

电化学提锂法磷酸铁锂电极性能研究

雷书宾*, 吴宇豪, 姚婷珍, 王 磊

(西安石油大学新能源学院, 陕西 西安 710065)

摘要:为提高磷酸铁锂(LiFePO_4)电极在含锂油气田采出水中的提纯效率,拓展电化学提锂法在油气田采出水伴生资源的应用,以 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 对电极为体系,系统探讨了电极面积与电极涂覆密度对电化学性能与提锂效率的影响。结果表明,电极面积与涂覆密度存在显著协同效应;在 4 cm^2 面积与 6.8 mg/cm^2 涂覆密度条件下,经过24次循环,电极表现出最佳提锂性能,可将模拟卤水中 Li^+ 浓度下降22.56%;在 2.25 cm^2 面积与相同涂覆密度下,提锂效率最高,每毫克活性物质提锂量达 0.155 mg/mg 。

关键词:电化学提锂;磷酸铁锂;磷酸铁;油气田采出水

中图分类号:TQ150.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)08-0112-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.08.020

Performance study of lithium iron phosphate electrodes fabricated via electrochemical lithium extraction

LEI Shu-bin*, WU Yu-hao, YAO Ting-zhen, WANG Lei

(College of New Energy, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

Abstract: To improve the purification efficiency of lithium iron phosphate (LiFePO_4) electrodes in lithium-containing oilfield produced water and expand the application of the electrochemical lithium extraction method for associated resources in oilfield produced water, an electrochemical system based on a $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ electrode pair was employed. This study systematically investigates the influence of electrode area and coating density on the electrochemical performance and lithium extraction efficiency within this system. The results demonstrate a significant synergistic effect between electrode area and coating density; under the conditions of a 4 cm^2 electrode area and a coating density of $6.8\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, the system exhibited optimal lithium extraction performance after 24 cycles, reducing the Li^+ concentration in simulated brine by 22.56%. At a reduced electrode area of 2.25 cm^2 with the same coating density, the lithium extraction capacity per milligram of active material reached $0.155\text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$, indicating the highest efficiency.

Key words: electrochemical lithium extraction method; LiFePO_4 ; FePO_4 ; oilfield produced water

锂是自然界最轻的金属,已被国际社会公认为是“新世纪战略金属”^[1-3]。我国锂资源现状呈现出“储量巨大但开发难”的典型特征,随着全球新能源产业的竞争加剧,锂资源供给安全已上升为国家战略安全问题^[4]。油气田采出水是油气田伴生资源,其含有锂离子、溴离子等高价矿物。针对采出水中锂元素的富集与提取技术近年来得到了广泛关注^[5-6],为缓解我国锂资源短缺,减少对外依存,研究开发出高效的油气田采出水提锂方法及提锂用材料尤为重要。

电化学提锂法是近年来比较具有创新性的高效的锂离子分离技术,在处理废水、海水淡化以及卤水提锂等多个领域有非常多的应用^[7]。其处理过程能够基本实现全自动化操作,适合工业化应用。电化学脱嵌法的关键是电极材料,目前较为常见的是锰酸锂材料和磷酸铁锂材料^[8]。尖晶石型 LiMn_2O_4 虽具有高理论容量,但易发生锰溶损导致循环稳定

性下降;而橄榄石型 LiFePO_4 凭借结构稳定、成本低廉等优势,成为电化学提锂法的主流选择^[9]。

近年来,研究者尝试通过材料改性提升 LiFePO_4 的电化学性能。Xiong等^[10]基于电化学脱插层方法,系统研究了不同锂含量的 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 电极锂/钠分离能力,结果表明锂离子比例为0.3的磷酸铁锂电极会具有更好的离子选择性和较高吸附能力,且 $\text{Li}_{0.3}\text{FePO}_4$ 电极还显示出良好的循环稳定性;殷睿鑫等^[11]利用 NH_4HCO_3 为造孔剂,使电极表面具有裂纹-微孔复合结构,提高了嵌锂容量和提锂过程中的平均电流密度,显著提高提锂效率;Sun等^[12]发现当 LiFePO_4 和 FePO_4 电极用于构建H型电解池中的电化学系统时,它对1.0 V下的低浓度 Li^+ 具有高响应,并且通过使用PEG-6000作为造孔剂在电极表面获得孔结构,电化学吸附容量成功增加了57.02%,在经过8次吸附-脱附循环后, Li^+ 的回收率达到90.65%。Yin等^[13]通过PEG改性构建多孔

收稿日期:2025-10-15;修回日期:2026-06-02

基金项目:国家自然科学基金(11847140);陕西省自然科学基金(2020JQ-769);西安石油大学2025年本科教育教学改革研究项目(JGQZ202503)

作者简介:雷书宾(1991-),男,博士,实验师,研究方向为油气田材料的失效与防护,通讯联系人,shubinlei0422@126.com。

$\text{LiFePO}_4\text{-FePO}_4$ 电极系统,实现了从高镁锂比盐湖卤水中高效、高选择性回收锂,该结构提高了电极的润湿性、离子扩散速率和反应活性面积,降低了极化和 Na^+ 共嵌入现象。Wang 等^[14]通过碳包覆 LiFePO_4 并结合氮气吹扫电解液的方法,在 10 次循环后容量保持率达 82%,锂提取能力为 21 mg/L,能耗为 (3.03 ± 0.5) Wh/mol,表现出更优的耐久性和能效。

迄今为止,针对电极结构参数对提锂性能影响的研究仍较为缺乏。本文基于油气田采出水高矿化度环境下,选择电化学法在油气采出水中提锂。采用 $\text{LiFePO}_4\text{-FePO}_4$ 对电极体系,对 LiFePO_4 电极的涂覆密度与电极面积对提锂效率的影响进行探究,旨在优化电化学法在油气水中提锂的效率。研究主要围绕两方面展开:一是探究电极参数与不同阳离子对电化学提锂性能的影响,讨论磷酸铁锂电极在电化学法提锂的适用性;二是研究不同电极面积和不同涂覆密度对提锂效率的影响。

1 实验材料与方法

1.1 实验试剂

磷酸铁锂、聚偏二氟乙烯(PVDF)、炭黑、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)用于制备磷酸铁锂电极;稀盐酸(HCl)作为 pH 调节剂用于磷酸铁电极的制备;氯化锂(LiCl)、氯化钠(NaCl)、氯化镁(MgCl_2)、氯化钾(KCl)、氯化钙(CaCl_2)、氯化钡(BaCl_2)以及碳酸氢钠(NaHCO_3)等用于配置模拟油气田采出水,以上试剂均购自于天津市大茂化学试剂厂。

1.2 磷酸铁锂电极的制备

以 LiFePO_4 为吸附材料,炭黑作为导电剂,PVDF 为黏结剂,按照质量比为 8:1:1 进行称量、混合。然后再采用 NMP 为分散剂混合获得黏稠的浆状物。最后,用涂膜器将其涂覆在钛箔集流体上,在 120°C 下真空干燥 8 h 得到 LiFePO_4 电极。如图 1 所示,本实验制备了 3 种不同面积大小的电极片,面积分别为 1、2.25 cm^2 和 4 cm^2 各 15 片(电极夹夹极

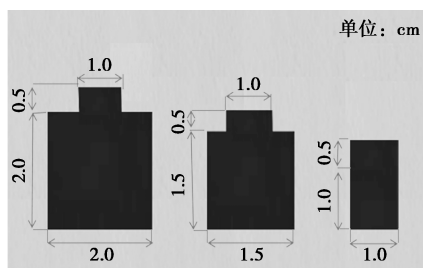


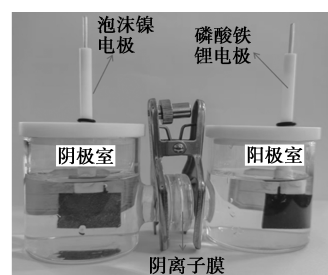
图 1 制备的 LiFePO_4 电极

片时需要有一个 0.5 cm^2 的凸出部分)。

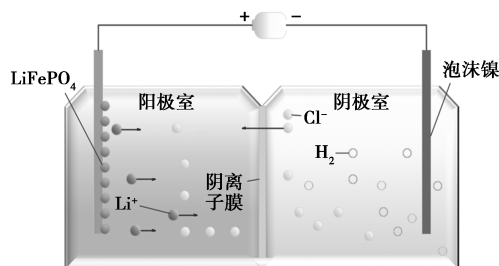
1.3 电化学提锂实验

使用 $\text{LiFePO}_4\text{-FePO}_4$ 对电极提锂可以分为 2 步来完成。

(1) 电化学法制备磷酸铁电极。将泡沫镍和 LiFePO_4 电极作为阴极和阳极,如图 2 所示。在阴极室和阳极室分别充入 100 mL 的 10 g/L 的 NaCl 溶液作为支持电解质,并且使用稀盐酸控制 pH 至 2~3。然后再对阴阳极施加恒定电解电位 1.0 V,直到电流小于 0.05 mA/cm^2 时结束,得到磷酸铁电极。



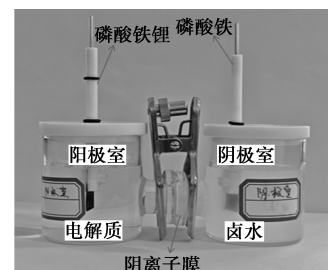
(a) 装置图



(b) 原理图

图 2 磷酸铁电极的制备

(2) $\text{LiFePO}_4\text{-FePO}_4$ 有膜提取锂。如图 3 所示,将对电极置于原料液中,设置电流密度为 10 A/m^2 恒流充电,直到电压升到 0.35 V,再使用 0.35 V 恒压充电至电流密度小于 2.5 A/m^2 。 FePO_4 作为阴极发生还原反应, Li^+ 被吸附到 FePO_4 电极内;随着反应的进行,原料液中的 Li^+ 逐渐被吸附,直至电极反应达到平衡。第一次平衡结束后,阳极室中的 LiFePO_4 中的锂会被脱出,变成 FePO_4 。再次实验时,调转 2 个电极,此时阴极室溶液中的锂离子会继



(a) 设备图

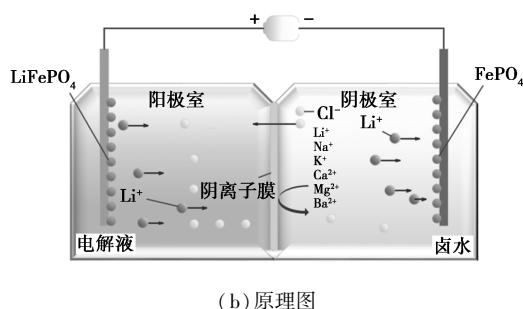


图3 电化学脱嵌法工艺

续嵌入在 FePO_4 中,完成锂离子的富集。在模拟提取锂实验时,阴极室溶液参考陕北某气田采出水成分(成分见表1)。

表1 模拟气田采出水成分

元素	Li^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}
模拟气田采出水浓度/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.1	20	20	10
元素	Mg^{2+}	Ba^{2+}	HCO_3^-	Cl^-
模拟气田采出水浓度/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.5	3	0.5	70

$\text{LiFePO}_4\text{-FePO}_4$ 电极体系的提锂能力用单位活性物质利用率 m_0 来表征,计算公式如下式(1)所示。

$$m_0 = [(c_0 - c) \times V] / m \quad (1)$$

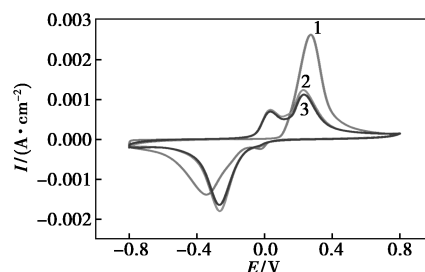
其中: c_0 和 c 分别为初始锂离子浓度和循环后锂离子浓度, g/L ; V 为溶液体积, L ; m 为电极的活性物质质量, g 。

2 结果与讨论

2.1 不同面积和涂覆密度对磷酸铁锂电极(LiFePO_4)电化学性能的影响

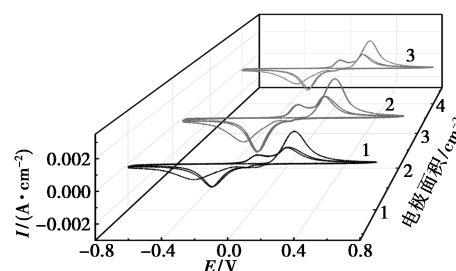
为了便于观察电极的电化学行为,首先在阳离子只含有 Li^+ 和 Na^+ 的高盐溶液(Na 含量比 Li 含量为 500) 中进行循环伏安测试(CV),扫描速率为 0.2 mV/s 。结果见图4(a)所示,可以发现 LiFePO_4 在该溶液体系下有良好的循环性能,而且3次循环后其图形重合度高与对称性好,表明电极的循环性能较好。在3圈循环中,锂离子氧化还原峰明显,锂离子在电极内部表现出较好的反应可逆性。循环过程中,也出现了较低的钠离子氧化还原峰,钠离子在材料内部也发生了嵌入和脱出。但其峰值电流密度很低,表明钠离子嵌入量少,锂离子进入材料晶格中的竞争力明显大于钠离子。图4(b)为不同电极面积的CV曲线,可以看到不同面积的 LiFePO_4 电极的循环曲线重合性高,循环性能好,且发生氧化还原对应的电位基本一致。图4(c)为不同涂覆密度电极的CV曲线,表现出与图4(b)相似的规律性,它

们之间主要的差别是氧化还原峰值的大小,氧化还原峰越高说明此电极的锂脱出与嵌入量越多,提锂量则越高。

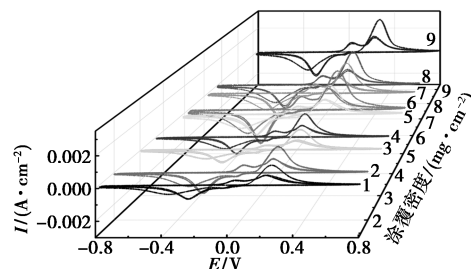


1—第1次循环;2—第2次循环;3—第3次循环

(a) 单一 CV 曲线图

1—电极面积 1.00 cm^2 ; 2—电极面积 2.25 cm^2 ;3—电极面积 4.00 cm^2

(b) 不同面积

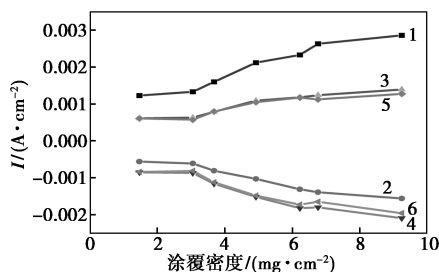
1— 1.47 mg/cm^2 ; 2— 2.00 mg/cm^2 ; 3— 3.05 mg/cm^2 ;4— 3.68 mg/cm^2 ; 5— 4.92 mg/cm^2 ; 6— 5.19 mg/cm^2 ;7— 6.22 mg/cm^2 ; 8— 6.76 mg/cm^2 ; 9— 9.24 mg/cm^2

(c) 不同涂覆密度

图4 磷酸铁锂电极的循环伏安曲线

图5展示了涂覆密度与氧化还原峰值的关系,在第1次循环中,当涂覆密度为 1.47 mg/cm^2 时,其氧化峰值为 1.23 mA/cm^2 ;涂覆密度为 3.05 mg/cm^2 ,氧化峰值为 1.33 mA/cm^2 ;涂覆密度为 6.76 mg/cm^2 ,氧化峰值为 2.63 mA/cm^2 ;涂覆密度为 9.24 mg/cm^2 ,氧化峰值为 2.86 mA/cm^2 。取氧化峰峰值曲线前-中-后3段斜率,其分别为 0.06 、 0.35 和 0.09 。这表明随着涂覆密度额度增加,氧化还原峰的高度呈现出缓-急-缓的增长模式。这是由于当涂覆密度较低时,集流体上的活性物质较少,无法支持更多的锂离子参与反应;涂覆密度过高时, LiFePO_4 会堆积成一定的厚度,底层的 LiFePO_4 中

的锂离子反应路径会更长,也会导致相对的效率降低。还原峰峰值曲线也展示出了相同变化,总体上,随着涂覆密度的增加,氧化还原峰的电位均出现扩大趋势,但影响效果越来越弱。

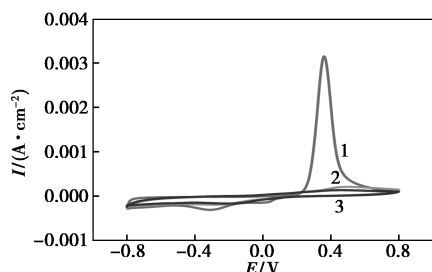


1—第1次循环氧化峰;2—第1次循环还原峰;
3—第2次循环氧化峰;4—第2次循环还原峰;
5—第3次循环氧化峰;6—第3次循环还原峰

图5 不同涂覆密度对氧化还原峰值的影响

2.2 在模拟气田采出中磷酸铁锂电极的电化学性能

油气田采出水中离子成分复杂,因此需要在气田采出水中研究 LiFePO_4 电极的适用性。图6为 LiFePO_4 电极在模拟气田采出水中进行循环伏安测试的结果。观察 LiFePO_4 在模拟气田采出水中的第1次循环,发现有十分明显的氧化峰,还原峰相对较弱。另外,还存在一个较弱的还原峰,根据不同的离子在 LiFePO_4 的电化学行为来判断,可能也伴随着 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 离子也会嵌入到电极中,影响 LiFePO_4 的晶体结构,使电极的循环性能下降。从第2次循环与第3次循环可以看出,氧化峰也变得较小,推测部分 LiFePO_4 晶格间隙可能被其他离子占据,各个离子相互之间存在较复杂的竞争反应,但总体上依旧存在对称的一对氧化还原峰。因此,在后续的提锂实验中,严格控制槽电压大小,避免发生其他离子进入电极的副反应发生。



1—第1次循环;2—第2次循环;3—第3次循环

图6 LiFePO_4 电极在模拟气田采出水中的 CV 曲线

2.3 磷酸铁电极 (FePO_4) 的性能

图7是电化学法制备 FePO_4 电极的电流以及容

量随时间的变化图。可以看到,随着电解时间增加,在恒定的电压 1.0 V 下,电流在不断减少,并且充电容量在不断上升且接近 LiFePO_4 理论容量值。可见在电化学方法下, LiFePO_4 电极能够有效地转化为 FePO_4 电极,可为后续提锂实验提供性能优异的负电极。

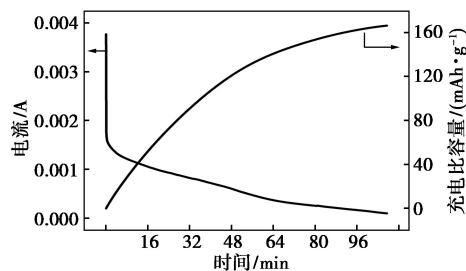
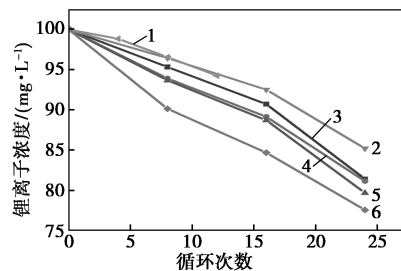


图7 FePO_4 电极的电流以及容量随时间的变化图

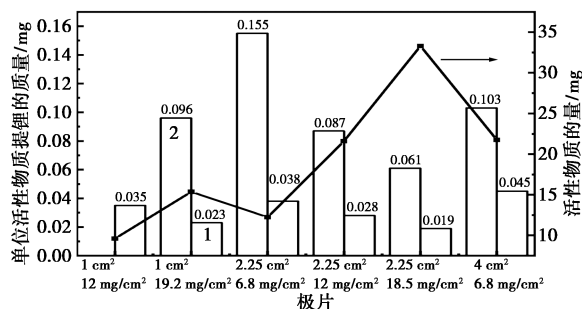
2.4 提锂性能

图8是使用不同面积与不同涂覆密度的 LiFePO_4 电极在模拟气田采出水中的提锂效果。可以看出,测试的所有电极在模拟气田采出水中都可以进行有效提锂,提锂效果可通过在相同的循环次数下溶液中剩余锂离子含量判断。如图8(a)所示,在24次循环下,电极面积为 4 cm^2 ,涂覆密度为 6.8 mg/cm^2 的极片提锂量最多,电极面积为 1 cm^2 ,涂覆密度为



1— 1 cm^2 — 12 mg/cm^2 ; 2— 1 cm^2 — 19.2 mg/cm^2 ;
3— 2.25 cm^2 — 6.8 mg/cm^2 ; 4— 2.25 cm^2 — 12 mg/cm^2 ;
5— 2.25 cm^2 — 18.5 mg/cm^2 ; 6— 4 cm^2 — 6.8 mg/cm^2

(a) LiFePO_4 提锂效果



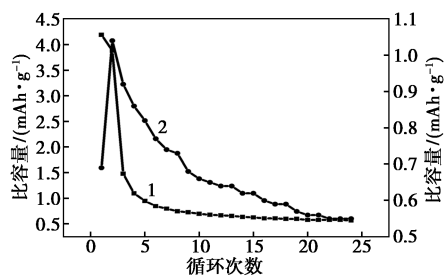
1—循环8次;2—循环24次

(b) 提锂能力对比

图8 提锂效果分析

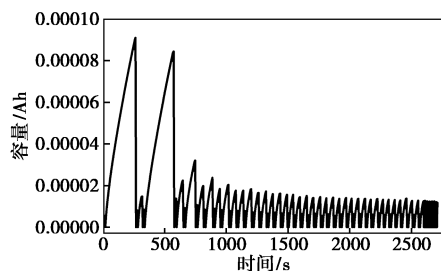
19.2 mg/cm² 的极片提锂量最少。提锂能力如图 8(b) 所示,对电极面积为 1 cm² 的极片来说,在 8 次循环后 12 mg/cm² 与 19.2 mg/cm² 两种不同的涂覆密度的提锂能力 m_0 分别为 0.035 和 0.023。24 次循环后,涂覆密度为 19.2 mg/cm² 的电极提锂能 m_0 为 0.096。当面积为 2.25 cm² 时,在 24 次循环后 6.8、12 mg/cm² 与 18.5 mg/cm² 3 种不同的涂覆密度的提锂能力 m_0 分别为 0.155、0.087 和 0.061。当面积为 4 cm² 时,在 24 次循环后 6.8 mg/cm² 的涂覆密度的提锂能力 m_0 为 0.103。因此可以看出,当涂覆密度相同时,面积为 2.25 cm² 的电极片的提锂能力要大于面积为 1 cm² 和 4 cm² 的电极片。总体来说,面积为 2.25 cm²,涂覆密度为 6.8 mg/cm² 的提锂能力最强,在 24 次循环下单位活性物质可提 0.155 mg 的锂。

图 9 为在提锂实验过程中,正负电极容量随循环次数的变化图。从图 9(a) 可以看出 FePO₄ 电极的容量在第一次循环时较低,后面保持较高的比容量,表明 FePO₄ 电极能够有效吸附溶液中的锂离子,并且保持高比容量状态。LiFePO₄ 电极从第 5 次循环后,其比容量保持稳定,电极循环性能优异。从图 9(b) 也能证明,整个电极系统随着反应进行,其容量变化稳定,长循环后容量保持率非常高,电极稳定性与循环性能优异。



1—磷酸铁锂;2—磷酸铁

(a) 磷酸铁锂/磷酸铁电极的比容量衰减



(b) 电极容量与时间的关系

图 9 电极的容量衰减

3 结论

采用电化学法对模拟气田采出水进行提锂研

究,系统地研究了 LiFePO₄ 电极的面积和涂覆密度对提锂性能的影响,主要研究结论如下。

(1) 不同电极面积和涂覆密度对电极电化学性能影响较弱,表现为锂离子在所有电极中均能在相同电位下发生脱出与嵌入反应。但氧化还原反应的电流密度峰值随着涂覆密度的增加呈现出缓-急-缓的增长形式,影响效果有收敛的倾向。

(2) LiFePO₄ 电极在模拟气田采出水中氧化还原反应发生,表明该电极在采出水中可以进行提锂,但需要控制反应电位,避免副反应。

(3) 在模拟气田采出水提锂过程中,经过 24 次循环实验,极片面积为 4 cm²,涂覆密度为 6.8 mg/cm² 的电极片提锂量最佳,可使 100 mg/L 的锂离子浓度的卤水含量下降 22.56% 至 77.56 mg/L;极片面积为 2.25 cm²,涂覆密度为 6.8 mg/cm² 的电极片提锂能力最高,每毫克活性物质可提 0.1551 mg 的锂。

参考文献

- [1] 时东,李丽娟,宋富根,等.N523-TBP 混合萃取体系从盐湖卤水中萃取锂的机理研究[J].盐湖研究,2017,25(1):57-63.
- [2] Martin G, Rentsch L, Höck M, et al. Lithium market research—global supply, future demand and price development[J]. Energy Storage Materials, 2017, 6: 171-179.
- [3] Kanagasundaram T, Murphy O, Haji M N, et al. The recovery and separation of lithium by using solvent extraction methods[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2024, 509: 215727.
- [4] 韩佳欢, 乜贞, 方朝合, 等. 中国锂资源供需现状分析[J]. 无机盐工业, 2021, 53(12): 61-66.
- [5] 朱秀雨, 文波, 毛小倩, 等. 油气田卤水提锂工艺技术研究进展[J]. 现代化工, 2024, 44(11): 76-80.
- [6] 王坤, 王毅霖, 胡景泽, 等. 电化学提锂技术研究进展[J]. 现代化工, 2025, 45(S1): 59-63, 68.
- [7] Guo L, Yao L, Xu J, et al. Strategies for lithium extraction from salt lakes by nanofiltration and selective-electrodialysis and analysis of differences between the two methods[J]. Desalination, 2024, 586: 117749.
- [8] 郭志远, 纪志永, 陈华艳, 等. 电化学提锂技术中电极材料和电极体系的研究进展[J]. 化工进展, 2020, 39(6): 2294-2303.
- [9] 熊家春. 电化学脱嵌法盐湖提锂用磷酸铁电极的制备及修复研究[D]. 长沙: 中南大学, 2022.
- [10] Xiong J, He L, Zhao Z. Lithium extraction from high-sodium raw brine with Li_{0.3} FePO₄ electrode[J]. Desalination, 2022, 535: 115822.
- [11] 殷睿鑫, 何利华, 唐忠阳, 等. 电化学脱嵌法盐湖提锂多孔 LiFePO₄ 电极的制备[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(3): 155-160.
- [12] Sun S, Yu X, Li M, et al. Green recovery of lithium from geothermal water based on a novel lithium iron phosphate electrochemical technique[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 247: 119178.
- [13] Yin R, Zhu W, Zhao Z, et al. Lithium recovery from brine by PEG-modified porous LiFePO₄/FePO₄ electrode system[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 338: 126375.
- [14] Wang L, Frisella K, Srimuk P, et al. Electrochemical lithium recovery with lithium iron phosphate: What causes performance degradation and how can we improve the stability? [J]. Sustainable Energy & Fuels, 2021, 5(12): 3124-3133. ■