



## 固相法合成钴掺杂锰系锂离子筛的吸附性能

涂玉鑫 李田玉 李吉青 陈佳煌 关利聪 王瑞祥 徐志峰 刘志楼

### Lithium adsorption performance of Co-doped manganese-based lithium-ion sieves prepared via solid-phase synthesis

TU Yuxin, LI Tianyu, LI Jiqing, CHEN Jiahuang, GUAN Licong, WANG Ruixiang, XU Zhifeng, LIU Zhilou

引用本文:

涂玉鑫, 李田玉, 李吉青, 陈佳煌, 关利聪, 王瑞祥, 徐志峰, 刘志楼. 固相法合成钴掺杂锰系锂离子筛的吸附性能[J]. *北科大: 工程科学学报*, 2025, 47(1): 44–55. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.05.10.004

TU Yuxin, LI Tianyu, LI Jiqing, CHEN Jiahuang, GUAN Licong, WANG Ruixiang, XU Zhifeng, LIU Zhilou. Lithium adsorption performance of Co-doped manganese-based lithium-ion sieves prepared via solid-phase synthesis[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2025, 47(1): 44–55. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.05.10.004

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2024.05.10.004>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 高功率锂离子电池研究进展

Progress of high-power lithium-ion batteries

工程科学学报. 2022, 44(4): 612 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.08.16.004>

#### 锂离子电池富锂正极材料的包覆改性研究进展

Research progress on coating modification of lithium-rich cathode materials for lithium-ion batteries

工程科学学报. 2022, 44(3): 367 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.11.04.003>

#### 3D打印锂离子电池正极的制备及性能

Preparation and performance of 3D-printed positive electrode for lithium-ion battery

工程科学学报. 2020, 42(3): 358 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.10.09.006>

#### 无烟煤制备高性能锂离子电池负极材料的研究

High-performance anode materials based on anthracite for lithium-ion battery applications

工程科学学报. 2020, 42(7): 884 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.07.11.005>

#### 碱性体系选择性回收废旧锂离子电池的研究进展

Research progress on the alkaline-system selective recycling technology in spent lithium-ion batteries

工程科学学报. 2022, 44(7): 1213 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.11.18.003>

#### 废旧三元锂离子电池正极材料的微波吸收特性

Microwave absorption characteristics of cathode materials of waste ternary lithium-ion batteries

工程科学学报. 2022, 44(7): 1222 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.11.27.003>

# 固相法合成钴掺杂锰系锂离子筛的吸附性能

涂玉鑫<sup>1)</sup>, 李田玉<sup>2)</sup>, 李吉青<sup>1)</sup>, 陈佳煌<sup>1)</sup>, 关利聪<sup>1)</sup>, 王瑞祥<sup>1)</sup>, 徐志峰<sup>3)</sup>, 刘志楼<sup>1)</sup>✉

1) 江西理工大学冶金工程学院, 赣州 341000 2) 黑龙江紫金铜业有限公司, 齐齐哈尔 161000 3) 江西应用技术职业学院, 赣州 341000

✉通信作者, 刘志楼, E-mail: [lzl8786489@163.com](mailto:lzl8786489@163.com)

**摘要** 随着 5G/6G 通信、新能源汽车、锂电池产业的快速发展, 近年来对锂化合物 (尤其是  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) 的需求急剧增加, 许多国家将锂视为战略矿产资源. 目前从锂沉淀母液中提取锂受到了极大的关注. 锰系离子筛 (LMO) 是一种具有广泛应用前景的吸附剂, 可实现复杂溶液中锂的高效回收. 但 LMO 在酸洗解吸过程中存在锰溶损严重的难题, 会降低吸附性能和循环性能. 针对上述问题, 本研究提出引入  $\text{Co}^{3+}$  掺杂降低 LMO 锰溶损损失的策略, 制备了钴掺杂锰系离子筛 (LCMO). 采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等方法对不同煅烧温度和焙烧时间下制备的 LCMO 进行表征分析. 表征结果表明,  $\text{Co}$  掺杂对 LMO 的尖晶石结构没有影响, 并且  $\text{Co}$  最佳掺杂摩尔分数为 5%, 此时离子筛前驱体中  $\text{Mn}^{3+}$  的原子分数从未掺杂的 9.67% 降低到 3.63%, 对应的锂吸附容量从  $39.299 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  显著增加到  $41.708 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 锰溶损也从 1.288% 显著降低至 0.837%, 大大地增加了锰系离子筛的实际应用可能性. 制备的摩尔分数为 5%  $\text{Co}$  掺杂的离子筛 (LCMO-5%) 具有良好的循环性能,  $\text{Li}^+$  的吸附能力在 5 次循环后仍然保持在 81% 以上. 在模拟的锂沉淀母液中,  $\text{Li}/\text{Na}$  和  $\text{Li}/\text{K}$  之间的分离系数分别为 74.655 和 64.547, 这证明了 LCMO-5% 能有效地从高  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  溶液中吸附分离  $\text{Li}^+$ . 因此, LCMO-5% 离子筛具有从锂沉淀母液中提取  $\text{Li}^+$  的应用前景.

**关键词** 锂离子筛; 钴掺杂; 锰溶损; 吸附; 含锂溶液

**分类号** TS396.5; TQ424

## Lithium adsorption performance of Co-doped manganese-based lithium-ion sieves prepared *via* solid-phase synthesis

TU Yuxin<sup>1)</sup>, LI Tianyu<sup>2)</sup>, LI Jiqing<sup>1)</sup>, CHEN Jiahuang<sup>1)</sup>, GUAN Licong<sup>1)</sup>, WANG Ruixiang<sup>1)</sup>, XU Zhifeng<sup>3)</sup>, LIU Zhilou<sup>1)</sup>✉

1) School of Metallurgical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China

2) Heilongjiang ZiJin Copper Co., Ltd., Qiqihar 161000, China

3) Jiangxi College of Applied Technology, Ganzhou 341000, China

✉Corresponding author, E-mail: [lzl8786489@163.com](mailto:lzl8786489@163.com)

**ABSTRACT** With the rapid development of 5G/6G communications, new energy vehicles, and lithium battery industries, the demand for lithium compounds (especially  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) has dramatically increased in recent years. Many countries have regarded lithium as a strategic mineral resource. Lithium is mainly found in liquid mineral resources around the world, and the extraction of lithium from the mother liquor of lithium precipitates has thus garnered significant attention. The main methods for recovering lithium from solutions include membrane separation, solvent extraction, electrochemistry, and adsorption. Among them, the adsorption method is one of the most promising. The key to successful adsorption technology is the construction of high-performance adsorbents with high adsorption capacity, high ionic selectivity, and high structural stability. The manganese-ion sieve named as LMO, is a promising adsorbent that has

收稿日期: 2024-05-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52374413, 52174334); 江西省双千计划资助项目 (jxsq2023201087, jxsq2019201040); 江西省杰出青年基金资助项目 (20224ACB214009, 20212ACB204015)

been widely studied because of its good chemical stability, excellent adsorption properties, and outstanding ion selectivity for lithium extraction. However, its inherent dissolution loss greatly restricts its practical application. To reduce the dissolution loss of manganese-ion sieves, several strategies, such as adjusting the synthesis process, composition optimization, ion doping, and surface modification, were adopted. This study introduces  $\text{Co}^{3+}$  doping to mitigate manganese loss in LMO, resulting in the preparation of cobalt-doped manganese-based ion sieves (LCMO). LCMOs prepared at various calcination temperatures and times were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The XRD characterization results indicate that Co doping has no effect on the spinel structure of LMO. The SEM results confirmed the successful doping and uniform Co distribution in LCMO-5%. The XPS results show that a Co doping molar fraction of 5% can reduce the content of  $\text{Mn}^{3+}$  from 9.67% in the undoped precursor to 3.63%, which may be because the partial substitution of  $\text{Mn}^{3+}$  by  $\text{Co}^{3+}$  reduces the proportion of  $\text{Mn}^{3+}$ . The lithium adsorption capacity increased from 39.299 to 41.708  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , and the manganese dissolution significantly decreased from 1.288% to 0.84%. The performance improvement of the LCMO greatly promotes the practical application of manganese-based ion sieves. The prepared 5% molar fraction of the Co-doped ion sieve (LCMO-5%) exhibited excellent cycling performance, and the adsorption efficiency of  $\text{Li}^+$  remained above 81% after five cycles. In the simulated lithium precipitation mother liquor, the separation coefficients of  $\text{Li}/\text{Na}$  and  $\text{Li}/\text{K}$  were 74.655 and 64.547, respectively, indicating that LCMO-5% effectively adsorbed  $\text{Li}^+$  from solutions containing high concentrations of  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$ . Therefore, the LCMO-5% ion sieve exhibits outstanding application prospects for  $\text{Li}^+$  extraction from liquid lithium resources.

**KEY WORDS** lithium ion sieve; Co doping; manganese dissolution loss; adsorption; lithium precipitation mother liquor

随着新能源汽车和锂电池行业的快速发展,锂电产品已广泛运用于日常生活中,然而锂离子电池的寿命只有 5~10 a,在其寿命结束时必然会产生大量的废旧锂离子电池<sup>[1-2]</sup>.废旧锂离子电池的正极材料中锂质量分数高达 3%~4%,是一种宝贵的锂二次资源.目前,废旧正极材料主要采用“浸出-沉淀”工艺进行处置,锂最终被转化成  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  进行回收.由于  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  在水中具有一定的溶解度,沉淀母液中的锂浓度仍然能达到 1.2~1.8  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,具有一定的回收价值,但从这种具有高钠/锂比和强碱度特点的沉淀母液中回收锂资源仍是一个难题<sup>[3-4]</sup>.因此,开发一种经济有效的方法从锂沉淀母液中回收锂不仅可以提高锂资源的利用率,而且可极大支撑我国锂供应链的安全.

目前,从溶液中回收锂的方法主要有膜分离法<sup>[5]</sup>、溶剂萃取法<sup>[6]</sup>、电化学法和吸附法<sup>[7-8]</sup>.膜分离方法虽然能有效拦截二价的金属离子,但对一价的锂离子截留率低;溶剂萃取法则由于运行成本高和有二次污染等问题在锂提取领域应用困难;电化学法则因为其能源消耗高、操作复杂、大规模应用难等缺点导致工业应用推广困难.相比较而言,吸附法具有成本低、污染少、操作方便等优点,是一种从锂沉淀母液中回收锂的绿色、高效方法.吸附提锂技术的关键是构建具有高吸附能力、高离子选择性和高结构稳定的高性能吸附剂.在众多吸附剂中,锰系离子筛(LMO)因结构稳定高、毒性低、对  $\text{Li}^+$  的选择性极高等优点,被认为是

一种有良好应用潜力的吸附剂.但锰系离子筛在实际的使用过程中不可避免会发生  $\text{Mn}^{3+}$  诱导的 Jahn-Teller 效应 ( $2\text{Mn}^{3+}\rightarrow\text{Mn}^{4+}+\text{Mn}^{2+}$ ),导致  $\text{Mn}^{2+}$  从离子筛吸附剂中溶解渗出,从而加速尖晶石结构的破坏,降低了离子筛的吸附性能和循环使用寿命,因此,锰溶损是限制锰系离子筛在工业广泛应用的关键<sup>[9]</sup>.

为了降低锰系离子筛的锰溶损,常采用调整合成工艺<sup>[10]</sup>、优化成分<sup>[11]</sup>、离子掺杂<sup>[12]</sup>、表面改性<sup>[13]</sup>等策略.在上述策略中,离子掺杂不仅能够降低锰系离子筛前驱体中  $\text{Mn}^{3+}$  含量,还可形成更为稳定的 Me-O 键,故离子掺杂被认为是提高 LMO 吸附剂结构稳定性的有效方法.掺杂元素如  $\text{Al}^{[14]}$ 、 $\text{Na}^{[15]}$ 、 $\text{Mg}^{[16]}$ 、 $\text{Fe}^{[17]}$ 、 $\text{Co}^{[18]}$  等均被广泛的研究.在它们之中,Co 表现出了更好的掺杂潜力,主要原因是  $\text{Co}^{3+}$  的半径 (0.054 nm) 与  $\text{Mn}^{3+}$  的离子半径 (0.066 nm) 非常相似<sup>[18-19]</sup>,并且 Co-O 键的稳定性 ( $1067\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 强于 Mn-O ( $946\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>[20-21]</sup>,因此使用  $\text{Co}^{3+}$  掺杂有助于提高锰系锂离子筛的结构稳定性,提高其循环性能. Qian 等<sup>[14]</sup> 采用水热合成的过程制备了 Co 掺杂的  $\text{H}_{1.6}\text{Co}_x\text{Mn}_{1.6-x}\text{O}_4$  离子筛,其吸附容量达到了 35.3  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .然而其在制备的过程中需使用 4  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{LiOH}$  溶液,不仅增加了吸附剂的制造成本,还会造成锂源的浪费. Han 等<sup>[20]</sup> 采用水热合成法制备了 Co 掺杂的  $\text{H}_{1.6}\text{Co}_x\text{Mn}_{1.6-x}\text{O}_4$  离子筛,其吸附容量达到 29.95  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .虽然采用更为便宜的  $\text{LiCl}$  代替  $\text{LiOH}$ ,但是却使用了浓度为 14  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{KOH}$  溶

液,这不仅对设备有极高的要求,还会对环境造成严重污染.因此,亟需开发一种低成本的 Co 掺杂锰系离子筛吸附剂.

本研究提出了一种低成本固相法合成钴掺杂锰系锂离子筛,只需要将  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{CO}_3$  按摩尔比 1:1 研磨均匀后直接焙烧后得到钴掺杂的锰系离子筛前驱体,然后通过酸洗即可得到钴掺杂的锰系离子筛,研究了不同 Co 掺杂量、煅烧温度、煅烧时间等离子筛制备条件对锂吸附性能和锰的溶解损失的影响,评估了离子筛吸附  $\text{Li}^+$  的动力学和循环能力,探究了 LCMO-5% 从模拟溶液中分离  $\text{Li}^+$  的选择性,为沉锂母液中低浓度锂资源的回收利用提供技术支撑.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

试剂:  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (上海麦克林生化科技有限公司)、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (溶液,质量分数 50%)、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ (溶液,质量分数 30%) 来自西陇科学股份有限公司,所有试剂均为分析纯.

仪器: HD2010W 搅拌器、马弗炉、电热恒温干燥箱、超声波清洗器、磁力搅拌器、电子天平、恒温振荡器、电感耦合等离子体发射光谱仪.

### 1.2 前驱体及离子筛制备

首先取  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Co:Mn 摩尔比为 0.02、0.05、0.1) 溶于 50 mL 纯水中磁力搅拌 30 min,然后缓慢加入饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液,调节溶液 pH 至 12,再连续搅拌 4 h 后将溶液进行过滤,并对沉淀物在 60 °C 下烘干 24 h,获得  $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{CO}_3$  ( $x$  为 Co:Mn 摩尔比),将获得  $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{CO}_3$  与  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  按摩尔比 1:1 混合研磨均匀后置于坩埚中,在空气气氛和 450 °C 下煅烧 8 h,冷却到室温后获得 LCMO- $X$  离子筛前驱体,其中  $X$  表示 Co 的掺杂摩尔分数.采用相似的方法制备了 LMO,并与 LCMO- $X$  进行了比较.它们之间唯一的区别在于是否添加  $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .将得到的离子筛前驱体 LMO 和 LCMO- $X$  用 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 的盐酸在室温下通过振荡的方式酸处理 24 h 获得离子筛 LMO 和 LCMO- $X$ .

### 1.3 前驱体的表征

使用 Mini Flex 600 型 X 射线衍射仪 (XRD) 检测样品物相,扫描角度  $2\theta$  范围为 10° ~ 80°.采用扫描电子显微镜 (SEM, Jeol, JSM-IT300LA) 和透射电子显微镜 (TEM, Tecnai, G2 20) 进行表面形貌分析.样品元素组成及化学态信息通过 X 射线光电子能谱 (XPS, ULVAC PHI, PHI 5000 VersaProbe III)

检测,利用 C 1s (284.80 eV) 结合能为能量标准进行荷电校正,溶液中所有离子浓度通过电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP, Thermo, Icap6000) 确定.

### 1.4 $\text{Li}^+$ 吸附性能测试

将质量为 0.05 g 的离子筛 LCMO- $X$  置于到 20 mL 含锂浓度为 240 mg·L<sup>-1</sup> 的  $\text{LiOH}$  溶液中,在室温下通过恒温振荡器进行振荡,振荡速度为 150 r·min<sup>-1</sup>,并在固定时间间隔取样,然后通过 ICP 测定溶液中  $\text{Li}^+$  的浓度.

锂吸附容量 ( $Q_e$ ) 计算公式为:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W} \quad (1)$$

式中:  $Q_e$  为离子筛吸附平衡时的吸附容量, mg·g<sup>-1</sup>;  $C_0$  和  $C_e$  分别为溶液中锂离子的初始浓度和平衡浓度, mg·L<sup>-1</sup>;  $V$  为吸附溶液的体积, L;  $W$  为离子筛的质量, g.

### 1.5 锰/钴溶损测试

取 0.05 g 离子筛前驱体 LCMO- $X$  置于 30 mL 的盐酸溶液 (2 mol·L<sup>-1</sup>) 中,并加入数滴  $\text{H}_2\text{O}_2$  (质量分数 30%),超声振荡直至完全溶解后定容到 50 mL,然后通过 ICP 测定溶液中锰和钴的离子浓度.

锰/钴溶损 ( $R_{\text{Me}}$ ) 计算公式为:

$$R_{\text{Me}} = \frac{(C_{\text{Me}} \times V)}{W_{\text{Me}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $C_{\text{Me}}$  为 LCMO- $X$  离子筛前驱体酸处理后溶液中元素 Me (Me=Mn 或 Co) 的浓度, mg·L<sup>-1</sup>;  $V$  为所得溶液体积, L;  $W_{\text{Me}}$  为 M 元素在离子筛前驱体中的质量, g.

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附剂的表征

#### 2.1.1 XRD 表征

图 1(a) 为煅烧温度为 450 °C,煅烧时间为 8 h 的条件下,Co 掺杂摩尔分数分别为 0、2%、5%、10%、15% 下制备的离子筛前驱体的 XRD 图,从图可以发现,在  $2\theta=19.1^\circ$ ,  $37.0^\circ$ ,  $44.7^\circ$ ,  $64.7^\circ$  出现衍射峰,分别对应尖晶石型锰酸锂的 (111), (311), (400), (440) 晶面,随着 Co 的掺杂比例不断增加,并没有出现单独钴氧化物的特征峰,这说明 Co 以晶格取代方式存在,即 Co 的掺杂量 (15% 以内) 不会改变锰系离子筛前驱体的尖晶石结构.为进一步探讨煅烧时间的影响,在 Co 掺杂摩尔分数为 5%,煅烧温度为 450 °C 的条件下分别煅烧 4、6、8、10、12 h,合成了不同煅烧时间下的离子筛前驱体,其 XRD 图谱如图 1(b) 所示.当煅烧时间从 4 h 增加到 8 h 时,

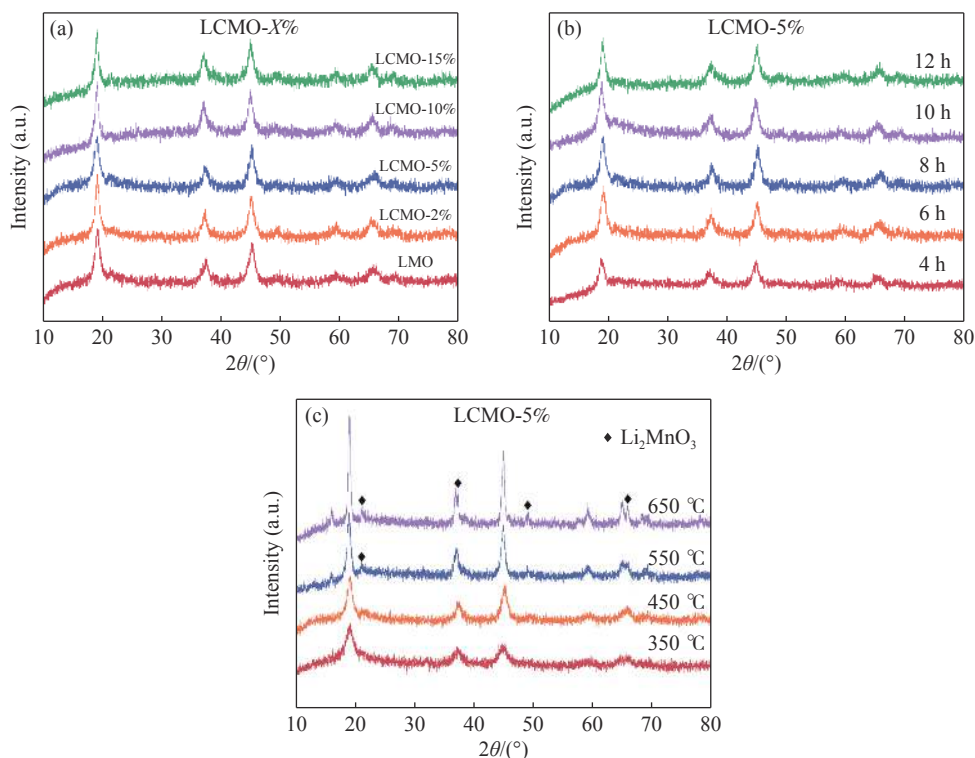


图 1 (a) 不同 Co 掺杂摩尔分数下合成样品的 XRD 图; (b) 在不同煅烧时间下合成样品 LCMO-5% 的 XRD 图; (c) 在不同煅烧温度下合成样品 LCMO-5% 的 XRD 图

Fig.1 (a) XRD patterns of a series of lithium manganese oxides doped with cobalt molar fractions; (b) XRD patterns of LCMO-5% synthesized at different calcination times; (c) XRD patterns of LCMO-5% of samples synthesized at different calcination temperatures

离子筛前驱体衍射峰的峰强明显增强; 继续增加煅烧时间, 衍射峰强度无明显变化, 说明在煅烧 8 h 时形成的 Co 掺杂锂离子筛前驱体已反应完全. 为进一步探讨煅烧温度的影响, 在 Co 掺杂摩尔分数为 5% 和煅烧时间为 8 h 的条件下, 探究了煅烧温度对离子筛前驱体晶体结构的影响, XRD 图谱如图 1(c) 所示. 从图中可以发现, 随着煅烧温度的提高, 衍射峰的强度越来越强, 表明晶体化程度不断提高. 当煅烧温度为 550 °C 时, 在 21.03° 左右出现 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>(PDF#81-1953) 的杂质峰; 当温度升高到 650 °C 时, 杂质峰的峰强明显增强, 并且在 37.1°、48.8° 和 65.7° 左右出现 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 的特征峰, 表明温度过高会导致尖晶石结构向层状结构的 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 转变.

### 2.1.2 SEM 和 TEM 表征

通过 SEM 观察了离子筛前驱体 LMO 和 LCMO-5% 的表面形貌. 合成的离子筛前驱体 LMO 和 LCMO-5% 由相对规则的一类球形颗粒组成, 平均尺寸约为 1 μm. 图 2(a, b) 可以看出, LMO 的颗粒表面相对粗糙, 有许多微小的颗粒装饰在其表面. 图 2(d, e) 为掺杂 Co 离子后的 LCMO-5%, 其形貌更加规整, 表面的小颗粒明显减少. 通过 TEM 进一步对离子筛前驱体 LMO 和 LCMO-5% 进行分析, 从 TEM 图 2(c, f)

可以进一步发现大的颗粒是由许多小颗粒聚合而成. 此外, 采用 EDS 对 LCMO-5% 进行元素面扫, 图 2(g~j) 显示了 O、Mn 和 Co 元素分布与 LCMO-5% 的空间形貌呈高度相关性, 这证实了 Co 元素在 LCMO-5% 中的成功掺杂和均匀分布.

### 2.1.3 XPS 表征

表面性质对离子筛材料的吸附性起着至关重要的作用. 通过 XPS 检测确定了掺杂前后样品表面元素的组成和价态. LMO 和 LCMO-5% 的 XPS 全谱如图 3(a) 所示, 除了两个样品中 Mn、O 和 C 的共同峰外, LCMO-5% 中还出现了 Co 2p 的峰信号, 这也证实了 LCMO-5% 中 Co 元素的成功掺杂. 图 3(b) 为 Co 2p 的高分辨率 XPS 光谱. 可以发现 Co 2p<sub>3/2</sub> 在结合能为 780.8 eV 处出现特征峰, 其对应 Co<sup>3+</sup>[22]. 然而, 由于含量较低或无定形的性质, 其很难在 XRD 图谱进行特异性识别 (图 1(a)). Mn 和 O 的高分辨率 XPS 光谱分别如图 3(c) 和 3(d) 所示. 采用多重分裂峰方式对 Mn 2p<sub>3/2</sub> 光谱进行曲线拟合, 以确定 LMO 和 LCMO-5% 表面的 Mn 的化学价态变化 [23-25]. 如图 3(c) 所示, 两种样品中的 Mn 元素均呈现 Mn<sup>4+</sup> 和 Mn<sup>3+</sup> 的混合氧化态, 其中 LMO 中 Mn<sup>3+</sup> 的原子分数为 9.67%, 这与文献报道的 MnO<sub>2</sub>

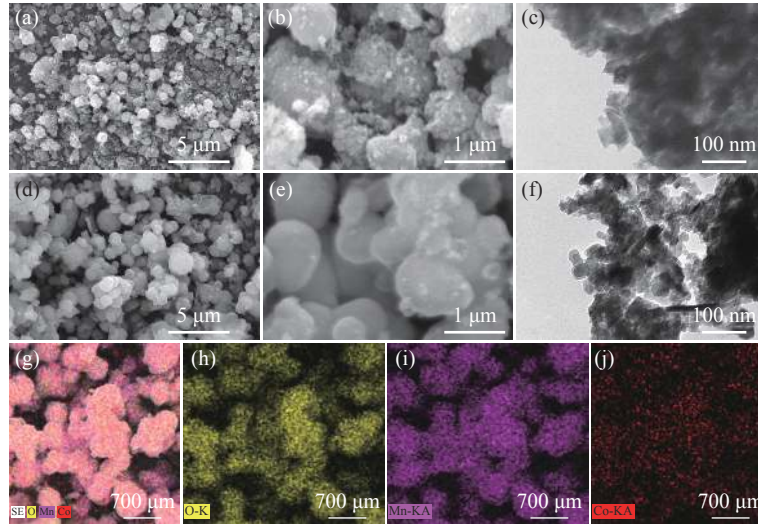


图 2 (a, b) LMO 和 (d, e) LCMO-5% 的 SEM 图像; (c) LMO 和 (f) LCMO-5% 的 TEM 图像; (g~j) LCMO-5% 的元素面扫图像

Fig.2 SEM images of (a, b) LMO, (d, e) LCMO-5%; TEM images of (c) LMO, (f) LCMO-5%; (g-j) element mapping images of LCMO-5%

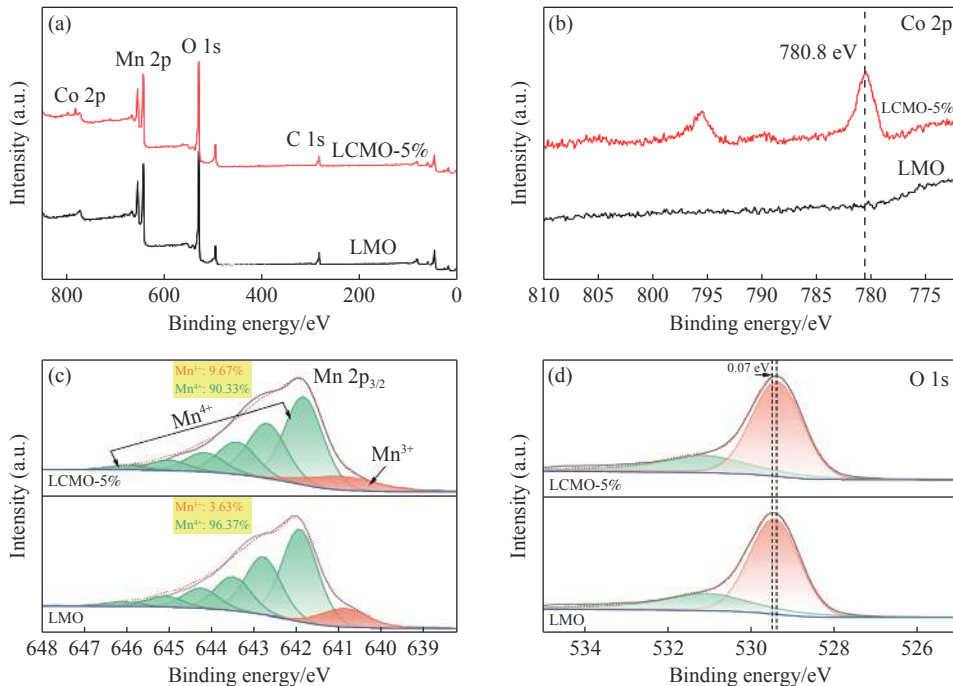


图 3 (a) 全谱 XPS 分析; (b) Co 2p; (c) Mn 2p; (d) O 1s 的高分辨率 XPS 光谱

Fig.3 (a) Full-spectrum XPS analysis; high-resolution XPS spectra of (b) Co 2p; (c) Mn 2p; and (d) O 1s

中  $Mn^{3+}$  的原子分数 (约 10%) 基本一致<sup>[23]</sup>, 而对 LCMO-5% 样品中,  $Mn^{3+}$  的原子分数为 3.63%, 证实了 Co 掺杂降低  $Mn^{3+}$  比例. LMO 和 LCMO-5% 的高分辨 O 1s XPS 谱图如图 3(d) 所示. 前驱体在掺杂前后分别有两个高、低结合能的特征峰, 高结合能的峰值 (531 ~ 533 eV) 归咎于外部区域的化学吸附氧 (例如, 与空气中的水或二氧化碳反应形成 LiOH 或  $Li_2CO_3$ ), 而低结合能的峰值 (528 ~ 530 eV) 属于晶格骨架中的晶格氧<sup>[26-27]</sup>. 值得注意的是, Co 掺杂使得晶格氧的结合能向低结合能位移了 0.07 eV 左

右 (图 3(d)). 这一现象表明, Co 掺杂可以有效地促进晶格氧的形成, 提高晶体结构稳定性从而抑制了吸附剂与溶液和空气的副反应.

## 2.2 吸附性能

### 2.2.1 掺杂含量、煅烧时间和煅烧温度对 $Li^+$ 的吸附和锰溶损的影响

图 4(a) 为煅烧温度为 450 °C 和煅烧时间 8 h 的条件下, 不同 Co 掺杂摩尔分数的 LCMO-X 离子筛的锂吸附容量及 Mn 和 Co 的溶损情况. 从图中可以发现, 随着 Co 掺杂摩尔分数的增加, 离子筛

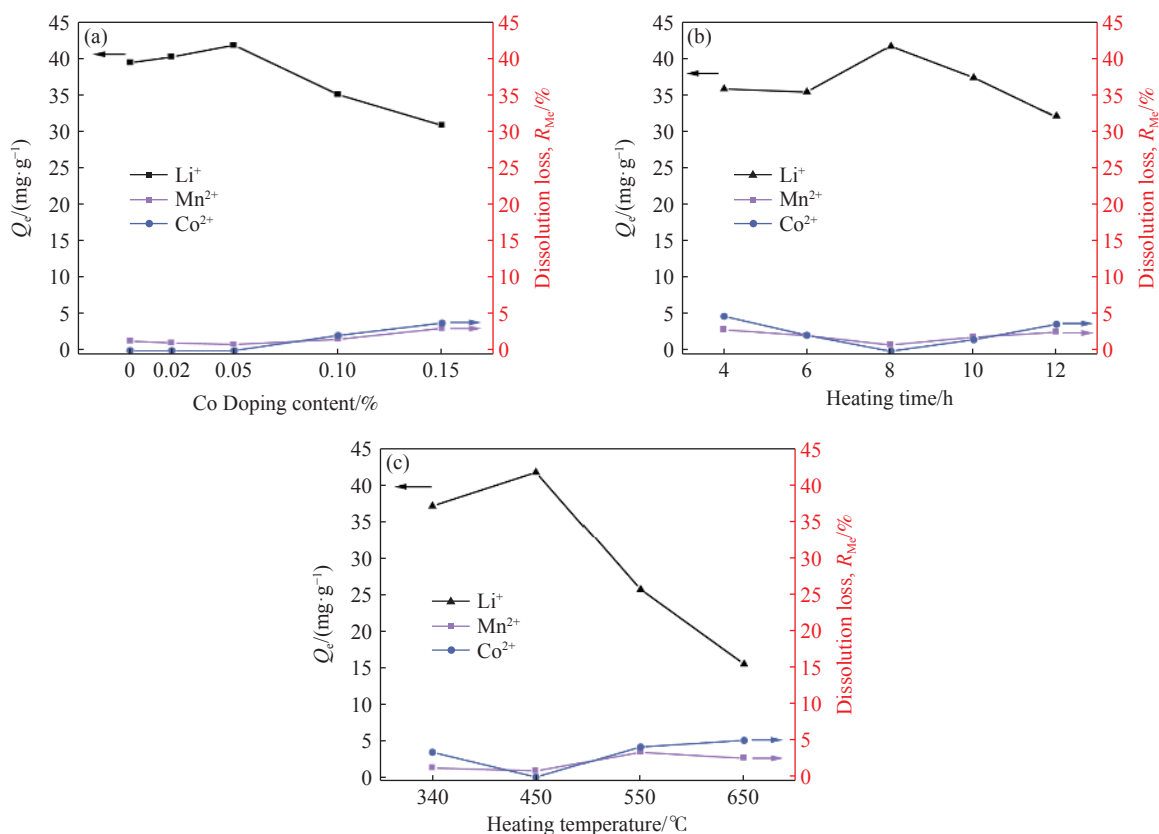


图4 (a) 不同 Co 掺杂摩尔分数下合成样品的吸附容量与溶损图; (b) LCMO-5% 在不同煅烧时间下合成样品的吸附容量与溶损图; (c) LCMO-5% 在不同温度下合成样品的吸附容量与溶损图

Fig.4 (a) Adsorption capacity and dissolution loss of synthetic samples at different Co doping molar fractions; (b) adsorption capacity and dissolution loss of synthetic samples with LCMO-5% at different calcination times; (c) adsorption capacity and dissolution loss of synthesized samples with LCMO-5% at different temperatures

的吸附容量呈现先增加后降低的情况, Mn 溶损呈现先降低后增加的情况, Co 的溶损则是随着掺杂摩尔分数逐渐增加. 在 Co 掺杂摩尔分数为 5% 时, 此时离子筛的吸附容量最高, Mn 溶损最低, Co 的溶损为 0.02%. 这个现象的原因可能是适量的 Co 掺杂可以替换其中的  $\text{Mn}^{3+}$ , 形成更稳定的 Co-O 键, 减少了结构中  $\text{Mn}^{3+}$  与溶液的接触, 避免了结构中 Mn 的溶损, 但过量的 Co 掺杂可能会破坏离子筛的晶体结构, 反而不利于结构的稳定和  $\text{Li}^+$  的吸附. 图 4(b) 为煅烧温度为 450  $^{\circ}\text{C}$  的条件下, 不同煅烧时间 LCMO-5% 离子筛的锂吸附容量及 Mn 和 Co 的溶损情况. 从图 4(b) 中可以发现, 煅烧时间对离子筛的吸附容量、Mn 和 Co 的溶损有明显的影响. 随着煅烧时间的增加, 离子筛的吸附容量呈现先增加后降低的情况, Mn 和 Co 的溶损呈现先降低后增加的情况. 在煅烧时间为 8 h 时, LCMO-5% 离子筛的吸附容量为最高、Mn 和 Co 溶损为最低. 这个现象的原因可能是因为煅烧时间小于 8 h, 制备的离子筛结构不稳定, 当煅烧时间大于 8 h 时, 晶粒的长大和团聚现象的产生导致吸附容量出现减

小. 图 4(c) 为煅烧时间为 8 h 的条件下, 不同煅烧温度 LCMO-5% 离子筛的吸附容量及 Mn 和 Co 的溶损情况. 从中可以发现, 合成温度对锂的吸附容量、Mn 和 Co 的溶损有明显的影响, 随着煅烧温度的增加,  $\text{Li}^+$  的吸附容量先增高后降低, Mn 溶损则呈现先降低后增高再降低的趋势, Co 溶损则呈现先降低后增高的趋势. 这个现象的原因可能是煅烧温度的小于 450  $^{\circ}\text{C}$  时, 制备的离子筛结构不稳定, 当温度大于 450  $^{\circ}\text{C}$  时, 出现了杂质相  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , 导致离子筛的结构和物相发生了改变. 所以在煅烧温度为 450  $^{\circ}\text{C}$  时, 离子筛的吸附容量为最高、Mn 和 Co 的溶损为最低. 因此, 经过一系列对比实验确定了离子筛的最佳合成条件, 即煅烧温度为 450  $^{\circ}\text{C}$ 、煅烧时间为 8 h、Co 的掺杂摩尔分数为 5%. 在此最佳条件下, 合成的离子筛的锂吸附容量、锰和钴溶损分别为  $41.708 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、0.84% 和 0.02%.

### 2.2.2 吸附动力学

LMO 和 LCMO-5% 离子筛的吸附容量随时间的变化如图 5(a) 所示. 吸附过程在 12 h 内达到饱和吸附容量, 然后在 24 h 内达到稳定. 采用伪一级

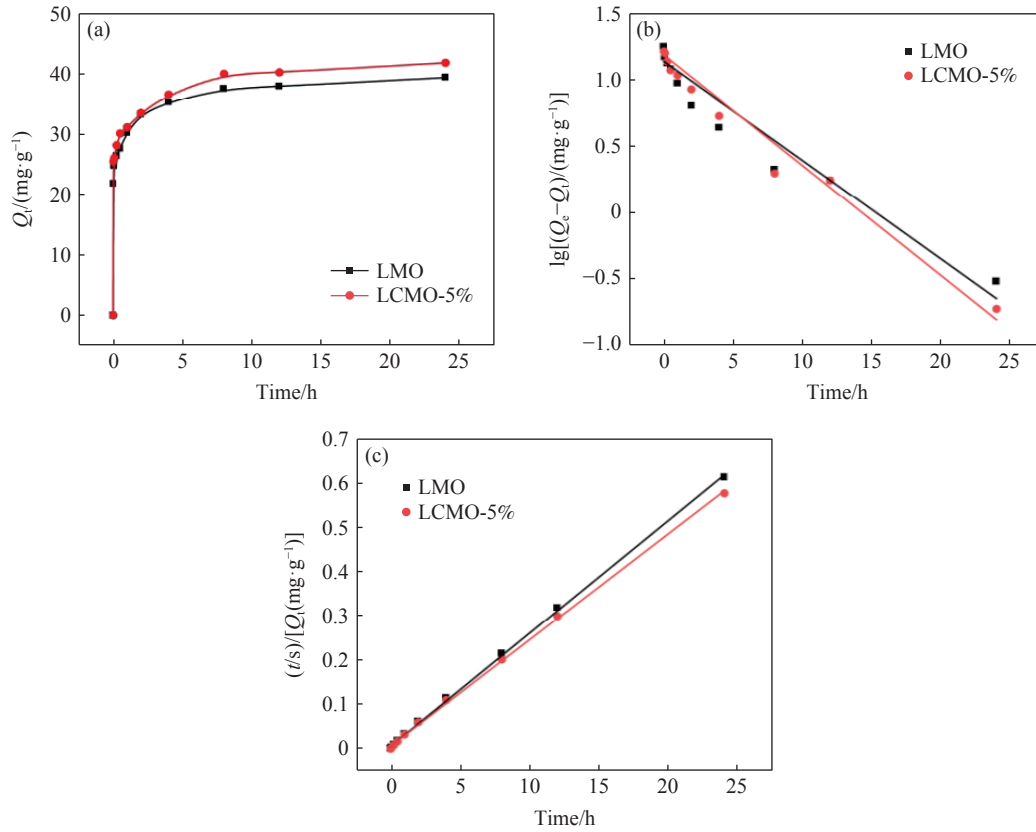


图 5 (a)  $\text{Li}^+$  吸附动力学曲线; (b) 伪一级和 (c) 伪二级方程的拟合曲线

Fig.5 (a)  $\text{Li}^+$  adsorption kinetic curves; fitting curves of (b) pseudo-first-order and (c) pseudo-second-order equation

动力学模型 (式 (3)) 和伪二级动力学模型 (式 (4)) 来拟合图 5(a) 所示的实验数据.

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - K_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

式中:  $Q_e$  和  $Q_t$  分别为吸附剂在吸附平衡时的锂吸附容量和吸附时间  $t$  时对应的锂的吸附容量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $K_1$  和  $K_2$  分别是伪一级和伪二级的动力学常数.

伪一级和伪二级的动力学的拟合结果分别见图 5(b) 和图 5(c), 对应的动力学参数见表 1. 对于伪一级动力学模型, LCMO-5% 离子筛的拟合参数  $R^2$  值仅为 0.831, 且拟合参数得到的理论吸附容量远远小于实验吸附容量, 说明伪一级动力学模型不能很好地描述  $\text{Li}^+$  的吸附行为. 相比之下, 用伪二级动力学模型拟合的 LCMO-5% 离子筛的  $R^2$  值为 0.999, 拟合得到的 LCMO-5% 吸附剂理论饱和吸附容量和反应速率常数分别为  $41.736 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $0.024 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  (表 1), 其理论吸附能力与实验值相接近. 因此, LCMO-5% 离子筛对  $\text{Li}^+$  吸附过程符合伪二级动力学模型. 上述结果说明, LCMO-5% 离子筛对  $\text{Li}^+$  吸附过程主要是化学吸附, 即化学吸附是速率控制步骤<sup>[28]</sup>. 此外, LMO 离子筛的吸附动力

学同样符合伪二级动力学模型, 这也表明 Co 掺杂不会改变 LMO 离子筛对  $\text{Li}^+$  的吸附动力学.

### 2.2.3 吸附等温线

LMO 和 LCMO-5% 离子筛的吸附容量随原液中锂浓度的变化如图 6(a) 所示, 当锂浓度在  $40 \sim 240 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 锂的吸附容量增长非常迅速, 主要归因于  $\text{Li}^+$  浓度增高时, 其  $\text{Li}^+$  的浓度梯度差也相应增大,  $\text{Li}^+$  更容易进入吸附剂中的反应位点. 而当锂浓度高于  $240 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 锂的吸附容量增长量逐渐减小, 当浓度在  $320 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  左右时, 离子筛的吸附容量达到平衡, 继续增加原液的锂浓度, 离子筛的吸附容量不再增加. 将图 6(a) 所示数据与朗缪尔和弗罗因德利希方程进行拟合, 得到等温吸附模型. 两个吸附等温线方程式可表示为式 (5) 和式 (6):

$$\frac{C_e}{Q_L} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \quad (5)$$

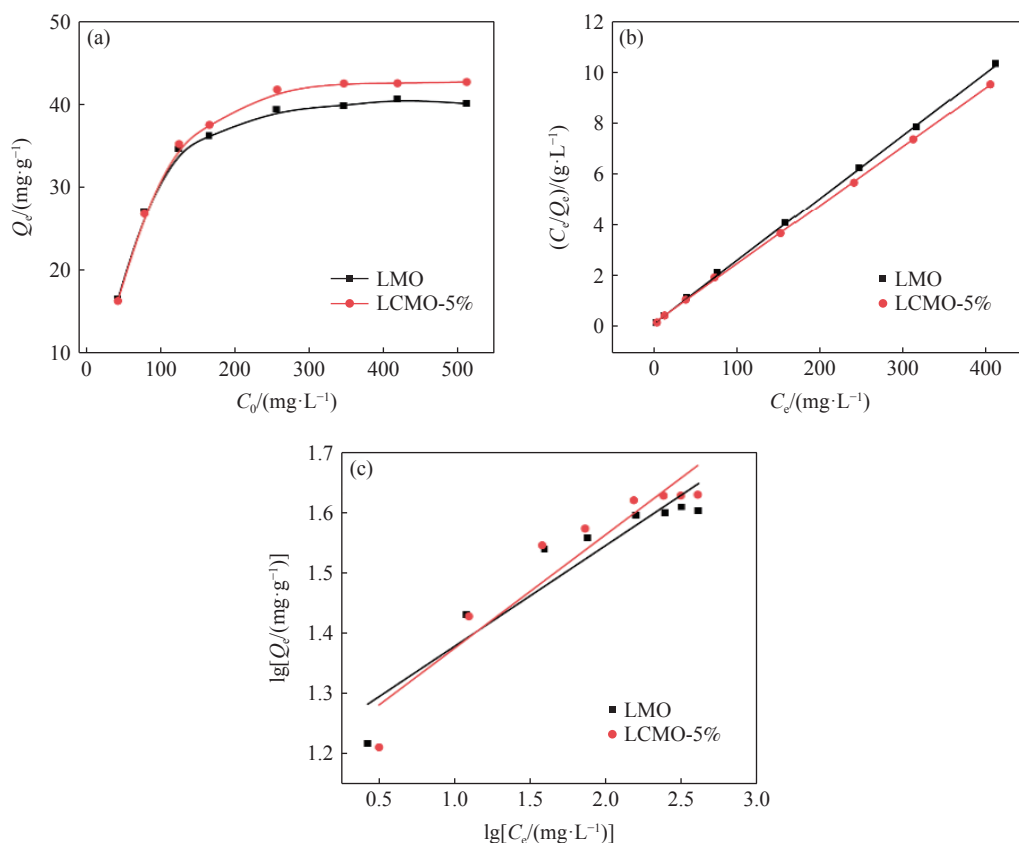
$$\lg Q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg K_F \quad (6)$$

式中:  $C_e$  为吸附平衡时各离子的浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $Q_e$  为吸附平衡时的吸附容量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $Q_L$  为朗缪尔最大吸附容量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $Q_m$  为理论最大吸附容量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $K_L$  为朗缪尔吸附能常数;  $K_F$  和  $n$  为弗罗因德利希常数.



表1 Li<sup>+</sup>吸附过程的吸附动力学参数Table 1 Adsorption kinetic parameters of Li<sup>+</sup> adsorption process

Sample	Experimental $Q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Pseudo first-order kinetics			Pseudo second-order kinetics		
		$K_1 / \text{h}^{-1}$	Calculative $Q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$	$K_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	Calculative $Q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$
LMO	39.602	0.075	13.913	0.883	0.119	39.262	0.999
LCMO-5%	41.923	0.831	15.522	0.924	0.024	41.736	0.999

图6 (a) Li<sup>+</sup>吸附等温线; (b) 朗缪尔和 (c) 弗罗因德利希等温线拟合曲线Fig.6 (a) Li<sup>+</sup> adsorption isotherms; (b) Langmuir and (c) Freundlich isotherms fitting curves

朗缪尔吸附等温线模型假设吸附发生在吸附剂均匀的表面, 具有均匀的单层吸附位点, 吸附物种之间没有相互作用<sup>[29]</sup>. 描述非理想可逆吸附的弗罗因德利希模型适用于非均匀表面上吸附热的非均匀分布. 通过以上方程对 LMO 和 LCMO-5% 离子筛的吸附过程进行拟合, 对应的朗缪尔和弗罗因德利希等温线曲线的拟合结果见图 6(b) 和图 6(c), 相应的模型参数如表 2 所示. 以上拟合结果表明朗缪尔方程更适合于描述 Li<sup>+</sup> 吸附等温线过程, 其  $R^2$  为 0.999, 说明 LMO 和 LCMO-5% 离子筛都具有均匀的吸附位点<sup>[30]</sup>. 因此, 吸附过程符合单层吸附机理, 与 Li<sup>+</sup>-H<sup>+</sup> 交换机理相一致.

#### 2.2.4 溶液 pH 对吸附容量的影响

pH 会影响溶液中 H<sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup> 的浓度, 而 H<sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup>

的浓度会影响吸附剂材料的性能, 因此, 探讨 pH 对 LMO 和 LCMO-5% 的影响. 通过调整吸附溶液的 pH 值为 2、4、6、8、10、12 进行吸附实验, 如图 7 所示. LMO 和 LCMO-5% 对 Li<sup>+</sup> 的吸附能力随着 pH 的增大而逐渐增加, 当 pH 从 2 增加到 10, LMO 和 LCMO-5 的锂吸附容量平缓增加, 当 pH 从 10 增加到 12 时, LMO 和 LCMO-5% 的吸附容量急剧增加, 在溶液 pH 值为 12 时, LMO 和 LCMO-5% 的吸附容量达到最大值, 分别为  $39.299 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $41.708 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . 说明 pH 值越高, LMO 和 LCMO-5% 对 Li<sup>+</sup> 的吸附能力越强. 因此, 离子筛吸附过程中的化学反应是一种典型的离子交换反应 (式 (7)).

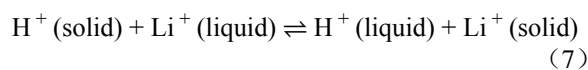


表 2 Li<sup>+</sup>吸附过程的吸附等温线参数

Table 2 Adsorption isotherm parameters of the Li<sup>+</sup> adsorption process

Sample	Experimental $Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
		$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$K_L$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$
LMO	40.581	40.883	0.154	0.999	5.971	16.238	0.878
LCMO-5%	42.642	43.554	0.125	0.999	5.299	15.348	0.885

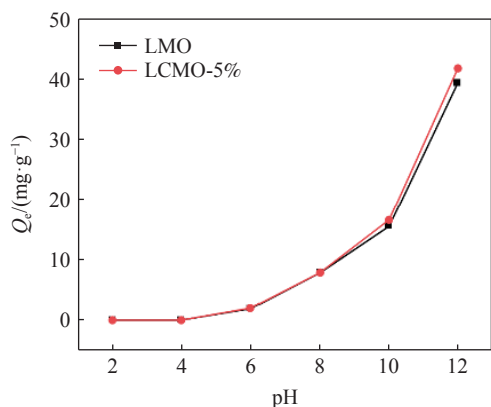


图 7 pH 对 LMO 和 LCMO-5% 离子筛锂吸附容量的影响

Fig.7 Effect of pH on the lithium adsorption capacity of LMO and LCMO-5%

### 2.2.5 循环性能

改性前后吸附剂的循环吸附容量和 Mn 的溶

损分别如图 8(a)、(b) 所示. 值得注意的是, 在循环实验中, 由于 Co<sup>3+</sup>取代了 Mn<sup>3+</sup>, 所以 Co<sup>3+</sup>掺杂在一定程度上减轻了溶液对离子筛的侵蚀, 抑制了锰的溶解. LCMO-5% 离子筛的 Li<sup>+</sup>的吸附容量始终优于 LMO, 并且 Mn 溶解损失率始终低于 LMO 离子筛. 经过 5 次吸附/解吸循环过程后, LCMO-5% 离子筛的吸附容量和 Mn 损失率分别为 33.818 mg·g<sup>-1</sup> 和 8.16%. 进一步通过 XRD 对循环第 1、3、5 次 LCMO-5% 进行物相分析 (图 8(c)), 发现 LCMO-5% 材料的衍射峰强度随循环次数的增加而逐渐减弱, 但在循环 5 次后, LCMO-5% 离子筛在衍射峰 2θ 为 19.1°、37.0°、44.7°和 64.7°处依然存在. 由此可以看出, LCMO-5% 离子筛具有优良的 Li<sup>+</sup>吸附能力和化学稳定性.

此外, 将制备的 Co 掺杂锰系锂离子筛与其他改性锰系离子筛对进行锂吸附性能的比较, 结果

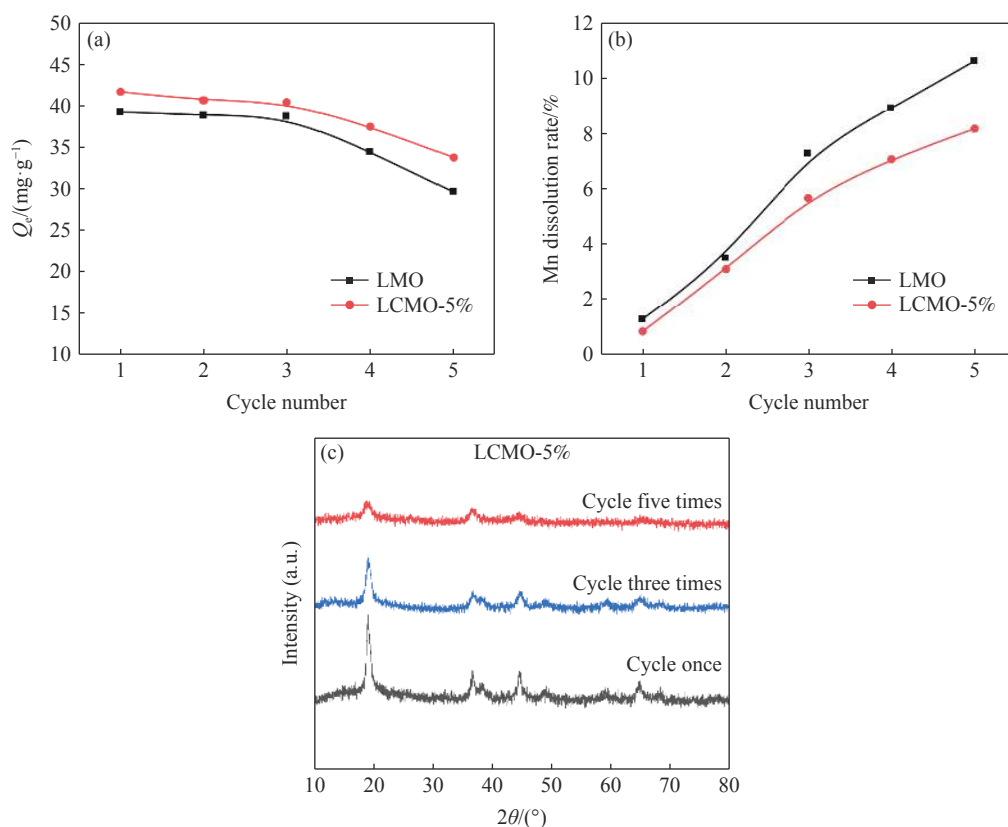


图 8 LMO 和 LCMO-5% 在循环过程中的 (a) 吸附容量和 (b) Mn 的溶损; (c) 不同循环次数下 LCMO-5% 的 XRD 图

Fig.8 (a) Adsorption capacity and (b) Mn dissolution loss of LMO and LCMO-5% at different cycles; (c) XRD patterns of LCMO-5% at different cycles

如表3所示. 对比文献报到的  $\text{Li}_{1.6}\text{Al}_x\text{Mn}_{1.6-x}\text{O}$ 、LMO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  和  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  foams 等锰系离子筛<sup>[31-34]</sup>, 本研究制备的 LCMO-5% 离子筛具有更高

的吸附容量, 且可实现低含锂溶液中锂的吸附富集. Co 掺杂策略改性锰离子筛具备可行性, 利用 LCMO-5% 从沉锂母液中回收锂具有理想的应用前景.

表3 LCMO-5% 与其他研究的吸附剂性能对比

Table 3 Adsorption performance comparison of LCMO-5% with other adsorbents prepared in other works

Adsorbent	Solution	$C_{\text{Li}^+}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Refs
$\text{Li}_{1.6}\text{Al}_x\text{Mn}_{1.6-x}\text{O}$	LiOH	350	32.6	[31]
LMO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	sea water	30	6.2	[32]
$\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$	salt lake	220	31.67	[33]
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ foams	LiOH	2400	20.9	[34]
LCMO-5%	LiOH	240	41.70	This work

### 2.2.6 吸附的选择性

吸附选择性实验对保证离子筛的实际应用具有重要意义. 因此, 使用 LCMO-5% 离子筛在高 (Na、K)/Li 比的模拟含锂溶液进行吸附的选择性实验.

分离因子的计算公式如下:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{C_e \times W} \quad (8)$$

$$\alpha_M^{\text{Li}} = K_d(\text{Li})/K_d(\text{M}) \quad (9)$$

$$S_F = Q_e(\text{M})/C_0(\text{M}) \quad (10)$$

式中:  $K_d$  为分布因子;  $\alpha$  为分离系数;  $S_F$  为浓度因子;  $W$  为离子筛的质量;  $M$  为杂质离子.

表4为 LCMO-5% 离子筛从复杂溶液中选择性吸附  $\text{Li}^+$  的实验结果. 在模拟溶液中,  $\text{Li}^+$  的  $K_d$  值远大于  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  的  $K_d$  值, 这意味着与  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  相比,  $\text{Li}^+$  更容易被 LCMO-5% 离子筛吸附剂吸附和分离. 此外,  $\text{Li}^+$  的高  $S_F$  值 ( $\text{Li}^+$ : 46.000,  $\text{Na}^+$ : 0.694,  $\text{K}^+$ : 0.803) 证明了  $\text{Li}^+$  不容易受  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  干扰, 这表明 LCMO-5% 离子筛对  $\text{Li}^+$  的选择性远高于  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$ . 造成高  $\text{Li}^+$  选择性的原因可能是由于具有特殊的三维隧道结构的尖晶石晶格的筛网效应引起的, 其尺寸适用于  $\text{Li}^+$  的吸附, 而其他离子则由于较大的离子半径引起空间位阻效应而不能被吸附.

表4 模拟含锂溶液中锂选择性回收

Table 4 Selective recovery of lithium from simulated lithium-containing solution

Metal ions	Ion radius/nm	$C_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$C_e/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_d/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	$\alpha_M^{\text{Li}}$	$S_F/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$
$\text{Li}^+$	0.074	243.470	215.480	11.200	51.960	1.000	46.000
$\text{K}^+$	0.138	1371.540	1368.785	1.102	0.805	64.547	0.803
$\text{Na}^+$	0.102	1923.691	1920.352	1.336	0.696	74.655	0.694

## 3 结论

本研究报道了低成本、短流程、高温固相法制备的 Co 掺杂 LCMO 型吸附剂. 通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线光电子能谱等方法对不同煅烧温度和焙烧时间下制备的 LCMO 进行表征分析. 结果表明, 制备的 LCMO 没有杂质相的产生, 依然保持了尖晶石结构, 在 Co 掺杂摩尔分数为 5%、煅烧温度为 450 °C 和煅烧时间为 8 h 的条件下,  $\text{Mn}^{3+}$  的原子分数从 9.67% 降低到 3.63%, 这有效地抑制了锰的溶解损失. 此时, LCMO-5% 的吸附容量和锰溶损分别为 41.708  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

和 0.837%. LCMO-5% 离子筛对  $\text{Li}^+$  的吸附行为符合朗缪尔等温线模型和伪二级动力学模型, 并且离子筛吸附  $\text{Li}^+$  的反应机制为  $\text{H}^+$  和  $\text{Li}^+$  的离子交换. 在 5 个循环之后, 相较于 LMO 离子筛, LCMO-5% 离子筛展现了更高的吸附容量和更低的锰溶损 (33.818  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和 8.16%). 在模拟的锂沉淀母液中, LCMO-5% 离子筛对  $\text{Li}^+$  具有优异的分选效果, 其 Li/Na 和 Li/K 之间的分离系数分别为 74.655 和 64.547. 因此, LCMO-5% 离子筛具有优异的吸附能力和回收性能, 在锂沉淀母液对锂的分选提取具有广阔的应用前景.

## 参 考 文 献

- [1] Hantanasirisakul K, Sawangphruk M. Sustainable reuse and recycling of spent Li-ion batteries from electric vehicles: Chemical, environmental, and economical perspectives. *Global Challenges*, 2023, 7(4): art No. 2200212
- [2] Wang L, Feng T Y, Cui P Y, et al. Status of technological research on the separation and recovery of valuable metal ions in cathode materials from spent lithium-ion battery. *Nonferrous Met Sci Eng*, 2023, 14(6): 791  
(王露, 冯天意, 崔鹏媛, 等. 废旧锂离子电池正极材料中有价金属离子分离回收技术的研究现状. 有色金属科学与工程, 2023, 14(6): 791)
- [3] Lu X Y, Li Z R, Zou J T, et al. Spent lithium manganate batteries for sustainable recycling: A review. *Front Mater*, 2023, 10: 1152018
- [4] Gong H Q, Peng D Z, Ou X, et al. Research progress on the alkaline-system selective recycling technology in spent lithium-ion batteries. *Chin J Eng*, 2022, 44(7): 1213  
(龚海强, 彭德招, 欧星, 等. 碱性体系选择性回收废旧锂离子电池的研究进展. 工程科学学报, 2022, 44(7): 1213)
- [5] Wang J J, Zhang H, Tian R K, et al. Enhancing  $Mg^{2+}/Li^+$  separation performance of nanofiltration membranes through polyelectrolyte modulation and surface modification. *J Membr Sci*, 2024, 701: 122725
- [6] Panda P, Mishra S. Physico-chemical properties of Ali-HexA DES-kerosene mixture and its use in solvent extraction and separation of Li/Co/Ni. *Chem Phys Impact*, 2024, 8: 100447
- [7] Zhu Q P, Yu X Y, Liu Y Z, et al. Electrochemical lithium extraction with continuous flow electrodes. *Desalination*, 2024, 574: 117250
- [8] Mojid M R, Lee K J, You J H. A review on advances in direct lithium extraction from continental brines: Ion-sieve adsorption and electrochemical methods for varied Mg/Li ratios. *Sustainable Mater Technol*, 2024, 40: art No. e00923
- [9] Gao A, Sun Z, Li S, et al. The mechanism of manganese dissolution on  $Li_{1.6}Mn_{1.6}O_4$  ion sieves with HCl. *Dalton Trans*, 2018, 47(11): 3864
- [10] Zhang G T, Zhang J Z, Zhou Y, et al. Practical synthesis of manganese oxide  $MnO_2 \cdot 0.5H_2O$  for an advanced and applicable lithium ion-sieve. *J Solid State Chem*, 2021, 293: 121768
- [11] Xu Y M, Cui Q, Wang Y Q, et al. Composition optimization and electrochemical properties of Mg–Al–Pb–Ga–Y alloys as anodes for seawater activated battery. *Nonferrous Met Sci Eng*, 2019, 10(4): 51  
(徐杨明, 崔强, 王亚琴, 等. Mg–Al–Pb–Ga–Y 海水电池用镁阳极的成分优化和电化学性能. 有色金属科学与工程, 2019, 10(4): 51)
- [12] Wang J A, Zhong S W, Yue B, et al. Preparation technology and properties of modified single-crystalline  $LiNi_{0.83}Co_{0.12}Mn_{0.05}O_2$  cathode materials by doping and coating. *Nonferrous Met Sci Eng*, 2023, 14(6): 808  
(王俊安, 钟盛文, 岳波, 等. 掺杂–包覆改性单晶  $LiNi_{0.83}Co_{0.12}Mn_{0.05}O_2$  的制备技术及性能研究. 有色金属科学与工程, 2023, 14(6): 808)
- [13] Yang Y, He Y P, Zhang P P, et al. Research progress on coating modification of lithium-rich cathode materials for lithium-ion batteries. *Chin J Eng*, 2022, 44(3): 367  
(杨溢, 何亚鹏, 张盼盼, 等. 锂离子电池富锂正极材料的包覆改性研究进展. 工程科学学报, 2022, 44(3): 367)
- [14] Qian F R, Zhao B, Guo M, et al. Enhancing the  $Li^+$  adsorption and anti-dissolution properties of  $Li_{1.6}Mn_{1.6}O_4$  with Fe, Co doped. *Hydrometallurgy*, 2020, 193: 105291
- [15] Qian F R, Zhao B, Guo M, et al. Surface trace doping of Na enhancing structure stability and adsorption properties of  $Li_{1.6}Mn_{1.6}O_4$  for  $Li^+$  recovery. *Sep Purif Technol*, 2021, 256: 117583
- [16] Liu Z, Chen K L, Ding J, et al. The modification of  $MnO_2 \cdot 0.5H_2O$  by Al/Mg doping to enhance lithium adsorption and reduce manganese dissolution with application to brines. *Hydrometallurgy*, 2023, 219: 106078
- [17] Kim J, Oh S, Kwak S Y. Magnetically separable magnetite–lithium manganese oxide nanocomposites as reusable lithium adsorbents in aqueous lithium resources. *Chem Eng J*, 2015, 281: 541
- [18] Wu X M, Li R X, Chen S, et al. Comparative study of Co, Cr and Al-doped  $LiMnO_2$  prepared by ion exchange. *Bull Mater Sci*, 2008, 31(2): 109
- [19] Chen M M, Wu R Y, Ju S G, et al. Improved performance of Al-doped  $LiMn_2O_4$  ion-sieves for  $Li^+$  adsorption. *Microporous Mesoporous Mater*, 2018, 261: 29
- [20] Han H J, Qu W, Zhang Y L, et al. Enhanced performance of  $Li^+$  adsorption for  $H_{1.6}Mn_{1.6}O_4$  ion-sieves modified by Co doping and micro array morphology. *Ceram Int*, 2021, 47(15): 21777
- [21] Fu Y P, Su Y H, Lin C H, et al. Comparison of microwave-induced combustion and solid-state reaction method for synthesis of  $LiMn_{2-x}Co_xO_4$  powders and their electrochemical properties. *Solid State Ionics*, 2004, 166(1-2): 137
- [22] Huang Y W, Wang Y J, Wei S C, et al. Effect of Co-doping on the microstructure and microwave absorbing properties of RGO/ $Fe_3O_4$  composites. *Chin J Eng*, 2018, 40(7): 849  
(黄玉炜, 王玉江, 魏世丞, 等. Co 掺杂对 RGO/ $Fe_3O_4$  复合材料组织结构和吸波性能的影响. 工程科学学报, 2018, 40(7): 849)
- [23] Biesinger M C, Payne B P, Grosvenor A P, et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl Surf Sci*, 2011, 257(7): 2717
- [24] Ilton E S, Post J E, Heaney P J, et al. XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr) oxides. *Appl Surf Sci*, 2016, 366: 475
- [25] Miao X F, Liu Y C, Zhang X X, et al. Synthesis of MnO/reduced graphene oxide composites as high performance anode materials

- for Li-ion batteries. *Chin J Eng*, 2017, 39(3): 407  
(苗小飞, 刘永川, 张祥昕, 等. 高性能锂离子电池负极材料一氧化锰/石墨烯复合材料的合成. 工程科学学报, 2017, 39(3): 407)
- [26] Chang Z Y, Li Y J, Shen Z C, et al. Advancements in the application and mechanism of fine-grained mineral flotation collectors. *Chin J Eng*, 2023, 45(11): 1807  
(常自勇, 李玉娇, 沈政昌, 等. 微细粒矿物浮选捕收剂的应用及其机理研究进展. 工程科学学报, 2023, 45(11): 1807)
- [27] Huang X B, Wang J J, Zheng H Y, et al. Catalytic performance of Pd-doped  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> for oxidation of benzyl alcohol under solvent-free conditions. *Chin J Eng*, 2019, 41(2): 230  
(黄秀兵, 王静静, 郑海燕, 等. 钯掺杂  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 无溶剂下催化氧化苯甲醇的性能. 工程科学学报, 2019, 41(2): 230)
- [28] Park H, Singhal N, Jho E H. Lithium sorption properties of HMnO in seawater and wastewater. *Water Res*, 2015, 87: 320
- [29] Vijayaraghavan K, Padmesh T V N, Palanivelu K, et al. Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models. *J Hazard Mater*, 2006, 133(1-3): 304
- [30] Han R P, Zou W H, Wang Y, et al. Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: discussion of adsorption isotherms and pH effect. *J Environ Radioact*, 2007, 93(3): 127
- [31] Qian F R, Zhao B, Guo M, et al. Trace doping by fluoride and sulfur to enhance adsorption capacity of manganese oxides for lithium recovery. *Mater Des*, 2020, 194: 108867
- [32] Hong H J, Park I S, Ryu T, et al. Macroporous hydrogen manganese oxide/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for effective lithium recovery from seawater: Effects of the macropores vs mesopores. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58(19): 8342
- [33] Helan M, Berchmans L J, Jose T P, et al. Molten salt synthesis of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> using chloride-carbonate melt. *Mater Chem Phys*, 2010, 124(1): 439
- [34] Han Y, Kim H, Park J. Millimeter-sized spherical ion-sieve foams with hierarchical pore structure for recovery of lithium from seawater. *Chem Eng J*, 2012, 210: 482