

两种基于钛酸锂型锂离子筛的性能差异研究

黄江龙¹, 赵文芳², 莫恒亮², 陈亦力³, 彭文娟², 李天玉^{2*}, 张颖², 王志栋²

(1.北京碧水源科技股份有限公司, 北京 100089; 2.北京华特源科技有限公司, 北京 100089;
3.北京碧水源膜科技有限公司, 北京 101400)

摘要: 钛酸锂型锂离子筛(简称钛系锂离子筛)具有吸附容量高、选择性好、寿命长、稳定性高等特点,在盐湖提锂方面具有广阔的应用前景。以二氧化钛与氢氧化锂为原料,通过控制二者的配比和不同高温条件分别固相合成了偏钛酸锂前驱体(β - Li_2TiO_3)和正钛酸锂前驱体($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)。研究了这2种锂离子筛活化过程的差异性以及在模拟盐湖卤水的吸附条件下吸附选择性和循环稳定性的差异。结果表明, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 较 β - Li_2TiO_3 活化条件苛刻,所需酸浓度更高;相同含 Li^+ 水体中, β - Li_2TiO_3 的饱和吸附容量达到32.1 mg/g,而 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的饱和吸附容量仅为5.9 mg/g;2种锂离子筛在离子选择性和循环稳定性方面并无明显差异。

关键词: 钛系锂离子筛;盐湖提锂;偏钛酸锂;正钛酸锂

中图分类号:O69

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)03-0140-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.03.026

Study on performance difference between two types of lithium titanate-based lithium ionic sieve

HUANG Jiang-long¹, ZHAO Wen-fang², MO Heng-liang², CHEN Yi-li³, PENG Wen-juan²,
LI Tian-yu^{2*}, ZHANG YING², WANG Zhi-dong²

(1.Beijing Origin Water Technology Co., Ltd., Beijing 100089, China; 2.Beijing Hua Te Yuan Technology Co., Ltd., Beijing 100089, China; 3.Beijing Origin Water Membrane Technology Co., Ltd., Beijing 101400, China)

Abstract: Lithium titanium-based lithium ionic sieve has a broad prospect in lithium extraction from salt lakes because of its high adsorption capacity, good selectivity, long lifespan and high stability. In this study, lithium metatitanate (β - Li_2TiO_3) and lithium titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) precursors are separately synthesized from titanium dioxide and lithium hydroxide through controlling the ratio of titanium dioxide and lithium hydroxide under different high temperature conditions in solid phase. The differences in the activated process of these two kinds of lithium ionic sieve are studied, and the differences in adsorption selectivity and cycle stability under simulated salt lake brine adsorption conditions are also explored. The results indicate that $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ needs harsher activating condition than β - Li_2TiO_3 , and requires higher acid concentration. In the same lithium-containing water, the saturated adsorption capacity of β - Li_2TiO_3 reaches $32.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, while that of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ is only $5.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. There is no significant difference in ion selectivity and cycle stability between these two kinds of lithium ion sieves.

Key words: titanium-based lithium ionic sieve; lithium extraction from salt lake; lithium titanate; lithium metatitanate

锂作为国民经济中不可或缺的金属元素,在航空燃料、医疗以及电池能源等领域发挥着非常重要的作用^[1]。因此,如何高效率、低成本地在自然界中提取锂资源显得尤为重要。锂资源在自然界中主要以锂矿石和盐湖卤水2种形式存在,由于液态提锂技术的工艺成本远低于矿石提锂,因此从高锂镁比的盐湖中提锂成为近年来的研究热点。盐湖卤水提锂主要分为沉淀法、萃取法、膜分离法和吸附法等^[2-5],其中吸附法提锂技术是将制备出的含锂复合氧化物进行酸洗,将其中的 Li^+ 置换出来,得到锂离子筛吸附剂,再进行卤水的提锂。由于吸附法选择

性好、工艺简单、经济、环保,被认为是盐湖卤水提锂最具发展前景的方法之一^[6-9]。高性能的吸附材料是该方法中的关键,目前研究最多的吸附剂主要有铝系吸附剂^[10]、锰系离子筛^[11]和钛系离子筛^[12]。其中钛系离子筛容量高、吸附速率快,更适合于碱性环境吸附^[12]。目前可用于弱碱性盐湖提锂的2种锂离子筛有 β - Li_2TiO_3 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。 β - Li_2TiO_3 是一种层状结构,经过活化脱锂,脱锂率可达98%以上,通过 Li^+ 和 H^+ 的置换实现吸附剂的吸附和解吸^[13-15],由于 β - Li_2TiO_3 在洗脱过程中稳定性较好且吸附容量较高,因此,被认为是很有工业化发展前

收稿日期:2023-10-27;修回日期:2024-01-14

基金项目:国家重点研发计划(2022YFC3203000)

作者简介:黄江龙(1977-),男,硕士,正高级工程师,研究方向为水处理、经济管理,huangjianglong@originwater.com;李天玉(1982-),女,博士,正高级工程师,研究方向为水处理、盐湖资源化,通讯联系人,bsy_litianyu@126.com。

景的吸附材料。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 尖晶石型材料因化学结构极其稳定和循环性能好等优势,越来越多研究将其作为吸附剂而应用于盐湖提锂^[16]。

笔者通过固相法分别合成了锂离子筛前驱体 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,探究了这2类锂离子筛的活化脱锂过程、吸附选择性、循环稳定性等方面的差异性。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

试剂:一水合氢氧化锂($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)、二氧化钛(TiO_2)、盐酸(HCl)、无水碳酸钠(Na_2CO_3)、氯化锂(LiCl)、氯化钠(NaCl)、氯化钾(KCl)、氯化钙(CaCl_2)、氯化镁(MgCl_2)、硼酸(H_3BO_3)、硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、硫酸钠(Na_2SO_4)、碳酸钠(Na_2CO_3),以上试剂均为分析纯。

仪器:DGG9123A智能鼓风干燥箱;Phenom-pro扫描电子显微镜(SEM);PerkinElmer-2000电感耦合等离子体发射光谱仪。

1.2 钛系锂离子筛粉体的制备

$\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 的制备:参考文献[17]中所述的方法制备 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 。

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的制备:控制 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 及 TiO_2 的物质的量比为0.83,将上述混合物研磨混合均匀,在 800°C 高温条件下焙烧3h。

活化方法:分别将 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 及 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉体置于不同浓度(0.1、0.5、1.0、2.0、2.5 mol/L)的盐酸溶液中进行活化,水浴温度为 50°C ,每隔5h换1次溶液,重复3次。将活化后的粉体离心分离,置于 60°C 烘箱干燥,粉碎,得到 $\beta\text{-H}_2\text{TiO}_3$ 及 $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 钛系锂离子筛粉体。

1.3 锂离子筛性能评价

1.3.1 溶液的配制

实验所用吸附液均采用模拟盐湖卤水,模拟盐湖卤水中各离子质量浓度如表1所示。

表1 模拟盐湖卤水中各离子质量浓度

离子	Li^+	Na^+	Mg^{2+}	K^+	Ca^{2+}
质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	250	17014	720	2500	20
离子	Si^{4+}	B^{3+}	Cl^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}
质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	12	800	53000	5250	18900

1.3.2 吸附性能测试

取1g活化好的样品放入200mL配制好的模拟盐湖卤水中,常温下磁力搅拌吸附3h。然后用注

射器吸取溶液,过滤掉粉体得到的水样进行 Li^+ 浓度测试,采用电感耦合等离子体发射光谱仪(OPtima 8000)进行测试。计算质量吸附容量 Q :

$$Q = (C_0 - C_1) \times V \div m$$

其中: C_0 为吸附液的初始 Li^+ 质量浓度, mg/L ; C_1 为吸附3h后的吸附液中的 Li^+ 质量浓度, mg/L ; V 为吸附液的初始体积, L ; m 为锂离子筛的质量, g 。

1.3.3 解析性能测试

将吸附3h后的溶液进行抽滤,用纯水多次冲洗抽滤后的粉末直至溶液 $\text{TDS} < 20 \text{ mg/L}$,然后将过滤后的粉体放入 60°C 烘箱烘干,研磨。取研磨后粉末0.5g,加入100mL 0.1 mol/L盐酸溶液,放入 40°C 水浴锅中磁力搅拌1h,过滤掉粉体的水样用电感耦合等离子体发射光谱仪(OPtima 8000)测试 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的质量浓度,分别记为 C_{Li} 、 C_{Na} 、 C_{K} 、 C_{Ca} 、 C_{Mg} ,计算锂钠比、锂钾比、锂钙比、锂镁比:

$$\text{锂钠比} = C_{\text{Li}} \div C_{\text{Na}}$$

$$\text{锂钾比} = C_{\text{Li}} \div C_{\text{K}}$$

$$\text{锂钙比} = C_{\text{Li}} \div C_{\text{Ca}}$$

$$\text{锂镁比} = C_{\text{Li}} \div C_{\text{Mg}}$$

1.3.4 锂离子筛稳定性测试

通过锂离子筛的吸附(同1.3.2节吸附方法)、水洗、解析(同1.3.3节解析方法)、水洗、再吸附(同1.3.2节吸附方法)的循环过程,对锂离子筛的运行稳定性进行验证。

2 结果与讨论

2.1 两种锂离子筛的晶型及形貌对比

$\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 和 $\beta\text{-H}_2\text{TiO}_3$ 的XRD谱图如图1所示。

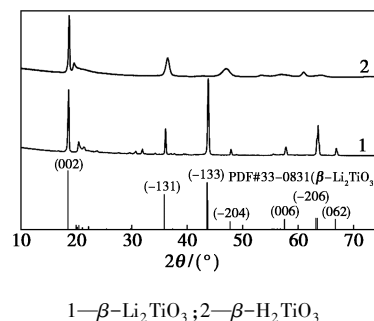


图1 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 和 $\beta\text{-H}_2\text{TiO}_3$ 的XRD谱图

从图1中谱线1可以看出,锂离子筛前驱体 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 的特征峰均与标准卡片(PDF#33-0831)相吻合。从图1中谱线2可以看出, $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 经过盐酸洗脱 Li^+ 后得到的 $\beta\text{-H}_2\text{TiO}_3$ 的(-133)、(-206)

及(006)衍射峰基本消失,这是由于Li⁺几乎完全被H⁺置换出来,晶体结构发生变化,导致对应的衍射峰消失,且部分衍射峰略微向右发生偏移,出现衍射峰宽化,表明H⁺置换Li⁺后样品的晶胞在一定程度上发生了收缩。

Li₄Ti₅O₁₂和H₄Ti₅O₁₂的XRD谱图如图2所示。

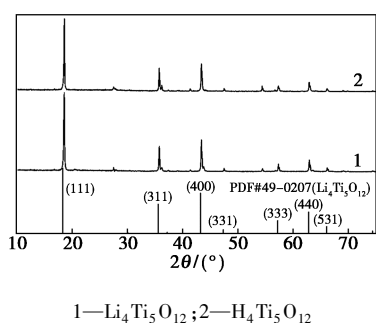


图 2 Li₄Ti₅O₁₂和H₄Ti₅O₁₂的XRD谱图

从图2中谱线1可以看出,锂离子筛前驱体Li₄Ti₅O₁₂的特征衍射峰与其标准卡片(PDF#49-0207)特征衍射峰一致^[18],证明合成材料的晶型为Li₄Ti₅O₁₂晶型。从图2中谱线2可以看出,Li₄Ti₅O₁₂经过盐酸洗脱Li⁺后得到的H₄Ti₅O₁₂的XRD谱图与图2中谱线1的谱图基本一致,证明H₄Ti₅O₁₂的晶体结构仍为尖晶石结构,可知Li₄Ti₅O₁₂活化前后的晶体结构没有发生明显变化。

β-Li₂TiO₃、β-H₂TiO₃、Li₄Ti₅O₁₂和H₄Ti₅O₁₂的SEM图如图3所示。

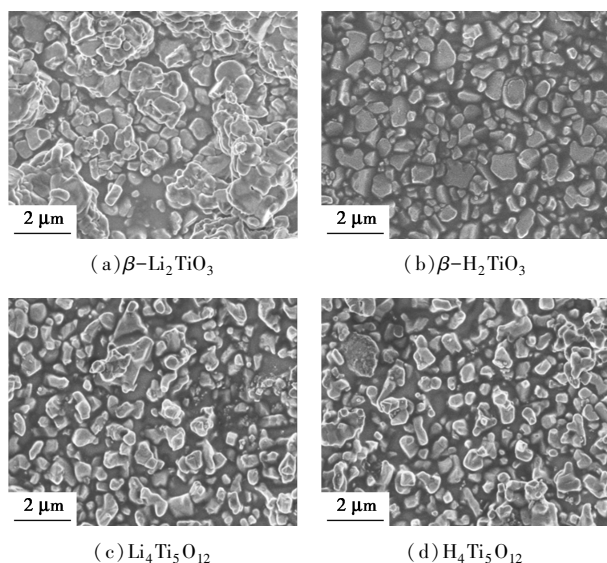


图 3 β-Li₂TiO₃、β-H₂TiO₃、Li₄Ti₅O₁₂和H₄Ti₅O₁₂的SEM图

从图3中可以看出,β-Li₂TiO₃主要由0.5~2 μm的颗粒堆积而成;β-Li₂TiO₃经过活化变为β-

H₂TiO₃后,颗粒团聚度降低,分散更加均匀。Li₄Ti₅O₁₂主要由0.5~1.5 μm的颗粒构成,颗粒分散性较好;Li₄Ti₅O₁₂活化后的H₄Ti₅O₁₂的形貌变化不明显。

2.2 两种锂离子筛的活化性能对比

不同盐酸浓度下,β-Li₂TiO₃和Li₄Ti₅O₁₂的Li⁺的洗脱率如图4所示。

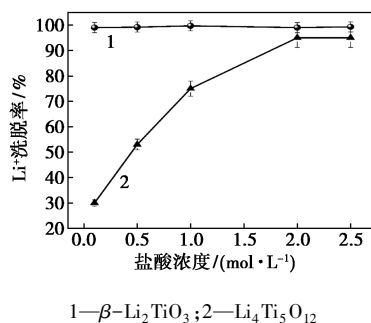


图 4 β-Li₂TiO₃和Li₄Ti₅O₁₂在不同盐酸浓度下Li⁺的洗脱率

从图4可知,当HCl浓度为0.1 mol/L时,β-Li₂TiO₃中Li⁺的洗脱率就能达到98%以上,说明用低浓度HCl活化,β-Li₂TiO₃中的Li⁺几乎全部都能被置换出来;继续提升HCl浓度,Li⁺的洗脱率变化较小。然而,用0.1 mol/L HCl对Li₄Ti₅O₁₂进行活化时,其Li⁺的洗脱率仅为30%,随着HCl浓度的提高,Li₄Ti₅O₁₂中Li⁺的洗脱率逐渐上升,当HCl的浓度提升到2 mol/L后,Li⁺的洗脱率达95%,继续增大HCl浓度,Li⁺的洗脱率没有明显的改变。由于Li₄Ti₅O₁₂为尖晶石结构,1/4的Li⁺处于16 d位,较难被洗脱^[9],而β-Li₂TiO₃为层状结构,Li⁺较容易洗脱,因此,Li₄Ti₅O₁₂需要更高浓度的酸及更长时间才能活化完全。

2.3 2种锂离子筛的吸附容量对比

不同吸附时间下β-H₂TiO₃和H₄Ti₅O₁₂吸附容量的变化情况如图5所示。

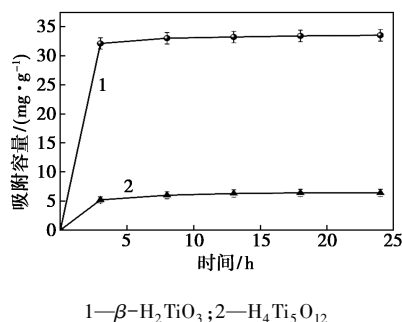


图 5 β-H₂TiO₃和H₄Ti₅O₁₂的吸附容量随时间的变化图

由图5可知,随着吸附时间的延长,2种锂离子筛的吸附容量均呈现先快速上升后缓慢上升的情况。在吸附时间为3 h时, $\beta\text{-H}_2\text{TiO}_3$ 几乎达到最大吸附容量32.1 mg/g;继续延长吸附时间,吸附容量仅略微上升,证明 $\beta\text{-H}_2\text{TiO}_3$ 吸附 Li^+ 的速率非常快。对于 $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,在吸附3 h后,其吸附容量仅为5.2 mg/g;继续延长吸附时间,吸附容量没有明显上升。可知,在相同的吸附条件下, $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 吸附容量约为 $\beta\text{-H}_2\text{TiO}_3$ 的六分之一。

2.4 2种锂离子筛的选择性对比

$\beta\text{-H}_2\text{TiO}_3$ 和 $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的离子选择性对比(以锂钙比、锂镁比、锂钾比、锂钠比表示)结果如表2所示。

表2 $\beta\text{-H}_2\text{TiO}_3$ 和 $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 对不同离子的选择性

分子筛	锂钙比	锂镁比	锂钾比	锂钠比
$\beta\text{-H}_2\text{TiO}_3$	40.21	50.30	33.05	20.80
$\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	42.35	47.50	35.20	21.77

由表2可知, $\beta\text{-H}_2\text{TiO}_3$ 和 $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在模拟盐湖卤水混合阳离子体系中均展示出优异的 Li^+ 选择性吸附性能,2种离子筛对二价离子 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} (锂钙比、锂镁比)的选择性很高,锂钙比为40左右,锂镁比为50左右;一价离子 Na^+ 和 K^+ (锂钠比、锂钾比)的选择性稍微低于二价离子 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} ,锂钾比为35左右,锂钠比为20左右。此外, $\beta\text{-H}_2\text{TiO}_3$ 和 $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 对各离子的选择性差异较小,证明 $\beta\text{-H}_2\text{TiO}_3$ 和 $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 对 Li^+ 具有良好的选择性。

2.5 2种锂离子筛的循环稳定性对比

$\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 经过20次循环吸附性能测试结果如图6所示。

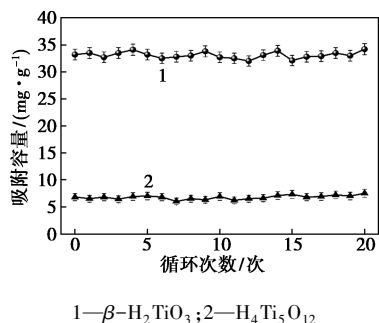


图6 $\beta\text{-H}_2\text{TiO}_3$ 和 $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的循环吸附性能

由图6可知, $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 对 Li^+ 的吸附容量很稳定,维持在32 mg/g左右。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 对 Li^+ 的吸附容量虽然仅有6 mg/g,但在循环过程中均很稳定。2种离子筛没有出现吸附容量大幅下降的现象,说明

经高温固相法制备得到的 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在 Li^+ 和 H^+ 交换过程中晶体结构均很稳定,循环性能优异,可以满足盐湖提锂的稳定性需求。

2.6 机理讨论

2种离子筛在活化及吸附方面的差异主要原因为: $\beta\text{-H}_2\text{TiO}_3$ 由层状 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 活化得到,层状 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 由(Li)层和(LiTi₂)层组成,(Li)层由 Li^+ 占据,而(LiTi₂)层由1/3的 Li^+ 和2/3的 Ti^{4+} 占据,通过 H^+ 取代 Li^+ 形成 $\beta\text{-H}_2\text{TiO}_3$ ^[19]。 $\beta\text{-H}_2\text{TiO}_3$ 理论吸附容量达143 mg/g,离子交换速率快,离子交换通道四通八达,有利于位点上 H^+ 和 Li^+ 的快速交换,因此在相同吸附时间的实际吸附容量很高。 $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 离子筛由前驱体 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 活化得到,但是其理论吸附容量偏低,为65 mg/g,远低于 $\beta\text{-H}_2\text{TiO}_3$ 理论吸附容量,其尖晶石型的晶体结构导致其离子交换通道并不通畅,离子扩散困难等导致吸附容量较低。

2种离子筛在选择性方面的差异主要为: $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 及 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 均由离子印迹法制得(Li^+ 为印迹离子),即在高温下,利用 Li^+ 插层到钛氧化物中形成对 Li^+ 具有专一吸附选择性的位点,这些位点在后续的卤水提锂过程中尺寸及电荷均保持高的 Li^+ 选择性,因此, $\beta\text{-H}_2\text{TiO}_3$ 及 $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在提锂选择性上差异很小。

2种离子筛在稳定性方面的差异主要为: $\beta\text{-H}_2\text{TiO}_3$ 及 $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 结构中的主要化学键为Ti—O,由于Ti—O键能大,且Ti—O具有良好的耐酸性^[20],相应的离子筛 $\beta\text{-H}_2\text{TiO}_3$ 及 $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有稳定的结构和性能,在水溶液及一定浓度的酸溶液中属于化学稳定态物质。因此,两类锂离子筛结构均很稳定,能够满足长期稳定运行的工程化需求。

3 总结

(1)在活化速率方面, $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 中 Li^+ 的洗脱速率较快,在0.1 mol/L盐酸溶液中洗脱 Li^+ 5 h后, Li^+ 洗脱率达到98.8%;而对于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,活化过程所需酸浓度较高,HCl的浓度达到2 mol/L, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中 Li^+ 的洗脱率达95%。这2种材料的活化差异性,主要是由于晶体结构不同导致离子迁移通道不同,最终影响活化效率。

(2)在吸附容量方面, $\beta\text{-H}_2\text{TiO}_3$ 在 Li^+ 质量浓度为250 mg/L的模拟盐湖卤水中吸附3 h可达到吸附平衡,吸附容量为32.1 mg/g,吸附速率较快且吸附容量高;对于 $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,吸附容量仅为5.2 mg/g,

且延长吸附时间,吸附容量基本无变化,吸附容量远低于 $\beta\text{-H}_2\text{TiO}_3$ 。这 2 种材料的吸附容量差异性,主要是由于晶体结构不同,导致离子迁移通道不同,最终影响吸附容量。

(3)在离子选择性方面, $\beta\text{-H}_2\text{TiO}_3$ 及 $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 对 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子的选择性差异较小,基本不吸附这 4 种离子,对 Li^+ 具有优异选择性。这 2 种材料对 Li^+ 的专一选择性,主要是由于二者均采用离子印迹法合成(Li^+ 为印迹离子),吸附位点的尺寸及电荷均保持高的 Li^+ 选择性。

(4)在循环稳定性方面, $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 经过 20 次循环性能均无明显下降,主要因为 $\beta\text{-H}_2\text{TiO}_3$ 及 $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 结构中的主要化学键为 $\text{Ti}-\text{O}$, 由于 $\text{Ti}-\text{O}$ 键能大,且 $\text{Ti}-\text{O}$ 具有良好的耐酸性,因此 2 种材料的稳定性优异。

参考文献

- [1] Song Y, Zhao Z, He L. Lithium recovery from Li_3PO_4 leaching liquor; Solvent extraction mechanism of saponified D2EHPA system [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 249: 117161-1-117161-8.
- [2] Sun Y, Wang Q, Wang Y, et al. Recent advances in magnesium/lithium separation and lithium extraction technologies from salt lake brine [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 256: 117807-1-117807-23.
- [3] Li X, Chen L, Chao Y, et al. Highly selective separation of lithium with hierarchical porous lithium-ion sieve microsphere derived from MXene [J]. Desalination, 2022, 537: 115847-2-115847-11.
- [4] Zhao B, Qian Z, Guo M, et al. The performance and mechanism of recovering lithium on $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ adsorbents influenced by (110) and (111) facets exposed [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 414: 128729-2-128729-13.
- [5] Zhang L Y, He G, Zhou D L, et al. Study on transformation mechanism of lithium titanate modified with hydrochloric acid [J]. Ionics, 2016, 22: 2007-2014.
- [6] 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: 252-259.
- [7] 陈旺, 蒋磊, 潘巧珍, 等. 钛系锂离子筛的制备及其吸附性能研究 [J]. 无机盐工业, 2021, 53(10): 47-51.
- [8] 孙建科, 陈进, 易大伟. 离子筛型锂吸附剂的成型及研究进展 [J]. 化工新型材料, 2022, 50(2): 293-297.
- [9] 孟祥坤, 贺帅, 刘银凤, 等. 固相法合成掺杂型锂钛系离子筛及其吸附性能 [J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2021, 42(2): 66-72.
- [10] 李茹, 刘昉. 吸附法从盐湖卤水中提取锂的研究 [J]. 现代化工, 2017, 37(8): 132-134.
- [11] 陈周秦, 赖先熔, 彭嘉惠, 等. 新型粒状锰基复合物 EVA/HMO 用于卤水提锂的研究 [J]. 现代化工, 2021, 41(6): 150-154.
- [12] 黄维农, 孙之南, 王学魁, 等. 盐湖提锂研究和工业化进展 [J]. 现代化工, 2008, 28(2): 14-17, 19.
- [13] 袁俊生, 孟兴智, 纪志永. 尖晶石型锂离子筛吸附剂前驱体的合成研究 [J]. 海湖盐与化工, 2005, 34(1): 6-9.
- [14] 冀颖, 张颖, 侯雪超, 等. 钛系吸附剂在西藏碳酸盐型盐湖中的应用研究 [J]. 无机盐工业, 2023, 55(11): 70-77.
- [15] 柏春, 郭敏, 张慧芳, 等. 离子筛型锂吸附剂吸附法从盐湖卤水/海水中提锂的研究进展 [J]. 化工进展, 2017, 36(3): 802-809.
- [16] 秦新博, 高玺, 何永平, 等. 钛系离子筛用于盐湖卤水锂提取的研究进展 [J]. 盐湖研究, 2023, 31(2): 91-101.
- [17] 胡月, 莫恒亮, 李天玉, 等. 钛系锂离子筛粉体与 PVDF 树脂纺丝成型及性能研究 [J]. 无机盐工业, 2023, 55(11): 58-63.
- [18] 于小林, 吴显明, 丁心雄, 等. 水热法制备纳米片钛酸锂及其性质研究 [J]. 现代化工, 2018, 38(2): 83-86.
- [19] 路青强, 陈琳琳, 巢艳红, 等. 钛系锂离子筛用于盐湖提锂的研究进展 [J]. 化工进展, 2021, 40(S1): 1-12.
- [20] 秦新博, 高玺, 何永平, 等. 钛系离子筛用于盐湖卤水锂提取的研究进展 [J]. 盐湖研究, 2023, 31(2): 91-101. ■
- [12] Miller Jr G A, Hertel N E, Wehring B W, et al. Gadolinium neutron capture therapy [J]. Nuclear Technology, 1993, 103(3): 320-331.
- [13] 徐文瑞. SiC 颗粒增强 $\text{Gd}_2\text{O}_3/6061\text{Al}$ 中子屏蔽复合材料设计、制备及性能研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2022.
- [14] Martin R P. Science-based nuclear design and safety in the emerging age of data based analytics [J]. Nuclear Engineering and Design, 2019, 354: 110155.
- [15] Zhang P, Li J, Wang W, et al. Design, shielding mechanism and tensile property of a novel ($\text{B}_4\text{C} + 6061\text{Al}$)/ $\text{C}_f/6061\text{Al}$ laminar neutron-shielding composite [J]. Vacuum, 2020, 177: 109383.
- [16] Hermann O W, Westfall R M. ORIGEN-S; SCALE system module to calculate fuel depletion, actinide transmutation, fission product buildup and decay, and associated radiation source terms manual [M]. USA: Oak Ridge National Laboratory, 1998, 6: 33-55.
- [17] 梁英超, 胡昌立, 陈艳, 等. 基于 MCNP 的生物屏蔽自动化建模计算及优化设计方法 [J]. 科学技术创新, 2021, (27): 32-33.
- [18] 邹仁耀, 耿长冉, 田锋, 等. 基于蒙特卡罗方法的航空机组人员辐射剂量评估 [J]. 辐射防护, 2022, 42(5): 442-449.
- [19] Jing H, Geng L, Qiu S, et al. Research progress of rare earth composite shielding materials [J]. Journal of Rare Earths, 2023, 41(1): 32-41.
- [20] Hila F C, Jecong J F M, Dingle C A M, et al. ENDF/B-VIII.0-based fast neutron removal cross sections database in $Z=1$ to 92 generated via multi-layered spherical geometry [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2023, 205: 110770.
- [21] Miller Jr G A, Hertel N E, Wehring B W, et al. Gadolinium neutron capture therapy [J]. Nuclear Technology, 1993, 103(3): 320-331.
- [22] Tiamduangtawan P, Wimolmala E, Meesat R, et al. Effects of Sm_2O_3 and Gd_2O_3 in poly (vinyl alcohol) hydrogels for potential use as self-healing thermal neutron shielding materials [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2020, 172: 108818. ■

(上接第 139 页)