

熔盐电解 $\text{LiCl-KCl-AlCl}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 共析出制备 Al-Li-La 合金

韩丽艳^a 韩伟^{b*} 王冠娟^b 孙怡^b 孙婷婷^b

(^a吉林工业职业技术学院应用化工系 吉林 132013; ^b哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院 哈尔滨 150001)

摘要 研究了 $\text{LiCl-KCl-AlCl}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 熔盐体系中共析出制备 Al-Li-La 合金的可行性。研究表明,在 LiCl-KCl 熔盐中, AlCl_3 将 La_2O_3 氯化为 LaCl_3 , 使电解制备 Al-Li-La 合金顺利进行。借助循环伏安法对熔盐体系的电化行为进行分析发现,对质量比为 45:45:5:2 的 $\text{LiCl-KCl-AlCl}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 熔盐,当阴极电流密度大于 0.25 A/cm^2 , 可以实现 Al、Li 和 La 的共析出。通过研究电解温度、阴极电流密度和电解时间对合金组成的影响,得到了较佳的电解参数:电解温度 $650 \text{ }^\circ\text{C}$, 在 LiCl-KCl 混合熔盐中加入质量分数为 5% 的 AlCl_3 和 2% 的 La_2O_3 , 阴极电流密度 12.5 A/cm^2 , 电解时间 1 h。X 射线衍射对合金分析测试表明,合金主要由 Al_2La 和 βLi 组成。

关键词 Al-Li 合金, 共析出, 熔盐, La_2O_3

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2013)06-0698-07

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2013.20577

在铝中加入 1% (质量分数,下同) 的锂,密度可降低 3%,弹性模量提高 6%;加入 2% 的锂,密度降低 10%,弹性模量提高 25% ~ 35%^[1-3]。可见,Al-Li 合金是一种综合性能好、具有巨大开发潜力的轻质合金,具有密度低、弹性模量、比强度和比刚度高的特点,被认为是 21 世纪航空航天飞行器主要的结构材料之一,在舰船以及兵器工业中也具有很大的应用潜力^[4]。然而,Al-Li 合金也存在机械性能差和高温性能不足等缺点^[5],阻碍了 Al-Li 合金的发展与应用。向 Al-Li 合金中添加稀土元素,可以提高 Al-Li 合金的机械性能和高温性能,克服铝锂合金本身存在的不足^[5-6]。稀土金属 (RE) 由于具有独特的核外电子排布,作为合金元素时可以净化合金熔体、改善合金组织、提高合金室温及高温力学性能、增强合金耐蚀性能等作用^[7]。

传统生产 Al-Li 合金多采用对掺法,将电解制备的铝和电解制备的锂在混合炉中重熔配制而成。既增加了二次重熔中金属锂的损失,又增加了重熔热耗。针对这一问题,本文采用熔盐电解共析出的方法,直接从原料出发一步制得 Al-Li-La 合金。在熔盐体系中共析出制备合金已经被国内外广泛重视。Ebe 等^[8]研究了 Sb(III)、Bi(III) 和 Te(IV) 在 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ 体系中的电化行为,电解析出了 Bi-Te 合金。Polyakova 等^[9]也在氟氯化物熔盐中以 Ti(IV) 和 Nb(V) 为原料,电解共析出制备了 Ti-Nb 合金。西班牙学者 Castrillejo 等^[10-13]在 LiCl-KCl 中添加稀土氯化物,在 Al 电极上析出稀土金属,制备了 Al 和稀土的一系列合金。本课题组也已成功制备了 Mg-Li-RE ^[14-16] 系列合金。本文以 La_2O_3 为稀土原料,在 LiCl-KCl-AlCl_3 熔盐体系中共电解制备 Al-Li-La 合金,采用电化学方法探讨 Al-Li-La 沉积的电化行为,并用 X 射线衍射分析合金组成,同时对电解温度、阴极电流密度和电解时间等因素对合金成分的影响加以讨论,得到较佳的工艺条件。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

实验所用试剂 LiCl 、 KCl 、 AlCl_3 和 La_2O_3 均为分析纯,其中 LiCl 和 KCl 分别在 300 和 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 的马福炉里干燥 24 h, 去除水分之后使用。实验采用钨丝 (1 mm) 为阴极,光谱纯石墨棒 (6 mm) 为阳极, Ag/AgCl

为参比电极。阴极用 SiC 砂纸打磨光亮并用丙酮清洗后使用。

实验采用 IM6eX 型电化学工作站(德国 Zahner 公司)进行循环伏安测量。采用 X Series II ICP-MS 型电感耦合等离子体质谱(美国热电公司)分析所得合金样品的化学组成;用 TTR-III Rigaku 型 X 射线衍射仪(日本理学公司)对所得样品的相组成进行分析。

1.2 实验方法

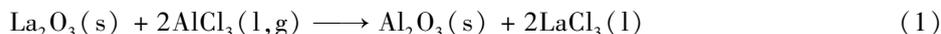
溶解度测定方法:考虑到 La₂O₃ 的密度远大于熔融盐的密度,因此溶解度测定采用饱和法^[17]。电化学实验方法:以 45 g 干燥脱水后的 KCl 和 45 g 干燥脱水后的 LiCl 混合物为电解质体系,加入坩埚中,置于电阻炉内,待熔化后,在 -2.0 V (vs. Ag/AgCl) 电位下预电解 40 min 进一步除去熔盐中的杂质,然后按所需比例添加无水 AlCl₃ 和 La₂O₃ 粉末,在不同实验条件下电解制备 Al-Li-La 合金。整个实验过程均在 Ar 气保护下进行。

2 结果与讨论

2.1 氯化铝对 La₂O₃ 的氯化作用

图 1 为不同熔盐体系 La₂O₃ 溶解度曲线。从图 1 可以看出,在熔盐 KCl-LiCl 中不添加 AlCl₃ 时,La₂O₃ 溶解度非常低,几乎不溶;当熔盐中添加质量分数 5% 的 AlCl₃ 之后,La₂O₃ 在熔盐中的溶解度明显增大。当温度为 650 °C 时,La₂O₃ 在熔盐体系中的溶解度为 3.54% (质量分数),并且随着温度的升高,La₂O₃ 的溶解度迅速增大。

Papathodorou 等^[18]认为,AlCl₃ 可以与熔盐中的氧化钪发生反应生成氯化钪,促进氧化稀土在熔盐中溶解。由于 La₂O₃ 与 Sm₂O₃ 性质相似,AlCl₃ 与 La₂O₃ 可能也会发生类似的反应:



根据热力学数据^[19],在 650 °C 下,该反应的吉布斯自由能 $\Delta G = -530.42 \text{ kJ/mol}$,说明在实验条件下,反应是可以发生的。

为了验证上述反应的发生,取 41.6% KCl、41.6% AlCl₃ 和 16.8% La₂O₃ 的混合物在 Ar 气保护下加热至 650 °C,反应 2 h 后冷却至室温,再对其进行 XRD 表征,结果见图 2。由图 2 可以看出,图中有较强的 LaCl₃ 特征峰,证明确实发生了上述氯化反应。

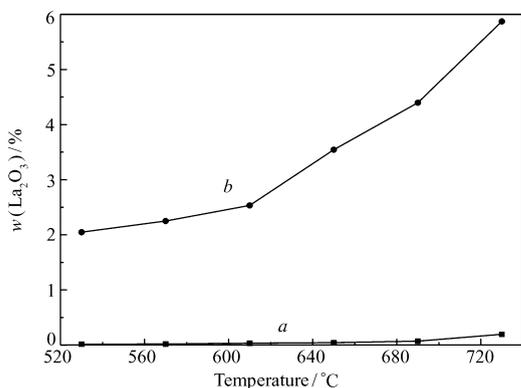


图 1 氧化镧在不同熔盐体系中的溶解度

Fig. 1 Solubility of La₂O₃ in 50 % KCl-50% LiCl (a) and 42.5% KCl-42.5% LiCl-5% AlCl₃ (b) molten salt systems

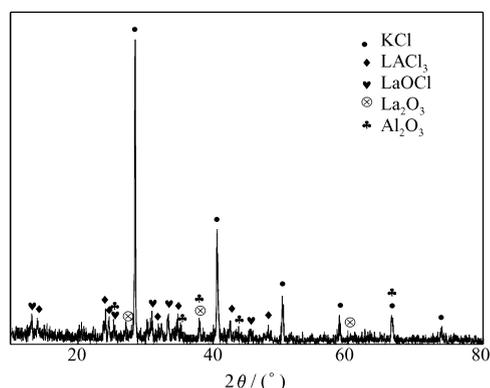


图 2 41.6% KCl、41.6% AlCl₃ 和 16.8% La₂O₃ 在 650 °C 反应产物的 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of the reaction product of 41.6% KCl, 41.6% AlCl₃ and 16.8% La₂O₃ at 650 °C for 2 h

2.2 LiCl-KCl-AlCl₃-La₂O₃ 熔盐体系的电化学行为

2.2.1 LiCl-KCl-AlCl₃-La₂O₃ 熔盐体系的循环伏安曲线 图 3 为在温度 650 °C 时, LiCl-KCl 熔盐体系和 LiCl-KCl-AlCl₃ (5%) -La₂O₃ (2%) 熔盐体系在铂电极 ($S = 0.32 \text{ cm}^2$) 上的循环伏安曲线,扫描速率为 0.1 V/s。图中曲线 a 为 LiCl-KCl 体系的循环伏安曲线,曲线中只出现 1 对还原氧化峰 D 和 D', 对应金属离子 Li(I) 的还原和氧化。图中曲线 b 为 LiCl-KCl 体系添加 2% La₂O₃ 之后的循环伏安曲线,曲线中

没有出现新的还原氧化峰,这是 La_2O_3 在熔盐中浓度低造成的。曲线 *c* 为 $\text{LiCl-KCl-AlCl}_3(5\%)-\text{La}_2\text{O}_3(2\%)$ 熔盐体系的循环伏安曲线,与曲线 *a* 和 *b* 对比可以发现,除了 D 和 D' 之外,还出现了 3 对还原氧化峰 A/A'、B/B' 和 C/C'。其中峰电位在 -0.97 V 的还原峰 A 和相对的氧化峰 A' 对应金属 Al(III) 的沉积和溶解^[20],峰电位在 -1.88 V 的还原峰 C 和对应的氧化峰 C' 对应稀土离子 La(III) 的还原和氧化^[21]。而在 Al 和 La 之间的信号峰 B 是由于形成铝镧合金造成的^[20],对应的氧化峰 B' 则是镧从铝镧合金中溶解造成的。这也进一步说明了 AlCl_3 对 La_2O_3 的氯化作用。通过循环伏安曲线可知,在质量比为 45:45:5:2 的 $\text{LiCl-KCl-AlCl}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ 熔盐中,可以实现 Al(III)、Li(I) 和 La(III) 的共析出。在 Al-Li-La 合金制备过程中,随着电解的进行,熔盐中 La(III) 被还原为金属镧,促进氯化反应(1)向右进行。

2.2.2 $\text{LiCl-KCl-AlCl}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ 熔盐体系的计时电位曲线 计时电位法能够通过电流的阶跃测量对应每一个电化学反应过程的平台。因此,在 $\text{LiCl-KCl-AlCl}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ 熔盐体系中,采用计时电势法进一步研究了 Al-Li-La 合金共电沉积的电化学过程。图 4 为在 LiCl-KCl 熔盐体系中以钼为研究电极分别添加 5% AlCl_3 和 2% La_2O_3 所得的不同阴极电流强度下的计时电位曲线。在电化学窗口内,观察到了 4 个电位平台:在低的电流密度下率先出现的平台 1 代表着 Al(III) 离子在 Mo 上沉积为金属 Al 的过程;当阴极电流低于 -35 mA (电流密度为 -0.11 A/cm^2) 时,曲线出现另外一个平台(平台 2),结合前面的循环伏安曲线分析(图 1),这 2 个对应于 La(III) 离子在预先沉积金属 Al 的 Mo 电极上的欠电位沉积;当电流强度达到 -45 mA (电流密度为 -0.14 A/cm^2) 时,出现了第三个平台(平台 3),这是稀土 La(III) 在 Mo 电极上的沉积;第四个平台(平台 4)代表着 Li(I) 离子还原为金属 Li 的过程,在此电流强度 -80 mA 下(电流密度: -0.25 A/cm^2),铝、锂和镧发生了共析出。其中,Al、Li 和 La 的沉积电位范围和循环伏安一致。

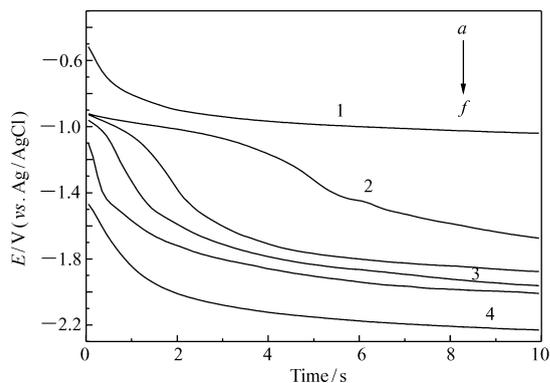


图 4 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 在钼电极上, $\text{LiCl-KCl-AlCl}_3(5\%)-\text{La}_2\text{O}_3(2\%)$ 熔盐体系的计时电位曲线

Fig. 4 Chronopotentiograms obtained at different current intensities on a molybdenum electrode in $\text{LiCl-KCl-AlCl}_3(5\%)-\text{La}_2\text{O}_3(2\%)$ melts at $650\text{ }^\circ\text{C}$ I/mA : a. -25; b. -35; c. -45; d. -55; e. -65; f. -80

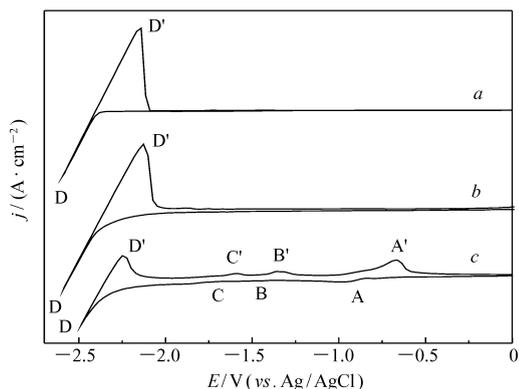


图 3 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 在钼电极上 LiCl-KCl 熔盐体系添加 AlCl_3 和 La_2O_3 的循环伏安图

Fig. 3 Typical CVs of the LiCl-KCl melts with/without addition of AlCl_3 or La_2O_3 on a molybdenum electrode at $650\text{ }^\circ\text{C}$

Scan rate: 0.1 V/s . a. LiCl-KCl ; b. $\text{LiCl-KCl-La}_2\text{O}_3(2\%)$; c. $\text{LiCl-KCl-AlCl}_3(5\%)-\text{La}_2\text{O}_3(2\%)$

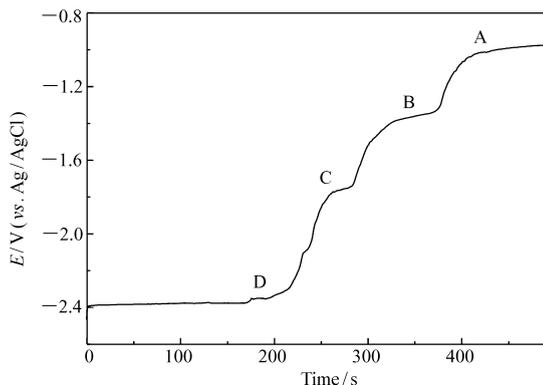


图 5 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 在钼电极上 $\text{LiCl-KCl-AlCl}_3(5\%)-\text{La}_2\text{O}_3(2\%)$ 熔盐体系中 -250 mA 沉积 2 min 后得到的开路计时电位曲线

Fig. 5 Open circuit chronopotentiometry on a molybdenum electrode after electrodepositing with -250 mA for 2 min at $650\text{ }^\circ\text{C}$

2.2.3 LiCl-KCl-AlCl₃-La₂O₃熔盐体系的开路计时电位曲线 为了进一步说明铝锂镧合金的形成机理,采用开路计时电位法对 LiCl-KCl-AlCl₃(5%)-La₂O₃(2%)熔盐体系进行研究,得到开路计时电位曲线。图5为在 LiCl-KCl-AlCl₃(5%)-La₂O₃(2%)熔盐体系中,温度 650 °C,在 -250 mA 沉积 2 min 后测得的开路计时电位曲线。在曲线中可以看到先后出现 4 个平台。在 -2.30 V 出现平台 D,这是由于沉积的金属锂溶解形成的,然后在 -1.75 V 出现平台 C,这是由于沉积的金属镧氧化成 La(III)造成的,平台 B 出现在 -1.36 V,这是由于金属镧在之前沉积的 Al 上沉积,形成铝镧合金,铝镧合金溶解所形成的。出现在 -1.0 V 的平台 A 则是金属铝得电子被氧化成 Al(III)造成的。这与之前循环伏安法的结果相一致。

2.3 制备 Al-Li-La 合金电解条件的选择

根据循环伏安曲线和开路计时电位曲线,在质量比为 45:45:5:2 的 LiCl-KCl-AlCl₃-La₂O₃熔盐中,当阴极电流密度大于 0.25 A/cm²时,可以实现 Al(III)、Li(I)和 La(III)的共析出。本文以 LiCl-KCl-AlCl₃-La₂O₃为电解质体系,研究了电解工艺因素(电解温度、电流密度和电解时间)对 Al-Li-La 合金组成的影响(采用 ICP-MS 型电感耦合等离子体质谱分析所得合金样品的化学组成),确定了最佳的工艺条件。

2.3.1 电解温度对合金组分的影响 图6为在 LiCl-KCl-AlCl₃(5%)-La₂O₃(2%)熔盐体系中,电流密度为 12.5 A/cm²条件下,恒电流电解得到的合金成分随温度的变化关系图。根据 LiCl-KCl 熔盐体系的相图和 La₂O₃的物理化学性质,分别选择在 500、550、600、650 以及 725 °C 的电解温度下进行实验,电解时间为 45 min。

从图6可以看出,在 500~725 °C 温度范围内,随着温度的升高合金样品中锂含量下降,减小了接近 40%。在本实验的电解质体系中,LiCl 的含量很大,约为 45%,因而锂离子浓度不像铝离子和镧离子受扩散控制,样品中金属锂含量随着温度升高而减小,是因为温度升高,金属锂的烧损和挥发变大造成的。锂的含量减小也造成了金属铝和镧含量的相对升高。同时温度升高,有助于铝离子和镧离子的扩散,促进了铝和镧的析出。

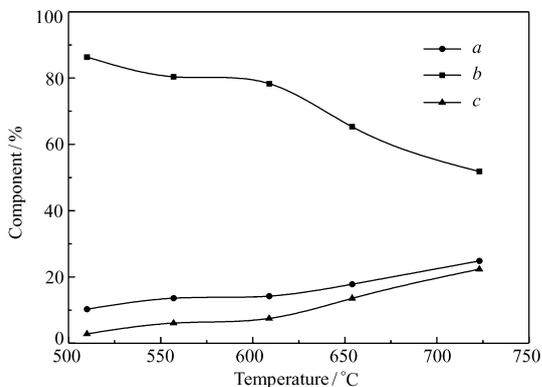


图6 合金成分随温度的关系曲线

Fig. 6 Effect of electrolytic temperature on alloy composition

a. Al; b. Li; c. La

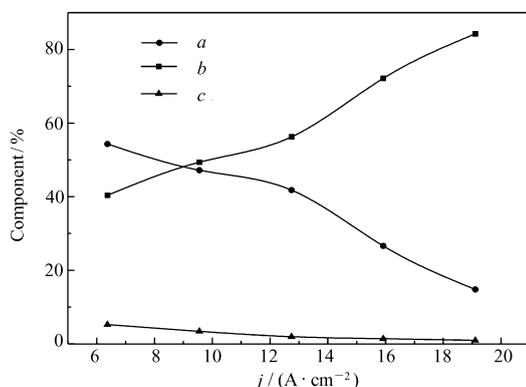


图7 合金成分随阴极电流密度的关系曲线

Fig. 7 Effect of current density on alloy composition at 650 °C

a. Al; b. Li; c. La

2.3.2 阴极电流密度对合金组分的影响 图7为在 LiCl-KCl-AlCl₃(5%)-La₂O₃(2%)熔盐体系中,电解温度为 650 °C 条件下,恒电流电解得到的合金成分随电流密度的变化关系图。电解时间为 1 h,电流密度分别选择 6.37、9.55、12.74、15.92 以及 19.11 A/cm²进行实验。

电解温度对于合金中的锂含量有着重要的影响,过高的温度会造成严重的烧蚀,因而在本实验中控制电解温度在一个比较合适的温度 650 °C。从图中可以看到,随着阴极电流密度从 6.37 A/cm²上升至 19.11 A/cm²,合金中锂的含量明显上升,铝的含量明显下降,镧的含量也有一定下降,这说明阴极电流

密度增大有利于金属锂的析出。原因是由于单位时间内,增加阴极电流密度的体系所消耗的电量大,电解出来的金属相应增多,相对于 AlCl_3 和 LiCl , 体系中 KCl 的百分含量增大,使 AlCl_3 的活度大幅度降低,这样就降低了 Al(III) 离子的析出电位。此时由于 Li(I) 在 Al 或者 Al-Li 合金上的去极化效应,使得 Li 在 Al 上的沉积速率增大,析出的 Li 也就增加。而 La 的沉积虽然也会因为 Li(I) 的去极化作用而增加,但是由于受到其溶解度的限制,而且高 Li 含量的合金密度更小,会漂浮于电解质上,致使与新沉积的 La 不能接触导致分层,所以含量几乎不变甚至会降低。

综上所述,当升高阴极电流密度时,铝的含量会降低,而且由于 Li(I) 在 Al 上的去极化效应,使较易沉积的金属在合金中的含量降低。

2.3.3 电解时间对合金组分的影响 图8为在 $\text{LiCl-KCl-AlCl}_3(5\%)-\text{La}_2\text{O}_3(2\%)$ 熔盐体系中,电解温度为 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,恒电流电解得到的合金成分随电流密度的变化关系图。电流密度为 12.5 A/cm^2 , 电解时间分别选择 30、40、50、60 以及 90 min 进行实验。

从图8可以看出,在本实验的设定条件中,在电解时间 30~90 min 的时间内,合金中锂、铝和镧3种元素均是存在的,说明3种元素是可以实现共析出的。在温度、电流密度以及电解质组成不变的情况下,随着电解时间的增加锂的质量分数逐渐增加,相应的 Al 的质量分数下降,而镧的含量先增大后减小。这是由于在电解质中, LiCl 的含量是大量的,随着电解时间的推移,熔盐中铝离子的浓度下降,电解质中含量最大的锂离子大量沉积,使得合金中锂含量上升,铝和镧的含量下降。

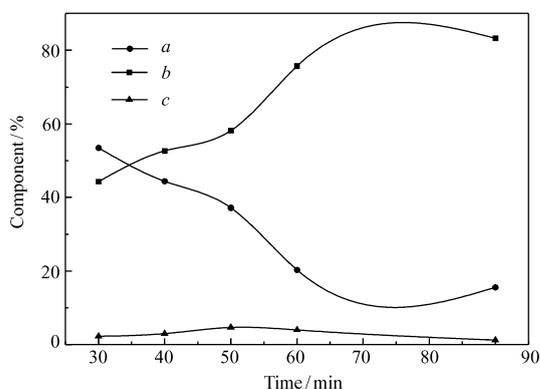


图8 合金成分随电解时间的关系曲线

Fig. 8 Effect of electrolytic time on alloy composition at $650\text{ }^\circ\text{C}$

a. Al ; b. Li ; c. La

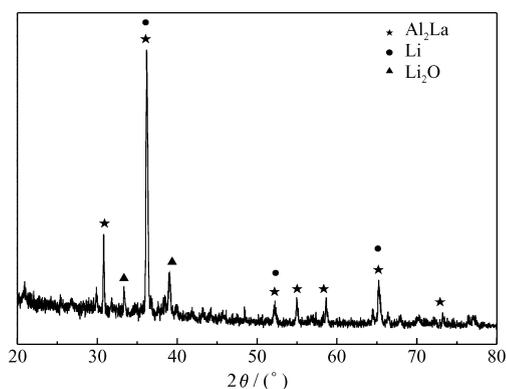


图9 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下钼电极上在含有 $\text{AlCl}_3(5\%)-\text{La}_2\text{O}_3(2\%)$ 的 LiCl-KCl 熔盐体系中恒电流电解 1 h 得到的铝锂镧合金的 XRD 图

Fig. 9 XRD pattern of deposit obtained by galvanostatic electrolysis on a Mo electrode in the LiCl-KCl melts containing 5% AlCl_3 and 2% La_2O_3 at $650\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h

2.4 恒电流电解 Al-Li-La 合金沉积物表征

根据熔盐体系的电化学行为和合金工艺条件的研究结果,以含有 $\text{AlCl}_3(5\%)-\text{La}_2\text{O}_3(2\%)$ 的 LiCl-KCl 为电解质体系,在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下电流密度 12.5 A/cm^2 在钼电极上 ($S=0.32\text{ cm}^2$) 进行恒电流电解 1 h, 所得的 XRD 图见图9。从图9可以看到, X射线的衍射峰分别对应于 Al_2La 相和 βLi 相的特征峰, Al_2La 相的衍射峰强度比较大,表明恒电流电解的产物主要为 Al_2La 合金。由于金属锂很活泼容易被氧化,所以也检测到了部分被氧化的金属锂以 Li_2O 的形式存在。

3 结论

在 LiCl-KCl 熔盐中, AlCl_3 对 La_2O_3 具有氯化作用而生成 LaCl_3 , 在电解共析出过程中,熔盐中 La(III) 被还原为金属镧,促进氯化反应平衡向右移动,氯化作用可以使电解制备 Al-Li-La 合金顺利进行。循环伏安曲线发现,在质量比为 45:45:5:2 的 $\text{LiCl-KCl-AlCl}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ 熔盐中,当阴极电流密度大于 0.25 A/cm^2

时,可以实现 Al(Ⅲ)、Li(Ⅰ)和 La(Ⅲ)的共析出。开路计时电位显示,铝镧之间形成稳定的金属间化合物。从 XRD 分析可知,合金中存在 Al₂La 和 βLi 相,稀土 La 在 Al-Li-La 合金中以 Al₂La 形式存在。

参 考 文 献

- [1] CHENG Xiaoyu, WANG Xiaomei. Development and Study of Aluminum-Lithium Alloys[J]. *China Nonferrous Met*, 2008, **12**:72-73 (in Chinese).
程晓宇, 王晓梅. 铝锂合金研究与发展[J]. *中国有色金属*, 2008, **12**:72-73.
- [2] HUANG Lanping, ZHENG Ziqiao, HUANG Yongping. Microstructure and Properties of 2197 Al-Li Alloy[J]. *Chinese J Nonferrous Met*, 2004, **14**(12):2066-2072 (in Chinese).
黄兰萍, 郑子樵, 黄永平. 2197 铝-锂合金的组织 and 性能[J]. *中国有色金属学报*, 2004, **14**(12):2066-2072.
- [3] LI Jidong, ZHANG Mingjie, ZHANG Tingan, et al. Preparation of Al-Li Master Alloys by Molten Salt Electrolysis[J]. *Chinese J Nonferrous Met*, 2008, **18**(8):1555-1559 (in Chinese).
李继东, 张明杰, 张延安, 等. 熔盐电解法制备铝锂中间合金[J]. *中国有色金属学报*, 2008, **18**(8):1555-1559.
- [4] PAN Fusheng, ZHANG Dingfei. Aluminum Alloys and Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006:370-372 (in Chinese).
潘复生, 张丁非. 铝合金及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006:370-372.
- [5] Xu Y, Geng J P, Liu Y F. Effect of Rare Earth Elements on Anisotropy and Microstructure of Al-Li Alloy 2195 Sheets[J]. *J Rare Earths*, 2006, **24**:793-796.
- [6] Meng L, Zheng X L. Overview of the Effect of Impurities and Rare Earth elements in Al-Li Alloys[J]. *Mater Sci Eng A*, 1997, **A237**:109-118.
- [7] XU Guangxian. Rare Earth Elements (Part II) [M]. Beijing: Metalurgical Industry Press, 1995:462-464 (in Chinese).
徐光宪. 稀土(下)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995:462-464.
- [8] Ebe H, Ueda M, Ohtsuka T. Electrodeposition of Sb, Bi, Te, and Their Alloys in AlCl₃-NaCl-KCl Molten Salt[J]. *Electrochim Acta*, 2007, **53**:100-105.
- [9] Polyakova L P, Taxilb P, Polyakov E G. Electrochemical Behaviour and Codeposition of Titanium and Niobium in Chloride Fluoride Melts[J]. *J Alloys Compd*, 2003, **359**:244-255.
- [10] Castrillejo Y, Bermejo M R, Barrado E, et al. Electrochemical Behaviour of Erbium in the Eutectic LiCl-KCl at W and Al Electrodes[J]. *Electrochim Acta*, 2006, **51**:1941-1951.
- [11] Bermejo M R, Go'meza J, Mart'nezb A M, et al. Electrochemistry of Terbium in the Eutectic LiCl-KCl[J]. *Electrochim Acta*, 2008, **53**:5106-5112.
- [12] Bermejo M R, de la Rosa F, Barrado E, et al. Cathodic Behaviour of Europium(Ⅲ) on Glassy Carbon, Electrochemical Formation of Al₃Eu, and Oxoacidity Reactions in the Eutectic LiCl-KCl[J]. *J Electroanal Chem*, 2007, **603**:81-95.
- [13] Bermejo M R, Barrado E, Mart'nez A M, et al. Electrodeposition of Lu on W and Al Electrodes: Electrochemical Formation of Lu-Al Alloys and Oxoacidity Reactions of Lu(Ⅲ) in the Eutectic LiCl-KCl[J]. *J Electroanal Chem*, 2008, **617**:85-100.
- [14] HAN Wei, CHU Yanlong, ZHANG Milin, et al. Effect of Praseodymium on Microstructure and Properties of Mg-Li Alloy [J]. *Rare Met*, 2009, **33**(5):662-665 (in Chinese).
韩伟, 褚衍龙, 张密林, 等. 镨对镁-锂合金微观组织及性能的影响[J]. *稀有金属*, 2009, **33**(5):662-665.
- [15] Han W, Tian Y, Zhang M L, et al. Preparing Different Phases of Mg-Li-Sm Alloys by Molten Salt Electrolysis in LiCl-KCl-MgCl₂-SmCl₃ Melts[J]. *J Rare Earths*, 2010, **28**(2):227-231.
- [16] WEI Shuquan, ZHANG Milin, HAN Wei, et al. Study on Electrochemical Codeposition of Mg-Li-Gd Alloys from Chloride Melts[J]. *Acta Metall Sin*, 2011, **47**(2):173-178 (in Chinese).
魏树权, 张密林, 韩伟, 等. 氯化物熔盐体系共电沉积法制备 Mg-Li-Gd 合金的研究[J]. *金属学报*, 2011, **47**(2):173-178.
- [17] GAO Yunming, ZENG Zhi, PAN Jinhua. Solubility of Fe₂O₃ in Molten Salts of Borax[J]. *J Wuhan Univ Sci Tech*, 2006, **29**(6):552-554 (in Chinese).
高运明, 曾智, 潘金华. 氧化铁在硼砂熔盐中溶解度研究[J]. *武汉科技大学学报*, 2006, **29**(6):552-554.
- [18] Papatheodorou G N, Kucera G H. Vapour Complexes of Samarium(Ⅲ) and Samarium(Ⅱ) Chlorides with Aluminium(Ⅲ) Chloride[J]. *Inorg Chem*, 1979, **18**:385-389.
- [19] Binnewies M, Milke E. Thermochemical Data of Elements and Compounds. Second, Revised and Extended Edition[M]. Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2002.
- [20] Li Y M, Wang F L, Zhang M L, et al. Study on Electrochemical Preparation of Al-Li-Y Alloys from Y₂O₃ in LiCl-KCl-AlCl₃ Molten Salts[J]. *J Rare Earths*, 2011, **29**(4):378-382.

- [21] Gao F X, Wang C S, Liu L S, *et al.* Electrode Process of La(III) in Molten LiCl-KCl[J]. *J Rare Earths*, 2009, 27(6): 986-991.

Preparation of Al-Li-La Alloys by Electrochemical Codeposition in LiCl-KCl-AlCl₃-La₂O₃ Melts

HAN Liyan^a, HAN Wei^{b*}, WANG Guanjuan^b, SUN Yi^b, SUN Tingting^b

(^a*Jilin Vocational College of Industry and Technology, Jilin 132013, China;*

^b*College of Materials Science and Chemical Engineering,
Harbin Engineering University, Harbin 150001, China*)

Abstract Electrochemical codeposition of Al-Li-La alloys were investigated in molten LiCl-KCl-AlCl₃-La₂O₃ system. The results showed that chlorination of La₂O₃ by AlCl₃ led to the formation of LaCl₃ in the molten salts and promote the electrolytic preparation of Al-Li-La alloys. Transient electrochemical techniques, such as cyclic voltammetry and chronopotentiometry, were used to study the reaction mechanism. The electrochemical codeposition of Al, Li and La occurred when cathodic current densities were higher than 0.25 A/cm² in the LiCl-KCl-AlCl₃-La₂O₃ melts. The influencing factors such as electrolytic temperature, cathodic current density and electrolysis times on alloys were studied and the optimum electrolysis conditions were: a molten salt mixture of LiCl:KCl:AlCl₃:La₂O₃ = 45:45:5:2 (mass ratio), an electrolytic temperature of 650 °C, a cathode current density of 12.5 A/cm², and electrolysis time of 1 h. X-ray diffraction (XRD) indicated that the Al-Li-La alloys obtained by electrocodeposition mainly consisted of Al₂La, and βLi phases.

Keywords Al-Li alloys, electrochemical codeposition, molten salts, La₂O₃