

层间阴离子可调控 LiAl-LDHs 的制备及锂吸附性能研究

杨天宇^a 代佳楠^{a,b} 张玉洁^a 薛娟琴^a 马晶^{*,a}

(^a 西安建筑科技大学 化学与化工学院 西安 710055)

(^b 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院 西安 710055)

摘要 锂铝层状双氢氧化物(LiAl-LDHs)是盐湖吸附提锂离子方向中最有前途的吸附剂。然而,传统的 LiAl-LDHs-Cl 易在吸附-脱附过程中失活,导致吸附容量低、循环稳定性差。因此本工作提出了一种层间阴离子调控策略,通过三种表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)/聚乙烯吡咯烷酮(PVP)/柠檬酸三钠(TSC)的综合调控,合成了新型 LiAl-LDHs 类材料,并用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、N₂ 吸脱附等方法对吸附剂的形态结构进行了表征与分析。结合吸附性能表明,所合成的 LiAl-LDHs-SPT 呈现出更好的吸附容量(8.85 mg•g⁻¹)、选择吸附性(Li⁺/Mg²⁺分离系数达 53)和循环稳定性(可稳定使用 10 次以上)。在我国西台吉乃尔盐湖(吸附容量 7.36 mg•g⁻¹)与大柴旦盐湖(吸附容量 8.96 mg•g⁻¹)的实际应用中也表现优异,解决了传统材料的缺陷。该研究为解决传统 LiAl-LDHs 材料的理论缺陷提供了一种全新的改良策略,并为盐湖吸附提锂开发提供了一种有应用前景的吸附剂。

关键词 盐湖吸附提锂; 层状双氢氧化物; 吸附性能; 动力学模拟; 插层

Preparation of Interlayer Anion Controllable LiAl-LDHs and Lithium Adsorption Performance

Yang, Tianyu^a Dai, Jianan^{a,b} Zhang, Yujie^a Xue, Juanqin^a Ma, Jing^{*,a}

(^a School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(^b School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract Lithium-aluminum layered double hydroxides (LiAl-LDHs) have emerged as the most promising adsorbents for lithium-ion extraction from salt lakes, owing to their unique lithium-ion memory effect. This property has enabled their commercial-scale application in salt lakes across Qinghai, Xinjiang, Tibet, and other regions of China. However, traditional LiAl-LDHs-Cl materials face significant challenges, including weak interactions between interlayer Cl⁻ and the host layers, as well as electrostatic repulsion between Li⁺ and H⁺. These factors lead to the weakening of interlayer hydrogen bonds, while facilitating the insertion of anions and water molecules, resulting in the desorption of adsorbed Li⁺ back into the solution. Additionally, pore blockage during recycling processes can reduce the number of active adsorption sites, further compromising the material's performance. Consequently, LiAl-LDHs-Cl materials exhibit low adsorption capacity and poor cyclic stability, often becoming inactivated during adsorption-desorption cycles. To address these limitations, recent research has focused on interlayer anion modification as a key strategy to enhance the adsorption performance of LiAl-LDHs. The choice of modifying anions has become a central topic of investigation. In this study, we propose an innovative interlayer anion regulation strategy, utilizing sodium dodecyl sulfate (SDS)/polyvinylpyrrolidone (PVP) association to modulate interlayer anions, expand the material's interlayer spacing, and guide the structure with the assistance of trisodium citrate (TSC) to prevent structural collapse caused by changing in layer spacing. By employing a synergistic approach with three surfactants, we successfully synthesized a new series of LiAl-LDHs materials. These materials were characterized using X-ray diffractometer (XRD), Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and N₂ adsorption-desorption analyses, which revealed significant improvements in interlayer spacing, specific surface area, and pore volume, thereby promoting Li⁺ migration. The adsorption performance of the synthesized LiAl-LDHs-SPT demonstrated remarkable advantages, including an enhanced adsorption capacity of 8.85 mg•g⁻¹, superior selectivity (Li⁺/Mg²⁺ separation coefficient of 53), and excellent cyclic stability (over 10 stable cycles). Moreover, the material exhibited outstanding performance in practical applications, achieving adsorption capacities of 7.36 mg•g⁻¹ in West Taijinar Salt Lake and 8.96 mg•g⁻¹ in Qadim Salt Lake, effectively addressing the shortcomings of traditional materials. This study not only provides a novel and improved strategy to overcome the theoretical limitations of conventional LiAl-LDHs materials but also offers a highly promising adsorbent for advancing lithium extraction technologies in salt lake brines.

* E-mail: majing@xauat.edu.cn

Received December 12, 2024; published April 8, 2025.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 62374130, 22078254), the Shaanxi Provincial Research Foundation for Basic Research (Nos. 2024JC-YBMC-266, 2019JM-549), and Shaanxi Fundamental Science Research Project for Chemistry and Biology (No. 22JHQ014).

项目受国家自然科学基金(Nos. 62374130, 22078254)、陕西省自然科学基金(Nos. 2024JC-YBMC-266, 2019JM-549)和陕西化生基础科学研究项目(No. 22JHQ014)资助。

Keywords lithium extraction from salt lakes; layered double hydroxide; adsorption property; kinetics simulation; intercalation

1 引言

锂及其化合物广泛应用于电池、陶瓷、聚合物复合材料等前沿行业^[1-3], 尤其是锂电行业. 因此, 高效开采可再生绿色锂资源对于全球经济与技术的可持续发展至关重要^[4-7]. 全球的锂资源分布广泛, 其中以盐湖中锂资源的规模最大(62.6%). 如何在盐湖卤水中高效提锂决定了未来能源的发展方向^[8-11]. 盐湖提锂的方法包括太阳能蒸发^[12]、吸附^[13]、沉淀^[14]、膜分离法^[15]和电化学法^[16]等. 其中吸附法^[17-21]由于操作简单、对环境友好等特性, 被认为是一种有前途的提锂方法. 其核心是选取高吸附容量、高选择吸附性及较好循环稳定性的吸附剂.

锂铝层状双氢氧化物(LiAl-LDHs), 又称锂铝水滑石类材料^[22-26], 因其自身优势而成为盐湖提锂研究热点. 它是通过 LiCl 插入 Al(OH)₃ 有序八面体空隙主体层板而形成的二维结构^[27-30]. 在 LiCl 插入后, 层间形成 [LiAl₂(OH)₆]⁺, 靠容纳阴离子(通常是 Cl⁻)实现电荷中和, 这种特殊结构使其具有阴离子可调控性能. LiAl-LDHs 吸附剂在常温下进行 Li⁺的吸附, 当达到吸附平衡后进行 Li⁺的脱附, 完成一个吸附-脱附循环. 吸附剂本身在脱除 Li⁺后, 形成 Li⁺吸附活性位点, 这被称作 LiAl-LDHs 的“记忆效应”. 基于其性能, 使其成为我国青海、新疆等地区盐湖中唯一商业规模应用的吸附剂^[31]. 然而传统 LiAl-LDHs-Cl, 其层间 Cl⁻与基质层之间存在弱的相互作用力, 再加上 Li⁺与 H⁺之间的静电排斥力, Li⁺进入层间会削弱层间氢键, 阴离子和水分子进入层间后, 导致吸附的 Li⁺在浓度差的驱动下从空位脱附到溶液中, 且在循环使用过程中还会发生孔道堵塞, 引起吸附活性位点减少, 所以传统的 LiAl-LDHs-Cl 材料存在吸附容量低、循环稳定性差等缺点^[32-37].

为了克服其缺点, 提升 LiAl-LDHs 材料的吸附性能已成为促进盐湖吸附提锂工业进一步发展的关键. 研究人员对 LiAl-LDHs 的改性进行了大量工作^[38-41]. Zhou 等^[42]研究发现, 可以通过扩大层间距的方式控制孔道材料的吸附容量, 但改变材料的层间距会导致结构坍塌, 而且层间距变化会引发层间限制效应降低, Li⁺选择性下降. 之后研究人员又尝试对 LiAl-LDHs 进行表面改性, 发现表面活性剂与无机模板层之间存在强相互作用力^[43]. 表面活性剂可用作生成新形态及稳定晶体生长的模板, 这种通过阴离子表面活性剂调节制备成的 LiAl-LDHs 材料都有较好的 Li⁺吸附容量, 具有不错的研究价值^[44-45]. 故本工作以常见的阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS), 非离子聚合物聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 形貌调控剂柠檬酸三钠(TSC), 调控改性 LiAl-LDHs 材料的吸附性能. 从吸附容量、选择吸附性、

溶液 pH、吸附动力学、等温吸附性、吸附热力学、实际应用吸附等方面评价了该材料的吸附性能. 实验表明, LiAl-LDHs-SPT 材料性能最为优异, 采取的合成策略不仅增大了 LiAl-LDHs 的层间距、比表面积及孔容积, 促进了 Li⁺迁移, 而且经调控后的样品在保持良好循环稳定性的同时, 对 Li⁺的吸附容量和选择性也得到了显著提高.

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的结构表征

2.1.1 X 射线衍射(XRD)与傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析

图 1 为吸附剂的 XRD 谱图. 如图所示, (003)、(100)、(006)、(112)、(016)、(008)、(300)和(303)晶面的衍射峰与 LiAl-LDHs 标准卡片(PDF#00-031-0704)的特征峰基本一致. 3°~10°可以观察到强度较低的衍射峰, 对比标准卡片(PDF#00-036-1701), 其衍射峰可以归结为 SDS 的特征峰. 三种吸附材料的(003)晶面相比于 SDS 的标准卡片向高角度方向偏移, 表明 SDS 成功插入 LiAl-LDHs 的(003)晶面之间. 根据布拉格定律: $2d\sin\theta = n\lambda$, $d_{(003)}$ 随着表面活性剂的添加而逐渐增大, 由 LiAl-LDHs 的 0.760 nm 分别变化至 0.879、0.765 和 0.942 nm, 其中 LiAl-LDHs-ST 的 $d_{(003)}$ 变化不明显, 表明 TSC 并未插入 LiAl-LDHs 层间, 而其余两种样品的 $d_{(003)}$ 相比空白组的 0.760 nm 均有明显的增大, 表明了 SDS 与 PVP 成功插入了层间, 从而扩大了层间距. 值得注意的是 31.7°~45.3°, LiAl-LDHs-SP 与 LiAl-LDHs-SPT 均出现了(112)、(016)晶面特征衍射峰, 而 LiAl-LDHs-ST 未出现, 这是由于 PVP 与 SDS 大分子发生缔合作用而产生的. LiAl-LDHs-ST 的(003)、(100)、(006)晶面依然与

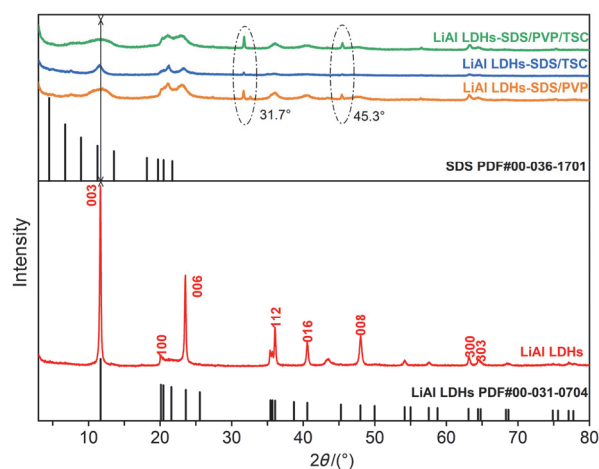


图 1 吸附剂的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of adsorbents

LiAl-LDHs 衍射峰一致,说明三种样品仍保持 LiAl-LDHs 结构,同时也说明 TSC 在水热反应过程中,仅作为结构模板引导剂,对 LiAl-LDHs 晶体生长过程起到诱导促进作用。

图 2 为吸附剂样品的 FT-IR 谱图. 由图可知: 541 cm^{-1} 处吸收峰为 Al—O 键合; 729 cm^{-1} 处吸收峰为 Li—O 键合; 949 cm^{-1} 处的吸收峰为 Al—OH 键合; 1101 cm^{-1} 处的吸收峰为 S—O 键合; 1362 cm^{-1} 处的不对称峰,说明了 CO_3^{2-} 存在于 LiAl-LDHs 层间, CO_3^{2-} 主要来源于尿素,而三种样品的振动峰强度远小于 LiAl-LDHs,也反映了层间 CO_3^{2-} 发生了部分变化,说明层间有阴离子的介入; 1210 cm^{-1} 处的吸收峰为 $-\text{CH}_3$ 振动峰; 1473 cm^{-1} 处吸收峰归属于 $-\text{CH}_2-$ 弯曲峰振动,其中 LiAl-LDHs 中并无 $-\text{CH}_2-$ 弯曲峰与 $-\text{CH}_3$ 振动峰,而其余三种样品中均含有 $-\text{CH}_2-$ 与 $-\text{CH}_3$ 峰,佐证了 SDS/PVP 成功插入了样品层间. 在 $2700\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 附近,也出现了 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_3$ 特征峰,且此特征峰相较 1473 cm^{-1} 处的 $-\text{CH}_2-$ 弯曲峰更为明显,更进一步说明了层间 SDS/PVP 的存在; 1664 和 3487 cm^{-1} 处都表现为层间水分子弯曲振动而产生的吸收峰,但 3487 cm^{-1} 处峰强度更大,为羟基与水分子的键合。

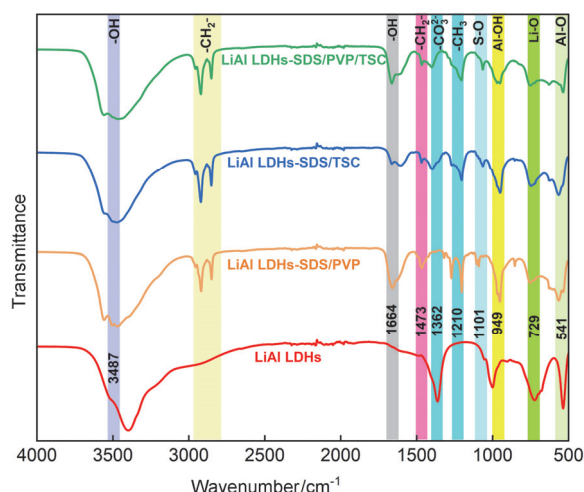


图 2 吸附剂的 FT-IR 谱图

Figure 2 FT-IR spectra of adsorbents

2.1.2 扫描电镜(SEM)与透射电镜(TEM)分析

图 3 为四种吸附剂样品的 SEM 图. 图 3(a)观察到 LiAl-LDHs 呈现纳米片结构,且纳米片与纳米片之间的堆积较为松散,没有形成致密结构. 而后三种样品因 SDS 的存在,产生了晶体堆积结构,形成最密堆积的三维花状结构,见图 3(b~d). LiAl-LDHs-SP(图 3(b))可以观察到完整的六边形纳米片,且纳米片几乎层层堆叠,十分规整,这是因为 PVP 与 SDS 的缔合反应会使得原本松散的纳米片进行有序排列. LiAl-LDHs-ST(图 3(c))与 LiAl-LDHs-SPT(图 3(d)),因为有 TSC 的结构引导作用,引起纳米片晶体层的变形,其中 LiAl-LDHs-ST 失

去 PVP 与 SDS 的缔合作用,纳米片虽然弯曲,但并未进行有效的结合堆叠,其结构较 LiAl-LDHs-SPT 来说相对无序,且在表面形成了一层堆叠结构,阻碍了吸附剂的透水性,而 LiAl-LDHs-SPT 在三种表面活性剂的共同作用下,SDS 胶束使纳米片堆积, TSC 使纳米片弯曲, PVP 大分子作用使其形成有序结合,使得纳米片水平方向与垂直方向的共同堆叠,从而形成了较为复杂的多级孔道结构。

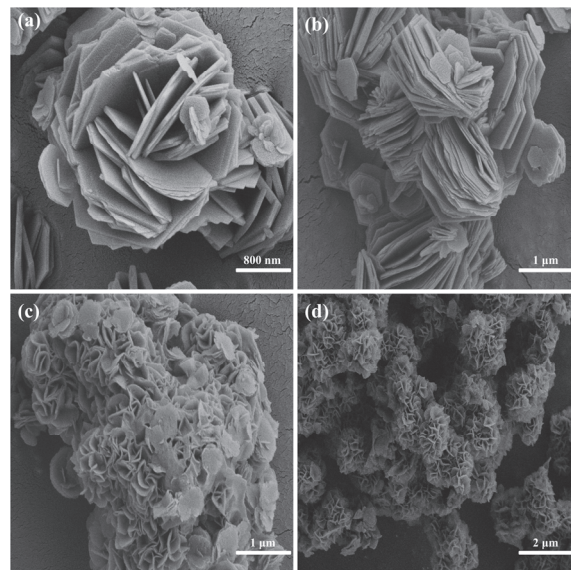


图 3 (a) LiAl-LDHs, (b) LiAl-LDHs-SP, (c) LiAl-LDHs-ST 和 (d) LiAl-LDHs-SPT 的 SEM 图

Figure 3 SEM images of (a) LiAl-LDHs, (b) LiAl-LDHs-SP, (c) LiAl-LDHs-ST and (d) LiAl-LDHs-SPT

图 4 为 LiAl-LDHs-SPT 的 TEM 图. 图 4(a)能够观察到 LiAl-LDHs-SPT 具有多孔结构,其晶体层发生变

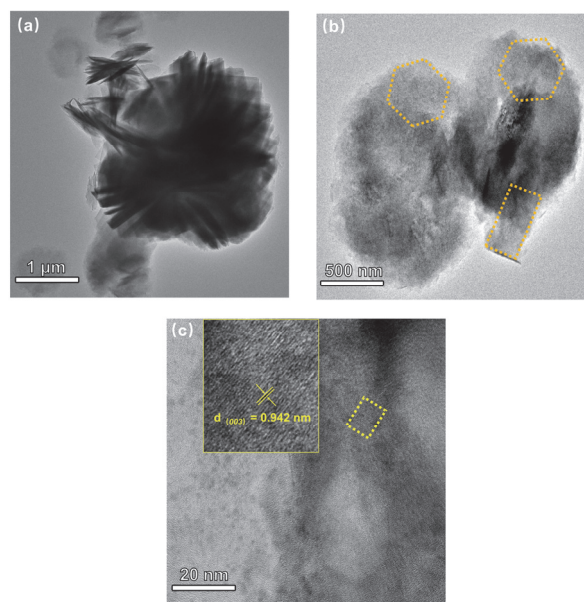


图 4 LiAl-LDHs-SPT 吸附剂的(a, b) TEM 图和(c) HRTEM 图

Figure 4 (a, b) TEM and (c) HRTEM images of LiAl-LDHs-SPT adsorbents

化, 这是由 TSC 结构导向剂引起的纳米片弯曲, 在合成过程中聚拢形成三维纳米花簇结构, 且可以看出片层互相垂直形成具有较好透水性的孔道. 图 4(b)是放大的 TEM 图, 可以观察到其中的不规则六边形纳米片结构与已经弯曲的堆叠纳米片. 图 4(c)是高分辨率 TEM 图像显示出连续的晶格条纹, 且其特定的晶面(003)处的晶格间距为 0.942 nm, 与 XRD 分析结果一致. 在 SDS 与 PVP 大分子的缔合作用下, LiAl-LDHs-SPT 的 $d_{(003)}$ 由 LiAl-LDHs 的 0.760 nm, 增大至 0.942 nm. 综上所述, 成功制备了 SDS/PVP 插层 LiAl-LDHs-SPT 材料.

2.1.3 N_2 吸附脱附分析

图 5 为材料的 N_2 吸附-脱附曲线, LiAl-LDHs、LiAl-LDHs-SP、LiAl-LDHs-ST 均为含 H4 滞回环的 IV 型等温线; 而 LiAl-LDHs-SPT 则为 H3 滞回环的 IV 型等温线, 说明材料均为多孔结构的吸附体系^[46-47]. 其中, LiAl-LDHs-SPT 为狭缝型中孔结构, 同时由于 PVP 的作用, 存在部分大孔结构. 与 LiAl-LDHs 相比, 在 TSC 作用下弯曲的纳米片结构从水平方向和垂直方向堆积在 SDS 周围, 会使孔容积减小, 但添加 PVP 大分子可让减小的部分得到平衡. 在 SDS、TSC 和 PVP 协同调节下, 形成多级孔道结构, 提高了疏水性. 表 1 为吸附剂的比表面积和孔体积数据. 在三种活性剂的协同作用下, 合成的 LiAl-LDHs-SPT 样品具有最大比表面积($130.28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

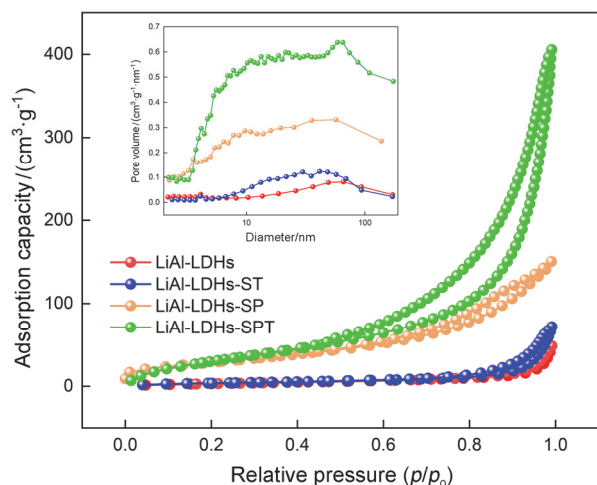


图 5 吸附剂的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布

Figure 5 N_2 adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of adsorbents

表 1 吸附剂的比表面积、孔体积和平均孔径数据

Table 1 Surface area, pore volume and average pore diameter data of adsorbents

Sample	Surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$)	Pore diameter/nm
LiAl-LDHs	14.03	0.071	20.141
LiAl-LDHs-ST	15.51	0.107	8.844
LiAl-LDHs-SP	105.03	0.340	28.272
LiAl-LDHs-SPT	130.28	0.637	19.218

2.2 吸附剂的性能分析

2.2.1 吸附动力学分析

吸附动力学可预测溶液中 Li^+ 的吸附速率^[48]. 由图 6(a)可知三种吸附剂对 Li^+ 的吸附量在第一阶段, 都在进行线性增长, 其斜率较大, 说明其吸附速率较大. 在 200~300 min 左右, 吸附量仍正向增长, 但其斜率变小, 说明吸附速率变缓. 当吸附进行至 360 min 时, 吸附达到平衡, 吸附量保持不变. 在相同的实验条件下 LiAl-LDHs-SPT 比其他样品表现出更高的吸附量, 结合其形貌分析与比表面积, 可归结于 SDS、PVP 和 TSC 对 LiAl-LDHs-SPT 的协同调节作用, 使得其具有良好的形貌结构, 从而增大了吸附量.

依据动力学数据, 进行了准一级动力学(图 6(b))与准二级动力学(图 6(c))拟合, 依据动力学拟合模型参数 (R^2 、 Q_e^*) 得出吸附反应更符合准二级动力学规律, 由表 2、表 3 和表 4 得出 LiAl-LDHs-SPT 的各种动力学拟合模型参数均高于其余三种样品, 这主要是因为其吸附容量大和吸附速率快. 吸附剂吸附 Li^+ 的微观动力扩散过程, 与吸附动力学相符, 颗粒内扩散模型^[49]与颗粒内扩散系数说明了吸附经历了快→慢→平衡的三段式体系, 且第二阶段为整个吸附过程的速控步.

表 2 吸附剂的准一级动力学拟合模型参数

Table 2 Quasi-first-order kinetic parameters of adsorbents

Sample	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$Q_e^*/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2
LiAl-LDHs-ST	5.902	5.558	0.00418	0.986
LiAl-LDHs-SP	4.918	4.678	0.00427	0.990
LiAl-LDHs-SPT	8.852	7.883	0.00494	0.992

表 3 吸附剂的准二级动力学拟合模型参数

Table 3 Quasi-second-order kinetic parameters of adsorbents

Sample	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$Q_e^*/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
LiAl-LDHs-ST	5.902	6.887	0.00188	0.994
LiAl-LDHs-SP	4.918	5.848	0.00206	0.995
LiAl-LDHs-SPT	8.852	9.855	0.00203	0.998

表 4 吸附剂的颗粒内扩散拟合模型参数

Table 4 Intra-particle diffusion parameters of adsorbents

Sample	K_1^a	K_2^a	K_3^a	R_1^2	R_2^2	R_3^2
LiAl-LDHs-ST	0.417	0.336	0.064	0.983	0.986	0.393
LiAl-LDHs-SP	0.417	0.250	0.064	0.983	0.922	0.393
LiAl-LDHs-SPT	0.827	0.379	0.064	0.986	0.976	0.393

^a K_1 , K_2 和 K_3 单位是 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.5}$.

2.2.2 等温吸附线分析

等温吸附特征常使用 Langmuir 和 Freundlich 两种模型来描述^[50]. 在 30 °C 条件下使用三种样品分别投入不同浓度的 LiCl 溶液中, 达到饱和吸附时间(由吸附动力学确定为 360 min)后计算得到等温吸附线如图 7(a), 其规律是随着 Li^+ 初始浓度的增加, 吸附量快速趋于饱和状态. 其拟合模型如图 7(b)、7(c)所示, 拟合模型数据列

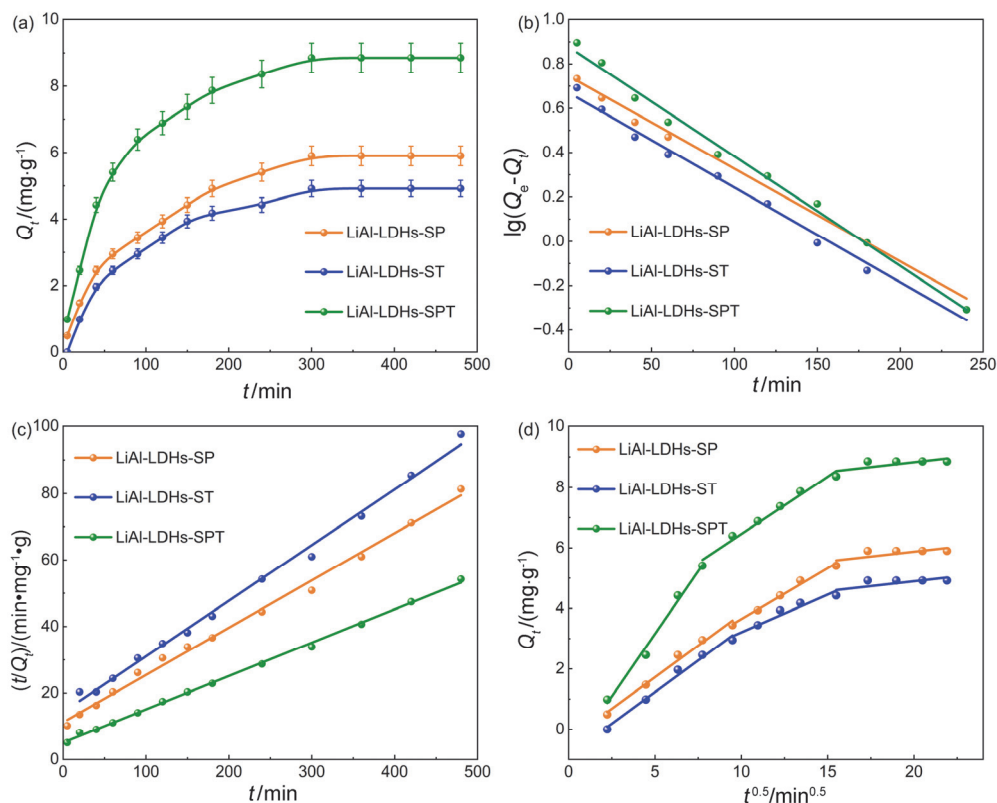


图6 吸附剂的(a)吸附动力学, (b)准一级动力学拟合模型, (c)准二级动力学拟合模型和(d)颗粒内扩散模型

Figure 6 (a) Adsorption curves, (b) quasi-first-order kinetic model, (c) quasi-second-order kinetic model, and (d) intra-particle diffusion model of adsorbents

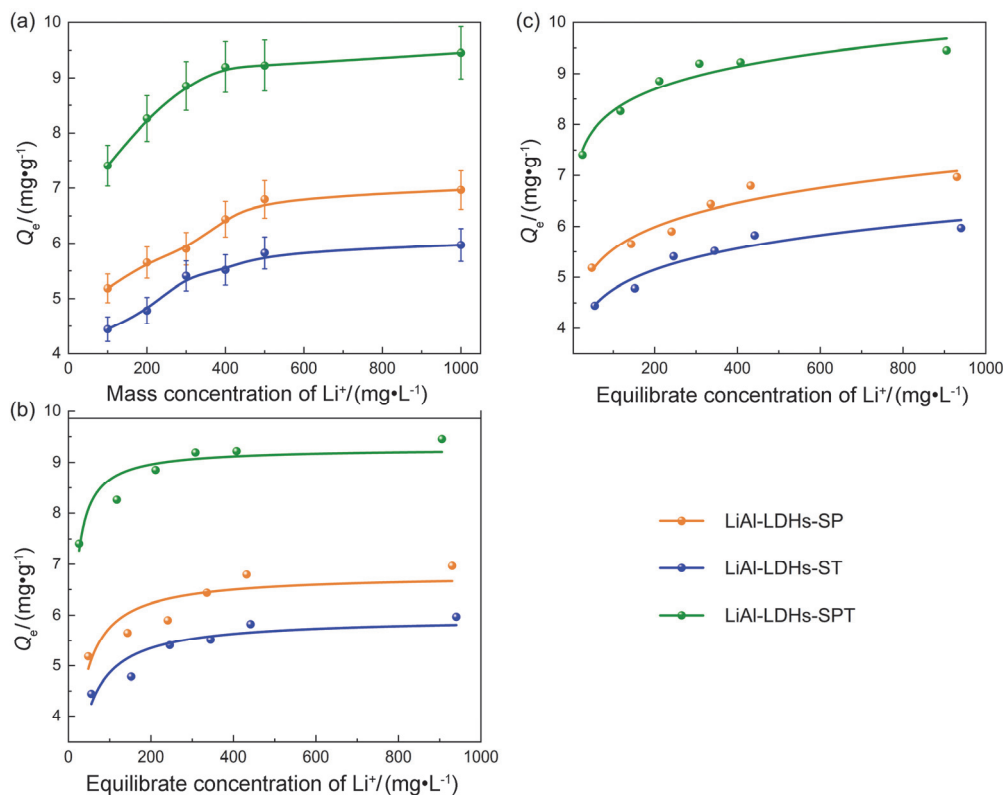


图7 吸附剂的(a)等温吸附线, (b) Langmuir 等温吸附拟合模型和(c) Freundlich 等温吸附拟合模型

Figure 7 (a) Isothermal adsorption line, (b) Langmuir isothermal adsorption fitting model and (c) Freundlich isothermal adsorption fitting model of adsorbents

于表 5、表 6 中. 分析数据 R^2 可得, 样品吸附 Li^+ 更符合 Freundlich 吸附等温模型, 同时根据 Langmuir 吸附等温模型可以计算出理论饱和和吸附量分别为 6.80、5.95 和 $9.28 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 通过对比吸附容量数据, 发现实际吸附数值小于理论吸附值, 这是因为吸附剂循环使用使得吸附空位发生 Li^+ 堵塞, 从而导致吸附-脱附反应不完全进行, 吸附活性位点减少, 达不到理论吸附值.

表 5 吸附剂的 Langmuir 等温吸附拟合模型参数

Table 5 Langmuir isothermal adsorption fitting model parameters for adsorbents

Sample	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_L/min^{-1}	R^2
LiAl-LDHs-ST	6.796	0.055	0.716
LiAl-LDHs-SP	5.947	0.045	0.815
LiAl-LDHs-SPT	9.281	0.139	0.850

表 6 吸附剂的 Freundlich 等温吸附拟合模型参数

Table 6 Freundlich isothermal adsorption fitting model parameters for adsorbents

Sample	K_F/min^{-1}	n	R^2
LiAl-LDHs-ST	3.352	13.93	0.914
LiAl-LDHs-SP	2.834	9.14	0.909
LiAl-LDHs-SPT	5.941	8.88	0.937

2.2.3 溶液初始 pH 对吸附影响

图 8 为吸附剂在不同初始溶液 pH 下对 Li^+ 的平衡吸附情况. 由图可知, 溶液 $\text{pH}=7$ 时, 吸附容量达到峰值. 之后改变初始溶液的 pH, 平衡吸附容量都会减小. 酸性环境下, 溶液中的 H^+ 会与材料的 OH^- 发生中和反应, 从而改变水滑石层间距, 破坏材料活性及造成材料结构解体, 严重降低吸附能力或丧失吸附能力, 故 pH 过低的初始条件下, 吸附能力远小于 pH 中性与 pH 过高的初始条件; 在碱性环境下, 会在表面吸附位点上形成 OH^- 与 Li^+ 的竞争吸附, 同时还可能伴有 LiAl-LDHs 转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的反应, 导致原吸附平衡被破坏, 从而影响吸附容量^[51].

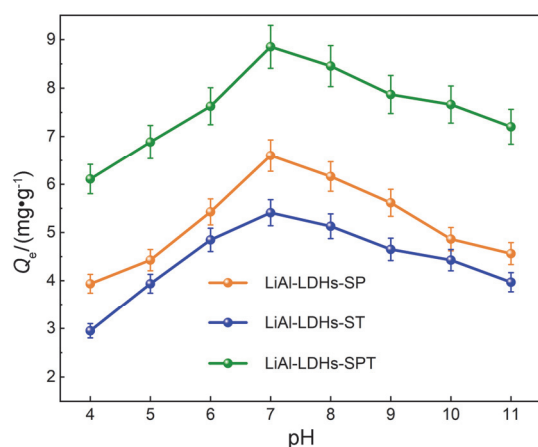


图 8 溶液初始 pH 对吸附容量的影响

Figure 8 Effect of the initial pH of the solution on the adsorption capacity

2.2.4 选择吸附性分析

真实的盐湖卤水中含有大量无机盐离子, 包括 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等, 这些金属阳离子都会与 Li^+ 发生竞争吸附, 抢夺吸附反应活性位点. 为了探究金属阳离子对吸附 Li^+ 反应的影响与本质. 在 $C_0=1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7$, 30°C 条件下, LiCl 溶液中进行选择性吸附实验, 使用三种样品分别投入含有 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 溶液的 LiCl 溶液中, 共计 3×3 组对照实验组 + 1×3 组空白对照组, 以研究真实盐湖中所含的金属阳离子 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 对吸附的影响. 其中, 分离系数 α_M^{Li} 与选择吸附容量的计算^[46] 见 Eq. (1).

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{C_e \times m} \quad \alpha_M^{\text{Li}} = \frac{K_d(\text{Li})}{K_d(\text{M})} \quad (1)$$

式中 K_d 为材料样品对溶液离子的分配系数 ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$); C_0 为初始时刻含 M^{n+} 阳离子的溶液浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); C_e 为平衡时刻含 M^{n+} 阳离子的溶液浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V 为所用 Li^+ 溶液体积 (mL); m 为所用吸附剂质量 (g); α_M^{Li} 为材料样品对溶液中 Li^+ 与 M^{n+} 的分离系数.

图 9(a) 为吸附剂分离系数的计算, 结果如图所示, 可以看出 LiAl-LDHs-SP、LiAl-LDHs-ST 与 LiAl-LDHs-SPT 的 $\alpha_{\text{Na}}^{\text{Li}}$ 与 $\alpha_{\text{K}}^{\text{Li}}$ 基本没有区别, 而 LiAl-LDHs-SPT 的

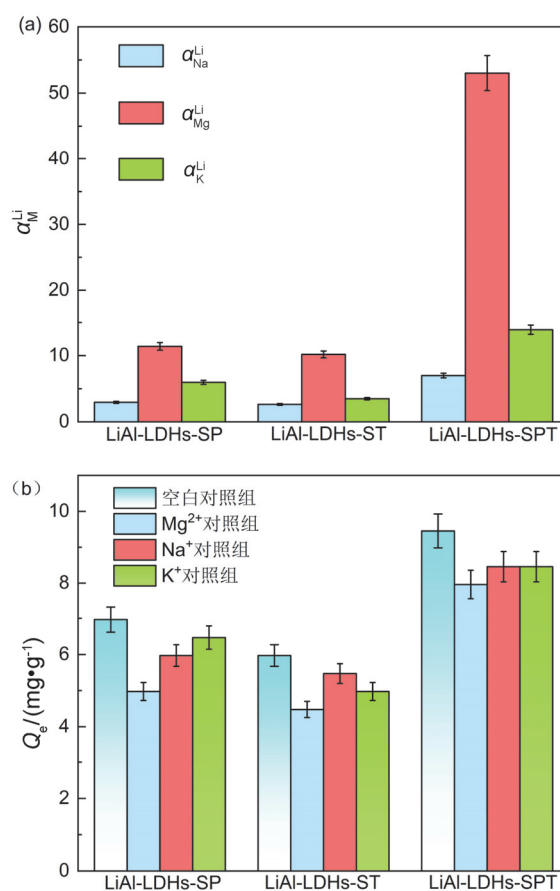


图 9 吸附剂的选择吸附分离系数(a)与选择吸附性对照实验(b)

Figure 9 Select adsorption-separation parameters (a), and select adsorption test (b) of adsorbents

$\alpha_{\text{Mg}}^{\text{Li}}$ 远远大于其余两种样品, 达到了 53.02, 表明了 LiAl-LDHs-SPT 在含 Mg^{2+} 的 Li^+ 溶液中依然具有很好的选择吸附性. 通过选择吸附性实验来验证分离系数的合理性分析(见图 9(b)), 可以看出三种样品在 Na^+ 、 K^+ 存在条件下, 对 Li^+ 的吸附性能都有所损失, 但吸附损失率基本都控制在了 20% 左右, 其吸附性能并未损失过大, 而在含 Mg^{2+} 的 Li^+ 溶液中, 三种样品的吸附量分别为 4.96、4.47 和 7.96 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 说明 LiAl-LDHs-SPT 相比于 LiAl-LDHs-SP 和 LiAl-LDHs-ST 具有更好的吸附量和选择性.

由于 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 的水合离子半径相近, 若以水合离子的形式吸附, 其吸附性相差不多. 这说明 Li^+ 不是以水合离子的形式吸附, 而是以 Li^+ 纯离子形式吸附, 这种情况下 Na^+ 、 K^+ 由于尺寸效应则不容易嵌入层间, 而 Mg^{2+} 与 Li^+ 携带电荷数存在差异, 使得 Mg^{2+} 与水分子之间结合紧密, 更容易形成络合离子 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (结合能为 1922 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 而 Li^+ 由于自身携带电荷数有限, 仅能形成水合离子 (结合能为 515 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 由此得出结论, LiAl-LDHs-SPT 的层间距增大使得更多的水分子与 Mg^{2+} 接触结合, 形成络合离子, 不易进入层间或少量进入层间, 而 Li^+ 则以纯离子形式占据了吸附反应活性位点, 成为了吸附反应的主体.

2.2.5 循环稳定性测试

在 $C_0=300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7$, 30°C 条件的 LiCl 溶液中进行循环稳定性测试. 由图 10 可知, LiAl-LDHs 一次循环后吸附容量仅为 3.93 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 损失率达 20%, 且随着次数累加, LiAl-LDHs 活性降低, 在 10 次循环实验结束时, 吸附容量仅有 0.49 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 损失率高达 90%. 而 LiAl-LDHs-SPT 在首次循环实验后, 吸附容量能达到 8.36 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 损失率仅为 6%, 在 10 次循环后, 其吸附容量维持在 5.90 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 说明了材料的优异性能. 在实际

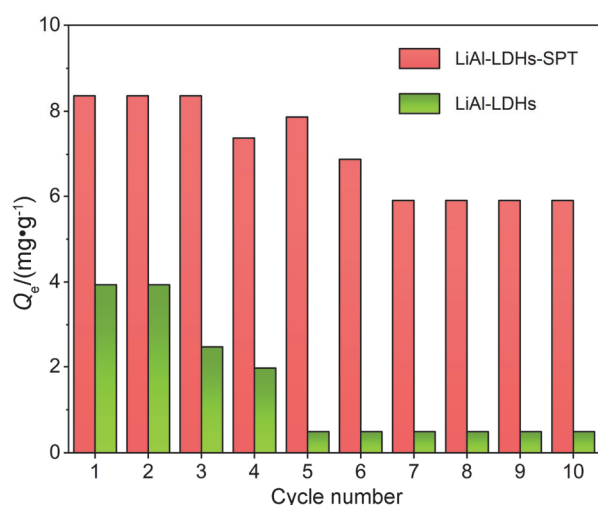


图 10 LiAl-LDHs 与 LiAl-LDHs-SPT 循环稳定性对比图
Figure 10 Comparison of the cyclic stability of LiAl-LDHs and LiAl-LDHs-SPT

静态吸附工况下, 吸附材料循环性能基本控制在 5 次左右, 5 次循环后损失率不超过 20% 即可. LiAl-LDHs-SPT 在 5 次循环实验后损失率仅为 12%, 且最终损失率不到 35%, 保持了优异的循环稳定性.

2.2.6 吸附机理分析

通过上述材料结构表征以及后续的吸附实验研究, 推断了 LiAl-LDHs-SPT 材料的吸附机理(图 11). 通过改性, LiAl-LDHs 由原先的纳米片堆叠结构转变为三维纳米花负载结构的 LiAl-LDHs-SPT, 增大了其层间距 ($0.760 \text{ nm} \rightarrow 0.942 \text{ nm}$), 使得 Li^+ 与 H^+ 之间的静电斥力减小, 为 Li^+ 的进入提供更多的吸附位置和吸附方向^[52].

由于 Li^+ 半径小 (0.068 nm), 和羟基中带部分负电性的氧原子产生较强的静电吸引, 导致 Al-OH 中的羟基分离, 形成 Al-O-. 在这种情况下, Li^+ 易与 Al-O- 完成吸附, 使得 Li^+ 与 LiAl-LDHs-SPT 之间的吸附位点增加, 促进吸附的进行. 而在吸附剂多次循环使用之后, LiAl-LDHs-SPT 基体虽然吸附容量和比表面积发生了变化, 但并没有发生 Al^{3+} 从 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 基体中释放的过程, 与传统的 LiAl-LDHs-Cl 相比, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 本身没有发生溶解损耗, 多次循环后依然可以形成 Al-O-, 这也解释了 LiAl-LDHs-SPT 具有优异稳定性的原因.

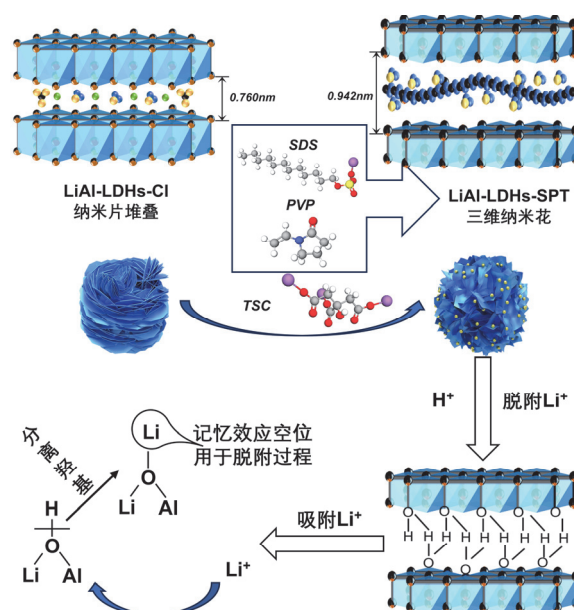


图 11 LiAl-LDHs-SPT 吸附-脱附机理
Figure 11 Adsorption-desorption mechanism of LiAl-LDHs-SPT

2.2.7 实际吸附应用分析

图 12 为 LiAl-LDHs-SPT 在西台吉乃尔盐湖和大柴旦盐湖中的吸附曲线. 由图可知, LiAl-LDHs-SPT 在两种盐湖中的吸附容量分别为 7.36 和 8.96 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (其中, 西台吉乃尔盐湖 Li^+ 浓度为 260 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 大柴旦盐湖 Li^+ 浓度为 1200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). 实验表明, LiAl-LDHs-SPT 材料在实际应用中依然具有优异的吸附性能, 尤其是在大柴旦盐湖中 (Li^+ 浓度较高), 其吸附性能甚至可以达到理论等

温吸附拟合值的 96.5% ($9.28 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), 结合其循环稳定性, 说明 LiAl-LDHs-SPT 吸附剂取得了很好的实验预期, 达到了工业标准。

图 13 为不同 LiAl-LDHs 材料对 Li^+ 吸附性能的比较。由图可知, LiAl-LDHs-SPT 普遍优于市面上的 LiAl-LDHs 材料, 仅次于 LiFeAl-LDHs, 其优势在于 LiAl-LDHs-SPT 材料可以广泛适用于低品位盐湖提锂中, 且其循环稳定性好, 选择吸附性高, 具有长远的工业应用前景。

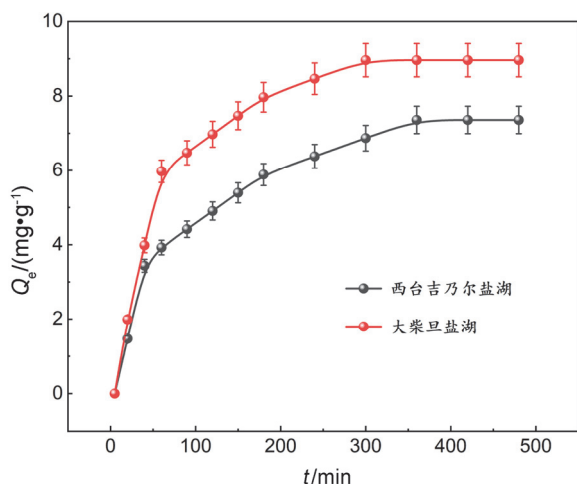


图 12 LiAl-LDHs-SPT 在西台吉乃尔与大柴旦盐湖中的吸附曲线
Figure 12 Adsorption curves of LiAl-LDHs-SPT in West Taijiner salt lake and Qaidam salt lake

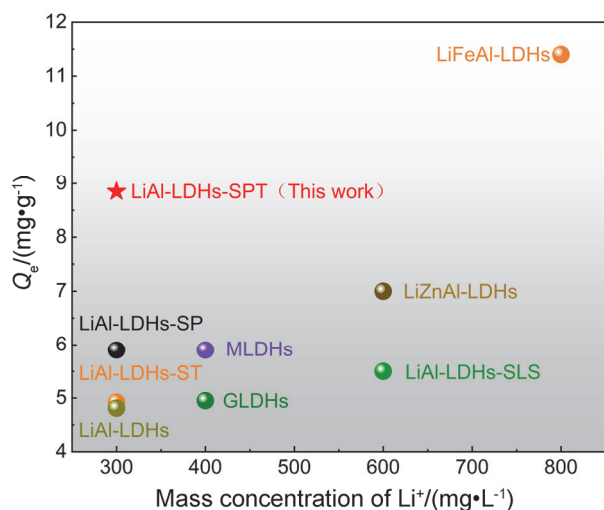


图 13 不同 LiAl-LDHs 材料对 Li^+ 吸附性能的比较
Figure 13 Comparison of Li^+ adsorption properties of different LiAl-LDHs materials

3 结论

本研究以 SDS、PVP 和 TSC 三种表面活性剂综合调控, 在水热条件合成了具有优异吸附性能的 LiAl-LDHs-SPT 材料。通过表面活性剂的引入,

LiAl-LDHs 由原先的纳米片堆叠结构转变为三维纳米花负载结构的 LiAl-LDHs-SPT, 层间距由 0.760 nm 扩大到 0.942 nm , 实现了对 Li^+ 的精确选择吸附控制, 其吸附过程符合准二级动力学模型和 Freundlich 吸附等温模型。吸附性能表明, LiAl-LDHs-SPT 吸附容量可达 $8.85 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 分离系数达 53, 可稳定使用 10 次以上。具有较好吸附容量、循环稳定性与抗失活能力。在西台吉乃尔盐湖和大柴旦盐湖的实际吸附中, 吸附容量可达 7.36 和 $8.96 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 与已报道和商业化的 LiAl-LDH-Cl 相比, 弥补了目前商品化 LiAl-LDH-Cl 的吸附容量少、循环不稳定等实际缺陷, 该材料的研制为盐湖提锂技术的发展提供了一条有效的途径。

4 实验部分

4.1 主要试剂

无水氯化锂(LiCl)、六水合氯化铝($\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)、十二烷基硫酸钠(SDS , $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP , $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$, 重均分子量 13000)、二水合柠檬酸钠(TSC , $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.7%)均为分析纯, 购自上海麦克林生化科技有限公司。去离子水自制。

4.2 吸附剂的制备

取 100 mL 去离子水将 LiCl (3.82 g)、 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7.23 g)、尿素(18 g)、 SDS (2.16 g)、 PVP (0.65 g)、 TSC (1.94 g) 分组混合溶解, 混溶结束后冷却陈化 30 min , 达到室温后将混合溶液转移至反应釜中, 在 120°C 水热条件下反应 24 h , 等待反应釜冷却完毕, 将反应后的白色沉淀物离心、洗涤, 重复过程以去除多余的表面活性剂和其他无机盐离子, 再将样品在 80°C 条件下干燥 12 h , 得到四种吸附剂: 传统 LiAl-LDHs-Cl 材料、 SDS/PVP 有机插层且无形貌调控的 LiAl-LDHs- SDS/PVP 材料、 SDS 有机插层且有形貌调控的 LiAl-LDHs- SDS/TSC 材料、 SDS/PVP 有机插层且有形貌调控的 LiAl-LDHs- $\text{SDS}/\text{PVP}/\text{TSC}$ 材料。值得注意的是在加入 TSC 的实验组中, 应当先添加其余原料混合溶解 0.5 h 后, 再添加 TSC 共同溶解, 原因是同时添加 SDS 与 TSC 在搅拌过程中易起泡, 会抑制反应进行。

4.3 材料表征

通过来自日本理学公司的 D/max-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)在 $3^\circ\sim 80^\circ$ 的范围内以 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率分析吸附剂的晶体结构与晶格参数($\lambda=0.154 \text{ nm}$); 通过来自梅特勒托利多公司的 ISQ 7000 Nicolet iS50 TGA/DSC3 型热重红外气质联用仪(FT-IR)在 $500\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 的范围内分析吸附剂的有机物成分; 通过来自科慕仪器的 ASAP2460 3.01 型比表面积和孔径分析仪(BET)分析吸附剂的比表面积与孔容积; 通过来自日本电子光学公司的 JSM-6710F 扫描电镜(SEM)分析吸附剂的形貌

结构; 通过来自上海仪电分析公司的紫外-可见分光光度计测试溶液中 Li^+ 的吸光度 A , 使用朗伯-比尔定律计算吸附容量等重要吸附参数。

4.4 吸附实验

为研究材料的吸附性能, 将吸附剂样品投入 $C_0 = 300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$, 30°C 的 LiCl 溶液中。使用常州市瑞华仪器制造有限公司的水浴恒温振荡器以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 进行振荡反应, 每 20/30 min 间隔用 $0.45 \mu\text{m}$ 的有机系滤膜进行过滤取样。在 291 nm 处测定其吸光度 A , 使用朗伯-比尔定律计算吸附后溶液中 Li^+ 的浓度, 根据 Eq. (2) 计算出不同时间内吸附剂对 Li^+ 的吸附量。

$$Q_t = \frac{(V/1000) \times (C_0 - C_t)}{m} \quad (2)$$

式中 Q_t 为 t 时刻的吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_0 为初始时刻溶液 Li^+ 浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_t 为 t 时刻溶液 Li^+ 浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为所用 Li^+ 溶液体积 (mL); m 为所用吸附剂质量 (g)。

4.5 脱附实验

将一次平衡吸附过后的吸附剂置入过滤装置中进行 Li^+ 的脱附。当 $C(\text{Li}^+) \leq 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时停止脱附, 并将脱附后的吸附剂离心、洗涤, 重复过程以去除吸附剂上残余的 Li^+ , 并得到一次循环吸附剂, 之后重复吸附-脱附过程, 以此类推可得 n 次循环吸附剂。后续循环稳定性实验使用此方法脱除 Li^+ 后的吸附剂。

4.6 拟合模型

4.6.1 吸附动力学模型

准一级动力学方程(Eq. (3))、准二级动力学方程(Eq. (4))及颗粒内扩散(Eq. (5))模型:

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

$$Q_t = K_i \sqrt{t} + C \quad (5)$$

式中 Q_t 为 t 时刻的吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); Q_e 为平衡吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_1 为准一级反应速率常数 (h^{-1}), 可以通过实验数据用 $\lg(Q_e - Q_t) - t$ 作图求得; k_2 为准二级反应速率常数 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 可以通过实验数据用 $t/Q_t - t$ 作图求得; K_i 为颗粒内扩散模型常数 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.5}$), K_i 值可以通过实验数据用 $K_i - t^{0.5}$ 作图求得。

4.6.2 等温吸附模型

Langmuir 吸附等温线模型(Eq. (6))和 Freundlich 吸附等温线模型(Eq. (7)):

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$\lg Q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (7)$$

式中 Q_e 为平衡吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_e 为平衡时溶液 Li^+

浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); Q_m 为经验模型中理论最大吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_L 为 Langmuir 模型常数 (min^{-1}); K_F 为 Freundlich 模型常数 (min^{-1}), n 为吸附剂表面的非均匀性常数。

References

- [1] Ahmed, M. A.; Mohamed, A. A. *Inorg. Chem. Commun.* **2023**, *148*, 110325.
- [2] Baudino, L.; Santos, C.; Pirri, C. F.; La Mantia, F.; Lamberti, A. *Adv. Sci.* **2022**, *9*, 2201380.
- [3] Chen, F.; Chen, C.; Hu, Q.; Xiang, B.; Song, T.; Zou, X.; Li, W.; Xiong, B.; Deng, M. *Chem. Eng. J.* **2020**, *401*, 126145.
- [4] Chen, J.; Lin, S.; Yu, J. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *388*, 122101.
- [5] Chen, T.; Luo, L.; Wu, X.; Zhou, Y.; Yan, W.; Fan, M.; Zhao, W. *J. Alloy. Compd.* **2021**, *859*, 158318.
- [6] Ding, Q.; Li, J.; Li, S.; Wang, J.; Huang, W.; Sun, S.; Xu, Y.; Li, H. *J. Energy Storage* **2023**, *67*, 107556.
- [7] Dong, M.; Luo, Q.; Li, J.; Wu, Z.; Liu, Z. *J. Saudi Chem. Soc.* **2022**, *26*, 101535.
- [8] Farhan, A.; Khalid, A.; Maqsood, N.; Iftikhar, S.; Sharif, H. M. A.; Qi, F.; Sillanpää, M.; Asif, M. B. *Sci. Total Environ.* **2024**, *912*, 169160.
- [9] Feng, X.; Shi, Y.; Shi, J.; Hao, L.; Hu, Z. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 5169.
- [10] Gao, H.; Cao, Y.; Chen, Y.; Liu, Z.; Guo, M.; Ding, S.; Tu, J.; Qi, J. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *465*, 929.
- [11] Heidari, N.; Momeni, P. *Environ. Earth Sci.* **2017**, *76*, 551.
- [12] Hou, C.; Li, T.; Zhang, Z.; Chang, C.; An, L. *Mater. Lett.* **2022**, *309*, 131361.
- [13] Lee, Y.; Jung, D.-Y. *Appl. Clay Sci.* **2022**, *228*, 106631.
- [14] Zhao, M.; Wang, X.; Liu, Y.; He, Y.; Li, D. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 1518 (in Chinese). (赵敏, 王雪, 刘雅楠, 贺宇飞, 李殿卿, 化学学报, **2021**, *79*, 1518.)
- [15] Li, M.-H.; Zhao, L.-X.; Xie, M.; Li, N.; Wang, X.-L.; Zhao, R.-S.; Lin, J.-M. *Sep. Purif. Technol.* **2022**, *290*, 120898.
- [16] Li, X.; Yu, L.; Wang, G.; Wan, G.; Peng, X.; Wang, K.; Wang, G. *Electrochim. Acta* **2017**, *255*, 15.
- [17] Li, Y.; Tang, N.; Zhang, L.; Li, J. *Colloid. Surface. A* **2023**, *658*, 130641.
- [18] Li, Y.-H.; Zhao, Z.-W.; Liu, X.-H.; Chen, X.-Y.; Zhong, M.-L. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2015**, *25*, 3484.
- [19] Liu, Z.; Deng, Z.; He, G.; Wang, H.; Zhang, X.; Lin, J.; Qi, Y.; Liang, X. *Nat. Rev. Earth Env.* **2021**, *3*, 141.
- [20] Lv, S.; Zhao, Y.; Zhang, L.; Zhang, T.; Dong, G.; Li, D.; Cheng, S.; Ma, S.; Song, S.; Quintana, M. *Chem. Eng. J.* **2023**, *472*, 145026.
- [21] Pan, Y.; Du, J.; Chen, J.; Lian, C.; Lin, S.; Yu, J. *Desalination* **2022**, *539*, 115966.
- [22] Shan, X.; Guo, Z.; Qu, Z.; Zou, Y.; Zhao, L.; Chen, P. *Mater. Res. Lett.* **2022**, *10*, 593.
- [23] Sun, X.; Ouyang, M.; Hao, H. *Joule* **2022**, *6*, 1738.
- [24] Sun, Y.; Guo, X.; Hu, S.; Xiang, X. *J. Energy Chem.* **2019**, *34*, 80.
- [25] Tong, H.; Li, L.; Wu, C.; Tao, Z.; Fang, J.; Guan, C.; Zhang, X. *ChemSusChem* **2024**, *17*, e202400142.
- [26] Wang, J.; Ding, Q.; Bai, C.; Wang, F.; Sun, S.; Xu, Y.; Li, H. *Nano-materials* **2021**, *11*, 2155.
- [27] Wang, X.; Cheng, Y.; Qiao, X.; Zhang, D.; Xia, Y.; Fan, J.; Huang, C.; Yang, S. *J. Energy Storage* **2022**, *52*, 104834.
- [28] Wang, X.; Zhang, D.; Shi, X.; Qiao, X.; Cheng, Y.; Zhao, H.; Chang, L.; Yu, Z.; Huang, C.; Yang, S. *Chinese J. Inorg. Chem.* **2023**, *39*, 607 (in Chinese). (王晓亮, 张多, 石雪梅, 乔心页, 程焱, 赵浩男, 常雷明, 于振秋, 黄传辉, 杨绍斌, 无机化学学报, **2023**, *39*, 607.)
- [29] Lv, B.; Kou, M.; Gao, D.; Luo, K. *New Chem. Mater.* **2023**, *51*, 46 (in Chinese). (吕斌, 寇梦楠, 高党鸽, 雒康, 化工新型材料, **2023**, *51*, 46.)
- [30] Zheng, M.; Mao, F.; Kong, X.; Duan, X. *Chem. J. Chin. Univ.* **2022**, *43*, 20220456 (in Chinese). (郑美琪, 毛方琪, 孔祥贵, 段雪, 高等学校化学学报, **2022**, *43*, 20220456.)
- [31] Wu, X.; Du, N.; Li, H.; Zhang, R.; Hou, W. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 963 (in Chinese). (兀晓文, 杜娜, 李海平, 张人杰, 侯万国, 化学学报, **2014**, *72*, 963.)
- [32] Xiao, T.; Wang, S.; Li, J.; Yang, N.; Li, W.; Xiang, P.; Jiang, L.; Tan, X. *J. Alloy. Compd.* **2018**, *768*, 635.

- [33] Xu, P.; Hong, J.; Qian, X.; Xu, Z.; Xia, H.; Tao, X.; Xu, Z.; Ni, Q.-Q. *J. Mater. Sci.* **2020**, *56*, 16.
- [34] Yang, G.; Takei, T.; Zhu, Y.; Iranmanesh, E.; Liu, B.; Li, Z.; Wang, J.; Hiralal, P.; Amaratunga, G. A. J.; Fontaine, O.; Zhou, H. *Electrochim. Acta* **2021**, *397*, 139242.
- [35] Yang, S.; Zhang, F.; Ding, H.; He, P.; Zhou, H. *Joule* **2018**, *2*, 1648.
- [36] Yang, Z.; Lin, Y.; Jiao, F.; Li, J.; Wang, J.; Gong, Y. *J. Energy Chem.* **2020**, *49*, 189.
- [37] Yu, H.; Naidu, G.; Zhang, C.; Wang, C.; Razmjou, A.; Han, D. S.; He, T.; Shon, H. *Desalination* **2022**, *539*, 115951.
- [38] Zhang, L.; Zhang, T.; Zhao, Y.; Dong, G.; Lv, S.; Ma, S.; Song, S.; Quintana, M. *Nano Res.* **2023**, *17*, 1646.
- [39] Zhang, P.; Xiang, M.; Li, P.; Ouyang, S.; He, T.; Deng, Q. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2019**, *26*, 19320.
- [40] Li, J.; Li, B.; Wang, J.; He, L.; Zhao, Y. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 238 (in Chinese). (李佳欣, 李蓓, 王纪康, 何蕾, 赵宇飞, 化学学报, **2021**, *79*, 238.)
- [41] Zhou, H.; Li, J.; Xu, L.; Li, C.; Lai, X.; Zhang, P.; Huang, Y. *Mater. Lett.* **2023**, *340*, 134159.
- [42] Li, L.; Tang, J.; Wang, L.; Li, J.; Quan, H.; Lin, B.; Wang, H.; Li, J.-Q.; Zhou, T. *Acta Chim. Sinica* **2024**, *82*, 748 (in Chinese). (李雷, 唐鋈磊, 王丽涛, 李江涛, 全洪林, 林冰, 王宏, 李佳奇, 周太刚, 化学学报, **2024**, *82*, 748.)
- [43] Zhu, M.; Cai, W.; Wang, H.; He, L.; Wang, Y. *J. Alloy. Compd.* **2021**, *884*, 160931.
- [44] Zubair, M.; Daud, M.; McKay, G.; Shehzad, F.; Al-Harthi, M. A. *Appl. Clay Sci.* **2017**, *143*, 279.
- [45] Qi, L.; Xu, T.; Wang, Z.; Peng, X. *Int. J. Min. Sci. Technol.* **2017**, *5*, 371.
- [46] Ren, B.; Miao, J.; Wang, S.; Xu, Y.; Zhai, Z.; Dong, X.; Liu, Z. *Powder Technol.* **2021**, *32*, 1774.
- [47] Ma, C.; Wu, J.; Zhu, L.; Han, X.; Ruan, W.; Song, W.; Wang, X.; Zhao, B. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 1024 (in Chinese). (马超, 武佳伟, 朱琳, 韩晓霞, 阮伟东, 宋微, 王旭, 赵冰, 化学学报, **2019**, *77*, 1024.)
- [48] Sun, S. Y.; Cai, L. J.; Nie, X. Y. *J. Water Process Eng.* **2015**, *7*, 210.
- [49] Yu, J.; Zheng, M.; Wu, Q. *Solar Energy* **2015**, *115*, 133.
- [50] Sun, Y.; Guo, X. Y.; Hu, S. F. *J. Energy Chem.* **2019**, *34*, 80.
- [51] Zhu, Y.; Zhao, X.; Zhong, Y.; Chen, Z.; Yan, H.; Duan, X. *Chem. J. Chin. Univ.* **2020**, *41*, 2287 (in Chinese). (朱玉莹, 赵晓婕, 钟娜, 陈子茹, 鄢红, 段雪, 高等学校化学学报, **2020**, *41*, 2287.)
- [52] Zhou, G. L.; Chen, L. L.; Chao, Y. H. *J. Energy Chem.* **2021**, *59*, 431.

(Cheng, B.)