

LiAl_xMn_{2-x}O₄ 的制备及其在酸介质中的稳定性

马立文* 陈白珍 石西昌 徐 徽 杨喜云 张 坤

(中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 采用沉淀法合成了系列掺 Al 尖晶石氧化物 LiAl_xMn_{2-x}O₄($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$)。通过 X 射线衍射(XRD)、能量色散谱(EDS)和扫描电子显微镜(SEM)等方法对其结构、成分和形貌进行了表征, 并通过酸浸实验考察了不同组成和不同焙烧温度的 LiAl_xMn_{2-x}O₄ 在弱酸性介质中的稳定性。结果表明当 x 为 0.5, 合成温度为 850 °C 时, Al 能最大程度地纳入尖晶石晶格, 形成结晶致密、成分均匀的产物。同时, LiAl_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 能较大幅度地抑制 Mn 在弱酸条件下的溶出, 而具有较低的 Al 溶出率和较高的 Li 溶出率。酸浸后 LiAl_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 仍保持尖晶石结构且形貌完整。

关键词: 锂锰氧化物; Al 掺杂; 结构; 稳定性

中图分类号: O614.111; O614.3⁺1; O614.71⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)03-0413-06

Al-Doped Lithium Manganese Oxide: Preparation and Stability in Acid Medium

MA Li-Wen* CHEN Bai-Zhen SHI Xi-Chang XU Hui YANG Xi-Yun ZHANG Kun

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: A series of Al-doped spinel oxides LiAl_xMn_{2-x}O₄($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$) were synthesized by precipitation method. Their structure, composition and morphology were characterized by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy(EDS) and scanning electron microscopy(SEM). The stability of these Al-doped spinel oxides prepared at different temperatures was investigated in acid medium as well. The results show that Al can be brought into the spinel framework completely to form well-crystallized product according to theoretical stoichiometry when x is 0.5 and synthesis temperature is 850 °C. To a great extent LiAl_{0.5}Mn_{1.5}O₄ can restrain the dissolution of Mn with a relatively low Al extraction ratio and a considerable Li extraction ratio. LiAl_{0.5}Mn_{1.5}O₄ after acid treatment still has the spinel structure and its morphology keeps integrity.

Key words: lithium manganese oxide; Al dopin; structure; stability

锂及其化合物是国民经济和国防建设中具有重要意义的战略物资, 也是与人们生活息息相关的新能源材料。随着人类对锂及其化合物需求的不断扩大, 陆上锂资源将逐渐不能满足未来科技发展和社会进步的需要。因此, 从海水、地热水和盐湖卤水等低浓度液态锂资源中积极寻求有效的提锂方法, 已成为世界各国锂资源开发利用的研究热点^[1-2]。

离子交换法是从稀溶液中提取锂的最有实际应

用意义的方法。这种方法的技术关键是寻找一种对锂离子有特异选择性的交换剂。尖晶石型锰氧化物锂离子交换剂(锂离子筛)的出现使直接从液态锂资源中提取锂成为可能^[3-4]。它的原理是将尖晶石型锂锰氧化物进行酸浸, 使其中的 Li⁺与酸溶液中的 H⁺发生离子交换, 得到锂离子筛, 再利用锂离子筛交换稀溶液中的 Li⁺, 从而实现锂资源的提取。虽然锂离子筛具有不少优点, 但是其本身也存在吸附容量有

收稿日期: 2009-09-27。收修改稿日期: 2009-12-12。

国家科技支撑计划“十一五”重大项目(2008BAB35B04)资助。

*通讯联系人。E-mail: maliwen33@yahoo.com.cn

第一作者: 马立文, 女, 27 岁, 博士研究生; 研究方向: 材料化学。

限、循环利用率差等缺点。锂离子筛出现这些缺点的主要原因是锂锰氧化物中的 Mn^{3+} 在酸性介质中发生歧化反应,生成 Mn^{4+} 和 Mn^{2+} , Mn^{4+} 保留在尖晶石骨架中形成 $\lambda\text{-MnO}_2$, 而 Mn^{2+} 溶解于溶液^[5-6]。这一过程逐步导致尖晶石结构被破坏。因此,降低锂锰氧化物中的锰的溶损是成功制备结构稳定、循环性能优良的锂离子筛的关键。

对 LiMn_2O_4 进行阳离子掺杂,采用其他低价金属离子代替部分锰离子,尤其是三价锰离子,可以提高 Mn 的平均化合价^[7-8],从而抑制尖晶石 LiMn_2O_4 中 Mn 的溶损,增强尖晶石结构的稳定性,改善尖晶石锂离子筛的交换选择性和循环利用率^[9-12]。本工作采用沉淀法合成了不同掺 Al 量的锂锰氧化物 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, 并研究了其在酸性介质中的稳定性。结果表明, $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在适宜的酸浸条件下具有较低的 Mn 溶出率和较高的 Li 溶出率,且酸浸后结构稳定,形貌完整。

1 实验部分

1.1 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 材料的合成

采用沉淀法制备 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$)。将氨水缓慢滴入按比例混合的硝酸铝溶液和硝酸锰溶液中,在不断搅拌下调节 $\text{pH}=9$, 经过滤分离,继续往滤液中滴入氢氧化锂溶液,至 $\text{pH}=11$ 时再次进行过滤分离和洗涤。将两次滤渣合并,并按化学计量比加入 LiOH 溶液,搅拌均匀后得到糊状混合氢氧化物。将该混合氢氧化物放入烘箱 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干、冷却、碾磨成粉末,即得到沉淀前驱体。将沉淀前驱体放入箱式炉以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升温至 $850\text{ }^\circ\text{C}$, 焙烧 10 h , 自然冷却后即得到产物。以上实验所用试剂均为分析纯试剂,水为蒸馏水。

1.2 材料的表征

采用美国 SDTQ600 型热分析仪在空气中以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的加热速度对沉淀前驱体进行室温到 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 的 TG-DTA 检测,初步分析沉淀前驱体经历的物理化学变化,大致确定合成温度。将得到的 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 产物用日本理学 D/max-2550 X 射线衍射仪进行 XRD 检测,分析其物相。采用的辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154056\text{ nm}$), 石墨单色器,管压为 40 kV ,管电流为 40 mA ,扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。此外,采用荷兰 Sirion200 场发射扫描电镜,在加速电压为 20 kV 条件下,对 $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 样品进行 SEM 和 EDS 检测,分析其形貌和组成。

1.3 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 材料的静态酸浸

分别称取约 0.1 g $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 放入 100 mL $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液中,在不同时间取上清液测定其中的阳离子浓度,考察各阳离子的溶出情况。 Li^+ 、 Mn^{2+} 的含量用原子吸收分光光度法测定(北京 TAS-999F 型原子吸收分光光度计), Al^{3+} 的含量用可见分光光度法测定(上海 FWJ-7200 型可见分光光度计)。

2 结果与讨论

2.1 $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料前驱体的 TG-DTA 分析

焙烧温度对锂锰氧材料的组成和结构都有一定的影响。所以,选择合适的焙烧温度对提高材料的性能至关重要。利用 TG-DTA 检测可以初步判断合成反应发生的温度范围,为材料的制备提供指导。对理论分子式为 $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的样品的沉淀前驱体进行 TG-DTA 分析,结果如图 1 所示。

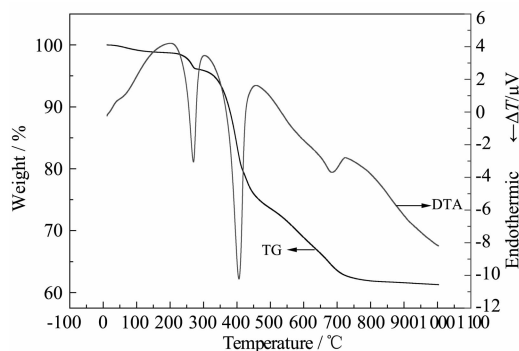


图 1 $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的氢氧化物前驱体 TG-DTA 曲线
Fig.1 TG-DTA curves for the hydroxide precursor of $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

由图 1 可知,DTA 曲线在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 有 1 个吸热峰,同时伴随 1 个失重过程,这是混合氢氧化物沉淀前驱体的吸附水和结合水的挥发所致^[13]。 $300\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 又出现 1 个吸热峰并伴随失重,这主要对应混合氢氧化物的分解。 $500\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ 出现的 1 个较大放热峰,对应尖晶石 Al 掺杂锂锰氧化物 $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的形成。 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 之后前驱体的重量变化不大,说明此时产物 $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 已经完全生成,并处于尖晶石晶型不断完善的过程。由 TG-DTA 曲线分析可知,为保证沉淀前驱体反应完全且具有较为完整的尖晶石晶型,应该控制反应温度在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 之后。由于合成温度的影响在产物已经形成($750\text{ }^\circ\text{C}$)之后不如配比显著,故本实验首先考察配比的影响,确定温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$,合成不同配比的 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$;再

考察不同温度(750、850、950 $^{\circ}\text{C}$)对 $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 结构的影响。

2.2 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 材料的结构分析

对 850 $^{\circ}\text{C}$ 条件下合成的 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 材料做 X-射线衍射分析,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出掺 Al 量 $x=0$ 时,得到了晶型良好、接近纯相的 LiMn_2O_4 。当 $x=0.3$ 时,由于 Li 和 Mn 的相对配比增大,生成了微量的 Li_2MnO_3 杂相。随着掺杂量 x 的增加($x=0.5, x=0.7$), Li_2MnO_3 的含量不断增加。 Li_2MnO_3 是合成富锂锰氧化物 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 时难以避免的杂相^[14],属于单斜晶系,在酸性介质中几乎没有 Li^+ 脱出^[15]。本实验中该杂相含量微少,不会对研究主相 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的稳定性产生显著影响。当 $x \leq 0.5$,合成产物中没有出现含 Al 的相,说明 Al 能够最大程度代替 Mn 的位置纳入尖晶石结构。当 $x=0.7$ 时,Al 元素的量太大,已经不能完全纳入 LiMn_2O_4 的晶格,开始产生 LiAlO_2 杂相;当 $x=1.0$ 时,产物中出现更多的 LiAlO_2 ,并出现 Al_2O_3 杂相。

表 1 给出了样品最强衍射峰及晶体结构的相关数据,据此可以更深入地了解样品的结构信息。如表 1 所示,与纯相 LiMn_2O_4 比较,掺入 Al 的 LiMn_2O_4 的 XRD(111)晶面衍射峰 2θ 增大,晶面间距 d 和晶胞参数 a 减小。说明 Al 的掺入有助于晶格稳定。这是由于取代 Mn^{3+} 的 Al^{3+} 半径较小(Mn^{3+} 0.0645 nm, Al^{3+}

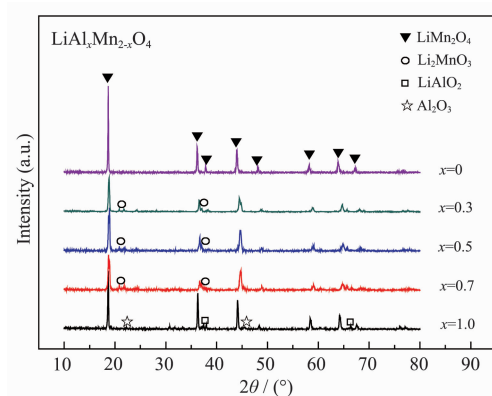


图 2 850 $^{\circ}\text{C}$ 合成的 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 材料的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ prepared at 850 $^{\circ}\text{C}$

0.053 nm)^[16],导致晶格中金属平均原子间距减小,原子间作用力增强,晶格收缩,晶体结构更稳定。当 Al 掺杂量 $0 < x \leq 0.5$, $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的 XRD(111)晶面衍射峰逐渐向高角度方向移动,晶面间距 d 和晶胞参数 a 均不断减小。这说明一定范围内随着掺 Al 量的增加,尖晶石的结构更加稳定。当 Al 掺杂量 $x=0.7$ 时,Al 元素不能完全地纳入主尖晶石相的结构中而出现了含 Al 独立杂相,致使主尖晶石相中的实际掺 Al 量开始减少,尖晶石的 d 值和 a 值又开始增大,晶格结构稳定性降低。当 $x=1.0$ 时,由于出现了更多含 Al 的杂相,晶面间距 d 、晶胞参数 a 大幅增大。故 Al 的最大掺入量应控制在 $x=0.5$ 。

表 1 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 样品(111)晶面 2θ 和 d 值及晶胞参数值

Table 1 XRD data of 2θ , d and cell parameters for $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

$hkl=111$	$x=0$	$x=0.3$	$x=0.5$	$x=0.7$	$x=1.0$
$2\theta / (^{\circ})$	18.670	18.859	18.919	18.739	18.680
d / nm	0.4749	0.4702	0.4687	0.4732	0.4746
a / nm	0.8236	0.8147	0.8133	0.8136	0.8238

2.3 $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的结构和成分分析

分别在 750、850 和 950 $^{\circ}\text{C}$ 条件下合成 $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$,对得到的产物进行 XRD 检测,结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,当焙烧温度为 750 与 850 $^{\circ}\text{C}$ 时,样品得到的 XRD 图相似,都是由大量 LiMn_2O_4 和少量 Li_2MnO_3 形成的混合相。但焙烧温度为 750 $^{\circ}\text{C}$ 时,(111)晶面的半高峰宽(FWHM)为 0.278 而 850 $^{\circ}\text{C}$ 时仅为 0.199,表明 850 $^{\circ}\text{C}$ 时结晶更致密。这是因为 FWHM 可以定性表征晶体的结晶度,FWHM 越小,晶体结晶度越高^[17]。当焙烧温度为 950 $^{\circ}\text{C}$ 时,产物出现了多种杂相; Li_2MnO_3 ^[15]、 Li_3MnO_2 ^[18] 和 LiAlO_2 ^[19],这些杂相都不具有可逆的 Li^+ 脱出/嵌入

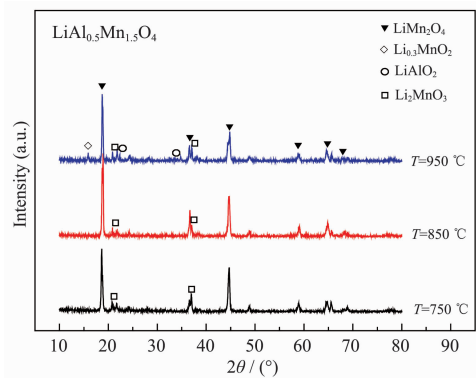


图 3 不同焙烧温度 $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ prepared at different temperatures

性能,不利于 Li^+ 的选择交换,故焙烧温度控制在 850°C 为宜。

图 4 为 850°C 焙烧的 $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 EDS 分析图。由图 4 结果可知,Al、Mn 和 O 的物质的量的比为 1:2.99:7.919,而理论值为 1:3:8,说明合成的锂锰氧材料成分均匀,材料的实际组成与理论组成吻合。

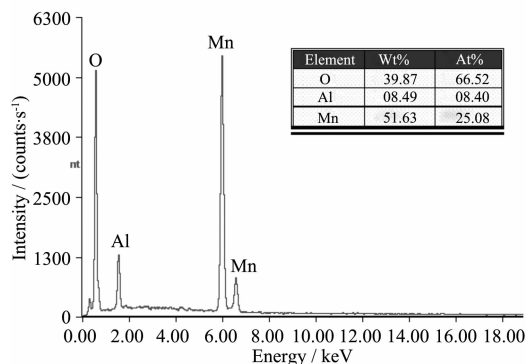


图 4 850°C 焙烧的 $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 EDS 分析图

Fig.4 EDS spectrum of $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ prepared at 850°C

2.4 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 材料的静态酸浸研究

分别取约 0.1 g 掺铝锂锰氧材料 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 浸入 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液,在不同时间取上清液,测定其中 Mn^{2+} 、 Li^+ 和 Al^{3+} 的浓度,根据公式(1)计算 Li、Mn、Al 的溶出率,得到结果见图 5~图 7。

$$R_M = \frac{n_M}{n_{0M}} \times 100\% \quad (1)$$

其中 R_M 是金属元素 M 的溶出率, n_M 是溶液中金属元素 M 的量, n_{0M} 是初始锂锰氧材料中金属元素 M 的总量。

由图 5 可以看出各 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 样品锰的溶出率在酸浸 2 h 时均达到平衡,且含 Al 样品的 Mn 溶

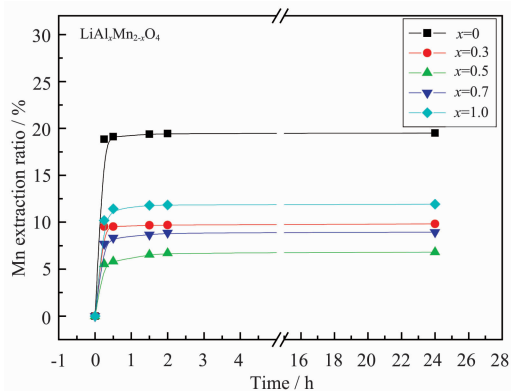


图 5 850°C 焙烧 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 样品的 Mn 溶出率-时间曲线

Fig.5 Mn extraction ratio-time curves for $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ prepared at 850°C

出率均低于 LiMn_2O_4 的溶出率。这表明掺 Al 锂锰氧化物的尖晶石结构更为稳定,用其制备的锂离子筛将比 LiMn_2O_4 制备的锂离子筛循环稳定性更好。其中 $x=0.5$ 时, Mn 的溶出率最低,约 6%,大大低于 $x=0$ 时的 20%,说明 $x=0.5$ 样品在弱酸性条件下能最大程度地抑制 Mn 的溶损。

由图 6 可以看出各 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 样品 Li 的溶出率在酸浸 2 h 时均达到平衡。掺 Al 的 LiMn_2O_4 样品 Li 溶出率均低于 LiMn_2O_4 。证明 Al 掺入尖晶石结构,导致晶格收缩、结构稳定,不仅减小了 Mn 的溶出,也一定程度减小了 Li 的溶出。 $x=0.5$ 样品的结构最稳定,其 Li 的溶出率也最低,但仍然可以达到 50% 以上。该材料被抽出的 Li^+ 虽然不多,但是其结构稳固不易破坏,被抽出的 Li^+ 能可逆地再次嵌入尖晶石晶格。对于 $x=0.7$ 和 $x=1.0$, Li 的溶出率虽然较 $x=0.5$ 的样品高,但这包含杂相 LiAlO_2 的贡献, LiAlO_2 不具有可逆的 Li^+ 脱出/嵌入性。

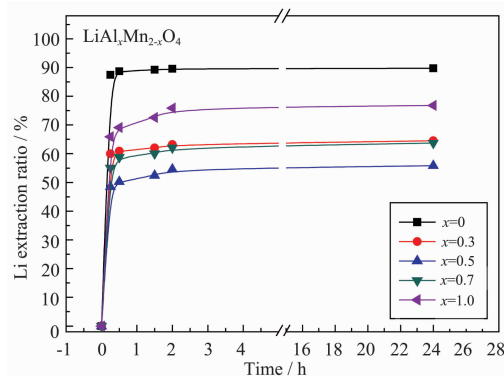


图 6 850°C 焙烧 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 样品的 Li 的溶出率-时间曲线

Fig.6 Li extraction ratio-time curves for $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ prepared at 850°C

此外,掺 Al 的 LiMn_2O_4 样品中存在少量不溶于酸的 Li_2MnO_3 杂相,其含量随着 x 的增加而增加,也会使掺 Al 的 LiMn_2O_4 样品 Mn、Li 溶出率较纯相 LiMn_2O_4 低,但它的影响较小。因为 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 样品的 Mn、Li 溶出规律与表 1 显示的结构规律基本吻合,说明在酸浸过程中样品表现的稳定性变化规律主要来自主相 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的贡献。

由图 7 可以看出各 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中 Al 的溶出率在酸浸 2 h 后均基本达到平衡,且随着掺 Al 量的增多而增大。当掺 Al 量 $x=0.3$ 和 $x=0.5$ 时,由于 Al 基本上掺入尖晶石晶格,溶出的 Al^{3+} 较少。而当 $x=0.7$ 和 $x=1.0$ 时,Al 形成了独立相 LiAlO_2 , Al 溶出率随着 x 的增大而增大明显。

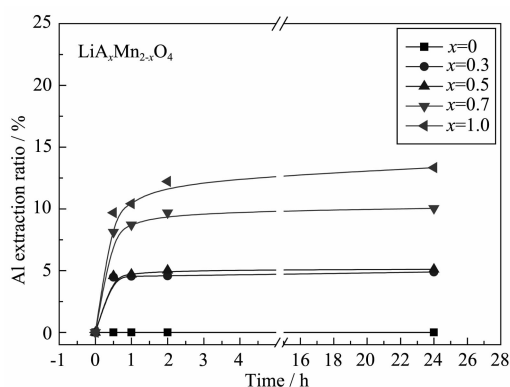


图7 850 °C焙烧 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 样品的 Al 的溶出率-时间曲线

Fig.7 Al extraction ratio-time curves for $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ prepared at 850 °C

2.5 $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料酸浸前后的结构、形貌分析

将 850 °C 合成的 $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 进行酸浸, 对其酸浸前后的结构进行 XRD 分析, 如图 8。从图 8 可以看出, 酸浸前后 $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的结构基本不变, 但是各衍射峰的位置轻微向高角度偏移, 主物相从 LiMn_2O_4 变成了缺锂尖晶石氧化物 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 。这说明 $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料中的 Li^+ 被 HCl 中的 H^+ 置换出来, 晶格收缩, 而骨架完整。同时可以看到, 难溶于酸的 Li_2MnO_3 杂相在酸浸后依然存在。用扫描电镜对比分析 $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 酸浸前后的形貌, 如图 9(a) 和 (b)。由图 9(a) 和 (b) 可知, 酸浸前的 $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 颗粒细小均匀、有轻微的团聚, 而酸浸后的晶体颗粒大而均匀、分散性好。由于 $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 脱 Li^+ 反应主要是由传质和离子交换过程组成, 在反应过程中, 团聚的颗粒通过晶界离子迁移不断长大。这说明 $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 酸浸过程中其骨架具有良好的稳定性,

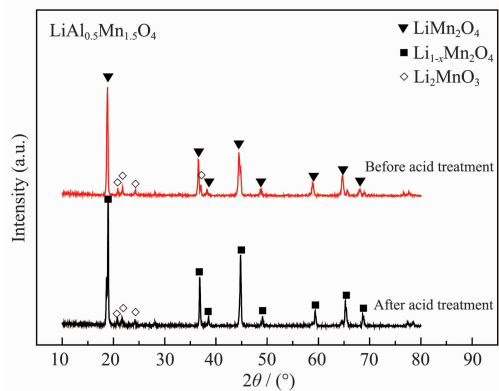
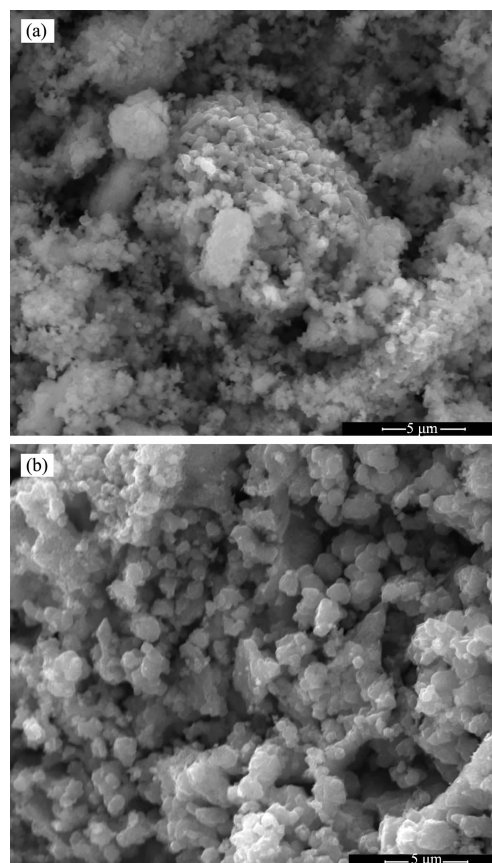


图8 $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 样品(850 °C)酸浸前后的 XRD 对比图

Fig.8 XRD patterns of $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (850 °C) before and after acid treatment



(a) Before acid treatment; (b) After acid treatment

图9 $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 SEM 照片

Fig.9 SEM images of $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

否则晶粒会不断溶解变小。

3 结 论

采用沉淀法制备了不同掺 Al 量的 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$), 通过 XRD 研究了其结构特点, 发现 $x=0.5$ 时得到的产物没有产生含 Al 独立杂相, 且结晶度高。此外, 研究了合成温度对 $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 结构的影响, 发现合成温度为 850 °C 时, 得到的产物杂相少、结晶致密。对 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$) 进行的酸浸, 研究其在酸性介质中的稳定性。结果表明, $\text{LiAl}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 能最大程度地抑制 Mn 在弱酸条件下的溶出, 同时具有较低的 Al 溶出率和较高的 Li 溶出率; 其酸浸前后结构稳定、形貌完整。

参考文献:

- [1] YUAN Jun-Sheng (袁俊生), JI Zhi-Yong (纪志永). *J. Salt Chem. Ind. (Hai Hu Yan Yu Huagong)*, **2003**, 32(5):29-33

- [2] Hamzaoui A H, Minif A, Hammi H, et al. *Desalination*, **2003**, **158**(1/2/3):221-224
- [3] Hunter J C. *J. Solid State Chem.*, **1981**,**39**:142-147
- [4] CHEN Bai-Zhen (陈白珍), MA Li-Wen (马立文), SHI Xi-Chang (石西昌), et al. *Inorg. Chem. Ind.(Wujiyan Gongye)*, **2009**,**41**(7):1-4
- [5] Ooi K, Miyai Y, Sakakihara J. *Langmuir*, **1991**,**7**:1167-1171
- [6] Feng Q, Miyai Y, Kanoh H, et al. *Langmuir*, **1992**,**8**:1861-1867
- [7] 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
- [8] DONG Dian-Quan (董殿权), LIU Wei-Na (刘维娜), LIU Yi-Fan (刘亦凡). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(7):1238-1242
- [9] Feng Q, Miyai Y, Kanoh H, et al. *J. Chem. Mater.*, **1993**,**5**:311-316
- [10] LIU Yi-Fan (刘亦凡), FENG Qi (冯旗), KENTA Ooi (大井健太). *Ion Exchange and Adsorption(Lizi Jiaohuan Yu Xifu)*, **1995**,**11**(3):216-222
- [11] DONG Dian-Quan(董殿权), ZHONG Jie(钟杰), LIU Dun-Lei(柳敦雷), et al. *Chinese J. Appl. Chem.(Yingyong Huaxue)*, **1998**,**(3)**:114-115
- [12] DONG Dian-Quan(董殿权), ZHANG Feng-Bao(张凤宝), ZHANG Guo-Lian(张国亮), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(9):1126-1130
- [13] Wang L, Ma W, Liu R. *Solid State Ionics*, **2006**,**177**:1421-1428
- [14] Crasa F L, Blochb D, Anne M, et al. *Solid State Ionics*, **1996**, **89**:203-213
- [15] Tang W P, Kanoh H, Yang X J, et al. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**:3271-3279
- [16] LIAO Li-Bing(廖立兵), Li Guo-Wu(李国武). *X-ray Diffraction Methods and Their Application(X 射线衍射方法与应用)*. Beijing: Geology Press, **2008**.
- [17] Yang S H, Middaugh R L. *Solid State Ionics*, **2001**,**139**:13-25
- [18] Liu W, Kowal K, Farrington G C. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**:3590-3596
- [19] Zou J, Dong Y, Zhou S. *J. Crystal Growth*, **2006**,**294**:339-342