

2000-08-28

Mechanisimic Study of FeS Electrode Process

Cong-sheng Guan

Shu-zhen Duan

Recommended Citation

Cong-sheng Guan, Shu-zhen Duan. Mechanisimic Study of FeS Electrode Process[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2000 , 6(3): Article 16.

DOI: 10.61558/2993-074X.3225

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol6/iss3/16>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2000)03-0291-06

硫化亚铁阴极的电极过程机理

管从胜^{1*} 段淑贞²

(1 山东工业大学环境与化工学院, 山东 济南 250061 2 北京科技大学运用科学学院, 北京 10008)

摘要: 应用循环伏安法研究了硫化亚铁阴极的电极过程机理, 电极反应过程伴随着难溶硫化亚铁的形成与溶解, 该电极过程受欧姆电阻控制. 根据循环伏安曲线峰电流和峰电位与扫描速度平方根成线性关系, 提出了电极过程的欧姆电阻控制模型, 导出峰电位和峰电流与扫描速度之间的关系式, 理论分析与实验结果一致.

关键词: 硫化亚铁阴极, 循环伏安法, 欧姆电阻, 电极过程机理

中图分类号: O 646.54, TM 911

文献标识码: A

盐湖锂电池体系具有高功率密度、高能量密度以及理想的循环寿命, 成为有希望代替燃油而在汽车上用作动力的电池之一, 其中以 $\text{LiAl}/\text{LiCl}-\text{KCl}/\text{FeS}$ 电池体系最为成功^[1]. 有关锂铝合金阳极电极过程机理的研究较多^[2-4], 但是对于硫化亚铁阴极的电极过程机理并未完全了解. 采用电化学方法合成的硫化亚铁阴极具有理想的充放电性能^[5]. 为了弄清硫化亚铁阴极的电极过程机理, 本文测定了铁电极在 Li_2S (饱和)- $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 和 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}(\text{FeCl})$ 两种熔体中的循环伏安曲线, 由 $I-V$ 曲线的峰电流和峰电位与扫描速度的线性关系显示了欧姆电阻特性, 通过假设提出了欧姆电阻控制模型, 导出 $I-V$ 曲线峰电流和峰电位与扫描速度的理论关系式, 理论分析与实验结果一致.

1 实验

实验采用三电极体系, 研究电极为铁片(99.5%), 辅助电极为光谱纯石墨棒, 参比电极为 0.2 (mol) % Ag/AgCl 电极.

熔剂盐为 $\text{LiCl}-\text{KCl}$ (58.2 (mol) % LiCl 和 41.8 (mol) % KCl) 和 $\text{Li}(\text{FeCl})$ (11.7 (mol) % LiF , 29.1 (mol) % LiCl 和 59.2 (mol) % LiI) 的共晶盐体系, 电解质为 Li_2S (饱和熔体), 测试前按照要求严格净化处理.

实验仪器主要有 TYPE3033X-Y 记录仪, GSTP3 信号发生器, LB81M 恒电位仪和 JTW702 控温仪等.

所有测试均在高纯氩气保护和 723 K 下进行.

收稿日期: 1999-10-15; 修订日期: 2000-03-07

* 通讯联系人

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59474023); 山东省科委资助项目(971185407)

2 实验结果和讨论

2.1 铁电极在 Li_2S (饱和) 熔体中的循环伏安曲线

为研究硫化亚铁阴极的电极过程机理,首先测定铁电极在 Li_2S (饱和)- LiCl - KCl 熔体中的循环伏安曲线(图 1).从图 1 中看出,阳极扫描过程出现三个氧化波,分别以 I、II 和 III 表示,扫描速度减小,氧化波 I 即分解为两个波,但阴极扫描过程只出现两个还原波,以 I' 和 II' 表示,此过程没有与氧化波 III 对应的还原波,说明氧化波 III 的反应可能是不可逆副反应.当以 Li_2S (饱和)- $\text{Li}(\text{FClD})$ 代替 Li_2S (饱和)- LiCl - KCl 时,阴极扫描过程没有变化,但阳极扫描过程变化很大,只出现两个氧化波,分别以 I 和 II 表示(图 2).图 1 和图 2 中的实验结果表明氧化波 I 和 II 与 LiCl (饱和)- LiCl - KCl 熔体中的 K^+ 离子有关,文献[5]认为在阳极扫描过程中生成含 K^+ 离子的中间化合物 $\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$ (J 相).

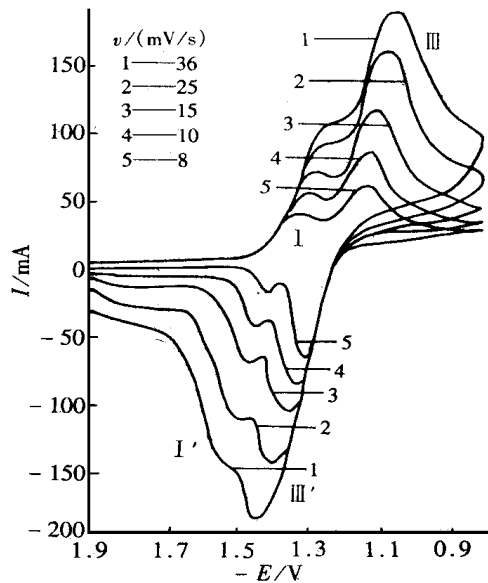
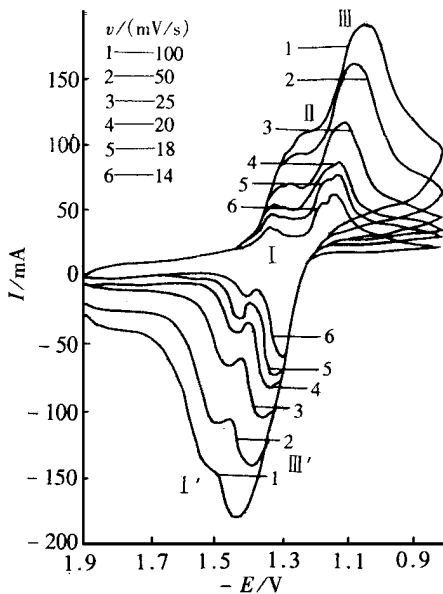


图 1 铁电极 ($S = 0.5 \text{ cm}^2$) 在 Li_2S (饱和)- LiCl - KCl 熔体中的循环伏安曲线, $T = 723 \text{ K}$

图 2 铁电极 ($S = 0.5 \text{ cm}^2$) 在 Li_2S (饱和)- $\text{Li}(\text{FClD})$ 熔体中的循环伏安曲线, $T = 723 \text{ K}$

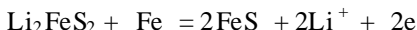
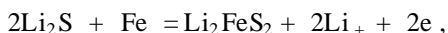
Fig. 1 Cyclic voltammograms of Fe electrode ($S = 0.50 \text{ cm}^2$) in Li_2S (sat.)- LiCl - KCl melt at 723 K

Fig. 2 Cyclic voltammograms of Fe electrode ($S = 0.50 \text{ cm}^2$) in Li_2S (sat.)- $\text{Li}(\text{FClD})$ melt at 723 K

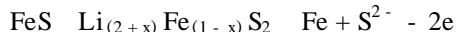
分别将图 2 中阳极过程的峰电流和峰电位对扫描速度平方根 ($v^{1/2}$) 作图均得直线关系(图 3),这种线性关系显示了欧姆电阻的特征.同样阴极还原过程的峰电流和峰电位也与扫描速度的平方根呈线性关系,因此可以认为铁电极在 Li_2S (饱和)- $\text{Li}(\text{FClD})$ 熔体中的电极过程为欧姆电阻控制过程^[6],欧姆电阻来自于铁电极表面上生成的难溶铁硫化物膜层.直线未通过

原点证明电极反应不是简单的电化学反应,而是伴随着难溶铁硫化物的形成与溶解.在 Li_2S (饱和)-Li (FCI) 熔体中,通过控制铁电极电位为 -1.2 V 和 -1.0 V 进行恒电位电解,电解产物的 X-射线衍射结果证明氧化波对应的产物主要是 Li_2FeS_2 , 氧化波对应的产物是 FeS , 波 - 对应的是 FeS 的电化学合成与溶解^[5].

对 Li_2S (饱和)-Li (FCI) 熔体,铁电极的阳极氧化可表示为:



Martins^[7]等的研究也发现, FeS 电极的放电过程不是简单的电极反应(即 $\text{FeS} = \text{Fe} + \text{S}^{2-} - 2\text{e}^-$),而是经过两步电极反应:



当熔盐体系中含 K^+ 离子时, FeS 的放电过程更复杂.

2.2 扫描速度对硫化亚铁阴极还原的影响

在固定阳极扫描速度为 10 mV/S 时,改变阴极扫描速度,测试结果见图 4.通过图解积分计算图 4 中不同扫描速度下 FeS 阴极还原波的面积,再换算为电量列于表 1.表 1 给出,在扫描速度为 $5 \sim 50\text{ mV/S}$ 范围内,总电量约为 360 mC ,对应于还原波和 的电量为 110 mC 和 250 mC ,这一结果说明阳极氧化过程中,在铁电极表面上形成的铁硫化物的还原过程几乎与扫描速度无关,从而应用电化学方法通过控制铁电极的氧化条件合成具有良好充放电性能^[5]的 FeS 阴极.此外,还原波 I

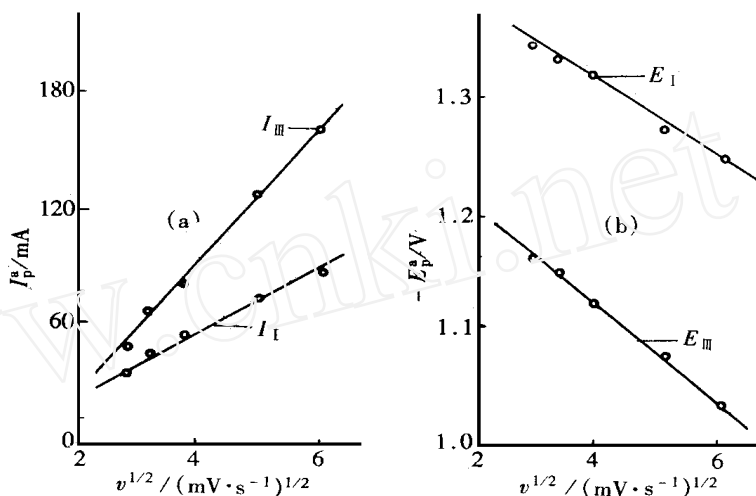


图 3 图 2 中阳极扫描过程中峰电流 (a) 及峰电位 (b) 与扫描速度的关系
Fig. 3 The relations between the anodic peak currents (a) or peak potentials (b) and the square root of scan rates ($v^{1/2}$) in Fig. 2

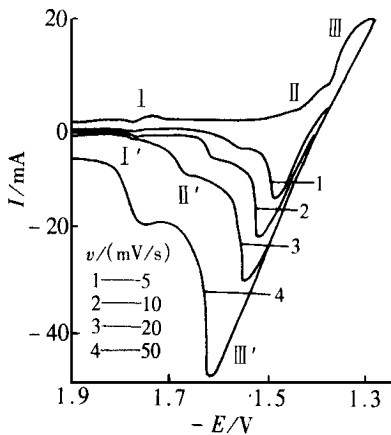


图 4 扫描速度对硫化亚铁阴极 ($S = 0.5\text{ cm}^2$) 在 Li_2S (饱和)-Li (FCI) 熔体中还原过程的影响, $T = 723\text{ K}$

Fig. 4 Effect of scan rate on the reduction process of FeS cathode ($S = 0.50\text{ cm}^2$) in Li_2S (sat.)-Li (FCI) melt 723 K

的意义尚不明确,有待于进一步探讨. 另者,图 4 中还原波 和 的峰电流和峰电位也与扫描速度的平方根呈线性关系.

表 1 根据图 4 计算的阴极还原过程电量

Tab. 1. Electricity of cathodic process calculated according to Fig. 4

scan rate/ mV · S ⁻¹	Electricity/ mC		
			+
5	109.5	251.5	361.0
10	110.0	250.0	360.0
20	109.0	249.5	358.5
50	109.8	251.0	361.5
average	109.8	250.5	360.3

2.3 铁电极氧化过程的欧姆电阻控制模型及理论推导

在 Li₂S(饱和)-Li(FCI)熔体中,铁电极的氧化和还原过程伴随着难溶铁硫化物的形成与溶解,由于采用的电解质与电池的工作介质相同,可以把铁电极的阳极氧化过程看作是硫化亚铁阴极的充电过程. 图 3 中的直线关系显示了欧姆电阻的特征,根据这一特性提出电极过程的欧姆电阻控制模型(见图 5). 在欧姆电阻控制模型中,铁电极的氧化过程被假设分为两步:第一步是铁氧化形成难溶的铁硫化物在电极表面某些活性点上选择性结晶,然后沿着铁电极表面随机扩展,并在电极表面形成孔隙均匀的难溶铁硫化物膜层,直到最大覆盖度;第二步是铁电极的继续氧化,生成的 Fe²⁺ 离子通过铁硫化物膜层的孔隙向外扩散,与从熔盐本体扩散至电极膜层表面的 S²⁻ 离子结合形成铁硫化物并在电极表面沉积,即膜层以最大覆盖度的特定孔隙向外扩展. 硫化物膜层在铁电极表面上覆盖未达最大覆盖度时,膜层的电阻相对较小,达到最大覆盖度(如为 99%)时^[6],由于膜层电阻迅速增大而成为整个电极反应的控制因素,此时反应电流达到最大值,之后随着反应的进行,膜层厚度增加,离子通过膜层孔隙的电阻也同时增大,电极反应电流随之减小.

根据以上两步假设,对欧姆电阻控制模型,理论推导如下:

峰值上的电阻关系为:

$$R = E_p / I_p \quad (1)$$

通过膜层孔隙的电阻为:

$$R = \rho / [A_0(1 - \theta)] \quad (2)$$

式(2)中, ρ 为膜层隙中电解质溶液的电导率; A_0 为电极的总面积; δ 为膜层厚度; θ 为电极表面膜层的覆盖度. R_0 表示未形成膜层时电极反应的电阻,据此,则电极电位和电流的关系为:

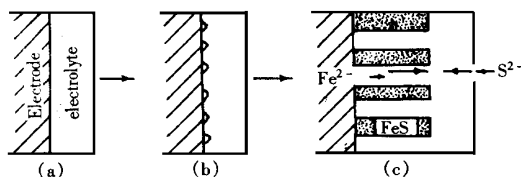


图 5 FeS 欧姆电阻控制模型 (a) 充电前, (b) 充电初期和 (c) 充电后期.

Fig. 5 Schema of the model of ohmic resistance controlling of FeS electrode. (a) before charging, (b) after charging and (c) late of charging.

$$I = E / (R + R_0) \quad (3)$$

将式(2)代入式(3)得:

$$I = E / \{ [A_0(1 - \theta)] + R_0 \} \quad (4)$$

式(4)为电极过程的速率方程式.

假设 $[S^{2-}]$ 从电极界面双电层外 Helmholtz 面到溶液本体为一常数,当改变电极电位时,随时间变化,在达到最大覆盖度前与扫描速度无关,电流可以表示成时间的函数,即:

$$I = (ZF A_0 / M) \cdot (d / dt) \quad (5)$$

和 M 分别为铁硫化物的密度和相对摩尔质量; ZF 为电荷数.令 $K_0 (= ZF A_0 / M)$,结合式(4)和式(5)得:

$$(E_0 + vt) / \{ K_0 [R_0 + \theta / A_0(1 - \theta)] \} = d / dt \quad (6)$$

$v = dE / dt$ 为扫描速度; E_0 为扫描初始电位; $E = E_0 + vt$ 为扫描过程中某一时刻的电极电位,对式(6)微分并整理得:

$$v [R_0 + \theta / A_0(1 - \theta_{max})] = E_{max} / A_0(1 - \theta_{max})^2 (d / dt) \quad (7)$$

E_{max} 和 θ_{max} 为峰值电流时的电位和铁硫化物的最大覆盖度,因此,对应于峰值的电阻可以表示为:

$$E_{max} / I_{max} = R_0 + \theta / A_0(1 - \theta_{max}) \quad (8)$$

结合式(5),式(7)和式(8)得:

$$I_{max} = A_0(1 - \theta_{max}) (ZF / M)^{1/2} v^{1/2} = k v^{1/2} \quad (9)$$

$$k = A_0(1 - \theta_{max}) (ZF / M)^{1/2}$$

从式(9)可以看出,当 θ_{max} 与扫描速度无关时,峰电流随扫描速度的平方根呈线性变化,与图2中的实验结果一致.又 k 为直线斜率,与铁硫化物的性质有关.将式(9)代入式(8):

$$E_{max} = [R_0 + \theta / A_0(1 - \theta_{max})] A_0(1 - \theta_{max}) (ZF / M)^{1/2} v^{1/2} = k v^{1/2} \quad (10)$$

$$k = [R_0 + \theta / A_0(1 - \theta_{max})] A_0(1 - \theta_{max}) (ZF / M)^{1/2}$$

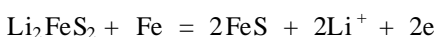
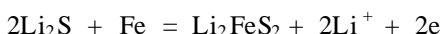
从式(10)看出,当 θ_{max} 与扫描速度无关时,峰电位与扫描速度平方根成线性关系,也与图2中的实验结果一致.

实验结果和理论分析证明,硫化亚铁阴极的电极过程为欧姆电阻控制.因此,在利用铁电极电化学合成硫化亚铁阴极时,采用多孔铁电极以增大电极的有效反应面积,在相同充放电容量的条件下,铁硫化物膜层薄,欧姆电阻减小,欧姆电阻控制作用降低,有利于改善硫化亚铁阴极的充放电性能.

3 结 论

1) 在 Li_2S (饱和)- $LiCl-KCl$ 或 Li_2S (饱和)- $Li(FeCl)$ 熔体中,铁电极的氧化和还原过程伴随着铁硫化物的形成与溶解,电极过程受欧姆电阻控制.

2) 在 Li_2S (饱和)- $Li(FeCl)$ 熔体中,铁电极的氧化过程可表示为:



3) 硫化亚铁阴极的电极过程为欧姆电阻控制,循环伏安曲线上峰电流和峰电压均与扫描

速度平方根成线性关系,理论分析与实验结果一致.

Mechanistic Study of FeS Electrode Process

Guan Cong-sheng^{1*}, Duan Shu-zhen²

(1 Coll. of Environmental and Chem. Engin., Shandong Univ. of Tech., Jinan, Shandong, 250061 China; 2 Coll. of Appl. Sci., Beijing Univ. of Sci. and Tech., Beijing, 100083, China)

Abstract: The mechanism of FeS electrode process has been investigated by using linear cyclic voltammetry. The electrode process of FeS is accompanied with the formation and dissolution of insoluble FeS and controlled by ohmic resistance. The peak currents and potentials on the cyclic voltammograms are dependent lineally on the square root of the scan rates. According to this, an ohmic resistance controlling model of FeS electrode has been put forward, and the relative functions between peak currents or potentials and scan rates have been deduced. The theoretical deduction is corresponding to the results of the experiments.

Key words: FeS Cathode, Cyclic voltammetry, Ohmic resistance, Mechanism of electrode process

References:

- [1] Ren Xueyou. Lithium-aluminium anode materials[J]. Cell (in Chinese.), 1992(5):220~222.
- [2] Duan Shuzhen, Guan Congsheng, Shi Qingrong, et al. Electrode process of lithium on aluminium in KCl-KCl melt[J]. Electrochemistry (in Chinese.) 1998(2):205~209.
- [3] Fung Y S, Inman D, White S H. Studies of the kinetics of lithium/aluminium electrode in molten LiCl-KCl by linear sweep voltammetry[J]. J Appl. Electrochem. 12, 1982:669~679.
- [4] Melendres C A. Kinetics of electrochemical incorporation of lithium into aluminium[J]. J Electrochem. Soc., 124(5), 1977:650~655.
- [5] Guan Congsheng, Duan Shuzhen. Electrochemical synthesis of FeS electrode and its behavior measurement, electrochemistry (in Chinese), 1999(3):326~331.
- [6] Calandra A J, De Tacconi N r, Pereiro R. Potentiodynamic Current/potential relations for film formation under resistance control[J]. Electrochimica Acta, 1974(19):901~905.
- [7] Martins A Z, Tomezuk Z. Phase of FeS-Li[J]. Argonne National Laboratory Report, 1977, ANL-17-17:45~55.

The lineal Polarization Method for Corrosion Rate Measurement of Reinforcing Bar of Concrete in Situ

DU Ai-ling^{*}, HOU Wen-tao, ZHANG He-ming, LUO Jian-qun
(Department of Chemical Engineering, Shangdong University
of Technology, Jinan 250061 China)

Abstract A linear polarization method was applied to measure corrosion rate of reinforcing bar of concrete in situ.

Generally in the experiment, the area and shape of the reinforcing bar as a working electrode can be changed and adjusted according to our needs. But polarization area cannot be defined when reinforcing bar is polarized in situ, so that a real R_p can't be obtained. Thus the purpose of present work is to improve the measurement system.

We used the double-ring auxiliary electrodes made by ourselves. The size of the double-ring auxiliary electrodes was adjusted repeatedly until the real polarization area was equivalent to one of the auxiliary electrodes. Using such an auxiliary electrode to measure R_p , we obtained the result that the measurement error of R_p is about 2.5%. This result can meet the need of measurement in situ.

Key words Reinforcing bar, Linear polarization, Corrosion rate, Concrete

CLC number TG 174.3

Document code A

1 Introduction

Corrosion measurement methods of embedded reinforcing bar in concrete generally are divided into three categories. They are determining corrosion state, which is called half-cell method in ASTM^[1,2]; estimating corrosion amount and measuring rate of corrosion. The last type of methods has been studied in this paper. It will be very useful in estimating service life of concrete structure.

Corrosion of reinforcing bar in concrete is an electrochemical process. The corrosion rate of reinforcing bar is a rate of electrochemical reaction shown as below:

Received Date: 8 Nov. 1999, Accepted Date: 12 JAN, 2000

* To whom correspondence should be addressed

Foundation item: Supported by National Natural Science Funds of China (No. 19139090)