

磷酸铁离子筛卤水提锂热力学分析

赵中伟, 梁新星, 刘旭恒, 何利华, 陈星宇, 司秀芬, 陈爱良

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 针对高 Mg 和 Li 质量比盐湖卤水提锂困难的问题, 提出利用 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 材料对盐湖卤水进行选择性提锂的思路。在热力学计算的基础上绘制 298.15 K 时 $\text{Me}(\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Mg})\text{-Fe-P-H}_2\text{O}$ 体系的 $\varphi\text{-pH}$ 图, 并讨论 FePO_4 对盐湖中 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 与 Li^+ 的选择性吸附问题。结果表明: 当离子浓度为 0.1 mol/L、体系氧化还原电位降到 0.36 V(vs SCE)时, FePO_4 中+3 价的铁即被还原为+2 价, 同时 Li^+ 嵌入 FePO_4 晶格生成 LiFePO_4 ; 而体系电位需降到 0.132 V 和 0.073 V 才分别生成 KFePO_4 和 NaFePO_4 , 说明材料对 Li 的选择性优于 Na 和 K 的, 而 $\text{Mg}_{0.5}\text{FePO}_4$ 则在计算分析的范围不能稳定存在, 说明 FePO_4 对 Mg^{2+} 无吸附性。因而, 在适当的电位范围内(本研究的计算条件下为 0.173~0.33 V)即可利用磷酸铁材料实现 Li 与 Na、K、Mg 等元素的选择性提取, 而吸附锂后通过调节氧化还原电位大于约 0.33 V, 即可实现 LiFePO_4 材料中 Li 的脱出。

关键词: Me-Fe-P- H_2O 系; FePO_4 离子筛; 热力学; 提锂; 卤水

中图分类号: TQ 021.2

文献标志码: A

Thermodynamics analysis of Li-extraction from brine using FePO_4 ion-sieve

ZHAO Zhong-wei, LIANG Xin-xing, LIU Xu-heng, HE Li-hua, CHEN Xing-yu, SI Xiu-fen, CHEN Ai-liang

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

Abstract: $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ material was chosen as ion-sieve for selectively extracting Li from high Mg/Li mass ratio brine. Thermodynamic analysis was conducted about selectivity of adsorption of Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Li^+ by FePO_4 ion-sieve. The corresponding $\varphi\text{-pH}$ diagrams of Me (Li, Na, K, Mg)-Fe-P- H_2O system at 298.15K were plotted and analyzed. The results show that, under the condition of ion concentration 0.1 mol/L, the redox potential of Me (Li, Na, K, Mg)-Fe-P- H_2O system is controlled not higher than 0.36V (vs SCE), Fe^{3+} in FePO_4 is reduced to Fe^{2+} , and, Li^+ is inserted into FePO_4 crystal lattice to form LiFePO_4 synchronously. KFePO_4 and NaFePO_4 will not be obtained until the potential of the system is reduced to 0.132 V and 0.073 V, respectively. Li^+ is absorbed preferentially compared with Na^+ and K^+ by FePO_4 ion-sieve. $\text{Mg}_{0.5}\text{FePO}_4$ can't exist steadily in the studied range, which means that Mg^{2+} can't be absorbed by the material. Therefore, the FePO_4 ion-sieve can be used to selectively extract Li^+ when the redox potential being set within 0.173~0.33 V. After extraction, Li can be de-intercalated from LiFePO_4 by setting the potential of system above 0.33 V.

Key words: Me-Fe-P- H_2O system; FePO_4 ion-sieve; thermodynamics; Li extraction; brine

锂有 21 世纪新能源之称, 现已开采利用的锂资源主要是伟晶岩(包括锂辉石、透锂长石、锂磷铝石和锂霞石等)和盐湖, 尤其以盐湖锂资源为主^[1]。国外的低镁锂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, 但是由于卤水中镁锂比较高, 导致在盐湖提锂中存在着一系列的技术以及成本难题。离子交换吸附法是目前公认最有前途的绿色提锂方法之一, 锰系和钛系锂离子筛氧化物作为主要的无

机离子吸附剂已成为近年的研究热点^[2]。

离子筛型氧化物是20世纪70年代由原苏联科学家合成并发现的^[3]。锂锰氧化物离子筛作为一种提锂材料具有价格低廉、无污染、对环境友好等特点而具有较好的应用前景^[4]。锰系离子筛提锂的原理是通过调节溶液的pH,使 LiMn_2O_4 中的 Li^+ 被 H^+ 取代后生成 HMn_2O_4 ,生成的 HMn_2O_4 浸入盐湖水中后发生 Li^+ 取代 HMn_2O_4 中 H^+ 生成 LiMn_2O_4 ,即 $\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HMn}_2\text{O}_4 + \text{Li}^+$,从而实现盐湖水中Li的提取,该提锂过程属于酸浸-吸附离子交换机理^[5]。然而,由于酸的作用和固体表面 Mn^{3+} 的歧化反应,锰氧离子筛会以 Mn^{2+} 溶解^[6-7],导致循环性能下降。围绕锰氧化物离子筛对 Li^+ 的吸附性能问题,日本政法人才团海洋资源与环境研究所从20世纪80年代起做了大量的研究^[8-9],结果也表明该种锂离子筛对 Li^+ 具有高效选择吸附性。陈白珍等^[10-11]分别采用固相法和液相法在不同温度下制备了 LiMn_2O_4 ,离子筛的最高吸附容量可达23.75mg/g,但发现Mn溶损较严重。一些学者通过掺杂来对 LiMn_2O_4 进行改性,据报道目前效果仍不十分理想^[4]。YOSHI等^[12]在1988年研究了二氧化钛吸附剂,该型离子筛具有化学稳定性好、机械强度高的特点。钟辉^[13]和张钦辉等^[14]在此基础上,合成了对Li选择性较高的偏钛酸型锂离子交换剂,但与锰离子筛一样也需通过调酸来完成离子筛的吸附和解析过程,从而也造成离子筛溶损率和循环性能上的不足。这类离子筛主要依靠酸度调节来解吸,这是造成溶损的主要原因。

作为锂离子电池正极材料的橄榄石型 LiFePO_4 因其容量高、化学稳定性循环性能好、无毒、廉价等优点越来越受到人们的关注,并被誉为最有前途的材料之一^[15]。在 LiFePO_4 电池的充电-放电过程中,正极材料中的Fe发生氧化/还原反应,与此同时,有机电解液中的 Li^+ 不断在正极材料中进行脱出-嵌入。有研究将有机电解液用 LiNO_3 、 Li_2SO_4 等水溶液代替^[16-18],形成水溶液 LiFePO_4 电池,并对其电化学能力进行了研究,结果表明也具有很好的循环性能(循环1000次容量可保持在90%以上)。

基于 LiFePO_4 作正极材料在水溶液锂离子电池中良好的电化学性能,设想若以盐湖卤水代替纯锂化合物水溶液作为电解液,则 Li^+ 同样也可望在氧化-还原过程中实现脱出-嵌入,从而有可能实现从卤水中提锂的目的。从而通过变化电势实现Li的提取。

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^+ 在元素周期中处于对角线位置,化学性质相似^[19],这些

离子的存在可能对 FePO_4 离子筛的吸附提锂造成干扰。为了探究 FePO_4 离子筛对卤水中各离子的吸附行为,本文作者拟通过对相应的 $\text{Me}(\text{Li}、\text{Na}、\text{K}、\text{Mg})\text{-Fe-P-H}_2\text{O}$ 系热力学分析,从理论上深入了解 FePO_4 离子筛对各种离子吸附的趋势,寻找磷酸铁离子筛选择性提锂的可能性,以期为工艺试验提供理论指导。

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

LiFePO_4 料近年来才备受关注,其所涉及的 $\Delta_f G^\ominus$ 等热力学数据比较缺乏。使用 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 材料卤水提锂过程中有可能发生 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 嵌入 FePO_4 晶格而生成 NaFePO_4 、 KFePO_4 、 $\text{Mg}_{0.5}\text{FePO}_4$ 的反应。298.15 K温度下 LiFePO_4 、 NaFePO_4 的 $\Delta_f G^\ominus$ 仅在文献[20]中可以查得,然而, KFePO_4 、 $\text{Mg}_{0.5}\text{FePO}_4$ 的吉布斯自由能函数至今未见报道。本文作者利用现有的热力学估算方法对两种化合物的 $\Delta_f G^\ominus$ 进行了估算,再进行体系相关的热力学计算。298.15 K温度下,已报道的与 $\text{Me}(\text{Me}=\text{Li}、\text{Na}、\text{K}、\text{Mg})\text{-Fe-P-H}_2\text{O}$ 系有关的稳定化合物或离子的热力学参数见表1。

1.1 KFePO_4 标准生成吉布斯自由能的估算

在298.15 K下, $\text{K-Fe-P-H}_2\text{O}$ 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。文献[20]给出 NaFePO_4 的 $\Delta_f G^\ominus$ 为-1459.2 kJ/mol,以此热力学参数为依据,利用在化学中广泛应用的同系线性规律^[20]对 KFePO_4 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,结果如图1所示。由图1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: $\Delta_f G^\ominus_{\text{K}} = 1.003 \Delta_f G^\ominus_{\text{Na}} - 21.502$,线性相关系数 $R^2 = 0.9992$ 。由此,将 NaFePO_4 的 $\Delta_f G^\ominus$ 代入方程可求得 KFePO_4 的 $\Delta_f G^\ominus = -1485.48$ kJ/mol。

1.2 $\text{Mg}_{0.5}\text{FePO}_4$ 标准生成吉布斯自由能的估算

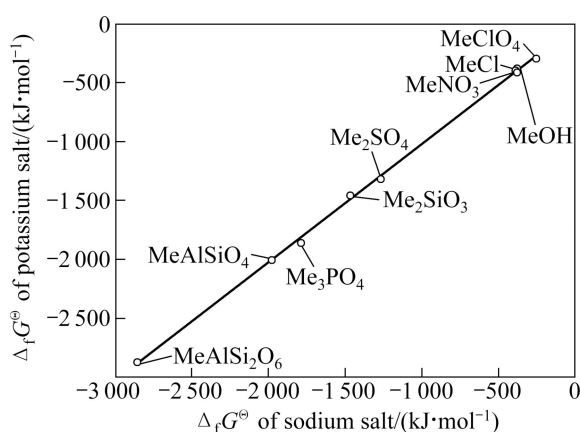
由于 $\text{Mg}_{0.5}\text{FePO}_4$ 本身以及与镁元素同一主族相关化合物的相关热力学数据缺乏,因而不宜采用同系线性规律对其 $\Delta_f G^\ominus$ 进行估算,在查阅大量文献基础上,本文作者对 $\text{Mg}_{0.5}\text{FePO}_4$ 的 $\Delta_f G^\ominus$ 估算采用文献[23]中所述的Hazen模型,即

$$\Delta_f G^\ominus = \sum n_i g_i \quad (1)$$

表 1 Fe、Li、Na、K、Mg 离子及其化合物热力学数据

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

Component	$\Delta_f G^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Component	$\Delta_f G^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Component	$\Delta_f G^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{Fe}^{2+ [20]}$	-78.751	$\text{H}_2\text{PO}_4^{- [20]}$	-1 135.776	$\text{Na}^{+ [21]}$	-261.885
$\text{Fe}^{3+ [20]}$	-4.545	$\text{HPO}_4^{2- [20]}$	-1 094.709	$\text{Mg}^{2+ [21]}$	-454.829
$\text{Fe}(\text{OH})_2^{[23]}$	-492.582	$\text{PO}_4^{3- [20]}$	-1 005.905	$\text{K}^{+ [21]}$	-282.476
$\text{Fe}(\text{OH})_3^{[20]}$	-683.835	$\text{H}_3\text{PO}_4^{[20]}$	-1 148.02	$\text{KCl}^{[22]}$	-408.754
$\text{Fe}(\text{OH})_4^{- [20]}$	-845.043	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2^{[22]}$	-2 444.80	$\text{KNO}_3^{[22]}$	-394.705
$\text{Mg}(\text{OH})_2^{[21]}$	-833.644	$\text{NaCl}^{[21]}$	-384.024	$\text{K}_2\text{SO}_4^{[22]}$	-1 319.684
$\text{NaFePO}_4^{[23]}$	-1 459.2	$\text{NaNO}_3^{[21]}$	-387.007	$\text{K}_2\text{SiO}_3^{[22]}$	-1 455.733
$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{[22]}$	-2288.9	$\text{Na}_2\text{SO}_4^{[21]}$	-1 269.848	$\text{KAlSi}_2\text{O}_6^{[22]}$	-2 871.401
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2^{[21]}$	-3 538.696	$\text{Na}_2\text{SiO}_3^{[21]}$	-1 467.389	$\text{KClO}_4^{[22]}$	-300.277
$\text{Na}_3\text{PO}_4^{[21]}$	-1 788.622	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6^{[21]}$	-2 854.075	$\text{KAlSiO}_4^{[22]}$	-2 005.333
$\text{Li}^{+ [20]}$	-292.607	$\text{NaClO}_4^{[21]}$	-254.234	$\text{KOH}^{[22]}$	-378.858
$\text{H}_2\text{O}^{[23]}$	-237.19	$\text{NaAlSiO}_4^{[20]}$	-1 980.009	$\text{K}_3\text{PO}_4^{[22]}$	-1 858.94
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[23]}$	-1 645.483	$\text{NaOH}^{[20]}$	-379.737	$\text{LiFePO}_4^{[20]}$	-1 517.7

图 1 Na 盐与 K 盐的 $\Delta_f G^\ominus$ 间的同线性关系Fig. 1 Linearity relation of $\Delta_f G^\ominus$ between sodium compounds and potassium compounds

使用该模型可将复杂化合物的 $\Delta_f G^\ominus$ 拆分为其所含有的简单氧化物单元的 $\Delta_f G^\ominus$ 之和, 具有计算简单、精度高而且对几乎全部的磷酸盐具有普遍适用性。使用这种方法估算 $\Delta_f G^\ominus$ 所需要的基本简单氧化物单元的是 Lglesia 和 Felix 采用大量的线性回归方程并由“最小二乘法”计算所得, 如表 2 所列。根据表 2 中的数据计算可得 $\text{Mg}_{0.5}\text{FePO}_4$ 的 $\Delta_f G^\ominus = -1 402.26 \text{ kJ/mol}$ 。

1.3 热力学平衡的计算

对于金属-水系统中可能存在的反应, 可以划分为以下 3 个类型:

- 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。

表 2 哈森模型计算所需基本单元的吉布斯自由能 $g_i^{[23]}$ Table 2 g_i values of each basic unit needed in Hazen model ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[23]

Basic unit	g_i	Δg_i
P_2O_5	-1636.94	8.44
FeO	-269.53	3.17
MgO	-628.52	3.87

第 1 类反应 pH 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

$$\Delta_f G_{298.15\text{K}}^\ominus = -2.303RT \lg K \quad (2)$$

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 $a\text{A} + b\text{B} + ze = c\text{C} + d\text{D}$, 其电位 φ 的计算公式为

$$\varphi_{298.15\text{K}} = -\frac{G_{298.15\text{K}}^\ominus}{zF} - \frac{0.0591}{z} \lg \frac{a_{\text{C}}^c a_{\text{D}}^d}{a_{\text{A}}^a a_{\text{B}}^b} \quad (3)$$

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 $a\text{A} + b\text{B} + ze + h\text{H}^+ = c\text{C} + d\text{D}$, 令 H^+ 活度系数为 1, 则电位 φ 的计算公式可表示为

$$\varphi_{298.15\text{K}} = -\frac{G_{298.15\text{K}}^\ominus}{zF} - \frac{0.0591}{z} \lg \frac{a_{\text{C}}^c a_{\text{D}}^d}{a_{\text{A}}^a a_{\text{B}}^b} - \frac{h}{z} \times 0.0591 \lg \text{pH} \quad (4)$$

基于以上 3 类反应计算方法, 根据逐级反应原理以及 Fe-P-H₂O 系、Li-Fe-P-H₂O 系、Na-Fe-P-H₂O 系、K-Fe-P-H₂O 系和 Mg-Fe-P-H₂O 系可能存在的反应, 得到 298.15 K 条件下系内各平衡反应的 φ 和 pH 表达式, 如表 3 所列。

表 3 Fe-P-H₂O 系、Li-Fe-P-H₂O 系、Na-Fe-P-H₂O 系、K-Fe-P-H₂O 系以及 Mg-Fe-P-H₂O 系中平衡反应在 298.15 K 下的反应式与 φ -pH 计算式

Table 3 φ -pH formula of equilibrium reactions in Fe-P-H₂O, Li-Fe-P-H₂O, Na-Fe-P-H₂O, K-Fe-P-H₂O and Mg-Fe-P-H₂O systems at 298.15 K

Number	Reaction formula	φ -pH formula
1	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$	$\varphi = 0.769 - 0.0591 \lg c(\text{Fe}^{2+}) + 0.0591 \lg c(\text{Fe}^{3+})$
2	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{FePO}_4 + 3\text{H}^+$	$\text{pH} = -1.871 - 1/3 \lg c(\text{Fe}^{3+}) - 1/3 \lg c(\text{H}_3\text{PO}_4)$
3	$\text{FePO}_4 + 3\text{H}^+ + \text{e} = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4$	$\varphi = 0.437 - 0.0591 \lg c(\text{Fe}^{2+}) - 0.0591 \lg c(\text{H}_3\text{PO}_4) - 0.177 \text{pH}$
4	$\text{FePO}_4 + \text{Li}^+ + \text{e} = \text{LiFePO}_4$	$\varphi = 0.420 + 0.0591 \lg c(\text{Li}^+)$
5	$\text{FePO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Li}^+ = \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Li}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}^+$	$\text{pH} = 8.003 - \lg c(\text{Li}^+)$
6	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Li}^+ = \text{LiFePO}_4 + 3\text{H}^+$	$\text{pH} = 0.098 - 1/3 \lg c(\text{Li}^+) - 1/3 \lg c(\text{Fe}^{2+}) - 1/3 \lg c(\text{H}_3\text{PO}_4)$
7	$\text{LiFePO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Li}^+ = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{Li}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+$	$\text{pH} = 11.537 - \lg c(\text{Li}^+)$
8	$\text{Fe}(\text{OH})_4^- + \text{Li}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}^+ + \text{e} = \text{LiFePO}_4 + 2\text{Li}^+ + 4\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 2.6278 - 0.118 \lg c(\text{Li}^+) - 0.237 \text{pH} + 0.0591 \lg c(\text{Fe}(\text{OH})_4^-)$
9	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Li}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}^+ + \text{e} = \text{LiFePO}_4 + 2\text{Li}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.840 - 0.118 \lg c(\text{Li}^+) - 0.177 \text{pH}$
10	$\text{Fe}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+ = \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 13.316 + \lg c(\text{Fe}(\text{OH})_4^-)$
11	$\text{Fe}(\text{OH})_4^- + \text{e} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.263 - 0.118 \text{pH} + 0.0591 \lg c(\text{Fe}(\text{OH})_4^-)$
12	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + \text{e} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0.476 - 0.0591 \text{pH}$
13	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{pH} = 2.146 + \lg c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$
14	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{pH} = 7.4 - \lg c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + \lg c(\text{HPO}_4^{2-})$
15	$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ = \text{HPO}_4^{2-}$	$\text{pH} = 15.556 - \lg c(\text{HPO}_4^{2-}) + \lg c(\text{PO}_4^{3-})$
16	$\text{Li}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ = 3\text{Li}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{pH} = 5.305 - 1.5 \lg c(\text{Li}^+)$
17	$0.5\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.229 - 0.0591 \text{pH}$
18	$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	$\varphi = -0.0591 \text{pH}$
19	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{H}^+$	$\text{pH} = 2.554 - 0.5 \lg c(\text{Fe}^{2+}) - 1/3 \lg c(\text{H}_3\text{PO}_4)$
20	$3\text{FePO}_4 + 2\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\varphi = 0.0924 - 0.0394 \text{pH} - 0.0197 \lg c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$
21	$3\text{FePO}_4 + \text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{HPO}_4^{2-}$	$\varphi = -0.0494 - 0.0197 \text{pH} - 0.0296 \lg c(\text{HPO}_4^{2-})$
22	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{HPO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	$\text{pH} = 8.793 + 0.5 \lg c(\text{HPO}_4^{2-})$
23	$3\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{HPO}_4^{2-} + 7\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.170 - 0.138 \text{pH} + 0.0394 \lg c(\text{HPO}_4^{2-})$
24	$3\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}^+$	$\text{pH} = 0.414 - 0.75 \lg c(\text{Fe}^{2+}) - 0.5 \lg c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$
25	$3\text{FePO}_4 + 3\text{e} = \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{PO}_4^{3-}$	$\varphi = -0.356 - 0.0197 \lg c(\text{PO}_4^{3-})$
26	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Na}^+ = \text{NaFePO}_4 + 3\text{H}^+$	$\text{pH} = 1.720 - 1/3 \lg c(\text{Fe}^{2+}) - 1/3 \lg c(\text{H}_3\text{PO}_4) - 1/3 \lg c(\text{Na}^+)$
27	$\text{FePO}_4 + \text{Na}^+ + \text{e} = \text{NaFePO}_4$	$\varphi = 0.132 + 0.0591 \lg c(\text{Na}^+)$
28	$\text{NaFePO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{Na}^+ + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$\text{pH} = 14.786 + \lg c(\text{HPO}_4^{2-}) + \lg c(\text{Na}^+)$
29	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Na}^+ + \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{NaFePO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.351 + 0.0591 \lg c(\text{Na}^+) + 0.0591 \lg c(\text{HPO}_4^{2-}) - 0.118 \text{pH}$
30	$\text{Fe}(\text{OH})_4^- + \text{Na}^+ + \text{HPO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + \text{e} = \text{NaFePO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 2.138 + 0.0591 \lg c(\text{Na}^+) + 0.0591 \lg c(\text{HPO}_4^{2-}) + 0.0591 \lg c(\text{Fe}(\text{OH})_4^-) - 0.177 \text{pH}$
31	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 3\text{Na}^+ = 3\text{NaFePO}_4 + 2\text{H}^+$	$\text{pH} = -0.996 - 0.5 \lg c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) - 1.5 \lg c(\text{Na}^+)$
32	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{K}^+ = \text{KFePO}_4 + 3\text{H}^+$	$\text{pH} = 1.388 - 1/3 \lg c(\text{Fe}^{2+}) - 1/3 \lg c(\text{H}_3\text{PO}_4) - 1/3 \lg c(\text{K}^+)$
33	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{K}^+ = \text{KFePO}_4 + 2\text{H}^+$	$\text{pH} = 1.010 - 1/2 \lg c(\text{Fe}^{2+}) - 1/2 \lg c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) - 1/3 \lg c(\text{K}^+)$
34	$\text{FePO}_4 + \text{K}^+ + \text{e} = \text{KFePO}_4$	$\varphi = 0.191 + 0.0591 \lg c(\text{K}^+)$
35	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 3\text{K}^+ = 3\text{KFePO}_4 + 2\text{H}^+$	$\text{pH} = -2.490 - 0.5 \lg c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) - 1.5 \lg c(\text{K}^+)$
36	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{K}^+ + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{NaFePO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 15.781 + \lg c(\text{HPO}_4^{2-}) + \lg c(\text{K}^+)$
37	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{K}^+ + \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{NaFePO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = -0.118 \text{pH} + 0.0591 \lg c(\text{HPO}_4^{2-}) + 0.0591 \lg c(\text{K}^+) + 1.410$
38	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 1/2 \text{Mg}^{2+} = \text{Mg}_{1/2}\text{FePO}_4 + 2\text{H}^+$	$\text{pH} = 3.476 - 1/2 \lg c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) - 1/4 \lg c(\text{Mg}^{2+}) - 1/2 \lg c(\text{Fe}^{2+})$
39	$\text{Fe}(\text{OH})_4^- + \text{K}^+ + \text{HPO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + \text{e} = \text{KFePO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 2.197 + 0.0591 \lg c(\text{K}^+) + 0.0591 \lg c(\text{HPO}_4^{2-}) + 0.0591 \lg c(\text{Fe}(\text{OH})_4^-) - 0.177 \text{pH}$
40	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4 + 1/2 \text{Mg}^{2+} = \text{Mg}_{1/2}\text{FePO}_4 + 2\text{H}^+$	$\text{pH} = 3.032 - 1/3 \lg c(\text{H}_3\text{PO}_4) - 1/6 \lg c(\text{Mg}^{2+}) - 1/3 \lg c(\text{Fe}^{2+})$
41	$\text{FePO}_4 + 1/2 \text{Mg}^{2+} + \text{e} = \text{Mg}_{1/2}\text{FePO}_4$	$\varphi = -0.102 + 0.0296 \lg c(\text{Mg}^{2+})$
42	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 3/2 \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- = 3\text{Mg}_{1/2}\text{FePO}_4 + 2\text{H}^+$	$\text{pH} = 4.908 - 1/2 \lg c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) - 3/4 \lg c(\text{Mg}^{2+})$
43	$2\text{FePO}_4 + \text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} + \text{H}^+ = 2\text{Mg}_{1/2}\text{FePO}_4 + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = -0.0648 - 0.0296 \lg c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) - 0.0296 \text{pH}$
44	$2\text{FePO}_4 + \text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{Mg}_{1/2}\text{FePO}_4 + \text{HPO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = -0.490 - 0.0296 \lg c(\text{HPO}_4^{2-})$
45	$2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 6\text{Mg}_{1/2}\text{FePO}_4 + \text{H}^+ + 9\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{pH} = 12.657 - \lg c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$
46	$14\text{H}^+ + 4\text{HPO}_4^{2-} + 6\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{e} = 6\text{Mg}_{1/2}\text{FePO}_4 + 18\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.144 - 0.138 \text{pH} + 0.0394 \lg c(\text{HPO}_4^{2-})$
47	$2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 8\text{H}^+ + 2\text{HPO}_4^{2-} + 2\text{e} = 2\text{Mg}_{1/2}\text{FePO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 2.401 - 0.236 \text{pH} + 0.0591 \lg c(\text{HPO}_4^{2-}) + 0.0591 \lg c(\text{Fe}(\text{OH})_4^-)$
48	$8\text{H}^+ + 4\text{HPO}_4^{2-} + 6\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 = 6\text{Mg}_{1/2}\text{FePO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 8.470 - 1/2 \lg c(\text{HPO}_4^{2-})$
49	$2\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 6\text{H}^+ + 2\text{HPO}_4^{2-} = 2\text{Mg}_{1/2}\text{FePO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 9.610 + 1/2 \lg c(\text{HPO}_4^{2-})$

2 分析和讨论

利用 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 材料的氧化还原进行卤水提锂, 必须保证 Li^+ 脱嵌循环后 FePO_4 离子筛的稳定, 为了明确 FePO_4 在水溶液中的稳定区, 因此有必要考察 Fe-P-H₂O 的 φ -pH 图。根据表 3 中的 φ -pH 关系式, 以离子浓度代替活度, 设定体系中各离子浓度为 0.1 mol/L, 可以绘制出相应的 φ -pH 图, 如图 2 所示。

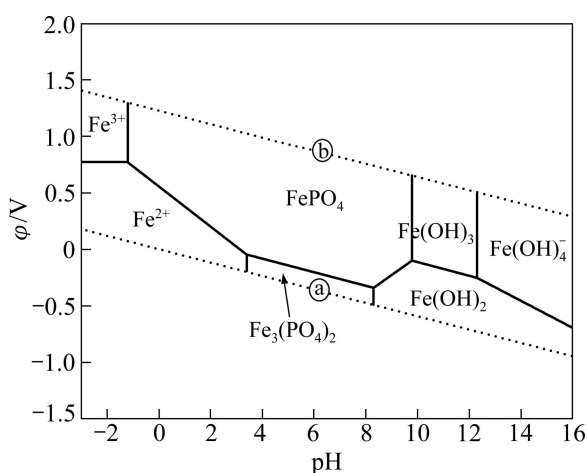


图 2 Fe-P-H₂O 系 φ -pH 图([Fe]=[P]=0.1 mol/L)

Fig. 2 φ -pH diagram of Fe-P-H₂O system ([Fe]=[P]=0.1 mol/L)

由图 2 可知, 在水的稳定区内, FePO_4 和 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 的水合物有较大的稳定区。该体系在较低 pH 值条件下铁以 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的形态存在, 碱性条件下, 则为铁的氢氧化物的稳定区。二价铁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, 逐渐变为三价铁的离子和化合物的稳定区。

为讨论 FePO_4 离子筛对 Li^+ 的吸附问题, 现将离子浓度为 0.1 mol/L 的 Li^+ 引入上述 Fe-P-H₂O 系即可得 Li-Fe-P-H₂O 系, 如图 3 所示。对比图 3 和图 2 可知: 当在 Fe-P-H₂O 体系中引入 Li^+ 后, 热力学计算条件下磷酸亚铁稳定区不再存在, 取而代之以更大稳定区域的 LiFePO_4 相; $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Fe^{2+} 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的稳定区也有较大部分被 LiFePO_4 侵占。在酸性较强的低 pH 值条件下, LiFePO_4 溶解, 铁和锂以简单离子形态存在, 而在高 pH 值条件下, 则因体系碱性太强使得 LiFePO_4 被分解成为铁氢氧化物固相和 Li_3PO_4 固相。由图 3 中的(1)线可知, pH 值为 1.1~9.0 范围内,

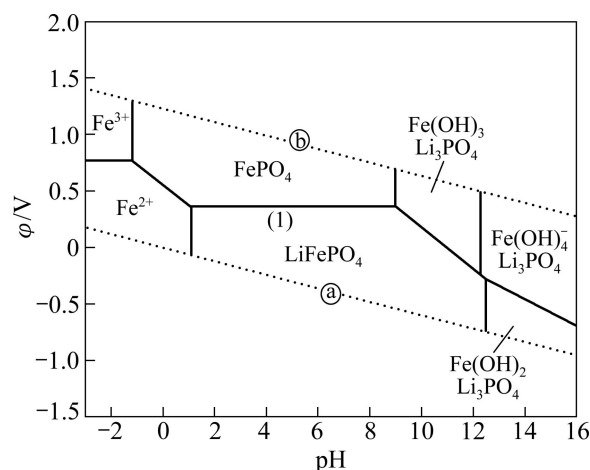


图 3 Li-Fe-P-H₂O 系 φ -pH 图([Li]=[Fe]=[P]=0.1 mol/L)^[18]

Fig. 3 φ -pH diagram of Li-Fe-P-H₂O system ([Li]=[Fe]=[P]=0.1 mol/L)^[18]

当体系电位 $\varphi \leq 0.36$ V 时, FePO_4 中 Fe^{3+} 将被还原为 Fe^{2+} , 由于体系中存在 Li^+ , 在库仑力的作用下, Li^+ 会作为平衡离子嵌入 FePO_4 晶格而生成 LiFePO_4 。

盐湖卤水中存在着大量的 Na、K、Mg 离子, 这些离子均可能对 FePO_4 选择性提锂造成干扰, 因而有必要考察(Na、K、Mg)-Fe-P-H₂O 系。为考察 FePO_4 离子筛对 Na^+ 的吸附性能, 现将离子浓度为 0.1 mol/L 的 Na^+ 引入 Fe-P-H₂O 体系中, 可得到 Na-Fe-P-H₂O 系, 如图 4 所示。由图 4 可知, 在 Na-Fe-P-H₂O 系中, 与 Li-Fe-P-H₂O 系类似, 热力学上计算所得的 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 的稳定区不复存在。NaFePO₄ 吞噬了全部的 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 以及部分 FePO_4 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的稳定区。由图 4 中的(2)

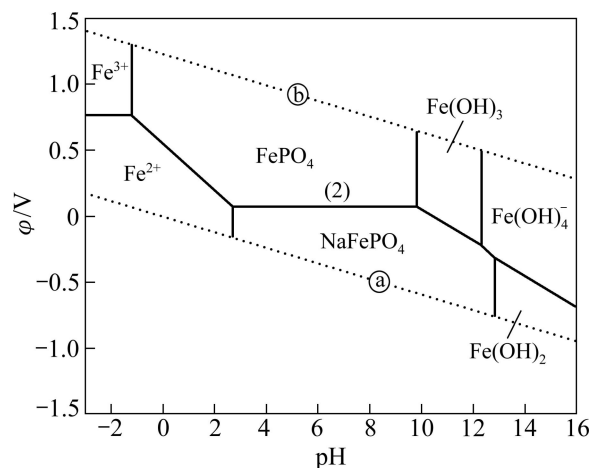
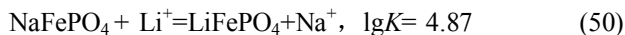


图 4 Na-Fe-P-H₂O 系 φ -pH 图([Na]=[Fe]=[P]=0.1 mol/L)

Fig. 4 φ -pH diagram of Na-Fe-P-H₂O system ([Na]=[Fe]=[P]=0.1 mol/L)

线可知,与 Li^+ 嵌入离子筛相同,当体系的还原电位 $\varphi \leq 0.073 \text{ V}$,可发生 $\text{FePO}_4 + \text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NaFePO}_4$ 的反应。对比图3和4可知, LiFePO_4 在水溶液中的稳定区大于 NaFePO_4 的稳定区,而对比图3中(1)线和图4中(2)线可知: NaFePO_4 所需的还原电位要比其还原为 LiFePO_4 所需的电位更负。



计算可得反应(50)的平衡常数 $K = 7.4 \times 10^4$,正向进行的趋势极大, FePO_4 对 Li^+ 的选择性远强于对 Na^+ 的,说明相对于 Na^+ , FePO_4 对 Li^+ 有很好的选择性。

同理,在上述 $\text{Fe-P-H}_2\text{O}$ 体系中引入 0.1 mol/L 的 K^+ 后,可得如图5所示的 $\text{K-Fe-P-H}_2\text{O}$ 系 φ -pH图。对比图5和3可知。热力学上计算所得的 KFePO_4 稳定区同样比 LiFePO_4 的稳定区小,由图5中的(3)线可知, FePO_4 转化为 KFePO_4 的还原电位 φ 为 0.132 V 。比较图3中的(1)线和图5中的(3)线可知: FePO_4 还原为 KFePO_4 所需的还原电位要比其还原为 LiFePO_4 所需电位要负。

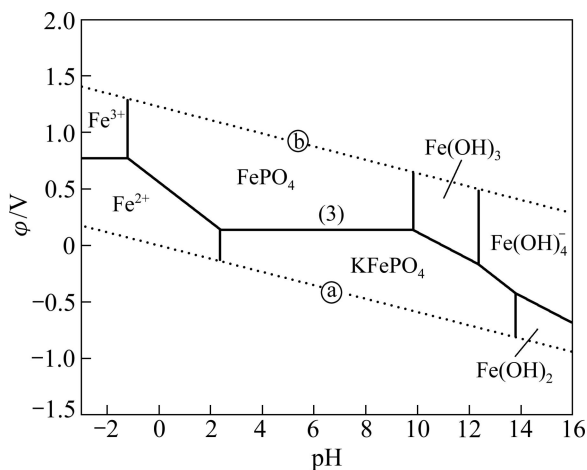
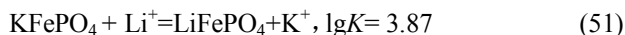


图5 $\text{K-Fe-P-H}_2\text{O}$ 系 φ -pH图($[\text{K}]=[\text{Fe}]=[\text{P}]=0.1 \text{ mol/L}$)

Fig. 5 φ -pH diagram of $\text{K-Fe-P-H}_2\text{O}$ system ($[\text{K}]=[\text{Fe}]=[\text{P}]=0.1 \text{ mol/L}$)



可求得反应(51)的平衡常数 $K = 7.5 \times 10^3$,同样可知 FePO_4 对 Li^+ 的选择性远大于 K^+ 的。

相比于锂钠分离和锂钾分离,锂镁的分离是盐湖卤水提锂中最主要、最困难的问题,这也是困扰目前盐湖界的一大难题。由图6所示的 $\text{Mg-Fe-P-H}_2\text{O}$ 系 φ -pH图可知,在中性环境中, Mg 主要以 $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 的形式存在, Fe 则以

FePO_4 和 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 固相化合物形式存在。体系中并无 $\text{Mg}_{0.5}\text{FePO}_4$ 的稳定区,说明热力学计算条件下 $\text{Mg}_{0.5}\text{FePO}_4$ 在体系中不能稳定存在,即 Mg^{2+} 不能进入 FePO_4 晶格生成 $\text{Mg}_{0.5}\text{FePO}_4$,换言之, FePO_4 离子筛对 Mg^{2+} 没有吸附性。

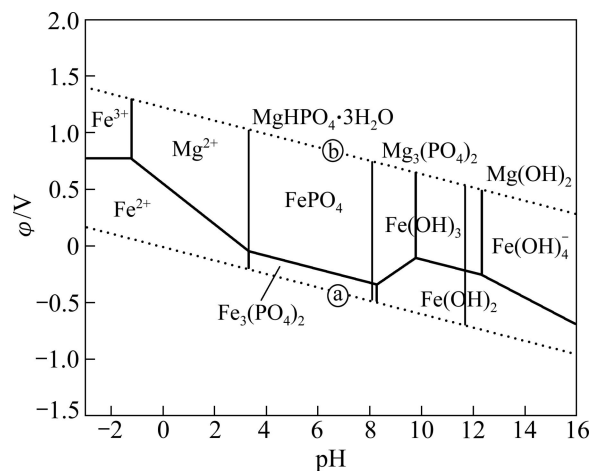
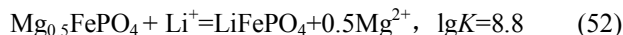


图6 $\text{Mg-Fe-P-H}_2\text{O}$ 系 φ -pH图($[\text{Mg}]=[\text{Fe}]=[\text{P}]=0.1 \text{ mol/L}$)

Fig. 6 φ -pH diagram of $\text{Mg-Fe-P-H}_2\text{O}$ system ($[\text{Mg}]=[\text{Fe}]=[\text{P}]=0.1 \text{ mol/L}$)



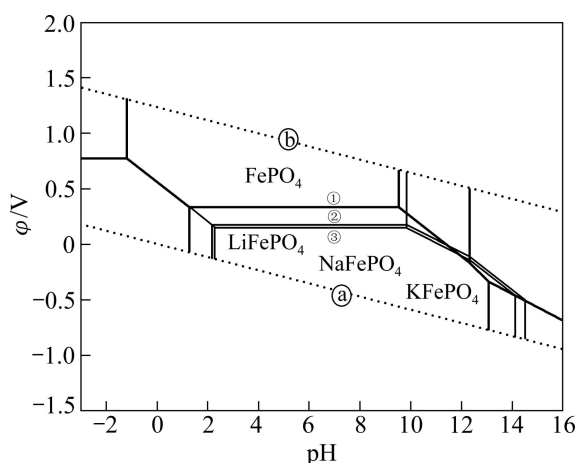
计算可得方程(52)热力学反应的平衡常数 K 高达 6.3×10^8 ,说明即使存在 $\text{Mg}_{0.5}\text{FePO}_4$,其转变为 LiFePO_4 的热力学趋势也极大。

以上热力学计算过程中,均设定 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Li^+ 浓度为 0.1 mol/L 。然而,实际盐湖卤水中 Li^+ 的浓度较低,而 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 的浓度则为 Li^+ 的几十甚至上百倍。为从热力学上考察 FePO_4 离子筛对实际盐湖卤水离子的吸附情况,现以我国典型高 Mg 和 Li 质量比盐湖—西台吉内尔盐湖卤水中主要组成阳离子的浓度作参考,见表4所列,分别取 $[\text{Li}] = 0.03 \text{ mol/L}$, $[\text{Na}] = 5 \text{ mol/L}$, $[\text{K}] = 0.2 \text{ mol/L}$, $[\text{Mg}] = 0.6 \text{ mol/L}$,取 $[\text{Fe}] = [\text{P}] = 0.1 \text{ mol/L}$,进行热力学计算。将所绘制的 $\text{Li-Fe-P-H}_2\text{O}$ 系、 $\text{Na-Fe-P-H}_2\text{O}$ 系和 $\text{K-Fe-P-H}_2\text{O}$ 系 φ -pH进行叠加,所得结果如图7所示。由图7可知, LiFePO_4 的稳定区依旧最大。而且即便 Mg^{2+} 浓度达到 0.6 mol/L ,在热力学计算条件下 $\text{Mg}_{0.5}\text{FePO}_4$ 依旧不能稳定存在。

由图7中的①、②、③3线的比较可知:在较高的氧化还原电位($\varphi = 0.33 \text{ V}$)下就可以发生 FePO_4 还原为 LiFePO_4 的反应,而生成 NaFePO_4 和 KFePO_4 所需的还原电位更负,分别为 0.173 V 、 0.150 V 。在 $\text{pH} \geq$

表4 西台吉乃尔盐湖地表湖水及晶间卤水部分组成^[24]Table 4 Partial compositions of lake water and intercrystal brine in west Taijinar salt lake^[24]

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7 Li-Fe-P-H₂O系、Na-Fe-P-H₂O系和K-Fe-P-H₂O系φ—pH叠加图Fig. 7 φ—pH overlying diagram of Li-Fe-P-H₂O, Na-Fe-P-H₂O and K-Fe-P-H₂O system ([Li]=0.03 mol/L, [Na]=5 mol/L, [K]=0.2 mol/L, [Fe]=[P]=0.1 mol/L)

1.27时,即可发生 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{LiFePO}_4$ 的反应;而 NaFePO_4 、 KFePO_4 则分别需要在 $\text{pH} \geq 2.15$ 和 $\text{pH} \geq 2.28$ 时才能生成。在高pH条件下, Li^+ 形成 Li_3PO_4 沉淀,而Na、K依旧以 Na^+ 和 K^+ 形式存在,由此导致在高pH条件下,与 NaFePO_4 和 KFePO_4 相比, LiFePO_4 稳定性相对较差。由以上分析可知,西台吉乃尔盐湖卤水中 FePO_4 离子筛依旧对Li有的高度选择性。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电位 $0.173 \text{ V} < \varphi < 0.33 \text{ V}$,即可实现 FePO_4 离子筛选择性地与 Li^+ 反应生成 LiFePO_4 ;将嵌Li后的 FePO_4 离子筛通过调节体系的氧化还原电位 $\varphi > 0.33 \text{ V}$,即可发生 $\text{LiFePO}_4 \rightarrow \text{FePO}_4 + \text{Li}^+ + \text{e}^-$ 的脱附反应,不断循环该过程即可实现从高镁锂比高钠、钾卤水中选择性提锂的目标。

基于此原理,本文作者提出使用磷酸铁离子筛进行卤水提锂^[25]。提锂过程为:1) 通过加入氧化剂或者

外电路调节体系的氧化还原电位,使 LiFePO_4 中的二价铁氧化成三价铁,与此同时 Li^+ 从结构中脱出,进而制备出 FePO_4 离子筛;2) 将 FePO_4 离子筛浸入到卤水中,调节体系电位,使离子筛中的三价铁还原成二价,由于库伦力的作用及 FePO_4 离子筛结构对 Li^+ 的选择性,卤水中的 Li^+ 会嵌入到离子筛晶格中,重新形成尖晶石型的 LiFePO_4 ;3) 将吸附Li后的离子筛,即 LiFePO_4 ,在解析体系中重复(1)过程,即可将Li进行脱附—富集,实现卤水选择性提锂,此时 LiFePO_4 重新变成 FePO_4 离子筛以循环使用。与传统锰系离子筛相比, FePO_4 离子筛只需要控制体系的电位,无需进行调酸处理,可以避免离子筛的溶损。既然 LiFePO_4 作为水性锂离子电池材料的循环性能极好,可以预期用来提锂时也会有较好的使用效果。

3 结论

1) 运用同系线性规律对 KFePO_4 的 $\Delta_f G^\ominus$ 进行了估算,并运用哈森模型对 $\text{Mg}_{0.5}\text{FePO}_4$ 的 $\Delta_f G^\ominus$ 进行了估算,绘制了298.15 K、离子浓度0.1 mol/L的Fe-P-H₂O系、Li-Fe-P-H₂O系、Na-Fe-P-H₂O系、K-Fe-P-H₂O系以及Mg-Fe-P-H₂O系φ—pH图。体系电位降到0.36 V时, Li^+ 嵌入 FePO_4 晶格生成 LiFePO_4 ; KFePO_4 、 NaFePO_4 的生成则分别需要0.132 V和0.073 V的还原电位。

2) 根据西台吉乃尔盐湖卤水中主要组成阳离子(Li、Na、Mg、K)浓度绘制 $\text{Me}(\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Mg})\text{-Fe-P-H}_2\text{O}$ 系叠加φ—pH图,热力学研究表明:在天然卤水原始pH条件下,将体系的电势调为 $0.173 \text{ V} < \varphi < 0.33 \text{ V}$ 的范围, FePO_4 离子筛即可实现对 Li^+ 与大量 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 的有效分离,将嵌Li后的 FePO_4 离子筛通过调节氧化还原电位 $\varphi > 0.33 \text{ V}$,可实现Li的脱附和富集。

3) 从热力学角度对 FePO_4 离子筛卤水提锂进行分析,证明了 FePO_4 离子筛从高镁锂比、高钠钾卤水中选择性提锂的可能性,为实验提供了理论依据。

REFERENCES

- [1] 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]. 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.
- [2] 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*, 2007, 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*, 2007, 41(7): 1–4.
- [3] 彭正顺, 严玉顺, 姜长印, 万春荣, 高海春. 盐湖卤水提锂的研究进展[J]. *化学通报*, 1997, 12: 11–13.
- PENG Zheng-shun, YU Liang-liang, JIANG Chang-yin, WAN Chun-rong, GAO Hai-chun. Research progress of extraction of lithium from salt lake brine[J]. *Chemistry*, 1997, 12: 11–13.
- [4] 石西昌, 余亮良, 陈白珍, 徐 徽, 杨喜云. 锂锰氧化物离子筛结构和掺杂研究进展[J]. *中国锰业*, 2009, 27(3): 17–20.
- SHI Xi-chang, YU Liang-liang, CHEN Bai-zhen, XU Hui, YANG Xi-yun. Research progress on structure and doping of lithium manganese oxide ion-sieve[J]. *China's Manganese Industry*, 2009, 27(3): 17–20.
- [5] CLEARFIELD A. Role of ion exchange in solid-state chemistry[J]. *Chemical Reviews*, 1988, 88(1): 125–148.
- [6] 赵中伟, 霍广生. Li-Mn-H₂O 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-H₂O system[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(11): 1926–1933.
- [7] HIDEKI O, TAKAO O. 过二硫酸铵法从 LiMn₂O₄ 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. Selectivity of lithium extracted from LiMn₂O₄ and the obtained adsorbent to lithium isotope by ammonium peroxydisulfate method[J]. *Filter & Separator*, 2000, 10(1): 41–45.
- [8] QI Feng, YOSHITAKA M, HIROFUMI K, KENTA O. Lithium (1+) extraction/insertion with spinel-type lithium manganese oxides[J]. *Characterization of Redox-type and Ion-exchange-type Sites*, 1992, 8(7): 1861–1867.
- [9] OOI K, YOSHITAKA M, JITSUO S. Mechanism of Li⁺ insertion spinel-type manganese oxide[J]. *Redox and Ion-exchange Reactions*, 1991, 7(6): 1167–1171.
- [10] MA Li-wen, CHEN Bai-zhen, CHEN Ya, SHI Xi-chang. Preparation, characterization and adsorptive properties of foam-type lithium adsorbent[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2011, 142(1): 147–153.
- [11] MA Li-wen, CHEN Bai-zhen, SHI Xi-chang, ZHANG Wen, ZHANG Kun. Stability and Li⁺ extraction/adsorption properties of LiM_xMn_{2-x}O₄ (M=Ni, Al, Ti; 0≤x≤1) in aqueous solution[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2010, 369(1/3): 88–94.
- [12] YOSHIO O, TAKASHI I, HIROMICHI H. A new inorganic material with high selective adsorbability for lithium ions[J]. *Chemistry and Industry*, 1988, 24: 786.
- [13] 钟 辉. 偏钛酸型锂交换体制备、机理及其从液态锂矿提锂研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2004.
- ZHONG Hui. Research on the preparation and mechanism of the H₂TiO₃-type lithium exchanger and its application to the extraction of Li⁺ from the brine[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2004.
- [14] 李骁龙, 李少鹏, 张钦辉, 于建国. TiO₂ 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]. *Functional Material*, 2009, 40(8): 1338–1341.
- [15] LIU Xu-heng, ZHAO Zhong-wei. Synthesis of LiFePO₄/C by solid-liquid reaction milling method[J]. *Powder Technology*, 2010, 197: 309–313.
- [16] LUO Jia-yan, CUI Wang-jun, HE Ping, XIA Yong-yao. Raising the cycling stability of aqueous lithium-ion batteries by eliminating oxygen in the electrolyte[J]. *Nature Chemistry*, 2010, 2: 760–765.
- [17] 黄可龙, 杨 赛, 刘素琴, 王海波. 磷酸铁锂在水溶液中的循环伏安研究[J]. *电源技术研究与设计*, 2007, 131(5): 386–388.
- HUANG Ke-long, YANG Sai, LIU Su-qin, WANG Hai-bo. Study on cyclic voltammetry of LiFePO₄ in aqueous electrolyte[J]. *Research and Design of Power Sources*, 2007, 131(5): 386–388.
- [18] MI C H, ZHANG X G, LI H L. Electrochemical behaviors of solid LiFePO₄ and Li_{0.99}Nb_{0.01}FePO₄ in Li₂SO₄ aqueous electrolyte[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007, 602(2): 245–254.
- [19] UELI B, WENJIAO X. Exploitation of lithium in brines by hsu's method[M]. *Amsterdam: Paradoxes in Geology*, 2001: 421–428.
- [20] 赵中伟, 刘旭恒. Li-Fe-P-H₂O 系热力学分析[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(7): 1257–1263.
- ZHAO Zhong-wei, LIU Xu-heng. Thermodynamic analysis of Li-Fe-P-H₂O system[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(7): 1257–1263.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] LGLESIA A L, FÉLIX J F. Estimating the thermodynamic properties of phosphate minerals at high and low temperature from the sum of constituent units[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(19): 3983–3991.
- [24] 高世扬, 宋彭生, 夏树屏, 郑锦平. 盐湖化学: 新类型硼锂盐湖[J]. 北京: 科技出版社, 2007.
- GAO Shi-yang, SUN Peng-sheng, XIA Shu-ping, ZHENG Jin-ping. Chemical of salt lake: New type of B/Li salt lake[J]. Beijing: Science and Technology Press, 2007.
- [25] 赵中伟, 刘旭恒, 司秀芬, 陈爱良. 一种选择性提取锂的磷酸铁离子筛及其应用. CN102049237.A[P], 2011–05–11.
- ZHAO Zhong-wei, LIU Xu-heng, SI Xiu-fen, CHEN Ai-liang. A kind of FePO_4 ion-sieve for selectively extracting lithium and its application. CN102049237.A[P], 2011–05–11.

(编辑 李艳红)