

纳米氧化锰离子筛提取卤水溶液中锂的实验研究

王 龙^{1,4}, 李 艳², 陈多福^{1,3*}

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 边缘海地质重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 美国科罗拉多州立大学 纳米纤维材料实验室, 科罗拉多 柯林斯堡 80523-1574; 3. 上海深渊科学技术研究中心, 上海海洋大学 海洋科学学院, 上海 201306; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 锂是重要的战略资源, 而自然界中的锂资源主要储存于如海水、盐湖水和地热水等的卤水中。离子筛吸附剂法是目前最有前途的从含锂液态资源中提取锂的方法。本文通过利用水热合成法, 以 $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $Na_2S_2O_8$ 和 $LiNO_3$ 为反应原料, 分三个步骤制备了宽约 40~80 nm、长约 400~800 nm 的纳米棒状尖晶石型 MnO_2 离子筛。通过吸附实验得到离子筛对配制的稀锂溶液中锂离子最大吸附量达到 20 mg/g。同时, 通过吸附实验测定并计算了溶液中各碱金属和碱土金属离子的平衡分配系数 K_d 的次序为 $Na^+ < K^+ \ll Mg^{2+} < Li^+$, 说明离子筛对锂离子具有较高的选择性, 溶液中的其他碱金属离子并没有对 Li^+ 吸附造成干扰。

关键词: 氧化锰; 纳米离子筛; 含锂卤水; 锂提取实验

中图分类号: P599 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2017)04-0373-07

Experimental study on the extraction of lithium from brine solution by a manganese oxide nanometer ion sieve

WANG LONG^{1,4}, LI Yan² and CHEN Duo-fu^{1,3*}

1. Key Laboratory of Marginal Sea Geology, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. Laboratory of Nanofiber Materials, Colorado State University, Fort Collins, Colorado 80523-1574, United States of America;
3. Shanghai Engineering Research Center of Hadal Science and Technology, College of Marine Sciences, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;
4. University of Chinese Academy Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Lithium is a critical strategic material, and the natural resources of lithium are mainly preserved in brine water including seawater, salt lake water and geothermal water. Recent studies suggest that a promising method of lithium production has been established to develop ion-sieve sorbents that can selectively extract lithium from the Li^+ -contained brine water. In this paper, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Na_2S_2O_8$ and $LiNO_3$ were used as precursors. Spinel-crystal MnO_2 ion-sieve nanorods measuring 40~80 nm in diameter and 400-800 nm in length are synthesized via a hydrothermal reaction. The lithium uptake capacity of this synthesized ion sieve reaches to 20 mg/g with the prepared dilute lithium solution in adsorption experiments. The lithium selective adsorption properties were investigated by measuring the distribution coefficients (K_d) of a series of alkaline and alkaline earth metal ions, the K_d values are in the order of $Na^+ < K^+ \ll Mg^{2+} < Li^+$. The results indicate that ion sieve has a high selectivity for lithium ions, and the alkali metal ions in the solution do not interfere with Li^+ .

Key words: manganese oxide; nano ion-sieve; lithium- contained brine water; lithium extraction experiment

0 引 言

锂作为自然界中密度最小的金属元素, 具有极

强的电学活性, 是重要的战略资源。锂在新型高能电池、航空航天技术、超轻高强度的锂铝合金和核聚变发电等领域都有广泛的应用^[1]。近年来, 随着移动电子设备和电动汽车的迅猛发展, 锂的需求量

收稿日期(Received): 2016-10-11; 改回日期(Revised): 2016-10-26; 接受日期(Accepted): 2017-02-16

基金项目: 国家自然科学基金(91228206)

作者简介: 王龙(1988-), 男, 硕士研究生, 研究方向为地球化学。E-mail: wanglong@gig.ac.cn

* 通讯作者(Corresponding author): CHEN Duo-fu, E-mail: dfchen@shou.edu.cn, Tel: +86-21-61900542

在逐年增长。目前,自然界中的锂资源主要赋存于盐湖卤水、海水、地热水等液态锂资源以及花岗伟晶岩型矿床(包括锂辉石、锂磷铝石、锂霞石和透锂长石等含锂矿石)中。资料表明,世界范围内锂资源的储量在 3710 万吨到 4360 万吨之间,其中 62%的锂资源储存在盐湖卤水、海水和地热水等液体介质中,其余的 38%储存在固体矿物中^[2]。而从花岗伟晶岩型锂矿石中提取锂产品,由于其成本高、流程较长并且存在能耗大等问题,从长远来看,已无法满足日益增长的市场需求^[3]。因此,研究和开发能够从盐湖卤水、海水和地热水等稀锂液态环境中提取锂资源的方法是目前最好的解决之道。目前液态提锂的方法大致可分为三类:沉淀法^[4-5]、溶剂萃取法^[6-8]和吸附法^[9-11]。其中,沉淀法的技术比较成熟,可靠性较高,已经实现了工业化应用,但只适用于从低 Mg/Li 比的卤水中提取锂,并不适用于含大量碱土金属的卤水以及锂浓度低的卤水。而溶剂萃取法可以适用于高 Mg/Li 比卤水,但存在对设备腐蚀严重的问题,仍处于实验室研究阶段。离子筛吸附剂法不仅适用于从高 Mg/Li 比卤水以及低锂浓度的卤水中提取锂,而且其工艺简单,提锂过程绿色、高效,很有希望实现工业化的应用,是最有前途的从盐湖卤水和海水等液态锂资源中提锂的方法。

离子筛又称为离子筛氧化物,是将模板离子(如 Li^+)通过氧化还原反应或者离子交换的方式导入到化合物(如 MnO_2)中,将混合化合物经过热处理重结晶作用,使之成为复合氧化物,之后利用洗脱剂将其中的模板离子洗脱出来,但在此过程中不改变复合氧化物的晶体结构,从而得到具有与模板离子相匹配的规则孔隙结构物质。这样的孔隙结构更易于模板离子进入并嵌入其中,形成最合适的结晶构型,因而对原导入离子具有高度选择性而将其“筛选”出来^[12]。

目前,相关文献中报道最多的是锰系氧化物离子筛,对锰系氧化物离子筛的研究比较深入^[11,13-16]。日本学者 Takaaki *et al.*利用干燥粉末状的 Mn_3O_4 和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$,采用固相烧结的方法得到了尖晶石型的离子筛前驱体 LiMn_2O_4 ;用 HCl 作为洗脱剂对前驱体进行处理, Li^+ 和 H^+ 交换,得到了最终的产物实际为 $\text{H}_{0.4}\text{Li}_{0.6}\text{Mn}_2\text{O}_4$,其可作为吸附剂从海水中提取锂离子,并且通过研究该吸附过程中的热力学和动力学,结果表明其是自发和吸热的过程^[11]。

就目前的研究现状总体而言,利用高温固相烧

结法制备的锰系离子筛,由于其制备过程中原料粉体接触不均匀导致反应不够充分,使得制备得到的材料存在稳定性差,粉体粒径较大,分布不均匀,且杂质较多等问题。

本文拟利用水热合成法以 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 LiNO_3 为反应原料,大体分三个步骤合成制备纳米锂离子筛吸附剂,以期能较好地解决这些问题。

1 材料和方法

1.1 离子筛的制备

在本次研究中,水热合成法为合成制备锂离子筛的方法。总体上,合成分为三个步骤。第一个阶段:利用 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和一定化学计量比的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 混合溶解于一定量的去离子水中,在室温下利用磁力搅拌器充分搅拌,使之成为均相溶液。然后将溶液转移至以聚四氟乙烯为内衬的高压罐中,在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 的环境中密封加热反应 12 h。之后,将获得的黑色产物用去离子水过滤洗涤,去除其表面多余的离子,并在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下干燥 12 h,获得第一阶段产物(命名为 MO)。第二阶段:将 MO 黑色固体粉末浸入到 LiNO_3 溶液中(0.5 M, Li/Mn 的摩尔比为 0.6)。将混合物在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下加热 12 h 除去水分,然后将其移入高温炉中,在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 6 h,得到离子筛前驱体(命名为 LMO)。第三阶段:通过将锂离子筛前驱体(LMO)加入到盐酸溶液(0.5 mol/L)中,并利用磁力搅拌器来充分搅拌溶液 48 h,将前驱体中的 Li^+ 洗脱出来。最后,将酸处理过的材料进行过滤,并用去离子水洗涤多次,以除去材料表面残余的离子,之后在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下干燥 12 h,获得锂离子筛(HMO)。获得所有样品后,将利用 XRD 和 SEM 等分析方法对制备的样品进行表征,用吸附实验对性能进行考察。

1.2 吸附实验

准确称取 100 mg 离子筛(HMO)粉末样品,将其置入三角烧瓶中,将配制获得的锂离子浓度为 1 mmol/L 的 LiOH 溶液 500 mL 加入烧瓶,在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温下利用磁力搅拌器(600 r/min)搅拌混合溶液 120 h,在一定的时间间隔取上层清液,利用原子发射光谱仪测定溶液中锂离子的浓度变化。不同时刻离子筛对溶液中锂离子的吸附容量可由公式(1)计算得到。

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{W} \quad (1)$$

式中: V 是吸附 Li^+ 溶液的体积(L); C_0 和 C_t 分别表示开始吸附和 t 时刻 Li^+ 的浓度(mg/L); W 表示吸附剂离子筛 HMO 的质量(g)。

此外, 利用三次吸附/解吸循环实验来测试离子筛吸附溶液中锂离子的稳定性和其重复利用的性能。

1.3 共存金属离子的选择性实验

将 100 mg 离子筛(HMO)置入 200 mL 含 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 浓度均为 10 mmol/L 的三角烧瓶中, 在 30 °C 恒温下利用磁力搅拌器(600 r/min)搅拌溶液 120 h, 达到吸附平衡后取上清液, 利用原子发射光谱仪测定溶液中各离子的浓度。离子筛对于各金属离子的分配系数(K_d)和选择性系数(α_{Me}^{Li})(Me: Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+})可由公式(2)~(4)计算得到。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{W} \quad (2)$$

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{C_e \cdot W} \quad (3)$$

$$\alpha_{Me}^{\text{Li}} = \frac{K_d(\text{Li})}{K_d(\text{Me})} \quad (4)$$

式中: C_e 表示达到吸附平衡时各金属离子的浓度(mg/L)。

1.4 材料表征

所制备的氧化锰(MO)、锂离子筛前驱体(LMO)和脱锂的锂锰尖晶石粉末离子筛(HMO)的晶体结构利用 XRD 来表征, Bruker AXS D8 型 X 射线衍射仪: 工作参数为 Cu 靶 $K\alpha$ 射线, 石墨单色器, 测试电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描角度为 3°~80°(2θ), 步进扫描, 布宽 0.01°, 发散狭缝 0.5°, 接收狭缝 0.15 mm, 防散射狭缝 0.5°。各样品粒子的微观形貌和尺寸是利用 JSM 6500F 型扫描电子显微镜(日本)进行表征, 工作电压为 15 kV。溶液中各离子的浓度是利用 Varian Vista-PRO 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)来测定, 其测试精确度和准确度 $\leq 5\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

利用水热合成法所制备的氧化锰(MO)、锂离子筛前驱体(LMO)和脱锂的锂锰尖晶石粉末(HMO)的 X 射线衍射图谱如图 1 所示。其中氧化锰(MO)的衍

射峰与软锰矿 MnO_2 的标准峰有很好的对应。制备合成条件(例如: 反应物的类型, 反应物的浓度, 反应温度和反应时间等)的选择对于二氧化锰的晶体种类、尺寸和形态有较大的影响^[17-18]。本次研究中所合成的氧化锰样品为纯的立方相 $\beta\text{-MnO}_2$ (PDF No. 00-024-0735), 其晶格常数为 $a = b = 0.43999$ nm, $c = 0.2874$ nm。而锂离子筛前驱体(LMO)样品为面心立方相 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ (PDF No. 00-052-1841), 其晶格常数为 $a = 0.8141$ nm。将锂离子筛前驱体(LMO)和锂离子筛(HMO)的 XRD 谱图进行对比可以发现, 经过酸洗后离子筛(HMO)的特征峰强度略有减弱, 且离子筛的衍射峰 2θ 角与前驱体样品相比向右略微发生了偏移, 晶格常数也由离子筛前驱体(LMO)的 0.8141 nm 变为了离子筛(HMO)的 0.8067 nm。这是由于 H^+ 比 Li^+ 的半径小所致, 当 Li^+ 脱出而 H^+ 进入材料中时, 样品的平面晶体空间变窄, 晶胞产生了收缩^[19]。但仍然保持着与前驱体相同的面心立方相尖晶石结构, 这表明在酸洗脱锂的过程中晶体结构并没有被破坏, 所制备的离子筛的结构稳定性较好。

2.2 扫描电子显微镜分析

图 2 为利用水热合成法所制备的氧化锰(MO)、锂离子筛前驱体(LMO)和脱锂的锂锰尖晶石粉末(HMO)的扫描电镜图。从图中可以清楚看到, 三种样品都呈现为棒状的外形, 而酸处理所得的离子筛与前驱体的形貌相似, 说明在酸洗过程中并没有改变离子筛前驱体的微观结构, 这对于离子筛能够吸附溶液中锂离子是至关重要的。其中三种粒子的宽约为 40~80 nm, 而长约为 400~800 nm 左右。所合成的样品粒子尺寸比较均匀, 都达到了纳米级别。其中脱锂的锂锰尖晶石粉末(HMO)的粒子尺寸比氧化锰(MO)和锂离子筛前驱体(LMO)都略小。较小的粒子尺寸具有较大的比表面积, 这对于提高吸附溶液中 Li^+ 的能力是有帮助的。由于离子筛粒子具有特殊的结构, 使锂离子能够从介质溶液中进入粒子的孔隙中, 并覆盖在棒状纳米粒子表面, 这样, 在离子交换过程中, Li^+ 和 H^+ 间的路径变短, 因此, 离子交换的过程可以更易进行。

2.3 吸附实验结果分析

图 3 是在 30 °C 恒温下锂离子筛(HMO)对溶液中锂离子吸附容量随时间的变化曲线。由图可知, 随着吸附时间的延长离子筛对溶液中锂离子的吸附容量逐渐增大。在吸附起始阶段时, 由于离子交换进

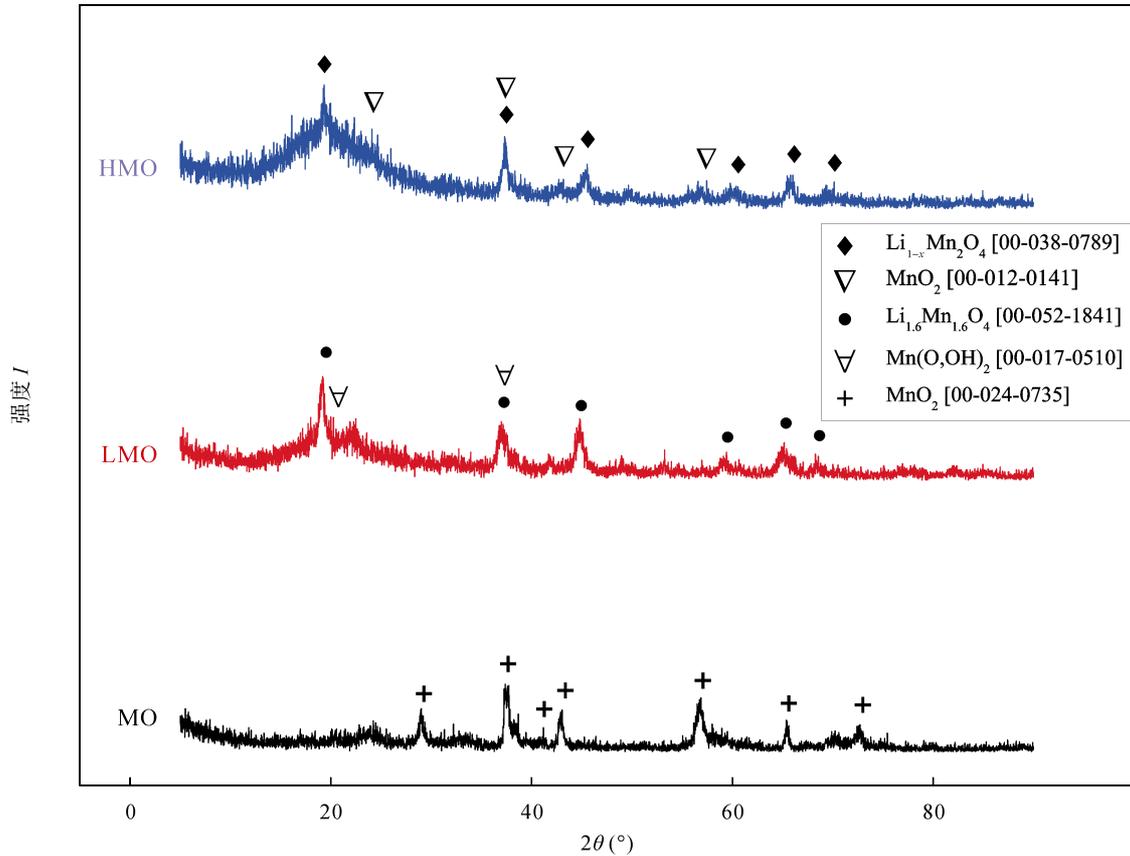


图1 氧化锰 MO、前驱体 LMO 及相应离子筛 HMO 的 XRD 图谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of manganese dioxide MO, precursor LMO and ion-sieve HMO

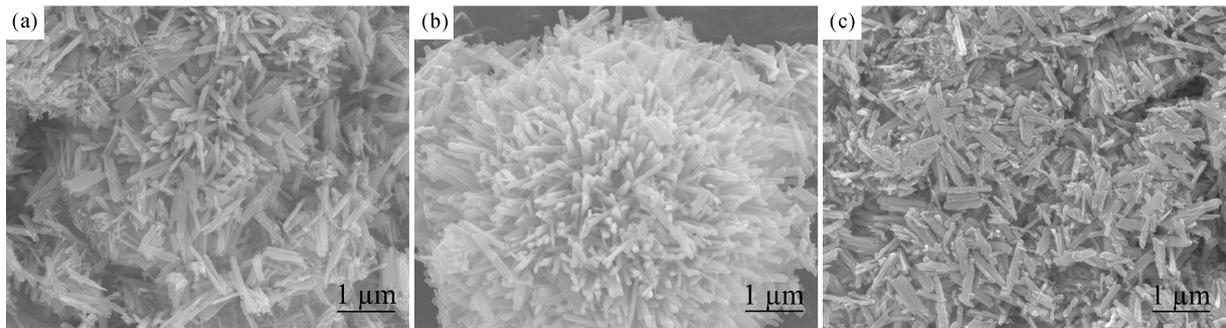


图2 氧化锰 MO (a)、前驱体 LMO (b)及相应离子筛 HMO (c)的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of manganese dioxide MO (a), precursor LMO (b) and ion-sieve HMO (c)

行得比较快, 20 h 的锂吸附容量已经达到了 18 mg/g。随着吸附的继续进行, 吸附容量增长速率有所减缓, 48 h 之后基本达到吸附平衡, 其平衡吸附容量约为 20 mg/g。文献报道都提到了通过添加缓冲溶液来使吸附过程保持在碱性的条件下进行^[20-22]。通常来说, 锂离子筛在更高的初始锂浓度和碱性 pH 条件下会有更好的吸附表现, 并且其中溶液的 pH 值对离子筛的吸附表现有非常显著的影响。由于离子筛在吸附溶液中锂离子的过程中发生了 $H^+ - Li^+$ 的离子交换作用, 导致随着吸附的进行溶液的 pH 值会出现减

小的现象^[1]。当溶液的 pH 值过低时, 会影响溶液中 $H^+ - Li^+$ 间的离子交换作用, 从而影响离子筛对溶液中锂离子的吸附表现。而本次实验为了更加贴近实际的应用环境, 初始的锂溶液浓度只有 1 mmol/L, 且并没有控制溶液的 pH 值, 考虑到这些因素, 所制备的锂离子筛对于溶液中锂离子是具有较好吸附性能的。

图 4 为制备的锂离子筛吸附剂 HMO 吸附-脱附量与吸附-脱附次数之间的关系变化, 其中含锂溶液的锂离子浓度为 1 mmol/L, 0.5 mol/L 的 HCl 溶液作为洗脱剂。从图可以看出, 在经过多次吸附-脱附循

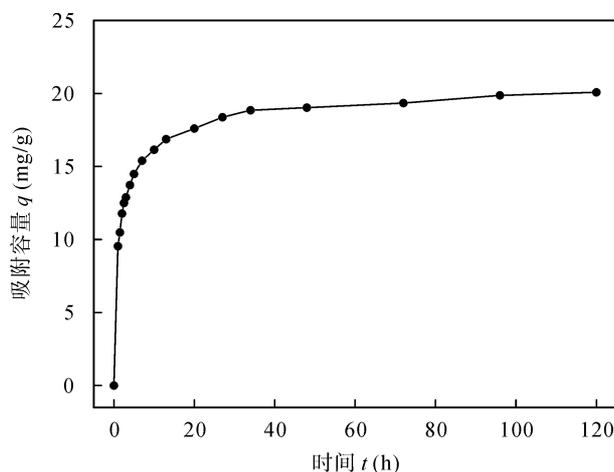


图3 离子筛(HMO)吸附容量随时间的变化曲线

Fig.3 Effect of adsorption time on the adsorption capacity of ion-sieve (HMO)

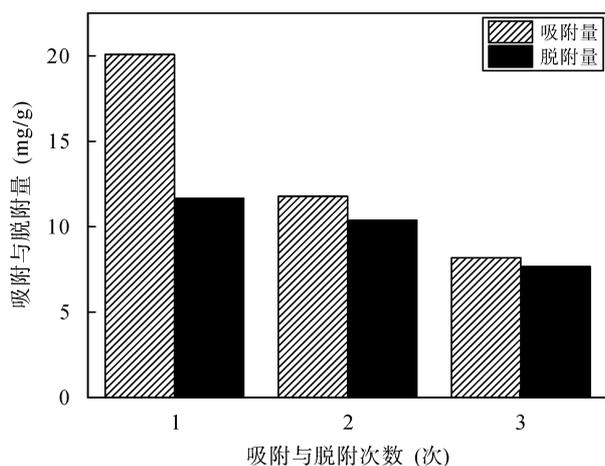


图4 吸附-脱附量随吸附-脱附次数的变化

Fig.4 The amount of adsorption-desorption changing with the number of adsorption-desorption

环实验后, 离子筛对于溶液中锂离子的吸附量有所下降。而且随着吸附-脱附循环次数的增加, 离子筛对于溶液中锂离子的平衡吸附量在持续减少。造成这种现象的原因可能是在多次酸洗过程中, 离子筛晶体结构中的锰发生了溶损, 导致对锂离子的吸附量下降。而其机理有待进一步的研究。

2.4 共存金属离子的选择性实验分析

由于卤水和海水中大量碱金属离子和碱土金属离子的存在, 增加了离子筛提取溶液中锂离子的难度。因此, 离子筛对于 Li^+ 的选择性成为至关重要的性能。本文利用实验研究了离子筛对于卤水和海水中的主要杂质阳离子 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 的选择性和吸附性。表 1 列出了离子筛(HMO)对溶液中各个共存阳离子的选择和吸附结果。

表 1 金属离子在离子筛(HMO)上的分配系数和选择性系数

Table 1 Distribution and selectivity coefficients for metal ions on the HMO ion-sieve

金属离子	C_0 (mmol/L)	C_e (mmol/L)	Q_e (mmol/g)	K_d (mL/g)	$\alpha_{\text{Me}}^{\text{Li}}$
Li^+	9.942	8.790	2.304	262.116	1
Na^+	9.151	9.138	0.026	2.845	92.132
K^+	9.719	9.694	0.05	5.158	50.817
Mg^{2+}	5.554	5.225	0.658	125.933	2.081

注: 温度 $\theta = 30^\circ\text{C}$; $V = 200\text{ mL}$; $W = 100\text{ mg}$; $t = 120\text{ h}$ 。

分配系数 K_d 作为衡量离子筛选择吸附性能的参数, 是与离子筛的平衡吸附容量 Q_e 相关的, 平衡吸附容量 Q_e 的值越大 K_d 也越大。而选择性系数 $\alpha_{\text{Me}}^{\text{Li}}$ 是作为衡量离子筛对于 Li^+ 与其他杂质金属阳离子分离程度的参数, 对 Li^+ 的吸附量越大, 而对其他离子吸附量越小, 则 $\alpha_{\text{Me}}^{\text{Li}}$ 就越大。由表 1 可知, 分配系数 K_d 的次序为 $\text{Na}^+ < \text{K}^+ \ll \text{Mg}^{2+} < \text{Li}^+$, 表明了离子筛对于溶液中的锂离子具有较好的选择吸附性。而选择性系数 $\alpha_{\text{Me}}^{\text{Li}}$ 的结果也表明离子筛对于溶液中各离子的吸附性能具有明显的差别。离子筛的尖晶石结构具有三维的孔隙通道, 通过酸洗过程将 Li-Mn-O 前驱体晶体结构中的 Li^+ 洗脱出来, 使其孔道尺寸和 Li^+ 的半径相同。因此, 在吸附过程中, Li^+ 由于其半径与孔道的尺寸相匹配, 可以进入这样的三维通道中被吸附, 而其他金属离子由于其半径较大, 无法进入孔道之中, 只能被吸附停留在离子筛的表面位置上^[23-24]。因此, 这样的晶体结构使得离子筛对于锂离子具有较好的选择吸附性。而关于锂离子嵌入/脱出离子筛的机理可以用离子交换的机理来进行解释, 其表达式为^[19]:



在对离子筛前驱体 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 材料进行酸处理时, 晶体结构中的 Li^+ 脱出而 H^+ 进入材料中, 就获得了离子筛; 而利用离子筛进行吸附实验时, 溶液中的 Li^+ 又与晶体结构中的 H^+ 进行了离子交换, 重新进入了晶体结构中, 形成了最适合的晶型而将锂离子筛选出来。

我们的结果表明溶液中的 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} , 在离子交换和吸附过程中并没有对离子筛吸附溶液中的 Li^+ 造成干扰。

3 结 论

利用水热合成法, 以 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

为反应原料, 首先获得纳米尺寸的 MnO_2 , 并将其浸入 LiNO_3 溶液中, 经热处理反应获得离子筛前驱体。之后利用 0.5 mol/L 的 HCl 进行酸处理, 制备得到了宽约 40~80 nm、长约 400~800 nm 的纳米棒状 MnO_2 离子筛。所制得的离子筛对于配制的稀锂溶液中锂离子的最大平衡吸附量达到 20 mg/g。通过共存金属离子的选择性实验测试了离子筛对于溶液中各碱金属离子的分配系数, K_d 的次序为 $\text{Na}^+ < \text{K}^+ \ll \text{Mg}^{2+} < \text{Li}^+$, 表明了离子筛对于溶液中的锂离子具有较好的选择吸附性。通过 3 次的吸附-脱附实验发现离子筛随着循环次数的增加对锂离子的吸附量有所下降, 可能是由于锰发生了溶损所致或其他因素。这些结果表明, 这种通过水热合成法制备的新型 MnO_2 纳米离子筛有希望用于从包括卤水、海水和废水等液体环境中提取溶液中的锂。

参考文献(References):

- [1] 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]. J Cent South Univ (Sci Tech), 2011, 42(8): 2198-2203 (in Chinese with English abstract).
- [2] Grosjean C, Miranda P H, Perrin M, Poggi P. Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry [J]. Renew Sustain Energ Rev, 2012, 16(3): 1735-1744.
- [3] 袁俊生, 纪志永. 海水提锂研究进展[J]. 盐湖盐与化工, 2003, 32(5): 29-33.
Yuan Jun-sheng, Ji Zhi-yong. The progress of extracting lithium from seawater [J]. Sea-Lake Salt Chem Ind, 2003, 32(5): 29-33 (in Chinese with English abstract).
- [4] 乜贞, 卜令忠, 王云生, 宋彭生, 郑绵平. 盐湖卤水资源锂镁分离的工艺[J]. 无机盐工业, 2013, 45(5): 1-4.
Nie Zhen, Bu Ling-zhong, Wang Yun-sheng, Song Peng-sheng, Zheng Mian-ping. Industrial technology for separation of lithium from magnesium rich salt lake brines [J]. Inorg Chem Ind, 2013, 45(5): 1-4 (in Chinese with English abstract).
- [5] 刘元会, 邓天龙. 国内外从盐湖卤水中提锂工艺技术研究进展[J]. 世界科技研究与发展, 2006, 28(5): 69-75.
Liu Yuan-hui, Deng Tian-long. Recovery from Salt Lake brines around the world [J]. World Sci-Tech R D, 2006, 28(5): 69-75 (in Chinese with English abstract).
- [6] 钟辉, 周燕芳, 殷辉安. 卤水锂资源开发技术进展[J]. 矿产综合利用, 2003, 3(1): 23-28.
Zhong Hui, Zhou Yan-fang, Yin Hui-an. Progress in technology for extracting lithium from Li-bearing brine resources [J]. Multipurp Utiliz Mineral Resour, 2003, 3(1): 23-28 (in Chinese with English abstract).
- [7] Song J F, Li X M, Zhang Y Y, Yin Y, Zhao B L, Li C X, Kong D F, He T. Hydrophilic nanoporous ion-exchange membranes as a stabilizing barrier for liquid-liquid membrane extraction of lithium ions [J]. J Membr Sci, 2014, 471(23): 372-380.
- [8] 张金才, 王敏, 戴静. 卤水提锂的萃取体系概述[J]. 盐湖研究, 2005, 13(1): 42-48.
Zhang Jin-cai, Wang Min, Dai Jing. Summarization of the lithium extraction system [J]. J Salt Lake Res, 2005, 13(1): 42-48 (in Chinese with English abstract).
- [9] 肖小玲, 戴志锋, 祝增虎, 马培华. 吸附法盐湖卤水提锂的研究进展[J]. 盐湖研究, 2005, 13(2): 66-69.
Xiao Xiao-ling, Dai Zhi-feng, Zhu Zeng-hu, Ma Pei-hua. Extracting lithium from brines by absorption method [J]. J Salt Lake Res, 2005, 13(2): 66-69 (in Chinese with English abstract).
- [10] 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, 2(2): 28-33.
Pan Li-ling, Zhu Jian-hua, Li Yu-yu. Lithium resources and the progress of their exploitation techniques [J]. Multipurp Utiliz Mineral Resour, 2002, 2(2): 28-33 (in Chinese with English abstract).
- [11] Wajima T, Munakata K, Uda T. Adsorption behavior of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent [J]. Plasma Fusion Res, 2012, 7(3): 2405021-1-2405021-4.
- [12] 李丽, 刘芳, 吴锋, 陈人杰. 提锂用锰氧化物离子筛的研究进展[J]. 无机材料学报, 2012, 27(10): 1009-1016.
Li Li, Liu Fang, Wu Feng, Chen Ren-jie. Progress of research on the manganese oxide ion-sieve for extracting lithium [J]. J Inorg Mater, 2012, 27(10): 1009-1016 (in Chinese with English abstract).
- [13] Ooi K, Miyai Y, Sakakihara J. Mechanism of Li^+ insertion in spinel-type manganese oxide. redox and ion-exchange reactions [J]. Langmuir, 1991, 7(6): 1167-1171.
- [14] Feng Q, Miyai Y, Kanoh H, Ooi K. Li^+ extraction/insertion with spinel-type lithium manganese oxides. characterization of redox-type and ion-exchange-type sites [J]. Langmuir, 1992, 8(7): 1861-1867.
- [15] 董殿权, 刘维娜, 吴延方, 刘亦凡. 溶胶-凝胶法制备尖晶石结构镍锰氧化物型锂离子筛[J]. 青岛科技大学学报, 2009, 30(4): 288-291.
Dong Dian-quan, Liu Wei-na, Wu Yan-fang, Liu Yi-fan. Synthesis of spinal ni-doped manganese oxide lithium ion-sieve by sol-gel method [J]. J Qingdao Univ Sci Tech (Nat Sci Ed), 2009, 30(4): 288-291 (in Chinese with English abstract).
- [16] Zhu G R, Wang P, Qi P F, Gao C J. Adsorption and desorption properties of Li^+ on $\text{PVC-H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ lithium ion-sieve membrane [J]. Chem Eng J, 2014, 235(1): 340-348.
- [17] Benhaddad L, Makhroufi L, Messaoudi B, Rahmouni K, Takenouti H. Reactivity of nanostructured MnO_2 in alkaline medium studied with a micro-cavity electrode: effect of synthesizing temperature [J]. ACS Appl Mater Interface, 2009, 1(2): 424-432.
- [18] Benhaddad L, Makhroufi L, Messaoudi B, Rahmouni K, Takenouti H. Reactivity of nanostructured MnO_2 in alkaline medium studied with a microcavity electrode: Effect of oxidizing

- agent [J]. *J Mater Sci Tech*, 2011, 27(7): 585–593.
- [19] Shi X C, Zhou D F, Zhang Z B, Yu L L, Xu H, Chen B Z, Yang X Y. Synthesis and properties of $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ and its adsorption application [J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 110(1/4): 99–106.
- [20] Zandevakili S, Ranjbar M, Ehteshamzadeh M. Recovery of lithium from Urmia Lake by a nanostructure MnO_2 ion sieve [J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 149: 148–152.
- [21] Park M J, Nisola G M, Beltran A B, Torrejos R E C, Seo J G, Lee S P, Kim H, Chung W J. Recyclable composite nanofiber adsorbent for Li^+ recovery from seawater desalination retentate [J]. *Chem Eng J*, 2014, 254(1): 73–81.
- [22] 许慧, 陈昌国, 宋应华. 锂离子筛前驱体 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 的制备及性能研究[J]. *无机材料学报*, 2013, 28(7): 720–726.
Xu Hui, Chen Chang-guo, Song Ying-hua. Synthesis and properties of lithium ion-sieve precursor $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ [J]. *J Inorg Mater*, 2013, 28(7): 720–726 (in Chinese with English abstract).
- [23] Zhang Q H, Li S P, Sun S Y, Yin X S, Yu J G. Lithium selective adsorption on 1-D MnO_2 nanostructure ion-sieve [J]. *Adv Powder Tech*, 2009, 20(5): 432–437.
- [24] Zhang Q H, Sun S Y, Li S P, Jiang H, Yu J G. Adsorption of lithium ions on novel nanocrystal MnO_2 [J]. *Chem Eng Sci*, 2007, 62(18): 4869–4874.