



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20150223

新型锂离子筛 HNbO_3 的制备及其吸附特性

王 昶, 田宗美, 豆宝娟, 孔维怡
(天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457)

摘要: 采用固相合成法, 以 Li_2CO_3 和 Nb_2O_5 为原料制得锂铌氧化物 LiNbO_3 , 经硝酸酸洗后得到锂离子筛 HNbO_3 . 并讨论了酸物质的量对 LiNbO_3 中锂、铌溶出率的影响, 研究了 HNbO_3 的饱和吸附量和吸附特性. 结果表明: LiNbO_3 经酸洗后, 铌的溶损率很小, 可忽略不计, 而锂的洗脱率为 83%; HNbO_3 在含 Li^+ 的混合模拟液中对 Li^+ 的饱和吸附量约为 16 mg/g, 达到理论值 (17.3 mg/g) 的 92.5%; 吸附过程符合拟二级动力学方程和 Langmuir 等温吸附方程, 这表明 HNbO_3 对 Li^+ 的吸附属于单分子层吸附, 且以化学吸附为主.

关键词: HNbO_3 ; 洗脱; 吸附动力学

中图分类号: TQ135.12 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2017)02-0036-06

Preparation and Adsorption Properties of a New Type Lithium Ion-sieve HNbO_3

WANG Chang, TIAN Zongmei, DOU Baojuan, KONG Weiyi

(College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: A new type of lithium ion-sieve HNbO_3 was prepared through eluting LiNbO_3 with nitric acid, using Li_2CO_3 and Nb_2O_5 as raw materials in a solid state reaction. The relationship between the molar amount of hydrogen ion and the elution rate of lithium and niobium was discussed. Moreover, the saturated adsorption amount and the adsorption kinetics of HNbO_3 were studied. It was found that the niobium dissolving rate is about 0% and the extraction rate of lithium is 83%. The saturated adsorption capacity of Li^+ is about 16 mg/g in a mixed simulation solution containing Li^+ , which reaches 92.5% of the theoretical value (17.3 mg/g). The adsorption process is in conformity with both the pseudo-second-order kinetic equation and the Langmuir isotherm equation, which suggests the adsorption process belongs to monolayer and mainly chemical adsorption.

Key words: HNbO_3 ; elution; adsorption kinetics

锂及其化合物不仅广泛应用于玻璃、陶瓷、医药等传统工业领域, 而且在锂电池、航空航天和核电等新型领域的作用也至关重要^[1]. 我国液态锂资源丰富, 约占锂资源总量的 80%, 主要以盐湖卤水的形式存在.

目前, 从液态锂资源中获取锂的离子筛法中研究最多的为锂锰系锂离子筛和锂钛系锂离子筛, 但都存在锰/钛溶损严重的问题, 不利于工业化应用^[2-4]. 尽管有不少学者合成了锂铌氧化物材料^[5-7], 但对其在吸附剂方面的应用并没有系统性的研究. 目前离子

筛应用技术所面临的最主要的问题是离子筛自身的溶损, 低溶损率说明材料的结构稳定, 有利于吸附剂的循环使用和后续的工业应用. 因此, 解决离子筛的溶损问题, 将对锂离子筛实用化进程具有重要的理论意义和实际价值.

本课题组在前期的研究过程中发现, 高效钾离子吸附剂 $\text{H}_8\text{Nb}_{22}\text{O}_{59} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 在酸洗和吸附过程中, 吸附剂中铌的稳定性较好, 几乎不存在溶损^[8]. 受此启发, 将铌引入到锂离子筛的研究中, 以 Li_2CO_3 和 Nb_2O_5 为原料合成 LiNbO_3 , 使用 X 射线衍射技术

收稿日期: 2015-11-30; 修回日期: 2016-01-18

基金项目: 天津市科委计划项目 (14ZCDGNC00097)

作者简介: 王 昶 (1958—), 男, 江苏人, 教授, wangc88@163.com

(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对其进行表征,通过酸洗和吸附实验,分析酸洗时间等因素对 LiNbO_3 锂洗脱率、铌溶损率的影响,研究离子筛的吸附特性及其动力学,旨在为新型锂离子筛的开发应用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

Li_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 LiCl 、 NaOH 、 LiOH 、 KCl 、 HNO_3 , 分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司。

江苏荣华 SHA-B 型水浴恒温振荡器,江苏荣华仪器制造有限公司;pH 3210 SET 2 型 pH 计,德国 WTW 公司;XD-3 型 X 射线衍射仪,北京普析通用仪器有限责任公司;SU-1510 型扫描电子显微镜,日本日立公司;WFX-120 型原子吸收仪,北京东西分析仪器有限公司;PRODIGY-H 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),美国利曼公司。

1.2 锂离子筛的制备

1.2.1 前驱体的制备

按预设的 Li/Nb 物质的量比称取一定量的 Li_2CO_3 和 Nb_2O_5 , 放于玛瑙研钵中研磨,并加入无水乙醇作为分散剂,以混合均匀;然后将混合物于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 2 h, 去除无水乙醇。在 $723\text{ }^\circ\text{C}$ (升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) 的马弗炉中煅烧 8 h, 室温下放置 12 h 后, 将焙烧物于玛瑙研钵中研磨成粉状, 即得到前驱体样品 LiNbO_3 , 记作 Li-8。

1.2.2 离子筛的制备

称取一定量的前驱体 Li-8, 放置于含 HNO_3 溶液的碘量瓶中, 在 $(65 \pm 0.5)\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴恒温振荡器中振荡 6 d, 抽滤, 并收集酸洗液(用于分析锂的洗脱率和铌的溶损率), 再用去离子水反复清洗固体样品 3 次, 最后置于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱内干燥 12 h, 自然冷却至室温, 即得到锂离子筛样品 HNbO_3 , 记作 H-8。

在前驱体的酸洗过程中, 锂洗脱率和铌溶损率的计算公式为

$$E_i = \rho_{i1} \times V_{i1} / (10 \rho_{i2} \times V_{i2}) \times 100\% \quad (1)$$

式中: E_i 为金属 i (Li , Nb) 溶出率, 对 Li 即为锂洗脱率, 对 Nb 则为铌溶损率; ρ_{i1} 为前驱体酸洗液中金属 i 的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; ρ_{i2} 为前驱体溶解液中金属 i 的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; V_{i1} 为酸洗液体积, mL ; V_{i2} 为溶解液体积, mL 。

1.3 物性分析

采用 XD-3 型 X 射线衍射仪对样品的晶相及酸

洗前驱体 LiNbO_3 晶体结构进行分析, Cu 靶, K_α 射线, $\lambda = 0.15418\text{ nm}$, 扫描速率为 $4\text{ }^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $5^\circ \sim 75^\circ$; 采用 SU-1510 型扫描电子显微镜对酸洗前后样品的形貌进行观察; 分别采用 WFX-120 型原子吸收仪和电感耦合等离子体发射光谱仪对溶液中 Li 和 Nb 含量进行测定, 使用国家有色金属及电子材料分析测试中心生产的 Li 元素阴极灯, Li 灯波长 670.8 nm , 光谱带宽 0.4 nm , 灯电流 3 mA , 测定时所用标液均来自国家有色金属及电子材料分析测试中心, 标准曲线的设定范围为 $0 \sim 60\text{ mg}/\text{L}$ 。

1.4 锂离子筛的饱和吸附量

称取一定质量的 H-8 样品, 并置于含锂溶液的容器中, 在 $(40 \pm 0.5)\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴恒温振荡器中振荡一段时间, 此过程即为吸附。在此过程中, 取不同吸附时间下的吸附液, 并用原子吸收分析仪测定上述取出的吸附液中 Li^+ 浓度。当吸附液中剩余的 Li^+ 浓度基本不变时, 则认为吸附过程已达到平衡状态, 此时相应的吸附时间即为吸附平衡时间, 对应的吸附量即为锂离子筛 H-8 的饱和吸附量。通过测定吸附液中的 Li^+ 初始质量浓度和吸附平衡后的质量浓度, 可得到 H-8 对 Li^+ 的饱和吸附量。

$$Q_e = (\rho_0 - \rho_e) V / m \quad (2)$$

式中: Q_e 为锂离子筛锂离子筛 H-8 的饱和吸附量, mg/g ; V 为吸附液的体积, mL ; ρ_0 和 ρ_e 分别吸附液中 Li^+ 的初始质量浓度和平衡质量浓度, mg/mL ; m 为 H-8 样品的投加量, g 。

2 结果与讨论

2.1 物性分析

2.1.1 XRD 分析

Li-8 (即 $723\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 8 h 得到的前驱体样品) 和 H-8 (即经硝酸酸洗后得到的离子筛样品) 的 X 射线衍射图以及与 Li-8 对应的标准卡片的衍射峰位置如图 1 所示。由图 1 可知: 前驱体 Li-8 在衍射角 $2\theta = 23.64^\circ$ 、 32.64° 、 34.70° 、 40.00° 、 48.48° 、 53.24° 、 56.12° 、 61.05° 、 62.52° 处均显示出强的衍射峰, 图中已标注出各衍射峰对应的晶面指数, 这些衍射峰和晶面指数与标准卡片 No. 74-2238 对应的标准物 LiNbO_3 的相一致, 没有出现杂相, 这说明制得的 Li-8 纯度较高。再将 Li-8 和 H-8 的图谱进行对比可知, 酸洗前后 Li-8 的峰强明显减弱, 且部分衍射峰消失, 这可能是由于氢离子取代锂离子而使晶胞变小所致。

Rice^[9]的研究显示用强酸(如硝酸)酸洗 LiNbO₃ 至反应完全时, LiNbO₃ 会发生结构由斜六面体向立方钙钛矿结构的转变. 这与 Ohsaka 等^[10]的研究结果一致, 他们发现三方晶系 R3c 空间群的 LiNbO₃ 经酸酸洗后转变为立方晶系 Im3 空间群的 HNbO₃.

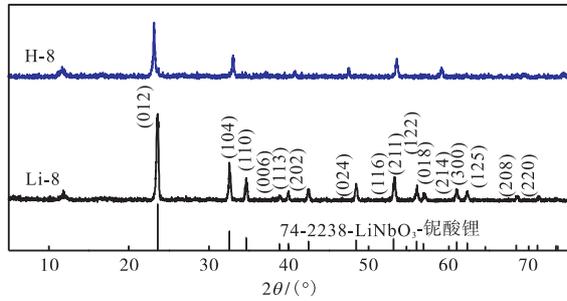
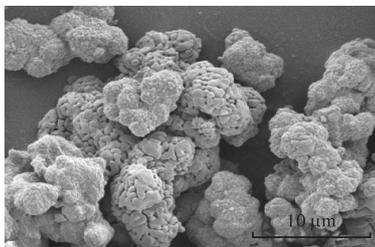


图1 Li-8和H-8的XRD图及Li-8对应的标准卡片的衍射峰位置

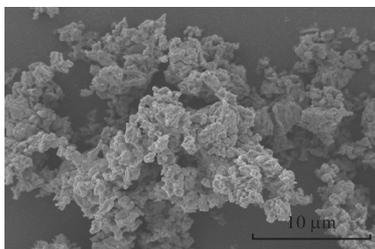
Fig.1 XRD patterns of Li-8, H-8 and diffraction peak sites of standard card

2.1.2 SEM 分析

锂离子筛前驱体 Li-8 外观为白色粉末, 经酸洗后仍然为白色粉体, 因此从外观和颜色上并没有多大差别. 为了进一步分析酸洗前后两者的不同, 对它们进行了形貌表征. 酸洗前后 Li-8 和 H-8 在不同放大倍数下的电子扫描显微镜图如图 2 所示.



(a) Li-8



(b) H-8

图2 Li-8和H-8的SEM图

Fig.2 SEM images of Li-8 and H-8

通过电镜图可以发现: 前驱体 Li-8 有团聚现象, 且表面有空隙结构, 而锂离子筛 H-8 颗粒较小且均匀, 这有利于增加吸附的表面积.

2.2 制备条件对锂离子筛性能的影响

2.2.1 H⁺物质的量对溶出率的影响

在对前驱体 Li-8 进行酸洗的过程中, 分析酸洗液中氢离子的物质的量 $n(H^+)$ 和离子溶出率两者间的关系. $n(H^+)$ 对溶出率的影响如图 3 所示. 由图 3 可知: 对于 $n(H^+)$ 分别为 0.1、0.5、0.56、0.6 mol 4 种氢离子的物质的量而言, $n(H^+)$ 对铌的溶损影响不大, 铌溶损率都几乎为零, 可忽略不计, 如此低的铌溶损率鲜有文献报道. 而采用 $n(H^+)$ 为 0.6 mol, 即 75 mL 8 mol/L HNO₃ 酸洗 6 d 的处理效果较好, 对应的锂洗脱率约为 83%, 故采用此方式处理前驱体来制备锂离子筛 H-8.

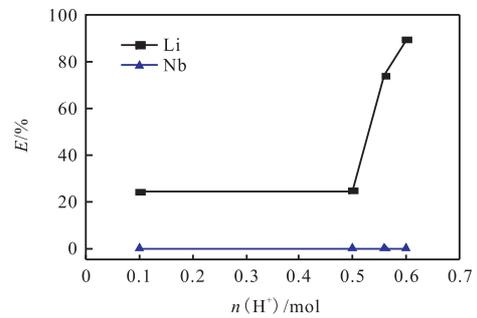
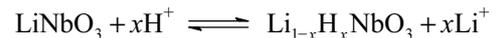


图3 n(H⁺)对溶出率的影响

Fig.3 Influence of $n(H^+)$ on the elution rate of lithium ion and niobium ion

根据 Rice^[9]提出的 LiNbO₃ 中质子交换的程度受交换介质(酸液)的 $n(H^+)$ 和锂离子浓度的影响, 其平衡过程如下:



由该反应式可知, 酸洗液中 H⁺ 的物质的量越大, 越有利于 H⁺ 的取代反应.

2.2.2 酸洗时间对溶出率的影响

酸洗时间对溶出率的影响如图 4 所示.

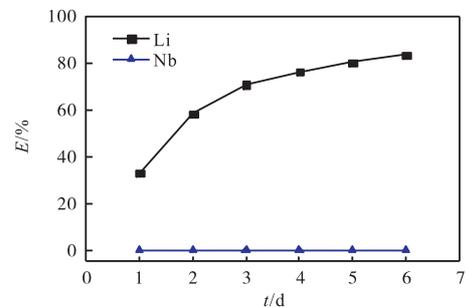


图4 酸洗时间对溶出率的影响

Fig.4 Influence of elution time on elution rate

由图 4 可知: 随着酸洗时间的增加, 铌溶损率基本保持不变, 几乎为零, 而同时锂洗脱率则在不断地

提高,前 3 d 锂洗脱率快速上升,而后上升速率相对减小,在 6 d 时达到 83%。可见,锂离子筛 H-8 酸洗过程的时间较长,这可能是由于离子通道太小,使得酸洗脱锂过程较为缓慢。

2.3 锂离子筛的吸附性能

2.3.1 pH 对吸附量的影响

pH 对吸附量的影响如图 5 所示。由图 5 可知:随着 pH 的增大,锂离子筛 H-8 对 Li⁺的吸附量也在增加。当 pH < 7 时,即在酸性溶液中,H-8 对 Li⁺的吸附量极低,甚至会出现吸附量为负值的现象,这可能是因为 H-8 中脱出部分残留的锂;当 pH 在 7 左右时,即在中性溶液中,H-8 对 Li⁺的吸附有稍微的提高,此时对应的吸附量为 0.6 mg/g;当 7 < pH < 11 时,H-8 对 Li⁺的吸附能力也逐渐增强;当 11 < pH < 13 时,H-8 对 Li⁺的吸附量得到显著提高,由 pH = 11 时的 1.9 mg/g 增加到 pH = 12.93 时的 14.9 mg/g。

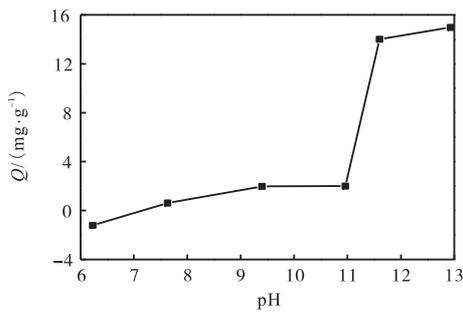
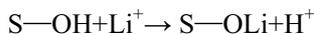


图 5 pH 与吸附量的关系

Fig. 5 Relationship between pH and adsorption capacity

在研究离子筛的吸附过程中,钟辉等^[11]提出一个观点,在离子筛的吸附中心存在具有酸式解离能力的羟基基团,此基团中的质子可与 Li⁺进行等量交换。



其中,S—OH 为氢型交换剂,S—OLi 为锂型交换剂。由此可知,吸附液的 pH 越大,越有利于反应向右侧进行,即有利于吸附过程。

2.3.2 吸附动力学

锂离子筛样品 H-8 在不同吸附时间下的吸附量如图 6 所示。由图 6 可知:吸附过程中的前 2 h,溶液中剩余的 Li⁺浓度急速下降,这表明此时间段内因溶液中 Li⁺质量浓度较高,而且 H-8 中含的离子空位多,促进了对 Li⁺的吸附,吸附速率较大。随着吸附过程的继续进行,溶液中 Li⁺质量浓度下降,离子空位不断减少, Li⁺质量浓度的下降速率相对减慢,当吸附时间达到 72 h 时,溶液中剩余 Li⁺质量浓度为 53.92 μg/mL,相应的吸附量为 16.1 mg/g,而 72 h 后,

溶液中剩余 Li⁺质量浓度为 53.89 μg/mL,相应的吸附量为 16.1 mg/g。可见,自吸附进行 72 h 后,溶液中剩余 Li⁺质量浓度几乎不变,而吸附量基本保持恒定,因此认为此时 H-8 对 Li⁺的吸附达到平衡,其平衡吸附时间为 72 h,而对应的饱和吸附量为 16.1 mg/g。

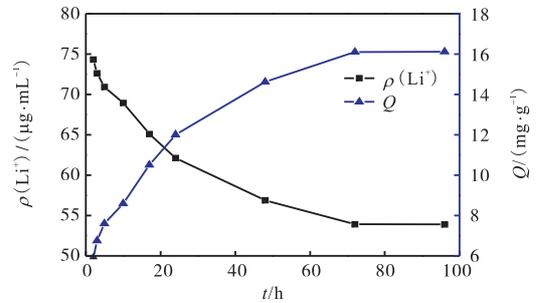


图 6 H-8 吸附量与吸附时间的关系

Fig. 6 Relationship between adsorption time and adsorption capacity of H-8

目前研究溶液中吸附的动力学时常用的模型就是准一级动力学模型(式(3))和拟二级动力学模型(式(4))。

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

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

式中: t 为吸附时间, h; q_e 和 q_t 分别为吸附平衡和吸附时间为 t 时离子筛对 Li⁺的吸附量, mg/g; k_1 和 k_2 分别为准一级动力学模型和拟二级动力学模型的吸附速率常数, 单位分别为 h⁻¹ 和 g/(mg·h)。

用准一级动力学和拟二级动力学方程对表 1 中的数据进行拟合,结果见图 7。由图 7 拟合得到的动力学参数见表 2。

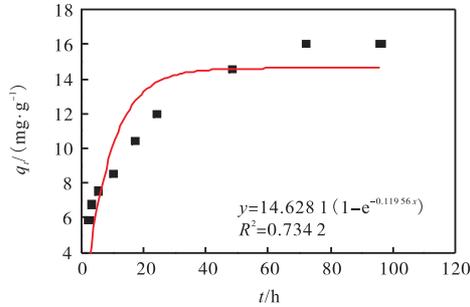
表 1 H-8 吸附动力学数据

Tab. 1 Adsorption kinetic data of H-8

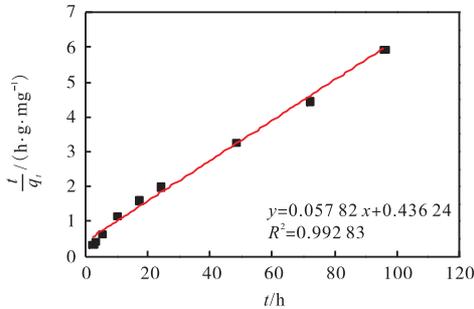
t/h	q _t / (mg·g ⁻¹)	t/h	q _t / (mg·g ⁻¹)
2	5.9	24	12.0
3	6.8	48	14.6
5	7.6	72	16.1
10	8.6	96	16.1
17	10.5		

由图 7 和表 2 可知,用拟二级动力学方程拟合得到的线性相关系数比准一级动力学方程拟合的大,达到 0.99,所以认为 H-8 在溶液中的吸附动力学符合拟二级动力学模型。根据拟二级动力学方程,可以求出反应的吸附速率常数和平衡吸附容量分别为 0.007 664 4 g/(mg·h)、17.3 mg/g,此吸附量与图 6 中

实验得到的饱和吸附量 16.1 mg/g 相近. 这进一步说明 H-8 在吸附液中的吸附符合拟二级动力学模型, 即表明 H-8 对 Li⁺的吸附为单分子层吸附, 且吸附过程主要为化学吸附.



(a) 准一级动力学拟合曲线



(b) 拟二级动力学拟合曲线

图7 H-8的准一级动力学拟合曲线和拟二级动力学拟合曲线

Fig.7 Fitting curves of pseudo-first order kinetics and pseudo-second order kinetics of H-8

表2 吸附液中锂吸附的动力学参数

Tab.2 Kinetic parameters for Li⁺adsorption in solution

准一级动力学			拟二级动力学		
q_e' (mg·g ⁻¹)	k_1' (h ⁻¹)	R^2	q_e' (mg·g ⁻¹)	K_2' (g·mg ⁻¹ ·h ⁻¹)	R^2
14.6	0.119 6	0.73	17.3	0.007 664	0.99

2.3.3 Li⁺浓度对吸附性能的影响

首先配制 pH 为 12.85 的 NaOH 溶液, 再在此溶液的基础上配制含不同 Li⁺浓度的溶液, 作为此实验中的吸附液. 通过吸附实验, 得到 H-8 吸附量与 Li⁺浓度的关系, 如图 8 所示. 由图 8 可知: Li⁺浓度对 H-8 的吸附量有一定的影响. 当 Li⁺浓度为 2.5 mmol/L 时, H-8 的吸附量为 8.7 mg/g; 当 Li⁺浓度为 9.6 mmol/L 时, H-8 的吸附量为 17.9 mg/g; 当 Li⁺浓度为 12 mmol/L 时, H-8 的吸附量则降至 15.6 mg/g. 这可能是由于此时吸附液中 Li⁺初始浓度过大, 而 H-8 的离子通道非常小, 过多的 Li⁺聚集在通道表面而堵塞离子通道, 而导致 H-8 对 Li⁺的吸附量下降.

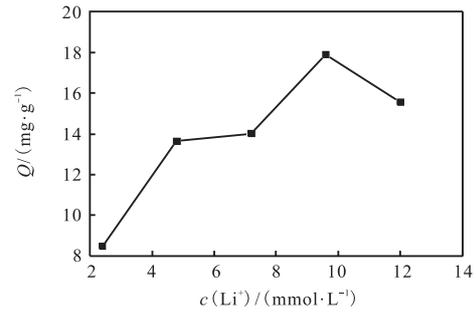


图8 Li⁺浓度与吸附量的关系

Fig.8 Relationship between Li⁺ concentration and adsorptive capacity

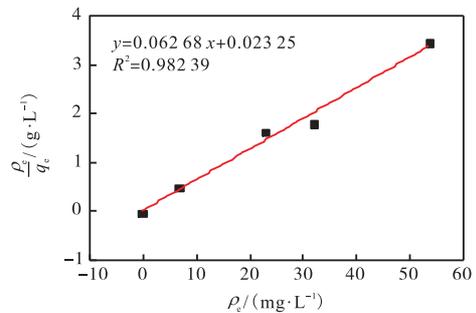
研究吸附等温线时常用的模型是 Langmuir 吸附等温方程(式(5)) 和 Freundlich 吸附等温方程(式(6))拟合.

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{\rho_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \tag{5}$$

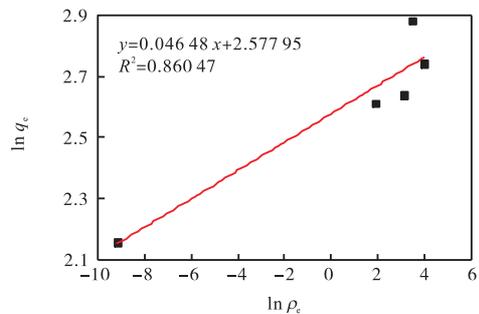
$$\ln q_e = \frac{\ln \rho_e}{n} + \ln K_f \tag{6}$$

式中: ρ_e 为吸附平衡后溶液中 Li⁺的质量浓度, mg/L; q_e 和 q_m 分别平衡吸附量和最大吸附量, mg/g; K_L 为 Langmuir 实验常数, L/mg; n 和 K_f 为与吸附容量和吸附速率有关的 Freundlich 常数.

分别用两个方程对 H-8 在含不同锂浓度的溶液 中达到吸附平衡时的 Li⁺质量浓度和吸附量进行拟合, 结果见图 9 和表 3.



(a) Langmuir 等温线



(b) Freundlich 等温线

图9 H-8的 Langmuir 和 Freundlich等温线

Fig.9 Langmuir and Freundlich isotherm curve of H-8

表3 H-8的等温吸附模型及参数

Tab. 3 Types and parameters of isothermal adsorption of H-8

Langmuir			Freundlich		
$q_m/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$K_L/$ ($\text{L}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2	n	$K_f/$ ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
16.0	2.695 9	0.98	21.51	13.17	0.86

用 Langmuir 吸附等温方程进行拟合时,线性相关系数达到 0.98,大于用 Freundlich 吸附等温方程拟合的结果,这表明 H-8 对 Li^+ 的吸附符合 Langmuir 吸附等温模型,最大吸附容量为 16.0 mg/g. 图 8 中在 Li^+ 浓度为 12 mmol/L 时 H-8 的吸附量为 15.6 mg/g,这进一步证实了此结论.

3 结 论

本实验采用固相法,以 Li_2CO_3 和 Nb_2O_5 作为原料制得 LiNbO_3 ,经酸洗后得到锂离子筛 HNbO_3 . LiNbO_3 酸洗过程中,锂的洗脱率和铌的溶损与酸物质的量有关.用 75 mL 8 mol/L HNO_3 洗 6 d 时,锂的洗脱率达 83%,而铌的溶损可忽略不计. pH 对锂离子筛 HNbO_3 的吸附过程有很大的影响,且在碱性条件下随 pH 的增大而显著增加.锂离子筛 HNbO_3 在含 0.1 mol/L NaOH 和 10 mmol/L LiCl 的混合溶液中对 Li^+ 的饱和吸附量约为 16 mg/g. HNbO_3 的吸附过程符合拟二级动力学方程和 Langmuir 等温吸附方程,表明吸附过程主要为化学吸附,对 Li^+ 的吸附属于单分子层吸附.

参考文献:

[1] 王禄,马伟,韩梅,等. 高效锂离子筛吸附剂 $\text{MnO}_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的软化学合成及吸附性能研究[J]. 化学

学报,2007,65(12):1135-1139.

- [2] 王昶,翟炎龙,酒井裕司,等. 锂离子筛 $\lambda\text{-MnO}_2$ 的固相法制备及其对锂离子的选择性[J]. 无机盐工业,2014,46(4):37-41.
- [3] 颜辉,钟辉,陈念. 新型锂吸附剂的制备研究[J]. 无机盐工业,2014,46(2):38-40.
- [4] 石西昌,余亮良,陈白珍,等. 尖晶石型锂离子筛的制备及其吸附性能[J]. 中南大学学报:自然科学版,2011,42(8):2198-2203.
- [5] Liu M, Xue D F. An efficient approach for the direct synthesis of lithium niobate powders[J]. Solid State Ionics, 2006, 177(3): 275-280.
- [6] Thangadurai V, Weppner W. Complete, reversible H^+/Li^+ ion exchange reaction between rhombohedral LiMO_3 and perovskite-type HMO_3 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) [J]. Materials Research Bulletin, 2002, 37(15): 2417-2425.
- [7] Subasri R, Sreedharan O M. Thermodynamic stability of Li_3NbO_4 by emf measurements using a novel composite electrolyte[J]. Solid State Ionics, 1997, 93(3): 341-346.
- [8] 王昶,曹鹏飞,张相龙,等. $\text{H}_8\text{Nb}_{22}\text{O}_{59}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 离子筛制备及其对钾离子高效分离特性研究[J]. 无机盐工业,2015,47(6):34-38.
- [9] Rice C E, Jackel J L. Structural changes with composition and temperature in rhombohedral $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$ [J]. Materials Research Bulletin, 1984, 19(5): 591-597.
- [10] Ohsaka T, Abe M, Kanzaki Y, et al. Synthetic inorganic ion exchange materials XLIV: Synthesis and ion exchange properties of cubic niobic acid (HNbO_3) [J]. Materials Research Bulletin, 1999, 34(9): 1441-1450.
- [11] 钟辉,殷辉安. 偏钛酸型锂离子交换剂表面性质与选择吸附性研究[J]. 离子交换与吸附, 2003, 19(1): 55-60.

责任编辑:周建军