

锂离子在镁电极上的电沉积

吕艳卓* 魏刺梅 陈 增 唐定骧 张密林
(哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院 哈尔滨 150001)

摘 要 研究了熔融氯化锂与氯化钾在摩尔比为 58:42 的熔盐中, 锂在镁电极上的电沉积过程。利用电化学工作站, 采用循环伏安法扫描技术, 考察了在 450 ℃, 扫描速度为 20 mV/s 时, 锂在钼电极和镁电极上的析出电位, 得到析出电位分别为 -2.4 和 -2.28 V。结果说明, 镁电极对于锂的析出具有诱导作用; 发现在所研究的温度范围内, 电流效率均大于 92%; 利用扫描电子显微镜考察了镁电极沉积锂前后表面形貌的变化, 发现镁电极上沉积锂之后与未沉积锂前相比, 表面形成了均匀致密的合金层; 扫描电子显微镜能谱分析表明, 合金试样中的杂质元素主要为氧, 可能是由于样品放置在空气环境中所致, 测量时间内引起的。

关键词 锂, 镁, 合金, 电沉积

中图分类号: O646 文献标识码: A 文章编号: 1000-0518(2008)03-0309-04

轻质材料在国防高科技领域的技术发展和进步占有较重要的地位。航空航天等高科技领域要求材料具有轻质、吸噪、减震、防辐射等多种优异性能。镁锂合金是较轻的合金(密度为 1.35~1.65 g/cm³), 是镁合金中最轻的二元合金。镁锂合金具有很高的比刚度, 如钢的刚性为 1, 钛的刚性为 2.9, 铝为 8.19, 镁为 18.9, 镁锂合金则高达 22.68。由于镁锂合金具有很高的比强度、比刚度和优良的抗振性能及抗高能粒子穿透能力, 是国民经济、航天、航空及兵器工业、核工业等领域最理想的结构材料之一。

近年来关于镁锂合金的研究正逐渐受到关注^[1~4], 如采用熔铸工艺生产镁锂合金^[5], 但是采用这些传统的方法生产镁锂合金, 具有镁锂合金成分不可控, 合金不均匀等缺点。采用电沉积的方法生产镁锂合金可以解决上述问题。但是采用电沉积的方法在固体镁电极上沉积锂形成镁锂合金的报道并不多^[6,7], 而且报道多是集中在镁锂合金制备工艺上, 对于镁锂合金形成过程中的电化学研究鲜有涉猎。本文对锂在镁电极上电沉积进行了研究, 为工业化生产镁锂合金提供了依据。

1 实验部分

锂离子电还原实验采用的阴极分别为: 镁 (2.5 mm×20 mm) 和钼丝 (1 mm×20 mm) (采用惰性电极钼丝的目的是将锂离子在其上的电极过程和镁电极上的电极过程进行对比), 辅助电极为光谱纯石墨棒 (6 mm×25 mm), 使用前经质量分数为 5% 的稀 HCl 煮沸 1 h 再用去离子水进行清洗, 干燥; 参比电极为 Ag/AgCl (摩尔分数为 0.3%), 如果文中没有特别指出, 电位均为相对 Ag/AgCl 电极电位; 电解质为 LiCl 和 KCl (摩尔比为 58:42), 均经过真空脱水处理。电流效率实验: 阴极为镁 (150 mm×250 mm), 阳极为石墨 (50 mm×20 mm)。实验过程中始终通 Ar 气进行保护。实验装置如图 1。

德国 ZAHNER 公司的 ME6X 电化学工作站, 炉

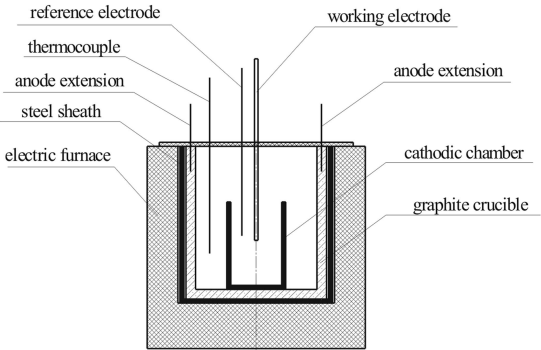


图 1 电解槽示意图

Fig 1 Schematic drawing of the experimental apparatus

2007-03-17 收稿, 2007-05-24 修回

哈尔滨工程大学基础研究基金 (HEUFT05081) 资助项目

通讯联系人: 吕艳卓, 女, 讲师; E-mail: lyzyan@hpu.edu.cn 研究方向: 镁锂合金等

温控制采用 JUT-702 型控温仪; JSM-6480A 型扫描电子显微镜 (日本电子), 工作电压 20 kV。

2 结果与讨论

2.1 锂离子在镁电极上的还原

图 2 和图 3 分别是在熔融 LiCl-KCl 熔盐体系中, Li^+ 在钼电极和镁电极上发生还原反应的循环伏安曲线。测试温度为 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 扫描速率为 20 mV/s , 电位为 $-1.8\sim-2.8\text{ V}$ (vs. Ag/AgCl)。

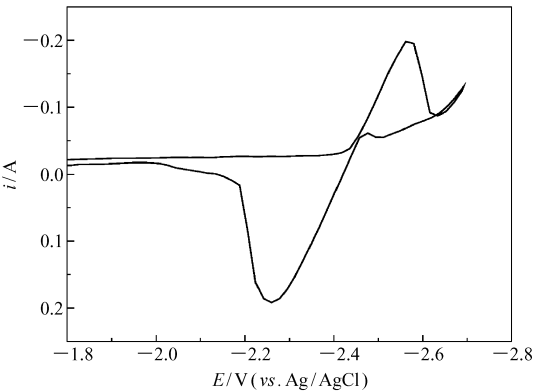


图 2 Li^+ 在钼丝上的 CV 曲线

Fig. 2 Cyclic voltammogram of Li^+ at molybdenum electrode
 $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, Scan rate 20 mV/s

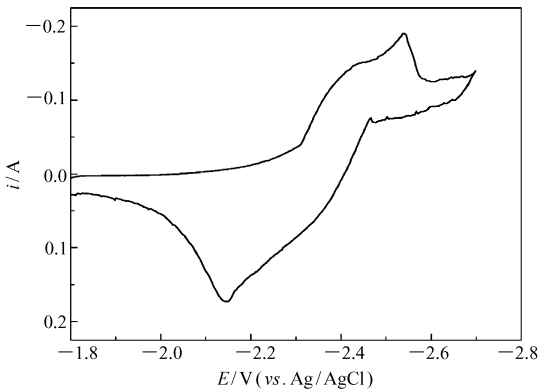


图 3 Li^+ 在镁电极上的 CV 曲线

Fig. 3 Cyclic voltammogram of Li^+ at magnesium electrode
 $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, Scan rate 20 mV/s

图 2 为 Li^+ 在钼电极上的循环伏安曲线。图中可见, 电位反扫时, 在 -2.4 V 左右电流开始急剧增加, 至 -2.55 V 左右还原电流达最大, 出现还原峰。因为溶液中只有 K^+ 和 Li^+ , 而在惰性电极钼丝上, K^+ 的析出电位又比 Li^+ 的析出电位负, 所以这一还原峰是相应于 Li^+ 在钼电极上的还原峰。电位正扫时, 在 -2.0 V 左右电流开始增加, 在 -2.25 V 左右氧化电流达到最大, 出现氧化峰, 这是锂的氧化峰。从图 2 中得到, Li^+ 在钼电极上的起始还原电位为 -2.4 V 其值换算至氯参比电极后为 -3.32 V 与文献值^[8]接近。而从图 3 中可以看出, 在镁电极上, 当电位反扫至 -2.28 V 左右时, 电流开始增加, 说明 Li^+ 发生了还原反应, 即 Li^+ 在镁电极上的析出电位为 -2.28 V 对比在钼电极上的反应, 镁电极对于 Li^+ 的还原起到了“诱导”^[3,9,10]作用。继续进行电位负扫, 可以看到在 -2.43 和 -2.53 V 时, 出现了还原峰, 分别对应于 α 固溶体和 β 镁锂合金^[11]。当电位正扫至 -1.9 V 左右, 电流开始增加, 说明发生了锂的氧化反应, 在电位至 -2.15 V 时, 出现了电流的峰值为锂在镁电极上的氧化峰。

2.2 电流效率 (η) 的计算

按照下式计算电流效率 (η):

$$\eta = \frac{L_{\text{analysis}}}{L_{\text{theory}}} \times 100\%$$

式中, L_{analysis} 为通过原子吸收光谱测试得到的锂的质量百分含量, L_{theory} 为通过理论计算得到的锂的质量百分含量。

$$L_{\text{theory}} = \frac{m_{\text{Li}}}{m_{\text{Li}} + m_{\text{Mg}}} \times 100\%$$

$$m_{\text{Li}} = 0.26 \times I \times t$$

式中, I 为通过的电流; t 为沉积时间; m_{Mg} 为液态镁阴极的质量。

通过以上的公式计算得到的电流效率列于表 1。从表 1 可以看出, 电解温度在 $475\sim500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 发生改变时, 对于电流效率的影响不大, 电流效率的大小在 $93\%\sim95\%$ 之间变化。

表 1 电流效率
Table 1 Current efficiencies

Number	$t/^{\circ}\text{C}$	i/A	Time/min	m_{mg}/g	m_{Li}/g	$\text{Li}_{\text{theory}}$	Li_{mass}	$\eta/\%$
1	475	30	210	65	27.3	29.6	28.1	94.9
2	480	30	210	65	27.3	29.6	27.5	92.9
3	500	30	210	65	27.3	29.6	27.9	94.3

2.3 合金的表面形貌分析

图 4和图 5分别是 Mg 电极和在 Mg 电极上沉积 Li 之后的扫描电子显微镜图。图中可见, Mg 电极和沉积锂之后的 Mg 电极具有不同的表面形貌, 锂沉积在 Mg 电极上之后, 形成了均匀细致的合金层。图 6为 Mg 电极表面沉积 Li 之后的能谱图。从图中可以看到, 试样中的杂质主要为氧。将试样中各元素的定量分析列于表 2中。试样中含量较高的氧元素可能是样品放置到测量的这段时间内引入的。炭杂质的来源可能是石墨坩埚。氯元素可能是熔盐中的电解质 LiCl 或 KCl 引入的。

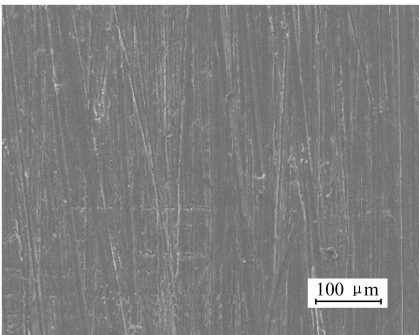


图 4 Mg 电极的 SEM图
Fig. 4 SEM micrograph of the Mg electrode

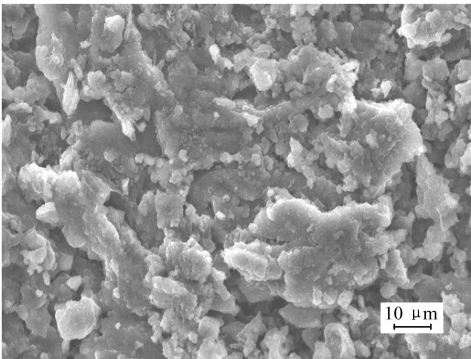


图 5 Mg 电极表面沉积 Li 的 SEM图
Fig. 5 SEM micrograph of lithium deposited on the surface of the magnesium electrode

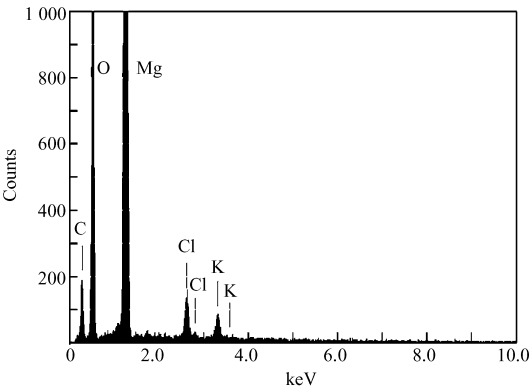


图 6 Mg 电极表面沉积 Li 的扫描电镜能谱图
Fig. 6 DEX spectrum of the magnesium electrode with lithium deposited

表 2 Mg 电极表面沉积 Li 后元素的定量分析
Table 2 Surface atomic composition of the magnesium electrode with lithium deposited

Element	keV	Mass/%	Error/%	Atomic composition/%	k
C	0.277	19.76	0.25	28.75	4.9584
O	0.525	37.90	0.22	41.41	46.6986
Mg	1.253	39.85	0.11	28.65	44.4752
Cl	2.621	1.54	0.12	0.76	2.3497
K	3.312	0.95	0.15	0.42	1.5182

参 考 文 献

1 GUAN Cong-Sheng(管丛胜), DUAN Shu-Zhen(段淑贞), WANG Xin-Dong(王新东). China Nonferrous Metals(中国有色金属学报)[J], 1996 6(4): 51
2 DUAN Shu-Zhen(段淑贞), GUAN Cong-Sheng(管丛胜), SHI Qing-Rong(石青荣), WANG Xin-Dong(王新东). Electrochemistry(电化学)[J], 1998 4(2): 205
3 YANG Qi-Qin(杨绮琴), DUAN Shu-Zhen(段淑贞). Electrochemistry(电化学)[J], 2007 7(1): 10
4 QIU Zhu-Xian(邱竹贤), LI Qing-Feng(李庆峰). Rare Earth Mater Eng(稀有金属材料与工程)[J], 1994 23(6): 32

- 5 CAO Fu-Rong(曹富荣), CUI Jian-Zhong(崔建忠), WEN Jing-Lin(温景林). Light Alloy Fabrication Tech(轻合金加工技术)[J], 1999, 27(9): 35
- 6 Martinez A M, Bjerresen B, Haanberg G M, Castrillejo Y, Tunold R. J Appl Electrochem[J], 2004, 34: 1271
- 7 Smolinski K. J Appl Electrochem[J], 1956, 6: 180
- 8 Ю К Делимарский Auths(著), SHEN Shi-Ying(沈时英) Trans(译). The Chemistry of Molten Ionics(离子熔体化学)[M], 1st Edn(第 1 版). Beijing(北京): Metallurgical Industry Press(冶金工业出版社), 1986: 121
- 9 WANG Jian-Chao(王建国), XU Chang-Wei(徐常威), HE Feng-Rong(何凤荣), TONG Ye-Xiang(童叶翔), LIU Guan-Kun(刘冠昆). Chinese J Rare Earth Soc(中国稀土学报)[J], 2003, 21(5): 584
- 10 YANG Qi-Qin(杨绮琴). Electrochemistry(电化学)[J], 1997, 3(2): 117

Electrodeposition of Lithium Ions on Magnesium Electrode

LÜ Yan-Zhuo, WEI Ci-Mei, CHEN Zeng, TANG Ding-Xiang, ZHANG Mi-Lin

(College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

Abstract In this article, the electrodeposition of lithium ions on magnesium electrode in molten salt of KCl-LiCl (58:42 molar ratio) was studied. The deposition of lithium ions on molybdenum and magnesium electrodes was investigated by cyclic voltammograms coupled with electrochemical station at a scan rate of 20 mV/s and 450 °C, and the results showed that the deposition potential was -2.4 V and -2.28 V respectively, which indicated the magnesium electrode had the induction effect on the electrodeposition of lithium compared with molybdenum electrode. The current efficiency was calculated, and the values were all larger than 92%. The morphology of the magnesium electrode and the magnesium electrode with lithium deposited were studied by scanning electronic microscopy. The results showed that on the magnesium electrode a compact and homogeneous alloy layer was formed by lithium electrodeposition. The main impure element was oxygen, as observed by EDX, which probably was introduced after the alloy was prepared.

Keywords lithium; magnesium alloy; electrodeposition