

金属锂的制取方法

小田吉男 森本 刚

本发明是关于用熔融盐电解，以高的电流效率制取金属锂的方法。金属锂是正在开发的用作有机合成的催化剂，各种还原剂以及原电池、蓄电池的材料。

直到现在所熟知的金属锂的制法是电解熔融的单一氯化锂或者氯化锂与氯化钾的混合盐。然而，在这些熔盐电解法中，对于电解条件和混合盐的组成都没有进行充分的研究。由于一部份电解产生的金属锂再同氯气直接化合以及溶解在混合盐中，因此难以以高的电流效率制取金属锂。

根据本发明者的研究，混合盐的温度越高，金属锂在混合盐中溶解的比例就越大。如果能使混合盐在更低的温度下熔融，就能克服上述缺点，而以高的电流效率得到金属锂。

按本发明，混合盐的组成为：氯化锂42~52%（重量），氯化钾58~48%（重量）。氯化锂低于42%时，熔融盐的熔点升高，金属锂再溶解的比例急剧地增大，同时电阻也升高。而当氯化锂超过52%（重量）时，情况与上述相同，也是不合适的。电解时，熔融盐的温度为380~500℃。如果熔融盐温度低于380℃，由于操作条件稍有变动，就有一部份熔融盐凝固。而当温度超过500℃，金属锂再溶解在混合盐中的比例急剧地增大。

按照本发明，混合盐中的氯化锂为44~48%（重量），电解温度420~460℃，操作比较稳定，金属锂也不易溶解在混合盐中，能以高的电流效率制取金属锂。

在本发明中，槽电压为4~12伏，电流密度50~300安/分米²较适宜。槽电压低于上述范围，金属锂析出不充分；槽电压超过上述范围，有一部分钾析出。

电流密度低于50~300安/分米²时，电流效率显著降低。而当电流密度超过上述范围时，熔盐温度难于控制。采用槽电压5~10伏，电流密度80~200安/分米²，电解锂的电流效率可达95%以上。

电解时阳极用石墨、碳等；阴极为不锈钢等。

下面仅就本发明使用的电解槽基本构造的一个例子加以说明（图1）。

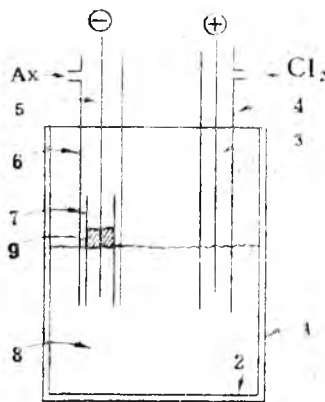


图1 本发明电解槽的示意图

电解槽主体（1）是由不锈钢等耐腐蚀材料做成的，内衬石英（2）以便绝缘。以石墨作阳极（3）。硼硅酸玻璃等耐热玻璃做氯气导管（4），将电解产生的氯气导出

槽外。用不锈钢作阴极(5)。(6)是用耐热玻璃做的管子,通入氩、氮等惰性气体,防止锂的氧化。在阴极(5)和导管(6)之间,设有烧结氧化铝隔膜(7),防止气体和锂直接接触。(8)是氯化锂—氯化钾混合盐。

按上述条件电解氯化锂—氯化钾混合盐,在阴极附近生成金属锂(9)。

图2为本发明取得好效果的电解槽一例。

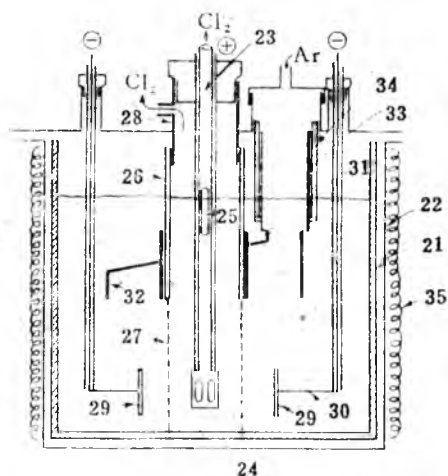


图2 本发明最好的电解槽示意图

用石英或烧结氧化铝做电解槽的槽体(21)。槽体外侧用不锈钢材(22)保护着。电解槽中心为石墨阳极(23),为空心圆筒状。筒的下部有数个氯气吸入孔(24),在空心圆筒阳极的中间有孔(25)。在阳极中空部分有混合熔融盐,其液面比电解槽混合盐液面高,以防止熔盐冷凝。与阳极(23)同心的圆筒(26),由氧化铝等材料做成。该筒下面装有直径和(26)相同的隔膜(27),隔膜用金属网做成。本发明中,采用的隔膜为由硫酸锂、锂-β氧化铝、硅酸锂铝等构成的一种锂离子渗透性隔膜。这样就完全防止了阴极析出的金属锂和阳极产生的氯气再化合,这是本发明最有利的特点。在

上述空筒(26)的上方,阳极(23)的外表面产生的氯气由导管(28)排出。在隔膜(27)外侧,装有与之同心的用不锈钢等材料做成的阴极(29)。(30)为阴极导线。(31)为固定导线位置和保护导线的套管。在阴极(29)的上面,装有收集上浮金属的帽盖(32),用铁板做成,如图2所示。帽盖向上倾斜,在倾斜的顶部的上方为金属锂的收集处(33)。这是因为阴极生成的金属锂比重较熔融盐轻,就沿着帽盖(32)的天井部上升移动,聚集在回收部(33)。在回收部(33)外面,为了绝缘和防止双极现象,装有由氧化铝等材料做成的套管(34)。在回收部(33)的内部,通入氩气以防金属锂氧化。为了使混合盐保持熔融,在电解槽外壁装有加热器(35)。

下面就发明的实例进行说明。

电解槽和图2所示相同,槽体内径20厘米,高20厘米,为石英圆筒做成。阳极(23)中空部分的内径12毫米,外径20毫米,长300毫米,由石墨圆筒做成。下部有8个椭圆形氯气吸入孔(24),朝上方近中心部位有孔(25)。距阳极20毫米处装有锂-β氧化铝圆筒状隔膜(27),其直径50毫米,长20厘米。440℃时的电阻率为50欧姆·厘米。距隔膜20厘米处为用铁板做的长3厘米的圆筒形阴极。原料为LiCl46%(重量),KCl54%(重量)的混合盐。用加热器(35)加热,形成440℃的熔融盐。然后在槽电压6.0伏、阳极电流密度100安/分米²下进行电解。按回收部(33)得到的金属计,电解电流效率为98%。为防止金属氧化,向回收部(33)以10标升/小时速度通入氩气。

摘译自《公开特许公报》,昭54-34811
(日文)

(钟爱桃译 储慰农校)