

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 12 月 26 日 (26.12.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/259615 A1

(51) 国际专利分类号:

C01D 15/00 (2006.01) **C25B 1/24** (2021.01)

H01M 10/0562 (2010.01) **C25B 1/50** (2021.01)

C25B 1/14 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/101596

(22) 国际申请日: 2023 年 6 月 21 日 (21.06.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 广东邦普循环科技有限公司 (**GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。湖南邦普循环科技有限公司 (**HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市宁乡高新技术产业园区金宁东路508号, Hunan 410600 (CN)。

(72) 发明人: 李爱霞 (**LI, Aixia**); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。谢英豪 (**XIE, Yinghao**); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。余海军 (**YU, Haijun**); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。李长东 (**LI, Changdong**); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。

(74) 代理人: 广州三环专利商标代理有限公司 (**SCIHEAD IP LAW FIRM**); 中国广东省广州市

越秀区先烈中路80号汇华商贸大厦1508室, Guangdong 510070 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) **Title:** METHOD FOR PREPARING ELECTROLYTE SALT

(54) 发明名称: 一种制备电解质盐的方法

(57) **Abstract:** Disclosed in the present disclosure is a method for preparing an electrolyte salt, belonging to the technical field of salt lake lithium extraction. The present disclosure comprises first subjecting salt lake brine to extraction by using an organic phase to obtain a lithium-rich organic phase; and then performing electrolysis by means of using the lithium-rich organic phase as a cathode electrolyte, so as to enrich and recycle lithium to an anode chamber and generate lithium hexafluorophosphate. Using a lithium-rich electrode and a lithium-poor electrode to perform electrolysis can achieve high lithium selectivity, and can effectively prevent other impurity ions from being extracted into the organic phase; and $[PF_6]^-$ in an ionic liquid in a cathode chamber enters an organic solution in the anode chamber by means of a membrane so as to form the $LiPF_6$ electrolyte salt.

(57) 摘要: 本文公开了一种制备电解质盐的方法, 属于盐湖提锂技术领域, 本文先将盐湖卤水用有机相进行萃取, 得到富锂有机相, 以富锂有机相作为阴极电解液进行电解, 能够使锂富集回收到阳极室的同时生成六氟磷酸锂, 采用富锂态电极和贫锂态电极电解时, 对锂具有较高的选择性, 可以有效的避免其他杂质离子被萃取到有机相中, 阴极室离子液体中的 $[PF_6]^-$ 通过膜进入阳极室的有机溶液中形成 $LiPF_6$ 电解质盐。

WO 2024/259615 A1

一种制备电解质盐的方法

技术领域

本文涉及盐湖提锂技术领域，具体涉及一种制备电解质盐的方法。

背景技术

锂及其化合物是冶金、核反应和化学工业中使用的重要原材料，特别是近年来随着锂电池行业的快速发展，使我们对锂的需求量激增，电解液是锂离子电池四大主材之一，锂电池电解液的主要成分是溶剂、溶质和添加剂，溶质作为锂离子的提供者，其中应用最为广泛的为六氟磷酸锂，目前主要是将卤化锂溶解在无水氟化氢中，再通入高纯 PF_5 气体进行反应制备六氟磷酸锂。

盐湖卤水赋存量巨大的锂资源，因此盐湖提锂越来越受到人们的重视，现阶段，盐湖卤水中提锂的方法主要有沉淀法、吸附法、碳化法、煅烧浸取法和溶剂萃取法等，其中溶剂萃取法应用较为广泛，使用溶剂萃取法都不可避免地采用了 FeCl_3 作为协萃剂，使得萃取有机相密度增大，两相密度差减小，对萃取分离设备要求较高，传统的混合澄清槽难以满足工艺要求，要采用高效的离心萃取设备，设备造价昂贵；此外，由于有机相中含有协萃剂 FeCl_3 ，这就要求卤水必须保持弱酸性，否则就会造成 Fe 水解，进入萃取工段的卤水必须进行酸化处理。

另外，盐湖卤水中通常含有 Na^+ 、 K^+ 等阳离子，当共存的阳离子浓度过高时，容易和 Li^+ 一起进入到萃取液中，给 Li^+ 的萃取分离造成不良影响。对于高钠锂比的盐湖卤水，进行萃取提取锂时，需要对高钠锂比的盐湖卤水进行预处理以降低 Na^+ 与 Li^+ 的质量比，或在反萃后进行进一步除 Na^+ 、 K^+ 等，导致生产周期过长。

发明内容

本文的目的在于克服现有技术存在的不足之处而提供一种制备电解质盐的方法，能够制备得到 LiPF_6 电解质盐。

为实现上述目的，本文采取的技术方案为：

一种制备电解质盐的方法，包括以下步骤：

用有机相萃取盐湖卤水，得到富锂有机相，所述有机相包括萃取剂和六氟磷酸盐离子液体；

提供包括阳极室和阴极室的电解装置，以富锂态电极为阳极，以贫锂态电极为阴极，以六氟磷酸锂溶液为阳极电解液，以富锂有机相作为阴极电解液，进行电解；

将富锂态电极和贫锂态电极位置互换，再进行电解，在阳极室形成六氟磷酸锂电解质盐。

本文先将盐湖卤水用有机相进行萃取，得到富锂有机相，以富锂有机相作为阴极电解液进行电解，能够使锂富集回收到阳极室的同时生成六氟磷酸锂，采用富锂态电极和贫锂态电极电解时，对锂具有较高的选择性，可以有效的避免其他杂质离子被萃取到有机相中，防止杂质离子进入到阳极室，电解时，富锂有机相的锂离子嵌入到贫锂态电极中，富锂态电极锂离子则脱出进入阳极电解液中，交换后，贫锂态电极嵌入的锂离子脱出，阴极室离子液体中的 $[PF_6]^-$ 通过膜进入阳极室的有机溶液中形成 $LiPF_6$ 电解质盐。

示例性的，所述的电解装置为本领域常规的电解装置，例如电解槽。

在一实施例中，所述有机相与盐湖卤水的体积比为 $(0.5\sim 4):1$ ；将有机相、盐湖卤水的体积比控制在此范围内，能够有效的富集盐湖卤水中的锂。

在一实施例中，所述有机相与盐湖卤水的体积比为 $(1\sim 2):1$ 。将有机相、盐湖卤水的体积比控制在此范围内，能够有效的富集盐湖卤水中的锂，同时分相速度以及萃取速度较好。

在一实施例中，所述萃取剂与六氟磷酸盐离子液体的体积比为 $(5\sim 30):(60\sim 95)$ 。

在一实施例中，所述萃取剂与六氟磷酸盐离子液体的体积比为 $(10\sim 30):(60\sim 95)$ 。

在一实施例中，所述萃取剂与六氟磷酸盐离子液体的体积比为 $(10\sim 20):(80\sim 90)$ 。

在一实施例中，所述萃取剂为磷酸三丁酯。

在一实施例中，所述六氟磷酸盐离子液体为 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐中的至少一种。

本文以磷酸三丁酯为萃取剂，对锂有高选择性和高萃取率，不会发生乳化

现象，避免使用氯化铁共萃剂，不需要将卤水进行酸化处理，本文在萃取后直接电解，避免了后续进行的反萃过程使用大量高浓度酸性液体对设备的破坏，简化萃取工艺流程。

其中，六氟磷酸盐离子液体的性质稳定的同时，能够为体系提供 $[\text{PF}_6]^-$ ，进而能够与贫锂态电极脱出的锂离子，在阴极室离子液体形成 LiPF_6 电解质盐。

在一实施例中，所述膜包括阴离子交换膜。

在一实施例中，所述富锂态电极为 LiMn_2O_4 电极、 LiFePO_4 电极、 Li_2TiO_3 电极、 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 电极中的至少一种；

其中， $0 < x < 1$ ， $0 < y < 1$ 。

其中，具有代表性的 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 电极为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （简称NCM333）电极。

示例性的，以 LiFePO_4 电极为例说明富锂态电极的制备方法：将 LiFePO_4 、导电剂、粘结剂按照质量比（70~85）：（8~15）：（8~15）混合均匀后，涂敷于集流体表面，干燥，即得 LiFePO_4 电极。

示例性的，涂覆量为 $10\sim 30\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

示例性的，导电剂为炭黑、乙炔黑、碳纳米管、石墨烯中的至少一种。

示例性的，粘结剂为PVDF。

当为 LiMn_2O_4 电极、 Li_2TiO_3 电极、 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 电极时，只需将 LiFePO_4 替换成相对应的 LiMn_2O_4 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 即可。

在一实施例中，所述贫锂态电极为 $\text{Li}_{1-a}\text{MnO}_4$ 电极、 $\text{Li}_{1-a}\text{FePO}_4$ 电极、 $\text{Li}_{2-b}\text{TiO}_3$ 电极、 $\text{Li}_{7-c}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极、 $\text{Li}_{1-a}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 电极中的至少一种；

其中， $0 < a < 1$ ， $0 < b < 2$ ， $0 < c < 7$ 。

示例性的，以 $\text{Li}_{1-a}\text{FePO}_4$ 电极为例说明贫锂态电极的制备方法：以上述制备得到的 LiFePO_4 电极为正极， AgCl 电极作为负极，置于电解液中，以恒定的电压进行脱锂，当电流低至 0.2mA 即停止反应，得到 $\text{Li}_{1-a}\text{FePO}_4$ 电极。

本文首先以富锂态电极阳极，以贫锂态电极为阴极，在电解过程中，富锂有机相的锂离子嵌入到贫锂态电极中，富锂态电极锂离子则脱出进入阳极电解液中，交换后，贫锂态电极嵌入的锂离子脱出，阴极室离子液体中的 $[\text{PF}_6]^-$ 通过膜进入阳极室的有机溶液中形成 LiPF_6 电解质盐。

在一实施例中，所述六氟磷酸锂溶液包括六氟磷酸锂和有机溶剂。

在一实施例中，所述六氟磷酸锂溶液中六氟磷酸锂的浓度为 20~100mmol/L。

在一实施例中，所述六氟磷酸锂溶液中六氟磷酸锂的浓度为 40~60mmol/L。

在一实施例中，所述有机溶剂为碳酸二甲酯、酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯中的至少一种。以括碳酸二甲酯、酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯为有机溶剂，电解后，阳极室的溶液为高纯度的六氟磷酸锂和有机溶剂的混合液，阳极室的溶液可直接用于二次电池的电解液。

在一实施例中，所述电解的电压为 1~4V。

本文的有益效果在于：（1）本文先将盐湖卤水用有机相进行萃取，得到富锂有机相，以富锂有机相作为阴极电解液进行电解，能够使锂富集回收得到阳极室的同时生成六氟磷酸锂，采用富锂态电极和贫锂态电极电解时，对锂具有较高的选择性，可以有效的避免其他杂质离子被萃取到有机相中，防止杂质离子进入到阳极室，电解时，富锂有机相的锂离子嵌入到贫锂态电极中，富锂态电极锂离子则脱出进入阳极电解液中，交换后，贫锂态电极嵌入的锂离子脱出，阴极室离子液体中的 $[PF_6]^-$ 通过膜进入阳极室的有机溶液中形成 $LiPF_6$ 电解质盐；（2）本文的有机相中的萃取剂和六氟磷酸盐离子液体，对锂有高选择性和高萃取率，不会发生乳化现象，避免使用氯化铁共萃取剂，不需要将卤水进行酸化处理，本文在萃取后直接电解，避免了后续进行的反萃过程使用大量高浓度酸性液体对设备的破坏，简化萃取工艺流程。

具体实施方式

为了更好地说明本文的目的、技术方案和优点，下面将结合具体实施例及对比例对本文作进一步说明，其目的在于详细地理解本文的内容，而不是对本文的限制。

本文实施所涉及的实验试剂及仪器，除非特别说明，均为常用的普通试剂及仪器。

实施例 1

一种制备电解质盐的方法，包括以下步骤：

（1）制备富锂态电极：将 $LiFePO_4$ 、炭黑、PVDF 按照质量比 80: 10: 10 混合均匀后，以 $15mg/cm^2$ 的涂敷量涂覆于碳布表面，干燥，即得 $LiFePO_4$ 富锂

态电极。

(2) 制备贫锂态电极：以步骤(1)的 LiFePO_4 富锂态电极为正极， AgCl 电极作为负极，置于 0.5mol/L 的 NaCl 电解液中，以 1.1V 的电压进行脱锂，当电流低至 0.2mA 即停止反应，得到 $\text{Li}_{1-a}\text{FePO}_4$ 贫锂态电极。

(3) 将磷酸三丁酯和 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐按照体积比 85:15 混合均匀，得到有机相，以盐湖卤水为水相，将有机相和水相按照体积比 1.5:1 置于恒温振荡器上进行振荡 30min 混合均匀，静置 20min，离心分离，得到富锂有机相；

盐湖卤水中所含离子浓度 (g/L) 分别为： Li^+ 1.59g/L 、 Na^+ 98.56g/L 、 Mg^{2+} 92.47g/L 、 K^+ 20.33g/L 、 B 6.03g/L 、 Cl^- 273.1g/L 。

(4) 将六氟磷酸锂和碳酸二甲酯配制成六氟磷酸锂浓度为 50mmol/L 的六氟磷酸锂溶液；

(5) 用阴离子交换膜将电解槽分割成阳极室和阴极室，将 LiFePO_4 富锂态电极置于阳极室中作为阳极，将 $\text{Li}_{1-a}\text{FePO}_4$ 贫锂态电极置于阴极室中作为阴极，以六氟磷酸锂溶液为阳极电解液，以富锂有机相作为阴极电解液，向阴阳极施加 2V 的电压，在室温下电解 1.5h ；

(6) 将 LiFePO_4 富锂态电极、 $\text{Li}_{1-a}\text{FePO}_4$ 贫锂态电极取出后冲洗，而后将二者位置互换（即将 LiFePO_4 富锂态电极置于阴极室中，将 $\text{Li}_{1-a}\text{FePO}_4$ 贫锂态电极置于阳极室中），向阴阳极施加 2V 的电压，在室温下电解 1.5h ，阳极室溶液即为 LiPF_6 电解质盐。

实施例 2

一种制备电解质盐的方法，包括以下步骤：

(1) 制备富锂态电极：将 LiMn_2O_4 、炭黑、PVDF 按照质量比 80: 10: 10 混合均匀后，以 15mg/cm^2 的涂敷量涂覆于碳布表面，干燥，即得 LiMn_2O_4 富锂态电极。

(2) 制备贫锂态电极：以步骤(1)的 LiMn_2O_4 富锂态电极为正极， AgCl 电极作为负极，置于 0.5mol/L 的 NaCl 电解液中，以 1.1V 的电压进行脱锂，当电流低至 0.2mA 即停止反应，得到 $\text{Li}_{1-a}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 贫锂态电极。

(3) 将磷酸三丁酯和 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐按照体积比 90: 10 混

合均匀，得到有机相，以盐湖卤水为水相，将有机相和水相按照体积比 1: 1 置于恒温振荡器上进行振荡 30min 混合均匀，静置 20min，离心分离，得到富锂有机相；

盐湖卤水中所含离子浓度 (g/L) 分别为: Li^+ 1.59g/L、 Na^+ 98.56 g/L、 Mg^{2+} 92.47 g/L、 K^+ 20.33 g/L、B 6.03 g/L、 Cl^- 273.1 g/L。

(4) 将六氟磷酸锂、碳酸二甲酯和碳酸乙烯酯配制成六氟磷酸锂浓度为 50mmol/L 的六氟磷酸锂溶液，碳酸二甲酯和碳酸乙烯酯的体积比为 2:1；

(5) 用阴离子交换膜将电解槽分割成阳极室和阴极室，将 LiMn_2O_4 富锂态电极置于阳极室中作为阳极，将 $\text{Li}_{1-a}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 贫锂态电极置于阴极室中作为阴极，以六氟磷酸锂溶液为阳极电解液，以富锂有机相作为阴极电解液，向阴阳极施加 2.3V 的电压，在室温下电解 1h；

(6) 将 LiMn_2O_4 富锂态电极、 $\text{Li}_{1-a}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 贫锂态电极取出后冲洗，而后将二者位置互换 (即将 LiMn_2O_4 富锂态电极置于阴极室中，将 $\text{Li}_{1-a}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 贫锂态电极置于阳极室中)，向阴阳极施加 2.3V 的电压，在室温下电解 1h，阳极室溶液即为 LiPF_6 电解质盐。

实施例 3

一种制备电解质盐的方法，包括以下步骤：

(1) 制备富锂态电极：将 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、炭黑、PVDF 按照质量比 80: 10: 10 混合均匀后，以 $15\text{mg}/\text{cm}^2$ 的涂敷量涂覆于碳布表面，干燥，即得 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 富锂态电极。

(2) 制备贫锂态电极：以步骤 (1) 的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 富锂态电极为正极， AgCl 电极作为负极，置于 0.5mol/L 的 NaCl 电解液中，以 1.1V 的电压进行脱锂，当电流低至 0.2mA 即停止反应，得到 $\text{LiNi}_{1-d}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 贫锂态电极。

(3) 将磷酸三丁酯和 1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐按照体积比 80: 20 混合均匀，得到有机相，以盐湖卤水为水相，将有机相和水相按照体积比 2: 1 置于恒温振荡器上进行振荡 30min 混合均匀，静置 20min，离心分离，得到富锂有机相；

盐湖卤水中所含离子浓度 (g/L) 分别为: Li^+ 1.59g/L、 Na^+ 98.56 g/L、 Mg^{2+} 92.47 g/L、 K^+ 20.33 g/L、B 6.03 g/L、 Cl^- 273.1 g/L。

(4) 将六氟磷酸锂、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯配制成六氟磷酸锂浓度为 50mmol/L 的六氟磷酸锂溶液，碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯的体积比为 1:1；

(5) 用阴离子交换膜将电解槽分割成阳极室和阴极室，将 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 富锂态电极置于阳极室中作为阳极，将 $\text{LiNi}_{1-d}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 贫锂态电极置于阴极室中作为阴极，以六氟磷酸锂溶液为阳极电解液，以富锂有机相作为阴极电解液，向阴阳极施加 1V 的电压，在室温下电解 2h；

(6) 将 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 富锂态电极、 $\text{LiNi}_{1-d}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 贫锂态电极取出后冲洗，而后将二者位置互换（即将 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 富锂态电极置于阴极室中，将 $\text{LiNi}_{1-d}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 贫锂态电极置于阳极室中），向阴阳极施加 1V 的电压，在室温下电解 2h，阳极室溶液即为 LiPF_6 电解质盐。

实施例 4

一种制备电解质盐的方法，包括以下步骤：

(1) 制备富锂态电极：将 LiFePO_4 、炭黑、PVDF 按照质量比 80: 10: 10 混合均匀后，以 $15\text{mg}/\text{cm}^2$ 的涂敷量涂覆于碳布表面，干燥，即得 LiFePO_4 富锂态电极。

(2) 制备贫锂态电极：以步骤 (1) 的 LiFePO_4 富锂态电极为正极， AgCl 电极作为负极，置于 0.5mol/L 的 NaCl 电解液中，以 1.1V 的电压进行脱锂，当电流低至 0.2mA 即停止反应，得到 $\text{Li}_{1-a}\text{FePO}_4$ 贫锂态电极。

(3) 将磷酸三丁酯和 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐按照体积比 85:15 混合均匀，得到有机相，以盐湖卤水为水相，将有机相和水相按照体积比 1.5:1 置于恒温振荡器上进行振荡 30min 混合均匀，静置 20min，离心分离，得到富锂有机相；

盐湖卤水中所含离子浓度 (g/L) 分别为： Li^+ 0.55g/L、 Na^+ 49.39 g/L、 Mg^{2+} 122.42 g/L、 K^+ 16.97 g/L、B 5.37 g/L、 Cl^- 72.19 g/L。

(4) 将六氟磷酸锂和碳酸二甲酯配制成六氟磷酸锂浓度为 50mmol/L 的六氟磷酸锂溶液；

(5) 用阴离子交换膜将电解槽分割成阳极室和阴极室，将 LiFePO_4 富锂态电极置于阳极室中作为阳极，将 $\text{Li}_{1-a}\text{FePO}_4$ 贫锂态电极置于阴极室中作为阴极，以六氟磷酸锂溶液为阳极电解液，以富锂有机相作为阴极电解液，向阴阳极施

加 2V 的电压，在室温下电解 1.5h；

(6) 将 LiFePO_4 富锂态电极、 $\text{Li}_{1-a}\text{FePO}_4$ 贫锂态电极取出后冲洗，而后将二者位置互换（即将 LiFePO_4 富锂态电极置于阴极室中，将 $\text{Li}_{1-a}\text{FePO}_4$ 贫锂态电极置于阳极室中），向阴阳极施加 2V 的电压，在室温下电解 1.5h，阳极室溶液即为 LiPF_6 电解质盐。

实施例 5

一种制备电解质盐的方法，包括以下步骤：

(1) 制备富锂态电极：将 Li_2TiO_3 、炭黑、PVDF 按照质量比 80: 10: 10 混合均匀后，以 $15\text{mg}/\text{cm}^2$ 的涂敷量涂覆于碳布表面，干燥，即得 Li_2TiO_3 富锂态电极。

(2) 制备贫锂态电极：以步骤 (1) 的 Li_2TiO_3 富锂态电极为正极， AgCl 电极作为负极，置于 0.5mol/L 的 NaCl 电解液中，以 1.1V 的电压进行脱锂，当电流低至 0.2mA 即停止反应，得到 $\text{Li}_{2-b}\text{TiO}_3$ 贫锂态电极。

(3) 将磷酸三丁酯和 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐按照体积比 85:15 混合均匀，得到有机相，以盐湖卤水为水相，将有机相和水相按照体积比 1.5:1 置于恒温振荡器上进行振荡 30min 混合均匀，静置 20min，离心分离，得到富锂有机相；

盐湖卤水中所含离子浓度 (g/L) 分别为： Li^+ 1.59g/L、 Na^+ 98.56 g/L、 Mg^{2+} 92.47 g/L、 K^+ 20.33 g/L、B 6.03 g/L、 Cl^- 273.1 g/L。

(4) 将六氟磷酸锂和碳酸二甲酯配制成六氟磷酸锂浓度为 50mmol/L 的六氟磷酸锂溶液；

(5) 用阴离子交换膜将电解槽分割成阳极室和阴极室，将 Li_2TiO_3 富锂态电极置于阳极室中作为阳极，将 $\text{Li}_{2-b}\text{TiO}_3$ 贫锂态电极置于阴极室中作为阴极，以六氟磷酸锂溶液为阳极电解液，以富锂有机相作为阴极电解液，向阴阳极施加 2V 的电压，在室温下电解 1.5h；

(6) 将 Li_2TiO_3 富锂态电极、 $\text{Li}_{2-b}\text{TiO}_3$ 贫锂态电极取出后冲洗，而后将二者位置互换（即将 Li_2TiO_3 富锂态电极置于阴极室中，将 $\text{Li}_{2-b}\text{TiO}_3$ 贫锂态电极置于阳极室中），向阴阳极施加 2V 的电压，在室温下电解 1.5h，阳极室溶液即为 LiPF_6 电解质盐。

对比例 1

一种制备电解质盐的方法，包括以下步骤：

(1) 制备富锂态电极：将 LiFePO_4 、炭黑、PVDF 按照质量比 80: 10: 10 混合均匀后，以 $15\text{mg}/\text{cm}^2$ 的涂敷量涂覆于碳布表面，干燥，即得 LiFePO_4 富锂态电极。

(2) 制备贫锂态电极：以步骤 (1) 的 LiFePO_4 富锂态电极为正极， AgCl 电极作为负极，置于 0.5mol/L 的 NaCl 电解液中，以 2V 的电压进行脱锂，当电流低至 0.2mA 即停止反应，得到 $\text{Li}_{1-a}\text{FePO}_4$ 贫锂态电极。

(3) 将磷酸三丁酯和 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐按照体积比 85:15 混合均匀，得到有机相，以盐湖卤水为水相，将有机相和水相按照体积比 1.5:1 置于恒温振荡器上进行振荡 30min 混合均匀，静置 20min，离心分离，得到富锂有机相；

盐湖卤水中所含离子浓度 (g/L) 分别为： Li^+ 1.59g/L 、 Na^+ 98.56g/L 、 Mg^{2+} 92.47g/L 、 K^+ 20.33g/L 、 B 6.03g/L 、 Cl^- 273.1g/L 。

(4) 将六氟磷酸锂和碳酸二甲酯配制成六氟磷酸锂浓度为 50mmol/L 的六氟磷酸锂溶液；

(5) 用阴离子交换膜将电解槽分割成阳极室和阴极室，将 LiFePO_4 富锂态电极置于阳极室中作为阳极，将 $\text{Li}_{1-a}\text{FePO}_4$ 贫锂态电极置于阴极室中作为阴极，以六氟磷酸锂溶液为阳极电解液，以富锂有机相作为阴极电解液，向阴阳极施加 2V 的电压，在室温下电解 1.5h ，阳极室溶液即为 LiPF_6 电解质盐。

对比例 2

对比例 2 在萃取后，用盐酸反萃取。

一种制备电解质盐的方法，包括以下步骤：

(1) 将磷酸三丁酯和 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐按照体积比 85:15 混合均匀，得到有机相，以盐湖卤水为水相，将有机相和水相按照体积比 1.5:1 置于恒温振荡器上进行振荡 30min 混合均匀，静置 20min，离心分离，得到富锂有机相；

盐湖卤水中所含离子浓度 (g/L) 分别为： Li^+ 1.59g/L 、 Na^+ 98.56g/L 、 Mg^{2+} 92.47g/L 、 K^+ 20.33g/L 、 B 6.03g/L 、 Cl^- 273.1g/L 。

(2) 将 0.5mol/L 的盐酸溶液加入萃取后的富锂有机相, 盐酸溶液与富锂有机相的体积比为 1:1, 在恒温振荡器上振荡 30min, 静置分相, 得到反萃有机相。

对比例 3

对比例 3 在萃取后, 用盐酸反萃取。

一种制备电解质盐的方法, 包括以下步骤:

(1) 将磷酸三丁酯和 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐按照体积比 85:15 混合均匀, 得到有机相, 以盐湖卤水为水相, 将有机相和水相按照体积比 1.5:1 置于恒温振荡器上进行振荡 30min 混合均匀, 静置 20min, 离心分离, 得到富锂有机相;

盐湖卤水中所含离子浓度 (g/L) 分别为: Li^+ 0.55g/L、 Na^+ 98.56 g/L、 Mg^{2+} 92.47 g/L、 K^+ 20.33 g/L、B 6.03 g/L、 Cl^- 273.1 g/L。

(2) 将 1mol/L 的盐酸溶液加入萃取后的富锂有机相, 盐酸溶液与富锂有机相的体积比为 1:1, 在恒温振荡器上振荡 30min, 静置分相, 得到反萃有机相。

测试例

性能检测: 使用电感耦合等离子体发生光谱仪 (ICP) 测试实施例 1~5、对比例 1 的富锂有机相和 LiPF_6 电解质盐以及对比例 1、2 的富锂有机相和反萃有机相的锂离子浓度和其他杂质浓度如表 1 所示。

表 1

	元素	Li(g/L)	Na(g/L)	Mg(g/L)	K(g/L)	B(g/L)	Cl^- (g/L)
实施例 1	富锂有机相	2.15	0.32	0.17	0.22	0.05	0.13
	LiPF_6 电解质盐	2.98	1.14×10^{-3}	1.05×10^{-3}	1.01×10^{-3}	0.04	0.06
实施例 2	富锂有机相	1.89	0.38	0.24	0.23	0.07	0.16
	LiPF_6 电解质盐	2.97	1.31×10^{-3}	0.16	1.15×10^{-3}	0.06	0.15
实施例 3	富锂有机相	1.94	98.56	12.76	1.68	1.03	11.17
	LiPF_6 电解质盐	2.92	2.58×10^{-3}	0.18	2.18×10^{-3}	0.05	0.08
实施例 4	富锂有机相	1.68	0.31	0.16	0.28	0.03	0.17
	LiPF_6 电解质盐	2.61	1.18×10^{-3}	0.15	1.01×10^{-3}	0.06	0.07
实施例 5	富锂有机相	2.15	0.32	0.17	0.22	0.05	0.13
	LiPF_6 电解质盐	2.83	1.20×10^{-3}	1.16×10^{-3}	1.08×10^{-3}	0.04	0.09

对比例 1	富锂有机相	2.15	0.32	0.17	0.22	0.05	0.13
	LiPF ₆ 电解质盐	2.69	1.18×10^{-3}	1.12×10^{-3}	1.05×10^{-3}	0.04	0.08
对比例 2	富锂有机相	2.15	0.32	0.17	0.22	0.05	0.13
	反萃有机相	2.23	0.23	0.10	0.15	0.05	0.06
对比例 3	富锂有机相	1.68	0.31	0.16	0.28	0.03	0.17
	反萃有机相	1.80	0.24	0.12	0.24	0.02	0.08

从表 1 中可看出, 本文实施例的 LiPF₆ 电解质盐中, 锂的纯度高达 98% 以上, 说明经本文的方法处理后, 所得到的 LiPF₆ 电解质盐中杂质离子含量极少, LiPF₆ 电解质盐纯度高, 且对比对比例 2、3 的传统反萃方法, 本文的电解效果要显著的优于反萃。

权 利 要 求 书

1.一种制备电解质盐的方法，其特征在于，包括以下步骤：

用有机相萃取盐湖卤水，得到富锂有机相，所述有机相包括萃取剂和六氟磷酸盐离子液体；

提供包括阳极室和阴极室的电解装置，以富锂态电极为阳极，以贫锂态电极为阴极，以六氟磷酸锂溶液为阳极电解液，以富锂有机相作为阴极电解液，进行电解；

将富锂态电极和贫锂态电极位置互换，再进行电解，在阳极室形成六氟磷酸锂电解质盐。

2.根据权利要求1所述的制备电解质盐的方法，其特征在于，所述有机相与盐湖卤水的体积比为（0.5~4）：1。

3.根据权利要求2所述的制备电解质盐的方法，其特征在于，所述有机相与盐湖卤水的体积比为（1~2）：1。

4.根据权利要求1所述的制备电解质盐的方法，其特征在于，所述萃取剂与六氟磷酸盐离子液体的体积比为（5~30）：（60~95）。

5.根据权利要求4所述的制备电解质盐的方法，其特征在于，所述萃取剂与六氟磷酸盐离子液体的体积比为（10~30）：（60~95）。

6.根据权利要求4所述的制备电解质盐的方法，其特征在于，所述萃取剂、六氟磷酸盐离子液体的体积比为（10~20）：（80~90）。

7.根据权利要求1所述的制备电解质盐的方法，其特征在于，所述萃取剂为磷酸三丁酯。

8.根据权利要求1所述的制备电解质盐的方法，其特征在于，所述六氟磷酸盐离子液体为1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐中的至少一种。

9.根据权利要求1所述的制备电解质盐的方法，其特征在于，所述富锂态电

极为 LiMn_2O_4 电极、 LiFePO_4 电极、 Li_2TiO_3 电极、 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 电极中的至少一种；

其中， $0 < x < 1$ ， $0 < y < 1$ 。

10.根据权利要求 9 所述的制备电解质盐的方法，其特征在于，所述贫锂态电极为 $\text{Li}_{1-a}\text{MnO}_4$ 电极、 $\text{Li}_{1-a}\text{FePO}_4$ 电极、 $\text{Li}_{2-b}\text{TiO}_3$ 电极、 $\text{Li}_{7-c}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极、 $\text{Li}_{1-a}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 电极中的至少一种；

其中， $0 < a < 1$ ， $0 < b < 2$ ， $0 < c < 7$ 。

11.根据权利要求 1 所述的制备电解质盐的方法，其特征在于，所述六氟磷酸锂溶液包括六氟磷酸锂和有机溶剂。

12.根据权利要求 11 所述的制备电解质盐的方法，其特征在于，所述六氟磷酸锂溶液中六氟磷酸锂的浓度为 20~100mmol/L。

13.根据权利要求 11 所述的制备电解质盐的方法，其特征在于，所述六氟磷酸锂溶液中六氟磷酸锂的浓度为 40~60mmol/L。

14.根据权利要求 13 所述的制备电解质盐的方法，其特征在于，所述有机溶剂为碳酸二甲酯、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯中的至少一种。

15.根据权利要求 1 所述的制备电解质盐的方法，其特征在于，所述电解的电压为 1~4V。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/101596

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01D15/00(2006.01)i; H01M10/0562(2010.01)i; C25B1/14(2006.01)i; C25B1/24(2021.01)i; C25B1/50(2021.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC:C01D,H01M,C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNXTX, ENTXTX, VEN, ENTXT, CJFD, CNKI, web of science: 邦普循环, 李爱霞, 谢英豪, 余海军, 李长东, 六氟磷酸锂, 六氟磷酸锂, 磷酸化锂, 制备, 合成, 生成, 生产, 形成, 产生, 脱嵌, 脱出, 释放, 放出, 脱附, 脱锂, 捕获, 嵌入, 吸附, 嵌锂, 吸收, LI, 锂, 调转, 调换, 交换, 对换, 对调, 正极, 负极, 阴极, 阳极, 电极, 离子筛, 贫锂, 欠锂, 富锂, 电解, 电化学, 电渗, 电容, 电脱嵌, 萃取, 六氟磷酸, 离子液体, lithium d (hexafluorophosphate, hexafluoroph+), lipf6, f6lip, +prepar+, +generat+, +produc+, +synthes+, +separat+, +extract+, +releas+, +intercalat+, +embed+, +insert+, +adsorb+, +enrich+, lithium, turn+, interchang+, exchang+, anode, cathode, ion sieve, enrich+, electroly+, electrochemical, electr+ d extract+, electro dialys+, electroosmos+.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 107201452 A (HEBEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 26 September 2017 (2017-09-26) entire document	1-15
A	CN 111304679 A (WUHAN UNIVERSITY) 19 June 2020 (2020-06-19) entire document	1-15
A	CN 115369264 A (SHANXI UNIVERSITY) 22 November 2022 (2022-11-22) entire document	1-15
A	CN 110777390 A (HEBEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 11 February 2020 (2020-02-11) entire document	1-15
A	CN 114737206 A (FUJIAN LONGDE NEW ENERGY CO., LTD.) 12 July 2022 (2022-07-12) entire document	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 January 2024

Date of mailing of the international search report

07 February 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/101596

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 202181336 U (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 04 April 2012 (2012-04-04) entire document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/101596

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	107201452	A	26 September 2017	CN 107201452 B	14 May 2019
CN	111304679	A	19 June 2020	CN 111304679 B	15 January 2021
CN	115369264	A	22 November 2022	CN 115369264 B	22 September 2023
CN	110777390	A	11 February 2020	CN 110777390 B	06 April 2021
CN	114737206	A	12 July 2022	CN 114737206 B	11 November 2022
CN	202181336	U	04 April 2012	None	

A. 主题的分类

C01D15/00(2006.01)i; H01M10/0562(2010.01)i; C25B1/14(2006.01)i; C25B1/24(2021.01)i; C25B1/50(2021.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC:C01D,H01M,C25B

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 107201452 A (河北工业大学) 2017年9月26日 (2017 - 09 - 26) 全文	1-15
A	CN 111304679 A (武汉大学) 2020年6月19日 (2020 - 06 - 19) 全文	1-15
A	CN 115369264 A (山西大学) 2022年11月22日 (2022 - 11 - 22) 全文	1-15
A	CN 110777390 A (河北工业大学) 2020年2月11日 (2020 - 02 - 11) 全文	1-15
A	CN 114737206 A (福建省龙德新能源有限公司) 2022年7月12日 (2022 - 07 - 12) 全文	1-15

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

★ 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“p” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年1月25日

国际检索报告邮寄日期

2024年2月7日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

危灿

电话号码 (+86) 020-28950770

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 202181336 U (中南大学) 2012年4月4日 (2012 - 04 - 04) 全文	1-15

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/101596

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)		
CN	107201452	A	2017年9月26日	CN	107201452	B	2019年5月14日
CN	111304679	A	2020年6月19日	CN	111304679	B	2021年1月15日
CN	115369264	A	2022年11月22日	CN	115369264	B	2023年9月22日
CN	110777390	A	2020年2月11日	CN	110777390	B	2021年4月6日
CN	114737206	A	2022年7月12日	CN	114737206	B	2022年11月11日
CN	202181336	U	2012年4月4日	无			