

马来波,路绍琰,武海虹,等. 电化学法海水提锂研究进展[J]. 盐湖研究, 2024, 32(6): 115-124.

Ma L B, Lu S Y, Wu H H, et al. Progress in electrochemical extraction of lithium from seawater[J]. Journal of Salt Lake Research, 2024, 32(6): 115-124.

DOI: 10.3724/j.yhyj.2024036

CSTR: 32273.14.j.yhyj.2024036

电化学法海水提锂研究进展

马来波*, 路绍琰, 武海虹, 孙康瑞, 骆碧君, 王亮, 王玉琪, 张琦, 黄西平

(自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192)

摘要:海洋中锂资源的提取利用对于保障我国资源安全有重要的战略意义,相较于其他海水提锂方法,电化学法提锂的最大优势是具备更快速且可控的提锂速率,电化学法提锂在海水提锂领域具有很好的应用前景。目前研究的热点是活性电极提锂(LiFePO₄电极、LiMn₂O₄电极)和固态电解质膜提锂,文章对电化学法提锂的研究进展进行了综述,并对海水提锂的前景进行了展望。

关键词:海水提锂;电化学法;活性电极提锂;固态电解质膜

中图分类号: TM912; TQ131.11

文献标志码: A

文章编号: 1008-858X(2024)06-0115-10

海洋中含有2300亿t锂,如此庞大的海水锂资源足以为锂电池的发展和應用提供取之不尽用之不竭的锂资源。目前国内外提锂以锂矿石和盐湖卤水为主,但陆地锂资源很难满足相关高新技术产业可持续发展的需要,海水提锂是未来锂行业发展的趋势。液态锂资源提取锂元素的技术包括直接沉淀法、萃取法、膜分离法、吸附法和电化学法等^[1-4],其中直接沉淀法、萃取法、膜分离法和以铝盐吸附剂为吸附材料的吸附法已在盐湖卤水提锂产业中得到了成功应用。但是,由于海水体系与盐湖卤水体系中离子组成的区别较大,海水提锂的难点主要在于极低的锂浓度(仅为0.17 mg/L),以及远高于盐湖卤水的镁锂比和钠锂比,因此,盐湖卤水提锂技术难以直接应用于海水提锂中。

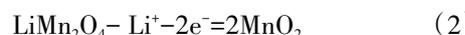
一般锂离子电池的正极材料为含锂电极,锂离子在正极材料和电解液之间的转移实现锂离子电池的充放电过程。充电时锂离子从正极材料中脱出到电解液中,而放电时锂离子从电解液中嵌入正极材料中^[5,6]。科学家们将电解液替换为含锂的原料液,将锂电池的正极材料作为提锂的电极,在电场力作用下,锂离子在溶液中迁移速度变快,能够更快速地移动到目标电极。当施加反向电压时,超过锂离子的平衡电位,使得锂离子从电极中脱出,释放到溶液

中,实现锂离子可逆嵌脱。通过电压电流的调控,可以实现溶液中锂离子的可控提取。

相较于其他海水提锂方法,电化学法提锂的最大优势是具备更快速且可控的提锂速率^[7-10]。目前研究较为集中的是活性电极提锂得到锂富集液,研究学者开发了多种电极体系。近年来有学者将商用电池中具有对锂专一高效传输特性的固态电解质与外加电场结合,开发了新型提锂专用固态电解质膜及相应电化学提锂工艺,可以从海水/模拟海水中获得高浓度锂富集液/锂金属单质。本文从活性电极提锂和固态电解质膜提锂两个方面综述相关的研究进展。

1 活性电极提锂

Kanoh^[11]在1993年首次提出了以 λ -MnO₂为电极的电化学法提取锂,通过 λ -MnO₂电极实现锂离子的嵌入和脱出,从含锂溶液中提取锂。电极 λ -MnO₂通过公式(1)的电化学反应嵌锂得到LiMn₂O₄,由于 λ -MnO₂对锂较高的选择性,溶液中大量的Li⁺被捕获,而留下Na⁺、Mg²⁺等其他杂质离子。LiMn₂O₄通过公式(2)在盐酸中脱出Li⁺,得到Li⁺的富集溶液^[12,13]。



在电化学提锂过程中,两个电极分别为工作电

收稿日期:2023-08-22;修回日期:2024-01-04

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFE0196000);中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(K-JBYWF-2022-ZT03)

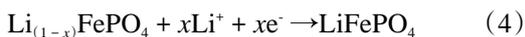
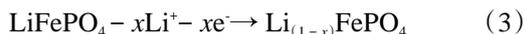
(通信)作者简介:马来波(1981-),男,博士,高级工程师,主要从事海水化学资源利用技术的研究(主要研究方向分子筛膜材料、膜应用和锂的提取)。Email: malaibo@isdmu.com.cn。

极(活性电极)和对电极。工作电极用来实现 Li^+ 的选择性嵌入/脱出,对电极用来与工作电极形成闭合回路。工作电极的活性材料一般选择对于 Li^+ 有高效选择性的材料,目前常用的活性电极材料包括 LiFePO_4 和 LiMn_2O_4 [7-10]。

1.1 LiFePO_4 电极提锂

LiFePO_4 晶体结构属于典型的橄榄石型结构 [14], 晶体骨架由 $[\text{LiO}_6]$ 八面体和 $[\text{PO}_4]$ 四面体构成,锂离子在其中具有可移动性,电子传导通过 Fe-O-Fe 进行。橄榄石型的 LiFePO_4 结构中 $[\text{LiO}_6]$ 八面体和 $[\text{FeO}_6]$ 八面体之间的 $[\text{PO}_4]$ 四面体限制了 LiFePO_4 的体积变化,使其具有良好的循环稳定性。

LiFePO_4 中 Li^+ 脱出与嵌入过程中分别如式(3)和式(4)所示。



赵中伟团队 [15,20] 采用的是“摇椅式”电极提锂。“摇椅式”电极体系是将富锂态电极 LiFePO_4 和贫锂态电极 $\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$ 组成电极体系,由阴离子交换膜将电解槽分开,电解槽两侧分别是原料液和富锂液,实现贫锂电极的嵌锂(来自原料液)和富锂电极的脱锂(进入富锂液)同时进行,提高电效率,降低了提锂过程能耗。

1.1.1 中南大学赵中伟团队 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 电极体系提锂

赵中伟团队 [16,17] 开发出 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 摇椅式电极体系(如图1),实现了氯化锂溶液的选择性提取。电解槽被阴离子选择性交换膜分隔为两个隔室,将 LiFePO_4 电极置于回收溶液(NaCl 溶液)中, FePO_4 置于原料液(含锂卤水)中。

在直流电场作用下,阳极 LiFePO_4 发生脱锂反应,阴极 FePO_4 发生嵌锂反应,反应过程如反应式(3)

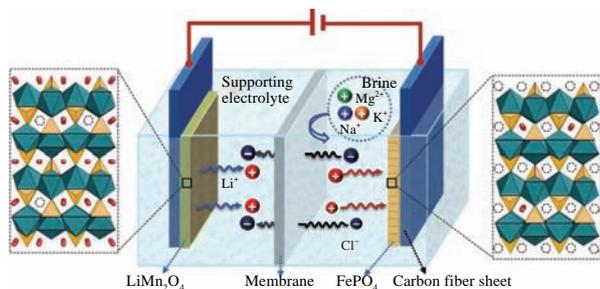


图1 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 电极体系提锂示意图 [15]

Fig. 1 Structure of the $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ electrolytic cell for lithium extraction [15]

和(4),由于中间的隔膜为阴离子选择性交换膜,因此氯离子可通过该膜,从阴极侧向阳极侧迁移,实现溶液中电荷的平衡。将两电极进行位置调换,然后重复上述过程,即可实现氯化锂的选择性提取。在纯的 LiCl 溶液中(锂离子 220 mg/L),其嵌锂量在 10 h 达到最大值 38.93 mg/g;而纯 MgCl_2 溶液中(镁离子 2 200 mg/L),其嵌锂量最高为 5 mg/g。在锂浓度为 220 mg/L 模拟卤水中(氯化锂和氯化镁)实现了 Mg/Li 从 60 降到 0.45。

1.1.2 天津科技大学邓天龙团队 LiFePO_4 电极提锂

邓天龙团队 [21,22] 开展了地热水 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 电极提锂研究 [21], 提出了 $\text{FePO}_4/\text{K}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ 电极提锂技术 [22]。 LiFePO_4 发生脱锂反应, FePO_4 发生嵌锂反应,反应过程如反应式(3)和(4)。

邓天龙等 [21] 对锂含量为 25.78 mg/L 的地热水开展了提锂研究,采用 H 型电解池,8 次循环后,锂的回收率达到 90.65%;邓天龙等 [22] 又采用 FePO_4 、 LiFePO_4 为活性电极,组成电化学性能优异的 $\text{K}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ 为对电极,对锂含量为 25.78 mg/L 的地热水提锂研究表明,6 次循环后提锂收率仅为 40%,为解决单次嵌锂量低的问题,设计了一种串联循环的泵提锂装置,见图 2。

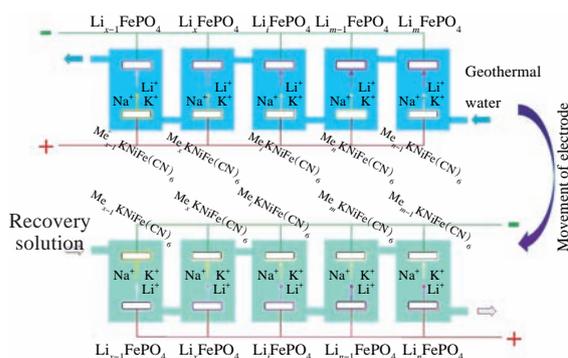


图2 多级串联的 $\text{FePO}_4/\text{K}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ 离子泵技术提锂示意图 [22]

Fig. 2 Multi-stage continuous extraction device for Li^+ recovery by the $\text{FePO}_4/\text{K}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ ion pump technique [22]

1.1.3 美国劳伦斯国家实验室 Robert Kostecki 团队 LiFePO_4 电极提锂

Robert Kostecki 团队 [23] 在 LiFePO_4 电极提锂方面也开展了研究工作。其提锂包括两个步骤,首先是海水中锂离子在阴极嵌入 FePO_4 电极,同时等量的钠离子从对向 NaFePO_4 电极释放。然后是再生过程,其中 Li_xFePO_4 ($x=1$) 作为阳极置于淡水中释放锂离子。研究人员还探索了使用不同的静态电流和时

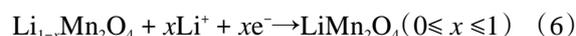
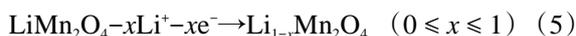
间曲线来进一步提高锂的选择性,研究表明脉冲电流也有助于保持 FePO_4 主体材料的结构稳定性。

1.1.4 韩国能源、环境、水和可持续发展研究生院 (EWS)

韩国能源、环境、水和可持续发展研究生院 Jang Wook Choi 团队^[24]用聚多巴胺改性的 LiFePO_4 活性电极提锂,实现了 Li/Na 离子选择性的 4 330 倍放大(初始溶液的 Li/Na 摩尔比=0.01,最终电极的 Li/Na 摩尔比=43.3),相比于传统的化学沉淀法提锂时间从 12—18 个月缩短到了几天甚至几个小时。

1.2 LiMn_2O_4 电极提锂 (LMO)

相较于 LiFePO_4 活性电极提锂, LiMn_2O_4 电极提锂的研究者更多。在 LiMn_2O_4 电极结构中, Li^+ 可在 Mn_2O_4 的三维网络结构中嵌入/脱出,因为 Mn 与 O 以较强的共价键构成 Mn_2O_4 立体网,但是 Li^+ 完全离子化,故 Li^+ 可直接出入晶体。而其他离子半径大于 Li^+ (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+}) 不能进入到 Mn_2O_4 的三维网络结构中(离子半径: $\text{Li}^+=76$ pm、 $\text{Mg}^{2+}=72$ pm、 $\text{Ca}^{2+}=100$ pm、 $\text{Na}^+=102$ pm、 $\text{K}^+=138$ pm)。 Mg^{2+} 的离子半径与 Li^+ 相近,但是 Mg^{2+} 的电荷数大于 Li^+ ,其水合自由能比 Li^+ 高 4 倍, Mg^{2+} 进入 Mn_2O_4 的三维网络结构中更加困难,因此 Mn_2O_4 的三维网络结构对锂离子具有更好的选择性。



LiMn_2O_4 属于典型的尖晶石结构, MnO_2 构成了三维的锂离子嵌/脱通道,相较于 LiFePO_4 具有更高的离子电导率和电子电导率。 LiMn_2O_4 实现 Li^+ 脱出与嵌入的反应过程分别如式(5)和式(6)所示,下面对不同研究团队的 LMO 电极提锂研究展开介绍。

1.2.1 新加坡技术与设计大学的 Yang yinghui 团队 LMO 电极提锂

新加坡技术与设计大学的 Yang yinghui 团队^[20]采用尖晶石相 MnO_2 作为活性电极材料开展电化学吸附/脱出锂离子研究。虽然 MnO_2 对锂表现出了极好的选择性,但是当溶液里的锂浓度下降到 7.0 mg/L 的时候,其选择性会大幅度地降低。这是因为 MnO_2 表面的锂离子在工作过程中将会被迅速地消耗殆尽,而且没有新的锂离子补充。这个问题可以通过流动电解得到解决,流动电解可以源源不断地补充锂离子。团队设计搭建了一套流体电解的装置模拟海水(锂浓度 7.0 mg/L)提锂实验,实验结果表明除

了锂离子以外,其他离子并不能被 MnO_2 吸收。团队不采用真实锂浓度海水的原因在于低浓度(0.17 mg/L)的锂会带来低的电流、大的电阻和过电位,7.0 mg/L 锂浓度的模拟海水提锂实验证明了此方法的可行性。

1.2.2 韩国地质研究院 LMO 电极提锂

韩国地质资源研究院申请了采用三维隧道结构尖晶石型锰氧化物 ($\text{H}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$) 电极提取锂的专利^[21]。专利提出的海水锂回收装置包括:锂吸附装置、锂分离装置、吸附锂移动装置和再生装置。韩国地质资源研究院研究的重点是 LMO 吸附法提取海水中的锂,涉及的电解与吸附结合的装置专利,没有给出锂的提取效率和相关数据。

1.2.3 韩国首尔国立大学 Jeyong Yoon 团队 LMO 电极提锂

电池回收厂废水中的锂含量为 1 900 mg/L、溶解的有机碳含量为 300 mg/L,韩国首尔国立大学的 Jeyong Yoon 团队^[27]采用 LMO 电极和硼掺杂金刚石电极(BDD 电极),处理电池回收厂中锂的同时分解其中的有机污染物,原理示意图如图 3。锂回收系统运行后,获得富锂溶液(阳离子中的锂含量为 98.6%,摩尔百分比),废水中的有机污染物减少了 65%。

Jeyong Yoon 团队^[28]通过使用不同的 X 射线技术在不同阶段表征 LMO,揭示了电极表面附近 Li^+ 浓度的重要性,提出增加电极/电解质界面的密度可以提高整体锂回收性能,并在实验中得到了证实。同时, Jeyong Yoon 团队^[29]还对 LMO 电极提锂进行了模拟计算, Li^+ 在 6.25×10^{-2} mA/cm² 浓度时提取的能耗为 0.56 Wh/mol。

1.2.4 天津科技大学赵晓昱团队 PPy/Al₂O₃/LMO 复合电极提锂

由于 LiMn_2O_4 材料中的锰易溶损,导致其循环稳

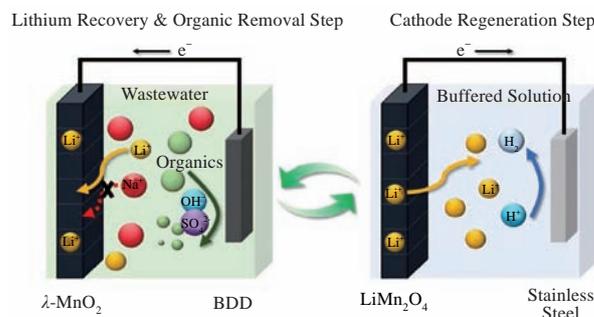


图 3 LMO/BDD 电极系统提锂、脱除有机物示意图^[27]
Fig. 3 Scheme of LMO/BDD system on lithium extraction and organic removal^[27]

定性较差。对 LMO 电极进行包覆可提升 LMO 在循环过程中的电化学性能。

天津科技大学赵晓昱团队^[30-32]以 PPy/A1₂O₃/LMO 复合电极为正极,活性炭(AC)为负极组成电极体系提锂。在两侧设置了两个通道,以确保溶液更好地流动。整个过程包括充放电两个步骤:在放电过程中,控制蠕动泵以 1 mL/min 的流速将进料液泵入装置腔体内,进行嵌锂过程,将进料液中的 Li⁺嵌入到正极材料中;在充电过程中,用蠕动泵以 1 mL/min 的流速泵入接收液,进行脱锂过程,将之前

嵌入到正极材料中的锂离子脱出到接收液中(示意图如图 4)。

进料液为模拟盐湖卤水(23.48 mmol/L Li⁺、120.83 mmol/L Mg²⁺、256.4 mmol/L Na⁺、47.83 mmol/L K⁺和 0.57 mmol/L Ca²⁺),接收液为 10 mmol/L LiCl 溶液,经过 15 次循环后,提锂量为 1.81 mmol/g。PPy/A1₂O₃改性的 LMO 在复杂的盐湖卤水中具有较高的提取效率和长期稳定性,采用的模拟卤水中锂离子浓度远高于海水,因此其在海水中的锂离子提取效果尚需验证。PPy/A1₂O₃包覆材料具有较好的电子

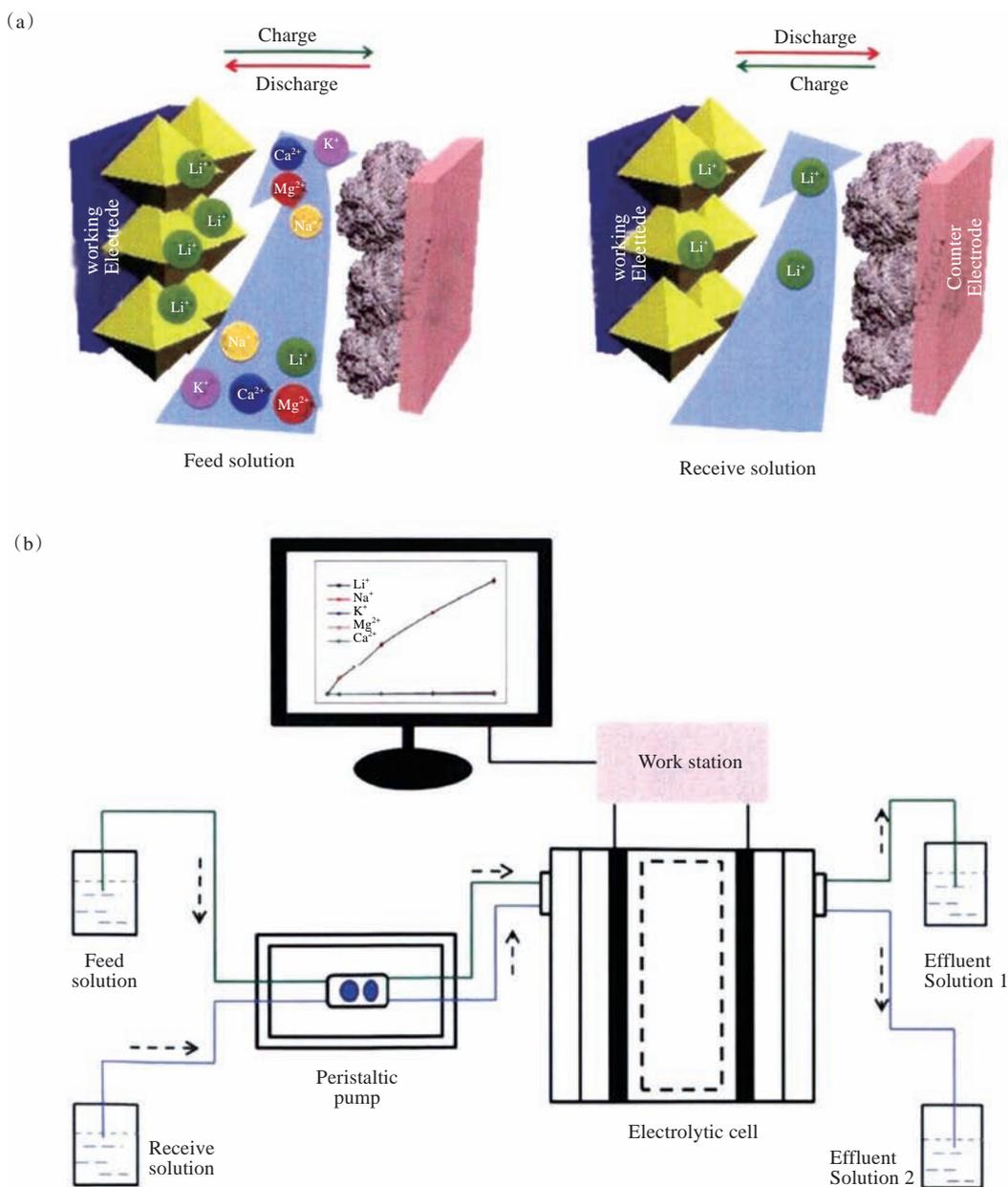


图4 (a) PPy/A1₂O₃/LMO//AC 电化学提锂示意图; (b) 多次循环提锂示意图^[32]

Fig. 4 (a) Scheme diagram of PPy/A1₂O₃/LMO//AC electrochemical lithium extraction; (b) Schematic diagram of lithium extraction for multiple cycles^[32]

导电性, Al_2O_3 层减少了材料与电解液的直接接触, 降低了锰的溶解; PPy 提供了较高的电子传输速率, 使得 PPy/ Al_2O_3 /LMO 多次循环后显示出良好的可逆性, 且 PPy/ Al_2O_3 /LMO 的放电比容量、库仑效率和倍率性能均优于改性前的 LMO。

以 LMO/MXene 为活性电极^[33], 在初始 Li/Na 比率约为 0.06 的阿塔卡玛盐湖盐水中进行了实际的锂提取试验, 在优化的电极材料结构和脉冲电场模式下, Li/Na 分离系数达到 1 020。

1.2.5 河北工业大学纪志永团队 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 电极体系提锂

纪志永团队采用的是 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 电极体系摇椅式电极提锂^[34-38]。两电极分别置于由阴离子交换膜分隔的回收室和原料室内, 通过施加正向电场, 富锂态电极进行氧化(脱锂)反应, LiMn_2O_4 阳极失电子, Mn(III)被氧化为 Mn(IV), Li^+ 从 LiMn_2O_4 电极上释放到回收液中; $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 阴极得电子, Mn(IV)被还原为 Mn(III), Li^+ 从原料液中嵌入到电极中, 贫锂态电极进行还原(嵌锂)反应, 实现脱锂与嵌锂过程的同步进行, 其阳极和阴极反应分别如式(5)和(6)所示。当两电极分别完成对应的嵌/脱过程后, 将两电极位置进行颠倒, 实现锂资源由原料液侧向回收液侧的转移。该电极体系可实现卤水/浓海水中锂的高选择性回收, 在纯的 LiCl 溶液中其提锂量达到 34.31 mg/g。纪志永团队^[39]对溶液中的杂质离子在电吸附提锂过程中的作用进行了研究, 并分析了选择性浓度极化的产生和制约因素。

纪志永团队还对 LMO 进行了相关的掺杂和改性研究^[40,41]。基于 LiMn_2O_4 材料, 通过分别掺入常规氧化石墨烯(CGO)、低缺陷氧化石墨烯(LDGO)和大片径氧化石墨烯(LGO)^[40], 不同氧化石墨烯(GO)的

掺入均有利于提升膜电极的提锂容量、提锂速率及对 Li^+ 的选择性。掺入 LGO 的膜电极表现出最优的提锂性能, 提锂容量达到 35.29 mg/g, 提锂速率达 1.044 mg/(g·min), 镁锂分离系数高达 588.30。聚吡咯(PPy)衍生的碳封装材料 $\text{LiMn}_2\text{O}_4@\text{C}/\text{N}-4$ 电极表现出比 LMO 电极更快的 Li^+ 电吸附速率、更高的锂离子选择性和更高的稳定性^[41], 碳包封起到导电层的作用, 以增强电荷和离子传输。它还提供了一个缓冲层, 以防止晶体的体积坍塌和锰的溶解。

1.2.6 澳大利亚悉尼大学的 Yuanchen 团队石墨烯包覆 LMO 电极提锂

澳大利亚悉尼大学的 Yuanchen 团队^[42]通过离子选择性还原氧化石墨烯(rGO)涂层包裹 LMO, 提高 LMO 的性能。rGO 涂覆的 LMO 在 50 次充电/放电循环中比未涂覆的 LMO 表现出更高的容量保持率, 达到 75.1%。对于 Na^+/Li^+ 摩尔比为 20000 的模拟海水提锂, 当与六氰高铁酸镍电极配对时, 涂覆 rGO 的 LMO 容量损失减少 23.13%, 锂的纯度达到 65.49%, 均优于未涂覆的 LMO 电极。其性能的提高可归因于 rGO 纳米片在电极表面对低浓度模拟海水中的阳离子 Donnan 效应和尺寸排斥效应。

Yuanchen 团队^[43]研究表明锂的提取与温度和浓度有关。在低锂浓度(<3 mmol/L)和高 Na/Li 摩尔比(>1 000)的条件下, 当温度升高时, 电化学法锂提取能力和速率可以显著增加。当模拟海水的温度为 60 °C 时, 电化学锂提取速率可以达到 36.8 mg/(g·d)。

1.2.7 北京科技大学项项团队聚多巴胺包封 LMO 电极提锂

为提高 LMO 电极的稳定性和提锂性能, 项项团队^[44]采用聚多巴胺包封的 LMO 核壳结构作为提锂的电极。聚多巴胺改性后形成了约 2 nm 的碳壳, 保

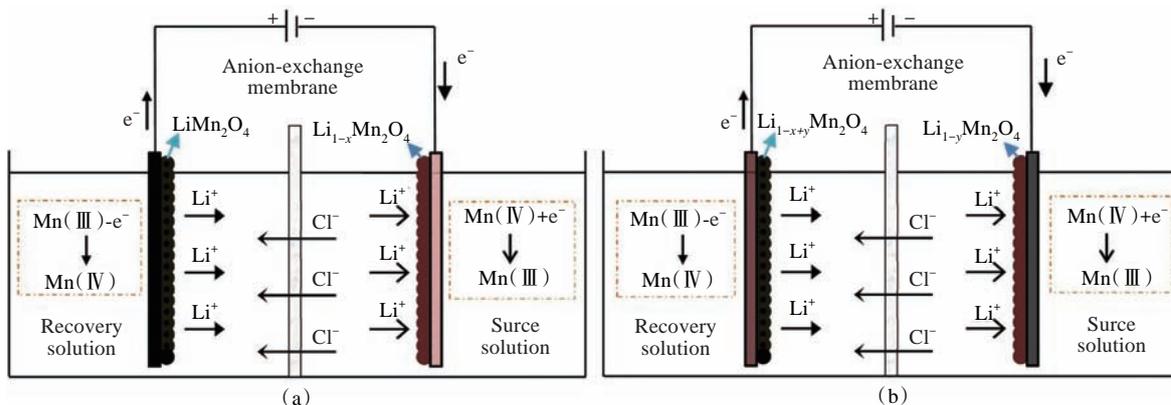


图5 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 电极体系提锂原理(a)第一步(b)第二步^[34]

Fig. 5 Schematic diagram of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ electrode system for lithium extraction: (a) 1st step, and (b) 2nd step^[34]

护锰在锂提取过程中不被浸出。与未包封的 LMO 电极相比,在高 Na/Li 比(Na/Li=44.78,重量比)的盐水中,改性电极的锂提取性能从 20 mg/g 增加到 39.6 mg/g。LMO@carbon 电极将水的接触角从 119°降低到 86.9°,电极的亲水性更强,更有利于锂的提取。

1.2.8 华东理工大学的顾帅团队 LMO 高效脱锂

顾帅团队^[45]开展了靶向电氧化还原促进锂锰离子筛选性电极的高效脱锂研究。通过向阴极室中加入过量的 Cu^{2+} ,在较低的电池电压和较高的电流密度下,可以达到较高的脱锂率(95.83%)。采用靶向电氧化还原系统,电流效率从 43.15% 提高到 79.48%。 Cu^{2+} 可以通过在酸性气氛下鼓泡 O_2 再生,而阴极溶液可以重复利用。

1.2.9 江苏大学巢艳红团队的 LMO 电极提锂

江苏大学巢艳红团队^[46]开展了 LMO 的粒径对电极提锂影响的研究。随着粒径的增加,LMO 的循环稳定性和锂离子传输性能也有所提高。对于优选的 LMO 电极,每 30 次循环的锰溶解损失为 0.187%,容量保持在初始的 86.9%。

团队制备了 $\text{LiMn}_2\text{O}_4(\text{AlZr-LMO})$ 电极的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 膜涂层^[47],与单独的 LMO 电极相比,AlZr-LMO 对 Li^+ 表现出更优异的电化学稳定性和循环寿命。在连续 30 次循环后, Li^+ 的提取能力从 29.21% 提高到 57.67%。该材料的优异性能(低极化、高活性位点和良好的电极表面化学稳定性),可归因于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 在充放电过程中的协同作用。

1.2.10 中国科学院青海盐湖研究所刘忠团队 LMO 电极提锂

中国科学院青海盐湖研究所刘忠团队^[48]基于 HMO 优异的 Li^+ 选择性和导电炭黑(C)优异的导电性,采用电化学开关离子交换(ESIX)技术制备了 HMO/C 提取锂。HMO 对多种金属离子溶液中的 Li^+ 具有良好的选择性。 HMn_2O_4 和 $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 的容量在 5 次循环后分别保持了初始值的 80% 和 86%。 HMn_2O_4 和 $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 之间固有的不同的锂占有量导致电吸附能力的差异。 $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 应用电压低、吸附容量大、稳定性好,在盐湖卤水提锂中具有广阔的应用前景。

2 固态电解质膜提锂

电极提锂过程中,阴离子交换膜分割阴极液和阳

极液,在电场力作用下,阴离子迁移通过阴离子交换膜,锂离子无法透过阴离子交换膜,锂离子在溶液与活性电极之间发生迁移,实现锂的嵌脱。固态电解质膜提锂提供了另一种思路,除了阴离子交换膜,还有固态电解质膜,类似于电渗析过程的阴膜和阳膜可以分割阴极液和阳极液,固态电解质膜对锂离子具有专一选择性,只能透过锂离子,而截留其他离子,采用普通电极(非活性电极)锂离子不会迁移至电极中,因此锂离子会在阴极液得到富集,实现了锂的选择性富集。

2.1 常规固态电解质膜提锂

2.1.1 沙特阿卜杜拉国王科技大学 Lai zhiping 团队玻璃态锂镧钛氧型钙钛矿无机膜提锂

沙特阿卜杜拉国王科技大学 Lai zhiping^[49]分割阴极液和阳极液的除了阴离子交换膜,还有对锂离子具有专一选择性的固态电解质膜(玻璃态锂镧钛氧型钙钛矿无机膜),让锂离子透过固态电解质膜而截留其他阳离子,在阴极液侧获得富锂溶液。

团队设计了一个具有三隔室结构的电驱动提锂装置,如图 6。该装置使用阴离子交换膜隔离出一个充满饱和氯化钠溶液的阳极室。海水从中间隔室进入,阴极室使用特制的玻璃态锂镧钛氧型钙钛矿无机膜与海水隔开。阳极侧产生氯气,阴极侧产生氢气,锂从海水透过玻璃态锂镧钛氧型钙钛矿无机膜在阴极室富集;将阴极室富集的锂溶液作为原料液进入下一级继续富集,就形成了锂的多级富集。经过五级富集后,锂离子浓度可达到 9 013.43 mg/L。提锂所用玻璃态锂镧钛氧型钙钛矿无机膜易于放大,因此其在海水提锂方面展现出良好的应用前景。经过第一级富集,海水中锂离子浓度从 0.21 mg/L 大幅度增加到 75.17 mg/L,已经达到盐湖中锂的浓度。考虑到多级富集的难度,鉴于盐湖提锂已有成熟的工艺可参考,因此可将其与盐湖提锂相结合,将第一步产生的富锂溶液(75.17 mg/L)进入成熟的盐湖提锂工序。

2.1.2 德国莱布尼茨新材料研究所 Volker Presser 团队 LISICON 陶瓷膜提锂

德国莱布尼茨新材料研究所 Volker Presser 团队^[50]将锂选择性 LISICON 膜和氧化还原电池相结合,从模拟海水中提取锂,提取 1 g 锂仅用 2.5 Wh 的能量,富集液中锂的纯度达到 93.5%,Li/Mg 选择性

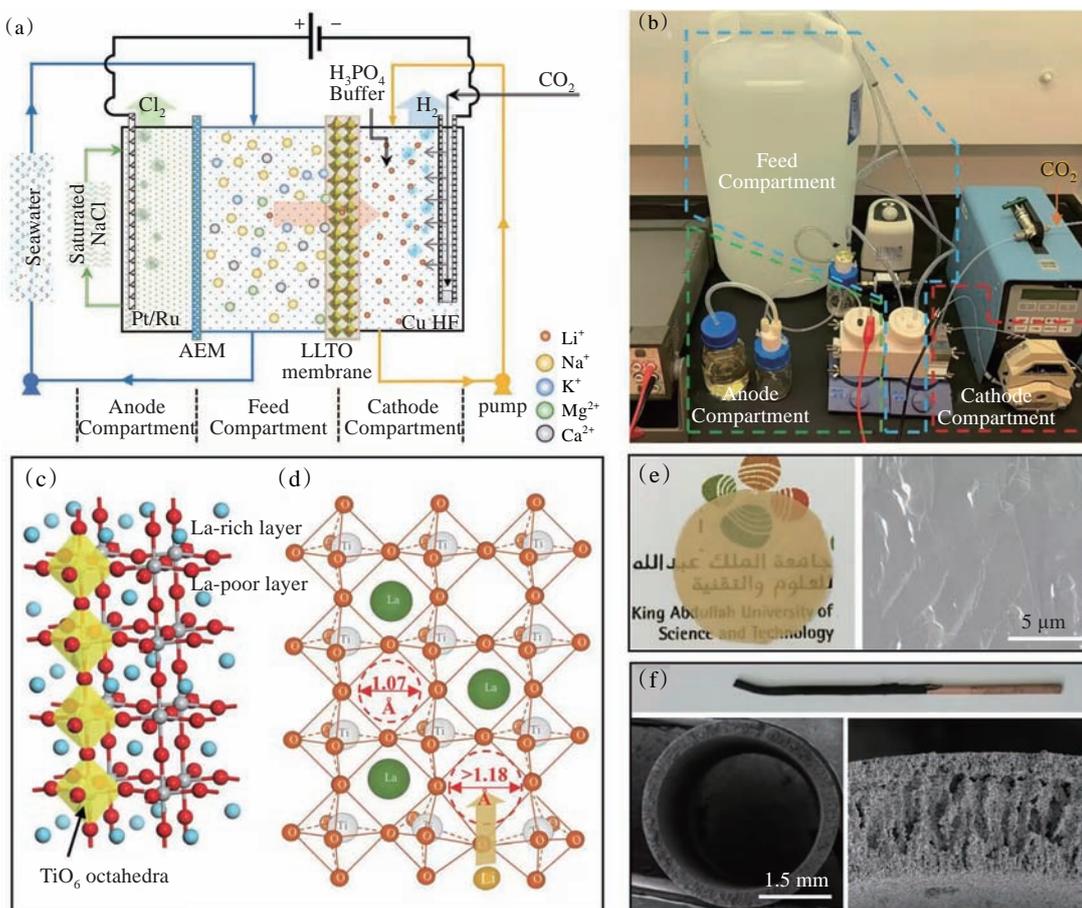


图6 (a)海水提锂装置示意图;(b)海水提锂装置实物图;(c)锂镧钛氧钙钛矿(LLTO)晶体模型;(d)在LLTO晶格中锂离子的传递方式;(e)玻璃态LLTO无机膜;(f)阴极-中空纤维图^[49]

Fig. 6 (a) Scheme illustration of the three-compartment electrical cell to continuously enrich lithium from seawater (b) Photographic image showing the enrichment setup; (c) The crystal structure of LLTO in ball-and-stick mode; (d) Illustration of the percolation of lithium ions in the LLTO lattice; (e) Images showing the glass-type LLTO membrane (B20 mm in diameter); (f) Images showing the hollow fibre cathode^[49]

因子达到500。

2.2 柔性复合膜提锂

固态电解质膜面积小的时候,能够表现出较为优异的机械性能;固态电解质通常是无机材料,由于无机材料固有的脆性,在面积大的情况下容易发生破裂,导致装置失效,其规模化受到限制。研究人员提出将无机的固态电解质与聚合物复合形成柔性膜,其中固态电解质保证锂离子的选择性,而聚合物起到柔性骨架的作用。柔性膜的优点在于易放大,规模化后不易破裂,但同时柔性膜中聚合物的存在会一定程度上降低锂的提取效率。

2.2.1 南京大学何平团队柔性复合膜提锂

南京大学何平团队^[51-55]选用固态电解质 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)膜分割阴极液和阳极液,一步法制备金属锂,如图7。团队^[51-53]以Ru基催化

剂或过渡金属催化剂为阳极,模拟海水为阳极电解液,铜片为阴极,0.5 mol/L的 LiClO_4 的碳酸丙烯酯溶液为阴极电解液,LAGP为阴阳极区分隔层的电解体系,实现有选择性地从海水中提取金属锂单质。其原理是阳极发生氧化反应,析出氯气;阴极发生还原反应,有机电解液中的锂离子还原生成金属锂单质。海水中的锂离子透过LAGP膜补充阴极电解液中消耗的锂离子,而其他金属阳离子则被LAGP阻隔留在海水中。LAGP在海水中的稳定性不高,团队^[53]通过在LAGP海水侧表面原位聚合一层聚甲基丙烯酸甲酯海水保护层,提高电解法海水提锂装置的稳定性和使用寿命。何平教授团队^[55]对LAGP膜进行了改性,提出了一种易于放大的新型无机-聚合物复合的离子选择性的柔性膜, $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ -聚乙烯(LAGP-PE)复合 Li^+ 选择膜。LAGP-PE复合膜中的PE主要起到柔性骨架的作用,LAGP-PE复合膜

在室温下实现了 5.5×10^{-5} S/cm 的离子电导率和 98.67% 的 Li^+ 选择性, 并且可以防止水渗透超过 120 h。阴极操作和反应需在氩气密封环境下进行, 对隔离膜的防水性要求非常高。同时 LAGP 中不能嵌入二价阳离子, 否则会引起电荷积累, 团队选择的模拟海水由 LiCl 和 NaCl 配置而成, 其中 Li^+ 浓度为 0.17 mg/L, Na^+ 浓度为 10 800 mg/L。由于实际海水中含有大量的钙镁二价离子, 因此 LAGP 在海水中的应用面临巨大挑战。

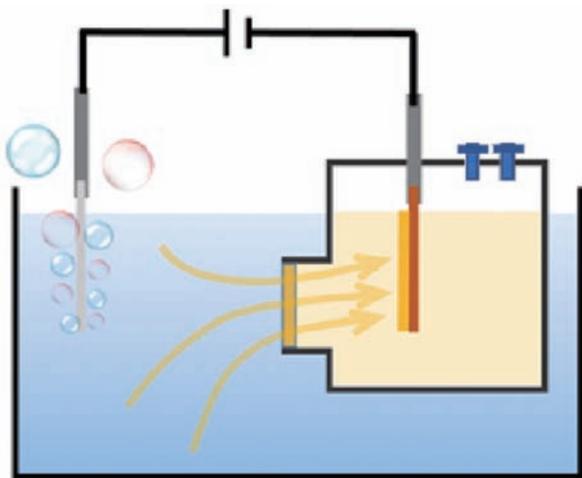


图7 电化学法从海水中制备金属锂的示意图^[55]

Fig. 7 Scheme diagram of electrochemical method for preparing metal lithium from seawater^[55]

2.2.2 华南师范大学陈福明团队柔性复合膜提锂

华南师范大学陈福明团队^[56]采用聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)作为柔性骨架, $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)作为锂离子导体,制备了柔性LATP/PVDF-HFP复合膜。优化后的复合膜具有高的锂离子选择性,在海水中可富集高达 5.525 mg/L 的 Li^+ (锂提取率: 4.777×10^{-3} mol/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)),相对于 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 复合膜对 Li^+ 表现出优异的平衡选择性。 $\text{Li}^+/\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 的选择性分别高达 8 424.706 和 853.395。

3 结论

在活性电极提锂方面,电极材料主要为 LiFePO_4 和 LiMn_2O_4 。橄榄石结构的 LiFePO_4 循环稳定性较好,但其电导率较低,提锂过程中所需的平衡时间较长。 LiMn_2O_4 制备较为简单且性能优异, LiMn_2O_4 电极有望在低锂浓度海水体系下获得应用,但其在离子嵌脱过程中出现的晶格结构变化使其循环稳定性较差,需进一步解决。新型固态电解质膜在海水提

锂方面应用潜力巨大。玻璃态锂镧钛氧型钙钛矿无机膜已在室内海水提锂试验中获得成功,在突破该膜的规模化生产后有望进一步开展大规模海水提锂的应用。而固态电解质膜法从海水中直接制备金属锂目前尚存在二价离子影响大及阴极密封稳定性差的问题,距离应用仍有很长一段距离。海洋中锂资源的提取利用对于保障我国资源安全有重要的战略意义,海水中锂浓度低,提取难度大,电化学法海水提锂的研究任重而道远。

参考文献

- [1] 丁涛,郑绵平,张雪飞,等. 盐湖卤水提锂技术及产业化发展[J]. 科技导报,2020,38(15):16-23.
- [2] 赵旭,张琦,武海虹,等. 盐湖卤水提锂[J]. 化学进展,2017,29(7):796-808.
- [3] 张文,牟英妍,赵颂,等. 液态锂资源提锂的吸附材料及性能[J]. 化学进展,2017,29(2/3):231-240.
- [4] Zhao X Y, Yang H C, Wang Y F, *et al.* Review on the electrochemical extraction of lithium from seawater brine[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019, 850, 113389.
- [5] Gandoman F H, Jaguemont J, Goutam, *et al.* Concept of reliability and safety assessment of lithium-ion batteries in electric vehicles: Basics, progress, and challenges[J]. Applied Energy, 2019, 251(1):113343.
- [6] Ma S, Jiang M D, Tao P, *et al.* Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2018, 28(6):653-666.
- [7] Wang Y, Zhang G, Dong G, *et al.* Research progress of working electrode in electrochemical extraction of lithium from brine[J]. Batteries, 2022, 8(11):225.
- [8] Baudino L, Santos C, Pirri C F, *et al.* Recent advances in the lithium recovery from water resources: From passive to electrochemical methods[J]. Advanced Science, 2022, 9(27):2201380.
- [9] Santos C, La Mantia F. Recent advances in reactor design and control for lithium recovery by means of electrochemical ion pumping[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2022, 35: 101089.
- [10] Wu L, Zhang C, Kim S, *et al.* Lithium recovery using electrochemical technologies: Advances and challenges[J]. Water Research, 2022: 118822.
- [11] Kanoh H, Ooi K, Miyai Y, *et al.* Electrochemical recovery of lithium ions in the aqueous phase[J]. Separation Science & Technology, 1993, 28:643-651.
- [12] Lee J, Yu S H, Kim C, *et al.* Highly selective lithium recovery from brine using a $\lambda\text{-MnO}_2\text{-Ag}$ battery[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15:7690-7695.
- [13] Xu X, Zhou Y, Feng Z, *et al.* A self-supported $\lambda\text{-MnO}_2$ film electrode used for electrochemical lithium recovery from brines[J]. ChemPlusChem, 2018, 83:521-528.
- [14] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414(6861):359-367.

- [15] He L H, Xu W H, Song Y F, *et al.* New insights into the application of lithium-ion battery materials: Selective extraction of Lithium from brines via a rocking-chair lithium-ion battery system[J]. *Global Challenges*, 2018, 2: 1700079.
- [16] Zhao Z W, Si X F, Liu X H, *et al.* Li extraction from high Mg/Li ratio brine with $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ as electrode materials[J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 133: 75-83.
- [17] Zhao Z W, Si X F, Liang X X, *et al.* Electrochemical behavior of Li^+ , Mg^{2+} , Na^+ and K^+ in $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ structures[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(4): 1157-1164.
- [18] Li Z L, Liu D F, Xiong J C, *et al.* Selective recovery of lithium and iron phosphate/carbon from spent lithium iron phosphate cathode material by anionic membrane slurry electrolysis[J]. *Waste Management*, 2020, 107: 1-8.
- [19] Liu X H, Chen X Y, Zhao Z W, *et al.* Effect of Na^+ on Li extraction from brine using $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ electrodes[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 146: 24-28.
- [20] Liu G, Zhao Z W, Ghahreman, *et al.* Novel approaches for lithium extraction from salt-lake brines: A review[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 187: 81-100.
- [21] Sun S, Yu X P, Li M L, *et al.* Green recovery of lithium from geothermal water based on a novel lithium iron phosphate electrochemical technique[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 11: 119178.
- [22] Han T, Yu X P, Guo Y F, *et al.* Green recovery of low concentration of lithium from geothermal water by a novel FPO/KNiFC ion pump technique[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 350: 136385.
- [23] He X, Kaur S, Kostecki R, Mining lithium from seawater[J]. *Joule*, 2020, 4: 1357-1358.
- [24] Kim J S, Lee Y H, Choi S, *et al.* An electrochemical cell for selective lithium capture from seawater[J]. *Environmental science & technology*, 2015, 49(16): 9415-9422.
- [25] Yu J Z, Fang D L, Zhang H, *et al.* Ocean mining: A fluidic electrochemical route for lithium extraction from seawater[J]. *ACS Materials Letters*, 2020, 2: 1662-1668.
- [26] 丁康燮, 金炳圭, 柳泰空, 等. 海水锂回收装置、锂回收站以及利用曝气的脱锂装置: ZL105555978B[P]. 2018-06-12.
- [27] Kim S, Kim J, Kim S, *et al.* Electrochemical lithium recovery and organic pollutant removal from industrial wastewater of a battery recycling plant[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2018, 4(2): 175-182.
- [28] Kim S, Kang J S, Joo H, *et al.* Understanding the behaviors of $\lambda\text{-MnO}_2$ in electrochemical lithium recovery: Key limiting factors and a route to the enhanced performance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(14): 9044-9051.
- [29] Joo H, Jung S Y, Kim S, *et al.* Application of a flow-type electrochemical lithium recovery system with $\lambda\text{-MnO}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$: experiment and simulation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(26): 9622-9631.
- [30] Zhao X Y, Jiao Y X, Xue P J, *et al.* Efficiently lithium extraction from brine by using three-dimensional (3D) nanostructured hybrid inorganic-gel framework electrode[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(12): 4827-4837.
- [31] Zhao X Y, Feng M H, Jiao Y X, *et al.* Lithium extraction from brine in an ionic selective desalination battery[J]. *Desalination*, 2020, 48(1), 114360.
- [32] 焦瑶欣. 锰基凝胶复合电极嵌脱锂机理及卤水提锂研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2020.
- [33] Zhao X, Zheng L, Hou Y, *et al.* Pulsed electric field controlled lithium extraction process by LMO/MXene composite electrode from brines[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 138454.
- [34] Zhao M Y, Ji Z Y, Zhang Y G, *et al.* Study on lithium extraction from brines based on $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ by electrochemical method[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 252: 350-361.
- [35] 郭志远, 纪志永, 陈华艳, 等. 电化学提锂技术中电极材料和电极体系的研究进展[J]. *化工进展*, 2020, 39(6): 2294-2303.
- [36] 纪志永, 郭志远, 袁俊生, 等. 一种基于“摇椅”式结构电极体系的“自驱动”电化学提锂方法: CN110777390A[P]. 2019.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] Guo Z Y, Ji Z Y, Chen H Y, *et al.* Effect of impurity ions in the electrosorption lithium extraction process: Generation and restriction of “selective concentration polarization”[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(31): 11834-11844.
- [40] 张帆, 纪志永, 汪婧, 等. GO/LiMn₂O₄ 膜电极构建及其提锂性能研究[J]. *材料导报*, 2022, 36(11): 12-18.
- [41] 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.
- [42] Yu Y X, Yu Z X, Lai L, *et al.* Lithium manganate wrapped with energy-effective lithium coatings for thermally assisted Lithium extraction from simulated seawater[J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37, 23, 18093 - 18102.
- [43] Yu Y, Yuan Z, Yu Z, *et al.* Thermally assisted efficient electrochemical lithium extraction from simulated seawater[J]. *Water Research*, 2022, 223: 118969.
- [44] Wang Y, Zhang J, Cheng Z, *et al.* Hydrophilic modification using polydopamine on Core-Shell $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ @ Carbon electrodes for lithium extraction from lake brine[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(27): 8970-8979.
- [45] Wang Y, Jia H, Li S, *et al.* Targeted electro-redox facilitating efficient delithiation of lithium manganese ion-sieve selective electrode[J]. *Desalination*, 2023, 565: 116867.
- [46] Gu J, Zhou G, Chen L, *et al.* Particle size control and electrochemical lithium extraction performance of LiMn_2O_4 [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, 940: 117487.
- [47] Luo G, Zhu L, Li X, *et al.* Electrochemical lithium ions pump for lithium recovery from brine by using a surface stability $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ coated LiMn_2O_4 electrode[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 69: 244-252.
- [48] Zhan H, Qiao Y, Qian Z, *et al.* Manganese-based spinel adsor-

- bents for lithium recovery from aqueous solutions by electrochemical technique [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, 114: 142-150.
- [49] Li Z, Li C Y, Liu X W, *et al.* Continuous electrical pumping membrane process for seawater lithium mining [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(5): 3152-3159.
- [50] Wang L, Arnold S, Ren P, *et al.* Redox flow battery for continuous and energy-effective lithium recovery from aqueous solution [J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(10): 3539-3544.
- [51] Yang S X, Zhang F, Ding H P, *et al.* Lithium metal extraction from seawater [J]. *Joule*, 2018, 2, 1648 - 1651.
- [52] 何平, 周豪慎, 杨思懿, 等. 基于锂离子固态电解质的海水提锂方法和装置: CN109097791A [P]. 2021.
- [53] Zhang F, Yang S X, Du Y M, *et al.* A low-cost anodic catalyst of transition metal oxides for lithium extraction from seawater [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56, 6396-6399.
- [54] 张帆. 基于组合电解液的电解法海水提锂技术探究 [D]. 南京: 南京大学, 2020.
- [55] 杨金贵. 基于无机-聚合物复合离子选择性膜的海水提锂研究 [D]. 南京: 南京大学, 2021.
- [56] Shen K, He Q, Ru Q, *et al.* Flexible LATP composite membrane for lithium extraction from seawater via an electrochemical route [J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 671: 121358.

Progress in Electrochemical Extraction of Lithium from Seawater

MA Laibo*, LU Shaoyan, WU Haihong, SUN Kangrui, LUO Bijun, WANG Liang,
WANG Yuqi, ZHANG Qi, HUANG Xiping

(*The Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, MNR(Tianjin), Tianjin, 300192, China*)

Abstract: It is important that the extraction and utilization of lithium resources in the ocean for ensuring the security of resources. Compared to other methods of extracting lithium from seawater, the advantage of electrochemical lithium extraction is the fast and controllable lithium extraction rate. Electrochemical lithium extraction has good application prospects in the field of lithium extraction from seawater. The current research hotspots are active electrode extraction of lithium (LiFePO₄ electrode and LiMn₂O₄ electrode) and solid-state electrolyte membrane extraction of lithium. This article reviews the research progress and the prospects of electrochemical extraction of lithium from seawater.

Key words: Lithium extraction from seawater; Electrochemical method; Lithium extraction using active electrodes; Solid electrolyte membrane