

LiNi_{0.05}Mn_{1.95}O₄ 的合成及对 Li⁺ 的离子交换动力学

董殿权* 刘维娜 刘亦凡

(青岛科技大学化工学院, 青岛 266042)

摘要: 用溶胶-凝胶法合成出尖晶石结构的 LiNi_{0.05}Mn_{1.95}O₄, 用 0.5 mol·L⁻¹ 过硫酸铵对其进行改性, 制得锂离子筛 LiNiMn-H。LiNiMn-H 对 Li⁺ 的饱和交换容量达 5.2 mmol·g⁻¹。用缩核模型 (Shrinking-Core Model) 处理该离子交换的反应动力学数据得到 LiNiMn-H 吸附 Li⁺ 时离子交换反应的控制步骤是颗粒扩散控制(PDC), 同时得到了该实验条件下锂离子筛 LiNiMn-H 吸附 Li⁺ 的动力学方程和颗粒扩散系数 D_e 。

关键词: LiNi_{0.05}Mn_{1.95}O₄; 锂; 离子筛; 动力学; 缩核模型

分类号: O611.4; O614.111

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)07-1238-05

Synthesis of LiNi_{0.05}Mn_{1.95}O₄ and Its Ion-exchange Kinetics for Li⁺

DONG Dian-Quan* LIU Wei-Na LIU Yi-Fan

(School of Chemical Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao, Shandong 266042)

Abstract: The spinel LiNi_{0.05}Mn_{1.95}O₄ was prepared by sol-gel method and the lithium ion-sieve LiNiMn-H was obtained by acid-modifying the available LiNi_{0.05}Mn_{1.95}O₄ by 0.5mol·L⁻¹ (NH₄)₂S₂O₈. The results showed that the saturation capacity of LiNiMn-H for Li⁺ was 5.2 mmol·g⁻¹ ion-sieve. The kinetics controlled step of LiNiMn-H with Li⁺ was determined to be particle diffusion control (PDC) by using the shrinking-core model dealing with the dynamics dates of the ion exchange reaction. The different kinetics equations and diffusion coefficients D_e of LiNiMn-H for Li⁺ were obtained at the experimental conditions.

Key words: LiNi_{0.05}Mn_{1.95}O₄; lithium; ion-sieve; kinetics; shrinking-core model

尖晶石型锂锰氧化物(LiMn₂O₄), 因为其价格低廉、毒性小以及具有离子记忆性能等优点, 近年来引起国内外学者的广泛关注, 积极探索其在可充电电池、催化剂、以及从海水、盐湖卤水等低浓度液态锂资源中提取锂等领域的应用^[1-4]。其中, 在从低浓度液态锂资源中提取锂的实际应用中, LiMn₂O₄ 表现出吸附容量大、选择性高、吸附速度快等优势, 被认为是最有前途的提锂吸附剂。但是在工业化生产中仍存在亟待解决的问题, 最突出的就是酸浸过程中锰的溶出问题^[5], 因此如何保持锂锰氧化物的结构稳

定性是当前研究的热点, 在这方面已有许多研究者做了大量工作, 赵丽丽等用过硫酸铵替代盐酸作改性剂来抽取锂效果较好, 酸浸过程中锰的溶出率较小, 但是其原料 γ -MnO₂ 纳米材料制备工艺比较复杂^[6,7]。在锂离子电池领域, 目前最有希望的方法是在锂锰氧化物中掺杂其它金属离子(Li⁺、Ni²⁺、Mg²⁺、Al³⁺、Zn²⁺、Fe²⁺等)^[8-19], 且已取得相当进展, 但在提锂方面还未见相关报道。

本文以乙酸盐和柠檬酸为原料, 采用 sol-gel 法合成掺镍的锂锰氧化物 LiNi_{0.05}Mn_{1.95}O₄, 用过硫酸铵

收稿日期: 2009-01-12。收修改稿日期: 2009-04-28。

国家自然科学基金(No.29376245)、山东省中青年科学家科研奖励基金(博士基金, No.2008BS09004)和青岛科技大学科研启动基金(No.0022322)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: dqdong@qust.edu.cn

第一作者: 董殿权, 男, 39 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 无机材料与分离工程。

对其进行酸改性,制备出一种对 Li^+ 具有较高吸附选择性的无机离子交换剂,将其用作锂离子筛,测定了其离子交换性能,并在离子交换动力学实验的基础上,研究了该离子筛对 Li^+ 离子交换过程的机理、控制步骤,建立了离子交换动力学方程。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

乙酸锂、乙酸镍、乙酸锰、柠檬酸、过硫酸铵、硝酸、氨水等均为分析纯试剂,蒸馏水。D/max- γ A 型 X 射线衍射仪(日本理学公司,测试条件为:管压 40 kV,管电流 100 mA, $\text{Cu K}\alpha$ 射线,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$, 衍射波长 $\lambda=0.154\ 05\ \text{nm}$);Centrifuge5804 型高速冷冻离心机,德国 Eppendorf 公司;Nano-ZS90 型激光粒度分析仪,英国马尔文仪器有限公司;pHS-3C 型精密 pH 计,上海雷磁仪器厂;DX-120 型离子色谱仪,美国戴安公司。

1.2 锂离子筛的制备

将一定浓度的乙酸锂、乙酸锰和乙酸镍溶液按照结构式 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 所示计量比混合,在不断搅拌下加入氨水或硝酸溶液调节混合溶液的 pH 值约为 5,得淡蓝色澄清溶液,加入螯合剂柠檬酸(柠檬酸的物质的量与阳离子的总物质的量相同)继续搅拌一段时间得半透明溶胶,放入 $80\ ^\circ\text{C}$ 水浴中反应 4 h 得凝胶,然后在 $120\ ^\circ\text{C}$ 干燥 12 h,得黄色干凝胶,经研磨得离子交换剂前驱体。在空气条件下,将前驱体在 $700\ ^\circ\text{C}$ 下加热 8 h,热处理制得 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 。对合成物质作 X 射线衍射分析确定其结构。

称取一定质量的 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$,放入 $0.50\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的过硫酸铵溶液中, $90\ ^\circ\text{C}$ 振荡浸取 1 h,测定上清液中 Mn 浓度,由浸取前、后 Mn 的浓度计算出 Mn 的溶出率,考查 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 在过硫酸铵溶液中的稳定性。 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 经改性后用去离子水洗净、离心分离、 $80\ ^\circ\text{C}$ 干燥至恒重后即制得锂离子筛 LiNiMn-H。

1.3 饱和和交换容量

称取 5 份 $0.100\ \text{g}$ LiNiMn-H,分别置于 pH ≈ 8 的 $50\ \text{mL}$ 、 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MCl-MOH ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 溶液中, $25\ ^\circ\text{C}$ 下振荡浸取 7 d(一般 5 d 即达到饱和),测定上清液中碱金属离子 M^+ 的浓度,由交换前、后碱金属离子 M^+ 的浓度差计算出锂离子筛 LiNiMn-H 对碱金属的饱和交换容量^[20,21]。

1.4 pH 滴定曲线

称取 7 份 $0.100\ \text{g}$ LiNiMn-H,分别放入 $10\ \text{mL}$ 、 Cl^- 和 OH^- 物质的量比不同(用不同比例的 LiOH 和 LiCl 溶液调节)、含 Li^+ 均为 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合溶液,在 $25\ ^\circ\text{C}$ 下震荡浸取 7 d,用 pH 计测定上清液的 pH 值。以 pH 值对试样中 OH^- 的浓度作图,即得 $25\ ^\circ\text{C}$ 时 LiNiMn-H 对 Li^+ 的 pH 滴定曲线^[22,23]。

同样可得 $25\ ^\circ\text{C}$ 时, LiNiMn-H 对 Na^+ 和 K^+ 的 pH 滴定曲线。

1.5 LiNiMn-H 的离子交换动力学

称取 3 份 $0.100\ \text{g}$ LiNiMn-H,分别置于 $50\ \text{mL}$ 、pH ≈ 8 的一定浓度($0.005, 0.025$ 和 $0.050\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 LiCl-LiOH 溶液中,在 $25\ ^\circ\text{C}$ 下间歇震荡浸取,每隔一定时间取上清液测定锂的浓度。利用溶液中锂的浓度差求得交换量,以离子筛 LiNiMn-H 对 Li^+ 的交换量对时间作图,即得到离子交换动力学曲线^[23]。

2 结果与讨论

2.1 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 的合成与鉴定

$700\ ^\circ\text{C}$ 热处理制得 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 的 X 射线衍射图见图 1。

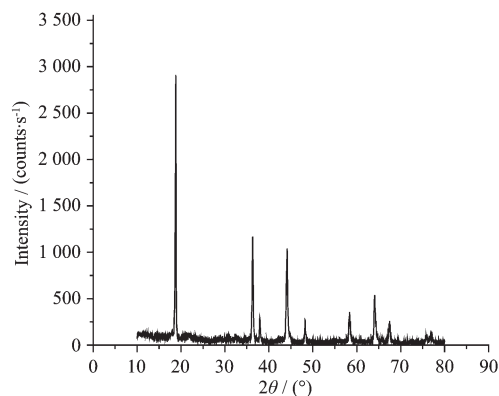


图1 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 的 X-射线衍射图($700\ ^\circ\text{C}$)

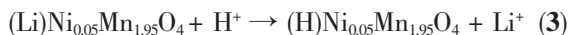
Fig.1 XRD pattern of $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ calcined at $700\ ^\circ\text{C}$

由图可知,制得 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 的 XRD 图与尖晶石结构 LiMn_2O_4 的 PDF 标准谱图(No.89-0107)基本相同,均为尖晶石型结构。用 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 过硫酸铵浸取时, Mn 的溶出率较低,仅为 0.31%。 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 的锰溶出率低是因为在尖晶石结构的 LiMn_2O_4 中掺入半径较小的镍后,镍取代了尖晶石 16d 位置的部分 Mn^{3+} ,造成尖晶石结构中半径较小的 Mn^{4+} 含量上升,从而使晶胞收缩,金属与氧间的键长变短,所以它们之间的作用力增加,从而提高样品的稳定性能,使 Mn 的溶出率降低^[24]。

在用过硫酸铵酸改型时, 过硫酸铵在水溶液中加热分解, 如方程式(1)和(2)所示^[6]。



方程式(2)中得到的 H^+ 起酸的作用, 与离子筛中的 Li^+ 发生离子交换反应, 如下式所示:



2.2 饱和交换容量

LiNiMn-H 对碱金属离子的饱和交换容量与离子半径的关系见图 2。

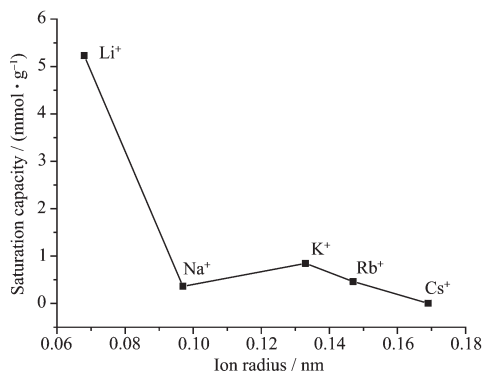


图 2 LiNiMn-H 对碱金属离子的饱和交换容量与离子半径的关系

Fig.2 Relations between ion radius and saturation capacity of LiNiMn-H for alkali ions

由图可知, LiNiMn-H 对 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}^+$ 的饱和交换容量为 $5.2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ($36.09 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 这个数值和 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 的理论含锂量 ($5.52 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) 相近。 LiNiMn-H 对其他碱金属离子的饱和交换容量均小于 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 这说明 LiNiMn-H 对 Li^+ 有较高的饱和交换容量, 也证明镍的加入没有影响锂锰氧化物 LiMn_2O_4 对 Li^+ 的离子记忆性^[19]。

2.3 pH 值滴定曲线

25°C 时, LiNiMn-H 对 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ 的 pH 滴定曲线见图 3。

由图可知, LiNiMn-H 对 Li^+, Na^+ 和 K^+ 的 pH 滴定曲线都存在一个突跃, 而后趋于定值, 表明离子交换达到饱和。 Li^+ 的 pH 滴定曲线在 OH^- 浓度大约为 $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 时达到定值, 这一结果与 Li^+ 的饱和交换容量 $36.09 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (即 $5.2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) 的数值基本相同。 Na^+ 和 K^+ 的 pH 滴定曲线在 OH^- 浓度为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 时达到定值, 这与钠的饱和交换容量 $0.36 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.85 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 的数值相近。通过 pH 滴定曲线进一步说明 LiNiMn-H 对 Li^+ 有离子记忆性。

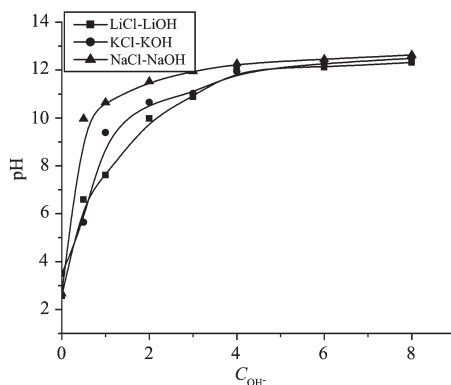


图 3 25°C 时 LiNiMn-H 对 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ 的 pH 滴定曲线

Fig.3 pH titration curves of LiNiMn-H for $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ at 25°C

2.4 LiNiMn-H 对 Li^+ 的离子交换动力学

2.4.1 离子交换动力学曲线

LiNiMn-H 对 $0.005, 0.025$ 和 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}^+$ 的离子交换动力学曲线见图 4。

由图 4 可知, 交换反应刚开始时, 由于反应的推动力即浓度差较大, 交换量增加很快, 随着时间增加, 浓度差逐渐减小, 吸附量逐渐增加, 但增加较慢。且 Li^+ 的初始浓度越大, 反应刚开始时 LiNiMn-H 对 Li^+ 的交换量增加越快, 最终交换容量也越大。

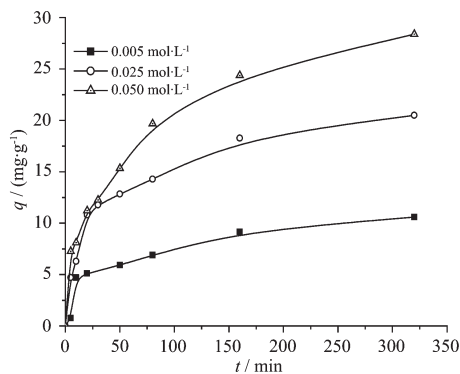


图 4 LiNiMn-H 对 Li^+ 的离子交换动力学曲线

Fig.4 Kinetic curves of Li^+ ion exchange on LiNiMn-H

2.4.2 动力学方程

符合缩核模型^[22,23,25]的离子交换反应的总速率通常由液膜扩散、颗粒扩散和化学反应等步骤中最慢的一步控制, 反应最慢的就是整个反应的控制步骤, 即决定速度步骤。根据缩核模型理论, 在推导数学模型时, 首先假定反应速率只受其中一个步骤的控制, 而分别导出它们各自的数学模型为:

液膜控制(FDC):

$$X = F = \frac{3DC_{A_0}}{C_s R b} t \quad (4)$$

颗粒扩散控制(PDC):

$$Y = [3-3(1-F)^{2/3}-2F] = \frac{6D_e C_{A_0}}{C_{S_0} R^2} t \quad (5)$$

化学反应控制(CRC):

$$Z = [1-(1-F^{1/3})] = \frac{k}{R} t \quad (6)$$

其中: F :转化率, $F=q/Q$; Q :饱和交换容量, $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; q :交换量, $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; D_e :液膜扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; D_e :颗粒扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; C_{A_0} :液相中交换离子主体浓度, $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; C_{S_0} :固相中可交换位置的浓度, $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$;

g^{-1} ; R :交换剂的半径, m ; b :液膜厚度, m ; t :反应时间, s ; k :化学反应速率常数, $\text{g} \cdot \text{m} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

根据离子交换动力学实验,由公式(4),(5),(6)计算得到交换率 X, Y, Z 与时间 t 的关系,结果见表 1。

由表 1 可以看出,采用液膜扩散控制(FDC)和化学反应控制(CRC)得到的线性相关系数 r^2 均在 0.96 以下,而颗粒扩散控制(PDC)模型的回归结果,线性相关系数 r^2 在 0.99 以上,说明该离子交换反应不是液膜扩散控制(FDC),也不是化学反应控制(CRC),而是颗粒扩散控制(PDC)。

表 1 Li^+ 的离子交换动力学方程
Table 1 Exchange kinetic equations of Li^+

$c(\text{Li}^+) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Model	Equation	r^2
0.005	FDC	$X=2.6296 \times 10^{-3} t$	0.6984
	PDC	$Y=3.0820 \times 10^{-3} t$	0.9922
	CRC	$Z=3.1957 \times 10^{-3} t$	0.9338
0.025	FDC	$X=2.4702 \times 10^{-3} t$	0.6830
	PDC	$Y=3.1984 \times 10^{-3} t$	0.9918
	CRC	$Z=3.3035 \times 10^{-3} t$	0.8970
0.050	FDC	$X=2.6266 \times 10^{-3} t$	0.7669
	PDC	$Y=3.0767 \times 10^{-3} t$	0.9982
	CRC	$Z=3.2089 \times 10^{-3} t$	0.9502

由回归方程的斜率和颗粒扩散方程(5),可以计算出颗粒扩散系数 D_e , Li^+ 浓度为 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $D_e=6.1452 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; Li^+ 浓度为 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $D_e=6.3773 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; Li^+ 浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $D_e=6.1346 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

3 结 论

用溶胶-凝胶法合成出尖晶石结构的 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$, 用过硫酸铵改型制得锂离子筛 LiNiMn-H , 其对 Li^+ 的饱和和交换容量达到 $5.2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 对 Li^+ 有离子记忆性; LiNiMn-H 吸附 Li^+ 的控制步骤是颗粒扩散控制(PDC), 建立了 25°C 时离子筛 LiNiMn-H 吸附 Li^+ 的离子交换动力学方程, 该离子交换反应的颗粒扩散系数 D_e 在 $6.1346-6.3773 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 之间。

参考文献:

[1] DU Ke(杜 柯), QI Lu(其 鲁), HU Guo-Rong(胡国荣), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(1):21~24

[2] XUE Yun(薛 云), CHEN Ye(陈 野), ZHANG Mi-Lin(张密林). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(1):109~112

[3] Wang L, Ma W. *Solid Stature Ionics*, **2006**, **177**:1421~1428

[4] Wei Y J, Kim K B, Chen G, et al. *Electrochimica Acta*, **2006**, **51**:3365~3373

[5] Yoon Y K, Park C W, Ahh H Y, et al. *J. Phy. Chem. Solids*, **2007**, **68**:780~784

[6] ZHAO Li-Li(赵丽丽), WANG Rong-Shu(王榕树). *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**(10):933~937

[7] ZHAO Li-Li(赵丽丽), WANG Rong-Shu(王榕树). *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2002**, **18**(3):197~200

[8] Kim J H, Myung S T, Sun Y K, et al. *Electrochim. Acta*, **2004**, **49**:219~227

[9] Wu X L, Kims S B. *J. Power Sources*, **2002**, **109**:53~57

[10] DONG Dian-Quan(董殿权), ZHANG Feng-Bao(张凤宝), ZHANG Guo-Liang(张国亮), et al. *Chin. J. Appl. Chem.(Yingyong Huaxue)*, **2005**, **22**(7):754~758

[11] Lee Y S, Kumada N, Yoshio M, et al. *J. Power Sources*, **2001**, **96**:376~384

[12] Jeong I S, Kim J U. *J. Power Sources*, **2001**, **102**:55~59

[13] Lee K S, Seung T. *Electrochim. Acta*, **2007**, **52**:5201~5206

[14] WANG Feng(王 凤), DAI Yong-Nian(戴永年), CUI Meng-

- Jia(崔萌佳), et al. *Inorg. Chem. Indus. (Wujiyan Gongye)*, **2005**, **37**(1):4~6
- [15] He B L, Zhou W J. *J. Colloid. Interface Sci.*, **2006**, **300**:633~639
- [16] Ji Yong(季 勇), WANG Zhi-Xing(王志兴), YIN Zhou-Lan(尹周澜), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(4):597~601
- [17] FAN Wei-Feng(范未峰), QU Mei-Zhen(瞿美臻), PENG Gong-Chang(彭工厂), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(1):124~128
- [18] DU Ke(杜 柯), YANG Ya-Nan(杨亚男), HU Guo-Rong(胡国荣), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(4):615~620
- [19] ZHANG Jin(张 进), CAO Gao-Shao(曹高劭), ZHAO Xin-Bing(赵新兵), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(3):415~421
- [20] Chitrakar R, Kanoh H, Miyai Y, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, **40**(9):2054~2058
- [21] DONG Dian-Quan(董殿权), ZHANG Feng-Bao(张凤宝), ZHANG Guo-Liang(张国亮), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(9):1126~1130
- [22] DONG Dian-Quan(董殿权), ZHANG Feng-Bao(张凤宝), ZHANG Guo-Liang(张国亮), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(6):950~954
- [23] DONG Dian-Quan(董殿权). *Thesis for the Doctorate of Tianjin University*(天津大学博士学位论文), **2006**.
- [24] CHEN Meng(陈 猛), YANG Chuang(杨 闯). *Chem. Engineer(Huaxue Gongchengshi)*, **2006**, **125**(2):11~13
- [25] JIANG Zhi-Xing(姜志新), CHEN Jing-Qing(谌竟清), SONG Zhen-Xiao(宋正孝). *Ion Exchange Separation Engineering* (离子交换分离工程). Tianjin: Tianjin University Press, **1992**. 77~120