

热电池隔膜材料的研究进展

李惠琴¹, 赵嘉莘¹, 黄馨锐¹, 曾梦诗¹, 刘敬松¹,
杨潇薇², 杨兆堂², 刘效疆²

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621000)
(2. 中国工程物理研究院 电子工程研究所, 四川 绵阳 621000)

摘要: 热电池常被用于核武器、导弹和火炮等现代化军事武器的一次性储备电源, 其隔膜材料由熔盐电解质与粘结剂组成, 作用是在常温的贮存状态下, 分隔电池的阴极与阳极(防止自放电现象产生); 在高温(350~550 ℃)工作状态下, 受电池内部的加热系统激活, 不导电的固体熔盐电解质发生熔融, 以离子导电的方式连接电极。其中, 熔盐电解质在热电池工作温度区间内处于液态(吸热导致熔融), 而粘结剂始终保持为固态以便吸附液态熔盐, 起抑制电解质流动的作用, 用以保证热电池的正常运行。数 10 年来, 相关科研工作者始终在追求熔盐电解质低熔点和高电导率、粘结剂高稳定性和高比表面积的道路不断探索, 以延长热电池的寿命, 减少粘结剂的添加量, 降低热电池内阻, 提升电池相关的电学性能, 从而使热电池向高性能、小型化趋势发展。概述了近年来热电池隔膜材料的发展历程, 分别从熔盐电解质、粘结剂以及隔膜材料的混合工艺 3 个方面展开介绍。最后, 根据研究进展和实际应用需求, 对热电池隔膜材料的未来进行了展望。

关键词: 热电池; 隔膜材料; 熔盐电解质; 粘结剂; 混合工艺

中图分类号: TM915 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)10-0763-06

Research Progress of Thermal Battery Separator

LI Huiqin¹, ZHAO Jiaxin¹, HUANG Xinrui¹, ZENG Mengshi¹,
LIU Jingsong¹, YANG Xiaowei², YANG Zhaotang², LIU Xiaojiang²

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621000, China)
(2. Institute of Electronic Engineering, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621000, China)

Abstract: Thermal batteries are often used as a one-time reserve power source for modern military weapons such as nuclear weapons, missiles and artillery. The separator material of the thermal battery is composed of molten salt electrolyte and binder. It is used to separate the cathode and anode of the battery under normal temperature storage conditions (to prevent self-discharge). Under the working condition of high temperature (350~550 ℃), activated by the heating system inside the battery, the non-conductive solid molten salt electrolyte melts, and the electrodes are connected by ion conduction. Among them, the molten salt electrolyte is in a liquid state within the operating temperature range of the thermal battery (endotherm causes melting), and the binder is always kept in a solid state to adsorb the liquid molten salt, which plays a role in inhibiting the flow of the electrolyte to ensure the normal operation of the thermal battery. For decades, related researchers have been exploring the molten salt electrolyte with low melting point and high electrical conductivity, as well as the binder with high stability and high specific surface area, to extend the life of the thermal battery and reduce the binder amount. Lessening the binder can reduce the internal resistance of the thermal battery and improve the electrical performance of the battery, thereby making the thermal battery develop to the trend of high performance and miniaturization. This article outlines the

development of separator materials of thermal batteries in the past years, and introduces from three aspects of the mixed process of molten salt electrolyte, binder and separator material. Finally, according to the research progress and actual application requirements, the future of thermal battery separator materials is prospected.

Key words: thermal battery; separator materials; molten salt electrolyte; binder; mixed process

收稿日期: 2020-06-03 修回日期: 2020-07-15

基金项目: 国家自然科学基金 NSAF 联合基金项目(U1430108)

第一作者: 李惠琴, 女, 1973 年生, 实验师

通讯作者: 刘敬松, 男, 1975 年生, 教授, 博士生导师,

Email: liujingsong@swust.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202006003

1 前言

第二次世界大战促使全球大国军事科技飞速发展,在此期间有大量的新型装备涌现出来。其中,热电池作为德国 V2 火箭的电源,成为其关键部件之一^[1]。其凭借可靠性高、电流密度大、工艺简单、安全性高、激活快等优点,很快就取代了以前的酸溶液电池。目前为止最常用的热电池是由易被氧化的高活性合金作为阳极材料,易被还原的金属硫化物作为阴极材料,金属氧化物粉末(粘结剂)与熔盐(电解质)的混合物作为隔膜材料,图 1 为典型的 Li-Si/FeS₂ 热电池的剖面图^[2]。常温条件下,熔盐电解质和粘结剂都处于绝缘固态,可使阳极与阴极严格分隔;高温(工作温度)条件下,熔盐电解质吸热熔融为液态的离子导体以便于建立阳极与阴极之间的电荷通道,而粘结剂则始终保持固体状态,不仅能够吸附熔盐,防止泄漏,还可以减少形变量,维持电池的体积稳定。因此,热电池领域的科技工作者始终追求熔盐电解质的低熔点、高电导率,以及粘结剂的高化学稳定性、高物理稳定性和高比表面积,这关乎热电池的可靠性、功率密度和工作效能。在热电池相关的综述类文章中,围绕电极材料发展情况的居多,而关于隔膜材料的则少有报道。因此,对热电池隔膜材料的发展轨迹进行总结、梳理,有利于业内人士认识材料性能的短板,预测研究过程中可能出现的问题,通过互相学习经验并拓宽研发思路,提升热电池的应用性能。

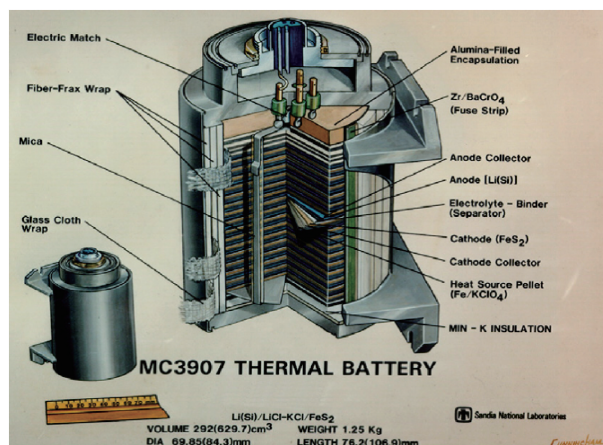


图 1 Li-Si/FeS₂ 热电池的剖面示意图^[2]

Fig. 1 Section view of a Li-Si/FeS₂ thermal battery^[2]

2 熔盐电解质

一款性能优异的熔盐电解质产品需要具备这些特点:

① 电导率尽量高;② 饱和蒸气压尽量低,因为熔盐不能在电池内汽化,否则将使电堆内的压强增大,这十分危

险;③ 电极与熔盐成分之间不发生激烈的化学副反应;④ Li₂O 不溶于熔盐;⑤ 与粘结剂相适应,不产生大量泄漏,否则存在短路的风险;⑥ 未吸附大量水分及氧气,以防升温后出现氢氧化物,造成腐蚀和原料浪费;⑦ 熔盐的液相线温度必须低于活性材料分解时对应的温度。

基于熔盐电解质的性能需求,业界开展了大量的实验探究。德国战败后,众多科学家被美国俘获,热电池技术也被迫转让给美国。因此,美国成为了除德国之外第一个掌握该技术的国家。

2.1 碱金属卤化物电解质

1947 年,美国催化剂研究集团在对各种电解质体系进行大量实验筛选后,决定采用熔点为 352 ℃ 的 LiCl-KCl 共晶盐作为最主要的熔盐电解质^[3]。

科研人员将阴离子替换为 Br 离子,制备出另一种熔点更低的二元电解质 LiBr-KBr,实验值为 328 ℃,然而这种电解质的离子电导率未见报道,由于阴离子半径较大且阳离子比例接近 LiCl-KCl,可推断其电导率明显低于 LiCl-KCl,所以后来常被用作熔盐电化学研究,在热电池领域的应用则较少^[4]。

在此之后,为追求更高的电流密度,人们研发出了熔点为 436 ℃ 的三元全锂电解质 LiF-LiCl-LiBr。这种电解质往往与能量密度较大的电极材料搭配使用,例如中南大学孙雄等研究了 LiB/LiF-LiCl-LiBr/CoS₂ 体系热电池的放电情况,结果表明,其脉冲放电性能高,极化内阻低^[5]。

导弹技术的发展对熔盐电解质提出了更加全面的要求,所以熔点低(321 ℃)且电导率高(在 500 ℃ 条件下为 1.72 S·cm⁻¹)的三元电解质 LiCl-LiBr-KBr 应运而生^[6]。性能与之类似的三元熔盐还有 LiF-LiBr-KBr,其熔点为 324 ℃,电导率在 500 ℃ 环境下为 1.69 S·cm⁻¹,中国科学院胡静通过对比实验证明,LiCl-LiBr-KBr 制备成的热电池泄漏量低于三元全锂电解质制成的热电池,且放电时间提高了 2.57 倍^[7]。

针对热电池用熔盐电解质的研究从二元发展到三元,再过渡到四元是必然趋势,然而多组元新型熔盐的开发需要通过大量的优化实验进行原料和配比筛选。因此,有关新型四元熔盐电解质的报道中,大部分结合了模拟计算的辅助。

日本和韩国的热电池研究者对多组元熔盐的模拟计算较多。其中,日本松下能源公司 Fujiwara 带领团队先后研发了 LiCl-LiBr-NaF-KF(熔点为 425 ℃,电导率在 500 ℃ 时为 3.11 S·cm⁻¹)、LiCl-LiBr-NaCl-KCl(420 ℃, 2.73 S·cm⁻¹)和 LiCl-LiBr-NaBr-KBr(420 ℃, 2.76 S·cm⁻¹)

等性能优异的四元电解质^[8]。目前最常见的熔盐电解质性能如表 1 所列,所有电导率数值的温度条件均为 500 ℃。

表 1 常见熔盐电解质的性能参数

Table 1 Performance parameters of common molten salt electrolytes

Material system	Proportion /(x/%)	Melting point/℃	Conductivity /(S · cm ⁻¹)
LiCl-KCl	58.8-41.2 ^[6, 9, 10]	352 ^[10]	1.85 ^[6]
LiBr-KBr	60-40 ^[11]	328 ^[11]	—
LiF-LiCl-LiBr	22-31-47 ^[6]	440 ^[6]	3.41 ^[6]
LiCl-LiBr-KBr	25-37-38 ^[6]	320 ^[6]	1.72 ^[6]
LiF-LiBr-KBr	3-63-34 ^[6]	320 ^[6]	1.69 ^[6]
LiCl-LiBr-NaF-KF	23-63-10-4 ^[8]	425 ^[8]	3.11 ^[8]

确定碱金属卤化物形成低共熔物的配比是研发过程中最关键的难点。在模拟软件的帮助下,将会有更多的四组元和五组元熔盐电解质问世,并且这些熔盐会具备熔点低、电导率高的特点。

2.2 硝酸盐电解质

与碱金属卤化物制备的熔盐相比,硝酸盐的共熔物具有熔点低的特点。另一方面,硝酸根的离子半径远大于卤素离子,这决定了其电导率会低于常见的碱金属卤化物电解质。

硝酸盐电解质常用于低温、长贮存寿命的热电池。表 2 中所列为低共熔硝酸盐电解质及其性能,电导率数值的温度条件为熔点附近。

表 2 低共熔硝酸盐电解质的性能参数

Table 2 Performance parameters of low eutectic nitrate electrolytes

Material system	Proportion /(w/%)	Melting point/℃	Conductivity /(S · cm ⁻¹)
LiNO ₃ -KNO ₃ ^[12]	33.2-66.8	124	0.69
LiNO ₃ -RbNO ₃ ^[12]	31.9-68.1	148	0.54
LiNO ₃ -NaNO ₃ ^[12]	47-53	187	0.99

所有碱金属的硝酸盐都会在电极与电解质界面处发生化学反应产生碱金属的氧化物沉淀,其中理化性质足够稳定的钝化膜只有 Li₂O。因此, LiNO₃ 是硝酸盐共熔物电解质必要的原料。二元熔盐 LiNO₃-KNO₃ 因其性能优异且价格低廉而受到了最广泛的关注。

中国工程物理研究院杨潇薇等研究了 LiSi/LiNO₃-KNO₃/(MnO₂/石墨烯)单体热电池的放电性能,发现该电池的抗脉冲性能良好^[13]。

基于硝酸盐钝化膜的产生机理和材料性质,将来会

出现性质稳定、工艺成熟且含有大量 LiNO₃ 的三组元硝酸盐。

2.3 材料兼容性

热电池要在高温条件下正常工作,则必须保证熔盐电解质与电极活性材料兼容。评价兼容性的主要标准是在工作温度区间内,熔盐与电极是否会发生明显的化学副反应。如果在热电池放电过程中,有明显的副反应出现,则会产生较大的内部极化,严重阻碍放电的继续进行。

碱金属卤化物熔盐电解质化学稳定性较高,很难与电极材料发生不利于放电的化学反应。因此,其适用的阳极材料是能量密度大、活性高的 Li-Si 和 Li-B 等合金;适用的阴极材料是金属硫化物,如二硫化铁(FeS₂)和二硫化钴(CoS₂),这样的搭配有利于充分提高材料能量的利用率。

硝酸盐形成的低共熔混合物具有熔点低、电化学窗口宽的特点。但它与硫化物阴极的兼容性极差,高温下容易发生剧烈的放热反应。如果电解质采用硝酸盐为原料来制备,对应的最佳阴极材料是 Ag₂CrO₄ 和 MnO₂ 等金属氧化物。其中, MnO₂ 的导电能力相对较低,作为电极材料使用需加入导电剂(如石墨)^[13]。阳极材料则可选取稳定性优于 Li-Si 的 Li-Al。

3 粘结剂

3.1 粘结剂的基本特性

电解质在室温时为固态,但热电池在工作时,其内部温度为 350~550 ℃^[2],电解质会发生熔融而具有流动性。在实际应用中,电池工作环境会遭受一定强度的机械力(加速度、旋转等),流动的电解质会对电池性能造成影响,严重时还会发生泄漏而造成短路^[14],此时就需要添加适量的粘结剂抑制电解质的流动,保证电池的正常工作^[15]。热电池对粘结剂的性能要求主要有以下几点^[16, 17]: ① 为了避免电化学反应电子直接在电极之间移动,粘结剂必须是绝缘体;② 具有一定的厚度和孔隙率,使电池质量和电阻最小化;③ 必须在电池的工作温度下保持化学稳定性;④ 具有一定的机械强度,以承受电池运行过程中的应力;⑤ 价格合理,以便于工业生产。

在热电池工作温度下具有绝缘性能的材料为石棉和陶瓷材料(即氧化物和氮化物),但石棉为硅酸盐类矿物,其成分中含有的硅会和电池中游离的锂发生反应,所以符合粘结剂性能要求的材料仅限于氧化物和氮化物^[18]。因此,多年来科学家们一直致力于研发出既满足电池性能要求又满足工业生产成本的粘结剂。

3.2 BN 粘结剂

早期, Battles 等^[19]发现 BN 与热电池的工作环境兼容且以纤维的形式存在, 以 BN 为粘结剂的热电池运行时间可达 7800 h, 但是其抑制力不足且成本高。美国阿贡国家实验室 (ANL)^[17]继续研究 BN 纤维毡作为粘结剂来抑制电解质的流动, 通过测试 BN 的厚度、孔隙率及空气阻力等参数, 评估其对电解质的抑制力和在热电池中的活性, 结果表明, BN 纤维毡具有较大的厚度、高孔隙率以及低空气阻力, 在热电池工作环境中保持稳定且离子电导率较大。后期, McCoy 等^[20]对 BN 进行改性使 BN 表面形成一层氧化镁薄膜, 以提高 BN 的润湿性, 增大粘结剂对电解质的浸透率。唐杰等^[21]利用前驱体转化法制备出 BN 纤维基复合隔膜, 显著地提高了隔膜对电解质的抑制和吸附能力。综上, BN 纤维毡具有优良的物理性能, 热电池性能测试结果表明, 其在电池的工作环境中具有优良的物理相容性和化学稳定性, 但是由于电池阳极和阴极都是由粉末组成, 且 BN 毛毡制造成本高, 所以逐渐被氧化物粉末替代^[22]。

3.3 SiO₂ 和其它粘结剂

此后, 科学家们继续针对氧化物材料在粘结剂的应用方面进行研发。早期科学家们将天然的高岭土作为粘结剂添加到电解质中, 该高岭土主要成分为 SiO₂, 其次是 Al₂O₃, 其中 SiO₂ 凭借大的比表面积可以通过界面现象和毛细现象有效地抑制液态电解质的流动, 从而保证电池的正常运行^[23]。直到 20 世纪 70 年代, 经过美国桑迪亚国家实验室 (SNL) 的不懈努力, 采用水解法得到高纯度的 SiO₂ 粉体, 此后, 广泛使用 SiO₂ 粉体作为粘结剂抑制熔盐电解质流动。由于 TiO₂ 和 Al₂O₃ 具有熔点高、化学稳定性强等特点, Guidotti 等^[24]研究了 TiO₂ 和 Al₂O₃ 粉体作为粘结剂的可行性, 结果发现其抑制效果不如 SiO₂, 需要增加其含量才能保证达到良好的抑制效果, 而含量增加会加大内阻从而影响电池性能, 所以没有得到进一步的研究应用。但是, SiO₂ 会在高温下与熔融锂及熔融氟化物发生反应, 从而降低电池的性能, 逐渐被其它材料替代。Matheras^[25]对其他高温绝缘材料, 如 BN、Y₂O₃、BeO 等展开了试验研究, 初步试验结果表明它们的性能符合粘结剂对材料的要求, 但是由于对材料高纯度的需求, 这些材料往往需要较高的成本, 因价格昂贵而被淘汰。

3.4 MgO 粘结剂

MgO 具有较大的比表面积、高熔点、在卤化物电解质中溶解度低等优良性能, 且价格低廉, 因此 MgO 成为热电池电解质粘结剂的首选材料。MgO 粘结剂在电池的高温工作环境中具有良好的化学稳定性, 不与两极材料

发生化学反应, 且可以提升电池性能的一致性^[25]。Guidotti 等^[26]对 MgO 粉体粘结剂的类型、形貌粒度、孔径分布以及煅烧温度等影响因素进行了广泛的研究, 结果表明: 孔径分布是影响粘结剂性能的重要参数。汪东东等^[27]采用沉淀法制备了含不同孔结构的 MgO 粉末, 并将其作为粘结剂应用于热电池电解质中, 测试表明: 在合适的粉末孔径基础上, MgO 粉末比孔容越大, 对流动的电解质抑制效果越好, 有助于延长电池寿命。杨潇薇等^[28]针对国内不同厂家生产的 MgO 材料进行了试验测试, 表明不同的形貌结构是影响抑制效果的重要参数。作者课题组发展了 MgO 纤维、纳米多孔纤维等作为熔盐粘结剂^[29-31]。图 2 分别是 MgO 粉末、MgO 纤维、纳米多孔 MgO 纤维以及改性的多孔 MgO 纤维的 SEM 照片。

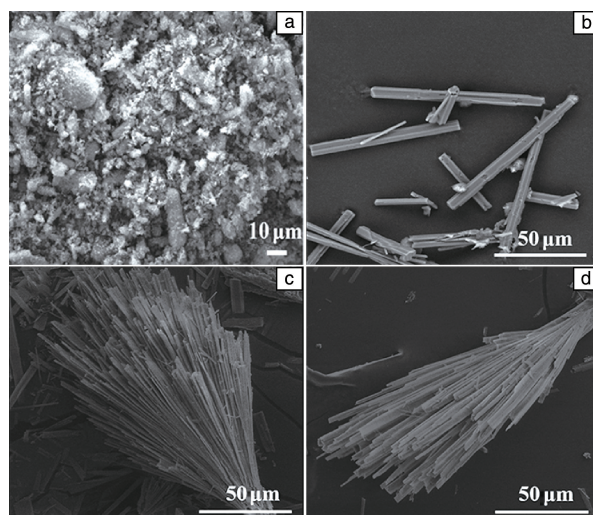


图 2 不同形貌 MgO 的 SEM 照片: (a) MgO 粉末颗粒^[29], (b) MgO 纤维^[30], (c) 多孔 MgO 纤维^[30], (d) MgO-20HF^[31]

Fig. 2 SEM images of MgO with different morphology: (a) MgO powder particles^[29], (b) MgO fiber^[30], (c) porous MgO fiber^[30], (d) MgO-20HF^[31]

表 3 是近年来不同形貌 MgO 作为粘结剂应用于热电池中的实例, 利用水热法制备出 MgO 纤维、多孔 MgO 纤维和通过 HF 改性的多孔 MgO 纤维, 并对其电学性能进行测试, 综合表中的测试结果可以看出, 和普通 MgO 粉末相比, 纤维状 MgO 因其复杂的网状结构可以更好地抑制电解质的流动, 从而提升热电池的性能, 但是此制备方法步骤繁琐且产率较低, 在实际应用中受到限制。

目前, 国外仅添加 35% (质量分数, 下同) 的 MgO 就可以达到很好的抑制效果, 国内往往要添加 50% 才能保证较好的粘结效果, 添加量的提高增大了电池内阻并降低了电池的寿命, 从而对电池性能造成了影响。随着热电池的不断拓展研发, 对粘结剂性能的要求也多样化发展, 不同类型的热电池所需求的粘结剂也不同, 但是,

目前为止 MgO 仍是热电池常用的粘结剂，其制备工艺和利用形式仍需深入研究。研发制备工艺简单且添加量低的 MgO，以减小热电池内阻，提升电池的效能、减小体积，缩短我国在关键领域与发达国家的差距，仍然需要科研工作者进一步探索与研发。

表 3 不同形貌 MgO 粘结剂应用于热电池中的实例

Table 3 Examples of MgO binder with different morphology used in thermal batteries

Binder	Leakage /(mg · cm ⁻²)	Conductivity /(S · cm ⁻¹)	Discharge capacity (Discharge platform: 1 V) /(mAh · g ⁻¹)
MgO powder	—	0.67 ^[29]	355.67 ^[29]
MgO fiber	61.2 ^[30]	0.40 ^[30]	286 ^[30]
Porous MgO fiber	30.0 ^[30]	0.54 ^[30]	305 ^[30]
MgO-20HF	23.0 ^[31]	1.344 ^[31]	397 ^[31]

4 隔膜材料的混合工艺

熔盐电解质和粘结剂制备成功之后，需要以适当的工艺进行充分混合。此阶段的混合工艺将对隔膜粉体的粒径、均一性以及形貌产生直接影响，从而影响到使用效果。

热电池发展初期，Sandia 实验室通常在充满氩气的手套箱内，直接将熔盐粉末和颗粒状 MgO 粉体倒入刚玉坩埚中，进行研磨混合^[32]。

Masset^[33]为提高生产效率和材料均一性，尝试以球磨的方式进行混合，结果表明熔盐与粘结剂之间的接触良好。然而这种混合方式存在一定的局限性，一是其不能够选用结构稳定性较差的粘结剂（如片状和纤维状的材料），以防破坏形貌；二是在球磨过程中，罐体内部将产生碰撞，不能适用于硝酸盐等较危险的电解质，否则硝酸盐可能受撞击分解甚至引起爆炸。

为实现隔膜材料的均一性，同时保证粘结剂的结构完整，业界出现了借助液态媒介进行颗粒混合的工艺。作为混合介质的液体须满足环保、粘度低、不溶解电解质、不与电解质和粘结剂反应等特点。因此，混合介质的选择十分重要。

Wei 等^[34]通过实验揭示了几种液态混合媒介的使用效果，按从优到劣排序为：无水乙醇>正己烷>超临界二氧化碳。这是因为乙醇能够吸收熔盐表面的少量水分，减少熔盐的团聚现象。除此之外，乙醇具备较强的挥发性，在混合完成之后更容易进行材料提纯。然而乙醇分子存在弱极性，会溶解微量的熔盐，造成实验误差。

作者课题组以液氮作为混合媒介、多孔 MgO 纤维作为粘结剂，在磁力搅拌机中制备出的隔膜粉体局部均匀

性十分优异^[29]。这是因为液氮不仅能够保证纤维结构的完整，其在挥发过程中还能使熔盐粉体吸附的水分同时逸出，减少粉体的团聚。液氮的组成为非极性分子，不会溶解熔盐，这使其应用效果甚至优于无水乙醇。

5 结 语

常见且具备发展前景的热电池熔盐电解质有碱金属卤化物和硝酸盐两大类，这两种材料的使用都是基于高温使绝缘的固态熔盐转变为液态离子导体。熔盐电解质的发展趋势是低熔点、高电导率以及高安全性。

粘结剂在热电池内始终为固态，以便吸附熔盐。因此，未来将会出现更多高比表面积和高理化稳定性的粘结剂。

不同性质和形状的熔盐与粘结剂适合不同的混合方式。就混合效果而言，采用液氮作为混合媒介的效果最佳。降低液态媒介混合成本，扩大产量将成为今后的研究趋势。

实现熔盐、粘结剂以及混合工艺的共同发展才能够促进热电池隔膜材料达到更高的性能。

参考文献 References

- [1] 管德民. 锂系低温熔盐热电池放电性能的研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2018.
GUAN D M. Study on Discharge Performance of Lithium Low-Temperature Molten Salt Thermal Battery[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2018.
- [2] GUIDOTTI R A, MASSET P. Journal of Power Sources[J], 2006, 161(2): 1443-1449.
- [3] 张艳, 刘波, 赵小玲, 等. 上海航天[J], 2015, 32(4): 68-72.
ZHANG Y, LIU B, ZHAO X L, et al. Shanghai Aerospace[J], 2015, 32(4): 68-72.
- [4] CHERGINETS V L, REBROVA T P, PONOMARENKO T V, et al. RSC Advances[J], 2014, 4(95): 52915-52919.
- [5] 孙雄, 刘志坚, 黄海锋, 等. 电源技术[J], 2018, 42(02): 239-241.
SUN X, LIU Z J, HUANG H F, et al. Power Technology[J], 2018, 42(02): 239-241.
- [6] FUJIWARA S, INABA M, TASAKA A. Journal of Power Sources[J], 2010, 195(22): 7691-7700.
- [7] 胡静. 热电池新型正极材料的制备与薄膜化工艺的研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2019.
HU J. Study on the Preparation and Membrane Technology of New Positive Electrode Materials for Thermal Batteries[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2019.
- [8] FUJIWARA S, INABA M, TASAKA A. Journal of Power Sources[J], 2011, 196(8): 4012-4018.
- [9] TOMOHIRO O, JURO Y, HIROYUKI M, et al. Fusion Engineering

- and Design[J], 2020, 156: 111597–111601.
- [10] REMA A, LEON D B, DOUGLAS I, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2017, 226(1): 18–28.
- [11] 崔艳梅. 氮化碳的结构调控及其光催化性能研究[D]. 昌吉: 昌吉学院, 2019.
- CUI Y M. Structural Regulation of Carbon Nitride and Its Photocatalytic Properties[D]. Changji: Changji College, 2019.
- [12] 王琪, 唐致远, 赵宝兴, 等. 电源技术[J], 2007, 31(3): 246–248.
- WANG Q, TANG Z Y, ZHAO B X, *et al.* Power Technology[J], 2007, 31(3): 246–248.
- [13] 杨潇薇, 杨兆堂, 兰伟, 等. 电源技术[J], 2018, 42(3): 422–425.
- YANG X W, YANG Z T, LAN W, *et al.* Power Technology[J], 2018, 42(3): 422–425.
- [14] MASSET P, SCHOEFFERT S, POINSON J Y. Journal of Power Sources[J], 2005, 139(2): 356–365.
- [15] 宋学兵, 刘效疆, 刘联. 电池工业[J], 2012, 17(2): 70–74.
- SONG X B, LIU X J, LIU L. Battery Industry[J], 2012, 17(2): 70–74.
- [16] MATHERAS J P. Journal of the Electrochemical Society[J], 1978, 125(12): 1913–1917.
- [17] MATHERAS J P, OLSZANSKI T W, BATTLES J E. Journal of the Electrochemical Society[J], 1977, 124(8): 1149–1154.
- [18] SWAROOP R B, BATTLES J E. Journal of the Electrochemical Society[J], 1981, 128(9): 1873–1877.
- [19] BATTLES J E, MRAZEK F C, TUOHIG W D, *et al.* In Corrosion Problems in Energy Conversion and Generation: Softbound Symposium Series[C]. Princeton: The Electrochemical Society, 1974.
- [20] MCCOY, LOWELL R. Method of Enhancing the Wettability of Boron Nitride for Use as an Electrochemical Cell Separator; US4360578[P/OL]. 1982–11–23 [2020–06–03]. <http://www.freepatentsonline.com/4360578.html>.
- [21] 唐杰, 张铭霞, 栾强, 等. 现代技术陶瓷[J], 2017(3): 41–47.
- TANG J, ZHANG M X, LUAN Q, *et al.* Modern Technical Ceramics[J], 2017(3): 41–47.
- [22] BANDYOPADHYAY G. Journal of the Electrochemical Society[J], 1982, 129(10): 2187.
- [23] MATHERAS J P. Journal of the Electrochemical Society[J], 1978, 125(12): A617–A623.
- [24] GUIDOTTI R A, REINHARDT F W. Characterization of Electrolyte-Binder Mixes for Use in Thermal Batteries[R]. [S. I.]: NASA STI/Recon Technical Report N, 1991, 91: 25329.
- [25] LAMB C, KIRK G. New MgO Binder and Implementation: Increased Performance, Reliability and Consistency [C]//Proceedings of 42th Power Sources Conference. Philadelphia: Power Sources Conference, 2006: 249–251.
- [26] GUIDOTTI R A, REINHARDT W. Characterization of MgO Powders for Use in Thermal Batteries[R]. Albuquerque: Office of Scientific & Technical Information Reports, 1996.
- [27] 汪东东, 冯艳, 王日初. 有色金属科学与工程[J], 2017, 8(4): 47–53.
- WANG D D, FENG Y, WANG R C. Science and Engineering of Nonferrous Metals[J], 2017, 8(4): 47–53.
- [28] 杨潇薇, 李科, 王静, 等. 电源技术[J], 2019, 43(4): 593–596.
- YANG X W, LI K, WANG J, *et al.* Power Technology[J], 2019, 43(4): 593–596.
- [29] LIU X B, LIU J S, LIU X J, *et al.* Journal of the Electrochemical Society[J], 2016, 163(5): A617–A623.
- [30] HUANG X, LIU J, ZENG M, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2019, 324: 134918.
- [31] ZENG M, LIU J, YANG Z, *et al.* Journal of the Electrochemical Society[J], 2018, 165(5): A736–A740.
- [32] 刘行冰. 多孔氧化镁纤维与熔盐的混合工艺研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2016.
- LIU X B. Study on Mixing Technology of Porous Magnesium Oxide Fiber and Molten Salt[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2016.
- [33] MASSET P. Journal of Power Sources[J], 2006, 160(1): 688–697.
- [34] WEI D, DAVE R, PFEFFER R. Journal of Nanoparticle Research[J], 2002, 4(1): 21–41.

(编辑 吴 锐)