

硫化亚铁电极的电化学合成及性能测试

管从胜*

(山东工业大学环境与化工学院 济南 250061)

段淑贞

李如

(北京科技大学应用科学学院 北京 100083)

(淄博学院 淄博 255039)

摘要 采用循环伏安法确定了合成硫化亚铁的电极电位,在 $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{S}$ 和 $\text{Li(FCI)-Li}_2\text{S}$ 两种熔体中,控制铁电极的电位为 -1.0 V 合成了硫化亚铁电极,测试了电极的充放电性能.在 $\text{Li(FCI)-Li}_2\text{S}$ 熔盐体系中电化学合成硫化亚铁电极的性能最好.

关键词 硫化亚铁电极,电化学合成,循环伏安法

对二次熔盐锂电池,锂铝合金阳极的充放电过程受锂在 $-\text{LiAl}$ 合金相中的扩散速度控制^[1,2],其电极反应简单、反应速度快,但铁硫化物阴极的充放电过程伴随着难溶铁硫化物的形成与溶解,与锂铝合金阳极相比,该电极反应机理复杂且反应速度慢,控制了整个电池反应的速度.

在已研究的铁硫化物阴极中,硫化亚铁阴极比较成功,通常采用硫化亚铁粉末、纯铁粉末和电解质等按一定比例混合均匀并灌装在具有特定结构的集流体内,最后加压成型.这种方法虽然简单,但电极的电子导电性差且活性材料的利用率低.采用电化学方法合成硫化亚铁电极的过程相当于电池的充电过程,因此可以通过控制铁电极的电位和电解质的组成等条件,在接近电池充电状态下合成硫化亚铁电极.本文研究合成了硫化亚铁电极并测试了电极的充放电性能.

1 实验条件和仪器

1.1 实验条件

研究电极 of 纯铁丝和铁片,实验前在惰性气体中首先用砂纸抛光处理,然后用乙醇和丙酮擦洗干净放于干燥箱中备用.

辅助电极 of 光谱纯石墨棒,经稀盐酸煮沸数小时用去离子水清洗并干燥后备用.

参比电极 of $0.20\%(\text{mol})\text{ Ag/AgCl}$ 电极.

电解质 of LiCl-KCl 和 Li(FCI) 两种共晶盐,其净化步骤为:共晶盐 — 真空脱水 (0.5 Pa) — 加热真空脱水 — 通 HCl 气体除去 OH^- — 预电解除去重金属离子 — 通氩气赶走 Cl_2 — 冷却粉碎备用.使用前加入 Li_2S 配成饱和溶液.

本文 1999-01-16 收到;1999-03-21 收到修改稿; 国家自然科学基金和山东省科委资助项目

* 通讯联系人

电池性能测试中的阳极为 $-\text{LiAl}$ 合金^[3]. 所有测试均在氩气保护和 723 K 下完成.

1.2 实验仪器

3033 型 X-Y 记录仪, Wenking LB 81 M 恒电位仪, GSTP3 信号发生器, JWT702 控温仪和微机控制充放电仪.

2 实验结果和讨论

2.1 合成硫化亚铁电极电位的确定

为了确定合成硫化亚铁电极的电位, 首先测定了铁电极在 $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{Li}_2\text{S}$ 熔体中的循环伏安曲线(见图 1(a)). 可以看出, 在阳极扫描过程中出现了六个氧化波, 分别以 I、II、III、IV、V 和 VI 表示, 对应的还原波分别以 I'、II'、III'、IV'、V' 和 VI' 表示. 通过与文献^[4]中铂电极在 $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{Li}_2\text{S}$ 熔盐体系中的循环伏安曲线比较得, 氧化波 I 可能是 S^{2-} 氧化所致. 由于 S^{2-} 的浓度很小 (10^{-3} mol/L), 氧化过程对电流的影响不明显. 氧化波 II 主要是铁氧化成 Fe^{2+} , 在此电位下铁表面的硫化物膜被破坏, 铁基体迅速溶解, 氧化电流急剧增大. 另外, 在氧化波 II 电位下, 有少量硫蒸气在反应器盖上凝结, 说明 S^{2-} 的氧化产物被进一步氧化成单质硫. 为了避免 S^{2-} 的氧化和铁基体的氧化溶解, 将扫描转向电位负移至 -0.8 V , 此时循环伏安曲线反映了铁硫化物的特性(见图 1(b)). 控制铁电极电位进行恒电位电解, 电解产物的 X-射线衍射结果证明氧化波 I 对应的产物是 FeS , 氧化波 II 对应的产物主要是 Li_2FeS_2 . 因此, 可以通过控制

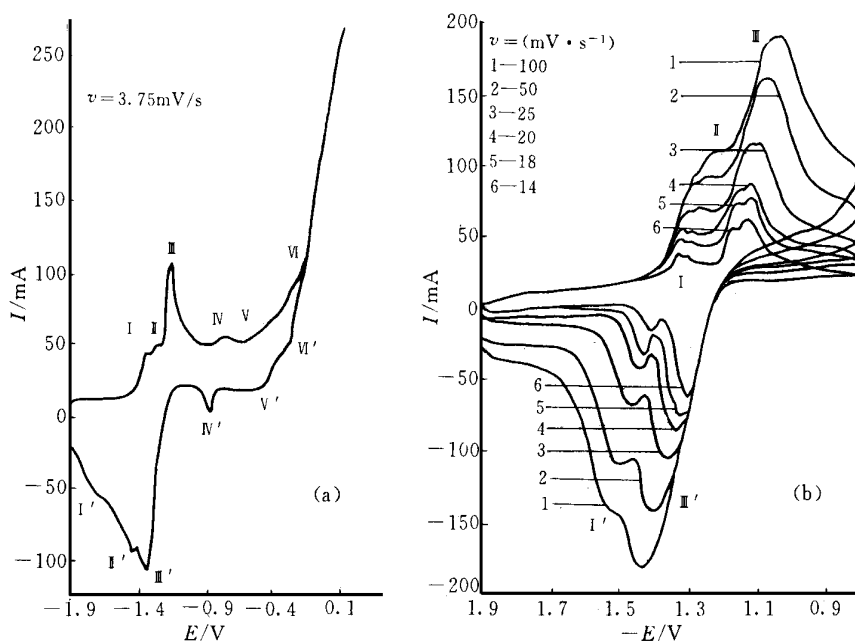


图1 Fe 电极 (0.5 cm^2) 在 723 K $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{Li}_2\text{S}$ 熔体中的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of Fe electrode (0.5 cm^2) in $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{Li}_2\text{S}$ melt at 723 K

电极的电位为 $-1.1 \sim -0.9$ V 合成 FeS 电极。

实验发现,当用 Li(FClD)-Li₂S 熔盐体系代替 LiCl-KCl-Li₂S 时,铁电极的阳极过程明显变化,氧化波消失,氧化波和对应的产物仍然是 Li₂FeS₂ 和 FeS。因此,铁在 Li(FClD)-Li₂S 熔体中的电极反应过程可视为两步反应,即:



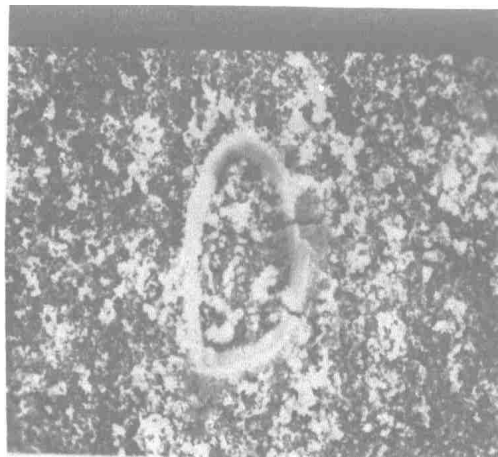
总反应为:



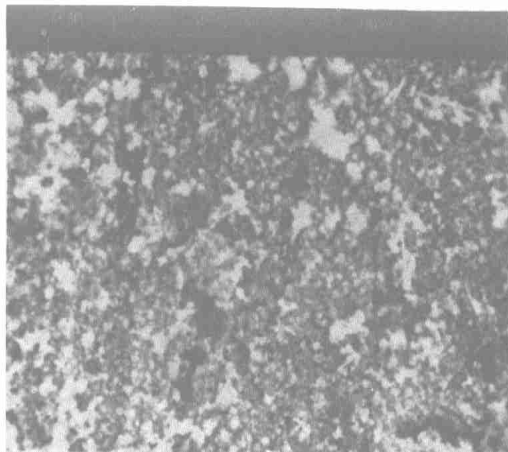
但是在 LiCl-KCl-Li₂S 熔体中,由于存在大量 K⁺ 而可能产生含 K⁺ 的中间化合物。Martins^[5] 研究硫化亚铁电极过程机理时发现,在 LiCl-KCl-Li₂S 熔体中,FeS 放电过程有中间化合物 LiK₆F₂₄S₂₆Cl(J 相)生成,当增加电解质中 LiCl 的含量时,Li⁺ 对导电贡献增大,K⁺ 对导电贡献相对减小,在电池充放电过程中减少了 K⁺ 在负极区的富集,从而抑制了 J 相的生成。当用单一 Li⁺ 熔盐 Li(FClD)时也可避免 J 相生成。因此,图 1(b) 中的氧化波可能与 J 相有关,电解质组成对硫化亚铁电极过程有影响。

2.2 铁电极阳极氧化产物的表面形貌

为了进一步探讨铁电极表面上形成的铁硫化物的性质,在两种电解质中分别控制铁电极的电位为 -1.0 V 恒电位电解 20min,对氧化产物进行了 SEM 检测。从图 2 可以看出,在 Li(FClD)-Li₂S 粉体中铁表面形成较为均匀的 FeS 膜层,而在 LiCl-KCl-Li₂S 熔体中,铁表面出现了部分白色环,对白色环作 X-射线能谱分析发现有 K 元素,很可能是 J 相。



(a)



(b)

图 2 铁电极氧化后的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrographs of the FeS electrode

a) LiCl-KCl-Li₂S, b) Li(FClD)-Li₂S

2.3 FeS 电极的性能测试

1) FeS 电极制备

分别在 $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{Li}_2\text{S}$ 和 $\text{Li}(\text{FClD})-\text{Li}_2\text{S}$ 两种熔体中,控制铁片的电位为 -1.0 V 电化学合成得到两种 FeS 电极,理论容量均为 200 mAh . 铁片重 1.0 g ,厚度 0.05 cm ,面积 3.0 cm^2 .

为比较该电极的充放电性能,用 $200\sim 300$ 目分析纯 FeS 粉末、纯铁粉末与电解质混合均匀,振动灌装在泡沫镍中,最后加压成型,其理论容量也为 200 mAh . FeS 电极重 2.0 g ,面积 3.0 cm^2 (模具尺寸),厚度为 0.5 cm .

2) 模拟电池组成

模拟电池 (见图 3 示意) 外壳为石英玻璃套管,隔膜是填充氧化镁粉末的多孔陶瓷. 阳极为理论容量 400 mAh 的多孔锂铝合金,多孔铝的孔隙率为 $50\sim 60\%$,多孔铝基体重 2.0 g ,面积 3.0 cm^2 ,厚度 0.5 cm .

3) 电池性能测试

用微机控制的充放电仪对模拟电池进行 5 mA 恒流放电的电压容量曲线 (见图 4),可以看出三个电池的实际放电容量相差很大,用硫化亚铁粉末压制电极的电池仅为 120 mAh ,而两种电化学合成电极的电池各为 170 mAh 和 150 mAh . 因为实验用阳极的理论容量是阴极容量的两倍,故电池的放电性能基本上反映了阴极的特性.

对电化学合成的 FeS 阴极,电极表面的 FeS 膜层是颗粒细小且均匀的化学转化膜,这种转化膜与铁基体的结合力强,电子导电性好. 另外,电化学合成的 FeS 阴极孔隙率高,有效反应面积大,充放电过程中电极反应的可逆性大. 因此,该类电池具有较高的放电容量或放电深度. 在 $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{Li}_2\text{S}$ 熔体中合成的 FeS 阴极,表面上存在含 K 中间化合物环使环内

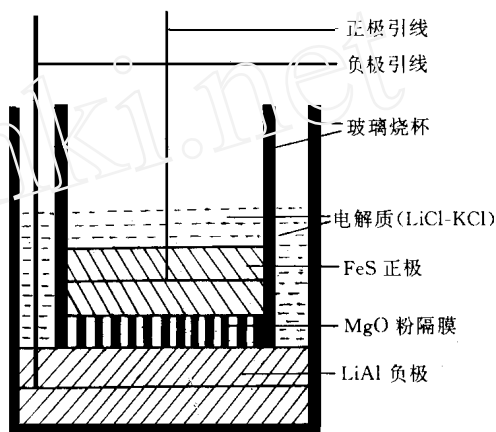


图 3 模拟 LiAl/FeS 电池示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the experimental LiAl/FeS cell

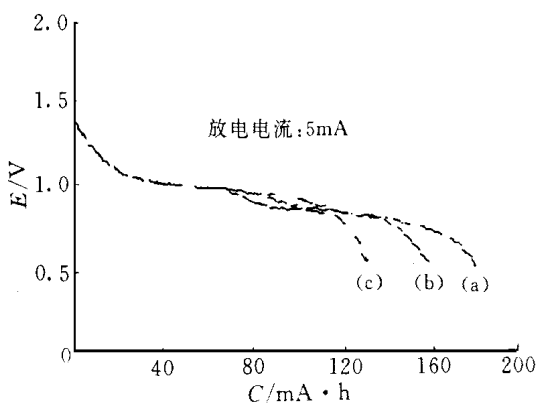


图 4 不同方法制备的 FeS 阴极的放电曲线

Fig. 4 Discharge curves of FeS electrodes prepared in different methods

- a) synthesized in $\text{Li}(\text{FCLD})-\text{Li}_2\text{S}$;
- b) synthesized in $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{Li}_2\text{S}$;
- c) pressed by FeS powder

FeS 活性材料无法放电,因此降低了电池的放电容量.而用 FeS 粉末压制的电极,粉末的颗粒大且不均匀,活性材料与基体之间属物理结合,不仅电阻大且电子导电性差,大颗粒内部的 FeS 活性材料得不到利用,因而放电容量最低.

在 Li(FClI)-Li₂S 熔体中,电化学合成的 FeS 阴极的放电性能最理想,图 5 示出其放电电流和放电周次对电池放电容量的影响,当放电电流为 5~10 mA 时,电池的放电容量为 150~170 mAh,放电深度为 75~85%,但是当放电电流为 50 mA 时,放电容量仅为 100 mAh,这种急剧变化是电化学极化所致.电池放电容量随放电周次急剧变化,与电池的隔膜有关,在充电过程中有自放电现象.经过多次充放电,氧化镁粉末从陶瓷孔中分离出来.因此,熔盐锂电池隔膜材料的性能好坏非常重要.

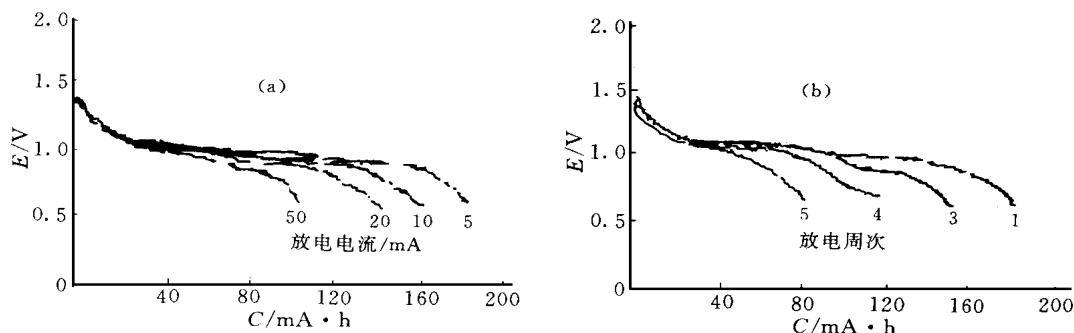


图 5 在 Li(FClI)-Li₂S 熔体中电化学合成 FeS 阴极的放电电流 (a) 和放电周次 (b) 对电池放电容量的影响

Fig. 5 The Influence of discharge current (a) and cycling number (b) on the discharge of FeS cathode synthesized in molten Li(FClI)-Li₂S

4) 电化学合成硫化亚铁电极的应用分析

从理论研究看,电化学合成硫化亚铁电极具有理想的充放电性能,但是离实际应用还有生定距离.集流体是硫化亚铁阴极的关键部件之一,如果用泡沫镍等集流体,首先用电镀方法在镍集流体上沉积一层铁,然后在熔盐体系中电化学合成硫化亚铁阴极.泡沫镍的孔隙、镀铁层的厚度、硫化亚铁膜层的厚度和孔隙率大小等因素对电池性能的影响有待于进一步研究.

3 结 论

在 LiCl-KCl-Li₂S 和 Li(FClI)-Li₂S 两种熔体中,控制 Fe 电极电位为 -0.9~-1.1 V 电化学合成 FeS 阴极.

电化学合成 FeS 阴极的性能比用 FeS 粉末压制电极的性能好,在 Li(FClI)-Li₂S 熔体中合成的 FeS 阴极的充放电性能最理想.

影响硫化亚铁阴极的因素很多,有待于进一步研究.

Electrochemical Synthesis of FeS Electrode and Its Behavior Measurement

Guan Congsheng *

(*Coll. of Inv. and Chem. Engin., Shandong Univ. of Tech., Jinan 250061*)

Duan Shuzhen

(*Coll. of Appl. Sci., Univ. of Sci. and Tech. Beijing, Beijing 100083*)

Li Ru

(*Zibo College, Zibo 255039*)

Abstract The Potential for the electrochemical synthesis of FeS electrode has been obtained by cyclic voltammetry. FeS electrodes were synthesiaed by controlling Fe electrode at - 1.0 V in LiCl- KCl-Li₂S and Li(FCI)-Li₂S melts and their behavior were measured also. The FeS electrode synthesized in molten Li(FCI)-Li₂S has the best charge and discharge properties.

Key words FeS electrode ,Eleetrochemical synthesis ,Cyclic voltammetry

References

- 1 Fung Y S, Inman D, White S H. Studies of the kinetics of lithium-aluminium electrode in LiCl- KCl by linear sweep voltammetry J. of Appl. Electrochem. ,1982(2) :669 ~ 679
- 2 段淑真,管从胜,石青荣,王新东. LiCl- KCl 熔盐中锂在铝电极上的电极过程,电化学,1998(2) :205 ~ 209
- 3 Guan Congsheng, Duan Shuzhen, Zhao Guangwen, Wang Xindong. Kinetice of the deposition of lithium on aluminium electrode J. of University of Science and Technology Beijing ,1995(2) :131 ~ 135
- 4 管从胜,段淑真,方百增,王新东,苑联雨. 镍在硫化锂饱和 LiCl- KCl 熔盐中的氧化行为,北京科技大学学报,1996(1) :73 ~ 77
- 5 Martins A Z, Tomczuk Z. Argonne National Laboratory Report ,1977 ,ANL-17-17:45 ~ 55