

冠醚功能化 PGMA 微球的制备及其 Li^+ 吸附与同位素分离性能

叶宸希, 周兴龙, 巨晓洁*

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要:为实现锂离子(Li^+)的高效吸附与同位素分离,采用分散聚合法制备了粒径均一的聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)微球,并通过4'-氨基苯并-15-冠-5-醚(AB15C5)与环氧基的开环反应,制得高修饰量的冠醚功能化微球。该微球在乙腈和丙酮中的吸附性能显著优于水和乙醇;在乙腈中3 h内可达吸附平衡,最大吸附容量为10.3 mg/g;对卤素锂盐的吸附容量均高于9 mg/g;吸附容量随温度升高而降低。微球经盐酸解吸可实现再生,重复使用性能良好。锂同位素分离结果表明,微球在乙醇与硝酸盐体系中分离效果最好,最大分离因子可达1.03。本研究为锂的高效吸附和同位素分离提供了一种简单易行的新策略。

关键词:甲基丙烯酸缩水甘油酯;冠醚;锂同位素分离;微球;锂离子吸附

中图分类号:TL25

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S2-0325-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.053

Preparation of crown ether functionalized PGMA microspheres and their Li^+ adsorption and isotope separation performances

YE Chen-xi, ZHOU Xing-long, JU Xiao-jie*

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: To achieve efficient adsorption and isotope separation of lithium ions (Li^+), this study prepared uniform-sized poly (glycidyl methacrylate) (PGMA) microspheres by dispersion polymerization. Crown ether-functionalized microspheres with high modification amount were obtained through the ring-opening reaction between the epoxy groups and 4'-aminobenzo-15-crown-5-ether (AB15C5). The Li^+ adsorption performance of the microspheres in acetonitrile and acetone was significantly better than that in H_2O and ethanol. The microspheres reached adsorption equilibrium in acetonitrile within 3 h, with a maximum adsorption capacity of 10.3 mg/g. Their adsorption capacities for LiCl , LiBr and LiI in acetone are all higher than 9 mg/g, and the adsorption capacity of microspheres decreased with increasing temperature. The microspheres can be regenerated by desorption with hydrochloric acid, demonstrating favorable reusability. Lithium isotope separation results indicated that the microspheres have better separation effect in the ethanol system and nitrate systems, with a maximum separation factor of 1.03. This study provides a simple and feasible novel strategy for efficient lithium adsorption and isotope separation.

Key words: glycidyl methacrylate; crown ether; lithium isotope separation; microsphere; lithium adsorption

锂作为重要的能源金属,在现代能源体系发展与核工业等领域发挥着关键作用^[1]。锂在自然界存在 ^6Li 和 ^7Li 两种稳定同位素,其天然丰度分别为7.5%和92.5%。二者在核工业均具有重要应用价值, ^6Li 是核聚变反应的关键原料,而 ^7Li 则可用于核反应堆芯减速、pH调节及特殊溶剂等领域^[2],因此,锂同位素的高效分离与富集愈发重要^[3]。然而 ^6Li 和 ^7Li 由于理化性质极为相似,分离难度大。目前国内外已开发了多种锂同位素分离技术,主要包括锂汞齐交换法、激光分离法、电化学法、分子蒸馏法等。这些方法分别基于 ^6Li 与 ^7Li 在结合能、原子能级、质量或分子平均自由程等方面的差异实现分

离,但也各自存在明显不足,如环境污染大、能耗高、成本高、不易规模化应用等缺点^[4-9]。液液萃取法通常利用冠醚、穴醚等大环化合物作为萃取剂,利用其对锂同位素的选择性络合作用实现分离^[10-12],具有操作简便、易放大等优点,应用前景广阔。然而,游离态冠醚在液相体系中易发生流失溶损,导致实际分离效率降低、成本增加,成为制约该方法工业化应用的主要瓶颈。将冠醚等功能分子修饰固载于固体基材上,构建固液萃取体系以实现锂同位素的固-液分离,能有效避免萃取剂流失问题,同时具有分离效率高、材料可循环使用等优点,是一种颇具潜力的锂同位素分离技术^[13]。

收稿日期:2026-04-08;修回日期:2026-06-23

作者简介:叶宸希(2001-),男,硕士生,研究方向为功能化材料,2738176569@qq.com;巨晓洁(1980-),女,博士,教授,研究方向为微化工技术、传质与分离,通讯联系人,juxiaojie@scu.edu.cn。

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)是一种同时含有碳碳双键和环氧基团的单体分子,凭借其优异的分子稳定性及可修饰性,在功能材料领域得到广泛应用^[14-15]。将GMA引入吸附基材中,利用其富含的环氧基团可以很好地实现冠醚等功能基团的修饰固载,为构建高效吸附分离材料提供了有效路径。一方面,GMA常作为活性中间体接枝到固体载体上,进而实现冠醚等功能基团的修饰固载。例如,在共价有机框架^[16]、大孔材料^[17]、玻璃纤维^[18]等材料上先接枝GMA,然后经冠醚功能化修饰后用于锂同位素分离。然而,此类间接修饰策略引入的环氧活性位点较少,导致材料的吸附能力有限。另一方面,以GMA为单体直接通过聚合反应制备聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)载体材料,PGMA含有大量环氧基团,其更丰富的活性位点有利于提高材料的功能化修饰能力^[19]。多项研究证实,随着材料中冠醚修饰量的提高,对离子的吸附能力及同位素分离效率相应增强^[16,20-22]。可以看出,富含环氧基团的PGMA微球具有更高的反应活性,能高效修饰氨基类功能分子,具有广阔的应用前景。

首先采用分散聚合法制备得到粒径均一的PGMA微球,然后利用4'-氨基苯并-15-冠-5-醚(AB15C5)与微球上的环氧基团发生开环反应,制备得到PGMA-AB15C5功能微球。将该功能微球应用于锂离子(Li⁺)吸附及锂同位素分离,系统探究了溶剂种类、阴离子类型、温度等关键因素对吸附性能及同位素分离效率的影响,以期对锂同位素的高效分离提供了一种简单易行的新方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、4'-硝基苯并-15-冠-5-醚(NB15C5)、钯碳(Pd/C, 10% Pd)、LiCl、LiBr、LiI、三氟乙酸锂(CF₃COOLi)、LiNO₃、乙腈(MeCN),均为AR级,购自上海阿拉丁;丙酮(超干级)、盐酸(质量分数36%~38%)、二氯甲烷(DCM)、无水乙醇(EtOH)、聚乙烯吡咯烷酮K30(PVP-K30)、无水Na₂SO₄,均为分析纯级,购自成都科隆;水合肼,分析纯,购自成都金山化学试剂;偶氮二异丁腈(AIBN),分析纯,购自上海麦克林。实验用水由Millipore TEX-10纯水系统得到,电阻率>18.2 MΩ。

FA2004型电子分析天平,美国Mettler-Toledo公司;Phenom G2 Pro型台式扫描电子显微镜

(SEM),上海复纳科学仪器公司;Prestige-21型傅里叶红外光谱仪(FT-IR),日本Shimadzu公司;EL Cube型元素分析仪(EA),德国Elementar公司;NEOMA型多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS),美国Thermo Fisher Scientific公司;SpectrAA型原子吸收光谱仪(AAS),美国Agilent公司;AXIS Supra型X射线光电子能谱仪(XPS),英国Kratos公司。

1.2 PGMA-AB15C5微球制备

1.2.1 PGMA微球制备

采用分散聚合法制备PGMA微球^[22]。将10 g GMA、3 g PVP-K30、80 g 无水乙醇、10 g H₂O和一定量的引发剂AIBN加入250 mL圆底烧瓶中,搅拌均匀至完全溶解,通氮气15 min以除去体系内溶解氧,随后安装冷凝管,将烧瓶置于75℃油浴中加热聚合反应12 h。反应结束后,所得混悬液依次用纯水和乙醇离心清洗各3次,然后常温干燥10 h得到PGMA微球产物。

1.2.2 AB15C5制备

4'-氨基苯并-15-冠-5-醚(AB15C5)由NB15C5经还原反应得到^[23]。称取1 g NB15C5和0.15 g Pd/C置于250 mL圆底烧瓶中,加入100 mL无水乙醇,超声混合后通氮气15 min除氧,然后用橡胶塞密封。常温搅拌下,用注射器缓慢滴加15 mL水合肼(10 min内滴加完毕)。混合均匀后,将烧瓶置于油浴中,在冷凝管回流冷却下,将油浴缓慢升温至80℃,加热反应4 h完成硝基还原。

反应完成后,反应混悬液趁热抽滤2次以除去固体Pd/C,抽滤过程中滤饼需用乙醇润湿以防止自燃。滤液经旋蒸除去乙醇,用DCM复溶得到AB15C5溶液。该溶液加适量纯水萃取3次,以充分除去残余水合肼。萃取后的DCM有机相加过量无水硫酸钠除水,抽滤后再次旋蒸除去DCM,得到AB15C5产物,密封并置于阴凉处储藏待用。

1.2.3 PGMA-AB15C5微球制备

将0.5 g的AB15C5溶解于50 mL无水乙醇后,加入0.5 g PGMA微球,超声分散后通氮气15 min除氧。随后将反应体系置于60℃油浴(配冷凝管)中,在恒温搅拌条件下回流反应12 h,使AB15C5与PGMA微球上的环氧基团发生开环反应。反应结束后,反应产物用乙醇反复洗涤并离心后,用毛细管吸取上清液点于硅胶板上进行荧光检测,洗涤至上清液无荧光出现,最终产物经常温干燥后得到PGMA-AB15C5微球。

1.3 微球形貌和化学成分表征

取少量干燥 PGMA、PGMA-AB15C5 微球,固定在样品台的导电胶上,氮气吹扫并喷金,利用 SEM 在 10 kV 加速电压下观察微球形貌。使用 Image J 软件对微球 SEM 图片进行分析,测量微球粒径并绘制粒径分布图,每组样品测量至少 100 颗微球。微球粒径的均一性采用变异系数 CV 值进行表示,由公式(1)计算得到。

$$CV(\%) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2 / n} / \bar{d} \times 100\% \quad (1)$$

其中, $\bar{d}$ 为微球平均粒径, μm ; d_i 为每个微球各自的粒径, μm ; n 为测量的微球总数量。

通过 EA 和 XPS 表征微球中特征 N 元素的含量,并依据 N 元素的摩尔计数量等于冠醚功能基团的修饰摩尔数的原则,以定量计算 PGMA 微球上冠醚的修饰量。同时,通过 FT-IR 表征微球化学结构与特征官能团,以确证微球的制备及冠醚修饰是否成功。AB15C5 的修饰量可由公式(2)计算得到。

$$\omega = [3w_N / (71w_C - 3w_N)] \times 1000 \quad (2)$$

其中, ω 为冠醚 AB15C5 修饰量, mmol/g ; w_N 和 w_C 分别为 N 元素和 C 元素的质量分数, %。

1.4 锂离子吸附及同位素分离研究

1.4.1 锂离子吸附及同位素分离研究

采用不同溶剂与锂盐配制系列锂盐溶液,固定体系中 Li⁺ 浓度为 200 mg/L。称取 0.03 g PGMA-AB15C5 微球置于干燥的小玻璃瓶内,加入 3 mL 上述锂盐溶液,超声分散 3 min 后密封,恒温搅拌 12 h。随后吸取悬浮液,用 0.22 μm 滤膜过滤。滤液若为水相体系,用去离子水定容稀释;若为有机溶剂体系,则烘干除去有机溶剂后,再用去离子水定量复溶。处理后的待测液用于 Li⁺ 浓度检测及锂同位素丰度分析。微球对 Li⁺ 的吸附容量和锂同位素分离因子分别用公式(3)和公式(4)表示。

$$q = [(\rho_0 - \rho) V / m] \times 1000 \quad (3)$$

其中, q 为 Li⁺ 吸附容量, mg/g ; ρ_0 为初始溶液中 Li⁺ 质量浓度, mg/L ; ρ 为吸附后溶液中 Li⁺ 质量浓度; V 为溶液体积, mL ; m 为吸附剂质量, g 。

$$\alpha = ([^6\text{Li}] / [^7\text{Li}])_s / ([^6\text{Li}] / [^7\text{Li}])_l \quad (4)$$

其中, α 为锂同位素分离因子,下标 s 和 l 分别代表固相吸附相和液相溶液中锂同位素丰度比。

锂同位素的丰度通常用 δ 值表示,定义为样品中重同位素(此处为 ^7Li) 丰度相对于标准品的偏差程度,按公式(5)计算。 $\delta^7\text{Li}$ 值为正,表明样品 ^7Li 丰度高于标准品,且 $\delta^7\text{Li}$ 值越大,表示 ^7Li 相对富

集程度越高,同位素丰度分离效应越显著^[11]。本实验采用标准-样品-标准交叉法(SSB, standard-sample bracketing method)进行测试,即在每个样品前后插入测定一个 Li 同位素标样。

$$\delta^7\text{Li}(\text{‰}) =$$

$$[(^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{sample}} / (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{L-SVEC}} - 1] \times 1000 \quad (5)$$

其中, $(^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{sample}}$ 为待测样品中 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比值的实测值, $(^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{L-SVEC}}$ 与待测样品相邻两次测定的标准样品 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比值的平均值。

1.4.2 温度对吸附的影响研究

将 LiI 溶液与 PGMA-AB15C5 微球吸附剂充分混合后,分别在 0、25、50℃ 条件下保温搅拌进行吸附实验。由于丙酮易挥发,且水体系中微球对 Li⁺ 的吸附不明显,故本实验选用 MeCN 作为溶剂。为了保证各组体系均达到充分吸附平衡,3 组实验统一设置吸附时间为 12 h。吸附完成后,取样并进行适当稀释,测定 Li⁺ 浓度。

1.4.3 循环再生实验

在 LiI 的 MeCN 溶液体系中完成吸附后,将吸附 Li⁺ 的 PGMA-AB15C5 微球置于 1% 盐酸溶液中浸泡 6 h,实现 Li⁺ 的充分脱附,然后用去离子水反复洗涤、离心,经真空干燥后得到再生的 PGMA-AB15C5 微球。将再生微球重复进行 4 次吸附-解吸循环实验,分别记录每次循环的吸附容量,并通过 SEM 表征循环前后微球的形貌变化,以评价微球的循环再生性能及结构稳定性。

2 实验结果与讨论

2.1 PGMA 微球制备及引发剂对形貌影响

采用分散聚合法制备的 PGMA 微球形貌及粒径分布如图 1 所示。在引发剂作用下,GMA 单体首先形成大量低聚物链,进而生长为初级粒子并最终形成形貌规整的微球。该方法制备得到的微球粒径较小,主要分布在 2~4 μm , 具有较大的比表面积。当引发剂用量为单体质量分数的 2% 以内时,所得微球的 CV 值小于 10%, 粒径分布均匀,其中 CV 最低可达 5.3%, 平均粒径为 2.9 μm 。当引发剂用量提高至 3%、4% 时,微球均一性降低,少量微球出现开裂及破碎现象,微球表面因相互挤压产生轻微变形,其可能的原因为:引发剂用量增加使初期生成的初级粒子数量增多,成核与生长过程中粒子间相互挤压、碰撞加剧,进而造成微球的形貌规整度下降,也会影响后续功能化修饰的可控性,同时产生的微球碎片还会对后续分离过程造成不利影响。因此,

后续实验选用 AIBN 用量为 2% 条件下制备的 PGMA 微球。

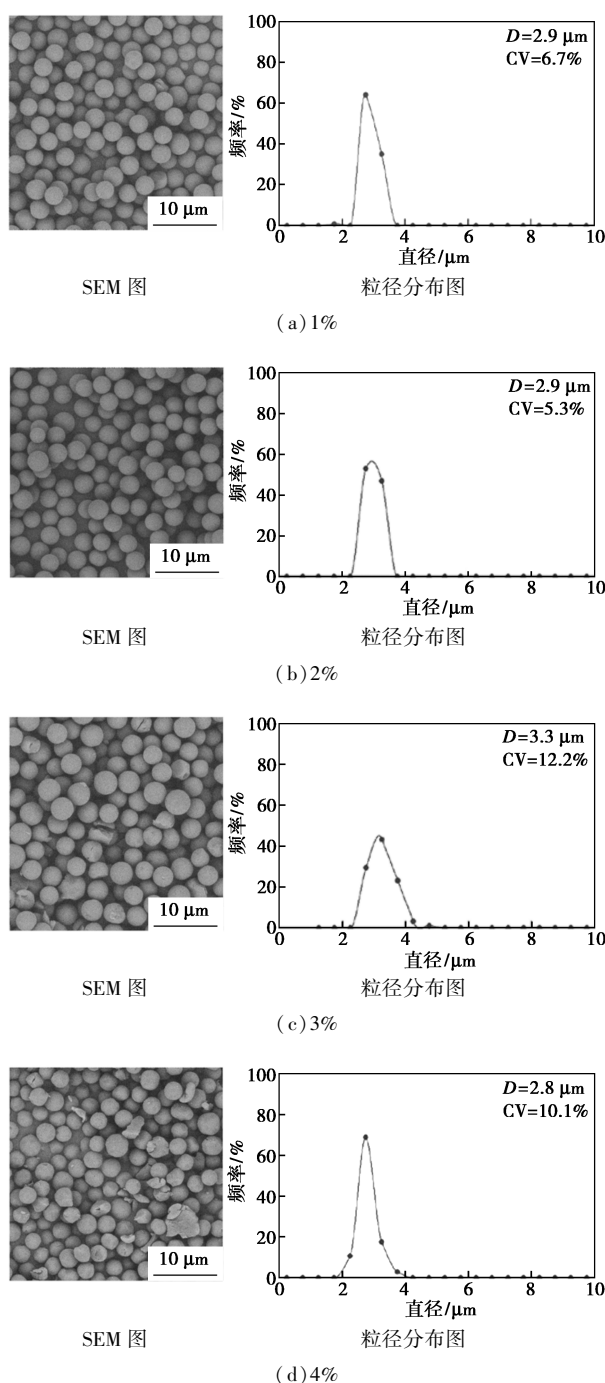


图 1 不同 AIBN 用量制备所得 PGMA 微球的 SEM 图及粒径分布图

2.2 PGMA-AB15C5 微球形貌及化学成分表征

经 AB15C5 修饰后的 PGMA 微球,其 SEM 图及粒径分布如图 2 所示。修饰后的微球仍保持良好的球形形貌,无明显变形和破碎现象,说明 AB15C5 与环氧基团的开环反应过程未对微球的结构完整性造成破坏。修饰后微球的平均粒径为 $3.1\ \mu\text{m}$, CV 值

增加至 10.1%,相较于修饰前,PGMA-AB15C5 微球的粒径均一性略微下降。

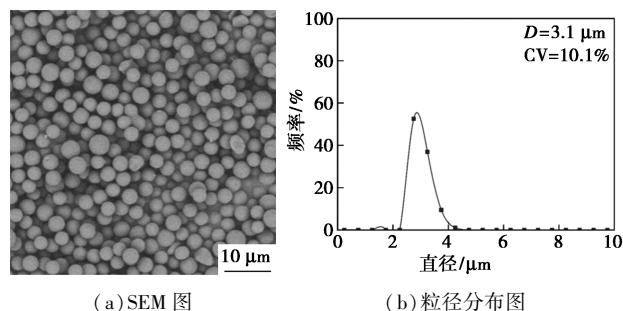
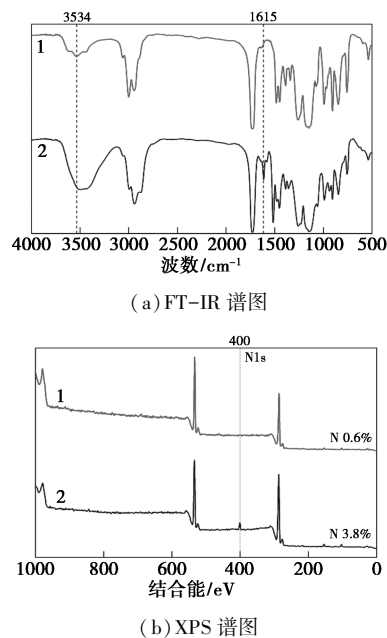


图 2 PGMA-AB15C5 微球 SEM 图和粒径分布图

PGMA-AB15C5 微球的化学修饰结果如图 3 所示。图 3(a) FT-IR 图谱中, $1620\ \text{cm}^{-1}$ 处为 GMA 酯键的 $\text{C}=\text{O}$ 特征伸缩振动峰,经冠醚功能化修饰后,在 $1615\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了苯胺结构的 $\text{N}-\text{H}$ 面内振动峰,同时 $3534\ \text{cm}^{-1}$ 附近对应的胺类 $\text{N}-\text{H}$ 峰明显增强。上述结果表明,含有苯胺特征结构的 AB15C5 成功修饰到 PGMA 微球上。图 3(b) 的 XPS 谱图中,修饰后微球材料表面 N 元素摩尔分数由 0.6% 增至 3.8%,且在 $400\ \text{eV}$ 处出现明显的 $\text{N}\ 1s$ 特征峰,进一步证明了微球上成功引入了 AB15C5 所含的特征 N 元素^[16,18]。



1—PGMA; 2—PGMA-AB15C5

图 3 PGMA-AB15C5 微球的 FT-IR 谱图和 XPS 谱图

表 1 为对 PGMA-AB15C5 微球的元素分析结果,由 N 元素的质量百分数 w 为依据,计算 AB15C5 在微球材料中的总占比,进而可确定冠醚的修饰量。

由公式(2) 计算可知,PGMA-AB15C5 微球的冠醚修饰量为 1.2 mmol/g ,表明该微球具有较高的冠醚功能基团修饰量,可为后续 Li^+ 吸附和锂同位素分离提供了充足的络合活性位点。

表 1 PGMA-AB15C5 微球各元素的质量分数

$w(\text{C})/\%$	$w(\text{H})/\%$	$w(\text{N})/\%$
57.69	7.0	1.66

2.3 锂离子吸附研究

2.3.1 溶剂对锂吸附容量影响

固定锂盐为 LiI ,PGMA-AB15C5 微球对不同溶剂体系中的 Li^+ 的吸附容量如图 4 所示。微球在 MeCN 及丙酮体系中表现出较高的吸附容量,最大值可达 9.7 mg/g ;而在水和乙醇体系中吸附容量较低,其中在水相中的吸附效果最弱。其主要原因:在水体系中, Li^+ 的溶剂化作用最强,主要以 $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ 水合离子形式存在,该水合离子的直径大于冠醚环的空腔直径^[24],在未进行脱溶剂化作用下, Li^+ 很难进入冠醚空腔与 AB15C5 活性位点发生络合,从而导致吸附容量显著降低。

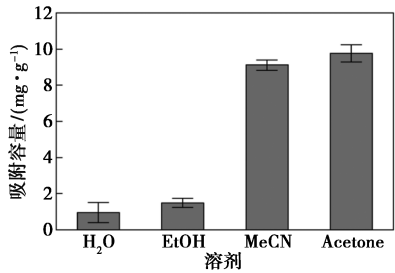


图 4 不同溶剂下的吸附容量

2.3.2 吸附动力学研究

PGMA-AB15C5 微球在 MeCN 体系中对 Li^+ 的吸附容量随时间的变化曲线如图 5 所示。结果表明,该微球具有较快的吸附动力学速率,可在 3 h 内达到吸附平衡,平衡后吸附容量稳定在约 10.32 mg/g ,显示出良好的 Li^+ 吸附性能。表 2 为对吸附过程的准一级与准二级动力学模型拟合结果,由拟

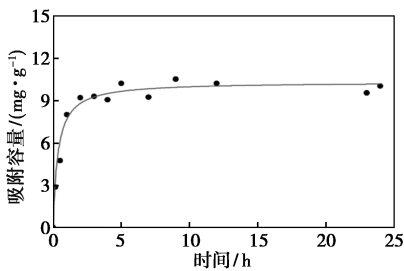


图 5 锂吸附容量随时间的变化曲线

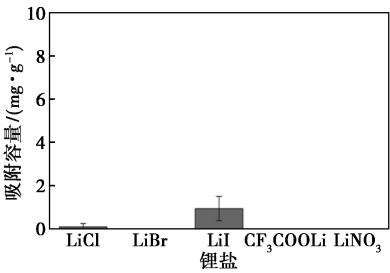
表 2 准一级及准二级吸附动力学模型拟合结果

准一级动力学模型			准二级动力学模型		
$k_1/$ min^{-1}	$q_e/$ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$k_2/(g\cdot$ $\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$q_e/$ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
1.797	9.74	0.978	0.28	10.32	0.979

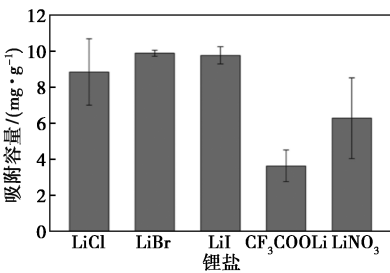
合数据可知,准二级动力学模型的相关系数 R^2 略高于准一级模型。AB15C5 冠醚对 Li^+ 的吸附本质属于化学络合吸附,而准二级动力学模型适合用于描述化学吸附过程,因此该模型对本体系吸附动力学行为的描述更为准确。

2.3.3 阴离子对锂吸附的影响

考察了 5 种阴离子锂盐在固定溶剂体系中的吸附容量,实验结果如图 6 所示。在水体系中,各种锂盐的吸附容量均处于较低水平,其中吸附容量最高是 LiI 组,也仅为约 1 mg/g 。这是由于在水体系中, Li^+ 的水合作用强,在水中以 $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ 形式存在,其水合离子直径大于 AB15C5 冠醚空腔直径,不利于 Li^+ 与冠醚的络合^[24]。在丙酮体系中,5 种锂盐都有明显的吸附效果,这是因为丙酮的极性低于水,对 Li^+ 的溶剂化作用小, Li^+ 可以较好地暴露并与冠醚环发生有效络合。其中,卤素阴离子对应的 3 组锂盐吸附容量相对较高, LiBr 、 LiI 的吸附容量最高可达 9.8 mg/g 。通过微球的冠醚修饰量计算得到的理论最大吸附容量为 8.4 mg/g ,而实际测得的吸附容量高于该理论值,说明 PGMA 微球基底本身对 Li^+ 也存在一定的物理吸附作用。



(a) 水中的吸附容量



(b) 丙酮中的吸附容量

图 6 水中的吸附容量和丙酮中的吸附容量

2.3.4 温度对吸附影响

在 0、25、50℃ 条件下, PGMA-AB15C5 微球在 MeCN 体系中对 Li^+ 的吸附容量如图 7 所示。实验结果表明, 微球的吸附能力随温度升高而降低, 其中 0℃ 时吸附容量最高, 可达 10 mg/g; 在室温 25℃ 条件下, 微球仍保持较高的吸附容量, 具有良好的实际应用潜力。冠醚对金属阳离子的络合反应通常为放热反应^[25], 降低温度有利于促进吸附反应正向进行, 提高吸附容量; 升高温度则促使吸附逆向进行, 导致吸附容量下降, 这与本实验结果一致。

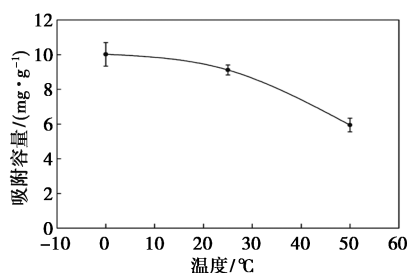
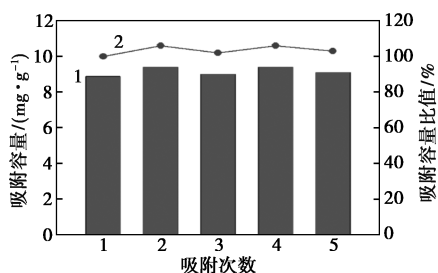


图 7 温度-吸附容量曲线图

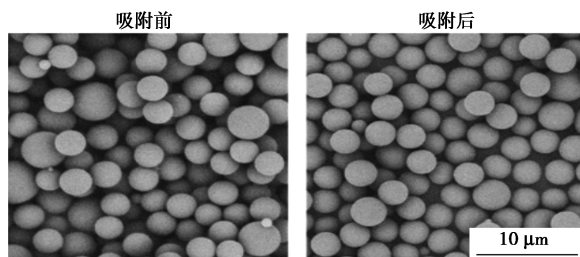
2.3.5 循环吸附性能研究

PGMA-AB15C5 微球经 5 次吸附-脱附循环实验, 每次循环的吸附容量及循环前后微球的 SEM 图如图 8 所示。实验结果表明, 经 5 次吸附-脱附循环后, 微球的吸附容量未出现明显下降, 仍保留较高的吸附性能。同时, 从 SEM 表征结果可以看出, 循环前后微球保持完整的球形形貌, 未出现破裂、变形等



1—每次的吸附容量; 2—每次吸附容量相对于首次吸附容量比值

(a) PGMA-AB15C5 循环吸附容量



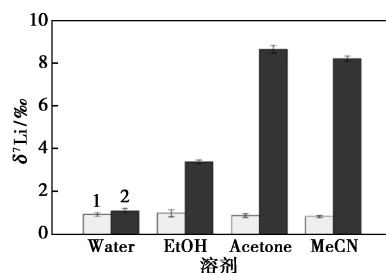
(b) 吸附前后微球 SEM 图

图 8 PGMA-AB15C5 循环吸附容量和吸附前后微球 SEM 图

现象。上述结果表明, PGMA-AB15C5 微球具有良好的循环稳定性和重复使用性能, 可满足多次重复吸附的实际应用要求。

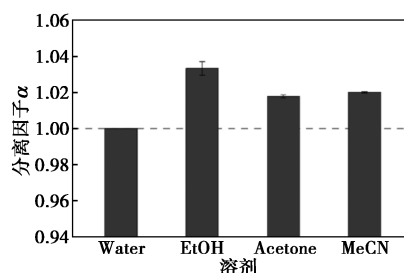
2.4 锂同位素分离研究

探究了 4 种溶剂对 LiI 体系中锂同位素分离能力的影响, 图 9 为分离前后溶液的 $\delta^7\text{Li}$ 值以及计算得到的锂同位素分离因子 α 。实验结果显示, 除水体系外, 其余 3 组溶剂体系均观察到明显的锂同位丰度变化, 分离后液相中 ^7Li 丰度增大, 表明 ^6Li 优先富集于固相 PGMA-AB15C5 微球上。水体系中锂同位素分离效果不明显, 其原因也是在于水体系中 Li^+ 的溶剂化作用最强, Li^+ 周围形成的水化层对同位素效应产生了屏蔽作用, 阻碍了 ^6Li 与冠醚的选择性络合, 导致 $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ 分离效果不明显。而其他 3 种溶剂的极性较低, 对 Li^+ 的溶剂化作用较弱, 从而分离效果明显。其中, 乙醇体系中的分离因子 α 最高, 可达 1.03; 丙酮及乙腈体系的分离因子虽然略低于乙醇体系, 但由于这两种体系中微球对 Li^+ 的吸附容量较大, 可吸附处理的离子量更多, 所以最终液相中的 $\delta^7\text{Li}$ 值变化幅度大于乙醇体系。



1—分离前; 2—分离后

(a) $\delta^7\text{Li}$ 值变化



(b) 分离因子

图 9 4 种溶剂下锂同位素分离能力的影响

研究了丙酮体系中 4 种不同阴离子对锂同位素分离性能的影响, 实验结果如图 10 所示。4 种锂盐经分离后, 液相中的 $\delta^7\text{Li}$ 值都明显升高, 表明 ^7Li 在液相中富集, ^6Li 富集于固相微球上。经计算, 4 种锂盐体系的分离因子 α 均大于 1.01, 其中 LiNO_3 组 α 值最高, 约为 1.02, 其次为 LiI 组, 约为 1.018。

根据软硬酸碱 (HSAB) 理论, Li⁺ 为硬酸, NO₃⁻ 和 Cl⁻ 为硬碱, 而 I⁻ 离子半径较大且电荷分散, 属于较软的碱, 可以为 Li⁺ 提供电子并削弱其溶剂化壳层, 更有利于 Li⁺ 去溶剂化, 从而增强锂同位素分离效应, 分离因子略高于其他卤素盐^[20]。但在丙酮体系中, 由于溶剂极性较低, Li⁺ 的溶剂化作用明显低于水体系, 此时各种阴离子对应的锂盐都能较好地与冠醚环发生有效络合, 因此软碱阴离子对 Li⁺ 的吸附及同位素分离影响相对较小。

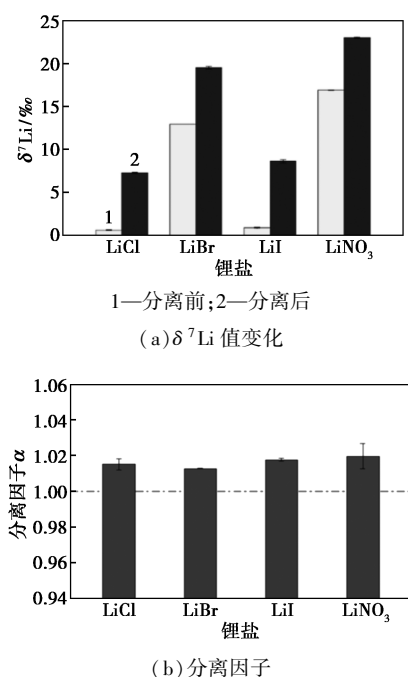


图 10 4 种不同阴离子对锂同位素分离性能的影响

3 结论

采用分散聚合法制备了 PGMA 微球, 并通过氨基开环反应实现冠醚修饰, 得到 PGMA-AB15C5 功能微球, 系统研究了其对 Li⁺ 的吸附性能及锂同位素分离性能。结果表明, 所制备的 PGMA-AB15C5 微球粒径为 3.1 μm , CV 值为 10.1%, 含有大量环氧基活性位点, AB15C5 冠醚成功修饰到微球上, 修饰量达 1.2 mmol/g。吸附性能研究显示, 该微球可在 3 h 内达到吸附平衡, 最大吸附容量约 10.3 mg/g; 在乙醇及丙酮中吸附效果显著, 而在水和乙醚中吸附能力较弱, 这一差异与不同溶剂中 Li⁺ 的溶剂化效应差异密切相关; 在溶剂化作用较弱的丙酮体系中, 各种锂盐均表现出明显吸附, 其中 LiI、LiBr、LiCl 吸附容量较大, 最高可达 9.7 mg/g。同时, 微球对 Li⁺ 的吸附容量随着温度的升高而降低, 0℃ 时可达 10 mg/g。经稀盐酸脱附后进行循环吸附实验, 微球在 5 次吸

附-脱附循环后吸附能力无明显下降, 且球形形貌保持良好, 表现出良好的循环稳定性和重复使用性能。在锂同位素分离方面, 水体系中几乎无明显同位素分离效果, 而乙醇、乙腈和丙酮中均表现出明显的锂同位素分离能力, ⁶Li 富集于固相微球上, 其中乙醇体系分离因子最大, 可达 1.03, 但处理量较低; 乙腈和丙酮体系分离因子约为 1.02, 因吸附容量高, 液相同位素丰度变化更为显著, 且在丙酮中以硝酸盐的分离因子最大。综上, PGMA-AB15C5 微球形貌规整, 结构稳定, 具有较高的 Li⁺ 吸附容量与良好的锂同位素分离性能, 在锂同位素分离领域具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] 高天明, 范娜, 代涛. 卤水提锂多元新路径: 技术、资源、环境和成本[J]. 地质学报, 2023, 98(4): 1310-1331.
- [2] Sun Z X, Li Z W, Xie Z W, et al. A potential DES-driven membrane applied in electrodialysis coupled extraction for the ultra-high separation of ⁷Li isotopes[J]. Separation and Purification Technology, 2026, 386: 136545.
- [3] He P B, Xie Q H, Wang J Y, et al. Progress and perspectives of lithium isotope separation[J]. ChemPhysChem, 2025, 26(9): e202400999.
- [4] Fujie M, Fujii Y, Nomura M, et al. Isotope effects in electrolytic formation of lithium amalgam[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 1986, 23(4): 330-337.
- [5] 肖江, 贾永忠, 石成龙, 等. 化学交换法分离锂同位素研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(1): 29-39.
- [6] Murali A, Zhang Z L, Free M L, et al. A comprehensive review of selected major categories of lithium isotope separation techniques[J]. Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science, 2021, 218(19): 2100340.
- [7] Badea S L, Niculescu V C, Iordache A M. New trends in separation techniques of lithium isotopes: a review of chemical separation methods[J]. Materials, 2023, 16(10): 3817.
- [8] Balz J G, Bernheim R A, Gold L P. Laser separation of lithium isotopes by double-resonance enhanced multiphoton ionization of Li-2[J]. Journal of Chemical Physics, 1987, 86(1): 6-8.
- [9] Zhang Z L, Murali A, Sarswat P K, et al. High-efficiency lithium isotope separation in an electrochemical system with 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, and diethyl carbonate as the solvents[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 253: 117539.
- [10] Duan C, Sun S J, Wang H Y, et al. Extractive separations of lithium isotopes with benzo-15-crown-5 and ionic liquids: A comparative study between stirred vessels and small channel contactors[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 362(1): 131525.
- [11] Nishizawa K, Takano T, Ikeda I, et al. Extractive separation of lithium isotopes by crown ethers[J]. Separation Science and Technology

- gy, 1988, 23(4/5): 333–345.
- [12] Sun H X, Jia Y Z, Liu B, *et al.* Separation of lithium isotopes by using solvent extraction system of crown ether-ionic liquid[J]. Fusion Engineering and Design, 2019, 149: 111338.
- [13] Sun X Y, Xu S Q, Jin Y L, *et al.* Aminobenzo-15-crown-5-grafted polyimide fibers for high-efficient and selective recovery of lithium from recycled Li-ion batteries[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 363(1): 131991.
- [14] Muzammil E M, Khan A, Stuparu M C. Post-polymerization modification reactions of poly (glycidyl methacrylate) s [J]. RSC Advances, 2017, 7(88): 55874–55884.
- [15] 孙诗书, 张红花, 张大帅, 等. 甲基丙烯酸缩水甘油酯吸附功能材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2023, 51(11): 61–67.
- [16] Zhong S C, Wang Y, Lan J H, *et al.* Radiation-assisted synthesis of crown ether-modified covalent organic frameworks for lithium isotope separation[J]. CCS Chemistry, 2024, 6(10): 2594–2606.
- [17] Wang P, Dai J D, Ma Y, *et al.* Fabrication and evaluation of aminoethyl benzo-12-crown-4 functionalized polymer brushes adsorbents formed by surface-initiated ATRP based on macroporous polyHIPEs and postsynthetic modification [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380: 122495.
- [18] Wang W Q, Julaiti P, Ye G, *et al.* Controlled architecture of macrocyclic ligand functionalized polymer brushes from glass fibers using surface-initiated ICAR ATRP technique for adsorptive separation of lithium isotopes [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 336: 669–678.
- [19] Huang W, Liu S C, Liu J X, *et al.* 2-Methylol-12-crown-4 ether immobilized polyHIPEs toward recovery of lithium(1) [J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(20): 16814–16822.
- [20] Yan F, Liu H, Pei H C, *et al.* Polyvinyl alcohol-graft-benzo-15-crown-5 ether for lithium isotopes separation by liquid-solid extraction[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2017, 311(3): 2061–2068.
- [21] Yan F, Pei H C, Pei Y C, *et al.* Preparation and characterization of polysulfone-graft-4'-aminobenzo-15-crown-5-ether for lithium isotope separation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(13): 3473–3479.
- [22] Sun X T, Yang L R, Xing H F, *et al.* Synthesis of polyethylenimine-functionalized poly (glycidyl methacrylate) magnetic microspheres and their excellent Cr(VI) ion removal properties [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 234: 338–345.
- [23] Jiang C, Bai S B, Li J W, *et al.* Crown ether-functionalized nanofiltration membranes with high ions selectivity for $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ separation[J]. Journal of Membrane Science, 2025, 714: 123372.
- [24] Pei H C, Yan F, Liu H, *et al.* The selective complexation of crown ethers for lithium isotope separation: a critical review [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 341: 126857.
- [25] Boda A, Ali S M, Rao H, *et al.* *Ab initio* and density functional theoretical design and screening of model crown ether based ligand (host) for extraction of lithium metal ion (guest) : effect of donor and electronic induction [J]. Journal of Molecular Modeling, 2012, 18(8): 3507–3522. ■

(上接第324页)

参考文献

- [1] 和铖阳. 高稳定低银负载环氧乙烷催化剂研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2023.
- [2] 吴同旭, 杨春亮, 郭秋双, 等. 国内外银催化剂载体材料研究进展[J]. 工业催化, 2022, 30(2): 23–27.
- [3] 南洋, 谢元, 全民强, 等. 载体焙烧气氛对环氧乙烷银催化剂性能的影响[J]. 工业催化, 2020, 28(8): 37–41.
- [4] 林伟. 氧化铝制备工艺对银催化剂性能的影响[J]. 现代化工, 2019, 39(6): 178–181, 183.
- [5] 黄凯莉. 基于高比表面积碳化硅载体的加氢脱氧催化剂制备及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
- [6] 郭向云. 高比表面积碳化硅: 新型催化剂载体及应用: 第十六届全国工业催化技术及应用年会论文集[C]. 常州大学石油化工学院, 2019: 16.
- [7] 王周君, 傅强, 包信和. 新型催化剂载体碳化硅的研究现状[J]. 化学进展, 2014, 26(4): 502–511.
- [8] 李祥, 焦志锋, 赵吉晓, 等. Ag/SiC 和 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiC}$ 催化剂的乙烯环氧化催化性能(英文)[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2024, 36(2): 85–92.
- [9] Li X, Zhao J, Wei Z, *et al.* Improving the catalytic performance of Ag/SiC for ethylene epoxidation via modifying SiC surface using CeO_2 [J]. Fuel, 2025, 397: 135496.
- [10] 刘闪闪, 丁其达, 郭涛, 等. 固定床催化剂成型工艺研究进展[J]. 过程工程学报, 2023, 23(4): 501–511.
- [11] 史建公, 任靖, 苏海霞, 等. 固体催化剂载体及催化剂成型设备技术进展[J]. 中外能源, 2018, 23(11): 72–84.
- [12] Ho T Y K, Pung K S, Lock D W H, *et al.* Direct vat-photopolymerization 3D printing of hierarchically porous SiC loaded with Co/Ni based catalysts by using pickering emulsions [J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(45): 2406132.
- [13] 李默君. 低浓度甲烷催化燃烧泡沫碳化硅整体式催化剂制备及本征动力学研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- [14] Mirzaee M, Bahramian B, Mirebrahimi M. Amine-functionalized boehmite nanoparticle-supported molybdenum and vanadium complexes: Efficient catalysts for epoxidation of alkenes [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(8): 1263–1274.
- [15] 魏珍妮, 南洋, 全民强, 等. 环氧乙烷银催化剂中银负载量的滴定分析[J]. 炼油与化工, 2020, 31(6): 59–61.
- [16] Criswell S G, Mahadik N A, Gallagher J C, *et al.* Nanoscale infrared spectroscopic characterization of extended defects in 4H-silicon carbide [J]. Nano Letters, 2024, 24: 114–121.
- [17] 黄仲涛. 工业催化剂设计与开发[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 13.
- [18] 缪赞, 杨柳, 王岚, 等. 挤压成型催化剂的原料组分和表现形状研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2022, 23(1): 36–41.
- [19] 肖贵富. 固定床反应器的离散元法与计算流体力学耦合模拟[D]. 北京: 北京化工大学, 2020. ■