

H₂TiO₃ 的制备及锂吸附性能研究

许 惠 宋应华 张 杰

(重庆工商大学环境与资源学院,重庆 400067)

摘 要 以碳酸锂和锐钛型 TiO₂ 为原料,采用传统高温固相法合成了 Li₂TiO₃ 前驱体。经酸浸脱锂后得到对 Li⁺ 具有特殊选择性吸附的吸附剂 H₂TiO₃,采用 X 射线衍射、扫描电镜、吸附动力学及共存金属离子的分配系数等手段对样品的晶相结构和 Li⁺ 选择性吸附性能进行了研究。结果表明:煅烧温度对目标材料的结构与性能有一定影响,由 700℃ 煅烧 8h 制备出的 Li₂TiO₃,在 0.5mol/L 盐酸作用下 Li 的脱出率为 98.82%,Ti 的溶损率为 0.95%。吸附剂的最大吸附容量达到 33.4mg/g,并具有良好的 Li⁺ 选择性。

关键词 吸附剂, H₂TiO₃, 吸附, 锂

Synthesis and lithium adsorption property of H₂TiO₃

Xu Hui Song Yinghua Zhang Jie

(College of Environmental and Resources, Chongqing Technology and Business University,
Chongqing 400067)

Abstract The Li₂TiO₃ precursor was synthesized by a high temperature solid state method using lithium carbonate and anatase titanium dioxide as raw materials. H₂TiO₃ adsorbents with Li⁺ selective adsorption property were prepared by the acid treatment process to extract Li⁺ from Li₂TiO₃ precursors. As-prepared samples were characterized by XRD, SEM and Li⁺ selective adsorption measurements, respectively. The results shown that calcination temperature had a considerable effect on the structure and composition of precursors. The Li and Ti extraction ratios of the precursor Li₂TiO₃ synthesized at 700℃ for 8h were 98.82% and 0.95% after acid treatment (0.5mol/L HCl). The maximum adsorptive capacity of H₂TiO₃ was about 33.4mg/g and had good selection for Li⁺.

Key words adsorbent, H₂TiO₃, adsorption, lithium

随着全球经济和科学技术的快速发展,锂及其相关产品已广泛深入到人们的生产生活中,特别是近年来社会对大容量锂离子电池及工业铝锂合金用品的需求大幅度提高,使得全球锂资源消耗量也大幅度增长。由于固体锂矿资源长期大量开发,其储量随之日趋枯竭,如何综合开发利用液态的盐湖卤水锂资源已经成为当前锂工业发展的重要方向。但是,由于盐湖卤水中锂离子(Li⁺)与大量的镁离子(Mg²⁺)共存,且两者具有非常相似的性质,离子半径几乎相同(0.07nm),从而难以从镁中分离锂。吸附法近年来已成为行业内从盐湖卤水中提取锂的重要研究方向,该方法工艺简单、环保,选择性高,且从低浓度的卤水与海水中提锂效果尤为明显,具有较强的市场前景^[1-4]。

关于锂吸附剂的研究,目前行业内主要分为锰

系和钛系锂离子筛两类,由 LiMn₂O₄^[5-7]、Li_{1.33}Mn_{1.67}O₄^[8-10]和 Li_{1.6}Mn_{1.6}O₄^[11-13]经酸处理得到的锰氧化物锂离子筛被广泛研究,但存在锰溶损大、循环寿命短等缺点;而由 Li₂TiO₃和 Li₄Ti₅O₁₂经酸处理得到的钛氧化物锂吸附剂具有吸附容量大、结构稳定、循环性能好的优点而成为研究热点。Zhang等^[14]采用软化学法合成了 TiO₂ 纳米管,再通过固相烧结法得到 Li₂TiO₃,对锂离子的吸附容量达 25.46mg/g。陈自正等^[15]以 TiO₂和 LiOH·H₂O 为原料,经水热反应、煅烧后得到纳米锂吸附剂前驱体 Li₂TiO₃及纳米吸附剂 H₂TiO₃,对锂离子吸附容量最高达到 36.16mg/g;Chitrakar等^[16]以 TiO₂和 Li₂CO₃为原料通过高温固相反应制得 Li₂TiO₃,通过酸处理得到层状 H₂TiO₃对锂的吸附性能为 32.6mg/g。显而易见, H₂TiO₃ 吸附剂的吸附性能

基金项目:重庆市自然科学基金(CSTC2011JJA50004)

作者简介:许惠(1978-),女,博士,副教授,主要从事无机功能材料的制备及性能研究。

与前驱体 Li_2TiO_3 的制备方法、合成条件以及酸浸条件等密切相关。本研究通过传统的高温固相法合成单斜层状 Li_2TiO_3 前驱体,并主要分析合成温度对其结构和相应吸附剂吸附性能的影响。

1 实验部分

1.1 前驱体 Li_2TiO_3 材料的合成

将碳酸锂和锐钛型 TiO_2 按 $n(\text{Li}):n(\text{Ti})=2.02:1$ (摩尔比)加入到一定体积的乙醇溶液中,通过超声波作用强烈搅拌 1h,得到类溶胶状物,在烘箱中以 110°C 的温度烘干后,在玛瑙研钵中均匀研磨,再分别在 500°C 、 600°C 、 700°C 和 800°C 下焙烧 8h。样品自然冷却研磨后得到 Li_2TiO_3 ,不同温度下制备的样品分别标记为 LT500、LT600、LT700 和 LT800。

1.2 吸附剂的制备

称取 1g 上述制得的吸附剂前驱体,将其放置于 200mL 0.5mol/L 盐酸溶液的具塞三角烧瓶中,在 25°C 下恒温振荡浸取一定时间,然后取上清液,分别测定 Li^+ 及 Ti^{4+} 浓度,并由式(1)计算 Li 和 Ti 的溶出率。锂溶出达到平衡后过滤、洗涤、干燥得到吸附剂,分别记为 HT500、HT600、HT700 和 HT800。

$$R_K = \frac{m_K}{m_{ok}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, R_K 为金属元素 K 的溶出率,%; m_K 为金属元素在溶液中的质量, g; m_{ok} 为金属元素在原始样品中的质量, g。

1.3 吸附动力学

称取 0.50g 上述吸附剂的粉末,加入 250mL 0.5g/L LiCl 溶液,并滴加 2mol/L NaOH 溶液,保持溶液 pH 在 9.0 左右,在 25°C 下恒温振荡,分别在不同时间取其上层清液,并通过原子吸收光谱仪测定溶液中 Li^+ 在吸附前后的浓度变化。吸附剂对锂的吸附容量可通过式(2)计算得出。

$$q = \frac{V(C_0 - C_t)}{M_0} \text{mg/g} \quad (2)$$

式中, V 为 Li^+ 溶液的体积, L; C_0 和 C_t 分别为开始吸附时和 t 时刻 Li^+ 的浓度, mg/L; M_0 为吸附剂的质量, g。

1.4 共存金属离子的分配系数(选择性)实验

取 50mL 含有 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等离子的模拟卤水,将 0.5g 吸附剂置入其中,用氨水-氯化铵缓冲溶液将溶液 pH 调整为 9.0,并在 25°C 下恒温振荡, 2d 后溶液达到平衡,静置,取其上清

液,用原子吸收光谱仪分别测定溶液中各离子的浓度。各金属离子被吸附的分配系数(K_d)和选择性系数($\alpha_{\text{Me}}^{\text{Li}}$)($\text{Me}; \text{Na}^+$ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})可分别由式(3)及式(4)计算。

$$K_d = \frac{V(C_0 - C_e)}{M_0 C_e} \quad (3)$$

$$\alpha_{\text{Me}}^{\text{Li}} = \frac{K_{\text{dLi}}}{K_{\text{dMe}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中, C_e 为吸附达到平衡时各离子的浓度, mg/L。

1.5 测试与表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型,德国 Bruker 公司)对目标产物进行晶相分析, $\text{CuK}\alpha$ 靶,扫描电压 40kV,电流 30mA,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$;采用扫描电子显微镜(SEM, TESCAN VEGA II 型,英国 OXFORD 公司)对各产物进行形貌观察;采用原子吸收光谱法测定溶液中锂离子的浓度,采用电感耦合等离子体(ICP, Arcos FHS12 型,德国 Spectro 公司)来测定溶液中微量 Ti^{4+} 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 煅烧温度对所得前驱体 Li_2TiO_3 的影响

2.1.1 前驱体 Li_2TiO_3 的 XRD 分析

LT500、LT600、LT700 和 LT800 的 XRD 谱图见图 1。

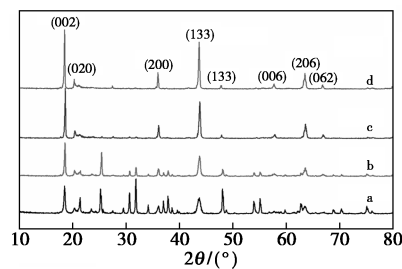


图 1 LT500(a)、LT600(b)、LT700(c)和 LT800(d)的 XRD 谱图

由图可知,煅烧温度对目标材料的结构和纯度有着较大的影响。目标材料主要由 Li_2TiO_3 (JCPDS 33-0831)组成,其衍射峰的强度随着温度的升高而增大,峰型更加尖锐。LT500 中 Li_2TiO_3 的特征峰强度较弱,金红石相 TiO_2 ($2\theta=27.44^\circ$ 、 31.98° 、 54.32° 等)特征峰明显,有大量金红石相 TiO_2 没有转化成 Li_2TiO_3 三元体,说明在 500°C 煅烧温度下,不能得到目标产品;随着煅烧温度的提高,LT600 中金红石相 TiO_2 强度减弱,数量减少;LT700 和

LT800 杂质峰少而微弱,基本由纯相 Li_2TiO_3 组成。 Li_2TiO_3 的晶体结构可用分子式 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}]\text{O}_2$ 表示, Li 有两种不同的存在形式: 一个 (Li) 层仅由 Li 原子占据, 而另一个 (LiTi_2) 层由 1/3 和 2/3 的锂钛占据; 在锂离子 (Li) 层, 锂的数量占 Li_2TiO_3 总数的 75%, 而剩下的 25% 位于 (LiTi_2) 层^[16]。另外, 随着煅烧温度的升高, 特征峰 ($\bar{1}33$) 峰强度增大, 表明 LiTi_2 层中 Li^+ 和 Ti^{4+} 的排列更加有序^[15]。

2.1.2 酸浸脱锂分析

将 1g 不同温度下合成的前驱体分别放入 200mL 0.5mol/L 盐酸溶液中, 采用酸浸制备吸附剂。12h 后分别测定 Li 和 Ti 的溶出率, 结果见图 2。

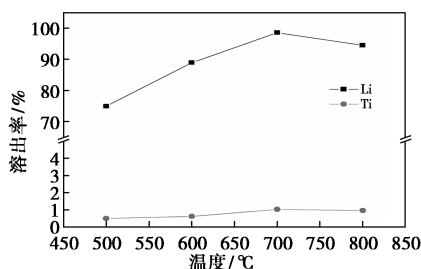


图 2 温度对 Li_2TiO_3 中 Li 和 Ti 溶出率的影响

由图可知, 前驱体合成温度对 Li 和 Ti 的溶出率有着较大影响。500°C 及 600°C 合成的样品因杂相 TiO_2 的存在, 目标产物未能完全形成, 因此其 Li 和 Ti 的脱出率均较低, 700°C 及 800°C 合成的样品都是纯度较高的目标材料 Li_2TiO_3 , Ti 的溶损率相当, 但 Li 的脱出率下降。在酸浸脱锂过程中, 若 Li 脱出率大, 则有利于提高后续锂的吸附容量; 若 Ti 的溶出率大, 则所得吸附剂的结构稳定性差。综上, LT700 的锂脱出率为 98.82%, 钛溶损率为 0.95%, 综合性能最好。

2.1.3 吸附性能分析

考察在 0.50g/L 锂溶液中吸附 30h 达到平衡后, 煅烧温度对 HT500、HT600、HT700 和 HT800 吸附容量的影响, 结果见图 3。由图可见, HT700 的吸附容量最大, 达到了 33.4mg/g。表明在当前实验条件下, 目标材料的最佳合成温度为 700°C。

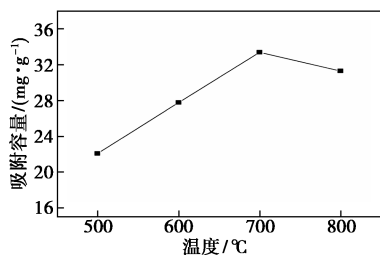


图 3 煅烧温度对 HT500、HT600、HT700 和 HT800 吸附容量的影响

2.2 锂吸附剂 H_2TiO_3

2.2.1 XRD 分析

图 4 为前驱体 LT700 及相应吸附剂 HT700 的 XRD 谱图。由图可见, 前驱体 LT700 特征峰均与标准 Li_2TiO_3 (JCPDS33-0831) 相吻合, 属单斜晶系, 空间点群结构 $C2/c$ 。对比酸浸脱锂前后样品的 XRD 谱图可知: 酸洗脱锂后, 吸附剂 ($\bar{1}33$) 峰基本消失, (133) 峰的强度增大, 其原因是由于锂几乎完全被氢置换出来, 晶体结构发生了变化, 导致对应的峰消失^[15]; 此外, 酸处理后吸附剂的衍射峰 2θ 角较前驱体向右发生了一定的偏移, 说明 Li^+ 脱出后样品的晶胞发生了一定收缩。

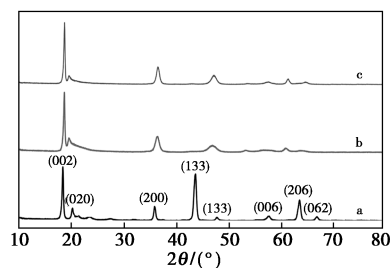


图 4 LT700(a)、HT700(b) 和重新吸附锂后的 (Li) HT700(c) 的 XRD 谱图

吸附剂重新吸附锂后的 (Li) H_2TiO_3 与吸附前的 H_2TiO_3 相对峰形极为相似, ($\bar{1}33$) 峰没有重新出现, 表明吸附前后吸附剂结构基本稳定, 循环性能好。

2.2.2 形貌分析

图 5 为 LT700 和 HT700 的 SEM 图。

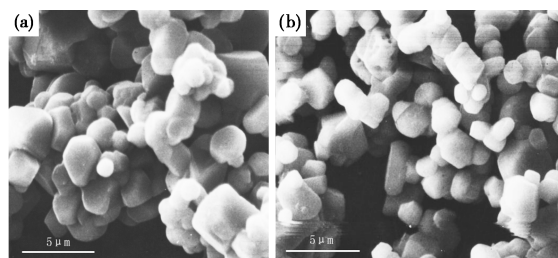


图 5 LT700(a) 和 HT700(b) 的 SEM 图

由图可知, 酸浸前前驱体 LT700 为颗粒状, 粒径约 $2\mu\text{m}$; 酸处理所得样品 HT700 与前驱体形貌较为相似, 说明在酸洗后锂吸附剂的微观结构几乎保持不变, 这也是锂吸附剂之所以能吸附锂的重要基础。

2.3 吸附性能分析

2.3.1 吸附剂的吸附动力学

HT700 在常温下其吸附容量随时间的变化曲线见图 6。由图可见, 吸附剂对锂的吸附容量随时

间的增加而提高。起始阶段,离子交换进行较快,6h后吸附容量可达27mg/g。随着吸附进行,容量增长趋缓,至24h后,吸附过程基本达到平衡。由于吸附初始时溶液中 Li^+ 浓度较高,而吸附剂中 Li^+ 浓度较低,传质的推动力较大,吸附速率较快;随着吸附的进行,溶液中 Li^+ 浓度逐渐下降,吸附剂中 Li^+ 浓度逐渐增加,传质的推动力逐步减小,吸附速率趋缓。在一定时间后, Li^+ 在两相间趋于平衡,此时吸附容量为33.4mg/g。该容量仅为吸附剂 H_2TiO_3 理论容量的27%,后续研究还可进一步提高离子筛的吸附容量。

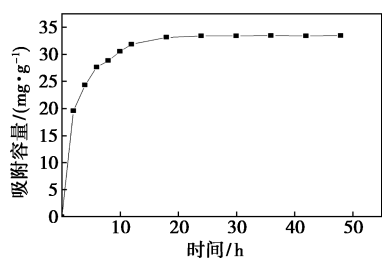


图6 吸附剂 HT700 吸附容量随时间的变化曲线图

2.3.2 共存金属离子的分配系数和选择性

Li^+ 通常与大量的碱金属离子和碱土金属离子共存于卤水中,因此,吸附剂最关键的技术特性是其选择性。在静态吸附条件下,吸附剂对模拟卤水中主要杂质离子 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的吸附性和选择性研究结果见表1。

表1 金属离子在吸附剂 HT700 上的分配系数

金属离子	$C_0/$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$C_e/$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$K_d/$ ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	α_{Li}
Li^+	0.32	0.261	17.81	68.07	1.00
Na^+	69.41	69.41	0.38	0.0054	12433.65
K^+	9.85	9.85	1.16	0.12	578.13
Mg^{2+}	10.23	10.21	5.12	0.50	135.79
Ca^{2+}	5.16	5.15	1.05	0.20	334.41

由表1可见,吸附剂对碱金属及碱土金属离子的分配系数 K_d 次序为: $\text{Li}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$,分离因素 α_{Li} 次序为: $\text{Li}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{K}^+ < \text{Na}^+$,研究结果表明该吸附剂对 Li^+ 具有较高的 Li^+ 选择性。

3 结论

以碳酸锂和锐钛型 TiO_2 为原料,采用传统高温固相法合成了 Li_2TiO_3 前驱体。合成温度对前驱体的结构和吸附性能有较大影响,其中在700℃条件下,煅烧10h后制备出的前驱体 Li_2TiO_3 表现出

了最好的结构稳定性和吸附性能,经酸浸脱锂后,吸附剂 H_2TiO_3 (133)峰基本消失,形貌保持不变,离子筛的最大吸附容量可达33.4mg/g,并具有较高的 Li^+ 选择性。

参考文献

- [1] 吉国佳,朱桂茹.锂离子筛前驱体 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 的制备及酸洗研究[J].无机盐工业,2015,47(12):38-40.
- [2] Jang J H, Dong D Q, Chen G H, et al. Li^+ extraction insertion reaction with $\text{Mg}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ inverse spinel in the aqueous phase[J]. Rare Metals, 2007, 26(6): 536-539.
- [3] 王龙,李艳,陈多福.纳米氧化锰离子筛提取卤水溶液中锂的实验研究[J].地球化学,2017,46(4):373-379.
- [4] 王宏岩,黄凯,张玉生,等.PVC- MnO_2 的制备及其对锂离子的吸附行为[J].过程工程学报,2018,18(4):821-827.
- [5] 许惠,卓琳.锂离子筛前驱体 LiMn_2O_4 的制备及锂吸附性能研究[J].化工新型材料,2013,41(8):123-125.
- [6] 孙淑英,张钦辉,于建国.尖晶石型 LiMn_2O_4 的水热合成及其锂吸附性能[J].过程工程学报,2010,10(1):185-189.
- [7] 孙育斌,雷家布,陈永熙,等.Sol-gel合成 LiMn_2O_4 及其锂离子脱嵌/嵌入性能与结构的研究[J].稀有金属材料与工程,2004,33(6):602-605.
- [8] 许惠,陈昌国,宋应华.锂离子筛前驱体 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 的制备及性能研究[J].无机材料学报,2013,28(7):721-725.
- [9] Sun S Y, Song X F, Zhang Q H, et al. Lithium extraction/insertion process on cubic Li-Mn-O precursors with different Li/Mn ratio and morphology[J]. Adsorption, 2011, 17: 881-887.
- [10] Yang X J, Kanoh H, Tang W P. Synthesis of $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ spinels with different morphologies and their ion adsorptives after delithiation[J]. Journal of Materials Chemistry, 2000, 10(8): 1093-1099.
- [11] 王禄,马伟,韩梅,等.高效锂离子筛吸附剂 $\text{MnO}_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 软化学合成及吸附性能研究[J].化学学报,2007,65(12):1135-1139.
- [12] 解利昕,陈小棉. $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ /PVDF多孔膜的制备及提锂性能[J].化工学报,2014,65(1):237-243.
- [13] Chitrakar R, Kanoh H, Miyai Y, et al. A new type of manganese oxide ($\text{MnO}_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) derived from $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ and its lithium ion-sieve properties[J]. Chemistry Materials, 2000, 12(10): 3151-3157.
- [14] Zhang Q H, Li S P, Sun S Y, et al. Lithium selective adsorption on low-dimensional titania nanoribbons[J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65(0): 165-168.
- [15] 陈自正,沈卫华,陈立芳,等.纳米 H_2TiO_3 锂吸附剂的水热合成及其吸附性能[J].中国有色金属学报,2017,27(3):547-554.
- [16] Chitrakar R, Makita Y, Ooi K, et al. Lithium recovery from salt lake brine by H_2TiO_3 [J]. Dalton Transactions, 2014, 43: 8933-8939.

收稿日期:2018-11-11