

# 高纯锂盐应用及工艺研究的新进展

戴立新

(新疆有色金属研究所, 新疆 乌鲁木齐 830000)

**摘要:**阐述了近年来高纯锂盐产品在新能源和新材料等高新技术领域的应用及其制备工艺研究方面取得的新进展, 详细介绍了微粉碳酸锂、单晶级碳酸锂、电池级单水氢氧化锂和无水高氯酸锂等几种高纯锂盐产品应用和工艺研究的进展。

**关键词:**高纯; 锂盐; 应用; 工艺; 进展

**中图分类号:**TQ131.11

**文献标识码:**A

**文章编号:**1008-858X(2006)03-0063-04

高纯锂盐近年来在新能源和新材料等高新技术领域中的应用不断扩大, 尤其是在锂电池行业中的应用极为突出, 产品的品种不断推陈出新, 产量亦逐年递增, 锂已经越来越表现出其作为能源金属的重要性<sup>[1]</sup>。

高纯锂盐工艺研究水平和商品化程度较高的是美国、日本、德国等发达国家。其中美国的研究以资源开发以及在军事和宇宙方面的应用为主, 其与智利合作成功开发了盐湖卤水提锂工艺, 大幅度降低了作为基础锂盐的工业碳酸锂的生产成本, 同时基本垄断了工业锂盐市场<sup>[2]</sup>; 日本的研究以民用为主, 重点开发了商品锂电池并使其成为手机、笔记本电脑、数码相机等小型电器的主要电源。

国内高纯锂盐的研究原来主要集中在北京有色金属研究总院和新疆有色金属研究所等单位, 现在已经在各大院所和院校普遍展开。高性能锂电池及其关键材料被列入中国的“十五”、“863”等计划中并已取得了重大突破和进展, 其中多项成果水平处于世界前列<sup>[3]</sup>, 而高纯锂盐作为锂电池和光电子器件的原材料也同时得到了深入研究和广泛应用, 其需求量日益扩大。目前, 包括微粉碳酸锂、单晶级碳酸锂、电池级单水氢氧化锂、无水高氯酸锂等在内的多

种高纯锂盐产品均已形成产业化。

## 1 微粉碳酸锂

微粉碳酸锂( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )是近年来发展最快的高纯锂盐新品种之一, 该产品是一种粒度在 $10\ \mu\text{m}$ 以下高纯碳酸锂粉末, 主要用于锂离子电池正极材料  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  和  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等的生产<sup>[4]</sup>。锂离子电池近年来以卓越的高性价比优势, 在笔记本电脑、移动电话、摄录机、武器装备等移动电子终端设备领域占据了主导地位; 另外, 国内外还在竞相开发电动汽车、航天和储能等方面所需的大容量锂离子电池。2003年, 全球锂离子电池产量已经超过10亿只, 预计2005年将超过15亿只, 2004年全球锂电池市场规模已经达到60亿美元, 国内的深圳比亚迪、深圳比克、深圳邦凯科技、TCL、金能等厂商也已在全球市场占据了相当大的市场份额, 2002年国内锂离子电池的产量达到了2.5亿只<sup>[5]</sup>, 因此, 作为上游原料的微粉碳酸锂市场前景十分广阔。

目前, 全世界用于生产锂离子电池年需微粉碳酸锂约3000吨, 而且预计每年将以20%的速度递增, 国内微粉碳酸锂的用量2000年为

收稿日期: 2005-12-31

作者简介: 戴立新(1970-), 男, 安徽嘉山人, 高级工程师, 工学学士, 从事高纯锂铷盐工艺研究。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

100 吨,2005 年达 700 吨<sup>[6]</sup>。

微粉碳酸锂的制备大致分为化学方法和物理方法两种。化学方法主要包括 CO<sub>2</sub> 鼓泡法、碳铵沉淀法和碳酸氢锂沉淀法。分别是采用 CO<sub>2</sub> 气体、碳酸氢铵或碳酸氢锂与氢氧化锂溶液反应,通过控制温度、浓度、搅拌方式以及加入分散剂等方法,沉淀出较细的碳酸锂粉末;但是,化学方法普遍存在粒度控制困难、粒度不均匀等问题,而且由于形成的碳酸锂粉末表面积极大,附着母液含量高达 30% 以上,给产品除杂和干燥带来了极大的困难。物理方法主要包括旋转填充床法和气流粉碎法。旋转填充床的工作原理是氢氧化锂溶液在高速旋转的填料层中形成雾状,增大其表面积,与通入的 CO<sub>2</sub> 接触后迅速反应形成极细的碳酸锂粉末;但是旋转填充床存在易结垢而阻塞填料层的问题。气流粉碎法是目前工业化主要采用的方法,其工艺原理是首先以化学方法制备粗晶形的碳酸锂,由于晶形较大,很容易通过过滤和洗涤除去杂质和附着母液,也比较容易干燥,再将干燥的碳酸锂加入气流粉碎机中进行粉碎,通过分级控制,得到粒度在 10 μm 以下的碳酸锂粉末。

2 单晶级碳酸锂

单晶级碳酸锂是通过精制除去钙和重金属等杂质、纯度达到 99.99%~99.999% 的高纯碳酸锂,目前主要用于光电子材料铌酸锂和钽酸锂单晶的生产。采用单晶级碳酸锂为原料制备的铌酸锂和钽酸锂单晶光电性能极佳,用于制造彩色电视机表面弹性波滤波器,可使滤波器的组成部件大幅度减少,并且有对温度变化稳定、不用微调的特点以及可使彩电的音响和图像电波分离的作用,因此得到彩色电视机生产厂家的广泛采用。目前铌酸锂的世界市场规模已逾 3 亿美元,预计今后数年内,铌酸锂、钽酸锂等的市场规模将超过化合物半导体市场;但是,我国铌酸锂、钽酸锂单晶的产业化与发达国家相比差距较大,目前国内仅有宁夏东方钽业公司形成一定规模,其铌酸锂和钽酸锂年产量为 3 吨左右<sup>[7]</sup>。

早期的单晶级碳酸锂纯度为 99.99%,制

备工艺多采用“碳化法”,即以工业单水氢氧化锂为原料,将单水氢氧化锂通过重结晶等方法提纯后,通入二氧化碳或加入碳酸氢铵进行沉淀反应,经过滤、洗涤和干燥后,得到单晶级碳酸锂产品<sup>[8]</sup>。

近年来,针对工业碳酸锂价格大幅下降,单晶级碳酸锂的工艺研究重点转入以工业碳酸锂为原料的工艺方法。新疆有色金属研究所继完成 4N 级(99.99%)碳酸锂的技术改造后,于 2002 年又率先在国内完成了 5N 级(99.999%)碳酸锂的制备工艺研究。该工艺是在 4N 级碳酸锂的基础上,一方面采用传统的碳酸氢化、热分解等工艺;另一方面,针对钙、硅等个别难除的杂质元素,采用了特殊的除杂工艺;同时,采用超纯水处理和超净空气处理装置,进一步减少了 4N 级的碳酸锂所含杂质和操作环境的污染。该工艺产品主含量大于 99.999%,21 项主要杂质元素含量分别在  $1 \times 10^{-4}\%$ ~ $5 \times 10^{-4}\%$ ,经过用户试用后效果良好,目前正在进行进一步降低产品成本和产业化的研究。

3 电池级单水氢氧化锂

电池级单水氢氧化锂(LiOH·H<sub>2</sub>O)可用于碱性电池如镍镉电池和镍氢电池等,其中主要是用于镍镉电池。镍镉电池是一种优良的充电电池,该电池最大的特点是循环寿命长,充放电次数可达 2 000~4 000 次。20 世纪 80 年代以来,以日本松下公司为代表的国内外各企业在开发大容量镍镉电池、快充式镍镉电池方面取得了重大进展并已实现产业化。单水氢氧化锂用于镍镉电池中作为电解质添加剂,镍镉电池的正极是 Ni(OH)<sub>2</sub>,电极活化时,Li<sup>+</sup>逐渐插入到活性物质中,锂的存在可以提高活性物质利用率,防止电极膨胀、变形和老化;在加有锌的 Ni(OH)<sub>2</sub> 电极中,锂的存在可提高电极的充电效率和产量;在加有钴的 Ni(OH)<sub>2</sub> 电极中,锂的存在可减少 γ-NiOOH 生成,并使 Li<sup>+</sup>与 Co<sup>3+</sup>结合生成 Li+Co<sup>3+</sup>,防止 CoOOH 或 Co(OH)<sub>2</sub> 的晶相分离<sup>[9]</sup>。国内电池级单水氢氧化锂年产量在 2000 年约为 400 吨,2005 年预计将超过 500 吨。

高纯单水氢氧化锂的基本工艺方法一直变化不大,主要是采用重结晶法。近年来,对单水氢氧化锂的研究重点主要放在提高其透明度上。单水氢氧化锂产品的透明度,是检测该产品质量的一项重要技术指标,产品透明度愈高,则说明杂质含量愈低。美国 and 英国的单水氢氧化锂产品透明度很高,有时甚至达到 100%,而国内产品原来很难超过 90%。通过大量的研究证明,铝、钙、硅、铁、 $\text{CO}_3^{2-}$  等杂质是影响单水氢氧化锂透明度的主要因素,而导致这些杂质出现的原因主要是在强碱性条件下除杂不彻底、产品晶形过细造成附着母液过多以及  $\text{LiOH}$  容易吸收  $\text{CO}_2$  生成  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  等,针对这些问题,采用增大氢氧化锂晶形、饱和母液洗涤等方法均取得了良好的效果。2002 年,新疆有色金属研究所又采用絮凝除杂方法,有效地去除了强碱性溶液中的硅等杂质,显著地提高了单水氢氧化锂产品透明度<sup>[10]</sup>。目前,产品透明度可以稳定地保持在 90%以上。

4 无水高氯酸锂

无水高氯酸锂( $\text{LiClO}_4$ )是一种性能优良的锂电池电解质,目前主要应用于  $\text{Li}/\text{MnO}_2$  电池中(简称锂锰电池)。锂锰电池属于一次锂电池,其工作温度范围宽、贮存性能好、自放电小、贮存和放电过程无气体析出、安全性好。中、小容量的锂锰电池适合于作袖珍电子计算机、电子打火机、照相机、助听器、小型通讯机的电源,大容量的锂锰电池是军事方面应用的理想电源。目前,锂锰电池已经成为一次锂电池中拥有最大市场的商品电池,国内目前年产量已经达到1 000万只以上。锂锰电池的电解液一般采用无水高氯酸锂溶解于  $\text{PC}$  和  $\text{DME}$  的混合有机溶剂中形成的溶液,高氯酸锂的加入显著提高了电解质溶液的离子导电性。

无水高氯酸锂的制备方法大体如下:采用碳酸锂或单水氢氧化锂与高氯酸中和,经过过滤并结晶得到三水高氯酸锂结晶,然后通过重结晶提纯,再经过干燥脱水得到无水高氯酸锂。在其制备工艺中,干燥脱水是一大难题。由于高氯酸锂吸湿性较强,高温下易分解、结块,对

设备的腐蚀性又较大,要达到锂电池电解质的质量标准难度较大<sup>[11]</sup>。传统的干燥方法一般为真空干燥法,真空干燥法干燥温度低,但干燥速度较慢。2002 年,新疆有色金属研究所设计采用了一套新的干燥工艺,有效地解决了高氯酸锂干燥中的难题,采用该工艺,干燥速度快、产品纯度高、产品水份含量符合用户指标。

5 结 语

随着能源和新材料领域对高纯锂盐的市场需求的扩大以及工艺技术研究的不 断进步,高纯锂盐生产已经步入产业化的快车道,在目前全球面临资源短缺尤其是能源严重短缺的严峻形势下,锂作为煤和石油的替代品呼之欲出,世界各国纷纷加大和加快了研发力度。中国有着极其丰富的锂资源,已探明的锂资源工业储量位居世界第二<sup>[12]</sup>;但是,我国锂产品的品种和质量与锂业强国还有较大差距,在世界市场上尚无强的竞争力。因此我们要继续在高纯、超细、高附加值产品的方向上做深入研究,将宝贵的资源最大限度地转化为财富。

参考文献:

[1] 张荣国,杨顺林,郭丽萍,等.盐湖卤水提锂的研究进展[J].无机盐工业,2005,3:1-4.  
[2] 刘建军.我国锂工业的生产现状和发展对策[J].新材料产业,2004.5:32-37.  
[3] 张世超.锂离子电池关键材料的现状与发展[J].新材料产业,2004,2:32-40.  
[4] 米泽华.碳酸锂微粉的制备方法探讨[J].新疆有色金属,2001,4:22-24.  
[5] 戴永年,杨斌,姚耀春,等.锂离子电池发展状况[A].刘又年,刘素琴.2005 年中国储能电池与动力电池及其关键材料学术研讨会论文集[C].中国长沙:中南大学,2005.3-7.  
[6] 刘建军,冉建中.我国锂工业展望[J].新疆有色金属,2001,增刊:1-4.  
[7] 杨遇春.无机非线性光学材料(NLO)产业化前景[J].新材料产业,2002,8:21-24.  
[8] 戴志锋,肖小玲,李法强,等.高纯碳酸锂的制取方法探讨[J].盐湖研究,2005,2:53-59.  
[9] 郭炳琨,李新海,杨松青.化学电源[M].中南工业大学出版社,2000.195-211.  
[10] 支红军.影响  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  透明度因素的研究[J].新疆有

色金属, 2004, 3, 27—28.

[11] 章跃·制备锂电池电解质无水高氯酸锂的工艺研究[J]·  
新疆有色金属, 2000, 1, 23—26.

[12] 冀康平·锂资源的开发与利用[J]·无机盐工业, 2005, 5, 7—9.

Progress of Application and Preparation of High-pure Lithium Salts

DAI Li-xin

(Xinjiang Research Institute of Nonferrous Metals, Urumchi, 830000, China)

**Abstract**: This paper introduced the recent progress of application of high-pure lithium salts on new energy re-sources industry and new materials industry, and the recent progress of preparation of high-pure lithium salts, including lithium carbonate powder, lithium carbonate mono-crystal, battery grade lithium hydroxide monohy-drate and lithium pechlorate anhydrous.

**Key words**: High-pure; Lithium; Salt; Application; Preparation