

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 12 月 30 日 (30.12.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/258366 A1

- (51) 国际专利分类号:
C25C 3/36 (2006.01) C25C 7/02 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/094872
- (22) 国际申请日: 2019 年 7 月 5 日 (05.07.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201910560451.3 2019 年 6 月 26 日 (26.06.2019) CN
- (71) 申请人: 东北大学 (NORTHEASTERN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。
- (72) 发明人: 高炳亮 (GAO, Bingliang); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号, Liaoning 110819

(CN)。刘智伟 (LIU, Zhiwei); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。
刘成 (LIU, Chengyuan); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。
李启明 (LI, Qiming); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。
牛宏坤 (NIU, Hongkun); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。
王聪 (WANG, Cong); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。

(74) 代理人: 沈阳东大知识产权代理有限公司 (SHENYANG DONGDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING HIGH-LI-CONTENT LITHIUM ALLOY

(54) 发明名称: 一种高 Li 含量锂合金的制备方法

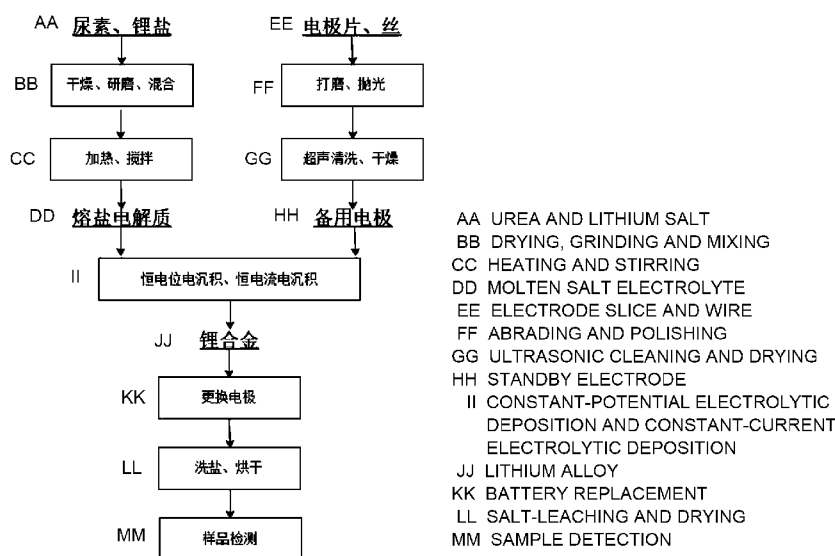


图 1

(57) Abstract: A method for preparing a high-Li-content lithium alloy, comprising the following steps: (1) mixing and stirring urea powder and lithium salt powder under the condition of an argon atmosphere to obtain a molten salt electrolyte; (2) providing the molten salt electrolyte in an electrolytic cell, and carrying out constant-potential electrolytic deposition or constant-current electrolytic deposition under the condition of the argon atmosphere; and (3) after the constant-potential electrolytic deposition or constant-current electrolytic deposition is finished, taking out a cathode plate with a lithium alloy deposited on the surface thereof, carrying out surface cleaning, and then drying to prepare a high-Li-content lithium alloy on the surface of the cathode plate. The present invention is featured with short technological process and low production temperature, and the prepared high-Li-content lithium alloy can be directly used for preparing different grades of lithium alloys.



(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则4.17(ii))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种高Li含量锂合金的制备方法, 按以下步骤进行: (1) 在氩气气氛条件下, 将尿素粉末和锂盐粉末混合搅拌得到熔盐电解质; (2) 将熔盐电解质置于电解槽内, 在氩气气氛条件下, 进行恒电位电沉积或恒电流电沉积; (3) 恒电位电沉积或恒电流电沉积结束后, 将表面沉积有锂合金的阴极板取出, 经表面清洗后, 再烘干, 在阴极板表面制成高Li含量锂合金。本发明工艺流程短, 生产温度低, 制成的高锂含量锂合金能够直接用于制备不同牌号的锂合金。

一种高Li含量锂合金的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于低温电解冶金技术领域，特别涉及一种高Li含量锂合金的制备方法。

背景技术

[0002] 锂是自然界中最轻的金属，在铝合金中加入金属锂，可以降低合金密度，提高合金的弹性模量、比强度、比刚度、抗腐蚀性等一些列优点，广泛应用于航空航天领域；镁锂合金是金属结构材料中最轻的，具有很高的比强度、比刚度和优良的抗震性能等，是理想的结构材料。

[0003] 传统生产锂合金的方法主要为铸锭冶金法，是将锂和其他高纯金属按照一定比例在真空条件下进行熔炼，直接浇铸成锭的方法；该方法制备的锂合金回收率低、工艺流程长、成分不均匀、成本高昂、杂质含量受原料限制。

[0004] 国内外学者开发了熔盐电解制备锂合金的方法，通过电解含锂盐，不需要制备金属锂而直接得到锂合金，但电解温度较高、高温氯气对设备腐蚀严重。

[0005] 类离子液体是近年来快速发展的一类绿色溶剂，类型新、种类多、可设计、价格低廉、电化学窗口宽、电导率较高、合成简单等诸多优点，在催化、有机合成、溶解、电化学等领域的应用随着人们的认知加深而不断拓展；二十一世纪以来，大量文献报道了低共熔溶剂中电沉积制备金属和合金的应用，金属有铝、铁、铜、银、镓、锰、钼等，合金包括铝、铂、铬、锌、锰、镁等，但由于锂的沉积电位较负，大部分溶剂在金属锂析出之前就遭到了破坏。

发明概述

技术问题

问题的解决方案

技术解决方案

[0006] 本发明的目的是提供一种高Li含量锂合金的制备方法，以尿素和锂盐制成溶剂，在低温条件下，采用恒电位或恒电流电沉积，在阴极上制得锂合金，简化工

艺降低成本。

[0007] 本发明的方法按以下步骤进行：

[0008] 1、在氩气气氛条件下，将尿素粉末和锂盐粉末混合，在搅拌条件下加热至50~150℃，持续搅拌直至得到透明液体，作为熔盐电解质；其中尿素粉末与锂盐粉末的摩尔比为2~5；

[0009] 2、将熔盐电解质置于电解槽内，在氩气气氛条件下，进行恒电位电沉积或恒电流电沉积；当进行恒电位电沉积时，电解槽的槽体内设有阴极板、阳极板和参比电极板，其中阴极板材质为铝、镁或铜，参比电极板材质为锂，阳极板材质为锂、铂、钨、银或石墨；当进行恒电流电沉积时，电解槽的槽体内设有阴极板和阳极板，其中阴极板材质为铝、镁或铜，阳极板材质为锂、铂、钨、银或石墨；恒电位电沉积或恒电流电沉积的温度为50~150℃，电解时间0.5~2h；

[0010] 3、恒电位电沉积或恒电流电沉积结束后，将表面沉积有锂合金的阴极板取出，经表面清洗后，再烘干，在阴极板表面制成高Li含量锂合金。

[0011] 上述的步骤2中，进行恒电位电沉积时，阴极电位为0~-0.5V。

[0012] 上述的步骤2中，进行恒电流电沉积时，电流密度为1~500mA/cm²。

[0013] 上述的步骤3中，表面清洗是将表面沉积有锂合金的阴极板置于碳酸乙烯酯中，在温度50~80℃条件下浸泡至少2h。

[0014] 上述的步骤3中，烘干是在真空度≤50Pa和温度80~150℃条件下，时间至少24h。

[0015] 上述的锂盐粉末为氟化锂、氯化锂、溴化锂、碘化锂、硝酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、六氟磷酸锂、双草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂或双三氟甲烷磺酰亚胺锂。

[0016] 上述的锂盐粉末和尿素粉末在使用前分别烘干至水分质量百分比<0.1%。

[0017] 上述的阴极板和阳极板使用前进行表面预处理，包括打磨、抛光和超声清洗，其中超声清洗是将阴极板/阳极板置于去离子水中施加超声波，时间至少5min。

[0018] 上述方法中，当进行恒电流电沉积时，采用的电解槽为单室电解槽或多室电解槽；单室电解槽的阴极板位于电解槽中部，两个阳极板位于阴极板两侧，阴极板底边与电解槽底部之间有通道；多室电解槽内设有多个阴极板与多个阳极板

，每个阴极板均位于相邻的两个阳极板之间，阴极板底边与电解槽底部之间有通道，相邻的两个阳极板之间的空间作为一个电解室，电解室的数量 ≥ 2 。

[0019] 上述方法中，当进行恒电位电沉积时，采用的电解槽为单室电解槽，单室电解槽的阴极板位于电解槽中部，阳极板和参比电极板分别位于阴极板两侧，阴极板底边与电解槽底部之间有通道。

[0020] 上述的步骤4中，阴极板表面的高Li含量锂合金按质量百分比含Li 13~20%。

发明的有益效果

有益效果

[0021] 本发明的有益效果为：

[0022] （1）工艺流程短，较传统铸锭冶金法、高温熔盐电解法的生产温度低，大大降低能耗；

[0023] （2）所选用原料中，尿素价格低廉，调节锂盐的种类和加入量可以有效降低成本；制成的高锂含量锂合金能够直接用于制备不同牌号的锂合金；

[0024] （3）在不同的金属基底上进行恒电位电沉积，可以获得不同的锂合金；

[0025] （4）改变工艺参数，可以获得形貌、尺寸、厚度不同的合金。

对附图的简要说明

附图说明

[0026] 图1为本发明实施例中的高Li含量锂合金的制备方法流程示意图；

[0027] 图2为本发明实施例1中阴极板表面沉积物的X射线衍射图；

[0028] 图3为本发明实施例1中的单室电解槽结构示意图；

[0029] 图4为本发明实施例9中的单室电解槽结构示意图；

[0030] 图5为本发明实施例10中的多室电解槽结构示意图；

[0031] 图中，1、电极导杆，2、单室电解槽第一阳极板，3、单室电解槽阴极板，4、单室电解槽第二阳极板，5、单室电解槽槽体，6、熔盐电解质，7、多室电解槽阳极板，8、多室电解槽阴极板，9、多室电解槽槽体，10、参比电极。

发明实施例

本发明的实施方式

- [0032] 本发明实例中采用的尿素为市购分析纯试剂。
- [0033] 本发明实例中采用的氯化锂、氟化锂、溴化锂、碘化锂、硝酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、六氟磷酸锂、双草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂为市购分析纯试剂。
- [0034] 本发明实例中锂盐粉末和尿素粉末使用前，经烘干和研磨后，筛分出粒度-200目的部分，在氩气气氛的手套箱中密封保存。
- [0035] 本发明实例中锂盐粉末和尿素粉末在使用前分别烘干至水分质量百分比 $<0.1\%$ 。
- [0036] 本发明实例中采用的阴极板为铝板、铜板或镁板，纯度 $\geq 99.99\%$ 。
- [0037] 本发明实例中电解质液体制备方法为：室温条件下，将尿素粉末加至锂盐粉末中搅拌后，升温至 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，搅拌至少4h，搅拌速率为 $300\sim 500\text{r/min}$ 。
- [0038] 本发明实例中阴极板和阳极板在表面预处理后，在氩气气氛的手套箱中密封保存。
- [0039] 本发明实例中阴极板和阳极板使用前进行表面预处理，包括打磨、抛光和超声清洗，其中超声清洗是将阴极板/阳极板置于去离子水中施加超声波，时间至少5min。
- [0040] 本发明实例中参比电极板为纯度 $\geq 99.9\%$ 的锂板，使用前刮去表面氧化层，露出银白金属光泽。
- [0041] 本发明实例中，进行恒电位电沉积时，阴极电位为 $0\sim -0.5\text{V}$ （vs.Li/Li⁺）；进行恒电流电沉积时，电流密度为 $1\sim 500\text{mA/cm}^2$ 。
- [0042] 本发明实例中电解液的配置以及恒电位电解过程均在氩气气氛的手套箱内进行。
- [0043] 本发明实施例中分析中间合金成分采用的设备为4300DV电感耦合等离子发射光谱仪（ICP），产物物相组成分析使用荷兰帕纳科公司生产的MPDDY2094的X射线衍射仪（XRD）。
- [0044] 本发明实施例中多室电解槽内设有n个阴极板和n+1个阳极板， $n>1$ 。
- [0045] 本发明实施例中将阴极板上沉积的物料刮掉，即获得锂合金粉体。
- [0046] 本发明实施例中流程如图1所示。

[0047] 实施例1

[0048] 在氩气气氛条件下，将尿素粉末和锂盐粉末混合，在搅拌条件下加热至100°C，持续搅拌直至得到透明液体，作为熔盐电解质；其中尿素粉末与锂盐粉末的摩尔比为3；锂盐粉末为氯化锂；

[0049] 将熔盐电解质置于电解槽内，在氩气气氛条件下，进行恒电位电沉积，电解槽为单室电解槽，结构如图3所示，单室电解槽槽体5内设有单室电解槽阴极板3、单室电解槽第一阳极板2和参比电极板10，单室电解槽阴极板3位于单室电解槽槽体5中部，电解槽第一阳极板2和参比电极板10分别位于单室电解槽阴极板3两侧，单室电解槽阴极板3底边与单室电解槽槽体5底部之间有通道；单室电解槽阴极板3材质为铝，参比电极板10板材质为锂，电解槽第一阳极板2材质为锂；各电极通过电极导杆1与工作站连接；恒电位电沉积或恒电流电沉积的温度100°C，电解时间1h；阴极电位-0.5V；

[0050] 恒电位电沉积或恒电流电沉积结束后，将表面沉积有锂合金的阴极板取出，阴极板表面沉积物的X射线衍射图如图2所示，阴极板置于碳酸乙烯酯中，在温度80°C条件下浸泡2h，然后在真空度 $\leq 50\text{Pa}$ 和温度100°C条件下烘干24h，在阴极板表面制成高Li含量锂合金，按质量百分比含Li 15.98%，其余为铝。

[0051] 实施例2

[0052] 方法同实施例1，不同点在于：

[0053] （1）尿素粉末和锂盐粉末混合后在搅拌条件下加热至80°C，尿素粉末与锂盐粉末的摩尔比为5；锂盐粉末为氟化锂；

[0054] （2）阴极板材质为镁，阳极板材质为铂；电沉积的温度为80°C，电解时间2h；阴极电位-0.5V；

[0055] （3）阴极板取出后置于碳酸乙烯酯中，在温度80°C条件下浸泡3h，然后在真空度 $\leq 50\text{Pa}$ 和温度80°C条件下烘干24h，在阴极板表面制成高Li含量锂合金，按质量百分比含Li 16.54%，其余为镁。

[0056] 实施例3

[0057] 方法同实施例1，不同点在于：

[0058] （1）尿素粉末和锂盐粉末混合后在搅拌条件下加热至120°C，尿素粉末与锂盐

粉末的摩尔比为2；锂盐粉末为溴化锂；

[0059] (2) 阴极板材质为铜，阳极板材质为钨；电沉积的温度为120°C，电解时间0.5 h；阴极电位-0.3V；

[0060] (3) 阴极板取出后置于碳酸乙烯酯中，在温度80°C条件下浸泡2.5h，然后在真空度 $\leq 50\text{Pa}$ 和温度90°C条件下烘干24h，在阴极板表面制成高Li含量锂合金，按质量百分比含Li 17.23%，其余为铜。

[0061] **实施例4**

[0062] 方法同实施例1，不同点在于：

[0063] (1) 尿素粉末和锂盐粉末混合后在搅拌条件下加热至150°C，尿素粉末与锂盐粉末的摩尔比为4；锂盐粉末为碘化锂；

[0064] (2) 阴极板材质为铝，阳极板材质为银；电沉积的温度为150°C，电解时间2h；阴极电位-0.3V；

[0065] (3) 阴极板取出后置于碳酸乙烯酯中，在温度80°C条件下浸泡3h，然后在真空度 $\leq 50\text{Pa}$ 和温度110°C条件下烘干24h，在阴极板表面制成高Li含量锂合金，按质量百分比含Li 17.53%，其余为铝。

[0066] **实施例5**

[0067] 方法同实施例1，不同点在于：

[0068] (1) 尿素粉末和锂盐粉末混合后在搅拌条件下加热至50°C，尿素粉末与锂盐粉末的摩尔比为2.5；锂盐粉末为硝酸锂；

[0069] (2) 阴极板材质为镁，阳极板材质为石墨；电沉积的温度为50°C，电解时间2 h；阴极电位-0.3V；

[0070] (3) 阴极板取出后置于碳酸乙烯酯中，在温度80°C条件下浸泡3h，然后在真空度 $\leq 50\text{Pa}$ 和温度120°C条件下烘干24h，在阴极板表面制成高Li含量锂合金，按质量百分比含Li 15.79%，其余为镁。

[0071] **实施例6**

[0072] 方法同实施例1，不同点在于：

[0073] (1) 尿素粉末和锂盐粉末混合后在搅拌条件下加热至110°C，尿素粉末与锂盐粉末的摩尔比为2；锂盐粉末为四氟硼酸锂；

[0074] (2) 阴极板材质为镁, 阳极板材质为铂; 电沉积的温度为110°C, 电解时间2h; 阴极电位-0.5V;

[0075] (3) 阴极板取出后置于碳酸乙烯酯中, 在温度80°C条件下浸泡3.5h, 然后在真空度 $\leq 50\text{Pa}$ 和温度80°C条件下烘干24h, 在阴极板表面制成高Li含量锂合金, 按质量百分比含Li 15.45%, 其余为镁。

[0076] 实施例7

[0077] 方法同实施例1, 不同点在于:

[0078] (1) 尿素粉末和锂盐粉末混合后在搅拌条件下加热至130°C, 尿素粉末与锂盐粉末的摩尔比为3.5; 锂盐粉末为高氯酸锂;

[0079] (2) 阴极板材质为镁, 阳极板材质为钨; 电沉积的温度为130°C, 电解时间2h; 阴极电位-0.5V;

[0080] (3) 阴极板取出后置于碳酸乙烯酯中, 在温度80°C条件下浸泡3h, 然后在真空度 $\leq 50\text{Pa}$ 和温度130°C条件下烘干24h, 在阴极板表面制成高Li含量锂合金, 按质量百分比含Li 19.52%, 其余为镁。

[0081] 实施例8

[0082] 方法同实施例1, 不同点在于:

[0083] (1) 尿素粉末和锂盐粉末混合后在搅拌条件下加热至140°C, 尿素粉末与锂盐粉末的摩尔比为2.5; 锂盐粉末为六氟砷酸锂;

[0084] (2) 阴极板材质为铜, 阳极板材质为银; 电沉积的温度为140°C, 电解时间1.5h; 阴极电位-0.3V;

[0085] (3) 阴极板取出后置于碳酸乙烯酯中, 在温度80°C条件下浸泡2.5h, 然后在真空度 $\leq 50\text{Pa}$ 和温度80°C条件下烘干24h, 在阴极板表面制成高Li含量锂合金, 按质量百分比含Li 18.81%, 其余为铜。

[0086] 实施例9

[0087] 方法同实施例1, 不同点在于:

[0088] (1) 尿素粉末和锂盐粉末混合后在搅拌条件下加热至150°C, 尿素粉末与锂盐粉末的摩尔比为4.5; 锂盐粉末为六氟磷酸锂;

[0089] (2) 进行恒电流电沉积; 采用的电解槽为单室电解槽, 结构如图4所示, 多室

电解槽阴极板3位于单室电解槽槽体5中部，单室电解槽第一阳极板2和单室电解槽第二阳极板4分别位于多室电解槽阴极板3两侧，多室电解槽阴极板3底边与单室电解槽槽体5底部之间有通道；阴极板和两个阳极板分别通过电极导杆1与工作站连接；阴极板材质为铝，阳极板材质为锂；恒电流电沉积的温度为150℃，电解时间2h；电流密度1mA/cm²；

[0090] (3) 阴极板取出后置于碳酸乙烯酯中，在温度80℃条件下浸泡3.5h，然后在真空度≤50Pa和温度150℃条件下烘干24h，在阴极板表面制成高Li含量锂合金，按质量百分比含Li 13.44%，其余为铝。

[0091] **实施例10**

[0092] 方法同实施例1，不同点在于：

[0093] (1) 尿素粉末和锂盐粉末混合后在搅拌条件下加热至95℃，尿素粉末与锂盐粉末的摩尔比为3.5；锂盐粉末为双草酸硼酸锂；

[0094] (2) 进行恒电流电沉积；采用的电解槽为多室电解槽，结构如图5所示，多室电解槽槽体9内设有6个多室电解槽阴极板8与7个多室电解槽阳极板7，每个多室电解槽阴极板8均位于相邻的两个多室电解槽阳极板7之间，多室电解槽阴极板8底边与多室电解槽槽体9底部之间有通道，相邻的两个多室电解槽阳极板7之间的空间作为一个电解室，电解室的数量=6；各阴极板和各阳极板分别通过电极导杆1与电源连接；阴极板材质为镁，阳极板材质为石墨；恒电流电沉积的温度为95℃，电解时间2h；电流密度20mA/cm²；

[0095] (3) 阴极板取出后置于碳酸乙烯酯中，在温度80℃条件下浸泡3h，然后在真空度≤50Pa和温度85℃条件下烘干24h，在阴极板表面制成高Li含量锂合金，按质量百分比含Li 14.17%，其余为镁。

[0096] **实施例11**

[0097] 方法同实施例1，不同点在于：

[0098] (1) 尿素粉末和锂盐粉末混合后在搅拌条件下加热至105℃，尿素粉末与锂盐粉末的摩尔比为3.5；锂盐粉末为二氟草酸硼酸锂；

[0099] (2) 进行恒电流电沉积；采用的电解槽为单室电解槽，阴极板位于电解槽中部，两个阳极板位于阴极板两侧，阴极板底边与电解槽底部之间有通道；阴极

板材质为铜，阳极板材质为石墨；恒电流电沉积的温度为105℃，电解时间2h；
电流密度200mA/cm²；

[0100] (3) 阴极板取出后置于碳酸乙烯酯中，在温度70℃条件下浸泡4h，然后在真空度≤50Pa和温度145℃条件下烘干24h，在阴极板表面制成高Li含量锂合金，按质量百分比含Li 16.33%，其余为铜。

[0101] 实施例12

[0102] 方法同实施例1，不同点在于：

[0103] (1) 尿素粉末和锂盐粉末混合后在搅拌条件下加热至125℃，尿素粉末与锂盐粉末的摩尔比为4；锂盐粉末为双三氟甲烷磺酰亚胺锂；

[0104] (2) 进行恒电流电沉积；采用的电解槽为多室电解槽，结构如图4所示，多室电解槽内设有n个阴极板与n+1个阳极板，每个阴极板均位于相邻的两个阳极板之间，阴极板底边与电解槽底部之间有通道，相邻的两个阳极板之间的空间作为一个电解室，电解室的数量=n；阴极板材质为铜，阳极板材质为石墨；恒电流电沉积的温度为125℃，电解时间2h；电流密度500mA/cm²；

[0105] (3) 阴极板取出后置于碳酸乙烯酯中，在温度60℃条件下浸泡6h，然后在真空度≤50Pa和温度135℃条件下烘干24h，在阴极板表面制成高Li含量锂合金，按质量百分比含Li 18.93%，其余为铜。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种高Li含量锂合金的制备方法，其特征在于按以下步骤进行：
- (1) 在氩气气氛条件下，将尿素粉末和锂盐粉末混合，在搅拌条件下加热至50~150℃，持续搅拌直至得到透明液体，作为熔盐电解质；其中尿素粉末与锂盐粉末的摩尔比为2~5；
- (2) 将熔盐电解质置于电解槽内，在氩气气氛条件下，进行恒电位电沉积或恒电流电沉积；当进行恒电位电沉积时，电解槽的槽体内设有阴极板、阳极板和参比电极板，其中阴极板材质为铝、镁或铜，参比电极板材质为锂，阳极板材质为锂、铂、钨、银或石墨；当进行恒电流电沉积时，电解槽的槽体内设有阴极板和阳极板，其中阴极板材质为铝、镁或铜，阳极板材质为锂、铂、钨、银或石墨；恒电位电沉积或恒电流电沉积的温度为50~150℃，电解时间0.5~2h；
- (3) 恒电位电沉积或恒电流电沉积结束后，将表面沉积有锂合金的阴极板取出，经表面清洗后，再烘干，在阴极板表面制成高Li含量锂合金。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的一种高Li含量锂合金的制备方法，其特征在于步骤(2)中，进行恒电位电沉积时，阴极电位为0~-0.5V。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述的一种高Li含量锂合金的制备方法，其特征在于步骤(2)中，进行恒电流电沉积时，电流密度为1~500mA/cm²。
- [权利要求 4] 根据权利要求1所述的一种高Li含量锂合金的制备方法，其特征在于步骤(3)中，表面清洗是将表面沉积有锂合金的阴极板置于碳酸乙烯酯中，在温度50~80℃条件下浸泡至少2h。
- [权利要求 5] 根据权利要求1所述的一种高Li含量锂合金的制备方法，其特征在于步骤(3)中，烘干是在真空度≤50Pa和温度80~150℃条件下，时间至少24h。
- [权利要求 6] 根据权利要求1所述的一种高Li含量锂合金的制备方法，其特征在于所述的锂盐粉末为氟化锂、氯化锂、溴化锂、碘化锂、硝酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、六氟磷酸锂、双草酸硼酸锂、二氟

草酸硼酸锂或双三氟甲烷磺酰亚胺锂。

- [权利要求 7] 根据权利要求1所述的一种高Li含量锂合金的制备方法，其特征在于所述的阴极板和阳极板使用前进行表面预处理，包括打磨、抛光和超声清洗，其中超声清洗是将阴极板/阳极板置于去离子水中施加超声波，时间至少5min。
- [权利要求 8] 根据权利要求1所述的一种高Li含量锂合金的制备方法，其特征在于步骤（2）中，当进行恒电流电沉积时，采用的电解槽为单室电解槽或多室电解槽；单室电解槽的阴极板位于电解槽中部，两个阳极板位于阴极板两侧，阴极板底边与电解槽底部之间有通道；多室电解槽内设有多个阴极板与多个阳极板，每个阴极板均位于相邻的两个阳极板之间，阴极板底边与电解槽底部之间有通道，相邻的两个阳极板之间的空间作为一个电解室，电解室的数量 ≥ 2 。
- [权利要求 9] 根据权利要求1所述的一种高Li含量锂合金的制备方法，其特征在于步骤（2）中，当进行恒电位电沉积时，采用的电解槽为单室电解槽，单室电解槽的阴极板位于电解槽中部，阳极板和参比电极板分别位于阴极板两侧，阴极板底边与电解槽底部之间有通道。
- [权利要求 10] 根据权利要求1所述的一种高Li含量锂合金的制备方法，其特征在于步骤（4）中，阴极板表面的高Li含量锂合金按质量百分比含Li 13~20%。

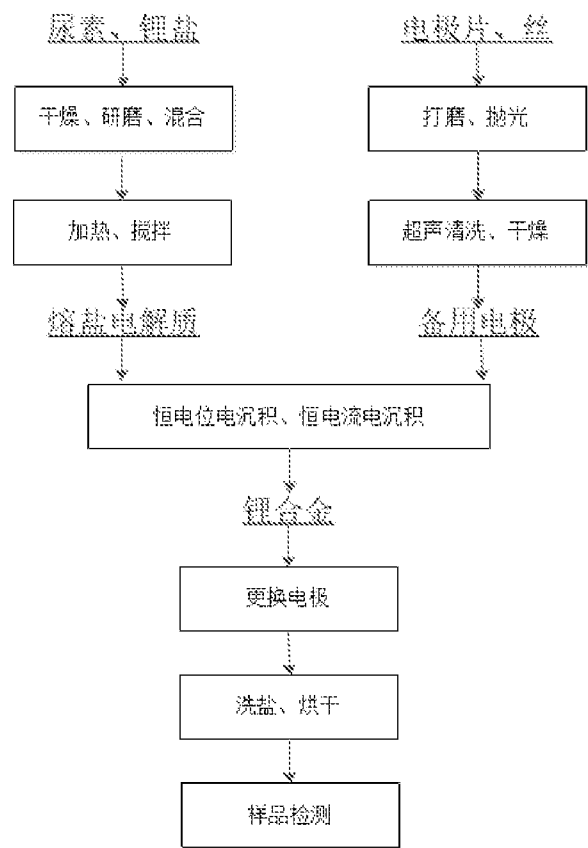


图 1

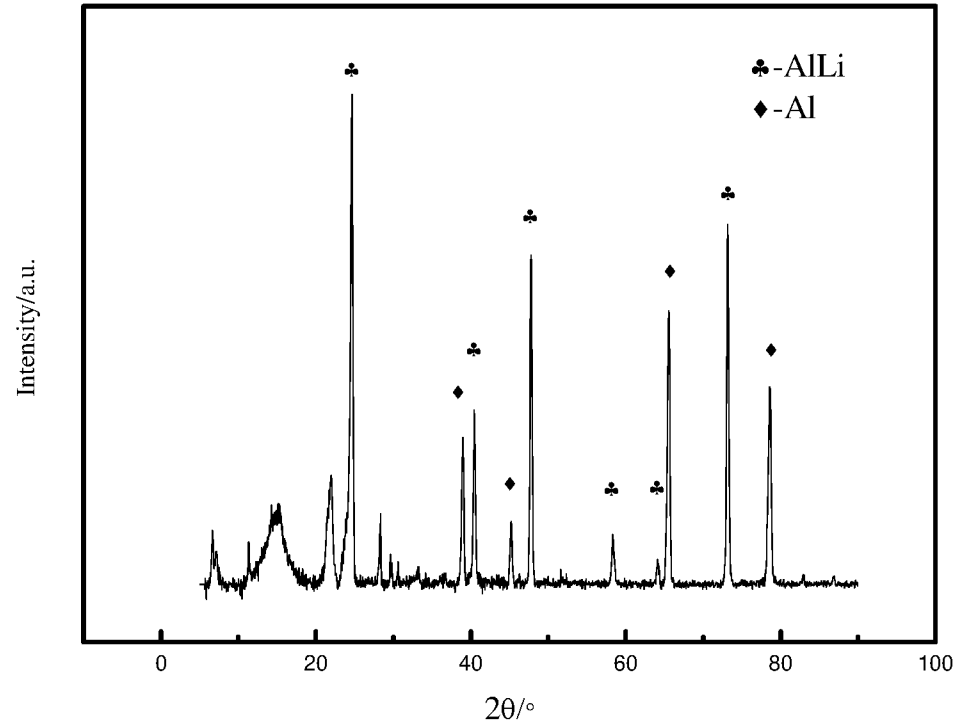


图 2

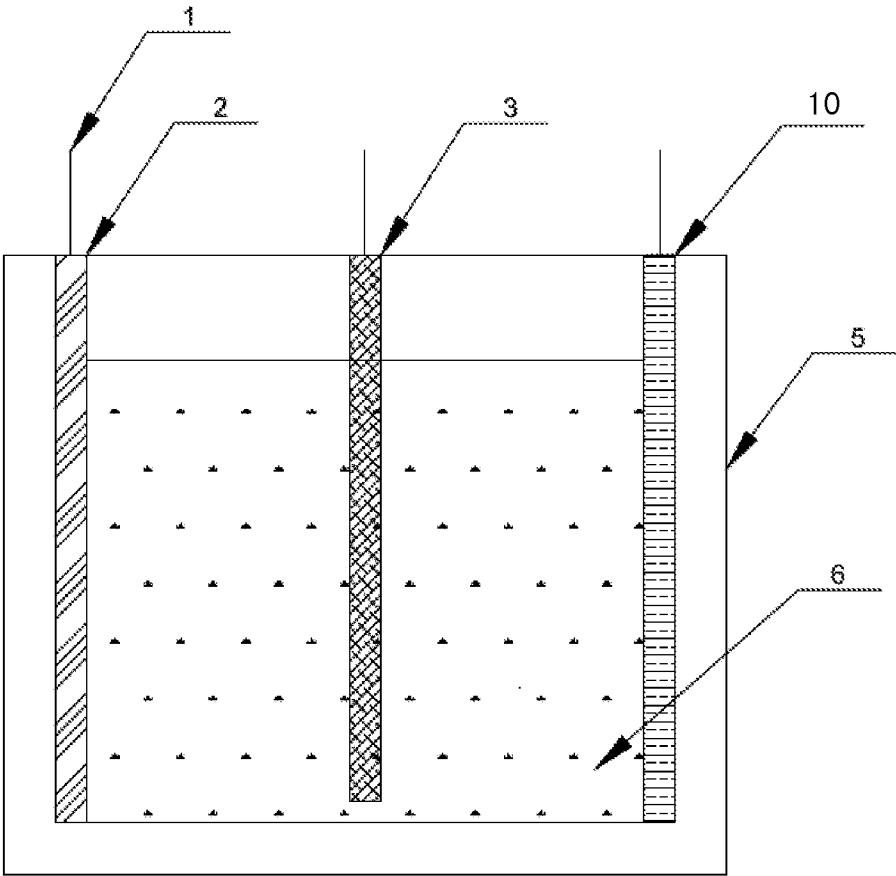


图 3

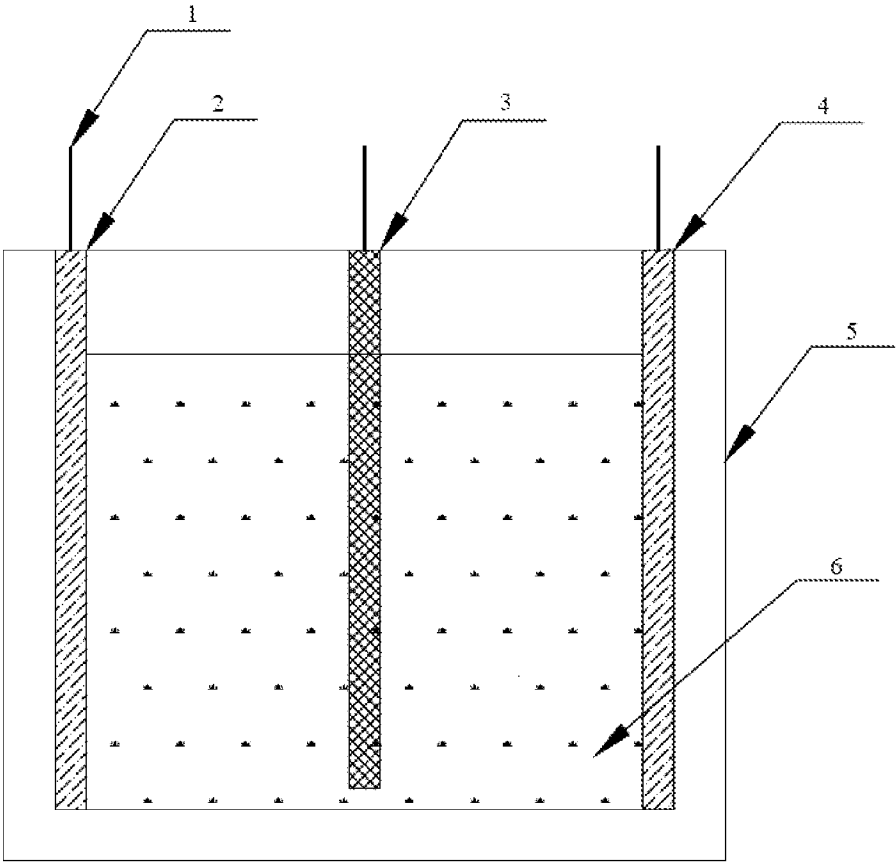


图 4

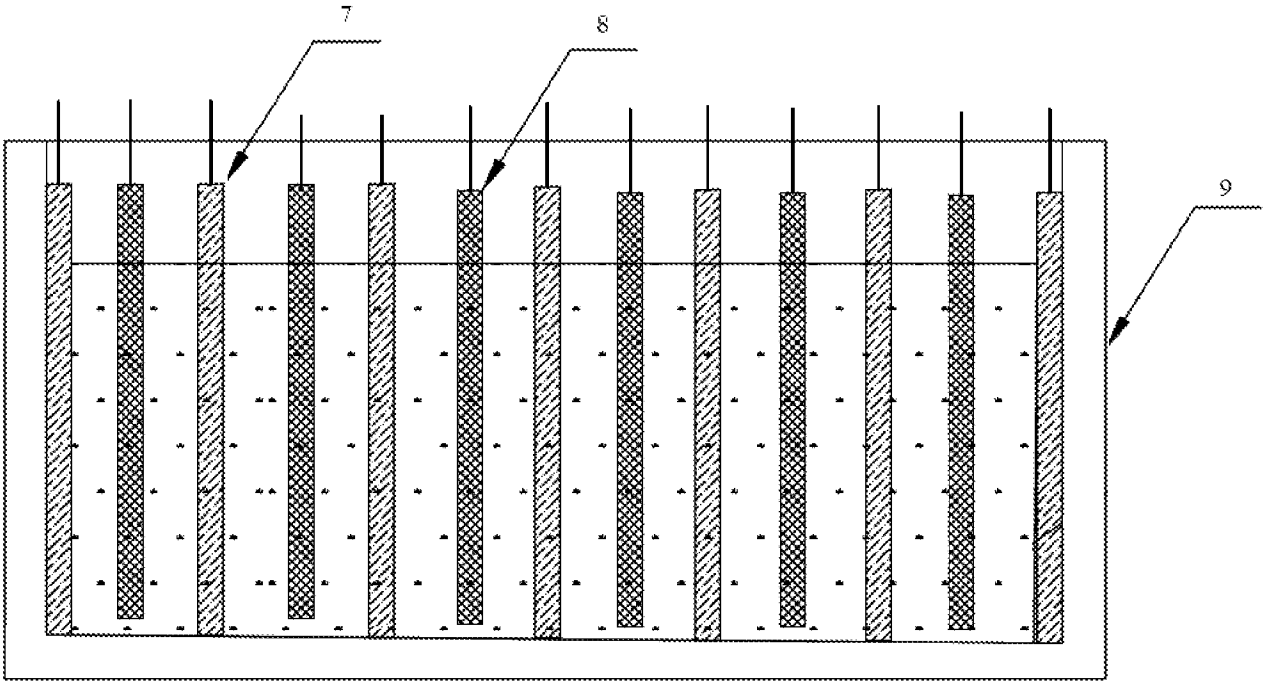


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/094872

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25C 3/36(2006.01)i; C25C 7/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DWPI, CNABS, VEN, CNKI: 锂, 电化学, 沉积, 熔盐, 阳极, 阴极, 尿素, 溶剂, 电解, Li, electrochemical, deposit, salt, anode, cathode, urea, solvent, electrolytic

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 109837561 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 04 June 2019 (2019-06-04) claims 1-8	1-10
Y	CN 105112963 A (NORTHEASTERN UNIVERSITY) 02 December 2015 (2015-12-02) claims 1 and 2	1-10
A	CN 106967998 A (NORTHEASTERN UNIVERSITY) 21 July 2017 (2017-07-21) entire document	1-10
A	CN 101643921 A (HARBIN ENGINEERING UNIVERSITY) 10 February 2010 (2010-02-10) entire document	1-10
A	CN 105040032 A (NORTHEASTERN UNIVERSITY) 11 November 2015 (2015-11-11) entire document	1-10
A	WO 2013063367 A1 (INFINITE POWER SOLUTIONS INC.) 02 May 2013 (2013-05-02) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 March 2020

Date of mailing of the international search report

25 March 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/094872

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109837561	A	04 June 2019	None			
CN	105112963	A	02 December 2015	CN	105112963	B	24 October 2017
CN	106967998	A	21 July 2017	CN	106967998	B	02 October 2018
CN	101643921	A	10 February 2010	CN	101643921	B	20 April 2011
CN	105040032	A	11 November 2015	None			
WO	2013063367	A1	02 May 2013	US	2013106029	A1	02 May 2013

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/094872

A. 主题的分类

C25C 3/36(2006.01)i; C25C 7/02(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C25C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

DWPI, CNABS, VEN, CNKI: 锂, 电化学, 沉积, 熔盐, 阳极, 阴极, 尿素, 溶剂, 电解, Li, electrochemical, deposit, salt, anode, cathode, urea, solvent, electrolytic

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 109837561 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2019年 6月 4日 (2019 - 06 - 04) 权利要求1-8	1-10
Y	CN 105112963 A (东北大学) 2015年 12月 2日 (2015 - 12 - 02) 权利要求1-2	1-10
A	CN 106967998 A (东北大学) 2017年 7月 21日 (2017 - 07 - 21) 全文	1-10
A	CN 101643921 A (哈尔滨工程大学) 2010年 2月 10日 (2010 - 02 - 10) 全文	1-10
A	CN 105040032 A (东北大学) 2015年 11月 11日 (2015 - 11 - 11) 全文	1-10
A	WO 2013063367 A1 (INFINITE POWER SOLUTIONS INC) 2013年 5月 2日 (2013 - 05 - 02) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2020年 3月 10日

国际检索报告邮寄日期

2020年 3月 25日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

陈大洲

电话号码 62084752

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/094872

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	109837561	A	2019年 6月 4日	无	
CN	105112963	A	2015年 12月 2日	CN	105112963 B 2017年 10月 24日
CN	106967998	A	2017年 7月 21日	CN	106967998 B 2018年 10月 2日
CN	101643921	A	2010年 2月 10日	CN	101643921 B 2011年 4月 20日
CN	105040032	A	2015年 11月 11日	无	
WO	2013063367	A1	2013年 5月 2日	US	2013106029 A1 2013年 5月 2日