

研究简报

纳米 MnO_2 离子筛的锂吸附性能

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)

关键词: 卤水提锂; 二氧化锰; 离子筛; 纳米结构; 吸附

中图分类号: TQ 028.15; TQ 424.2

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 07-1757-05

Lithium adsorption on nanocrystalline MnO_2 ion sieve

SUN Shuying, ZHANG Qinhuai, YU Jianguo

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

Abstract: Various polymorphs of MnO_2 were synthesized with a controlled hydrothermal method. Li-Mn-O precursor was prepared by the wet impregnation of a solution of $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ into MnO_2 synthesized, and the final MnO_2 ion-sieve was obtained by acid treatment. The crystalline phase structure and exchangeability of Li^+ were studied with XRD, TEM, Li^+ adsorptive isotherm and kinetic measurement. The result showed that reactant concentration had different effects on the growth rate of different MnO_2 crystal faces. The novel MnO_2 nanowires, mainly about $5 \text{ nm} \times 400 \text{ nm}$ in diameter and length, were found to have a remarkable lithium ion sieve property with monolayer saturation amount of $2.43 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ and the adsorption rate constant of $2.16 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ at $\text{pH}=9.19$. The lithium adsorption capacity of MnO_2 ion-sieve increased with the increase of pH value, up to $3.47 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ at $\text{pH}=12.5$.

Key words: brine; MnO_2 ; ion-sieve; nanostructure; adsorption

引 言

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资源,是“推动世界进步的能源金属”^[1]。低镁锂比盐湖提锂的“沉淀-结晶”技术已在美国、智利、阿根廷等国实现工业化^[2-3],而高镁锂比盐湖提锂仍是世界性难题。我国大部分盐湖中 Mg/Li 质量比约 500~1800,传统的“沉淀-结

晶”法不适合我国盐湖资源的结构特点。而锂离子筛及其为关键材料的吸附分离技术是有望获得实际工业应用的技术之一。

对 Li^+ 具有选择性吸附性能的氧化物主要有 MnO_2 ^[4]、 TiO_2 ^[5]、 ZrO_2 等。Vol'khin 等^[6]首次合成 MnO_2 离子筛。 MnO_2 的多种同质多晶体在结构和性能上存在明显差异,被广泛应用于催化剂、离子筛^[7]及 Li/MnO_2 电池^[8-9]等。本文采用水热合

2006-09-20 收到初稿,2007-04-09 收到修改稿。

联系人: 于建国。第一作者: 孙淑英 (1978—),女,博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20576031); 上海市科委科技启明星计划项目 (05QMX1414); 上海市科委纳米专项 (0552nm021)。

Received date: 2006-09-20.

Corresponding author: Prof. YU Jianguo. E-mail: jgyu@ecust.edu.cn

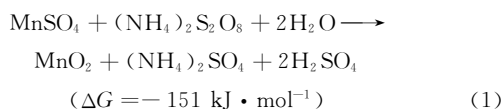
Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20576031), Risingstar Project of STCSM (05QMX1414) and Special Nano Science and Technology Project of STCSM (0552nm021).

成法制备不同晶相的纳米 MnO_2 ，进一步用浸渍法制备 Li-Mn-O 三元氧化物前驱体，经酸处理后得到 MnO_2 离子筛。通过 XRD、TEM、吸附等温线、吸附动力学等手段对 MnO_2 离子筛的结构和吸附性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 MnO_2 的合成

MnO_2 (MO)、Li-Mn-O 前驱体 (LMO) 和 MnO_2 离子筛 (SMO) 的制备过程如图 1 所示，更为详细的制备过程见文献[10-13]。基本化学反应如下，具有很强的向正反应方向进行的趋势^[11]。



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：CuK_α 靶 ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$)，扫描电压为 40 kV，电流 100 mA，扫描速率为 $10 (^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$ ；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。

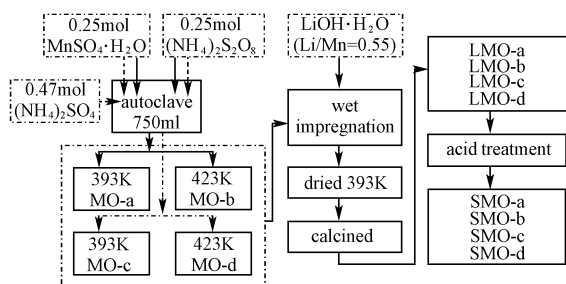


图 1 MnO_2 离子筛制备过程

Fig. 1 Process of MnO_2 ion-sieve preparation

1.3 吸附性能

1.3.1 吸附等温线及动力学测定 分别将 0.10 g 离子筛加入到 100 ml 不同浓度的 LiCl 溶液 ($\text{pH}=9.19$ ，用 NH_4Cl-NH_3 缓冲溶液调整) 中，在 293 K 下恒温振荡 ($130 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)，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。用式 (2) 计算每克 MnO_2 离子筛的 Li^+ 吸附量 Q

$$Q = (C_0 - C) \frac{V}{W} \quad (2)$$

同样将 0.10 g 离子筛加入到 100 ml 浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiCl 溶液 ($\text{pH}=9.19$) 中，在 293

K 下恒温振荡 ($130 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)。定时取上清液用 IC 测定其中 Li^+ 浓度，至反应达到平衡，用式 (2) 计算 Q 。

1.3.2 pH 值对吸附性能的影响 分别将 0.10 g 离子筛加入到 10 ml 浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (LiCl+LiOH) 不同比例的混合溶液中，在 293 K 下恒温振荡 ($130 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)，达到平衡后，用 pHS-3C 精密 pH 计测量 pH 值，取上清液测定 Li^+ 浓度。

2 结果与讨论

2.1 晶相结构分析

MO、LMO 和 SMO 的 XRD 谱图分别如图 2~图 4 所示。图 2 中 MO-a 和 MO-b 为斜方相 ramsdellite- MnO_2 (JCPDS 39-0375, $a = 9.270 \text{ \AA}$, $b = 2.866 \text{ \AA}$, $c = 4.533 \text{ \AA}$) 与四方相 α - MnO_2 (JCPDS 44-0141, $a = 9.785 \text{ \AA}$, $c = 2.863 \text{ \AA}$) 的混合物；而 MO-c 和 MO-d 为纯四方相 α - MnO_2 ，仅在 22.36° 处有个微弱的衍射峰，表明其中含痕量的斜方相 MnO_2 。说明通过控制水热合成条件可以制备出纯 α - MnO_2 。

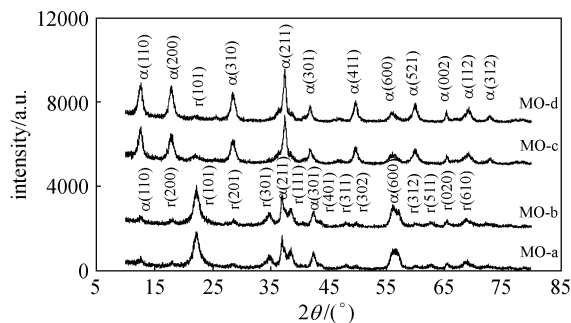


图 2 MO 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of MO polymorphs

α (hkl) — α - MnO_2 crystal face;

r (hkl) — ramsdellite MnO_2 crystal face

四方相 MnO_2 是由 $[MnO_6]$ 八面体的双链形成 2×2 通道构建而成的^[11]。而 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 与 Mn^{2+} 和 $S_2O_8^{2-}$ 共存对产物 MnO_2 晶相结构和形貌控制具有重要作用，在形成四方相 α - MnO_2 过程中， NH_4^+ 对形成 2×2 通道起稳定化离子的作用；而 SO_4^{2-} 则会降低 Mn^{4+} 的生长速率，从而降低四方相 MnO_2 不同晶面的生长速率。以上过程只包括晶体生长过程，所以反应物浓度对不同晶面的生长速率有不同的影响，这一点可应用于制备多种氧化物晶体结构中。另外，MO-a 与 MO-b，MO-c

与 MO-d 在晶相结构上没有差异, 说明随反应温度的升高产物晶相结构变化不明显。

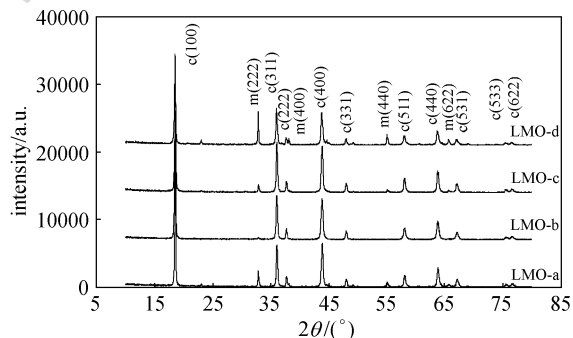


图3 LMO的XRD谱图

Fig. 3 XRD patterns of LMO

c (hkl) —cubic LiMn₂O₄ crystal face;

m (hkl) —cubic Mn₂O₃ crystal face

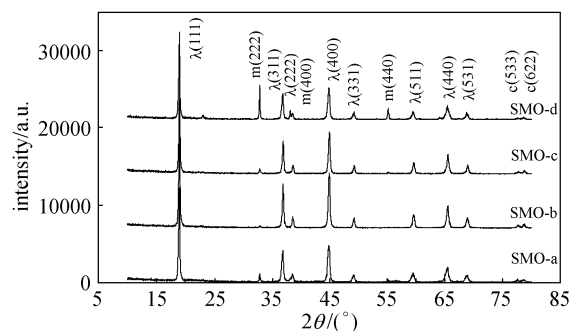


图4 SMO的XRD谱图

Fig. 4 XRD patterns of SMO

λ (hkl) —cubic MnO₂ crystal face; m (hkl) —cubic Mn₂O₃

crystal face; c (hkl) —cubic LiMn₂O₄ crystal face

由图3可知LMO-b为纯立方相LiMn₂O₄ (JCPDS 35-0782, $a = 8.248 \text{ \AA}$)。LMO-a、LMO-c和LMO-d主要为LiMn₂O₄的尖晶石结构,但在33.04°、38.36°、55.54°和66.22°处出现微弱的立方相Mn₂O₃衍射峰 (JCPDS 41-1442, $a = 9.409 \text{ \AA}$),这是焙烧温度较低造成的^[14]。从图4中可看出酸处理后的样品为纯立方相λ-MnO₂ (JCPDS 44-0992, $a = 8.030 \text{ \AA}$),但在32.96°、55.32°与77.92°、78.92°有微弱的Mn₂O₃及LiMn₂O₄衍射峰。而且图3与图4的XRD谱图非常相似, Li-Mn-O前驱体与λ-MnO₂同属立方结构,晶格常数变化不大,分别为8.248 Å和8.030 Å。说明Li-Mn-O前驱体在Li⁺脱嵌过程中非常稳定, Mn在晶体结构中的位置保持不变。

2.2 表面形貌分析

MnO₂的形貌对相应离子交换和热稳定性具有

重要的影响。Sun等^[15]研制出对重金属离子具有交换性能的TiO₂纳米管; Chitrakar等^[16]的研究也表明MnO₂纳米线结构的存在,但其SEM图像不够清晰明显(如图5所示)。而从图6可清楚地看到本实验所制备的MnO₂样品为φ5 nm×400 nm的一维纳米线(MO-b)。然而在经过Li⁺浸渍、焙烧和酸处理后,纳米线结构消失, LMO-b和SMO-b的基本结构为200 nm×500 nm的多面体。

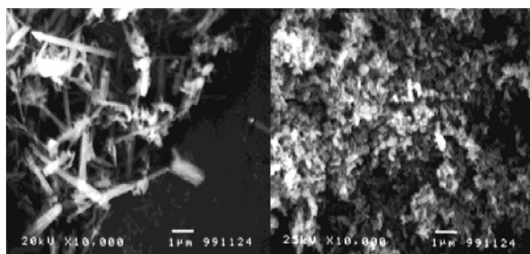


图5 MnO₂和MnO₂离子筛的SEM图像

Fig. 5 SEM images of MnO₂ and MnO₂ ion sieve

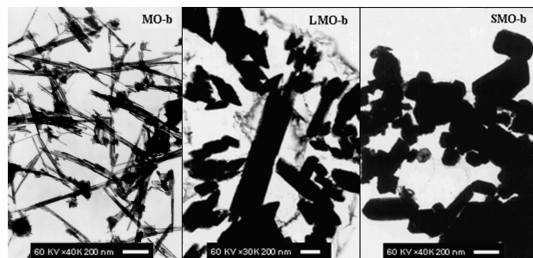


图6 MO-b、LMO-b、SMO-b的TEM图像

Fig. 6 TEM images of MO-b, LMO-b and SMO-b

2.3 吸附性能

2.3.1 吸附等温线及动力学 图7是SMO-b离子筛的Li⁺吸附等温线及根据理想的单分子层Langmuir等温吸附方程进行拟合。

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

结果表明Li⁺的交换过程符合Langmuir吸附等温线,是典型的化学吸附过程。

图8是SMO-b离子筛的Li⁺吸附动力学曲线及根据Lagergren方程^[17]进行拟合。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_{ads} t \quad (4)$$

结果表明吸附在达到平衡前,其吸附速率方程符合一级动力学Lagergren方程,总的传质速率相当缓慢,这与目前静态吸附条件有关。

2.3.2 pH值对吸附性能的影响 图9是SMO-b离子筛吸附量随溶液pH值变化曲线。溶液的pH值对吸附量有很大的影响,吸附量随pH值的增加而增加。这种变化关系可根据离子交换机理解释:

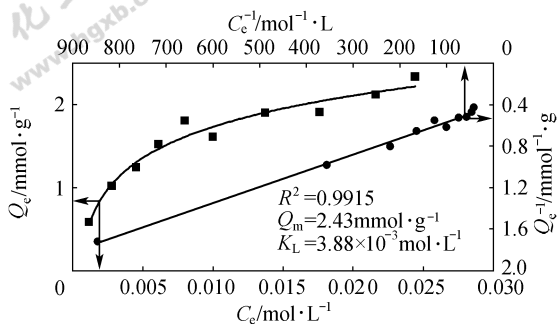


图 7 Li⁺ 的吸附等温线和 Langmuir 拟合
Fig. 7 Lithium adsorption isotherm of SMO-b and simulation according to Langmuir equation

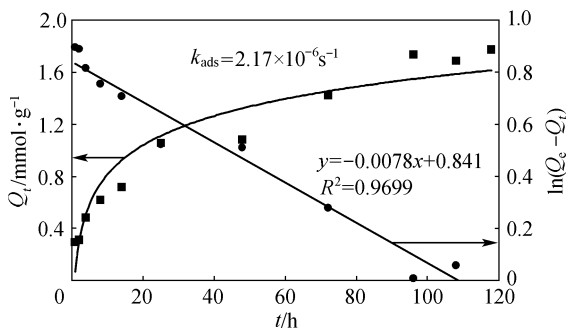


图 8 Li⁺ 的吸附动力学曲线及 Lagergren 拟合
Fig. 8 Lithium adsorption kinetics of SMO-b and simulation according to Lagergren equation

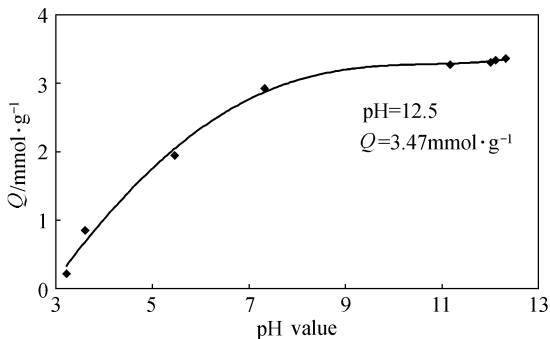


图 9 离子筛吸附量随 pH 值变化曲线
Fig. 9 Adsorption capacity of SMO-b at different pH value

氢型离子筛为 HMn₂O₄，其吸附 Li⁺ 时交换方式为

$$\text{HMn}_2\text{O}_4 + \text{Li}^+ \longrightarrow \text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{H}^+ \quad (5)$$
 即溶液中的 Li⁺ 与氢型离子筛中的 H⁺ 发生置换，当溶液 pH 值增加时促使上述反应向右进行，故吸附量随溶液 pH 值增加而增加。因此，适当增加被吸附溶液中的 OH⁻ 浓度可显著提高 Li⁺ 的吸附量。

3 结 论

通过水热合成法制备了 α-和 ramsdellite-MnO₂

纳米材料，反应物浓度对不同晶面的生长速率有不同的影响，这一点可用于其他无机氧化物（如 TiO₂、ZrO₂ 等）的制备。LiMn₂O₄ 前驱体在 Li⁺ 浸脱过程中非常稳定，Mn 在晶体结构中的位置保持不变。TEM 图像表明水热合成制备出尺寸为 φ5 nm×400 nm 的一维 MnO₂ 纳米线，但离子筛的基本结构为 200 nm×500 nm 的多边体。纳米 MnO₂ 离子筛有较好的 Li⁺ 吸附性能。溶液 pH 值对离子筛的吸附量有很大的影响，吸附量随溶液 pH 值的增加而增加，当 pH=12.5 时，Q=3.47 mmol·g⁻¹。这种新型纳米 MnO₂ 离子筛在盐湖卤水提锂中有很好的应用前景。

符 号 说 明

- C——溶液中 Li⁺ 的浓度，mol·L⁻¹
- K_L——吸附作用的平衡常数，mol·L⁻¹
- k_{ads}——吸附速率常数，s⁻¹
- Q——每克吸附剂的吸附量，mmol·g⁻¹
- t——吸附时间，h
- V——溶液体积，ml
- W——吸附剂质量，g

下角标

0, e, m, t——分别为初始、平衡、饱和及 t 时刻

References

- [1] Armstrong A R, Bruce P G. Synthesis of layered LiMnO₂ as electrode for rechargeable lithium batteries. *Nature*, 1996, **381** (6582): 499-500
- [2] Marshall P N, Charies K B. Method of lithium recovery: US, 3306700. 1967-02-28
- [3] Mehta, Vijay C. Process for recovery lithium from salt brines: US, 4723962. 1988-02-09
- [4] Ooi K, Miyai Y, Katoh S. Ion-exchange properties of ion-sieve-type manganese oxides prepared by using different kinds of introducing ions. *Separation Science and Technology*, 1987, **22**: 1779-1789
- [5] Yan Shuwang (阎树旺), Zhong Hui (钟辉), Huang Zhihua (黄志华). Preparation for the granulated titanium dioxide inorganic ion-exchanger and recovery of lithium from brine. *Ion Exchange and Adsorption* (离子交换与吸附), 1994, **10** (3): 219-225
- [6] Vol'khin V V, Leont'eva G V, Onorin S A. *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Neorg. Mater.*, 1973, **9** (6): 1041-1046
- [7] Kannugo S B, Paride K M. Interfacial behavior of some synthetic MnO₂ samples during their adsorption of Cu²⁺ and Ba²⁺ from aqueous solution at 300K. *Journal of Colloid Interface Science*, 1984, **98** (1): 252-260
- [8] Thackeray M M. Manganese oxides for lithium batteries.

- Progress in Solid State Chemistry*, 1997, **25** (1/2): 1-71
- [9] Ammundsen B, Paulsen J. Novel lithium-ion cathode materials based on layered manganese oxides. *Advanced Materials*, 2001, **13**: 943-956
- [10] Zhang Q H, Li Y, Xu B Q. Reforming of methane and coalbed methane over nanocomposite Ni/ZrO₂ catalyst. *Catalysis Today*, 2004, **98** (4): 601-605
- [11] Wang X, Li Y D. Selected-control hydrothermal synthesis of α - and β -MnO₂ single crystal. *Journal of American Chemistry Society*, 2002, **124** (12): 2880-2881
- [12] Zhang Q H, Sun S Y, Yu J G. Controlled synthesis of nanocrystal manganese dioxide ion-sieve//4th Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology. Tianjin: Tianjin University, 2006: 55
- [13] Zhang Q H, Sun S Y, Jiang H, *et al.* Adsorption of lithium ions on novel nanocrystal MnO₂ [OL] . [2007-1-25]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2007.01.016>
- [14] Hwang B J, Santhanam R, Liu D G. Characterization of nano-particles of LiMn₂O₄ synthesized by citric acid sol-gel method. *Journal of Power Sources*, 2001, **97/98**: 443-446
- [15] Sun X M, Li Y D. Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes. *Chemistry-A European Journal*, 2003, **9** (10): 2229-2238
- [16] Chitrakar R, Kanoh H, Miyai Y, *et al.* A new type of manganese oxide (MnO₂ · 0.5H₂O) derived from Li_{1.6}Mn_{1.6}O₄ and its lithium ion-sieve properties. *Chemistry of Materials*, 2000, **12** (10): 3151-3157
- [17] Trivedi H C, Patel V M. Adsorption of cellulose triacetate on calcium silicate. *European Polymer Journal*, 1973, **9** (6): 525-531