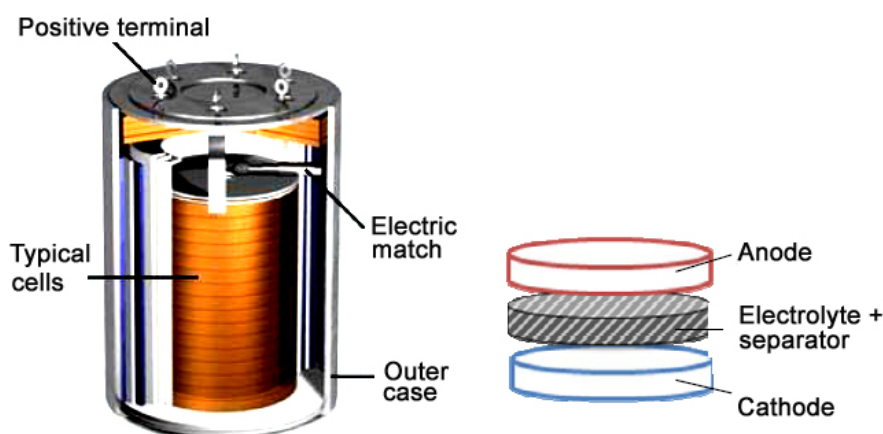


图 1 热电池结构示意图  
Figure 1 Structure of the Thermal battery

料为锂或锂合金, 负极材料主要是  $\text{FeS}_2$ , 电解质为  $\text{LiCl/KCl}$  二元体系或  $\text{LiCl-LiBr-KBr}$  三元体系电解质, 隔膜在该体系电池中直接受到硫化物、电解质和锂 (或锂合金) 的侵蚀。因此, 要求隔膜材料在具有良好耐腐蚀性的同时, 必须具有长寿命、耐高温的特点。

氮化硼纤维具有耐高温、耐化学腐蚀、电绝缘性好等优良特性。1978 年, 美国阿贡国家实验室进行了将 BN 纤维隔膜用于  $\text{LiAl/FeS}_x$  熔盐蓄电池隔膜的研究。该电池以熔融  $\text{LiCl-KCl}$  作电解质, 电池工作温度为  $400^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ 。一系列测试表明, 氮化硼纤维隔膜在  $\text{LiAl/FeS}_x$  熔盐蓄电池中工作寿命可以达到 8000 h, 重复循环 585 次。阿贡实验室认为, BN 纤维隔膜是唯一可作为  $\text{LiAl/FeS}_x$  熔盐蓄电池隔膜的材料<sup>[7]</sup>。Battles 等人<sup>[8]</sup>研究了 BN 纤维毡作为隔膜材料在  $\text{Li-Al/FeS}_x$  高温熔盐电池中的适用性。BN 纤维毡平均厚度 1.83 mm, 孔隙率为 93%, 组装电池之后的循环时间和循环次数分别为 1056 h 和 115 次, 电池库伦效率为 97%, 是十分理想的隔膜材料。美国 AD 报告<sup>[9]</sup>报道 Carborundum 公司、Fiber Materials 公司上世纪 70 年代均批量化生产氮化硼纤维隔膜用于高温熔盐电池, 电池运行 200 h ~ 1300 h 后, 隔膜仍然完整。

但是, 氮化硼自身的结构特点决定了其表面的功能基团极少, 只存在少量的羟基和氨基, 因此氮化硼的可润湿性相对较差, 氮化硼纤维布对电解液的浸润及吸附能力较弱, 直接作为高温熔盐电池的隔膜使用效果不理想。纳米  $\text{MgO}$  颗粒具有耐高温、耐化学腐蚀、大比表面积、较高的表面反应活性<sup>[10]</sup>, 特别是强表面碱性等特性, 是一种极具潜力的吸附剂<sup>[11]</sup>。Mccoy 在专利中报道了用氧化镁改性氮化硼隔膜用于热电池的工艺<sup>[12]</sup>。利用纳米  $\text{MgO}$  颗粒对氮化硼纤维布进行改性, 更能够显著提高隔膜的电解液吸附和保持能力。

本文利用氮化硼纤维布为载体, 通过前驱体转化工艺在其内部复合纳米氧化镁颗粒, 制备氮化硼纤维隔膜, 对氮化硼纤维隔膜的制备工艺进行了研究, 并对隔膜的性能进行了表征。

## 1 实 验

### 1.1 氮化硼纤维隔膜制备工艺

氮化硼纤维隔膜的制备工艺如图 2 所示: 将氧化硼纤维 (山东工业陶瓷研究设计院有限公司制备) 进行编织得到氧化硼纤维布, 然后经过低温氮化和高温热处理得到氮化硼纤维布; 以氮化硼纤维布为载体, 通过前驱体转化工艺在纤维布内部复合纳米氧化镁颗粒, 得到氮化硼纤维隔膜。

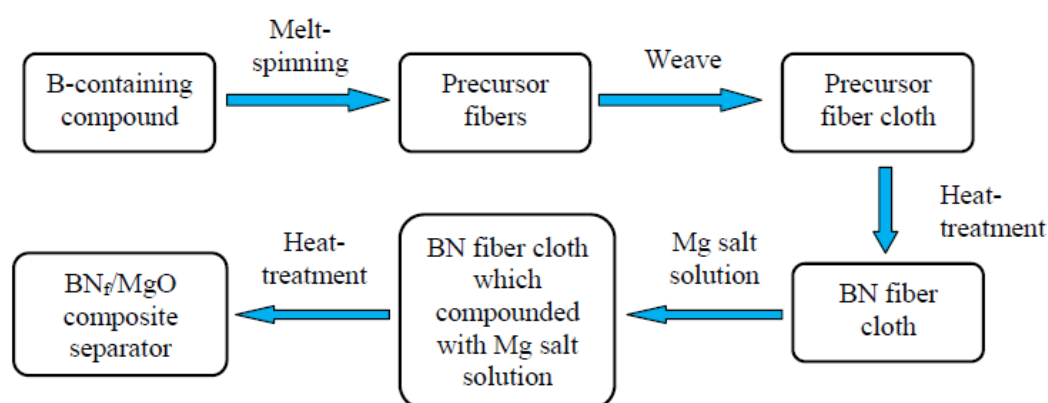


图 2 氮化硼纤维隔膜制备工艺

Figure 2 Technical process for the boron nitride fiber separator

氮化硼纤维布的制备工艺为：以直径为  $6\ \mu\text{m} \sim 8\ \mu\text{m}$  的氧化硼纤维束丝为织布纤维，用织布机对氧化硼纤维束丝进行平纹编织，得到厚度为  $200\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$  的氧化硼纤维平纹布；在管式氮化炉中，在流量为  $0.3\ \text{m}^3/\text{h} \sim 0.8\ \text{m}^3/\text{h}$  的氨气气氛下对氧化硼纤维布进行低温氮化处理，热处理温度为  $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ ；然后，在高温碳管炉中氮气气氛下对纤维布进行高温氮化处理得到氮化硼纤维布，热处理温度为  $1700^\circ\text{C} \sim 1900^\circ\text{C}$ 。在此过程中，氧化硼纤维布发生了一系列的化学转变，首先转化为含有硼、氮元素的络合物，然后在高温下逐步分解，最终得到氮化硼纤维布。

前驱体溶液的制备工艺为：称取一定量的醋酸镁颗粒（国药集团化学试剂有限公司）溶入水中，用磁力搅拌器进行搅拌至溶液完全透明为止，然后添加所得溶液总体积 5% 的某添加剂，得到前驱体溶液。

氮化硼纤维布的复合改性工艺为：将氮化硼纤维布浸入前驱体溶液中浸渍 24 h，取出后在烘箱中烘干 8 h  $\sim$  10 h；将烘干后的氮化硼纤维布放入马弗炉中，以一定的速度升温至  $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ ，保温一段时间后，醋酸镁颗粒完全转化成纳米氧化镁颗粒，均匀分布在氮化硼纤维布内部编织结构中，得到氮化硼纤维隔膜。

## 1.2 性能测试

用无锡市前洲测量仪器厂生产的厚度仪测试隔膜的厚度。每片隔膜分别取 10 个不同的位置测试厚度，取平均值。

采用宜兴市飞达电炉有限公司生产的马弗炉测试氮化硼纤维布的耐高温性能。升温速度为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，最高温度为  $700^\circ\text{C}$ ，保温时间 2 h。然后用游标卡尺测量样品的尺寸变化，用电子天平称量样品的重量变化。

采用瑞士 Mettler-Toledo 公司的 TGA-DSCI 型同步热分析仪测试样品的差热曲线。其测试原理为利用示差热电偶以一端测温、一端记录的方式得出试样与参照物之间的温度差，进而了解试样在升降温过程中的热变化，以鉴定未知试样。测试条件为：升温速率为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，最高测试温度  $1000^\circ\text{C}$ ，空气气氛。

采用荷兰 FEI 公司的 Sirion 200 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的显微结构。工作原理为：入射电子束与样品表面物相结构发生作用，产生二次电子以及背散射电子。经电子显微镜探头收集信息并放大成像后，可得到样品表面形貌图。测试采用加速电压为 10 kV，放大倍数在 34 倍  $\sim$  10000 倍之间。由于 BN 纤维及 BN 纤维复合隔膜导电性很差，需要在测试之前预先进行喷金处理，

使用的靶材为 Pt, 单个样品的喷涂时间为 60 s。

采用宜兴市飞达电炉有限公司生产的马弗炉在 550℃ 下将电解质熔融, 将已经称重的氮化硼纤维布浸入熔融电解质中, 时间约 1 min, 取出冷却凝固后, 用电子天平称重, 计算纤维布的增重百分率, 即为电解液吸附率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氮化硼纤维隔膜厚度影响因素

隔膜的厚度对隔膜的内阻影响较大, 厚度越高, 隔膜内阻越大。因此在满足强度要求的前提下, 隔膜越薄越有利于隔膜内阻的降低, 进而提高电池的比能量。

本研究分别采用 0.6 K、0.8 K 和 1 K 的氧化硼纤维束丝进行前驱体纤维布编织, 前驱体纤维平均直径为 6.3 μm, 对最终制备的氮化硼纤维隔膜的厚度进行了测试, 得到束丝内纤维根数与隔膜厚度之间的关系如图 3 所示。分别选用直径为 6 μm、7 μm、8 μm 的前驱体纤维进行编织, 束丝规格为 0.8 K, 得到不同直径纤维对应的隔膜厚度如图 4 所示。

从图 3 可以看出, 当前驱体纤维直径控制在 6.3 μm 时, 随着束丝内纤维根数的增加, 隔膜的厚度逐渐增加, 当束丝规格为 0.6 K 时, 对应的隔膜厚度平均值为 256 μm, 但是由于束丝内纤维根数较少, 束丝较细, 在编织过程中, 设备和纤维之间的摩擦容易使纤维束磨损甚至断裂, 从而影响编织过程。当束丝为 0.8 K 时, 对应的隔膜厚度平均值为 290 μm; 当束丝为 1 K 时, 对应的隔膜厚度为 343 μm。

从图 4 可以看出, 当束丝规格为 0.8 K 时, 随着纤维直径的增加, 隔膜厚度逐渐提高。由于直径小于 6 μm 的纤维离散系数较大, 纤维控制比较困难, 因此前驱体纤维直径不宜过细, 直径 6 μm 的纤维是最佳选择。

由此可以看出, 影响隔膜厚度的一个关键因素是前驱体纤维布编织时纤维束丝的规格和前驱体纤维直径。本实验优选 0.8 K 束丝、前驱体纤维直径为 6 μm 的纤维进行平纹布的编织。

### 2.2 氮化硼纤维布高温稳定性和显微形貌

利用马弗炉对氮化硼纤维布的耐高温性能进行了考核, 主要观察热处理前后隔膜的尺寸及重量

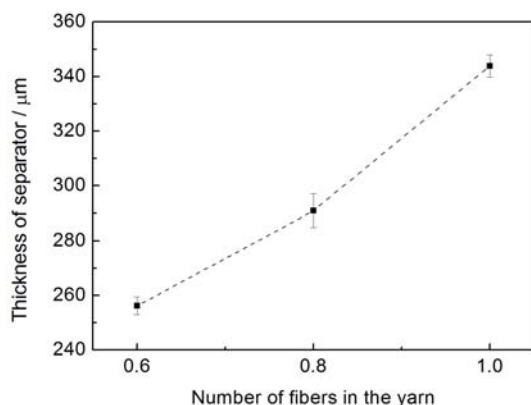


图 3 不同束丝根数对应的隔膜厚度  
Figure 3 Relation between the number of fibers in the yarn and thickness of the separator

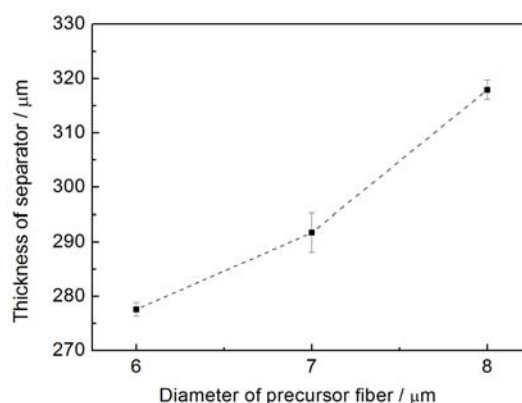


图 4 前驱体纤维直径与隔膜厚度关系  
Figure 4 Relation between the diameter of the precursor fiber and the thickness of the separator

的变化。样品数量为3个, 热处理最高温度为700℃, 保温时间2 h。热处理前后, 样品尺寸均没有发生任何改变, 失重均小于0.5%, 说明隔膜的耐温性能良好。

BN纤维布的SEM图片如图5所示。从图5(a)可以看出, 氮化硼纤维布采用平纹编织方式进行编织, 纤维布内部丝束直径为300 μm~700 μm, 编织紧密, 没有孔洞, 这种致密的编织方式可有效阻止电池内部因正负极接触而导致电池短路的现象发生。图5(b)所示为氮化硼纤维平纹布内部纤维束丝的照片, 纤维直径为6 μm~8 μm, 直径均匀。图5(c)是氮化硼纤维布内部单根纤维的SEM图, 可以看出, 纤维表面光滑, 没有明显缺陷。

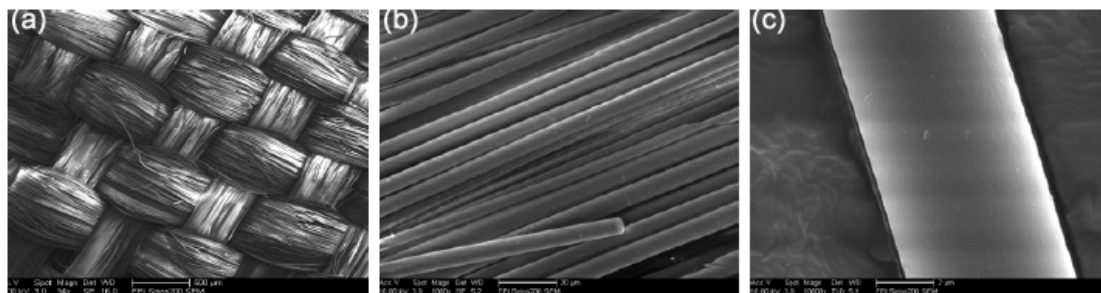


图5 氮化硼纤维布 SEM 图  
Figure 5 SEM micrographs of boron nitride fiber cloth

### 2.3 MgO 复合 BN 纤维隔膜的高温稳定性

图6是浸润醋酸镁溶液后的氮化硼纤维布在热处理过程中的TG-DSC曲线, 试验所考察的温度范围为室温~1000℃, 空气气氛下测试。从DSC曲线可以看出, 隔膜在122.90℃、146.53℃、194.52℃处的吸热峰对应于隔膜以及醋酸镁颗粒中自由水和结晶水的脱除, 366.33℃和413.21℃处的吸热峰对应于醋酸镁分解产生氧化镁的过程, 912.85℃附近的吸收峰可能对应于氮化硼隔膜中残留的极少量氧化硼在高温下的蒸发。

从TG曲线看出, 在430℃附近隔膜重量逐渐趋于平缓, 说明此时醋酸镁氧化分解反应已经完成, 完全转化成氧化镁, 质量趋于稳定, 因此可以确定氮化硼纤维布浸润镁盐溶液后的热处理温度为430℃~500℃。

综上所述, 氮化硼纤维隔膜的耐高温性能良好, 能够满足热电池高温运行环境的使用要求。

### 2.4 复合隔膜的形貌和性能

用扫描电子显微镜对复合处理后的氮化硼纤维隔膜进行了微观结构分析。图7(a)是经过MgO纳米颗粒复合处理后的氮化硼纤维隔膜全景图片, 图7(b)是隔膜内部纤维束丝, 图7(c)是隔膜内单根纤维放大后的图片。从图7(b)、(c)可以看出, 纤维和纤维之间以及纤维表面都均匀复合了纳米氧化镁颗粒, 氧化镁颗粒和氮化硼纤维表面具有良好的化学相容性, 氧化镁颗粒可以均匀地粘附在纤维表面。因此, 经改性后的氮化硼纤维隔膜结构均匀, 纳米颗粒的加入更进一步提高了隔膜的致密性, 避免了在应用过程中发生短路, 提高了使用的安全性。

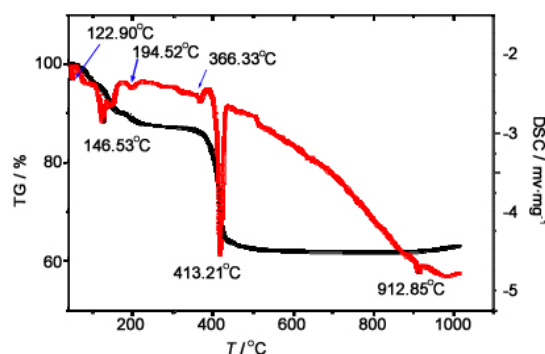


图6 浸润醋酸镁溶液后隔膜的TG-DSC曲线  
Figure 6 The TG-DSC curve of the separator after impregnation of magnesium acetate solution



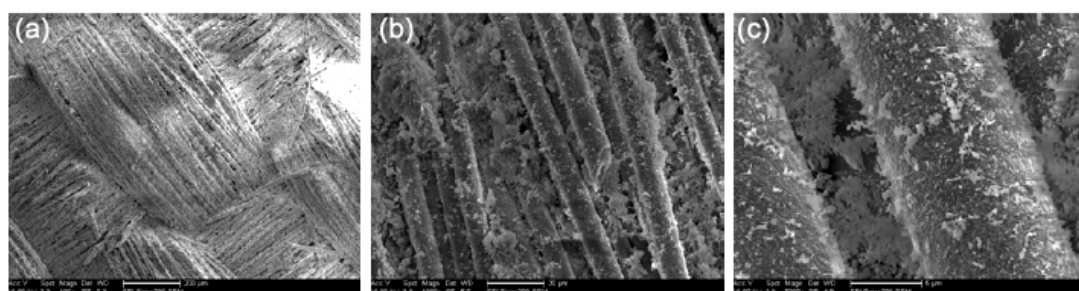


图 7 复合氮化硼纤维隔膜 SEM 图

Figure 7 SEM micrographs of boron nitride fiber based composite separator

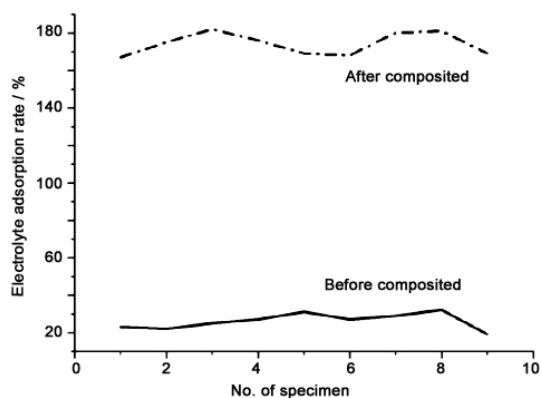


图 8 复合前后 BN 纤维隔膜的电解液吸附率

Figure 8 The electrolyte adsorption rate of BN fiber separator before and after composited

氮化硼材质本身表面润湿性较差, 因此氮化硼纤维布对电解液的浸润及吸附能力较弱, 不能直接作为高温熔盐电池的隔膜使用。为了改善氮化硼纤维隔膜的电解液浸润性, 选择具有较高表面反应活性及比表面积纳米 MgO 颗粒对氮化硼纤维布进行复合改性, 提高电解液的吸附及保持能力。图 8 是复合处理前后氮化硼纤维隔膜的电解液吸附率对比曲线。从图中看出, 经过复合处理的隔膜其电解液吸附率达到 160% 以上, 是氮化硼纤维布的 8 倍左右。

图 9 (a) 是吸附了电解质后的 BN 纤维隔膜内部结构图片, 可以看出, 每根纤维表面以及纤维与纤维之间均匀包覆了电解质。图 9 (b) 是放电结束后的 BN 纤维隔膜内部结构, 可以看出, 放电结束后隔膜内部仍然保存有大量的电解质, 说明经过复合处理后的隔膜的电解液吸附和保持能力优异, 满足电池使用要求。

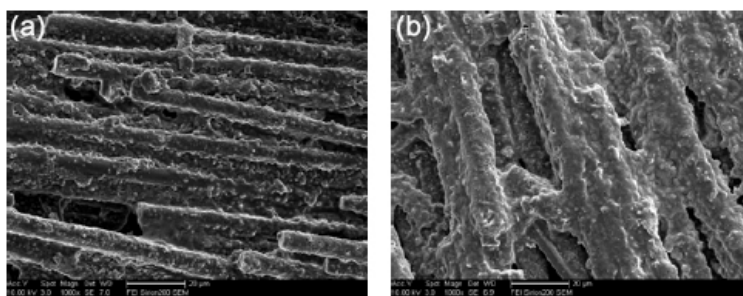


图 9 放电前后 BN 纤维隔膜电解液吸附情况 SEM 照片

Figure 9 SEM micrographs of BN fiber separator before and after discharge

### 3 结 论

(1) 前驱体纤维的规格参数对隔膜厚度影响最大, 通过不同规格纤维制备的隔膜厚度对比, 确定利用直径为  $6\ \mu\text{m}$ 、0.8 K 纤维进行纤维布编织, 制备了厚度在  $300\ \mu\text{m}$  左右的氮化硼纤维复合隔膜。

(2) 利用马弗炉高温热处理测试氮化硼纤维布的耐高温性能, 在  $700^\circ\text{C}$  热处理 2 h 后失重小于 0.5%, 尺寸无明显变化, 说明氮化硼纤维布耐高温性能优良, 满足高温熔盐电池使用要求。

(3) 对浸润镁盐溶液后的氮化硼纤维布进行 TG-DSC 分析, 发现在 430°C 左右镁盐分解完毕, 完全转化成氧化镁, 因此确定制备复合隔膜的热处理温度为 430°C ~ 500°C。

(4) 氮化硼纤维布表面润湿性能较差, 在其内部复合纳米氧化镁颗粒能够显著提高隔膜的电解液吸附及保持能力, 放电结束后隔膜内部仍然保留大量电解质。

## 参考文献

- [1] 高俊奎, 黄来和. 现代热电池电极材料现状及展望[J]. 电源技术, 2000, 24 (6): 370-373.
- [2] KAUFMANN S, CHAGNON G. Thermal battery for aircraft emergency power [C] // IEEE. IEEE 35th International Power Sources Symposium. USA, New Jersey: IEEE, 1992: 227-230.
- [3] 侯满义, 秦玉勋, 刘占辰, 等. 热电池作为飞机应急系统电源应用研究[J]. 火工品, 2003, (1): 33-36.
- [4] 张春晓, 穆士博. 热电池在空空导弹上的应用及发展趋势[J]. 电源技术, 2010, 34 (6): 614-615.
- [5] 李国欣. 新型化学电源技术概论[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2007.
- [6] 谢翔, 刘爱军. 热电池的基本原理和应用方法[J]. 电源技术应用, 1999, 10 (5): 25-27.
- [7] 陆瑞生, 刘效疆. 热电池[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005.
- [8] MATHERS JP, OLSZANSKI TW, BATTLES JE. Evaluation of porous paper and felt ceramics for electrode separators in high temperature Li-Al/LiCl-KCl/FeSx cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1977, 124 (8): 1149-1154.
- [9] BROOMAN EW, SHILLITO KR, BOYD WK. A survey of the use of ceramics in battery and fuel cell applications [R]. USA, OH: Battelle Columbus Labs, 1977.
- [10] 管洪波, 王培, 王晖, 等. 高比表面纳米 MgO 的制备及其影响因素研究[J]. 物理化学学报, 2006, 22 (7): 804-808.
- [11] COPP AN. Magnesia/Magnesite. American Ceramic Society Bulletin, 1995, 74 (6): 135-137.
- [12] MCCOY LR. Method of enhancing the wettability of boron nitride for use as an electrochemical cell separator. 美国, US4360578 [P]. 1981-01-23.

※ ※

## Fabrication and Properties of Boron Nitride Fiber Based Composite Separator for Thermal Battery

TANG Jie, ZHANG Ming-Xia, LUAN Qiang, QI Xue-Li, LIN Xue,  
TANG Jian-Xin, LI Ru

*Shandong Research & Design Institute of Industrial Ceramics, Zibo 255000, China*

**Abstract:** Nano MgO particles modified boron nitride fiber based composite separator was prepared by using precursor conversion technology with boron nitride fiber plain cloth as supporting membrane. The structure, stability and the electrolyte adsorption ability of the composite separator were studied. The structure of the separator is compact, the thickness is about 300  $\mu\text{m}$ , Nano MgO particles were uniformly distributed in the inner part of the separator. The separator has good thermal dimensional stability. The combined treatment could significantly improve the electrolyte adsorption and retention capacity of the separator, the electrolyte adsorption rate of the separator is above 160%.

**Key words:** Thermal battery; Boron nitride fiber plain cloth; Composite separator; Electrolyte adsorption