

废旧锂离子电池回收稀有金属锂的研究进展和展望

韩继龙¹, 王奎虎¹, 周理龙¹, 李正杰¹, 张含雅¹, 孟庆芬², Yun Jimmy³

(1. 河北科技大学, 石家庄 050018; 2. 金昆仑锂业有限公司, 青海 格尔木 817000;

3. 天俱时工程科技集团有限公司, 石家庄 050000)

摘 要: 随着新能源汽车的迅速发展, 锂离子电池(LiBs)需求不断增加, 大量废旧 LiBs 对环境造成污染, 同时面临着锂资源供给不足的风险, 回收废 LiBs 中稀有金属锂成为目前研究的热点。有效的电池回收不仅可以缓解资源短缺、实现资源利用, 更重要的是可以减少环境污染, 推动行业可持续发展。为实现废旧 LiBs 中锂金属的高效回收, 通过优先提取及分步分离的方式回收锂工艺受到研究者的广泛关注。本文对废旧 LiBs 回收现状及方法进行了阐述, 讨论了火法冶金、湿法冶金、生物冶金及电化学法在选择性回收锂工艺上的最新研究进展, 详细分析了电极-电场驱动与膜-电渗析技术在选择性回收锂领域的技术优势, 同时归纳了各回收工艺的优缺点, 并结合经济效益和环境影响对锂回收所面临的问题进行了总结分析。最后, 对 LiBs 回收利用面临的挑战和局限性进行总结, 并对未来 LiBs 回收的发展趋势进行了展望, 为研发更加节能环保高效的回收工艺提供参考。

关键词: 锂离子电池; 资源利用; 锂金属; 回收工艺; 电化学

中图分类号: TQ131.1+1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)10-2722-12

网络出版时间: 2022-08-25



Development on Recycling Rare Metal Lithium from Waste Lithium-Ion Batteries

HAN Jilong¹, WANG Kuihu¹, ZHOU Lilong¹, LI Zhengjie¹, ZHANG Hanyu¹, MENG Qingfen², YUN Jimmy³

(1. Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. Jin Kunlun Lithium Industry Co., Ltd., Golmud 817000, Qinghai, China; 3. Tianjushi Engineering Technology Group Co., Ltd., Shijiazhuang 050000, China)

Abstract: The demand for lithium-ion batteries (LIBs) is increasing with a rapid development of new energy vehicles. Massive waste LIBs pollute the environment and have a risk of insufficient supply of lithium resources. Recycling metal lithium from waste LIBs thus becomes a recent research hotspot. Effective battery recycling can alleviate the shortage of resources and realize resource utilization, as well as reduce environmental pollution and promote the sustainable development of the industry. Also, research work on recovering lithium by preferential extraction and step-by-step separation has attracted much attentions to realize the efficient recovery of lithium metal in waste LIBs. This review represented the existing situation and methods of recycling waste LIBs, described recent research work on pyrometallurgy, hydrometallurgy, bio metallurgy and electrochemical methods in the process of selective lithium recovery, and analyzed the technical features of electrode electric field drive and membrane electrodialysis in the field of selective lithium recovery. Also, the advantages and disadvantages of each recovery process were summarized, and the problems faced by lithium recovery were analyzed in combination with economic benefits and environmental impact. In addition, the challenges and limitations of LIBs recycling were given, and the future development on LIBs recycling was prospected. This review thus provides a reference for the research and development of more energy-saving, environment-friendly and efficient recycling process of lithium metal in waste LIBs.

Keywords: lithium ion battery; resource utilization; lithium metal; recovery process; electrochemistry

收稿日期: 2022-03-23。 修订日期: 2022-04-14。

基金项目: 青海省海西州科技局企业创新资金计划项目(2019-104)。

第一作者: 韩继龙(1982—), 男, 博士, 讲师。

通信作者: 孟庆芬(1980—), 女, 博士, 研究员;

李正杰(1988—), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2022-03-23. Revised date: 2022-04-14.

First author: HAN Jilong (1982—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: hanjilong@hebut.edu.cn

Correspondent author: MENG Qingfen (1980—), female, Ph.D., Professor;

LI Zhengjie (1988—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: qqm23@sohu.com; lizhengjie8814@163.com

锂离子电池(LiBs)因其高能量密度、放电电压平稳、无记忆效应等优点,被广泛应用于通信、电子仪器设备及电动汽车等领域^[1-3]。近年来,随着新能源汽车产业(EV)的快速发展,LiBs 逐步取代传统铅蓄电池成为新时代的供给能源,增大了对金属资源的需求,特别是对锂原材料的供应^[1,4]。随着锂需求量呈指数级增长,从一次能源中提取锂等资源已不足以满足市场的需求,锂成本增加和资源供应受限等问题限制了 LiBs 市场发展。同时,研究发现废旧 LiBs 中仍含有较高的锂,如锰酸锂电池(LMO)锂含量约为 4.2%,钴酸锂(LCO)和镍酸锂(LNO)达到 7.1%,而富锂锰基(OLO)锂含量高达 10%^[5]。由此可见,废旧 LiBs 仍有较高价值,倘若能将废锂进行高效回收可解决锂资源供应不足的问题。因此,为解决锂资源短缺及 LiBs 市场快速增长所引发的环境等问题,对废弃的 LiBs 回收成为目前锂产业链亟需解决的技术难题^[6-7]。

到目前为止,全球锂回收利用率仅为 1%,LiBs 的回收在全球锂供应范围中并没有发挥重要作用^[8-9]。中国 LiBs 行业虽起步较晚,但成长速度快,尤其在新能源汽车领域,已具备一定的规模。截至 2020 年,中国新能源汽车销售量达 143.6 万辆,占据全球新能源车总量的 55%,占比持续增加^[2,10]。中国汽车研究中心预测,到 2025 年,中国新能源汽车销售量将超过 600 万辆。中国新能源车销售量如图 1 所示。根据锂离子电池回收数据,2020 年全国共淘汰废 LiBs 24 万 t,能有效回收的废 LiBs 仅占总量的 26.3%,预计到 2023 年将产生 103 万 t 退役锂离子电池^[11]。由此可见,开发高效节能的锂电回收工艺已迫在眉睫。

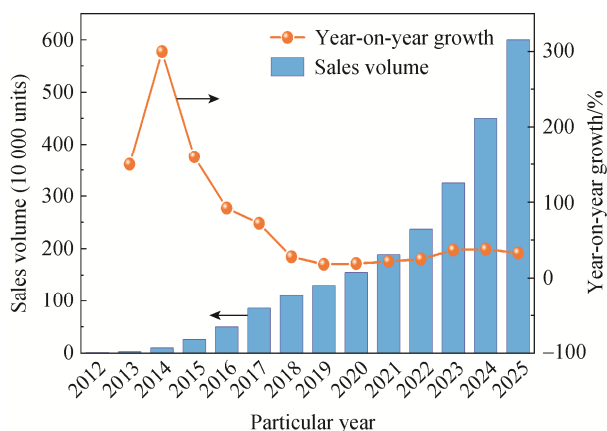


图 1 中国新能源汽车销量及未来预测

Fig. 1 Sales volume and future forecast of new energy vehicles in China

在碳中和、碳达峰背景下,考虑到环境问题和原材料短缺,LiBs 回收技术的研究成为全球关注的热点。目前,LiBs 中钴和镍的回收技术比较成熟,而对于锂的回收利用仍需进一步改进。在 LiBs 回收过程中锂通常作为副产物被分离或者富集在矿渣中,未能实现锂的高效回收。选择性提锂工艺通过对锂金属的优先处理或分步分离的方式,缩短了回收工艺的流程,降低了锂损失,极大限度的提高了锂回收率,是实现锂元素高纯度回收的重要方法。通过对从废 LiBs 中选择性回收锂的研究,本综述阐述了火法冶金、湿法冶金、生物冶金及电化学法在选择性回收锂工艺上的最新进展,同时归纳了各回收工艺的优缺点,并结合经济效益和环境影响对锂回收所面临的问题进行了总结分析,最后对 LiBs 回收的发展趋势进行展望。

1 传统 LiBs 回收技术

工业上从废 LiBs 中回收精炼锂和其他金属(Ni、Fe、Co、Mn 等)分为 2 步:预处理过程和金属的提取过程^[12]。锂金属暴露在空气中极易导致自由基氧化,受到机械冲击时甚至可能发生爆炸^[13]。同时,LiBs 结构复杂、密度大,在直接冶金回收工艺中效率低^[14]。因此,为了提高回收效率,减少后续金属回收的步骤,降低回收难度,对废旧电池的预处理过程是必不可少的^[15-16]。预处理过程通常采用机械和化学方法,主要包括放电、拆解、破碎、分离等过程^[17]。首先,使用饱和盐溶液(如 NaCl 和 Na₂SO₄ 溶液)将废旧电池进行充分放电,避免剩余电量在预处理过程中短路引起自燃或爆炸。然后将电池拆卸,使阴极与阳极分开,便于锂的提取^[12,18]。锂的提取在锂电回收中是至关重要的一步,回收后锂的纯度、回收成本等直接关系到锂金属的循环利用效率。传统锂回收方法主要为火法冶金、湿法冶金和生物浸出法。

1.1 火法冶金

火法冶金工艺是根据高温冶炼原理,在还原剂(例如焦炭)的存在下进行高温焙烧达到金属分离的目的^[19]。首先,将预处理后的 LiBs 移至冶炼炉中加热到其熔点,混合废料(碳质化合物、塑料和其他挥发性物质)燃烧为金属冶炼成合金提供能量,然后将合金通过浸出(盐酸、硫酸)、溶剂萃取等步骤分别得到含有 Li、Ni、Fe、Co 和 Mn 的产品。

火法冶金回收锂工艺相对简单、金属处理能力、可批量加工,已成为目前废旧 LiBs 回收过程重

要的方法之一^[20]。鉴于全球对废旧 LiBs 回收规模化 and 集中化的要求,该方法吸引了科学工作者的兴趣,对火法冶金 LiBs 回收过程的研究逐渐深入。Fouad 等^[21]通过对废旧 LiCoO₂ 电池进行煅烧处理,煅烧温度在 700~900 °C 时,生成了纳米 γ-LiAlO₂ 晶体,同时金属 Co 以 Co₃O₄ 和 CoO 的形式分离出,实现 LiCoO₂ 电池的 Li、Co 金属回收,但锂回收率只有 50%,未达到实际应用的价值。为进一步提高火法冶金选择性回收锂的效率,Li 等^[22]开发出一种火法

锂电回收工艺“无氧焙烧法”,在没有添加任何化学试剂条件下,通过无氧焙烧工艺在 1 000 °C 下煅烧 30 min,由二氧化硅和石墨粉组成的废锂混合物转化为 Co、Li₂CO₃ 和石墨的单相,并通过后续工艺进行分离,最终锂回收率达 90% 以上。无氧焙烧工艺处理过程中不添加任何化学溶液,节省了锂电回收的成本,成为火法冶金回收锂较有前景的技术方法。无氧焙烧工艺反应式(1),流程如图 2 所示。

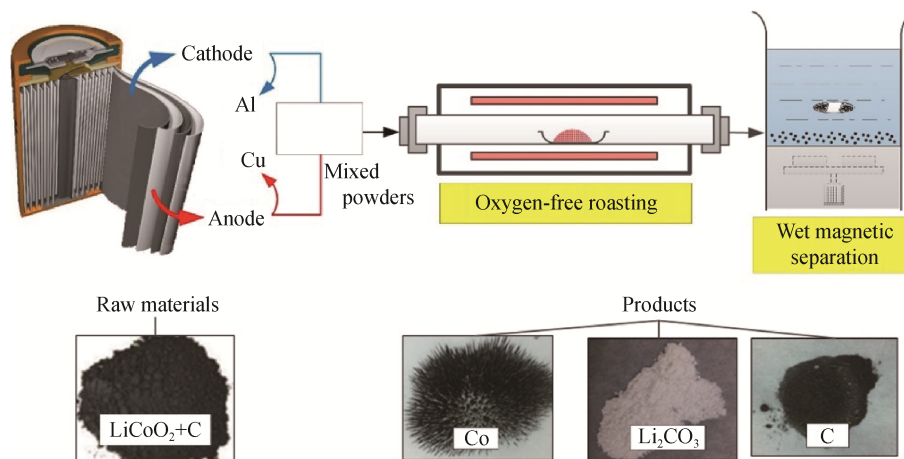
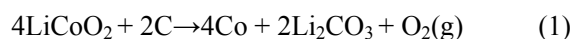


图 2 无氧焙烧工艺^[22]

Fig. 2 Oxygen free roasting process^[22]

火法冶金的高温炼化可实现对 Co、Ni 金属的直接回收,但锂因其高氧亲和力而被熔渣化进入渣相,不能将其直接回收,需进一步处理提纯才能回收利用。由此可见,火法冶金高温形成的炉渣不仅造成能耗增高并且加剧了锂损失^[12]。为解决这一问题,Xiao 等^[23]通过机械分离获得阴、阳极材料的混合粉末,然后通过真空热解,Li 以 Li₂CO₃ 的形式从过渡金属氧化物的晶体结构中释放出来,再通过水浸蒸发直接回收得到高纯度的 Li₂CO₃,锂回收率达到 82.7%,为 LiCoO₂ 电池的回收提供了可行的技术路线。同时,为避免锂进入渣相影响回收效率,Windisch-Kern 等^[24]提出了诱导反应器概念,反应器内部填充石墨片,3 个感应线圈分别控制反应器各部分的温度,气体反应产物通过烟气管道从反应器中移除,而液体产物则进入下一层,气体反应产物和熔融相之间的接触时间和强度得到控制,逐层炼化时分离避免锂进入渣相。结果表明,Ni 和 Co 实现了完全回收,Mn 则以气态形式从烟道中回收,Li 在反应器底部分离出,最终锂提取效率超过 90%。诱导反应器只需要产物通过薄层或液滴,而不是像传统的火法冶金炉那样通过熔池,并且反应器氧分

压低、可以控制不同的温度区、石墨床的反应面积大、锂不进入渣相等优点得到研究者的青睐。

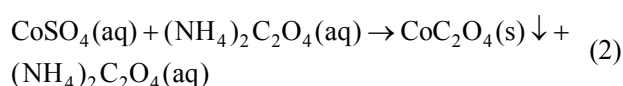
火法冶金工艺操作简单,但高能耗和锂回收率低限制了其在工业中的应用。针对目前火法冶金存在的问题,研究者提出一些解决方法。如对于高能耗问题,可以通过加入添加剂,采用辅助焙烧技术来降低反应温度,从而降低能耗;针对锂进入炉渣的问题,采用锂选择性焙烧技术(如碳热焙烧和盐焙烧)、堆反应器等技术优先回收锂,避免锂进入渣相。除高能耗和锂回收率问题外,火法冶金也存在噪声污染、废气污染等环境问题。因此,火法冶金技术回收废 LiBs 在工业中实现大规模应用仍然面临巨大的挑战^[25–27]。

1.2 湿法冶金

湿法冶金是利用酸碱化学试剂分离提取金属的一种方法,工艺灵活,综合回收率高,在废旧 LiBs 有价金属的分离和回收中得到了广泛应用^[28]。湿法冶金可回收 LiCoO₂、LiFeO₄、三元正极材料,亦可对 3 种正极材料进行混合回收,主要过程包括浸出、分离和纯化。浸出工艺的有效性主要取决于工艺参数,包括浸出剂的类型和浓度、工艺温度、浸出时

间、固液比和还原剂的类型等^[12]。最常用的浸出剂包括无机酸性浸出剂(硫酸、硝酸、盐酸等)、有机酸性浸出剂(苹果酸、琥珀酸、抗坏血酸等)、氨碱试剂等^[29-30]。LiBs 中有价金属浸出后的分离提纯直接影响回收效率的高低, 湿法冶金技术根据提取金属方式的不同可分为有化学沉淀法、溶剂萃取法和再合成法^[28, 31-32]。

化学沉淀法是利用沉淀剂的特性对电池中 Co、Li 等金属进行络合沉淀, 通过分离技术将其进行有效分离。如 Zhu 等^[33]根据金属在不同氧化状态下的化学行为, 以无机酸为浸出剂对废旧 LiBs 阴极材料进行精炼, 获得高纯度的 Co、Li 产品。首先, 将从 LiBs 阴极材料中分离出的活性物质溶解在 H₂SO₄ 和 H₂O₂ 溶液中(H₂SO₄ 为浸出剂, H₂O₂ 为还原剂), 在酸浸过程中加入还原剂探究反应温度、反应时间对浸出效率的影响。通过化学沉淀法 Co 和 Li 分别以 CoC₂O₄·2H₂O 和 Li₂CO₃ 的形式回收, 最终锂回收效率为 94.7%。化学沉淀法反应式为式(2)和式(3)。浸出剂是影响金属回收率的重要因素, 针对无机酸浸出剂, 研究者又进行了大量研究。Jha 等^[34]研究了其他无机酸浸出剂对金属回收效率的影响, 发现其他无机酸相比于 H₂SO₄ 均存在一定局限性。如以 HCl 为浸出剂, 在金属溶解过程中产生了 Cl₂, 增大后续处理的难度; 以 CH₃COOH 为浸出剂, 金属浸出效率低。



溶剂萃取分离是一种高效回收离子的方法, 使用对目标金属离子具有高度选择性的萃取试剂, 通过湿法冶金工艺提取有价金属, 并将其应用到各自的领域^[35-36]。随着 LiBs 回收行业的发展, 市场对高纯度金属的要求更加苛刻, 溶剂萃取法以其高性能和经济实用性越来越受到研究者的关注。研究者对萃取法在 LiBs 回收领域的提取机理和影响因素进行了大量研究, 通过对机理的探究提高了萃取效率, 促进了萃取法在工业中的应用。

溶剂萃取法提锂的关键在于萃取剂的选择, 为提高溶剂萃取法回收效率, 研究者对萃取剂的类型进行了研究。Zhang 等^[37]采用苯甲酰三氟丙酮(HBTA)、三辛基氧化膦(TOPO)和煤油的混合物作为萃取剂, 通过皂化、萃取、洗脱、提条、沉淀等步骤回收水相中的锂, 在三级逆流萃取系统中, 锂提取率达到了 90%以上。HBTA-TOPO 萃取机理的研究表明, 锂离子经过 sp³ 杂化, 形成 4 个空轨道, 分别与萃取剂和协同萃取剂中的 4 个氧原子配位, 形成四面体结构。TOPO 中 P=O 键的氧原子有 2 对未束缚电子, 可与 2 个锂离子配位, 形成 Li•BTA•TOPO 的配合体。萃取机理如图 3 所示。

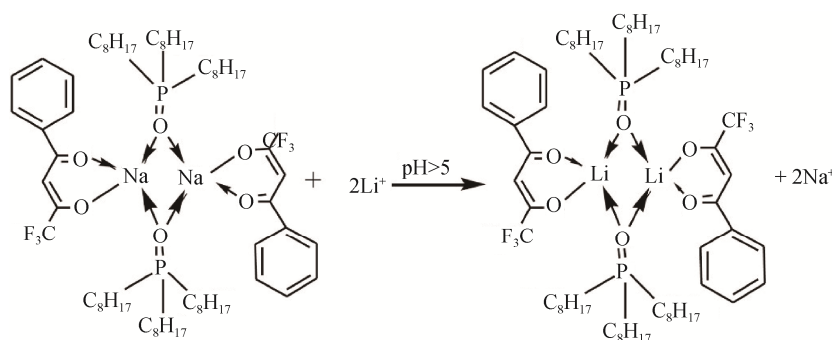


图 3 HBTA-TOPO 萃取机理^[37]

Fig. 3 The extraction mechanism of HBTA-TOPO^[37]

此外, Song 等^[38]提出一种皂化萃取处理 Li₃PO₄ 的方法, 用皂化二乙基己基磷酸(D2EHPA)-煤油体系分离锂和磷, 锂从废锂液中被萃取出来, 而磷留在萃余液中, 最终锂萃取效率达 92%。在此基础上, 赵天瑜等^[39]以磷酸三丁脂(TBP)为萃取剂, 磺化煤油为稀释剂, FeCl₃ 作为共萃剂研究了锂电回收机理。首先 Cl⁻ 与 Fe³⁺ 络合成 FeCl₄⁻, 再与 Li⁺ 进一步

络合形成 LiFeCl₄, 在萃取过程中加入 NaCl 维持氯离子的浓度。通过单级萃取锂的回收率达到 75%, 四级萃取后锂的萃取效率达到 99%。

锂萃取是 1 个放热过程, 在较低温度下就能对锂进行提取, 具有能耗小、金属回收率高的优点, 成为湿法冶金的主要方法。但 LiBs 系统架构的高度多样性, 使得寻找合适的萃取剂成为困难, 溶剂提

取过程中产生大量不容易回收利用的废溶剂, 萃取溶剂成本高, 回收有机溶剂的难度大等缺陷, 也限制了萃取法的应用。为进一步推广溶剂萃取法回收锂工艺, 还需进行大量研究。

化学沉淀法和溶剂萃取法处理的是废旧电池浸出液, 其分离过程较为复杂, 不能实现有价值金属直接提取。因此, 研究人员研究出一种有效的浸出-再合成技术, 通过从浸出液中直接合成材料的简单方式, 避免了金属离子的多级分离, 最大限度地减少了二次污染, 提高了金属离子的回收效率^[31, 40]。Yang 等^[31]通过调整回收过程中浸出液的溶液组成和 pH 值, 用氢氧化物共沉淀法合成了 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 正极材料, 再生的正极材料具有良好层状结构。Li 等^[41]又开发出一种从废旧 LiBs 中回收有价金属的环保浸出工艺, 以乳酸作为浸出和螯合剂, 采用溶胶-凝胶法从浸出液中再合成 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 阴极材料, Li、Ni、Co、Mn 的浸出率均达到 95% 以上。

浸出-再合成法无需通过沉淀、萃取分离等步骤, 可直接合成新的正极材料或前驱体, 在不引入新的萃取剂或其他溶剂情况下, 表现出对锂离子良好的回收效果。但是, 该方法需要调整离子浓度比、多次高温煅烧等步骤, 流程相对繁琐, 综合成本较高, 在实际应用方面存在着局限性。

综上所述, 湿法冶金工艺在 LiBs 回收中的优点是在低温条件下即可进行, 能耗小、回收率高、可以得到高纯度的产品, 并且有毒气体、挥发性有害金属、二氧化碳和二氧化硫等污染物的排放量少, 除少数塑料外不产生炉渣。但湿法回收工艺也存在流程复杂, 消耗酸碱量大、处理量小等缺点。因此, 仍需继续研究改进湿法冶金过程, 以提供环境生态友好、节能减排型的高效锂电回收新工艺。

1.3 生物浸出

生物浸出以真菌、嗜化菌和嗜酸菌(微生物代谢物)在内的微生物作为浸出剂, 通过控制微生物的生长状态及生物的新陈代谢回收金属^[42–43]。生物浸出工艺是一种从二次资源中提取和回收金属的有效方法, 通过微生物代谢物中的氢离子取代废物液中的金属离子, 从而与金属离子形成可溶性金属络合物来浸出金属, 由于金属络合物的形成和代谢物的沉淀, 降低了生物质的重金属毒性, 使其浸出速率加快、金属回收率提高, 同时也保证了微生物即使在低金属浓度废液中仍具有较高回收率^[44]。以氧化硫硫杆菌为例, 其在 pH=3、矿浆质量分数

为 1% 的废液中, 通过氧化硫硫杆菌代谢分解, 最终锂回收率达 85%^[45]。

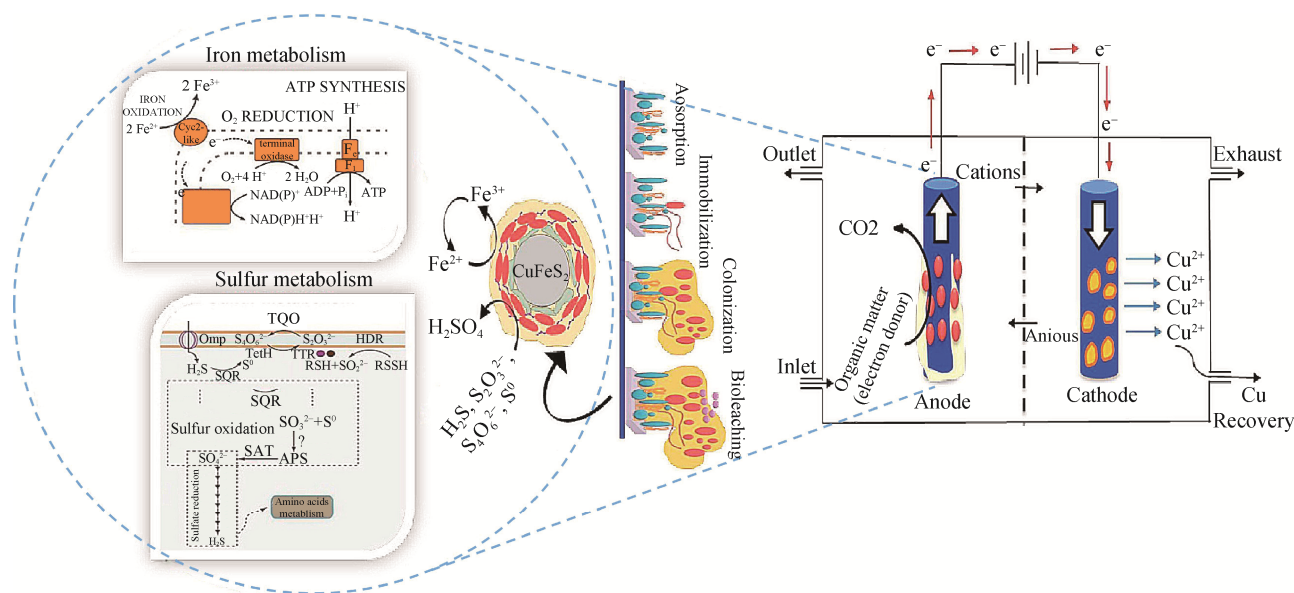
嗜酸性硫氧化菌和铁氧化菌分别以单质硫和 Fe^{2+} 作为营养物质, 利用代谢生成的 H_2SO_4 和 Fe^{3+} 等物质浸出废锂液中的金属^[45]。辛亚云^[46]利用生物淋滤技术回收 Li、Cu、Ni 和 Mn, 发现硫-氧化硫杆菌在适宜的条件下产生了 H_2SO_4 , 提高了锂浸出率, 最终锂回收率超过了 95%。Horeh 等^[47]以黑曲霉为原料, 对废旧 LiBs 中的不同金属进行回收研究。将培养好的菌株接种到含电池粉的蔗糖培养基中, 在温度为 30 °C 的摇床-培养箱中进行生物浸出, 并探究了不同浸出剂对生物浸出的影响。结果表明, Cu、Li、Mn 的浸出率分别为 100%、95%、65%, 同时发现柠檬酸对黑曲霉的生物浸出效果有促进作用。

为提高 Li 的回收率, Dolker 等^[48]提出采用化学-生物浸出技术, 将赖氨酸芽孢杆菌和柠檬酸混合, 柠檬酸用于从黑色粉末中分离铜和铝箔, Li 和 Co 则被留在萃取剂中, Li 通过浸出分离, Co 经过生物吸附收集。该组合与单独技术相比锂浸出率提高了 25%, 钴生物吸附率提高了 98%。另外, 有研究者将生物-电动冶金技术应用于从废旧电池中回收金属, 发现生物-电动冶金技术克服了传统生物浸出动力学缓慢的问题^[49]。生物降解材料在形成生物膜后被微生物氧化, 通过铁硫化物代谢在阳极/生物节点室产生电子, 电子流向阴极驱动氧化金属离子的还原^[50]。生物-电动机理如图 4 所示。

生物浸出作为一种可持续的回收工艺, 优点是可以从低浓度废旧 LiBs 中提取锂, 并且成本低、对环境污染小。但微生物类型、生物产酸的速率、温度和矿浆密度等条件都是影响金属回收率的因素, 同时菌株培养困难、耗时长、动力学速率缓慢等问题也限制了生物浸出应用^[47–48]。因此, 为实现生物浸出的广泛应用, 需对菌株的培养条件及菌株耐药性进行重点研究, 可以尝试在菌株改性上进行研究, 以提高微生物的生存能力。

2 电化学法提锂

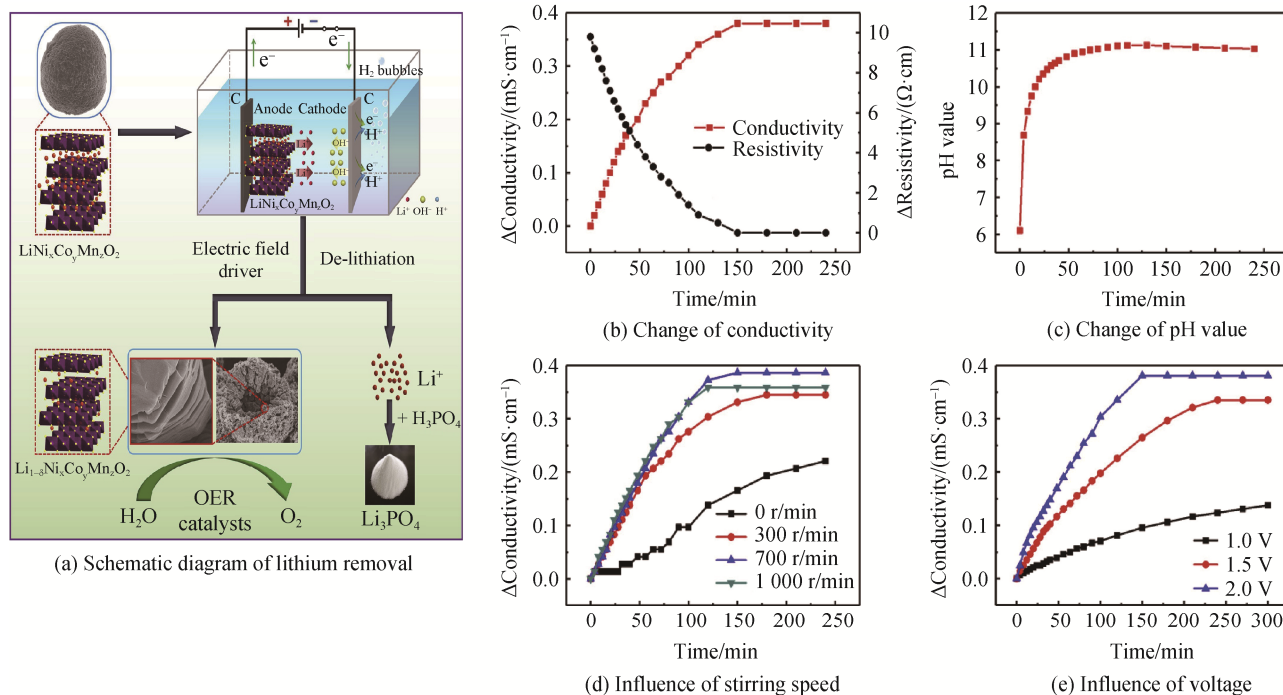
针对传统锂电回收方法回收效率低和在回收过程中面临的技术局限性, 科学工作者提出了基于锂捕获电极和锂离子电池原理的电化学锂回收方法。电化学法不需要使用化学试剂来分离金属离子, 而是通过电场使锂离子发生定向迁移, 减少了水的消耗和化学废物的产生, 有效解决了传统锂回收方法的弊端。

图 4 生物-电动冶金机理^[50]Fig. 4 Bio electro metallurgical mechanism^[50]

2.1 电极-电场驱动法

电极-电场驱动法是在外加电场条件下驱动离子在电极之间发生定向迁移,使目标离子富集,再经沉淀、络合回收得到锂离子。该方法具有锂选择性高、反应时间短、能耗低等优点,是一种较有前景的锂回收方法。Lv 等^[51]研究出一种电场驱动从废旧电极材料中回收锂的方法。以电极材料($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$)为研究对象,在外加电场诱导下,

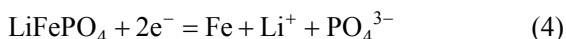
电极材料中的 Li^+ 被萃取溶解到水溶液中。同时,阴极水解产生 OH^- 和 H^+ , OH^- 与萃取出来的 Li^+ 反应生成 LiOH , H^+ 从外部电路获得电子产生 H_2 。Li 以 Li_3PO_4 沉淀的形式回收,产生的 H_2 被储存下来。最终,在电压为 2 V 搅拌速率 700 r/min 时, Li 回收效率为 91.37%, 同时发现萃取回收 1 mol 的 Li 可产生 0.5 mol 的 H_2 , 实现了脱锂与产氢同时进行的高效性。电场驱动如图 5 所示。

图 5 电极-电场驱动锂的分离回收^[51]Fig. 5 Separation and recovery of lithium driven by electrode electric field^[51]

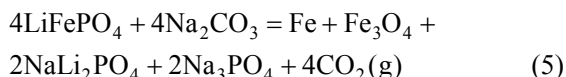
电极-电场驱动法具有对锂高选择性、回收速率快的优点, 电极的选择及设计是制约该法应用的关键因素。研究发现, 锂锰氧化物(LMO)是良好的锂回收电极, Lee 等^[52]提出以 LMO 和银作为电极的电场驱动回收系统, 但银价格昂贵并且在回收过程中易被溶解, 造成贵金属浪费。为了解决电极的溶解问题, Jang 等^[53]以 LMO 为锂回收电极、活性炭(AC)作对电极进行废锂回收实验, 探究了电流和反应时间对金属离子回收效率的影响。结果表明, 在电场中 Li^+ 逐渐嵌入 LMO 晶格中, 实现锂的分离回收, 回收能力由大到小依次为: Li、Ni、Na、Co、Mn、Al、Cu、Mg、Ca、Fe, 当电流密度为 0.2 A/g 时, 锂回收效率为 70%。二次锂回收实验表明, Li 回收效率提高至 90.4%。

电极-电场驱动法中, 电解液的性质也是影响锂电回收的重要指标, 因此, 研究者对电解液的性质进行了系统的研究。如 Zhang 等^[54]研究了 Na_2CO_3 - K_2CO_3 熔盐双电极电解系统, 以 LiFePO_4 为研究对象, 通过电能驱动在电极发生氧化还原反应, LiFePO_4 在阴极被还原为 Fe, 而在阳极被氧化为 Fe_3O_4 , 同时 Li^+ 在直流电作用下从原始结构中脱出释放到熔融盐中。由于 Fe 和 Fe_3O_4 是固体, Li^+ 可以很好的被分离出, 得到纯态 Li_3PO_4 。同时从电流分布中可以看出, 电解电压在 18 min 后明显减小, 说明电化学反应速度快。最终, 通过熔融盐电解 Li 的回收率达 95.2%。双电极熔融盐电解法效率更高, 能耗仅为普通电解法的 1/4, 为绿色回收废旧 LiBs 提供了一种可行的技术方案, 可最大限度地减少二次浪费和能源消耗。双 LiFePO_4 电极的反应式如下:

阴极反应:



阳极反应:



电极-电场驱动法利用电能驱动调节金属离子的氧化状态, 通过电解发生氧化还原反应, 反应过程便捷、对金属回收率高, 并且能够有效避免副产物生成。但通常对废锂原料要求严格需要为单一体系, 不适合用于含有复杂物相的混合物料, 而且对电极上存在的副反应会产生相应能耗。同时由于电解反应的特殊性, 通常只有一半的电解能耗用于金属分离, 其另一半则用于平衡电解池中的电荷。因此, 为进一步发展电场驱动的优势, 研究者提出将膜分离技术与电场相结合, 组成膜-电渗析系统, 以

提高锂回收效率和降低系统能耗。

2.2 膜-电渗析法

膜-电渗析是在电位差的作用下, 带有不同电荷的离子选择性透过膜的过程。膜-电渗析比溶剂萃取、选择性沉淀等方法具有能耗低、有害废物少、可循环使用等优点, 是一种具有发展前景的膜分离技术, 被广泛应用于生物溶液的净化以及从卤水中提取锂等领域^[55]。电渗析过程中最重要的组成部分是离子交换膜, 通过阴、阳离子膜选择性分离离子, 在外加电场作用下, 阴离子向阳极移动, 阳离子向阴极移动, 实现离子的富集。目前, 青海锂业有限公司采用膜-电渗析工艺成功实现了青海东台吉乃尔盐湖卤水提锂, 解决了高 $m(\text{Mg})/m(\text{Li})$ 比分离的技术难题, 与其他提锂方法(吸附、萃取、煅烧)相比, 膜法具有易操作、低能耗、产品纯度高(99.6%碳酸锂)的特点, 体现了膜-电渗析法在锂提取工业上巨大的应用价值^[55–56]。

膜-电渗析在废旧 LiBs 的回收研究方面, Wu 等^[57]使用浸渍疏水性离子液体 1-(3-氨基丙基)-3-甲基咪唑双酰亚胺([MimAP][Tf₂N])接枝到聚酰胺(PA)表面形成有机纳米聚合膜, 在外加电压条件下, 从含有 Li、Na、Co 和 Ni 的废锂溶液中选择性分离 Li, 研究了疏水性离子液体的物理化学性质对提锂效果的影响, 最终锂回收率达到 95.3%。Iizuka 等^[58]采用螯合双极膜电渗析系统, 成功地从废旧 LiBs 中得到高纯度 Li, 基于 EDTA 对不同离子络合的差异性, Co^{2+} 被螯合形成二价阴离子 CoY^{2-} , Li^+ 仍以阳离子形式存在, 在电场驱动下阴阳离子发生不同位置的迁移。同时, 利用膜层对锂离子的选择透过性, 锂产物纯度超过了 98%。

虽然科学工作者对有机聚合物膜材料进行了大量的研究, 在新材料的合成方面得到了具有高锂选择性的结构, 但在聚合物膜提锂过程中存在膜易溶损、耐化学性差的问题, 仍需进一步研究加以克服^[59–61]。相比于有机聚合物膜, 无机陶瓷膜具有化学性质稳定、抗酸碱、溶损低、材料环保等优点, 得到了科学界的广泛关注。如 Guyot 等^[62]采用无机陶瓷膜-电渗析技术从废 LiBs 中选择性提取锂, 采用锂金属氧化物(LiCoO_2 、 LiMn_2O_4)构建了 100 μm 厚的无机陶瓷膜, 以多孔陶瓷为支撑体, 通过嵌入反应导致锂转移, 最终选择性回收了 97% 的锂。Ounissi 等^[63]为了克服陶瓷膜的高刚性问题, 将锂离子导电玻璃陶瓷(LICGC)掺入延展性好的柔性共聚阴离子交换膜中制备复合膜材料 LCM5, 膜渗透通

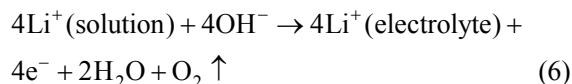
量可达 $7.65 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, Li^+/Na^+ 和 Li^+/K^+ 的选择性分别为 278 和 364。近年来废旧锂离子电池(LiBs)的大规模报废, 其高效、节能、环保型回收问题已经成为中国亟需解决的技术难题。绿色、低能耗的无机陶瓷膜在 LiBs 提锂中具有广泛的应用前景, 已经成为锂提取过程新型膜材料研发的重点方向。

研究表明, NASICON 型化合物、LISICON 型固溶体、钙钛矿型化合物、石榴石型化合物由于空间结构的特殊性, 在锂离子的导电性和选择性上体现了良好的性能, 已经作为超锂离子导体材料广泛用于 LiBs 的电解质中^[64-67]。为实现膜-电渗析在锂电回收领域的创新, 研究者对超离子导体材料进行研究, 发现超锂离子导体具有优异的电化学性能、稳定性好、安全性高等优点, 在低于其熔点的温度下, 在流动离子亚晶格中表现出高锂离子扩散效率。因此, 针对超锂离子导体无机材料的功能开发, 将其制备成纳米陶瓷膜, 利用其对锂离子的高选择性和高电导率特性, 可实现锂的提取。

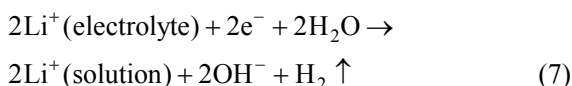
Sasaki 等^[68]将具有高电导率、高渗透性的超锂离子导体材料 LLTO 制备成一层致密的陶瓷膜, 在电场驱动下, Li^+ 透过陶瓷膜, 由于膜只允许 Li^+ 透过, 其他离子将被截留, 从而实现废旧 LiBs 中 Li

的回收, 实现了陶瓷基复合膜材料应用锂电回收的重大突破。通过研究发现在 2.00 V 以下的电压范围内, 电流效率保持在 100%, LLTO 电解质中不发生电子传导, 锂离子的传输率为 100%, 而且在一次电极和二次电极上有 O_2 和 H_2 的生成。锂离子的转移方程如式(6)和式(7), 过程如图 6 所示。

阳极:



阴极:



日本原子能研究开发机构(JAEA)开发出使用类 NASICON 型化合物磷酸钛铝锂($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$)作为分离膜从海水中分离锂的技术。磷酸钛铝锂(LATP)结晶在 R3c 空间群菱形晶格中, 特征结构为氧多面体结构, 由磷-氧四面体和钛-氧八面体组成三维网络结构。由于结构中的 Al^{3+} 取代了其位置上的 Ti^{4+} , 使得三维骨架结构增大, 离子迁移率增加, 可迁移离子浓度提高, 增大了烧结体的致密性, 从而使晶界锂离子浓度增加, 为锂离子提供迁移通道^[69]。

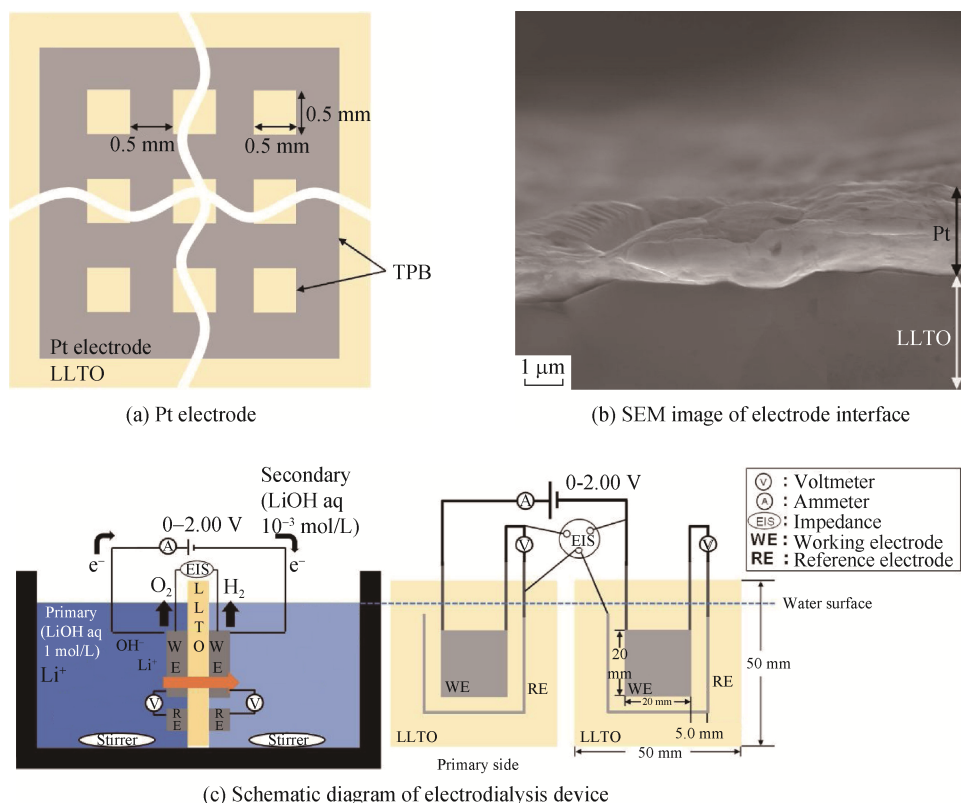


图 6 超锂离子导体膜-电渗析系统分离锂^[68]

Fig. 6 Separation of lithium by ultra Lithium ion conductor membrane electro dialysis system^[68]

同时, Pfalzgraf D 等^[70]研究了 Li^+ 在其空间结构的迁移过程, 发现 LATP 的锂迁移机制沿着 M1 和 M2 位点路径发生变化。在低 Li^+ 浓度下, Li^+ 以 M2 位点作为过渡状态, 从占据的 M1 位置过渡到空置位点, 实现锂离子迁移。在高 Li^+ 浓度下, 一对占有 M1 点位的 Li, 其中 1 个 Li 占据之前空置的 M1 位点, 另一个 Li 占据 2 个相对的 M1/2 位点, 形成稳定的 M1/2 对构型实现 Li^+ 转移。研究表明, 这种迁移过程可以有效地降低结构网络的维数, 提高锂离子

迁移速率。锂离子迁移机制如图 7 所示。

鉴于无机陶瓷膜在锂离子分离中体现出的独特性能, 对具有高锂选择性的无机陶瓷材料磷酸钛铝锂(LATP)进行了系统研究, 根据超离子材料对锂的高选择性, 将 LATP 制备成无机纳米陶瓷膜, 并与电渗析系统结合, 用于废旧锂电中锂的回收。以疏松多孔的氧化铝为基体, 采用热化学法镀膜工艺将 LATP 附着在氧化铝基体上, 根据电池原理, 设计用于锂电回收的电渗析系统。分离过程如图 8 所示。

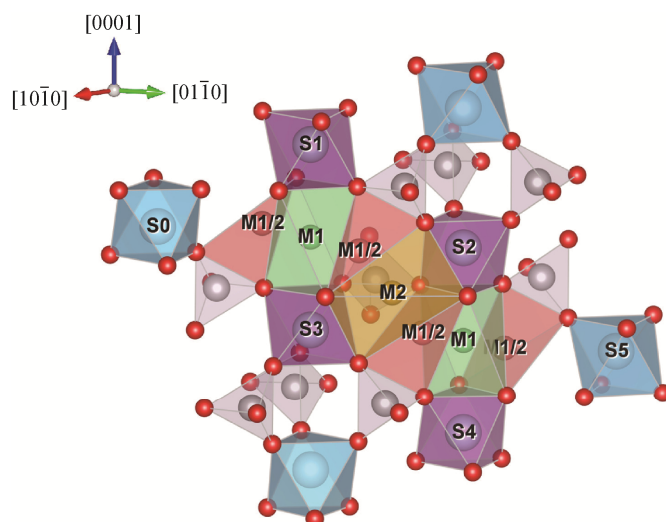


图 7 锂离子迁移示意图^[70]

Fig. 7 Schematic diagram of lithium ion migration^[70]

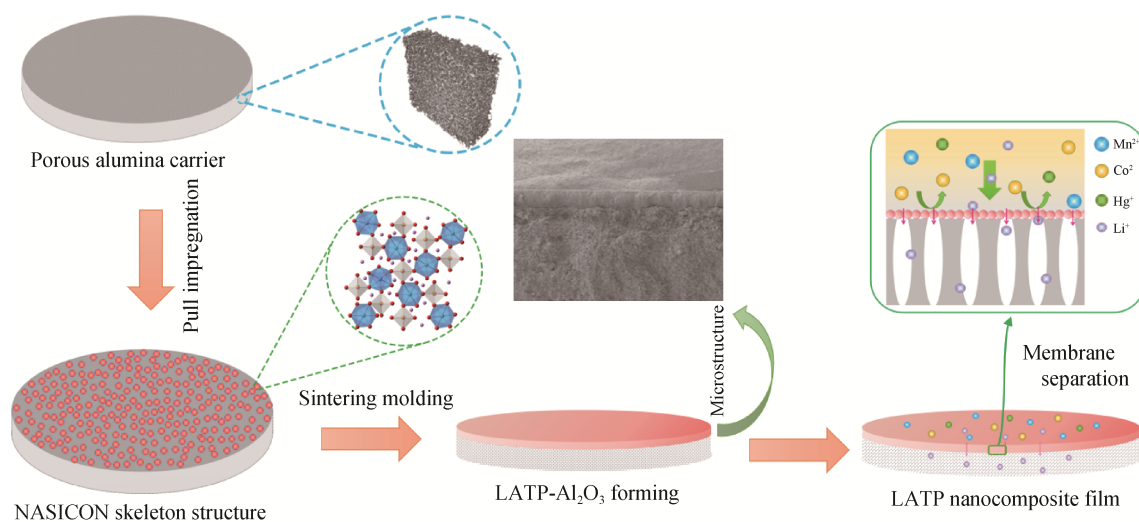


图 8 LATP 成膜及分离示意图

Fig. 8 Schematic diagram of LATP film formation and separation

实验表明, 该无机纳米复合膜电导率可达 $3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 在外加电场作用下, 锂离子可从废锂溶液中定向迁移至陶瓷膜结构中, 而其余阳离子被选择性阻隔在膜外, 电场驱动锂离子透过陶瓷膜材料, 锂离子在富集液中逐渐富集。无机陶瓷膜具有

较高的锂渗透速率, 制备成陶瓷膜可实现锂离子和其他干扰离子之间的有效分离, 其未引入有机杂质和其他影响离子纯度的物质, 具有清洁、环境友好的特征。

膜-电渗析系统能够通过稀释电解质降低电解

质阻抗,提高锂离子通量,减小能耗,是一种经济友好型锂回收的方法。膜-电渗析系统的成功应用将为锂回收行业带来新的技术革命,促进锂回收行业的发展。鉴于锂电回收面临的技术问题,以及陶瓷复合膜材料在锂分离中表现出的重大应用价值,以电导率高的超锂离子导体材料为基础,制备成无机陶瓷复合膜应用于锂离子电池回收,具有锂选择性高、锂离子扩散速率快,能量消耗低,使用无污染、操作步骤少等优点。现阶段对无机陶瓷膜的研究均为单一的高锂离子导电性材料压制成膜,膜分离过程为确保锂离子的通量达到高效分离的目的,膜厚度、膜孔径的控制成为制约无机陶瓷材料在膜分离领域的应用。相信在研究者的深入研究中,陶瓷膜-电渗析技术将成为新时代锂电回收的创新型技术。

3 总结与展望

随着新能源汽车的迅速发展,退役 LiBs 电池的处理成为新能源汽车产业迫在眉睫的发展难题。在“双碳”目标的推动下, LiBs 电池回收利用成为完善锂产业链过程必不可少的重要环节。LiBs 的回收再利用虽然面临着诸多困难,但同时也面临前所未有的机遇与挑战。目前,回收成本、技术等问题限制了废旧 LiBs 的回收,且处理不当的废电解液也会造成资源浪费及环境污染。从 LiBs 中回收有价金属锂不仅能够实现资源的循环利用,而且可以缓解锂资源开采面临的巨大压力。尽管越来越多的研究集中于锂电回收,但大多数研究仍停留在实验室研究规模。因此,为应对全球能源问题,发展绿色新能源,促进锂产业链的技术革新,优化锂产业链的结构,对于经济可行、环境友好和可持续的锂电回收工艺的研究成为科学研究的热点。

火法冶金工艺因其反应时间短、生产效率高、易于扩大规模,成为工业上常用的方法。但能耗高,锂常在渣相中损失,废气和粉尘处理困难等问题,限制其应用范围。尽管机械活化法、超声辅助等方式具有缩短工艺流程、降低能耗的作用,但将其应用于实际工艺仍需验证其可行性。湿法冶金工艺虽然具有污染物的排放量少、操作温度低、能耗小、回收率高的优点,但工业化进程回收过程长、成本高、溶剂损失严重。生物浸出技术能耗低、绿色环保、效益高,但存在反应周期长、动力学缓慢、微生物培养困难等问题,目前以实验室研究为主,能否在工业规模上实施仍面临严峻的挑战。

电化学法提锂因其能耗低、经济可行、绿色环保等优点,得到研究者的广泛关注。电极、电解质对提锂体系起到决定性作用,是电化学工业化应用的主要技术问题。此外,电极的经济性和循环性也是必须考虑的技术参数。电化学提锂作为一种选择性提锂新技术还存在诸多不足,将膜法与电化学相结合的膜-电渗析技术具有易操作、低能耗、产品纯度高等诸多优点,已经在盐湖卤水提锂中得到了工业化应用,是锂电回收具前景的绿色环保型新技术。鉴于目前使用的有机膜存在堵塞、溶损等问题,化学结构稳定、环境友好的无机陶瓷膜将是未来膜-电渗析法回收锂研究的主要方向。

参考文献:

- [1] YOSHINO A. Development of the lithium-ion battery and recent technological trends[J]. *Lithium-Ion Batteries*, 2014, 1: 1–20.
- [2] HAWKINS T R, GAUSEN O M, STREMMAN A H. Environmental impacts of hybrid and electric vehicles—a review[J]. *Int J Life Cycle ASS*, 2012, 17(8): 997–1014.
- [3] ZHOU L F, YANG D, DU T, et al. The current process for the recycling of spent lithium-ion batteries[J]. *Front Chem*, 2020, 8(3): 578044.
- [4] HAMMOND G P, HAZELDINE T. Indicative energy technology assessment of advanced rechargeable batteries[J]. *Appl Energ*, 2015, 138(15): 559–571.
- [5] 刘亚飞, 陈彦彬. 锂离子电池正极材料标准解读[J]. *储能科学与技术*, 2018, 7(2): 314–326.
LIU Yafei, CHEN Yanbin. *Energy Storage Sci Technol(in Chinese)*, 2018, 7 (2): 314–326.
- [6] 崔保艳, 许建中. 锂电池回收利用研究[J]. *电气技术*, 2015, 11(2): 139–140.
CUI Baoyan, XU Jianzhong. *Electr Eng(in Chinese)*, 2015, 11(2): 139–140.
- [7] REDDY M V, MAUGER A, JULIEN C M, et al. Brief history of early lithium-battery development[J]. *Materials*, 2020, 13(8): 1884–1893.
- [8] JI Y, JAFVERT C T, ZHAO F. Recovery of cathode materials from spent lithium-ion batteries using eutectic system of lithium compounds[J]. *Resour Conserv Recy*, 2021, 170(72): 105551.
- [9] KIM S, BANG J, YOO J, et al. A comprehensive review on the pretreatment process in lithium-ion battery recycling[J]. *J Clean Prod*, 2021, 294(524): 126329.
- [10] 任海. 中国新能源汽车用锂电池产业现状及发展趋势[J]. *当代化工研究*, 2021, (6): 14–15.
REN Hai. *Mod Chem Res(in Chinese)*, 2021, (6): 14–15.
- [11] LIU Y T, ZHANG R H, WANG J, et al. Current and future lithium-ion battery manufacturing[J]. *iScience*, 2021, 24(4): 102332.
- [12] LIU C W, LIN J, CAO H B, et al. Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review[J]. *J Cleaner Prod*, 2019, 228(1): 801–813.
- [13] ZENG X L, LI J H, SINGH N. Recycling of spent lithium-ion battery: A Critical Review[J]. *Crit Rev Env Sci Tec*, 2014, 44(10): 1129–1165.
- [14] GALUSHKIN N E, YAZVINSKAYA N N, GALUSHKIN D N. A critical study of using the peukert equation and its generalizations for

- determining the remaining capacity of lithium-ion batteries[J]. Appl Sci, 2020, 10(16): 5518.
- [15] WANG F, ZHANG T, HE Y Q, et al. Recovery of valuable materials from spent lithium-ion batteries by mechanical separation and thermal treatment[J]. J Clean Prod, 2018, 185: 646–652.
- [16] LIU K, LIU L L, TAN Q Y, et al. Selective extraction of lithium from a spent lithium iron phosphate battery by mechanochemical solid-phase oxidation[J]. Green Chem, 2021, 23(3): 1344–1352.
- [17] OJANEN S, LUNDSTROM M, SANTASALO-AARNIO A, et al. Challenging the concept of electrochemical discharge using salt solutions for lithium-ion batteries recycling[J]. Waste Manage, 2018, 76: 242–249.
- [18] NIE H H, XU L, SONG D W, et al. LiCoO₂: Recycling from spent batteries and regeneration with solid state synthesis[J]. Green Chem, 2015, 17(2): 1276–1280.
- [19] ASSEFI M, MAROUFI S, YAMAUCHI Y, et al. Pyrometallurgical recycling of Li-ion, Ni–Cd and Ni–MH batteries: A minireview[J]. Curr Opin Green Sust Chem, 2020, 24: 26–31.
- [20] OR T, GOURLEY S W D, KALIYAPPAN K, et al. Recycling of mixed cathode lithium-ion batteries for electric vehicles: Current status and future outlook[J]. Carbon Energy, 2020, 2(1): 6–43.
- [21] FOUAD O A, FARGHALY F I, BAHGAT M. A novel approach for synthesis of nanocrystalline γ -LiAlO₂ from spent lithium-ion batteries[J]. J Anal Appl Pyrol, 2007, 78(1): 65–69.
- [22] LI J, WANG G X, XU Z M. Environmentally-friendly oxygen-free roasting/wet magnetic separation technology for in situ recycling cobalt, lithium carbonate and graphite from spent LiCoO₂/graphite lithium batteries[J]. J Hazard Mater, 2016, 302: 97–104.
- [23] XIAO J F, LI J, XU Z M. Novel approach for *in situ* recovery of lithium carbonate from spent lithium-ion batteries using vacuum metallurgy[J]. Environ Sci Technol, 2017, 51(20): 11960–11966.
- [24] WINDISCH-KERN S, HOLZER A, PONAK C, et al. Pyrometallurgical lithium-ion-battery recycling: Approach to limiting lithium slagging with the induRed reactor concept[J]. Processes, 2021, 9(1): 84.
- [25] 邓超群, 王海北, 周起帆, 等. 废旧锂离子电池中有价金属回收研究现状[J]. 矿冶, 2021, 30(5): 109–118.
DENG Chaoqun, WANG Haibei, ZHOU Qifan, et al. Min Metall (in Chinese), 2021, 30(5): 109–118.
- [26] 徐平, 张西华, 马恩, 等. 退役锂离子电池碳/硫协同选择性提锂技术[J]. 化学学报, 2021, 79(8): 1073–1081.
XU Ping, ZHANG Xihua, MA En, et al. Acta Chem Sinica (in Chinese), 2021, 79(8): 1073–1081.
- [27] MAO J K, LI J, XU Z M. Coupling reactions and collapsing model in the roasting process of recycling metals from LiCoO₂ batteries[J]. J Clean Prod, 2018, 205: 923–929.
- [28] 黎华玲, 陈永珍, 宋文吉, 等. 湿法回收退役三元锂离子电池中有价金属的研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(2): 921–932.
LI Hualing, CHEN Yongzhen, SONG Wenji, et al. Chem Ind Eng Prog (in Chinese), 2019, 38(2): 921–932.
- [29] ZENG X L, LI J H, SHEN B Y. Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid[J]. J Hazard Mater, 2015, 295: 112–118.
- [30] PINNA E G, RUIZ M C, OJEDA M W, et al. Cathodes of spent Li-ion batteries: Dissolution with phosphoric acid and recovery of lithium and cobalt from leach liquors[J]. Hydrometall, 2016, 167: 66–71.
- [31] YANG Y, HUANG G Y, XIE M, et al. Synthesis and performance of spherical LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O₂ regenerated from nickel and cobalt scraps[J]. Hydrometall, 2016, 165(Part 2): 358–369.
- [32] NAN J M, HAN D M, ZUO X X. Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction[J]. J Power Sources, 2005, 152: 278–284.
- [33] ZHU S G, HE W Z, LI G M, et al. Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation[J]. T Nonferr Metal So C, 2012, 22(9): 2274–2281.
- [34] JHA M K, KUMARI A, JHA A K, et al. Recovery of lithium and cobalt from waste lithium-ion batteries of mobile phone[J]. Waste Manage, 2013, 33(9): 1890–1897.
- [35] PRANOLO Y, ZHANG W, CHENG C Y. Recovery of metals from spent lithium-ion battery leach solutions with a mixed solvent extractant system[J]. Hydrometall, 2010, 102(1–4): 37–42.
- [36] WAENGWANN P, EKASNGSRI T. Recovery of Lithium from Simulated Secondary Resources (Li₂CO₃) through Solvent Extraction[J]. Sustainability, 2020, 12(17): 7179.
- [37] ZHANG L C, LI L J, RUI H M, et al. Lithium recovery from effluent of spent lithium battery recycling process using solvent extraction [J]. J Hazard Mater, 2020, 398: 122840.
- [38] SONG Y F, HE L H, ZHAO Z W, et al. Separation and recovery of lithium from Li₃PO₄ leaching liquor using solvent extraction with saponified D2EHPA[J]. Sep Purif Technol, 2019, 229: 115823.
- [39] 赵天瑜, 宋云峰, 李永立, 等. 萃取法从废旧锂离子电池正极材料浸出液中提取锂[J]. 有色金属科学与工程, 2019, 10(1): 49–53.
ZHAO Tianyun, SONG Yunfeng, LI Yongli, et al. Nonferr Metals Sci Eng(in Chinese), 2019, 10(1): 49–53.
- [40] YANG Y, XU S M, HE Y H. Lithium recycling and cathode material regeneration from acid leach liquor of spent lithium-ion battery *via* facile co-extraction and co-precipitation processes[J]. Waste Manage, 2017, 64: 219–227.
- [41] LI L, FAN E S, GUAN Y B, et al. Sustainable recovery of cathode materials from spent lithium-ion batteries using lactic acid leaching system[J]. Acs Sustain Chem Eng, 2017, 5(6): 77–86.
- [42] ESMAEILI M, RASTEGAR S O, BEIGZADEH R, et al. Ultrasound-assisted leaching of spent lithium-ion batteries by natural organic acids and H₂O₂[J]. Chemosphere, 2020, 254: 126670.
- [43] WATLING H R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides-A review[J]. Hydrometall, 2006, 84(1/2): 81–108.
- [44] HARTONO M, ASTRAYUDHA M A, PETRUS H, et al. Lithium recovery of spent lithium-ion battery using bioleaching from local sources microorganism[J]. Rasayan J Chem, 2017, 10(3): 897–903.
- [45] REN W X, LI P J, Geng Y, et al. Biological leaching of heavy metals from a contaminated soil by *Aspergillus niger*[J]. J Hazard Mater, 2009, 167(1–3): 164–169.
- [46] 辛亚云. 废旧锂离子电池中有价金属离子的生物淋滤及其机理研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
XIN Yayun. Bioleaching of valuable metal ions from waste lithium ion batteries and its mechanism(in Chinese, dissertation); Beijing: Beijing University of technology, 2016.
- [47] HOREH N B, MOUSAVI S M, SHOJAOSADATI S A. Bioleaching of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries using *Aspergillus niger*[J]. J Power Sour, 2016, 320: 257–266.
- [48] DOLKER T, PANT D. Chemical-biological hybrid systems for the metal recovery from waste lithium-ion battery[J]. J Environ Manage, 2019, 248: 109270.

- [49] HARTONO M, ASTRAYUDHA M A, PETRUS H, et al. Lithium recovery of spent lithium-ion battery using bioleaching from local sources microorganism[J]. *Rasay J Chem*, 2017, 10(3): 897–903.
- [50] BRAR K K, MAGDOULI S, ETTEIEB S, et al. Integrated bioleaching-electrometallurgy for copper recovery-a critical review[J]. *J Clean Prod*, 2021, 291: 125257.
- [51] LV H, HUANG H J, HUANG C, et al. Electric field driven de-lithiation: A strategy towards comprehensive and efficient recycling of electrode materials from spent lithium-ion batteries[J]. *Appl Catal B*, 2021, 283: 119634.
- [52] LEE J, YU S H, KIM C, et al. Highly selective lithium recovery from brine using a λ - MnO_2 -Ag battery[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15(20): 7690.
- [53] JANG Y J, HOU C H, PARK S, et al. Direct electrochemical lithium recovery from acidic lithium-ion battery leachate using intercalation electrodes[J]. *Resour Conserv Recy*, 2021, 175(3): 105837.
- [54] ZHANG B L, QU X, QU J K, et al. A paired electrolysis approach for recycling spent lithium iron phosphate batteries in an undivided molten salt cell[J]. *Green Chem*, 2020, 22(24): 8633–8641.
- [55] 马培华, 邓小川, 温现民. 从盐湖卤水中分离镁和浓缩锂的方法[P]. CN Patent, CN1626443A, 2005–06–15.
MA Peihua, DENG Xiaochuan, WEN Xianmin. Method for separating magnesium and concentrating lithium from salt lake brine[P]. CN Patent, CN1626443A, 2005–06–15.
- [56] 张海珍, 丁浩, 许振良. 面向盐湖卤水和海水的锂资源膜法提锂现状与进展[J]. *水处理技术*, 2017(12): 6–12.
ZHANG Haizhen, DING Hao, XU Zhenliang. Technol Water Treat(in Chinese), 2017(12): 6–12.
- [57] WU H H, LIN Y K, FENG W Y, et al. A novel nanofiltration membrane with $[\text{MimAP}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ionic liquid for utilization of lithium from brines with high $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ ratio[J]. *J Mem Sci*, 2020, 603: 117997.
- [58] IIZUKA A, YAMASHITA Y, NAGASAWA H, et al. Separation of lithium and cobalt from waste lithium-ion batteries via bipolar membrane electrodialysis coupled with chelation[J]. *Sep Purif Technol*, 2013, 113: 33–41.
- [59] XING L X, SONG J F, LI Z S, et al. Solvent stable nanoporous poly(ethylene-co-vinyl alcohol) barrier membranes for liquid-liquid extraction of lithium from a salt lake brine[J]. *J Mem Sci*, 2016, 520: 596–606.
- [60] CUI L, JIANG K, WANG J F, et al. Role of ionic liquids in the efficient transfer of lithium by cyanex 923 in solvent extraction system[J]. *AIChE J*, 2019, 65(15): 16606.
- [61] SONG J F, LI X M, ZHANG Y Y, et al. Hydrophilic nanoporous ion-exchange membranes as a stabilizing barrier for liquid-liquid membrane extraction of lithium ions[J]. *J Mem Sci*, 2014, 471: 372–380.
- [62] GUYOT E, SEGHIR S, DILIBERTO S, et al. Lithium recovery by electrochemical transfer junction based on intercalation host matrix[J]. *Electrochem Commun*, 2012, 23(1): 29–32.
- [63] OUNISSI T, DAMMAK L, LARCHET C, et al. Novel lithium selective composite membranes: synthesis, characterization and validation tests in dialysis[J]. *J Mater Sci*, 2020, 55(34): 1–18.
- [64] SAFFIRIO S, FALCO M, APPETECCHI G B, et al. $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.4}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ promising NASICON-structured glass-ceramic electrolyte for all-solid-state Li-based batteries: Unravelling the effect of diboron trioxide[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(3): 1023–1032.
- [65] HOGREFE K, MINAFRA N, ZEIER W G, et al. Tracking ions the direct way: Long-range Li^+ dynamics in the thio-lisicon family Li_4MCh_4 ($\text{M}=\text{Sn}, \text{Ge}$; $\text{Ch}=\text{S}, \text{Se}$) as probed by 7Li NMR relaxometry and 7Li spin-alignment echo NMR[J]. *J Phys Chem C*, 2021, 125(4): 2306–2317.
- [66] ZHAO G W, SUZUKI K, HIRAYAMA M, et al. Syntheses and characterization of novel perovskite-type LaScO_3 -based lithium ionic conductors[J]. *Molecules*, 2021, 26(2): 299.
- [67] OHNO T, PADARTI J K, HAYASHI Y, et al. Molecular design effects of alkoxide-derived precursor solution on low-temperature crystallization of cubic garnet type Li ion conductor[J]. *Mater Lett*, 2021, 283(6): 128747.
- [68] SASAKI K, HIRAKA R, TAKAHASHI H, et al. Energy balance of lithium recovery by electrodialysis using $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.29}\text{TiO}_3$ electrolyte[J]. *Fusion Eng Des*, 2021, 170: 112500.
- [69] LU X J, WANG R, ZHANG F, et al. The influence of phosphorous source on the properties of NASICON lithium-ion conductor $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Solid State Ionics*, 2020, 354: 115417.
- [70] PFALZGRAF D, MUTTER D, URBAN D F. Atomistic analysis of Li migration in $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) solid electrolytes[J]. *Solid State Ionics*, 2021, 359: 115521.