

## 锂离子交换剂制备及交换反应动力学\*

赵丽丽

王榕树<sup>1</sup>(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; <sup>1</sup>天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要** 通过 XRD 分析、Li<sup>+</sup>抽出率  $\beta_{\text{Li}}$  及 Mn<sup>2+</sup>溶出率  $\gamma_{\text{Mn}}$  的计算, 考察了不同焙烧温度及抽锂剂对前驱体锂锰氧化物 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 结构及稳定性的影响. 结果表明, 750 °C 下焙烧 2 h, 并使用过硫酸铵 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 作抽锂剂, 制备的 Li<sup>+</sup>交换剂 MnO<sub>2</sub>(Li) 对 Li<sup>+</sup>的交换容量  $\alpha_{\text{Li}}$  较大. 另外, 通过 Li<sup>+</sup>在固液两相间分配系数的测定及交换反应动力学实验, 对离子交换反应机理进行了研究, 并建立了有限浴条件下 MnO<sub>2</sub>(Li) 离子交换反应动力学模型. 结果表明, 该离子交换过程近似符合颗粒扩散控制; 交换反应主要发生在交换剂颗粒外层; 提出的动力学模型与实验结果符合较好.

**关键词:** 抽锂剂, 锂锰氧化物, 锂离子交换剂, 动力学

**中图分类号:** TQ425.22

锂及其化合物的新用途正在不断发展, 特别是近几年发展起来的高能锂蓄电池、超高强度锂铝合金等对锂的需求量越来越大. 我国液态锂资源异常丰富, 如油气田卤水、高原盐湖卤水及盆地井卤等均含有大量锂. 同时, 从经济和环境保护角度考虑, 离子交换法从卤水中提锂比其它提锂方法具有更大的优越性. 因此, 研制出一种高效 Li<sup>+</sup>交换剂 MnO<sub>2</sub>(Li) 对于我国从卤水中提取锂资源具有重要意义.

1965 年, Helfferich<sup>[1]</sup> 首先提出离子交换反应的层进机理. 1974 年, Dana 等在用酸洗脱阳离子交换树脂上的铜氨配合离子时观察到了明确的动边界. 文献也认为<sup>[2-4]</sup>, 动边界模型适合于某些离子交换反应. 本文在这些研究的基础上, 推导出有限浴条件下 MnO<sub>2</sub>(Li) 离子交换动力学模型, 并对所得方程求数值解.

## 1 实验

### 1.1 MnO<sub>2</sub>(Li) 制备

将一定量  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 纳米粉<sup>[5]</sup> 加入到一定体积浓度为 2 mol·L<sup>-1</sup> 的 LiOH 溶液中, 25 °C 水浴振荡 24 h, 与 Li<sup>+</sup>交换达饱和后过滤, 收集固体. 然后在 70 °C 下干燥, 并于电阻炉中不同温度下焙烧 2 h, 制备 MnO<sub>2</sub>(Li) 前驱体 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. 最后用 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 及

HCl 作为抽锂剂从 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中抽出 Li<sup>+</sup>, 过滤固体后反复水洗至中性, 60 °C 下干燥制得 MnO<sub>2</sub>(Li).

### 1.2 Li<sup>+</sup>交换反应动力学实验方法

取 10 份 30 mL 浓度为 0.015 mol·L<sup>-1</sup> 的 LiCl 溶液 (用氨水 + 氯化铵缓冲, pH = 9) 放入锥形瓶中, 分别加入 0.1 g MnO<sub>2</sub>(Li), 密封; 25 °C 下以 150 rpm 转速水浴振荡, 定时取样, 原子吸收法测定 Li<sup>+</sup> 浓度.

### 1.3 表征技术及理化测试

#### 1.3.1 表征实验

样品的 X 射线衍射在岛津 3070-E 型 X 射线荧光光谱仪上测定.

#### 1.3.2 Li<sup>+</sup>、Mn<sup>2+</sup>含量测定

将 0.1 g LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 用 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 及 1 mol·L<sup>-1</sup> HCl 的混合溶液 (体积比为 2 : 1) 溶解灰化, 原子吸收法测定其中 Li<sup>+</sup>、Mn<sup>2+</sup> 含量.

#### 1.3.3 离子交换容量

称取定量 MnO<sub>2</sub>(Li) 置于 100 mL 锥形瓶中, 加入一定体积 0.1 mol·L<sup>-1</sup> (LiCl + LiOH) 等体积混合溶液, 25 °C 下以 150 rpm 转速水浴振荡 24 h, 取样测定 Li<sup>+</sup> 浓度, 过滤烘干固体后重复上述操作, 直至清液中 Li<sup>+</sup> 浓度不再改变, 离子交换容量  $\alpha_{\text{Li}}$  由 (1) 式计算:

$$\alpha_{\text{Li}} = \sum_{i=1}^n (c_0 - c_i) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

式中  $\alpha_{Li}$  为  $MnO_2(Li)$  对  $Li^+$  交换容量;  $c_0$  为溶液中  $Li^+$  初始摩尔浓度;  $c_i$  为交换  $i$  次后溶液中  $Li^+$  摩尔浓度;  $V$  为溶液体积,  $m$  为  $MnO_2(Li)$  的净质量;  $n$  为  $MnO_2(Li)$  与  $Li^+$  溶液接触的次数.

### 1.3.4 分配系数测定

将 30 mL 浓度分别为 0.005、0.01、0.015、0.02 及 0.025 mol·L<sup>-1</sup> 的 LiCl 溶液(用氨水 + 氯化铵缓冲, pH=9) 放入锥形瓶内, 分别加入 0.1 g  $MnO_2(Li)$ , 密封; 25 °C 下以 150 rpm 转速水浴振荡 48 h, 充分静置后测定  $Li^+$  平衡浓度, 分配系数  $D$  由下式计算:

$$D = \frac{(c_0 - c_e)}{c_e} \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

式中  $D$  为分配系数;  $c_e$  为交换平衡后溶液中  $Li^+$  浓度.

### 1.3.5 交换率测定

实验方法同本文 1.2 节. 交换率  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  与时间  $t$  的关系由(3)式计算. 若  $X-t$  呈线性关系, 则近似为液膜扩散控制(FDC); 若  $Y-t$  呈线性关系, 则近似为颗粒扩散控制(PDC); 若  $Z-t$  呈线性关系, 则近似为化学反应控制(CRC).

$$X = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\%; \quad Y = 3 - 3(1 - X)^{2/3} + 2X; \\ Z = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (3)$$

式中  $X$ 、 $Y$  及  $Z$  为  $t$  时刻不同扩散控制的  $Li^+$  交换率;  $c_t$  为  $t$  时刻溶液中  $Li^+$  浓度.

### 1.3.6 化学稳定性测定

分别将 0.1 g  $LiMn_2O_4$  置于 10 mL 不同浓度的  $(NH_4)_2S_2O_8$  溶液中, 90 °C 振荡抽锂 1 h, 并在 100 mL 不同浓度的 HCl 溶液中 25 °C 振荡抽锂 48 h, 取上层清液测定其中  $Li^+$ 、 $Mn^{2+}$  含量, 计算  $Li^+$  的抽出率  $\beta_{Li}$  与  $Mn^{2+}$  的溶出率  $\gamma_{Mn}$ .

$$\beta_{Li} = 100 \times [(100 \times r / q - \gamma_{Mn}) / (100 - \gamma_{Mn})] \quad (4)$$

式中  $q$  为最初  $LiMn_2O_4$  中  $Li^+$  的质量;  $r$  为上清液中  $Li^+$  的质量.

$$\gamma_{Mn} = 100 \times a / b \quad (5)$$

式中  $b$  为最初  $LiMn_2O_4$  中  $Mn^{2+}$  的质量;  $a$  为上清液中  $Mn^{2+}$  的质量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $MnO_2(Li)$ 制备

#### 2.1.1 不同焙烧温度对 $LiMn_2O_4$ 结构的影响

从图 1 X 射线衍射峰位置及强度可见,

$\gamma-MnO_2$  与  $Li_2O$ (反应物  $LiOH$  在较低的温度下分解生成  $Li_2O$ ) 在 450 ~ 750 °C 下发生固相反应制备的  $MnO_2(Li)$  前驱体均为尖晶石型  $LiMn_2O_4$ , 且图中没有发现未反应的  $\gamma-MnO_2$  及  $Li_2O$  峰. 可见,  $\gamma-MnO_2$  纳米粉作为  $LiMn_2O_4$  基体效果较好. 同时, 随着焙烧温度的升高,  $LiMn_2O_4$  衍射峰变尖锐, 这可以解释为  $LiMn_2O_4$  颗粒的生长造成晶化度提高所致. 另外, 利用线宽法测得 750 °C 下焙烧制得的样品颗粒粒径较大, 为 93 nm, 其衍射峰高且尖锐<sup>[6-7]</sup>, 说明 750 °C 样品粒子晶化比较完全, 晶粒发育较好. 650 °C 样品颗粒粒径为 37 nm, 衍射峰有所宽化, 但强度较大. 对于 550 °C 和 450 °C 样品, 颗粒粒径较小分别为 4.6 nm 和 8.2 nm, 其衍射峰宽而弱, 说明两种样品粒子晶化不完全. 850 °C 及 950 °C 样品在  $2\theta$  为 30° 附近出现了焦化杂峰, 经分析为  $Mn_3O_4$  的衍射峰.

Kenta Ooi 等<sup>[8]</sup> 报导将  $MnOOH(AR)$  和  $Li_2CO_3(AR)$  磨细后, 置于高温炉中于 850 °C 下焙烧 4 h, 制备的  $LiMn_2O_4$  含有  $\alpha-Mn_2O_3$  和  $\beta-MnO_2$  等杂质, 导致交换剂选择性及交换容量降低. 依照 Jander 模型, 对于受扩散控制的固相反应, 其固相反应的生成情况明显与反应焙烧温度、反应时间及反应物的初始球半径有关<sup>[9]</sup>. 本文采用  $\gamma-MnO_2$  纳米粉作为基体并利用浸渍法, 能极大地提高固相反应的扩散速率及反应速率, 导致固相反应能够在较低温度及较短时间内完成, 从而避免高温产生焦化杂峰.

#### 2.1.2 抽锂剂对 $LiMn_2O_4$ 化学稳定性的影响

对于  $MnO_2(Li)$  前驱体  $LiMn_2O_4$  (其中锰离子是变价离子, 具有  $Mn^{3+}$  及  $Mn^{4+}$  两个价态), 在用酸抽锂过程中,  $Mn^{3+}$  发生歧化反应生成  $Mn^{4+}$  及  $Mn^{2+}$ , 伴有  $Mn^{2+}$  的溶出, 如(6)式:

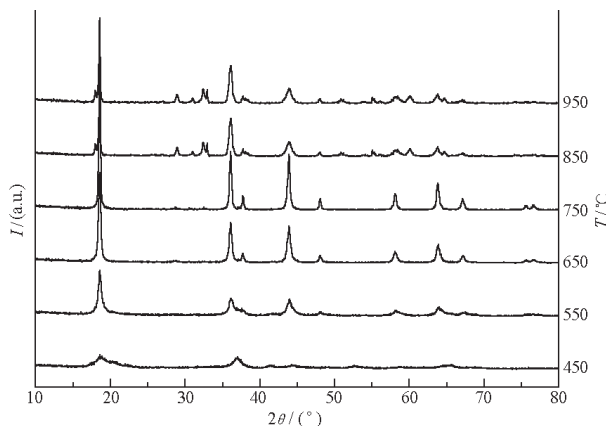
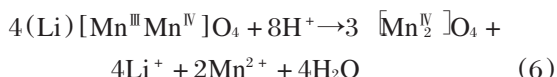


图 1 不同焙烧温度下产物的 X 射线衍射图

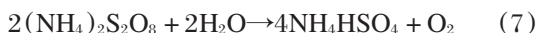
Fig. 1 XRD patterns at different calcination temperatures

表 1  $\text{Li}^+$  抽出率及  $\text{Mn}^{2+}$  溶出率Table 1 Degrees of  $\text{Li}^+$  extraction and  $\text{Mn}^{2+}$  dissolution

No	$\text{Li}^+$ extractant	$c_e/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$t/\text{h}$	$T/^\circ\text{C}$	$\beta_{\text{Li}}(\%)$	$\gamma_{\text{Mn}}(\%)$
1	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	0.20	1	90	90.8	0.656
2	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	0.30	1	90	91.1	0.350
3	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	0.40	1	90	91.4	0.368
4	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	0.50	1	90	91.7	0.101
5	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	0.60	1	90	91.9	0.215
6	HCl	0.25	1	90	94.0	26.5
7	HCl	0.50	1	90	93.2	27.2
8	HCl	1.0	1	90	88.5	30.2
9	HCl	0.25	48	25	28.5	4.31
10	HCl	0.50	48	25	48.6	7.85
11	HCl	1.0	48	25	83.5	12.6



为了使  $\beta_{\text{Li}}$  较高、 $\gamma_{\text{Mn}}$  较低,考察了  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  及 HCl 两种抽锂剂对  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  化学稳定性的影响. 由 (4)、(5) 式计算结果列于表 1, 其中  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  在水溶液中加热分解如下式:



方程 (8) 中  $\text{H}^+$  起到酸作用, 从  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中抽出  $\text{Li}^+$ 、溶出  $\text{Mn}^{2+}$ . 而方程 (7) 中氧气起到氧化作用, 抑制  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中  $\text{Mn}^{3+}$  发生歧化反应 (溶出  $\text{Mn}^{2+}$ ). 由表 1 可知, 随着  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  浓度增大,  $\beta_{\text{Li}}$  均比较令人满意. 但在  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  浓度较低时,  $\gamma_{\text{Mn}}$  稍高. 可以看出,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  作  $\text{Li}^+$  的抽出剂, 酸作用与氧化作用之间能够达到很好的平衡. 而 HCl 作抽锂剂, 随着  $\beta_{\text{Li}}$  提高,  $\gamma_{\text{Mn}}$  远大于  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  作抽锂剂的  $\gamma_{\text{Mn}}$ , 可见  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  作  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

的抽锂剂效果较好.

### 2.1.3 不同焙烧温度对 $\text{MnO}_2(\text{Li})$ 交换容量的影响

随着焙烧温度的升高, 制备的  $\text{MnO}_2(\text{Li})$  对  $\text{Li}^+$  的交换容量增大, 此趋势一直保持到  $750^\circ\text{C}$ , 此时交换容量达到  $5.50 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ . 这个数值和从  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  化学式计算数值 ( $5.70 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 相差不多. 可见,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  尖晶石结构越纯,  $\text{MnO}_2(\text{Li})$  对  $\text{Li}^+$  交换能力越强. 关于  $\text{MnO}_2(\text{Li})$  结构及形态表征见文献 [9]. 如无特殊说明, 以后使用的  $\text{MnO}_2(\text{Li})$  均为  $750^\circ\text{C}$  下焙烧 2 h 制备.

## 2.2 $\text{MnO}_2(\text{Li})$ 性质

### 2.2.1 分配系数测定

为了表征  $\text{Li}^+$  在固液两相间的平衡分配, 我们通过测定交换平衡时溶液中  $\text{Li}^+$  浓度, 由 (2) 式计算得到分配系数与平衡浓度关系为  $D = 2831.3 c_e^{-0.95}$ , 如图 2 所示.

### 2.2.2 理论推导

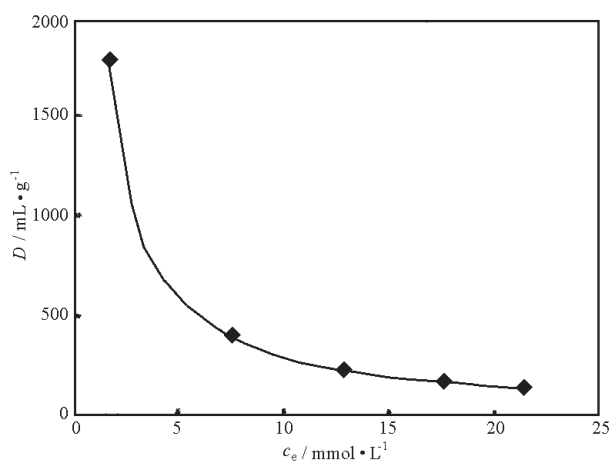


图 2 溶液中  $\text{Li}^+$  平衡浓度与  $\text{MnO}_2(\text{Li})$  分配系数的关系

Fig. 2 Distribution coefficients of  $\text{MnO}_2(\text{Li})$  vs equilibrium concentrations of  $\text{Li}^+$  in the solution

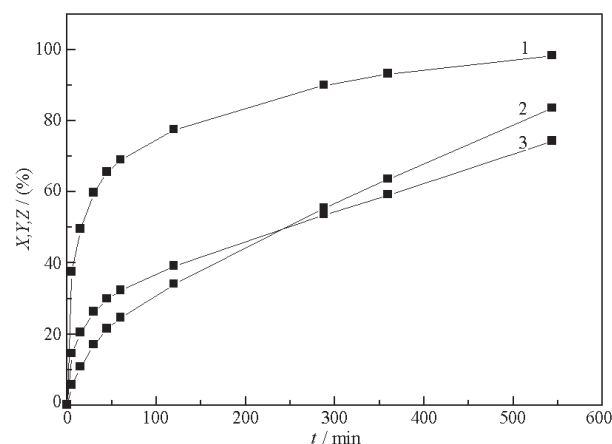


图 3 控制步骤的检验

Fig. 3 Test of controlled kinetics

1)  $X-t$  (FDC, liquid membrane diffusion); 2)  $Y-t$  (PDC, particle diffusion control); 3)  $Z-t$  (CRC, chemistry reaction control)

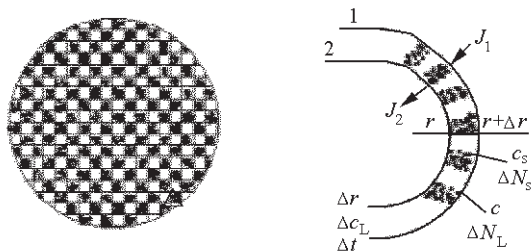


图4 MnO<sub>2</sub>(Li)颗粒及微元扩散示意图  
Fig. 4 Profile of MnO<sub>2</sub>(Li) and schematic diagram of the diffusion process through the finite area

离子交换过程总速率通常由液膜扩散或颗粒扩散速率决定<sup>[10-11]</sup>,通过对实验数据处理可以判断交换机理<sup>[12]</sup>.根据离子交换动力学实验,由(3)式计算得到交换率 X, Y, Z 与时间 t 的关系,如图3所示. Y ~ t 呈较好的线性关系 (r<sup>2</sup> > 0.98) 且截距较小,可推断该离子交换过程近似符合颗粒扩散控制.另外, MnO<sub>2</sub>(Li) 的比表面积 45 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> 和孔隙率 58% 很大, MnO<sub>2</sub>(Li) 颗粒平均孔径为 4.3 nm, 介于 10<sup>-9</sup> ~ 10<sup>-8</sup> m 之间, 比 Li<sup>+</sup> 的水合离子半径 0.6 nm 及裸离子半径 0.068 nm 大 1 个数量级左右, 并且 MnO<sub>2</sub>(Li) 为立方晶系尖晶石结构, Li<sup>+</sup> 在 MnO<sub>2</sub>(Li) 颗粒致密层内扩散比在液相中扩散慢许多, 这进一步证明该交换过程为颗粒扩散控制 (微孔扩散). 为了处理方便, 可将单个 MnO<sub>2</sub>(Li) 颗粒内部结构理想化, 取微元如图4所示.

图中 c<sub>s</sub>、c<sub>L</sub> 分别为 MnO<sub>2</sub>(Li) 颗粒内部固相和液相 Li<sup>+</sup> 浓度, 由于存在浓度梯度, Li<sup>+</sup> 不断向 MnO<sub>2</sub>(Li) 颗粒内层扩散, 并与固相晶格 -OH 基团中的 H<sup>+</sup> 发生交换反应. 在 Δt 时间、Δr · 4πr<sup>2</sup> 微元内, 固相溶质增加量为 ΔN<sub>s</sub>, 液相溶质增量为 ΔN<sub>L</sub>,

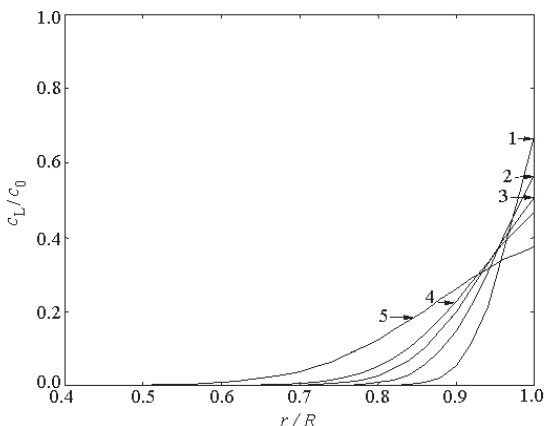


图5 t 时刻 MnO<sub>2</sub>(Li) 颗粒内部不同 r/R 处 c<sub>L</sub>/c<sub>0</sub>  
Fig. 5 Plot of c<sub>L</sub>/c<sub>0</sub> vs r/R of MnO<sub>2</sub>(Li) at different times  
t/min: 1)50; 2)100; 3)150; 4)200; 5)400

边界 1 上溶质通量为 J<sub>1</sub>, 边界 2 上溶质通量为 J<sub>2</sub>, 根据质量守恒定律及 Fick 第一定律, 可得

$$\Delta N_s + \Delta N_L = J_1 - J_2 \quad (9)$$

$$J_1 = 4\pi D_L (r + \Delta r)^2 \varphi \left. \frac{\partial c_L}{\partial r} \right|_{r+\Delta r} \times \Delta t \quad (10)$$

$$J_2 = 4\pi D_L r^2 \varphi \left. \frac{\partial c_L}{\partial r} \right|_r \times \Delta t \quad (11)$$

式中 D<sub>L</sub> 为 Li<sup>+</sup> 扩散系数; φ 为孔隙率. 液相中溶质增加量为

$$\Delta N_L = 4\pi r^2 \Delta r \varphi \Delta c_L \quad (12)$$

假设溶液与固相溶质始终保持平衡, 则

$$\Delta N_s = 4\pi r^2 \Delta r (1 - \varphi) D \Delta c_L \quad (13)$$

由(9)、(10)、(11)、(12)、(13)得方程:

$$\frac{\varphi \Delta c_L + (1 - \varphi) D \Delta c_L}{\Delta t} = D_L \varphi \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\Delta \left( r^2 \frac{\partial c_L}{\partial r} \right)}{\Delta r} \quad (14)$$

其中 D 为分配系数. 当 Δt → ∂t, Δr → ∂r, Δc<sub>L</sub> → ∂c<sub>L</sub>. 则: φ

$$\frac{\partial c_L}{\partial t} + D(1 - \varphi) \frac{\partial c_L}{\partial t} = D_L \varphi \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c_L}{\partial r} \right) \quad (15)$$

由前面的假设, 知道边界条件为

$$\begin{cases} r = R, c_L = c_i; \\ r = 0, \frac{\partial c_L}{\partial r} = 0; \\ t = 0, c_L = c_0, c_L = 0 \end{cases} \quad (16)$$

将方程(14)无因次化, 并令

$x = \frac{r}{R}, u = \frac{c_L}{c_0}, l = \frac{D_L t}{R^2}$ , 代入(15)式, 化简得离子交换反应的微分方程式为

$$\left[ 1 + \left( \frac{1}{\varphi} - 1 \right) D \right] \frac{\partial u}{\partial l} = \frac{1}{x^2} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left( x^2 \frac{\partial u}{\partial x} \right) \quad (17)$$

则(16)式边界条件相应变为

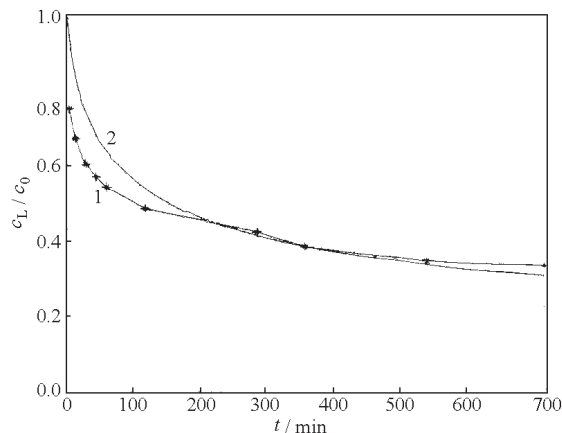


图6 实验值与计算值的比较  
Fig. 6 Comparison between calculated and experimental values  
1) experimental values; 2) calculated curve



$$\begin{cases} x=1, u=\frac{c_t}{c_0}; \\ x=0, \frac{\partial u}{\partial x}=0; \\ t=0, u_t=1, u_L=0 \end{cases} \quad (18)$$

用差分法求方程 (17) 数值解. 在  $c_0=0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $V=30 \text{ mL}$ ,  $m(\text{MnO}_2(\text{Li}))=0.1 \text{ g}$ ,  $\varphi=0.58$ ,  $\text{MnO}_2(\text{Li})$  颗粒半径  $R=0.02 \text{ mm}$  时, 发现当  $D_L=1.1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  时, 计算得到  $c_L/c_0$  随  $t$  及  $r/R$  的变化关系如图 5 所示. 随  $t$  增加,  $\text{Li}^+$  逐渐向  $\text{MnO}_2(\text{Li})$  颗粒内部扩散, 颗粒内部 ( $r/R=0.5 \sim 0.95$ ) 浓度逐渐增加, 而颗粒内部 ( $r/R \rightarrow 1$ ) 浓度逐渐减小, 但内层 ( $r/R=0 \sim 0.5$ )  $\text{Li}^+$  扩散进去很少. 由  $D=2831.3 c_c^{-0.95}$  ( $c_c$  近似等于  $c_L$ ), 根据 (16) 式, 当  $r/R=1$  时, 计算得到的  $t$  时刻  $c_L$  与该时刻溶液中  $c_t$  相等. 图 6 将计算数据与动力学实验值进行比较. 结果表明, 两者符合较好, 仅在  $t=100 \text{ min}$  之前, 由于假定  $\text{MnO}_2(\text{Li})$  为球形颗粒而导致计算结果稍有偏差.

### 3 结论

750 °C 下焙烧 2 h, 并使用  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  作抽锂试剂制备的  $\text{MnO}_2(\text{Li})$  对  $\text{Li}^+$  交换容量较大. 建立了有限浴中  $\text{MnO}_2(\text{Li})$  对  $\text{Li}^+$  交换反应动力学模型. 计算结果表明, 交换反应主要发生在  $\text{MnO}_2(\text{Li})$  颗粒

外层, 而靠近球心部分  $\text{MnO}_2(\text{Li})$  交换  $\text{Li}^+$  量很少; 该动力学模型与实验数据符合较好; 由该模型可以得到  $\text{Li}^+$  在  $\text{MnO}_2(\text{Li})$  颗粒内部溶液中的扩散系数为  $1.1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

### References

- 1 Helfferich, F. G. *J. Phys. Chem.*, **1965**, **69** (4): 1178
- 2 Carta, G. *Chem. Engin. Sci.*, **1993**, **48**(3): 622
- 3 Alpay, E.; Scott, D. E. *Chem. Engin. Sci.*, **1992**, **47**(2): 499
- 4 Scott, D. M. *Chem. Engin. Sci.*, **1994**, **49** (6): 914
- 5 Zhao, L. L.; Wang, R. S.; Niu, W. T.; Li, X. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2002**, **18**(3): 197 [赵丽丽, 王榕树, 牛文泰, 李响. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2002**, **18**(3): 197]
- 6 Naghash, A. R.; Lee, J. Y. *J. Power Sources*, **2000**, **85**: 284
- 7 Kanno, R.; Kondo A.; Yonemura, M.; Gover, R.; Kawamoto, Y.; Tabuchi M.; Kamiyama, T.; Izumi, F.; Masquelier, C.; Rousse, G. *J. Power Sources*, **1999**, **81-82**: 542
- 8 Ooi, K.; Miyai, Y.; Sakakihara, J. *Langmuir*, **1991**, **7**: 1167
- 9 Zhao, L. L. Ph. D. Dissertation. Tianjin: Tianjin University, 2002 [赵丽丽. 博士学位论文. 天津: 天津大学, 2002]
- 10 Clearfield, C.; Trocellier, P. *Nucl. Instr. and Meth. B*, **1998**, **136-138**: 308
- 11 Serrano, J. G.; Garcia, O. C. D. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1998**, **230**(1~2): 33
- 12 Jiang, Z. X.; Chen, J. Q.; Song, Z. X. Ion exchange separation and engineering. Tianjin: Tianjin University Press, 1992, 83 [姜志新, 谌竞清, 宋正孝. 离子交换分离与工程. 天津: 天津大学出版社, 1992, 83]

## Preparation of $\text{MnO}_2(\text{Li})$ and Its Ion Exchange Kinetics\*

Zhao Li-Li

Wang Rong-Shu<sup>1</sup>

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050; <sup>1</sup>School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

**Abstract** The effects of calcination temperatures and extractants on the structure and chemical stability of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  were examined by XRD,  $\beta_{\text{Li}}$  (degree of  $\text{Li}^+$  extraction) and  $\gamma_{\text{Mn}}$  (degree of  $\text{Mn}^{2+}$  dissolution) analyses, the results show that  $\text{MnO}_2(\text{Li})$  prepared at 750 °C for 2 h has larger exchange capacities using  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  as extractant. In addition, the mechanism of ion exchange reaction was studied by distribution coefficient measurement and kinetic experiment, and the mathematical model for ion exchange reaction kinetics in a finite solution has been established. The results indicate that this ion exchange process is controlled by particle diffusion; ion exchange reaction mainly occurs in the outer layer of  $\text{MnO}_2(\text{Li})$ . The experimental results are in good agreement with the calculated values.

**Keywords:** Extractant of  $\text{Li}^+$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2(\text{Li})$  exchanger, Kinetics

Received: April 26, 2003; Revised: June 10, 2003. Correspondent: Zhao Li-Li (E-mail: zll@mail.sic.ac.cn; Tel: 021-52414219).

\*The Project Supported by NSFC(29971022)