

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.08.008

杂质对金属锂电解过程的影响

李权^{1,2},王世栋^{1,2},火焱^{1,2},李明珍^{1,2},叶秀深^{1,2},庞全世³,吴志坚^{1,2}

(1. 中国科学院 青海盐湖研究所,中国科学院 盐湖资源综合高效利用重点实验室,西宁 810008;
2. 青海省盐湖资源化学重点实验室,西宁 810008;3. 青海金昆仑锂业有限公司,青海 格尔木 817000)

摘要:以 50%KCl-50%LiCl 体系为熔盐电解质体系,研究杂质包括 NaCl、CaCl₂、MgCl₂、FeCl₃、Li₂SO₄ 在 420 ℃ 下对电解过程的影响。结果表明:NaCl、CaCl₂、MgCl₂ 优先于金属锂在阴极析出钠、镁、钙,进入金属锂产品中,同时引起金属锂聚集性变差,降低电流效率和锂收率;FeCl₃ 在阴极上析出海绵铁形成钝化膜,影响电解过程;Li₂SO₄ 在阴极上与金属锂发生氧化还原反应,消耗金属锂生成 Li₂O 和 Li₂S,降低电流效率和锂收率。

关键词:锂;电解;杂质

中图分类号:TF826⁺.3;TQ151.9

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2020)08-0041-06

Effects of Impurities on Electrolysis Process of Lithium Metal

LI Quan^{1,2}, WANG Shi-dong^{1,2}, HUO Yan^{1,2}, LI Ming-zhen^{1,2},

YE Xiu-shen^{1,2}, PANG Quan-shi³, WU Zhi-jian^{1,2}

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining 810008, China;
3. Qinghai Jinkunlun Lithium Co., Ltd., Golmud 817000, Qinghai, China)

Abstract: Effects of impurities of NaCl, CaCl₂, MgCl₂, FeCl₃ and Li₂SO₄ in electrolysis process were studied at 420 ℃ with 50% KCl-50% LiCl as molten salt electrolyte system. The results show that deposition of sodium, magnesium and calcium is precipitated prior to lithium and entered into lithium metal cathode products, causing poor aggregation of lithium metal and reducing current efficiency and lithium yield. Impurity FeCl₃ is preferentially reduced to sponge iron resulting in cathode passivation then affects electrolysis process. Li₂SO₄ reacts with lithium metal by oxidation and reduction, consuming lithium metal to produce Li₂O and Li₂S, and reducing current efficiency and lithium yield.

Key words: lithium; electrolysis; impurities

金属锂是自然界最轻的金属,密度只有铝的 1/5,其金属和化合物是国民经济及国防建设中具有重要意义的战略物资,在新能源、新材料、航空航天、3C 产品等领域有着广泛的应用^[1]。

金属锂的生产方法有熔盐电解法和金属热还原法两种^[2-3],工业生产上普遍采用的是氯化锂-氯化

钾熔盐电解法。一般认为,熔盐电解制备金属锂过程中,影响产品品质和电流效率这两个关键方面的主要因素为电解原料的品质和电解槽结构。电解原料中杂质通过形成钝化膜、发生电解等影响正常电解过程的进行^[4-5]。电解槽结构可影响熔盐流场、电场的分布,以及金属锂与氯气在槽内的接触等,从而

收稿日期:2020-05-21

基金项目:青海省科技成果转化专项(2018-GX-121);青海省重大科技专项(2019-GX-A5)

作者简介:李权(1965-),女,山西人,副研究员;通信作者:吴志坚(1965-),男,吉林人,研究员

影响电流效率的提升^[6-7]。

无论是工业级金属锂还是电池级金属锂,对其中钠、钙、镁、铁、硅、铝、铅等元素都有严格的含量控制,这些杂质主要来自于电解质原料^[8]。目前,电解质中氯化锂的来源主要为矿石锂和盐湖卤水锂。相对矿石原料而言,盐湖卤水原料提取氯化锂可以简单有效地避开硅、铝、铅等杂质,但是盐湖中固有的钠、钙、镁等元素及硫酸根的存在和干扰不容忽视。研究盐湖氯化锂中杂质对电解过程的影响,对优化

电解工艺条件、提高电流效率和降低生产能耗等均具有重要的理论和现实意义。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料

本试验所用的原料氯化锂、氯化钾为盐湖卤水制备得到的,由青海柴达木兴华锂盐有限公司提供,质量指标如表1所示,试验中所用氯化钠、氯化钙、氯化镁均为分析纯试剂。

表1 氯化锂、氯化钾的质量指标

Table 1 Quality indexes of LiCl and KCl

样品	LiCl	NaCl	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂	FeCl ₃	B	SO ₄ ²⁻	/%
LiCl	>99.00	0.46	0.0029	0.053	0.00027	0.0013	—	0.0018	
KCl	0.0012	0.28	>99.00	0.011	0.017	—	0.0040	0.0012	

1.2 试验设备及方法

电解试验以石墨坩埚为容器兼作阳极,铁坩埚为阳极导线;钼棒为阴极;电解质体系选择50%KCl-50%LiCl体系,石墨坩埚盛装电解质1200 g,KCl、无水LiCl均为盐湖原料,按一定比例加入杂质成分。首先将盛装电解质的石墨坩埚放入铁坩埚内,开启坩埚电阻炉电源加热电解质熔化,将阴极预热后放置于坩埚内,开启电源,熔盐温度为420 ℃左右时进行电解,同时开启尾气吸收系统吸收电解产生的氯气;恒流电解1 h后停止电解,取出金属倒入模具中制样。在干燥手套箱中,取电解产品金属锂,将表面氧化层切去后,将锂切成小块,在电子天平上准确称取质量后,逐块投入盛有二次水的聚四氟乙烯烧杯中,烧杯置于冷水浴中冷却,待试样溶解完全后,用HNO₃中和至刚果红试纸变为蓝色,移入容量瓶中定容,用ICP测定组成。

2 试验结果与讨论

2.1 NaCl对电解过程的影响

当电解质体系中添加的NaCl含量低于1%时,电解过程平稳,金属较好地聚集在阴极钼棒处,形成一银白色圆球,如图1a所示。当电解质中NaCl的含量高于5%时,石墨坩埚电解槽内阴极处电解产物剧烈燃烧,如图1b所示,这是由电解过程中产生的金属钠在空气中燃烧引起的,电解结束未收集到金属锂产品。从图1c可以看出,随着电解质体系中NaCl含量增高,电流效率降低,锂收率降低。从图1d可以看出,随电解质体系中NaCl含量增高,金属锂产品中钠的含量有较大增加,呈线性变化。

2.2 CaCl₂对电解过程的影响

当电解质体系添加0.05%CaCl₂时,电解过程平

稳。增加CaCl₂添加量至0.5%、1%时,随着电解进行,电解质表面出现快速结壳现象,如图2a所示。电解质体系中不同CaCl₂杂质添加量对电流效率及锂回收率的影响见图2b,金属锂产品中Ca含量随电解质体系中CaCl₂添加量的变化见图2c。可以看出,当电解质体系中氯化钙含量大于0.05%时,电解过程中电解质表面出现快速结壳现象,金属锂不团聚,电流效率降低,产品收率降低;金属锂产品中金属钙含量随电解质内CaCl₂含量增加而增加。

2.3 MgCl₂对电解过程的影响

当电解质体系添加0.5%、1%MgCl₂时,电解过程中电解质表面气泡量增大,如图3a所示。增大MgCl₂添加量至2%时,电解过程中电解质表面发黑,产生的气泡更多,金属锂聚集性不好。电解质体系中MgCl₂杂质含量对电流效率及锂回收率的影响如图3b所示,金属锂产品中Mg含量随电解质体系中MgCl₂添加量的变化见图3c。可以看出,随着电解质中MgCl₂含量的升高,电流效率降低,产品收率降低,金属锂产品中Mg含量有较大增加。

2.4 FeCl₃对电解过程的影响

电解质体系添加0.5%FeCl₃时,电解过程中电解质表面起泡沫,如图4a所示,随后在电解槽表面结壳,电解结束后,未收集到产物,电极表面有少量金属,如图4b所示。降低FeCl₃量至0.05%时,电解槽表面仍然结壳,电解结束后,收集到金属产物8.47 g,金属锂中Fe含量0.2%,电流效率37.54%,锂收率22.46%。由于FeCl₃的分解电压较低,在电解过程中FeCl₃能够分解,在阴极上析出的海绵铁能在阴极表面形成钝化膜,使电流效率下降^[9]。对电解前后电解质进行了XPS表征,结果见图4c、4d,可以看出电解1 h后的电解质中没有Fe,证明Fe全部析出进入产品中。

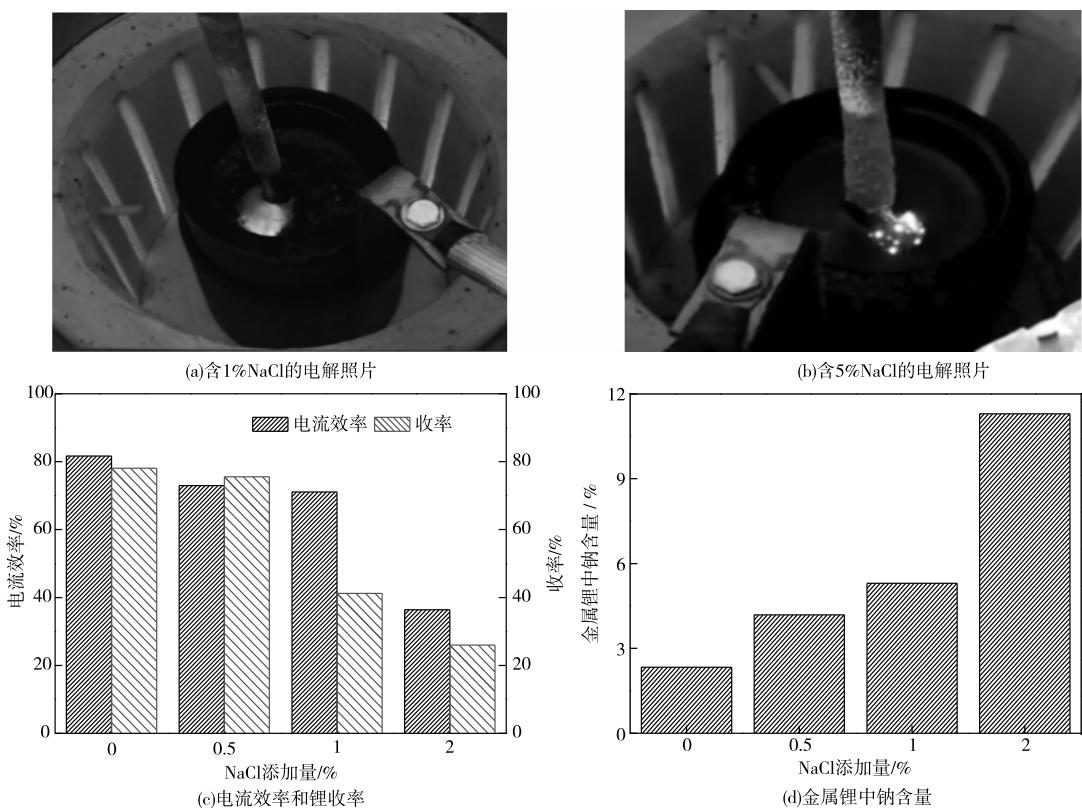
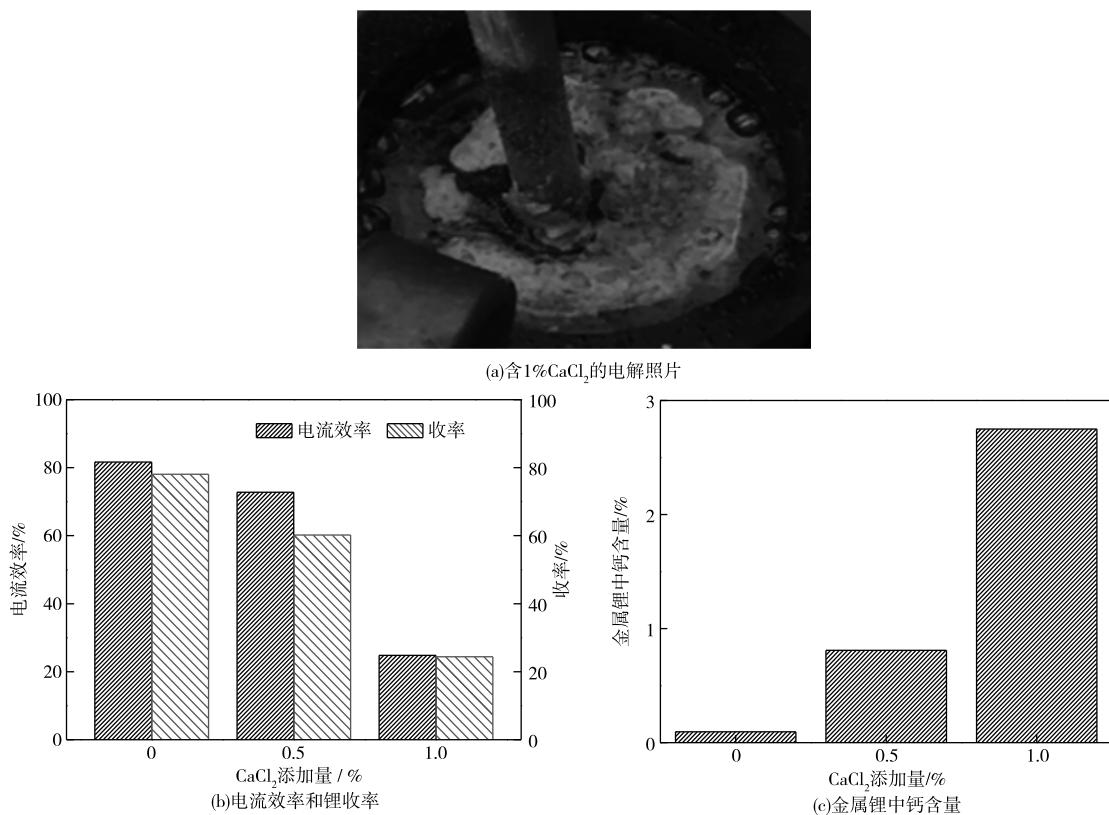
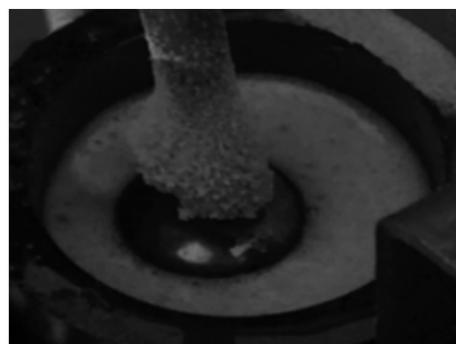
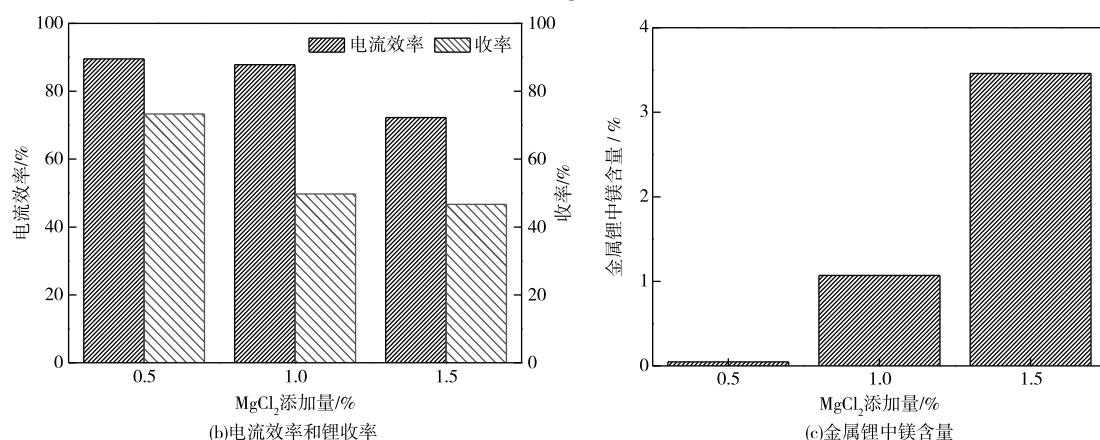
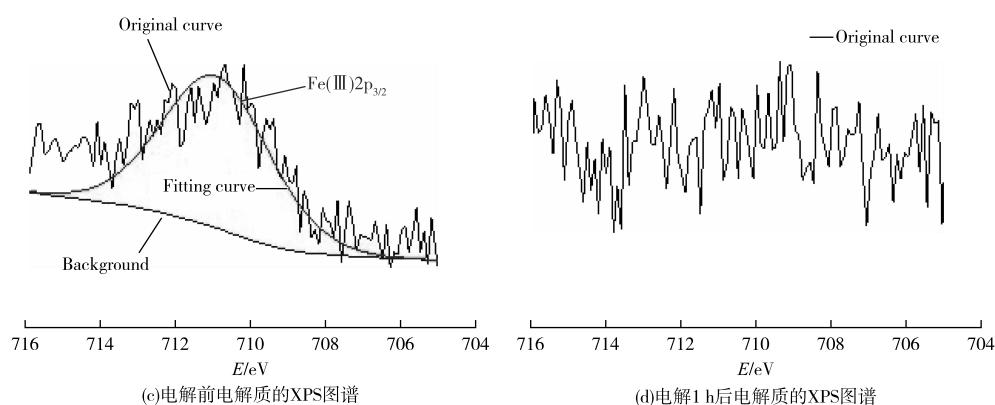


图 1 NaCl 添加量对电解过程的影响

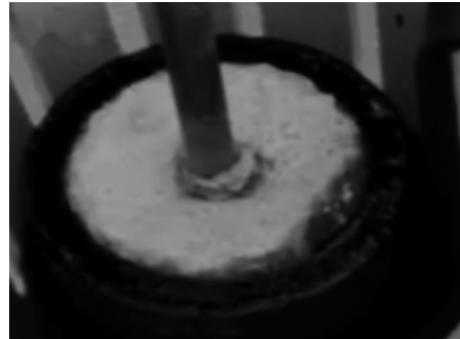
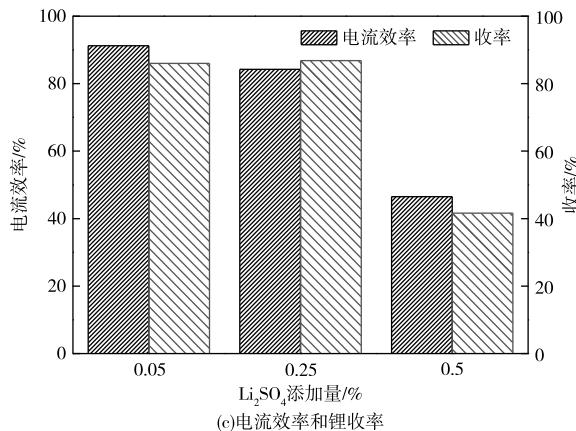
Fig. 1 Effects of NaCl dosage on electrolysis process

图 2 CaCl₂ 添加量对电解过程的影响Fig. 2 Effects of CaCl₂ dosage on electrolysis process

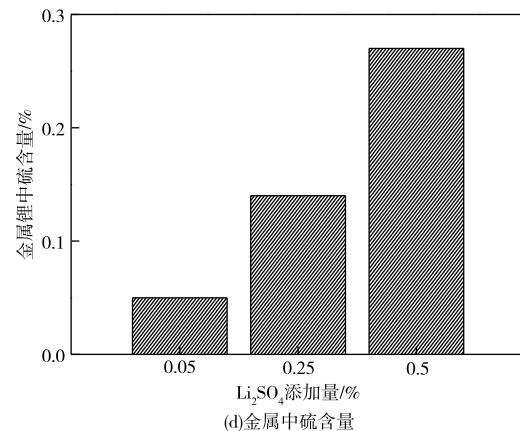
(a)含1% MgCl_2 的电解照片图3 MgCl_2 添加量对电解过程的影响Fig. 3 Effects of MgCl_2 dosage on electrolysis process(a)含1% FeCl_3 的电解照片(b)含0.5% FeCl_3 电解后阴极照片图4 FeCl_3 对电解过程的影响Fig. 4 Effects of FeCl_3 on electrolysis process

2.5 Li_2SO_4 对电解过程的影响

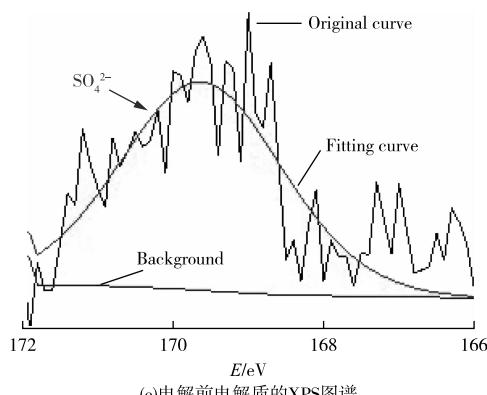
电解质体系添加 0.05%、0.25% Li_2SO_4 时, 电解过程中气泡多, 如图 5a 所示。当添加 Li_2SO_4 增至 0.5% 时, 电解过程中电解质沸腾, 电解质中大量泡沫上浮, 破坏电解质体系传热过程, 引起电解质结壳, 如

(a) 含 0.25% Li_2SO_4 电解照片(b) 含 0.5% Li_2SO_4 电解照片

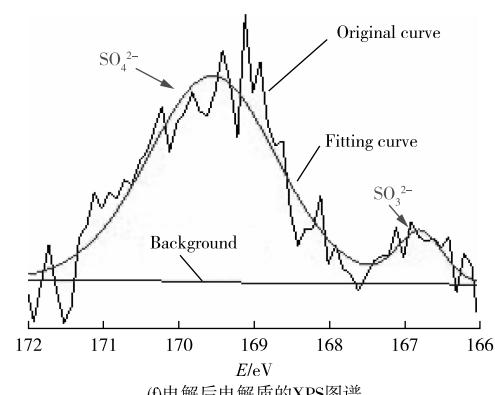
(c) 电流效率和锂收率



(d) 金属中硫含量



(e) 电解前电解质的 XPS 图谱



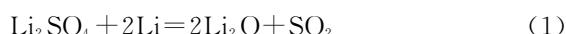
(f) 电解后电解质的 XPS 图谱

图 5 Li_2SO_4 对电解过程的影响Fig. 5 Effects of Li_2SO_4 on electrolysis process

对电解前后电解质进行了 XPS 表征, 结果见图 5e、5f。可以看出, 电解 1 h 后的电解质中硫的价态发生了变化, 有 4 价硫产生, 证明硫发生了氧化还原反应, 致使电流效率降低。

在氯化物熔盐中, 硫酸盐按下列反应与锂相互作用^[9]:

图 5b 所示。电解质体系中 Li_2SO_4 含量对电流效率及锂回收率的影响见图 5c, 金属锂产品中硫含量随电解质体系中 Li_2SO_4 添加量的变化见图 5d。随着电解质中 Li_2SO_4 含量增加, 电解质循环增强, 电流效率降低, 锂收率降低, 金属锂产品中硫的含量有较大增加^[9]。



根据表 2 反应过程中各物质的热力学数据^[10]可以求得反应的吉布斯自由能, 对于反应(1):

$$\Delta G_{800\text{ K}}^0 = -165.77 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{600\text{ K}}^0 = -142.65 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{693K}^0 = -153.40 \text{ kJ/mol}$$

对于反应(2):

$$\Delta G_{800K}^0 = -1268.91 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{600K}^0 = -1311.46 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{693K}^0 = -1291.67 \text{ kJ/mol}$$

经计算,在420℃即693K时,反应(1)、(2)的 $\Delta G_{693K}^0 < 0$,在熔盐中反应(1)、(2)都可以自发进行。

表2 反应过程中各物质的热力学数据

Table 2 Thermodynamic datas of substances in reaction / (kJ · mol⁻¹)

T/K	G ⁰ (Li ₂ SO ₄)	G ⁰ (Li)	G ⁰ (Li ₂ O)	G ⁰ (SO ₂)	G ⁰ (Li ₂ S)
600	-1522.54	-21.60	-628.81	-450.77	-491.56
800	-1571.12	-33.54	-647.94	-508.59	-516.59

3 结论

1)电解法制备金属锂时,氯化钠、氯化钙、氯化镁优先于金属锂在阴极析出钠、镁、钙,进入金属锂产品中,同时引起金属锂聚集性变差,降低电流效率和锂收率;氯化铁在阴极上析出海绵铁形成钝化膜,影响电解过程;硫酸锂在阴极上与金属锂发生氧化还原反应,消耗金属锂生成氧化锂和硫化锂,降低电流效率和锂收率。

2)为了得到较好的电解指标,必须降低电解质中杂质的含量。

参考文献

- [1] 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 process of battery grade lithium metal [J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2014(5):74-76.
- [2] 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 preparation technology of lithium metal [J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2019(5):82-84.
- [3] 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.

- [4] 申森.电化学方法去除LiCl-KCl体系微量杂质的研究[D].上海:华东理工大学,2012.

SHEN M. Electrochemical removal of trace impurities from LiCl-KCl melts [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012.

- [5] 梁纶满.杂质对镁电解过程的影响及除去杂质的方法[J].轻金属,1998,12:27-31.

LIANG L M. The effects of impurities in magnesium electrolysis process and the method of removing [J]. Light Metals, 1998, 12:27-31.

- [6] 李素贞.锂电解槽结构分析与流场研究[D].上海:华东理工大学,2012.

LI S Z. CFD simulation and flow field study of the lithium electrolyzer [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012.

- [7] 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.

- [8] 王钊越.金属锂的应用及其市场[J].新疆有色金属,2018(增刊1):56-58.

WANG Z Y. The application and market of lithium metal [J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2018 (S1): 56-58.

- [9] 张永健.镁电解生产工艺学[M].长沙:中南大学出版社,2006:326-338.

ZHANG Y J. Electrolytic Metallurgy of Magnesium [M]. Changsha: Central South University Press, 2006: 326-338.

- [10] 梁英教,车荫昌.无机物热力学数据手册[M].沈阳:东北大学出版社,1993:207-323.

LIANG Y J, CHE Y C. Thermodynamic Data Manual for Inorganic Matter [M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993:207-323.