

铝电极在 $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ 熔盐中的电化学行为

屠晓华¹ 褚有群¹ 马淳安^{1,*} 莫一平^{1,2} 陈赵扬¹

(¹浙江工业大学应用化学系, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 杭州 310032;

²杭州生源医疗保健技术开发有限公司, 杭州 310012)

摘要: 采用循环伏安和恒电位电解法考察了铝电极在 $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ 熔盐中的电化学行为. 实验结果表明, 在该熔盐中, 锂离子在铝电极上的电还原过程伴随着新生态的锂原子向电极内部的随后扩散步骤; 锂原子进入铝电极后与铝发生合金化, 形成 $\beta\text{-LiAl}$ 合金和 $\gamma\text{-LiAl}$ 合金; 锂离子在铝电极上的还原过程受还原态锂在铝基体内的扩散步骤控制. 循环伏安实验发现, 铝电极在该熔盐中的氧化和还原峰电流都先随循环次数增加而增大, 最后基本上趋于稳定. 这表明铝电极在该熔盐体系中具有较好的电化学稳定性.

关键词: 铝电极; $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ 熔盐; 循环伏安; 电化学行为

中图分类号: O646

Electrochemical Behavior of Aluminium Electrode in $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ Molten Salt

TU Xiao-Hua¹ CHU You-Qun¹ MA Chun-An^{1,*} MO Yi-Ping^{1,2} CHEN Zhao-Yang¹

(¹State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, Department of Applied Chemistry, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, P. R. China; ²Hangzhou Shengyuan Medical and Health-Keeping Technology Developing Co., Ltd., Hangzhou 310012, P. R. China)

Abstract: The electrochemical behavior of aluminium in $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ molten salt electrolyte was studied by means of cyclic voltammetry and potentiostatic electrolysis. It was shown that the electrochemical reduction of Li^+ at the aluminium electrode was followed by the diffusion of the nascent Li atom formed at the electrode surface into aluminium matrix; and the β -phase and γ -phase Li-Al alloys were formed by alloying of Li atom with Al; the electrode process was controlled by the diffusion of Li atom into Al matrix. The cyclic voltammetric experiments showed that both reductive peak current and oxidative peak current increased firstly with the increase of cycles, and then reached to a constant value after certain cycles. This indicated that the aluminium electrode had good electrochemical stability in the $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ molten salt electrolyte.

Key Words: Aluminium electrode; $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ molten salt; Cyclic voltammetry; Electrochemical behavior

高温熔盐锂离子电池具有电解液电导率高, 电极极化小, 充放电速度快, 比能量高, 储存时间长, 使用安全可靠等优异的特性, 在军事和一些尖端科技领域占有十分重要的地位^[1]. 目前正在研究和使用的高温熔盐锂离子电池中, 阳极材料主要有锂铝合金, 锂硅合金和锂硼合金等. 其中, 锂铝合金具有锂保持性能好、电极电位稳定等优点, 是高温熔盐锂离子电

池中最理想的阳极材料^[2], 从而使以锂铝合金为阳极的高温熔盐锂离子电池的研究和开发受到人们的广泛关注^[3-5].

传统的高温熔盐锂离子电池通常以碱金属和碱土金属的氟化物、氯化物、溴化物以及它们的低共熔点混合物为电解质. 目前已有大量文献报道了该类电解质中锂离子在铝电极上的嵌入和脱嵌动力学行

Received: November 20, 2007; Revised: December 24, 2007; Published on Web: March 5, 2008.

*Corresponding author. Email: science@zjut.edu.cn; Tel: +86571-88320143

为及相应的物相变化^[2,6-9].但这些电解质的熔点相对较高,电池的工作温度基本都在 300–500 °C,对电池结构设计及使用方面的要求均较高,使得共熔温度相对较低(300 °C以下)的熔盐体系的开发成为高温熔盐锂离子电池在民用领域实现商业化应用的关键. Carpio 等人^[10]报道了 LiCl-AlCl₃ 低温熔盐体系(熔点 143.5 °C)中铝电极的电化学行为,但该类电解质的电导率较低,其发展及应用受到了较大限制.

与常规的碱金属和碱土金属卤化物熔盐相比,硝酸盐熔盐体系很好地兼顾了低熔点和高电导率的特性,在传热、电解冶金及能源等领域得到了广泛的应用.其中, LiNO₃-KNO₃ 熔盐体系被认为是最为简单的一种熔盐电解质^[11].有研究^[12]表明,当 LiNO₃ 和 KNO₃ 的摩尔比为 42:58 时,该体系具有较低的熔点(124.5 °C)、较高的电导率及较小的表面张力和粘度.但迄今为止有关硝酸盐熔盐锂离子电池及相关电极反应动力学的研究仍较少有文献报道.本文以摩尔比为 42:58 的 LiNO₃-KNO₃ 作电解质,通过循环伏安和恒电位电解方法对铝电极在 LiNO₃-KNO₃ 熔盐体系中的电化学行为进行了初步的研究,并采用 XRD 和 SEM 对电解前后铝电极的物相组成和表面形貌进行了表征.

1 实验部分

实验采用三电极体系,电解池如图 1 所示.工作电极为高纯铝丝($d=1.6$ mm, 99.99%纯度,国药集团化学试剂有限公司)和高纯铝片(99.999%纯度,国药集团化学试剂有限公司);对电极为光谱纯石墨棒(上海碳素厂),参比电极为铂丝电极($d=0.3$ mm);电解质为 LiNO₃-KNO₃ 共熔盐(摩尔比 42:58).实验前,铝丝和铝片均经过抛光处理;石墨棒则需经稀盐酸

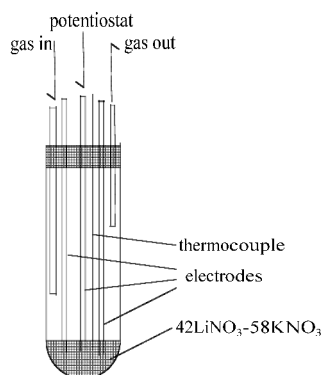


图 1 电解槽装置示意图

Fig.1 Schematic illustration of the experimental cell

煮沸 2 h 后,用蒸馏水在超声波中清洗,干燥后备用.实验所用的 LiNO₃ (上海恒信化学试剂有限公司)和 KNO₃(上海青析化工科技有限公司)均为分析纯试剂,使用前均经 120 °C 下真空干燥 5 h 处理.在本文中所提到的电极电位都相对于铂丝电极,峰电流已经扣除背景电流.所有测试均在干燥的高纯氩气保护下完成.

使用 AutoLab PGSTAT 30 型电化学工作站测定铝电极在熔盐中的电化学行为;采用 Thermo ARL SCINTAG X' TRA 型 X 射线衍射分析仪(XRD)测定电解前后电极表面的物相组成(Cu K_α 靶,管电流 40 mA,管电压 45 kV,步长 0.04°,扫描速率 2.4 (°)·min⁻¹,扫描范围 15°–85°);采用 Hitachi S-4700II 型扫描电子显微镜(SEM)表征电解前后电极的表观形貌.

2 结果与讨论

2.1 铝电极在 LiNO₃-KNO₃ 熔盐中的电极过程

图 2 为铝电极在 200 °C LiNO₃-KNO₃ 共熔盐中的典型的循环伏安曲线.可以看出,铝电极在 LiNO₃-KNO₃ 共熔盐中的电化学行为与其在 LiCl-KCl 共熔盐中的^[2,13]相似.在负向扫描时,在-2.80V 和-3.0 V 处有两个明显的还原峰(对应为峰 I 和峰 II),分别对应于锂沉积在铝电极上形成 β-LiAl(峰 I)合金和 γ-LiAl(峰 II)合金.当电位负向扫描到-3.2 V 时,电流急剧增大,这可能是锂离子沉积形成液态锂和钾离子的共沉积的结果.在正向扫描时,可以观察到对应于 β-LiAl 合金和 γ-LiAl 合金的氧化峰,但是对应于钾和锂的还原峰无明显氧化峰,这是由于锂和钾的熔点比测试温度低而造成的^[13].实验过程中还

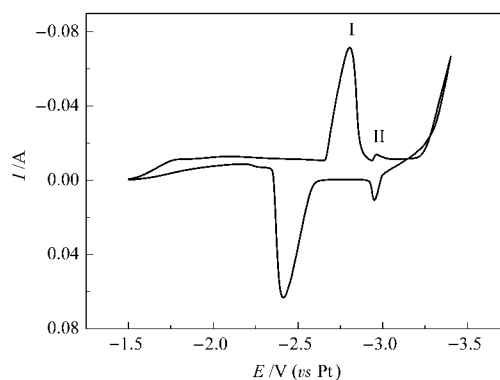


图 2 铝电极在 LiNO₃-KNO₃ 熔盐中的循环伏安图
Fig.2 Cyclic voltammogram (CV) of an aluminium electrode in LiNO₃-KNO₃ molten salt

$v=20$ mV·s⁻¹; $T=200$ °C; Al electrode: $h=10$ mm; $S=0.52$ cm²

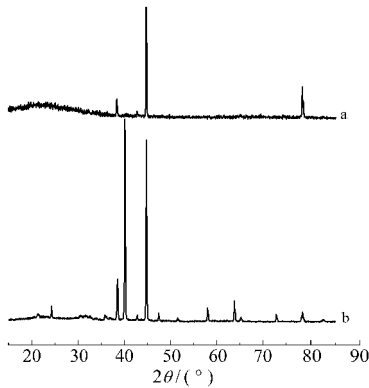


图3 Al片(a)和-2.8 V时电化学沉积得到的Li-Al合金(b)的XRD谱图
Fig.3 XRD patterns of Al (a) and electrochemically formed Li-Al alloy at -2.8 V (b)

发现, 铝电极经过几周循环伏安扫描后, 电极表面呈灰色. 这可能是锂沉积在铝电极表面形成了锂铝合金, 在正向扫描时沉积在铝电极上的锂没有被完全氧化成锂离子而回到熔盐电解质中有关^[14].

为了进一步证实 Li-Al 合金相的存在, 以铝片为阴极在-2.80 V(峰 I)电位下进行了恒电位电解实验, 并对电解前后铝电极表面的物相组成进行了 XRD 分析, 其结果如图 3 所示. 图 3(a)为抛光处理后铝片的 XRD 曲线, 在 2θ 为 38.43°、44.78° 和 78.24° 的位置上出现了铝片的特征峰, 分别对应于铝的(111), (200)和(311)晶面. 图 3(b)是电解后电极表面的 XRD 曲线, 对比图 3(a)可以发现, 在保持铝的特征峰的同时, XRD 曲线上分别在 24.31°、40.1°、58.1°、63.7°、72.8°和 78.3°出现了 β-LiAl 合金的特征峰. 这表明, 图 2 中-2.80 V 时的还原峰对应于生成 β-LiAl 合金的反应.

Al 片在-2.80 V 电位下进行恒电位电解前后的 SEM 表征结果如图 4 所示. 图 4(a)为电解实验前 Al 片的表面形貌, 从图中可以看出 Al 片表面平整且无

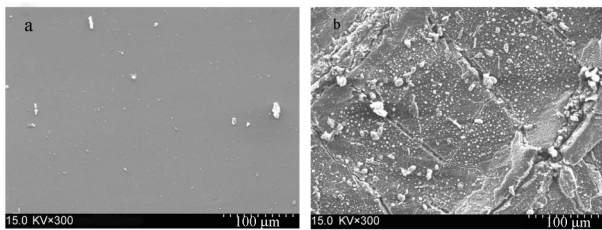


图4 Al片(a)和-2.80 V时电化学沉积得到的Li-Al合金(b)的SEM照片
Fig.4 SEM micrographs of Al (a) and electrochemically formed Li-Al alloy at -2.80 V (b)

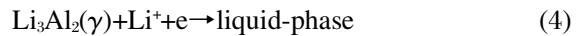
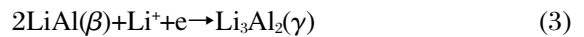
裂缝. 图 4(b)为 Al 片在-2.80 V 电位下进行恒电位电解实验后的表面形貌, 电极表面分布着许多微小的裂缝. 这是由于锂原子(0.155 nm)和铝原子(0.138 nm)的半径非常接近^[2], 在电解过程中锂能够嵌入到铝的晶格中形成合金, 而同时铝基体表面需要不断的开裂露出新鲜表面来与沉积到表面的锂形成合金^[14].

对于阴极电沉积产物可溶的过程, 电荷转移符合以下计算公式^[15]

$$n = \frac{2.2RT}{(E_p - E_{p/2})F} \quad (1)$$

式中, n 为电极反应中所涉及的电子数, R 为气体常数, T 为反应温度(K), E_p 为峰电位, $E_{p/2}$ 为半峰电位, F 为法拉第常数.

在温度为 200 °C, $v=20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 从循环伏安曲线上得到的还原峰电位(以峰 I 为例) $E_{pe} = -2.807 \text{ V}$, 半峰电位 $E_{p/2} = -2.720 \text{ V}$, 根据公式(1)可以计算得到反应转移电子数为 1.03, 接近于 1. 因而, 基于循环伏安实验、XRD 分析、Li-Al 合金相图^[16]及 LiCl-KCl^[6,8]和 LiBr-KBr-CsBr^[17]共熔盐中铝电极电化学行为的研究结果, 可以得到 LiNO₃-KNO₃ 共熔盐中锂离子沉积在铝电极上的过程可能如下所示:



2.2 扫描速率对铝电极过程的影响

图 5 为 200 °C 时, 铝电极在 LiNO₃-KNO₃ 熔盐中不同扫描速率下的循环伏安曲线. 由图可知, 氧化和还原反应峰电流均随着扫描速率的增加而增大, 锂离子在铝电极上的沉积峰电位负移, 而溶出峰电

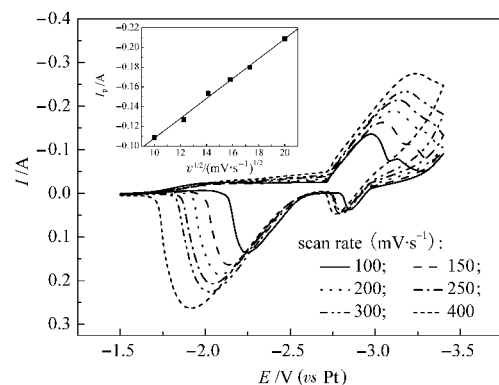


图5 铝电极在 LiNO₃-KNO₃ 熔盐中不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig.5 CVs of an Al electrode in LiNO₃-KNO₃ molten salt at various scan rates

$T=200 \text{ }^\circ\text{C}$; Al electrode: $h=10 \text{ mm}$; $S=0.52 \text{ cm}^2$

位正移. 其中, 对应于生成 β -LiAl 合金的还原峰电流(I_{pc})与扫描速率 $v^{1/2}$ 之间存在良好的线性关系, 其关系式为

$$I_{pc} = -1.008v^{1/2} \quad r^2=0.995$$

这表明锂离子在铝电极上的电极反应为扩散控制的单电荷转移. 由于 LiNO_3 - KNO_3 熔盐电解质具有相当高浓度的锂离子, 因而熔盐中不存在锂离子的扩散极限问题. 所以可以认为锂向铝基体内部的扩散过程为慢步骤, 即电极过程受扩散步骤控制.

对生成 β -LiAl 合金的还原峰作 $E-\lg((I_{pc}-I)/I)$ 关系图, 结果如图 6. 由图 6 可见, 在不同电位扫描速率下, $E-\lg((I_{pc}-I)/I)$ 呈良好的线性关系, 这表明该电极反应产物是可溶的; 此外, 由图还可以看出, 不同扫描速率电流随电位变化的直线关系的斜率基本上保持稳定, 说明该电极在反应过程中保持很好的平衡状态^[15,18].

2.3 锂在铝电极上电沉积的稳定性

考虑到 NO_3^- 具有一定的氧化性, 以及由电沉积生成的 Li-Al 合金有很强的还原性, 因而铝电极在熔融硝酸盐中的稳定性是一个不容忽视的因素. 假如在电化学沉积锂之后伴随着 Li-Al 合金与 NO_3^- 反应的随后化学反应, 那么循环伏安实验中, 氧化还原峰电流比(I_{pa}/I_{pc})随着扫描速率的增大而趋近于 1^[9]. 图 7 为氧化还原电流比(I_{pa}/I_{pc})与扫描速率的关系曲线. 由图 7 可以发现, 氧化还原电流比(I_{pa}/I_{pc})基本上不随着扫描速率的变化而改变, 始终保持在 1 左右, 这表明锂离子在铝电极上的电沉积过程并不存在随后化学反应或该反应不能顺利的发生. Miles 等^[20]在研究锂硼合金(Li-B)在熔融硝酸盐中的电化学行为时发现, 在锂离子浓度较高的熔融硝酸盐(LiNO_3 -

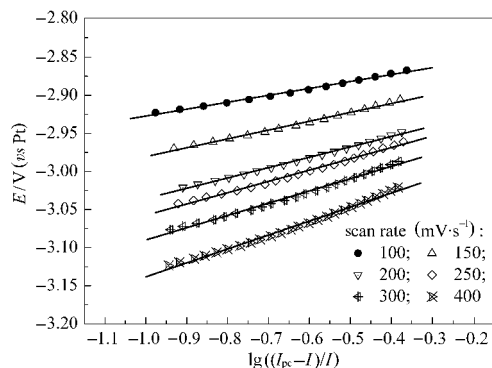


图 6 $E-\lg((I_{pc}-I)/I)$ 关系图

Fig.6 plots of E vs $\lg((I_{pc}-I)/I)$ for reduction of lithium in LiNO_3 - KNO_3 molten salt at 200 °C

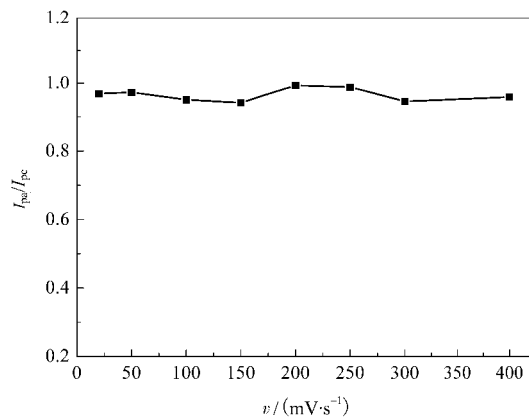


图 7 氧化还原电流比(I_{pa}/I_{pc})与扫描速率的关系
Fig.7 Plot of ratio of redox peak current (I_{pa}/I_{pc}) against scan rate

$T=200$ °C; Al electrode: $h=10$ mm; $S=0.52$ cm²

KNO_3)中, 电沉积生成的液态锂能够与 NO_3^- 作用, 并在电极表面生成稳定的 Li_2O 钝化膜, 有效地阻止了液态锂与 NO_3^- 的进一步反应, 从而使 Li-B 合金在 LiNO_3 - KNO_3 熔盐中具有很好的电化学稳定性. 由此可知, 锂离子在铝电极上沉积形成 Li-Al 合金时, 其表面亦存在一层稳定的 Li_2O 薄膜, 使 Li-Al 合金与 NO_3^- 的反应受到抑制.

图 8 为铝电极在 220 °C LiNO_3 - KNO_3 熔盐中的循环伏安曲线 (扫描速率 $v=100$ mV·s⁻¹). 从图 8 可以看出, 随着循环次数的增加, 还原和氧化反应的峰电流均随之增大. 循环 26 周后, 还原和氧化反应的峰电流不再有明显变化, 电极性能基本上趋于稳定. 造成该变化的主要原因可能是随着循环次数的增加, 电极表面发生开裂, 使电极有效面积增大, 同时在氧化还原过程中锂铝合金中锂离子的选择性溶解又产生了更多的新空穴来容纳沉积的锂原子^[2], 但随

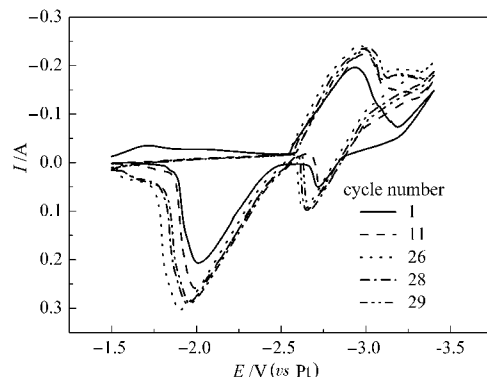


图 8 铝电极在 220 °C LiNO_3 - KNO_3 熔盐中的循环伏安曲线
Fig.8 CVs of an Al electrode in LiNO_3 - KNO_3 molten salt at 220 °C

$v=100$ mV·s⁻¹; $T=220$ °C; Al electrode: $h=10$ mm; $S=0.52$ cm²

循环次数的进一步增加, 电极表面结构基本上达到稳定, 电极性能也不再有明显的改变.

3 结 论

在 $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ 低温熔盐体系中, 以铝丝或铝片, 光谱纯石墨棒和铂丝分别为工作电极, 对电极和参比电极, 采用循环伏安和恒电位电解方法研究了锂离子在铝电极上的电化学行为.

(1) 锂离子在铝电极上的电极过程为扩散控制的单电子转移过程; 锂离子在铝电极上沉积并向铝基体内扩散, 形成 Li-Al 合金. 通过恒电位电解的方法及对电极表面物相组成的 XRD 分析, 证实了 Li-Al 合金相的存在.

(2) 铝电极在该熔盐中的电化学性能随循环伏安周次的增加而改善, 但随着循环周次的进一步增加, 电极表面结构趋于稳定, 还原峰和氧化峰电流不再有明显变化. 这表明铝电极在该熔盐中具有良好的电化学稳定性.

References

- 1 Guidotti, R. A.; Masset, P. *J. Power Sources*, **2006**, **161**: 1443
- 2 Fung, Y. S.; Inman, D. H.; White, S. *J. Appl. Electrochem.*, **1982**, **12**: 669
- 3 Vissers, D. R.; Redey, L.; Kaun, T. D. *J. Power Sources*, **1989**, **26**: 37
- 4 Plichta, E. J.; Behl, W. K. *J. Power Sources*, **1992**, **37**: 325
- 5 Kaun, T. D.; Nelson, P. A.; Redey, L.; Vissers, D. R.; Henriksen, G. L. *Electrochimica Acta*, **1993**, **38**: 1269
- 6 Amezawa, K.; Yamamoto, N.; Tomii, Y.; Ito, Y. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, **146**: 1069
- 7 Geronov, Y.; Zlatilova, P.; Staikov, G. *J. Power Sources*, **1984**, **12**: 155
- 8 Amezawa, K.; Ito, Y.; Tomii, Y. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, **141**: 3096
- 9 Melendres, C. A. *J. Electrochem. Soc.*, **1977**, **124**: 650
- 10 Carpio, R. A.; King, L. A. *J. Electrochem. Soc.*, **1981**, **128**: 1510
- 11 Zhang, X.; Xu, K.; Gao, Y. *Thermochim. Acta*, **2002**, **385**: 81
- 12 Masset, P.; Guidotti, R. A. *J. Power Sources*, **2007**, **164**: 397
- 13 Guan, C. S.; Duan, S. Z.; Wang, X. D. *Chin. J. Nonferr. Met.*, **1996**, **6**(4): 51 [管从胜, 段淑贞, 王新东. 中国有色金属学报, **1996**, **6**(4): 51]
- 14 Suresh, P.; Shukla, A. K.; Shivashankar, S. A.; Munichandraiah, N. *J. Power Sources*, **2002**, **110**: 11
- 15 Mamantov, G.; Manning, D. L.; Dale, J. M. *J. Electroanal. Chem.*, **1965**, **9**: 253
- 16 Mcalister, A. J. *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **1982**, **3**(2): 177
- 17 Kasajima, T.; Nishikiori, T.; Nohira, T.; Ito, Y. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, **151**: E335
- 18 Liu, G. K.; Tong, Y. X.; Hong, H. C.; Yang, Q. Q.; Chen, S. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1998**, **14**(5): 463 [刘冠昆, 童叶翔, 洪惠婵, 杨绮琴, 陈胜阳. 物理化学学报, **1998**, **14**(5): 463]
- 19 Ma, C.A. Introduction to synthetic organic electrochemistry. Beijing: Science Press, 2002: 96 [马淳安. 有机电化学合成导论. 北京: 科学出版社, 2002: 96]
- 20 Miles, M. H.; McManis, G. E. *Electrochimica Acta*, **1985**, **30**: 889