

DOI: 10.13208/j.electrochem.150918

Artical ID:1006-3471(2016)03-0306-05

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(3): 306-310

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# LiF-BaF<sub>2</sub>-LiCl 熔盐体系中 Li<sup>+</sup>的电化学行为

杨少华, 王君\*, 赖晓晖, 王浩然

(江西理工大学冶金与化学工程学院, 江西 赣州 341000)

**摘要:** 运用三电极在电化学工作站 AUTOLAB 以循环伏安法、计时电流法和计时电位法研究了 LiF-BaF<sub>2</sub>-LiCl 熔盐体系中 1203 K 温度下锂在钨(W)电极上的电化学还原过程及其控制步骤. 结果表明, Li<sup>+</sup> 在 W 电极上的还原过程是一步得电子的准可逆反应, 析出电位在 -1.0 V 附近. 阴极过程受离子的扩散步骤控制, 计算得出扩散系数为  $4.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

**关键词:** 熔盐; 阴极过程; 电化学; 扩散控制

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

随着高性能锂电池、优质高能燃料、轮胎橡胶工业对锂需求量的增加, 以及航天航空工业、核聚变反应、核反应堆热载体与热中子防护材料对锂合金需求的不断扩大, 金属锂的生产规模和产量得到迅猛发展, 被称为“21 世纪的金属”<sup>[1-2]</sup>.

目前, 生产金属锂的方法多为熔盐电解法<sup>[3]</sup>, 以 KCl 和 LiCl 为电解质, 以钢为电解槽兼做阴极, 以 LiCl 为原料, 电解温度为 723 ~ 773 K 左右<sup>[4]</sup>. 同时, 锂合金的制备方法也得到了大量研究. 颜永德和张密林等<sup>[5-6]</sup>在 KCl-LiCl-MgCl<sub>2</sub> 熔盐体系中通过共电沉积方法制备了 Mg-Li 合金, 在温度 943 K 的 LiCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub> 熔盐体系中通过在铝板上共电沉积制出了 Mg-Li-Al 合金. 曹鹏等<sup>[7]</sup>在温度 873 K 的 LiCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>-SnCl<sub>2</sub> 熔盐体系中共沉积制备了 Mg-Li-Sn 三元合金. 戴兴福等<sup>[8]</sup>在 KCl-LiCl-LiF 体系中, 以铝为阴极、以 LiCl 为原料, 使化合物一次合金化直接生成高浓度铝锂合金. 许建峰等<sup>[9]</sup>在温度 973 K 的 BaCl<sub>2</sub>-LiCl (50%, by mass, 下同) 熔盐体系中液态锌阴极上, 沉积制备锌钡锂合金. 李继东<sup>[10]</sup>在 LiCl-LiF-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 纯锂盐体系中利用下沉式铝液阴极槽结构电解生成铝锂中间合金. 因此, 研究锂从熔盐中析出的电化学过程有利于明晰其在阴极析出的电化学反应机理及控制步骤, 对优化工艺条件、提高电流效率并降低生产能耗具有重要的理论和现实意义.

本文采用 LiF-BaF<sub>2</sub>-LiCl 熔盐体系, 运用循环伏安、计时电流和计时电位 3 种电化学暂态技术对金属锂在惰性阴极上的还原过程进行研究.

## 1 实验

三电极体系: 工作电极为钨丝 ( $\phi = 1 \text{ mm}$ , 99.95%), 用 SiC 砂纸抛光后进行超声波清洗; 辅助电极为钨棒 ( $\phi = 10 \text{ mm}$ , 99.95%), 为清除表面的 WO<sub>3</sub>, 使用前采用 1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液加热至 50 °C, 恒温 2 h, 再用去离子水清洗后干燥; 参比电极采用铂丝 ( $\phi = 1 \text{ mm}$ , 99.99%). 铂丝和钨丝均套上刚玉管进行密封, 只露出伸入熔盐的部分, 以减少高温环境下的损伤. LiF、BaF<sub>2</sub>、LiCl 等试剂均为分析纯 (99.0%), 电解质体系为 18.25% LiF-81.75% BaF<sub>2</sub>, 加入 0.8% 无水氯化锂作为原料混合均匀后放入干燥箱, 在 393 K 的温度下烘 12 h 备用.

将烘干后的熔盐放入石墨坩埚, 置于坩埚电炉内加热至 1203 K, 恒温条件下采用上述三电极体系进行电化学分析. 分析设备使用瑞士万通 AUTOLAB PGSTAT302 电化学工作站与 BOOSTER 10A, 电极工作面积由精密提升控制装置控制电极插入熔盐的深度来确定<sup>[11]</sup>.

## 2 结果和讨论

### 2.1 循环伏安法

为更好地研究 Li<sup>+</sup> 在熔盐体系中的还原机理, 首先对不含原料的 LiF-BaF<sub>2</sub> 电解质体系进行空白

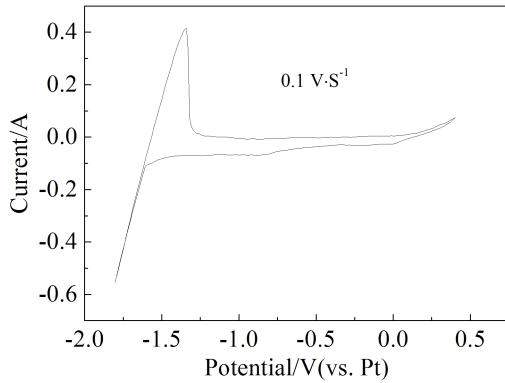


图 1 1203 K 时 18.25%LiF-81.75%BaF<sub>2</sub> 熔盐体系的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammogram of 18.25%LiF-81.75%BaF<sub>2</sub> molten system at 1203 K

曲线扫描,实验结果如图 1 所示。

从图 1 中可以看出,在阴极电位增加至 -1.7 V 时,电流开始迅速增加,表明此时电解质氟化物开始分解并析出金属。在 -1.7 V ~ 0.3 V 电位范围内没有出现氧化还原峰,说明在此电势范围内 LiF-BaF<sub>2</sub> 熔盐体系电化学性能稳定,不存在氧化还原反应,试剂中微量的杂质对实验结果无任何影响。

温度为 1203 K 时,18.25%LiF-81.75%BaF<sub>2</sub>-0.8%LiCl 熔盐体系中 Li 在钨电极上的循环伏安曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出,阴极扫描过程中出现 1 组氧化还原峰 A 与 A',说明 Li 离子的阴极还原应该是一步得电子过程。随着扫描速率的增加,还原峰 A 的峰电位不断向负方向偏移,但变化较小,说明 Li<sup>+</sup> 的还原反应近似于可逆过程,可

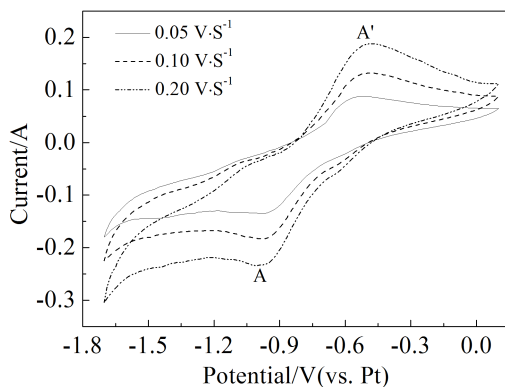


图 2 18.25%LiF-81.75%BaF<sub>2</sub>-0.8%LiCl 熔盐体系 1203 K 在不同扫描速率下的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammograms at different scan rates in 18.25%LiF-81.75%BaF<sub>2</sub>-0.8%LiCl eutectic melts at 1203 K

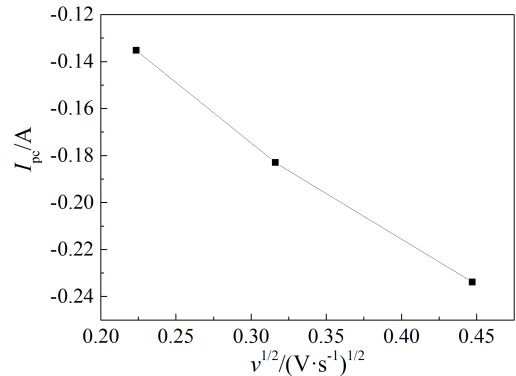


图 3 峰电流 I<sub>pc</sub> 与扫描速率平方根 v<sup>1/2</sup> 图

Fig. 3 The plot of peak current and the square root of scan rate

认为是准可逆反应<sup>[12]</sup>。

取图 2 中每组数据的还原峰电流 I<sub>pc</sub> 与对应的扫描速率 v 的平方根作图,结果如图 3 所示。从图 3 可见,I<sub>pc</sub> 与 v<sup>1/2</sup> 呈良好的线性关系,符合 Randles-Sevick 方程,表明 Li<sup>+</sup> 在 W 电极上的阴极电化学过程受扩散步骤控制<sup>[13-14]</sup>。

根据方程<sup>[15]</sup>: $E = B + \frac{2.3RT}{nF} \lg \frac{I_p - I}{I}$ ,作 E - lg  $\frac{I_p - I}{I}$  关系图,结果示于图 4。从图 4 中可以看出,E 与 lg  $\frac{I_p - I}{I}$  呈较好的线性关系,由直线斜率可计算出转移电子数 n = 0.972, n ≈ 1,即锂在钨电极上的析出过程为一步得到一个电子的反应。

## 2.2 计时电流法

以 LiF-BaF<sub>2</sub>-LiCl 为电解质,在 1203 K 温度下,根据熔盐体系的循环伏安曲线(图 2),在 Li 析

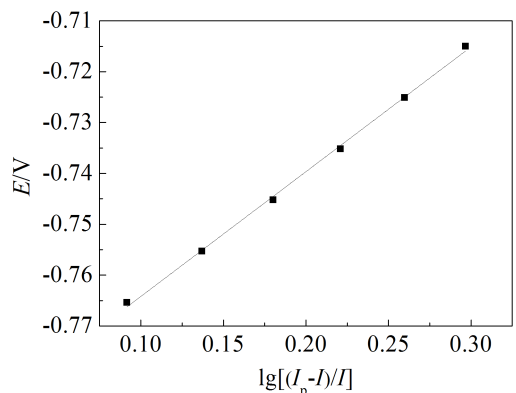


图 4 E 与 lg[(I<sub>p</sub>-I)/I] 的关系图

Fig. 4 The relationship between E and lg[(I<sub>p</sub>-I)/I]

出的电势范围内,在 W 电极上进行计时电流曲线的测量,结果如图 5 所示.恒电位下,锂在 W 电极上析出,电流从 0 阶跃至某个值.锂的不断析出导致电极附近  $\text{Li}^+$  浓度降低,熔盐中的 Li 离子来不及扩散至电极表面,电流迅速衰减.一段时间后,  $\text{Li}^+$  向电极表面的扩散与析出速率逐渐平衡,电流相应地趋于平稳.通过计时电流曲线,同样可以表明  $\text{Li}^+$  的电化学过程受到扩散步骤控制.

采用 Cottrell 方程<sup>[16]</sup>计算离子扩散系数,在熔盐电解质配比、电解温度和电子转移数目已知的情况下,  $(nFAD^{1/2}C_0)/\pi^{1/2}$  是一个常数,即  $I$  与  $t^{-1/2}$  成一定的比例关系,  $I = (nFAD^{1/2}C_0)/(\pi t)^{1/2}$ . 式中,  $I$  为电流强度,  $n$  为转移电子数,  $F$  为法拉第常数 ( $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $A$  为研究电极的表面积,  $C_0$  为反应物浓度,  $D$  为扩散系数,  $\pi$  为圆周率,  $t$  为电解时间.根据图 5,取  $I$  与  $t^{-1/2}$  作图,结果如图 6 所示.从图 6 中可以看出,  $I$  与  $t^{-1/2}$  呈良好的线性关系,通过直线的斜率,可以计算出扩散系数  $D = 4.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

### 2.3 计时电位法

为进一步研究 Li 的阴极还原过程,在 1203 K 条件下,对  $\text{LiF}-\text{BaF}_2-\text{LiCl}$  熔盐体系中 Li 在 W 电极上的计时电位曲线进行了测量,结果如图 7 所示.图 7 中出现两个平台,电位约为 -1.0 V 和 -1.7 V,分别对应循环伏安曲线中原料与电解质内  $\text{Li}^+$  和  $\text{Ba}^{2+}$  的析出峰电位,因此,可以进一步断定  $\text{Li}^+$  在 W 电极上的析出是一步得电子过程.根据计时电位法理论分析<sup>[17]</sup>:  $E = C + \frac{RT}{nF} \ln[(\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2}]$ . 作

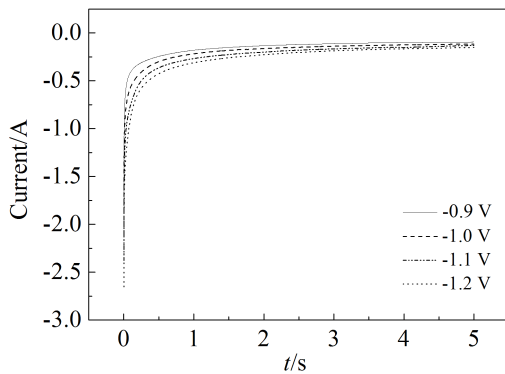


图 5 18.25%LiF-81.75%BaF<sub>2</sub>-0.8%LiCl 熔盐体系中锂离子的计时电流图

Fig. 5 The chronoamperograms of lithium ions in 18.25% LiF-81.75%BaF<sub>2</sub>-0.8%LiCl eutectic melts at 1203 K

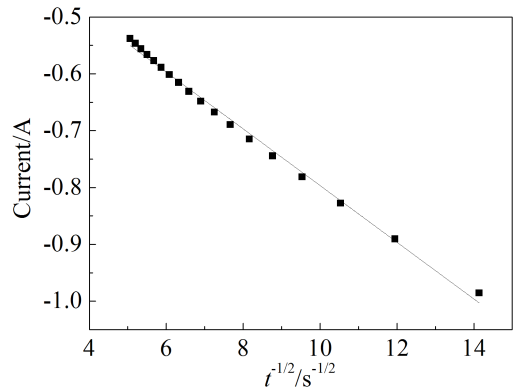


图 6  $I$  与  $t^{-1/2}$  的关系图

Fig. 6 The relationship between  $I$  and  $t^{-1/2}$

$E - \ln[(\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2}]$  关系图,结果如图 8 所示.从图 8 中可见,  $E$  与  $\ln[(\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2}]$  呈较好的线性关系,表明锂的还原反应为准可逆反应.根据 Sand 方程<sup>[18]</sup>

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} D^{1/2} nF}{2i} C_0$$

为离子在熔盐中的扩散系数,  $n$  为反应电子数,  $F$  为法拉第常数,  $C_0$  为熔盐中反应物的浓度,  $i$  为阴极上施加的工作电流.通过图 7 中的数据可以计算出,  $\text{Li}^+$  在熔盐中的扩散系数  $D = 5.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,与计时电流法计算出的扩散系数属于同一数量级,数值相差不大.

### 3 结论

在  $\text{LiF}-\text{BaF}_2-\text{LiCl}$  熔盐体系中, Li 离子在钨电极上的电化学还原是一步得电子过程,反应为准

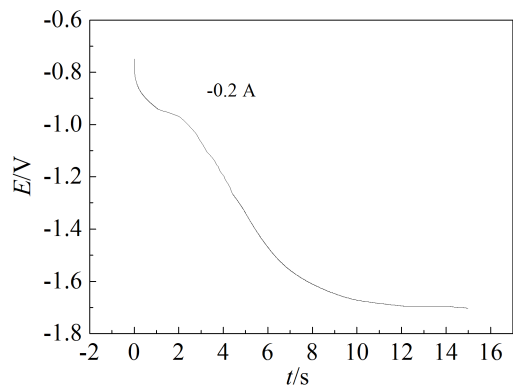
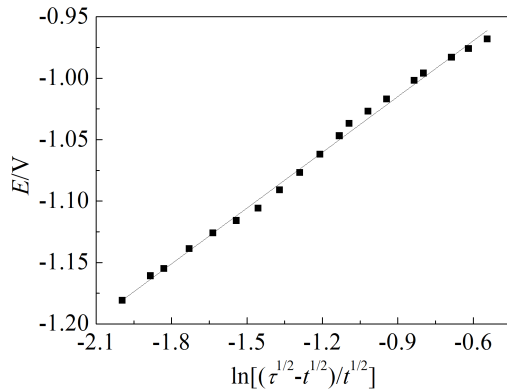


图 7 1203 K 时 18.25%LiF-81.75%BaF<sub>2</sub>-0.8%LiCl 熔盐体系中锂离子的计时电位图

Fig. 7 The chronopotentiograms of lithium ions in 18.25% LiF-81.75% BaF<sub>2</sub>-0.8% LiCl eutectic melts at 1203 K

图8  $E$  与  $\ln[(\tau^{1/2}-t^{1/2})/t^{1/2}]$  的关系图Fig. 8 The relationship between  $E$  and  $\ln[(\tau^{1/2}-t^{1/2})/t^{1/2}]$ 

可逆反应. 锂在钨电极上的析出过程受扩散步骤控制, 扩散系数为  $4.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

### 参考文献(References):

- [1] Zhang M J(张明杰), Guo Q F(郭清富). Energetic metal of the 21st century-the situation and development of lithium metallurgy[J]. Journal of Salt Lake Research(盐湖研究), 2001, 9(3): 52-60.
- [2] China Nonferrous Metals Industry Association(中国有色金属工业协会). Series of nonferrous metals. Lithium, rubidium and cesium of china[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press(冶金工业出版社), 2013.
- [3] Kuhn A T. Industrial electrochemical process[M]. London: Elsevier, 1971: 207-209.
- [4] Zhang M J(张明杰), Li J D(李继东), Wang Y W(王耀武). Electrochemical behavior of lithium carbonate in KCl-LiCl melt[J]. Journal of Northeastern University: Natural Science(东北大学学报: 自然科学版), 2005, 26(6): 570-573.
- [5] Yan Y D(颜永得), Zhang M L(张密林), Han W(韩伟), et al. Preparation and theory analysis of Mg-Li alloys via codeposition in KCl-LiCl-MgCl<sub>2</sub> melts[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2008, 24(6): 902-906.
- [6] Yan Y D, Zhang M L, Xue Y, et al. Electrochemical study of the codeposition of Mg-Li-Al alloys from LiCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub> melts[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39(3): 455-461.
- [7] Cao P, Zhang M L, Han W, et al. Preparation of ternary Mg-Li-Sn alloys from molten salt by electrolysis[J]. Acta Metallurgica Sinica: English Letters, 2012, 25(4): 265-271.
- [8] Dai X F(戴兴福), Zhang M J(张明杰), Tan Y J(谭亚菊). Preparation of Al-Li master alloys by molten salt electrolysis[J]. Light Metals(轻金属), 1998, 1: 38-41.
- [9] Xu J F(许建峰). Preparation and mechanism research of Ba-Li alloy and Zn-Ba-Li alloy via molten salt electrolysis process[D]. Harbin Engineering University, 2011. DOI: 10.7666/d.y2053200.
- [10] Li J D(李继东), Zhang M J(张明杰), Zhang Y A(张延安), et al. Preparation of Al-Li master alloys by molten salt electrolysis[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2008, 18(8): 1555-1559.
- [11] Liu J N(刘江宁), Sun Z(孙泽), Jin X W(晋心文), et al. The cathodic reduction of magnesium in KCl-NaCl-MgCl<sub>2</sub> melts on a platinum electrode[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy(有色金属: 冶炼部分), 2007, 6: 35-38.
- [12] Chen Z(陈增), Zhang M L(张密林), Han W(韩伟), et al. Electrochemical reduction of Zr(IV) in the LiCl-KCl molten salt[J]. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程), 2009, 38(3): 456-459.
- [13] Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical fundamentals and applications (2nd Edition)[M]. New York: John Wiley and Sons INC, 2003: 225- 227.
- [14] Li M(李梅), Sun T T(孙婷婷), Liu B(刘斌), et al. Electrochemical behavior of Dy(III) and the selective formation of Dy-Ni intermetallic compounds in LiCl-KCl eutectic melts[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2015, 31(2): 309-314.
- [15] Barde A J, Faulkner L R. Electrochemical methods, fundamentals and applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2005: 159.
- [16] Paul M S Monck. Fundamentals of electroanalytical chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2001: 100-101.
- [17] Greef R, Peat R, Pletcher L M, et al. Instrumental methods in electrochemistry[M]. London: Ellis Hrwood, 1990: 316- 317.
- [18] McDonald D D. Transient techniques in electrochemistry [M]. New York: Plenum Press, 1977: 365-367.

## Electrochemical Behavior of Li<sup>+</sup> in LiF-BaF<sub>2</sub>-LiCl Molten Salt System

YANG Shao-hua, WANG Jun\*, LAI Xiao-hui, WANG Hao-ran

(School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology,  
Ganzhou, 341000, Jiangxi, China)

**Abstract:** The electrochemical reduction process and rate determining step of Li ion on a tungsten electrode at 1203 K in a LiF-BaF<sub>2</sub>-LiCl molten system were studied by cyclic voltammetry, chronoamperometry and chronopotentiometry methods using a three-electrode system and electrochemical workstation AUTOLAB. The results showed that the reduction potential of Li ion was at around -1.0 V on a tungsten electrode as compared with a platinum electrode. The reduction process of Li ion on a tungsten electrode occurred in a single step with the exchange of one electron. Chronoamperograms indicated that the cathode process was controlled by the diffusion step of ions and the diffusion coefficient was calculated to be  $4.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

**Key words:** molten salt; cathode process; electrochemistry; diffusion control