

综述与专论

DOI: 10.11949/0438-1157.

水凝胶基锂吸附材料研究进展

董彬, 车心怡, 周长春

(中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221116)

摘要: 锂资源需求持续增长, 吸附法因绿色高效, 被认为是从盐湖卤水、海水等液态锂资源中提锂的具有潜力的技术之一。水凝胶基吸附材料凭借三维多孔网络、可功能化设计、机械性能优异, 成为新一代锂吸附材料的重要方向。目前, 已发展出冠醚/氟功能化水凝胶、锂离子筛复合水凝胶、锂铝层状双金属氢氧化物复合水凝胶、金属有机框架复合水凝胶及 MXene 复合水凝胶等材料体系, 在吸附容量、锂离子选择性和循环稳定性方面表现突出。但该领域仍面临多离子竞争吸附、水凝胶结构稳定性不足及功能基团耐久性有限等挑战。未来研究需聚焦多机制协同提锂、材料结构与性能的精准调控及规模化制备技术, 以推动水凝胶基吸附材料实现绿色高效的工业化提锂。

关键词: 锂; 吸附; 水凝胶基吸附剂; 复合材料; 选择性

中图分类号: TQ 028.7

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-16

Recent Progress on Hydrogel-Based Lithium Adsorbents

DONG Bin, CHE Xinyi, ZHOU Changchun

(School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: The demand for lithium resources continues to grow, and adsorption is considered one of the promising technologies for lithium extraction from liquid lithium resources (e.g., salt lake brines and seawater) owing to its green and efficient characteristics. Hydrogel-based adsorbents have emerged as a significant direction for next-generation lithium adsorbents, characterized by their three-dimensional porous networks, facile functionalization design, and good mechanical properties. Currently, some systems have been developed, including crown ether/fluorine-functionalized hydrogels, lithium-ion sieve composite hydrogels, lithium-aluminum layered double hydroxide composite hydrogels, metal organic framework composite hydrogels, and MXene composite hydrogels. These materials exhibit outstanding performance in terms of adsorption capacity, lithium-ion selectivity, and cyclic stability. However, the field still faces multiple challenges, such as competitive adsorption from coexisting ions, insufficient structural stability of the hydrogels, and limited durability of functional groups. Future research should focus on synergistic multi-mechanism effects for lithium extraction, precise structure-property regulation, and scalable preparation technologies, in order to promote the green and efficient industrial application of hydrogel-based adsorbents for lithium extraction.

Keywords: Lithium; Adsorption; Hydrogel-based adsorbents; Composites; Selectivity

收稿日期: 2026-03-23 修回日期: 2026-05-01

通信作者: 周长春(1972—), 男, 博士, 教授, cczhoucumt@126.com; 董彬(1984—), 男, 博士, 副教授, cumtdong@cumt.edu.cn

第一作者: 董彬(1984—), 男, 博士, 副教授, cumtdong@cumt.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(92475204, 52474307)

引用本文: 董彬, 车心怡, 周长春. 水凝胶基锂吸附材料研究进展[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–16

Citation: DONG Bin, CHE Xinyi, ZHOU Changchun. Recent Progress on Hydrogel-Based Lithium Adsorbents[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX):

引 言

自1855年大规模实现锂元素的分离以来^[1],锂单质及其化合物因其独特的理化性质,已在电池、陶瓷、玻璃、制药、润滑脂、冶金、焊接、航空航天材料及核能等众多关键工业领域得到广泛应用^[2-4]。随着全球新能源汽车及储能产业的迅猛发展,锂作为能源转型中的关键战略性金属,其资源需求持续

攀升。目前,我国已成为全球最大的锂资源消费国和进口国,锂消费量约占全球总量的70%^[5]。基于新能源汽车既定目标产量的测算,预计至2030年,我国碳酸锂年需求量将达75~105万吨,供需缺口将进一步扩大^[6]。图1展示了全球锂资源的地区分布比例,并对比了不同政策情景下未来全球锂供给与需求的演变趋势^[7]。

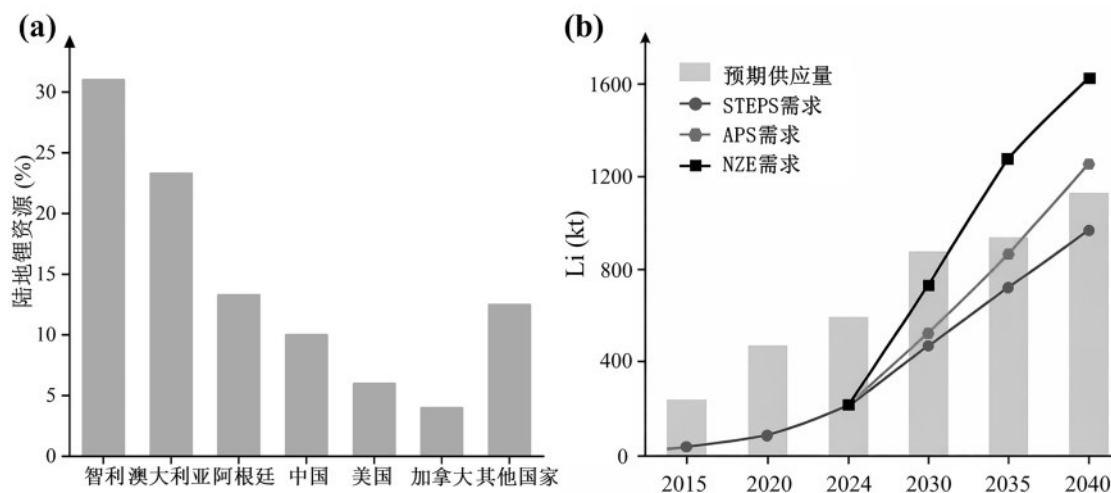


图1(a) 全球锂储量分布(美国地质调查局,2025);(b)STEPS、APS和NZE情景下预期锂供应与预测需求的对比。STEPS:既定政策情景;APS:已宣布承诺情景;NZE:净零排放情景

Fig. 1 (a) Distribution of Li reserves worldwide (USGS, 2025). (b) Comparison between expected Li supply and projected demand under the STEPS, APS, and NZE scenarios. STEPS: Stated Policies Scenario; APS: Announced Pledges Scenario; NZE: Net Zero Emissions Scenario

锂资源主要分为原生锂与再生锂两大类^[8]:前者以盐湖卤水、硬岩型锂矿(如锂辉石、锂云母)及黏土型锂矿为主,后者主要来源于废旧锂电池和含锂废料。在我国的原生锂资源构成中,硬岩型锂矿约占36%,其中锂辉石矿主要分布于四川、新疆等地,锂云母矿则主要集中于江西、湖南等地区。目前,我国约60%的锂盐产品依赖矿石锂资源,但传统矿石提锂工艺不仅生产成本居高不下,还伴随严重的环境污染问题。全球锂资源储量中,盐湖卤水占比超过60%,是未来锂供给的主要来源,且开发成本相对较低^[9]。我国约80%的探明锂资源存储于盐湖卤水中,主要分布在青海、西藏的盐湖区,且这些卤水普遍呈现高镁锂比的特征,如青海察尔汗盐湖的镁锂比高达1577^[10]。由于 Mg^{2+} 与 Li^+ 具有相似的离子半径,实现二者经济高效地分离成为我国亟待解决的技术难题^[11]。

现有提锂技术主要包括沉淀法、溶剂萃取法、

膜分离法和吸附法等。其中,沉淀法工艺成熟,适用于高浓度锂溶液,但难以应对我国高镁锂比盐湖的复杂体系,易造成资源损耗,且锂回收率较低,难以实现经济高效的锂提取^[12]。溶剂萃取法虽具有高选择性,但其成本高及存在环境污染与健康风险,限制了其广泛应用^[13]。目前,我国盐湖卤水型锂资源仅贡献锂产品总产量的约20%,且受限于卤水成分复杂、品位较低,当前采用的浓缩-分离工艺在晒卤过程中锂损失严重,最终锂提取率不足50%,成本亦高于国外同类工艺^[9]。

在众多提锂方法中,吸附法在降低环境危害、契合可持续发展理念方面具有显著优势。其工艺流程简便,易于操作,能够从复杂液态体系中高效富集锂,从而提高回收率并促进资源高效利用。吸附材料可按有机材料、无机材料和复合材料进行分类^[14],均可在液态环境中直接靶向捕获锂离子,通常无需复杂预处理;材料结构可调,便于表面功能化,

具备较强的抗干扰能力;基于吸附-脱附原理,材料易于再生,可在温和的酸性条件下洗脱并重复使用,减少化工原料消耗。

当前锂吸附剂的研究涉及锂离子筛(Lithium-Ion Sieves, LISs)^[15]、锂铝层状双氢氧化物(Lithium Aluminum Layered Double Hydroxides, LiAl-LDHs)^[16]、含冠醚^[17]或氟^[18]化合物、金属有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)^[19]、二维过渡金属碳氮化物(MXene)^[20]等。这些吸附剂的设计通常遵循两种策略:引入对锂具有选择性识别功能的基团,或构筑与锂离子尺寸相匹配的腔体或通道结

构。例如,LISs基于其前驱体在脱锂后形成的特定空位,利用“离子记忆”效应实现对锂离子的高选择性捕获^[21-22]。氟功能化聚合物则借助层间筛分效应与氟化物极化诱导作用,提升吸附效率与离子选择性^[18]。目前,锂吸附材料合成后多为粉末状,使用时面临固液分离困难、回收率低及循环稳定性差等问题,限制了其工业化应用。常见的成型方法如造粒、成膜、发泡、纤维化和磁化^[23-26],虽能改善材料的机械强度与操作稳定性,却往往导致吸附容量下降,其主要原因包括:活性位点被包覆、骨架松散或晶体结构破坏等。

表1 不同成型锂吸附材料的对比
Table 1 Comparison of different shaped lithium adsorbents

成型方式	主要优势	主要不足	应用场景
造粒	颗粒尺寸可控;易装填固定床;固液分离方便;工业适配性较强	黏结剂可能包覆活性位点;内部扩散路径较长;吸附速率会下降	固定吸附;连续卤水处理
成膜	可与纳滤、电渗析、电吸附等过程结合;可构建选择性传输界面	活性组分负载量有限;膜层传质阻力较大;需要长期稳定性	选择性离子分离与吸附相结合;高镁锂比盐湖卤水提锂
发泡	孔隙率高;密度低;扩散阻力小;有利于低浓度Li ⁺ 捕获	机械强度不足易压缩塌陷;装填密度低;长期循环结构稳定性低	快速吸附;低浓度提锂
纤维化	比表面积较高;孔道路径短;柔性好;可制成纤维毡或滤膜	机械强度有限;制备成本较高;规模化制备难度大	快速吸附;柔性过滤吸附;低浓度大流量体系提锂
磁化	通过外加磁场快速回收;抗环境干扰强;无毒;成本较低;低能耗	磁性组分会降低有效吸附剂含量;磁颗粒溶出;磁屏蔽效应	分散吸附;批量处理;快速固液分离
复合水凝胶	亲水性强,三维网络有利于Li ⁺ 扩散;形态灵活;功能基团易引入	网络密度过高会阻碍活性位点;力学强度和长期稳定性需提升	海水提锂;构建光热蒸发-吸附协同体系

将吸附材料与多孔聚合物水凝胶复合,为解决上述问题提供了新思路。不同成型锂吸附材料的主要优势、不足与应用场景如表1所示。复合水凝胶通过化学键合实现吸附位点的稳固负载,借助水凝胶的三维互穿网络结构及刺激响应性溶胀行为促进离子扩散,有效暴露活性位点。本文从水凝胶网络结构出发,系统梳理了含冠醚/氟功能化水凝胶、LISs复合水凝胶、LiAl-LDHs复合水凝胶、MOFs复合水凝胶及MXene复合水凝胶等多种材料体系的研究进展,涵盖材料构筑策略、结构特性及其对锂吸附性能的影响,并进一步探讨了该领域当前面临的挑战与未来发展前景。

1 水凝胶网络结构

水凝胶是一类由亲水高分子链经化学或物理交联形成的三维网络材料,具有较高的吸水能力。当吸水溶胀时,水凝胶仍保持其交联结构,内部保留大量水分,并维持固体状属性,即在水中溶胀不

溶解^[27]。这一特性使其在医学、工程、环境等领域展现出独特价值。水凝胶的高含水性及溶胀行为来源于聚合物链上的亲水基团,这些官能团包括羟基、羧基、氨基、乙酰氨基和磺酸基等,且溶胀程度可受交联密度、温度或pH值等因素调控。根据网络结构特征^[28-29],水凝胶可分为单网络、互穿网络和双网络等类型(图2),以下将分别进行介绍。

1.1 单网络(SN)

单网络(Single Network, SN)水凝胶是由单一聚合物通过共价键或物理交联形成的三维网络材料,具有制备简便、结构可控的特点^[30]。其核心特征在于结构相对简单、组成明确易于调控。由于单网络结构缺乏有效的能量耗散机制,SN水凝胶的拉伸强度与韧性通常限制了其在复杂情况下的应用^[31],但通过双网络、纳米复合等设计策略可赋予其较强的韧性或自修复能力。在锂吸附研究领域,SN水凝胶的基础价值在于其明确的构效关系。通过将含氟、冠醚等锂选择性功能单体直接引入网络,可系统研

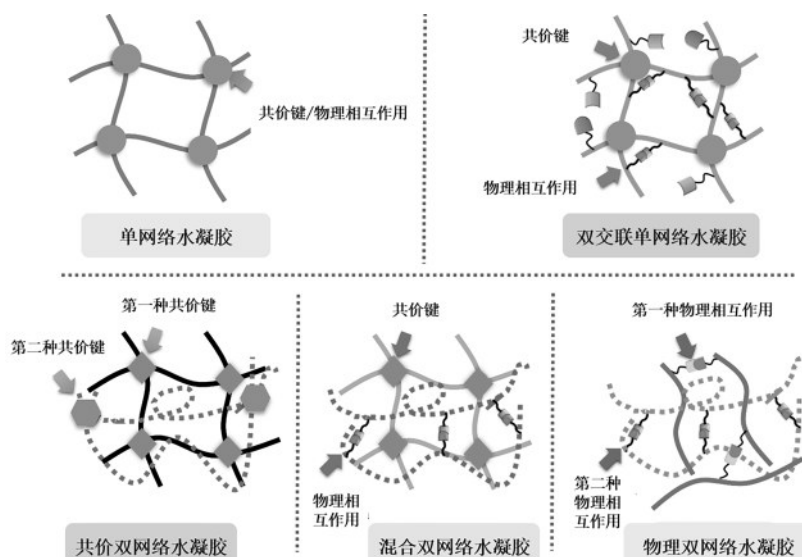


图2 不同类型水凝胶示意图

Fig. 2 Schematic diagram of different types of hydrogels

究官能团种类、交联密度、网络电荷等因素对吸附容量、选择性和动力学的影响,为后续复杂网络体系的设计提供理论依据。在复杂卤水环境中,SN水凝胶在结构稳定性和机械强度方面存在固有局限,这也正是发展复杂网络结构的必要性所在。

1.2 互穿网络(IPN)

与SN水凝胶相比,互穿网络水凝胶(Interpenetrating Polymer Network, IPN)由两种或多种聚合物网络彼此缠绕、贯穿而形成^[32]。不同网络间的协同效应使其展现出更优异的综合性能,不仅提升了材料的力学性能,也拓展了功能特性。IPN制备方法主要包括顺序合成和同步合成两种策略^[33],可细分为完全互穿网络(Full Interpenetrating Polymer Networks, FIPN)与半互穿网络(Semi-Interpenetrating Network, SIPN)(图3)^[34]。FIPN是指两种或多种聚合物网络高度交织,形成连续完整的三维网络结构。在此结构中,各网络在空间上高度缠结并相互贯穿,从而提升力学与化学稳定性。SIPN作为IPN的特殊形式,其特征为一种网络为交联结构,另一种呈线性非交联状态。SIPN水凝胶的制备通常采用顺序法,先制备单一交联网络,再在其中聚合生成线性非交联聚合物^[35]。其综合性能介于SN水凝胶与FIPN水凝胶之间,既提供一定力学支撑,又具备较好的功能可设计性。

从结构—性能关系来看,FIPN水凝胶由两套或多套交联网络相互贯穿并高度缠结,形成更为致密稳定的三维骨架,通常表现出更高的机械强度与长

期结构稳定性。SIPN水凝胶中一种网络发生化学交联,使其在保持整体结构完整性的基础上兼具更好的柔韧性、性能可调控性及对外界刺激的响应特征^[36]。总体而言,二者在力学强化与功能响应之间呈现不同侧重。通过调控网络组成、交联方式及功能化策略,均可实现纳米吸附剂的负载及离子传输通道的优化,从而为开发高性能锂吸附材料奠定基础。

1.3 双网络(DN)

与IPN水凝胶相比,双网络水凝胶(Double Network, DN)更强调两种网络在交联密度与力学行为上的不对称性。DN水凝胶是由两种不同性质的聚合物网络组成的互穿结构,通常第一网络交联致密且较脆,第二网络则具有延展性、弹性大且交联松散,填充于第一网络之中。2003年Gong等^[37]首次利用2-丙烯酸酰胺-2-甲基丙磺酸和丙烯酸酰胺构筑此类水凝胶,其力学性能显著提升:拉伸强度从0.05 MPa增至0.68 MPa,压缩强度从0.04 MPa增至17.2 MPa。DN水凝胶中两种性质不同的聚合物网络相互缠绕,根据交联方式的不同可分为多种类型(图4和表2)^[38]。其交联以共价键为主,可辅以物理交联,通过两种网络的协同作用形成稳定结构,既解决了传统水凝胶的力学缺陷,又可通过调控网络组成与交联方式赋予材料更多功能性。

DN水凝胶的三维互穿结构具有良好的可调控性,可通过改变交联密度或引入纳米材料来优化其孔隙率与孔径。亲水性高分子构成的网络能大量

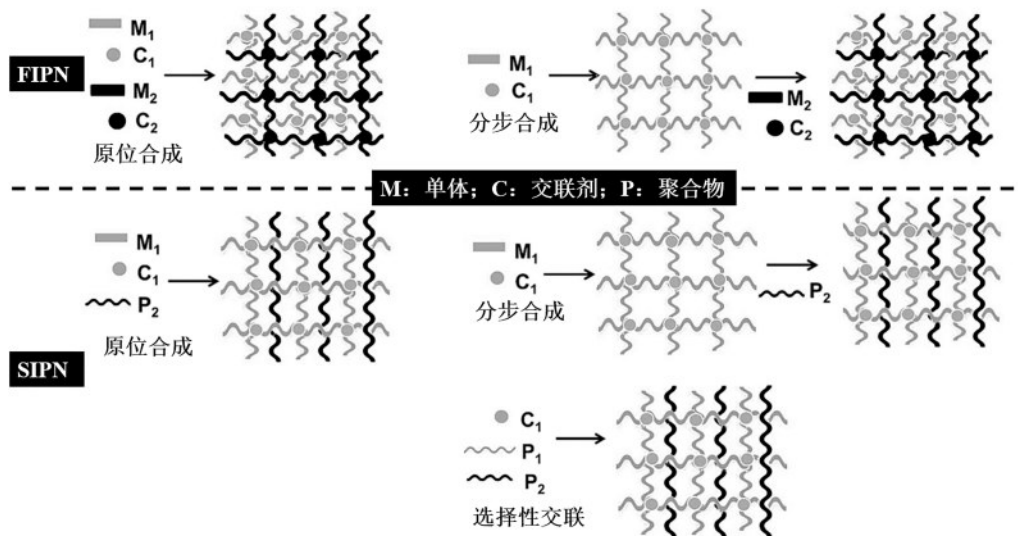


图3 SIPN/FIPN 合成路线示意图。M:单体;C:交联剂;P:聚合物

Fig. 3 Schematic representation of the synthesis of SIPN/FIPN. M: monomer; C: crosslinker; P: polymer

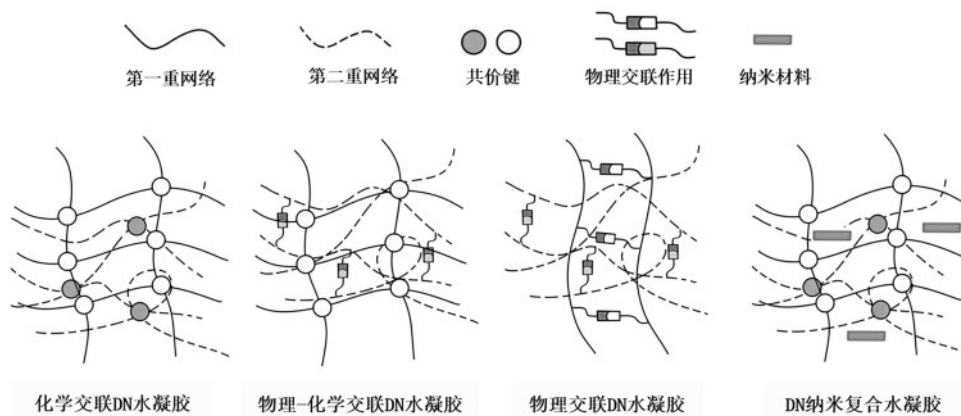


图4 基于不同交联方式的DN水凝胶示意图

Fig. 4 Illustration of DN hydrogels based on different cross-linking methods

表2 基于交联方式不同DN水凝胶的分类及结构特征

Table 2 Classification of DN hydrogels based on different crosslinking methods and structural characteristics

构筑类型	主要交联机制	结构特点	参考文献
化学交联 DN 水凝胶	共价交联(永久共价或动态共价)	双网络均通过共价交联形成并相互贯穿,结构稳定,受力时第一网络可耗散能量	[39–40]
物理-化学交联 DN 水凝胶	共价交联+物理交联(氢键、配位键、离子缔合等)	由共价交联网络提供基本强度,物理交联网络提供可逆耗散与自恢复能力	[41–44]
物理交联 DN 水凝胶	非共价相互作用(氢键、静电作用、疏水缔合等)	两套网络均以非共价作用形成并互穿,动态可逆性强,受力时通过非共价作用重组实现能量耗散	[45–47]
DN 纳米复合水凝胶	有机网络(共价或物理交联)+无机纳米材料(MXene、氧化石墨烯、纳米纤维素)	纳米材料通过原位聚合嵌入双网络,纳米粒子可调控网络孔隙与界面作用	[48–49]

容纳含锂溶液,为锂离子提供充足的传输通道。延展性好的第二网络可抑制第一网络过度收缩,维持稳定的孔隙结构^[50],避免传质通道堵塞。DN 结构为功能基团的引入提供了双重载体与活性位点,既可

在网络中接枝锂选择性配体基团,通过配位作用特异性结合锂离子,又可负载纳米吸附材料,利用纳米材料的高比表面积与高选择性进一步强化吸附性能。在液态提锂过程中,水凝胶需承受吸附/洗脱

过程中的机械冲击以及高盐环境的影响。SN水凝胶在此条件下易破裂导致吸附剂流失,而DN水凝胶的刚性支撑与柔性缓冲的协同结构,可有效应对这一问题。

2 水凝胶基锂离子吸附剂

2.1 冠醚功能化水凝胶

1967年, Pedersen^[51]首次合成出冠醚类化合物,并发现这类大环多醚对碱金属及碱土金属具有配位作用,此后冠醚在金属离子提取领域得到广泛应用。冠醚是一类含环状醚结构的化合物,分子内存在由氧原子或其他杂原子构成的空腔,空腔尺寸可通过调整环上原子数量实现精准调控。冠醚与金属离子的结合遵循皮尔逊硬软酸碱原理^[52]:作为硬

碱的醚键氧原子,易与硬酸类的碱金属、碱土金属阳离子形成稳定配合物。当冠醚空腔与金属阳离子尺寸相近时,二者配位作用最强,生成的配合物稳定性也最高^[53]。基于此,研究者通过调控冠醚的供电子原子类型、环尺寸及取代基等,使其具备对锂离子的选择性识别能力^[54]。当空腔尺寸与 Li^+ (半径0.76 Å)匹配时,冠醚的氧原子可通过离子-偶极相互作用与 Li^+ 形成稳定配合物,其中12-冠-4的空腔尺寸与 Li^+ 高度匹配,能紧密包裹 Li^+ ;15-冠-5空腔稍大(半径0.85 Å),但通过结构微调引入苯环形成苯并15-冠-5,也可实现对 Li^+ 的高选择性结合。相比之下, Na^+ (半径1.02 Å)、 K^+ (半径1.38 Å)等其他碱金属离子因尺寸不匹配,难以与冠醚形成稳定配合物,这正是冠醚实现锂选择性分离的基础^[55]。

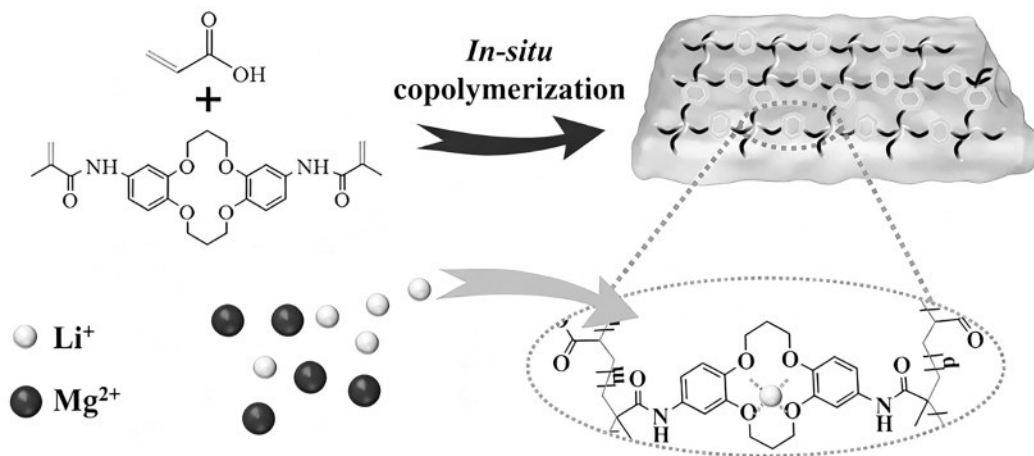


图5 冠醚功能化水凝胶MDB14C4-PAA的合成及其对 Li^+ 的选择性吸附示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the synthesis of crown ether-functionalized hydrogel MDB14C4-PAA and its selective adsorption toward Li^+

刘思琪等^[56]通过射线辐照引发丙烯酸12-冠-4醚酯(V12C4)与丙烯酰胺(AM)共聚及交联反应,制备了含冠醚基团的PAM-12C4水凝胶,对 Li^+ 表现出明显的选择性响应。Liu等^[57]将4-丙烯酰胺二苯并-18-冠-6(CE)作为共聚单体引入传统聚N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)体系,合成了一种兼具温度敏感性与离子识别特性的水凝胶P(NIPAM-co-CE),利用冠醚单元对锂离子的选择性配位能力,赋予材料双重响应特性。针对盐湖卤水等高镁锂比复杂体系, Li^+ 等^[58]采用原位共聚合法制备了冠醚功能化的聚丙烯酸水凝胶(MDB14C4-PAA,图5), Li^+ 吸附量为 $5.50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 分离因子达5.23。通过核磁共振波谱、DFT计算和分子动力学模拟,验证了冠醚环内氧原子与 Li^+ 之间的配位作用,揭示了

MDB14C4-PAA水凝胶对 Li^+ 优异选择性的结构基础。Knapik等^[59]以将2-羟甲基-12-冠-4和羟基二苯并-14-冠-4为冠醚配体接枝到氧化石墨烯,合成了冠醚功能化的氧化石墨烯,并用于制备壳聚糖-聚乙烯醇复合材料,有效提高了在高盐油田卤水中的提锂性能。将冠醚单元引入水凝胶体系,不仅保留了冠醚对锂离子的高选择性配位能力,还结合了水凝胶的可调控溶胀行为,为高效可持续的锂提取提供了新思路。

2.2 氟功能化水凝胶

氟元素具有最高的电负性和较小的原子半径,根据软硬酸碱理论,作为硬碱的氟离子与作为硬酸的锂离子之间存在天然的强亲和力。基于这一特性,将含氟基团引入水凝胶中,可利用氟与锂的特

异性相互作用实现对锂的高效捕获^[60]。在水凝胶的三维亲水网络中构建可调的传输通道与功能性作用位点,而且水凝胶的溶胀行为、网络结构及力学稳定性可通过交联方式与复合策略进行优化,有利于提升吸附容量、选择性与循环使用性能,使水凝

胶成为负载氟功能位点的理想载体。这种 F^- 与 Li^+ 之间的相互作用显著强于与其他竞争离子(如 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+})的作用,这赋予了氟功能化水凝胶对锂离子高选择性,使其能够从多种离子共存的复杂溶液中精准捕获锂离子。

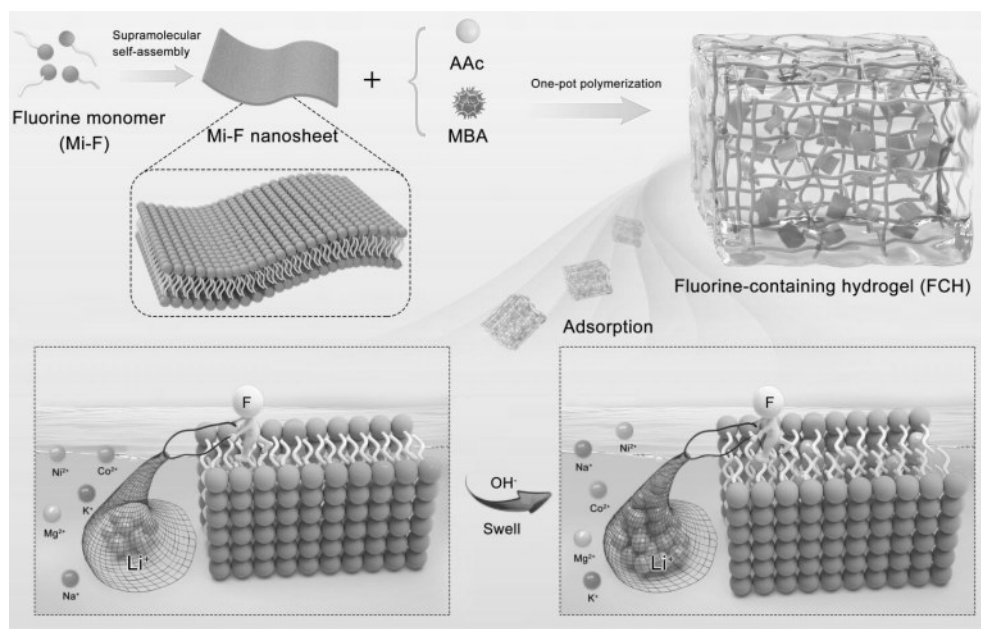


图6 FCH的制备及其锂提取示意图^[18]

Fig. 6 Schematic illustration of the fabrication of FCH and its lithium extraction^[18]

Yang等^[18]构筑了含氟超分子纳米容器交联水凝胶(FCH,图6),该材料由含氟单体、丙烯酸及少量化学交联剂一锅法聚合制备,展现出较高的 Li^+ 吸附容量与选择性,吸附容量达 $122.30\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,在实际废水条件下, Li^+/Na^+ 分离系数达153.72。FCH中含氟位点与 Li^+ 之间的特异性相互作用是其高吸附性能的关键,在连续处理实际含锂废水时, Li^+ 吸附容量达 $53.00\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,性能优于对比的商业吸附剂。Fang等^[61]合成了不同氟链长度的氟化水凝胶(F6、F9和F12),吸附结果表明,随着氟链长度增加, Li^+ 吸附容量由 $23.20\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加至 $65.30\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,离子传输系数也相应提高。其中,F12表现出最佳的锂离子选择性,在pH 6~7时吸附性能最佳,吸附容量超过 $40.00\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,循环使用10次后仍保持初始容量的85%以上。通过纳米气泡预富集处理,F12的吸附能力进一步提升,在 O_2 和空气处理后,吸附容量分别提升了19.07%和14.90%。

2.3 LISs复合水凝胶

LISs因稳定的晶体骨架与优异的离子选择性,被认为是液态锂资源高效提取的重要吸附材料之

一。LISs通常由前驱体经酸处理脱锂而得,常见前驱体包括锂锰氧化物(LMO,如 $LiMn_2O_4$ 、 $Li_4Mn_5O_{12}$)和锂钛氧化物(LTO,如 Li_2TiO_3 、 $Li_4Ti_5O_{12}$)^[62],分别对应锰系和钛系LISs(HMO和HTO)。在酸洗过程中,前驱体骨架中的 Li^+ 被 H^+ 置换,在晶体结构基本保持完整的情况下形成具有“模板记忆”效应的特异性空位。该空位可通过筛分效应实现对 Li^+ 的选择性识别与捕获。虽然 Mg^{2+} 半径与 Li^+ 相近($0.72\text{ vs }0.76\text{ \AA}$),但其水合能远高于 Li^+ ,因此LISs对 Mg^{2+} 的吸附能力较弱^[63]。正是离子半径筛分与水合能差异的双重机制,赋予了LISs对 Li^+ 的特异性吸附能力。

如图7所示^[64],尖晶石型 $LiMn_2O_4$ 中氧原子呈立方紧密堆积,锰和锂离子分别占据八面体与四面体间隙,形成有利于 Li^+ 迁移的三维扩散通道^[64]。而层状结构 Li_2TiO_3 则由锂离子层与金属氧化物层交替堆叠而成,具有扩散路径短的结构优势^[65]。尽管LISs拥有优异的选择性与吸附容量,但粉末状形态在实际应用中面临多重挑战:颗粒团聚导致活性位点掩蔽,机械强度较低,在流动体系中易流失且难以回收,不仅造成材料浪费,还可能引发环境风险。

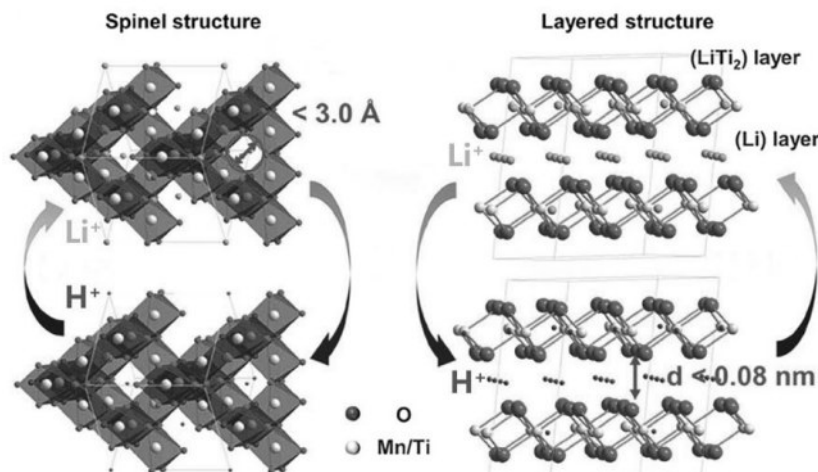


图7 LiMn_2O_4 (左)与 Li_2TiO_3 (右)的晶体结构,其中 Li^+ 在匹配的晶格孔隙与层间进行传输并结合^[14]

Fig. 7 Crystal structures of LiMn_2O_4 (left) and Li_2TiO_3 (right), where Li^+ is transported and bound in size-matched lattice pores and interlayer regions^[14]

将 LISs 与水凝胶复合是克服上述问题的有效策略。水凝胶的三维网络能够有效固定 LISs 颗粒,抑制其流失,同时易于循环使用。水凝胶的亲水溶胀特性可促进 LISs 暴露更多活性位点,从而提升 Li^+ 吸附容量^[66-67]。因此,构筑 LISs 复合水凝胶,有望兼具高效吸附、高选择性、长循环寿命与易回收等优势。

Zhang 等^[68]通过自由基聚合制备了 HTO-聚乙烯醇/聚丙烯酰胺(PVA/PAM)复合水凝胶(图8),在 pH 12 时吸附容量达 $31.31 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,相较于 HTO 粉末提升 40%。Li 等^[69]引入聚多巴胺(PDA)作为界面改性剂,通过极性官能团增强 HMO 与纤维素三乙酸酯基体的结合,使 Li^+ 扩散效率提升 3 倍。针对 LISs 吸

附释放 H^+ 导致溶液 pH 下降的问题,Liu 等^[70]设计了柠檬酸交联负载 HTO 的季铵化羧甲基纤维素(CMC)复合水凝胶,其中季铵盐基团预存储 OH^- ,作为原位 pH 缓冲剂中和吸附释放的 H^+ 。Meng 等^[71]构建了 $\lambda\text{-MnO}_2\text{@IG}$ 水凝胶,其中 $\lambda\text{-MnO}_2$ 纳米颗粒兼具吸附与结构调控双重功能,在 pH 8.3 的海水模拟液中吸附容量达 $20.60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Xiao 等^[72]采用反相悬浮聚合法制备了粒径 0.3 - 0.7 mm 的 PAM - MnO_2 水凝胶颗粒,在含多价竞争离子的溶液中吸附容量为 $18.60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。上述研究表明,水凝胶的亲水网络可显著提升吸附速率和吸附容量。

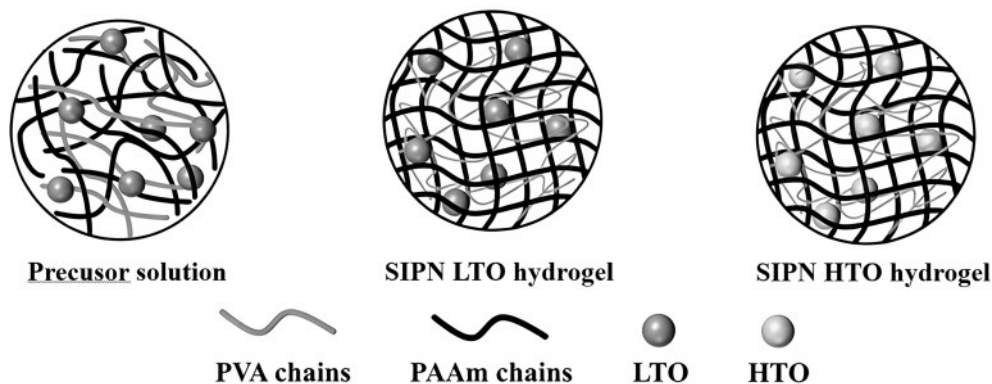
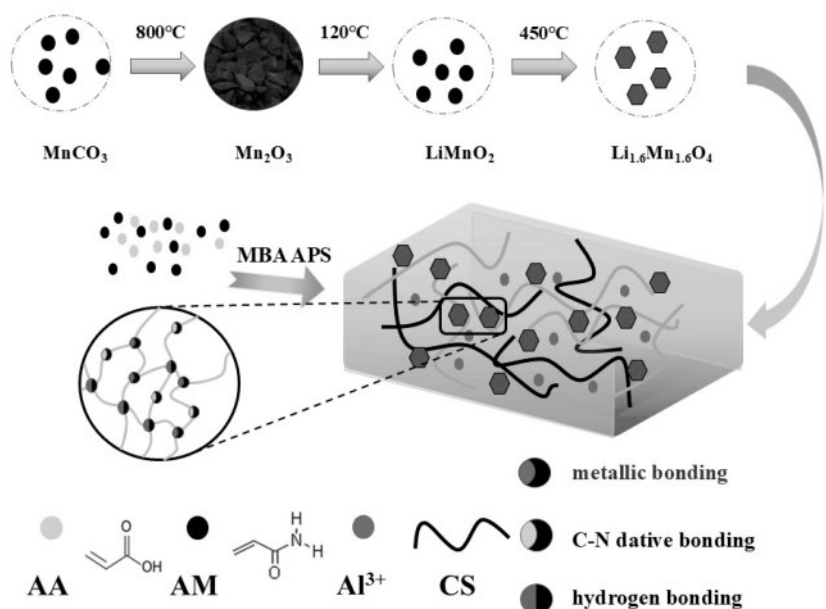


图8 HTO-PVA/PAAm 合成示意图

Fig. 8 Schematic illustration of the synthesis of HTO-PVA/PAAm

Zhang 等^[73]进一步通过 Al^{3+} 掺杂改性 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, 并将其与壳聚糖-丙烯酸-丙烯酰胺水凝胶复合(PASA, 图9),使材料拉伸强度提升至 0.19 MPa, 锰

溶出率抑制在 0.42% 以下,循环稳定性较粉末状 LISs 提升 25%。Jiang 等^[74]合成了钇掺杂 HTO(Y-HTO),并将其与氟化水凝胶(PVA/PFAA)复合,通

图9 PASA合成示意图^[73]Fig. 9 Schematic illustration of the synthesis of PASA^[73]

过稀土掺杂与水凝胶网络改性协同提锂。其中, PFAA的含氟链段促进 Li^+ 传输, PVA提供机械稳定性。复合材料在pH 10时 Li^+ 吸附容量达 $52.40 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环10次后保持率为89.5%, Ti溶出率仅为0.26%。除进行LISs掺杂改性外, 引入其他纳米功能材料也是实现复合水凝胶结构稳定性与吸附性能提升的有效途径。Krishnan等^[75]采用有机交联法构建了HTO-聚丙烯酰胺-石墨烯(HTO-PAM-CG)复合水凝胶。其中, 石墨烯作为纳米填料增强PAM网络稳定性, 并优化孔结构与交联密度。该材料的 Li^+ 吸附容量达 $42.50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 并可实现9次稳定循环使用。上述研究表明, 多组分协同作用是实现提锂性能突破的关键。

与此同时, LISs复合水凝胶的研究在材料优化基础上, 进一步与其他技术协同发展。Ma等^[76]使用壳聚糖凝胶负载 $\text{H}_{1.90}\text{Mn}_{1.52}\text{O}_4$ 形成复合材料CTS/L-HMO, 在高重力旋转填充床中对 Li^+ 的吸附容量达 $37.52 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 较固定床提升显著, 吸附速率提升33.33%。Cui等^[77]开发了HMT0-rGO/PAM水凝胶与吸附-电化学切换(Ads-ESIX)技术结合, 利用循环伏安实现可逆调控, 并在5次循环中获得79%的锂回收率。

近年来, 研究者还将LISs复合水凝胶与光热材料及界面蒸发结构相结合。Liu等^[78]将 MoS_2 与HMO嵌入PAM水凝胶, 实现了锂吸附浓缩与太阳能蒸发产淡水的协同效应, 在pH 12时 Li^+ 吸附容量达

$29.85 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Zhu等^[79]采用冷冻交联法结合NaCl牺牲模板法, 制备了HMO/石墨烯/PVA水凝胶(HGP), 其海绵状结构可充分暴露HMO活性位点, 而且石墨烯赋予光热转换能力。在1 sun光照下, HGP的温度较纯水高 6.9°C , 吸附容量达 $12.02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 是黑暗条件下的178%。Zhou等^[80]通过浸涂-交联法, 在棉布基底上制备了包含碳纳米管和HTO的复合薄膜, 并设计了垂直桥接结构抑制盐结晶积聚。在1 sun光照下, 蒸发诱导的锂富集作用使材料在5 h内的 Li^+ 吸附容量达 $50.10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Han等^[81]采用电子束辐照诱导交联法, 将石墨粉和HMO用PVA水凝胶包埋并固定到棉织物(CF)表面, 制备了光热织物吸附剂CF-G3-H4。材料局部温度提升至 45°C , 使 Li^+ 吸附速率较黑暗条件提高83%, 在光照30 min时, 锂去除率达55%, 吸附容量为 $15.71 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。He等^[82]将HMFO($\text{H}_{1.5}\text{MnFe}_2\text{O}_4$)与Janus离子选择性水凝胶/织物复合, 利用Janus结构的选择透过性与Donnan效应抑制盐离子向蒸发界面迁移, 在 $1 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ 下蒸发速率达 $2.93 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, Li^+ 吸附容量为 $879.40 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

受合欢花光响应开合特性的启发, Yu等^[83]通过原位交联结合离子交换策略, 将HMO分散于PVA/PAM互穿网络水凝胶中, 构建了仿生光热离子泵(APIP)。APIP在提锂过程中发生体积膨胀, 充分暴露内部活性位点, 同时聚合物对 Mn^{2+} 的配位作用有效抑制了锰溶损。在1.0 sun光照下, APIP的提锂速

率较黑暗条件提升2.9倍。受灵芝孢子释放机制的启发,Yang等^[84]构建了仿生太阳能蒸发提锂系统,由上层超疏水光热气凝胶、中层锂选择性ZIF-8/PSS复合膜和下层超亲水水凝胶组成。该系统将太阳能界面蒸发与筛分选择透过相结合,实现 Li^+ 优先透过, Mg^{2+} 等多价离子被截留,在1 sun下蒸发速率为 $2.98 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,能量效率为93.79%,24 h锂提取容量达 $1353.50 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 。上述研究表明,仿生设计与功能模块集成的策略,显著提升了材料的环境适应性,为液态锂资源的绿色高效提取提供了新思路。

2.4 LiAl-LDHs复合水凝胶

在层状双金属氢氧化物(LDHs)家族中,LiAl-LDHs具有独特的结构特征与应用优势^[85]。LiAl-LDHs的层板阳离子由 Li^+ 与 Al^{3+} 构成(图10),不同于

典型LDHs中常见的二价/三价($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$)组合,这种独特价态构型有利于晶格稳定。 Mg^{2+} 与 Li^+ 的离子半径相近^[86],使得 Li^+ 能够在不引起晶格畸变的前提下占据晶体八面体位点。相较于其他二价阳离子, Li^+ 可有效降低层间静电排斥作用^[87]。这种空间匹配与电荷平衡机制使LiAl-LDHs在温和条件下实现高效的吸附/解吸过程,并赋予其较低的溶解速率与较高的循环稳定性。LiAl-LDHs中阳离子的有序排布赋予其较高的层电荷密度。与传统LDHs中 M^{3+} 部分取代 M^{2+} 晶格位点的结构不同,在 $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ 框架中, Al^{3+} 占据八面体位点的三分之二, Li^+ 完全占据剩余位点,因此在吸附过程中存在大量可用活性位点^[88]。高电荷密度还进一步提升了离子交换能力,从而增强对 Li^+ 的富集性能。

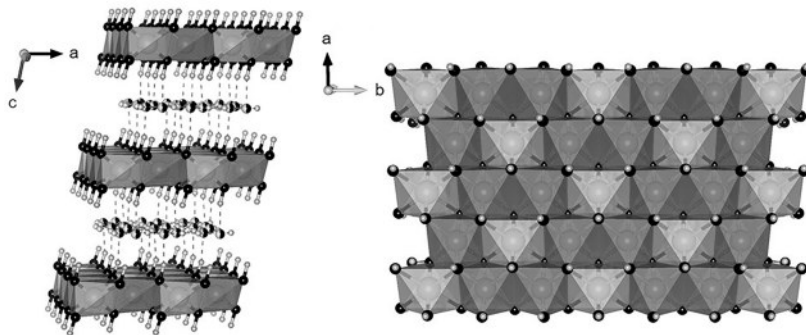


图10 LiAl-LDH($\text{Li}[\text{Al}(\text{OH})_3]_2\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的晶体结构^[87]

Fig.10 Crystal structure of LiAl-LDH ($\text{Li}[\text{Al}(\text{OH})_3]_2\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)^[87]

孟盖军等^[89]针对粉末状LiAl-LDHs在吸脱附过程中结构不稳定、易流失与难回收等问题,采用共沉淀法制备 Fe^{3+} 掺杂的LiAl-LDHs,并通过一步热聚合将其固定到石墨烯/海藻酸钠复合水凝胶中。该策略通过 Fe^{3+} 掺杂增强结构稳定性,并借助水凝胶载体实现了 Li^+ 的可循环选择性吸附。在pH 7.0条件下,该复合材料的 Li^+ 吸附容量达 $8.67 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Zhao等^[90]以 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ 比约102的模拟盐湖卤水为研究对象,采用壳聚糖作为高亲水黏结剂,通过交联造粒法制备了粒径为1–2 mm的LiAl-LDH/壳聚糖复合水凝胶颗粒。该方法工艺简便、成本较低且无需使用有机溶剂,实现了LDHs吸附剂的颗粒化,并可应用于固定床分离,为复杂卤水体系中锂的连续回收提供了可行技术路径。

2.5 MOFs复合水凝胶

MOFs是一类由金属离子与有机配体通过配位键自组装形成的具有周期性网络结构的结晶多孔

材料^[91]。MOFs具备开放的骨架结构、可调的孔径与孔形、较大的孔隙容积及相对规整的孔径分布,使其在吸附与分离领域展现出显著优势^[92]。然而,许多MOFs在亲水介质中稳定性不足,易发生骨架水解或结构坍塌,导致性能衰减。为提升其稳定性与实用性,研究者常将MOFs与功能性基质材料复合,构筑新型复合材料体系。水凝胶凭借其多孔结构、丰富的结合位点以及便于分离回收的形态优势,成为极具潜力的MOFs封装与固定载体,催生出一系列面向金属离子吸附与分离的MOFs复合水凝胶^[93]。

Park等^[94]以褐藻仿生结构为模型,制备了磷酸盐MOFs原位生长并嵌入海藻酸盐水凝胶的pMOF@Alg复合材料。通过调控交联金属离子 $\text{Cu}^{2+}/\text{Al}^{3+}$,可有效调控MOFs在水凝胶中的分布状态与限域效应,从而实现对 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 选择性的双向调节。实验表明,该体系在不同条件下可分别呈现锂选择性增强或镁选择性增强的趋势,为锂镁分离提供了新

的设计思路。Qiu等^[95]采用原位构筑复合膜的策略,在Kevlar芳纶纳米纤维水凝胶(KANF)基体内原位生长并嵌入PDDA季铵化改性的ZIF(QZIF),构建了QZIF@KANF#SPSF电驱动膜。该膜通过尺寸筛分与静电排斥的协同作用,有效抑制二价离子迁移,促进Li⁺的快速传输。在5 mA·cm⁻²电渗析条件下,该膜在Li⁺/Ni²⁺/Co²⁺/Mn²⁺混合体系中实现Li⁺渗透速率达0.45 mol·m⁻²·h⁻¹,且对Li⁺/Ni²⁺、Li⁺/Co²⁺和Li⁺/Mn²⁺的选择性分别达到13.8、12.2和10.5,展现出良好的工程适用性。MOFs通常可通过原位生长或直接混合等方法均匀引入水凝胶网络,这不仅可使复合材料获得薄膜、微球等可控形态,还赋予其良好的可回收性,使其在降低处理成本方面展现出显著的应用潜力。

2.6 MXene复合水凝胶

MXene作为一种新兴的二维过渡金属碳化物/氮化物材料^[96],因其优异的导电性、亲水性和丰富的表面官能团(如-F、=O、-OH等),在能源存储与分离领域受到广泛关注,并在吸附领域展现出应用潜力。二维材料具有独特的片层构造与原子级超薄特性,片层堆叠可形成具有有限域传输通道的层状结构,从而在纳米/亚纳米尺度上实现选择性传输与分离^[97]。除膜分离外,这类层状结构与表面官能团优势同样可赋予复合吸附材料优异的离子富集与传质效率。

Abdelrahman等^[98]开发了一种由磺化氧化石墨烯(GO)、Ti₃C₂T_x MXene与海藻酸钠构成的复合水凝胶吸附剂。其中,SGO的磺酸基可提供亲锂的带负电吸附位点,增强Li⁺的富集能力。Ti₃C₂T_x MXene的表面官能团则有助于Li⁺发生配位吸附。二者的协同作用使该水凝胶表现出优异的锂吸附性能,吸附容量达46.00 mg·g⁻¹,去除效率超过91.8%,且在混合盐体系中仍保持较高的吸附选择性与可再生性。MXene与聚合物构筑的三维多孔水凝胶体系,兼具MXene的高比表面积与导电性,以及水凝胶的柔性、溶胀性与离子传输通道优势,有望在盐湖卤水、海水等低浓度锂资源提取中进一步提升吸附性能。

2.7 其他

除上述材料体系外,在未引入功能基团的条件下,通过对水凝胶进行空间梯度结构设计,同样可提升低浓度体系中的锂离子富集能力。Song等^[99]采用紫外光诱导自由基共聚合法制备了梯度P(MAA-AM)水凝胶,通过优化梯度结构以提高锂离子选择

性。在1 mg·L⁻¹的锂溶液中,其富集效率达75%。经Na₂SO₄调节后,该水凝胶的选择性系数进一步提升,Li⁺/Na⁺为5.1,Li⁺/Ca²⁺为10.23,4次循环后效率保持为63%,展现出良好的循环稳定性及pH响应性吸附/解吸性能。Mirmohammadi等^[100]设计了由AMPS-NIPAM(阴离子网络)与DMPAA-NIPAM(阳离子网络)构成的双组分热响应阴离子-阳离子水凝胶网络,通过温度响应行为和质子化-去质子化动力学提高了锂离子的回收效率。阳离子网络的引入使锂离子吸附效率较原有体系提高75%,脱附效率提高超过540%。相较于强酸性基团,弱酸性羧基更易调控吸附过程并促进解吸,从而优化锂离子回收过程。在未使用LISs的情况下,Zhou等^[101]通过化学氧化聚合法将聚吡咯改性埃洛石纳米管复合于聚乙烯醇中,制备出多功能光热水凝胶蒸发器,将太阳能界面蒸发与埃洛石纳米管吸附体系结合。该材料蒸发速率达2.97 kg·m⁻²·h⁻¹,能量转化效率为93.2%,Li⁺去除率达84.15%,吸附容量达168 mg·g⁻¹,同样实现了蒸发浓缩与提锂的协同强化。

基于以上研究进展,表3系统归纳了各类吸附剂的主功能位点、结构特征、吸附条件、吸附容量以及分离系数等关键参数,可直观体现不同材料体系在锂资源提取中的综合性能。

3 结论与展望

随着新能源产业快速发展,盐湖卤水、海水及含锂废液等液态锂资源的开发需求不断提升,构建高选择性、高容量、可循环、易回收的水凝胶基锂吸附材料体系已成为锂资源绿色高效利用的重要方向。水凝胶材料因具有三维多孔网络、高含水率、可设计的化学结构和良好的传质性能,为液态提锂提供了新的材料路径。近年来,围绕水凝胶网络结构调控及其与功能组分的复合构筑,含冠醚、氟、LISs、LiAl-LDHs、MOFs和MXene等水凝胶基锂吸附材料的研究取得了重要进展。

水凝胶基锂吸附剂在锂离子识别、吸附速率、吸附容量和可再生性等方面展现出显著潜力。其中,LISs复合水凝胶兼具晶格筛分作用与凝胶固定化优势,是当前较具应用前景的体系之一。随着光热响应、仿生结构和刺激响应等设计策略的引入,水凝胶基锂吸附材料正逐步向高效化、功能化和集成化方向发展。尽管水凝胶基锂吸附材料具有诸

表3 不同水凝胶基锂吸附材料的结构特征及吸附性能

Table 3 Structural characteristics and adsorption performance of different hydrogel-based lithium adsorbents									
代表材料	主功能位点	主功能位点结构特征	吸附条件			吸附容量(mg·g ⁻¹)	分离系数		文献
			Li ⁺ 浓度(mg·L ⁻¹)	pH	温度(°C)		Li ⁺ /Mg ²⁺	Li ⁺ /Na ⁺	
MDB14C4-PAA	冠醚	环状空腔,分级孔结构	35	7	25	5.5	5.23	7.48	[58]
FCH	氟	二维纳米片	35	12	25	122.3	—	153.72	[18]
35% HTO-PVA/PAAm	LISs	层状结构	100	12	25	31.31	941.30	298.48	[68]
λ-MnO ₂ @IG	LISs	尖晶石结构	100	11	25	23.25	1538.46	8421.05	[71]
LiAlFe-LDH/GBs	LiAl-LDHs	层间插层结构	100	7	45	8.67	8.3	15.0	[89]
QZIF@KANF#SPSF	MOFs	二维叶状结构	3470	2	—	—	—	1.16	[95]
IL/SGO-MX-AG	MXene	二维层状结构	50	—	24	43.71	40.00	60.12	[98]
PPy@HNTs/PVA	埃洛石	中空管状结构	2000	—	25	179.1	—	—	[101]
P(MAA-AM)	聚合物	三维网络	10	—	—	—	6.00	5.11	[99]

多优势,但其产业化应用仍处于发展阶段,距离复杂盐湖卤水、海水和工业废液中的规模化应用仍存在若干瓶颈:

(1)复杂体系中的锂选择性仍需进一步提高。高镁锂比盐湖卤水及多离子共存体系中,竞争离子对Li⁺选择性分离影响显著,现有材料在低锂浓度、高干扰条件下仍存在选择性不足的问题。

(2)吸附容量、吸附速率与结构稳定性之间难以兼顾。提高活性位点密度虽有利于增强吸附能力,但也可能导致传质受限、网络致密和力学性能下降,成型后还常伴随容量衰减。

(3)功能组分与水凝胶基体之间的界面作用机制尚不清晰。对于无机颗粒在网络中的分散状态、活性位点暴露方式以及吸附/解吸过程中的结构演变规律,仍缺乏系统认识。

(4)再生性能与长期循环稳定性有待提升。水凝胶溶胀后机械强度较差,部分材料在循环过程中存在功能位点流失、无机组分溶出等问题,且一些体系依赖酸碱试剂调控,增加了成本和环境负担。

(5)工程放大与实际应用研究不足。当前研究多集中于实验室条件和模拟体系,在真实盐湖卤水、海水及工业废液中的长期稳定运行、连续化分离和规模制备方面仍需进一步探索。

未来,水凝胶基锂吸附材料应聚焦高选择性识别、高稳定性网络构筑、低能耗再生及可连续运行等方向开展深入研究。在功能结构设计层面,可将锂离子特异性识别单元引入水凝胶网络,并通过调控交联密度、孔径分布和溶胀特性等构筑多级孔道结构,与功能负载组分构建强协同吸附体系,兼顾

高吸附容量、优异选择性和良好机械稳定性。在性能评价层面,需系统考量吸附容量、吸附速率、分离系数、再生效率、循环稳定性等关键指标。同时可开发温度、光等刺激响应型水凝胶,实现温和条件下Li⁺可控解吸与吸附剂再生,有效规避传统酸洗再生方式造成的材料结构破坏与环境污染问题。此外,应注重实际应用研究,在真实盐湖卤水、地热水及废旧电池浸出液等复杂体系中系统验证材料的环境适配性与实际应用性能。综上,水凝胶基锂吸附材料有望在复杂液态锂资源的绿色高效提取中展现广阔的应用前景。

参考文献

[1] 盛涛,王武名,代定,等. 刚果(金)马诺诺含锂尾矿特征及锂资源回收评价[J]. 中国矿业, 2025, 34(10): 226-233.
Sheng T, Wang W M, Dai D, et al. Characteristics of lithium tailings and evaluation of lithium resource recovery in Manono, DRC[J]. China Mining Magazine, 2025, 34(10): 226-233.

[2] Li Z H, Wang C Y, Chen J. Supply and demand of lithium in China based on dynamic material flow analysis[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2024, 203: 114786.

[3] 郭宇,于刚强,陈标华. 废锂离子电池的冶金回收工艺研究进展[J]. 北京工业大学学报, 2024, 50(2): 230-245.
Guo Y, Yu G Q, Chen B H. Research progress on metallurgical recovery process of waste lithium batteries[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2024, 50(2): 230-245.

[4] Attia P M, Moch E, Herring P K. Challenges and opportunities for high-quality battery production at scale[J]. Nature Communications, 2025, 16: 611.

[5] 张照志,潘昭帅,车东. 基于中国锂矿床及资源特征的2024—2035年锂供需形势分析[J]. 中国矿业, 2024, 33(6): 26-44.
Zhang Z Z, Pan Z S, Che D. Analysis of lithium supply and demand situation based on lithium deposits and resources characteristics from 2024 to 2035, China[J]. China Mining

- Magazine, 2024, **33**(6): 26–44.
- [6] 文佳豪, 代鸿章, 陈翠华, 等. 中国锂资源供需现状与资源保障程度研究[J]. 地质通报, 2025, **44**(2~3): 245–258.
- Wen J H, Dai H Z, Chen C H, et al. The supply and demand status and resource guarantee degree of lithium in China[J]. Geological Bulletin of China, 2025, **44**(2~3): 245–258.
- [7] Wang X L, Ding T, Zheng M P, et al. Lithium extraction from oil and gas produced water: resource characteristics, technological challenges and future perspectives[J]. Water Research, 2026, **294**: 125546.
- [8] Darling S B. The brine of the times[J]. Science, 2024, **385**(6716): 1421–1422.
- [9] 黄豪擎, 郭游, 路生全, 等. 卤水型锂矿开发利用前景: 理论与技术与可持续发展路径[J]. 世界有色金属, 2025(18): 225–228.
- Huang H Q, Guo Y, Lu S Q, et al. Prospects for the development and utilization of brine-type lithium deposits: theories, technologies, and sustainable development pathways[J]. World Nonferrous Metals, 2025(18): 225–228.
- [10] 齐涛, 苏慧, 周彬彬, 等. 盐湖卤水提锂技术进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2026(4): 724–742.
- Qi T, Su H, Zhou B B, et al. Progress in lithium extraction technologies from salt lake brines[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2026(4): 724–742.
- [11] 代玉, 杨凯华, 伍淑敏, 等. 吸附法盐湖提锂的研究进展与挑战[J]. 稀有金属与硬质合金, 2025, **53**(6): 29–40.
- Dai Y, Yang K H, Wu S M, et al. Research progress and challenges of lithium extraction from salt lake by adsorption method[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2025, **53**(6): 29–40.
- [12] 李露, 马来波, 王亮, 等. 锂资源回收技术研究进展[J]. 盐科学与化工, 2025, **54**(11): 17–20.
- Li L, Ma L B, Wang L, et al. Research progress of lithium resource recycling technology[J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2025, **54**(11): 17–20.
- [13] Shi C L, Jing Y, Jia Y Z. Solvent extraction of lithium ions by tri-*n*-butyl phosphate using a room temperature ionic liquid[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, **215**: 640–646.
- [14] Hu H Q, Guo X S, Yang L M, et al. Adsorption materials toward highly-efficient lithium extraction from non-conventional lithium sources[J]. Advanced Materials, 2025, **37**(38): 2506055.
- [15] Limjoco L A, Nisola G M, Lawagon C P, et al. H_2TiO_3 composite adsorbent foam for efficient and continuous recovery of Li^+ from liquid resources[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, **504**: 267–279.
- [16] Li J, Luo Q L, Dong M Z, et al. Synthesis of granulated Li/Al-LDHs adsorbent and application for recovery of Li from synthetic and real salt lake brines[J]. Hydrometallurgy, 2022, **209**: 105828.
- [17] Oral I, Abetz V. A highly selective polymer material using benzo-9-crown-3 for the extraction of lithium in presence of other interfering alkali metal ions[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2021, **42**(9): 2000746.
- [18] Yang L M, Tu Y Y, Li H Y, et al. Fluorine-rich supramolecular nano-container crosslinked hydrogel for lithium extraction with super-high capacity and extreme selectivity[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, **62**(38): e202308702.
- [19] Hou J, Zhang H C, Thornton A W, et al. Lithium extraction by emerging metal-organic framework-based membranes[J]. Advanced Functional Materials, 2021, **31**(46): 2105991.
- [20] Wu Y N, Jia M M, Li S M, et al. Positively charged $Ti_3C_2T_x$ membrane for enhanced Li^+/Mg^{2+} sieving[J]. Journal of Membrane Science, 2025, **717**: 123604.
- [21] Xu X, Chen Y M, Wan P Y, et al. Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves[J]. Progress in Materials Science, 2016, **84**: 276–313.
- [22] Orooji Y, Nezafat Z, Nasrollahzadeh M, et al. Recent advances in nanomaterial development for lithium ion-sieving technologies[J]. Desalination, 2022, **529**: 115624.
- [23] Zhang G T, Hai C X, Zhou Y, et al. Synthesis and performance estimation of a granulated PVC/PAN-lithium ion-sieve for Li^+ recovery from brine[J]. Separation and Purification Technology, 2023, **305**: 122431.
- [24] Sun D S, Meng M J, Yin Y J, et al. Highly selective, regenerated ion-sieve microfiltration porous membrane for targeted separation of Li^+ [J]. Journal of Porous Materials, 2016, **23**(6): 1411–1419.
- [25] 段皓月. $MnO_2 \cdot 0.5H_2O$ 型锂离子筛的制备和成型[D]. 上海: 上海师范大学, 2020.
- Duan H Y. Preparation and forming of $MnO_2 \cdot 0.5H_2O$ lithium ion-sieve[D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2020.
- [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.
- [27] Liu J J, Qu S X, Suo Z G, et al. Functional hydrogel coatings[J]. National Science Review, 2021, **8**(2): nwa254.
- [28] 刘旭, 李杨可欣, 杜黎, 等. 水凝胶的制备及仿生设计在能源领域应用的研究进展[J]. 应用化学, 2022, **39**(1): 35–54.
- Liu X, Li Y K X, Du L, et al. Bio-inspired hydrogels: synthesis, bionic design and applications in the field of energy storage and conversion[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2022, **39**(1): 35–54.
- [29] Xu X W, Jerca V V, Hoogenboom R. Bioinspired double network hydrogels: from covalent double network hydrogels via hybrid double network hydrogels to physical double network hydrogels[J]. Materials Horizons, 2021, **8**(4): 1173–1188.
- [30] Szapak A, Auzély-Velty R. Hyaluronic acid single-network hydrogel with high stretchable and elastic properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, **320**: 121212.
- [31] 陈庆龙. 抗干抗冻高应变水凝胶的制备与应变传感性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2024.
- Chen Q L. Preparation and strain sensing performance study of anti-drying, anti-freezing, high-strain hydrogels[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2024.
- [32] 秦绪平. 微凝胶复合高强度水凝胶的制备及性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2011.
- Qin X P. Preparation and properties of microgel composite hydrogels with high mechanical strength[D]. Jinan: Shandong University, 2011.
- [33] 梅晶, 刘改华, 张堃, 等. 互穿网络结构 PMMA 共混体系研究进展[J]. 包装工程, 2020, **41**(19): 99–107.
- Mei J, Liu G H, Zhang K, et al. Research progress of interpenetrating network structure of PMMA blending system[J]. Packaging Engineering, 2020, **41**(19): 99–107.
- [34] Bongiovanni Abel S, Busatto C A, Karp F, et al. Weaving the next

- generation of (bio)materials: Semi-interpenetrated and interpenetrated polymeric networks for biomedical applications[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2023, **321**: 103026.
- [35] 张博, 张振, 江东. 单宁酸改性互穿网络水凝胶促进断裂跟腱术后的组织重塑[J]. *中国组织工程研究*, 2025, **29**(4): 721–729.
- Zhang B, Zhang Z, Jiang D. Tannic acid modified interpenetrating network hydrogel promotes tissue remodeling of ruptured Achilles tendon after surgery[J]. *Chinese Journal of Tissue Engineering Research*, 2025, **29**(4): 721–729.
- [36] 王晓飞. 基于动态可逆共价键与非共价键结合的自修复 IPN 水凝胶的制备与性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2018.
- Wang X F. Research on synthesis and properties of self-healing interpenetrating network hydrogels based on reversible covalent bonds and reversible non-covalent bonds[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2018.
- [37] Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, et al. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength[J]. *Advanced Materials*, 2003, **15**(14): 1155–1158.
- [38] 黎贵凤, 梁家玲, 郭世锐, 等. 双网络水凝胶的构筑及其在生物医药领域的应用[J]. *工程塑料应用*, 2024, **52**(12): 165–170.
- Li G F, Liang J L, Guo S R, et al. Construction of double network hydrogels and their application in biomedicine field[J]. *Engineering Plastics Application*, 2024, **52**(12): 165–170.
- [39] Wang Z J, Jiang J L, Mu Q F, et al. Azo-crosslinked double-network hydrogels enabling highly efficient mechanoradical generation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, **144**(7): 3154–3161.
- [40] Hua Y J, Xia H T, Jia L T, et al. Ultrafast, tough, and adhesive hydrogel based on hybrid photocrosslinking for articular cartilage repair in water-filled arthroscopy[J]. *Science Advances*, 2021, **7**(35): eabg0628.
- [41] Jiang F, Chi Z, Ding Y Y, et al. Wound dressing hydrogel of *Enteromorpha prolifera* polysaccharide – polyacrylamide composite: a facile transformation of marine blooming into biomedical material[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(12): 14530–14542.
- [42] Lei H, Zhao J, Ma X X, et al. Antibacterial dual network hydrogels for sensing and human health monitoring[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2021, **10**(21): 2101089.
- [43] Zhang J, Chen L D, Chen L Q, et al. Highly antifouling, biocompatible and tough double network hydrogel based on carboxybetaine-type zwitterionic polymer and alginate[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, **257**: 117627.
- [44] Tang L, Zhang D, Gong L, et al. Double-network physical cross-linking strategy to promote bulk mechanical and surface adhesive properties of hydrogels[J]. *Macromolecules*, 2019, **52**(24): 9512–9525.
- [45] He P, Guo R S, Hu K, et al. Tough and super-stretchable conductive double network hydrogels with multiple sensations and moisture-electric generation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **414**: 128726.
- [46] Ghosh T, Das A K. Dynamic boronate esters cross-linked guanosine hydrogels: a promising biomaterial for emergent applications[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, **488**: 215170.
- [47] Cui C, Shao C Y, Meng L, et al. High-strength, self-adhesive, and strain-sensitive chitosan/poly(acrylic acid) double-network nanocomposite hydrogels fabricated by salt-soaking strategy for flexible sensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(42): 39228–39237.
- [48] Zhu H J, Zheng J, Oh X Y, et al. Nanoarchitecture-integrated hydrogel systems toward therapeutic applications[J]. *ACS Nano*, 2023, **17**(9): 7953–7978.
- [49] Zhang Z Y, Hu Y, Ma H L, et al. MXene/gelatin/polyacrylamide nanocomposite double network hydrogel with improved mechanical and photothermal properties[J]. *Polymers*, 2022, **14**(23): 5247.
- [50] Liu J, Jiang L, He S R, et al. Recent progress in PNIPAM-based multi-responsive actuators: a mini-review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **433**: 133496.
- [51] 程倩. 冠醚改性壳聚糖复合材料的制备及其选择性吸附锂离子的研究[D]. 常州: 常州大学, 2021.
- Cheng Q. Study on the preparation of crown ether modified chitosan composites and the selective separation of lithium ion[D]. Changzhou: Changzhou University, 2021.
- [52] Izatt R M, Charles J. Pedersen's legacy to chemistry[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, **46**(9): 2380–2384.
- [53] Ali M, Ahmed I, Ramirez P, et al. Lithium ion recognition with nanofluidic diodes through host – guest complexation in confined geometries[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, **90**(11): 6820–6826.
- [54] Ma J G, Zhang Y P, Ouyang J X, et al. A facile preparation of dicyclohexano-18-crown-6 ether impregnated titanate nanotubes for strontium removal from acidic solution[J]. *Solid State Sciences*, 2019, **90**: 49–55.
- [55] Coman A G, Stavarache C, Paun A, et al. A novel profluorescent paramagnetic diaza-crown ether: synthesis, characterization and alkaline metal-ion complexation[J]. *RSC Advances*, 2019, **9**(11): 6078–6083.
- [56] 刘思琪, 曹鹏飞, 彭静, 等. 含冠醚基团水凝胶的辐射制备及其对锂离子的响应性能[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2017, **35**(4): 40–45.
- Liu S Q, Cao P F, Peng J, et al. Radiation synthesis of lithium-ion-response hydrogels based on crown ether[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2017, **35**(4): 40–45.
- [57] Liu X W, Zhu S, Wu S R, et al. Response behavior of ion-sensitive hydrogel based on crown ether[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, **417**: 140–145.
- [58] Li E Z, Yuan Y S, Li Z L, et al. Precise lithium extraction based on synergistic effect of water-rich 3D network in hydrogel and covalent grafted crown ether[J]. *Desalination*, 2026, **617**: 119411.
- [59] Knapik E, Rotko G, Piotrowski M, et al. Crown ether-grafted graphene oxide-based materials—synthesis, characterization and study of lithium adsorption from complex brine[J]. *Materials*, 2024, **17**(24): 6269.
- [60] Wu Y B, Wei Y, Guo X S, et al. Ultrahigh-selective lithium adsorption from low-quality lithium sources via oxygen-enhanced fluorine-lithium affinity[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2026, **227**: 108780.
- [61] Fang Z Y, Luo F, Fu K X, et al. Significance of fluorine chain-driven active sites for enhanced selective lithium recovery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, **36**(10): e18476.
- [62] Liu G, Zhao Z W, Ghahreman A. Novel approaches for lithium

- extraction from salt-lake brines: a review[J]. Hydrometallurgy, 2019, **187**: 81–100.
- [63] Li Y, Yang Z, Ma P H. Research progress on new types of H_2TiO_3 lithium-ion sieves: a review[J]. Metals, 2023, **13**(5): 977.
- [64] 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.
- [65] Liu M X, Wu D, Qin D L, et al. Spray-drying assisted layer-structured H_2TiO_3 ion sieve synthesis and lithium adsorption performance[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2022, **45**: 258–267.
- [66] Disu B, Rafati R, Sharifi Haddad A, et al. Maximizing lithium adsorption and selectivity on manganese-based ion sieves: effects of thermal treatment, acid content, and operating conditions[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2025, **64**(24): 11961–11980.
- [67] 侯旭东. 锂离子筛基纳米复合水凝胶界面结构调控与提锂研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2024.
- Hou X D. Interface structure regulation of lithium ion-sieve nanocomposite hydrogel for lithium extraction[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2024.
- [68] Zhang X S, Wu J X, He Y, et al. Porous polyvinyl alcohol/polyacrylamide hydrogels loaded with HTO lithium-ion sieves for highly rapid and efficient Li^+ extraction[J]. Desalination, 2024, **580**: 117587.
- [69] Li C W, Zhan H L, Qiao Y J, et al. Constructing porous hydrophilic HMO/CTA@PDA composite hydrogel for super-high and ultrafast extraction of lithium ions[J]. Desalination, 2025, **593**: 118216.
- [70] Liu S K, Cao C L, Li H L, et al. *In-situ* pH regulation of biomass-based hydrogel composite: a green approach to efficient lithium ion capture from salt lake brine[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **523**: 168426.
- [71] Meng Z X, Wang M L, Cao X, et al. Highly flexible interconnected Li^+ ion-sieve porous hydrogels with self-regulating nanonetwork structure for marine lithium recovery[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, **445**: 136780.
- [72] Xiao J L, Sun S Y, Song X F, et al. Lithium ion recovery from brine using granulated polyacrylamide - MnO_2 ion-sieve[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **279**: 659–666.
- [73] Zhang Y J, Wang Y, Guo L, et al. Lithium-ion-sieve hydrogel based on aluminum doping with high stretchability, strong adsorption capacity and low dissolution loss[J]. Gels, 2024, **10** (11): 710.
- [74] Jiang Y M, Liu R R, Liu M J, et al. Yttrium doping Li^+ ion-sieve porous fluorinated hydrogel adsorbents for enhanced selective lithium recovery[J]. Separation and Purification Technology, 2025, **377**: 134442.
- [75] Krishnan M R, Alsharaeh E H. Efficient lithium-ion recovery using selective organically crosslinked HTO-polyacrylamide-graphene nanocomposite hydrogels[J]. Cell Reports Physical Science, 2025, **6**(12): 102984.
- [76] Ma Y, Liu Y Z, Li J Y, et al. Performance study of lithium ion sieve composite in high gravity for Li^+ adsorption[J]. Chemical Engineering and Processing – Process Intensification, 2025, **208**: 110079.
- [77] Cui J S, Xu H X, Ding Y F, et al. Recovery of lithium using $\text{H}_4\text{Mn}_{3.5}\text{Ti}_{1.5}\text{O}_{12}$ /reduced graphene oxide/polyacrylamide composite hydrogel from brine by Ads-ESIX process[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2022, **44**: 20–28.
- [78] Liu B W, Yang Y W, Zhou M, et al. Solar-driven dual-functional adsorvaporator enabling efficient lithium concentration and freshwater generation with life cycle assessment evaluation[J]. Small, 2025, **21**(32): 2505347.
- [79] Zhu Z Z, Li H Y, Wang Z Q, et al. Synergistic photothermal-adsorption of porous hydrogel system for simultaneous Li^+ extraction and interface evaporation[J]. Chemical Engineering Science, 2025, **318**: 122145.
- [80] Zhou Z K, Wang H N, Li Q Q, et al. Solar-driven pump for simultaneous lithium capture and freshwater generation from salt-lake brine[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2026, **254**: 299–306.
- [81] Han Z H, Qi S M, Fu M T, et al. A scalable route to constructing hydrogel-encapsulated lithium-ion sieves-based photothermal fabric adsorbent for solar-enhanced lithium extraction from seawater[J]. Advanced Functional Materials, 2025, **35**(25): 2422901.
- [82] He H B, Ma Y, Zhu Q K, et al. Solar-driven janus fabric evaporator: efficient desalination and selective lithium enrichment [J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **519**: 165433.
- [83] Yu Z, Mao Z Y, Guo S, et al. Adsorption-responsive bionic photothermal ion pump for reversible seawater lithium extraction [J]. Nature Communications, 2025, **16**: 8825.
- [84] Yang G Y, Yin Z Z, Han X Y, et al. A scalable, bionic gemini-structured solar evaporator enabling ultrahigh-efficiency and selective lithium extraction[J]. Advanced Functional Materials, 2026, **36**(26): e27626.
- [85] Wang X Y, Ma B, Liu L N, et al. The recent advances and modification strategies of Li/Al-LDHs toward lithium extraction [J]. Desalination, 2026, **618**: 119499.
- [86] Thiel J P, Chiang C K, Poeppelmeier K R. Structure of lithium aluminum hydroxide dihydrate ($\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)[J]. Chemistry of Materials, 1993, **5**(3): 297–304.
- [87] Graham T R, Hu J Z, Zhang X, et al. Unraveling gibbsite transformation pathways into LiAl-LDH in concentrated lithium hydroxide[J]. Inorganic Chemistry, 2019, **58**(18): 12385–12394.
- [88] Stepanova L N, Belskaya O B, Vasilevich A V, et al. The study of structural, textural and basic properties of MgAl- and LiAl-LDH prepared by mechanochemical method[J]. Catalysis Today, 2020, **357**: 638–645.
- [89] 孟盖军, 黄安, 方明, 等. LiAlFe-LDH/石墨烯/海藻酸钠复合水凝胶的制备及锂吸附性能研究[J]. 化工新型材料, 2022, **50**(5): 118–125.
- Meng G J, Huang A, Fang M, et al. Preparation and adsorption performance of LiAlFe-LDH/graphene/sodium alginate composite hydrogel on Li^+ [J]. New Chemical Materials, 2022, **50**(5): 118–125.
- [90] Zhao L Q, Zhang X J, Liu K Y, et al. Convenient synthesis of granulated Li/Al-layered double hydroxides/chitosan composite adsorbents for lithium extraction from simulated brine with a high $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ ratio[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **501**: 157780.
- [91] Miao Q S, Jiang L R, Yang J, et al. MOF/hydrogel composite-based adsorbents for water treatment: a review[J]. Journal of Water

- Process Engineering, 2022, **50**: 103348.
- [92] Yilmaz G, Peh S B, Zhao D, et al. Atomic- and molecular-level design of functional metal-organic frameworks (MOFs) and derivatives for energy and environmental applications[J]. Advanced Science, 2019, **6**(21): 1901129.
- [93] Ma S H, Yu B, Pei X W, et al. Structural hydrogels[J]. Polymer, 2016, **98**: 516-535.
- [94] Park S H, Kim K, Lim J H, et al. Selective lithium and magnesium adsorption by phosphonate metal-organic framework-incorporated alginate hydrogel inspired from lithium adsorption characteristics of brown algae[J]. Separation and Purification Technology, 2019, **212**: 611-618.
- [95] Qiu Y B, Gao Y D, Liu J R, et al. In-situ construction of ZIF-embedded hydrogel electro-driven membranes for lithium selectivity[J]. Journal of Membrane Science, 2026, **741**: 125043.
- [96] Solangi N H, Karri R R, Mazari S A, et al. MXene as emerging material for photocatalytic degradation of environmental pollutants [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2023, **477**: 214965.
- [97] 曾广勇, 赵思邈, 王宏山, 等. 二维材料在盐湖提锂领域的研究进展[J]. 复合材料学报, 2023, **40**(6): 3125-3135.
- Zeng G Y, Zhao S M, Wang H S, et al. Research progress of two-dimensional materials in the field of lithium extraction from salt lake[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, **40**(6): 3125-3135.
- [98] Abdelrahman N S, Hong S, Choi D S, et al. Interfacial adsorption and recovery of Lithium ions using sulfonated graphene oxide and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanocomposite hydrogels[J]. Desalination, 2025, **606**: 118766.
- [99] Song Z C, Wang C J, Wang Q Y, et al. Construction of gradient hydrogel-based lithium ion channels enhanced by Hofmeister effects[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **521**: 166653.
- [100] Mirmohammadi S A, Kagayama T, Gotoh T, et al. Dual-component thermoresponsive anionic-cationic hydrogel networks: molecular interactions governing lithium ion adsorption and desorption[J]. Journal of Molecular Liquids, 2026, **449**: 129414.
- [101] Zhou J Y, Li X K, Xie W, et al. Realizing efficient solar evaporation and rapid lithium sorption by the halloysite nanotubes-based hydrogel[J]. Journal of Cleaner Production, 2024, **437**: 140523.