

[文章编号] 1004-0609(2001)01-0099-04

热电池阳极材料 Li-B 合金的密度分析^①

刘志坚, 曲选辉, 李志友, 黄伯云
(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

[摘 要] 根据 LiB 化合物的六方结构模型, 计算了热电池阳极材料 Li-B 合金随 B 含量变化的理论密度曲线。采用阿基米德方法分别测量了含 24% (摩尔分数) B 的 Li-B 合金反应完全并经冷挤压后的样品和未经第二次放热反应中间样品的密度, 综合分析了以往不同研究者所测量的结果。结果表明, 反应充分并消除合金中孔隙后合金的实验密度值与理论计算值一致, 以往造成实验偏差的主要原因是样品中存在孔隙。中间样品的密度与 Li-B 元素混合计算密度一致, 它支持在第一次反应和第二次反应之间 B 熔化在 Li 中的观点。

[关键词] Li-B 合金; 阳极; 热电池; 密度

[中图分类号] TM 911.16

[文献标识码] A

Li-B 合金是最新一代的热电池阳极材料。与 Li-Al 和 Li-Si 合金相比, 它的比能量高, 比功率大, 它的应用能使相应的制导武器的综合性能得到提高, 因而是极具经济效益前景和战略意义的材料^[1, 2]。Li-B 合金实际上是一种复合材料, 其中的 LiB 化合物形成高强度的耐高温的多孔骨架, 在热电池使用温度下 (~ 500 °C), 熔融锂 (熔点 180.6 °C) 吸附在孔隙之中, 它的电化学性能与纯锂接近而表观上仍为固体状态。此种合金的合成很困难。由于活性大, 对此合金的实验研究受到局限, 加上以前对 Li-B 化合物的结构和化学配比无定论^[3~5], 所以连密度这样一个测量结果也是零散的, 不能获得统一的解释^[6, 7]。作者通过对 LiB 化合物的 X 射线衍射谱的精确分析, 使它的结构和化学配比得到进一步确定^[8], 在此基础上可以对以往的密度数据进行深入的分析与总结, 同时也可以对结构模型进行验证。

1 实验

1.1 合金制备

合金原料为电池级纯锂, 纯度 99.5% (质量分数); 无定形硼粉 (95%), 硼粉由镁热法制造, 主要杂质为 O 和 Mg。在氩气保护手套箱中按 Li 24% (摩尔分数) B 配比, 采用铁质坩埚进行熔炼。在精确控制升温速度和搅拌强度的情况下, 使合金通过 ~ 330 °C 和 ~ 530 °C 两个放热反应合成由 LiB 化合

物+ 纯锂的 Li-B 合金锭, 每炉批量为 100 g^[9]。将冷却后的合金锭在干空气 ($R_H \leq 2\%$) 中挤压成致密条带, 然后切割成方块, 样品编号为 1[#]。在第一反应之后第二个反应之前 (450 °C) 取出合金熔液, 冷却后测密度作对比用, 样品编号为 2[#]。

1.2 密度测试

采用阿基米德原理测量密度。由于 Li-B 合金的化学活性大, 只能选用惰性的液体石蜡作为液体。实验之前将液体石蜡进行干燥处理 (150 °C, 10 h), 因 Li-B 合金的密度低于液体石蜡, 因此采用一块纯铁作为配重。密度计算公式如下:

$$\rho_0 = \frac{1}{1 - (W'_{0Fe} - W'_{Fe}) / W_0} \cdot (1 - \frac{W'_{Fe}}{W_{Fe}}) \cdot \rho_{Fe} \quad (1)$$

式中 W_0 为合金试样在空气中的重量, W'_{0Fe} 为合金试样加铁块浸在液体石蜡中的重量, W'_{Fe} 为铁块在液体石蜡中的重量, W_{Fe} 为铁块在空气中的重量, ρ_{Fe} 为铁块在空气中的密度。

2 结果与讨论

2.1 合金锭的物理状态

在合成实验中, Li, B 混合物在经过 330 °C 放热反应后, 经过不断搅拌和慢速升温, 合金仍呈液态, B 粉逐渐熔入 Li 液中。若此时冷却下来, 合金锭将无法从铁质坩埚脱离出来。升温到 480 ~

① [收稿日期] 2000-02-28; [修订日期] 2000-05-22

[作者简介] 刘志坚 (1958-), 男, 副研究员。

500 ℃, 合金逐步变粘; 在 520 ℃左右合金开始固化, 表面失去金属光泽并发白; 随后温度急剧升高, 第二次反应全部完成, 合金固化。冷却之后合金锭尺寸略小于坩埚, 锭子出现收缩, 可以从铁质坩埚中轻易取出。此时合金的化学活性很高, 即使放在干燥空气中也会自动发热而氧化报废。经过挤压后合金可在干燥空气中保持稳定。第二次反应之后由于 LiB 化合物骨架的收缩, 使锭子中存在许多开口孔隙。另外, 若停止搅拌时间过晚, 则在合金锭中会形成大孔洞, 如果不进行致密化处理, 它们会给密度的测量带来一些影响。

2.2 合金的密度

1[#] 样品的密度为 0.83 g/cm³, 2[#] 样品密度为 0.71 g/cm³。因为 Li-B 合金是由纯锂和 LiB 化合物组成的, 因而合金的密度值取决于样品中硼的含量、LiB 化合物的化学配比和晶体结构。经过对 LiB 化合物 X 射线衍射谱的分析与计算, 作者提出了该化合物的六方结构模型^[8]。它的晶体结构如图 1 所示, 空间群为 N0.194P6₃/mmc, 晶格常数为 $a = 0.4022 \text{ nm}$, $c = 0.2796 \text{ nm}$, 化合物化学组成为 LiB, 由此计算出 LiB 化合物的理论密度为 1.50 g/cm³。根据此化学配比并已知理论密度值可以算出理论上合金的密度值, 式(2)和(3)为 B 含量在 50% (摩尔分数) 左右时合金密度的计算公式:

$$\rho_1 = \frac{A_{\text{LiB}}(M_{\text{B}} - M_{\text{Li}}) + M_{\text{Li}}}{A_{\text{LiB}}\left(\frac{M_{\text{Li}} + M_{\text{B}}}{\rho_{\text{LiB}}} - \frac{2M_{\text{Li}}}{\rho_{\text{Li}}}\right) + \frac{M_{\text{Li}}}{\rho_{\text{Li}}}} \quad (2)$$

$$\rho_2 = \frac{(1 - A_{\text{LiB}})(M_{\text{Li}} - M_{\text{B}}) + M_{\text{B}}}{(1 - A_{\text{LiB}})\left(\frac{M_{\text{Li}} + M_{\text{B}}}{\rho_{\text{LiB}}} - \frac{2M_{\text{B}}}{\rho_{\text{B}}}\right) + \frac{M_{\text{B}}}{\rho_{\text{B}}}} \quad (3)$$

式中 A_{LiB} 为合金中 B 原子的摩尔比; M_{Li} , M_{B} 分别为 Li, B 的相对原子质量; ρ_{Li} , ρ_{B} , ρ_{LiB} 分别为纯 Li, 纯 B, LiB 化合物的密度值。

将计算结果绘于图 2, 可见理论 Li-B 合金的密度曲线在 50% B (摩尔分数) 的位置有一突变, Li-B 合金密度测试值(1[#] 样品)也恰好落在该理论曲线之上, 这说明理论与实际是吻合的。

Sorokin^[7] 曾经为确定 LiB 化合物的化学成分比做密度测定, 结果也是发现在 50% B (摩尔分数) 的位置上出现合金密度值的突变, 在低于 50% B 的区域 Sorokin 的实验值低于本文计算的理论曲线 (见图 2)。这可以用合成反应后合金出现收缩, 样品未经压力加工处理其中存在孔隙来解释。但是在 50% B 以上时, Sorokin 的实验值却高于理论值, 这是难以解释的。但值得注意的是, Sorokin 的合成反应结果中, 只有在 360 ℃出现一个大的放热峰, 而不是通常所见的两个放热峰 (~ 330 ℃, ~ 530 ℃)。根据作者的经验, 这种情况在升温速度过快、散热条件不佳时容易出现。因为第二个反应放热量大 ((28 ± 6) kJ/mol B)^[8], 随着 B 含量的增加, 放热量增大, 散热条件难以控制, 因此易导致 B 粒反应不全或部分反应超温而生成别的 Li-B 化合物。

Mitchell 等人也作了系列的测试工作^[6]。所测试的样品有 3 种状态, 一种是冷却时使样品呈无收缩状态, 一种是冷却时使样品呈有收缩状态, 还有

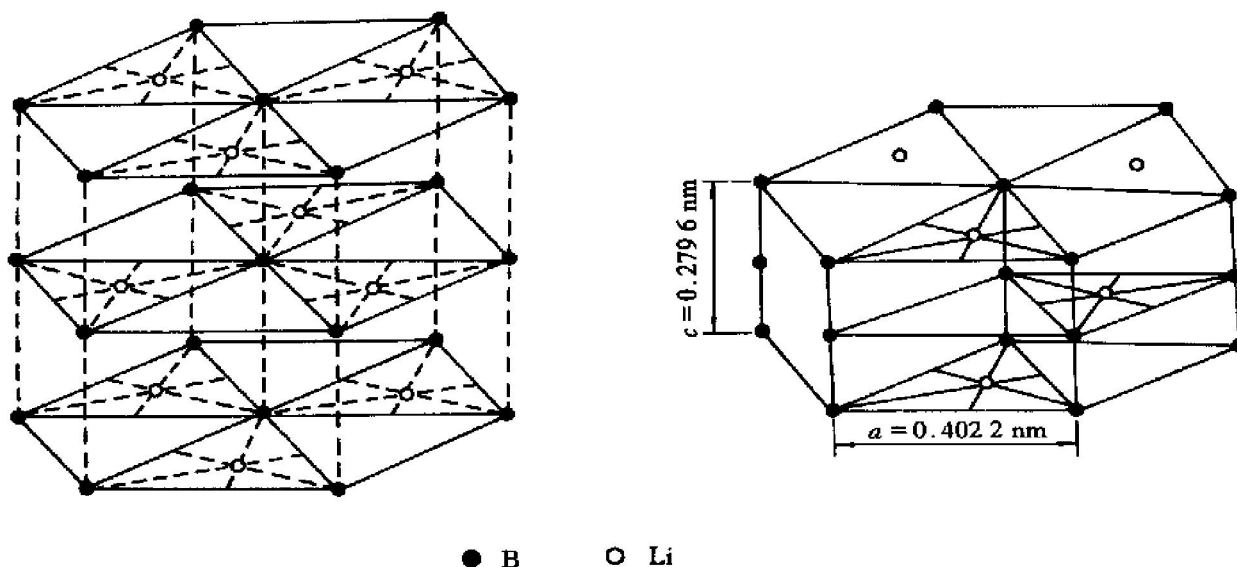


图 1 LiB 化合物晶体单胞结构示意图

Fig. 1 Unit cell structure of LiB compound

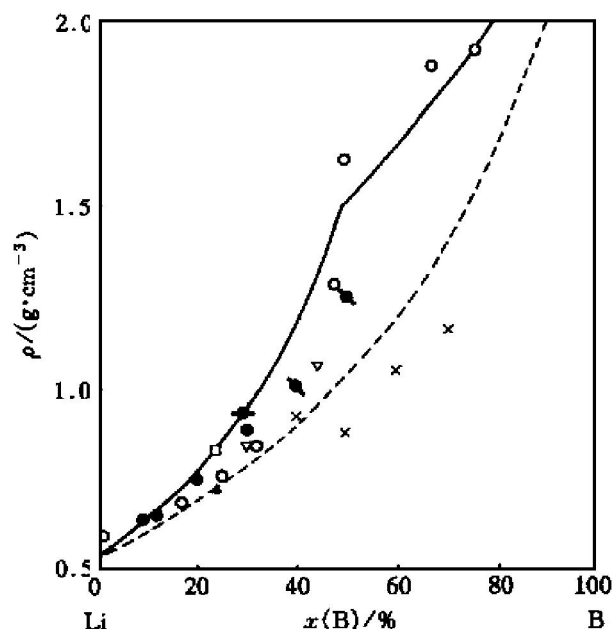


图 2 Li-B 合金密度随 B 含量变化的理论值与实验值比较

Fig. 2 Comparison between theoretical and experimental result of Li-B alloy density vs B content

----- Calculation based on mixtures of elemental Li and B;

—— Calculation based on hexagonal structure model of LiB compound;

○ — Data of Sorokin V. P.;

●, ●, ●, × — Data of Mitchell M. A.;

●, × — Specimen without shrinkage;

● — Specimen with shrinkage;

● — Specimen cold extruded;

▽ — Calculation based on model of Wang F. E.;

□ — Sample 1#; ▲ — Sample 2#

一种是样品经冷挤压之后的状态。将 Mitchell 的结果也描在图 2 中, 可以看出前两种状态样品的密度值均低于理论曲线, 在 50% B 附近无收缩时的密度与理论曲线差值更大。这些现象说明样品中有较多的孔洞。值得注意的是经冷挤压后的样品(30% B)其密度值正好落在理论曲线上, 这说明将样品内的孔隙全部闭合之后, 理论和实际得到了一致的解释。这种一致性有很大的意义, 因为以前关于 LiB 化合物的组成有多种看法, 主要有 LiB^[7], Li₅B₄^[10], Li₇B₆^[10], Li_{1.06}B^[3], 因不知其结构, 无法计算其理论密度值。Wang^[10]曾经按 Li₅B₄ 的配比进行了结构的测试工作, 按此结构计算出来的合金密度值在 30% B 时不仅低于未收缩时的实验值, 也不能解释挤压后密度升高的现象。

为了考察形成 Li-B 合金之后体积的收缩情况, 在图 2 中也画出了 Li, B 元素混合时的密度曲线。有意义的是, 在第一个反应充分完成而第二个反应

未开始时, 2[#] 样品的密度值正好落在 Li-B 元素混合的密度曲线上。因为许多研究者均未测出此类型样品中除 Li 相之外还有其它化合物相^[4, 9], 因此此结果支持 Wang 认为在反应合成中间阶段形成了 Li-B 熔液的观点^[4]。

在 Mitchell^[6]的结果中, 未收缩样品的密度甚至低于 Li-B 混合物的理论密度曲线, 这是无法用 LiB 化合物相引起收缩来解释的。注意到 Mitchell 是在手套箱中制备样品, 而且批量比较大, 中间需要辅以搅拌来散热^[4], 而 B 含量高时熔体流动性变差^[9], 因此可能是搅拌使样品中留有气孔, 导致未收缩样品的密度测量存在较大的误差。

3 结论

1) Li-B 合金锭中有较多的孔隙, 它对密度测量带来较大的误差。经过冷挤压处理消除孔隙之后, 合金的密度测量值与根据 LiB 化合物的六方结构模型计算的结果一致。

2) 在第一次反应后第二次反应前所取的样品, 其密度值(0.71 g/cm³)低于第二次反应后的密度值(0.83 g/cm³), 而与 Li-B 混合物的密度值(0.72 g/cm³)几乎相等。此结果支持 Wang^[4]认为第二次反应前合金为 Li-B 熔液的观点。

[REFERENCES]

- [1] DENG Hui-qun(邓护群), HUANG Bai-yun(黄伯云), HUANG Pei-yun(黄培云), et al. 热电池阳极材料锂硼合金研究进展 [J]. J Functional Mater(功能材料), 1997, 28(2): 127.
- [2] Winchester C S. The LAN/FeS₂ thermal battery system [A]. Proc 30th Power Sources Conf [C], 1982. 23.
- [3] Sanchez P, Belin C, Crepy G, et al. Preparation and characterization of lithium-boron alloys [J]. J Mater Sci, 1992, 27: 240.
- [4] Wang F E. An unusual phenomenon in the formation of Li₅B₄ compound alloy [J]. Metall Trans A, 1979, 10A: 343.
- [5] Dalleck S and Ernst D W. Thermal analysis of lithium-boron alloys [J]. J Electrochem Soc Solid-State Science and Technology, 1979, 126(5): 866.
- [6] Mitchell M A and Sutula R A. The density, electrical resistivity and Hall coefficient of Li-B alloys [J]. J Less-Common Metals, 1978, 57: 161.
- [7] Sorokin V P and Gavrilov P J. Preparation of lithium-

- boron compound [J]. Russ J Inorg Chem (English Transl), 1977, 22: 595.
- [8] LIU Zhǎn-jian, QU Xuan-hui, HUANG Bǎi-yun, et al. Crystal structure and morphology of a new LiB compound [J]. J Alloys and Compounds, 2000, 311: 256.
- [9] LIU Zhǎn-jian, LI Zhǐ-you, DUAN Wei, et al. Preparation of Li-B alloy and study of its microstructure and discharge characteristics [J]. J Mater Science & Technology, 2000, 16(5): 581.
- [10] Wang F E, Mitchell M A, Sutula R A, et al. Crystal structure study of a new compound Li_5B_4 [J]. J Less-Common Metals 1978, 61: 237.

Density of Li-B alloy used for anode materials of thermal battery

LIU Zhǎn-jian, QU Xuan-hui, LI Zhǐ-you, HUANG Bǎi-yun

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University,
Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] The theoretical density of Li-B alloy vs boron content was calculated according to a hexagonal structure model of LiB compound. For the 24% (mole fraction) B Li-B alloy, the densities of the specimen fully reacted and cold extruded and the specimen without second exothermic reaction were measured, respectively. Several experimental results of previous different researchers were discussed. It is shown that after full reaction and running out the porosity in the alloy, the experimental density of the alloy agree with that of theoretical calculation. The main reason that causes large deviations in density measurement is the porosity in the specimen. The density of the specimen without second exothermic reaction is almost the same as that of theoretical calculation according to the Li-B element mixture, it supports a view point that after first reaction and before the second reaction, the element B is solved into liquid Li.

[Key words] Li-B alloy; anode; thermal battery; density

(编辑 袁赛前)