铁氟共掺杂锰系离子筛的制备及其对锂的吸附性能研究

解文鹏,姚素玲,付元鹏,董宪姝

(太原理工大学 矿业工程学院,山西 太原　030024)

摘要:研究了采用高温固相法制备 Fe/F 共掺杂锰系离子筛 HMFeO-F,通过 XRD、SEM、FT-IR、BET 等手段考察了煅烧温度、煅烧时间和掺杂配比对离子筛结构的影响,并探讨了其对锂的吸附性能。结果表明:在煅烧温度 800 ℃、煅烧时间 10 h、锂锰物质的量比 1/2、Fe、F 掺杂摩尔分数分别为 5%、10%条件下,HMFeO-F 对锂的吸附容量为 31.57 mg/g,吸附过程中锰溶损率仅为 4.52%,相较于未掺杂时降低 61%,同时磁性 Fe_3O_4 的引入使材料磁回收率达 90.2%;经过 5 次循环试验后,HMFeO-F 的平衡吸附容量仍可达 25.87 mg/g,锰溶损率保持在 5%以内;针对锂质量浓度为 12.98 mg/L 的某煤矸石酸浸液,用 HMFeO-F 吸附锂,锂吸附率可达 99%。采用该离子筛提取煤矸石中的锂不仅为提锂提供了一种新的途径,而且有望实现煤矸石的高值化利用。

关键词:煤矸石酸浸液;锰系锂离子筛;铁氟共掺杂;锂;吸附

中图分类号:TF803.2;TQ424.2　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2025)05-0626-09

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.05.007

锂作为 21 世纪清洁能源革命的关键战略材料,在支撑智能电子设备升级、推动电动汽车产业发展,以及构建新型储能体系等方面,均具有不可替代的战略价值。目前,全球锂资源开发主要依托盐湖卤水萃取和锂辉石矿石提取两种技术路线,前者受制于特殊地理分布约束,后者则面临能耗高、二次污染严重等工艺缺陷[1-3]。面对全球优质锂资源日趋枯竭、环境规制持续强化与市场需求指数增长的三重压力,开发非传统锂资源提取新路径迫在眉睫。

近年研究发现,山西平朔矿区煤系伴生锂资源呈现显著富集特征,原煤中锂质量分数达 166 mg/kg,且在煤矸石与粉煤灰中二次富集[4-5],这为通过固废资源化途径获取锂提供了新的地质材料基础。但煤矸石酸浸提锂体系存在锂离子浓度低与多金属离子共存的复杂溶液环境,这对提锂技术的选择性与稳定性提出了严峻挑战。尖晶石型锂锰氧化物($LiMn_2O_4$及其衍生结构)因具有三维离子通道拓扑结构和特异性锂识别能力,已成为最具前景的吸附材料体系[6-8]。典型研究显示[9],该材料可将粉煤灰碱浸液中锂质量浓度从 3.8 mg/L 提升至 1.5 g/L,采用自制尖晶石型锂锰氧化物[10]从煤矸石提铝溶液中吸附锂,回收率可达 99%;但材料在循环过程中,因 Mn^{3+} 引发的 Jahn-Teller 晶格畸变[11]与歧化反应[12]导致锰溶损(通常>10%),严重制约了其工业化应用。为提升该材料的结构稳定性,目前提出的改性策略聚焦于晶格掺杂(Mg^{2+}、Fe^{3+}、Al^{3+} 等阳离子及 F^-、Cl^- 阴离子)[13]与结构强化(造粒/包覆等)[14]双重路径。

试验研究了采用 Fe_3O_4 与 NH_4F 协同掺杂方法,通过固相烧结技术构建 Fe/F 双修饰锂离子筛,在保持尖晶石框架高锂选择性的同时,通过 Fe^{3+} 替代降低 Mn^{3+} 浓度抑制晶格畸变,通过 F^- 掺杂强化晶体结构稳定性,引入磁性组分以实现吸附剂高效磁分离。系统探究了掺杂机制对吸附锂性能、锰溶损率及循环稳定性的影响规律,并通过山西平朔矿区煤矸石酸浸液实证研究,构建了“固废提锂—材料再生”闭路循环体系,以期为复杂体系锂资源高效提取提供一种理论模型,进一步推动煤基固废高值化利用技术发展。

1　试验部分

1.1　原料、试剂与仪器

试验原料:取自山西平朔矿区安太堡选煤厂

收稿日期:2025-04-06

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(52504303);山西省重点研发计划项目(202202090301009);山西省基础研究计划项目(202103021223045)。

第一作者简介:解文鹏(1991—),男,硕士研究生,工程师,主要研究方向为煤炭固废综合利用。

通信作者简介:姚素玲(1969—),女,博士,副教授,主要研究方向为煤炭综合利用。E-mail:yaosuling@tyut.edu.cn。

重介质分选废弃物煤矸石酸浸液，主要金属离子质量浓度见表 1。

表 1　煤矸石酸浸液的主要金属离子质量浓度

Table 1　Main metal ions mass concentration of acid leaching solution of coal gangue　mg/L

Al^{3+}*	Fe^{3+}	Mg^{2+}	K^+	Ca^{2+}	Na^+	Li^+
7.71	812.15	67.85	220.93	89.17	45.62	12.98

*.单位为 g/L。

试验试剂：LiOH·H_2O、$Mn(CH_3COOH)_2$·$4H_2O$、NH_4F、LiCl，均为分析纯；纳米 Fe_3O_4，优级纯；盐酸(36%～38%)、H_2O_2(30%)；锂标液、锰标液，质量浓度均为 1 000 μg/mL。

分析仪器：iCAP RQ 型电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)；D/max-2600 PC 型 X 射线衍射仪(XRD)；TESCAN AMBER X 型扫描电子显微镜(SEM)；Nicolet X700 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)；iPore 400 型全自动比表面积和孔径分析仪(BET)。

1.2　前驱体及离子筛的制备

采用高温固相法合成前驱体，制备流程如图 1 所示。按照一定物质的量比称取适量的 LiOH·H_2O、$Mn(CH_3COOH)_2$·$4H_2O$、Fe_3O_4、NH_4F 于 30 mL 去离子水中，机械搅拌 1 h，并于 140 ℃下烘干。之后取出、研磨，再置于马弗炉内于一定温度下煅烧一定时间，合成 Fe、F 共掺杂 $LiMn_2O_4$ 前驱体(LMFeO-F)，用同样的方法制备未掺杂 $LiMn_2O_4$ 前驱体(LMO)和 Fe 单掺杂 $LiMn_2O_4$ 前驱体(LMFeO)作为对照。将前驱体按照液固体积质量比 0.3 L/1 g 置于 1 mol/L 的盐酸溶液中，在室温下，以300 r/min的速度机械搅拌 6 h 进行酸化洗脱，用去离子水洗涤至中性后干燥得 Fe、F 共掺杂锂离子筛 HMFeO-F。采用相应方法制备未掺杂离子筛 HMO 及 Fe 单掺杂离子筛HMFeO。

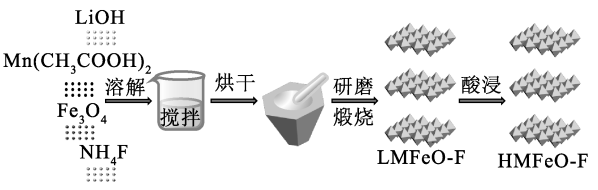


图 1　离子筛的合成流程

Fig. 1　Schematic diagram of synthesis process of ion sieves

1.3　离子筛吸附性能测试

1)模拟溶液。离子筛性能测试采用静态吸附法。将 150 mg/L 的 LiCl 模拟溶液置于 150 mL 锥形瓶中，加入 0.5 g 共掺杂离子筛 HMFeO-F，并调节 pH 为 12，将锥形瓶置于 25 ℃恒温振荡箱内，设置振幅为 200 r/min，待吸附平衡后取上清液，通过 ICP-MS 测定 Li^+ 浓度。离子筛再生采用 1 mol/L 的盐酸酸洗 6 h(固液质量体积比为 5 g/1 L)，用去离子水洗至中性，干燥后循环使用。

2)煤矸石酸浸液。在 300 mL 煤矸石酸浸液中滴加 25%氨水调节 pH 为 10，固液分离除渣后加入 1 g 共掺杂离子筛 HMFeO-F，在 25 ℃下于恒温振荡箱中以 200 r/min 的振幅振荡吸附，每隔一定时间取上清液，分别测定各离子浓度。

1.4　离子筛吸附性能评价指标

离子筛锰溶损率由式(1)计算。

$$r(\mathrm{Mn})=\frac{\rho(\mathrm{Mn})V}{m(\mathrm{Mn})}\times 100\%。\tag{1}$$

式中：r(Mn)—离子筛锰溶损率，%；ρ(Mn)—盐酸浸出液中 Mn 质量浓度，mg/L；V—盐酸浸出液体积，L；m(Mn)—离子筛前驱体中 Mn 质量，mg。

离子筛对 Li^+ 的平衡吸附容量由式(2)计算。

$$q_e(\mathrm{Li^+})=\frac{(\rho_0(\mathrm{Li^+})-\rho_e(\mathrm{Li^+}))V_0}{m_0}。\tag{2}$$

式中：q_e(Li^+)—离子筛对 Li^+ 的平衡吸附容量，mg/g；V_0—溶液体积，L；ρ_0(Li^+)—溶液中 Li^+ 初始质量溶度，mg/L；ρ_e(Li^+)—吸附平衡时溶液中 Li^+ 质量浓度，mg/L；m_0—离子筛质量，g。

离子筛对各离子的分配系数 k_d、分离系数 α_N^{Li} 及质量浓度系数 ρ_F，分别通过式(3)～(5)计算。

$$k_d=\frac{(\rho_0-\rho_e)V_0}{m_0\rho_e};\tag{3}$$

$$\alpha_N^{Li}=\frac{k_d(\mathrm{Li})}{k_d(\mathrm{N})};\tag{4}$$

$$\rho_F=\frac{q_e}{\rho_0}。\tag{5}$$

式中：k_d—离子筛对各离子的分配系数，mL/g；α_N^{Li}—分离系数；ρ_F—质量浓度系数，L/g；V_0—吸附液体积，mL；ρ_0—溶液中各离子初始质量浓度，mg/L；ρ_e—吸附平衡时溶液中各离子质量浓度，mg/L；m_0—离子筛质量，g；q_e—离子筛平衡吸附容量，mg/g；N—Li^+、Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}。

2　试验结果与讨论

2.1　材料表征

2.1.1 不同合成条件下 LMO 的 XRD 表征

采用单因素法在不同条件下制备了一系列未

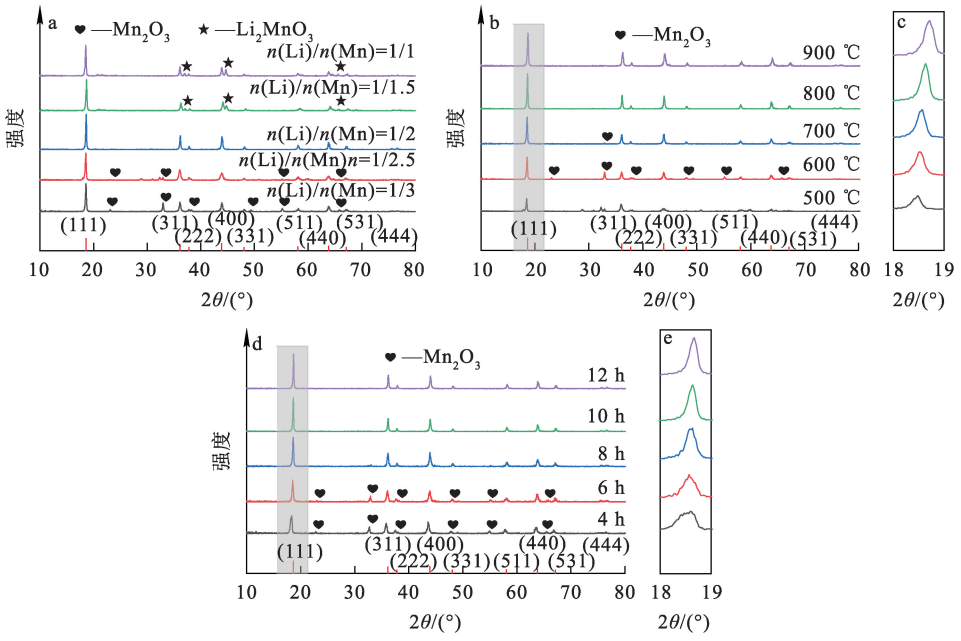
掺杂离子筛前驱体 LMO，其 XRD 图谱如图 2 所示（每次取样质量相同）。

图 2(a)为不同锂锰物质的量比下所得前驱体 LMO 的 XRD 图谱。可以看出：在 2θ 为 18.6°、36.1°、43.9°、58.1°、63.8°处分别出现了属于 $LiMn_2O_4$（111）、（311）、（400）、（511）、（440）晶面的特征峰，证实 LMO 为尖晶石结构 $LiMn_2O_4$；$n(Li)/n(Mn)=1/1$ 和 1/1.5 时，出现了 Li_2MnO_3 的特征峰，该物质对锂没有吸附作用，说明锂过量；$n(Li)/n(Mn)=1/2.5$ 和 1/3 时，由于锰过量，出现了乙酸锰分解产物 Mn_2O_3 的特征峰；$n(Li)/n(Mn)=1/2$时，前驱体晶相较纯净，且衍射峰强度最大。

图 2(b)为不同煅烧温度下所得前驱体 LMO 的 XRD 图谱。可以看出：低于 700 ℃时，衍射峰的强度低且杂峰多，可以检测到 Mn_2O_3 特征峰；随煅烧温度升高，由于固相之间的化学反应完全，衍射峰强度逐渐增强；煅烧温度为 800 ℃时，晶相较纯净。前驱体（111）晶面的主特征峰在 18°～19°的局部放大图如图 2(c)所示，随温度升高，衍射峰逐渐向高角度方向偏移，说明所制备前驱体结晶度逐渐变好。

图 2(d)为不同煅烧时间下所得前驱体 LMO 的 XRD 图谱。可以看出：煅烧时间为 4 h 时，已经出现尖晶石结构 $LiMn_2O_4$ 的特征峰，随煅烧时间延长，衍射峰强度逐渐增强，前驱体晶相趋于纯净；煅烧8 h时，前驱体晶相纯净，几乎未出现杂峰。前驱体(111)晶面主特征峰的局部放大图如图 2(e)所示，随煅烧时间延长，衍射峰逐渐向高角度方向偏移，说明所制备前驱体结晶度逐渐变好。

结合以上 XRD 图谱分析及 BBD 试验优化结果可知，在 $n(Li)/n(Mn)=1/2$、温度 800 ℃下煅烧 10 h合成的离子筛前驱体 LMO 的晶型最完整且晶相纯净。因此后续试验均在此条件下进行。



a—锂锰物质的量比；b、c—煅烧温度；d、e—煅烧时间。

图 2 不同条件下所得前驱体 LMO 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of precursor LMO obtained under different conditions

2.1.2 不同 Fe、F 掺杂量下前驱体的 XRD 分析

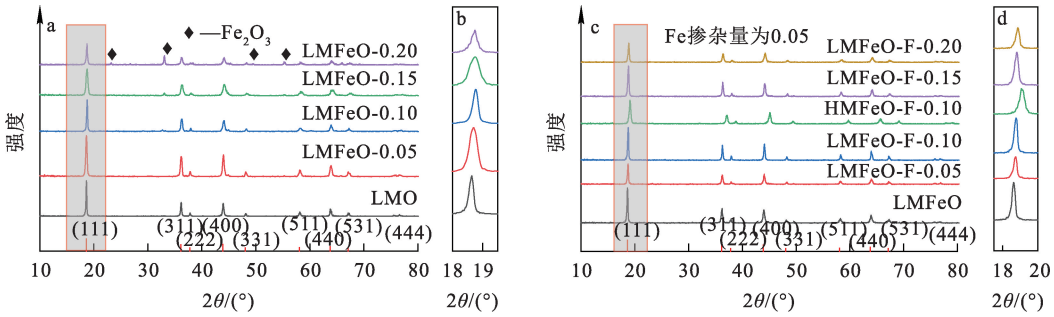
不同 Fe 掺杂量（摩尔分数，下同）下前驱体 LMFeO 的 XRD 图谱如图 3(a)所示，前驱体记作为 LMFeO-x，x 代表 Fe 掺杂量。可以看出：前驱体都含有明显的尖晶石结构 $LiMn_2O_4$ 主相；Fe 掺杂量为 5%时，前驱体晶相纯净，没有杂峰出现，且比未掺杂 LMO 的衍射峰强度更高、峰型更尖锐，说明少量掺杂 Fe 不会改变前驱体的尖晶石结构；随 Fe 掺杂量增加，$LiMn_2O_4$ 特征峰强度逐渐减弱，且在 Fe 掺杂量为 20%时，出现了 Fe_2O_3 杂峰，说明 Fe 掺杂量不宜过高。前驱体(111)晶面主特征峰的局部放大图如图 3(b)所示，Fe 的掺杂使衍射峰向高角

度方向发生偏移，这是因为在掺杂过程中离子半径更小的 Fe^{3+} 部分替代了 Mn^{3+}，说明 Fe 掺杂锂离子筛成功制备。

在 $n(Li)/n(Mn)/n(Fe)=1/2/0.05$ 条件下，不同 F 掺杂量(摩尔分数，下同)下前驱体 LMFeO-F 的 XRD 图谱如图 3(c)所示，前驱体记作为 LMFeO-F-x，x 代表 F 掺杂量。可以看出：不同 F 掺杂量下的前驱体都出现了 $LiMn_2O_4$ 的特征峰，这表明 Fe、F 共掺杂仍能保持尖晶石结构，且几乎都未出现明显的杂峰；F 掺杂量为 10% 时，特征峰的峰强最大，峰型尖锐。前驱体(111)晶面主特征峰的局部放大图如图 3(d)所示，与 LMFeO 相比，掺杂 F 后前驱体的衍射峰向高角度方向偏移，这是因为 F 离子半径(1.33 Å)略小于 O^{2-}(1.40 Å)，F 掺杂会导致前驱体的晶面间距减小，晶体收缩。

图 3(c)中 HMFeO-F-0.10 是前驱体经酸洗制备的离子筛的 XRD 图谱。可知：酸洗前、后，材料均出现 $LiMn_2O_4$ 的特征峰，表明离子筛也是尖晶石结构；离子筛的衍射峰强度减弱，是由于强酸环境对前驱体具有腐蚀作用；同时衍射峰向高角度方向偏移，说明晶体的晶胞收缩，这是因为酸洗过程中前驱体骨架中 Li^+ 脱除，被离子半径更小的 H^+ 取代，说明离子筛的成功制备，离子交换反应方程式[15]如下：

$$H^+_{(adsorbed)}+Li^+_{(l)}\rightleftharpoons H^+_{(l)}+Li^+_{(adsorbed)}。\quad(7)$$



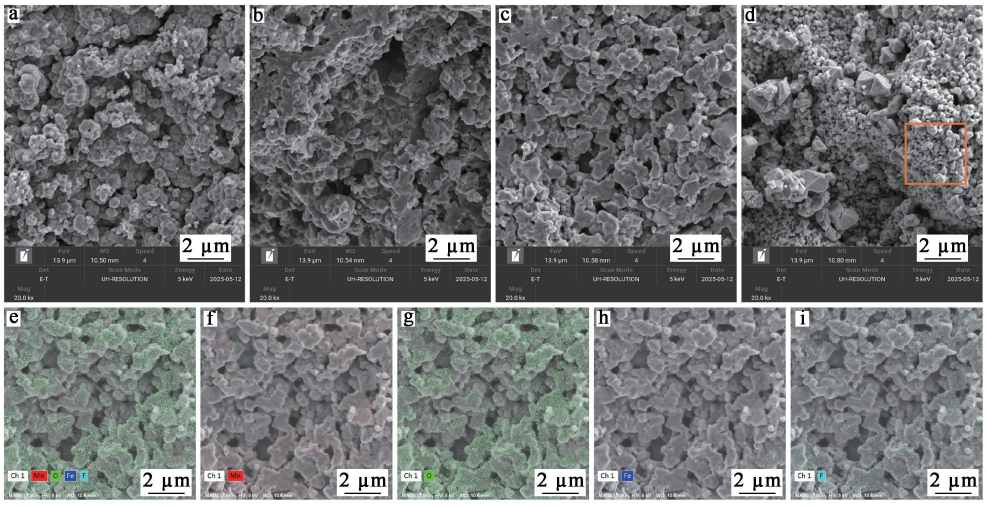
a、b—Fe 掺杂；c、d—Fe、F 共掺杂。

图 3　不同 Fe、F 掺杂量下所得离子筛前驱体的 XRD 图谱

Fig. 3　XRD patterns of ion sieves precursors obtained at different doping amounts of Fe and F

2.1.3　SEM 分析

最佳条件下所制备前驱体 LMO、LMFe-O、LMFeO-F及离子筛 HMFeO-F 的表面形貌如图 4(a)～(d)所示。



a～d— LMO、LMFeO、LMFeO-F、HMFeO-F 的形貌；e～i—LMFeO-F 的元素映射图像。

图 4　SEM 分析结果

Fig. 4　SEM analysis results

由图 4(a)～(b)看出，Fe、F 掺杂对离子筛前驱体的结构影响不大，都是由 100 nm 左右的颗粒组成且表面较粗糙，有利于增加离子筛的比表面积和孔体积；由图 4(d)所标注部分看出：离子筛HMFeO-F表面的粗糙程度明显增加，有利于 Li^+ 的吸附。LMFeO-F的元素映射图像如图 4(e)～(i)所示，EDS能谱图如图 5 所示。可以看出，材料中 Fe、F 元素分布均匀，说明 Fe、F 被成功引入 LMFeO-F 中。

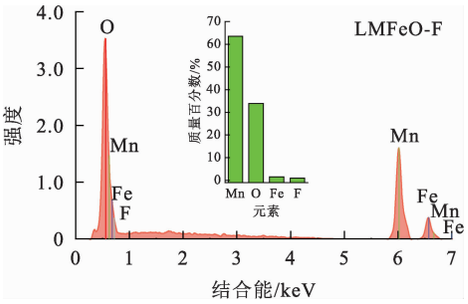


图 5 LMFeO-F 的 EDS 能谱

Fig. 5 EDS spectra of LMFeO-F

2.1.4 FT-IR 分析

前驱体 LMO、LMFeO、LMFeO-F 和离子筛 HMFeO-F 的 FT-IR 光谱如图 6 所示。

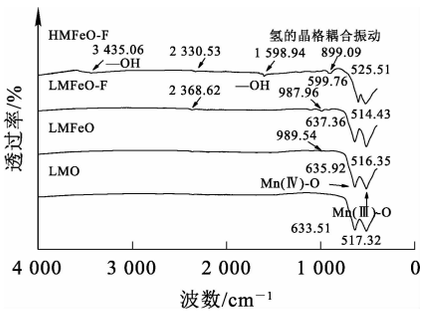


图 6 LMO、LMFeO、LMFeO-F 和 HMFeO-F 的 FT-IR 光谱

Fig. 6 FT-IR spectra of LMO、LMFeO、LMFeO-F and HMFeO-F

由图 6 看出：前驱体 LMO、LMFeO、LMFeO-F 在 500～650 cm^{-1} 范围内均出现了 2 个强峰，分别是位于 635 cm^{-1} 处的 Mn(Ⅳ)—O 和 515 cm^{-1} 处的Mn(Ⅲ)—O振动峰，均属于尖晶石结构[16]，另外在 990 cm^{-1} 附近还出现了 Li—O峰；Fe、F 共掺杂后在2 300 cm^{-1} 附近出现了新特征峰，属于包覆层 FeF_3 的吸收峰[17]；离子筛 HMFeO-F 的特征峰与 LMO、LMFeO、LMFeO-F 的特征峰相似，说明酸浸后的尖晶石结构仍较稳定，但由于发生了 H^+-Li^+ 的置换反应，Mn(Ⅲ)—O 和 Mn(Ⅳ)—O 振动峰发生了移动、Li—O 峰减弱，同时在900 cm^{-1} 处出现了由于氢的晶格耦合振动引发的新特征峰，吸附水的伸缩振动峰（3 400 cm^{-1} 处）和弯曲振动峰（1 600 cm^{-1} 处）也更加明显，这进一步验证了离子交换反应的发生。

2.1.5 比表面积及孔分布

前驱体 LMO、LMFeO、LMFeO-F 和离子筛 HMFeO-F 的孔隙结构参数见表 2，前驱体 LMFeO-F和离子筛 HMFeO-F 的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布如图 7 所示。

表 2 LMO、LMFeO、LMFeO-F 和 HMFeO-F 的孔结构参数

Table 2 Pore structure parameters of LMO, LMFeO, LMFeO-F and HMFeO-F

样品	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/nm
LMO	3.27	6.80
LMFeO	3.41	6.90
LMFeO-F	3.44	7.26
HMFeO-F	9.98	13.26

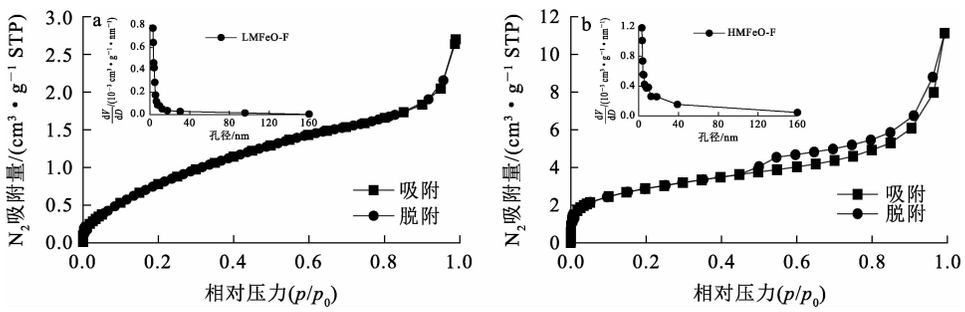


图 7 LMFeO-F(a)和 HMFeO-F(b)的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布

Fig. 7 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of LMFeO-F (a) and HMFeO-F (b)

由表 2 可知，所有前驱体材料的平均孔径均在 6.8～7.3 nm 之间，Fe、F 掺杂对前驱体比表面积和孔径的影响不大。酸浸后的离子筛比表面积和孔径明显增大，分别是前驱体的 2.9 倍和 1.8 倍，比表面积和孔径的增加有利于离子筛对锂的吸附。

2.2　离子筛 HMFeO-F 的吸附性能

采用 $n(Li)/n(Mn)=1/2$、煅烧温度 800 ℃、煅烧时间 10 h 条件下合成的不同 Fe、F 掺杂量的离子筛分别进行吸附试验，考察离子筛对模拟溶液中 Li^+ 的吸附容量和锰溶损率，结果如图 8 所示。可以看出：Fe 掺杂量为 5%时，HMFeO 对 Li^+ 的吸附容量最高，为 30.25 mg/g，且锰溶损率最低；F 掺杂量为 10%时，HMFeO-F 对 Li^+ 的吸附容量最大，锰溶损率最低。这是因为 F—Mn 比 O—Mn 键能更大，更能增强离子筛结构稳定性，从而提升离子筛吸附性能；但当 F 掺杂量过多时，会引起晶格畸变，使离子筛吸附性能下降，这与上述表征结果一致。经过对比试验可知，共掺杂离子筛 HMFeO-F 的最佳合成条件为：$n(Li)/n(Mn)/n(Fe)/n(F)=1/2/0.05/0.10$、煅烧温度 800 ℃、煅烧时间 10 h，此时离子筛对 Li^+ 吸附容量为 31.57 mg/g，锰溶损率由未掺杂 Fe、F 时的 11.65%降至 4.52%，降低 61%。

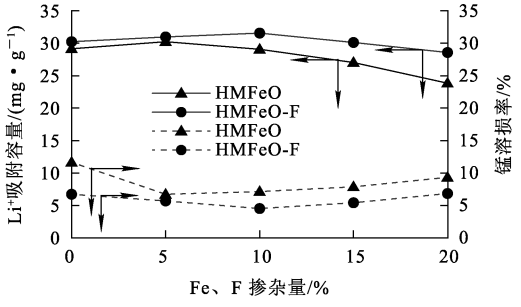


图 8　不同 Fe、F 掺杂量的离子筛对锂的吸附容量和锰溶损率

Fig. 8　Adsorption capacity for lithium and Mn dissolution loss rate of lithium ion sieve with different Fe/F doping amounts

2.3　离子筛 HMFeO-F 的循环使用性能

离子筛的循环稳定性是评价离子筛的重要指标。分别对 HMFeO-F 和 HMO 进行 5 次再生循环试验，结果如图 9 所示。可以看出，HMFeO-F 和 HMO 对模拟溶液中 Li^+ 的吸附容量随循环次数增加均逐渐减小，这主要是因为离子交换过程引起了多次晶格收缩，使得离子筛尖晶石结构被破坏；但 HMFeO-F 吸附性能明显优于 HMO，经过 5 次再生后，HMFeO-F 对 Li^+ 的吸附容量降至 25.87 mg/g，仍能保持初始吸附容量的 82%；而 HMO 对 Li^+ 的吸附容量降至 18.66 mg/g，仅为初始吸附容量的 64%；且 HMFeO-F 经过 5 次再生后，Mn 溶损率始终保持在 5%以内，显著低于 HMO。证明 Fe、F 离子共掺杂对于提高离子筛的结构稳定性、抑制吸附循环过程中的锰溶损具有积极作用。图 9 中插图为在外磁场作用下离子筛 HMO 与 HMFeO-F的固液分离效果图，可见 HMFeO-F 具有优异的磁分离性质，经计算可知，回收率达 90.2%。

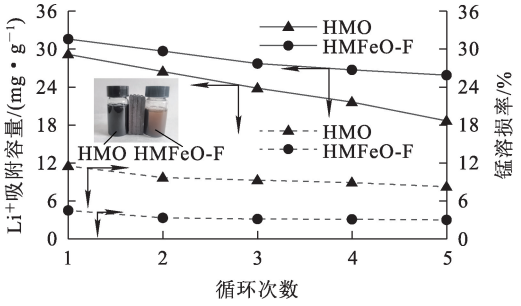


图 9　HMO 和 HMFeO-F 的循环性能

Fig. 9　Cycling performance of HMO and HMFeO-F

将本试验所制备 Fe、F 共掺杂锂离子筛与其他文献报道掺杂锰系锂离子筛材料进行性能对比，结果见表 3。可以看出，本试验所制备 Fe、F 共掺杂锂离子筛更具优势，循环稳定性更好，能实现吸附剂的快速磁分离，从而为工业化应用提供便利。

表 3　不同元素掺杂的锰系离子筛吸附性能对比

Table 3　Comparison of adsorption properties of manganese ion sieves doped with different elements

离子筛	掺杂元素	ρ_e/(mg·L^{-1})	q_e/(mg·g^{-1})	锰溶损率/%	循环次数	循环后 q_e/(mg·g^{-1})	参考文献
$H_{1.6}Mn_{1.6}O_4$	Al^{3+}	350	32.6	1.92	4	26.8	[18]
$H_{1.6}Mn_{1.6}O_4$	F^-	42	33.4	5.4	5	28.89	[19]
$H_{1.6}Mn_{1.6}O_4$	Mg^{2+}	42	26.3	4.4	6	20.1	[20]
HMn_2O_4	Fe^{3+}	50	34.8	0.52	5	22.5	[21]
HMn_2O_4	Co^{3+}	80	29.95	2.54	5	26.35	[22]
HMn_2O_4	Ca^{3+}	50	25.3	4.65	5	17.27	[23]
$H_{1.6}Mn_{1.6}O_4$	Al^{3+}、F^-	350	33.7	1.8	5	31.03	[24]
$H_{1.6}Mn_{1.6}O_4$	Al^{3+}、Cr^{3+}	120	32	4.8	5	26.24	[25]
HMn_2O_4	Cr^{3+}、Fe^{3+}	50	27.3	0.43	5	24.29	[12]
HMn_2O_4	Fe^{3+}、F^-	150	31.57	4.52	5	25.87	本试验

2.4 Fe、F 共掺杂离子筛的改性机制

Fe^{3+}、F^- 与 Mn^{3+}、O^{2-} 的离子半径和相对原子质量相近，在掺杂过程中，Fe^{3+}、F^- 会部分替换 Mn^{3+}、O^{2-} 形成键能更大的 Fe—O、F—Mn 键。因此 Fe、F 共掺杂离子筛形成的晶体结构更加稳定，能抑制 Li^+ 在循环脱嵌过程中晶格缩胀引起的结构坍塌[26]。Fe^{3+} 掺杂会减少 Mn^{3+} 比例，F^- 掺杂使晶格紧缩降低畸变能，协同缓解尖晶石结构的 Jahn-Teller 效应，降低锰的溶损流失，提高离子筛的循环稳定性。Fe^{3+}、F^- 共掺杂过程中，在离子筛材料表面形成了 FeF_3 包覆层，能有效抑制离子筛与酸浸液或含锂溶液间的不良副反应，提升离子筛的表面稳定性[24]。纳米 Fe_3O_4 的引入赋予了材料磁分离能力，有助于实现离子筛的快速回收。Fe、F 共掺杂离子筛 HMFeO-F 改性机制如图 10 所示。

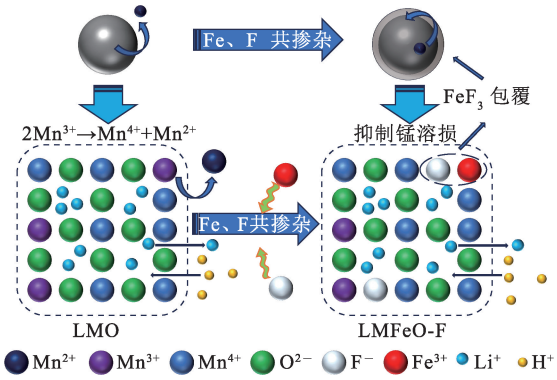


图 10 Fe、F 掺杂改性机制示意

Fig. 10 Schematic diagram of Fe and F doping modification mechanism

2.5 HMFeO-F 对煤矸石酸浸液中锂的提取

调节煤矸石酸浸液 pH 为 9 时，酸浸液中 Fe^{3+}、Al^{3+} 几乎能全部沉淀，固液分离除渣后浸出液中锂质量浓度为 12.65 mg/L。利用自制的 HMFeO-F离子筛对浸出液进行吸附，90 min 后溶液中未检测到 Li^+，回收率达 99%。为进一步了解酸浸液中杂质离子对离子筛吸附性能的影响，根据实际酸浸液中离子浓度配制模拟溶液，考察 HMFeO-F 离子筛对 Li^+ 的选择性，结果见表 4。可以看出，离子筛对 Li^+ 的分配系数和质量浓度系数远大于其他离子，其他离子的分离系数均远大于 1，说明离子筛对 Li^+ 具有优异的选择性，杂质离子并不会对煤矸石酸浸液提锂产生干扰。HMFeO-F 离子筛适用于从煤矸石酸浸液中选择性吸附锂离子，具有一定应用潜力。

表 4 HMFeO-F 的吸附选择性参数

Table 4 Adsorption selectivity parameters of HMFeO-F

金属离子	离子半径/nm	ρ_0/(mg·L^{-1})	ρ_e/(mg·L^{-1})	q_e/(mg·g^{-1})	k_d/(mL·g^{-1})	α_M^{Li}	ρ_F/(mL·g^{-1})
Li^+	0.076	158.13	116.43	12.51	107.45	1.00	79.11
Na^+	0.102	555.78	551.58	1.26	2.28	47.04	2.27
K^+	0.138	2 691.41	2 684.97	1.93	0.72	149.32	0.72
Ca^{2+}	0.100	1 086.28	1 079.48	2.04	1.89	56.86	1.88
Mg^{2+}	0.072	826.57	817.47	2.73	3.34	32.17	3.30

3 结论

1)以 $LiOH·H_2O$、$Mn(CH_3COOH)_2·4H_2O$、纳米 Fe_3O_4、NH_4F 为原料通过高温固相法成功制备了铁氟共掺杂的锰系离子筛 HMFeO-F，在 $n(Li)/n(Mn)/n(Fe)/n(F)=1/2/0.05/0.10$、煅烧温度 800 ℃、煅烧时间 10 h 条件下，所制备的离子筛 HMFeO-F 为尖晶石结构，对 Li^+ 的吸附容量为 31.57 mg/L，锰溶损率由未掺杂 Fe、F 时的 11.65%降至 4.52%。

2)离子筛 HMFeO-F 经 5 次循环再生后，对模拟溶液中 Li^+ 的吸附容量仍能保持初始吸附容量的 82%，锰溶损率始终保持在 5%以下，其对 Li^+ 具有优异的吸附选择性，吸附性能明显优于 HMO。

3)对 HMFeO-F 改性机制的分析结果表明，Fe、F 共掺杂形成了更加稳定的 Fe—O 和 F—Mn 键，有效抑制了锰的高溶损率，提高了锂离子筛的结构稳定性，同时赋予了吸附剂优异的磁性能，可为开发高性能、易回收的锂离子筛提供参考。

4)用 HMFeO-F 离子筛吸附山西平朔煤矸石酸浸液中的 Li^+，回收率达 99%，吸附性能优异。该共掺杂离子筛为煤矸石提锂提供了一种可选择的材料。

参考文献：

[1] 王雅茹，解玉龙. 盐湖卤水提锂吸附材料研究进展[J]. 盐湖研究，2025，33(1)：113-122.
WANG Yaru，XIE Yulong. Research progress on extracting lithium adsorption materials from salt lake brine[J]. Journal of Salt Lake Research，2025，33(1)：113-122.

[2] 李成伟，柴文帅. 全球锂资源供需现状分析[J]. 中国资源综合利用，2024，42(7)：167-170.
LI Chengwei，CHAI Wenshuai. Analysis of global lithium resource supply and demand status[J]. China Resources Comprehensive Utilization，2024，42(7)：167-170.

[3] 陈欣怡，夏开胜，高强，等. 锂离子选择性吸附材料的制备与提取应用[J]. 化学进展，2023，35(10)：1519-1533.
CHEN Xinyi，XIA Kaisheng，GAO Qiang，et al. Preparation and extraction application of lithium ion selective adsorption materials[J]. Progress in Chemistry，2023，35(10)：1519-1533.

[4] LIU B J，WANG J Y，HE H T，et al. Geochemistry of carboniferous coals from the Laoyaogou mine，Ningwu coalfield，Shanxi province，Northern China：emphasis on the enrichment of valuable elements[J]. Fuel，2020，279. DOI：10. 1016/j. fuel. 2020. 118414.

[5] 王沙，秦伟，韩雪，等. 粉煤灰中锂元素的浸出及动力学研究[J]. 湿法冶金，2024，43(6)：646-651.
WANG Sha，QIN Wei，HAN Xue，et al. Leaching and kinetic of lithium element from waste coal fly ash[J]. Hydrometallurgy of China，2024，43(6)：646-651.

[6] 罗清龙，董明哲，李军，等. 吸附法分离盐湖卤水中锂的研究进展[J]. 盐湖研究，2023，31(1)：106-115.
LUO Qinglong，DONG Mingzhe，LI Jun，et al. Research progress of lithium separation from salt lake brine by adsorption method[J]. Journal of Salt Lake Research，2023，31(1)：106-115.

[7] WENG D，DUAN H Y，HOU Y C，et al. Introduction of manganese based lithium-ion sieve：a review[J]. Progress in Natural Science：Materials International，2020，30(2)：139-152.

[8] 段曼华，程丹，高倩，等. 锂离子筛吸附材料的研究进展[J]. 功能材料，2023，54(2)：2072-2081.
DUAN Manhua，CHENG Dan，GAO Qian，et al. Research progress of lithium ion sieve adsorption materials[J]. Journal of Functional Materials，2023，54(2)：2072-2081.

[9] 侯永茹，李彦恒，代红，等. 用吸附法从粉煤灰碱性溶液里提取锂[J]. 粉煤灰综合利用，2015(3)：10-11.
HOU Yongru，LI Yanheng，DAI Hong，et al. Experimental study on lithium extraction from fly ash alkaline solution by absorption method[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization，2015(3)：10-11.

[10] 成俊伟，任卫国，王建成，等. 吸附法提取煤矸石中锂的工艺[J]. 化工进展，2019，38(8)：3589-3595.
CHENG Junwei，REN Weiguo，WANG Jiancheng，et al. Extraction of lithium from coal gangue by manganese ion sieve adsorption[J]. Chemical Industry and Engineering Progress，2019，38(8)：3589-3595.

[11] CHUNG Y K，SHU D，KIM K B. Determination of the potential range responsible for the replacement of surface film on $LiMn_2O_4$[J]. Electrochimica Acta，2003，49(6)：887-898.

[12] 李珍，高建明，赵茜，等. 铬铁复合掺杂锂离子筛的制备及其吸附性能研究[J]. 功能材料，2024，55(4)：4094-4101.
LI Zhen，GAO Jianming，ZHAO Qian，et al. Study on preparation and adsorption performance of chromium-iron composite doped lithium-ion sieve[J]. Journal of Functional Materials，2024，55(4)：4094-4101.

[13] 储迎宇，夏开胜，高强，等. 宏观大尺寸锂离子筛的制备与吸附应用研究进展[J]. 矿产保护与利用，2023，43(4)：130-144.
CHU Yingyu，XIA Kaisheng，GAO Qiang，et al. Research progress on preparation and adsorption application of macroscopical large size lithium-ion sieves[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources，2023，43(4)：130-144.

[14] 朱晓峰，吕龙，李天玉，等. 用 H_2TiO_3 型锂离子筛从盐湖卤水中提锂试验研究[J]. 湿法冶金，2024，43(3)：275-283.
ZHU Xiaofeng，LYU Long，LI Tianyu，et al. Extraction of lithium from salt lake brine by H_2TiO_3 lithium ion sieves[J]. Hydrometallurgy of China，2024，43(3)：275-283.

[15] SHEN X M，CLEARFIELD A. Phase transitions and ion exchange behavior of electrolytically prepared manganese dioxide[J]. Journal of Solid State Chemistry，1986，64(3)：270-282.

[16] YE S H，BO J K，LI C Z，et al. Improvement of the high-rate discharge capability of phosphate-doped spinel $LiMn_2O_4$ by a hydrothermal method[J]. Electrochimica Acta，2010，55(8)：2972-2977.

[17] ZHU L，LIU Y，WU W Y，et al. Surface fluorinated $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ as a positive electrode material for lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry：A，2015，3(29)：15156-15162.

[18] ZHANG G T，ZHANG J Z，ZHOU Y，et al. Synthesis of aluminum-doped ion-sieve manganese oxides powders with enhanced adsorption performance[J]. Colloids and Surfaces：A，2019，583. DOI：10. 1016/j. colsurfa. 2019. 123950.

[19] 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[J]. Materials & Design，2020，194：DOI：10. 1016/j. matdes. 2020. 108867.

[20] 钱方仁，郭敏，赵炳，等. Mg^{2+} 掺杂对 $H_{1.6}Mn_{1.6}O_4$ 锂离子筛吸附性能的影响[J]. 盐湖研究，2020，28(2)：1-14.
QIAN Fangren，GUO Min，ZHAO Bing，et al. Effect of Mg doping on adsorption property of $H_{1.6}Mn_{1.6}O_4$ lithium ion sieve[J]. Journal of Salt Lake Research，2020，28(2)：1-14.

[21] GAO J M，DU Z Y，ZHAO Q，et al. Enhanced Li^+ adsorption by magnetically recyclable iron-doped lithium manganese oxide ion-sieve：synthesis，characterization，adsorption kinetics and isotherm[J]. Journal of Materials Research and Technology，2021，13：228-240.

[22] HAN H J，QU W，ZHANG Y L，et al. Enhanced performance of Li^+ adsorption for $H_{1.6}Mn_6O_4$ ion-sieves modified by Co doping and micro array morphology[J]. Ceramics International，2021，47(15)：21777-21784.

[23] 牛越，薛峰，周鑫，等. $HGa_{0.1}Mn_{1.9}O_4$ 锂离子筛的制备与性能评价[J]. 应用化工，2022，51(5)：1242-1247.

NIU Yue, XUE Feng, ZHOU Xin, et al. Preparation and performance measurement of $HGa_{0.1}Mn_{1.9}O_4$ lithium manganese ion sieve[J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(5): 1242-1247.

[24] ZHANG G T, HAI C X, ZHOU Y, et al. Al and F ions co-modified $Li_{1.6}Mn_{1.6}O_4$ with obviously enhanced Li^+ adsorption performances[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450. DOI: 10.1016/j.cej.2022.137912.

[25] GAO Y W, WANG S G, GAO F, et al. Al and Cr ions co-doped spinel manganese lithium ion-sieve with enhanced Li^+ adsorption performance and structural stability[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2023, 351. DOI: 10.1016/j.micromeso.2023.112492.

[26] GAO J M, DU Z Y, ZHAO Q, et al. Enhanced Li^+ adsorption by magnetically recyclable iron-doped lithium manganese oxide ion-sieve: synthesis, characterization, adsorption kinetics and isotherm[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 13: 228-240.

Preparation of Fe and F Co-doped Manganese Ion Sieve and Its Adsorption Performance for Lithium

XIE Wenpeng, YAO Suling, FU Yuanpeng, DONG Xianshu

(*College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan* 030024, *China*)

Abstract: Iron and fluorine co-doped manganese ion sieve HMFeO-F was prepared by high temperature solid phase method. The effects of calcination temperature, calcination time and doping ratio on the structure of the ion sieve were investigated by XRD, SEM, FT-IR and BET, and its adsorption performance was studied. The results show that the adsorption capacity for lithium of HMFeO-F is 31.57 mg/g under the conditions of calcination temperature of 800 ℃, calcination time of 10 h, molar ratio of lithium to manganese of 1/2, and doping mole fractions of Fe and F of 5% and 10%, respectively. The Mn dissolution loss rate during the adsorption process is only 4.52%, which is 61% lower than that of the undoped. At the same time, the introduction of magnetic Fe_3O_4 makes the magnetic recovery rate of the material can reach 90.2%. After five cycles of tests, the equilibrium adsorption capacity for lithium of HMFeO-F can still reach 25.87 mg/g, and the manganese dissolution loss rate remains within 5%. For a coal gangue acid leaching solution with a lithium mass concentration of 12.98 mg/L, lithium is adsorbed by HMFeO-F, and the lithium adsorption rate can reach 99%. The use of ion sieve to extract lithium from coal gangue can not only develop a new way to extract lithium, but also is expected to achieve the high-value utilization of coal gangue.

Key words: coal gangue acid leaching solution; manganese series lithium ion sieve; Fe and F co-doping; lithium; adsorption

本刊声明

本刊已加入《中国期刊全文数据库》(中国知网)、《中文科技期刊数据库》(维普网)、《中国核心期刊(遴选)数据库》(万方网)、《超星期刊数据库》(超星移动"域出版"平台)、钛学术智慧平台、中邮阅读网、博看网、美国化学文摘(CAS)、EBSCO 数据库(EBSCO Information Services),许可在其网站及其系列数据库产品中以数字化方式复制、发行、信息网络传播本刊全文。本刊所付稿酬包括上述各项目。作者向本刊投稿即视为同意我刊上述声明,如有异议请在投稿时声明。