

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

超低含锂溶液锰酸锂电化学提锂过程机制、工艺与装备

王蓬林, 太云伟, 祁晨语, 顾帅, 于建国

(华东理工大学国家盐湖资源综合利用工程技术研究中心, 上海 200237)

摘要: 随着新能源汽车与储能产业快速发展, 锂资源消耗大幅提升。为保障锂资源的持续供应, 低品位锂资源开发势在必行。传统提锂工艺在原卤及超低含锂溶液中面临选择性不足、能耗高和药剂消耗大等问题, 难以实现高效、经济提锂。电化学提锂技术依托外加电场驱动和离子筛材料的高选择性, 为突破低浓度锂资源开发瓶颈提供了新途径。本文针对原卤及超低含锂溶液的锂资源利用所面临的挑战, 开展了锰酸锂电化学提锂新技术开发与样机研制。首先通过构建典型盐湖原卤热力学数据库, 揭示离子在卤水中的赋存状态; 通过原位分析方法, 研究锰酸锂的嵌脱/锂过程, 明晰锰溶损机制; 其次, 通过突破膜电极制备“不可能三角”并优化装置流场, 优化设计了电化学提锂装置, 为原卤及超低含锂资源工业化利用提供理论依据和技术支撑。

关键词: 锂资源; 电化学提锂技术; 三维锂离子通道; 原卤及超低含锂溶液; 锰溶损

中图分类号: TQ 150.9

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-12

Mechanism, process, and equipment developments for electrochemical lithium extraction from ultra-low-lithium solutions using LiMn_2O_4

WANG Penglin, TAI Yunwei, QI Chenyu, GU Shuai, YU Jiangu

(National Engineering Research Center for Comprehensive Utilization of Salt Lake Resources, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: With the rapid development of electric vehicles and energy storage industries, the consumption of lithium resources has increased substantially. To ensure the sustainable supply of lithium resources, the development of low-grade lithium resources has become imperative. However, conventional lithium extraction processes suffer from insufficient selectivity, high energy consumption, and high reagent consumption when applied to raw brines and ultra-low-lithium solutions, making efficient and economical lithium extraction difficult. Electrochemical lithium extraction, driven by an external electric field and enabled by the high selectivity of ion-sieve materials, provides a promising route to overcome the bottleneck in the utilization of low-concentration lithium resources. In this study, we addressed the challenges associated with lithium resource utilization from raw brines and ultra-low-lithium solutions by developing a LiMn_2O_4 -based electrochemical lithium extraction technology and constructing a prototype device. First, a thermodynamic database for typical salt lake raw brines was established to reveal the occurrence states of ions in brine. Then, in situ analytical methods were employed to investigate the lithium

收稿日期: 2026-06-17 修回日期: 2026-08-03

通信作者: 顾帅(1990—), 博士, 副教授, gushuai@ecust.edu.cn; 于建国(1960—), 博士, 教授, jgyu@ecust.edu.cn

第一作者: 王蓬林(2001—), 男, 博士研究生, Y13230010@mail.ecust.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金重大项目重点课题(92475207); 国家自然科学基金项目(52304422, 52554011); 国家自然科学基金区域联合基金项目(U20A20142); 上海市启明星A项目(24QA2702000)

引用本文: 王蓬林, 太云伟, 祁晨语, 顾帅, 于建国. 超低含锂溶液锰酸锂电化学提锂过程机制、工艺与装备[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–12

Citation: WANG Penglin, TAI Yunwei, QI Chenyu, GU Shuai, YU Jiangu. Mechanism, process, and equipment developments for electrochemical lithium extraction from ultra-low-lithium solutions using LiMn_2O_4 [J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–12

intercalation/deintercalation process of lithium manganese oxide and to clarify the mechanism of manganese dissolution. Furthermore, by overcoming the "impossible triangle" in membrane electrode fabrication and optimizing the device flow field, an electrochemical lithium extraction device was designed and optimized. This work provides both theoretical guidance and technical support for the industrial utilization of raw brines and ultra-low-lithium resources.

Keywords: electrochemical lithium extraction; three-dimensional lithium-ion transport channel; raw brine and ultra-low lithium-containing solutions; manganese dissolution; manganese dissolution

引 言

锂是支撑新能源汽车、储能系统和新一代电子信息产业发展的关键战略金属^[1-2]。随着全球能源结构向低碳化、电动化和智能化快速转型,锂离子电池需求持续增长,推动锂资源开发从传统高品位矿石和盐湖卤水逐渐拓展至低品位、非常规和复杂液态锂资源^[3]。与硬岩锂矿相比,盐湖卤水、地热卤水、油田采出水及海水等液态资源具有储量大、分布广和开发潜力高等特点,是未来锂资源持续供给的重要方向^[4-6]。然而,此类资源普遍存在锂浓度超低、共存离子复杂、镁锂比高、体系黏度大和物种赋存形态多变等特征,给锂的高效选择性分离带来新的挑战^[7-8]。目前,已实现盐湖工业化提锂装置稳定运行的工艺主要包括蒸发-沉淀法^[9-11]、溶剂萃取法^[12-13]、吸附法^[14-15]、膜分离法及其耦合工艺^[16]。其中,太阳池蒸发-沉淀工艺简单,但生产周期长、占地面积大,且仅适用于低镁锂比盐湖^[17];溶剂萃取法选择性高,但不适应低浓度卤水原料,且存在有机溶剂损耗、环境安全风险和管道堵塞等问题^[18];膜分离法具有环境友好、操作方便的运行优势,但膜堆在高盐、高镁锂比卤水中易受膜污染和损坏,特别是一二价阳离子电渗析分离膜仍然受制于人^[19-20];铝基吸附剂是唯一实现规模化应用的吸附分离材料,但吸附容量仍显偏低,且在非氯化物型卤水中分离性能显著下降^[21]。锰系离子筛具有超高的初期锂选择性和吸附容量,是近30年备受瞩目的锂吸附功能材料,但受制于酸洗再生过程中发生的 H^+/Li^+ 交换和Mn歧化溶出,其结构稳定性受到破坏,限制了其工业化应用^[22-24]。

如何利用锰系离子筛的卓越分离性能,同时克服酸洗再生过程中的锰溶损弊端,是超低浓度液态锂资源开发中希望解决的关键科学与技术问题。传统锰系离子筛主要依赖 H^+/Li^+ 交换实现锂的吸附与解吸,能够充分发挥其对 Li^+ 的尺寸筛分和选择性

识别能力,但酸性再生环境容易诱发 Mn^{3+} 歧化、 Mn^{2+} 溶出。如果能够通过电位调控 Li^+ 在晶格中的可逆嵌入与释放,即采用“电化学嵌锂—电化学脱锂”模式取代“化学吸附—酸洗再生”操作过程,有望实现锰系离子筛高吸附容量、高选择性、高稳定性的目标。因此,利用外加电场精准调控离子迁移和电极氧化还原反应,是未来突破超低浓度液态锂资源开发瓶颈的颠覆性技术。该技术以具有锂离子选择性嵌入/脱出能力的电极材料为核心,通过外加电场驱动 Li^+ 在电极晶格中的可逆嵌入与释放,定向实现从复杂卤水中选择性富集锂^[25-28]。已有研究主要围绕 $LiFePO_4/FePO_4$ 、 $LiMn_2O_4/\lambda-MnO_2$ 、普鲁士蓝类化合物及有机氧化还原电极等体系开展探索。其中,尖晶石型 $LiMn_2O_4$ 因具有三维 Li^+ 扩散通道、较高理论容量和对 Li^+ 良好的尺寸筛分效应,在高 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 环境中仍能保持极高的锂选择性,受到研究者的广泛关注^[29-30]。研究工作聚焦于元素掺杂、晶面调控、表面包覆、导电复合和三维厚电极构筑等策略,以提高 $LiMn_2O_4$ 基电极的循环稳定性、传质效率和工程适用性^[31-32],相关研究取得了重要进展,但 $LiMn_2O_4$ 基电化学提锂技术在原卤和超低含锂溶液中的应用仍面临若干关键问题。首先,原卤体系一般属于高离子强度、多组分复杂体系, Li^+ 的实际迁移能力不仅取决于锂离子浓度,还受活度系数、水合结构、离子对形成和竞争离子相互作用影响。传统基于稀溶液假设的热力学计算方法,难以准确描述高盐卤水中 Li^+ 赋存状态、迁移行为及电极界面反应特征^[29];其次, $LiMn_2O_4$ 在嵌/脱锂过程中可能发生 Mn^{3+} 歧化、Jahn-Teller畸变和Mn-O键断裂等过程,导致结构破坏和Mn溶损^[33-35];三是,在超低锂浓度体系中, Li^+ 供应速率远低于高浓度卤水体系,传统粉体涂布电极容易出现膜内扩散受限、局部贫锂、浓差极化和副反应增强等问题,尤其是嵌-脱锂电极在工程放大时,往往难以同时兼顾高活性材料负载量、强电子导电性和高孔隙率,形成所谓“高负

载量-强导电性-高孔隙率”的结构矛盾。

因此,有必要从“活性材料-电极制备-装置组装-工艺优化”多角度重新解构原卤及超低含锂溶液中的电化学提锂过程,逐步建立适用于复杂原卤体系的电化学提锂理论与技术框架。一是,针对我国三类典型盐湖原卤,构建多组分离子热力学数据库,明确 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 离子的赋存状态及其对锰溶损的影响机制;二是,利用电化学工作站-石英晶体微天平联用技术,原位解析 LiMn_2O_4 嵌/脱锂过程中的质量变化、电化学响应和 Mn 溶损行为;三是,针对高负载量、强导电性和高孔隙率难以兼顾的问题,开发多孔、亲水、毫米级三维嵌-脱锂电极,构建液相渗流、离子扩散和电子传输协同的锂通道,并结合装置流场优化,提高电极表面反应均匀性和传质效率;最后,针对提锂过程中 Li^+ 浓度持续降低导致迁移能力下降的问题,提出基于 Li^+ 浓度-电流密度匹配的分段运行策略,以维持 Li^+ 传质补给速率与电化学消耗速率之间的匹配。

1 实验部分

1.1 原料

本研究所用试剂均为分析纯。 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)和聚偏二氟乙烯(PVDF)购自北京伊诺凯科技有限公司;乙炔黑购自郑州京宏电池材料有限公司。

1.2 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\lambda\text{-MnO}_2$ 电极制备

LiMn_2O_4 选择性电极采用浆料涂覆法制备。将 LiMn_2O_4 离子筛、Super C 和 PVDF 按 80:10:10 的质量比加入 DMF 中,充分搅拌形成均匀浆料;随后将浆料涂覆于钛网表面,涂覆面积为 $45\text{ mm} \times 55\text{ mm}$,并在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h。所得 LiMn_2O_4 电极的活性物质负载量为 60 mg/cm^2 ,随后通过电化学氧化转化为 $\lambda\text{-MnO}_2$ 离子筛选择性电极,具体活化方法参见前期工作^[36]。

1.3 电化学石英晶体微天平原位测试

电化学工作站-电化学石英晶体微天平(EW-EQCM)联用测试装置采用传统三电极体系。其中,饱和 KCl 的 Ag/AgCl 电极作为参比电极,其电位为 0.197 V vs. SHE ; $\lambda\text{-MnO}_2$ 电极作为工作电极,电极面积为 1.1 cm^2 ;铂片作为对电极,电极面积为 20 cm^2 ;不同 pH 条件下的模拟卤水作为电解液,pH 分别为 3、5 和 7。

1.4 热力学计算

热力学计算部分基于原卤物性数据库开展。首先依托热力学数据库和文献资料,收集典型无机配位反应的吉布斯自由能变、焓变、熵变、配合物构型及溶液黏度等参数;按照方程 1 计算卤水体系的离子强度,采用 Simplified Helgeson-Kirkham-Flowers 模型和 Specific Ion-interaction 模型(方程 2-4)计算各个阴阳离子的活度系数。

$$I = 1/2 \sum m_i z_i^2 \quad (1)$$

$$Y_i = a_i/m_i \quad (2)$$

$$\log Y_i = -A2_z^i \left(\sqrt{\frac{I}{1 + \sqrt{I}}} \right) - \log(1 + 0.018 \sum m_k) + bI \quad (3)$$

$$\log Y_i = -A2_z^i \left(\sqrt{\frac{I}{1 + B\sqrt{I}}} \right) + \sum \epsilon(i,j)m_j \quad (4)$$

联立配位反应矩阵和对应的物质平衡矩阵,使用 Matlab 求实数解,实现配合物赋存状态的可视化,进而探究温度($5\text{ }^\circ\text{C}$ – $25\text{ }^\circ\text{C}$)、pH(0–14)对配合物赋存状态的影响规律;建立三类典型盐湖卤水体系的物种赋存状态数据库,根据可视化的原卤物种分布状态,获得 Li^+ 的迁移规律。

2 原卤体系热力学相图修正与 Mn 物种稳定边界

盐湖原卤具有高盐、多组分和非理想溶液特征,传统稀溶液热力学模型难以准确描述其中 Mn 物种分布及 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\lambda\text{-MnO}_2$ 电极的稳定边界。针对这一问题,本部分主要从热力学平衡角度出发,构建典型盐湖原卤热力学数据库,覆盖氯化物型、硫酸镁亚型和碳酸盐型三类盐湖体系,对 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 等主要离子的配位、酸碱平衡和沉淀行为进行计算,分析不同盐湖体系中 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 物种的赋存状态及稳定转化边界,并对传统 Mn– H_2O 体系的 Eh–pH 相图在高盐体系中的适用性进行修正。通过理论分析,回答了三个问题:其一,传统 Eh–pH 相图不适合高盐体系;其二,不同 pH 条件下 Mn^{3+} 可溶化并诱发歧化溶损;其三, Mn^{2+} 溶出后是否完全以可溶态存在,以便精准测定锰溶损。

2.1 典型盐湖体系中 Mn– H_2O 热力学边界修正

传统 Eh–pH 图表明低 pH 和低电位条件有利于 Mn^{2+} 生成,而高 pH 和高电位有利于 LiMn_2O_4 和 $\lambda\text{-MnO}_2$ 等高价锰氧化物稳定。然而,传统 Eh–pH 图

预测结果与实际电化学实验数据存在明显偏差。如图1所示,在氯化物型盐湖中,传统 Eh-pH 图预测 pH 5、7 和 9 时的锰溶损电位分别为 0.51、0.16 和 -0.02 V vs. 标准氢电极,而实验测得的锰溶损起始电位分别为 0.35、0.05 和 -0.10 V。该结果说明,基于稀溶液热力学模型的 Eh-pH 相图不能直接作为高盐卤水中 LiMn_2O_4 电极稳定性的判断依据。进一步分析表明,锰溶损电位偏移与 LiMn_2O_4 嵌锂过程中的结构演变和 Li^+ 扩散阻力有关。随着 pH 的降低,需要更高的电极电位才能抑制 Mn^{2+} 生成。实验修正后的结果表明,在 pH 5、7 和 9 时, LiMn_2O_4 的实际稳定区明显大于传统 Eh-pH 图预测范围。因此,高盐体系中必须引入活度修正和实验验证,才能获得更接近真实运行状态的 LiMn_2O_4 电极稳定窗口^[29]。

2.2 典型盐湖体系 Mn^{3+} 物种分布与 LiMn_2O_4 结构稳定性边界

为了确定 LiMn_2O_4 在典型盐湖原卤中的结构稳定性边界,构建了氯化物型、硫酸镁亚型和碳酸盐型盐湖体系中 Mn^{3+} 物种随 pH 变化的分布规律。结果表明,三类盐湖体系中 Mn^{3+} 均表现出明显的 pH 依赖性:在低 pH 条件下, Mn^{3+} 主要以可溶性 Mn^{3+} 及羟基配合物形式存在,容易发生歧化反应并生成 Mn^{2+} , 从而诱导 LiMn_2O_4 溶损,随着 pH 升高, Mn^{3+} 逐渐向 $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s})$ 等稳定固相转化,材料抗溶损能力增强。

在氯化物型盐湖体系中,计算结果与前述实验修正后的 Eh-pH 边界高度一致。pH < 2 时, Mn^{3+} 主要

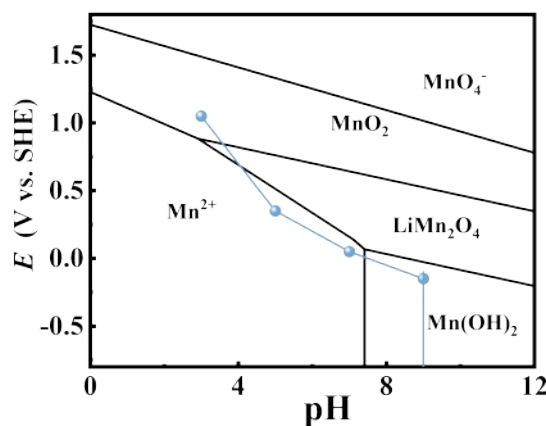


图1 氯化物型盐湖体系锰的 Eh-pH 相图和实验修正图
Fig.1 The corrected Eh-pH diagram of the Mn-H₂O in high salinity system

以可溶性 Mn^{3+} 及 MnCl^{2+} 形式存在;在 $2 < \text{pH} < 5$ 范围内, Mn^{3+} 逐渐转化为 $\text{Mn}(\text{OH})_2^+$ 、 MnOH^{2+} 等羟基配合物;当 pH 升高至 5 以上时, $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s})$ 成为主要稳定物种(图2)。这表明 pH 5 可作为氯化物型盐湖中 LiMn_2O_4 电极降低锰溶损的重要理论边界。硫酸镁亚型和碳酸盐型盐湖中 Mn^{3+} 物种分布与氯化物型体系具有相似规律,说明 Mn^{3+} 稳定性主要受 pH 控制,而盐湖阴离子类型对 Mn^{3+} 的影响相对有限。其原因在于 Mn^{3+} 具有较高电荷密度和较强水解倾向,在 pH 升高过程中更容易形成羟基配合物并进一步转化为 $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s})$, 而不是稳定存在为硫酸盐或碳酸盐络合物。由此可见,维持 pH > 5 是降低 Mn^{3+} 可溶化风险、抑制 LiMn_2O_4 结构溶损的重要前提。

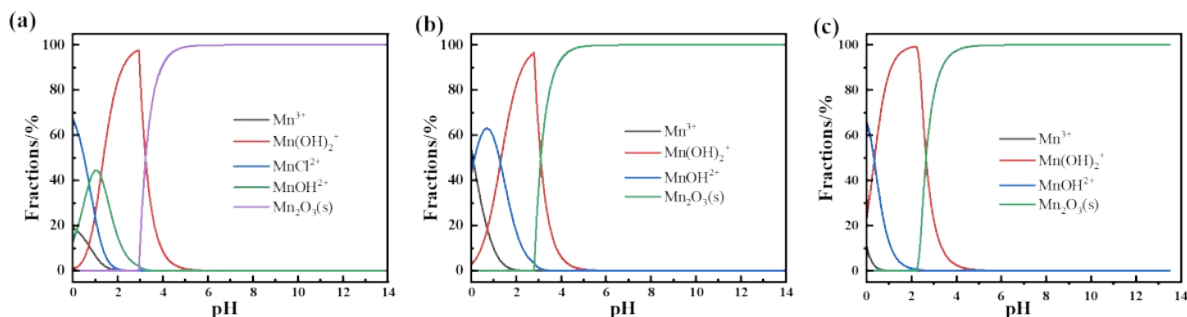


图2 Mn^{3+} 在氯化物型(a)、硫酸镁亚型(b)及碳酸型(c)盐湖中的物种分布及稳定转化边界

Fig.2 Speciation distribution and stable transformation boundaries of Mn^{3+} in chloride type (a), magnesium sulfate type (b) and carbonic acid type (c) salt lakes

2.3 Mn^{2+} 物种分布与锰溶损评价准确性

Mn^{2+} 是 LiMn_2O_4 溶损后的主要产物,因此溶液中 Mn^{2+} 含量常被用作计算锰溶损的重要指标。然而,热力学计算结果表明,在真实盐湖原卤中, Mn^{2+} 并不

一定始终以游离离子形式存在,而可能与 Cl^- 、 SO_4^{2-} 或 CO_3^{2-} 形成络合物或沉淀。因此,仅依赖 ICP 测定溶液中 Mn^{2+} 含量,可能无法完全反映材料真实溶损程度。

如图 3a 所示,在氯化物型体系中, $\text{pH} < 8$ 时, Mn^{2+} 主要以游离 Mn^{2+} 形式存在,少量形成 MnCl^+ 配合物,此时溶液中 Mn^{2+} 含量能够较好反映溶损程度。当 $\text{pH} > 9$ 后, $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$ 成为优势物种,游离 Mn^{2+} 浓度低于实际溶损量。如图 3b 所示,硫酸镁亚型体系中, SO_4^{2-} 能够与 Mn^{2+} 形成较稳定的 MnSO_4 配合物,因此 $\text{pH} < 8$ 范围内的可溶性锰不仅存在游离 Mn^{2+} ,还存在 MnSO_4 配合物。如图 3c 所示,碳酸盐型体系中 Mn^{2+} 行为最为特殊。由于 CO_3^{2-} 与 Mn^{2+} 具有较强沉淀作用, Mn^{2+} 仅在强酸性条件下占据优势,当 pH 升高后, Mn^{2+} 迅速转化为 $\text{MnCO}_3(\text{s})$,并在 $\text{pH} 5\text{--}12$ 范围内

以 $\text{MnCO}_3(\text{s})$ 为主要存在形式。因此,在碳酸盐型体系中,即使 LiMn_2O_4 发生溶损,释放出的 Mn^{2+} 也可能迅速沉淀,使 ICP 测得的锰溶损量偏低。该结果说明,低 Mn^{2+} 检出值不能直接作为电极低溶损的证据,还需结合固相沉淀分析、电极质量变化和循环后结构表征进行综合判断。由此可见, Mn^{3+} 物种分布主要用于判断 LiMn_2O_4 是否容易发生溶损,而 Mn^{2+} 物种分布则用于判断溶损产物能否被准确检测。二者结合可为不同类型盐湖中锰溶损机制分析和检测方法选择提供依据。

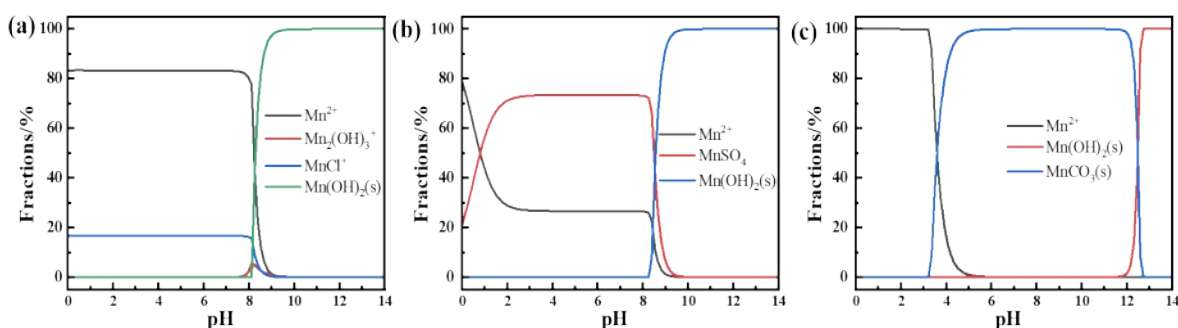


图3 氯化物型(a)、硫酸镁亚型(b)及碳酸型(c)盐湖中 Mn^{2+} 的物种分布及稳定转化边界

Fig.3 Speciation distribution and stable transformation boundaries of Mn^{2+} in chloride type (a), magnesium sulfate type (b) and carbonic acid type (c) salt lakes

3 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\lambda\text{-MnO}_2$ 嵌/脱锂及锰溶损原位研究

$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\lambda\text{-MnO}_2$ 在典型盐湖原卤中热力学数据库构建,从热力学平衡角度确定了盐湖原卤中 Mn 物种分布和 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\lambda\text{-MnO}_2$ 电极稳定边界,为嵌/脱锂及锰溶损的研究提供了理论支撑,但热力学计算不能反映实际电化学运行过程中的非平衡动态行为。特别是在原卤及超低含锂溶液中, Li^+ 传质受限、 H^+ 竞争嵌入、晶相转变和 Mn 溶损可能同步发生,使实际溶损边界偏离理论相图。因此,研究采用电化学工作站—石英晶体微天平联用技术,原位解析 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\lambda\text{-MnO}_2$ 嵌/脱锂过程中的质量变化、电化学响应和结构失稳行为,进一步揭示锰溶损的本征机制。

3.1 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\lambda\text{-MnO}_2$ 嵌/脱锂过程及插层相变

电化学工作站—石英晶体微天平(EW-EQCM)原位测试结果表明, $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\lambda\text{-MnO}_2$ 在水溶液中的氧化还原过程为单电子转移的电化学准可逆过程。如图 4 所示,嵌/脱锂过程中电化学信号与 EQCM 质

量变化具有良好对应关系,说明电极质量变化主要来源于 Li^+ 在晶格中的嵌入和脱出,而非单纯的双电层充放电。不同阳离子体系中的原位测试进一步证明, $\lambda\text{-MnO}_2$ 对 Li^+ 具有明显的优先嵌入特征。在 LiCl 、 NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 和 MgCl_2 溶液中,只有 Li^+ 的电流峰与质量变化响应高度对应,表明 Li^+ 能够有效进入尖晶石晶格,而 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 由于离子半径、水合结构和电荷密度等差异难以实现稳定嵌入,主要表现为表面吸附或有限界面作用。该结果从原位质量变化角度验证了 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\lambda\text{-MnO}_2$ 体系的 Li^+ 选择性,为其在高盐原卤中的选择性电化学提锂提供了依据。进一步结合 XRD、原位 Raman 光谱和晶体结构分析发现, LiMn_2O_4 与 $\lambda\text{-MnO}_2$ 之间并非简单的直接可逆转化,而是经历 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}^{3+}\text{Mn}_{1.5}^{4+}\text{O}_4$ 中间相的形成与演化。图 5 表明, Li^+ 嵌/脱过程并非一步完成,而是伴随阶段性相变、Mn 价态调节和 Li^+ 占位重排。由此可将循环伏安曲线中的两对氧化还原峰理解为 $\lambda\text{-MnO}_2$ 、中间相和 LiMn_2O_4 之间逐步转化的电化学响应。原位研究还表明, $\lambda\text{-MnO}_2$ 在含锂溶液中存在自发嵌锂行为。即使不施加外加电流, Li^+ 也

可在浓度梯度和材料化学势驱动下进入部分空位,随后外加电流进一步推动深度嵌锂。因此,实际原卤提锂过程并非单纯“通电后发生嵌锂”,而是自发嵌锂与电驱动嵌锂共同作用的过程。同时,嵌锂动力学快于脱锂动力学说明 λ - MnO_2 对 Li^+ 具有较强选择性嵌入驱动力,而 LiMn_2O_4 脱锂过程则受晶格重排、电子转移和 Li^+ 扩散阻力的共同限制^[37]。

综上, $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\lambda$ - MnO_2 体系具有良好的 Li^+ 选择性和可逆嵌/脱锂能力,但其高效运行依赖充足的 Li^+ 传质供给。对于原卤及超低含锂溶液,当 Li^+ 传质通量低于电化学消耗速率时,电极界面易出现局部贫锂状态,导致反应路径由理想 Li^+ 嵌入转向 H^+ 竞争嵌入或其他副反应。因此,原位嵌/脱锂研究为后续浓度-电流密度匹配运行策略提供了动力学依据。

3.2 H^+/Li^+ 竞争嵌入与锰溶损机制

尽管 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\lambda$ - MnO_2 具有良好的 Li^+ 选择性,但其长期稳定性仍受锰溶损限制。原位EQCM研究表明,锰溶损机制具有明显pH依赖性。如图6所示,在 $\text{pH}<5$ 的酸性条件下, H^+ 竞争嵌入成为诱发结构失稳的关键因素。 H^+ 可与 Li^+ 竞争进入 Mn-O 骨架,形成 HMn_2O_4 等质子化中间相,削弱 Mn-O 骨架稳定性,并促进 Mn^{3+} 歧化为 Mn^{2+} 和 Mn^{4+} 。因此,在酸性条件下,即使外加电位尚未达到强还原区间,材料也可能因 H^+ 诱导结构失稳而发生锰溶损。当 pH

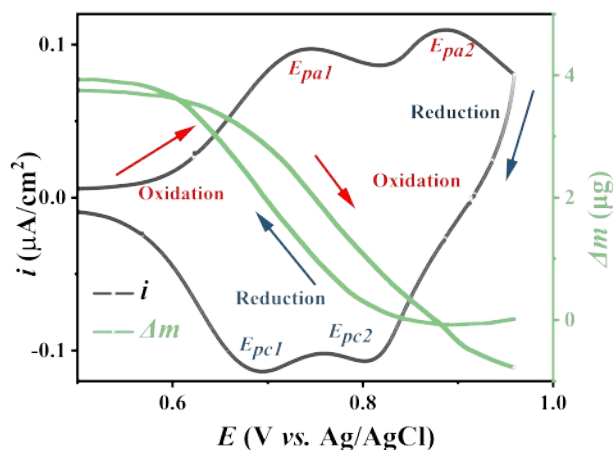


图4 原卤中 LiMn_2O_4 离子嵌入和脱出行为及原位质量响应
Fig.4 Ion intercalation and deintercalation behavior and in situ mass response of the LiMn_2O_4 quartz crystal electrode

注:in different cation systems.

≥ 5 时, H^+ 活度降低、竞争嵌入作用减弱, Mn^{3+} 自发歧化风险显著下降,材料结构稳定性提高,锰溶损更多受电位驱动的外电子诱导 Mn^{3+} 还原控制。当电极电位过低时,外加电子会促进 Mn^{3+} 向 Mn^{2+} 转化,进而导致锰溶损。因此,在中性至弱碱性条件下,控制还原截止电位和电流密度是抑制锰溶损的关键。不同pH条件下的电化学响应进一步验证了上述机制。在 pH 5和7时两个还原峰均对应 Li^+ 嵌入过程,

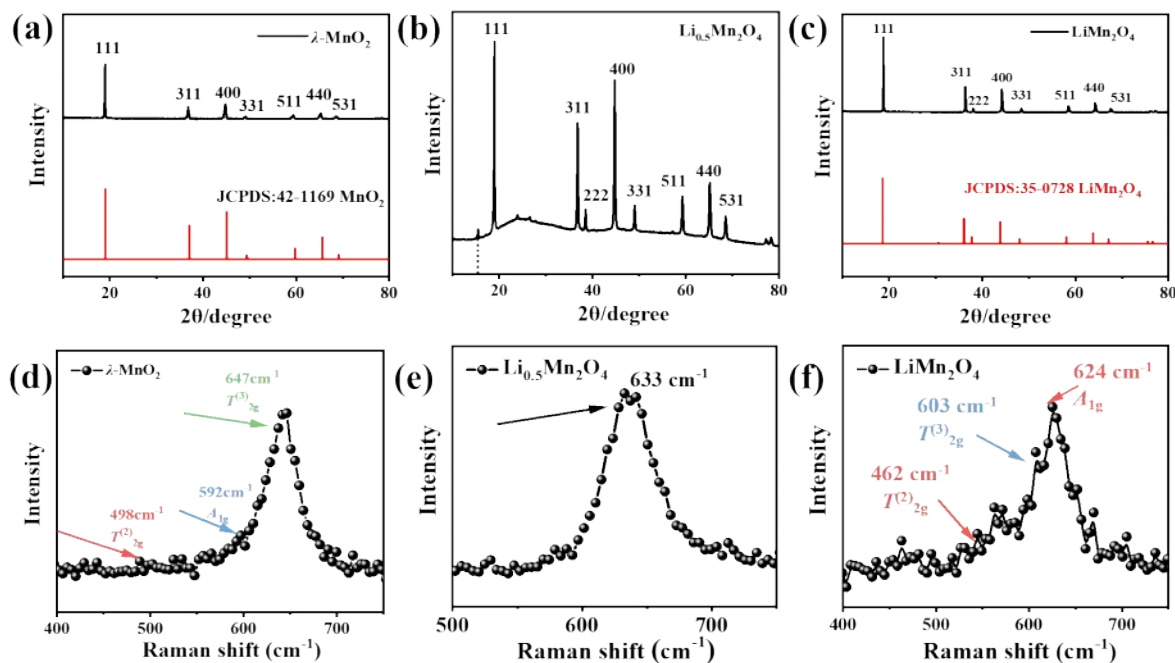


图5 λ - MnO_2 、 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}^{3+}\text{Mn}_{1.5}^{4+}\text{O}_4$ 和 LiMn_2O_4 的XRD图谱和Raman光谱

Fig.5 The XRD patterns and Raman spectra of λ - MnO_2 , $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}^{3+}\text{Mn}_{1.5}^{4+}\text{O}_4$, and LiMn_2O_4 .

而在 pH 3 时仅第一个还原峰可明确归属于 Li^+ 嵌入,第二个还原峰为 Li^+ 和 H^+ 共嵌、结构重构和锰溶损。

通过 EQCM 与线性扫描伏安、恒电流/恒电位测试及 ICP 检测结合,进一步确定了不同 pH 下 LiMn_2O_4 电极的本征锰溶损电位。pH 为 7、5 和 3 时,其相对于饱和 KCl 填充的 Ag/AgCl 参比电极的本征锰溶损起始电位分别为 -0.14V 、 0.08V 和 0.62V ^[25]。随着 pH 升高,电极可承受更低的还原电位而不发生明显锰溶损,说明较高 pH 能够拓宽 LiMn_2O_4 的稳定运行窗口。值得注意的是, EQCM 测得的本征锰溶损电位低于宏观电化学实验和热力学修正得到的表观溶损电位,这表明锰溶损边界不仅取决于材料本征稳定性,还受到实际反应体系中流场分布、界面传质和局部 pH 演化的影响。在宏观测试或实际装置中,流场不均、边界层增厚和膜内扩散受限

会导致 Li^+ 补给不足,使局部区域出现贫锂状态,从而诱发 H^+ 竞争嵌入。 H^+ 嵌入生成的 HMn_2O_4 质子化中间相具有较差结构稳定性和较高电荷转移阻力,会进一步加剧极化并促进锰溶损。

因此,锰溶损电位应区分为“材料本征溶损电位”和“表观溶损电位”。前者可通过 EQCM 原位测试获得,主要反映材料在给定 pH 和电化学状态下的本征稳定性,后者则受流场、膜厚、孔道结构、电流密度和 Li^+ 浓度梯度共同影响。对于原卤及超低含锂溶液电化学提锂,控制锰溶损的关键不仅是选择合适的 pH 和电位,更重要的是避免在 Li^+ 传质不足条件下施加过高电流。由此可见,后续三维多孔膜电极设计、装置流场优化和浓度-电流密度匹配运行,均应以提高 Li^+ 供应速率、降低局部嵌氢风险为核心目标。

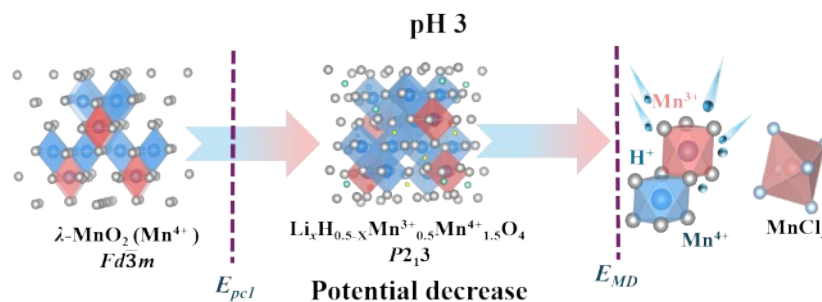


图6 H^+/Li^+ 竞争嵌入及 pH 依赖锰溶损机制示意图

Fig.6 Schematic illustration of H^+/Li^+ competitive intercalation and the pH-dependent manganese dissolution mechanism

4 突破“不可能三角”的三维多孔膜电极构建

LiMn_2O_4 膜电极不仅需要具有高 Li^+ 选择性,还必须具备良好的电子传导、离子扩散和溶液渗流能力。然而,传统涂布电极通常难以同时实现高活性材料负载量、强导电性和高孔隙率。提高负载量会增加膜厚和扩散路径,提高导电剂比例会降低活性材料含量,而提高孔隙率又可能削弱机械强度和体积容量,由此形成 LiMn_2O_4 膜电极制备中的高负载量-强导电性-高孔隙率“不可能三角”^[30]。

通过在柔性三维基底上原位生长 LiMn_2O_4 ,达到降低甚至不使用额外导电剂及黏结剂的目的可有效缓解膜电极制备的“不可能三角”。三维导电骨架同时承担集流、支撑和传质功能,使 LiMn_2O_4 直接固定在柔性多孔导电基底上 ($\text{LiMn}_2\text{O}_4@\text{CC}$)。与常

规粉体涂布电极相比, $\text{LiMn}_2\text{O}_4@\text{CC}$ 电极具有更连续的电子传输网络和更开放的离子传输通道,有利于提高活性材料利用率、降低膜内扩散阻力并增强电极结构稳定性。如图 7 所示, $\text{LiMn}_2\text{O}_4@\text{CC}$ 锂交换容量达到 37.73 mg/g , 1.5 h 内即可达到 88% 的容量利用率,单位能耗为 5.04 Wh/mol Li , 锰溶损率低于 0.05%。在复杂共存离子体系中,该电极仍保持较高的 Li^+ 选择性, $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 和 Li^+/Na^+ 分离系数分别达到 804.6 和 513.2,说明柔性三维结构在提高传质效率的同时并未削弱 LiMn_2O_4 对 Li^+ 的选择性。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4@\text{CC}$ 电极在 50 次循环后容量保持率仍高于 92%。该结果表明,原位生长结构能够有效增强活性材料与导电基底之间的界面结合,降低循环过程中的颗粒脱落和接触失效,同时,开放孔道有助于改善 Li^+ 传质环境,缓解局部贫锂和 H^+ 竞争嵌入,从而降低锰溶损风险。因此,该电极性能提升并非源于单一

材料容量增加,而是高负载量、强导电性和高孔隙

率协同优化的结果。

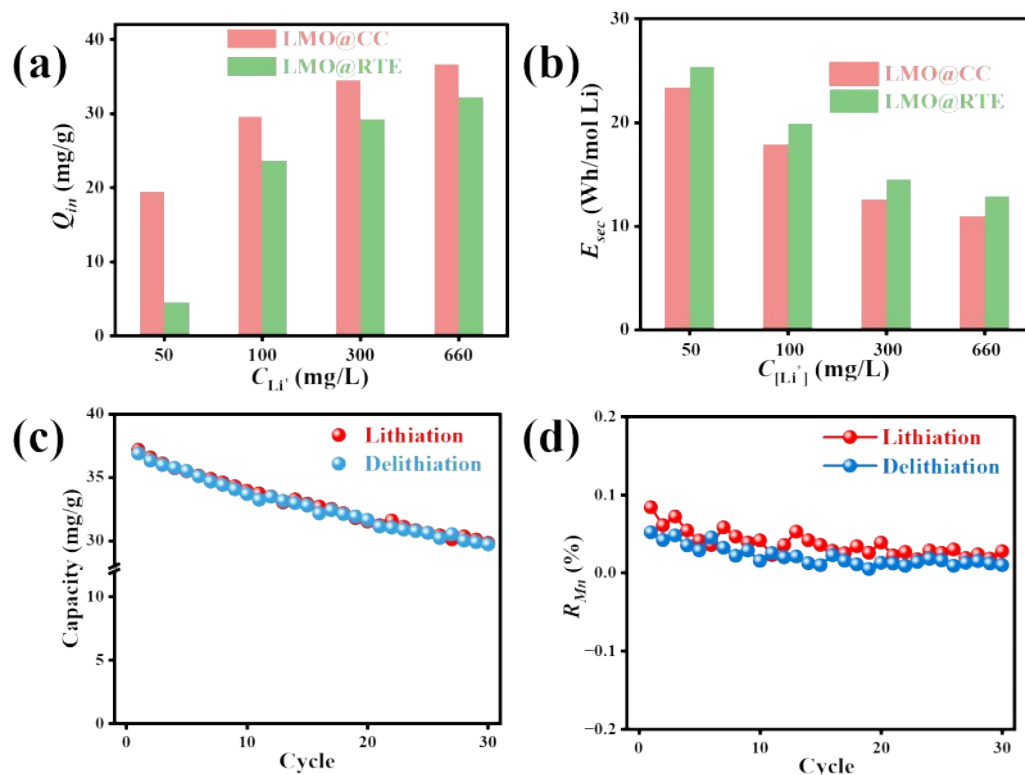


图7 柔性三维膜电极提锂性能图

Fig.7 Lithium extraction performance of the flexible three-dimensional membrane electrode.

5 电化学提锂装置优化及分段提锂工艺

除材料本身特性外,电化学提锂装置的流场结构和工艺参数匹配对改善提锂过程传质动力学同样至关重要。针对板框式装置中存在的流场分布不均、局部流速波动较大和电极/溶液界面传质受限等问题,对反应器结构进行了优化研究。重点考察入口构型、进出口位置、导流槽宽度与间距、分流通道的布置、布水腔厚度、液层高度以及膜堆组装间距等结构参数对流体流动状态、压降特征和电极表面流速分布的影响规律。通过上述结构优化,提高装置在低浓度卤水条件下的流场均匀性和传质稳定性,为后续 Li^+ 浓度—电流密度匹配及分段提锂工艺提供装置基础。

5.1 导流结构优化及流场分析

为提高大面积电极体系下的流体分布均匀性,减弱局部浓差极化对电化学提锂过程的影响,针对板框式电化学提锂装置中存在的布液不均及局部

传质受限问题,建立包含进出口、导流结构及电极区域的三维流场数值模型,并对注塑导流板结构进行优化设计。

数值模拟过程中,为简化计算并保证模型可靠性,作如下假设:模拟体系温度保持为 293.15 K,压力为 1 atm;考虑到实验体系为稀溶液体系,其密度及黏度与水接近,因此采用水作为流动介质进行流场计算;同时假设流体为不可压缩定常流动,忽略流体密度随时间变化的影响,并在固液界面采用无滑移边界条件。

对于流体运动的描述,主要是求解 Navier-Stokes 方程的过程。该方程主要是表述动量守恒的方程(公式 5),通常在求解的过程中需要耦合质量守恒方程,即连续性方程(公式 6):

$$\frac{\partial u}{\partial t} + (u \cdot \nabla)u = f - \frac{1}{\rho} \nabla p + \frac{\mu}{\rho} \nabla^2 u \quad (5)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u) = 0 \quad (6)$$

式中, ρ 为流体密度, u 为流体速度, p 为流体压力, μ 为流体黏度, f 为单位质量流体所受的外力。

由于模拟过程中假定流体为不可压缩定常流动,速度和密度均不随时间变化,因此动量方程中的瞬态项可忽略,连续性方程可进一步简化为:

$$\rho(u \cdot \nabla)u = \rho f - \nabla p + \mu \nabla^2 u \quad (7)$$

$$\nabla u = 0 \quad (8)$$

优化后的导流板采用双侧对称布液结构,通过导流槽与分流通道协同作用,实现流体在 $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ 电极表面的均匀分配,其流场模拟结果如图8所示。

由图8可见,流体经导流槽进入主体流道后能够快速完成流量再分配,并在电极区域形成较为均匀的平行流动。除进出口附近受流体汇聚与扩散影响出现局部速度波动外,主体区域流速分布较为均匀,未出现明显的大面积滞流区、回流区及流体短路现象。说明优化后的导流结构能够有效改善传统大面积板框装置中因布液不均导致的局部传质受限问题,有利于降低电极表面浓度梯度,提高活性位点利用率。

为进一步定量评价流场性能,引入速度均匀性指数(UI)、极限电流均匀性指标(CV_j)以及壁面剪切力变异系数(CV_τ)进行分析。其中,速度均匀性指数用于表征电极表面流速分布均匀程度;极限电流均匀性指标用于反映传质能力空间分布的一致性;壁面剪切力变异系数用于评价边界层更新速率的均匀程度。计算结果表明,优化后导流结构在各运行工况下的速度均匀性指数均高于0.9717,表明流场具有良好的均匀分布特性;极限电流均匀性指标仅为0.06597,说明电极表面传质能力差异较小;壁面剪切力变异系数为0.09556,表明电极表面边界层更新过程较为均匀。上述结果表明,优化后的导流板能够在大面积薄液层体系中实现均匀布液与稳定传质,降低电极表面局部浓度差异,为提高运行电流密度及促进锂离子的快速迁移提供良好的流体力学基础。此外,较高的流场均匀性有助于减弱局部浓差极化现象,降低副反应发生风险,提高电极有效利用率及装置运行稳定性,为后续分段提锂工艺的实施提供可靠的装置基础。

5.2 Li^+ 浓度分段—电极厚度匹配的分段提锂工艺设计

电化学提锂过程中,随着卤水中 Li^+ 浓度不断降低,电极内部传质阻力逐渐增加,不同厚度电极的性能优势也会发生变化。因此,采用固定电极厚度和固定运行参数难以兼顾全过程提锂效率。为实

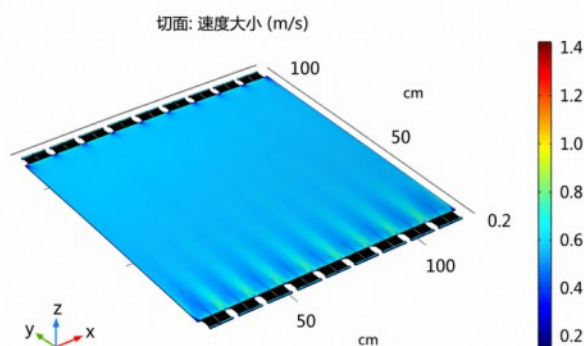


图8 优化后导流板流场速度分布云图

Fig. 8 Velocity distribution contour of the optimized plate flow field.

现不同浓度区间下传质能力与能耗的最优匹配,结合电化学阻抗谱(EIS)扩散特性分析与运行优化模型,构建了电化学提锂分段控制策略。图9为80 ppm Li^+ + 1 mol/L NaCl体系中不同厚度电极的EIS测试结果。结果表明,相同厚度条件下,不同电流强度对应的阻抗谱变化较小,说明测试过程中体系具有良好的稳定性。同时,随着电极厚度增加,锂离子在厚电极内部的扩散路径延长,扩散阻力明显增加。通过等效电路拟合获得不同厚度电极的稳态扩散系数,1 mm、2 mm和3 mm电极对应扩散系数分别为 2.39×10^{-9} 、 8.57×10^{-10} 和 $6.75 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。结果表明,虽然提高电极厚度有利于增加单位面积活性物质质量,但同时会显著增加离子扩散阻力,从而降低电极内部传质能力。因此,在不同浓度区间内需要匹配不同厚度电极,以实现容量利用率与传质效率的平衡。

在此基础上,将浓度、扩散系数、电极厚度及运行电流等因素统一纳入优化模型,建立综合代价函数,并利用Python程序对不同浓度区间的最优运行模式进行筛选。模型通过比较各厚度电极在不同锂浓度条件下的综合代价值,并结合候选切换边界进行遍历计算,最终确定最优分段方案。图12给出了不同浓度条件下三种厚度电极的代价值变化规律。

由图10可见,在高浓度区(128.24 ~ 200 ppm)范围内,3 mm电极始终具有最低代价值,说明此时体系传质驱动力较强,厚电极容量优势占主导作用;随着浓度下降,厚电极内部扩散限制逐渐增强,在32.18 ~ 128.24 ppm范围内,2 mm电极表现出最佳综合性能;当浓度进一步降低至32.18 ppm以下

时,1 mm电极凭借更短的扩散路径和更高的有效传质能力成为最优选择。两处理论交点对应的综合代价值分别为26.99和25.68,表明此处为不同厚度电极优势转换区域。考虑工业运行过程中在线浓度检测误差及控制便利性,对理论交点进行工程取整处理。优化模型得到的工程取整结果如表1所示。

结果表明,高浓度阶段(200~130 ppm)体系具有较强的传质驱动力,虽然3 mm电极扩散性能相对较弱,但其较高的活性物质负载量优势超过扩散劣势,因此综合代价值最低;中浓度阶段(130~30

ppm)扩散限制逐渐增强,2 mm电极在容量利用率与传质效率之间取得最佳平衡;而在低浓度阶段(30~2 ppm),扩散过程成为主要限制因素,采用1 mm薄电极能够显著缩短离子迁移路径,降低浓差极化,提高低浓度区间的锂回收效率。

综上,本文提出的浓度分段—厚度匹配策略实现了电极结构与体系传质特性的动态协同,可在保证锂回收率的同时提高全过程提锂效率,为大规模电化学提锂装置的结构设计、运行参数优化及全过程分段控制提供理论依据和工程参考。

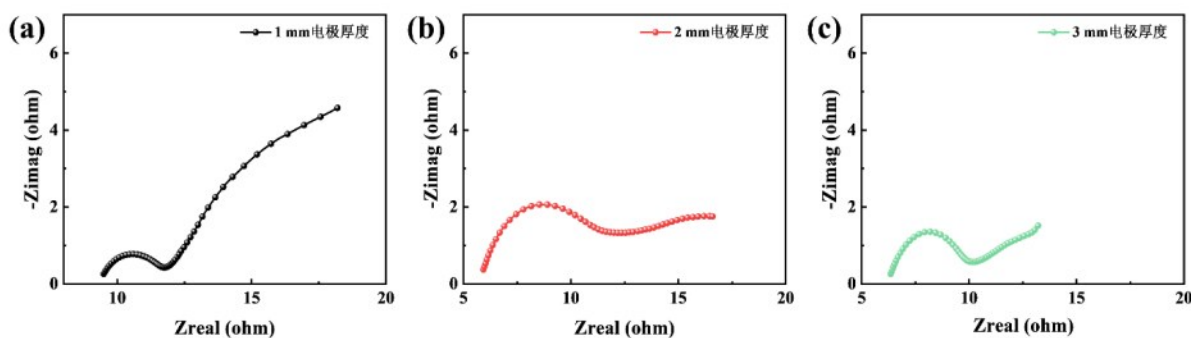


图9 80 ppm Li^+ + 1 mol/L NaCl溶液 1(a)、2(b)、3(c)mm厚度电极阻抗图

Fig. 9 Impedance spectra of electrodes with 1(a), 2(b), and 3(c)mm thicknesses in 80 ppm Li^+ + 1 mol/L NaCl solution.

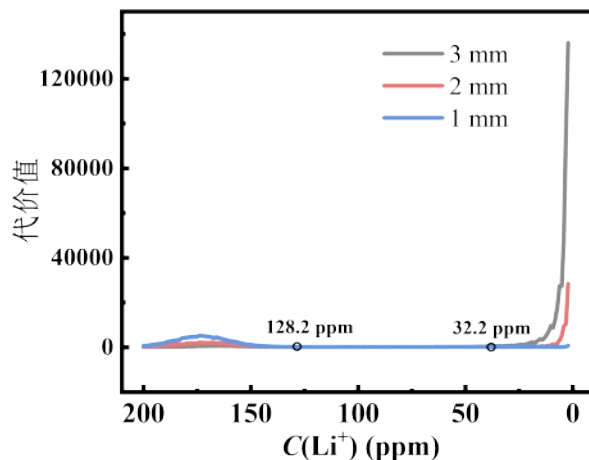


图10 局部代价曲线图

Fig. 10 Local cost curves for electrode thickness optimization under different Li^+ concentrations.

6 结论

面向原卤及超低含锂溶液中锂资源高效开发的重大需求,本文从“热力学机制—动态过程解析—工程放大优化”三个递进层次,系统总结了锰酸锂

电化学提锂技术面临的基础科学问题与关键技术瓶颈,初步构建了适用于复杂液态锂资源体系的电化学提锂理论框架与技术方案。锰酸锂电化学提锂技术在原卤及超低含锂溶液中的应用,其核心挑战已超越单一材料层面的改性优化,而上升为需要

表1 卤水浓度与电极几何厚度匹配表
Table 1 The correlation between lithium concentration in brines and electrode thickness

模式编号	厚度/mm	卤水浓度/ppm
1	3	200-130
2	2	130-30
3	1	30-2

统筹考虑溶液化学环境、材料本征响应、电极结构设计、与过程系统工程的多尺度耦合问题。只有在深入理解高盐复杂体系中离子赋存状态与界面反应规律的基础上,协同优化材料结构、电极构型、装置流场与运行策略,才能真正释放电化学提锂技术在低品位液态锂资源开发中的潜力。这一认识不仅对盐湖原卤提锂具有指导意义,也为地热卤水、油田采出水乃至海水提锂等更广泛场景的技术开发提供了理论支撑与方法论参考,有望为推动我国锂资源供给体系的多元化与可持续化作出贡献。

符号说明

- A —— Debye-Hückel 斜率
 a_i —— 物种 i 的活度
 B —— Debye-Hückel 截距
 b —— 溶剂特性参数
 f —— 单位质量流体所受的外力, $\text{N} \cdot \text{kg}^{-1}$
 I —— 离子强度
 k —— 溶液中所有可溶的物种
 m_i —— 物种 i 的摩尔浓度
 p —— 流体压力, Pa
 Z_{ii} —— 物种 i 的电荷数
 γ_i —— 物种 i 的活度系数
(,) —— 不同荷电物 i 和 j 之间的相互作用参数。
 ρ —— 流体密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
 u —— 流体速度, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
 μ —— 流体黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$

参考文献

[1] Xu C J, Dai Q, Gaines L, et al. Future material demand for automotive lithium-based batteries[J]. Communications Materials, 2020, 1: 99.
[2] Jiang T L, Shen D Y, Zhang Z D, et al. Battery technologies for grid-scale energy storage[J]. Nature Reviews Clean Technology, 2025, 1(7): 474-492.
[3] Yang S X, Wang Y G, Pan H, et al. Lithium extraction from low-quality brines[J]. Nature, 2024, 636(8042): 309-321.
[4] Liu Q, Yang P, Tu W W, et al. Lithium recovery from oil and gas

produced water: Opportunities, challenges, and future outlook[J]. Journal of Water Process Engineering, 2023, 55: 104148.
[5] Zegeye R B, Tufa R A, Santoro S, et al. Sustainable lithium recovery from geothermal brine *via* integrated membrane distillation - selective electrodialysis[J]. Green Chemistry, 2025, 27(16): 4205-4221.
[6] Mends E A, Chu P B. Lithium extraction from unconventional aqueous resources - A review on recent technological development for seawater and geothermal brines[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(5): 110710.
[7] Liu G, Zhao Z W, Ghahreman A. Novel approaches for lithium extraction from salt-lake brines: a review[J]. Hydrometallurgy, 2019, 187: 81-100.
[8] Sun Y, Wang Q, Wang Y H, et al. Recent advances in magnesium/lithium separation and lithium extraction technologies from salt lake brine[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 256: 117807.
[9] Shi Q Y, Guo Y J, Zhang F, et al. Recent advances in lithium extraction from brine *via* solar-driven interfacial evaporation: Advanced strategies and challenges[J]. Water Research, 2026, 292: 125292.
[10] Peng C, Zhai C R, Liu Y D, et al. Direct lithium extraction from α -spodumene ore *via* alkali leaching-Li/Al co-precipitation method[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 370: 133199.
[11] Oskoue A E, Asgharzadeh H, Shekaari H, et al. Industrial extraction of lithium from Urmia Lake using precipitation and evaporation methods[J]. Scientific Reports, 2026, 16: 9893.
[12] Kanagasundaram T, Murphy O, Haji M N, et al. The recovery and separation of lithium by using solvent extraction methods[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2024, 509: 215727.
[13] Wang W Y, Hu Y, Zhang L J, et al. Lithium extraction from acidic salt lake brine using solvent extraction to prepare lithium carbonate: process optimization and mechanism analysis[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2025, 64(50): 24194-24203.
[14] Xiao J L, Nie X Y, Sun S Y, et al. Lithium ion adsorption - desorption properties on spinel $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ and pH-dependent ion-exchange model[J]. Advanced Powder Technology, 2015, 26(2): 589-594.
[15] Farrokhrouz M, Madelatparvar M, Boroumand Y, et al. Sorption-based Lithium extraction from diverse brines using aluminium-based adsorbent[J]. Journal of Water Process Engineering, 2025, 72: 107593.
[16] Foo Z H, Lienhard J H. Emerging membrane technologies for sustainable lithium extraction from brines and leachates: Innovations, challenges, and industrial scalability[J]. Desalination, 2025, 598: 118411.
[17] Vera M L, Torres W R, Galli C I, et al. Environmental impact of direct lithium extraction from brines[J]. Nature Reviews Earth & Environment, 2023, 4(3): 149-165.
[18] Merroune A, Ait Brahim J, Berrada M, et al. A comprehensive review on solvent extraction technologies of rare earth elements from different acidic media: Current challenges and future perspectives[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2024, 139: 1-17.
[19] Li Y, Wang M, Xiang X, et al. Separation performance and fouling

- analyses of nanofiltration membrane for lithium extraction from salt lake brine[J]. Journal of Water Process Engineering, 2023, **54**: 104009.
- [20] 郭志远, 张帆, 纪志永, 等. 选择性电渗析提锂技术的研究进展[J]. 河北工业大学学报, 2022, **51**(6): 1-9.
- Guo Z Y, Zhang F, Ji Z Y, et al. Research and prospect of lithium extraction by selective electrodialysis[J]. Journal of Hebei University of Technology, 2022, **51**(6): 1-9.
- [21] Guo Y H, Yu J G, Su H P, et al. Desorption enhancement of aluminum-based adsorbent in lithium extraction from sulfate-type salt lakes[J]. Desalination, 2024, **571**: 117113.
- [22] Weng D, Duan H Y, Hou Y C, et al. Introduction of manganese based lithium-ion sieve—a review[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2020, **30**(2): 139-152.
- [23] Guo Z Y, Ji Z Y, Wang J, et al. Electrochemical lithium extraction based on "rocking-chair" electrode system with high energy-efficient: The driving mode of constant current-constant voltage[J]. Desalination, 2022, **533**: 115767.
- [24] Fang J W, Wang J, Ji Z Y, et al. Establishment of PPy-derived carbon encapsulated LiMn_2O_4 film electrode and its performance for efficient Li^+ electrosorption[J]. Separation and Purification Technology, 2022, **280**: 119726.
- [25] Wang P L, Zhou S Y, Qi C Y, et al. Revealing the pH-dependent dissolution mechanism of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\lambda\text{-MnO}_2$ redox couple for selective electrochemical lithium extraction[J]. Separation and Purification Technology, 2025, **372**: 133496.
- [26] Mu Y X, Zhang C Y, Zhang W, et al. Electrochemical lithium recovery from brine with high $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ ratio using mesoporous $\lambda\text{-MnO}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ modified 3D graphite felt electrodes[J]. Desalination, 2021, **511**: 115112.
- [27] Xu W H, He L H, Zhao Z W. Lithium extraction from high Mg/Li brine *via* electrochemical intercalation/de-intercalation system using LiMn_2O_4 materials[J]. Desalination, 2021, **503**: 114935.
- [28] Guo Z Y, Ji Z Y, Wang J, et al. Development of electrochemical lithium extraction based on a rocking chair system of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$: Self-driven plus external voltage driven[J]. Separation and Purification Technology, 2021, **259**: 118154.
- [29] Wang P L, Zhou S Y, Fu Y, et al. Thermodynamic corrections of high salinity system for selective lithium extraction from brines with $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\lambda\text{-MnO}_2$ [J]. Desalination, 2024, **581**: 117618.
- [30] Li S W, Wang P L, Gu S, et al. Selective lithium extraction with LiMn_2O_4 : Impossible triangle and reconcile *via in-situ* growth on flexible 3D substrate[J]. Separation and Purification Technology, 2024, **351**: 128131.
- [31] Tian G Y, Gao J, Wang M R, et al. Structural stabilization of Cr-doped spinel LiMn_2O_4 for long-term cyclability towards electrochemical lithium recovery in original brine[J]. Electrochimica Acta, 2024, **475**: 143361.
- [32] Jiang Y X, Chai L Y, Zhang D H, et al. Facet-controlled $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ as deionization electrode with enhanced stability and high desalination performance[J]. Nano-Micro Letters, 2022, **14** (1): 176.
- [33] Gonzalez-Rosillo J C, Guc M, Liedke M O, et al. Insights into the LiMn_2O_4 cathode stability in aqueous electrolytes[J]. Chemistry of Materials, 2024, **36**(12): 6144-6153.
- [34] Liu T C, Dai A, Lu J, et al. Correlation between manganese dissolution and dynamic phase stability in spinel-based lithium-ion battery[J]. Nature Communications, 2019, **10**: 4721.
- [35] Benedek R. Role of disproportionation in the dissolution of Mn from lithium manganate spinel[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, **121**(40): 22049-22053.
- [36] Wang Y Q, Jia H K, Li S W, et al. Targeted electro-redox facilitating efficient delithiation of lithium manganese ion-sieve selective electrode[J]. Desalination, 2023, **565**: 116867.
- [37] Jia H K, Wang P L, Jin L, et al. Electrochemical quartz crystal microbalance study of lithium-ion dynamics in $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\lambda\text{-MnO}_2$ for ion-selective capacitive deionization[J]. Electrochimica Acta, 2025, **513**: 145555.