

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2015.05.005

# Al/Ni 自支撑纳米含能薄膜制备及在 热电池中的应用\*

程 龙<sup>①</sup> 李 杰<sup>①</sup> 官 震<sup>①</sup> 余福山<sup>②</sup> 朱 朋<sup>①</sup> 叶迎华<sup>①</sup> 李永坚<sup>③</sup>

①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

②北方特种能源集团西安庆华公司(陕西西安,710025)

③山西江阳化工有限公司(山西江阳,030043)

[摘 要] 采用真空磁控溅射镀膜和光刻技术制备出成膜质量良好的 Al/Ni 自支撑纳米含能薄膜,并将其应用于热电池中,替代传统热电池中的铅加热剂作为热电池的热源组件。结果表明:采用 Al/Ni 自支撑纳米含能薄膜作为热电池中的加热剂材料能够提升热电池性能;利用末端加热工艺可有效减少热电池的热损失;在不同电流密度下激发,激活时间与输出电流密度成正比,工作时间和峰值电压与输出电流密度成反比。

[关键词] Al/Ni 自支撑纳米含能薄膜;热电池;加热剂;末端加热

[分类号] TJ45;TN37

## 引言

纳米多层含能薄膜是由不同金属、合金、金属氧化物相互交替叠加而形成的一种含能薄膜材料,它作为一种新结构含能纳米材料<sup>[1-2]</sup>,可在较低的能量刺激下发生放热反应,具有反应瞬间完成、放热量大等特点。纳米多层含能薄膜在外加能量的诱发下,可发生自持反应,反应放热瞬间可获得 1 000 ~ 3 000 ℃ 的高温,反应波传播速度可达 9 m/s<sup>[3-4]</sup>。Weihs<sup>[5]</sup> 团队较为详细和系统地研究了 Al/Ni 复合薄膜的特性、合金化过程以及反应机理等方面内容,Mann<sup>[6]</sup> 建立了 Al/Ni 复合薄膜反应速度传播的数学模型,指出预混层对自蔓延反应的传播速度有抑制作用,Gavens<sup>[7]</sup> 详细地阐述了预混层厚与反应传播速度的关系。

热电池是用电池本身的加热系统把不导电的固体状态盐类电解质加热熔融呈离子型导体而进入工作状态的一种热激活储备电池<sup>[8]</sup>。该熔盐电解质电池具有以下特点:放电功率大;具有很高的比能量和比功率;具有使用环境温度宽、储存时间长、激活迅速可靠、结构紧密、工艺简便、造价低廉、不需要维护等特点。因此热电池是现代武器(导弹、核武器、火炮等)十分理想的电源,在军用电源中占有十分重要的地位<sup>[9-10]</sup>。本文对 Al/Ni 自支撑纳米含能薄

膜用作热电池加热剂材料的可行性及其性能进行研究,对于提高热电池的性能具有重要意义。

## 1 试验过程

### 1.1 试剂、靶材与仪器

试剂:丙酮,上海凌峰化学试剂;乙醇,国药集团化学试剂;去离子水,自制;光刻胶,AZ5200;专用显影液,与去离子水按体积比 1 : 3 配制。

靶材:Al 靶、Ni 靶、Cu 靶,规格均为  $\varnothing 76$  mm  $\times$  4 mm 圆形金属薄片,其中 Al 靶纯度为 99.99%,Ni 靶中掺杂 7% 的 V,用来消除 Ni 靶磁性,Cu 靶纯度为 99.99%。

仪器:沈阳科友研究所 MS550 多功能自动控制磁控溅射镀膜系统;美国 FEI 公司 Quanta FEG250 型扫描电子显微镜;德国蔡司(ZEISS ultra plus gemini)电子能谱(EDS);德国 Bruker D8 Advance 型 X-射线衍射仪;德国 Netzsch STA 449 C 型 DSC-TG 联用同步热分析仪;中国科学院光电技术研究所 URE-2000A 型紫外光刻机。

### 1.2 薄膜制备及表征

薄膜制备:首先对黄铜基片进行超声清洗干燥后,用匀胶机在其表面形成一层厚度为 3  $\mu$ m 的均

\* 收稿日期:2015-03-04

基金项目:总装预研基金(9140A0508XXBQ02074)

作者简介:程龙(1988 ~ ),男,硕士研究生,主要从事 Al/Ni 薄膜在热电池中的应用的研究。E-mail:chenglong\_880708@163.com

通信作者:叶迎华(1962 ~ ),女,博导,教授,主要从事先进火工品技术研究。E-mail:yyinghua@njjust.edu.cn

匀胶膜;用厚度为 100 μm、外径为 50 mm、内径为 18 mm 的圆形铁片作为掩膜版,采用非接触式曝光法对其进行曝光;用专用显影液显影,溶去被曝光部分光刻胶;然后将显影后黄铜片基片(连同掩膜版一起)放入真空磁控溅射镀膜机的真空室,交替镀 Al、Ni 层,得到∅18 mm 的 Al/Ni 复合薄膜;最后,将基片放入去离子水中,沿 Al/Ni 复合薄膜边缘轻轻弯折黄铜基片,待其边缘出现翘起现象后,用刀片沿薄膜边缘翘起处小心剥离,得到 Al/Ni 自支撑纳米含能薄膜。

薄膜表征:利用扫描电子显微镜(SEM)对 Al/Ni 自支撑纳米含能薄膜进行表面和截面形貌表征;采用电子能谱(EDS)分析 Al/Ni 自支撑纳米含能薄膜的元素组成;利用 X 射线衍射分析(XRD)测试 Al/Ni 自支撑纳米含能薄膜的晶型结构;用示差扫描量热法(DSC)分析 Al/Ni 自支撑纳米含能薄膜的放热效应。

1.3 Al/Ni 自支撑薄膜在热电池中的应用

以锂合金/二硫化铁热电池为例,其阳极材料为 LiSi 合金,阴极材料为 FeS<sub>2</sub>,电解质为 LiCl-KCl 二元电解质,加热剂为锆加热剂,具有放电时间长、电压平稳、无电噪声、比能量和比功率大等优点,但是电池的激活时间较长,工作时间比较短。本文利用 Al/Ni 自支撑纳米含能薄膜替代锆加热剂作为热电池的热源组件,其他部分不变,按表 1 所示条件装配 4 发热电池。

表 1 热电池装配、测试工艺条件

Tab. 1 Assembly and test conditions of the thermal battery

电池编号	单体电池个数	理论输出电压/V	加热剂材料
1 <sup>#</sup>	3	6	Al/Ni 薄膜
2 <sup>#</sup>	3	6	Al/Ni 薄膜
3 <sup>#</sup>	3	6	Al/Ni 薄膜
4 <sup>#</sup>	3	6	Al/Ni 薄膜

单体电池薄膜片数	Al/Ni 收口压力/N	是否有末端加热	输出电流/A	电流密度/(A·cm <sup>-2</sup> )
3	1 000	无	5.00	3.03
3	1 000	有	5.00	3.03
3	1 000	有	1.65	1.00
3	1 000	有	3.30	2.00

2 试验结果与讨论

2.1 自支撑薄膜的表征

2.1.1 自支撑薄膜的 SEM 表征

图 1 为 Al/Ni 自支撑纳米含能薄膜 SEM 形貌

图。图 1(a)为表面形貌图,从图中可以看出,Al/Ni 自支撑纳米含能薄膜表面较为平整,颗粒比较均匀,薄膜较致密,未出现裂缝、起皮等现象;图 1(b)为截面形貌图,从图中可以看出,Al/Ni 自支撑纳米含能薄膜层状结构明显,层与层之间结合紧密。表明 Al/Ni 自支撑纳米含能薄膜的成膜质量良好。

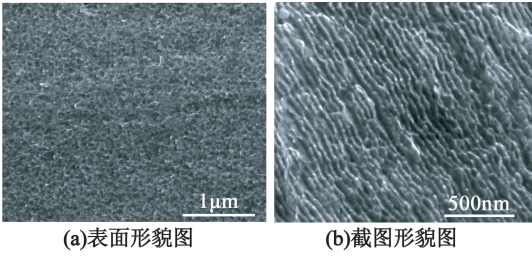


图 1 自支撑薄膜 SEM 形貌图

Fig. 1 SEM of the self-supporting film

2.1.2 自支撑薄膜的 EDS 表征

从图 2 可以看出 Al/Ni 自支撑纳米含能薄膜中主要含有 Al、Ni、O 3 种元素,这是由于试验所使用 Al 靶材容易氧化,因此样品中存在少量 O 元素。从表 2 中可知 Al/Ni 自支撑纳米含能薄膜中各元素含量分布,其中主要元素为 Al、Ni,少量 O 元素在误差允许范围内。

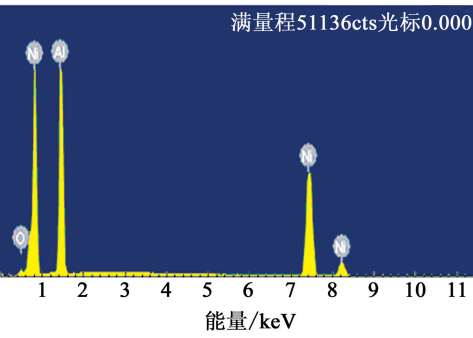


图 2 自支撑薄膜 EDS 谱图

Fig. 2 EDS spectra of the self-supporting film

表 2 自支撑薄膜中各元素含量

Tab. 2 Content of each element in the self-supporting film

元素	Ni	Al	O
质量分数	70.72	28.30	0.98
摩尔分数	52.04	45.32	2.64

2.1.3 自支撑薄膜的 XRD 表征

对图 3 进行分析可知,Al、Ni 的主要衍射峰分别对应着 Al(010)、Ni(111) 晶面,结果表明 Al/Ni 自支撑纳米含能薄膜衍射峰的峰形尖锐,结晶性较好,薄膜中的 Al 膜和 Ni 膜均为晶体结构,成分分别

为对应的金属单质 Al 和 Ni, 因为真空室内本底真空度和氩气纯度较高, 所以薄膜沉积纯度高, 没有杂质。在膜生长过程中, 由于择优取向的原因, Al 薄膜主要以 Al (010) 晶型存在, Ni 薄膜主要以 Ni (111) 晶型存在。

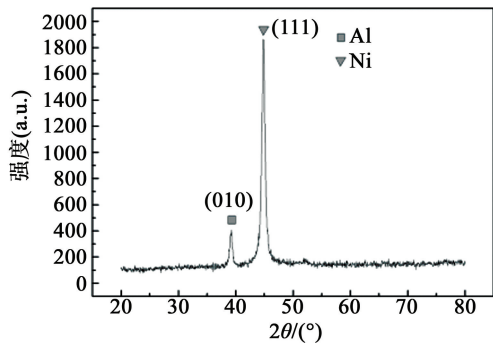


图 3 自支撑薄膜 XRD 图

Fig. 3 XRD spectra of the self-supporting film

### 2.1.4 自支撑薄膜的 DSC 表征

图 4 是 Al/Ni 自支撑纳米含能薄膜在升温速率为 40 K/min 条件下测得的 DSC 曲线。从曲线可知, Al/Ni 自支撑纳米含能薄膜在 230 ~ 350 °C、380 ~ 510 °C、750 ~ 940 °C 3 个温度区间内存在放热峰。根据前 2 个放热峰可知, 当样品在纳米级尺度时, 反应活性得到大幅度提高, 在远低于 Al、Ni 熔点的温度时便发生了反应。当 Al 和 Ni 单层膜厚为 45 nm 和 30 nm 时, 按照化学计量比 1 : 1 进行反应, 即  $\text{Al} + \text{Ni} = \text{AlNi}$ ,  $\Delta H_0 = -1\,381\text{ J/g}^{[11]}$ 。通过对本试验样品 DSC 曲线进行积分, 可以估算出反应的放热量为 1 134.64 J/g。

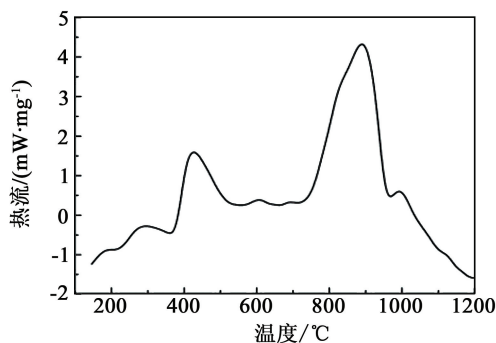


图 4 自支撑薄膜的 DSC 图

Fig. 4 DSC of the self-supporting film

### 2.2 基于自支撑纳米含能薄膜的热电池性能测试

图 5 为 1<sup>#</sup>热电池在常温下激活, 输出电流为 5A、恒流, 输出电流密度为 3.03 A/cm<sup>2</sup> 时的放电电压与时间曲线, 从图中可以看出, 该热电池在放电过程中峰值电压达到 5.10 V, 工作时间达到 6.8 s, 激活时间为 0.075 s, 电压输出曲线平稳, 整体工作情况良好。

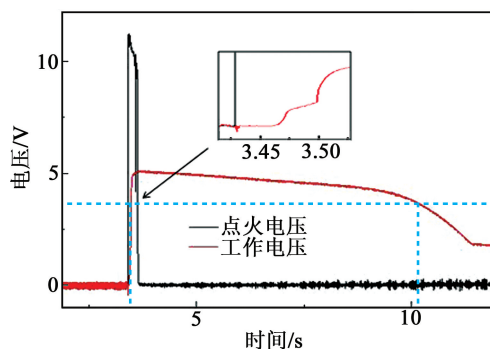


图 5 1<sup>#</sup>热电池放电电压-时间曲线

Fig. 5 Discharge voltage-time curves of 1<sup>#</sup> thermal battery

图 6 为同等条件下传统热电池的放电电压与时间曲线。从图 6 中可以看出该热电池在放电过程中峰值电压达到 4.94 V, 工作时间达到 5.0 s, 激活时间为 0.138 s。与 1<sup>#</sup>热电池相比, 其峰值电压、工作时间、激活时间均处于劣势。以上试验表明, 用 Al/Ni 自支撑纳米含能薄膜作为热电池的加热剂材料这一方案可行, 且其电性能较传统热电池更为优越。

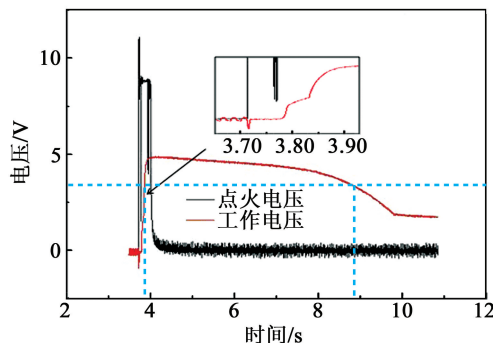


图 6 传统热电池放电电压-时间曲线

Fig. 6 Discharge voltage-time curves of the traditional thermal battery

图 7 为 2<sup>#</sup>热电池在常温下激活, 输出电流为 5A、恒流, 输出电流密度为 3.03 A/cm<sup>2</sup> 时的放电电压与时间曲线, 从图 7 中可以看出, 该热电池在放电过程中峰值电压达到 5.11 V, 工作时间达到 12.6 s, 激活时间为 0.082 s, 电压输出曲线平稳, 整体工作

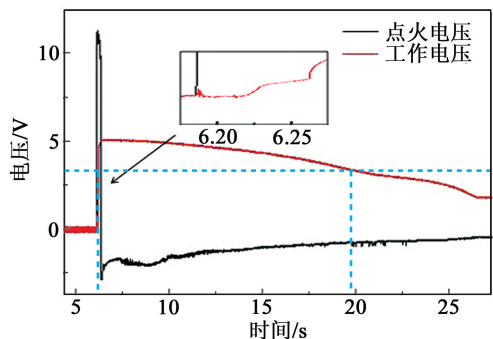


图 7 2<sup>#</sup>热电池放电电压-时间曲线

Fig. 7 Discharge voltage-time curves of 2<sup>#</sup> thermal battery



情况良好。与 1<sup>#</sup>热电池相比,激活时间、峰值电压无较大变化,但工作时间显著增长,这是由于加装末端加热装置后,热电池内部热损失减少,温度长时间保持在热电池电解质工作所需温度,从而促使热电池工作时间加长。

图 8 为带有末端加热的传统热电池在同等条件下放电电压与时间曲线。从图 8 中可以看出,该热电池在放电过程中峰值电压达到 4.98 V,工作时间达到 13.0 s,激活时间为 0.128 s,与 2<sup>#</sup>热电池(图 7)相比,工作时间基本相等,但峰值电压、激活时间明显偏低;与普通传统热电池(图 6)相比,带有末端加热的传统热电池的工作时间显著增加,激活时间及峰值电压也有小幅提升。以上试验表明,在同等条件下,末端加热能有效减少热电池的热损失,对提升热电池电性能具有积极的促进作用,基于 Al/Ni 自支撑纳米含能薄膜的热电池在电性能上优越于传统热电池。

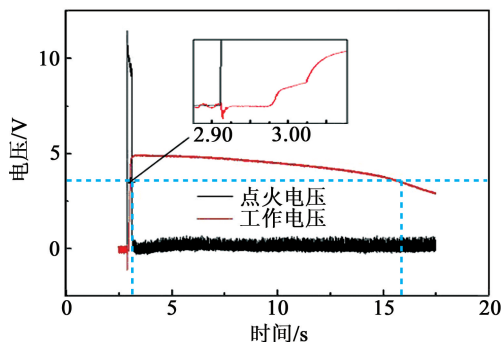


图 8 带有末端加热的传统热电池  
放电电压-时间曲线

Fig. 8 Discharge voltage-time curves of  
traditional thermal battery with end-heating

图 9 为 3<sup>#</sup>热电池在常温下激活,输出电流密度为 1.00 A/cm<sup>2</sup> 时的放电电压与时间曲线。放电过程中峰值电压达到 5.71 V,工作时间达到 31.0 s,激活时间为 0.059 s。图 10 为 4<sup>#</sup>热电池在常温下激活,输出电流密度为 2.00 A/cm<sup>2</sup> 时的放电电压与时间

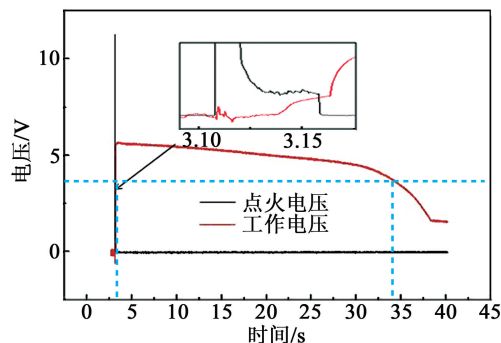


图 9 3<sup>#</sup>热电池放电电压-时间曲线

Fig. 9 Discharge voltage-time curves of 3<sup>#</sup> thermal battery

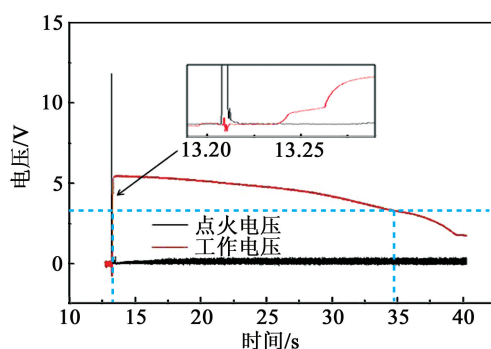


图 10 4<sup>#</sup>热电池放电电压-时间曲线

Fig. 10 Discharge voltage-time curves of 4<sup>#</sup> thermal battery

间曲线。放电过程中峰值电压达到 5.48 V,工作时间达到 20.0 s,激活时间为 0.060 s。以上试验结果表明,基于 Al/Ni 自支撑纳米含能薄膜的热电池能够在低输出电流密度下正常工作,且其激活时间与输出电流密度成正比,工作时间和峰值电压与输出电流密度成反比。

### 3 结论

1) 采用 Al/Ni 自支撑纳米含能薄膜作为热电池中的加热剂材料,效果良好,当输出电流为 5 A、恒流,输出电流密度为 3.03 A/cm<sup>2</sup> 时,与传统热电池相比,峰值电压由 4.94 V 提高至 5.10 V,激活时间由 0.138 s 加快至 0.075 s,工作时间由 5.0 s 延长至 6.8 s,性能显著提升。

2) 末端加热能有效减少热电池的热损失,增强热电池工作性能。当输出电流为 5 A、恒流,输出电流密度为 3.03 A/cm<sup>2</sup> 时,传统热电池放电峰值电压为 4.98 V,激活时间为 0.128 s,工作时间 13.0 s;基于 Al/Ni 自支撑纳米含能薄膜的热电池放电峰值电压为 5.11 V,激活时间为 0.082 s,工作时间为 12.6 s,性能均显著提升。

3) 基于 Al/Ni 自支撑纳米含能薄膜的热电池能够在不同的低输出电流密度下工作,当输出电流为 1.65 A、恒流,输出电流密度为 1.00 A/cm<sup>2</sup> 时,放电峰值电压为 5.71 V,激活时间为 0.059 s,工作时间为 31.0 s;当输出电流为 3.3 A、恒流,输出电流密度为 2.00 A/cm<sup>2</sup> 时,放电峰值电压为 5.48 V,激活时间为 0.060 s,工作时间为 20.0 s。通过对比数据分析,在热电池正常工作情况下,激活时间与输出电流密度成正比,工作时间和峰值电压与输出电流密度成反比。

### 参考文献

- [1] 谭俊,杨红军,郭文才. 纳米多层复合镀层的制备及其应用研究[J]. 材料导报,2005,19(增刊2):191-196.  
Tan Jun, Yang Hongjun, Guo Wencai. Progress in application and electrodeposition of nano-multilayer of composite

- coating[J]. Material Review, 2005, 19 ( suppl 2 ): 191-196.
- [2] Qiu Xiaotun, Zhu Jie, Oiler J, et al. Localized parylene-C bonding with reactive multilayer foils[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42 ( 18 ): 185411-185416 (6).
- [3] Adams D P, Rodriguez M A, McDonald J P, et al. Reactive Ni/Ti nanolaminates [J]. Journal of Applied Physics, 2009, 106(9):093505.
- [4] Swiston A J, Hufnagel T C, Weihs T P. Joining bulk metallic glass using reactive multilayer foils[J]. Scripta Materialia, 2003, 48(12):1575-1580.
- [5] Barbee Jr T W, Weihs T P. Ignitable heterogeneous stratified structure for the propagation of an internal exothermic chemical reaction along an expanding wavefront and method of making same;US,5538795[P]. 1996-07-23.
- [6] Mann A B, Gavens A J, Reiss M E, et al. Modeling and characterizing the propagation velocity of exothermic reactions in multilayer foils[J]. Journal of Applied Physics, 1997, 82(3): 1178-1188.
- [7] Gavens A J, Van Heerden D, Mann A B, et al. Effect of intermixing on self-propagating exothermic reactions in Al/Ni nanolaminates foils[J]. Journal of Applied Physics, 1999, 87(3): 1255-1263.
- [8] 陆瑞生,刘效疆. 热电池[M]. 北京:国防工业出版社, 2005.
- [9] 王传东. 热电池发展综述[J]. 电源技术, 2013, 137 (11):2077-2079.  
Wang Chuandong. Development of thermal battery[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2013, 137(11):2077-2079.
- [10] 刘胜洋,高虹,孙丽娜. 热电池电极材料的研究现状及展望[J]. 节能, 2010(11):17-20.  
Liu Shengyang, Gao Hong, Sun Lina. Present situation and development of electrode materials for thermal battery[J]. Energy Conservation, 2010(11):17-20.
- [11] Fischer S H, Grubelich M C. Theoretical energy release of thermites, intermetallics, combustible metals[C]//Proceedings of 24th International Pyrotechnics Seminar. Monterey, CA, 1998.

## Preparation of Al/Ni Self-supporting Energetic Nanofilms and Its Application in the Thermal Battery

CHENG Long<sup>①</sup>, LI Jie<sup>①</sup>, GUAN Zhen<sup>①</sup>, YU Fushan<sup>②</sup>, ZHU Peng<sup>①</sup>, YE Yinghua<sup>①</sup>, LI Yongjian<sup>③</sup>

①School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology ( Jiangsu Nanjing, 210094)

②Xi'an Qinghua Company, North Special Energy Group Co., Ltd. (Shaanxi Xi'an, 710025)

③Shanxi Jiangyang Chemical Co., Ltd. (Shanxi Jiangyang, 030043)

[ABSTRACT] The Al/Ni self-supporting energetic nanofilms has been prepared by the vacuum magnetron sputtering coating and photolithographic technology and applied to thermal battery aiming at substituting for the conventional zirconium heating agent. Results show that the Al/Ni self-supporting energetic nanofilms used as the heating agent materials can improve the performance of the thermal battery, and effectively reduce the heat loss with the end-heating. Under the excitation of the different current densities, the output current densities is proportional to the activation time, while is inversely proportional to both the working time and peak voltage.

[KEY WORDS] Al/Ni self-supporting energetic nanofilms; thermal battery; heating agent; end-heating

## 声 明

1、本刊对发表的文章拥有出版电子版、网络版版权,并拥有与其他网站交换信息的权利。本刊支付的稿酬已包含以上费用。

2、本刊文章版权所有,未经书面许可,不得以任何形式转载。

《爆破器材》编辑部