

文章编号: 1004-0609(1999)03-0620-04

含锂盐阳极中 Li_2CO_3 在铝电解温度下的存在形式^①

孙挺¹ 邱竹贤² 张庆功¹ 李冰² 朱旺喜³

(1. 东北大学理学院; 2. 材料与冶金学院, 沈阳 110006; 3. 北京矿冶研究总院, 北京 100044)

摘 要: 通过对烧结后含锂盐炭阳极糊的红外光谱、X 射线衍射和热分析研究表明, 在铝电解的温度和条件下, 炭阳极中的 Li_2CO_3 仅少量分解且仍是其主要存在形式。由于碳的存在使 Li_2CO_3 的分解率大大降低, 使其分解温度大大高于文献报道的 Li_2CO_3 的热分解温度。

关键词: Li_2CO_3 ; 热分解; 铝电解; 阳极

中图分类号: TF 821

文献标识码: A

在铝的电解生产中, 向电解质中加入锂盐, 可以改善电解质性能^[1, 2]。将 4%~6% 的 Li_2CO_3 掺入到自焙阳极的阳极糊中, 既可以改善电解质性能, 又可以降低电解过程的阳极过电压, 这项技术已在我国大规模推广使用, 收到了良好的经济效益和社会效益^[3~6]。文献报道 Li_2CO_3 的热分解温度为 723 °C^[7], 该温度远低于铝电解的温度 950~970 °C^[8]。在此温度下阳极糊中 Li_2CO_3 以何种形式存在, 至今未见报道。而 Li_2CO_3 的存在形式是研究锂盐降低阳极过电压的重要依据, 因此本文以实验室制备的含锂盐阳极糊为样品, 利用红外光谱、X 射线衍射光谱和热重分析研究了含锂盐炭阳极中 Li_2CO_3 在铝电解温度下的存在形式。

1 实验

1.1 药品与设备

实验所用沥青和石油焦为工业用品, 其余实验药品均为分析纯化学试剂, 实验所用气体纯度>99%。

红外光谱仪为 Nicolet 510P 型傅立叶红外光谱仪(美国尼高利), X 射线衍射仪为 D/max-rB 型(日本理学), 热天平为 PRT-1 型, 称量精度 0.1 mg, 控温精度 2 °C, 程序控温(上海天平厂生产)。

1.2 含锂盐炭阳极的制备

将高温沥青(软化点为 105 °C)在 200 °C 下熔化, 加入一定比例的 Li_2CO_3 后, 通过仔细搅拌, 使其混合均匀, 成为含锂盐沥青。取直径 < 0.267 mm 煅后石油焦与 25% 含锂盐沥青在 200 °C 下充分混合, 冷却后即成为含锂盐炭阳极糊。

将含锂盐炭阳极糊研碎, 全部过 0.267 mm 筛。取 3.0 g 放入模具中, 在 30 MPa 压力下, 冷压成直径 1.0 cm, 长约 3.0 cm 的阳极坯。将阳极坯放入坩埚中, 周围用碳粉保护, 在坩埚电炉中焙烧, 按升温速度为 100 °C/h 升温至 950 °C, 保持 1h 后随炉降温, 即制得含锂盐炭阳极试样。

实验室含锂盐炭阳极试样的密度、气孔

① 国家自然科学基金资助项目 59574018

收稿日期: 1998-12-25; 修回日期: 1999-04-13

孙挺(1960-), 男, 博士, 教授

率、比电阻和抗压强度等参数与工业含锂盐炭阳极糊的物理参数几近相同。

1.3 实验操作

红外光谱分析: 将试剂或含锂盐炭阳极试样粉碎, 取直径 $< 0.074\text{mm}$ 的试剂和试样, 用 KBr 压片测试。

X 射线衍射分析: 将含锂盐炭阳极试样粉碎后进行粉末 X 射线衍射分析。

热重分析: 将试剂 Li_2CO_3 或试样放入 BN 坩埚中, 在一定的升温速度和不同气氛下测定其 TG 曲线。

2 结果与讨论

碳与碳酸锂和氧化锂的红外光谱谱图见图 1 和图 2 中 1[#]。从谱图中可以看出, 碳的存在产生了较大的背景吸收, 但其在 $1800\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 范围内吸收较小, 而 Li_2CO_3 和 LiO 的特征吸收峰又分别为 1576cm^{-1} 和 1421cm^{-1} , 故可以利用这一区域, 借用这两个特征峰从碳的背景中对 Li_2CO_3 和 Li_2O 进行指认。含锂盐碳

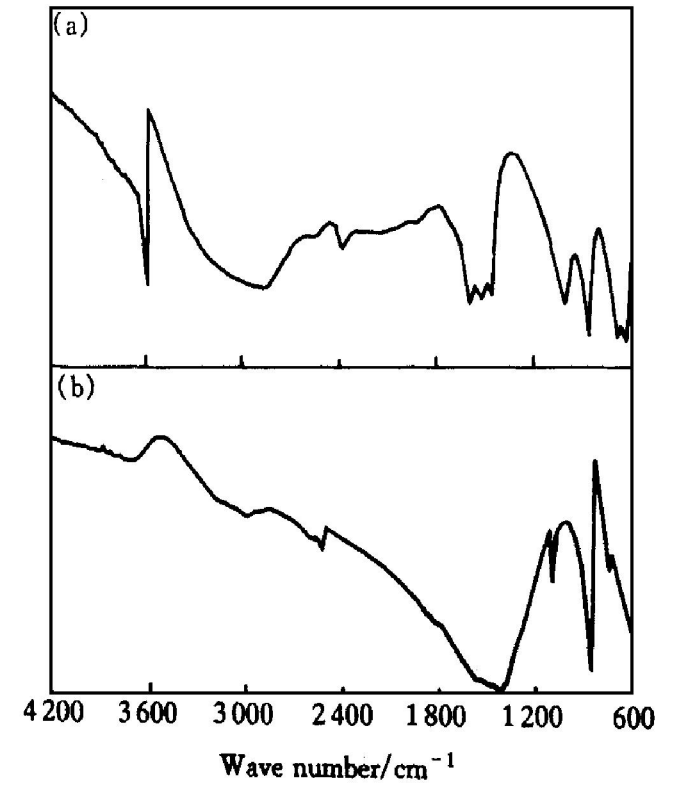


图 1 碳酸锂 (a) 和氧化锂 (a) 的红外光谱谱图
Fig. 1 FTIR spectrum of lithium carbonate (a) and lithia (b)

阳极的红外光谱谱图见图 2。2[#] ~ 6[#] 试样中碳酸锂加入量分别为 2%, 4%, 6%, 8% 和 10%。从图中可以看出, 碳(1[#])的吸收是主要的, 同时观察到了 Li_2CO_3 和 Li_2O 的吸收, 而且 Li_2CO_3 和 Li_2O 的峰强随试样中 Li_2CO_3 的加入量增加而增强。从 Li_2CO_3 和 Li_2O 的对比来看, 以 Li_2CO_3 的 1576cm^{-1} 吸收更为明显, 即 Li_2CO_3 为锂盐的主要存在形式。

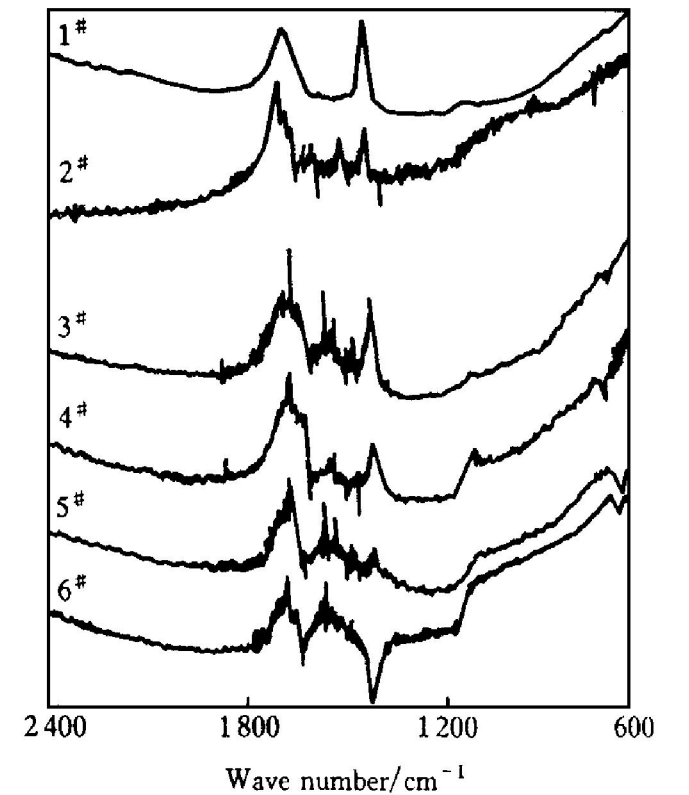


图 2 含锂盐炭阳极红外光谱谱图
Fig. 2 FTIR spectrum of anode sample

含锂盐炭阳极的 X 射线衍射的峰位和相对峰强见表 1。与标准卡片峰值相比较, 其主要吸收峰为无定型碳, Li_2CO_3 和 Li_2O 也被分别检出; 从相对峰强看出 Li_2CO_3 的含量大于 Li_2O 的含量。这个结果与红外光谱分析结果相同。

从以上红外光谱和 X 射线衍射的分析结果可以得出: 试样主要由无定型碳组成; 试样中锂盐以 Li_2CO_3 和 Li_2O 两种形式存在, 其中以 Li_2CO_3 为主。炭阳极中 Li_2CO_3 的分解反应为

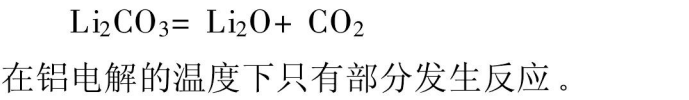


表1 含锂盐炭阳极试样 X 射线衍射峰位和峰强

Table 1 X-ray diffraction peak place and strong of sample

Blank		Sample	
2 θ / (°)	I/I ₀	2 θ / (°)	I/I ₀
10.94	4	10.84	2
		20.50 (Li ₂ CO ₃) *	3
25.24	99	25.64	100
25.46	100		
5.98	90		
26.52	74	26.72	67
		31.66 (Li ₂ CO ₃) *	6
		33.78 (Li ₂ O) *	2
35.72	1	35.18	1
41.86	5		
42.72	10	42.58	10
43.46	9	43.20	11
44.08	9	44.64	9
45.48	5	45.5	9
51.66	4	53.5	3
53.6	3	54.48	3
53.5	3	56.14	3

* The standard value of XRD

文献报道^[7] Li₂CO₃ 在 723 °C 熔化并开始分解, 这个温度比铝电解的温度 950~ 970 °C 低得多。为进一步验证上述红外光谱和 X 射线衍射分析结论, 利用热天平对 Li₂CO₃ 的热分解性质进行了考察(见表 2)。

表2 不同气氛下碳酸锂热分解温度

Table 2 Decomposing temperature of Li₂CO₃ in different ambiances

Sample	Temperature / °C	Ambience	Decomposition ratio/ %
Li ₂ CO ₃	730	N ₂	Begin to decompose
	800	N ₂	Largely decompose
	790	50% N ₂ + 50% CO ₂	Largely decompose
	950	CO ₂	61.20
30% Li ₂ CO ₃ + 70% C	770	N ₂	Begin to decompose
	950	N ₂	20.40
	830	50% N ₂ + 50% CO ₂	Begin to decompose
	950	50% N ₂ + 50% CO ₂	6.80
	910	CO ₂	Begin to decompose
	950	CO ₂	1.20

由于 Li₂CO₃ 熔融后具有强烈的碱性和腐蚀性, 金属和普通氧化物均不能作为其盛装材料, 所以选用了具有极高化学稳定性的 BN 陶

瓷作为坩埚材料。

从实验结果可以看出, 在不同气氛中, Li₂CO₃ 在其热分解开始温度和在 950 °C 下的热分解率存在很大差别。这在掺入碳粉后的 Li₂CO₃ 中表现得尤其明显: 在 N₂ 气氛中的开始分解温度为 770 °C, 这个温度已经高于纯 Li₂CO₃ 的分解温度(730 °C); 而在 50% CO₂ 和纯 CO₂ 气氛下 Li₂CO₃ 的开始分解温度则分别上升到 830 °C 和 910 °C。在 950 °C 下的分解率也有类似的结果。

表 2 中的热分解结果表明, 外界气氛和碳的存在对 Li₂CO₃ 的热分解的影响是很大的, 这就是在含锂盐炭阳极中 Li₂CO₃ 的分解率较小的原因。

3 结论

在铝电解温度下, 由于碳的存在和碳氧化生成的 CO₂ 气氛的影响, 使 Li₂CO₃ 的分解率大大降低。

红外光谱和 X 射线衍射分析及热分析均表明, 在铝电解温度下, 含锂盐炭阳极中 Li₂CO₃ 可以存在, 并且是锂盐存在的主要形式。

锂盐的存在可以改善电解质在阳极上的润湿性和降低阳极过电压, 但机理尚不十分清楚。锂盐在炭阳极中存在形式的确定对进一步研究上述机理是极其重要的。

REFERENCES

- Haupin W and Forberg H. Light Metals, 1995: 40~50.
- Qiu Zhuxian (邱竹贤), Sun Ting (孙挺) *et al.* Trans Nonferrous Met Soc China, 1996, 6(1): 12~15.
- Yao Guangchun(姚广春), Qiu Zhuxian(邱竹贤) *et al.* Light Metals, 1990: 293~296.
- Liu Yexiang(刘业翔), Xiao Haiming(肖海明) *et al.* Light Metals, 1990: 275~280.
- Kvand H and Rorvik H. Light Metals, 1985: 671~

- 678.
- 6 Yao Guangchun(姚广春), Qiu Zhuxian(邱竹贤) *et al.* World Nonferrous Metals (世界有色金属), 1990, 2: 2~ 9.
- 7 Encyclopedia of China, Chemistry Volume. Beijing: Encyclopedia of China Publishing House: 957.
- 8 Grjotheim K and Kvand H. Understanding the Hall-Heroult Process for Production of Aluminium, 1986.

Existence form of Li_2CO_3 in anodic paste in Soderbeg cell

Sun Ting¹, Qiu Zhuxian², Zhang Qinggong¹, Li Bing², Zhu Wangxi³

1. School of Sciences, Northeastern University,
Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China

2. School of Materials Sciences and Metallurgy,
Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China;

3. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044, P. R. China

Abstract The samples of baked anodic paste adding Li_2CO_3 were studied by infrared and X-ray diffraction. It was shown that Li_2CO_3 in the baked anode is decomposed slightly in the condition of aluminum electrolysis in Soderberg cell. But the major form of lithium is still Li_2CO_3 . Due to the existence of carbon, the decomposition of Li_2CO_3 is decreased greatly.

Key words: Li_2CO_3 ; thermal decomposition; aluminum electrolysis; anode

(编辑 袁赛前)