

唐杰,罗清龙,庞全全,等. 锰基材料电化学法盐湖提锂研究进展[J]. 盐湖研究, 2024, 32(6): 1-15.

Tang J, Luo Q L, Pang Q Q, et al. Recent advancements of electrochemical lithium extraction from salt lake brines using manganese-based materials [J]. Journal of Salt Lake Research, 2024, 32(6): 1-15.

DOI: 10.3724/j.yhyj.2024032

CSTR: 32273.14.j.yhyj.2024032

锰基材料电化学法盐湖提锂研究进展

唐杰¹, 罗清龙², 庞全全³, 石铠源^{1*}

(1. 中山大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510006; 2. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 3. 北京大学材料科学与工程学院, 北京 100871)

摘要: 鉴于锂离子电池的大规模使用, 锂产品在能源领域中扮演着至关重要的角色。然而, 由于锂资源供应不足, 寻找高效的提锂方法已成为当务之急。目前, 固态锂资源在全球锂供应量中占主要部分, 因受限于锂提取技术, 资源量更大的液态锂资源的开发却非常有限, 且液态锂资源生产成本更低, 生产流程更简单, 环境更友好, 具有广阔的开发前景。电化学提锂方法是一种潜力巨大的提取方法, 该方法起源于摇椅电池, 锂锰氧化物由于其优异性能, 是理想的电化学提锂电极材料。锰基材料电化学提锂方法具有高效、环保、可控、经济等优点, 可以实现高效的锂提取和分离, 同时减少环境污染和生产成本。未来随着锂需求的不断增加, 锰基材料电化学提锂方法将会成为锂提取的重要技术。

关键词: 液态锂资源; 锂提取; 盐湖开发; 电化学法; 锂锰氧化物

中图分类号: TQ131.13

文献标志码: A

文章编号: 1008-858X(2024)06-0001-15

锂是世界上最轻的金属元素, 其性质活泼, 广泛应用于新能源电池、冶金、制药、航空航天和陶瓷玻璃等行业[图 1(a)], 被称为“工业味精”^[1,2]。气候问题的逐步凸显, 使得能源结构也在发生改变。可再生能源和清洁储能技术是达到“双碳”目标的重要技术领域^[3,4], 而锂离子电池技术是目前主流的储能技术, 锂的需求也随着以下两类电池的使用而被驱动。(1) 由于国内外汽车产业在未来 10~20 年内转向电动车车队, 因此电动汽车产量快速增加; (2) 为了抵消太阳能和风能等重要可再生能源的间歇性导致的电池储能需求增加。因此, 锂离子电池的国内外需求都呈现出爆发式的增长, 预计到 2025 年锂产品市场将出现供不应求的局面^[5]。所以, 扩大现有的资源储量以及开发新的替代方案具有重大意义^[6]。

目前自然界中的锂资源主要以两种形式分布: 固态锂和液态锂[图 1(b)]。美国地质调查局(United States Geological Survey, USGS)数据显示, 全球锂资源分布较为集中, 主要分布在南美的玻利维亚、阿根廷、智利以及澳大利亚等国[图 1(c)], 而我国锂矿资

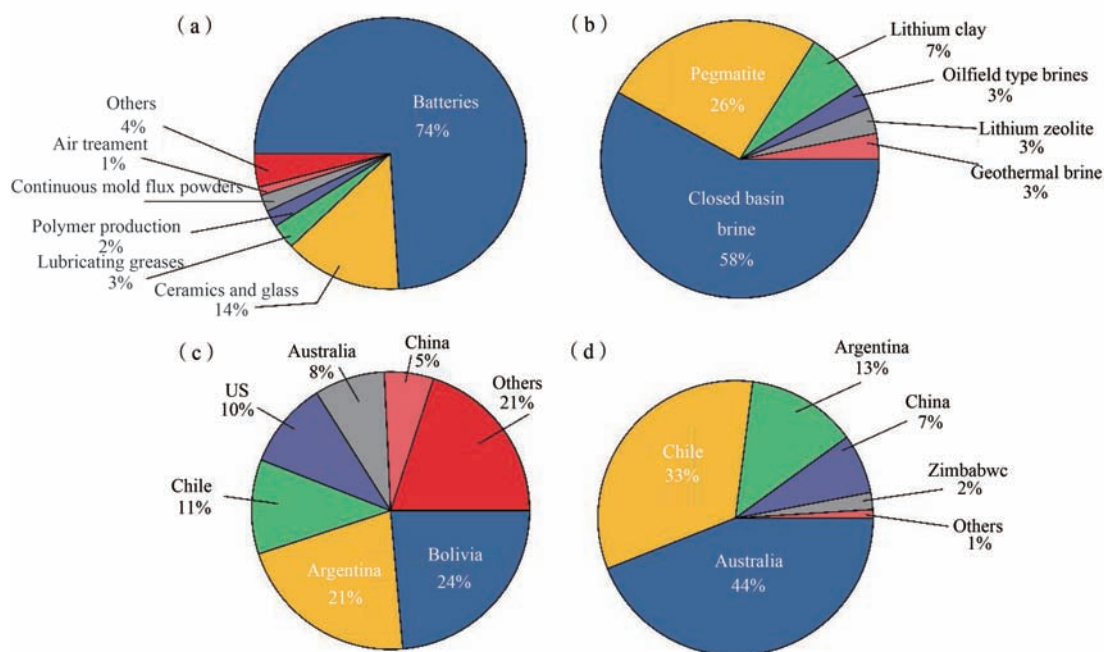
源在很大程度上依赖于从澳大利亚等国进口[图 1(d)], 导致我国的锂资源安全受别国制约。在全球锂资源主要赋存形式中, 固体矿产锂资源占比约为 36%, 液体锂资源占比达 64%^[9,10], 其中固态锂资源在全世界锂资源供应中占比过半, 尽管锂存在于超过 145 种矿物中, 但由于锂含量以及硬度等因素, 它只能从锂辉石、锂云母、透锂长石、锂磷铝石和锂霞石五种矿物中提取^[11]。矿石型资源易开采, 产出快, 但是也存在着生产锂精矿过程复杂且伴随着高浓度化学药品的使用问题, 这不利于生产成本的降低以及环境保护。而除了矿石资源之外, 还有液态锂资源这一非常具有发展潜力的锂供应来源, 其主要分布于盐湖卤水中, 在全世界锂资源占比中可达 58%^[12], 而在中国, 这一数字可以达到 80.5%^[13]。盐湖卤水的生产成本相较于固态锂矿低, 不到锂矿石的一半^[14], 且部分提锂方法在生产过程中不需额外添加化学药品。鉴于液态锂资源的重要性, 发展盐湖提锂技术是十分必要的, 传统卤水中含有多种元素, 如镁、钠、钾和钙等, 尤其是由于镁元素原子半径

收稿日期: 2023-06-13; 修回日期: 2023-07-25

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(22105227); 广东省自然科学基金面上项目(2021A1515011748); 广东省区域联合基金青年项目(2020A1515110168); 青海省自然科学基金项目(2022-ZJ-955Q); 青海省“昆仑英才”计划

作者简介: 唐杰(2000-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 锰基电化学提锂技术。Email: tangj78@mail2.sysu.edu.cn.

通信作者: 石铠源(1987-), 男, 博士, 副教授, 主要从事水系电化学储能、锂资源提取利用的研究。Email: shiky7@mail.sysu.edu.cn.



(a) 锂金属的最终用途^[7]; (b) 锂资源的多种储存形式; (c) 全球锂资源分布^[7]

以及 (d) 世界各国锂产量 (不包括美国)^[8]

图 1 锂资源的用途、储存形式、分布以及产量

Fig. 1 Uses, storage, distribution, and production charts of lithium resources

(Li^+ 、 Mg^{2+} 分别为 0.068、0.065 nm) 以及化学性质都与锂元素相近, 会显著影响锂的提取过程, 如今从高 Mg/Li 卤水中提取锂资源仍是一项具有挑战性的难题。目前常见的盐湖卤水提锂方法有沉淀法^[15,16]、吸附法^[8,17,18]、溶剂萃取法^[19]、离子交换膜法^[20]、电化学法^[21]等 (图 2)。

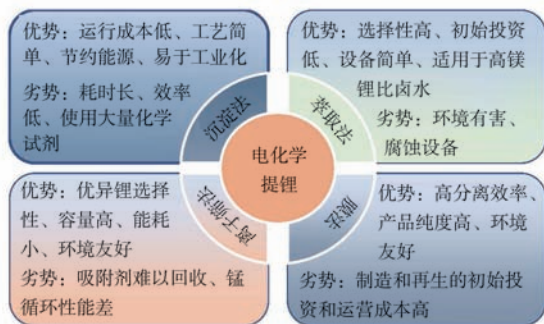
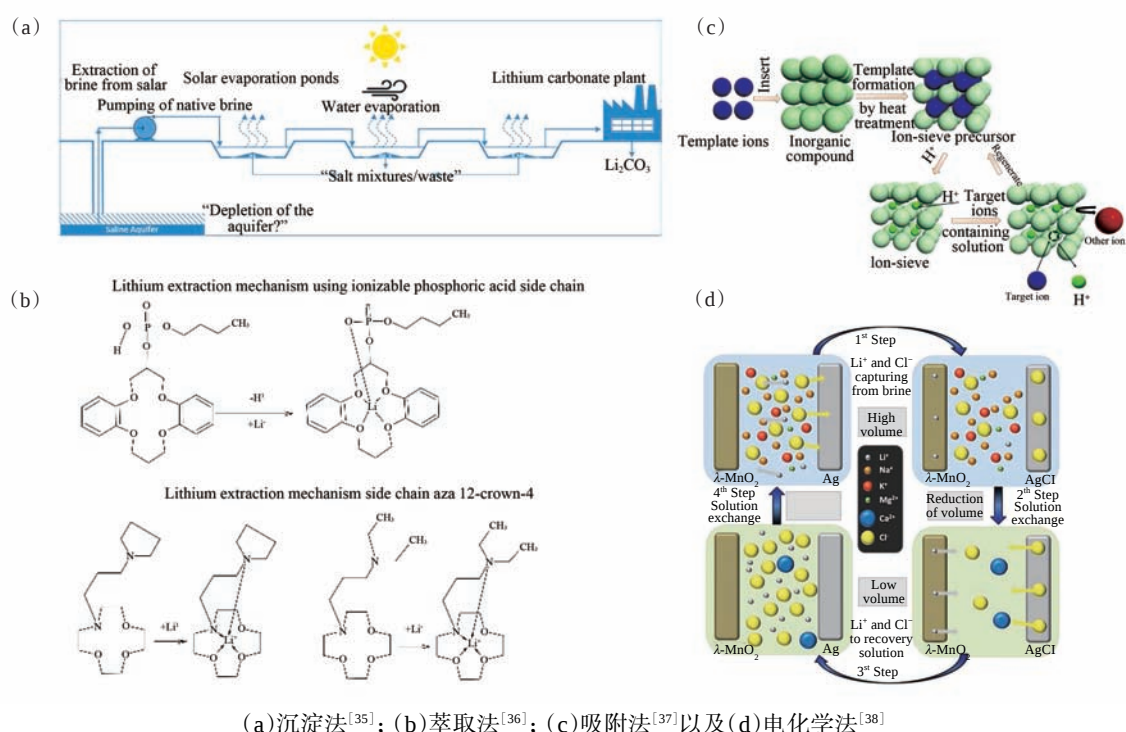


图 2 沉淀法、萃取法、离子筛法和膜法提取方法的优势及劣势

Fig. 2 Advantages and disadvantages of various techniques for lithium extraction from salt-lake brines, such as precipitation, solvent, ion sieve, and membrane methods

沉淀法是目前大规模工业化提锂的方法, 其适用于低 Mg/Li (0.1 ~ 10) 的卤水, 被广泛应用于南美洲的智利、阿根廷和玻利维亚的锂三角地区。但是

该方法生产周期长, 需要 12 ~ 18 个月来浓缩溶液^[22], 生产过程中会使用很多的化学药品, 以清除 Mg 、 Ca 和 B 等杂质, 最后还需加入 Na_2CO_3 来使浓缩溶液锂沉淀得到 Li_2CO_3 产品^[23] [图 3(a)]。萃取法是利用溶质在互不相溶的溶剂中溶解度不同, 用一种溶剂在另一个溶剂中将锂提取出来的方法, 其具有高选择性、低成本和高效率等优势^[24], 目前常用的萃取剂有磷酸三丁酯和冠醚等。萃取剂与 Li^+ 形成络合物, 使 Li^+ 在萃取溶液中富集^[25], 有机萃取剂的昂贵价格会限制其工业应用, 提锂过程中萃取剂的损失也会对萃取效率产生影响和导致环境安全问题^[26] [图 3(b)]。吸附法通常采用钛系离子筛和锰系离子筛作为吸附剂, 氧化物离子筛型源自含有目标离子的相应前驱体。该类型离子筛具有稳定的分子结构, 即使目标锂离子从离子筛中解吸附, 仍然可以保留吸附位点, 该位点只能满足小于或者等于 Li^+ 离子半径的离子进入, 而 Li^+ 是离子半径最小的金属离子, 故只有 Li^+ 和 H^+ 能够进入。因此, 在提锂过程中, 首先制备含锂前驱体, 然后在酸性溶液中用 H^+ 置换 Li^+ , 得到氢填充状态离子筛, 然后将其浸泡在富锂溶液中由 Li^+ 置换 H^+ , 形成锂填充状态下的离子筛, 重复该步骤即可实现水资源提锂^[27,28] [图 3(c)]。钛系



(a)沉淀法^[35]; (b)萃取法^[36]; (c)吸附法^[37]以及(d)电化学法^[38]

图3 常见盐湖提锂方法的机理

Fig. 3 Mechanisms of typical techniques for lithium extraction from salt lakes

锂离子筛由于 Ti-O 键的稳定性,具有稳定的分子结构,并且对水环境无害,容易在水中去除,然而钛离子筛在水溶液中的锂回收能力有限。锰基锂离子筛是更流行的锂离子吸附剂^[29],其具有高锂吸收能力、再生性能和锂选择性,但是其在水溶液的条件下会发生锰溶损,存在水污染的问题。除上述方法外,膜技术由于其驱动力是压力、温度或者电势,具有低能耗、高分离效率和连续操作的特点,因此通常可以作为辅助技术提升整体性能^[30-34]。目前,研究人员在探索电化学与锂离子筛结合的同时,应用膜技术的离子分离能力,构建了成熟的电化学提锂系统,使得锰基电化学提锂技术受到了广泛关注(图3d)。

根据目前全球锂资源供需情况,结合当前液态提锂的研究热点,本文将系统地讲述基于电化学方法的锰基锂离子筛液态提锂方法,重点介绍锰基电化学提锂方法原理、锰基材料的晶体结构与成分、锰基活性材料的制备方法以及电化学提锂性能表征。

1 基于电化学法的提锂系统及工作原理

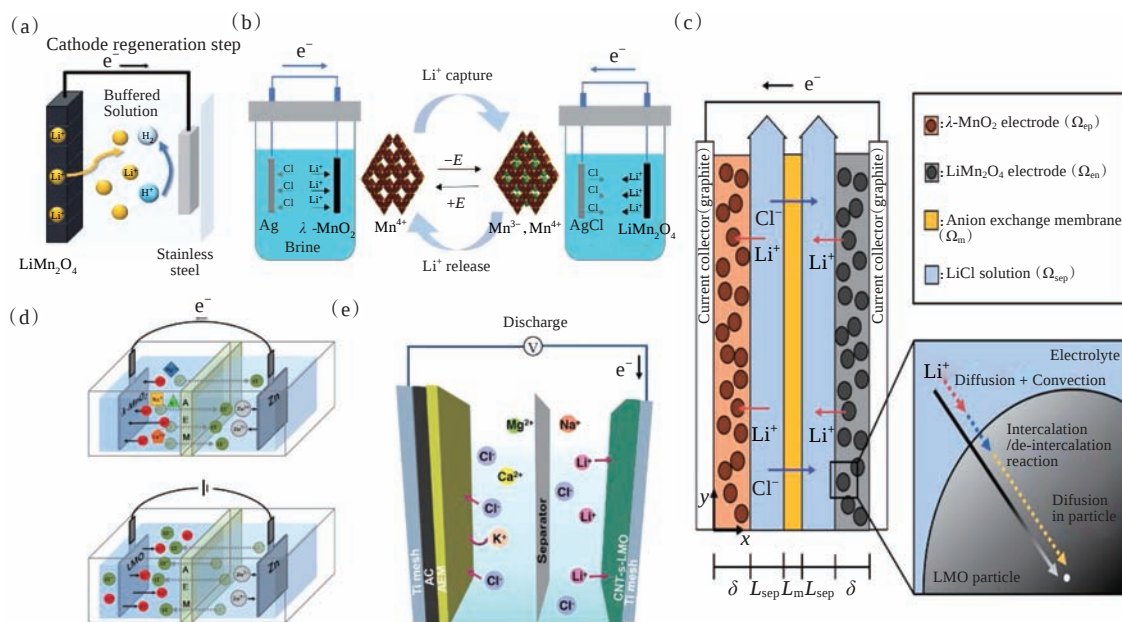
随着提锂技术的发展,Mantia 研究小组^[39]第一次提出了基于电化学锂离子泵锂回收的概念,随后 Yoon 研究小组^[40]提出了电化学离子分离(Electro-

chemical Ion Separation, EIONS)的定义,即电化学离子分离是一种利用外部电场,固体试剂和常用的分隔技术实现离子分离的新工艺。由此可以引申出锂离子泵的定义,即是一种利用外电场,锂吸附剂以及液相分隔系统(例如离子交换膜)分离锂的新工艺。电化学锂离子泵的基本构成包括电极、电解质和外部电源,有的还包括液相分离系统。锂离子泵相较于其他类型的吸附系统,电极是必备的要素之一,就是至少有一个电极具有特定的锂离子通道以实现锂离子的插入和脱出^[41]。

不同材料组成了适用于各种环境下的电化学离子泵,而电极发生的反应和离子运动的方向都受到材料的调控。因此,依据材料的不同而导致电极反应的差异可以将电化学提锂系统分为五种,具体为水分解电池系统、盐捕获电池系统、摇椅电池系统、离子交换电池系统和混合电容器系统^[42,43]。

1.1 水分解电池系统

1993年,Kanoh等^[48]第一次提出用电化学的方法实现锂资源的提取,所采用的工作电极/对电极分别为 λ - MnO_2 /Pt,在充电和放电的过程中,工作电极 λ - MnO_2 上会发生锂离子的捕获以及释放过程,而Pt为惰性电极,因此在工作过程中,Pt电极上会发生水



(a) 水分解电池系统^[44]; (b) 盐捕获电池系统^[43]; (c) 摇椅电池系统^[45]; (d) 离子交换系统^[46]

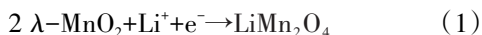
以及(e)混合电容器系统^[47]

图4 不同类型的电化学提锂系统

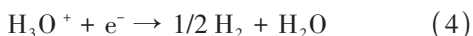
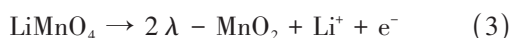
Fig. 4 Different types of electrochemical lithium extraction systems

解副反应。该过程的化学方程式如下所示。

捕获过程:



释放过程:

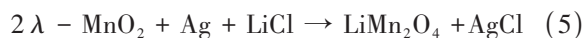


Yu 等^[47]受氧化还原液流电池的启发以碳电极作为对电极,提锂过程中发生的电极反应方程式如(1)(2)(3)(4)式所示,若对电极为惰性金属、石墨和碳布等,会形成电化学离子泵系统,同样可以归纳为水分解系统[图4(a)]。该系统的优点在于低价格的电极材料会降低生产成本,但其发生的水解副反应导致的低能效严重限制了其工业应用。

1.2 盐捕获电池系统

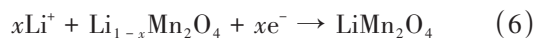
Mantia 等^[49]受脱盐电池的启发,将该技术应用到电化学提锂中,以低能耗从卤水中选择性提取锂离子和其他阴离子,原理在于从盐水溶液中捕获锂离子并将其释放到回收溶液中。由于电中性原理,如果在一个电极上捕获了 Li^+ ,则在电化学装置的另一个电极必须捕获阴离子 X^- 或释放阳离子 M^+ 。因此,锂回收可以通过盐捕获来进行,在这种情况下,

Li^+ 和 X^- 在两个电极上同时捕获或释放^[50],以嵌入锂的 LiMn_2O_4 为正极, Ag/AgCl 为可逆负极[图4(b)],其捕获锂离子的反应方程式如下。

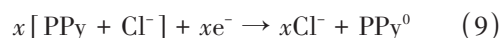
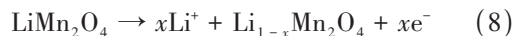


基于最初的盐捕获系统, Missoni 等^[51]提出以导电有机分子作为对电极,以 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ /聚吡咯作为工作电极,组成了电化学提锂系统,其电极反应方程式如下。

捕获过程:



释放过程:



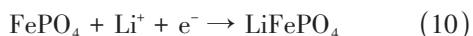
与水分解电池系统相比,盐捕获系统具有装置简单、可逆性好、循环稳定性高等优点。同时,易于构建流程操作系统。然而,对于氯化物中盐离子的电极捕获,能量仍然没有得到有效利用。

1.3 摇椅电池系统

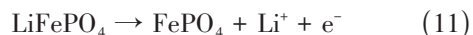
在电池的充放电循环中,锂离子会在正极和负极之间来回移动,该过程类似于摇椅的摆动,因此该类电池也被称为“摇椅电池”^[52]。显然,充放电循环

中的锂离子嵌入/脱嵌的行为也可以视为锂的吸收/脱附过程,不同之处在于,传统的脱附是由酸或者氧化剂来进行,而在摇椅电池系统中,脱附是由外部电路进行操作的。因此,若用卤水来代替电解质,将会基于摇椅电池的基础上开发出新的提锂方法^[53]。摇椅电池系统由正负电极以及离子交换膜组成,将电池分隔为两个部分[图 4(c)]。Zhao 等^[54]首先将摇椅电池系统应用于提锂过程^[52],他们使用 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 作为电极材料。电极反应方程式如下。

捕获过程:



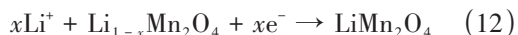
释放过程:



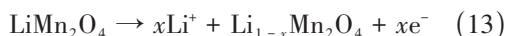
通过施加电压,盐水中的 Li^+ 被插入到负电极 FePO_4 中以形成 LiFePO_4 。同时,正极 LiFePO_4 中的锂被释放到回收溶液中。由于反应的可逆性,可以通过互换两个电极的位置来获得初始状态。通过连续重复上述过程,可以从盐水中连续提取 Li^+ 。

LiMn_2O_4 作为备受关注的电极材料,在提锂系统中也得到了应用。最近,Xu 等^[55]研究了以锰基材料 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 作为电极的提锂系统,Guo 等^[56]在该电极系统的基础上结合恒压恒流驱动模式提锂,获得了优异的吸附性能,电极反应如下。

捕获过程:



释放过程:



摇椅电池系统用贫锂电极代替对电极,降低了电极制造成本并提高了能量利用效率。然而,阴离子交换膜的添加将电解槽分成两个腔室,会增加设备的复杂性。

1.4 离子交换系统

根据电中性原理,当工作电极从卤水中吸收锂离子时,对电极需要捕获阴离子或者释放阳离子来维持电解液的电中性,在盐捕获系统中,对电极是通过捕获阴离子实现电中性,而在离子交换系统中,则是通过对电极中释放阳离子来维持电中性。整个过程相当于将电极中的元素与电解液中的元素交换,因此称为离子交换系统[图 4(d)]。Kim 等^[46]用 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ 电池系统实现了 Li 的低能耗回收。该系统的反应方程式如下:



受普鲁士蓝衍生物对阳离子(Na^+ 、 K^+)亲和力的启发,以及银对电极的高昂价格对工业化的阻碍,Trócoli 等^[57,58]分别将 $\text{LiFeO}_4/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 与具有类普鲁士蓝的结构六氰基高铁酸镍(NiHCF)组成了离子交换系统。研究表明,使用离子交换电池系统提取锂可以有效地减少电极的极化并提高可逆性,廉价的电极材料代替昂贵的金属铂、银可以降低生产成本,如 Zn 和 NiHCF 电极材料等。但是该系统具有较差的选择性和回收效率,能耗更高。

1.5 混合电容器系统

由于传统的锂离子筛在脱附过程往往需要用酸来处理,因此会对设备造成一定的腐蚀,同时也会使吸附剂受到容量损失,随着水溶液脱盐技术的发展,电容式去离子技术由于低成本、高能效和环境友好性而成为了受欢迎的新型水净化技术^[59]。在电容去离子工艺中,当施加电压时,盐离子将形成双电层吸附在多孔碳电极(例如碳纳米管、活性炭、石墨烯)上,当电容器吸附量达到饱和时,反转电压可以将吸附离子释放到溶液中[图 4(e)]^[60]。但是传统的电容去离子技术存在着在吸附过程中电极上同时排出同离子的问题,即在吸附过程中同时发生了离子解吸,这导致了吸盐效率降低。在此基础上,Lee 等^[61]将电容去离子技术与离子交换膜结合,开发了一种膜电容去离子技术,由于离子交换膜的存在,在再生阶段只会发生离子的解吸附,因此,该系统具有更高的脱盐性能。为了解决高 Mg/Li 的问题,Shi 等^[62]用单价阳离子选择透过膜来代替阳离子选择透过膜,使 Mg^{2+} 无法通过,实现了 Mg^{2+} 和 Li^+ 的分离。此外,混合电容式去离子技术也是潜在的液态提锂技术,它由一个离子选择性电极和一个对电极以及在他们表面的离子交换膜组成,选择性电极通常为锂亲和性的吸附剂如锂锰氧化物^[63]、锂锰钛氧化物^[64]、六氰基高铁酸镍^[65]等,由于对电极通常是不具有选择性的活性炭材料,在解吸附过程中会吸附释放出锂,因此对电极覆盖一层离子选择性交换膜可以减少同离子效应。Siekierka 和 Bryjak^[64]通过将锂锰钛氧化物作为锂选择性电极和活性炭作为对电极制备了混合电容式去离子系统,并测试了其性能,结果表明,该系统具有高锂吸附容量以及低的能量损耗。电容式去离子系统具有选择性好、效率高、能耗低的特点,非常适合流动操作系统的构建。为了减少 Li^+ 在活性炭电

极上的吸附,离子交换膜通常构建在活性炭表面,这不仅增加了成本和能量损失,还限制了该系统的应用。

在上述五种电化学提锂系统中,具有特定金属亲和力的电极材料是电化学系统的重要构成,而 LMO 作为具有高 Li^+ 选择性以及大 Li^+ 吸附容量材料,在各类电化学锂离子泵中都表现出了优异的性能,表明其作为电化学盐湖提锂技术的电极材料具有极高的潜力。下面我们将重点讨论 LMO 的晶体结构、成分和形貌对于电化学性能的影响。

2 锰基材料结构形貌与提锂性能之间的关系

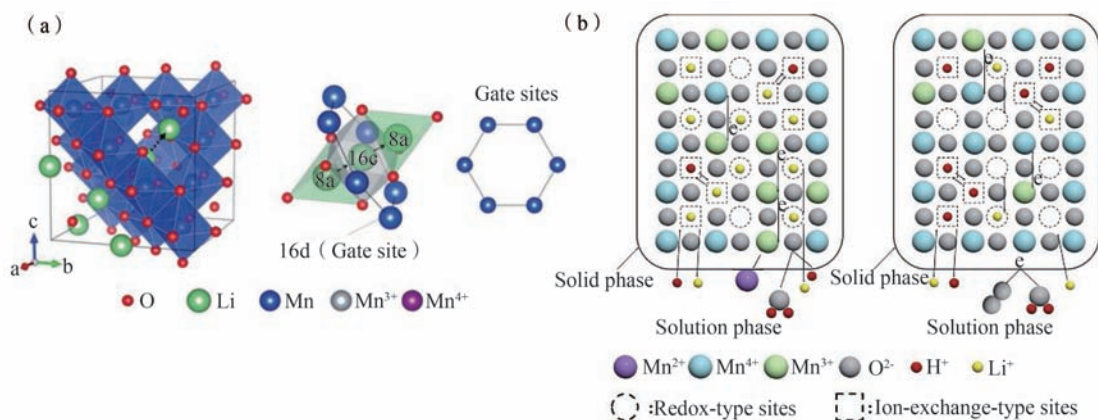
目前,基于 LMO 的电化学提锂系统已经得到了广泛关注,该方法具有高选择性和低能耗等特点,可作为商业化应用的佳选择之一,然而其容量衰减、低扩散系数等问题限制了电化学回收系统的进一步发展。为提高其循环稳定性和扩散系数等关键性能,研究人员提出了一系列解决方案,包括控制晶体结构、富锂化以及掺杂和表面改性等方法。

2.1 锰基材料晶体结构及离子交换机制

富锂锰基氧化物由 Thackeray 等^[66-69]首次提出,在相对于 Li/Li^+ 为 2.0 ~ 4.8 V 的宽电压范围内循环的比容量高达 250 mAh/g,被认为是下一代动力电池的理想阴极材料。目前,常见的层状 LMO 为 Li_2MnO_3 以及 LiMnO_2 。层状 Li_2MnO_3 空间群为 C2/m 单斜晶系^[70],因为 Li_2MnO_3 中 Mn 的价态是 +4,难以继续氧化,而在 4.5V 的高电位下,非活性的

Li_2MnO_3 被激活,氧通过析氧或氧化还原参与电荷补偿而获得高容量^[71]。 LiMnO_2 根据合成方法以及温度的不同,可分为层状,锂化尖晶石等构型^[72],而层状 LiMnO_2 是同质多晶化合物,可以分为正交 o-LiMnO_2 和单斜 m-LiMnO_2 两种晶体结构。正交 o-LiMnO_2 为有序岩盐结构,空间群为 Pmmn ,Mn 和 Li 离子在沿 010 方向上呈 Z 字形交替排列。在电化学循环中, o-LiMnO_2 和 m-LiMnO_2 在电压约为 4V 和 2.9 V 条件下都不可避免地转变成尖晶石结构。由于层状结构的 LMO 工作电压高于 H_2O 的分解电压 (1.23 V),在提锂过程中容易发生副反应,使得能耗变高且产生有毒气体,因此目前该类材料尚未在盐湖提锂中得到开发。

尖晶石结构的 LMO 是 Fd3m 空间群立方晶体结构,其空间顺序可表示为 $(\text{Li})_{8a}[\text{Mn}(\text{III})\text{Mn}(\text{IV})]_{16d}\text{O}_4$,在尖晶石型 LiMn_2O_4 中, Li^+ 占据四面体 8a 位点,而 $\text{Mn}(\text{III})$ 和 $\text{Mn}(\text{IV})$ 离子以摩尔比 1:1 随机分布在八面体 16d 位点上, O^{2-} 离子占据紧密堆积的立方 32e 位点,形成了有序的岩盐结构, Li^+ 可以在 $8a \rightarrow 16c \rightarrow 8a \rightarrow 16c$ 通道移动而不导致结构坍塌[图 5(a)]^[73]。除此之外,尖晶石型的 LMO 可分为 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ ($\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$)、 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ($\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$) 等类型。上述类型以 Li/Mn 由低到高的理论容量分别为 39.9, 59.0 和 72.3 mg/g^[74],不同的 Li/Mn 比例和温度吸附容量,循环稳定性等性能之间存在内在联系,Feng 等^[75]得出了氧化还原和离子交换位点的来源。通常,具有三价锰的尖晶石前体提供氧化还原位点,而如果前体仅包含四价锰,则它们提供离子交换位点。此外,他们发现这两种位点的比例取决于制备条件。离子



(a) 锂离子传输通道^[76]; (b) 锂离子的脱出和嵌入过程^[37]

图5 尖晶石锰酸锂的离子传输通道和复合离子交换机理

Fig. 5 Ion transport channels and ion exchange mechanism in spinel LMO materials

交换位点主要在低于 500 °C 的温度下形成,氧化还原位点在更高的温度下产生。 Li^+ 的嵌入/脱嵌反应优先于离子交换位点[图 5(b)]^[37]。

在锂离子筛方法中 LMO 脱附后会形成 H^+ 以替换 Li^+ 的结构,而在电化学方法中则只有 Li^+ 脱出而无 H^+ 填充状态(图 6),随着材料中 Li/Mn 摩尔比的增加,LMO 理论吸附能力提高,但是在实际的应用中 Li^+ 无法完全脱出,吸附容量往往无法达到理论值。通常,锰在 LiMn_2O_4 上的溶解主要归因于三价锰的存在,三价锰会由于歧化反应分解为二价锰和四价锰,四价锰在电极表面得到足够电荷后还原为二价锰,而二价锰在水中的溶解度较大,因此,增加 LMO 的 Li/Mn 比迫使锰的平均价处于 +4 状态是抑制三价锰形成的好方法。在所有尖晶石型 LMO 材料中, $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 因高容量和稳定性而具有代表性。在 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 中,部分 16d 位置的 Mn 被 Li 取代,可写为 $(\text{Li}8\text{a})_1(\text{Li}16\text{d})_{0.33}(\text{Mn}16\text{d})_{1.67}(\text{O}32\text{e})_4$,而在 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 中,有 $(\text{Li}8\text{a})_1(\text{Li}16\text{c})_{0.2}(\text{Li}16\text{d})_{0.4}(\text{Mn}16\text{d})_{1.6}(\text{O}32\text{e})_4$ 和 $(\text{Li}8\text{a})_1(\text{Li}16\text{d})_{0.5}(\text{Mn}16\text{d})_{1.5}(\text{O}32\text{e})_{3.75}$ 两种模型结构,与 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 相比, $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 的 16c 位点可能有过量的 Li ^[77,78]。

LMO 的应用电压低、吸附容量大等特点使其在盐湖卤水提锂方面具有广阔的应用前景,目前已有报道对上述尖晶石型 LMO 材料进行制备、表征,并且组成各类电化学系统并研究他们的提锂性能,希

望能够解决 LMO 材料的低导电性,低循环稳定性等问题,从而使锰基材料能够满足高性能电化学方法盐湖提锂的需求。

2.2 锰基材料形貌特征对提锂性能的调控

Zhou 等^[79]针对 Li 在 LiMn_2O_4 电极中扩散系数低的问题,通过两步退火,合成了新型多孔盘状的 LiMn_2O_4 ,其具有高扩散系数($7.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$),盘状多孔形态增加了扩散离子路径,可以实现快速选择性提锂(一小时可达 4.85 mg/g),且在经历了 30 次不间断循环后,容量保留率仍为 93.5%[图 7(a)和 7(b)]。鉴于 LMO 自身的低导电性和循环稳定性限制了其在电化学方面的应用,Luo 等^[80]在 LiMn_2O_4 表面包覆 CeO_2 涂层,使接触角降低,提高了亲水性。其中,涂层质量分数为 1% 的样品在 30 次循环后容量保持率为 60%(LMO 为 36%),锰溶损率(0.016%)较 LMO (0.024%)降低,表明 CeO_2 涂层降低了 Jahn-Teller 效应。实验证明了岛状 CeO_2 有利于电解质渗透,可以有效缩短 Li^+ 传输路径,减少充放电应力,有利于提高表面稳定性和循环稳定性[图 7(c)、7(d)和 7(e)]。Shang 等^[81]合成了由 CNT 串联的 LiMn_2O_4 复合材料,对于 CNT 含量为 3.3 w% 的 CNT-s-LMO 样品,在 MCl ($\text{M}=\text{Li}、\text{Na}、\text{K}、\text{Mg}、\text{Ca}$)单盐溶液吸附测试中, Li^+ 吸附量达到 1.6 mmol/g,远大于 Mg^{2+} ($\approx 0.27 \text{ mmol/g}$) 和其他离子,且在 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ 比例达到 60 时,分离系数可以达到 181(图 7f 和 7g)。

目前,表面涂层是最常见和有效的改性方法,Luo 等^[82]制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 涂层的 LMO 材料,在 Ag 为对电极的回收系统中,从模拟盐水提锂能耗为 5.92 Wh/mol, LiCl 纯度为 97.24%,经过 30 次循环过后,容量保持率为 57.67%(LMO 为 29.21%),且在 1 mol/L LiCl 模拟盐水中的最大 Li^+ 回收能力为 49.92 mg/g [图 8(a)和 8(b)]。然而,表面涂层方法最常见的问题就是其附着力不强,在多次循环之后会与主体材料分离,且由于水性/非水性溶剂的使用提高了生产成本,因此不适合吸附材料的生产。Zhang 等^[83]提出了表面氟化的改性方法,应用 NH_4F 对 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 进行表面氟化,利用 F 的强氧化性与过渡金属形成强键,O-Mn 键被 F-Mn 键代替,使得 LMO 表面亲水性降低,提高了键能和表面稳定性,经过 5 次循环过后,锰溶解率仅为 1.58%[图 8(c)和 8(d)]。Zhan 等^[84]通过 Mn_2O_3 与 Li_2CO_3 煅烧合成了 LiMnO_2 ,进一

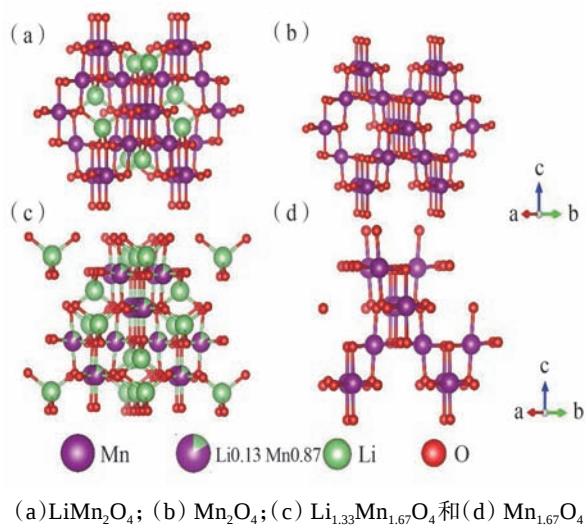
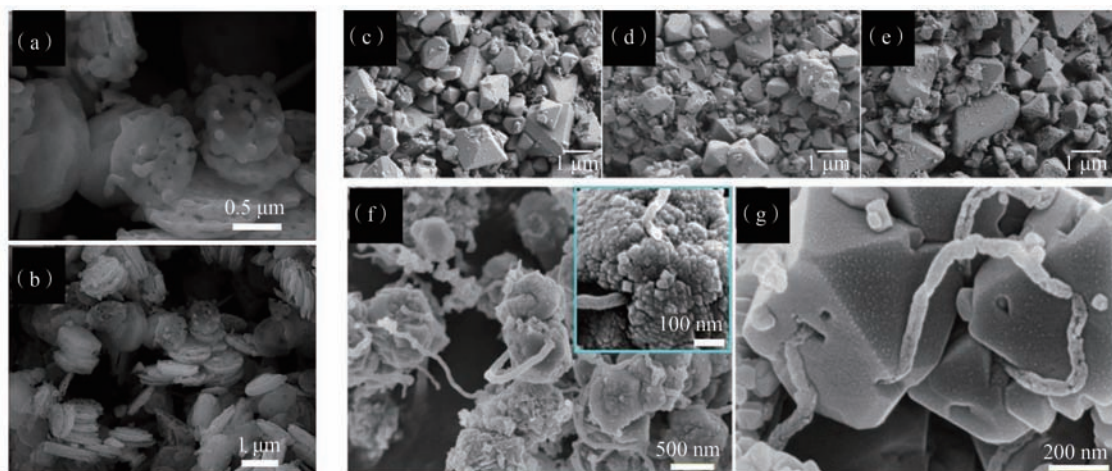


图 6 LiMn_2O_4 和 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 用电化学方法提锂吸附/脱附过程结构示意图

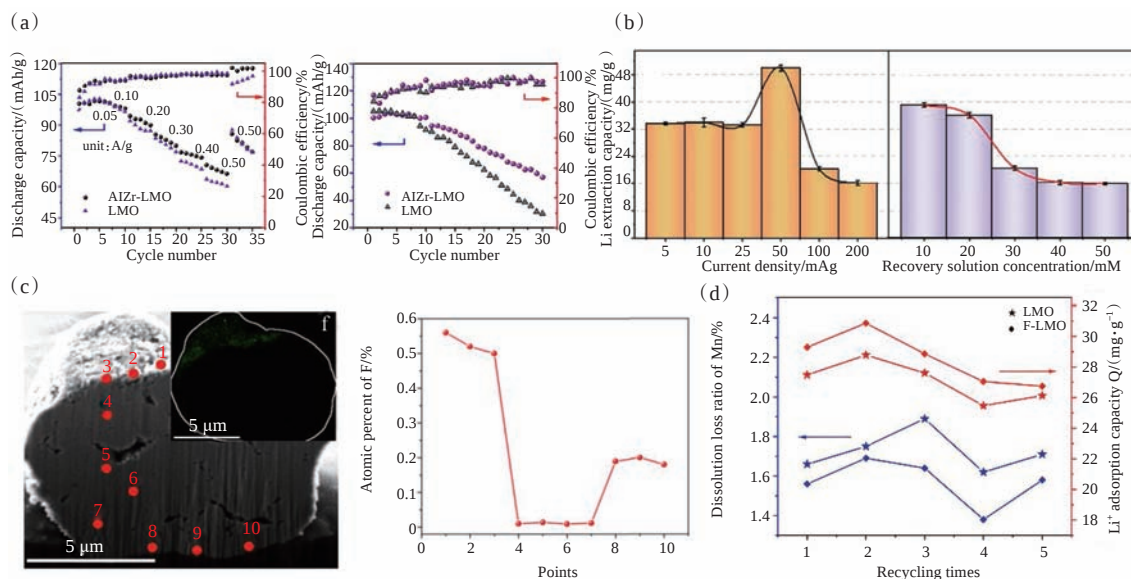
Fig. 6 Structure diagram of the adsorption/desorption process of LiMn_2O_4 and $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ based on the electrochemical method



(a)和(b) 盘状多孔 LiMn_2O_4 粉末^[79]; (c)~(e) 分别为 CeO_2 包覆质量分数为 0.5%、1.0%、2.0% 的 LiMn_2O_4 ^[80]; (f)和(g) 分别为 CNT 串联的 Mn_3O_4 和 LiMn_2O_4 样品^[81]

图7 不同形貌的 LMO 的 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of LMO with different morphologies



(a) LMO 和 AlZr-LMO 在不同电流密度下的放电能力和库仑效率以及 0.05 A/g 条件下的循环性能和库仑效率; (b) 不同电流密度 (进料溶液浓度为 30 mmol) 及不同回收溶液浓度 (电压 1 V、时长为 2 h) 的锂提取性能^[82]; (c) F-LMO 横截面 SEM 图和 F-LMO 中 F 元素的 EDS 分析和 (d) LMO 和 F-LMO 的锰溶解率和锂吸附容量^[83]

图8 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 和 CeO_2 涂层修饰的 LMO 材料性能

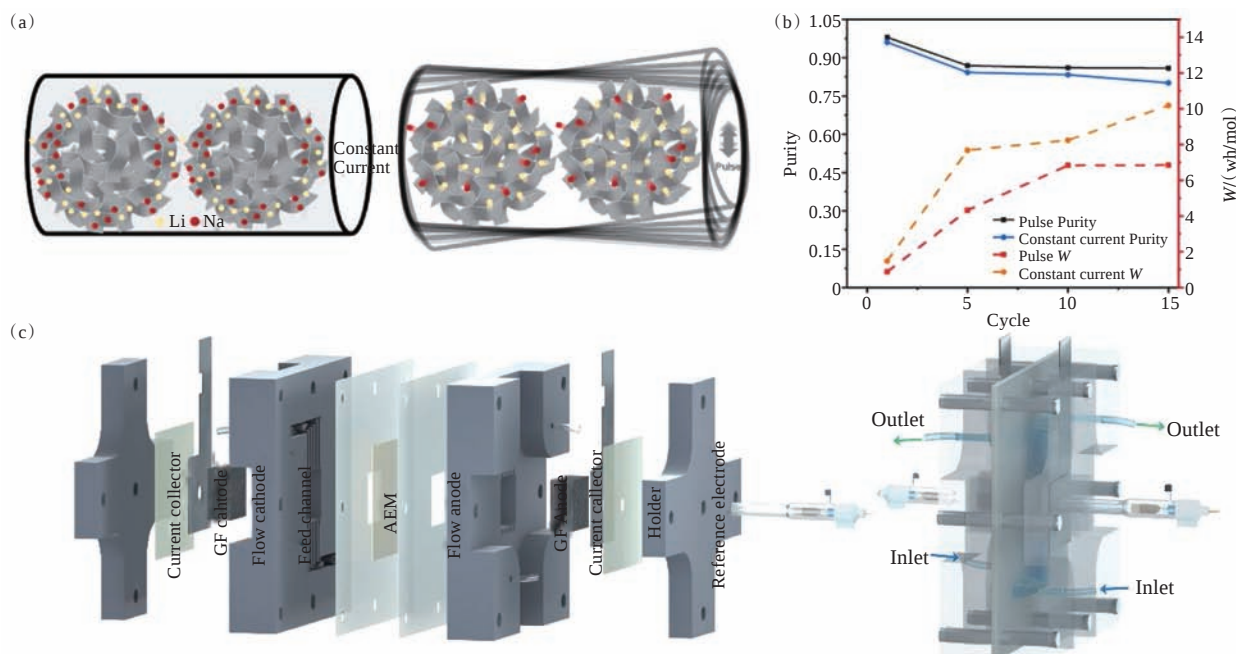
Fig. 8 Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ coated and CeO_2 coated LMO materials

步将 LiMnO_2 继续煅烧成功得到了表面多孔、内部中空的富锂球形 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 材料。在 Li^+ 浓度为 400 mg/L 时, 在没有碱性辅助的条件下, 球形吸附剂可以在 360 min 达到 47.54 mg/g, 与传统吸附剂在 2 880 min 达到 44.36 mg/g 相比, 吸附容量更大, 吸附效率更高。且在金属浓度为 14.41 mmol/L 的 MCl ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 溶液中, 吸附剂的容量保持单一 LiCl 溶液的 89.71%, 第五次循环容量保持率为第一次的 94.98% (传统吸附保留率为 86.65%)。

MXene 是一种新型二维材料, 具有高导电性和良好的亲水性, Zhao 等^[85]将 MXene 与 LiMn_2O_4 相结合, 改善了 LMO 的循环稳定性以及 Li^+ 传输速率, 并在模拟盐水中结合了恒流、脉冲-静息、脉冲-静息-反向脉冲等电场控制模式。恒电流模式下, 当 Li/Na 摩尔比为 0.1 时, 循环 15 次后, 能耗从最初的 1.48 Wh/mol 增加到了 10.18 Wh/mol, 而在脉冲 12 s-静息 2 s-反向脉冲 2 s 模式下, 能耗仅从最初的 1.00 Wh/mol 增加到了 6.85 Wh/mol, 说明能耗受电场模式的调控, 最后

在阿塔卡马盐水实验中,在优化电极以及电场模式下, Li/Na 分离系数达到了 1 020,证明了脉冲电场模式在高 Na 含量盐湖卤水中应用 LMO/MXene 电极提锂的可行性[图 9(a)和 9(b)]。Mu 等^[86]利用介孔

材料高比表面积的特点,通过采用纳米铸造技术,在不同温度下(600 °C、700 °C、800 °C及 900 °C)制备了介孔 LiMn_2O_4 ,并结合流动式锂提取系统的高效性,开发了新型流动电化学锂回收系统[图 9(c)]。



(a) 恒电流模式(左)和静息模式(右)下的离子再分布; (b) 恒电流模式和静息模式的纯度和能耗对比^[85]; (c) 流动式电化学锂回收系统电池组装示意图^[86]

图9 不同电场控制模式下的离子分布、性能和流动式锂回收系统电池组装示意图

Fig. 9 Ion distribution, performance, and flow-type lithium recovery system in different electric field modes

3 锰基活性材料制备方法

LMO 离子泵强烈依赖于其前驱体的晶体结构和形态,通常通过合成不同晶体结构的纳米晶体如 Mn_2O_3 、 MnO_2 等,然后与可分解的锂化合物高温固相反应合成。目前常见的合成方法有固相法、溶胶凝胶法、水热法等。且原料中的 Li/Mn 比例和温度等因素会对前驱体的结晶度产生影响从而直接影响到吸附性能。

3.1 溶胶凝胶法

溶胶-凝胶法是一种简单易行的湿化学方法工艺,溶液中的微粒或分子聚集在一起,并在受控条件下连接形成网络,然后在适当的条件下加热以形成气凝胶。该方法用于在相对较低的温度下制备高均匀性、高纯度和优异化学反应性的先进材料,可以合成中空纳米球或者一维棒状材料,该形态增大了电极材料与卤水的接触面积,可提高提锂效率。

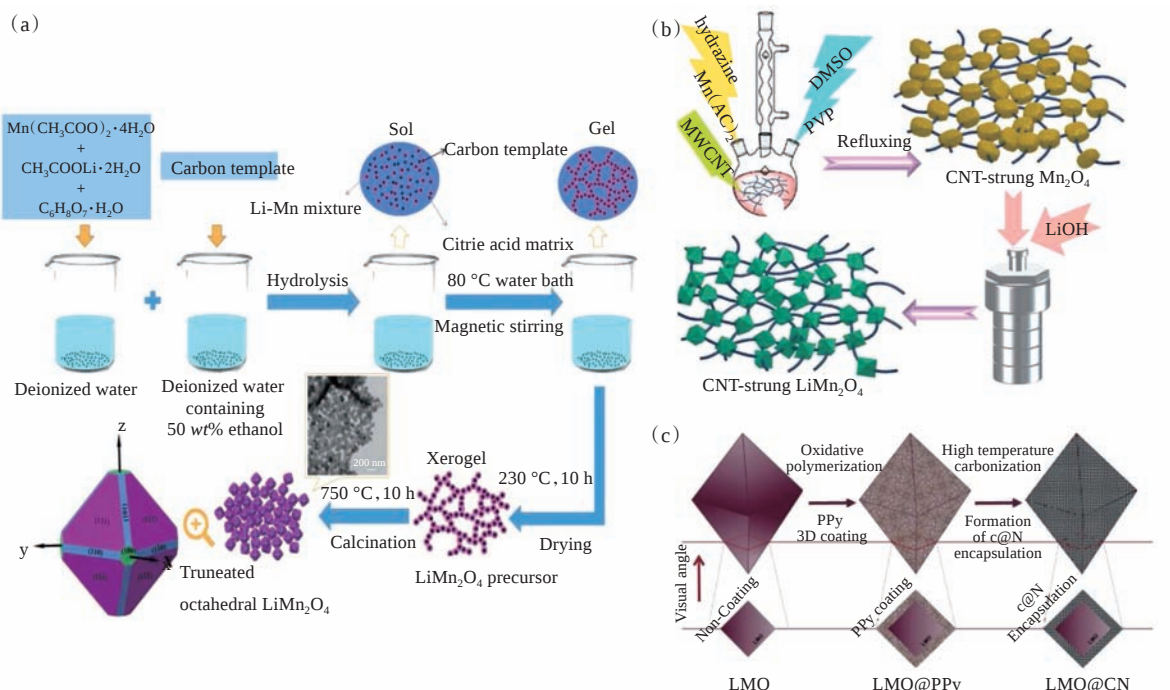
He 等^[87]通过碳模板溶胶-凝胶法合成了单晶截

短的八面体 LiMn_2O_4 颗粒组成的纳米多孔网络,该形貌具有高比容量,显著的倍率性能和长循环稳定性[图 10(a)]。Luo 等^[80]通过溶胶凝胶法可以合成岛状的 LiMn_2O_4 材料,其在 Li_2CO_3 模拟母液中电吸附容量可达 36.52 mg/g,达到了理论容量的 94.4%,此外,其也适用于地热水和盐湖卤水中回收锂资源。

3.2 水热法

水热法是指在特制的密闭反应容器中,采用水溶液作为反应体系,将前驱体按照一定比例投入水热釜中反应,利用高温高压的水溶液可以使得那些在大气条件下难溶或不溶的物质溶解,随后通过重结晶进行无机合成和材料处理的一种有效方法,该方法具有原料混合均匀、操作简单和设备成本低等优点。

Shang 等^[81]在三颈烧瓶中合成了 CNT 与尖晶石 Mn_2O_4 复合前体,随后通过水热反应,用 LiOH 将复合前体锂化,得到 LiMn_2O_4 ,该复合材料在 10×10^{-3} mol/L 的 LiCl 溶液中循环 100 次, CNT-s-LMO



(a)溶胶凝胶法制备八面体LMO^[87]; (b)水热法合成CNT链接的LMO^[81]; (c)固相煅烧法制备碳/氮封装的LMO^[90]

图 10 不同制备方法制备 LMO

Fig. 10 Preparation of LMO by different methods

吸附容量能保持在 90% 左右 (LMO≈65%, CNT-LMO≈71%) 和忽略不计的锰溶解率, 证明 CNT-s-LMO 有效的 Li 吸附能力和稳定性[图 10(b)]。Yang 等^[88]用水热法锂化 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{GO}$ 原位生长 LiMn_2O_4 用于电容去离子技术高效提锂, 得到的 LMO/GO 电极在电容去离子装置中对 Li^+ 的吸附表现出高的吸附容量和优异的选择性。与纯 LMO 相比, LMO/GO 的稳定性和吸附能力显著提高, 150 次循环的容量保持率为 80%。其他阳离子 (K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}) 对 Li^+ 吸附的影响可忽略不计, 在 Li/Mg 摩尔比为 30 时, 分离因子达到 47.8。当应用于人工卤水时, 电极对 Li^+ 的吸附量高达 $720.2 \mu\text{mol/g}$, 证明了 LMO/GO 从盐水中提取 Li^+ 的可行性。

3.3 固相煅烧法

固相煅烧法是制备 LMO 最常见的方法之一, 该法需要将锂盐和锰前体按照一定的化学计量比混合, 随后在适当的温度下煅烧一段时间, 使原料发生反应并形成所需产物。

Zhan 等^[89]以 Li_2CO_3 和 MnCO_3 通过固相煅烧法合成了 LiMn_2O_4 和 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, 采用刮刀涂布法成功制备了锂离子提取复合膜, 并测试了不同浓度和不同电压条件下电化学提锂性能, 结果表明, HMn_2O_4

和 $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 的最佳电位分别为 -1.20 V 和 1.00 V , 且在最佳电压和 Li^+ 浓度为 200 mg/L 的条件下, HMn_2O_4 和 $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 的吸附能力分别为 24.56 mg/g 和 34.40 mg/g ($t=6 \text{ h}$), 在离子选择测试中, 两种材料均表现出良好的 Li^+ 选择性。Fang 等^[90]以 Li_2CO_3 和 MnCO_3 为原料, 在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下合成了 LiMn_2O_4 , 通过超声、退火等操作将 Ppy 包覆的 LMO 材料制备为 C/N 包覆的 LMO, 其性能最佳样品 LMOE@CN-4 在搅拌条件下从模拟海水中的提锂能力为 37.14 mg/g , 且能拥有较短的吸附时间 (90 min) [图 10(c)]。Mu 等^[86]以有序介孔二氧化硅为模板合成了介孔结构 LiMn_2O_4 材料, 将其涂敷在石墨毡电极上, 电化学提锂测试得到每克 LMO 具有 75.06 mg/h 的提锂效率和 45.58 的锂镁分离系数, 凸显了介孔材料电化学活性和传质动力学能力。

4 电化学提锂性能表征

目前, 已经提出了多种形式的电化学提锂系统, 对于不同的提锂系统, 应该有统一的评价标准去衡量其性能, 对于电化学锂离子泵而言, 锂选择性、吸附容量、倍率性能、循环稳定性和能耗等是重要的评价指标。结合提锂的实际情况, 下面介绍的提锂指

标能较好地评估提锂性能。

在盐湖卤水中,杂质阳离子会抑制锂离子插入工作电极的容量和效率,因此具有Li选择性的电极能够减少杂质阳离子的干扰,我们可以通过溶液中离子含量的变化或者电极之中插入或脱出离子的数值等方法衡量提锂选择性,如Li的纯度和分离系数等因素。

Li的纯度评估可以用 P_{Li} 表示(%):

$$P_{Li} = \frac{C_{Li}}{\sum C_i} \times 100\% \quad (15)$$

式中, C_{Li} 和 C_i 分别为锂离子浓度和其他阳离子浓度(mg/L)^[80,85]

吸附百分比 P_a :

$$P_a = \frac{C_o - C_i}{C_o} \quad (16)$$

式中, C_o 、 C_i 分别为初始离子浓度和吸附后离子浓度^[81]。

分离系数 α :

$$\alpha_{Mg^{2+}}^{Li^+} = \frac{P_{aLi}}{P_{aMg}} \quad (17)$$

式中, P_{aLi} 、 P_{aMg} (%)分别为 Li^+ 和 Mg^{2+} 的吸附百分比^[70,81]。

电极材料除了需要对目标离子具有选择性之外,还需要具有高的离子容量。对于不同的工作条件,电极的吸附容量会有较大差异,如电压、电流、吸附(脱附)时间、卤水品质以及回收溶液离子浓度等。因此,在对比吸附性能时,最好采用同等条件进行测试,并且希望实验卤水接近真实卤水的环境以获得接近真实卤水的提锂性能。常见的容量参数有吸附容量和解吸能力等。

Li的吸附容量用 Q_a (mg/g)表示:

$$Q_a = \frac{C_o V_o - C_s V_s}{m} \quad (18)$$

式中, C_o 和 C_s 分别为初始和最终模拟盐水中 Li^+ 的浓度(mg/L), V_o 和 V_s 分别为初始和最终电解液体积(L)^[80,81,84,86]。

Li解吸能力用 Q_d (mg/g)表示:

$$Q_d = \frac{C'_o V'_o - C'_s V'_s}{m} \quad (19)$$

式中, C'_o 和 C'_s 分别为初始和最终模拟盐水中 Li^+ 的浓度(mg/L), V'_o 和 V'_s 分别初始和最终电解液体积(L)^[80]。

在实际提锂过程中,提高提锂效率能缩短生产周期,产出更多的产品,在考虑成本的同时,应该尽

量让整个系统在高效率条件下工作,目前常用的提锂效率有时间效率和能耗效率,时间效率可以用 V [mg/(g·min)]表示:

$$V = \frac{Q_{Li}}{t} \quad (20)$$

式中, Q_{Li} (mg/g)为Li提取量; t (min)为提锂时间^[91]。

而对于能耗(库仑)效率可以表示为 η (%):

$$\eta = \frac{F \times Q_{Li} \times m}{10M_{Li} \int_0^t I(t) dt} \times 100\% \quad (21)$$

式中, F 为法拉第常数(C/mol); Q_{Li} 为锂提取量; m 是电极质量(g); M_{Li} 是摩尔质量(g/mol); I 是电流(A)^[92]。

在电化学提锂系统中,Mn溶解是容量损失的重要因素,因此对于表示循环过程的Mn溶解多少的Mn溶解率 R (%)可以用式子:

$$R = \frac{c \times V}{m \times w \times 10^3} \times 100\% \quad (22)$$

式中, c (mg/L)是电解液中 Mn^{2+} 的浓度; V (L)是电解液的体积; m (mg)是电极中活性材料的成分; w (%)是电极活性材料元素的质量分数^[80,81]。

成本是一个技术能否工业化的重要考虑因素,除了购置仪器等固定资产的一次性支出外,后续的维护和运行成本也应该优先考虑,能耗是提锂技术的重要指标,能耗越低越有利于工业化,且有利于环保。能耗用 W 表示(Wh/mol):

$$W = \frac{\int \Delta E \times dq}{(C_r - C_i) \times V_r} \quad (23)$$

式中, ΔE 是电压(V); q 是电荷(C); C_r 是回收溶液最终 Li^+ 的浓度(mg/L); C_i 是回收溶液中 Li^+ 的初始浓度(mg/L); V_r 是回收溶液体积^[83]。

5 总 结

基于全球从燃油车向新能源汽车转型的背景,市场对锂电池原材料的需求日益凸显,而全球锂资源的分布和供给面临着不均衡的问题,开发高效盐湖提锂技术有利于提升我国在新能源产业链的核心竞争力。本文介绍了当前锂资源的原料分布、用途以及获取方法等基本情况,归纳了锰基材料电化学法用于盐湖提锂的原理,讨论了锰基材料结构、形貌对提锂性能的影响,总结了锰基材料合成与电极制备的常用方法。然而,锰基材料面临着容量衰减的

问题,这主要是由于三价锰发生歧化反应导致的锰溶解和 Jahn-Teller 效应发生的结构形变。目前主要通过结构改性、表面包覆以及氟化处理等方法改善其循环性能,后续研究应当致力于保持锰基电极的结构稳定,同时提升活性电极的吸附比容量,在材料研究的基础上,开发出能够实现具有高流动性、高锂吸附效率以及低能耗等优点的器件,使该方法能够应用于工业化生产,当前已有研究人员基于锰基材料制备了流动型电化学提锂系统,这证明了可连续操作提锂系统的可行性。锰基材料自身容量的优异性能结合电化学系统的低能耗和高效率等优点,使得该方法成为具良好应用前景的盐湖提锂技术。

参考文献

- [1] Liu Y B, Ma B Z, Lv Y W, *et al.* Thorough extraction of lithium and rubidium from lepidolite via thermal activation and acid leaching[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 178: 11.
- [2] Kim Y, Han Y, Kim S, *et al.* Green extraction of lithium from waste lithium aluminosilicate glass-ceramics using a water leaching process[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 148: 765-774.
- [3] Lopion P, Markewitz P, Robinius M, *et al.* A review of current challenges and trends in energy systems modeling[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2018, 96: 156-166.
- [4] Larcher D, Tarascon J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage[J]. *Nature Chemistry*, 2015, 7(1): 19-29.
- [5] Tabelin C B, Dallas J, Casanova S, *et al.* Towards a low-carbon society: A review of lithium resource availability, challenges and innovations in mining, extraction and recycling, and future perspectives[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 163: 23.
- [6] Talan D, Huang Q Q. A review study of rare earth, cobalt, lithium, and manganese in coal-based sources and process development for their recovery[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 189: 18.
- [7] Baudino L, Santos C, Pirri C F, *et al.* Recent advances in the lithium recovery from water resources: From passive to electrochemical methods[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(27): 41.
- [8] Liu G, Zhao Z, Ghahreman A. Novel approaches for lithium extraction from salt-lake brines: A review[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 187: 81-100.
- [9] 邢凯,朱清,任军平,等. 全球锂资源特征及市场发展态势分析[J]. *地质通报*, 2023: 1-23.
- [10] Zhang J X, Cheng Z Y, Qin X B, *et al.* Recent advances in lithium extraction from salt lake brine using coupled and tandem technologies[J]. *Desalination*, 2023, 547: 14.
- [11] Peiro L T, Mendez G V, Ayres R U. Lithium: Sources, production, uses, and recovery outlook[J]. *Jom*, 2013, 65(8): 986-996.
- [12] 王核,黄亮,白洪阳,等. 中国锂资源的主要类型、分布和开发利用现状: 评述和展望[J]. *大地构造与成矿学*, 2022, 46(5): 848-866.
- [13] Xu S S, Song J F, Bi Q Y, *et al.* Extraction of lithium from Chinese salt-lake brines by membranes: Design and practice[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 635: 22.
- [14] Grosjean C, Miranda P H, Perrin M, *et al.* Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(3): 1735-1744.
- [15] Liu X H, Zhong M L, Chen X Y, *et al.* Separating lithium and magnesium in brine by aluminum-based materials[J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 176: 73-77.
- [16] Li Y H, Zhao Z W, Liu X H, *et al.* Extraction of lithium from salt lake brine by aluminum-based alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(10): 3484-3489.
- [17] 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.
- [18] 肖小玲,戴志锋,祝增虎,等. 吸附法盐湖卤水提锂的研究进展[J]. *盐湖研究*, 2005(2): 66-69.
- [19] Xiang W, Liang S, Zhou Z, *et al.* Extraction of lithium from salt lake brine containing borate anion and high concentration of magnesium[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 166: 9-15.
- [20] Butt F S, Lewis A, Chen T, *et al.* Lithium harvesting from the most abundant primary and Secondary sources: A comparative study on conventional and membrane technologies[J]. *Membranes*, 2022, 12(4): 29.
- [21] Luo G L, Li X W, Chen L L, *et al.* Electrochemical lithium ion pumps for lithium recovery: A systematic review and influencing factors analysis[J]. *Desalination*, 2023, 548: 26.
- [22] Zhang Y, Sun W, Xu R, *et al.* Lithium extraction from water lithium resources through green electrochemical-battery approaches: A comprehensive review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 285: 25.
- [23] An J W, Kang D J, Tran K T, *et al.* Recovery of lithium from Uyuni salar brine[J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 117: 64-70.
- [24] 迟冉,孙晨. 萃取法从察尔汗盐湖人工制造老卤中提锂工艺研究[J]. *新疆环境保护*, 2022, 44(03): 23-28.
- [25] Tian Y P, Wang C C, Zhang F, *et al.* Mechanism of Li⁺/Na⁺ separation by crown ether and butyrate acid root[J]. *Rare Metals*: 11.
- [26] Swain B. Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane, analysis of their mechanism: A review[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2016, 91(10): 2549-2562.
- [27] 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.
- [28] Snyder D H, Hegde V I, Aykol M, *et al.* Computational discovery of Li-M-O ion exchange materials for lithium extraction from brines[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(20): 6961-6968.
- [29] Shi K, Luo M, Ying J, *et al.* Extraction of lithium from single-crystalline lithium manganese oxide nanotubes using ammonium peroxodisulfate[J]. *iScience*, 2020, 23(11): 101768.
- [30] Ul Afsar N, Shehzad M A, Irfan M, *et al.* Cation exchange membrane integrated with cationic and anionic layers for selective

- ion separation via electrodialysis[J]. *Desalination*, 2019, 458: 25-33.
- [31] Xu P, Wang W, Qian X M, *et al.* Positive charged PEI-TMC composite nanofiltration membrane for separation of Li (+) and Mg^{2+} from brine with high Mg^{2+}/Li^{+} ratio [J]. *Desalination*, 2019, 449: 57-68.
- [32] Xu W H, Liu D F, He L H, *et al.* A comprehensive membrane process for preparing lithium carbonate from high Mg/Li brine [J]. *Membranes*, 2020, 10(12): 14.
- [33] Xiao P P, Nghiem L D, Yin Y, *et al.* A sacrificial-layer approach to fabricate polysulfone support for forward osmosis thin-film composite membranes with reduced internal concentration polarisation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 481: 106-114.
- [34] Li X H, Mo Y H, Qing W H, *et al.* Membrane-based technologies for lithium recovery from water lithium resources: A review [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 591: 13.
- [35] Flexer V, Baspineiro C F, Galli C I. Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 639: 1188-1204.
- [36] Swain B. Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane, analysis of their mechanism: A review [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2016, 91(10): 2549-2562.
- [37] Weng D, Duan H, Hou Y, *et al.* Introduction of manganese based lithium-ion Sieve-A review [J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2020, 30(2): 139-152.
- [38] Battistel A, Palagonia M S, Brogioli D, *et al.* Electrochemical methods for lithium recovery: A comprehensive and critical review[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(23): 1905440.
- [39] Trócoli R, Erinmwingbovo C, La Mantia F. Optimized lithium recovery from brines by using an electrochemical ion-pumping process based on λ - MnO_2 and nickel hexacyanoferrate [J]. *Chemelectrochem*, 2017, 4(1): 143-149.
- [40] Yoon H, Lee J, Kim S, *et al.* Review of concepts and applications of electrochemical ion separation (EIONS) process [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 221: 433-434.
- [41] Zhou G L, Chen L L, Chao Y H, *et al.* Progress in electrochemical lithium ion pumping for lithium recovery[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 59: 431-445.
- [42] Luo G, Li X, Chen L, *et al.* Electrochemical lithium ion pumps for lithium recovery: A systematic review and influencing factors analysis[J]. *Desalination*, 2023, 548: 116228.
- [43] Zhou G, Chen L, Chao Y, *et al.* Progress in electrochemical lithium ion pumping for lithium recovery[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 59: 431-445.
- [44] Kim S, Kim J, Kim S, *et al.* Electrochemical lithium recovery and organic pollutant removal from industrial wastewater of a battery recycling plant [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2018, 4(2): 175-182.
- [45] Jung S Y, Joo H, Kim J H, *et al.* Electrode design and performance of flow-type electrochemical lithium recovery (ELR) systems[J]. *Desalination*, 2022, 532: 115732.
- [46] Kim S, Lee J, Kim S, *et al.* Electrochemical lithium recovery with a $LiMn_2O_4$ -Zinc battery system using zinc as a negative electrode[J]. *Energy Technology*, 2018, 6(2): 340-344.
- [47] Yu J Z, Fang D L, Zhang H, *et al.* Ocean mining: A fluidic electrochemical route for lithium extraction from seawater[J]. *Acs Materials Letters*, 2020, 2(12): 1662-1668.
- [48] Kanoh H, Ooi K, Miyai Y, *et al.* Electrochemical recovery of lithium ions in the aqueous phase [J]. *Separation Science and Technology*, 1993, 28(1-3): 643-651.
- [49] Pasta M, Battistel A, La Mantia F. Batteries for lithium recovery from brines[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(11): 9487-9491.
- [50] Trocoli R, Bidhendi G K, La Mantia F. Lithium recovery by means of electrochemical ion pumping: A comparison between salt capturing and selective exchange [J]. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2016, 28(11): 9.
- [51] Missoni L L, Marchini F, Del Pozo M, *et al.* A $LiMn_2O_4$ -Polypyrrole system for the extraction of LiCl from natural brine[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(9): A1898-A1902.
- [52] Tarascon J M, Guyomard D. The $Li_{1-x}Mn_2O_4/C$ rocking-chair system: A review [J]. *Electrochimica Acta*, 1993, 38(9): 1221-1231.
- [53] He L H, Xu W H, Song Y F, *et al.* New insights into the application of lithium-ion battery materials: Selective extraction of lithium from brines via a rocking-chair lithium-ion battery system[J]. *Global Challenges*, 2018, 2(2): 6.
- [54] Zhao Z, Si X, Liu X, *et al.* Li extraction from high Mg/Li ratio brine with $LiFePO_4/FePO_4$ as electrode materials[J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 133: 75-83.
- [55] Xu W, He L, Zhao Z. Lithium extraction from high Mg/Li brine via electrochemical intercalation/de-intercalation system using $LiMn_2O_4$ materials[J]. *Desalination*, 2021, 503: 114935.
- [56] Guo Z Y, Ji Z Y, Wang J, *et al.* Electrochemical lithium extraction based on "rocking-chair" electrode system with high energy-efficient: The driving mode of constant current-constant voltage [J]. *Desalination*, 2022, 533: 9.
- [57] Trócoli R, Battistel A, La Mantia F. Nickel hexacyanoferrate as suitable alternative to ag for electrochemical lithium recovery [J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(15): 2514-2519.
- [58] Trócoli R, Erinmwingbovo C, La Mantia F. Optimized lithium recovery from brines by using an electrochemical ion-pumping process based on λ - MnO_2 and nickel hexacyanoferrate [J]. *ChemElectroChem*, 2017, 4(1): 143-149.
- [59] Suss M E, Porada S, Sun X, *et al.* Water desalination via capacitive deionization: What is it and what can we expect from it? [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(8): 2296-2319.
- [60] Porada S, Borchardt L, Oschatz M, *et al.* Direct prediction of the desalination performance of porous carbon electrodes for capacitive deionization[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(12): 3700-3712.
- [61] Lee J B, Park K K, Eum H M, *et al.* Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization [J]. *Desalination*, 2006, 196(1): 125-134.

- [62] Shi W, Liu X, Ye C, *et al.* Efficient lithium extraction by membrane capacitive deionization incorporated with monovalent selective cation exchange membrane[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 210: 885-890.
- [63] Lee D H, Ryu T, Shin J, *et al.* Selective lithium recovery from aqueous solution using a modified membrane capacitive deionization system[J]. Hydrometallurgy, 2017, 173: 283-288.
- [64] Siekierka A, Bryjak M. Hybrid capacitive deionization with anion-exchange membranes for lithium extraction[J]. E3S Web Conference, 2017, 22.
- [65] Porada S, Shrivastava A, Bukowska P, *et al.* Nickel hexacyanoferrate electrodes for continuous cation intercalation desalination of brackish water[J]. Electrochimica Acta, 2017, 255: 369-378.
- [66] Teufl T, Pritzl D, Solchenbach S, *et al.* State of charge dependent resistance build-up in Li- and Mn-rich layered oxides during lithium extraction and insertion[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(6): A1275-A1284.
- [67] Rossouw M H, Liles D C, Thackeray M M. Synthesis and structural characterization of a novel layered lithium manganese oxide, $\text{Li}_{0.36}\text{Mn}_{0.91}\text{O}_2$, and its lithiated derivative, $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{0.91}\text{O}_2$ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1993, 104(2): 464-466.
- [68] Yu H J, So Y G, Ren Y, *et al.* Temperature-sensitive structure evolution of lithium-manganese-rich layered oxides for lithium-ion batteries [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(45): 15279-15289.
- [69] Papp J K, Li N, Kaufman L A, *et al.* A comparison of high voltage outgassing of LiCoO_2 , LiNiO_2 , and Li_2MnO_3 layered Li-ion cathode materials[J]. Electrochimica Acta, 2021, 368: 137505.
- [70] Mabokela T E, Nwanya A C, Ndipungwi M M, *et al.* Review-recent advances on high-capacity Li ion-rich layered manganese oxide cathodes [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2021, 168(7): 14.
- [71] Yang J, Niu Y, Wang X, *et al.* A review on the electrochemical reaction of Li-rich layered oxide materials[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2021, 8(19): 4300-4312.
- [72] Thackeray M M, Croy J R, Lee E, *et al.* The quest for manganese-rich electrodes for lithium batteries: Strategic design and electrochemical behavior[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2018, 2(7): 1375-1397.
- [73] David W I F, Thackeray M M, De Picciotto L A, *et al.* Structure refinement of the spinel-related phases $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ and $\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1987, 67(2): 316-323.
- [74] Zhang G, Zhang J, Zeng J, *et al.* Improved structural stability and adsorption capacity of adsorbent material $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ via facile surface fluorination[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 629: 127465.
- [75] Feng Q, Miyai Y, Kanoh H, *et al.* Lithium ($1+$) extraction/insertion with spinel-type lithium manganese oxides. Characterization of redox-type and ion-exchange-type sites [J]. Langmuir, 1992, 8(7): 1861-1867.
- [76] Sun Y, Wang Q, Wang Y H, *et al.* Recent advances in magnesium/lithium separation and lithium extraction technologies from salt lake brine [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 256: 23.
- [77] Gao A, Sun Z, Li S, *et al.* The mechanism of manganese dissolution on $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ion sieves with HCl [J]. Dalton Transactions, 2018, 47(11): 3864-3871.
- [78] Gao A L, Hou X J, Sun Z H, *et al.* Lithium-desorption mechanism in LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$, and $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ according to precisely controlled acid treatment and density functional theory calculations[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(36): 20878-20890.
- [79] Zhou G, Li X, Chen L, *et al.* Construction of porous disc-like lithium manganate for rapid and selective electrochemical lithium extraction from brine[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2023, 54: 316-322.
- [80] Luo G, Li X, Chen L, *et al.* Island-like CeO_2 decorated LiMn_2O_4 : Surface modification enhancing electrochemical lithium extraction and cycle performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 455: 140928.
- [81] Shang X, Liu J, Hu B, *et al.* CNT-Strung LiMn_2O_4 for lithium Extraction with high selectivity and stability [J]. Small Methods, 2022, 6(7): 2200508.
- [82] Luo G, Zhu L, Li X, *et al.* Electrochemical lithium ions pump for lithium recovery from brine by using a surface stability $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ coated LiMn_2O_4 electrode [J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 69: 244-252.
- [83] Zhang G T, Zhang J Z, Zeng J B, *et al.* Improved structural stability and adsorption capacity of adsorbent material $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ via facile surface fluorination [J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 629: 12.
- [84] Zhan H, Qiao Y, Qian Z, *et al.* Electrochemical behaviors of porous spherical spinel $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ with high Li^+ adsorption capacity[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 305: 122485.
- [85] Zhao X, Zheng L, Hou Y, *et al.* Pulsed electric field controlled lithium extraction process by LMO/MXene composite electrode from brines [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 138454.
- [86] Mu Y, Zhang C, Zhang W, *et al.* Electrochemical lithium recovery from brine with high $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ ratio using mesoporous $\lambda\text{-MnO}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ modified 3D graphite felt electrodes[J]. Desalination, 2021, 511: 115112.
- [87] He J, Zhuang S, Wang Z, *et al.* Facile preparation of regular truncated octahedral LiMn_2O_4 cathode with high rate cyclability and stability for Li-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 943: 169162.
- [88] Yang J F, Shang X H, Hu B, *et al.* In situ growth of LiMn_2O_4 on graphene oxide for efficient lithium extraction by capacitive deionization[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2023, 1-9.
- [89] Zhan H, Qiao Y, Qian Z, *et al.* Manganese-based spinel adsorbents for lithium recovery from aqueous solutions by electrochemical technique [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 114: 142-150.
- [90] Fang J W, Wang J, Ji Z Y, *et al.* Establishment of PPy-derived carbon encapsulated LiMn_2O_4 film electrode and its performance for efficient Li^+ electrosorption[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 256: 23.

cation Technology, 2022, 280: 119726.

- [91] Kim S, Kim J, Kim S, *et al.* Electrochemical lithium recovery and organic pollutant removal from industrial wastewater of a battery recycling plant [J]. Environmental Science-Water Re-

search & Technology, 2018, 4(2): 175-182.

- [92] Zhao M Y, Ji Z Y, Zhang Y G, *et al.* Study on lithium extraction from brines based on $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ by electrochemical method[J]. Electrochimica Acta, 2017, 252: 350-361.

Recent Advancements of Electrochemical Lithium Extraction from Salt Lake Brines Using Manganese-based Materials

TANG Jie¹, LUO Qinglong², PANG Quanquan³, SHI Kaiyuan^{1*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou, 510006, China; 2. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Peking University, Beijing, 100871, China)

Abstract: The market of lithium-ion batteries is growing rapidly in recent years. Lithium products play a vital role in the sector of energy storage for their applications. However, due to the unsatisfactory demand for lithium resources, the search for efficient methods of lithium extraction addressed the need for the materials. Currently, solid lithium resources account for the major part of the global lithium supply, while the exploitation of lithium brine resources is limited due to inadequate extraction performance. On the other hand, lithium brine resources offer the advantages of low cost, natural abundance, and environmental friendliness. Electrochemical lithium extraction is a promising technique that is derived from the progress of rocking chair batteries. Lithium manganese oxide (LMO) is an ideal electrode material for electrochemical lithium extraction attributed to its excellent properties. Electrochemical lithium extractions based on LMO materials are highly efficient, environmentally friendly, controllable and economical, thus enabling energy-saving extraction and separation while reducing environmental footprint and production costs. With the increasing demand for lithium products, electrochemical lithium extractions based on LMO materials will emerge as an important technique for supplying lithium.

Key words: Lithium brine resources; Lithium extraction; Brine mining; Electrochemical method; Lithium manganese oxide