

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2017.03.031

多孔陶瓷基锂离子吸附剂的制备及性能研究

张理元¹, 杨东睿², 周大利²

(1. 内江师范学院化学化工学院, 内江 641100; 2. 四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

摘要: 采用溶胶-凝胶法在不同条件下制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 通过 XRD 分析寻找出制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的理想条件. 将高岭土、滑石粉、氧化铝和碳粉制备的多孔陶瓷在前驱体溶胶中进行浸渍负载, 经干燥、煅烧制备得到多孔陶瓷基 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 进行酸改性得到锂离子吸附剂, 测定其对 Li^+ 的吸附容量. 实验结果表明, 在一定范围内提高煅烧温度和增加保温时间有利于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的生成, 在 $750 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 $5 \sim 8 \text{ h}$ 得到的产品结晶度好、晶相纯度高. 洗脱率和吸附容量随着煅烧温度和保温时间的增加而增加, 在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 5 h 得到的样品经过酸洗后洗脱率为 51.7% , 对 Li^+ 的吸附容量为 $12.2 \text{ mg Li}^+/\text{g Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

关键词: 多孔陶瓷; 锂吸附剂; 洗脱率; 吸附容量

中图分类号: O647.33 文献标识码: A 文章编号: 0490-6756(2017)03-0611-06

Preparation and adsorption performance of porous ceramic-based lithium ion adsorbent

ZHANG Li-Yuan¹, YANG Dong-Rui², ZHOU Da-Li²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Neijiang Normal University, Neijiang 641100, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ was synthesized by the sol-gel process under different conditions, and the as-prepared products were characterized by XRD in order to find out the ideal condition of preparing $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. The precursor sol was loaded on porous ceramics synthesized from kaolin, talcum powder, alumina and carbon powder, and then $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ based on porous ceramics was prepared after drying and calcination. Subsequently, porous ceramic-based lithium ion adsorbent was obtained by modification with hydrochloric acid, and then adsorptive capacity of the obtained product was measured. The results indicate that increasing calcination temperature and holding time is beneficial to the formation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. The products with good crystallinity and purified crystal phase are obtained after a calcination at $750 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ for $5 \sim 8 \text{ h}$. The extraction rate of Li^+ from $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and the adsorptive capacity are increased with the increment of calcination temperature and holding time. The Li^+ drawn out ratio of the products calcined at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ for 5 h is 51.7% , and the adsorptive capacity reaches $12.2 \text{ mg Li}^+/\text{g Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Keywords: Porous ceramics; Lithium adsorbent; Extraction rate; Adsorptive capacity

收稿日期: 2016-07-21

基金项目: 四川省教育厅自然科学重点项目(16ZA0309); 内江师范学院博士研究启动基金(15B16)

作者简介: 张理元(1984-), 男, 江西庐山人, 讲师, 博士, 主要从事多孔陶瓷和锂离子吸附剂的研究.

通讯作者: 周大利. E-mail: zdl@scu.edu.cn

1 引言

锂作为一种重要的战略金属,在现代工业各个领域发挥着重要的作用。自然界中锂的分布很广泛,目前开采的主要是陆地固态锂矿资源,但固态锂矿在锂储量中只占很少部分,资源日渐枯竭,且低品位矿开采困难、成本高。而作为主要资源存在于海水和盐卤中的锂却浓度低,杂质多,分离富集困难,如何从海水和盐卤中提锂成为目前的研究热点。传统的沉淀法,溶剂抽提法以及晒盐法^[1, 2]不适用于从锂含量极低的海水和盐湖卤水中提锂。锂离子筛^[3-9]被认为是解决上述问题的一种新的方法。钛锂离子筛因为具有低溶损、结构稳定和较强的锂选择吸附性的优点,吸引着越来越多的科研工作者。作为钛锂离子筛前驱体最常见的是 Li_2TiO_3 。通常来说,粉末状的钛锂离子筛前驱体 Li_2TiO_3 是通过 TiO_2 和 Li_2CO_3 之间的固相反应得到^[5, 10]。粉末状的 Li_2TiO_3 在工程应用上存在诸多困难,如固液分离、淋洗和再生困难等,因而限制了它的工程化应用。为了解决这一难题,有研究者利用粘结剂把 Li_2TiO_3 粉体粘结起来形成颗粒状的 Li_2TiO_3 聚集体,但是这会极大地降低吸附剂的吸附效率,因为粘结剂会对 Li_2TiO_3 粉体起包裹屏蔽作用。根据我们所查阅的文献,尖晶石型的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 常被用作锂离子电池的电极材料^[11, 12], 而其作为钛锂离子筛前驱体的报道很少。多孔陶瓷具有高渗透性、高孔隙率、高比表面积特性,目前广泛用于过滤器、催化剂载体、建筑、和骨支架材料等领域^[13-15]。基于此,本研究以多孔陶瓷为载体,通过溶胶-凝胶法负载 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 再经转型得到多孔陶瓷基锂离子筛,以期实现从液态锂矿中直接提锂。将多孔陶瓷基锂离子筛制成工业用离子交换柱,可使得从盐湖、气田水、地下卤水中直接提锂以及后期锂离子的洗脱都十分方便,同时,通过离子交换柱的串并联还可以实现持续交换吸附。

2 实验

2.1 多孔陶瓷的制备

高岭土、滑石粉和氧化铝按质量比 10 : 4 : 3 进行配料,加适量乙醇球磨 0.5 h,碳颗粒经破碎后过 30~60 目筛,称量质量占原料总量 60% 的碳粉,与之前得到的浆料混合球磨 0.5 h,之后将混合浆料置于 80 °C 电热鼓风干燥箱中干燥 24 h。将干燥后得到的混合粉料加入适量 PVA 溶液(7.7

wt. %) 研磨混合均匀,采用模具压制成型,试样尺寸: $\Phi(21 \pm 1) \text{ mm} \times (21 \pm 1) \text{ mm}$,成型压力: 20 kN。成型后的圆柱状坯体置于 80 °C 电热鼓风干燥箱中干燥 48 h。

空气气氛下将成型干燥后的坯体置于箱式电阻炉中进行烧制,升温制度:初始温度为室温,终了温度为 1300 °C,室温至 470 °C 升温速率为 2 °C/min, 470 °C 下保温 1 h, 470 °C 到 1300 °C 升温速率为 3 °C/min, 保温时间为 2 h, 之后随炉冷却至室温,取出样品备用。

2.2 溶胶-凝胶的制备

称取无水醋酸锂(CH_3COOLi) 10.55 g, 加入 30 mL 去离子水中配成 A 溶液。将量筒洗净烘干, 分别量取钛酸丁酯($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$) 68 mL, 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 200 mL, 冰醋酸(CH_3COOH) 40 mL 于烧杯中混合均匀配成 B 溶液。上述无水醋酸锂和钛酸丁酯的物质的量之比为 4 : 5。将 B 溶液置于恒温水浴磁力搅拌器中, 在 25 °C 剧烈搅拌条件下, 将 A 溶液用分液漏斗缓慢滴加至 B 溶液中, 待混合液由浑浊变澄清后继续搅拌 1 h。搅拌结束后, 缓慢提高水浴温度, 约 40 °C 下一段时间后混合溶液的粘稠度逐渐变高, 颜色由无色逐渐变为乳白色, 此时停止加热, 静置备用。此过程注意加热温度不可太高, 加热时间不宜太长, 防止溶液快速转变为果冻状湿凝胶, 不利于后期浸渍负载。

2.3 负载及 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的制备

取一定数量的多孔陶瓷, 制成厚度约为 2~3 mm 的圆柱形薄片。然后将已经制备好的溶胶倒入抽滤瓶中, 再加入多孔陶瓷薄片, 轻轻摇晃瓶体使陶瓷薄片完全被溶胶覆盖。在 0.09 MPa 下进行抽真空, 使溶胶能够充分进入多孔陶瓷薄片的孔隙内部。待抽滤瓶中基本不再产生气泡时停止抽真空, 将浸渍过的多孔陶瓷薄片置于 80 °C 电热鼓风干燥箱中干燥 30 min, 待陶瓷薄片上的溶胶完全变干时取出, 重复上述步骤 5 次以增大负载量。将经过多次抽真空和干燥负载过的多孔陶瓷薄片置于箱式电阻炉中, 分别在 600 °C、700 °C、750 °C、800 °C 下煅烧一定时间, 升温制度为 3 °C/min, 保温结束后随炉冷却至室温。

2.4 酸洗及吸附

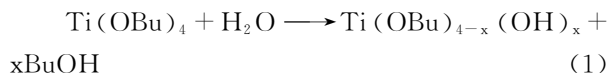
在 70 °C 恒温水浴下, 用 0.25 mol/L 的盐酸对负载钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 的多孔陶瓷进行 Li^+ 洗脱, 酸洗时间为 8 h, 之后进行洗涤、干燥得到 Li^+ 交换吸附剂。以 2.0 g/L 的氢氧化锂溶液为待吸附液,

进行吸附实验.

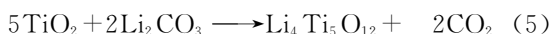
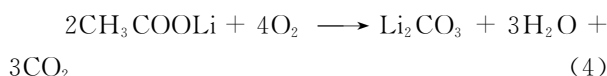
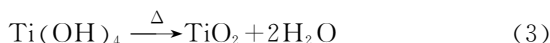
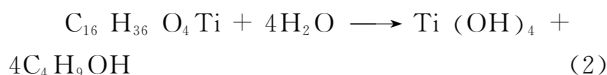
3 结果与讨论

3.1 反应过程分析

金属醇盐很容易水解,而水解反应是溶胶-凝胶法中醇盐转化为氧化物溶凝胶的主要过程. 根据王玉琨等人^[16]、Xie Dan 等人^[17]的研究结果,可以得知钛酸丁酯也容易发生水解,水解过程可以用以下方程表示:



该反应可以继续最终生成 $\text{Ti}(\text{OH})_4$, 生成的钛酸可以发生失水缩聚和失醇缩聚,生成 Ti-O 化合物. 由此可以基本得出 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的反应过程,用以下方程表示:



3.2 X 射线衍射分析

图 1 和图 2 分别为不同煅烧温度和不同保温时间下得到的样品的 X 射线衍射图谱. 图 1 中 a、b、c、d 四条曲线分别代表在煅烧温度为 600 °C、700 °C、750 °C 和 800 °C 保温 5 h 后得到样品的 XRD 图谱,考察煅烧温度对制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的影响. 由图 1 中可以看出,随着煅烧温度的升高,衍射峰的强度随之增强,峰型变得尖锐,样品的结晶度随之增加. 煅烧温度为 600 °C 时,已经有 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 产生,同时伴有较多其它产物生成. 在 $2\theta = 20.34^\circ$ 、 35.94° 、 43.62° 等处存在 Li_2TiO_3 杂质峰,在 $2\theta = 25.37^\circ$ 、 37.94° 、 48.14° 、 53.99° 等处存在 TiO_2 杂质峰,且衍射峰强度较高,说明在 600 °C 下含钛有机物反应基本完全,主要生成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、锐钛矿型 TiO_2 和 Li_2TiO_3 . 煅烧温度为 700 °C 时,衍射峰强度进一步增强,在 $2\theta = 25.33^\circ$ 、 37.98° 等处存在 TiO_2 杂质峰,说明在 700 °C 下 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 已经基本生成,存在少量 TiO_2 杂质相, Li_2TiO_3 杂质相基本消失,有微量 LiTi_2O_4 杂质相生成. 煅烧温度为 750 °C 时, TiO_2 杂质相基本消失,与 800 °C 下的 XRD 图谱对比,除了衍射峰强度和尖锐程度低些外,基本没有差别,可以认

为目标产物 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 已经生成. 将 750 °C 和 800 °C 对应的 XRD 图谱与 ICDD 标准卡片比较,衍射峰吻合度很高,衍射峰分别对应的晶面为 (111)、(311)、(222)、(400)、(331)、(511)、(440)、(531). 通过以上分析可以认为在煅烧时间为 5 h 的前提下,制备出物相纯净、结晶度高的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末的最佳煅烧温度为 750~800 °C.

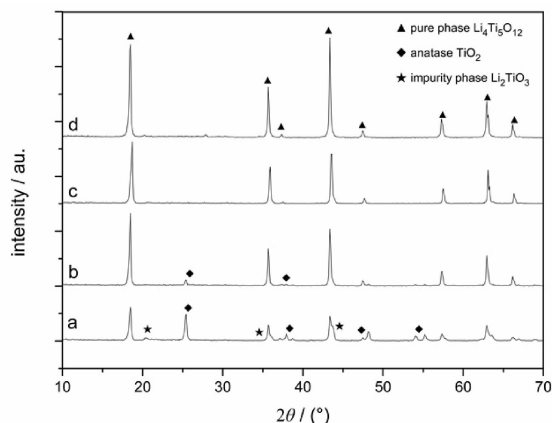


图 1 不同煅烧温度下的样品 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of samples calcined at different temperatures
(a. 600 °C; b. 700 °C; c. 750 °C; d. 800 °C)

图 2 中 a、b、c 三条曲线分别代表在煅烧温度为 750 °C 下保温 2 h、5 h、8 h 后得到样品的 XRD 图谱,考察煅烧时间对制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的影响. 由图 2 中可以看出随着保温时间的增加,衍射峰的强度随之增强,峰型变得更尖锐,说明对应样品的结晶度随之增加. 当保温时间为 2 h 时, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 已经基本生成,在 $2\theta = 25.52^\circ$ 、 37.97° 处存在 TiO_2 杂质峰,说明有锐钛矿型 TiO_2 生成. 当保温时间为 5 h 时, TiO_2 杂质峰基本消失,与保温时间为 8 h 对应的 XRD 图谱相比基本没有差别,可以认为目标产物 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 已经生成且纯度较高. 将保温时间 5 h 和保温时间 8 h 对应的 XRD 图谱与 ICDD 标准卡片比较,衍射峰吻合度很高,衍射峰分别对应的晶面为 (111)、(311)、(222)、(400)、(331)、(511)、(440)、(531). 通过以上分析可以认为在煅烧温度为 750 °C 的前提下,制备出物相纯净、结晶度高的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末的最佳保温时间为 5~8 h.

3.3 洗脱及吸附分析

3.3.1 洗脱率分析 对保温时间为 5 h,不同煅烧温度的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的酸洗结果进行计算和分析,

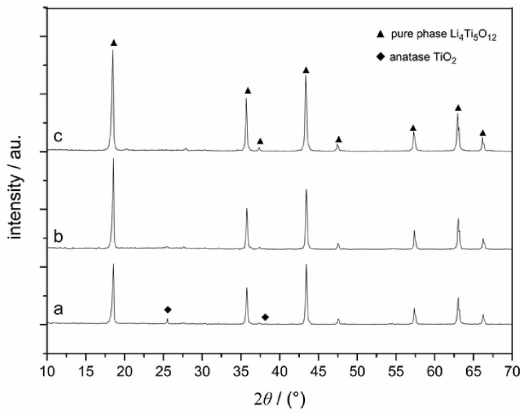


图 2 750 °C 煅烧不同保温时间下样品的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of samples calcined at 750 °C
for different time
(a. 2 h; b. 5 h; c. 8 h)

可以得出表 1. 由表 1 中数据可以看出,随着酸洗时间的增加, Li^+ 逐渐被抽出,溶液中 Li^+ 浓度不断增加,洗脱率逐渐增加. 在煅烧温度较低时,锂的洗脱率较低,通过 XRD 图谱可以看出,在较低的煅烧温度下 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的晶粒发育不完整,同时存在着其他的杂质相,如在 600 °C 下得到的产品中除了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 外,还有一定量的锐钛矿型 TiO_2 . 锐钛矿型 TiO_2 为四方晶系,空间群为 $I4_1/\text{amd}$ (141),结构对称性高,化学性质很稳定,对稀酸的耐腐蚀性很好,所以 TiO_2 杂质相的相对含量会影响到盐酸对锂离子的洗脱效果. 随着煅烧温度的提高, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶粒发育逐渐完整, TiO_2 杂质相逐渐减少直至消失, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 不耐酸蚀,所以洗脱率有所上升. 当煅烧温度达到 750 °C 以上,可以生成纯相的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,洗脱率趋于稳定. 在煅烧温度 800 °C,保温时间 5 h 的条件下,使用浓度为 0.25 mol/L 的盐酸(盐酸体积:300 mL)溶液对其进行 Li^+ 的洗脱,洗脱率可以达到 51.7 %.

对固定煅烧温度 750 °C,不同保温时间对应的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的酸洗结果进行计算和分析,可以得出表 2. 由表 2 中数据可以看出,保温时间对于酸洗的洗脱率也有一定影响. 在一定范围内,增加保温时间,同样可以促进耐酸杂质相(如 TiO_2) 的减少和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶粒的发育,所得到的样品进行酸洗的洗脱率也随之增加,保温 5 h 以上时晶粒发育基本完整,杂质相基本消除,所以酸洗的洗脱率变化不大. 在煅烧温度 750 °C,保温时间 8 h 条件下,使用浓度为 0.25 mol/L 的盐酸溶液(盐酸体积:300 mL)对其进行酸洗,洗脱率可以达到 50.9 %.

另外,多孔陶瓷对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的负载效果也会

影响锂离子的洗脱率,多孔陶瓷薄片越薄,参与负载的开口气孔越多, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的负载效果就越好,酸洗过程中盐酸溶液与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的接触也越充分,洗脱率就越高.

表 1 不同煅烧温度下 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的酸洗结果

Tab. 1 Pickling results of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ calcined at different temperatures

煅烧温度(°C)	陶瓷干重(g)	煅烧后质量(g)	酸洗时间(h)	洗脱率(%)
600	13.11	19.63	1.0	12.6
			2.0	26.9
			4.0	36.9
			6.0	37.8
700	14.47	20.32	8.0	37.8
			1.0	17.8
			2.0	29.0
			4.0	35.6
750	15.34	22.14	6.0	35.6
			8.0	35.6
			1.0	25.8
			2.0	34.6
800	23.81	31.76	4.0	45.1
			6.0	48.3
			8.0	50.7
			1.0	26.2
			2.0	31.0
			4.0	42.0
			6.0	49.6
			8.0	51.7

表 2 不同保温时间下 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的酸洗结果

Tab. 2 Pickling results of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ calcined at 750 °C for different time

保温时间(h)	陶瓷干重(g)	煅烧后质量(g)	酸洗时间(h)	洗脱率(%)
2	16.43	22.65	1.0	21.1
			2.0	25.5
			4.0	31.7
			6.0	38.7
5	15.34	22.14	8.0	38.7
			1.0	25.8
			2.0	34.6
			4.0	45.1
8	15.64	24.03	6.0	48.3
			8.0	50.7
			1.0	23.5
			2.0	32.0
			4.0	43.7
			6.0	48.9
			8.0	50.9

3.3.2 吸附容量分析 对固定保温时间 5 h,不同煅烧温度下得到的吸附剂的交换吸附容量进行计算和分析,可以得出表 3. 由表 3 中数据可以看出,随着交换吸附时间的增加, Li^+ 逐渐进入到交换吸附剂结构内的孔隙中,溶液中 Li^+ 浓度不断减少,吸附容量不断增加. 基本可以认为在一定煅烧温度范围内,随着煅烧温度的增加, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 酸洗的洗脱率增加,酸洗完成后得到的交换吸附剂对 Li^+ 的吸附容量也随之增加. 在煅烧温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$,保温时间 5 h 的条件下,使用浓度为 $2.0\text{ g Li}^+/\text{L}$ 的 LiOH 溶液(LiOH 溶液体积:200 mL)进行交换吸附,交换吸附容量可以达到 $12.2\text{ mg Li}^+/\text{g Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

对固定煅烧温度 $750\text{ }^\circ\text{C}$,不同保温时间下得到的吸附剂的交换吸附容量进行计算和分析,可以得出表 4. 可以看出在一定范围内,保温时间长的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 酸洗的洗脱率较高,交换吸附剂对 Li^+ 的交换吸附容量也较高. 在煅烧温度为 $750\text{ }^\circ\text{C}$,保温时间为 8 h 的条件下,使用浓度为 $2.0\text{ g Li}^+/\text{L}$ 的 LiOH 溶液(LiOH 溶液体积:200 mL)进行交换吸附,平衡交换吸附容量可以达到 $12.1\text{ mg Li}^+/\text{g Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

表 3 不同煅烧温度下吸附剂的吸附容量

Tab. 3 Adsorptive capacities of the adsorbent calcined at different temperatures

煅烧温度($^\circ\text{C}$)	陶瓷干重(g)	煅烧后质量(g)	吸附时间(h)	吸附容量(mg/g)
600	13.11	19.63	1.0	2.70
			2.0	5.06
			4.0	9.79
			6.0	9.79
			8.0	9.79
700	14.47	20.32	1.0	4.51
			2.0	7.15
			4.0	9.78
			6.0	10.53
			8.0	10.53
750	15.34	22.14	1.0	6.15
			2.0	10.35
			4.0	11.00
			6.0	11.00
			8.0	11.00
800	23.81	31.76	1.0	7.47
			2.0	9.41
			4.0	11.62
			6.0	12.18
			8.0	12.18

表 4 不同保温时间下吸附剂的吸附容量

Tab. 4 Adsorptive capacities of the adsorbent calcined for different time

保温时间(h)	陶瓷干重(g)	煅烧后质量(g)	吸附时间(h)	吸附容量(mg/g)
2	16.43	22.65	1.0	6.01
			2.0	8.49
			4.0	10.26
			6.0	10.26
			8.0	10.26
5	15.34	22.14	1.0	6.15
			2.0	10.35
			4.0	11.00
			6.0	11.00
			8.0	11.00
8	15.64	24.03	1.0	5.77
			2.0	8.92
			4.0	11.80
			6.0	12.06
			8.0	12.06

4 结论

随着煅烧温度的提高和保温时间的增加, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的结晶度提高,物相纯度也有所提高, TiO_2 等杂质相减少直至消失. 煅烧温度为 $750\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$,保温时间为 $5\sim 8\text{ h}$ 可以得到单一物相、结晶度高的尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. 在一定范围内,随着煅烧温度的提高和保温时间的增加, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的酸洗洗脱率有所增加,洗脱率主要受到 TiO_2 等杂质相相对含量和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶粒发育程度的影响. 煅烧温度 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,保温时间 5 h 以上时,洗脱率趋于平衡. $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 5 h 得到的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,洗脱率可以达到 51.7% ,交换吸附容量达到 $12.2\text{ mg Li}^+/\text{g Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

参考文献:

- [1] Van Ginkel S W, Tang Y, Rittmann, B E. Impact of precipitation on the treatment of real ion-exchange brine using the H_2 -based membrane biofilm reactor [J]. Water Sci Technol, 2011, 63: 1453.
- [2] Hamzaoui A H, Hammi H, Mnif A. Operating conditions for lithium recovery from natural brines [J]. Russ J Inorg Chem, 2007, 52: 1859.
- [3] Chitrakar R, Kanoh H, Miyai Y, *et al.* Recovery of lithium from seawater using manganese oxide adsor-

- bent ($\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$) derived from $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40: 2054.
- [4] Chitrakar R, Makita Y, Ooi K, *et al.* Lithium recovery from salt lake brine by H_2TiO_3 [J]. *Dalton T*, 2014, 43: 8933.
- [5] Shi X C, Zhang Z B, Zhou D F, *et al.* Synthesis of Li^+ adsorbent (H_2TiO_3) and its adsorption properties [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2013, 23: 253.
- [6] Tian L, Wei M, Han M. Adsorption behavior of Li^+ onto nano-lithium ion sieve from hybrid magnesium/lithium manganese oxide [J]. *Chem Eng J*, 2010, 156: 134.
- [7] Wang L, Ma W, Liu R, *et al.* Correlation between Li^+ adsorption capacity and the preparation conditions of spinel lithium manganese precursor [J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177: 1421.
- [8] 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]. *Appl Surf Sci*, 2016, 368: 82.
- [9] Zhang L, Zhou D, He G, *et al.* Effect of crystal phases of titanium dioxide on adsorption performance of H_2TiO_3 -lithium adsorbent [J]. *Mater Lett*, 2014, 135: 206.
- [10] Ramaraghavulu R, Buddhudu S, Bhaskar Kumar G. Analysis of structural and thermal properties of Li_2TiO_3 ceramic powders [J]. *Ceram Int*, 2011, 37: 1245.
- [11] Pohjalainen E, Rauhala T, Valkeapa M, *et al.* Effect of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ particle size on the performance of lithium ion battery electrodes at high C-rates and low temperatures [J]. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 2277.
- [12] Prakash A S, Manikandan P, Ramesha K, *et al.* Solution-combustion synthesized nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as high-rate performance Li-Ion battery anode [J]. *Chem Mater*, 2010, 22: 2857.
- [13] Ciambelli P, Palma V, Palo E. Comparison of ceramic honeycomb monolith and foam as Ni catalyst carrier for methane autothermal reforming [J]. *Catal Today*, 2010, 155: 92.
- [14] Krauss Juillerat F, Engeli R, Jerjen I, *et al.* Synthesis of bone-like structured foams [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2013, 33: 1497.
- [15] Zuercher S, Pabst K, Schaub G. Ceramic foams as structured catalyst inserts in gas-particle filters for gas reactions-Effect of backmixing [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2009, 357: 85.
- [16] Wang Y, Wu J. Effects of preparing conditions on size and morphology of nanometer TiO_2 particles [J]. *J Xi'an Pet Inst: Nat Sci Ed(西安石油学院学报:自然科学版)*, 2003, 18: 45.
- [17] Xie D, Pan W. Study on $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ nanoscaled powders prepared by sol-gel method [J]. *Mater Lett*, 2003, 57: 2970.