

(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 12 日 (12.12.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/250154 A1

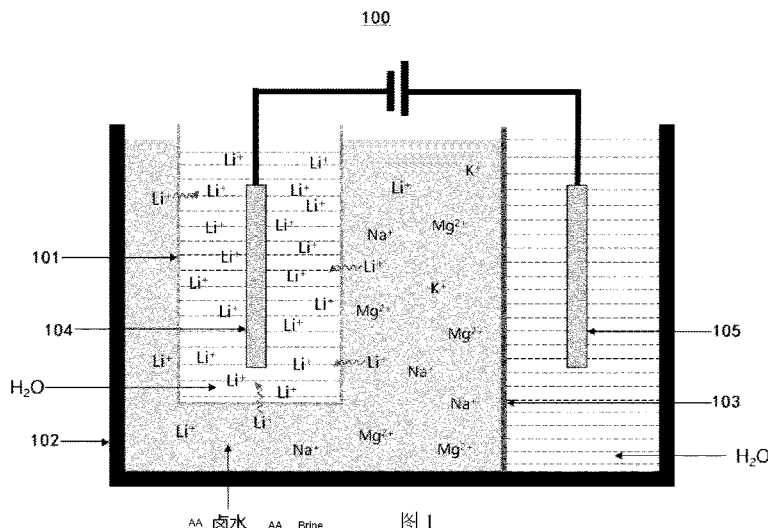
- (51) 国际专利分类号:
C25C 1/02 (2006.01) *C22B 26/12* (2006.01)
C25C 3/02 (2006.01) *C25C 7/04* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/098367
- (22) 国际申请日: 2023 年 6 月 5 日 (05.06.2023)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 广东邦普循环科技有限公司 (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道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: 北京超凡宏宇专利代理事务所 (特殊普通合伙) (CHOFN INTELLECTUAL PROPERTY); 中国北京市海淀区北四环西路68号左岸工社12层1215-1218室, Beijing 100080 (CN)。

(54) **Title:** CERAMIC MEMBRANE ELECTROLYTIC BATH FOR EXTRACTING LITHIUM FROM SALT LAKE BY MEANS OF ELECTRICAL DE-INTERCALATION, AND ELECTROLYSIS DEVICE AND METHOD FOR EXTRACTING LITHIUM FROM SALT LAKE BY MEANS OF ELECTRICAL DE-INTERCALATION

(54) 发明名称: 一种电脱嵌盐湖提锂用陶瓷膜电解槽、电脱嵌盐湖提锂的电解装置和方法



(57) **Abstract:** The present disclosure relates to the technical field of lithium extraction from a salt lake, and provides a ceramic membrane electrolytic bath for extracting lithium from a salt lake by means of electrical de-intercalation, and an electrolysis device and method for extracting lithium from a salt lake by means of electrical de-intercalation. In the present disclosure, a lithium ion conductor ceramic membrane is used as a bottom wall and a side wall, so as to form a ceramic membrane electrolytic bath, such that the ceramic membrane electrolytic bath has the effect of preferentially selectively permeating Li^+ . The ceramic membrane electrolytic bath provided in the present disclosure can be arranged in brine of an electrolysis device for extracting lithium from a salt lake by means of electrical de-intercalation; water is added to the ceramic membrane electrolytic bath; a lithium-intercalated electrode is placed as a cathode therein; and Li^+ in the brine moves towards the

[见续页]



(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))。

cathode under the action of an electric field, is preferentially separated from other impurity cations by means of the ceramic membrane electrolytic bath and is preliminarily enriched in pure water, thereby reducing the influence of the impurity cations on the electrical de-intercalation process. The preparation method for a lithium-ion ceramic membrane is simple and easy for large-scale production, and has a low cost.

(57) 摘要: 本公开提供了一种电脱嵌盐湖提锂用陶瓷膜电解槽、电脱嵌盐湖提锂的电解装置和方法, 涉及盐湖提锂技术领域。本公开通过将锂离子导体陶瓷膜作为底壁和侧壁形成陶瓷膜电解槽, 使得陶瓷膜电解槽具有优先选择透过 Li^+ 的效果, 本公开提供的陶瓷膜电解槽可以设置于电脱嵌盐湖提锂的电解装置的卤水中, 陶瓷膜电解槽中加入水, 将嵌锂态电极作为阴极放入其中, 在电场的作用下, 卤水中 Li^+ 向阴极方向移动, 优先通过陶瓷膜电解槽和其他杂质阳离子分离, 在纯水中初步富集, 减少了杂质阳离子对电脱嵌过程的影响, 锂离子陶瓷膜的制备方法简单, 易于规模化生产, 成本较低。

一种电脱嵌盐湖提锂用陶瓷膜电解槽、电脱嵌盐湖提锂的电解装置和方法

技术领域

本公开涉及盐湖提锂技术领域，具体而言，涉及一种电脱嵌盐湖提锂用陶瓷膜电解槽、电脱嵌盐湖提锂的电解装置和方法。

背景技术

盐湖卤水提锂的方法包括蒸发结晶法、电渗析法、萃取法、沉淀法、吸附法和离子交换法。萃取法操作简便，选择性高，有利于工业化生产，但使用的大量有机试剂会腐蚀设备和污染环境。吸附法的成本交低，效率交到，但吸附剂的渗透性和溶解度较差，且需要使用大量的酸性溶液导致大量废液的产生，限制了其工业应用。传统的提锂方法存在成本高、耗能高、分离效率低等问题。目前电脱嵌因其选择性好、回收率高、无污染被认为是极具发展潜力的盐湖提锂技术。

利用 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ “摇椅”式结构电极体系实现了锂的提取与回收在不同电极上同步进行。在实际生产过程中，盐湖卤水含有 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 等多种阳离子共存，不可避免的会参与电化学反应，嵌入电极材料中，不仅降低了锂离子的纯度，电极对锂的交换容量也随之降低。

鉴于此，特提出本公开。

发明内容

本公开的目的包括提供一种电脱嵌盐湖提锂用陶瓷膜电解槽。

本公开的目的包括提供一种电脱嵌盐湖提锂的电解装置。

本公开的目的还包括提供一种电脱嵌盐湖提锂的方法。

为了实现本公开的上述目的中的至少一个目的，可采用以下技术方案：

第一方面，本公开提供一种电脱嵌盐湖提锂用陶瓷膜电解槽，其包括底壁和多个侧壁，多个侧壁连接至底壁构成槽状结构，底壁和侧壁均为锂离子导体陶瓷材料制成。

在本公开的一些实施方式中，所述锂离子导体陶瓷材料包括锂镧锆氧化物或锂镧钛氧化物。

在本公开的一些实施方式中，所述陶瓷膜电解槽的制备方法包括：

将镧锆氧化物或镧钛氧化物和锂源混合后研磨均匀，得到混合料，将所述混合料预烧结后冷却至室温，得到预烧结料；

将所述预烧结料再次研磨，得到母粉；

将所述母粉置于电解槽形的模具内进行压制得到素坯；

将所述素坯进行烧结，得到所述陶瓷膜电解槽。

在本公开的一些实施方式中，所述镧钴氧化物或所述镧钛氧化物和所述锂源于 150-200r/min 的转速下球磨 2-3h 得到混合物料。

在本公开的一些实施方式中，所述预烧结包括 3-7℃/min 的升温速率升温到 800-1000℃，保温 3-5 小时之后随炉冷却至室温。

在本公开的一些实施方式中，所述预烧结料于 150-200/min 的转速下再次球磨 2-3h，得到所述母粉。

在本公开的一些实施方式中，将所述素坯进行烧结包括：以 3-7℃/min 的升温速率升温到 1200-1400℃，保温 8-12min 之后随炉冷却。

在本公开的一些实施方式中，所述底壁和所述侧壁均为膜状结构，其的厚度为 1-10mm。

在本公开的一些实施方式中，所述底壁和所述侧壁的厚度为 1-5mm。

第二方面，本公开提供一种电脱嵌盐湖提锂的电解装置，其包括上述实施方式所述的陶瓷膜电解槽。

在本公开的一些实施方式中，所述电脱嵌盐湖提锂的电解装置还包括电解外槽、阳离子交换膜、第一电极和第二电极，所述阳离子交换膜将所述电解外槽垂直分割为阴极室和阳极室，所述陶瓷膜电解槽放置于所述阴极室内，所述陶瓷膜电解槽内设置有所述第一电极和所述第二电极中的一种，所述阳极室设置有所述第一电极和所述第二电极中的另一种。

在本公开的一些实施方式中，所述第一电极为嵌锂态电极。

在本公开的一些实施方式中，所述嵌锂态电极的制备方法包括：

将电极活性材料、导电炭黑、PVDF 和 N-甲基吡咯烷酮混合研磨为浆物状，将所述浆物状涂覆于集流体上，烘干制得提锂电极；

将所述提锂电极置于 NaCl 溶液中脱锂形成嵌锂态电极。

在本公开的一些实施方式中，所述导电炭黑、所述 PVDF 和所述 N-甲基吡咯烷酮的质量分别为所述电极活性材料质量的 5-15%、10-15%、150-200%。

在本公开的一些实施方式中，所述电极活性材料包括 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 中的一种及其掺杂衍生物，其中， $0 < x, y < 1, x+y+z=1$ 。

在本公开的一些实施方式中，所述集流体包括钛网、碳纤维布、碳纤维毡、多孔炭基材、或钛板，所述集流体的厚度为 0.1-2mm。

在本公开的一些实施方式中，所述脱锂时施加 1-1.2 V 电压，所述 NaCl 溶液的浓度为 0.4-0.6mol/L，所述脱锂的时间为 4-10h。

在本公开的一些实施方式中，所述第二电极为惰性电极。

在本公开的一些实施方式中，所述第二电极在使用前先置于 0.4-0.6mol/L 的 LiCl 溶液中进行循环伏安扫描活化。

第三方面，本公开提供一种电脱嵌盐湖提锂的方法，其采用上述实施方式所述电脱嵌盐湖提锂的电解装置进行。

在本公开的一些实施方式中，所述阴极室内盛装有卤水，所述阳极室和所述陶瓷膜电解槽内均盛装有水，将所述第一电极作为阴极插入所述陶瓷膜电解槽中，所述第二电极作为阳极插入所述阳极室内，向所述第一电极和所述第二电极的两端施加电压进行电解提锂，在所述电解提锂时所述卤水中的锂离子嵌入所述第一电极中得到富锂态电极，完成提锂过程后将卤水换成回收液，施加反向电压，所述富锂态电极作为阳极，所述第二电极作为阴极，所述富锂态电极中的锂离子脱出进入所述回收液以使卤水中的锂富集到所述回收液中。

在本公开的一些实施方式中，所述卤水包括硫酸盐型卤水、氯化物型卤水和碳酸盐型卤水中的一种或多种。

在本公开的一些实施方式中，所述卤水中杂质阳离子浓度大于 200g/L。

在本公开的一些实施方式中，所述水包括纯水、高纯水、超纯水、去离子水、蒸馏水和双蒸水中的至少一种。

在本公开的一些实施方式中，所述回收液为 40-60 mmol/L 氯化锂溶液。

在本公开的一些实施方式中，向所述第一电极和所述第二电极的两端施加的电压为 1.5-4.5V。

在本公开的一些实施方式中，所述电解提锂的时间为 0.5-3h。

与现有技术相比，本公开的有益效果包括：

锂离子导体陶瓷膜为一种具备迅速导锂能力的锂固体含锂化合物，其晶体结构所含的空穴刚好能让锂离子通过，对 Li^+ 具有优先选择透过性，本公开通过将锂离子导体陶瓷膜作为底壁和侧壁形成陶瓷膜电解槽，使得陶瓷膜电解槽具有优先选择透过 Li^+ 的效果，本公开提供的陶瓷膜电解槽可以设置于电脱嵌盐湖提锂的电解装置的卤水中，陶瓷膜电解槽中加入水，将嵌锂态电极作为阴极放入其中，在电场的作用下，卤水中 Li^+ 向阴极方向移动，优先通过陶瓷膜电解槽和其他杂质阳离子分离，在水中初步富集，有利于减少杂质阳离子对电脱嵌过程的影响，锂离子陶瓷膜的制备方法简单，易于规模化生产，成本较低。

在电脱嵌提锂的过程中，在电场的作用下，阴极产生氢气，同时锂离子优先通过陶瓷

膜电解槽进入水中在电场作用下嵌入电极，此时陶瓷膜电解槽的溶液为含锂的水溶液，陶瓷膜电解槽的溶液中的共存杂质阳离子较少，溶液的黏度与卤水相比较低，因此可以在较高电势下进行提锂，不产生杂质离子嵌入电极的情况，提高了回收锂的纯度，同时提高了电极提锂交换容量，从而提高了提锂的效率，此外，随着锂离子的不断消耗，可以增加锂离子从卤水到陶瓷膜电解槽跨膜运输的速率，进一步提高了提锂效率，缩短提锂时间。此外，本公开中，通过将阳极室内的电解液设置为水，使用阳离子交换膜将阳极室与卤水隔开，在高电势提锂时可以避免氯气的产生，阳极发生水解产生氧气，产生的氢离子通过阳离子交换膜进入卤水，增加卤水的酸性，避免提锂过程中形成氢氧化镁等杂质沉淀在锂离子陶瓷膜上阻碍锂离子的通过。

附图说明

为了更清楚地说明本公开实施例的技术方案，下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍，应当理解，以下附图仅示出了本公开的某些实施例，因此不应被看作是对范围的限定，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

图1为本公开提供的电脱嵌盐湖提锂的方法的工作原理图。

图标：100-电脱嵌盐湖提锂的电解装置；101-陶瓷膜电解槽；102-电解外槽；103-阳离子交换膜；104-第一电极；105-第二电极。

具体实施方式

下面将结合实施例对本公开的实施方案进行详细描述，但是本领域技术人员将会理解，下列实施例仅用于说明本公开，而不应视为限制本公开的范围。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。

在本公开中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

第一方面，本公开提供一种陶瓷膜电解槽，其可以应用于制备电脱嵌盐湖提锂的电解装置中。

本公开中，陶瓷膜电解槽包括底壁和多个侧壁，多个侧壁连接至底壁构成槽状结构，底壁和侧壁均为锂离子导体陶瓷材料制成。本公开中的底壁和侧壁均为薄膜状，通常来说，

锂离子导体陶瓷膜是一种膜结构，其可以作为阴极室和阳极室的分割膜，然而本公开中创新性的将锂离子导体陶瓷膜制备成槽状结构形成陶瓷膜电解槽，并将该陶瓷膜电解槽置于卤水中。

其中，锂离子导体陶瓷材料包括石榴石型陶瓷材料或 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}$ 型陶瓷材料。石榴石型陶瓷材料由锂镧锆氧化物制成， $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}$ 型陶瓷材料由锂镧钛氧化物制成。

具体来说，陶瓷膜电解槽的制备方法包括：

(1) 将镧锆氧化物或镧钛氧化物和锂源混合后研磨均匀，得到混合料，将混合料预烧结后冷却至室温，得到预烧结料。

镧锆氧化物具体为氧化镧和氧化锆，镧钛氧化物具体为氧化镧和氧化钛，锂源例如可以为氢氧化锂，氢氧化锂、氧化镧和氧化锆的质量分数分别为 10-30%：40-60%：20-40%，氢氧化锂、氧化镧和氧化钛的质量分数分别为 10-30%：40-60%：20-40%。镧锆氧化物或镧钛氧化物和锂源于 150-200r/min 的转速下球磨 2-3h 得到混合物料。预烧结包括 3-7°C/min 的升温速率升温到 800-1000°C，保温 3-5 小时之后随炉冷却至室温。

在某些实施方式中，球磨的转速例如可以为 150、160、170、180、190、200r/min 中的任一者或者任意两者之间的范围值；球磨时间例如可以为 2、2.2、2.5、2.7、2.8、3h 中的任一者或者任意两者之间的范围值；预烧结的升温速率例如可以为 3、4、5、6、7°C/min 中的任一者或者任意两者之间的范围值；预烧结温度例如可以为 800、850、900、950、1000°C 中的任一者或者任意两者之间的范围值；预烧结的保温时间例如可以为 3、3.5、4、4.5、5h 中的任一者或者任意两者之间的范围值。

(2) 将预烧结料再次研磨，得到母粉。

预烧结料于 150-200r/min 的转速下再次球磨 2-3h，得到锂离子导体陶瓷材料的母粉。

在某些实施方式中，预烧结料再次球磨的转速例如为 150、160、170、180、190、200r/min 中的任一者或者任意两者之间的范围值；球磨时间例如可以为 2、2.2、2.5、2.7、2.8、3h 中的任一者或者任意两者之间的范围值。

(3) 将母粉置于电解槽形的模具内进行压制得到素坯。

(4) 将素坯进行烧结，得到陶瓷膜电解槽。

将素坯进行烧结包括：以 3-7°C/min 的升温速率升温到 1200-1400°C，保温 8-12min 之后随炉冷却，制备获得的锂离子导体陶瓷膜的厚度为 1-10mm，锂离子导体陶瓷膜的厚度为 1-5mm。

在某些实施方式中，烧结的升温速率例如可以为 3、4、5、6、7°C/min 中的任一者或者任意两者之间的范围值；烧结温度例如可以为 1200、1250、1300、1350、1400°C 中的任一者或者任意两者之间的范围值；烧结的保温时间例如可以为 8、9、10、11、12min 中的

任一者或者任意两者之间的范围值。

此外，请参阅图 1，本公开对应还提供了一种电脱嵌盐湖提锂的电解装置 100，该电脱嵌盐湖提锂的电解装置 100 除了包括上述陶瓷膜电解槽 101 外，其还包括电解外槽 102、阳离子交换膜 103、第一电极 104 和第二电极 105，阳离子交换膜 103 将电解外槽 102 垂直分割为阴极室和阳极室，陶瓷膜电解槽 101 放置于阴极室内，阴极室内盛装有卤水，阳极室和陶瓷膜电解槽 101 内均盛装有水，陶瓷膜电解槽 101 内设置有第一电极 104 和第二电极 105 中的一种，阳极室设置有第一电极 104 和第二电极 105 中的另一种。

其中，第一电极 104 为嵌锂态电极，第二电极 105 为惰性电极。

嵌锂态电极的制备方法包括：

(1) 将电极活性材料、导电炭黑、PVDF 和 N-甲基吡咯烷酮混合研磨为浆物状，将浆物状涂覆于集流体上，烘干制得提锂电极。

导电炭黑、PVDF 和 N-甲基吡咯烷酮的质量分别为电极活性材料质量的 5-15%、10-15%、150-200%。电极活性材料包括 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 中的一种及其掺杂衍生物，其中， $0 < x, y < 1$ ， $x+y+z=1$ 。集流体包括钛网、碳纤维布、碳纤维毡、多孔炭基材或钛板，集流体的厚度为 0.1-2mm。

(2) 将提锂电极置于 NaCl 溶液中脱锂形成嵌锂态电极。

脱锂时施加 1-1.2 V 电压，NaCl 溶液的浓度为 0.4-0.6mol/L，脱锂的时间为 4-10h。

在某些实施方式中，脱锂时施加的电压为 1、1.1、1.2 V 中的任一者或者任意两者之间的范围值；NaCl 溶液的浓度为 0.4、0.5、0.6mol/L 中的任一者或者任意两者之间的范围值；脱锂时间为 4、5、6、7、8、9、10h 中的任一者或者任意两者之间的范围值。

惰性电极包括但不限于活性炭电极、铂电极和石墨电极，第二电极在使用前先置于 0.4-0.6mol/L 的 LiCl 溶液中进行循环伏安扫描活化。

此外，本公开还提供一种电脱嵌盐湖提锂的方法，其采用上述实施方式的电脱嵌盐湖提锂的电解装置 100 进行。

具体来说，本公开提供的电脱嵌盐湖提锂的方法包括向阴极室内盛装有卤水，阳极室和陶瓷膜电解槽 101 内均盛装有水，将第一电极 104 作为阴极插入陶瓷膜电解槽 101 中，第二电极 105 作为阳极插入阳极室内，向第一电极 104 和第二电极 105 的两端施加电压 (1.5-4.5V) 进行电解提锂 0.5-3h，在电解提锂时卤水中的锂离子嵌入第一电极 104 中得到富锂态电极，完成提锂过程后将卤水换成回收液 (40-60 mmol/L 氯化锂溶液)，施加反向电压，富锂态电极作为阳极，第二电极 105 作为阴极，富锂态电极中的锂离子脱出进入回收液以使卤水中的锂富集到回收液中。

在某些实施方式中，向第一电极 104 和第二电极 105 的两端施加电压为 1.5、2、2.5、

3、3.5、4、4.5 V 中的任一者或者任意两者之间的范围值；电解提锂的时间为 0.5、0.8、1、1.5、2、2.5、3h 中的任一者或者任意两者之间的范围值。

由于在实际生产过程中，盐湖卤水含有 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 等多种阳离子共存，不可避免的会参与电化学反应，嵌入电极材料中，共存阳离子嵌入电极反应的发生的程度取决于实际电解质溶液中的电极电势和共存阳离子在卤水中的浓度。我国的盐湖多为高镁锂比盐湖，锂离子的浓度较低，为了提高提锂效率，通常在进行电脱嵌提锂时提高电极电势，但随着电极电势的提高，卤水中共存杂质阳离子越容易嵌入电极，不仅降低了锂离子的纯度，电极对锂的交换容量也随之降低。进而现有的电脱嵌盐湖提锂方法中对电极施加的电压通常不超过 1.2V，而本申请中可以向两个电极的两端施加 1.5-4.5V 的电压，显著提升了电极电势，提高了提锂效率。此外，现有的电脱嵌盐湖提锂方法中，在卤水中共存阳离子的浓度越高，越容易嵌入电极，具体的，卤水中阳离子的嵌入电势顺序为 $E_{\text{R},\text{Li}^+} > E_{\text{R},\text{Na}^+} > E_{\text{R},\text{Mg}^{2+}} > E_{\text{R},\text{K}^+}$ ，所以卤水中主要是钠离子和镁离子对锂离子的嵌入影响较大，其他的杂质阳离子主要是吸附在电极表面影响锂的嵌入，为此，需要控制卤水中杂质阳离子的浓度，尤其是钠离子和镁离子的浓度，导致其针对的卤水范围小，而本公开提供的电脱嵌盐湖提锂的方法可以针对共存阳离子浓度大于 200g/L 的卤水，可以看出，本公开适用的卤水的共存杂质阳离子的浓度要求更低，极大的扩大了电脱嵌盐湖提锂的方法的适用范围。

锂离子导体陶瓷膜为一种具备迅速导锂能力的锂固体含锂化合物，其晶体结构所含的空穴刚好能让锂离子通过，对 Li^+ 具有优先选择透过性，本公开通过将锂离子导体陶瓷膜作为底壁和侧壁形成陶瓷膜电解槽，使得陶瓷膜电解槽具有优先选择透过 Li^+ 的效果，本公开提供的陶瓷膜电解槽可以设置于电脱嵌盐湖提锂的电解装置 100 的卤水中，陶瓷膜电解槽中加入水，将嵌锂态电极作为阴极放入其中，在电场的作用下，卤水中 Li^+ 向阴极方向移动，优先通过陶瓷膜电解槽和其他杂质阳离子分离，在水中初步富集，有利于减少杂质阳离子对电脱嵌过程的影响，锂离子陶瓷膜的制备方法简单，易于规模化生产，成本较低。

此外，针对本公开提供的电脱嵌盐湖提锂的方法而言，在电场的作用下，阴极产生氢气，同时锂离子优先通过陶瓷膜电解槽进入水中在电场作用下嵌入电极，此时陶瓷膜电解槽的溶液为含锂的水溶液，陶瓷膜电解槽的溶液中的共存杂质阳离子较少，溶液的黏度与卤水相比较低，因此可以在较高电势下进行提锂，不产生杂质离子嵌入电极的情况，提高了回收锂的纯度，同时提高了电极提锂交换容量，从而提高了提锂的效率，此外，随着锂离子的不断消耗，可以增加锂离子从卤水到陶瓷膜电解槽跨膜运输的速率，进一步提高了提锂效率，缩短提锂时间。

进一步地，本申请中阳极室为水，使用阳离子交换膜将阳极室与卤水隔开，在高电势

提锂时可以避免氯气的产生，阳极发生水解产生氧气，产生的氢离子通过阳离子交换膜进入卤水，增加卤水的酸性，避免提锂过程中形成氢氧化镁等杂质沉淀在锂离子陶瓷膜上阻碍锂离子的通过。

以下结合实施例对本公开的特征和性能作进一步的详细描述。

实施例 1

本实施例提供了一种电脱嵌盐湖提锂的方法，其包括如下步骤：

(1) 提锂电极的制备：将 LiFePO_4 活性材料、导电炭黑和 PVDF 加入 N-甲基吡咯烷酮反复研磨为浆物状，将浆物状涂覆于钛网上，烘干制得提锂电极。导电炭黑、PVDF 和 N-甲基吡咯烷酮的质量分别为电极活性材料质量的 10%、12%、150%。

(2) 电极活化：将所制备的提锂电极在 1.1V 电压下置于 0.5mol/L 的 NaCl 溶液中脱锂 7h 形成嵌锂态 FePO_4 电极。将活性炭电极在 0.5mol/L 的 LiCl 溶液中进行循环伏安扫描活化。

(3) 陶瓷膜电解槽的制备：按照质量分数分别是 20%、50%和 30%依次称量氢氧化锂、氧化镧和氧化钛，使用氧化锆球和聚氨酯球磨罐，在 170r/min 的转速下干法球磨 2 小时，随后使用筛网分离粉末和球磨所使用的氧化锆球将分离后的粉末放在管式炉中进行预烧结，以 5°C/min 升温到 950°C，保温 3 小时之后随炉冷却至室温，在 170r/min 的转速下进行二次干法球磨 2 小时，球磨之后球料分离获得母粉。将母粉放入电解槽形状模具中进行压制素坯。将素坯进行二次烧结，以 5°C/min 升温到 1300°C，保温 10min 之后随炉冷却获得 LLTO，厚度为 3mm。

(4) 电脱嵌盐湖提锂的电解装置的制备：采用阳离子交换膜将电解外槽垂直分割为阴极室和阳极室，阴极室内盛装有卤水，阳极室和陶瓷膜电解槽内均盛装有纯水，陶瓷膜电解槽放置于阴极室内，将提锂电极作为阴极放入陶瓷膜电解槽，以活性炭作为阳极放入阳极室中，如图 1 所示，卤水的成分为：0.35g/L Li、105.65g/L Na、107.97 g/L Mg、8.45 g/L K、2.76 g/L Ca、10.54 g/L SO_4^{2-} 。

(5) 电解提锂：在电极两端施加 3V 电压电解 1.5h，在电解提锂时卤水中的锂离子嵌入第一电极中得到富锂态电极 LiFePO_4 ，完成提锂过程后随后将卤水换成回收液(50 mmol/L 氯化锂溶液)，施加反向电压， LiFePO_4 电极作为阳极，活性炭电极作为阴极，电解 1.5h 后电极材料中的锂离子脱出进入回收液。

实施例 2

本实施例提供了一种电脱嵌盐湖提锂的方法，其包括如下步骤：

(1) 提锂电极的制备：将 LiFePO_4 活性材料和导电炭黑和 PVDF 加入 N-甲基吡咯烷

酮反复研磨为浆物状，将浆物状涂覆于钛网上，烘干制得提锂电极。导电炭黑、PVDF 和 N-甲基吡咯烷酮的质量分别为电极活性材料质量的 15%、10%、200%。

(2) 电极活化：将所制备的提锂电极在 1.2 V 电压下置于 0.5mol/L 的 NaCl 溶液中脱锂 4h 形成嵌锂态 FePO_4 电极，将活性炭电极在 0.5mol/L 的 LiCl 溶液中进行循环伏安扫描活化。

(3) 陶瓷膜电解槽的制备：按照质量分数分别是 20%、50%和 30%依次称量氢氧化锂、氧化镧和氧化钛，使用氧化锆球和聚氨酯球磨罐，在 170r/min 的转速下干法球磨 2 小时，随后使用筛网分离粉末和球磨所使用的氧化锆球将分离后的粉末放在管式炉中进行预烧结，以 5°C/min 升温到 950°C，保温 3 小时之后随炉冷却至室温，在 170r/min 的转速下进行二次干法球磨 2 小时，球磨之后球料分离获得母粉。将母粉放入电解槽形状模具中进行压制素坯。将素坯进行二次烧结，以 5°C/min 升温到 1300°C，保温 10min 之后随炉冷却获得 LLTO，厚度为 5mm。

(4) 电脱嵌盐湖提锂的电解装置的制备：采用阳离子交换膜将电解外槽垂直分割为阴极室和阳极室，阴极室内盛装有卤水，阳极室和陶瓷膜电解槽内均盛装有纯水，陶瓷膜电解槽放置于阴极室内，将提锂电极作为阴极放入陶瓷膜电解槽，以活性炭作为阳极放入阳极室中，如图 1 所示，卤水的成分为：0.35g/L Li、105.65g/L Na、107.97 g/L Mg、8.45 g/L K、2.76 g/L Ca、10.54 g/L SO_4^{2-} 。

(5) 在电极两端施加 4.5V 电压电解 0.5h，随后将卤水换成回收液，施加反向电压， LiFePO_4 电极作为阳极，活性炭电极作为阴极，电解 0.5h 后电极材料中的锂离子脱出进入回收液。

实施例 3

本实施例提供了一种电脱嵌盐湖提锂的方法，其包括如下步骤：

(1) 提锂电极的制备：将 LiFePO_4 活性材料和导电炭黑和 PVDF 加入 N-甲基吡咯烷酮反复研磨为浆物状，将浆物状涂覆于钛网上，烘干制得提锂电极。导电炭黑、PVDF 和 N-甲基吡咯烷酮的质量分别为电极活性材料质量的 5%、15%、150%。

(2) 电极活化：将所制备的提锂电极在 1.0V 电压下置于 0.5mol/L 的 NaCl 溶液中脱锂 10h 形成嵌锂态 FePO_4 电极，将活性炭电极在 0.5mol/L 的 LiCl 溶液中进行循环伏安扫描活化。

(3) 陶瓷膜电解槽的制备：按照质量分数分别是 20%、50%和 30%依次称量氢氧化锂、氧化镧和氧化钛，使用氧化锆球和聚氨酯球磨罐，在 175r/min 的转速下干法球磨 2 小时，随后使用筛网分离粉末和球磨所使用的氧化锆球将分离后的粉末放在管式炉中进行预烧

结, 以 5°C/min 升温到 950°C, 保温 3 小时之后随炉冷却至室温, 在 170r/min 的转速下进行二次干法球磨 2 小时, 球磨之后球料分离获得母粉。将母粉放入电解槽形状模具中进行压制素坯。将素坯进行二次烧结, 以 5°C/min 升温到 1300°C, 保温 10min 之后随炉冷却获得 LLTO, 厚度为 1mm。

(4) 电脱嵌盐湖提锂的电解装置的制备: 采用阳离子交换膜将电解外槽垂直分割为阴极室和阳极室, 阴极室内盛装有卤水, 阳极室和陶瓷膜电解槽内均盛装有纯水, 陶瓷膜电解槽放置于阴极室内, 将提锂电极作为阴极放入陶瓷膜电解槽, 以活性炭作为阳极放入阳极室中, 如图 1 所示, 卤水的成分为: 0.35g/L Li、105.65g/L Na、107.97 g/L Mg、8.45 g/L K、2.76 g/L Ca、10.54 g/L SO_4^{2-} 。

(5) 在电极两端施加 1.5V 电压电解 3h, 随后将卤水换成回收液, 施加反向电压, 将 LiFePO_4 电极作为阳极, 活性炭电极作为阴极, 电解 3h 后电极材料中的锂离子脱出进入回收液。

实施例 4

本实施例提供了一种电脱嵌盐湖提锂的方法, 其包括如下步骤:

(1) 提锂电极的制备: 将 LiFePO_4 活性材料和导电炭黑和 PVDF 加入 N-甲基吡咯烷酮反复研磨为浆物状, 将浆物状涂覆于钛网上, 烘干制得提锂电极。导电炭黑、PVDF 和 N-甲基吡咯烷酮的质量分别为电极活性材料质量的 10%、12%、150%。

(2) 电极活化: 将所制备的提锂电极在 1.1 V 电压下置于 0.5mol/L 的 NaCl 溶液中脱锂 7h 形成嵌锂态 FePO_4 电极, 将活性炭电极在 0.5mol/L 的 LiCl 溶液中进行循环伏安扫描活化。

(3) 陶瓷膜电解槽的制备: 按照质量分数分别是 25%、50%和 25%依次称量氢氧化锂、氧化镧和氧化锆, 使用氧化锆球和聚氨酯球磨罐, 在 200r/min 的转速下球磨 2 小时, 随后使用筛网分离粉末和球磨所使用的氧化锆球将分离后的粉末放在管式炉中以 5°C/min 升温到 800°C进行预烧结, 保温 4 小时之后随炉冷却至室温, 在 200r/min 的转速下球磨 2 小时, 球磨之后球料分离获得母粉。将母粉放入电解槽形状模具中进行压制素坯。将素坯进行二次烧结, 以 5°C/min 升温到 1200°C, 保温 25min 之后随炉冷却获得 LLZO, 厚度为 3mm。

(4) 电脱嵌盐湖提锂的电解装置的制备: 采用阳离子交换膜将电解外槽垂直分割为阴极室和阳极室, 阴极室内盛装有卤水, 阳极室和陶瓷膜电解槽内均盛装有纯水, 陶瓷膜电解槽放置于阴极室内, 将提锂电极作为阴极放入陶瓷膜电解槽, 以活性炭作为阳极放入阳极室中, 如图 1 所示, 卤水的成分为: 0.35g/L Li、105.65g/L Na、107.97 g/L Mg、8.45 g/L K、2.76 g/L Ca、10.54 g/L SO_4^{2-} 。

(5) 在电极两端施加 3V 电压电解 1.5h, 随后将卤水换成回收液, 施加反向电压, LiFePO_4 电极作为阳极, 活性炭电极作为阴极, 电解 1.5h 后电极材料中的锂离子脱出进入回收液。

实施例 5

本实施例与实施例 1 基本相同, 区别仅在于, 本实施例中, 电极活性材料为 LiMn_2O_4 , 制备获得的嵌锂态电极为嵌锂态 Mn_2O_4 电极, 第二电极为铂电极。

实施例 6

本实施例与实施例 1 基本相同, 区别仅在于, 本实施例中, 电极活性材料为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, 制备获得的嵌锂态电极为嵌锂态 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 电极, 第二电极为石墨电极。

实施例 7

本实施例与实施例 1 基本相同, 区别仅在于, 本实施例中, 使用的陶瓷膜电解槽的底壁和侧壁的厚度为 5mm。

实施例 8

本实施例与实施例 1 基本相同, 区别仅在于, 本实施例中, 使用的陶瓷膜电解槽的底壁和侧壁的厚度为 8mm。

对比例 1

本对比例与实施例 1 的区别在于: 本对比例中不使用陶瓷膜电解槽进行提锂, 也即是, 省略实施例 1 中的步骤 (3), 同时在步骤 (4) 和 (5) 中, 将阴极嵌锂态 LiFePO_4 直接插入卤水中, 在电极两端施加 3V 电压电解 1.5h 进行提锂。

对比例 2

本对比例与实施例 1 的区别在于: 本对比例中不使用陶瓷膜电解槽进行提锂, 也即是, 省略实施例 1 中的步骤 (3), 同时在步骤 (4) 和 (5) 中, 将阴极嵌锂态 LiFePO_4 直接插入卤水中, 在电极两端施加 1V 电压电解 1.5h 进行提锂。

对比例 3

本对比例与实施例 1 的区别在于: 本对比例中将实施例 1 中步骤 (5) 中在电极两端施

加的电压替换为 1.2V。

对比例 4

本对比例与实施例 1 的区别在于：本对比例中使用的陶瓷膜电解槽采用 $\text{Li}_9\text{SiAlO}_8$ 材料。

对比例 5

本对比例与实施例 1 的区别在于：本对比例中使用的陶瓷膜电解槽的底壁和侧壁的厚度为 15mm。

对比例 6

本对比例与实施例 1 的区别在于：本对比例中将实施例 1 中步骤（4）中阳极室内盛装的纯水替换为 50 mmol/L 氯化锂溶液。

实验例：性能检测

对实施例和对比例所得电极进行提锂实验后所得提锂的主要指标如下表所示。

	回收液锂离子浓度 (g/L)	回收锂纯度	电极吸附容量 mg (Li) /g (LiFePO_4)
实施例 1	3.7	0.97	31.9
实施例 2	3.4	0.96	31.4
实施例 3	3.5	0.95	30.8
实施例 4	3.6	0.96	31.3
实施例 5	4.1	0.97	34.8
实施例 6	4.5	0.97	38.7
实施例 7	3.5	0.97	30.9
实施例 8	3.3	0.97	29.5
对比例 1	2.0	0.65	16.8
对比例 2	2.7	0.84	27.3
对比例 3	2.8	0.96	27.9
对比例 4	3.0	0.87	27.7
对比例 5	2.9	0.96	27.3
对比例 6	3.4	0.97	30.9

由实施例可以发现使用锂离子陶瓷膜制备获得的陶瓷膜电解槽置于阴极室内，并将

阴极室内的卤水和陶瓷膜电解槽内的电解液（水）隔开，可以在较高电势下进行提锂，锂离子的回收率达到 92% 以上，锂离子的纯度达到 95% 以上，锂离子的交换容量达到 29.5mg (Li) /g (LiFePO₄) 以上，与对比例 1 中使用普通的电脱嵌提锂相比锂离子纯度、回收率及电极交换容量都有显著提升。

从对比例 1 的数据可以看出，在不使用陶瓷膜电解槽进行提锂时，卤水中的杂质阳离子会嵌入电极中，导致回收液中锂离子浓度、纯度和电极吸附量均显著降低，尤其是纯度只能达到 65%。

从对比例 1 和对比例 2 的数据可以看出，对比例 2 降低了提锂电压，反而回收液锂离子浓度、纯度和电极吸附量优于对比例 1，但是依然显著差于实施例 1，这可能是由于，随着电极电势的提高，卤水中共存杂质阳离子越容易嵌入电极，不仅降低了锂离子的纯度，电极对锂的交换容量也随之降低，因此，在不使用陶瓷膜电解槽进行提锂时，只能在较低的电势下进行提锂，而本申请实施例 1 可以在较高的电势下进行提锂，有利于提升提锂效率，同时还可以避免卤水中共存杂质阳离子嵌入电极，提高了锂离子的纯度和电极吸附量。

从对比例 3 的数据可以看出，实施例 1 的方案在较低电压下进行提锂，依然可以保持较佳的纯度，但回收液中锂离子浓度和电极吸附容量显著降低。

从对比例 4 的数据可以看出，使用 Li_{3x}La_{2/3-x}TiO 型锂离子陶瓷膜作为阴极电解槽优于单斜晶系结构 Li₉SiAlO₈。

从对比例 5 的数据可以看出，当陶瓷膜电解槽的厚度超过本申请的范围值后，会导致回收液中锂离子浓度和电极吸附容量显著降低。

从对比例 6 的数据可以看出，替换阳极室内的纯水为氯化锂，虽然可以获得相近的提锂指标，但是对比例 6 的阳极会产生氯气作为副反应，会腐蚀电极。在一定程度上会降低提锂的效率，主要体现在电极吸附容量和回收液所得锂离子的浓度会相较于实施例 1 降低。

综上所述，本公开提供了一种陶瓷膜电解槽，陶瓷膜电解槽是由锂离子导体陶瓷材料制备而成的，而锂离子导体陶瓷材料为一种具备迅速导锂能力的锂固体含锂化合物，其晶体结构所含的空穴刚好能让锂离子通过，对 Li⁺具有优先选择透过性，本公开通过将锂离子导体陶瓷膜作为底壁和侧壁形成陶瓷膜电解槽，使得陶瓷膜电解槽具有优先选择透过 Li⁺的效果，本公开提供的陶瓷膜电解槽可以设置于电脱嵌盐湖提锂的电解装置 100 的卤水中，陶瓷膜电解槽中加入水，将嵌锂态电极作为阴极放入其中，在电场的作用下，卤水中 Li⁺向阴极方向移动，优先通过陶瓷膜电解槽和其他杂质阳离子分离，在纯水中初步富集，减少了杂质阳离子对电脱嵌过程的影响，锂离子陶瓷膜的制备方法简单，易于规模化生产，成本较低。

在电场的作用下，阴极产生氢气，同时锂离子陶瓷膜电解槽进入水中在电场作用下嵌

入电极，此时陶瓷膜电解槽的溶液为含锂的水溶液，陶瓷膜电解槽的溶液中的共存杂质阳离子较少，溶液的黏度与卤水相比较低，因此可以在较高电势下进行提锂，不产生杂质离子嵌入电极的情况，提高了回收锂的纯度，同时提高了电极提锂交换容量，从而提高了提锂的效率，此外，随着锂离子的不断消耗，可以增加锂离子从卤水到陶瓷膜电解槽跨膜运输的速率，进一步提高了提锂效率，缩短提锂时间。此外，本公开中，通过将阳极室内的电解液设置为纯水，使用阳离子交换膜与卤水隔开，在高电势提锂时可以避免氯气的产生，阳极发生水解产生氧气，产生的氢离子通过阳离子交换膜进入卤水，增加卤水的酸性，避免提锂过程中形成氢氧化镁等杂质沉淀在锂离子陶瓷膜上阻碍锂离子的通过。

以上详细描述了本公开的可选实施方式，但是，本公开并不限于此。在本公开的技术构思范围内，可以对本公开的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本公开所公开的内容，均属于本公开的保护范围。

工业实用性

综上所述，本公开提供了一种陶瓷膜电解槽，陶瓷膜电解槽是由锂离子导体陶瓷材料制备而成的，而锂离子导体陶瓷材料为一种具备迅速导锂能力的锂固体含锂化合物，其晶体结构所含的空穴刚好能让锂离子通过，对 Li^+ 具有优先选择透过性，本公开通过将锂离子导体陶瓷膜作为底壁和侧壁形成陶瓷膜电解槽，使得陶瓷膜电解槽具有优先选择透过 Li^+ 的效果，本公开提供的陶瓷膜电解槽可以设置于电脱嵌盐湖提锂的电解装置的卤水中，陶瓷膜电解槽中加入水，将嵌锂态电极作为阴极放入其中，在电场的作用下，卤水中 Li^+ 向阴极方向移动，优先通过陶瓷膜电解槽和其他杂质阳离子分离，在纯水中初步富集，减少了杂质阳离子对电脱嵌过程的影响，锂离子陶瓷膜的制备方法简单，易于规模化生产，成本较低。在电场的作用下，阴极产生氢气，同时锂离子陶瓷膜电解槽进入水中在电场作用下嵌入电极，此时陶瓷膜电解槽的溶液为含锂的水溶液，陶瓷膜电解槽的溶液中的共存杂质阳离子较少，溶液的黏度与卤水相比较低，因此可以在较高电势下进行提锂，不产生杂质离子嵌入电极的情况，提高了回收锂的纯度，同时提高了电极提锂交换容量，从而提高了提锂的效率，此外，随着锂离子的不断消耗，可以增加锂离子从卤水到陶瓷膜电解槽跨膜运输的速率，进一步提高了提锂效率，缩短提锂时间。此外，本公开中，通过将阳极室内的电解液设置为纯水，使用阳离子交换膜与卤水隔开，在高电势提锂时可以避免氯气的产生，阳极发生水解产生氧气，产生的氢离子通过阳离子交换膜进入卤水，增加卤水的酸性，避免提锂过程中形成氢氧化镁等杂质沉淀在锂离子陶瓷膜上阻碍锂离子的通过。

权利要求书

1. 一种电脱嵌盐湖提锂用陶瓷膜电解槽，其特征在于，其包括底壁和多个侧壁，多个所述侧壁连接至所述底壁构成槽状结构，所述底壁和所述侧壁均为锂离子导体陶瓷材料制成。

2. 根据权利要求1所述的电脱嵌盐湖提锂用陶瓷膜电解槽，其特征在于，所述锂离子导体陶瓷材料包括锂镧锆氧化物或锂镧钛氧化物。

3. 根据权利要求2所述的电脱嵌盐湖提锂用陶瓷膜电解槽，其特征在于，所述陶瓷膜电解槽的制备方法包括：

将镧锆氧化物或镧钛氧化物和锂源混合后研磨均匀，得到混合料，将所述混合料预烧结后冷却至室温，得到预烧结料；

将所述预烧结料再次研磨，得到母粉；

将所述母粉置于电解槽形的模具内进行压制得到素坯；

将所述素坯进行烧结，得到所述陶瓷膜电解槽。

4. 根据权利要求3所述的电脱嵌盐湖提锂用陶瓷膜电解槽，其特征在于，所述镧锆氧化物或所述镧钛氧化物和所述锂源于150-200r/min的转速下球磨2-3h得到混合物料。

5. 根据权利要求3-4任一项所述的电脱嵌盐湖提锂用陶瓷膜电解槽，其特征在于，所述预烧结包括3-7℃/min的升温速率升温到800-1000℃，保温3-5小时之后随炉冷却至室温。

6. 根据权利要求3-5任一项所述的电脱嵌盐湖提锂用陶瓷膜电解槽，其特征在于，所述预烧结料于150-200r/min的转速下再次球磨2-3h，得到所述母粉。

7. 根据权利要求3-6任一项所述的电脱嵌盐湖提锂用陶瓷膜电解槽，其特征在于，将所述素坯进行烧结包括：以3-7℃/min的升温速率升温到1200-1400℃，保温8-12min之后随炉冷却。

8. 根据权利要求3-7任一项所述的电脱嵌盐湖提锂用陶瓷膜电解槽，其特征在于，所述底壁和所述侧壁均为膜状结构，其厚度为1-10mm。

9. 根据权利要求3-8任一项所述的电脱嵌盐湖提锂用陶瓷膜电解槽，其特征在于，所述底壁和所述侧壁的厚度为1-5mm。

10. 一种电脱嵌盐湖提锂的电解装置，其特征在于，其包括如权利要求1-9任一项所述的电脱嵌盐湖提锂用陶瓷膜电解槽。

11. 根据权利要求10所述的电脱嵌盐湖提锂的电解装置，其特征在于，所述电脱嵌盐湖提锂的电解装置还包括电解外槽、阳离子交换膜、第一电极和第二电极，所述阳离子交换膜将所述电解外槽垂直分割为阴极室和阳极室，所述陶瓷膜电解槽放置于所述阴极室内，所述陶瓷膜电解槽内设置有所述第一电极和所述第二电极中的一种，所述阳极室设置有所

述第一电极和所述第二电极中的另一种。

12. 根据权利要求 11 所述的电脱嵌盐湖提锂的电解装置，其特征在于，所述第一电极
为嵌锂态电极。

13. 根据权利要求 12 所述的电脱嵌盐湖提锂的电解装置，其特征在于，所述嵌锂态电
极的制备方法包括：将电极活性材料、导电炭黑、PVDF 和 N-甲基吡咯烷酮混合研磨为浆
物状，将所述浆物状涂覆于集流体上，烘干制得提锂电极；将所述提锂电极置于 NaCl 溶液
中脱锂形成嵌锂态电极。

14. 根据权利要求 13 所述的电脱嵌盐湖提锂的电解装置，其特征在于，所述导电炭黑、
所述 PVDF 和所述 N-甲基吡咯烷酮的质量分别为所述电极活性材料质量的 5-15%、10-15%、
150-200%。

15. 根据权利要求 13-14 任一项所述的电脱嵌盐湖提锂的电解装置，其特征在于，所述
电极活性材料包括 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 中的一种及其掺杂衍生物，其中，
 $0 < x$ ， $y < 1$ ， $x+y+z=1$ 。

16. 根据权利要求 13-15 任一项所述的电脱嵌盐湖提锂的电解装置，其特征在于，所述
集流体包括钛网、碳纤维布、碳纤维毡、多孔炭基材、或钛板，所述集流体的厚度为 0.1-2mm。

17. 根据权利要求 13-16 任一项所述的电脱嵌盐湖提锂的电解装置，其特征在于，所述
脱锂时施加 1-1.2 V 电压，所述 NaCl 溶液的浓度为 0.4-0.6mol/L，所述脱锂的时间为 4-10h。

18. 根据权利要求 11-17 任一项所述的电脱嵌盐湖提锂的电解装置，其特征在于，所述
第二电极为惰性电极。

19. 根据权利要求 11-18 任一项所述的电脱嵌盐湖提锂的电解装置，其特征在于，所述
第二电极在使用前先置于 0.4-0.6mol/L 的 LiCl 溶液中进行循环伏安扫描活化。

20. 一种电脱嵌盐湖提锂的方法，其特征在于，其采用如权利要求 10-19 任一项所述电
脱嵌盐湖提锂的电解装置进行。

21. 根据权利要求 20 所述的电脱嵌盐湖提锂的方法，其特征在于，所述阴极室内盛装
有卤水，所述阳极室和所述陶瓷膜电解槽内均盛装有水，将所述第一电极作为阴极插入所
述陶瓷膜电解槽中，所述第二电极作为阳极插入所述阳极室内，向所述第一电极和所述第
二电极的两端施加电压进行电解提锂，在所述电解提锂时所述卤水中的锂离子嵌入所述第
一电极中得到富锂态电极，完成提锂过程后将所述卤水换成回收液，施加反向电压，所述
富锂态电极作为阳极，所述第二电极作为阴极，所述富锂态电极中的锂离子脱出进入所述
回收液以使卤水中的锂富集到所述回收液中。

22. 根据权利要求 21 所述的电脱嵌盐湖提锂的方法，其特征在于，所述卤水包括硫酸
盐型卤水、氯化物型卤水和碳酸盐型卤水中的一种或多种。

23. 根据权利要求 21-22 任一项所述的电脱嵌盐湖提锂的方法, 其特征在于, 所述卤水中杂质阳离子浓度大于 200g/L。

24. 根据权利要求 21-23 任一项所述的电脱嵌盐湖提锂的方法, 其特征在于, 所述水包括纯水、高纯水、超纯水、去离子水、蒸馏水和双蒸水中的至少一种。

25. 根据权利要求 21-24 任一项所述的电脱嵌盐湖提锂的方法, 其特征在于, 所述回收液为 40-60 mmol/L 氯化锂溶液。

26. 根据权利要求 21-25 任一项所述的电脱嵌盐湖提锂的方法, 其特征在于, 向所述第一电极和所述第二电极的两端施加的电压为 1.5-4.5V。

27. 根据权利要求 21-26 任一项所述的电脱嵌盐湖提锂的方法, 其特征在于, 所述电解提锂的时间为 0.5-3h。

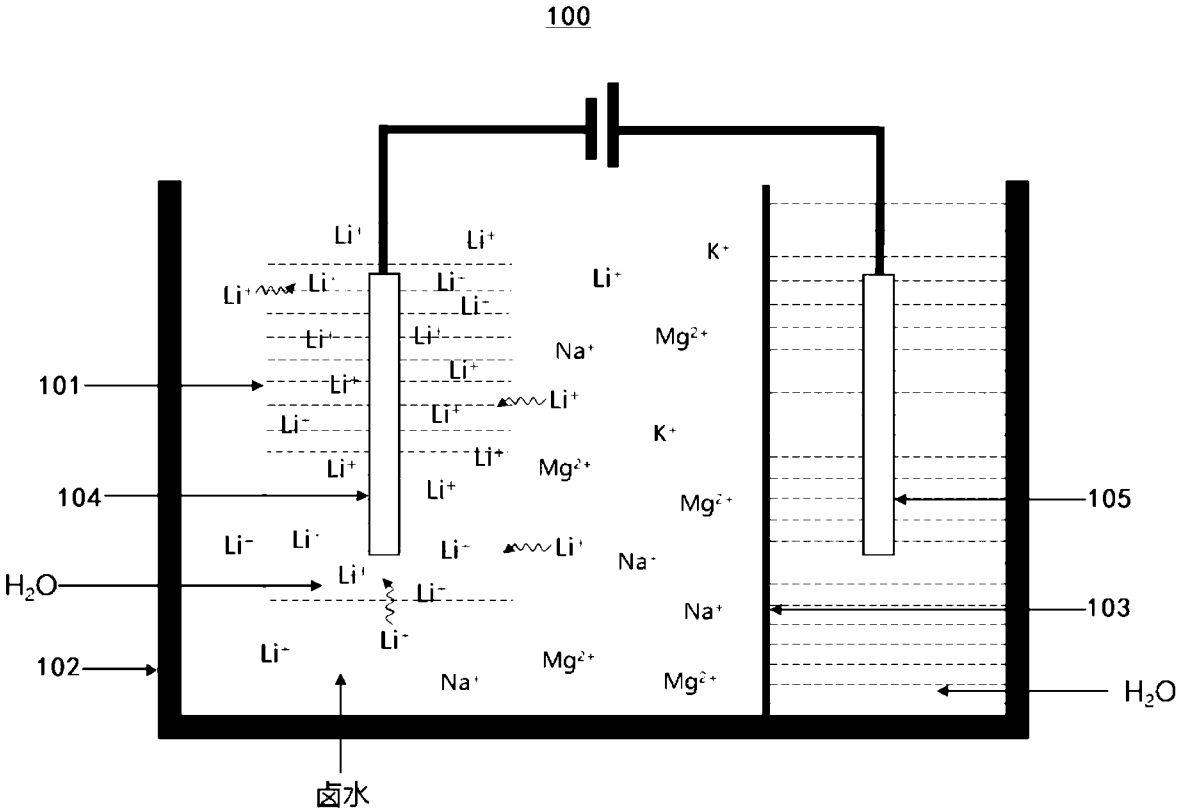


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/098367

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25C1/02(2006.01)i; C25C3/02(2006.01)i; C22B26/12(2006.01)i; C25C7/04(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:C25C,C22B

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, DWPL, ENTXT, ENTXTC, VEN, CNKI, ISI Web of Science: 锂离子导体, 固体电解质, 陶瓷电解质, 陶瓷膜, 锂镧钛氧化物, 锂镧锆氧化物, $\text{Li}_3\text{xLa}_2/3\text{xZrO}$, $\text{Li}_3\text{xLa}_2/3\text{xTiO}$, 提锂, 锂提取, 电化学脱嵌, 电脱嵌, 分离膜, 交换膜, 隔板, 隔膜, 阳离子交换膜, 阳离子膜, 嵌锂, 欠锂, 磷酸铁锂, LiFePO_4 , 电极, 阴极, lithium ion conductor, solid-state electrolyte, solid electrolyte membrane, ceramic material, ceramic membrane, Li, lithium, extract+, electric de-intercalation, ionomer membrane, ion-selective membrane, permeable membrane, separator, cation exchange membrane, cationic membrane, lithium-intercalated electrode, lithium intercalation, lithium iron phosphate, electrode, cathode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5951843 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 14 September 1999 (1999-09-14) description, column 1 line 45-column 2 line 53, column 4 lines 1-51, column 5 lines 8-21, column 6 line 23-column 7 line 33, column 11 line 42-column 12 line 62, and figures 1-4 and 7-11	1-9
Y	US 5951843 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 14 September 1999 (1999-09-14) description, column 1 line 45-column 2 line 53, column 4 lines 1-51, column 5 lines 8-21, column 6 line 23-column 7 line 33, column 11 line 42-column 12 line 62, and figures 1-4 and 7-11	2, 10, 20
Y	CN 110106369 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 09 August 2019 (2019-08-09) description, paragraphs [0032]-[0042] and [0048], and figure 2	2, 10, 20
Y	CN 106170340 A (CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS Y TECNICAS (CONICET) et al.) 30 November 2016 (2016-11-30) claims 1-67, and description, paragraphs [0115]-[0135]	10,20



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

26 February 2024

Date of mailing of the international search report

27 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/CN2023/098367

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 110106526 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 09 August 2019 (2019-08-09) entire document	1-27
A	CN 113811640 A (CUI YI et al.) 17 December 2021 (2021-12-17) entire document	1-27
A	CN 111394745 A (YIDING (SHANGHAI) INFORMATION TECHNOLOGY CO., LTD.) 10 July 2020 (2020-07-10) entire document	1-27
A	CN 113073357 A (SOUTHWEST PETROLEUM UNIVERSITY) 06 July 2021 (2021-07-06) entire document	1-27
A	CN 115679122 A (CHEN CHANG) 03 February 2023 (2023-02-03) entire document	1-27
A	CN 115818801 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 21 March 2023 (2023-03-21) entire document	1-27
A	EP 4043616 A1 (EVONIK FUNCTIONAL SOLUTIONS GMBH) 17 August 2022 (2022-08-17) entire document	1-27
A	KR 20110098114 A (PUREECHEM CO., LTD.) 01 September 2011 (2011-09-01) entire document	1-27
A	US 2022411948 A1 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 29 December 2022 (2022-12-29) entire document	1-27
A	WO 2022157624 A1 (KING ABDULLAH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 28 July 2022 (2022-07-28) entire document	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/098367

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	5951843	A	14 September 1999	EP	0835951	A1	15 April 1998
				EP	0835951	B1	08 May 2002
				DE	69712433	D1	13 June 2002
CN	110106369	A	09 August 2019	CN	110106369	B	16 October 2020
CN	106170340	A	30 November 2016	AR	092617	A1	29 April 2015
				WO	2014047347	A1	27 March 2014
				US	2014076734	A1	20 March 2014
				AU	2013317990	A1	26 March 2015
				US	2015252485	A1	10 September 2015
				CL	2015000568	A1	20 November 2015
				CN	106170340	B	28 May 2019
CN	110106526	A	09 August 2019	CN	110106526	B	14 May 2021
CN	113811640	A	17 December 2021	EP	3902941	A1	03 November 2021
				EP	3902941	A4	23 November 2022
				KR	20210107799	A	01 September 2021
				JP	2022515439	A	18 February 2022
				WO	2020135112	A1	02 July 2020
				US	2022074062	A1	10 March 2022
				IN	202117030457	A	17 December 2021
CN	111394745	A	10 July 2020	WO	2021190402	A1	30 September 2021
				CL	2022002530	A1	05 May 2023
CN	113073357	A	06 July 2021	CN	113073357	B	17 May 2022
CN	115679122	A	03 February 2023	None			
CN	115818801	A	21 March 2023	None			
EP	4043616	A1	17 August 2022	CA	3147821	A1	11 August 2022
				US	2022267911	A1	25 August 2022
				EP	4043616	B1	19 July 2023
				IN	202244006659	A	12 August 2022
				IN	432064	B	19 May 2023
KR	20110098114	A	01 September 2011	KR	101182112	B1	12 September 2012
US	2022411948	A1	29 December 2022	None			
WO	2022157624	A1	28 July 2022	CA	3204227	A1	28 July 2022
				AU	2022211174	A1	20 July 2023
				CN	116724133	A	08 September 2023

A. 主题的分类

C25C1/02(2006.01)i; C25C3/02(2006.01)i; C22B26/12(2006.01)i; C25C7/04(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:C25C,C22B

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,ENTXT,ENTXTC,VEN,CNKI,ISI Web of Science:锂离子导体,固体电解质,陶瓷电解质,陶瓷膜,锂镧钛氧化物,锂镧锆氧化物,Li3xLa2/3xZrO,Li3xLa2/3xTiO,提锂,锂提取,电化学脱嵌,电脱嵌,分离膜,交换膜,隔板,隔膜,阳离子交换膜,阳离子膜,嵌锂,欠锂,磷酸铁锂,LiFePO4,电极,阴极,lithium ion conductor,solid-state electrolyte,solid electrolyte membrane,ceramic material,ceramic membrane,Li,lithium,extract+, electric de-intercalation,ionomer membrane,ion-selective membrane,permeable membrane,separator,cation exchange membrane,cationic membrane,lithium-intercalated electrode,lithium intercalation, lithium iron phosphate,electrode,cathode

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
X	US 5951843 A (NGK SPARK PLUG CO) 1999年9月14日 (1999 - 09 - 14) 说明书第1栏第45行-第2栏第53行、第4栏第1-51行、第5栏第8-21行、第6栏第23行-第7栏第33行、第11栏42行-第12栏第62行和图1-4、7-11	1-9
Y	US 5951843 A (NGK SPARK PLUG CO) 1999年9月14日 (1999 - 09 - 14) 说明书第1栏第45行-第2栏第53行、第4栏第1-51行、第5栏第8-21行、第6栏第23行-第7栏第33行、第11栏42行-第12栏第62行和图1-4、7-11	2,10,20
Y	CN 110106369 A (清华大学) 2019年8月9日 (2019 - 08 - 09) 说明书第[0032]-[0042]、[0048]段和图2	2,10,20
Y	CN 106170340 A (国家科学技术研究委员会(CONICET)等) 2016年11月30日 (2016 - 11 - 30) 权利要求1-67, 说明书第[0115]-[0135]段	10,20

☒ 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26日

国际检索报告邮寄日期

2024年2月27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

李丽

电话号码 (+86) 010-62084549

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 110106526 A (清华大学) 2019年8月9日 (2019 - 08 - 09) 全文	1-27
A	CN 113811640 A (崔屹等) 2021年12月17日 (2021 - 12 - 17) 全文	1-27
A	CN 111394745 A (意定 (上海) 信息科技有限公司) 2020年7月10日 (2020 - 07 - 10) 全文	1-27
A	CN 113073357 A (西南石油大学) 2021年7月6日 (2021 - 07 - 06) 全文	1-27
A	CN 115679122 A (陈畅) 2023年2月3日 (2023 - 02 - 03) 全文	1-27
A	CN 115818801 A (中南大学) 2023年3月21日 (2023 - 03 - 21) 全文	1-27
A	EP 4043616 A1 (EVONIK FUNCTIONAL SOLUTIONS GMBH) 2022年8月17日 (2022 - 08 - 17) 全文	1-27
A	KR 20110098114 A (PUREECHEM CO LTD) 2011年9月1日 (2011 - 09 - 01) 全文	1-27
A	US 2022411948 A1 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 2022年12月29日 (2022 - 12 - 29) 全文	1-27
A	WO 2022157624 A1 (UNIV KING ABDULLAH SCI & TECH) 2022年7月28日 (2022 - 07 - 28) 全文	1-27

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/098367

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)
US	5951843	A	1999年9月14日	EP	0835951	A1	1998年4月15日
				EP	0835951	B1	2002年5月8日
				DE	69712433	D1	2002年6月13日
CN	110106369	A	2019年8月9日	CN	110106369	B	2020年10月16日
CN	106170340	A	2016年11月30日	AR	092617	A1	2015年4月29日
				WO	2014047347	A1	2014年3月27日
				US	2014076734	A1	2014年3月20日
				AU	2013317990	A1	2015年3月26日
				US	2015252485	A1	2015年9月10日
				CL	2015000568	A1	2015年11月20日
				CN	106170340	B	2019年5月28日
CN	110106526	A	2019年8月9日	CN	110106526	B	2021年5月14日
CN	113811640	A	2021年12月17日	EP	3902941	A1	2021年11月3日
				EP	3902941	A4	2022年11月23日
				KR	20210107799	A	2021年9月1日
				JP	2022515439	A	2022年2月18日
				WO	2020135112	A1	2020年7月2日
				US	2022074062	A1	2022年3月10日
				IN	202117030457	A	2021年12月17日
CN	111394745	A	2020年7月10日	WO	2021190402	A1	2021年9月30日
				CL	2022002530	A1	2023年5月5日
CN	113073357	A	2021年7月6日	CN	113073357	B	2022年5月17日
CN	115679122	A	2023年2月3日	无			
CN	115818801	A	2023年3月21日	无			
EP	4043616	A1	2022年8月17日	CA	3147821	A1	2022年8月11日
				US	2022267911	A1	2022年8月25日
				EP	4043616	B1	2023年7月19日
				IN	202244006659	A	2022年8月12日
				IN	432064	B	2023年5月19日
KR	20110098114	A	2011年9月1日	KR	101182112	B1	2012年9月12日
US	2022411948	A1	2022年12月29日	无			
WO	2022157624	A1	2022年7月28日	CA	3204227	A1	2022年7月28日
				AU	2022211174	A1	2023年7月20日
				CN	116724133	A	2023年9月8日