

钙-亚硫酰氯电池的研究^①

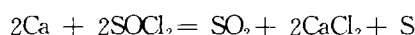
张宝宏* 陈 猛 王荫东 徐东升

(哈尔滨工程大学化工系, 哈尔滨 150001)

摘要 应用交流阻抗、恒电流、SEM等方法,研究了Ca-SOCl₂电池中CaCl₂(SEI)膜的性质;不同电解质和添加剂对电极性能的影响.结果表明,CaCl₂SEI膜在阳极反应时电阻下降,CuCl₂、CuBr₂可改变CaCl₂沉积形态,提高阴极性能.组装的Ca-SOCl₂电池可高速率放电,在50 mA·cm⁻²的条件下,达到17.5 mAh·cm⁻².

关键词 钙-亚硫酰氯电池,钙电极,亚硫酰氯

Ca-SOCl₂电池是一种新型电池,其电池反应为



电池的开路电压(3.64 V)、理论比能量(1 970 Wh·L⁻¹,1 230 Wh·kg⁻¹)均与Li-SOCl₂电池的(3.65 V; 2 000 Wh·L⁻¹,1 474 Wh·kg⁻¹)相近,且钙的熔点(839 ℃)高于Li(180 ℃).当电池处于反极,短路,过放电等滥用状态时,其所产生的热量均不足以使钙(阳极)熔化,从而避免了因阳极熔化而产生爆炸的危险,可见Ca-SOCl₂电池比Li-SOCl₂电池更安全,加之,钙资源丰富,成本低,也引起人们研究的兴趣.缺点是Ca-SOCl₂电池反应生成的CaCl₂比由Li-SOCl₂电池反应生成的LiCl容易堵塞阴极孔道,以致阴极性能下降,同时,Ca阳极在SOCl₂溶液中的腐蚀速度也比Li的腐蚀速度快,生成的CaCl₂膜层性质又不同于LiCl,其Ca阳极的性能也不及Li阳极的好.以上两方面,均使Ca-SOCl₂电池的性能低于Li-SOCl₂电池.本文就此研究了影响Ca-SOCl₂电池性能的各种因素.

1 实 验

电极:阳极为纯度99.9%的钙片,厚度0.3 mm,面积2×2 cm².阴极为PTFE粘结碳电极.

参比电极:阳极测试为Ca片,阴极测试为Li片.

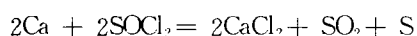
电解液:含有不同浓度的LiAlCl₄, Ca(AlCl₄)₂, Sr(AlCl₄)₂, Ba(AlCl₄)₂的SOCl₂溶液.

仪器:交流阻抗使用美国PAR公司368-I系统.SEM使用日本日立X-650扫描电镜.

2 结果与讨论

2.1 CaCl₂-SEI膜

Ca和SOCl₂可发生如下反应:



^① 本文1995-07-08收到,1995-09-29收到修改稿

并在钙表面生成一层 CaCl_2 纯化膜,该膜层具有类似二极管的性质,既是阴离子的良导体,又是电子的绝缘体,称为固体电解质膜(SEI). 据此,由钙和 SOCl_2 溶液组成的电极体系,其等效电路可认为由三个部分组成:即金属/SEI,SEI/溶液和SEI 本体. 每一部分由电容和电阻并联组成. 对在 $1.5 \text{ M Ca}(\text{AlCl}_4)_2\text{-SOCl}_2$ 溶液中的Ca 阳极进行交流阻抗测试,得到的导纳图存在两个半圆(图1),其中高频半圆(第一个半圆)电容远小于 $0.5 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. 在 SOCl_2 中一些惰性电极的电容值约为 $24 \sim 30 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ [1],而典型的金属/固体电解质电容值大约为 $50 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. 可见导纳图第一个半圆应为SEI 的电容. 而该电极相应的复数平面图,只存在一个压扁的半圆. 表明构成等效电路的三个组成部份的时间常数很接近. 因此,由复数平面图所得到的电容和电阻,当为该电极/溶液界面三个组成部分合成后的电容值和电阻值. 以下分别称合成后的电容和电阻为表观电容,和表观极化电阻(R_p). 图2 示出Ca 电极在 $1.5 \text{ M Ca}(\text{AlCl}_4)_2\text{-SOCl}_2$ 溶液中,其开路电位下的复数平面图因电极浸泡时间的不同而发生的变化. 如图可见,随着浸泡时间的增加,容抗半圆逐渐增大. 在开路电位下,金属/SEI 和SEI/溶液的界面状态变化不大,从而造成容抗半圆改变的原因主要应是 CaCl_2 SEI 膜的变化. 并且可从表观电阻(R_p)的变化,推断 CaCl_2 膜的改变. 而由复数平面图则可估算出表观电阻 R_p 随浸泡时间的变化关系. 实验表明,Ca 浸入 SOCl_2 溶液的初期,其表观电阻 R_p 增长较快;浸泡10 h 以后, R_p 增长减慢. 这相当于Ca 浸入 SOCl_2 的初期,由于反应生成的 CaCl_2 SEI 膜(厚度)增长较快,而10 h 后,增长较慢. 参照Ca 在 SOCl_2 溶液中的腐蚀数据,10 h 后Ca 的腐蚀速度仍然较大,表明在这一段时间内生长的 CaCl_2 SEI 膜不能保护Ca 不受腐蚀.

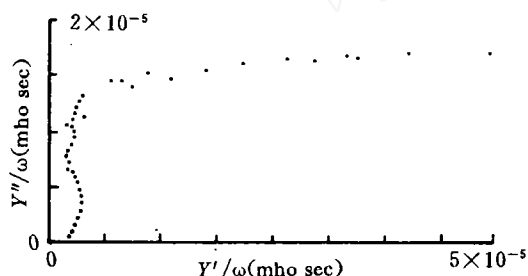


图1 Ca 电极导纳图谱

溶液: $1.5 \text{ M Ca}(\text{AlCl}_4)_2\text{-SOCl}_2$

Fig. 1 Admittance plot of Ca electrode

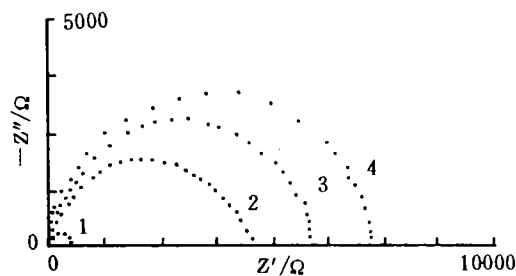


图2 Ca 电极复数平面图

溶液: $1.5 \text{ M Ca}(\text{AlCl}_4)_2\text{-SOCl}_2$, 测试条件: 静止电位

浸泡时间: 1) 1 h, 2) 30 h, 3) 72 h, 4) 113 h

Fig. 2 Complex-plane plots of Ca electrode

CaCl_2 膜的结构和性质在恒流放电后将发生变化,图3 为开路电位和恒流放电30 min 后的Ca 电极交流阻抗图. 表1 列出了Ca 电极在 $1.5 \text{ M Ca}(\text{AlCl}_4)_2\text{-SOCl}_2$ 溶液中于不同的放电条件下,用交流阻抗法测得的Ca 电极的表观电阻 R_p 和表观电容. 由图3 和表1 可见,阳极反应以后阻抗圆随电流密度之增大而变小,相应的表观极化电阻减小,表观电容增大.

表1 不同放电条件下Ca 电极的电阻及电容值

Tab. 1 Capacitance and resistance of Ca electrode under various discharge conditions

电流密度 (mA · cm ⁻²)	电容 (μF · cm ⁻²)	电阻 R_p (kΩ · cm ⁻²)
OCV	0.3	36
0.5	0.7	7.8
1	1.9	4.2
2	3.4	0.2

在开路电位条件下, Ca 电极的电容最小, 表观电阻 R_p 最大, 表明SEI 膜层完整. 阳极反应发生时, 由于SEI 下面的金属溶解, 引起SEI 破裂, 但反应生成的 Ca^{2+} 和溶液中的 Cl^- 结合形成 CaCl_2 , 又有修复SEI 的可能. SEI 的这种性质将有利Ca 电极以较大电流密度放电.

2.2 钙阳极性能

Ca 电极表面生成的 CaCl_2 膜与Li-SOCl₂ 电池生成的LiCl 膜不同, 其保护性能较差. 即在SOCl₂ 中Ca 将以较大的速度不断腐蚀. 致使Ca-SOCl₂ 电池的自放电严重. 资料报道Ca 在饱和SO₂ 的 $\text{Sr}(\text{AlCl}_4)_2\text{-SOCl}_2$ 或 $\text{Ba}(\text{AlCl}_4)_2\text{-SOCl}_2$ 溶液中可降低腐蚀速度^[2]. 实验也证明Sr、Ba 化合物的存在亦可降低其腐蚀速度. 但Ca 电极在不同电解质溶液中的性能有很大差别, 图4 为Ca 电极在四种不同电解质溶液中浸泡0.5 h 后的放电曲线. 如图, 在含Ba 盐或Sr 盐的电解质溶液中, Ca 电极性能明显下降, 不利于Ca-SOCl₂ 电池的高速率放电. 在含有LiAlCl₄ 和 $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$ 的电解质溶液中, Ca 电极性能很好. 但使用含有LiAlCl₄ 的电解液将导致阴极生成Li 枝晶的危险. 如从Ca 电极的性能和安全两方面考虑, 小电流密度放电可使用含Sr(AlCl_4)₂ 或 $\text{Ba}(\text{AlCl}_4)_2$ 的电解液. 高速率放电时, 应选用含 $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$ 的电解液, 这对制成贮备电池更为有利. 溶液中 $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$ 的浓度也影响Ca 电极性能, 实验表明在1.0 M $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2\text{-SOCl}_2$ 中, Ca 电极性能最好, 与资料报道相近^[3].

此外, 实验还表明, 在饱和了SO₂ 的1.0 M $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2\text{-SOCl}_2$ 溶液中, Ca 的腐蚀速度虽有所下降, 防腐效果没有 $\text{Sr}(\text{AlCl}_4)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{AlCl}_4)_2$ 显著, 不过SO₂ 的加入可提高Ca 电极的放电性能, 降低电极极化0.2~0.3 V, 增加放电容量10%左右.

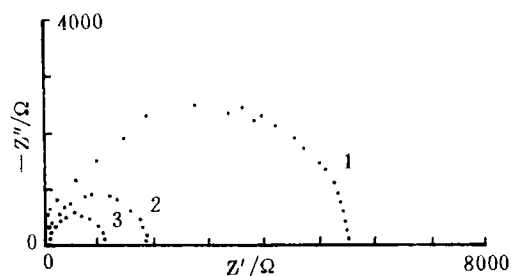


图3 Ca 电极在不同放电条件下的复数平面图

溶液: 1.5 M $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2\text{-SOCl}_2$ 测试条件: 1) 开路, 2) 0.5 mA · cm⁻²,3) 1 mA · cm⁻²

Fig. 3 Complex-plane plots of Ca electrode under various discharge conditions

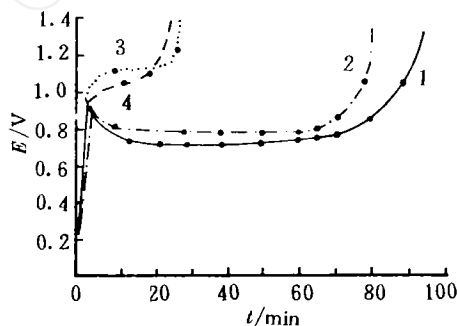


图4 Ca 电极在不同溶液中的放电曲线

1) 1.0 M $\text{LiAlCl}_4\text{-SOCl}_2$ 2) 1.0 M $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2\text{-SOCl}_2$ 3) 1.0 M $\text{Ba}(\text{AlCl}_4)_2\text{-SOCl}_2$ 4) 1.0 M $\text{Sr}(\text{AlCl}_4)_2\text{-SOCl}_2$ $i = 5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

Fig. 4 Discharge curves of the Ca electrode in various solution

2.3 添加剂对阴极性能的影响

电解液的组成对阴极性能也有重要影响,它直接影响阴极产物的结构、形态及溶液的传质过程。在含有 $\text{LiAlCl}_4\text{-SOCl}_2$ 的溶液中具有最大放电容量,次为 $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2\text{-SOCl}_2$ 溶液,在 $\text{Sr}(\text{AlCl}_4)_2\text{-SOCl}_2$ 和 $\text{Ba}(\text{AlCl}_4)_2\text{-SOCl}_2$ 溶液中最差。比较 $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2\text{-SOCl}_2$ 和 $\text{LiAlCl}_4\text{-SOCl}_2$ 溶液,前者阴极放电容量较低的原因除溶液本身的导电性和粘度外,更主要的是阴极产物形态的差异。在 $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2\text{-SOCl}_2$ 中,其阴极产物为无定形的 CaCl_2 ,而在 $\text{LiAlCl}_4\text{-SOCl}_2$ 中生成的 LiCl 则为立方晶体。无定形的 CaCl_2 和较大的摩尔体积极易堵塞阴极孔道,造成阴极严重极化,以致失效。解决阴极孔道堵塞是提高 Ca-SOCl_2 电池性能的关键之一。有关改进电极孔径分布和结构参数以提高阴极的性能见文[4],以下讨论添加剂对阴极性能的影响。

Cu 系化合物在 Li-SOCl_2 电池中具有催化作用,但机理尚不清楚,本文同时研究了多种铜的化合物在 Ca-SOCl_2 电池中对阴极性能的影响,发现 CuCl_2 和 CuBr_2 也能明显提高 Ca-SOCl_2 电池的阴极容量和工作电压(图5)。对添加 CuCl_2 或 CuBr_2 的 Ca-SOCl_2 电池,用SEM分别在放电中期(1/2终止电压)和放电末期观察阴极的表面状态和断面状态,图6示出放电中期的SEM照片。实验表明,当不添加 CuCl_2 或 CuBr_2 时,电极孔道被大量的 CaCl_2 堵塞,成连续复盖状,其表面得不到充分利用,严重甚至失效。添加 CuCl_2 或 CuBr_2 后,显示较好的多孔、网络状,其原因可能是反应生成的 CaCl_2 以 CuCl_2 或 CuBr_2 为沉积晶核,并沿一定方向生长,不产生无定型沉淀,从而减轻了对阴极孔道的堵塞。简言之,由于 CaCl_2 沉积状态的改变,电极内表面得到充分利用,电极性能得以显著提高。

图5 阴极放电曲线

$$i = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$$

1)空白, 2)加 CuCl_2 , 3)加 CuBr_2

Fig. 5 Cathode discharge curves in 1.0 M $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2\text{-SOCl}_2\text{-SO}_2$ solution

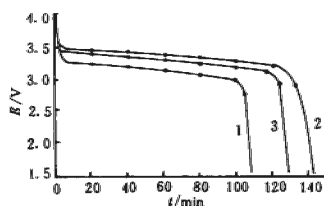


图6 阴极SEM照片

(a) 空白 (b) 加 CuBr_2 (c) 加 CuCl_2

Fig. 6 SEM photographs of the cathode surface

2.4 Ca-SOCl₂ 电池放电性能

通过对阴极工艺的改进^[4],电解液体系的选择和Ca电极制备与工作条件的研究,组装了Ca-SOCl₂实验电池.电池可高速率放电,在电流密度50 mA·cm⁻²的条件下,恒流放电,电池仍具有平稳的工作电压(图7).以终止电压1.5 V计算,其容量约为17.7 mAh·cm⁻².

3 结 论

1) Ca电极在SOCl₂溶液中,表面生成CaCl₂ SEI膜,该膜层在SOCl₂中逐渐加厚,表观极化电阻增大,阳极反应时SEI膜电阻下降.

2) 1.0 M Ca(AlCl₄)₂-SOCl₂是Ca-SOCl₂贮备电池较好的电解液,既适于大电流放电,又保证电池安全.

3) CuCl₂, CuBr₂可改变CaCl₂沉积物的形态,提高阴极性能.

4) Ca-SOCl₂电池可高速率放电,在50 mA·cm⁻²条件下,达到17.5 mAh·cm⁻².

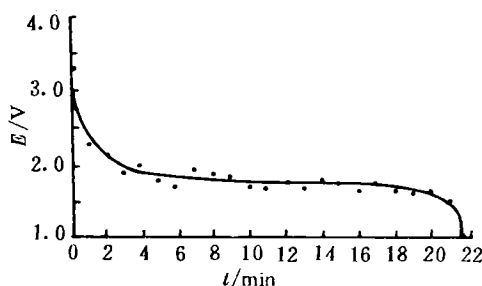


图7 Ca-SOCl₂ 电池放电曲线

溶液: 0.75 Ca(AlCl₄)₂-2.2 M AlCl₃-
0.2 M I₂-SOCl₂, $i = 50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

Fig. 7 Discharge curve of the Ca-SOCl₂ cell

Study of the Calcium-Thionyl Chloride Cells

Zhang Baohong Chen Meng Wang Yingdong Xu Dongsheng

(Department of Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

Abstract The properties of CaCl₂ SEI covered on the Ca electrode surface in thionyl chloride, the influence of various salts in thionyl chloride on the performance of the Ca anode and carbon cathode, and the function of the additive CuCl₂ and CuBr₂ to cathode in the improvement of the cathode performance were studied by AC impedance, constant current discharge, and SEM. As a result, the Ca-SOCl₂ cell was able to discharge at 50 mA·cm⁻² and the capacity reached 17.5 mAh·cm⁻².

Key words Calcium-thionyl chloride cells, Calcium electrode, Thionyl chloride

References

- 1 Meitav A, Peled E. Solid Electrolyte Interphase(SEI) Electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 1981, 128:825
- 2 Peled E. *Advanced calcium-thionyl chloride high-power battery*. AD-A207. 612, 1989
- 3 Chades W Walker. *A Review of the Calcium Thionyl Chloride Electrochemical System*. AD-A261, 321, 1991
- 4 陈猛等. 钙/亚硫酰氯电池阴极工艺研究. 电源技术, 1994, 18(5):24