

高导电性热电池正极材料 Ni-NiCl₂ 复合物的 原位合成与放电性能研究

褚颖¹, 李云伟², 吴启兵², 胡静¹, 田千秋², 户赫龙¹, 朱永平¹

(1. 中国科学院 过程工程研究所, 北京 100190; 2. 梅岭电源有限公司, 遵义 563003)

摘要: 作为高电位化合物, NiCl₂ 是高功率热电池的理想正极材料, 但是其比表面积小、导电性差, 影响了其热电池的应用。采用升华和原位合成技术, 制备具有大比表面积和高导电性的热电池正极材料 Ni-NiCl₂ 复合粉体: 首先将市售含结晶水的 NiCl₂·6H₂O 经过低温干燥处理, 脱水后形成黄色粉体, 然后在 Ar 气氛下, 经 850~900℃ 进行升华处理, 将收集的升华粉体置于 Ar+H₂ 还原气氛中, 300~500℃ 温度下还原热处理 1 h, 得到 Ni-NiCl₂ 复合粉体。论文讨论并分析了粉体的热力学、晶体结构、原位合成过程和初步的电化学性能。结果表明: 升华过程中, NiCl₂ 晶体沿着垂直于 c 轴的方向生长为直径 200~300 μm 的层状结构; 与纯 NiCl₂ 作为正极材料的 LiSi | LiCl-LiBr-LiF | NiCl₂ 热电池组的放电曲线相比, Ni-NiCl₂ 复合粉体(5wt%单质 Ni)为正极材料的热电池放电曲线更加平稳, 激活时间更短。

关键词: 热电池; 正极材料; Ni-NiCl₂ 复合物; 原位合成; 放电性能

中图分类号: TB333 文献标识码: A

In-situ Synthesis and Discharge Performance of Ni-NiCl₂ Composite as Cathode Materials for Thermal Batteries

CHU Ying¹, LI Yun-Wei², WU Qi-Bing², HU Jing¹, TIAN Qian-Qiu², HU He-Long¹, ZHU Yong-Ping¹

(1. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. Meiling Power Co., Ltd, Zunyi 563003, China)

Abstract: As a high potential compound, NiCl₂ is an ideal anode material for high powder thermal battery, but its small specific surface area and poor conductivity hinder the application in thermal battery. In present study, The Ni-NiCl₂ composite with high specific surface area and conductivity was prepared by sublimation and *in-situ* synthesis, as cathode materials for thermal batteries. The precursor material NiCl₂·6H₂O was dried to dehydrate and sublimated at 850~900℃ in Ar atmosphere successively. And then the yellow sublimed powder was reduced at 300~500℃ in Ar + H₂ atmosphere for 1 h. Finally, the Ni and NiCl₂ composite powders were formed. Thermoanalysis, crystal structure, *in-situ* synthesis process and electrochemical performance of the powders were analyzed. The results show that NiCl₂ crystal grows along the direction perpendicular to c axis and formed a layered structure of 200-300 μm in the sublimation process. The resistivity of Ni-NiCl₂ composite is reduced with the increase of elemental Ni content. The discharge curve of LiSi | LiCl-LiBr-LiF | NiCl₂ thermal batteries with Ni-NiCl₂ (5wt% elemental Ni) as anode material at 1000 mA/cm² is more stable and has a shorter activation time, as compared to the discharge curve with pure NiCl₂ as anode material.

收稿日期: 2016-02-02; 收到修改稿日期: 2016-04-29

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51204155)

National Natural Science Youth Foundation of China (51204155)

作者简介: 褚颖(1979-), 女, 博士, 助理研究员. E-mail: ychu@ipe.ac.cn

通讯作者: 朱永平, 研究员. E-mail: ypzhu@ipe.ac.cn

Key words: thermal batteries; cathode material; Ni-NiCl₂ Composite; in-situ synthesis; discharge performance

热电池又称熔盐电池,电解质在常温下是不导电的固体,长期储存和加热激活是其两大特征,在军用和民用领域都有重要意义^[1-2]。自20世纪80年代以来,FeS₂逐渐成为以锂系材料为负极的热电池中研究应用最广泛,技术最成熟的正极材料^[3-4]。由于FeS₂的放电能力低,与锂合金负极很不匹配,单体空载电压只有2.0 V左右,不利于进一步提高电池的比能量;作为正极活性物质FeS₂的分解温度约为540℃,在热电池的工作温度下(500℃左右)很容易发生热分解反应,造成电容下降,不能长时间放电。因此,寻找放电能力与锂合金阴极相匹配、热稳定性好且分解温度高的正极材料是一直追求的目标。研究表明^[5-6],NiCl₂是FeS₂较为理想的替代材料,以NiCl₂为正极材料的热电池具有放电电压高、放电电流大和电极材料利用率高等特点,是一种较为理想的与锂合金阳极的优良性能相匹配的正极材料。

NiCl₂属于高电位化合物,与锂合金负极配合使用,在放电过程中可以获得较高的工作电压及较强的负载能力。与锂合金负极配合放电,在1000 mA/cm²电流密度下,最大电压超过或接近2.0 V,这是其他阴极材料无法达到的。但是,NiCl₂电池也存在以下问题亟待解决:1) NiCl₂在未进行高温或升华处理之前结构紧密,比表面积很小,电化学性能很差,为了改善其性能,必须进行升华处理,使其结构疏松,比表面积大;2) NiCl₂的电导率低,电化学活性差,使其热电池的激活时间较长,必须添加一定量的导电添加剂提高其电导率。

针对上述问题,本工作主要利用NiCl₂的优良特性^[7],通过升华处理获得高比表面积的NiCl₂粉体,并原位合成技术获得高电导率的Ni复合NiCl₂正极材料,初步测试了其作为正极材料的热电池的放电曲线。

1 实验方法

干燥和升华过程:采用市售含结晶水的NiCl₂·6H₂O为初始原料,经过低温干燥处理,脱水后形成黄色粉体,然后在Ar气氛下,850~900℃进行升华处理。

原位合成Ni复合NiCl₂粉体:以收集的NiCl₂升华粉体为原料,Ar+H₂混合气体为气氛,在300~500℃下还原热处理1~3 h,最终生成不同Ni含量的Ni-NiCl₂复合粉体。通过还原热处理前后的失重量,并根据化学反应式NiCl₂+H₂=Ni+2HCl↑来计算复合粉体中的Ni含量。

仪器与设备:热重-差热分析仪(TG-DTA6300,日本精工); Philips x'Pert PRO X射线衍射仪(Empyrean,荷兰Philips公司);热场发射扫描电子显微镜与能谱分析仪(JSM-7001F+INCA X-MAX,日本电子+牛津);四探针粉末电阻率测试仪(FT-300)。放电电压曲线在自组装测试平台完成。

2 结果与讨论

2.1 热分析

图1是初始原料NiCl₂·6H₂O绿色结晶粉体的热重-差热分析(Thermo-gravimetric differential thermal analysis, TG-DTA)曲线图,从图中可以看出,DTA曲线上存在4个向下的吸热峰,峰值温度分别是80℃、137℃、191℃和766℃。对应峰值温度,其失重速率也相应出现一个较大的峰值。从失重曲线TG来看,第一吸热峰后的失重达到28.5wt%,第二个吸热峰没有伴随大幅度的失重,但是有一个较大的瞬间失重速率,第三个吸热峰后的失重为46.1wt%(室温至300℃),第四个吸热峰后的失重是85wt%(室温至800℃)。

理论上,NiCl₂·6H₂O分子式中的6个水分子,只有4个水分子与镍络合成键,而剩余2个水分子则是结晶水,4个水分子的含量是30.42%,6个水分子的含量是45.62%。相比较可以看出,第一个吸热峰后失去了4个络合水(见反应式(1)),第三个吸热峰后失去了全部水分子(见反应式(2)),但是失重量与6个水分子的理论含量不一致,说明氯化镍晶体中还有吸附水存在。第四个吸热峰为升华热引起的,但是800℃时的失重达85wt%,温度升至1000℃时失重量没有增加,仍有约15wt%的残余量。

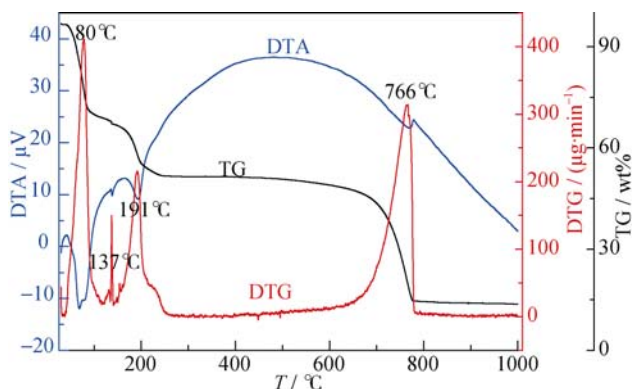


图1 初始原料NiCl₂·6H₂O粉末的TG-DTA曲线
Fig. 1 TG-DTA curves of NiCl₂·6H₂O powder

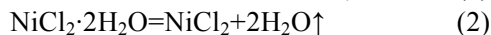
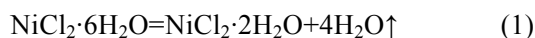
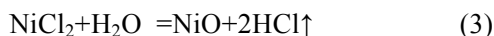


图 2 是不同温度热处理后所得粉体的 XRD 图谱,可以看出,初始原料是 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 80°C 干燥后失去 4 个水分子,形成 $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;由于剩余的 2 个水分子是结晶水,结构稳定,需要更高的温度才能失去, 350°C 干燥后则形成无水 NiCl_2 结构,与前面的热重-差热分析结果一致。差热分析还显示,升华后还会有约 15% 的残余, XRD 结果表明残余的绿色粉体为 NiO 单相,由此可以推断热处理过程中发生了如反应式(3)所示的化学反应。



由此可见,升华具有纯化作用,因为在高温处理过程中会有一定量的 NiCl_2 粉体与结晶水反应生成 NiO 杂相,杂相与升华粉体可以通过升华分离。

2.2 晶体结构分析

干燥和升华后所得无水 NiCl_2 粉体的 XRD 图谱如图 2(c、d)所示,对比可以发现,两者中衍射峰的位置基本一致,但是强度差异很大。图 2(c)中的衍射峰的强度很低,其相对强度与标准图中的数据相

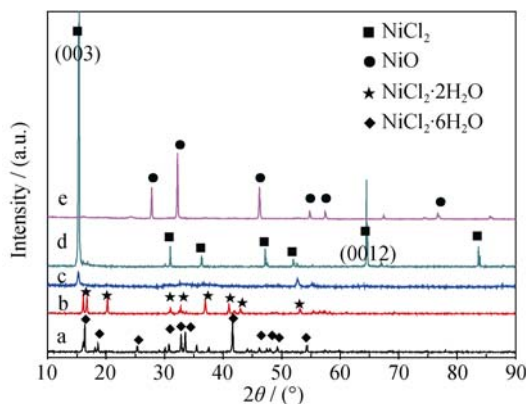


图 2 不同温度热处理后所得 NiCl_2 粉末的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of NiCl_2 powders heat-treated at different temperatures

a: Precursor; b: dried in 80°C ; c: Dried in 350°C ; d: Sublimed powder; e: Green residue after sublimation

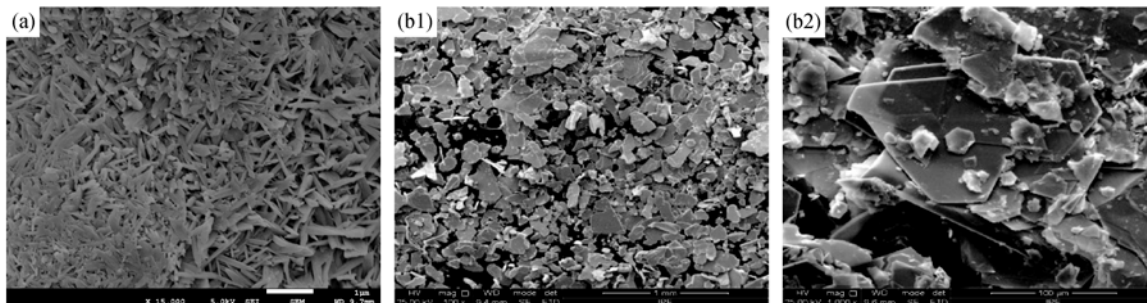


图 3 干燥(a)和升华(b1、b2,不同放大倍率)后 NiCl_2 粉末的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of NiCl_2 powder after drying (a) and sublimation (b1) grain and (b2) detail

符,而图 2(d)中的衍射峰相对强度有的增强,有的弱化。其中,图 2(d)中垂直于 c 轴方向的衍射峰强度都极大增强,如(003)和(0012),其绝对强度是图 2(c)中的数十倍,而其他非垂直于 c 轴的衍射峰强度都大大弱化,说明 NiCl_2 升华粉体的晶体结构是沿着垂直于 c 轴方向生长的层状结构。

无水 NiCl_2 属于 CdCl_2 型八面体配位的层状晶体结构,每个 Ni 原子与 6 个 Cl 配位,而每个 Cl 与 3 个 Ni 成配位键, Cl 为立方密堆积, Ni 填充一半的八面体空隙,堆积方式为 $\text{AcB CbA BaC AcB} \cdots$,图 3 是干燥和升华后所得无水 NiCl_2 粉体的 SEM 照片。从图 3(a)可以看出,干燥后的 NiCl_2 粉体是长径比较大的颗粒。图 3(b1、b2)是升华后所得粉体不同放大倍数的 SEM 照片,从图 3(b1)可以看出,升华后的 NiCl_2 粉体全部是片层状大颗粒,片层的平均直径约 $200 \sim 300 \mu\text{m}$;从图 3(b2)可以看出,大的片层颗粒中分散有粒径约 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 的片层小颗粒。SEM 结果表明,升华过程促使 NiCl_2 颗粒沿着特定方向(垂直于 c 轴)生长为片层结构,这与 XRD 分析结果一致。片层结构将极大地提高 NiCl_2 粉体的比表面积,这有利于提高热电池的电化学性能。

2.3 Ni-NiCl2 复合正极材料的原位合成

有研究表明^[6],在 NiCl_2 粉体中添加 20wt% 的羰基镍粉,可以有效改善该正极材料的导电性能。但是直接添加镍粉有两方面的缺陷: (1) 颗粒团聚混合不均匀; (2) 为了形成导电网络达到一定的导电性,需要的添加量较大,导致正极活性物质 NiCl_2 的量减少,从而降低热电池的容量。

为了使导电添加剂与 NiCl_2 混合得比较均匀,添加量相对较小,本工作采用原位合成技术制备 Ni 复合 NiCl_2 正极材料。以 NiCl_2 升华粉体为原料, $\text{Ar} + \text{H}_2$ (体积比为 1:1) 气氛下,分别在 450°C 、 400°C 和 350°C 温度下热处理 1 h,得到的样品分别标记为 A、B 和 C。部分 NiCl_2 还原为 Ni 单质,其反应过程如反应式(4)所示,最终生成单质 Ni 含量不同的 Ni 复

合NiCl₂粉体。根据损失重量,按照反应式(4)进行理论计算可得到,A样品中单质Ni含量为28.77wt%,B样品和C样品的单质Ni含量分别为15.69wt%和3.86wt%。一般情况下,在还原热处理过程中,H₂的体积含量越高,还原温度越高,还原时间越长,还原性就越强。Ni复合NiCl₂粉体中的Ni单质含量随着还原温度的升高而增加,也符合还原性增强的规律。



图4为不同单质Ni含量Ni-NiCl₂复合粉末样品的XRD图谱,从图中可以看出,由于NiCl₂的衍射峰很强,基本上看不到Ni相的衍射峰,将 $2\theta=30^\circ\sim 85^\circ$ 范围的XRD图谱局部放大后可以看到,A样品中有很明显的Ni相衍射峰,C样品中基本上看不到Ni相衍射峰,B样品则介于两者之间,有Ni相的衍射峰,但峰强较弱。

图5为不同单质Ni含量Ni-NiCl₂复合粉末样品的SEM照片。从图5(A)可以看出,小的片层颗粒和

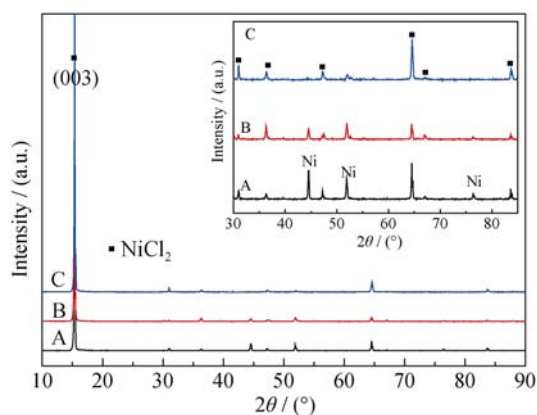


图4 不同单质Ni含量Ni-NiCl₂复合粉末的XRD图谱
Fig. 4 XRD patterns of Ni-NiCl₂ powder with different elemental Ni contents
Elemental Ni contents of A, B and C samples are 28.77wt%, 15.69wt% and 3.86wt%

大片层颗粒的边缘部分都变成了细小的Ni颗粒,其颗粒分散均匀,部分Ni颗粒与NiCl₂片层颗粒是连接一体的。图5(B)与图5(A)类似,区别在于Ni颗粒的量明显减少,图5(C)则减少更多。Ni-NiCl₂复合粉体是由部分NiCl₂发生还原反应生成的Ni粉与未发生反应的NiCl₂粉体的混合物,但是有部分Ni颗粒生长在NiCl₂片层边缘,两者完全连为一体。

2.4 电学性能分析

通过粉末电阻率测试仪对NiCl₂升华粉体进行了电阻率测试,但是超出了测量量程,无法得出具体数值,由此可以确定,NiCl₂升华粉体是导电性很差,接近绝缘体的材料。利用粉末电阻率测试仪对具有不同单质Ni含量的复合粉体样品A、B和C进行了测试,测得样品的电阻率分别是157.64、893.20和8538.22 μΩ·m(测试时对粉体施加的压强是8 MPa)。随着单质Ni含量的增加,复合粉体的电阻率降低,导电性增强,但是两者呈非线性关系。

2.5 放电性能分析

图6是以NiCl₂复合粉体为正极材料的LiSi | LiCl-LiBr-LiF | NiCl₂热电池组的放电曲线,放电电流密度均是100 mA/cm²,其中(1)和(2) NiCl₂复合粉体正极材料中单质Ni含量分别为0wt%和5wt%。曲线(1)和(2)的激活时间分别是3.56 s和3.14 s,峰值电压分别是12.34 V(18.3 s)和12.51 V(19.0 s),9 V以上电流持续时间分别是189 s和230 s。对比两组放电曲线可以看出,添加Ni可以缩短热电池的激活时间,因为Ni可以增加正极材料的导电性。纯NiCl₂正极材料的热电池放电电压下降很快,这可能是由于NiCl₂与三元全锂电解质互溶导致有效的NiCl₂活性物质大量减少^[7-8];曲线(2)较为平稳,电压下降较为缓慢,这可能是由于Ni复合NiCl₂正极材料中单质Ni类似于一种包覆材料阻碍了NiCl₂与电解质的互溶。

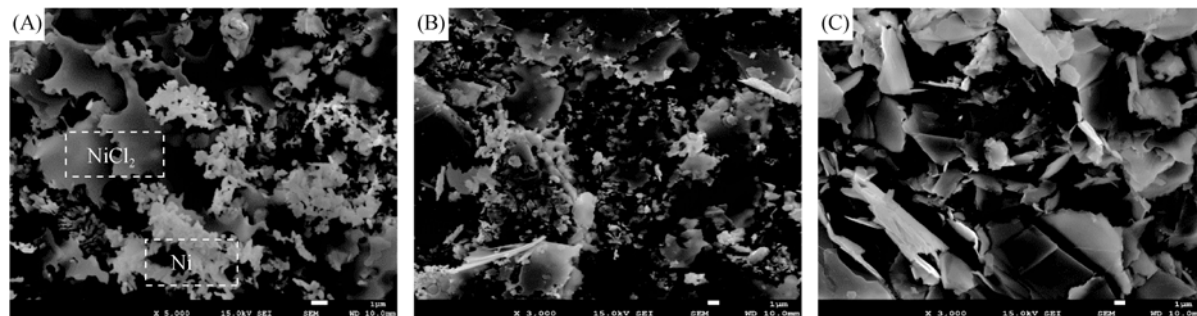


图5 不同单质Ni含量Ni-NiCl₂复合粉末的SEM照片
Fig. 5 SEM images of Ni-NiCl₂ powder with different elemental Ni contents
Elemental Ni contents of A, B and C samples are 28.77wt%, 15.69wt% and 3.86wt%, respectively

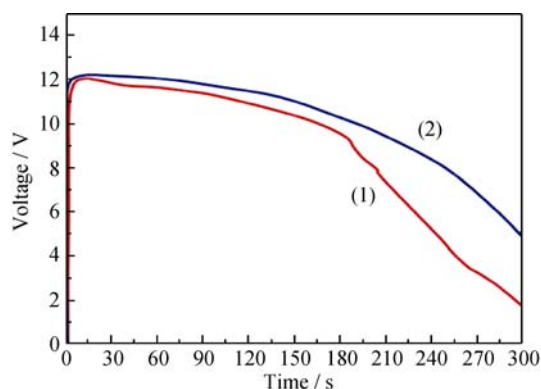


图 6 不同单质 Ni 含量 LiSi | LiCl-LiBr-LiF | NiCl₂ 热电池放电曲线
Fig. 6 Discharge curve of LiSi | LiCl-LiBr-LiF | NiCl₂ thermal (1) Without Ni batteries; (2) 5wt% Ni with different elemental Ni contents at 1000 mA/cm²

3 结论

1) 升华对 NiCl₂ 粉体具有纯化作用, 在高温处理过程中会有一定量的 NiCl₂ 粉体与结晶水反应生成 NiO 杂相, 杂相与升华粉体可以通过升华分离。

2) 升华过程促使 NiCl₂ 粉体的晶体结构沿着垂直于 *c* 轴的方向生长为平均直径约 200~300 μm 的层状结构, 极大地提高了 NiCl₂ 粉体的比表面积, 有利于提高热电池的电化学性能。

3) 原位合成得到的 Ni-NiCl₂ 复合粉体是由部分 NiCl₂ 发生还原反应生成的单质 Ni 与未发生还原反应的 NiCl₂ 粉体的混合物, 单质 Ni 含量随着还原温度的升高而增加, 单质 Ni 颗粒均匀地分散在 NiCl₂ 片层, 但有部分 Ni 颗粒生长在 NiCl₂ 片层边缘, 两者完全连为一体。

4) 随着单质 Ni 含量的增加, 复合粉体的电阻率降低, 导电性增强, 但是两者呈非线性关系。

5) 与纯 NiCl₂ 作为正极材料的 LiSi | LiCl-LiBr-LiF | NiCl₂ 热电池组的放电曲线相比, 同一放电体系中, 单质 Ni 含量 5wt% 的 Ni 复合 NiCl₂ 为正极材料的热电池放电曲线更加平稳, 激活时间更短。

参考文献:

- [1] 陆瑞生, 刘效疆, 编著. 热电池. 北京: 国防工业出版社, 2005: 80-109.
- [2] 钱 俊. 正极材料后处理技术及在热电池中的应用研究. 上海: 复旦大学硕士学位论文. 2012.
- [3] RONALD A GUIDOTTI, PATRICK MASSET. Thermally activated ("thermal") battery technology Part I: An overview. *Journal of Power Source*, 2006, **161**: 1443-1449.
- [4] RONALD A. GUIDOTTI, PATRICK MASSET. Thermally activated ("thermal") battery technology Part IIIa: FeS₂ cathode materials. *Journal of Power Source*, 2008, **177**: 595-609.
- [5] GUOYONG-QUAN, ZHAO JIN-FENG, LI XIAO, *et al.* Influence of high temperature treating on NiCl₂ as cathode material of thermal battery. *Journal of Powder Sources*, 2010, **134(8)**: 556-558.
- [6] XUE HAI-JUN, ZHAO JING, TAN ZHI-WEI, *et al.* Research of thermal battery electrochemical performance with different additives in NiCl₂ cathode. *Journal of Powder Sources*, 2009, **133(6)**: 502-504.
- [7] PATRICK MASSET, RONALD A. GUIDOTTI. Thermal activated (thermal) battery technology Part II. Molten salt electrolytes. *Journal of Power Sources* 2007, **164**: 397-414.
- [8] ZHANG HONG-LI, FANG JIAN-HUI, YAN LI-CHENG, *et al.* Phase diagram of LiCl-NaCl₂ system. *Journal of Salt Lake Research*, 2003, **11(1)**: 7-10.