



石墨— AlCl_3 的熔盐电解合成及电化学性能

房艳 康永峰 葛芹 余世英

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

关键词: 石墨插入化合物 电解合成 阴极材料

自六十年代以来,随着石墨插入化合物(GIC)材料在超导体、催化剂、高能量密度电池和有机反应试剂中的出现,人们对石墨层间化合物制备^[1-3]、性质和结构^[4-7]进行了详细研究。本文采用石墨作阳极,不锈钢作阴极,熔融电解四氯铝锂(或四氯铝钠),使 AlCl_3 分子插入到石墨层间,形成了 AlCl_3 -GIC。从电化学合成角度为该化合物制备提出了一种新方法。与已报道石墨插入化合物合成方法、两区蒸气转移技术、液相插入法、溶液电化学方法和共插入法相比较,熔盐电解制备的优点在于,不仅反应速度快,而且产物中熔体化合物的插入量可直接通过电解电流予以控制,从而获得一系列不同插入量的 AlCl_3 -GIC。

石墨层间化合物的用途之一,是作为高能锂电池的正极材料。这种受体型化合物,在非水电解质溶液中用作锂电池的正极材料,能够接受阳极溶解下来的锂离子,形成 $\text{Li}_x(\text{C}_6\text{AlCl}_3)$ 三元插入化合物。在小电流放电时,能够给出 $720\text{mA} \cdot \text{h} / \text{g}$ 放电容量(终止电压为2V)。

实 验

一、试剂和仪器

实验中所用试剂 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 AlCl_3 、 NaCl 、丙烯碳酸酯(PC)均为化学纯或分析纯。无水氯化锂由 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 经真空脱水制得。PC在使用前经减压蒸馏提纯,与自制纯度98%的 LiAlCl_4 配制成 $1.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的电解质溶液。

样品X射线粉晶衍射和微区分析分别在D/MAX-3B型X射线(日本)和JXA-733电子探针分析仪上测定。

电化学测量均在以锂作为对电极和参考电极的三电极体系中进行。研究电极以钼壳中放置不锈钢网作集流体,按 $10\text{mg} / \text{cm}^2$ 涂 AlCl_3 -GIC(PTFE粉末作粘结剂)在其表面上,烘干待用。

二、 AlCl_3 -GIC的电化学制备方法

电极:石墨阳极用甘肃省海石弯碳素厂生产的光谱纯石墨棒加工而成,电极面积大约在 $4\text{-}6\text{cm}^2$ 之间。阴极材料为不锈钢。

熔盐:在干燥箱中把等摩尔量的无水 AlCl_3 与无水 LiCl (或 NaCl)研细、混匀后,装入玻璃

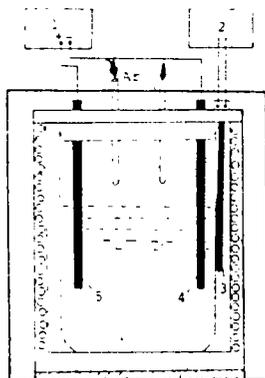
电解槽, 在干燥氩气保护下, 180℃ 熔融。

按图 1 所示装置, 在上述制备的四氯铝酸盐熔盐中插入石墨阳极和不锈钢阴极, 在适当电流下进行电解, 直至有效电极全部腐蚀。电解产物用稀盐酸洗涤, 以除去混在其中的电解质。电解条件试验分别用不同电流密度(0.03~0.22 A/cm²), 在 LiAlCl₄ 和 NaAlCl₄ 熔盐中进行。

图 1 G-AlCl₃ 电解装置

Fig. 1 G-AlCl₃ electrolysis apparatus

- 1、power source
- 2、accurate temperature controller
- 3、Pt-Pt (Rh) thermocouple
- 4、stainless steel cathode
- 5、graphite anode



三、电解产物的组成分析

按 3ml 浓 H₂SO₄, 0.5g 样品的比例在铂金坩埚中加入待分析样品和酸, 在电炉上进行烟化处理, 待不冒白烟时转入高温炉中 800℃ 灼烧至恒重。称取残余物 Al₂O₃ 的重量, 换算出 AlCl₃-GIC 中 AlCl₃ 的百分含量, 由差减法求得石墨含量。

结果与讨论

一、电解过程中的电极反应

当在(+)石墨 / LiAlCl₄ 熔融 / 不锈钢(-)电化学体系中进行电解时, 外加电场的作用使熔盐中的 Li⁺朝阴极迁移, 并在阴极上获得电子, 形成锂原子, 发生 Li⁺+e⁻→Li 反应; 与此同时, AlCl₄⁻ 离子向阳极迁移, 在阳极上失去电子, 被氧化成 Cl 和 AlCl₃, 初生态的原子氯很快两两结合, 生成 Cl₂ 放出(电解时, 阳极放出的气体能使湿润的品红试纸退色), AlCl₃ 则以与化学插入法相同的方式插入到石墨的弱的范德瓦尔斯层间。随着 AlCl₃ 插入量的增加, 石墨电极表面膨胀, 导致表层石墨剥落。此时, 石墨电极上所发生的反应实际上是电化学—化学偶联反应。阳极反应为 nC+AlCl₄⁻→C_n·AlCl₃+1/2Cl₂↑, 电解过程的总反应方程式为:



式中 n 值依赖于电解时通过电极的电量而变。

当然, 这里给出的电极反应方程式, 只表示电解过程中电极上所发生的主要反应。至于电解中, 阳极上有没有氯的共插入、夹杂或石墨对 Cl₂ 的吸附及部分 AlCl₄⁻ 插入等情况存在, 这里本文不作详细讨论。

二、电解电流对 AlCl₃ 插入量的影响

图 2 给出电流与电解产物中 AlCl₃ 插入量变化的对应关系。由图可见, 电解产物中 AlCl₃ 插入量随电解电流密度的增加而减少。换句话说, 插入物中碳原子数目随电解电流的增大而增加。GIC 最主要的结构特征是能够形成阶次状态, 即插入层和石墨沿 C 轴方向有序地排列。阶数表示两相邻插入层之间的碳原子数。在熔盐电化学反应过程中, 阶数受电流和电量控制。其主要原因在于, 首先, 插入组分的含量与单位体积石墨电极所通过的电量有关; 其次, 还与插入

物种在石墨电极中的扩散和电极膨胀有关。

表 1 G- AlCl_3 电解条件试验数据

Table 1 Composition of G- AlCl_3 by Electrolysis Preparation at Various Conditions

condition number	initial current density A / cm^2	time min	average voltage V	temperature $^{\circ}\text{C}$	AlCl_3 content in product wt. %	electrolyte
1	0.03	46	2.85	185	43.8	LiAlCl_4
2	0.09	14	4.63	174	36.1	LiAlCl_4
3	0.16	10	4.00	180	35.3	LiAlCl_4
4	0.22	10	4.20	190	31.7	LiAlCl_4
5	0.03	75	2.50	180	46.7	NaAlCl_4

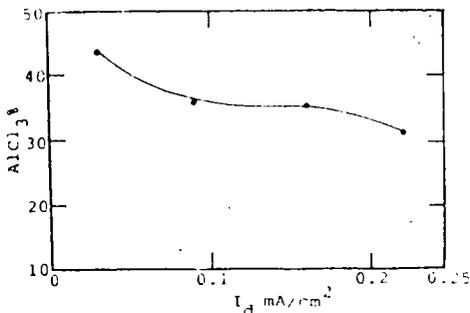


图 2 AlCl_3 含量与电解初始电流密度的关系图

Fig. 2 Plot of AlCl_3 contents vs electrolysis initial current densities

表 1 给出不同起始电流密度下, 制备 AlCl_3 -GIC 所消耗的时间、电解过程电压平均值和相应 AlCl_3 的百分含量。由表可见, 随电解起始电流密度的增加, 电解所消耗的时间依次缩短, 电解产物中 AlCl_3 的含量也依次减少。这是由于在小电流 ($0.02 < I_d < 0.1$) 电解时, 石墨电极上电化学反应生成的 AlCl_3 有相对较多的时间向电极纵深和周围扩散, 而使第二步的化学插入过程进行得比较彻底。因此, 从电极上剥落下来的粉末中不仅 AlCl_3 的分布比较均匀, 而且含量高。相反, 当大电流 ($I_d = 0.1 \sim 0.3 \text{ A}/\text{cm}^2$) 电解时, 样品表面和内部插入组分的阶次状态不一致, 表面插入的分子受石墨层面的阻碍, 不能及时地扩散到内部所致。

三、介质和温度对电解的影响

常见碱金属四氯铝酸盐的熔点分别为 LiAlCl_4 146 $^{\circ}\text{C}$ 、 NaAlCl_4 153 $^{\circ}\text{C}$ 和 KAlCl_4 256 $^{\circ}\text{C}$ 。在 AlCl_3 -GIC 的电解制备中, 一般说来, 要求熔盐温度较其熔点温度高出 30~40 $^{\circ}\text{C}$ 为宜。温度过高容易引起熔盐中 MAlCl_4 分解产生 AlCl_3 升华和氯化物析出。相反, 如果温度过低, 将导致熔盐电阻增大, 电解过程不易进行。

当在任何一种四氯铝酸盐中进行电解时, 除了温度差异之外, 阳极电解产物在插入组分含量相同的条件下, 组成、结构均相同。这是因为, 无论在何种盐中电解, 石墨阳极上所发生的电极反应是相同的。

四、产物的 X 射线物相和微区分析

AlCl_3 -GIC 样品的表面能谱电子显微分析结果表明, 各种样品中插入组分的分布不均匀。而且不均匀程度随电解电流的增大而增加, 这与上述讨论结果是一致的。

图 3 给出石墨和 AlCl_3 -GIC 的 X 射线粉晶衍射结果。由图可见, 电解产物中除了石墨特

征峰衍射强度明显减弱外, 还有一些新峰出现, 均表明 $\text{AlCl}_3\text{-GIC}$ 的形成以及插入量对衍射峰强度的影响。

图3 G、 G-AlCl_3 X射线粉晶衍射图

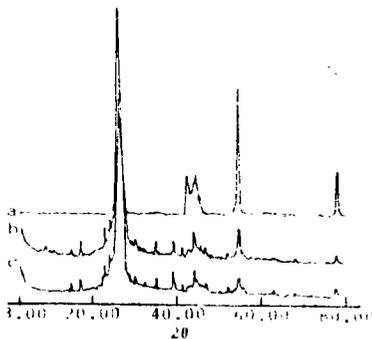
Fig. 3 X-ray powder diffractogram of G and G-AlCl_3

a graphite

b G-AlCl_3 (56.7%) prepared in

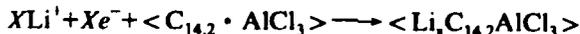
NaAlCl_4 molten salt

c G-AlCl_3 (43.8%) prepared in LiAlCl_4 molten salt



五、 $\text{AlCl}_3\text{-GIC}$ 的电化学性质

图4是 $\text{C}_{14.2} \cdot \text{AlCl}_3\text{-GIC}$ 在 $\text{PC}-1.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{LiAlCl}_4$ 电解质溶液中的放电曲线。该电池的开路电动势大约为 3V。在 $I_d = 26\mu\text{A} / \text{cm}^2$ 电流密度下放电 290h, 终止电压 2V, 给出 722mAh/g 的比容量。电化学反应为:



式中 X 值为 8.2, 即锂插入的摩尔数。

从图5a可见, 当 $\text{C}_{14.2} \cdot \text{AlCl}_3$ 薄膜电极的电位(vs.Li)向负方向扫描时, 开始了锂在正极中的嵌入反应。当电位达到约 2V 时, 出现了阴极还原峰(I_p^{red}), 与放电曲线坪台相对应。根据循环伏安法不可逆过程的处理方法(图5a)和电流阶跃技术测得锂在 $\text{C}_{14.2} \cdot \text{AlCl}_3$ 阳极材料中的化学扩散系数为 $D = 1.50 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

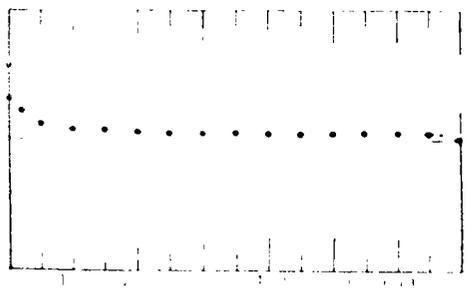


图4 $\text{C}_{14.2}\text{AlCl}_3$ 在 $\text{PC}-1.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{LiAlCl}_4$ 电解质溶液中的放电曲线

Fig. 4 Discharge curve of $\text{C}_{14.2}\text{AlCl}_3$ in $1.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{LiAlCl}_4\text{-propylene carbonate}$ solution

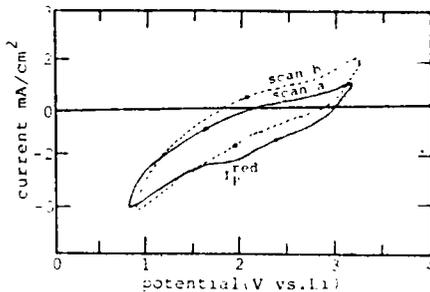


图5 $\text{C}_{14.2}\text{AlCl}_3$ 在 $\text{PC}-1.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{LiAlCl}_4$ 电解质溶液中的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms of $\text{C}_{14.2}\text{AlCl}_3$ in $1.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{LiAlCl}_4\text{-PC}$ at different scan rates

a $V = 50\text{mV} / \text{s}$ b $V = 200\text{mV} / \text{s}$

