

# 锂辉石的物相分析

## XRD-047

**摘要：** 锂辉石由于  $\text{Li}_2\text{O}$  含量较高，是目前新能源汽车产业主要的锂源。本文使用岛津 XRD-7000 衍射仪测试了送检的两种锂辉石样品，对得到的衍射谱图进行了物相解析，两个样品主物相分别为  $\alpha$ - 锂辉石和  $\beta$ - 锂辉石，推测两个样品分别为浮选后的锂精矿和焙烧料。通过 Rietveld 精修给出了焙烧料的物相定量组成。XRD 给出的物相定性和定量信息，对于检查焙烧效果、优化焙烧工艺和后续的提锂工艺、控制锂盐质量有着重要意义。

**关键词：** 锂辉石 物相 Rietveld 精修 岛津 X 射线衍射仪

随着新能源汽车渗透率的不断提高，作为动力电池核心原材料的碳酸锂，价格在 2021 年一年内涨了 4 倍，全球的锂矿资源争夺更是进入白热化。世界锂资源主要存储在盐湖卤水和花岗伟晶岩矿床中，其中锂辉石由于  $\text{Li}_2\text{O}$  含量较高，是最重要的锂盐矿石，也是目前新能源汽车产业主要的锂源<sup>[1]</sup>。

锂辉石的分子式为  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 。通常自然界存在的锂辉石为  $\alpha$ - 锂辉石，单斜晶系， $C2/c$  空间群。 $\alpha$ - 锂辉石结构致密，化学活性极低。除氢氟酸和部分氟化物外，几乎不与其它化合物发生反应，不适合直接用于提锂。工业上通常在  $1000^\circ\text{C}$  左右进行焙烧，高温下， $\alpha$ - 锂辉石会转化为不太致密的四方晶系，即  $\beta$ - 锂辉石。由于晶型转变，矿物的物理化学性质也随着晶体结构的变化而产生明显变化，密度从 3.2 左右变至 2.4

左右，化学活性增加，能与酸碱发生各种反应，进而可以进行提锂。晶型转化的焙烧过程是目前各种锂辉石提锂工艺的基础。因此，了解焙烧前后锂精矿的物相变化，以及  $\alpha$ - 锂辉石向  $\beta$  锂辉石的转化程度，具有重要的经济意义<sup>[2]</sup>。

除了用于新能源汽车行业外，锂辉石本身拥有良好的助熔性和降低高温粘性的特性，目前已在陶瓷、搪瓷、特种玻璃、冶金和化工等行业中广泛应用<sup>[3]</sup>。

本文使用岛津 XRD 测试了送检的两种锂辉石粉末，进行了物相定性，并通过 Rietveld 精修<sup>[4]</sup> 分析了焙烧后的锂辉石样品，给出了物相含量，这些信息对于优化锂辉石提锂的生产工艺和产品质量监控有着重要意义。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 X 射线衍射仪 XRD-7000

### 1.2 分析条件

表 1 XRD 测试参数

仪器	: XRD-7000	激发源	: $\text{CuK}\alpha, \lambda=0.15406 \text{ nm}$
单色化	: 石墨单色器	扫描模式	: 步进扫描 $\theta/2\theta$ (Step-scan)
管压 / 管流	: 40 kV / 40 mA	发散狭缝	: $1^\circ$
角度范围	: $5\text{-}100^\circ$	防散射狭缝	: $1^\circ$
步长 / 时间	: $0.02^\circ / 1\text{s}$	接收狭缝	: 0.3 mm

### 1.3 样品处理

样品研磨至无颗粒感，取适量放于铝制样品池，轻轻压平，直接放入 XRD 仪器中测试。

## ■ 结果讨论

### 2.1 XRD 谱图

两个锂辉石样品的衍射谱图及物相鉴定结果分别见图 1、图 2，衍射谱图中峰形尖锐，说明样品结晶良好，两个样品出峰位置明显不同，显示它们具有不同的物相。1# 锂辉石的主物相为  $\alpha$ - 锂辉石 (Spodumene)，其

中还有长石 (Albite)、石英 (Quartz) 和云母 (Muscovite) 等物相, 推测是经过浮选后的锂精矿。2# 锂辉石样品主物相是  $\beta$ - 锂辉石 (Spodumene), 推测是这是经过焙烧发生晶型转变后的样品, 其中还有杂质相石英 (Quartz) 和微量的金红石 (Rutile), 这与文献<sup>[2]</sup> 基本一致。

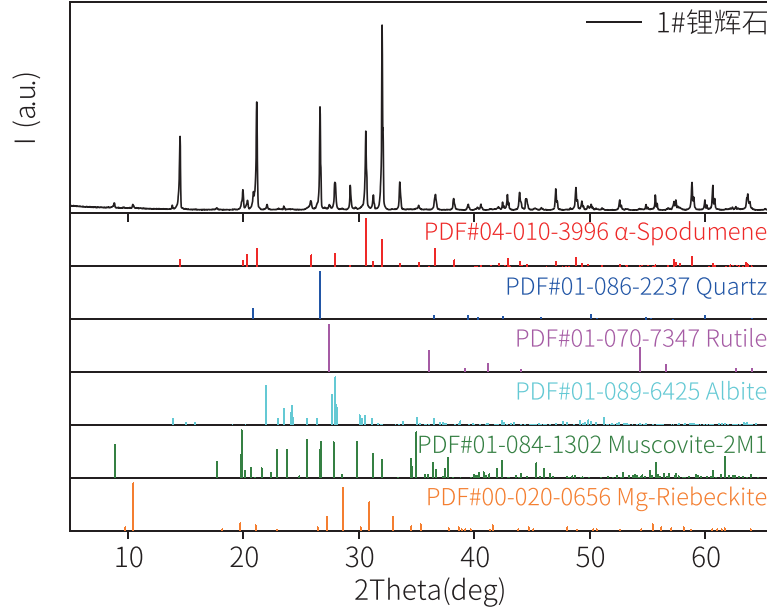


图 1 1# 锂辉石的衍射谱图及物相鉴定结果

2# 锂辉石样品不含有  $\alpha$ - 锂辉石, 说明焙烧温度控制较合适, 晶型转化完全, 没有欠烧和过烧现象。欠烧和过烧都会影响后续的提锂效果。温度过低, 会导致晶型转化不完全, 温度过高, 会使矿石中某些矿物杂质如长石、云母生成低熔点化合物玻璃体。这里需要用显微镜和 XRD 共同选择合适的焙烧温度, 确定合适的焙烧工艺参数<sup>[2]</sup>。

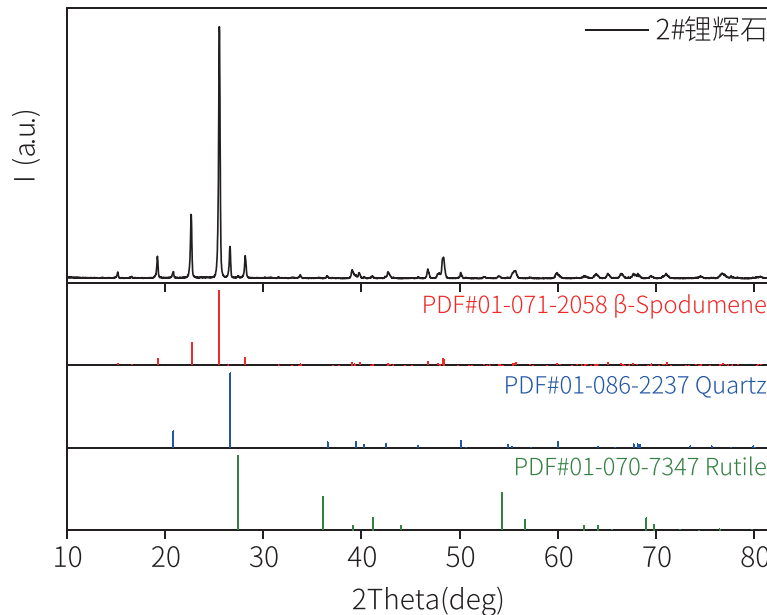


图 2 2# 锂辉石的衍射谱图及物相鉴定结果

## 2.2 Rietveld 精修结果

使用 MAUD 软件<sup>[5]</sup>对 2# 锂辉石衍射谱图进行 Rietveld 精修，依次调整标度因子、背景函数、晶胞参数、峰形参数、原子坐标、温度因子等参数，使得计算谱与实测谱基本重合。图 3 给出了 2# 锂辉石样品的全谱拟合结果。整体拟合较好，误差线较为平直， $R_{wp}$  为 3.6%。

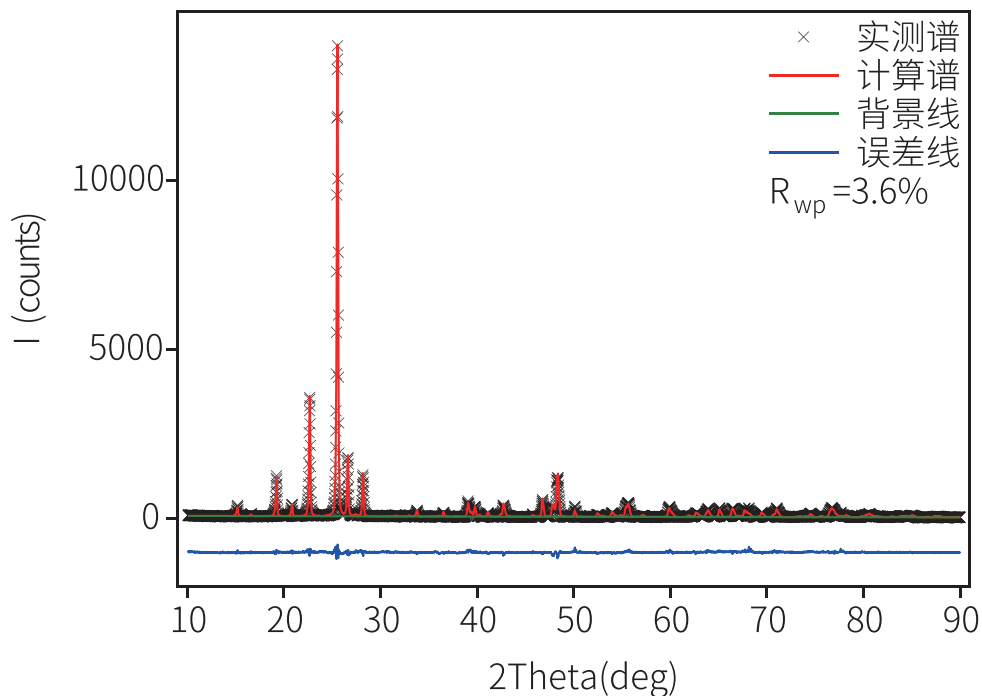


图 3 样品 2# 锂辉石的 Rietveld 精修结果

精修完成后，从 MAUD 软件可以直接读出物相含量，见表 2。了解焙烧后的  $\beta$ - 锂辉石的物相组成，对于优化提锂工艺有着重要意义。当前，主流的矿石提锂工艺是硫酸法，将焙烧后的  $\beta$ - 锂辉石磨细，与硫酸反应浸出硫酸锂溶液。加入碳酸钠沉淀生成碳酸锂，或者加入 NaOH 溶液在  $0^{\circ}\text{C}$  以下析出十水硫酸钠，获得氢氧化锂溶液，经再结晶获得氢氧化锂<sup>[6]</sup>。两种产物碳酸锂和氢氧化锂分别是生产磷酸铁锂和三元正极材料的锂源。

表 2 样品 2# 锂辉石的 Rietveld 精修结果

物相	$\beta$ - 锂辉石 ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ )	金红石 ( $\text{TiO}_2$ )	石英 ( $\text{SiO}_2$ )
2# 锂辉石	89.72%	0.66	9.62

## ■ 结论

本文使用岛津 XRD-7000 衍射仪测试了送检的两种锂辉石样品，对得到的衍射谱图进行了物相解析，两个样品主物相分别为  $\alpha$ - 锂辉石和  $\beta$ - 锂辉石，推测两个样品分别为浮选后的锂精矿和焙烧料。通过 Rietveld 精修给出了焙烧料的物相定量组成。XRD 给出的物相定性和定量信息，对于检查焙烧效果、优化焙烧工艺和后续的提锂工艺、控制锂盐质量有着重要意义。

## ■ 参考文献

- [1] 田千秋等 . 锂辉石硫酸焙烧及浸出工艺研究 [J]. 稀有金属 ,2011,35(01):118-123.
- [2] 吴贻安 . 锂辉石相变和鉴定方法简介 [J]. 新疆矿冶 ,1982(02):92-96.
- [3] 耿谦 . 锂辉石的成矿及在陶瓷和玻璃工业中的应用 [J]. 陶瓷 ,2002(02):29-31.
- [4] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures [J]. J Appl Crystallogr,1969,2(Pt 2);
- [5] L. Lutterotti, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B, 268, 334-340, 2010;
- [6] 张江峰 . 锂辉石提锂技术发展现状 [J]. 世界有色金属 , 2020(18):1-4.

岛津应用云

