

# 热电池正极材料的研究进展

李慕荣<sup>1</sup> 张小强<sup>2</sup> 李红亮<sup>2</sup> 蒋江民<sup>1\*</sup> 庄全超<sup>1\*</sup> 崔艳华<sup>2\*</sup>

(<sup>1</sup>中国矿业大学材料与物理学院 徐州 221000; <sup>2</sup>中国工程物理研究院电子工程研究所 绵阳 621000)

**摘要** 热电池是一种热激活贮备式电池,由于其优良的贮存稳定性、放电可靠性等特点,广泛应用于多种军用武器的内部电源。为了满足当前不同军用武器装备的需求,热电池的发展趋于在提高电化学性能的同时实现小型化、微型化。热电池电化学性能的提高主要取决于正极材料的发展,目前对现有正极材料的优化改性和新型正极材料的开发是提高热电池性能的主要方法。本文从合成和改性方法的角度综述了近年来硫化物、氯化物、氟化物热电池正极材料的研究进展,并对其材料特性和放电性能进行了综合评估。最后,基于热电池特殊的应用场景,从热稳定性、放电电压、电导率等方面对热电池正极材料未来的发展方向进行了总结与展望。

**关键词** 热电池 正极 硫化物 氯化物 氟化物

## Research Progress in Cathode Materials for Thermal Batteries

Li Murong<sup>1</sup>, Zhang Xiaoqiang<sup>2</sup>, Li Hongliang<sup>2</sup>, Jiang Jiangmin<sup>1\*</sup>,  
Zhuang Quanchao<sup>1\*</sup>, Cui Yanhua<sup>2\*</sup>

(<sup>1</sup> School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou, 221000;

<sup>2</sup> Institute of Electronic Engineering, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, 621000)

**Abstract** Thermal batteries are heat-activated batteries commonly employed as internal power sources for various military weapons due to their excellent storage stability, discharge reliability, and mechanical robustness. To suit the present diverse needs of use, the development of thermal batteries realizes miniaturization while improving electrochemical performance. High-performance thermal batteries depend mainly on the development of the cathode, modification of existing cathode materials and development of new cathode materials are the main methods to improve the performance of thermal batteries. This review provides a comprehensive account of recent studies on sulfide, chloride, and fluoride thermal battery cathode materials and a thorough assessment of their material properties and discharge performance. Finally, based on the specific application situations of thermal batteries, the future development direction of their cathode materials is summarized and forecasted in terms of thermal stability, discharge voltage, and conductivity.

**Keywords** Thermal batteries, Cathode materials, Metal sulfides, Metal chlorides, Metal fluorides

热电池是一种以固态熔盐为电解质的热激活式一次电池<sup>[1]</sup>,常温环境下可稳定贮存几十年,工作时通过自身加热系,可在 350~550℃时将不导电的固态盐类电解质加热熔融成离子导体进入工作状态。热电池因具有贮存时间长、激活迅速可靠、工作温度范围宽、比功率高等特点,被广泛用于引信电源、火警电源、航天航空应急电源等领

域,当前在特种化学电源行业中拥有战略性地位<sup>[2]</sup>。

自 20 世纪 40 年代德国 Erb 博士发明热电池以来,其发展历程可分为三个阶段<sup>[3]</sup>。第一个阶段是钙/铬酸盐热电池的大发展时期,钙系热电池具有放电时间长、工作电压高的特点,但由于其反应机理复杂、放电过程中有枝晶生成、性能难以预

\* 联系人,蒋江民 E-mail: jiangmin326@163.com;庄全超 E-mail: zhuangquanchao@126.com;崔艳华 E-mail: cuiyanhua@netease.com

NSAF 联合基金重点项目(U1930208,U2030206)和国家自然科学基金项目(22209204)资助

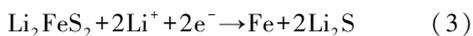
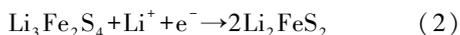
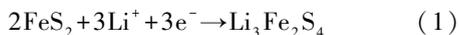
2023-08-21 收稿,2023-10-18 接受

测等缺点,已被第二代锂/硫化物热电池体系取代。其中应用最广泛的过渡金属硫化物正极如  $\text{FeS}_2$ 、 $\text{CoS}_2$  等,其放电性能稳定,并且具有成熟的制备工艺,适合大规模使用,但由于材料自身在热稳定性和放电电压方面的局限性,锂/硫化物热电池已不能满足日趋提高的使用需求<sup>[4,5]</sup>。过渡金属卤化物的电位较低,在电池中能展现出更高的工作电压,因此在整机热电池中达到相同输出电压所需要的单体电池更少,这有利于提高电池能量密度,满足热电池小型化的发展需求。近年来, $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{NiF}_2$ 、 $\text{FeF}_3$ 、 $\text{CuF}_2$  等金属卤化物作为热电池新型正极材料得到了广泛的关注。为此,本文从热电池正极材料的合成与改性方法的角度综述了近年来硫化物、氯化物、氟化物正极材料的研究进展,并展望了热电池正极材料未来的研究趋势。

## 1 过渡金属硫化物

### 1.1 $\text{FeS}_2$

$\text{FeS}_2$  是一种典型的半导体材料,室温下的带隙为 0.95 eV,且随着温度升高,其带隙逐渐降低,金属性增强,随之导电性增强,在 400~500 °C 高温下有良好的离子电导率(80~100  $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )。该特性使  $\text{FeS}_2$  非常适合作为高温热电池的电极材料,因此快速替代了  $\text{CaCrO}_4$  和单质硫成为锂系热电池的理想正极材料并且发展至今<sup>[6]</sup>。 $\text{FeS}_2$  热电池开路电压一般为 2.0V,理论比容量为 893  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,其放电机理可分为以下三步:



在第一步放电反应中,理论比容量为 335  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,放电平台约为 2.0V。虽然  $\text{FeS}_2$  具有较大的理论比容量,但因为第一步的放电反应产物  $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$  在 400~500 °C 下的电阻率较大,导致后续放电电压下降较快,因此实际只有第一步反应的比容量能够被利用。

储量丰富的天然黄铁矿是  $\text{FeS}_2$  最优质的来源,但从其中提取高纯度  $\text{FeS}_2$  的工艺复杂,因此国内外很多研究者通过人工合成的方法来获得纯度高、性能优的  $\text{FeS}_2$  正极材料。目前,人工合成方法有高能球磨法、水热法、固相等。Jiang 等<sup>[7]</sup>将硫粉和铁粉混合后采用高能球磨法制备纳米  $\text{FeS}_2$  材料,但存在颗粒团聚现象严重且尺寸

不均的问题,应用在热电池中难以表现出优异的电化学性能。即使在球磨时添加分散剂如  $\text{NaCl}$  等<sup>[8]</sup>,仍不能解决产物严重的团聚现象,且采用球磨法制备正极材料时间过长,不适合大规模生产应用。为此,杨坤坤等<sup>[9]</sup>以  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  和氧化石墨烯(GO)为原料,采用水热法制备  $\text{FeS}_2/\text{GO}$  纳米复合材料。结果表明,在水热反应过程中加入 GO 可以防止  $\text{FeS}_2$  颗粒的团聚,制备出的  $\text{FeS}_2$  颗粒呈疏松的球状结构,其作为正极材料组装单体电池的极化内阻较小,放电比容量较高。

然而, $\text{FeS}_2$  较低的热稳定性和开路电压限制了其发展,为了进一步提高  $\text{FeS}_2$  的电化学性能,王明灿等<sup>[10]</sup>将  $\text{MoO}_3$  和  $\text{FeS}_2$  以质量比 1:1 混合后球磨制得  $\text{MoO}_3/\text{FeS}_2$  复合正极材料。 $\text{MoO}_3/\text{FeS}_2$  正极热电池在 100  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度下的开路电压为 2.5V,但仅维持了 100s 左右。为了进一步提高电子电导率,Choi 等<sup>[11]</sup>将 0.1 (wt)% ~ 1.0 (wt)% 炭黑和多壁碳纳米管(MWCNTs)分别与  $\text{FeS}_2$  混合制备复合正极材料。通过测量和计算电池总极化电阻表明,随着导电碳质材料添加量的增多,电池总极化电阻明显降低,且添加 MWCNTs 的效果更为明显,这是由于碳基材料能够在  $\text{FeS}_2$  颗粒间形成导电网络,提高正极材料的导电性,从而降低电池极化内阻。为提高  $\text{FeS}_2$  正极和电解质界面的润湿性,Liu 等<sup>[12]</sup>采用水热法制备了表面部分被  $\text{Al}_2\text{O}_3$  包覆的  $\text{FeS}_2$  正极材料。测试结果表明, $\text{FeS}_2$  正极与电解质之间的接触界面增加了约 120%,这增加了锂离子在正极活性物质界面上的传输速率,使放电反应进行得更充分。

传统的热电池正极一般采用粉末压制法制备成型,但通过粉末压制法制备正极时,为保证电极厚度,通常会使用过量的电极活性材料,造成电极材料中活性物质的利用率下降,导致电池的能量密度降低,并使单体电池的厚度和重量增加,不利于热电池小型化发展。与之相比,相同输出电压时薄膜正极热电池的体积更小,且活性物质利用率更高。目前薄膜电极的制备工艺有电镀法、带式浇注法、电沉积法、等离子喷涂法等。胡静<sup>[13]</sup>在不锈钢片表面镀一层铁膜后,将其与硫在高温下反应生成  $\text{FeS}_2$  薄膜,进一步将其作为正极制成单体电池进行放电测试。结果表明,正极活性物质的利用率有所提高,但该种制备工艺复杂,实际应用难度较大。

Wang 等<sup>[14]</sup>在硫气氛下,以钼作为基体,通过电化学沉积法制得纯度高、热稳定性好的  $\text{FeS}_2$  薄膜,但该过程中硫源的使用量较难控制,很容易造成硫的缺失或过量。Jung 等<sup>[15]</sup>制备了聚酰亚胺-硅氧烷共聚物(PIS)粘合剂,并将其与  $\text{FeS}_2$  混合后用胶带铸造法制成薄膜正极。PIS 粘合剂在  $450^\circ\text{C}$  时发生分解,低于热电池的一般工作温度,所以该薄膜型  $\text{FeS}_2$  正极的放电性能相较于传统粉末型  $\text{FeS}_2$  正极没有明显的提高。

Ko 等<sup>[16]</sup>使用硅酸和聚硅氧烷作为粘结剂,用带式浇注法制备了粘结剂添加量仅为 10 (wt)% 的  $\text{FeS}_2$  的薄膜正极,如图 1(a) 所示,即使在严重变形的条件下, $\text{FeS}_2$  薄膜正极机械强度仍保持不变,而且其放电比容量为  $1934\text{As}\cdot\text{g}^{-1}$ ,几乎是粉末压制成型正极的两倍(图 1(b))。这是由于,硅酸在高温下形成氧化硅网络,对电池结构具有一定的支撑性且热稳定性很好。但是,聚硅氧

烷在  $500^\circ\text{C}$  时会发生分解,因此在进一步应用中需要严格控制其添加量。

在整机热电池中,使用薄膜型正极可以在相同的体积中叠加更多的单体电池,能够有效提高热电池的能量密度。薄膜型正极制备过程中一般会添加液相有机粘结剂来保证电极的机械性能,但一般有机粘结剂的热稳定性较差,在电池高温放电时会分解产生气体,且残留的有机组分会使电池内阻增大、放电性能降低。MWCNTs 不仅具有优异的导电性,并且在高温下也能保持良好的热稳定性(图 1(c))<sup>[17]</sup>,可以代替薄膜型正极材料中的有机粘结剂,消除有机粘结剂对电池放电性能产生的负面影响,并提供一定的电子导电能力。

Ko 等<sup>[17]</sup>将 MWCNTs 和  $\text{FeS}_2$  混合后研磨成浆料,涂覆在集流体表面制成薄片型正极,这相比使用有机溶剂作为粘结剂的薄片型正极具有更高的放电比容量(图 1(d))。

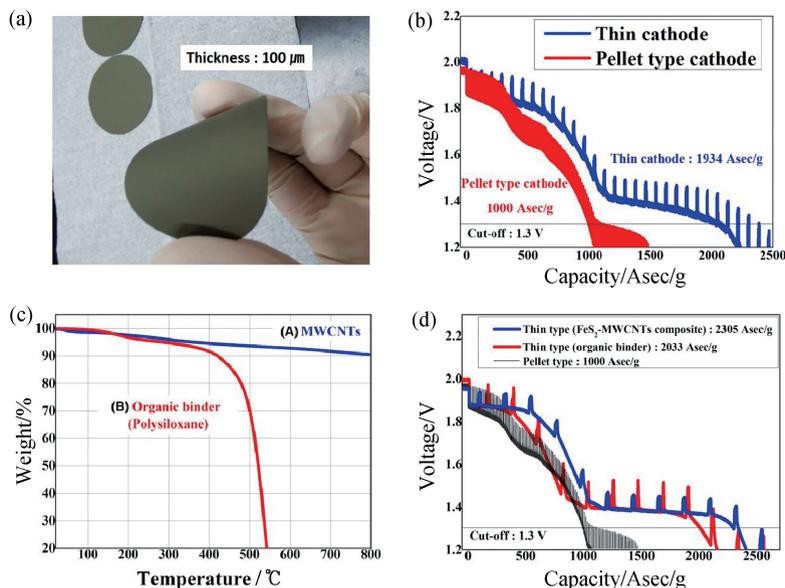


图 1 (a) 用胶带铸造法制备的薄膜正极; (b) 薄膜正极和粉末压制成型正极热电池的放电曲线; (c) MWCNTs 和聚硅氧烷的

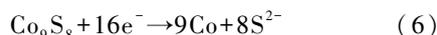
TG 曲线; (d) 不同粘结剂类型的薄片型正极和粉末压制成型正极热电池的放电曲线<sup>[16,17]</sup>

Fig. 1 (a) Photograph of a thin cathode prepared using tape casting; (b) Discharge graphs of the thin cathode and pellet-type cathode; (c) TGA data of MWCNTs and Polysiloxane; (d) Discharge graphs of thin cathodes according to binder type and pellet type cathode<sup>[16, 17]</sup>

## 1.2 $\text{CoS}_2$

$\text{CoS}_2$  的初始分解温度为  $650^\circ\text{C}$ , 比  $\text{FeS}_2$  的分解温度高约  $100^\circ\text{C}$ , 且其电阻率仅为  $0.002\Omega\cdot\text{cm}$ , 远低于  $\text{FeS}_2$  的电阻率 ( $17.7\Omega\cdot\text{cm}$ ), 因此采用  $\text{CoS}_2$  正极构筑热电池的欧姆极化更低, 更适用于高功率、长寿命热电池领域。 $\text{CoS}_2$  正极热电池开路电压一般为  $1.9\text{V}$ , 理论比容量为

$870\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 其放电过程有三个平台, 如式 (4) ~ (6) 所示:



相较于资源丰富的  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CoS}_2$  只能通过人工合成的方法获得。人工合成  $\text{CoS}_2$  的方法有水热

法、溶剂热法、晶种诱导合成法以及高温硫化法等。人工合成的  $\text{CoS}_2$  正极材料颗粒都呈近球形,颗粒表面疏松,为发达的多孔状结构。与表面光滑平坦的  $\text{FeS}_2$  晶体相比,  $\text{CoS}_2$  的结构大大提高了正极材料的比表面积,从而可以提高正极的工作电流密度和活性物质利用率。王敏等<sup>[18]</sup>以

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  为原料,采用水热法制得直径为  $2\mu\text{m}$ 、壁厚  $100\text{nm}$  的  $\text{CoS}_2$  空心微球。Xing 等<sup>[19,20]</sup>以同样的方法制得八面体结构的  $\text{CoS}_2$  和三种不同形貌的  $\text{CoS}_2$  多孔微球,但采用该方法制备正极材料产量低、耗时长,不适合大规模生产使用。

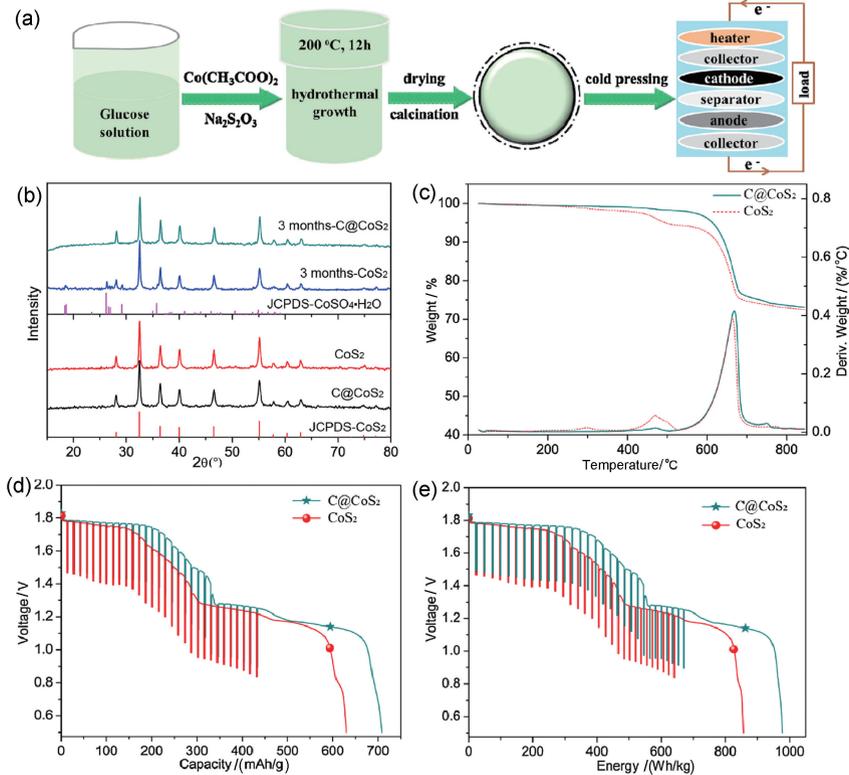


图2 (a) 制备  $\text{C@CoS}_2$  复合材料和单体电池的过程示意图;  $\text{C@CoS}_2$  和  $\text{CoS}_2$  储存三个月后的 (b) XRD 谱图和 (c) TG 曲线; (d)  $\text{C@CoS}_2$  和  $\text{CoS}_2$  的脉冲放电容量曲线; (e)  $\text{CoS}_2$  和  $\text{C@CoS}_2$  的脉冲放电能量曲线<sup>[21]</sup>

Fig. 2 (a) Schematic of the preparation of  $\text{C@CoS}_2$  composite and the fabrication of single cell; (b) XRD patterns of the products that have been stored for 3 months ( $\text{CoS}_2$  and  $\text{C@CoS}_2$ ); (c) Thermal stability of  $\text{CoS}_2$  and  $\text{C@CoS}_2$ ; Pulse discharge (d) Capacity and (e) energy curves of  $\text{CoS}_2$  and  $\text{C@CoS}_2$ <sup>[21]</sup>

$\text{CoS}_2$  的对锂电位相对较低 ( $1.9\text{V}$ ), 且极易与空气中的水氧反应, 产生硫酸盐杂质, 影响热电池的性能。针对  $\text{CoS}_2$  材料的不足, Xie 等<sup>[21]</sup>以葡萄糖作为碳源, 采用水热法在  $\text{CoS}_2$  表面包覆一层碳材料, 制备出了  $\text{C@CoS}_2$  复合正极材料 (图 2 (a))。分别将  $\text{C@CoS}_2$  和  $\text{CoS}_2$  在干燥空气中储存三个月, 其中  $\text{C@CoS}_2$  仍保持很好的热稳定性, 而  $\text{CoS}_2$  在  $400^\circ\text{C}$  就开始发生分解产生  $\text{CoSO}_4$  (图 2 (b, c))。这是由于葡萄糖分子在  $\text{CoS}_2$  表面被原位吸附和碳化后, 所得到的碳涂层能够抑制  $\text{CoS}_2$  在空气中的分解, 提高其空气稳定性。性能测试表明,  $\text{C@CoS}_2$  正极比  $\text{CoS}_2$  正极具有更好的脉冲放电能力 (图 2 (d, e)), 在经过 15 个脉冲循

环后,  $\text{C@CoS}_2$  正极仍能保持  $1.71\text{V}$  的放电电压, 而  $\text{CoS}_2$  正极只能保持  $1.58\text{V}$  的放电电压。碳包覆不仅能提高  $\text{CoS}_2$  的空气稳定性还能够抑制其在电池中发生的自放电反应。

如图 3 (a) 所示, 热电池负极中游离的锂溶解在电解质中, 在热电池高温激活时与  $\text{CoS}_2$  正极发生严重的自放电反应, 这会消耗电极活性物质导致电池放电容量降低。Xie 等<sup>[22]</sup>以蔗糖为碳源, 采用水热法制得  $\text{CoS}_2/\text{C}$  正极材料。如图 3 (b, c) 所示, 由于自放电反应, 电池的电动势随着时间推移而逐渐降低, 直到电极活性物质消耗完全。 $\text{CoS}_2/\text{C}$  正极热电池电动势的下降速度要慢于  $\text{CoS}_2$  正极热电池, 这说明碳层降低了  $\text{CoS}_2$  与电解质的直接接触程度, 能够有效抑制热激活时

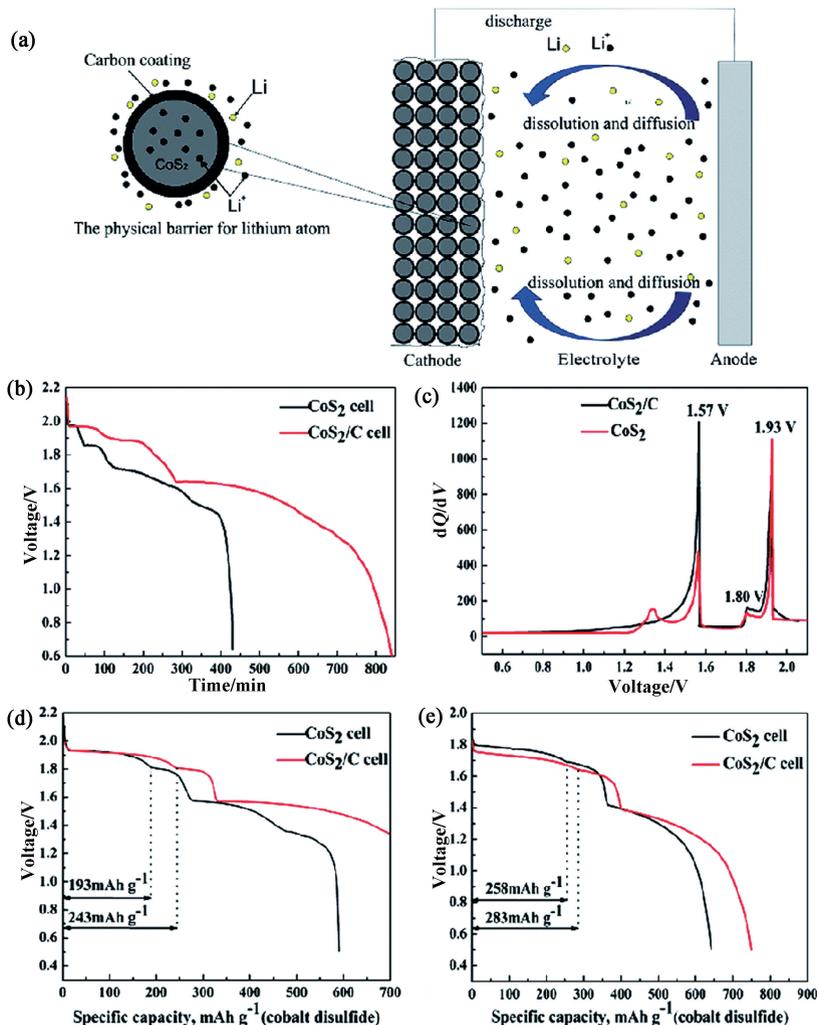


图 3 (a) CoS<sub>2</sub> 正极采用碳涂层对热电池自放电的影响;520℃开路状态下 CoS<sub>2</sub>/C 和 CoS<sub>2</sub> 正极单体电池电动势随时间的变化

(b) 及差分容量图 (c); CoS<sub>2</sub>/C 和 CoS<sub>2</sub> 正极单体电池在 100mA·cm<sup>-2</sup> (d) 和 500mA·cm<sup>-2</sup> (e) 的电流密度下的放电曲线<sup>[22]</sup>

Fig. 3 (a) The influence of modifying CoS<sub>2</sub> cathode materials by the carbon coating at thermal batteries; (b) The voltage of single cells as function of time open circuit at 520 °C; (c) differential capacity plots of CoS<sub>2</sub>/C cell and pristine CoS<sub>2</sub> cell; (d) Specific discharge capacity of cobalt disulfide cathode, data of pristine CoS<sub>2</sub> cell or CoS<sub>2</sub>/C cell at 100 mA·cm<sup>-2</sup> (e) and 500 mA·cm<sup>-2</sup><sup>[22]</sup>

发生的自放电反应。但 CoS<sub>2</sub> 表面包覆的碳层势必会影响电池的放电反应速率,从图 3(d) 可以看出,碳包覆后 CoS<sub>2</sub> 正极热电池的第一个放电平台的比容量有小幅提高,这可能是由于碳材料本身具有一定的导电性。当在 500mA·cm<sup>-2</sup> 的电流密度下放电时(图 3(e)), CoS<sub>2</sub>/C 正极在第一个放电平台的比容量反而低于 CoS<sub>2</sub> 正极。因此,采用碳包覆的方法改性正极材料时,应充分考虑包覆层的厚度及其对电池放电反应速率的影响。

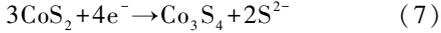
### 1.3 Fe<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub> 及 Co<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>Ni<sub>1-x-y</sub>S<sub>2</sub>

基于单金属二硫化物存在的固有缺点,很多研究者制备二元硫化物甚至三元硫化物以提升硫化物正极材料的性能。其中,为弥补 FeS<sub>2</sub> 热稳定

性差、CoS<sub>2</sub> 电位低等问题,Hu 等<sup>[23]</sup> 采用固相法和液相法分别制备了铁钴双金属二硫化物正极材料,其中固相法制得的 Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>S<sub>2</sub> 是 FeS<sub>2</sub> 和 CoS<sub>2</sub> 的混合物,液相法制得的 Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>S<sub>2</sub> 是纯单相且材料粒径更小。二者的热稳定性都优于 FeS<sub>2</sub> 正极材料,并且组装成单体电池后的放电电压均高于 CoS<sub>2</sub>。

Ning 等<sup>[24]</sup> 采用水热法在 FeS<sub>2</sub> 表面分别包覆不同质量分数的 CoS<sub>2</sub>, 制得 FeS<sub>2</sub>@CoS<sub>2</sub> 材料。研究发现,包覆 7.5 (wt)% CoS<sub>2</sub> 的 FeS<sub>2</sub>@CoS<sub>2</sub> 正极材料性能最佳,其热分解温度可达到 610.6℃,当截止电压为 1.6V 时,电池放电比容量相对于 FeS<sub>2</sub> 提高了 30%,达到 320mAh·g<sup>-1</sup>。这是由于具有完整晶体结构的 CoS<sub>2</sub> 包覆在 FeS<sub>2</sub> 表面可改变

FeS<sub>2</sub> 表面微观结构,增大其比表面积,为电化学反应提供更多的活性位点,增强了其导电性;同时,CoS<sub>2</sub> 具有较高的热稳定性,在电解质中的溶解度较低,能够抑制放电过程中 FeS<sub>2</sub> 的硫元素损失,提高电池放电比容量。此外,FeS<sub>2</sub>@CoS<sub>2</sub> 的第一个放电平台反应过程如式(7)所示,只有表面的 CoS<sub>2</sub> 参与了反应生成 Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>,而 Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub> 的电阻小于 FeS<sub>2</sub> 的第一平台放电产物 Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub>,改善了 FeS<sub>2</sub> 第一放电平台电压下降快的缺点。



Tian 等<sup>[25]</sup> 采用高温硫化工艺制备了一种具有核壳结构的 FeS<sub>2</sub>@CoS<sub>2</sub> 复合正极材料。装备成热电池后进行放电测试结果表明,FeS<sub>2</sub>@CoS<sub>2</sub> 正极热稳定性和导电性比 FeS<sub>2</sub> 更好,放电电压比 CoS<sub>2</sub> 更高,大大提高了热电池的实际输出容量和电流负载能力。

Rahimi 等<sup>[26]</sup> 采用电化学沉积法制备了镍钴铁硫化物超薄纳米片材料,并将其用于超级电容器,该三元金属硫化物电极具备较高的比电容和优异的倍率性能。李等<sup>[27]</sup> 采用更简单的高温固相法制备了 Co<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>Ni<sub>1-x-y</sub>S<sub>2</sub> 正极材料,并对其性能进行测试。结果表明,Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.3</sub>Ni<sub>0.2</sub>S<sub>2</sub> 正极表现出最优异的电化学性能,当截止电压为 1.5V 时,比容量可达到 1733.8As·g<sup>-1</sup>。

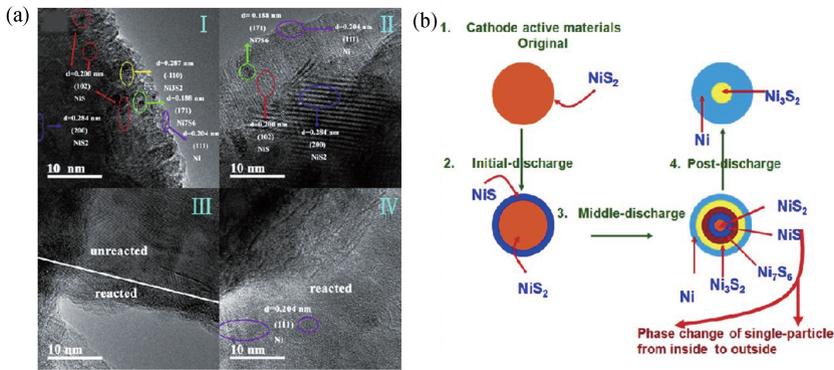


图4 (a) 粒径为 400 nm (I~III) 和 90 nm (IV) 的 NiS<sub>2</sub> 正极反应产物的 HRTEM 图; (b) 单个粒子在放电过程中的中间相演化过程示意图

Fig. 4 (a) The HRTEM of the different positions from reaction product; (b) The intermediate phase evolution of single particle in the process of discharge

纳米化是增加材料比表面积,缩短 Li<sup>+</sup> 和电子的传输路径来提高电池放电比容量的有效方法。此外,中间相转变速度也受益于正极材料的纳米结构。Jin 等<sup>[28]</sup> 以碳基镍和硫粉为前驱体,通过球磨法制备了不同粒径纳米结构的 NiS<sub>2</sub>,并将其制成单体电池片后在 500mA·cm<sup>-2</sup> 的电流密度下

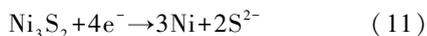
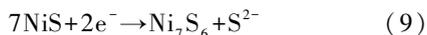
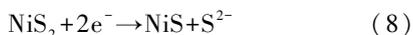
相对于单金属二硫化物,多金属二硫化物正极的电化学性能更佳,在大容量、高功率和长寿命热电池领域具有良好的发展前景。但相对于氯化物、氟化物正极材料,硫化物的放电电压较低,这是硫化物正极材料的缺点之一。并且由于水热法、电化学沉积法等制备方法本身存在的工艺复杂、产量低和成本高等局限性,限制了多金属二硫化物的实际应用。因此,为了扩大硫化物正极材料的应用范围,满足日趋提高的使用需求,未来应对多金属二硫化物的制备方法开展进一步的研究。

#### 1.4 NiS<sub>2</sub>

FeS<sub>2</sub> 具有与熔盐电解质兼容性好、放电性能稳定等特点,但其热稳定性较差,因而广泛应用于短寿命热电池的正极材料。与 FeS<sub>2</sub> 相比,CoS<sub>2</sub> 具有较高的热稳定性和电导率,更适合用于长寿命热电池。然而,CoS<sub>2</sub> 必须在实验室中合成,成本高和污染性限制了其大规模应用。NiS<sub>2</sub> 的热稳定性和放电性能介于 FeS<sub>2</sub> 和 CoS<sub>2</sub> 之间,低成本的 NiS<sub>2</sub> 被认为是有发展前途的热电池正极材料之一。然而,由于 NiS<sub>2</sub> 的离子电导率较低,锂离子在 NiS<sub>2</sub> 正极中的扩散速率较慢,导致放电时中间相转化速度缓慢,进而使 NiS<sub>2</sub> 的实际放电比容量远低于其理论比容量 (870mAh·g<sup>-1</sup>),限制了其在高比容量热电池领域的应用。

进行放电测试, NiS<sub>2</sub> 的放电曲线呈四个平台,其相转变过程如式(8)~(11)所示。Jin 等<sup>[28]</sup> 认为中间产物 NiS 的电导率较低,会抑制 NiS<sub>2</sub> 正极在放电过程中进一步分解,对热电池的性能产生负面影响。如图 4(a,b) 所示,通过对比不同粒径的 NiS<sub>2</sub> 正极材料放电产物 HRTEM 图像,可以发现

粒径越小的 NiS<sub>2</sub> 正极材料反应越完全。

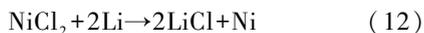


正极材料的纳米化能够提高中间相转变的反应速率和活性物质利用率,但由于纳米材料晶体的缺陷密度和晶界体积较大,导致 NiS<sub>2</sub> 的分解温度明显降低。Jin 等<sup>[29]</sup>采用无定型碳改性纳米 NiS<sub>2</sub> 材料,使其热分解温度提高至 560℃,并且在 500℃、截止电压 1.4V 放电时,放电比容量可达 610mAh·g<sup>-1</sup>。

由于 FeS<sub>2</sub>、CoS<sub>2</sub>、NiS<sub>2</sub> 等过渡金属硫化物正极材料存在的缺点和不足,MoS<sub>2</sub><sup>[30]</sup>和 WS<sub>2</sub><sup>[31]</sup>等具有高热稳定性的硫化物材料也被开发用于热电池的的正极,这些材料相对于传统的硫化物正极具有不同的优势,值得进一步探索。

## 2 过渡金属氯化物

过渡金属氯化物正极材料具有热稳定性好(900℃)、放电电压高(2.63V)、比容量高(413mAh·g<sup>-1</sup>)等优点,满足高电压高功率热电池的需求,被认为是目前最有发展前景的热电池正极材料。NiCl<sub>2</sub> 的放电机制如反应式(12)所示,该材料在放电过程中直接被还原为金属镍,没有中间产物,因此其放电容量利用率很高。但 NiCl<sub>2</sub> 材料仍存在以下缺点和不足:(1)吸水性强,且不易脱水;(2)导电性差,激活时间较长;(3)放电时极易与 LiF-LiCl-LiBr 电解质发生熔浸,引起电池短路。为解决以上问题,NiCl<sub>2</sub> 的制备与改性研究得到了学者的广泛关注。



NiCl<sub>2</sub> 通常以 NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 的形式存在,在脱水过程中易产生不导电的 NiO 杂质,严重影响电池的热稳定性及放电性能。目前去除 NiCl<sub>2</sub> 结晶水的有效方法主要有有机溶剂脱水法、高温烧结法和高温升华法等。采用有机溶剂对 NiCl<sub>2</sub> 材料进行脱水时,难以将其所含的结晶水完全脱除,且需要严格控制有机溶剂的添加量,否则产物会出现严重的团聚现象。

Liu 等<sup>[32]</sup>采用两步变温法去除 NiCl<sub>2</sub> 中的结晶水,结果表明在 400℃ 以下低温预脱水后,进一步在氩气气氛下以不超过 800℃ 的温度进行烧结,可有效去除结晶水并且防止 NiCl<sub>2</sub> 氧化,处理

后的 NiCl<sub>2</sub> 呈现明显的层状结构。任玥盈等<sup>[33]</sup>对 NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 进行脱水后获得无水 NiCl<sub>2</sub> 材料,再将无水 NiCl<sub>2</sub> 在氩气气氛下进行高温处理获得 NiCl<sub>2</sub> 升华粉和高温粉,并进一步探究了不同升华温度下 NiCl<sub>2</sub> 材料的电化学性能。结果表明,NiCl<sub>2</sub> 升华粉比高温粉具有更加有序的晶体结构,其中,在 850℃ 升华获得的 NiCl<sub>2</sub> 升华粉放电性能最佳,当截止电压为 1.0V 时,其放电比容量为 245.7mAh·g<sup>-1</sup>。

针对 NiCl<sub>2</sub> 的低电导率导致激活时间过长并且欧姆极化较大的问题,Tian 等<sup>[34]</sup>将 NiCl<sub>2</sub> 进行脱水处理后,通过氢气还原其表面 NiO 得到 Ni-NiCl<sub>2</sub> 复合正极材料。采用氢气还原法能够将 NiCl<sub>2</sub> 在脱水过程中产生的 NiO 杂质还原为金属 Ni,并且经过氢气还原后 NiCl<sub>2</sub> 材料由尺寸不均匀的颗粒状转变为有纹理的片状(如图 5(a~e))。对单体电池的放电测试结果表明,还原产物 Ni 单质在一定程度上降低了电池电阻,缩短电池激活时间(如图 5(g~j))。

如图 6 所示,Luo 等<sup>[35]</sup>用化学气相沉积法将 NiCl<sub>2</sub> 纳米棒材料升华,制备出了厚度为 2~8 nm 的 NiCl<sub>2</sub> 纳米片材料。结果表明,NiCl<sub>2</sub> 纳米片相比于 NiCl<sub>2</sub> 纳米棒的比表面积更大,能够提供更多的反应活性位点,使得热电池的放电性能更佳。此外,片状结构的正极活性物质对于粘结剂 MgO 的附着量更大,这在一定程度上抑制了正极在放电过程中发生溢流的现象,提高了热电池的放电稳定性。

Gui 等<sup>[36]</sup>研究发现通过氢气刻蚀 NiCl<sub>2</sub> 能够有效增大其表面粗糙度,增加正极与电解质之间的接触面积,缩短锂离子的迁移路径,从而有效缩短电池激活时间。在刻蚀过程中,部分 NiCl<sub>2</sub> 被还原为 Ni 单质,且 Ni 含量随着刻蚀温度的升高而增加,正极材料中的 Ni 单质在一定程度上降低了电池内阻,但随着活性物质的量减少,电池的性能也出现明显的下降。

Jin 等<sup>[37]</sup>认为 NiCl<sub>2</sub> 的放电容量低于理论水平是由于 NiCl<sub>2</sub> 与电解质发生了溶浸,提出采用硬脂酸与 NiCl<sub>2</sub> 固态反应获得碳包覆的 NiCl<sub>2</sub> 材料的改进方案。通过测量正极材料与 LiF-LiCl-LiBr 电解质的高温接触角,发现 NiCl<sub>2</sub> 表面包覆的碳层能够有效抑制正极与电解质的溶浸,进而提高正极在放电过程中的结构稳定性。同时,由于碳层干扰了 NiCl<sub>2</sub> 和电解质之间的接

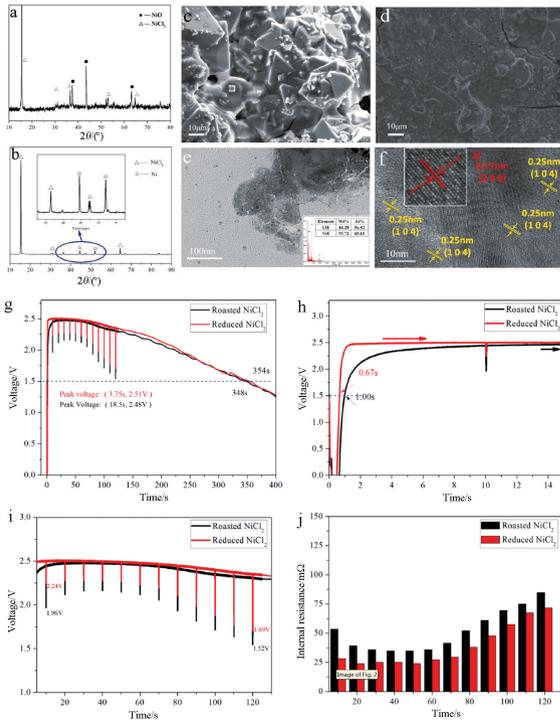


图 5 高温脱水 (a) 及氢气还原 (b) 后  $\text{NiCl}_2$  的 XRD 谱图; 高温脱水 (c) 及氢气还原 (d)  $\text{NiCl}_2$  的 SEM 图; 氢气还原  $\text{NiCl}_2$  的 TEM 图像和 EDS 结果 (e) 以及 HRTEM 图 (f); 高温脱水  $\text{NiCl}_2$  和氢气还原  $\text{NiCl}_2$  正极单体电池的放电性能图 (g)、活化曲线 (h)、脉冲放电图 (i) 及内阻变化曲线 (j) [34]

触, 导致初始放电过程中产生严重的电压滞后现象。

但 Cao 等 [38] 认为, 放电时  $\text{NiCl}_2$  与  $\text{LiF-LiCl-LiBr}$  熔盐电解质发生溶浸不是导致该体系热电池性能变差的唯一因素, 通过研究发现, 放电时  $\text{NiCl}_2$  会与  $\text{LiBr}$  发生离子交换反应 (如式 (13)), 这使熔盐电解质的熔点升高, 从而导致锂离子的传输通道受阻, 电池极化电阻大, 电池放电容量远远低于理论水平。因此, 他们在常用的锂盐中选择熔点合适的  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  替代  $\text{LiBr}$  制备了  $\text{LiF-LiCl-Li}_2\text{SO}_4$  电解质, 并对其熔点和电导率进行了测试。其中,  $\text{LiF-LiCl-LiBr}$  的熔点为  $450^\circ\text{C}$ ,  $\text{LiF-LiCl-Li}_2\text{SO}_4$  的熔点为  $439^\circ\text{C}$ , 在  $520^\circ\text{C}$  时,  $\text{LiF-LiCl-Li}_2\text{SO}_4$  的电导率为  $2.9\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 低于  $\text{LiF-LiCl-LiBr}$  的  $3.5\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 但  $\text{Li-Si/LiF-LiCl-Li}_2\text{SO}_4/\text{NiCl}_2$  体系单体电池在不同电流密度下的放电性能都远远优于  $\text{Li-Si/LiF-LiCl-LiBr/NiCl}_2$  体系单体电池, 尤其是在大电流密度 ( $500\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 下放电时,  $\text{Li-Si/LiF-LiCl-Li}_2\text{SO}_4/\text{NiCl}_2$  电池的放电比容量为  $377\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 这约是  $\text{Li-Si/LiF-LiCl-LiBr/NiCl}_2$  体系热电池在该条件下放电比容量的两倍 (图 7)。

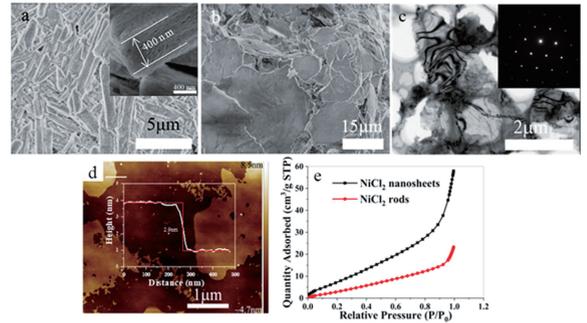


图 6  $\text{NiCl}_2$  棒 (a) 和纳米片 (b) 的 SEM 图;  $\text{NiCl}_2$  纳米片的 TEM 图 (c) 和 AFM 图 (d);  $\text{NiCl}_2$  纳米棒和纳米片的  $\text{N}_2$  吸附/解吸等温线 (e) [35]

Figure 6 SEM images of (a)  $\text{NiCl}_2$  rods and (b) nanosheets; (c) TEM image (d) AFM image of  $\text{NiCl}_2$  nanosheets; (e)  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherms of the  $\text{NiCl}_2$  nanosheets and rods [35]

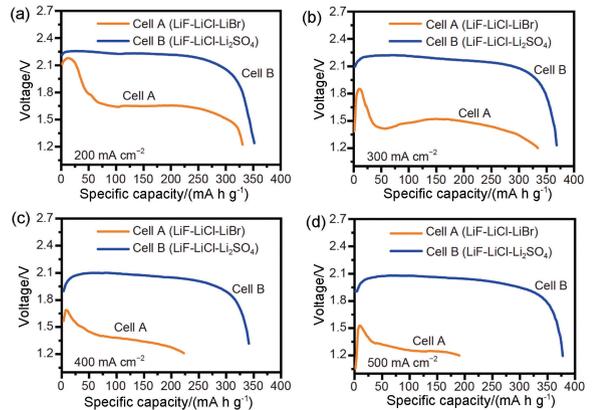
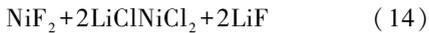
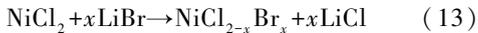


图 7 单体电池在  $520^\circ\text{C}$ 、电流密度 (a)  $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; (b)  $300\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (c)  $400\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  和 (d)  $500\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  下的放电曲线 [38]

Fig. 7 Discharge curves of single cell at  $520^\circ\text{C}$ , with a current (a)  $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (b)  $300\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (c)  $400\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (d)  $500\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  [38]

此外,  $\text{NiCl}_2$  正极在放电过程中产生的  $\text{LiCl}$  会导致含  $\text{LiCl}$  的熔盐电解质出现成分偏析, 使电池极化阻抗增大, 电池的放电性能下降明显。马士平等 [39] 提出将  $\text{NiCl}_2$  和  $\text{NiF}_2$  进行复合, 通过两

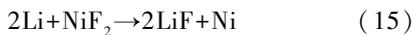
者之间的反应(式(14))调控电解质中 LiF、LiCl 的含量,从而抑制 NiCl<sub>2</sub> 正极材料在放电过程中造成的熔盐电解质成分偏析对电池放电性能的影响。结果表明,当添加的 NiF<sub>2</sub> 质量分数为 30% 时,在电流密度为 100mA·cm<sup>-2</sup> 下放电, NiCl<sub>2</sub>/NiF<sub>2</sub> 复合阴极材料的放电比容量达到 291.2mAh·g<sup>-1</sup>,比能量密度达 0.701Wh·g<sup>-1</sup> (截止电压 ≥ 1.2V),比能量密度分别是 NiCl<sub>2</sub> 和 NiF<sub>2</sub> 正极材料的 1.67 和 2.11 倍。



NiCl<sub>2</sub> 作为具有代表性的高电压热电池正极材料值得进一步研究。除 NiCl<sub>2</sub> 之外,其他的过渡金属氯化物材料如 PbCl<sub>2</sub>、KNiCl<sub>3</sub>、LiMnCl<sub>4</sub>、Li<sub>6</sub>VCl<sub>8</sub> 等<sup>[40,41]</sup> 都由于综合放电性能不突出且制备较复杂等因素限制了发展。

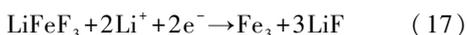
### 3 过渡金属氟化物

过渡金属氟化物正极由于其离子键特性,能表现出较高的工作电压,且具有优异的比能量和热稳定性<sup>[42]</sup>。这其中, NiF<sub>2</sub> 的理论电位为 2.96V,比容量为 554mAh·g<sup>-1</sup>,最近备受关注。和 NiCl<sub>2</sub> 类似, NiF<sub>2</sub> 在放电过程中也是直接被还原为金属镍,其放电机理见式(15)。



Chang 等<sup>[43]</sup> 采用 NiF<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 通过两步脱水法制备了纯相的 NiF<sub>2</sub>,电化学测试表明, NiF<sub>2</sub> 正极构筑的热电池在 520℃、100mA·cm<sup>-2</sup> 的条件下放电时出现一个电压为 2.4V 放电平台,相应的比容量为 120mAh·g<sup>-1</sup>;而在 550℃、500mA·cm<sup>-2</sup> 的条件下放电时, NiF<sub>2</sub> 正极的放电电压平台仍可达 2.2V 左右,相应比容量为 150mAh·g<sup>-1</sup>、比功率为 16.2KW·g<sup>-1</sup>。因此,相较于现有常用的热电池正极材料, NiF<sub>2</sub> 更适合用于高电压、高比功率热电池。

Li-Si/FeF<sub>3</sub> 体系的热电池理论电压高达 3.4V,且其理论比容量为 712mAh·g<sup>-1</sup>,因此 FeF<sub>3</sub> 正极在锂离子和钠离子电池领域早有应用<sup>[44]</sup>。Badway 等<sup>[42]</sup> 提出 FeF<sub>3</sub> 的转化反应如式(16)、(17)。



Fe—F 键的强离子键特性导致了 5.96eV 能

级差,因此 FeF<sub>3</sub> 材料的电导率较低,通常采用减小颗粒尺寸或添加碳材料以提高其电子导电率。Guo 等<sup>[45]</sup> 采用液相法制备了 FeF<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O,再将其脱水后与 MWCNTs 混合球磨制备 FeF<sub>3</sub>-MWCNTs 复合材料。在热处理过程中,由于释放结晶水和相变, FeF<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O 晶体光滑表面变得粗糙,进一步和 MWCNTs 混合球磨后, FeF<sub>3</sub> 颗粒被破碎成小的纳米颗粒,并且 MWCNTs 纤维均匀地分布在 FeF<sub>3</sub> 颗粒之间。FeF<sub>3</sub> 的大带隙会阻碍电子的转移,而导电的 MWCNTs 能促进电子转移,因而添加的 MWCNTs 后的热电池总极化阻抗从 45mΩ 降低到 10mΩ,这说明 MWCNTs 可以在 FeF<sub>3</sub> 粒子之间形成良好的导电网络,能够有效提高电极的电子电导率。

过渡金属氟化物由于其优异的热稳定性,高电压、高比能量的特点,是非常具有发展前景的热电池正极材料,但氟化物与现有的熔盐电解质适配性较差,在放电时与电解质发生严重的溶浸现象,使其难以体现出自身的电化学优势。因此,未来需要进一步制备与过渡金属氟化物正极相适配的新型熔盐电解质,进而以发挥出其较为优异的电化学性能。

### 4 总结与展望

由于特殊的应用场景,热电池需具备优良的放电性能和可靠性。目前对于热电池的研究主要集中于正极材料的性能优化方面,表 1 系统总结了近年来热电池正极材料的研究进展。其中硫化物是研究和应用最广泛的热电池正极材料,具有放电性能稳定、热稳定性良好的特点,同时也存在放电电压低、机械性能差等缺陷。随着军事武器的发展,对热电池的性能需求也相应提高,硫化物正极已难以满足。氯化物和氟化物具有较高的放电电压和分解温度,适用于高能量密度、长时间放电的热电池。然而,与之相配的电解质材料还处于研究阶段,因此氯化物和氟化物正极热电池的研发当前还处于起步阶段,要实现实际应用仍需对整个电池体系进行更深入的研究与设计。

正极材料的性能是热电池放电性能的决定性因素,开发高性能的热电池正极材料应从以下几个方面综合考虑:

(1)热稳定性:热电池是以固态熔盐为电解质的高温激活电池,其工作温度在 500℃ 以上,

表 1 热电池正极材料研究进展总结

Tab. 1 Summary of recent studies on cathode materials for thermal batteries

正极	制备/改性方法	分解温度/°C	电解质	电流密度/ mA·cm <sup>-2</sup>	开路电 压/V	截止电 压/V	比容量 /(mAh·g <sup>-1</sup> )	文献
FeS <sub>2</sub> /RGO	水热法	560	LiF-LiCl-LiBr	100	1.9	1.5	302.3	[8]
FeS <sub>2</sub> /MoS <sub>3</sub>	球磨法	-	LiF-LiCl-LiBr	100	2.5	2	-	[11]
FeS <sub>2</sub> @ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	水热法	600	LiCl-KCl	-	2.0	1.25	341.3	[12]
FeS <sub>2</sub> 薄膜	带式浇注法	580	LiCl-KCl	-	2.0	1.3	537	[16]
FeS <sub>2</sub> -MWCNTs	-	580	-	-	2.0	1.3	640	[17]
C@ CoS <sub>2</sub>	水热法	600	LiCl-KCl	100	1.84	1.7	202.4	[21]
CoS <sub>2</sub> /C	水热法	634	LiF-LiCl-LiBr	100	1.93	1.8	243	[22]
Fe <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> S <sub>2</sub>	固相法	620	LiF-LiCl-LiBr	100	2.04	1.25	520	[23]
FeS <sub>2</sub>	FeS <sub>2</sub> @ CoS <sub>2</sub>	610	LiF-LiCl-LiBr	200	2.0	1.6	320	[24]
Co <sub>x</sub> Fe <sub>y</sub> Ni <sub>1-x-y</sub> S <sub>2</sub>	高温固相法	648	LiF-LiCl-LiBr	100	2.9	1.5	481	[27]
NiS <sub>2</sub>	球磨法	400	LiF-LiCl-LiBr	100	2.2	0.5	792	[28]
NiS <sub>2</sub>	NiS <sub>2</sub> /C	590	LiF-LiCl-LiBr	100	2.0	1.4	610	[29]
NiCl <sub>2</sub>	高温升华法	-	LiF-LiCl-LiBr	-	2.43	1.0	254.7	[33]
Ni-NiCl <sub>2</sub>	氢气还原	-	LiF-LiCl-LiBr	-	2.51	1.5	-	[34]
NiCl <sub>2</sub> 纳米片	化学气相沉积法	-	LiF-LiCl-LiBr	100	2.52	2	-	[35]
NiCl <sub>2</sub>	碳包覆	-	LiF-LiCl-LiBr	100	2.35	0.8	590	[37]
NiCl <sub>2</sub>	-	-	LiF-LiCl-Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	500	2.2	1.2	377	[38]
NiCl <sub>2</sub> /NiF <sub>2</sub>	球磨法	-	LiF-LiCl-Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	2.5	2	291	[39]
NiF <sub>2</sub>	变温脱水	-	LiCl-LiBr-LiF	500	2.2	2	182	[43]
FeF <sub>3</sub> -MWCNTs	球磨法	-	LiCl-LiBr-LiF	100	3.2	2	81.9	[45]

因此正极材料的热分解温度应高于 500°C。现有的研究为提高正极材料的电化学性能通常采用纳米化的方法对材料进行改性,但是随着材料颗粒尺寸的减小其分解温度也随之降低,而适当添加碳材料能提高正极的分解温度。因此,在对正极材料进行改性时应保持材料在热电池工作温度时仍有良好的稳定性。

(2)工作电压:热电池的放电电压平台决定了其比容量和能量密度。为了顺应电池小型化的发展趋势,实现通过串联更少的高电压单体电池达到要求的输出电压,金属氟化物相比于硫化物和氯化物具有更大的优势。但是,目前没有与氟化物正极相配的电解质是限制其发展的重要因素。

(3)电导率:热电池的放电性能很大程度依赖于电子和离子在电极间的传输速率,因此具有较高电导率的正极材料将有利于离子和电子的快速转移,使电池内阻更低,输出电压更高。此外,高的电导率可以产生更大的电流,从而具有较大的输出功率。然而,当前这些金属化合物正极几乎都是绝缘体,因此适当的进行表面修饰或掺杂工程对于提高正极材料的电导率是必要的。

(4)贮存稳定性:热电池在进入工作状态前一般需在环境温度下贮存长达几十年,在贮存过程中封装在电池内部的水分会引起电极材料发生

退化。目前已有的研究多集中在正极材料的电化学性能,对于其贮存稳定性和失效分析的研究较少,因此这方面有待进一步深入探究。

### 参 考 文 献

- [1] 陆瑞生,刘效疆. 热电池. 北京:国防工业出版社, 2005.
- [2] Freitas G C S, Peixoto F C, Vianna J R A S. J. Power Sources, 2008, 179(1): 424~429.
- [3] Guidotti R A, Masset P. J. Power Sources, 2006, 161(2): 1443~1449.
- [4] 孙杨,张书弟,杨少华,等. 辽宁化工, 2022, 51(05): 683~687.
- [5] Guidotti R A, Masset P J. J. Power Sources, 2008, 183(1): 388~398.
- [6] Masset P J, Guidotti R A. J. Power Sources, 2008, 177(2): 595~609.
- [7] Jiang J Z, Larsen R K, Lin R, et al. J. Solid State Chem., 1998, 138(1): 114~125.
- [8] Chin P P, Ding J, Yi J B, et al. J. Alloys Compd., 2005, 390(1-2): 255~260.
- [9] 杨坤坤,杨少华,赵平,等. 无机材料学报, 2017, 32(07): 691~698.
- [10] 王明灿,张小洪,潘志鹏,等. 电源技术, 2021, 45(07): 922~924.
- [11] Choi Y, Cho S, Lee Y-S. J. Ind. Eng. Chem., 2014, 20(5): 3584~3589.
- [12] Liu G, Jiang J, Wang X, et al. Mater. Lett., 2023, 330: 133290.
- [13] 胡静. 热电池新型正极材料的制备与薄膜化工艺的研究.

- 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所)博士学位论文, 2019.
- [14] Wang X, Wang G, Chen J, et al. *Mater. Lett.*, 2013, 110: 144~147.
- [15] Oh I, Cho J, Kim K, et al. *Energies*, 2018, 11(11): 3154.
- [16] Ko J, Kim I Y, Jung H M, et al. *Ceram. Int.*, 2017, 43(7): 5789~5793.
- [17] Ko J, Kim I Y, Cheong H, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, 100(10): 4435~4441.
- [18] 王敏, 闵宇霖, 张元广, 等. *化学世界*, 2009, 50(10): 577~579.
- [19] Xing J C, Zhu Y L, Zhou Q W, et al. *Electrochim. Acta*, 2014, 136: 550~556.
- [20] Xing J C, Zhu Y L, Li M Y, et al. *Electrochim. Acta*, 2014, 149: 285~292.
- [21] Xie S, Deng Y F, Mei J, et al. *Electrochim. Acta*, 2017, 231: 287~293.
- [22] Xie Y L, Liu Z J, Ning H L, et al. *RSC Adv.*, 2018, 8(13): 7173~7178.
- [23] Hu J, Zhao L, Chu Y, et al. *J. Alloys Compd.*, 2018, 762: 109~114.
- [24] Ning H, Liu Z, Xie Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2018, 165(9): A1725.
- [25] Tian Q, Hu J, Zhang S, et al. *Nanomaterials*, 2022, 12(8): 1360.
- [26] Rahimi S, Shahrokhian S, Hosseini H. *J. Electroanal. Chem.*, 2018, 810: 78~85.
- [27] 李伟, 叶丹宏, 强彬彬, 等. *电源技术*, 2023, 47(07): 926~929.
- [28] Jin C, Zhou L, Fu L, et al. *J. Power Sources*, 2017, 352: 83~89.
- [29] Jin C Y, Fu L C, Zhu J J, et al. *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6(16): 7123~7132.
- [30] Zheng X, Zhu Y, Sun Y, et al. *J. Power Sources*, 2018, 395: 318~327.
- [31] Guo S, Guo H, Wang X, et al. *Mater. Lett.*, 2019, 249: 81~83.
- [32] Liu W J, Liu H P, Bi S F, et al. *Sci. China Mater.*, 2017, 60(3): 251~257.
- [33] 任玥盈, 李继龙, 杨少华, 等. *电源术*, 2021, 45(06): 756~759.
- [34] Tian Q Q, Hu J, Tang L C, et al. *Mater. Lett.*, 2021, 301: 130272.
- [35] Luo Z, Lin X, Tang L, et al. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2020, 12(31): 34755~34762.
- [36] Gui Y F, Lin X X, Fu L C, et al. *Mater. Lett.*, 2020, 275: 128136.
- [37] Jin C, Zhou L, Fu L, et al. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 402: 308~313.
- [38] Cao Y, Li J, Yang P, et al. *Sci. China Technol. Sci.*, 2021, 64(1): 91~97.
- [39] 马士平, 曹勇, 张小强, 等. *中国材料进展*, 2021, 40(08): 561~566.
- [40] Chen F, Jiang C, Xu L, et al. *Mater. Lett.*, 2021, 299: 130018.
- [41] Giagloglou K, Payne J L, Crouch C, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2018, 165(14): A3510.
- [42] Li L, Meng F, Jin S. *Nano Lett.*, 2012, 12(11): 6030~6037.
- [43] Chang Q, Luo Z S J, Fu L C, et al. *Electrochim. Acta*, 2020, 361: 137051.
- [44] Badway F, Cosandey F, Pereira N, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150(10): A1318.
- [45] Guo S N, Guo H, Wang X Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2019, 166(15): A3599~A3605.