

引用本文: 马骏洲, 王邹彪, 姚浩然, 陈亚, 石西昌. 多孔钛系锂离子筛的制备和吸附过程研究 [J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(2): 156-166.

Citation: MA Jun-zhou, WANG Zou-biao, YAO Hao-ran, CHEN Ya, SHI Xi-chang. Study on the Preparation and Adsorption Process of Porous Titanium Lithium-Ion Sieve [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(2): 156-166.

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2025)02-0156-11

DOI: 10.16026/j.cnki.ica.2025020156

多孔钛系锂离子筛的制备和吸附过程研究*

马骏洲, 王邹彪, 姚浩然, 陈亚, 石西昌**

(中南大学冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘要: 偏钛酸锂 (Li_2TiO_3) 型锂离子筛是一种性能优良的锂离子吸附剂, 但是人工合成的 Li_2TiO_3 为粉状材料, 在工业应用过程中存在难过滤、溶损高等问题, 而利用悬浮造粒技术对粉体成型可以解决这些问题。文章以苯乙烯和二乙烯苯为聚合单体, 甲苯为致孔剂, 将经过硅烷修饰的粉状 Li_2TiO_3 造粒成型为具有多孔结构的粒状钛系锂离子筛; 研究了该锂离子筛在不同条件下的吸附性能, 并对其吸附过程进行了动力学和热力学拟合分析。结果显示, 该多孔钛系锂离子筛的最佳吸附环境 pH 为 11, 在最佳吸附条件下的平衡吸附容量为 5.47 mg/g; 其吸附动力学过程符合准二阶动力学模型, 等温吸附过程符合 Langmuir 模型, 对 Li^+ 的吸附过程是一种单层的化学吸附。在对玻利维亚盐湖卤水中的循环吸附实验中, 其对 Li^+ 的吸附表现出较强的选择性, Li^+ 与 Mg^{2+} 、 Na^+ 的分离系数 ($\alpha_{\text{Mg}}^{\text{Li}}$ 和 $\alpha_{\text{Na}}^{\text{Li}}$) 分别为 97.43 和 179.45, 在多次循环吸附后仍然保持较为稳定的平衡吸附容量。

关键词: 偏钛酸锂, 锂离子筛, 造粒, 动力学, 热力学

中图分类号: O647 **文献标志码:** A

1 前言

锂作为新能源领域中一种重要的金属元素, 随着近年来新能源技术的开发和应用, 锂资源的需求量逐渐提高^[1,2]。含锂材料被广泛应用于航天、玻璃和电池等领域, 其中锂在电池领域的应用尤其广泛^[3]。与传统的铅酸电池相比, 锂离子电池具有比能量高、使用周期长、功率高等特点, 被广泛应用于新能源汽车生产、电器制造等相关产业^[4]。

自然界中锂资源的存在形式为固态矿物资源和液态矿床资源, 锂的提取方法因其存在形式不同而有所区别^[5]。锂辉石和锂云母等含锂矿石是固态锂资源主要的存在形式。传统矿石提锂技术的成本较高且会产生较多的废弃物, 且由于矿石

提锂技术发展较早, 长期的开发使得矿石锂资源面临着枯竭问题^[6]。除了固态锂资源外, 含锂的盐湖卤水、地下卤水等也是一种重要的液态锂资源。数据显示, 全球的液态锂资源总量约为 2000 亿 t, 是固态锂资源的近 2000 倍^[7-9]。但是, 液态锂资源中杂质离子种类多、浓度高, 而锂离子 (Li^+) 浓度低, 因此液态锂的分离提纯存在一定难度。快速、高效、稳定的液态锂提取技术已成为目前的研究热点^[10]。

国内外的研究人员研究并开发了多种液态锂提取技术, 如膜过滤法^[11]、萃取剂萃取法^[12]、电化学法^[13]以及吸附法^[14]等, 其中基于锂离子筛的吸附法由于具有操作简单、经济环保、效果稳定等优点被广泛研究。常用的锂离子筛根据核心元素不同分为铝系^[15]、锰系^[16]和钛系^[17],

* 收稿日期: 2024-07-03

作者简介: 马骏洲 (2000—), 硕士研究生.

**通信作者: 石西昌, E-mail: xichangshi@csu.edu.cn

其中钛系锂离子筛相较于另外2种锂离子筛在提锂过程中表现出更高的离子选择性、结构稳定性以及更低的溶损^[18]。但是，人工合成的钛系锂离子吸附剂前驱体偏钛酸锂(Li_2TiO_3)为粉状材料，在提锂工业生产中存在分离难、溶损高等问题，而通过对粉状材料进行成型可以有效解决此问题^[19-22]。Chen等^[23]使用琼脂对粉状钛系锂离子筛进行成型，制备了一种颗粒状多孔钛系锂离子筛，实验数据显示其分离效果显著且有望从地热水中实现锂资源的高效回收。Yang等^[24]使用PVC基体制备了一种HTO-PVC钛系锂离子筛，该材料具有较大的比表面积且在盐湖卤水吸附实验中表现出良好的循环吸附性能，并且可保持较低的 Ti^{4+} 溶损。姚浩然等^[25]采用低温悬浮聚合造粒，使用正庚烷作为致孔剂，合成了一种锰钛复合锂离子筛，具体研究了其在卤水中的吸附循环性能，并对其吸附动力学过程进行了分析。

悬浮造粒成型技术的核心是利用苯乙烯、二乙烯苯等聚合单体之间的聚合反应，将粉状锂离子筛包裹其中实现锂离子筛的成型。该技术具有操作简单、成型效果稳定等优点，有利于工业化推广。本研究使用悬浮造粒技术对粉状 Li_2TiO_3 进行成型，并添加甲苯作为致孔剂，合成了一种多孔钛系锂离子筛；对成型后的锂离子筛的吸附性能进行了研究，并对其吸附行为进行了动力学和热力学分析。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂：十二烷基苯磺酸钠、辛基三甲氧基硅烷、苯乙烯、甲苯、碳酸锂(Li_2CO_3)、二氧化钛(TiO_2)、无水碳酸钠(Na_2CO_3)、碳酸氢钠(NaHCO_3)、氯化锂(LiCl)，以上试剂均来自国药集团化学试剂有限公司；二乙烯苯，来自上海麦克林生化科技有限公司；盐酸(HCl)，来自成都市科隆化学品有限公司。以上试剂均为分析纯。

仪器：ICAP7400radial电感耦合等离子体发射光谱仪，美国赛默飞科技公司；JSM-7900F冷场发射扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)，日本电子株式会社；全自动比表面积分析仪器(ASAP2020HD88)，

美国康塔仪器公司；2Empyrean 2 X射线衍射仪(X-Ray Diffractometer, XRD)，荷兰帕纳科公司；Nicolet iS50傅里叶变换红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)，赛默飞世尔科技公司；接触角测定仪(RM-CA07)。

2.2 悬浮造粒制备多孔钛系锂离子筛

2.2.1 Li_2TiO_3 粉末的制备

将 Li_2CO_3 和 TiO_2 按照摩尔比1.01:1准确称量，并添加适量乙醇混合研磨，而后将混料放入烘箱，在100℃下烘干。将烘干后的样品转移至刚玉坩埚，在850℃的条件下进行煅烧反应，使用固相法制备 Li_2TiO_3 粉末^[26,27]。反应结束后，待反应产物冷却至室温后经机械研磨得到 Li_2TiO_3 粉末。

2.2.2 Li_2TiO_3 粉末的表面修饰

悬浮造粒前需要对 Li_2TiO_3 粉末进行疏水性修饰，以保证粉状锂离子筛可以稳定存在于有机相中，保证造粒效果稳定^[28]。具体操作方法为：将20 g Li_2TiO_3 粉末分散在200 mL质量浓度为1.0 g/L的十二烷基苯磺酸钠溶液中；然后向其中添加一定量的辛基三甲氧基硅烷，在65℃的条件下恒温搅拌反应2 h；反应结束后，将过滤得到的粉体转移至烘箱中，在120℃条件下继续反应4 h后得到最终的改性 Li_2TiO_3 。使用乙醇洗涤改性 Li_2TiO_3 以去除残留在改性 Li_2TiO_3 表面的硅烷偶联剂。按照添加的偶联剂质量分数的不同，将改性粉命名为LTO-x% ($x=0, 1, 2, 3$)。

2.2.3 多孔钛系锂离子筛的制备

称取一定质量的明胶和聚乙烯醇并将其溶解于超纯水中制得水相。将苯乙烯、二乙烯苯和甲苯按照体积比1:1:3混合均匀制得有机相。称取40 g改性 Li_2TiO_3 添加至500 mL反应釜中，并向其中添加100 mL有机相和300 mL水相。在反应温度为85℃与搅拌浆转速为300 r/min的条件下，搅拌反应4 h后得到成型的粒状锂离子筛。将颗粒转移至索式提取器，在乙醇的作用下循环蒸脱12 h，以充分脱除其中的致孔剂甲苯。最后将颗粒装柱，在0.5 mol/L HCl的活化作用下，循环转型8 h后得到多孔钛系锂离子筛。悬浮造粒工艺制备多孔钛系锂离子筛的流程如图1所示。

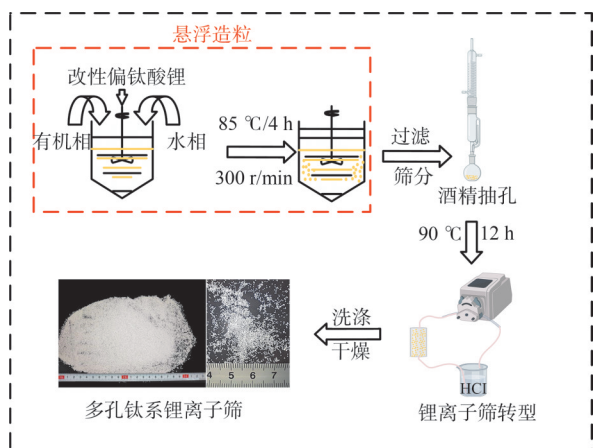


图1 悬浮造粒工艺制备多孔钛系锂离子筛的流程。

Figure 1 Process of preparing porous titanium lithium-ion sieve by suspension granulation.

2.3 吸附实验

2.3.1 吸附

准确称取锂离子筛 5 g 进行实验，量取 200 mL Li^+ 浓度为 400 mg/L 的 LiCl 溶液于 250 mL 烧杯中进行吸附实验。调节溶液的 pH 值变化范围为 9~12，在 303.15 K 的条件下循环吸附 24 h，定期测量溶液中 Li^+ 浓度，计算吸附量，其计算公式为：

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

式中： Q_t 为吸附时长为 t 时离子筛的吸附量，mg/g； C_0 、 C_t 分别为溶液在初始时刻的 Li^+ 浓度和吸附时长为 t 时的 Li^+ 浓度，mg/L； V 为吸附溶液体积，L； m 为吸附剂质量，g。

2.3.2 吸附动力学

准确称取锂离子筛 5 g 进行实验，分别使用 Li^+ 浓度为 200、400 和 600 mg/L 的 LiCl 溶液 200 mL 进行吸附，控制吸附体系的 pH 为 11 ± 0.5 ，在 303.15 K 的条件下循环吸附 24 h，定期检测锂离子浓度，使用拟一阶和拟二阶动力学模型对实验数据进行拟合分析，二者对应的拟合公式为：

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (3)$$

式中： Q_e 为离子筛在吸附平衡时的吸附量，mg/g； K_1 、 K_2 分别为对应模型参数。

2.3.3 吸附等温线

准确称取锂离子筛 5 g 进行实验，使用

200 mL Li^+ 浓度为 400 mg/L 的 LiCl 溶液进行吸附，调节吸附温度分别为 303.15、313.15、323.15、333.15 K，循环吸附 15 h，定期检测锂离子浓度并使用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对实验数据进行拟合分析，二者对应的拟合公式为：

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \quad (4)$$

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (5)$$

式中： Q_m 为最大吸附容量，mg/g； C_e 为吸附平衡时溶液的 Li^+ 浓度，mg/L； K_L 、 K_F 分别为 2 种模型对应的参数。

2.3.4 离子选择性

为了进一步确定此多孔钛系锂离子筛对 Li^+ 的特异性吸附作用，本研究使用玻利维亚含锂卤水进行竞争吸附实验，并计算吸附平衡时该锂离子筛对于不同离子的分离系数 α_M^{Li} ($M = \text{Na}$ 、 Mg 、 K)。分离系数反映的是吸附剂特异性地从混合离子溶液中分离出某种离子的强度，数值越高说明选择特异性越强，分离效果越好，分离系数的计算公式为：

$$K = \frac{(C_0 - C_e)V}{m \times C_e} \quad (6)$$

$$\alpha_M^{\text{Li}} = \frac{K_{\text{Li}}}{K_M} \quad (7)$$

3 结果与讨论

3.1 多孔钛系锂离子筛制备结果与表征

3.1.1 Li_2TiO_3 粉末制备结果

Li_2TiO_3 晶体结构的稳定性对其吸附性能有一定影响。晶体结构稳定的 Li_2TiO_3 在循环吸附过程中 Ti^{4+} 的溶损更小、吸附容量稳定。不同煅烧时间下制备的 Li_2TiO_3 的 XRD 结果如图 2 所示。所制备的 Li_2TiO_3 在 18.4° 、 20.2° 、 35.8° 、 43.6° 、 47.7° 、 57.5° 、 63.4° 和 66.8° 的衍射角度下出现较为尖锐的特征峰，分别对应材料的 (002)、(110)、(-131)、(-133)、(-204)、(006)、(-206) 和 (062) 晶面。对比特征峰发现，随着煅烧时间的延长，制备的 Li_2TiO_3 的衍射峰逐渐尖锐，峰强度逐渐增加，这说明合成晶体的晶型逐渐稳定，当煅烧时长为 12 h 时，制备的 Li_2TiO_3 的峰型最为尖锐，晶型最为稳定。

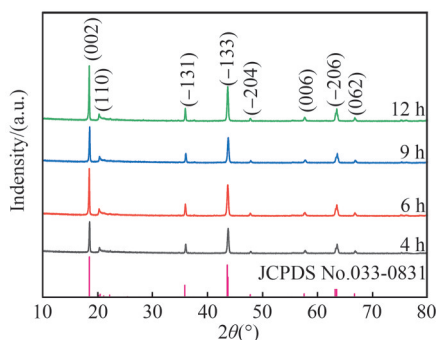


图2 不同煅烧时间下制备的 Li_2TiO_3 的XRD.
Figure 2 XRD of Li_2TiO_3 synthesized at different calcination time.

3.1.2 Li_2TiO_3 粉末的修饰结果

辛基三甲氧基硅烷的结构式为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 由于其有机碳链较长且有机端只具C—C单键, 其改性效果较好且稳定。其改性原理为: 利用其水解产生的一OH与 Li_2TiO_3 表面的一OH发生的缩聚反应将硅烷偶联剂接枝在 Li_2TiO_3 表面, 以改变其亲水性^[29]。为表征 Li_2TiO_3 的改性效果, 取1g改性样品压制成片, 以水为介质对改性 Li_2TiO_3 的接触角进行测定。图3显示的是不同偶联剂添加量下改性 Li_2TiO_3 的接触角测试结果。随着改性剂添加量的增加, 材料的接触角逐渐从 38.21° 增加至 141.72° , 材料的憎水性逐渐增强, 改性效果逐渐明显。

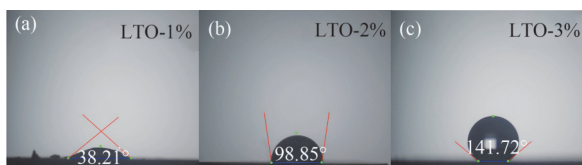


图3 LTO-x%的接触角测定效果: (a) LTO-1%; (b) LTO-2%; (c) LTO-3%.
Figure 3 Contact angle measurement of LTO-x%: (a) LTO-1%; (b) LTO-2%; (c) LTO-3%.

为进一步表征硅烷偶联剂在 Li_2TiO_3 上的接枝效果, 使用FTIR对改性 Li_2TiO_3 进行表征, 结果如图4所示。随着偶联剂添加量的增加, 改性 Li_2TiO_3 的特征吸收峰逐渐明显。对比未改性的 Li_2TiO_3 , 改性 Li_2TiO_3 在 2926 、 2858 和 1078 cm^{-1} 处出现吸收峰, 分别对应偶联剂分子中的一 CH_2 —和 Si—O—C , 结合接触角表征, 这说明硅烷偶联剂已经成功接枝在 Li_2TiO_3 表面。改性 Li_2TiO_3 的XRD表征结果如图5所示。对比未改

性的 Li_2TiO_3 , 改性 Li_2TiO_3 的XRD峰型和峰强均未发生改变, 说明一定质量分数的硅烷偶联剂改性对 Li_2TiO_3 的晶体结构并不会产生影响。

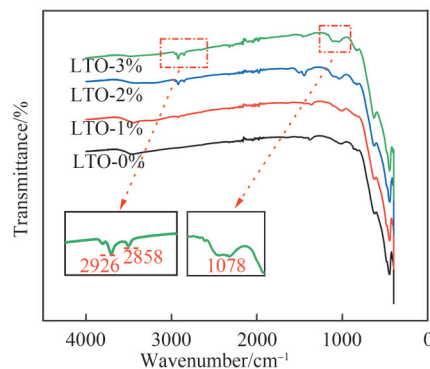


图4 LTO-x%的FTIR.
Figure 4 FTIR of LTO-x%.

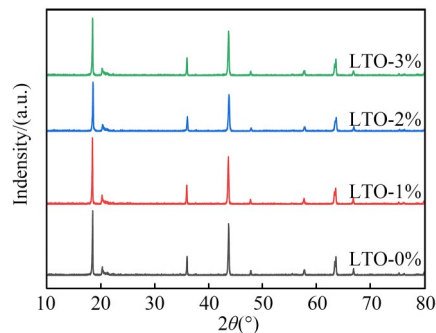


图5 LTO-x%的XRD.
Figure 5 XRD of LTO-x%.

3.1.3 多孔钛系锂离子筛的SEM和孔隙结构表征

将制备的多孔钛系锂离子筛前驱体进行SEM表征, 结果如图6所示。在致孔剂甲苯的作用下, 锂离子筛呈现出一种多孔的结构, 实现了卤水在锂离子筛内部的出入, 保证了吸附效率。图6(a)为锂离子筛前驱体表面的微观整体形貌, 图6(b)~(c)为锂离子筛前驱体表面的微观局部形貌。对比发现, 锂离子筛前驱体整体形貌近似球形且其表面附着一定量的 Li_2TiO_3 粉末, 具有丰富的孔隙结构。图6(d)为锂离子筛内部的微观整体形貌, 图6(e)、图6(f)为内部的微观局部形貌, 图中显示此离子筛内部也存在大量的孔隙结构, 并且孔道内壁也附着粉状 Li_2TiO_3 。

多孔钛系锂离子筛具有丰富的孔隙结构, 其比表面积测试结果如图7所示。未添加致孔剂的

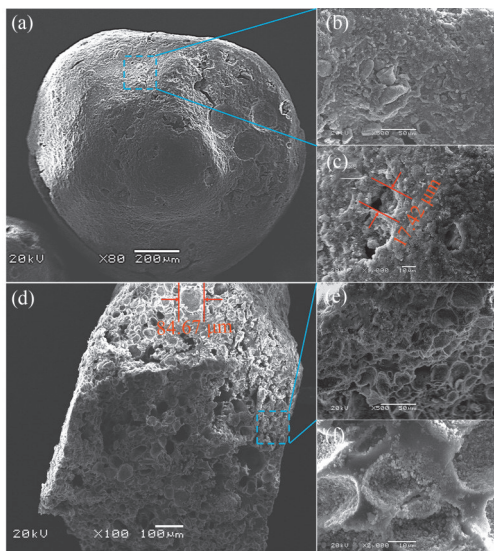


图6 多孔钛系锂离子筛表面及内部的SEM。(a)颗粒外表面的SEM, (b)、(c)颗粒外表面的微观形貌; (d)颗粒内部的SEM, (e)、(f)颗粒内部结构的微观形貌。

Figure 6 SEM of the surface and interior of the porous titanium lithium-ion sieve.(a) SEM of the particle's external surface, (b)、(c) microscopic morphology of the particle's external surface;(d) SEM of the particle's interior, (e)、(f) microscopic morphology of the internal structure of the particle.

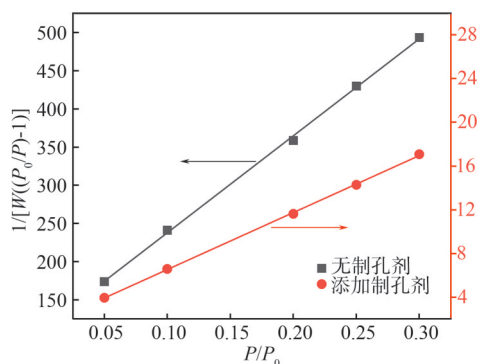


图7 不同锂离子筛的比表面积数据拟合。

Figure 7 Data fitting of specific surface area of different lithium-ion sieves.

锂离子筛的比表面积仅为 $2.517 \text{ m}^2/\text{g}$, 而添加致孔剂的锂离子筛的比表面积达到了 $78.91 \text{ m}^2/\text{g}$, 相较于未添加致孔剂的锂离子筛的比表面积有了较大的提升。该多孔钛系锂离子筛的吸附等温线和孔径分析结果如图8所示, 材料的平均孔径为 7.03 nm , 平均孔容为 $0.12 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。其吸附等温线近似于IV型吸附等温线, 说明该锂离子筛的表面与吸附质之间的作用力较强, 且主要为单层吸附。

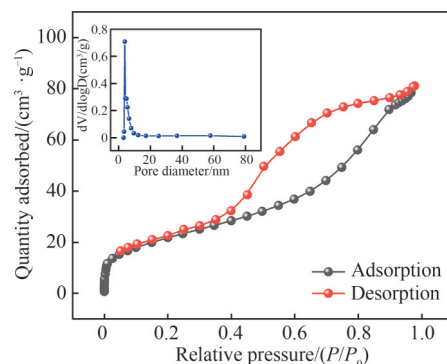
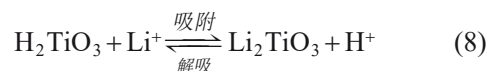


图8 多孔钛系锂离子筛的吸附等温线和孔径分析。
Figure 8 Adsorption isotherm and pore size analysis of porous titanium lithium-ion sieve.

3.2 多孔钛系锂离子筛的吸附性能

多孔钛系锂离子筛对 Li^+ 的特异性吸附原理主要是离子交换, 其吸附-解吸反应如式(8)所示。



吸附时, 溶液中的 Li^+ 进入吸附剂, 吸附剂中的 H^+ 进入溶液, 从而实现 H^+ 与 Li^+ 的交换; 解吸时, Li_2TiO_3 中的 Li^+ 与溶液中的 H^+ 进行交换, Li^+ 进入溶液中, 溶液中的 H^+ 进入吸附剂中。由于此交换过程受到 Li_2TiO_3 晶体结构的限制, 仅允许 Li^+ 的出入, 进而实现了对 Li^+ 的特异性吸附。此吸附过程受吸附环境的温度、pH等多种因素的影响。

3.2.1 pH对离子筛吸附过程的影响

溶液的pH会对锂离子筛的吸附性能产生影响, 图9、图10分别展示的是在不同pH条件下溶液中 Li^+ 浓度随吸附时间的变化以及平

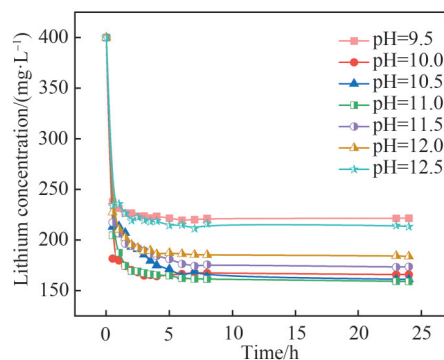


图9 不同pH条件下 Li^+ 浓度随时间变化。

Figure 9 Changes of lithium-ion concentration with time under different pH conditions.

衡吸附容量随 pH 的变化情况。当溶液 pH 为 9~11 时, 锂离子筛的平衡吸附容量随 pH 的上升而上升, 当 pH 达到 11 时平衡吸附容量达到最大值 4.74 mg/g。这是由于在吸附过程中, 溶液中的 H^+ 会与 Li^+ 竞争锂离子筛中的吸附活性位点, 当 pH 上升时, 溶液中 H^+ 含量逐渐降低, 竞争能力下降, 而 Li^+ 的相对竞争强度上升, 使得锂离子筛的平衡吸附容量上升。但当溶液的 pH 进一步上升时, 锂离子筛的吸附容量又呈现下降趋势。这种现象一方面是由于在高碱性的吸附环境下, 离子筛的溶解损失较高, 部分锂离子筛的微观分子结构被破坏, 活性位点减少, 影响了溶液中 Li^+ 和离子筛之间的交换作用; 另一方面是由于在高 pH 环境下, 锂离子筛宏观结构上的部分孔隙结构被破坏, 孔洞内部的 H_2TiO_3 与外溶液接触能力下降。

3.2.2 锂离子筛的吸附动力学

在工业应用中, 吸附速率较快的锂离子筛

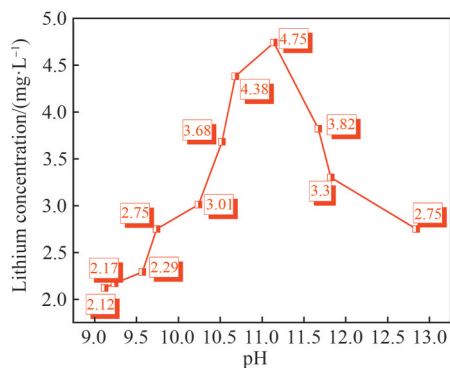
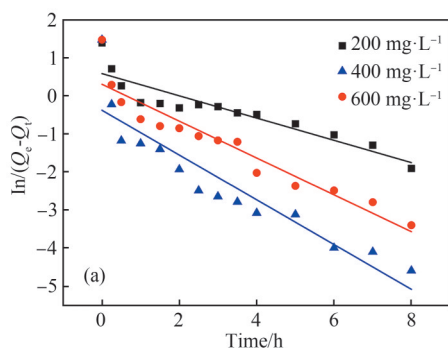


图10 不同pH条件下锂离子筛吸附容量变化。

Figure 10 Changes of adsorption capacity of lithium-ion sieve under different pH conditions.



具有更大的优势, 因其可以在较短的时间内吸附更多的 Li^+ 。图 11 显示的是在不同初始 Li^+ 浓度下锂离子筛吸附量的变化。结果显示, 在不同初始 Li^+ 浓度的溶液中, 锂离子筛均可以在较短的时间内达到吸附平衡, 但吸附速率会随初始 Li^+ 浓度的提高而加快。当吸附时间为 1 h 时, 该锂离子筛在 Li^+ 浓度为 200、400 和 600 mg/L 的溶液中的吸附量分别达到 2.982、3.819 和 4.208 mg/g, 分别占据其平衡吸附容量的 74.14%、88.10% 和 96.65%, 此锂离子筛表现出较高的锂离子吸附效率。

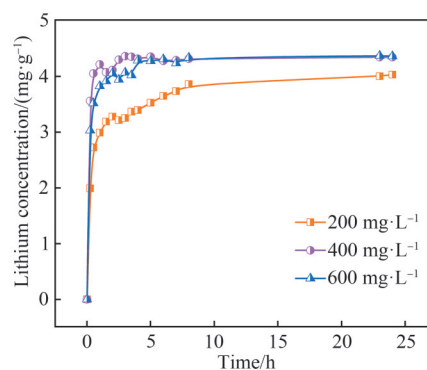


图11 不同初始 Li^+ 浓度下锂离子筛吸附量随时间变化。

Figure 11 Changes of adsorption capacity of lithium-ion sieve with time at different initial lithium concentrations.

为进一步分析其吸附动力学, 使用准一阶和准二阶动力学模型对其吸附数据进行拟合, 拟合效果如图 12 所示, 2 种模型的动力学参数如表 1 所示。3 种初始浓度下的吸附数据的准二阶动力学模型的拟合值均为 0.999, 均大于对应的准一阶动力学模型的拟合值。并且由准二阶动力学模型计算出的理论平衡吸附容量 (4.091、

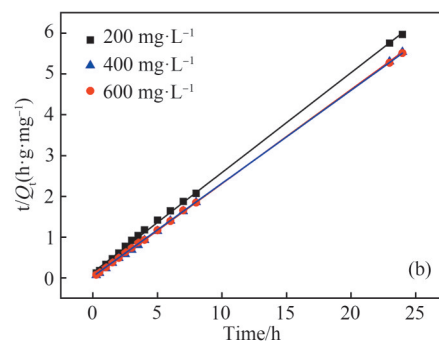


图12 锂离子筛吸附过程的动力学拟合: (a) 准一阶; (b) 准二阶。

Figure 12 Dynamics fitting of lithium-ion sieve adsorption process: (a) quasi-first-order; (b) quasi-second-order.

4.344、4.391 mg/g) 更接近于实际平衡吸附容量 (4.022、4.335、4.354 mg/g)。这说明此多孔钛系

锂离子筛吸附锂离子的过程主要为化学吸附, 而非简单的物理吸附。

表1 准一阶和准二阶动力学模型拟合数据。

Table 1 Fitting data of quasi-first-order and quasi-second-order kinetic models.

C_0 /(mg·L ⁻¹)	准一阶动力学			准二阶动力学			Q_e 实验值 (mg·g ⁻¹)
	Q_{e1} (mg·g ⁻¹)	K_1 (h ⁻¹)	R^2	Q_{e2} (mg·g ⁻¹)	K_2 (g·mg ⁻¹ ·h ⁻¹)	R^2	
200	1.786	0.292	0.839	4.091	0.427	0.999	4.022
400	0.686	0.587	0.833	4.344	4.506	0.999	4.335
600	1.357	0.484	0.893	4.391	1.255	0.999	4.354

3.2.3 吸附等温线

吸附等温线反映的是环境温度对吸附行为的影响, 图13显示的是在不同温度下锂离子筛的吸附量随时间的变化情况。当环境温度为303.15 K时, 锂离子筛的吸附速率较慢, 达到平衡后吸附量为4.72 mg/g; 随着温度逐渐升高, 吸附过程的反应速率加快, 且最终的平衡吸附容量也在逐渐提高, 在333.15 K条件下最终的平衡吸附容量提高至5.47 mg/g。

图14(a)~(b)分别展示的是锂离子筛吸附过程在Langmuir模型和Freundlich模型下的拟合效果, 模型拟合数据如表2所示。数据显示, 在不同温度下, 使用Langmuir模型计算的拟合值均高于对应的Freundlich模型计算的拟合值, 证明多孔钛系锂离子筛吸附锂离子

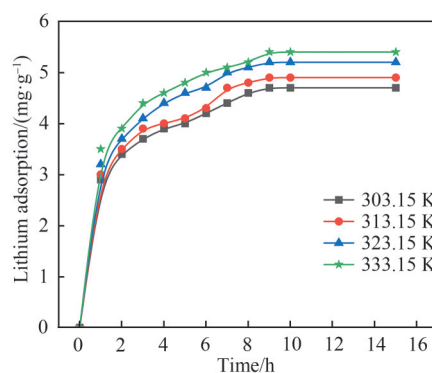


图13 不同温度下吸附量随时间变化。

Figure 13 Adsorption capacity changes with time at different temperatures.

过程主要是单层吸附。温度升高, 锂离子筛的平衡吸附容量会逐渐提高, 吸附速率也会加快。

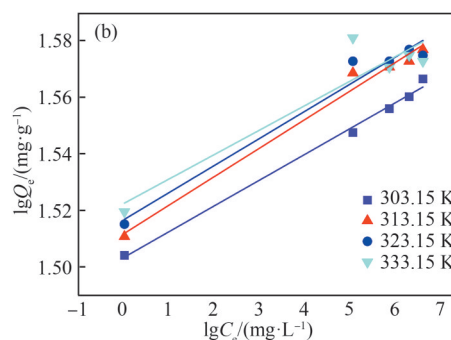
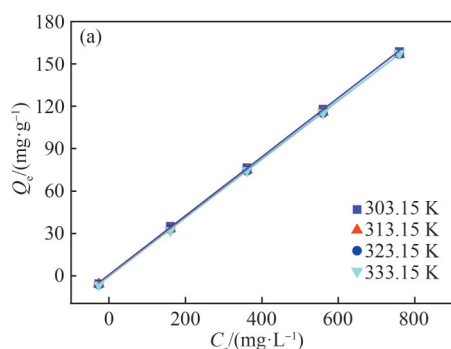


图14 锂离子筛吸附过程的热力学拟合: (a) Langmuir模型; (b) Freundlich模型。

Figure 14 Thermodynamic fitting of lithium-ion sieve adsorption process: (a) Langmuir model; (b) Freundlich model.

3.2.4 吸附热力学

为进一步探究该吸附过程, 对此锂离子筛吸附过程进行热力学分析, 计算其在不同吸附温度下的热力学参数值 (包括 ΔG^\ominus 等), 并计算 ΔH 和 ΔS , 其具体热力学计算公式为:

$$K_d = \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{Li}^+)} \quad (9)$$

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K_d \quad (10)$$

$$\ln K_d = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (11)$$

表2 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合数据.

Table 2 Fitting data of Langmuir and Freundlich models.

T(K)	Langmuir 模型			Freundlich 模型			Q_e 实验值 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
	Q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K_l ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	R^2	K_F ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)	$1/n$	R^2	
303.15	4.779	0.228	0.999	4.497	0.009	0.992	4.72
313.15	4.836	0.878	0.999	4.535	0.010	0.981	4.91
323.15	4.819	-0.583	0.999	4.558	0.009	0.959	5.23
333.15	4.807	-0.279	0.999	4.584	0.009	0.848	5.47

式中: K_d 为反应的平衡常数; $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{Li}^+)$ 分别为反应达到平衡时溶液的 H^+ 和 Li^+ 浓度, mol/L ; R 为热力学常数, 取 $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T 为温度, K 。通过计算可以得到不同温度下的 ΔG^\ominus , 同时通过绘制 $\ln K_d$ 和 $1/T$ 之间的拟合曲线, 计算截距和斜率便可得出此时的 ΔH 和 ΔS 。

图 15 显示的是在不同初始温度条件下锂离子筛吸附过程的热力学参数拟合效果, 拟合值为 0.992, 具体热力学参数计算结果见表 3。此吸附过程的 ΔH 为 15.819 kJ/mol , ΔS 为 -10.614 J/mol 。 $\Delta H > 0$, 说明此过程为吸热反应, 体系升温有利于吸附反应的进行; $\Delta S < 0$, 说明在吸附过程中, 体系趋向于稳定, 混乱度降低, 体系熵减少。与此同时, 在不同初始温度条件下计算出的 ΔG^\ominus 均大于 0, 说明此吸附反应自发发生的可行性受溶液中 H^+ 的浓度控制。当溶液中 H^+ 的浓度较低时, 此吸附过程可以正向进行; 而当溶液中 H^+ 的浓度较高时, 反应将向反方向进行, 发生锂离子筛的解吸反应, 即锂离子筛中的 Li^+ 被 H^+ 交换至溶液中。

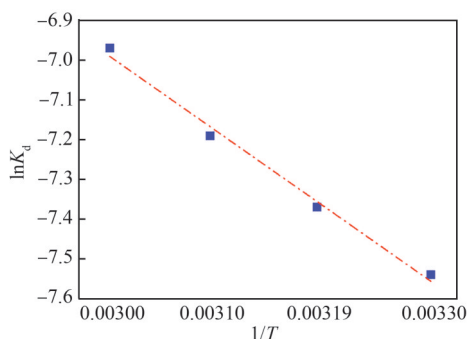


图 15 锂离子筛吸附过程的热力学参数拟合.
Figure 15 Fitting of thermodynamic parameters of the lithium-ion sieve adsorption process.

表3 锂离子筛吸附热力学参数.

Table 3 Thermodynamic parameters of lithium-ion sieve adsorption.

T(K)	$c(\text{Li}^+)$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$c(\text{H}^+)$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	K_d	ΔG^\ominus ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
303.15	0.0272	$10^{-9.93}$	4.32×10^{-9}	48.542
313.15	0.0265	$10^{-9.87}$	5.09×10^{-9}	49.716
323.15	0.0249	$10^{-9.82}$	6.08×10^{-9}	50.827
333.15	0.0239	$10^{-9.74}$	7.61×10^{-9}	51.778

3.2.5 吸附选择性和循环性能

为进一步检验此多孔钛系锂离子筛在实际应用中的效果, 探究锂离子筛的离子分离能力和循环能力, 本研究使用玻利维亚的盐湖卤水进行吸附选择性和循环吸附实验。该卤水中部分离子的含量在锂离子筛吸附前后的变化情况以及分离系数计算结果如表 4 所示。结果显示, 该多孔钛系锂离子筛可以在含有较高浓度的 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 K^+ 的卤水中实现对其中 Li^+ 的选择性吸附且分离效果较好。

表4 多孔钛系锂离子筛的吸附选择性.

Table 4 The adsorption selectivity of lithium-ions by porous titanium lithium-ion sieve.

离子	C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$\alpha_{\text{Li}}^{\text{Li}}$
Li^+	1421.6	1294.6	4.2329	1
Na^+	56495	56465	1.0288	179.45
K^+	218.88	218.48	0.0132	54.12
Mg^{2+}	21612	21591	0.7244	97.43

图 16 展示的是该锂离子筛在此卤水中循环吸附过程中平衡吸附容量的变化情况。循环吸附过程具体为: 在将锂离子筛装柱后, 依次经历“卤水吸附—稀盐酸解吸”过程, 并循环往复。在经过 10 次循环吸附后, 此锂离子筛可以保持 4.11 mg/g 的平衡吸附容量。即使平衡吸附容量在循环初期有轻微波动, 但随着吸附循环

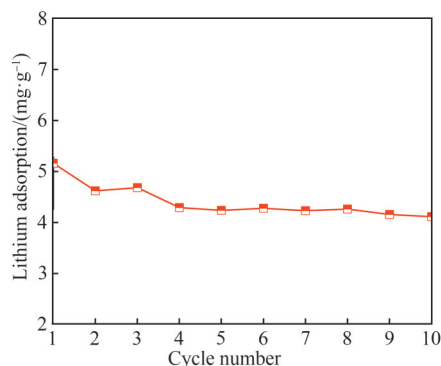


图16 玻利维亚盐湖卤水中10次循环吸附的吸附容量变化。
Figure 16 Changes of adsorption capacity during 10 cycles of adsorption in Bolivian brine.

次数的增加, 锂离子筛的结构逐渐稳定, 其平衡吸附容量也逐渐稳定。综上, 该锂离子筛在实际卤水吸附过程中表现良好。

4 结 论

使用悬浮造粒技术制备了一种多孔的 Li_2TiO_3 型锂离子筛, 该锂离子筛吸附剂的内部和表面存在丰富的孔隙结构, 平均孔径为 7.03 nm, 平均孔容为 $0.12 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。且相较于未添加致孔剂的造粒吸附剂, 其比表面积从 $2.517 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加到了 $78.91 \text{ m}^2/\text{g}$ 。该锂离子筛的吸附动力学过程符合准二阶动力学模型, 等温吸附过程符合 Langmuir 模型, 对 Li^+ 的吸附过程是单层的化学吸附, 在最佳条件下其平衡吸附容量为 5.47 mg/g 。该锂离子筛具有优良的吸附选择性和稳定性, 在高浓度 Na^+ 、 Mg^{2+} 的共存卤水中, 可以实现对 Li^+ 的特异性吸附, 且在常温条件下, 经过多次循环吸附其吸附量保持稳定。

参考文献

- Hu J, Jiang Y, Li L, et al. A lithium feedstock pathway: Coupled electrochemical extraction and direct battery materials manufacturing [J]. *ACS Energy Letters*, **2022**, 7: 2420-2427.
- Draaisma D. Lithium: A doctor, a drug, and a breakthrough [J]. *Nature*, **2019**, 572: 584-585.
- Turner J M. The matter of a clean energy future [J]. *Science*, **2022**, 376(6600): 1361.
- Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. *Nature*, **2001**, 414: 359-367.
- Tkachev A V, Rundqvist D V, Vishnevskaya N A. The main features of lithium metallogeny in geological time [J]. *Doklady Earth Sciences*, **2019**, 484(Pt.1): 32-36.
- Meshram P, Pandey B D, Mankhand T R. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review [J]. *Hydrometallurgy*, **2014**, 150: 192-208.
- Khalil A, Mohammed S, Hashaikeh R, et al. Lithium recovery from brine: Recent developments and challenges [J]. *Desalination*, **2022**, 528: 115611.
- Mohr S H, Mudd G, Giurco D. Lithium resources and production: Critical assessment and global projections [J]. *Minerals*, **2012**, 2(1): 65-84.
- Gruber P W, Medina P A, Keoleian G A, et al. Global lithium availability [J]. *Journal of Industrial Ecology*, **2011**, 15(5): 760-775.
- Chen Y, Lu Y, Liu Z, et al. Efficient dissolution of lithium-ion batteries cathode LiCoO_2 by polyethylene glycol-based deep eutectic solvents at mild temperature [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2020**, 31(8): 11713-11720.
- Xu S, Song J, Bi Q, et al. Extraction of lithium from Chinese salt-lake brines by membranes: Design and practice [J]. *Journal Membrane Science*, **2021**, 635: 119441.
- Zhang L, Li L, Rui H, et al. Lithium recovery from effluent of spent lithium battery recycling process using solvent extraction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2020**, 398: 112840.
- Liu D, Zhao Z, Xu W, et al. A closed-loop process for selective lithium recovery from brines via electrochemical and precipitation [J]. *Desalination*, **2021**, 519: 115302.
- Hu H, Guo J, Liu M, et al. Preparation and characterization of high-stability lithium-ion-sieves with aluminosilicate framework [J]. *Hydrometallurgy*, **2022**, 213: 105929.
- Xu X, Chen Y M, Wan P Y, et al. Extraction of lithium with functionalized lithium-ion-sieves [J]. *Progress in Materials Science*, **2016**, 84: 276-313.
- Weng D, Duan H, Hou Y, et al. Introduction of manganese based lithium-ion sieve: A review [J]. *Progress In*

- Natural Science*, **2020**, 30: 139-152.
- 17 Hossain S M, Ibrahim I, Choo Y, et al. Preparation of effective lithium-ion sieve from sludge-generated TiO_2 [J]. *Desalination*, **2022**, 525: 115491.
 - 18 Zhang L, Zhou D, Yao Q, et al. Preparation of H_2TiO_3 -lithium adsorbent by the sol-gel process and its adsorption performance [J]. *Applied Surface Science*, **2016**, 368: 82-87.
 - 19 Limjoco L A, Nisola G M, Lawagon C P, et al. H_2TiO_3 composite adsorbent foam for efficient and continuous recovery of Li^+ from liquid resources [J]. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, **2016**, 504: 267-279.
 - 20 Yao W, Wu S, Zhan L, et al. Two-dimensional porous carbon-coated sandwich-like mesoporous SnO_2 /graphene/mesoporous SnO_2 nanosheets towards high-rate and long cycle life lithium-ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2019**, 361: 329-341.
 - 21 Wei S, Wei Y, Chen T, et al. Porous lithium-ion sieves nanofibers: General synthesis strategy and highly selective recovery of lithium from brine water [J], *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 379: 122407.
 - 22 Park M J, Nisola G M, Beltranv A B, et al. Recyclable composite nanofiber adsorbent for Li^+ recovery from seawater desalination retentate [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2014**, 254: 73-81.
 - 23 Chen S Q, Chen Z S, Wei Z W, et al. Titanium-based ion sieve with enhanced post-separation ability for high performance lithium recovery from geothermal water [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 410: 128320.
 - 24 Yang Z, Li Y, Ma P. Synthesis of H_2TiO_3 -PVC lithium-ion sieves via an antisolvent method and its adsorption performance [J]. *Ceramics International*, **2022**, 48(20): 30127-30134.
 - 25 姚浩然,王邹彪,马骏洲,等. 正庚烷造孔对球形锰钛复合锂离子筛吸附性能的影响 [J]. *离子交换与吸附*, **2024**, 40(2): 157-164.
 - 26 Yang Z, Li Y, Ma P. Impact of sintering temperature on H_2TiO_3 lithium-ion sieves synthesised via the solid-phase method [J]. *Journal Materials Science: Materials in Electronics*, **2022**, 33: 23128-23136.
 - 27 Sun J, Li X, Huang Y, et al. Preparation of high hydrophilic H_2TiO_3 ion sieve for lithium recovery from liquid lithium resources [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2023**, 453: 139485.
 - 28 王琳琳,尚冀宁,许明. 硅烷偶联剂对纳米 TiO_2 的表面改性 [J]. *合成材料老化与应用*, **2015**, 44(6): 38-41,110.
 - 29 郭璐瑶,陈玉洪,黄涛,等. 纳米 TiO_2 的硅烷偶联剂表面接枝改性 [J]. *印染*, **2015**, 41(4): 6-11.

Research paper

Study on the Preparation and Adsorption Process of Porous Titanium Lithium-Ion Sieve

MA Jun-zhou, WANG Zou-biao, YAO Hao-ran, CHEN Ya, SHI Xi-chang*
(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract Lithium metatitanate (Li_2TiO_3) type lithium-ion sieve is a high-performance lithium-ion adsorbent, but the synthesized Li_2TiO_3 is a powder material, which has problems such as difficult filtration and high dissolution in industrial applications. The use of suspension granulation technology to shape the powder can solve these problems. This article utilizes styrene and divinylbenzene as polymerization monomers, with toluene as a porogen, to synthesize a porous, Li_2TiO_3 lithium-ion sieve from silane-modified powder. The study thoroughly examined the adsorption performance of this lithium-ion sieve under various conditions and analyzed the adsorption process through kinetic and thermodynamic models. The findings revealed that the optimal pH for adsorption using this lithium-ion sieve is 11, achieving an equilibrium adsorption capacity of 5.47 mg/g under ideal conditions. The adsorption kinetics were best described by a pseudo-second-order model, while the isothermal adsorption process aligned with the Langmuir model, suggesting that lithium-ion adsorption occurs via monolayer chemical adsorption. In cyclic adsorption

tests using brine from Bolivia's salt lakes, the sieve demonstrated strong selectivity for Li^+ , with selectivity coefficients of $\alpha_{\text{Mg}}^{\text{Li}}$ and $\alpha_{\text{Na}}^{\text{Li}}$ being 97.43 and 179.45, respectively, and maintained stable adsorption capacity across multiple cycles.

Keywords Lithium metatitanate, Lithium-ion sieve, Granulation, Dynamics, Thermodynamics