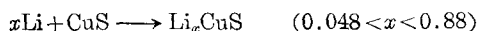


锂-硫化铜电池及其阴极行为的研究

卢文斌* 周冬香 吴浩青

(复旦大学化学系, 上海)

本文研究了 Li/CuS 电池的一般放电行为, 着重探讨了阴极放电反应. 根据电池温度系数、X 射线衍射试验、电池电动势与放电深度等试验数据, 认为电池的阴极反应是锂在正极上进行电化学嵌入反应, 可用下式表示:



由此得出嵌入反应的自由能变化 ΔG_i 和熵变 ΔS_i , 并导出如下方程式:

$$E - \frac{RT}{xF} \ln \frac{1-x}{x} = E^0 + \frac{2k}{F'} - \frac{k}{F'} \cdot \frac{1}{x}$$

从硫化铜阴极的循环伏安试验来看, Li/CuS 电池有可能成为二次电池.

国外对 Li/CuS 电池做过研究^[1~4], Dampier 曾研究 Li/CuS 电池的充放电寿命, 但没有测定其循环伏安曲线. 本文从 Li/CuS 电池的阴极循环伏安曲线来考察该电池作为二次电池的可行性. 按文献[1, 5, 6]将 Li/CuS 电池的阴极反应当作复相反应看待. 本文根据一系列实验数据, 认为该阴极反应属于嵌入反应, 由此建立相应的模型, 导出了 $E=f(x)$ 函数关系式, 测得该反应的自由能变化 ΔG_i 和熵变 ΔS_i .

实 验

正极 将硫化铜(分析纯, 上海试剂一厂)、石墨粉(试剂级)、粘结剂(南京大学 704 胶)以一定比例相混合, 以清洁镍网作导电骨架, 然后称取一定重量的混合物(0.05~0.20 g)放入正极模中, 在油压机上压制直径 8.6 mm、厚度 0.2~0.8 mm 的圆片. 所有正极片均需在 40°C 下真空干燥 24 h.

负极 见文献[7].

电解液 以碳酸丙烯酯(PC)、乙二醇二甲醚(DME)和四氢呋喃(THF)为混合溶剂, 分别以 40%、30%、30%(重量百分比)相混合, 溶质为无水高氯酸锂^[7], 浓度为 1 mol·dm⁻³.

化学纯 PC 经真空蒸馏(5~7 mmHg), 取 90~95°C 馏分. 化学纯 DME 与金属钠碎片一起回流 6 h, 蒸馏, 再用分子筛(4A)连续脱水干燥两星期. 化学纯 THF 的提纯与 DME 同. 电解液配成后, 继续用分子筛反复脱水备用.

H 形电池或三电极电池 参比电极为锂电极. 电池装配在干燥操作箱内进行.

电池容量测量 室温恒电流放电, 用直流数字电压表测量电池的电压.

电池电动势及其温度系数的测量 采用三电极电池测量电池电动势 E 、温度系数

1985 年 5 月 10 日收到. 周冬香参加部分实验工作, 现在上海普陀区业余大学工作.

$(\partial E/\partial T)_P$ 和放电深度 α^* 。电池正极混合物只含有硫化铜和粘结剂(4.5%)。电池装配前,先将干燥氩气通入电池。为测量放电深度,以恒电流($10\mu\text{A}$)放电。当放电深度达到指定值时,停止放电,电池的开路电压随时间上升,每隔 24 h 测量开路电压,直到测得稳定的电动势为止。

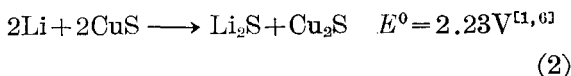
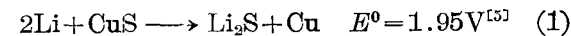
X 射线衍射分析 日本 Rigaku-2077 型衍射仪, Cu $K\alpha$, Ni 单色器, 40 kV/100 mA。

循环伏安试验 采用三电极电池。所用仪器均为电化学常规仪器。

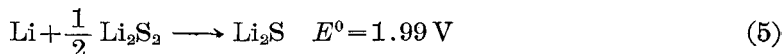
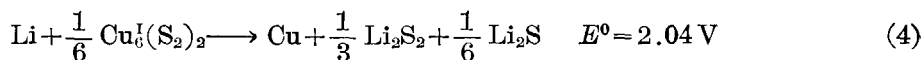
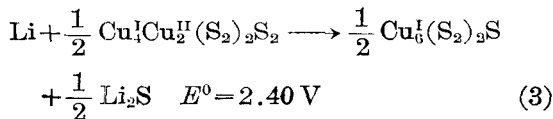
结果和讨论

H 型玻璃管式 Li/CuS 电池的放电性能 由于石墨是一种良好的导电剂, 因此, 在正极混合物中加入石墨进行恒电流放电。图 1 描绘了 Li/CuS 电池的放电曲线。从图 1 来看, 石墨含量增多时, 放电容量增大, 而石墨含量减少时, 并不能消除放电初期的高波电压。

电池的电动势 文献中, 曾将 Li/CuS 电池的阴极反应当作复相反应看待:



也有人认为发生如下的复相反应^[1]:



如果电池反应如上所述, 则其电动势就不超过 2.40 V, 但本实验测得的该电池电动势均在 3.2 V 以上(表 1), 显然与上述复相反应的观点相矛盾。

X 射线衍射分析 为了探讨 Li/CuS 电池的阴极放电反应, 将硫化铜(分析纯)及放过电的正极片进行 X 射线衍射试验(图 2)。该图峰顶的数字代表面间距的数值。在放电的阴极试样中, 没有新的衍射峰出现, 峰的位置也没有明显的移动, 更没有硫化亚铜及铜的特征峰出现, 但硫化铜特征峰相对强度明显减弱, 这种现象可能与锂嵌入硫化铜晶格有关。

Li/CuS 电池的阴极反应及 $E=f(\alpha)$ 函数关系式 综上所述, Li/CuS 电池的阴极反应不是复相反应。国内外在对 Li/TiO₂^[7], Li/CuO^[8], Li/CuS^[9], Li/TiS₂^[10] 及 Li/Li_xNa_{0.1}CrS₂^[11] 电池的研究工作中, 曾提出过“嵌入反应”的观点。本文企图以这种观点为借鉴, 研究电池电动势与放电深度的关系。

利用 Tomczuk 等^[10]的处理方法, 首先, 假定电池的反应式为:



又假定, 阴极反应为均相反应, 反应产物能形成固溶体, 且将此体系看成正规溶液, 因此

* $\alpha = ItM/FW$, I 代表放电电流 (A), t 代表放电时间 (s), F 代表法拉第常数, M 代表硫化铜的摩尔质量, W 代表硫化铜的重量 (g)。

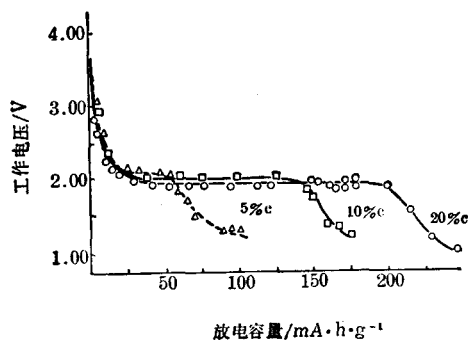


图 1 石墨含量对 Li/CuS 电池阴极性能的影响
放电电流 250 μA ; 室温 17~18°C

表 1 Li/CuS 电池的电动势及其温度系数

放 电 深 度	电 池 的 电 动 势 (V)		温 度 系 数 $10^{-4}(\text{V/K})$
	298.15 K	308.15 K	
0.048	3.452	3.446	-6
0.059	3.352		
0.077	3.336		
0.123	3.271	3.268	-3
0.161	3.256	3.251	-5
0.411	3.369	3.363	-6
0.691	3.347	3.343	-4
0.858	3.343		
0.876	3.342	3.337	-5

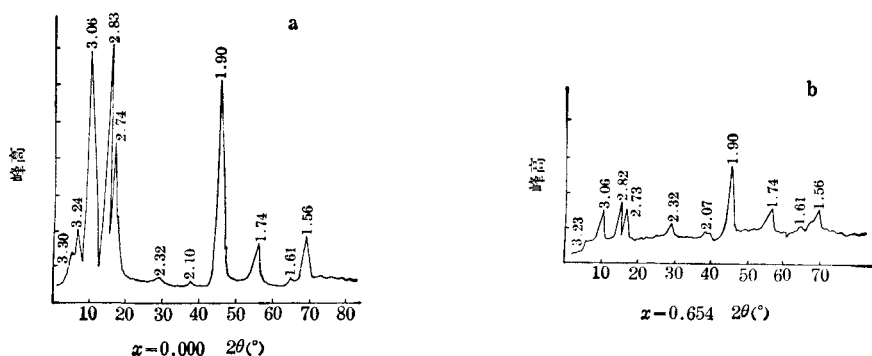


图 2 X 射线衍射图谱

$$RT \ln r_{\text{CuS}} = kx^2 \quad (7)$$

$$RT \ln r_{\text{LiCuS}} = k(1-x)^2 \quad (8)$$

其中 r 为活度系数, k 为常数, x 为放电深度, 也可看作摩尔数, 表示 LiCuS 的浓度.

又假定, 电池的电动势符合 Nernst 公式:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{LiCuS}}}{a_{\text{CuS}}} \quad (9)$$

其中

$$a_{\text{LiCuS}} = r_{\text{LiCuS}} \cdot x$$

$$a_{\text{CuS}} = r_{\text{CuS}} \cdot (1-x)$$

得

$$E - \frac{RT}{F} \ln \frac{1-x}{x} = \left(E^0 - \frac{k}{F} \right) + \frac{2k}{F} \cdot x \quad (10)$$

或写为:

$$E - \frac{RT}{F} \ln \frac{1-x}{x} = a + bx \quad (11)$$

显然, 若以 $E - \frac{RT}{F} \ln \frac{1-x}{x}$ 对 x 作图, 得到一条直线. 在本实验范围内, 该直线的线性很差, 相关系数为 0.6998. 产生偏差的原因, 可能是由于式(6)不能代表该电池的反应, 为此假设电池反应式为:



因此, 电池电动势:

$$E = E^0 - \frac{RT}{xF} \ln \frac{a_{\text{Li}_x\text{CuS}}}{a_{\text{CuS}}} \quad (13)$$

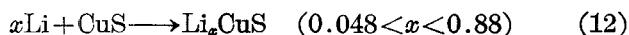
其他假设同前, 由此导出

$$E - \frac{RT}{xF} \ln \frac{1-x}{x} = E^0 + \frac{2k}{F} - \frac{k}{F} \cdot \frac{1}{x} \quad (14)$$

令 $a' = E^0 + 2k/F$, $b' = -k/F$, 则得

$$E - \frac{RT}{xF} \ln \frac{1-x}{x} = a' + b' \cdot \frac{1}{x} \quad (15)$$

实验表明, 若以 $E - \frac{RT}{xF} \ln \frac{1-x}{x}$ 对 $1/x$ 作图, 得到一条线性很好的直线(图 3), 相关系数为 -0.9994 , 这就表明 Li/CuS 电池的放电反应可以用式(12)表示:



此外, 还测得 $k = 7610 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E^0 = 3.342 \text{ V}$.

根据文献[10]报道的 Li/TiS_2 电池的电动势与 x 值等数据, 若用式(11)来处理, 则 $a = 2.020 \text{ V}$, $b = -0.429 \text{ V}$, $k = -20.70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E^0 = 1.805 \text{ V}$, 相关系数为 0.9726 . 若用式(15)来处理, 则 $a' = 2.558 \text{ V}$, $b' = -0.239 \text{ V}$, $k = 23.07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 相关系数为 -0.9879 . 所以从相关系数来看, 式(15)不仅适用于 Li/CuS 电池, 而且也适用于 Li/TiS_2 电池.

嵌入反应的自由能变化 ΔG_i 和熵变 ΔS_i 根据式(12), 可以测得和计算 ΔG_i 和 ΔS_i . 在嵌入反应中, E 随着 x 而变化, 所以其可逆电功应取积分形式:

$$\Delta G_i = -F \int_0^x E dx \quad (16)$$

同理,

$$\Delta S_i = F \int_0^x \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P dx \quad (17)$$

从表 1 来看, 可以将温度系数看作常数, 即当 x 变化时, $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$ 是恒定的. 表 1 中 $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$

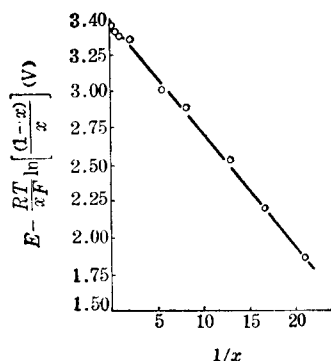


图 3 $E - \frac{RT}{xF} \ln \frac{1-x}{x}$ 对 $1/x$ 的关系 (298.15 K)

表 2 嵌入反应的 ΔG_i 和 ΔS_i 298.15 K

x	$-\Delta G_i$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$-\Delta S_i$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
0.048	16.4	2
0.059	20.0	
0.077	25.8	
0.123	40.5	6
0.161	52.5	8
0.411	132.4	19
0.691	223.1	32
0.876	282.8	41

的六个数值的算术平均值为 $(4.8 \pm 0.9) \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$. 因此式(17)可写为

$$\Delta S_i = -4.8 \times 10^{-4} Fx \quad (18)$$

实验测得的 ΔG_i 和 ΔS_i 列于表 2.

实验结果表明, ΔG_i 和 x 成线性关系(图 4). 而且, $-\Delta G_i = A + Bx$, 其中 A 是直线的截距, B 是直线的斜率, $A = 0.9 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $B = 321.6 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 相关系数等于 0.9999. 这说明这个嵌入反应的 ΔG_i 具有加和性.

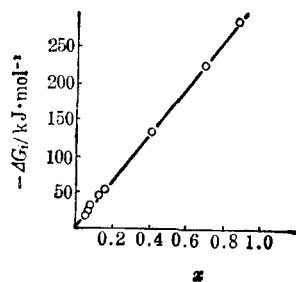


图 4 $-\Delta G_i$ 与 x 的关系
(298.15 K)

硫化铜阴极的循环伏安曲线 图 5、6 为硫化铜阴极的三角波电位扫描循环伏安曲线. 图 5 的曲线形状与图 6 有明显的差别, 可能是扫描速度不同所引起的. 在快扫描条件下 (715mV/s), 初始循环所记录的曲线能和第 225 次循环以后记录的扫描曲线相重合. 从图 6 来看, 电池的放电平段电流为 6mA . 从图

5 来看, 电池的放电最高电流高达 90mA . 前者比 Li/CuO 电池循环伏安曲线的放电电流高一个数量级^[8].

从图 6 来看, 如果将曲线 ABC 与横轴线之间所包括的面积用 A_c 表示, 曲线 ADC 与横轴线之间所包括的面积用 A_a 表示. 显然, A_c 与 A_a 不但形状相似而且面积几乎相等, 因此从原则上讲, Li/CuS 电池有可能成为二次锂电池^[1,11].

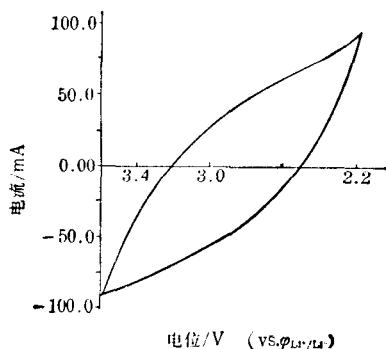


图 5 Li/CuS 电池阴极的循环伏安曲线
扫描速度 715mV/s ; 室温 26°C ; 循环次数 225 次

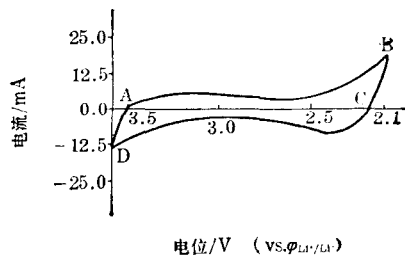


图 6 Li/CuS 电池阴极的循环伏安曲线
扫描速度 15mV/s ; 室温 26°C

本工作得到电子工业部的资助, 特此致谢.

参 考 文 献

- [1] Dampier, F., W., *J. Electrochem. Soc.*, **1981**, *128*, 2501.
- [2] Dampier, F., W., *J. Electrochem. Soc.*, **1974**, *121*, 656.
- [3] Gabano, J. P.; Dechenaux, V.; Gerbier, G.; Jammot, J., *J. Electrochem. Soc.*, **1972**, *119*, 459.
- [4] Mellors, G., W., *US 3 907 597*, **1975** [*Chem. Abstr.* **1976**, *84*, 20262].
- [5] Eichinger, G.; Besenhard, J. O., *J. Electroanal. Chem.*, **1976**, *72*, 1.
- [6] Bonino, F.; Lazzari, M.; Rivolta, B.; Scrosati, B., *J. Electrochem. Soc.*, **1984**, *131*, 1493.
- [7] 邢雪坤, 史美伦, 杨清河, 吴浩青, *化学学报*, **1982**, *40*, 201.
- [8] 邢雪坤, 肖 明, 李 川, 吴浩青, *化学学报*, **1984**, *42*, 220.
- [9] Fournie, R.; Messina, R.; Perichon, J., *J. Appl. Electrochem.*, **1979**, *9*, 329.
- [10] Tomczuk, Z.; Anderson, K. E.; Vissers, D. R.; Roche, M. F., *J. Electrochem. Soc.*, **1980**, *127*, 1881.
- [11] Moshter, R. V.; Maner, V.; Nassalevska, A., *J. Electrochem. Soc.*, **1981**, *128*, 1399.

The Cathodic Behavior of Copper Sulfide in Lithium Cells

Lu Wen-Bin* Zhou Dong-Xiang Wu Hao-Qing

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai)

Abstract

The behavior of CuS as positive electrodes for Li cells was investigated using an electrolyte made of a mixed solvent comprising 40% propylene carbonate (PC), 30% 1, 2-dimethoxyethane (1, 2-DME) and 30% tetrahydrofuran (THF). The cathodic reaction of CuS in ambient temperature Li cells is



The EMF (electromotive force) of the Li-CuS cells and x have been measured and could be treated in terms of regular solution model. The EMF equation

$$E - \frac{RT}{xF} \ln \frac{1-x}{x} = E^0 + \frac{2k}{F} - \frac{k}{F} \cdot \frac{1}{x}$$

has been examined. The possibility of CuS as positive electrodes for rechargeable Li cells was demonstrated by typical voltammetric curves.