

文章编号: 1003-1480 (2025) 01-0070-07

热电池 $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 复合正极材料利用率的影响因素

宋卫兵¹, 孙现忠¹, 康二维¹, 王磊¹, 骆静¹, 何董琦¹, 白银祥¹, 钱玉敏²

(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 物理学院, 北京, 100081)

摘要: 采用高能球磨和磁悬浮筛分法制备了不同粒径的 $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 复合正极材料, 并通过单体电池放电试验研究了 $\text{LiB/LiCl-LiBr-KBr/FeS}_2\text{-CoS}_2$ 热电池中正极材料粒径、正负极质量比和放电温度对正极材料利用率的影响。结果表明: 在 450°C 条件下, 当 FeS_2 粒径为 $7.85\sim 59.12\ \mu\text{m}$ 时, 正极材料利用率随 FeS_2 粒径的减小而增大; 当 FeS_2 粒径为 $3.30\sim 7.85\ \mu\text{m}$ 时, 正极材料利用率随 FeS_2 粒径的减小而减小。 $\text{FeS}_2(7.85\ \mu\text{m})\text{-CoS}_2(8.06\ \mu\text{m})$ 复合正极单体电池的放电性能最佳, 截止电压 $1.5\ \text{V}$ 时, 其放电比容量为 $342.4\ \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 正极材料利用率为 48.8% 。随着单体电池工作时间的延长, 其放电比容量随正负极质量比的减小而增大, 在正负极质量比为 1.67 时, 450°C 条件下的 $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 复合正极单体电池的放电比容量高于 400°C 和 500°C , 截止电压 $1.5\ \text{V}$ 时, 其放电比容量为 $389.2\ \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 正极材料利用率高达 55.5% 。

关键词: 热电池; 预处理; 正极材料利用率; 正负极质量比; 放电温度

中图分类号: TJ45⁹ 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2025.01.012

The Influencing Factors of $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ Positive Electrode Materials Utilization Rate of Thermal Battery

SONG Wei-bing¹, SUN Xian-zhong¹, KANG Er-wei¹, WANG Lei¹, LUO Jing¹, HE Dong-qi¹, BAI Yin-xiang¹, QIAN Yu-min²

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

Abstract: The $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ composite positive electrode materials with different particle sizes were prepared using high-energy ball milling and magnetic suspension screening methods. The effects of particle size, positive and negative mass ratio, and discharge temperature on the utilization rate of positive electrode materials in $\text{LiB/LiCl-LiBr-KBr/FeS}_2\text{-CoS}_2$ thermal batteries were studied through single cell discharge tests. The results show that under the condition of 450°C , when the particle size of FeS_2 is between $7.85\sim 59.12\ \mu\text{m}$, the positive electrode material utilization rate increases with the decrease of FeS_2 particle size; When the particle size of FeS_2 is between $3.30\sim 7.85\ \mu\text{m}$, the positive electrode material utilization rate decreases with the decrease of FeS_2 particle size. The $\text{FeS}_2(7.85\ \mu\text{m})\text{-CoS}_2(8.06\ \mu\text{m})$ composite positive electrode has the best discharge performance. With the voltage cutoff of $1.5\ \text{V}$, the specific discharge capacity is $342.4\ \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ and positive electrode material utilization rate is 48.8% . With the prolongation of the working time of the single cell battery, the specific discharge capacity increases with the decrease of positive and negative mass ratio. When the positive and negative mass ratio is 1.67 , the $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ composite positive electrode has a higher discharge specific capacity under 450°C than those under 400°C and 500°C . With the voltage cutoff of $1.5\ \text{V}$, the specific discharge capacity is $389.2\ \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ and the utilization rate of positive electrode material is as high as 55.5% .

Key words: Thermal battery; Pretreatment; Positive electrode material utilization rate; Positive and negative mass ratio; Discharge temperature

热电池是一种一次性使用的电池, 只有在达到熔盐的熔点时才能被激活, 故其具有较长的储存寿命和

收稿日期: 2023-12-08

作者简介: 宋卫兵 (1994), 男, 工程师, 主要从事火工品热电池正极材料研究。

引用本文: 宋卫兵, 孙现忠, 康二维, 等. 热电池 $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 复合正极材料利用率的影响因素[J]. 火工品, 2025(1): 70-76.

高可靠性^[1-2]。同时,热电池具有高放电功率、大比功率、良好的环境温度适应性以及快速可靠的激活能力,因而被广泛应用于军事领域和紧急电源供应,例如导弹、军火和核武器等^[3-4]。热电池的核心组件是单体电池,由正极、电解质和负极组成。目前,由于电解质和负极材料的替代品难以找到,所以正极材料成为制约其性能发挥的关键因素。在锂系热电池中,FeS₂和CoS₂是最常用的正极材料,尽管其他类型的正极材料正在研发中,但距离实际应用为时尚早。FeS₂资源丰富、成本低廉、性能稳定,但其低电导率和较差的热稳定性导致其放电比容量较低。与FeS₂相比,CoS₂虽然电导率和热稳定性更高,但其起始放电电压较低,只在实验室中人工合成,因此成本较高。

在氧化还原过程中充分利用材料的各种氧化态,实现所有电子的交换是提高正极材料利用率的关键。Ming等^[5]研究比较了纳米级和亚微米级FeS₂与微米级FeS₂的放电特性,发现前者的FeS₂利用率更高,但该研究并未深入探讨微米级粒径段的影响。此外,正负极的质量比和放电温度对反应活化能和整体容量设计有显著影响^[6],这些因素也会影响正极活性材料的利用率,但目前的研究尚未系统地阐明这些因素对正极材料利用率的具体影响。

为探究影响正极活性物质利用率的因素,本研究采用高能球磨和磁悬浮筛分技术制备了不同粒径的FeS₂-CoS₂复合正极材料,通过X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、比表面积(BET)测试和热重(TG)测试等手段对材料进行了详细表征。进一步地,本研究以FeS₂-CoS₂(含20%共熔盐)为正极,LiB合金为负极,LiCl-LiBr-KBr共熔盐与氧化镁的混合物为电解质,压制成单体电池,并与工业中常用的复合正极材料的放电性能进行对比。通过综合分析,研究了正极材料的粒径、正负极质量比和放电温度对正极材料利用率的影响。

1 实验方法

1.1 材料制备

本实验选择LiB合金作为负极材料,电解质选用

了熔点为310℃的LiCl-LiBr-KBr共熔盐与氧化镁的混合物,正极材料使用天然的FeS₂(湖南产,工业级)和实验室合成的CoS₂粉末。为了制备不同粒径的FeS₂粉末,将FeS₂粉末置于行星式球磨机中,以500 r/min的转速球磨不同时间,并通过磁悬浮筛分技术确保各粒径段的颗粒尺寸一致性。制备了4份不同球磨时间的FeS₂粉末(分别为原始FeS₂、球磨3,6,10h的样品),每份均通过400目筛筛选,同时准备了4份等量的CoS₂粉末以备使用。为了提升正极材料的电导率和成型性能,在正极材料中添加了20%质量比的LiCl-LiBr-KBr共熔盐。

1.2 单体电池的制备

本实验所制备的单体电池由正极片、负极片和隔离片3部分组成。按照传统的热电池组装工艺,将所制备的正极粉末和电解质粉末依次铺设在模具中,然后平铺上负极材料,利用油压机在恒定压力下压制一定时间,形成单体电池片。单体电池的直径为31 mm,成型压力设定为280 kN。

1.3 性能测试

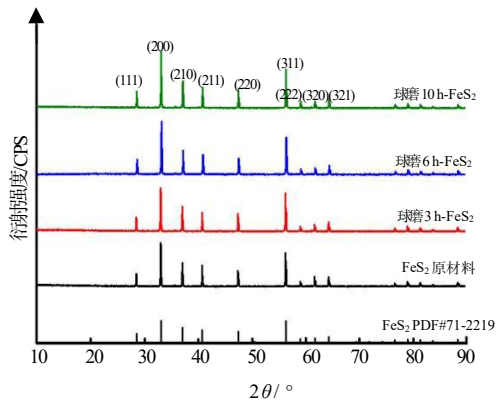
使用X Pert PRO型X-射线衍射仪对FeS₂和CoS₂材料的晶体结构进行检测,扫描速率为8°·min⁻¹,Cu靶, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$,扫描范围为10~90°;通过Gemini 300型扫描电子显微镜分析FeS₂和CoS₂的尺寸、形貌及晶体学性质。利用Better size 2600型激光粒度分析仪对FeS₂和CoS₂正极材料进行了粒度分析。通过Micro Active of ASAP 2460型比表面积测试仪对FeS₂和CoS₂进行了吸附-脱附曲线测试。在氩气保护下,使用NETZSCH STA 449F3型热重分析仪对不同粒径的FeS₂进行热重分析,升温速率设定为10℃·min⁻¹。通过LANHE CT3002B型电池测试系统测定正极产物的放电能力。

2 实验结果与分析

2.1 正极材料的表征测试

2.1.1 FeS₂正极材料

FeS₂正极材料在球磨及过筛后的X-射线衍射图谱如图1所示。

图1 FeS₂的XRD图谱Fig.1 XRD patterns of FeS₂

由图1可以看出：球磨不同时间及筛分过程并不影响 FeS₂ 材料的晶体结构，FeS₂ 的各个晶面特征峰和 PDF# 71-2219 标准峰完全对应，无其它杂峰出现。通过晶体学参数分析来计算 FeS₂ 材料处理前后的晶粒尺寸变化，FeS₂ 颗粒的晶粒尺寸由谢乐公式得出：

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta} \quad (1)$$

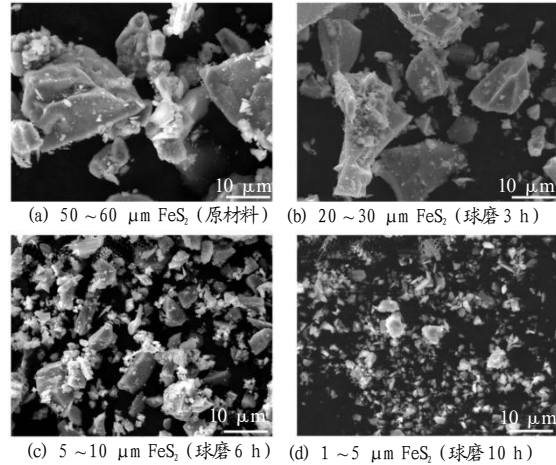
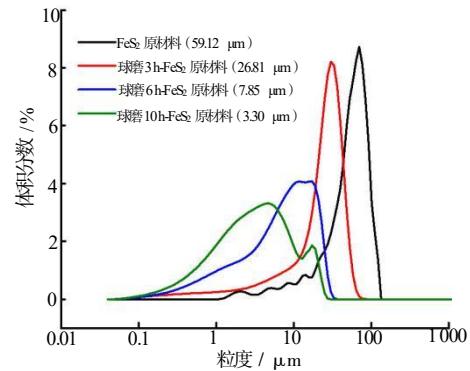
式(1)中： D 为晶粒尺寸； k 为形状因子；对于 Cu K α 1 辐射， $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ； θ 为散射角； β_{hkl} 为半峰宽（以弧度表示）。本实验选择 FeS₂ 主要特征峰对应的平面来计算其晶粒尺寸，并通过 N₂ 吸附-脱附曲线得到 FeS₂ 正极处理前后的比表面积数值变化。FeS₂ 正极材料处理前后的性能参数如表1所示。

表1 FeS₂的性能参数Tab.1 Property parameters of FeS₂

样品	比表面积 (m ² ·g ⁻¹)	晶粒尺寸 D/nm	颗粒尺寸/ μm		
			d_{10}	d_{50}	d_{90}
FeS ₂ 原材料	0.33	162.35	16.75	59.12	95.93
球磨 3 h-FeS ₂	0.52	85.04	4.26	26.81	44.43
球磨 6 h-FeS ₂	0.86	54.39	1.01	7.85	20.17
球磨 10 h-FeS ₂	1.14	62.22	0.64	3.30	12.96

经过球磨和筛分处理的 FeS₂ 正极材料的扫描电镜 (SEM) 图像如图2所示。FeS₂ 正极材料在球磨及过筛处理前后的粒度分布如图3所示。通过对比图2中 FeS₂ 处理前后的颗粒大小与标尺，发现 FeS₂ 正极材料的球磨和筛分效果良好，图3的激光粒度分布测试结果进一步证实了这一点。在 50~60 μm 粒径范围内，FeS₂ 的中值粒径 d_{50} 为 59.12 μm ；在 20~30 μm 粒径范围内， d_{50} 为 26.81 μm ；在 5~10 μm 粒径范围

内， d_{50} 为 7.85 μm ；小于 5 μm 粒径的 FeS₂ 对应的 d_{50} 为 3.30 μm 。这些数据表明，球磨和筛分过程能够有效地细化 FeS₂ 颗粒至不同的粒径段。

图2 FeS₂的SEM图像Fig.2 SEM images of FeS₂图3 FeS₂的激光粒度测试Fig.3 Laser particle size test of FeS₂

对于 FeS₂ 粉体，粒度分布图越接近正态分布，粒度分布越均匀，说明一致性越好。从图3可以看出，随着球磨时间的延长，FeS₂ 正极材料的颗粒粒径逐渐减小，符合预期的球磨、筛分效果。结合图2(d)及表1的晶粒尺寸数据，球磨时间过长，如 FeS₂ (3.3 μm) 的粒度分布曲线所示，说明 FeS₂ 在一定程度上发生团聚现象，导致其颗粒尺寸的不一致性^[7]。

考虑到热电池的工作温度通常在 400~500 $^{\circ}\text{C}$ 左右，电极材料应能够承受长时间的高温环境，本研究对不同粒径的 FeS₂ 正极材料进行了热重分析，结果如图4所示。图4结果表明，随着 FeS₂ 正极材料粒径的减小，其初始分解温度也逐渐降低。在第1步分解反应结束后，残余质量接近原始质量的 75%。具体来说，FeS₂ 正极原材料和球磨 3 h 的 FeS₂ 正极材料的初始分

解温度约为 500 °C；球磨 6 h 的 FeS₂ 正极材料在 500 °C 时失重 1.5%，球磨 10 h 的 FeS₂ 正极材料在 500 °C 时已失重 5%，容量损失较大。

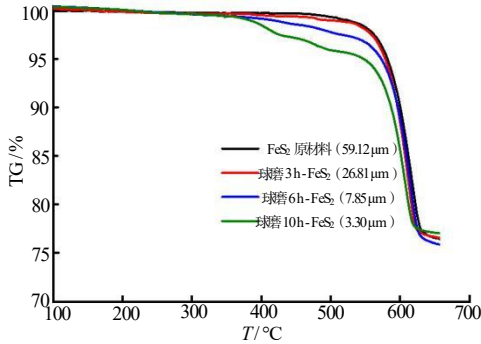


图 4 FeS₂ 的热重测试

Fig.4 Thermogravimetric test of FeS₂

2. 1. 2 CoS₂ 正极材料

CoS₂ 正极材料的 X-射线衍射 (XRD) 图谱如图 5 所示。

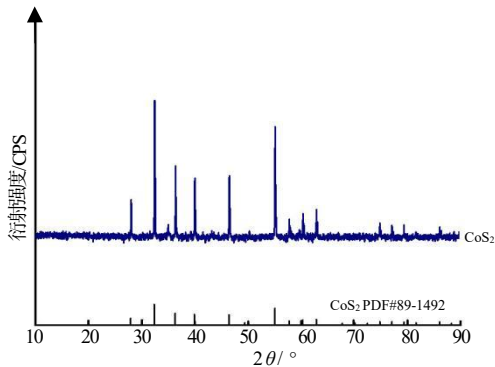


图 5 CoS₂ 的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of CoS₂

由图 5 可见, CoS₂ 正极材料是在实验室人工合成, 颗粒尺寸较小, 合成样品为纯相, 其特征峰与标准峰 PDF#89- 1492 完全一致, 无任何杂峰出现。CoS₂ 正极材料的性能参数如表 2 所示。

表 2 CoS₂ 的性质参数

Tab.2 Property parameters of CoS₂

样品	比表面积 (m ² · g ⁻¹)	晶粒尺寸 D/ nm	颗粒尺寸 /μm		
			d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀
CoS ₂	0.45	75.23	1.42	8.06	22.21

CoS₂ 正极材料的 SEM 图像如图 6 所示。与自然存在的 FeS₂ 正极材料不同, CoS₂ 是通过人工合成制备的。由图 6 中可见, 人工合成的 CoS₂ 颗粒分布均匀, 颗粒聚集成蜂窝状, 表面呈现多孔结构。CoS₂ 正极材料的激光粒度测试结果如图 7 所示。由图 7 可

见, 人工合成的 CoS₂ 正极材料颗粒尺寸较小, 其 d₅₀ 值为 8.06 μm, 与经过高能球磨 6 h 和磁悬浮筛分后的 FeS₂ 粒径 (7.85 μm) 接近。

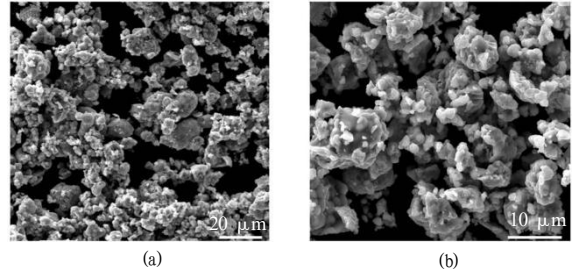


图 6 CoS₂ 的 SEM 图像

Fig.6 SEM patterns of CoS₂

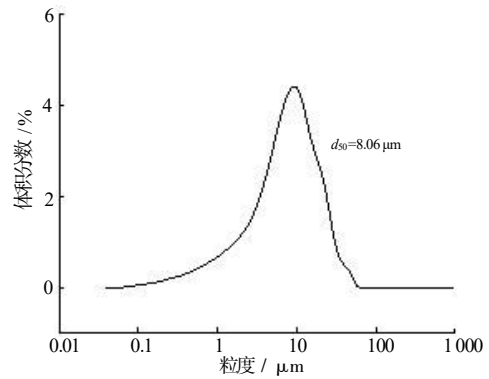


图 7 CoS₂ 的激光粒度测试

Fig.7 Laser particle size test of CoS₂

CoS₂ 正极材料的热重分析结果如图 8 所示。由图 8 可见, CoS₂ 的初始分解温度达到 600 °C 左右, 分解后残余质量接近原来的 75%。以上结果表明, CoS₂ 正极材料的热稳定性比 FeS₂ 高约 100 °C。

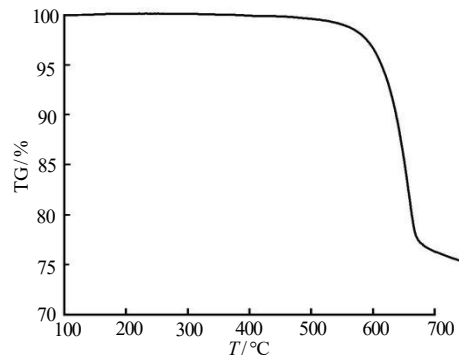


图 8 CoS₂ 的热重测试

Fig.8 Thermogravimetric test of CoS₂

2. 1. 3 FeS₂-CoS₂ 复合正极材料

本实验将 CoS₂ 正极材料与 7.85 μm 的 FeS₂ 正极材料混合, 制备了 FeS₂-CoS₂ 复合正极材料。FeS₂-CoS₂ 复合材料的 SEM 图像如图 9 所示。由图 9 可以清晰

观察到 FeS₂ 颗粒呈块状, 而 CoS₂ 颗粒则呈现蜂窝状, 分布均匀, 其颗粒尺寸与混合前基本一致。此外, 对 FeS₂-CoS₂ 复合材料进行 N₂ 吸附-脱附曲线测试, 结果表明其表面积为 1.27 m²·g⁻¹, 与单一的 FeS₂ 和 CoS₂ 材料相比, 复合材料的比表面积增大, 这有利于改善颗粒之间的接触性能, 降低放电过程中的极化电阻和欧姆电阻。

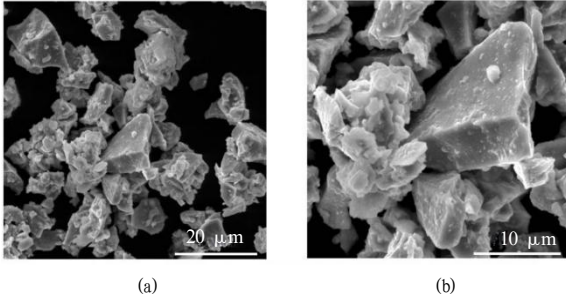


图9 FeS₂-CoS₂的SEM图像

Fig.9 SEM patterns of FeS₂-CoS₂

FeS₂-CoS₂ 复合材料的热重测试曲线如图 10 所示。由图 10 可见, FeS₂-CoS₂ 复合材料在 500 °C 和 600 °C 时均出现显著的失重现象, 这表明 FeS₂-CoS₂ 复合材料与单一材料的热稳定性保持一致。

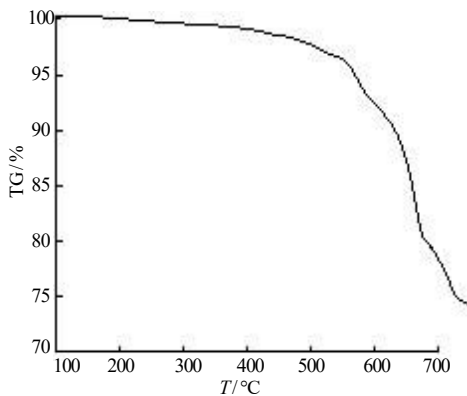


图10 FeS₂-CoS₂的热重测试

Fig.10 Thermogravimetric test of FeS₂-CoS₂

2.2 正极材料的电性能测试及分析

2.2.1 单体电池制备及放电性能测试方法

单体电池由正极材料、电解质隔膜、阻流环、热缓冲片、负极材料和集流片组成, 其结构示意图如图 11 所示。电解质隔膜位于正负极材料之间, 集流片安装在负极材料的另一侧; 热缓冲片位于正极材料上方, 以防止热电池激活瞬间对正极材料产生热冲击; 阻流环设置在正极材料和集流片之间, 并位于电解质隔膜和负极材料两端, 用以防止高温熔盐或者金属锂的溢

出。

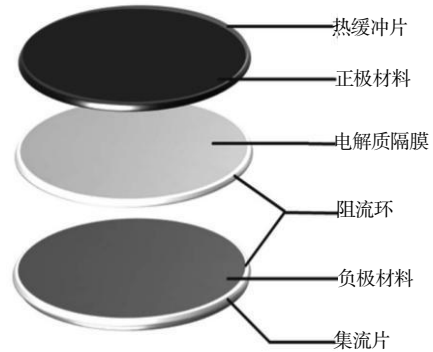


图 11 单体电池结构示意图

Fig.11 Structure diagram of single cell battery

为验证 FeS₂-CoS₂ 正极材料的实际应用性能, 将制备的正极材料、负极材料和电解质通过现有工艺压制成单体电池。利用数据采集仪记录单体电池负载两端的电压及放电时间。其中, 正极材料为 FeS₂ 添加一定比例导电性较好的 CoS₂ 正极材料。本实验设定 FeS₂ 与 CoS₂ 的质量比例为 8 : 2, 总质量为 1 g (其中 FeS₂ 包含共熔粉和锂硅粉, CoS₂ 包含共熔粉和氧化锂); 负极为 LiB 合金片; 电解质为 LiCl-LiBr-KBr 共熔盐和氧化镁的混合物。总重量为 0.9 g; 单体电池直径为 φ31 mm × 28 mm; 极片面积为 6.2 cm²。放电温度分别为 400, 450, 500 °C, 单体电池在加热激活后以 0.62 A 的电流进行放电测试, 对应电流密度为 100 mA · cm⁻²。

FeS₂ 和 CoS₂ 作为正极材料, 均能参与多步电化学反应, 但实际应用时, 仅有电极材料的第 1 步电化学反应可以应用, 即截止放电电压为 1.5 V^[8]。因此, 本研究基于第 1 步平台反应来分析和计算单体电池的放电参数, 分别按公式 (2) ~ (3) 计算理论比容量和活性物质利用率。

$$C_0 = 26.8n \frac{1}{M} A \cdot h \quad (2)$$

$$k = \frac{C_1}{C_0} \times 100 \% \quad (3)$$

式 (2) ~ (3) 中: n 为反应时得失电子数, mol; M 为 CoS₂ 的摩尔质量, g·mol⁻¹; C_0 为理论比容量, A·h·g⁻¹; C_1 为实际比容量, A·h·g⁻¹。

2.2.2 FeS₂ 正极材料粒径对正极材料利用率的影响

正极采用 FeS₂-CoS₂ 复合正极, 负极采用 Li₈B

合金, 正负极质量比为 2.17, 放电温度设置为 450 °C 时, 不同粒径 FeS₂ 制备的 FeS₂-CoS₂ 复合正极的单体电池放电性能如图 12 所示。

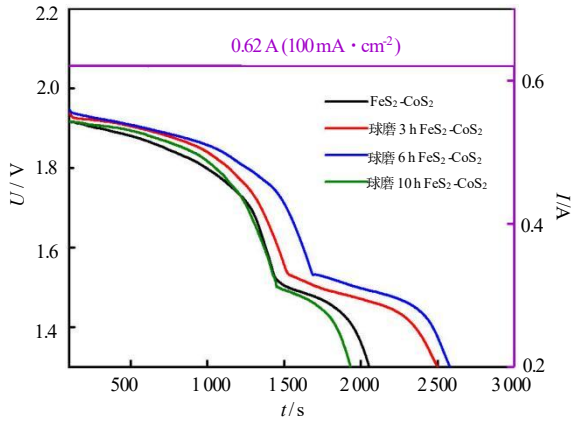


图 12 不同粒径 FeS₂ 制备的单体电池放电性能
Fig.12 Discharge performance of single cell prepared by different particle sizes of FeS₂

由图 12 可以看出, 电压截止于 1.5 V 时, 不同处理时间的 FeS₂ (FeS₂ 原材料、球磨 3 h、球磨 6 h、球磨 10 h) 组成的 FeS₂-CoS₂ 复合正极单体电池的放电时间分别为 1 544 , 1 735, 1 988, 1 455 s, 对应的正极放电比容量分别为 265.9, 298.8, 342.4, 250.6 mA·h·g⁻¹, 正极利用率分别为 37.9%、42.6%、48.8% 和 35.7%。放电结果表明, 球磨 6 h 的 FeS₂ 和 CoS₂ 复合正极材料的利用率最高。当 FeS₂ 球磨 10 h 后, 其正极利用率反而下降, 这是因为过长的球磨时间导致 FeS₂ 部分颗粒发生团聚, 且小颗粒 FeS₂(~ 3.30 μm) 的热稳定性降低, 加速分解, 导致利用率下降^[9]。当 FeS₂ 颗粒粒径较大时 (~ 59.12 μm), 与电解质的混合效果较差, 会有大量电解质聚集在 FeS₂ 颗粒间的大缝隙中^[6]; 而当 FeS₂ 颗粒较小时 (~ 7.85 μm), 表面积增大, 有助于缩短锂离子的扩散路径, 降低放电过程中的极化电阻和欧姆电阻, 改善颗粒之间的接触性能, 且通过球磨和过筛后的 FeS₂ 具有高纯性和一致性的物理化学特性^[10]。

2.2.3 正负极质量比对正极材料利用率的影响

正极采用球磨 6 h FeS₂-CoS₂ 复合正极, 负极采用 Li₅₈B 合金, 放电温度为 450 °C 时, 不同正负极质量比的 FeS₂-CoS₂ 复合正极单体电池放电性能如图 13 所

示。LiB 合金作为负极材料, 主要由金属 Li 参与放电, 其理论容量可根据合金中金属 Li 的含量计算^[9]。放电结果表明, 截止电压为 1.5 V 时, 3 种不同正负极质量比单体电池的放电时间分别为 1 478, 1 975, 2 284 s, 对应的放电比容量分别为 254.5, 340.1, 393.4 A·h·g⁻¹, 正极利用率分别为 36.3%、48.5%和 56.1%。结果表明, 负极 LiB 合金中自由锂含量的增加可有效提高正极材料的利用率, 尤其是对 FeS₂-CoS₂ 复合正极材料的第 2 放电平台 (1.5 ~ 1.3 V) 的影响更为明显^[11-12]。

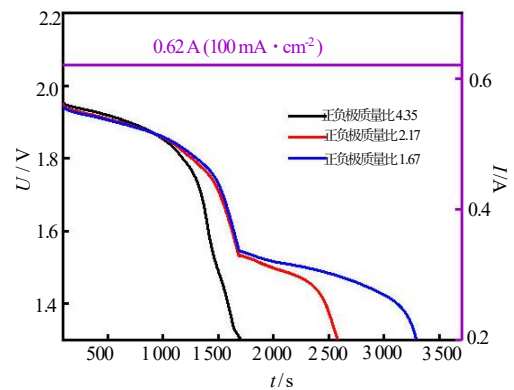


图 13 不同正负极质量比的单体电池放电性能

Fig.13 Discharge performance of single cell with different positive and negative mass ratios

2.2.4 放电温度对正极材料利用率的影响

正极采用球磨 6 h FeS₂-CoS₂ 复合正极, 负极采用 Li₅₈B, 正负极质量比为 1.67 时, 不同放电温度下 FeS₂-CoS₂ 复合正极单体电池放电性能如图 14 所示。

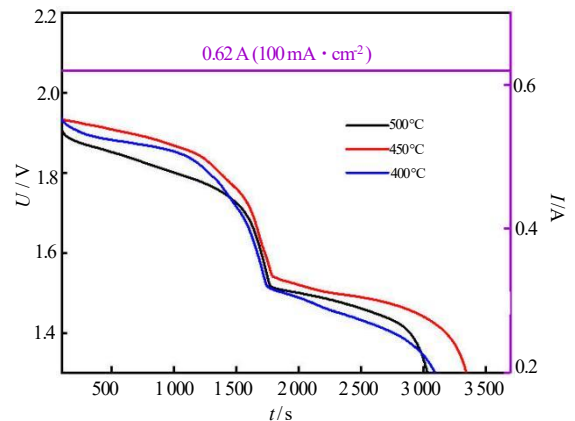


图 14 不同放电温度下单体电池放电性能

Fig.14 Discharge performance of single cell under different discharge temperatures

图 14 放电结果表明, 截止电压为 1.5 V 时, FeS₂-

CoS₂复合正极单体电池在 400, 450, 500 °C下的放电时间分别为 1 877, 2 260, 2 006 s, 对应的放电比容量分别为 323.4, 389.2, 345.5 mA·h·g⁻¹, 正极利用率分别为 46.1%、55.5%和 49.2%。结果表明: 450 °C时 FeS₂-CoS₂复合正极单体电池放电性能最佳。本实验采用的电解质熔点为 310 °C, 当单体电池在 400 °C放电时, 电解质会熔融流动, 但流动不够明显, 导致部分 FeS₂和 CoS₂颗粒表面与电解质接触不良, 阻碍了颗粒间的电子传递, 从而增大了正极大化, 降低了放电电压^[13]。在 500 °C时, 电解质的流动性显著增强, 这主要是由于温度升高一方面降低了反应活化能, 使化学反应更容易进行, 另一方面提高了电解质的离子电导率, 减少了单体电池的总极化^[14]。然而, FeS₂颗粒在 500 °C时已经开始失重, 特别是粒径较小的 FeS₂, 热稳定性较差, 在 500 °C就会分解成 FeS 和 S, 导致电池放电容量减少。

3 结论

本文通过高能球磨及磁悬浮筛分处理 FeS₂正极, 深入探讨了在 LiB/LiCl-LiBr-KBr/FeS₂-CoS₂体系热电池中, 正极材料的粒径、正负极质量比以及放电温度对正极材料利用率的影响, 研究结果表明:

(1) 在 450 °C条件下, 当 FeS₂粒径范围在 7.85 ~ 59.12 μm 时, FeS₂-CoS₂复合正极材料的利用率随着 FeS₂粒径的减小而增大; 当 FeS₂粒径为 3.30 ~ 7.85 μm 时, FeS₂-CoS₂复合正极利用率随 FeS₂粒径的减小而降低。

(2) 在 450 °C条件下, FeS₂-CoS₂复合正极材料的放电比容量随着正负极质量比的减少而增加。当正负极质量比为 1.67 时, 单体电池放电比容量显著提高, 从而延长了单体电池的工作时间。

(3) 在 450 °C条件下, FeS₂-CoS₂复合正极材料的单体电池的放电比容量高于 400 °C和 500 °C。粒径为 3.3 μm 的 FeS₂在 500 °C时会发生部分分解, 这

导致电池容量损失和正极材料利用率的降低。

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] R A Guidotti, P Masset. Thermally activated (“thermal”) battery technology_part I_an overview[J]. Journal of Power Sources, 2006, 161 (5): 1 443-1 449.
- [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] 陈守文, 张赞锋, 成一. 电火工品用水电池的研究[J]. 火工品, 2002 (4): 7-9.
- [5] Ming A. Nanostructured thermal batteries with high power density[J]. Journal of Power Sources, 2003, 115 (2): 360-366.
- [6] 王超, 崔艳华, 李立, 等. LiSi/FeS₂热电池正极活性材料利用率影响因素研究[J]. 功能材料, 2017, 48 (7): 6-12.
- [7] 刘波, 赵小玲, 越云博, 等. FeS₂和 CoS₂正极材料的自放电性能比较[J]. 电源技术, 2017(11): 1 617 - 1 620.
- [8] 杨兆堂, 刘效疆, 冯秀丽, 等. 热电池用纳米 FeS₂材料的研究进展[J]. 材料导报: 纳米与新材料专辑, 2012 (S1): 187-190.
- [9] Giuseppe L Di Benedetto, Lauren A Morris, David B Swanson, et al. Nanostructuring of iron disulfide positive electrode materials for enhanced thermal batteries[J]. Journal of The Electro- chemical Society, 2021, 168 (046): 520-530.
- [10] 李利群. 热电池材料 FeS₂分析方法改进[J]. 理化检验-化学分册, 2001, 25 (12): 573-573.
- [11] 王润博, 徐晓鸥, 李志林, 等. 热电池负极材料锂硼合金结构研究及锂含量测定[J]. 应用化工, 2015, 44 (5): 947-950.
- [12] 马艳梅. 钠离子电池硫化物负极材料的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2019, 8 (3): 52-58.
- [13] 孟剑, 万伟华, 潘志鹏, 等. 导电剂在热电池 FeS₂正极材料中的应用研究[J]. 电源技术, 2020, 10 (3): 1 463-1 466.
- [14] 董静, 种晋. 影响热电池用矿物二硫化铁热稳定性的因素[J]. 电源技术, 2008, 32 (3): 4-9.