



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110062746 B

(45) 授权公告日 2022.05.24

(21) 申请号 201780077059.2

U.维特尔曼

(22) 申请日 2017.12.18

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110062746 A

专利代理师 石克虎 李志强

(43) 申请公布日 2019.07.26

(51) Int.Cl.
C01D 15/02 (2006.01)

(30) 优先权数据
102016225882.6 2016.12.21 DE

(56) 对比文件
CN 102515211 A, 2012.06.27
JP 2012121780 A, 2012.06.28
JP H11209122 A, 1999.08.03
JP H11209123 A, 1999.08.03
JONG-WAN KIM et al.. Thermal and
Carbothermic Decomposition of Na₂CO₃ and
Li₂CO₃.《METALLURGICAL AND MATERIALS
TRANSACTIONS B》.2001,第32B卷17-24.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.06.13

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/083246 2017.12.18

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/114760 DE 2018.06.28

(73) 专利权人 雅宝德国有限责任公司
地址 德国法兰克福

审查员 白婧

(72) 发明人 R.迪茨 J.威廉斯 D.豪克

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称
用于产生氧化锂的方法

(57) 摘要
本发明涉及一种用于产生氧化锂的新颖方法以及所述氧化锂的用途,其中使碳酸锂在720℃至1200℃的温度范围内的反应条件下与元素碳或形成元素碳的碳源反应,并且其中所述反应在基本排除氧的情况下(即,在真空下或在对碳惰性、例如含有N₂、Ar或其他惰性气体的气体气氛中)进行,并且所述反应在容器中进行,所述容器的产物接触表面耐反应物和产物腐蚀。根据所述方法获得的所述氧化锂用于产生纯氢氧化锂溶液或用于产生玻璃、玻璃陶瓷或结晶陶瓷,例如锂离子导电陶瓷。

1. 一种用于在720°C至1200°C范围内的温度的反应条件下由碳酸锂和元素碳或形成元素碳的碳源产生粉末状氧化锂的方法,其特征在于所述反应在基本排除氧的情况下进行并且所述反应在容器中进行,所述容器具有选自玻璃碳、铝酸锂、碳涂覆的陶瓷、C涂覆的石英和钽的产物接触表面。

2. 一种用于在720°C至1200°C范围内的温度的反应条件下由碳酸锂和元素碳或形成元素碳的碳源产生粉末状氧化锂的方法,其特征在于所述反应在基本排除氧的情况下进行并且所述反应在具有耐反应物和产物腐蚀的产物接触表面的移动床反应器中进行。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于所述元素碳以1:0.5至1:1.5的所述碳酸锂与所述碳的化学计量比与所述碳酸锂反应。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于所述元素碳以炭黑或活性炭的形式使用,所述炭黑或活性炭具有最多1重量%的硫含量和最多2重量%的硅含量。

5. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于所述元素碳的来源是选自糖、甲烷、淀粉、纤维素、石蜡和石油的有机材料或有机材料混合物。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于所述温度在介于800°C与950°C之间的范围内。

7. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于所述反应在0.5巴至2巴范围内的压力在惰性气体气氛下进行,其中所述惰性气体气氛选自氮气、稀有气体和上述中两种或更多种的任何混合物。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述反应在移动床反应器中进行。

9. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于所述反应在旋转反应器中或在循环流化床反应器中进行。

10. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述反应在0.1毫巴至50毫巴范围内的压力的真空条件下进行。

11. 根据权利要求1或2所述的方法获得的氧化锂用于通过将所述氧化锂溶解于水中来产生纯氢氧化锂溶液的用途,选择水的量以使得所述氢氧化锂(LiOH)具有至少8重量%的浓度,并且通过过滤或离心除去不溶性成分。

12. 根据权利要求1或2所述的方法获得的氧化锂无需通过压碎或研磨来事先改变所述氧化锂而用于产生用于锂电池的阴极材料的用途。

13. 根据权利要求1或2所述的方法获得的氧化锂无需通过压碎或研磨来事先改变所述氧化锂而用于产生玻璃、玻璃陶瓷或结晶陶瓷的用途。

14. 根据权利要求13所述的氧化锂的用途,其特征在于所述玻璃、玻璃陶瓷或结晶陶瓷在室温下具有至少 10^{-5} S/cm的锂电导率。

15. 根据权利要求1或2的方法制备的粉末状氧化锂,其特征在于,所述粉末状氧化锂是可流动的。

用于产生氧化锂的方法

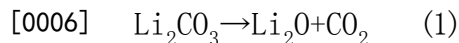
[0001] 本发明涉及一种用于产生粉末状氧化锂的经济方法以及所述粉末状氧化锂的用途。

[0002] 氧化锂目前用作生产玻璃、玻璃陶瓷、陶瓷和锂电池的正电极的原材料。此外，它可用于产生氢氧化锂。

[0003] 氧化锂可通过在含氧气氛中燃烧锂金属来产生。这一过程是不经济的，因为它从金属锂开始，金属锂是经由耗能的熔盐电解产生的。

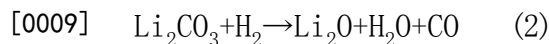
[0004] Li_2O 可以进一步通过在 300°C - 400°C 下过氧化锂 Li_2O_2 的热分解来产生。而且，这种方法在经济上是不利的，因为它是两步法并且需要氢氧化锂和有害氧化剂过氧化氢作为起始化合物。

[0005] 最后，已知从锂基化学品碳酸锂开始的方法。通过在最大值 $2000\mu\text{mHg}$ 的压力下在铂坩埚中（即熔融碳酸锂）在约 1000°C 下的热分解，呈团块状形式的氧化物根据以下反应产生：



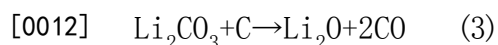
[0007] 所述氧化物必须在进一步使用之前进行研磨 (D.S.Applegate, R.B.Poeppel: *Advances in Ceramics*, 第25卷, "Fabrication and properties of lithium ceramics", I.J.Hastings和G.W.Hollenberg编辑, 1989, 111-116)。在 $<10^{-5}$ 托的非常低的压力下，热分解也可在低于 720°C 的 Li_2CO_3 的熔点下发生 (T.Takahashi, H.Watanabe, *Fusion Eng.Design* 8 (1989) 399-405)。然而，在技术装置中可能不能经济地达到此类低压。

[0008] 此外，已知通过氢气在 400°C - 725°C 的温度范围内根据以下反应还原碳酸锂



[0010] (JP2014047117A)。由于在高温下使用爆炸性氢气，这种方法具有安全相关的缺点。

[0011] 最后，炭黑可用作碳酸锂的还原剂 (J.-W.Kim, H.-G.Lee, *Metallurgical Mat.Trans.B*, 32B (2001) 17-24)。碳热分解不需要真空，而是在氩气流下进行，并且在氧化铝坩埚中根据以下反应在高于约 720°C 的温度下快速：



[0013] 在此的缺点是碳酸酯熔体对用作容器材料的氧化铝的强腐蚀作用，如在自己的实验中所发现的（参见对比实施例）。通过形成 LiAlO_2 除去坩埚质量。不存在坩埚壁的钝化。氧化锂变得被 LiAlO_2 反复污染。因此，氧化铝坩埚不能用于产生高纯度氧化锂。使用焦炭、木炭、活性炭、糖、合成石墨等的碳热分解也可在高于 500°C 、但低于 720°C 的温度下进行，即同时避免碳酸锂的熔融 (JP2012121780A)。在这种情况下，将预期相对长的反应时间。类似地，包埋于聚合物树脂中的碳酸锂可在介于 600°C 与 700°C 之间的温度范围内还原为粒状氧化锂 (JP11209122A)。缺点是至少6小时的长反应时间和氧化物以颗粒形式获得的事实。为了进一步使用，例如用于产生锂电池的电极材料，然后必须预先将产物研磨。

[0014] 本发明的目的是提供一种使用基本原材料碳酸锂的简单且单级方法，通过所述方法可在经济、简单的反应条件下以高纯度产生粉末状氧化锂。

[0015] 根据本发明,所述目的通过一种方法来实现,其中使碳酸锂在720°C至1200°C的温度范围内的反应条件下与元素碳或形成元素碳的碳源反应,其中所述反应在基本排除氧的情况下进行并且所述反应在容器中进行,所述容器的产物接触表面耐反应物和产物腐蚀。所述反应在减压,例如“技术真空”(即在0.1至50毫巴的压力范围内)下或在对碳惰性或基本上惰性的气体气氛下在约0.5至2巴的压力下进行。优选氮气或稀有气体(优选氩气)或惰性气体的混合物可用作惰性气体气氛。

[0016] 还从商业角度来看,为了获得令人满意的反应速率,所述反应在碳酸锂的熔融温度以上,即高于约720°C-730°C发生。优选地,所述反应温度在介于800°C与950°C之间的范围内。在这些条件下,通常观察到少于5小时、优选少于3小时的反应时间。在900°C下,根据热重分析,反应时间是约30分钟。元素碳以粉末形式使用。优选使用可商购的炭黑或活性炭,例如炉法炭黑(furnace carbon black)(用于汽车轮胎的炭黑)如炭黑N220和N110、气体炭黑如Timcal C45、导电炭黑或热裂法炭黑(thermal carbonblack)如N990热裂法炭黑。这些碳可含有最多1重量%的硫和最多2重量%的硅。由石油产生的用于汽车轮胎的可商购的廉价炭黑也特别适合具有以下杂质分布:2300ppmNa、1900ppm S、200ppm Ca、100ppmFe、约1重量%Si。出人意料地发现,通过简单的固/液分离方法,即例如通过过滤或离心,可在本发明的氢氧化锂水溶液制剂中大量分离所提及的污染物。

[0017] 代替元素碳,可使用有机含碳材料作为还原剂。有机材料在上述非氧化(排除氧)高温条件下完全焦化元素碳和挥发性副产物。无论是按原样使用还是通过有机材料的热分解(焦化)在反应条件下形成的元素碳都以1:0.5至1:1.5的碳酸锂与碳的化学计量摩尔比使用。

[0018] 已出人意料地发现,反应产物氧化锂虽然由熔融碳酸锂形成,但是作为可流动粉末获得。为了进一步使用,因此不必通过以可控制的形式压碎或研磨来转移反应产物。

[0019] 为了避免产物中的污染物,以及从成本的角度来看,所述反应在反应容器中进行是必要的,所述反应容器的产物接触表面针对反应物以及反应产物在很大程度上是惰性的并且长期耐腐蚀。例如,玻璃碳、铝酸锂或碳涂覆的陶瓷,例如石英载C可用作这种耐性构造材料。此外,钽具有适度的稳定性。再次出人意料地发现,玻璃碳坩埚针对碳酸锂熔体和所形成的氧化锂是腐蚀稳定的。这是未预期的,因为已知碳在高温下使碳酸锂还原,伴随氧化锂形成,并且由此根据等式3消耗。在自己的实验中发现金属材料通常是不可用的。例如,钽坩埚在单次使用后已经破碎。另一方面,钽具有有限的稳定性。

[0020] 在最简单的情况下,所述反应可在静态条件下进行,即没有搅拌并且没有移动。优选地,所述反应在移动床反应器中进行。为此目的,将反应混合物放入旋转管或循环流化床反应器中至所需温度,并相应地反应为产物氧化锂。在均质化条件下,有可能进一步提高反应速率。

[0021] 还有可能通过感应加热在外部冷却的反应空间中液化碳和碳酸锂的混合物,并且因此使两种反应物反应。由于外部冷却,形成一层冷冻熔体,以使得被连续泵送或推动通过反应容器的熔融反应混合物不与容器材料(例如铜)接触。这种程序通过术语“凝壳技术(skull technique)”已知。

[0022] 根据本发明的含氧化锂的反应混合物可用于例如通过将反应产物溶解在水中来产生纯氢氧化锂溶液。应选择水的量以使得反应产物氢氧化锂(LiOH)具有至少8重量%的

浓度。优选地, LiOH浓度是至少9重量%。任何过量的碳都不溶于水, 因此它可通过过滤或离心容易地除去。出人意料地观察到, 更多的污染物(如经由碳源或硫引入的硅) 被转化成水不溶性产物, 以使得这些也可通过简单的固/液分离方法分离。以这种方式, 获得纯氢氧化锂溶液, 可通过已知的方法由所述纯氢氧化锂溶液产生纯的固体氢氧化锂或氢氧化锂一水合物。通过根据本发明的方法产生的10%LiOH溶液的纯度优选地是至少99.8%。主要经由碳源引入的污染物硅和硫的浓度基于所含的LiOH分别优选不超过0.05重量%和0.1重量%。在随后的LiOH x H₂O结晶中, 可进一步消减污染物。根据本发明的氧化锂可用于产生锂电池的阴极材料(正电极材料) 和用于产生玻璃、玻璃陶瓷或结晶陶瓷。非常特别优选的是用于锂导电玻璃、玻璃陶瓷或陶瓷。此类材料, 例如LLZO(具有石榴石结构的锂镧锆氧化物) 在室温(RT) 下具有至少10⁻⁵S/cm的锂电导率。

[0023] 实施例1: 通过在玻璃碳坩埚中碳酸锂的碳热分解产生氧化锂

[0024] 将8.6g的Li₂CO₃ (116mmol) 与1.4g的C(炭黑N220, 116mmol C) 一起填充到带有ISO螺纹的瓶中, 在台车上混合并且填充到由玻璃碳制成的坩埚中, 床高度是0.75cm。

[0025] 将坩埚在石英玻璃管中连续用50l的N₂/h冲洗并在管式炉中加热至900°C。在4小时后, 开始冷却。

[0026] 所获得的产物是: 3.4g(理论值的100%) 淡灰色粉末。总碱(酸量法滴定) 得到以下结果: 66.1mmol OH⁻/g, 对应于98.8%Li₂O。通过ICP(电感耦合等离子体) 测定以下污染物: 0.50重量%Si; 0.35重量%S; 0.03重量%Na; 0.03重量%Ca; 0.005重量%Al

[0027] 总有机碳(TOC): 0.1重量%C并且

[0028] XRD: 仅Li₂O的反射。

[0029] 粒度分布(用来自Malvern Instruments的Mastersizer 3000测量):

[0030] D₁₀ = 30μm

[0031] D₅₀ = 69μm

[0032] D₉₀ = 163μm

[0033] 未观察到坩埚的可测量的质量变化, 重量差异<0.01g。将同一坩埚用于另外10次实验, 未观察到任何微观结构破坏或重量变化。

[0034] 实施例2: 由氧化锂产生纯氢氧化锂水溶液

[0035] 将2.1g来自实施例1的产物溶解于31.0g水中, 并且滤出不溶性残余物。对澄清的无色滤液进行了分析:

[0036] 总碱(酸量法滴定)。4.25mmol/g, 对应于10.2重量%LiOH(理论值的97%)

[0037] 碳酸盐滴定: 0.15重量%Li₂CO₃。

[0038] 通过所述溶液的ICP分析发现以下污染物:

[0039] 8ppm Fe; Na、K<10ppm; 60ppm S; 14ppm Si

[0040] 所形成的氢氧化锂的纯度是约99.9%(基于所含的LiOH-固体)。

[0041] 外推至所用的氧化锂, 主要污染物因此消减如下:

[0042] Si: 96%

[0043] S: 73%

[0044] 对比实施例1通过在Al₂O₃坩埚中碳酸锂的碳热分解产生氧化锂

[0045] 如实施例1中, 使8.6g的碳酸锂粉末和1.6g的N220型炭黑的混合物在由Al₂O₃制成

的坩埚中在900℃下反应以形成氧化锂。

[0046] 反应产物含有0.34重量%Al。相比之下,在玻璃碳坩埚中产生的产物仅0.005重量%Al。通过腐蚀除去0.05重量%的坩埚质量。在随后的实验中,观察到类似的除去率。因此,不存在表面的钝化。

[0047] 对比实施例2通过在Ti内衬的坩埚中碳酸锂的碳热分解产生氧化锂

[0048] 将钛箔置于玻璃碳坩埚的底部,并在顶部添加由8.6g的碳酸锂和1.6g的N220型炭黑组成的均化反应混合物。使所述反应混合物在与实施例1中所描述相同的条件下反应以形成氧化锂。

[0049] 在反应过程中,箔变白并变脆。它在轻微的机械应力下已经崩解,并且不能与形成的 Li_2O 完全分离。