

张超,路厚源,费鹏飞,等.全球盐湖提锂领域研究发展态势[J].盐湖研究,2024,32(6):105-114.

Zhang C, Lu H Y, Fei P F, et al. Development trend of global research in the field of lithium extraction from salt lake brine[J]. Journal of Salt Lake Research, 2024, 32(6): 105-114.

DOI: 10.3724/j.yhyj.2024035

CSTR: 32273.14/j.yhyj.2024035

全球盐湖提锂领域研究发展态势

张超^{1,2,3}, 路厚源³, 费鹏飞¹, 杨良嵘^{4*}

(1. 中国科学院文献情报中心, 北京 100190; 2. 中国科学院大学经济与管理学院信息资源管理系, 北京 100190; 3. 山西大学经济与管理学院, 山西 太原 030006; 4. 绿色过程与工程重点实验室, 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190)

摘要:近年来,随着锂离子电池的快速发展和广泛应用,锂资源的需求迅速增长,盐湖提锂具有重要意义。文章从主要国家锂资源提取研究布局、盐湖提锂领域研究科研产出和国家自然科学基金立项三个方面,系统分析和讨论了盐湖提锂领域研究的主要进展和发展趋势,并概述了该领域的最新研究成果。文章旨在描述全球盐湖提锂领域研究态势,帮助研究人员准确把握研究趋势,为科研机构制定科学政策和战略计划提供支持。

关键词:盐湖提锂; SCI论文; 国家自然科学基金; 研究发展态势

中图分类号: TQ131

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2024)06-0105-10

我国是盐湖资源大国,超过1500多个盐湖主要分布于青海、新疆、西藏、内蒙古、山西等中西部干旱和半干旱地区。盐湖中以“钾、锂、镁、铷”等元素为代表的盐湖资源,在高效农业、新能源、新材料、电子通信、航空航天、国防军工、节能环保等产业中有着较为广泛的应用^[1],对于保障国家粮食安全、能源安全、助力“双碳”目标实现、维护西部地区生态安全、支撑国家新材料产业发展和服务国家“一带一路”建设等方面均具有重要意义^[2,3]。

2016年8月,习近平总书记在视察青海时指出,“盐湖资源是青海的第一大资源,也是全国的战略资源”^[4]。2021年3月和6月,习近平总书记两次提出“要结合青海优势和资源,贯彻创新驱动发展战略,加快建设世界级盐湖产业基地,打造国家清洁能源产业高地”。在应对世界百年变局、加快实现高水平科技自立自强的新形势下,习近平总书记的指示对盐湖科技创新提出了更高要求。

锂作为最轻的碱金属元素,广泛应用于国民经济的各个领域^[5],锂及其化合物被广泛应用于新能源

汽车、电子产品、储能等诸多领域^[6],锂资源储备和其分离提取技术直接影响着国家的战略安全,中国、澳大利亚、美国、欧盟、加拿大、日本等地区都将锂矿产列入其关键矿产目录^[7]。

根据美国地质调查局2022年报告数据,目前全球已探明锂储量约为8900万t(按金属锂计)^[8],主要存在于盐湖卤水和硬岩中。目前已探明的锂资源中,超过60%的锂资源存在于盐湖卤水中,我国是锂资源大国,锂资源丰富、集中程度高,锂资源总量为3617万t(按碳酸锂计)^[9]。在实现“双碳”目标背景下,作为新能源领域的重要原材料,全球对锂资源的需求正加速增长。因此,高效率、低成本的提锂工艺成为近年盐湖关键战略资源领域的研究热点。

本文梳理了近年来盐湖提锂领域领先国家的战略布局与政策动向,采用文献计量的方法对盐湖提锂领域研究现状进行了分析,重点梳理了盐湖提锂技术的最新研究进展,以期助力我国盐湖提锂领域的创新发展。

收稿日期: 2023-08-16; 修回日期: 2023-09-11

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2901500); 国家自然科学基金项目(22138012, 22178349, 21921005, 22078333, 22108281, 31961133019); 中国科学院基础研究青年团队(YSBR-038); 中国科学院青促会优秀会员(Y202014); 中国博士后基金(2023M733521)

作者简介: 张超(1982-), 女, 博士, 副研究馆员, 研究方向: 战略性矿产资源分离领域学科情报研究。Email: zhangch@mail.las.ac.cn。

通信作者: 杨良嵘(1983-), 女, 研究员, 博士生导师, 主要从事新型绿色分离技术研究工作。Email: lryang@ipe.ac.cn。

1 典型国家锂资源提取领域战略布局(2022—2023年)

锂资源提取技术因锂存在状态的不同而有所区别,可分为矿石提锂和卤水提锂技术^[10]。不同国家按照其不同的锂资源类型,出台了相关的政策法规,加强锂资源提取的科学研究,保障自身锂资源供应。

1.1 美国

根据美国地质调查局2022年报告数据,美国已确定的锂资源量为910万t(按金属锂计),占全球已探明锂储量的9.78%。获得稳定的锂资源供应对美国的可持续能源计划至关重要。

2022年10月,拜登政府宣布,美国能源部从2021年通过的《两党基础设施法案》中拨款28亿美元以支持美国本土电池供应链,包括促进锂元素、石墨等其他电池材料的提取与加工以及电池组件的制造和回收,同时白宫启动“美国电池材料倡议”,致力于确保用于电力、电气和电动汽车的关键矿产和材料的稳定持续供应^[11]。美国能源部为12个州的16个项目提供3900万美元的资金,资助商业上可扩展的技术,促进锂、钴、稀土等关键矿产和材料基础研究和产业应用的联合,以加强本土关键矿产供应链和国家安全^[12];同年11月,美国能源部宣布一项1200万美元的融资项目,以研究和改进从地热盐水中安全、经济、高效地提取和精炼锂技术。融资项目主题集中在地热盐水中生产氢氧化锂的生产验证和从地热盐水中直接提取锂的应用研发两个研究方向^[13]。

1.2 澳大利亚

澳大利亚锂矿资源禀赋优越,是全球锂辉石矿主要富集地,是世界上最大的锂生产国。但是其锂矿出口主要以锂精矿为主。澳大利亚政府一直希望推动本国锂等关键矿产行业往中下游加工领域转型,从而扩大其在全球关键矿产产业链中的地位。

2023年3月,澳大利亚政府公布2022—2023年财政预算,预算计划未来5年投资2亿澳元执行关键矿产推进计划,未来3年投资5050万澳元建设国家关键矿产研发中心,推动关键矿产加工、提纯和回收技术的合作研究^[14]。

2023年7月,澳大利亚发布《2023—2030关键矿产战略》,目标是到2030年澳大利亚发展成为重要

的关键矿产和原材料加工生产国^[15]。该战略提出了从陆上资源中提取更多价值,打造矿物提炼和加工以及清洁能源技术制造等产业的具体目标。

1.3 中国

我国锂矿产资源储量仅次于智利、澳大利亚和阿根廷,位列全球第四位,我国盐湖卤水型锂矿的查明资源量约占全国查明资源总量的85.16%^[11]。我国高度重视盐湖资源综合开发,将其列入国家规划,2016年,国务院批复的《全国矿产资源规划(2016—2020)》中将锂确立为我国24种战略性矿产之一^[16]。

2021年,青海省人民政府、工业和信息化部联合印发《青海建设世界级盐湖产业基地行动方案(2021—2035)》,文件提出2035年基本建成世界级盐湖产业基地。2022年,青海省人民政府办公厅发布《青海省加快推进世界级盐湖产业基地建设促进盐湖产业高质量发展若干措施》,文件提出通过实施基础研究十年行动方案开展盐湖基础研究,重点围绕盐湖理论研究前沿科学、盐湖资源综合利用关键核心技术、资源保障与生态环境可持续发展等方面开展基础性、前瞻性研究。加大研究多元化投入,引导地方、企业和社会力量支持研究,鼓励高校、科研机构自主布局盐湖研究,增强原始创新能力和技术储备。

自2014年起,国家自然科学基金委(以下简称“自然科学基金委”)和青海省人民政府共同设立了“柴达木盐湖化工科学研究联合基金”,盐湖联合基金重点资助方向包括:(1)盐湖基础数据;(2)用于盐湖资源有效提取分离的过程强化新方法;(3)盐湖资源高值化利用及新材料研究;(4)盐湖资源成盐化学及水盐动态研究^[17]。2014—2020年,盐湖联合基金共计资助项目111项,累计直接经费11379.5万元,《国家自然科学基金“十四五”发展规划》中将“战略性关键金属资源开发利用基础理论”列为115项“十四五”优先发展领域之一。自然科学基金委在盐湖领域的资助布局有效地推动了我国盐湖化工基础研究的发展。

2 盐湖提锂领域研究发展趋势

SCI论文是目前国际上最具权威性,用于基础研究和应用研究成果的重要评价体系。自然科学基金委是我国基础研究和科学前沿的最主要资助渠道。为了分析盐湖提锂领域研究的发展趋势,选取该领

域 SCI 论文产出和自然科学基金委基金立项项目两个维度开展文献计量学分析。

2.1 SCI 论文

为检索出与“盐湖提锂”相关的研究与综述论文,构建检索策略^①,在 ISI Web of Science-SCI 数据库进行检索,并经过人工判读筛选,共获得 867 篇论文(检索时间 2023 年 8 月)。

2.1.1 发文年份趋势

图 1 表示的是纵观盐湖提锂研究 SCI 论文年代分布,国际上从 20 世纪 80 年代开始系统地研究盐湖提锂相关基础科学问题,在 2012 年之前,有关盐湖提锂的研究零星开展。该领域第一篇 SCI 论文为 1981 年中国科学院青海盐湖研究所发表在 *Acta Chimica Sinica* 上题为“The Study of Lithium Recovery from Aqueous-Solution by Ionic Sieve Method”的论文,研究报道了离子筛应用于从各种不同类型的卤水中提取锂。2020 年后,该领域的年均发文量突破 100 篇,2022 年该领域有 206 篇论文发表,为自然年发文量最多的一年。

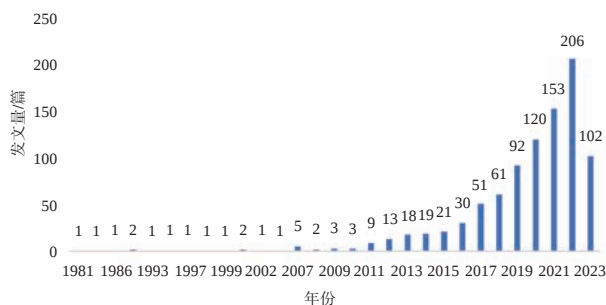


图 1 盐湖提锂研究 SCI 论文年代分布

Fig. 1 Year distribution of SCI papers on lithium extraction from Salt Lake brine

2.1.2 国家/地区

全球共有近 60 个国家和地区开展了盐湖提锂的研究,发文量前十位的国家分别是中国、韩国、美国、日本、澳大利亚、德国、比利时、伊朗、加拿大和意

大利,上述前 10 位的国家和地区在盐湖提锂研究中的发文量占总量的 83.5% 以上。中国在该主题的研究中占有绝对优势,其发文量约占全部论文的 64%。

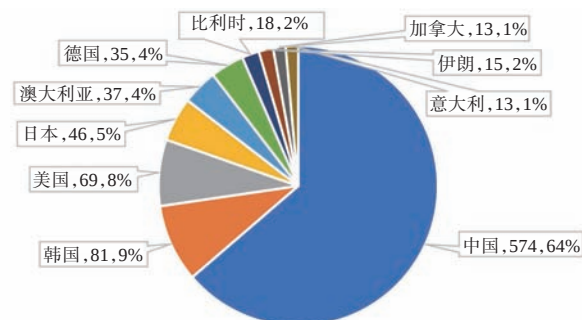


图 2 盐湖提锂研究 SCI 论文国家(地区)分布

Fig. 2 Country (region) distribution of SCI papers on lithium extraction from Salt Lake brine

2.1.3 机构分析

盐湖提锂领域全球发文量排名前 10 位的机构如表 1 所示,排名前 9 的机构都来自中国。其中,中国科学院发文最高,146 篇;中国科学院青海盐湖研究所排第二,79 篇;华东理工大学排第三,56 篇。韩国的首尔国立大学是发文量排名前 10 位的机构中唯一一家国外的科研机构,发文 21 篇。

表 1 盐湖提锂研究 SCI 论文研究机构分布

Table 1 Research institution distribution of SCI papers on lithium extraction from Salt Lake brine

排序	机构	论文量
1	中国科学院	146
2	中国科学院青海盐湖研究所	79
3	华东理工大学	56
4	中南大学	43
5	天津科技大学	30
6	中国科学院过程工程研究所	28
7	北京化工大学	24
8	江苏大学	24
9	青海大学	22
10	首尔国立大学	21

①检索策略:(Ts=((salt* OR saline OR Brine) near/2 (lake*)) and (Lithium or Li) and (separate* or extract* or adsorpt*)) OR (QMTS=(“LITHIUM RECOVERY”)) OR (QMTS=(“LITHIUM ION SIEVE”)) OR (QMTS=(“MG2 LI SEPARATION”)) OR (QMTS=(“HIGH MG LI RATIO”)) NOT TI=battery and Science Citation Index Expanded (SCI-Expanded) (Web of Science 索引) and Geology or Nutrition Dietetics or Clinical Neurology or Construction Building Technology or Ecology or Instruments Instrumentation or Materials Science Biomaterials or Materials Science Characterization Testing or Materials Science Composites or Psychiatry or Physics Multidisciplinary or Oceanography or Microbiology or Materials Science Textiles or Materials Science Paper Wood or Chemistry Organic or Biodiversity Conservation or Acoustics or Spectroscopy or Public Environmental Occupational Health or Nuclear Science Technology or Engineering Civil or Engineering Multidisciplinary or Crystallography or Materials Science Ceramics or Geochemistry Geophysics or Geosciences Multidisciplinary or Mineralogy or Physics Condensed Matter or Mining Mineral Processing (排除-Web of Science 类别)

2.1.1.4 高被引论文

867 篇 SCI 论文中有 15 篇高被引论文(表 2)。其中被引频次最高的是浙江大学发表在 *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION* 上题为“Polystyrene Sulfonate Threaded through a Metal-Organic Frame-

work Membrane for Fast and Selective Lithium-Ion Separation”的论文,文章报道了聚苯乙烯磺酸盐穿过金属有机骨架膜用于快速选择性锂离子分离。15 篇高被引论文中有 7 篇论文研究的是采用膜分离的提锂方法,充分说明了膜法提锂研究的热度。

表 2 盐湖提锂研究高被引论文
Table 2 High cited papers on lithium extraction from Salt Lake brine

序号	标题	来源	被引频次
1	Polystyrene Sulfonate Threaded through a Metal-Organic Framework Membrane for Fast and Selective Lithium-Ion Separation	ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION	242
2	Recovery and recycling of lithium: A review	SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY	754
3	Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing	SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT	237
4	Positive charged PEI-TMC composite nanofiltration membrane for separation of Li ⁺ and Mg ²⁺ from brine with high Mg ²⁺ /Li ⁺ ratio	DESALINATION	154
5	Membrane-based technologies for lithium recovery from water lithium resources: A review	JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE	210
6	Membrane technologies for Li ⁺ /Mg ²⁺ separation from salt-lake brines and seawater: A comprehensive review	JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY	125
7	Selective ion separation by capacitive deionization (CDI) based technologies: a state-of-the-art review	ENVIRONMENTAL SCIENCE-WATER RESEARCH & TECHNOLOGY	103
8	Charge-transfer materials for electrochemical water desalination, ion separation and the recovery of elements	NATURE REVIEWS MATERIALS	256
9	Dual-skin layer nanofiltration membranes for highly selective Li ⁺ /Mg ²⁺ separation	JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE	82
10	Recent advances in magnesium/lithium separation and lithium extraction technologies from salt lake brine	SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY	134
11	Extraction of lithium from Chinese salt-lake brines by membranes: Design and practice	JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE	76
12	Recent advances in nanomaterial development for lithium ion-sieving technologies	DESALINATION	41
13	Unprecedented Mg ²⁺ /Li ⁺ separation using layer-by-layer based nanofiltration hollow fiber membranes	DESALINATION	35
14	Brine management (saline water & wastewater effluents): Sustainable utilization and resource recovery strategy through Minimal and Zero Liquid Discharge (MLD & ZLD) desalination systems	CHEMICAL ENGINEERING AND PROCESSING-PROCESS INTENSIFICATION	100
15	Decarbonized and circular brine management/valorization for water & valuable resource recovery via minimal/zero liquid discharge (MLD/ZLD) strategies	JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT	52

2.1.1.5 研究主题分析

2.1.1.5.1 微观引文主题分析

引文主题是科睿唯安开发并实施的一种基于引用的分类算法,其独立于单篇文献的主题和内容,却代表着作者相互积极引用对方论文的领域。引文主题包含 10 个广义集群、326 个中观集群和 2 444 个微观集群的层次结构^[18]。

盐湖提锂微观引文主题见表 3,主要集中在锂离子电池、纳滤、电渗析、溶剂萃取和超级电容器等。

2.1.1.5.2 盐湖提锂技术方法主题分析

对盐湖提锂领域 867 篇 SCI 论文按照提锂技术方

表 3 盐湖提锂研究主题
Table 3 Research topics for lithium extraction from Salt Lake brine

序号	类别	词频
1	锂离子电池	453
2	纳滤	74
3	电渗析	50
4	溶剂萃取	33
5	超级电容器	30
6	纳米孔	26
7	分子印迹	15
8	层状复合金属氢氧化物	14
9	生物浸出	12
10	离子液体	11

法进行了归类分析,发现吸附法提锂技术占比 30%,其次为萃取法,占比 25%,膜分离法占比 23%。(图 3)

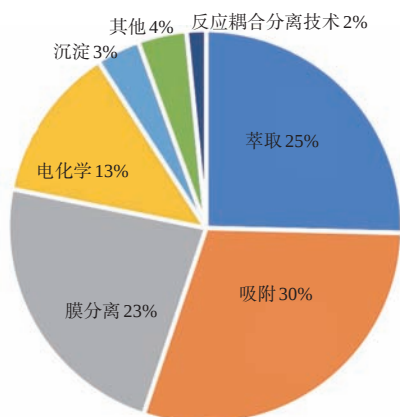


图3 盐湖提锂研究技术占比图

Fig. 3 Technical proportion of research technologies for lithium extraction from Salt Lake brine

2.2 基金项目

在万方科慧数据库以“盐湖”为主题进行检索,共检索得到 1 577 条数据,其中资助机构为国家自然科学基金委的项目有 533 项。533 项基金项目的项目类别详见表 4。其中,面上项目数量最多,218 项;其次为青年科学基金项目,134 项;排名第三的是联合基金项目,98 项。对 533 项基金项目进行人工阅读筛选,获得盐湖提锂领域基金项目 100 项。

2.2.1 盐湖提锂领域基金立项年份分布

图 4 显示的是盐湖提锂领域基金立项年份分布,盐湖提锂领域第一项自然科学基金项目于 1988 年获得立项,项目承担单位为中国科学院青海盐湖研究所。盐湖提锂领域基金立项数目呈现逐步升高又下降的趋势。2014 年,自然科学基金委员会与青海省人民政府共同设立盐湖联合基金^[19]。在此后的

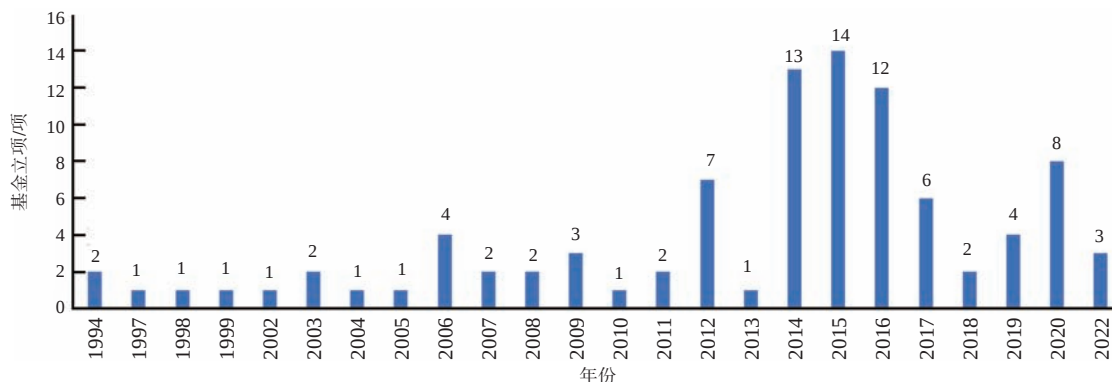


图4 盐湖提锂领域基金立项年份分布图

Fig. 4 Distribution of project approval years in the Salt Lake brine lithium extraction field fund

表4 盐湖基金项目类别分布

Table 4 Distribution of Salt Lake fund project categories

序号	项目类别	数量/项
1	面上项目	218
2	青年科学基金项目	134
3	联合基金项目	98
4	地区科学基金项目	43
5	重点项目	10
6	国际(地区)合作与交流项目	8
7	专项基金项目	6
8	重大研究计划	5
9	重大项目	4
10	优秀青年科学基金项目	2
11	海外及港澳学者合作研究基金	1
12	应急管理项目	1

2014—2016 年盐湖提锂领域基金立项数量较高,分别为 13 项,14 项和 12 项。第一期“盐湖联合基金”结束后,自然科学基金委于 2019 年与青海省签订了《青海省人民政府加入国家自然科学基金区域创新发展联合基金协议书》,协议约定 2019—2023 年双方共同出资 2 亿元投入区域创新发展联合基金,支持青海盐湖化工等领域的基础研究。

2.2.2 盐湖提锂领域基金获资助单位分析

共有 34 个单位获得盐湖提锂领域国家自然科学基金的资助。图 5 显示了获得资助超过 2 项的机构。中国科学院青海盐湖研究所获得 31 项基金项目资助,排名第一;其次为华南理工大学,获得 7 项资助;中南大学、江苏大学都获得 6 项资助,排名第三位。

2.2.3 盐湖提锂领域基金项目类别分析

对盐湖提锂领域 100 项自然科学基金项目类别进行了分析,详见图 6。可以看到面上项目数量最多,有 42 项;其次为联合基金项目,有 36 项;排名第三位的是青年基金项目,有 18 项。

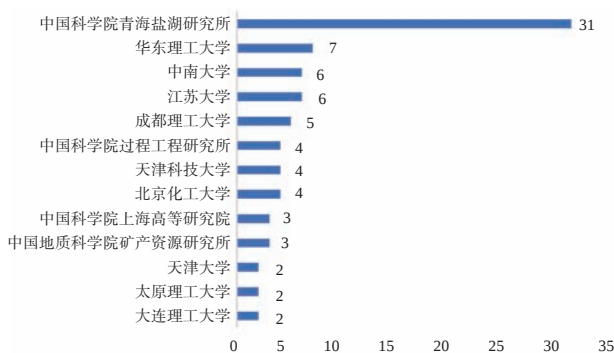


图5 盐湖提锂领域基金资助单位

Fig. 5 Funded units in the field of lithium extraction from Salt Lakes

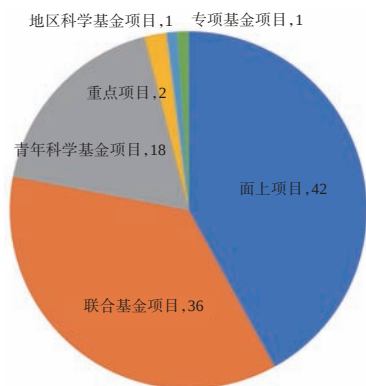


图6 盐湖提锂研究基金项目类别占比

Fig. 6 Proportion of Salt Lake lithium extraction research fund project categories

3 盐湖提锂技术研究进展

经过多年的探索,目前盐湖提锂技术百花齐放,煅烧法、化学沉淀法、吸附法、萃取法、膜分离法等都有工业应用,反应/分离耦合、电化学法等新技术也逐渐涌现^[10,20-22]。其中,煅烧法是先将浓缩的卤水喷雾干燥,然后将混盐粉末在高温煅烧下将 MgCl_2 转化为 MgO ,再用水浸取 LiCl 。该方法能耗大、成本高,已逐渐被新技术取代。

对盐湖提锂领域 867 篇 SCI 论文的作者关键词进行分析,遴选出各技术方向的关键词进行归类分析,结果如表 5 所示。化学沉淀法研究论文中科研人员重点采用磷酸盐沉淀的方法;吸附法中重点关注离子筛、锰氧化物、尖晶石、吸附性泡沫和 H_2TiO_3 ;电化学法论文关键词主要有 LiMn_2O_4 、电容去离子化、氧化锰、亚铁氰酸镍和 LiFePO_4 ;萃取法重点关注磷酸三丁酯、选择性萃取、甲基异丁基酮和冠醚;膜分离中主要有电渗析、纳滤、离子交换膜和 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 。本节梳理了各种盐湖提锂技术中词频较高的关键词对应研究方法的最新进展。

表5 盐湖提锂技术方法关键词分析

Table 5 Key word analysis of lithium extraction technology from Salt Lakes

盐湖提锂技术	关键词	词频	盐湖提锂技术	关键词	词频
化学沉淀法	磷酸盐	20	电化学	LiFePO_4	15
	离子筛	30		磷酸三丁酯	72
	锰氧化物	24		选择性萃取	32
吸附法	尖晶石	34	萃取法	离子液体	25
	吸附性泡沫	12		甲基异丁基酮	12
	H_2TiO_3	11		冠醚	10
电化学法	LiMn_2O_4	48	膜分离法	电渗析	59
	电容去离子化	37		纳滤	51
	氧化锰	52		离子交换膜	10
	亚铁氰酸镍	20		$\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$	49

3.1 化学沉淀法

化学沉淀法首先将卤水蒸发浓缩,然后去除其中的硼和钙镁离子,最后加入沉淀剂沉淀锂离子,沉淀剂主要是碳酸盐和铝酸盐。使用沉淀法从高镁锂比的盐湖卤水中提取锂存在能耗高、回收率低和工艺流程长的缺点。

磷酸盐沉淀是一种替代通过太阳能蒸发再进行碳酸化步骤的技术。虽然这种方法需要额外的处理步骤来将磷酸锂转化为所需的碳酸锂或氢氧化锂^[23],但由于磷酸锂的溶解度比碳酸锂低得多、更容易沉淀,可以缩短传统沉淀法进行太阳能蒸发所需的时间。韩国浦项钢铁公司采用该方法正在开展废旧电池回收锂的相关工作^[24,25]。相关研究通过 Li_3PO_4 暴露晶面的调控,提高了锂回收效率。Liu 等^[26]合成(110)晶面暴露的 Li_3PO_4 ,并将其作为晶种在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下诱导沉淀当雄错盐湖卤水中的锂,锂回收率达到 51.62%,回收率与在高温($90\text{ }^\circ\text{C}$)下不使用晶种提锂的回收率相当。

3.2 吸附法

目前用于卤水提锂的吸附剂主要有离子筛型氧化物和铝系吸附剂,其中离子筛型氧化物包括锰系离子筛、钛系离子筛和掺杂离子筛等^[27,28]。

Li/Al 层状双氢氧化物吸附剂具有动力学更快、成本低和合成工艺简单等优点,已实现工业应用。目前报道的铝基锂吸附剂制备方法主要有水热法、共沉淀法和机械力搅拌法,其合成主要是以 LiCl 、 LiOH 、 Li_2SO_4 、 Li_2CO_3 等为锂源,以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等为铝源^[29]。

铝系吸附剂低吸附容量和较高的铝溶损率增加了其工艺成本,因此设计较高吸附容量和较低溶损

率的铝基吸附剂是科研人员努力的方向。研究人员通过控制吸附剂的结构来提高铝吸附剂的吸附容量和稳定性,主要研究方向包括:(1)使用表面活性剂、水溶性高分子、有机胺等作为造孔剂时赋予 Li/Al-LDHs 大孔、多孔和微孔的结构,提高吸附剂的吸附容量^[30]; (2)采用掺杂能量密度高的元素(例如 Fe)降低铝的溶损^[31]; (3)采用新型造粒技术降低溶损率和吸附剂的循环利用性^[29]; (4)将 Li/Al-LDHs 进行磁性处理,吸附分离锂后通过外加磁场将其固液分离^[32]。

锰基吸附剂也被视为一种潜在的吸附剂,因为它具有高锂吸附能力、出色的再生性和高选择性^[33]。锂锰氧化物从多个离子中吸附目标离子的能力称为离子筛效应,锂锰氧化物对锂的选择性吸附取决于前驱体的尖晶石结构。目前,具有高锂吸附能力的前驱体主要有三种: $\text{MnO}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\lambda\text{-MnO}_2$ 和 $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ^[34]。近年来,高 Li/Mn 比 LMO 纳米复合材料,譬如具有层结构单斜晶相 Li_2MnO_3 等的材料引起了科研人员的注意, Pulido 等^[35]通过水热合成了 Li_2MnO_3 , 并报道了结晶温度对 Li_2MnO_3 结构、组成和功能模式的影响。

锰钛系锂吸附剂需要在碱性环境吸附、酸性环境完成脱附,酸碱溶液消耗量大,且锰溶损严重。为此有研究人员采取金属阳离子、阴离子以及阴阳离子掺杂,降低锰的溶损率^[36]。

与铝基吸附剂相比,钛基锂离子筛具有更高的锂吸附能力,与锰基吸附剂相比,钛基吸附剂具有更稳定的结构和更低的溶解损失。钛基吸附剂主要有两种类型,具有尖晶石结构的 $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和具有层状结构的 H_2TiO_3 , 后者具有较高的锂吸附能力^[37]。钛系锂吸附剂以 TiO_2 等作为钛源, LiCl 、 LiOH 、 Li_2SO_4 、 Li_2CO_3 等为锂源,为提升吸附容量以尿素、表面活性剂等为形貌调控剂,采用固相法、水热法等合成前体,强酸脱附后获得^[29]。

值得注意的是, H_2TiO_3 与铝系吸附剂同样是粉末形式,难以直接用于固定床吸附。解决这个问题最常见方法是使用有机聚合物作为黏合剂,但由于有机聚合物传质通道的堵塞和活性吸附位点的覆盖会抑制离子交换过程从而降低吸附性能^[38]。

3.3 电化学插层法/脱嵌法

电化学法通过在导电基体上将电活性材料制成

电极,然后调节氧化/还原电位,在溶液中可逆地置入/释放离子,以实现目标离子与其他共存离子的选择性分离。研究显示, LiFePO_4 、 LiMn_2O_4 和 LiCoO_2 可以用于电极阳极材料^[39]。

电化学插层法使用电极材料或膜电极将离子从水源驱动到固体结构中。该嵌入过程将水从离子中剥离出来,且锂离子会结合到一个更有利的材料框架上^[40]。Liu 等^[41]开发了脉冲静止和脉冲静止-反向脉冲静止电化学方法,利用插层化学使用 TiO_2 包覆的 FePO_4 电极实现从海水中提取锂。

电化学脱嵌法采用 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 或 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\lambda\text{-MnO}_2$ 电极作为阳极/阴极,通过外电路驱动 Li^+ 离子嵌入 FePO_4 或 $\lambda\text{-MnO}_2$ 电极材料中,从而实现对锂的选择性提取^[42]。Zhao 等^[43]提出了一种从高镁锂比盐湖卤水中提取锂的新型膜电解方法。使用 LiFePO_4 和 FePO_4 作为阴极和阳极,通过充放电过程从卤水中提取锂。通过控制适当的工作电压,可以有效地分离 Mg^{2+} 和 Li^+ 。殷睿鑫等^[42]以 NH_4HCO_3 为造孔剂制备了一种具有良好渗透性和传质性能的多孔 LiFePO_4 电极,可有效强化 Li^+ 在电极内部的传质过程,提高电化学脱嵌体系的提锂速率和吸附容量。

3.4 溶剂萃取法

溶剂萃取法具有回收率高、选择性高、步骤少、易连续操作、设备简单等优点,特别适用于盐湖卤水中锂的大规模分离提取。国内外学者对盐湖萃取提锂做了大量研究,萃取体系主要有三类:基于冠醚的萃取体系^[44,45]、基于 β -二酮和中性萃取剂的协同萃取体系^[46,47],以及基于磷酸三丁酯(TBP)和 FeCl_3 的协同萃取体系^[48]。其中,基于 TBP 和 FeCl_3 (或离子液体)的协同萃取体系被研究最多,也是目前为止最适合从高镁锂比卤水中提锂的萃取体系。

盐湖提锂领域已经研究报道使用的萃取剂有磷酸三丁酯和乙基己基磷酸-2-乙基己基酯,使用最广泛的萃取体系是磷酸三丁酯/煤油- FeCl_3 。但是该体系的反萃非常困难,需要用 $3\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上的 HCl 溶液,而且反萃和再生过程中 Fe^{3+} 不易控制,容易造成 FeCl_3 的损失以及生成第三相。针对 TBP/ FeCl_3 体系中负载的锂难以反萃的问题, Su Hui 等^[49,50]基于萃取机理以及 Li^+ 和 Fe^{3+} 的配位化学特点,向有机相中引入酸性萃取剂 2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯(P507)来调控 Fe^{3+} 的配位,建立了 TBP/ FeCl_3 /P507

萃取体系,实现了用水高效反萃锂。

与传统的挥发性有机溶剂相比,离子液体非挥发性,具有独特的离子溶剂化环境,在液液萃取提取锂方面具有巨大的应用前景。Cai 等^[51]报道了一种新的功能性离子液体系统用于从盐湖中选择性提取锂,使用 3-甲基-1-辛基咪唑鎓噻吩酰三氟丙酮([Omim][TTA])作为萃取剂,[Omim][NTf₂]作为稀释剂。功能性离子液体体系作为萃取剂和稀释剂表现出很强的亲电性,因为两者都具有阳离子,有利于形成络合物。

3.5 膜分离法

与传统的溶剂萃取方法和吸附方法相比,膜分离技术具有节能、分离效率高和易于连续操作的优点,是一种已经实现工业应用的盐湖提锂技术。盐湖提锂过程中使用的膜分离方法主要包括纳滤、选择性电渗析以及膜电容电吸附技术。

纳滤膜主要通过膜的孔特性和表面性质来调控锂和其他离子通过膜的传质过程。离子的水合半径对离子在纳滤膜中的传输起着重要作用^[52]。大于膜孔径的离子将被拦截,而较小的离子将通过。因此,通过膜孔的合理调控可以促进 Li⁺与其他离子的分离。氧化石墨烯是一种具有纳米通道的材料,可用于离子的精准分离。有研究显示聚乙烯亚胺可以通过调节氧化石墨烯膜的层间电荷和结构来分离一价/二价离子,Huang 等^[53]将带正电的聚乙烯亚胺逐层引入带负电的氧化石墨烯的夹层中,采用聚乙烯亚胺和氧化石墨烯交替旋涂法对层间通道结构进行优化。结果显示在 1.0 mol·L⁻¹ 的盐浓度下,K⁺/Mg²⁺、Na⁺/Mg²⁺和 Li⁺/Mg²⁺的渗透选择性分别为 33.8、27.0 和 21.9。

离子选择性电渗析是在外部直流电场的作用下,利用一价选择性离子交换膜对锂离子的选择性,实现镁锂分离的过程^[54]。然而,传统电渗析提锂方法难以实现一价阳离子之间的分离,因此研制具有一价离子筛分效果的离子交换膜对于电渗析技术在盐湖卤水提取锂的应用具有重要意义。Wang 等^[55]构建具有“两面神”电荷结构的单价选择性阳离子交换膜。具有丰富阳离子交换基团的基膜可有效抑制阴离子反向扩散,确保了膜具有高阳离子通量,正电荷选择层可通过增加 Donnan 效应提高单价/多价阳离子的渗透选择性。在钠镁体系和锂镁体系中均具

有高阳离子通量和高分离选择性(钠镁体系为 145.77,锂镁体系为 14.11)。

4 结 论

本文针对全球盐湖提锂领域研究发展态势进行梳理分析,得出以下结论:

(1) 由于锂资源独特的战略资源地位,包括美国、澳大利亚和中国在内主要国家都根据其不同的锂资源类型,出台了相关的政策法规,加强锂资源提取的科学研究,保障自身锂资源供应。

(2) 中国、韩国、美国、日本、澳大利亚是盐湖提锂领域 SCI 论文产出排名前 5 位的国家,盐湖提锂领域研究的引文主题主要集中在纳滤、电渗析、溶剂萃取和超级电容器等方面;膜法分离提锂技术发表 SCI 论文占比最高。

(3) 自然科学基金委在盐湖领域的资助布局有效地推动了我国盐湖提锂领域基础研究的发展,中国科学院青海盐湖研究所是盐湖提锂领域获得自然科学基金立项最多的研究机构,面上基金、联合基金和青年基金是排名前三位的立项项目类别。

(4) 目前,从盐湖卤水中提取锂的主要方法是沉淀法、电化学法、吸附法、溶剂萃取法、膜分离法,以及新兴的反应耦合分离技术。其中萃取法、吸附法、膜分离法、电化学法是发文量排名前四位的技术。

总体来看,开发高效吸附剂是吸附法锂资源回收的重要趋势;膜分离法作为一种能耗低、选择性好的新型萃取技术受到了较多的关注,进一步提高膜和电极材料的性能应该是未来研究的主题。

我国大部分盐湖为高 Mg/Li 比盐湖,因此围绕高 Mg/Li 比环境下提锂技术开展基础研究对保障我国锂战略资源安全尤为重要。从高 Mg/Li 比的盐湖卤水中回收锂将是研究人员持续探索的课题。尽管锂资源的高效回收利用的研究非常重要,但还应同步考虑盐湖中其他伴生资源的利用和开发,以开发从盐湖卤水中提取锂的可持续技术。

参考文献

- [1] 张苏江,张琳,姜爱玲,等. 中国盐湖资源开发利用现状与发展建议[J]. 无机盐工业,2022,54(10):13-21.
- [2] 边绍菊. 从大柴旦盐湖卤水中结晶高品位钾、硼、锂矿[D]. 西宁:中国科学院青海盐湖研究所,2017.
- [3] 何鸣元. 青海盐湖资源综合利用报告 中国科学家思想录·第十一辑[M]. 北京:科学出版社,2017.

- [4] 杜广巍,袁卫民,张永强. 青海盐湖资源发展路径探讨[J]. 中国工程咨询, 2018, 221(11): 58-62.
- [5] 李燕,王敏,赵有璟,等. 盐湖卤水锂资源提取技术及开发现状[J]. 盐湖研究, 2023, 31(2): 71-80.
- [6] 马珍. 盐湖锂资源高效分离提取技术研究进展[J]. 无机盐工业, 2022, 54(10): 22-29.
- [7] 王琪,赵有璟,刘洋等. 高镁锂比盐湖镁锂分离与锂提取技术研究进展[J]. 化工学报, 2021, 72(6): 2905-2921+3433.
- [8] U. S. Department of the Interior, U. S. Geological Survey. Mineral Commodity summaries 2022 [EB/OL]. 2022. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022.pdf>.
- [9] 蒋晨啸,陈秉伦,张东钰,等. 我国盐湖锂资源分离提取进展[J]. 化工学报, 2022, 73(2): 481-503.
- [10] 王芳. 锂矿资源研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.
- [11] The U. S. Department of Energy. Biden-Harris administration awards \$2.8 billion to supercharge U.S. manufacturing of batteries for electric vehicles and electric grid[EB/OL]. 2022. <https://www.energy.gov/articles/biden-harris-administration-awards-28-billion-supercharge-us-manufacturing-batteries>.
- [12] The U. S. Department of Energy. DOE announces \$39 million for technology to grow the domestic critical minerals supply chain and strengthen national security [EB/OL]. 2022. <https://www.energy.gov/articles/doe-announces-39-million-technology-grow-domestic-critical-minerals-supply-chain-and>.
- [13] The U. S. Department of Energy. DOE invests millions in America's massive lithium-production potential [EB/OL]. 2022. <https://www.energy.gov/articles/doe-invests-millions-americas-massive-lithium-production-potential>.
- [14] 中华人民共和国自然资源部. 澳大利亚下财年增加关键矿产预算 [EB/OL]. 2011 https://geoglobal.mnr.gov.cn/zx/kydt/zhzyw/202204/t20220401_8246684.htm.
- [15] Australian Department of Industry, Science. and Resources. Critical Minerals Strategy 2023-2030 [EB/OL]. 2023. <https://www.industry.gov.au/publications/critical-minerals-strategy-2023-2030>.
- [16] 国务院. 国务院关于全国矿产资源规划(2016—2020年)的批复 [EB/OL]. 2016. https://www.gov.cn/zhengce/content/2016-11/08/content_5129991.htm.
- [17] 赵志坚,傅杰,赵长建,等. 盐湖联合基金实施概况与展望[J]. 化工学报, 2021, 72(6): 3188-3193.
- [18] 科睿唯安. 科睿唯安推出 Citation Topics(引文主题) [EB/OL]. 2020. https://www.sohu.com/a/437090493_773043.
- [19] 国家自然科学基金委员会. 国家自然科学基金委员会与青海省人民政府签署柴达木盐湖化工科学研究联合基金协议 [EB/OL]. 2014. <https://www.nsf.gov.cn/publish/portal0/tab445/info63116.htm>.
- [20] 周园,李丽娟,吴志坚,等. 青海盐湖资源开发及综合利用[J]. 化学进展, 2013, 25(10): 1613-1624.
- [21] Song J F, Nghiem L D, Li X M, *et al.* Lithium extraction from Chinese salt-lake brines: Opportunities, challenges, and future outlook[J]. Environmental Science; Water Research & Technology, 2017, 3(4): 593-597.
- [22] 王琪,赵有璟,刘洋,等. 高镁锂比盐湖镁锂分离与锂提取技术研究进展[J]. 化工学报, 2021, 72(6): 2905-2921.
- [23] Chon U, Lee I C, Kim K Y, *et al.* Method for manufacturing lithium hydroxide and method using same for manufacturing lithium carbonate[P]. US9598291B2, 2017.
- [24] POSCO. POSCO begins lithium production first time in korea [EB/OL]. 2018. <http://www.posco.com/homepage/docs/eng5/jsp/prcenter/news/s91c1010025v.jsp?idx=2701&onPage=1>.
- [25] Jamasmie, C. POSCO to Buy Lithium Mining Rights in Argentina from Galaxy [EB/OL]. 2018. <http://www.mining.com/posco-buy-lithium-miningrights-argentina-galaxy/>.
- [26] Liu D, Li Z, He L, *et al.* Facet engineered Li₃PO₄ for lithium recovery from brines[J]. Desalination, 2021, 514: 115186.
- [27] Kumar A, Fukuda H, Fukuda T A, *et al.* Alan Hatton, and John H. Lienhard V. Lithium recovery from oil and gas produced water: A need for a growing energy industry[J]. ACS Energy Letters. 2019, 4(6): 1471 - 1474.
- [28] 吕帅柯,赵云良,陈立才,等. 锰系和铝系吸附剂对江汉盆地卤水中锂的吸附性能研究[J]. 金属矿山, 2022(8): 94-100.
- [29] 罗清龙,董明哲,李军,等. 吸附法分离盐湖卤水中锂的研究进展[J]. 盐湖研究, 2023, 31(1): 106-115.
- [30] zhong J, Lin S, Yu J G. Lithium recovery from ultrahigh Mg²⁺/Li⁺ ratio brine using a novel granulated Li/Al-LDHs adsorbent [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 256: 117780.
- [31] Luo Q L, Dong M Z, Li Q, *et al.* Improve the durability of lithium adsorbent Li/AL-LDHs by Fe³⁺ substitution and nanocomposite of FeOOH [J]. Minerals Engineering, 2022, 185: 107717.
- [32] Chen J, Lin S, Yu J G. High-selective cyclic adsorption and magnetic recovery performance of magnetic lithium-aluminum layered double hydroxides (MLDHs) in extracting Li⁺ from ultrahigh Mg/Li ratio brines[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 255: 117710.
- [33] Al-Amshawee S, Yunus M Y B, Azoddein A A M, *et al.* Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380: 122231.
- [34] Orooji Y, Nezafat Z, Nasrollahzadeh M, *et al.* Recent advances in nanomaterial development for lithium ion-sieving technologies [J]. Desalination, 2022, 529: 115624.
- [35] Pulido R, Naveas N, Graber T, *et al.* Hydrothermal control of the lithium-rich Li₂MnO₃ phase in lithium manganese oxide nanocomposites and their application as precursors for lithium adsorbents[J]. Dalton Transactions, 2021, 50(31): 10765-10778.
- [36] 钱方仁. 锰系锂离子吸附剂的掺杂改性及吸附性能研究[D]. 西宁: 中国科学院大学(中国科学院青海盐湖研究所), 2020.
- [37] Zhu R, Wang S, Srinivasakannan C. *et al.* Lithium extraction from salt lake brines with high magnesium/lithium ratio: a review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2023, 21: 1611-1626.
- [38] Wang X Z, Jiang X T, Wu J M, *et al.* Recovery of lithium from brine with different degrees of mineralization by resorcinol/urea-formaldehyde foam-supported H₂TiO₃ [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 462: 42285.
- [39] 陈颖,乔英钧,钱志强,等. 电化学吸附提锂中 Li⁺传输机制概述[J]. 盐湖研究, 2023, 31(2): 81-90.
- [40] Suresh, A, Hill GT, Hoenig E, *et al.* Electrochemically mediated deionization: a review [J]. Molecular Systems Design & Engi-

- neering, 2021, 6(1):25-51.
- [41] Liu C, Li Y, Lin D, *et al.* Lithium extraction from seawater through pulsed electrochemical intercalation [J]. *Joule*, 2020, 4(7):1459-1469.
- [42] 殷睿鑫, 何利华, 唐忠阳, 等. 电化学脱嵌法盐湖提锂多孔 LiFePO_4 电极的制备 [J]. *矿产保护与利用*, 2021, 41(3):155-160.
- [43] Zhao Z, Si X, Liu X, *et al.* Li extraction from high Mg/Li ratio brine with $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ as electrode materials [J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 133:75-78.
- [44] 赵旭, 张琦, 武海虹, 等. 盐湖卤水提锂 [J]. *化工进展*, 2017, 29(7):796-808.
- [45] Torrejos R E C, Nisola G M, Song H S, *et al.* Design of lithium selective crown ethers: Synthesis, extraction and theoretical binding studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 326:921-933.
- [46] Li Z, Binnemans K. Selective removal of magnesium from lithium-rich brine for lithium purification by synergic solvent extraction using β -diketones and Cyanex 923 [J]. *AIChE Journal*, 2020, 66(7):e16246.
- [47] Swain B. Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane, analysis of their mechanism: a review [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2016, 91(10):2549-2562.
- [48] Liu Y B, Ma B Z, Lu Y W, *et al.* A review on lithium extraction from natural resources [J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2022, 30(2):209-224.
- [49] Su H, Li Z, Zhang J, *et al.* Combining selective extraction and easy stripping of lithium using a ternary synergistic solvent extraction system through regulation of Fe^{3+} coordination [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(4):1971-1979.
- [50] Su H, Li Z, Zhang J, *et al.* Recovery of lithium from salt lake brine using a mixed ternary solvent extraction system consisting of TBP, FeCl_3 and P507 [J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 197:105487.
- [51] Cai C, Hanada T, Fajar A T N, *et al.* Goto M An ionic liquid extractant dissolved in an ionic liquid diluent for selective extraction of Li(I) from salt lakes [J]. *Desalination*, 2021, 509:115073.
- [52] Volkov A G, Paula S, Deamer D W. Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers [J]. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 1997, 42(2):153-160.
- [53] Huang Q, Liu S, Guo Y, *et al.* Separation of mono-/di-valent ions via charged interlayer channels of graphene oxide membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 645(5):120212.
- [54] Doornbusch G J, Tedesco M, Post J W, *et al.* Experimental investigation of multistage electrodialysis for seawater desalination [J]. *Desalination*, 2019, 464(15):105-114.
- [55] Wang W, Zhang Y, Yang X, *et al.* Monovalent cation exchange membranes with janus charged structure for ion separation [J]. *Engineering*, 2023, 25:204-213.

Development Trend of Global Research in the Field of Lithium Extraction from Salt Lake Brine

ZHANG Chao^{1,2,3}, LU Houyuan³, FEI Pengfei¹, YANG Liangrong^{4*}

(1. *National Science Library, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190, China*; 2. *Department of Information Resource Management, School of Economics and Management, University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190, China*; 3. *School of Economics and Management, Shanxi University, Taiyuan, 030006, China*; 4. *Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190, China*)

Abstract: In recent years, with the rapid development and widespread application of lithium-ion batteries, the demand for lithium resources has grown rapidly. Extracting lithium from salt lake brine is of great significance. This article systematically analyzed and discussed the development trend of research in the field of lithium extraction in salt lakes from three aspects, the layout of research in lithium resource extraction in major countries, the output of basic research in the field of lithium extraction in salt lakes, and the establishment of projects by the National Natural Science Foundation of China. Through in-depth analysis of lithium extraction technology from salt lakes, the latest research progress of this technology is summarized. The aim is to describe the research situation in the field of lithium extraction from salt lakes worldwide, help researchers accurately grasp research trends, and provide support for scientific research institutions to formulate scientific policies and strategic plans.

Key words: Lithium extraction from Salt Lake; SCI paper; National natural science foundation of China; Research and development trend