

基于密度泛函理论研究 K 对 Li_2CO_3 晶体影响规律

刘鑫^{1,2,3,4}, 马艳芳^{1,3,4*}, 刘国建⁶, 项少基^{4,5}, 崔振华^{4,5}, 张志宏^{1,3*}

(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, 青海 西宁 810008;

2. 中国科学院大学, 北京 100190; 3. 青海省盐湖资源化学重点实验室, 青海 西宁 810008;

4. 中国科学院绿色制造创新中心, 北京 100190;

5. 中国科学院上海有机化学研究所有机氟化学重点实验室, 上海 200032;

6. 青海镁业有限公司, 青海 西宁 810000)

摘要:以盐湖卤水为原料提取并制备 Li_2CO_3 的过程中, 共存离子对其结晶过程影响较大, 尤其我国西藏盐湖卤水为原料制备碳酸锂的原料中, K/Li 约为 0.3 左右, 所以研究 K^+ 对 Li_2CO_3 晶体的影响具有重要意义。通过实验和计算模拟相结合研究不同 K/Li 条件下 K^+ 对 Li_2CO_3 晶体的影响程度, 建立晶体中 K^+ 含量与比表面积关联式。实验结果表明, K^+ 的存在对 Li_2CO_3 的高品质性影响较大, 且随着钾离子含量增加, 晶体比表面积增大易于吸附杂质离子, 表面粗糙度增强, 且 K^+ 存在对碳酸锂晶体的收率影响较大, 而当 K/Li 控制在 0.1 以内时, K^+ 对碳酸锂晶体的影响相对较小。通过第一性原理计算, 计算并分析了 K 掺入碳酸锂晶体中的几何结构、缺陷形成能及态密度, 结果表明 K 原子在碳酸锂晶体中更易替代晶体中的 Li 原子, K 原子的掺入对碳酸锂晶体的晶格参数以及电子结构性质的影响较小。对西藏盐湖高效提锂和制备高附加值碳酸锂晶体提供了理论依据。

关键词:盐湖 Li_2CO_3 ; K; 掺杂; 第一性原理; 缺陷形成能

中图分类号: TQ115

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2022)01-0068-09

Li_2CO_3 是一种稳定、常见的锂基础性化合物, 广泛应用于电池、玻璃、陶瓷、制药等工业中^[1], 并且随着锂电池产业的高速发展, 以及其他各行业发展的需求, 近年来对碳酸锂的需求量激增^[2-3]。目前, 生产碳酸锂的原料主要来自固态矿和液态矿, 其中固态矿主要以矿石为原料提取碳酸锂, 但该方法具有污染严重、耗能大、工艺复杂、提取成本较高等缺点^[4], 且目前固态矿资源较缺乏, 液态矿提取成本相对较低, 所以现在对液态矿提取碳酸锂的研究越来越广泛, 液态矿资源主要包括海水、盐湖和地下卤水, 已成为世界锂资源的主要来源^[5-8]。

近年来, 高端科技领域对碳酸锂的晶体形貌及品质也提出了更高的要求, 如碳酸锂在医药领域由于碳酸锂颗粒小而需组装成球状, 针状晶体

更适用于太阳能电池, 因此为提高碳酸锂晶体的高品质性, 研究碳酸锂提取过程中杂质离子对其品质的影响尤为重要^[9-12]。卤水中各种杂质离子的存在会使碳酸锂晶体的形貌及纯度受到严重的影响, 且杂质的含量对晶体的形状、成长和晶核形成都有很大影响^[13]。溶液组分中杂质离子的存在可能对碳酸锂晶体的成核及品质有重要的积极或消极的影响^[14-15]。King 等^[16]通过研究不同溶液组分对碳酸锂晶体的影响, 并且通过理论计算对各溶液组分在碳酸锂晶体表面的吸附进行了模拟分析, 研究了各组分对碳酸锂晶体的作用行为, 表明溶剂组分中的杂质离子可以竞争碳酸锂相中的组分, 从而影响晶体性质。

以我国西藏拉果错盐湖卤水提取碳酸锂晶体为研究背景, 该盐湖中 K/Li 约为 0.3 左右, 且由

收稿日期: 2021-07-13; 修回日期: 2021-08-18

作者简介: 刘鑫 (1996-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向化学工程。Email: liuxin192@mails.ucas.ac.cn。

通讯作者: 马艳芳 (1979-), 女, 副研究员, 主要从事盐湖资源综合利用与开发。Email: mayanfang@isl.ac.cn;

张志宏 (1965-), 男, 研究员, 主要从事盐湖资源综合利用方面的研究。Email: zhangzh@isl.ac.cn。

于 K、Li 同为碱金属元素,具有极相似的物化性质,在富锂卤水中二者极易共生^[17],所以研究 K^+ 对碳酸锂晶体的影响行为有着重要的实际意义。本研究对碳酸锂在提取过程中 K 的存在对其品质及形貌的影响进行考察,通过在碳酸锂反应结晶过程中以不同 K/Li 掺入 K^+ ,研究不同含量的 K^+ 对碳酸锂晶体生长的影响程度,并结合第一性原理计算从原子角度研究 K 原子在碳酸锂晶体中的作用,为西藏盐湖高效提锂和制备高附加值碳酸锂晶体提供理论依据。

1 实验部分

1.1 实验材料

氯化锂 (LiCl), 碳酸钠 (Na_2CO_3), 氯化钾 (KCl), 均为分析纯。

1.2 实验方法

反应原料为 18% 的氯化锂溶液及 22% 碳酸钠溶液,加入不同浓度氯化钾溶液,反应得到碳酸锂晶体,对所得晶体进行表征分析,研究不同浓度

K^+ 对碳酸锂晶体的影响。

分别在结晶器中加入一定量的母液,在水浴 80 ℃ 的条件下以 700 r/min 的转速进行搅拌,加热母液至 80 ℃,并加入结晶器中,加入 0.05 g 晶种,将 LiCl 溶液以及不同浓度的 KCl 溶液分别加入母液中进行搅拌,使含锂溶液充分混合;使用蠕动泵以 3.5 mL/min 的速度将碳酸钠溶液加入含锂溶液中,进行搅拌反应,设置搅拌桨安装高度为距结晶器底部 10 cm(导流筒中部),进料完毕后 再搅拌反应 20 min,实验装置图如图 1 所示。所得固体进行洗涤、干燥,并使用 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)对样品进行物相分析,借助电感耦合等离子体发射光谱仪(Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy, ICP-OES)、粒度测试仪、电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)测定碳酸锂晶体中微量元素含量、粒度分布以及晶体形貌。在碳酸锂反应结晶过程中分别以 K/Li 为 0、0.02、0.1、0.2 掺入不同含量 K^+ 的氯化钾溶液,反应结晶所得固体标记为 S_0 、 S_1 、 S_2 、 S_3 。表 1 为碳酸锂反应结晶过程中掺入不同浓度 K^+ 的各反应条件。

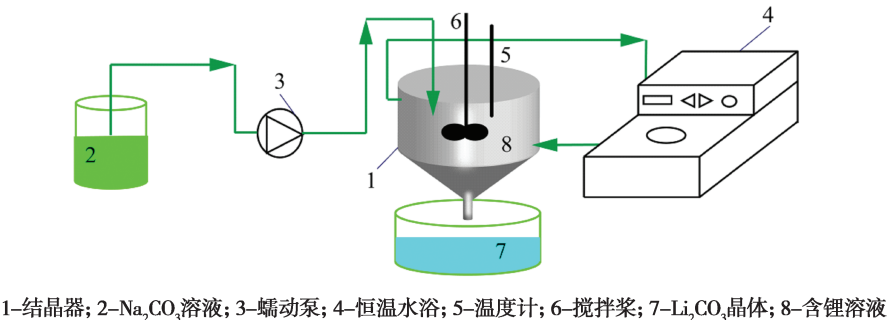


图 1 实验装置图

Fig. 1 Diagram of experimental setup

表 1 碳酸锂反应结晶过程中的不同反应条件

Table 1 Different reaction conditions during the crystallization of lithium carbonate reaction

实验条件	实验序号			
	S_0	S_1	S_2	S_3
LiCl 浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	4.67	4.69	4.68	4.69
Na_2CO_3 浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	2.6	2.6	2.6	2.7
KCl 溶液中 K^+ 含量/%	0	0.5	1.5	3
K / Li	0	0.02	0.1	0.2

1.3 计算模型与方法

首先进行晶胞模型构建,理想的碳酸锂晶体是单斜晶系(空间群 $C2/c$),进行计算模拟的过程中,晶胞大小对电子性质影响较小^[18],研究采用的晶胞是 $2 \times 3 \times 2$ 的超胞,共 288 个原子,包括 96 个 Li 原子、144 个 O 原子和 48 个 C 原子,构建如图 2(a)所示的超胞模型。King 等^[16]通过计算发现钾离子的存在不会对碳酸锂晶体表面水合作用产生显著的影响。由于碱金属离子具有相同的壳层结构且物化性质非常相似,特别是 K 和 Li 离子具有极相似的化学性质,因此本研究构建 K 原子在碳酸锂晶体中的间隙位和 K 原子替换碳酸锂晶体中 Li 原子的模型,以从原子层面研究杂质离子 K 对碳酸锂造成的晶体缺陷,结构模型如图 2(b)、图 2(c)所示。

本文基于密度泛函理论(DFT),采用第一性原理赝势法,并在 Vienna Ab-initio Simulation Package(VASP)中实现晶体周期性计算,VASP 程序通过原子重组、运动和旋转的结构能量最小化来计算材料的最低能量构型^[16,19]。计算过程中,平面波截止能设置为 400eV,第一布里渊区积分计算采用 $1 \times 2 \times 2$ 的 Monkhorst-pack K 点网格进行取样积分。通过计算形成能确定掺杂体系是否稳定,以此判断该结构是否可以通过实验实现^[20]。

K 原子替代碳酸锂晶体中 Li 原子的缺陷形成能^[21-22]如下。

$$\Delta H = E(D) - E(\text{pure}) - \mu_K + \mu_{Li} \quad (1)$$

其中, $E(D)$,指含有缺陷 D 的体系总能量;

$E(\text{pure})$,指完整晶胞的体系总能量; μ_K, μ_{Li} 分别表示 K 原子和 Li 原子的化学势。Li、C、O、K 各原子的化学势表示如下。

$$2\mu_{Li} + \mu_C + 3\mu_O = E(\text{Li}_2\text{CO}_3) \quad (2)$$

$$2\mu_K + \mu_C + 3\mu_O = E(\text{K}_2\text{CO}_3) \quad (3)$$

$$\mu_{Li} - \mu_K = \frac{1}{2}[E(\text{Li}_2\text{CO}_3) - E(\text{K}_2\text{CO}_3)] \quad (4)$$

其中, $E(\text{Li}_2\text{CO}_3)$ 和 $E(\text{K}_2\text{CO}_3)$ 分别表示 Li_2CO_3 和 K_2CO_3 的能量。

式(5)为 K 原子在碳酸锂晶体间隙位的缺陷形成能^[21-22]。

$$\Delta H = E(D, q) - E(\text{pure}) - \mu_K + q(E_{\text{VBM}} + E_F) \quad (5)$$

其中, $E(D, q)$,指电荷态 q 中含有缺陷 D 的体系总能量; $E(\text{pure})$,指完整晶胞的体系总能量; E_{VBM} ,指无缺陷体系价带顶; E_F ,指费米能级; μ_K 表示 K 原子化学势。C、O、K 各原子的化学势表示如下。

K-rich:

$$2\mu_K + \mu_O \leq E(\text{K}_2\text{O}) \quad (6)$$

$$\mu_C + 2\mu_O \leq E(\text{CO}_2) \quad (7)$$

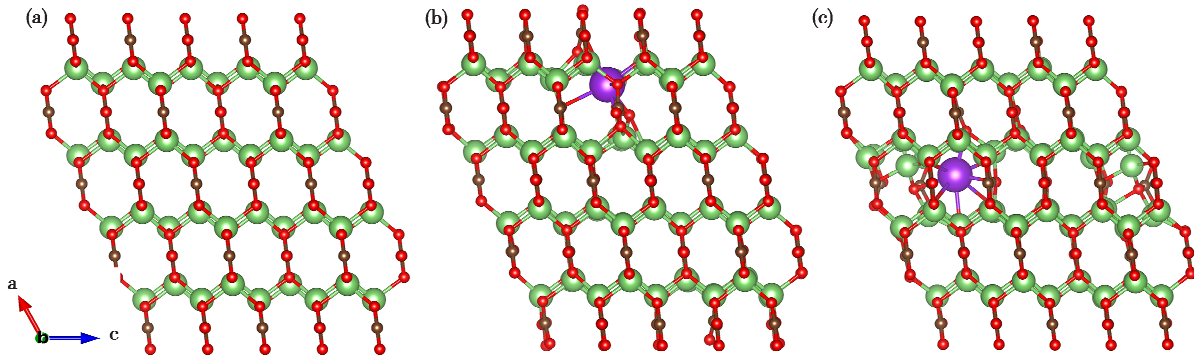
$$\mu_K \leq E(\text{K}) \quad (8)$$

K-poor:

$$\mu_O \leq \frac{1}{2}E(\text{O}_2) \quad (9)$$

$$\mu_K \geq \frac{1}{2}[E(\text{K}_2\text{CO}_3) - E(\text{CO}_2) - \frac{1}{2}E(\text{O}_2)] \quad (10)$$

其中, E 表示能量各本体材料及气体的能量。K-rich 和 K-poor 极限分别指具有最高和最低钾化学势的条件。



(a) 纯 Li_2CO_3 超晶胞; (b) K 替代 Li 的超晶胞; (c) K 在 Li_2CO_3 晶体间隙的超晶胞

(a) pure Li_2CO_3 supercell; (b) supercell with K replacing Li; (c) supercell of K in Li_2CO_3 crystal gap

图 2 K 掺杂 Li_2CO_3 的超晶胞模型

Fig. 2 Supercell model of Li_2CO_3 doped with K

2 结果与分析

2.1 不同含量 K⁺ 对 Li₂CO₃晶体形态的影响

图 3 为掺入不同含量 K⁺ 与无杂质离子样品的 XRD 图谱,没有掺入钾离子的 XRD 图谱证实了所得样品为碳酸锂晶体,因为碳酸锂的 XRD 峰值与标准图谱吻合程度高,且衍射峰较高强度对应(001)面。

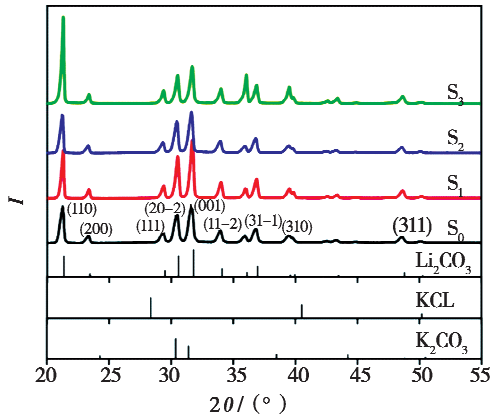


图 3 不同 K/Li 条件下的样品 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of samples under different K/Li conditions

不同 K/Li 条件下所得固体的 XRD 图谱与无掺杂的图谱进行对比,当 K/Li 为 0.02 ~ 0.1 时,二者的 XRD 图谱显示,最强衍射峰仍为(001)面,图中衍射峰尖锐,强度高,说明晶体结晶效果好,结构完整;随着钾离子含量增加,K/Li 为 0.2,在衍射角为 31.70°时碳酸锂晶体的衍射峰强度降低,XRD 图谱显示(110)面衍射峰强度增加,由于在 XRD 图谱中没有出现额外的峰,这表明在钾离子的存在下碳酸锂的晶体结构没有改变^[23],掺入不同含量的 K⁺ 所得产品主要成分仍为 Li₂CO₃。

碳酸锂具有逆溶解度,随着温度的升高,固相的溶解度降低,而碳酸钾与碳酸锂相异,钾碳酸盐的溶解度随温度的升高而增大。在碳酸锂结晶过程中,钾离子不会通过额外固相的生长直接竞争碳酸盐,而主要影响的是反应体系的化学性质^[24-25]。在氯化锂和碳酸钠反应结晶实验中,当 K/Li 为 0.02 时,碳酸钠溶液进料后 1min 之内结晶器内有固相生成;K/Li 为 0.1 时,加入碳酸钠溶液后结晶器内固相在 3min 内生成;K/Li 为 0.2 时,结晶器内物料在 5min 后才逐渐生成固相。随着 K⁺ 含量增加,结晶器中固相生成的时间增加,这说明 K⁺ 对碳酸锂结晶过程有明显的抑制作用。

表 2 不同 K/Li 条件下的样品杂质元素分析

Table 2 Analysis of impurity elements in samples under different K/Li conditions %

化学组成		序 号			
		S ₀	S ₁	S ₂	S ₃
含量	Na ⁺	0	1.437	1.415	1.242
	K ⁺	0	0.086	0.224	0.486
	Cl ⁻	0.740	1.340	1.420	1.280
总含量		0.740	2.863	3.056	3.008

对掺入不同浓度 K⁺ 所得样品进行纯度分析,分析样品中 K、Na、Cl 的元素含量,结果如表 2 所示。由表 2 中数据显示,随着样品中 K⁺ 含量的增长,碳酸锂产品中的 Na、Cl 元素的含量明显升高,进而直接影响碳酸锂纯度。

表 3 所示为不同 K/Li 条件下的碳酸锂粒径分布,图 4 所示为不同 K/Li 条件下所得样品粒径

分布曲线,所得晶体中 K⁺ 含量对样品比表面积的影响关系如图 5 所示,并建立 Li₂CO₃ 中 K⁺ 含量与比表面积关联式。

$$y = 44.749x - 0.711 \quad (11)$$

其中,x 表示晶体中 K⁺ 的含量;y 表示晶体比表面积。

表 3 不同 K/Li 条件下的碳酸锂粒径分布

Table 3 Lithium carbonate particle size distribution under different K/Li conditions

序 号	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
S_0	4.538	20.708	69.254
S_1	7.592	28.326	79.128
S_2	2.929	12.814	37.093
S_3	11.081	44.133	129.74

当反应体系中 K/Li 逐渐增大时,所得晶体的比表面积逐渐增大,由于晶体粒径越小,比表面积越大,说明 K^+ 掺入导致晶体粒径变小。表 3 数据显示 K/Li 为 0.2 时,晶体粒径增大程度明显,但比表面积呈上升趋势,这是由于晶体团聚导致测试数据增大,而非晶体真实粒径,且团聚度增大约 10%。结合图 4 说明,样品比表面积随产品中 K^+ 含量的增加而增大,这与前述碳酸锂样品的杂质

含量升高相对应,由于样品比表面积增大导致杂质离子易于在晶体表面吸附。如图 5 所示,不掺入 K^+ 时,产品收率为 45.38%;产品中 K^+ 含量为 0.086%~0.224% 时,产品平均收率为 35.74%;所得产品中 K^+ 含量增大至 0.486% 时,产品收率为 28.45%,说明 K^+ 含量对碳酸锂晶体的收率及纯度影响显著。

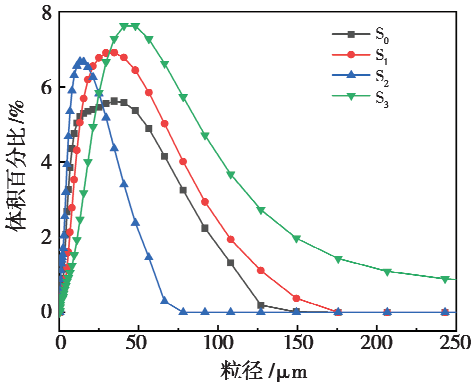
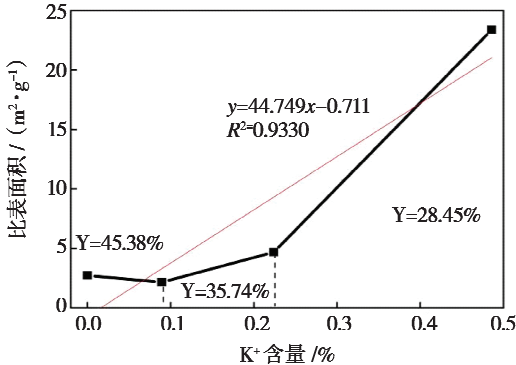


图 4 不同 K/Li 条件下的碳酸锂粒径分布曲线

Fig. 4 Particle size distribution curve of lithium carbonate under different K/Li conditions

分别对纯碳酸锂以及不同 K/Li 条件下得到的碳酸锂晶体进行电镜扫描,观察其晶体形貌,如图 6 所示。从电镜图中可以看出,纯碳酸锂晶体的形状为棱柱状,表面光滑,这与之前研究中合成实验所得晶体形态一致^[26]。K/Li 为 0.02~0.1 时,虽然晶体仍为棱柱形,样品整体形状变化较小,但所得样品表面缺陷程度增强,特别是图 S_2 中,出现了很多更小颗粒的晶体,结合粒径说明 K^+ 含量增加导致晶体粒径减小;当 K/Li 为 0.2 时,所得样品表面粗糙程度增强,晶体形貌破坏显著。通过对不同 K/Li 条件下所得晶体的形貌、粒径、比表面积及纯度的综合分析表明, K^+ 存



Y 表示产品收率

图 5 碳酸锂晶体中 K^+ 含量对比表面积的影响关系

Fig. 5 Influence of K^+ content on surface area of lithium carbonate crystals

在对碳酸锂晶体的高品质性存在严重的影响,所以对碳酸锂结晶过程中需严格控制 K/Li 条件,K/Li 控制在 0.1 以内时,对碳酸锂产品的粒径及形貌影响相对较小。

2.2 计算模拟研究 K 在 Li_2CO_3 晶体中的掺杂

实验结果显示, K^+ 易造成晶体缺陷,严重影响晶体形态。为进一步研究 K 掺杂对晶体的影响机理,进行计算模拟研究,利用能量最低原理对 Li_2CO_3 晶胞进行几何优化,结果如表 4 所示。优化后纯 Li_2CO_3 晶格参数与文献值相近^[27],表明本研究模型稳定可靠,符合计算精度要求。

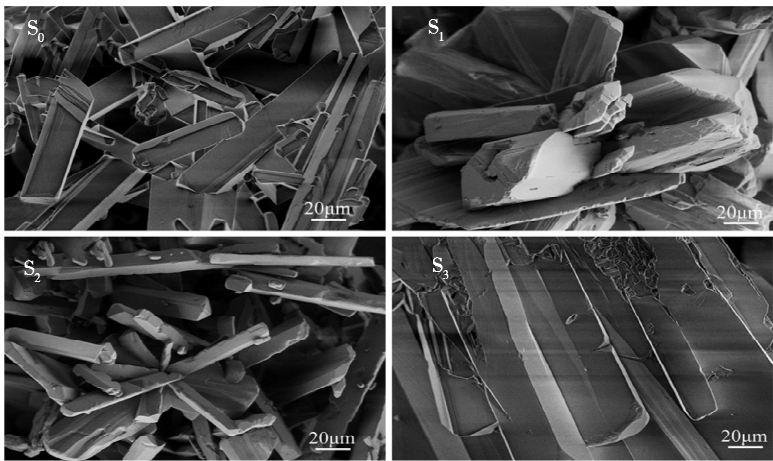


图 6 不同 K/Li 条件下 Li_2CO_3 晶体 SEM 图像

Fig. 6 SEM images of Li_2CO_3 crystal under different K/Li conditions

表 4 Li_2CO_3 的晶格常数

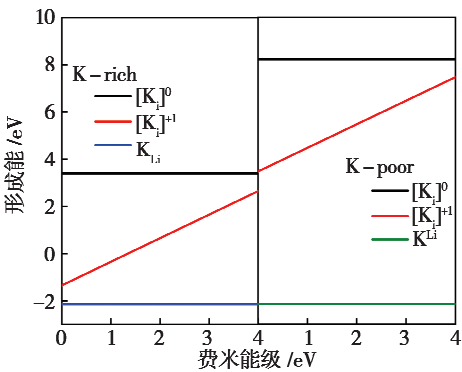
Table 4 Lattice constants of Li_2CO_3

研究项目	Li_2CO_3			
	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\beta/^\circ$
本研究	8.317	4.957	6.046	114.617
其他研究 ^[27]	8.359	4.974	6.194	114.789

晶体实际 Fermi 能级会随着杂质的掺入而改变,因此可通过计算研究不同掺杂体系中 Fermi 能级的变化,以及对缺陷形成能的影响^[28]。缺陷形成能越低,说明在整个反应体系中缺陷形成所需要的能量越小,因此晶体缺陷出现的概率也越大,也可以说杂质离子的掺杂越容易实现^[29]。

图 7 为费米能级函数的碳酸锂晶体缺陷的形成能量。从图中数据可以看出,在富 K 和贫 K 的条件下,0 价 K 在碳酸锂晶体中的间隙位的形成能最高,+1 价的缺陷形成能低于 0 价缺陷形成能,这说明在碳酸锂晶胞间隙位,K 离子主要以 +1 价的价态存在。如图 7 所示, K_{Li} 的缺陷形成能为 -2.13eV ,为缺陷形成能中最低,这说明由于 K 和 Li 为同族元素,化学性质极其相似,所以在碳酸锂反应结晶过程中 K_{Li} 的缺陷极易发生,K 原子替代碳酸锂晶体中的 Li 原子的概率较大,从而造成碳酸锂晶体缺陷^[30]。因此,K 原子在碳酸锂晶体中,主要通过替代 Li 原子的位置而存在。

计算得到的态密度上下对称,这表明碳酸锂



缺陷的电荷状态 q 由线段的斜率表示

图 7 K 原子替代锂原子 (K_{Li})、晶胞间隙 (K_{i}) 位置的
形成能为费米能级的函数

Fig. 7 The formation energy of K atom replacing lithium atom (K_{Li}) and cell interstice (K_{i}) position is a function of Fermi level

是一种非磁性绝缘体,计算得到的带隙为 5.06eV ,与之前研究所述一致^[16]。图 8 所示分别为纯碳酸锂、K 在碳酸锂晶体 Li 替代位、晶胞间

隙位的总态密度和分态密度图,其中点线表示费米能级。如图8(a), Li_2CO_3 的导带主要由Li-2s轨道贡献,C-2p轨道的贡献较小;价带中的态密度主要由O-2s、C-2p以及Li-2s和O-2p轨道贡献,在 $-7.9 \sim -4.3$ eV间态密度主要由O-2p、C-2p、C-2s及Li-2s组成且存在轨道杂化现象。

K取代碳酸锂晶体中Li原子后的态密度图如图8(b)所示,导带主要由Li-2s轨道和K-3p轨道组成,K-3p和C-2p也提供了贡献;价带中的态密度主要由O-2s、C-2p、K-3p及Li-2s轨道贡献,在 $-18.6 \sim -18.3$ eV区间内K、O、C、Li均存在偏密度峰,故在此区间存在轨道杂化现象。与纯碳酸锂的态密度图相比,K原子替代晶体中的Li原子后,C、O、Li各原子的分态密度总体变化趋势

不大,由于杂质能级的影响,导致在 $-18.6 \sim -18.3$ eV区间内Li-2s轨道态电子峰值明显增大。K原子在碳酸锂晶体间隙位的态密度图如图8(c)所示,导带主要由Li-2s、K-3s和K-3p轨道贡献,C-2p和O-2p轨道也有一部分贡献;价带中的态密度主要由O-2s、Li-2s、O-2p及K-3p贡献,与纯碳酸锂的态密度图相比,K原子在碳酸锂晶体间隙中,C、O、Li各亚层的电子能态密度总体变化趋势不大,由于K杂质能级的影响,导致在 $6 \sim 7$ eV间C-2p轨道态电子峰值明显增大,且 $-10 \sim 0$ eV间O-2p轨道态电子峰值明显增大,对比图8所示态密度图,说明K原子在碳酸锂晶体中对其电子结构造成的影响较小。

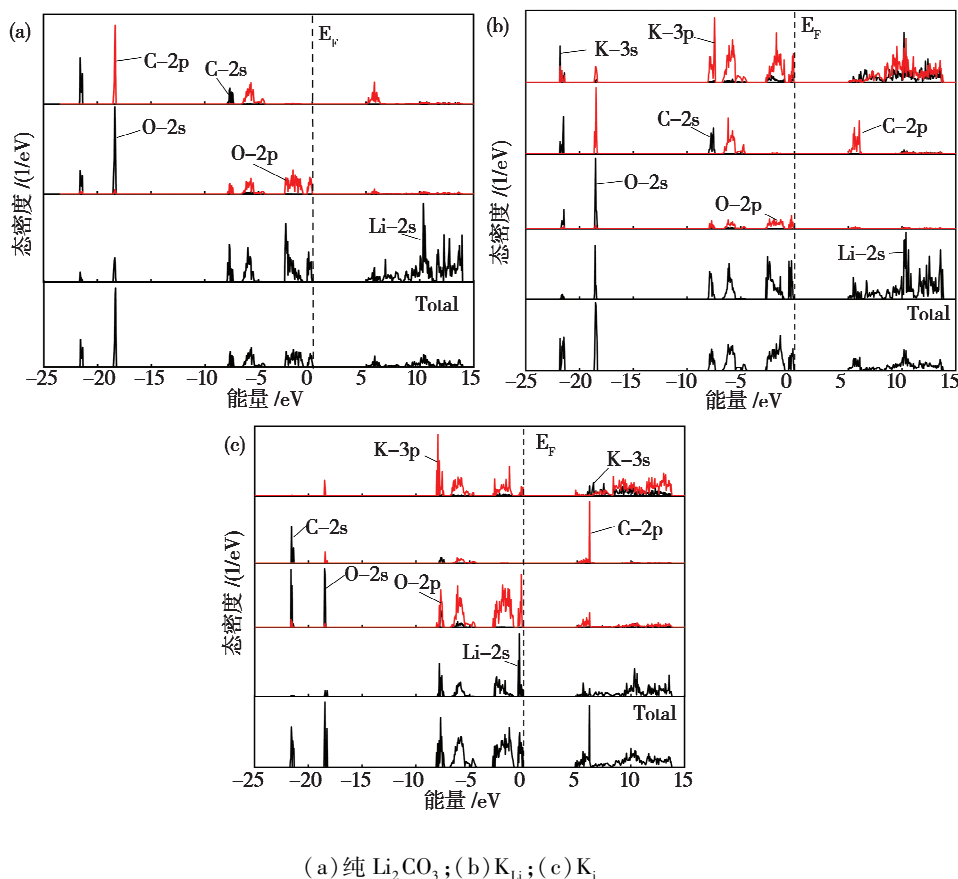


图8 纯 Li_2CO_3 和K掺杂 Li_2CO_3 的总态密度及分态密度图

Fig. 8 Total density of states and fractional density of states of pure Li_2CO_3 and K doped Li_2CO_3

3 结论

本文结合实验和第一性原理计算研究不同含

量 K^+ 的掺入对碳酸锂晶体结晶过程以及晶体形态及电子结构的影响行为,得到以下结论。

1)碳酸锂反应结晶过程中钾离子的存在对晶体的质量和形貌影响较大,并且得到产品中 K^+ 含

量与比表面积之间的关联式, $y = 44.749x - 0.711$, 发现比表面积随K⁺含量呈线性增加的趋势。反应结晶体系中,随着K/Li的增加,致使碳酸锂晶体比表面积的增大且晶体表面粗糙程度增加,极易吸附体系中的杂质离子,从而影响碳酸锂晶体的品质和收率,研究表明当K/Li控制在0.1以内时,K⁺对碳酸锂晶体的影响相对较小。

2) Li₂CO₃晶胞态密度分析表明,K_{Li}、K_i的态密度图的变化主要表现为K原子轨道的增加,且在-10~0 eV区间内,晶胞总态密度的态电子峰值由于K原子轨道的贡献而明显增强,而电子轨道未发生明显变化,且K原子的掺入对各亚层的电子能态密度影响较小;当K原子掺入碳酸锂晶体中,K原子主要通过替代碳酸锂晶体中的Li原子而造成了晶体缺陷,进一步验证了K原子在碳酸锂反应结晶体系中对碳酸锂晶体高品质性及纯度的影响较大。

参考文献:

- [1] Yang W C, Zhou L, Dai J Y, *et al.* Crystallization of Lithium Carbonate from Aqueous Solution: New Insights into Crystal Agglomeration [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(39): 18448 – 18455.
- [2] Goonan T G. Lithium Use in Batteries [J]. *US geological Survey*, 2013, (1371): 1 – 22.
- [3] Blomgren, George E. The Development and Future of Lithium Ion Batteries [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, 164(1): A5019 – A5025.
- [4] 陈洁, 陈侠. 制备碳酸锂结晶的工艺优化[J]. *无机盐工业*, 2019, (8): 29 – 32.
- [5] Gruber P W, Medina P A, Keoleian G A, *et al.* Global lithium availability: A constraint for electric vehicles [J]. *Journal of Industrial Ecology*, 2011, 15: 760 – 775.
- [6] Liu X H, Chen X Y, He L H, *et al.* Study on extraction of lithium from salt lake brine by membrane electrolysis [J]. *Desalination*, 2015, 376: 35 – 40.
- [7] Yu X D, Zeng Y, Mu P T, *et al.* Thermodynamics phase equilibria for systems containing lithium, sodium, chloride, and carbonate in aqueous solution at 273. 15 K [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2013, 58: 2799 – 2804.
- [8] Boryta, A D. Production of lithium compounds directly from lithium containing brines; US, US6921522 B2 [P]. 2005.
- [9] Law M, Geene L E, Johnson J C, *et al.* Nanowire dye-sensitized solar cells [J]. *Nature Materials*, 2005, 4(6): 455 – 459.
- [10] Chih W C, Tu Lee. Round Granules of Dimethyl Fumarate by Three-in-One Intensified Process of Reaction, Crystallization, and Spherical Agglomeration in a Common Stirred Tank [J]. *American Chemical Society*, 2017, 21: 1326 – 1339.
- [11] Wang Y, Du S C, Wang X M, *et al.* Spherulitic growth and morphology control of lithium carbonate: the stepwise evolution of core-shell structures [J]. *Powder Technology*, 2019, 355: 617 – 628.
- [12] Lovette M A, Browning A R, Griffin D W, *et al.* Crystal Shape Engineering [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(24): 9812 – 9833.
- [13] Chen H, Duan S J, Sun Y Z, *et al.* Molecular dynamics simulations of solvent effects on the crystal morphology of lithium carbonate [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(10): 5604 – 5609.
- [14] Wang H Y, Zhong Y, Du B Q, *et al.* Recovery of both magnesium and lithium from high Mg/Li ratio brines using a novel process [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 175: 102 – 108.
- [15] Nicholas L, Bhavne R, Werner D. Purification of industrial grade lithium chloride for the recovery of high purity battery grade lithium carbonate [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 214: 168 – 173.
- [16] King H E, Salisbury A, Huijismans J, *et al.* Influence of Inorganic Solution Components on Lithium Carbonate Crystal Growth [J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19: 6994 – 7006.
- [17] 庞登科. 拉果错盐湖卤水中铷、铯萃取分离工艺研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2020.
- [18] 刘晓凤, 曹雪娟, 何丽红, 等. N掺杂浓度对TiO₂光催化活性第一性原理研究 [J]. *化工新型材料*, 2015, (4): 219 – 222.
- [19] Zhu J J, Gu M, Liu X L, *et al.* Phase transition and elastic and optical properties of Lu₂SiO₅ [J]. *Optical Materials*, 2013, 35(9): 1659 – 1663.
- [20] Ding J F, Li X M, Cui L L, *et al.* Electronic and optical properties of anion-doped c-ZrO₂ from first-principles calculations [J]. *Journal of Central South University*, 2014, 21(007): 2584 – 2589.
- [21] Jia L C, Gu M, Song G, *et al.* Stability and electronic properties of O vacancies and Ce⁴⁺ in Lu₂SiO₅ tuned by C doping [J]. *Optical Materials*, 2019, 93: 15 – 18.
- [22] Walle V D, Chris G. First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 95(8): 3851 – 3879.
- [23] Taborga P, Brito I, Graber T A. Effect of additives on size and shape of lithium carbonate crystals [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2017, 460: 5 – 12.
- [24] Wang S Q, Guo Y F, Yang J S, *et al.* Solid-liquid phase equilibria in the ternary system (LiBO₂ + Li₂CO₃ + H₂O) at 288. 15 and 298. 15 K [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2015, 89(12): 2190 – 2196.
- [25] Moore R C, Mesmer R E, Simonson J M. Solubility of potassium carbonate in water between 384 and 529 K measured using the synthetic method [J]. *Journal of Chemical and Engineering Da-*

- ta, 1997, 42:1078 – 1081.
- [26] Pastero L, Massaro F R, Aquilano D. Experimental and theoretical morphology of single and twinned crystals of Li_2CO_3 (zabuyelite) [J]. *Crystal. Growth & Design*, 2007, 7: 2749 – 2755.
- [27] Idemoto Y, Richardsn J W, Kour N, *et al.* Crystal structure of $(\text{Li}_x\text{K}_{1-x})_2\text{CO}_3$ ($x = 0, 0.43, 0.5, 0.62, 1$) by neutron powder diffraction analysis [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1998, 59: 363 – 376.
- [28] 李海心, 刘廷禹, 刘检, 等. ZrO_2 晶体本征点缺陷形成能的第一性原理计算及热力学性质 [J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43 (6): 788 – 793.
- [29] 郭楠伟, 邓二平, 赵志斌, 等. $4\text{H} - \text{SiC}$ 中点缺陷的第一性原理研究 [J]. *半导体技术*, 2018, (1): 63 – 69.
- [30] 张晨宏. 富 Zn 的 ZnMgO 材料的第一性原理研究 [D]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2014.

The Effect of K on Li_2CO_3 Crystals Based on Density Functional Theory

LIU Xin^{1,2,3,4}, MA Yan-fang^{1,3,4*}, LIU Guo-jian⁶, XIANG Shao-ji^{4,5},
CUI Zhen-hua^{4,5}, ZHANG Zhi-hong^{1,3*}

- (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. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190, China;
3. Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining, 810008, China;
4. Innovation Academy for Green Manufacture, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190, China;
5. Key Laboratory of Organofluorine Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 200032, China;
6. Qinghai Salt Lake Magnesium Co., Ltd., Xining, 810000, China)

Abstract: In the process of extraction and preparation of Li_2CO_3 from salt lake brine, coexisting ions have a great influence on its crystallization process. Especially in the preparation of lithium carbonate from salt lake brine in Tibet, China, K/Li is about 0.3, it is important to study the effect of K^+ on Li_2CO_3 crystal. In this study, the effects of K^+ on Li_2CO_3 crystals under different K/Li conditions were studied by combining experiments and computational simulations, and establishing the correlation formula between K^+ content in crystal and specific surface area. The experimental results show that the presence of K^+ has a great influence on the high quality of lithium carbonate, with the increase of potassium ion content, the specific surface area of lithium carbonate crystals increases, and the surface roughness enhances; moreover, the presence of K^+ has a great influence on the yield of lithium carbonate crystals. However, when K/Li is controlled within 0.1, the effect of K^+ on lithium carbonate crystals is relatively small. The geometrical structure, defect formation energy and density of states in K doped lithium carbonate crystal were calculated and analyzed. The results show that K atom can easily replace Li atom in lithium carbonate crystal, and the incorporation of K atom has little effect on lattice parameters and electronic structural properties of lithium carbonate crystal. This research provides a theoretical basis for high efficiency lithium extraction from salt lake in Tibet, China, and preparation of high added value lithium carbonate crystals.

Key words: Salt lake Li_2CO_3 ; K; Doping; First-principles; Defect formation energy