

文章编号: 1004 - 0609(2004) 11 - 1926 - 08

## Li-Mn-H<sub>2</sub>O 系热力学分析<sup>①</sup>

赵中伟, 霍广生

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 绘制了 25 °C 时 Mn-H<sub>2</sub>O 与 Li-Mn-H<sub>2</sub>O 系的 ε-pH 图, 并对锂离子电池用正极材料锰酸锂的湿化学制备以及溶液中锂的回收问题从热力学上进行了分析, 指出了可能的技术途径和对策; 计算发现, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 完全或部分地占据了各种价态锰离子化合物的稳定区域, 在水溶液中的稳定性很好。这对湿法制备 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 十分有利; 而 LiMnO<sub>2</sub> 的稳定性较差, 仅在溶液中维持较高锂离子浓度时才可存在。湿法制备 LiMnO<sub>2</sub> 的条件较为苛刻; 对于从溶液中回收锂, 锰的固体氧化物如 MnO<sub>2</sub> 无疑是极佳的吸附剂, 理论上有很高的回收率。吸附的锂宜采用提高溶液电势的方法进行氧化性解吸。

**关键词:** Li-Mn-H<sub>2</sub>O 系; 热力学; LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; LiMnO<sub>2</sub>

中图分类号: TQ 021.2

文献标识码: A

## Thermodynamic analysis of Li-Mn-H<sub>2</sub>O system

ZHAO Zhong-wei, HUO Guang-sheng

(College of Metallurgical Science and Engineering,  
Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The ε-pH diagrams of Mn-H<sub>2</sub>O and Li-Mn-H<sub>2</sub>O systems at 25 °C were drawn according to thermodynamic calculation. The technological routes associated with the synthesis of Li-Mn-O materials for rechargeable lithium ion battery, as well as the recovery of lithium from salt lake solution by sorption methods, were discussed in detail. It appears that LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is fairly stable in aqueous system since it occupies whole or part of the predominant area of manganese compounds. This is beneficial for preparing LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by hydromethods. On the contrary, it is relatively difficult to obtain LiMnO<sub>2</sub> because LiMnO<sub>2</sub> can exist only when the lithium concentration is high and the system potential is low. MnO<sub>2</sub>, with high theoretical recovery, is a very nice absorbent for extracting lithium from solution. By increasing solution potential, lithium can be desorbed from MnO<sub>2</sub>.

**Key words:** Li-Mn-H<sub>2</sub>O system ; thermodynamics ; LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; LiMnO<sub>2</sub>

目前, 锂离子电池正极材料的研究热点主要集中在层状 LiMO<sub>2</sub> 和尖晶石型 LiM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 结构化合物上 (M = Co、Ni、Mn、V)<sup>[1-3]</sup>。其中锂锰氧化物具有价格低廉、毒性低的优点, 有望取代 LiCoO<sub>2</sub> 用于商品化的锂离子电池, 因此越来越受到研究者的关注<sup>[4, 5]</sup>。

固相法最早用于锂锰氧化物的合成, 其合成时间长, 中间还需要反复研磨, 产物均匀性仍不好,

电化学性能较差<sup>[6, 7]</sup>。熔融盐浸渍法<sup>[8, 9]</sup>利用 LiNO<sub>3</sub> 或 LiOH 熔点较低的特点, 使其熔融液渗透进入 MnO<sub>2</sub>, 降低反应温度, 提高反应效率, 所得材料电化学性能较好。但反应过程中由于 LiNO<sub>3</sub> 的分解产生 NO<sub>2</sub> 而对环境造成污染, 而且仍无法保证反应物在分子水平上的充分接触, 反应过程也会产生副产物。

这些使用高温手段的工艺在本质上属于“硬化

① 收稿日期: 2004 - 05 - 20; 修订日期: 2004 - 08 - 03

作者简介: 赵中伟(1966 -), 男, 教授, 博士。

通讯作者: 赵中伟, 教授; 电话: 0731-8830476; E-mail: zhaozw@mail.csu.edu.cn

学”方法, 随着科学和技术的发展以及人们对环境意识的加强, 在温和的低温、低压、可控条件下的“软化学”合成逐渐引起材料工作者的兴趣<sup>[10-13]</sup>, 研究了在水溶液中合成锂锰氧化物的各种软化学方法, 如溶胶-凝胶方法<sup>[14]</sup>、水热法<sup>[15]</sup>、共沉淀法<sup>[16]</sup>及离子交换法<sup>[17, 18]</sup>等。但由于对  $\text{Li-Mn-H}_2\text{O}$  系的化学性质特别是物理化学性质缺乏深入研究, 有关研究大多需要通过试验探索最佳合成路径和条件, 带有一定的盲目性。

锂锰氧化物同时还具有离子交换功能, 科学家们普遍认为尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  有希望成为从海水、卤水中提取锂的理想无机离子交换材料<sup>[19-22]</sup>。因此, 研究  $\text{Li-Mn-H}_2\text{O}$  系的物理化学性质对于离子交换材料的制备以及锂的吸附行为研究也有指导意义。

本文作者对  $\text{Li-Mn-H}_2\text{O}$  系进行了热力学分析, 绘制出  $\text{Li-Mn-H}_2\text{O}$  系的  $\varepsilon$ -pH 图, 并对以上问题进行了初步分析, 提出一些见解, 以期能对深化理论认识、指导工艺实践有所裨益。

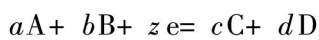
## 1 $\text{Mn-H}_2\text{O}$ 与 $\text{Li-Mn-H}_2\text{O}$ 体系热力学计算与 $\varepsilon$ -pH 图绘制

在 298.15 K 下,  $\text{Mn-H}_2\text{O}$  和  $\text{Li-Mn-H}_2\text{O}$  系中存在的稳定化合物或离子及其热力学性质如表 1 所示。在表 1 中, 文献[23]中所列为 300 K 的热力学数据, 在此近似视为 298.15 K 的热力学数据。

对于金属-水系中可能存在的反应, 可以分为以下 3 个类型。

### 1) 有电子得失的氧化-还原反应

这类反应是半电池还原-氧化反应, 如:



其电位计算公式为

$$E_{298.15} = -\frac{\Delta G_{298.15}^\ominus}{zF} - \frac{0.0591}{z} \lg \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

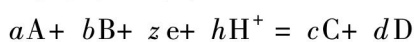
### 2) 水解-中和反应

这类反应的 pH 与其离子活度之间的关系通过平衡常数  $K$  求得, 其计算公式为

$$\Delta G_{298.15}^\ominus = -2.303RT \lg K$$

### 3) 氧化-还原与水解-中和反应共存

这类反应过程如:



其计算公式与 1) 类反应类似, 即

$$E_{298.15} = -\frac{\Delta G_{298.15}^\ominus}{zF} - \frac{0.0591}{z} \lg \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} - \frac{h}{z} \times 0.0591 \text{pH}$$

表 1  $\text{Mn-H}_2\text{O}$  与  $\text{Li-Mn-H}_2\text{O}$  系中各反应组分在 298.15 K 下的热力学数据

Table 1 Thermodynamic data of components in  $\text{Mn-H}_2\text{O}$  and  $\text{Li-Mn-H}_2\text{O}$  system at 298.15 K (kJ/mol)

Component	$\Delta G^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Reference
$\text{Mn}^{2+}$	-229.84	23
$\text{MnO}_2$	-465.075	23
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	-879.658	23
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	-1280.771	23
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	-616.614	23
$\text{MnO}_4^-$	-440.032	23
$\text{MnO}_4^{2-}$	-439.684	23
$\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}$	-902.925	23
$\text{Li}^+$	-292.61	23
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	-1315.61	24
$\text{LiMnO}_2$	-792.85	24
$\text{H}_2\text{O}$	-237.19	23

基于上述 3 类反应计算方法以及  $\text{Mn-H}_2\text{O}$  与  $\text{Li-Mn-H}_2\text{O}$  系中存在的反应, 在 298.15 K 以及  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2$  的分压均为 101325 Pa 时, 求得体系中各平衡反应的  $\varepsilon$  和 pH 表达式, 如表 2 所列。

根据表 2 中的平衡关系式, 可以作出相应的  $\varepsilon$ -pH 图。图 1、图 2 所示为  $\text{Mn-H}_2\text{O}$  系  $\varepsilon$ -pH 图, 离子浓度分别为 0.001 mol/L 和 1.000 mol/L。由两图可知, 在计算条件下体系中的固相物质有  $\text{Mn}$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和  $\text{MnO}_2$ , 而且随液相离子浓度增加, 固相的优势区域扩大。

在图 1 的条件下引进 0.001 mol/L 的  $\text{Li}^+$  离子, 则可以得到如图 3 所示的  $\text{Li-Mn-H}_2\text{O}$  系  $\varepsilon$ -pH 图。由图可知, 在计算条件下  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  可以稳定地存在于体系中, 这说明了在水溶液中通过氧化还原反应合成  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的热力学可能性。虽然  $\text{Li}^+$  离子浓度很低, 但  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的稳定区依然有相当面积。与图 1 比较,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  占据了  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  的全部、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  的大部、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{MnO}_4^-$ 、 $\text{MnO}_4^{2-}$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}$  和  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  的部分稳定区域。仅金属 Mn 因在低的氧化还原电位下存在且位置靠下而没有受到影响。这一现象说明, 即使很低的锂离子浓度, 也足以维持  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的稳定存在。

## 2 湿化学法制备锰酸锂

如果仅从热力学角度考虑, 水溶液中软化学合

表 2 Mn-H<sub>2</sub>O 与 Li-Mn-H<sub>2</sub>O 系中的平衡反应在 298.15 K 下的 ε 和 pH 表达式

**Table 2** ε- pH formulas of equilibrium reaction in Mn-H<sub>2</sub>O and Li-Mn-H<sub>2</sub>O systems at 298.15 K

Reaction formulas		ε and pH formulas
1	Mn <sup>2+</sup> + 2e = Mn	ε = - 1.191 + 0.029 58 lg[ Mn <sup>2+</sup> ]
2	MnO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e = Mn <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	ε = 1.239 - 0.119 2pH - 0.029 58 lg[ Mn <sup>2+</sup> ]
3	Mn <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O = Mn(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup>	pH = 7.675 - ln[ Mn <sup>2+</sup> ]
4	Mn(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e = Mn + 2H <sub>2</sub> O	ε = - 0.737 1 - 0.059 16pH
5	Mn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e = Mn + 4H <sub>2</sub> O	ε = 0.237 5 - 0.118 3pH + 0.029 58 lg[ Mn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
6	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O + 2H <sup>+</sup> + 2e = 3Mn(OH) <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	ε = 0.490 7 - 0.059 16pH
7	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 8H <sup>+</sup> + 2e = 3Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	ε = 1.852 8 - 0.236 6pH - 0.088 74 lg[ Mn <sup>2+</sup> ]
8	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e = 2 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	ε = 0.827 9 - 0.059 16pH
9	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 8H <sub>2</sub> O + 2e = 3Mn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup>	ε = - 2.433 1 - 0.118 3pH - 0.118 3 lg[ Mn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
10	MnO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> + 2e = Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	ε = 0.967 5 - 0.059 16pH
11	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5H <sub>2</sub> O + 2e = Mn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sup>+</sup>	ε = - 1.346 1 - 0.059 16pH - 0.118 3 lg[ Mn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
12	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 6H <sup>+</sup> + 2e = 2 Mn <sup>2+</sup> + 3H <sub>2</sub> O	ε = 1.511 16 - 0.177 5pH - 0.591 6 lg[ Mn <sup>2+</sup> ]
13	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 3e = MnO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	ε = 1.725 4 - 0.078 88pH + 0.019 72 lg[ MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]
14	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e = MnO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	ε = 2.310 7 - 0.118 3pH - 0.019 72 lg[ MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
15	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + e = MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ε = 0.556 1 + 0.059 16 lg[ MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] - 0.059 16 lg[ MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
16	Mn(OH) <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O = Mn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sup>+</sup>	pH = 16.475 0 - 0.5 lg[ Mn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
17	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 8H <sup>+</sup> + 3e = 2Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O + Li <sup>+</sup>	ε = 1.332 - 0.157 8pH - 0.039 44 lg[ Mn <sup>2+</sup> ] - 0.019 72 lg[ Li <sup>+</sup> ]
18	3LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 8H <sup>+</sup> + 5e = 2Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 4H <sub>2</sub> O + 3Li <sup>+</sup>	ε = 0.914 7 - 0.094 66pH - 0.035 50 lg[ Li <sup>+</sup> ]
19	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 4H <sup>+</sup> + 3e = 2Mn(OH) <sub>2</sub> + Li <sup>+</sup>	ε = 0.726 3 - 0.078 88pH - 0.019 72 lg[ Li <sup>+</sup> ]
20	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 4H <sub>2</sub> O + 3e = 2Mn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + Li <sup>+</sup>	ε = - 0.573 2 - 0.019 72 lg[ Li <sup>+</sup> ] - 0.039 44 lg[ Mn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
21	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + Li <sup>+</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e = LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 4H <sub>2</sub> O	ε = 2.040 5 - 0.094 66pH + 0.023 66 lg[ Mn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] + 0.011 83 lg[ Li <sup>+</sup> ]
22	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + Li <sup>+</sup> + 8H <sup>+</sup> + 7e = LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 4H <sub>2</sub> O	ε = 1.616 4 - 0.008 451 lg[ Li <sup>+</sup> ] - 0.067 61pH + 0.016 90 lg[ Mn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
23	2MnO <sub>2</sub> + Li <sup>+</sup> + e = LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ε = 0.962 3 + 0.059 16 lg[ Li <sup>+</sup> ]
24	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + Li <sup>+</sup> + e = 2LiMnO <sub>2</sub>	ε = - 0.233 4 + 0.059 16 lg[ Li <sup>+</sup> ]
25	LiMnO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + e = Mn(OH) <sub>2</sub>	ε = 1.206 0 - 0.118 3pH - 0.059 16 lg[ Li <sup>+</sup> ]
25	LiMnO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O = Mn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + Li <sup>+</sup>	ε = - 0.743 1 - 0.059 16 lg[ Mn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] - 0.059 16 lg[ Li <sup>+</sup> ]
26	3LiMnO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + e = Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 3Li <sup>+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	ε = 2.637 - 0.177 48 lg[ Li <sup>+</sup> ] - 0.236 6pH
27	4H <sup>+</sup> + O <sub>2</sub> + 4e = 2H <sub>2</sub> O	ε = 1.23 - 0.059 16pH
28	2H <sup>+</sup> + 2e = H <sub>2</sub>	ε = - 0.059 16pH

Concentration of ions is 10<sup>-3</sup> mol/L.

成 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 将是很容易的。可以将 Mn<sup>2+</sup> 离子在中性 pH 条件下氧化。如 Zhang 等<sup>[25]</sup> 将含双氧水和氢氧化锂的水溶液，加入到硝酸锰的水溶液中，搅拌并室温陈化，得到组分混合均匀的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 前驱物，将所制前驱物焙烧 72 h，得到稳定晶型的产物。Kim 等<sup>[26]</sup> 在 LiOH 溶液中使用 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化乙酸锰获得了锂锰氧化物，经洗涤、热处理得尖晶石 Li<sub>4</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 正极材料。刘兴泉等<sup>[27, 28]</sup> 也使用硝酸锰和醋酸锰为锰源，将一定量的氢氧化锂和双氧水加入其中，生成黑褐色或深棕色浆态沉淀。进一步在

高压釜中晶化得到 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。

也可将 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>、MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 在中性至碱性条件下使用还原剂还原，或者干脆使 Mn<sup>2+</sup> 离子与 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> 或 MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 反应都可以合成 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。文献[29]利用 MnSO<sub>4</sub> 离子与 KMnO<sub>4</sub> 反应合成了“隐钾型二氧化锰”，用于从溶液中吸附回收碱金属离子。由文献所报道的吸附容量其碱金属与锰的摩尔比为 1: 2，这说明所谓“隐钾型二氧化锰”可能就是一种 KMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 化合物，可惜作者的目的只在于制备理想的吸附剂，未对这个问题进行深入讨论。但其方法

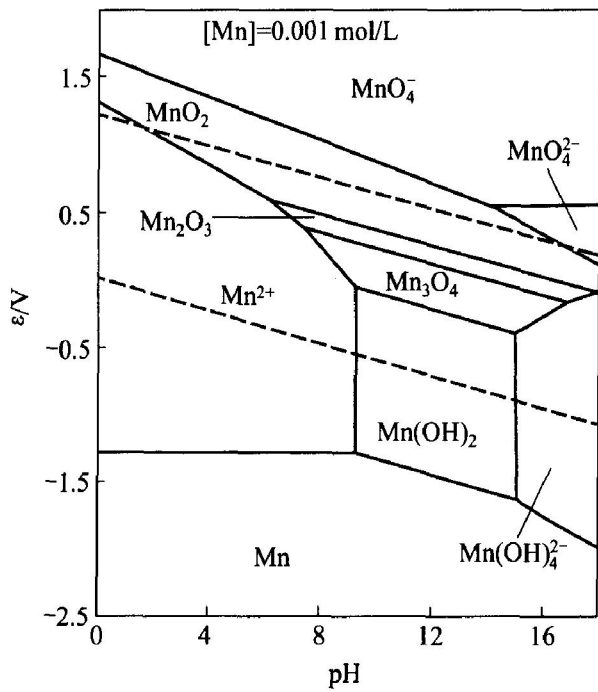


图 1 Mn-H<sub>2</sub>O 系 ε-pH 图

Fig. 1 ε-pH diagram of Mn-H<sub>2</sub>O system

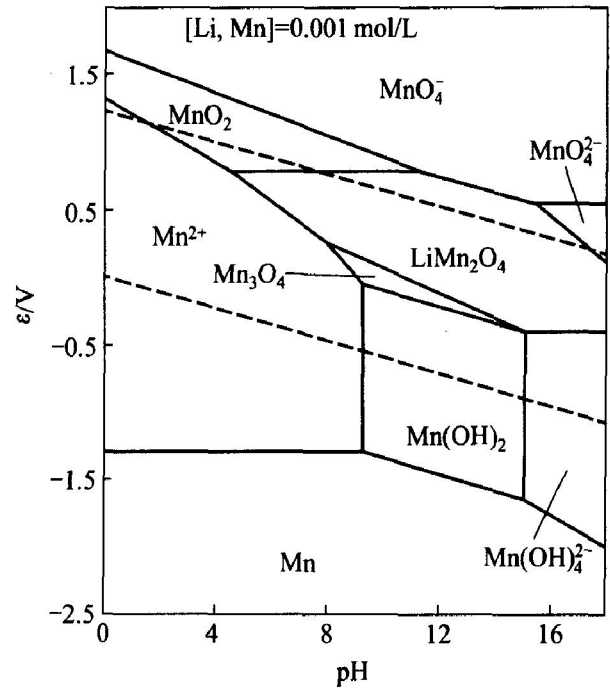


图 3 Li-Mn-H<sub>2</sub>O 系 ε-pH 图

Fig. 3 ε-pH diagram of Li-Mn-H<sub>2</sub>O system

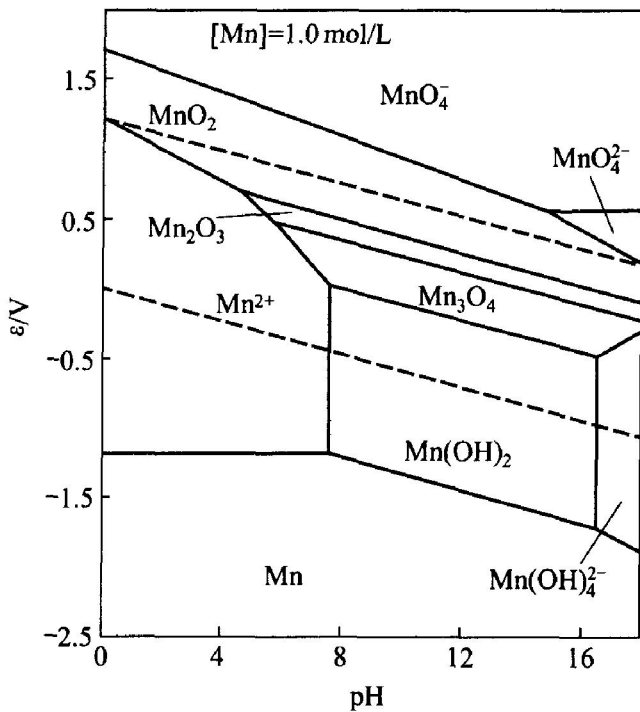


图 2 Mn-H<sub>2</sub>O 系 ε-pH 图

Fig. 2 ε-pH diagram of Mn-H<sub>2</sub>O system

只需稍加调整, 就可用于 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的合成。

还可以从固相前驱体出发, 由 MnO<sub>2</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Mn(OH)<sub>2</sub> 制备。但是固液反应一方面受到反应界面面积的限制, 另一方面锂离子在固相中的扩散速度极慢, 因此最好使用原位生成的固相前驱体。原位生成的固相晶核为纳米尺度, 具有极高的活性, 有利于氧化还原反应的发生和 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的生成; 如将锰化合物加入含锂化合物的水溶液中,

通过锰化合物与锂化合物之间的化学反应一步直接合成结晶态尖晶石型锂锰氧化物<sup>[30]</sup>。李军<sup>[31]</sup>在水溶液中以氢氧化锰为原料, 在有过量锂化合物存在的条件下, 加入氧化剂, 使锂嵌入到锰氧化物的晶格中, 形成 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。

由金属锰出发, 可以考虑将锰电极在 LiOH 溶液中阳极极化, 先氧化成氢氧化物或氧化物, 再进一步生成 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 也是可行的途径, 目前还未见有关报道。但有研究用这种方法合成了 LiNiO<sub>2</sub> 和 LiCoO<sub>2</sub> 等正极材料<sup>[32-34]</sup>。

Mn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> 也可以作为前驱体, 只是由图 3 看来, Mn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> 离子要在很高的 pH 下才可存在。

Tsang 等<sup>[35]</sup>使用 KBH<sub>4</sub> 还原 KMnO<sub>4</sub> 制备 MnO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> 经洗涤干燥后再与 LiI 的丙酮溶液作用生成锂化的氧化物, 高温烧结得到 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。由于这个方法将高价锰的还原与 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的合成成分成两步完成, 嵌锂过程需要 3 天。

詹辉等<sup>[36]</sup>则将合成的 CMD 与 LiNO<sub>3</sub> 通过混合焙烧合成 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。综合考虑了几种可能的合成化学二氧化锰 (CMD) 的途径, 如: 空气氧化 Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 氧化 MnSO<sub>4</sub>、KMnO<sub>4</sub> 氧化 MnSO<sub>4</sub>、乙醇、KBH<sub>4</sub>、HCl 还原 KMnO<sub>4</sub> 等。如果在溶液中氧化还原制备 CMD 的同时引入锂离子, 则这些工作中也可原位制得 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。值得注意的是詹辉等<sup>[36]</sup>的研究发现, 当碱金属离子 K<sup>+</sup> 的含量较低时, 材料的循环稳定性较好, 但是当含量

过大如超过 20 μg/mg 时(使用由 KMnO<sub>4</sub> 制备的 CMD), 则可能带来严重的容量衰退。古映莹等<sup>[29]</sup>报道使用 KMnO<sub>4</sub> 时, 生成“隐钾型二氧化锰”, 这可能是导致原料 CMD 钾含量高的原因。由于锂对锰的氧化物的亲合性较钾要大得多, 直接从溶液中氧化还原合成 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 时情况预期会好。

图 3 中并没有 LiMnO<sub>2</sub> 的稳定区存在, 这说明它远不如 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 稳定。图 3 中锂离子浓度仅 10<sup>-3</sup> mol/L, 可能也影响了 LiMnO<sub>2</sub> 的稳定。为此, 在锂离子浓度为 1 mol/L, 锰离子为 10<sup>-3</sup> mol/L 和 1 mol/L 的条件下重新绘制了 Li-Mn-H<sub>2</sub>O 系的 ε-pH 图, 如图 4 和图 5 所示。由图可见, 当体系中锂浓度较高时, LiMnO<sub>2</sub> 可以在图中水的稳定区内的右下方形成一小块优势区, 锰离子浓度的增加也有利于其扩张。这说明在维持较高的锂离子浓度的条件下, 通过精确控制溶液体系的电势和 pH, 还是有可能直接制备 LiMnO<sub>2</sub> 的。如 Reimers 等<sup>[17]</sup>先制备 MnOOH, 再在高压釜中使之与 LiOH 反应数小时, 得到层状 LiMnO<sub>2</sub>。Wu 等<sup>[37]</sup>报道使用甲醇、乙醇还原 KMnO<sub>4</sub> 得到 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 再使之与 LiOH 发生水热反应合成 LiMnO<sub>2</sub>。也有制备 NaMnO<sub>2</sub> 前驱体, 通过离子交换得到 LiMnO<sub>2</sub><sup>[18, 38]</sup>。但离子交换过程要在锂盐的非水溶液中进行, 部分原因可能就是为了避免因为 LiMnO<sub>2</sub> 的稳定区域太小, 难以控制条件而影响产物成分。

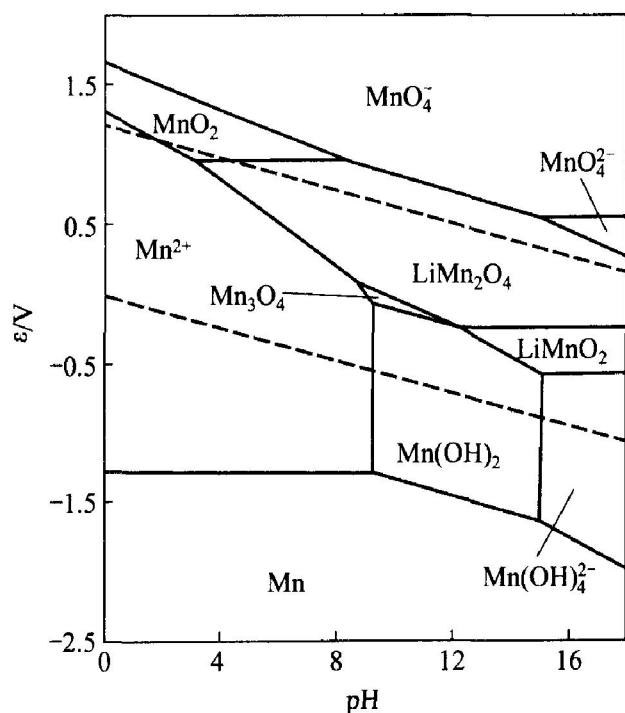


图 4 Li-Mn-H<sub>2</sub>O 系 ε- pH 图

Fig. 4 ε- pH diagram of Li-Mn-H<sub>2</sub>O system  
[Li] = 1.0 mol/L; [Mn] = 0.001 mol/L

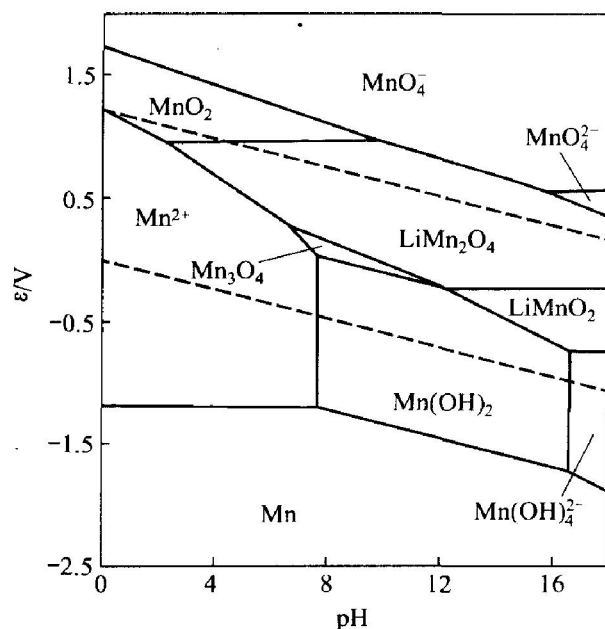


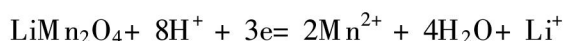
图 5 Li-Mn-H<sub>2</sub>O 系 ε- pH 图

Fig. 5 ε- pH diagram of Li-Mn-H<sub>2</sub>O system  
[Li] = 1.0 mol/L; [Mn] = 1.0 mol/L

### 3 溶液中锂的吸附回收

对于从盐湖溶液等中回收锂, 图 3 也可提供一定参考。图 3 中对应的锂离子浓度为 0.001 mol/L, 远远低于盐湖溶液中的锂浓度。在这样低的浓度下, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 仍占据相当区域, 说明无论以 MnO<sub>2</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 还是 Mn(OH)<sub>2</sub> 为试剂, 只要控制体系处于中性至碱性, 并维持较高的溶液电位即可吸附锂离子并转化成为 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。考虑到 MnO<sub>2</sub> 具有合适的氧化性, 应是锂的较好的吸附剂。这与文献报道是一致的<sup>[20-22, 39, 40]</sup>。LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 具有离子交换性能, 将其转化为 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 或 H<sup>+</sup> 型, 再与含锂溶液作用回收金属锂。实际上, 一切水溶液中合成 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 正极材料的方法都有可能用来回收锂, 反之亦然。据宋彭生等<sup>[41]</sup>的研究, 盐湖中锂浓度约为 0.05~ 0.2 mol/L 左右, 因此即使按图 3 中锂的平衡浓度条件, 回收率也可以达到 95% 以上。

从 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中解吸锂一般用盐酸或硝酸溶液, 锂的回收率很高, 但锰的损失也很大<sup>[42]</sup>。这与热力学分析是一致的, 由表 2 中第 17 式可知, 在酸性环境中, 将会发生反应:



造成锰以 Mn<sup>2+</sup> 的形式溶解损失。分析图 3 可知, 如果在中性条件下提高溶液体系的电势, 则将

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  按下式转变为  $\text{MnO}_2$ :



从而实现氧化还原解吸。解吸后锰转变为固相  $\text{MnO}_2$ , 避免了锰的溶解。Hideki 等<sup>[42]</sup> 使用过二硫酸铵氧化剂解吸锂获得很好效果。Johnson 等<sup>[43]</sup> 则用电化学方法提取锂, 与 Hideki 等<sup>[42]</sup> 的方法在本质上是一样的。

## 4 结论

1) 绘制了 25 °C 时  $\text{Mn}-\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{LiMn}-\text{H}_2\text{O}$  系的  $\varepsilon$ -pH 图, 并对锰酸锂的湿化学制备以及溶液中锂的回收问题从热力学上进行了分析, 指出了可能的技术途径和对策。

2) 计算条件下,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  在水溶液中的稳定性很好, 或完全或部分地占据了锰的各种离子和化合物的稳定区域。这对湿法制备  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  是十分有利的; 而  $\text{LiMnO}_2$  的稳定性较差, 仅在溶液中锂离子浓度维持较高时才可存在。湿法制备  $\text{LiMnO}_2$  的条件较为苛刻。

3) 对于从溶液中回收锂, 锰的固体氧化物如  $\text{MnO}_2$  无疑是极佳的吸附剂, 理论上有很高的回收率。吸附的锂宜采用提高溶液电势的方法进行氧化性解吸。

## REFERENCES

- [1] Bruno S. Recent advances in lithium ion battery materials [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(15-16): 2461-2466.
- [2] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. Nanosized transition metal oxides as negative electrode materials for lithium-ion batteries[J]. *Nature*, 2000, 407(2): 496-499.
- [3] Winter M, Besenhard J O, Spahr M S, et al. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Advanced Materials*, 1998, 10(10): 725-763.
- [4] 陈立泉. 锂离子电池最新动态和进展: 第九届国际锂电池会议简介[J]. *电池*, 1998, 28(6): 255-257.  
CHEN Li-quan. Development and trends for lithium ion batteries—A brief introduction to 9th international meeting of lithium batteries[J]. *Battery*, 1998, 28(6): 255-257.
- [5] Tanaka T, Ohta K, Arai N. Year 2000 R&D status of large-scale lithium ion secondary batteries in the national project of Japan[J]. *Journal of Power Sources* 2001, 97-98: 2-6.
- [6] Siapkas D I, Mitsas C L, Samaras I, et al. Synthesis and characterization of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for use in Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 1998, 72(1): 22-26.
- [7] 刘兴泉, 刘培松, 陈召勇, 等. 锂离子电池正极材料  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的合成及其电化学性能研究[J]. *功能材料*, 2001, 32(2): 178-186.  
LIU Xing-quan, LIU Pei-song, CHEN Zhao-yong, et al. Studies on synthesis cathode materials  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for lithium-ion battery and its electrochemical[J]. *Functional Materials*, 2001, 32(2): 178-186.
- [8] 周震涛, 李新生. 熔融浸渍法  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的制备及性能 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2003, 32(2): 134-136.  
ZHOU Zhen-tao, LI Xin-sheng. Studies on lithium manganese oxide prepared from melt-impregnation method [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2003, 32(2): 134-136.
- [9] Xia Y, Takeshige H, Noguchi H, et al. Studies on an  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel system (obtained by melt-impregnation) as a cathode for 4 V lithium batteries part 1—Synthesis and electrochemical behaviour of  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  [J]. *Journal of Power Sources*, 1995, 56(1): 61-67.
- [10] 冯守华, 徐如人. 无机合成与制备化学研究进展 [J]. *化学进展*, 2000, 12(4): 445-457.  
FENG Shou-hua, XU Ru-ren. Advances in inorganic synthesis and preparative chemistry [J]. *Progress in Chemistry*, 2000, 12(4): 445-457.
- [11] 康 慨, 戴受惠. 锂离子电池阴极材料  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  的合成方法研究 [J]. *无机材料学报*, 2001, 16(4): 586-594.  
KANG Kai, DAI Shou-hui. Progress in synthetic methods of cathode materials  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  for lithium ion batteries [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2001, 16(4): 586-594.
- [12] 周 济. 软化学: 材料设计与剪裁之路 [J]. *上海: 科学*, 1995, 47(3): 17-20.  
ZHOU Ji. Soft-chemistry: The roads of material design and cut [J]. *Shanghai: Science*, 1995, 47(3): 17-20.
- [13] Nayoze C, Ansart F, Laberty C, et al. New synthesis method of  $\text{LiM}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_2$  elaborated by soft chemistry for rechargeable batteries (M and M' = Ni, Co or Mn) [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 99(1-2): 54-59.
- [14] Park Y J, Kim M K. Fabrication of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films by sol-gel method for cathode materials of microbattery [J]. *Journal of Power Sources*, 1998, 76(1): 41-47.
- [15] Mitsuharu T, Kazuaki A, Hironori K, et al. Synthesis of  $\text{LiMnO}_2$  with  $\alpha\text{-NaMnO}_2$ -type structure by a mixed-alkaline hydrothermal reaction [J]. *Journal of Electro-*

- chemical Society, 1998, 145(4): L49 - 52.
- [16] Huang H, Peter G. A 3volt lithium manganese oxide cathode for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of Electrochemical Society, 1994, 141(7): L76 - 77.
- [17] Reimers J N, Fuller Eric W. Synthesis and electrochemical studies of  $\text{LiMnO}_2$  prepared at low temperature [J]. Journal of Electrochemical Society, 1993, 140(12): 3396 - 3401.
- [18] Aemstrong A R, Bruce P G. Synthesis of layered  $\text{LiMnO}_2$  as an electrode for rechargeable lithium batteries [J]. Nature, 1996, 381(6): 499 - 500.
- [19] Ooi K. Technology development for extraction from sea water[J]. Journal of Sea Water Society of Japan, 1998, 51(5): 285 - 288.
- [20] Kenta O, Yoshitaka M, Shunsaku K. Recovery of lithium from sea water by manganese oxide adsorbent[J]. Separation Science and Technology, 1986, 21(8): 755 - 766.
- [21] Yang Shao-Horn, Middaugh R L. Redox reactions of cobalt, aluminum and titanium substituted lithium manganese spinel compounds in lithium cells[J]. Solid State Ionics, 2001, 139(1-2): 13 - 25.
- [22] 雷家珩, 尚建华, 陈永熙, 等. 锰系离子筛材料的合成及性能研究[J]. 化工新型材料, 2001, 29(6): 28 - 30.
- LEI Jia-heng, SHANG Jian-hua, CHEN Yong-xi, et al. Synthesis and study of properties for manganese oxide ion-sieve[J]. New Materials of Chemical Technology, 2001, 29(6): 28 - 30.
- [23] 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 Hand Book of Minerals and the Related Compounds Thermodynamic Data[M]. Beijing: Science press, 1985.
- [24] Yokokawa H, Sakai N, Yamaji K, et al. Thermodynamic determining factors of the positive electrode potential of lithium batteries[J]. Solid State Ionics, 1998, 113 - 115: 1 - 9.
- [25] Zhang Y C, Wang H, Xu H Y, et al. Low-temperature hydrothermal synthesis of spinel-type lithium manganese oxide nanocrystallites[J]. Solid State Ionics, 2003, 158(1-2): 113 - 117.
- [26] Kim J, Manthiram A. Low temperature synthesis and electrode properties of  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ [J]. Journal of Electrochemical Society, 1998, 145(4): L53 - 55.
- [27] 刘兴泉, 于作龙. 一种合成锂(离子)电池中正极材料的新方法[P]. 中国专利 99115147. X, 1999.
- LIU Xing-quan, YU Zu-long. A New Method for Synthesizing Cathode Materials of Lithium (ion) Battery[P]. CN99115147. X, 1999.
- [28] 刘兴泉, 李 龙, 于作龙. 锂离子电池阴极材料  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  的水热合成与表征[J]. 合成化学, 1999, 7(4): 382 - 388.
- LIU Xing-quan, LI Long, YU Zu-long. Hydrothermal synthesis and characterization of cathode materials  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  for rechargeable lithium ion batteries[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 1999, 7(4): 382 - 388.
- [29] 古映莹, 邓永达, 贾莉英. 隐钾锰型水合  $\text{MnO}_2$  的合成及其离子交换选择性[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(5): 915 - 919.
- GU Ying-ying, DENG Yong-da, JIA Li-ying. Synthesis of cryptomelane type hydrous manganese dioxide and its ion exchange selectivity[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(5): 915 - 919.
- [30] 李运姣, 李洪桂, 赵中伟. 一种锂离子电池正极材料的湿化学合成方法[P]. 中国专利 02114391. 9, 2002.
- LI Yun-jiao, LI Hong-gui, ZHAO Zhong-wei, et al. A Hydrochemical Synthesis Method for the Cathode Materials of Lithium Ion Batteries[P]. CN02114391. 9, 2002.
- [31] 李运姣, 李洪桂, 孙培梅. 一种锂锰氧化物的湿化学合成方法[P]. 中国专利 00113534. 1, 2000.
- LI Yun-jiao, LI Hong-gui, SUN Pei-mei, et al. A Hydrochemical Synthesis Method for Lithium Manganese Oxide[P]. CN00113534. 1, 2000.
- [32] Yoshimura M, Han K S, Tsurimoto S. Direct fabrication of thin film  $\text{LiNiO}_2$  electrodes in  $\text{LiOH}$  solution by electrochemical hydrothermal method[J]. Solid State Ionics, 1998, 106(1-2): 39 - 44.
- [33] Song S W, Han K S, Sasagawa I, et al. Effect of  $\text{LiOH}$  concentration change on simultaneous preparation of  $\text{LiCoO}_2$  film and powder by hydrothermal method[J]. Solid State Ionics, 2000, 135(1-4): 277 - 281.
- [34] Song S W, Han K S, Yoshimura M. Effect of 20 °C - 200 °C fabrication temperature on microstructure of hydrothermally prepared  $\text{LiCoO}_2$  films[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(11): 2839 - 2844.
- [35] Tsang C, Manthiram A. A new route for the synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode: variation of composition, microstructure, and electrochemical behavior with synthesis temperature[J]. Solid State Ionics, 1996, 89(3-4): 305 - 312.
- [36] 詹 晖, 周运鸿. 以不同二氧化锰为原料制备的锂锰氧化物的性能研究[J]. 高等学校化学学报. 2002, 23(6): 1100 - 1104.

- ZHAN Hui, ZHOU Yur-hong. Study on the properties of  $\text{Li-Mn}$  oxide made from various CMD[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2002, 23(6): 1100 - 1104.
- [37] WU Meng-qiang, CHEN Ai, XU Rong-qing, et al. Low temperature hydrothermally synthesized nanocrystalline orthorhombic  $\text{LiMnO}_2$  cathode material for lithium-ion cells[J]. Microelectronic Engineering, 2003, 66(1-4): 180 - 185.
- [38] 许名飞, 李新海, 张云河. 层状锰酸锂的制备及改性[J]. 电源技术, 2003, 27(4): 366 - 369.
- XU Ming-fei, LI Xin-hai, ZHANG Yun-he. Synthesis and modification of layered  $\text{LiMnO}_2$ [J]. Chinese Journal of Power Source, 2003, 27(4): 366 - 369.
- [39] 雷家珩, 尚建华, 郭丽萍. 锂锰氧化物离子筛及其研究进展[J]. 无机盐工业, 2002, 34(6): 15 - 16, 42.
- LEI Jia-heng, SHANG Jian-hua, GUO Li-ping. Lithium manganese oxide ion-sieve and its research progress [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2002, 34(6): 15 - 16, 42.
- [40] 蔡邦肖. 日本的海水化学资源提取技术研究[J]. 东海海洋, 2000, 18(4): 52 - 56.
- CAI Bang-xiao. Extraction of chemical resources in sea water in Japan [J]. Donghai Marine Science, 2000, 18(4): 52 - 56.
- [41] 宋彭生, 姚 燕. 盐湖卤水体系的热力学模型及其应用—I: 在  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  体系物理化学方面的应用[J]. 盐湖研究, 2003, 11(3): 1 - 8.
- SONG Peng-sheng, YAO Yan. Parameters of Pitzer model for the salt lake brine system and their applications—I: applications in physical chemistry for the system  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  [J]. Journal of Salt Lake Research, 2003, 11(3): 1 - 8.
- [42] Hideki O, Takao O. 过二硫酸铵法从  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中萃取锂及所获得的吸附剂对锂同位素的选择性[J]. 过滤与分离, 2000, 10(1): 41 - 45.
- Hideki O, Takao O. Extracting lithium from  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  through ammonium persulfate method and its selectivity to lithium isotope [J]. Filter & Separator, 2000, 10(1): 41 - 45.
- [43] Johnson P J, de Picciotto L, Bruce P G, et al. Electrochemical extraction of lithium from  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ [J]. Materials Research Bulletin, 1984, 19(2): 179 - 187.

(编辑 何学锋)