

电解锰渣洗液可控制备类球形 Mn_3O_4 的研究^①

付德进^{1,2}, 王海峰^{1,2,3}, 勾碧波^{1,2}, 李明东^{1,2}, 王芹^{1,2}, 黄碧芳^{1,2}, 王家伟^{1,2,3}

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州省冶金工程与过程节能重点实验室, 贵州 贵阳 550025; 3. 贵州省电池用锰材料工程技术研究中心, 贵州 铜仁 554300)

摘要: 以硫酸锰溶液为原料, 采用空气为氧化剂, 原位制备类球形四氧化三锰, 研究了反应时间、反应温度、溶液 pH 值和空气流量等对合成产物性能的影响。结果表明, 适宜的合成条件为: 反应时间 6 h、反应温度 80 °C、溶液 pH=9、空气流量 20 L/min, 此时制备的四氧化三锰结晶度高, 微观形貌为规则类球形颗粒, 分散性较好, 颗粒大小均匀, 粒径约为 150 nm, 比表面积 9.85 m²/g, 振实密度 1.93 g/cm³。

关键词: 硫酸锰; 球形; 四氧化三锰; 电解锰渣; 氧化剂

中图分类号: TB302

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.02.030

文章编号: 0253-6099(2023)02-0135-05

Preparation of Spherical Mn_3O_4 from Washing Solution of Electrolytic Manganese Residue

FU Dejin^{1,2}, WANG Haifeng^{1,2,3}, GOU Bibo^{1,2}, LI Mingdong^{1,2}, WANG Qin^{1,2}, HUANG Bifang^{1,2}, WANG Jiawei^{1,2,3}

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China; 2. Guizhou Key Laboratory of Metallurgical Engineering and Process Energy Conservation, Guiyang 550025, Guizhou, China; 3. Guizhou Provincial Engineering Technology Research Center of Manganese Materials for Batteries, Tongren 554300, Guizhou, China)

Abstract: A kind of spherical Mn_3O_4 was prepared in situ with manganese sulfate solution as raw material and air as oxidant, and the effects of factors, such as time and temperature of reaction process, the pH value of solution and air flow rate, on the properties of synthesized product were investigated. It is found that under the appropriated conditions, including reaction time of 6 h and reaction temperature of 80 °C, pH of 9 for the solution and air flow rate at 20 L/min, the synthesized Mn_3O_4 has a micro-morphology of regular nano-spherical particles in a uniform size around 150 nm, showing a high crystallinity and a good dispersion. Its specific surface area is 9.85 m²/g and the tap density is 1.93 g/cm³.

Key words: manganese sulfate; spherical; trimanganese tetraoxide (Mn_3O_4); electrolytic manganese residue; oxidant

锰酸锂 ($LiMn_2O_4$) 作为电池正极材料, 因价格相对廉价、制备工艺简单和对环境无污染等优点备受关注^[1-5]。近年来, 类球形四氧化三锰在锂电池行业广泛应用^[6-8]。有研究表明, 与二氧化锰相比, 类球形四氧化三锰制备的 $LiMn_2O_4$ 具有更优良的电化学性能, 可显著提升电池材料比容量以及倍率性能^[9-12]。此外, 四氧化三锰与锰酸锂均为尖晶石结构, 以四氧化三锰制备锰酸锂时内部结构不会发生剧烈变化, 材料结构更稳定, 因此以四氧化三锰代替二氧化锰制备锰酸锂

是电池行业发展新趋势^[13-18]。本文以电解锰渣洗液为原料、自制的复配调节剂为 pH 值调节剂、空气为氧化剂, 制备四氧化三锰, 研究实验条件对产物性质的影响, 为后续电化学性能研究奠定基础。

1 实验原料与方法

1.1 实验原料

电解锰渣取自贵州某电解锰企业。电解锰渣与硫酸溶液混合反应, 得到硫酸锰浸出液, 经除硅、钙、铝、

① 收稿日期: 2022-10-26

基金项目: 国家自然科学基金(51864012); 贵州省科学合作计划项目([2019]1411); 铜市科研(2021)13号

作者简介: 付德进(1996—), 男, 贵州贵阳人, 硕士, 主要研究方向为高纯锰氧化物的制备。

通信作者: 王家伟(1980—), 男, 贵州贵阳人, 博士, 教授, 主要研究方向为锰系材料的制备。

铁、镁等杂质后得到实验原料——硫酸锰溶液,其 ICP 化学成分分析结果见表 1。

表 1 硫酸锰溶液 ICP 分析结果 mg/L

Mn	Mg	Si	Zn
78.62	0.28	0.01	0.34

主要试剂包括无水乙醇(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)和复配调节剂(笔者所在研究团队自制,药剂中主要元素为 C、H、O 和 N)。

主要设备包括 CR-P600 活塞式空气压缩机、HH-2J 数显恒温水浴锅、电子万用炉、P4Z 型真空抽滤泵、DHG-101-4B 恒温鼓风干燥箱、JJ-1 精密增力电动搅拌器、SZ-93A 自动双重纯水蒸馏器等。

1.2 实验步骤

配制 Mn^{2+} 浓度为 20 g/L 的硫酸锰溶液 1 L,倒入反应釜中,水浴加热至一定温度,搅拌速度 150 r/min,用 100 g/L 的复配调节剂溶液调制溶液 pH 值,通入空气,反应一定时间后过滤,滤渣用去离子水洗涤数次后放入恒温干燥箱中于 100 °C 下烘干 12 h,所得样品装袋备用。

1.3 性能表征

采用德国布鲁克公司 D8ADVANCEX 型射线粉末衍射仪进行物相鉴定;采用日本日立公司 SU8020 型场发射扫描电镜进行形貌观察;以美国麦克公司 ASAP2460 型全自动比表面积分析仪测定比表面积。

2 实验结果与讨论

2.1 反应时间对产物性能的影响

Mn^{2+} 浓度 20 g/L 的硫酸锰溶液 1 L、反应温度 80 °C、搅拌速度 150 r/min、溶液 pH=9、空气流量 20 L/min,不同反应时间下所得产物物相(XRD 图谱)、SEM 形貌以及比表面积和振实密度分别见图 1~3。

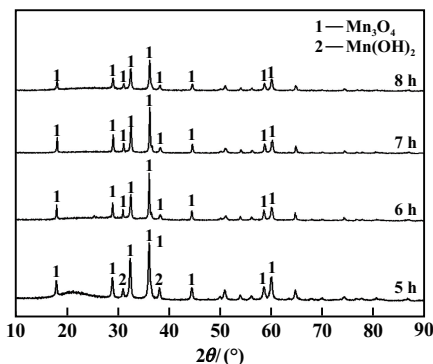
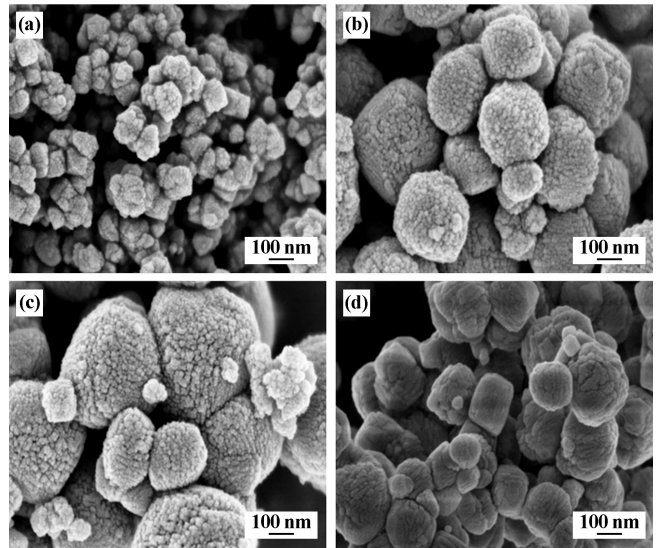


图 1 不同反应时间下产物 XRD 图谱



(a) 5 h; (b) 6 h; (c) 7 h; (d) 8 h

图 2 不同反应时间下产物 SEM 形貌

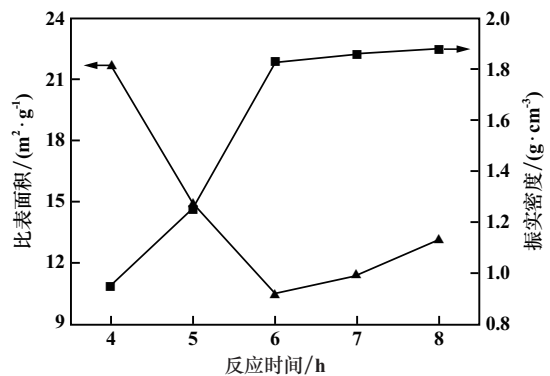


图 3 反应时间对产物比表面积和振实密度的影响

由图 1~2 可知,反应时间 5 h 时,产物物相成分为 Mn_3O_4 和 $Mn(OH)_2$,微观形貌由不规则颗粒团聚而成,团聚现象较严重,颗粒大小均匀,粒径约 70 nm;反应时间 6 h 时,产物物相成分为 Mn_3O_4 ,结晶度较好,基线平稳,衍射峰显著,微观形貌为规则纳米级类球形颗粒堆积而成,分散性较好,颗粒大小均匀,粒径约 150 nm,孔隙较丰富;反应时间 7 h 时,产物物相成分为 Mn_3O_4 ,微观形貌为不规则类球形颗粒,颗粒大小不均匀,粒径约 200 nm,孔隙较小;反应时间 8 h 时,产物物相成分为 Mn_3O_4 ,微观形貌呈不规则类球形颗粒,颗粒之间出现了棒状衔接,团聚现象较严重,孔隙较小,粒径约 150 nm。

由图 3 可知,反应时间 4 h 时,产物比表面积最大,为 $21.65 \text{ m}^2/\text{g}$,振实密度最小,为 $0.95 \text{ g}/\text{cm}^3$;反应时间 6 h 时,产物比表面积最小,为 $10.47 \text{ m}^2/\text{g}$,振实密度为 $1.83 \text{ g}/\text{cm}^3$;反应时间 8 h 时,产物比表面积为 $13.10 \text{ m}^2/\text{g}$,振实密度最大,为 $1.88 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。综合考虑,

反应时间 6 h 所得样品综合性能更好。

2.2 反应温度对产物性能的影响

反应时间 6 h, 其他条件不变, 反应温度对产物物相(XRD 图谱)、SEM 形貌、比表面积和振实密度的影响分别见图 4~6。

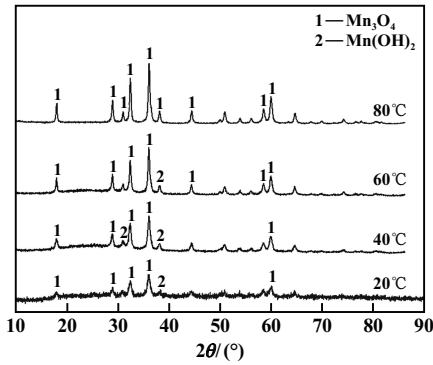
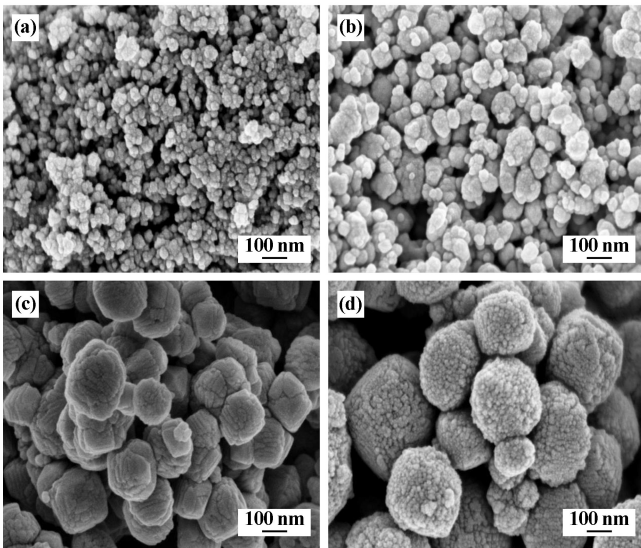


图 4 不同温度下产物 XRD 图谱



(a) 20 °C; (b) 40 °C; (c) 60 °C; (d) 80 °C

图 5 不同反应温度下产物 SEM 形貌

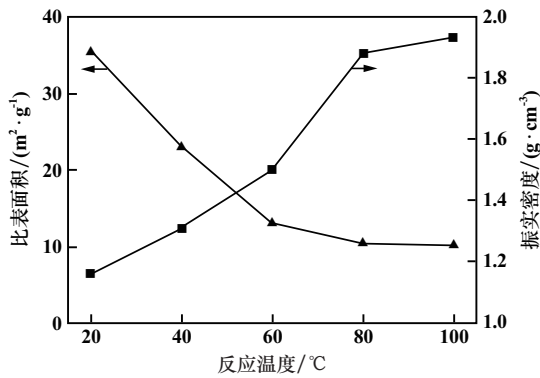


图 6 反应温度对产物比表面积和振实密度的影响

由图 4~5 可知, 反应温度 20 °C 时, 产物物相成分

为 Mn_3O_4 和 $Mn(OH)_2$, 毛刺现象较严重, 结晶度差, 微观形貌为规则纳米级球形颗粒团聚而成, 颗粒大小不均匀, 粒径约 30 nm; 反应温度 40 °C 时, 产物物相为 Mn_3O_4 和 $Mn(OH)_2$, 微观形貌为不规则球形颗粒, 颗粒大小不均匀, 粒径约 50 nm; 反应温度 60 °C 时, 产物物相成分主要为 Mn_3O_4 , 另含有少量 $Mn(OH)_2$, 微观形貌为不规则类球形颗粒, 颗粒大小不均匀, 粒径约 100 nm; 反应温度 80 °C 时, 产物物相成分为 Mn_3O_4 , 结晶度高, 微观形貌为规则纳米级类球形颗粒堆积而成, 分散性较好, 颗粒大小均匀, 粒径约 150 nm, 孔隙较丰富。

由图 6 可知, 反应温度 20 °C 时, 产物比表面积最大, 为 $35.55 \text{ m}^2/\text{g}$, 振实密度最小, 为 $1.16 \text{ g}/\text{cm}^3$; 反应温度 80 °C 时, 产物比表面积为 $10.47 \text{ m}^2/\text{g}$, 振实密度为 $1.88 \text{ g}/\text{cm}^3$; 反应温度 100 °C, 产物比表面积最小, 为 $10.22 \text{ m}^2/\text{g}$, 振实密度最大, 为 $1.93 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。综合考虑, 选择反应温度 80 °C。

2.3 溶液 pH 值对产物性能的影响

反应温度 80 °C, 其他条件不变, 溶液 pH 值对产物物相(XRD 图谱)、SEM 形貌以及比表面积和振实密度的影响分别见图 7~9。

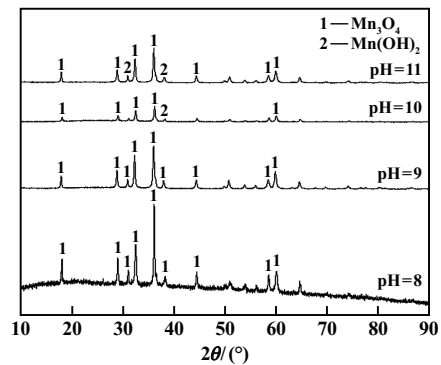
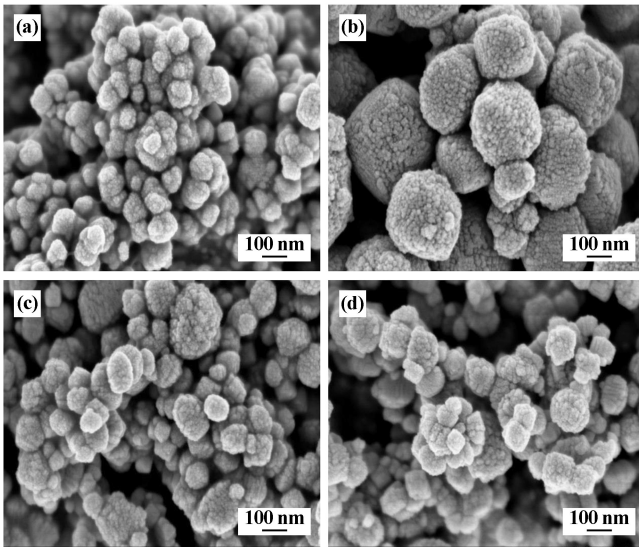


图 7 不同 pH 值时产物 XRD 图谱

由图 7~8 可知, pH=8 时, 产物物相成分为 Mn_3O_4 , 结晶度较好, 微观形貌为不规则纳米级球形颗粒团聚而成, 团聚现象较严重, 颗粒大小不均匀, 粒径约 50 nm; pH=9 时, 产物物相成分为 Mn_3O_4 , 基线平稳, 衍射峰显著, 微观形貌为规则纳米级类球形颗粒, 分散性较好, 颗粒大小均匀, 粒径约 150 nm; pH=10 时, 产物物相成分主要为 Mn_3O_4 , 另含有微量 $Mn(OH)_2$, 微观形貌为不规则类球形颗粒, 颗粒间团聚现象较严重, 粒径约 100 nm; pH=11 时, 产物物相成分为 Mn_3O_4 和 $Mn(OH)_2$, 微观形貌为规则类球形颗粒, 颗粒大小均匀, 粒径约 80 nm。

由图 9 可知, pH=7 时, 产物比表面积最大, 为 $38.53 \text{ m}^2/\text{g}$, 振实密度最小, 为 $1.0 \text{ g}/\text{cm}^3$; pH=9 时, 产

物比表面积为 $10.47 \text{ m}^2/\text{g}$, 振实密度最大, 为 $1.81 \text{ g}/\text{cm}^3$; pH=11 时, 产物比表面积最小, 为 $9.85 \text{ m}^2/\text{g}$, 振实密度为 $1.42 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。综合考虑, 选择溶液 pH=9。



(a) pH=8; (b) pH=9; (c) pH=10; (d) pH=11

图8 不同 pH 值时产物 SEM 形貌

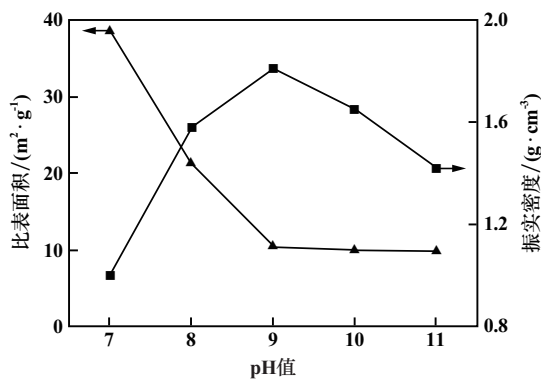


图9 pH 值对产物比表面积和振实密度的影响

2.4 空气流量对产物性能的影响

溶液 pH=9, 其他条件不变, 空气流量对产物物相 (XRD 图谱)、SEM 形貌、比表面积和振实密度的影响分别见图 10~12。

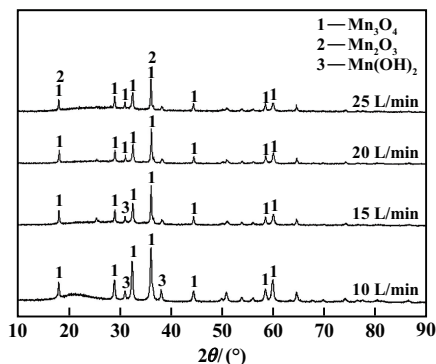
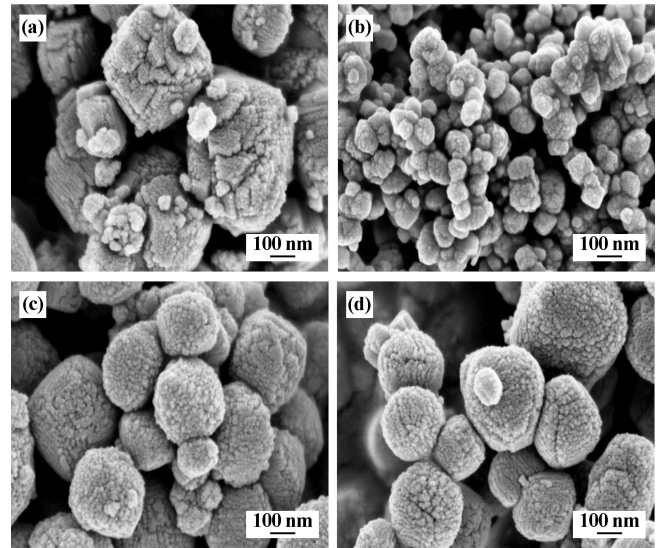


图10 不同空气流量时产物 XRD 图谱



(a) 10 L/min; (b) 15 L/min; (c) 20 L/min; (d) 25 L/min

图11 不同空气流量时产物 SEM 形貌

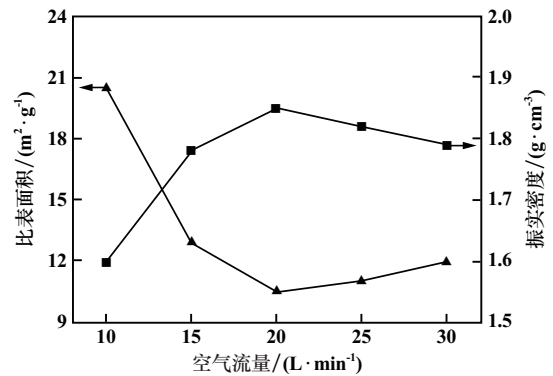


图12 空气流量对产物比表面积和振实密度的影响

由图 10~11 可知, 空气流量 10 L/min 时, 产物物相成分为 Mn_3O_4 和 $\text{Mn}(\text{OH})_2$, 结晶度较好, 但基线不平稳, 微观形貌为不规则颗粒团聚而成, 颗粒出现裂缝, 聚合程度差, 粒径约 200 nm; 空气流量 15 L/min 时, 产物物相成分主要为 Mn_3O_4 , 含有少量 $\text{Mn}(\text{OH})_2$, 微观形貌为不规则类球形颗粒, 团聚现象较严重, 颗粒大小不均匀, 粒径约 100 nm; 空气流量 20 L/min 时, 产物物相成分为 Mn_3O_4 , 结晶度较高, 微观形貌为规则纳米级类球形颗粒, 分散性较好, 颗粒大小均匀, 粒径约 150 nm; 空气流量 25 L/min 时, 产物物相成分为 Mn_3O_4 , 含有少量 Mn_2O_3 , 微观形貌为不规则类球形颗粒, 颗粒大小不均匀, 粒径约 150 nm。

由图 12 可知, 空气流量 10 L/min 时, 产物比表面积为 $20.47 \text{ m}^2/\text{g}$, 振实密度最小, 为 $1.6 \text{ g}/\text{cm}^3$; 空气流量 20 L/min 时, 产物比表面积为 $10.47 \text{ m}^2/\text{g}$, 振实密度为 $1.85 \text{ g}/\text{cm}^3$; 空气流量 30 L/min 时, 产物比表面积为 $11.94 \text{ m}^2/\text{g}$, 振实密度为 $1.79 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。综合考虑,

空气流量 20 L/min 时产物综合性能较好。

3 结 论

1) 反应时间较短和溶液 pH 值较大时, 溶液中 $Mn(OH)_2$ 含量过高, 产物结晶度差; 随着反应时间增长, 产物比表面积先减小后增大, 振实密度持续增大; 随着溶液 pH 值增大, 产物比表面积持续减小, 振实密度先增大后减小。

2) 反应温度较低和空气流量较小时, 溶液中 $Mn(OH)_2$ 与空气反应速率小, 氧化性弱, 产物中出现了 $Mn(OH)_2$ 杂峰, 结晶度差; 随着反应温度提高, 产物比表面积持续减小, 振实密度持续增大; 随着空气流量增大, 产物比表面积先减小后增大, 振实密度先增大后减小。

3) 用空气为氧化剂, 原位制备类球形四氧化三锰的优化条件为: 反应时间 6 h、反应温度 80 °C、溶液 pH=9、空气流量 20 L/min, 此时制备的四氧化三锰结晶度高, 基线平稳, 微观形貌为规则类球形颗粒, 分散性较好, 颗粒大小均匀, 粒径约 150 nm, 比表面积 9.85 m^2/g , 振实密度 1.93 g/cm^3 。

参考文献:

- [1] 王 楚, 李灵均, 曾爱香, 等. 铝掺杂对高镍无钴 $LiNi_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ 正极材料结构与性能的影响[J]. 矿冶工程, 2022, 42(4): 150-154.
- [2] Zahra T, Ahmad K S, Zequine C, et al. Preparation of Organo-Stabilized Mn_3O_4 Nanostructures as an Electro-Catalyst for Clean Energy Generation[J]. Journal of Electronic Materials, 2021, 50(9): 5150-5160.
- [3] 陈嘉鑫, 李灵均, 谭 磊. 硼掺杂对 $LiNi_{0.825}Co_{0.115}Mn_{0.06}O_2$ 高镍正极材料微观形貌及电化学性能的影响[J]. 矿冶工程, 2021, 41(4): 141-145.
- [4] 孟禄超, 陈庆荣, 吴春桃, 等. 锂离子电池 $Li_2FeP_2O_7$ 正极材料的制备及其电化学性能[J]. 矿冶工程, 2022, 42(1): 136-139.
- [5] Kim K H, Lee D K, Choi Y H. Fabrication of Single-Phase Manganese Oxide Films by Metal-Organic Decomposition [J]. Materials, 2021, 14(9): 2338.
- [6] 赵荣波, 罗文宗, 康 凯, 等. 高纯硫酸锰制备球形四氧化三锰的研究[J]. 矿冶工程, 2019, 39(2): 79-81.
- [7] Zawrah M F, Fadaly E, Khatta R M, et al. Synthesis and characterization of nano Mn_3O_4 and $LiMn_2O_4$ spinel from manganese ore and pure materials [J]. Ceramics International, 2020, 46(11): 17514-17522.
- [8] 习小明, 张 君, 涂飞跃, 等. 锂离子电池三维多孔微米硅负极研究进展[J]. 矿冶工程, 2022, 42(3): 129-133.
- [9] Stoevski I, Bonakdarpour A, Fang B, et al. Hausmannite Mn_3O_4 as a positive active electrode material for rechargeable aqueous Mn oxide/Zn batteries [J]. International Journal of Energy Research, 2020, 45(1): 220-230.
- [10] Mathumba P, Fernandes D M, Matos R, et al. Metal Oxide (Co_3O_4 and Mn_3O_4) Impregnation into S, N-doped Graphene for Oxygen Reduction Reaction (ORR) [J]. Materials, 2020, 13(7): 1562.
- [11] WANG Yumin, HOU Chao, LIN Xiaohui, et al. Dye degradation studies of hausmannite manganese oxide Mn_3O_4 nanoparticles synthesized by chemical method [J]. Applied Physics, 2021, 127(4): 277.
- [12] 邹廷信, 聂 程, 毛拥军. 某进口软锰矿还原焙烧、浸出实验研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(3): 115-117.
- [13] Quyen N Q, Nguyen T V, Thang H H, et al. Carbon coated $NaLi_{0.2}Mn_{0.8}O_2$ as a superb cathode material for sodium ion batteries [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 866: 158950.
- [14] Ali M S M, Zainal Z, Hussein M Z, et al. Porous carboxymethyl cellulose carbon of lignocellulosic based materials incorporated manganese oxide for supercapacitor application. [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 180(1): 654-666.
- [15] 李春流, 衣艳莉, 闫冠杰, 等. 一步氧化法制备类球形四氧化三锰[J]. 湿法冶金, 2020, 39(3): 232-236.
- [16] ZHANG Suhuan, LV Jitao, HAN Ruixia, et al. Sustained production of superoxide radicals by manganese oxides under ambient dark conditions [J]. Water Research, 2021, 196: 117034.
- [17] 杨 攀, 王家伟, 王 松, 等. 蒸发结晶法深度净化硫酸锰工艺研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(3): 88-91.
- [18] 钱 振, 谭 杰, 李重洋, 等. 电解锰工业生产过程中镁组分迁移行为研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(4): 112-115.

引用本文: 付德进, 王海峰, 勾碧波, 等. 电解锰渣洗液可控制备类球形 Mn_3O_4 的研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(2): 135-139.