

FeS₂/RGO 纳米复合材料的制备及热电池放电性能

杨坤坤^{1,2}, 杨少华^{1,2}, 赵 平^{1,2}, 赵彦龙³

(1. 沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 沈阳 110159; 2. 辽宁省特种储备电源工程技术研究中心, 沈阳 110159; 3. 北方特种能源集团西安庆华公司, 西安 710025)

摘 要: 以氯化亚铁、硫代硫酸钠和氧化石墨烯(GO)为原料, 采用水热法制备 FeS₂/还原氧化石墨烯(RGO)纳米复合材料, 并采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、激光粒度分布仪和差热分析仪(DTA)等对 FeS₂/RGO 复合材料进行了表征。结果表明, 在水热反应过程中加入 GO 可以防止 FeS₂ 颗粒的团聚, 使 FeS₂ 形成疏松的球状颗粒。采用 LiCl-KCl 电解质, 在 450℃ 以 100mA/cm² 电流密度放电时, 截止 1.5 V 时, FeS₂/RGO 比容量为 314.9 mAh/g, 较 FeS₂ 高 65.6 mAh/g; 采用 LiF-LiCl-LiBr 电解质, 在 500℃ 以 100 mA/cm² 电流密度放电, 截止 1.5 V 时, FeS₂/RGO 放电比容量为 302.3 mAh/g, 较 FeS₂ 高 29.8 mAh/g。与 FeS₂ 相比, 加入石墨烯提高了正极材料的导电性, 单体电池在放电过程中极化电阻相对较小, 使得 FeS₂/RGO 复合材料表现出较高的放电比容量。

关 键 词: 热电池; 正极材料; 水热法; FeS₂/RGO;

中图分类号: TM 911 文献标识码: A

Hydrothermal Synthesis of FeS₂/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite with Enhanced Discharge Performance for Thermal Battery

YANG Kun-Kun^{1,2}, YANG Shao-Hua^{1,2}, ZHAO Ping^{1,2}, ZHAO Yan-Long³

(1. College of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China; 2. Special Reserve Battery Engineering and Technology Research Center of Liaoning Province, Shenyang 110159, China; 3. Xi'an Qinghua Co., Ltd. of North Special Energy Group, Xi'an 710025, China)

Abstract: FeS₂/reduced graphene oxide (RGO) composites were prepared through a facile hydrothermal method using FeCl₂, Na₂S₂O₃ and graphene oxide(GO) as the starting materials. X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), laser particle size distribution analyzer, and differential thermal analyzer (DTA) were used to characterize the prepared nanocomposites. The results show that graphene oxide prevents the aggregation of FeS₂ particles during the hydrothermal synthesis, and make FeS₂ form loose spherical particles. FeS₂/RGO exhibits a high specific capacity of 314.9 mAh/g with a cut-off voltage of 1.5 V at constant current density of 100 mA/cm² and temperature of 450℃ in LiCl-KCl melt, which is 65.6 mAh/g higher than that of FeS₂. FeS₂/RGO exhibits a high specific capacity of 302.3 mAh/g with a cut-off voltage of 1.5 V at constant current density of 100 mA/cm² and temperature of 500℃ in LiF-LiCl-LiBr melt, which is 29.8 mAh/g higher than that of FeS₂. In contrast with FeS₂, the conductivity of the FeS₂/RGO cathode material is improved, the resistance of the single cell is relatively lower during discharge process, thus FeS₂/RGO cathode has a better battery discharge capacity.

Key words: thermal battery; cathode material; hydrothermal synthesis; FeS₂/RGO

热电池是一种热激活电池, 它使用常温下不导电的熔盐做电解质, 当电池本身的加热系统将电解

质加热熔融呈离子型导体后才能进入工作状态开始放电的一次贮备电池^[1]。其工作温度为 350~550℃, 主要特点是激活时间短, 放电电流密度大, 放电速率高, 比功率和比能量高, 储存寿命长, 被广泛应用于军用武器上^[2]。热电池大多采用 LiSi/FeS₂ 体系^[3-4], 常用的电解质为 LiCl-KCl(熔点 352℃)、LiF-LiCl-LiBr(熔点 436℃)。FeS₂ 储存丰富, 价格低廉, 环境友好, 在放电过程中电压平稳, 容量较高, 是一种较好的热电池正极材料。国内外围绕热电池用 FeS₂ 进行了大量的改进工作: 优化天然 FeS₂ 材料的纯化除杂处理工艺, 减小杂质对放电的影响^[5]; 将 FeS₂ 制成薄膜正极^[6-7], 缩小正极厚度; 采用球磨法^[8]、水热法^[9]制备粒径较小的 FeS₂, 提高正极材料的利用效率; 在 FeS₂ 中进行 Co^[10]、Cu^[11]等元素掺杂等以及新电解质体系研究^[12-13]等。

二硫化铁为半导体, 电导率低限制其进一步应用。碳材料导电性好, 化学性质稳定, 具有较好的热稳定性。在正极材料中加入导电性较好的碳材料有利于提高正极导电性。陈威宏等^[7]将乙炔黑用于 FeS₂ 薄膜正极的制备; 种晋等^[14]在 FeS₂ 正极材料中添加石墨; 林宝山^[15]、巴忠菊^[16]等利用葡萄糖炭化的方法分别对 FeS₂、CoS₂ 正极材料进行碳包覆; Choi 等^[17]比较了炭黑和碳纳米管对 LiSi/FeS₂ 单体电池放电性能的影响; 袁朝军等^[18]探讨了活性炭、乙炔黑、碳纳米管在正极中的加入量对 LiSi/LiNO₃-KNO₃/Cu₃V₂O₈ 单体电池放电性能的影响; FeS₂^[19]、CoS₂^[20]、NiS₂^[21]等热电池正极材料采用碳纳米管作导电剂也有报道。引入碳材料可以降低正极材料的内阻, 但碳材料密度相对较小, 加入量过多时会降低正极的压实度, 不利于单体电池装配, 而且通过机械混合方式, 混合均匀程度上难以实现均匀分散。

石墨烯是一种新型二维碳纳米材料, 具有优异的导电性, 较大的比表面积, 良好的化学稳定性和机械强度, 在纳米复合材料和电化学储能领域具有广阔的应用前景^[22]。人们对 FeS₂ 与石墨烯的复合材料进行了大量研究。Zhang 等^[23]采用水热法制备 FeS₂/RGO, 用作润滑油添加剂; Xue 等^[24]采用水热法制备 FeS₂/RGO, 将其用作锂电池正极材料; Tan 等^[25]制备核壳结构的 FeS₂/石墨烯复合材料用作锂电池材料, 提高了材料的放电性能。Qiu 等^[26]制备出 FeS₂/掺杂氮石墨烯复合材料, 将其用作锂电池正极材料。FeS₂/RGO 在催化剂的应用也有研究报道^[27], 但该材料在热电池上的研究尚未报道。

本工作采用水热法制备出 FeS₂/RGO, 并通过进一步热还原处理, 将其用作热电池正极材料, 对其在热电池常用的两种电解质中的放电性能进行测

试, 并与 FeS₂ 进行了对比分析, 为提高热电池放电性能提供途径。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

氯化亚铁(FeCl₂·4H₂O)、硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃·5H₂O)为分析纯, 购于天津市大茂化学试剂厂; 二硫化碳(CS₂), 分析纯, 天津市北联精细化学品公司; 盐酸(HCl), 分析纯, 沈阳派尔精细化工公司; 无水乙醇(C₂H₅OH), 分析纯, 天津市富宇精细化工公司; 石墨粉(99.85%, 国药集团化学试剂有限公司); NaNO₃(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司), KMnO₄(分析纯, 天津市北辰化学试剂有限公司); 浓硫酸(98wt%, 北京化工厂); H₂O₂(分析纯, 30%, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 实验用水为自制蒸馏水, 冰块自制; LiSi 合金粉, 购于中科院上海微系统与信息技术研究所; LiCl-KCl 电解质(质量比为 45:55), 自制; LiF-LiCl-LiBr(质量比为 9.6:22:68.4), 自制; 活性氧化镁(MgO), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

采用 BTX-507 型 X 射线衍射仪(XRD, 日本 Olympus 公司)对样品进行物相分析, 采用 S-3400N 型扫描电子显微镜(SEM, 日本日立公司)观察样品表面形貌。采用 BT-9300ST 激光粒度分布仪(丹东市百特仪器有限公司)测试样品的粒度分布。采用 DTA-100 差热分析仪(北京恒久科学仪器厂)进行热稳定性分析。采用 LS800S 手套箱进行电池组装(成都德力斯实业有限公司, Ar 氛围)。采用 CT2001A 蓝电电池测试系统(武汉蓝电公司)进行放电性能测试。

1.2 样品制备

石墨预处理: 取适量石墨粉加入到稀盐酸中洗涤两次, 再用去离子水洗涤两次, 在 100℃ 下进行干燥。采用 Hummers 法制备氧化石墨^[28]: 在冰浴中向干燥的锥形瓶中加入 24 mL 98wt% 的浓硫酸, 再加入 1 g 已处理过的石墨粉和 0.5 g NaNO₃, 并不断搅拌, 在搅拌过程中缓慢加入 3 g KMnO₄, 确保反应温度低于 10℃, 在冰浴中继续搅拌 1 h 后, 再转移到 35℃ 的水浴中继续搅拌 30 min。然后向锥形瓶中缓慢加入 50 mL 的去离子水, 转移到 98℃ 的水浴中反应 30 min, 再加入 100 mL 50℃ 的去离子水和 10 mL 30% H₂O₂ 溶液, 将得到的氧化石墨水洗至中性并进行离心分离, 在 60℃ 下干燥 48 h, 球磨后保存。称取 0.5 g 干燥的氧化石墨, 加入到 500 mL 去离子水中, 超声分散 2 h 后配制成 1 mg/mL 的 GO 分散液。

称取 8.35 g FeCl₂·4H₂O, 溶解于 200 mL 去离子水中, 加入 20.85 g Na₂S₂O₃·5H₂O 搅拌均匀, 再加入 150 mL GO 分散液, 通过磁力搅拌器搅拌 30 min 后倒入 500 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢水热反应釜中, 置于 180℃ 烘箱中保温 24 h, 然后将反应釜自然冷却至室温, 滤出釜底沉淀物, 依次用 CS₂、稀 HCl、去离子水、乙醇清洗 2 次, 在 60℃ 下真空干燥 12 h 后, 将其置于通氩气的管式炉中, 以 5℃/min 升温速率加热到 450℃ 保持 6 h, 样品标记为 FeS₂/RGO。作为对比, 配置未加入 GO 的溶液, 按相同的步骤合成了 FeS₂。

1.3 单体电池组装与性能测试

将 FeS₂、FeS₂/RGO 分别与经 180℃ 真空干燥后的 LiCl-KCl 共熔盐(LiF-LiCl-LiBr 共熔盐)、MgO 按质量比(7:2:1)在玛瑙研钵中混合均匀, 配制成正极材料。负极为 LiSi 合金粉, 电解质为含适量活性 MgO 的 LiCl-KCl 共熔盐(LiF-LiCl-LiBr 共熔盐), 其中 MgO 作为粘结剂, 抑制电解质在熔融下的流动。采用粉末压片的制备工艺, 在 10 MPa 压强下将正负极和电解质层分别压制成片, 在氩气氛围的手套箱中装配成单体电池。在通入氩气的管式炉中, 对二元体系单体电池在 450℃ 恒温下进行测试; 对三元体系电池, 在 500℃ 恒温下进行测试。恒流放电的电流密度为 100 mA/cm², 放电截止电压为 0.1 V; 对单体电池在以 100 mA/cm² 恒流放电时, 每 40 s 施加一次强度 1000 mA/cm²、宽度为 1 s 的脉冲电流, 根据脉冲前后电压、电流的变化, 计算该单体在每次脉冲放电时的内阻:

$$R = -(U_1 - U_2) / (I_1 - I_2)$$

(式中 U_1 为脉冲前瞬间单体电压, U_2 为脉冲后瞬间单体电压, I_1 为脉冲前瞬间工作电流, I_2 为脉冲后瞬间工作电流)。

2 结果与讨论

2.1 FeS₂/RGO 材料的 XRD 分析

图 1 为 GO、经过 180℃ 水热反应 24 h 的 RGO 以及 FeS₂ 和 FeS₂/RGO 的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 氧化石墨在 $2\theta=11.40^\circ$ 出现(001)晶面的特征衍射峰, 这是由于石墨经氧化后, 石墨层间键合了大量含氧官能团, 层间距增大, 形成了氧化石墨。GO 经过 180℃ 水热反应后, 峰型发生变化, 在 $2\theta=24.3^\circ$ 和 42.9° 附近出现较弱的衍射峰, 这是由于水热反应后 GO 含氧基团发生脱除, GO 被还原。FeS₂ 和 FeS₂/RGO 材料的衍射特征峰明显, 与标准卡片

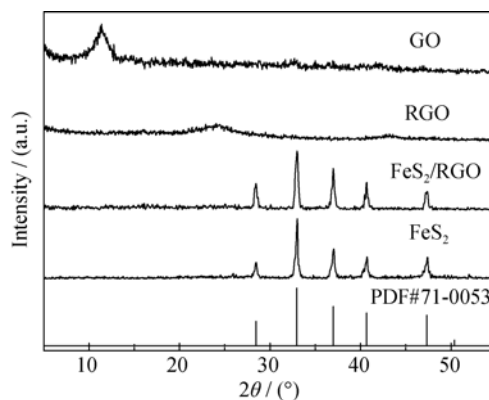


图 1 GO, RGO, FeS₂ 和 FeS₂/RGO 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of GO, RGO, FeS₂ and FeS₂/RGO

PDF#71-0053 对比发现, 两者在 $2\theta=28.5^\circ$ 、 33.0° 、 37.1° 、 40.7° 、 47.4° 均出现了黄铁矿 FeS₂(111)、(200)、(210)、(211)及(220)晶面的衍射峰, FeS₂/RGO 在 $2\theta=24.3^\circ$ 和 42.9° 附近未观察到 RGO 衍射峰, 可能原因是 RGO 在复合材料中含量较低, 而且 RGO 的衍射峰相对较弱。FeS₂ 和 FeS₂/RGO 样品的各衍射峰峰形尖锐, 说明样品具有较好的结晶性能, 图中未出现其他杂质峰, 表明所制备的材料纯度较高。

2.2 FeS₂ 和 FeS₂/RGO 材料的 SEM 分析

图 2 是 FeS₂ 和 FeS₂/RGO 材料的 SEM 照片, 从图中看出, FeS₂ 的颗粒呈球形, 粒径约为 2~6 μm, 颗粒团聚程度较大。FeS₂/RGO 的形貌与 FeS₂ 有较大差异, 样品颗粒呈球形, 球形颗粒表面由片状、大小不等的纳米片状结构颗粒集聚而成, 片与片之间具有空隙, 颗粒较疏松。加入石墨烯后, FeS₂ 形貌变化较大, 是由于氧化石墨烯表面含有丰富的含氧官能团, 氧化石墨烯片层表面带有大量负电荷, 溶液中 Fe²⁺ 在静电作用下吸附到 GO 表面, 在水热反应过程中, 氧化石墨烯为 FeS₂ 的结晶过程提供晶核, 原位生成 FeS₂ 纳米晶体。因 GO 加入量较少, 并未出现 RGO 包裹 FeS₂ 颗粒的现象, FeS₂ 只是团聚成疏松的球状颗粒。从图 2 可以观察到, 石墨烯能阻止 FeS₂ 晶体的团聚, 使颗粒直径变小, 形成片状颗粒, 片状颗粒间的间隙大, 从而使得材料的比表面积较大, 这有利于电解质与 FeS₂ 的接触, 减小极化。

2.3 FeS₂/RGO 材料的粒度分析

图 3 和表 1 为水热法制备的 FeS₂ 和 FeS₂/RGO 材料的粒度分布结果, 从中可以看出, FeS₂/RGO 材料的颗粒较小, 这是由于在水热反应过程中, 氧化石墨烯为 FeS₂ 的结晶过程提供晶核, 阻止了 FeS₂ 晶体的团聚, 使得 FeS₂ 颗粒直径变小, 颗粒分布更均匀。

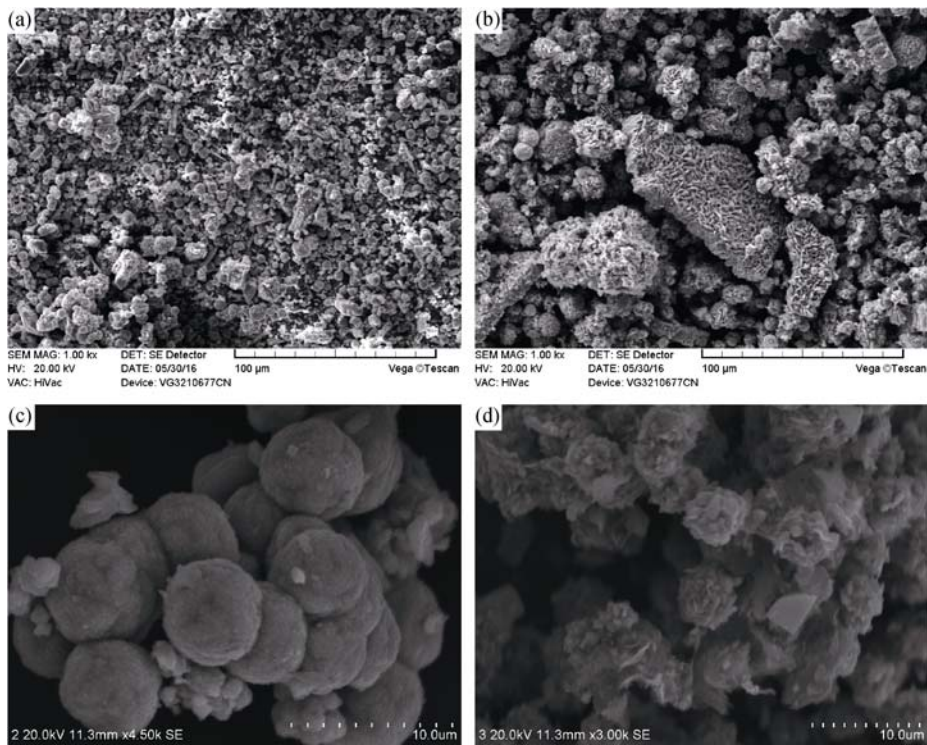


图 2 FeS_2 和 FeS_2/RGO 的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of FeS_2 and FeS_2/RGO
(a, c) FeS_2 ; (b, d) FeS_2/RGO

2.4 FeS_2/RGO 材料的差热分析

图 4 为石墨粉、氧化石墨和经过 180°C 水热处理 24 h 后的 RGO 的差热分析曲线, 测试条件为室温 $\sim 700^\circ\text{C}$, Ar 氛围(20 mL/min), 升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。从图 4 可以看出, 石墨粉在加热过程中未观察到明显的吸热峰和放热峰; GO 在 60°C 左右出现一个吸热谷, 该峰对应于氧化石墨烯材料中水的脱除, 在

$160\sim 238^\circ\text{C}$ 出现一个尖锐的放热峰, 该峰对应于氧化石墨烯部分官能团的热解脱除^[29], 在更高温度下, 未出现其他的放热峰; RGO 在 $160\sim 238^\circ\text{C}$ 范围内未出现尖锐的放热峰。在较高的温度范围内, 也表现出较好的热稳定性, 说明经过水热法处理的氧化石墨烯具有较高的还原程度, 这有利于石墨烯导电性的恢复。

图 5 为 FeS_2 和 FeS_2/RGO 的差热分析曲线, FeS_2 在 $561.5\sim 682.1^\circ\text{C}$ 范围内出现一个较大、尖锐的吸热峰, 对应于 FeS_2 的分解^[30], 峰值温度为 652.3°C ; FeS_2/RGO 的 DTA 曲线与 FeS_2 材料的相似, 吸热峰的范围为 $562.2\sim 678.3^\circ\text{C}$, 峰值温度为 648.5°C , 图

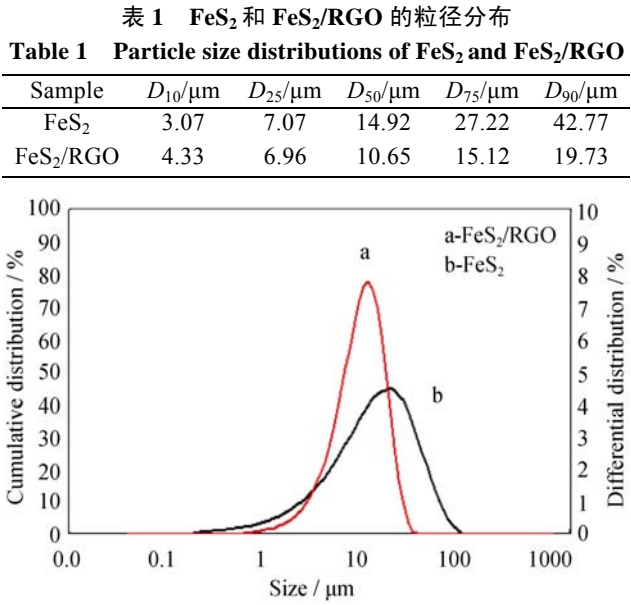


图 3 FeS_2 和 FeS_2/RGO 的粒径分布
Fig. 3 Particle size distributions of FeS_2 and FeS_2/RGO

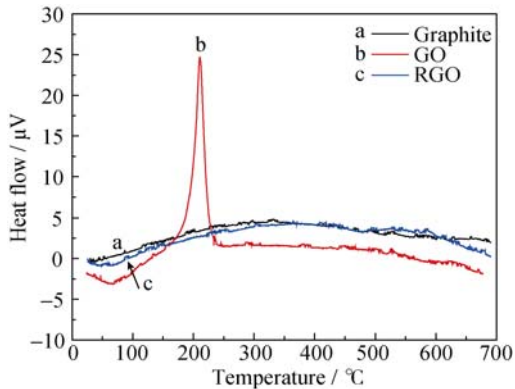


图 4 石墨, GO 和 RGO 的 DTA 曲线
Fig. 4 DTA curves of graphite, GO and RGO

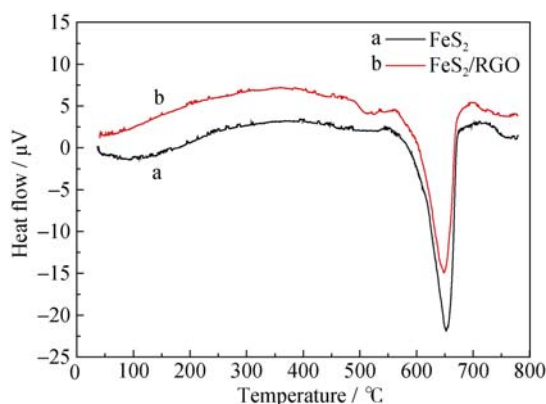


图5 FeS₂和FeS₂/RGO的DTA曲线
Fig. 5 DTA curves of FeS₂ and FeS₂/RGO

中显示FeS₂/RGO在160~238℃范围内并未出现GO含氧基团的脱除峰。对比可以发现,FeS₂/RGO材料中的石墨烯并未影响FeS₂的热稳定性。

图6为LiCl-KCl和LiF-LiCl-LiBr电解质的DTA曲线,从图中看出,LiCl-KCl电解质在63~90℃存在一个吸热峰,该峰对应于水的脱除,在348.2~393.2℃存在一个尖锐的吸热峰,峰顶温度为368.4℃,该峰对应于LiCl-KCl电解质的熔化。LiF-LiCl-LiBr电解质的脱水峰在100~150℃范围,相对于LiCl-KCl,水的脱除峰温度较高,可能原因是LiBr等卤盐吸水性强于LiCl,与H₂O结合力强。在416.1~470℃温度范围内,LiF-LiCl-LiBr出现一个尖锐的吸热峰,峰顶温度为443.96℃,该峰对应于LiF-LiCl-LiBr电解质的熔化。LiF-LiCl-LiBr电解质的熔点较LiCl-KCl高,有利于提高热电池的工作温度,因此测试温度采用500℃。

2.5 热电池单体电池的放电性能对比

2.5.1 LiSi/LiCl-KCl(MgO)/(FeS₂/RGO)单体电池放电测试

图7为FeS₂和FeS₂/RGO在450℃、100 mA/cm²电流密度下恒电流放电时的放电曲线,在放电过程

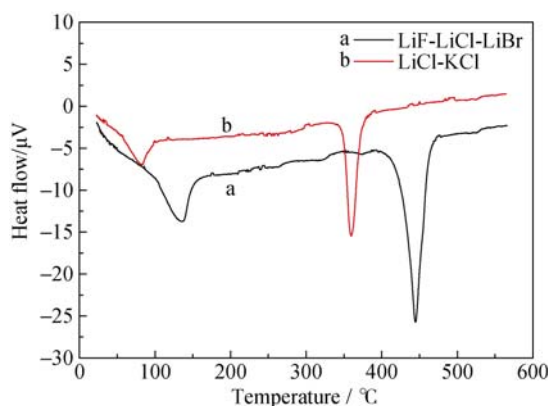


图6 LiCl-KCl电解质和LiF-LiCl-LiBr电解质的DTA曲线
Fig. 6 DTA curves of LiCl-KCl eutectic electrolyte and LiF-LiCl-LiBr eutectic electrolyte

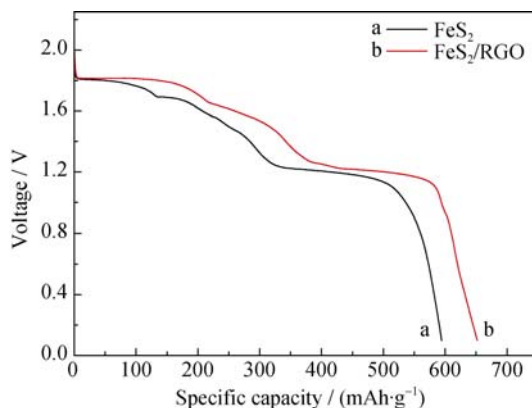
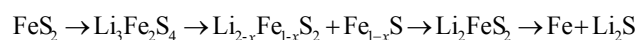


图7 采用LiCl-KCl电解质时,LiSi/FeS₂和LiSi/(FeS₂/RGO)单体电池的放电曲线
Fig. 7 Discharge curves of LiSi/FeS₂ and LiSi/(FeS₂/RGO) cells in LiCl-KCl eutectic electrolyte

中,随着正极中活性物质的消耗和还原产物的不断生成,导致电池电压不断下降,因放电机理的变化在放电曲线上产生不同的平台区域。在LiSi/FeS₂单体热电池中,FeS₂在放电过程中的还原过程可以表示如下^[31]:



从图7中看出,FeS₂和FeS₂/RGO整个放电曲线呈现三个明显的放电平台,FeS₂起始放电电压为1.840 V,第一放电平台电压范围为1.815~1.693 V,对应于FeS₂的第一步还原反应,放电比容量为135.7 mAh/g;第二放电平台为1.693~1.240 V;第三放电平台开始于1.240 V,放电平台比较平坦,放电到1.060 V左右电压急剧下降,截止到1.5 V时放电比容量为249.3 mAh/g,截止到0.1 V时放电比容量为594.1 mAh/g。FeS₂/RGO整体放电曲线较FeS₂高,FeS₂/RGO初始放电电压为1.842 V,与FeS₂的起始放电电压一致。第一平台电压范围为1.818~1.655 V,放电第一平台起始电压较FeS₂高0.003 V,电压下降较FeS₂缓慢,放电比容量为217.8 mAh/g;第二放电电压平台范围为1.655~1.267 V;第三平台开始于1.267 V,放电电压到1.101 V后电压急剧下降,截止1.5 V时放电比容量为314.9 mAh/g,截止到0.1 V时放电比容量为651.7 mAh/g。

在放电过程中,FeS₂/RGO放电电压下降较FeS₂慢,FeS₂/RGO第一放电平台电压比FeS₂平稳,放电时间和放电比容量均高于FeS₂。随着放电过程的进行,还原产物不断生成,复合材料中石墨烯作为良好的电子受体和传递介质,改善了活性物质颗粒之间的电接触,提高了正极材料的导电性,提高了电化学反应的反应效率和正极中活性物质的利用率。另外,加入石墨烯降低了FeS₂的颗粒度,相对与呈

球形分布的 FeS_2 , FeS_2/RGO 复合材料中 FeS_2 呈片状聚集, 颗粒疏松, 增大了与电解质的接触, 有利于 Li^+ 的传递, 反应活性增加, 所以放电过程中电压下降缓慢, 放电比容量较高。

图 8 为 FeS_2 和 FeS_2/RGO 的单体电池内阻变化曲线。在放电前期, 两者的内阻分别约为 0.64 和 0.48Ω , 随着放电深度的增加, 正极中活性物质不断消耗, 放电电压不断下降, 两者内阻均缓慢增加, 单体电池内阻在放电后期急剧增加, 导致放电曲线急剧下降。在整个放电过程中, FeS_2/RGO 在放电过程中极化相对较小, 在放电后期内阻增幅比 FeS_2 的低, 因此其放电平台下降平缓, 放电比容量增大。 FeS_2/RGO 复合材料的内阻较低, 是因为加入石墨烯有利于改善正极材料的电子导电性, 提高材料电导率, 从而降低电池放电过程中的欧姆极化。而且 FeS_2 纳米颗粒呈片状分布, 颗粒疏松, 颗粒间团聚程度较小, 比表面积相对较大, 有利于与电解质的接触, 降低实际工作的电流密度, 从而降低电化学极化^[32]。

2.5.2 LiSi/LiF-LiCl-LiBr(MgO)/(FeS₂/RGO) 的恒电流密度放电测试

图 9 和图 10 分别为 FeS_2 、 FeS_2/RGO 采用 LiF-LiCl-LiBr 电解质时, 单体电池在 500°C 、 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度放电时的放电曲线和内阻变化曲线。从图 9 中可以看出, LiSi/FeS_2 单体电池的起始放电电压为 1.924 V, 第一电压平台为 1.892~1.653 V, 放电比容量为 227.9 mAh/g, 放电比容量较 LiCl-KCl 高; 在 1.653~1.358 V 电压下降加快, 在 1.296 V 电压下降速度变慢, 放电到 1.076 V 时电压急剧下降, 截止 1.5 V 时放电比容量为 272.5 mAh/g, 截止到 0.1 V 时

放电比容量为 773.1 mAh/g。 $\text{LiSi}/(\text{FeS}_2/\text{RGO})$ 单体电池起始放电电压 1.898 V, 第一电压平台范围为 1.898~1.772 V, 放电比容量为 238.4 mAh/g, 电压较平稳; 在 1.772~1.460 V 范围内, 放电电压下降较快, 在 1.460~1.227 V 电压下降速度变慢, 放电电压到 1.010 V 后放电电压急剧下降, 放电电压截止到 1.5 V 时放电比容量为 302.3 mAh/g, 截止到 0.1 V 时放电比容量为 887.9 mAh/g。

从图 10 中可以看出, FeS_2 在放电初期单体电池内阻约 0.25Ω , 而 FeS_2/RGO 的约为 0.14Ω , 在放电过程中, FeS_2/RGO 较 FeS_2 内阻低, 随着放电深度的增加, 两者在放电后期的内阻均急剧增加。采用 LiF-LiCl-LiBr 电解质时, 单体电池的电压相对于 LiCl-KCl 电解质较高, 内阻也较低, 这是因为 LiF-LiCl-LiBr 电解质的正离子全部为 Li^+ , 具有更高的电导率和锂离子活度, 在放电过程中浓差极化相对较小, 所以第一电压平台电压下降较平缓, 内阻较低, 放电比容量较高。

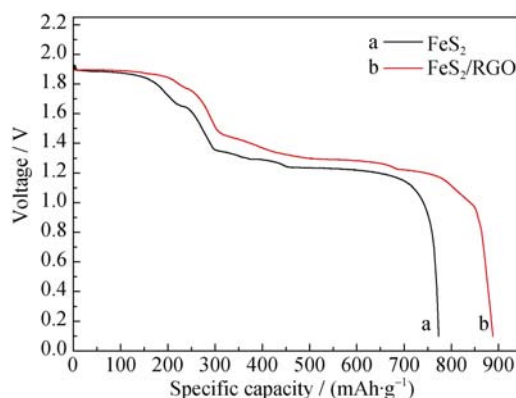


图 9 采用 LiF-LiCl-LiBr 电解质时 LiSi/FeS_2 和 $\text{LiSi}/(\text{FeS}_2/\text{RGO})$ 单体电池的放电曲线

Fig. 9 Discharge curves of LiSi/FeS_2 and $\text{LiSi}/(\text{FeS}_2/\text{RGO})$ cells in LiF-LiCl-LiBr eutectic electrolyte

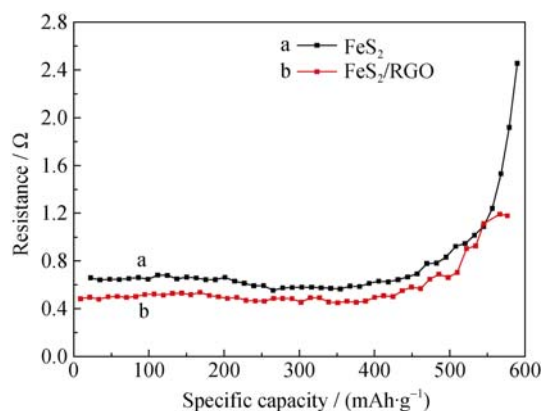


图 8 采用 LiCl-KCl 电解质时, LiSi/FeS_2 和 $\text{LiSi}/(\text{FeS}_2/\text{RGO})$ 单体电池的内阻

Fig. 8 Resistance values of LiSi/FeS_2 and $\text{LiSi}/(\text{FeS}_2/\text{RGO})$ cells in LiCl-KCl eutectic electrolyte

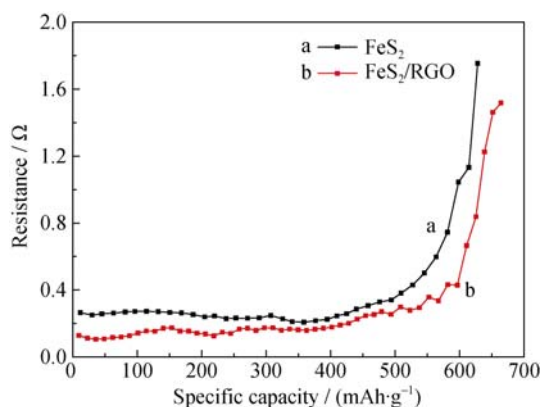


图 10 采用 LiF-LiCl-LiBr 电解质时 LiSi/FeS_2 和 $\text{LiSi}/(\text{FeS}_2/\text{RGO})$ 单体电池的内阻

Fig. 10 Resistance values of LiSi/FeS_2 and $\text{LiSi}/(\text{FeS}_2/\text{RGO})$ cells in LiF-LiCl-LiBr eutectic electrolyte

3 结论

采用水热法制备了 FeS₂/RGO 复合材料, 并对其热电池放电性能进行研究。结果表明, 加入石墨烯并未影响 FeS₂ 的热稳定性, 在水热法制备 FeS₂ 过程中, 氧化石墨烯能防止 FeS₂ 颗粒的团聚, 降低 FeS₂ 的颗粒度, 使 FeS₂ 呈片状分布, 形成疏松的球状颗粒, 增大了与电解质的接触面积。LiSi/LiCl-KCl(MgO)/(FeS₂/RGO) 单体电池第一放电平台起始电压为 1.818 V, 截止 1.5 V 时放电比容量为 314.9 mAh/g, 较 FeS₂ 高 65.6 mAh/g, LiSi/LiF-LiCl-LiBr(MgO)/(FeS₂/RGO) 单体电池第一放电平台起始电压为 1.898 V, 截止 1.5 V 时放电比容量为 302.3 mAh/g, 较 FeS₂ 高 29.8 mAh/g。与 FeS₂ 相比, FeS₂/RGO 在放电过程中内阻极化较小, 放电比容量较高。石墨烯提高了正极材料的导电性, 提高了电化学反应反应效率和正极中活性物质的利用率, 说明 FeS₂/RGO 作为正极材料能提高单体电池的放电性能。

参考文献:

- [1] 陆瑞生, 刘效疆. 热电池, 北京: 国防工业出版社, 2005: 80-108.
- [2] GUIDOTTI R A, MASSET P J. Thermally activated ("thermal") battery technology Part I: An overview. *Journal of Power Sources*, 2006, **161**(2): 1443-1449.
- [3] GUIDOTTI R A, MASSET P J. Thermally activated ("thermal") battery technology Part IV. Anode materials. *Journal of Power Sources*, 2008, **183**(1): 388-398.
- [4] MASSET P J, GUIDOTTI R A. Thermal activated ("thermal") battery technology Part IIIa: FeS₂ cathode material. *Journal of Power Sources*, 2008, **177**(2): 595-609.
- [5] DONG J, CHONG J. Influencing factors of the thermal stability for pyrite. *Chinese Journal of Power Sources*, 2008, **32**(03): 147-150.
- [6] GUIDOTTI R A, REINHARDT F W, DAI J, *et al.* Performance of thermal cells and batteries made with plasma-sprayed cathodes and anodes. *Journal of Power Sources*, 2006, **160**(2): 1456-1464.
- [7] CHEN W H, YANG S H, MENG J H, *et al.* Preparation of FeS₂ thin-film cathode for thermal batteries by screen printing. *Chinese Journal of Power Sources*, 2013, **37**(02): 226-227.
- [8] YANG X W, LIU X J, YANG Z T, *et al.* Effects of FeS₂ preparation conditions on the properties of LiSi/FeS₂ thermal battery. *Journal of Synthetic Crystals*, 2014, **43**(04): 839-844.
- [9] YANG Z T, LIU X J, FENG X L, *et al.* Thermal battery applications of pyrite prepared by hydrothermal method. *Journal of Synthetic Crystals*, 2013(09): 1896-1900.
- [10] AWANO A, HARAGUCHI K, YAMASAKI H. Li/Fe_{1-x}Co_xS₂ System Thermal Battery Performance. *Power Sources Symposium, IEEE 35th International*, Cherry Hill, US, 1992. 219-222.
- [11] SWIFT G, LAMB C. Thermal Battery Cathode Materials and Batteries Including Same. US Patent, 2010030853 A1. 2010-12-09.
- [12] FUJIWARA S, INABA M, TASAKA A. New molten salt systems for high temperature molten salt batteries: ternary and quaternary molten salt systems based on LiF-LiCl, LiF-LiBr, and LiCl-LiBr. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(8): 4012-4018.
- [13] MASSET P, SCHOEFFERT S, POINSON J Y, *et al.* LiF-LiCl-LiI vs. LiF-LiBr-KBr as molten salt electrolyte in thermal batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, **152**(2): A405-A410.
- [14] CHONG J, CAO J J, ZHAO J F, *et al.* Effect of the cathode materials on the performances of thermal battery. *Chinese Journal of Power Sources*, 2004, **28**(07): 419-422.
- [15] LIN B S, YANG S H, CAO X H. Voltage peak clipping research of FeS₂ thin film cathode for thermal battery. *Chinese Journal of Power Sources*, 2015, **39**(06): 1269-1270.
- [16] BA Z J, YANG S H, CAO X H, *et al.* Preparation and discharge performance of carbonized cobalt disulfide electrode materials. *Materials for Mechanical Engineering*, 2016, **40**(2): 76-78.
- [17] CHOI Y, CHO S, LEE Y S. Effect of the addition of carbon black and carbon nanotube to FeS₂ cathode on the electrochemical performance of thermal battery. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, **20**(5): 3584-3589.
- [18] YUAN C J, YANG S H, CAO X H. Effects of conductive additives on the performance Cu₃V₂O₈ cathode for low-temperature/high-voltage thermal battery. *Journal of Functional Materials*, 2015, **46**(17): 17046-17048.
- [19] LV K, YANG S H, ZHAO P, *et al.* Research of performance influence factors of FeS₂ thin-film cathodes for LiSi/FeS₂ thermal batteries. *Chinese Journal of Power Sources*, 2014, **38**(8): 1519-1522.
- [20] Zhao P, LV K, YANG S H, *et al.* Preparation and discharge performance of CoS₂ cathode material for thermal battery. *Journal of Functional Materials*, 2013, **44**(S1): 108-111.
- [21] LIN B S, CAO X H, YANG S H, *et al.* Hydrothermal synthesis and discharge performance of NiS₂ used for thermal battery. *Journal of Shenyang Ligong University*, 2014, **33**(2): 26-30.
- [22] PUMERA M. Graphene-based nanomaterials for energy storage. *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**(3): 668-674.
- [23] ZHANG M, CHEN B, TANG H, *et al.* Hydrothermal synthesis and tribological properties of FeS₂(pyrite)/reduced graphene oxide heterojunction. *RSC Advances*, 2015, **5**(2): 1417-1423.
- [24] XUE H, YU D, QING J, *et al.* Pyrite FeS₂ microspheres wrapped by reduced graphene oxide as high-performance lithium-ion battery anodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(15): 7945-7949.
- [25] TAN R, YANG J, HU J, *et al.* Core-shell nano-FeS₂@N-doped

- graphene as an advanced cathode material for rechargeable Li-ion batteries. *Chemical Communications*, 2016, **52(5)**: 986–989.
- [26] QIU W, XIA J, ZHONG H, *et al.* L-cysteine-assisted synthesis of cubic pyrite/nitrogen-doped graphene composite as anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2014, **137**: 197–205.
- [27] LIU W, XU L, LI X, SHEN C, *et al.* High-dispersive FeS₂ on graphene oxide for effective degradation of 4-chlorophenol. *RSC Advances*, 2015, **5(4)**: 2449–2456.
- [28] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, **80(6)**: 1339.
- [29] WANG J D, PENG T J, SUN H J, *et al.* Effect of the hydrothermal reaction temperature on three-dimensional reduced graphene oxide's appearance, structure and super capacitor performance. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 2014, **30(11)**: 2077–2084.
- [30] STRAUSS E, ARDEL G, LIVSHITS V, *et al.* Lithium polymer electrolyte pyrite rechargeable battery: comparative characterization of natural pyrite from different sources as cathode material. *Journal of Power Sources*, 2000, **88(2)**: 206–218.
- [31] PRETO S K, TOMCZUK Z, VON WINBUSH S, *et al.* Reactions of FeS₂, CoS₂, and NiS₂ electrodes in molten LiCl-KCl electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 1983, **130(2)**: 264–273.
- [32] YANG Z, LIU X, FENG X, *et al.* Hydrothermal synthesized micro/nano-sized pyrite used as cathode material to improve the electrochemical performance of thermal battery. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2014, **44(10)**: 1075–1080.