

锂离子筛前驱体 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 的制备及性能研究

许 惠^{1,2}, 陈昌国¹, 宋应华²

(1. 重庆大学 化学化工学院 重庆 400030; 2. 重庆工商大学 环境与生物工程学院 重庆 400067)

摘 要: 吸附法是目前从低锂浓度的盐湖卤水中提取锂的最有前途的方法。采用 EDTA-柠檬酸络合法制备了 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 前驱体, 经酸浸脱锂后得到对 Li^+ 具有特殊选择性的锰氧化物锂离子筛。通过热重、XRD、SEM、FT-IR、化学组成、吸附动力学及共存金属离子的分配系数等手段对样品的晶相结构和 Li^+ 选择性吸附性能进行了研究。结果表明: 煅烧时间对 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 前驱体生成有较大影响, 由 400°C 煅烧 24 h 所得的前驱体几乎为纯相的 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 化合物, 经酸浸脱锂后的离子筛仍保持着与前驱体相同的尖晶石结构; 前驱体 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 和离子筛 MnO_2 均为 200 nm 左右的球状颗粒; 离子筛的最大吸附容量为 43.1 mg/g, 并具有较好的 Li^+ 选择性。

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

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Synthesis and Properties of Lithium Ion-sieve Precursor $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$

XU Hui^{1,2}, CHEN Chang-Guo¹, SONG Ying-Hua²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China; 2. College of Environmental and Bioengineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: Adsorption method is the most promising method for extraction of lithium from salt lakes. A new kind of MnO_2 ion-sieves with high Li^+ selective adsorption property were synthesized. Spinel-type $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ precursors were synthesized by EDTA-citrate complexing method using LiNO_3 and $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as starting materials. MnO_2 ion-sieves with Li^+ selective adsorption property were prepared by the acid treatment process to extract Li^+ from the spinel $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ precursors. As-prepared samples were characterized by thermo gravimetric, XRD, SEM, FT-IR and Li^+ selective adsorption measurements, respectively. The results show that calcination time has a considerable effect on the structure and composition of precursors. The precursor calcined at 400°C for 24 h has a pure phase of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$. Final MnO_2 ion-sieve and $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ precursor are about 200 nm spherical pellets and have the same structure of spinel. The maximum adsorption capacity of ion-sieve is about 43.1 mg/g and has the good selection for Li^+ .

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

作为新能源的关键原料, 锂在国民经济、国防建设等领域具有十分重要的作用。开发资源巨大的

盐湖卤水锂资源及提锂技术, 是目前锂行业的研究热点。但盐湖卤水中 Li^+ 以微量形式与大量的 Mg^{2+}

收稿日期: 2012-08-21; 收到修改稿日期: 2012-11-26

基金项目: 重庆市科委自然科学基金(CSTC2011JJA50004); 重庆市教委科学技术研究项目(KJ100723)

Natural Science Foundation of Chongqing (CSTC2011JJA50004); Science and Technology Research Projects of Chongqing Education Commission (KJ100723)

作者简介: 许 惠(1978-), 女, 博士研究生. E-mail: xuhui@ctbu.edu.cn

通讯作者: 陈昌国, 教授. E-mail: cgchen@cqu.edu.cn

共存,且 Mg^{2+} 、 Li^+ 性质十分相近,从卤水中分离、提取 Li^+ 极为困难。利用高选择性吸附剂进行 Li^+ 分离富集,是从低锂浓度的卤水中提取锂的有效方法^[1-5]。

正尖晶石型 LiMn_2O_4 因其 Mn-O 骨架构成了有利于 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,可使 Li^+ 在嵌入和脱出后仍保持结构不变,利用此特征,该材料被广泛用作锂离子电池正极材料和锂吸附材料^[6-11]。现已研制的锂锰氧化物离子筛 LiMn_2O_4 , 由于 Mn 为 +3.5 价,极易发生 Mn^{n+} 的歧化、Jahn-Teller 效应和晶格的不完整等,在酸浸脱锂过程中溶损严重,降低了离子筛的循环稳定性,这是目前锂锰氧化物作为离子筛亟待解决的技术问题。富锂尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 因过量的锂离子取代锰离子,提高了锂锰氧化物中锰的价态(+4),保持了尖晶石结构的稳定性,可以有效抑制 Mn 的溶损,是目前最有前途的锂吸附材料^[12]。

符合化学计量的纯相 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 不易直接制备。Yang 等^[13-14]以 $\gamma\text{-MnOOH}$ 为锰源,在 400°C LiNO_3 熔盐中反应 168 h 制备了 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, 但该法反应时间长,浪费锂盐。Takada 等^[15]采用固相法在氧气下将 LiOAc 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 的混合物 700°C 加热 1~3 d 制备了纯相的富锂尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, 该法需要氧气气氛,制备条件苛刻。国内孙淑英等^[16]先通过水热法合成出 $\beta\text{-MnO}_2$, 与 LiNO_3 混合后在 400°C 静态空气中煅烧 120 h 获得了低维纳米 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 前驱体,但其原料 $\beta\text{-MnO}_2$ 的合成较为繁琐,且反应时间长。由于 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 不稳定,空气中高于 500°C 就要分解成 LiMn_2O_4 和 Li_2MnO_3 ^[17], 宜采用低温煅烧获得。因此反应起始物(锂源和锰源)的混合状态将对产物的组成和结构产生重要影响。

EDTA-柠檬酸络合法^[18]是一种能通过复杂聚合反应合成多种氧化物的软化学方法,溶液中的多种金属离子螯合形成金属配合物,并进一步聚酯化形成金属离子均匀分布的凝胶,由此反应原料达到分子水平的混合,因而可以在更低的反应温度及更短的时间完成反应。本工作采用 EDTA-柠檬酸络合法制备出 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 前驱体,经酸浸脱锂后得到具有较高容量和选择性的 MnO_2 锂离子筛。

1 实验

1.1 材料的制备

1.1.1 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 前驱体的制备

采用 EDTA-柠檬酸络合法制备 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 前驱体粉末。用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解 EDTA, 配制成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -

EDTA 缓冲溶液, LiNO_3 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 按 $n(\text{Li}):n(\text{Mn})=0.8$ 配比(摩尔比)配成水溶液,并逐渐滴加入上述缓冲溶液,搅拌 1 h 后加入一定计量比柠檬酸, EDTA、柠檬酸和金属离子的摩尔比为 $1.0:1.0:2.0$ 。滴加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节溶液的 pH 至中性,并在 80°C 恒温水浴搅拌 3 h, 直至溶液变成黄色透明的溶胶。将所得到的胶状物置于烘箱中 150°C 烘干,然后在玛瑙研钵中研磨均匀,置于马弗炉中在 400°C 下煅烧不同时间(8、16、24、32 h)得到离子筛前驱体,记为 LMO-8、LMO-16、LMO-24、LMO-32。

1.1.2 锂离子筛的制备

分别称取 1 g 上述制备的离子筛前驱体,放入盛有 200 mL 0.5 mol/L 盐酸溶液的具塞三角烧瓶中,在 25°C 下恒温振荡浸取 5 h, 过滤、洗涤、干燥得到离子筛 SMO, 用原子吸收光谱仪测定滤液中的 Li^+ 及 Mn^{2+} 浓度,并由公式(1)计算 Li 和 Mn 的溶出率。

$$R_K = M_K / M_{OK} \times 100\% \quad (1)$$

其中 R_K 为金属元素 K 的溶出率; M_K 为 K 在溶液中的质量; M_{OK} 为 K 在原始样品中的质量。

1.2 结构与形貌表征

采用德国 NETZSCH 公司 STA449 热分析仪对反应起始物进行热分析,加热速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。采用德国 Bruker 公司 D8 ADVANCE 型 XRD 对各产物进行晶相分析, XRD 的分析条件为: $\text{CuK}\alpha$ 靶,扫描电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ 。采用英国 OXFORD 公司的 TESCAN VEGAII 型扫描电子显微镜对各产物进行形貌观察。采用美国 PE 公司 Spectrum I 型傅立叶红外分析仪进行红外光谱分析, KBr 压片,波数范围 $4000\sim 450\text{ cm}^{-1}$ 。

采用 EDTA 络合滴定法测定锰总量,采用草酸钠-高锰酸钾反滴定法^[19]测定锰的平均化合价;采用日本日立公司 Z5000 原子吸收光谱法测试溶液中锂离子和微量锰离子的浓度。

1.3 吸附实验

1.3.1 吸附动力学

准确称取 0.50 g 离子筛粉末置入具塞三角烧瓶中,加入 0.5 g/L 的 LiCl 溶液 250 mL, 滴加 2 mol/L NaOH 溶液,保持溶液 pH 在 8.0 左右,在 25°C 恒温振荡,不同时刻取上层清液,采用原子吸收光谱仪测定吸附前后溶液中锂的浓度变化。不同吸附时间锂离子筛对锂的吸附容量可由公式(2)计算得到。

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{M_0} \quad (2)$$

其中 V 是吸附 Li^+ 溶液的体积, L ; C_0 和 C_t 分别表示开始吸附和 t 时刻 Li^+ 的浓度, mg/L ; M_0 表示吸附剂离子筛 MnO_2 的质量, g 。

1.3.2 共存金属离子的选择性实验

将 0.5 g 离子筛置入 50 mL Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度均为 20 mmol/L 的具塞三角烧瓶中, 用氨水-氯化铵缓冲溶液调节溶液 $\text{pH}=8.0$, 在 25°C 恒温振荡, 48 h 后达到平衡。静置取上清液, 用原子吸收光谱仪测定各离子的浓度。被吸附的各金属离子的分配系数(K_d)和选择性系数($\alpha_{\text{Me}}^{\text{Li}}$) (Me : Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})可由公式(3)及(4)计算得到。

$$K_d = \frac{V(C_0 - C_e)}{M_0 C_e} \quad (3)$$

$$\alpha_{\text{Me}}^{\text{Li}} = \frac{K_{\text{dLi}}}{K_{\text{dMe}}} \quad (4)$$

其中 C_e 表示吸附达到平衡时各离子的浓度(mg/L)。

2 结果及讨论

2.1 前驱体的制备

2.1.1 TG-DSC 分析

图 1 为 LiNO_3 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 经过 EDTA-柠檬酸络合后干凝胶粉末的 TG-DSC 曲线。由图 1 可知, 前驱体的形成过程按加热温度区间可以分为以下四个阶段: 第一阶段是从室温~ 260°C , TG 曲线显示持续失重, 主要是水分和溶剂蒸发引起体系失重, 游离水分散时带走了体系的部分热量, 伴随微量吸热。第二阶段是 $260\sim 350^\circ\text{C}$, 此过程中有机物分解, 发生燃烧反应并且中间产物裂解, 质量变化明显, 失重主要来源于生成的 CO_2 和 H_2O 等气体的释放, 并伴随明显的放热, 此时 Mn 的氧化物相基本形成。第三阶

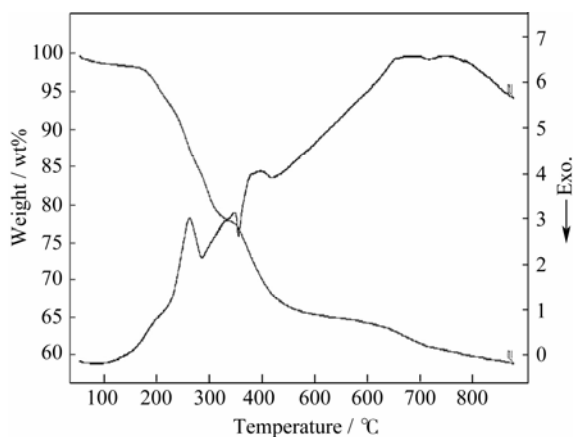


图 1 LiNO_3 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 干凝胶粉末的 TG-DSC 曲线
Fig. 1 TG-DSC curves of LiNO_3 and $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ mixture

段是 $350\sim 450^\circ\text{C}$, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 晶粒形成并长大的过程, 此阶段主要发生固相反应, TG 曲线上明显失重主要来源于 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 形成过程 NO_2 的脱除。第四阶段是 $450\sim 800^\circ\text{C}$, 此时无明显的吸热或放热峰, 但 TG 曲线显示持续失重, 主要是由于 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 不稳定, 逐步分解为 LiMn_2O_4 和 Li_2MnO_3 , 并伴随 O_2 的释放, 该反应式为: $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12} \rightarrow \text{Li}_2\text{MnO}_3 + 2\text{LiMn}_2\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2^{[17]}$ 。

2.1.2 煅烧时间对前驱体结构的影响

由 TG-DSC 曲线分析可知, 前驱体 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 的形成温度主要在 $350\sim 450^\circ\text{C}$ 之间, 实验选择在 400°C 静态空气中分别煅烧不同时间(8、16、24、32 h)获得锂锰氧前驱体(LMO)。

图 2 为 400°C 煅烧不同时间所得前驱体的 XRD 图谱。由图 2 可见, 煅烧时间对目标产物的生成有较大影响。当煅烧时间为 8 h 时, 样品在 $2\theta=23.1^\circ$ 、 28.8° 与 33.5° 处出现了少量方铁锰矿 Mn_2O_3 晶相(JCPDS 24-0508), 表明反应还未进行完全。随着煅烧时间的延长, 所得目标产品的特征峰均与标准 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 相吻合(JCPDS 46-0810), 属纯立方相, 空间点群结构: $\text{Fd}3\text{m}(227)$, 且衍射峰的强度随着煅烧时间的延长而增大, 峰型更加尖锐, 特别是(400)晶面特征峰的强度随着煅烧时间的延长而逐渐增强。但当煅烧时间延长到 32 h 时, 产物中还出现了结构更加稳定的 Li_2MnO_3 (JCPDS 27-1252)。 Li_2MnO_3 在酸性介质中几乎没有 Li^+ 脱出, 该杂相的存在将对前驱体脱除 Li^+ 及吸附 Li^+ 的性能产生不利影响。

表 1 列出了不同煅烧时间所得前驱体的晶胞参数和特征峰 (400)与 (311)的强度比值。富锂型 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 可以表达成 $(\text{Li})[\text{Li}_{0.33}\text{Mn}_{1.67}]\text{O}_4$, 过量的 Li^+ 将占据锰所在 16d 位置^[12]。从表 1 可以看出, 所

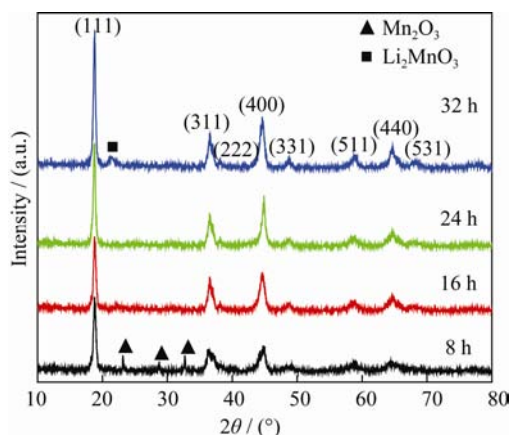


图 2 400°C 下不同煅烧时间所得 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 前驱体的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ precursors calcined at 400°C for different time

表 1 不同煅烧时间所得前驱体的晶体结构参数
Table 1 Cell parameters of precursors calcined at 400℃ for different time

Calcination time/h	8	16	24	32
Cell parameters/nm	0.81989	0.81787	0.81654	0.81596
$I_{(400)}/I_{(311)}$	1.13	1.24	1.46	1.48

合成样品的晶胞参数比正尖晶石 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^[16]。另外, 特征峰 (400)与 (311)的强度比值 $I_{(400)}/I_{(311)}$ 反映了材料中 Li^+ 占据部分八面体 16d 位置情况^[20], 比值越大, 表明占据八面体 16d 位置的 Li^+ 量越多, 导致(400)晶面的生长速度超过(311)晶面, 使得结构转向更加有序的八面体结构, 从而可以有效抑制 Jahn-Teller 效应。随着煅烧时间的延长, 样品的 $I_{(400)}/I_{(311)}$ 逐渐增大, 说明随着反应时间增加, Li 取代 16d 位置的 Mn 越多。

实验进一步研究了 400℃煅烧不同时间(8、16、24、32 h)获得锂锰氧前驱体(LMO)中锰的质量百分含量、锰的平均化合价及 Li/Mn (摩尔比), 结果见表 2。由表 2 可以看出, 400℃煅烧 8 h 所得样品的锰化合价较低, 且锰的含量最高, Li/Mn 最低, 主要是由于样品中含有 Mn_2O_3 杂相的缘故。而其他煅烧时间(16、24、32 h)所得前驱体锰的平均化合价均较高, 超过 3.9, 接近于 4, 这说明前驱体中 Mn^{3+} 含量大大降低, 这将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。同时锰的总量介于正尖晶石 LiMn_2O_4 和 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 锰的总量之间, 表明这些产物不是纯的 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 化合物。对于煅烧 32 h 的样品 LMO-32, 虽然其 Mn 平均化合价非常接近+4, 且锰的含量也接近于 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 中锰含量, 但是该样品中含有 Li_2MnO_3 杂相, 高的 Mn 平均化合价及低的锰含量有一部分来自结构更稳定的 Li_2MnO_3 的贡献, 且该样品的 Li/Mn 大于 0.8。400℃煅烧 24 h 所得的前驱体锰的总量、锰的平均化合价及 Li/Mn 比值最接近于富锂型尖晶石相 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, 结合 XRD 分析结果, 可以认为 400℃煅烧 24 h 得到的是纯相的 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 化合物。

综合 XRD 分析及组成分析结果, 通过 EDTA-柠檬酸络合法制备 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 前驱体, 并在 400℃煅烧 24 h 可以合成出近似纯相 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 化合物, 该法的合成时间远小于熔盐法^[15](168 h)及水热-低温固相法^[16](120 h)。

表 2 不同煅烧时间所得前驱体的化学组成
Table 2 Chemical composition analysis of precursors calcined at 400℃ for different time

Sample	Manganese content/%	Average valence of Mn	$n(\text{Li})/n(\text{Mn})$
LMO-8	61.82	3.724	0.514
LMO-16	57.13	3.937	0.703
LMO-24	55.46	3.992	0.796
LMO-32	55.06	3.994	0.839
Mn_2O_3	69.60	3.000	0
LiMn_2O_4	60.24	3.500	0.500
$\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$	55.33	4.000	0.800
Li_2MnO_3	47.02	4.000	2.000

2.2 离子筛的结构与形貌表征

2.2.1 酸浸制备离子筛

将 1 g 不同煅烧时间所得前驱体放入 200 mL 0.5 mol/L 的盐酸溶液中进行酸浸制备离子筛, 5 h 后测定 Li 和 Mn 的溶出率, 结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 400℃煅烧 8 h 合成的前驱体因杂相 Mn_2O_3 存在, 使得其锰的溶出率最大, 达到 5%, 而锂的溶出率也最低, 仅为 85%左右。随着煅烧时间的延长, 锰的溶损率逐渐下降, 同时, 煅烧 16 h 及 24 h 得到前驱体均有较好的锂脱出率, 达到 96%以上。400℃煅烧 32 h 得到的前驱体尽管锰溶损率较低, 但其锂溶出率也降低, 仅为 92%左右, 这可能是由于惰性杂相 Li_2MnO_3 的存在而影响了 Li 和 Mn 的溶出率。

实验还研究了由不同前驱体所得离子筛在吸附-脱附循环过程中 Mn 的溶损情况, 结果如图 4 所示。由图 4 可见, 前驱体的煅烧时间对离子筛在循环过程中 Mn 的溶损仍有较大影响。随着煅烧时间的延长, 离子筛在循环过程中 Mn 的溶损减少。同一离子筛在

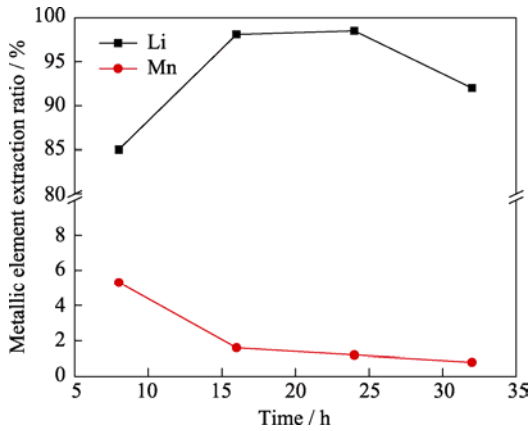


图 3 不同煅烧时间所得前驱体的 Li 和 Mn 溶出率
Fig. 3 Li and Mn extraction ratios of precursors calcined at 400℃ for different time

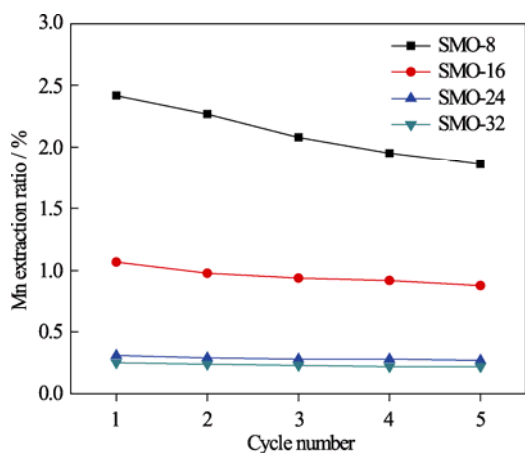


图 4 不同前驱体所得离子筛循环次数与 Mn 溶出率关系曲线
Fig. 4 The curves of Mn extraction ratios vs cycle number of ion-sieves from different precursors

循环过程中 Mn 的溶损率呈下降趋势, 但变化较小。

在酸浸脱锂制备(再生)离子筛过程中, 锂锰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^[21]。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。并且 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。400℃煅烧 24 h 合成的前驱体具有较高的 Li 溶出率, 较低的 Mn 溶出率, 且相应离子筛在循环过程中 Mn 的溶损率低, 综合性能最好。

2.2.2 离子筛的结构

图 5 是 400℃煅烧 24 h 所得前驱体 LMO 及相应离子筛 SMO 的 XRD 图谱。从图 5 中可以看出, 酸处理后的离子筛 SMO 为纯的立方相 $\lambda\text{-MnO}_2$ (JCPDS 44-0992)。对比酸浸脱锂前后样品的衍射谱可以看出, 经过酸处理后样品的特征峰强度减弱, 且酸处理后离子筛的衍射峰 2θ 角较前驱体向右发生了偏移, 表明 Li^+ 脱出后样品的晶胞产生了收缩, 但

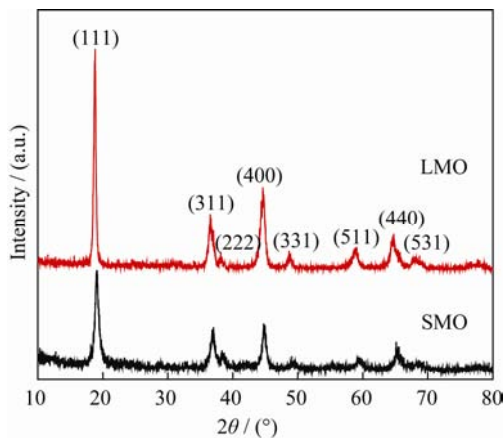


图 5 前驱体 LMO 和离子筛 SMO 的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of precursor LMO and ion-sieve SMO

仍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 骨架比较稳定。

2.2.3 形貌分析

图 6 是 400℃煅烧 24 h 所得前驱体 LMO 及相应离子筛 SMO 的形貌图。从图 6(a)可以看出, 酸浸前前驱体为球状颗粒, 粒径基本在 200 nm 左右。由图 6(b)可知, 酸处理所得离子筛与前驱体形貌相似, 说明在酸洗后锂离子筛的微观结构几乎不变, 这也是锂离子筛能够吸附锂的重要基础。但是酸浸后某些颗粒变得不够光滑, 颗粒表面似乎产生了溶解。

2.2.4 红外分析

图 7 是前驱体 LMO 和离子筛 SMO 的红外光谱图。由于样品在空气气氛中测定, 图中在 2500~1200 cm^{-1} 范围内出现的吸收峰为背景峰。由图 7 可以看出, 经过酸处理的离子筛 SMO 与前驱体 LMO 出峰位置基本相同, 在 630 及 520 cm^{-1} 处出现的吸收峰可归属为 Mn-O 和 Li-O 特征振动峰, 在 3430 cm^{-1} 附近出现的吸收峰为吸附水的伸缩振动峰, SMO 在 910 cm^{-1} 附近还出现了 H 质子的晶格耦合振动峰, 该数据与文献[22]基本相同, 这说明在前驱体 LMO 转型为锂离子筛 SMO 的酸浸过程中, Li^+ 从尖晶石骨架中

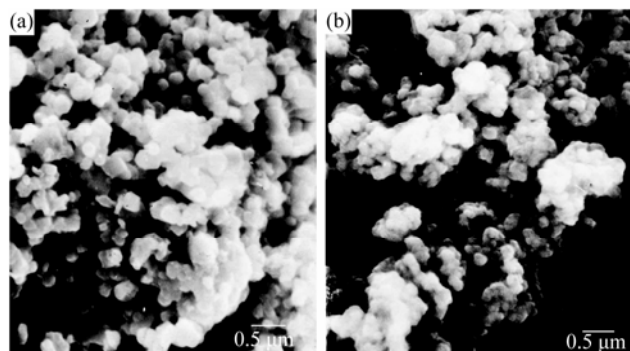


图 6 前驱体 LMO(a)及相应离子筛 SMO(b)的 SEM 照片
Fig. 6 SEM images of precursor LMO (a) and ion-sieve SMO (b)

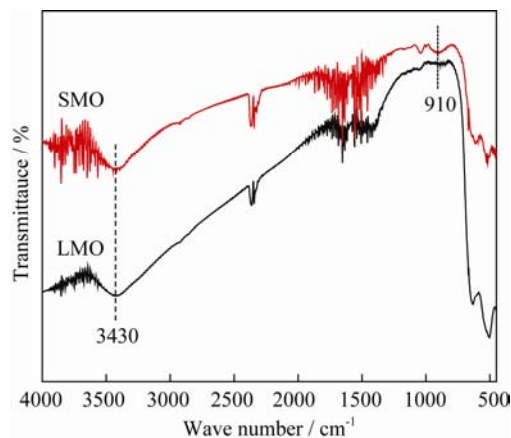


图 7 前驱体 LMO 及离子筛 SMO 的 FT-IR 的图谱
Fig. 7 FT-IR spectra of precursor (LMO) and ion-sieve (SMO)

溶出, 同时 H^+ 进入了晶格, 可以推测酸浸过程中存在 Li^+-H^+ 离子交换反应。

2.3 离子筛的吸附性能

2.3.1 离子筛的吸附动力学

图 8 是 SMO 离子筛在常温下吸附容量随时间的变化曲线。由图 8 可知, 离子筛的锂吸附容量随着吸附时间的延长而增加。在起始阶段, 离子交换进行得较快, 6 h 吸附容量可达到 36 mg/g。随着吸附的进行, 容量增长减慢, 16 h 后吸附基本达到平衡, 其平衡吸附容量为 43.1 mg/g, 该数值接近于文

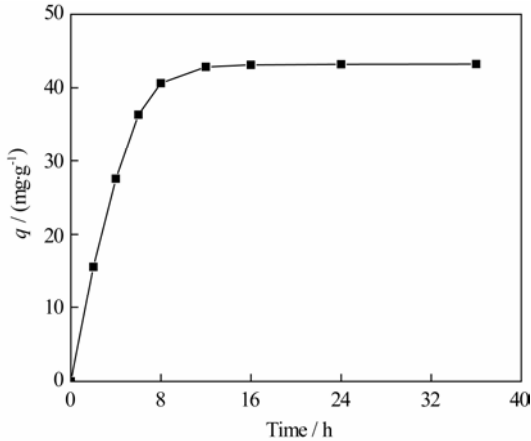


图 8 离子筛吸附容量随时间的变化曲线
Fig. 8 Effect of adsorption time on adsorption capacity of ion-sieve

献[16]报到的最大锂吸附容量 6.62 mmol/g 即 45.94 mg/g, 表明离子筛具有较好的锂吸附性能。

2.3.2 共存金属离子的分配系数及选择性

由于卤水中 Li^+ 通常与大量的碱金属离子和碱土金属离子共存, 因此, 选择性成为离子筛最关键的技术特性。实验研究了在静态吸附条件下, 离子筛对卤水中主要杂质离子 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的吸附性和选择性, 结果见表 3。

分配系数 K_d 是与离子筛的吸附容量 q_e 有关的参数。吸附容量 q_e 越大, 则 K_d 也越大。分离因素 $\alpha_{\text{Me}}^{\text{Li}}$ 是衡量离子筛对 Li^+ 及其他碱金属离子、碱土金属离子分离程度的参数。对 Li^+ 的吸附量越大, 对其它离子吸附量越小, 则 $\alpha_{\text{Me}}^{\text{Li}}$ 增大。由表 3 可见, 离子筛 SMO 对碱金属及碱土金属离子的分离因素 $\alpha_{\text{Me}}^{\text{Li}}$ 次序为 $\text{Li}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{K}^+ < \text{Na}^+$, 表明离子筛对锂离子具有较高的选择性。离子筛对 Li^+ 的高选择性主要是因为 $\lambda\text{-MnO}_2$ 具有三维的通道, 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^+ 可以进入三维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^[16]。并且, 离子筛的分配系数 $K_{d,\text{Li}}=16011$, 与水热-低温固相法^[16]制备的低维纳米离子筛的分配系数 $K_{d,\text{Li}}=17649$ 具有相同的数量级。

表 3 金属离子在 SMO 离子筛上的分配系数和选择性系数
Table 3 Distribution and selectivity coefficient for metal ions on SMO ion-sieve

Ion	$C_0/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$C_e/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_d/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	$\alpha_{\text{Me}}^{\text{Li}}$
Li^+	0.145	0.9×10^{-3}	14.41	16011.11	1
Na^+	0.518	0.513	0.51	0.99	16102
K^+	0.830	0.814	1.56	1.91	8358
Mg^{2+}	0.682	0.641	4.05	6.32	2536
Ca^{2+}	0.761	0.689	7.12	10.31	1551

C_0 : Initial concentration of metal ions, g/L; C_e : Equilibrium concentration of metal ions, g/L;
 q_e : Equilibrium adsorption capacity of metal ions, mg/g; K_d : Distribution coefficient, mL/g; $\alpha_{\text{Me}}^{\text{Li}}$: Selectivity coefficient

3 结论

采用 EDTA-柠檬酸络合法合成尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 前驱体。煅烧时间对前驱体的结构和组成有较大影响。400℃煅烧 24 h 所得的前驱体几乎为纯的 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 化合物, 经酸浸脱锂后的离子筛仍保持着前驱体的结构和形貌, 离子筛的最大吸附容量达到 43.1 mg/g, 并具有较高的 Li^+ 选择性。

参考文献:

[1] ZHONG Hui. Property of H_2TiO_3 type ion exchangers and extraction of lithium from brine of natural gas wells. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2000, **17**(3): 307–309.
[2] Tsuchiya S, Nakatani Y, Lbrahim R, et al. Highly efficient separation of lithium chloride from seawater. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**: 4936–4937.
[3] Chung K S, Lee J C, Kim W K, et al. Inorganic adsorbent contain-

- ing polymeric membrane reservoir for the recovery of lithium from seawater. *Journal of Membrane Science*, 2008, **325**(2): 503–508.
- [4] DONG Dian-quan, ZHANG Feng-bao, ZHANG Guo-liang, *et al.* Synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and its exchange kinetics with Li^+ . *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, **23**(6): 950–954.
- [5] LIU Luo-Feng, ZHANG Yu-Shang, HUANG Xi-Ping, *et al.* Synthesis and application of efficient adsorbent for lithium extraction from seawater and brines. *Chemical Industry and Engineering*, 2010, **27**(2): 138–143.
- [6] WANG Lu, MA Wei, HANG Mei, *et al.* Soft chemical synthesis and adsorption properties of $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, a high performance ion sieve for lithium. *Acta Chimica Sinica*, 2007, **65**(12): 1135–1139.
- [7] Chitrakar R, Kanoh H, Miyai Y, *et al.* Recovery of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent ($\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$) derived from $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, **40**(9): 2054–2058.
- [8] Zhang Q H, Li S P, Sun S Y, *et al.* Lithium selective adsorption on low-dimensional titania nanoribbons. *Chemical Engineering Science*, 2010, **65**(1): 169–173.
- [9] Özgür C. Preparation and characterization of LiMn_2O_4 ion-sieve with high Li^+ adsorption rate by ultrasonic spray pyrolysis. *Solid State Ionics*, 2010, **181**: 1425–1428.
- [10] Zheng J P, Crain D J, Roy D. Kinetic aspects of Li intercalation in mechano-chemically processed cathode materials for lithium ion batteries: Electrochemical characterization of ball-milled LiMn_2O_4 . *Solid State Ionics*, 2011, **196**(1): 48–58.
- [11] Ma L W, Chen B Z, Chen Y, *et al.* Preparation, characterization and adsorptive properties of foam-type lithium adsorbent. *Micro-porous and Mesoporous Materials*, 2011, **142**(1): 147–153.
- [12] Sun S Y, Song X F, Zhang Q H, *et al.* Lithium extraction/insertion process on cubic Li-Mn-O precursors with different Li/Mn ratio and morphology. *Adsorption*, 2011, **17**(5): 881–887.
- [13] Yang X J, Kanoh H, Tang W P, *et al.* Synthesis of $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ spinels with different morphologies and their ion adsorptivities after delithiation. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, **10**(8): 1903–1909.
- [14] Yang X J, Tang W P, Kanoh H, *et al.* Synthesis of lithium manganese oxide in different lithium-containing fluxes. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, **9**(10): 2683–2690.
- [15] Takada T, Hayakawa H, Akiba E. Preparation and crystal structure refinement of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ by the rietveld method. *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, **115**(2): 420–426.
- [16] SUN Shu-Ying, ZHANG Qin-Hui, YU Jian-Guo. Preparation and lithium adsorption properties of low-dimensional cubic $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ nanostructure. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(6): 626–629.
- [17] Li Y M, Makita Y, Lin Z Z, *et al.* Synthesis and characterization of lithium manganese oxides with core-shell $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}@\text{Li}_2\text{MnO}_3$ structure as lithium battery electrode materials. *Solid State Ionics*, 2011, **196**(1): 34–40.
- [18] LI Shu-Jun, GE Lin, ZHEN Yi-Feng, *et al.* Properties of $(\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{Nd}_x\text{O}_{1.9})_{0.99}(\text{ZnO})_{0.01}$ Electrolyte Prepared by EDTA-citrate Complexing Method. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(3): 265–270.
- [19] CHEN Yong-Xi, ZHOU Li-Juan, GUO Li-Pin. The research on the determination of average Mn valency in lithium manganese oxide. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2001, **23**(10): 1–3.
- [20] Wang L, Ma W, Liu R, *et al.* Correlation between Li^+ adsorption capacity and the preparation conditions of spinel lithium manganese precursor. *Solid State Ionics*, 2006, **177**(17/18): 1421–1427.
- [21] MA Li-Wen, CHEN Bai-Zhen, SHI Xi-Chang, *et al.* Preparation and Li^+ extraction / adsorption properties of lithium-rich manganese oxide in aqueous solution. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, **27**(4): 697–703.
- [22] Ammundsen B, Aitchison P, Burns G R, *et al.* Proton insertion and lithium-proton exchange in spinel lithium manganates. *Solid State Ionics*, 1997, **97**(1-4): 269–276.