

Li 在液态 Al 中扩散系数的测定研究

张英珊 赵敏寿* 唐定骧

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

首次尝试利用开路电位-浓度曲线法测定合金的浓度, 并用阳极计时电位法快速测定 Li 在液态 Al 中的扩散系数. 720°C 下 Li 在液态 Al 中的扩散系数 $D_{\text{Li}/\text{Al}}=4.94 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 与根据 Stokes-Einstein 方程计算得到的理论值 $D_{\text{Li}/\text{Al}}=4.85 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 相吻合.

合金中某一组份的扩散系数在熔盐化学中具有很重要的意义, 为选择电流密度、分离金属时选择时间和温度等可提供参考. 电流密度的大小不仅影响着电流效率, 而且还直接影响到合金的纯度^[1].

利用电化学方法, 对不同组成的固态 Al-Li 合金中的扩散系数已进行了大量的研究^[2,3], 但 Li 在液态 Al 中的扩散系数迄今未见报道. 本文利用阳极计时电位法测定 720°C 下 Li 在液态 Al 中的扩散系数.

国内有人利用阳极计时电位法测定了 Dy 在液态 Al, La 在液态 Al-Si 合金中的扩散系数^[4,5]. 但所用方法, 合金浓度不易控制, 实验周期也较长.

本文尝试利用浓度-开路电位曲线法测定 Al-Li 合金的浓度. 用此方法, 不仅合金浓度容易控制, 而且只需一个样品即可在不同浓度下进行连续阳极计时电位测量, 大大缩短了实验周期.

实 验

实验设备与实验药品

三电极电解池系统 阳极计时电位测量的电解池系统如图 1 所示. 工作电极为液态 Al-Li 合金, Mo 丝作为导电棒, 电极面积 0.58 cm^2 . 对电极为光谱纯石墨棒. 参比电极为将银丝插入熔融的 $0.45 \text{ NaCl}-0.45 \text{ KCl}-0.1 \text{ AgCl}$ (mol) 混合熔体中, 密封制成.

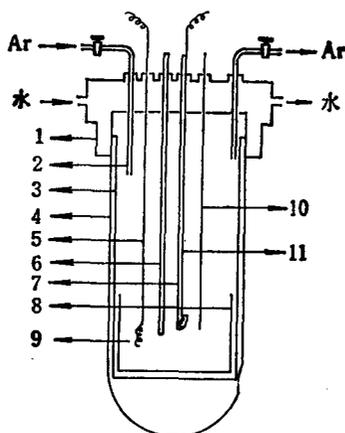
电化学测量仪器 用 DHZ-1 型电化学综合测试仪.

药品 NaCl, KCl 和 LiCl 均为分析纯, Al 纯度 99.99%.

LiCl 的脱水干燥 将块状 LiCl 研细后, 在 140°C 下真空干燥脱水 48h, 然后在干燥 HCl 气氛中缓慢加热至熔化, 继续用 HCl 气体鼓泡 1h 后, 换纯净、干燥 Ar 气鼓泡 30min, 驱赶残留的 HCl 气体.

实验步骤 在一定温度和确定电解质组成的条件下, 液态 Al-Li 合金相对 Ag/AgCl 参比电极的开路电位值只取决于 Al-Li 合金的组成. 因此, 若测出 Al-Li 合金浓度与其开路电位之间的关系曲线, 即可由开路电位值求出 Al-Li 合金样品的浓度.

首先用冲稀法配制一系列不同含 Li 量的 Al-Li 合金, 并由原子吸收光谱仪准确测出各样品中 Li 的浓度. 在 $1:1 \text{ mol KCl}-\text{NaCl}$ 加 2% (w. t) LiCl 的熔体中, 720°C 下测定



1—水套管, 2—Ar 气进口管, 3—刚玉内衬, 4—石英外套, 5—参比电极, 6—热电偶, 7—工作电极(容器), 8—刚玉坩埚, 9—熔盐, 10—石墨电极, 11—工作电极(Mo 导电棒)

图 1 三电极电解池系统

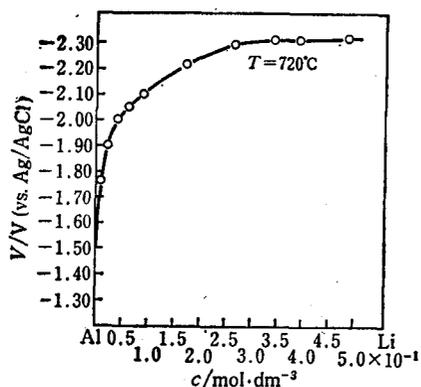


图 2 c-V 曲线

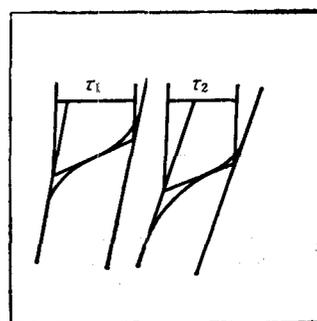


图 3 在 720°C Li 氧化的计时电位曲线

Al-Li/Li⁺ 电极相对 Ag/AgCl 参比电极的开路电极电位. 根据测量结果作出浓度(c)-开路电位(V)曲线(图 2). 在相同条件下, 用任一较高浓度的 Al-Li 合金为工作电极, 记录其开路电位值, 然后进行阳极计时电位测量, 得到计时电位图(图 3). 求出过渡时间 τ_1 ; 待电极稳定后记录 Al-Li/Li⁺ 的开路电位, 再进行阳极计时电位测量, 求出过渡时间 τ_2 . 从 c-V 曲线上查出各开路电位所对应 Al-Li 合金中 Li 的浓度. 如此可得到一系列不同浓度所对应的 $J\tau^{1/2}$ 值, 从而根据 Sand 方程求出 Li 在液体 Al 中, 在 720°C 下的扩散系数.

结果与讨论

为确定在测量的样品浓度范围内 Li 的阳极氧化过程的控制步骤, 在每一浓度下均选择不同的电流密度进行阳极计时电位测量, 所得结果列于表 1. $J\tau^{1/2}-J$ 曲线(如图 4 示)均为平行于横轴的直线, 说明在所选条件下的 Li 阳极氧化过程是半无限扩散控制过程, 满足 Sand 方程:

$$J\tau^{1/2} = \frac{1}{2} nF\pi^{1/2}cD^{1/2}$$

J —通过电极的电流密度(A/cm²); F —法拉第常数; τ —过渡时间(s); D —扩散系数(cm²·s⁻¹); c —Li 的浓度(mol·dm⁻³).

因此可以利用 Sand 方程计算 Li 在液体 Al 中的扩散系数.

表 1 阳极计时电位法的测量结果

开路电位, V (VS, Ag/AgCl)	Li 浓度 $c/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	电流密度, $J/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	过渡时间, τ/s	$J\tau^{1/2}$ $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{1/2}$
-2.08	8.0×10^{-1}	0.69	0.35	0.41
-2.07		0.86	0.25	0.43
-2.07		1.03	0.20	0.46
-2.00	4.0×10^{-1}	0.43	0.30	0.24
-2.00		0.52	0.25	0.26
-2.01		0.67	0.12	0.23
-1.84	2.0×10^{-1}	0.17	0.38	0.10
-1.84		0.21	0.26	0.11
-1.84		0.26	0.24	0.13
-1.74	1.5×10^{-1}	0.17	0.28	0.09
-1.75		0.22	0.20	0.10
-1.75		0.26	0.15	0.10

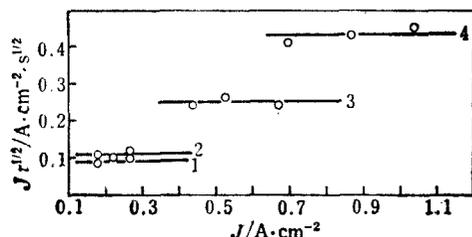


图 4 $J\tau^{1/2}-J$ 曲线

$T=720^\circ\text{C}$

1— $c=1.5\times 10^{-1}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 2— $c=2.0\times 10^{-1}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
3— $c=4.0\times 10^{-1}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 4— $c=8.0\times 10^{-1}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

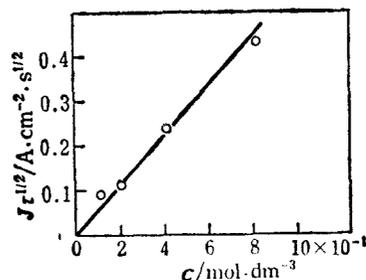


图 5 $J\tau^{1/2}-c$ 曲线

按照表 1 中数据作图 $J\tau^{1/2}-c$ 曲线(图 5), 求出直线斜率 $k=600$. 根据 Sand 方程有: $k = \frac{1}{2}nF\pi^{1/2}D^{1/2} = 600$, 求出 Li 在液态 Al 中的扩散系数 $D_{\text{Li}/\text{Al}} = 4.94 \times 10^{-5} \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

根据 Stokes-Einstein 方程 $D = \frac{KT}{6\pi r\eta}$. 式中, K —Boltzmann 常数, T —绝对温度, r —Li 的金属半径 $1.5 \times 10^{-8} \text{cm}$, η —Al-Li 合金的粘度, 此处用 Al 的粘度代替, 计算出 720°C 下 Li 在液态 Al 中的理论扩散系数 $D_{\text{Li}/\text{Al}} = 4.85 \times 10^{-5} \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, 与实验测定值极为相近. 测定结果说明: Li 在液态 Al 中的扩散速度远大于在固态 Al 中的扩散速度 ($D \approx 10^{-10} \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), 这对于利用液态 Al 阴极电解制备 Al-Li 合金的研究具有重要参考价值.

参 考 文 献

- [1] 渡边吉章, 豊嶋雅康, 伊藤勝久, 加藤荣, 日本金属学会会報, 1987, 26, (4), 308.
- [2] Wen, C. J.; Boukamp, B. A.; Huggins, R. A.; Weppner, W., *J. Electrochem. Soc.*, 1979, 126, 2258.
- [3] Melendres, C. A., *J. Electrochem. Soc.* 1977, 124, 650.
- [4] 苏明忠, 杜森林, 唐定骧, 中国稀土学报, 1988, 6(2), 81.
- [5] 杨振国, 杜维玺, 杜森林, 金属学报, 1989, 25(2), B92.

Study on Measurement of Diffusion Coefficient of Li Atom in Liquid Aluminium

Zhang, Ying-Shan Zhao, Min-Shou* Tang, Ding-Xiang

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

Abstract

The rest potential-concentration curve was first applied to measure the concentration of an alloy. Attempt to use the $V-c$ curve of Al-Li alloy in measuring the diffusion coefficient of Li atom in liquid aluminium with anode chronopotentiometry at 720°C, was made and $D_{Li/Al} = 4.94 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ was obtained. The value is well consistent with the theoretical value, $D_{Li/Al} = 4.85 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ in terms of Stokes-Einstein equation.