

浓度差对电解直接制备碳酸锂过程的影响

潘喜娟, 张延安, 豆志河, 韩秀秀

(东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 研究了阳极液质量浓度为 300 g/L 的条件下, 阴极液的质量浓度分别为 50, 100, 200, 300, 400 g/L 时, 电解过程中阴极液 pH 和温度的不同变化以及不同 Li_2CO_3 产物的相组成和微观形态. 实验结果表明: 电解过程中的反应机理并不受浓度或浓度差的影响, 但浓度差对反应进行的速率和限度存在较大影响; 电解产物产量和电流效率随着浓度差减小或阴极液浓度升高而增大; 电解得到的 Li_2CO_3 晶体为单斜晶系, 浓度差使 Li_2CO_3 产品结晶程度升高, 晶粒更细小. 综合考虑, 阴极液 LiCl 质量浓度为 100 g/L, 即阳极液与阴极液质量浓度差为 200 g/L 是较优的电解参数.

关 键 词: 氯化锂; 电解; 碳酸锂; 浓度差; 离子交换膜

中图分类号: TF 826.3

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2019)02-0224-05

Influence of Concentration Difference on Electrolysis Process of Li_2CO_3 Direct Preparation

PAN Xi-juan, ZHANG Ting-an, DOU Zhi-he, HAN Xiu-xiu

(Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetal Mineral (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: ZHANG Ting-an, E-mail: zta2000@163.net)

Abstract: The variations of cathode liquid pH and temperature and the phase composition and microstructure of Li_2CO_3 products were studied during the electrolytic process when the anolyte concentration was 300 g/L and catholyte concentration were 50, 100, 200, 300 and 400 g/L, respectively. The results show that the concentration or concentration difference has little effect on the reaction mechanism in the electrolysis process, while the concentration difference has a great influence on the speed and the limit of the reaction. The amount of Li_2CO_3 products and current efficiency increase with the decrease of the concentration difference or concentration of catholyte. The crystallography of Li_2CO_3 produced from electrolysis is monoclinic. Moreover, the concentration difference not only increases the crystallization degree of Li_2CO_3 products but also refines the grains. The optimal catholyte concentration of LiCl as the electrolytic parameter is 100 g/L, ie, the concentration difference between anode and cathode liquid is 200 g/L.

Key words: lithium chloride; electrolysis; lithium carbonate; concentration difference; ion-exchange membrane

随着低碳经济和新能源产业的快速发展, 碳酸锂电池产业迎来了巨大的发展机遇. 大容量锂电池是各种新型能源和电网的储能工具, 有人甚至将锂电池替代燃料发动机称为第五次工业革命. 锂及其化合物已成为新世纪能源和轻合金的理想资源, 是 21 世纪高新技术发展的关键金属材料, 因此, 它被称为“能源金属”和“推动世界前进

的关键元素”^[1-2].

在锂离子电池的制造过程中, 碳酸锂是其中最主要的原材料. 进入 21 世纪, 随着相关产业的发展, 工业生产对高纯碳酸锂有了更高的要求. 根据不同行业需求, 碳酸锂可分为工业级、医用级、电池级和高纯级碳酸锂产品. 其中, 电池级碳酸锂是锰酸锂电池正极材料、氧化钴、镍和磷酸铁锂等

收稿日期: 2017-12-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1508217, U1710257); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N162505002).

作者简介: 潘喜娟(1990-), 女, 山东烟台人, 东北大学博士研究生; 张延安(1960-), 男, 河南周口人, 东北大学教授, 博士生导师; 豆志河(1978-), 男, 河南周口人, 东北大学教授, 博士生导师.

电池材料的生产原料之一,也是电池电解液添加剂的原材料^[3-5]。

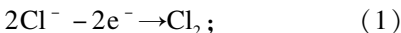
自然界中锂主要有矿物和卤水锂资源两种存在形式^[6-8]。矿石类的锂及其化合物的生产技术已经成熟,但矿产资源已接近枯竭;而盐湖卤水及海水中锂资源占世界已探明总储量的 70% ~ 80%,因此卤水和海水提锂已成为当今的趋势。目前,已有一系列的制备高纯碳酸锂的技术被提出,如再结晶法、沉淀法、碳酸氢化分解法等^[9-11]。

本论文研究的目的是探索以氯化锂溶液为原料电解制备碳酸锂晶体的过程中,离子交换膜两侧氯化锂溶液浓度差(阳极液浓度一定,改变阴极液浓度)对电解过程中阴极液 pH 和温度的影响。此外,本文的另一个目的是初步探索浓度差对产物相和晶体形态的影响,从而为进一步优化制备工艺,并为工业实验提供基础数据。

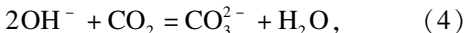
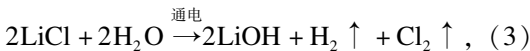
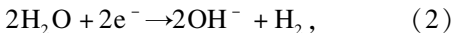
1 实验方法

参照氯碱生产的原理,本课题组提出了一步电解制备碳酸锂的新工艺。其工艺流程为:①净化盐湖卤水,除去氯化锂以外的卤水中的杂质元素;②氯化锂水溶液电解,同时通入一定量二氧化碳气体,碳酸锂将出现在阴极室;③阴极液过滤得到碳酸锂,洗涤、干燥后得到碳酸锂产品^[12-13]。发生的反应如下。

阳极反应:



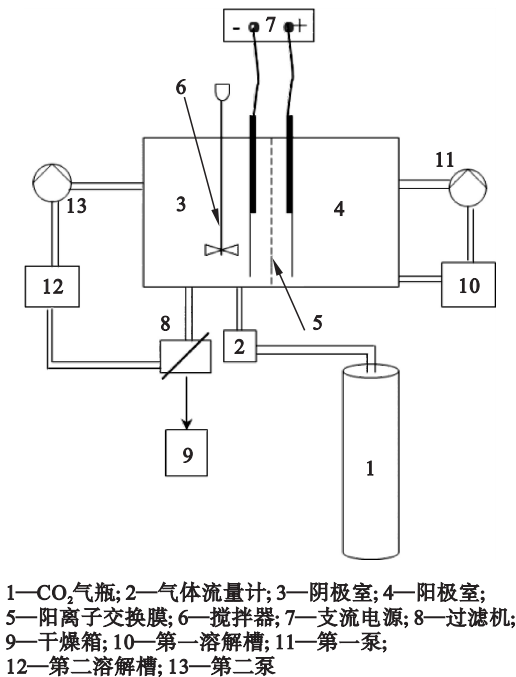
阴极反应:



本实验所用无水氯化锂购自天津科密欧化学品公司,纯度为 97%;所用二氧化碳气体购自四方气体公司,纯度为 99.95%;实验所用为去离子水。

图 1 为实验设备示意图。它由阳离子交换膜电解槽、二氧化碳进气系统、循环过滤系统、干燥箱和直流电源组成。在阳极室氯化锂溶液质量浓度为 300 g/L 条件下,改变阴极液质量浓度(50, 100, 200, 300, 400 g/L),即阳极液相对于阴极液的质量浓度差分别为 250, 200, 100, 0, -100 g/L,研究其对实验过程及产物形貌等的影响,分别记为实验 1, 2, 3, 4, 5。

首先用上述化学物质和去离子水配制一定浓度的氯化锂溶液。然后向电解槽阴极室、阳极室中各加入 150 mL 配制好的氯化锂水溶液,并且启动两个蠕动泵,使电极液与两个溶解槽中 2 L 氯化锂溶液实现循环,以尽可能地使两极室内氯化锂溶液浓度维持不变。启动直流电源和搅拌器,调节电流密度为 400 mA/cm²,并保持恒定,此时密集的气泡同时出现在两电极板上,5 min 后向阴极室内通入二氧化碳气体,阴极液中马上出现白色沉淀,之后启动过滤器。实验中,所有设备和操作都是在通风橱中进行。电解 90 min 后,停止通入二氧化碳,关闭直流电源和泵的开关。过滤、洗涤结束后,关闭搅拌器和过滤器。最后,将制得的白色沉淀于 70 ℃ 干燥箱中烘干 6 h,产品为白色粉末。



1—CO₂气瓶; 2—气体流量计; 3—阴极室; 4—阳极室; 5—阳离子交换膜; 6—搅拌器; 7—直流电源; 8—过滤器; 9—干燥箱; 10—第一溶解槽; 11—第一泵; 12—第二溶解槽; 13—第二泵

图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of experimental device

2 实验结果与讨论

2.1 浓度差对阴极液 pH 值和温度的影响

在电解过程中不断测量阴极液的 pH 和温度 θ (°C),实验 1 和实验 4 的参数变化曲线如图 2 所示。从图中可以看出,两组实验曲线的变化规律是相似的。实验开始时阴极发生反应(3),由于未通入 CO₂,阴极液 pH 逐渐升高;5min 时通入气体,发生反应(4)和反应(5),阴极液 pH 逐渐降低至溶液接近中性,保持一个相对稳定的值,这意味着阴极液中 OH⁻ 的产生与消耗的量达到了动态平衡。由于阴极液中离子数量的不同,导致实验 1 中

的溶液电阻较大,槽电压也比较高,使得实验 1 中耗电量增加,产热量也增加,这也是实验 1 阴极液升温快且最终稳定在较高值的原因。

对比图 2a 和图 2b 可知,pH 和 θ 的变化规律相同,说明浓度差对参数的变化规律基本没有影

响,这表明电解过程中反应的机理并不受浓度或浓度差的影响;但两图中 pH 和 θ 变化的转折点并不相同,表明浓度差对反应进行的速率和限度存在较大的影响。

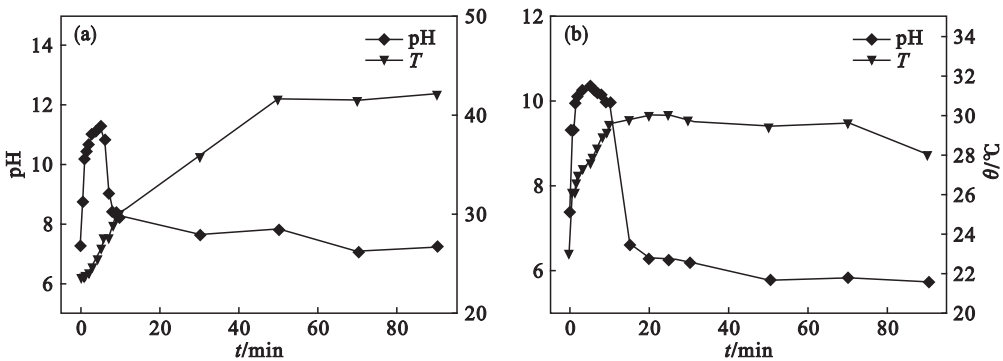


图 2 阴极液 pH 值和温度值随时间的变化曲线
Fig. 2 Relationships between the pH and temperature of cathode liquid and time
(a)—实验 1; (b)—实验 4.

2.2 浓度差对碳酸锂产量及电流效率的影响

由于实验产物中锂是由阳极液中锂离子在电流作用下通过阳离子交换膜进入阴极液并与碳酸根结合生成的,因此锂离子的迁移量对碳酸锂产量有直接影响;其迁移速率也对沉淀物的生成速率有很大影响.电解过程中,电能只有一部分转化为化学能储存于反应产物;由于电解液、离子膜及电极板存在一定的电阻,另一部分电能则转化为热能,使电解体系温度升高.其中离子膜和电极板的电阻在实验中维持基本恒定,而电解液的电阻则随溶液中离子浓度的升高而降低.

不同浓度差条件下的实验产物产量及电流效率如表 1 所示.相同时间及电流密度条件下,产物的产量随着阴极液浓度的升高而增加,相应的电流效率也升高.阴极液浓度低则阳极液与阴极液的浓度差较高,锂离子由阳极区迁移至阴极区所需要消耗的电量应该较少,但是阴极液离子浓度也低,这就导致了阴极液的溶液电阻较大,消耗的电量也相应增加.对比实验结果可得,由于离子浓度差的存在而节省的锂离子迁移电耗远小于溶

液电阻的增大所增加的电耗,所以,电流效率随着浓度差减小甚至逆浓度差而仍然升高.

2.3 实验产物的表征

图 3 为不同浓度差条件下得到的产物的 X 射线衍射分析结果.其特征衍射峰与 Li_2CO_3 标准卡片的衍射峰近乎完全符合,其参考代码为 01-080-1307,单斜晶系,空间群为 C_2/c ,空间组数为 15.对比不同组实验的 XRD 结果可以看出,阴极液质量浓度越低,两侧浓度差越大,其产物的衍射峰强度越高,结晶度越高,其中 (-110) 和 (002) 晶面的衍射峰高度变化尤其明显.这说明阳极液与阴极液的浓度差越大,越能够促进碳酸锂的结晶生长,对晶粒的结晶度也有促进作用.因此,实验 1 和实验 2 的产物衍射峰较高、结晶度较好,结合其相应产量,确定实验 2 阴极液质量浓度 100 g/L 为较优的电解条件.

将制得的 Li_2CO_3 产品粉末均匀涂覆于导电胶上,使用日立 SU8010 扫描电子显微镜在 3.0 kV 的电压下观察晶体形貌,其 SEM 图如图 4 所示.可以看出实验制得的白色 Li_2CO_3 粉末产品都为多晶体,晶粒大小比较均匀,形状也相似.实验 1 阴极液 LiCl 质量浓度 50 g/L 的产物品型比其他组的更细小,组成颗粒为类球形,其他条件的产物多为板条状,相互呈板条状结合成团.随着阴极液浓度升高,晶体形状趋向于球形,表面也趋向于平滑.另外,碳酸锂晶粒间有团聚现象,这是因为产生的晶粒表面能比较大,易团聚.

表 1 不同条件下碳酸锂质量和电流效率					
Table 1 Quality of Li_2CO_3 and current efficiency under different conditions					
实验序号	实验 1	实验 2	实验 3	实验 4	实验 5
阴极液质量浓度 /($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	50	100	200	300	400
样品质量/g	1.654	2.406	2.156	2.400	3.745
电流效率/%	47.06	68.44	61.34	68.28	96.89

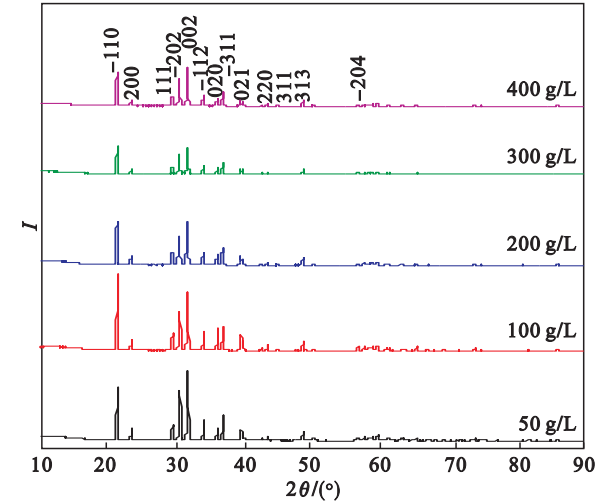


图 3 不同组实验产物 X 射线衍射分析
Fig. 3 X-ray diffraction analysis of the tested samples

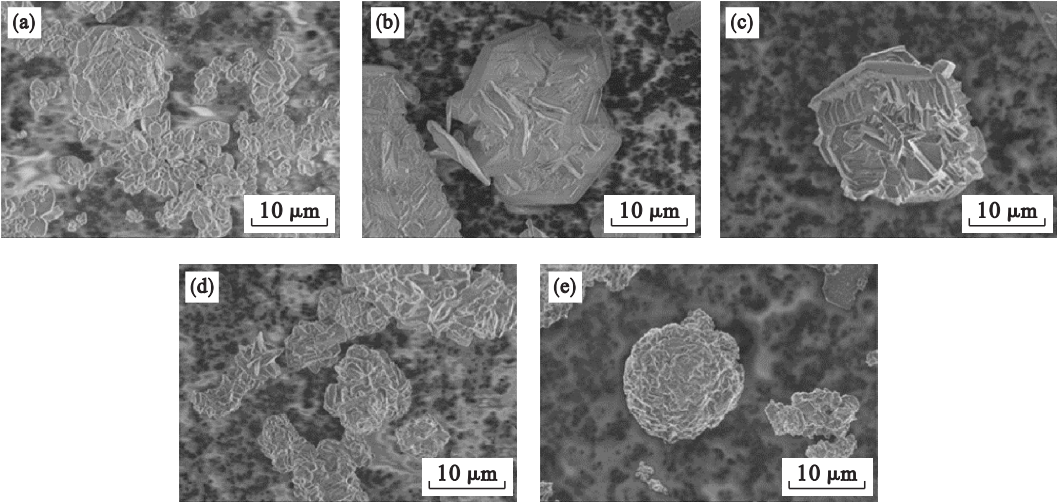


图 4 不同组实验产物的 SEM 图
Fig. 4 SEM images of the tested samples
(a)—50 g/L; (b)—100 g/L; (c)—200 g/L; (d)—300 g/L; (e)—400 g/L.

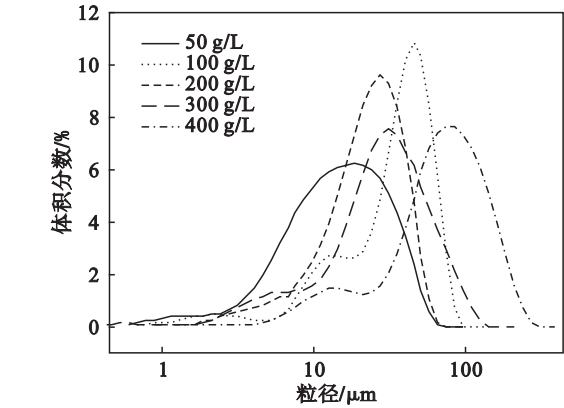


图 5 不同组实验产物的粒度分布
Fig. 5 Particle size distribution in different samples

3 结 论

1) 电解过程中反应的机理并不受浓度或浓

度差的影响,实验 1 阴极液 LiCl 质量浓度 50 g/L 的产物晶粒尺寸比其他实验组的小,但分布范围宽.这是因为阴极液浓度低,晶粒生长缓慢,先产生的晶粒由于生长时间长其颗粒较大,后产生的晶粒其生长时间较短,晶粒尺寸比较小.实验 2 阴极液 LiCl 质量浓度 100 g/L 的产物晶粒尺寸较大,但分布最为集中.实验 5 阴极液 LiCl 质量浓度 400 g/L 的产物晶粒尺寸最大.从晶粒尺寸来看,实验 1 产物尺寸较小,但其产量过低,综合考虑选定实验 2 的 100 g/L LiCl 作为阴极液质量浓度.

度差的影响,但浓度差对反应进行的速度和限度存在较大的影响.

2) 电解产物产量和电流效率随着浓度差减小或阴极液浓度升高而增大.

3) 电解得到的 Li_2CO_3 晶体为单斜晶系,浓度差使 Li_2CO_3 产品结晶程度升高,晶粒更细小.

4) 综合考虑浓度差对电解过程及产物的影响,选定阴极液 LiCl 质量浓度为 100 g/L,即阳极液与阴极液质量浓度差为 200 g/L,此为较优的电解参数.

参考文献:

[1] 张江峰. 电池级碳酸锂迎来发展机遇[J]. 中国有色金属, 2010(5): 23-24.
(Zhang Jiang-feng. The battery grade lithium carbonate ushers in development opportunities[J]. China Nonferrous Metals, 2010(5): 23-24.)

(下转第 233 页)