

III НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ



**МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВАЯ БАЗА
МЕТАЛЛОВ ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ**
ОСВОЕНИЕ, ВОСПРОИЗВОДСТВО, ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Москва, ФГБУ «ВИМС», 21–22 ноября 2023

ПЕРЕРАБОТКА СПОДУМЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА КОЛМОЗЕРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ КАРБОНАТА ЛИТИЯ ДЛЯ БАТАРЕЙНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Касиков А.Г., Щелокова Е.А., Куншина Г.Б., Бочарова И.В., Кузнецов И.А.

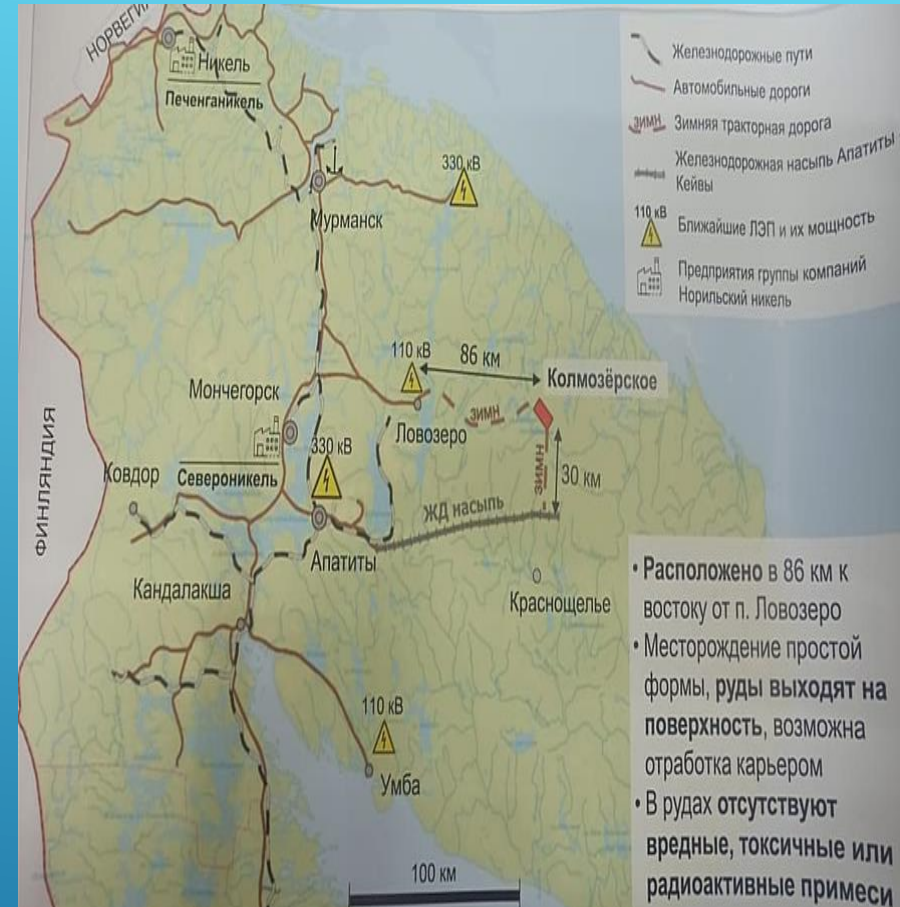


Российская Академия Наук
Кольский научный центр

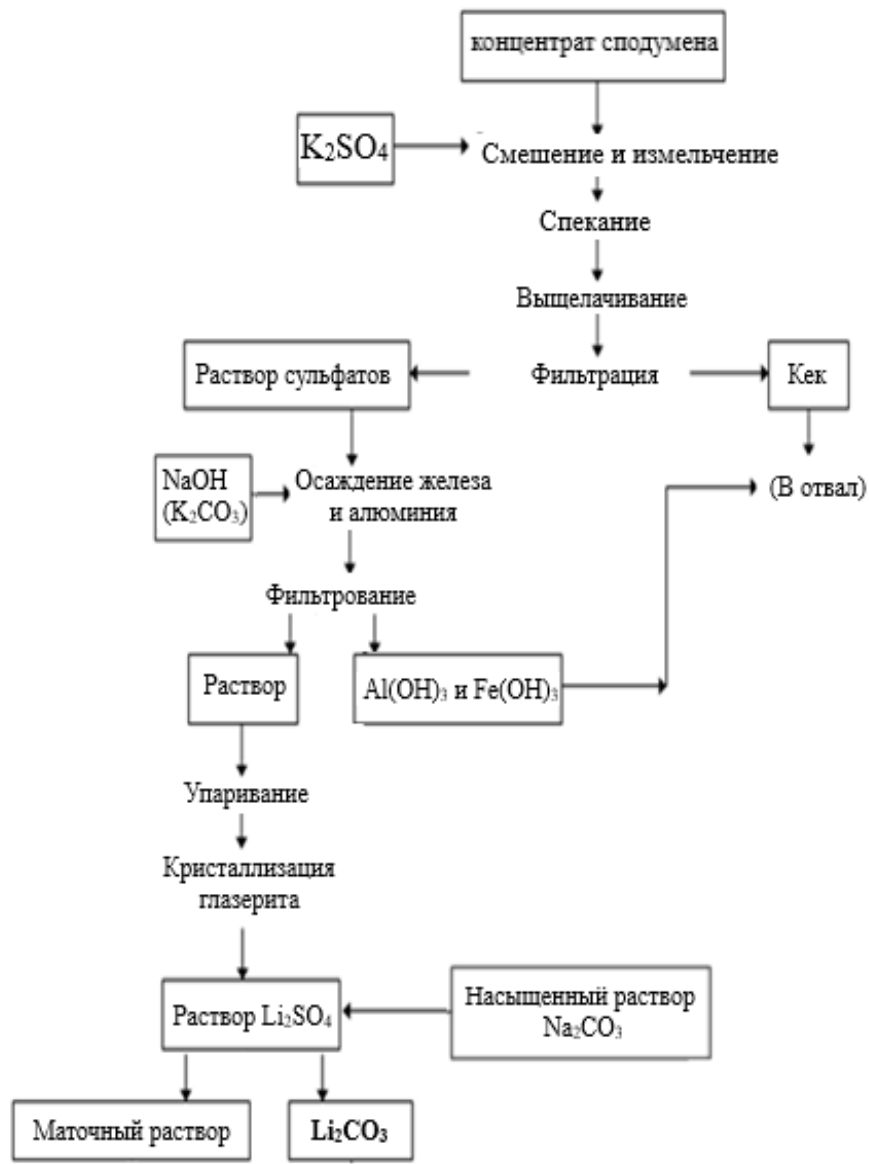
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева

ОСНОВНЫЕ ИЗВЕСТНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЛИТИЕВЫХ МИНЕРАЛОВ И ОЦЕНОЧНЫЕ РЕСУРСЫ

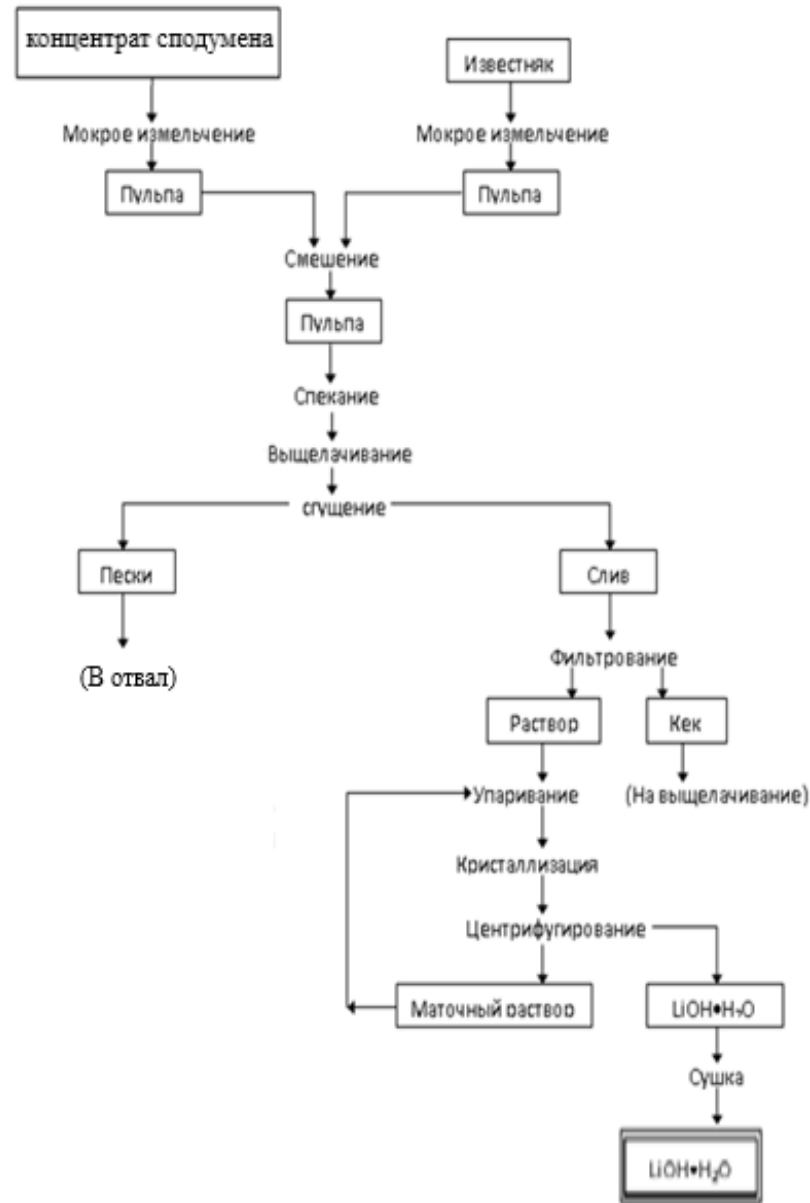
Страна	Примеры месторождений	Основной минерал	Оценочные ресурсы (млн т)
США	Бессемер-Сити, Кингс-Маунтин-Бельт, Макдермитт/Кингс-Вэлли, Северная Каролина	Сподумен, гекторит	13,8
Конго	Китотоло, Маноно	Сподумен	3,80
Россия	Белереченское, Этыкинское, Гольцовое, Колморзерское, Ворониетундровское	Сподумен, лепидолит	3,7
Канада	Barraute / Quebec, Bernic Lake / Tanco, James Bay, La Corne, La Motte, Yellowknife	Сподумен	2,4
Китай	Daoxian, Gajika, Jaijika, Maerkang, Ningdu, Yichun	Лепидолит, петалит, сподумен	2,4
Сербия	Долина Джадар	Жадарит	1,0



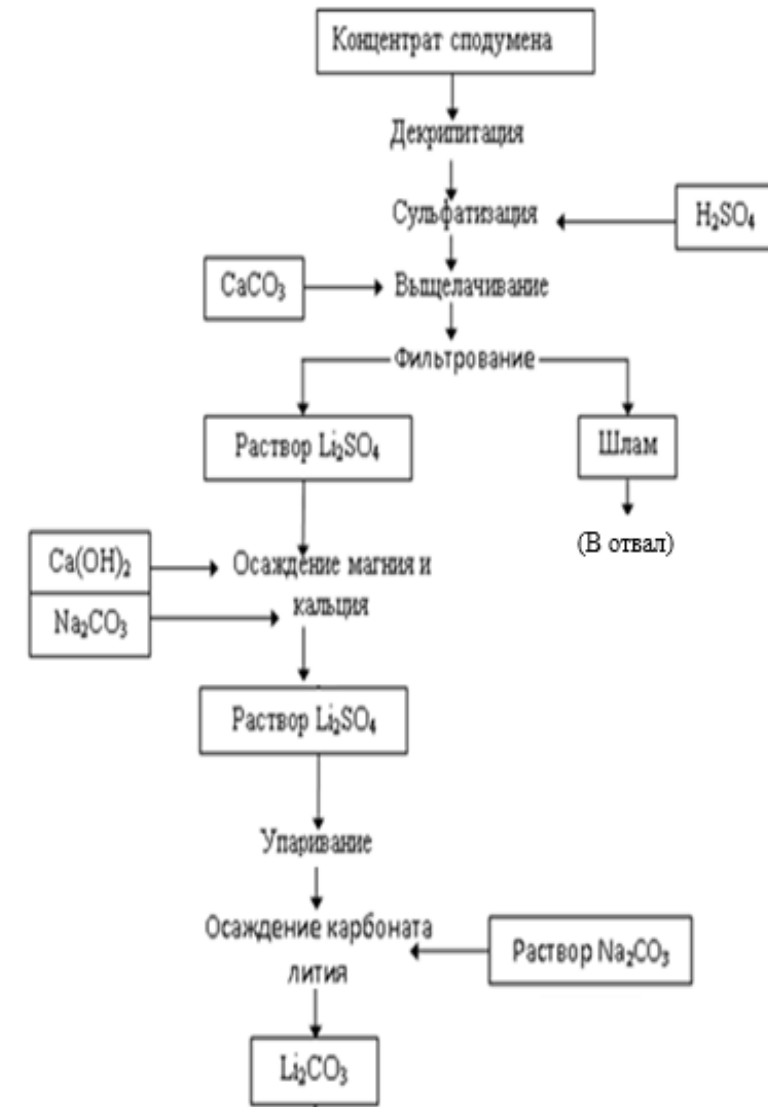
Сульфатная схема переработки



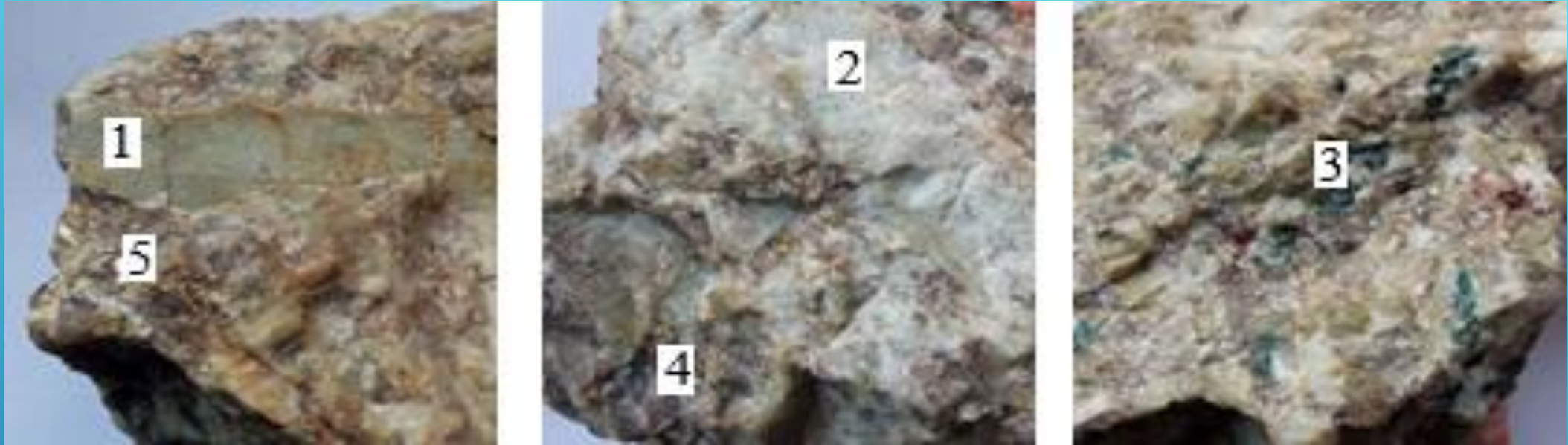
ЩЕЛОЧНАЯ СХЕМА ПЕРЕРАБОТКИ



Сернокислотная схема переработки



Общий вид породы Колмозерского месторождения

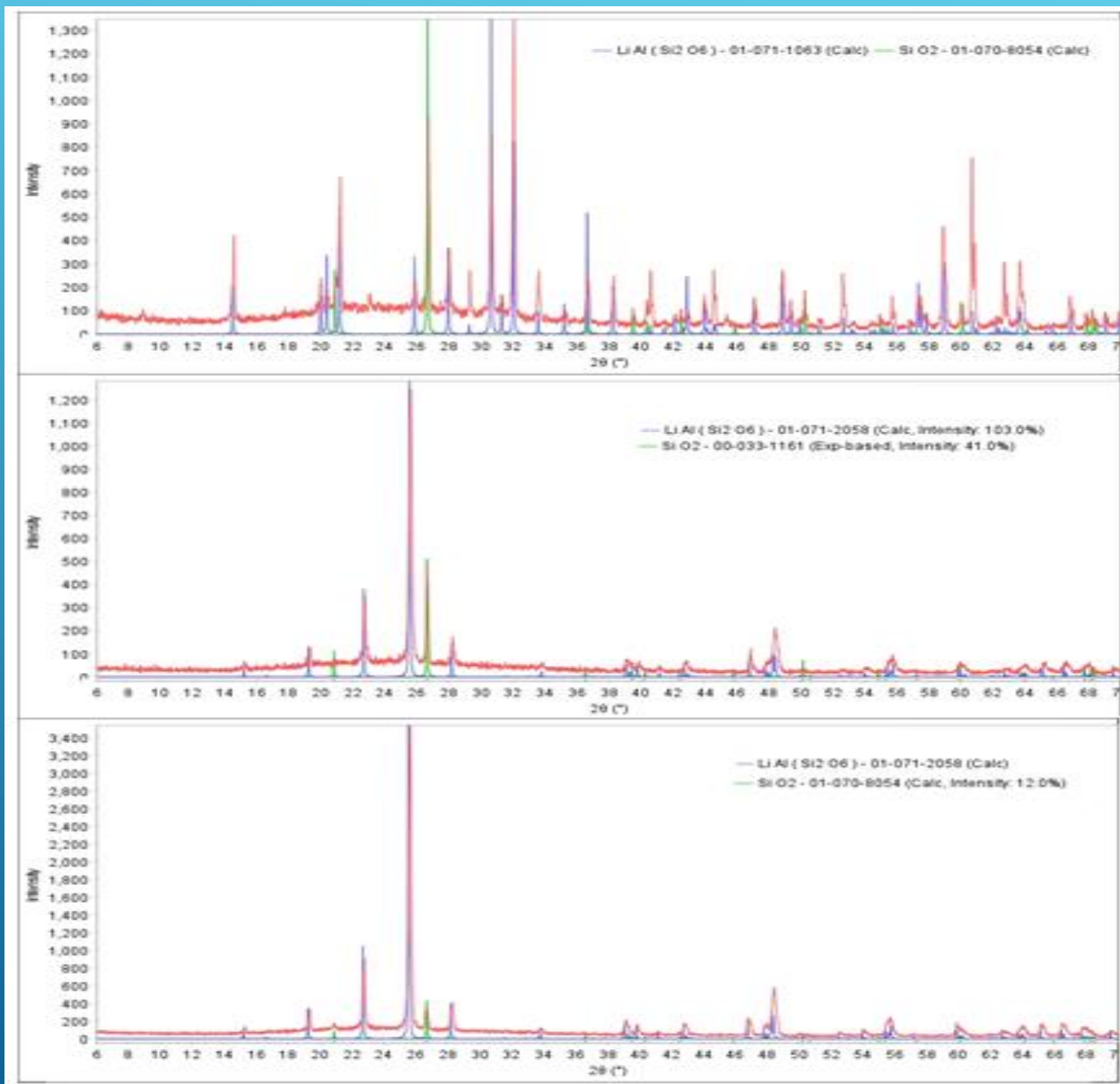


- 1 – сподумен (spodumene, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)
- 2 – альбит (albite, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)
- 3 – фторапатит (fluorapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$)
- 4 – кварц (SiO_2)
- 5 – мусковит ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)

*Химический состав исходного сподуменового концентрата,
мас. %:*

Li	K	Na	Fe	Al	Ca	SiO ₂	Ti	Mn	P	Cs	Rb
2.5	1.02	1.17	0.7	13.44	0.53	49.01	0.07	0.11	5.45	0.62	0.47

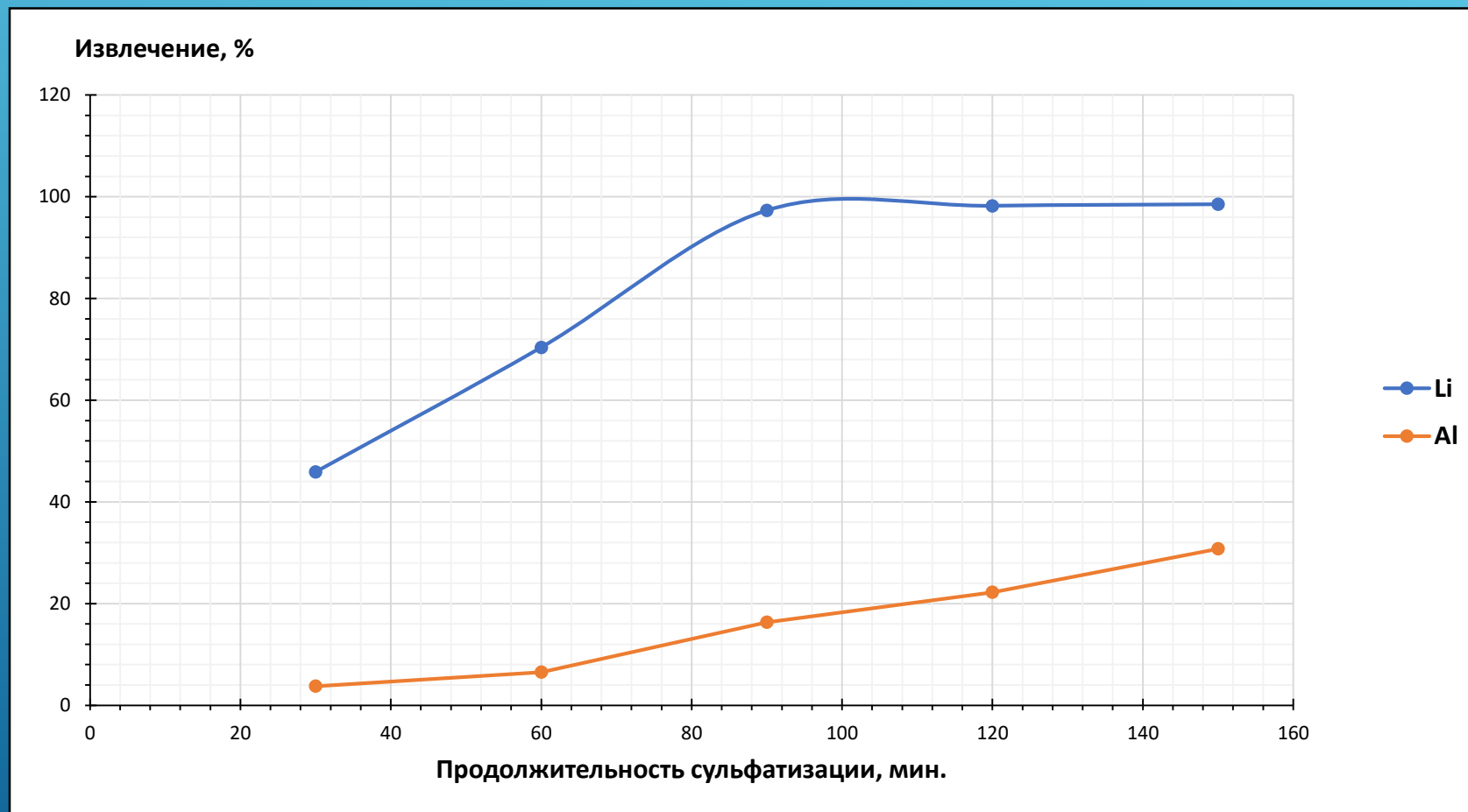
Влияние температуры на декриптацию: α -Li(Na)Al[Si₂O₆] → β -Li(Na)[AlSi₂O₆]



РЕНТГЕНОГРАММЫ
СПОДУМЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА: А
– ИСХОДНЫЙ, В – ДЕКРИПИТАЦИЯ
950 °С, С – ДЕКРИПИТАЦИЯ 1150 °С

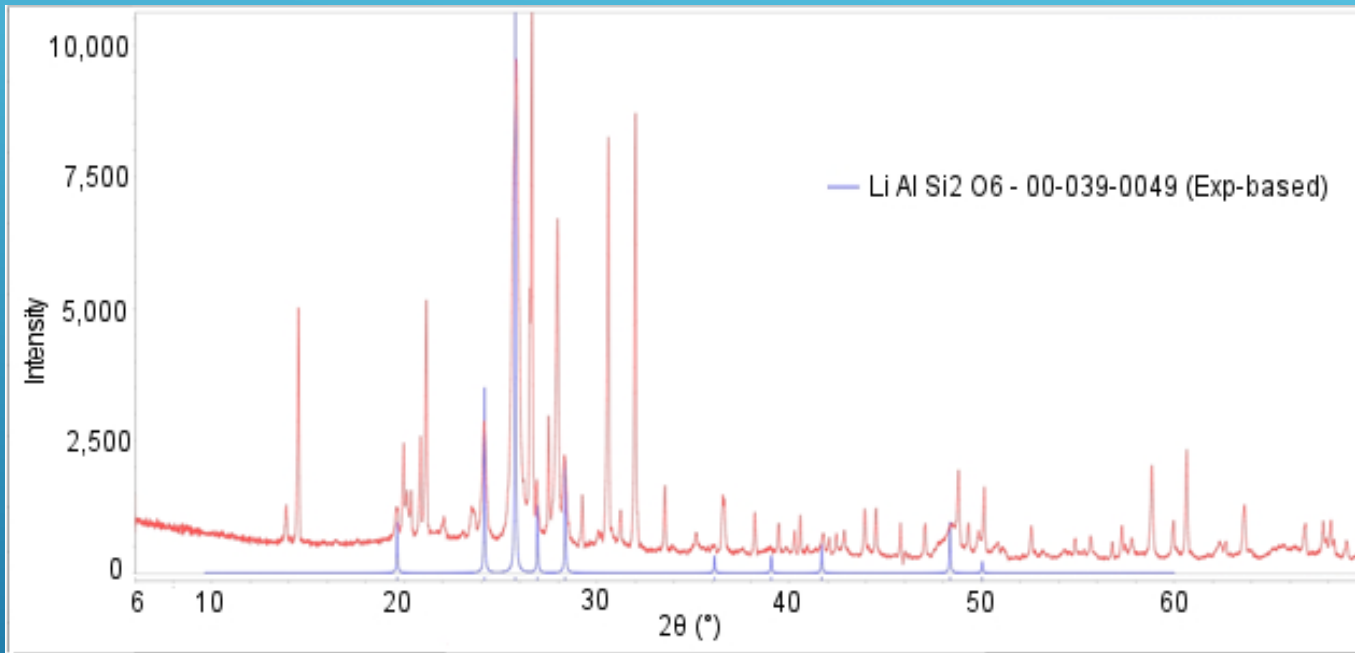
Влияние продолжительности сульфатизации на степень извлечения лития и алюминия из сподумена.

условия: $t_{\text{декрипитации}} = 950 \text{ }^{\circ}\text{C}$,



Рентгенограмма сподуменового концентрата после сульфатизации и выщелачивания

Условия: $t_{\text{декр.}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$, расход H_2SO_4 150 % к теоретическому количеству, $t_{\text{сульфатизации}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{сульфатизации}} = 1,5 \text{ ч.}$

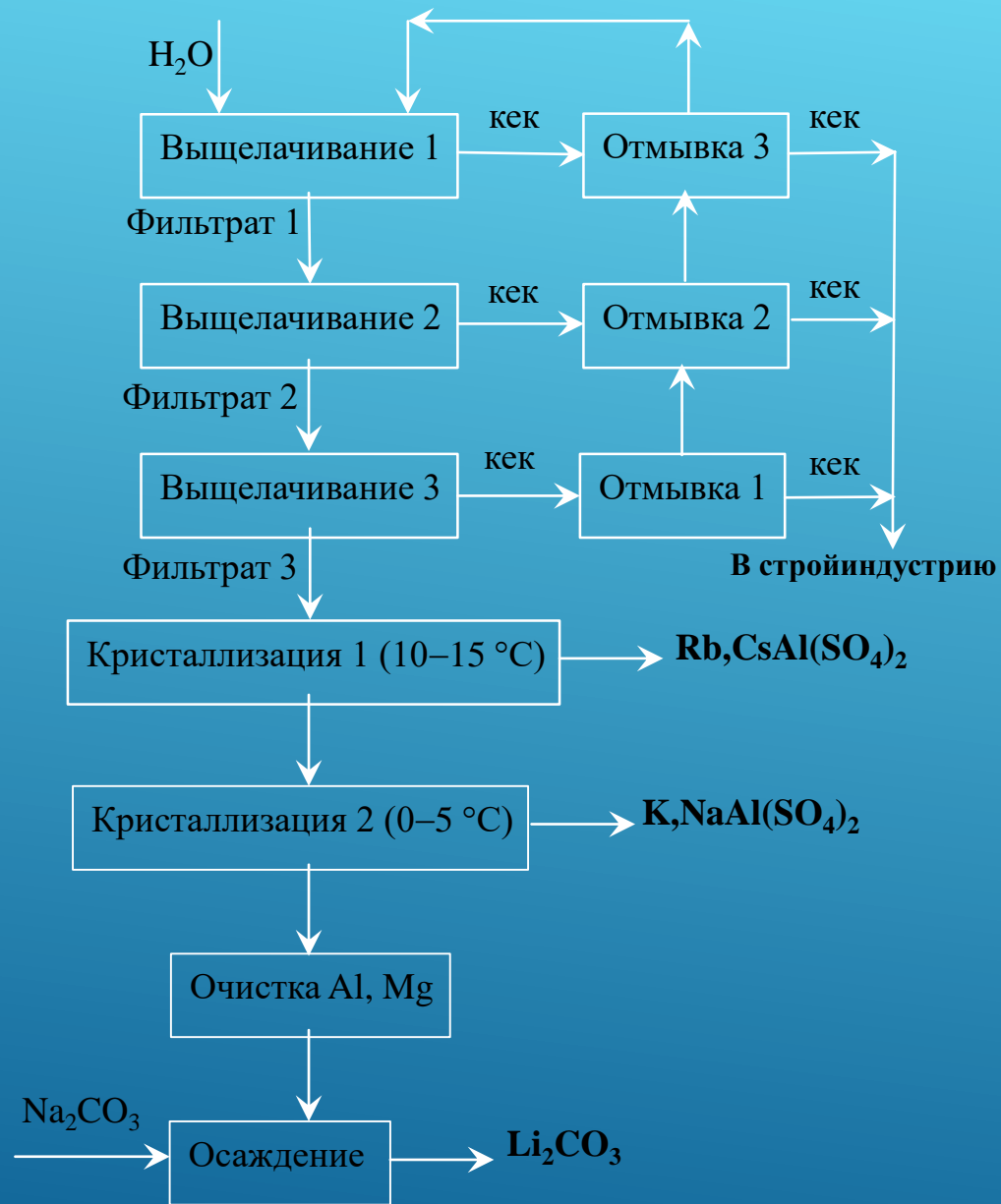


Состав остатков после сульфатизации и выщелачивания сподуменового концентрата

Li	K	Na	Fe	Al	Ca	SiO₂
0.05–0.1	0.1	0.01–0.3	0.39–0.4	11.9–14.	0.11	68.8–72.2

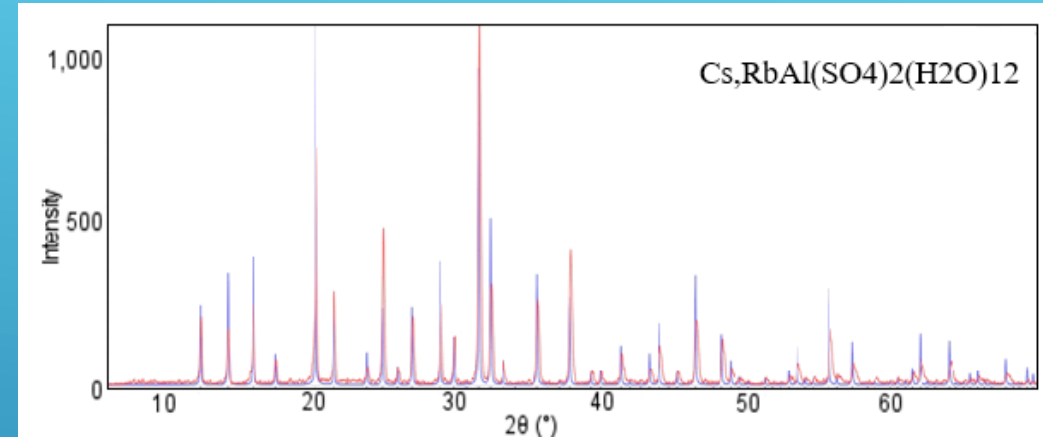
Влияние добавки остатка сернокислотного выщелачивания сподумена на прочность цементного камня при разном содержании добавки и времени твердения

Кол-во доб. мас. %	В/Ц	Прочность при сжатии через ...сут. твердения, МПа		
		1	7	28
0	0,27	71,2	95,9	95,9
3	0,30	61,4	94,7	102,6
5	0,31	65,6	93,2	104,4
10	0,32	79,5	94,8,	114,7



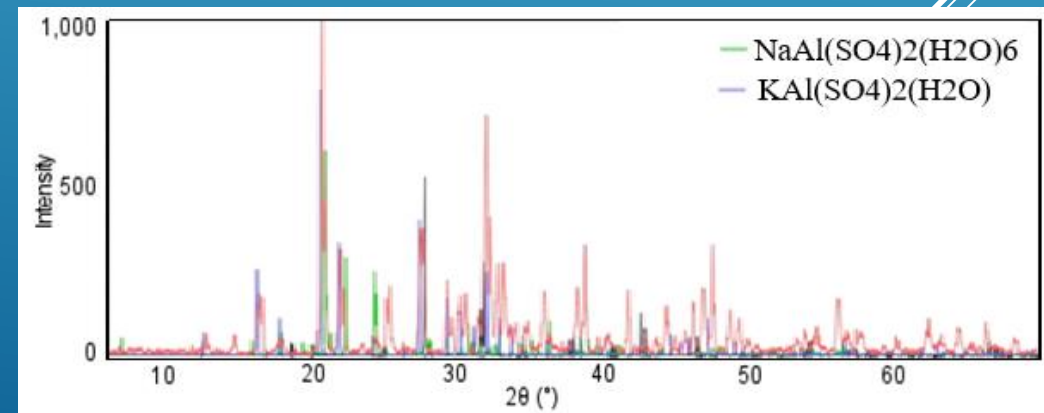
Химический состав $\text{Cs,RbAl(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Cs	Rb	Na	Al	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	P	Si
9,6	4,1	1,6	10,8	19,3	0,36	0,63	0,22	0,06	0,32	1,23	0,08



Химический состав $\text{K,NaAl(SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n=1-6)

K	Na	Al	S	Si	Cl	P	Mn	Fe	Rb	Cs
7,83	1,79	9,53	26,3	0,03	0,19	2,27	0,13	0,61	0,18	0,05



Battery Grade (99.5%) Lithium Carbonate (Li₂CO₃) for Battery Research

Impurity Analysis (wt%) by ICP			
Pb	≤0.0001	Cl	≤0.001
SO ₄ ²⁻	≤ 0.03	Na	≤0.001
Mg	≤0.001	Al	≤0.0005
Si	≤0.0005	K	≤0.0001
Ca	≤0.001	Mn	≤0.0001
Ni	≤0.0001	Fe	≤0.0001
Cu	≤0.0001	Zn	≤0.0001


Lithium Carbonate
Battery Grade
Li₂CO₃
Purity: ≥ 99.5%

Element	Value (wt.%)
Lead (Pb)	≤0.002%
Copper (Cu)	≤0.001%
Iron (Fe)	≤0.01%
Calcium (Ca)	≤0.02%
Sodium (Na)	≤0.04%
Potassium (K)	≤0.01%
Chlorine (Cl)	≤0.01%
Sulfate (SO ₄)	≤0.1%
Hydrochloric Acid Insoluble Matter	≤0.05%

Наименование	Li ₂ CO ₃ , wt. %	Содержание примесей (ppm)												
		Fe	Ni	K	Al	Cu	Pb	Mn	Zn	Si	Ca	Mg	Na	SO ₄
Li ₂ CO ₃ (б/очист)	99.0	50	–	–	–	5	–	8	–	–	200	–	–	630
Li ₂ CO ₃ (очищ.)	99.6	6	–	9	1.5	6	–	5	–	60	18	–	99	200

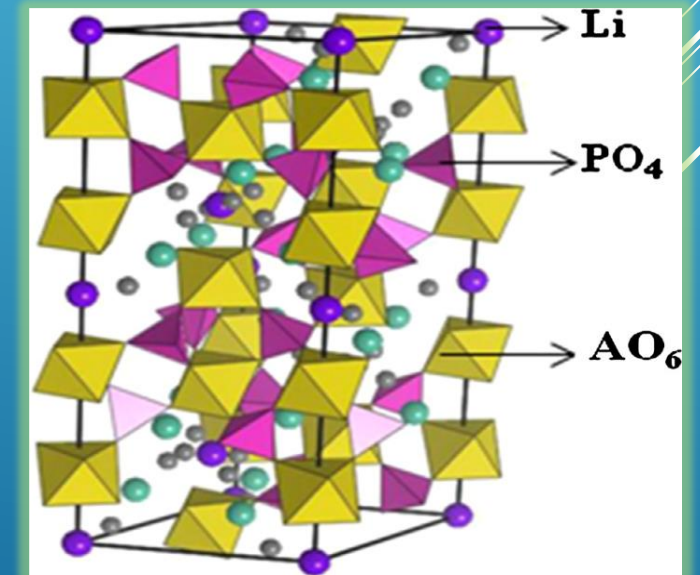
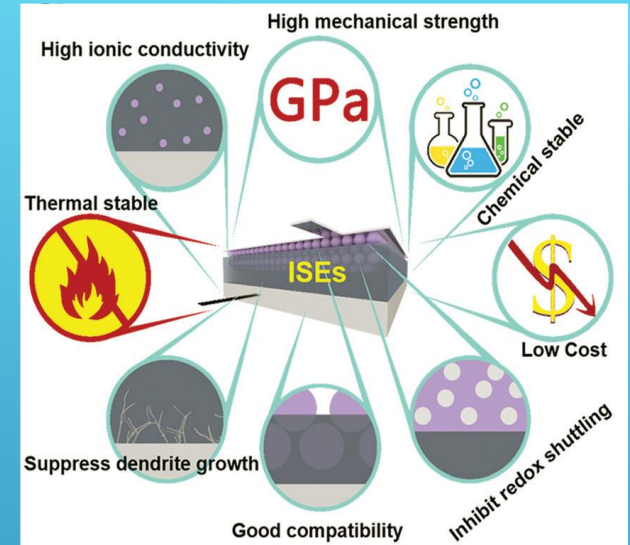
Использование карбоната лития при получении твердых электролитов для ЛИА

Среди неорганических твердых электролитов замещенные сложные фосфаты со структурой NASICON состава $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}^{\text{IV}}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, где ($\text{M}^{\text{IV}} - \text{Ti}$ или Ge) считаются одними из наиболее перспективных твердых электролитов. Высокая проводимость по иону Li^+ , термическая и химическая устойчивость, стабильность на воздухе перспективны для использования их в качестве электролита и компонента композитных электродов в полностью твердотельных ЛИА.

О твердых электролитах со структурой NASICON (Na Super Ion CONductors) с общей формулой $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) впервые сообщили Goodenough и Hong в 1976 г.

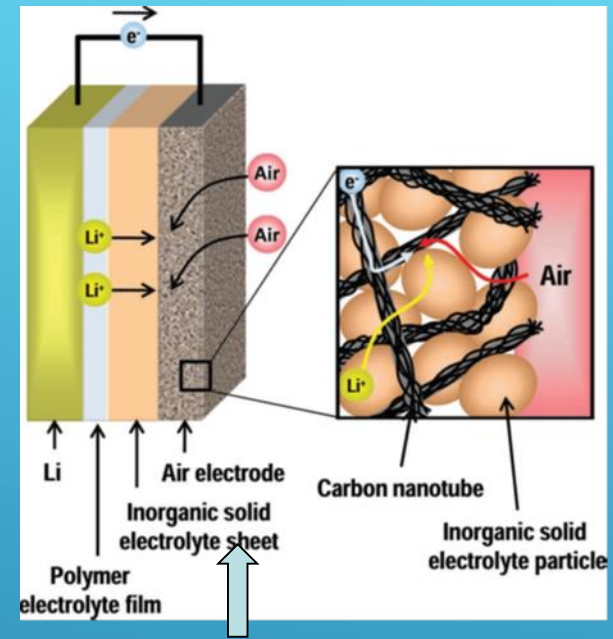
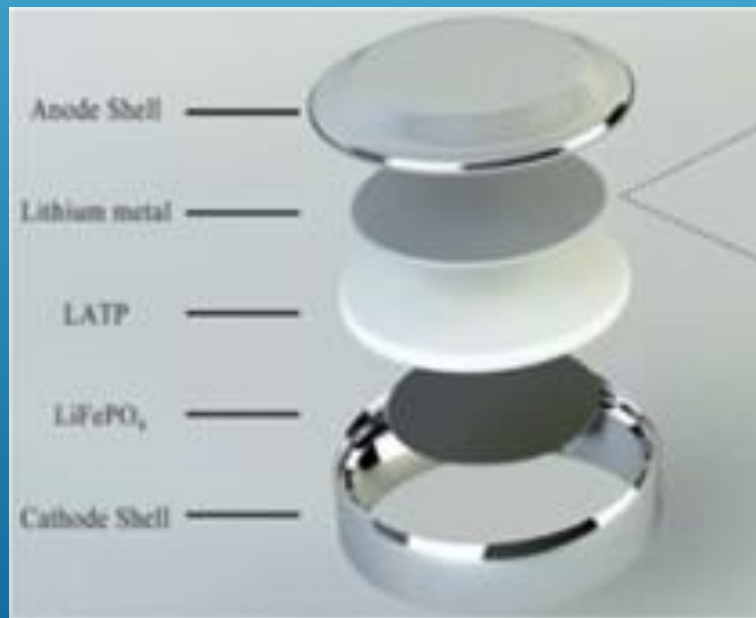
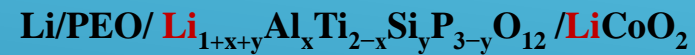
Литиевые аналоги с общей формулой $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$, где M может быть Ti^{4+} , Ge^{4+} и т.д., имеют ромбоэдрическую структуру (R-3c) и изоструктурны $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$. Высокая ионная проводимость литиевых аналогов обусловлена особенностями кристаллической структуры. Каркас NASICON образован тетраэдрами PO_4 и октаэдрами AO_6 .

Использование твердого электролита на практике может не только существенно повысить безопасность ЛИА, но и увеличить срок их службы за счет снижения деградиационных процессов.



Структура $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ (NASICON)

Примеры твердотельных ЛИА

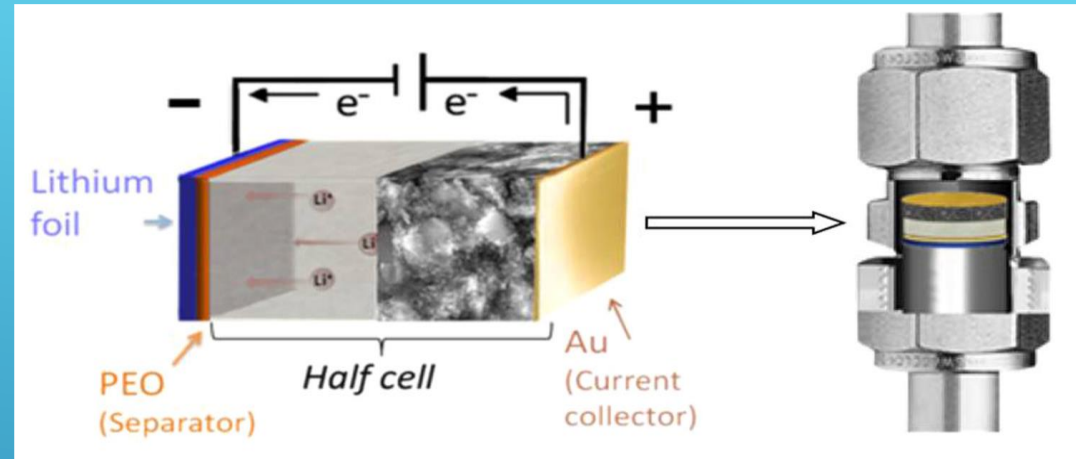


Газонепроницаемая
стеклокерамическая пластина
в литий-воздушных аккумуляторах

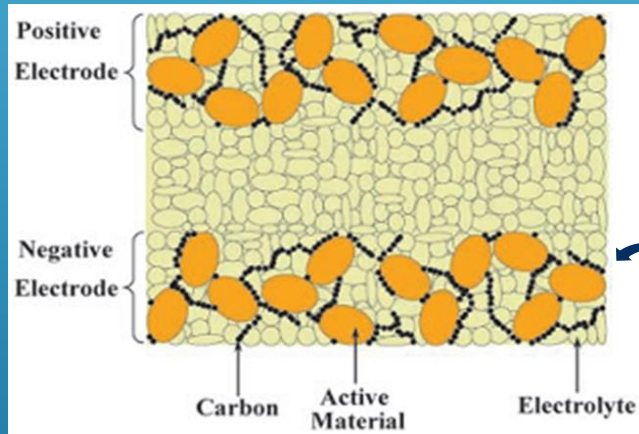
Твердотельный литий-воздушный аккумулятор: литиевый анод, пленка из полимерного электролита, пластина из твердого электролита LATP и электрод из углеродных нанотрубок и частиц твердого электролита

H. Kitaura et al. /Adv. Energy Mater. 2012, V.2. P.889

Li/ PEO / LAGP/ LiFePO₄



LiFePO₄/LAGP/Li₃V₂(PO₄)₃



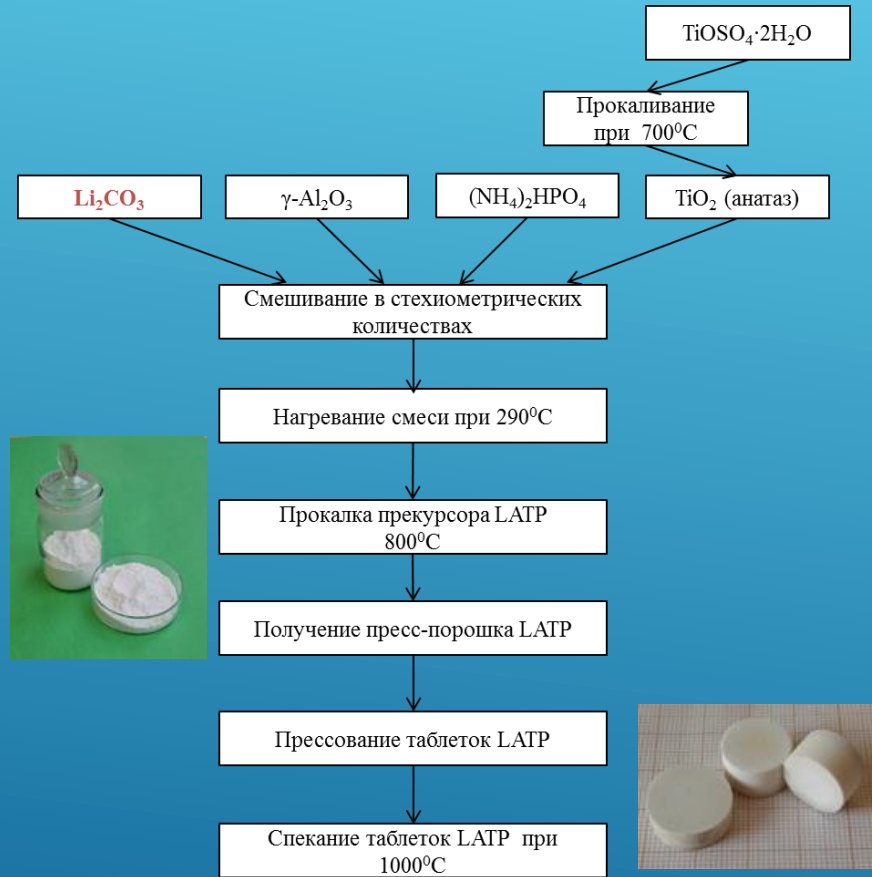
Частицы LAGP размещены в матрице активных материалов обоих электродов.
Оптимальное содержание 60% LAGP

Kubanska A. et al. / J. Electroceram. 2017. V.38. P.189

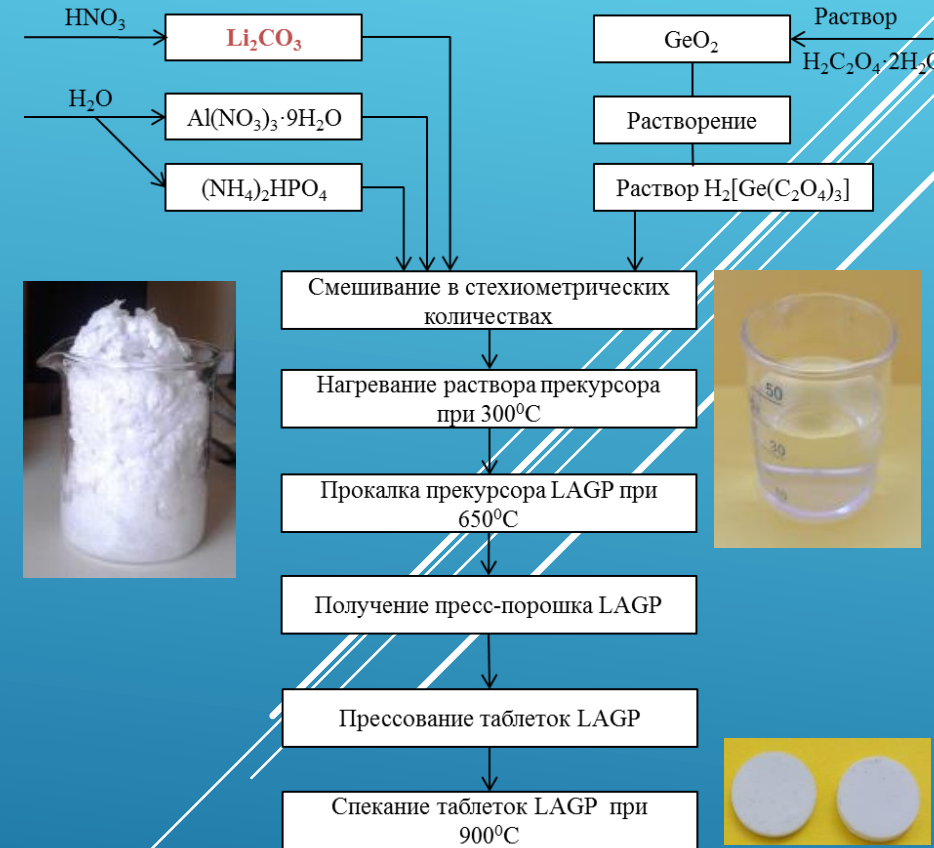
Aboulaich A. et al. / Adv. Energy Mater. 2011. V.1. P.179.

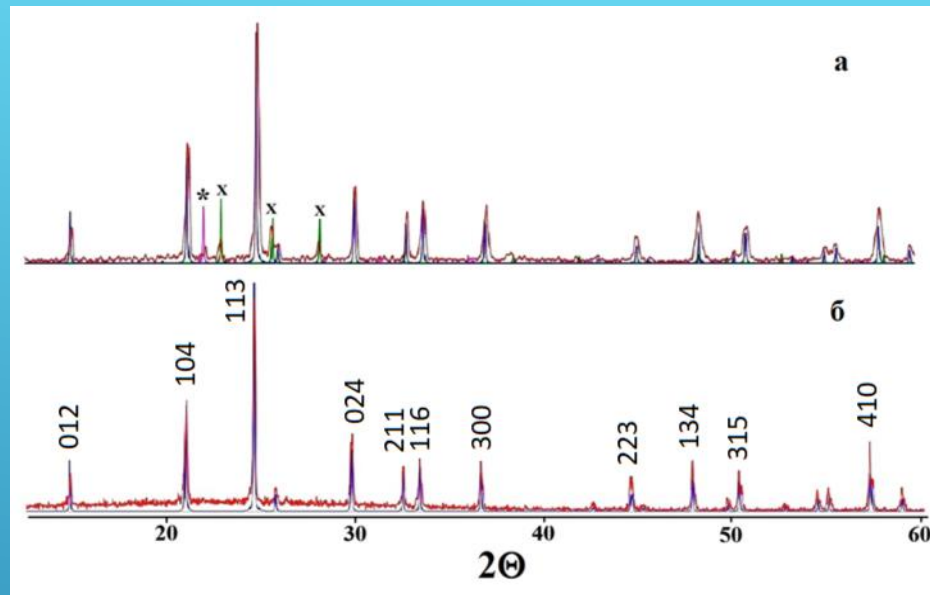
Твердые электролиты со структурой NASICON

Технологическая схема получения твердого электролита $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)

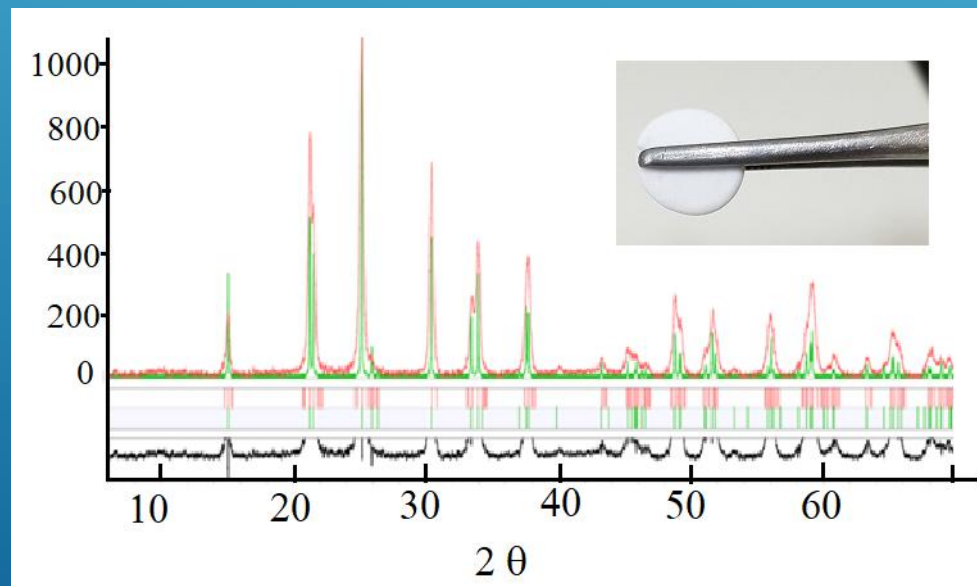


Технологическая схема получения твердого электролита $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)





Дифрактограммы LATP после спекания порошка при 800°C (а) и 1000°C (б) в течение 2 ч. *-AlPO₄, x-TiP₂O₇



Дифрактограмма LAGP после спекания порошка при 850°C в течение 2 ч.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Для изучения **Li-ионной проводимости** исследовали дисперсию комплексного импеданса образцов в диапазоне частот 10^3 - $2 \cdot 10^6$ Гц с амплитудой переменного тока 100 мВ. Величину проводимости определяли экстраполяцией высокочастотной части годографа на ось активных сопротивлений и рассчитывали по формуле

$$\sigma = \frac{4h}{R\pi d^2}$$

где h - толщина таблетки, d - диаметр таблетки, R - сопротивление таблетки.

Электронную проводимость (σ_e) определяли методом потенциостатической хроноамперометрии и рассчитывали по формуле:

$$\sigma_e = \frac{I_{ст}h}{US}$$

где $I_{ст}$ - ток стабилизации, А, U - приложенное постоянное напряжение, В, h - толщина таблетки, S - площадь поперечного сечения таблетки.

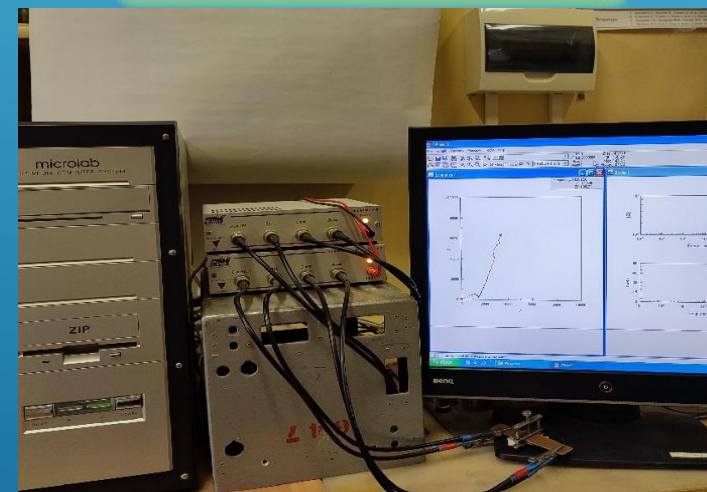
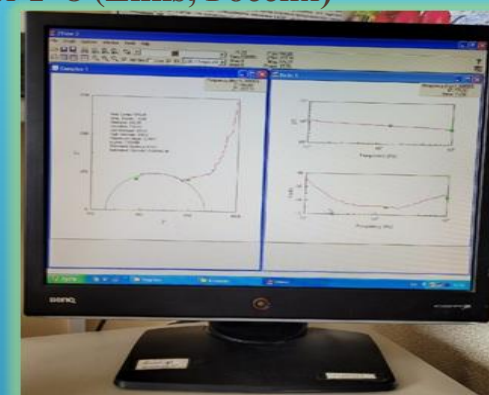
Установлено, что использование при синтезе полученного из сподумена карбоната лития обеспечивает образование монофазных продуктов LATP и LAGP в соответствии с технологической схемой.

Ионная проводимость синтезированных твердых электролитов LATP и LAGP составила $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ См/см при комнатной температуре, а электронная не превышала 10^{-9} См/см.

Соотношение между ионной и электронной проводимостью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к материалам для разработки твердотельных устройств на их основе.



**Импедансметр Z-2000 и
потенциостат P-8 (Eline, Россия)**



Установка для измерения электрофизических характеристик ТЭ методом импедансной спектроскопии



Спасибо за внимание!