



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510018537.1

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1330579C

[22] 申请日 2005.4.12

[21] 申请号 200510018537.1

[73] 专利权人 武汉理工大学

地址 430070 湖北省武汉市武昌区珞狮路
122 号

[72] 发明人 雷家珩 杨顺林 郭丽萍 童 辉

[56] 参考文献

CN1218443A 1999.6.2

JP2000-311685A 2000.11.7

CN1339836A 2002.3.13

JP2002-316823A 2002.10.31

CN1333179A 2002.1.30

CN1482068A 2004.3.17

尖晶石型 LiMn_2O_4 的低温制备 舒东等, 应
用化学, 第 17 卷第 6 期 2000

尖晶石型 LiMn_2O_4 的制备 雷钢铁等, 电
池, 第 33 卷第 3 期 2003

审查员 尹 力

[74] 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公
司

代理人 张安国

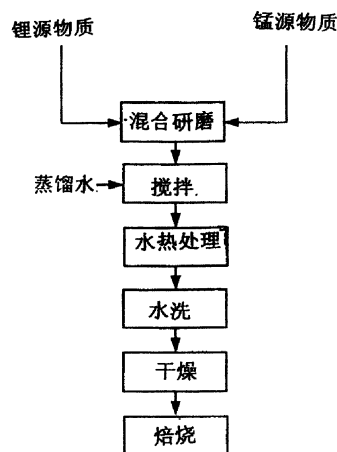
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 3 页

[54] 发明名称

水热法制备尖晶石型锂锰氧化物锂离子筛分
材料

[57] 摘要

水热法制备锂锰氧化物锂离子筛分材料的方法, 该方法将锂源物质和锰源物质按锂锰氧化物的锂锰摩尔比为 0.5~3.0:1 配料, 充分混合研磨后转入高压水热反应釜中, 加入蒸馏水充分搅拌后在 100~240℃ 水热处理 4~96h, 得到的产物经过滤水洗至滤出液 pH=7~8 后, 在 40~120℃ 干燥, 再在 300℃ 下预焙烧 2h, 然后在空气气氛中 300~800℃ 下焙烧 1~24h, 即得到晶型完整、结构稳定、组成均一、粒度均匀的纯尖晶石结构的锂锰氧化物。该锂锰氧化物离子筛分材料用于离子筛法提取海水和盐湖卤水中的锂资源具有选择性高, 吸附容量大的优点。本发明工艺过程简单、反应条件温和、所用原料价廉易得、生产成本低。该锂锰氧化物还可用于锂离子二次电池电极材料。



1、一种制备 LiMn_2O_4 锂离子筛分材料的方法，其特征是水热法，其步骤是：

第 1、将锂源物质和锰源物质按锂锰氧化物的锂锰摩尔比为 0.5~3.0:1 配料充分混合研磨；

第 2、将步骤 1 研磨后的混合物转入高压水热反应釜中，加入蒸馏水达到水热反应釜容积的 1/2~3/4，充分搅拌后在 100~240℃ 水热处理 4~96h；

第 3、将步骤 2 得到的产物经过滤水洗至滤出液 $\text{pH}=7\sim 8$ 后，在 40~120℃ 下干燥；

第 4、将步骤 3 干燥后的样品先在 300℃ 下预焙烧 2h，然后在空气气氛中 300~800℃ 下焙烧 1~24h，即得到正尖晶石结构的锂锰氧化物 LiMn_2O_4 离子筛材料。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征是所用锂源物质为 LiOH 或其结晶水合物。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征是所用锰源物质为 MnO_2 ， Mn_2O_3 ， Mn_3O_4 ， $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ， $\gamma\text{-MnOOH}$ 中的一种或多种的混合物。

水热法制备尖晶石型锂锰氧化物锂离子筛分材料

技术领域

本发明涉及一种利用水热法制备锂离子筛分材料的方法，特别涉及一种利用水热法制备锂锰氧化物锂离子筛分材料的方法。

背景技术

锂资源是重要战略资源。在能源转换及航空航天技术等方面有着重大的应用前景。近年来，随着锂电池技术的发展，锂的消费量以每年 7-11% 的速度增长。据统计，2003 年锂的世界年总产量以碳酸锂计已超过 10 万吨。而陆地矿石中锂的总储量较少，经过上百年的开采，已濒临枯竭，远远不能满足工业生产的需求。因而从资源丰富的盐湖卤水中开发锂资源已经成为必然。目前开发盐湖卤水锂资源的方法主要有沉淀法、溶剂萃取法和离子筛法。沉淀法是目前工业应用的主要方法，但是该法提锂工艺流程较复杂，耗碱量较大，环境污染严重，随着社会对环境的要求越来越高，将越来越不适应社会的发展；另外，我国盐湖卤水中镁锂比一般偏高，而沉淀法难以有效的分离镁盐和锂盐，不适用于高镁锂比的盐湖卤水。溶剂萃取法萃取时需将卤水浓缩，且有机溶剂有毒且挥发性强，因而生产成本较高且污染环境，难以适用。近年来，随着绿色化学概念的提出以及离子筛法提锂可以直接从低浓度的海水中提取锂资源，利用离子筛法从海水和盐湖卤水中提锂逐渐引起人们的重视。尖晶石型锂锰氧化物 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 离子筛选择性好、吸附容量大，是一种性能优良的“绿色”锂离子吸附材料，有望用于从盐湖卤水、地热水和低浓度海水中提取锂资源；同时，尖晶石型锂锰氧化物 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 还是一种性能优良的锂二次电池电极材料，是各国学者研究的热点。

目前， $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的合成方法主要分为固相法和液相法，液相法包括 Sol-gel 法、液相沉淀法和水热法等。在固相法中，一般是将碳酸锂和氧化锂粉末的混合物在空气气氛中 $800\text{ }^\circ\text{C}\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热得到 LiMn_2O_4 粉末 (D.G. Wickham W.J. Croft, J.phys.chem.solids, 1958, 7: 351)。在这种方法中，反应物粒子的长程扩散速度慢，造成产物的不均，不利于晶粒的正常生长，而且，高温烧结现象会阻碍反应进行。因而，传统固相法得到的产物往往不纯、形貌不规则、粒径不均匀、吸附容量小、循环性能差，限制了其在盐湖卤水提锂和二次电池中的应用。美国专利 US5135732 利用 Sol-gel 法合成锂锰氧化物，将锂的氢氧化物和氨水与醋酸锰制成溶胶，进而转化为凝胶，再经热处理得尖晶石锂锰氧化物。英国专利 GB2276155 利用液相沉淀法得到尖晶石型锂锰氧化物，它将碳酸锂与醋酸锰反应成目标沉

淀物，再将其干燥得尖晶石型锂锰氧化物。这些现有技术虽然可以控制产物的粒度、形貌、组成甚至微观结构，但其生产工艺较为复杂、工艺条件较为苛刻，不利于大规模生产；而且所用原料一般都需要使用价格较昂贵的金属有机物，生产成本较高。

发明内容

本发明的目的是提供一种制备尖晶石型锂锰氧化物锂离子筛分材料的方法，该方法原料简单易得、反应条件温和且工艺过程简单，制备的锂锰氧化物具有纯的尖晶石结构、化学组成均一、粒度均匀、晶型发育完整且性能优良，可用于锂离子筛分材料或锂离子电池正极材料。

本发明的一种制备锂锰氧化物锂离子筛分材料的方法，是水热法，其步骤是：

第 1、将锂源物质和锰源物质按锂锰氧化物的锂锰摩尔比为 0.5~3.0:1 配料充分混合研磨；

第 2、将步骤 1 研磨后的混合物转入高压水热反应釜中，加入蒸馏水达到水热反应釜容积的 1/2~3/4，充分搅拌后在 100~240℃水热处理 4~96h；

第 3、将步骤 2 得到的产物经过滤水洗至滤出液 pH=7~8 后，在 40~120℃下干燥；

第 4、将步骤 3 干燥后的样品先在 300℃下预焙烧 2h，然后在空气气氛中 300~800℃下焙烧 1~24h，即得到正尖晶石结构的锂锰氧化物离子筛材料。

本发明所用锂源物质为 LiOH 或其结晶水合物。所用锰源物质为 MnO₂，Mn₂O₃，Mn₃O₄，Mn(OH)₂，γ-MnOOH 中的一种或多种的混合物。

本发明的方法原材料简单易得且价格低廉，制备工艺简单，采用水热处理首先得到组分均匀的锂锰氧化物中间体，降低了焙烧温度，节省了能耗，所得到的产物具有纯的尖晶石结构且组成均一、粒径分布均匀，用于盐湖卤水提锂具有选择性高、吸附容量大的优点。同时，用该方法制得的尖晶石型锂锰氧化物 Li_xMn₂O₄ 也可用作锂二次电池的电极材料，具有广阔的应用前景。

附图说明

图 1 本发明的尖晶石型锂锰氧化物锂离子筛分材料合成流程简图

图 2 实施例 1 所得产物的 XRD 图谱

图 3 实施例 2 所得产物的 XRD 图谱

图 4 实施例 3 所得产物的 XRD 图谱

图 5 实施例 4 所得产物的 XRD 图谱

图 6 实施例 5 所得产物的 XRD 图谱

图 7 实施例 6 所得产物的 XRD 图谱

附图中的 XRD 图谱在日本 RIGAKU 公司生产的 D/MAX-RB 型 X 射线分析仪上测定, 测定功率 3KW, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 2θ 角为 $10^\circ\sim 70^\circ$, 步长 $0.02^\circ/\text{步}$, 每步 10s。

具体实施方案

实施例 1: 准确称量分析纯 (CMD) MnO_2 8.6940g, 分析纯 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 4.1960g, 二者混合后于室温下用玛瑙研磨后转入 50mL 水热反应釜内, 加蒸馏水 25mL, 强力搅拌 5min 后密封水热反应釜, 送入 160°C 恒温烘箱保温 48h, 取出自然冷却后过滤, 用蒸馏水洗涤至滤出液 $\text{PH}=8$, 所得固体在 100°C 下干燥后送入高温炉中在 300°C 下空气气氛中预焙烧 2h, 再于 600°C 空气气氛中焙烧 12h 后样品随炉冷却, 所得产物粒度均匀, 经 XRD 检测, 其特征衍射峰 (见附图 2) 和 JCPDS 衍射卡上尖晶石结构的 LiMn_2O_4 的特征衍射峰完全一致且峰强度较大, 表明产物为纯的尖晶石结构的锂锰氧化物。所得产物的离子筛性能经检测, 其吸附容量为 5.04mmol/g , 对碱金属钾、钠的分配系数为 2.24×10^4 和 8.84×10^3 。

实施例 2: 准确称量分析纯 Mn_2O_3 7.8940g, 分析纯 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 5.0352g, 二者混合后于室温下用玛瑙研磨后转入 50mL 水热反应釜内, 加蒸馏水 30mL 强力搅拌 5min 后密封水热反应釜, 然后送入 140°C 恒

温烘箱保温 72h, 取出自然冷却后过滤, 用蒸馏水洗涤至滤出液 $\text{PH}=7.5$, 所得固体在 105°C 下干燥后送入高温炉中在 300°C 下空气气氛中预焙烧 2h, 再于 700°C 空气气氛中焙烧 12h 后样品随炉冷却, 所得产物粒度均匀, 经 XRD 检测, 特征衍射峰 (见附图 3) 和 JCPDS 衍射卡上尖晶石结构的 LiMn_2O_4 的特征衍射峰完全一致且峰强度较大, 表明产物为纯的尖晶石结构的锂锰氧化物。所得产物的离子筛性能经检测, 其吸附容量为 4.95mmol/g , 对碱金属钾、钠的分配系数为 1.28×10^4 和 4.54×10^3 。

实施例 3: 准确称量分析纯 $\gamma\text{-MnOOH}$ 8.7940g, 分析纯 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 12.5880g, 二者混合后于室温下用玛瑙研磨后转入 100mL 水热反应釜内, 加蒸馏水 60mL, 强力搅拌 5min 后密封水热反应釜, 送入 120°C 恒温烘箱保温 24h, 取出自然冷却后过滤, 用蒸馏水洗涤至滤出液 $\text{PH}=8$, 所得固体在 80°C 下干燥后送入高温炉中在 300°C 下空气气氛中预焙烧 2h, 再于 500°C 空气气氛中焙烧 8h 后样品随炉冷却, 所得产物粒度均匀, 经 XRD 检测, 特征衍射峰 (见附图 4) 和 JCPDS 衍射卡上尖晶石结构的 LiMn_2O_4 的特征衍射峰完全一致且峰强度较大, 峰宽较窄, 表明产物为纯的尖晶石结构的锂锰氧化物。所得产物的离子筛性能经检测, 其吸附容量为 5.14mmol/g , 对碱金属钾、钠的分配系数分别为 1.47×10^4 和 8.26×10^3 。

实施例 4: 准确称量分析纯 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 14.9900g, 分析纯 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 4.1960g, 二者混合后于室温下用玛瑙研磨后转入 100mL 水热反应釜内, 加蒸馏水 50mL, 强力搅拌 5min 后密封水热反应釜, 送入 240°C 恒温烘箱保温 4h, 取出自然冷却后过滤, 用蒸馏水洗涤至

滤出液 PH=8, 所得固体在 50℃ 下干燥后送入高温炉中在 300℃ 下空气气氛中预焙烧 2h, 再于 300℃ 空气气氛中焙烧 24h 后样品随炉冷却, 所得产物粒度均匀, 经 XRD 检测, 特征衍射峰 (见附图 5) 和 JCPDS 衍射卡上尖晶石结构的 LiMn_2O_4 的特征衍射峰一致, 表明产物为纯的尖晶石结构的锂锰氧化物。所得产物的离子筛性能经检测, 其吸附容量为 4.12mmol/g, 对碱金属钾、钠的分配系数分别为 8.44×10^3 和 2.35×10^3 。

实施例 5: 准确称量分析纯(CMD) MnO_2 10.8675g, 分析纯 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 4.1960g, 二者混合后于室温下用玛瑙研磨后转入 50mL 水热反应釜内, 4

加蒸馏水 25mL, 强力搅拌 5min 后密封水热反应釜, 送入 100℃ 恒温烘箱保温 96h, 取出自然冷却后过滤, 用蒸馏水洗涤至滤出液 PH=8, 所得固体在 80℃ 下干燥后送入高温炉中在 300℃ 下空气气氛中预焙烧 2h, 再于 800℃ 空气气氛中焙烧 1h 后样品随炉冷却, 所得产物粒度均匀, 经 XRD 检测, 特征衍射峰 (见附图 6) 和 JCPDS 衍射卡上尖晶石结构的 LiMn_2O_4 的特征衍射峰一致且峰强度较大, 表明产物为尖晶石结构的锂锰氧化物。所得产物的离子筛性能经检测, 其吸附容量为 4.50mmol/g, 对碱金属钾、钠的分配系数分别为 5.46×10^3 和 1.95×10^3 。

实施例 6: 准确称量分析纯 Mn_3O_4 12.7122g, 分析纯 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 8.3920g, 二者混合后于室温下用玛瑙研磨后转入 100mL 水热反应釜内, 加蒸馏水 50mL, 强力搅拌 5min 后密封水热反应釜, 送入 120℃ 恒温烘箱保温 72h, 取出自然冷却后过滤, 用蒸馏水洗涤至滤出液 PH=8, 所得固体在 80℃ 下干燥后送入高温炉中在 300℃ 下空气气氛中预焙烧 2h, 再于 600℃ 空气气氛中焙烧 4h 后样品随炉冷却, 所得产物粒度均匀, 经 XRD 检测, 特征衍射峰 (见长附图 7) 和 JCPDS 衍射卡上尖晶石结构的 LiMn_2O_4 的特征衍射峰一致, 表明产物为尖晶石结构的锂锰氧化物。所得产物的离子筛性能经检测, 其吸附容量为 4.34mmol/g, 对碱金属钾、钠的分配系数分别为 1.02×10^4 和 4.11×10^3 。

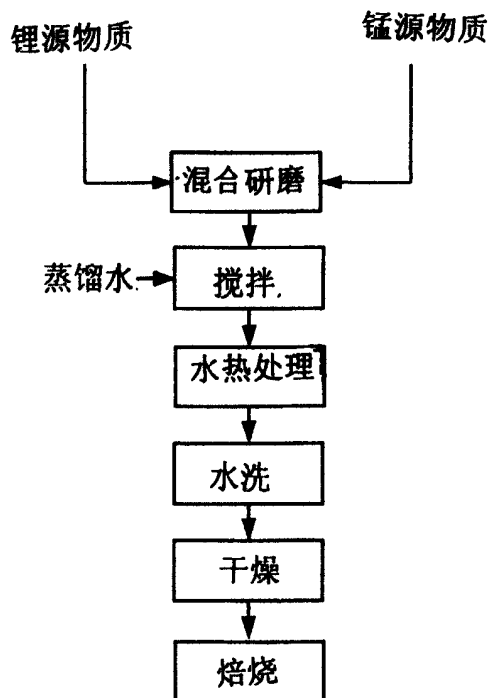


图 1

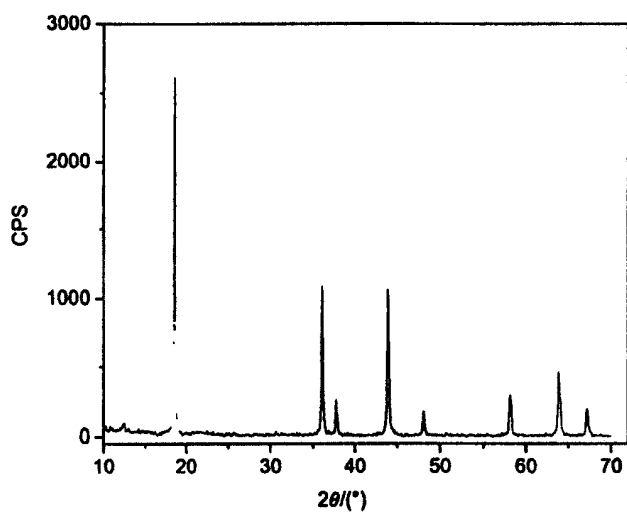


图 2

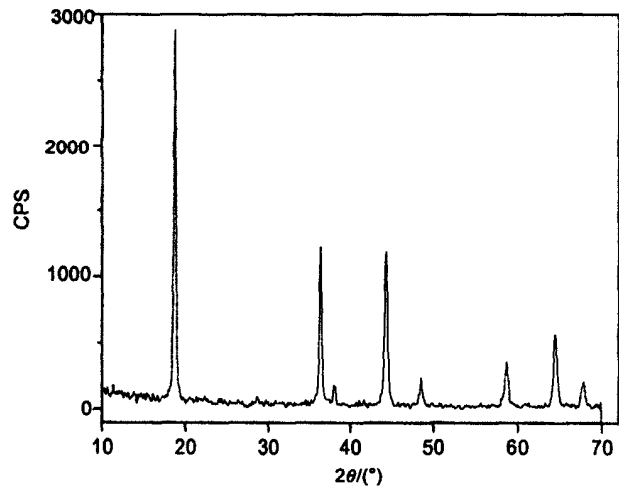


图 3

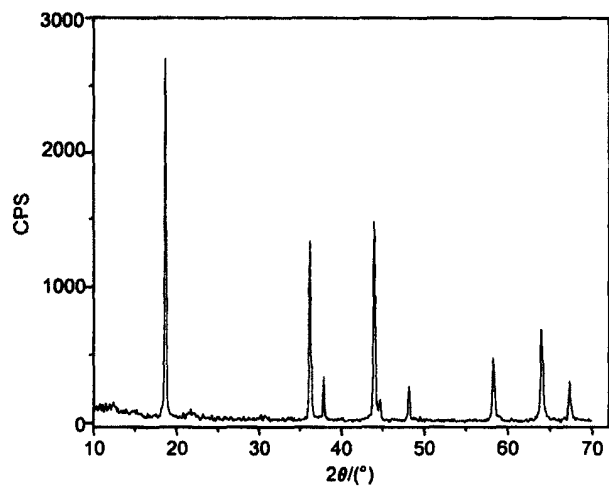


图 4

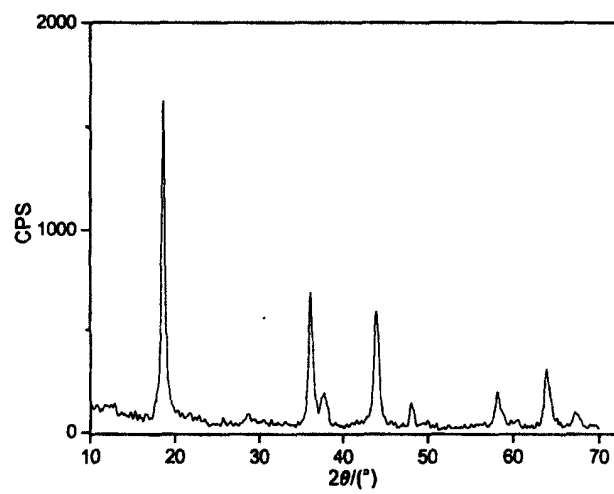


图 5

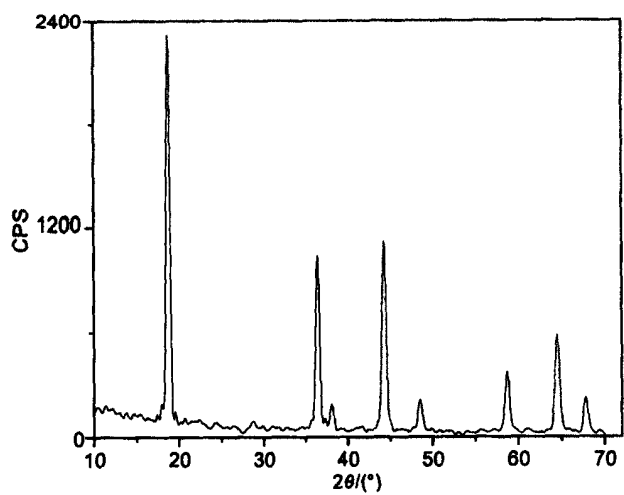


图 6

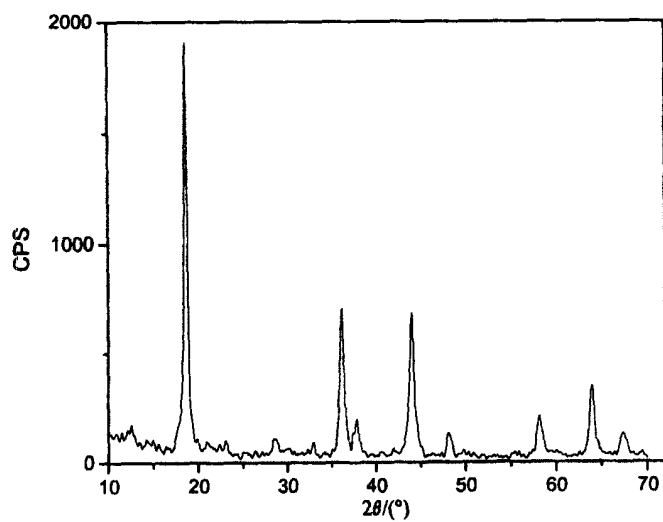


图 7