



$\text{Li}_{1.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 的离子交换特性

姜太平* 李大纲 王家良 吕国志

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004)

关键词: 锂离子传导材料; 离子交换; 氯化锂

中图分类号: O614.111; O614.3+1; O614.41+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)05-0693-04

Ion Exchange Behavior of Na/Li for the $\text{Li}_{1.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$

LOU Tai-Ping* LI Da-Gang WANG Jia-Liang LU Guo-Zhi

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004)

Abstract: The effect of temperature on Na/Li ion exchange reaction and behavior for the $\text{Li}_{1.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ in sodium chloride and lithium chloride solution was investigated and no obvious effect was observed on the Na/Li ion exchange reaction for $\text{Li}_{1.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$. The Na/Li ion exchange reaction process of $\text{Li}_{1.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ was studied by means of X-ray diffraction (XRD). The ion exchange kinetics of Na/Li for $\text{Li}_{1.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ is analyzed and discussed.

Key words: lithium ion conductor materials; ion exchange; lithium chloride

锂作为 21 世纪推动科学技术发展的重要元素之一,被誉为“工业味精”、“能源之星”。目前锂及其相关盐类材料已成为信息产业、核能源、航空航天技术、新型材料及军事科技等行业重点开发领域,具有极高科学价值和广阔商业前景^[1-4]。氯化锂是电解制金属锂的主要原料,它的纯度是电解制备合格金属锂的重要因素。如氯化锂中的杂质氯化钠,由于其电解电位低于氯化锂而优先电解进入金属锂中,从而影响了金属锂的纯度。因此,分离氯化锂中的杂质钠,是提高金属锂纯度的重要途径。然而,目前冶金化工常用的分离技术,像离子交换、溶剂萃取、分步结晶、化学共沉淀、膜分离等难以将 LiCl 中的钠分离出去。因而,探索和研究能够分离氯化锂溶液中杂质钠的材料是很有意义的。

最近的研究表明,锂离子传导材料 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 是分离 LiCl 中杂质钠非常有前途的无机离子交换材料^[5]。 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 属于 NASICON 类化合

物,其骨架化合物为 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[6,7],是 Li 离子导体和低热膨胀材料。其晶体结构是由分布在各自角落的 TiO_6 八面体和 PO_4 四面体组成的三维骨架, Li 离子能通过骨架中两种不同系列晶格节点间的狭缝运动。其中的锂具有较大扩散系数和较高导电性能^[8,9]。 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 上的 Li^+ 能高选择性地与水溶液中的 Na^+ 进行置换反应^[10],并且几乎不受 pH 值的影响。本文研究以 Zr 替代其中的 Ti,考察 $\text{Li}_{1.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 在水溶液中 Na/Li 离子交换机理、交换动力学和温度对交换的影响。

1 实验部分

1.1 $\text{Li}_{1.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 材料制备

锂离子传导材料 $\text{Li}_{1.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ (简称为 LZAP) 采用氧化物常规粉末烧结方法制备。用 Li_2CO_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 等分析纯起始物料,按 LZAP 化学成分配置,充分混合并在 650~850 °C

收稿日期:2004-09-06。收修改稿日期:2004-12-10。

国家自然科学基金(No.50274030)和辽宁省自然科学基金(No.20032027)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: loutaiping@yahoo.com.cn

第一作者:姜太平,男,43岁,副教授;研究方向:功能材料。

下预烧 2~3 h。将预烧的物料粉碎磨细再混合制成块料,并在 950~1100 °C 下煅烧 20~30 h。煅烧的产品经磨细,制成平均粒度约为 3 μm 的 LZAP 粉末样品。

1.2 样品及测定

将 1 g LZAP 浸泡在 100 mL 浓度为 0.25 mol·L⁻¹ 的 NaCl 水溶液中 (由于 Na 离子的含量足够大,因此可近似看成是无限水浴),在选定的温度下不断搅拌,搅拌一定时间后再在相同温度下保温过滤。过滤后的交换产物用蒸馏水充分洗涤后干燥,用以 XRD 分析。采用 Hitachi 180-80 型原子光谱分光光度计测试滤液中 Li 的含量,以确定 Na/Li 离子交换率。

每次取浓度为 9 mol·L⁻¹ 氯化锂溶液 100 mL,按 LZAP/LiCl 为 1:40(质量比)的比例加入 LZAP 粉末浸泡搅拌。在选定的温度下搅拌后,过滤,烘干,制成 LiCl 粉末试样,并测定 LiCl 粉末试样中 Na 杂质含量。

2 结果与讨论

2.1 LZAP 在 NaCl 水溶液中 Na/Li 离子交换

图 1 表明了 1 g Li_{1.3}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO₄)₃ 和 1 g LZAP 在室温条件下分别浸泡在 100 mL 浓度为 0.25 mol·L⁻¹ NaCl 水溶液中 Na/Li 离子交换的交换量随浸泡时间的变化曲线。

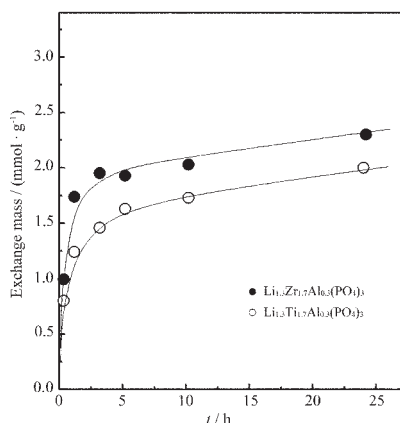


图 1 在 NaCl 溶液中 Li_{1.3}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO₄)₃ 和 LZAP 上的 Na/Li 交换反应随浸泡时间变化曲线

Fig.1 Exchange reaction of Na/Li in NaCl solution as a function of infiltration time for Li_{1.3}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO₄)₃ and LZAP

可以看到,在室温条件下,LZAP 的 Na/Li 离子交换速度明显高于 Li_{1.3}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO₄)₃。Li_{1.3}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO₄)₃ 和 LZAP 的理论交换容量分别为 3.39 mmol·g⁻¹ 和

2.84 mmol·g⁻¹。Li_{1.3}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO₄)₃ 的理论交换容量明显大于 LZAP,而相应的交换速度却低于 LZAP。这表明,Zr 元素替代其中的 Ti,能够促进 Na/Li 的交换反应。

图 2 给出了 LZAP 中 Li⁺被 Na⁺交换反应后的 XRD 图谱。可以看到,Na_{1.3}Zr_{1.7}Al_{0.3}(PO₄)₃ 的谱线强度随着交换时间的增加而增强,而相应 LZAP 的谱线强度在减弱。因此,从 Na_{1.3}Zr_{1.7}Al_{0.3}(PO₄)₃/Li_{1.3}Zr_{1.7}Al_{0.3}(PO₄)₃ 离子交换反应随浸泡时间的衍射图谱相对强度变化可以推断,LZAP 与 Na 的交换反应应是按方程(1)进行的。

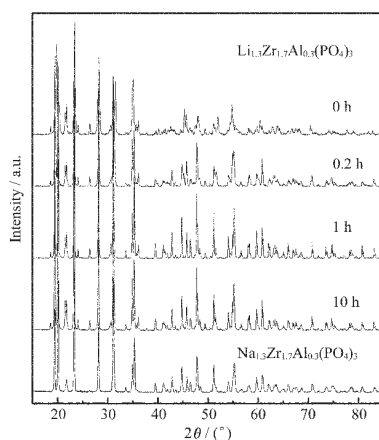
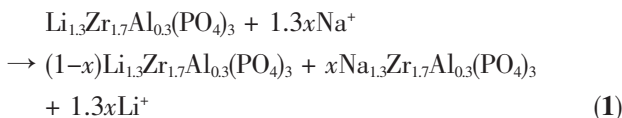


图 2 LZAP 在 NaCl 溶液中随浸泡时间的 XRD 变化谱线

Fig.2 XRD patterns for the LZAP after different infiltration time in NaCl solution

图 3 表明了不同温度条件下 LZAP 的 Na/Li 交

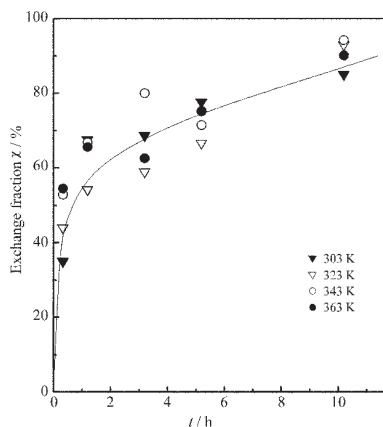


图 3 不同温度下的 LZAP 上 Na/Li 交换分数随时间变化曲线

Fig.3 Exchange reaction of Na/Li in NaCl solution as a function of infiltration time for LZAP

换分数随浸泡时间变化特征。由图可看到,温度变化对 LZAP 上 Na/Li 离子交换影响不明显。实验结果表明,初期,LZAP 上的离子交换速度很快,约在 1.5 h 时,其交换分数可达到约 60%,超过 2 h 开始变缓,10 h 达到约 80%~90%。

2.2 LZAP 在高浓度氯化锂水溶液中 Na/Li 离子交换

图 4 给出了不同温度下 LiCl 试样中杂质 Na 含量随 LZAP(LZAP/LiCl 质量比为 1:40)浸泡时间的变化。可以看到,LiCl 试样中杂质 Na 含量随浸泡时间减少很快。浸泡时间达到 10 h 时,由初始 Na 含量约 0.0409% 减少到约 0.0025%,表明其中杂质 Na 被交换的效果显著。但温度对 LZAP 分离 LiCl 试样中杂质 Na 的影响不明显。

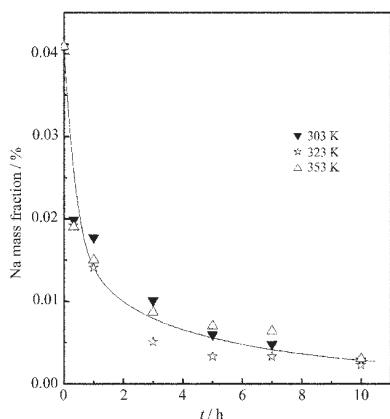


图 4 LiCl 试样中钠杂质含量随浸泡时间的变化曲线

Fig.4 Na impurity (expressed as mass fraction%) in LiCl as a function of infiltration time of LZAP

图 5 表明了相应 LZAP 上 Na/Li 交换分数随浸泡时间变化。可以看到,初始 LZAP 上 Na/Li 交换分

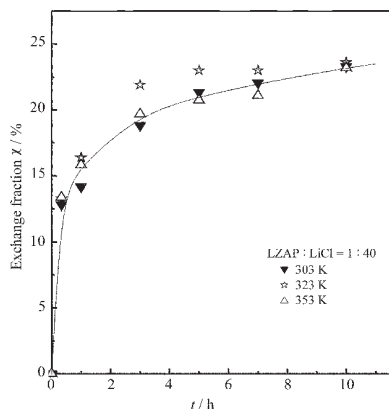


图 5 不同温度下的 LZAP 上 Na/Li 交换反应随时间变化曲线

Fig.5 Exchange reaction of Na/Li in LiCl solution as a function of infiltration time for LZAP

数迅速增加。超过约 2 h,Na/Li 交换分数随浸泡时间增加变缓。实验表明,LZAP 是分离 LiCl 杂质 Na 的良好材料。

图 6 给出了室温(303 K)下 LiCl 试样中杂质 Na 含量分别随 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 和 LZAP 浸泡时间的变化,其中 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3/\text{LiCl}$ 和 LZAP/LiCl 的质量比都是 1:40。可以看到,在室温条件下,LiCl 试样中杂质 Na 含量随 LZAP 浸泡时间延长减少的速度明显大于随 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 的。这也表明了,在室温条件下,LZAP 的 Na/Li 离子交换速度明显高于 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 。

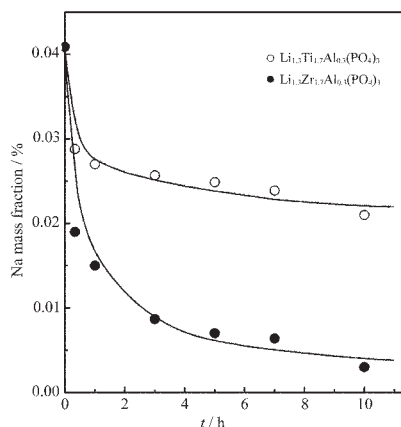


图 6 在室温下,LiCl 试样中钠杂质含量分别随 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 和 LZAP 浸泡时间的变化曲线

Fig.6 Na impurity (expressed as mass fraction%) in LiCl as a function of infiltration time of $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ and LZAP at room temperature, respectively

2.3 LZAP 在水溶液中 Na/Li 离子交换动力学分析

固体颗粒 LZAP 与溶液两相接触,进行离子交换反应,包括几个过程,即:溶液中交换离子的对流扩散运动,颗粒内部交换离子进行的扩散运动和离子交换反应,被交换的离子在颗粒内部及溶液中进行的扩散运动等,其过程较复杂。若以 x 代表 LZAP 浸泡时间为 t 时 Na/Li 的交换分数,则其相应 Na/Li 的交换反应动力学规律可近似用 JMAK 方程描述^[5],

$$\eta x = 1 - e^{-Kt^n} \quad (2)$$

这里 K 是相关的参数, n 为时间因子;其中 η 的取值与 LZAP 中交换的离子 Li 的物质的量 ϕ_0 及溶液中交换离子 Na 的物质的量 ϕ_1 有关,可近似取为

$$\eta = \begin{cases} 1 & \phi_0 \leq \phi_1 \\ \phi_0 / \phi_1 & \phi_0 > \phi_1 \end{cases} \quad (3)$$

根据(3)式可知,在上述的 NaCl 溶液实验中, $\eta \approx 1$; 在 LiCl 溶液实验中, $\eta \approx 4$ 。方程(2)两边取对数,可得:

$$\ln[-\ln(1-\eta\chi)] = n\ln t + \ln K \quad (4)$$

实验结果给出不同温度 LZAP 的 $\ln[-\ln(1-\eta\chi)]$ 随 $\ln t$ 变化曲线,见图 7。可以看到,这曲线基本上是直线,直线的斜率即为 n 。这表明,用 JMAK 方程描述 LZAP 上 Na/Li 交换反应的动力学过程是合适的。

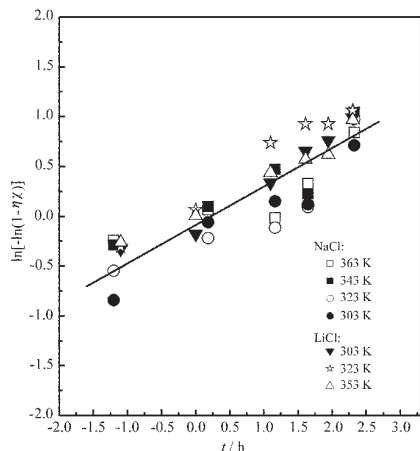


图 7 LZAP 在 NaCl 和 LiCl 溶液中 Na/Li 离子交换的 $\ln[-\ln(1-\eta\chi)]$ 随 $\ln t$ 变化曲线

Fig.7 $\ln[-\ln(1-\eta\chi)]$ against $\ln t$ for Na/Li ion-exchange of LZAP in NaCl and LiCl solution

3 结 论

实验结果表明,在室温的条件下,LZAP 上

Na/Li 交换反应速度明显高于 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 。升高温度对 LZAP 上 Na/Li 交换反应速度影响不明显。LZAP 上的 Na/Li 离子交换动力学可近似由 JMAK 方程描述。

参考文献:

- [1] ZHANG Wen-Zheng(张文钲). *Shijie Youse Jinshu(World Nonferros Metals)*, **1999**,**2**:29~31
- [2] QIU Hui-Zhang(邱惠中). *Yuhang Cailiao Gongyi(Aerospace Materials and Technology)*, **1998**,**4**:39~43
- [3] JIANG Hui(江 辉). *Yuhang Cailiao Gongyi(Aerospace Materials and Technology)*, **1998**,**4**:1~8
- [4] YANG Yu-Chun(杨遇春). *Yuhang Cailiao Gongyi(Aerospace Materials and Technology)*, **1997**,**1**:7~12
- [5] LOU Tai-Ping(娄太平), LI Da-Gang(李大纲), PAN Rong(潘蓉), et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Chinese Acta Phys-Chim Sin.)*, **2003**,**19**(9):839~843
- [6] Mbandza A, Bordes E, Courtine P. *Mat. Res. Bull.*, **1985**,**20**: 251~257
- [7] Gulens J, Hildebrandt B W, Canaday J D, et al. *Solid State Ionics*, **1989**,**35**:45~49
- [8] Aono H, Sugimoto E, Sadaoka Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1990**,**137**:1023~1027
- [9] Aono H, Sugimoto E. *J. Electrochem. Soc.*, **1989**,**136**:590~591
- [10] Ono A. *J. Mat. Sci.*, **1984**,**19**:2691~2695