

LiCl-KCl 熔盐中锂在铝电极上的电极过程

段淑贞* 管丛胜** 石青荣 王新东

(北京科技大学应用科学学院 北京 100083)

摘要 采用线性扫描伏安法和电位阶跃法,研究了锂离子在铝电极上的电极过程机理.结果表明锂离子在铝电极上沉积形成 β -固熔体时,电极过程受锂原子向铝电极中的扩散速度控制.当形成 β -锂铝合金时,存在成核极化现象,成核过程为瞬间成核过程,初期电极过程受形成 β -锂铝合金的速度控制,一定时间后受锂原子通过 β -锂铝合金层的扩散速度控制. β -锂铝合金阳极有极限充电电压和极限电流.

关键词 锂铝合金阳极,电位阶跃法,熔盐锂电池

熔盐锂电池所用的LiAl合金阳极,由于电极电位稳定和锂的保持性良好^[2],因而被广泛应用.锂在铝电极上的沉积和溶出过程动力学受锂铝不同合金相的影响很大^[3,4],为此有必要对锂在铝电极上的电极过程机理进行细致研究.本文在采用线性扫描伏安法^[1]研究了锂在铝电极上的电极过程基础上,进一步采用电位阶跃法对锂在铝电极上电极过程进行研究,这将有助于改善锂铝合金的阳极性能,提高电极材料的利用率,控制充放电极限电流和电压,乃至改进锂铝合金阳极的制备方法和改善其电化学性能.

1 实验条件和仪器

1.1 实验条件

研究电极是高纯铝丝($d=1\text{ mm}$, 99.999%纯度)和高纯铝片(99.99%纯度),实验前在干燥箱中进行抛光处理;辅助电极为光谱纯石墨棒,经稀盐酸煮沸数小时后,用去离子水洗涤并干燥;参比电极用Al/AgCl(0.2 mol%),内参比盐为LiCl-KCl共晶盐.

电解质为经严格净化后的LiCl-KCl共晶盐,所有测试均在723 K和高纯氩气保护下完成.

1.2 实验仪器

3033型X-Y记录仪, Wenking LB 81 M恒电位仪, GSTP3信号发生器和JWT-702型控温仪.

本文1998-03-16收到; 国家自然科学基金资助项目; 第九次全国电化学会议(1997)优秀论文

* 通讯联系人; **现在山东矿业学院 济南 250031

2 实验结果和讨论

2.1 锂离子在铝电极上沉积形成 β -固溶体

根据铝电极在 $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 共晶盐中的循环伏安法研究结果^[1,4](图 1), 当阴极扫描至 -1.25 V (相对 Ag/AgCl 电极) 时, 电流升高, 为锂在铝电极上的析出并形成 β -固溶体. 首先控制铝电极的阶跃电位在形成 β -固溶体(锂在铝中)的范围内, 作计时电流曲线. 图 2 为典型的电位阶跃结果. 从图中可以看出, 电流随时间单调下降, 其变化与电活性粒子线性扩散控制条件下的电位阶跃相似. 根据 A 理论^[5], 当金属离子在固体电极上沉积并形成合金时, 若嵌入(沉积)速率受沉积原子向阴极内部扩散所控制, 则嵌入(沉积)电量(q)与电解时间(t)平方根成正比, 即 $q \propto t^{1/2}$; 若形成金属间化合物的反应起控制作用, 则嵌入(沉积)电量与电解时间成正比 $q \propto t$. 图 3 示出, 经长时间电位阶跃后, 沉积电量与阶跃时间平方根成线性关系, 说明锂离子在铝电极上沉积形成 β -固溶体时, 电极过程受锂原子向铝电极中的扩散过程控制. 由于锂原子半径($r = 0.155\text{ nm}$)和铝原子半径(0.138 nm)相近, 扩散过程可能是通过空穴机制完成的^[4].

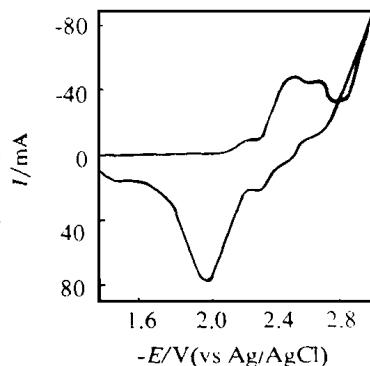


图 1 铝电极在 $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 共晶盐中的循环伏安图

Fig. 1 The cyclic voltammogram of Al electrode in $\text{LiCl}-\text{KCl}$ eutectic melt at 723 K , $v = 250\text{ mV/s}$ electrode area, $A = 0.31\text{ cm}^2$

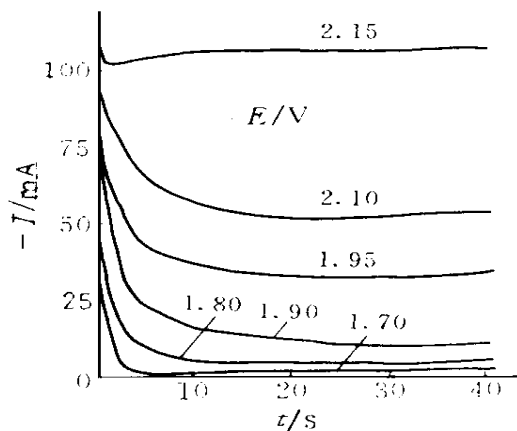


图 2 铝电极在 $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 共晶盐中的计时电流曲线, $T = 732\text{ K}$, $A = 1.00\text{ cm}^2$
曲线上数字为阶跃电位值 (E/V)

Fig. 2 Chronoamperograms of Li^+ on Al electrode in $\text{LiCl}-\text{KCl}$ eutectic melt at 723 K , $A = 1.00\text{ cm}^2$

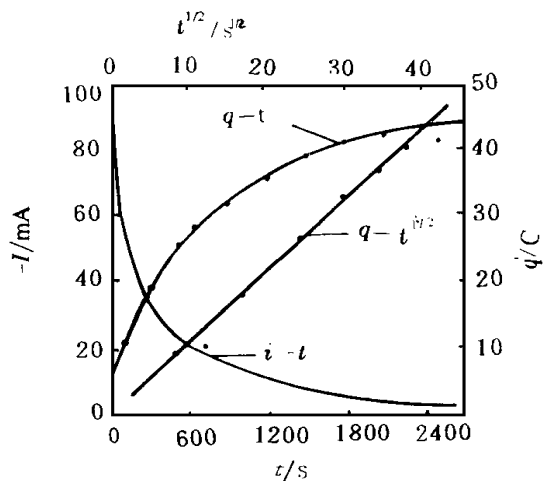


图 3 锂在铝电极上形成 β -固溶体的电荷与时间关系, 阶跃电位 $E = -1.95\text{ V}$

Fig. 3 The relation between charge and time for the formation of β -solid solution, $E = -1.95\text{ V}$

2.2 锂离子在铝电极上沉积形成 - 锂铝合金

从图1得出,当阴极扫描至 -2.35 V (相对 $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 电极)或更负,电流明显增大,表明在铝电极上形成了 $-\text{LiAl}$ 合金.为了进一步研究锂离子在铝电极上沉积形成 $-\text{LiAl}$ 合金的机理,负移铝电极的阶跃电位,实验结果示于图4.从图4中的(晶核形成与长大过程)电流~时间曲线可见阶跃电位在 $-2.18\sim -2.40\text{ V}$ 范围内,锂离子在铝电极上沉积形成 $-\text{LiAl}$ 合金时,均存在明显成核极化现象.

对于不同的成核和生长过程及不同的成核类型,电流随时间上升的暂态过程是不同的.将图4中不同阶跃电位下的 $I\sim t$ 曲线上上升段对时间平方根作图,即得一组直线关系(见图5),说明锂离子在铝电极上沉积形成 $-\text{LiAl}$ 合金的成核过程为三维瞬间成核过程^[6].因此,可认为锂离子在铝电极上沉积的初期阶段,经历了三维半球形瞬间成核过程,随后是锂离子进一步沉积并按半球形成长.由于最初的电极面积因锂的沉积而增加,导致了初期电流的增大,一定时间后相邻晶核扩延并开始重叠,从而使电流的增势减缓,并逐步趋于稳定.

从图4还可看出,随着阶跃电位负移,电流增大, $I\sim t^{1/2}$ 直线斜率增大.说明负移阶跃电位,阴极过电位增多,晶核数增多,电极表面活性点利用率增大.但当阶跃电位超过 -2.40 V 后,电流不再随阶跃电位变化而变化.这可能是在 -2.40 V 附近,瞬间成核数目达到最大值的結果,也反映了 $-\text{LiAl}$ 合金阳极存在充电极限电流和充电极限电压.

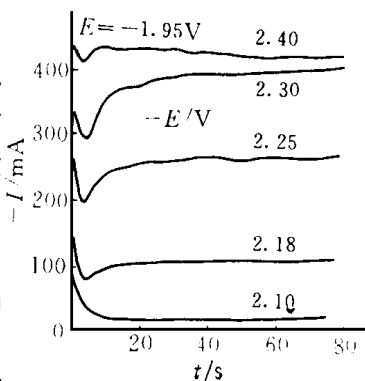


图4 锂在铝电极上沉积并形成 $-\text{LiAl}$ 合金时的计时电流曲线
曲线上数字为阶跃电位值
($-E/\text{V}$)

Fig. 4 Chronoamperograms for the reduction Li on Al electrode in LiCl-KCl eutectic melt, and the growth of $-\text{LiAl}$ alloy, $T = 273\text{ K}$, $A = 1.00\text{ cm}^2$

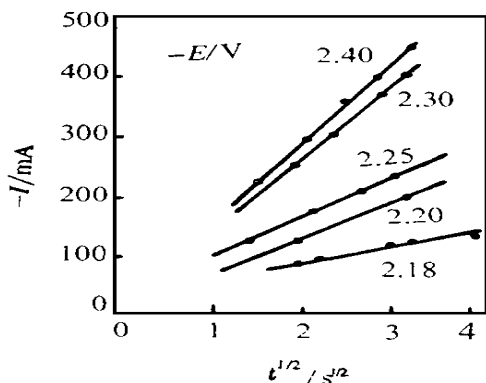


图5 电流(图4中电流上升部分)与时间平方根的关系

Fig. 5 The relation between I and $t^{1/2}$ for the growth of $-\text{LiAl}$ alloy on Al electrode from Fig. 4

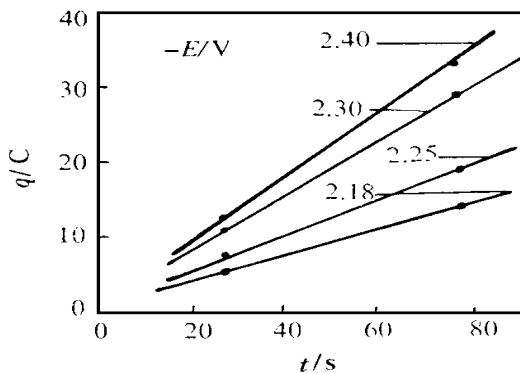


图6 由图4计算的电量与时间的关系

Fig. 6 The relation between charge and time from Fig. 4

将图 4 中的 $I \sim t$ 曲线于 t 为 20 s 以后的部分转化成 $q \sim t$ 曲线(如图 6)所见,其直线关系说明锂离子在铝电极上沉积形成 δ -锂铝合金的初期,电极过程受此过程的速度控制.但在沉积一定时间后,因铝电极表面已形成一定厚度的 δ -锂铝合金层,电流即随时间缓慢下降(见图 7),此际,整个过程受沉积锂原子通过 δ -锂铝合金层的扩散速度控制^[5].沉积时间愈长,扩散层愈厚,扩散愈困难,图 7 同时示出沉积电量与时间的变化关系.如图,大约 2 min 后, $q \sim t^{1/2}$ 即成线性关系,表明是扩散控制过程.因此,为了获得稳定的电流,则应降低扩散层的厚度,增大电极的有效面积,采用多孔性锂铝合金阳极是行之有效的方法.

由于 δ -锂铝合金(bcc, $a = 0.637 \text{ nm}$)比 δ -固溶体(fcc, $a = 0.405 \text{ nm}$)具有更松散的构^[3],使得锂原子在 δ -锂铝合金相中的扩散速度比在 δ -固溶体中快,当锂铝合金层较薄时,扩散过程则不再是控制步骤.

3 结 论

1) 锂离子在铝电极上沉积形成 δ -固溶体,电极过程受锂原子向铝电极中扩散控制.扩散过程可能是通过空穴机制完成的.

2) 锂离子在铝电极上沉积形成 δ -锂铝合金时存在明显成核极化现象,成核过程为瞬间成核过程.初期电极过程受形成 δ -锂铝合金的速度控制,一定时间后则受沉积锂原子通过 δ -锂铝合金层的扩散控制. δ -锂铝合金形成过程存在极限电流和极限电压,当电极电位达 -2.40 V 后电流不随阶跃电位变化而变化.

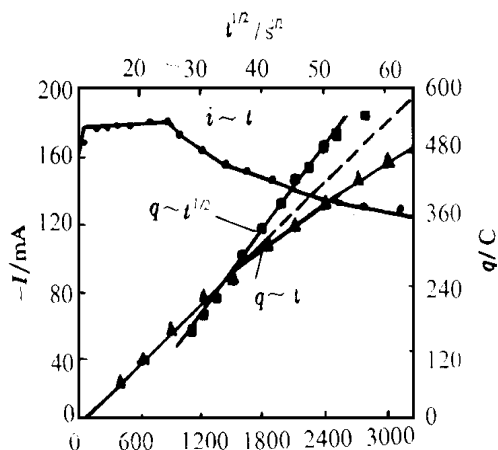


图 7 锂在铝电极上形成 δ -LiAl 合金的电荷与时间关系

Fig. 7 The relation between charge and time for the formation of δ -LiAl alloy, $A = 1.00 \text{ cm}^2$, $E = -2.18 \text{ V}$

Electrode Process of Lithium Ions on Aluminum Electrode in Molten LiCl-KCl

Duan Shuzhen* Guan Congsheng Shi Qingrong Wang Xindong

(University of Science and Technology Beijing Beijing 100083)

Abstract The Deposition mechanism of Lithium on aluminium electrode was studied by using linear sweep voltammetry and potential step method. The formation of δ -solid solution

was controlled by the diffusion of lithium within the aluminium substance. The formation of δ -LiAl alloy was limited by the rate of forming the alloy at the beginning, and by diffusion of lithium through the δ -LiAl alloy layer was limited by the rate of forming the alloy at the beginning, and by the diffusion of lithium through the δ -LiAl alloy later. Nucleation polarization for the formation of δ -LiAl alloy was observed. This polarization is an instantaneous process. There are a limiting charging potential and a charging current for the LiAl alloy anode.

Key words Lithium-aluminium alloy anode, potential step method, molten salt
Lithium battery

References

- 1 管丛胜,段淑贞,王新东. 锂离子在铝电极上的电极过程机理. 有色金属学报, 1995, 6(4)
- 2 Alert K, Fischer and Donald R. Vissers. Morphological Studies on the Li-Al Electrode in Fused Salt. J. Electrochem. Soc., 1983, 130(1): 5
- 3 Fung Y S, Inman D White S H. J. Appl. Studies of the Kinetics of Lithium/Aluminium Electrode in Molten LiCl-KCl by Linear Sweep Voltammetry. J. Appl. Electrochem., 1982(12): 669
- 4 Guan C S, Duan S, Zhao G, Wang X. Kinetics of the Deposition of Lithium on Aluminium Electrode. J. of Univ. of Science and Technology Beijing, 1995(2): 131
- 5 Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, John Wiley and Sons. Inc., 1980