

Li-B 合金的制备及反应机制研究

许小静^{1,2}, 段柏华¹, 曲选辉¹, 罗远辉²

(1. 北京科技大学, 北京 100083)

(2. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘要: 通过对合成装置的温控、散热、搅拌桨叶片等进行有效改进, 获得了 300 g/炉的制备规模, 制备出的合金性能均匀一致, 其密度及抗拉强度分别为 0.870 g/cm³, 12.61 MPa。同时, 根据反应合成现象及 XRD 结果, 分析了 Li-B 合金的反应机制及其动力学过程。

关键词: 热电池; Li-B 合金; 阳极材料; 制备; 反应机制

中图分类号: TM911.16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)01-0172-04

热电池属一次性储备电池, 它具有比能量高、比功率大、激活速度快、使用环境温度宽、贮存时间长、不需要维护等优点, 其工作温度高达 350~550 °C, 因而不仅已广泛应用在许多先进的高新技术武器中, 如巡航导弹、反导导弹、核武器、火炮、水雷等^[1~4], 而且作为飞机应急电源、火警电源、地下高温探矿电源也越来越引起人们的重视^[5]。

热电池主要由基片、阳极、阴极、电解质、加热系统及保温材料等组成, 其性能强烈依赖于其选用的阴极和阳极材料。Li-B 合金的电性能与纯锂相近, 但远高于目前所用的 Li-Si 合金, 而且又克服了纯 Li 电极高温易流动缺点, 因而由它组成的热电池具有体积小、质量轻、激活时间快、输出功率大、比能量高及工作寿命长等特点, 被公认为目前最佳的热电池阳极材料^[6]。但由于 Li-B 合金作为一种新物质, 其化合物形态及微观结构尚无统一的认识, 其合成制备过程难以控制, 特别是大批量制备时, 这些均阻碍了它的实际应用。国外^[7~9]对 Li-B 合金制备、组织结构、性能及应用均有较多研究, 但由于涉及军事秘密往往对核心技术进行了严格的保密。近年来, 国内刘志坚等学者^[10~13]也开展了相关的研究并在实验室成功合成了性能优良的 Li-B 合金, 但批次制备量很少 (<100 g/批), 无法突破更大批量的制备。本研究则从改进合成装置及制备工艺入手, 以 300 g/炉为目标, 研究 Li-B 合金大批量制备规律, 为其工业生产及应用奠定一定的理论基础。

1 实验

1.1 实验装置

从以往研究结果来看, Li-B 合成反应分两个阶段, 而且两阶段反应区温度相差不大, 每一阶段的温度及热量控制均相当严格, 稍有不妥就会降低产物的性能, 甚至导致制备的失败, 这对反应装置提出了严格的要求, 而且制备量越大, 其控制的难度越大。

根据刘志坚^[13]所用实验室合成装置原理, 进行适当扩大及改进。设计的反应装置示意图如图 1 所示。其改进点主要体现在: (1) 采用双电偶双级控温系统, 对反应装置的中心及外端均进行严格监控, 以防反应过程中的温度失控; (2) 增加风冷等设施, 提高体系的散热性, 以进一步提高对反应中热量及温度控制的

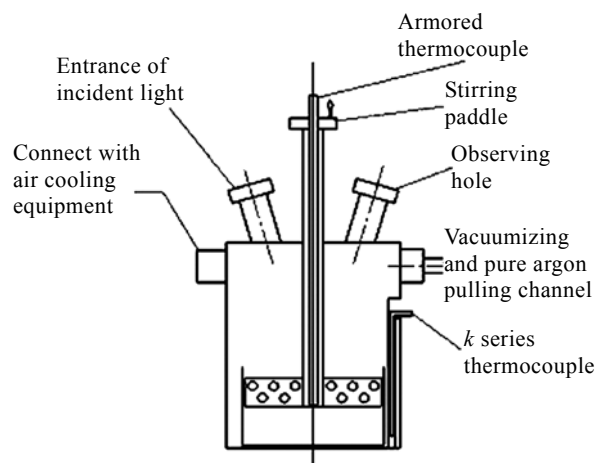


图 1 反应合成装置图

Fig.1 Reaction device

收稿日期: 2008-01-15

基金项目: 教育部长江学者和创新团队发展计划 (I2P407) 资助项目

作者简介: 许小静, 女, 1982年生, 硕士生, 北京科技大学粉末冶金研究所, 北京 100083, 电话: 010-62332700, E-mail: xiaojing83672446@163.com

精度及准确度; (3) 引入了真空系统以使装置在合成反应的第 1 阶段能产生一定的负压, 从而消除合金锭子中的气孔, 提高致密度; (4) 在搅拌桨叶片上置一些均匀分布、孔径合适的圆孔, 能有效地减少合成反应时硼粉聚集成团现象, 保证最终得到的铸锭成分均匀; (5) 增加了 1 个观察孔, 从而根据反应中现象变化以调整制备工艺。

1.2 实验过程

选用纯度 $\geq 99.99\%$ 的电池级低钠纯锂, 纯度 $\geq 93\%$ 的非晶体硼作为原料, 并以质量分数 Li-70%、B-30% 进行配料, 每炉批量为 300 g。

制备 Li-B 合金的温度控制及升温速率如图 2 所示, 其反应保护气氛采用第一反应区(即温度 $< 350\text{ }^{\circ}\text{C}$) 为真空, 之后为氩气。在反应过程中加以不同速率的搅拌、风冷等工艺, 以使反应产生的热量能及时被散发, 合成制备出产物后, 以炉冷方式进行冷却。产物还可采用自制的小轧机进行轧制挤成 0.1~0.3 mm 的合金带。

Li-B 合金的密度采用阿基米德原理, 并以液体石蜡为液体进行测试。采用 D500 衍射分析仪上进行 XRD 物相分析, 由于合金极易与潮湿空气反应, 因此在存入期间须在其表面覆盖保护膜, 抽真空保护。用

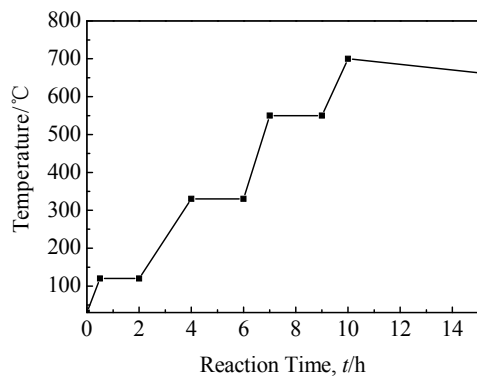


图 2 温度控制模式

Fig.2 Temperature control mode

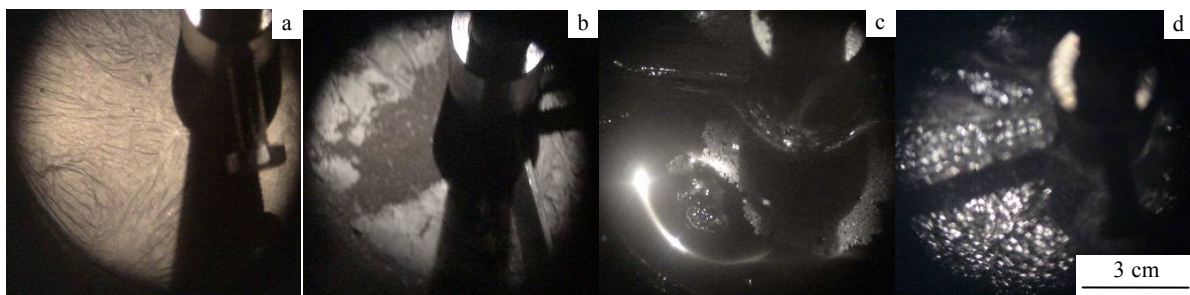


图 3 不同温度下 Li-B 合金的反应合成的照片

Fig.3 Reaction process at different temperature: (a) 260 °C, (b) 280 °C, (c) 380 °C, and (d) 500 °C

相机通过观察孔观察反应现象。

2 结果及分析

2.1 Li-B 合金的反应合成现象

图 3 为不同温度下 Li-B 合金的反应合成照片。可以看出, 锂锭完全熔化后覆在硼粉的表面(图 3a), 此时 B 粉不溶于 Li 液中, 随着温度的升高, 在 300~350 $^{\circ}\text{C}$ 开始反应, 且反应很剧烈, 当温度迅速升高, 硼颗粒也熔入其中, 硼粉和锂液混合在一起, 多余的锂液浮在上层(图 3b)。随着温度继续升高, 大约到 450 $^{\circ}\text{C}$ 左右锂液面慢慢下降, 坩埚底部的颗粒状物质露出(图 3c), 继续升高温度, 这些硬颗粒慢慢变细, 熔体粘滞性增加, 到 520 $^{\circ}\text{C}$ 左右搅拌变得比较困难。在接近 500~550 $^{\circ}\text{C}$ 时, 熔体变成灰白色, 失去金属光泽, 超过这个温度, 熔体开始固化, 锭子中的气体蒸发, 挡住观察孔。锭子冷却后可以轻易从坩埚中取出。

2.2 Li-B 合金制备及性能

图 4 及图 5 分别为 Li-B 合金在 400 和 600 $^{\circ}\text{C}$ 的 XRD 图谱。由图 4 可以看出, 产物中除了单体锂外, 还有少量的 Li_2O 及 Li_7B_6 , 这说明在第一次反应以后已经有一部分 Li_7B_6 生成; 纯锂的衍射峰最强, 表明还有大部分 Li 没有反应。

当反应温度达到 600 $^{\circ}\text{C}$ 时, 合金的纯锂的衍射峰比在 400 $^{\circ}\text{C}$ 时有所减弱, Li_7B_6 的衍射峰大幅增大, 说明 Li 与剩下的硼继续反应生成 Li_7B_6 (如图 5 所示)。

最终反应制备的 Li-B 合金密度为 0.782 g/cm^3 , 经过轧制后, 密度增大至 0.870 g/cm^3 , 抗拉强度为 12.61 MPa, 而且合金组织均匀(如图 6 所示)。

2.3 反应合成机制及动力学分析

以往学者认为在 300 和 500 $^{\circ}\text{C}$ 附近发生 2 个反应, 习惯上将这 2 个反应分别称作第 1 个和第 2 个反应。

2.3.1 第一放热反应

从实验现象及 XRD 结果可见, 在熔体温度达到 300~350 $^{\circ}\text{C}$ 时, 锂熔液开始和 B 粉反应, 起始反应在

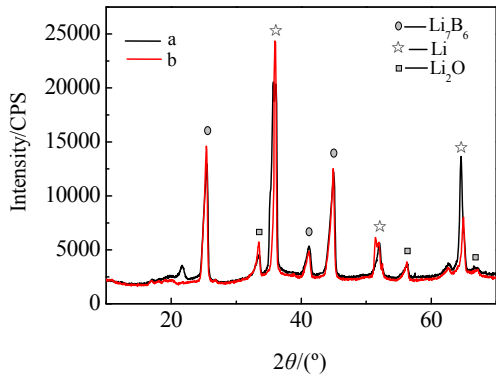


图 4 Li-B 合金在 400 °C 的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of Li-B alloy at 400 °C: (a) the center of sample and (b) the edge of sample

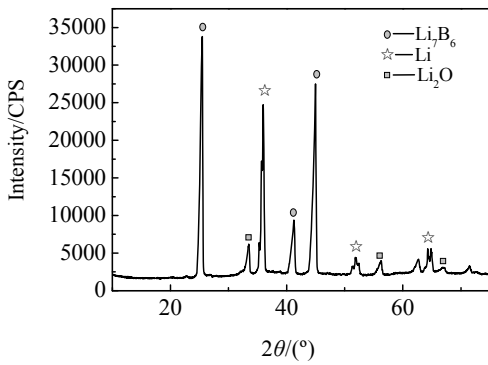


图 5 Li-B 合金在 600 °C 的 XRD 图谱

Fig.5 XRD pattern of Li-B alloy at 600 °C

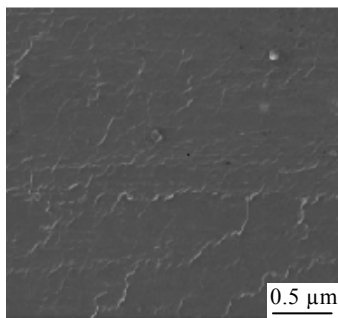


图 6 Li-B 合金的 SEM 照片

Fig.6 SEM image of Li-B alloy

表面瞬时发生，这是反应的第 1 个阶段，通过控制冷却设备可以延长这个过程。在 400 °C 以下，反应产物仍在 B 粒表面，反应产物为 Li_7B_6 。在此阶段是通过 Li 向 B 中的扩散来进行的，这是反应的第 2 个阶段，这个过程十分微弱。在第 1 个阶段假定 B 颗粒为球形，半径为 r ，起始表面反应的深度为 Δr ，那么单个粒子参加反应的体积为：

$$\Delta V = \frac{4}{3}\pi r^3 - \frac{4}{3}\pi(r - \Delta r)^3 \quad (1)$$

这里 r 只有 5 μm ， Δr 很小，因此 ΔV 可以简单近视为 $\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r$

假定硼粉总量占总原料的重量分数为 W_B ，那么体积分数为 V_B ：

$$V_B = \frac{W_B / \rho_B}{W_B / \rho_B + (1 - W_B) / \rho_{\text{Li}}} \quad (2)$$

式中 ρ_B 、 ρ_{Li} 分别为非晶硼粉和锂的密度。

那么原料中的 B 粒的数目为：

$$N_B = \frac{V_B}{\frac{4}{3}\pi r^3} \quad (3)$$

那么原料中参与反应的 B 的体积为：

$$V_B' = N_B \times \Delta V = V_B \{1 - [1 - (\frac{\Delta r}{r})^3]\} \quad (4)$$

在第 1 个阶段完成后，反应产物仍附在硼粒的表面。进一步反应必须通过 Li 在 Li-B 化合物中的扩散来完成，反应进入第 2 个阶段。Ernst.D 提出反应的初步阶段是 Li 挤入 B 的晶格中完成的，因此总的效果促使 B 发生膨胀，在 B 粒子较大时，这个扩散过程要很长时间，甚至第 2 次反应完成后第 1 次反应还未完成。所以，B 粉粒度小有利于第 1 次反应的充分进行。

这个反应动力学模型可以用固态反应中的金斯特林格反应模型（图 7）来描述，根据金斯特林格模型，则动力学方程为：

$$F_k(G) = 1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{2/3} = \frac{2DMC_0}{R_0^2 \rho n} \times t = kt \quad (5)$$

式中： G ——转化率； D ——Li 在反应物中的扩散系数； M ——反应物的分子量； C_0 ——扩散相 Li 在富锂端的浓度； ρ ——反应物的密度； R ——B 颗粒的半径； n ——Li 的分子数； k ——金斯特林格动力学方程的速率常数。

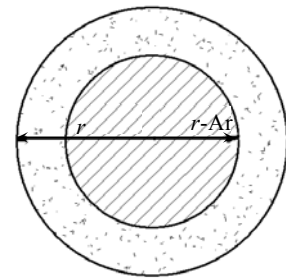


图 7 反应模型

Fig.7 Reaction model

由动力学方程可以看出, 反应速率常数与 B 颗粒半径成反比。大颗粒的 B 需要反应很长时间才能够完成, 所以细颗粒的硼粉有助于扩散的进行。随着温度的升高, 扩散系数增大, Li 在 Li_7B_6 的多孔骨架中向 B 颗粒扩散的速度也加快。

2.3.2 第二放热反应

第 1、第 2 个反应其实没有严格的界限, 在第 1 次反应发生之后, 没有发生温度的急剧升高。所谓的第 2 次反应其实是反复重复着第 1 个反应, 当扩散不足以进行下去的时候, 继续升高温度, 扩散系数增大, 扩散得以继续进行, Li 与 B 反应生成新的界面, 也有利于上一层反应产物的剥落。

对于第 2 次反应的产物, 已经达成了共识, 其结构是 Li_7B_6 多孔骨架中吸附自由锂。在 450 °C 以上, 熔体的粘度变大, 刘志坚^[13]在这个阶段进行了自蔓延反应的测试, 置 700 °C 的铁棒于熔体中, 无法发生第 2 次反应, 说明反应热激活比较困难, 系统的反应速率较低, Li_7B_6 对 Li 的扩散阻碍比较大。当 Li 在 Li_7B_6 中扩散的动力足够大时, 才能够进行第 2 次反应, 所以这个时候温度和搅拌是主要控制因素。

3 结 论

1) 通过对 Li-B 反应装置的温控、散热、搅拌桨等系统进行有效改进, 可以有效控制反应中热量及温度, 使单炉制备量提高到 300 g/炉。

2) 制备出的 Li-B 合金组织均匀, 其密度为 0.782 g/cm³, 经轧制后, 可提高到 0.870 g/cm³, 抗拉强度为 12.61 MPa。

3) 大批量合成 Li-B 合金的反应机制为: Li 和 B 在 300~350 °C 产生瞬间反应, 生成 Li_7B_6 , 附着在 B 粉的表面, 这是反应的第 1 个阶段; 如继续反应, 必

须通过 Li 向 B 中的扩散, 这是反应的第 2 个阶段, 这个过程十分微弱。升高温度, 重复上述过程。

参考文献 References

- [1] Singh S S *et al.* *Defence Science Journal*[J], 1973, 23(4): 163
- [2] Wells J *et al.* *Proceedings of the 34th International Power Sources Symposium*[C]. Atlantic: IEEE, 1990: 150
- [3] Xie Xiang(谢翔). *Aero Weaponry*(航空兵器)[J], 1999, 3: 34
- [4] Ma Suqing(马素卿) *et al.* *Marine Electric & Electronic Engineering* (船电技术)[J], 1999, 1: 13
- [5] Kaufmann S *et al.* *1992 IEEE 35th International Power Sources Symposium*[C]. Atlantic: IEEE, 1992: 227
- [6] Winchester C S. *Proceedings of the 30th Power Sources Symposium* [C]. Atlantic: Electrochemical Soc Inc, 1982: 23
- [7] Cherepanov V B *et al.* *The 19th International Power Sources Symposium* [C]. Crowborough: Int Power Sources Symposium Committee, 1995: 489
- [8] Meden A *et al.* *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 1994, 24: 78
- [9] Wei Yu(魏宇) *et al.* *Chinese Journal of Power Sources* (电源技术) [J], 2000, 24(5): 302
- [10] Liu Zhijian(刘志坚) *et al.* *Metallic Functional Materials*(金属功能材料) [J], 1998, 5(5): 222
- [11] Liu Zhijian(刘志坚) *et al.* *Science in China: Technological Sciences* (中国科学, E) [J], 2003, 33(7): 597
- [12] Liu Zhijian(刘志坚) *et al.* *Journal of Functional Materials* (功能材料) [J], 2000, 31(1): 60
- [13] Liu Zhijian(刘志坚). *Synthesis Mechanism, Preparation and Microstructure of a New Thermal Battery Anode Li-B Alloy* (新型热电池阳极材料 Li-B 合金的合成机制、制备工艺与微观组织)[D]. Changsha: Zhongnan University, 2000

Preparation and Synthesis Mechanism of Li-B Alloy

Xu Xiaojing^{1,2}, Duan Bohua¹, Qu Xuanhui¹, Luo Yuanhui²

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: Li-B Alloy is one kind of thermal battery anode materials with excellent performance but hard to use due to their preparation limits. A scale of 300 g per furnace was achieved by improving the temperature control, cooling system, stirring blade and so on. The alloy prepared by this method was uniform and compact with a density of 0.870 g/cm³, and a tensile strength of 12.61 MPa. The synthesis mechanism and kinetics process were analyzed according to the physical phenomenon as well as XRD results.

Key words: thermal battery; Li-B alloy; anode materials; preparation; synthesis mechanism

Biography: Xu Xiaojing, Candidate for Master, Powder Metallurgy Institute, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62332700, E-mail: xiaojing83672446@163.com