

文章编号: 1003-1480(2025)01-0077-06

不同厂家热电池 $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 复合正极材料的比较研究

冯帅¹, 张纯², 彭振国², 孙现忠², 刘岁鹏², 史紫阳², 杨军²

(1.中国人民解放军93170部队, 陕西 西安, 710000; 2. 西安北方庆华机电有限公司, 陕西 西安, 710025)

摘要: 为了加快热电池 $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 复合正极材料的优化及应用, 采用两种不同厂家生产的 CoS_2 作为导电剂添加到 FeS_2 中, 制备出 $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 复合正极材料及其单体电池, 并对两种 CoS_2 原材料、 $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 复合正极材料的微观形貌、粒度分布、X射线衍射分析以及单体电池的放电性能进行了研究。结果表明, 广东产的 $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 正极材料具有更均匀的微观分布和较少的小粒度粒子, 湖南产的 $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 正极材料更适合小电流放电应用, 而广东产的 $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 正极材料更适合于高功率放电。此外, 将两种 $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 正极材料应用于某型号热电池并进行高低温放电测试, 结果表明广东产的 $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 正极材料在放电性能上优于湖南产的 $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 正极材料。

关键词: 热电池; 正极材料; FeS_2 ; CoS_2 ; 微观形貌; 放电性能

中图分类号: TJ45+9 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2025.01.013

Comparative Study on the $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ Composite Positive Electrode Material for Thermal Battery from Different Manufacturers

FENG Shuai¹, ZHANG Chun², PENG Zhen-guo², SUN Xian-zhong², LIU Sui-peng², SHI Zi-yang², YANG Jun²

(1. Chinese People's Liberation Army 93170 Unit, Xi'an, 710000; 2. Xi'an North Qinghua Electromechanical Co. Ltd., Xi'an, 710025)

Abstract: In order to improve the optimization and application of $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ composite positive electrode material for thermal battery, two types of $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ composite positive electrode material were prepared by adding conductive agents of CoS_2 produced by different manufacturers into FeS_2 , and the single cell batteries with two $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ composite positive electrode materials were manufactured. The microstructure, particle size distribution, X-ray diffraction analysis for two CoS_2 raw materials and $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ composite positive electrode materials, and discharge testing of the single cell batteries were conducted. It is found that the $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ composite positive electrode material from Guangdong has a more uniform microstructure and fewer small particles, the $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ positive electrode material produced in Hunan is more suitable for low current discharge applications, while the $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ positive electrode material produced in Guangdong is more suitable for high power discharge. In addition, the two $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ positive electrode materials were applied to a certain type of thermal battery and tested at high and low temperature. The results show that the $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ positive electrode material from Guangdong has better discharge performance than the $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ material from Hunan.

Key words: Thermal battery; Positive electrode materials; FeS_2 ; CoS_2 ; Micro morphology; Discharge property

热电池^[1-2]是一种在二战时期由德国科学家 Erb 博士发明的一次性使用的电池。它使用熔融盐作为电解质, 在常温下电解质是不导电固体, 但通过电点火

头点燃内部材料, 加热 1 s 左右温度上升到约 500 °C, 使电解质熔融, 从而激活电池并为外部电路提供额定的电流和电压。热电池具有体积小、重量轻、启动快、

收稿日期: 2024-05-08

作者简介: 冯帅(1991-), 男, 工程师, 主要从事火工品研发技术研究。

通讯作者: 张纯(1998-), 女, 工程师, 主要从事热电池研发技术研究。

引用本文: 冯帅, 张纯, 彭振国, 等. 不同厂家热电池 $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 复合正极材料的比较研究[J]. 火工品, 2025(1): 77-82.

瞬时输出功率大、适应严酷的力学和温度环境、耐存贮和高可靠等优点。最初，热电池被应用于武器的引信系统，随后在核武器中作为主要电源使用，目前则广泛应用于火炮、导弹、飞行器、鱼雷等武器装备中^[3-4]。

锂系热电池常用的正极材料为 FeS₂^[5]，其分解温度约为 550 °C。在高温下工作时，FeS₂ 容量会有较大损失。由于天然 FeS₂ 原材料的颗粒较大且形态分布不均，与电解质层的接触界面存在孔隙，导致其电导率较低（约 80 S/cm），实际利用率也不高。相比之下，主要由人工合成的 CoS₂^[6] 的结构与 FeS₂ 类似，但其导电性能优于 FeS₂；其分解温度约为 650 °C，比 FeS₂ 高约 100 °C，这有助于解决热电池的热寿命问题。目前，工业上常将 CoS₂ 作为导电剂添加到 FeS₂ 中^[7]，不仅不会降低正极的容量，还能增加电极的导电性。

为了充分利用 FeS₂ 的成本优势和 CoS₂ 的导电性，通常将 FeS₂ 和 CoS₂ 按一定比例混合使用^[8]。目前，尽管国内多个厂家都采用了这种方法来提高正极能量密度，但整体效果有限，还有潜力尚待挖掘。本研究采用湖南、广东两个不同厂家生产的 CoS₂ 作为导电剂，添加到 FeS₂ 中，研究其在不同电流密度下的放电性能，并进一步探讨其在某型热电池中的放电表现。

1 实验

1.1 实验仪器

微观形貌分析：使用捷克 TESCAN VEGA II XMU 扫描电镜进行表征；X 射线衍射分析：使用 PANalytical X'pert PRO X 射线衍射仪进行表征；激光粒度测试：使用 LS 230 激光粒度仪进行测试；单体电池放电测试：使用 LAN hect3002b 科斯特电化学工作站进行测试；热电池放电测试：使用 Chrma 63212A-600-840 电子负载器进行放电测试；数据采集：使用 SYNERGY SYG-1107-5059 数据采集仪采集放电数据。

1.2 试样制备

1.2.1 正极材料制备

将 CoS₂、电解质与氧化锂按照 80%、18%和 2%

的比例称量并混合均匀。在温度为 (420 ± 5) °C、表压不大于 99 Pa 的真空锂化炉中灼烧 4 ~ 5 h。然后以 50 r/min 的速度球磨混合 6 h，过 80 目筛，收集筛下物。按照 FeS₂ 与 CoS₂ 为 8 : 2 的比例将 CoS₂ 筛下物添加到 FeS₂ 正极中，以 50 r/min 球磨混合 4 h，过 80 目筛，收集筛下物，得到 FeS₂-CoS₂ 复合正极材料。

将湖南和广东两个厂家生产的 CoS₂ 作为导电剂制备的 FeS₂-CoS₂ 复合正极材料分别命名为：湖南-FeS₂-CoS₂ 和广东-FeS₂-CoS₂。

1.2.2 单体电池制备及测试方法

使用锂硼合金作为负极；对已合成的 FeS₂-CoS₂ 复合正极材料和三元全锂电解质进行真空干燥处理；在干燥间使用油压机对正负极和电解质进行压片处理；在手套箱中按照正极(0.2 g)-电解质(0.43 g)-负极(φ21mm × 0.6 mm LiB)的顺序组装成单体电池。

将单体电池夹在半径相同的镍片(带有引线)上，用高温胶带固定，防止松动；用玻璃布带包裹引线，防止电池短路；将待测的电池用两片云母夹住。在干燥间将制备的单体电池放入预先升温至 500 °C 的无油热压机中，油压机压力 65 kg，用电化学工作站对单体电池进行放电测试，每个样品在不同电流条件下分别测试 3 ~ 5 次。放电条件分别为：0.45 A 恒流(100 mA/cm²)；0.9 A 恒流(200 mA/cm²)；1.8 A 恒流(400 mA/cm²)。

2 材料表征及分析

2.1 原材料表征及分析

湖南、广东厂家制备的纯 CoS₂ 正极材料的 SEM 图分别如图 1 (a) ~ (b)，图 1 (c) ~ (d) 所示。

由图 1 可以看出，两个厂家制备的 CoS₂ 均匀程度相当，湖南厂家的 CoS₂ 约为 10 ~ 80 μm 的 CoS₂ 团聚体，广东厂家的则为 20 ~ 100 μm 的 CoS₂ 团聚体，且广东厂家似进行了重结晶步骤，团聚体为一整块 CoS₂ 晶体，表面有部分 2 ~ 5 μm 微小 CoS₂ 粘附在上面。

湖南、广东厂家制备的纯 CoS₂ 的激光粒度分布分别如图 2 (a) ~ (b) 所示。由图 2 可见，湖南厂家

的 CoS_2 中位粒径为 $18.59 \mu\text{m}$ ，而广东厂家的为 $28.22 \mu\text{m}$ 。两种材料的粒径分布都较为集中，这与 SEM 的观察结果一致。

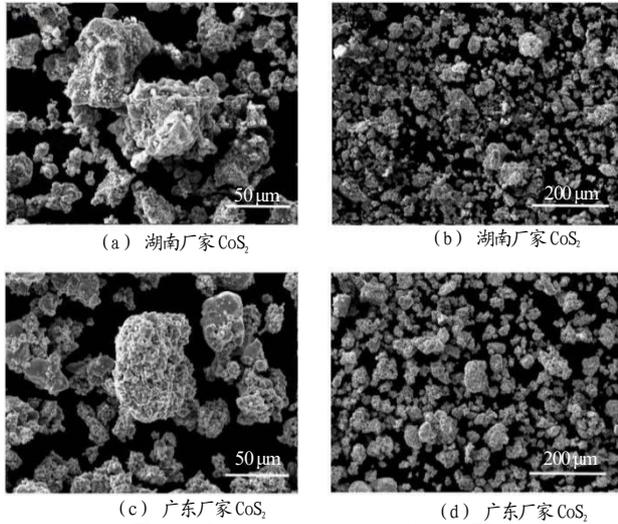


图1 湖南、广东厂家 CoS_2 的 SEM 图
Fig.1 SEM images of CoS_2 form Hunan and Guangdong manufacturers

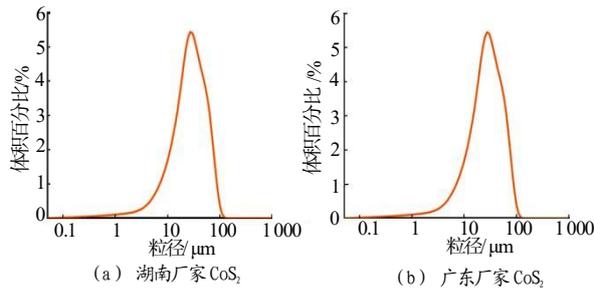


图2 湖南、广东厂家 CoS_2 的粒度分布图
Fig.2 Particle size distribution images of CoS_2 form Hunan and Guangdong manufacturers

湖南、广东厂家制备的纯 CoS_2 的 XRD 分析结果如图 3 所示，通过 XRD 分析，可见两者的 XRD 图谱与标准 PDF 卡 CoS_2 01-070-2865 的特征衍射峰相吻合，证实了两种原材料的 CoS_2 晶体结构相同。

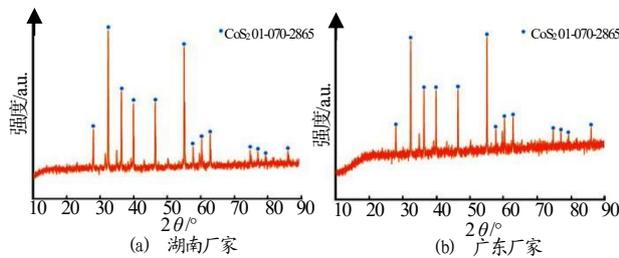


图3 湖南、广东厂家 CoS_2 的 XRD 图
Fig.3 XRD images of CoS_2 from Hunan and Guangdong manufacturers

湖南、广东厂家制备的纯 CoS_2 正极材料经 420°C

真空锂化炉处理后的 XRD 图谱分别如图 4 (a)~(b) 所示。

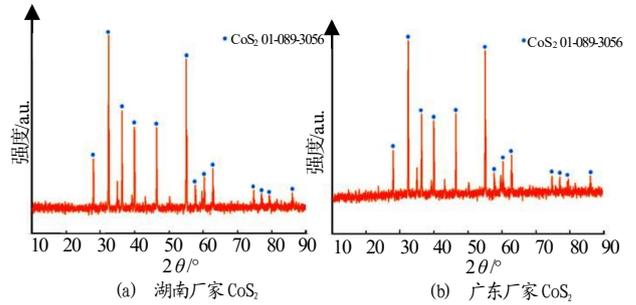


图4 CoS_2 真空锂化后的 XRD 图
Fig.4 XRD images of CoS_2 after vacuum lithiation

由图 4 可见，处理后的 XRD 结果均与标准 PDF 卡 CoS_2 01-089-3056 的特征衍射峰相吻合，而 CoS_2 原材料 XRD 衍射峰与 PDF 卡 CoS_2 01-070-2865 的特征衍射峰吻合，表明在真空锂化过程中 CoS_2 晶型发生了改变。

纯 FeS_2 正极材料 SEM 图和粒度分布图分别如图 5 (a)~(b) 所示。

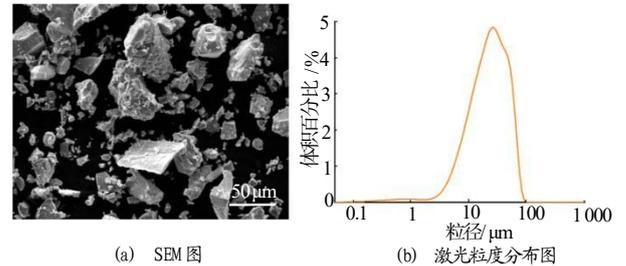


图5 FeS_2 的 SEM 图和激光粒度分布图
Fig.5 SEM and of particle size distribution images of FeS_2

由图 5 可以看出， FeS_2 在微观粒度上表现为粒径约 $5\sim 90 \mu\text{m}$ 的不规则晶体，有部分为片状结构，其中位粒径为 $24.43 \mu\text{m}$ ，粒径分布较为集中。

2.2 $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 复合正极材料表征及分析

湖南- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 、广东- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 复合正极材料的 SEM 图分别如图 6 (a)~(b)，图 6 (c)~(d) 所示。由图 6 可以看出，湖南- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 复合正极材料粒径差异较大，微观表现为在 $10\sim 160 \mu\text{m}$ 间分布的团聚体，广东- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 复合正极材料分布则较为均匀，约在 $20\sim 100 \mu\text{m}$ 间分布，两个厂家的 $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 复合正极材料团聚体均为 $5 \mu\text{m}$ 左右微小颗粒粘结合在一起，其中湖南厂家团聚体内部粘结更紧密且最大微观粒径更大，推测由于湖南 CoS_2 原材料颗粒尺

寸小,在复合材料制备过程中更容易发生不均匀的团聚。

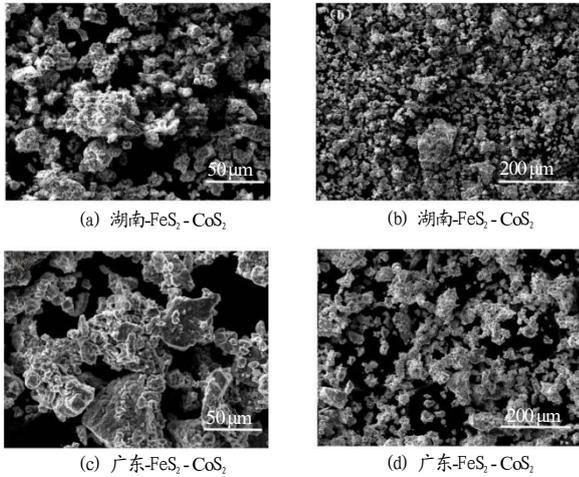


图 6 湖南- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 和广东- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 复合正极材料 SEM 图
Fig.6 SEM images of Hunan- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ and Guangdong- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ composite positive electrode material

湖南- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 、广东- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 复合正极材料激光粒度分布分别如图 7 (a) ~ (b) 所示。由图 7 可见,湖南- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 复合正极材料中位粒径为 24.02 μm , 广东- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 为 22.38 μm 。尽管两者的中位粒径相近,但湖南- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 复合正极材料的激光粒度分布图上显示有 2 个峰,表明粒度分布不均匀,这与 SEM 的观察结果一致。

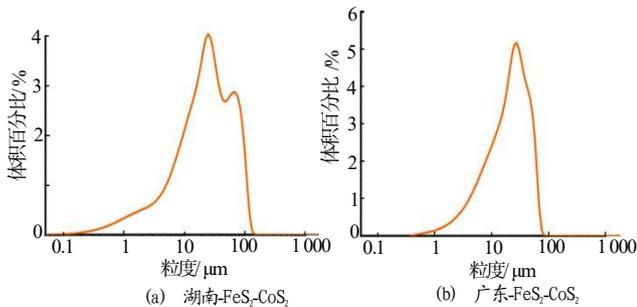


图 7 湖南- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 、广东- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 激光粒度分布图
Fig.7 Particle size distribution image of Hunan- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ and Guangdong- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ composite positive electrode material

由于复合正极材料在制备时 FeS_2 占比较大,故湖南- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 和广东- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 复合正极材料的激光粒度分布结果均与纯 FeS_2 正极材料激光粒度分布 (24.43 μm) 结果接近。湖南- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 中位粒径略大于广东- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 复合正极材料,推测是由于湖南 CoS_2 原材料有较多尺寸较小的颗粒,在复合材料制备过程中更容易发生不均匀的团聚。

湖南- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 和广东- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 复合正极材料的 XRD 分析结果如图 8 所示。由图 8 可见, XRD 衍射峰与 PDF 卡 FeS_2 01-079-0617 和 CoS_2 01-089-3056 相吻合。

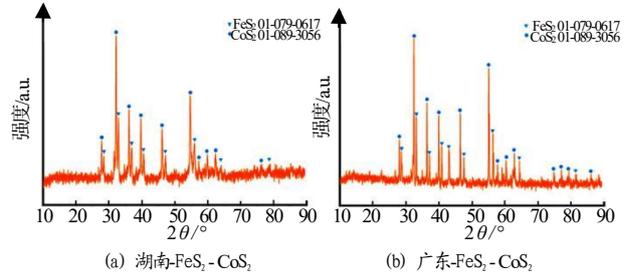


图 8 湖南- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 和广东- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 复合正极材料的 XRD 图
Fig.8 XRD images of Hunan- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ and Guangdong- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ composite positive electrode materials

3 放电特性测试结果及分析

3.1 单体电池放电特性

湖南- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 、广东- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 复合正极材料在 3 种放电条件下,截止电压为 1 V 时的放电测试结果如图 9 所示。

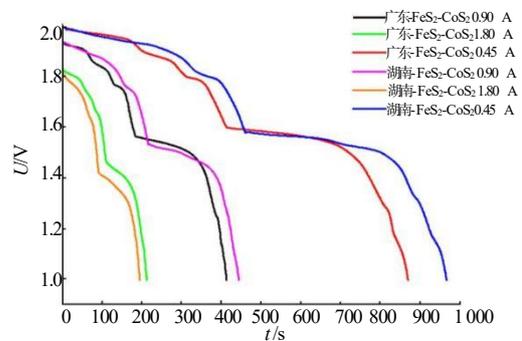


图 9 湖南- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 、广东- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 复合正极材料在 3 种放电条件、截止电压为 1 V 时的放电曲线

Fig.9 Discharge curves of Hunan- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$, and Guangdong- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ composite positive electrode materials under three discharge conditions with a cut-off voltage of 1 V

图 9 结果显示,在相同放电条件下,两种材料的起始放电电压相近,在 0.45 A 恒流时达到 2 V 左右。随着电流密度的增加,起始放电电压降低,在 1.80 A 恒流条件下低于 1.8 V。

从图 9 可以看出,在 0.45 A 恒流和 0.90 A 恒流时,广东- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 复合正极材料的放电曲线的第 2 个放电平台出现时间较早,且平台电压高于湖南- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$,但整体放电时间比湖南- $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ 短。在 1.80

A 恒流的较大电流密度条件下,情况则相反,广东-FeS₂-CoS₂的第2放电平台电压较高,且放电时间更长。

热电池在工作时对工作电压有一定区间要求,一般认为单体电池放电电压大于1.5 V时为有效放电区间,为此分别对湖南-FeS₂-CoS₂、广东-FeS₂-CoS₂复合正极材料在3种放电条件、截止电压为1.5 V时的放电性能进行测试,结果如图10所示。

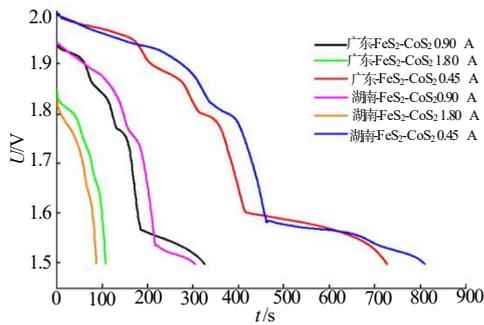


图10 湖南-FeS₂-CoS₂、广东-FeS₂-CoS₂复合正极材料在3种放电条件、截止电压为1.5 V时的放电曲线

Fig.10 Discharge curves of Hunan- FeS₂-CoS₂, Guangdong- FeS₂-CoS₂ composite positive electrode materials under three discharge conditions with a cut-off voltage of 1.5 V

由图10可以看出,截止电压1.5 V时,0.45 A恒流放电条件下,湖南-FeS₂-CoS₂复合正极材料第2放电平台电压、放电时间依然优于广东-FeS₂-CoS₂复合正极材料,但0.90 A恒流放电时由于广东-FeS₂-CoS₂复合正极材料第2放电平台较为缓和,故虽然其平台出现时间较早,但其放电时间优于湖南-FeS₂-CoS₂,1.80 A恒流条件下二者均未出现第2放电平台,广东-FeS₂-CoS₂放电电压高且时间较长。

为了验证正极的利用率,分别计算了两种复合正极材料在截止电压1.5 V有效放电区间时的比容量。在0.45 A恒流条件下,湖南-FeS₂-CoS₂的平均比容量为733 mA·h·g⁻¹,广东-FeS₂-CoS₂的平均比容量为718.3 mA·h·g⁻¹;在0.90 A恒流条件下,湖南-FeS₂-CoS₂的平均比容量为414 mA·h·g⁻¹,广东-FeS₂-CoS₂的平均比容量为373 mA·h·g⁻¹;在1.80 A恒流条件下,湖南-FeS₂-CoS₂的平均比容量为228.5 mA·h·g⁻¹,广东-FeS₂-CoS₂的平均比容量为289 mA·h·g⁻¹。不难看出,在大电流密度下广东-FeS₂-CoS₂放电性能较佳,而湖南-FeS₂-CoS₂的第2放电平台较为缓平,在中小电流

密度条件下,此优点发挥明显,此时湖南-FeS₂-CoS₂整体放电时间较长,但广东-FeS₂-CoS₂有效利用率较高。整体来看,湖南-FeS₂-CoS₂正极材料适用于小电流放电,广东-FeS₂-CoS₂则更适用于功率型放电。

3.2 成品型号电池放电特性

分别用LiB/湖南-FeS₂-CoS₂体系和LiB/广东-FeS₂-CoS₂体系,按照某型号热电池技术指标装配热电池(φ54 mm单体电池15并15结构,热比42.5%)。以14 A恒流,每30 s 1个40 A/20 ms脉冲为放电条件,进行了高低温对比放电实验(热电池在对应温度恒温4 h以上,并在8 min内放电激活),两体系热电池的电性能对比曲线见图11,实验数据见表1。

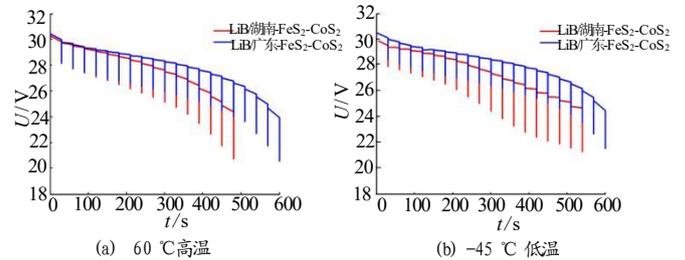


图11 LiB/湖南-FeS₂-CoS₂体系和LiB/广东-FeS₂-CoS₂体系在高、低温下的放电曲线

Fig.11 Discharge curves of LiB/Hunan-FeS₂-CoS₂ and LiB/Guangdong- FeS₂-CoS₂ systems at high and low temperatures

由图11可以看出,两体系热电池均在低温条件下放电时间更持久,推测是因为热电池放电过程中,加热片激活时产生短暂热冲击,温度高达上千度,正极材料发生一定程度的热分解,高温条件下正极热稳定性较差,故放电时间低于低温条件下放电时间。

表1 LiB合金/湖南-FeS₂-CoS₂体系和LiB合金/广东-FeS₂-CoS₂体系热电池放电数据

Tab.1 Discharge dates of LiB/Hunan- FeS₂-CoS₂ and LiB/Guangdong- FeS₂-CoS₂ system thermal batteries

| 体系 | 激活时间/s | | 最高电压/V | | 工作时间/s | |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 60 °C | -45 °C | 60 °C | -45 °C | 60 °C | -45 °C |
| LiB/湖南-FeS ₂ -CoS ₂ | 0.48 | 0.74 | 30.31 | 29.92 | 457 | 521 |
| LiB/广东-FeS ₂ -CoS ₂ | 0.37 | 0.36 | 30.46 | 30.53 | 570 | 587 |
| 技术要求 | 电压: 25~33 V; 激活时间: ≤1.2 s 电流: 14 A恒流, 每30 s 1个40 A/20 ms脉冲 | | | | | |

由表1可知,LiB合金/湖南-FeS₂-CoS₂体系和LiB合金/广东-FeS₂-CoS₂体系热电池高低温放电激活时间均小于0.8 s,满足指标要求,LiB合金/广东-FeS₂-CoS₂体系热电池在高低温放电条件下的最高电压均

优于 LiB 合金/湖南-FeS₂-CoS₂ 体系。LiB 合金/广东-FeS₂-CoS₂ 体系低温下比高温下的工作时长 17 s, LiB/湖南-FeS₂-CoS₂ 体系低温下则比高温下的工作时长长达 64 s。分析其原因, 湖南-FeS₂-CoS₂ 体系正极材料虽然整体中位粒径与广东-FeS₂-CoS₂ 体系正极材料相当, 但其均匀性较差, 低微观粒度尺度粒子较多, 故热稳定性更差, 因此高、低温放电时间相差较大。

4 结论

本文采用湖南、广东两个厂家生产的 CoS₂ 作为导电剂添加到 FeS₂ 中, 制备出 FeS₂-CoS₂ 复合正极材料, 对其微观形貌、粒度分布、X 射线衍射分析以及其单片单体电池放电性能进行了深入研究, 并对采用这两种复合正极材料的某型号热电池在高低温环境下的放电性能进行测试, 得出以下结论:

(1) 微观形貌与粒度分布: 湖南厂家的 CoS₂ 团聚体粒径约为 10~80 μm, 而广东厂家的 CoS₂ 团聚体粒径约为 20~100 μm, 广东厂家的 CoS₂ 团聚体更为均匀, 表面有细小的 CoS₂ 颗粒粘附。湖南-FeS₂-CoS₂ 复合正极材料的粒径差异较大, 表现为 10~160 μm 范围内的团聚体, 而广东-FeS₂-CoS₂ 复合正极材料的分布则更为均匀, 约在 20~100 μm 范围内。

(2) X 射线衍射分析: 两种 CoS₂ 原材料的 XRD 衍射峰与标准 PDF 卡片 CoS₂ 01-070-2865 相吻合, 表明其晶型相同。经过真空锂化处理后, CoS₂ 的 XRD 衍射峰与 PDF 卡片 CoS₂ 01-089-3056 相匹配, 说明晶型发生了变化。湖南-FeS₂-CoS₂ 和广东-FeS₂-CoS₂ 复合正极材料的 XRD 衍射峰与 PDF 卡片 FeS₂ 01-079-0617 和 CoS₂ 01-089-3056 相吻合, 证实了其晶体结构。

(3) 放电性能: 在不同电流密度下, 湖南-FeS₂-CoS₂ 和广东-FeS₂-CoS₂ 复合正极材料的放电性能表现出显著差异。在 0.45 A 恒流条件下, 湖南-FeS₂-CoS₂ 的平均比容量为 733 mA·h·g⁻¹, 而广东-FeS₂-CoS₂ 为 718.3 mA·h·g⁻¹。在 0.90 A 恒流条件下, 湖南-FeS₂-CoS₂ 的平均比容量为 414 mA·h·g⁻¹, 广东-FeS₂-CoS₂ 为 373

mA·h·g⁻¹。在 1.80 A 恒流条件下, 湖南-FeS₂-CoS₂ 的平均比容量为 228.5 mA·h·g⁻¹, 广东-FeS₂-CoS₂ 为 289 mA·h·g⁻¹。结果显示, 广东-FeS₂-CoS₂ 在大电流密度下放电性能更佳, 而湖南-FeS₂-CoS₂ 在中小电流密度下放电时间较长。

(4) 热电池放电特性: 将两种正极材料应用于某型号热电池, 并进行高低温放电测试。结果表明, 广东-FeS₂-CoS₂ 正极材料在放电性能上优于湖南-FeS₂-CoS₂。在高温条件下, 湖南-FeS₂-CoS₂ 放电 457 s, 低温下放电 521 s; 而广东-FeS₂-CoS₂ 在高温下放电 570 s, 低温下放电 587 s。推测这可能与广东-FeS₂-CoS₂ 正极材料的微观分布更均匀, 且低微观粒度尺度粒子分布较少有关。

综上所述, 湖南-FeS₂-CoS₂ 正极材料更适合用于小电流放电应用, 而广东-FeS₂-CoS₂ 正极材料则更适用于高功率放电。这项研究为热电池用 FeS₂-CoS₂ 复合正极材料的优化和实际应用提供了数据支持和理论依据。

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] 王传东. 热电池发展综述[J]. 电源技术, 2013, 137(11): 2 077-2 079.
- [3] 张春晓, 穆仕博. 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.
- [4] 李翰朋, 宣兆龙, 李天鹏, 等. 弹载电池应用现状及发展方向[J]. 电源技术, 2018, 42(11): 1 761-1 763.
- [5] 杨光明. 高电位热电池正极材料的研究进展[J]. 电源技术, 2015, 39(8): 1 790-1 793.
- [6] 黄国勇, 李毅, 屈辰玮, 等. 热电池用过渡金属二硫化物及其复合材料的研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(4): 2 161-2 174.
- [7] 杨潇薇, 刘波, 李科, 等. 热电池用 CoS₂ 正极材料水热合成及其性能研究[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(3): 623-628, 634.
- [8] 耿嘉, 朱艳丽, 吴启兵. FeS₂-CoS₂ 多相硫化物正极材料电化学性能研究[J]. 兵工学报, 2020, 41(2): 374-380.