

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.08.009

工艺条件对金属锂电解过程影响研究

张松岩^{1,2}, 朱实贵³, 路贵民^{1,2}

(1. 华东理工大学 资源过程工程教育部工程研究中心, 上海 200030;

2. 国家盐湖资源综合利用工程技术研究中心, 上海 200030;

3. 奉新赣锋锂业有限公司, 江西 宜春 336000)

摘要:在 653~693 K 温度下电解 LiCl-KCl 体系制备金属锂, 分别研究电解温度、电流密度、电解质比例以及阴阳极间距对金属锂电解电流效率的影响。最佳电解温度为 653~673 K, LiCl-KCl 电解质最佳质量比为 LiCl:KCl=50%:50%, 同时较大的电流密度与极距对电流效率更有利。

关键词:金属锂; 熔盐电解; 电流效率; 工艺条件

中图分类号:TF826⁺.3; TQ151.9

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2020)08-0047-04

Study on Effects of Technological Conditions on Electrolysis of Lithium Metal

ZHANG Song-yan^{1,2}, ZHU Shi-gui³, LU Gui-min^{1,2}

(1. Engineering Research Center of Resource Process Engineering, Ministry of Education,

East China University of Science and Technology, Shanghai 200030, China;

2. National Engineering Research Center for Integrated Utilization of Salt Lake Resource, Shanghai 200030, China;

3. Fengxin Ganfeng Lithium Industry Co., Ltd., Yichun 336000, Jiangxi, China)

Abstract: Lithium metal was produced from LiCl-KCl molten salt at 653-693 K by molten salt electrolysis. Effects of electrolysis temperature, current density, electrolyte ratio, and inter-electrode distance on current efficiency of lithium metal electrolysis are analyzed. The results show that the optimum electrolysis temperature is 653-673 K, the optimum mass ratio of LiCl-KCl electrolyte is 50%:50%, and higher current density and pole distance is beneficial to current efficiency.

Key words: lithium metal; molten salt electrolysis; current efficiency; technological condition

随着近年来新能源领域的发展,对锂及其相关产品需求逐渐增大,锂及其化合物在电池领域的地位愈发重要。1991年首次将碳材料作为负极实现锂离子电池的商业化应用^[1],但其理论容量已基本达到瓶颈,很难进一步发展进而满足新能源产业等更高的应用需求^[2-3]。金属锂作为目前已知电势最负的电极材料,在以其为负极的锂金

属电池中具有更大的比容量和更低的电势^[4-5],主要包括锂硫电池以及锂空气电池等^[6]。目前工业应用的锂离子电池的比能量密度大约在 500 Wh/kg,而锂金属电池如高能锂 Li-S 和 Li-O₂ 电池的比能量分别可以提高到 2 650 Wh/kg 和 3 500 Wh/kg^[7-8]。金属锂在电池负极材料中的应用前景广阔。

收稿日期:2020-04-21

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC0604806)

作者简介:张松岩(1995-),男,山西人,硕士研究生;通信作者:路贵民(1965-),男,黑龙江人,教授

金属锂的生产方法有真空热还原法和熔盐电解法,其中熔盐电解法在工业上的应用较普遍^[9],研究成果也比较多^[10-11],人们采用熔盐电解法不断尝试制备难熔金属、稀土金属以及各种合金^[12-15]。1818年英国人戴维(Davy)^[16]通过电解熔融的碳酸锂首次制得了金属锂。1893年贡茨(Guntz)^[17]首次利用LiCl与KCl混合熔盐熔点低且挥发度低的特点,混合等比例的LiCl-KCl,在723 K条件下熔融后,电解制得金属锂,并且沿用至今^[18-19]。LiCl-KCl的比例一般选择在40%~60%,并且选取低碳钢材质的阴极以及低阻石墨作为阳极。根据现有研究以及工业化应用^[20],熔盐电解制备金属时控制的工艺参数主要包括电解温度、电流密度、电解质比例及物化性质、阴阳极间距以及添加氟化物等^[21]。本文将系统研究上述工艺条件对金属锂电解过程的影响。

1 试验

采用石墨坩埚为阳极,不锈钢棒为阴极。熔盐放入石墨坩埚内,石墨坩埚置于可密封的不锈钢容器内,并采用电阻炉外部加热。刚玉套保护的热电偶插入熔盐中测量试验温度,温度精度 ± 1 K。

采用间歇方式进行电解,电解质体系按60% LiCl+40% KCl(质量分数)进行配比,预先在真空干燥箱内200℃烘干20 h,然后在水分及氧含量均小于 0.1×10^{-6} 的手套箱内混合备用。在电解试验前,先升温到673 K预熔电解质,并搅拌排除原料中水分的影响后恒温电解2.5 h。电解试验结束后,金属锂和电解质呈熔融状态时,直接捞取金属锂,冷却后称重,计算电流效率。

2 结果与讨论

2.1 电解温度对电流效率的影响

在空气和氧气气氛下,温度653~693 K,水蒸汽含量1%~5%时,温度对电流效率的影响见图1。电解温度在653~673 K时,电流效率变化不大,温度超过673 K后,电流效率随着温度升高而下降。当槽温长期在723 K以上甚至超过773 K,易产生热槽现象;而当温度过低时,会导致金属锂和电解质分离较差,出现冷槽现象。因此尽量将温度控制在653~673 K,可以保持金属锂电解有较高的电流效率。

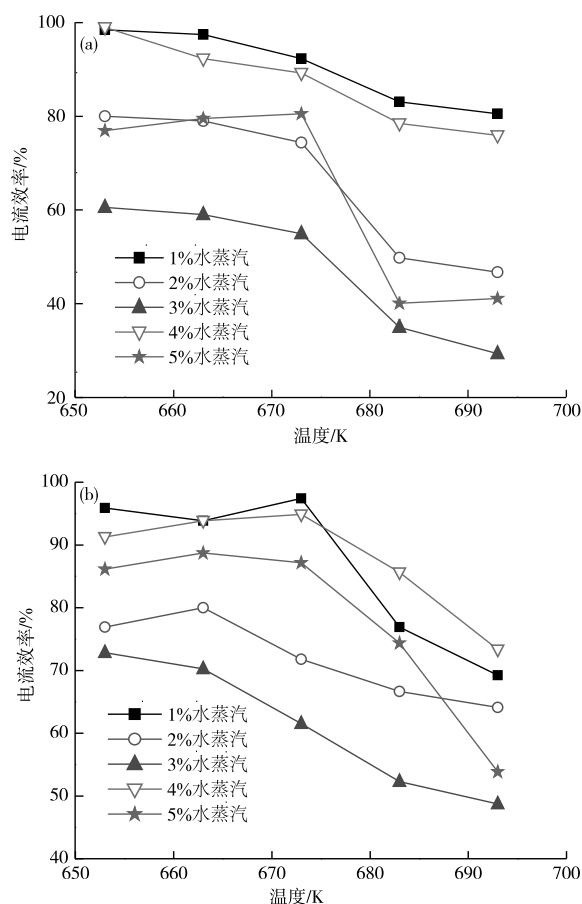


图1 空气(a)及氧气(b)气氛下电流效率与温度的关系

Fig. 1 Relationships between current efficiency and temperature under air (a) and oxygen (b) atmosphere

2.2 电流密度对电流效率的影响

在693 K温度下,分别研究在水蒸汽含量为1%、3%的空气氛围以及干燥的氩气氛围下,电流密度对电流效率的影响,结果如图2所示。可见,随着电流密度增大,金属锂电解的电流效率呈上升趋势,在合适的范围内适当提高电流密度有利于金属锂电解电流效率的提高。

2.3 电解质比例对电流效率及物理性质的影响

在693 K温度下,分别研究在水蒸汽含量为1%、3%的空气氛围以及干燥的氩气氛围下, LiCl-KCl电解质比例(质量比)对电流效率的影响。如图3所示,随着LiCl-KCl电解质中LiCl含量的增加,金属锂电解的电流效率呈上升趋势。但LiCl含量过高会导致电解质黏度较大,呈较黏稠的状态,在电解结束时分离金属锂和电解质非常困难,因此选择LiCl:KCl在50%:50%最合适。

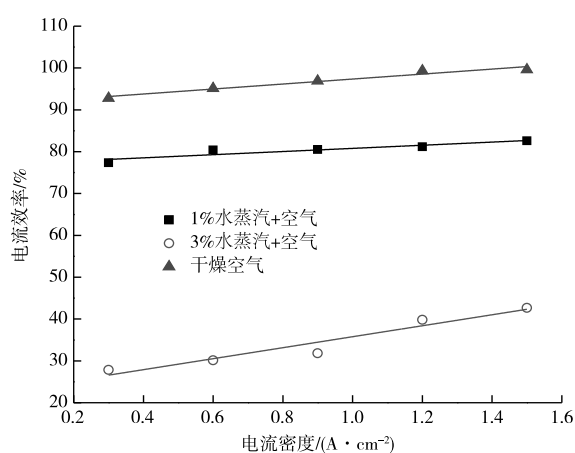


图 2 693 K 金属锂电解电流效率与
电流密度的关系

Fig. 2 Relationships between current efficiency
and current density at 693 K

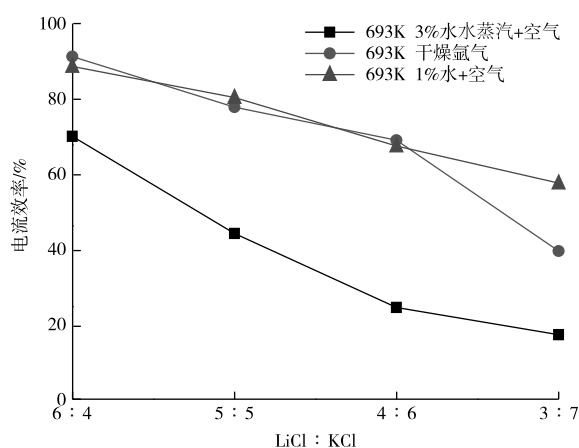


图 3 不同条件下电解质配比对
电流效率的影响

Fig. 3 Effects of electrolyte ratios on
current efficiency

2.4 极距对电流效率的影响

在 693 K 及干燥空气氛围下,极距对电流效率的影响如图 4 所示。随着极距的增加,阴极溶解的金属向阳极扩散的路径变长,有利于金属锂的聚集,提高电流效率。另外,极距增加,金属及氯气之间的间距也增大,减少二次反应的发生,提高电流效率。因此在 3 cm 范围内,随着极距增大,电流效率呈上升趋势。

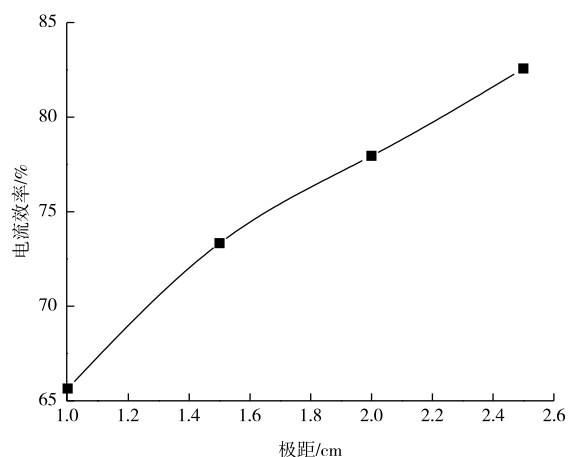


图 4 极距对电流效率的影响

Fig. 4 Effect of inter-electrode distance
on current efficiency

3 结论

1) LiCl-KCl 体系电解金属锂时,在空气及氧气氛围下,653 ~ 673 K 内电流效率较高,温度超过 673 K,电流效率会随着温度升高而下降。

2) 在合适的范围内适当提高电流密度有利于电解锂电流效率的提高。

3) 电解质体系中 LiCl : KCl 为 50% : 50% 最利于电解, LiCl 比例过高会导致金属锂不易分离,过低则电流效率下降。

4) 在 3 cm 范围内,增大极距有利于电流效率提高,选择较大的极距更有利于电解。

参考文献

- [1] 墨柯. 下一代二次锂电池发展趋势及展望[J]. 新材料产业, 2013(10): 4-9.
MO K. The development trend and prospect of the next generation secondary lithium battery [J]. Advanced Materials Industry, 2013(10): 4-9.
- [2] MOON S, HWAJUNG Y, JUNG W K, et al. Encapsulated monoclinic sulfur for stable cycling of Li-S rechargeable batteries [J]. Advanced Materials, 2013, 25(45): 6547-6553.
- [3] 段惠. 高能量密度金属锂电池中金属锂负极和固体电解质研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2019.

- DUAN H. Research on metal lithium anode and solid electrolyte in high energy density metal lithium battery[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2019.
- [4] LI L, BIAN Y F, ZHANG X X, et al. Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching [J]. Waste Management, 2018, 71: 362-371.
- [5] GAO C H, DONG Q Y, ZHANG G, et al. Antimony-doped lithium phosphate artificial solid electrolyte interphase for dendrite-free lithium-metal batteries[J]. ChemElectroChem, 2019, 6(4): 1134-1138.
- [6] 陈雨晴, 张洪章, 于滢, 等. 锂硫一次电池的研究现状及展望[J]. 储能科学与技术, 2017, 6(3): 529-533.
- CHEN Y Q, ZHANG H Z, YU Y, et al. The R&D status and prospects for primary lithium sulfur batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2017, 6(3): 529-533.
- [7] WANG D, ZHANG W, ZHENG W T, et al. Towards high-safe lithium metal anodes: Suppressing lithium dendrites via tuning surface energy [J]. Advanced Science, 2016, 4(1): 160-168.
- [8] ZENG X L, LI J H, SINGH N. Recycling of spent lithium-ion battery: A critical review [J]. Critical Reviews in Environmental Science & Technology, 2017, 44(10): 1129-1165.
- [9] 狄晓亮, 庞全世, 李权. 金属锂提取工艺比较分析[J]. 盐湖研究, 2005, 13(2): 45-52.
- DI X L, PANG Q S, LI Q. Comparative analysis of productive technology for metallic lithium[J]. Journal of Salt Lake Research, 2005, 13(2): 45-52.
- [10] CHEN Z, ZHANG M L, HAN W, et al. Electrodeposition of Li and electrochemical formation of Mg-Li alloys from the eutectic LiCl-KCl[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2008, 464(1/2): 174-178.
- [11] COTARTA A, BOUTEILLON J, POIGNET J C, et al. Preparation and characterization of chromium deposits obtained from molten salts using pulsed currents [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2001, 31(9): 987-995.
- [12] BERMEJO M R, MEZ J G, MEDINA J, et al. The electrochemistry of gadolinium in the eutectic LiCl-KCl on W and Al electrodes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006, 588(2): 253-266.
- [13] IIDA T, NOHIRA T, ITO Y. Electrochemical formation of Yb-Ni alloy films by Li codeposition method in a molten LiCl-KCl-YbCl₃ system [J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(7): 901-906.
- [14] 汪语扬, 路贵民, 于建国. 金属锂在 LiCl-KCl 熔盐体系中的溶解过程[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(5): 44-50.
- WANG Y Y, LU G M, YU J G. Dissolution of lithium metal in LiCl-KCl molten salt system[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2020(5): 44-50.
- [15] IIZUKA M. Behavior of plutonium and americium at liquid cadmium cathode in molten LiCl-KCl electrolyte[J]. Journal of Nuclear Materials, 2001, 299(1): 32-42.
- [16] 奥斯特罗什科 I H. 锂的化学与工艺学[M]. 曾华铨, 译. 北京: 中国工业出版社, 1965: 191-195.
- OSTROSKO I H. Lithium Chemistry and Technology[M]. ZENG H X, Translate. Beijing: China Industry Press, 1965: 191-195.
- [17] 陈悦娣. 电池级金属锂生产工艺探讨[J]. 新疆有色金属, 2014(5): 74-76.
- CHEN Y D. Discussion on the production technology of battery-grade lithium metal [J]. Xinjiang Youse Jinshu, 2014(5): 74-76.
- [18] 陈琼. 熔盐电解制备镁锂铝及镁锂铝基合金[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2011.
- CHEN Q. Mg-Li-Al and Mg-Li-Al based alloy prepared by molten salt electrolysis [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2011.
- [19] 李继东. 以 Li₂CO₃ 为原料制备金属锂及其合金的新工艺[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.
- LI J D. New process for preparing lithium metal and its alloys using Li₂CO₃ as raw material [D]. Shenyang: Northeastern University, 2009.
- [20] 李忠岐, 洪侃, 陈冬英, 等. 金属锂制备工艺研究进展[J]. 新疆有色金属, 2019(5): 82-84.
- LI Z Q, HONG K, CHEN D Y, et al. Research progress of lithium metal preparation process [J]. Xinjiang Youse Jinshu, 2019(5): 82-84.
- [21] 韩凤文. 影响镁电解电流效率的因素[J]. 轻金属, 2000(6): 44-47.
- HAN F W. The current efficiency affecting factors of magnesium electrolysis [J]. Light Metal, 2000(6): 44-47.