



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113772697 A

(43) 申请公布日 2021.12.10

(21) 申请号 202110974199.8

(22) 申请日 2021.08.24

(71) 申请人 深圳新宸华科技有限公司

地址 518027 广东省深圳市前海深港合作
区前湾一路1号A栋201室

(72) 发明人 江文革 李晏安 龙锦 赵杰

(74) 专利代理机构 杭州浙科专利事务所(普通
合伙) 33213

代理人 周红芳

(51) Int. Cl.

C01D 15/08 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

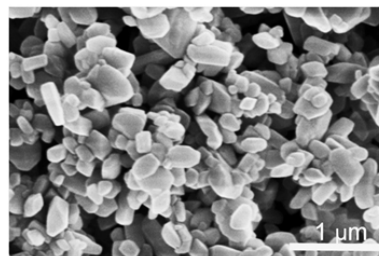
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

一种纳米碳酸锂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种纳米碳酸锂及其制备方法,纳米碳酸锂的制备方法的具体步骤为向碳酸盐与锂盐的反应体系中引入高极性有机溶剂,反应结晶得到沉淀,沉淀经过洗涤、离心和干燥后得到纳米碳酸锂,高极性有机溶剂包括乙二醇、丙二醇、丙三醇、丁三醇、二甲基亚砜、二乙基亚砜和苯基亚砜中至少一种,本发明在碳酸盐与锂盐的反应体系中引入高极性有机溶剂,由于碳酸锂在该体系中不溶于高极性有机溶剂,所以引入高极性有机溶剂可使碳酸锂的溶解度降低,过饱和度增大,从而增加碳酸锂晶体的成核速率,导致其快速析出,得到纯度高、结晶度低、尺寸均一的纳米碳酸锂;该纳米碳酸锂粒径为50-500 nm, BET比表面积可达13-30 m²/g。



1. 一种纳米碳酸锂的制备方法, 其特征在于, 具体步骤为向碳酸盐与锂盐的反应体系中引入高极性有机溶剂, 反应结晶得到沉淀, 沉淀经过洗涤、离心和干燥后得到纳米碳酸锂。

2. 如权利要求1所述的一种纳米碳酸锂的制备方法, 其特征在于, 所述的高极性有机溶剂包括含有双羟基官能团的二元醇、含有三羟基官能团的三元醇和含亚硫酰基官能团的亚砷中的至少一种。

3. 如权利要求2所述的一种纳米碳酸锂的制备方法, 其特征在于, 所述的二元醇包括乙二醇和丙二醇中的至少一种; 三元醇包括丙三醇和丁三醇中的至少一种; 亚砷包括二甲基亚砷、二乙基亚砷和苄基亚砷中的至少一种。

4. 如权利要求1所述的一种纳米碳酸锂的制备方法, 其特征在于, 所述的碳酸盐的浓度为 $0.02\sim 0.4\text{mol/L}$, 所述的锂盐的浓度为 $0.02\sim 0.4\text{mol/L}$ 。

5. 如权利要求4所述的一种纳米碳酸锂的制备方法, 其特征在于, 所述的碳酸盐包括碳酸钠、碳酸钾和碳酸氢钠中的至少一种; 所述的锂盐包括硫酸锂、氯化锂和氢氧化锂中的至少一种。

6. 如权利要求1所述的一种纳米碳酸锂的制备方法, 其特征在于, 所述的高极性有机溶剂和所述的碳酸盐与锂盐的反应体系的体积比为 $(0.1\sim 5):1$ 。

7. 如权利要求1所述的一种纳米碳酸锂的制备方法, 其特征在于, 所述的干燥温度为 $20\sim 40^{\circ}\text{C}$ 。

8. 一种如权利要求1-7任一所述的制备方法制备得到的纳米碳酸锂。

一种纳米碳酸锂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于碳酸锂的制备技术领域,具体涉及一种纳米碳酸锂及其制备方法。

背景技术

[0002] 碳酸锂的工业用途极其广泛,常被用作其他锂盐如氯化锂、溴化锂、钼酸锂、氢氧化锂和氧化锂等的原材料;并且在搪瓷、特种玻璃、陶瓷、瓷釉、电子元器件和原子能工业等行业也有着广泛的用途,是制备光学材料、磁性材料、电子信息材料和各种精细锂盐的必需品;另外,碳酸锂在治疗狂躁症等精神类疾病时也扮演着重要的角色。

[0003] 随着时代的发展,5G和新能源汽车开始普及,二次电池的消耗量与日俱增,导致碳酸锂在电池行业中的用量大幅度上升,其不仅可以作为制备磷酸铁锂电池电极材料的原材料,也可以作为制备其他锂电池电极的原材料,甚至电解液的制备过程中也离不开碳酸锂的参与,电解液中碳酸锂的加入可以提高电池的成膜性能,从而改善电池的循环性能和低温放电性能。目前电池正极材料磷酸铁锂最成熟的制备工艺是采用磷酸铁、碳酸锂以及有机碳源的固相烧结方式;而作为原料之一的碳酸锂,其是否具有低结晶度、尺寸均一性,将会影响到制得的磷酸铁锂的均匀性、锂离子的迁移速率和扩散速度,进而影响电学性能。

[0004] 锂源的大量消耗直接带来了锂资源危机和供应保障以及环境破坏等一系列的问题,发展高效、绿色、低成本的废旧电池回收技术是解决这类重大问题行之有效的办法。传统的回收工艺如湿法回收工艺、干法回收工艺和生物回收工艺等,都无法满足对回收提取锂的要求,且在回收过程常常会造成二次污染和资源浪费。因此,改进传统锂资源回收工艺,对其进行高效提取与回收,使其转化为低结晶度且尺寸均一的工业纳米碳酸锂源变得十分重要。

[0005] CN109942009A公开了一种电池级碳酸锂的制备方法,其是将工业碳酸锂破碎至100目,然后与水搅拌混合制成碳酸锂浆料,再将其通入填料塔先与高纯CO₂逆流接触,再与硫酸根络合剂混合均匀,最后在塔中受热分解得到碳酸锂。该法制备碳酸锂从破碎工业碳酸锂开始,到填料塔中反应生成碳酸氢锂,再到碳酸氢锂分解产生碳酸锂,并在塔中实现即时回收碳酸锂成品的工艺流程较为复杂,对填料塔的要求较高,最后得到的碳酸锂成品还需要经过pH值为12-12.5的氢氧化钠溶液和去离子水洗涤,洗涤次数不少于两次。整个流程极其繁琐,生产成本过高,并且加入的络合剂也会影响对碳酸锂的纯度。

[0006] CN102408119A公开了一种采用溶析反应结晶制备碳酸锂超细粉体的方法,其主要制备过程是在水溶性锂盐体系中引入甲醇,乙醇,丙醇,丁醇,丙酮中的一种或几种有机试剂作为反应溶析剂,其次加入碳酸盐体系或者二氧化碳,从而使碳酸锂结晶析出。该法虽然操作简单,但选用的乙醇等醇或酮类溶析剂具有易燃、易挥发的性质,极易带来危险和环境污染问题。并且,使用该类有机溶析剂制备出的碳酸锂晶体二次成核粒径仍在微米级别,不符合电池级碳酸锂颗粒尺寸在纳米级的实际要求,必须经过球磨等后处理才能满足工业应用条件,不便于工业化。

[0007] 因此,如何进一步改进碳酸锂回收工艺,使其转化为高纯度、低结晶度且尺寸均一

的纳米碳酸锂仍是需要解决的问题。

发明内容

[0008] 为解决上述问题,本发明的目的在于提供一种纳米碳酸锂及其制备方法和应用。

[0009] 为达到上述目的,提出以下技术方案:

一种纳米碳酸锂的制备方法,具体步骤为向碳酸盐与锂盐的反应体系中引入高极性有机溶析剂,反应结晶得到沉淀,沉淀经过洗涤、离心和干燥后得到纳米碳酸锂。

[0010] 进一步地,所述的高极性有机溶析剂包括含有双羟基官能团的二元醇、含有三羟基官能团的三元醇和含亚硫酸基官能团的亚砷中的至少一种。

[0011] 进一步地,所述的二元醇包括乙二醇和丙二醇中的至少一种;三元醇包括丙三醇和丁三醇中的至少一种;亚砷包括二甲基亚砷、二乙基亚砷和苄基亚砷中的至少一种。

[0012] 进一步地,所述的碳酸盐的浓度为 $0.02\sim 0.4\text{mol/L}$,所述的锂盐的浓度为 $0.02\sim 0.4\text{mol/L}$ 。

[0013] 进一步地,所述的碳酸盐包括碳酸钠、碳酸钾和碳酸氢钠中的至少一种;所述的锂盐包括硫酸锂、氯化锂和氢氧化锂中的至少一种。

[0014] 进一步地,所述的高极性有机溶析剂和所述的碳酸盐与锂盐的反应体系的体积比为 $(0.1\sim 5):1$ 。

[0015] 进一步地,所述的干燥温度为 $20\sim 40^{\circ}\text{C}$,真空干燥,温度低干燥时间延长,温度高,干燥时间缩短。

[0016] 一种通过上述制备方法制备得到的纳米碳酸锂,具有高纯度、低结晶度且尺寸均一的优点。

[0017] 相对于现有技术,本发明的有益效果在于:

(1)本发明在碳酸盐与锂盐的反应体系中引入高极性有机溶析剂,由于碳酸锂在该体系中不溶于高极性有机溶析剂,所以引入高极性有机溶析剂可使碳酸锂的溶解度降低,过饱和度增大,从而增加碳酸锂晶体的成核速率,导致其快速析出,得到纯度高、结晶度低、尺寸均一的纳米碳酸锂;

(2)高极性有机溶析剂与体系水溶液的比例不同,两者的混溶程度不同,会导致碳酸锂晶体的析出速度和结晶质量不同,从而造成结晶度与粒径不同;本发明通过调节高极性有机溶析剂与碳酸盐与锂盐的反应体系水溶液的比值,增大碳酸锂的过饱和度,使其快速成核析出结晶度低、尺寸均一的碳酸锂沉淀;

(3)本发明提供的纳米碳酸锂粒径在 $50\sim 500\text{ nm}$ 范围内;比表面大,BET比表面积可达 $13\sim 30\text{ m}^2/\text{g}$;

(4)本发明提供的纳米碳酸锂的整个制备过程中无结垢现象产生,对反应容器无损害,所制备碳酸锂样品易得,可通过离心或过滤分离直接获得;并且回收产率高,工艺流程简单,反应条件温和(室温 20°C),实施成本低,便于工业化用途。

[0018] 本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出,部分将从下面的描述中变得明显,或通过本发明的实践了解到。

附图说明

- [0019] 图1为本发明实施例1制得的碳酸锂样品的扫描电子显微镜 (SEM) 形貌图；
图2为本发明实施例2制得的碳酸锂样品的SEM形貌图；
图3为本发明实施例3制得的碳酸锂样品的SEM形貌图；
图4为本发明对比例2以乙醇为溶析剂制得的碳酸锂样品的SEM形貌图；
图5为本发明实施例2和3与对比例2制备得到的碳酸锂样品的X射线衍射图 (XRD)。

具体实施方式

[0020] 下面结合实施例和说明书附图对本发明作进一步地说明,但本发明的保护范围并不仅限于此。

[0021] 下述实施例中的实验方法,如无特殊说明,均为常规方法。下述实施例中所用的试验材料,如无特殊说明,均为自常规试剂商店购买得到的。

[0022] 除非另有说明,本申请使用的技术术语或者科学术语应当为本发明所属领域技术人员所理解的通常意义。

[0023] 实施例1

本实施例提供一种纳米碳酸锂的制备方法,包括如下步骤:

于250 mL反应容器中,配制总体积为100 mL的碳酸钠与硫酸锂的反应体系,其中碳酸钠与硫酸锂浓度均为0.1mol/L,并调节体系的pH值为11;

在碳酸钠与硫酸锂的反应体系中一次性加入50 mL高极性有机溶析剂二甲基亚砜,搅拌使溶液混合均匀,两分钟后将溶液快速转移至离心管中进行离心处理(转速5000 r/min),倒去离心所得上清液,收集离心所得沉淀,用少量去离子水洗涤三次,最后置于真空烘箱中进行干燥,干燥温度为40℃,干燥时间24 h,得到纳米碳酸锂。

[0024] 由于碳酸钠、硫酸锂与碳酸锂在二甲基亚砜中均不溶解,且碳酸锂的溶解度最小,所以反应体系引入二甲基亚砜后碳酸锂会快速析出,二甲基亚砜不仅起溶析作用,同时对碳酸锂晶体也起分散作用;

实验结果表明:该实施例制备得到的碳酸锂比表面积可达 $13\text{m}^2/\text{g}$,且粒径尺度均一,约为500nm,如图1所示。该法工艺流程简单,实施成本低,反应条件温和,回收产率约为70.0%,其产品纳米碳酸锂经洗涤纯化后纯度可达99%以上。

[0025] 实施例2

本实施例提供一种纳米碳酸锂的制备方法,包括如下步骤:

于250 mL反应容器中,配制总体积为100 mL的碳酸钠与硫酸锂的反应体系,其中碳酸钠与硫酸锂浓度均为0.1 mol/L,并调节体系的pH值为11;

在碳酸钠与硫酸锂的反应体系中一次性加入100 mL高极性有机溶析剂二甲基亚砜,搅拌使溶液混合均匀,两分钟后将溶液快速转移至离心管中进行离心处理(转速5000 r/min),倒去离心所得上清液,收集离心所得沉淀,用少量去离子水洗涤三次,最后置于真空烘箱中进行干燥,干燥温度为40℃,干燥时间24 h,得到纳米碳酸锂。

[0026] 由于碳酸钠、硫酸锂、碳酸锂在二甲基亚砜中均不溶解,且碳酸锂的溶解度最小,所以反应体系引入二甲基亚砜后碳酸锂会快速析出,溶析剂二甲基亚砜不仅起溶析作用,同时对碳酸锂晶体也起分散作用;

实验结果表明：该实施例制备得到的碳酸锂的比表面积可达 $22.7\text{m}^2/\text{g}$ ，其形貌如图2所示，对比实施例1与实施例2，增加二甲基亚砜添加量后，碳酸锂的体尺寸没有明显改变，粒径仍然保持均一，约为 130 nm 。与此同时回收产率提高，约为 93.2% ，其产品经洗涤纯化后纯度可达 99% 以上。

[0027] 在实施例1-2中，高极性有机溶剂和碳酸盐与锂盐的反应体系的体积比为 $0.5:1$ 和 $1:1$ 。

[0028] 高极性有机溶剂与体系水溶液的比例不同，两者的混溶程度不同，会导致碳酸锂晶体的析出速度和结晶质量不同，从而造成结晶度与粒径不同；通过调节高极性有机溶剂与碳酸盐与锂盐的反应体系水溶液的比值，增大碳酸锂的过饱和度，使其快速成核析出结晶度低、尺寸均一的碳酸锂沉淀。

[0029] 实施例3

本实施例提供一种纳米碳酸锂的制备方法，包括如下步骤：

于 250 mL 反应容器中，配制总体积为 100 mL 的碳酸钠与硫酸锂的反应体系，其中碳酸钠与硫酸锂浓度均为 0.2mol/L ，并调节体系的 pH 值为 11 ；

在碳酸钠与硫酸锂的反应体系中一次性加入 100 mL 高极性有机溶剂二甲基亚砜，搅拌使溶液混合均匀，两分钟后将溶液快速转移至离心管中进行离心处理（转速 5000 r/min ），倒去离心所得上清液，收集离心所得沉淀，用少量去离子水洗涤三次，最后置于真空烘箱中进行干燥，干燥温度为 40°C ，干燥时间 24 h ，得到纳米碳酸锂。

[0030] 由于碳酸钠，硫酸锂，碳酸锂在二甲基亚砜中均不溶解，且碳酸锂的溶解度最小，所以反应体系引入二甲基亚砜后碳酸锂会快速析出，体系中引入的二甲基亚砜不仅起溶析作用，同时也起分散作用；

实验结果表明：该实施例制备得到的碳酸锂的比表面积可达 $25\text{ m}^2/\text{g}$ ，其形貌如图3所示，对比实施例2，二甲基亚砜的添加量保持不变，提高碳酸钠和硫酸锂的浓度后，所得的碳酸锂纳米颗粒的粒径尺度均一，约为 100 nm ；XRD谱图显示碳酸锂纳米结晶度基本保持不变（如图5所示），而回收产率进一步提高可达 94.2% ，其产品经洗涤纯化后纯度可达 96% 以上。

[0031] 实施例4

本实施例提供一种纳米碳酸锂的制备方法，包括如下步骤：

于 250 mL 反应容器中，配制总体积为 100 mL 的碳酸钠与硫酸锂的反应体系，其中碳酸钠与硫酸锂浓度均为 0.4mol/L ，并调节体系的 pH 值为 11 ；

在碳酸钠与硫酸锂的反应体系中一次性加入 100 mL 高极性有机溶剂二甲基亚砜，搅拌使溶液混合均匀，两分钟后将溶液快速转移至离心管中进行离心处理（转速 5000 r/min ），倒去离心所得上清液，收集离心所得沉淀，用少量去离子水洗涤三次，最后置于真空烘箱中进行干燥，干燥温度为 40°C ，干燥时间 24 h ，得到纳米碳酸锂。

[0032] 由于碳酸钠、硫酸锂、碳酸锂在二甲基亚砜中均不溶解，且碳酸锂的溶解度最小，所以反应体系引入二甲基亚砜后碳酸锂会快速析出，溶剂二甲基亚砜不仅起溶析作用，同时对碳酸锂晶体也起分散作用；

实验结果表明：该实施例制备得到的碳酸锂的形貌仍然保持了较小的粒径尺寸，对比实施例2，增加碳酸钠和硫酸锂的浓度后，碳酸锂的比表面积可达 $30\text{ m}^2/\text{g}$ ，且尺寸没有

明显改变,粒径仍然保持均一,约为50 nm,但碳酸锂纳米颗粒的结晶度大幅减少,同时回收产率得到了极大的提高,约为98.2%,其产品经洗涤纯化后纯度可达95%以上。

[0033] 在实施例2-4中,碳酸盐的浓度为0.1-0.4mol/L,即100-400 mM。碳酸盐的浓度越高,碳酸根离子的浓度越大,在溶析剂加入后碳酸锂的过饱和度就越大,从而使其更容易结晶析出;因此,碳酸盐的浓度会影响回收产率,碳酸盐浓度越大,回收产率越高。但是,碳酸盐的浓度超过0.4 mol/L时,溶析剂的加入会带来硫酸钠等杂质,使制得的碳酸锂纯度降低。本发明实施例采用浓度为0.1-0.4mol/L的碳酸盐,是综合考虑了回收产率和纯度等多方面因素而确定的。

[0034] 在实施例2-4中,锂盐的浓度为0.1-0.4 mol/L,即100-400 mM。锂盐的浓度越高,锂离子的浓度越大,在溶析剂加入后碳酸锂的过饱和度就越大,从而使其更容易结晶析出;因此,锂盐的浓度会影响回收产率,锂盐浓度越大,回收产率越高。但是,锂盐的浓度超过0.4 mol/L时,溶析剂的加入会带来硫酸钠等杂质,使制得的碳酸锂纯度降低。本发明实施例采用浓度为0.1-0.4mol/L的锂盐,是综合考虑了回收产率和纯度等多方面因素而确定的。提高碳酸钠和硫酸锂的浓度后,有效地增加了碳酸锂的回收产率,同时保持了简单的工艺流程和温和的反应条件,便于直接工业化。

[0035] 实施例5

本实施例提供一种纳米碳酸锂的制备方法,包括如下步骤:

于250 mL反应容器中,配制总体积为100 mL的碳酸钠与氯化锂和氢氧化锂的反应体系,其中碳酸钠的浓度为0.2mol/L、氯化锂、氢氧化锂等体积加入,锂离子的最终浓度为0.2mol/L,并调节体系的pH值为11;

在碳酸钠与氯化锂和氢氧化锂的反应体系中一次性加入100mL高极性有机溶析剂二甲基亚砷,搅拌使溶液混合均匀,两分钟后将溶液快速转移至离心管中进行离心处理(转速5000 r/min),倒去离心所得上清液,收集离心所得沉淀,用少量去离子水洗涤三次,最后置于真空烘箱中进行干燥,干燥温度为40℃,干燥时间24 h,得到纳米碳酸锂。

[0036] 由于碳酸钠、氯化锂、氢氧化锂、碳酸锂在二甲基亚砷中均不溶解,且碳酸锂的溶解度最小,所以反应体系引入二甲基亚砷后碳酸锂会快速析出,溶析剂二甲基亚砷不仅起溶析作用,同时对碳酸锂晶体也起分散作用;

实验结果表明:该实施例采用碳酸钠与氯化锂和氢氧化锂的反应体系制备纳米碳酸锂时其比表面积可达20m²/g,,碳酸锂的体尺寸没有明显改变,粒径仍然保持均一,约为135nm,同时仍然可以保持较高的回收产率,约为91.7%,其产品经洗涤纯化后纯度可达99%以上。

[0037] 实施例6

本实施例提供一种纳米碳酸锂的制备方法,包括如下步骤:

于250 mL反应容器中,配制总体积为100 mL的碳酸钾和碳酸氢钠与硫酸锂的反应体系,其中碳酸钾、碳酸氢钠等体积加入碳酸根离子的最终浓度为0.4mol/L、硫酸锂的浓度为0.4 mol/L,并调节体系的pH值为11;

在碳酸钾和碳酸氢钠与硫酸锂的反应体系中一次性加入10 mL高极性有机溶析剂乙二醇和苄苯亚砷(其混合溶液中,乙二醇和苄苯亚砷体积比为1:1),搅拌使溶液混合均匀,两分钟后将溶液快速转移至离心管中进行离心处理(转速5000 r/min),倒去离心所得

上清液,收集离心所得沉淀,用少量去离子水洗涤三次,最后置于真空烘箱中进行干燥,干燥温度为40℃,干燥时间24h,得到纳米碳酸锂。

[0038] 由于碳酸钾、碳酸氢钠、硫酸锂、碳酸锂在乙二醇和苄苯亚砷中均不溶解,且碳酸锂的溶解度最小,所以反应体系引入乙二醇和苄苯亚砷后碳酸锂会快速析出,溶析剂乙二醇和苄苯亚砷不仅起溶析作用,同时对碳酸锂晶体也起分散作用;

实验结果表明:该实施例采用碳酸钾和碳酸氢钠与硫酸锂的反应体系制备纳米碳酸锂时其比表面积可达 $15\text{ m}^2/\text{g}$,碳酸锂的体尺寸没有明显改变,粒径仍然保持均一,约为200 nm,同时仍然可以保持较高的回收产率,约为90.8%,其产品经洗涤纯化后纯度可达97%以上。

[0039] 实施例7

本实施例提供一种纳米碳酸锂的制备方法,包括如下步骤:

于250 mL反应容器中,配制总体积为100 mL的碳酸钾和碳酸氢钠与氯化锂和氢氧化锂的反应体系,其中碳酸钾、碳酸氢钠等体积加入,碳酸根离子的最终浓度为0.1 mol/L,氯化锂、氢氧化锂等体积加入,锂离子的最终浓度为0.1 mol/L,并调节体系的pH值为11;

在碳酸钾和碳酸氢钠与氯化锂和氢氧化锂的反应体系中一次性加入100 mL高极性有机溶析剂丙三醇和二乙基亚砷的混合溶液(其混合溶液中,丙三醇和二乙基亚砷体积比为1:1),搅拌使溶液混合均匀,两分钟后将溶液快速转移至离心管中进行离心处理(转速5000 r/min),倒去离心所得上清液,收集离心所得沉淀,用少量去离子水洗涤三次,最后置于真空烘箱中进行干燥,干燥温度为40℃,干燥时间24 h,得到纳米碳酸锂。

[0040] 由于碳酸钾、碳酸氢钠、氯化锂、氢氧化锂,碳酸锂在丙三醇和二乙基亚砷混合溶液中均不溶解,且碳酸锂的溶解度最小,所以反应体系引入丙三醇和二乙基亚砷的混合溶液后碳酸锂会快速析出,溶析剂丙三醇和二乙基亚砷混合溶液不仅起溶析作用,同时对碳酸锂晶体也起分散作用;

实验结果表明:该实施例采用碳酸钾和碳酸氢钠与氯化锂和氢氧化锂的反应体系制备纳米碳酸锂的比表面积可达 $19\text{ m}^2/\text{g}$,并采用丙三醇和二乙基亚砷的混合溶液做溶析剂时,碳酸锂的体尺寸没有明显改变,粒径仍然保持均一,约为148nm,同时仍然可以保持较高的回收产率,约为91.3%,其产品经洗涤纯化后纯度可达99%以上。

[0041] 实施例8

本实施例提供一种纳米碳酸锂的制备方法,包括如下步骤:

于250 mL反应容器中,配制总体积为100 mL的碳酸钠与硫酸锂的反应体系,其中碳酸钠与硫酸锂浓度均为0.02mol/L,并调节体系的pH值为11;

在碳酸钠与硫酸锂的反应体系中一次性加入500 mL高极性有机溶析剂二甲基亚砷,搅拌使溶液混合均匀,两分钟后将溶液快速转移至离心管中进行离心处理(转速5000 r/min),倒去离心所得上清液,收集离心所得沉淀,用少量去离子水洗涤三次,最后置于真空烘箱中进行干燥,干燥温度为40℃,干燥时间24 h,得到纳米碳酸锂。

[0042] 由于碳酸钠、硫酸锂与碳酸锂在二甲基亚砷中均不溶解,且碳酸锂的溶解度最小,所以反应体系引入二甲基亚砷后碳酸锂会快速析出,二甲基亚砷不仅起溶析作用,同时对碳酸锂晶体也起分散作用;

实验结果表明:该实施例制备得到的碳酸锂比表面积可达 $13.3\text{ m}^2/\text{g}$,且粒径尺度

均一,约为450nm。该法工艺流程简单,实施成本低,反应条件温和,回收产率约为68.0%,其产品纳米碳酸锂经洗涤纯化后纯度可达99%以上。

[0043] 在实施例中,碳酸盐包括碳酸钠、碳酸钾和碳酸氢钠中的至少一种;锂盐包括硫酸锂、氯化锂和氢氧化锂中的至少一种。

[0044] 本发明实施例提供的纳米碳酸锂的制备方法,整个制备过程中无结垢现象产生,对反应容器无损害,所制备碳酸锂样品易得,可通过离心或过滤分离直接获得;并且回收产率高,工艺流程简单,反应条件温和(室温20℃),实施成本低,便于工业化用途。

[0045] 本发明实施例制备得到的纳米碳酸锂具有回收产率高,比表面大(BET比表面积可达13-30 m²/g),纯度高(能达到95%以上)、结晶度低、纳米级(粒径在50-500 nm)、均一粒径等优点。

[0046] 对比例1

本对比例未在碳酸钠与硫酸锂的反应体系中添加溶析剂,结果未制备出碳酸锂,过程如下:

于250 mL反应容器中,配制总体积为100 mL的碳酸钠与硫酸锂的反应体系,其中碳酸钠与硫酸锂浓度均为0.1 mol/L,搅拌使溶液混合均匀,不加入溶析剂,未见碳酸锂析出。

[0047] 这是由于在室温(20℃)时碳酸锂的临界饱和浓度约为0.117mol/L,而该条件下,碳酸锂的实际浓度为0.1 mol/L低于其临界饱和浓度,导致其无法析出。故在不引入溶析剂的条件下,达不到有效回收碳酸锂的目的,更加不可能制备出低结晶度、尺寸均一的高活性纳米碳酸锂。

[0048] 对比例2

本对比例提供一种添加低极性溶析剂乙醇制备碳酸锂的方法,包括如下步骤:

于250 mL反应容器中,配制总体积为100 mL的碳酸钠与硫酸锂的反应体系,其中碳酸钠与硫酸锂浓度均为0.1 mol/L。

[0049] 在碳酸钠与硫酸锂的反应体系中一次性加入100 mL溶析剂乙醇,搅拌使溶液混合均匀,两分钟后将溶液快速转移至离心管中进行离心处理(转速5000 r/min),倒去离心所得上清液,收集离心所得沉淀,用少量去离子水洗涤三次,最后置于真空烘箱中进行干燥,干燥温度为40℃,干燥时间24 h,得到纳米碳酸锂。

[0050] 实验结果表明:尽管以低极性的乙醇为溶析剂,碳酸锂也可以析出,但实验结果表明该法所得到的碳酸锂产品粒径尺度均一性差,分布范围广从几百纳米到微米级不等,比表面积小(6.0 m²/g)(如图4所示),不符合电池级碳酸锂为粒径均一、纳米级颗粒的要求;而在同等条件下采用高极性的二甲基亚砜为机溶析剂,则可以快速得到粒径均一(约为130 nm)、比表面积大(22.7 m²/g)和结晶度低的纳米级碳酸锂,完全符合电池级碳酸锂的要求,回收产率更高可达93%以上(见表1)。并且,采用乙醇做溶析剂所得到的碳酸锂颗粒的结晶速率慢,结晶度明显升高(见图5),回收产率明显低(约为63.8%)。

[0051] 表1采用不同溶析剂调控下碳酸锂性质的比较

溶析剂	回收产率	粒径尺寸	结晶度	比表面积	结晶速率
乙醇	63.8%	几百纳米到微米不等	高	6.0 m ² /g	慢
二甲基亚砜	93.2%	130 nm	低	22.7 m ² /g	快

此外,以低极性的乙醇为溶析剂,存在易挥发、沸点低、热稳定性差、危险性高的明显缺点,不便工业化;而以高极性的二甲基亚砜为溶析剂,其不易挥发、沸点高、热稳定性好、安全性高的特点更有利于直接工业化。

[0052] 本发明图5为实施例2和3与对比例2制备得到的碳酸锂样品的X射线衍射图(XRD)。XRD图谱中峰型宽度与样品结晶度相关,一般谱峰越宽则样品的结晶度越低。实施例2和实施例3所制备碳酸锂样品的XRD峰宽不同,所以结晶度不同。实施例2与对比例2相比较,其XRD峰宽要明显宽于对比例2,从而说明乙醇做溶析剂时无法制备低结晶度的纳米碳酸锂,而二甲基亚砜做溶析剂时则可以很好地制备出所需的低结晶度纳米碳酸锂。

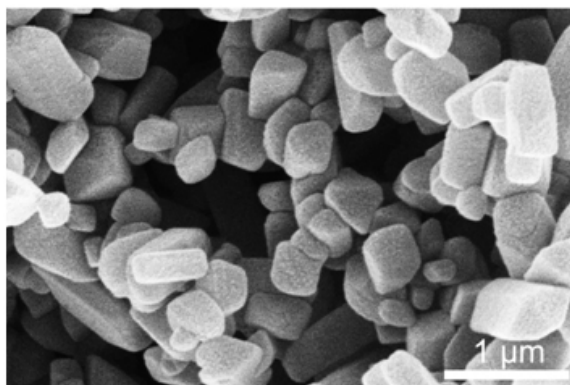


图1

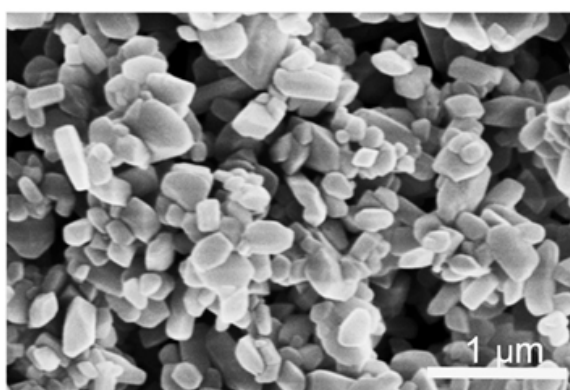


图2

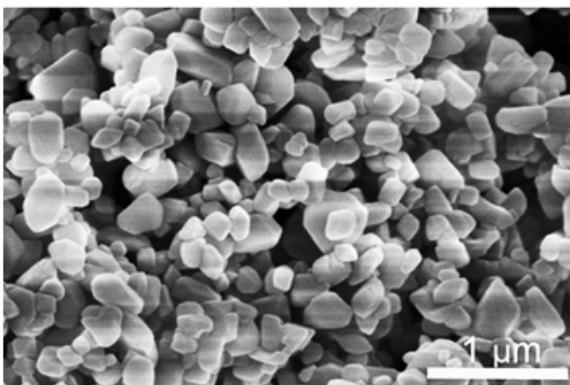


图3

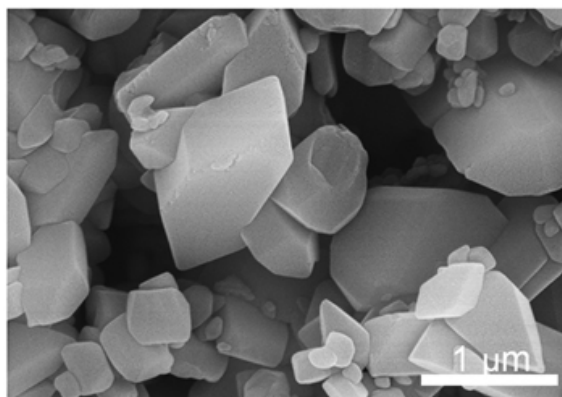


图4

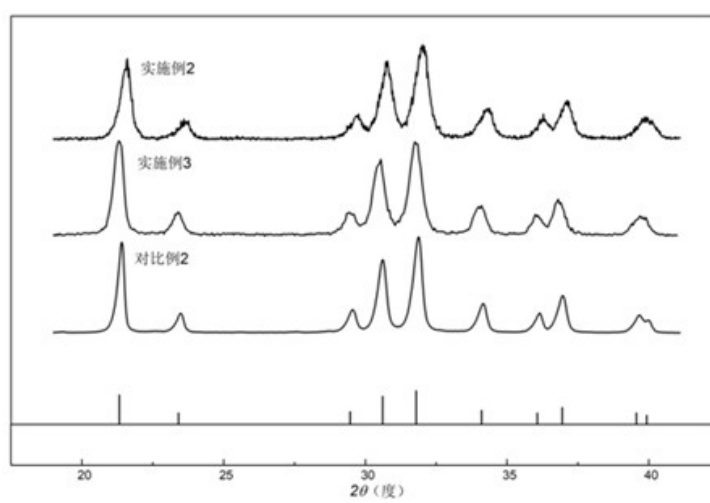


图5