

LiZr₂(PO₄)₃ 的 Na/Li 及 Ag/Li 离子交换

娄太平* 李大纲 金玉明 顾作凯 张 乐 郭军兴

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘要: 研究了 LiZr₂(PO₄)₃ 在水溶液中的 Na/Li 和 Ag/Li 离子交换行为。结果表明, LiZr₂(PO₄)₃ 对 Na⁺ 和 Ag⁺ 离子均具有很高的选择性, 且对 Ag⁺ 的选择性高于 Na⁺。LiZr₂(PO₄)₃ 与 Ag⁺ 的离子交换反应是通过形成固溶体的形式进行的, 而与 Na⁺ 的离子交换反应则是通过置换进行的。温度升高有利于提高 LiZr₂(PO₄)₃ 上 Na/Li 和 Ag/Li 的离子交换反应速度。

关键词: LiZr₂(PO₄)₃; 离子交换; 选择性

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(2009)10-1736-06

The Ion Exchange Behavior of Na/Li and Ag/Li for LiZr₂(PO₄)₃

LOU Tai-Ping* LI Da-Gang JIN Yu-Ming GU Zuo-Kai ZHANG Le GUO Jun-Xing

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

Abstract: The ion exchange behavior of Na/Li and Ag/Li for LiZr₂(PO₄)₃ in solution was studied. The results show that LiZr₂(PO₄)₃ has very high ion exchange selectivity to Na⁺ and Ag⁺ in solution, and the selectivity to Ag⁺ is higher than that to Na⁺. In the reaction mechanism aspect, the ion exchange reaction LiZr₂(PO₄)₃ towards Ag⁺ is through the formation of solid solution, and towards Na⁺ is carried out through the replacement. The Na/Li and Ag/Li ion exchange reaction rate increases obviously for LiZr₂(PO₄)₃ with increasing temperature.

Key words: LiZr₂(PO₄)₃; ion exchange; selectivity

LiTi₂(PO₄)₃ 是一种离子导体^[1], 其晶体结构是由 TiO₆ 八面体和 PO₄ 四面体通过共用顶角氧组成的三维[Ti₂(PO₄)₃]⁻骨架^[2], 在一定的温度下, Li⁺ 和 Na⁺ 均能在[Ti₂(PO₄)₃]⁻骨架中两种不同系列的晶格节点间的狭缝中运动^[3,4]。Ono^[5]和 Gulens 等^[6]的研究发现 LiTi₂(PO₄)₃ 在水溶液中能以较高的选择性与 Na⁺ 反应。LiTi₂(PO₄)₃ 在水溶液中的 Na/Li 离子交换机理是 Na 置换相应位置上的 Li 而生成 NaTi₂(PO₄)₃。已有的研究表明, Li_{1.3}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO₄)₃ 和 Li_{1.3}Zr_{1.7}Al_{0.3}(PO₄)₃ 均具有 LiTi₂(PO₄)₃ 骨架结构^[7], 在 LiCl 水溶液中均能与 Na⁺ 进行离子交换反应, 且几乎不受溶液 pH 值的影响, 是分离 LiCl 中的杂质 Na 的理想无机离子交换材料^[8,9]。LiZr₂(PO₄)₃ 与 LiTi₂(PO₄)₃ 一样, 具有与 Na⁺ 及 Ag⁺ 离子交换的性质^[10]。本文报导对 LiZr₂(PO₄)₃ 在水

溶液中 Na/Li 及 Ag/Li 离子交换行为和交换动力学研究的结果。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

TAS-990 型原子吸收分光光度计(北京普析通用分析仪器公司), 216 银离子选择电极(上海雷磁仪器厂), 6801-1 型钠离子选择电极(上海雷磁仪器厂), pHs-2 型酸度计(上海第二分析仪器厂), 237 型双盐桥甘汞电极(上海雷磁仪器厂), D/Max-RC X 衍射仪(日本理学); Li₂CO₃, ZrO₂, NH₄H₂PO₄ 和 NaCl 均为分析纯; LiCl 为工业级, 实验用水为蒸馏水。

1.2 LiZr₂(PO₄)₃ 制备

将 Li₂CO₃, ZrO₂, NH₄H₂PO₄ 按 LiZr₂(PO₄)₃(简称为

收稿日期: 2009-06-17。收修改稿日期: 2009-07-29。

国家自然科学基金(No.50274030)资助项目。

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

第一作者: 娄太平, 男, 47 岁, 副教授; 研究方向: 功能材料。

LZP) 的化学计量比混合,充分混合的物料在 650~700 °C 下预烧 2~3 h。预烧后的物料粉碎磨细再混合压块,在 950 °C 下煅烧 16 h,然后升温至 1200 °C 煅烧 12 h,自然冷却后将焙烧的产品经粉碎磨细筛分,制成不同粒度的 LZP 粉末样品。

1.3 样品及测试方法

离子交换等温线的测定是称取粒度约为 43 μm 的 LZP 粉末 0.400, 0.600, 0.800, 1.000 g, 分别置于 4 个 100 mL 塑料试剂瓶中, 各加入 50 mL 0.05 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液, 置于选定温度的恒温水浴中静置交换 4 d 后过滤, 用火焰原子吸收法测滤液中 Li 的浓度。测定 LZP 在 NaNO_3 和 AgNO_3 中的离子交换等温线与在 NaCl 溶液方法是相同的。

LZP 上的 Na/Li 及 Ag/Li 离子交换动力学的测定是将一定粒度 LZP 粉末样品, 经蒸馏水反复冲洗, 除去表面粘附的微细颗粒, 干燥备用。在装有玻璃温度计的塑料试剂瓶中盛入 800 mL 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl (或 AgNO_3) 溶液, 放入一定温度的水浴中加热。待达到指定温度后加入 4.000 g LZP, 恒速搅拌。每隔一定时间用移液管取上清液 2.5 mL, 并用 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 1:1 的 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液稀释至 25 mL, 用钠 (或银) 离子选择电极和原子吸收分光光度计测定滤液中的 Na^+ (或 Ag^+) 浓度, 并根据溶液中 Na^+ (或 Ag^+) 的减少量以确定 LZP 上 Na/Li (或 Ag/Li) 离子交换的交换分数 (即已交换 Li 的量与 LZP 所含 Li 的量之比)。

LZP 溶损测试是将一定粒度的 LZP 样品经蒸馏水反复冲洗, 除去表面粘附的微细颗粒, 干燥备用。在装有玻璃温度计的塑料试剂瓶中盛入 800 mL 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液 (或 800 mL 蒸馏水), 放入一定温度的水浴锅中加热。待达到指定温度后加入 4 g LZP, 恒速搅拌。每隔一定时间用移液管取上清液 2 mL, 用 0.22 μm 微孔滤膜快速过滤, 分光光度法测滤液中 PO_4^{3-} 的含量。

2 结果与讨论

2.1 LZP 上的 Na/Li 离子交换

图 1 给出了在 NaCl 溶液中的 LZP 粉末的 XRD 衍射图随浸泡时间的变化。从衍射图可以看到, $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 的衍射线强度随着交换时间的延长而增强, 相应的 LZP 的衍射峰相对减弱, 但衍射峰的位置却几乎未改变。因此, 从 XRD 衍射峰的变化推断, LZP 在 NaCl 溶液中的离子交换应按 (1) 式进行:

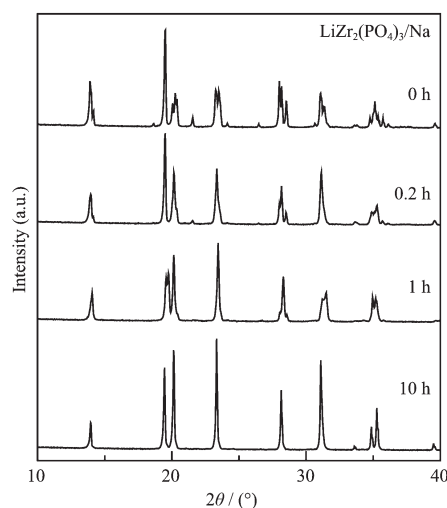
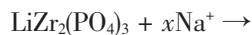


图 1 LZP 与 Na 离子交换的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns for the LZP after different infiltration time in NaCl solution



上述反应表明 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 中 Na/Li 的交换反应是 Na^+ 在其内部置换相应位置上的 Li^+ 而生成 $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 的过程。

图 2 给出了 LZP 上 Na/Li 交换的离子交换等温线。由图容易推算出, 温度在 30、45、60 和 75 °C 下 LZP 与 Na^+ 的离子交换反应的选择性系数 $K[K = \frac{Y(1-X)}{X(1-Y)}, Y = \frac{q}{Q}, X = \frac{C}{C_0}]$, 其中 q 和 Q 分别代表交换离子的交换量和理论交换量; C 和 C_0 分别代表溶液中交换离子的浓度和初始浓度]均大于 1, 表明该温度下有利于 LZP 与 Na^+ 离子交换反应的平衡, 但温度对 LZP 在氯化钠溶液中的影响并不明显。

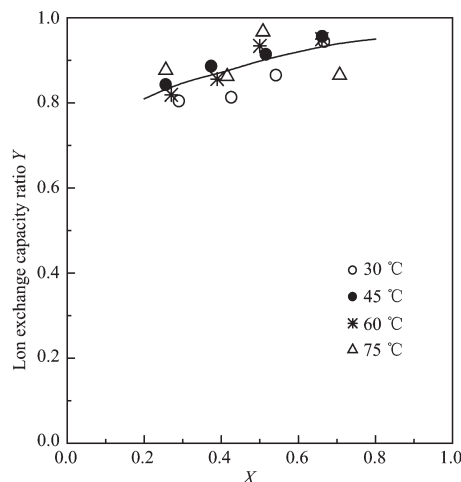


图 2 LZP 上 Li/Na 交换的离子交换等温线

Fig.2 Ion exchange equilibrium of Li/Na for LZP

图 3 给出了不同温度下 NaCl 溶液中粒度约为 $43\ \mu\text{m}$ 的 LZP 粉末上 Na/Li 交换分数随浸泡时间的变化曲线。由图可以看到,升高温度有利于 LZP 上 Na/Li 交换反应的进行,缩短到达交换平衡所需的时间。

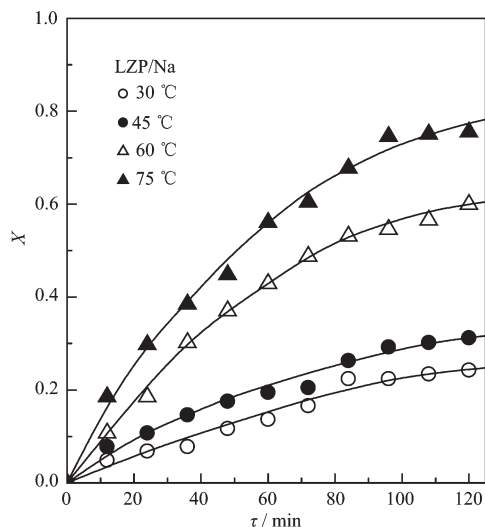


图 3 不同温度 NaCl 溶液中 LZP 上 Na/Li 交换反应分数(X)随浸泡时间(τ)的变化

Fig.3 Exchange fraction (X) of Li/Na in NaCl solution as a function of the infiltration time(τ) for LZP under different temperatures

图 4 给出了不同温度下粒度约为 $43\ \mu\text{m}$ 的 LZP 粉末分别在 NaCl 溶液和蒸馏水中的溶解的 PO_4^{3-} 浓度随时间的变化特征。可以看出,在氯化钠溶液中的 LZP 溶损量较在水中的溶损量多,但总的来说,LZP 在水和 NaCl 溶液中仅有微量的溶损。

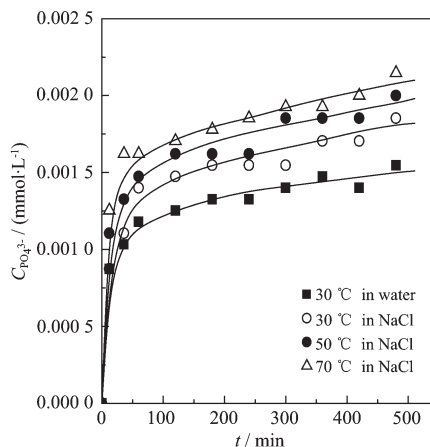


图 4 不同温度下 LZP 分别在 NaCl 溶液和蒸馏水中的溶解的 PO_4^{3-} 浓度曲线

Fig.4 LZP dissolution kinetic curves in NaCl solution and in water at different temperatures

2.2 LZP 上的 Ag/Li 离子交换

图 5 给出了在 AgNO_3 溶液中的 LZP 粉末的 XRD 衍射图随浸泡时间的变化。从衍射图可以看到,LZP 的衍射线强度随着交换时间的延长在减弱,同时相应峰的位置逐渐移到 $\text{AgZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 的位置。这表明 LZP 在交换的过程中逐渐形成固溶体 $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$,并通过如下的交换反应形成

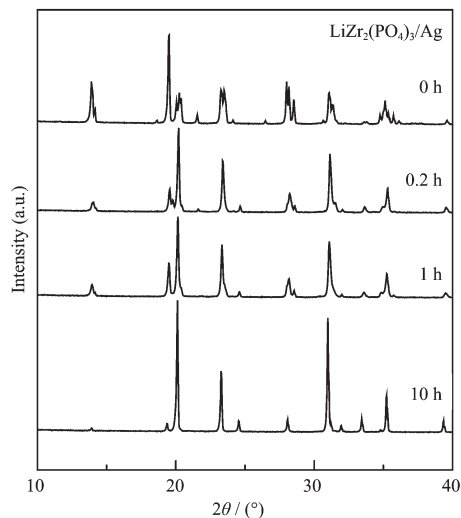
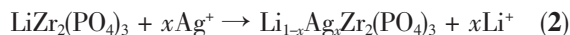


图 5 LZP 与 Ag 离子交换的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns for the LZP after different infiltration time in AgNO_3 solution

由此可知,LZP 与 Ag 离子的交换机理不完全相同于其与 Na 的离子交换机理。

图 6 给出了温度为 $60\ ^\circ\text{C}$ 时分别在 AgNO_3 和

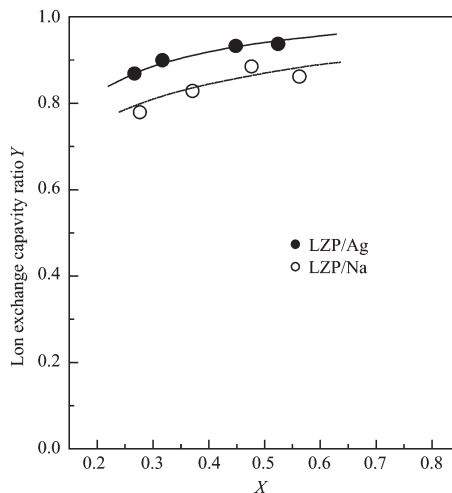


图 6 温度为 $60\ ^\circ\text{C}$ 时 LZP 上 Ag/Li 和 Na/Li 交换的离子交换等温线

Fig.6 Ion exchange equilibrium of Ag/Li and Na/Li for LZP at $60\ ^\circ\text{C}$

NaNO_3 溶液中 LZP 上 Ag/Li 和 Na/Li 交换的离子交换等温线。由图可知, LZP 与 Ag 的选择性离子交换要明显高于与 Na 的离子交换。

图 7 给出了不同温度下 AgNO_3 溶液中粒度约为 $43\ \mu\text{m}$ 的 LZP 粉末上 Ag/Li 交换分数随浸泡时间的变化曲线。由图可以看到, 升高温度明显有利于 LZP 上 Ag/Li 交换反应的进行。

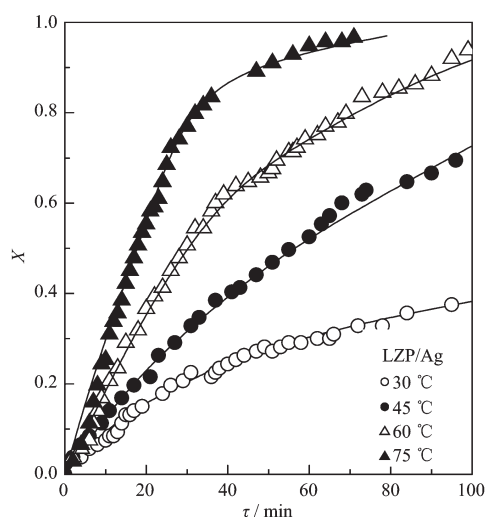


图 7 LZP 的 Ag/Li 交换分数(X)随浸泡时间(τ)的变化

Fig.7 Exchange fraction(X) of Ag/Li in AgNO_3 solution as a function of the infiltration time(τ) for LZP under different temperatures

2.3 LZP 上的 Na/Li 及 Ag/Li 离子交换反应的动力学规律

图 8、图 9 分别给出了 LZP 在不同温度下分别在 NaCl 和 AgNO_3 溶液中离子交换的 $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ 随交换时间 τ 间的关系曲线。可以看到, 这些曲线均基本呈直线关系。这表明, LZP 在不同温度下在 NaCl 或 AgNO_3 溶液中离子交换 Ag/Li 或 Ag/Li 的动力学机制和规律均可由扩散控制的离子交换反应的收缩核模型(3)描述^[11]。

$$\frac{6MDC}{2\alpha\rho r_0}\tau = 1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) \quad (3)$$

式中 M 、 ρ 分别为离子交换材料的分子量和密度, D 为离子在离子交换剂中的扩散系数, C 为溶液中交换离子的浓度, r_0 为未反应内核半径与产物层厚度之和, α 为化学计量因子。另外, 由图 8 和图 9 还可看出, 在反应的初始阶段, $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ 与时间 τ 的关系图并不呈成线性, 而在约 10 min 以后便成较好的线性关系, 这是因为 LZP 颗粒并非理想的圆形颗粒, 它存在很多的棱角, 在反应的初始阶

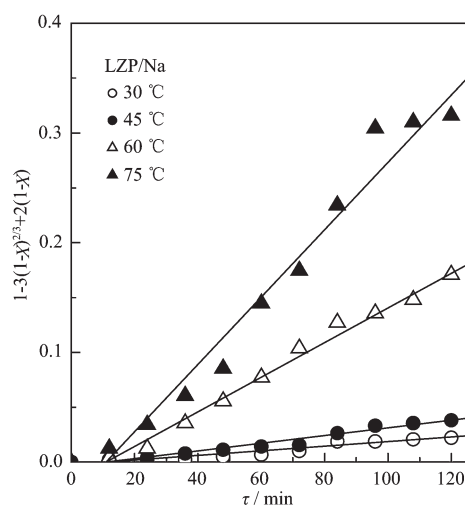


图 8 LZP 在 NaCl 溶液中离子交换的 $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ 随交换时间 τ 间的关系曲线

Fig.8 $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ against τ of Na/Li ion-exchange of LZP in NaCl solution

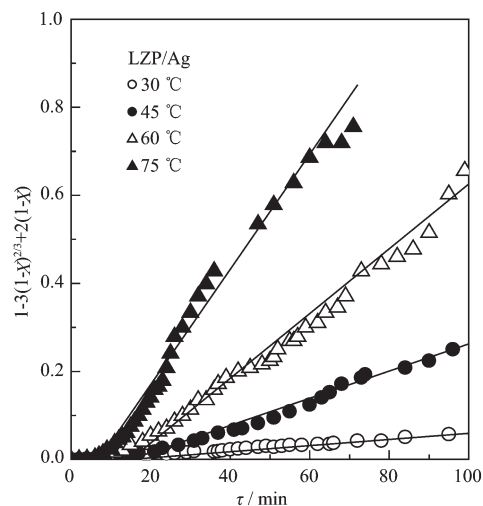


Fig.9 LZP 在 AgNO_3 溶液中离子交换的 $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ 随交换时间 τ 间的关系曲线

Fig.9 $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ against τ of Ag/Li ion-exchange of LZP in AgNO_3 solution

段, 溶液可以迅速扩散到这些区域, 表现不出扩散控制, 而随着这些区域的交换离子被交换完毕, 溶液就只有向颗粒内部扩散, 这时就可以表现出颗粒扩散控制。

扩散系数 D 是温度的函数, 一般可表示为

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

这里 R 为气体常数, E 代表扩散激活能。若忽略温度对 M 、 ρ 的影响, 则方程(3)则可改写为

$$B\tau = 1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) \quad (5)$$

这里

$$B = B_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

其中

$$B_0 = \frac{6MD_0C}{\alpha\phi r_0^2} \quad (7)$$

(6)式两边取对数得

$$\ln B = \ln B_0 - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

图 10 分别给出了在 NaCl 和 AgNO₃ 溶液中 L郑的 $\ln B$ 随 $1/T$ 的变化曲线。可以看到, $\ln B$ 与 $1/T$ 之间基本呈直线关系, 其斜率代表相应交换离子的在 L郑中扩散的表观激活能。由 10 可知, 这两条直线几乎平行, 说明 Na 和 Ag 离子在 L郑中扩散的激活能基本相等。

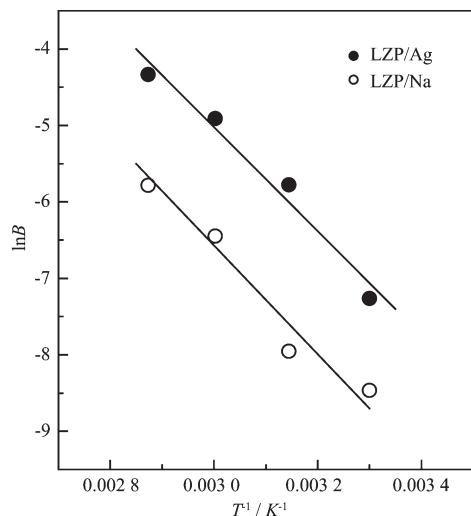


图 10 $\ln B$ 与 $1/T$ 的关系

Fig.10 $\ln B$ against $1/T$

2.4 L郑在氯化锂水溶液中的 Li⁺/Na⁺离子交换

将一定粒度的 L郑粉末样品, 经蒸馏水反复冲洗, 除去表面粘附的微细颗粒, 干燥备用。配置 2.7 mol·L⁻¹ 的 LiCl 溶液含 NaCl 为 6.14 mmol·L⁻¹ 8 000 mL 备用。在装有玻璃温度计的塑料试剂瓶中盛入 500 mL 配好的 LiCl 溶液, 放入一定温度的水浴中加热搅拌。待达到指定温度后加入 2.869 g 一定粒度的 L郑(LiCl:L郑=20:1), 恒速搅拌。每隔一定时间用移液管取上清液 30 mL, 静置后检测 Na 的浓度。

图 11 给出了温度为 80 °C 的 LiCl 溶液中 Na 浓度随不同粒度 L郑粉末浸泡时间的变化曲线。由图可看到, 随着 L郑粒度的减小, 在相同时间内 LiCl 溶液中 Na 浓度降低, 即减小粒度有利于加快 L郑

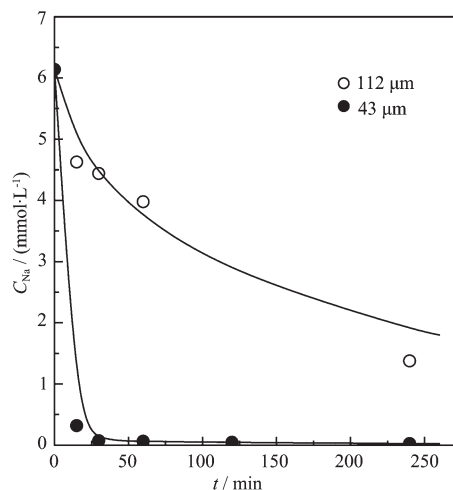


图 11 80 °C 温度下 LiCl 溶液中 Na 浓度随不同粒度 L郑粉末浸泡时间的变化曲线

Fig.11 Variation of Na in LiCl solution with the infiltration time of L郑 at 80 °C

上的 Na/Li 离子交换反应。这是因为减小粒度增加了 L郑粉末的比表面积, 从而增大了固液相的接触面积, 从而提高了 Na/Li 离子交换反应的机会。

图 12 为不同温度下 LiCl 溶液中 Na 浓度随粒度 43 μm L郑粉末浸泡时间的变化曲线。由图可以看到, 升高温度有利于 L郑上 Na/Li 交换反应的进行, 缩短到达交换平衡所需的时间。80 °C 条件下, 离子交换很快, 30 min 即接近平衡, Na 浓度低于 0.07 mmol·L⁻¹ (相当于约 1.6 mg·L⁻¹)。这表明, L郑对氯化锂是一种良好的除钠材料。

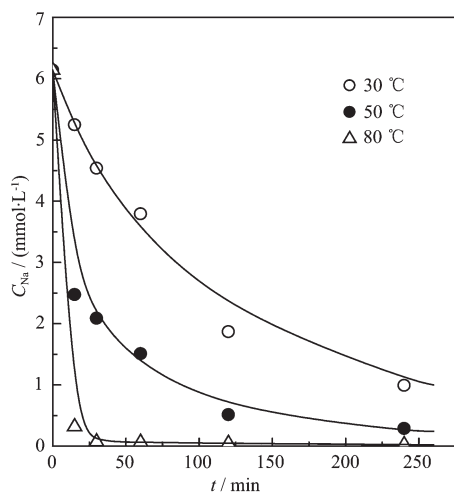


图 12 不同温度下 LiCl 溶液中 Na 浓度随粒度 43 μm L郑粉末浸泡时间的变化曲线

Fig.12 Variation of Na in LiCl solution with the infiltration time of L郑 at different temperatures

3 结 论

LZP 分别与溶液中的 Na^+ 及 Ag^+ 反应的离子交换等温线呈现出典型的高选择性离子交换特征曲线, 且对 Ag^+ 的选择性高于对 Na^+ 。升高温度均能显著提高 LZP 上 Na/Li 和 Ag/Li 交换反应速率, 其离子交换动力学规律均可近似由扩散控制的离子交换反应的收缩核模型描述。LZP 在水和 NaCl 溶液中有微量的溶损。LZP 能在 LiCl 水溶液中高选择性地与 Na^+ 进行离子交换, 表明 LZP 对氯化锂是一种良好的除钠材料。

参考文献:

- [1] Subramanian M A, Subramanian R, Clearfield A. *Solid State Ionics*, **1986**, **18~19**:562~569
- [2] Mbandza A, Bordes E, Courtine P. *Mater. Res. Bull.*, **1985**, **20**: 251~257
- [3] Aono H, Sugimoto E, Sadaoka Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, **137**:1023~1027
- [4] Aono H, Sugimoto E. *J. Electrochem. Soc.*, **1989**, **136**:590~591
- [5] Ono A. *J. Mater. Sci.*, **1984**, **19**:2691~2695
- [6] Gulens J, Hildebrandt B W, Canaday J D, et al. *Solid State Ionics*, **1989**, **35**:45~49
- [7] Suzuki T, Yoshida K, Uematsu K, et al. *Solid State Ionics*, **1998**, **113~115**:89~96
- [8] LOU Tai-Ping(娄太平), LI Da-Gang(李大纲), PAN Rong(潘 蓉), et al. *Acta Phys-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**(9):839~843
- [9] LOU Tai-Ping(娄太平), LI Da-Gang(李大纲), WANG Jia-Liang(王家良), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(5):693~696
- [10] Hong H Y P. *Mater. Res. Bull.*, **1976**, **1**:173~182
- [11] Budnikov P P, Ginstrins A M. *Principles of Solid State Chemistry*. New York: Gordon and Breach, **1968**.168