

尖晶石锰酸锂卤水提锂热力学

司秀芬¹, 张伟光¹, 何利华¹, 梁新星¹, 赵中伟^{1,2}

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 稀有金属冶金与材料制备湖南省重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 针对高 Mg 和 Li 质量比盐湖卤水提锂难的问题, 提出利用尖晶石 LiMn_2O_4 对盐湖卤水进行选择性提锂, 并在热力学计算的基础上绘制了 298.15 K 时 Me(Li, Na, K, Mg)-Mn-H₂O 体系的 φ -pH 图, 讨论尖晶石 LiMn_2O_4 脱 Li^+ 后所形成的 λ - MnO_2 对盐湖中 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 与 Li^+ 的选择性提取问题。结果表明: 当离子浓度为 1 mmol/L, 体系阴极极化电位降至 0.79 V(vs SHE)时, λ - MnO_2 中 Mn^{4+} 被还原为 Mn^{3+} , 同时溶液中 Li^+ 由于“记忆效应”而嵌入 λ - MnO_2 晶格生成 LiMn_2O_4 ; 而极化电位需降至 0.61、0.55 和 0.48 V 时, 才分别有 $\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 KMn_2O_4 和 NaMn_2O_4 生成, 说明所选材料对 Li^+ 的选择性优于对 Na^+ 、 K^+ 和 Mg^{2+} 的选择性。此外, 根据西台吉乃尔盐湖卤水中主要组成阳离子浓度([Li]=30 mmol/L, [Na]=5 mol/L, [K]=0.2 mol/L, [Mg]=0.5 mol/L)绘制 Me(Li, Na, K, Mg)-Mn-H₂O 系叠加 φ -pH 图。热力学研究表明: 只需在卤水原始 pH 条件下将体系的阴极极化电位调至 0.70 V< φ <0.87 V, λ - MnO_2 即可实现对 Li^+ 与大量 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 的有效分离; 将嵌 Li^+ 后的 LiMn_2O_4 通过调节电位极化至 φ >0.87 V, 可实现 Li^+ 的脱附和富集。

关键词: Me-Mn-H₂O 系; LiMn_2O_4 ; 热力学; 卤水提锂

中图分类号: TQ 021.2

文献标志码: A

Thermodynamics of Li-extraction from brine using spinel LiMn_2O_4

SI Xiu-fen¹, ZHANG Wei-guang¹, HE Li-hua¹, LIANG Xin-xing¹, ZHAO Zhong-wei^{1,2}

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Hunan Key Laboratory for Metallurgy and Material Processing of Rare Metals,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The spinel LiMn_2O_4 was chosen for extracting Li^+ from brine with high mass ratio of Mg and Li. The corresponding φ -pH diagrams of Me (Li, Na, K, Mg)-Mn-H₂O systems at 298.15 K were plotted and analyzed according to thermodynamic calculation when the concentration of Me (Li, Na, K, Mg) was set as 1 mmol/L. The results show that when the redox potential of Li-Mn-H₂O system is controlled less than 0.79 V (vs SHE), Mn^{4+} in λ - MnO_2 crystal structure can be reduced to Mn^{3+} , meanwhile, Li^+ in solution can be inserted into λ - MnO_2 crystal lattice due to memory effect to form LiMn_2O_4 . However, the redox potential for $\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$, KMn_2O_4 and NaMn_2O_4 is 0.61, 0.55 and 0.48 V, respectively. It indicates that Li^+ is prior to be inserted into λ - MnO_2 from solution under the same condition compared with Na^+ , K^+ and Mg^{2+} . In addition, based on the main cation compositions ([Li]=30 mmol/L, [Na]=5 mol/L, [K]=0.2 mol/L, [Mg]=0.5 mol/L) in West Taijinar Salt Lake brine, the φ -pH diagrams were overlapped. The thermodynamics analysis shows that, in natural brine, it is possible that Li^+ can be extracted effectively using λ - MnO_2 when the potential is controlled between 0.70 V and 0.87 V. After that, the formed LiMn_2O_4 can release Li^+ when a voltage 0.87 V is applied. By this means, Li^+ in brine can be extracted and concentrated.

Key words: Me-Mn-H₂O system; LiMn_2O_4 ; thermodynamics; Li extraction from brine

自 1990 年 Sony 公司将锂离子电池商业化以来, 锂离子电池的高比能密度及良好的循环性能, 使得锂在现代化工业中的地位迅速提升, 将成为未来战略金属。锂资源主要以矿物锂和液态锂赋存于自然界中, 其中液态锂约占 85%^[1-2], 主要是海水、地表卤水及盐湖卤水, 通常由 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等离子的氯化物、硫酸盐及碳酸盐组成。只是不同区域的卤水, 其离子含量会有所不同^[3-4]。通常认为^[5-6], 某盐湖是否具有开采价值, 其中的 Li^+ 含量及 Mg、Li 质量比是决定因素。如果 Li^+ 含量太低, 那么不具备开采价值; 而如果 Mg^{2+} 含量太高, 就会限制经典沉淀法的应用, 从而加长提取流程, 大大提高开采成本。国外的低 Mg、Li 质量比盐湖卤水提锂已经工业化, 我国盐湖卤水中蕴藏着丰富的锂资源, 但由于卤水中 Mg、Li 质量比高, 因此, 科学家们采取各种方法从这种高 Mg、Li 质量比盐湖中提取锂, 如结晶、沉淀、溶剂萃取及离子交换吸附法^[7-11], 但都未能实现工业化生产。

近年来, 人们把从这种高 Mg、Li 质量比盐湖卤水提锂研究重点转向离子记忆无机离子交换剂, 钛系和锰系锂离子筛是公认最有前途的提锂材料。钛氧化物离子筛具有化学稳定性好、力学强度高、吸附容量大、溶损度小的优点, 但循环性能较差^[12-13]。锂锰氧化物是最典型的具有尖晶石结构的 $\lambda\text{-MnO}_2$ 离子筛, 因其价格低廉、无污染、对环境友好且对锂离子有高度选择性等特点而具有较好的应用前景。其操作首先是将“目标离子”(如 Li)嵌入到 $\lambda\text{-MnO}_2$ 晶格中形成 LiMn_2O_4 , 在不改变尖晶石结构的情况下进行热处理, 然后再用 HCl 进行酸化处理, 用 H^+ 置换出其中的 Li, 以形成锂空缺, 这些空缺对“目标离子”(Li)有“记忆效应”, 因此对“目标离子”有特殊的选择性, 从而可以从卤水中吸附提取锂。从上述可以看出, 锰系离子筛提锂的原理是通过调节溶液的 pH 值。然而, 由于酸的作用和固体表面 Mn^{3+} 的歧化反应, 锰氧离子筛以 Mn^{2+} 的形式溶解, 导致循环性能下降^[14-16]。

自 20 世纪以来, LiMn_2O_4 在有机液锂离子电池中被普遍用作正极材料。而在 1994 年, 为了解决锂离子电池用有机溶液作电解液易产生枝晶而容易引起爆炸等问题, DAHN 等^[17]的课题组在 Science 上开创性地提出水溶液锂离子电池。他们选择具有合适锂嵌脱电位的材料 LiMn_2O_4 、 VO_2 作为电池正、负极, 用 5 mol/L LiNO_3 +1 mmol/L LiOH 的水溶液(Li^+ 的赋存状态类似于卤水中)作电解液, 实验结果证明这样组装的水溶液锂离子电池具有一定的循环性能。随后, LI 等^[18]指出, 也可以用价格低廉的 LiMn_2O_4 作两极材料, 因为 Li^+ 在相对 Li 金属电位为 4 V 时能从 LiMn_2O_4 中脱出形成

$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, 而在相对 Li 金属电位为 3 V 时嵌入 LiMn_2O_4 形成 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, 因而能产生 1 V 的电位差, 如图 1 所示。且锰及其氧化物比 Ni、Cd 和 Co, 价格低廉, 资源丰富, 毒性较低。因此, 他们认为 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 应当具有巨大的市场潜力。事实上, LiMn_2O_4 在脱锂形成 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 过程中, 当 $x=1$ 时, Li^+ 从尖晶石骨架 LiMn_2O_4 中完全脱出后, 其实就是 $\lambda\text{-MnO}_2$ 。而在 LiMn_2O_4 嵌锂形成 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的过程中, 当 $x=1$ 时, 就形成层状 LiMnO_2 。因此, LiMn_2O_4 在脱嵌锂形成 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的过程中, 就是 $\lambda\text{-MnO}_2(\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4) \rightleftharpoons \text{LiMn}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{LiMnO}_2(\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4)$ 之间转换。

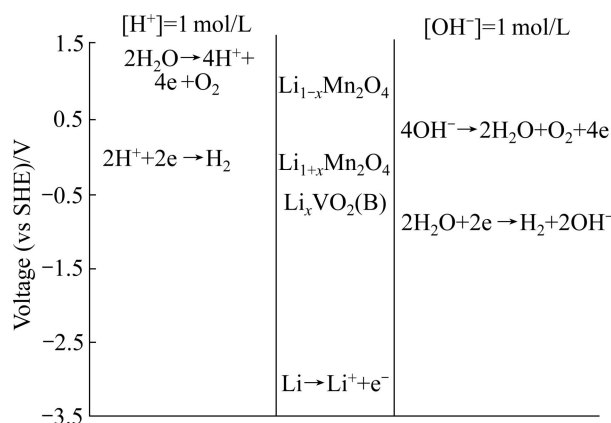


图 1 当 $[\text{Li}^+]=1.0 \text{ mol/L}$ 时在 1 mol/L 酸和 1 mol/L 碱溶液中各电极相对标准氢电极的电位图

Fig. 1 Potentials (vs SHE) in solutions with 1 mol/L H^+ or 1 mol/L OH^- at $[\text{Li}^+]=1.0 \text{ mol/L}$

同时可以看出, 不同于锰氧离子筛通过控制 pH 值嵌脱锂, LiMn_2O_4 是通过施加电位使其中的过渡金属锰离子发生氧化还原反应而实现嵌脱锂: 当充电时, 施加正电位, LiMn_2O_4 中 Mn^{3+} 会被氧化为 Mn^{4+} 而释放一个电子, 迫使相应的锂离子从 LiMn_2O_4 中分离出来, 通过电解液移至负极, 而与外电路过来的电子结合嵌入负极中, 此时的 LiMn_2O_4 处于缺锂状态, 为 $\lambda\text{-MnO}_2(\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4)$; 而放电时, 情况刚好相反, $\lambda\text{-MnO}_2(\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4)$ 中的 Mn^{4+} 被还原为 Mn^{3+} , 溶液中的 Li^+ 作为平衡离子嵌入 $\lambda\text{-MnO}_2(\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4)$ 晶格中形成 LiMn_2O_4 (富锂状态)。因此, 首先, 用卤水代替水溶液锂离子电池中的电解液, 以 LiMn_2O_4 及其脱锂后的 $\lambda\text{-MnO}_2(\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4)$ 做电极, 通过控制电位首先使卤水中 Li^+ 嵌入 $\lambda\text{-MnO}_2(\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4)$ 中形成 LiMn_2O_4 , 然后再对形成的 LiMn_2O_4 施加氧化电位, 使其释放出 Li^+ 。重复上述过程可实现卤水中锂的分离与富集。

然而, 由于实际卤水成分复杂, 溶液中存在大量的 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 等离子, 尤其是 Mg^{2+} , 它和 Li^+ 在元素周期表中处于对角线位置, 化学性质相似。本文作者在文献[19]的基础上, 拟通过对相应的 $\text{Me}(\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Mg})\text{-Mn-H}_2\text{O}$ 系进行热力学分析, 从理论上深入了解 LiMn_2O_4 对各种离子提取的趋势, 寻找 LiMn_2O_4 选择性提锂的可能性, 以期为工艺试验提供理论指导。另外, 为了讨论问题的方便, 本研究中与 LiMn_2O_4 发生脱嵌 Li^+ 转换的 $\lambda\text{-MnO}_2$, 均用 MnO_2 替代。

1 $\text{Me}(\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Mg})\text{-Mn-H}_2\text{O}$ 体系热力学计算

1.1 NaMn_2O_4 标准生成吉布斯自由能的估算

在 298.15 K 下, $\text{Li-Mn-H}_2\text{O}$ 系中可以直接查得的稳定化合物或离子的热力学参数见表 1。以 LiMn_2O_4 及 LiMnO_2 热力学数据为依据, 利用在化学中广泛应用的同系线性规律对 NaMn_2O_4 及 NaMnO_2 的吉布斯

自由能值进行估算。

根据同系线性规律, 利用表 1 中锂、钠化合物的 $\Delta_f G^\ominus$ 数据, 以锂化合物的 $\Delta_f G^\ominus$ 为横坐标, 钠化合物的 $\Delta_f G^\ominus$ 为纵坐标进行线性拟合, 其结果如图 2 所示。由图 2 可知, 锂、钠化合物的 $\Delta_f G^\ominus$ 数据几乎落在一条直线上, 其线性方程为 $\Delta_f G_{\text{Na}}^\ominus = 0.983 \Delta_f G_{\text{Li}}^\ominus + 37.12$, 线性相关系数 $R^2 = 0.999$ 。由此将 LiMn_2O_4 的 $\Delta_f G^\ominus$ 代入方程可求得 NaMn_2O_4 的 $\Delta_f G^\ominus = -1\,255.72 \text{ kJ/mol}$ 。将 LiMnO_2 的 $\Delta_f G^\ominus$ 代入方程可求得 NaMnO_2 的 $\Delta_f G^\ominus = -741.85 \text{ kJ/mol}$ 。

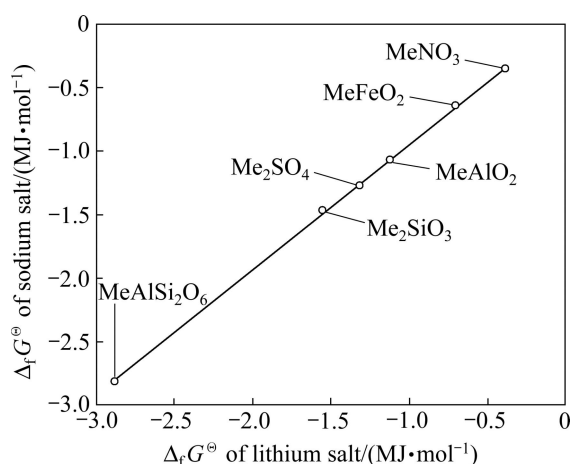
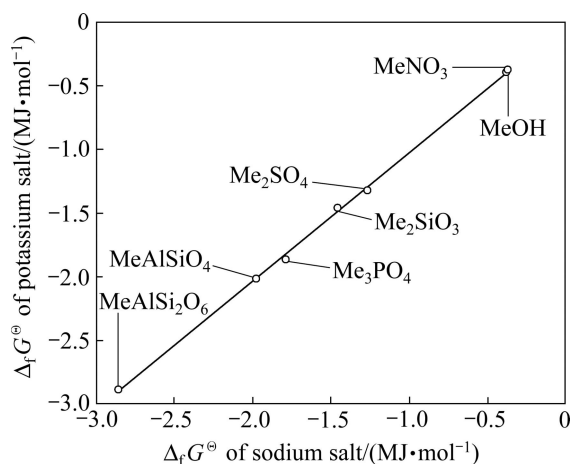
1.2 KMn_2O_4 标准生成吉布斯自由能的估算

利用表 1 中钠、钾化合物的 $\Delta_f G^\ominus$ 数据, 以钠化合物的 $\Delta_f G^\ominus$ 为横坐标, 钾化合物的 $\Delta_f G^\ominus$ 为纵坐标进行线性拟合, 其结果如图 3 所示。由图 3 可知钠、钾化合物的 $\Delta_f G^\ominus$ 数据几乎落在一条直线上, 其线性方程为 $\Delta_f G_{\text{K}}^\ominus = 1.009 \Delta_f G_{\text{Na}}^\ominus - 8.436$, 线性相关系数 $R^2 = 0.999$ 。由此将 NaMn_2O_4 的 $\Delta_f G^\ominus$ 代入方程可求得

表 1 Mn、Li、Na、K 和 Mg 离子及其化合物的热力学数据

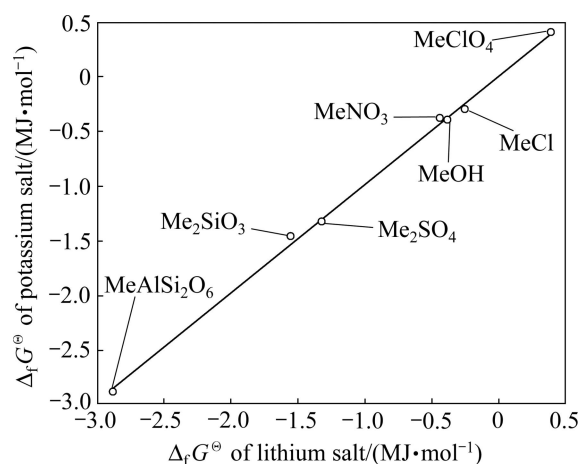
Table 1 Thermodynamic data of ion and compounds containing Mn, Li, Na, Mg and K

Component	$\Delta_f G^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Reference	Component	$\Delta_f G^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Reference
Mn^{2+}	-229.84	[20]	Li^+	-292.61	[20]
MnO_2	-465.08	[20]	LiMn_2O_4	-1 315.61	[22]
Mn_2O_3	-879.66	[20]	LiMnO_2	-792.85	[22]
Mn_3O_4	-1 280.77	[20]	H_2O	-237.19	[20]
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	-616.61	[20]	Na^+	-261.89	[20]
MnO_4^-	-447.30	[21]	K^+	-282.48	[20]
MnO_4^{2-}	-500.80	[21]	Mg^{2+}	-454.83	[20]
$\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}$	-902.93	[20]	LiAlO_2	-1 126.30	[21]
$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	-2 880.31	[21]	NaAlO_2	-1 069.20	[21]
$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$	-2 808.73	[21]	LiFeO_2	-710.60	[20]
LiSiO_3	-1 557.20	[21]	NaFeO_2	-640.07	[20]
Na_2SiO_3	-1 467.39	[21]	LiNO_3	-381.10	[21]
Li_2SO_4	-1 321.70	[21]	NaNO_3	-387.01	[21]
Na_2SO_4	-1 270.20	[21]	NaAlSiO_4	-1 980.01	[21]
LiCl	-384.40	[21]	LiOH	-438.95	[21]
LiClO_4	-254.00	[21]	K_2SO_4	-1 319.68	[21]
KAlSi_2O_6	-2 871.40	[21]	KAlSiO_4	-2 005.33	[21]
Na_3PO_4	-1 788.62	[21]	KNO_3	-394.71	[21]
K_2SiO_3	-1 455.73	[21]	KOH	-378.86	[21]
K_3PO_4	-1 858.94	[21]	NaOH	-379.74	[20]

图 2 Li 盐与 Na 盐的 $\Delta_f G^\ominus$ 间的同系线性关系Fig. 2 Linearity relation of $\Delta_f G^\ominus$ between lithium compounds and sodium compounds图 3 Na 盐与 K 盐的 $\Delta_f G^\ominus$ 间的同系线性关系Fig. 3 Linearity relation of $\Delta_f G^\ominus$ between sodium compounds and potassium compounds

KMn_2O_4 的 $\Delta_f G^\ominus = -1\,275\text{ kJ/mol}$, 将 NaMnO_2 的 $\Delta_f G^\ominus$ 代入方程可求得 KMnO_2 的 $\Delta_f G^\ominus = -757\text{ kJ/mol}$ 。

但考虑到这一数值是经过两步估算得到的, 为检验其精度, 再以锂的化合物来对钾的化合物进行估算。利用表 1 中锂、钾化合物的 $\Delta_f G^\ominus$ 数据, 以锂化合物的 $\Delta_f G^\ominus$ 为横坐标, 钾化合物的 $\Delta_f G^\ominus$ 为纵坐标进行线性拟合, 其结果如图 4 所示。由图 4 可知, 锂、钾化合物的 $\Delta_f G^\ominus$ 数据也落在一条直线上, 其线性方程为 $\Delta_f G_K^\ominus = 0.991 \Delta_f G_{Li}^\ominus + 11.72$, 线性相关系数 $R^2 = 0.998$ 。由此将 LiMn_2O_4 的 $\Delta_f G^\ominus$ 代入方程可求得 KMn_2O_4 的 $\Delta_f G^\ominus = -1\,292\text{ kJ/mol}$ 。将 LiMnO_2 的 $\Delta_f G^\ominus$ 代入方程可求得 KMnO_2 的 $\Delta_f G^\ominus = -774\text{ kJ/mol}$ 。取两者平均值, 即 KMn_2O_4 的 $\Delta_f G^\ominus = -1\,284\text{ kJ/mol}$; KMnO_2 的 $\Delta_f G^\ominus =$

图 4 Li 盐与 K 盐的 $\Delta_f G^\ominus$ 间的同系线性关系Fig. 4 Linearity relation of $\Delta_f G^\ominus$ between lithium compounds and potassium compounds

-766 kJ/mol 。

1.3 $\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 标准生成吉布斯自由能的估算

由于 $\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 本身以及与镁元素同一主族化合物的相关热力学数据缺乏, 因而不宜采用同系线性规律对其 $\Delta_f G^\ominus$ 进行估算。在查阅大量文献基础上, 本文作者对 $\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的 $\Delta_f G^\ominus$ 估算采用温元凯等^[23]所述的复合氧化物反应自由能的线性相关性模型。根据温元凯等计算复杂含氧酸盐生成自由能的主体思想, 复杂含氧酸盐可以看作是酸性氧化物、碱性氧化物的复合物, 碱性最强的氧化物优先结合酸性最强的氧化物而形成含氧酸盐, 然后, 与酸性稍弱的氧化物复合。任何含氧酸盐都可以看作是由二种或三种氧化物反应而生成的盐, 写成通式:



同时, 含氧酸盐也可以写成一种复合氧化物:



根据热化学循环可知, 形成含氧酸盐时的反应自由能 $\Delta_R G^\ominus$ 和含氧酸盐生成自由能 $\Delta_f G_{\text{M}_m\text{Y}\text{O}_{n+1}}^\ominus$ 及始态氧化物生成自由能 $\Delta_f G_{\text{M}_m\text{O}}^\ominus$ 和 $\Delta_f G_{\text{Y}\text{O}_n}^\ominus$ 之间有如下关系:

$$\Delta_f G_{\text{M}_m\text{Y}\text{O}_{n+1}}^\ominus = \Delta_f G_{\text{M}_m\text{O}}^\ominus + \Delta_f G_{\text{Y}\text{O}_n}^\ominus + \Delta_R G^\ominus \quad (3)$$

考察各类含氧酸盐的 $\Delta_R G^\ominus$ 值, 发现两种不同含氧酸盐系列的 $\Delta_R G^\ominus$ 成线性关系。因此, 利用此规律, 分两步推算出 $\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的 $\Delta_f G^\ominus$ 。首先, 将 LiMn_2O_4 和 LiMnO_2 拆分成相关氧化物, 如图 5 所示, 并在表 2 中列出相关数据, 算出 Li、Na、K 相关锰酸盐的 $\Delta_R G^\ominus$

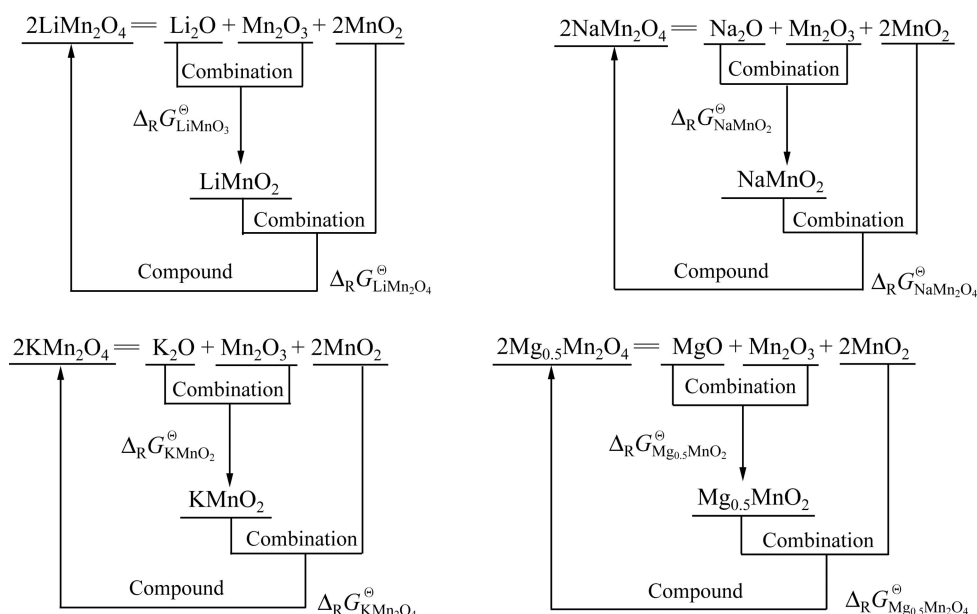


图 5 Li、Na、K 和 Mg 锰酸盐的拆分示意图

Fig. 5 Schematic diagrams of manganate for Li, Na, K and Mg divided into separate oxides

表 2 Mn、Li、Na、K 和 Mg 氧化物及其锰酸盐的热力学数据

Table 2 Thermodynamic data of ion and manganate compounds for Mn, Li, Na, K and Mg

Component	$\Delta_f G^\ominus /$ (kJ·mol ⁻¹)	Component	$\Delta_f G^\ominus /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_R G^\ominus /$ (kJ·mol ⁻¹)
Li ₂ O	-562.10	LiMn ₂ O ₄	-1 315.61	-64.83
Na ₂ O	-379.09	LiMnO ₂	-792.85	-35.98
K ₂ O	-322.77	NaMn ₂ O ₄	-1 255.72	-80.64
MgO	-568.94	NaMnO ₂	-741.85	-56.24
MnO ₂	-465.08	KMn ₂ O ₄	-1 284	-108.73
Mn ₂ O ₃	-879.66	KMnO ₂	-766	-82.28

值。

根据文献[23]中公式:

$$-\Delta_R G^\ominus = A W_f + B \quad (4)$$

式中: W_f 是离子的生成能参数; A 、 B 是每一种含氧酸盐的常数。

推算出文献中所缺数据 K_2CO_3 的 $\Delta_R G^\ominus$ (K^+ 的 $W_f=96$, $A=0.87$, $B=0$), 如表 3 所列。

据此, 利用两种不同含氧酸盐系列的 $\Delta_R G^\ominus$ 成线性关系, 首先选取 Li、Na、K 碳酸盐的 $\Delta_R G_1^\ominus$ 为横坐标(x), 尖晶石锰酸盐的 $\Delta_R G_2^\ominus$ 为纵坐标(y)进行线性拟合, 求得线性方程为 $y=0.245x-19.21$, $R^2=0.996$ 。将

$MgCO_3$ 的 $\Delta_R G^\ominus$ 代入方程中, 可求得 $Mg_{0.5}Mn_2O_4$ 的 $\Delta_R G^\ominus$ 值。再以 Li、Na、K 尖晶石锰酸盐的 $\Delta_R G_1^\ominus$ 为横坐标(x), 层状锰酸盐的 $\Delta_R G_2^\ominus$ 为纵坐标(y), 进行线性拟合, 求得线性方程为: $y=1.039x+29.91$, $R^2=0.992$ 。将 $Mg_{0.5}Mn_2O_4$ 的 $\Delta_R G^\ominus$ 值代入方程, 可求得 $Mg_{0.5}MnO_2$ 的 $\Delta_R G^\ominus$ 值, 如表 3 所列。

表 3 Li、Na、K 和 Mg 含氧酸盐的反应自由能

Table 3 Reaction free energy of oxysalt for Li, Na, K and Mg

Component	$\Delta_R G^\ominus /$ (kJ·mol ⁻¹)	Component	$\Delta_R G^\ominus /$ (kJ·mol ⁻¹)
Li ₂ CO ₃	-174.72	KMn ₂ O ₄	-108.73
Na ₂ CO ₃	-276.3	Mg _{0.5} Mn ₂ O ₄	-35.29
K ₂ CO ₃	-349.11	LiMnO ₂	-35.98
MgCO ₃	-65.63	NaMnO ₂	-56.24
LiMn ₂ O ₄	-64.83	KMnO ₂	-82.28
NaMn ₂ O ₄	-80.64	Mg _{0.5} MnO ₂	-6.75

再利用 $\Delta_f G_{M_m YO_{n+1}}^\ominus = \Delta_f G_{M_m O}^\ominus + \Delta_f G_{YO_n}^\ominus + \Delta_R G^\ominus$, 代入相关数据, 可算出 $\Delta_f G_{Mg_{0.5}Mn_2O_4}^\ominus = -1 224.66$ kJ/mol 及 $\Delta_f G_{Mg_{0.5}MnO_2}^\ominus = -731.06$ kJ/mol。

1.4 热力学平衡的计算

对于金属水系中可能存在的反应, 可以分为以下 3 种类型:

- 1) 无电子得失的水解-中和反应;
- 2) 有电子得失的氧化-还原反应;
- 3) 水解中和反应与氧化-还原反应共存。

第 1)类反应 pH 值与其离子活度之间的关系通过平衡常数 K 求得, 计算公式为

$$\Delta_r G_{298.15\text{ K}}^\ominus = -2.303RT \lg K \quad (5)$$

第 2)类反应为半电池氧化-还原反应, 化学反应方程式可表示为 $aA+bB+ze=cC+dD$, 其电位 φ 计算公式为

$$\varphi_{298.15\text{ K}} = \frac{G_{298.15\text{ K}}^\ominus}{zF} - \frac{0.0591}{z} \lg \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (6)$$

第 3)类反应为氧化还原和水解共存的反应, 其反应方程式可表示为 $aA+bB+ze+hH^+=cC+dD$, 令 H^+ 的活度系数为 1, 则电位 φ 的计算公式可表示为

$$\varphi_{298.15\text{ K}} = \frac{G_{298.15\text{ K}}^\ominus}{zF} - \frac{0.0591}{z} \lg \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} - \frac{h}{z} \times 0.0591 \text{ pH} \quad (7)$$

基于上述 3 类反应计算方法以及 Mn-H₂O 与 Me(Li, Na, K, Mg)-Mn-H₂O 系中存在的反应, 在 298.15 K 以及 O₂ 和 H₂ 的分压均为 101 325 Pa 时, 求得体系中各平衡反应的 φ -pH 表达式, 如表 4~8 所列。

表 4 Mn-H₂O 系中平衡反应在 298.15 K 下的反应式与 φ -pH 计算式

Table 4 φ -pH formulas of equilibrium reaction in Mn-H₂O systems at 298.15 K

Number	Reaction formula	φ -pH formula
1	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mn}$	$\varphi = -1.19 + 0.03 \lg[\text{Mn}^{2+}]$
2	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.24 - 0.12\text{pH} - 0.03 \lg[\text{Mn}^{2+}]$
3	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	$\text{pH} = 7.68 - 0.5 \lg[\text{Mn}^{2+}]$
4	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = -0.74 - 0.06\text{pH}$
5	$\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Mn} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0.24 - 0.12\text{pH} + 0.03 \lg[\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}]$
6	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 3\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\varphi = 0.49 - 0.06\text{pH}$
7	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\text{e} = 3\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.85 - 0.24\text{pH} - 0.09 \lg[\text{Mn}^{2+}]$
8	$3\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0.83 - 0.06\text{pH}$
9	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 3\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	$\varphi = -2.43 - 0.09 \lg[\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}] + 0.12 \text{ pH}$
10	$2\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0.97 - 0.06\text{pH}$
11	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{H}^+$	$\varphi = -1.35 - 0.06 \lg[\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}] + 0.06\text{pH}$
12	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.51 - 0.18\text{pH} - 0.06 \lg[\text{Mn}^{2+}]$
13	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.70 - 0.08\text{pH} + 0.02 \lg[\text{MnO}_4^-]$
14	$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 2.27 + 0.03 \lg[\text{MnO}_4^{2-}] - 0.12\text{pH}$
15	$\text{MnO}_4^- + \text{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	$\varphi = 0.55 + 0.06 \lg[\text{MnO}_4^-] - 0.06 \lg[\text{MnO}_4^{2-}]$
16	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{H}^+$	$\text{pH} = 16.48 + 0.5 \lg[\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}]$
17	$4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.23 - 0.06\text{pH}$
18	$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	$\varphi = -0.06\text{pH}$

表 5 Li-Mn-H₂O 系中平衡反应在 298.15 K 下的反应式与 φ -pH 计算式Table 5 φ -pH formulas of equilibrium reaction in Li-Mn-H₂O systems at 298.15 K

Number	Reaction formula	φ -pH formula
1	$\text{LiMn}_2\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 3\text{e} = 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Li}^+$	$\varphi = 1.33 - 0.16\text{pH} - 0.04 \lg[\text{Mn}^{2+}] - 0.02 \lg[\text{Li}^+]$
2	$3\text{LiMn}_2\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{Li}^+$	$\varphi = 0.92 - 0.09\text{pH} - 0.04 \lg[\text{Li}^+]$
3	$\text{LiMn}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = 2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Li}^+$	$\varphi = 0.73 - 0.08\text{pH} - 0.02 \lg[\text{Li}^+]$
4	$\text{LiMn}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = 2\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-} + \text{Li}^+$	$\varphi = -0.57 - 0.02 \lg[\text{Li}^+] - 0.04 \lg[\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}]$
5	$2\text{MnO}_4^{2-} + \text{Li}^+ + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{LiMn}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 2.01 + 0.01 \lg[\text{Li}^+] + 0.02 \lg[\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}] - 0.09\text{pH}$
6	$2\text{MnO}_4^- + \text{Li}^+ + 8\text{H}^+ + 7\text{e} = \text{LiMn}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.6 + 0.01 \lg[\text{Li}^+] + 0.02 \lg[\text{MnO}_4^-] - 0.07\text{pH}$
7	$2\text{MnO}_2 + \text{Li}^+ + \text{e} = \text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\varphi = 0.96 + 0.06 \lg[\text{Li}^+]$
8	$\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{Li}^+ + \text{e} = 2\text{LiMnO}_2$	$\varphi = -0.23 + 0.06 \lg[\text{Li}^+]$
9	$\text{LiMnO}_2 + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Li}^+$	$\varphi = 1.21 - 0.12\text{pH} - 0.06 \lg[\text{Li}^+]$
10	$\text{LiMnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{e} = \text{Mn}(\text{OH})_4^{2-} + \text{Li}^+$	$\varphi = -0.74 - 0.06 \lg[\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}] - 0.06 \lg[\text{Li}^+]$
11	$3\text{LiMnO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e} = \text{Mn}_3\text{O}_4 + 3\text{Li}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 2.64 - 0.18 \lg[\text{Li}^+] - 0.24\text{pH}$

表 6 Na-Mn-H₂O 系中平衡反应在 298.15 K 下的反应式与 φ -pH 计算式Table 6 φ -pH formulas of equilibrium reaction in Na-Mn-H₂O systems at 298.15 K

Number	Reaction formula	φ -pH formula
1	$\text{NaMn}_2\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 3\text{e} = 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+$	$\varphi = 1.43 - 0.16\text{pH} - 0.04 \lg[\text{Mn}^{2+}] - 0.02 \lg[\text{Na}^+]$
2	$3\text{NaMn}_2\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}^+$	$\varphi = 1.1 - 0.09\text{pH} - 0.04 \lg[\text{Na}^+]$
3	$\text{NaMn}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = 2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Na}^+$	$\varphi = 0.83 - 0.08 \text{pH} - 0.02 \lg[\text{Na}^+]$
4	$\text{NaMn}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = 2\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-} + \text{Na}^+$	$\varphi = -0.47 - 0.02 \lg[\text{Na}^+] - 0.04 \lg[\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}]$
5	$2\text{MnO}_4^{2-} + \text{Na}^+ + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{NaMn}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.95 + 0.01 \lg[\text{Na}^+] + 0.02 \lg[\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}] - 0.09\text{pH}$
6	$2\text{MnO}_4^- + \text{Na}^+ + 8\text{H}^+ + 7\text{e} = \text{NaMn}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.55 + 0.01 \lg[\text{Na}^+] + 0.02 \lg[\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}] - 0.07\text{pH}$
7	$2\text{MnO}_2 + \text{Na}^+ + \text{e} = \text{NaMn}_2\text{O}_4$	$\varphi = 0.66 + 0.06 \lg[\text{Na}^+]$
8	$\text{NaMn}_2\text{O}_4 + \text{Na}^+ + \text{e} = 2\text{NaMnO}_2$	$\varphi = -0.35 + 0.06 \lg[\text{Na}^+]$
9	$\text{NaMnO}_2 + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Na}^+$	$\varphi = 1.42 - 0.12\text{pH} - 0.06 \lg[\text{Na}^+]$
10	$\text{NaMnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{e} = \text{Mn}(\text{OH})_4^{2-} + \text{Na}^+$	$\varphi = -0.53 - 0.06 \lg[\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}] - 0.06 \lg[\text{Na}^+]$
11	$3\text{NaMnO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e} = \text{Mn}_3\text{O}_4 + 3\text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 3.27 - 0.18 \lg[\text{Na}^+] - 0.24\text{pH}$
12	$\text{NaMn}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+$	$\varphi = 1.27 - 0.12\text{pH} - 0.06 \lg[\text{Na}^+]$

表 7 K-Mn-H₂O 系中平衡反应在 298.15 K 下的反应式与 φ -pH 计算式Table 7 φ -pH formulas of equilibrium reaction in K-Mn-H₂O systems at 298.15 K

Number	Reaction formula	φ -pH formula
1	$\text{KMn}_2\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- = 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{K}^+$	$\varphi = 1.41 - 0.16\text{pH} - 0.04 \lg[\text{Mn}^{2+}] - 0.02 \lg[\text{K}^+]$
2	$3\text{KMn}_2\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{K}^+$	$\varphi = 1.05 - 0.09\text{pH} - 0.04 \lg[\text{K}^+]$
3	$\text{KMn}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = 2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{K}^+$	$\varphi = 0.80 - 0.08\text{pH} - 0.02 \lg[\text{K}^+]$
4	$\text{KMn}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = 2\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-} + \text{K}^+$	$\varphi = -0.5 - 0.02 \lg[\text{K}^+] - 0.04 \lg[\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}]$
5	$2\text{MnO}_4^{2-} + \text{K}^+ + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ = \text{KMn}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.96 + 0.01 \lg[\text{K}^+] + 0.02 \lg[\text{MnO}_4^{2-}] - 0.09\text{pH}$
6	$2\text{MnO}_4^- + \text{K}^+ + 8\text{H}^+ + 7\text{e}^- = \text{KMn}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.56 + 0.01 \lg[\text{K}^+] + 0.02 \lg[\text{MnO}_4^-] - 0.07\text{pH}$
7	$2\text{MnO}_2 + \text{K}^+ + \text{e}^- = \text{KMn}_2\text{O}_4$	$\varphi = 0.73 + 0.06 \lg[\text{K}^+]$
8	$\text{KMn}_2\text{O}_4 + \text{K}^+ + \text{e}^- = 2\text{KMnO}_2$	$\varphi = -0.36 + 0.06 \lg[\text{K}^+]$
9	$\text{KMnO}_2 + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{K}^+$	$\varphi = 1.38 - 0.12\text{pH} - 0.06 \lg[\text{K}^+]$
10	$\text{KMnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{Mn}(\text{OH})_4^{2-} + \text{K}^+$	$\varphi = -0.57 - 0.06 \lg[\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}] - 0.06 \lg[\text{K}^+]$
11	$3\text{KMnO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Mn}_3\text{O}_4 + 3\text{K}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 3.16 - 0.18 \lg[\text{K}^+] - 0.24\text{pH}$
12	$\text{KMn}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}^+$	$\varphi = 1.21 - 0.12\text{pH} - 0.06 \lg[\text{K}^+]$

表 8 Mg-Mn-H₂O 系中平衡反应在 298.15 K 下的反应式与 φ -pH 计算式Table 8 φ -pH formulas of equilibrium reaction in Mg-Mn-H₂O systems at 298.15 K

Number	Reaction formula	φ -pH formula
1	$\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- = 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{Mg}^{2+}$	$\varphi = 1.42 - 0.16\text{pH} - 0.04 \lg[\text{Mn}^{2+}] - 0.01 \lg[\text{Mg}^{2+}]$
2	$3\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 1.5\text{Mg}^{2+}$	$\varphi = 1.07 - 0.09\text{pH} - 0.02 \lg[\text{Mg}^{2+}]$
3	$\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = 2\text{Mn}(\text{OH})_2 + 0.5\text{Mg}^{2+}$	$\varphi = 0.82 - 0.08 \text{pH} - 0.01 \lg[\text{Mg}^{2+}]$
4	$\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = 2\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-} + 0.5\text{Mg}^{2+}$	$\varphi = -0.48 - 0.01 \lg[\text{Mg}^{2+}] - 0.04 \lg[\text{Mn}^{2+}]$
5	$2\text{MnO}_4^{2-} + 0.5\text{Mg}^{2+} + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.96 + 0.01 \lg[\text{Mg}^{2+}] + 0.02 \lg[\text{Mn}^{2+}] - 0.09\text{pH}$
6	$2\text{MnO}_4^- + 0.5\text{Mg}^{2+} + 8\text{H}^+ + 7\text{e}^- = \text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.56 + 0.004 \lg[\text{Mg}^{2+}] + 0.02 \lg[\text{Mn}^{2+}] - 0.07\text{pH}$
7	$2\text{MnO}_2 + 0.5\text{Mg}^{2+} + \text{e}^- = \text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$	$\varphi = 0.7 + 0.03 \lg[\text{Mg}^{2+}]$
8	$\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4 + 0.5\text{Mg}^{2+} + \text{e}^- = 2\text{Mg}_{0.5}\text{MnO}_2$	$\varphi = 0.10 + 0.03 \lg[\text{Mg}^{2+}]$
9	$\text{Mg}_{0.5}\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Mn}(\text{OH})_2 + 0.5\text{Mg}^{2+}$	$\varphi = 1.17 - 0.12\text{pH} - 0.03 \lg[\text{Mg}^{2+}]$
10	$\text{Mg}_{0.5}\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{Mn}(\text{OH})_4^{2-} + 0.5\text{Mg}^{2+}$	$\varphi = -0.78 - 0.06 \lg[\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}] - 0.03 \lg[\text{Mg}^{2+}]$
11	$3\text{Mg}_{0.5}\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Mn}_3\text{O}_4 + 1.5\text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 2.53 - 0.09 \lg[\text{Mg}^{2+}] - 0.24\text{pH}$
12	$\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 0.5\text{Mg}^{2+}$	$\varphi = 1.24 - 0.12\text{pH} - 0.03 \lg[\text{Mg}^{2+}]$

2 分析和讨论

利用尖晶石 LiMn_2O_4 进行卤水提锂, 必须保证 MnO_2 在水溶液中的稳定存在。赵中伟等^[19]已绘制 $[\text{Mn}]=[\text{Li}]=1 \text{ mmol/L}$ 时的 $\text{Mn-H}_2\text{O}$ 系(图 6)及 $\text{Li-Mn-H}_2\text{O}$ 系(图 7)的 φ -pH 图。从图 6 可以看出, 在水的稳定区内, 锰的固相物质有 Mn_3O_4 和 Mn_2O_3 , 部分 MnO_2 及 Mn(OH)_2 在水的稳定区内, 而 Mn 则完全在水的稳定区外。在水的稳定区内, 该体系在较低 pH 条件下锰主要以 Mn^{2+} 的形态存在; 而碱性条件下, 则为 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 Mn(OH)_2 及 Mn(OH)_4^{2-} 的稳定区。二价锰的离子或化合物的稳定区位于体系中的氧化还原电势较低的区域, 随着电势的升高, 逐渐变为三价及四价的离子和化合物的稳定区。

对比图 6 和 7 可知: 当在 $\text{Mn-H}_2\text{O}$ 体系中引入 Li^+ 后, 热力学计算条件下 Mn_2O_3 稳定区不再存在, 而被更大稳定区域的 LiMn_2O_4 相取代; MnO_2 、 Mn_3O_4 、 Mn(OH)_2 及 Mn(OH)_4^{2-} 的稳定区也有较大部分被 LiMn_2O_4 侵占。由图 7 中的①线可知, pH 值在 4.59~10.85 范围内, 当体系阴极极化电位 $\varphi \leq 0.79 \text{ V}$ 时, MnO_2 中 Mn^{4+} 将被还原为 Mn^{3+} , 由于体系中存在 Li^+ , Li^+ 会嵌入 MnO_2 晶格而生成 LiMn_2O_4 。Li 嵌入 MnO_2 的原因, 大井健太等^[24]认为, LiMn_2O_4 中的锰有 3、4 两个价态($\text{Li}[\text{Mn(III)Mn(IV)}\text{O}_4]$), 当 Li^+ 被脱出时得到保持着尖晶石结构的锰氧化物($\lambda\text{-MnO}_2$), 此时锰发生氧化, 形成四面体型空隙。该四面体空隙对 Li^+ 显示出较高的选择性, 也就是在脱出 Li^+ 时的尖晶石结构中原 Li^+ 的“空位”就变成为吸着 Li^+ 的部位, 因而,

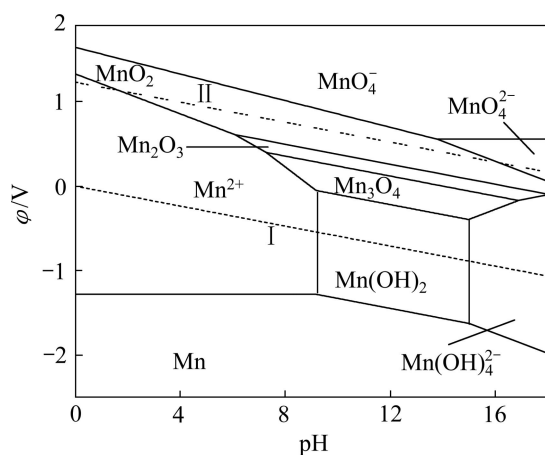


图 6 $\text{Mn-H}_2\text{O}$ 系的 φ -pH 图^[19] ($[\text{Mn}]=1 \text{ mmol/L}$)

Fig. 6 φ -pH diagram of $\text{Mn-H}_2\text{O}$ system^[19] ($[\text{Mn}]=1 \text{ mmol/L}$)

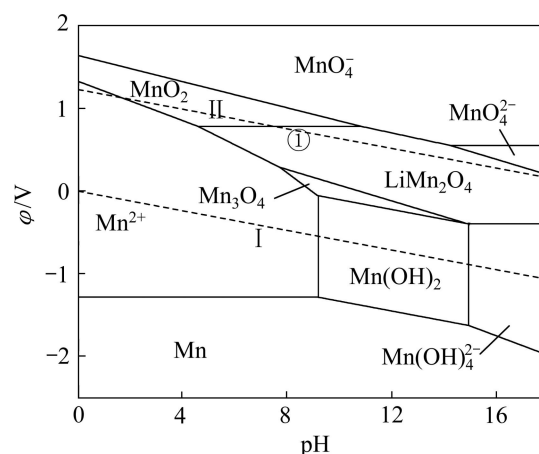


图 7 $\text{Li-Mn-H}_2\text{O}$ 系的 φ -pH 图^[19] ($[\text{Li}]=[\text{Mn}]=1 \text{ mmol/L}$)

Fig. 7 φ -pH diagram of $\text{Li-Mn-H}_2\text{O}$ system^[19] ($[\text{Li}]=[\text{Mn}]=1 \text{ mmol/L}$)

Li^+ 会嵌入 MnO_2 晶格而生成 LiMn_2O_4 。同时, 可以看到, 在 $[\text{Li}]=1 \text{ mmol/L}$ 时, 无层状 LiMnO_2 的区域, 说明在低 Li^+ 浓度下, 无 LiMnO_2 生成。

盐湖卤水中存在大量 Na^+ 、 K^+ 和 Mg^{2+} , 这些离子均可能对 LiMn_2O_4 选择性提锂造成干扰, 因而有必要考察 $(\text{Na}、\text{K}、\text{Mg})\text{-Mn-H}_2\text{O}$ 系。为考察 LiMn_2O_4 对 Na^+ 的吸附性能, 现将离子浓度为 1 mmol/L 的 Na^+ 引入 $\text{Mn-H}_2\text{O}$ 体系中, 可得到 $\text{Na-Mn-H}_2\text{O}$ 系, 如图 8 所示。由图 8 可知, 在 $\text{Na-Mn-H}_2\text{O}$ 系中, 热力学上计算所得的 Mn_2O_3 稳定区由原始 pH 值为 7.27~16.87 的范围, 缩小到 pH 值为 7.27~10.55 的较小区域, 大部分被 NaMn_2O_4 吞噬。同时, NaMn_2O_4 还吞噬了部分的 MnO_2 和 Mn_3O_4 稳定区。由图 8 中②线可知, 与 Li^+ 嵌入 MnO_2 相似, 当体系阴极极化电位 $\varphi \leq 0.48 \text{ V}$ 、pH

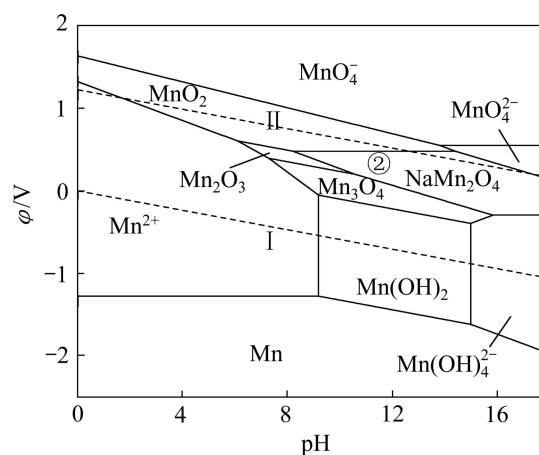


图 8 $\text{Na-Mn-H}_2\text{O}$ 系的 φ -pH 图 ($[\text{Na}]=[\text{Mn}]=1 \text{ mmol/L}$)

Fig. 8 φ -pH diagram of $\text{Na-Mn-H}_2\text{O}$ system ($[\text{Na}]=[\text{Mn}]=1 \text{ mmol/L}$)

值为 8.20~14.39 时, 可发生 $2\text{MnO}_2 + \text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NaMn}_2\text{O}_4$ 的反应。

同理, 在上述 Mn-H₂O 体系中引入 1 mol/L 的 K⁺ 后, 可得如图 9 所示的 K-Mn-H₂O 系 φ -pH 图。与图 8 类似, 在 K-Mn-H₂O 系中, 热力学上计算所得的 Mn₂O₃ 稳定区由原始 pH 值为 7.27~16.87 的范围缩小到 pH 值为 7.27~9.38 的较小区域, 大部分被 KMn₂O₄ 吞噬; 同时, KMn₂O₄ 还吞噬了部分 MnO₂ 和 Mn₃O₄ 的稳定区。由图 9 中的③线可知, 当体系的阴极极化电位 $\varphi \leq 0.55$ V、pH 为 7.02~13.80 时, 可发生 $2\text{MnO}_2 + \text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{KMn}_2\text{O}_4$ 的反应。

相比 Li、Na 和 Li、K, Li、Mg 的分离是目前困扰盐湖界的一大难题。因此, 继续在上述 Mn-H₂O 体系中引入 1 mmol/L 的 Mg²⁺ 后, 可得如图 10 所示 Mg-Mn-H₂O 系的 φ -pH 图。与图 8、9 类似, 在

Mg-Mn-H₂O 系中, 热力学上计算所得的 Mn₂O₃ 稳定区由原始 pH 值为 7.27~16.87 的范围, 缩小到 pH 值为 7.27~8.45 的较小区域, 大部分被 Mg_{0.5}Mn₂O₄ 吞噬; 同时, Mg_{0.5}Mn₂O₄ 还吞噬了部分 MnO₂ 和 Mn₃O₄ 的稳定区。由图 10 中的④线可知, 当体系的阴极极化电位 $\varphi \leq 0.61$ V、pH 为 6.09~13.11 时, 可发生 $2\text{MnO}_2 + 0.5\text{Mg}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的反应。

现将图 6~10 相关区域数据汇总至表 9 中。由表 9 可以看出, 在 Mn-H₂O 体系中分别引入相同离子浓度 1 mmol/L 的 Li⁺、Na⁺、K⁺ 和 Mg²⁺ 后, 均出现了不同的尖晶石锰酸盐区域, Li⁺ 的最大, Mg²⁺ 的第二, K⁺ 的第三, Na⁺ 的最小, 这和 MnO₂ 嵌 Li⁺、Na⁺、K⁺ 和 Mg²⁺ 的电位是相关的。当 MnO₂ 嵌入某离子发生还原时的电位(即阴极极化电位)相对越高, 则形成该离子的锰酸盐稳定区域越大, 说明对该离子的选择性越好, 反之亦然。

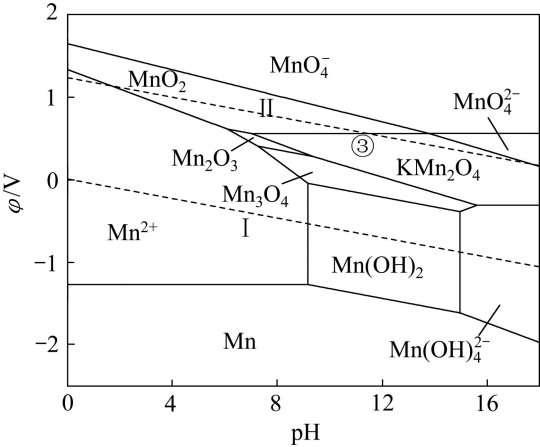


图 9 K-Mn-H₂O 系的 φ -pH 图 ([K]=[Mn]=1 mmol/L)
Fig. 9 φ -pH diagram of K-Mn-H₂O system ([K]=[Mn]=1 mmol/L)

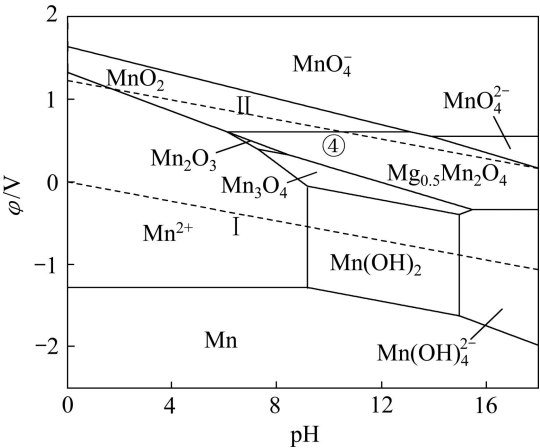


图 10 Mg-Mn-H₂O 系的 φ -pH 图 ([Mg]=[Mn]=1 mmol/L)
Fig. 10 φ -pH diagram of Mg-Mn-H₂O system ([Mg]=[Mn]=1 mmol/L)

表 9 Li、Na、K、Mg φ -pH 图中区域的对比
Table 9 Comparison of Li, Na, Mg and K areas in φ -pH diagram

System	Mn ₂ O ₃ stable pH range	Transferred range (MnO ₂ /Manganate)	
		pH	Polarized potential/V
Mn-H ₂ O	6.09~16.87	—	—
Li-Mn-H ₂ O	0	4.59~10.85	0.79
Na-Mn-H ₂ O	6.09~10.55	8.20~14.39	0.48
K-Mn-H ₂ O	6.09~9.38	7.02~13.80	0.55
Mg-Mn-H ₂ O	6.09~8.45	6.09~13.11	0.61

以上热力学计算过程中, 均设定 Li⁺、Na⁺、K⁺ 和 Mg²⁺ 离子浓度为 1 mmol/L。然而实际盐湖卤水中 Li⁺ 浓度较低, 而 Na⁺、Mg²⁺、K⁺ 浓度则为 Li⁺ 浓度的几十甚至上百倍。为从热力学上考察 LiMn₂O₄ 对实际盐湖卤水离子浓度的吸附情况, 现以我国典型高 Mg、Li 质量比盐湖—西台吉乃尔盐湖卤水中主要组成阳离子的浓度作参考^[25], 如表 10 所列, 分别取 [Li]=30 mmol/L, [Na]=5 mol/L, [K]=0.2 mol/L, [Mg]=0.5 mol/L, 仍取 [Mn]=1 mmol/L, 进行热力学计算。

将所绘制的 Li-Mn-H₂O 系、Na-Mn-H₂O 系、K-Mn-H₂O 系和 Mg-Mn-H₂O 系的 φ -pH 图进行叠加, 所得结果如图 11(a) 所示。由图 11(a) 可知, 尽管 Li⁺ 浓度最低, 但 LiMn₂O₄ 的稳定区依旧最大, 而 NaMn₂O₄、KMn₂O₄ 和 Mg_{0.5}Mn₂O₄ 仍占据相当区域, 且除 K⁺ 外,

表 10 西台吉乃尔盐湖地表湖水及晶间卤水部分组成^[25]Table 10 Partial compositions of salt lake brine and intercrystalline brine in West Taijinar^[25]

Ion	Salt lake brine/ (mg·L ⁻¹)	Intercrystalline brine/ (mg·L ⁻¹)
Li ⁺	201.5	256
Na ⁺	103 268	101 175
K ⁺	6 895	8 444
Mg ²⁺	13 650	15 737

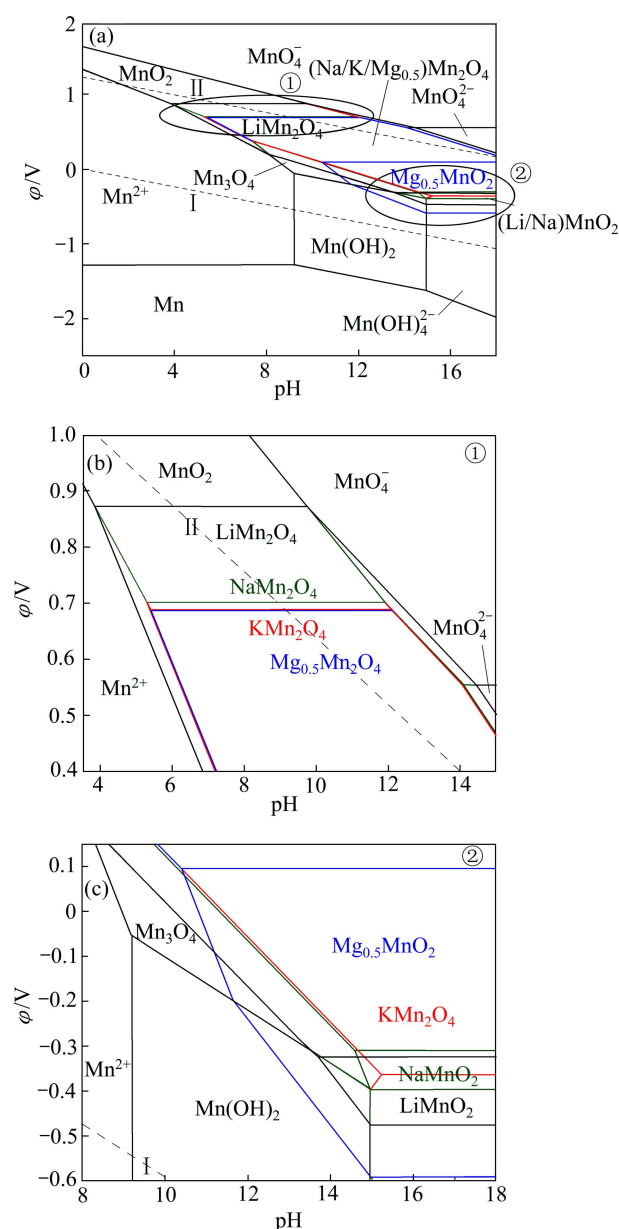
图 11 Li-Mn-H₂O 系、Na-Mn-H₂O 系、K-Mn-H₂O 系和 Mg-Mn-H₂O 系的 φ -pH 叠加图

Fig.11 φ -pH overlying diagrams of Li-Mn-H₂O, Na-Mn-H₂O, K-Mn-H₂O and Mg-Mn-H₂O systems ((Na/K/Mg_{0.5})Mn₂O₄ means combination of NaMn₂O₄, KMn₂O₄ and Mg_{0.5}Mn₂O₄): [Li]=30 mmol/L, [Na]=5 mol/L, [K]=0.2 mol/L, [Mg]=0.5 mol/L, [Mn]=1 mmol/L

Li⁺、Na⁺和 Mg²⁺均出现了层状 LiMnO₂、NaMnO₂ 及 Mg_{0.5}MnO₂ 的区域, 且层状 Mg_{0.5}MnO₂ 的区域最大。为了看得更清楚, 现将 11(a)中 MnO₂ 嵌 Li⁺、Na⁺、K⁺ 和 Mg²⁺离子形成尖晶石锰酸盐的区域①、形成层状锰酸盐的区域②放大, 分别示于图 11(b)和(c)中。

由图 11(b)可见: 热力学计算条件下在较高的阴极极化电位 ($\varphi=0.87$ V) 下就可以发生 MnO₂ 还原为 LiMn₂O₄ 的反应, 此时 pH 值范围为 3.85~9.75; 而由 MnO₂ 还原为 NaMn₂O₄ 的极化电位 $\varphi=0.70$ V, pH 值范围为 5.29~11.91; 还原为 KMn₂O₄ 的极化电位 $\varphi=0.688$ V, pH 值范围为 5.41~12.07; 还原为 Mg_{0.5}Mn₂O₄ 的极化电位 $\varphi=0.686$ V, pH 值范围为 5.42~12.09。此外, 在 pH 值范围为 3.85~8.10 的条件下, 可发生 Mn²⁺→LiMn₂O₄ 的反应; 而 NaMn₂O₄、KMn₂O₄ 与 Mg_{0.5}Mn₂O₄ 则不能由 Mn²⁺直接生成, 需要在更高氧化电位及 pH 条件下先生成 Mn₂O₃ 或 Mn₃O₄, 经继续氧化而得到。同时还可看出, 在高 pH 条件下, Li⁺、Na⁺、K⁺ 和 Mg²⁺ 的尖晶石锰酸盐仍能稳定存在。由图 11(c)可见, LiMn₂O₄、NaMn₂O₄ 与 Mg_{0.5}Mn₂O₄ 还原为 LiMnO₂、NaMnO₂ 及 Mg_{0.5}MnO₂ 的极化电位分别为 -0.32 V、-0.31 V 和 0.10 V。可见, 在形成层状锰酸盐的过程中, Mg²⁺ 仍然最具优势。

以上分析可知, 在西台吉乃尔盐湖卤水中, 尽管 Na⁺和 Mg²⁺的浓度比 Li⁺的高出许多倍, LiMn₂O₄ 依旧对 Li⁺有高度选择性, pH 值范围为 3.85~9.75。天然卤水 pH 值在 7 左右, 由此推断, 只需在天然卤水原始 pH 值条件下通过控制体系的阴极极化电位 $0.70 \text{ V} < \varphi < 0.87 \text{ V}$, 即可实现 MnO₂ 从卤水中选择性嵌 Li⁺形成 LiMn₂O₄; 将嵌 Li⁺后的 LiMn₂O₄ 通过调节体系的极化电位 $\varphi > 0.87 \text{ V}$, 即可发生 LiMn₂O₄→MnO₂+Li⁺+e 的脱附反应, 不断循环该过程即可实现从卤水中选择性提锂的目的。

3 结论

1) 从热力学计算分析可知, 用尖晶石 LiMn₂O₄ 从溶液中提取 Li⁺、Na⁺、K⁺和 Mg²⁺时, LiMn₂O₄ 对 Li⁺表现出良好的选择性: 在 Li、Na、K、Mg 和 Mn 的离子浓度均为 1 mmol/L 的溶液中阴极极化时, 离子嵌入 λ -MnO₂ 中由易到难的顺序为 Li⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺; 当阴极电位微极化到 0.79 V 时, Li⁺就优先嵌入形成 LiMn₂O₄; 当电位进一步降低到 0.61、0.55 和 0.48 V

时, Mg^{2+} 、 K^{+} 和 Na^{+} 才分别嵌入。

2) 热力学计算表明:在 Na^{+} 和 Mg^{2+} 的浓度远高于 Li^{+} 浓度的西台吉乃尔盐湖卤水中, Li^{+} 依然优先于其他金属离子嵌入。将极化电位调至 $0.70\text{ V} < \varphi < 0.87\text{ V}$ 的范围,尖晶石 $\lambda\text{-MnO}_2$ 即可实现对 Li^{+} 与大量 Na^{+} 、 Mg^{2+} 和 K^{+} 的有效分离;将嵌 Li^{+} 后的 LiMn_2O_4 通过调节极化电位至 $\varphi > 0.87\text{ V}$,可实现 Li^{+} 的脱附和富集。

REFERENCES

- [1] 潘立玲,朱建华,李渝渝. 锂资源及其开发技术进展[J]. 矿产综合利用, 2002, 4(2): 29–32.
PAN Li-ling, ZHU Jian-hua, LI Yu-yu. Lithium resources and the progress of their exploitation technique[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resource, 2002, 4(2): 29–32.
- [2] 高峰,郑绵平,乜贞,刘建华,宋彭升. 盐湖卤水锂资源及其开发进展[J]. 地球学报, 2011, 32(4): 483–492.
GAO Feng, ZHENG Mian-ping, NIE Zhen, LIU Jian-hua, SONG Peng-sheng. Brine lithium resource in the salt lake and advances in its exploitation[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2011, 32(4): 483–492.
- [3] AVERILL W A, OLSON D L. A review of extractive processes for lithium from ores and brines[J]. Energy, 1978, 3: 305–313.
- [4] 殷陶刚,凤海元. 吸附法卤水提锂技术的研究进展[J]. 安徽化工, 2010, 36(4): 5–9.
YIN Tao-gang, FENG Hai-yuan. The study of adsorption techniques on the extraction of lithium from brines[J]. Anhui Chemical Industry, 2010, 36(4): 5–9.
- [5] 袁俊生,纪志永. 海水提锂研究进展[J]. 海湖盐与化工, 2003, 32(5): 29–33.
YUAN Jun-sheng, JI Zhi-yong. The progress of extracting lithium from seawater[J]. Sea-lake Salt and Chemical Industry, 2003, 32(5): 29–33.
- [6] NIE Zhen, BU Ling-zhong, ZHENG Mian-ping, HUANG Wei-nong. Experimental study of natural brine solar ponds in Tibet[J]. Solar Energy, 2011, 85(7): 1537–1542.
- [7] HAMZAOU A H, JAMOSSI B, M'NIF A. Lithium recovery from highly concentrated solutions: Response surface methodology (RSM) process parameters optimization[J]. Hydrometallurgy, 2008, 90(1): 1–7.
- [8] JEROME L. Process for obtaining monohydrated lithium sulfate from natural brines: US, 6547836[P]. 2003–04–15.
- [9] KÖNIGSBERGER E, HARRIS B. Properties of electrolyte solutions relevant to high concentration chloride leaching I. Mixed aqueous solutions of hydrochloric acid and magnesium chloride[J]. Hydrometallurgy, 2008, 90: 177–191.
- [10] DEBERITZ J, KOEBELE K, SCHADE K. Method of separating NaCl from a LiCl solution: US, 6063345[P]. 2000–05–16.
- [11] WEN Xian-ming, MA Pei-hua, ZHU Chao-liang, HE Qiong, DENG Xiao-chuan. Preliminary study on recovering lithium chloride from lithium-containing waters by nanofiltration[J]. Separation and Purification Technology, 2006, 49(3): 230–236.
- [12] 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.
ZHONG Hui, YIN Hui-an. Study on the properties of the surface and adsorption of Li^{+} ion-exchanger of H_2TiO_3 type[J]. Exchange and Adsorption, 2003, 19(1): 55–60.
- [13] 李骁龙,李少鹏,张钦辉,于建国. TiO_2 离子筛的合成及锂吸附性能研究[J]. 功能材料, 2009, 40(8): 1338–1341.
LI Xiao-long, LI Shao-peng, ZHANG Qin-hui, YU Jian-guo. Preparation and lithium adsorption of titania ion-sieves[J]. Journal of Functional Materials, 2009, 40(8): 1338–1341.
- [14] MA Li-wen, CHEN Bai-zhen, SHI Xi-chang, ZHANG Wen, ZHANG Kun. Stability and Li^{+} extraction/adsorption properties of $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Al}, \text{Ti}; 0 \leq x \leq 1$) in aqueous solution[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 369(1/3): 88–94.
- [15] 石西昌,余亮良,陈白珍,张丽芬,周定方. 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.
SHI Xi-chang, YU Liang-liang, CHEN Bai-zhen, ZHANG Li-fen, ZHOU Ding-fang. Preparation and adsorption property of spinel-type lithium ion-sieve[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2011, 42(8): 2198–2203.
- [16] 陈白珍,马立文,石西昌,徐徽,杨喜云. 锂离子筛前驱体制备方法的研究进展[J]. 无机盐工业, 2009, 41(7): 1–4.
CHEN Bai-zhen, MA Li-wen, SHI Xi-chang, XU Hui, YANG Xi-yun. Research progress on preparation methods for precursors of lithium ion-sieve[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2009, 41(7): 1–4.
- [17] LI W, DAHN J R, WAINWRIGHT D S. Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes[J]. Science, 1994, 264: 1115–1117.
- [18] LI W, DAHN J R. Lithium-ion cells with aqueous electrolytes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1995, 142(6): 1742–1746.
- [19] 赵中伟,霍广生. Li-Mn- H_2O 系热力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(11): 1926–1933.
ZHAO Zhong-wei, HUO Guang-sheng. Thermodynamic analysis of Li-Mn- H_2O system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(11): 1926–1933.
- [20] 林传仙. 矿物及有关化合物热力学数据手册[M]. 北京: 科技出版社, 1985.
LIN Chuan-xian. The handbook of mineral and the related compounds thermodynamic data[M]. Beijing: Science and

- Technology Press, 1985.
- [21] 伊赫桑·巴伦. 纯物质热化学数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- BARIN I. Thermochemical data of pure substances[M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [22] YOKOKAWA H, SAKAI N, YAMAJI K, HORITA T, ISHIKAWA M. Thermodynamic determining factors of the positive electrode potential of lithium batteries[J]. Solid State Ionics, 1998, 113/115: 1-9.
- [23] 温元凯, 邵 俊. 离子极化导论[M]. 合肥: 安徽教育出版社, 1985: 262-267.
- WEN Yuan-kai, SHAO Jun. The theory of ionic polarization[M]. Hefei: Anhui Education Press, 1985: 262-267.
- [24] 刘亦凡, 大井健太. 离子记忆无机离子交换体[J]. 离子交换与吸附, 1994, 10(3): 264-269.
- LIU Yi-fan, KENTA O. Inorganic ion exchanger with ion-memory ability[J]. Ion Exchanger and Adsorption, 1994, 10(3): 264-269.
- [25] 赵中伟, 梁新星, 刘旭恒, 何利华. 磷酸铁离子筛卤水提锂热力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(2): 559-567.
- ZHAO Zhong-wei, LIANG Xin-xing, LIU Xu-heng, HE Li-hua. Thermodynamic analysis of Li-extraction from brine using the FePO_4 ion-sieve[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(2): 559-567.

(编辑 李艳红)