高镁锂比盐湖提锂新进展：Zr改性LiMn2O4膜电极导电性-循环稳定性协同优化

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/43021.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

高镁锂比盐湖提锂新进展：Zr改性LiMn2O4膜电极导电性-循环稳定性协同优化。尖晶石锰酸锂（LiMn2O4，LMO）存在结构稳定性不足和本征电子导电性差的缺陷，限制了其在电控离子交换（ESIX）提锂工艺中的应用。太原科技大学张正团队和太原理工大学郝晓刚团队在中国工程院Engineering集群分刊ENGINEERING Chemical Engineering上发表论文，制备了Zr改性LiMn2O4（LZMO）膜电极用于从盐湖卤水中选择性提锂。

结合实验与密度泛函理论计算分析表明，Zr改性能够调控电子结构，强化Mn-O杂化作用，同步改善膜电极电子导电性与结构稳定性。一方面，电子结构的调控加速电荷转移，优化电化学动力学性能；另一方面，Zr掺杂可改善Mn-O局部配位环境，降低Mn3+占比，有效抑制锰离子溶出，提升膜电极结构完整性。针对察尔汗盐湖真实卤水，LZMO-0.03膜电极在恒电流-
恒电压驱动模式下，锂提取量可达22.16 mg · g – 1，能耗仅3.61 Wh · mol – 1，锂镁分离因子高达685.43。经过20次连续嵌锂-脱锂测试，该膜电极的锰溶损率仅为未改性LMO膜电极的51.8%。

锆掺杂同步调控晶体与电子结构，抑制锰溶出与姜?泰勒晶格畸变

通过高温固相法实现Zr掺杂改性，Zr优先占据Mn (16d)位点引发晶格适度膨胀；强化Mn-O p-d轨道杂化，降低Mn3+占比，削弱姜-泰勒畸变驱动力。XPS结果证实Zr改性能够缓解循环过程Mn价态演变，显著抑制Mn溶出，从材料本征层面提升尖晶石锰酸锂的结构完整性。

锆改性优化离子?电子输运，提升电极电化学动力学与循环稳定性

Zr掺杂实现对膜电极电子结构的有效调控，使电荷转移电阻下降21.2%，同时引发晶格膨胀，拓宽Li+扩散通道，相较于未改性LMO膜电极，Li+扩散系数提升一个数量级。多组不同电解液条件下的CV测试表明，晶格限域效应赋予该膜电极优异的Li+选择识别能力。500次CV循环后，LZMO-0.03膜电极电荷容量保持率可达90.24%，显著优于未改性LMO膜电极（81.55%），实现了膜电极导电性与循环稳定性的协同提升。

恒电流?恒电压（CCCV）模式优化ESIX工艺，实现真实盐湖卤水高效提锂

通过对膜电极涂层厚度、阈值电压及驱动模式开展系统优化，确立78.71 μ m涂层厚度、1.0V-1.0 mA
CCCV最优工艺条件。在察尔汗盐湖真实卤水体系下，LZMO-0.03膜电极的锂提取量可达22.16

mg · g – 1，能耗仅3.61 Wh · mol – 1，Li+/Mg2+分离因子高达685.43；经过20次循环测试后，锰溶损率降至未改性LMO膜电极的51.8%，表明该膜电极在高镁锂比真实卤水中具备高效提锂的实际应用潜力。（来源：EngineeringJournals微信公众号）

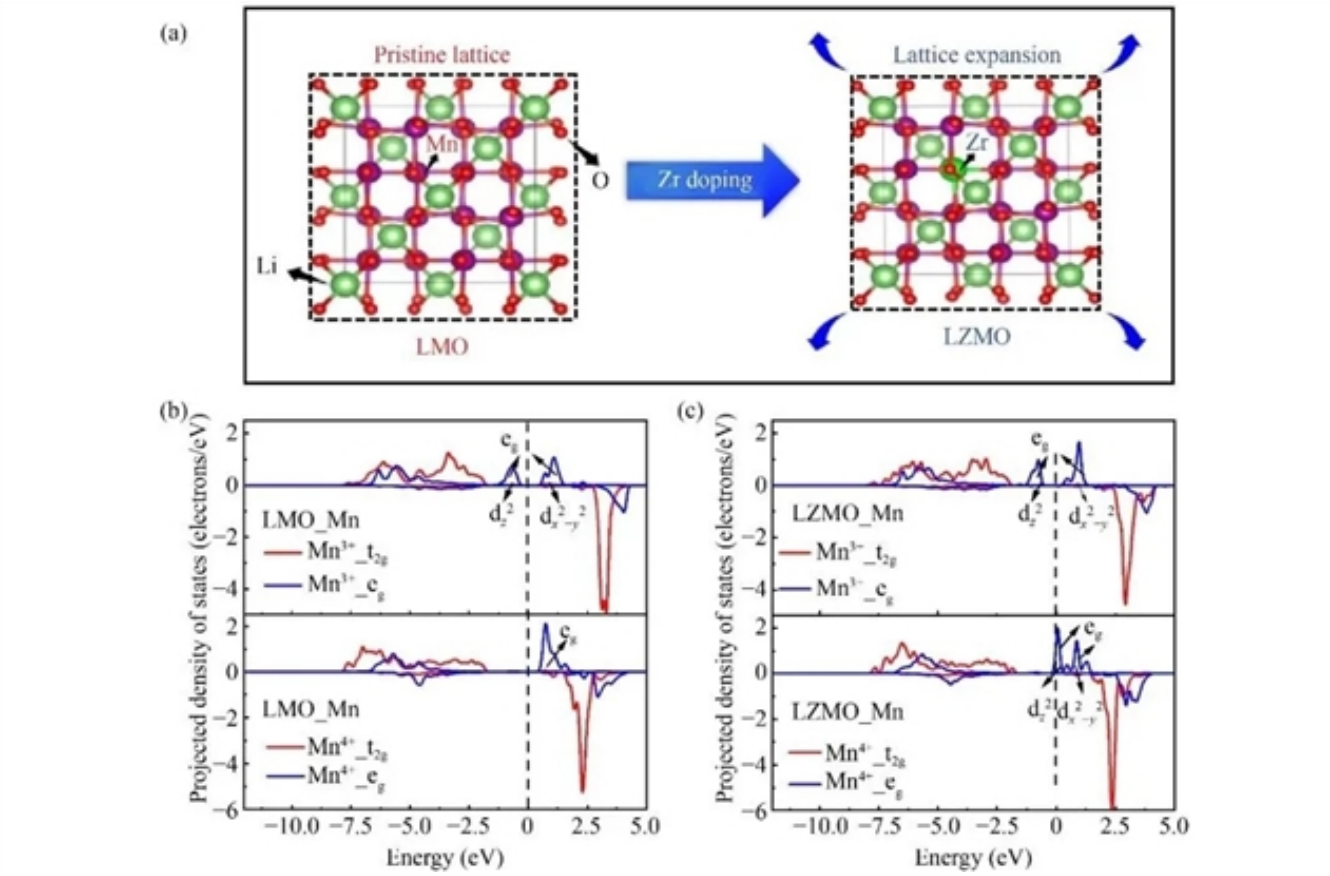


图1.(a) LMO与LZMO的晶体结构示意图；(b) LMO和(c) LZMO的Mn分波态密度(PDOS)计算结果。

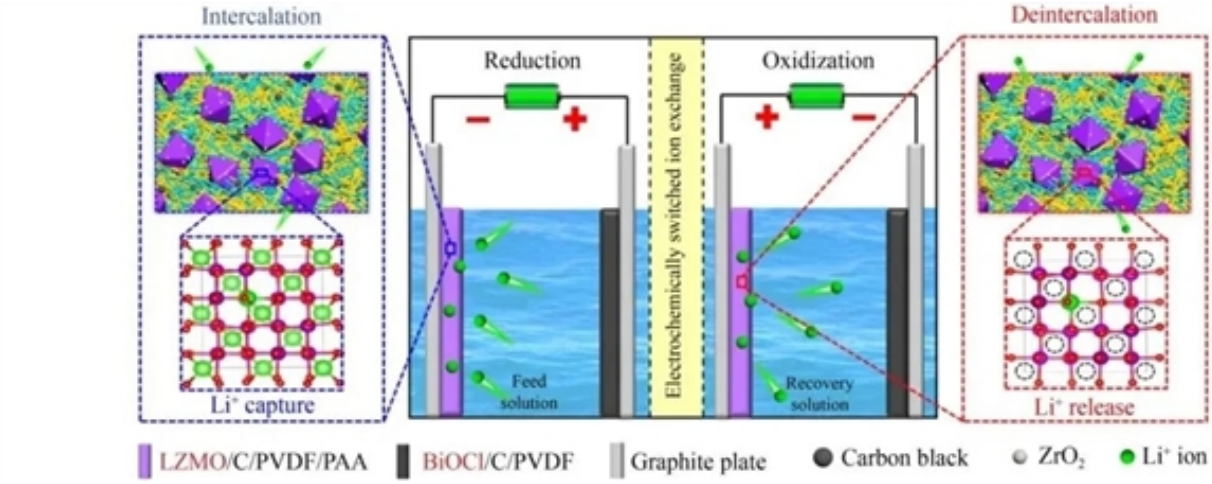


图2.LZMO膜电极基于ESIX技术的Li+分离机理示意图。

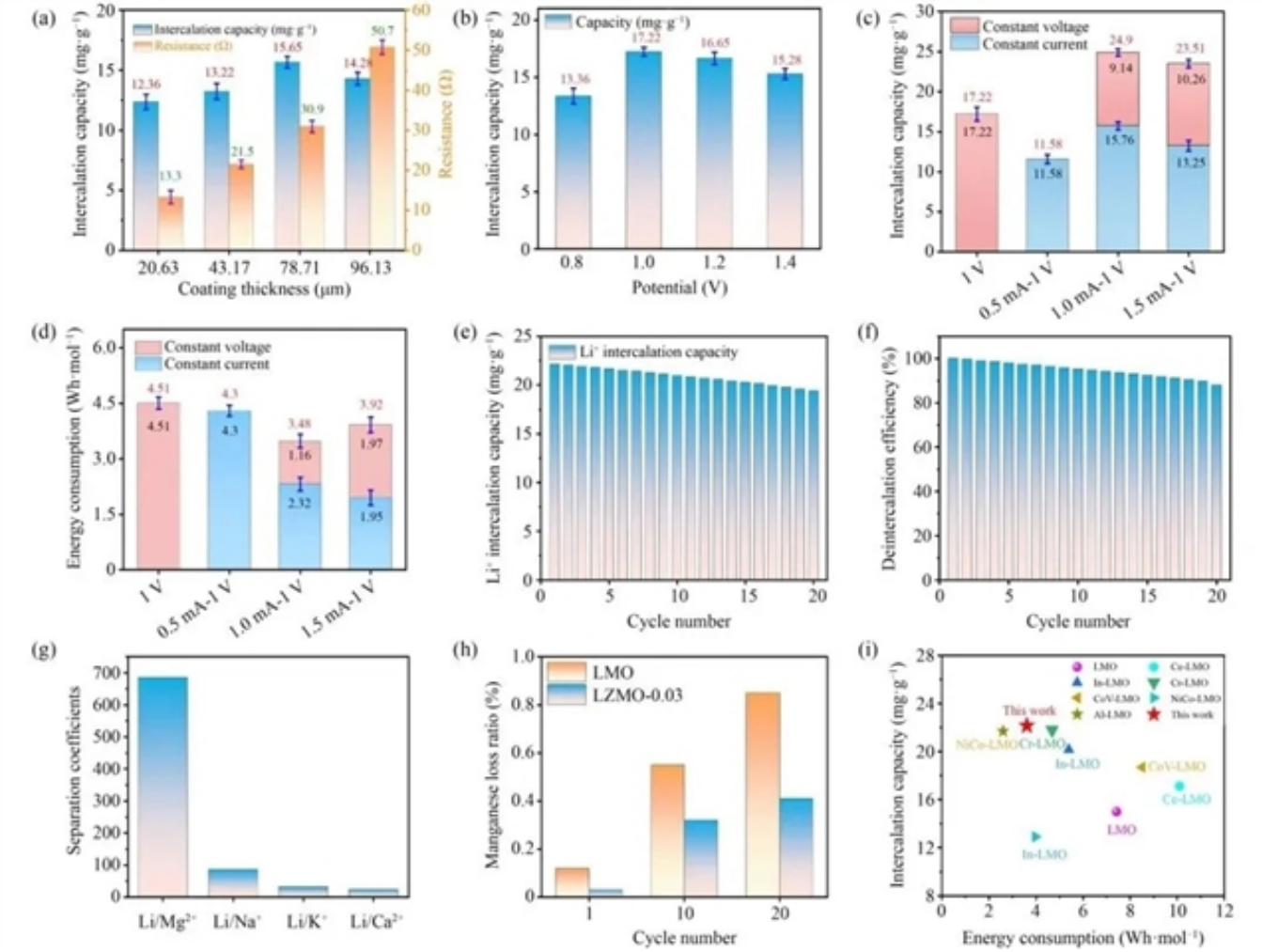


图3.(a) 不同涂层厚度下LZMO-0.03膜电极的锂离子嵌入量与膜电极电阻；(b) 不同电压条件下的锂嵌入容量；(c) 不同驱动模式下锂离子嵌入容量；(d)不同驱动模式下的能耗；(e)膜电极在真实卤水中的循环提锂性能；(f)膜电极在循环过程中的锂离子脱嵌率；(g) Li+/Mg2+、Li+/Na+、Li+/K+、Li+/Ca2+的分离因子；(h) LMO与LZMO-0.03的锰溶损率对比；(i) LZMO-0.03与不同膜电极的锂离子提取量和能耗对比。

相关论文信息：https://journal.hep.com.cn/fcse/EN/10.1007/s11705-026-2694-y

作者：郝晓刚等 来源：《工程·化学工程》

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发