2015年1月 January 2015

文章编号: 1004-0609(2015)-01-0119-06

LiSi 和 LiB 负极材料的自放电性能



袁光明, 高文秀, 李 成, 赵小玲, 郑 奕, 刘 波

(上海航天技术研究院 空间电源研究所, 上海 200245)

摘 要: 熔盐电解质锂电池在激活后由于自放电导致容量发生衰减,采用 LiF-LiCl-LiBr 低温共熔盐电解质,以二 硫化铁为正极材料,分别以锂硅合金和锂硼合金作为负极材料制备单体电池,在 500 ℃的温度下进行恒流放电试验。通过改变单体电池的工作电流可控制电池放电时间,并得到单体电池在经历不同工作时间后获得的可利用电容量。并将单体电池的工作时间和可利用电容量经一次线性回归分析。结果发现,使用锂硅合金作为负极材料时,电池的容量衰减率为 40.6 C/min; 而使用锂硼合金作为负极材料时,电池的容量衰减率仅为 15.5 C/min。
 关键词:熔盐电解质锂电池;自放电;锂硼合金;锂硅合金
 中图分类号: TQ125.18 文献标志码: A

Self-discharge of LiSi and LiB anode materials

YUAN Guang-ming, GAO Wen-xiu, LI Cheng, ZHAO Xiao-ling, ZHENG Yi, LIU Bo

(Shanghai Academy of Space Lighted Technology, Institute of Space Power Sources, Shanghai 200245, China)

Abstract: The capacity decay occurs due to the self-discharge after activation in the molten salt electrolyte lithium batteries. Using LiF-LiCl-LiBr molten salts as electrolyte and FeS_2 as cathode material, the lithium-silicon alloy and lithium-boron alloy as anode material to prepare single cells, which was then discharged at constant currents and 500 °C. The working time of the single cells can be adjusted simply by varying the discharge current, the change of the available capacity is obtained. The working time and the measured capacity were analyzed by unary linear regression. The results show that the rate of the capacity loss is 40.6 C/min when lithium-silicon alloy is used as anode material, which is only 15.5 C/min when lithium-boron alloy is used as anode material.

Key words: molten salt electrolyte lithium battery; self-discharge; lithium-boron alloy; lithium-silicon alloy

熔盐电解质锂电池属于一次性贮备电池,其电解 质在贮存状态下为不导电的固体,在激活后受热熔融 形成的离子液体却具有高电导率,因此,该电池具有 贮存时间长、放电倍率性能好等优点^[1-5]。然而,由于 电池在较高温度下工作,电极材料在熔融盐中会溶解 并迁移,同时也发生一定的热分解,这些因素导致熔 盐电解质锂电池在激活后产生严重的自放电,容量快 速衰竭^[6-8]。GUIDOTTI等^[9]曾详细研究过 LiSi/FeS₂ 体系的自放电现象,发现其容量衰减率与所使用的电 解质、工作温度以及正极材料的处理方法有关。近来, LiB 合金由于锂含量高、比容量大、热稳定性好等优 点,在熔盐电解质锂电池中被越来越多地作为负极材 料使用^[10-18],但是对于 LiB 体系的自放电研究还未见 报道。本文作者以 FeS₂ 为正极材料、LiF-LiCl-LiBr 共熔盐为电解质,分别使用 LiSi 合金和 LiB 合金作为 负极材料,对二者在 500 ℃下的自放电情况进行了 比较。

化学电池的自放电行为一直是电池工作者关注的

收稿日期: 2014-05-04; 修订日期: 2014-09-20

基金项目: 上海市科学技术委员会浦江人才基金资助项目(13PJ1432200)

通信作者: 刘 波,高级工程师,博士; 电话: 021-24187657; 传真: 021-24188008; E-mail: liu_ripple@163.com

重点之一。文献中一般先将电池搁置一段时间,然后 再测试电池容量的保有率,以此计算电池的自放电率。 如樊红敏等[19]利用该方法测试了空间用氢镍蓄电池 的自放电率, 宋清山等^[20]测试了碱性圆柱蓄电池在搁 置 28 d 内的自放电,发现样品蓄电池的自放电速度基 本上固定不变。从严格意义上来讲,电池的自放电容 量(C')应该与搁置时间(t1)和放电时间(t2)之和有关,即 C'=ŋ(t1+t2)(其中 ŋ 为自放电率)。文献[19-20]中报道的 电池的自放电率相对较低,电池搁置时间常以天为单 位计,容量测试则在1h内完成,t1》t,因此,电池的 自放电容量通常被简化 C'=nt1, 所以可采用将电池搁 置一段时间后再进行容量测试的方法。而本论文研究 的高温熔盐锂电池自放电非常严重,若搁置几小时, 电池容量完全损耗,为了获得准确的实际容量,容量 测试通常需要十几分钟, t1 与 t5 差别不大, 因此二者 皆不能被忽略,采用搁置的方法并不能真实地反映高 温熔盐锂电池的自放电行为。本文作者曾经详细研究 过高温熔盐锂电池在搁置状态和放电过程的自放电 率,发现高温熔盐锂电池在搁置状态和放电过程下的 自放电率几乎一致。因此,本研究中采取了简化方法, 舍去了搁置时间(t₁),而研究自放电容量与放电时间 (t₂)的关系: C'=ηt₂。

1 实验

1.1 粉料准备

熔盐电解质锂电池的所有粉料均在干燥房中进行 处理。负极材料采用锂合金,分别为含锂量 44%(质量 分数)的 LiSi 合金和含锂量 60%(质量分数)的 LiB 合 金;电解质使用 LiF-LiCl-LiBr 三元全锂电解质,共熔 点为 430°C;将电解质与经高温焙烧的氧化镁混合后 制备得到电池用隔离粉;二硫化铁首先经真空干燥处 理,然后加入氧化锂和电解质,按一定比例混合后制 得正极材料。

1.2 材料分析

采用 PANalytical 公司生产的 EMPYREAN 型 X 射线衍射仪对负极材料进行物相分析, Cu 靶,管电流 40 mA,管电压 40 kV;采用 NETZSCH 公司生产的 DSC 200F3 仪器对材料进行热分析,高纯氩为载气,升温速率 10 ℃/min。

1.3 单体电池制备

单体电池的制备采用冷压法。依次将正极粉、隔

离粉放在模具中刮平,然后平铺上负极,放在油压机 上恒压一定时间,压制成一个圆片,圆片直径为 44 mm。

1.4 电性能测试

本研究采用自制熔盐电解质锂电池单体放电测试 设备以及 H&H PL312 型直流电子负载器控制恒温恒 流放电,数据采集使用 DEWETRON DEWE-3020 型 数据采集仪。单体电池分别在不同电流 0.76、1.52、 3.04 和 4.56 A(对应于放电电流密度分别为 50、100、 200 和 300 mA/cm²)下放电,并以同一电流密度下初始 放电电压的 66%作为截止电压,以此来确定单体电池 的工作时间,并计算可释放容量。本研究中所有单体 电池放电温度均控制在(500±5) ℃。

2 结果与分析

2.1 负极材料的表征

当 LiSi 合金中的锂质量分数为 44%时, 合金的主 要成分可以用化学式 Li_{3.25}Si 表示, 但由于工艺控制的 差别, 也有可能存在诸如 Li_{4.4}Si、Li_{3.75}Si 以及低锂含 量的化合物。这些高锂含量化合物的存在会导致 LiSi 合金的热稳定性变差, 加剧电池自放电, 因此, 并不 适合用作熔盐电解质锂电池的负极。通过 X 射线衍射 法对所使用的 LiSi 合金进行物相分析, 其 XRD 衍射 结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出, LiSi 合金的主 要衍射峰与 Li_{3.25}Si 物质(PDF: 03–065–1337)衍射峰的 位置以及强度很好地吻合, 表明该合金可作为负极材 料使用。

LiB 合金的 XRD 衍射结果如图 2 所示。由图 2 可看出,衍射峰位置(20)在 25°、42°、45°、52°、72°



Fig. 1 XRD patterns of LiSi alloy



Fig. 2 XRD pattern of LiB alloy

左右分别对应于 LiB_{0.88} 化合物的(100)、(101)、(110)、 (200)、(210)衍射峰(PDF: 01-070-5171);而衍射峰位 置(2*θ*)在 36°、52°、65°左右可归为金属 Li 的(110)、 (200)、(211)衍射峰(PDF: 00-001-1131)。以上结果表 明: LiB 合金实际上是一种复合材料,含有 LiB_{0.88} 和 金属 Li 两种物相。当作为负极材料使用时,主要由金 属 Li 参与放电。LiB 合金中金属 Li 的含量可通过热 分析法获得。图 3 所示为 LiB 合金在惰性气体保护下 以 10 ℃/min 的升温速率测试得到的 DSC 图。从图 3 可见,LiB 合金在 200 ℃左右出现一个尖锐的吸热峰, 这与金属锂的熔点一致;根据该合金测得的熔化焓 (151 J/g)以及金属 Li 的熔化焓(430 J/g),可以计算出 该 LiB 合金中金属 Li 的含量为 35.1%(质量分数)。



Fig. 3 DSC spectrum of LiB alloy

2.2 放电特性

LiSi 合金、LiB 合金以及 FeS₂ 作为电极材料发生的主要电极反应列于表 1 中。对于实用型熔盐电解质 锂电池,电压精度一般要求高于 75%,因此,仅有电

表1 不同电极材料的电极反应以及理论比容量

 Table 1
 Electrochemical reactions and their theoretical specific capacity of the electrode materials

Electrical material	Electrode reaction	Theoretical specific capacity/ $(C \cdot g^{-1})$
LiSi alloy	$Li_{3.25}Si \rightarrow Li_{2.33}Si + 0.92Li^{+} + 0.92e$	1764
	$Li_{3.33}Si \rightarrow Li_{1.71}Si + 0.62Li^{+} + 0.62e$	_
	$Li_{1.71}Si \rightarrow Si+1.71Li^++1.71e$	-
LiB alloy	Li→Li ⁺ +e	4860
FeS ₂	$2FeS_2+3Li^++3e \rightarrow Li_3Fe_2S_4$	1206
	$Li_3Fe_2S_4+Li^++e \rightarrow 2Li_2FeS_2$	_
	$Li_2FeS_2+2Li^++2e \rightarrow 2Li_2S+Fe$	-

极的第一步半反应可以应用。LiSi 合金、LiB 合金以及 FeS₂ 第一步半反应的理论比容量分别为 1764、4860 和 1206 C/g。在设计时,通过材料的合理配比使得正负极材料的理论容量处于最佳匹配状态。本研究中的单体电池的理论容量设计为 1800C(0.5Ah)。

图 4 所示为 LiSi/FeS₂ 和 LiB/FeS₂ 两种体系在 500 ℃温度下以 100 mA/cm² 的电流密度放电时的放电曲 线。在整个放电过程, LiB/FeS₂ 体系的放电电压均要 高于 LiSi/FeS₂ 体系的,且放电时间也明显延长。 LiB/FeS₂ 体系初始放电电压在 2.01 V,随后缓慢下降 至第二放电平台,第一放电平台结束时的电压为 1.33 V,为初始放电电压的 66%。LiSi/FeS₂ 体系初始放电 电压仅为 1.88 V,并在 1.25 V 的时候进入第二放电平 台,第一平台结束时的电压亦为初始放电电压的 66%。 因此,本研究中的放电截止电压均设定为同一放电电 流密度下初始放电电压的 66%。根据上文分析,第一 个放电平台的出现是由于电极材料的第一步半反应引



图 4 LiB/FeS2与 LiSi/FeS2体系放电曲线比较

Fig. 4 Comparison of discharge curves for $\rm LiB/FeS_2$ and $\rm LiSi/FeS_2$

起的;随着反应的进行,活性物质逐渐消耗,伴随着 产物的积累,导致电池的内阻越来越大,表现出电池 的放电电压缓慢下降。当第一步半反应需要的活性物 质完全消耗,开始形成第二个放电平台。对图 4 进行 分析,LiSi/FeS2体系的在第一平台放电结束时共释放 容量 1240C,LiB/FeS2体系有所增加,达到 1562C, 但均比理论容量(1800C)少,这主要是由于电池的自放 电引起的。

高温熔盐锂电池在贮存时自放电几乎可以忽略, 但一旦被激活,由于高温熔盐对正负极材料的强溶解 能力以及正负极材料的热分解,就会存在自放电现象, 从而导致电池释放的容量下降。通过改变单体电池的 放电电流,可以控制单体电池的工作时间;电池工作 时间越短,由于自放电而损耗的电容量少,电池可释 放的容量越多。图 5 所示为 LiSi/FeS₂ 电化学体系在不 同电流密度下的放电曲线。LiSi/FeS₂ 的空载电压为 1.92 V;加载后,随着放电电流密度的增加,放电电 压下降:当放电电流密度在 50、100、200 和 300 mA/cm² 时,初始放电电压分别降为 1.90、1.88、1.83 和 1.80 V。 根据不同放电电流密度下的电压降,可计算出 LiSi/FeS₂体系的初始内阻为 0.027 Ω。

当以同一电流密度下初始放电电压的 66%作为截 止电压时,从图 5 中可以得到单体电池在不同放电倍 率下的工作时间,并可计算出电池在不同电流密度下 放电时可释放的电容量,并将其结果列于表 2。以可 释放的电容量为纵坐标,相应的放电时间为横坐标, 得到放电时间与可释放电容量的关系图(见图 6)。经一 元线性回归分析,发现 LiSi/FeS₂体系可释放电容量(*C*) 与放电时间(*t*)存在以下关系:

 $C = 1778.8 - 40.6t \tag{1}$



同样,将LiB/FeS2体系在不同电流密度下放电,



Fig. 5 Discharge curves of LiSi/FeS₂ at different current densities

 Table 2
 Available capacity of different electrochemical couples

Electrochemical	Discharge current	Discharge	Available
couple	density/(mA·cm ⁻²)	time/s	capacity/C
	50	1243	945
LiSi/EaS	100	806	1225
	200	476	1447
	300	342	1560
	50	1732	1316
LiB/FeS	100	1023	1556
	200	535	1626
	300	368	1677



图 6 放电时间对 LiSi/FeS,体系可释放电容量的影响

Fig. 6 Effect of discharge time on available capacity for $LiSi/FeS_2$

其放电结果如图 7 所示。LiB/FeS₂的空载电压为 2.06 V;当放电电流密度在 50、100、200 和 300 mA/cm² 时,初始放电电压分别降为 2.04、2.01、1.98 和 1.95 V。 根据不同放电电流密度下的电压降,可计算出 LiB/FeS₂体系的初始内阻为 0.023 Ω。LiB/FeS₂体系在 不同放电倍率下的工作时间以及由此计算得到的可释 放电容量也列于表 2 中。根据以上分析结果,做出 LiB/FeS₂体系可释放电容量与放电时间的关系图,见 图 8。经一元线性回归分析,发现 LiB/FeS₂体系可释 放电容量(C)与放电时间(t)存在以下关系:

$$C = 1771.6 - 15.5t \tag{2}$$

综上所述,LiB/FeS2与LiSi/FeS2的电性能差异主要有以下几点。

1) LiB/FeS₂ 单体电池的初始内阻(0.023 Ω)小于 LiSi/FeS₂ 单体电池(0.027 Ω)。一方面是由于两种锂合 金本身的电导率差异;另一方面可归因于负极层厚度 的差异。由于 LiB 合金的理论比容量比 LiSi 合金高的,



图 7 LiB/FeS2体系在不同电流密度下的放电曲线





图8 放电时间对LiB/FeS2体系可释放电容量的影响

Fig. 8 Effect of discharge time on available capacity for LiB/FeS₂

相应地,LiB 合金的用量少于LiSi 合金的,而二者的 密度差别不大,因此,使用LiB 合金作为负极材料, 负极层较薄,由负极层引起的欧姆内阻小。

2) LiB/FeS₂ 单体电池的空载电压(2.06 V)高于 LiSi/FeS₂ 单体电池的(1.92V)。这是由于 Li_{3.25}Si 的电 动势比纯 Li 的电动势高 0.15V 左右所引起。根据两种 单体电池的内阻差异, LiB/FeS₂ 电化学体系的工作电 压应高于 LiSi/FeS₂ 的,与观测结果吻合。

3) LiB/FeS2 电化学体系的容量衰减率(15.5 C/min) 小于 LiSi/FeS2 电化学体系的(40.6 C/min)。因此,对于 容量设计相同的两种电池,LiB/FeS2 体系表现出来的 工作时间要长于 LiSi/FeS2 体系的。

3 结论

1) 采有 LiF-LiCl-LiBr 低温共熔盐电解质和 FeS2

正极材料,分别以LiB合金和锂硅为负极材料制备高 温熔盐单体电池,发现在500 ℃的工作温度下单体电 池的可利用电容量随着工作时间的延长而降低,说明 高温熔盐锂电池在激活后存在严重的自放电。

2) 作为高温熔盐锂电池的负极材料, LiB 合金的 理论比容量高于 LiSi 合金的, LiB/LiF₂ 体系的空载电 压高、内阻小。因此,能以较高的工作电压对外放电。

3) LiB/FeS₂ 体系由自放电引起的容量衰减率比 LiSi/FeS₂体系低,因此,在相同理论容量的设计状态 下,LiB/FeS₂体系表现出的工作时间长。

4) 高温熔盐锂电池在工作状态下的容量衰减率 可通过改变电池负极材料而得以抑制,在制备需要长 时间工作的高温熔盐锂电池时,LiB 合金负极材料的 优势较明显。

REFERENCES

- GUIDOTTI R A, MASSET P J. Thermally activated ("thermal") battery technology – Part I: An overview[J]. Journal of Power Sources, 2006, 161(2): 1443–1449.
- [2] GUIDOTTI R A, MASSET P J. Thermally activated ("thermal") battery technology - Part II: Molten salt electrolytes[J]. Journal of Power Sources, 2007, 164(1): 397–414.
- [3] 陆瑞生,刘效疆. 热电池[M]. 北京:国防工业出版社, 2005: 80-280.

LU Rui-sheng, LIU Xiao-jiang. Thermal battery[M]. Beijing: National Defence Industrial Press, 2005: 80–280.

- [4] LINDEN D, REDDY T B. 电池手册[M]. 3 版. 汪继强, 译. 北京: 化学工业出版社, 2007: 362-378.
 LINDEN D, REDDY T B. Handbook of batteries[M]. 3rd ed.
 WANG Ji-qiang, transl. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 362-378.
- [5] 李国欣. 新型化学电源技术概论[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2007: 219-259.

LI Guo-xin. Novel chemical power-sources techniques[M]. Shanghai: Shanghai Science & Technology Press, 2007: 219–259.

- [6] MASSET P J, GUIDOTTI R A. Thermal activated ("thermal") battery technology—Part III: FeS₂ cathode material[J]. Journal of Power Sources, 2008, 177(2): 595–609.
- [7] SHARMA R A, SEEFURTH R N. Equilibrium concentrations of FeS₂ and FeS in LiCl-KCl eutectic melts[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1984, 131(5): 1084–1089.
- [8] BURROW B J, NEBESNY K W, ARMSTRONG N R, QUINN R K, ZURAWSKI D E. Characterization of the materials comprising the reactive interfaces in the Li(Si)/FeS₂ primary battery[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1981, 128(9): 1919–1926.

- [9] GUIDOTTI R A, REINHARDT F W, SMAGA J A. Self-discharge study of Li-alloy/FeS₂ thermal cells[C]// Proceedings of the 34th International Power Sources Symposium. Cherry Hill, NJ(USA): DOE, 1990: 132–135.
- [10] RAYMOND A S, FREDERICK E W. Battery with boron-lithium alloy anode: US, 4162352 [P]. 1979–07–24.
- [11] SANCHEZ P, BELIN C, CREPY G, de GUIBERT A. Preparation and characterization of lithium-boron alloys: Electrochemical studies as anodes in molten salt media, and comparison with pure lithium-involving systems[J]. Journal of Materials Science, 1992, 27: 240–246.
- [12] LIU Zhi-jian, DUAN Wei, LI Zhi-you, HUANG Ying-hua, QU Xuan-hui, HUANG Bai-yun. Effects of cathode materials on discharge characteristics of LiB alloy/FeS₂ thermal battery[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1999, 9(3): 530–534.
- [13] LIU Zhi-jian, QU Xuan-hui, HUANG Bai-yun, LI Zhi-you. Crystal structure and morphology of a new LiB compound[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 311(2): 256–264.
- [14] LIU Zhi-jian, LI Zhi-you, DUAN Wei, QU Xuan-hui, HUANG Bai-yun, ZHANG Si-qi. Preparation of Li-B alloy and study of its microstructure and discharge characteristics[J]. Journal of Material Science & Technology, 2000, 16(6): 581–584.
- [15] LIU Zhi-jian, YIN Jian, MENG Zhen-qiang, CHONG Jin, ZHOU De-bi. Electrochemical behavior and morphology of LiB compound anode materials[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(1): 127–131.
- [16] 段 伟,章四琪,刘志坚.预处理对热电池阳极材料LiB合金 结构和性能的影响[J].中国有色金属学报,2006,16(2):

273-278.

DUAN Wei, ZHANG Si-qi, LIU Zhi-jian. Effect of pretreatment procedures on structure and performance of thermal battery anode LiB alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(2): 273–278.

- [17] GUIDOTTI R A, MASSET P J. Thermally activated ("thermal") battery technology Part IV: Anode materials[J]. Journal of Power Sources, 2008, 183: 388–398.
- [18] 种 晋, 马越军, 郝津臣, 赵宝兴, 刘志坚, 董 静, 董树本.
 Li(B)合金负极在热电池中的应用研究[J]. 电源技术, 2007, 31(3): 220-224.
 CHONG Jin, MA Yue-jun, HAO Jin-cheng, ZHAO Bao-xing, LIU Zhi-jian, DONG Jing, DONG Shu-ben. Study on application of lithium boron alloy anode in thermal battery[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2007, 31(3): 220-224.
- [19] 樊红敏,王 淼,范梅梅,王树强,檀立新,傅晓晴.空间用 氢镍蓄电池自放电率研究[J]. 电源技术, 2012, 138(8): 1122-1124.
 FAN Hong-min, WANG Miao, FAN Mei-mei, WANG Shu-qiang, TAN Li-xin, FU Xiao-qing. Self-discharge rate research on space NiH2 cell[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2012, 138(8): 1122-1124.
- [20] 宋清山, 邹 英. 碱性圆柱蓄电池自放电搁置时间的探讨[J]. 电源世界, 2003(3): 41-43.
 SONG Qing-shan, ZOU Ying. Discuss self-discharge place time of columnar alkaline storage battery[J]. The World of Power Supply, 2003(3): 41-43.

(编辑 李艳红)