

## MnO<sub>2</sub>·0.5H<sub>2</sub>O 的固相法制备及其对 Li<sup>+</sup> 的吸附动力学

石西昌, 张志兵, 周喜诚, 周定方, 肖 湘, 陈白珍

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘 要:** 采用两步固相法制备锂离子筛 MnO<sub>2</sub>·0.5H<sub>2</sub>O, 采用 X 射线衍射仪和相关动力学模型研究 MnO<sub>2</sub>·0.5H<sub>2</sub>O 的结构及其吸附性能, 探讨离子筛对盐湖卤水中各主要金属离子的分离特性及循环吸附性能。结果表明: 溶液 pH 值的升高有利于离子筛对 Li<sup>+</sup> 的吸附, 但在较强的碱性溶液中离子筛的溶损相应增加; 吸附数据对伪二级动力学方程和 Langmuir 吸附等温方程拟合较好, 相关系数分别达 0.998 和 0.993 以上; 动边界模型中各控制步骤方程的线性拟合都不够理想; 离子筛对 Li<sup>+</sup> 具有较好的选择性和较优的循环吸附性能。这表明: 吸附过程为化学吸附过程, 且为单层吸附; 吸附过程是一个复杂过程, 是多个控制步骤共同作用的结果。

**关键词:** 锂离子筛; MnO<sub>2</sub>·0.5H<sub>2</sub>O; 固相法; 动力学; 吸附

**中图分类号:** TQ137.1

**文献标志码:** A

## Synthesis of MnO<sub>2</sub>·0.5H<sub>2</sub>O by solid method and its adsorption dynamics for Li<sup>+</sup>

SHI Xi-chang, ZHANG Zhi-bing, ZHOU Xi-cheng, ZHOU Ding-fang, XIAO Xiang, CHEN Bai-zhen

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

**Abstract:** The lithium ion-sieve MnO<sub>2</sub>·0.5H<sub>2</sub>O was prepared by two-step solid phase and its adsorption properties were investigated by XRD and all sorts of relevant dynamic models. The separation characteristics of the lithium ion-sieve for the main metal ions in Salt Lake and circulation adsorption performance were also studied. The results show that the rise of pH is in favour of the adsorption of lithium ion-sieve, but in strong alkali solution the dissolution loss of the lithium ion-sieve also increases accordingly. The adsorption data fit better for the pseudo-second-order rate equation and Langmuir adsorption isotherm equation, and the correlation coefficients reach above 0.998 and 0.993, respectively. The performance of dynamic boundary models is not satisfactory. The lithium ion-sieve has good selectivity for lithium and circulation adsorption performance is very good. This suggests that the adsorption process is chemical adsorption with a single layer and a complicated process with some control steps.

**Key words:** lithium ion-sieve; MnO<sub>2</sub>·0.5H<sub>2</sub>O; solid method; dynamics; adsorption

锂离子电池<sup>[1-2]</sup>作为一种新型可充放电和高能量密度电源广泛应用于人们生活的各个方面, 例如手机、手提电脑、照相机和电动汽车等。因此, 锂被称作“21 世纪的能源元素”<sup>[3]</sup>。自然界中锂资源的分布主要赋存于花岗岩伟晶型矿床、地热水、海水以及盐湖卤水中。据统计, 盐湖卤水资源约占世界锂资源总储量的 66% 和基础储量的 80% 以上<sup>[4]</sup>。自 20 世纪 50 年代以

来, 科学家们一直致力于寻求一种能从海水和盐湖卤水中提锂的方法, 如今已逐渐成为世界锂盐生产的主攻方向<sup>[5]</sup>。

关于 Li<sup>+</sup> 吸附剂的研究始于 20 世纪 80 年代, 其中, MnO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (x=0.31, 0.5, …, 摩尔分数) 是被研究最多的化合物之一, 它以选择性高、稳定性高、吸附容量大及对环境友好等优点获得了迅速的发展<sup>[6-7]</sup>。

**基金项目:** 国家“十一五”科技支撑计划项目(2008BAB35B04); 中央专项中南大学前沿研究计划重点项目(2010QZZD003)

**收稿日期:** 2011-10-09; **修订日期:** 2012-01-13

**通信作者:** 石西昌, 副教授, 博士; 电话: 0731-88877352; E-mail: xichang.shi@gmail.com

其中,  $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  是目前锂锰氧化物吸附剂中对锂吸附容量最大的吸附剂, 它具有化学稳定性高、吸附容量大和循环寿命长等优点, 是从海水、盐湖卤水提锂最有前途的吸附剂之一<sup>[8-9]</sup>。 $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  是通过其前驱体  $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  经酸洗而获得的, 因此制备  $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  是获得  $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  的关键步骤。锂锰氧化物  $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  是完全不同于传统富锂尖晶石锰氧化物系列  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4 (0 \leq x \leq 0.33)$  的新型离子筛前驱体。它具有更高的锂含量, 其锂锰摩尔比达到 1, 远高于传统富锂尖晶石系列中  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的 0.5 及  $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$  中的 0.8。 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  不能通过传统的固相反应直接处理锂锰化合物一步得到, 仅能通过常用的几个软化学合成方法如前驱物法、溶胶-凝胶法及水热法等<sup>[10]</sup>制备。溶胶-凝胶法具有烧结温度相对较低、晶相较纯、产物形态规整及粒度均匀等优点, 但同时也存在操作要求高、反应步骤长和不易控制等不足。CHITRAKAR 等<sup>[11]</sup>将  $\text{LiOH}$  溶液与市售的  $\gamma\text{-MnOOH}$  混合, 然后  $120^\circ\text{C}$  水热法处理 1 d 后合成了前驱体  $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ , 由于  $\gamma\text{-MnOOH}$  需要通过比较繁琐的方法制备获得, 在制备过程中不可避免地会生成  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  或  $\text{MnO}_2$  等杂质, 从而影响所合成锂锰氧化物前驱体的纯度。液相法通常涉及到高压、强碱和强酸等, 对设备的要求比较高, 同时占地面积相对较大, 产量较低, 难以实现大批量生产; 而固相法则有工艺流程简单、操作方便、生产效率及设备腐蚀小等优点。仅靠液相法来生产离子筛前驱体远远不能满足未来盐湖资源开发需求, 因此, 开发固相合成方法显得尤为重要。目前, 关于直接采用全固相反应制备  $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  的工艺还未见报道。

本文作者首先通过两步固相法(先固相制备  $\text{LiMnO}_2$ , 再将其空气中焙烧)制备前驱体  $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ , 再用  $\text{HCl}$  溶液进行洗脱获得离子筛  $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , 探索一条固相合成  $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  的新工艺路线, 方法简单可行, 有利于吸附剂  $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  今后的工业化生产及应用推广; 采用相关动力学模型等对  $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  吸附机理进行深入的探讨; 最后研究离子筛对盐湖卤水中各主要金属离子的分离特性及其循环吸附性能。

## 1 实验

### 1.1 锂离子筛前驱体 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 的制备

经查阅大量文献得知, 不能通过一步固相或液相

反应直接获得前驱体  $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 。本研究采用两步固相法制取  $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ , 即先制备锂锰氧化物  $\text{LiMnO}_2$ , 然后再将  $\text{LiMnO}_2$  置于一定温度下焙烧制得  $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 。 $\text{LiMnO}_2$  是以  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  为原料 ( $n(\text{Li})/n(\text{Mn})=1.03$ ), 在氮气气氛中于  $600^\circ\text{C}$  焙烧 8 h 制得, 其 XRD 谱如图 1 所示。

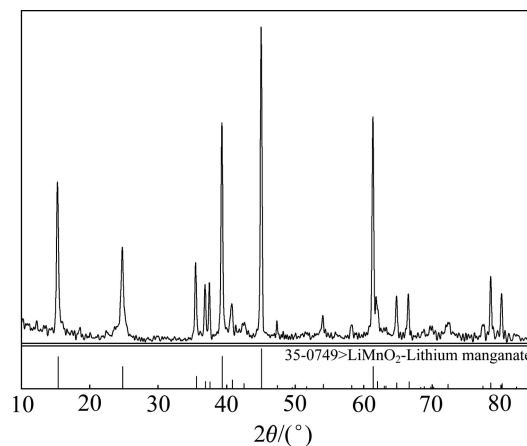


图 1 自制  $\text{LiMnO}_2$  原料的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of self-made  $\text{LiMnO}_2$

将  $\text{LiMnO}_2$  置于箱式程控炉中焙烧, 考察焙烧温度和焙烧时间对合成的锂离子筛前驱体  $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  结构和性质的影响。

### 1.2 前驱体酸洗制备 $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

取适量以上优化条件下制备的离子筛前驱体  $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  置于过量的  $0.5 \text{ mol/L}$   $\text{HCl}$  溶液中进行酸洗 9 h 制取锂离子筛  $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ; 然后对样品的结构及吸附性能进行 XRD、粒度、吸附动力学等相关分析。

### 1.3 pH 值对 $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 吸附 $\text{Li}^+$ 性能的影响

分别称取适量  $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  置于含  $\text{Li}^+$  均约为  $250 \text{ mg/L}$ , pH 分别为 0.52、1.38、3.05、4.96、7.31、9.75、11.67 和 13.04 的各溶液中进行吸附实验。此实验的前提是务必使离子筛吸附达到饱和, 所以吸附时间必须要足够长, 结合前面的吸附实验结果, 吸附时间都控制为 24 h, 此实验目的是考察 pH 值对离子筛吸附容量和锰溶损率的影响。

### 1.4 离子筛在含锂溶液中的动力学

将适量离子筛置于  $250 \text{ mg/L}$   $\text{Li}^+$  溶液中进行各温度下吸附容量随时间变化的吸附实验, 然后应用伪一级动力学、伪二级动力学、Langmuir 和 Freundlich 吸

附等温方程等对吸附数据进行拟合, 探讨  $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  对  $\text{Li}^+$  的吸附机理。根据伪二级动力学方程并结合阿罗尼乌斯公式作出  $\ln k_2 - T^{-1}$  图, 求出吸附过程的表现活化能。最后, 应用动边界模型对吸附过程的控制步骤进行探讨。

### 1.5 离子筛对盐湖卤水中 $\text{Li}^+$ 的选择性及其循环吸附性能

由于盐湖老卤水成分比较复杂, 含有许多种金属离子与非金属离子, 为了能有效地从复杂卤水体系中提取锂, 离子筛对  $\text{Li}^+$  的特定选择性是决定锂离子筛的性能与实用价值的关键指标。同时离子筛的循环吸附性能也至关重要, 直接决定着离子筛能否实现其经济价值。故本文作者从对盐湖中主要金属离子的选择性及其在卤水中的循环吸附两个方面来考察离子筛的性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的制备

$\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  是通过将  $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  在酸中洗脱而获得的, 因此如何制取合格的前驱体  $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  是获得离子筛的关键步骤。

#### 2.1.1 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 的制备

焙烧时间和温度等条件是影响  $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  结构、形貌和性能的主要因素, 故分别考察焙烧时间和温度对所合成前驱体结构和性能的影响, 以选定合适的焙烧温度和时间。

##### 2.1.1.1 焙烧温度对前驱体 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 合成的影响

分别将  $\text{LiMnO}_2$  样品置于空气中于 390、410、430、450、470、490 和 510  $^{\circ}\text{C}$  下焙烧 4 h, 考察焙烧温度对前驱体合成的影响。所得各样品的 XRD 谱如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 在各个温度下都能获得较纯的  $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ , 峰基底都比较平滑, 但峰强略有变化。470  $^{\circ}\text{C}$  以下时, 随着焙烧温度的升高, 所得样品特征峰强度逐渐增高, 峰形变窄, 晶体结构越趋完整, 而 470  $^{\circ}\text{C}$  以上随着温度的升高, 样品特征峰强度逐渐变弱, 峰形变宽。这表明 470  $^{\circ}\text{C}$  附近可能是晶相转变点, 470  $^{\circ}\text{C}$  以上, 结构发生了部分坍塌, 温度越高, 坍塌越严重, 故样品的峰强逐渐变弱。470  $^{\circ}\text{C}$  所得的样品峰形最为尖锐, 晶体结构较为完整, 所以, 制备前驱体  $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  的焙烧温度应选择 470  $^{\circ}\text{C}$  为宜。

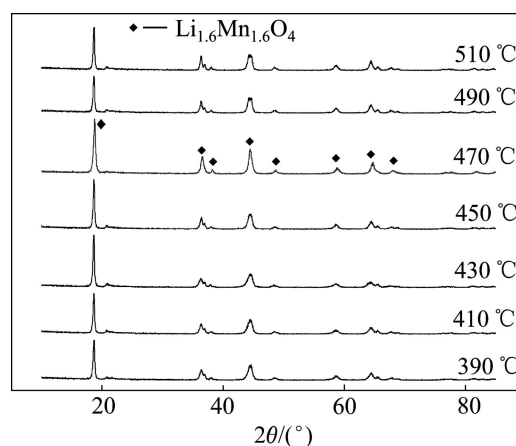


图 2  $\text{LiMnO}_2$  原料在空气中各温度下焙烧所得样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{LiMnO}_2$  roasted at different temperatures in air

##### 2.1.1.2 焙烧时间对合成 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 的影响

将  $\text{LiMnO}_2$  在空气中于 470  $^{\circ}\text{C}$  下分别焙烧 2、4、6、8 和 10 h, 考察焙烧时间对合成前驱体结构形貌的影响。所得样品 XRD 谱如图 3 所示。

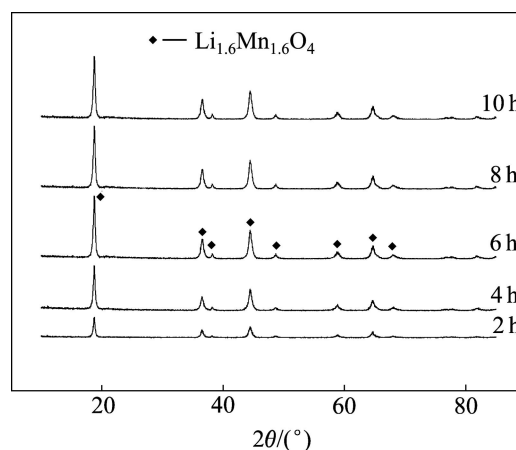


图 3  $\text{LiMnO}_2$  原料在空气中焙烧不同时间所得样品的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of  $\text{LiMnO}_2$  roasted with different times in air

从图 3 可知, 随着焙烧时间的延长, 样品的衍射峰逐渐变强, 但到了 6 h 后, 随着时间的延长, 衍射峰的强度基本未发生变化, 这说明焙烧时间为 6 h 后得到的样品晶型结构已趋于完整, 形貌已达到最佳状态。故样品的焙烧时间选择 6 h 为宜。

##### 2.1.2 前驱体酸洗制备 $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

将在空气中于 470  $^{\circ}\text{C}$  下焙烧 6 h 所得前驱体

$\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  用 0.5 mol/L HCl 溶液进行酸洗 9 h, 获得锂离子筛  $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , 酸洗前后样品的 XRD 谱如图 4 所示。

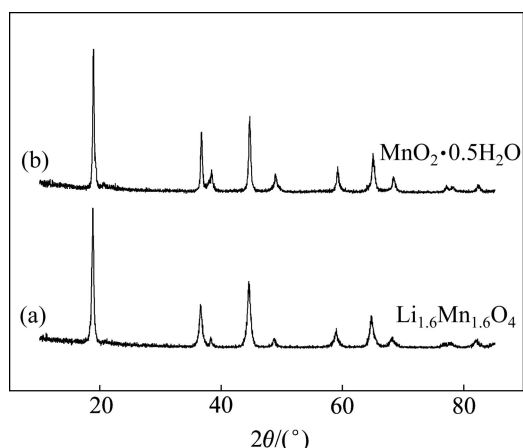


图 4 前驱体  $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  酸洗前后 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of precursor  $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  before (a) and after (b) pickling

从图 4 可以看出, 前驱体酸洗前后样品的衍射特征峰强度基本未发生变化, 只是衍射角略微向高角度方向偏移, 这说明在酸洗过程中样品的结构未发生太大变化, 只是晶胞略微变小, 这是因为酸洗过程中酸中的  $\text{H}^+$  与前驱体中的  $\text{Li}^+$  进行离子交换反应, 样品的基本骨架保持不变, 但晶胞发生了略微收缩。

## 2.2 pH 值对 $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 吸附 $\text{Li}^+$ 性能的影响

将 0.2 g 左右的离子筛  $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  分别置于 70 mL 不同 pH 值、含有过量  $\text{Li}^+$  溶液 ( $\text{LiCl}$ , 用  $\text{LiOH}$  和  $\text{HCl}$  调整 pH 值, 溶液约含  $\text{Li}^+$  250 mg/L) 于 50 °C 并在适量搅拌条件下吸附 24 h, 考察溶液 pH 值对离子筛吸附容量和锰溶损率的影响, 结果如图 5 所示。

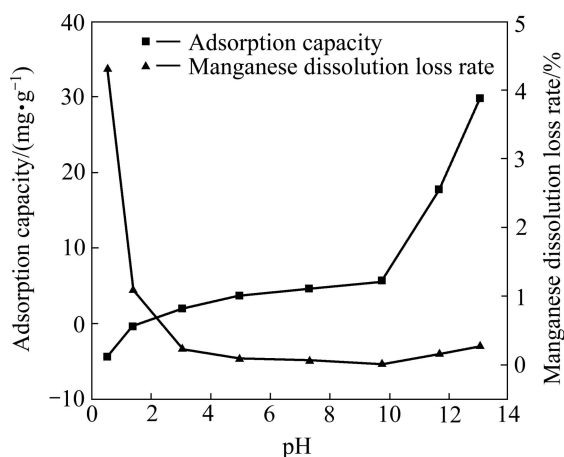


图 5 溶液 pH 值对锂离子筛吸附容量和锰溶损率的影响

Fig. 5 Influence of pH value on adsorption capacity and manganese dissolution loss rate of lithium ion-sieve

从图 5 可以看出, 离子筛对  $\text{Li}^+$  的吸附容量开始随着溶液 pH 值的升高缓慢增加, 但 pH 值到 10 以后吸附容量显著增加, 吸附容量由 pH=0.52 时的 -4.39 mg/g (离子筛发生了解吸) 增加到 pH=13.04 时的 29.75 mg/g。可见, 碱性越强, 离子筛的吸附容量越大。这是因为离子筛吸附  $\text{Li}^+$  发生如下离子交换反应<sup>[12]</sup>:  $\text{S}-\text{OH}+\text{Li}^+ \rightarrow \text{S}-\text{OLi}+\text{H}^+$ , pH 值越高,  $\text{OH}^-$  中和  $\text{H}^+$  的能力就越强, 促进反应向右移动, 也即促进了离子筛对  $\text{Li}^+$  的吸附。另外, 离子筛的锰溶解损失率 (简称锰溶损率) 开始却是随着溶液 pH 值增大急剧减小, 当 pH 值到 3 以后锰溶损率缓慢减小, 变化比较平缓, 但 pH 值到 10 以后又有略微增大的趋势。在强酸性溶液中, 离子筛会发生部分溶解, 酸性越强, 溶解损失越严重, 同时在非常强的碱性溶液中离子筛中的锰也会与  $\text{OH}^-$  反应生成络合物, 从而造成离子筛的损失。因此, 离子筛对  $\text{Li}^+$  的吸附 pH 值应控制在一定的范围内。

## 2.3 $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 在含锂溶液中的吸附动力学

### 2.3.1 吸附动力学模型

动力学研究有助于理解反应的历程和机理, 关于吸附反应的动力学模型已有不少报道, 目前伪一级动力学模型 (式(1)) 和伪二级动力学模型 (式(2)) 被广泛用来研究吸附机理<sup>[13-15]</sup>, 确定吸附反应的速率常数。

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

式中:  $q_e$  (mg/g) 和  $q_t$  (mg/g) 分别为在吸附平衡与吸附时间为  $t$  (h) 时吸附剂对  $\text{Li}^+$  的吸附容量;  $k_1$  ( $\text{h}^{-1}$ ) 和  $k_2$  ( $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$ ) 分别为伪一级动力学模型和伪二级动力学模型的吸附速率常数。

分别采用上述伪一级动力学方程和伪二级动力学方程对离子筛在 pH=12.99、含  $\text{Li}^+$  约 250 mg/L 的溶液中于 50 °C 各时间下的吸附数据进行线性拟合, 拟合结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出, 由伪二级动力学方程拟合的线性相关系数比伪一级动力学方程拟合的线性相关系数大, 拟合更好, 且相关系数  $R^2$  达 0.998 以上。因此, 可以认为离子筛对  $\text{Li}^+$  的吸附过程符合伪二级动力学方程, 为化学吸附过程。

### 2.3.2 吸附等温方程

锂离子筛对  $\text{Li}^+$  的吸附可以通过 Langmuir 吸附等温方程 (式(3))<sup>[16]</sup> 和 Freundlich 吸附等温方程 (式(4))<sup>[17]</sup>

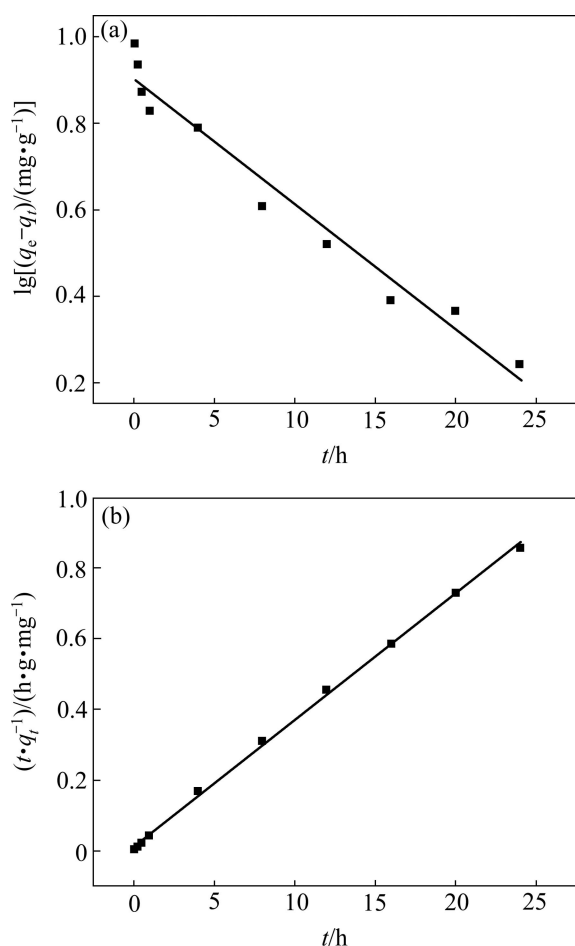


图 6 50 °C 下离子筛在含锂溶液中吸附  $\text{Li}^+$  的伪一级动力学和伪二级动力学线性拟合图

Fig. 6 Linear fitting figures of lithium ion-sieve adsorbing  $\text{Li}^+$  at 50 °C with pseudo-first-order(a) and pseudo-second-order rate equation(b)

来拟合:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (3)$$

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

式中:  $C_e$  是吸附平衡后溶液中  $\text{Li}^+$  的浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $q_m$  是最大吸附容量,  $\text{mg/g}$ ;  $q_e$  是平衡吸附容量,  $\text{mg/g}$ ;  $K_L$  是 Langmuir 实验常数,  $\text{L/mg}$ ;  $K_F$  和  $n$  是与吸附速率和吸附容量有关的 Freundlich 常数。

分别应用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程对离子筛  $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  在不同  $\text{Li}^+$  浓度溶液中于 50 °C 吸附 24 h 的数据进行线性拟合, 其拟合结果如图 7 所示。

由图 7 可以看出, 用 Langmuir 吸附等温方程拟合所得直线的线性相关系数比用 Freundlich 吸附等温方程拟合的线性相关系数大得多, 其相关系数达 0.993

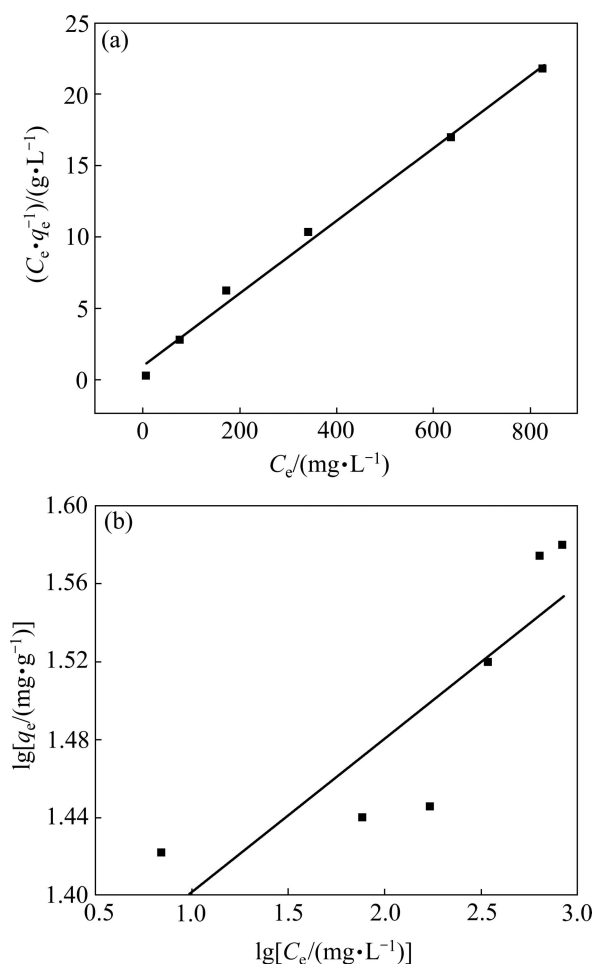


图 7 离子筛在不同  $\text{Li}^+$  浓度溶液中吸附的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温拟合图

Fig. 7 Fitting lines of ion-sieve adsorbing in different  $\text{Li}^+$  concentrations solutions with Langmuir(a) and Freundlich(b) models

以上。故可以认为离子筛在不同  $\text{Li}^+$  浓度溶液中的等温吸附过程遵循 Langmuir 吸附等温方程, 从而可得离子筛对  $\text{Li}^+$  的吸附是单层吸附。

### 2.3.3 温度对吸附动力学过程的影响及表观吸附活化能的计算

表 1 所列为利用伪二级动力学方程对不同温度下锂离子筛吸附  $\text{Li}^+$  的动力学曲线拟合的结果,  $\text{Li}^+$  的初始浓度为 250  $\text{mg/L}$ 。结果显示, 随着吸附温度的升高, 离子筛的吸附速率加快, 吸附容量也稍微增加, 这表明吸附过程为吸热反应过程, 这也与反应动力学的基本原理一致。

根据阿累尼乌斯(Arrhenius)公式<sup>[18]</sup>:

$$\ln k = \ln A - E_a / (RT) \quad (5)$$

式中:  $k$  为反应速率常数;  $R$  为摩尔气体常数, 8.314  $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $E_a$  为表观活化能,  $\text{kJ/mol}$ ;  $A$  为常数。

利用表 1 中的数据作  $\ln k_2-T^{-1}$  线性拟合图(见图 8), 通过直线斜率求得此吸附反应的表观活化能  $E_a=26.71 \text{ kJ/mol}$ 。  $E_a$  为正值, 说明升高温度有利吸附, 且由  $E_a>24 \text{ kJ/mol}$  可知, 吸附过程并不是简单的物理吸附过程, 而是离子交换或化学反应过程。

表 1 离子筛在不同温度下吸附  $\text{Li}^+$  的伪二级动力学方程拟合参数

Table 1 Fitting parameters of ion-sieve adsorbing  $\text{Li}^+$  at different temperatures according to pseudo-second-order dynamic equation

| Temperature/<br>K | $q_e(\text{exp.})/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | $q_e(\text{cal.})/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | $k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$ | $R^2$   |
|-------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------|
| 303               | 24.28                                            | 24.38                                            | 0.114 7                                               | 0.998 2 |
| 313               | 24.41                                            | 24.50                                            | 0.137 0                                               | 0.999 0 |
| 323               | 25.03                                            | 25.42                                            | 0.163 2                                               | 0.998 8 |
| 333               | 25.89                                            | 25.91                                            | 0.186 7                                               | 0.998 6 |
| 343               | 27.43                                            | 27.89                                            | 0.213 2                                               | 0.998 7 |

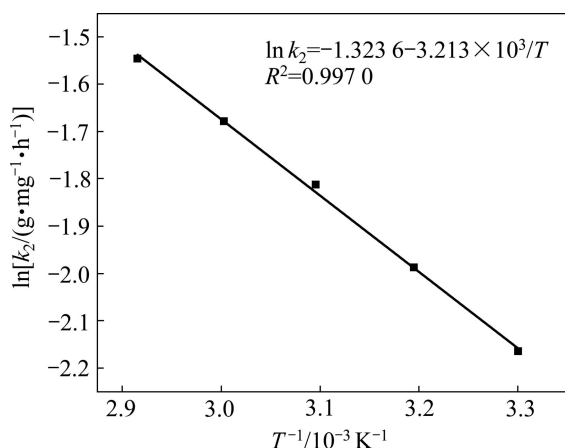


图 8 伪二级动力学方程所得  $\ln k_2$  对  $T^{-1}$  作图的拟合结果

Fig. 8 Fitting results of plot of  $\ln k_2$  to  $T^{-1}$  according to pseudo-second-order dynamic equation

### 2.3.4 吸附过程控制步骤

目前, 动边界模型<sup>[19-21]</sup>广泛用于描述离子交换行为。离子交换的过程大致可以分为 3 个步骤: 1) 金属离子由溶液经液膜扩散到离子筛表面; 2) 金属离子由离子筛表面向内部扩散; 3) 金属离子在离子筛内部活性基位置发生表面络合反应。即离子交换过程受液膜扩散、颗粒扩散和化学反应 3 个步骤的影响, 其中速度最慢的步骤为整个过程的控制步骤。动边界模型方程式分别表示为

$$\ln(1-F) = -kt \quad (\text{液膜扩散控制}) \quad (6)$$

$$1-3(1-F)^{2/3}+2(1-F)=kt \quad (\text{颗粒扩散控制}) \quad (7)$$

$$1-(1-F)^{1/3}=kt \quad (\text{化学反应控制}) \quad (8)$$

式中:  $F$  为离子交换度, 且  $F=q_t/q_e$ ;  $k$  为反应速率常数。

将离子筛在  $50^\circ\text{C}$  吸附的数据用动边界模型进行拟合, 其拟合结果如表 2 所列。从表 2 可以看出, 拟合的结果都不是很理想, 说明吸附过程比较复杂, 并不是由单一过程步骤所控制, 而是几个过程共同作用的结果。

表 2 动力学边界模型线性回归拟合结果

Table 2 Linear regression fitting results with dynamic boundary models

| Control step                | Correlation coefficient, $R^2$ |
|-----------------------------|--------------------------------|
| Membrane diffusion control  | 0.361 2                        |
| Particles diffusion control | 0.438 2                        |
| Chemical reaction control   | 0.452 5                        |

### 2.4 离子筛对盐湖卤水中 $\text{Li}^+$ 的选择性及其循环吸附性能

#### 2.4.1 离子筛对卤水中的主要金属离子的分离特性

离子筛对各金属离子分离性能通常用分配比  $D$ (式(9))和分离系数  $\beta$ (式(10))来表示。分配比大小反映溶质在两相中的迁移能力及分离效能, 而分离系数表示某一分离流程将两种不同物质分离的程度, 反映两组分分离的难易程度。

$$D = \frac{(C_0 - C_e)V}{mC_e} \quad (9)$$

$$\beta_{M1}^{M2} = \frac{D_{M1}}{D_{M2}} \quad (10)$$

式中:  $D$  为某金属离子的分配系数,  $\text{L/g}$ ;  $C_0$  为吸附前溶液中金属离子的浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $V$  为溶液的体积,  $\text{L}$ ;  $m$  为离子筛质量,  $\text{g}$ ;  $C_e$  为吸附后溶液中金属离子的浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $D_{M1}$  和  $D_{M2}$  分别是金属离子  $M1$  和  $M2$  的分配系数。

将一定量的离子筛置于适量的盐湖老卤卤水中于  $60^\circ\text{C}$  下吸附 16 h 后, 然后测定卤水吸附前后各主要成分的含量(见表 3), 在本研究中, 主要考察  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$  等主要金属离子的分配比及  $\text{Li}^+$  对其他离子的分离系数, 实验结果分别如表 4 和 5 所列。

表 3 老卤水吸附前后各主要成分含量的变化

Table 3 Content changes of main ingredients in brine before and after adsorption

| State             | $C/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ |      |     |       |     |         |      |       |     |     |     |     |      |       |      |     |      |       |      |
|-------------------|-----------------------------------|------|-----|-------|-----|---------|------|-------|-----|-----|-----|-----|------|-------|------|-----|------|-------|------|
|                   | Li                                | Sn   | Zn  | B     | Mn  | Mg      | Al   | S     | As  | Mo  | Fe  | Cr  | Si   | Na    | Ca   | Cu  | Sc   | K     | P    |
| Before adsorption | 246.4                             | 0.1  | 0.7 | 575.4 | 0.3 | 107 700 | 0.1  | 6 349 | 2.0 | 4.2 | 2.0 | 0.1 | 51.8 | 2 613 | 34.3 | 0.2 | 0.05 | 1 409 | 10.5 |
| After adsorption  | 91.36                             | 0.03 | 0.6 | 561.7 | 0.2 | 105 400 | 0.08 | 6 308 | 1.9 | 4.0 | 2.0 | 0.1 | 49.2 | 2 548 | 35.4 | 0.2 | 0.02 | 1 376 | 10.0 |

表 4 离子筛对卤水中各主要金属离子的分配系数

Table 4 Distribution coefficients of ion-sieve for main metal ions in brine (mL/g)

| $D_{\text{Li}}$ | $D_{\text{Mg}}$ | $D_{\text{Na}}$ | $D_{\text{K}}$ |
|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| 0.222 75        | 0.002 86        | 0.003 35        | 0.003 15       |

表 5 卤水中  $\text{Li}^+$  对其他主要金属离子的分离系数

Table 5 Separation coefficients of  $\text{Li}^+$  to other main metal ions in brine

| $\beta_{\text{Mg}}^{\text{Li}}$ | $\beta_{\text{Na}}^{\text{Li}}$ | $\beta_{\text{K}}^{\text{Li}}$ |
|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 77.88                           | 66.49                           | 70.71                          |

从表 4 中可以看出  $D_{\text{Li}} \gg D_{\text{Na}} > D_{\text{K}} > D_{\text{Mg}}$ , 即离子筛对各金属离子吸附的优先顺序为  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 。同时从表 5 可知,  $\text{Li}^+$  对  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$  的分离系数都远远大于 1, 表明离子筛对  $\text{Li}^+$  与  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$  有较好的分离性能, 对  $\text{Li}^+$  有较好的特定选择性。

2.4.2 离子筛在卤水中的循环吸附性能

称取一定量的离子筛前驱体不断进行酸洗—吸附—洗脱—吸附的循环吸附实验, 考察离子筛的循环吸附性能。酸洗洗脱控制条件: 酸洗温度  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 搅拌速率  $500\text{ r/min}$ , 酸洗时间  $24\text{ h}$ , 盐酸浓度  $0.5\text{ mol/L}$ , 液固比(质量比)  $400:1$ 。卤水吸附实验控制条件: 吸附温度  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 吸附时间  $16\text{ h}$ , 液固比(质量比)  $350:1$ , 搅拌速率  $500\text{ r/min}$ 。

图 9 所示为离子筛的吸附量/解吸量随循环次数的变化。从图 9 可以看出, 第 1 次循环时离子筛的解吸量非常高, 每克离子筛释放出  $67.37\text{ mg Li}^+$ 。这是因为第 1 次循环酸洗洗脱时使用的离子筛为实验固相法制备的离子筛前驱体, 其理论含锂量为  $68.13\text{ mg/g}$ 。同时还可看出, 第 1 次循环时离子筛的吸附容量只有  $18.37\text{ mg/g}$ , 远低于第 1 次循环洗脱步骤时的  $67.37\text{ mg/g}$ , 但离子筛的吸附容量还是比较稳定的, 经 8 次

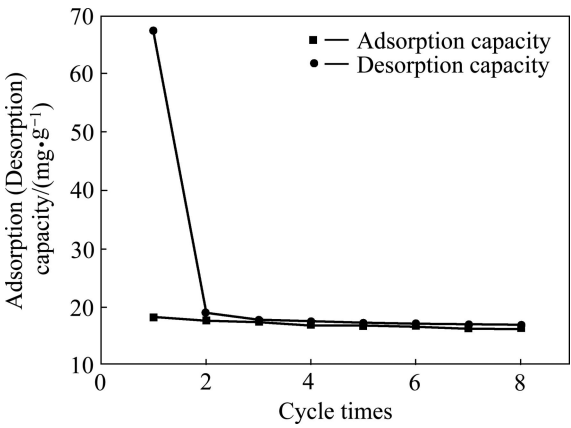


图 9 离子筛吸附/解吸量随循环次数的变化  
Fig. 9 Change of quantity of adsorption/desorption of ion-sieve with cycle times

循环吸附实验后, 吸附容量仅从  $18.37\text{ mg/g}$  降低到  $16.39\text{ mg/g}$ , 且第 2 次循环以后离子筛的解吸量与吸附量基本持平。这表明离子筛具有比较优异的循环吸附性能, 但是离子筛实际的吸附容量小于其理论吸附容量的  $1/3$ , 离子筛始终未达到饱和吸附状态, 这可能是因为离子筛在四面体间隙位的能垒低于八面体间隙位的能垒, 吸附锂时比较容易在四面体间隙位发生锂的嵌入/脱嵌反应, 而在八面体间隙位不发生或者很难发生锂的嵌入/脱嵌反应。

3 结论

- 1) 通过两步固相法制备了锂离子筛前驱体  $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ , 然后用一定浓度  $\text{HCl}$  溶液对前驱体进行洗脱, 从而获得了对  $\text{Li}^+$  有特定吸附作用的一种新型离子筛  $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , 且其基本骨架与前驱体的差异不大。
- 2) 一般情况下, 溶液  $\text{pH}$  值的升高有利于离子筛对  $\text{Li}^+$  的吸附, 碱性越强, 其吸附容量越大, 但在较强

的碱性溶液中离子筛的溶损也相应增加。

3)  $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  对  $\text{Li}^+$  的吸附动力学遵循伪二级动力学方程, 其拟合相关系数达 0.998 以上, 表明离子筛对  $\text{Li}^+$  的吸附为化学吸附过程。

4) 离子筛对不同浓度含  $\text{Li}^+$  溶液的吸附过程与 Langmuir 吸附等温方程的拟合比较好, 相关系数达 0.993 以上, 从而可知离子筛对  $\text{Li}^+$  的吸附为单层吸附。

5) 根据伪二级动力学方程式作出了  $\ln k_2 - T^{-1}$  的线性拟合图, 再通过求其斜率, 并结合阿累尼乌斯公式计算出吸附过程的活化能为 26.71 kJ/mol。离子筛对  $\text{Li}^+$  吸附过程的控制步骤并不由单一过程决定, 而是几个过程共同作用的结果。

6) 离子筛对  $\text{Li}^+$  与  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$  具有较好的分离性能, 对  $\text{Li}^+$  有较好的特定选择性。同时第 2 次循环以后, 离子筛的解吸量与吸附量基本持平, 且吸附容量随循环次数的增加衰减比较缓慢, 离子筛具有较好的循环吸附性能。

## REFERENCES

- [1] CHEN C H, LIU J, STOLL M E, HENRIKSENA G, VISSERSA D R, AMINEA K. Aluminium-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2004, 128: 278–285.
- [2] NAZRI G A, PISIOIA O. Lithium batteries: Science and technology[M]. Norwell: Kluwer Academic Publishers, 2003: 113–114.
- [3] 李明慧, 郑绵平. 锂资源的分布及其开发利用[J]. *科技导报*, 2003(12): 38–39.  
LI Ming-hui, ZHENG Mian-ping. Distribution and development of lithium resource[J]. *Science and Technology Review*, 2003(12): 38–39.
- [4] 封国富, 张 晓. 世界锂工业发展格局的变化和对中国锂工业的影响和对策[J]. *稀有金属*, 2003, 27(1): 57–61.  
FENG Guo-fu, ZHANG Xiao. Variation in feature of world lithium industry and its influence on lithium industry in China[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2003, 27(1): 57–61.
- [5] HAMZAOUI A H, M'NIF A, HAMMI H, ROKBANI R. Contribution to the lithium recovery from brine[J]. *Desalination*, 2003, 158: 221–224.
- [6] 綦鹏飞, 朱桂茹, 王 铎, 高从堦. 锂离子筛的制备及其吸附性能研究[J]. *功能材料*, 2010, 41(3): 856–861.  
QI Peng-fei, ZHU Gui-ru, WANG Duo, GAO Cong-jie. Preparation and adsorption properties of lithium ion sieve[J]. *Journal of Functional Materials*, 2010, 41(3): 856–861.
- [7] 董殿权, 吴延方, 刘维娜. 溶胶-凝胶法制备尖晶石型锂离子筛[J]. *青岛科技大学学报: 自然科学版*, 2007, 28(z1): 11–13.  
DONG Dian-quan, WU Yan-fang, LIU Wei-na. Sol-gel synthesis of lithium ion sieve with spinel structure[J]. *Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natural Science Edition*, 2007, 28(z1): 11–13.
- [8] 蒙丽丽, 韦 华, 李士霞, 文衍宣. 尖晶石型锰酸锂锂离子筛的合成研究[J]. *无机盐工业*, 2009, 41(3): 37–39.  
MENG Li-li, WEI Hua, LI Shi-xia, WEN Yan-xuan. Synthesis of spinel lithium manganate as lithium ion sieve[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2009, 41(3): 37–39.
- [9] 王 禄, 马 伟, 韩 梅, 孟长功. 高效锂离子筛吸附剂  $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  的软化学合成及吸附性能研究[J]. *化学学报*, 2007, 65(12): 1135–1139.  
WANG Lu, MA Wei, HAN Mei, MENG Chang-gong. 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[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2007, 65(12): 1135–1139.
- [10] 张克力, 孙聚堂, 袁良杰. 无机合成化学[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2004: 127–128.  
ZHANG Ke-li, SUN Ju-tang, YUAN Liang-jie. *Inorganic synthesis chemistry*[M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2004: 127–128.
- [11] CHITRAKAR R, KANO H, MIYAI Y, OOI K. Recovery of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent ( $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ) derived from  $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(9): 2054–2058.
- [12] 张碧泉.  $\text{MnO}_2$  的离子交换行为及其离子筛法提取锂[J]. *应用化学*, 1998, 15(5): 98–100.  
ZHANG Bi-quan. Ionic-exchange behaviour of  $\text{MnO}_2$  and selective adsorption of lithium ions by  $\text{MnO}_2$  ionic sieve[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 1998, 15(5): 98–100.
- [13] ZHOU Li-min, WANG Yi-ping, LIU Zhi-rong, HUANG Qun-wu. Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of  $\text{Hg}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ , and  $\text{Ni}(\text{II})$  ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres[J]. *Hazardous Materials*, 2009, 161(2): 995–1002.
- [14] BARKAT M, NIBOU D, CHEGROUCHE S, MELLAH A. Kinetics and thermodynamics studies of chromium(VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2009, 48(1): 38–47.
- [15] BENHAMMOU A, YAACOUBI A, NIBOU L, TANOUTI B. Adsorption of metal ions onto moroccan stevensite: Kinetic and isotherm studies[J]. *Colloid and Interface Science*, 2005, 282(2): 320–326.
- [16] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40(9): 1361–1403.
- [17] WANG Lu, MENG Chang-gong, HAN Mei, MA Wei. Lithium



- uptake in fixed-pH solution by ion sieves[J]. *Colloid and Interface Science*, 2008, 325(1): 31–40.
- [18] 傅献彩, 沈文霞, 姚天杨. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1999: 236–237.
- FU Xian-cai, SHEN Wen-xia, YAO Tian-yang. *Physical chemistry*[M]. Beijing: Higher Education Press, 1999: 236–237.
- [19] 李响, 魏荣卿, 刘晓宁, 方硕. 新型弱碱性阴离子交换树脂对  $\text{Cr(VI)}$  的吸附性能[J]. *环境科学与技术*, 2008, 31(10): 9–12.
- LI Xiang, WEI Rong-qing, LIU Xiao-ning, FANG Shuo. Adsorption properties of a new weakly basic ion-exchange resin for  $\text{Cr(VI)}$ [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 31(10): 9–12.
- [20] 李朝丽, 周立祥. 黄棕壤不同粒级组分对镉的吸附动力学与热力学研究[J]. *环境科学*, 2008, 29(5): 1406–1411.
- LI Zhao-li, ZHOU Li-xiang. Kinetics and thermodynamics of  $\text{Cd(II)}$  adsorption onto particle-sized fractions of yellow-brown soil[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(5): 1406–1411.
- [21] 唐嘉英, 李鑫, 应汉杰. 离子交换树脂吸附 TP5 的热力学和动力学研究[J]. *南京工业大学学报: 自然科学版*, 2006, 28(5): 79–83.
- TANG Jia-ying, LI Xin, YING Han-jie. Kinetics and thermodynamics for ion exchange of TP5 on NH1-resin[J]. *Journal of Nanjing University of Technology: Natural Science Edition*, 2006, 28(5): 79–83.

(编辑 陈卫萍)