

(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 2024/259636 A1

(51) 国际专利分类号:
C01D 15/04 (2006.01) **C22B 26/12** (2006.01)
C25B 1/14 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/101728

(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: 北京远智汇知识产权代理有限公司 (**BEIJING YZH IP FIRM**); 中国北京市海淀区莲花池东路39号6层608室, Beijing 100036 (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 EXTRACTING LITHIUM FROM SALT LAKE BY MEANS OF ELECTROCHEMICAL DEINTERCALATION

(54) 发明名称: 一种电化学脱嵌盐湖提锂的方法

(57) **Abstract:** Disclosed in the present application is a method for extracting lithium from salt lake by means of electrochemical deintercalation. The method comprises the following steps: (1) separately injecting a recovery liquid into an anode chamber and injecting salt lake brine into a cathode chamber, isolating same by using an anion exchange membrane, and performing a constant-voltage reaction using a lithium-rich electrode as an anode and a lithium-poor electrode as a cathode; (2) when the current density of the constant-voltage reaction is reduced to 30-40 A/m², injecting a highly-reductive gas into the salt lake brine; and (3) when the current density is reduced to 5 A/m², powering same off to stop the reaction, exchanging the cathode and the anode, and repeating the constant-voltage reaction, so as to obtain a lithium-rich solution. The present application introduces the reductive gas into the brine at the cathode, so as to improve the lithium intercalation rate of the cathode, thus sufficiently ensuring the adsorption capacity of electrodes and avoiding the problem of capacity attenuation during cyclic lithium extraction processes.

(57) 摘要: 本文公布一种电化学脱嵌盐湖提锂的方法, 所述方法包括以下步骤: (1) 分别向阳极室注入回收液, 向阴极室注入盐湖卤水, 用阴离子交换膜隔开, 以富锂态电极为阳极, 贫锂态电极为阴极, 进行恒电压反应; (2) 恒电压反应电流密度降低至30-40A/m²时, 在盐湖卤水中注入强还原性气体; (3) 待电流密度降低至5A/m²时断电停止反应, 调换阴阳极重复进行恒电压反应, 得到富锂溶液, 本申请通过阴极卤水通入还原性气体, 提高阴极嵌锂速率, 充分保证电极的吸附容量, 避免了循环提锂过程中容量衰减的问题。

WO 2024/259636 A1

一种电化学脱嵌盐湖提锂的方法

技术领域

本申请实施例涉及盐湖提锂技术领域，例如一种电化学脱嵌盐湖提锂的方法。

背景技术

近年来，随着新能源汽车、化学储能的快速发展，对锂的需求量激增。盐湖卤水赋存储量巨大的锂资源(约占全球锂资源储量的 70%)，因此盐湖提锂越来越受到人们的重视。针对盐湖锂资源的开发，发明了诸如蒸发法、吸附法、溶剂萃取法、电渗析法和膜分离法等多种工艺。蒸发法适合从低镁锂比溶液中提取锂($Mg/Li < 6$)，即便如此在蒸发过程中约有 50% 的锂会损失在蒸发结晶盐中，而对高 Mg/Li 比值卤水的处理情况则更为严重。

电渗析法和膜分离法虽然环保，但卤水需要用大量的水稀释，由于同为一价阳离子 Li^+ 和 Na^+/K^+ 难以通过膜分离，因此需要将卤水中的 Na^+ 和 K^+ 通过蒸发法进行脱除，导致锂的大量损失。而对于溶剂萃取法，由于盐水的粘度较高，容易造成乳化现象。虽然通过离心萃取技术可以在一定程度上缓解这一现象，但有机萃取剂在卤水中具有一定溶解度，对环境带来潜在的污染。离子筛吸法因其选择性高、成本低、无毒等特点，被认为是盐水提锂的可行方法之一，但目前工业使用的离子筛材料的吸附容量低，且常需要对卤水进行升温吸附和解吸，能耗高。

提高操作电压有利于提升电极对锂的交换容量，但也会导致电极对锂的选择性下降，更多的杂质阳离子获得能量与锂离子竞争嵌入电极中，容易产生阴极极化，降低回收锂的纯度。在低电压条件下操作虽然电极对锂的选择性较好，但电极对锂的交换容量却较低，导致电化学脱嵌法对锂的提取速率较低。

发明内容

以下是对本文详细描述的主题的概述。本概述并非是为了限制权利要求的保护范围。

本申请提供一种电化学脱嵌盐湖提锂的方法，本申请通过阴极卤水通入还原性气体，提高阴极嵌锂速率，充分保证电极的吸附容量，有效延缓了循环提

锂过程中容量的衰减。

第一方面，本申请实施例提供了一种电化学脱嵌盐湖提锂的方法，所述方法包括以下步骤：

(1) 分别向阳极室注入回收液，向阴极室注入盐湖卤水，用阴离子交换膜隔开，以富锂态电极为阳极，贫锂态电极为阴极，进行恒电压反应；

(2) 恒电压反应电流密度降低至 $30\text{-}40\text{A/m}^2$ 时，在盐湖卤水中注入强还原性气体；

(3) 待电流密度降低至 5A/m^2 时断电停止反应，调换阴阳极重复进行恒电压反应，得到富锂溶液。

卤水中存在多种 Na、K、Mg 共存阳离子，使用电化学脱嵌提锂时，只要适当控制电压，就可以选择性的从多种杂质中分离出锂离子，当提高电极电势时，提锂的反应速度增加，但更多的杂质阳离子获得能量与锂离子竞争嵌入电极中，且容易产生阴极极化，导致电极中嵌入的锂离子减少，杂质阳离子增多，电极对锂的交换容量减少，回收锂的纯度减小，在较低的电势下进行提锂有利于锂离子和杂质阳离子的分离，但所需的提锂时间较长，提锂的效率降低，本申请在提锂过程中，在卤水中加入强还原性气体，促进了电极材料锂离子筛的还原速率，从而加快了锂离子进入电极材料晶格形成嵌锂产物，保证了低电压提锂的锂纯度同时提高了提锂效率。

优选地，步骤(1)所述回收液包括氯化锂溶液。

本申请所述回收液中的氯化锂作为支持电解质，后续交换阴阳极，阴极吸附的锂脱出进入回收液中。

优选地，所述回收液中锂离子的浓度为 $0.03\text{-}0.08\text{mol/L}$ ，例如： 0.03 mol/L 、 0.04 mol/L 、 0.05 mol/L 、 0.06 mol/L 、 0.07 mol/L 或 0.08 mol/L 等。

优选地，步骤(1)所述富锂态电极通过如下方法制得：

将含锂活性物质、导电剂、粘结剂和溶剂混合得到浆料，将所述浆料涂覆在碳纤维布表面，烘干得到富锂态电极。

优选地，所述涂覆量为 $5\text{-}7\text{ mg/cm}^2$ ，例如： 5 mg/cm^2 、 5.5 mg/cm^2 、 6 mg/cm^2 、 6.5 mg/cm^2 或 7 mg/cm^2 等。

优选地，所述含锂活性物质包括 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 Li_2TiO_3 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 或 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的任意一种或至少两种的组合。

优选地，所述导电剂包括炭黑。

优选地，所述粘结剂包括聚偏氟乙烯。

优选地，所述溶剂包括 N-甲基吡咯烷酮。

优选地，所述烘干的温度为 60~80°C，例如：60°C、65°C、70°C、75°C 或 80°C 等。

优选地，所述烘干的时间为 10~15h，例如：10 h、11 h、12 h、13 h、14 h 或 15 h 等。

优选地，步骤（1）所述贫锂态电极通过如下方法制得：

将富锂态电极接正极，AgCl 电极接负极置于盐溶液溶液中进行恒电压反应，至电流降低至 0.1mA 时停止反应，得到所述贫锂态电极。

优选地，所述盐溶液包括氯化钾溶液。

优选地，所述氯化钾溶液的浓度为 0.03~0.08mol/L，例如：0.03 mol/L、0.04 mol/L、0.05 mol/L、0.06 mol/L、0.07 mol/L 或 0.08 mol/L 等。

优选地，所述恒电压反应的电压为 1~1.5V，例如：1 V、1.1V、1.2 V、1.3 V、1.4 V 或 1.5 V 等。

优选地，步骤（1）所述恒电压反应的电压为 0.1~0.6V，例如：0.1 V、0.2 V、0.3 V、0.4 V、0.5 V 或 0.6 V 等。

优选地，步骤（2）所述强还原性气体包括氢气和/或 H₂S，优选为 H₂S。

优选地，所述 H₂S 包括工业产生的 H₂S 废气。

在人造纤维、天然气净化、硫化染料、石油精炼、煤气制造、污水处理、造纸等工业生产中通常会排放出高浓度的 H₂S 废气，及硫醇、硫醚、二硫醚、环状硫化物等含硫有机物，直接排放会造成环境污染和危害人体健康。工业产生的 H₂S 废气的温度通常较高，具有较高温度的还原性气体可以对卤水进行热传导使卤水的温度升高，以提高溶液内锂离子的活度，使阴极的锂离子能够更快的嵌入到电极中，此外，在卤水中通入气体可以对卤水进行扰动，增加卤水的对流速度，可以使提锂电极表面附近的溶液被浓差极化的问题得到有效改善，进一步提高了锂离子的液相传质效率，使卤水中的锂离子更加顺畅快速充分的嵌入阴极，提高了提锂效率。本申请使用工业生产所排放的 H₂S，作为还原剂，可以有效处理 H₂S 废气，避免了环境污染。

优选地，步骤（2）所述强还原性气体的温度为 80~120°C，例如：80°C、90°C、

100°C、110°C或 120°C等。

优选地，所述强还原性气体的流量为 50~100mL/min，例如：50mL/min、60mL/min、70mL/min、80mL/min、90mL/min 或 100mL/min 等。

作为本申请的优选方案，所述方法包括以下步骤：

(1) 阳极室注入回收液，阴极室注入盐湖卤水，用阴离子交换膜隔开，以富锂态电极为阳极，贫锂态电极为阴极，在 0.1~0.6V 电压下恒电压反应；

(2) 恒电压反应电流密度降低至 $30\sim40\text{A/m}^2$ 时，在盐湖卤水中以 50~100mL/min 的流量注入 80~120°C的强还原性气体，电流密度降低至 5A/m^2 时停止反应，调换阴阳极重复进行恒电压反应，得到富锂溶液。

相对于相关技术，本申请实施例具有以下有益效果：

(1) 本申请实施例通过加热还原性气体，可以对卤水进行热传导使卤水的温度升高，以提高溶液内锂离子的运动速率，使阴极的锂离子能够更快的嵌入到电极中，提高了锂离子的液相传质效率，使卤水中的锂离子更加顺畅快速充分的嵌入阴极，提高了提锂效率。

(2) 本申请实施例所述提锂方法回收得到富锂溶液中锂离子浓度可达 3.1 g/L 以上，电极吸附容量可达 $31.5\text{mg (Li) /g (LiMn}_2\text{PO}_4)$ 以上，提锂反应时间可缩短至 5.3h 以下。

在阅读并理解了详细描述后，可以明白其他方面。

具体实施方式

下面通过具体实施方式来进一步说明本申请的技术方案。本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本申请，不应视为对本申请的具体限制。

本申请实施例和对比例所述富锂态电极和贫锂态电极通过如下方法制得：

以高温固相法制备 LiMn_2O_4 粉体，以所得 LiMn_2O_4 与炭黑、PVDF 粘结剂，按质量比 9: 1: 1 混合，加入 N-甲基吡咯烷酮溶剂充分搅拌，并超声分散 10min 得到分散均匀的浆状物，将所得浆状物均匀涂覆的碳纤维布上，涂覆量约为 6mg/cm^2 ，涂覆完成后在 70°C下进行烘干 12h，得到富锂态电极；将所得富锂态 LiMn_2O_4 电极接正极，AgCl 电极接负极置于 0.05mol/L KCl 溶液中进行恒压 1.2V 反应，至电流降低至 0.1mA 时停止反应，即得贫锂态 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 电极。

使用的卤水成分为：0.33g/L Li、85.65g/L Na、107.97 g/L Mg、8.45 g/L K、

2.76 g/L Ca、10.54 g/L SO_4^{2-} 。

实施例 1

本实施例提供了一种电化学脱嵌盐湖提锂的方法，所述方法包括以下步骤：

(1) 分别将富锂态电极和其相对应的贫锂态电极置于使用阴离子交换膜隔离的回收液和盐湖卤水中，回收液为 0.05mol/L LiCl 溶液，将贫锂态电极作为阴极，富锂态电极作为阳极，在 0.3V 进行恒电压反应；

(2) 当恒电压反应进行至电流密度降低至 35A/m^2 时，使用注气装置往卤水中通入流量为 75ml/min 的 H_2S 气体，气体加热温度为 95°C ，观察电流密度降低至 5A/m^2 时断电停止反应，随后将富锂态电极和贫锂态电极取出并进行清洗后，将阴阳极进行互换，重复进行恒电压反应至卤水中锂浓度达到预期值，得到富锂溶液。

实施例 2

本实施例提供了一种电化学脱嵌盐湖提锂的方法，所述方法包括以下步骤：

(1) 分别将富锂态电极和其相对应的贫锂态电极置于使用阴离子交换膜隔离的回收液和盐湖卤水中，回收液为 0.05mol/L LiCl 溶液，将贫锂态电极作为阴极，富锂态电极作为阳极，在 0.6V 进行恒电压反应；

(2) 当恒电压反应进行至电流密度降低至 30A/m^2 时，使用注气装置往卤水中通入流量为 50ml/min H_2S 气体，气体加热温度为 80°C ，观察电流密度降低至 5A/m^2 时断电停止反应，随后将富锂态电极和贫锂态电极取出并进行清洗后，将阴阳极进行互换，重复进行恒电压反应至卤水中锂浓度达到预期值，得到富锂溶液。

实施例 3

本实施例提供了一种电化学脱嵌盐湖提锂的方法，所述方法包括以下步骤：

(1) 分别将富锂态电极和其相对应的贫锂态电极置于使用阴离子交换膜隔离的回收液和盐湖卤水中，回收液为 0.05mol/L LiCl 溶液，将贫锂态电极作为阴极，富锂态电极作为阳极，在 0.1V 进行恒电压反应；

(2) 当恒电压反应进行至电流密度降低至 40A/m^2 时，使用注气装置往卤水中通入流量为 100ml/min 的 H_2S 气体，气体加热温度为 120°C ，直至电流密度

降低至 $5\text{A}/\text{m}^2$ 时断电停止反应，随后将富锂态电极和贫锂态电极取出并进行清洗后，将阴阳极进行互换，重复进行恒电压反应至卤水中锂浓度达到预期值，得到富锂溶液。

实施例 4

本实施例提供了一种电化学脱嵌盐湖提锂的方法，所述方法包括以下步骤：

(1) 分别将富锂态电极和其相对应的贫锂态电极置于使用阴离子交换膜隔离的回收液和盐湖卤水中，回收液为 0.05mol/L LiCl 溶液，将贫锂态电极作为阴极，富锂态电极作为阳极，在 0.3V 进行恒电压反应；

(2) 当恒电压反应进行至电流密度降低至 $35\text{A}/\text{m}^2$ 时，使用注气装置往卤水中通入流量为 $75\text{ml}/\text{min}$ 的 H_2 气体，气体加热温度为 120°C ，观察电流密度降低至 $5\text{A}/\text{m}^2$ 时断电停止反应，随后将富锂态电极和贫锂态电极取出并进行清洗后，将阴阳极进行互换，重复进行恒电压反应至卤水中锂浓度达到预期值，得到富锂溶液。

实施例 5

本实施例与实施例 1 区别仅在于，还原气体的加热温度为 70°C ，其他条件与参数与实施例 1 完全相同。

实施例 6

本实施例与实施例 1 区别仅在于，还原气体的加热温度为 130°C ，其他条件与参数与实施例 1 完全相同。

实施例 7

本实施例与实施例 1 区别仅在于，还原气体的流速为 $30\text{mL}/\text{min}$ ，其他条件与参数与实施例 1 完全相同。

实施例 8

本实施例与实施例 1 区别仅在于，还原气体的流速为 $120\text{mL}/\text{min}$ ，其他条件与参数与实施例 1 完全相同。

对比例 1

本对比例与实施例 1 区别仅在于，不通入还原气体，其他条件与参数与实施例 1 完全相同。

对比例 2

本对比例与实施例 1 区别仅在于,在电流密度为 25A/m²时,通入还原气体,其他条件与参数与实施例 1 完全相同。

对比例 3

本对比例与实施例 1 区别仅在于,在电流密度为 45A/m²时,通入还原气体,其他条件与参数与实施例 1 完全相同。

对比例 4

本对比例与实施例 1 区别仅在于,不通入还原气体,加入水合肼,其他条件与参数与实施例 1 完全相同。

性能测试:

实施例和对比例所述提锂实验的各指标如表 1 所示:

表 1

	富锂溶液锂离子浓度 (g/L)	电极吸附容量 mg (Li) /g (LiMn ₂ PO ₄)	提锂反应时间 (h)
实施例 1	3.5	32.9	3.5
实施例 2	3.3	32.1	2.1
实施例 3	3.2	31.9	5.3
实施例 4	3.1	31.5	3.7
实施例 5	3.1	30.8	4
实施例 6	3.3	31.3	3.8
实施例 7	3.0	31.1	3.9
实施例 8	3.2	31.7	3.7
对比例 1	2.4	25.9	4.9
对比例 2	3.2	30.2	4.5
对比例 3	3.1	31.1	4.2
对比例 4	3.3	31.3	4.8

由表 1 可以看出,由实施例 1-4 可得,本申请所述提锂方法回收液锂离子浓

度可达 3.1 g/L 以上，电极吸附容量可达 31.5mg (Li) /g (LiMn₂PO₄) 以上，提锂反应时间在 5.3h 以下（可根据提锂电压调整至 2.1h）。

由实施例 1 和实施例 5-6 对比可得，本申请所述提锂方法中，还原气体的加热温度会影响提锂效果，将还原气体的加热温度控制在 80~120℃，提锂效果较好，若还原气体的加热温度过低，反应速率降低，提锂所需时间增加，增加还原气体的加热温度，反应加速，若还原气体的加热温度过高，对反应速率的提升有限，且会使溶液的热传导加快，从而使阳极液的温度上升，不利于阴阳极的脱嵌容量保持一致。

由实施例 1 和实施例 7-8 对比可得，本申请所述提锂方法中，还原气体的流量会影响提锂效果，将还原气体的流量控制在 50-100mL/min，提锂效果较好，还原气体的流量过低时，还原气体和电极材料锂离子筛反应不充分，影响电极的吸附容量；还原气体的流量过高时，由于还原气体达到饱和状态，对提锂效率的提升有限，且过量的气流会影响电极与溶液的接触，从而降低了电极的界面反应。

由实施例 1 和对比例 1 对比可得，本申请在提锂过程中，在卤水中加入强还原性气体，促进了电极材料锂离子筛的还原速率，从而加快了锂离子进入电极材料晶格形成嵌锂产物，保证了低电压提锂的锂纯度同时提高了提锂效率。

由实施例 1 和对比例 2-3 对比可得，本申请在提锂过程中，还原气体的通入时间会明显影响提锂效果，当电流密度降低至 30-40A/m² 时，在盐湖卤水中注入强还原性气体，提锂效果较好，若通入还原气体的时机过早，此时电极表面主要发生电化学反应，还原剂的作用较小，其反应有可能减弱锂离子的嵌入速率，若通入还原气体的时机过晚，还原气体不能及时与电极材料锂离子筛发生反应，延长了提锂时间，降低提锂效率。

由实施例 1 和对比例 4 对比可得，本申请通入还原气体相较于加入还原剂不仅避免了杂质离子的引入，同时在卤水中通入气体可以增加卤水的对流速度，可以有效改善提锂电极表面附近的溶液被浓差极化的问题，进一步提高了锂离子的液相传质效率，使卤水中的锂离子更加顺畅快速充分的嵌入阴极，提高了提锂效率。

以上所述仅为本申请的具体实施方式，但本申请的保护范围并不局限于此，

所属技术领域的技术人员应该明了，任何属于本技术领域的技术人员在本申请揭露的技术范围内，可轻易想到的变化或替换，均落在本申请的保护范围和公开范围之内。

1、一种电化学脱嵌盐湖提锂的方法，其包括以下步骤：

(1) 分别向阳极室注入回收液，向阴极室注入盐湖卤水，用阴离子交换膜隔开，以富锂态电极为阳极，贫锂态电极为阴极，进行恒电压反应；

(2) 恒电压反应电流密度降低至 $30\text{--}40\text{A/m}^2$ 时，在盐湖卤水中注入强还原性气体；

(3) 待电流密度降低至 5A/m^2 时断电停止反应，调换阴阳极重复进行恒电压反应，得到富锂溶液。

2、如权利要求 1 所述的方法，其中，步骤 (1) 所述回收液包括氯化锂溶液。

3、如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中，所述回收液中锂离子的浓度为 $0.03\text{--}0.08\text{mol/L}$ 。

4、如权利要求 1-3 任一项所述的方法，其中，步骤 (1) 所述富锂态电极通过以下方法制得：

将含锂活性物质、导电剂、粘结剂和溶剂混合得到浆料，将所述浆料涂覆在碳纤维布表面，烘干得到富锂态电极。

5、根据权利要求 4 所述的方法，其中，所述涂覆的涂覆量为 $5\text{--}7\text{ mg/cm}^2$ 。

6、如权利要求 4 或 5 所述的方法，其中，所述含锂活性物质包括 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 Li_2TiO_3 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 或 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的任意一种或多种的组合；

优选地，所述导电剂包括炭黑；

优选地，所述粘结剂包括聚偏氟乙烯；

优选地，所述溶剂包括 N-甲基吡咯烷酮；

优选地，所述烘干的温度为 $60\text{--}80^\circ\text{C}$ ；

优选地，所述烘干的时间为 $10\text{--}15\text{h}$ 。

7、如权利要求 1-6 任一项所述的方法，其中，步骤 (1) 所述贫锂态电极通过如下方法制得：

将富锂态电极接正极， AgCl 电极接负极置于盐溶液溶液中进行恒电压反应，至电流降低至 0.1mA 时停止反应，得到所述贫锂态电极。

8、如权利要求 7 所述的方法，其中，所述盐溶液包括氯化钾溶液；

优选地，所述氯化钾溶液的浓度为 $0.03\text{--}0.08\text{mol/L}$ 。

9、如权利要求 7 或 8 所述的方法，其中，所述恒电压反应的电压为 $1\text{--}1.5\text{V}$ 。

10、如权利要求 1-9 任一项所述的方法，其中，步骤（1）所述恒电压反应的电压为 0.1~0.6V。

11、如权利要求 1-10 任一项所述的方法，其中，步骤（2）所述强还原性气体包括氢气和/或 H_2S ，优选为 H_2S ；

优选地，所述 H_2S 包括工业产生的 H_2S 废气。

12、如权利要求 1-11 任一项所述的方法，其中，步骤（2）所述强还原性气体的温度为 80~120°C。

13、如权利要求 1-12 任一项所述的方法，其中，所述强还原性气体的流量为 50~100mL/min。

14、如权利要求 1-13 任一项所述的方法，其包括以下步骤：

（1）分别向阳极室注入回收液，向阴极室注入含锂盐湖卤水，用阴离子交换膜隔开，以富锂态电极为阳极，贫锂态电极为阴极，在 0.1~0.6V 电压下恒电压反应；

（2）恒电压反应电流密度降低至 $30-40A/m^2$ 时，在盐湖卤水中以 50~100mL/min 的流量注入 80~120°C 的强还原性气体，电流密度降低至 $5A/m^2$ 时停止反应，调换阴阳极重复进行恒电压反应，得到富锂溶液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/101728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01D15/04(2006.01)i; C25B1/14(2006.01)i; C22B26/12(2006.01)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: C01D15/-, C25B1/-, C22B26/-

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)

CNTXT, DWPI, CNKI, 超星读秀, CHAOXING DUXIU: 提锂, 卤水, 盐湖, 氯化, 电流密度, 电压, 还原, 硫化氢, H₂S, 脱, 嵌, 阳极, 阴极, 电极, extracting lithium, brine, salt lake, chloride, current density, voltage, reducing, desorb+, embed+, intercalat ion, anode, cathode, electrode**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 107201452 A (HEBEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 26 September 2017 (2017-09-26) description, paragraphs 7-26	1-14
Y	US 2021079497 A1 (INCOR LITHIUM) 18 March 2021 (2021-03-18) description, paragraphs 3-4	1-14
A	CN 102382984 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 21 March 2012 (2012-03-21) entire document	1-14
A	CN 109267086 A (JISHOU UNIVERSITY) 25 January 2019 (2019-01-25) entire document	1-14
A	CN 115818801 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 21 March 2023 (2023-03-21) entire document	1-14
A	DE 102012212770 A1 (RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM) 15 May 2014 (2014-05-15) entire document	1-14



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

27 February 2024

Date of mailing of the international search report

02 March 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/CN2023/101728

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2013186760 A1 (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY et al.) 25 July 2013 (2013-07-25) entire document	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/101728

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
US	2021079497	A1	18 March 2021	US	11634789	B2	25 April 2023
				WO	2021053514	A1	25 March 2021
				AR	119985	A1	26 January 2022
CN	102382984	A	21 March 2012	CN	102382984	B	13 March 2013
CN	109267086	A	25 January 2019	CN	109267086	B	05 January 2021
CN	115818801	A	21 March 2023	None			
DE	102012212770	A1	15 May 2014	None			
US	2013186760	A1	25 July 2013	DE	112011103839	T5	26 September 2013
				DE	112011103839	B4	18 August 2016
				US	9062385	B2	23 June 2015
				WO	2012065361	A1	24 May 2012
				WO	2012065361	A4	09 August 2012
				CN	102049238	A	11 May 2011
				CN	102049238	B	15 August 2012

A. 主题的分类

C01D15/04(2006.01)i; C25B1/14(2006.01)i; C22B26/12(2006.01)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: C01D15/-, C25B1/-, C22B26/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNTEXT, DWPI, CNKI, 超星读秀: 提锂, 卤水, 盐湖, 氯化, 电流密度, 电压, 还原, 硫化氢, H2S, 脱, 嵌, 阳极, 阴极, 电极, extracting lithium, brine, salt lake, chloride, current density, voltage, reducing, desorb+, embed+, intercalation, anode, cathode, electrode

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
Y	CN 107201452 A (河北工业大学) 2017年9月26日 (2017 - 09 - 26) 说明书第7-26段	1-14
Y	US 2021079497 A1 (INCOR LITHIUM) 2021年3月18日 (2021 - 03 - 18) 说明书第3-4段	1-14
A	CN 102382984 A (中南大学) 2012年3月21日 (2012 - 03 - 21) 全文	1-14
A	CN 109267086 A (吉首大学) 2019年1月25日 (2019 - 01 - 25) 全文	1-14
A	CN 115818801 A (中南大学) 2023年3月21日 (2023 - 03 - 21) 全文	1-14
A	DE 102012212770 A1 (RUHR UNIVERSITÄT BOCHUM) 2014年5月15日 (2014 - 05 - 15) 全文	1-14

☒ 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2月27日

国际检索报告邮寄日期

2024年3月2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

任怡

电话号码 (+86) 010-62084787

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	US 2013186760 A1 (UNIV CENTRAL SOUTH 等) 2013年7月25日 (2013 - 07 - 25) 全文	1-14

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/101728

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
US	2021079497	A1	2021年3月18日	US	11634789	B2	2023年4月25日
				WO	2021053514	A1	2021年3月25日
				AR	119985	A1	2022年1月26日
CN	102382984	A	2012年3月21日	CN	102382984	B	2013年3月13日
CN	109267086	A	2019年1月25日	CN	109267086	B	2021年1月5日
CN	115818801	A	2023年3月21日	无			
DE	102012212770	A1	2014年5月15日	无			
US	2013186760	A1	2013年7月25日	DE	112011103839	T5	2013年9月26日
				DE	112011103839	B4	2016年8月18日
				US	9062385	B2	2015年6月23日
				WO	2012065361	A1	2012年5月24日
				WO	2012065361	A4	2012年8月9日
				CN	102049238	A	2011年5月11日
				CN	102049238	B	2012年8月15日