

富锂锂锰氧化物的制备及其在溶液中的抽 Li^+ /吸 Li^+ 性能

马立文 陈白珍 石西昌* 冯大伟

(中南大学冶金科学与工程学院,长沙 410083)

摘要: 采用柠檬酸配合法合成了系列尖晶石富锂锂锰氧化物 $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ ($n=1.75, 2.0, 2.25, 2.5, 3.0$)。通过 X 射线衍射(XRD)和酸浸实验发现, $350\text{ }^\circ\text{C}$ 合成的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 具有纯相尖晶石锂锰氧化物结构, 且在弱酸性介质中具有较高的锂溶出率和较低的锰溶损率。 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 在酸浸之后转型为锂离子筛。XRD 和扫描电子显微镜(SEM)分析发现锂离子筛能够保持尖晶石锂锰氧化物的结构和形貌。吸附实验表明, 该锂离子筛在碱性含锂溶液中对 Li^+ 具有吸附性能, 且吸附容量随着溶液温度和 pH 值的升高而增大, 最高能达到 $40.14\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。通过傅立叶红外光谱(FTIR)研究了锂离子筛的吸附机理, 并用 Langmuir 模型描述了其在 $\text{LiCl}+\text{LiOH}$ 溶液中的吸附行为。

关键词: 锂锰氧化物; 锂离子筛; 结构; 稳定性; 吸附

中图分类号: O614.111; O614.7*11; O647.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)04-0697-07

Preparation and Li^+ Extraction/Adsorption Properties of Lithium-Rich Manganese Oxide in Aqueous Solution

MA Li-Wen CHEN Bai-Zhen SHI Xi-Chang* FENG Da-Wei

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

Abstract: Spinel lithium-rich manganese oxides of $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ ($n=1.75, 2.0, 2.25, 2.5, 3.0$) were synthesized via citric acid complex method. The results of XRD analysis and acid treatment reveal that $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ prepared at $350\text{ }^\circ\text{C}$ consists of pure spinel phase of lithium manganese oxide and exhibits high Li extraction ratio and low Mn dissolution ratio. After acid treatment $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ is transformed to lithium ion-sieve. XRD and SEM analyses show that lithium ion-sieve can maintain the spinel structure and morphology of lithium manganese oxide. The Li^+ adsorption experiments show that lithium ion-sieve can adsorb Li^+ in alkaline solution and the Li^+ adsorption capacities increase with the increase of temperature and pH value of the solution. The maximum Li^+ adsorption capacity can reach $40.14\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The Li^+ adsorption mechanism was suggested based on FTIR spectroscopy results and the Li^+ adsorption behavior was modeled by Langmuir isotherm.

Key words: lithium manganese oxide; lithium ion-sieve; structure; stability; adsorption

随着国民经济和国防建设的发展, 人类对锂及其化合物的需求不断扩大。由于陆上锂资源逐渐匮乏, 利用无机锂吸附剂(锂离子筛)从海水和盐湖卤水等低浓度液态锂资源中提取锂已成为世界各国锂资源开发利用的研究热点^[1-2]。

尖晶石型锂锰氧化物 LiMn_2O_4 经过酸浸处理,

其结构中 $8a$ 位置的 Li^+ 被抽出, 可以形成对 Li^+ 具有特异吸附性能的 $\lambda\text{-MnO}_2$ (锂离子筛)^[3]。在酸浸抽 Li^+ 过程中, LiMn_2O_4 中的 Mn^{3+} 会发生歧化反应, 生成 Mn^{4+} 和 Mn^{2+} 。 Mn^{4+} 保留在 $\lambda\text{-MnO}_2$ 中, 而 Mn^{2+} 溶解于溶液^[4-5]。 Mn^{2+} 的溶解逐步导致尖晶石结构被破坏, 从而限制锂离子筛的应用。为了克服这一缺点, 研究者

收稿日期: 2010-09-25。收修改稿日期: 2010-12-09。

国家科技支撑计划“十一五”重大项目(No.2008BAB35B04), 2010 年湖南省博士科研创新项目(No.CX2010B111)和中央专项中南大学前沿研究计划重点项目(No.2010QZZD003)资助。

*通讯联系人。E-mail: xichang.shi@gmail.com

对 LiMn_2O_4 进行元素掺杂^[6-7]或合成富锂锂锰氧化物 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ^[8-9]。某些掺杂元素能够稳定尖晶石结构,但是总体效果不够理想。而富锂锂锰氧化物中的 Mn 皆为 +4 价,因此在酸浸过程中能够避免 Mn 的溶损,提高尖晶石结构的稳定性。只含 Mn^{4+} 的富锂锂锰氧化物可以统一用通式 $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ 表示^[10],当 $n=2$ 和 $n=2.5$ 时,其对应的富锂锂锰氧化物就是 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 。由 Li-Mn-O 相图^[11](图 1) 可知, $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ 的所有化合物存在于 Li_2O 和 $\lambda\text{-MnO}_2$ 的连线之间。因此,通过调整 n 的值,理论上将可以得到所有只含 Mn^{4+} 的富锂锂锰氧化物。

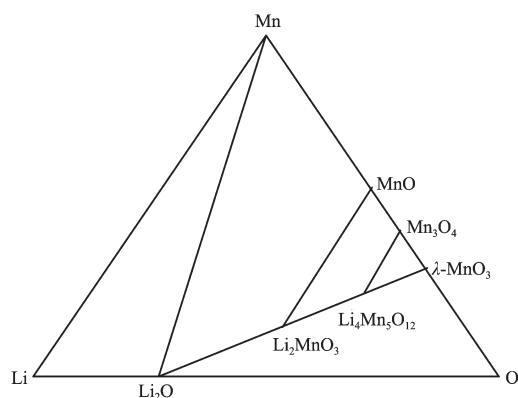


图 1 Li-Mn-O 体系相图

Fig. Li-Mn-O phase diagram

但是,由于 Li-Mn-O 能形成多种化合物,而且这些化合物在不同条件下又可以相互转化^[11],要制得某种具有严格化学配比的单相尖晶石锂锰氧化物是较困难的。而这类只含 Mn^{4+} 的富锂尖晶石锂锰氧化物则几乎不能通过一般的固相合成法得到。文献报道的 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 均是通过水热法作为中间步骤,再经过热处理制得。为此,有必要开发一种相对简单的合成富锂锂锰氧化物的方法。

本工作采用乙酸锂和乙酸锰为原料,柠檬酸为配合剂,合成了系列富锂锂锰氧化物 $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ ($n=1.75, 2.0, 2.25, 2.5, 3.0$),并对其在简单的水溶液体系中的抽 Li^+ 和吸 Li^+ 性能进行了初步研究。其中, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 在弱酸性介质中具有较高的锂溶出率和较低的锰溶损率,其对应的锂离子筛具有较为稳定的结构和形貌,对 Li^+ 也具有较好的吸附性能。

1 实验部分

1.1 $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ 材料的合成

分别将化学计量配比的乙酸锂($\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)和乙酸锰($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)溶解于去离子

水中形成系列透明溶液。按照物质的量的配比 $n_{\text{柠檬酸}}/(n_{\text{Li}}+n_{\text{Mn}})=1$ 将此透明溶液在不断搅拌下逐滴加入到柠檬酸溶液中,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 2 h。随后将得到的混合物在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘 12 h 并研磨,得到系列干燥的淡黄色粉末。将这些淡黄色粉末按照 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速度升至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 后保温 12 h,随后自然降温,研磨后即得到产物 $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ ($n=1.75, 2.0, 2.25, 2.5, 3.0$)。此外,按照相同热处理制度分别在 $350, 450$ 和 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下合成 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 样品,以考察温度对产物的影响。

1.2 $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ 材料的静态酸浸

分别称取约 0.1 g $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ ($n=1.75, 2.0, 2.25, 2.5, 3.0$) 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用原子吸收分光光度计(TAS-999F, 北京)测定其中的 Li^+ 和 Mn^{2+} 离子浓度,考察其溶出情况。Li 和 Mn 的溶出率用公式(1)计算。类似地,对 $350, 450$ 和 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下合成 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 的样品进行酸浸,测定其 Li 和 Mn 的溶出率。

$$R_K = \frac{m_K}{m_{OK}} \times 100\% \quad (1)$$

其中 R_K 为元素 K(Li 或 Mn) 的溶出率, m_K 为 K 在溶液中的质量, m_{OK} 为 K 在固体样品中的质量。

1.3 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 材料对 Li^+ 的吸附

酸浸处理后, $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下合成的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 转型为锂离子筛,记为 S-2.25。在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下,分别将 0.1 g S-2.25 浸泡于一系列 50 mL 的 ($\text{HCl} + \text{LiCl} + \text{LiOH}$) 混合溶液中进行吸锂实验。溶液 Li^+ 浓度固定为 $0.05\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值介于 2~13 之间。吸附 24 h 达到平衡后用原子吸收分光光度计测定溶液中的 Li^+ 含量。锂离子筛的 Li^+ 吸附容量用公式(2)进行计算。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

式中 Q_e 为 Li^+ 吸附容量; C_0 和 C_e 分别为溶液中初始和平衡后的 Li^+ 浓度, V 是溶液的体积; m 是锂离子筛的质量。此外,改变含锂溶液的温度和初始 Li^+ 浓度,对锂离子筛 S-2.25 的 Li^+ 吸附性能进行研究。

1.4 材料的表征

将得到的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ ($n=1.75, 2.0, 2.25, 2.5, 3.0$) 和不同温度获得的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 用 X 射线衍射仪(D/max-2550, 日本)进行 XRD 检测,分析其物相。辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ (经 $K\alpha_2$ 剥离处理, $\lambda=0.15406\text{ nm}$), 石墨单色器,靶电压为 40 kV,靶电流为 40 mA,扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。采用 EDTA 配位滴定

法^[12]测定 $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ 系列样品的 Mn 平均化合价。此外,采用 X 射线衍射仪和场发射扫描电镜(Sirion200, 荷兰),在加速电压为 20 kV 条件下,对 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 和锂离子筛 S-2.25 进行 SEM 检测。最后采用傅立叶红外光谱仪(Nicolet 6700, 美国),对 350 °C 下合成的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 、S-2.25 以及 S-2.25 在不同溶液中吸附后的样品进行检测,分析其结构变化。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ 的结构和性能

2.1.1 $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ 的结构

对采用柠檬酸配合法在 400 °C 下合成的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ ($n=1.75, 2.0, 2.25, 2.5, 3.0$) 进行 XRD 分析,结果如图 2 所示。图 2 中菱形图案标示的是尖晶石锂锰氧化物的特征峰。由图 2 可知, $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ 全部以尖晶石锂锰氧化物为主相。当 $n=2.25, 2.5$ 和 3.0 时, $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ 为纯相。而当 $n=1.75$ 和 2.0 时,产物中出现了 Li_2MnO_3 杂相,且含量随着富锂量增大而增多。 Li_2MnO_3 是合成富锂锰氧化物时经常出现的杂相^[13],属于单斜晶系。这说明,采用柠檬酸配合法能够合成富锂锰氧化物,但是当加入的锂过多,则不能完全纳入尖晶石晶格,会形成独立稳定的杂相 Li_2MnO_3 。 Li_2MnO_3 在酸性介质中几乎没有 Li^+ 脱出^[14],对产物的抽 Li^+ 吸 Li^+ 性能将产生负面影响。因此,柠檬酸配合法能够合成的最大含锂量的富锂氧化物是 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 。

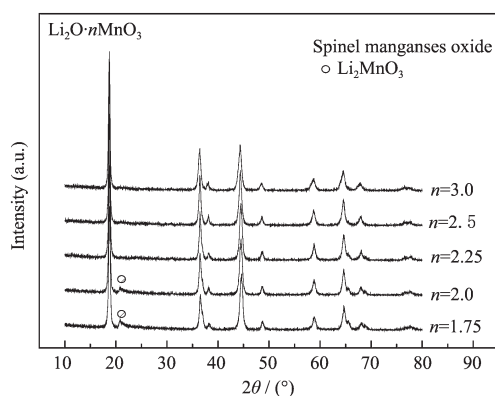


图 2 400 °C 合成的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ ($n=1.75, 2.0, 2.25, 2.5, 3.0$) 样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ ($n=1.75, 2.0, 2.25, 2.5, 3.0$) prepared at 400 °C

2.1.2 $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ 的 Mn 平均价态分析

采用 EDTA 滴定法测定富锂锰氧化物中 Mn

的平均价态,其结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,各 $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ 中 Mn 的平均化合价均高于 LiMn_2O_4 中的 Mn 平均化合价 3.5, 达到 3.8 以上,并随着富锂程度的增加而升高。这说明富锂锰氧化物中 Mn^{3+} 含量大大降低,这有助于降低材料在酸浸过程中 Mn 的溶损,提高材料的稳定性。对于 $n=1.75$ 和 $n=2.0$ 的样品,虽然其 Mn 平均化合价非常接近 +4,但由于这 2 个样品中含有 Li_2MnO_3 杂相,高的 Mn 平均化合价有一部分来自结构更稳定的 Li_2MnO_3 的贡献。对于纯相化合物 $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ ($n=2.25, 2.5, 3.0$), $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 显示出最高的 Mn 平均化合价,达到 3.93。证明该纯相材料中含有最低含量的 Mn^{3+} , 结构最稳定。

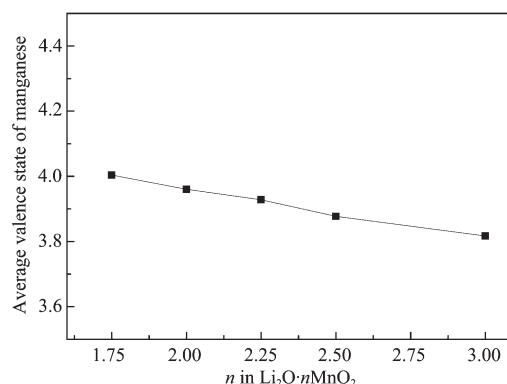


图 3 400 °C 合成的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ ($n=1.75, 2.0, 2.25, 2.5, 3.0$) 样品的 Mn 平均化合价

Fig.3 Average valence state of manganese of $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ ($n=1.75, 2.0, 2.25, 2.5, 3.0$) prepared at 400 °C

2.1.3 $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ 的酸浸实验

将约 0.1 g $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ ($n=1.75, 2.0, 2.25, 2.5, 3.0$) 放入 100 mL 0.5 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液中,24 h 后测定各 Li 和 Mn 的溶出率,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出, Li 和 Mn 的溶出率均随着富锂程度的降低(n 值增大)而增加。在酸浸过程中, Li 的溶出率大,有利于增加后续的吸锂容量;而 Mn 的溶出率大,则不利于结构的稳定。当 $n \geq 2.25$ 时, $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ 的 Li 溶出率基本不变,接近 95%;而 Mn 的溶出率从 5% 增加到 10%。当 $n=1.75$ 和 2.0 时, $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ 的 Mn 溶出率低于 4%,但 Li 溶出率也明显降低,低于 85%。这说明,由于惰性杂相 Li_2MnO_3 的影响, $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ ($n=1.75, 2.0$) 的 Li 和 Mn 的溶出率均降低,而对于纯相材料 $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ ($n=2.25, 2.5, 3.0$), $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 具有较高的 Li 溶出率,同时 Mn 溶出率最低,综合性能最好。

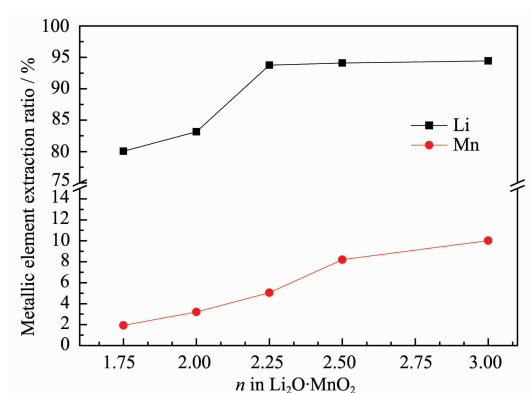


图 4 400 °C合成的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ ($n=1.75, 2.0, 2.25, 2.5, 3.0$)样品的 Li 和 Mn 的溶出率

Fig.4 Li and Mn extraction ratios of $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}_2$ ($n=1.75, 2.0, 2.25, 2.5, 3.0$) prepared at 400 °C

2.2 不同温度下合成的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$

2.2.1 不同温度下合成的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 的结构

分别对 350、450 和 550 °C 下合成的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 进行 XRD 检测,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,350、450 和 550 °C 下合成的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 均得到了尖晶石锂锰氧化物纯相,但随着合成温度的升高,XRD 衍射峰逐渐变得更加尖锐。这说明,升高温度,产物的结晶度增加^[15]。结晶度的增加将对材料 Li 和 Mn 的溶出率产生影响。

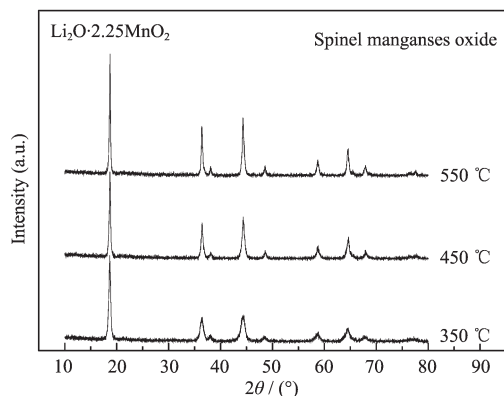


图 5 不同温度下合成的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 样品的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ prepared at different temperatures

2.2.2 不同温度下合成的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 的酸浸

分别对 350、450 和 550 °C 下合成的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 进行酸浸实验,检测其 Li 和 Mn 的溶出率,结果如图 6 所示。从图 6 可以看出,随着合成温度的增加, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 样品的 Li 溶出率逐渐从 95%减小到 85%;而 Mn 溶出率变化不大,均维持在

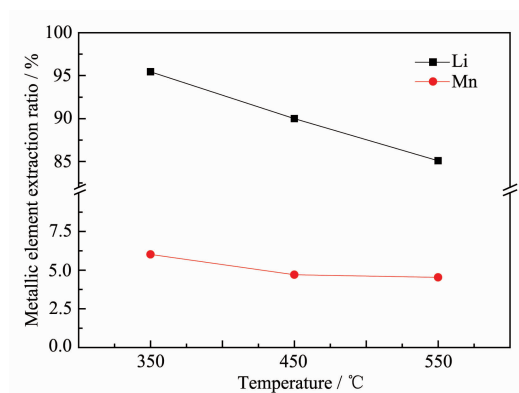


图 6 不同温度下合成的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 样品的 Li 和 Mn 溶出率

Fig.6 Li and Mn extraction ratios of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ prepared at different temperatures

5%左右。温度对 Li 和 Mn 的溶出率有不同的影响,是因为这两种离子溶出机理不同。锂离子溶出主要是离子交换溶出,而锰离子溶出主要是溶解溶出。离子交换溶出会受晶体结构的影响,而溶解溶出主要受 Mn^{3+} 含量的影响。随着合成温度的升高, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 的结晶度不断增大,导致 Li^+ 难以从晶格中脱出;而在一定温度范围内,富锂锂锰氧化物中 Mn^{3+} 的含量变化不大,故 Mn 溶出率变化不大。为尽可能地提高 Li 溶出率和降低 Mn 溶损率, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 的合成温度宜选用 350 °C。

2.3 锂离子筛 S-2.25 的结构和形貌

350 °C 合成的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 进行酸浸后得到锂离子筛 S-2.25。对 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 和 S-2.25 进行 XRD 分析,结果如图 7。从图 7 可以看出, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 和 S-2.25 的结构基本相同,但是 S-2.25 的各衍射峰的位置相对于 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 轻微向高角度偏移。这说明酸浸过程中 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 材料中

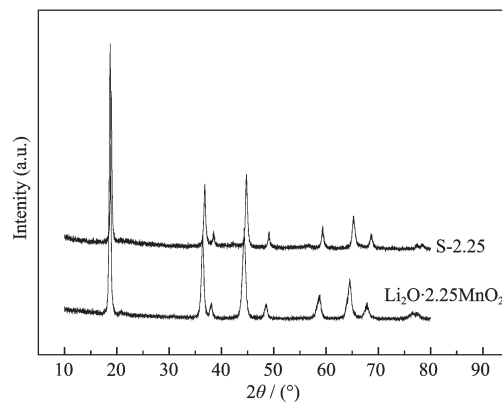
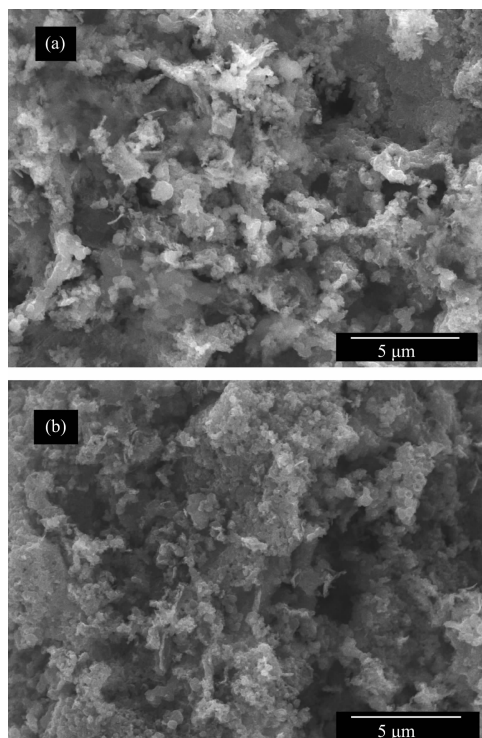


图 7 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ 和 S-2.25 的 XRD 对比图

Fig.7 XRD patterns of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.25\text{MnO}_2$ and S-2.25

的 Li⁺被 HCl 中的 H⁺置换出来,晶格收缩。锂离子筛 S-2.25 完整地保持了 Li₂O·2.25MnO₂ 的尖晶石骨架。用扫描电镜对比分析 Li₂O·2.25MnO₂ 和 S-2.25 的形貌,如图 8(a)和(b)。由图 8(a)和(b)可知, Li₂O·2.25MnO₂ 和 S-2.25 的形貌相似,没有形成明显的颗粒,而是呈现不规则的聚集状态。这说明 Li₂O·2.25MnO₂ 酸浸过程中其骨架具有良好的稳定性,形貌基本不变。



(1) Li₂O·2.25MnO₂; (b) S-2.25

图 8 Li₂O·2.25MnO₂ 和 S-2.25 的 SEM 照片

Fig.8 SEM images of Li₂O·2.25MnO₂ and S-2.25

2.4 锂离子筛 S-2.25 的 Li⁺吸附性能

2.4.1 不同 pH 值溶液中 S-2.25 对 Li⁺的吸附

分别将 0.1 g 锂离子筛 S-2.25 浸泡于不同 pH 值的含锂溶液中,吸附 24 h 达到平衡后测定其对 Li⁺的吸附容量,如图 9 所示。从图 9 中可以看到,在 pH 值小于 11 之前,随着溶液 pH 值的升高,锂离子筛 S-2.25 对 Li⁺的吸附容量缓慢增加;当 pH 大于 11, S-2.25 的 Li⁺吸附容量急剧升高。当溶液 pH=13 时, Li⁺吸附容量最大,达到 38.33 mg·g⁻¹。高 pH 值有利于锂离子筛对 Li⁺的吸附,这一规律与文献报道^[16]的一致。其原因是,当锂离子筛中只含 Mn⁴⁺的时候,它在吸附过程中符合 H⁺-Li⁺离子交换机理^[17]。溶液 pH 值越高, OH⁻浓度越大,越容易促使锂离子筛上的 H⁺与溶液中的 Li⁺进行交换。

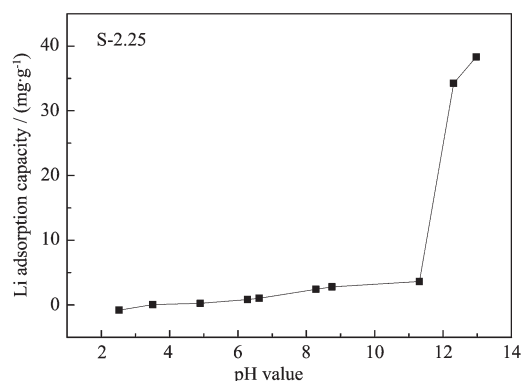


图 9 锂离子筛 S-2.25 在不同 pH 值溶液中的 Li⁺吸附容量

Fig.9 Li⁺ adsorption capacities for lithium ion-sieve S-2.25 in solution with different pH values

2.4.2 S-2.25 在不同温度下对 Li⁺的吸附

将约 0.1 g 锂离子筛 S-2.25 浸泡于 pH=13 的 LiOH 溶液中,在不同温度下吸附 24 h 后,测定其 Li⁺吸附容量,结果如图 10 所示。从图 10 可以看出,随着温度的升高,锂离子筛 S-2.25 对 Li⁺的吸附容量逐渐增大;当温度达到 25 °C 以上,吸附容量变化不大,均在 38 mg·g⁻¹ 以上,最高可达 40.14 mg·g⁻¹ 这说明锂离子筛 S-2.25 在 25 °C 时对 Li⁺的吸附能力已基本达到饱和。

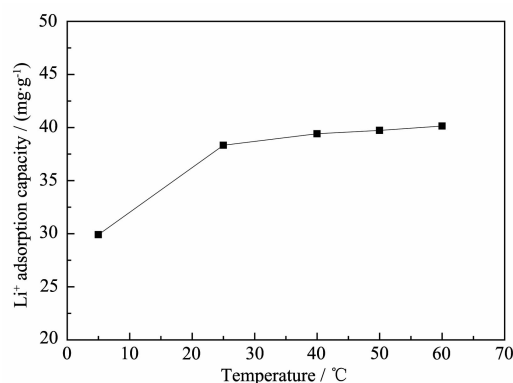


图 10 不同温度下锂离子筛 S-2.25 在 LiOH 溶液中的 Li⁺吸附容量

Fig.10 Li⁺ adsorption capacity for lithium ion-sieve S-2.25 in LiOH solution at different temperatures

2.5 锂离子筛 S-2.25 的 Li⁺吸附机理

2.5.1 锂离子筛 S-2.25 的红外光谱分析

为了探讨锂离子筛 S-2.25 在不同 pH 值溶液中的吸附机理,对 Li₂O·2.25MnO₂、S-2.25 以及 S-2.25 在 LiCl 溶液和在 LiOH 溶液中吸附后的样品(标记为 2.25-LiCl 和 2.25-LiOH)进行红外光谱分析,如图 11 所示。从图 11 中可以看出, Li₂O·2.25MnO₂、S-

2.25、2.25-LiCl 和 2.25-LiOH 中均在 3440 、 1630 cm^{-1} 以及 $750\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 之间出现吸收峰, 这些吸收峰分别对应该 4 个样品共有的尖晶石锰氧化物中的吸附水的伸缩振动、弯曲振动以及 Mn-O 键的伸缩振动^[18]。对于 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2.25\text{MnO}_2$, 还在 1499 和 1442 cm^{-1} 处存在 2 个吸收峰, 这也是由吸附水的弯曲振动所引起。对于 S-2.25, 1499 和 1442 cm^{-1} 处吸附水的弯曲振动峰消失了, 取而代之的是一个 910 cm^{-1} 的 H^+ 耦合振动。这说明在 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2.25\text{MnO}_2$ 转型为锂离子筛 S-2.25 的酸浸处理过程中, Li^+ 的溶出会导致 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2.25\text{MnO}_2$ 结构的变化; 而在这个过程中除了存在 Li^+ 和 Mn^{2+} 的溶出, 还存在 H^+ 的吸附。这可以验证酸浸过程中的 $\text{Li}^+\text{-H}^+$ 离子交换机理。对于 2.25-LiCl, 可以发现, 其红外吸收光谱与 S-2.25 几乎一致。据此可以推断, 在 LiCl 溶液中, S-2.25 对 Li^+ 几乎没有吸附性能。这与 2.4.1 节中, 锂离子筛 S-2.25 在 $\text{pH}=7$ 的 LiCl 溶液中几乎没有吸附容量的实验结果相一致。对于 2.25-LiOH, 可以发现, 910 cm^{-1} 的 H^+ 耦合振动峰消失了, 说明 S-2.25 经过 LiOH 溶液的浸泡, 其中的 H^+ 消失。联系 2.4.1 节锂离子筛 S-2.25 在 $\text{pH}=13$ 的 LiOH 溶液中具有可观吸附容量的实验事实可以知道, 吸附过程中同样存在 $\text{H}^+\text{-Li}^+$ 离子交换过程。因此, 红外光谱中 910 cm^{-1} 处的 H^+ 耦合振动峰可以认为是 $\text{Li}^+\text{-H}^+$ 离子交换过程的证据; 它的出现和消失, 与 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2.25\text{MnO}_2$ 的抽 Li^+ 吸 Li^+ 性质密切相关。

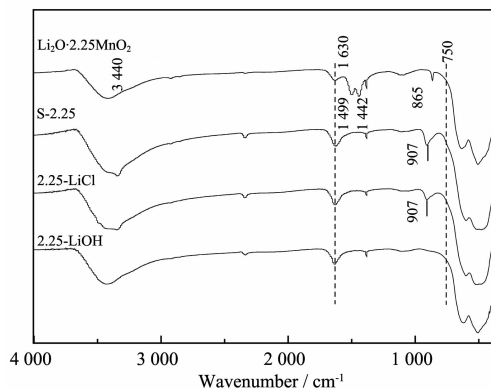


图 11 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2.25\text{MnO}_2$ 、S-2.25、2.25-LiCl 和 2.25-LiOH 的红外光谱

Fig.11 IR spectra of $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2.25\text{MnO}_2$, S-2.25, 2.25-LiCl and 2.25-LiOH

2.5.2 锂离子筛 S-2.25 的吸附模型

根据文献^[19-20], 只含 Mn^{4+} 的锂离子筛的吸附行为符合 $\text{Li}^+\text{-H}^+$ 离子交换机理, 这一机理可以很好地用 Langmuir 模型描述。分别用 Langmuir 和 Freundlich

吸附等温模型(公式(3)和公式(4))对锂离子筛 S-2.25 在含不同 Li^+ 浓度的溶液中($\text{pH}=13$)的 Li^+ 吸附行为进行拟合, 得到数据拟合图 12。从图 12 中可以看出, S-2.25 对 Langmuir 模型拟合(L-Fit)的相关系数为 0.99741, 高于对 Freundlich 模型拟合(F-Fit)的相关系数 0.85568。这说明锂离子筛 S-2.25 在含 Li^+ 溶液中的吸附行为符合 Langmuir 模型, 也间接印证了锂离子筛吸附的 $\text{Li}^+\text{-H}^+$ 离子交换机理。从 Langmuir 拟合直线的斜率和截距求得 Q_m 和 K_L 分别为 $38.40\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.1075\text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ 。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m}C_e + \frac{1}{K_L Q_m} \quad (3)$$

$$\lg Q_e = \frac{1}{n}\lg C_e + \lg K_F \quad (4)$$

式中, C_e 代表溶液中的 Li^+ 平衡浓度, Q_e 是 Li^+ 平衡吸附容量, Q_m 是理论最大 Li^+ 吸附容量, K_L 是 Langmuir 经验常数, K_F 和 n 分别代表与吸附容量和吸附强度相关的 Freundlich 常数。

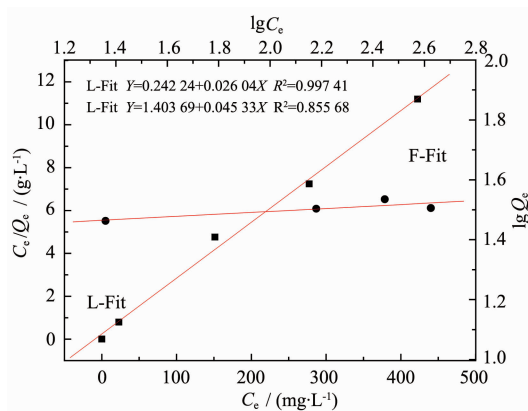


图 12 锂离子筛 S-2.25 吸附 Li^+ 的 Langmuir(L-Fit)和 Freundlich(F-Fit)吸附等温模型

Fig.12 Langmuir (L-Fit) and Freundlich (F-Fit) isotherms for Li^+ adsorption by sieve S-2.25

3 结 论

(1) 通过柠檬酸配合法合成了系列尖晶石富锂锰氧化物 $\text{Li}_2\text{O}\cdot n\text{MnO}_2$ ($n=1.75, 2.0, 2.25, 2.5, 3.0$), 其最佳合成配比 $n=2.25$, 最佳合成温度为 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 。

(2) $350\text{ }^\circ\text{C}$ 合成的 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2.25\text{MnO}_2$ 具有纯相尖晶石锂锰氧化物结构, 结晶度较低, 在弱酸性介质中具有高 Li 溶出率和低 Mn 溶损率。其酸浸后转型为锂离子筛 S-2.25。S-2.25 仍然保持尖晶石的结构和形貌。

(3) S-2.25 的吸附实验表明, 该锂离子筛在碱性

含锂溶液中对 Li⁺具有吸附性能,且吸附容量随着溶液温度和 pH 值的升高而增大。当 pH=13,温度为 60 ℃时, Li⁺吸附容量最高能达到 40.14 mg·g⁻¹。

(4) 通过红外光谱研究了 S-2.25 吸附 Li⁺的机理,并用 Langmuir 模型描述了其吸附 Li⁺的行为。

参考文献:

- [1] Pauwels H, Brach M, Fouillac C. *Colloids Surf. A*, **1995**, **100**:73-82
- [2] Umeno A, Miyai Y, Takagi N, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, **41**:4281-4287
- [3] Hunter J C. *J. Solid State Chem.*, **1981**, **39**:142-147
- [4] Ooi K, Miyai Y, Sakakihara J. *Langmuir*, **1991**, **7**:1167-1171
- [5] Feng Q, Miyai Y, Kanoh H. *Langmuir*, **1992**, **8**:1861-1867
- [6] MA Li-Wen(马立文), CHEN Bai-Zhen(陈白珍), SHI Xi-Chang(石西昌), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(3):413-418
- [7] 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
- [8] Yang X J, Kanoh H, Tang W P, et al. *J. Mater. Chem.*, **2000**, **10**:1903-1909
- [9] Chitrakar R, Kanoh H, Miyai Y, et al. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**:3151-3157
- [10] Thackeray M M. *Prog. Solids Chem.*, **1997**, **25**:1-71
- [11] Tang X C, Jiang C K, Pan C Y, et al. *J. Solid State Chem.*, **2006**, **179**:1100-1109
- [12] CHEN Yong-Xi(陈永熙), ZHOU Li-Juan(周立娟), GUO Li-Ping(郭丽萍), et al. *J. Wuhan University of Technology (Wuhan Ligong Daxue Xuebao)*, **2001**, **23**(10):1-3
- [13] Crasa F L, Blochb D, Anne M. *Solid State Ionics*, **1996**, **89**:203-213
- [14] Tang W P, Kanoh H, Yang X J. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**:3271-3279
- [15] 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**.
- [16] Wang L, Meng C G, Ma W. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2009**, **334**:34-39
- [17] Ammundsen B, Aitchison P B, Burns G. R, et al. *J. Solid State Ionics*, **1997**, **97**:269-276
- [18] Feng Q, Miyai Y, Kanoh H, et al. *Chem. Mater.*, **1993**, **5**:311-316
- [18] Ammundsen B, Jones D J, Roziere J, et al. *Chem. Mater.*, **1995**, **7**:2151-2160
- [19] Misak N Z. *React. Funct. Polym.*, **2000**, **43**:153-164