

文章编号: 1004- 0609(2000) 01- 0065- 04

钇对锂铝合金阳极性能的影响^①

管从胜¹, 郭玉梅¹, 张明宗¹, 段淑真²

(1. 山东工业大学 化工系, 济南 250061; 2. 北京科技大学 应用科学学院, 北京 100083)

摘 要: 研究了稀土元素钇对锂铝合金阳极充放电性能及其表面结构的影响。在锂铝合金阳极中添加 0.5% ~ 1.5% 钇, 电池的放电容量和放电电压分别提高了 10mAh 和 50mV。添加钇的锂铝合金阳极经过 3 次充放电后, 电极表面结构完整均匀。多孔型锂铝合金阳极比平板型锂铝合金阳极的放电容量有明显提高, 添加 0.5% ~ 1.5% 钇的多孔锂铝合金阳极具有理想的充放电性能。锂铝合金阳极的充放电过程受锂原子在电极中的扩散速度控制。

关键词: 熔盐锂电池; 稀土元素; 钇; 锂铝合金; 阳极

中图分类号: TM911; TG174

文献标识码: A

二次熔盐锂电池由于具有高功率密度、高能量密度以及长循环寿命而受到重视, 是最有希望替代燃油在汽车上用作动力的电池之一。在目前已研究和开发的熔盐锂电池中, 所用阳极材料主要有锂铝合金、锂硼合金和锂硅合金等, 使用得最成功的阳极材料是锂铝合金^[1]。研究表明, 锂铝合金阳极仍然存在很多问题, 如电池在大电流密度下充放电或者随着充放电次数的增加, 可能产生裂纹、膨胀和局部突出甚至破裂^[2, 3]。添加微量稀土元素可以明显改善锂在铝电极上的电化学性能和物理力学性能^[4, 5], 但是尚未有稀土元素添加量和添加种类对锂铝合金阳极充放电性能影响的报道。本文研究钇对锂铝合金阳极充放电性能及表面结构的影响。

1 实验

1.1 电极材料制备

1.1.1 锂铝合金阳极

在 LiCl-KCl 共晶盐熔体中于 723 K 下, 控制铝片(99.95%, 0.2mm)和多孔铝(99.9%, 孔隙率为 50%~60%)电极的电位为 -2.30~-2.40 V(vs 0.2% (摩尔分数) Ag/AgCl) 沉积锂。制备 β -锂铝合金(平板型和多孔型)阳极, 控制锂的理论容量为 200mAh。

首先在 LiCl-KCl-YCl₃ (1.5%, 摩尔分数) 熔体中于 723 K, 控制铝片和多孔铝电极的电位为 -1.50~-1.60 V 沉积钇, 制备出铝钇合金电极

(含 0.5%~5% Y); 然后在 LiCl-KCl 共晶盐熔体中于 723 K, 控制铝钇电极的电位为 -2.30~-2.40 V 沉积锂, 制备含钇的锂铝合金阳极, 同样控制锂的理论容量为 200mAh。

1.1.2 硫化亚铁阴极

在高纯氩气干燥箱中, 将 FeS 粉末、Li₂S 粉末、还原铁粉和 LiCl-KCl 共晶盐粉末按 20:1:8:10 的质量比混合研磨均匀(粒度为 80~120 目), 振动灌装在泡沫镍集流体内, 然后以 50 MPa 压力加压成型制备硫化亚铁阴极, 每只电极的理论容量控制在 400mAh, 在组装电池前经室温和加热抽真空脱水处理。

1.2 实验仪器

微机控制充放电仪, JWT702 型控温仪, 所有测试均在高纯氩气保护下进行, 测试温度为 723 K。

2 结果和讨论

2.1 锂铝合金阳极放电性能测试

将所研制的锂铝合金阳极和硫化亚铁阴极组成实验电池(见图 1), 电池隔膜为填充氧化镁粉末的陶瓷膜片。LiAl/LiCl-KCl/FeS 电池的放电曲线见图 2。由于实验电池中, 阴极理论容量为阳极理论容量的两倍, 因此图 2 中的电压-放电容量曲线主要反映了锂铝合金阳极的性能。电压-容量曲线为两个相近的电压平台, 平均平台电压与电池的理论电压 1.30 V 相差 0.1~0.2 V, 其差值为欧姆电压

① 基金项目: 山东省科委基金资助项目 971185407
作者简介: 管从胜(1958-), 男, 博士, 副教授

收稿日期: 1999-02-01; 修订日期: 1999-06-13

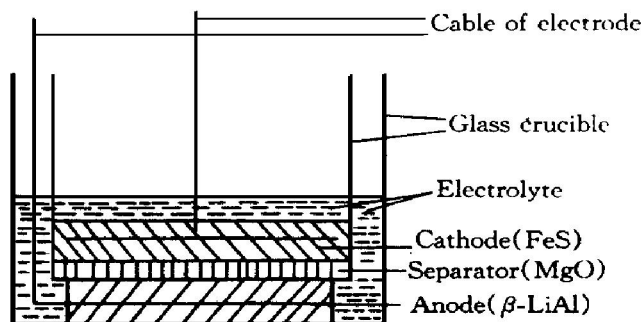


图 1 测试电池示意图

Fig. 1 Experimental cell

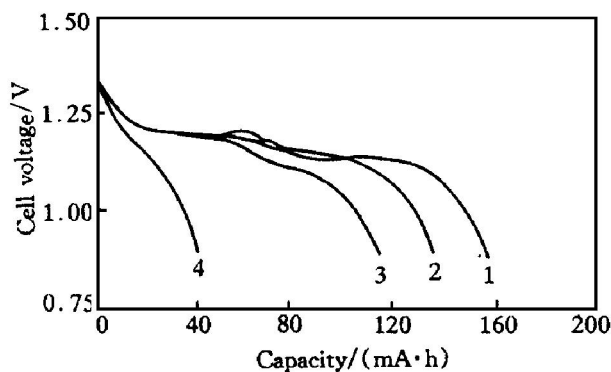
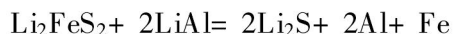


图 2 LiAl/LiCl-KCl/FeS 电池的放电曲线

Fig. 2 Discharge curves of LiAl/LiCl-KCl/FeS cell

1— $I_d = 5 \text{ mA}$; 2— $I_d = 10 \text{ mA}$;3— $I_d = 20 \text{ mA}$; 4— $I_d = 100 \text{ mA}$

降所致。电池反应可表示为两步反应:



这与从 Li-Fe-S 三元相图中 $\text{Li}_2\text{S-FeS-Fe}$ 三角区导出的反应是一致的^[6, 7]。但是从热力学上看, 由 Li_2S 和 FeS 生成 Li_2FeS_2 的标准自由能为 4.187 kJ/mol ^[8], 以上两个反应可视为一个反应, 表现为两个平台电压基本相同。文献[9]中报道的结果是单一电压平台。因此, 电池总反应可表示为二电子反应, 即:



另外, 从图 2 中可以看出, 电池放电容量随放电电流 I_d 的增大明显减小, 当放电电流为 5 mA 时, 放电容量为 160 mAh , 为理论容量的 80% ; 但是当放电电流达 100 mA 时, 放电容量仅为 40 mAh , 仅为理论容量的 20% 。这是因为锂在铝电极上的电极过程为扩散控制过程, 当放电电流增大时, 电极表面层中锂原子的消耗速度大于锂原子从电极内部向电极表面扩散的速度, 导致表面浓度迅速降低而

终止放电, 使电池放电容量降低。

2.2 钇对锂铝合金阳极放电性能的影响

实验中采用相同理论容量的硫化亚铁阴极与不同阳极组成电池, 电池的放电曲线见图 3。图 3 中的实线为多孔锂铝合金阳极, 虚线为含 0.5% 钇的多孔锂铝合金阳极。从图 3 中可以看出, 在锂铝合金阳极中添加微量稀土元素钇可以改善其放电性能。当电池以 5 mA 电流放电时, 电池放电容量超过 170 mAh , 同时放电电压增大了 50 mV 。由于微量元素钇有异质成核作用, 钇的异质成核活性改变了合金的金相组织, 有利于锂原子在铝晶格内的嵌入和脱嵌^[10]。钇的去极化作用使得锂原子可以在较负的电位下溶出放电, 因而在相同容量阴极和相同放电条件下可产生较大的放电电压。

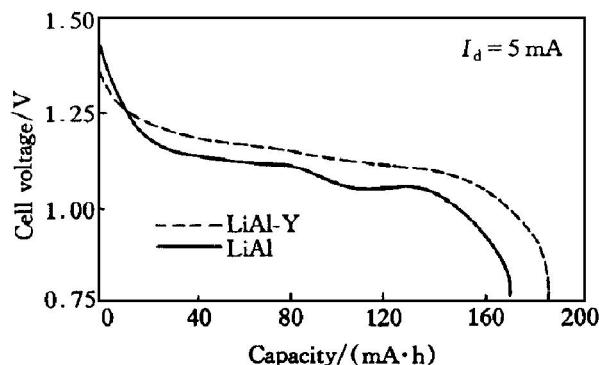


图 3 钇对锂铝合金阳极放电性能的影响

Fig. 3 Effects of yttrium on discharge behavior of Li-Al alloy anode

为了进一步研究钇对锂铝合金阳极放电性能的影响, 在锂铝合金阳极中加入不同浓度的钇, 测试了相应电池的放电性能(见图 4)。从图 4 中可以看出, 钇含量对电池放电容量的影响可以分为 3 个不同的阶段: ab 段, 钇含量小于 0.5% , 在这一范围内, 电池放电容量几乎随钇含量增加呈线性关系增大; bc 段, 钇的含量为 $0.5\% \sim 1.5\%$, 在这一范围内, 电池放电容量达到最大, 与钇含量关系不明显; cd 段, 钇含量大于 1.5% , 在这一范围内, 电池放电容量反而随钇含量的增加而降低。

图 4 中电池放电容量与钇含量的关系说明锂原子在锂铝合金阳极中的扩散过程可能是多种扩散方式并存。从金属结构看, β -锂铝合金为结构疏松的金属间化合物, 空穴和间隙扩散等都有可能发生^[3]。在锂铝合金阳极中添加的钇存在着异质成核活化和阻碍扩散两种相反的作用。当钇的含量较低时, 钇的异质成核活化作用占主导作用, 电池的放电容量随钇含量增加而增大。当钇含量大于 1.5%

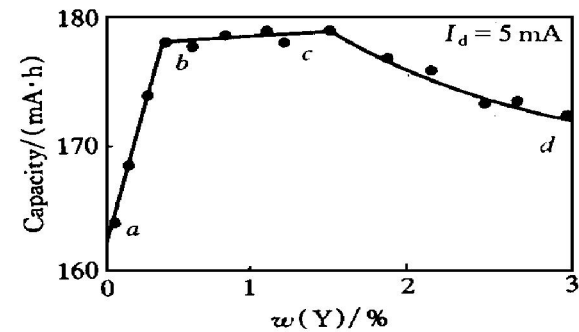


图 4 钇含量对电池放电容量的影响

Fig. 4 Effect of yttrium on discharge capacity

时,阻碍锂原子的扩散占主导地位,电池的放电容量反而随钇含量的增加而减小。此外,钇对锂铝合金阳极有细化晶粒的作用,沿晶界扩散速度随钇含量的增大而增大,但是对总扩散速度的影响不明显。也就是说在锂铝合金阳极中,晶界扩散不是主要扩散方式。究竟以那种扩散方式为主有待于进一步研究。

2.3 钇对锂铝合金阳极表面结构的影响

实验发现在锂铝合金阳极中添加 0.5% ~ 1.5% 钇,不仅可提高电极的抗弯曲变形性能,而且改善了电极的表面结构。电池经过 3 次充放电后,锂铝合金阳极的 SEM 照片见图 5。

从图 5(a) 可以看出,纯锂铝合金阳极表面粗糙不均匀,有明显蜂窝状结构,而且随着充放电次数的增加蜂窝状结构更加明显,局部产生破裂现象。在锂铝合金阳极中添加 0.5% 钇后,电极表面晶粒均匀,没有产生裂纹和破裂现象。可见,微量钇有细化锂铝合金晶粒的作用。

2.4 平板型和多孔型锂铝合金阳极放电性能比较

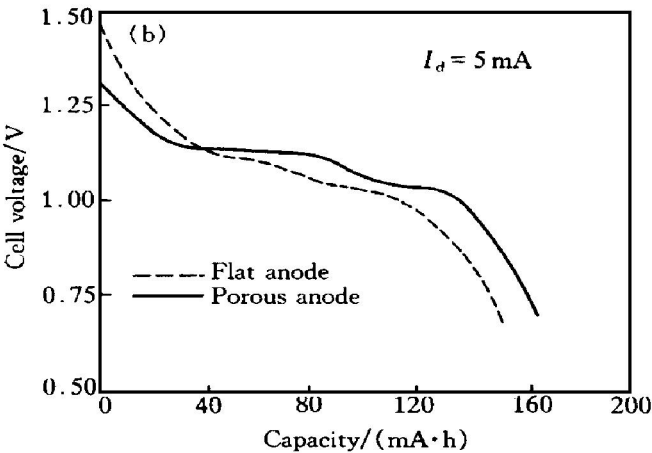
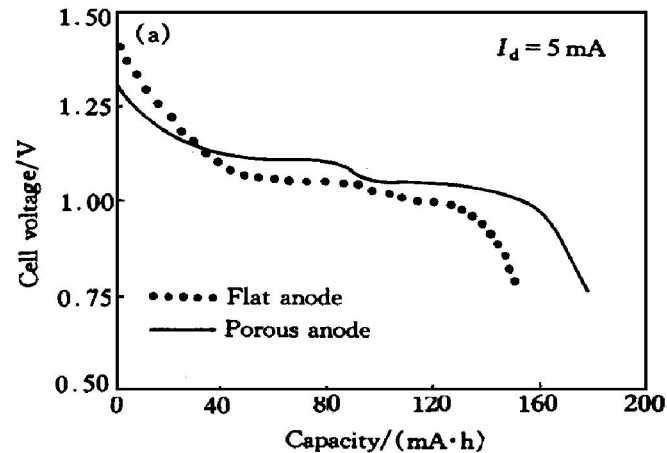


图 6 锂铝合金阳极结构对电池放电性能的影响

Fig. 6 Effect of electrode structure on discharge behaviour

(a) —LiAl-Y alloy anode; (b) —LiAl alloy anode

添加稀土元素钇前后的平板型和多孔型锂铝合金阳极,分别与相同理论容量的硫化亚铁阴极组成电池,电池的放电性能见图 6。图 6(a) 为添加 0.5% 钇的锂铝合金阳极的放电曲线,图 6(b) 为纯锂铝合金阳极的放电曲线。尽管平板型和多孔型锂铝合金阳极的理论容量相同,但是多孔型电极的放电容量

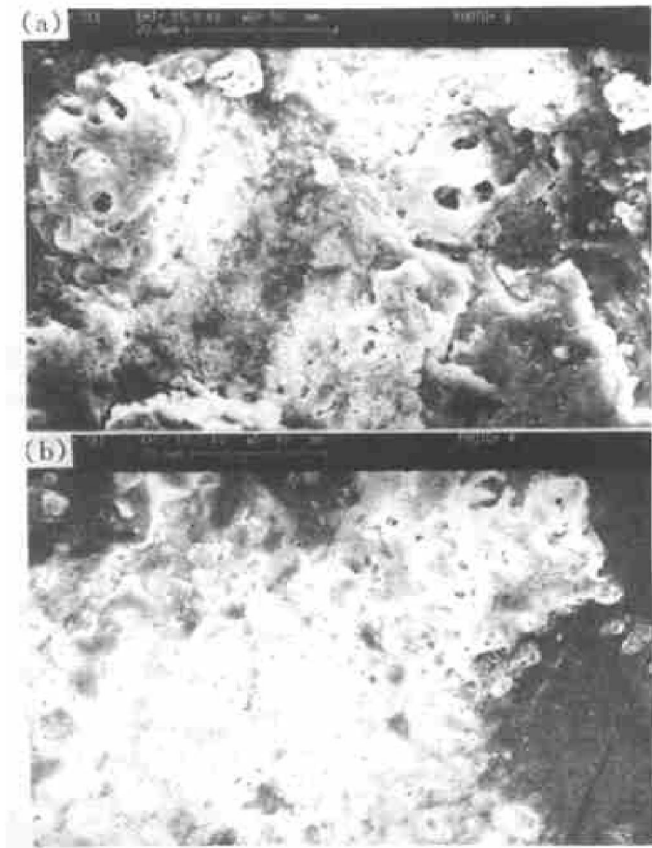


图 5 平板型锂铝合金阳极经过 3 次充放电后的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photographs of flat and porous LiAl alloy anodes after three cyclings

(a) —LiAl alloy; (b) —LiAl-Y alloy ($I_d = I_c = 5 \text{ mA}$) HT

比平板型电极高 10~20 mAh。这进一步说明锂离子在锂铝合金阳极中的扩散过程为电池反应的控制步骤。由于多孔电极的有效反应面积大,在相同的放电深度情况下扩散层薄,锂原子从电极体内向电极表面扩散的阻力小,电极表面层中锂原子的浓度变化慢,因此电池放电容量相对增加。另外,在相同放电电流条件下,采用多孔电极时有效反应面积增大,电流密度减小,电化极化程度减小,电池反应的可逆性增加,也有利于增加电池的放电容量。通过比较图 6(a)和(b)发现,添加稀土钇的多孔锂铝合金阳极具有最理想的放电性能。

3 结论

在锂铝合金阳极中添加 0.5%~1.5% 钇,可明显改善 LiAl/LiCl-KCl/FeS 电池的放电性能,电池的放电容量和放电电压分别提高 10~20 mAh 和 50 mV。添加钇的多孔锂铝合金阳极具有理想的放电性能。

微量稀土钇可以改善锂铝合金阳极的表面结构,有细化晶粒组织和异质成核作用,经过 3 次充放电后,电极表面结构完整均匀。未加稀土钇的锂铝合金阳极则出现蜂窝状结构,表面粗糙不均匀。

REFERENCES

[1] REN Xue-you(任学佑). 锂电池及锂铝合金负极材料

[J]. Cell(电池), 1992, 22(5): 220.

- [2] Fung Y S, Inman D and White S H. Studies of the lithium/aluminium electrode in molten salt LiCl-KCl by linear sweep voltammetry [J]. J Appl Electrochem, 1982, 12: 669~680.
- [3] Melendres C A. Kinetics of electrochemical incorporation of lithium into aluminum [J]. J Electrochem Soc, 1977, 124(5): 650~655.
- [4] Guan C S, Duan S Z, Zhao G W, *et al.* Effects of yttrium on the lithium-aluminium electrode [J]. Rare Metals, 1995, 14(4): 253~257.
- [5] Guan C S, Duan S Z and Zhao G W. Effect of cerium on the lithium-aluminium anode [J]. J of Rare Earths, 1996, 14(4): 262~266.
- [6] Martins A Z, Tomczuk S K and Roche M F. The chemistry of LiAl/FeS cells [J]. Argonne Nat Lab Report, 1978, ANL-78-94: 167.
- [7] Mrazek F, Battle J and Nelson P A. Materials for high temperature LiAl/FeS_x second batteries [J]. Argonne Nat Lab Report, 1975, ANL-75-1: 91.
- [8] Sabougi M. EMF studies of lithium-aluminium alloys for high energy second batteries [J]. J Electrochem Soc, 1968, 125(8): 1567~1573.
- [9] Tomczuk S K and Roche M F. Development of LiAl/FeS_x batteries [J]. Argonne Nat Lab Report, 1979, ANL-79-39: 66.
- [10] CHANG Yu-qin(常玉勤), HUO Guo-yan(霍国燕), ZHAO Min-shou(赵敏寿), *et al.* 稀土元素对二次锂电池中 LiAl 阳极材料电化学行为的影响 [J]. Chinese J Appl Chem(应用化学), 1989, 6(1): 85~88.

Effects of yttrium on behaviour of lithium-aluminium alloy anode

GUAN Cong-sheng¹, GUO Yu-mei¹, ZHANG Ming-zong¹, DUAN Shu-zhen²

1. Department of Chemical Engineering,

Shandong University of Technology, Ji'nan 250061, P. R. China;

2. College of Applied Science,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China

Abstract: The effects of yttrium on the charge-discharge behaviour and surface structure of lithium-aluminium alloy anode were studied. The experimental results indicated that the discharge capacity and voltage are enhanced about 10 mAh and 50 mV respectively, and the surface structure is improved by adding 0.5%~1.5% yttrium in it; the porous lithium-aluminium alloy anode is better than the flat one and the porous yttrium-lithium-aluminium has the ideal charge-discharge properties. The charge-discharge process of lithium-aluminium alloy anode is controlled by the diffusion of lithium in it.

Key words: molten salt lithium battery; rare earth elements; yttrium; lithium-aluminium alloys; anodes

(编辑 袁赛前)