

低维纳米立方相 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 的制备及锂吸附性能

孙淑英, 张钦辉, 于建国

(华东理工大学 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘 要: 以 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为原料通过控制水热反应条件合成了纯的四方相 $\beta\text{-MnO}_2$ 纳米氧化物, 进一步通过低温固相法制备了立方相 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, 经酸浸脱锂后得到对 Li^+ 具有特殊选择性的 MnO_2 离子筛. 用 XRD、HRTEM、SAED、吸附等温线、吸附动力学及共存金属离子的分配系数等手段对产物的晶相结构和 Li^+ 选择性吸附性能进行了研究. HRTEM 和 SAED 图像表明氧化物 MnO_2 、前驱体 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 和离子筛 MnO_2 均为低维纳米棒. 离子筛的最大吸附量达到 6.6 mmol/g, 且当 Li^+ 初始浓度仅为 5.0 mmol/L 时, 离子筛的吸附量即可达到约 5.0 mmol/g, 这对于在海水或锂离子浓度极低的盐湖卤水提锂具有重要的实用意义.

关 键 词: 低维; 离子筛; $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$; 吸附; 锂

中图分类号: TQ028; TQ424

文献标识码: A

Preparation and Lithium Adsorption Properties of Low-dimensional Cubic $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ Nanostructure

SUN Shu-Ying, ZHANG Qin-Hui, YU Jian-Guo

(State Key Lab of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Pure $\beta\text{-MnO}_2$ oxide was synthesized by hydrothermal synthesis of $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Spinel-type $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ precursors were synthesized via low temperature solid-phase reaction. Furthermore, MnO_2 ion-sieves with Li^+ selective adsorption property were prepared by the acid treatment process to completely extract Li^+ from the spinel $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ precursor. The effects of hydrothermal and solid-phase reaction process on the nanostructure, chemical stability and ion-exchange property of the ion-sieve material were examined with XRD, HRTEM, SAED, and Li^+ selective adsorption measurements. The results show that $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ precursor and final MnO_2 ion-sieve are effectively controlled within low-dimensional structure, indicating that low temperature solid-phase reaction is more favorable to control the nanocrystalline structure than traditional high-temperature calcination process. The Li^+ selective adsorption capacity is improved remarkably to 6.6 mmol/g at equilibrium and about 5.0 mmol/g at the initial Li^+ concentration of only 5.0 mmol/L, which is significant for lithium extraction from aqueous solutions with very low lithium content.

Key words: low-dimensional; ion-sieve; $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$; adsorption; lithium

立方晶相 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1/3$) 属 $\text{Fd}3\text{m}$ 空间群, Mn-O 骨架构成一个有利于 Li^+ 嵌入和脱出的四面体与八面体共面的三维内部空间结构, 且在 Li^+ 嵌入和脱出后仍维系结构不变, 而这一特殊性质已

被应用于外电场作用下的 Li^+ 迁入-迁出过程, 如锂离子电池^[1-2]; 同时对于浓度梯度推动下的 Li^+ 选择性吸附-脱附过程, 也具有很大的启发和借鉴^[3-4]. 目前, 许多学者对立方相 LiMn_2O_4 作为锂离子

收稿日期: 2009-09-16, 收到修改稿日期: 2009-11-05

基金项目: 国家自然科学基金(20906022); 上海市科委纳米专项基金(0852nm021)

作者简介: 孙淑英(1978-), 女, 博士, 讲师. E-mail: shysun@ecust.edu.cn

通讯联系人: 于建国, 教授. E-mail: jgyu@ecust.edu.cn

子筛前驱体做了大量的研究,但大多都是将锂和锰的化合物先按一定的比例混合均匀,在 $700\sim 900^\circ\text{C}$ 的高温下通过固相反应制得^[5-9]。但通过上述方法制备的 LiMn_2O_4 前驱体存在着形貌不规则、颗粒大、产品均匀性差等缺点。另外, LiMn_2O_4 在酸浸脱锂过程中发生较为严重的 Mn 溶损,造成离子筛的循环稳定性下降,且其饱和吸附量较低。因此,本工作以理论吸附量相对较高的立方相 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 为研究对象,采用水热合成和低温固相法相结合的方法制备出低维纳米立方相 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 前驱体,经酸浸脱锂后得到 MnO_2 离子筛。通过 XRD、TEM、吸附等温线、吸附动力学及金属离子选择性吸附等手段对样品的物相结构和吸附性能进行了研究。系统研究结构、低维形貌对离子筛吸附性能的影响,获得离子筛体系结构-性能的内在关系。

1 实验部分

1.1 MnO_2 离子筛的合成

分别称取一定质量的 $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶于 750 mL 去离子水中,使溶液中 MnSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的浓度均为 0.33 mol/L ,将上述溶液移入容积为 1 L 的内衬聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜中,密封后于 150°C 恒温反应 12 h。反应结束后,洗涤、抽滤,在常压、 120°C 、静态空气中干燥 8 h,获得 MnO_2 氧化物(MO)。

称取适量上述制备的样品 $\text{MnO}_2(\text{MO})$,按照 $n(\text{Li}):n(\text{Mn})=1:1$ 分别加入相应量的 $\text{LiNO}_3(1\text{ mol/L})$ 溶液,室温下连续搅拌 2 h 后,缓慢加热至其水分基本脱除,将样品移入烘箱中,在 120°C 、静态空气中干燥 12 h 后,在 400°C 静态空气中焙烧不同时间获得 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 前驱体(LMO)。

准确称取一系列约 0.50 g 离子筛前驱体 LMO 放入带塞的磨口锥形瓶内,分别加入适量 $(n(\text{H}):n(\text{Li})=2.5:1.0)$ 的 0.10 mol/L HCl 溶液,密封;放入恒温水浴振荡器以 150 r/min 的频率振荡,控制温度恒定在 30°C 。定时取上层清液用 IC 测定其中 Li^+ 的浓度,直到反应达到平衡即酸浸脱完全。过滤,洗涤,于 60°C 静态空气下干燥 8 h,得到离子筛(SMO)。

1.2 晶相和形貌的分析

采用 Rigaku D/max2550 型 X 射线衍射仪分析样品的晶相,工作参数: Cu K_α 靶($\lambda=0.154056\text{ nm}$),扫描电压为 40 kV ,电流 100 mA ,扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$;用 JEM-1200EX II 型透射电子显微镜分析样品的表面形貌,将样品在无水乙醇中超声分散 10 min 进行

预处理,加速电压 60 kV 。

1.3 吸附性能研究

1.3.1 吸附等温线测定

分别将 0.10 g 离子筛加入到 100 mL 不同浓度的 LiCl 溶液($\text{pH}=10.1$,用 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$ 缓冲溶液调整)中,在 303 K 下恒温振荡(150 r/min),反应达到平衡后取上清液用 Metrohm 861 离子色谱仪测定其中 Li^+ 浓度。用公式(1)计算每克 MnO_2 离子筛的 Li^+ 吸附量 Q 。

$$Q = (C_0 - C) \cdot V / W \quad (1)$$

其中 Q 为吸附量, mmol/g ; C_0 为溶液中 Li^+ 的初始浓度, mmol/L ; C 为溶液中 Li^+ 的浓度, mmol/L ; V 为溶液的体积, mL ; W 为加入的离子筛的质量, g 。

1.3.2 吸附动力学

将 0.10 g 离子筛加入到 100 mL 0.01 mol/L LiCl 溶液($\text{pH}=10.1$)中,在 303 K 下恒温振荡(150 r/min)。定时取上清液用 IC 测定其中 Li^+ 浓度,至反应达到平衡,用公式(1)计算 Q 。

1.3.3 共存金属离子的分配系数(选择性)

碱金属及碱土金属离子的分配系数采用 Qureshi 法测定。将 0.10 g 离子筛置入 10 mL Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度均为 10 mmol/L 的具塞三角烧瓶中,用氨水-氯化铵缓冲溶液调节溶液 $\text{pH}=10.1$,于 30°C 、 150 r/min 条件下恒温振荡,6 d 后达到平衡,静置取上清液,用离子色谱测定各离子的浓度。被吸附的各金属离子的分配系数(K_d)和选择性系数($\alpha_{\text{Me}}^{\text{Li}}$)($\text{Me}: \text{Na}^+$ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})可由公式(2)及(3)计算得到。

$$K_d = (C_0 - C_e) \times V / (C_e \times W) \quad (2)$$

$$\alpha_{\text{Me}}^{\text{Li}} = K_{d, \text{Li}} / K_{d, \text{Me}} \quad (3)$$

其中 Q_e 为平衡时的吸附量, mmol/g ; C_e 为溶液平衡后 Li^+ 的浓度, mmol/L 。

2 结果与讨论

2.1 制备条件对样品结构和化学稳定性的影响

2.1.1 焙烧时间对前驱体结构的影响

固相反应是在固体颗粒表面进行的,由于涉及离子的相对扩散,因此固相间发生反应需经历一段时间才能完成。在 400°C 静态空气中分别焙烧不同时间(24、48、72 和 120 h)获得锂锰氧前驱体(LMO)(见图 1)。立方晶系的晶面间距和点阵参数计算结果见表 1。

从图 1 中可以看出所合成三元氧化物为纯立方相[空间点群结构: $\text{Fd}3\text{m}(227)$] $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ (JCPDS

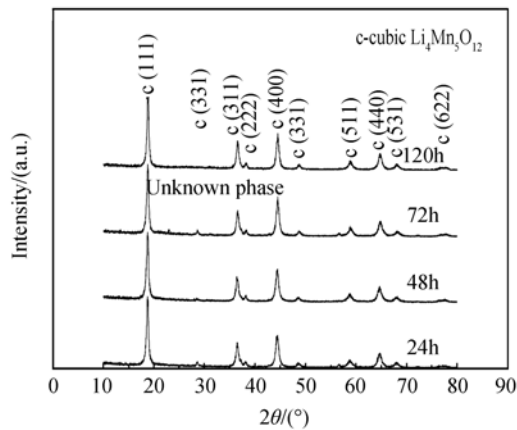


图 1 不同焙烧时间制备的锂锰氧前驱体的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ precursors calcined at $400\text{ }^\circ\text{C}$ for different reaction time

表 1 不同焙烧时间制备的锂锰氧前驱体的晶胞参数
Table 1 Cell parameters of Li-Mn-O calcined at $400\text{ }^\circ\text{C}$ for different time

Calcination time/h	24	48	72	120
Cell parameters/nm	0.81689	0.81687	0.81684	0.81516

46-0810), 从表 1 可以看出, 所合成样品的晶胞参数比立方相 LiMn_2O_4 的明显小(0.82380 nm), 这是由于 Li^+ 占据部分八面体 16d 位置, 从而引起了锰的平均化合价增大, 即 Mn^{4+} 浓度增大. 锰的价态越高, 对阴离子 O^{2-} 的极化作用越大, 则锰与氧原子形成的骨架越紧密, 从而导致晶胞收缩变小. 晶胞参数变小则说明 Mn-O 键变短, Mn-O 键强度增大, 晶体结构更加稳定, 有利于提高离子筛的循环使用次数, 这一点在酸浸脱锂的化学稳定性实验中得以证明. 另外, 随着焙烧时间的增加, 样品的晶胞参数逐渐减少, 说明随着反应时间增加, Li 取代 16d 位置的 Mn 越多.

2.1.2 盐酸浓度对样品的锂浸脱效果及化学稳定性的影响

选取 0.10 、 0.50 和 1.00 mol/L 的 HCl 分别对离子筛前驱体 LMO(焙烧 120h 的样品, 下同)进行酸浸脱锂实验, 锂的浸脱率及化学稳定性结果见表 2. 从表 2 可以看出, 随着酸浓度的升高, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 的锂浸脱率略有增加, 锰溶损率也有所提高, 当使用 0.1 mol/L 的 HCl 为浸脱剂时, 锰的溶损率为 0.07% ,

表 2 盐酸浓度对样品的锂浸脱效果和化学稳定性的影响
Table 2 The influence of acid concentration on the rate of Li extraction and chemical stability

Acid concentration/(mol · L ⁻¹)	0.1	0.5	1.0
Li extraction	98.27%	98.63%	98.89%
Mn solvent loss rate	0.07%	0.27%	0.60%

而 LiMn_2O_4 的锰溶损率却高达 9.04% . 这说明 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 的吸附循环稳定性更高.

图 2 是氧化物 MO、前驱体 LMO 和离子筛 SMO 的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 控制水热合成条件可制备出纯的四方相 $\beta\text{-MnO}_2$ [空间点群结构: $\text{P4}_2/\text{mmn}(136)$, JCPDS 24-0735]. 酸处理后的样品 SMO 为纯的立方相[空间点群结构: $\text{Fd}3\text{m}(227)$] $\lambda\text{-MnO}_2$ (JCPDS 44-0992), 根据立方晶系的晶面间距和点阵参数的关系计算的晶胞参数为 0.80584 nm . 由图 2 可以看出, 酸浸脱后离子筛的衍射峰 2θ 角向高角度发生了一定的平移, 晶格常数分别由 $\alpha_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}=0.81516\text{ nm}$ 减小到 $\alpha_{\text{MnO}_2}=0.80580\text{ nm}$, 这表明酸浸脱锂后样品的晶胞发生了收缩, 但其保持着与前驱体相同的尖晶石结构, 这表明在酸浸脱锂过程中 Mn-O 骨架非常稳定.

2.2 表面形貌分析

从 MO 的高分辨透射电镜照片(如图 3, MO(A))中可以看到, 水热合成的 MnO_2 为一维纳米棒. 其直径在 $28\sim140\text{ nm}$ 之间, 长 $0.8\sim2.3\text{ }\mu\text{m}$, 根据图 3 中 MO (B)的选区电子衍射斑点可知该样品为单晶结构, 并通过计算得到其三个衍射晶面分别为 $(310)(200)(211)$, 同属 $[0\bar{2}2]$ 晶带轴. 前驱体 LMO 的透射电镜与高分辨透射电镜图分别如图 3 中 LMO(A)、(B)所示. 由图可知, 前驱体为结构并不均匀的一维纳米棒, 其直径在 $28\sim140\text{ nm}$ 之间, 长约 $0.8\sim4\text{ }\mu\text{m}$. 从图 LMO (B)可以看到该样品具有明显的层状结构, 其晶面排列整齐有序, 结合其选区电子衍射图可知, 该前驱体为晶相形成较为完整的单晶, 其衍射晶面属于 $[011]$ 晶带轴. 离子筛 SMO 的高分辨透射电镜图片分别如图 3 中 SMO(A)、(B)所示. 离子筛 SMO 为直径 40 nm 左右, 长 $1.7\sim2.0\text{ }\mu\text{m}$

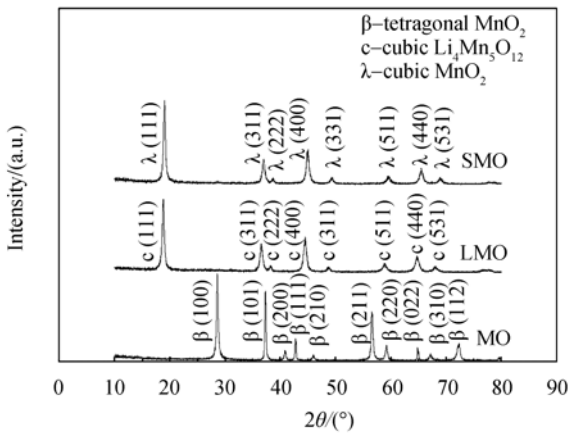


图 2 氧化物 MO、前驱体 LMO 和离子筛 SMO 的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of MnO_2 oxide (MO), $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ precursor (LMO) and MnO_2 ion-sieve (SMO)

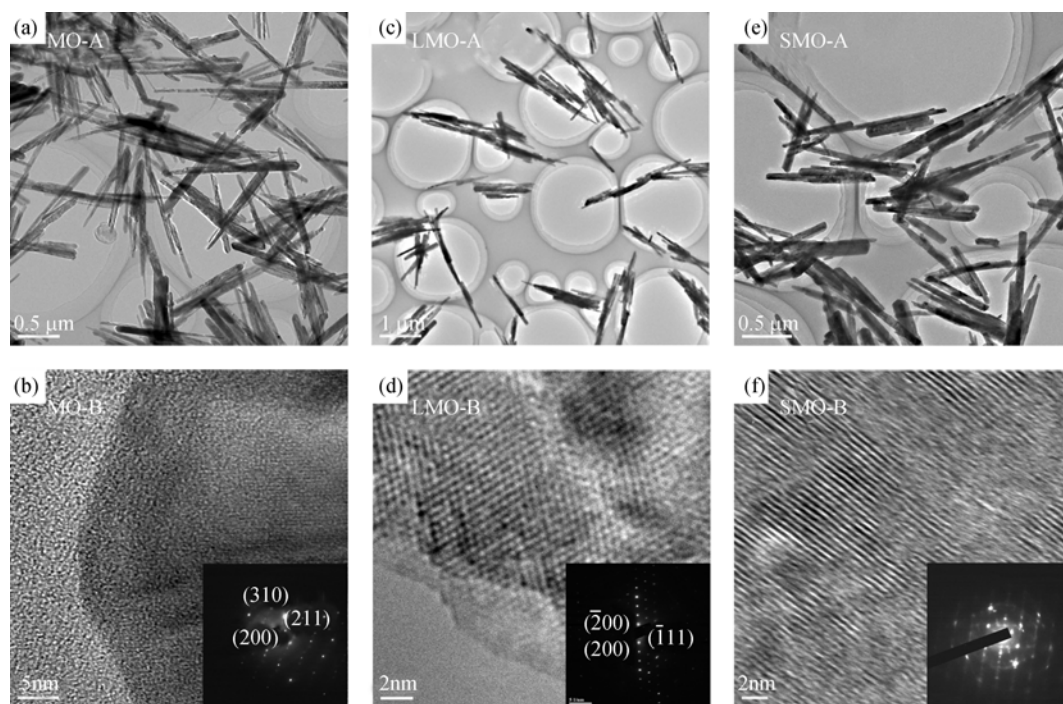


图 3 氧化物 MO、前驱体 LMO 和离子筛 SMO 的 TEM、HRTEM 及 SAED 图像

Fig. 3 TEM, HRTEM images and SAED patterns of MnO_2 oxide (MO), $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ precursor (LMO) and MnO_2 ion-sieve (SMO)

的一维纳米棒。同前驱体 LMO 样品相比, 仍然可以在离子筛样品的边缘观察到其层状结构, 但同样可以看到其晶型存在一定缺陷, 晶面形成不够完整。从离子筛样品的选区电子衍射图中同样可以观察到, 除衍射斑外, 存在以衍射中心为圆心的衍射环, 表明该离子筛晶相不够单一, 存在少量混晶。

2.3 吸附性能研究

2.3.1 吸附动力学曲线

图 4 为 SMO 的动力学曲线以及根据 Lagergren

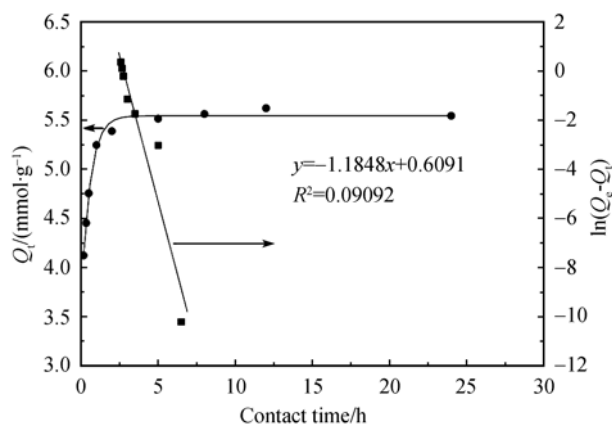


图 4 SMO 吸附动力学曲线及 Lagergren 拟合曲线

Fig.4 Adsorption kinetics of SMO and simulation according to Lagergren equation

$T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=10.1$, $C_0=0.01\text{ mol/L}$, $V=100\text{ mL}$, $W=0.10\text{ g}$

方程 $\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_{\text{ads}} \cdot t$ 的模拟曲线, 其中 Q_t 为 t 时刻每克吸附剂的吸附量, mmol/g ; k_{ads} 为 Lagergren 吸附速度常数, s^{-1} 。由图可知, 离子筛 SMO 前 2 h 吸附速率很快, 10 min 之内即可达到 1.0 mmol/g 的吸附量, 12 h 吸附基本达到平衡, 吸附量为 5.6 mmol/g 。在吸附达到平衡之前, 其吸附速率符合一级动力学 Lagergren 方程, 吸附速率常数 $k_{\text{ads}} = 3.29 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 其总的传质速率比高温固相合成的样品 ($k_{\text{ads}} = 2.16 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) 提高两个数量级^[5]。

2.3.2 吸附等温线

图 5 是 SMO 离子筛的 Li^+ 吸附等温线及根据 Freundlich 等温吸附方程式 $\ln Q_e = 1/n \cdot \ln C_e + \ln k_f$ 拟合图, 其中 $1/n$ 和 k_f 为 Freundlich 常数。从图中可以看出, 随着吸附液中 Li^+ 浓度增加, SMO 离子筛的平衡吸附量逐渐增大, 最大吸附容量达到约 6.6 mmol/g , 远高于立方相 LiMn_2O_4 (3.2 mmol/g)^[5]。当 Li^+ 初始浓度 C_0 仅为 5.0 mmol/L 时, 离子筛 SMO 的吸附量即可达到约 5.0 mmol/g , 这对于在海水或锂离子浓度极低的盐湖卤水提锂具有重要的实用意义(海水 Li^+ 浓度约 0.72 mmol/L ; 察尔汗盐湖 Li^+ 浓度约 2~5 mmol/L)。拟合结果说明离子筛对 Li^+ 的吸附较符合 Freundlich 型平衡分配曲线, 由此可以推断离子筛表面的 Li^+ 吸附交换中心是不均匀的, 具有幂指数分布的特征。

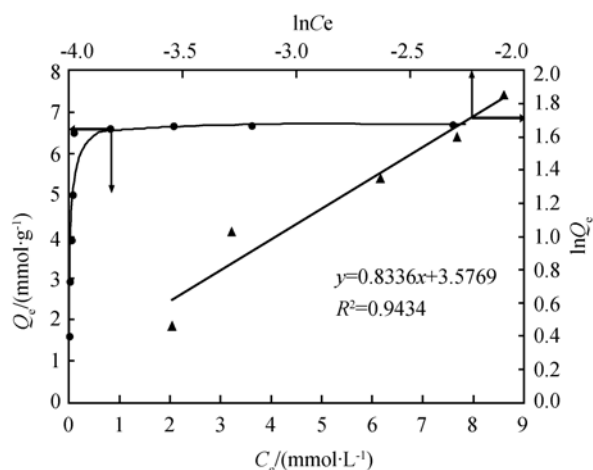


图 5 SMO 的吸附等温线和 Freundlich 拟合曲线

Fig. 5 Adsorption isotherm of SMO and simulation according to Freundlich equation

$T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 10.1$, $V = 100\text{ mL}$, $W = 0.10\text{ g}$

尖晶石型 MnO_2 离子筛中 Li^+ 的嵌入和脱出能力取决于尖晶石结构中的吸附活性位的数目和分布^[10]。在立方相 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 中, Li 取代了八面体 16d 位置上的部分 Mn , 当 Li^+ 脱出后, 形成的特定位置和尺寸空穴(对 Li^+ 具有选择性吸附的活性位)越多, 对 Li^+ 的吸附能力就越强, 故立方晶相 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 前驱体对应的离子筛平衡吸附量大于 LiMn_2O_4 的。

2.3.3 共存金属离子的分配系数(选择性)

由表 3 可以看到, 离子筛 SMO 的离子分配系数的大小顺序为 $\text{Li}^+ \gg \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$, Li^+ 的分配系数 $K_{\text{d, Li}} = 17649.25$, 是高温固相合成样品($K_{\text{d, Li}} = 7917.49$)的 2.23 倍^[5]。对 Li^+ 的高选择性可以用从尖晶石 Li-Mn-O 前驱体制得的立方相 MnO_2 离子筛的晶格结构和金属离子的有效离子半径来解释, 这种尖晶石晶格结构具有三维(1×3)的通道, 其孔道尺寸和 Li^+ 的半径相同, 适合 Li^+ 的嵌入, 即吸附过程中 Li^+ 可以进入(1×3)通道中而其他金属离子的离子半径较大只能吸附在离子筛表面位置^[11]。

表 3 金属离子在 SMO 离子筛上的分配系数

Table 3 K_{d} for metal ions on SMO ion-sieve

Ion	C_0 (mmol/L)	C_e (mmol/L)	Q_e (mmol/g)	K_{d} (mL/g)	$\alpha_{\text{Li Me}}^{\text{Li}}$
Li^+	10.28	0.058	1.017	17649.25	1.00
Na^+	7.72	7.630	0.009	1.13	15564.66
K^+	8.06	7.850	0.021	2.67	6601.58
Mg^{2+}	9.06	6.990	0.206	29.46	599.12
Ca^{2+}	8.44	6.750	0.168	24.91	708.58

3 结论

通过控制水热合成条件和低温固相反应条件分

别制备了四方相 $\beta\text{-MnO}_2$ 氧化物、立方相 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 前驱体和立方相 MnO_2 离子筛低维纳米棒。当用 0.1 mol/L 盐酸作为锂浸脱剂时, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 前驱体的锰溶损率仅为 0.07%, 离子筛的最大吸附量为 6.6 mmol/g, 因此, 立方相 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 的化学稳定性以及吸附容量都较立方相 LiMn_2O_4 有很大提高。另外, 随着低维纳米离子筛的形成, Li^+ 选择性显著提高(Li^+ 选择性是大颗粒样品的 2.2 倍); 对 Li^+ 的吸附速率影响也很明显(低维纳米样品的吸附速率比大颗粒样品提高了两个数量级)。当 Li^+ 初始浓度仅为 5.0 mmol/L 时, 离子筛的吸附量即可达到约 5.0 mmol/g, 对于在海水或锂离子浓度极低的盐湖卤水提锂具有重要的实用意义。

参考文献:

- [1] Berg H, Rundlov H, Thomas J O. The LiMn_2O_4 to $\lambda\text{-MnO}_2$ phase transition studied by *in situ* neutron diffraction. *Solid State Ionics*, 2001, **144**(1/2): 65–69.
- [2] Shaju K M, Bruce P G. A stoichiometric nano- LiMn_2O_4 spinel electrode exhibiting high power and stable cycling. *Chem. Mater.*, 2008, **20**(17): 5557–5562.
- [3] Koyanaka H, Matsubaya O, Hatta N. Quantitative correlation between Li absorption and H content in manganese oxide spinel $\lambda\text{-MnO}_2$. *J. Electroanal. Chem.*, 2003, **559**(45–48): 77–81.
- [4] Sato K, Poojary D M, Clearfield A. The surface structure of the proton-exchanged lithium manganese oxide spinels and their lithium-ion sieve properties. *J. Solid State Chem.*, 1997, **131**(1): 84–93.
- [5] Zhang Q H, Sun S Y, Li S P, *et al.* Adsorption of lithium ions on novel nanocrystal MnO_2 . *Chem. Eng. Sci.*, 2007, **62**(18/19/20): 4869–4874.
- [6] 纪志永, 袁俊生, 李鑫钢. 锂离子筛的制备及其交换性能研究. 离子交换与吸附, 2006, **22**(4): 323–332.
- [7] 赵丽丽, 王榕树(ZHAO Li-Li, *et al.*). 锂离子交换剂制备及交换反应动力学. 物理化学学报(Acta Phys-Chim. Sin.), 2003, **19**(10): 933–993.
- [8] Feng Q, Kanoh H, Ooi K. Manganese oxide porous crystals. *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**: 319–333.
- [9] Feng Q, Miyai Y, Kanoh H, *et al.* Li^+ extraction/insertion with spinel-type lithium manganese oxides. Characterization of redox-type and ion-exchange-type sites. *Langmuir*, 1992, **8**(7): 1861–1867.
- [10] Ooi K, Miyai Y, Sakakihara J. Mechanism of Li^+ insertion in spinel-type manganese oxide. Redox and ion-exchange reactions. *Langmuir*, 1991, **7**(6): 1167–1171.
- [11] Chitrakar R, Kanoh H, Miyai Y, *et al.* A new type of manganese oxide ($\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) derived from $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ and its lithium ion-sieve properties. *Chem. Mater.*, 2000, **12**(10): 3151–3157.