

## $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 与 $\text{Na}^+$ 的离子交换\*

娄太平 李大纲 戴厚晨 唐书环 徐铁伟 高鸣

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004)

**摘要** 锂离子传导材料  $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$  是具有 NASICON 结构的功能材料, 与  $\text{Na}^+$  进行离子交换具有选择性高的特性. 研究了在不同温度条件下  $\text{NaCl}$  和  $\text{LiCl}$  水溶液中  $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$  上的  $\text{Na/Li}$  离子交换行为. 实验结果表明, 升高温度能显著提高  $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$  的  $\text{Na/Li}$  交换反应速率, 提高  $\text{LiCl}$  中杂质  $\text{Na}$  的分离效果.

**关键词:**  $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ , 离子交换, 氯化锂.

**中图分类号:** O645

锂是自然界中最轻的金属, 它具有较低的电负性, 较高电化学当量值, 化学性质活泼, 是理想电池负极材料和能源材料. 目前锂及其相关盐类的材料已成为信息产业、核能源、航空航天技术、新型材料及军事科技等行业重点开发领域, 具有极高科学价值和广阔商业前景<sup>[1-2]</sup>. 氯化锂是电解制金属锂的原料, 它的纯度是影响制备合格金属锂的主要因素. 氯化锂中较难分离的杂质是氯化钠, 由于其电解电位低于氯化锂而优先电解进入金属锂中, 从而影响了金属锂的纯度<sup>[3]</sup>. 因此, 分离氯化锂中的杂质钠, 是提高金属锂纯度的重要途径. 然而, 目前冶金化工常用的分离技术, 如离子交换、溶剂萃取、分步结晶、化学共沉淀、膜分离等难以将  $\text{LiCl}$  中的钠分离出去, 是目前亟待解决的难题.

目前研究结果表明, 锂离子传导材料  $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$  在  $\text{LiCl}$  水溶液中能与  $\text{Na}^+$  进行离子交换反应, 且几乎不受  $\text{pH}$  值的影响, 是分离  $\text{LiCl}$  中杂质  $\text{Na}$  非常有前途的无机离子交换材料<sup>[4-6]</sup>. 本文对  $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$  在水溶液中  $\text{Na/Li}$  离子交换机理、交换动力学进行了分析和讨论.

### 1 实验部分

#### 1.1 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 材料制备

采用文献[5]的制备方法, 用  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (均为分析纯), 按  $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$  (简称为 LTAP) 化学成分配置, 充分混合并在 650~850

℃下预烧 2~3 h. 预烧的物料粉碎磨细再混合制成块料, 在 950~1100 ℃下煅烧 20~30 h. 煅烧的产品经磨细, 制成平均粒度约为 3  $\mu\text{m}$  LTAP 粉末样品.

#### 1.2 样品及测定

将 1 g LTAP 浸泡在 100 mL 浓度为 0.25 mol·L<sup>-1</sup>  $\text{NaCl}$  水溶液中, 在选定的温度下不断搅拌, 搅拌一定时间后, 在相同温度下保温过滤. 过滤后的交换产物用蒸馏水充分洗涤后干燥, 样品进行 XRD 分析. 采用 Hitachi 180-80 型原子吸收分光光度计测试滤液中  $\text{Li}$  的含量, 以确定  $\text{Na/Li}$  离子交换率.

每次取浓度为 9 mol·L<sup>-1</sup> 氯化锂溶液 100 mL, 按 LTAP/ $\text{LiCl}$  为 1:40 和 1:100(质量比)的比例加入 LTAP 粉末浸泡搅拌. 在选定的温度下搅拌后, 过滤、烘干, 制成  $\text{LiCl}$  粉末试样, 并测定  $\text{LiCl}$  粉末试样中  $\text{Na}$  杂质含量.

### 2 结果和讨论

#### 2.1 温度影响及 LTAP 交换动力学

图 1 表明了在不同温度条件下的  $\text{NaCl}$  溶液中  $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$  (LTAP) 上  $\text{Na/Li}$  交换随浸泡时间变化行为. 由图可见, 在 303 K 的温度条件下, 浸泡 5 h, 其中的  $\text{Li}^+$  被  $\text{Na}^+$  交换的分数约为 50%; 而当温度达到 363 K 时, 同样浸泡 5 h,  $\text{Li}^+$  被  $\text{Na}^+$  交换的分数可达到约为 75%. 由此表明, 温度升高可显著提高 LTAP 上  $\text{Na/Li}$  交换的速率. LTAP 属于 NASICON 类化合物<sup>[7-8]</sup>, 在室温条件下是具有 NASICON 骨架的

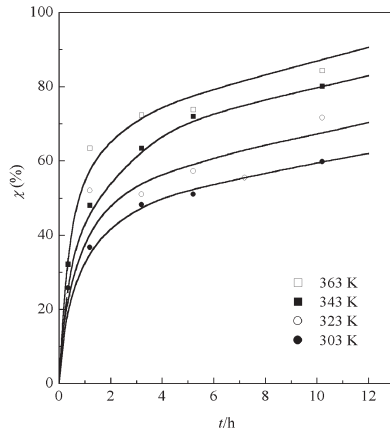


图1 NaCl 溶液中 LTAP 上 Na/Li 交换随时间变化  
Fig.1 Exchange fraction( $\chi$ ) of Na/Li in NaCl solution as a function of the infiltration time for  $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$  (LTAP)

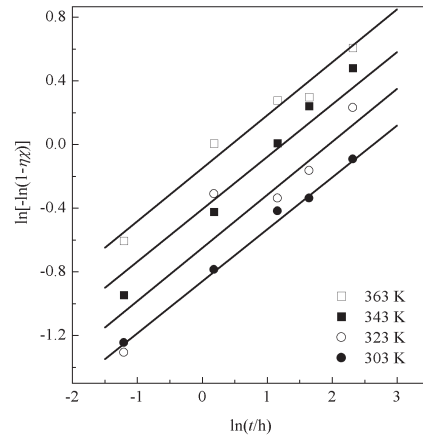


图3 NaCl 溶液中 LTAP 上 Na/Li 交换的  $\ln[-\ln(1-\eta\chi)]$  对  $\ln t$  图  
Fig.3  $\ln[-\ln(1-\eta\chi)]$  against  $\ln t$  of Na/Li ion-exchange of LTAP in NaCl solution

锂的快离子导体. 其骨架化合物为  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , 是 Li 离子导体和低热膨胀材料. 其晶体结构是由  $\text{TiO}_6$  八面体和  $\text{PO}_4$  四面体组成的三维  $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]^-$  骨架构成. Li 离子能通过骨架中两种不同系列的晶格节点间的狭缝运动. 锂具有较大的扩散系数和较高的导电性能<sup>[9-11]</sup>,  $\text{Li}^+$  很容易被溶液  $\text{Na}^+$  置换. 温度升高可提高  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  离子在溶液和 LTAP 内扩散速率, 从而加速了 LTAP 上 Na/Li 的交换反应. 因此, 升高温度有利于 LTAP 上 Na/Li 交换反应的进行.

图 2 给出了 363 K 温度下 LTAP 中的  $\text{Li}^+$  被  $\text{Na}^+$  交换的衍射图谱. 从衍射图谱可以看到,  $\text{Na}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$  的谱线强度随着交换时间的延长而增强, 而相应  $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$  的谱线强度在减弱. 因此, 从 XRD 衍射峰的变化可以推断, LTAP 交换反应是按方程(1)进行的.

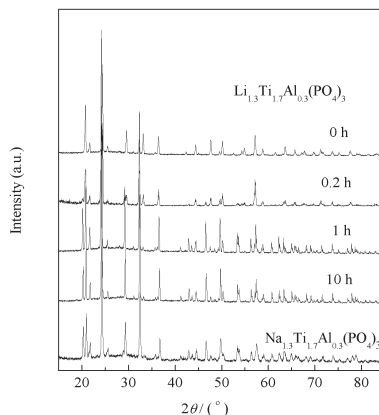
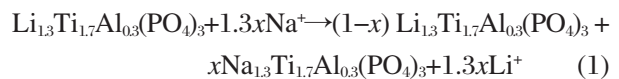


图2 LTAP 的 XRD 图  
Fig.2 XRD patterns for the LTAP after different infiltration times in NaCl solution at 363 K



固体颗粒 LTAP 与溶液两相接触进行离子交换反应, 包括几个过程, 即溶液中交换离子的对流扩散运动, 颗粒内部交换离子进行的扩散运动和离子交换反应, 被交换的离子在颗粒内部及溶液中进行的扩散运动等, 其过程较复杂. 若以  $\chi$  代表 LTAP 浸泡为  $t$  时 Na/Li 的交换分数, 则其相应 Na/Li 的交换反应动力学规律可近似用 JMAK 方程描述<sup>[6]</sup>,

$$\eta\chi = 1 - e^{-B(T)t^n} \quad (2)$$

这里  $B(T)$  是与温度相关的参数,  $n$  为时间因子; 其中  $\eta$  的取值与 LTAP 中交换的离子 Li 摩尔数  $\phi_0$  及溶液中交换离子 Na 的摩尔数  $\phi_1$  有关, 可近似取为

$$\eta = \begin{cases} 1 & \phi_0 \leq \phi_1 \\ \phi_0/\phi_1 & \phi_0 > \phi_1 \end{cases} \quad (3)$$

方程(2)两边取对数, 可得,

$$\ln[-\ln(1-\eta\chi)] = n\ln t + \ln B(T) \quad (4)$$

实验分别给出不同温度 LTAP 的  $\ln[-\ln(1-\eta\chi)]$  随  $\ln t$  变化曲线, 见图 3. 可以看到, 这些曲线基本上是直线, 直线的斜率即为  $n$ , 且这些直线在纵坐标轴上的截距即为  $\ln B(T)$  值. 这表明用 JMAK 方程描述 LTAP 上 Na/Li 交换反应的动力学过程是合适的.

## 2.2 LTAP 在高浓度氯化锂水溶液中交换动力学和温度影响

经 LTAP 离子交换后制成的 LiCl 粉末试样中钠杂质含量随浸泡时间的变化, 见图 4. 可以看到, 随着浸泡时间的增加, 杂质 Na 的含量显著减少. 在相同条件下, 温度升高可显著提高 LTAP 上 Na/Li

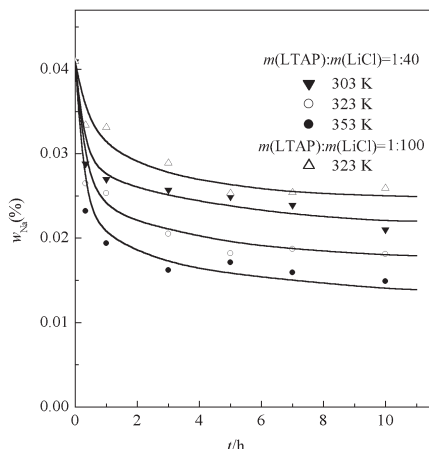


图4 LiCl在LTAP交换的产品中Na含量随浸泡时间的变化

Fig.4 The variation of concentration of Na in LiCl with the infiltration time of LTAP

交换的速率,降低杂质Na的含量.另外还表明,在相同条件和交换时间内,LTAP的含量高,杂质Na的含量低.这是由于溶液中杂质Na的量是一定的,LTAP的含量高,增加了溶液中杂质Na与LTAP接触交换反应的机会,因此分离效果好.

图5表明了相应LTAP上Na/Li交换分数随浸泡时间变化.可以看到,在相同条件下,温度升高可显著提高LTAP上Na/Li交换的速率,提高了LTAP的交换分数.相同交换时间内,LTAP的含量越低,其相应的交换分数则越高.这是由于,量少的LTAP粉末在相同时间内将有更多的机会与溶液中的Na离子接触.因而,在相同交换时间内,LTAP含量越低,相应交换分数则越高.

加入LTAP除LiCl中杂质Na(LTAP/LiCl为1:40

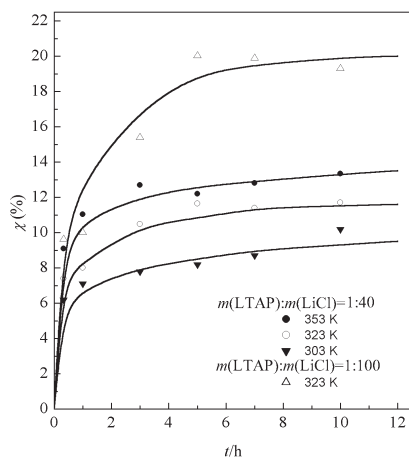


图5 LiCl溶液中LTAP上Na/Li交换分数随时间变化  
Fig.5 Exchange fraction( $\chi$ ) of Na/Li in LiCl solution as a function of the infiltration time for LTAP

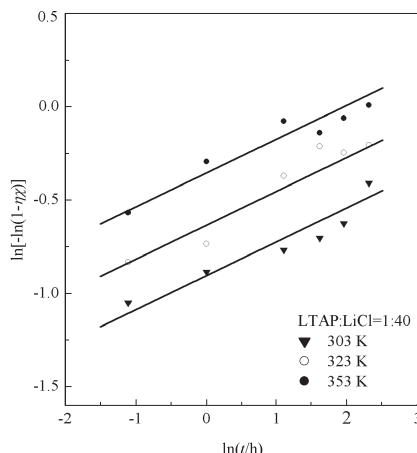


图6  $\ln[-\ln(1-\eta\chi)]$ 对 $\ln t$ 图

Fig.6  $\ln[-\ln(1-\eta\chi)]$  against  $\ln t$  for Na/Li ion-exchange of LTAP in LiCl solution<sup>[6]</sup>

(质量比);初始Na的浓度约为0.0409%)的实验中, $\eta \approx 4.76$ ,则LiCl试样中杂质Na与LTAP的交换行为也可近似用JMAK方程描述,见图6.

### 2.3 B(T)与温度的关系

B(T)是与温度相关的参数,可由Arrhenius半经验规则表述为

$$B(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

这里A为常数, $E_a$ 为表观反应活化能,R为气体常数.上述方程两边取对数,可得到方程(6).

$$\ln B(T) = \ln A - \frac{E_a}{kT} \quad (6)$$

图7分别给出了在NaCl和LiCl溶液中LTAP的 $\ln B(T)$ 随 $T^{-1}$ 的变化曲线.可以看到,这些曲线基

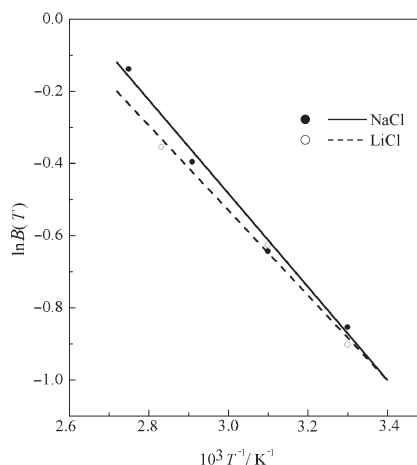


图7 LTAP在NaCl和LiCl溶液中 $\ln B(T)$ 对 $T^{-1}$ 图  
Fig.7  $\ln B(T)$  against  $T^{-1}$  for LTAP in NaCl and LiCl solutions

本上是直线,也就是说,方程(5)能较好的描述 LTAP 的随温度的变化特征.

### 3 结 论

实验结果表明,升高温度能显著提高 LTAP 上 Na/Li 交换反应速度,提高 LiCl 中杂质 Na 的分离效果. 在 NaCl 和 LiCl 水溶液中, LTAP 上的 Na/Li 离子交换动力学可近似由 JMAK 方程和 Arrhenius 半经验规则描述.

#### References

- Zhang, M. J.; Guo, Q. F. *Journal of Salt Lake Research*, **2001**, **9** (3): 52 [张明杰, 郭清富. 盐湖研究(*Yanhu Yanjiu*), **2001**, **9**(3): 52]
- Zhang, Y. *Xinjiang Nonferrous Metals*, **1999**, **4**: 52 [张 鹰. 新疆有色金属(*Xinjiang Youse Jinshu*), **1999**, **4**:52]
- Lan, H. C.; Zhao, W. *Xinjiang Nonferrous Metals*, **1996**, **1**:55 [兰海苍, 赵 炜. 新疆有色金属(*Xinjiang Youse Jinshu*), **1996**, **1**:55]
- Lou, T. P.; Li, D. G.; Pan, R.; Zhang, H. P. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2003**, **19**(9): 839 [娄太平, 李大纲, 潘 蓉, 张慧平. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003**, **19**(9): 839]
- Ono, A. *J. Mat. Sci.*, **1984**, **19**: 2691
- Gulens, J.; Hildebrandt, B. W.; Canaday, J. D.; Kuriakose, A. K.; Weat, T. A.; Ahmad, A. *Solid State Ionics*, **1989**, **35**:45
- Hong, H. Y. P. *Mat. Res. Bull.*, **1976**, **11**: 173
- Mbandza, A. , Bordes, R. E.; Courtine, P. *Mat. Res. Bull.*, **1985**, **20**:251
- Subramanian, M. A.; Subramanian, R.; Clearfield, A. *Solid State Ionics*, **1986**, **18-19**: 562
- Aono, H.; Sugimoto, E. *J. Electrochem. Soc.*, **1989**, **136**(2):590
- Aono, H.; Sugimoto, E.; Sadaoka, Y.; Imaoka, N.; Adachi, G. *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, **137**(4):1023

## The Ion Exchange Behavior of Na/Li for the Lithium Ion Conductor $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ \*

LOU, Tai-Ping LI, Da-Gang DAI, Hou-Chen TANG, Shu-Huan XU, Tie-Wei GAO, Ming  
(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004)

**Abstract** The lithium ion conductor  $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$  is a NASICON structural functional material, which has very high selectivity of ion exchange for  $\text{Na}^+$ . The effects of temperature on Na/Li ion exchange reaction for the  $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$  in sodium chloride and lithium chloride solutions were investigated. The experimental results show that the Na/Li ion exchange reaction rate increases obviously for  $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$  with increasing temperature in the same infiltration time, and the  $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$  is very effective to separate sodium impurity from lithium chloride solution.

**Keywords:**  $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ , Ion exchange, Lithium chloride