

锂离子在铝电极上的电极过程机理^①

管从胜 段淑贞 王新东
(北京科技大学理化系, 北京 100083)

摘 要 利用线性扫描伏安法详细研究了锂离子在铝电极上的电极过程机理。锂在铝电极上的电极过程受锂在 β -LiAl 合金相中的扩散控制, 扩散是通过空穴机制完成的。为电化学方法制备锂铝合金阳极提供了极限参考电压和电流, 并计算了 β -LiAl 合金形成的活化能。

关键词 锂铝合金 熔盐锂电池 循环伏安法 熔盐电化学

采用锂铝合金阳极和铁硫化物阴极的二次熔盐锂电池是二次锂电池中较成功的一种, 其特点是具有高比能量和比功率, 循环寿命长, 在 400~500 °C 温度范围内工作, 电极极化小, 离子电导率高和充放电反应快。因此, 它不仅在尖端科技领域, 而且在电动汽车上受到重视。在美国, 有关 LiAl||LiCl-KCl||FeS 电池的中试研究正在进行中。但需要适当保温和电池材料腐蚀严重等问题仍然存在。

锂铝合金阳极的制备工艺直接影响电池的性能。在已研究的几种制备方法中, 采用电化学方法将锂沉积在铝基体上形成的 β -LiAl 合金阳极具有最理想的性能^[1]。有关锂在铝电极上的电极过程研究主要集中在 β -LiAl 合金上, 但是锂铝合金的有效组成是在 α 固溶体和 β -LiAl 合金之间。因此, 有必要对锂在铝电极上的电极过程机理进行广泛细致的研究, 这将有助于改善锂铝合金阳极的性能, 提高电极材料的利用率, 控制充放电极限电流和电压。

1 实验条件和仪器

1.1 实验条件

辅助电极为光谱纯石墨棒; 参比电极为 Ag/AgCl, 参比盐是 0.2% AgCl-LiCl-KCl(摩尔

分数) 共晶盐; 研究电极为高纯铝丝 ($d = 1$ mm, 99.999%); 电解质用 LiCl-KCl 共晶盐。测试均在高纯氩气保护下进行。

1.2 实验仪器

实验所用仪器有 3033X-Y 记录仪、GSTP₃ 信号发生器、Wenking LB81M 恒电位仪和 JWT702 控温仪等。

2 实验结果和讨论

2.1 铝电极在 LiCl-KCl 共晶盐熔体中的循环伏安图

为了研究 LiAl 合金阳极的电极过程, 首先测量了铝电极在 LiCl-KCl 共晶盐中的线性扫描伏安图, 见图 1。从图 1 可以看出: 当阴极扫描至 -2.15 V (vs Ag/AgCl) 时, 电流升高, 这是由于锂离子在铝电极上析出而形成 α 固溶体引起的; 当扫描至 -2.35 V 以后, 电流明显增大, 这时在铝电极上形成了 β -LiAl 合金; 尔后, 又形成了 γ -LiAl 合金; 但是, 当扫描到 -2.8 V 以后, 电流急剧增大, 可能是钾离子和锂离子在电极上同时析出的结果。从 Li-Al 的二元合金相图上可以看出^[2], 在 450 °C 时可形成 α 固溶体、 β -LiAl 合金和 γ -LiAl 合金。另外, 从 LiAl 合金的电位与组成图上可发现^[3],

① 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1995-07-04; 修回日期: 1995-09-15 管从胜, 男, 37 岁, 讲师, 博士

α 固溶体、 β -LiAl 合金和 γ -LiAl 合金的电位差与图 1 的结果一致。为了进一步证实 α 固溶体、 β -LiAl 合金和 γ -LiAl 合金的存在, 分别在 -2.2 、 -2.4 和 -2.6 V 电位下沉积锂, 并做了 X 射线衍射分析, 其结果示于表 1。将表 1 中的实测数据与标准化衍射结果对照可得, 在 -2.2 、 -2.4 和 -2.6 V 电位的主要沉积产物为 α 固溶体、LiAl 金属间化合物和 Li_3Al_2 金属间化合物。综合上述分析, 可以说明在 -2.2 、 -2.4 和 -2.6 V 附近的三个还原峰分别为 α 固溶体、 β -LiAl 合金和 γ -LiAl 合金的形成峰。

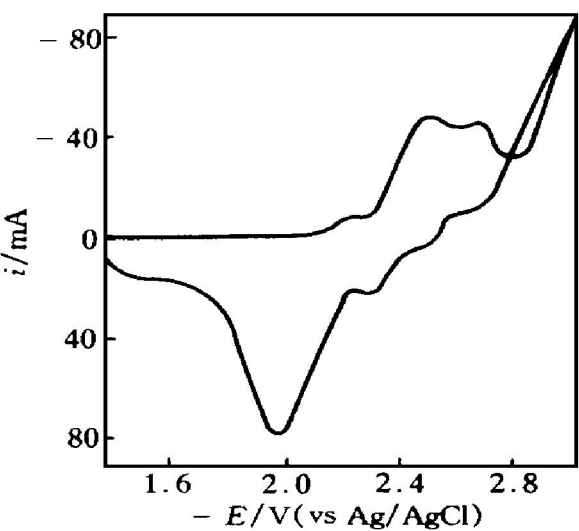


图 1 铝电极在 LiCl-KCl 共晶盐熔体中的循环伏安图

($v = 250 \text{ mV/s}$, $450\text{ }^\circ\text{C}$, 铝丝 $h = 10 \text{ mm}$)

从图 1 可以看出, 对应钾和锂的还原峰无明显氧化峰, 这是由于锂和钾的熔点比测试温度低而造成的反应不可逆所致。

为了避免钾离子的沉积和纯锂的析出, 控

制扫描电位为 -2.8 V, 这时反映了 α 固溶体、 β -LiAl 合金和 γ -LiAl 合金的特性, 其结果见图 2。图 2(a) 为扫描速度对锂在铝电极上电极过程的影响, 图 2(b) 为循环周次对锂在铝电极上电极过程的影响。从图 2(a) 中可以看出, 在 -2.3 V 附近电流明显增加, 在 -2.4 V 达到最大值, 然后开始下降, 这是由于锂沉积在铝电极上形成了一层 β -LiAl 合金, 使后沉积锂向铝基体内扩散受到限制。在 -2.6 V 以后, 由于形成了 γ -LiAl 合金而使还原电流再次增加。将 β -LiAl 合金形成峰电流对 $v^{1/2}$ 作图得一直线, 如图 3, 说明 β -LiAl 合金的形成受扩散控制。由于熔盐中锂离子摩尔分数为 58%, 不存在扩散极限问题, 因此, 这种扩散控制只能是原子锂在铝基体内扩散引起的。

对 β -LiAl 合金峰作 $E \sim \lg \frac{i_p^c - i}{i}$ 图, 见图 4。图 4 所示的直线关系说明电极反应产物是可溶的, 直线斜率为 $1.72 RT/nF^{[4]}$, 据此计算出不同扫描速度下的电子转移数, 结果示于表 2。由表 2 可知, 电子转移数均接近于 1, 说明电极反应为扩散控制的简单电荷转移反应。阳极峰电流和阴极峰电流随扫描速度的变化以及电流随电位变化的斜率说明电极保持很好的平衡状态, 峰电位随扫描速度的微小变化说明电极反应为准可逆反应。

从图 2(b) 可以看出, 循环同时增加了阴极峰电流和阳极峰电流, 而且变化程度几乎相同, 第二循环增大了 6%, 而第三至第十循环

表 1 不同电位下沉积锂的 X 射线衍射结果

沉积电位/V		d/nm					
- 2.2	实测值	0.3107	0.2317	0.2010	0.1426	0.1217	0.1010
	α 固溶体		0.2338	0.2024	0.1431	0.1221	0.1012
- 2.4	实测值	0.3678	0.3153	0.2251	0.1919	0.1460	0.1300
		0.1225	0.1125	0.1075	0.1006		
	LiAl 化合物	0.3650	0.226	0.192	0.146	0.130	0.122
		0.112	0.107	0.101			
- 2.6	实测值	0.4865	0.3795	0.3672	0.3622	0.3466	0.3394
		0.2345	0.2250	0.1595	0.1461	0.1302	0.1227
		0.1127	0.1079				
	Li_3Al_2 化合物	0.482	0.345	0.3344	0.2254	0.1342	0.1305
		0.1152	0.1024				

表 2 不同扫描速度下的电子转移数					
$v/\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	800	400	250	200	150
n	0.88	0.98	1.00	1.02	1.05

仅增大了 6%，第十循环以后几乎没什么变化。其变化的原因是由于粗化效应使电极的有效面积增加, 且锂原子的选择性溶解产生了更多的新空穴活性点来容纳沉积的锂原子; 经过几个循环之后, 电极有效面积的增加和新空穴点的产生不明显, 因而电流逐步趋于稳定值。由于

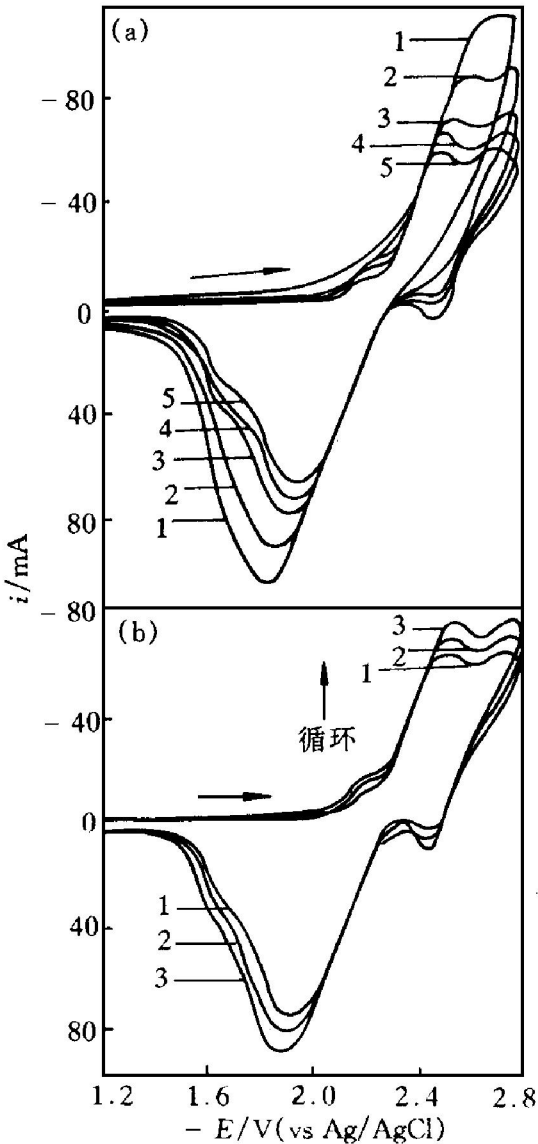


图 2 锂在铝电极上的循环伏安图

(a) —扫描速度的影响
1—800 mV/s; 2—400 mV/s; 3—250 mV/s;
4—200 mV/s; 5—150 mV/s
(b) —循环周次的影响
1—1 次; 2—2 次; 3—10 次
($v = 250 \text{ mV/s}$, $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, Al 电极 $h = 20 \text{ mm}$)

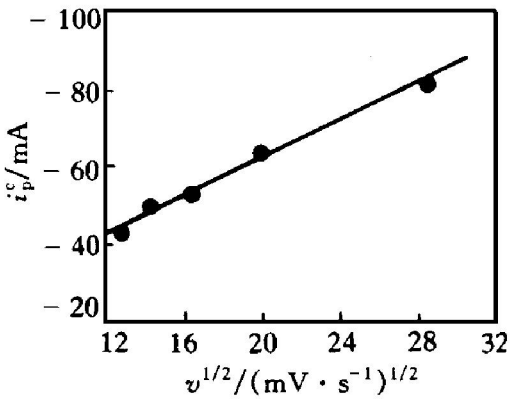


图 3 β -LiAl 合金峰电流与扫描速度的关系

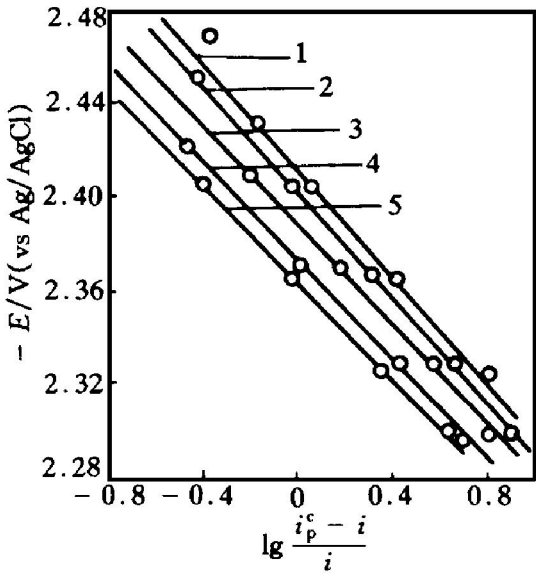


图 4 $E \sim \lg \frac{i_p^c}{i}$ 关系图

1—800 mV/s; 2—400 mV/s; 3—250 mV/s;
4—200 mV/s; 5—150 mV/s

锂原子(0.155 nm)和铝原子(0.138 nm)的半径非常接近, 所以锂原子在铝基体内的传输过程可能是按空穴机制进行, 表面层中由于锂的沉积, 空穴减少, 控制了锂在铝基体上的沉积和溶出速度。采用多孔铝电极, 可以减小这种扩散的影响, 从而改善电极的性能。

2.2 扫描速度对 β -LiAl 合金性能的影响

从能量密度看, 锂在锂铝合金中含量为 47%~48% 摩尔分数时, LiAl 合金阳极已有足够的容量; 当超过 50% 时, 其阳极性能反而下降。因此, 由图 2 可以给出沉积锂铝合金阳极的极限电位。控制扫描换向电位为-2.35 V,

不同扫描速度下 β -LiAl 合金的循环伏安图见图 5。

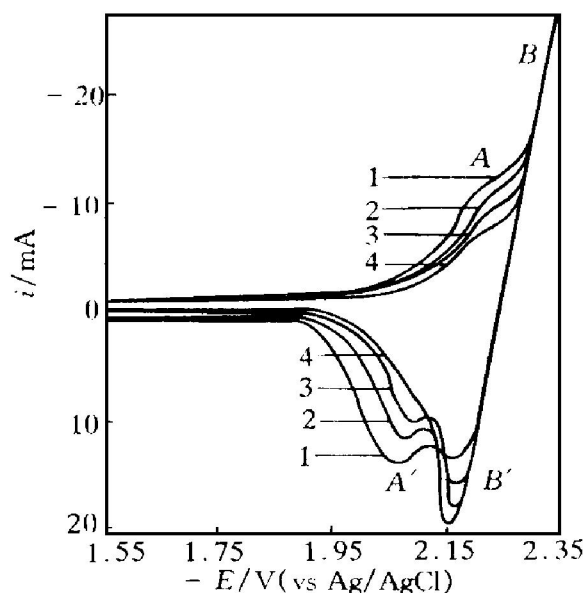


图 5 扫描速度对 β -LiAl 合金的影响

(450 °C, Al 电极 $h = 20$ mm)

1—200 mV/s; 2—150 mV/s; 3—100 mV/s; 4—50 mV/s

从图 5 中可以发现, $A-A'$ 和 $B-B'$ 分别对应于 α 固溶体和 β -LiAl 合金的特性。当扫描速度过快时, 阳极电流小于阴极电流; 而当扫描速度减小时, 两个峰电流差距变小, 当小于 50 mV/s 时, 两个阳极峰变成了一个尖峰, 这个峰为 β -LiAl 合金的氧化峰。 A' 峰的消失与 α 固溶体中锂原子所处稳定的低能状态有关。

另外, 从 β -LiAl 合金的电流随电位的变化率, 说明 β -LiAl 合金形成过程中有均匀的能量分布, 电极的可逆性很大。

2.3 扫描速度对 α 固溶体的影响

控制阴极扫描换向电位为 2.05 V, 不同扫描速度下 α 固溶体的循环伏安曲线见图 6。

从图 6 中可以看出, 扫描速度减小时, 阳极峰电流减小, 当小于 50 mV/s 时, 不出现阳极峰, 原因是阴极过程中铝电极表面活性点均匀, 易沉积锂而形成固溶体, 这个过程只发生在电极表面某些活性点上。扫描速度快时, 沉积的锂原子未来得及向内部扩散, 反扫时溶出而出现阳极峰电流; 扫描速度慢时, 锂原子向铝基体内扩散进入稳定位置, 溶出变得困难,

不出现阳极峰电流。文献[3]在解释 α 固溶体不出现阳极峰电流时未考虑扫描速度的作用。另外, α 固溶体没有明确的析出电位。

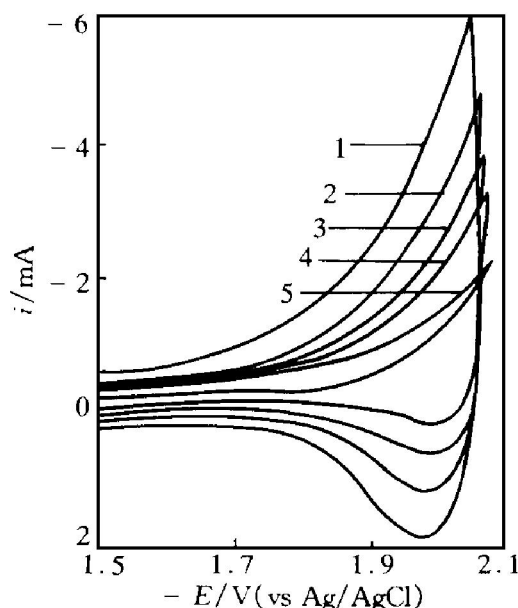


图 6 扫描速度对 α 固溶体的影响

(450 °C, 铝电极 $h = 20$ mm)

1—450 mV/s; 2—200 mV/s; 3—150 mV/s;
4—100 mV/s; 5—50 mV/s

2.4 温度对锂在铝电极上电极过程的影响

为了研究温度对锂在铝电极上电极过程的影响, 分别测定了 380、400、450 和 480 °C 四个温度下的循环伏安曲线, 示于图 7。从图 7 可看出, 温度几乎同等程度地影响阴极过程和阳极过程, 在温度、电极电位和锂离子浓度一定的情况下, 沉积 β -LiAl 合金的电流由电极反应本身决定。因此, 可用反应速度表示, 即:

$$\begin{aligned} i_p^c &= nFA \cdot v = nFA \cdot k \cdot C \\ &= nFA \cdot C \cdot A' \cdot e^{-E_a/RT} \\ &= k' e^{-E_a/RT} \end{aligned}$$

$$\text{或 } \lg i_p^c = -\frac{2.303E_a}{RT} + \lg k'$$

式中 $k' = nFA \cdot C \cdot A'$, 在一定温度下为一常数。

将图 7 中的 $\lg i_p^c$ 对 T^{-1} 作图得一直线, 由该直线的斜率可求得反应的活化能 $E_a = 14.36$ kJ/mol, 与文献[5]的计算值 18 kJ/mol 相近。反应的活化能说明, 形成 β -LiAl 合金的反应为

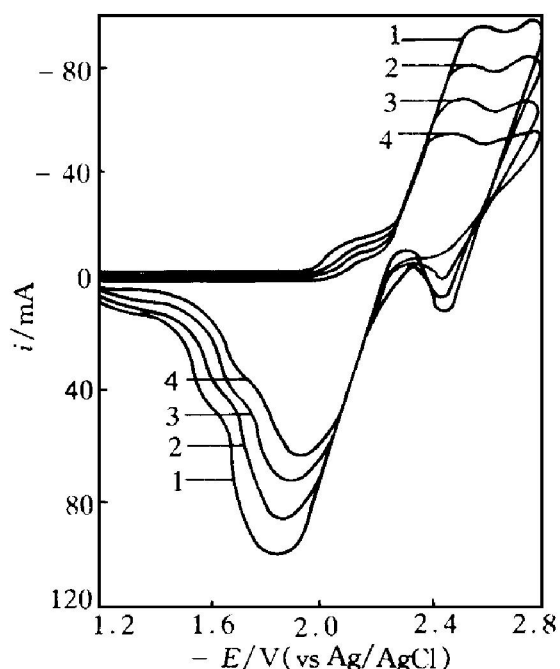


图7 温度对锂在铝电极上
电极过程的影响

(扫描速度 250 mV/s, 铝电极 $h = 20$ mm)

1—480 °C; 2—450 °C;

3—400 °C; 4—380 °C

快速反应。

3 结论

(1) 通过控制铝电极的电位为 $-2.2 \sim -2.4$ V, 沉积锂, 可获得理想的 β -LiAl 合金阳极材料。

(2) 通过循环对锂在铝电极上电极过程的影响, 说明 β -LiAl 合金阳极有充、放电极限电流, 电流大小受锂在 β -LiAl 合金中的扩散控制, 而且扩散机制可能是通过空穴完成的。

(3) β -LiAl 合金的形成活化能约 14 kJ/mol, 其反应为快速反应, 在 380~480 °C 温度范围内可获得较大的反应电流。

参考文献

- 1 段淑贞等编著. 熔盐化学——原理和应用. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 306.
- 2 Mcalister A J. Bull Alloy Phase Diagrams, 1982, 3(2).
- 3 Fung Y S *et al.* J Appl Electrochem, 1982, 12: 669.
- 4 Mamantov G *et al.* J Electroanal Chem, 1965, 9: 253.
- 5 Geronov Y *et al.* J Power Sources, 1984, 12: 156.

DEPOSITION MECHANISM OF LITHIUM ON ALUMINIUM ELECTRODE

Guan Congsheng, Duan Shuzhen, Wang Xindong

Department of Physicochemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

ABSTRACT The deposition mechanism of lithium on aluminium electrode was studied by using linear sweep voltammetry. Results showed that the process of lithium depositing on aluminium electrode is controlled by the diffusion of lithium in β -LiAl alloy, which is achieved through the atom vacancies. The limiting reference potential and current were given for preparing LiAl alloy electrodes, and the activation energy of the formation of β -LiAl alloy was calculated.

Key words LiAl alloy molten salt lithium battery cyclic voltammetry electrochemistry

(编辑 李 军)