

文章编号: 1004-0609(2006)02-0273-06

预处理对热电池阳极材料 LiB 合金结构和性能的影响^①

段 伟¹, 章四琪², 刘志坚³

(1. 中国科学院 上海应用物理研究所 膜分离技术研究中心, 上海 201800;

2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083; 3. 中南大学 粉末冶金研究院, 长沙 410083)

摘 要: 在 LiB 合金材料的制备中加入冷挤压和热处理两步预处理工艺; 采用 X 射线衍射仪、扫描电镜测试合金的物相组成和微观组织; 研究了预处理工艺对材料的密度、硬度、力学性能、热稳定性和放电性能的影响。结果表明: 相对直接轧制方法制备的 LiB 合金材料, 采用预处理工艺, 提高了合金材料中 Li_7B_6 的相对含量, 同时使合金结构和成分更均匀、致密, 从而提高了合金的密度、硬度, 合金的抗拉强度和断裂延伸率也显著提高; 预处理使材料骨架孔洞缩小而且分布均匀, 因此也促进了材料热稳定性的提高; 材料的放电性能显著提高, 放电容量由 5 244 提高至 6 552 C/g。此外, 与直接轧制工艺相比, 采用冷挤压和热处理两道预处理工艺减少了多孔的合金锭与可反应气氛接触的时间, 防止了氧化作用, 消除了开裂、麻点等缺陷, 大大提高了材料的加工成材率, 使其成材率由不到 50% 提高至 70% 以上。

关键词: LiB 合金; 预处理; 冷挤压; 热处理

中图分类号: TM 911.16

文献标识码: A

Effect of pre-treatment procedures on structure and performance of thermal battery anode LiB alloy

DUAN Wei¹, ZHANG Siqi², LIU Zhi-jian³

(1. Membrane Technique Research Center, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Institute of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Two pre-treatment procedures—cooling extrusion and heat treatment were introduced in preparation procedures of LiB alloy material. By means of X-ray diffractometry, scanning electron microscopy the phase composition and microstructure characteristics of LiB alloys were observed. The influence of pre-treatment procedure on density, rigidity, mechanics performances, thermal stability and discharging performance were investigated. The results show that compared to the LiB alloy using direct-rolling method, the LiB alloys using after-treat procedures have higher Li_7B_6 content and more uniform and compact structure and composition. Therefore the density and rigidity of alloys are enhanced. The anti-draw intention and rupture prolongation ratio significantly increase. After-treat procedures make the holes of framework smaller and arrangement more uniform, so increases the thermal stability of alloys. The discharging performances are enhanced and the discharging capacity is enhanced from 5 244 to 6 552 C/g. In addition, compared to direct-rolling procedure, the time that porous alloy ingot contacts reaction atmosphere decreases, so the oxidation reaction is prevented; the drawbacks such as perforation and speckle in alloy strip is avoided, so the product rate of LiB alloys is greatly enhanced from below 50% to above 70%.

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50172062)

收稿日期: 2005-06-14; 修订日期: 2005-10-24

作者简介: 段 伟(1973-), 男, 助理研究员, 博士

通讯作者: 段 伟, 电话: 021-59554512; 传真: 021-59553154; E-mail: duanwei@sinap.ac.cn

Key words: LiB alloy; pre-treatment; cooling extrusion; heat treatment

LiB 合金是继金属 Li, Li-Si 合金和 Li-Al 合金之后, 又一重要的新型热电池阳极材料^[1, 2]。尽管对其的合成机理、物相结构和微观组织特征还不十分清楚, 但许多研究表明, LiB 合金是当今比功率, 比容量最大的热电池阳极材料^[3]。高温下熔融的金属 Li 被吸附在熔点大于 1 000 °C 多孔的 Li₇B₆ 骨架之中表现似固体, 使该合金的电化学性能与纯锂几乎相同^[4]。因而它非常适合用作热电池阳极材料。以 LiB 合金制作的热电池具有体积小, 质量轻, 热激活时间短(小于 0.4s), 工作寿命长, 便于储存等优良性能^[5-8], 在现代武器系统用电源和航天领域具有广阔的应用前景。但是, 在材料制备方面还存在许多问题影响了材料的各项性能, 至今国际上 LiB 合金的研究仍未从实验室完全走向实际应用^[9]。以前 LiB 合金阳极材料的制备工艺主要采用配料—熔炼—轧制来制得合金带材^[10], 熔炼的合金锭切出坯块后直接轧成带材, 这样获得的合金带材组织不均匀, 性能不稳定, 且成品率很低。为了提高轧带的质量, 改善 LiB 合金材料的性能, 本文作者在轧制前加上了冷挤压—热处理两道预处理工艺。通过对 LiB 合金微观结构, 力学和放电性能的研究, 发现冷挤压—热处理两道预处理工艺改善了合金带材的微观结构, 提高了其力学性能和放电性能。

1 实验

1.1 LiB 合金制备

实验所用 LiB 合金名义成分为 B-67% Li(质量分数), 其中 Li 为电池级低钠纯锂, 纯度 99.9%, B 为无定型硼粉, 纯度 $\geq 90\%$, 在特制的铁质坩埚中反应合成物相组成为 Li+Li₇B₆+少量 Li₂O 的合金锭。在轧制前加上冷挤压—热处理两道预处理工艺。将直径 53 mm 的合金锭从熔炼炉中取出后迅速放入直径 55 mm 的挤压模筒中, 挤压模筒内壁涂上特殊润滑脂以防止 LiB 合金与模筒发生冷焊, 然后在 100 T 的压机下挤压成断面为 35 mm × 5 mm 的方坯条, 并将其迅速放入有矿物油保护的塑料袋以免与湿空气反应。在干燥空气中(湿度 < 2%)擦去挤压块油膜后置于真空热处理炉中, 在惰性气氛中按一定的热处理规范进行热处理。

1.2 XRD 和 SEM 观察

X 射线衍射分析是在 D500 衍射仪上完成, 采用铜靶。对试样采取适当的保护措施^[11, 12]。

将待观察的样品在干燥空气中(湿度 $\leq 2\%$)制成新鲜断口, 并在电镜的样品杯中固定好, 用塑料膜、玻璃瓶充分密封, 在把样品送到镜筒内的最后一刻撤掉保护, 使样品驻留在普通空气中的时间不超过 1 s。实验设备为 S-650 和 KYKY1000 扫描电镜。

1.3 物理性能测试

LiB 合金带材样品的硬度采用肖氏硬度计测定。

采用排油法和质量称量法分别测量 LiB 合金锭样品和合金带材样品的密度。

拉伸实验在长春实验机研究所 CCS-2210 电子拉伸机上完成, 拉伸速度为 2 mm/min, 实验结果为 3 个试样的平均值。

1.4 放电实验

在干燥空气中将 LiB 阳极片/电解质/正极片用带长把的纯 Ni 集流片夹好, 然后送到已恒温的、内置电炉盘的不锈钢上下压块之中, 在 520 °C 以 200 mA/cm² 的电流密度放电。LiB 阳极片为直径 17.5 mm, 厚 0.32 mm 的圆片。

2 结果与讨论

2.1 预处理对 LiB 合金微观结构的影响

典型 LiB 合金的 X 射线衍射谱如图 1 所示。为了便于量化分析, 将 33.6° 处的 Li₂O 峰, 45° 处的 Li₇B₆ 峰与 36.2° 处的 Li 峰强度进行比较, 可以有效反映 Li₇B₆ 相对含量的变化, 比较结果列于表 1。

经过热处理后, 无论带材(1号)还是挤压坯(2号), 其中 Li₇B₆ 相对含量都有所提高。其原因可能有以下几种: 1) 热处理过程中样品表面的自由 Li 挥发了一部分; 2) 由于热处理惰性气氛不纯, Li 被氧化为氧化锂; 3) 热处理过程中相关的反应使一部分 Li 转化为 Li₇B₆。600 °C 左右惰性气氛中, 液体 Li 的饱和蒸汽压很低, 而且热处理炉体积只有 0.01 m³, Li 的挥发基本可以忽略。Li₂O 相对含量

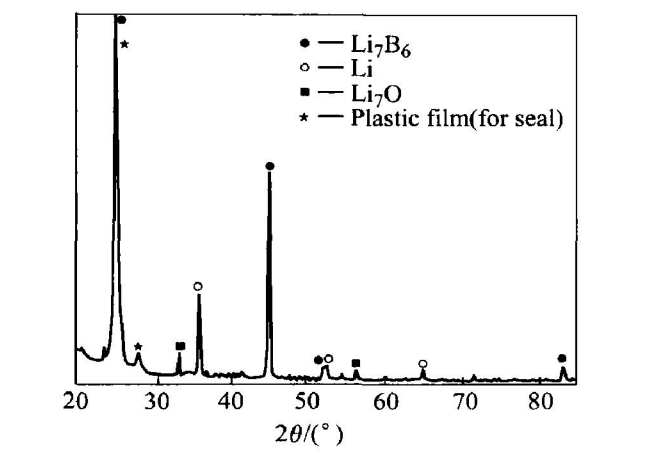


图 1 LiB 合金的 X 射线衍射谱

Fig.1 XRD pattern of LiB alloy

表 1 衍射峰强度值比较

Table 1 Comparison of diffraction strength

Sample No. (state)	Li (36. 2°)	Li ₇ B ₆ (45°)	Li ₂ O (33. 6°)
1A(Before heat treatment)	1	1. 06	0. 45
1(After heat treatment)	1	1. 16	0. 50
2B(Before heat treatment)	1	2. 70	0. 44
2(After heat treatment)	1	2. 93	0. 51

Sample 1A is strip sample from direct rolling of smelted ingot.

Sample 2B is from cooling extrusion of smelted ingot.

有小幅提高, 可能是热处理的气氛污染, 也有可能是 Li 含量的减少造成的。由于实验使用的惰性气氛很高, 而且 X 射线衍射样品都取自合金内部, 受气氛影响较小, 可以认为 Li_2O 相对含量的提高主要是由于 Li 含量的减少。综上所述, 合金内部 Li_7B_6 相对含量的提高主要是由于热处理过程中合金内部发生了相应的反应。LiB 合金合成反应的特殊性决定其第二步反应速度太快, 难以控制。文献 [12] 的研究表明, 当温度达到第二步反应温度(480 ~ 520 ℃) 时, 合金迅速固化, 很可能造成部分 B 和第一步反应产物来不及反应便被固态的 Li_7B_6 包裹其中, 不能继续反应。这就造成合金锭中 Li_7B_6 含量较低, 直接轧制成带材, 不但 Li_7B_6 含量低, 而且由于 B 粒和第一步反应产物掺杂其中, 会严重影响材料力学和热稳定性能, 从而影响材料的放电性能^[11]。通过冷挤压和轧制, 合金锭中的脆性 Li_7B_6 骨架破碎, 使包裹其中的 B 粒及第一步反应产物有机会再次同 Li 接触。然后在热处理过程中, 通过合理的加热制度, 使 B 及第一步反应产物和 Li 能够在其反应温度(370 ℃, 500 ℃) 充分反应生成 Li_7B_6 , 从而提高合金中的 Li_7B_6 含量。

LiB 合金微观组织的 SEM 照片如图 2 所示。图 2(a) 所示为合金锭样品的照片。合成反应的第二步反应后合金锭迅速固化, 同时体积收缩, 在合金锭内部留下许多收缩孔洞, 液体 Li 吸附其中便构成了 LiB 合金的复合结构。此时 Li_7B_6 骨架孔隙较大, 形状较为规则, 基本为圆口, 这主要是固化反应骨架自然收缩造成的。大孔隙对液体 Li 的保持是不利的, 而且过大的孔洞使合金锭具有很大的活性, 即使在干燥空气中也会出现因与空气反应发热而使合金锭报废的情况, 若采用直接轧制的方式, 无疑要使合金锭在可反应的气氛中停留过长的时间, 而挤压则把合金锭在可反应气氛中停留的时间降到最小限度, 一旦将合金锭压实, 材料可在干空气中保存数月而不变质。图 2(b) 所示为经过冷挤压后的 LiB 合金样品的照片, Li_7B_6 骨架孔隙尺寸明显减小, 且形状极不规则。这是由于挤压过程中

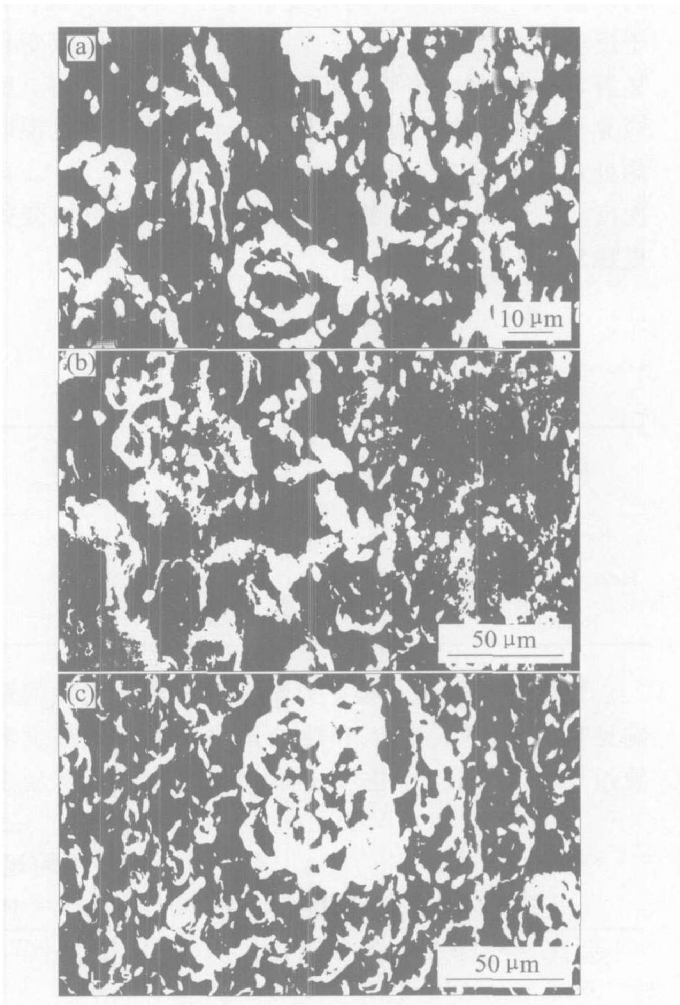


图 2 LiB 合金表面真空除 Li 后的微观组织

Fig.1 Surface microstructures of LiB after extracting Li by vacuum

(a) —LiB ingot; (b) —LiB ingot after extrusion;
(c) —LiB strip

外部压力以及内部由于韧性 Li 与脆性 Li_7B_6 的流动性差异引起的剪切力使脆性骨架破碎, 孔隙变小, 合金结构更加致密。挤压后样品经过热处理后, 孔隙进一步趋于均匀(图 2(c))。这可能是由于经过挤压后, 脆性的 Li_7B_6 被轧碎并包裹在金属 Li 中^[11]。经过热处理, 金属 Li 熔化流动, 重新调整了微观结构, 使合金各部分变得均匀。

2.2 预处理对 LiB 合金物理性能的影响

挤压样品在热处理后表面变得凹凸不平, 尺寸、密度、硬度都发生变化(表 2)。热处理后试样密度降低的原因, 一是合金锭中原有气孔被挤压成封闭孔洞, 在热处理后, 气体膨胀。其二是反应未充分的 B 与 Li 再次反应生成 Li_7B_6 , 体积发生变化, 这与表 1 的结果相吻合。由于 Li_7B_6 的硬度大于 Li, 热处理后 Li_7B_6 含量增多, 因而热处理试样的硬度大于挤压试样的硬度。另外, 实验发现, 对于反应时搅拌不充分, 反应不完全的样品体积变化显著, 最高可达 30%, 而反应合成时控制很好, 反应充分的样品在热处理后尺寸变化很小。这也说明热处理能够促使合金内部反应不充分的 B 和 Li 再次反应, 从而使合金的相组成趋于合理, 组织变得更稳定。

表 2 LiB 合金不同状态的物理性能比较

Table 2 Comparison of different forms of LiB alloy

State	Size/ mm	Density/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Shore hardness
Extrusion	$46.5 \times 35 \times 5.0$	0.855	9.5
Heat treatment	$40.2 \times 35.2 \times 6.54$	0.767	10.0
Rolling		0.830	10.2

预处理对材料密度, 力学性能和热稳定性的影响见表 3。经过冷挤压和热处理过的样品, 密度和硬度都有提高。这主要是由于预处理使合金中

Li_7B_6 含量提高, 合金结构更为均匀、致密, 从而导致合金密度和硬度提高。未有预处理的样品强度较低, 延伸率很低。经过预处理的样品强度提高, 延伸率显著增加。这与预处理使材料成分和结构均匀性提高是密切相关的。合成过程中, 合金在接近第二步反应时金属液体粘度急剧增大, 搅拌作用减弱, 而此时合金成分和散热都存在不均的情况, 导致合金锭中心与边缘以及各部分之间成分不均匀, 如直接轧制, 则造成带材各部分成分不均匀, 某些部分 B 或杂质偏聚严重, 造成材料的性能差别大, 而且综合性能急剧变差。通过挤压, 合金各部分又经历一次流动过程, 使材料的均匀性得到一次改善。热处理使 B 和某些杂质再次反应, 并使 Li 在骨架中重新流动, 使材料的成分再次均匀化。这时再通过轧制, 材料的成分和结构的均匀性同直接轧制带材相比就明显得到改善, 因而其力学性能显著提高。

LiB 合金是一种复合材料的结构, 在 186 °C 以上是熔融的 Li 吸附在多孔的 Li_7B_6 骨架之中, 表观上仍为固态, 但不像单物相的固体具有确定的熔点。而热电池在使用状态时要求 LiB 合金在高温受力状态下熔融 Li 不会自由流出来, 因此 LiB 材料的热稳定性是关系到材料能否进行实际应用的关键指标。未经预处理的样品只能在 500 °C 以下保持稳定, 而经过冷挤压和热处理的样品热稳定性显著提高。对于 LiB 合金, 其中 Li_7B_6 基体中孔洞尺寸越小或 Li_7B_6 粒子越细, 高温下液态 Li 的保持力越强, 热稳定性就越好^[11]。从表和图中可以看出, 经过冷挤压和热处理后, Li_7B_6 含量提高, 孔洞尺寸变小且趋于均匀, 轧制后, Li_7B_6 和 Li 的分布更为均匀。另一方面, LiB 合金内的 B 及其它杂质由于热处理过程中的再次反应而减少, 避免了高温下合金中材质不同导致的热失稳。这两方面都有利于合金热稳定性的提高。

表 3 预处理对带材性能的影响

Table 3 Influence of pre-treatment on material performances

Sample No.	Cooling extrusion	Heat treatment	Density/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Shore hardness	Thermal stability/ °C	α_b / MPa	α_s / MPa	δ / %
1			0.78	8.2	< 500	17.70	14.46	2.83
2	Yes	Yes	0.83	10.2	660	18.65	16.41	9.49
3	Yes		0.80	9.8	> 600			
4		Yes	0.83	10.0	620			

2.3 预处理对 LiB 合金放电性能的影响

LiB 合金阳极材料典型的放电曲线如图 3 所示。预处理对材料放电性能的影响见表 4。

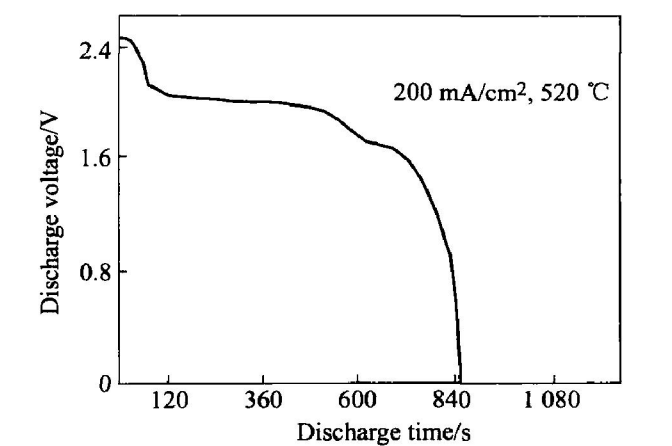


图 3 LiB 合金的放电曲线

Fig. 3 Discharging curve of LiB alloy

表 4 预处理工艺对 LiB 合金放电性能的影响
Table 4 Influence of pre-treatment on discharging performance of LiB alloy

Sample No.	$V_{\max}/V$	$t_{1.5}/\text{min}$	$t_{\text{tot}}/\text{min}$	Capacity/ ($C \cdot g^{-1}$)
1	2.42	9.3	13.0	5 244
2	2.47	13.2	17.2	6 552
America ^[13, 14]	2.2 ~ 2.4			6 596

$t_{1.5}$ is time that discharge voltage decrease to 1.5 V.

经过处理后,材料放电时间延长,比容量明显提高。放电性能的改善来自材料微观结构的改变。通过冷挤压和热处理,一方面 LiB 合金中 Li_7B_6 含量增加,骨架孔隙变小且更为均匀,结构更加致密。由此,骨架中的 Li 能够稳定的保持在孔隙中,材料的热稳定性大大提高。这就为合金材料在高温下工作提供了坚实的基础。另一方面,在放电过程中,由于 Li 在骨架中的保持能力强,放电极化小,流动慢,有效提高了 Li 的利用率,从而提高合金阳极材料的最高电压,延长放电时间,大大提高材料放电容量。经过冷挤压和热处理两步预处理工艺,材料的放电性能接近美国同期水平(表 4)。

2.4 预处理对 LiB 合金成材率的影响

LiB 合金铸锭不仅在整个基体中有小的孔洞,而且在其中上部还经常有些大的孔洞,采用直接轧制方法,这些孔洞会导致轧带上出现开裂现象;有反应不完全的单质 B 和 Li,以及分布不均匀的化合

物,这些问题常常造成轧带表面经常出现细小的“麻点”并导致 LiB 合金成材率降低而且难以成卷。经挤压后孔洞闭合,随后的热处理又使反应不完全的化合物再次反应,从而消除了开裂和“麻点”现象,带材表面光亮。

采用直接轧制方法,合金锭上部由于存在大孔洞(15% ~ 25%,体积分数)要去掉;由圆坯变成方坯,其边缘又要去掉 10% ~ 20%;最后的轧制过程中因为带材的质量和边沿开裂还要去掉 15% ~ 20%。因此最终的加工成材率平均不到 50%。采用挤压,只是挤压头部有时其性能达不到要求需要去除,挤压尾部由于挤压产生的缩尾需剪去,共损失材料约 10% ~ 20%;在轧制过程中因为边沿开裂需要去掉 10% ~ 15%。最后的加工成材率平均可在 70% 以上。

3 结论

- 1) 采用冷挤压和热处理两道预处理工艺使合金中未反应完全的部分再次反应,从而提高合金中 Li_7B_6 的相对含量。同时使合金结构更均匀、致密。
- 2) 采用冷挤压和热处理两道预处理工艺,使 LiB 合金的密度从 0.78 g/cm^3 增加到 0.83 g/cm^3 ,硬度从 8.2 提高到 10.2,强度提高约 1%,延伸率却增加了 235%,表明预处理工艺不但提高了合金材料的硬度和强度,而且显著改善了材料的塑性;另外合金耐热性从小于 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 增加到 $660 \text{ }^\circ\text{C}$,极大地增强了材料热稳定性。
- 3) 采用冷挤压和热处理两道预处理工艺, LiB 合金材料放电容量从 $5\,244 \text{ C/g}$ 增加到 $6\,552 \text{ C/g}$,较大地提高了材料的放电性能。
- 4) 与直接轧制工艺相比,采用冷挤压和热处理两道预处理工艺减少了多孔的合金锭与可反应气氛接触的时间,减少了氧化;消除了开裂、麻点等缺陷;明显提高了材料的加工成材率,其成材率由不到 50% 提高至 70% 以上。

REFERENCES

[1] Seefurth R N. Investigation of lithium utilization from a lithium silicon electrode[J]. J Electrochem Soc, 1977, 124: 1207 - 1216.
[2] Wang F E. Metal Alloy and Method of Preparation Thereof[P]. US 4110111, 1978 - 08 - 29.
[3] 邓护群,黄伯云,黄培云. 热电池阳极材料锂硼合金

- 研究进展[J]. 功能材料, 1997, 28(2): 127-130.
- DENG Hu-qun, HUANG Ba-yun, HUANG Pei-yun. Progress in the study of thermal battery anode material-LiB alloy[J]. Functional Materials, 1997, 28(2): 127-130.
- [4] Wang F E. An unusual phenomenon in the formation of Li_5B_4 compound alloy[J]. Metall Trans A, 1979, 10A: 343-348.
- [5] Mitchell M A, Sutula R A. The density, electrical resistivity and hall coefficient of lithium-boron alloys[J]. J Less-Common Met, 1978, 57(2): 161-175.
- [6] Szwarc R, Walton R D, Dallek S, et al. discharge characteristics of lithium-boron alloy anode in molten salt thermal cells[J]. J Electrochem Soc, 1982, 129(6): 1168-1173.
- [7] Sanchez P, Belin C, Crepy C, et al. Electrochemical studies of lithium-boron alloys in non-aqueous media: comparison with pure lithium[J]. J Appl Electrochem, 1989, 19(3): 421-428.
- [8] James S D, Devries L E. Structure and anodic discharge behavior of lithium-boron alloys in the LiCl-KCl eutectic melt[J]. J Electrochem Soc and Tech, 1976, 123(3): 321-327.
- [9] Guidotti R A. Thermal batteries: A technology review and future directions[A]. Proceedings of 27th International SAMPE Technical Conference. Vol. 27[C]. Albuquerque, NM: SAMPE International Covina, Calif, 1995. 807-818.
- [10] 刘志坚, 黄英华, 李志友, 等. LiB/FeS_2 溶盐热电池放电特性的研究[J]. 电源技术, 1999, 23(4): 224-226.
- LIU Zhi-jian, HUANG Ying-hua, LI Zhi-you, et al. Study on discharge characteristics of LiB/FeS_2 molten-salt thermal cell[J]. Chinese Journal of Power Source, 1999, 23(4): 224-226.
- [11] 刘志坚, 段 伟, 黄英华, 等. 热电池阳极 LiB 合金放电前后的微观特征[J]. 功能材料, 2000, 31(1): 60-62.
- LIU Zhi-jian, DUAN Wei, HUANG Ying-hua, et al. Microstructure characteristics of thermal cells anode LiB alloy before and after discharge[J]. Functional Materials, 2000, 31(1): 60-62.
- [12] 章四琪, 段 伟, 刘志坚, 等. 锂硼合金的熔炼特性[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(增刊1): 7-10.
- ZHANG Si-qi, DUAN Wei, LIU Zhi-jian, et al. Melting characteristics of LiB alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(S1): 7-10.
- [13] Sanchez P, Belin C, Crepy G, et al. Preparation and characterization of lithium-boron alloys: electrochemical studies as anodes in molten salt media, and comparison with pure lithium involving systems[J]. J Mater Sci, 1992, 27: 240-246.
- [14] Dallek S, Szwarc R. lithium-boron [Li(B)] ingot preparation scale-up study[A]. Proceedings of 30th Power Sources Symposium[C]. Atlantic, NJ: Electrochemical Society, 1982. 42-45.

(编辑 陈爱华)