冶金工程

电化学脱嵌法盐湖提锂多孔 $LiFePO_4$ 电极的制备

殷睿鑫[1], 何利华[1,2], 唐忠阳[1,2], 赵中伟[1,2]

1. 中南大学 冶金与环境学院,湖南 长沙 410083;
2. 稀有金属冶金与材料湖南省重点实验室,湖南 长沙 410083

中图分类号:TF826$^+$.3　**文献标识码**:A　**文章编号**:1001 - 0076(2021)03 - 0155 - 06
DOI:10.13779/j.cnki.issn1001 - 0076.2021.03.023

摘要　电化学脱嵌法盐湖提锂技术因其选择性高、吸附量大、绿色无污染等优点,越来越受到人们的关注,但盐湖卤水矿化度高、黏度大,导致实际提锂速率较低。基于此,以 NH_4HCO_3 为造孔剂,制备了具有良好渗透性和传质性能的多孔 $LiFePO_4$ 电极,以改善提锂过程动力学性能。结果表明:造孔改性后电极表面具有微裂纹 - 微孔的复合结构,可显著强化溶液的传质过程,降低电化学极化。以多孔电极进行电化学脱嵌法提锂,其嵌锂容量由传统电极的 25.6 mg (Li)/g ($LiFePO_4$) 增加至多孔电极的 35.2 mg (Li)/g ($LiFePO_4$),且提锂过程的平均电流密度由 8.7 A/m^2 提高至 17.9 A/m^2,提锂效率显著提高。此外采用多孔电极循环提锂 30 次后容量保持率高达 98%,表现出良好的循环性能。

关键词　电化学脱嵌法;多孔电极;盐湖提锂;电化学性能

引 言

近年来,随着新能源汽车领域的迅速发展,锂需求量激增,提锂技术的发展也日益受到重视[1-2]。世界锂资源 70% 赋存于盐湖卤水中,而且从盐湖卤水中提取锂具有提取成本低、绿色环保、能耗小等优势[3-4]。但是我国盐湖卤水资源大多呈现出高镁锂比的特点,采用传统沉淀法提锂存在耗碱量大、成本高、污染严重等问题[5],因此开发适用于我国盐湖卤水资源的提锂技术具有重大的经济价值和战略意义。

针对盐湖卤水提锂,目前已开发出了吸附法、石灰 - 苏打蒸发法、溶剂萃取法、电渗析法等提锂方法[6-9]。这些方法虽然各具特点,但是均存在提锂周期长、锂回收率低、环境污染严重等问题。为此,我们提出了一种基于锂离子电池工作原理的卤水提锂新方法——电化学脱嵌法[10-12]。该方法采用 $LiFePO_4$/$FePO_4$ 或 $LiMn_2O_4$/λ - 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 λ - MnO_2 电极材料中,从而实现对锂的选择性提取[13-14]。$LiFePO_4$ 在不同电解质溶液中的循环伏安特性表明[15],Li^+ 离子很容易嵌入 $FePO_4$ 晶格中,而且可逆性能优异,Na^+ 离子和 Mg^{2+} 离子则需要较低的阴极电位才能少量嵌入,而 K^+ 离子基本无法嵌入,因此通过合理控制体系槽电压,即可实现对盐湖卤水中锂元素的选择性提取。

电化学脱嵌法的工作原理与锂离子电池类似,相应的电极制备工艺与锂离子电池电极的制备工艺也大同小异。所不同的是,为了保证电极单位面积上的产能,电化学脱嵌法所用电极的涂覆密度远大于锂离子电池中电极的涂覆密度,这将造成 Li^+ 离子在电极内传质缓慢的问题,从而影响实际提锂速率[16-17]。如当电极材料涂覆密度大于 20 mg ($LiFePO_4$)/cm^2 时,电化学脱嵌体系提锂反应主要受限于 Li^+ 离子的内扩散过程,即 Li^+ 离子在电极涂层内的传质限制了反应的进行[18]。因此,提高电极单位面积产能和提锂速率的关键是解决 Li^+ 离子在电极涂层内的扩散缓慢的难题。通过制备多孔电极,为溶液传质提供良好的传输

收稿日期:2021 - 04 - 27
基金项目:国家自然科学基金重点项目(51934010);湖南省自然科学基金面上项目(2019JJ40377);中南大学"创新驱动"人才计划(2020CX026)
作者简介:殷睿鑫(1996 -),男,湖南岳阳人,硕士研究生,主要从事电化学脱嵌法盐湖提锂研究,E - mail: 183512142@csu.edu.cn。
通信作者:何利华(1986 -),男,江西新余人,博士,副教授,主要从事电化学冶金领域研究,E - mail: helihua@csu.edu.cn;赵中伟(1966 -),男,河北永年人,博士,教授,主要从事稀有金属冶炼领域研究,E - mail: zhaozw@csu.edu.cn。

途径就是有效办法之一[19-20]。

基于此,本文利用 NH_4HCO_3 受热易分解的特性,提出以 NH_4HCO_3 为造孔剂来制备多孔 $LiFePO_4/FePO_4$ 电极的思路。在电极浆料制备过程中添加一定比例的 NH_4HCO_3 粉末,并使其在电极浆料烘干过程分解,并保留原有粉末所占据的物理空间,从而形成具有微孔结构的多孔电极。这些微孔结构,一方面可有效强化溶液在电极内部的扩散传质,另一方面,多孔电极更大的比表面积大,能够为电化学反应提供更多的活性位点,有利于嵌锂反应的进行。

1 试验研究

1.1 电极的制备

(1) $LiFePO_4$ 电极的制备:将 $LiFePO_4$ 粉末、PVDF 和乙炔黑按质量比为 7∶1∶2 进行充分地混合,再将混合物加入至 N-甲基吡咯烷酮 NMP 溶剂中,在双行星真空搅拌机中搅拌 6 h;之后加入质量分数为 20%(按固体总质量计算)的 NH_4HCO_3 粉末继续搅拌 2 h,得到电极浆料。采用刮涂法将浆料涂覆在集流体上(浆料涂覆面积为 1 720 cm^2,涂覆密度为 85 mg ($LiFePO_4$)/cm^2,最后在真空干燥箱中 80 ℃ 烘 12 h。

(2) $FePO_4$ 电极的制备:以制备好的 $LiFePO_4$ 电极和泡沫镍电极为阳/阴极,阴阳极之间采用阴离子膜(MA-7500,SYBRON)进行分隔,电解质溶液均为 25 g/L NaCl 溶液。控制阴极室 pH 在 2 左右,通过在阴阳极两端施加 1.1 V 的直流电压进行电解脱锂,直至电流小于 2 A/m^2,即得到 $FePO_4$ 电极。

1.2 试验过程与分析检测

提锂试验:以制备好的 $LiFePO_4$ 电极为阳极,$FePO_4$ 电极为阴极,阳极室电解质溶液为 25 g/L 的 NaCl 溶液,阴极室电解质溶液为 12 g/L 的 LiCl 溶液。采用先恒流再恒压的工艺条件进行脱/嵌锂,直至电流小于 2 A/m^2,以探究电极造孔改性后,电化学脱嵌体系的吸附容量和提锂速率的变化情况。

分析检测:元素含量采用 ICP (Thermo Scientific iCAP-7200, USA) 进行检测;电极形貌采用超景深三维显微镜 (VHX-5000, USA) 和扫描电镜 (SEM, JEOL JSM-6490LV, Japan) 进行表征;循环伏安曲线采用普林斯顿电化学工作站 (Princeton Applied Research, USA) 进行测定。

2 结果与讨论

2.1 造孔改性对电极形貌的影响

为了强化电化学脱嵌法盐湖提锂过程中 Li^+ 离子在电极涂层中的传质过程,以 NH_4HCO_3 为造孔剂,通过造孔法制备了多孔电极,电极表面的二维形貌如图 1(a) 和图 1(d) 所示。从图 1(a) 中可以看出未造孔电极表面存在一些细小裂纹,但电极表面整体较为平滑致密。特别是从图 1(b) 所示的电极表面微区 SEM 图中可以看出,$LiFePO_4$ 颗粒间相互紧密相连,"团聚"现象严重,这会导致溶液在电极内部传质困难,从而影响活性颗粒与电解质溶液的接触,阻碍电化学反应的进行。对比而言,通过 NH_4HCO_3 造孔后所得的多孔电极,电极表面变得明显粗糙和不规则。特别是从图 1(e) 中可以看出,由于 NH_4HCO_3 造孔剂的受热分解,使得整个电极涂层结构变得蓬松多孔,$LiFePO_4$ 活性颗粒的分布变得更加弥散。这些电极内部和表面形成的微观孔洞,可有效强化 Li^+ 离子在电极内的传质;与此同时,微孔结构的存在也大幅度提高了电化学反应界面面积,有利于嵌锂速率的提高,有望实现高电流密度下提锂。此外,对比造孔前后电极的三维超景深图(图 1(c) 和图 1(d))可以看出,未造孔的电极表面裂纹数量虽多,但深度均较低,导致电解液仍然难以渗入电极内层,这可能会影响电极内部的反应情况;而通过造孔改性,电极表面的裂纹深度显著增大,使得电解液能够快速渗入电极内层参与化学反应。通过裂纹和微孔的双重作用,电解液中的 Li^+ 离子更容易扩散至电极内部反应界面,电极的吸附性能得到改善。

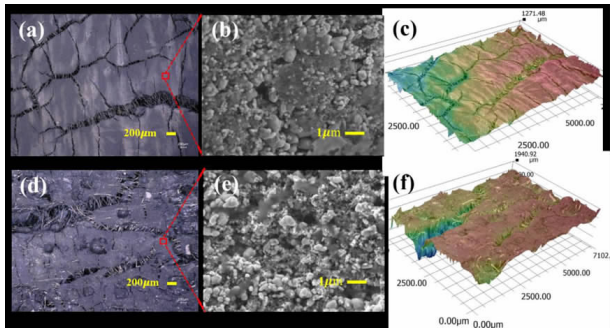

图 1 电极的二维形貌图:(a)未造孔电极,(d)造孔电极;电极的 SEM 形貌图:(b) 未造孔电极,(e) 造孔电极;电极的三维形貌图:(c) 未造孔电极,(f) 造孔电极

Fig. 1 Two-dimensional morphology of unmodified electrode (a), modified electrode (d); SEM images of unmodified electrode (b), modified electrode (e); three-dimensional morphology of unmodified electrode (c), modified electrode (f)

2.2 造孔改性对电极电化学性能的影响

电化学提锂过程实际上是 Li^+ 离子在电场力的驱动下从电解质溶液移动至 $FePO_4$ 阴极反应界面参与化学反应的过程。由于所采用的电极涂覆密度 (85 mg ($LiFePO_4$)/cm^{-2}) 较大,整个过程受限于 Li^+ 离子的扩

散。图 2a 所示为造孔前后电极的 CV 曲线对比,从图中可以看出,由于溶液的传质效果较差,Li^+ 离子在未造孔电极内的扩散阻力较大,导致电极极化严重,其氧化还原峰的间距达到 0.8 V 以上。通过 NH_4HCO_3 造孔改性,电极涂层结构变得疏松多孔,这有效的降低 Li^+ 离子在电极内的传质阻力,因此 Li^+ 离子在较高的阴极电位下即可嵌入 $FePO_4$ 材料中,其氧化还原峰的间距也降低至 0.5 V,电极极化程度明显降低。此外,造孔后电极较大的比表面积可以有效增大化学反应接触面积,有利于提高电化学脱嵌体系的提锂速率,因此,在相同电势下,多孔电极脱锂过程和嵌锂过程的电流均明显高于未造孔电极。

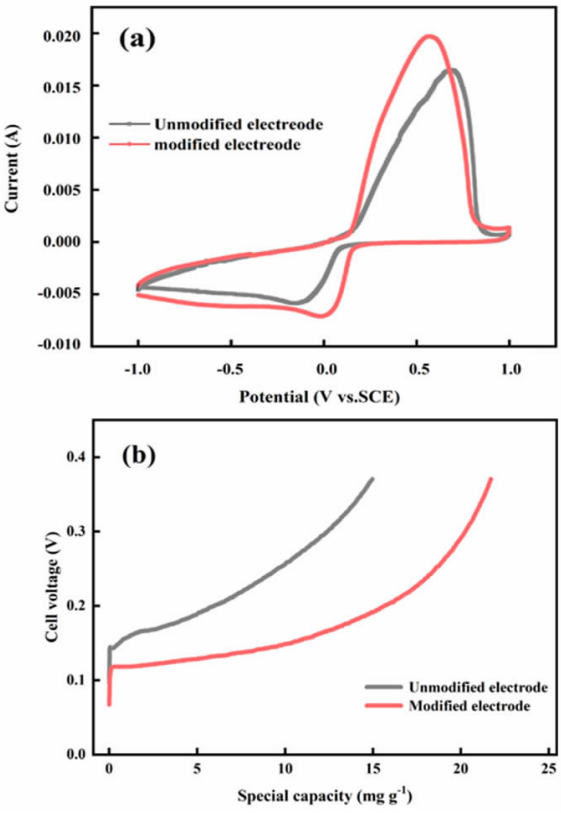

图 2　(a) 造孔前后电极在 0.2 mV/s 扫速下的循环伏安曲线,(b) 造孔前后电极在 20 A/m^2 电流密度条件下槽电压随吸附容量变化曲线

Fig. 2　(a) CV curves of electrodes before and after modification at a scanning rate of 0.2 mV / s, (b) Curve of cell voltage versus special capacity of electrodes before and after modification at a current density of 20 A/m^2

图 2b 所示为恒流电解 (20 A/m^2) 过程中,电化学脱嵌体系槽电压随吸附容量的变化曲线。对比分析可以明显看出,使用未造孔的电极进行提锂时,其槽电压增长速率较快,电解过程在较短时间内就达到截止电压条件,电极嵌锂容量仅为15 mg(Li)/g($LiFePO_4$)。原因主要是未造孔改性电极内部活性材料颗粒紧密接触,导致溶液在电极内部传质缓慢, Li^+ 离子难以快速扩散至电极内部活性颗粒的反应界面,电极浓差极化严重。此外,由于电化学反应速率较快,进入电极内部的 Li^+ 离子很快就被消耗完全,导致电极内部锂浓度急剧降低,电极浓差极化进一步加剧,提锂体系槽电压迅速增长。反观通过 NH_4HCO_3 造孔改性后的电极,体系的槽电压明显低于未造孔改性电极体系,并且在 0.11 V 左右存在一个较长的电压平台。说明溶液在电极内部的传质效果较好,在平台范围内主要受电化学控制。这再次印证了,通过对电极进行造孔改性,可有效降低 Li^+ 离子在电极内的传质阻力,弱化电极的浓差极化,提高界面电化学反应速率。

上述研究可以推断,未造孔电极极化严重的主要原因是电极的渗透性能差,电解质溶液难以快速渗入电极内部,造成电极内部 Li^+ 离子浓度偏低,浓差极化加剧。不仅如此,电极内部较低的 Li^+ 离子浓度也会影响到活性材料与 Li^+ 离子的有效接触,电极内部反应情况不容乐观。为了进一步验证该推论,我们通过探究恒电流 (20 A/m^2) 电解过程中,电极涂层内、中、外三层 $FePO_4$ 活性材料的锂、铁摩尔比值 n (Li/Fe) 的变化,来判断电极各层活性材料的反应情况,结果如图 3 所示。从图 3a 中可以看出,采用未造孔改性的 $FePO_4$ 电极进行电化学脱嵌法提锂,嵌锂反应主要发生在电极外层,其 n (Li/Fe) 值随着电解过程的进行迅速增大。然而,电极中、内层活性物质的 n (Li/Fe) 值变化较为缓慢,这说明了电极内部反应缓慢。电解结束后,电极各层活性物质利用率如下:外层 81%、中层 48%、内层不足 35%。由于电极板内部活性物质反应极其不充分,导致活性物质利用率偏低。通过对电解结束后的阴极浆料进行 XRD 分析也佐证了电极内、外层反应的差异 (图 3c)。从图中可知,电极外层主要为 $LiFePO_4$ 材料的衍射峰,说明了外层 $FePO_4$ 活性材料基本转变为了 $LiFePO_4$。反观电极中、内层的 XRD 图谱,其中仍然存在较多的 $FePO_4$ 峰,较多的 $FePO_4$ 活性物质因为无法及时有效的接触到 Li^+ 离子而未参与嵌锂反应,电极内部反应情况不佳。相较之下,采用造孔后的电极体系进行提锂,电极内部反应情况得到明显改善,其中、内层的 n (Li/Fe) 值随着电解过程的进行迅速增加 (图 3b),说明随着电极渗透性能的改善,电极内部反应速率显著增大。电解结束后,电极中、内层活性材料的利用率达到了 67% 和 56%。这也印证了,通过制备多孔电极,可有效提升电极的渗透性能,提高溶液在电极内的传质速率,从而改善电极内部的反应情况,有助于电极嵌锂容量的提升。

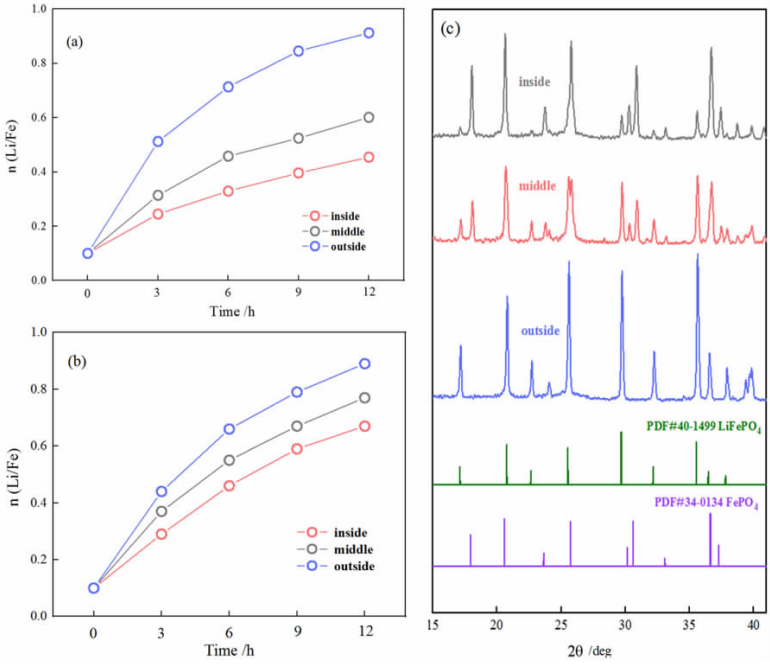

图 3 $FePO_4$ 电极嵌锂过程中各层的锂铁比值变化曲线：(a) 未造孔电极，(b) 造孔后电极；(c) 未造孔电极嵌锂结束后各层电极材料的 XRD 分析

Fig. 3 Changing trend of ratio of Li to Fe in each layer during the intercalation process of $FePO_4$ electrode, (a) unmodified electrode (b), modified electrode; (c) XRD analysis of each layer material in the electrode after the end of electrolysis

2.3 造孔改性对电极提锂性能的影响

造孔前后电极的嵌锂容量和电压电流变化情况如图 4 所示，电解工艺参数为 20 A/m^2 电流密度下恒流电解至槽电压达到 0.35 V，再采用 0.35 V 恒压电解至电流密度小于 2 A/m^2。从图 4a 中可以看出，采用造孔改性后的电极体系进行提锂，其嵌锂容量达到 35.2 mg (Li)/g ($LiFePO_4$)，相较于未造孔电极体系 25.6 mg (Li)/g ($LiFePO_4$) 的嵌锂容量提升近 40%，这主要得益于电极内部反应情况的改善。此外，多孔电极所具备的更大的比表面能够有效提高反应速率，整个提锂过程耗时相较于未改性电极缩短了 5 h，其中恒流电解时长也长达 7 h 以上 (图 4b)，电极的电化学动力学性能显著提升。如果以嵌锂容量 25 mg (Li)/g ($LiFePO_4$) 为标准，采用多孔电极的提锂体系的平均电流密度高达 17.9 A/m^2，远大于未造孔电极提锂体系的 8.7 A/m^2，嵌锂速率显著提高。

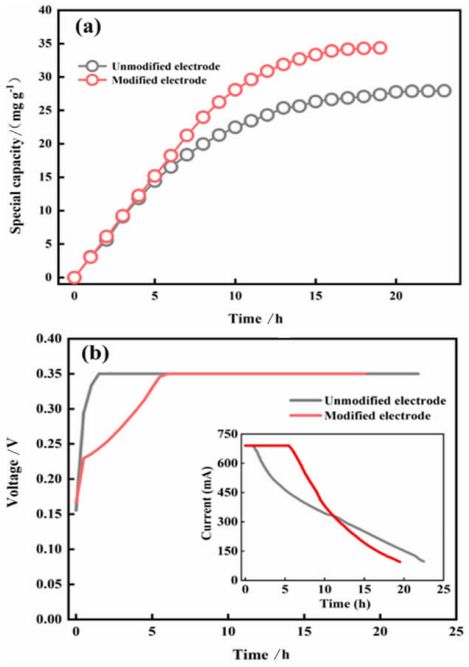

图 4 (a) 电解过程中电极吸附容量随时间变化曲线，(b) 电解过程中电压和电流变化曲线

Fig. 4 (a) Changing curve of special capacity of electrodes along with time during the electrolysis, (b) voltage and current variations during the electrolysis

电极材料的循环性能是衡量电化学脱嵌体系稳定性和提锂工艺经济性的重要指标。图 5 所示为造孔前后电极材料的循环性能对比。从图 5a 中可以看出，由于未造孔电极的渗透性能较差，电解过程中主要以恒压电解为主，循环 30 个周期后，其吸附容量由初始的 25.6 mg (Li)/g ($LiFePO_4$) 降至约 23 mg (Li)/g ($LiFePO_4$)，容量保持率为 90.2%。采用造孔后的电极体系进行循环提锂，从图 5a 和图 5b 中可以明显看出，提锂过程主要以恒流为主，并且随着 Li^+ 逐渐嵌入至 $FePO_4$ 材料，其槽电压呈缓慢上升的趋势，说明其电

化学动力学性能较好。此外,从图 5c 中可以看出,多孔电极材料的吸附容量在循环 30 个周期后仍然可以达到 35.1 mg (Li)/g ($LiFePO_4$),容量保持率高达 98%,其循环性能得到了明显提升。

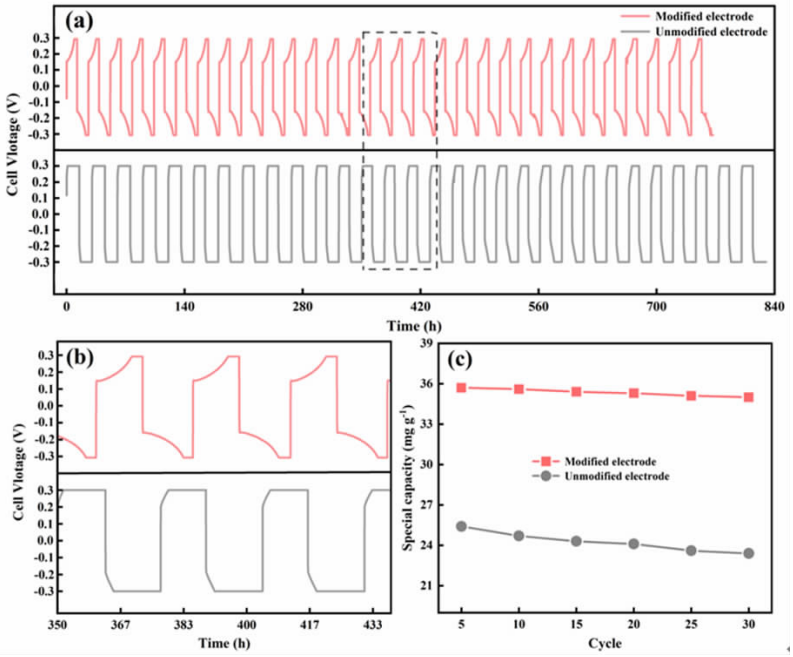

图 5　造孔前后电极的循环性能对比:(a) 槽电压变化曲线;(b) 局部放大图;(c) 吸附容量变化曲线

Fig. 5　Cycle performance of electrodes before and after modification: (a) cell voltage variation; (b) enlarge image; (c) special capacity variation

3　结论

本文以 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^+ 离子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。主要结论如下:

(1)通过 NH_4HCO_3 造孔改性,电极表面出现微裂纹 - 微孔的复合结构,这有利于增强电极反应传质过程。此外,电极较大的比表面积可以为嵌锂反应提供更多的活性位点,提高嵌锂速率。

(2)随着电极渗透性能的提升,造孔后电极的极化程度显著降低,电极内部活性物质利用率由 35% 提高至 56%,电极内部反应情况得到改善。

(3)采用造孔后的电极体系进行电化学脱嵌法提锂,其嵌锂容量高达 35.2 mg (Li)/g ($LiFePO_4$),且电流密度提高至 17.9 A/m^2,体系提锂效率显著提升。此外,造孔改性后电极的循环性能也明显得到改善,其循环 30 个周期后容量保持率高达 98%。因此,通过对电极进行造孔改性,电化学脱嵌体系的生产效率和经济效益均能得到显著提升。

参考文献:

[1] 邢佳韵,彭浩,张艳飞,等. 世界锂资源供需形势展望[J]. 资源科学, 2015,37(5):988 - 997.

[2] BATTISTEL A, PALAGONIA M S, BROGIOLI D, et al. Electrochemical Methods for Lithium Recovery: A Comprehensive and Critical Review [J]. Advanced Materials, 2020, 32(23): 1905440.

[3] PRAMANIK B K, ASIF M B, ROYCHAND R, et al. Lithium recovery from salt - lake brine: Impact of competing cations, pretreatment and preconcentration[J]. Chemosphere, 2020, 260.

[4] XU P, HONG J, QIAN X M, et al. Materials for lithium recovery from salt lake brine[J]. Journal of Materials Science, 2020, 56: 1 - 48.

[5] 陈若葵,王杜,谭群英,等. 磷酸盐沉淀法从低浓度含锂溶液中回收锂的研究[J]. 矿冶工程,2016,36(5):97 - 99.

[6] ZHONG J, LIN S, YU J. Li^+ adsorption performance and mechanism using lithium/aluminum layered double hydroxides in low grade brine[J]. Desalination, 2021, 505.

[7] JI Z Y, YANG F J, ZHAO Y Y, et al. Preparation of titanium - base lithium ionic sieve with sodium persulfate as eluent and its performance [J]. Chemistry Engineering Science, 2017, 328, 768 - 775.

[8] SUN B, ZHANG M, HUANG S, et al. Limiting concentration during batch electrodialysis process for concentrating high salinity solutions: A theoretical and experimental study[J]. Desalination, 2021, 498.

[9] 黄江江,何利华,唐忠阳. 类锂电池体系在盐湖提锂中的研究进展[J]. 矿产保护与利用,2020,40(5):5 - 13.

[10] 何利华. 基于"摇椅式"锂离子电池原理的盐湖提锂新工艺及其理论研究[D]. 长沙:中南大学,2015.

[11] XU W H, HE L H, ZHAO Z W. Lithium extraction from high Mg/Li brine via electrochemical intercalation/de - intercalation system using $LiMn_2O_4$ materials[J]. Desalination, 2021, 503.

[12] ZHAO Z W, LIU G, JIA H, et al. Sandwiched liquid – membrane electrodialysis: Lithium selective recovery from salt lake brines with high Mg/Li ratio[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 596: 117685.
[13] LIU X H, CHEN X Y, HE L H, et al. Study on extraction of lithium from salt lake brine by membrane electrolysis[J]. Desalination, 2015, 376: 35 – 40.
[14] LIU G, ZHAO Z W, HE L H. Highly selective lithium recovery from high Mg/Li ratio brines[J]. Desalination, 2020, 474.
[15] ZHAO Z W, SI X F, LIANG X X, et al. Electrochemical behavior of Li^+, Mg^{2+}, Na^+ and K^+ in $LiFePO_4/FePO_4$ structures[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(4): 1157 – 1164.
[16] SONG Y F, ZHAO Z W. Recovery of lithium from spent lithium – ion batteries using precipitation and electrodialysis techniques[J]. Separation & Purification Technology, 2018: 206: 335 – 342.
[17] ZHAO Z W, SI X F, LIU X H, et al. Li extraction from high Mg/Li ratio brine with $LiFePO_4/FePO_4$ as electrode materials[J]. Hydrometallurgy, 2013, 133: 75 – 83.
[18] 徐文华,刘冬福,何利华,等.电化学脱嵌法盐湖提锂电极反应动力学研究[J].化工学报,2021,72(1):1 – 16.
[19] LIU D F, XU W H, XIONG J C, et al. Electrochemical system with $LiMn_2O_4$ porous electrode for lithium recovery and its kinetics[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 270.
[20] LIU R, CHEN L, YAO S, et al. Pore – scale study of capacitive charging and desalination process in porous electrodes and effects of porous structures [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 332.

Preparation of Porous $LiFePO_4$ Electrode of Electrochemical De – intercalation/intercalation Method for Lithium Extraction from Brine

YIN Ruixin[1], HE Lihua[1,2], TANG Zhongyang[1,2], ZHAO Zhongwei[1,2]

1. College of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Hunan Province Dey Laboratory of Rare Metal Metallurgy and Materials, Changsha 410083, China

Abstract: Electrochemical de – intercalation/intercalation method for lithium extraction from brine has attracted more and more attention due to the high selectivity, the large adsorption capacity and the pollution – free. However, the high mineralization and viscosity of the brine lead to a lower actual lithium extraction rate. Based on this, NH_4HCO_3 was used as a pore – former to prepare porous $LiFePO_4$ electrodes with good permeability and mass transfer properties to improve the kinetic performance in the process of lithium extraction. The results showed that there was a composite structure of microcracks – microporosity formed on the surface of the electrode after the modification, which could significantly enhance the mass transfer process of the solution and reduce the electrochemical polarization. After the pore – forming modification, the special capacity of electrode increased from 25.6 mg (Li) / g ($LiFePO_4$) to 35.2 mg (Li) / g ($LiFePO_4$) during the electrochemical de – intercalation/intercalation process, and the average current density increased from 8.7 A / m^2 to 17.9 A / m^2, indicating the efficiency of lithium extraction has been significantly improved. In addition, the electrode exhibited good cycling performance with a capacity retention rate of 98% for 30 cycles.

Key words: electrochemical de – intercalation/intercalationmethod; porous electrode; lithium extraction from brine; electrochemical performance

引用格式:殷睿鑫,何利华,唐忠阳,赵中伟.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.
Yin RX, He LH, Tang ZY, and Zhao ZW. Preparation of porous $LiFePO_4$ electrode of electrochemical de – intercalation/intercalation method for lithium extraction from brine[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(3): 155 – 160.