



**HAL**  
open science

# Développement de procédés hydrométallurgiques pour l'extraction du lithium et le recyclage des batteries lithium-ion

Guillaume Zante

► **To cite this version:**

Guillaume Zante. Développement de procédés hydrométallurgiques pour l'extraction du lithium et le recyclage des batteries lithium-ion. Génie chimique. Université de Strasbourg, 2020. Français. NNT : 2020STRAF030 . tel-03503950

**HAL Id: tel-03503950**

**<https://theses.hal.science/tel-03503950v1>**

Submitted on 28 Dec 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES**  
**IPHC/DSA/CNRS UMR 7178,**  
**Laboratoire de Reconnaissance et Procédés de Séparation**  
**Moléculaire**

**THÈSE** présentée par :

**Guillaume ZANTE**

soutenue le : **14 Septembre 2020**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie/Chimie-Physique

**Développement de procédés  
hydrométallurgiques pour l'extraction du  
lithium et le recyclage des batteries lithium-ion**

THÈSE dirigée par :

**Monsieur TRÉBOUET Dominique**

Professeur, Université de Strasbourg

**Madame BOLTOEVA Maria**

Chargée de Recherche, IPHC Strasbourg

RAPPORTEURS :

**Monsieur DUPONT Laurent**

Professeur, Université de Reims

**Monsieur LEBRUN Laurent**

Professeur, Université de Normandie

AUTRES MEMBRES DU JURY :

**Monsieur GABRIEL Jean-Christophe**

Directeur de Recherche, CEA Saclay

**Madame BAUDRY Rachel**

Ingénieur, ADEME



## Remerciements

Je remercie l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) pour le financement de cette thèse.

Mes remerciements vont au professeur Dominique Trébouet et au docteur Maria Boltoeva, qui ont respectivement dirigé et co-dirigé ce travail de thèse. Leur patience, leur engagement et leurs conseils avisés m'ont été essentiels.

Je remercie le professeur Laurent Lebrun de l'université de Normandie, le professeur Laurent Dupont de l'université de Reims, le docteur Jean-Cristophe Gabriel, directeur de recherche au CEA Saclay et le docteur Rachel Baudry, ingénieur ADEME pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie le professeur Rémi Barillon, directeur de l'institut pluridisciplinaire Hubert Curien (IPHC) pour m'avoir accepté au sein de l'institut mais aussi pour sa participation active dans ce projet.

Je remercie le professeur Barbara Ernst pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire Reconnaissance et Procédés de Séparation Moléculaire (RePSeM) et le docteur Mireille Del Nero pour son accueil au sein du laboratoire de Radiochimie de l'IPHC.

Mes remerciements vont à ceux sans qui cette thèse n'aurait pu voir le jour : l'ADEME pour son financement, mes parents et grands-parents qui ont investi en moi depuis encore plus longtemps, Marion et Gauthier pour leur soutien constant et inconditionnel, Marthe qui a grandi plus vite que ce manuscrit, et tous les autres.

Je remercie la cellule thèse de l'ADEME, pour l'accompagnement et la disponibilité de Mme Pineau et Mme Favrelère. Le suivi de thèse du Dr Rachel Baudry a aussi été très apprécié.

Je remercie tous les membres du RePSeM dont la bonne humeur constante et l'optimisme ont été précieux, et notamment la branche des cruciverbistes. Il en va de même pour le laboratoire de radiochimie, en particulier pour le soutien appréciable et les conseils de Abderrazak Masmoudi, de Sylvia Georg et d'Olivier Courson. Ce travail n'aurait pu voir le jour sans l'appui de la plateforme d'analyse du RePSeM. Qu'il me soit donc permis d'exprimer toute ma gratitude au docteur Anne Boos, à Pascale Ronot et Islah El-Masoudi pour leur travail et leur disponibilité. Je remercie aussi Arthur Braun et Vera Zakusilova pour le travail important qu'ils ont pu fournir au cours de leurs stages respectifs.

Enfin, mes remerciements vont à la référence, dont le soutien ne saurait être exprimé en quelques mots.



# Liste de publications scientifiques

## Publications dans des revues à comité de lecture

1. G. Zante, M. Boltoeva, A. Masmoudi, R. Barillon, D. Trébouet, **2020**. Selective separation of cobalt and nickel using a stable supported ionic liquid membrane, *Separation and purification technology*, 252, 117477-117488
2. G. Zante, M. Boltoeva, A. Masmoudi, R. Barillon, D. Trébouet, **2020**. Highly selective transport of lithium across a supported liquid membrane, *Journal of Fluorine Chemistry*, 236, 109593-109599
3. G. Zante, A. Braun, A. Masmoudi, R. Barillon, D. Trébouet, M. Boltoeva, **2020**. Solvent extraction fractionation of manganese, cobalt, nickel and lithium using ionic liquids and deep eutectic solvents, *Minerals Engineering*, 156, 106512-106521
4. G. Zante, A. Masmoudi, R. Barillon, D. Trébouet, M. Boltoeva, **2020**. Separation of lithium, cobalt and nickel from spent lithium-ion batteries using TBP and imidazolium-based ionic liquids, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 82, 269-277.
5. G. Zante, M. Boltoeva, A. Masmoudi, R. Barillon, D. Trébouet, **2019**. Lithium extraction from complex aqueous solutions using supported ionic liquid membranes, *Journal of Membrane Science*, 580, 62-76.

## Communications à des congrès

1. G. Zante, A. Masmoudi, R. Barillon, D. Trébouet, M. Boltoeva, **2019**. Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries using ionic liquids and deep eutectic solvents, *4th International Conference on ionic liquids in separation and purification technology*, Melia Sitges, Espagne. Présentation par affiche.
2. G. Zante, A. Masmoudi, R. Barillon, D. Trébouet, M. Boltoeva, **2019**. « Green » hydrometallurgical systems for recycling of metals from spent lithium-ion batteries, *IUPAC Paris 2019*, Paris, France. Présentation orale.
3. G. Zante, A. Masmoudi, R. Barillon, D. Trébouet, M. Boltoeva, **2019**. Green solvents for recycling of metals from spent lithium-ion batteries, *23rd Annual Green Chemistry & Engineering Conference and 9th International Conference on Green and Sustainable Chemistry*, Reston, USA. Présentation orale.
4. G. Zante, A. Masmoudi, R. Barillon, D. Trébouet, M. Boltoeva, **2018**. Supported Ionic Liquid Membranes applied to lithium extraction, *Circular Economy of Batteries and Recycling Conference*, Göteborg, Suède. Présentation orale.
5. G. Zante, A. Masmoudi, M. Boltoeva, R. Barillon, B. Ernst, D. Trébouet, **2018**. *Supported ionic liquid membranes applied to metal ion recognition: study of membrane impregnation and stability*, Euromembrane 2018, Valence, Espagne. Présentation par affiche.



# Table des matières

Table des matières .....	7
Introduction générale.....	12
Chapitre I. Synthèse bibliographique .....	17
1.1. Généralités sur le lithium .....	17
1.2. L'extraction liquide-liquide.....	32
1.3. Généralités sur les liquides ioniques .....	39
1.4. Technologie de membrane liquide ionique supportée .....	47
Conclusions de la synthèse bibliographique .....	65
Chapitre II. Matériels et méthodes .....	67
Bibliographie des chapitres 1 et 2 .....	80
Chapitre III. Fractionnement par extraction par solvant du manganèse, du cobalt, du nickel et du lithium avec des liquides ioniques et des solvants eutectiques profond .....	95
Chapitre IV. Extraction par solvant du lithium par le phosphate tributylrique associé à des liquides ioniques imidazolium : principe de sélectivité <i>vis-à-vis</i> du nickel et du cobalt dans le cadre du recyclage des batteries lithium-ion.....	130
Chapitre V. Mise en œuvre de membranes liquide ionique supportée pour l'extraction du lithium depuis des solutions aqueuses complexes.....	142
Chapitre VI. Transport sélectif du lithium à travers une membrane liquide supportée .....	161
Chapitre VII. Membrane liquide ionique supportée à la stabilité accrue pour la séparation cobalt/nickel .....	181
Conclusion Générale .....	214
Annexes .....	218





# Liste des tableaux

<b>Tableau 1.</b> Composition représentative de plusieurs sources en lithium en mg/L si non précisé, en masse (%) si précisé .....	24
<b>Tableau 2.</b> Composition élémentaire d'une batterie lithium-ion usagée après pré-traitement mécanique. Adapté de la référence [34] .....	29
<b>Tableau 3.</b> Exemples d'élimination des impuretés par précipitation dans la littérature. Adapté de la référence [40] .....	30
<b>Tableau 4.</b> Récapitulatif des systèmes d'extraction liquide-liquide du lithium. ....	35
<b>Tableau 5.</b> Composition des DESs utilisés dans la littérature pour l'extraction liquide-liquide de métaux.....	47
<b>Tableau 6.</b> Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques imidazoliums utilisés dans les SILM. Valeurs obtenues à 298 K, sauf indication contraire. Les valeurs de solubilité sont données en fraction molaire, sauf indication contraire .....	51
<b>Tableau 7.</b> SILM à base de ILs imidazolium .....	52
<b>Tableau 8.</b> Propriétés physicochimiques des liquides ioniques ammoniums et phosphoniums testés dans les SILM. Valeurs obtenues à 298 K sauf indication contraire. Les valeurs de solubilité sont données en fraction molaire, sauf indication contraire. ....	54
<b>Tableau 9.</b> SILM à base de liquides ioniques ammonium et phosphonium.....	55
<b>Tableau 10.</b> SILM à base de liquides ioniques synthétisés.....	57
<b>Tableau 11.</b> Stabilité des SILM rapportée dans la littérature. $V_A$ est le volume des phases aqueuses ( $\text{cm}^3$ ) divisé par la surface de la membrane ( $\text{cm}^2$ ) pour permettre une comparaison correcte .....	62
<b>Tableau 12.</b> Liquides ioniques utilisés dans ce travail et leur propriétés physico-chimiques générales. ....	67
<b>Tableau 13.</b> Réactifs organiques utilisés dans cette étude. ....	68
<b>Tableau 14.</b> Acides et bases minéraux utilisées dans cette étude. ....	69
<b>Tableau 15.</b> Sels de métaux utilisés dans cette étude. ....	69
<b>Tableau 16.</b> Composés utilisés pour la synthèse des DESs. ....	70
<b>Tableau 17.</b> DESs utilisés dans cette étude, mélange du donneur de liaison hydrogène (HBD) et de l'accepteur de liaison hydrogène (HBA) au ratio molaire donné. ....	70
<b>Tableau 18.</b> Caractéristiques des membranes utilisées dans ce travail. ....	71
<b>Tableau 19.</b> Longueurs d'onde utilisées pour les différents métaux lors de l'analyse par ICP-AES. ....	73

<b>Tableau 20.</b> Longueurs d'onde et coefficients d'extinction molaire des composés analysés par spectrophotométrie UV-visible. ....	74
<b>Tableau 21.</b> Comparaison des performances obtenues avec les membranes liquides supportées utilisées dans le chapitre V et le chapitre VI.....	182
<b>Tableau 22.</b> Comparaison des performances obtenues avec les membranes liquides supportées utilisées dans les chapitres V, VI et VII .....	213

## Liste des figures

<b>Figure 1.</b> Schéma de synthèse présentant l'organisation du manuscrit.....	15
<b>Figure 2.</b> Rayon ionique et enthalpie d'hydratation des métaux alcalins. Adapté de la référence [1]. ....	17
<b>Figure 3.</b> Schéma de fonctionnement d'une batterie Li-ion. Les ions lithium sont symbolisés par les points bleus. Les flèches indiquent le sens de circulation des ions lithium. ....	18
<b>Figure 4.</b> Structure cristalline des trois types de cathodes les plus communes [2]. (a) : Structure en couches de type $\text{LiMO}_2$ , avec $M=\text{Co}$ ou $\text{Ni}$ (b) : Structure de type spinnelle $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (c) Structure de type olivine $\text{LiFePO}_4$ .....	20
<b>Figure 5.</b> Répartition des usages du lithium en 2016, adapté depuis la référence [15]. ....	21
<b>Figure 6.</b> Répartition géographique des ressources estimées en lithium en millions de tonnes (mill. tonnes). Adapté de la référence [17]. ....	22
<b>Figure 7.</b> Différentes voies pour recycler les batteries lithium-ion. Adapté de la référence [29]. ....	27
<b>Figure 8.</b> Schéma d'un procédé de recyclage d'une batterie Li-ion usagée par voie hydrométallurgique. Adapté de la référence [30] .....	28
<b>Figure 9.</b> Efficacité d'extraction des métaux de transition par le Cyanex 272 dilué dans le kérosène en fonction du pH de la phase aqueuse à l'équilibre. Adapté de la référence [42] .....	31
<b>Figure 10.</b> Représentation schématique de l'extraction liquide-liquide. ....	32
<b>Figure 11.</b> Structure du tétraphénylborate de sodium .....	38
<b>Figure 12.</b> Structure du tetrakis [3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]borate de sodium .....	39
<b>Figure 13.</b> Cations et anions constitutifs des liquides ioniques fréquemment rencontrés dans la littérature. Adapté de la référence [78] .....	40
<b>Figure 14.</b> Pourcentage d'eau (à la limite de saturation) en fonction de la longueur de la chaîne alkyle; en blanc $[\text{C}_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ ; en gris $[\text{C}_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ . Adapté de la référence [78] .....	42

<b>Figure 15.</b> Schéma d'une SLM en configuration feuille plate (haut) et configuration fibres creuses (bas).....	49
<b>Figure 16.</b> Schéma de dégradation membranaire par solubilisation des phases organiques au début de l'expérience (haut) et après la solubilisation de la phase membranaire liquide (bas). $\mu_{org}$ : potentiel chimique de la phase de membrane liquide, $\Delta\mu$ : gradient de potentiel chimique.....	58
<b>Figure 17.</b> Schéma de la solubilisation de la phase membrane liquide via la formation d'émulsions. Faible concentration en sel côté alimentation, concentration élevée en sel dans la solution réceptrice. Reproduit de la référence [123] avec la permission d'Elsevier .....	60
<b>Figure 18.</b> Photographies du contacteur membranaire assemblé (a) et des deux compartiments séparés munis du joint en Téflon (b). .....	71
<b>Figure 19.</b> Photographie d'une membrane avant (gauche) et après imprégnation (droite). ..	77
<b>Figure 20.</b> Schéma de l'extraction membranaire avec une SLM .....	78

# Introduction générale

Le lithium, élément chimique de la série des métaux alcalins, est devenu au cours des dernières années essentiel au fonctionnement des sociétés modernes. Les batteries rechargeables de type lithium-ion équipent en effet la totalité des téléphones mobiles et des ordinateurs portables. Le lithium est aussi utilisé dans l'industrie du verre, des céramiques et vitrocéramiques, pour la fabrication des graisses lubrifiantes ainsi que dans l'industrie aéronautique, pharmaceutique, *etc.*

Les usages actuels du lithium sont variés et représentent un marché important. Mais c'est dans un futur proche que le lithium est amené à devenir un élément stratégique. En effet, la prise de conscience des effets délétères du réchauffement climatique et de l'épuisement des réserves en combustibles fossiles a conduit au développement de technologies non émettrices de gaz à effet de serre dans le secteur de l'énergie et des transports. Dans cette logique, les véhicules électriques sont apparus comme la solution privilégiée en remplacement des véhicules à moteur thermique. Les énergies renouvelables (éolien, solaire), dont la production d'électricité est par nature intermittente rendent nécessaire le développement de moyens de stockage appropriés. Dans les deux cas, les batteries au lithium sont considérées comme la solution de référence. On peut de plus évoquer les évolutions récentes des oxydes d'aluminium-lithium, d'un grand intérêt dans l'industrie aérospatiale. Les dispositifs existants sont basés sur l'utilisation de matériaux contenant du lithium et entraînent en conséquence une vive inquiétude quant aux capacités d'approvisionnement en lithium, mais aussi des autres métaux (le cobalt, le manganèse, le nickel, par exemple) et matériaux (graphite) qui entrent dans la composition de ces batteries.

Toutefois, ces évolutions dépendent de plusieurs facteurs, l'électrification des véhicules comme du stockage de l'électricité étant par exemple liés à l'évolution des politiques publiques et à l'amélioration des technologies existantes, voire à l'apparition de nouvelles technologies. Cependant, un des points cruciaux dont dépendra l'avenir des batteries au lithium est l'approvisionnement en matières premières, et principalement des métaux qui composent ces batteries. Ce risque de rupture d'approvisionnement est fonction des ressources en métaux disponibles, mais aussi de leur répartition géographique. Ainsi, l'approvisionnement en métaux revêt une dimension stratégique et devient une donnée importante dans l'élaboration des orientations géopolitiques.

Dans cette optique, plusieurs sources géologiques lithinifères sont actuellement exploitées dans le monde (principalement les saumures et les roches magmatiques). Etant donné les perspectives d'augmentation de la demande en lithium, plusieurs sources actuellement sous-exploitées sont aussi envisagées comme les eaux souterraines géothermales. Dans une démarche d'économie circulaire, le recyclage du lithium pourrait devenir primordial, d'un point de vue stratégique et économique autant qu'écologique. En effet, les bénéfices présumés de

l'électrification massive des véhicules demeurent incertains au vu des conséquences environnementales générées par l'extraction des métaux.

Ces paramètres permettent d'expliquer l'importance des procédés appliqués à l'extraction des métaux et de traitement des minerais, de leur efficacité et de leur impact écologique. La situation initiale dictée par la nature des sources de lithium implique l'utilisation de procédés de séparation de métaux afin de récupérer l'ion métallique cible au milieu d'un mélange de métaux en solution aqueuse. Les procédés hydrométallurgiques sont souvent utilisés, en raison de leurs avantages intrinsèques. L'extraction liquide-liquide est la technique classique pour l'extraction sélective de métaux en solution, mais elle entraîne l'emploi de grands volumes de solvants organiques, souvent toxiques, et nécessite plusieurs étapes consécutives.

La technologie des membranes liquides supportées permettrait de pallier en partie ces désagréments. Dans ce procédé de séparation hydrométallurgique, une phase organique imprégnée au sein d'un support membranaire microporeux permet la séparation sélective d'un ou de plusieurs métaux et leur transport d'une phase aqueuse d'alimentation vers une phase aqueuse réceptrice. Le principe même du procédé implique la réalisation de l'extraction et de la dés extraction du soluté en une seule étape, en utilisant un volume réduit de solvants organiques. Cependant, ce procédé pêche par son manque de stabilité sur le long terme. Plusieurs options ont été étudiées afin d'améliorer ce point et de pouvoir utiliser le procédé en continu sur de longues périodes.

Les liquides ioniques sont des solvants non volatils et peu toxiques pour certains. L'utilisation de ces liquides en lieu et place des solvants organiques traditionnels peut conduire à une amélioration du bilan environnemental et sanitaire des procédés hydrométallurgiques actuellement employés. Mais les liquides ioniques conventionnels hydrophobes restent très coûteux, et la toxicité de ces cations et anions constitutifs reste un obstacle à leur utilisation à grande échelle. Les solvants eutectiques profonds sont apparus récemment comme une alternative aux liquides ioniques conventionnels. La synthèse et la purification de ces solvants est beaucoup plus simple et une large gamme de molécules peuvent être utilisées, pour certaines peu toxiques.

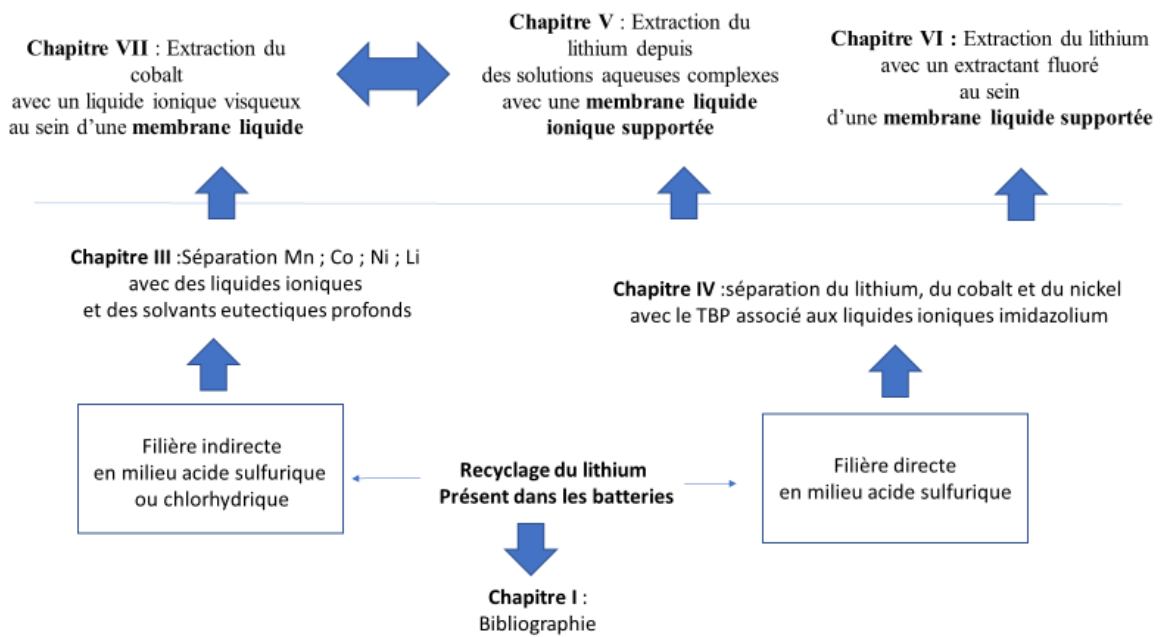
Ce travail de thèse a pour but de proposer des procédés hydrométallurgiques innovants appliqués à l'extraction du lithium et au recyclage des batteries lithium-ion. En effet, la partie bibliographique (Chapitre I) a permis d'identifier la mise au point de ce type de procédé comme un enjeu majeur du recyclage, mais aussi des points pouvant être améliorés :

- L'extraction et la séparation des métaux lors du recyclage des batteries Li-ion demeure difficile, en particulier la séparation des différents métaux de transition entre eux. L'extraction liquide-liquide est généralement employée, dans la plupart des cas. Les études portent sur l'utilisation d'extractants organophosphorés dilués dans des solvants classiques. L'utilisation de liquides ioniques et de solvants eutectiques profonds permet d'améliorer le bilan environnemental des étapes d'extraction liquide-liquide tout en améliorant la sélectivité.

- Très peu d'études ont porté sur l'extraction directe du lithium dans le contexte du recyclage. La stratégie généralement développée est d'extraire tous les métaux de transition et de laisser le lithium dans le raffinat. Développer un système d'extraction liquide-liquide capable d'extraire sélectivement le lithium peut s'avérer très utile pour sa valorisation.
- L'extraction liquide-liquide emploie de grandes quantités de solvants. Les membranes liquides supportées permettent de réduire la quantité de solvant requise. Les études portant sur l'extraction et la séparation du lithium restent limitées. L'utilisation de nouveaux systèmes d'extraction du lithium au sein de membranes liquides est donc novatrice mais leur efficacité reste à démontrer.
- L'application à grande échelle des membranes liquides est limitée par leur faible durée de vie. Afin d'améliorer cet aspect, notre approche consiste à utiliser une phase organique ayant une affinité particulière pour le matériau poreux. Nous avons appliqué cette approche pour l'extraction du lithium mais aussi du cobalt dans les deux derniers chapitres du présent manuscrit.

Afin d'atteindre les objectifs fixés, certaines conditions expérimentales ont été définies au préalable. La composition des solutions aqueuses est choisie afin de se rapprocher de la composition des lixiviats de batteries usées, qui contiennent principalement du lithium, mais aussi du cobalt, du nickel et du manganèse en milieu sulfurique. Cependant, les systèmes d'extraction décrits sont des systèmes modèles. Les concentrations en métaux sont donc réduites afin de limiter l'effet de la concentration sur l'extraction mais aussi de simplifier les expériences. Dans le cadre de l'extraction du lithium, certaines conditions sont valables dans le contexte du recyclage, mais aussi dans le contexte de l'extraction du lithium depuis des sources primaires. Le travail ne se limite donc pas au recyclage du lithium et peut être appliqué à différentes sources lithinifères.

L'organisation de ce manuscrit est représentée dans le schéma de synthèse visible dans la figure suivante.



**Figure 1.** Schéma de synthèse présentant l'organisation du manuscrit

Deux filières différentes ont été étudiées dans ce manuscrit, afin de purifier le lithium dans le contexte du recyclage. La première est une filière indirecte, qui consiste à extraire et séparer les différents métaux contenus dans les batteries, tout en laissant le lithium dans la phase aqueuse. Cette filière est étudiée dans le chapitre III et le chapitre VII. La deuxième filière vise à extraire directement le lithium depuis la phase aqueuse. Cette filière est développée dans les chapitres IV, V et VI.

Le chapitre II présente le matériel et les méthodes ayant permis l'obtention des résultats décrits dans les chapitres suivants. Nous étudierons dans un premier temps une filière globale pour l'extraction liquide-liquide successive des métaux contenus dans les batteries lithium-ion en utilisant des liquides ioniques et des solvants eutectiques profonds (Chapitre III). L'objectif reste d'isoler le lithium en phase aqueuse tout en séparant du mieux possible les autres métaux entre eux. Cependant, l'extraction directe du lithium n'est pas envisagée, celui-ci est laissé dans le raffinat.

Nous discuterons dans un second temps la possibilité d'extraire le lithium par extraction liquide-liquide avec un liquide ionique, et nous mettrons en lumière les principes de sélectivité *vis-à-vis* de certains métaux divalents (Chapitre IV). Nous appliquerons ensuite ce type de système dans une membrane liquide supportée, ce qui permet de réduire considérablement le volume de solvant requis pour arriver à séparer le lithium (Chapitre V).

Afin d'améliorer la stabilité à long terme du procédé membranaire nous étudierons deux possibilités, qui consistent à utiliser des phases organiques ayant une affinité particulière pour le polymère. La première option étudiée est d'utiliser une molécule fluorée (Chapitre VI). Cette option sera appliquée à l'extraction du lithium depuis des solutions basiques afin de permettre sa séparation *vis-à-vis* d'autres métaux alcalins. Cependant, cette option pêche par plusieurs



aspects, en particulier par l'impact environnemental des molécules fluorées qui reste trop élevé pour permettre une application à grande échelle de ce procédé.

La deuxième option consiste à utiliser un liquide ionique très visqueux, de manière à accentuer les forces capillaires qui retiennent le liquide ionique au sein des pores du support polymérique. Dans cette optique, un liquide ionique de type phosphonium associé à l'anion chlorure peut permettre d'obtenir une séparation très efficace du cobalt et du nickel en milieu chlorhydrique, ainsi qu'une stabilité accrue au procédé (Chapitre VII).

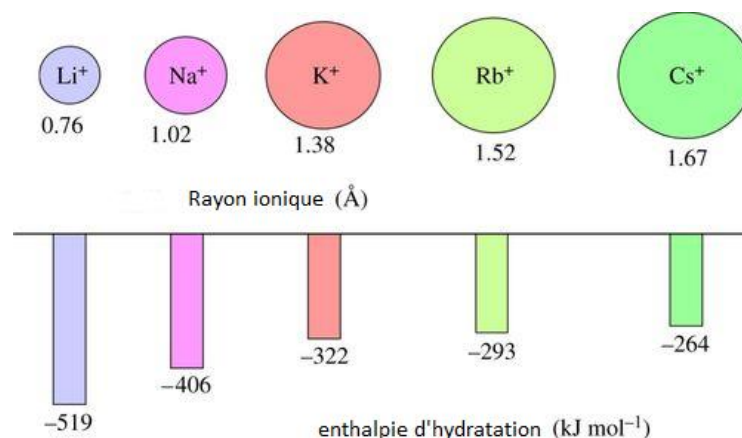
# Chapitre I. Synthèse bibliographique

## 1.1. Généralités sur le lithium

Nous commencerons dans la première partie de ce chapitre par détailler le principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion, qui est l'application principale pour le lithium. La compréhension du fonctionnement de ces batteries permet de mesurer l'importance du lithium ainsi que d'appréhender la complexité de la chimie envisagée lors du recyclage. Nous évoquerons les évolutions à venir pour ce type de batteries. Nous discuterons ensuite les perspectives pour la demande en lithium, et les sources de lithium disponibles puis nous évoquerons les procédés d'extraction du lithium, leurs intérêts, avantages et limites.

### 1.1.1. Fonctionnement d'une batterie au lithium

Les propriétés du lithium (représenté par le symbole chimique Li) se prêtent à son utilisation dans des batteries de haute performance appelées Lithium-ion (Li-ion). En effet, le lithium (numéro atomique  $Z=3$  ; rayon ionique= $76 \cdot 10^{-12}$  m, [1]), est un ion métallique de petite taille et de charge localisée (Figure 2).



**Figure 2.** Rayon ionique et enthalpie d'hydratation des métaux alcalins. Adapté de la référence [1].

Le lithium a le rayon ionique le plus faible de la série des alcalins, mais il est aussi un ion fortement hydraté en solution avec une enthalpie d'hydratation de  $-519 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Sa faible masse molaire atomique ( $6,491 \text{ g/mol}$  [2]) et sa haute réactivité électrochimique ont débouché sur de nombreuses applications dans l'industrie, et en particulier pour les batteries rechargeables. Ces batteries sont définies comme un ensemble de cellules électrochimiques capables de convertir l'énergie chimique en énergie électrique réversiblement grâce à une réaction d'oxydo-réduction spontanée.

Le principe de fonctionnement des batteries Li-ion a été décrit par Armand et Tarascon [3], il consiste en deux électrodes dont les matériaux constitutifs peuvent être divers. Le schéma de ce type de batterie est donné dans la Figure 3. L'électrolyte est un sel de lithium

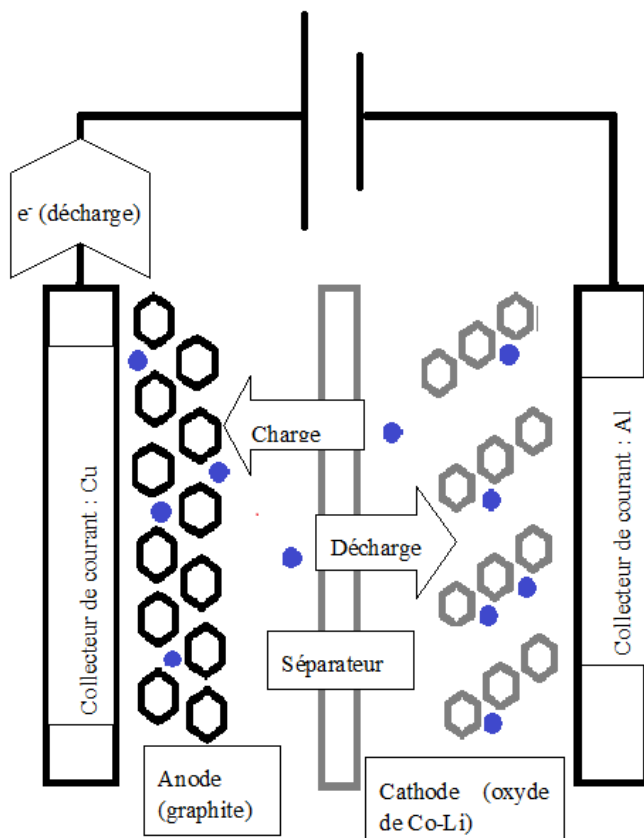
(généralement  $\text{PF}_6^-$ ) dissous dans un solvant organique et assure le transport des cations  $\text{Li}^+$  d'une électrode vers l'autre. Les électrodes sont donc des matériaux d'intercalation où le lithium s'insère dans les sites vacants du solide. Une membrane polymérique microporeuse est utilisée en tant que séparateur. Cette membrane permet la circulation du lithium à travers ses pores tout en limitant la possibilité de court-circuit.

Un flux d'électrons est émis lorsque ces électrodes sont reliées entre elles par un matériau ionique conducteur, un électrolyte qui maintient l'électroneutralité du système. Les électrons sont transmis de l'électrode au plus faible potentiel vers l'électrode au plus fort potentiel, potentiel qui est dicté par la chimie qui a lieu à chaque électrode. L'application d'un potentiel dans le sens opposé induit la recharge de la batterie.

L'électrode négative (l'anode) d'une batterie Li-ion est généralement en graphite et, en fonctionnement, une réaction d'oxydation s'opère, générant un flux d'électrons ( $e^-$ ) :



L'électrode positive (la cathode) est généralement en cobaltate de lithium ( $\text{LiCoO}_2$ ) et est le lieu d'une réaction de réduction :



**Figure 3.** Schéma de fonctionnement d'une batterie Li-ion. Les ions lithium sont symbolisés par les points bleus. Les flèches indiquent le sens de circulation des ions lithium.

La réaction d'oxydo-réduction est reportée par Scrosati et Garche [4] et peut s'écrire :



Avec, en moyenne,  $x=0,5$  et  $y=6$ , donnant un potentiel  $V \approx 3,7$  Volts. La réaction inverse est induite lors de la charge de la batterie. La cathode émet des ions lithium vers l'anode durant la charge et reçoit des ions lithium depuis l'anode lors de la décharge.

L'électricité délivrée par unité de masse d'une batterie dépend de la chimie du système. D'après Armand et Tarascon [3], l'énergie stockée par une batterie peut être maximisée en optimisant trois facteurs : (i) par la maximisation de la différence de potentiel entre les électrodes ; (ii) par réduction de la masse de réactifs nécessaire pour chaque électron échangé et (iii) en s'assurant que l'électrolyte n'est pas consommé.

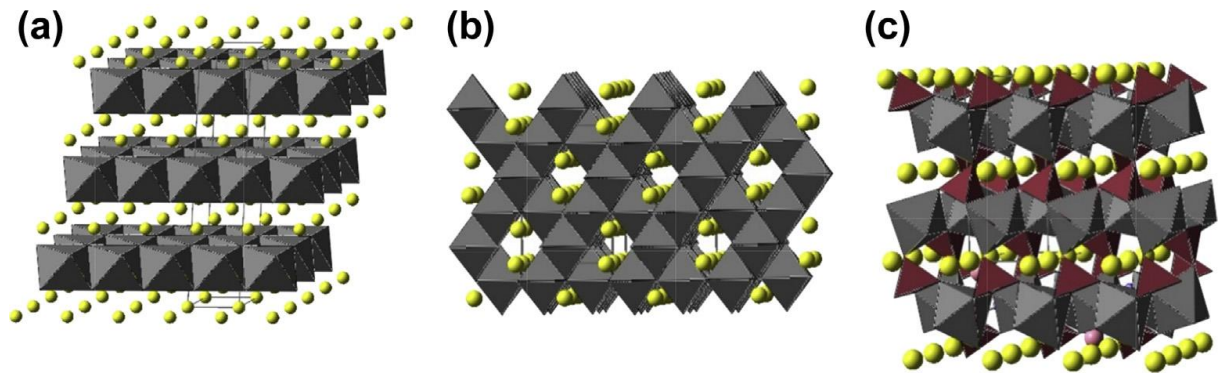
Plusieurs hypothèses sont évoquées pour l'amélioration des batteries. On peut citer l'amélioration de la durée de vie des batteries, *via* l'utilisation des nanotechnologies. Les processus d'oxydation à la cathode arrivant parfois accidentellement peuvent poser des problèmes de sécurité. Les progrès envisagés pour les deux électrodes impliquent l'utilisation de matériaux alternatifs de plus haute capacité et de plus faible coût et des systèmes plus sûrs et plus fiables pour l'électrolyte.

L'amélioration de l'énergie spécifique des batteries est étudiée *via* l'utilisation d'alliages lithium-silicium et lithium-étain ou d'oxydes de lithium-titane ( $Li_4Ti_5O_{12}$ ) pour l'anode, et des oxydes de lithium-manganèse ( $LiMn_2O_4$ ) à la cathode. Gaines [5] cite des cathodes prometteuses de type LFP ( $LiFePO_4$ ) qui permettraient d'éviter l'utilisation de graphite pour un coût moindre.

Parmi les futures batteries possibles, les batteries lithium-air (avec du lithium métallique à l'anode et  $Li_2O_2$  à la cathode), ou les systèmes lithium-soufre (Li-S, basées sur des cycles octo-atomiques de soufre,  $S_8$ ) [6] sont citées. D'autres développements se basent sur des électrodes constituées de molécules organiques électro-actives (polymères sulfurés, dérivés de la quinone, structures conjuguées de carboxylates associés au lithium) et sont d'un point de vue écologique très prometteuses [6].

Bien que des alternatives au lithium soient envisagées, comme le magnésium, l'aluminium, le sodium ou les protons, le lithium demeure donc le métal de référence pour les batteries électriques rechargeables, actuellement comme dans les batteries en cours de développement. Les tendances actuelles sont aux batteries Li-air et aux batteries impliquant le lithium solide. En effet, ces batteries sont fiables, elles permettent d'éviter l'utilisation de cobalt (métal « critique », coûteux et au fort risque de rupture d'approvisionnement), et ont une grande densité d'énergie. Il convient de noter que même si le lithium est à la base de la conception de ces batteries, il n'est pas le métal principal en proportion massique. D'autres métaux, principalement les métaux de transition (Mn, Co, Ni...) rentrent dans la composition de la cathode et les mêmes problématiques que pour le lithium sont posées : risque de rupture d'approvisionnement, coût du métal et dommages environnementaux de l'extraction.

En effet, les cathodes actuellement utilisées sont de trois types. Leur structure est donnée dans la figure suivante :



**Figure 4.** Structure cristalline des trois types de cathodes les plus communes [2]. (a) : Structure en couches de type  $\text{LiMO}_2$ , avec  $M=\text{Co}$  ou  $\text{Ni}$  (b) : Structure de type spinelle  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (c) Structure de type olivine  $\text{LiFePO}_4$

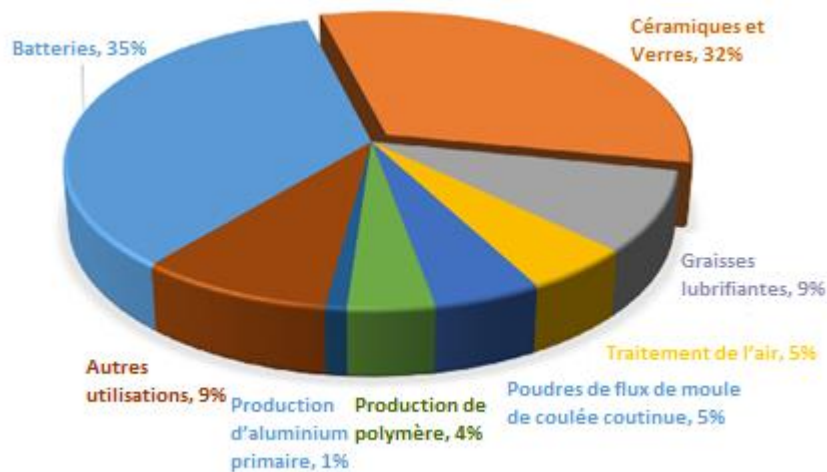
La structure du  $\text{LiFePO}_4$ , apparue récemment, est une structure polyanionique où les métaux de transition sont liés entre eux par des oxoanions tétraédriques [7]. Les structures en couches de type  $\text{LiMO}_2$  ( $M=\text{Co}$  ou  $\text{Ni}$ ) et de type  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sont apparues dans les années 1980 ([8], [9]). Les batteries de type  $\text{LiCoO}_2$  ont longtemps été les plus utilisées, en raison de leur bonne densité d'énergie. La structure de ces cathodes est de type cubique à face centrée, identique à celle du  $\text{NaCl}$  où le chlore serait remplacé par les atomes d'oxygène et le sodium serait alternativement remplacé par le lithium ou le cobalt.

Ces cathodes peuvent cependant poser des problèmes de surchauffe et de dégazage d'oxygène. Afin de remplacer le cobalt, coûteux, et d'améliorer la sécurité, le remplacement du cobalt par le nickel a été envisagé. Cependant, le nickel a tendance à empiéter sur les sites cristallographiques du lithium, ce qui réduit les performances de la batterie [10]. L'oxydation du nickel en  $\text{Ni}^{4+}$  lorsque la batterie est chargée rend la batterie fortement instable à haute température [11]. Afin de pallier ces désagréments, l'ajout de cobalt permet de stabiliser la structure alors que l'ajout d'aluminium ou de manganèse permet d'améliorer la stabilité thermique et la durée de vie de la batterie [12], [13]. Les cathodes actuellement commercialisées sont les cathodes NCA ( $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{AlO}_2$ ) ou les cathodes NMC ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ).

La composition des cathodes est donc complexe. Lors du recyclage des batteries, les procédés doivent permettre de traiter des flux contenant de multiples métaux aux propriétés voisines. Idéalement, le procédé de recyclage devrait être adaptable et traiter indistinctement tous types de batteries et tous types de cathodes, étant donné que la formulation des cathodes change régulièrement.

### 1.1.2. Perspectives pour la demande en lithium

La consommation mondiale de lithium était de 35 000 tonnes (équivalent métal) en 2012 [14]. La répartition du marché mondial du lithium estimé pour l'année 2016 [15] est donnée dans la figure suivante :



**Figure 5.** Répartition des usages du lithium en 2016, adapté depuis la référence [15].

Les batteries Li-ion constituent la majorité (35% en 2016) du marché mondial du lithium, devant les céramiques et les verres. De plus, l'augmentation du marché des voitures électriques ainsi que le développement des énergies renouvelables et le besoin concomitant de moyens de stockage de l'électricité engendre une demande en batteries croissante. Une autre source majeure pour la demande en lithium, dans un futur proche, est le remplacement progressif dans l'industrie aéronautique et spatiale des matériaux composites par des alliages plus résistants à base d'aluminium et de lithium.

Les ressources primaires de lithium proviennent principalement de deux types de réservoirs : les saumures (environ 70% des ressources mondiales estimées, [16]) et les roches magmatiques. Le lithium est actuellement principalement extrait depuis des saumures, en particulier les déserts de sel (« salars ») d'Amérique du Sud, dans les pays du « triangle du lithium » (Argentine, Bolivie, Chili). Dans ces lacs, les sédiments sont chargés en sels (de chlorures, de sulfates...) et en minéraux (voir figure suivante).



**Figure 6.** Répartition géographique des ressources estimées en lithium en millions de tonnes (mill. tonnes). Adapté de la référence [17].

Le rayon ionique du lithium est adapté pour son incorporation dans trois types de roches magmatiques : Lépidoïte, Pegmatite et Spodumène. Ces gisements sont principalement exploités en Australie, et nombre de projets d'explorations sont en cours en Europe (Portugal et nord-ouest de l'Espagne, Finlande, République-Tchèque...). 70 % de la production actuelle de lithium depuis des roches magmatiques provient d'Australie [16]. D'autres sources de lithium sont envisagées dans un futur plus ou moins proche : on citera les eaux géothermales qui contiennent pour certaines d'entre elles des teneurs relativement élevées en lithium, l'eau de mer, pour laquelle des projets d'exploitation du lithium sont déjà en cours au Japon, mais aussi certaines saumures qui proviennent de puits de pétrole épuisés [18].

Gruber et al. [19] ont estimé les ressources disponibles en se basant sur tous les dépôts mondiaux disponibles dans les saumures et dans des roches comme les pegmatites et les roches sédimentaires. Ils ont cherché à prévoir l'évolution du marché des véhicules électriques sur la période 2000-2100, en se basant sur différentes hypothèses de croissance économique. Leur prévision indique un marché comprenant 100 % de véhicules électriques dans la deuxième moitié du XXI<sup>ème</sup> siècle, plus ou moins tard en fonction du taux de croissance considéré. Bien que les conclusions de Gruber indiquent que les ressources en lithium excèdent la demande prévue, ils estiment que le recyclage sera un paramètre critique pour l'adaptation de l'offre à la demande.

A plus brève échéance, la demande en lithium a augmenté de 22,8% entre 2003 et 2013. En se basant sur cette tendance, il est estimé que les réserves en lithium seront épuisées à l'horizon 2040 [20].

Ces prévisions sont cependant soumises à des fluctuations importantes, comme l'évolution du prix du lithium, la substitution du lithium par d'autres types de batteries, les progrès dans le design des batteries, mais surtout l'amélioration du cycle de vie des batteries et leur recyclage.

Outre les externalités économiques positives liées au recyclage du lithium, les externalités négatives doivent aussi être considérées. En effet, les procédés miniers pour l'extraction du lithium et la production de carbonate de lithium impliquent une empreinte écologique très dommageable, avec notamment des rejets importants d'oxydes de soufre ( $\text{SO}_x$ ). On considère en effet que 380 kWh d'énergie sont nécessaires pour produire une batterie Li-ion de 1 kWh, résultant sur un rejet de 80 kg de  $\text{CO}_2$ , alors qu'une batterie de voiture électrique avec 180 km d'autonomie nécessite une batterie de 25 à 30 kWh contenant 4 kg de lithium [6]. De plus, on peut noter que 250 tonnes de minerai sont nécessaires à la production d'une tonne de lithium, alors que le recyclage de seulement 28 tonnes de batteries usagées suffisent pour obtenir la même quantité de lithium [21]. Le recyclage du lithium est donc nécessaire pour réduire l'impact environnemental induit par la production des batteries et les activités minières associées. Un autre avantage du recyclage des batteries réside dans la composition des sources de lithium, qui est donnée dans le tableau suivant.



**Tableau 1.** Composition représentative de plusieurs sources en lithium en mg/L

Source	Composition (mg/L)	Référence
Saumure (salar de Atacama)	Li ≈1500 Na≈90000 K≈24000 Mg≈9000 Ca≈40	[22]
Eau de mer	Li=0.18 Ca=416.8 Na= 11393 Mg=1414 K=420.3 Sr=7.8 Rb=0.18	[23]
Lixiviat de batterie Li-ion	Li=6500 Co=12300 Ni=28500 Mn=14650	[24]
Eaux géothermales	Li=25.8 Na=682 K=138 Ca=211 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =360 Rb=3.4 Cs=17.6	[25]
Saumure issue de l'extraction pétrolière	Li=90.7-98.1 Ca=10985-11796 Na=25868-27950 Mg=869-919 Sr=2277-2412 Ba=1825-1973	[26]

La teneur en lithium dans les saumures est généralement de l'ordre de 1 à 2 g/L pour les saumures les plus concentrées. Cette teneur a tendance à diminuer au fur et à mesure que l'exploitation des saumures augmente. Cette tendance pousse de nombreux acteurs du secteur

à chercher d'autres sources comme les eaux géothermales ou les saumures issues de l'exploitation du pétrole qui contiennent pour certaines jusqu'à 100 mg/L de lithium. L'eau de mer est aussi évoquée par certains auteurs mais les teneurs sont très faibles, de l'ordre du mg/L au maximum. Le recyclage des batteries permet de traiter des lixivats qui contiennent au moins 1 g/L de lithium, permettant ainsi de récupérer une quantité de lithium importante sans avoir à traiter de gros volumes de solution aqueuse. Il est cependant important de préciser que le ratio liquide/solide utilisé pour la lixiviation est généralement égal à 10 (10 litres de solution aqueuse permettent de lixivier 1 kg de batteries démontées et broyées). En tenant compte de ce ratio, il semble que les volumes de solution à traiter vont devenir de plus en plus importants si la quantité de batterie à recycler augmente.

Actuellement, seulement 1% du lithium provenant de produits électroniques en fin de vie est recyclé d'après l'international resource panel [27]. Ce faible taux est lié au déficit d'attractivité économique du recyclage mais aussi à l'impossibilité technique du recyclage pour certaines batteries.

Néanmoins, l'évolution du marché et des technologies basées sur le lithium fait que le recyclage du lithium devient un sujet de première importance pour des industriels. La mise au point de procédés de recyclage respectueux de l'environnement est primordiale afin de réduire l'empreinte carbone des véhicules électriques. Ce recyclage va s'avérer d'une importance majeure lorsque de nombreuses batteries de voitures électriques contenant de grandes quantités de lithium seront hors d'usage.

### **1.1.3. Procédés d'extraction et de recyclage du lithium**

Les procédés d'extraction du lithium vont dépendre de la source de lithium considérée. Pour les saumures provenant principalement des salars d'Amérique du Sud, le problème majeur est la présence en grande quantité d'impuretés comme le bore, le sodium et le calcium mais surtout le magnésium, qui possède des propriétés chimiques similaires au lithium (rayon ionique, densité de charge). L'objectif est d'obtenir du carbonate de lithium ou de l'hydroxyde de lithium de « qualité batterie », dont la pureté est supérieure à 99,5 % [16].

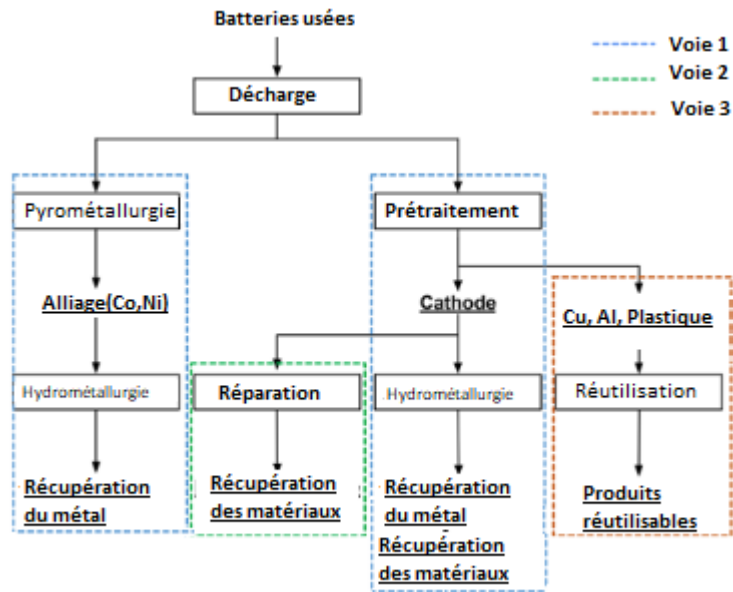
Dans ce cas, une stratégie d'évaporation naturelle sous l'effet de la chaleur permet la production de sodium, de potassium et de magnésium en tant que co-produits [16]. Le bore est éliminé par extraction par solvant, le lithium est lui purifié avec diverses techniques (résines échangeuses d'ions, électrodéposition, adsorption, extraction par solvant), qui permettent d'éliminer les autres métaux (calcium, magnésium...). Le lithium est ensuite produit sous forme de carbonate de lithium, de chlorure de lithium ou d'hydroxyde de lithium par précipitation ou cristallisation [16]. Cette méthode est cependant très chronophage, la production de lithium ne commence qu'après plusieurs mois (voire années) après le début des étapes d'évaporation solaire en fonction des conditions climatiques. Plusieurs projets sont en cours de développement afin d'extraire directement le lithium et éviter l'évaporation solaire. La mise en oeuvre de ces projets dépend de leur rentabilité et donc de la composition de la saumure et de la valorisation des co-produits comme le magnésium, mais aussi du coût de la technologie mise en place pour extraire le lithium.

Dans le cas des roches magmatiques, les procédés miniers classiques sont employés pour traiter des minéraux comme le spodumène, la pétalite ou la lépidolite. Les roches sont compactées et broyées, puis mises en solution. Afin de libérer le lithium, il est parfois nécessaire de recourir à une étape de conversion de la roche vers une forme où le lithium sera lixivé plus facilement. Plusieurs étapes de purification sont nécessaires pour séparer le lithium des autres métaux (Al, Fe, Mg, Zn...) et impuretés (bore, sulfates...). Cette purification est généralement réalisée par flottation ou par précipitation et séparation des phases solides/liquides. Les résines échangeuse d'ions et l'extraction par solvant sont souvent retrouvées dans les procédés utilisés [16]. Dans ce cas, l'extraction directe du lithium est difficile, la méthode généralement employée consiste à extraire les autres métaux et laisser le lithium dans le raffinat.

Plusieurs verrous freinent encore le recyclage des batteries, notamment les contraintes de sécurité (inflammabilité...) posées par les batteries Li-ion : le transport des batteries est délicat (inimaginable par avion pour des raisons de sécurité), et ne peut être réalisé dans les usines existantes utilisées pour le recyclage des batteries plomb-acide. On s'achemine donc vers des installations de type « mines urbaines » : les batteries Li-ion usagées des particuliers sont collectées dans les villes et traitées in-situ dans des installations spécifiques aux batteries Li-ion.

Les procédés pour les batteries Li-ion sont rendus complexes par la diversité des matériaux qui y sont utilisés (Li, Co, Cu, Al, graphite, solvant organique...), mais aussi par la forme de ces matériaux actifs, qui sont sous forme de poudre enveloppés dans une enveloppe métallique. L'automatisation des tâches est difficile en raison de la diversité des batteries qui sont traitées.

Les procédés de recyclage existants ont été résumés comparativement pour différents types de batteries par Gaines [5]. Trois « routes » différentes ont été mises en évidence par Lv et al. [29]. Ces trois différentes options sont données dans la figure suivante.

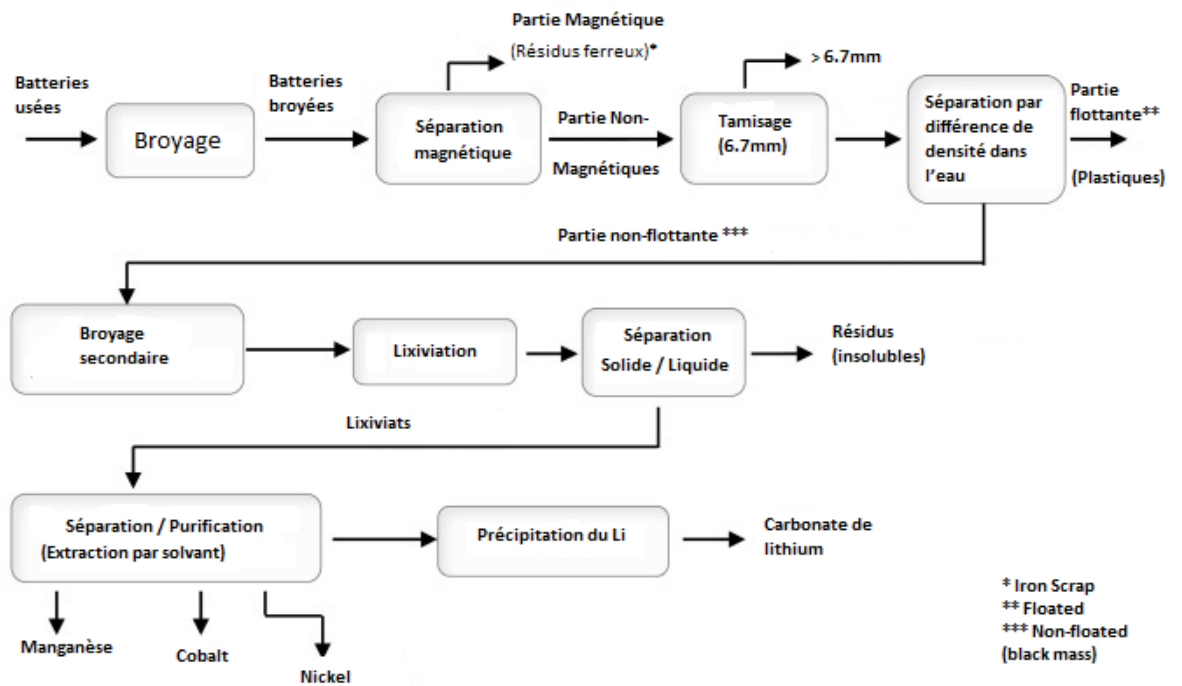


**Figure 7.** Différentes voies pour recycler les batteries lithium-ion. Adapté de la référence [29].

Les deux premières voies consistent en un recyclage des métaux, ce qui nécessite leur séparation. La troisième voie consiste à réutiliser certains des produits contenus dans la batterie (plastiques, collecteurs de courant en aluminium et cuivre...). Cette voie n'explore pas la possibilité de récupérer les matériaux contenus dans la cathode. Dans le cadre de la séparation des métaux, on peut distinguer deux types de procédés :

Les procédés pyro-métallurgiques : la batterie est démontée à l'état de module, puis portée à haute température. Les métaux sont réduits sous forme d'alliage et récupérés par lixiviation. Outre l'emploi de hautes températures et donc une consommation d'énergie non négligeable pour arriver à la fusion de la batterie, l'ajout de gaz est nécessaire durant le procédé afin d'éviter le relargage de gaz toxiques. De plus, le lithium est généralement perdu dans les scories (résidus solides de la fusion des minerais métalliques), ce qui rend son recyclage difficile [14]. La voie pyro-métallurgique ne dispense pas l'utilisation de l'hydrométallurgie, puisqu'en général les scories sont lixiviées afin de permettre la récupération des métaux.

Les procédés hydrométallurgiques : la batterie est démontée, puis broyée et lixiviée à l'aide d'un acide (la lixiviation est plus rarement réalisée par attaque en milieu basique). Un exemple de ce type de procédé est donné dans la figure suivante.



**Figure 8.** Schéma d'un procédé de recyclage d'une batterie Li-ion usagée par voie hydrométallurgique. Adapté de la référence [30]

Les métaux sont contenus dans la cathode de la batterie, qui une fois broyée donne une poudre appelée « black mass ». Une séparation magnétique peut être introduite afin de retirer la partie magnétique. Le broyage est nécessaire afin de faciliter la lixiviation. De plus, les métaux valorisables sont principalement contenus dans les fractions les plus fines résultant du broyage des batteries (tableau suivant).

**Tableau 2.** Composition élémentaire d'une batterie lithium-ion usagée après pré-traitement mécanique. Adapté de la référence [31]

Taille de la fraction, mm	Elément, proportion massique, %									
	C	O	Cu	Co	Al	F	Mn	Ni	Sn	Fe
>2	28,079	5,564	0,962	1,265	59,55	1,203	0,742	0,103	0,164	0,329
1–2	24,509	7,6	30,55	3,624	29,8	0,6	0,345	0,184	0,542	0,263
1–0,5	11,102	9,8	48,3	3,891	22,3	1,4	0,372	0,039	0,193	0,308
0,5–0,25	14,939	14	50,2	5,364	10,8	2,1	0,596	0,042	0	0,298
0,25–0,1	33,526	25,9	1,42	29,88	2,44	3,95	1,674	0,043	0	0,102
0,1–0,075	32,403	26	0,614	32,63	2,04	3,54	1,644	0,032	0	0,088
0,075–0,045	34,204	25,8	0,611	29,42	2,4	4,1	2,138	0,048	0	0,1
< 0,045	36,528	24,4	0,601	26,86	2	3,6	4,472	0,06	0	0,136

Si l'on se réfère au tableau 2, la teneur en métaux est très différente en fonction de la taille des fractions broyées. Si l'on lixivie par exemple les fractions dont la taille est supérieure à 2 mm, on retrouvera beaucoup d'aluminium et peu de cobalt. Si l'objectif est de récupérer le cobalt, on lixiviera de préférence les fractions de petite taille où l'on retrouvera beaucoup plus de cobalt, et où l'on aura moins d'aluminium à éliminer. Le choix de la fraction à lixivier est donc primordial et va conditionner la suite du procédé, à commencer par la lixiviation.

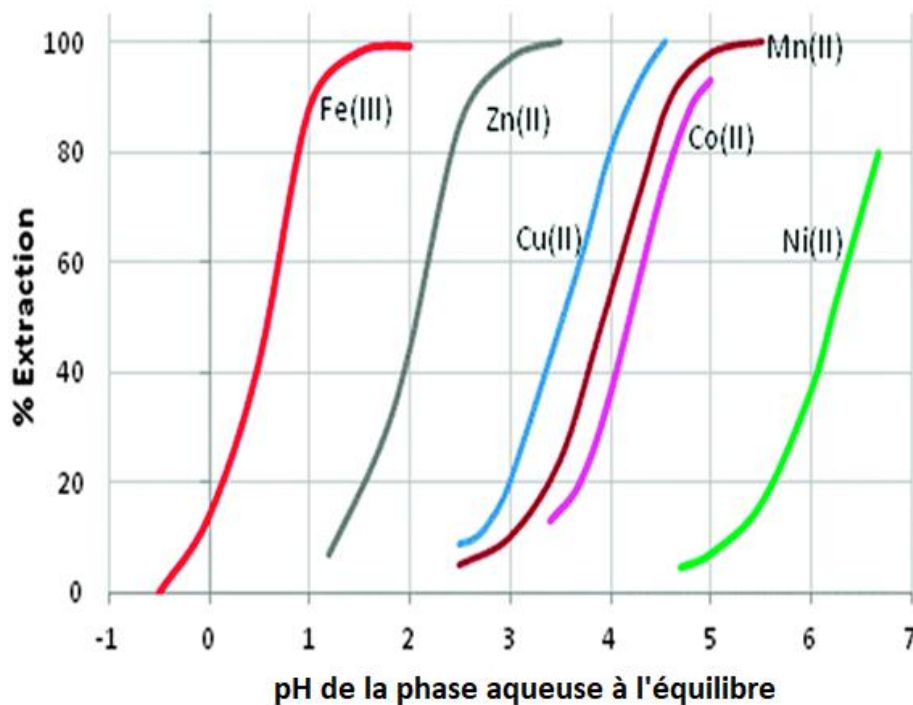
Cette étape de lixiviation peut être réalisée par l'acide chlorhydrique (HCl), qui est plus efficace [32]. La lixiviation peut être réalisée en milieu réducteur avec l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ou l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>), afin de réduire le cobalt, ce qui facilite la dissolution de l'oxyde de cobalt [33]. C'est l'acide sulfurique, moins corrosif, qui est préférentiellement utilisé dans les procédés industriels [34]. On obtient ainsi un mélange de métaux dont la composition et les concentrations dépendent du type de batterie concerné. Néanmoins, on retrouvera principalement des métaux valorisables (Co, Ni, Li...), et d'autres métaux considérés comme des impuretés (Al, Fe...). Ces impuretés nuisent à l'efficacité de séparation des métaux valorisables. Ils sont donc éliminés avec plusieurs étapes d'extraction par solvant [35] ou de précipitation [36]. Dans le cadre de la précipitation, l'augmentation du pH de la solution de lixiviation permet de précipiter les métaux comme l'aluminium et le fer sous forme d'hydroxydes (voir tableau suivant).

**Tableau 3.** Exemples d'élimination des impuretés par précipitation dans la littérature. Adpaté de la référence [37]

Agent de précipitation	Métaux à éliminer	pH	Efficacité (%)	Source
10% NaOH	Al, Fe	5.5	98% Al	[38]
4 mol/L NaOH, CaCO <sub>3</sub>	Al, Cu, Fe	6.5	99% (7% Co co-précipite)	[39]
NH <sub>4</sub> OH	Al	5	80% (20% Co co-précipite)	[36]
NaOH	Al, Cu, Fe	5	100% Al, 100% Fe, 60% Cu	[40]
Na <sub>2</sub> S	Cu	-	99,9% Cu	[41]

Le tableau précédent montre l'efficacité de la précipitation pour l'élimination des impuretés. Néanmoins on remarque aussi que des métaux comme le cobalt peuvent co-précipiter lorsque le pH de la solution est augmenté, ce qui réduit le rendement de récupération des métaux valorisables. De manière générale, la précipitation est simple à mettre en œuvre mais consomme de grandes quantités de réactifs. De plus, la précipitation crée parfois de nouveaux déchets puisque les solutions aqueuses résultant de la précipitation sont chargées en sels et nécessiteront parfois un traitement avant leur relargage dans la nature.

D'autres étapes de séparation par précipitation et extraction par solvant sont effectuées par la suite pour séparer cette fois les métaux valorisables entre eux. Dans le cadre de l'extraction par solvant en milieu sulfurique, ce sont principalement des extractants organophosphorés acides qui sont utilisés, dilués dans des solvants moléculaires classiques comme le kérosène. Dans ce cas, l'ion métallique est extrait par échange avec les protons labiles de la molécule extractante, ce qui nécessite de contrôler précisément le pH de la solution aqueuse. Cet effet est illustré dans la figure suivante avec l'isotherme d'extraction des métaux de transition par le Cyanex 272 (nom commercial de l'acide phosphinique bis-(triméthylpentyl)).



**Figure 9.** Efficacité d'extraction des métaux de transition par le Cyanex 272 dilué dans le kérosène en fonction du pH de la phase aqueuse à l'équilibre. Adapté de la référence [42]

Comme le montre la figure précédente, l'efficacité d'extraction de chaque ion métallique dépend fortement du pH de la solution aqueuse. Il est par exemple possible d'extraire quantitativement le manganèse tout en laissant l'intégralité du nickel en solution, à condition que le pH de la solution aqueuse soit inférieur à 5. Il en va de même pour la séparation cobalt/nickel, qui est possible à condition que le pH de la solution aqueuse soit compris entre 4 et 5. Un contrôle très strict du pH est donc nécessaire mais difficile à réaliser sur des volumes de phase aqueuse très importants et avec des solutions dont la composition est très variable. De plus, les isothermes d'extraction du manganèse et du cobalt avec le Cyanex 272 sont trop proches, la séparation de ces deux métaux est impossible avec cet extractant. Plusieurs études récentes visent à améliorer les extractants organophosphorés afin d'améliorer la sélectivité. On peut notamment citer l'acide phosphorique bis(1,3-dibutoxypropan-2-yl) qui permet une meilleure séparation Mn/Co [43]. L'acide phosphinique (2-ethylhexyl)(2,4,4'-trimethylpentyl) ou USTB-1 permet lui d'améliorer la sélectivité cobalt/nickel et d'obtenir des facteurs de séparation de l'ordre de 10 500 [44]. Ces nouveaux extractants nécessitent encore un strict contrôle du pH de la phase aqueuse. Il reste donc de nombreuses voies d'amélioration pour les procédés d'extraction par solvant utilisés dans le cadre du recyclage des batteries Li-ion.

Les procédés hydrométallurgiques sont plus complets que les procédés pyrometallurgiques et permettent d'obtenir des taux de récupération plus élevés, même si leur rentabilité économique dépend des métaux récupérés et de leur valeur. Il convient de noter que la consommation du lithium et des métaux de transition pour la fabrication des batteries s'ajoute à d'autres usages existants. Il est donc nécessaire de séparer chacun des métaux individuellement avec la plus haute pureté possible afin de mettre en place des filières de



recyclage adaptables à l'évolution des marchés et des technologies. L'établissement de ces filières ne sera possible qu'avec l'hydrométallurgie.

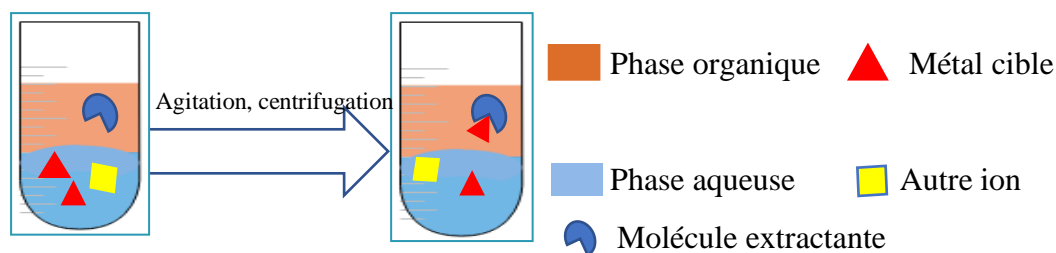
Ces procédés sont particulièrement avantageux dans le cadre de l'extraction du lithium, faiblement concentré dans les sources primaires et nécessitant une grande sélectivité. Mais dans la plupart des cas, le lithium est laissé dans le raffinat et ce sont les autres métaux qui sont extraits afin de purifier le lithium. De plus, l'extraction par solvant implique l'emploi de grands volumes de solvants, souvent toxiques, et produit de grandes quantités de déchets.

## 1.2. L'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide (distribution liquide-liquide, extraction par solvant) est une technique classique de séparation pour la récupération de métaux en solution. Nous détaillerons dans cette partie les principes de base de l'extraction liquide-liquide ainsi que les principaux systèmes rencontrés dans la littérature pour l'extraction liquide-liquide du lithium.

### 1.2.1. Principes généraux

L'extraction liquide est basée sur la mise en contact de deux solutions pratiquement non miscibles, une phase aqueuse contenant un mélange de métaux à séparer et une phase organique, appelée solvant et généralement composée d'un diluant organique et d'un extractant [45]. L'extraction par solvant est représentée schématiquement dans la figure suivante :



**Figure 10.** Représentation schématique de l'extraction liquide-liquide.

La mise en contact des phases liquides entraîne une distribution de l'ion métallique entre les deux phases. Lors du transfert d'une phase vers l'autre, le potentiel chimique de l'ion métallique ( $\mu$ ) diminue en phase aqueuse et augmente en phase organique. A l'équilibre, on a :

$$\mu_{aq} = \mu_{org} \quad (4)$$

où (*aq*) et (*org*) font référence à la phase aqueuse et à la phase organique, respectivement. Cette relation peut s'écrire :

$$\mu_{aq}^0 + RT \log(a_{aq}) = \mu_{org}^0 + RT \log(a_{org}) \quad (5)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  représente la température,  $\mu^0$  est le potentiel chimique standard de l'ion métallique et  $a$  est l'activité de l'ion métallique. Ce coefficient d'activité peut être écrit :

$$a = \gamma C \quad (6)$$

où  $\gamma$  est le coefficient d'activité de l'ion métallique et  $C$  est la concentration de l'ion métallique. Pour des solutions diluées, le coefficient d'activité est égal à 1, et on peut définir le coefficient de distribution de l'ion métallique ( $D$ ) entre les deux phases à l'équilibre :

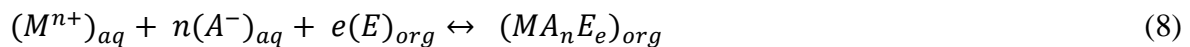
$$D = \frac{a_{org}}{a_{aq}} = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad (7)$$

Le coefficient de distribution définit l'affinité de l'ion métallique pour la phase organique. L'efficacité d'extraction de l'ion métallique par la phase organique sera plus élevée lorsque le coefficient de distribution est élevé. Afin d'augmenter ce coefficient de distribution, un extractant est placé dans la phase organique. Le coefficient de distribution sera d'autant plus élevé lorsque l'affinité de l'extractant pour l'ion métallique est élevée. Cette affinité peut être décrite par le principe de Pearson [46] ; [47]. D'après ce principe, certains cations sont considérés comme des acides durs (charge positive, faible rayon ionique...). Un acide dur va se lier préférentiellement à une base dure (possédant des atomes fortement électronégatifs, de faible polarisabilité, accepteurs de liaisons hydrogène...) dans une interaction de nature électrostatique. A contrario, d'autres cations peuvent plutôt être qualifiés d'acides mous, qui vont interagir préférentiellement avec des bases molles dans une interaction de nature covalente [46]. Le choix de molécules extractantes en fonction de ce principe permet de mettre au point des systèmes d'extraction sélectifs pour l'ion métallique cible.

### 1.2.2. Les différents mécanismes d'extraction

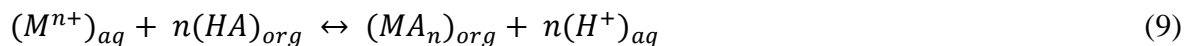
Différents mécanismes d'extraction sont possibles pour l'extraction d'un soluté d'une phase aqueuse vers une phase organique. Ils vont dépendre de la nature de l'extractant et du diluant, de la composition des phases aqueuses.

Le mécanisme d'extraction par solvataion implique l'emploi d'un extractant neutre ( $E$ ) et la co-extraction de l'ion métallique ( $M^{n+}$ ) et de son contre-ion en phase aqueuse ( $A^-$ ), tel que :

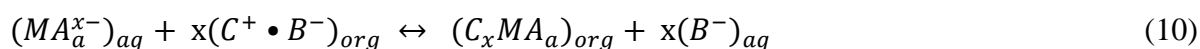


C'est un mécanisme d'extraction non compensé que l'on rencontre en général lorsque l'on utilise un extractant solvatant ou un extractant macrocyclique (éther couronne, calixarène...).

Le mécanisme par échange d'ions peut être réalisé par échange cationique ou par échange anionique. Lors de l'échange de cations, c'est généralement un extractant acide qui est utilisé (possédant un proton labile, représenté par  $HA$ ), le proton étant échangé avec le cation métallique tel que :



Lors de l'extraction par échange d'anions, un anion en phase aqueuse vient former un complexe de charge négative avec l'ion métallique ( $MA_a^{x-}$ ) qui est ensuite extrait vers la phase organique par l'extractant composé d'un cation et d'un anion ( $C^+ \bullet B^-$ ) tel que :



Dans ce cas, c'est l'anion compris dans l'extractant qui est échangé avec le complexe formé en phase aqueuse.

La combinaison de deux extractants dans la phase organique (généralement un extractant neutre et un extractant acide) peut induire un effet synergique. Si D(1) est le coefficient de distribution obtenu avec l'extractant (1) seul et D(2) le coefficient de distribution obtenu avec l'extractant (2) seul, le coefficient de distribution obtenu en combinant les deux extractants dans la phase organique (D(1+2)) peut être différent de l'addition de D(1) et D(2). Si D(1+2) est tel que :

$$D(1+2) > D(1) + D(2) \quad (11)$$

On parle de synergisme, l'effet combiné des deux molécules amplifie l'extraction de l'ion métallique. Au contraire, il est possible que :

$$D(1+2) < D(1) + D(2) \quad (12)$$

On parle alors d'antagonisme, la combinaison des deux extractants en phase organique diminue le coefficient de distribution.

### 1.2.3. Systèmes d'extraction liquide-liquide pour l'extraction du lithium

Différentes études ont porté sur l'extraction liquide-liquide du lithium. Cependant, le faible rayon ionique et la forte hydrophilie du lithium compliquent sa complexation et son extraction. En effet, les molécules d'eau autour du lithium sont très structurées [48]. Cet effet conduit au « biais de Hofmeister » : l'énergie libre de Gibbs de passage de la phase aqueuse vers la phase organique est très défavorable pour les petits cations de forte densité de charge [49]. L'affinité de l'extractant pour le lithium doit donc être très forte pour compenser le « coût » thermodynamique du passage de la phase aqueuse vers la phase organique [50].

Plusieurs extractants cycliques et macrocycliques sélectifs du lithium ont pu être synthétisés et étudiés [51]; [52]; [53]. Cependant, à de rares exceptions près ([54], [15]), les taux d'extractions sont très faibles. Le transport comparatif de plusieurs métaux alcalins à travers des membranes liquides avec un macrocycle a été étudié [55]. Les auteurs ont pu observer un transport négligeable du lithium.

À ces considérations s'ajoutent des critères économiques : le coût de ces molécules est élevé en regard du prix actuel du lithium. C'est pourquoi nous nous sommes concentrés sur des extractants commerciaux, abordables et dont les propriétés physico-chimiques sont connues. Plusieurs systèmes d'extraction liquide-liquide sont actuellement applicables pour l'extraction du lithium. Les systèmes les plus rencontrés dans la littérature, applicables pour des sources

primaires (extraction du chlorure de lithium, sans contre-ion lipophile dans la phase aqueuse) sont regroupés dans le tableau suivant.

**Tableau 4.** Récapitulatif des systèmes d'extraction liquide-liquide du lithium.

Système	Extractant(s)	Diluant	Espèces extraites	Référence
Phosphate tributylque (TBP)/Chlorure ferrique (FeCl <sub>3</sub> )	TBP	Méthyl isobutyl cétone,	LiFeCl <sub>4</sub>	[56]
Alcools aliphatiques	Isoamyl alcool, butanol	-	LiCl	[57]
Béta dicétone (A) et extractant solvant (S)	Béta dicétone (extractant solvant)	Kérosène	LiAS ou LiAS <sub>2</sub>	[58]
Liquides ioniques imidazolium	TBP	Liquides ioniques imidazolium	Li(TBP) <sub>n</sub> <sup>+</sup>	[59]
TBP/Tétraphénylborate de sodium	Phosphate tributylque et Tétraphénylborate de sodium	Toluène	LiB(TBP) <sub>n</sub> Avec B=Tétraphénylborate	[60]

Parmi ces systèmes, le plus étudié récemment est le système associant le phosphate tributylque (TBP) au chlorure ferrique (FeCl<sub>3</sub>). Hormis l'extraction par solvant du lithium par des alcools aliphatiques, qui remonte aux années 60-70, la plupart des études sur ces systèmes est récente. Nous tenterons de les détailler succinctement dans les paragraphes suivants.

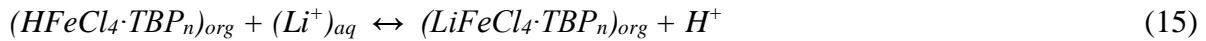
### **Système TBP/Chlorure ferrique**

Le système associant un agent extractant solvant, le TBP, dilué généralement dans la méthylisobutylcétone, au chlorure ferrique permet une séparation lithium/magnésium efficace, c'est pourquoi il est particulièrement prisé pour l'extraction du lithium depuis des saumures contenant des larges quantités de magnésium [56]; [61].

La première étape consiste à introduire du chlorure ferrique (FeCl<sub>3</sub>) dans la solution aqueuse contenant le lithium. En présence d'une forte quantité de chlore et d'un acide fort la réaction donne :



L'espèce  $\text{HFeCl}_4$  est particulièrement bien extraite par le TBP [62], et l'extraction du lithium est possible par échange avec le proton selon les deux équations suivantes :



Ce système donne des taux d'extractions du lithium suffisamment élevés (efficacité d'extraction > 80%), et une très bonne sélectivité *vis-à-vis* du magnésium (facteurs de séparation > 100). L'utilisation d'un diluant comme le méthyl-isobutyl cétone est requise pour améliorer la solubilité du complexe formé en phase organique et profiter de l'effet synergique de ce solvant pour amplifier l'extraction [63].

Son application dans un système de membrane liquide a déjà été envisagée [64]. Cependant, ce système d'extraction possède plusieurs inconvénients :

- La nécessité de travailler avec une forte concentration en chlorure ( $> 4 \text{ M}$ ) pour former l'espèce  $\text{FeCl}_4^-$ . Cette condition n'est réaliste que si la source de lithium considérée contient déjà beaucoup de chlore.
- L'ajout d'acide chlorhydrique pour former l'espèce  $\text{HFeCl}_4$  implique de travailler avec une gamme de pH très restreinte, puisqu'à partir d'une concentration assez faible en protons en phase aqueuse, la compétition entre les protons et le lithium empêche l'extraction du lithium.

Ce système est donc difficilement applicable dans les conditions de recyclage des batteries Li-ion usagées. La lixiviation est généralement réalisée à l'aide de l'acide sulfurique, l'absence de chlorure empêche la formation de  $\text{FeCl}_4^-$ .

### **Systèmes comprenant des alcools aliphatiques**

Les premières études sur l'extraction par solvant du lithium ont pu montrer que le chlorure de lithium était légèrement plus soluble dans des alcools aliphatiques que dans l'eau [65]; [57]. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les alcools aliphatiques les plus électronégatifs (*n*-butanol, isoamyl alcool...). D'après ces auteurs, l'extraction du chlorure de lithium peut s'écrire :



Cependant les coefficients de distribution obtenus pour Li sont faibles ( $D < 0,1$ ). De plus, ce système n'est pas sélectif *vis-à-vis* des cations divalents, l'extraction du lithium depuis des sources contenant ces métaux nécessite leur précipitation préalable (USA Brevet n° US patent No. 3,306,712, 1967). Plusieurs systèmes similaires ont été étudiés, donnant des meilleurs résultats, notamment en associant un éther et un alcool aliphatique [66].

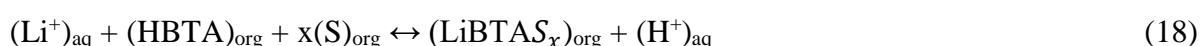
### **Système comprenant une bêta-dicétone et un extractant solvant**

Plusieurs molécules appartenant à la famille des bêta-dicétones ont montré une bonne capacité à extraire le lithium comme la thénoltrifluoroacétone (HTTA) et la

benzoyltrifluoroacétone (HBTA). L'extraction du lithium est réalisée par échange cationique entre un proton de la béta-dicétone et le lithium selon l'équation suivante, par exemple pour la benzoyltrifluoroacétone :



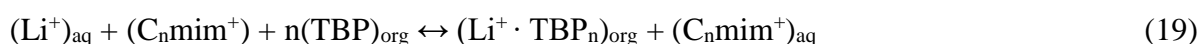
L'extraction du lithium est rendue possible par la déprotonation de la béta-dicétone, et nécessite donc un pH basique en phase aqueuse. Afin de réduire le pH d'extraction et d'amplifier l'extraction, plusieurs systèmes synergiques ont été étudiés impliquant la combinaison d'une béta-dicétone et d'un autre extractant solvant (S), le plus efficace étant le tri-octyle d'oxyde de phosphine (TOPO) [67] ; [58]. L'extraction peut être écrite suivant l'équation suivante :



L'ajout de l'extractant solvant permet d'extraire le lithium à des pH plus faibles (au minimum pH=8), et donne une bonne sélectivité vis-à-vis du sodium. Cependant les métaux divalents vont être co-extraits, puisque leur densité de charge est plus élevée. De plus, l'extraction des métaux divalents réduit fortement l'extraction du lithium. Le choix du diluant est aussi primordial dans la mesure où les béta-dicétones existent sous plusieurs formes (équilibre céto-énolique, [68], [69]), et où seule la forme énol est efficace pour l'extraction des métaux.

### **Système comprenant des liquides ioniques imidazolium associés au TBP**

Plusieurs études ont porté sur l'extraction par solvant du lithium par des liquides ioniques de la famille des imidazoliums associés au TBP [70] ; [71] ; [72]. Pour tous ces auteurs, l'extraction est réalisée par échange cationique entre le cation du liquide ionique (LI) et le lithium, d'après l'équation suivante :



Le nombre de molécules de TBP impliquées dans l'extraction du lithium (n) varie suivant l'anion du LI utilisé. Lorsque  $\text{PF}_6^-$  est utilisé n=2, alors que quand l'anion  $\text{NTf}_2^-$ , plus volumineux, est utilisé n=1.

Gao et al. ont pu constater que l'extraction du lithium était plus faible lorsque la longueur des chaînes alkyles était plus élevée. Ce phénomène a été expliqué par une plus forte hydrophobicité du cation qui empêche son échange avec le lithium. La meilleure efficacité d'extraction du lithium est obtenue lorsqu'une faible proportion de LI est dissoute dans la phase organique (10 % en volume). L'extraction n'est possible qu'en associant les deux molécules, l'extraction étant négligeable avec le TBP seul comme avec le LI seul. Ce système a montré une bonne efficacité d'extraction du lithium, sauf en milieu acide, et une bonne sélectivité vis-à-vis des alcalins et du magnésium. Il pêche cependant par la solubilité dans l'eau relativement élevée des liquides ioniques imidazolium, en particulier lorsque les chaînes alkyles du cation sont courtes. Une autre limitation est liée à l'échange du cation métallique avec le cation du LI

lors de l'extraction, qui induit une pollution non négligeable des phases aqueuses (figure suivante).

### Système comprenant le tétraphénylborate de sodium associé au TBP

Kuz'min et al. ont, dans plusieurs études, utilisé le tétraphénylborate de sodium comme sel en phase organique afin d'amplifier l'extraction liquide-liquide du lithium [60] ; [73] ; [74]. Les auteurs ont pu mettre en évidence que l'anion tétraphénylborate ((Ph)<sub>4</sub>B<sup>-</sup>), visible dans la figure suivante, formait des paires d'ions en phase organique avec les métaux.

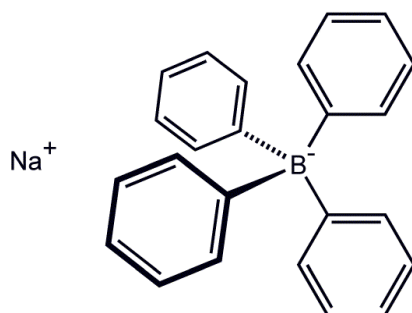
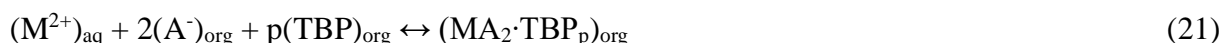


Figure 11. Structure du tétraphénylborate de sodium

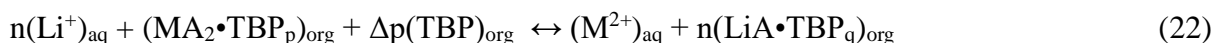
Il a de plus été observé que les sels de métaux divalents formés avec l'anion tétraphénylborate étaient moins stables que les sels de métaux monovalents. Le tétraphénylborate peut donc être utile pour séparer le lithium des métaux divalents et des métaux de plus haut degré d'oxydation. De plus, un deuxième facteur dit « facteur de solvation » peut améliorer la sélectivité pour l'ion métallique monovalent. Lorsqu'un extractant solvant comme le TBP est associé en phase organique au tétraphénylborate de sodium, l'équation de l'extraction du lithium peut s'écrire :



Où (A<sup>-</sup>)<sub>org</sub> est l'anion tétraphénylborate en phase organique, et q est le nombre de solvation (nombre de molécules de TBP dans la sphère de coordination du lithium). Pour l'extraction d'un cation divalent (M), l'équation s'écrit :



Lorsqu'un excès d'extractant solvant est utilisé en phase organique, une réaction d'échange s'opère entre le cation divalent et le cation monovalent, tel que :



Où Δp est la différence entre le nombre de solvation du cation monovalent et le nombre de solvation du cation divalent. Δp est tel que :

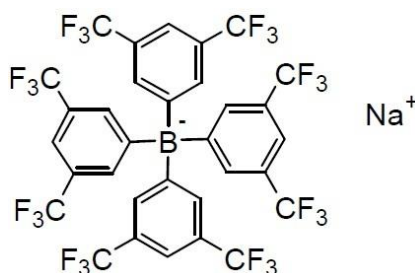
$$p + \Delta p = nq \quad (23)$$

Si le contre-ion tétraphénylborate occupe le même nombre de sites de coordination pour les deux cations, il peut être aisément démontré que Δp > 0, à condition que le nombre de coordination des cations n'excède pas 4 à 6, ce qui favorise l'extraction du cation monovalent et permet d'atteindre une bonne sélectivité vis-à-vis des cations de plus haut degré d'oxydation. La gêne stérique induite par le tétraphénylborate de sodium, l'instabilité des sels formés avec

les métaux divalents ainsi que le facteur de solvation sont autant de paramètres qui permettent d'envisager d'utiliser cet échangeur cationique pour séparer le lithium des métaux de plus haut degré d'oxydation. Cependant, plusieurs limitations existent :

- Le tétraphénylborate va extraire tous les métaux alcalins indifféremment et des précipités peuvent se former avec ces métaux
- Le tétraphénylborate est relativement soluble en phase aqueuse
- Le tétraphénylborate se dégrade en milieu acide

Pour ces deux derniers points, un dérivé du tétraphénylborate de sodium existe, il est très peu soluble dans l'eau et il est stable en milieu acide. La structure de ce dérivé, le tetrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]borate de sodium est donnée dans la figure suivante :



**Figure 12.** Structure du tetrakis [3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]borate de sodium

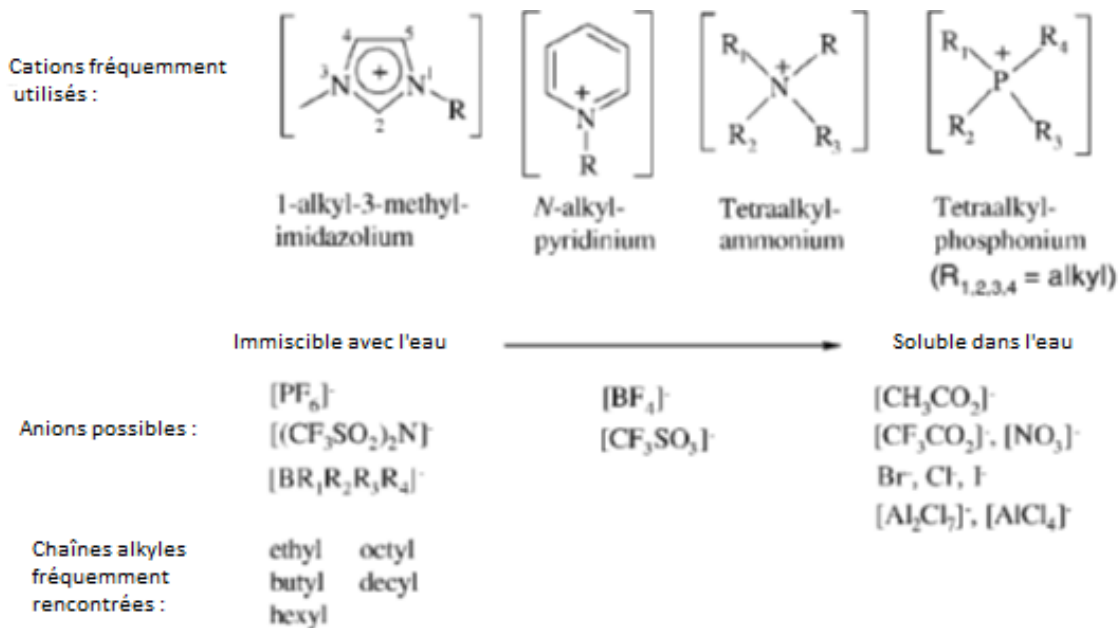
Cette molécule a été synthétisée et caractérisée par Nishida et al. [75]. Elle a montré une bonne stabilité en milieu acide, un caractère lipophile et une bonne capacité à amplifier l'affinité pour la phase organique des cations alcalins depuis une phase aqueuse dans le toluène et le dichlorométhane. L'ajout de ce sel en phase organique a pu amplifier l'extraction et la sélectivité lors de l'extraction par solvant des lanthanides [76].

Plusieurs systèmes d'extraction liquide-liquide existent pour l'extraction du lithium. Cependant, rares sont ceux qui sont applicables dans le contexte du recyclage des batteries (milieu acide sulfurique, sélectivité pour le lithium vis-à-vis des métaux de transition). À notre connaissance, aucune étude n'a porté sur l'extraction directe du lithium dans ce type de solution.

### 1.3. Généralités sur les liquides ioniques

L'observation des liquides ioniques (LIs) a été reportée pour la première fois par Walden en 1914 [77], avec un sel de nitrate d'éthylammonium. Depuis, les propriétés de ces liquides ont rendu possible leur utilisation comme électrolytes, additifs pour le carburant, fluides de stockage de la chaleur. Les LIs sont définis comme étant l'association entre un anion, organique ou inorganique, et un cation organique asymétrique. Cette association donne lieu à des composés à faible point de fusion, qui sont pour la plupart sous forme liquide à température ambiante. La structure de quelques uns de ces LIs est donnée dans la figure suivante.





**Figure 13.** Cations et anions constitutifs des liquides ioniques fréquemment rencontrés dans la littérature. Adapté de la référence [78]

Les propriétés des LIs dépendent fortement des anions et cations constitutifs, comme illustré pour la miscibilité avec l'eau dans la figure précédente. Ces propriétés modifiables, ainsi que leur toxicité, pour certains plus faible que les diluants organiques, en font des solvants d'intérêt pour la chimie séparative. La forte viscosité et la faible pression de vapeur saturante propre à tous les liquides ioniques permettent d'envisager leur utilisation dans les membranes liquides supportées afin de pallier le lessivage de la phase organique et la perte de stabilité à long terme que l'on observe avec des solvants classiques.

Dans cette partie, on cherchera à présenter les propriétés de ces liquides ioniques et notamment les propriétés utiles pour les membranes liquides ioniques supportées. On notera cependant que l'on ne peut donner que des tendances générales pour l'évolution des propriétés en fonction des constituants des liquides ioniques. Il est très difficile de modéliser et de prévoir l'évolution des propriétés des liquides ioniques, et certaines des propriétés prévues pour certains couples anions/cations sont parfois contredites par l'expérience.

### 1.3.1. Propriétés physico-chimiques des LIs

Les cations souvent rencontrés dans les liquides ioniques commerciaux sont de type ammonium quaternaires, ou imidazolium avec une forte asymétrie et une charge délocalisée.

Les anions rencontrés peuvent être de plusieurs sortes, le plus souvent inorganiques ( $\text{Br}^-$  ;  $\text{NO}_3^-$  ;  $\text{PF}_6^-$  ;  $\text{BF}_4^-$  ...). On peut aussi rencontrer des anions semi-métalliques ( $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  ...). La combinaison entre ces différents anions et cations va engendrer une diversité de liquides ioniques aux propriétés différentes.

## Viscosité

La viscosité du LI est importante dans un système de membrane liquide, puisqu'elle aura une influence sur la stabilité, la diffusion...

C'est principalement le cation qui influence la viscosité, du fait des interactions de type Van der Waals entre les chaînes alkyles latérales. Pour un même anion, une augmentation de la longueur de ces chaînes va entraîner une augmentation de la viscosité du LI [79]. L'anion va influencer la viscosité par sa capacité à former des liaisons hydrogènes. Un LI avec un anion très basique ( $\text{BF}_4^-$  ;  $\text{PF}_6^-$ ...) sera plus visqueux qu'un LI avec un anion peu basique ( $\text{Tf}_2\text{N}^-$ ).

Deux autres paramètres sont à considérer. La température, qui en augmentant va faire baisser la viscosité, et la teneur en eau du LI. Lorsque le LI est imprégné d'eau, sa viscosité diminue. Au contraire, lorsque le LI s'imprègne en chlore, sa viscosité augmente [78].

La viscosité d'un LI est donc modulable en fonction du type d'anion et de la longueur des chaînes alkyles du cation. Mais sa viscosité peut aussi se trouver modifiée par sa teneur en eau en chlore ou la température ce qui peut causer des désagréments lors du fonctionnement de la membrane liquide.

### Miscibilité avec l'eau

La miscibilité avec l'eau d'un LI est variable, et va dépendre majoritairement de l'anion constitutif [80].

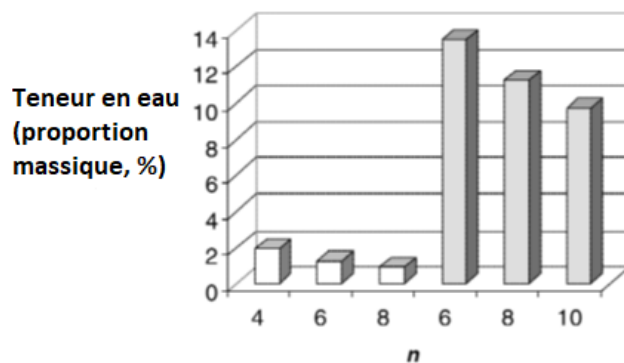
Pour les anions  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{Tf}_2\text{N}^-$  et  $\text{BR}_4^-$  le LI sera généralement hydrophobe à 25°C

Pour les anions  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{Cl}^-$ , le LI sera hydrophile à 25°C

Pour les anions  $\text{BF}_4^-$  et  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , la miscibilité à l'eau sera avérée si la longueur de la chaîne alkyle du cation est inférieure ou égale à quatre atomes de carbone. Si la chaîne alkyle contient plus de quatre atomes de carbone, le LI est considéré comme hydrophobe.

Il convient cependant de noter que même les liquides ioniques considérés comme hydrophobes ont tendance à absorber de l'eau. Cette tendance à l'hygroscopie sera élevée lorsque l'anion induit l'hydrophilie du LI.

C'est ce qui est visible sur la figure suivante qui présente le pourcentage d'eau absorbé par deux liquides ioniques.



**Figure 14.** Pourcentage d'eau (à la limite de saturation) en fonction de la longueur de la chaîne alkyle; en blanc  $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$  ; en gris  $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ . Adapté de la référence [78]

Les deux LI sont formés du cation imidazolium, avec une longueur de chaîne alkyle variable et deux anions différents ( $\text{BF}_4^-$  et  $\text{PF}_6^-$ ). Le pourcentage d'eau contenu dans le LI à saturation va baisser lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente. Ce pourcentage est plus élevé lorsque l'anion utilisé est  $\text{BF}_4^-$ . On remarque surtout que même un LI hydrophobe comme  $[C_4\text{mim}][\text{PF}_6]$  va incorporer un pourcentage d'eau non négligeable.

### Autres propriétés notables

Parmi les multiples propriétés des liquides ioniques, on peut citer la stabilité thermique. Tous les liquides ioniques sont par définition liquides à température ambiante, et leur température de fusion décroît lorsque l'asymétrie du cation augmente. La stabilité thermique de la plupart des LI est avérée sur une plage de températures de 400°C. De plus, leur pression de vapeur saturante est négligeable, ce qui en fait deux avantages certains par rapport aux solvants organiques classiques.

La tension de surface des liquides ioniques est supérieure à celle des solvants organiques traditionnels. Cette tension de surface a tendance à augmenter avec la taille du cation. Elle va au contraire baisser lors de l'augmentation de la longueur des chaînes alkyles du cation [81].

La densité des liquides ioniques est souvent comprise entre 1,2 et 1,5. Cette densité va augmenter lorsque la longueur des chaînes alkyles va diminuer, pour un même anion. Pour un même cation, l'augmentation de la masse molaire de l'anion semble augmenter la densité du LI.

La toxicité des liquides ioniques est réduite par rapport à celle des solvants organiques, principalement grâce à leur non-volatilité, même si le manque d'études sur le sujet ne permet pas de statuer définitivement sur leur toxicité. La toxicité est cependant croissante avec l'augmentation de la longueur des chaînes alkyles du cation. Cette toxicité sera plus grande avec un cation imidazolium plutôt qu'avec un cation ammonium quaternaire. La présence d'anions fluorés va avoir une influence très négative sur la toxicité et va rendre cet anion très persistant dans l'environnement.

Il faut cependant noter que certains LI dits de « première génération » contiennent l'anion  $\text{PF}_6^-$ . Il a été reporté que la présence d'eau au sein du LI peut induire l'hydrolyse de cet anion et va donner de l'acide fluorhydrique (HF), fortement corrosif et susceptible de détruire

la verrerie [82]. L'utilisation de LI contenant  $PF_6^-$  est donc inenvisageable. Tous les liquides ioniques utilisés dans ce travail comprennent l'anion  $NTf_2^-$  ou  $Cl^-$  et sont immiscibles avec l'eau.

### 1.3.2. Effet de sel sur les liquides ioniques

Les observations de Hofmeister [83] ont porté sur la capacité de plusieurs anions et cations à solubiliser ou précipiter des protéines en milieu aqueux. L'expérience a montré que certains ions avaient tendance à favoriser la solubilisation des protéines (ions « chaotropes » promouvant l'effet dit de « salting-in »), alors que d'autres ions avaient un effet contraire (ions « kosmotropes » induisant l'effet dit de « salting-out » ou effet Setchenov). Ces effets ont été attribués à la capacité des ions à organiser des micro-environnements d'eau autour d'eux et ainsi à défavoriser la solubilisation. Néanmoins, aucune organisation particulière de l'eau n'a été observée expérimentalement, en dehors du voisinage direct des ions.

Les effets de l'ajout de sel sur la solubilité des liquides ioniques hydrophobes ont été étudiés par plusieurs auteurs ([84] ; [85]). Leurs conclusions indiquent que les sels comportant des anions et cations considérés comme « chaotropes » ( $NO_3^-$  ;  $(CH_3)_4N^+$  ...) vont augmenter la solubilité du LI dans l'eau. Pour les sels comportant des anions et cations considérés comme « kosmotropes » ( $Ca^{2+}$  ;  $SO_4^{2-}$  ...), la solubilité du LI dans l'eau diminue quelle que soit la concentration en sel introduite en phase aqueuse. L'explication de ces effets a été attribuée à l'entropie molaire d'hydratation des ions composant le sel [86]. Plus cette entropie d'hydratation sera élevée, plus on favorisera la formation de systèmes biphasiques eau/LI. Les expériences menées à l'aide d'outils de dynamique moléculaire par Zangi, Hagen et Berne leur ont permis de proposer une explication de ces phénomènes [87].

Lorsqu'un sel comportant un anion et un cation « hydrophile » (fortement hydraté) est introduit en phase aqueuse :

Dans un premier temps, les molécules d'eau vont être attirées dans la sphère d'hydratation du sel. La liaison entre ces molécules d'eau et le LI est contre-nature puisque le LI est hydrophobe. La liaison des molécules d'eau dans la sphère d'hydratation du sel est donc plus favorable. Dans ce cas, c'est donc un effet enthalpique qui entraîne une réduction de la solubilité du LI.

Si le sel comporte des ions de forte densité de charge, et/ou si le sel est fortement concentré, les molécules d'eau attirées dans la sphère d'hydratation du sel vont libérer du volume pour les autres molécules d'eau provoquant une augmentation de l'entropie du système. C'est donc un effet entropique qui gouverne la baisse de solubilité du LI dans l'eau.

C'est donc un mélange d'effets entropiques et enthalpiques qui permet de réduire la solubilité du LI dans l'eau. C'est aussi le cas lorsqu'un sel plutôt « lipophile » (faiblement hydraté) est introduit en phase aqueuse :

Pour des ions de densité de charge modérée, l'interaction entre les ions du sel et la partie hydrophobe du LI est favorisée par rapport à l'interaction entre les ions et les molécules d'eau, causant la solubilisation du LI. C'est une contribution entropique, puisque le volume accessible aux molécules d'eau augmente.

Pour les ions de faible densité de charge, c'est cette fois une contribution enthalpique majoritaire : ces ions se lient préférentiellement à la partie hydrophobe du LI.

La solubilité du LI peut donc être modifiée par l'ajout de sel dans l'eau, les effets vont varier suivant les cations et anions constitutifs du sel. Les anions possédant une sphère d'hydratation plus large que celle des cations, l'effet de l'anion sera prépondérant. En résumé, l'effet « salting-out » lié à la liaison de molécules d'eau dans la sphère d'hydratation des ions :

- Est majoritairement de nature entropique
  - Sera observé avec des anions très hydratés et de forte densité de charge ( $SO_4^{2-}$  ;  $PO_4^{3-}$  ...)
- L'effet « salting-in » lié à la liaison de cations et anions du sel à la partie hydrophobe du LI
- Est majoritairement de nature enthalpique
  - Sera observé avec des anions et cations et anions faiblement hydratés, plutôt lipophiles ( $NO_3^-$  ;  $ClO_4^-$  ...)

D'autres sels ont été identifiés (NaCl,  $MgCl_2$ ...) comme ayant deux effets différents. Lorsque la concentration en phase aqueuse de ces sels est faible, la solubilité dans l'eau du LI augmente. Cependant, lorsque la concentration en sel est plus élevée (généralement supérieure à 0,5 mol/L), la solubilité du LI diminue. Un mélange de l'effet enthalpique à faible concentration et de l'effet entropique à forte concentration conduit à ces observations.

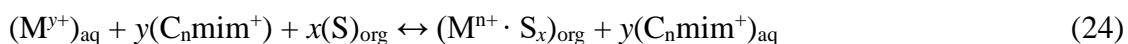
### 1.3.3. Extraction liquide-liquide avec des liquides ioniques

Les liquides ioniques ont été utilisés à de multiples reprises pour l'extraction de métaux dans les deux dernières décennies [88], [89], [90], [91]. Ces solvants constituent une alternative plausible aux solvants moléculaires utilisés actuellement (dodécane, kérosène...). Nous décrirons ici brièvement les études qui ont porté sur l'extraction liquide-liquide de métaux avec les liquides ioniques en tant que diluants.

#### Liquides ioniques avec un anion fluoré

Les liquides ioniques utilisés en extraction liquide-liquide sont nécessairement non miscibles avec l'eau. Les anions fluorés ( $NTf_2^-$ ,  $PF_6^-$ ...) permettent en général d'obtenir un liquide hydrophobe. Cependant, comme indiqué plus haut, les anions comme  $PF_6^-$  peuvent s'hydrolyser et produire de l'acide fluorhydrique. L'anion  $NTf_2^-$  est donc utilisé préférentiellement. Son risque d'hydrolyse est plus faible puisque la liaison carbone-fluor est très stable, mais cette stabilité conduit à une forte persistance dans l'environnement [92].

Les liquides ioniques imidazolium ont montré leur utilité lorsqu'ils sont associés à des extractants solvatants, en particulier pour l'extraction des lanthanides [93], [94]. La même molécule extractante (S) devient par exemple beaucoup plus efficace lorsqu'elle est diluée dans un LI par rapport aux résultats obtenus lorsqu'elle est diluée dans un solvant moléculaire. Cette différence est liée à l'apparition de mécanismes d'extraction qui impliquent le cation et l'anion du LI. Dans le cas de liquides ioniques avec le cation imidazolium ( $[C_nmim^+]$ ), on observe parfois l'échange du cation ( $M^{y+}$ ) avec le cation extrait de la phase aqueuse (aq) vers la phase organique (org), tel que :



Ce mécanisme d'extraction est défavorable dans la mesure où il conduit à une pollution de la phase aqueuse avec le cation du LI puisque ce dernier est échangé vers la phase aqueuse lors de l'extraction du cation. Généralement, ce mécanisme est observé lorsque le cation du LI est suffisamment hydrophile pour être échangé. Dans le cas des LIs imidazolium, ce mécanisme apparaît lorsque la chaîne alkyle est courte, en général lorsque  $n < 6$  [95].

Lorsque le cation est très hydrophobe, cet échange est supprimé, et le solvant se comporte comme un solvant classique, où l'extractant solvatant va extraire les paires d'ions formées en phase aqueuse avec les métaux, comme démontré avec le cation  $[P_{66614}^+]$  associé à l'anion  $NTf_2^-$  [96]. Cependant, l'utilisation d'un cation aux chaînes alkyles longues va augmenter la viscosité de la phase organique. Dans certains cas, l'extraction du cation n'est possible que par échange avec le cation du LI, et augmenter la longueur des chaînes alkyles revient à supprimer l'extraction.

Les anions  $NTf_2^-$  sont très peu coordinants, il est donc peu probable qu'ils soient impliqués dans la coordination du cation. Mais ces anions étant très hydrophobes, ils peuvent remplacer les molécules d'eau dans la sphère de coordination du cation, ce qui renforce la capacité de coordination de la molécule extractante, comme démontré dans le cas d'autres anions hydrophobes [76]. Cet effet a aussi été démontré dans le cas d'extractants acides qui sont plus efficaces quand ils sont dilués dans un LI plutôt que dans un solvant moléculaire [91], [97]. Outre leur rôle dans la coordination du cation dans la phase organique, ces anions peuvent aussi servir d'anions hydrophobes dans la phase aqueuse pour permettre l'extraction de paires d'ions par des extractants solvatants [98], [99], [100].

### **Liquides ioniques avec des anions non fluorés**

L'effet des anions fluorés sur l'environnement est un inconvénient majeur. Des liquides ioniques hydrophobes non fluorés peuvent être utilisés, comme par exemple des liquides ioniques basés sur des cations avec de longues chaînes alkyles associés à un anion chlorure par exemple. Dans ce cas, le liquide ionique peut être utilisé pur afin d'extraire des complexes anioniques comme indiqué ci-après dans le cadre de l'extraction du cobalt en milieu chlorhydrique [101] :



Dans ce cas, le mécanisme d'extraction ne conduit pas à la pollution de la phase aqueuse, le liquide ionique utilisé est moins toxique et plus dégradable en raison de l'absence de fluor. Des résultats prometteurs ont été obtenus pour l'extraction du cobalt avec ce type de liquides ioniques [102], [103], [104]. Ces liquides ioniques sont cependant très visqueux et très hygroscopiques ce qui complique leur utilisation en pratique.

Une autre option consiste à synthétiser des LIs où l'anion est un extractant acide comme l'acide phosphorique di-(2-ethylhexyl) [59], [106]. Dans ce cas, l'anion joue le rôle d'extractant classique et a montré son efficacité pour l'extraction du bore ([107], [108]) ou du lithium [59], [106]. Cependant, la synthèse de ces LIs implique parfois l'utilisation de solvants toxiques

comme le dichlorométhane et la régénération de ces liquides ioniques est nécessaire pour permettre leur utilisation sur plusieurs cycles d'extraction.

#### **1.3.4. Les solvants eutectiques profonds**

Les solvants eutectiques profonds et les solutions à faible température de transition (DESs pour Deep Eutectic Solvents et LTTMs pour Low Transition Temperature Mixtures) sont des nouveaux solvants, dont la première observation remonte à 2003 [109]. Ces solvants sont constitués d'un accepteur de liaison hydrogène (HBA pour Hydrogen Bond Acceptor) et d'un donneur de liaison hydrogène (HBD pour Hydrogen Bond Donor). Ces mélanges sont stabilisés par liaisons hydrogènes et potentiellement par interactions de Van der Waals [110]. Le mélange des deux espèces dans des proportions stœchiométriques définies donne un mélange eutectique avec un point de fusion inférieur au point de fusion des deux composés. La transition de phase du premier ordre résulte sur un solvant eutectique profond. Cependant, pour certains mélanges, il n'y a pas de point de fusion à proprement parler mais plutôt un point de transition vitreuse (transition de phase du second ordre). Ce type de mélange est appelé une solution à faible température de transition [110].

Comme pour les liquides ioniques, la variété de HBD et HBA et leurs combinaisons donne lieu à une multitude de DES et LTTM aux propriétés différentes. Ces solvants présentent des avantages que nous résumerons rapidement ci-dessous :

- Non-volatilité, comme pour les liquides ioniques traditionnels
- Ils sont utilisables sur une large fenêtre électrochimique, comme les liquides ioniques
- Une solubilité dans l'eau relativement plus faible que pour les liquides ioniques, comparable aux solvants moléculaires classiques pour certains DESs
- Ils sont issus pour la plupart de produits pharmaceutiques et agro-alimentaires de faible toxicité (ibuprofène, DL-menthol, acide laurique...)
- Ils sont très peu coûteux et facilement synthétisés

Ces solvants eutectiques profonds ont une bonne capacité à dissoudre des oxydes métalliques [111]. De plus, certains d'entre eux ont des propriétés complexantes vis-à-vis des métaux, ce qui a rendu possible leur utilisation dans des systèmes d'extraction liquide-liquide. Un résumé non exhaustif de ces systèmes est donné dans le tableau suivant.

**Tableau 5.** Composition des DESs utilisés dans la littérature pour l'extraction liquide-liquide de métaux

Donneur de liaison hydrogène (HBD)	Accepteur de liaison hydrogène (HBA)	Proportion molaires HBD : HBA (température de transition)	Métaux cibles	Référence
Acide laurique	DL-menthol	1 :2 (7,1°C ; 13,8°C)	In	[112]
Acide décanoïque	Chlorure de Tetraheptylammonium	2 :1 (-16,6°C)	In	[112]
Acide oléique	Chlorure de Tetraheptylammonium	2 :1 (-41,2°C ; -34,7 °C ; -10,3°C)	In	[112]
Ibuprofène	Chlorure de Tetraheptylammonium	3 :7 (-72,8°C)	In	[112]
Acide décanoïque	Lidocaïne	2 :1 ; 3 :1 et 4 :1	Métaux alcalins, de transition	[113]

Dans les deux références citées, les DESs utilisés ont fait preuve d'une bonne propension à extraire les métaux, avec des taux d'extraction élevés, proches de 100 % pour l'indium et les métaux de transition. Aucune affinité particulière n'a cependant été observée pour le lithium ou les métaux alcalins avec le DESs constitué de l'acide décanoïque et de la lidocaïne, les taux d'extraction étant faibles (< 30 %).

Les solvants eutectiques profonds n'ont, à notre connaissance, été utilisés dans des membranes liquides qu'à une seule occasion [114], pour la séparation de deux molécules organiques. Les quatre DESs utilisés, basés sur deux donneurs de liaisons hydrogènes (acide décanoïque et thymol) et sur quatre accepteurs de liaisons hydrogène (bromure de tétra-octylammonium, Thymol, Menthol et Lidocaïne) différents ont pu permettre l'obtention d'un flux stable en continu et seulement de faibles pertes ont été observées après 24 heures d'utilisation pour la plupart d'entre eux.

#### 1.4. Technologie de membrane liquide ionique supportée

Les membranes liquides supportées font l'objet d'un intérêt croissant pour la séparation d'espèces chimiques, et leurs avantages par rapport à l'extraction liquide-liquide conventionnelle en font une alternative possible à cette technique dans de multiples secteurs.

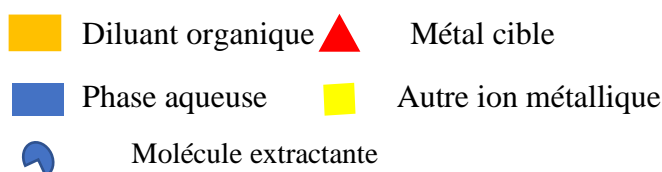
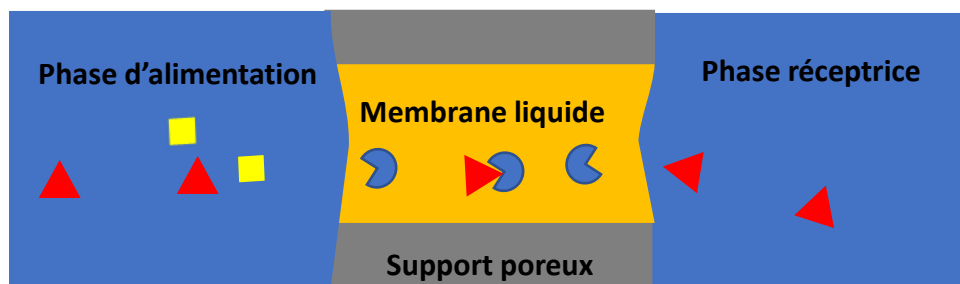


En effet, la quantité de solvant utilisée est faible par rapport à l'extraction liquide-liquide, et l'extraction et la dé-extraction sont réalisées en une seule étape. Le coût du LI, souvent élevé, constitue un frein à l'utilisation des liquides ioniques pour l'extraction liquide-liquide, puisque la quantité nécessaire est très élevée [115]. La réduction des quantités de solvants peut donc améliorer l'intérêt économique du procédé. L'extraction de l'ion métallique en continu est un autre avantage par rapport à l'extraction liquide-liquide. Leur usage à grande échelle est cependant limité par leur courte durée de vie et leur relative instabilité. L'intérêt principal de ces membranes est la réduction drastique des volumes de solvants utilisés par rapport à l'extraction liquide-liquide classique.

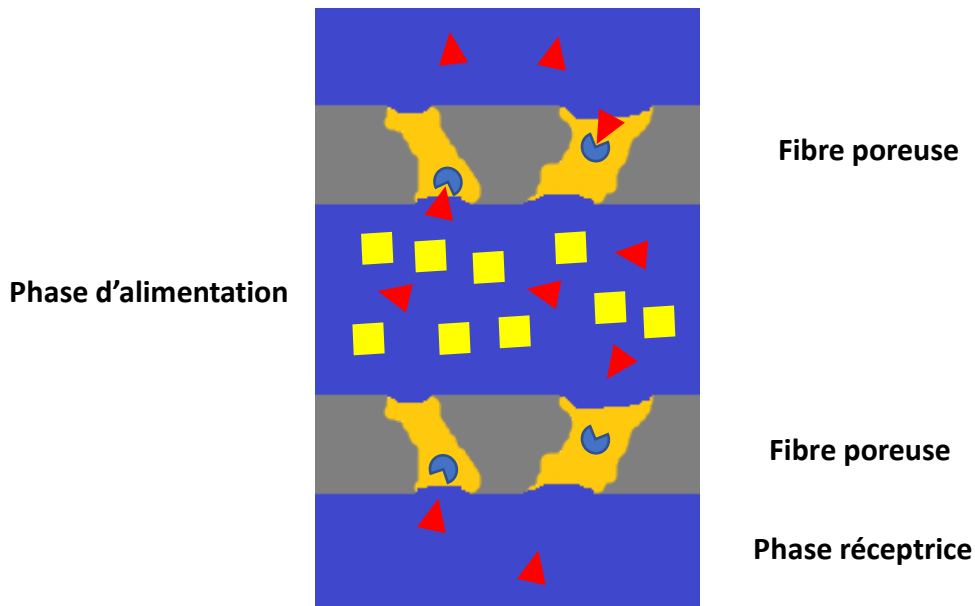
Nous nous pencherons, dans cette partie, sur les membranes liquides supportées. Nous détaillerons le principe de fonctionnement d'une membrane liquide supportée appliquée à l'extraction de métaux, en passant en revue les configurations possibles pour ces membranes liquides, la stabilité de ces membranes et les mécanismes de transports impliqués.

### 1.4.1. Principe de fonctionnement

Introduites pour la première fois par Li [116], les membranes liquides supportées (SLM pour supported liquid membranes) permettent l'extraction et la dé-extraction du cation (et d'autres solutés) en une seule étape, dans un procédé régi par plusieurs réactions chimiques. Dans les membranes liquides supportées, la phase organique (diluante et extractant si nécessaire) est immobilisée dans les pores d'un support polymérique inerte (figure suivante). Ce support est ensuite placé entre deux solutions aqueuses. La première est une phase «d'alimentation» (ou donneuse) contenant le mélange de métaux à séparer. La seconde est une phase «réceptrice» (ou accepteuse), dans laquelle les métaux sont libérés [117], [118]. L'extraction des métaux se déroule en trois étapes. La première étape implique la formation d'un complexe entre la molécule extractante (souvent appelée «transporteur») et le cation à l'interface alimentation/membrane. Ce complexe est ensuite transporté par diffusion à travers le support et finalement libéré dans la solution réceptrice.



Phase réceptrice



**Figure 15.** Schéma d'une SLM en configuration feuille plate (haut) et configuration fibres creuses (bas).

La phase organique (extractant et diluant) utilisée doit être la plus efficace possible pour l'extraction de l'ion métallique cible. En effet, le coefficient de perméation ( $P$ ,  $m.s^{-1}$ ) est généralement utilisé pour définir l'efficacité de transfert du cation entre les deux phases. Plus ce coefficient est élevé, plus le cation sera transféré rapidement vers la phase réceptrice. Ce coefficient est défini par l'équation suivante [119] :

$$P = \frac{D}{D\Delta_{aq} + \Delta_{org}} \quad (26)$$

Où  $\Delta_{aq}$  et  $\Delta_{org}$  sont les résistances diffusionnelles à l'interface phase d'alimentation/membrane et dans la phase organique, respectivement.  $D$  étant le coefficient de distribution défini précédemment. L'obtention d'un coefficient de distribution élevé est donc primordiale, ce qui nécessite l'étude préalable par extraction liquide-liquide.

Le volume de phase organique immobilisé dans les pores étant faible, les SLM combinent les avantages de l'extraction par solvant tout en limitant la consommation de solvant. Les coûts liés aux solvants et extractants sont donc réduits, ainsi que le volume de déchets organiques produits. L'extraction et la dé-extraction continues de l'ion métallique en une seule étape sont également avantageuses. Cependant, l'application de ce système à l'échelle industrielle est encore limitée par un problème majeur : la stabilité à long terme est mauvaise en raison de plusieurs mécanismes de dégradation qui conduisent à la dissolution partielle ou complète de la phase organique dans les phases aqueuses environnantes. Cette dissolution interrompt par conséquent le transport des ions métalliques.

Plusieurs revues et articles de recherche se sont concentrés sur la stabilité de la SLM à base de diluants moléculaires [120], [121], [122], [123]. [124].

Le revêtement d'une couche mince à l'une des interfaces ou aux deux a été étudié par Nepenbroke et al. [125]. Aucune amélioration nette de la durée de vie n'a été signalée dans une autre étude [126]. La même approche a été adoptée récemment dans plusieurs études [127],

[128]. Les membranes ont été stabilisées en revêtant les interfaces de matériaux hydrophiles/hydrophobes. Cependant, l'épaisseur plus élevée du film de membrane et la résistance au transfert de masse supplémentaire induite par le revêtement entraînent un ralentissement du transfert de masse.

Ces dernières années, plusieurs études ont proposé de remplacer les diluants moléculaires par des liquides ioniques hydrophobes dans ce qu'on appelle une membrane liquide ionique supportée (SILM) pour obtenir une durée de vie plus longue des SLM [129].

Dans les SILMs, les liquides ioniques se sont révélés être un outil intéressant pour la séparation des gaz [130]. La séparation des molécules organiques a également été étudiée dans plusieurs études [131]-[132]. Mais il est toujours difficile de statuer sur l'amélioration ou non de la durée de vie des membranes liquides grâce à l'utilisation des liquides ioniques.

Dans cette partie, nous mettons en évidence les avancées récentes dans l'application de membranes liquides supportées à base de liquides ioniques pour l'extraction et la séparation des ions métalliques. Nous avons l'intention de nous concentrer sur la stabilité des SILM et d'évaluer de manière critique la contribution des liquides ioniques en décrivant les différents mécanismes de dégradation et les moyens possibles d'améliorer cette stabilité à long terme. Certains effets des matériaux membranaires sur la stabilité sont discutés (taille des pores, hydrophobie...), mais ne sont pas l'objet principal de cette partie.

#### **1.4.1.1. SILMs basées sur les liquides ioniques imidazoliums**

Les liquides ioniques basés sur les cations di-alkylimidazolium (abrégé en  $[C_n\text{mim}^+]$  pour les cations 1-alkyl-3-méthylimidazolium, où n est le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle linéaire) sont parmi les liquides ioniques les plus étudiés pour l'extraction par solvant. L'association de ces cations organiques avec des anions fluorés tels que le bis (trifluorométhylsulfonyl)imide ( $\text{NTf}_2^-$ ) conduit à des liquides ioniques hydrophobes. Les propriétés de ces LIs sont données dans le tableau suivant.

**Tableau 6.** Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques imidazoliums utilisés dans les SILM. Valeurs obtenues à 298 K, sauf indication contraire. Les valeurs de solubilité sont données en fraction molaire, sauf indication contraire

Liquide Ionique	Solubilité dans l'eau (fraction molaire)	Viscosité (mPa.S <sup>-1</sup> )	Tension de surface (mN.m <sup>-1</sup> )	Solubilité de l'eau dans le LI (fraction molaire)
[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	1,36-1,83 (% vol.) [133]	450 [134]	45,3 (303 K) [135]	0,25-0,30 [136]
[C <sub>6</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	0,57-0,60 (% vol.) [133]	585 [134]	42,1-43,4 [137]	0,20-0,25 [136]
[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	3x10 <sup>-4</sup> [136]	50,6 [138]	30,7-38,4 [137]	≈0,25 [136]
[C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	1x10 <sup>-4</sup> [136]	70,6 [138]	30,2-32,5 [137]	≈0,20 [136]
[C <sub>8</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	<1x10 <sup>-4</sup> [136]	93,0 [138]	29,5 [137]	≈0,18 [136]

Pour l'application de SILM entre deux solutions aqueuses, le LI comme solvant dans les micropores du support polymérique solide est un liquide hydrophobe, c'est-à-dire non miscible avec l'eau. La solubilité dans la phase aqueuse des IL est influencée majoritairement par leurs anions. Ainsi, les cations imidazolium associés aux anions chlorures hydrophiles, qui sont complètement solubles dans l'eau, ne sont pas utiles dans les membranes liquides ioniques supportées. C'est pourquoi tous les LIs imidazolium utilisées dans les SLM comprennent des d'anions fluorés lipophiles comme l'hexafluorophosphate ( $PF_6^-$ ) ou le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ( $(CF_3SO_2)_2N^-$  abrégé en  $(NTf_2^-)$  (Tableau suivant).

**Tableau 7.** SILM à base de LIs imidazolium

Liquide Ionique	Cation cible	Transporteur	Support polymérique	Référence
[C <sub>6</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	Ni(II); Pb(II)	Ammonium pyrroldinethiocarbamate	Polypropylène	[139]
[C <sub>6</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	Pb(II)	Dicyclohexyl-18-crown-6	Polypropylène	[140]
[C <sub>n</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] ( <i>n</i> = 4, 6, 8)	Y(III); Eu(III)	<i>N,N</i> -dioctyldiglycol amic acid	Polyvinilidène di-fluorure	[141]
[C <sub>8</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Dy(III); Nd(III)	<i>N,N</i> -dioctyldiglycol amic acid	Polyvinilidène di-fluorure	[93]
[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	Cd(II)	Ammonium pyrroldinethiocarbamate	Polypropylène	[142]
[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	La(III)	Tri- <i>n</i> -butyl phosphate	Polyvinilidène di-fluorure	[143]
[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Li(I)	Tri- <i>n</i> -butyl phosphate	Polyvinilidène di-fluorure	[144]

Dans plusieurs études, des systèmes de membranes liquides supportées avec des fibres creuses et des LIs imidazolium comme solvants ont été appliqués pour la détermination des ions métalliques divalents tels que le nickel, le plomb et le cadmium ([139], [140], [142]). L'objectif principal était de concentrer les analytes à partir de différents types d'échantillons aqueux à des fins analytiques. Le support solide utilisé était une membrane commerciale en polypropylène, sous forme de fibres creuses. Les auteurs ont rapporté une bonne sélectivité pour l'ion métallique cible et des résultats analytiques satisfaisants. Cependant, la stabilité du procédé membranaire n'a pas été évaluée. Les expériences n'ont été menées que sur une courte période de temps et la membrane liquide n'a pas été réutilisée sur plusieurs cycles. Connaissant la haute solubilité dans l'eau des liquides ioniques [C<sub>n</sub>mim][PF<sub>6</sub>] ([145]), ainsi que la possible dégradation de l'anion PF<sub>6</sub><sup>-</sup> qui peut conduire à la formation de HF ([146], [147]), les liquides ioniques basés sur l'anion PF<sub>6</sub><sup>-</sup> sont peu pratiques pour les applications qui induisent une solubilisation potentielle du LI dans les phases aqueuses.

Les liquides ioniques basés sur l'anion NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> sont plus prometteurs pour l'extraction par solvant. La liaison carbone-fluorure étant plus stable, le risque d'hydrolyse et de génération ultérieure de HF est beaucoup plus faible. En revanche, il réduit la biodégradabilité des liquides ioniques et conduit à une forte persistance dans l'environnement.

Le groupe de Kubota a étudié le transport des éléments terres-rares à travers la membrane liquide en utilisant  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  avec différentes longueurs de chaînes alkyles ([93]). Le polymère utilisé était le di-fluorure de polyvinylidène, connu pour sa grande hydrophobicité et sa résistance chimique. Les auteurs ont signalé un transport complet des terres-rares et une sélectivité élevée pour les terres-rares vis-à-vis du fer, ce qui est l'un des défis du recyclage des aimants contenant du fer. La stabilité des SILM était satisfaisante, avec un flux stable obtenu pendant plus de 120 heures d'utilisation continue.

Cependant, de grandes différences ont été obtenues en fonction de la longueur de la chaîne alkyle du cation  $[C_n\text{mim}^+]$ . Lorsque  $n = 4$ , le transport des ions métalliques d'une phase à l'autre est arrêté après 80 heures de transport, mettant ainsi en évidence des pertes importantes de LI vers les phases aqueuses environnantes. Lorsque  $n = 8$  ou  $12$ , le transport n'est pas arrêté et les membranes sont stables pendant au moins 140 heures. La comparaison avec un diluant moléculaire a été effectuée. Lorsque le n-dodécane est utilisé, la membrane était moins stable et incapable d'assurer un transport complet du cation. Ainsi, dans certains cas, les liquides ioniques peuvent assurer une durée de vie plus longue que les diluants moléculaires. Ces différences ont été attribuées à la viscosité plus élevée des liquides ioniques (Tableau 6). Une augmentation de la longueur de la chaîne alkyle conduit à des liquides ioniques plus visqueux [148]. Ainsi, les forces capillaires plus élevées associées à une viscosité plus élevée sont capables de retenir le LI dans les pores des membranes. L'hydrophobicité plus élevée et la solubilité plus faible dans l'eau obtenues en augmentant la longueur de la chaîne alkyle contribuent également à la meilleure stabilité à long terme.

Özevci *et al.* ont étudié le transport du lanthane (La) à travers une SILM composée d'un mélange d'un extractant bien connu, le tri-n-butyl phosphate (TBP) et le LI  $[C_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  [143]. Le taux de transport optimal de La (III) a été obtenu avec un rapport volumique de 50%/50% de LI/TBP. Même si la stabilité à long terme n'a pas été évaluée dans cette étude, certains paramètres doivent être pris en compte en ce qui concerne le mélange de TBP et de  $[C_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ .

- Premièrement, le transport d'ions métalliques à travers du TBP pur dans des supports polymères hydrophobes est possible [122]. Lorsque du TBP pur est utilisé dans un support hydrophobe, la membrane agit comme un diaphragme poreux [149], permettant le transport d'espèces métalliques. Un tel comportement est défavorable au procédé d'extraction par solvant car le transport est non sélectif. Une teneur élevée en TBP dans la membrane liquide doit être évitée.
- Deuxièmement, le mécanisme d'extraction par échange de cations est également défavorable. Lors de la dilution d'un extracteur neutre (solvant) dans un LI imidazolium à courte chaîne alkyle, dans la plupart des cas, le cation est extrait par échange de cations avec le cation imidazolium. Si ce mécanisme d'extraction se produit à l'interface alimentation/membrane, il conduira inévitablement à la dissolution progressive du LI dans la phase aqueuse et limitera la stabilité du SILM.
- Troisièmement, il a été reporté que la dissolution d'une molécule d'extraction organique telle que le TBP dans ces liquides ioniques modifie leur solubilité dans l'eau ([133],

[150]) et augmente cette solubilité dans la plupart des cas, ce qui pourrait contribuer à des pertes plus élevées.

Ainsi, les liquides ioniques hydrophobes imidazolium utilisés dans le SILM pourraient potentiellement améliorer la durée de vie du procédé, mais uniquement si la chaîne alkyle est suffisamment longue ( $n = 8, 12$ ). Un mécanisme d'échange de cations est moins courant lors de l'utilisation de liquides ioniques imidazolium avec une longueur de chaîne alkyle plus longue. Ces cations sont beaucoup plus hydrophobes, ce qui rend le mécanisme d'échange de cations moins susceptible de se produire [90]. Les travaux de Kubota ont mis en évidence des membranes liquides stables pendant plusieurs jours avec un volume élevé de phases aqueuses (55 ml) par rapport à la surface de la membrane ( $5 \text{ cm}^2$ ) [142]. Mais la stabilité sur plusieurs cycles d'utilisation n'a pas été évaluée. De plus, la toxicité du cation LI augmente avec une longueur de chaîne alkyle plus longue, ce qui est un point négatif [151].

#### 1.4.1.2. SILMs basées sur les liquides ioniques phosphoniums et ammoniums quaternaires

Plusieurs études ont porté sur les liquides ioniques tétraalkylammonium quaternaire et tétraalkylphosphonium (abrégiés en  $[\text{N}_{\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4}^+]$  et  $[\text{P}_{\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4}^+]$  pour les cations ammonium quaternaire et phosphonium, respectivement (où  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$  et  $\text{R}_4$  est le nombre d'atomes de carbone des chaînes alkyles). Ces ILs sont parmi les moins chers et les plus faciles à produire. Leurs propriétés physicochimiques notables sont présentées dans le tableau suivant.

**Tableau 8.** Propriétés physicochimiques des liquides ioniques ammoniums et phosphoniums testés dans les SILM. Valeurs obtenues à 298 K sauf indication contraire. Les valeurs de solubilité sont données en fraction molaire, sauf indication contraire.

Liquide Ionique	Solubilité dans l'eau	Viscosité (cP)	Tension de surface ( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ )	Solubilité de l'eau dans le LI (fraction molaire)
$[\text{N}_{8881}][\text{Cl}]$	0,02 (% vol.) [152]	1069 [153]	26,4 (293 K) [137]	40 (masse %) [152]
$[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$	20-80 ppm [154]	2729 [155]	33,6 [137]	0,818 [156]
$[\text{P}_{44414}][\text{Cl}]$	Hydrophile [157]	-	-	-
$[\text{P}_{66614}][\text{bis}(2,4,4\text{-triméthylpentyl})\text{phosphinate}]$	9,1 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ [158]	1401 [155]	26,7 [155]	0,876 [156]

Des liquides ioniques hydrophobes peuvent être obtenus en associant à ces cations des anions non fluorés tels que le chlore ou le brome, en augmentant les longueurs des chaînes alkyles. Les SILMs utilisées avec ces liquides ioniques sont données dans le tableau suivant.

**Tableau 9.** SILMs à base de liquides ioniques ammonium et phosphonium

Liquide Ionique	Cation cible	Molécule extractante	Support polymérique	Référence
[N <sub>8881</sub> ][Cl]	V(IV)	Aucune	Polytetrafluoroéthylène	[159]
[N <sub>8881</sub> ][Cl]	Zn(II); Cd(II); Cu(II); Fe(III)	Aucune	Nylon	[152]
[P <sub>66614</sub> ][Cl]				
[P <sub>44414</sub> ][Cl]	Zn(II) ;Fe(II); Fe(III)	LIs dissous dans le kérosène	Polivinilidène di- fluorure	[160]
[P <sub>66614</sub> ][bis(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinate]				
[P <sub>66614</sub> ][Cl]	Cr(VI)	Aucun	Polivinilidène di- fluorure	[161]

Dans la plupart de ces travaux, l'extraction des métaux à l'interface alimentation/membrane se fait via un mécanisme d'échange d'anions. Tout d'abord, un complexe anionique impliquant le cation et le contre-ion dans la phase aqueuse ( $Cl^-$  par exemple) est formé. Le complexe anionique formé est ensuite extrait vers la membrane liquide organique, le complexe anionique lipophile étant échangé avec le contre-ion commun du LI.

Ce mécanisme d'extraction présente plusieurs avantages. La pollution de la phase aqueuse par une partie du LI est évitée car l'halogène échangé est déjà présent dans la phase aqueuse. Cependant, il ne peut être appliqué qu'aux métaux capables de former des complexes anioniques dans la phase aqueuse. C'est pourquoi la plupart des travaux rapportés portaient sur des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique. La dé-extraction sélective des métaux a été démontrée en modifiant la composition de la solution réceptrice [152]. Dans cette étude, un flux stable a été obtenu pendant plusieurs jours. La quantité de LI lessivé de la membrane liquide s'est avérée être faible (20% en masse), même après 400 heures d'utilisation continue. Cependant, le même taux de pertes a été signalé même pour de courtes périodes. Cela semble indiquer que les phases aqueuses sont saturées de LI, empêchant ainsi un taux de perte plus élevé.

Ces observations peuvent être reliées aux observations de Fortunato *et al.*, qui ont utilisé la spectroscopie photoélectronique aux rayons X pour étudier la stabilité des SILM basées sur des liquides ioniques imidazolium [162]. Leur travail a mis en évidence que la majeure partie



du LI était retenue dans les pores de la membrane (environ 60% de la quantité initiale de LI), même après une semaine de fonctionnement entre deux phases aqueuses. Comme déjà discuté, les forces capillaires élevées associées à ces liquides ioniques visqueux semblent être suffisantes pour retenir le LI à l'intérieur des pores du support. Cependant, de grandes pertes sont observées à la surface de la membrane. Un LI excessivement visqueux formera une couche externe à la surface de la membrane liquide même s'il a été forcé dans la membrane en appliquant une pression [163]. La lixiviation de cette couche externe par les phases aqueuses semble inévitable.

Un autre problème potentiel vient de l'hygroscopicité élevée de ces types de liquides ioniques, qui sont capables d'incorporer jusqu'à 40% d'eau (en masse) dans leur structure (Tableau 8). Lorsque des micro-environnements aqueux se forment à l'intérieur des liquides ioniques, cela pourrait permettre à tous les ions métalliques de diffuser à travers la phase liquide ionique, ce phénomène créant un transport non sélectif des métaux [164]. La quantité élevée d'eau dans la phase membrane liquide peut également forcer la phase liquide ionique à l'extérieur de la membrane [165]. Cet effet peut être limité en utilisant un support hydrophobe, qui évite la pénétration de l'eau.

De même, la diffusion d'autres espèces à travers la membrane liquide est également possible et détériore les performances de la membrane. De Gyves et al. indique un transport élevé d'ions hydroxyde à travers une membrane liquide constituée de  $[P_{66614}][Cl]$  [161]. Les ions hydroxyde initialement présents dans la solution réceptrice induisent une augmentation du pH de la solution aqueuse d'alimentation, ce qui modifie la spéciation de l'ion métallique cible (Cr) et rend son extraction impossible.

Regel-Rosocka *et al.* ont étudié plusieurs IL à base de phosphonium pour le transport du zinc et du fer [160]. La comparaison entre SILM et membrane polymère d'inclusion (PIM) a été faite, avec les mêmes liquides ioniques. La stabilité sur trois cycles successifs s'est avérée satisfaisante avec le LI  $[P_{66614}][Cl]$  utilisé dans un SILM. Cependant, la stabilité plus élevée du SILM ne peut pas être entièrement attribuée au LI, puisque le kérosène est utilisé comme diluant. Parallèlement, une forte diminution des performances d'extraction a été observée lors de l'utilisation de la PIM.

Ainsi, les liquides ioniques ammoniums quaternaires et phosphoniums à longue chaîne alkyle se sont révélés prometteurs lorsqu'ils sont appliqués dans des SILM. Principalement en raison de leur viscosité élevée et de leur faible solubilité dans l'eau, ces liquides ioniques ont permis d'obtenir des membranes liquides stables pendant une longue période de temps. Malgré plusieurs limites (hygroscopicité, formation de micro-environnements d'eau...) ces liquides ioniques sont prometteurs, mais la stabilité des SILM sur une très longue période (plusieurs semaines) n'a, à notre connaissance, pas encore été étudiée.

#### **1.4.1.3. SILMs basées sur d'autres liquides ioniques**

L'association de divers cations et anions conduit à une grande variété de liquides ioniques avec une vaste gamme de propriétés physicochimiques [166], [167]. Plusieurs auteurs ont utilisé cet atout pour synthétiser « sur mesure » de nouveaux liquides ioniques et les ont appliqués dans des SILM (tableau suivant).

**Tableau 10.** SILM à base de liquides ioniques synthétisés

Liquide Ionique	Cation cible	Molécule extractante	Support polymérique	Référence
[Iso-octylmethylimidazolium] [bis-2-ethylhexylphosphate]	Hg(II) ; Cd(II) ; Cr(III)	[Iso-octylmethylimidazolium] [bis-2-ethylhexylphosphate] dans le dodécane	Polivinilidène di-fluorure	[168]
[N <sub>8881</sub> ][bis-2-ethylhexylphosphate]	Sc(III)	[N <sub>8881</sub> ][bis-2-ethylhexylphosphate]	Polypropylène	[169]
[1-butyl-3-decylimidazolium] [di(1H,1H,2H,2H-perfluorodecylphosphate)]				[170]

Jean *et al.* ont utilisé un LI contenant un anion organo-phosphoré pour le transport de métaux lourds à travers une membrane liquide [168]. La membrane liquide était stable, et la même efficacité d'extraction a été obtenue après trois cycles consécutifs d'utilisation de la même membrane liquide. Cependant, aucun transport significatif des métaux n'a été obtenu lors de l'utilisation du LI pur. Un transport a été observé lorsque le LI a été dilué dans du dodécane. Cet effet éclaire l'une des limites des SLM : pour fournir une membrane liquide stable, le diluant doit être le plus hydrophobe possible. Cependant, si le complexe formé n'est pas suffisamment soluble dans la phase organique, le transport pourrait être difficile à réaliser, voire impossible [171]. Cet effet est susceptible de se produire lors de la tentative de transport de composés hydrophiles (ions métalliques) à travers des diluants hydrophobes eux-mêmes placés dans un support hydrophobe.

Le même groupe ([80]) a reporté la synthèse de liquides ioniques fluorés. Aucun transport n'a été reporté, mais les composés fluorés ont une forte affinité pour les polymères fluorés ([82-84]), ce qui pourrait aider à améliorer la stabilité des membranes liquides. La persistance dans l'environnement des composés fluorés est cependant un désavantage majeur de ces molécules.

Parhi *et al.* ont utilisé un LI bifonctionnel dilué dans du kérosène pour le transport du scandium à travers une membrane sous forme de fibres creuses en polypropylène [169]. Le même type de LI a été utilisé par Sastre *et al.* pour l'extraction du bore ([85]). Le LI constitué de deux molécules extractantes présente une efficacité d'extraction plus élevée que les deux molécules seules. Cependant, aucune étude de stabilité à long terme n'a été signalée même si aucun signe d'instabilité membranaire n'a été signalé après une heure de fonctionnement en continu.

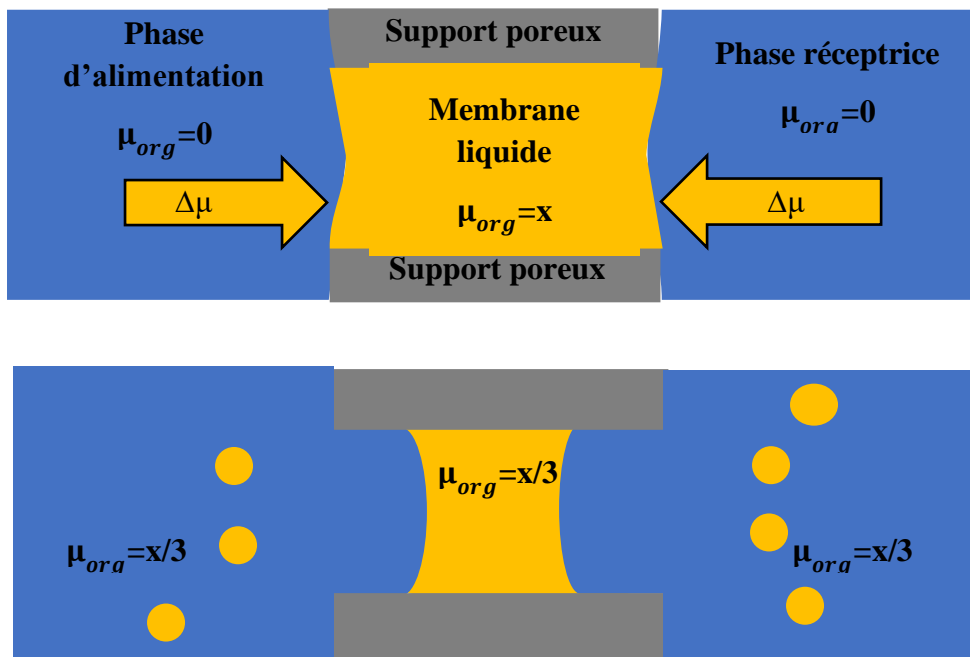
À ce jour, les publications sur les liquides ioniques à tâche spécifique visant à améliorer la stabilité des SILM ne sont pas nombreuses. Les propriétés des liquides ioniques qui permettent d'obtenir une SILM stable peuvent être trouvées avec des liquides ioniques moins chers et disponibles commercialement. Mais les liquides ioniques nouvellement synthétisés qui peuvent à la fois permettre le transport des métaux et fournir des SILM stables sont encore rares et pourraient constituer une alternative intéressante aux liquides ioniques ammonium quaternaire et phosphonium.

### 1.4.2. Mécanisme de dégradation des membranes liquides supportées et améliorations potentielles avec les liquides ioniques

#### 1.4.2.1. Solubilité de la phase membrane liquide dans l'eau

Plusieurs mécanismes ont été identifiés comme étant à l'origine des instabilités membranaires. Ils ont été intensivement étudiés pour les SLM à base de diluants moléculaires. Fondamentalement, les mécanismes de dégradation des membranes liquides sont les mêmes que ce soit avec un LI ou un diluant moléculaire comme phase membrane liquide.

Le mécanisme principal est la dissolution de la phase organique dans les phases aqueuses environnantes [124]. Le grand volume de phase aqueuse par rapport à la quantité de phase membrane liquide est suffisant pour dissoudre complètement la membrane liquide. Si la phase membrane liquide a une solubilité aqueuse suffisamment élevée, la différence de potentiel chimique de la phase membrane liquide entre les trois phases impliquées est la force motrice de sa dissolution, comme schématisé dans la figure suivante.



**Figure 16.** Schéma de dégradation membranaire par solubilisation des phases organiques au début de l'expérience (haut) et après la solubilisation de la phase membranaire liquide (bas).  $\mu_{org}$ : potentiel chimique de la phase de membrane liquide,  $\Delta\mu$ : gradient de potentiel chimique

Lorsque la membrane liquide est placée entre les deux phases aqueuses, la phase organique se dissout dans les deux phases aqueuses, ce qui tend à équilibrer le potentiel chimique de la phase organique entre les trois phases. Ainsi, la concentration du transporteur est réduite dans la phase membrane liquide, ce qui tend à réduire la perméation de l'ion métallique. Dans certains cas, le diluant organique est dissous mais pas l'extractant, ce qui entraînera une augmentation de la concentration en extractant au sein du support et une perméation plus élevée du cation [171].

Hernández-Fernández *et al.* ont étudié la stabilité des SILM à base de liquides ioniques imidazolium [172]. Lorsque les deux phases environnantes étaient constituées d'hexane, les pertes observées étaient très faibles (moins de 1% de la masse de membrane liquide perdue après 7 jours de fonctionnement). Cependant, lorsque la polarité des solvants utilisés augmentait (en passant de l'hexane à l'eau), la membrane liquide était presque entièrement dissoute dans les solutions aqueuses. Un LI est considéré comme hydrophobe s'il n'est pas entièrement miscible avec l'eau. Cependant, en raison de leur caractère ionique, la solubilité dans l'eau de la plupart des liquides ioniques hydrophobes est considérablement plus élevée que la solubilité des diluants moléculaires. Compte tenu de ce point, la conception des SILM doit être basée sur l'utilisation de liquides ioniques ainsi que sur des molécules extractantes ayant une solubilité dans l'eau la plus faible possible de façon à minimiser le principal mécanisme de dégradation.

#### **1.4.2.2. Solubilité de l'eau dans la phase membrane liquide**

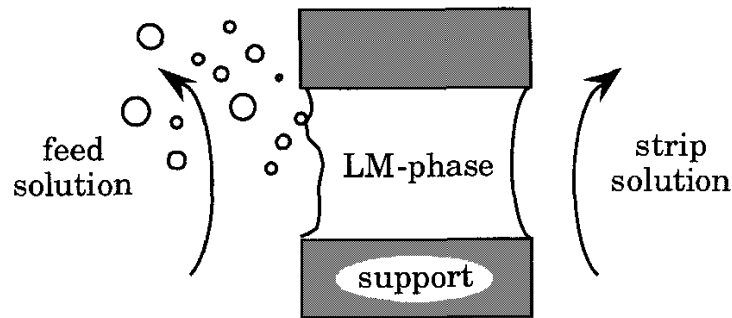
Connaissant l'hygroscopicité élevée de la plupart des liquides ioniques, l'eau est susceptible de pénétrer à l'intérieur de la membrane liquide. La formation de micro-environnements aqueux dans les SILM est connue pour constituer des environnements non sélectifs pour le transport de solutés [173]. Le rôle de la pénétration de l'eau pourrait également affecter la stabilité des SILM [119]. Danesi a étudié la stabilité de SLM avec différentes compositions des phases aqueuses [122]. Lorsqu'il y a une grande différence d'activité de l'eau entre les deux phases aqueuses, l'eau peut diffuser à travers la phase membrane liquide et forcer la phase organique à l'extérieur des pores. La solubilité de l'eau dans la phase membrane liquide s'est avérée critique pour éviter ce problème.

Ce type d'instabilités peut être évité en sélectionnant un polymère hydrophobe qui limite la solubilisation de l'eau dans le SLM, et/ou en minimisant la différence d'activité d'eau entre les deux phases aqueuses. Les SILM à base de liquides ioniques qui peuvent incorporer jusqu'à 40% d'eau (en masse) se sont révélés stables malgré le transport d'eau possible [152]. Dans la même étude, le polymère utilisé était du Nylon hydrophile, qui a tendance à favoriser la pénétration de l'eau dans la membrane. Étant donné qu'aucun signe d'instabilité membranaire n'a été signalé, on peut conclure que ce mécanisme ne peut pas être considéré comme un phénomène majeur d'instabilité.

#### **1.4.2.3. Formation d'émulsions et propriétés interfaciales**

La solubilisation de la phase membrane liquide dans les phases aqueuses environnantes pourrait également se produire via la formation d'émulsions (Figure suivante, [123]). Lorsque

l'interface de la membrane liquide est déstabilisée, des gouttelettes d'émulsion peuvent se former, mécanisme connu sous le nom d'«effet Marangoni» [175].



**Figure 17.** Schéma de la solubilisation de la phase membrane liquide via la formation d'émulsions. Faible concentration en sel côté alimentation, concentration élevée en sel dans la solution réceptrice. Reproduit de la référence [123] avec la permission d'Elsevier

Les forces de cisaillement latérales sont connues pour favoriser la formation d'émulsions et des instabilités membranaires ont été observées lors d'une agitation excessive de la phase aqueuse [176]. À ce jour, la formation d'émulsion avec les SILM n'a pas été signalée, mais les liquides ioniques étant de nature amphiphile, leur solubilisation via la formation d'émulsion est susceptible de se produire et pourrait être l'un des principaux mécanismes de dégradation des SILM. Il peut être réduit par l'ajout de sels dans l'une ou les des deux solutions aqueuses, l'ajout de tensioactifs dans les membranes liquides ou l'application d'un revêtement interfacial à l'une ou aux deux interfaces [177].

Les effets des propriétés interfaciales et en particulier des gradients de tensions de surface sur la stabilité des SLMs ont été rapportés par Zha *et al.* [178]. Les systèmes pour lesquels la tension superficielle diminue lorsque l'équilibre de transfert de masse est atteint sont qualifiés de systèmes à tension superficielle négative ( $\sigma^-$ ). Au contraire, d'autres systèmes peuvent être qualifiés de systèmes à tension superficielle positive ( $\sigma^+$ ). Alors que les systèmes  $\sigma^+$  ne produisent aucun effet significatif, il a été démontré que les systèmes  $\sigma^-$  favorisent la formation d'émulsion et, par conséquent, augmentent les pertes de la phase membrane liquide. Cet effet n'a pas été étudié avec des liquides ioniques. Mais une baisse de la tension superficielle a été observée lors de la mise en contact de liquides ioniques avec de l'eau [179], ce qui pourrait contribuer à la formation d'émulsion et favoriser par la suite les instabilités des SILM. Takeuchi *et al.* ont également observé que des membranes liquides stables étaient obtenues lorsque le solvant utilisé avait une tension superficielle plus élevée [180]. Les liquides ioniques avec des tensions de surface plus élevées pourraient avoir de plus grandes interactions cohésives avec le support et donner une plus grande stabilité [181].

La formation d'émulsion est l'une des principales causes d'instabilités membranaires. Les liquides ioniques sont potentiellement soumis à ce mécanisme de dégradation en raison de leurs propriétés interfaciales. Cependant, la formation d'émulsion est principalement due aux forces de cisaillement latérales induites par les conditions hydrodynamiques aux interfaces. Les instabilités Kelvin-Helmoltz, mises en évidence lorsque deux fluides se déplacent à des vitesses différentes parallèlement aux interfaces, sont susceptibles de se produire dans les SLMs [123].

#### 1.4.2.4. Autres mécanismes

Il a été démontré que la méthode de préparation a une influence sur la stabilité de la membrane [163]. En effet, un LI très visqueux peut difficilement atteindre les pores les plus profonds du support. Ainsi, la stabilité opérationnelle reportée était meilleure quand une pression était appliquée pour forcer le LI à l'intérieur du support. Cependant, les différences observées étaient faibles et ne peuvent être attribuées qu'à la lixiviation du LI à la surface de la membrane liquide, qui n'est pas la principale cause de la diminution des performances à long terme.

La compatibilité entre le LI et le support est également importante. Des taux de perte plus élevés ont été rapportés lors de l'utilisation d'un support hydrophile [182]. L'utilisation de supports hydrophobes est certainement bénéfique en termes de stabilité de la membrane mais elle augmentera la résistance au transfert de masse aux interfaces.

L'évaporation du solvant est également possible ([183]), et a été observée avec d'autres configurations de membranes liquides, telles que les membranes liquides sandwichs [184]. Ce risque est éliminé lors de l'utilisation de LIs, dont la pression de vapeur est négligeable. Le blocage des pores par précipitation du complexe cation-extractant ou formation de troisième phase ne peut être négligé mais ne se produira que si une concentration élevée en cation est utilisée. Ce phénomène met en évidence l'influence des conditions opératoires des phases aqueuses sur la stabilité de la membrane (température et acidité des solutions aqueuses, gradient de concentration...).

La pression transmembranaire est également évoquée comme mécanisme de dégradation, la différence de pression entre les deux côtés de la membrane peut forcer la phase membrane liquide à sortir des pores [185]. Dans ce cas, les liquides ioniques se sont révélés être des outils utiles qui peuvent résister à une pression transmembranaire élevée. Néanmoins, certains liquides ioniques placés entre deux phases aqueuses (sans pression osmotique) donnent de grandes instabilités [172]. Malgré la faible pression transmembranaire, le LI a été entièrement lessivé des pores de la membrane, indiquant ainsi que la pression transmembranaire n'est pas le principal mécanisme de dégradation des SILM. Il peut de toute façon être réduit ou évité en diminuant la taille des pores des supports et semble avoir une influence mineure lors de l'utilisation de membranes liquides en configuration feuille plate. Cependant, il pourrait avoir une grande influence lors de l'utilisation de différentes configurations de membrane telles que les fibres creuses, où la pression appliquée en fonctionnement peut être élevée.

#### 1.4.3. Bilan

L'utilisation des liquides ioniques appliqués à l'extraction des ions métalliques par SLM offre un certain nombre d'avantages. Leur faible pression de vapeur permet d'éviter le risque d'évaporation du solvant. Leur stabilité thermique élevée permet de travailler sur une large plage

de température. La viscosité élevée et la tension superficielle élevée de certains LIs conduisent à une affinité plus élevée pour le support poreux.

Cependant, il n'a pas été démontré que les liquides ioniques, notamment hydrophobes, permettaient d'augmenter la durée de vie des SILMs par rapport aux diluants moléculaires. Pour certains liquides ioniques (principalement les ammoniums quaternaires et les phosphoniums), la stabilité rapportée est très satisfaisante et comparable sinon supérieure à la meilleure stabilité obtenue avec les diluants moléculaires. En revanche, pour certains liquides ioniques, la durée de vie des SILM est courte et ne montre aucun signe d'amélioration (tableau suivant). Par exemple, les membranes liquides basées sur l'acide N, N-dioctyldiglycolamique dilué dans un LI se sont avérées stables sur 5 jours d'utilisation continue ([186]), ce qui est similaire aux résultats obtenus avec les diluants moléculaires.

**Tableau 11.** Stabilité des SILM rapportée dans la littérature.  $\frac{V}{A}$  est le volume des phases aqueuses (cm<sup>3</sup>) divisé par la surface de la membrane (cm<sup>2</sup>) pour permettre une comparaison correcte

Liquide Ionique	$\frac{V}{A}$ (cm)	Stabilité	Référence
[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	14	Transport interrompu après 50 heures d'utilisation continue	[144]
[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	11	Transport interrompu après 80 heures d'utilisation continue	[141]
[C <sub>8</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/ [C <sub>10</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	11	Flux stable pendant 140 heures d'utilisation continue	[93]
[N <sub>8881</sub> ][Cl]	7.5	Flux stable pendant plusieurs jours, 20% de pertes après 400 heures d'utilisation continue	[152]
[P <sub>66614</sub> ][Cl] dans le kerosène	12.6	Même performances d'extraction sur trois cycles d'utilisation de 48 heures chacun	[160]
[Iso-octylmethylimidazolium] [bis-2-	8.4	Coefficient de permeation stable sur 4 cycles	[168]

ethylhexylphosphate] in dodecane		successifs de 6 heures chacun	
-------------------------------------	--	----------------------------------	--

Les travaux de Dozol ont montré qu'une membrane liquide stable obtenue avec des diluants moléculaires [120], doit remplir plusieurs conditions :

- Tension superficielle élevée mais inférieure à la tension superficielle critique du support; (définie comme la tension de surface à laquelle un liquide mouille complètement un solide [188]);
- faible solubilité dans l'eau;
- Point de bulle suffisamment élevé.

Dans cette étude, une stabilité satisfaisante a été obtenue avec des diluants très visqueux même si la solubilité était trop élevée ou la tension superficielle trop faible.

Jusqu'à présent, la viscosité élevée des liquides ioniques est considérée comme la propriété clé pour fournir une SLM stable. Comme le montre le Tableau 11, des membranes liquides stables ont été obtenues avec des liquides ioniques utilisés comme extractants dilués dans des diluants moléculaires peu visqueux [160], [168]. La stabilité des membranes liquides constituées de liquides ioniques non dilués n'était satisfaisante que lors de l'utilisation de liquides ioniques visqueux à longues chaînes alkyles. Malgré leur plus grande solubilité dans l'eau, ces liquides ioniques ont donné une SILM stable en fournissant des interactions plus importantes avec le support membranaire. L'influence de la viscosité du LI sur la stabilité de la membrane est cependant ambiguë. Kubota *et al.* attribue la durée de vie plus longue des SILM avec des liquides ioniques imidazolium à longue chaîne à une viscosité plus élevée [141], [93]. Cependant, l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle diminuera également la solubilité du LI dans l'eau. S'il est sûr qu'un LI visqueux fournira une affinité plus élevée pour le support (une augmentation des forces capillaires et des interactions de Van der Waals), un LI visqueux avec une grande solubilité dans l'eau donnera sûrement une membrane liquide à faible stabilité à long terme.

Mais la viscosité du LI pourrait être désavantageuse. Étant donné que le coefficient de diffusion du soluté est régi par l'équation de Wilke-Chang [189] ou de Stokes-Einstein [190], un LI très visqueux ralentira inévitablement le transfert de masse. Étant donné qu'un grand nombre de combinaisons de cations et d'anions est possible, il reste possible de synthétiser de nouveaux liquides ioniques qui pourraient améliorer la stabilité du SILM sans qu'ils soient excessivement visqueux.

Il existe plusieurs mécanismes de dégradation des membranes liquides, chacun d'eux ayant diverses contributions à la perte globale de la phase membrane liquide. Les liquides ioniques ont une contribution bénéfique pour certains d'entre eux mais pas pour tous. Le principal mécanisme de dégradation est sûrement lié à la solubilité de la phase membranaire liquide. Dans ce cas, l'utilisation de liquides ioniques à haute solubilité dans l'eau est clairement préjudiciable. La plupart des autres mécanismes de dégradation n'ont pas été étudiés en détail. En particulier, la solubilisation des liquides ioniques via la formation d'émulsion mérite



attention. Étant donné que tous ces mécanismes n'ont pas été détaillés, on ne peut pas définitivement conclure sur les améliorations de la stabilité des SLMs par les liquides ioniques. Il y a encore un long chemin à parcourir entre l'application actuelle des SILMs à l'échelle du laboratoire et leur application à l'échelle industrielle. La stabilité à long terme des SILMs doit être évaluée et améliorée. Les applications industrielles nécessitent un procédé qui peut durer des mois, voire des années en continu [191].

## Conclusions de la synthèse bibliographique

Le lithium, principalement en raison de son utilisation dans les batteries lithium-ion, est un métal en passe de devenir stratégique. On attend une augmentation considérable de la production de batteries, du fait de l'électrification de la flotte automobile, ce qui entraîne une augmentation concomitante de la demande en lithium. Face à cette augmentation, plusieurs sources de lithium sont actuellement exploitées (saumures riches en lithium, roches magmatiques...) et d'autres, primaires (eau de mer, eaux géothermales) comme secondaires (recyclage des batteries) sont envisagées.

Bien que des craintes aient été exprimées quant à l'adaptation des réserves en lithium face à la demande croissante, il semblerait que ces réserves soient suffisantes, du moins à court terme. Le problème du lithium se situe plutôt dans les concentrations moyennes dans les sources de lithium. Un autre problème réside dans les matrices complexes constitutives des sources de lithium. Dans les saumures comme dans les eaux géothermales, de faibles concentrations en lithium doivent être extraites depuis des sources contenant de très fortes concentrations en ions compétiteurs. Ces ions compétiteurs possèdent de plus un comportement chimique similaire à celui du lithium (magnésium, sodium...) ce qui complique leur séparation. Dans le cas du recyclage des batteries l'extraction du lithium en milieu acide n'a fait l'objet que de peu d'études, et le recyclage de plusieurs métaux reste difficile. En effet, il convient de séparer des métaux aux propriétés voisines comme les métaux de transition.

Pour toutes les sources considérées, la chimie séparative est amenée à prendre une importance grandissante pour l'extraction de métaux. En effet, les procédés hydrométallurgiques de « tri ionique poussé » permettent la séparation de métaux parmi des mélanges complexes. Le recyclage des batteries lithium-ion par voie hydrométallurgique a fait l'objet d'une littérature abondante, mais un certain nombre de limites apparaissent. La séparation des métaux par précipitation a montré son efficacité dans plusieurs études. Bien qu'avantageuse par certains aspects (simplicité, facilité d'application à grande échelle...) la précipitation souffre de quelques désavantages : elle implique la consommation d'une grande quantité de matière non réutilisable, et la pureté des métaux recyclés est généralement insuffisante. L'extraction par solvant est plus intéressante dans ce cadre, la sélectivité étant généralement meilleure et la phase organique employée pouvant être réutilisée sur plusieurs cycles.

Cependant, les études menées pour le recyclage des batteries Li-ion en milieu acide sulfurique restent limitées. La majorité des systèmes d'extraction sont composés d'un extractant acide organo-phosphoré dilué dans un solvant moléculaire, les métaux étant extraits par échange avec un proton de l'extractant acide. L'efficacité d'extraction et la sélectivité dépendent donc fortement de l'acidité de la solution aqueuse, acidité qu'il est difficile de contrôler lorsque le volume de solution à traiter est important.

L'extraction liquide-liquide permet de traiter des solutions contenant de faibles concentrations de métaux, avec une bonne sélectivité, et ce pour de faibles coûts opérationnels

et une faible consommation d'énergie. Cependant, elle implique l'emploi de solvants moléculaires dont les propriétés intrinsèques (volatilité, inflammabilité, toxicité pour certains...) entraînent des désagréments. L'utilisation de liquides ioniques au lieu de solvants traditionnels permettrait de pallier en partie ces désagréments.

Mais l'extraction liquide-liquide en elle-même implique l'emploi de grands volumes de solvants et plusieurs étapes pour extraire le cation et plusieurs autres pour le dé-extraire de la phase organique. L'utilisation de membranes liquides permet d'extraire et de relâcher le cation en une seule étape, avec de très faibles volumes de solvants imprégnés au sein d'un support microporeux. Mais la stabilité à long terme de ce procédé continu est impactée par de multiples facteurs qui empêchent son emploi à grande échelle. L'utilisation de liquides ioniques est une des pistes évoquées par plusieurs auteurs pour améliorer la stabilité à long terme du procédé, mais cette amélioration n'a été observée que pour des liquides ioniques très visqueux, ce qui va ralentir le transfert. Une autre piste évoquée est la polymérisation de la phase organique au sein d'une membrane polymère d'inclusion.

Les cations des liquides ioniques utilisés sont choisis dans plusieurs familles (phosphonium, imidazolium, ammonium...), ce qui assure une diversité de propriétés physicochimiques. Les solvants eutectiques profonds utilisés sont eux aussi présélectionnés sur la base de leur immiscibilité avec l'eau et leur capacité à extraire les métaux.

Les membranes liquides seront premièrement étudiées avec un contacteur membranaire et des membranes en configuration feuille plate. Si les expériences de transport facilité se révèlent concluantes, on pourra envisager d'utiliser des contacteurs membranaires de type fibre creuses qui assurent une surface d'échange beaucoup plus vaste et constituent le premier pas vers une application à plus grande échelle.

## Chapitre II. Matériels et méthodes

### 2.1. Matériels

#### 2.1.1. Réactifs

##### 2.1.1.1. Liquides ioniques

Les LIs hydrophobes et à l'état liquide à température ambiante utilisés dans ce travail sont regroupés dans le Tableau suivant.

**Tableau 12.** Liquides ioniques utilisés dans ce travail et leurs propriétés physico-chimiques générales.

Abréviation	Pureté, %	Densité	Viscosité, cP	Tension de surface <sup>a</sup> , mN/m
<b>1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide</b>				
[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	99,5	1,50	24,5	35,2
<b>1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide</b>				
[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	99,5	1,42	61,1	33,2
<b>1-Hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide</b>				
[C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	99,5	1,33	90,1	32,5
<b>1-Octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide</b>				
[C <sub>8</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	99,5	1,31	104	29,5
<b>1-Décyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide</b>				
[C <sub>10</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	99,5	1,28 <sup>b</sup>	140 <sup>b</sup>	29,8 <sup>b</sup>
<b>N-Triméthyl-N-butylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide</b>				
[N <sub>1114</sub> ][NTf <sub>2</sub> ]	99,5	1,41	124	38,1
<b>Trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide</b>				
[P <sub>66614</sub> ][NTf <sub>2</sub> ]	99,5	1,06	292	28,9
<b>Triocylmethylammonium chlorure (Aliquat 336)</b>				
[N <sub>8881</sub> ][Cl]	88-93	0,88	1500	26,4
<b>Trihexyl(tetradecyl)phosphonium chlorure</b>				
[P <sub>66614</sub> ][Cl]	97	0,88	1824	31,0

<sup>a</sup> valeur de tension de surface à température ambiante de la littérature [137]

<sup>b</sup> données de la littérature [193]

Le [N<sub>8881</sub>][Cl] est fourni par Sigma-Aldrich (France). Tous les autres liquides ioniques (LIs) sont fournis par Solvionic (France). Ces LIs sont utilisés sans purification supplémentaire. La structure chimique de ces liquides ioniques est donnée dans les différents chapitres. Tous ces liquides ioniques sont liquides à température ambiante et ont un point de fusion inférieur à 25°C [194].

### 2.1.1.2. Réactifs organiques, acides et bases utilisées

Les molécules organiques utilisées comme extractants, diluants et réactifs (autres que les liquides ioniques) sont présentées dans le Tableau suivant. Ces réactifs sont utilisés sans purification supplémentaire.

**Tableau 13.** Réactifs organiques utilisés dans cette étude.

Molécule	Abréviation	Pureté, %	Fournisseur
Benzoyltrifluoroacétone	HBTA	97	Fluka
Thenoyltrifluoroacétone	HTTA	99	Alfa Aesar
Heptafluoro-dimethyl octanedione	HFDOD	98	Sigma Aldrich
Phosphate tributylque	TBP	> 99	Acros
Tetrakis 3,5- <i>bis</i> (trifluoromethyl)phenylborate de sodium	NaB(PhCF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ou NaTFPB	97 (1 à 5% d'eau)	Alfa Aesar
<i>N,N,N',N'</i> -Tetraoctyldiglycolamide	TODGA	95	Betulinines
Tri-octyle d'oxyde de phosphine	TOPO	99	Sigma Aldrich
<i>Bis</i> (2-ethylhexyl)phosphate	DEHPA	95	Alfa Aesar
Acide bis-(trimethylpentyl) phosphinique	HBTMPP	>90	Carbosynth
Kérosène	-	> 95	Sigma Aldrich
Dodecane	-	99	Alfa Aesar

La structure de ces molécules est donnée par la suite, dans les différents chapitres de ce manuscrit. Les acides et bases inorganiques utilisés (sans purification) dans ce travail sont regroupés dans le Tableau suivant.

**Tableau 14.** Acides et bases minérales utilisées dans cette étude.

Acide/Base	Formule chimique	Pureté (%)	Fournisseur
Acide Chlorhydrique	HCl	37	Prolabo
Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95	Fischer Scientific
Ammoniaque	NH <sub>4</sub> OH	30	Carlo Erba Reagenti
Soude	NaOH	> 97	Sigma Aldrich

### 2.1.1.3. Sels métalliques

Les différents sels de métaux utilisés dans ce travail, leur pureté et le fournisseur sont regroupés dans le Tableau suivant. Ces sels sont utilisés sans purification supplémentaire. Le degré d'oxydation du métal utilisé est indiqué entre parenthèses s'il est supérieur à 1. Le nombre de molécules d'eau est indiqué pour les sels hydratés, les autres sels utilisés sont sous forme anhydre.

**Tableau 15.** Sels de métaux utilisés dans cette étude.

Sel	Formule chimique	Pureté (%)	Fournisseur
Chlorure de lithium	LiCl	99,5	Fluka ou Prolabo
Chlorure de sodium	NaCl	99,5	Merck ou Prolabo
Chlorure de cobalt(II)	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	97,5	Fluka ou Prolabo
Chlorure de magnésium(II)	MgCl <sub>2</sub>	99	Alfa Aesar
Chlorure de nickel(II)	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	99	Prolabo
Sulfate de cobalt(II)	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	99	Fluka
Sulfate de nickel(II)	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	99	Fluka
Sulfate de manganèse(II)	MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	99	Merck
Sulfate de lithium	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	99	Merck
Sulfate de sodium	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	99	Sigma-Aldrich
Perchlorate de sodium	NaClO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	99	Fluka
Carbonate de sodium	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99,5	Acros Organics
Hydrogénocarbonate de sodium	NaHCO <sub>3</sub>	99,5	Acros Organics

#### 2.1.1.4. Composés utilisés pour la synthèse des DESs

Les composés utilisés pour la synthèse des DESs, leur pureté et le fournisseur sont regroupés dans le Tableau suivant.

**Tableau 16.** Composés utilisés pour la synthèse des DESs.

Molécule	Abréviation	Pureté (%)	Fournisseur
Lidocaïne	Lid	99	Alfa Aesar
Acide décanoïque	DecA	99	Alfa Aesar
Acide laurique	Lauric	99	Alfa Aesar

Les DESs synthétisés sont regroupés dans le Tableau suivant.

**Tableau 17.** DESs utilisés dans cette étude, mélange du donneur de liaison hydrogène (HBD) et de l'accepteur de liaison hydrogène (HBA) au ratio molaire donné.

DES	HBD	HBA	Ratio molaire (HBD :HBA)	Référence
Lauric : Lid	Lauric	Lid	2 :1	-
DecA : Lid	DecA	Lid	2 :1	[113]

La synthèse des DESs s'effectue en mélangeant les deux composés au ratio molaire choisi et en chauffant légèrement (à 40°C) sur une plaque chauffante jusqu'à obtention d'un liquide homogène. Le mélange est agité manuellement à intervalles réguliers. Le liquide obtenu est laissé à reposer au moins une nuit avant son utilisation, l'absence de résidus solides et l'homogénéité est vérifiée avant l'utilisation.

### 2.1.2. Membranes

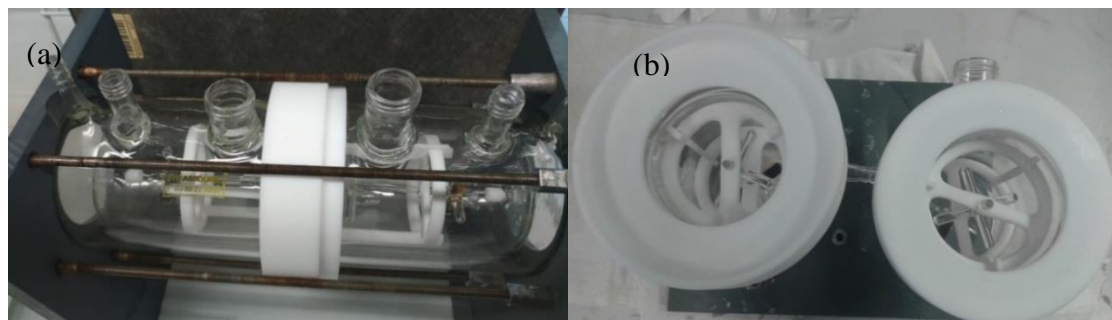
Les membranes en PVDF utilisées dans ce travail ainsi que leurs caractéristiques sont données dans le Tableau suivant.

**Tableau 18.** Caractéristiques des membranes utilisées dans ce travail.

Nature	Diamètre de la membrane (cm)	Diamètre nominal des pores ( $\mu\text{m}$ )	Porosité (%)	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Fournisseur
Hydrophobe	2,5	0,45	75	125	Merck Millipore
	2,5	0,22	75	125	
	2,5	0,1	n/a	50	Sterlitech
	2,5	0,02	n/a	50	
	9	0,45	75	125	Merck Millipore
Hydrophile	9	0,45	70	125	

### 2.1.3. Contacteur membranaire

Le contacteur membranaire utilisé est un dispositif fourni par Verlabo (visible dans la photographie (a) ci-dessous).



**Figure 18.** Photographies du contacteur membranaire assemblé (a) et des deux compartiments séparés munis du joint en Téflon (b).

Il est constitué de deux réservoirs en verre de 250 mL chacun, séparés par un joint en Téflon. Les deux réservoirs ou compartiments peuvent être remplis avec les solutions aqueuses (phase d'alimentation et phase réceptrice). Plusieurs ouvertures permettent de réaliser des prélèvements et de mesurer le pH. Les deux réservoirs sont contenus dans une enveloppe en verre comprenant un circuit de thermostatation, ce qui permet de contrôler la température au sein des deux réacteurs. Une fois la membrane imprégnée avec la phase organique, la



membrane liquide est placée entre les deux joints en Téflon (photographie (b) ci-dessus). Ces deux joints sont introduits entre les deux réservoirs lors des expériences de transport, les deux réacteurs sont ainsi séparés par la membrane liquide. L'ouverture au milieu du joint en Téflon est disponible dans deux diamètres différents (2,5 cm et 5,5 cm), ce qui permet de varier le diamètre de la membrane et la surface d'échange disponible. Les deux réservoirs contiennent chacun une hélice en verre dans laquelle un aimant a été placé. Un agitateur magnétique est placé au contact des réservoirs afin d'assurer la rotation des hélices et donc l'agitation des phases. L'agitation des phases permet d'éviter la création de gradients de concentration au sein des réservoirs.

## **2.2. Méthodes expérimentales**

### **2.2.1. Analyse et caractérisation**

#### **2.2.1.1. Analyse des métaux en solution : Spectroscopie d'émission atomique**

Le dosage des métaux dans les solutions aqueuses est réalisé par spectrométrie d'émission atomique à plasma créé par couplage inductif (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES), avec un appareil de marque Varian (modèle Varian 720-ES). L'échantillon liquide est introduit sous forme d'aérosol après passage au sein d'un nébuliseur dans un plasma créé par couplage inductif. L'échantillon est atomisé puis excité et éventuellement ionisé au sein du plasma. Lors du retour des atomes vers l'état fondamental, des photons sont émis. Le système optique trie ces photons en fonction de leurs longueurs d'onde, chaque longueur d'onde étant caractéristique d'un métal en particulier. Le nombre de photons détectés par le système de détection sera proportionnel à la concentration de l'élément dans l'échantillon.

Avant analyse, tous les échantillons sont dilués pour obtenir une concentration et un volume adéquats. La dilution est effectuée dans la même matrice pour tous les échantillons, en milieu HCl (1 %) lorsque les échantillons sont en milieu chlorhydrique et en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,2 % ou moins) lorsque l'échantillon est en milieu sulfurique. On choisit de diluer plus fortement l'acide sulfurique car le soufre est analysé au laboratoire avec l'ICP-AES, la présence de soufre peut polluer les analyses d'autres équipes. De plus, l'analyse en milieu sulfurique induit des biais, notamment en raison de la viscosité de l'acide sulfurique. Les acides utilisés pour les dilutions sont de qualité analytique (Suprapur) afin de minimiser les contaminations extérieures. Les concentrations sont déduites d'une gamme d'étalonnage (entre 0,1 et 4 mg.L<sup>-1</sup>) réalisée par dilution des standards des métaux dans la même matrice que l'échantillon. Lors de l'analyse, des étalons de concentration connue sont analysés tous les 10 échantillons afin de vérifier la stabilité des signaux obtenus et de repérer une éventuelle anomalie.

Les longueurs d'onde utilisées pour les différents métaux sont choisies en fonction de deux critères :

La longueur d'onde utilisée ne doit pas se chevaucher avec la longueur d'onde d'un autre métal, ce qui induirait des erreurs

La longueur d'onde doit donner de bons résultats sur la gamme d'étalonnage (coefficient de corrélation de la droite d'étalonnage satisfaisant et limites de quantification acceptable)

La limite de quantification est calculée à partir de la droite d'étalonnage (10 fois l'écart type sur la pente de cette droite). Les échantillons analysés sont retenus uniquement si leur concentration est supérieure à la limite de quantification. Les longueurs d'onde retenues pour chaque métal sont regroupées dans le tableau suivant.

**Tableau 19.** Longueurs d'onde utilisées pour les différents métaux lors de l'analyse par ICP-AES.

Élément chimique	Longueur d'onde utilisée, nm
Cobalt	237,863
Lithium	610,635
Magnésium	279,553
Manganèse	257,610
Nickel	216,555
Sodium	589,592

Pour tous ces éléments, les mesures se sont révélées fiables, avec une incertitude maximale sur les concentrations de l'ordre de 5 %.

### 2.2.1.2. Mesure du pH

Le pH des solutions aqueuses est mesuré avec un pH-mètre de table de marque WTW (modèle pH 196). Le pH-mètre est utilisé après étalonnage de l'électrode avec deux solutions tampons étalons certifiées avec un pH égal à 4 et 7. La précision sur le pH est de  $\pm 0,01$  (indications constructeur).

### 2.2.1.3. Spectrophotométrie UV-visible

Les mesures de spectrophotométrie UV-visible ont été réalisées avec un appareil « UV-PC 2401 » de la marque Shimadzu. Des cuves en quartz avec le chemin optique de 1,0 cm ont été utilisées pour toutes les analyses. Les longueurs d'onde des bandes d'absorbance et les coefficients d'extinction molaire des espèces analysées avec cette technique sont regroupés dans le Tableau suivant.

**Tableau 20.** Longueurs d'onde et coefficients d'extinction molaire des composés analysés par spectrophotométrie UV-visible.

Espèce chimique	Longueur d'onde du pic (nm)	Coefficient d'extinction molaire (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	Référence
Cation imidazolium	211	4407 [C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	[195]
Complexe octaédrique de chlorocobalt CoCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3 pics entre 600 et 750 nm	-	[103]

Les cations imidazolium présentent une forte absorbance à 211 nm. Le coefficient d'extinction molaire ainsi que la position de la bande d'absorbance restent similaires quelle que soit la longueur des chaînes alkyles du cation imidazolium [195]. Un coefficient d'extinction molaire de 4407 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> est donc retenu pour calculer les concentrations des cations imidazolium dans les solutions aqueuses, à l'aide de la loi de Beer-Lambert.

#### 2.2.1.4. Dosage de l'eau par titrage Karl-Fischer

Les liquides ioniques étant pour la plupart très hygroscopiques, la teneur en eau des liquides ioniques et DESs est vérifiée avant usage par dosage de l'eau, à l'aide d'un titrateur coulométrique automatique Karl-Fischer (modèle DL-32) de marque Mettler-Toledo. La méthode utilisée est la méthode coulométrique de Karl Fischer. En présence d'eau, le dioxyde de soufre est oxydé par le diiode, d'après l'équation (simplifiée) suivante :



L'ajout d'imidazole permet de consommer les acides produits, donc de permettre une réaction totale. L'utilisation de méthanol permet d'obtenir une réaction stœchiométrique entre l'iode et l'eau. Dans la méthode coulométrique, la réaction a lieu au sein de trois électrodes. Le diiode est généré par oxydation à l'anode, les protons sont réduits en dihydrogène à la cathode. La troisième électrode permet de repérer la fin du titrage, lorsqu'un excès de diiode est consommé. Le courant électrique repéré permet d'obtenir la masse d'eau contenue dans l'échantillon.

Un standard (Hydranal®, Fluka), dont la teneur en eau est certifiée, permet de vérifier la précision de la mesure avant chaque analyse. La teneur en eau des solvants organiques utilisés dans ce travail est inférieure à 100 ppm. Les résultats présentés ont été obtenus sans pré-saturation des liquides ioniques imidazolium. Le LI phosphonium et les DESs étant beaucoup plus hygroscopiques, ils ont été préalablement saturés en eau afin d'éviter les variations de volume lors de l'extraction liquide-liquide.

### 2.2.1.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Les spectres FT-IR sont enregistrés pour un nombre d'onde compris entre 500 et 3500  $\text{cm}^{-1}$ . L'appareil utilisé est le modèle Equinox-55 de la marque Bruker.

### 2.2.2. Extraction liquide-liquide

Les phases aqueuses utilisées lors de l'extraction liquide-liquide sont préparées par dissolution gravimétrique d'un ou plusieurs sels de métaux dans l'eau dé-ionisée. L'eau dé-ionisée est obtenue par percolation de l'eau au travers de plusieurs résines échangeuses d'ions de type R3 (Thermo-Fischer Scientific), de type ORC et de charbon actif (Thermo-Fischer Scientific). La pureté de l'eau est vérifiée par analyse régulière d'échantillons blancs afin d'éviter les contaminations. L'acidité des phases aqueuses est ajustée avec de faibles ajouts d'acide ou de base. Les phases organiques sont préparées par dissolution de l'extractant dans le diluant, dans les proportions choisies.

Les deux phases sont ensuite mises en contact, avec un rapport volume de phase aqueuse/volume de phase organique de 1 (0,6 mL des deux phases dans un flacon adapté). Les phases sont ensuite agitées à 1500 tours par minute avec un appareil TS-100 Thermoshaker de marque Biosan. Les phases sont agitées à température constante ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Le temps d'agitation est choisi afin de permettre d'atteindre l'équilibre dans chacun des cas de figures présentés. Il fait l'objet d'une étude préalable pour tous les systèmes d'extraction liquide-liquide étudiés. Après agitation, les deux phases sont séparées. La centrifugation à 9500 tours par minute pendant 4 minutes des deux phases (avec un appareil microstar 12 de la marque VWR) permet d'améliorer la séparation des phases. Un aliquote de la phase aqueuse est prélevé puis dilué dans la matrice adéquate avant d'être analysé par ICP-AES.

Le coefficient de distribution  $D$  est défini comme la concentration en cation en phase organique à l'équilibre sur la concentration en cation en phase aqueuse à l'équilibre. Il est calculé par différence de matière entre les phases aqueuses, avant et après extraction, à l'aide de l'équation suivante :

$$D = \frac{[M^{n+}]_{ini} - [M^{n+}]_{\acute{e}q}}{[M^{n+}]_{\acute{e}q}} \frac{V_{aq}}{V_{org}} \quad (28)$$

Où  $[M^{n+}]_{ini}$  est la concentration initiale en cation dans la phase aqueuse.  $[M^{n+}]_{\acute{e}q}$  est la concentration en cation dans la phase aqueuse, à l'équilibre.  $V_{aq}$  et  $V_{org}$  font référence au volume de phase aqueuse et au volume de phase organique, respectivement. Le rapport des volumes étant égal à 1 dans notre cas, l'expression du coefficient de distribution peut être simplifiée telle que :

$$D = \frac{[M^{n+}]_{ini} - [M^{n+}]_{\acute{e}q}}{[M^{n+}]_{\acute{e}q}} \quad (29)$$

L'efficacité d'extraction ( $E$ , %) peut être reliée au coefficient de distribution à l'aide de l'équation suivante :

$$E (\%) = \frac{[M^{n+}]_{ini} - [M^{n+}]_{\acute{e}q}}{[M^{n+}]_{ini}} = \frac{D}{1+D} \quad (30)$$

Le facteur de séparation (Fs) permet d'estimer la sélectivité pour un cation (1) par rapport à un deuxième cation (2) placé dans la même phase aqueuse. Le facteur de séparation s'exprime :

$$F_s = \frac{D_1}{D_2} \quad (31)$$

Où D1 est le coefficient de distribution du cation (1) et D2 le coefficient de distribution du cation (2), dans les mêmes conditions. Les coefficients de distribution, facteurs de séparation et efficacités d'extraction présentés sont le résultat d'un minimum de trois répétitions et l'incertitude associée est l'écart-type sur ces trois réplicats.

### 2.2.3. Transport au travers d'une membrane liquide supportée

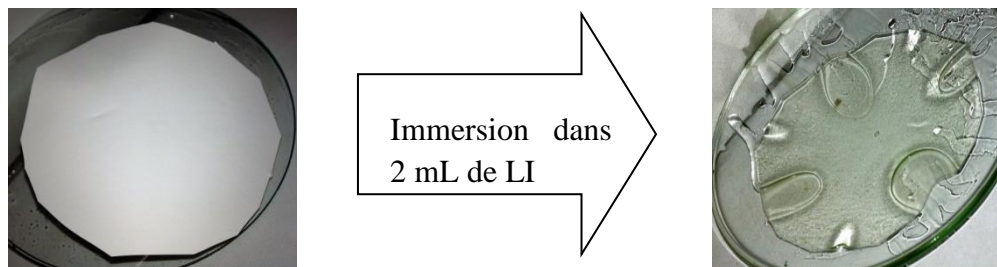
#### 2.2.3.1. Imprégnation des membranes

L'imprégnation des membranes peut être réalisée avec plusieurs méthodes que nous avons décrites dans la partie bibliographique. La méthode par immersion directe et celle par pression, qui sont les plus couramment utilisées, ont été testées au cours de cette étude.

La méthode par immersion directe consiste à immerger la membrane dans la solution organique que l'on veut imprégner au sein des pores du support. Lors de l'étude de l'imprégnation, les membranes de 2,5 cm de diamètre sont utilisées. Le volume de phase organique d'imprégnation est fixé à 2 mL. La membrane vierge (avant imprégnation) est pesée à l'aide d'une balance Mettler Toledo (modèle AG 245, précision de 0,002 mg). La masse de LI immobilisée au sein des pores est évaluée par pesée de la membrane liquide, après imprégnation. Avant chaque pesée, la membrane est laissée à sécher à la verticale dans une boîte de Pétri pendant au moins 10 heures. La prise de masse de la membrane est évaluée avec l'équation suivante :

$$\text{Prise de masse} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \quad (32)$$

Où  $m_1$  est la masse de la membrane liquide après imprégnation (g) et  $m_0$  la masse de la membrane vierge (g). La prise de masse est donc exprimée en gramme de phase organique par gramme de membrane. La qualité de l'imprégnation peut être vérifiée visuellement. Le support polymérique devient transparent lorsque la membrane liquide est imprégnée totalement. Ce changement est visible dans la photographie suivante où un support polymérique est présenté avant (gauche) et après imprégnation (droite).



**Figure 19.** Photographie d'une membrane avant (gauche) et après imprégnation (droite).

Les prises de masses présentées sont le résultat de trois répétitions au minimum, l'incertitude associée est l'écart-type sur trois répétitions.

La méthode par pression a été introduite par Hernández-Fernández et al. [163]. La membrane est placée dans une cellule d'ultrafiltration Amicon (fournie par Merck).

La membrane est submergée avec 2 mL de LI au sein de la cellule. Une surpression est ensuite appliquée (2 bars d'air comprimé) afin de faire rentrer le liquide ionique au sein des pores du support. La pression est maintenue jusqu'à ce qu'une couche de LI apparaisse à la surface de la membrane. L'opération est répétée trois fois, pour s'assurer d'un bon remplissage des pores.

### 2.2.3.2. Evaluation de la stabilité des membranes

Une fois imprégnées et séchées, les membranes sont placées entre les deux joints en Teflon. Le joint est inséré au sein du contacteur membranaire. Les deux réservoirs sont remplis avec des solutions aqueuses. Une fois l'agitation des phases aqueuses lancée, la membrane liquide est laissée en contact avec les phases aqueuses pour une heure. Cependant, une forte agitation des phases aqueuses favorise l'instabilité des membranes liquides (augmentation de la formation d'émulsions) [196]. Afin de s'affranchir de ce phénomène, une faible agitation des phases est assurée, à 50 tours par minute. Le diamètre des membranes utilisées pour les expériences de stabilité est de 2,5 cm, avec un diamètre nominal des pores de 0,45  $\mu\text{m}$ . Après une heure de contact, la membrane est retirée précautionneusement puis séchée à la verticale dans une boîte de pétri, pendant au moins 10 heures. La perte de masse des membranes ou taux de lixiviation est estimée avec l'équation suivante [197]:

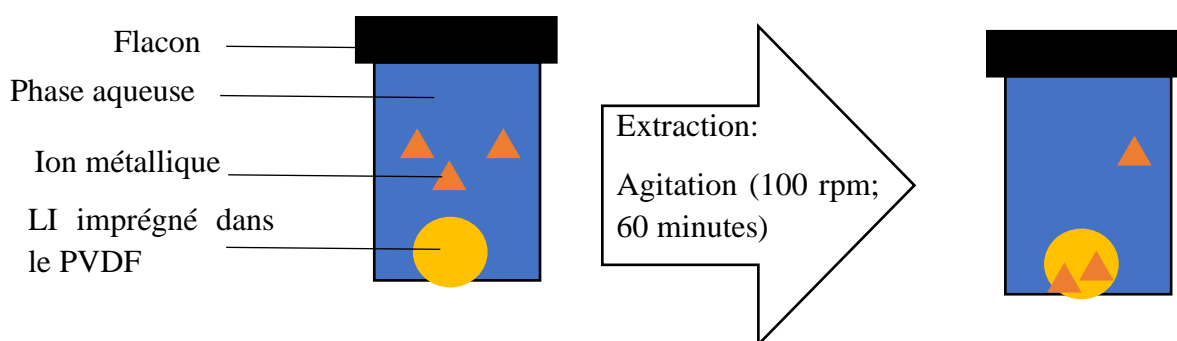
$$\text{Pertes massique (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \quad (33)$$

Où  $m_2$  (g) est la masse de la membrane après une heure de contact avec les deux solutions aqueuses,  $m_0$  et  $m_1$  étant la masse de la membrane vierge (g) et la masse de la membrane liquide après imprégnation, respectivement. L'évaluation des pertes massiques donne une indication sur la stabilité de la membrane liquide. Plus les pertes massiques sont élevées, plus la phase organique au sein des pores a tendance à être solubilisée. Une membrane liquide avec des pertes massiques élevées est donc instable.

Les taux de pertes massiques donnés sont le résultat de trois répétitions et l'incertitude associée est l'écart-type sur ces trois répétitions.

### 2.2.3.3. Extraction membranaire

Nous avons pu étudier la sorption de métaux avec une SLM, sur la base des travaux de Kagaya et al. ([198]), qui ont évalué la possibilité d'utiliser une membrane polymère d'inclusion pour la sorption du cobalt. Après imprégnation, la membrane liquide est plongée dans la solution aqueuse contenant les métaux. L'agitation de cette phase permet d'atteindre un équilibre. Les métaux sont sorbés dans la membrane liquide, tel qu'indiqué dans la figure suivante :



**Figure 20.** Schéma de l'extraction membranaire avec une SLM

L'efficacité d'extraction du cation ( $E$ , %) est déterminée à partir des concentrations en métaux dans la phase aqueuse avant ( $C_{avant}$ ) et après extraction ( $C_{après}$ ) d'après l'équation suivante :

$$E = \frac{C_{avant} - C_{après}}{C_{avant}} \times 100 \quad (34)$$

La variation de volume avant/après extraction a été vérifiée et peut être considérée comme négligeable. Cette procédure répond à plusieurs objectifs :

- Minimiser la quantité de solvant par rapport à l'extraction liquide-liquide, dans un procédé d'extraction non-continu
- Optimiser les paramètres d'extraction qui seront utiles pour l'utilisation de la membrane liquide en mode continu
- Mettre au point un procédé de micro-extraction qui sera utile pour des applications analytiques

## 2.2.4. Expériences de transport facilité

Lors des expériences de transport facilité, la membrane de type feuille plate est imprégnée selon le protocole défini plus haut avec une phase organique de composition choisie. Lors des expériences de transport, les membranes ont un diamètre de 5,5 cm, un diamètre nominal des pores de 0,45  $\mu\text{m}$  et une porosité de 75 %. Ces dimensions donnent une surface d'échange effective (surface disponible multipliée par la porosité) de 17,8  $\text{cm}^2$ . L'étude par extraction liquide-liquide a permis de définir la composition de la phase membrane liquide qui permettait de maximiser l'efficacité d'extraction. La composition de la phase d'alimentation et de la phase réceptrice est aussi choisie en fonction des résultats obtenus par extraction liquide-liquide. Les deux réservoirs sont remplis avec les solutions d'alimentation et de réception. L'agitation des phases est fixée à 50 tours par minute. Des prélèvements sont effectués à intervalles réguliers afin de doser les métaux. Le volume prélevé est négligeable devant le volume initial de phase aqueuse afin d'éviter les variations de volumes et de concentrations induites par les prélèvements. Le pH des solutions est lui aussi contrôlé régulièrement. Les expériences sont réalisées à température ambiante, à  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ . A la fin de chaque expérience de transport, la membrane est retirée du contacteur, séchée et pesée pour évaluer le taux de pertes membranaires.

### 2.2.4.1. Détermination du coefficient de perméation

Les concentrations en métaux au sein des phases aqueuses d'alimentation et de réception sont suivies au cours du temps. L'évolution de ces concentrations permet d'estimer le coefficient de perméation de chaque cation ( $P$ ,  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) sur une période de temps donnée grâce à l'équation suivante [119] :

$$\ln \frac{C_{a,t}}{C_{a,0}} = - \frac{A}{V} \times P \times t \quad (35)$$

Où  $C_{a,0}$  et  $C_{a,t}$  sont les concentrations en cation ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) dans la phase d'alimentation, initialement et au temps  $t$ , respectivement.  $A$  est la surface effective d'échange ( $\text{cm}^2$ ),  $t$  est le temps (s). Le volume de phase aqueuse ( $V$ ,  $\text{cm}^3$ ) est estimé comme étant constant (250  $\text{cm}^3$ ) puisque le volume initial de phase aqueuse n'évolue pas (les volumes prélevés sont faibles par rapport au volume initial de solution).

Le flux initial d'ions ( $J_0$ ,  $\text{mol}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$J_0 = P \times C_0 \quad (36)$$

Ainsi, le coefficient de perméation et le flux initial d'ions permettent de comparer l'efficacité du système avec les valeurs de la littérature même si les conditions sont différentes (surface membranaire, volume des phases aqueuses, concentrations initiales...). Les coefficients de perméation et les flux initiaux d'ions présentés par la suite sont le résultat d'un minimum de deux répétitions et leurs incertitudes sont inférieures à 10 %.



## Bibliographie des chapitres 1 et 2

- [1] P. Chellan, P.J. Sadler, The elements of life and medicines, *Phil. Trans. R. Soc. A.* 373 (2015) 20140182. <https://doi.org/10.1098/rsta.2014.0182>.
- [2] J. Światowska, P. Barboux, Lithium Battery Technologies, in: *Lithium Process Chemistry*, Elsevier, 2015: pp. 125–166. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801417-2.00004-9>.
- [3] M. Armand, J.-M. Tarascon, Building better batteries, *Nature.* 451 (2008) 652.
- [4] B. Scrosati, J. Garche, Lithium batteries: Status, prospects and future, *Journal of Power Sources.* 195 (2010) 2419–2430. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>.
- [5] L. Gaines, The future of automotive lithium-ion battery recycling: Charting a sustainable course, *Sustainable Materials and Technologies.* 1–2 (2014) 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2014.10.001>.
- [6] P. Poizot, F. Dolhem, S. Gaubicher, S. Renault, Perspectives in Lithium Batteries, in: *Lithium Process Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2015: pp. 191–233.
- [7] A.K. Padhi, Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188. <https://doi.org/10.1149/1.1837571>.
- [8] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 1$ ): A new cathode material for batteries of high energy density, *Materials Research Bulletin.* 15 (1980) 783–789. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90012-4).
- [9] M.M. Thackeray, W.I.F. David, J.B. Goodenough, Structural characterization of the lithiated iron oxides  $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 < x < 2$ ), *Materials Research Bulletin.* 17 (1982) 785–793. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(82\)90029-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(82)90029-0).
- [10] J.P. Peres, C. Delmas, A. Rougier, M. Broussely, F. Pertion, P. Biensan, P. Willmann, The relationship between the composition of lithium nickel oxide and the loss of reversibility during the first cycle, *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 57 (1996) 1057–1060. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(95\)00395-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00395-9).
- [11] J. Dahn, E. Fuller, M. Obrovac, U. Vonsacken, Thermal stability of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  and  $\lambda\text{-MnO}_2$  and consequences for the safety of Li-ion cells, *Solid State Ionics.* 69 (1994) 265–270. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90415-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90415-4).
- [12] C. Delmas, M. Ménétrier, L. Croguennec, I. Saadoune, A. Rougier, C. Pouillier, G. Prado, M. Grüne, L. Fournès, An overview of the  $\text{Li}(\text{Ni},\text{M})\text{O}_2$  systems: syntheses, structures and properties, *Electrochimica Acta.* 45 (1999) 243–253. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00208-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00208-X).
- [13] T. Ohzuku, Y. Makimura, Layered Lithium Insertion Material of  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ : A Possible Alternative to  $\text{LiCoO}_2$  for Advanced Lithium-Ion Batteries, *Chem. Lett.* 30 (2001) 744–745. <https://doi.org/10.1246/cl.2001.744>.
- [14] A. Chagnes, J. Światowska, eds., *Lithium process chemistry: resources, extraction, batteries, and recycling*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2015.
- [15] B. Swain, Recovery and recycling of lithium: A review, *Separation and Purification Technology.* 172 (2017) 388–403. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.031>.
- [16] T. Tran, V.T. Luong, Lithium Production Processes, in: *Lithium Process Chemistry*, Elsevier, 2015: pp. 81–124. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801417-2.00003-7>.

- [17] G. Martin, L. Rentsch, M. Höck, M. Bertau, Lithium market research – global supply, future demand and price development, *Energy Storage Materials*. 6 (2017) 171–179. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.11.004>.
- [18] J. Schaller, T. Headley, S. Prigent, R. Breuer, Potential mining of lithium, beryllium and strontium from oilfield wastewater after enrichment in constructed wetlands and ponds, *Science of The Total Environment*. 493 (2014) 910–913. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.097>.
- [19] P.W. Gruber, P.A. Medina, G.A. Keoleian, S.E. Kesler, M.P. Everson, T.J. Wallington, Global Lithium Availability: A Constraint for Electric Vehicles?, *Journal of Industrial Ecology*. 15 (2011) 760–775. <https://doi.org/10.1111/j.1530-9290.2011.00359.x>.
- [20] P. Christmann, E. Gloaguen, J.-F. Labbé, J. Melleton, P. Piantone, Global Lithium Resources and Sustainability Issues, in: *Lithium Process Chemistry*, Elsevier, 2015: pp. 1–40. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801417-2.00001-3>.
- [21] M. Petranikova, Circular economy of Li-ion batteries recycling, (2017).
- [22] S.H. Park, J.H. Kim, S.J. Moon, J.T. Jung, H.H. Wang, A. Ali, C.A. Quist-Jensen, F. Macedonio, E. Drioli, Y.M. Lee, Lithium recovery from artificial brine using energy-efficient membrane distillation and nanofiltration, *Journal of Membrane Science*. 598 (2020) 117683. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117683>.
- [23] S. Roobavannan, S. Vigneswaran, G. Naidu, Enhancing the performance of membrane distillation and ion-exchange manganese oxide for recovery of water and lithium from seawater, *Chemical Engineering Journal*. 396 (2020) 125386. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125386>.
- [24] Y. Yang, S. Lei, S. Song, W. Sun, L. Wang, Stepwise recycling of valuable metals from Ni-rich cathode material of spent lithium-ion batteries, *Waste Management*. 102 (2020) 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.09.044>.
- [25] S. Sun, X. Yu, M. Li, J. Duo, Y. Guo, T. Deng, Green recovery of lithium from geothermal water based on a novel lithium iron phosphate electrochemical technique, *Journal of Cleaner Production*. 247 (2020) 119178. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119178>.
- [26] J. Lee, E. Chung, Lithium recovery by solvent extraction from simulated shale gas produced water – Impact of organic compounds, *Applied Geochemistry*. 116 (2020) 104571. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104571>.
- [27] T. Graedel, J. Allwood, J.-P. Birat, B. Reck, S. Sibley, G. Sonnemenn, Recycling rates of metals-report of the working group on the global metal flows to the UNEP international resource panel., (2011). <http://www.resourcepanel.org/reports/recycling-rates-metals> (accessed September 10, 2017).
- [28] T. Tran, V. Luong, Lithium production process, in: *Lithium Process Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2015: pp. 81–124.
- [29] W. Lv, Z. Wang, H. Cao, Y. Sun, Y. Zhang, Z. Sun, A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 6 (2018) 1504–1521. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03811>.
- [30] N. Vieceli, C.A. Nogueira, C. Guimarães, M.F.C. Pereira, F.O. Durão, F. Margarido, Hydrometallurgical recycling of lithium-ion batteries by reductive leaching with sodium metabisulphite, *Waste Management*. 71 (2018) 350–361. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.032>.

- [31] T. Zhang, Y. He, F. Wang, L. Ge, X. Zhu, H. Li, Chemical and process mineralogical characterizations of spent lithium-ion batteries: An approach by multi-analytical techniques, *Waste Management*. 34 (2014) 1051–1058. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.01.002>.
- [32] M. Joulié, R. Laucournet, E. Billy, Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 247 (2014) 551–555. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.128>.
- [33] M.J. Lain, Recycling of lithium ion cells and batteries, *Journal of Power Sources*. 97–98 (2001) 736–738. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00600-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00600-0).
- [34] A.C. Sonoc, J. Jeswiet, N. Murayama, J. Shibata, A study of the application of Donnan dialysis to the recycling of lithium ion batteries, *Hydrometallurgy*. 175 (2018) 133–143. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.10.004>.
- [35] Y. Pranolo, W. Zhang, C.Y. Cheng, Recovery of metals from spent lithium-ion battery leach solutions with a mixed solvent extractant system, *Hydrometallurgy*. 102 (2010) 37–42. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.01.007>.
- [36] G. Dorella, M.B. Mansur, A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues, *Journal of Power Sources*. 170 (2007) 210–215. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.025>.
- [37] C. Ekberg, M. Petranikova, Lithium Batteries Recycling, in: *Lithium Process Chemistry*, Elsevier, 2015: pp. 233–267. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801417-2.00007-4>.
- [38] J. Nan, D. Han, X. Zuo, Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction, *Journal of Power Sources*. 152 (2005) 278–284. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.134>.
- [39] J. Kang, G. Senanayake, J. Sohn, S.M. Shin, Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272, *Hydrometallurgy*. 100 (2010) 168–171. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.10.010>.
- [40] G. Granata, E. Moscardini, F. Pagnanelli, F. Trabucco, L. Toro, Product recovery from Li-ion battery wastes coming from an industrial pre-treatment plant: Lab scale tests and process simulations, *Journal of Power Sources*. 206 (2012) 393–401. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.115>.
- [41] J. Kang, J. Sohn, H. Chang, G. Senanayake, S.M. Shin, Preparation of cobalt oxide from concentrated cathode material of spent lithium ion batteries by hydrometallurgical method, *Advanced Powder Technology*. 21 (2010) 175–179. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2009.10.015>.
- [42] A.M. Wilson, P.J. Bailey, P.A. Tasker, J.R. Turkington, R.A. Grant, J.B. Love, Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 123–134. <https://doi.org/10.1039/C3CS60275C>.
- [43] K. Omelchuk, P. Szczepański, A. Shrotre, M. Haddad, A. Chagnes, Effects of structural changes of new organophosphorus cationic exchangers on a solvent extraction of cobalt, nickel and manganese from acidic chloride media, *RSC Adv.* 7 (2017) 5660–5668. <https://doi.org/10.1039/C6RA21695A>.
- [44] J. Wang, J. Fu, F. Yu, W. Xu, H. Wang, An efficient extractant (2-ethylhexyl)(2,4,4'-trimethylpentyl)phosphinic acid (USTB-1) for cobalt and nickel separation from sulfate solutions, *Separation and Purification Technology*. 248 (2020) 117060. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117060>.
- [45] J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin, *Solvent extraction principles and practice, revised and expanded*, 2004.

- [46] R.G. Pearson, Hard and Soft Acids and Bases, *Journal of the American Chemical Society*. 85 (1963) 3533–3539. <https://doi.org/10.1021/ja00905a001>.
- [47] R.G. Pearson, Hard and soft acids and bases, HSAB, part II: Underlying theories, *Journal of Chemical Education*. 45 (1968) 643. <https://doi.org/10.1021/ed045p643>.
- [48] B.P. Fabricand, S.S. Goldberg, R. Leifer, S.G. Ungar, Proton relaxation times in alkali halide solutions, *Molecular Physics*. 7 (1964) 425–432. <https://doi.org/10.1080/00268976300101201>.
- [49] U. Olsher, M.G. Hankins, Y.D. Kim, R.A. Bartsch, Anion effect on selectivity in crown ether extraction of alkali metal cations, *Journal of the American Chemical Society*. 115 (1993) 3370–3371. <https://doi.org/10.1021/ja00061a062>.
- [50] J.M. Mahoney, A.M. Beatty, B.D. Smith, Selective Solid–Liquid Extraction of Lithium Halide Salts Using a Ditopic Macrobicyclic Receptor, *Inorganic Chemistry*. 43 (2004) 7617–7621. <https://doi.org/10.1021/ic049066b>.
- [51] Y. Katayama, K. Nita, M. Ueda, H. Nakamura, M. Takagi, K. Ueno, Synthesis of chromogenic crown ethers and liquid-liquid extraction of alkali metal ions, *Analytica Chimica Acta*. 173 (1985) 193–209. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)84957-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)84957-0).
- [52] O. Lukin, M.O. Vysotsky, V.I. Kalchenko, *O*-Phosphorylated calix[4]arenes as Li<sup>+</sup>-selective-receptors, *Journal of Physical Organic Chemistry*. 14 (2001) 468–473. <https://doi.org/10.1002/poc.382>.
- [53] R.E.C. Torrejos, G.M. Nisola, H.S. Song, J.W. Han, C.P. Lawagon, J.G. Seo, S. Koo, H. Kim, W.-J. Chung, Liquid-liquid extraction of lithium using lipophilic dibenzo-14-crown-4 ether carboxylic acid in hydrophobic room temperature ionic liquid, *Hydrometallurgy*. 164 (2016) 362–371. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.05.010>.
- [54] S. Tsuchiya, Y. Nakatani, R. Ibrahim, S. Ogawa, Highly efficient separation of lithium chloride from seawater, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 4936–4937.
- [55] J.M. Mahoney, G.U. Nawaratna, A.M. Beatty, P.J. Duggan, B.D. Smith, Transport of Alkali Halides through a Liquid Organic Membrane Containing a Ditopic Salt-Binding Receptor, *Inorganic Chemistry*. 43 (2004) 5902–5907. <https://doi.org/10.1021/ic0494859>.
- [56] W. Xiang, S. Liang, Z. Zhou, W. Qin, W. Fei, Lithium recovery from salt lake brine by counter-current extraction using tributyl phosphate/FeCl<sub>3</sub> in methyl isobutyl ketone, *Hydrometallurgy*. 171 (2017) 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.04.007>.
- [57] E. Caley, H. Axilrod, Separation of Lithium from Potassium and Sodium by Treatment of Chlorides with Higher Aliphatic Alcohols, *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*. 14 (1942) 242–244. <https://doi.org/10.1021/i560103a018>.
- [58] L. Zhang, L. Li, D. Shi, J. Li, X. Peng, F. Nie, Selective extraction of lithium from alkaline brine using HBTA-TOPO synergistic extraction system, *Separation and Purification Technology*. 188 (2017) 167–173. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.028>.
- [59] C. Shi, Y. Jing, J. Xiao, X. Wang, Y. Yao, Y. Jia, Solvent extraction of lithium from aqueous solution using non-fluorinated functionalized ionic liquids as extraction agents, *Separation and Purification Technology*. 172 (2017) 473–479. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.034>.
- [60] V.I. Kuz'min, N.V. Gudkova, Extraction of Lithium Using TBP and the Noncoordinating Cation Exchanger Tetrphenylborate: Principles of Selectivity from Sodium and Higher-Valent Cations, *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 33 (2015) 183–195. <https://doi.org/10.1080/07366299.2014.977047>.

- [61] Z. Zhou, W. Qin, Y. Liu, W. Fei, Extraction Equilibria of Lithium with Tributyl Phosphate in Kerosene and  $\text{FeCl}_3$ , *Journal of Chemical & Engineering Data*. 57 (2012) 82–86. <https://doi.org/10.1021/je200803h>.
- [62] S. Majumdar, Liquid-liquid extraction of iron(III) with tributylphosphate Separation from mixtures, *Talanta*. 7 (1960) 1–6. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(60\)80002-1](https://doi.org/10.1016/0039-9140(60)80002-1).
- [63] Z. Zhou, S. Liang, W. Qin, W. Fei, Extraction Equilibria of Lithium with Tributyl Phosphate, Diisobutyl Ketone, Acetophenone, Methyl Isobutyl Ketone, and 2-Heptanone in Kerosene and  $\text{FeCl}_3$ , *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 52 (2013) 7912–7917. <https://doi.org/10.1021/ie303496w>.
- [64] J. Song, X.-M. Li, Y. Zhang, Y. Yin, B. Zhao, C. Li, D. Kong, T. He, Hydrophilic nanoporous ion-exchange membranes as a stabilizing barrier for liquid–liquid membrane extraction of lithium ions, *Journal of Membrane Science*. 471 (2014) 372–380. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.08.010>.
- [65] G.G. Gabra, A.E. Torma, Lithium chloride extraction by n-butanol, *Hydrometallurgy*. 3 (1978) 23–33. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(78\)90004-X](https://doi.org/10.1016/0304-386X(78)90004-X).
- [66] H. Bukowsky, E. Uhlemann, Selective Extraction of Lithium Chloride from Brines, *Separation Science and Technology*. 28 (1993) 1357–1360. <https://doi.org/10.1080/01496399308018042>.
- [67] K. Young-San, I. Gyo, C. Jong-Moon, Chemical Equilibrium and Synergism for Solvent Extraction of Trace Lithium with Thenoyltrifluoroacetone in the Presence of Trioctylphosphine Oxide, *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 24 (2003) 1495–1500. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2003.24.10.1495>.
- [68] L. Zhang, D. Shi, L. Li, X. Peng, F. Song, H. Rui, Solvent extraction of lithium from ammoniacal solution using thenoyltrifluoroacetone and neutral ligands, *Journal of Molecular Liquids*. 274 (2019) 746–751. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.041>.
- [69] E.E. Çelebi, M.S. Öncel, M. Kobya, M. Bayramoğlu, Extraction of lithium from wastewaters using a synergistic solvent extraction system consisting of Mextral EOL and Cyanex 923, *Hydrometallurgy*. 185 (2019) 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.01.016>.
- [70] D. Gao, Y. Guo, X. Yu, S. Wang, T. Deng, Extracting Lithium from the High Concentration Ratio of Magnesium and Lithium Brine Using Imidazolium-Based Ionic Liquids with Varying Alkyl Chain Lengths, *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 49 (2016) 104–110. <https://doi.org/10.1252/jcej.15we046>.
- [71] C. Shi, Y. Jia, S. Xie, F. Qiu, Y. Jing, Extraction of Lithium Ion Using Ionic Liquids Dissolved in Tributyl Phosphate, *International Proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering*. 90 (2015) 76–81.
- [72] C. Shi, Y. Jing, Y. Jia, Solvent extraction of lithium ions by tri-n-butyl phosphate using a room temperature ionic liquid, *Journal of Molecular Liquids*. 215 (2016) 640–646. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.025>.
- [73] V.I. Kuzmin, V.L. Pashkov, V.N. Kuzmina, N.V. Gudkova, D.V. Kuzmin, S.N. Rasputin, Estimating the Potentialities for Extracting Salts from Calcium Chloride Pickles of the Krasnoyarsk Territory, *Chem. Sus. Dev*. 18 (2010) 273–281.
- [74] V.I. Kuz'min, N.V. Gudkova, Effect of solvation by neutral extractants on the separation of metal cations of different charges during cation-exchange extraction, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 42 (2008) 703–707. <https://doi.org/10.1134/S0040579508050382>.

- [75] H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate. Highly Lipophilic Stable Anionic Agent for Solvent-extraction of Cations, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 57 (1984) 2600–2604. <https://doi.org/10.1246/bcsj.57.2600>.
- [76] H. Suzuki, H. Naganawa, S. Tachimori, Role of hydrophobic counteranions in the ion pair extraction of lanthanides(III) with an electrically neutral extractant, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 726–733. <https://doi.org/10.1039/B209401K>.
- [77] P. Walden, Ueber die Molekulargrosse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzener Salze (Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts), *Bull. Acad. Imper. Sci. St Petersburg*. 8 (1914) 405–422.
- [78] K.R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids, *Pure and Applied Chemistry*. 72 (2000) 2275–2287. <https://doi.org/10.1351/pac200072122275>.
- [79] S.V. Dzyuba, R.A. Bartsch, Influence of Structural Variations in 1-Alkyl(aralkyl)-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphates and Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides on Physical Properties of the Ionic Liquids, *ChemPhysChem*. 3 (2002) 161–166. [https://doi.org/10.1002/1439-7641\(20020215\)3:2<161::AID-CPHC161>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1439-7641(20020215)3:2<161::AID-CPHC161>3.0.CO;2-3).
- [80] J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, *Green Chemistry*. 3 (2001) 156–164. <https://doi.org/10.1039/b103275p>.
- [81] G. Law, P.R. Watson, Surface Tension Measurements of *N*-Alkylimidazolium Ionic Liquids, *Langmuir*. 17 (2001) 6138–6141. <https://doi.org/10.1021/la010629v>.
- [82] A.E. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, S.T. Griffin, R.D. Rogers, Traditional Extractants in Nontraditional Solvents: Groups 1 and 2 Extraction by Crown Ethers in Room-Temperature Ionic Liquids †, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 39 (2000) 3596–3604. <https://doi.org/10.1021/ie000426m>.
- [83] F. Hofmeister, Zur Lehre von der Wirkung der Salze: Zweite Mittheilung, *Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie*. 24 (1888) 247–260. <https://doi.org/10.1007/BF01918191>.
- [84] M.G. Freire, P.J. Carvalho, A.M.S. Silva, L.M.N.B.F. Santos, L.P.N. Rebelo, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, Ion Specific Effects on the Mutual Solubilities of Water and Hydrophobic Ionic Liquids, *The Journal of Physical Chemistry B*. 113 (2009) 202–211. <https://doi.org/10.1021/jp8080035>.
- [85] D. Dupont, D. Depuydt, K. Binnemans, Overview of the Effect of Salts on Biphasic Ionic Liquid/Water Solvent Extraction Systems: Anion Exchange, Mutual Solubility, and Thermomorphic Properties, *The Journal of Physical Chemistry B*. 119 (2015) 6747–6757. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02980>.
- [86] S. Shahriari, C.M.S.S. Neves, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, Role of the Hofmeister Series in the Formation of Ionic-Liquid-Based Aqueous Biphasic Systems, *The Journal of Physical Chemistry B*. 116 (2012) 7252–7258. <https://doi.org/10.1021/jp300874u>.
- [87] R. Zangi, M. Hagen, B.J. Berne, Effect of Ions on the Hydrophobic Interaction between Two Plates, *Journal of the American Chemical Society*. 129 (2007) 4678–4686. <https://doi.org/10.1021/ja068305m>.

- [88] I. Billard, A. Ouadi, C. Gaillard, Liquid–liquid extraction of actinides, lanthanides, and fission products by use of ionic liquids: from discovery to understanding, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 400 (2011) 1555–1566. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-4478-x>.
- [89] N. Schaeffer, H. Passos, I. Billard, N. Papaiconomou, J.A.P. Coutinho, Recovery of metals from waste electrical and electronic equipment (WEEE) using unconventional solvents based on ionic liquids, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 48 (2018) 859–922. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1477417>.
- [90] M.L. Dietz, Ionic Liquids as Extraction Solvents: Where do We Stand?, *Separation Science and Technology*. 41 (2006) 2047–2063. <https://doi.org/10.1080/01496390600743144>.
- [91] K. Nakashima, F. Kubota, T. Maruyama, M. Goto, Ionic Liquids as a Novel Solvent for Lanthanide Extraction, *Anal. Sci.* 19 (2003) 1097–1098. <https://doi.org/10.2116/analsci.19.1097>.
- [92] E.E. Tereshatov, M. Boltoeva, V. Mazan, C. Baley, C.M. Folden, Hydrophobic polymerized ionic liquids for trace metal solid phase extraction: thallium transfer from hydrochloric acid media, *New J. Chem.* 43 (2019) 8958–8969. <https://doi.org/10.1039/C9NJ00689C>.
- [93] Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Selective Recovery of Dysprosium and Neodymium Ions by a Supported Liquid Membrane Based on Ionic Liquids, *SERDJ*. 18 (2011) 193–198. <https://doi.org/10.15261/serdj.18.193>.
- [94] K. Shimojo, K. Kurahashi, H. Naganawa, Extraction behavior of lanthanides using a diglycolamide derivative TODGA in ionic liquids, *Dalton Trans.* (2008) 5083. <https://doi.org/10.1039/b810277p>.
- [95] D. Gao, Y. Guo, X. Yu, S. Wang, T. Deng, Extracting Lithium from the High Concentration Ratio of Magnesium and Lithium Brine Using Imidazolium-Based Ionic Liquids with Varying Alkyl Chain Lengths, *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 49 (2016) 104–110. <https://doi.org/10.1252/jcej.15we046>.
- [96] A. Rout, R. Kumerasan, K.A. Venkatesan, M.P. Antony, Separation of Am(III) from nitric acid medium by phosphonium ionic liquid–hydroxyacetamide mixture, *J Radioanal Nucl Chem.* 313 (2017) 505–513. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5340-9>.
- [97] S.J. Yoon, J.G. Lee, H. Tajima, A. Yamasaki, F. Kiyono, T. Nakazato, H. Tao, Extraction of lanthanide ions from aqueous solution by bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid with room-temperature ionic liquids, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 16 (2010) 350–354. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2009.09.063>.
- [98] A.N. Turanov, V.K. Karandashev, V.E. Baulin, Extraction of Alkaline Earth Metal Ions with TODGA in the Presence of Ionic Liquids, *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 28 (2010) 367–387. <https://doi.org/10.1080/07366291003684238>.
- [99] A.N. Turanov, V.K. Karandashev, V.A. Khvostikov, Synergistic Extraction of Lanthanides (III) with Mixtures of TODGA and Hydrophobic Ionic Liquid into Molecular Diluent, *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 35 (2017) 461–479. <https://doi.org/10.1080/07366299.2017.1355170>.
- [100] A.N. Turanov, V.K. Karandashev, V.E. Baulin, Effect of Anions on the Extraction of Lanthanides (III) by N,N'-Dimethyl-N,N'-Diphenyl-3-Oxapentanediamide, *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 26 (2008) 77–99. <https://doi.org/10.1080/07366290801904871>.
- [101] S. Wellens, B. Thijs, K. Binnemans, An environmentally friendlier approach to hydrometallurgy: highly selective separation of cobalt from nickel by solvent extraction with undiluted phosphonium ionic liquids, *Green Chem.* 14 (2012) 1657. <https://doi.org/10.1039/c2gc35246j>.

- [102] T. Vander Hoogerstraete, S. Wellens, K. Verachtert, K. Binnemans, Removal of transition metals from rare earths by solvent extraction with an undiluted phosphonium ionic liquid: separations relevant to rare-earth magnet recycling, *Green Chem.* 15 (2013) 919. <https://doi.org/10.1039/c3gc40198g>.
- [103] B. Onghena, S. Valgaeren, T. Vander Hoogerstraete, K. Binnemans, Cobalt( II )/nickel( II ) separation from sulfate media by solvent extraction with an undiluted quaternary phosphonium ionic liquid, *RSC Adv.* 7 (2017) 35992–35999. <https://doi.org/10.1039/C7RA04753C>.
- [104] S. Riaño, M. Petranikova, B. Onghena, T. Vander Hoogerstraete, D. Banerjee, M.R.StJ. Foreman, C. Ekberg, K. Binnemans, Separation of rare earths and other valuable metals from deep-eutectic solvents: a new alternative for the recycling of used NdFeB magnets, *RSC Adv.* 7 (2017) 32100–32113. <https://doi.org/10.1039/C7RA06540J>.
- [105] C. Shi, Y. Jing, J. Xiao, X. Wang, Y. Yao, Y. Jia, Solvent extraction of lithium from aqueous solution using non-fluorinated functionalized ionic liquids as extraction agents, *Separation and Purification Technology.* 172 (2017) 473–479. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.034>.
- [106] C. Shi, H. Li, B. Liu, Y. Qin, G. Song, Solvent extraction of lithium from aqueous solution using an ammonium ionic liquid, *Journal of Molecular Liquids.* 304 (2020) 112756. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112756>.
- [107] A. Fortuny, M.T. Coll, A.M. Sastre, Use of methyltrioctyl/decylammonium bis 2,4,4-(trimethylpentyl)phosphinate ionic liquid (ALiCY IL) on the boron extraction in chloride media, *Separation and Purification Technology.* 97 (2012) 137–141. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.02.037>.
- [108] M.T. Coll, A. Fortuny, A.M. Sastre, Boron reduction by supported liquid membranes using ALiCY and ALiDEC ionic liquids as carriers, *Chemical Engineering Research and Design.* 92 (2014) 758–763. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.11.010>.
- [109] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah, Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures Electronic supplementary information (ESI) available: spectroscopic data. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b2/b210714g/>, *Chemical Communications.* (2003) 70–71. <https://doi.org/10.1039/b210714g>.
- [110] M. Francisco, A. van den Bruinhorst, M.C. Kroon, Low-Transition-Temperature Mixtures (LTTMs): A New Generation of Designer Solvents, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 3074–3085. <https://doi.org/10.1002/anie.201207548>.
- [111] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, K.J. McKenzie, S.U. Obi, Solubility of Metal Oxides in Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride, *Journal of Chemical & Engineering Data.* 51 (2006) 1280–1282. <https://doi.org/10.1021/je060038c>.
- [112] E.E. Tereshatov, M.Yu. Boltoeva, C.M. Folden, First evidence of metal transfer into hydrophobic deep eutectic and low-transition-temperature mixtures: indium extraction from hydrochloric and oxalic acids, *Green Chem.* 18 (2016) 4616–4622. <https://doi.org/10.1039/C5GC03080C>.
- [113] D.J.G.P. van Osch, D. Parmentier, C.H.J.T. Dietz, A. van den Bruinhorst, R. Tuinier, M.C. Kroon, Removal of alkali and transition metal ions from water with hydrophobic deep eutectic solvents, *Chemical Communications.* 52 (2016) 11987–11990. <https://doi.org/10.1039/C6CC06105B>.
- [114] C.H.J.T. Dietz, M.C. Kroon, M. Di Stefano, M. van Sint Annaland, F. Gallucci, Selective separation of furfural and hydroxymethylfurfural from an aqueous solution using a supported hydrophobic deep eutectic solvent liquid membrane, *Faraday Discussions.* 206 (2018) 77–92. <https://doi.org/10.1039/C7FD00152E>.



- [115] C.J. Clarke, L. Bui-Le, P.J. Corbett, J.P. Hallett, Implications for Heavy Metal Extractions from Hyper Saline Brines with [NTf<sub>2</sub>] Ionic Liquids: Performance, Solubility, and Cost, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2020) acs.iecr.9b04722. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04722>.
- [116] N.N. Li, Permeation through liquid surfactant membranes, *AIChE J.* 17 (1971) 459–463. <https://doi.org/10.1002/aic.690170239>.
- [117] T. Marino, A. Figoli, Arsenic Removal by Liquid Membranes, *Membranes.* 5 (2015) 150–167. <https://doi.org/10.3390/membranes5020150>.
- [118] M.A. Malik, M.A. Hashim, F. Nabi, Ionic liquids in supported liquid membrane technology, *Chemical Engineering Journal.* 171 (2011) 242–254. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.041>.
- [119] P.R. Danesi, Separation of Metal Species by Supported Liquid Membranes, *Separation Science and Technology.* 19 (1984) 857–894. <https://doi.org/10.1080/01496398408068598>.
- [120] J.F. Dozol, J. Casas, A. Sastre, Stability of flat sheet supported liquid membranes in the transport of radionuclides from reprocessing concentrate solutions, *Journal of Membrane Science.* 82 (1993) 237–246. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)85188-3](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85188-3).
- [121] H. Takeuchi, K. Takahashi, W. Goto, Some observations on the stability of supported liquid membranes, *Journal of Membrane Science.* 34 (1987) 19–31. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80018-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80018-6).
- [122] P.R. Danesi, L. Reichley-Yinger, P.G. Rickert, Lifetime of supported liquid membranes: the influence of interfacial properties, chemical composition and water transport on the long-term stability of the membranes, *Journal of Membrane Science.* 31 (1987) 117–145. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)82223-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)82223-1).
- [123] A.J.B. Kemperman, D. Bargeman, Th. Van Den Boomgaard, H. Strathmann, Stability of Supported Liquid Membranes: State of the Art, *Separation Science and Technology.* 31 (1996) 2733–2762. <https://doi.org/10.1080/01496399608000824>.
- [124] J. Song, T. Huang, H. Qiu, X. Niu, X.-M. Li, Y. Xie, T. He, A critical review on membrane extraction with improved stability: Potential application for recycling metals from city mine, *Desalination.* 440 (2018) 18–38. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.01.007>.
- [125] A.J.B. Kemperman, B. Damink, Th.V.D. Boomgaard, H. Strathmann, Stabilization of supported liquid membranes by gelation with PVC, *Journal of Applied Polymer Science.* 65 (1997) 1205–1216. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970808\)65:6<1205::AID-APP16>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970808)65:6<1205::AID-APP16>3.0.CO;2-S).
- [126] A.M. Neplenbroek, D. Bargeman, C.A. Smolders, Supported liquid membranes: stabilization by gelation, *Journal of Membrane Science.* 67 (1992) 149–165. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)80022-C](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)80022-C).
- [127] T. Huang, J. Song, S. He, T. Li, X.-M. Li, T. He, Enabling sustainable green close-loop membrane lithium extraction by acid and solvent resistant poly (ether ether ketone) membrane, *Journal of Membrane Science.* 589 (2019) 117273. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117273>.
- [128] L. Xing, J. Song, Z. Li, J. Liu, T. Huang, P. Dou, Y. Chen, X.-M. Li, T. He, Solvent stable nanoporous poly (ethylene-co-vinyl alcohol) barrier membranes for liquid-liquid extraction of lithium from a salt lake brine, *Journal of Membrane Science.* 520 (2016) 596–606. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.08.027>.
- [129] A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, F. Tomás-Alonso, J.M. Palacios, D. Gómez, M. Rubio, G. Villora, A SEM–EDX study of highly stable supported liquid membranes based on

- ionic liquids, *Journal of Membrane Science*. 300 (2007) 88–94. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.05.010>.
- [130] S. Wickramanayake, D. Hopkinson, C. Myers, L. Hong, J. Feng, Y. Seol, D. Plasynski, M. Zeh, D. Luebke, Mechanically robust hollow fiber supported ionic liquid membranes for CO<sub>2</sub> separation applications, *Journal of Membrane Science*. 470 (2014) 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.07.015>.
- [131] M. Matsumoto, N. Oku, K. Kondo, Permeation of Saccharides through Supported Ionic Liquid Membranes Containing Calixarenes as Carriers, *SERDJ*. 20 (2013) 219–224. <https://doi.org/10.15261/serdj.20.219>.
- [132] L.C. Branco, J.G. Crespo, C.A.M. Afonso, Highly Selective Transport of Organic Compounds by Using Supported Liquid Membranes Based on Ionic Liquids, *Angewandte Chemie International Edition*. 41 (2002) 2771–2773. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020802\)41:15<2771::AID-ANIE2771>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020802)41:15<2771::AID-ANIE2771>3.0.CO;2-U).
- [133] Z. Kolarik, Ionic Liquids: How Far Do they Extend the Potential of Solvent Extraction of f-Elements?, *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 31 (2013) 24–60. <https://doi.org/10.1080/07366299.2012.700589>.
- [134] J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, *Green Chem*. 3 (2001) 156–164. <https://doi.org/10.1039/b103275p>.
- [135] M.P. Singh, S.K. Mandal, Y.L. Verma, A.K. Gupta, R.K. Singh, S. Chandra, Viscoelastic, Surface, and Volumetric Properties of Ionic Liquids [BMIM][O<sub>2</sub>CSO<sub>4</sub>], [BMIM][PF<sub>6</sub>], and [EMIM][MeSO<sub>3</sub>], *J. Chem. Eng. Data*. 59 (2014) 2349–2359. <https://doi.org/10.1021/je5000617>.
- [136] M.G. Freire, L.M.N.B.F. Santos, A.M. Fernandes, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, An overview of the mutual solubilities of water–imidazolium-based ionic liquids systems, *Fluid Phase Equilibria*. 261 (2007) 449–454. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.07.033>.
- [137] M. Tariq, M.G. Freire, B. Saramago, J.A.P. Coutinho, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, Surface tension of ionic liquids and ionic liquid solutions, *Chem. Soc. Rev*. 41 (2012) 829–868. <https://doi.org/10.1039/C1CS15146K>.
- [138] M. Tariq, P.J. Carvalho, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, Viscosity of (C<sub>2</sub>–C<sub>14</sub>) 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids in an extended temperature range, *Fluid Phase Equilibria*. 301 (2011) 22–32. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.10.018>.
- [139] J. Abulhassani, J.L. Manzoori, M. Amjadi, Hollow fiber based-liquid phase microextraction using ionic liquid solvent for preconcentration of lead and nickel from environmental and biological samples prior to determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Journal of Hazardous Materials*. 176 (2010) 481–486. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.054>.
- [140] Y. Wang, Y. Liu, J. Han, L. Wang, T. Chen, L. Ni, Selective extraction and preconcentration of trace lead(II) in medicinal plant-based ionic liquid hollow fiber liquid phase microextraction system using dicyclohexyl-18-crown-6 as membrane carrier, *Anal. Methods*. 7 (2015) 2339–2346. <https://doi.org/10.1039/C4AY02625J>.
- [141] F. Kubota, Y. Shimobori, Y. Koyanagi, K. Shimojo, N. Kamiya, M. Goto, Uphill Transport of Rare-Earth Metals through a Highly Stable Supported Liquid Membrane Based on an Ionic Liquid, *Analytical Sciences*. 26 (2010) 289–290. <https://doi.org/10.2116/analsci.26.289>.

- [142] C. Zeng, Y. Hu, J. Luo, Ionic liquid-based hollow fiber supported liquid membrane extraction combined with thermospray flame furnace AAS for the determination of cadmium, *Microchim Acta*. 177 (2012) 53–58. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0748-3>.
- [143] G. Özevci, Ş. Sert, M. Eral, Optimization of lanthanum transport through supported liquid membranes based on ionic liquid, *Chemical Engineering Research and Design*. 140 (2018) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.10.004>.
- [144] G. Zante, M. Boltoeva, A. Masmoudi, R. Barillon, D. Trébouet, Lithium extraction from complex aqueous solutions using supported ionic liquid membranes, *Journal of Membrane Science*. 580 (2019) 62–76. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.03.013>.
- [145] U. Domańska, A. Rekawek, A. Marciniak, Solubility of 1-Alkyl-3-ethylimidazolium-Based Ionic Liquids in Water and 1-Octanol, *J. Chem. Eng. Data*. 53 (2008) 1126–1132. <https://doi.org/10.1021/je700693z>.
- [146] M.G. Freire, C.M.S.S. Neves, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, A.M. Fernandes, Hydrolysis of Tetrafluoroborate and Hexafluorophosphate Counter Ions in Imidazolium-Based Ionic Liquids<sup>†</sup>, *J. Phys. Chem. A*. 114 (2010) 3744–3749. <https://doi.org/10.1021/jp903292n>.
- [147] R.P. Swatloski, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, *Green Chem.* 5 (2003) 361. <https://doi.org/10.1039/b304400a>.
- [148] S.V. Dzyuba, R.A. Bartsch, Influence of Structural Variations in 1-Alkyl(aralkyl)-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphates and Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides on Physical Properties of the Ionic Liquids, *ChemPhysChem*. 3 (2002) 161–166. [https://doi.org/10.1002/1439-7641\(20020215\)3:2<161::AID-CPHC161>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1439-7641(20020215)3:2<161::AID-CPHC161>3.0.CO;2-3).
- [149] P.R. Danesi, P.C. Rickert, Some observations on the performance of hollow-fiber supported liquid membranes for Co-Ni separations, *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 4 (1986) 149–164. <https://doi.org/10.1080/07366298608917859>.
- [150] P. Rickert, D. Stepinski, D. Rausch, R. Bergeron, S. Jakab, M. Dietz, Solute-induced dissolution of hydrophobic ionic liquids in water☆, *Talanta*. 72 (2007) 315–320. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.10.033>.
- [151] K.M. Docherty, C.F. Kulpa, Jr., Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids, *Green Chem.* 7 (2005) 185. <https://doi.org/10.1039/b419172b>.
- [152] A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, L.J. Lozano, S. Sánchez-Segado, A. Ginestá-Anzola, C. Godínez, F. Tomás-Alonso, J. Quesada-Medina, On the selective separation of metal ions from hydrochloride aqueous solution by pertraction through supported ionic liquid membranes, *Journal of Membrane Science*. 444 (2013) 469–481. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.05.006>.
- [153] Y. Bai, R. Yan, F. Huo, J. Qian, X. Zhang, S. Zhang, Recovery of methacrylic acid from dilute aqueous solutions by ionic liquids through hydrogen bonding interaction, *Separation and Purification Technology*. 184 (2017) 354–364. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.05.013>.
- [154] S. Wellens, T. Vander Hoogerstraete, C. Möller, B. Thijs, J. Luyten, K. Binnemans, Dissolution of metal oxides in an acid-saturated ionic liquid solution and investigation of the back-extraction behaviour to the aqueous phase, *Hydrometallurgy*. 144–145 (2014) 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.01.015>.
- [155] O.U. Ahmed, F.S. Mjalli, A.M. Gujarathi, T. Al-Wahaibi, Y. Al-Wahaibi, I.M. AlNashef, Feasibility of phosphonium-based ionic liquids as solvents for extractive desulfurization of liquid fuels, *Fluid Phase Equilibria*. 401 (2015) 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.05.015>.

- [156] C.M.S.S. Neves, P.J. Carvalho, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, Thermophysical properties of pure and water-saturated tetradecyltrihexylphosphonium-based ionic liquids, *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 43 (2011) 948–957. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.01.016>.
- [157] K.J. Fraser, D.R. MacFarlane, Phosphonium-Based Ionic Liquids: An Overview, *Aust. J. Chem.* 62 (2009) 309. <https://doi.org/10.1071/CH08558>.
- [158] J. Martak, S. Schlosser, Extraction of lactic acid by phosphonium ionic liquids, *Separation and Purification Technology*. 57 (2007) 483–494. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.09.013>.
- [159] S. Nosrati, N.S. Jayakumar, M.A. Hashim, S. Mukhopadhyay, Performance evaluation of vanadium (IV) transport through supported ionic liquid membrane, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 44 (2013) 337–342. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.12.010>.
- [160] M. Baczyńska, M. Regel-Rosocka, M.T. Coll, A. Fortuny, A.M. Sastre, M. Wiśniewski, Transport of Zn(II), Fe(II), Fe(III) across polymer inclusion membranes (PIM) and flat sheet supported liquid membranes (SLM) containing phosphonium ionic liquids as metal ion carriers, *Separation Science and Technology*. 51 (2016) 2639–2648. <https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1174265>.
- [161] E. Rodríguez de San Miguel, X. Vital, J. de Gyves, Cr(VI) transport via a supported ionic liquid membrane containing CYPHOS IL101 as carrier: System analysis and optimization through experimental design strategies, *Journal of Hazardous Materials*. 273 (2014) 253–262. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.052>.
- [162] R. Fortunato, C. Afonso, J. Benavente, E. Rodriguezcastellon, J. Crespo, Stability of supported ionic liquid membranes as studied by X-ray photoelectron spectroscopy, *Journal of Membrane Science*. (2005) S0376738805001675. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.02.023>.
- [163] F.J. Hernández-Fernández, A.P. de los Ríos, F. Tomás-Alonso, J.M. Palacios, G. Vállora, Preparation of supported ionic liquid membranes: Influence of the ionic liquid immobilization method on their operational stability, *Journal of Membrane Science*. 341 (2009) 172–177. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.06.003>.
- [164] R. Fortunato, C.A.M. Afonso, M.A.M. Reis, J.G. Crespo, Supported liquid membranes using ionic liquids: study of stability and transport mechanisms, *Journal of Membrane Science*. 242 (2004) 197–209. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.07.028>.
- [165] L.J. Lozano, C. Godínez, A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, S. Sánchez-Segado, F.J. Alguacil, Recent advances in supported ionic liquid membrane technology, *Journal of Membrane Science*. 376 (2011) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.036>.
- [166] J.H. Davis, Jr., P.A. Fox, From curiosities to commodities: ionic liquids begin the transition, *Chem. Commun.* (2003) 1209–1212. <https://doi.org/10.1039/b212788a>.
- [167] S. Lee, Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications, *Chem. Commun.* (2006) 1049. <https://doi.org/10.1039/b514140k>.
- [168] E. Jean, D. Villemin, M. Hlaibi, L. Lebrun, Heavy metal ions extraction using new supported liquid membranes containing ionic liquid as carrier, *Separation and Purification Technology*. 201 (2018) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.033>.
- [169] P.K. Parhi, S.S. Behera, R.K. Mohapatra, T.R. Sahoo, D. Das, P.K. Misra, Separation and recovery of Sc(III) from Mg–Sc alloy scrap solution through hollow fiber supported liquid membrane (HFLM) process supported by Bi-functional ionic liquid as carrier, *Separation Science and Technology*. 54 (2019) 1478–1488. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1520730>.

- [170] E. Jean, D. Villemin, L. Lebrun, New ionic liquids with fluorine anions for supported liquid membranes and characterization, *Journal of Fluorine Chemistry*. 227 (2019) 109365. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109365>.
- [171] V.S. Kislik, ed., *Liquid membranes: principles and applications in chemical separations and wastewater treatment*, 1. ed, Elsevier, Amsterdam, 2010.
- [172] F.J. Hernández-Fernández, A.P. de los Ríos, F. Tomás-Alonso, J.M. Palacios, G. Villora, Understanding the influence of the ionic liquid composition and the surrounding phase nature on the stability of supported ionic liquid membranes, *AIChE J.* 58 (2012) 583–590. <https://doi.org/10.1002/aic.12606>.
- [173] R. Fortunato, M.J. González-Muñoz, M. Kubasiewicz, S. Luque, J.R. Alvarez, C.A.M. Afonso, I.M. Coelho, J.G. Crespo, Liquid membranes using ionic liquids: the influence of water on solute transport, *Journal of Membrane Science*. 249 (2005) 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.10.007>.
- [174] A.J.B. Kemperman, D. Bargeman, Th. Van Den Boomgaard, H. Strathmann, Stability of Supported Liquid Membranes: State of the Art, *Separation Science and Technology*. 31 (1996) 2733–2762. <https://doi.org/10.1080/01496399608000824>.
- [175] A.M. Neplenbroek, D. Bargeman, C.A. Smolders, Mechanism of supported liquid membrane degradation: emulsion formation, *Journal of Membrane Science*. 67 (1992) 133–148. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)80021-B](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)80021-B).
- [176] X. Yang, Q. Zhang, Z. Wang, S. Li, Q. Xie, Z. Huang, S. Wang, Synergistic extraction of gold(I) from aurocyanide solution with the mixture of primary amine N1923 and bis(2-ethylhexyl) sulfoxide in supported liquid membrane, *Journal of Membrane Science*. 540 (2017) 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.043>.
- [177] A. Kumar, M.S. Manna, A.K. Ghoshal, P. Saha, Study of the supported liquid membrane for the estimation of the synergistic effects of influential parameters on its stability, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4 (2016) 943–949. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.024>.
- [178] F.F. Zha, A.G. Fane, C.J.D. Fell, Effect of surface tension gradients on stability of supported liquid membranes, *Journal of Membrane Science*. 107 (1995) 75–86. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00103-J](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00103-J).
- [179] S.L.I. Toh, J. McFarlane, C. Tsouris, D.W. DePaoli, H. Luo, S. Dai, Room-Temperature Ionic Liquids in Liquid–Liquid Extraction: Effects of Solubility in Aqueous Solutions on Surface Properties, *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 24 (2006) 33–56. <https://doi.org/10.1080/07366290500388400>.
- [180] H. Takeuchi, K. Takahashi, W. Goto, Some observations on the stability of supported liquid membranes, *Journal of Membrane Science*. 34 (1987) 19–31. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80018-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80018-6).
- [181] D. Hopkinson, M. Zeh, D. Luebke, The bubble point of supported ionic liquid membranes using flat sheet supports, *Journal of Membrane Science*. 468 (2014) 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.042>.
- [182] L.A. Neves, J.G. Crespo, I.M. Coelho, Gas permeation studies in supported ionic liquid membranes, *Journal of Membrane Science*. 357 (2010) 160–170. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.04.016>.
- [183] P.K. Parhi, Supported Liquid Membrane Principle and Its Practices: A Short Review, *Journal of Chemistry*. 2013 (2013) 1–11. <https://doi.org/10.1155/2013/618236>.

- [184] P. Argurio, A. Tagarelli, R. Molinari, A Study on Neodymium Recovery from Aqueous Solutions for Designing a New Generation of Sandwich Liquid Membrane, *JMSR*. 5 (2019). <https://doi.org/10.22079/jmsr.2018.93621.1214>.
- [185] N.M. Kocherginsky, Q. Yang, L. Seelam, Recent advances in supported liquid membrane technology, *Separation and Purification Technology*. 53 (2007) 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.06.022>.
- [186] Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Selective Recovery of Dysprosium and Neodymium Ions by a Supported Liquid Membrane Based on Ionic Liquids, *Solvent Extraction Research and Development, Japan*. 18 (2011) 193–198. <https://doi.org/10.15261/serdj.18.193>.
- [187] J.F. Dozol, J. Casas, A. Sastre, Stability of flat sheet supported liquid membranes in the transport of radionuclides from reprocessing concentrate solutions, *Journal of Membrane Science*. 82 (1993) 237–246. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)85188-3](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85188-3).
- [188] W.A. Zisman, Influence of constitution on adhesion, *Ind. Eng. Chem.* 55 (1963) 18–38. <https://doi.org/10.1021/ie50646a003>.
- [189] A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, M. Rubio, F. Tomás-Alonso, D. Gómez, G. Vllora, Prediction of the selectivity in the recovery of transesterification reaction products using supported liquid membranes based on ionic liquids, *Journal of Membrane Science*. 307 (2008) 225–232. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.09.019>.
- [190] A.A. Elhassadi, D.D. Do, Effects of a Carrier and Its Diluent on the Transport of Metals across Supported Liquid Membranes (SLM). II. Viscosity Effect, *Separation Science and Technology*. 21 (1986) 285–297. <https://doi.org/10.1080/01496398608058378>.
- [191] R.D. Noble, D.L. Gin, Perspective on ionic liquids and ionic liquid membranes, *Journal of Membrane Science*. 369 (2011) 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.075>.
- [192] M. Tariq, M.G. Freire, B. Saramago, J.A.P. Coutinho, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, Surface tension of ionic liquids and ionic liquid solutions, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 829–868. <https://doi.org/10.1039/C1CS15146K>.
- [193] N. Hazrati, M. Abdouss, A.A. Miran Beigi, A.A. Pasban, M. Rezaei, Physicochemical Properties of Long Chain Alkylated Imidazolium Based Chloride and Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide Ionic Liquids, *Journal of Chemical & Engineering Data*. 62 (2017) 3084–3094. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00242>.
- [194] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang, Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 35 (2006) 1475–1517. <https://doi.org/10.1063/1.2204959>.
- [195] L. Ropel, L.S. Belvèze, S.N.V.K. Aki, M.A. Stadtherr, J.F. Brennecke, Octanol–water partition coefficients of imidazolium-based ionic liquids, *Green Chem.* 7 (2005) 83–90. <https://doi.org/10.1039/B410891D>.
- [196] X. Yang, Q. Zhang, Z. Wang, S. Li, Q. Xie, Z. Huang, S. Wang, Synergistic extraction of gold(I) from aurocyanide solution with the mixture of primary amine N1923 and bis(2-ethylhexyl) sulfoxide in supported liquid membrane, *Journal of Membrane Science*. 540 (2017) 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.043>.
- [197] J.Q. Xue, N.N. Liu, G.P. Li, L.T. Dang, Characterization of a supported ionic liquid membrane used for the removal of cyanide from wastewater, *Water Science and Technology*. 76 (2017) 3142–3149. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.443>.

[198]S. Kagaya, R.W. Catrall, S.D. Kolev, Solid-Phase Extraction of Cobalt(II) from Lithium Chloride Solutions Using a Poly(vinyl chloride)-based Polymer Inclusion Membrane with Aliquat 336 as the Carrier, *Anal. Sci.* 27 (2011) 653. <https://doi.org/10.2116/analsci.27.653>.

# Chapitre III. Fractionnement par extraction par solvant du manganèse, du cobalt, du nickel et du lithium avec des liquides ioniques et des solvants eutectiques profond

## III.1. Introduction du chapitre III

Le lithium est le métal de référence pour la conception des batteries lithium-ion, mais la cathode de ces batteries est souvent composée d'un oxyde de cobalt-lithium. Des métaux de transition (le nickel et le manganèse) sont souvent utilisés pour se substituer au cobalt et réduire l'utilisation de ce métal coûteux et au fort risque de rupture d'approvisionnement. Ils permettent aussi d'améliorer les performances des batteries. Le mélange obtenu après la lixiviation de ce type de batteries est donc constitué d'un mélange de lithium et de métaux de transitions à des teneurs variables, en milieu sulfurique. Le développement d'un procédé permettant de récupérer sélectivement tous ces métaux est donc nécessaire étant donné le coût de ces métaux.

Cependant, les procédés d'extraction liquide-liquide développés jusqu'à présent souffrent de multiples carences. En effet l'extraction des métaux en milieu sulfurique est basée sur l'utilisation d'extractants acides, en particulier des composés organo-phosphorés (acides phosphoriques, phosphiniques...). Il convient de déprotoner ces extractants afin d'échanger des protons avec le cation métallique lors de la réaction d'extraction. L'efficacité d'extraction va donc fortement dépendre du pH de la phase aqueuse. On peut ajouter que pour la plupart de ces extractants, les  $\text{pH}_{50\%}$  (pH pour lesquels 50 % du cation est extrait) sont très proches ( $<1$  pour le Cyanex 272 ou le DEHPA par exemple) pour les métaux de transition, ce qui implique un contrôle très strict du pH lors des opérations d'extraction. L'utilisation de systèmes synergiques permet d'améliorer la sélectivité mais nécessite aussi de contrôler le pH de la phase aqueuse.

L'utilisation de liquides ioniques pourrait permettre d'améliorer l'efficacité d'extraction et d'obtenir une sélectivité constante sur une large gamme de pH. L'utilisation de solvants eutectiques profonds permet, elle, d'effectuer l'extraction avec des composés moins chers et simples à synthétiser, pour certains issus de produits naturels.

Dans ce travail, nous examinons l'extraction successive du manganèse, du cobalt et du nickel depuis des lixiviats de batteries simulant les conditions réelles lors de la lixiviation de plusieurs types de batteries. Le système d'extraction du manganèse et du cobalt est basé sur l'utilisation du TODGA associé à des liquides ioniques, système qui n'a pas été utilisé pour l'extraction des métaux de transition. La séparation du nickel et du lithium est effectuée à



l'aide de plusieurs solvants eutectiques profonds, qui ont été comparés. La publication suivante a été publiée dans le journal Minerals Engineering. Le document présentant les informations supplémentaires est visible en annexe 1 de ce manuscrit.

# Solvent extraction fractionation of manganese, cobalt, nickel and lithium using ionic liquids and deep eutectic solvents

**Guillaume Zante<sup>a,b,\*</sup>, Arthur Braun<sup>a</sup>, Abderrazak Masmoudi<sup>a</sup>, Rémi Barillon<sup>a</sup>, Dominique Trébouet<sup>a</sup> and Maria Boltoeva<sup>a</sup>**

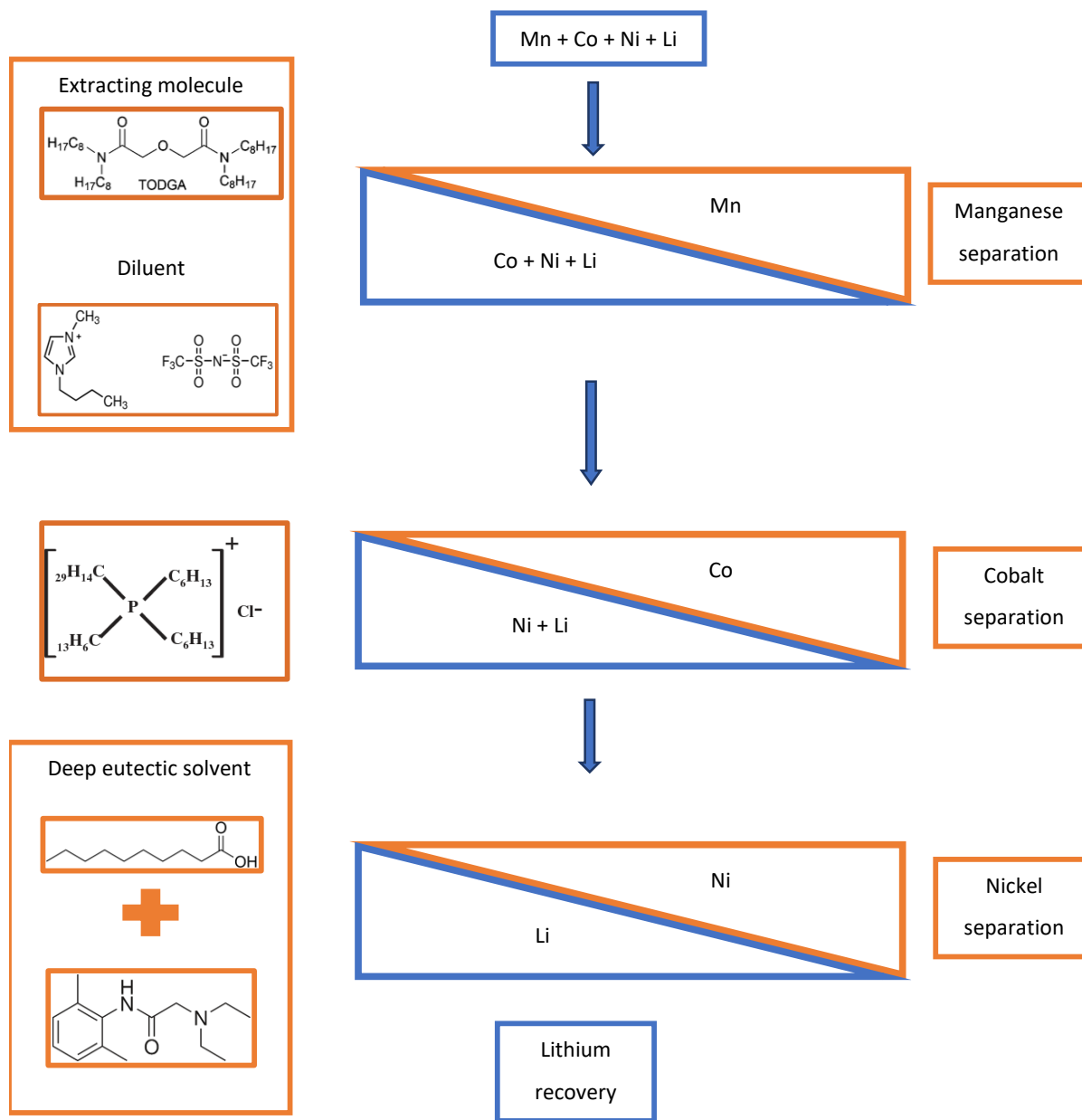
<sup>a</sup> Université de Strasbourg, CNRS, IPHC UMR 7178, F-67000 Strasbourg, France

<sup>b</sup> ADEME, 20 Avenue du Grésillé, 49004 Angers Cédex 01, France

\*Corresponding author

E-mail address: [guillaume.zante@etu.unistra.fr](mailto:guillaume.zante@etu.unistra.fr)

# Graphical Abstract



## **Abstract**

The recycling of spent lithium-ion batteries remains a challenging task due to the complexity of the leach liquors, which contains several metals in acidic solution. The recovery of valuable metals, viz. Co, Li, Mn, Ni, is also difficult due to the similar chemical behavior of the divalent metal ions. Solvent extraction is mainly used for the separation of these metals, but the conventional extractants used in combination with molecular diluents usually lack of selectivity. We report a new solvent extraction system based on N,N,N',N'-Tetra-n-octyldiglycolamide (TODGA) diluted in the room temperature hydrophobic ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. Up to 99% of manganese can be extracted in one step with separation factors in the range 40-60 for Mn/Co separation and higher than 200 for the other metals. The mechanism of extraction was detailed. Cobalt separation was done using the ionic liquid tri-hexyltetradecylphosphonium chloride. More than 90% of cobalt can be extracted with very high separation factors. Nickel and lithium separation was carried out by deep eutectic solvents (DESs) based on lidocaine and carboxylic acids. The use of a DES made of decanoic acid and lidocaine shows a high extraction efficiency for nickel while lithium is left in solution.

## **Keywords**

Hydrometallurgy, Ionic liquids, deep eutectic solvents, lithium-ion batteries recycling

## **1. Introduction**

Lithium-ion batteries (LIBs) market has known constant growth in the last decade (Choubey et al., 2016). Their unique properties allowed them to become the technology of choice for the empowering of small electronic devices. LIBs are also expected to be used for electric cars and electric power storage, which consequently creates a large increase in the primary materials demand for the manufacture of these batteries (Zhou et al., 2014); (Jaffe, 2017). Several metals are at the basis of these batteries, mainly used for the composition of the cathode, but also for the current collectors as well as for the anode (Nitta et al., 2015). The cathode materials can be made of cobalt-lithium oxide, its high energy content per unit volume being ideal for portable electronic devices. The use of several metals such as aluminum, manganese or nickel for the cathode conception is frequently used to reduce the consumption

of cobalt, the metal for which the supply risk is high (Habib et al., 2016). Moreover, lithium nickel cobalt aluminum oxide batteries have a satisfying energy density, allowing these batteries to be used in electric vehicles (Olivetti et al., 2017). Thus, the growing demand for LIBs and the expected increase in consumption due to the emergence of new technologies is a source of concern, knowing the supply risk associated with these metals and the mineral depletion that could be associated with a larger consumption (Bardi et al., 2016).

As an example, lithium consumption is expected to rise by more than 300% in the 15 coming years (Marscheider-Weidemann et al., n.d.). The forecast for manganese, cobalt, and nickel consumption is not following the same trend (Simon et al., 2015). The supply risk of nickel and manganese is not elevated due to their abundance in the Earth's crust. Cobalt is concerning up to a higher extent due to the numerous applications for which it is needed. Moreover, recent reports have outlined the conditions in which this metal is extracted and have drawn the attention upon severe attempts to the environment and the health of both workers and people living in the mining zones (Banza Lubaba Nkulu et al., 2018).

To overcome these current or coming issues, several options can be considered. The substitution of the most critical metals is one possibility, and for example, sodium batteries have emerged as a potential candidate to replace LIBs (Slater et al., 2013). The use of secondary resources could be an option to recover metals. The recycling of spent LIBs offers the possibility to recover several metals from a vast and already available source, in which the metals' concentration is much higher than in the current ores. Recycling is also clearly beneficial from an environmental point of view, avoiding the release of harmful products (Chagnes and Pospiech, 2013). The economic benefits of recycling could also become relevant but depend on the types of cathode materials recycled. The cobalt-lithium oxide cathodes being the potentially most profitable ones to be recycled (Gratz et al., 2014).

The leaching of the batteries is mainly done using sulfuric acid (Sonoc et al., 2018). Recovery of metals from leaching solutions was studied using various processes (Sonoc et al., 2018); (Gratz et al., 2014). Solvent extraction is a useful technique to recover and separate metals due to its high selectivity, knowing that high purity is needed to produce new batteries with recycled metals. Several hydrometallurgical roads based on solvent extraction have been developed to recover metals from spent LIBs from sulfuric acid media (Yao et al., 2018); (Zhang et al., 1998); (Chen et al., 2015a); (Chen et al., 2011). However, in all of these studies, volatile organic compounds like kerosene were used as diluents that cause safety and environmental issues knowing their intrinsic properties (flammability, volatility...). Ionic liquids (ILs) have emerged as a potential alternative to these traditional solvents due to their physicochemical properties (Nakashima et al., 2003); (Domańska and Rękawek, 2009). The use of room-temperature hydrophobic ILs could be progress towards safer solvent extraction processes. The non-volatility of ILs allows to reduce the amount of volatile organic compounds that need to be managed. However, hydrophobic ILs are still expensive. Moreover, the use of fluorinated atoms is unfavorable in terms of toxicity (Schaeffer et al., 2018). But the use of

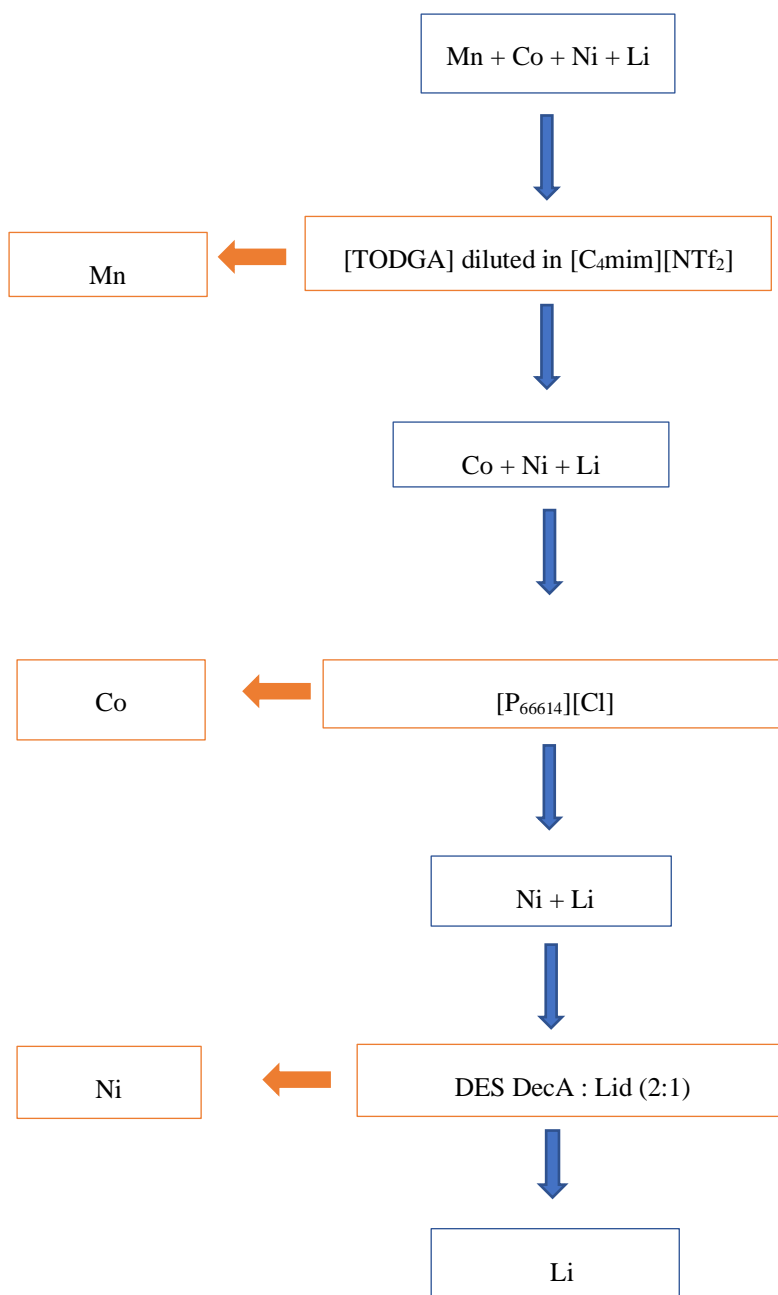
ILs could be justified by an increase of both the metal extraction efficiency and selectivity of the process as compared to processes based on molecular diluents.

Deep eutectic solvents (DES) are a new class of tailor-made solvents (Abbott et al., 2004). The mixture of two compounds heated up to the eutectic point of the mixture gives a liquid at ambient temperature that shares common properties with conventional ILs and gives the opportunity to tune the physicochemical properties of the liquid obtained by selecting among a large spectrum of molecules. But contrary to the ionic liquids, the synthesis of the deep eutectic solvents is cheap and easy, and there is no need for purification of the obtained product. Moreover, DESs are often less soluble in water and less viscous than ILs due to the ionic character of ILs. These properties are advantageous in the frame of the solvent extraction of metal ions. DESs have already shown promising results recently for the extraction and preconcentration of metals (Tereshatov et al., 2016); (Ali et al., 2019); (Naeemullah et al., 2013) and other compounds from aqueous media (Tang et al., 2018); (Li and Row, 2019).

The solvent extraction of metals from spent LIBs remains challenging due to the similar chemical behavior of the transition metal ions. Acidic extractants are frequently used for the separation of these metals but both the extraction efficiency and the selectivity are highly dependent on the aqueous phase pH. Moreover, the selectivity is often not high enough and several synergistic systems have been developed to obtain a satisfying selectivity (Joo et al., 2016b); (Joo et al., 2015).

In this study, we report a hydrometallurgical road to recycle metal value from the mixed cathode of spent LIBs using ILs and DEs. After the removal of impurities (aluminum, iron, etc.) by a chemical pre-treatment, this kind of leach liquor is mainly composed of cobalt, manganese, lithium, and nickel (Meshram et al., 2015). We report herein the successive solvent extraction of manganese with N,N,N',N'-tetra(n-octyl) diglycolamide (TODGA) dissolved in imidazolium-based ionic liquids. TODGA extractant has a particular affinity for trivalent metals and particularly for the rare earth elements and actinides (Whittaker et al., 2018) when used in combination with a molecular diluent such as kerosene or toluene. Several studies reported unexpected higher distribution ratio values when using this extracting molecule in combination with ILs (Panja et al., 2012), (Pan and Hussey, 2013), (Turanov et al., 2016), (Zhang et al., 2014), (Shimojo et al., 2008), (Billard, 2013). Moreover, while the extraction of alkaline earth metals is possible with this extractant in IL media (Turanov et al., 2010), the extraction of transition metal ions has not been detailed.

This preliminary study is focused on the extraction of metals from simulated leach liquors in order to define the parameters that affect the selectivity and the efficiency of solvent extraction. The main objective is to define a relevant hydrometallurgical scheme that can be applied to all kind of leach liquors from spent LIBs. The factors governing the selectivity and efficiency need to be defined in order to obtain the highest recovery rate and purity of the individual metals. Fig. 1 displays the hydrometallurgical scheme that we proposed.



**Figure 1.** Hydrometallurgical scheme for the successive recovery of manganese (Mn), cobalt (Co), nickel (Ni), and lithium (Li) from spent mixed cathode of LIBs.

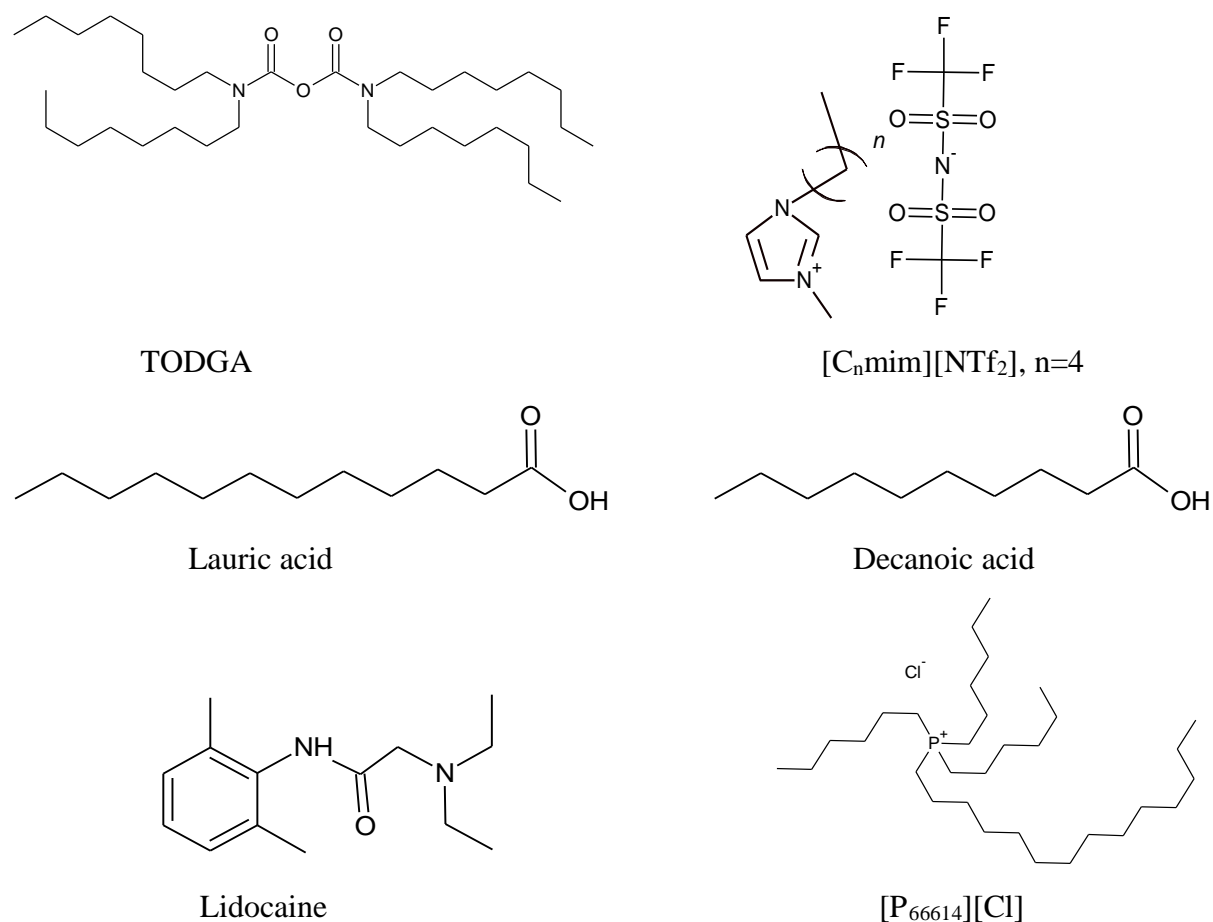
The hydrometallurgical process envisaged allows first to remove manganese from the leach liquor using TODGA extractant diluted in an imidazolium-based IL. Secondly, cobalt can be removed using a phosphonium-based ionic liquid, as evidenced by Onghena *et al.* (Onghena *et al.*, 2017). Nickel in the residual leach liquor is separated from lithium using a DES made

of carboxylic acids and lidocaine, as proposed by Van Osch *et al.* (van Osch *et al.*, 2016). Finally, lithium can be recovered using chemical precipitation, for example.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Reagents

The hydrophobic IL 1-butyl-3-methylimidazolium *bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide (abbreviated as [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], 99.5% purity) and tri-hexyl tetradecylphosphonium chloride (abbreviated as [P<sub>66614</sub>][Cl], >97% purity) were purchased from Solvionic (France), and used without further purification. The *N,N,N',N'*-tetra(*n*-octyl) diglycolamide (TODGA, >95% purity) was purchased from Betulinines (Czech Republic) and used as extractant without further purification. The chemical structures of the ionic liquids and the organic reagents used in this work are shown in the following figure (Fig. 2).



**Figure 2.** Structure of the ionic liquids, the TODGA extractant and the DES components used in this study.



The sulfate salts of lithium ( $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ , Fluka, Germany), cobalt ( $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Merk, Germany), manganese ( $\text{Mn SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ , Merk) and nickel ( $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Merck) are of the highest purity available and were used as received. For the synthesis of the DES, lauric and decanoic acids (Alfa Aesar, Germany, 99% purity), as well as lidocaine (Acros Organics, Germany, 99 % purity) were used as received. Kerosene (> 95%) was purchased from Fluka.

## ***2.2. Synthesis of the DES***

The hydrophobic DESs are synthesized according to the procedure described by Van Osch et al. (van Osch et al., 2016). In brief, decanoic acid and lidocaine (2:1 molar ratio), as well as lauric acid and lidocaine (2:1 molar ratio), are placed in a glass beaker. The mixture is heated up to 80°C in a water bath for 30 minutes using a hot plate, allowing to obtain a homogeneous and hydrophobic liquid. The mixture is stirred regularly, then allowed to cool down at room temperature for at least one night before use. The useful physicochemical properties of the ILs and the DES used can be found in Table S1.

## ***2.3. Solvent extraction***

The aqueous phases were prepared by dissolving gravimetrically the four metal salts into deionized water. De-ionized water is obtained after percolation through activated carbon and ion exchange resins (type ORC and type R3 resin from Thermo-Fischer Scientific) and used for the preparation of all of the aqueous solutions. The pH of the aqueous solutions was measured using a WTW pH-196 apparatus. The acidity of the aqueous solutions is adjusted by adding small aliquots of sulfuric acid (Thermo-Fischer scientific) or ammonia (Carlo Erba Reagenti, Italy). Different aqueous phases were used (composition displayed in Table 1), in order to simulate the composition of leach liquors from spent lithium-ion batteries. The first solution is a mixture of cobalt(II), manganese(II), nickel(II) and lithium(I) ions in sulfuric acid media which is close to the proportions encountered in real leach liquors of mixed cathodes from spent lithium-ion batteries (Yang et al., 2017), and was used for the manganese extraction studies. The composition of the leach liquor is usually varying depending on the type of batteries leached, the chemical pre-treatment applied, *etc.* (Lv et al., 2018). The metal ion concentrations used in our case are lower than the one encountered in the real leach liquor, in order to simplify the experiment (Virolainen et al., 2017). This preliminary study would allow us to define relevant solvent extraction systems that could be applied to real leach liquors.

The second solution is made of cobalt, nickel, and lithium in sulfuric acid media. This solution also aims to simulate the leach solution of mixed cathodes after the removal of manganese and was used for the cobalt extraction studies. The last solution contains nickel and lithium and aims to simulate a residual leach liquor obtained after the removal of manganese and cobalt. This solution was used for nickel extraction studies.

**Table 1.** Composition of the aqueous phases used for solvent extraction study.

Aqueous solutions	Mn (g.L <sup>-1</sup> )	Co (g.L <sup>-1</sup> )	Ni (g.L <sup>-1</sup> )	Li (g.L <sup>-1</sup> )
Synthetic leach liquor of mixed cathodes	1.2	1.2	1.2	0.6
Synthetic leach liquor (manganese removed)	–	1.0	1.0	0.6
Synthetic leach liquor (manganese and cobalt removed)	–	–	0.8	0.6

The solvent phase (ionic liquid and extracting molecule) of the desired composition was placed in contact with the aqueous phase (0.6 mL of each phase). The aqueous to organic (or IL) phase volume ratio was 1 if it is not specified. Both phases were then shaken at 1400 rpm at room temperature (25±2°C) for 30 minutes using a Heidolph multi reax apparatus. Preliminary experiments have shown that a mixing time of 10 minutes or less is sufficient to reach equilibrium (see Table S2). Both phases are then centrifugated at 9500 rpm for 4 minutes using a Sigma 1-16 apparatus. The aqueous and organic (IL or DES) phases are then carefully separated, and an aliquot of the aqueous phase is withdrawn to determine the metal content in the aqueous phase. After dilution in an appropriate matrix (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), the metal content in the aqueous phase is evaluated using a Varian 720 ES optical emission spectrometer (ICP-OES). The distribution ratio for metal defines the affinity of the metal for the organic or aqueous phase and was calculated using the following equation:

$$D_M = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} = \frac{[M]_{ini, aq} - [M]_{aq}}{[M]_{aq}} \times \frac{V_{aq}}{V_{org}} \quad (1)$$

where [M]<sub>ini, aq</sub> and [M]<sub>aq</sub> denote the aqueous metal concentration (mol/L or g/L) before and after extraction, respectively, and V<sub>aq</sub> and V<sub>org</sub> refer to the volumes of the aqueous and the solvent phase. V<sub>aq</sub>/V<sub>org</sub> is the volume ratio of extraction. In the present study, no significant volume changes due to mutual solubilities of the aqueous and solvent phases, and no phase inversion were observed during the extraction.

The extraction efficiency (E, %) was calculated as follows:

$$E (\%) = \frac{[M]_{ini, aq} - [M]_{aq}}{[M]_{ini, aq}} \times 100 \quad (2)$$

The selectivity for the target metal (M<sub>1</sub>) over another metal (M<sub>2</sub>) is defined by the separation factor (SF) and was calculated by the following equation:

$$SF = \frac{D_{M1}}{D_{M2}} \quad (3)$$

## **2.4. Water content**

The water content of the ionic liquid was checked before extraction using a Mettler Toledo Karl Fischer titrator (DL 32 model). The water content in the [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] ionic liquid is below 100 mg.L<sup>-1</sup>. The ionic liquid [P<sub>66614</sub>][Cl] and the DESs are highly hygroscopic and able to solubilize a high water content (Wellens et al., 2012), (van Osch et al., 2016). Thus, in order to avoid volume variations, both the phosphonium IL and the DESs are saturated with water prior to use. The saturation is done by shaking vigorously an equal amount of water and the organic phase for one night.

## **2.5. Fourier transform (FT-IR) spectra**

For FT-IR measurements, a Bruker spectrometer is used. The measurements were conducted over a wavenumber range of 500-3500 cm<sup>-1</sup>.

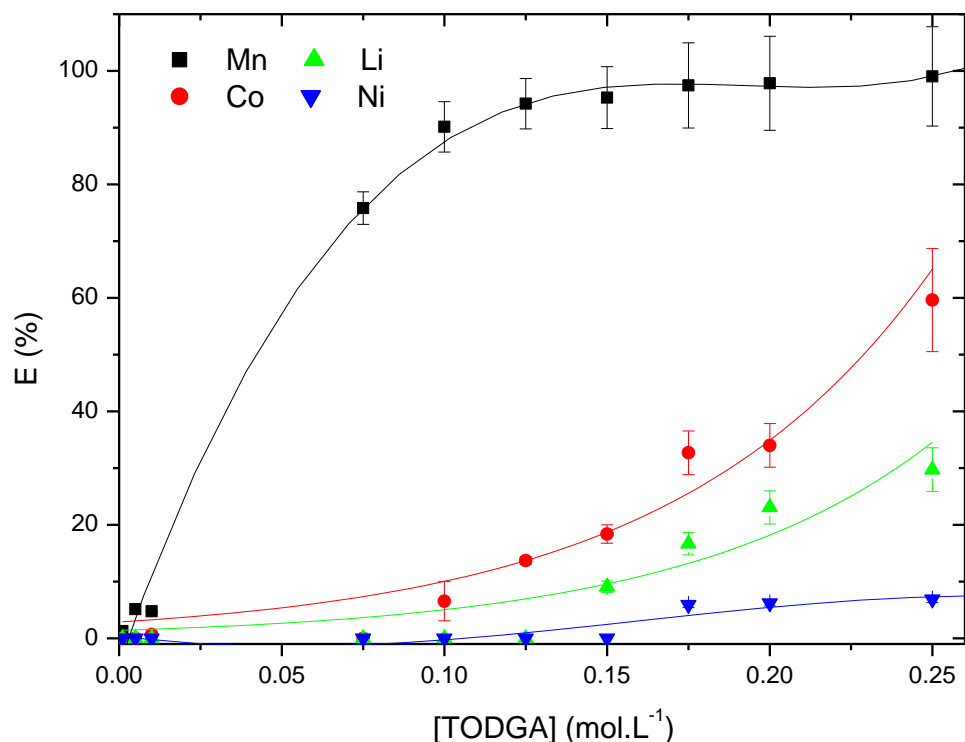
## **2.6. UV-visible spectra**

UV-visible spectra are recorded with a Shimadzu UV-PC 2401 apparatus. The aqueous samples were analyzed with quartz cells (optical pathway of 1 cm). The absorption band of the imidazolium cations is located at a wavelength of 211 nm (Ropel et al., 2005). The absorption of anionic cobalt chloride complexes can be evidenced between 700 and 800 nm (Onghena et al., 2017).

# **3. Results and discussion**

## **3.1. Solvent extraction of manganese using TODGA in [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]**

First, the solvent extraction of manganese cations (Mn(II)) from synthetic leach liquor of mixed cathodes (Table 1 and Fig. 1) has been studied using TODGA dissolved in the [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] ionic liquid. The effect of the TODGA concentration in the IL phase on the metal extraction efficiency is shown in Fig. 3.

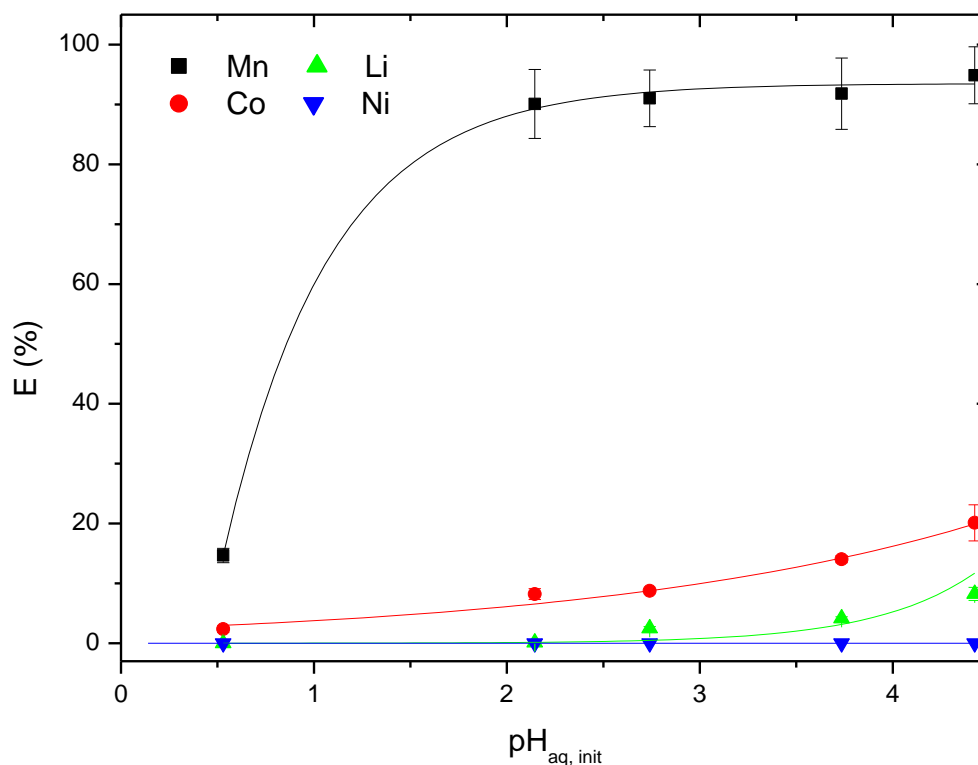


**Figure 3.** Extraction efficiency (%) for Mn(II), Co(II), Ni(II) and Li(I) as a function of TODGA concentration in [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]. Aqueous phase: synthetic leach liquor of mixed cathode at an initial pH = 3.3 (see Table 1). Lines are drawn for clarification purposes.

The extraction efficiency for all of the metals was negligible at low TODGA concentrations. While increasing TODGA concentration up to 0.1 mol.L<sup>-1</sup>, the extraction efficiency for manganese(II) can reach values up to 90% while cobalt(II) is only slightly extracted (<10 %) and no nickel(II) nor lithium(I) is extracted (Fig. 3). With a further increase in TODGA concentration, Co(II) distribution ratio values are increasing while nickel and lithium cations are left in solution. Thus, the sequential extraction of Mn(II) and Co(II) could be considered just by increasing the concentration of TODGA in the IL phase. Taking into account the extraction efficiency and the selectivity for the manganese ions, an initial TODGA concentration of 0.1 mol.L<sup>-1</sup> is selected for further investigation.

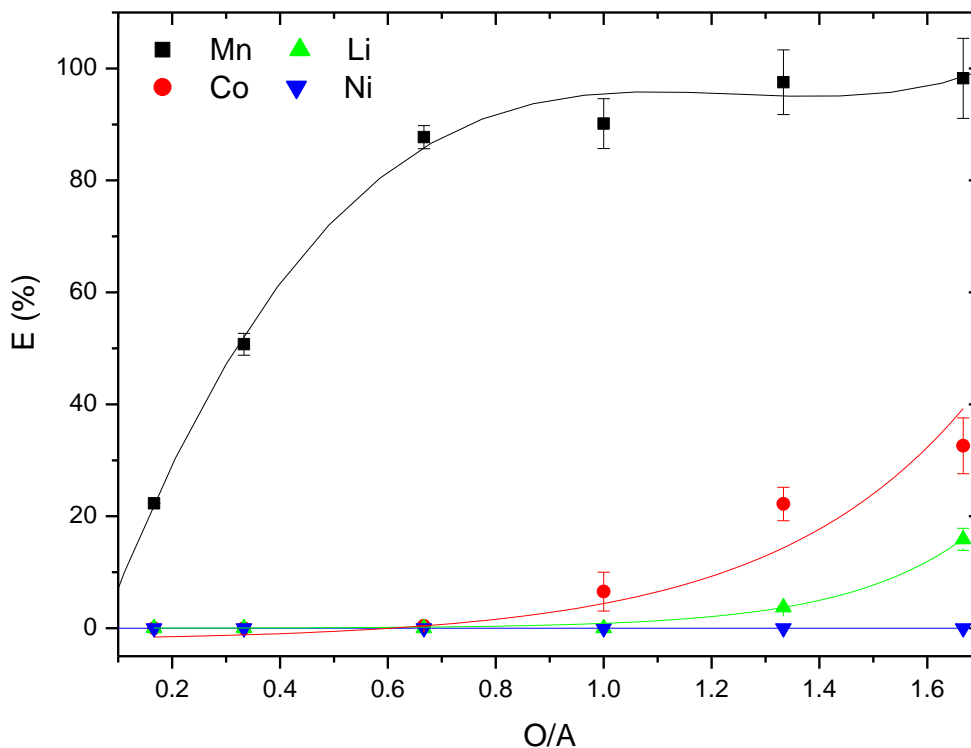
The effect of the initial aqueous phase pH (Fig. 4) on metal extraction efficiency is reported. It can be seen from Figure 4 that the extraction of the Mn(II) is lower when the acidity of the aqueous phase is high. The effect of ammonia on the solvent extraction results was found to be negligible since the results with and without ammonia are similar. Thus, this observation is more likely related to the mechanism of extraction when TODGA is diluted in the IL (Turanov et al., 2010), which is discussed in the next section. But as long as the pH is higher than one, both the selectivity and the extraction efficiency remain approximately constant. Using acidic extracting molecules, extraction, and selectivity for the target metal depend on the aqueous pH, thus requiring strict control of the aqueous phase acidity (Kang et al., 2010). The use of

neutral TODGA in ionic liquid media allows to obtain a constant selectivity and extraction efficiency over a wide range of pH. Moreover, the use of acidic aqueous solutions can be envisaged to strip the loaded metal from the IL phase (Shi et al., 2016). As evidenced in Table S3, the stripping of the manganese from the IL phase is quantitative with an aqueous phase containing  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $2 \text{ mol.L}^{-1}$ ). The recycling and reusability of the IL phase were found to be possible (Prabhu et al., 2017).



**Figure 4.** Extraction efficiency (%) for Mn(II), Co(II), Ni(II), and Li(I) as a function of the aqueous phase initial pH. Aqueous phase: synthetic leach liquor of mixed cathode (see Table 1). IL phase:  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  of TODGA in  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . Lines are drawn for clarification purposes.

Considering the higher extraction efficiency, the initial aqueous pH of 3.3 is retained to investigate the organic (IL) to aqueous phase volume ratio (O/A) effect on the extraction efficiency (Fig. 5).



**Figure 5.** Extraction efficiency (%) for Mn(II), Co(II), Ni(II), and Li(I) as a function of the organic to aqueous phase volume ratio. Aqueous phase: synthetic leach liquor of mixed cathode at an initial pH = 3.3 (see Table 1). IL phase: 0.1 mol.L<sup>-1</sup> of TODGA in [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]. Lines are drawn for clarification purposes.

The extraction efficiency for all of the metals is low when the O/A ratio is low. However, the extraction is gradually increasing with an increase of the O/A ratio due to a higher amount of TODGA available in the IL phase. Considering both the selectivity (high separation factor for manganese) and the economic aspects (high cost of ionic liquid used as diluent), an O/A ratio of 1 (*i.e.* equal volumes of aqueous and IL phases) is suitable for the selective extraction of manganese.

The efficiency and selectivity of the proposed solvent extraction system were compared to the literature data (Table 2).

**Table 2.** Performances of the solvent extraction system composed of TODGA and IL as compared to the literature data. Names of the solvent extraction reagents can be found in Table S5.

Aqueous phase	Organic phase	Performances	Reference
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.2 g/L Mn 1.2 g/L Co 1.2 g/L Ni 0.6 g/L Li	0.1 mol.L <sup>-1</sup> TODGA in [C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] O/A=1:1	≈99 % Mn extracted at pH=3.3 SF <sub>Mn/Co</sub> =40-60 SF <sub>Mn/Ni</sub> =270-370 SF <sub>Mn/Li</sub> =500-700	This work
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 11.7 g/L Mn 11.4 g/L Co 12.2 g/L Ni 5.3 g/L Li	20% (v./v.) PC88-A + 5-20% (volume) Versatic 10 O/A=1:1	D <sub>Mn</sub> ≈65 at pH= 7.5 SF <sub>Mn/Co</sub> =5-25 SF <sub>Mn/Ni</sub> =150-300	(Joo et al., 2015)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 11.7 g/L Mn 11.4 g/L Co 12.2 g/L Ni 5.3 g/L Li	0.43 mol.L <sup>-1</sup> DEHPA + 0.7 M Versatic 10 in kerosene O/A=1:1	90 % Mn extracted at pH= 7 SF <sub>Mn/Co</sub> =5-35	(Joo et al., 2016a)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.004 mol/L Mn 0.004 mol/L Cu 0.004 mol/L Co	0.05 mol.L <sup>-1</sup> PC88-A + 0.05 Cyanex 272 in n-heptane O/A=1:1	D <sub>Mn</sub> ≈28 at pH 7.5 SF <sub>Mn/Cu</sub> ≈5.5 SF <sub>Mn/Co</sub> ≈4	(Wang et al., 2012)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 12.3 g/L Mn 28.5 g/L Co 14.6 g/L Ni 6.5 g/L Li	30% (volume) PC88-A in kerosene O/A=2:1	>90% Mn ; > 90% Co ; ~20% Ni at pH= 5	(Yang et al., 2020)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 18.6 g/L Mn	0.04 mol.L <sup>-1</sup> saponified Cyanex 272 in kerosene	92% Mn ; 81% Co ; 6% Ni ; 10% Li at pH = 5	(Nayl et al., 2015)

32.7 g/L Co 0.07 g/L Ni 2.3 g/L Li	O/A=1:1		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Mn ; Co ; Ni ; Li (no concentration data)	30% (v./v.) P204 in kerosene O/A=1:1	90 % Mn ; 30 % Co at pH = 3.7	(Wang et al., 2019)

The efficiency of the proposed solvent extraction process is similar to the efficiency reported for the solvent extraction of manganese. Moreover, the selectivity for Mn(II) over Co(II) is higher than the selectivity obtained with most of the organophosphorous extracting molecules. Selectivity between these two metals is difficult to achieve due to their similar chemical behavior (proximity in the periodic table of the elements, same (+II) oxidation state). This system is also able to extract cobalt, by increasing the concentration of TODGA in the IL. However, both the extraction efficiency and selectivity for Co(II) is lower than the systems reported in the literature (Fig. S1 and Table S4; names of the solvent extraction reagents can be found in Table S5).

### 3.2. Synergistic effect in TODGA - [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] – kerosene on the extraction of manganese and cobalt

When dissolved in a molecular diluent, the TODGA molecules show no affinity for the transition metal ions (Zhu et al., 2004). The distribution ratio values for manganese extraction with TODGA diluted in kerosene and in an ionic liquid are compared in Table 3.

**Table 3.** Distribution ratios and extraction efficiency of manganese with 0.25 mol.L<sup>-1</sup> of TODGA diluted in kerosene and in [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]

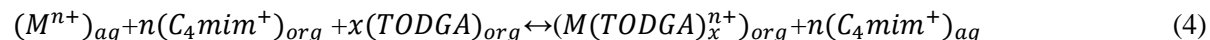
Solvent phase	$D_{Mn}$	E (Mn), %
[TODGA] in kerosene	~0	~0
[TODGA] in [C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	97.3±7.1	~99

The high extraction efficiency in the ionic liquid media is probably due to the different mechanisms of extraction, which is closely related to the ionic character of the diluent. The TODGA extracting agent is known for its excellent ability to extract trivalent metals ions when diluted in a molecular diluent (Whittaker et al., 2018); (Zhu et al., 2004); (Ansari et al., 2005). The separation of lanthanides from the transition metal ions has been intensively studied using



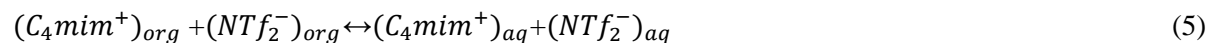
this extractant (Gergoric et al., 2017). However, this molecule has shown an unusual behavior when diluted in an ionic liquid (Panja et al., 2012), thus allowing it to extract the transition metal ions.

It is considered that kerosene is an inert diluent on the contrary of the ionic liquid. Indeed, It is now accepted that it is more likely a reactant, playing an active role in the extraction of the metals (Dietz, 2006). The extraction of these two metals ( $M^{n+}$ ) can be described by two mechanisms. The first is the cation exchange, which involves the cationic moiety of the ionic liquid, according to the following equation (Shi et al., 2016):

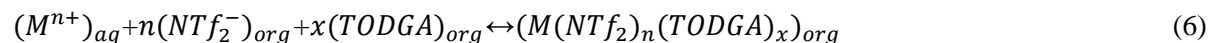


The subscripts “aq” and “org” referring to the aqueous and organic (IL) phases, respectively. The metal is extracted to the IL phase, the ionic liquid cation is exchanged to the aqueous phase in order to maintain the electro-neutrality. The UV-vis spectra (Fig. S2) of the aqueous phase after extraction of manganese shows a clear absorption band at  $\lambda=211$  nm, which accredits the exchange of the IL cation with the extracted metal.

The solubility of the ionic liquid in water allows a slight amount of ionic liquid to be dissolved in the aqueous phase. The dissolution can be written as follows (Mazan et al., 2016):



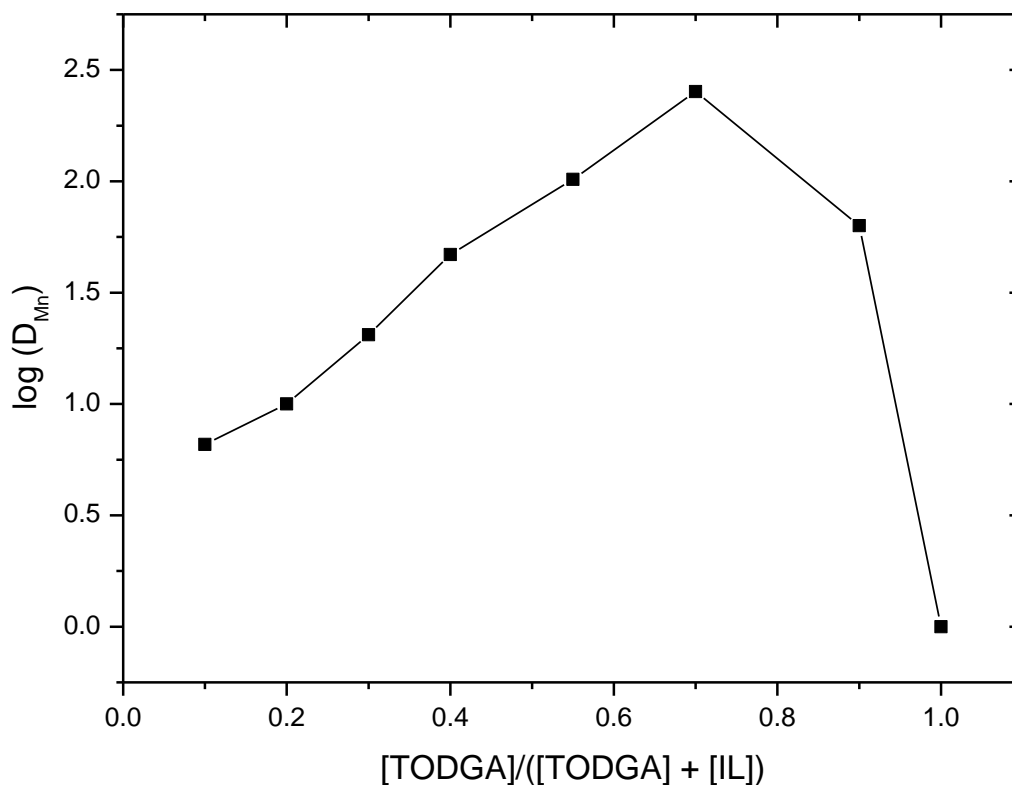
Following its dissolution, the ionic liquid anion in the aqueous phase allows to form ion pairs with the metal that are extracted by TODGA, as written in the following equation (Turanov et al., 2010):



In this case, the hydrophobic ionic liquid anion allows to form ion pairs with the metal that are extracted by TODGA. As observed in Fig. 4 for the IL + TODGA system, the extraction efficiency values are decreasing with increasing acidity of the aqueous phase. This drop in the extraction efficiency could be explained by the progressive protonation of the  $NTf_2^-$  anions, thus making impossible to form ion pairs with the metal ions ((Turanov et al., 2008), extraction of the  $NTf_2^-$  anion to the IL phase by TODGA is given in Fig. S4). The extraction of bistriflimic acid ( $HNTf_2$ ) to the IL phase is also contributing by decreasing the amount of free TODGA available in the IL phase (Turanov et al., 2010). Since the protonation of  $NTf_2^-$  is likely to occur, this mechanism of extraction is not sufficient to explain completely the extraction of metal cations, and this is why the contribution of the cation exchange mechanism (Eq. 4) has to be taken into account.

The method of continuous variations (Renny et al., 2013) was applied to determine the stoichiometry of the complex extracted to the IL phase. To do so, a constant total concentration of TODGA and the ionic liquid was used. Since both the IL and TODGA are liquid, we diluted them in kerosene to avoid volume variations while varying their ratio (Shi et al., 2016). This phase was used for the solvent extraction of Co(II) alone and Mn(II) alone. The initial amount

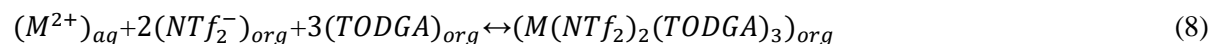
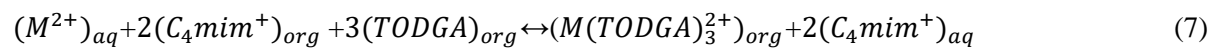
of metal in the solution being low, the amount of ionic liquid exchanged to the aqueous phase is low. Thus, the variation of  $\frac{[TODGA]}{[TODGA]+[IL]}$  with the distribution ratio gives an idea of the number of both TODGA and ionic liquid molecules involved for the transfer of one metal ion, kerosene being an inert diluent. This variation is plotted in Fig. 6 for manganese and in Fig. S3 for Co(II).



**Figure 6.** The plot of  $\log D_{Mn}$  as a function of the ratio  $\frac{[TODGA]}{[TODGA]+[IL]}$ . Aqueous phase: 1 mmol.L<sup>-1</sup> of manganese(II) at an initial pH = 4. Organic phase: 0.1 mol.L<sup>-1</sup> of TODGA + [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] diluted in kerosene. Lines are drawn for clarification purposes.

As can be seen in Fig. 6,  $\log D_{Mn}$  reaches a maximum at  $\frac{[TODGA]}{[TODGA]+[IL]} \approx 0.7$ . Thus, it can be concluded that three TODGA molecules are involved for two ionic liquid cations and anion.

In the case of cobalt, the maximum value of the distribution ratio is also obtained for a TODGA mole fraction of around 0.7, indicating that an average of three molecules of TODGA and two of the ionic liquid are involved for the extraction of one cobalt ion. Cobalt appears to be extracted under the form of a  $(Co(NTf_2)_2(TODGA)_3)$  complex in the IL phase. Thus, the mechanism of extraction by cation exchange (Eq. (7)) and by (Eq. (8)) can be written as follows:



This kind of complex is similar to the ones evidenced by Turanov *et al.* for the extraction of alkaline-earth metals using TODGA and [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] diluted in 1,2-dichloroethane (Turanov *et al.*, 2010). However, the exact form of the metal complex extracted (nature and number of ligands, structural parameters) can only be confirmed using more precise spectroscopic techniques, such as EXAFS.

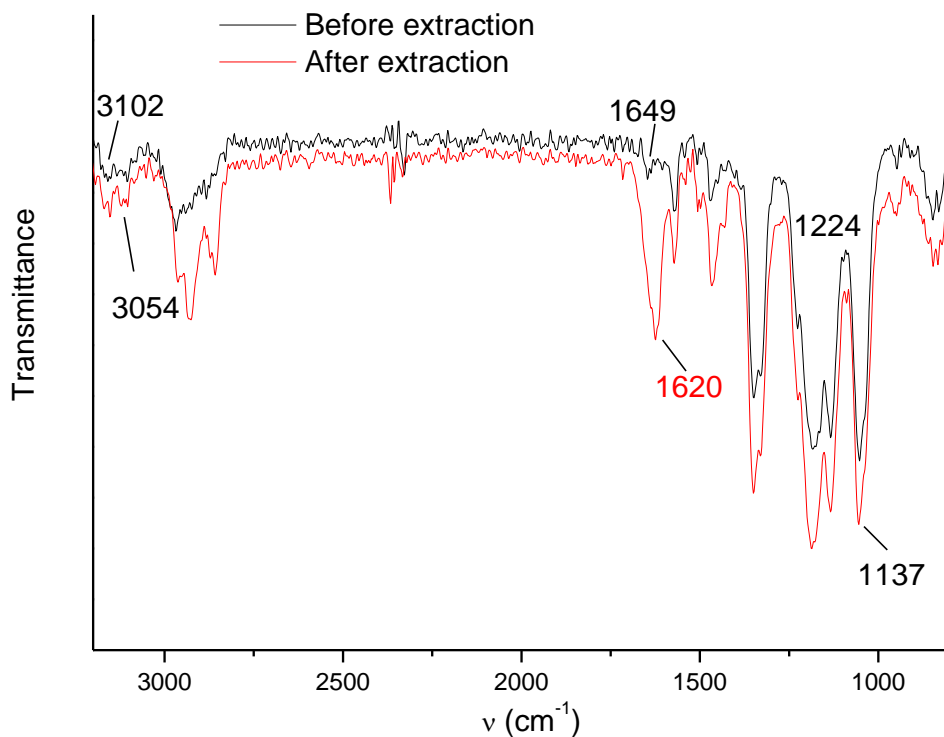
Moreover, it can be seen that a large synergistic effect was obtained when diluting TODGA and the IL in kerosene. The distribution ratio values obtained when both the IL and TODGA have diluted in kerosene are higher than those obtained when TODGA was diluted in the ionic liquid. Using a molecular diluent could be a solution to increase the performances of the process while reducing the cost of the IL phase used (less expensive IL is needed). This alternative is currently studied and will be discussed in a further study since it could be a solution to treat highly concentrated real leach liquors.

FT-IR spectra were recorded to further confirm the interaction between TODGA molecules and the metal cations. The characteristic bands of TODGA and the IL are listed in Table 4.

**Table 4.** Characteristic vibrational bands of the IL cation and anion, and TODGA.

Species	Vibration band	Wavenumber	Reference
C <sub>4</sub> mim <sup>+</sup>	C-H stretching vibration	3054 cm <sup>-1</sup> and 3102 cm <sup>-1</sup>	(Zheng <i>et al.</i> , 2009)
NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup>	C-F	1224 cm <sup>-1</sup> and 1137 cm <sup>-1</sup>	(Ao <i>et al.</i> , 2013), (Nguyen <i>et al.</i> , 2015)
TODGA	C=O stretching	1653 cm <sup>-1</sup>	(Shaibu <i>et al.</i> , 2007)

The FT-IR spectra recorded before and after extraction of Mn(II) (Fig. 7) show a clear displacement of the C=O characteristic vibration band of TODGA from 1649 to 1620 cm<sup>-1</sup> after extraction, thus evidencing the interaction between TODGA and Mn(II). However, no clear change on the vibration bands of the ionic liquid cation and anion was evidenced from the FT-IR spectra (details of the spectra can be found in Fig. S5). No clear change in the anions vibration bands was reported in a previous study with a similar system (Shi *et al.*, 2016). The role of these weakly coordinating anions is difficult to evidence with this technique.



**Figure 7.** FT-IR spectra of the IL phase before and after extraction of Mn(II).

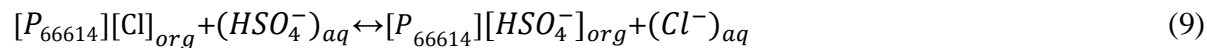
### 3.3. Solvent extraction of Co(II) using $[P_{66614}][Cl]$

After the removal of manganese from synthetic leach liquor, Co(II) needs to be separated from lithium and nickel (Figure 1). The separation of cobalt from nickel is particularly difficult due to their position next to each other in the periodic table. However, contrarily to nickel, cobalt can form anionic complexes with the chloride anion that can be removed using a phosphonium-based ionic liquid ((Onghena et al., 2017), (Wellens et al., 2012)). The distribution ratio values for cobalt(II) obtained in this work are reported in Table 5.

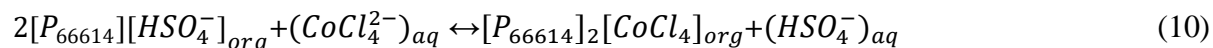
**Table 5.** Composition of the aqueous phase before and after extraction with the  $[P_{66614}][Cl]$  IL.

IL phase	Initial aqueous phase	Aqueous phase after extraction	$D_{Co}$	$E_{Co}$ (%)
$[P_{66614}][Cl]$	Co= 1 g.L <sup>-1</sup> Ni=1 g.L <sup>-1</sup> Li= 0.6 g.L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 9 mol.L <sup>-1</sup>	Co≈ 70 mg.L <sup>-1</sup> Ni=1 g.L <sup>-1</sup> Li= 0.6 g.L <sup>-1</sup>	13.3±0.3	92.8±1.5

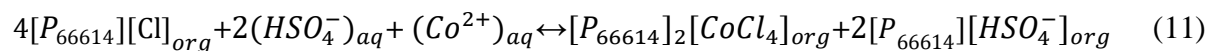
It can be seen from Table 5 that the extraction of cobalt is efficient with no or minor extraction of nickel or lithium. This IL system provides excellent selectivity for cobalt. The extraction occurs via a split anion mechanism and/or anion exchange mechanism (Onghena et al., 2017). In the anion exchange mechanism, the chloride anion of the IL is exchanged with  $\text{HSO}_4^-$  in the aqueous phase according to the following equation:



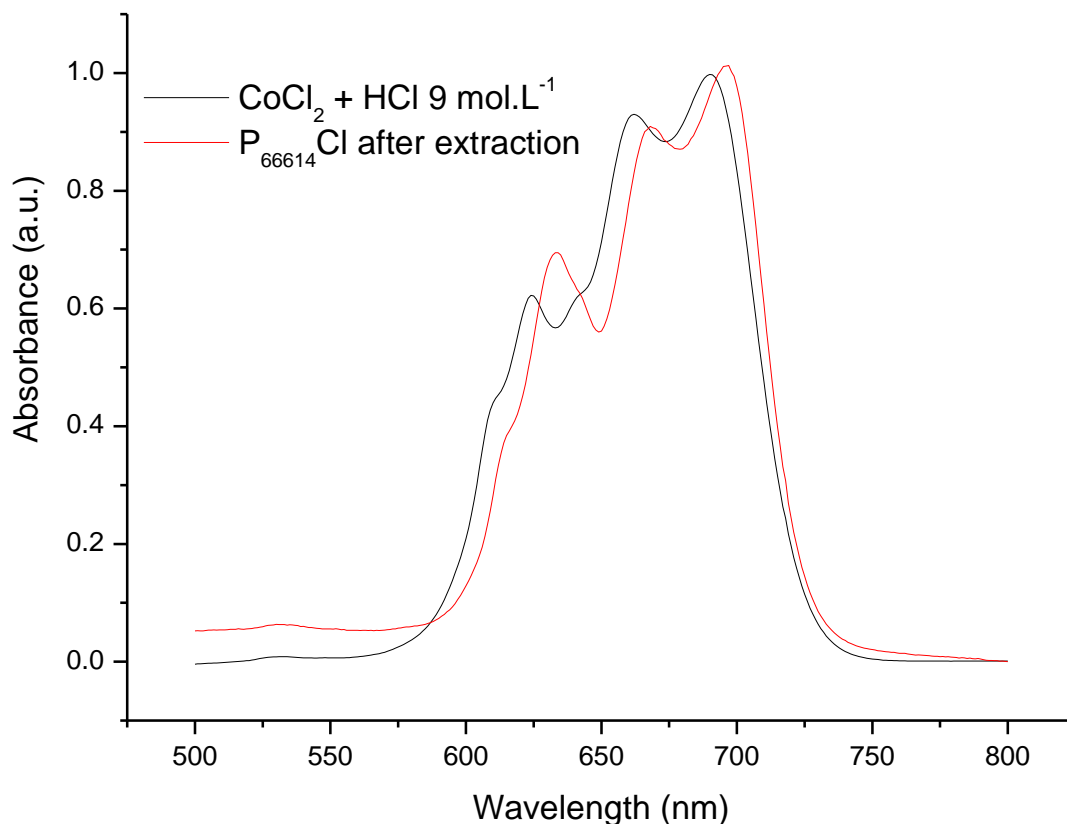
Then, cobalt(II) forms anionic complexes with the available chloride anions that can be extracted to the IL phase according to the following equation:



In the split anion mechanism, cobalt and  $\text{HSO}_4^-$  are co-extracted to the **IL** phase, according to the following equation:



In both cases, a tetrachlorocobalt complex is extracted to the IL phase, as evidenced by the UV-vis spectra of the IL phase after extraction, which is similar to the spectra of cobalt in an aqueous chloride media (Fig. 8). The clear blue color of the IL phase after extraction can also evidence the extraction of tetrachlorocobalt species (Fig. S6).



**Figure 8.** UV-vis spectra of the  $[P_{66614}][Cl]$  IL phase after extraction as compared to the spectra of an aqueous phase containing cobalt and  $9 \text{ mol.L}^{-1}$  HCl

In both mechanisms, a high concentration of  $\text{HSO}_4^-$  is needed to allow the extraction of cobalt. One could take advantage of the high concentration of sulfuric acid in the leach liquors before the application of the pre-treatments. However, as long as the metal is able to form anionic complexes with chloride, it will be extracted to the IL phase, as evidenced for manganese in Table 6. Metals commonly found in the leach liquor of spent lithium-ion batteries such as copper and iron ((Lv et al., 2018)) will be co-extracted (Fig S6), and will surely lower the extraction efficiency of cobalt. Metals that can't form these complexes (Aluminum, nickel, lithium) will remain in the aqueous phase (Wellens et al., 2012). The removal of aluminum, copper, and iron is easy and precipitation of their hydroxides ((Lv et al., 2018)) prior to solvent extraction is advantageous in our case.

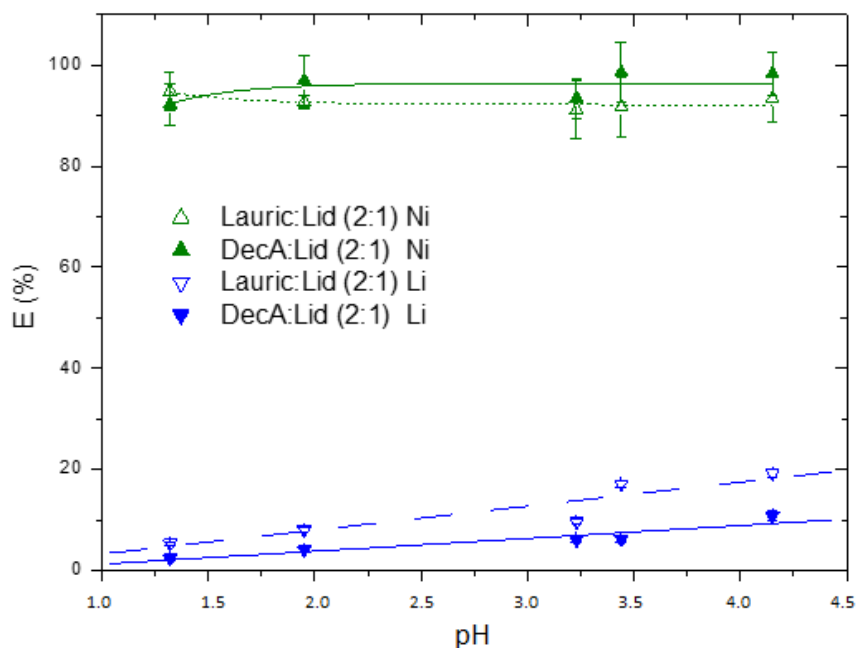
**Table 6.** Extraction efficiency of manganese with the IL  $[P_{66614}][Cl]$

IL phase	Initial aqueous phase	$D_{Mn}$	$E_{Mn}$ (%)
$[P_{66614}][Cl]$	$\text{MnSO}_4$ $0.5 \text{ g.L}^{-1}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 = 9 \text{ mol.L}^{-1}$	$19.7 \pm 0.8$	$95 \pm 2$

### 3.4. Solvent extraction of nickel from the residual synthetic leach liquor using the DES DecA:Lid (2:1)

The remaining solution contains nickel and lithium left in solution after the recovery of cobalt and manganese (Fig. 1). This separation can be undertaken by using the differences between nickel (+II) and lithium (+I) oxidation states, which in turns leads to different charge densities for these two metal cations. Due to the particular affinity of decanoic acid for the transition metal ions (Ola and Matsumoto, 2019), the extraction of transition metal ions using a DES made of lidocaine and decanoic acid appeared as a very efficient extraction solvent, but this DES has shown a poor ability to extract alkali metals (less than 30 % of lithium chloride extracted from chloride media, (van Osch et al., 2016)). This kind of DES could be suitable for the extraction of nickel and its separation from lithium, which is needed for the treatment of several types of leach liquors (Chen et al., 2015b) ; (Zhang et al., 2018). Two DESs have been compared based on lidocaine as a HBA and two carboxylic acids as HBDs. The effect of the aqueous phase pH on the extraction efficiency of both metals is reported in Fig. 9.

The strongly hydrophilic lithium cation is slightly extracted whatever the fatty acid. The selectivity is better with decanoic acid and the DES Decanoic acid: Lidocaine (2:1) is retained for further investigations.



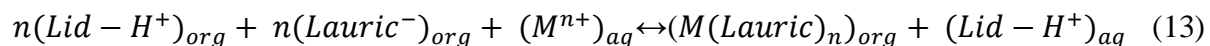
**Figure 9.** Extraction efficiency (%) for Ni(II) and Li(I) as a function of the aqueous phase initial pH. Aqueous phase: synthetic leach liquor of mixed cathode after the removal of manganese and cobalt (see Table 1). DES phase: DES DecA:Lid (2:1). Lines are drawn for clarification purposes.

The extraction efficiency value of a nickel is increasing slightly with an increase in the pH. This effect can be related to the mechanism of extraction of the metal into the DES phase. A cation exchange mechanism has been reported, involving two steps (van Osch et al., 2016).

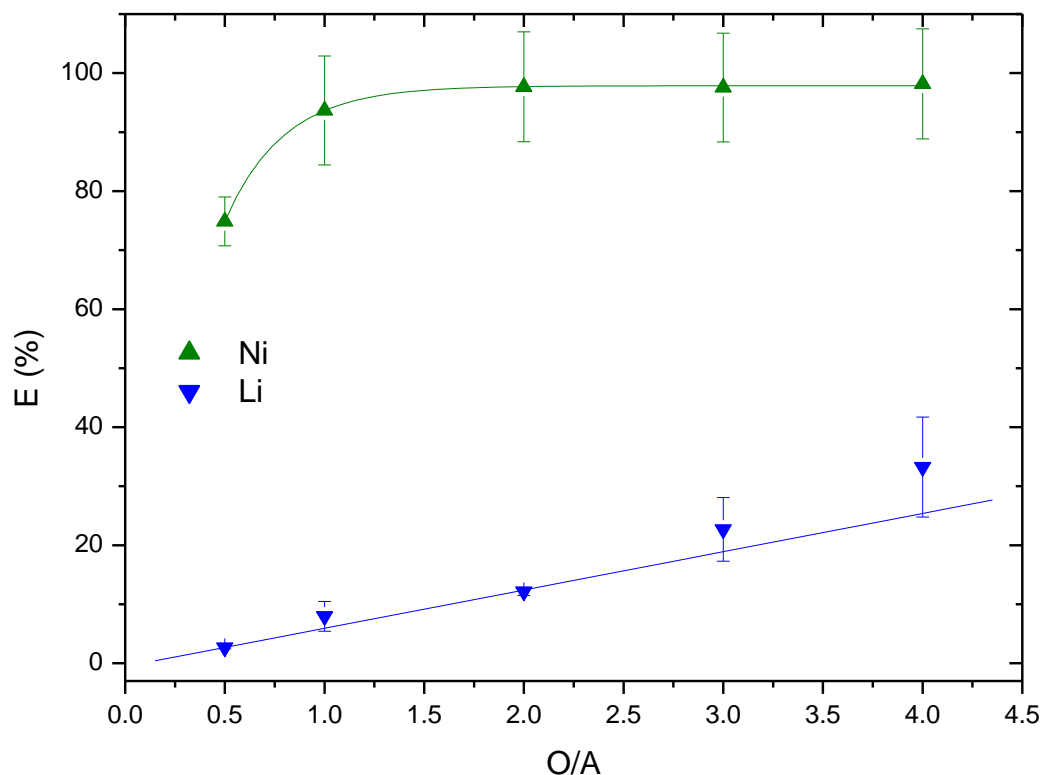
The first step is an exchange of protons between the HBD and the HBA, leading to deprotonated lauric acid and protonated lidocaine (Eq. 12).



The positively charged form of lidocaine being highly soluble in water, it can be exchanged with the metal ion, according to the following equation:



The cation exchange is more likely to occur when lauric acid is deprotonated, which could explain the higher extraction efficiency at higher pH. Moreover, the pKa of fatty acid is known to increase with an increase of the alkyl chain length (Sado Kamdem et al., 2008), leading to higher extraction rates with the decanoic acid-based DES, as compared to the lauric acid-based DES. But the extraction efficiency is sufficient and an initial aqueous pH of 4 is retained to study the effect of the aqueous to organic volume ratio (Fig. 10).



**Figure 10.** Extraction efficiency (%) for Ni(II) and Li(I) as a function of the organic to aqueous phase volume ratio. Aqueous phase: synthetic leach liquor of mixed cathode after the removal of manganese and cobalt at an initial pH of 4.1 (see Table 1). DES phase: DES DecA:Lid (2:1). Lines are drawn for clarification purposes.

The extraction efficiency increases with an increase of the organic to aqueous phase ratio. A non-negligible extraction of lithium is observed when the O/A ratio is higher than 1. However, an organic to an aqueous ratio of one is suitable (knowing the efficiency at this ratio), and



economically favorable. This DES can be re-used over several cycles without losses of performances depending on the molar ratio DecA:Lid used. Molar ratios of 3:1 and 4:1 should be preferred to allow the recycling of the DES phase.

## **Conclusions**

In this work, several solvent extraction processes were applied for the successive recovery of metals from simulated leach liquor of spent lithium-ion batteries. A new solvent extraction process was proposed for the extraction of manganese and cobalt using TODGA extracting agent diluted in a room-temperature ionic liquid. The hydrometallurgical process presented here (Fig. 1), allows first to remove manganese very selectively from the leach liquor using TODGA extractant diluted in an ionic liquid. Secondly, cobalt can be removed using a phosphonium IL with very high selectivity over nickel and lithium.

Then, the remaining mixture of nickel and lithium can be further separated by extracting nickel using a DES, lithium being left in solution. Lithium can then be recovered using chemical precipitation for example.

The distribution ratio being low in acidic media, cobalt and manganese could be stripped from the loaded ionic liquid phase using water and aqueous acidic solutions, respectively, while the loaded DES phase can be stripped using sodium oxalate (van Osch et al., 2016). But both the ionic liquids and the deep eutectic solvents can be used in a large electrochemical window. The recovery of metals from the loaded IL or DES phase can also be investigated using electrochemistry, in order to save water resources as well as to avoid managing highly acidic solutions.

The opportunity of using these reagents has been outlined in this work. However, some aspects have to be considered: the design of a process based on ILS and DESs has to be entirely detailed and all of the aspects considered. It is now recognized that replacing molecular diluents by ionic liquids does not lead inevitably to greener processes. In order to improve the efficiency of the current processes by using the unique properties of the ILs and DESs, these reagents should be used in more compact systems, for which the amount of reagents needed is lower.

## **Acknowledgments**

The financial support from the French Environment & Energy Management Agency (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie, ADEME, PhD fellowship to GZ) is gratefully acknowledged. The authors thank Dr A. Boos, P. Ronot and I. El-Masoudi (IPHC, France) for the ICP-OES measurements.

## References

- Abbott, A.P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D.L., Rasheed, R.K., 2004. Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 9142–9147. <https://doi.org/10.1021/ja048266j>
- Ali, J., Tuzen, M., Citak, D., Uluozlu, O.D., Mendil, D., Kazi, T.G., Afridi, H.I., 2019. Separation and preconcentration of trivalent chromium in environmental waters by using deep eutectic solvent with ultrasound-assisted based dispersive liquid-liquid microextraction method. *Journal of Molecular Liquids* 291, 111299. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111299>
- Ansari, S.A., Pathak, P.N., Manchanda, V.K., Husain, M., Prasad, A.K., Parmar, V.S., 2005. N,N,N',N'-Tetraoctyl Diglycolamide (TODGA): A Promising Extractant for Actinide-Partitioning from High-Level Waste (HLW). *Solvent Extraction and Ion Exchange* 23, 463–479. <https://doi.org/10.1081/SEI-200066296>
- Ao, Y., Peng, J., Yuan, L., Cui, Z., Li, C., Li, J., Zhai, M., 2013. Identification of radiolytic products of [C4mim][NTf2] and their effects on the Sr<sup>2+</sup> extraction. *Dalton Trans.* 42, 4299. <https://doi.org/10.1039/c2dt32418k>
- Banza Lubaba Nkulu, C., Casas, L., Haufroid, V., De Putter, T., Saenen, N.D., Kayembe-Kitenge, T., Musa Obadia, P., Kyanika Wa Mukoma, D., Lunda Ilunga, J.-M., Nawrot, T.S., Luboya Numbi, O., Smolders, E., Nemery, B., 2018. Sustainability of artisanal mining of cobalt in DR Congo. *Nature Sustainability* 1, 495–504. <https://doi.org/10.1038/s41893-018-0139-4>
- Bardi, U., Jakobi, R., Hettiarachchi, H., 2016. Mineral Resource Depletion: A Coming Age of Stockpiling? *Biophys Econ Resour Qual* 1, 4. <https://doi.org/10.1007/s41247-016-0004-x>
- Billard, I., 2013. Ionic Liquids: New Hopes for Efficient Lanthanide/Actinide Extraction and Separation?, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier, pp. 213–273. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59536-2.00003-9>
- Chagnes, A., Pospiech, B., 2013. A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries: Technologies for recycling spent lithium-ion batteries. *J. Chem. Technol. Biotechnol* 88, 1191–1199. <https://doi.org/10.1002/jctb.4053>
- Chen, L., Tang, X., Zhang, Yang, Li, L., Zeng, Z., Zhang, Yi, 2011. Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries. *Hydrometallurgy* 108, 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.02.010>
- Chen, X., Chen, Y., Zhou, T., Liu, D., Hu, H., Fan, S., 2015a. Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries. *Waste Management* 38, 349–356. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.12.023>
- Chen, X., Zhou, T., Kong, J., Fang, H., Chen, Y., 2015b. Separation and recovery of metal values from leach liquor of waste lithium nickel cobalt manganese oxide based cathodes. *Separation and Purification Technology* 141, 76–83. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.11.039>
- Choubey, P.K., Kim, M., Srivastava, R.R., Lee, J., Lee, J.-Y., 2016. Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources. *Minerals Engineering* 89, 119–137. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.01.010>
- Dietz, M.L., 2006. Ionic Liquids as Extraction Solvents: Where do We Stand? *Separation Science and Technology* 41, 2047–2063. <https://doi.org/10.1080/01496390600743144>
- Domańska, U., Rękawek, A., 2009. Extraction of Metal Ions from Aqueous Solutions Using Imidazolium Based Ionic Liquids. *J Solution Chem* 38, 739–751. <https://doi.org/10.1007/s10953-009-9402-7>

- Gergoric, M., Ekberg, C., Foreman, M.R.S.J., Steenari, B.-M., Retegan, T., 2017. Characterization and Leaching of Neodymium Magnet Waste and Solvent Extraction of the Rare-Earth Elements Using TODGA. *Journal of Sustainable Metallurgy* 3, 638–645. <https://doi.org/10.1007/s40831-017-0122-8>
- Gratz, E., Sa, Q., Apelian, D., Wang, Y., 2014. A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* 262, 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.126>
- Habib, K., Hamelin, L., Wenzel, H., 2016. A dynamic perspective of the geopolitical supply risk of metals. *Journal of Cleaner Production* 133, 850–858. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.05.118>
- Jaffe, S., 2017. Vulnerable Links in the Lithium-Ion Battery Supply Chain. *Joule* 1, 225–228. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.09.021>
- Joo, S.-H., Shin, D., Oh, C., Wang, J.-P., Shin, S.M., 2016a. Extraction of manganese by alkyl monocarboxylic acid in a mixed extractant from a leaching solution of spent lithium-ion battery ternary cathodic material. *Journal of Power Sources* 305, 175–181. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.039>
- Joo, S.-H., Shin, D. ju, Oh, C., Wang, J.-P., Senanayake, G., Shin, S.M., 2016b. Selective extraction and separation of nickel from cobalt, manganese and lithium in pre-treated leach liquors of ternary cathode material of spent lithium-ion batteries using synergism caused by Versatic 10 acid and LIX 84-I. *Hydrometallurgy* 159, 65–74. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.10.012>
- Joo, S.-H., Shin, S.M., Shin, D., Oh, C., Wang, J.-P., 2015. Extractive separation studies of manganese from spent lithium battery leachate using mixture of PC88A and Versatic 10 acid in kerosene. *Hydrometallurgy* 156, 136–141. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.06.002>
- Kang, J., Senanayake, G., Sohn, J., Shin, S.M., 2010. Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272. *Hydrometallurgy* 100, 168–171. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.10.010>
- Li, G., Row, K.H., 2019. Utilization of deep eutectic solvents in dispersive liquid-liquid micro-extraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 120, 115651. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115651>
- Lv, W., Wang, Z., Cao, H., Sun, Y., Zhang, Y., Sun, Z., 2018. A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 6, 1504–1521. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03811>
- Marscheider-Weidemann, F., Langkau, F., Hummen, S., Erdmann, L., Tercero Espinoza, L., Angerer, G., Marwede, M., Benecke, S., n.d. Rohstoffe für Zukunftstechnologien 2016.
- Mazan, V., Boltoeva, M.Yu., Tereshatov, E.E., Folden III, C.M., 2016. Mutual solubility of water and hydrophobic ionic liquids in the presence of hydrochloric acid. *RSC Advances* 6, 56260–56270. <https://doi.org/10.1039/C6RA06791C>
- Meshram, P., Pandey, B.D., Mankhand, T.R., 2015. Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching. *Chemical Engineering Journal* 281, 418–427. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.071>
- Naeemullah, Tuzen, M., Kazi, T.G., Citak, D., Soylak, M., 2013. Pressure-assisted ionic liquid dispersive microextraction of vanadium coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 28, 1441. <https://doi.org/10.1039/c3ja50174d>

- Nakashima, K., Kubota, F., Maruyama, T., Goto, M., 2003. Ionic Liquids as a Novel Solvent for Lanthanide Extraction. *Anal. Sci.* 19, 1097–1098. <https://doi.org/10.2116/analsci.19.1097>
- Nayl, A.A., Hamed, M.M., Rizk, S.E., 2015. Selective extraction and separation of metal values from leach liquor of mixed spent Li-ion batteries. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 55, 119–125. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.04.006>
- Nguyen, V.T., Lee, J., Jeong, J., Kim, B.-S., Cote, G., Chagnes, A., 2015. Extraction of Gold(III) from Acidic Chloride Media Using Phosphonium-based Ionic Liquid as an Anion Exchanger. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 1350–1358. <https://doi.org/10.1021/ie5045742>
- Nitta, N., Wu, F., Lee, J.T., Yushin, G., 2015. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* 18, 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
- Ola, P.D., Matsumoto, M., 2019. Use of deep eutectic solvent as extractant for separation of Fe (III) and Mn (II) from aqueous solution. *Separation Science and Technology* 54, 759–765. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1517796>
- Olivetti, E.A., Ceder, G., Gaustad, G.G., Fu, X., 2017. Lithium-Ion Battery Supply Chain Considerations: Analysis of Potential Bottlenecks in Critical Metals. *Joule* 1, 229–243. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.08.019>
- Onghena, B., Valgaeren, S., Vander Hoogerstraete, T., Binnemans, K., 2017. Cobalt( II )/nickel( II ) separation from sulfate media by solvent extraction with an undiluted quaternary phosphonium ionic liquid. *RSC Adv.* 7, 35992–35999. <https://doi.org/10.1039/C7RA04753C>
- Pan, Y., Hussey, C.L., 2013. Electrochemical and Spectroscopic Investigation of Ln<sup>3+</sup> (Ln = Sm, Eu, and Yb) Solvation in Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide-Based Ionic Liquids and Coordination by *N, N, N', N'*-Tetraoctyl-3-oxa-pentane Diamide (TODGA) and Chloride. *Inorg. Chem.* 52, 3241–3252. <https://doi.org/10.1021/ic3027557>
- Panja, S., Mohapatra, P.K., Tripathi, S.C., Gandhi, P.M., Janardan, P., 2012. A highly efficient solvent system containing TODGA in room temperature ionic liquids for actinide extraction. *Separation and Purification Technology* 96, 289–295. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.06.015>
- Prabhu, D.R., Mohapatra, P.K., Raut, D.R., Pathak, P., Billard, I., 2017. Extraction of uranium(VI) from nitric acid solutions using *N,N*-dihexyloctanamide in ionic liquids: Solvent extraction and spectroscopic studies. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 35, 423–438. <https://doi.org/10.1080/07366299.2017.1377423>
- Renny, J.S., Tomasevich, L.L., Tallmadge, E.H., Collum, D.B., 2013. Method of Continuous Variations: Applications of Job Plots to the Study of Molecular Associations in Organometallic Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* 52, 11998–12013. <https://doi.org/10.1002/anie.201304157>
- Ropel, L., Belvèze, L.S., Aki, S.N.V.K., Stadtherr, M.A., Brennecke, J.F., 2005. Octanol–water partition coefficients of imidazolium-based ionic liquids. *Green Chem.* 7, 83–90. <https://doi.org/10.1039/B410891D>
- Sado Kamdem, S., Guerzoni, M.E., Baranyi, J., Pin, C., 2008. Effect of capric, lauric and  $\alpha$ -linolenic acids on the division time distributions of single cells of *Staphylococcus aureus*. *International Journal of Food Microbiology* 128, 122–128. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2008.08.002>
- Schaeffer, N., Passos, H., Billard, I., Papaiconomou, N., Coutinho, J.A.P., 2018. Recovery of metals from waste electrical and electronic equipment (WEEE) using unconventional solvents based on ionic liquids. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 48, 859–922. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1477417>

- Shaibu, B.S., Reddy, M.L.P., Murali, M.S., Manchanda, V.K., 2007. N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentane-1,5-diamide impregnated magnetic particles for the uptake of lanthanides and actinides from nuclear waste streams. *Radiochimica Acta* 95. <https://doi.org/10.1524/ract.2007.95.3.159>
- Shi, C., Jing, Y., Jia, Y., 2016. Solvent extraction of lithium ions by tri-n-butyl phosphate using a room temperature ionic liquid. *Journal of Molecular Liquids* 215, 640–646. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.025>
- Shimojo, K., Kurahashi, K., Naganawa, H., 2008. Extraction behavior of lanthanides using a diglycolamide derivative TODGA in ionic liquids. *Dalton Trans.* 5083. <https://doi.org/10.1039/b810277p>
- Simon, B., Ziemann, S., Weil, M., 2015. Potential metal requirement of active materials in lithium-ion battery cells of electric vehicles and its impact on reserves: Focus on Europe. *Resources, Conservation and Recycling* 104, 300–310. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.07.011>
- Slater, M.D., Kim, D., Lee, E., Johnson, C.S., 2013. Sodium-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.* 23, 947–958. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200691>
- Sonoc, A.C., Jeswiet, J., Murayama, N., Shibata, J., 2018. A study of the application of Donnan dialysis to the recycling of lithium ion batteries. *Hydrometallurgy* 175, 133–143. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.10.004>
- Tang, W., Dai, Y., Row, K.H., 2018. Evaluation of fatty acid/alcohol-based hydrophobic deep eutectic solvents as media for extracting antibiotics from environmental water. *Anal Bioanal Chem* 410, 7325–7336. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1346-6>
- Tereshatov, E.E., Boltoeva, M.Yu., Folden, C.M., 2016. First evidence of metal transfer into hydrophobic deep eutectic and low-transition-temperature mixtures: indium extraction from hydrochloric and oxalic acids. *Green Chem.* 18, 4616–4622. <https://doi.org/10.1039/C5GC03080C>
- Turanov, A.N., Karandashev, V.K., Baulin, V.E., 2010. Extraction of Alkaline Earth Metal Ions with TODGA in the Presence of Ionic Liquids. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 28, 367–387. <https://doi.org/10.1080/07366291003684238>
- Turanov, A.N., Karandashev, V.K., Baulin, V.E., 2008. Effect of Anions on the Extraction of Lanthanides (III) by N,N'-Dimethyl-N,N'-Diphenyl-3-Oxapentanediamide. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 26, 77–99. <https://doi.org/10.1080/07366290801904871>
- Turanov, A.N., Karandashev, V.K., Boltoeva, M., Gaillard, C., Mazan, V., 2016. Synergistic extraction of uranium(VI) with TODGA and hydrophobic ionic liquid mixtures into molecular diluent. *Separation and Purification Technology* 164, 97–106. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.03.004>
- van Osch, D.J.G.P., Parmentier, D., Dietz, C.H.J.T., van den Bruinhorst, A., Tuinier, R., Kroon, M.C., 2016. Removal of alkali and transition metal ions from water with hydrophobic deep eutectic solvents. *Chem. Commun.* 52, 11987–11990. <https://doi.org/10.1039/C6CC06105B>
- Virolainen, S., Fallah Fini, M., Laitinen, A., Sainio, T., 2017. Solvent extraction fractionation of Li-ion battery leachate containing Li, Ni, and Co. *Separation and Purification Technology* 179, 274–282. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.010>
- Wang, F., He, F., Zhao, J., Sui, N., Xu, L., Liu, H., 2012. Extraction and separation of cobalt(II), copper(II) and manganese(II) by Cyanex272, PC-88A and their mixtures. *Separation and Purification Technology* 93, 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.03.018>

- Wang, W.-Y., Yen, C.H., Lin, J.-L., Xu, R.-B., 2019. Recovery of high-purity metallic cobalt from lithium nickel manganese cobalt oxide (NMC)-type Li-ion battery. *J Mater Cycles Waste Manag* 21, 300–307. <https://doi.org/10.1007/s10163-018-0790-x>
- Wellens, S., Thijs, B., Binnemans, K., 2012. An environmentally friendlier approach to hydrometallurgy: highly selective separation of cobalt from nickel by solvent extraction with undiluted phosphonium ionic liquids. *Green Chem.* 14, 1657. <https://doi.org/10.1039/c2gc35246j>
- Whittaker, D., Geist, A., Modolo, G., Taylor, R., Sarsfield, M., Wilden, A., 2018. Applications of Diglycolamide Based Solvent Extraction Processes in Spent Nuclear Fuel Reprocessing, Part 1: TODGA. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 36, 223–256. <https://doi.org/10.1080/07366299.2018.1464269>
- Yang, Y., Lei, S., Song, S., Sun, W., Wang, L., 2020. Stepwise recycling of valuable metals from Ni-rich cathode material of spent lithium-ion batteries. *Waste Management* 102, 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.09.044>
- Yang, Y., Xu, S., He, Y., 2017. Lithium recycling and cathode material regeneration from acid leach liquor of spent lithium-ion battery via facile co-extraction and co-precipitation processes. *Waste Management* 64, 219–227. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.018>
- Yao, Y., Zhu, M., Zhao, Z., Tong, B., Fan, Y., Hua, Z., 2018. Hydrometallurgical Processes for Recycling Spent Lithium-Ion Batteries: A Critical Review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6, 13611–13627. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03545>
- Zhang, J., Hu, J., Zhang, W., Chen, Y., Wang, C., 2018. Efficient and economical recovery of lithium, cobalt, nickel, manganese from cathode scrap of spent lithium-ion batteries. *Journal of Cleaner Production* 204, 437–446. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.033>
- Zhang, P., Yokoyama, T., Itabashi, O., Suzuki, T.M., Inoue, K., 1998. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries. *Hydrometallurgy* 47, 259–271. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(97\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(97)00050-9)
- Zhang, Y., Liu, Z., Fan, F., Zhu, L., Shen, Y., 2014. Extraction of Uranium and Thorium from Nitric Acid Solution by TODGA in Ionic Liquids. *Separation Science and Technology* 49, 1895–1902. <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.903279>
- Zheng, Y., Eli, W., Li, G., 2009. FTIR study of Tween80/1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate/toluene microemulsions. *Colloid Polym Sci* 287, 871–876. <https://doi.org/10.1007/s00396-009-2044-x>
- Zhou, P., Tang, J., Xiang, R., 2014. Prospect of Lithium Resources Supply and Demand. *Acta Geologica Sinica - English Edition* 88, 287–288. [https://doi.org/10.1111/1755-6724.12269\\_30](https://doi.org/10.1111/1755-6724.12269_30)
- Zhu, Z.-X., Sasaki, Y., Suzuki, H., Suzuki, S., Kimura, T., 2004. Cumulative study on solvent extraction of elements by N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) from nitric acid into n-dodecane. *Analytica Chimica Acta* 527, 163–168. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.09.023>

### III.2. Conclusion du chapitre III

Plusieurs systèmes d'extraction par solvant ont été mis en lumière dans ce travail. L'association entre le TODGA et les liquides ioniques imidazoliums permet d'extraire efficacement le manganèse, avec une sélectivité supérieure à ce qui est obtenu avec des solvants moléculaires et des extractants acides. En effet, la différence entre les  $pH_{1/2}$  du cobalt et du manganèse avec Cyanex 272 ou DEHPA sont inférieurs à 1, ce qui rend leur séparation difficile. Dans ce travail, le facteur de séparation Mn/Co est supérieur à 40 entre  $pH=2$  et  $pH=5$ , avec une efficacité d'extraction constante ( $>80\%$ ), ce qui rend le procédé applicable sur une gamme de  $pH$  bien plus large.

Ce système permet aussi d'extraire le cobalt lorsque le TODGA est plus concentré. Cependant, même si la sélectivité vis-à-vis du nickel est satisfaisante, la sélectivité vis-à-vis du lithium est relativement faible. Des étapes de « scrubbing » seront donc nécessaires afin d'éliminer les métaux co-extraits dans la phase organique.

Il apparaît que l'anion du LI agit comme une source d'anions hydrophobes, permettant l'extraction de paires d'ions neutres par le TODGA. Le LI renforce donc le pouvoir complexant du TODGA, extractant qui n'a aucune affinité pour ces métaux lorsqu'il est employé dans un solvant moléculaire classique. Les complexes formés sont composés d'un ion de métal de transition entouré par deux anions du LI et trois molécules de TODGA. La stœchiométrie exacte de ce complexe ne peut cependant être confirmée qu'avec l'emploi de méthodes spectroscopiques plus avancées. Un autre avantage de l'utilisation de liquides ioniques et solvants eutectiques profonds est la large fenêtre électrochimique dans laquelle ils peuvent être utilisés, ce qui permet de récupérer les métaux depuis la phase organique sans utiliser d'autres réactifs chimiques.

Afin d'extraire le cobalt, une autre option consiste à utiliser un LI de la famille des phosphoniums, qui permet d'extraire très efficacement les complexes anioniques de cobalt ( $CoCl_4^{2-}$ ), avec une très forte sélectivité vis-à-vis du nickel et du lithium. Les facteurs de séparation obtenus ( $>50\ 000$ ) sont largement supérieurs aux facteurs de séparation obtenus avec les extractants organophosphorés comme le Cyanex 272 ( $\approx 2\ 700$ ) ou le USTB-1 ( $\approx 10\ 500$ ). Cependant, une forte quantité d'anions sulfates (plus de  $5\ mol/L$  de  $HSO_4^-$ ) est nécessaire dans la phase aqueuse afin de permettre l'échange avec les chlorures et de permettre l'extraction du cobalt. Un autre désavantage est l'absence de sélectivité vis-à-vis des autres métaux qui peuvent former des complexes anioniques comme le cuivre ou le fer qui sont présents en tant qu'impuretés dans les lixiviats de batteries. Une étape préalable de précipitation de ces impuretés est donc nécessaire.



Le nickel et le lithium peuvent être séparés à l'aide d'un solvant eutectique profond. Le mélange composé de la lidocaïne et de l'acide décanoïque a montré les résultats les plus intéressants en termes de sélectivité et d'efficacité d'extraction (plus de 90% du nickel extrait entre pH=2 et pH=5, moins de 20% du lithium extrait). L'emploi des solvants eutectiques profonds apparaît comme une alternative crédible aux liquides ioniques, puisque ces solvants sont en général moins chers, moins hygroscopiques et moins solubles dans l'eau que les liquides ioniques. Cependant, on observe aussi dans ce cas le même type de désagréments lors de l'extraction liquide-liquide de métaux : l'apparition de mécanismes d'extraction complexes, difficiles à maîtriser, qui conduisent à l'échange et la dissolution d'une partie du solvant lors de l'extraction du cation.

Du fait de ces phénomènes, l'utilisation de ces systèmes à grande échelle pose un certain nombre de problèmes pratiques difficilement surmontables. Par exemple, un traitement des eaux après les opérations d'extraction est nécessaire afin de retirer le cation du LI, ce qui implique des dépenses supplémentaires. Mais il est nécessaire de mettre au jour ces systèmes afin de comprendre les mécanismes qui sous-tendent le comportement inhabituel des extractants en milieu liquide ionique, ce qui constitue une première étape vers le design de systèmes d'extractions applicables. La compréhension de ces systèmes d'extraction permet aussi d'envisager leur application avec d'autres techniques, potentiellement plus rentables.

Ce chapitre présente donc une option crédible pour le recyclage de tous les métaux valorisables d'une cathode de batteries lithium-ion, avec des systèmes d'extraction qui ont montré une sélectivité accrue par rapport aux systèmes existants. Néanmoins, ils s'inscrivent dans la démarche classique du recyclage du lithium : le lithium est isolé dans la phase aqueuse avant d'être récupéré. Un système d'extraction direct du lithium serait donc utile, à condition qu'il soit suffisamment sélectif vis-à-vis des métaux de transition.



# Chapitre IV. Extraction par solvant du lithium par le phosphate tributylque associé à des liquides ioniques imidazolium : principe de sélectivité *vis-à-vis* du nickel et du cobalt dans le cadre du recyclage des batteries lithium-ion

## IV.1. Introduction du chapitre IV

L'extraction par solvant du lithium fait l'objet d'un intérêt croissant ces dernières années. En effet, on retrouve le lithium à des faibles concentrations dans les sources primaires, dans des mélanges où les autres métaux sont très concentrés. Ces observations restent vraies dans le cadre du recyclage des batteries lithium-ion, puisque le lithium n'est pas le composant majeur de la cathode de ces batteries. L'utilisation de l'extraction liquide-liquide fait sens en raison de sa bonne sélectivité et de la possibilité de traiter des faibles concentrations en ions métalliques.

Cependant, les systèmes d'extraction du lithium potentiellement applicables restent peu nombreux et imparfaits :

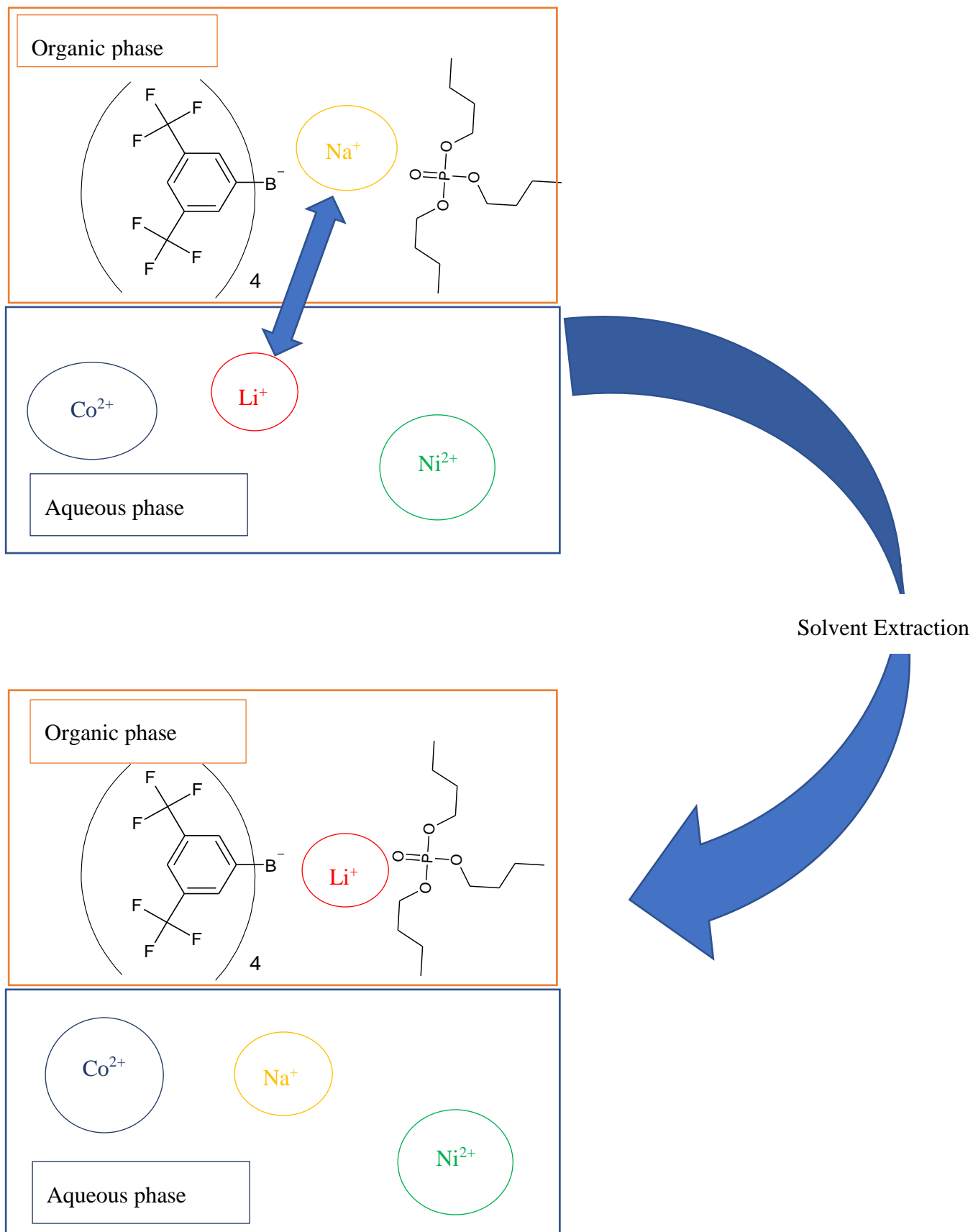
Le système d'extraction impliquant l'ajout de chlorure ferrique et l'extraction de  $\text{LiFeCl}_4$  n'a été utilisé que pour la séparation lithium/magnésium dans des saumures. Outre l'ajout de chlorure ferrique, il nécessite l'emploi de fortes concentrations en chlore et acide pour former l'espèce  $\text{HFeCl}_4$  ce qui peut causer des problèmes de corrosion.

Le système synergétique impliquant un extractant acide et un extractant synergétique implique la déprotonation préalable de l'extractant acide. Il n'est efficace qu'à pH élevé ( $\text{pH} > 10$  généralement) pour l'extraction du lithium et ne permet de séparer que le lithium vis-à-vis des métaux alcalins (sodium, potassium). Les métaux divalents seront co-extraits et auront une influence négative sur l'extraction du lithium.

Le système basé sur le phosphate tri-butylque associé aux liquides ioniques imidazolium n'a été utilisé qu'en milieu chlorhydrique pour séparer le lithium du magnésium. Son efficacité n'a pas été démontrée en milieu sulfurique, qui est le milieu privilégié pour le recyclage des batteries. De plus, le mécanisme d'extraction implique l'échange cationique entre l'ion métallique et le cation du LI, ce qui est défavorable économiquement mais aussi écologiquement en raison de la faible biodégradabilité du cation imidazolium.

Il convient donc de définir un système d'extraction efficace et sélectif du lithium dans le contexte du recyclage des batteries. Nous travaillons donc en milieu sulfurique en présence de lithium, de nickel et de cobalt qui sont les deux métaux de transition que l'on retrouve le plus souvent dans les lixiviats de batteries usées. Le système d'extraction liquide-liquide décrit est basé sur l'utilisation de liquides ioniques imidazoliums associé au TBP. Il est important d'améliorer ce système, en particulier d'essayer d'éviter l'échange cationique lors de l'extraction du cation. Nous utiliserons pour ce faire un cation « sacrificiel », sous la forme d'un sel de tétraphénylborate de sodium. Nous tenterons de déterminer l'effet de l'introduction de sel sur l'efficacité et la sélectivité de ce sel, mais aussi sur le mécanisme d'extraction. Le travail présenté a été publié dans le Journal of Industrial and Engineering Chemistry.

## Graphical Abstract





ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Industrial and Engineering Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jiec](http://www.elsevier.com/locate/jiec)



## Separation of lithium, cobalt and nickel from spent lithium-ion batteries using TBP and imidazolium-based ionic liquids

Guillaume Zante<sup>a,b,\*</sup>, Abderrazak Masmoudi<sup>a</sup>, Rémi Barillon<sup>a</sup>, Dominique Trébouet<sup>a</sup>,  
Maria Boltoeva<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université de Strasbourg, CNRS, IPHC UMR 7178, F-67000 Strasbourg, France

<sup>b</sup> ADEME, 20 Avenue du Grésillé, 49004 Angers Cédex 01, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 12 July 2019

Received in revised form 10 September 2019

Accepted 19 October 2019

Available online xxx

#### Keywords:

Ionic liquids

Tri-n-butyl phosphate

Solvent extraction

Lithium recycling

### ABSTRACT

Solvent extraction of lithium ions from sulfuric acid solutions was investigated using imidazolium-based ionic liquids as diluents and tri-n-butyl phosphate as specific ligand. Aqueous phases used were simulating leach liquors of spent lithium-ion batteries, with lithium, cobalt and nickel ions in acidic solutions. A low acidity and a large amount of extractant can ensure high extraction efficiency. But the better selectivity for the lithium ions over the transition metals is obtained using a low amount of extractant and a low pH (pH < 3). The extraction of the lithium ions occurs by cation exchange with the ionic liquid cations. A sacrificial cation was introduced in the organic phase to prevent the losses, but the cation exchange is only reduced by 20%. The increase of the ionic liquid cation alkyl chain length can presumably suppress the cation exchange mechanism, reducing substantially the losses. But the addition of a lipophilic counter-anion in the organic phase is needed to ensure a mechanism of ion pairing with the lithium ion in the organic phase. Using the 1-decyl 3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquid associated to tri-n-butyl phosphate, a satisfying extraction efficiency is obtained for the lithium ion, together with a sufficient selectivity among the transition metal ions.

© 2019 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

### Introduction

Lithium-ion batteries (LIBs) are commonly used for portable electronic devices (laptops, mobile phones, cameras, etc.). This kind of batteries is also expected to play a key role for the storage of energy, especially renewable one [1]. These evolutions have outlined the importance of metals for the manufacture of the batteries, and the supply risk associated with most of these metals [2]. Lithium, cobalt and nickel are the main constituents of lithium-ion battery cathodes in the so called “nickel-cobalt-aluminum” (NCA, cathode made of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ) batteries [3]. As a result, concern is rising about the future availability of these metals. For instance, cobalt is already considered as a critical material by the European Commission, while lithium is a near critical element [4].

Moreover, lithium-ion batteries are expected to implement future electric vehicles [5,6]. Consequently, an increase in lithium

extraction from primary resources is needed [7]. However, knowing the low concentrations found in ores and brines and the environmental implications of mining, the recycling of LIBs could become relevant [8]. Moreover, several valuable metals can be also recovered. A number of authors have reviewed the different ways and options which can be considered to recycle one or several metals from these batteries [9,10].

The recycling of metals from spent lithium-ion batteries could be made using pyrometallurgy [11], but this technique implies the use of very high temperatures and lithium is lost in slag. Hydrometallurgy offers the possibility to recycle several elements at low temperature. After a mechanical pretreatment, batteries are dissolved in acidic media [12]. Several mineral and organic acids have been studied for the leaching of lithium-ion batteries. The use of sulfuric acid is privileged due to its lower corrosivity and in order to avoid the production of noxious gases [13]. After the leaching step, a complex mixture containing the metal ions in aqueous acidic solution is obtained. This solution contains mainly lithium, cobalt and nickel ions at various concentrations [14]. These metals have to be separated and recovered. Other metals such as aluminum, copper and iron can be found but are lowly concentrated and can be easily removed by precipitation of their

\* Corresponding author at: Université de Strasbourg, CNRS, IPHC UMR 7178,

F-67000 Strasbourg, France.

E-mail address: [guillaume.zante@etu.unistra.fr](mailto:guillaume.zante@etu.unistra.fr) (G. Zante).

<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.10.023>

1226-086X/© 2019 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

hydroxydes [15]. Solvent extraction (also called liquid-liquid distribution) is a widely used technique for the recovery of metals from aqueous solutions. A solvent phase containing an organic ligand (extractant) and a diluent is contacted with the aqueous phase. Depending on the affinity of the extractant for the target metal, a good efficiency and selectivity could be obtained, even with low concentrations of metals in the aqueous phase and advantageously with a low concentration of extractant in the organic phase. The recovery of lithium from the cathodes of spent lithium-ion batteries using solvent extraction has been the object of a few studies [15,16]. Most of the investigations have focused on the extraction of cobalt, the most critical element in lithium-ion batteries [17,18]. The extraction of lithium remains challenging, and the common option used is to leave lithium in solution while extracting the other metals [19,20]. Solvent extraction allows to extract directly a metal from an aqueous solution, thus avoiding to use several steps to isolate each metal independently. However, the current solvent extraction systems are not selective for the lithium-ion and the divalent metals will be extracted prior to the lithium-ion [20–22]. Alternatives to solvent extraction have been designed to extract directly lithium among the multivalent metals based on the use of Donnan dialysis for instance [23]. But solvent extraction is a simple and widely used technique that can be applied with current existing equipment.

However, conventional solvent extraction processes generally employ organic diluents, such as toluene, kerosene or dodecane, etc. The flammability and toxicity of these volatile organic compounds is problematic, particularly when using them in a large scale. Recently, ionic liquids (ILs) have emerged as a possible alternative to these solvents [24].

First observed in 1914 [25], these solvents are low temperature molten salts constituted of a cation and an anion. Part of them is liquid at ambient temperature and called room temperature ionic liquids (RTILs). The use of RTILs instead of molecular diluents could be advantageous due to their physicochemical properties such as a negligible vapor pressure, leading to a low volatility and the non-flammability of most of the ILs [26]. However, the toxicity of some of the RTILs remains an issue [27]. Moreover, several properties of ILs could be tuned by selecting among the various cations and anions available. In solvent extraction, the change in the cations and anions of the ILs and their structure leads to several differences in the behavior of the metals. For example, the extraction efficiency and mechanism of extraction are highly dependent of the IL used in the organic phase [24,25,28].

This work is focusing on the selective extraction of lithium ions from sulfuric acid media. A well-known solvent extraction system based on imidazolium-based ILs associated to tri-*n*-butyl phosphate (TBP) has been already applied to lithium extraction [26,27]. However, previous studies have not assessed the possibility to treat leach liquors of lithium-ion batteries. Furthermore, to the best of our knowledge the direct recovery of lithium ions from spent

lithium-ion batteries using solvent extraction has never been assessed.

While using imidazolium-based ionic liquids, a cation exchange mechanism between the metal ion in the aqueous phase and the IL cation is observed during the extraction of the metal. This exchange leads to loss of IL in the aqueous phase, which is unfavorable from both an economic and environmental point of view, knowing the high cost and low biodegradability of the imidazolium cation. This is why our work explores different ways to reduce, if not suppress, the cation exchange mechanism during the extraction of the lithium ions, and to limit the loss of ionic liquid.

## Materials and methods

### Reagents

The hydrophobic ionic liquids, namely 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (abbreviated as [Camim][NTf<sub>2</sub>], 99.5% purity, water content below 100 ppm) and 1-decyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([C<sub>10</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], 99.5%, water content below 20 ppm) were purchased from Solvionic (France), and used without further purification. The water content of the ionic liquid was checked after extraction using a Mettler Toledo Karl Fischer titrator (DL 32 model). The organophosphorous extractant, tri-*n*-butyl phosphate (TBP, >99% purity) was purchased from Acros Organics and used as received. The sodium salt of tetrakis(trifluoromethyl)phenylboron (NaTFPB, 97.5% purity) was supplied from Alfa Aesar and used without further purification. The chemical structures of the ionic liquids and the organic reagents used in this work are shown in Fig. 1. The sulfate salts of lithium (Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, Fluka), cobalt (CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, Merk) and nickel (NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, Merk) were used as received.

### Solvent extraction

The aqueous phases were prepared by dissolving gravimetrically the metal salts into de-ionized water. De-ionized water was obtained after percolation through activated carbon and ion-exchange resins (type ORC and type R3 resin from Thermo-Fischer Scientific). The aqueous concentrations of metal ions were fixed at 50 mg L<sup>-1</sup> (0.4 mmol L<sup>-1</sup> of lithium, 0.3 mmol L<sup>-1</sup> of nickel and 0.2 mmol L<sup>-1</sup> of cobalt) for all extraction experiments, to ensure a sufficient extraction efficiency. The pH of the aqueous solutions was adjusted by adding small aliquots of sulfuric acid (Fischer Scientific, 95% purity). The pH was measured using a WTW pH 196 pH meter. The organic phases were prepared by mixing the compounds (TBP, NaTFPB and ionic liquid) at the desired proportion. The organic solutions were then mixed and heated up to 50 °C for a few minutes to favor the dissolution of the NaTFPB

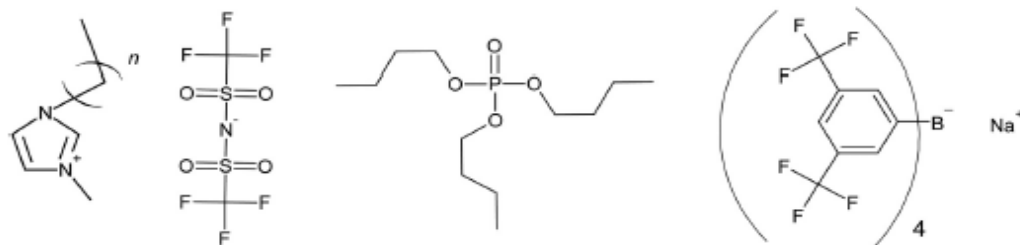


Fig. 1. From left to right, chemical structures of the [C<sub>n</sub>mim]<sup>+</sup> cation, the [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> anion, TBP extractant and NaTFPB salt.



salt and to ensure the homogeneity of the mixture. Aliquot of the aqueous solution (0.6 mL) was then placed in contact with the organic phase (0.6 mL) of the desired composition (volume phase ratio is close to 1).

The phases were shaken at 1500 rpm for 30 min at  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  using a Biosan TS-100 Thermoshaker apparatus to ensure the equilibrium was reached. The phases were then centrifuged at 9500 rpm for 4 min to favor phase disengagement using a VWR microstar 12 apparatus. The metal content in the aqueous phases before and after extraction was determined using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES, Varian 720 ES apparatus). The metal distribution ratio ( $D_M$ ) was calculated using the following equation:

$$D_M = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} = \frac{[M]_{ini,aq} - [M]_{aq}}{[M]_{aq}} \quad (1)$$

where  $[M]_{ini,aq}$  and  $[M]_{aq}$  denote the aqueous metal concentration before and after extraction respectively. The separation factor (SF) between a metal 1 and a metal 2 was calculated as follows:

$$SF = \frac{D_{M1}}{D_{M2}} \quad (2)$$

where  $D_{M1}$  and  $D_{M2}$  are the distribution ratios for metal 1 and metal 2, accordingly.

All of the results shown in this study are the average of three experiments and are reproducible within a 10% error.

#### Determination of the aqueous imidazolium cation concentration

The imidazolium cation content in the aqueous phase was determined using UV–vis spectrophotometry, with a Shimadzu UV-PC 2401 apparatus. The aqueous samples were analyzed with quartz cells (optical path way of 1 cm). The absorption band of the imidazolium cations is located at a wavelength of 211 nm [32]. The concentration of the ionic liquid cation dissolved in the aqueous phase was calculated using the Beer–Lambert law. A molar extinction coefficient of  $4407 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [33] was retained for the  $[\text{C}_4\text{mim}^+]$  cation.

## Results and discussion

#### Solvent extraction of lithium using $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ionic liquid associated to TBP

##### Effect of pH

Tri-*n*-butyl phosphate is known to have a good ability to extract lithium ions from aqueous solutions when associated with imidazolium-based ILs [30]. Moreover, it was shown that only small proportion of  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  diluted in TBP is beneficial to increase the distribution ratio values for lithium [34]. For the current study, we decided to use hydrophobic  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  ionic liquid as cosolvent also due to its relatively low solubility in water ( $\approx 12 \text{ mmol L}^{-1}$ , [35,36]). Thus, the competitive extraction of lithium(I), cobalt(II) and nickel(II) ions from sulfuric acid solutions into the organic phase composed of 90% v/v TBP and 10% v/v  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  was studied in this work. The distribution ratio values for these metals as a function of pH in the aqueous initial phase is shown in Fig. 2.

As can be seen, the distribution ratio values for lithium, cobalt and nickel are dependent on the aqueous phase acidity. A higher content of acid protons in the aqueous phase leads to decline of metal distribution ratios at higher acidity. However, the aqueous acidity is the factor governing the selectivity for the lithium ions. It can be seen that at pH close to 2 the distribution ratio value for lithium is higher than 2, while cobalt and nickel ions are only few

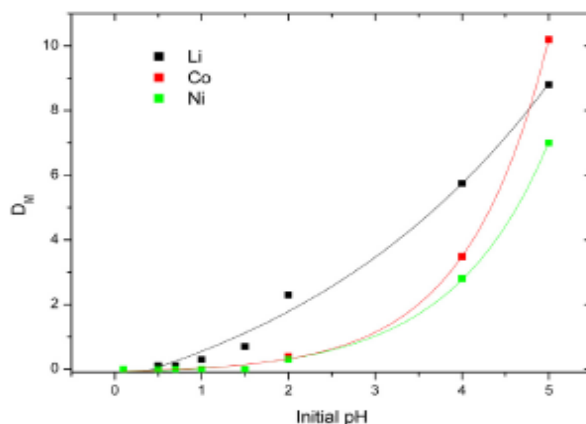
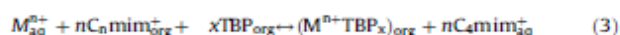


Fig. 2. Distribution ratio values for lithium, cobalt and nickel ions as a function of initial pH in the aqueous phase. Solvent phase:  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  (10% v/v) dissolved in TBP (90% v/v). Lines are drawn for clarification purpose.

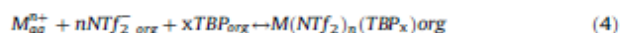
extracted. This outcome could be explained by the small size of the lithium ion, which is co-extracted by TBP molecules with acid protons while the other metals are left in solution. However, at an initial pH of 5, this system appears to be cobalt selective with distribution ratios in the order  $\text{Co} > \text{Li} > \text{Ni}$ . The particular ability of cobalt to form lipophilic complexes could explain its higher extraction at  $\text{pH} = 5$ .

Since the extraction of lithium is very low using pure TBP [37], the extraction of the metals is mainly related to the presence of ionic liquid in the organic phase. As evidenced in Table 1, the extraction of lithium is low when using pure TBP, whatever the acidity of the aqueous phase and the concentration of anions. While being non-negligible, the extraction of lithium by pure TBP remains very low as compared to the extraction obtained by TBP mixed with the ionic liquid.

However, the extraction of metals into imidazolium ionic liquids often occurs via cation exchange mechanism, in which the ionic liquid cation is exchanged with the metal at the interface [26,32]. This extraction mechanism can be written as follows:



This mechanism leads to non-negligible losses of ionic liquid in the aqueous phase. The extraction can also occur by formation of ion pairs in the organic phase with the ionic liquid anion ( $[\text{NTf}_2^-]$ ) as written below:



Even if no clear proof of interactions between the ionic liquid anion and the metal can be found using infrared spectra of the organic phase after extraction [31], this mechanism can not be excluded. The ionic liquid can act as a source of hydrophobic anion for the extraction of metal ions [39]. The exact mechanism of extraction can not be known until precise spectroscopic techniques are used, which is difficult in the case of lithium for whom extended X-ray fine absorption structure (EXAFS) can not be applied.

Table 1

Lithium distribution ratios using pure TBP with aqueous phases of various acidities. Aqueous phase:  $[\text{Li}_2\text{SO}_4] = 95 \text{ mg L}^{-1}$ .

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$	$0 \text{ mol L}^{-1}$	$1 \text{ mol L}^{-1}$	$2 \text{ mol L}^{-1}$	$3 \text{ mol L}^{-1}$	$4 \text{ mol L}^{-1}$
$D_{\text{Li}}$	0.18	0.24	0.40	0.38	0.30



Table 2

Amount of ionic liquid found in the aqueous phase after extraction at pH = 5 and distribution ratios of the metals.

Organic phase	$D_{Li}$	$D_{Co}$	$D_{Ni}$	$[C_4mim^+]_{aq}$ after extraction ( $mmolL^{-1}$ )
TBP+ $[C_4mim][NTf_2]$ (10% (v/v))	8.79	10.2	7.58	8.14
TBP+ $[C_4mim][NTf_2]$ (10% (v/v)) + NaTFPB ( $0.005 molL^{-1}$ )	10.7	13.8	10.2	6.60

The lowering of the distribution ratios for metals with an increase of the acidity is frequently observed when using imidazolium ionic liquids as extraction solvents [29]. This effect has been attributed to a competition between the extraction of protons and the extraction of the metals [31]. But this explanation is not satisfying, knowing the large amount of extractant available in the organic phase as compared to the amount of protons in the aqueous phase. More likely, the acidity has an effect on both mechanisms described (Eqs. (3) and (4)). The formation of the bis-trifluoromethanesulfonic acid ( $HNTf_2$ ) could decrease the probability of forming ion pairs with the metals. Concerning the cation exchange, the acidity is known to increase the solubility of the ionic liquid in water [40]. The reduction of the extraction of metals in acidic media could be explained as an effect of Le Chatelier's principle. An increase of the ionic liquid cation content in the acidic aqueous phase could shift the equilibrium described in Eq. (3) in a way that disfavor the extraction of the metal (Fig. 2).

#### Effect of sacrificial cation

In order to prevent the loss of ionic liquid in the aqueous phase without reducing the metal ion extraction efficiency, one solution is to introduce a sacrificial cation in the organic phase, as evidenced by Luo et al. [41]. While introducing this sacrificial cation (under the form of a sodium tetraphenylboron salt), sodium will be exchanged instead of the ionic liquid cation, thus reducing the loss of ionic liquid. But sodium tetraphenylboron is unstable under acidic conditions, which limits its application. This is why the sacrificial cation is introduced under the form of sodium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]boron (NaTFPB). This salt has shown a lower solubility in water and a good stability under highly acidic conditions [42]. The reduction of the ionic liquid loss can be seen in Table 2 and Fig. 3, where the UV-vis spectra of the aqueous phase is reported after extraction, with ( $0.005 M$ ) and without sodium TFPB in the organic phase.

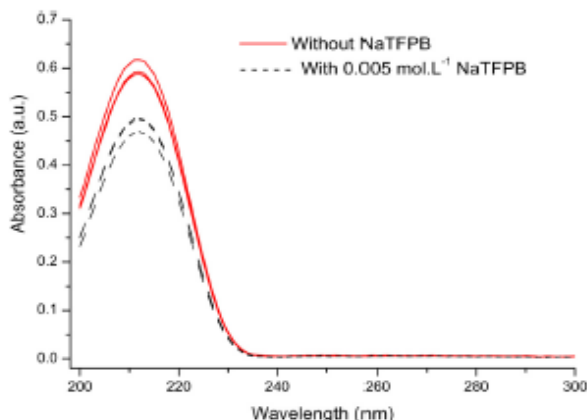
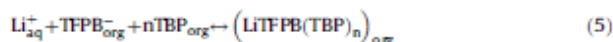


Fig. 3. UV-vis spectra of the aqueous phase (initial pH = 5) after its contact with organic phase composed of TBP and ionic liquid with and without NaTFPB ( $0.005 M$ ).

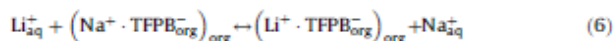
It can be seen that the imidazolium cation content in the aqueous phase is considerably lower when sodium TFPB is placed in the organic phase. However, the cation exchange is not suppressed entirely, the absorbance in the aqueous phase is 18% lower with the sacrificial cation rather than without it. This result is in accordance with the results of Luo et al., who found that a higher concentration of sodium tetraphenylborate ( $0.12 molL^{-1}$ ) in the organic phase decreases the loss of ionic liquid by 24%.

Furthermore, the tetraphenylboron anion is known to have a good ability to form water-insoluble compounds with large cations [43]. The use of sodium tetraphenylboron for the extraction of cesium or lithium has been emphasized previously [38,39,44,45]. Table 2 shows that despite the reduction of the ionic liquid content in the aqueous phase, the distribution ratio of all of the metals is increased when NaTFPB is introduced in the organic phase.

The extraction of lithium occurs via different mechanisms. The former is described in (Eqs. (3) and (4)). The latter is the formation of ion pairs with the lipophilic TFPB anion in the organic phase, that can be written as follows:



Another mechanism that could be involved in the lithium extraction is exchange between sodium and lithium, thus forming a LiTFPB salt in the organic phase:



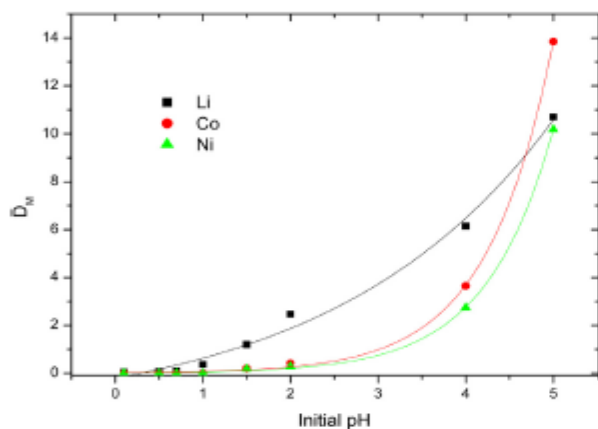
This exchange is responsible for the diminution of the imidazolium cation content found in the aqueous phase after extraction. The ion pairs formed have a low solubility in water as compared with the ion pairs possibly formed with the  $NTf_2^{-}$  anion [46]. As reported in Table 2, the extraction efficiency of the metals is higher, due to the occurrence of these concomitant mechanisms. Another effect of the highly hydrophobic anion TFPB has been detailed by Naganawa et al. [47]. The non-coordinating anion favors the transfer of dehydrated metallic ion pairs. The absence of hydrating water molecules in the coordination sphere of the metal increases the coordination ability of the extracting molecule. The use of precise spectroscopic techniques would offer access to the exact form of the complex formed in the organic phase.

The effect of the aqueous phase acidity has been studied with sodium TFPB in the organic phase. The results of the competitive extraction are reported in Fig. 4.

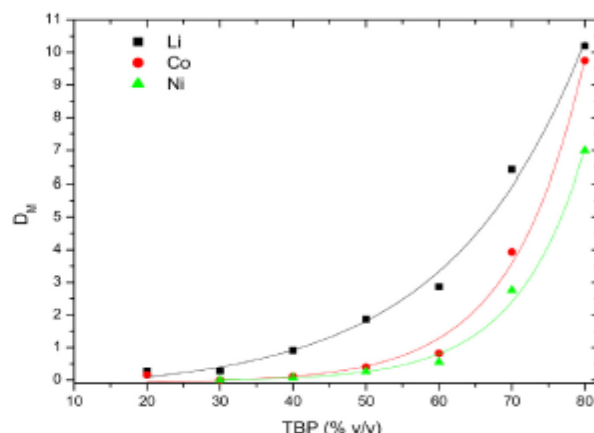
As already observed without sodium TFPB, a higher aqueous acidity favors the selectivity for lithium. In this case, the distribution ratio values are higher for all the metals due to the presence of sodium TFPB in the organic phase. This effect leads to similar or slightly lower separation factors for lithium over cobalt and nickel, as shown in Fig. 5(a) and (b), with and without NaTFPB in the organic phase. At an initial pH of 1.5 without NaTFPB, the separation factors can not be given because the distribution ratios of nickel and cobalt are too low.

#### Effect of TBP proportion in the organic phase

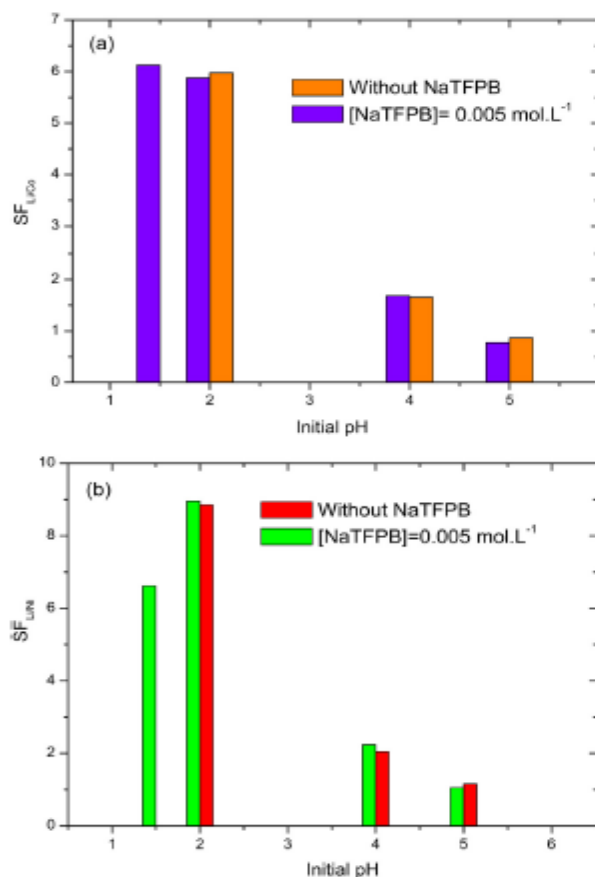
The TBP proportion in the organic phase is also relevant to favor the selectivity for lithium over cobalt and nickel. Metal distribution



**Fig. 4.** Distribution ratio values for lithium, cobalt and nickel as a function of initial pH in the aqueous phase. Organic phase:  $[C_4mim][NTf_2]$  (10% (v/v)) and 0.005 M TBP dissolved in TBP (90% (v/v)). Lines are drawn for clarification purpose.



**Fig. 6.** Distribution ratios of lithium, cobalt and nickel as a function of the TBP proportion in the organic phase (TBP=0.005 M, pH=5). Lines are drawn for clarification purpose.



**Fig. 5.** Separation factor for Li/Co (5. (a)) and Li/Ni (5. (b)) as a function of the aqueous phase initial pH, with and without NaTFPB in the organic phase. Separation factor were not calculated at pH=1.5 because  $D_{Co}$  and  $D_{Ni}$  are negligible.

ratios at pH=5 as a function of the TBP proportion in the organic phase are shown in Fig. 6.

As already mentioned, the distribution ratio of lithium is higher with a small proportion of ionic liquid dissolved in TBP. However, the selectivity for lithium is better with a lower content of TBP in the organic phase (TBP < 60% (v/v)). By increasing the amount of ionic liquid in the organic phase, the interaction between the extracting molecule and the ionic liquid cation reduces the extraction efficiency by reducing the amount of available TBP in the organic phase [39]. The separation factor for lithium over cobalt and nickel is reported in Fig. 7, as a function of the TBP proportion in the organic phase.

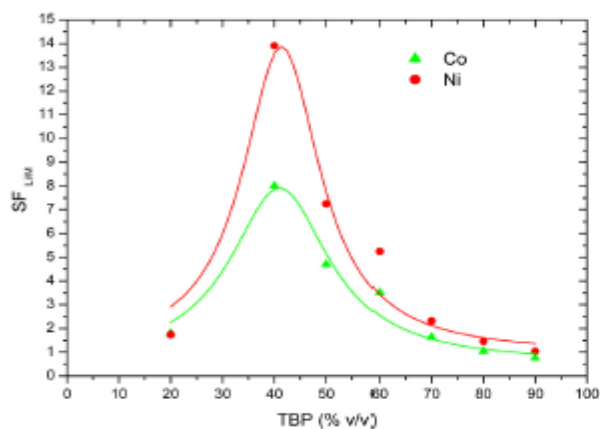
The separation factor can reach values up to 14 for lithium over nickel and up to 8 for lithium over cobalt at a TBP proportion of 40% (v/v) in the organic phase. But the separation factors are decreasing for a higher content in TBP in the organic phase. This could be related to a higher content of TBP available in the organic phase to extract the divalent metals. The selective extraction of lithium over cobalt and nickel can be made with TBP associated to imidazolium ionic liquids. A low pH and a low content of TBP in the organic phase will favor lithium extraction upon cobalt and nickel extraction. The selectivity for the lithium ion can be tuned using these two factors but both will result on a decrease of the extraction efficiency. Despite this negative trend on the extraction efficiency, the lithium distribution ratio remains elevated ( $D > 1$ ) while the other metals are only poorly extracted from the aqueous phase.

#### Effect of the concentration ratio of the metals

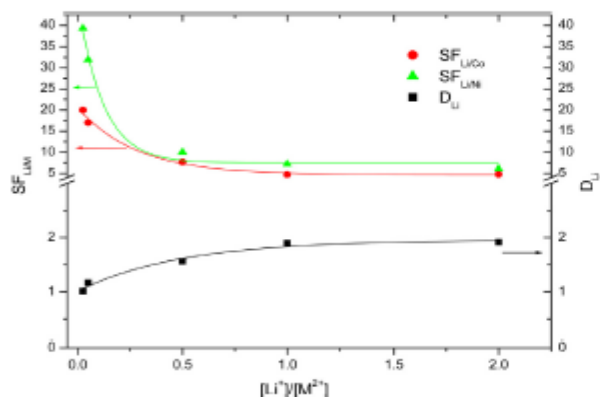
The concentration ratio of the metals is an important feature, knowing that the lithium content in leach liquors from spent lithium ion batteries is usually lower than the cobalt content. The effect of the lithium to cobalt and nickel concentration ratio on the separation ability is shown in Fig. 8. A TBP proportion of 50% (v/v) is selected since it provides both a sufficient extraction of the lithium ion and a good selectivity.

As can be seen in Fig. 8, the separation factor of lithium increases when the amount of cobalt and nickel is increasing. When the amount of nickel and cobalt is higher, the distribution ratio is lower, thus allowing to obtain a better separation ability, reaching values up to 40 for lithium over nickel and up to 20 for lithium over cobalt. However, lithium distribution ratio is also slightly decreasing when the amount of the other metals in solution is increased.

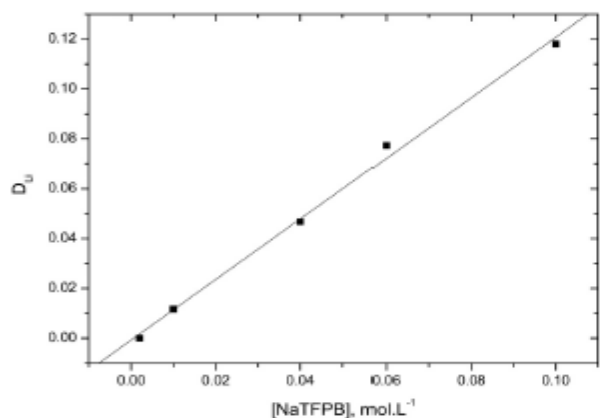




**Fig. 7.** Separation factor of lithium over cobalt and nickel as a function of the TBP proportion in the organic phase (TFPB=0.005 M, pH=5). Lines are drawn for clarification purpose.



**Fig. 8.**  $D_{Li}$  and  $SF_{Li/M}$  as a function of the metals initial concentration ratio ( $[Li^+]/[M^{2+}]$ ). Aqueous phase:  $[Li^+] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ , pH=5. Organic phase:  $[C_{10}mim][NTf_2]$  (50% (v/v)) and 0.005 M TFPB mixed with TBP (50% (v/v)). Lines are drawn for clarification purpose.



**Fig. 9.** Lithium distribution ratio values as a function of TFPB concentration in  $[C_{10}mim][NTf_2]$  ( $Li_2SO_4 = 0.4 \text{ mmol L}^{-1}$ , pH=5). Line is drawn for clarification purpose.

### Solvent extraction of lithium using $[C_{10}mim][NTf_2]$ ionic liquid associated to TBP

#### Effect of NaTFPB concentration

As it has been concluded previously, the addition of the cation exchanger can be a way to reduce the cation exchange, but not to suppress it entirely. In order to avoid the cation exchange, another solution is to increase the length of the ionic liquid alkyl chain. It will result on an increase in the ionic liquid hydrophobicity, which could prevent the IL cation to undergo the exchange [30]. However, when using  $[C_{10}mim][NTf_2]$ , the distribution ratios of the metals is negligible. No exchange occurs between the lithium and the ionic liquid cation, but it results on a suppression of the extraction.

In order to increase the distribution ratio for the metals, a lipophilic counter anion can be added to the organic phase. The distribution ratio of lithium at pH=5 can be seen in Fig. 9, as a function of the sodium TFPB concentration dissolved in  $[C_{10}mim][NTf_2]$ .

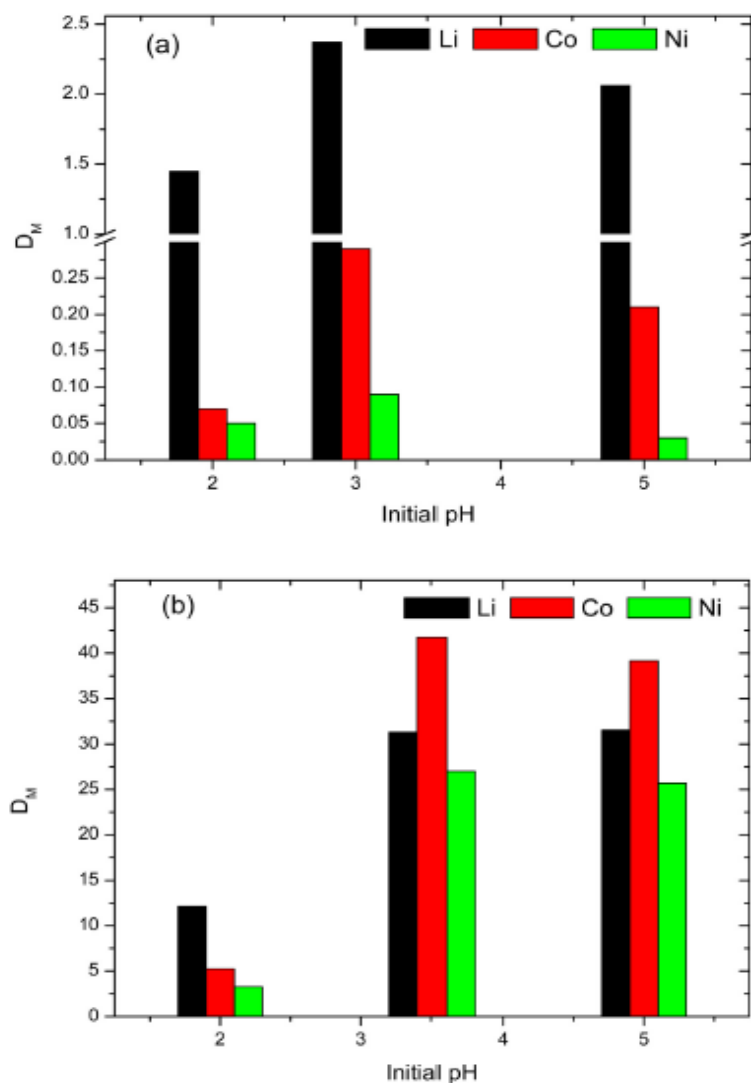
The lithium distribution ratio is increasing with an increasing content of TFPB in the organic phase. The formation of ion pairs between lithium cation and the lipophilic counter anion TFPB allows an increase of the distribution ratio, even with an ionic liquid of longer alkyl chain length. But this distribution ratio is still very low. The formation of ion pairs in the organic phase is not sufficient to obtain a satisfying extraction of the lithium ion.

#### Effect of TBP proportion in $[C_{10}mim][NTf_2]$ and acidity of the aqueous phase

To increase the extraction efficiency of lithium, a solvating agent can be introduced in the organic phase [48]. According to the results obtained with the  $[C_4mim][NTf_2]$  ionic liquid, a proportion of TBP lower than 50% (v/v) is advantageous for the selective extraction of lithium, together with a low pH. A concentration of TFPB of 0.1 M is used in the organic phase to favor the formation of ion pairs. The distribution ratios of the metals at various pH are reported in Fig. 10 for a TBP content of 30% (v/v) and 70% (v/v) in the organic phase.

As already mentioned, the distribution ratios are much higher when the pH is higher than 2 in the aqueous phase, and with a higher TBP content in the organic phase. Distribution ratios higher than 20 can be reached with 70% of TBP in the organic phase at a pH higher than 3 for all three metals. Concerning the selectivity, as observed with the  $[C_4mim][NTf_2]$  ionic liquid, the higher separation factors for lithium can be reached with a higher acidity in the aqueous phase and a lower content of TBP in the organic phase. With 30% of TBP in the organic phase and a pH=2, a good selectivity is obtained for lithium over cobalt ( $SF_{Li/Co} = 20$ ), while no or negligible extraction of nickel occurs. Furthermore, the distribution ratio of lithium remains elevated ( $D_{Li} = 1.5$ ).

The direct extraction of lithium from leach liquors of lithium-ion batteries could be considered using this composition of the organic phase. Considering the lowering of the distribution ratio in acidic media, the stripping of the metals can be done by contacting the loaded organic phase with acidic solutions. The high hydrophobicity of the  $[C_{10}mim][NTf_2]$  will limit the losses of organic phase and prevent the ionic liquid cation to be exchanged at the interface. Moreover, the extraction of metals is still possible using the protonated form of the TFPB salt [49]. Thus, it seems that the organic phase can be recycled and re-used several times after the stripping stage. No extraction occurs without using NaTFPB in the organic phase, indicating that the ion pairing in the organic phases is mandatory to provide extraction of the lithium ion. The extraction of the lithium ion can be described by Eqs. (4) and (5). The cation exchange with the ionic liquid cation is presumably suppressed. But it has already been evidenced with a different system that an increase of the alkyl chain length is not sufficient to



**Fig. 10.**  $D_{Li}$ ,  $D_{Co}$  and  $D_{Ni}$  as a function of the aqueous phase initial pH, with TBP = 30% (v/v) in  $[C_{10}mim][NTf_2]$  (9. (a)) and TBP = 70% (v/v) mixed with  $[C_{10}mim][NTf_2]$  (9. (b)), in the presence of NaTFPB (0.1 M) in the organic phase. Fig. 10. (a): break on the Y axis between 0.3 and 1.

suppress the exchange of the ionic liquid cation [50]. The exact mechanism of extraction cannot be confirmed until more precise techniques are used to define it.

The use of molecular diluents instead of ionic liquids could be envisaged to ensure the ion pair extraction of metals [49], the addition of a diluent being mandatory to favor the selectivity for the lithium ion. But the solubility of NaTFPB appears to be limited in molecular diluents [49], while it is sufficient in ionic liquid media. From an environmental point of view, the presence of fluorine and sulfur atoms in the ionic liquid anion as well as the use of an imidazolium cation affects the “greenness” of the organic phase used. In this case, the use of an ionic liquid is beneficial in terms of efficiency and selectivity for the lithium ion in acidic media, which is difficult to achieve with the current solvent extraction processes.

The use of ionic liquids based on hydrophobic anions has shown promising results for the extraction of metal ions. The ionic liquid acts as a source of hydrophobic anions, allowing to form neutral ion pairs that are readily extracted to the organic phase using an extracting molecule. However, the large-scale synthesis of these anions remains challenging and will be related to the developments of future lithium-ion batteries, these kinds of anions being used as electrolytes. The type of cation associated to this anion to form the ionic liquid also needs further developments. Imidazolium cations are well known and gives interesting ionic liquids (higher extraction efficiency than other cations associated to the  $NTf_2$  anion [51], low viscosity hydrophobic ionic liquids . . .). However, the mechanism of extraction leads to an exchange of the ionic liquid cation, which is unfavorable knowing the low biodegradability of this cation. The method proposed herein



allows to extract the metal using only one mechanism of extraction which makes the system easier to model and to scale-up. However, an increase of the alkyl chain length of the imidazolium cation increases the toxicity of the cation. Both the environmental and economic aspects as well as the efficiency of the system and the mechanism of extraction involved have to be considered while selecting the cation of the ionic liquid. The hygroscopicity of the ionic liquids is also a source of concern. The solubility of water in the ionic liquids is higher than that of molecular diluents (mole fraction of water in toluene is  $2.8 \times 10^{-3}$  [52], while it could reach 0.25 in  $[C_4mim][NTf_2]$  [53,54]). However, the dehydration of the metal during its transfer to the organic phase is considered as a limiting step in solvent extraction [55]. Thus, the water content in the ionic liquid facilitates metal extraction. It also creates some changes in the physico-chemical properties (density, viscosity, . . .) of the ionic liquids that could be problematic. But the density of ionic liquids based on the  $NTf_2$  anion is slightly affected by the water content [56]. Moreover, the viscosity of these ionic liquids is getting lower when saturated with water [56], which in turns will lead to a faster kinetics of transfer of the metals.

## Conclusion

In this study, we investigated the solvent extraction of lithium, cobalt and nickel from synthetic leach liquors of spent lithium-ion batteries. We have demonstrated that the recovery of lithium in the leach liquor is feasible using organic phase composed of TBP extractant and imidazolium-based ILs. Two options can be considered to provide a good selectivity for the lithium ions among cobalt and nickel in sulfuric acid media: the first is to use a larger amount of TBP (>50% v/v) in the organic phase and a higher acidity (pH < 3) of the aqueous phase. The second option is to use a smaller amount of TBP with a higher pH (pH > 3) of the aqueous phase. However, the extraction of lithium occurs via a cation exchange with the ionic liquid cations, which leads to substantial loss of ionic liquid in the aqueous phase. The use of a sacrificial cation in the form of a sodium tetraphenylboron salt was investigated to prevent this loss. The cation exchange was reduced, but not suppressed entirely. However, the distribution ratios are considerably enhanced when the lipophilic counter anion was added to the organic phase. On the other hand, the cation exchange can be reduced using of a more hydrophobic imidazolium-based ionic liquid. In this case, the use of a lipophilic counter anion such as TFPB in the organic phase is needed to favor the formation of ion pairs with lithium ions and to obtain better extraction efficiency. The principles of selectivity remain the same as those obtained with an ionic liquid with shorter alkyl chain length: low acidity and lower amounts of ionic liquid in the organic phase favor the extraction efficiency but decrease the selectivity for the lithium ions. A satisfying selectivity for lithium over cobalt and nickel was obtained at pH = 2. The loss of ionic liquid to the aqueous phase is low and the equilibrium is reached in a few minutes, accrediting the application of this system to treat leach liquors of spent lithium-ion batteries. However, the real leach liquors are much more complex than those studied here, with metals more concentrated and the presence of several other metal (Al, Fe, Cu . . .) and further study is currently ongoing in the laboratory.

## Acknowledgements

The financial support from the French Environment & Energy Management Agency (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie, ADEME, PhD fellowship to GZ) is gratefully acknowledged. The authors thank Dr A. Boos, P. Ronot and I. El-Masoudi (IPHC, France) for the ICP-OES measurements.

## References

- [1] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, *Science* 334 (6058) (2011) 928, doi:<http://dx.doi.org/10.1126/science.1212741>.
- [2] J. Dewulf, G. Van der Vorst, K. Denturck, H. Van Langenhove, W. Ghysot, J. Tytgat, K. Vandeputte, *Resour. Conserv. Recycl.* 54 (4) (2010) 229, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2009.08.004>.
- [3] X. Chen, Y. Chen, T. Zhou, D. Liu, H. Hu, S. Fan, *Waste Manag.* 38 (2015) 349, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2014.12.023>.
- [4] European Commission, (2017).
- [5] P.W. Gruber, P.A. Medina, G.A. Keoleian, S.E. Kesler, M.P. Everson, T.J. Wallington, *J. Ind. Ecol.* 15 (5) (2011) 760, doi:<http://dx.doi.org/10.1111/j.1530-9290.2011.00359.x>.
- [6] K. Richa, C.W. Babbitt, G. Gaustad, X. Wang, *Resour. Conserv. Recycl.* 83 (2014) 63, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.11.008>.
- [7] H. Vikström, S. Davidsson, M. Höök, *Appl. Energy* 110 (2013) 252, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.005>.
- [8] D.A. Notter, M. Gauch, R. Widmer, P. Wäger, A. Stamp, R. Zah, H.-J. Althaus, *Environ. Sci. Technol.* 44 (17) (2010) 6550, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/es903723a>.
- [9] Y. Yao, M. Zhu, Z. Zhao, B. Tong, Y. Fan, Z. Hua, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (11) (2018) 13611, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03545>.
- [10] X. Zheng, Z. Zhu, X. Lin, Y. Zhang, Y. He, H. Gao, Z. Sun, *Engineering* 4(3) (2018) 361, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.eng.2018.05.018>.
- [11] T. Georgi-Maschler, B. Friedrich, R. Weyhe, H. Heegn, M. Rutz, *J. Power Sources* 207 (2012) 173, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.152>.
- [12] C.K. Lee, K.-I. Rhee, *Hydrometallurgy* 68 (1–3) (2003) 5, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00167-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00167-6).
- [13] A.C. Sonoc, J. Jeswiet, N. Murayama, J. Shibata, *Hydrometallurgy* 175 (2018) 133, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.10.004>.
- [14] S. Virolainen, M. Fallah Fini, A. Laitinen, T. Sainio, *Sep. Purif. Technol.* 179 (2017) 274, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.010>.
- [15] J. Kang, G. Senanayake, J. Sohn, S.M. Shin, *Hydrometallurgy* 100 (3–4) (2010) 168, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.10.010>.
- [16] S.-H. Joo, S.M. Shin, D. Shin, C. Oh, J.-P. Wang, *Hydrometallurgy* 156 (2015) 136, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.06.002>.
- [17] F. Wang, F. He, J. Zhao, N. Sui, L. Xu, H. Liu, *Sep. Purif. Technol.* 93 (2012) 8, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.03.018>.
- [18] J. Kang, G. Senanayake, J. Sohn, S.M. Shin, *Hydrometallurgy* 100 (3–4) (2010) 168, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.10.010>.
- [19] R. Torkaman, M. Asadollahzadeh, M. Torab-Mostafaei, M. Ghanaei Maragheh, *Sep. Purif. Technol.* 186 (2017) 318, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.023>.
- [20] P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, T.M. Suzuki, K. Inoue, *Hydrometallurgy* 47 (2–3) (1998) 259, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X\(97\)00050-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X(97)00050-9).
- [21] G.R. Harvianto, S.-G. Jeong, C.-S. Ju, *Korean J. Chem. Eng.* 31 (5) (2014) 828, doi:<http://dx.doi.org/10.1007/s11814-014-0005-7>.
- [22] R.E.C. Torrejos, G.M. Nisola, M.J. Park, A.B. Beltran, J.G. Seo, S.-P. Lee, W.-J. Chung, *Desalination* 313 (2015) 2774, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.09.034>.
- [23] A.C. Sonoc, J. Jeswiet, N. Murayama, J. Shibata, *Hydrometallurgy* 175 (2018) 133, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.10.004>.
- [24] J.G. Huddleston, H.D. Willauer, R.P. Swatoski, A.E. Visser, R.D. Rogers, *Chem. Commun.* (16) (1998) 1765, doi:<http://dx.doi.org/10.1039/A803999B>.
- [25] P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. St. Petersburg* 8 (1914) 405.
- [26] M.L. Dietz, *Sep. Sci. Technol.* 41 (10) (2006) 2047, doi:<http://dx.doi.org/10.1080/01496390600743144>.
- [27] T.P. Thuy Pham, C.-W. Cho, Y.-S. Yun, *Water Res.* 44 (2) (2010) 352, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.030>.
- [28] M.L. Dietz, J.A. Dzielawa, I. Laszak, B.A. Young, M.P. Jensen, *Green Chem.* 5 (2003) 1, doi:<http://dx.doi.org/10.1039/B2003000000000000>.
- [29] I. Billard, A. Ouadi, C. Gaillard, *Anal. Bioanal. Chem.* 400 (6) (2011) 1555, doi:<http://dx.doi.org/10.1007/s00216-010-4478-x>.
- [30] D. Gao, Y. Guo, X. Yu, S. Wang, T. Deng, *J. Chem. Eng. Jpn.* 49 (2) (2016) 104, doi:<http://dx.doi.org/10.1252/jcej.15we046>.
- [31] C. Shi, Y. Jing, Y. Jia, *J. Mol. Liq.* 215 (2016) 640, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.025>.
- [32] S.L.L. Toh, J. McFarlane, C. Tsouris, D.W. DePaoli, H. Luo, S. Dai, *Solvent Extr. Ion Exch.* 24 (1) (2006) 33, doi:<http://dx.doi.org/10.1080/07366290500388400>.
- [33] L. Ropei, L.S. Belvéze, S.N.V.K. Aki, M.A. Stadtherr, J.F. Brennecke, *Green Chem.* 7 (2) (2005) 83, doi:<http://dx.doi.org/10.1039/B410891D>.
- [34] T. Seljimoto, S. Nishihama, K. Yoshizuka, *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.* 25 (2) (2018) 117, doi:<http://dx.doi.org/10.15261/serdj.25.117>.
- [35] M.G. Freire, L.M.N.B.F. Santos, A.M. Fernandes, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, *Fluid Phase Equilib.* 261 (1–2) (2007) 449, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2007.07.033>.
- [36] R. Keyes, P. Scovazzo, *J. Phys. Chem. B* 121 (29) (2017) 7163, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05109>.
- [37] C. Shi, Y. Jing, Y. Jia, *J. Mol. Liq.* 215 (2016) 640, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.025>.
- [38] K. Shimajo, K. Kurahashi, H. Naganawa, *Dalton Trans.* (37) (2008) 5083, doi:<http://dx.doi.org/10.1039/b810277p>.
- [39] A.N. Turanov, V.K. Karandashev, V.E. Baulin, *Solvent Extr. Ion Exch.* 28 (3) (2010) 367, doi:<http://dx.doi.org/10.1080/07366291003684238>.
- [40] V. Mazan, M.Y. Boltova, E.E. Tereshatov, C.M. Folden III, *RSC Adv.* 6 (61) (2016) 56260, doi:<http://dx.doi.org/10.1039/C6RA06791C>.

- [41] H. Luo, S. Dai, P.V. Bonnesen, A.C. Buchanan, J.D. Holbrey, N.J. Bridges, R.D. Rogers, *Anal. Chem.* 76 (11) (2004) 3078, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/ac049949k>.
- [42] H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57 (9) (1984) 2600, doi:<http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.57.2600>.
- [43] J. Dupont, P.A.Z. Suarez, R.F. De Souza, R.A. Burrow, J.-P. Kintzinger, *Chem. Eur. J.* 6 (13) (2000) 2377, doi:[http://dx.doi.org/10.1002/1522-3765\(20000703\)6:13<2377::AID-CHEM2377>3.0.CO;2-L](http://dx.doi.org/10.1002/1522-3765(20000703)6:13<2377::AID-CHEM2377>3.0.CO;2-L).
- [44] A. Dash, R. Ram, Y.A. Pamaale, A.S. Deodhar, M. Venkatesh, *Sep. Sci. Technol.* 47 (1) (2012) 81, doi:<http://dx.doi.org/10.1080/01496395.2011.614317>.
- [45] V.I. Kuzmin, V.L. Pashkov, V.N. Kuzmina, N.V. Gudkova, D.V. Kuzmin, S.N. Rasputin, *Chem. Sustain. Dev.* 18 (2010) 273.
- [46] L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang, K. Xu, *Science* 350 (6263) (2015) 938, doi:<http://dx.doi.org/10.1126/science.1259595>.
- [47] H. Naganawa, H. Suzuki, J. Noro, T. Kimura, *Chem. Commun.* (23) (2005) 2963, doi:<http://dx.doi.org/10.1039/b502763m>.
- [48] V.I. Kuz'min, N.V. Gudkova, *Solvent Extr. Ion Exch.* 33 (2) (2015) 183, doi:<http://dx.doi.org/10.1080/07366299.2014.977047>.
- [49] H. Suzuki, H. Naganawa, S. Tachimori, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (4) (2003) 726, doi:<http://dx.doi.org/10.1039/b209401k>.
- [50] M.L. Dietz, D.C. Stepinski, *Green Chem.* 7 (10) (2005) 747, doi:<http://dx.doi.org/10.1039/b508604c>.
- [51] A. Rout, K. Birnemann, *Dalton Trans.* 44 (3) (2015) 1379, doi:<http://dx.doi.org/10.1039/C4DT02766C>.
- [52] J.L. Anthony, E.J. Maginn, J.F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* 105 (44) (2001) 10942, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/jp0112368>.
- [53] M.G. Freire, L.M.N.B.F. Santos, A.M. Fernandes, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, *Fluid Phase Equilib.* 261 (1–2) (2007) 449, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2007.07.033>.
- [54] T. Zhou, L. Chen, Y. Ye, L. Chen, Z. Qi, H. Freund, K. Sundmacher, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (17) (2012) 6256, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/ie202719z>.
- [55] I. Billard, A. Ouadi, C. Gaillard, *Anal. Bioanal. Chem.* 400 (6) (2011) 1555, doi:<http://dx.doi.org/10.1007/s00216-010-4478-x>.
- [56] J. Jacquemin, P. Husson, A.A.H. Padua, V. Majer, *Green Chem.* 8 (2) (2006) 172, doi:<http://dx.doi.org/10.1039/B513231B>.

## IV.2. Conclusion du chapitre IV

Un système d'extraction sélectif du lithium a été mis au jour. Une faible quantité de LI associée au TBP et un pH supérieur à 2 permettent d'obtenir une forte extraction mais réduit la sélectivité vis-à-vis du cobalt et du nickel. Réduire la proportion en TBP et diminuer le pH permet d'obtenir une meilleure sélectivité pour l'ion lithium. Cependant, le cation est extrait par échange cationique entre le lithium et le cation imidazolium.

L'introduction du tétraphénylborate de sodium permet de diminuer l'échange cationique, puisque le sodium est échangé au lieu du cation du LI. L'échange n'est cependant pas entièrement supprimé. L'anion tétraphénylborate permet d'assurer la formation de paires d'ions avec les métaux, ce qui augmente l'efficacité d'extraction mais réduit légèrement la sélectivité.

Afin de supprimer l'échange cationique, on peut utiliser un LI avec des chaînes alkyles plus longues. Le cation étant plus hydrophobe, l'échange cationique est supprimé, mais l'extraction aussi. Une extraction significative est obtenue en augmentant la concentration en tétraphénylborate de sodium. Les principes de sélectivité restent les mêmes et dépendent de l'acidité ainsi que de la proportion en TBP dans la phase organique.

L'utilisation de ce système d'extraction à grande échelle reste cependant limitée : la concentration en lithium est faible afin de conserver une extraction suffisamment élevée. Le sel de tétraphénylborate a un coût élevé, le LI aussi. Remplacer le LI par un solvant moléculaire permettrait de réduire le coût de ce système, mais le sel de tétraphénylborate souffre d'une faible solubilité dans ces solvants. De plus, la présence des ions  $\text{NTf}_2^-$  du LI offre un environnement hydrophobe ce qui permet de renforcer le pouvoir de coordination du ligand. La sélectivité pour le lithium reste aussi limitée, avec des facteurs de séparation de 40 au maximum. En effet, on considère que la séparation de deux ions métalliques est possible lorsque le facteur de séparation est supérieur à 10. Néanmoins, des facteurs de séparation supérieurs à 100, voire supérieurs à 1000, sont souhaitables pour obtenir un produit avec une pureté élevée. Ces facteurs de séparation restent néanmoins sans précédent vis-à-vis de la littérature, puisque la majorité des études portent sur l'extraction liquide-liquide des métaux divalents.

L'application de ce système avec une technique qui permet de réduire l'utilisation de grandes quantités de LI, telle les membranes liquides supportées, semble pertinente.

# Chapitre V. Mise en œuvre de membranes liquide ionique supportée pour l'extraction du lithium depuis des solutions aqueuses complexes

## V.1. Introduction du chapitre V

Comme on a pu le voir dans le chapitre IV, l'extraction du lithium reste difficile étant donné que les systèmes d'extraction liquide-liquide établis à ce jour ne sont applicables que dans des conditions trop restrictives (forte concentration en chlore ou pH très élevé). De plus, le lithium est faiblement concentré dans les sources primaires (teneurs de l'ordre du  $\text{mg.L}^{-1}$  dans les saumures et les eaux géothermales) alors que les métaux compétiteurs sont beaucoup plus concentrés (jusqu'à  $50 \text{ g.L}^{-1}$  de sodium et magnésium dans les saumures par exemple). Dans une moindre mesure, le lithium est aussi moins concentré dans les lixiviats de batteries que les autres métaux de transition.

Les techniques appliquées à l'extraction du lithium doivent donc être adaptées à ces solutions. La sélectivité doit être élevée mais il convient de prendre en compte le fait que des grands volumes de solutions aqueuses vont devoir être traités pour récupérer une quantité suffisante de lithium lorsque le nombre de batteries à recycler sera important.

Dans cette optique, l'utilisation des membranes liquides est intéressante puisqu'elle permet d'extraire un cation sélectivement et de traiter des grands volumes de solution avec un volume réduit de phase organique. Ces dernières années, plusieurs études ont proposé de remplacer les diluants moléculaires par des liquides ioniques hydrophobes dans ce qu'on appelle une membrane liquide ionique supportée (SILM) pour obtenir une durée de vie plus longue.

La mise en œuvre d'une membrane liquide ionique supportée fait l'objet de la première partie de ce chapitre. Les paramètres opératoires et les propriétés de divers liquides ioniques ont été étudiés de façon à garantir au mieux l'imprégnation d'un support membranaire. La stabilité à long terme des membranes liquides est aussi un facteur important qui empêche l'utilisation sur le long terme de ce procédé. L'influence des propriétés des liquides ioniques sur la stabilité à long terme du procédé a également été considérée.

Le chapitre précédent a mis en évidence que l'utilisation d'une phase organique comprenant un LI imidazolium avec du TBP permet d'obtenir une extraction significative du lithium. Dans ce travail, un mélange de LI imidazolium et TBP a été appliqué à l'extraction du lithium. Le lithium est extrait depuis des solutions aqueuses complexes contenant plusieurs métaux parfois beaucoup plus concentrés que le lithium. L'effet du LI sur l'imprégnation, la



stabilité des membranes liquides ioniques mais aussi sur le mécanisme de transfert a été discuté. Ce travail a été publié dans le Journal of Membrane Science.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Membrane Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/memsci](http://www.elsevier.com/locate/memsci)

## Lithium extraction from complex aqueous solutions using supported ionic liquid membranes



Guillaume Zante<sup>a,b,\*</sup>, Maria Boltoeva<sup>a</sup>, Abderrazak Masmoudi<sup>a</sup>, Rémi Barillon<sup>a</sup>,  
Dominique Trébouët<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Université de Strasbourg, CNRS, IPHC UMR 7178, F-67000 Strasbourg, France

<sup>b</sup>ADEME, 20 Avenue du Gréville, 49004 Angers Cédex 01, France

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Supported liquid membrane (SLM)  
ionic liquids  
Tri-*n*-butyl phosphate (TBP) carrier  
Lithium  
Membrane transport

### ABSTRACT

This work evaluates the feasibility to separate selectively lithium cations from complex aqueous solutions containing sodium, cobalt and nickel ions using a supported liquid membranes (SLMs) impregnated with a mixture of hydrophobic ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]) and tri-*n*-butyl phosphate (TBP) as the carrier. Various hydrophobic room-temperature ionic liquids (ILs), namely with dialkyl imidazolium, quaternary ammonium and phosphonium cations, were tested as supporting phase in hydrophobic porous polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes. Membrane impregnation studies show that the mass uptake is following the density of the organic phase. The stability experiments indicate that the losses of IL in the surrounding aqueous phases are related to its aqueous solubility and could be reduced by the addition of salt in the feed and/or stripping phase. Lithium membrane extraction and selective separation from aqueous complex solutions containing large amounts of sodium ions has been demonstrated. The selective separation of lithium from cobalt and nickel ions as well as from magnesium in acidic aqueous solutions has shown promising results. The results obtained in present study indicate that the use of hydrophobic IL for SLM preparation allows the facilitated transport of lithium ions.

### 1. Introduction

Lithium (Li) is the lightest metal and its unique physicochemical properties have made of it the main component of lithium-ion batteries. Worldwide lithium production has known a constant increase in the last decade [1] with the growth in the consumption of electronic devices, and this increase is expected to continue to rise in a near future with the electrification of the car fleet [2]. To meet this growing demand, various sources of lithium are currently used, such as lithium brines [3] or lithium ores [4], in which however the lithium content is quite low. Various other sources both primary and secondary are being evaluated, and among them geothermal waters [5] and the recycling of spent lithium-ion batteries [6] are the most promising. However the extraction and separation of lithium remains a challenging task, mainly due to the complex matrices in which lithium can be found. Low concentrations of lithium have to be removed from solutions containing large amounts of other metals. For example, the separation of lithium from sodium and magnesium is challenging in brines and geothermal waters [7,8]. These aspects have outlined the need for efficient and selective methods of

extraction for the lithium ions. Several techniques are used to extract and separate lithium, such as adsorption using solid sorbents, solvent (liquid-liquid) extraction or membrane-based technologies [9].

Supported liquid membrane based on ionic liquids (SLM) is a promising separation technology for various chemical species, such as organic compounds or gas mixtures [10–12]. SLMs have been also applied as a pre-concentration method for metal ions [13,14], or for the selective removal of toxic or valuable metals from aqueous solutions [15,16]. This technique consists of an organic phase immobilized into the pores of a polymeric support, placed between two aqueous phases, i.e. three phases are involved. The first phase is an aqueous “feed” solution, containing the target metal ions, the second aqueous solution is a “receiving” (or “stripping”) phase in which the target metal ions are released. For the separation of highly hydrophilic metal ions, the organic phase should contain a carrier (organic extracting molecule) that selectively binds to a target metal ion and forms lipophilic metal-organic ligand species. This metal-carrier complex is then diffusively transported across the supported organic phase and finally the metal ion is released in the receiving phase. The transport of metal ions across

\* Corresponding author. Université de Strasbourg, CNRS, IPHC UMR 7178, F-67000 Strasbourg, France.

E-mail address: [guillaume.zante@etu.unistra.fr](mailto:guillaume.zante@etu.unistra.fr) (G. Zante).

URL: <http://invalid.uri/> (G. Zante).

<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.03.013>

Received 21 January 2019; Received in revised form 28 February 2019; Accepted 6 March 2019

Available online 08 March 2019

0376-7388/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

a SLM is a continuous permeation process that combines simultaneously the extraction and stripping steps, besides with reduced volumes of chemical reagents. In fact, the actual hydrometallurgical processes imply the use of large amounts of organic solvents and several steps to obtain a good selectivity among the various metals and sufficient extraction yields. The advantages of SLMs could lead to an intensification of the hydrometallurgical processes currently used, such as liquid-liquid extraction. For example, the opportunity of using membrane extraction systems for the recycling of metals has been recently highlighted [17].

However, the lack of stability of the SLMs limits their application at an industrial scale. These instabilities have been attributed to several phenomena [18–20] (such as solubility of the organic phase in the adjacent aqueous phases or pressure difference over the membrane). These phenomena lead to the loss of the organic phases into the aqueous phases, causing a decrease in the process performance and affecting the environmental advantages of the technique. Moreover, a good stability of the supported liquid membrane is indispensable to obtain an efficient and complete transport of the target metal. The use of ionic liquids (ILs) could overcome this limitation because of their unique properties, such as high viscosity or negligible vapor pressure [21]. Moreover, the non-flammability and the absence of evaporation of these low temperature molten salts (generally, m.p. < 100 °C) are of great interest when using these chemicals in a large scale. Among the specific properties of ILs, one of the most interesting is the possibility to tune their physicochemical properties by selecting among the various ions constituting the ionic liquids [22].

In this work, we first aim to explore the influence of physicochemical properties of hydrophobic ionic liquids on the impregnation and stability of SLMs, then to apply this technique to lithium separation from the aqueous solutions. The ionic liquids are chosen from various families, namely dialkyl imidazolium with various alkyl chain length, quaternary ammonium and phosphonium based ILs were examined. This variety affords us a large range of physicochemical properties such as density, viscosity and aqueous solubility that will influence the impregnation and the stability of the supported liquid membrane. The second part of this work will be at the interface between solution chemistry and process design. An electrically neutral and well-known extractant, tri-*n*-butyl phosphate (TBP), often used in SLM separation [23–25], has been used as a carrier. The combination of TBP and imidazolium based ionic liquids has shown previously promising results for the selective solvent extraction of lithium [26,27]. The extraction of lithium is not possible with TBP alone. But the addition of a small proportion of ionic liquid allows the extraction of lithium to the organic phase. This extraction proceeds by an exchange between the lithium ion and the ionic liquid cation. In present study a mixture of TBP and IL is applied for the extraction and separation of lithium ions from complex aqueous synthetic solutions using a supported liquid membrane.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Reagents and membranes

Five hydrophobic polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes with different nominal pore sizes and diameters have been used as polymeric supports. Table 1 shows the suppliers and the parameters of these membranes.

**Table 1**  
Physical properties of membranes studied in this work and suppliers.

Diameter (cm)	Thickness (μm)	Nominal pore size (μm)/porosity (%)	Supplier
2.5	150	0.45/85	Merck-Millipore
2.5	150	0.22/85	Merck-Millipore
2.5	50	0.1/-	Steritech
2.5	50	0.02/-	Steritech
5.5	125	0.45/75	Merck-Millipore

The hydrophobic room-temperature ionic liquids are purchased from Solvionic (France), and used without further purification. The physicochemical properties of ILs used in present work are summarized in the Table 2.

Tri-*n*-butyl phosphate (TBP, purity > 99%) was purchased from Acros Organics. The chemical structures of TBP and ionic liquids used are shown in Fig. 1. Sodium chloride (purity 99.5%), sodium sulfate (purity 99%), sodium perchlorate, magnesium chloride and lithium chloride (purity 99%) were supplied from Merck and used without further purification. Lithium sulfate, cobalt sulfate and nickel sulfate (purity > 99%) purchased from Merck were used without further purification. Sulfuric acid of analytical grade was purchased from Thermo-Fischer Scientific. De-ionized water is obtained after percolation through activated carbon and ion exchange resins (type ORC and type R3 resin from Thermo-Fischer Scientific), and used for the preparation of all aqueous solutions.

### 2.2. Preparation of supported liquid membranes

Supported liquid membranes were prepared with two distinct methods. In the direct immersion method, the membrane was immersed into 2 mL of the ionic liquid. The pressure method has been previously described by Hernández-Fernández et al. [29]. Briefly, the membrane sheet was placed in a 10 mL Amicon<sup>TM</sup> ultrafiltration unit (Merck) and then submerged by 3 mL of the ionic liquid. A compressed air pressure (2 bars) was applied until a thin layer of ionic liquid appears at the surface of the membrane. The operation was repeated three times to ensure a complete filling of the pores. For both procedures, the membrane film was left to dry overnight vertically in a Petri dish before use.

### 2.3. Membrane impregnation study

To determine the amount of immobilized ionic liquid or TBP/IL mixture, the membranes were weighed before and after impregnation procedure using a Mettler Toledo AG245 instrument (precision = 0.02 mg), and the mass uptake (g of ionic liquid/g of membrane) was calculated according to the following equation (Eq. (1)).

$$\text{Mass uptake} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \quad (1)$$

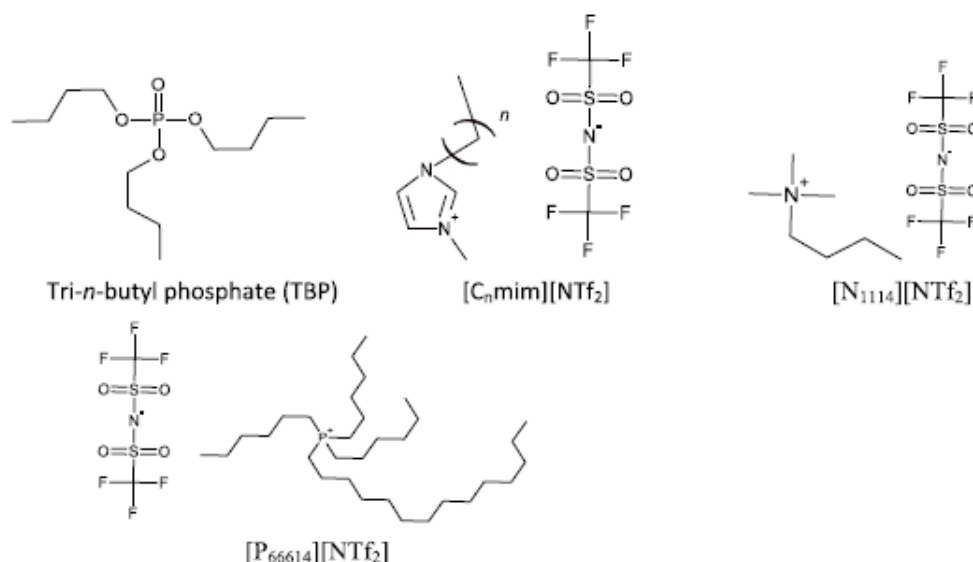
where  $m_0$  and  $m_1$  is the mass (g) of dry and impregnated membrane, respectively. The membranes used for the impregnation and stability studies have a diameter of 2.5 cm.

### 2.4. Stability and transport experiments

After impregnation and drying procedure, the membrane film with immobilized IL was clamped between two compartments of a glass membrane contactor (Verlabo, France) using two Teflon O-rings. The compartment volumes for feed and stripping solutions were 250 mL. The aqueous phases were magnetically stirred at ambient temperature at 50 rpm with glass agitators containing a magnet in each compartment. The membrane loss rate was determined by mass balance before and after contact with the aqueous phases, according to the following equation (Eq. (2)) [30]:

**Table 2**  
Ionic liquids used in this study (a): surface tension data at 298 K from Ref. [28].

Ionic liquid	Abbreviation	Purity (%)	Density	Viscosity (cP)	Surface tension <sup>a</sup> (mN/m)
1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	99.5	1.50	24.5	35.2
1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	99.5	1.42	61.1	33.2
1-Hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	[C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	99.5	1.33	90.1	32.5
1-Octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	[C <sub>8</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	99.5	1.31	104	29.5
N-Trimethyl-N-butylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	[N <sub>1114</sub> ][NTf <sub>2</sub> ]	99.5	1.41	124	38.1
Trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	[P <sub>66614</sub> ][NTf <sub>2</sub> ]	99.5	1.06	292	28.9



**Fig. 1.** Chemical structures of Tri-*n*-butyl phosphate and of the various ionic liquids used in this study.

$$\text{Loss rate (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (2)$$

where  $m_2$  is the mass of supported ionic liquid membrane (g) after one hour of contact with aqueous solutions. The membrane was left to dry for at least several hours before weighing.

For the metal transport experiments, the compartments are filled with the aqueous solutions prepared by dissolving gravimetrically the metal salts in water. Membrane films with a diameter of 5.5 cm were used, providing an effective surface of exchange of 17.8 cm<sup>2</sup>. The organic phase embedded into the membrane was made of TBP (90% v/v) and [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] (10% v/v). This composition of the organic phase yields the best extraction efficiency for lithium [27]. The pH of the aqueous solutions was measured using a WTW pH-196 apparatus.

### 2.5. UV-vis measurements

The imidazolium cation associated to the [NTf<sub>2</sub>] anion in the aqueous solution is characterized by an absorption band at  $\lambda_{\text{max}} = 211$  nm [31,32], and with an extinction coefficient of 4407 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> [31]. The UV-vis absorption spectra have been recorded at room temperature with a UV-PC 2401 apparatus (Shimadzu) using a quartz cell (optical path length 1 cm).

### 2.6. Determination of the metal content in the aqueous phases and calculation of the permeation coefficient

During the metal transport experiments, aqueous samples of the feed and receiving solutions were withdrawn periodically and diluted

appropriately before analysis. The metal content in these samples was determined using optical emission spectrometry (ICP-OES) on a Varian 720-ES apparatus.

The transport of the metal ion through the liquid membrane was monitored as the rate of decrease in the concentration of the metal ion in the source phase or the rate of increase in the concentration of the metal ion in the receiver phase. The permeability coefficient for the transport of the metal ion was calculated by the following equation (Eq. (3)) [33]:

$$\ln \frac{C_{f,t}}{C_{f,0}} = -\frac{A}{V} \times P \times t \quad (3)$$

where  $C_{f,t}$  and  $C_{f,0}$  denotes the current concentration of metal ion in source phase at elapsed  $t$  and time zero;  $A$ ,  $V$  and  $P$  represent effective surface area (cm<sup>2</sup>) of membrane (surface area × porosity), volume of feed solution (mL) and permeability of metal ion through the membrane (cm s<sup>-1</sup>), respectively. A linear fit of  $\ln(C_{f,t}/C_{f,0})$  versus time must give a straight line with slope equal to  $-P \times A/V$ . From the slope of fitted line, the permeability coefficient ( $P$ ) was calculated. The ion flux ( $J$ , mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) can be calculated using the following equation [33]:

$$J = P \times C_0 \quad (4)$$

where  $C_0$  is the initial lithium concentration (mol L<sup>-1</sup>) in the feed solution.



### 3. Results and discussion

#### 3.1. Membrane impregnation

##### 3.1.1. Influence of density on the impregnation

Supported ionic liquid membranes were prepared with both the direct immersion and pressure methods. Prior SLMs preparation, we examined the impregnation kinetics with the direct immersion method. The results obtained show that the membrane mass uptake does not evolve anymore after 30 min of impregnation, for all of the ionic liquids (IL) studied in present work. Moreover, the influence of the preparation method on the mass uptake in IL was also studied. The results showed the same mass uptakes (less than 10% of difference) in IL as those obtained with the direct immersion method. As a result, direct immersion during 30 min was retained for the further preparation of SLMs.

As long as the surface tension of IL (Table 2) is lower or not much higher than that of the PVDF membrane, a good impregnation is obtained, and the application of a pressure is not needed (critical surface tension of PVDF is  $36.5 \text{ mN m}^{-1}$  [34]). Moreover, it has been observed that the surface tension of the diluent has to be lower than the critical surface tension of the support in order to favor membrane stability [35].

However, differences are observed in the membrane mass uptakes obtained with various ionic liquids. The order of the mass uptake could be related to the ionic liquid viscosity and to the method of preparation of the SLM [36]. Fig. 2 shows the mass uptake obtained for several liquid membranes prepared with various ILs. In our experimental conditions, the mass uptake is a linear function of the ionic liquid density, as already mentioned by Dahi et al. [11]. This result was confirmed using the pure organophosphorus compound, namely tri-*n*-butyl phosphate, with a low mass uptake due to its low density.

##### 3.1.2. Effect of the support's pore size

The membrane mass uptake for three ionic liquids as a function of the support nominal pore size is shown in Fig. 3. It can be seen in this figure that the mass of ionic liquid immobilized is increasing with a reduced pore size. For all the ionic liquids used, the mass uptake is

higher when the nominal pore size of the support is low.

Even with a reduced thickness of the membrane, the mass uptake remains elevated. This could be attributed to the incomplete filling of the largest micropores according to previous studies in which various supports impregnated with ionic liquids are observed with scanning electron microscopy images [11,16,21].

#### 3.2. Membrane stability

##### 3.2.1. Effect of the ionic liquid solubility in water

The membrane stability studies were carried out at ambient temperature, with the glass compartments filled with distilled water. The comparison of membrane loss rates for various ionic liquids is shown in Fig. 4. The losses can not be attributed to an insufficient viscosity of the ionic liquid, because the viscosity of the  $[\text{N}_{1114}][\text{NTf}_2]$  ionic liquid (124 cP) is twice the viscosity of the  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  (60.5 cP) and the losses are higher with the ammonium ionic liquid rather than with the imidazolium one. The high viscosity of the ionic liquids is not sufficient to retain them in the membrane.

However, the losses seem to be dependent on the ionic liquid solubility in the surrounding phases. The losses are much less important with a reduced solubility of the ionic liquid in water. For the highly hydrophobic  $[\text{P}_{66614}][\text{NTf}_2]$  ionic liquid, only 13% of the liquid membrane mass is lost after one hour of contact in distilled water. It can be concluded that among the various parameters that can affect the membrane stability, the solubility of the organic phase into the surrounding aqueous phases is the main mechanism of degradation, and the organic phase solubility in water must be as low as possible.

##### 3.2.2. Addition of a salting-out agent

The addition of an electrolyte in an aqueous phase is known to have an effect on the hydrophobic ionic liquids' solubility in water [39–43]. Fig. 5 shows the membrane loss rate with the  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  ionic liquid after one hour of contact in water, and with various concentrations of various sodium salts (sodium perchlorate, sodium chloride, sodium sulfate and sodium carbonate).

Different behaviors are observed with the various sodium salts used in the aqueous phases. For the sodium sulfate salt, the membrane loss

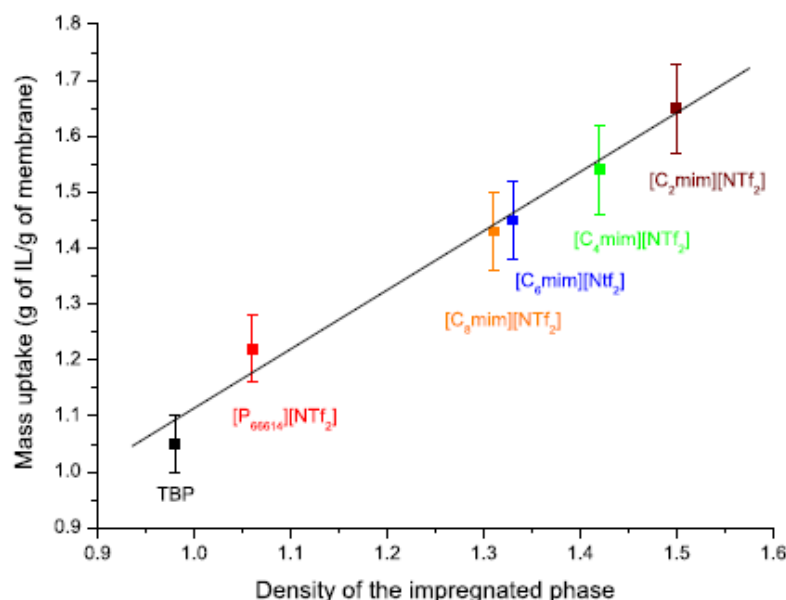


Fig. 2. Membrane mass uptake (g of IL/g of membrane) for different organic phases as a function of the organic phase density.

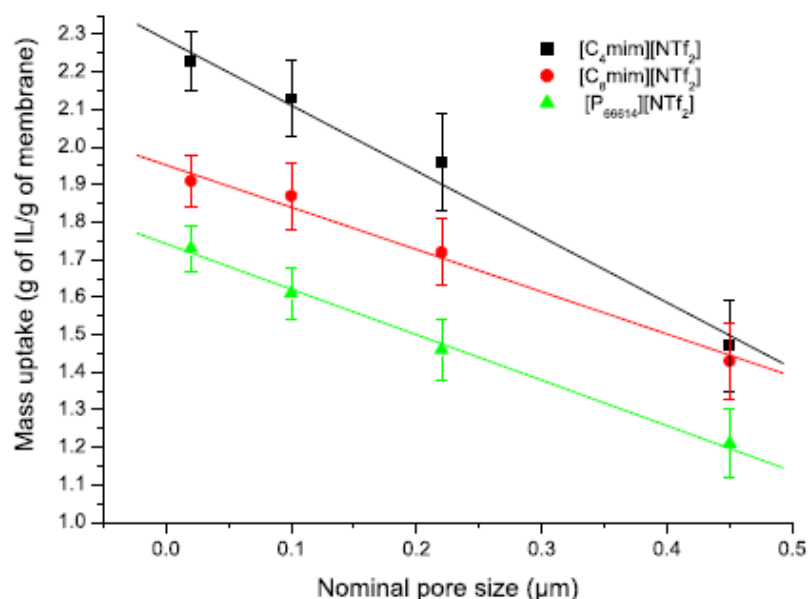


Fig. 3. Membrane mass uptake (g of IL/g of membrane) for various ionic liquids as a function of the membrane nominal pore size (μm).

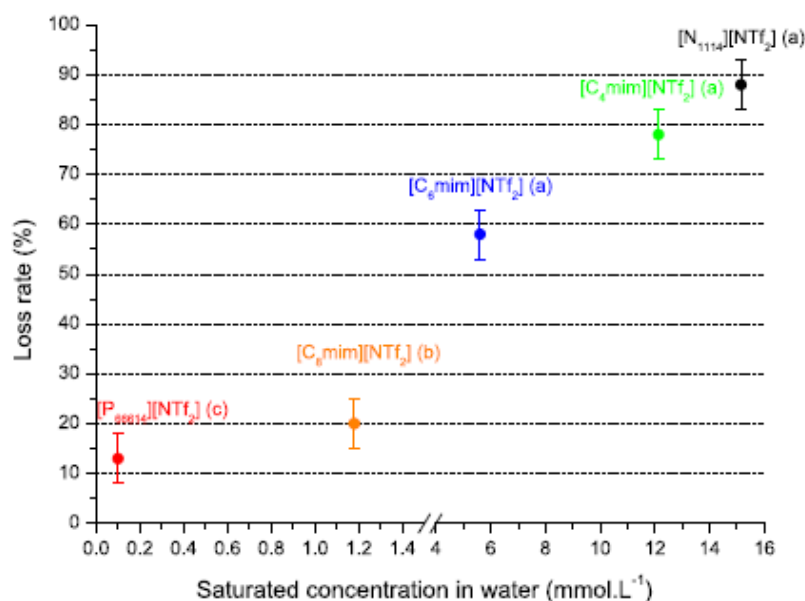


Fig. 4. Membrane loss rate after one hour of contact in de-ionized water as a function of the Ionic liquid saturated concentration in water. X Axis: break between 1.4 and 4 mmol.L<sup>-1</sup>. Saturated concentrations of ionic liquid in water from (a): reference [37] (b): reference [38] (c): value calculated (indicated value 10–80 ppm) from Ref. [39].

rate is lower than in pure water, whatever the concentration used in the aqueous phase. For salts containing strongly hydrated ions like sulfates or carbonates, the solubility of the ionic liquid is decreased. The addition of this kind of salts results in an increase of entropy due to the binding of water molecules in the salts' anion and cation hydration sphere, thus reducing the ionic liquid solubility in water. The role of the anion is more important because the hydration sphere of an anion is always larger than the hydration sphere of a cation.

However, for salts rather lipophilic, (containing poorly hydrated ions) like sodium perchlorate, the membrane loss rate is increased at any concentration of salt. With these salts, the solubility of the ionic liquid is increased [39,42], due to the binding of the anion and cation of the salt to the hydrophobic moiety of the ionic liquid, leading to an

enthalpic effect [43]. For salts considered as "intermediate" in the Hofmeister series, like sodium chloride, the enthalpic effect leads to an increase in the membrane loss rate at low concentrations of salts. But at a concentration of 0.5 mol.L<sup>-1</sup> of sodium chloride, a decreased in the membrane loss rate is observed and at 3 mol.L<sup>-1</sup> of sodium chloride, the losses are lower than the losses in pure water, due to the entropic effect. For the four sodium salts considered, at a concentration of 0.5 mol.L<sup>-1</sup>, it can be seen that the losses of the liquid membrane phase are in the order:

$\text{CO}_3^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{ClO}_4^-$ , thus following the same trend as the Hofmeister series.

The salting-out effect is confirmed by the UV-vis spectra of the [C<sub>4</sub>mim] cation (Fig. 6). The membrane is impregnated with the

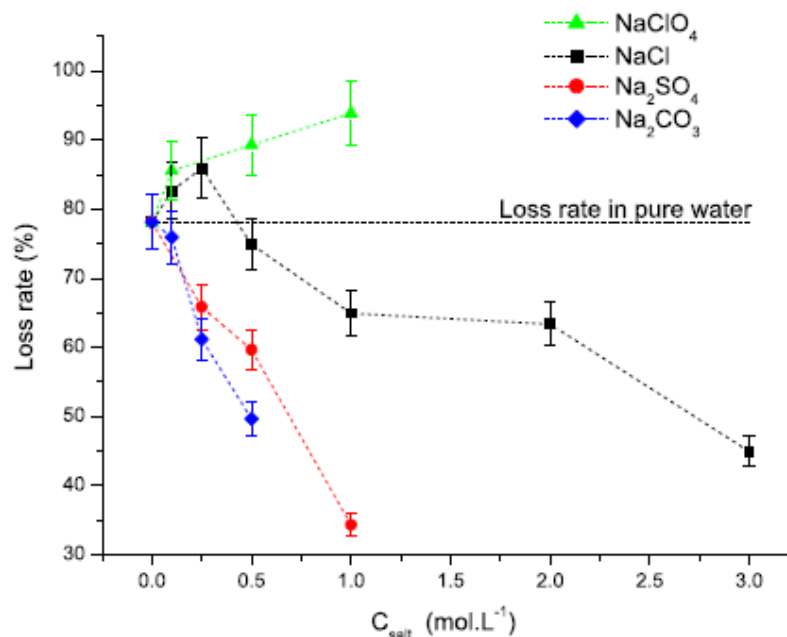


Fig. 5. Membrane loss rate after one hour of contact with aqueous solution of several sodium salts at various concentrations.  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  ionic liquid. Dot horizontal line: loss rate without addition of salt. The lines are drawn for clarification purpose.

$[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  ionic liquid and placed between two compartments, the first filled with distilled water, the second with a 3 mol/L sodium chloride solution. The UV-vis spectra recorded in each compartment after one hour of contact shows a larger absorption in the compartment filled with distilled water, indicating that the ionic liquid is preferentially dissolved in this compartment. In this case, the osmotic pressure is higher than without any salts in the aqueous phases.

However, the loss rate without any salts in the aqueous phases (78%) is higher than the loss rate when one of the aqueous phase is composed of a concentrated sodium chloride solution (45%). These observations are in accordance with the observations of Kemperman et al. [18], who considered that the osmotic pressure is not the main cause of degradation of SLMs made of molecular diluents.

A different behavior is observed for a liquid membrane composed of

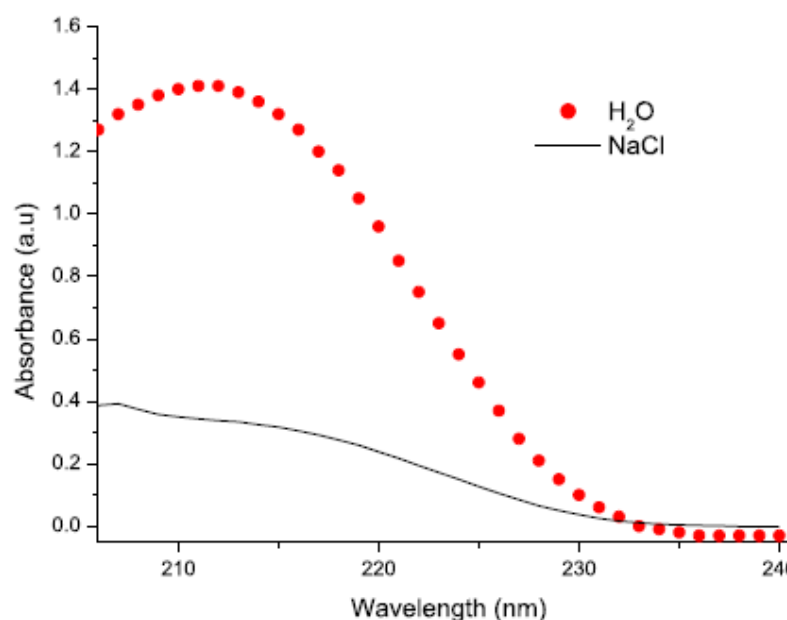


Fig. 6. UV-vis spectra after one hour of contact.  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  ionic liquid. Straight line: compartment filled with NaCl 3 mol/L; Dot line: compartment filled with distilled water.

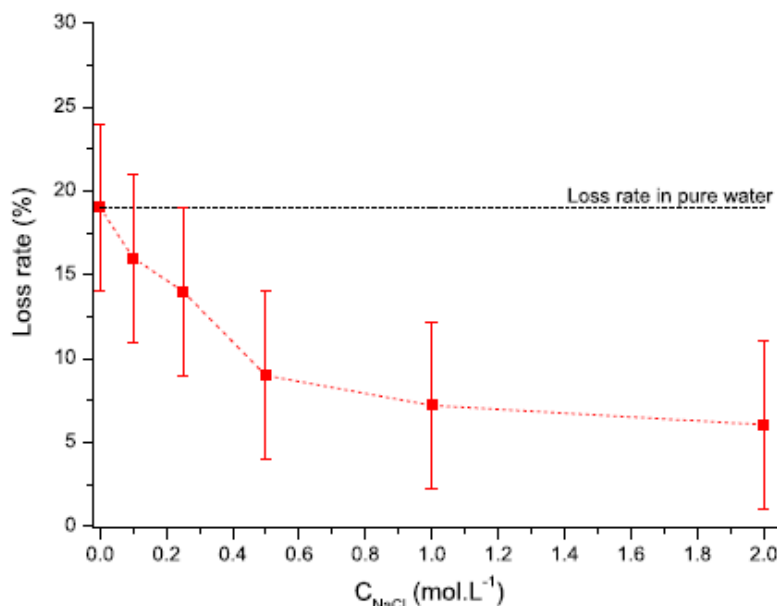


Fig. 7. Membrane loss rate (%) after one hour of contact with aqueous solutions of sodium chloride. Liquid membrane phase: TBP immersed in hydrophobic PVDF membranes. Dot horizontal line: loss rate in pure water. The lines are drawn for clarification purpose.

pure tri-butyl phosphate (Fig. 7). This organophosphorous molecule has a lower solubility in water ( $280 \text{ mg L}^{-1}$ , [44]) than most of the imidazolium ionic liquids, leading to a lower loss rate in pure water. Contrary to what happened for the ionic liquid, it seems that the salting-out effect appears at any concentrations of sodium chloride and reduces the membrane loss rate for pure TBP, as already mentioned for biphasic systems [45].

It can be concluded that the addition of salts in the aqueous phases could be a solution to enhance the salting-out effect and favor the stability of the supported ionic liquid membrane. But the salting-out or salting-in effect and its magnitude are dependant of the constitution and concentration of the salt using ionic liquids. According to these results, highly concentrated aqueous solutions of sodium carbonate were used as a receiving (stripping) phase. This specie is considered as more kosmotrope than sulfate. Moreover, this salt is frequently used as a precipitating agent for lithium [6,46], due to the lower solubility of lithium carbonate in these solutions when the temperature is increased.

Using these kinds of aqueous receiving solutions, the separation process can combine extraction, stripping and precipitation of the metal in one single step. Furthermore, the aqueous solubility of the ionic liquid is reduced at high concentrations of sodium carbonate in the aqueous phase due to its salting-out effect [42]. However, it is well known that the PVDF polymer can undergo hydrofluorination reactions in contact with basic solutions [47,48], and this degradation can lead to a lower stability of the liquid membrane [49]. So, to decrease the pH of the receiving phase and to avoid the degradation of the membrane polymer, an equimolar mixture of sodium carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) and sodium hydrogen carbonate ( $\text{NaHCO}_3$ ) was used as a receiving phase ( $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$  and  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ ).

### 3.3. Lithium transport across a supported ionic liquid membrane

#### 3.3.1. Lithium transport in $\text{LiCl}/(\text{TBP} + \text{IL})/(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$ SLM system

The transport behavior of lithium ions through a SLM was studied with the use of the mixture of  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  ionic liquid and TBP as a carrier. An aqueous feed phase was prepared by dissolving lithium

chloride salt. The composition of the supported organic phase was defined based on the results of the lithium liquid-liquid extraction (i.e. in the biphasic extraction system) from aqueous solutions into organic phase containing different concentrations of TBP dissolved in imidazolium-based ionic liquids [27]. The mixture TBP-IL providing the highest distribution ratio values of lithium, namely 10% v/v  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  and 90% v/v TBP was used for all further experiments in present work. The ionic liquid cation has to be rather hydrophilic in order to undergo the exchange with the lithium ion [26]. This system is denoted as follows:  $\text{MA}/(\text{TBP} + \text{IL})/(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$ , "MA" referring to the metals placed in the feed phase and their counter anions, (TBP + IL) referring to the liquid membrane phase and ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ ) referring to the composition of the receiving phase. Lithium transport across a supported liquid membrane containing TBP and  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  mixture is shown in Fig. 8. As can be seen, lithium ions are extracted from the feed phase and simultaneously released in the receiving phase. The lithium transport is stopped after 55 h providing 65% transportation level of lithium.

Mass balance which is stated as a control for the quality of experiments is well checked over the run. On the other side, sodium is transported from the receiving to the feed phase even after 55 h, leading to a large increase of sodium concentration in the feed phase.

The UV-vis spectra are recorded in the feed solution to follow the behavior of the ionic liquid. The absorbance at 211 nm is reported in Table 3 at several time intervals. The absorbance related to the imidazolium cation is gradually increasing, thus indicating that the ionic liquid initially in the liquid membrane is progressively dissolved. The dissolution of the ionic liquid could be a cause of the interruption of the transport observed after two days of use.

#### 3.3.2. Lithium transport in $(\text{LiCl} + \text{NaCl})/(\text{TBP} + \text{IL})/(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$

The natural sources of lithium often contain large amounts of sodium chloride such as brines [50], geothermal waters [5], or seawater [51]. In these cases, the separation of lithium from sodium is needed. According to the results obtained in  $\text{LiCl}/(\text{TBP} + \text{IL})/(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$  SLM system, the high chemical potential of sodium



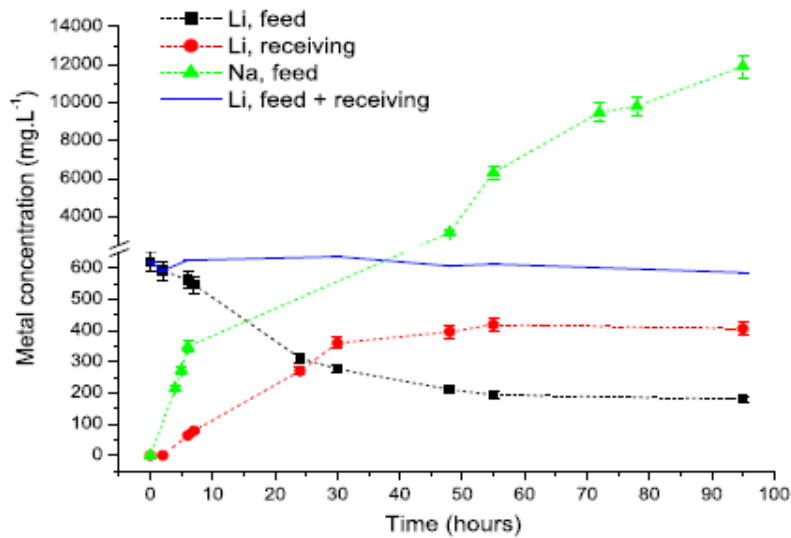


Fig. 8. Evolution of lithium concentration in the feed and receiving phase, and sodium concentration in feed phase as a function of time during IL-based SLM operation. Y axis: Break between 650 and 2500 mg/L. The lines are drawn for clarification purposes. Feed phase composition:  $\text{LiCl}$   $619 \text{ mg L}^{-1}$ ; Receiving phase composition:  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}/1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Table 3

Absorbance at 211 nm in the feed compartment at several time intervals. See Fig. 8 for the composition of the liquid membrane and of the aqueous phases.

Time	Absorbance at $\lambda = 211 \text{ nm}$
0	0
2 h	0.07
8 h	0.12
24 h	0.51
30 h	0.60

in the receiving phase leads to its transport from the receiving phase to the feed one. In Fig. 9, lithium and sodium concentrations are reported in the feed and receiving phase over time.

Lithium is still transported from the feed to the receiving phase, while sodium is transported from the receiving phase to the feed phase,

even if the initial feed solution contains large amounts of sodium chloride as compared to the lithium content. It can be seen that the sodium content in the feed phase is increased after several hours of SLM process, while the lithium content is decreased, leading to an efficient separation of lithium in the feed from its initial sodium chloride content.

### 3.3.3. Lithium separation in $(\text{LiCl} + \text{MgCl}_2)/(\text{TBP} + \text{IL})/(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$

More than sodium, the separation of lithium from magnesium is of primary importance and remains challenging due to the similar chemical behavior of these two cations. Fig. 10 shows the evolution of lithium and magnesium concentrations over time in the feed and receiving phases.

In the first hours of the experiment, it can be seen that lithium and magnesium concentrations in the feed phase are decreasing. The

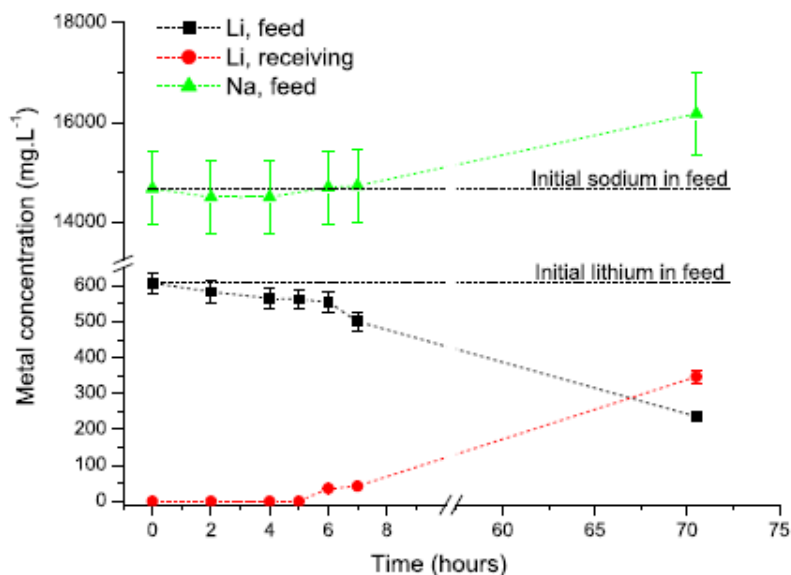


Fig. 9. Evolution of lithium concentration in the feed and receiving phase; Evolution of sodium concentration in feed (filled triangle) over time. Y axis: break between 650 and 13000 mg/L. X axis: break between 10 and 55 h. The lines are drawn for clarification purposes. Feed phase composition:  $\text{LiCl}$   $608 \text{ mg L}^{-1} + \text{NaCl}$   $15.2 \text{ g L}^{-1}$ ; Receiving phase composition:  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}/1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

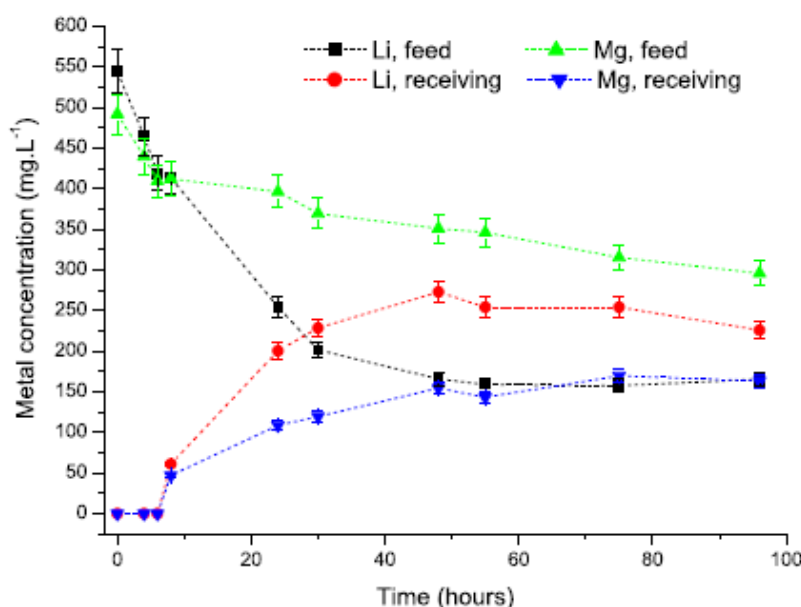


Fig. 10. Evolution of lithium and magnesium concentrations in the feed and receiving phases over time. The lines are drawn for clarification purposes. Feed phase composition:  $\text{LiCl } 544 \text{ mg L}^{-1} + \text{MgCl}_2 492 \text{ mg L}^{-1}$ ; Receiving phase composition:  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3 (1 \text{ mol L}^{-1}/1 \text{ mol L}^{-1})$ .

decrease in lithium concentration is slightly faster than magnesium. But after more than ten hours of transport, it can be seen that lithium concentration is still decreasing at the same rate, while magnesium is slightly extracted from the feed phase. This could be related to the ionic liquid content in the liquid membrane. In the first few hours, more ionic liquid is available at the feed/liquid membrane interface, leading to an efficient extraction of both metals. However, when the ionic liquid content is lower due to its exchange and dissolution, the lithium extraction is favoured. These variations can affect the efficiency of the separation between the two metals, as observed in Fig. 10. However, after 75 h of transport, it can be seen lithium is back transported from the receiving phase to the feed phase, leading to a decrease in the metal content in the receiving phase.

### 3.3.4. Lithium separation in $(\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{CoSO}_4 + \text{NiSO}_4)/(\text{TBP} + \text{IL})/(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$ SLM system

On the other side, the separation of lithium from cobalt and nickel is one of the challenges for the recycling of spent lithium-ion batteries [52,53]. After the leaching step, these metals are in solution and must be separated. The leaching step can be made using several mineral [54] or organic acids [55]. But the use of sulfuric acid is of advantage, this acid being less corrosive than other mineral acids [56]. The initial feed solution contains cobalt(II), nickel(II) and lithium(I) as their metal sulfates, at an initial pH lower than 1 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). The evolution of these metal's concentrations over time in the feed and receiving phase are shown in Fig. 11.

Different behaviors are observed for these metals. It can be seen that the lithium content in the feed phase decreases as soon as the experiments starts. The nickel and cobalt content in the feed phase stays almost constant in the first hours of the experiments. Between 20 and 48 h of experiment, the cobalt and nickel content diminish minorly, while lithium concentration is constantly decreasing. However, after 60 h it can be seen those cobalt and nickel concentrations have decreased abruptly. These different behaviors could be related to the transport of protons from the acidic feed phase to the receiving phase, as evidenced by the evolution of the pH in these aqueous phases (Fig. 12).

During the first hours of the experiment, protons and lithium are co-transported across the liquid membrane, leading to an increase of the feed phase pH and to a decrease of the lithium concentration. The saturation of the liquid membrane/feed phase interface with protons and lithium and the better affinity of tri-butyl phosphate for these two ions under acidic conditions can explain the low extraction of cobalt and nickel at the start of the experiments. After 60 h the pH is still increasing, reaching near neutral values. As soon as the pH is higher than 1.5 the nickel and cobalt extraction prevails, leading to the transport of these two ions.

The transport of protons could be a way to promote lithium co-transport while leaving the other metal ions in the feed phase and leading to a high selectivity for lithium over the transition metals. Moreover, using imidazolium ionic liquids associated to tri-butyl phosphate in liquid-liquid extraction systems, an increase of the acidity of the aqueous phase leads to a large decrease in the extraction efficiency of lithium [26,27]. Using this liquid membrane system, extraction of lithium is possible even from acidic solutions.

Starting from an initial feed solution containing larger amounts of cobalt and nickel than lithium, it can be seen that the receiving phase contains more lithium than cobalt and nickel after 75 h of transport. However, the amount of metals recovered in the receiving phase is lower than the amounts of metals extracted from the feed phase. This could be related to two different effects already mentioned with supported ionic liquid membranes [57]: the metals are not released in the receiving phase, or the metals are precipitating under their carbonate or hydroxide form, under the basic conditions prevailing in the receiving phase. It can also be seen that between 75 and 96 h, the metals' content in the receiving phase have decreased. The metals are back transported to the feed phase during this period.

### 3.3.5. Comparison of the permeation coefficients

A comparison of the permeation coefficients of lithium obtained in the experiments above mentioned is shown in Table 4. The permeation coefficients are calculated on the first 24 h of transport, in which the liquid membrane has provided a stable lithium flux.

Despite the high concentrations of lithium used in the feed phase at

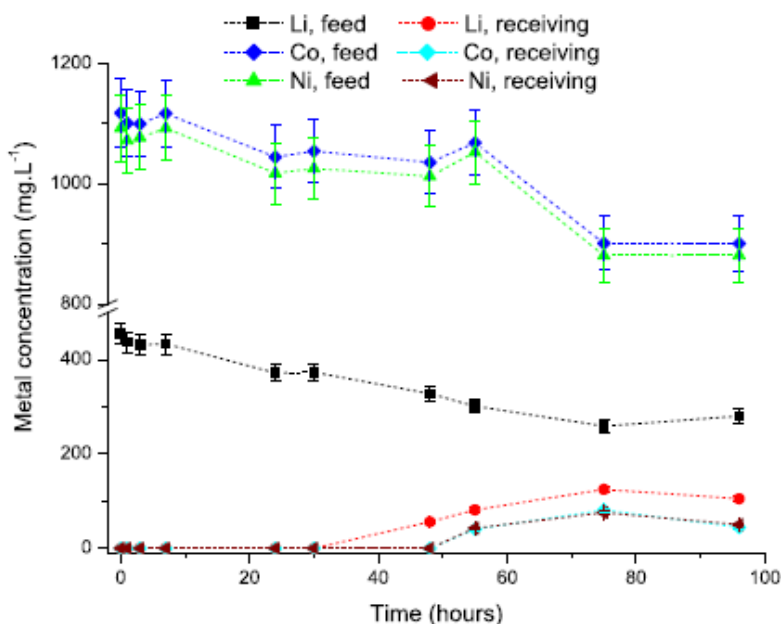


Fig. 11. Evolution of lithium, cobalt and nickel concentrations in the feed and receiving phases over time. Y axis: break between 500 and 800 mg/L. The lines are drawn for clarification purposes. Feed phase composition:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$   $455 \text{ mg L}^{-1}$  +  $\text{CoSO}_4$   $1,12 \text{ g L}^{-1}$  +  $\text{NiSO}_4$   $1,09 \text{ g L}^{-1}$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; Receiving phase composition:  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}/1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

the start of these experiments, it can be seen that the permeation coefficients remain elevated ( $P \approx 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ ) and comparable to those obtained for several metals using liquid membranes [17]. However, in the case of the lithium, cobalt and nickel competitive transport in sulfuric media, the permeation coefficient is lower. The saturation of the liquid membrane interface with protons could be a reason of this lowering. The performances obtained in terms of flux, permeation and stability are shown in Table 5 and compared with supported liquid membranes based on molecular diluents.

As compared to the results obtained with liquid membranes based on molecular diluents, the results obtained in this study are quite similar for the lithium extraction performances (permeation coefficients and lithium flux). But the extraction of lithium with conventional liquid membranes is only possible under basic conditions in the aqueous feed phase. Concerning membrane stability, Ma et al. have reported flux drops after 3 days of use. In our case, the stability is limited to two days by the progressive exchange and dissolution of the ionic liquid to the aqueous phases.

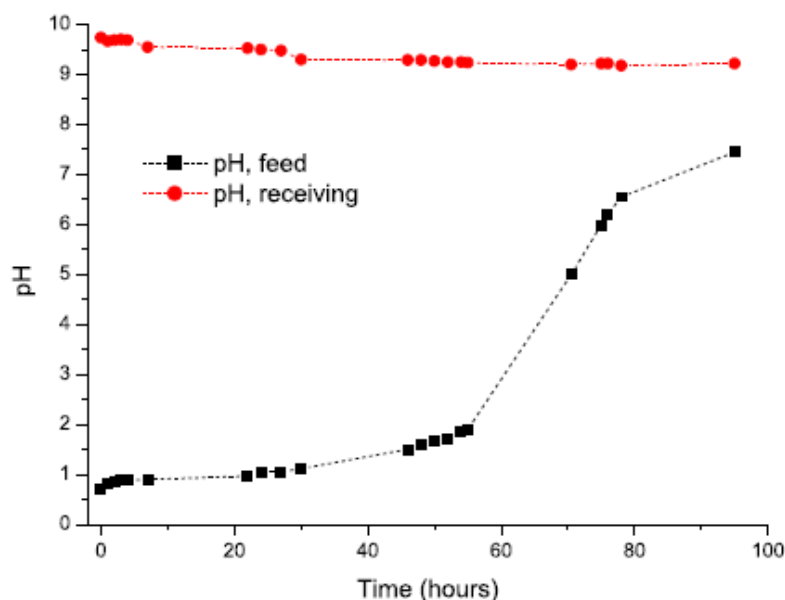


Fig. 12. Evolution of the pH of the aqueous feed (black square) and aqueous receiving (red dot) phases. The lines are drawn for clarification purpose. Composition of the aqueous phases: see Fig. 12. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

**Table 4**  
Permeation coefficients obtained with different composition of the feed phase.

Composition of the initial feed phase	Metal concentration in the initial feed phase	$P(\text{Li}^+)$ after 24 h of transport ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )
LiCl	$[\text{Li}^+] = 619 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$1.2 \times 10^{-4}$
LiCl + NaCl	$[\text{Li}^+] = 608 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{Na}^+] = 15,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	$8.7 \times 10^{-5}$
LiCl + $\text{MgCl}_2$	$[\text{Li}^+] = 544 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{Mg}^{2+}] = 492 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$1.1 \times 10^{-4}$
$\text{Li}_2\text{SO}_4$ + $\text{CoSO}_4$ + $\text{NiSO}_4$	$[\text{Li}^+] = 455 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{Co}^{2+}] = 1,12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{Ni}^{2+}] = 1,09 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	$3.0 \times 10^{-5}$

### 3.4. Description of transport and role of the ionic liquid

#### 3.4.1. Influence of the carrier/ionic liquid ratio in the facilitated transport of lithium

The influence of the organic phase composition, i.e. carrier/ionic liquid ratio in the supported liquid membrane, on the lithium permeability has been studied. The plot of permeability values  $\ln \frac{Q_t}{Q_{20}}$  of lithium for various proportions of TBP and  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  ionic liquid in the SILM versus time is reported in Fig. 13.

The metal ions transport through a polymeric support, i.e. through non-impregnated membrane film, is null, due to the high hydrophobicity of the PVDF polymer [58]. However, from the data in Fig. 13, it is apparent that the supported liquid membrane with only TBP allows the transport of lithium ions and permeability coefficient values increase as the ionic liquid content increases. It is evident that TBP acts as a carrier in the SLM, i.e. it is responsible of the transport of the lithium ion. Facilitated transport occurs, involving the exchange of the metal ions with the ionic liquid cation. But due to the solubility of metals into pure TBP, simple permeation is occurring too. In simple permeation, the transported substance dissolves into the organic liquid membrane and diffuses to the receiving phase. In this case, the difference of chemical potential is the only driving force, and the transport stops as soon as the equilibrium is reached. The difference of chemical potential can be written as follows (Eq. (5)) [59]:

$$d\mu_i = RT d \ln C_i + RT d \ln \gamma_i \quad (5)$$

where  $d\mu_i$  is the difference of the chemical potential of metal (i) between the feed and receiving phases,  $C_i$  being the concentration of the metal (i) in the aqueous phases,  $\gamma_i$  the activity coefficient of the metal and  $R$  being the universal gas constant. Temperature (T) in the aqueous phase is constant in our conditions.

Considering an activity coefficient equal to one in both aqueous phases, the concentration profile of a SLM composed of pure TBP is displayed in Fig. 14 (a). In facilitated transport, a metal-carrier complex is formed at the feed/liquid membrane interface, creating a permanent concentration gradient through the membrane, which allows the enrichment of the transported substance in the receiving phase. But the affinity of pure TBP for the alkali metal cations being low, the concentration gradient created through the liquid membrane is low. The transport of metal cations across a liquid membrane composed of pure TBP will be closer to simple permeation rather than to facilitated transport. Moreover, the receiving phase is composed of a concentrated electrolyte while the feed phase is made of the diluted metal in water, leading to major differences in the activity coefficients of metals in the two aqueous phases. The activity coefficient of water is lower in aqueous sodium carbonate solutions [60], thus increasing the activity coefficients of metals in it. The activity profile across a liquid membrane made of pure TBP is shown in Fig. 14 (b), when the receiving phase is a concentrated aqueous electrolyte. The differences in activity coefficients between the feed and receiving solutions will result on a

**Table 5**  
Comparison of flux, permeation and stability obtained in the literature for lithium extraction using supported liquid membranes.

Liquid membrane	Lithium flux ( $J$ )	Lithium permeation coefficient (P)	Membrane stability	Reference
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ionic liquid dissolved in TBP	Up to $7 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	Up to $12 \times 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	2 days	This work [8]
$\alpha$ -acetyl-m-dodecylacetophenone and tri- <i>o</i> -cyl phosphine oxide dissolved in kerosene	–	Up to $20 \times 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	3 days	[23]
di-2-ethyl hexyl phosphoric acid and TBP dissolved in kerosene	$1.41 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	–	Not reported	[23]



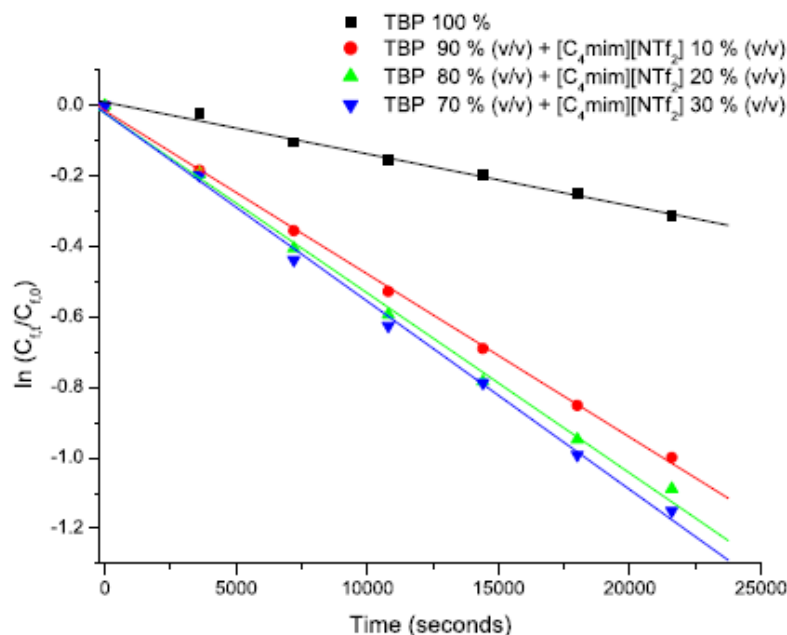


Fig. 13. Plot of  $\ln(C_t/C_{t,0})$  versus time for various proportions of TBP and  $[C_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  in the SLM Feed phase composition:  $[\text{LiCl}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ; Receiving phase composition:  $[\text{Na}_2\text{CO}_3]/[\text{NaHCO}_3] = [1 \text{ mol L}^{-1}]/[1 \text{ mol L}^{-1}]$ .

large increase in lithium activity at the liquid membrane/receiving phase interface, implicating that the equilibrium of chemical potentials will be reached fastly. The effect of the chemical potential differences can be seen in Figs. 9 and 10. As long as the chemical potential of sodium is higher in the receiving phase, sodium is transported to the feed phase.

When adding  $[C_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  ionic liquid in the supported liquid membrane, Fig. 13 shows that the permeation of the lithium ions is higher. It could be due to a larger amount of the ionic liquid cation available at the interface of the liquid membrane to undergo the exchange with the lithium ion. The activity profile of a liquid membrane composed of TBP and the  $[C_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  ionic liquid is proposed in Fig. 14 (c). The exchange of the lithium ion with the ionic liquid cation enhances the activity gradient created across the liquid membrane, allowing to increase the driving force. When using liquid-liquid extraction, the extraction efficiency of the lithium ion is low when using pure TBP ( $\approx 8\%$ ), but can reach values up to 80% when adding  $[C_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  in the organic phase [27]. This effect leads to a large increase in the amount of lithium recovered in the receiving phase, despite the unfavorable activity coefficient bias between both sides.

But as soon as the ionic liquid is entirely dissolved in the surrounding aqueous phases, there is only pure TBP left in the liquid membrane. In this situation, due to the high activity of metals in the receiving phase, it can be seen in Figs. 10 and 11 that lithium can be back-transported from the receiving phase to the feed phase. The presence of the ionic liquid cation is of advantage to obtain a facilitated transport in this configuration. But the dissolution and exchange of the ionic liquid cation appears to be the main limitation of this system.

### 3.4.2. Influence of the ionic liquid anion in the liquid membrane

It can also be noticed from Table 3 that lithium transport is possible whatever the counter-anion present in the aqueous phase. The works of Izzat and co-workers [61,62] have outlined the role of the counter anion in the rate of transport of metals across liquid membranes, using macrocyclic neutral ligands. Their works have shown that the rate of transport is highly dependent on the counter-anion when using

electrically neutral carriers, since the transport of the cation and its counter-anion is needed to maintain the electrical neutrality in the liquid membrane phase [63]. This is also true for the neutral (or solvation) carrier tri-butyl phosphate, for which only the transport of neutral species has been reported [23–25]. Considering that the transport of electrically neutral species is needed, and that no major differences in lithium transport are observed even with two hydrophilic counter-anions such as chlorides and sulfates, it seems that the ionic liquid anions  $\text{NTf}_2^-$  play a key role in this SLM system, allowing the formation and transport of more hydrophobic lithium-TBP- $\text{TF}_2\text{N}$  complexes.

To conclude, the use of ionic liquids in the liquid membrane is essential to maintain the electrical neutrality of the species transported as well as to obtain an efficient facilitated transport. However, the exchange and the progressive dissolution of the ionic liquid cation is the main limitation of this system, leading to a decrease of the extraction performances after more than two days of continual use. Re-impregnation of the support with the ionic liquid could be a way to obtain a longer lifetime.

## 4. Conclusions

The impregnation and stability of supported liquid membranes based on various hydrophobic ionic liquids has been studied. The mass of ionic liquid phase immobilized into the hydrophobic polymeric support is related to the ionic liquid density. Membrane stability seems to be highly correlated to the solubility of the organic phase in the surrounding aqueous phases. The addition of a salt that promotes the salting out effect could be a solution to improve membrane stability. Using a supported liquid membrane containing a mixture of tri-*n*-butylphosphate and imidazolium ionic liquid, lithium extraction and separation from complex aqueous media is possible even from acidic solutions. Using aqueous sodium carbonate solution as a receiving phase, the process can combine extraction, stripping and precipitation of the metal in a single step, with very low volumes of organic chemicals. The separation of lithium from sodium chloride can be done with this supported liquid membrane system. Promising results have

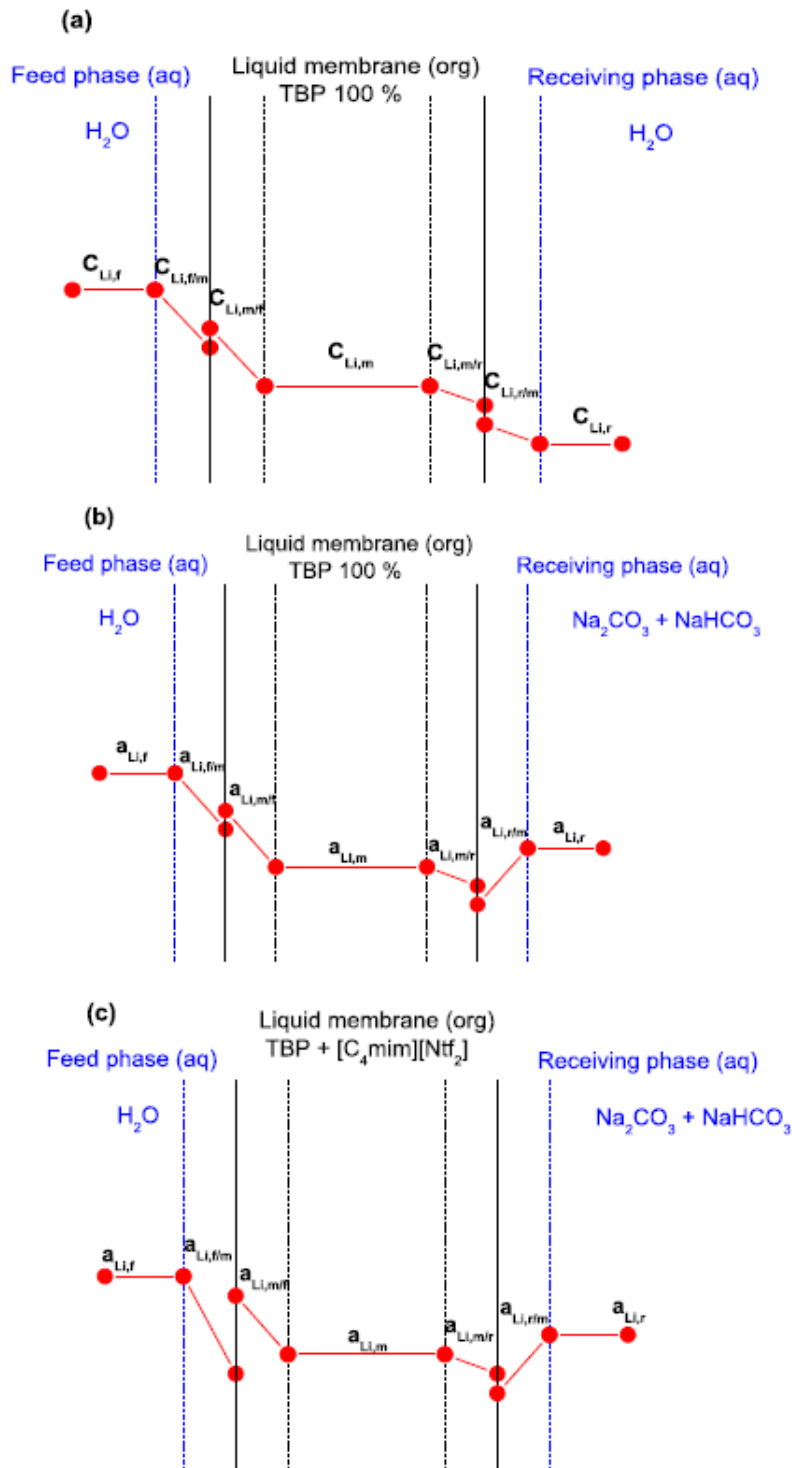


Fig. 14. (a): concentration profile across a liquid membrane made of pure TBP between two aqueous phase.  $c_{Li}$ : concentration of lithium, "f" in the feed phase; "f/m" in the aqueous boundary layer between the feed and the liquid membrane; "m/f" in the liquid membrane at the interface with the feed phase; "m" in the liquid membrane; "m/r" in the liquid membrane at the interface with the receiving phase; "r/m" in the aqueous boundary layer between the receiving phase and the liquid membrane, "r" in the receiving phase. (b) activity profile across a liquid membrane of pure TBP between an aqueous feed phase and a receiving phase containing concentrated sodium carbonate and sodium hydrogen carbonate.  $a_{Li}$  being the activity of the lithium ion. (c) activity profile across a liquid membrane of TBP and  $[C_4mim][Ntf_2]$  between an aqueous feed phase and a receiving phase containing concentrated sodium carbonate and sodium hydrogen carbonate.

been obtained for the separation of lithium from magnesium, cobalt and nickel. The use of ionic liquids in the liquid membrane is essential to maintain the electrical neutrality of the species transported as well as to obtain an efficient facilitated transport. However, the exchange and the progressive dissolution of the ionic liquid cation reduce the lifetime of the process.

#### Acknowledgments

The financial support from the French Environment & Energy Management Agency (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie, ADEME, PhD fellowship to GZ) is gratefully acknowledged. The authors thank Dr A. Boos, P. Ronot and I. El-Masoudi (IPHC, France) for the ICP-OES analysis.

#### References

- G. Martin, I. Rentsch, M. Höck, M. Bertain, Lithium market research- global supply, future demand and price development, *Energy Storage Mater.* 6 (2017) 171–179.
- P.W. Gruber, P.A. Medina, G.A. Koeleian, S.E. Kesler, M.P. Everson, T.J. Wallington, Global lithium availability: a constraint for electric vehicles? *J. Ind. Ecol.* 15 (2011) 765–775.
- J.W. An, D.J. Kang, K.T. Tran, M.J. Kim, T. Lim, T. Tram, Recovery of lithium from Uyuni solar brine, *Hydrometallurgy* 117–118 (2012) 64–70.
- L.I. Barbosa, G. Valente, R.P. Orosco, J.A. González, Lithium extraction from  $\beta$ -spodumene through chlorination with chlorine gas, *Miner. Eng.* 56 (2014) 29–34.
- T. Hano, M. Matsumoto, T. Ohtake, N. Egashir, F. Hori, Recovery of lithium from geothermal water by solvent extraction technique, *Solvent Extr. Ion Exch.* 10 (1992) 195–206.
- P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, T.M. Suzuki, K. Inoue, Hydrometallurgical process for recovery of metal value from spent lithium-ion secondary batteries, *Hydrometallurgy* 47 (1998) 259–271.
- X. Li, C. Zhang, S. Zhang, J. Li, B. He, Z. Gui, Preparation of positively charged polyamide composite nanofiltration hollow fiber membrane for lithium and magnesium separation, *Desalination* 369 (2015) 26–36.
- P. Ma, X.D. Chen, M.D.M. Hossain, Lithium extraction from a multicomponent mixture using supported liquid membranes, *Sep. Sci. Technol.* 35 (2000) 2513–2533.
- L. Li, V.G. Deshmare, M.P. Paranthaman, R. Bhawe, R.A. Moyer, S. Harrison, Lithium recovery from aqueous resources and batteries: a brief review, *Johnson Matthey Technol. Rev.* 62 (2018) 161–176.
- M. Matsumoto, N. Oku, K. Kondo, Permeation of saccharides through supported ionic liquid membranes containing calixarines as carriers, *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.* 20 (2013) 219–224.
- A. Dahi, K. Fatyeyeva, D. Langevin, C. Chappay, S.P. Rogalsky, O.P. Tarasyuk, A. Benamor, S. Marais, Supported ionic liquid membranes for water and volatile organic compounds separation: sorption and permeation properties, *J. Membr. Sci.* 458 (2014) 164–178.
- S. Wickramanayake, D. Hopkinson, C. Myers, L. Hong, J. Feng, Y. Seol, D. Plasynski, M. Zeh, D. Luebke, Mechanically robust hollow fiber supported ionic liquid membranes for CO<sub>2</sub> separations applications, *J. Membr. Sci.* 470 (2014) 52–59.
- Y. Wang, Y. Liu, J. Han, L. Wang, T. Chen, L. Ni, Selective extraction and pre-concentration of trace lead (II) in medicinal plants-based ionic liquid hollow fiber liquid phase microextraction system using dicyohexyl-18 crown-6 as membrane carrier, *Anal. Meth.* 7 (2015) 2339–2346.
- J. Abulhassani, J.I. Manzori, M. Amjadi, Hollow fiber based-liquid phase micro-extraction using ionic liquid solvent for preconcentration of lead and nickel from environmental and biological samples prior to determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Hazard Mater.* 176 (2010) 481–486.
- S. Nosrati, N.S. Jayakumar, M.A. Hashim, S. Mukhopadhyay, Performance evaluation of vanadium (IV) transport through supported ionic liquid membrane, *J. Taiwan Inst. Chem. E.* 44 (2013) 337–342.
- Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Selective recovery of dysprosium and neodymium ions by a supported liquid membranes based on ionic liquid, *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.* 18 (2011) 193–198.
- J. Song, T. Huang, H. Qiu, X. Niu, X.-M. Li, Y. Xie, T. He, A critical membrane review on membrane extraction with improved stability: potential application for recycling of metals from city mine, *Desalination* 440 (2018) 18–38.
- A.J. B. Kemperman, D. Bagerman, Th. Van Den Boomgard, H. Strathmann, Stability of supported liquid membranes: state of the art, *Sep. Sci. Technol.* 31 (1996) 2733–2762.
- H. Takeuchi, K. Takahashi, W. Goto, Some observations on the stability of supported liquid membranes, *J. Membr. Sci.* 34 (1987) 19–31.
- N.M. Kocherginaky, Q. Yang, L. Seelam, Recent advances in supported liquid membranes technology, *Sep. Sci. Technol.* 53 (2007) 171–177.
- A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, F. Tomás-Alonso, J.M. Palacios, D. Gómez, M. Rubio, G. Villora, A SEM-EDX study of highly stable supported liquid membranes based on ionic liquids, *J. Membr. Sci.* 300 (2007) 88–94.
- L.C. Branco, J.G. Crespo, C.A.M. Afonso, Studies on the selective transport of organic compounds by using ionic liquids as a novel supported liquid membranes, *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 3865–3871.
- A.D. Sharma, N.D. Patil, A.W. Patwardhan, R.K. Moorthy, P.K. Ghosh, Synergistic interplay between D2EHPA and TBP towards the extraction of lithium using hollow supported liquid membrane, *Sep. Sci. Technol.* 51 (2016) 2242–2254.
- R. Kopunec, T.N. Manh, Carrier-mediated transport of rare earth elements through liquid membranes. IV. Transport of Sc, Y, Ce, Eu, Gd, Tm, Yb through a supported liquid membrane containing TBP, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 163 (1992) 131–144.
- M.A. Chaudry, S.N. Ahmad, M.Z. Iqbal, B. Ahmad, H.M.A. Karim, Transport of <sup>99m</sup>Tc across TBP kerosene oil supported liquid membranes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 172 (1993) 371–385.
- D. Gao, Y. Guo, X. Yu, S. Wang, T. Deng, Extracting lithium from the high concentration ratio of magnesium and lithium brine using imidazolium-based ionic liquids with varying alkyl chain lengths, *J. Chem. Eng. Jpn.* 49 (2016) 104–110.
- C. Shi, Y. Shing, Y. Jia, Solvent extraction of lithium ions by tri-n-butyl phosphate using a room temperature ionic liquid, *J. Mol. Liq.* 215 (2016) 640–646.
- M. Tariq, M.G. Frère, B. Saramogo, J.A. Coutinho, J.N. Lopes, L.P. Rebelo, Surface tensions of ionic liquids and ionic liquids solutions, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 829–868.
- F.J. Hernández-Fernández, A.P. de los Ríos, M. Rubio, F. Tomás-Alonso, D. Gomez, G. Villora, A novel application of supported liquid membranes based on ionic liquids to the selective simultaneous separation of the substrates and products of a transesterification reaction, *J. Membr. Sci.* 293 (2007) 73–80.
- J.Q. Xue, N.N. Liu, G.P. Li, L.T. Dang, Characterization of a supported ionic liquid membrane used for the removal of cyanide from wastewater, *Water Sci. Technol.* 76 (2017) 3142–3149.
- L. Ropel, L.S. Belveze, S.N.V.K. Aki, M.A. Stadther, J.F. Brennecke, Octanol-water partition coefficient of imidazolium-based ionic liquids, *Green Chem.* 7 (2005) 83–90.
- S.L.I. Toh, J. McFarlane, C. Touris, D.W. DePaoli, H. Luo, S. Dai, Room-temperature ionic liquids in liquid-liquid extraction: effects of solubility in aqueous solutions on surface properties, *Solvent Extr. Ion Exch.* 24 (2006) 33–56.
- P.R. Danesi, Separation of metal species by supported liquid membranes, *Sep. Sci. Technol.* 19 (1984–1985) 857–894.
- E.N. Dalal, Calculations of solid surface tensions, *Langmuir* 3 (1987) 1009–1015.
- J.F. Dozol, J. Casas, A. Sastre, Stability of flat sheet supported liquid membranes in the transport of radionuclides from reprocessing concentrate solutions, *J. Membr. Sci.* 82 (1993) 237–246.
- A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, F. Tomás-Alonso, J.M. Palacios, D. Gómez, M. Rubio, G. Villora, A SEM-EDX study of highly stable supported liquid membranes based on ionic liquids, *J. Membr. Sci.* 300 (2007) 88–94.
- R. Keyes, P. Scovazzo, Ammonium ionic liquid solubilities in water and micellar formation, *J. Phys. Chem. B* 121 (2017) 7163–7172.
- V. Mazan, M.Y. Boltoeva, E.E. Tereshatov, C.M. Folden II, Mutual solubility of water and hydrophobic ionic liquids in the presence of hydrochloric acid, *RSC Adv.* 6 (2016) 56260–56270.
- D. Dupont, D. Dupuydt, K. Binnemans, Overview of the effect of salts on biphasic ionic liquid/water solvent extraction systems: anion exchange, mutual solubility, and thermomorphic properties, *J. Phys. Chem. B* 119 (2015) 6747–6757.
- S. Shahriari, C.M.S.S. Neves, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, Role of the Hofmeister series in the formation of ionic-liquid-based aqueous biphasic systems, *J. Phys. Chem. B* 116 (2012) 7252–7258.
- M.G. Freire, C.M.S.S. Neves, A.M.S. Silva, L.M.N.B.F. Santos, I.M. Marrucho, L.P.N. Rebelo, J.K. Shah, E.J. Magrín, J.A.P. Coutinho, <sup>1</sup>H NMR and molecular dynamics evidence for an unexpected interaction on the origin of salting-in/salting-out phenomena, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 2004–2014.
- M.G. Freire, P.J. Carvalho, A.M.S. Silva, L.M.N.B.F. Santos, L.P.N. Rebelo, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, Ion specific effects on the mutual solubilities of water and hydrophobic ionic liquids, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 202–211.
- R. Zangi, M. Hagen, B.J. Berne, Effect of ions on the hydrophobic interaction between two plates, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 4678–4686.
- A. Hildebrandt, S. Lacorte, D. Barceló, Assessment of priority pesticides, degradation products, and pesticide adjuvants in groundwaters and top soils from agricultural areas of the Ebra river basin, *Anal. Bioanal. Chem.* 387 (2007) 1459–1468.
- S. Endo, A. Pfennigsdorff, K.-U. Goss, Salting-out effect in aqueous NaCl solutions: trends with size and polarity of solute molecules, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 1496–1503.
- R.-C. Wang, Y.-C. Lin, S.-H. Wu, A novel recovery process of metal value from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries, *Hydrometallurgy* 99 (2009) 194–201.
- N.A. Hashim, Y. Liu, K. Li, Stability of PVDF hollow fibre membranes in sodium hydroxide aqueous solutions, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 1565–1575.
- M.F. Rabuni, N.M.N. Sulaiman, M.K. Aroua, N.A. Hashim, Effects of alkaline environments at mild conditions on the stability of PVDF membrane: an experimental study, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 15874–15882.
- X. Yang, Q. Zhang, Z. Wang, S. Li, Q. Xie, Z. Huang, S. Wang, Synergistic extraction of gold (I) from aurocyanide solution with the mixture of primary amine N1923 and bis(2-ethylhexyl)sulfonate in supported liquid membrane, *J. Membr. Sci.* 540 (2017) 174–182.
- L. Zhang, L. Li, D. Shi, J. Li, X. Peng, F. Nie, Selective extraction of lithium from alkaline brine using HETA-TOPO synergistic extraction system, *Sep. Purif. Technol.* 188 (2017) 167–173.
- S. Tsuchiya, Y. Nakatani, R. Ibrahim, S. Ogawa, Highly efficient separation of lithium chloride from seawater, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 4936–4937.
- M. Joulié, R. Laucoumet, E. Billy, Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 247 (2014) 551–555.

- [53] B. Swain, C. Mishra, J. Jeong, J.-C. Lee, H.S. Hong, B.D. Pandey, Separation of Co (II) and Li (I) with Cyanex 272 using hollow fiber supported liquid membrane: a comparison with flat sheet supported liquid membrane and dispersive solvent extraction process, *Chem. Eng. J.* 271 (2015) 61–70.
- [54] S. Sakultung, K. Prukathorn, M. Hunsom, Simultaneous recovery of valuable metals from spent mobile phone battery by an acid leaching process, *Kor. J. Chem. Eng.* 24 (2007) 272–277.
- [55] R. Golmohammadzadeh, F. Faraji, F. Rashchi, Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acids as leaching reagents: a review, *Resour. Conserv. Recycl.* 136 (2018) 418–435.
- [56] B. Onghena, S. Valgaeren, T. Vander Hoogerstraete, K. Binnemans, Cobalt (II)/Nickel (II) separation from sulfate media by solvent extraction with an undiluted quaternary phosphonium ionic liquid, *RSC Adv.* 7 (2017) 35992–35999.
- [57] A.P. De los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, L.J. Lozano, S. Sánchez-Segado, A. Ginestá-Aznola, C. Godínez, F. Tomás-Alonso, J. Quesada-Medina, On the selective separation of metal ions from hydrochloride aqueous solution by pertraction through supported ionic liquid membranes, *J. Membr. Sci.* 444 (2013) 469–481.
- [58] E. Jean, D. Villemain, M. Hlaibic, L. Lebruna, Heavy metal ions extraction using new supported liquid membranes containing ionic liquid as carrier, *Separ. Purif. Technol.* 201 (2018) 1–9.
- [59] P. Ditygjel, P. Wiczeorek, Supported liquid membranes and their modifications: definition, classification, theory, stability, application and perspectives, in: V.S. Kshik (Ed.), *Liquid Membranes*, Elsevier, Amsterdam, 2010, pp. 73–140.
- [60] R.A. Robinson, J.B. Macaskill, Osmotic coefficients of aqueous sodium carbonate at 25°C, *J. Solut. Chem.* 8 (1979) 35–40.
- [61] R.M. Izatt, J.D. Lamb, R.T. Hawkins, P.R. Brown, S.R. Izatt, J.C. Christensen, Selective  $M^{+}-H^{+}$  coupled transport of cations through a liquid membrane by macrocyclic calixarene ligands, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1782–1785.
- [62] J.D. Lamb, J. J. Christensen, S.R. Izatt, K. Bedke, M.S. Astin, R.M. Izatt, Effects of salt concentration and anion on the rate of carrier-facilitated transport of metal cations through bulk liquid membranes containing crown-ethers, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3399–3403.
- [63] F. Caracciolo, E.L. Cussler, D.F. Evans, Membranes with common ion pumping, *AIChE J.* 21 (1975) 160–167.



## V.2. Conclusion du chapitre 5

Dans ce travail, l'imprégnation des membranes par des liquides ioniques a été étudiée. Il apparaît que c'est la densité du LI qui gouverne la prise de masse des membranes, à condition que la tension de surface du LI soit compatible avec celle du support. La stabilité à long terme des membranes a été étudiée pour plusieurs liquides ioniques. Parmi les différents mécanismes d'instabilité qui conduisent à la solubilisation du LI, le principal est la solubilité dans l'eau du LI en question. L'emploi de liquides ioniques au sein des membranes liquides n'est donc pas un gage d'amélioration de la stabilité, sauf si le LI est très peu soluble dans l'eau ou si celui-ci a une forte viscosité. Notre choix s'est porté vers un LI imidazolium associé au phosphate tributylrique afin d'obtenir un transport efficace du lithium.

Afin d'améliorer la stabilité à long terme, l'ajout d'un sel hydrophile permet de diminuer la solubilité dans l'eau du LI. Cependant, suivant la position du sel dans la série de Hofmeister les pertes peuvent aussi être amplifiées, il convient donc de choisir un sel hydrophile comme le carbonate de sodium, qui est en plus utilisé pour précipiter le lithium.

Le transfert du lithium entre les deux phases a été analysé. Il apparaît que le LI amplifie le transfert grâce aux mécanismes d'échange qui apparaissent à l'interface membrane liquide/phase aqueuse d'alimentation. Mais le transfert du lithium est aussi possible en présence de TBP pur, ce qui va nuire à la sélectivité comme on a pu le voir dans le cas de la séparation lithium/magnésium. Deux autres paramètres peuvent être utilisés pour améliorer la sélectivité. Le pH de la phase d'alimentation, en diminuant, permet d'améliorer la sélectivité pour le lithium vis-à-vis du cobalt et du nickel. Le potentiel chimique du cation doit aussi être pris en compte : la forte concentration en sodium dans la phase réceptrice permet d'enrichir la phase aqueuse d'alimentation en sodium et ainsi de séparer le lithium du sodium dans cette phase.

La dissolution progressive du LI est donc un atout pour augmenter la perméation du lithium au travers de la membrane via les mécanismes d'échange. Cependant, une fois que le LI est dissous, le transfert s'interrompt. La stabilité à long terme n'est donc pas satisfaisante, même si elle est comparable, dans nos conditions, à la stabilité à long terme obtenue avec des membranes liquides basées sur l'utilisation de solvants moléculaires classiques. Il convient d'explorer plusieurs pistes qui pourrait permettre d'améliorer cette stabilité à long terme.

# Chapitre VI. Transport sélectif du lithium à travers une membrane liquide supportée

## VI.1. Introduction du chapitre VI

Les résultats présentés dans le chapitre V ont montré certaines limites pour l'extraction du lithium. La première limite est liée au mécanisme d'extraction. L'extraction du lithium n'est possible que si le LI est échangé avec le cation ce qui en contrepartie conduit à la pollution des phases aqueuses avec le LI.

Afin d'améliorer ce point, il convient de trouver un système d'extraction conventionnel (avec un solvant moléculaire comme le dodécane utilisé en tant que diluant), où le lithium est extrait soit par extraction de paires d'ions ou par échange. L'échange cationique est la solution privilégiée. En effet, si on utilise un extractant acide, les protons labiles seront échangés avec le cation et il sera simple de dé-extraire le cation dans la phase aqueuse réceptrice en utilisant un acide.

La deuxième limite est liée à la proportion de TBP qui est utilisée au sein de la membrane liquide. Avec le TBP pur, il a été observé que la membrane se comporte comme si elle était hydrophile et va donc laisser passer tous les ions indistinctement. Ainsi, la sélectivité ne sera pas satisfaisante et la séparation du lithium sera certainement incomplète.

Afin de palier ce désagrément, il convient d'utiliser un solvant hydrophobe qui interdit la diffusion des ions hydrophiles en son sein. Les molécules extractantes doivent être diluées dans ce solvant et ne pas être en proportion majoritaire au sein de la membrane. L'efficacité d'extraction et la sélectivité pour le cation cible doivent aussi être très élevées afin d'obtenir un transport rapide du cation et une séparation satisfaisante en une seule étape.

Pour améliorer la stabilité à long terme, il est nécessaire que la phase organique utilisée au sein de la membrane ait une affinité avérée pour cette membrane. Etant donné que nous utilisons un polymère fluoré, l'utilisation d'une phase organique contenant des molécules fluorées est une option possible pour obtenir cette affinité. Cette option a déjà été envisagée dans la littérature et a donné des résultats prometteurs.

Dans ce travail, nous comparons plusieurs systèmes synergiques pour l'extraction du lithium. Les résultats d'extraction liquide-liquide permettent d'envisager l'extraction du lithium depuis des solutions basiques et faiblement concentrées comme les eaux géothermales ou l'eau de mer. Le système le plus efficace est appliqué au sein d'une SLM pour la séparation lithium/sodium. Plusieurs paramètres ont été étudiés afin d'évaluer leur influence sur le flux du lithium et la sélectivité. La stabilité de la membrane liquide sur plusieurs cycles a aussi été évaluée. La publication suivante a été publiée dans le Journal of Fluorine Chemistry.

# Highly selective transport of lithium across a supported liquid membrane

Guillaume Zante<sup>a,b\*</sup>, Maria Boltoeva<sup>a</sup>, Abderrazak Masmoudi<sup>a</sup>, Rémi Barillon<sup>a</sup>, Dominique Trébouet<sup>a</sup>

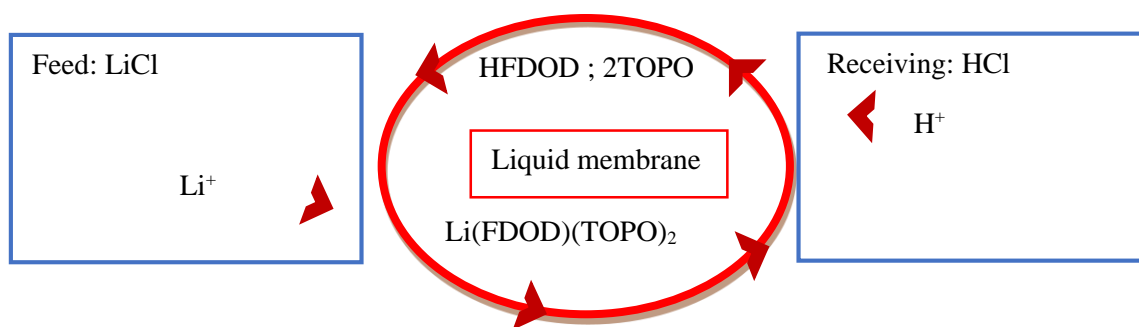
<sup>a</sup> Université de Strasbourg, CNRS, IPHC UMR 7178, F-67000 Strasbourg, France

<sup>b</sup> ADEME, 20 Avenue du Grésillé, 49004 Angers Cédex 01, France

\*Corresponding author

E-mail address: [guillaume.zante@etu.unistra.fr](mailto:guillaume.zante@etu.unistra.fr)

## Graphical Abstract



## Abstract

Lithium extraction is a major concern in view of the increase in battery manufacturing. Separation of lithium from associated sodium is still a challenging task due to the similar chemical behavior of these alkali metals. Lithium sources such as salt brines or seawater usually contain large amounts of sodium which requires a high selectivity for the lithium extraction process. In this study, we demonstrate the application of a supported liquid membrane (SLM) with very high selectivity for the separation of lithium from sodium. A synergistic extraction system made of heptafluoro-dimethyloctanedione (HFDOD) and tri-*n*-octylphosphine oxide (TOPO) ligands diluted in dodecane was selected based on its extraction efficiency (>99% of lithium extracted) and selectivity for lithium over sodium (separation factor *ca.* 400). Several experimental parameters were studied using a SLM made of HFDOD and TOPO (initial lithium concentration and sodium to lithium concentration ratio in the feed aqueous phase, HFDOD: TOPO ratio in the organic phase). It was found that high lithium permeation rates can be obtained even for low lithium concentrations and high sodium concentration. Membrane stability was evaluated and found to be poor, *i.e.* significant loss of performances was observed after one cycle of use, due to the leakage of the organic phase and change in HFDOD: TOPO ratio into it. The SLM system designed is suitable for the extraction of lithium from lowly concentrated solutions such as brines and seawater.

**Keywords:** Lithium, liquid membrane, membrane stability, fluorinated compounds, brines

## 1. Introduction

The unique physicochemical properties of lithium (Li) are used for diverse applications. The addition of lithium to aluminum and copper alloys results in the family of alloys with improved properties such as lower density and higher specific stiffness for aerospace applications [1], [2]. Due to their high hygroscopicity, lithium salts are used in air conditioning systems. Lithium also plays a key role in the glass and ceramics industry (35% of worldwide lithium consumption) [3]. In the long-term, lithium is an option considered for the production of isotopes used for thermonuclear reactions [4]. However, lithium consumption is expected to increase especially in the short- and medium-term perspectives. Thanks to their high charge to weight ratio, lithium-ion batteries are the current solution to empower electric cars and to store energy, impacting the consumption of lithium [5].

The recovery of lithium from various sources such as minerals [6], seawater [7], or spent lithium-ion batteries [8] has been extensively studied in recent years. Nowadays, lithium-rich brines remains the most important source of lithium [9]. The extraction of lithium from this kind of water source remains challenging due to the high salinity of the sources treated, and particularly in the presence of sodium and potassium, elements having similar physicochemical properties to those of lithium [10].

Recently, different techniques have been shown to recover lithium selectively from brines such as ion-exchange resins [11] or electrochemical-based processes systems [12]. In particular, lithium-ion sieves has shown great potential due to their high selectivity [13], but the synthesis of these new materials requires metal consumption (manganese, titanium...), and harsh chemical conditions.

Among the already available separation methods, membrane techniques allow to obtain a continuous and selective extraction of lithium with a low environmental impact [14]. The separation of lithium from magnesium and sodium was demonstrated using nanofiltration and reverse osmosis [15].

Supported liquid membranes (SLM) is a kind of membrane process for which the transport is chemically driven [16]. The pores of solid membrane support are filled with a solvent phase, containing a specific organic ligand (carrier or extractant) dissolved in a diluent. Then, this SLM is placed between two aqueous phases [17]. The organic ligand binds selectively to the target metal in the first solution (feed solution), the metal-ligand complex is then diffusively transported through the membrane support and finally, it is released in the second solution (receiving or acceptor phase).

Using solvent extraction, several extraction and back extraction steps are generally required to obtain high metal extraction rates. Moreover, the solvent extraction procedure implies the consumption of large volumes of organic reagents, in particular molecular diluents. Using the SLM technique, the extraction and back extraction of the metal ions is done in one step with a low volume of organic reagents (as compared with liquid-liquid extraction), and the extraction is potentially highly selective. The reduction of the solvent inventory needed reduces the cost

of the process while minimizing the volume of organic wastes generated. However, mainly due to the leaking of the organic phase to the adjacent aqueous phases during the process, the stability of the process is relatively low. SLM demonstrated good selectivity for lithium among other alkali metals ([16], [18]). But in these cases, they could not be used continuously for more than two days due to the instabilities.

To separate lithium from sodium, solvent extraction is one of the most selective technique. Synergistic extraction systems based on an association of acidic and neutral extractants have shown their interest for this purpose [19], [20], [21]. In this last one the acidic extractant exchanges its labile proton with the lithium ion under ammoniacal conditions in the aqueous phase. The synergism induced by the solvating (neutral) extractant enhances lithium extraction efficiency. Since the lithium ion has the highest charge density in comparison to other alkali elements, the synergism is much higher for lithium.

The solvating extracting molecule can be chosen among a large range of neutral organophosphorus extractants. In this study, we used tri-*n*-octylphosphine oxide (TOPO) as a synergistic agent because it has been demonstrated the highest synergistic effect for lithium [22]. Several acidic extracting molecules can be used, such as di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid ([16], [23], [24]) or  $\alpha$ -acetyl-*m*-dodecyl acetophenone ([25], [26]) and other  $\beta$ -diketones ([27], [20], [21]). In the present study, we compared several commercial acidic extractants (Figure 1), namely di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA), benzoyltrifluoroacetone (HBTA), thenoyltrifluoroacetone (HTTA), bis(trimethylpentyl)phosphonic acid (HBTMPP) and heptafluoro-dimethyl octanedione (HFDOD), and applied the most efficient extractant association in a supported liquid membrane. The relevant parameters were outlined and used to separate lithium from sodium using a SLM. The long-term stability of the SLM was evaluated, as well as several experimental parameters (initial aqueous lithium concentration, the ratio of extracting molecules in the liquid membrane phase...) to maximize both lithium extraction efficiency and lithium/sodium separation ability.

The novelty of this work lies in the use of a fluorinated molecule, namely HFDOD which increases lithium extraction as compared to previously reported works. The use of HFDOD could also be helpful to improve SLM stability ([28]), but the reports on this effect are not numerous. To the best of our knowledge, we report the use of a fluorinated molecule in SLM applied to lithium extraction for the first time.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Reagents

Tri-*n*-octylphosphine oxide (TOPO, 98% purity), di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA, 95%), benzoyltrifluoroacetone (HBTA, 99%), and thenoyltrifluoroacetone (HTTA, 99%) were purchased from Alfa Aesar. Bis(trimethylpentyl)phosphonic acid (HBTMPP, >90%) was obtained from Carbosynth. Heptafluoro-dimethyl octanedione (HFDOD, 98%), *n*-dodecane (>99%), and analytical grade hydrochloric acid (HCl) were purchased from Sigma Aldrich. Sodium and lithium chloride (NaCl and LiCl, >99%) were purchased from Prolabo. Analytical grade ammonia (NH<sub>4</sub>OH) was obtained from Fischer Scientific. All chemicals used in this work were used as received. The structure of the acidic extractants can be seen in Fig.1. Hydrophobic

polyvinylidene fluoride (PVDF, Merck) is used as polymeric support due to its good chemical resistance and compatibility with organic solvents. The characteristics of this porous support are shown in Table 1. De-ionized water (18 MΩ.cm) was obtained with a Purelab Option Q apparatus.

Composition	Nominal pore size, μm	Porosity, %	Thickness, μm
Hydrophobic PVDF	0.45	75	125

**Table 1.** Properties of the PVDF support used according to the supplier

### 2.2. Solvent extraction

The organic and aqueous phase were prepared by diluting the extracting molecules in dodecane and the metal salts in deionized water, respectively. Exact mass ( $\pm 0.1$  mg) of the components was added to both phases using a Sartorius BP 221S balance. The organic phase was slightly heated and shaken to improve the dissolution of TOPO. The alkalinity of the aqueous phase was adjusted by adding an ammonia solution. The solvent phase (extracting molecules dissolved in dodecane) was mixed with the aqueous phase at 1400 rpm and 25°C with a Biosan TS-100 Thermoshaker for 30 minutes. Phases were then separated after centrifugation at 9500 rpm for 2 minutes with a VWR Microstar apparatus. Small aliquots of the aqueous phases before and after extraction were diluted in HCl (1%) and analyzed with a Varian 720 ES Inductively coupled plasma-optical emission spectrometer (ICP-OES). The wavelengths selected were 610.365 nm and 588.995 nm for lithium and sodium, respectively. The aqueous concentration of metals was used to calculate the distribution ratio for metals ( $D_M$ ), which is defined by the concentration of metal in the organic phase divided by the concentration of metal in the aqueous phase after extraction, and is calculated according to the following equation:

$$D_M = \frac{[M]_{before} - [M]_{after}}{[M]_{after}} \times \frac{V_{aq}}{V_{org}} \quad (1)$$

$[M]_{before}$  and  $[M]_{after}$  being the metal concentration in the aqueous phase before and after extraction, respectively.  $\frac{V_{aq}}{V_{org}}$  is the aqueous to organic phase volume ratio, which is fixed to one in our case (0.6 mL of each phase).

The separation factor for lithium over sodium was calculated according to the following equation:

$$SF_{Li/Na} = \frac{D_{Li}}{D_{Na}} \quad (2)$$

### 2.3. Preparation of supported liquid membrane

The supported liquid membrane was prepared according to the method reported by Ansari *et al.* by impregnation of porous polytetrafluoroethylene support [29],[30]. In brief, the virgin PVDF support was soaked into the organic phase of the desired composition. The membrane was removed after 10 minutes. The organic phase entered in the pores of the support, as evidenced by the change of color of the support (from white to translucent). The excess organic phase on the surface was carefully removed with a tissue paper. The supported liquid membrane

was then weighed to estimate the mass of the organic phase within the pores. It is also weighed after the transport experiments to estimate the losses of the liquid membrane. The membrane is left to dry for a few hours at ambient temperature before weighing.

#### **2.4. Membrane transport**

The membrane transport experiments were carried out at an ambient temperature, using the experimental device described in a previous study [31]. In brief, the membrane (effective area  $A$  is  $17.8 \text{ cm}^2$ ) was inserted between the two compartments of a glass membrane contactor (Verlabo), each compartment having a volume ( $V$ ) of  $250 \text{ mL}$ . The aqueous phases were agitated at  $50 \text{ rpm}$ . Aliquots of each phase are withdrawn regularly at various time intervals and aqueous metal concentration was determined by ICP-OES. The permeability ( $P$ ,  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) is defined by the following equation [32].

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = - \frac{A}{V} \times P \times t \quad (3)$$

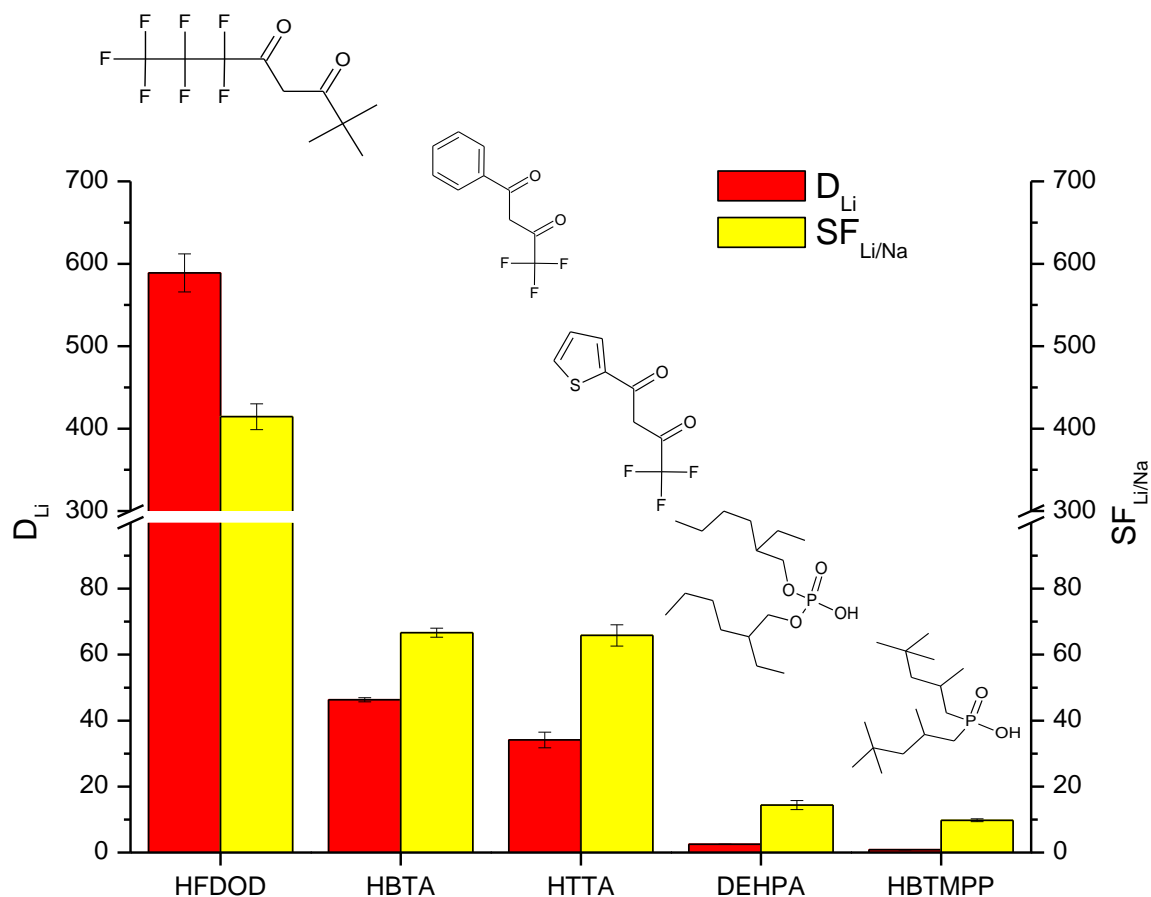
$C_0$  and  $C_t$  being the aqueous metal concentration in the feed phase initially and at time “ $t$ ” (s). The permeability  $P$  is calculated from the slope of the linear representation  $\ln C_t / C_0$  versus time after three hours of transport.

### **3. Results and discussion**

#### **3.1. Solvent extraction**

Using a process combining solvent extraction and membrane, Theisen et *al.* investigated the reactive and diffusive transport of rare-earth element through a porous media [33]. Their work shows that the diffusive resistance created by the porous membrane is prevalent only for low distribution coefficients. Hence, to operate an efficient process, distribution coefficients should be at least  $D_M > 10$  or higher (typically,  $D_M > 50$ ), signifying a low impact from membrane diffusive resistance.

Thus, we investigated several organic molecules combined in a synergistic solvent extraction system with TOPO. Since TOPO has low solubility in the organic phase, we used a constant TOPO concentration of  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . The aqueous solutions containing  $15 \text{ mM}$  of  $\text{NaCl}$  and  $\text{LiCl}$  at  $\text{pH} = 11.4$  were mixed with TOPO and HFDOD, HBTA, HTTA, DEHPA, or HBTMPP in dodecane. The effect of the nature of acidic extractant on the distribution ratio and separation factor value for lithium over sodium are shown in Fig. 1.



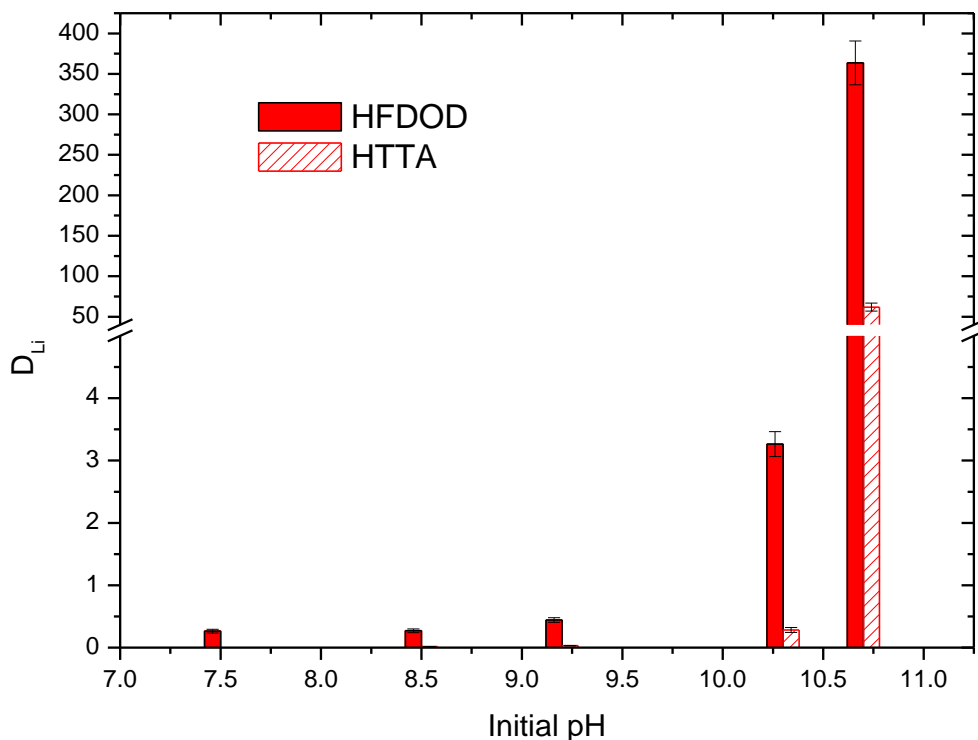
**Figure 1.**  $D_{Li}$  and  $SF_{Li/Na}$  depending on the nature of the acidic extractant ( $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) used in combination with TOPO ( $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) dissolved in dodecane. Aqueous phase: LiCl and NaCl ( $15 \text{ mmol.L}^{-1}$ ), pH=11.4

From this experimental data, it can be seen that  $D_{Li}$  follows the following order: HBTMPP < DEHPA < HTTA < HBTA < HFDOD. The high distribution ratio values were obtained for lithium for all of the  $\beta$ -diketones investigated. Their affinity and complexation ability for the lithium ions is much higher, which explains the higher distribution ratio values obtained than with the acidic DEHPA and HBTMPP extractants. Among the  $\beta$ -diketones, HFDOD is by far the most efficient and the selectivity for lithium over sodium follows the order HBTMPP  $\approx$  DEHPA < HTTA  $\approx$  HBTA < HFDOD.

The fluorinated alkyl chain of HFDOD has a high impact on its complexation ability as it was previously evidenced by Seeley and Baldwin [34],[35]. It is well known that the keto-enol tautomerism of  $\beta$ -diketones is an important feature for the extraction of metals. The enol form can exchange its proton with the metal ion. The organic diluent used has also a high impact on metal extraction since the enol form is obtained with apolar solvents. Among the diluents, dodecane was selected since it allows to obtain a high extraction and has moderate volatility and toxicity [21].

The presence of electronegative fluorine atoms in the extractant composition helps to enhance the acidic character of the molecule ([34], [35]) as evidenced in Fig. 2, where the distribution ratio of lithium is reported as a function of the pH of the aqueous phase.



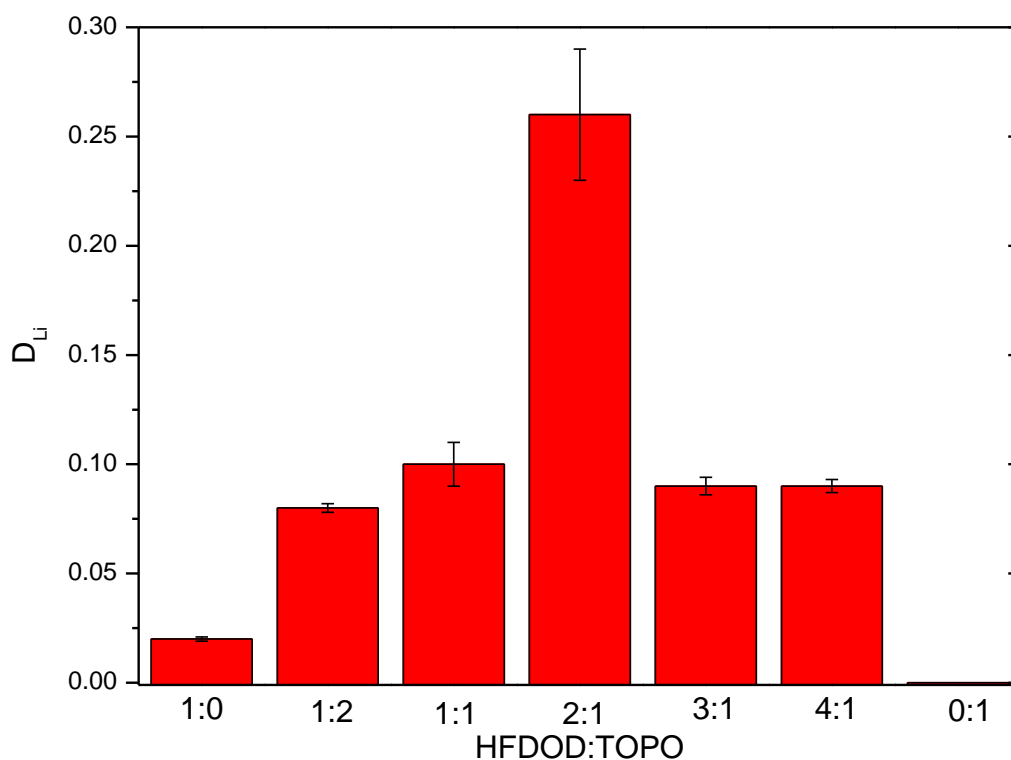


**Figure 2.**  $D_{Li}$  with HFDOD or HTTA ( $0.2 \text{ mol.L}^{-1}$ ) used in combination with TOPO ( $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) as a function of the aqueous phase pH. Aqueous phase: LiCl ( $15 \text{ mmol.L}^{-1}$ ), pH=variable

It can be seen from Fig. 2 that the distribution ratio is increasing with an increase of the pH for both HFDOD and HTTA. This trend is related to the exchange of protons with lithium ions during the extraction of lithium by the acidic molecule, which is more likely to occur in basic media [20], [21]. As already mentioned, the extraction of lithium ions is much higher when using HFDOD extractant rather than HTTA along the pH range studied. This could be related to the presence of fluorine atoms on the alkyl chain of HFDOD, which makes the exchange of protons with lithium easier. Another possible explanation is the high hydrophobicity induced by the fluorine atoms. Since HFDOD has a lower solubility in water than HBTA or HTTA, the Li-FDOD complexes are easily extracted to the organic phase, while BTA-Li or TTA-Li complexes could stay in the aqueous phase.

Thus, HFDOD is selected as an acidic extractant due to its better performance in terms of efficiency and selectivity and allows to work on a broader range of pH (as long as it is sufficiently high).

It is well known that the effect of both extractant molecules ratio in the organic phase is a relevant parameter in synergistic systems. Hence, different HFDOD:TOPO ratio were studied for the solvent extraction of the lithium ions (Fig. 3).



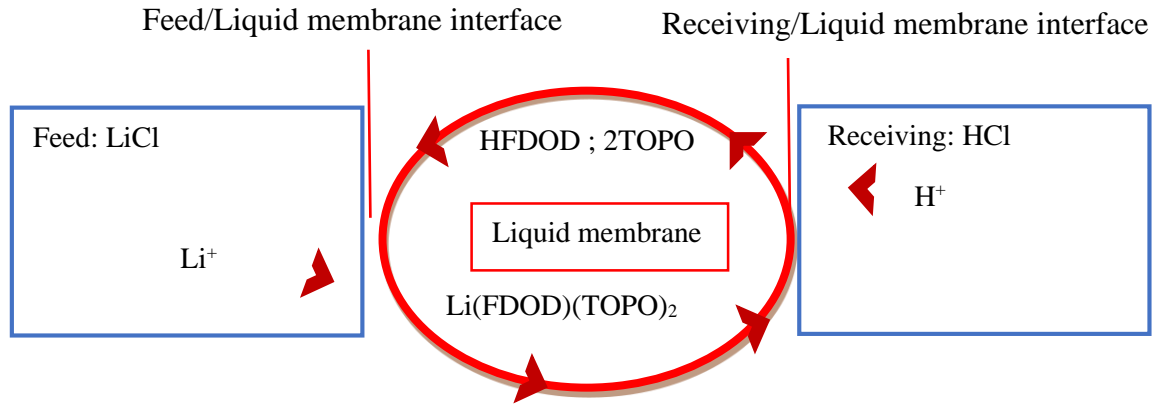
**Figure 3.**  $D_{Li}$  with various HFDOD:TOPO ratios in the solvent phase. TOPO concentration is fixed at 0.1 mol.L<sup>-1</sup>. Aqueous phase: LiCl (15 mmol.L<sup>-1</sup>), pH=7.5

A low distribution ratio value for lithium is obtained when using HFDOD (0.1 mol.L<sup>-1</sup>) alone ( $D_{Li} < 0.025$ ). No extraction of lithium is observed when using 0.1 mol.L<sup>-1</sup> TOPO alone, evidencing the synergistic effect obtained when using both molecules combined in the organic phase.  $D_{Li}$  reaches a maximum for HFDOD:TOPO=2:1 which was also found to be the optimal ratio for other synergistic systems based on fluorinated  $\beta$ -diketones [34]. For other ratios,  $D_{Li}$  is found to be lower, even if the lithium extraction is significant as compared to the distribution ratio obtained with both molecules used independently. It can also be seen from Fig. 3 that  $D_{Li}$  at pH=7.5 is lower than that obtained at pH=11.4 (Fig. 1). Therefore, this solvent extraction system (HFDOD and TOPO in dodecane) can extract lithium when the pH of the aqueous phase is high.

### 3.2. Supported liquid membrane studies

#### 3.2.1. Lithium transport through SLM

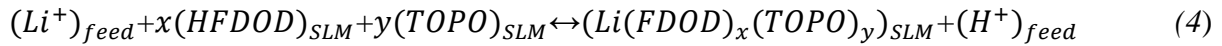
The SLM transport scheme proposed is displayed in Figure 4. Stripping of lithium from a loaded organic phase is done with an aqueous hydrochloric acid solution (0.5 mol.L<sup>-1</sup>) [34].



**Figure 4.** Scheme of the proposed mechanism of transport using SLM

Aqueous feed phase pH of 12 was selected to favor lithium extraction while avoiding the degradation of the PVDF membrane, which could undergo dehydro-fluorination under alkaline conditions [36]. However, this degradation is significant under highly alkaline conditions (for KOH or NaOH concentrations higher than  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  [36]). Thus, using a maximal pH of 12 should preserve the membrane material from being degraded.

Lithium is extracted from ammoniacal solutions at the feed/liquid membrane interface. According to Seeley et al. ([34]) the extraction of lithium occurs *via* cation exchange with the proton of the  $\beta$ -diketone according to the following equation:



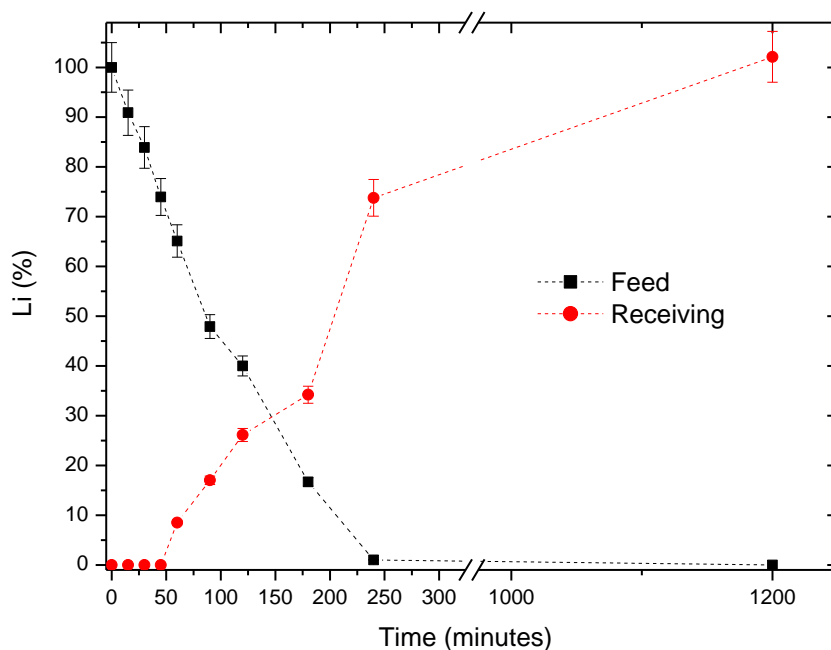
where the subscript “feed” and “SLM” refers to the aqueous feed phase and the supported liquid membrane phase, respectively. Seeley *et al.* proposed a (1:1:1) or (1:1:2) complex between lithium, HFDOD and TOPO, *i.e.*  $x=1$  and  $y=1$  or  $2$  depending on the TOPO concentration in the solvent phase.

Lithium is then diffusively transported as lipophilic  $Li(FDOD)(TOPO)_2$  complex inside the liquid membrane. At the liquid membrane/receiving phase interface, lithium is released in the receiving phase by exchange with the protons of the acid, according to the following equation:



where the subscript “receiving” refers to the aqueous receiving phase.

Using this configuration, the evolution of lithium concentration in both aqueous phases is shown in Figure 5. The HFDOD:TOPO ratio and the aqueous phase pH is selected based on the solvent extraction results, to maximize lithium extraction efficiency.

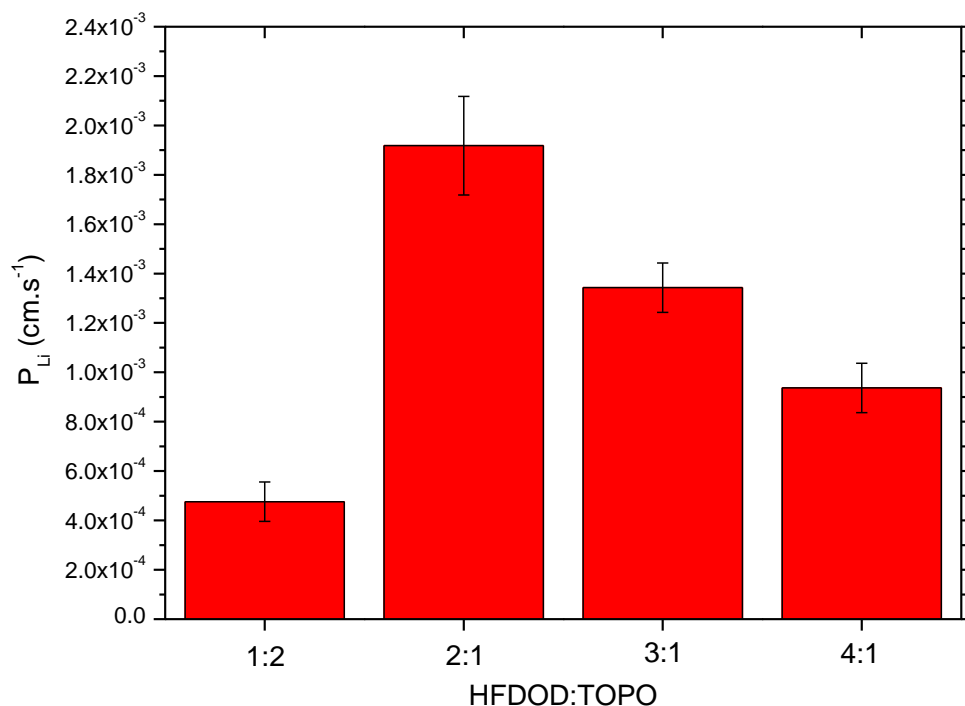


**Figure 5.** Evolution of lithium concentrations in the feed and receiving aqueous phases. Feed phase: LiCl (0.1 mmol.L<sup>-1</sup>), pH=12. Supported liquid membrane: HFDOD (0.2 mol.L<sup>-1</sup>) and TOPO (0.1 mol.L<sup>-1</sup>) diluted in dodecane. Receiving phase: HCl (0.5 mol.L<sup>-1</sup>).

Lithium concentration in the feed phase is decreasing fast, 50% of the initial lithium being removed from the aqueous feed phase in less than 2 hours. However, it can be seen that lithium is below the detection limits in the receiving phase during the first 50 minutes of the experiment, which clearly indicates that lithium is accumulated in the liquid membrane. Lithium appears in the receiving phase after 60 minutes of transport through the membrane, its concentration being gradually increased.

After 1200 minutes about 100% of lithium has been removed from the aqueous feed phase and transferred in the receiving phase. This experiment confirms the extraction of lithium by the liquid membrane phase and the efficiency of lithium stripping.

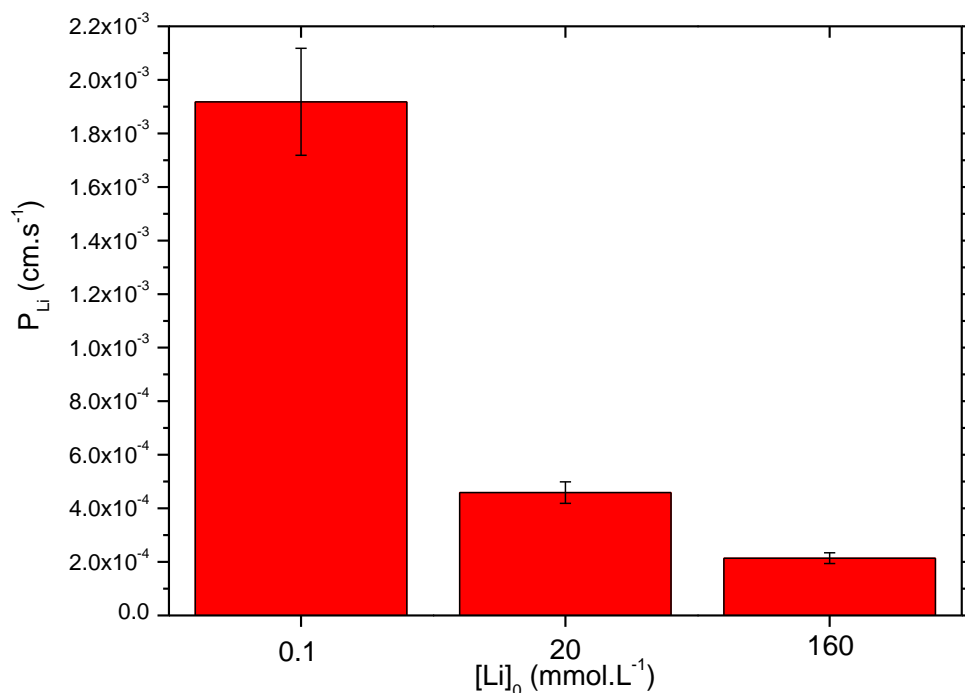
Next, the effect of the molar ratio between HFDOD and TOPO extractants on lithium permeation ratio was investigated with the supported liquid membrane (Fig. 6).



**Figure 6.**  $P_{Li}$  depending on the molar ratio HFDOD: TOPO in the solvent phase. Liquid membrane: HFDOD (variable) and TOPO (0.1 mol.L<sup>-1</sup>) diluted in dodecane. See Fig. 5 for the composition of the feed and receiving aqueous phases.

Large variations in lithium permeation can be evidenced from Figure 6, depending on the HFDOD: TOPO molar ratio in the liquid membrane. The slower transport is obtained with a HFDOD: TOPO ratio of 1:2, for which the lowest  $P_{Li}$  is obtained. In this case, the amount of HFDOD available at the interface is too low to obtain an efficient transport of lithium. The fastest lithium transport is obtained with a 2:1 molar ratio, which gave the highest distribution ratio when using solvent extraction (Fig. 3). Despite the higher amount of HFDOD available at the interface, the molar ratio of 3:1 and 4:1 gave a slower transport speed after 90 minutes of transport. The highest efficiency is obtained with a 2:1 molar ratio, which follows the same trend as the one proposed by Cai et al. using HTTA and TOPO in a polymer inclusion membrane [37]. Therefore, the molar ratio between HFDOD and TOPO was maintained at 2:1 for further experiments.

The effect of lithium initial concentration in the feed solution on lithium permeation is shown in Figure 7.

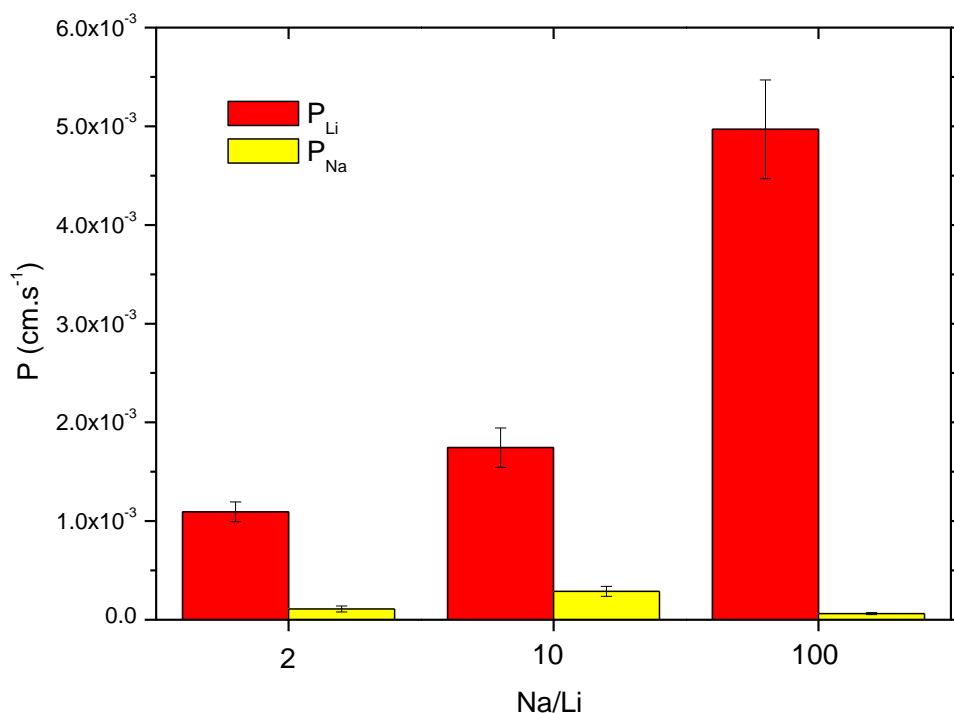


**Figure 7.**  $P_{Li}$  depending on the lithium initial concentration in the feed phase. Feed phase: LiCl (variable), pH=12. Liquid membrane: HFDOD (0.2 mol.L<sup>-1</sup>) and TOPO (0.1 mol.L<sup>-1</sup>) diluted in dodecane. Receiving phase: HCl (0.5 mol.L<sup>-1</sup>).

$P_{Li}$  shows a large dependency on lithium initial concentration. The lithium permeation coefficient diminishes when the lithium initial concentration in the feed phase is increased. This trend is often encountered using SLMs [38], [39]. It was attributed to a saturation of the membrane pores with metal-extractant species, which could form an extractant layer at the interface, therefore reducing lithium permeation. Due to the low amount of extractant retained into the pores of the support, the SLM technique is more suitable for the treatment of low concentrated solutions. To treat higher-grade solutions, increasing membrane area and/or change of membrane configuration appears to be mandatory. For example, supported liquid membranes in hollow fiber configuration offers a higher area of membrane ([16]), which could be much suitable since the amount of extractant available at the interface is higher.

### 3.2.2. Lithium separation from sodium

Lithium extraction from various sources requires its separation from sodium. Thus, the selectivity of the liquid membrane process was evaluated using various initial lithium/sodium ratio in the aqueous feed phase. P for lithium and sodium is shown in Fig. 8.



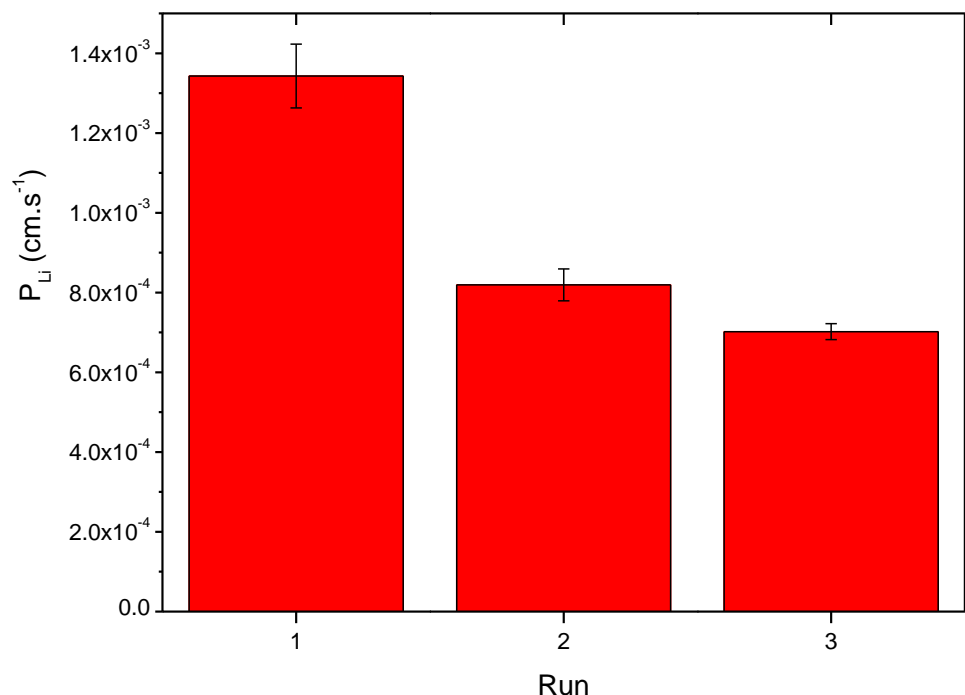
**Figure 8.**  $P_{Li}$  for lithium (red) and sodium (yellow) depending on the initial sodium/lithium molar ratio in the aqueous feed phase. Feed phase: LiCl (1 mmol.L<sup>-1</sup>) and NaCl (variable), pH=12. See Fig. 5 for the composition of the liquid membrane and the receiving phase.

Sodium permeation is impacted by the initial sodium/lithium ratio. Sodium flux is very low because the synergistic system used in the liquid membrane has a high selectivity for lithium (Fig. 1). Moreover, sodium permeation is diminished when increasing its initial concentration and becomes almost negligible for a sodium/lithium ratio of 100.

Lithium permeation is also affected by the sodium concentration in the aqueous feed phase.  $P_{Li}$  is increasing when the concentration of sodium is high. When introducing a high concentration of sodium salt in the aqueous phase, the salt lowers the activity coefficient of water molecules, which increases the activity coefficient of the metals and improve their transport through the membrane [40]. The saturation effect observed for lithium in Fig. 7. does not appear for sodium since this metal is poorly extracted by the extractants used. Thus, lithium separation from sources containing large amounts of sodium such as brines or seawater is promising with this SLM system. The permeation coefficients obtained for lithium in this work ( $P_{Li}$  up to  $5 \times 10^{-3}$  cm.s<sup>-1</sup>) are higher than those reported in the literature so far for the extraction of lithium [16], [18], [31]. The selectivity for lithium is also very promising since the permeation ratio of sodium is not higher than  $3 \times 10^{-4}$  cm.s<sup>-1</sup>.

### 3.2.3. Supported liquid membrane stability

Membrane stability is an important feature using SLM.  $P_{Li}$  is shown in Fig. 9 with the same liquid membrane used over several cycles for lithium extraction.



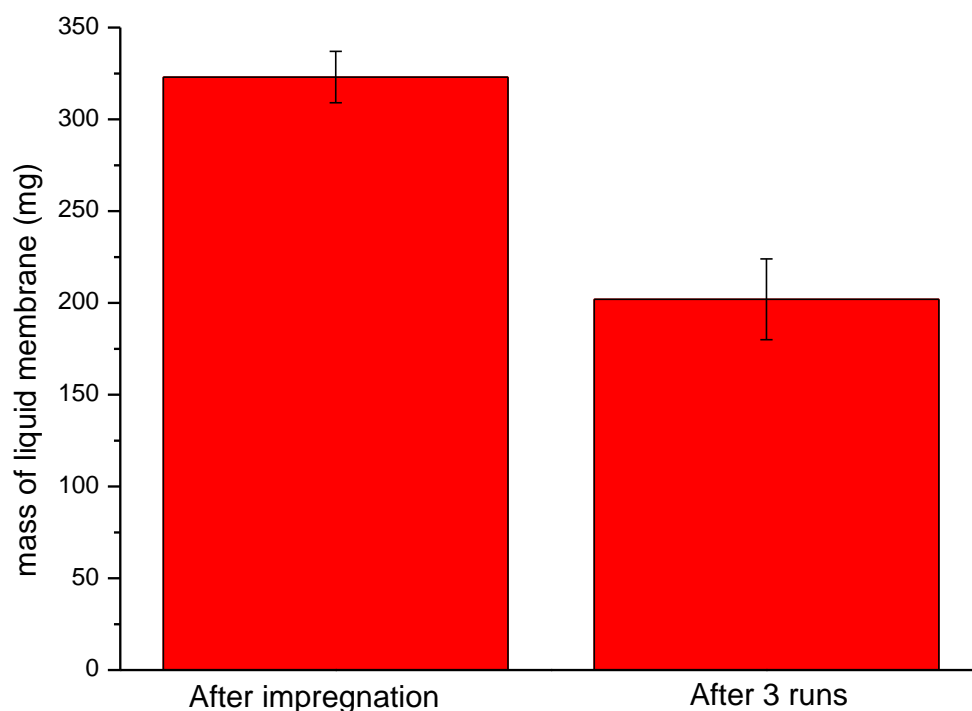
**Figure 9.**  $P_{Li}$  over several cycles of use. Liquid membrane: HFDOD (0.3 mol.L<sup>-1</sup>) and TOPO (0.1 mol.L<sup>-1</sup>) diluted in dodecane. See Fig. 5 for the composition of the aqueous feed and receiving phases.

$P_{Li}$  is decreasing after the first run and gets lower after each further cycle of use, which means that the performances of the SLM are degraded. Numerous causes of degradation lead to leakage of the organic phase from membrane pores [41], [42]. As evidenced in Fig. 10, the mass of the liquid membrane after three consecutive cycles of use is far lower than the initial mass of the liquid membrane, after impregnation. Thus, it can be concluded that part of the organic phase was removed from membrane pores and this effect is responsible for the diminution of lithium permeation. However, the permeation ratio remains significant after several cycles of use, which means that there are still some extractant molecules remaining into the membrane pores.

Fig. 11 shows a picture of the membrane after extraction. Part of the membrane turns white (original color of PVDF support), confirming the removal of the organic phase. Interestingly, yellowish traces appear on the membrane support. These traces are attributed to the presence of HFDOD and indicate that this fluorinated extractant is retained into the membrane. The affinity of fluorinated compounds for the fluorinated polymer ([43], [44]) is a way to avoid the leaching of the organic phase and to promote membrane stability [28]. In our case, lithium extraction and transport performances are highly related to the concentration and ratio of extractant molecules in the organic phase (Fig. 3 and Fig. 6). Thus, even if HFDOD is not removed from the membrane, the solubilization of dodecane and/or TOPO will change the HFDOD:TOPO molar ratio and consequently affect lithium transport efficiency. Thus, the decrease in membrane performances could be understood as follows: during each run, part of the organic phase (HFDOD and TOPO diluted in dodecane) is removed from the SLM and dissolved in the adjacent aqueous phases. The loss of the organic phase induces variations in the organic phase



composition (TOPO and HFDOD concentration, HFDOD:TOPO ratio), which in turns will decrease the extraction performances.



**Figure 10.** Liquid membrane mass, after impregnation and after 3 cycles of use. See Fig. 5 for the composition of the liquid membrane and the aqueous phases.



**Figure 11.** Picture of the liquid membrane after 3 cycles of use.

#### 4. Conclusions

A supported liquid membrane process was developed and showed high efficiency and ultra-high selectivity for lithium over sodium. Among the various acidic extractants studied, HFDOD was the most efficient and was used in combination with TOPO diluted in dodecane as a synergistic agent. Different parameters such as initial lithium concentration and sodium:lithium ratio in the aqueous phase, and HDOD:TOPO ratio in the liquid membrane have a large effect on lithium transport efficiency. It was found that a low lithium concentration and a higher sodium concentration promoted lithium transport with very high selectivity. Membrane stability

was poor since lithium permeation is diminished after two cycles of use of the liquid membrane. This poor stability was attributed to the leaking of the organic phase, which changes the molar ratio between two extractants in the liquid membrane. Fluorinated compounds have a higher affinity for the polymer and their use could be a way to improve membrane stability. However, the high persistence in the environment of the fluorinated molecule together with its high toxicity involve an improvement of supported liquid membrane stability in order to avoid contamination of the environment with extractant.

## Acknowledgments

The present work was financially supported by the French Environment & Energy Management Agency (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie, ADEME, PhD fellowship to GZ). The authors gratefully thank Dr. A. Boos, P. Ronot, and I. El-Masoudi (IPHC, France) for help with ICP-OES analysis.

## References

- [1] E.J. Lavernia, N.J. Grant, Aluminium-lithium alloys, *J Mater Sci.* 22 (1987) 1521–1529. <https://doi.org/10.1007/BF01132370>.
- [2] R.J.H. Wanhill, Aerospace Applications of Aluminum–Lithium Alloys, in: *Aluminum-Lithium Alloys*, Elsevier, 2014: pp. 503–535. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-401698-9.00015-X>.
- [3] B. Swain, Recovery and recycling of lithium: A review, *Separation and Purification Technology.* 172 (2017) 388–403. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.031>.
- [4] W. Lu, W. Pu, D. Chu, J. Yang, S. He, K. Li, W. Wang, Fabrication and characteristics of lithium metatitanate tritium breeder via polymer-assisted sedimentation method under different sintering conditions, *Journal of Nuclear Materials.* 524 (2019) 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.07.007>.
- [5] H. Vikström, S. Davidsson, M. Höök, Lithium availability and future production outlooks, *Applied Energy.* 110 (2013) 252–266. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.005>.
- [6] B. Tadesse, F. Makuei, B. Albjanic, L. Dyer, The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review, *Minerals Engineering.* 131 (2019) 170–184. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.023>.
- [7] T. Ryu, J. Shin, S.M. Ghoreishian, K.-S. Chung, Y.S. Huh, Recovery of lithium in seawater using a titanium intercalated lithium manganese oxide composite, *Hydrometallurgy.* 184 (2019) 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.12.012>.
- [8] R. Sattar, S. Ilyas, H.N. Bhatti, A. Ghaffar, Resource recovery of critically-rare metals by hydrometallurgical recycling of spent lithium ion batteries, *Separation and Purification Technology.* 209 (2019) 725–733. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.019>.
- [9] G. Liu, Z. Zhao, A. Ghahreman, Novel approaches for lithium extraction from salt-lake brines: A review, *Hydrometallurgy.* 187 (2019) 81–100. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.05.005>.
- [10] T. Nguyen, M. Lee, A Review on the Separation of Lithium Ion from Leach Liquors of Primary and Secondary Resources by Solvent Extraction with Commercial Extractants, *Processes.* 6 (2018) 55. <https://doi.org/10.3390/pr6050055>.
- [11] F. Arroyo, J. Morillo, J. Usero, D. Rosado, H. El Bakouri, Lithium recovery from desalination brines using specific ion-exchange resins, *Desalination.* 468 (2019) 114073. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114073>.

- [12] S. Kim, H. Joo, T. Moon, S.-H. Kim, J. Yoon, Rapid and selective lithium recovery from desalination brine using an electrochemical system, *Environ. Sci.: Processes Impacts*. 21 (2019) 667–676. <https://doi.org/10.1039/C8EM00498F>.
- [13] S. Wei, Y. Wei, T. Chen, C. Liu, Y. Tang, Porous lithium ion sieves nanofibers: General synthesis strategy and highly selective recovery of lithium from brine water, *Chemical Engineering Journal*. 379 (2020) 122407. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122407>.
- [14] X. Li, Y. Mo, W. Qing, S. Shao, C.Y. Tang, J. Li, Membrane-based technologies for lithium recovery from water lithium resources: A review, *Journal of Membrane Science*. 591 (2019) 117317. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117317>.
- [15] A. Somrani, A.H. Hamzaoui, M. Pontie, Study on lithium separation from salt lake brines by nanofiltration (NF) and low pressure reverse osmosis (LPRO), *Desalination*. 317 (2013) 184–192. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.03.009>.
- [16] A.D. Sharma, N.D. Patil, A.W. Patwardhan, R.K. Moorthy, P.K. Ghosh, Synergistic interplay between D2EHPA and TBP towards the extraction of lithium using hollow fiber supported liquid membrane, *Separation Science and Technology*. 51 (2016) 2242–2254. <https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1202280>.
- [17] V.S. Kislik, ed., *Liquid membranes: principles and applications in chemical separations and wastewater treatment*, 1. ed, Elsevier, Amsterdam, 2010.
- [18] P. Ma, X.D. Chen, M.M. Hossain, Lithium Extraction from a Multicomponent Mixture Using Supported Liquid Membranes, *Separation Science and Technology*. 35 (2000) 2513–2533. <https://doi.org/10.1081/SS-100102353>.
- [19] R.E.C. Torrejos, G.M. Nisola, M.J. Park, A.B. Beltran, J.G. Seo, S.-P. Lee, W.-J. Chung, Liquid–liquid extraction of  $\text{Li}^+$  using mixed ion carrier system at room temperature ionic liquid, *Desalination and Water Treatment*. 53 (2015) 2774–2781. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.931534>.
- [20] L. Zhang, L. Li, D. Shi, X. Peng, F. Song, F. Nie, W. Han, Recovery of lithium from alkaline brine by solvent extraction with  $\beta$ -diketone, *Hydrometallurgy*. 175 (2018) 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.10.029>.
- [21] L. Zhang, D. Shi, L. Li, X. Peng, F. Song, H. Rui, Solvent extraction of lithium from ammoniacal solution using thenoyltrifluoroacetone and neutral ligands, *Journal of Molecular Liquids*. 274 (2019) 746–751. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.041>.
- [22] T.V. Healy, Synergism in the solvent extraction of alkali metal ions by thenoyl trifluoroacetone, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 30 (1968) 1025–1036. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(68\)80322-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(68)80322-7).
- [23] R.E.C. Torrejos, G.M. Nisola, M.J. Park, A.B. Beltran, J.G. Seo, S.-P. Lee, W.-J. Chung, Liquid–liquid extraction of  $\text{Li}^+$  using mixed ion carrier system at room temperature ionic liquid, *Desalination and Water Treatment*. 53 (2015) 2774–2781. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.931534>.
- [24] T. Hano, M. Matsumoto, T. Ohtake, N. Egashir, F. Hori, RECOVERY OF LITHIUM FROM GEOTHERMAL WATER BY SOLVENT EXTRACTION TECHNIQUE, *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 10 (1992) 195–206. <https://doi.org/10.1080/07366299208918100>.
- [25] Y. Pranolo, Z. Zhu, C.Y. Cheng, Separation of lithium from sodium in chloride solutions using SSX systems with LIX 54 and Cyanex 923, *Hydrometallurgy*. 154 (2015) 33–39. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.01.009>.
- [26] E.E. Çelebi, M.S. Öncel, M. Kobya, M. Bayramoğlu, Extraction of lithium from wastewaters using a synergistic solvent extraction system consisting of Mextral EOL and Cyanex 923, *Hydrometallurgy*. 185 (2019) 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.01.016>.

- [27] Kim, Young-Sang, In, Gyo, Choi, Jong-Moon, Chemical Equilibrium and Synergism for Solvent Extraction of Trace Lithium with Thenoyltrifluoroacetone in the Presence of Trioctylphosphine Oxide, *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 24 (2003) 1495–1500. <https://doi.org/10.5012/BKCS.2003.24.10.1495>.
- [28] E. Jean, D. Villemin, L. Lebrun, New ionic liquids with fluorosulfonate anions for supported liquid membranes and characterization, *Journal of Fluorine Chemistry*. 227 (2019) 109365. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109365>.
- [29] S. Ansari, P. Mohapatra, D. Prabhu, V. Manchanda, Transport of Americium(III) through a supported liquid membrane containing N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentane diamide (TODGA) in n-dodecane as the carrier, *Journal of Membrane Science*. 282 (2006) 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.05.013>.
- [30] S.A. Ansari, P.K. Mohapatra, D.R. Prabhu, V.K. Manchanda, Evaluation of N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentane-diamide (TODGA) as a mobile carrier in remediation of nuclear waste using supported liquid membrane, *Journal of Membrane Science*. 298 (2007) 169–174. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.04.015>.
- [31] G. Zante, M. Boltoeva, A. Masmoudi, R. Barillon, D. Trébouet, Lithium extraction from complex aqueous solutions using supported ionic liquid membranes, *Journal of Membrane Science*. 580 (2019) 62–76. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.03.013>.
- [32] P.R. Danesi, Separation of Metal Species by Supported Liquid Membranes, *Separation Science and Technology*. 19 (1984) 857–894. <https://doi.org/10.1080/01496398408068598>.
- [33] J. Theisen, C. Penisson, J. Rey, T. Zemb, J. Duhamet, J.-C.P. Gabriel, Effects of porous media on extraction kinetics: Is the membrane really a limiting factor?, *Journal of Membrane Science*. 586 (2019) 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.05.056>.
- [34] F.G. Seeley, W.H. Baldwin, Extraction of lithium from neutral salt solutions with fluorinated  $\beta$ -diketones, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 38 (1976) 1049–1052. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(76\)80027-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(76)80027-9).
- [35] F.G. Seeley, W.J. McDowell, L.K. Felker, Extraction of several metals from chloride salt solutions with heptafluorodimethyloctanedione, *J. Chem. Eng. Data*. 31 (1986) 136–143. <https://doi.org/10.1021/je00044a002>.
- [36] M.F. Rabuni, N.M. Nik Sulaiman, M.K. Aroua, N.A. Hashim, Effects of Alkaline Environments at Mild Conditions on the Stability of PVDF Membrane: An Experimental Study, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 15874–15882. <https://doi.org/10.1021/ie402684b>.
- [37] C. Cai, F. Yang, Z. Zhao, Q. Liao, R. Bai, W. Guo, P. Chen, Y. Zhang, H. Zhang, Promising transport and high-selective separation of Li(I) from Na(I) and K(I) by a functional polymer inclusion membrane (PIM) system, *Journal of Membrane Science*. 579 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.02.046>.
- [38] X. Yang, Q. Zhang, Z. Wang, S. Li, Q. Xie, Z. Huang, S. Wang, Synergistic extraction of gold(I) from aurocyanide solution with the mixture of primary amine N1923 and bis(2-ethylhexyl) sulfoxide in supported liquid membrane, *Journal of Membrane Science*. 540 (2017) 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.043>.
- [39] F.J. Alguacil, A.G. Coedo, M.T. Dorado, Transport of chromium (VI) through a Cyanex 923–xylene flat-sheet supported liquid membrane, *Hydrometallurgy*. 57 (2000) 51–56. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00103-1](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00103-1).

- [40] C. Sorel, Modélisation de l'extraction du nitrate de césium par un calixarène. Application à la modélisation du transport à travers des membranes liquides supportées, 1996. Available online at: [https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:29018415](https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:29018415)
- [41] P.R. Danesi, L. Reichley-Yinger, P.G. Rickert, Lifetime of supported liquid membranes: the influence of interfacial properties, chemical composition and water transport on the long-term stability of the membranes, *Journal of Membrane Science*. 31 (1987) 117–145. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)82223-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)82223-1).
- [42] A.M. Neplenbroek, D. Bargeman, C.A. Smolders, Mechanism of supported liquid membrane degradation: emulsion formation, *Journal of Membrane Science*. 67 (1992) 133–148. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)80021-B](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)80021-B).
- [43] I.T. Horvath, J. Rabai, Facile Catalyst Separation Without Water: Fluorous Biphasic Hydroformylation of Olefins, *Science*. 266 (1994) 72–75. <https://doi.org/10.1126/science.266.5182.72>.
- [44] Q. Chu, M.S. Yu, D.P. Curran, New fluoruous/organic biphasic systems achieved by solvent tuning, *Tetrahedron*. 63 (2007) 9890–9895. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2007.06.092>.

## VI. Conclusion du chapitre VI

Dans ce chapitre, le choix a été fait de considérer un système plus conventionnel d'extraction du lithium avec une phase organique composée de dodécane comme diluant, de TOPO comme extractant solvatant et un extractant acide. Ce système a été choisi de façon à éviter la pollution des phases aqueuses avec le LI. Plusieurs systèmes synergiques ont été étudiés en combinaison avec le TOPO et il s'est avéré que l'extractant fluoré, HFDOD, est le plus efficace pour permettre la séparation lithium/sodium.

L'effet de la chaîne alkyle fluorée sur l'efficacité d'extraction a été mis en évidence en comparaison avec les autres molécules. Cette efficacité dépend aussi fortement du ratio extractant acide/extractant solvatant dans la phase organique, comme pour tous les systèmes synergiques.

Nous avons pu appliquer ce système d'extraction au sein d'une membrane liquide. Plusieurs phénomènes propres aux membranes liquides ont pu être observés. L'effet de la concentration initiale en lithium dans la phase aqueuse d'alimentation a pu montrer que cette technique était particulièrement adaptée pour des solutions peu concentrées. Des phénomènes d'accumulation du complexe cation-ligand dans la phase membrane liquide conduisent à un ralentissement du transfert.

La technologie de SLM développée ici a montré une sélectivité très élevée pour le lithium vis-à-vis du sodium. Le flux de sodium obtenu est quasiment indiscernable, alors que le lithium est transporté très efficacement. L'utilisation de cette SLM est donc particulièrement indiquée pour des solutions faiblement concentrées en lithium et contenant un large excès de sodium.

En ce qui concerne la stabilité à long terme, la membrane a été utilisée sur plusieurs cycles d'extraction. Il apparaît que les performances sont moindres et ce dès la première ré-utilisation de la membrane, signe clair d'une perte de phase organique.

Cependant, des traces concentriques jaunes apparaissent sur la membrane après utilisation. Ces tâches ont été attribuées à la molécule fluorée, qui a une affinité accrue pour le polymère fluoré. Il peut être déduit que le dodécane et éventuellement le TOPO sont dissous au cours du temps dans les phases aqueuses, mais que la molécule fluorée va plutôt rester au sein du polymère.

Malheureusement, l'extraction du lithium dépend fortement du ratio molécule fluorée/TOPO. Ce ratio est modifié lors de la dissolution de la phase organique, ce qui entraîne inévitablement une diminution des performances d'extraction lors de la ré-utilisation de la membrane.

Les performances de la membrane liquide développée dans ce chapitre sont comparées avec celles obtenues au chapitre précédent dans le tableau suivant :

**Tableau 21.** Comparaison des performances obtenues avec les membranes liquides supportées utilisées dans le chapitre V et le chapitre VI

Performances	Chapitre V	Chapitre VI
Membrane liquide	[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] + TBP	HFDOD + TOPO dans le dodécane
Efficacité d'extraction	~80% Li extrait (~620 mg.L <sup>-1</sup> LiCl)	100% Li extrait (~4 mg.L <sup>-1</sup> LiCl)
Coefficient de perméation	P <sub>Li</sub> =12x10 <sup>-7</sup> m.s <sup>-1</sup> (maximum)	P <sub>Li</sub> =5x10 <sup>-5</sup> m.s <sup>-1</sup> (maximum)
Sélectivité	Sélectivité limitée pour le lithium vis-à-vis du magnésium et vis-à-vis du cobalt/nickel en milieu acide	Sélectivité élevée pour le lithium vis-à-vis du sodium (P <sub>Na</sub> =1x10 <sup>-7</sup> m.s <sup>-1</sup> ). Pas de sélectivité vis-à-vis des métaux de plus haut degré d'oxydation
Stabilité	Transport interrompu après 2 jours d'utilisation continue	Pas d'interruption du transport mais baisse des performances après un cycle d'utilisation

La membrane basée sur le liquide ionique permet d'extraire 80% du lithium au maximum depuis des solutions assez concentrées. La membrane liquide basée sur HFDOD + TOPO permet d'extraire la totalité du lithium pour des concentrations très faibles (de l'ordre du mg.L<sup>-1</sup>).

Les coefficients de perméation obtenus dans le chapitre VI sont 100 fois plus élevés que ceux obtenus dans le chapitre V. Ce résultat est à mettre en relation avec les coefficients de distribution obtenus dans le chapitre III et le chapitre VI. Les coefficients de distribution obtenus avec le mélange LI + TBP sont inférieurs à 10 alors que le mélange HFDOD + TOPO permet d'obtenir des coefficients de distribution largement supérieur à 100. Les coefficients de perméation sont donc plus élevés puisque le système d'extraction est bien plus efficace. Un autre aspect est la viscosité plus élevée du mélange LI + TBP, qui va réduire le coefficient de diffusion dans la phase organique, donc le coefficient de perméation.

La sélectivité du mélange HFDOD + TOPO est très élevée pour le lithium au milieu des autres métaux alcalins, le coefficient de perméation du sodium est 500 fois plus faible que celui du lithium. Cependant les métaux de plus forte densité de charge seront extraits encore plus facilement. La membrane liquide basée sur le mélange LI + TBP permet d'obtenir une sélectivité vis-à-vis des métaux divalents (Mg, Co, Ni), faible mais significative. Cette sélectivité est

cependant limitée par les phénomènes diffusifs que nous avons décrits. Ces phénomènes n'ont pas été observés avec le dodécane, qui est suffisamment hydrophobe pour empêcher la diffusion d'espèces hydrophiles au travers de la membrane.

La stabilité à long terme de la membrane liquide LI + TBP est limitée à deux jours, temps au bout duquel le transport est interrompu. Pas d'interruption du transfert avec le mélange HFDOD + TOPO, mais les performances sont dégradées après le 1<sup>er</sup> cycle d'utilisation.

L'utilisation de molécules aux chaînes alkyles fluorées est donc une option crédible pour améliorer la stabilité à long terme, du moins sur le plan technique. Sur le plan environnemental, la liaison carbone fluor étant très stable, elle donne lieu à des molécules très persistantes dans l'environnement, et souvent très toxiques. Cette technique avec un extractant fluoré nécessite donc d'être encore améliorée de façon à éviter la perte de celui-ci dans les phases aqueuses adjacentes.



# Chapitre VII. Membrane liquide ionique supportée à la stabilité accrue pour la séparation cobalt/nickel

## VII.1. Introduction du chapitre VII

Il a été montré dans la partie bibliographique que la stabilité des membranes liquide supportées constitue un verrou majeur pour leur utilisation à grande échelle. D'après les résultats obtenus au chapitre 6, une meilleure stabilité s'établit lorsqu'il existe une affinité entre la phase organique (HFDOD-dodecane) et le support poreux (PVDF). Malheureusement, l'option définie au chapitre précédent est basée sur l'utilisation de molécules fluorées ce qui n'est pas pertinent sur le plan environnemental. La viscosité de la phase organique immobilisée au sein de la membrane joue également un rôle essentiel dans la stabilité du système. Le développement récent des membranes liquides ioniques supportées s'inscrit dans ce contexte. L'utilisation de liquides ioniques très visqueux permet d'accroître les forces capillaires et ainsi de retenir le LI au sein des pores du support.

Parallèlement, les performances d'une membrane liquide supportées sont étroitement liées au système d'extraction en lui-même. Ce système doit être sélectif et efficace. Les résultats obtenus au chapitre V ont montré que l'association du TBP et du liquide ionique imidazolium donnait lieu à une extraction efficace du lithium. Malheureusement, le mécanisme d'échange cationique avec le liquide ionique ne permettait pas d'obtenir la stabilité espérée.

Ce chapitre s'inscrit dans la continuité de ces deux derniers chapitres avec l'objectif de mettre en évidence que le choix judicieux d'un système d'extraction (et du mécanisme) à base de liquide ionique peut engendrer une stabilité de la membrane liquide supportée. C'est pourquoi, il a été choisi d'étudier dans ce dernier chapitre la séparation du cobalt et du nickel par une membrane liquide supportée imprégnée par le liquide ionique  $[P_{66614}][Cl]$ . Sa viscosité est très élevée et sa capacité d'extraction du cobalt sous forme de complexes anioniques a été démontrée dans plusieurs études. Son application peut être utile pour la séparation cobalt/nickel en milieu chlorhydrique qui est un sujet majeur pour l'industrie minière. La séparation de ces deux métaux est tout aussi importante dans le cadre du recyclage des batteries, étant donné qu'ils sont présents dans la plupart des cathodes de batteries lithium-ion.

Nous avons aussi appliqué cette membrane liquide supportée en mode discontinu, c'est-à-dire pour la sorption et désorption du cobalt. Cette méthode nous permet d'affiner les paramètres d'intérêt pour permettre l'extraction du cobalt, mais elle peut aussi avoir son intérêt pour des applications analytiques. On définit en effet une méthode simple, rapide et très peu gourmande en réactifs pour la sorption du cobalt. La publication suivante a été soumise dans le journal *Separation and Purification Technology*.

# Stable supported ionic liquid membrane for the selective separation of cobalt from nickel

Guillaume Zante<sup>a,b,\*</sup>, Maria Boltoeva<sup>a</sup>, Abderrazak Masmoudi<sup>a</sup>, Rémi Barillon<sup>a</sup>, Dominique Trébouet<sup>a</sup>

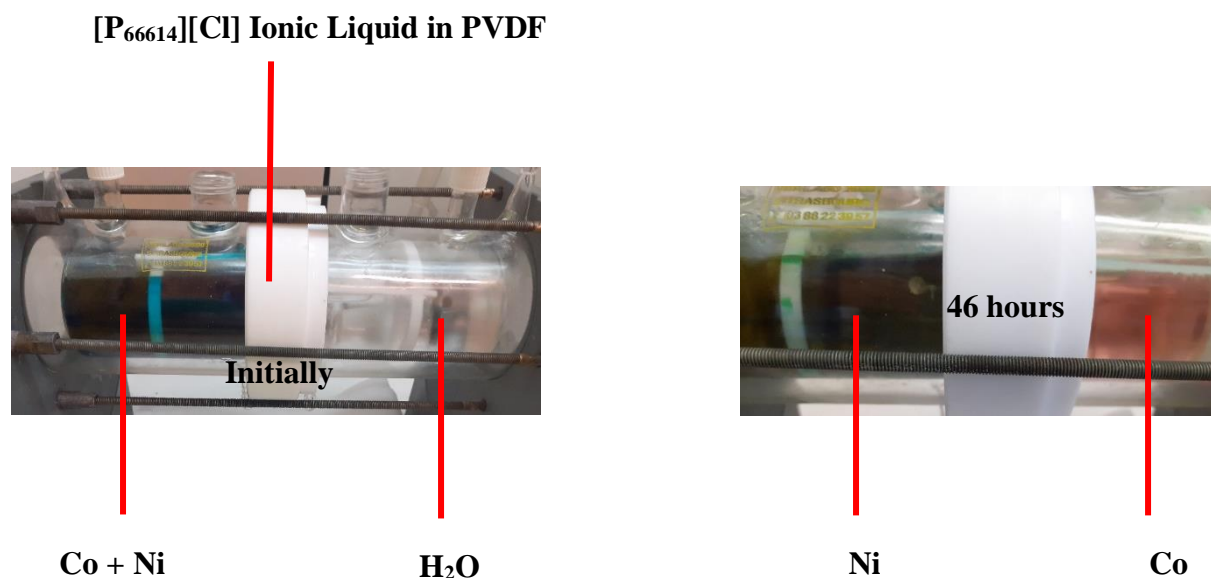
<sup>a</sup> Université de Strasbourg, CNRS, IPHC UMR 7178, F-67000 Strasbourg, France

<sup>b</sup> ADEME, 20 Avenue du Grésillé, 49004 Angers Cédex 01, France

\*Corresponding author

E-mail address: [guillaume.zante@etu.unistra.fr](mailto:guillaume.zante@etu.unistra.fr)

## Graphical Abstract



## Abstract

The selective separation of cobalt from nickel is of major importance for the recovery of cobalt from primary or secondary sources, as well as for analytical purposes. In this paper, the extraction of cobalt from the mixtures was examined using a supported liquid membrane employing the undiluted hydrophobic ionic liquid, namely tri(hexyl)tetradecyl phosphonium chloride ([P<sub>66614</sub>][Cl]), as a carrier and polyvinylidene difluoride (PVDF) as a membrane material.

In the preliminary study, the efficiency of this supported ionic liquid membrane (SILM) for the cobalt extraction was evaluated by conventional static mode sorption experiments. It was observed that the removal of divalent cobalt ions from the aqueous solution depends on the aqueous chloride ion concentration and the volume of the aqueous phase placed in contact with

prepared SILM. Up to 86% of cobalt can be recovered under optimal conditions (by contacting SILM with 9.8 cm<sup>2</sup> in 5 mL of aqueous phase for 1 hour at 100 rpm, with 9 mol.L<sup>-1</sup> HCl in the aqueous phase). These sorption experiments allowed us to design a proper SILM system for the transport of cobalt.

Next, metal ion transport through a flat sheet SILM was investigated with pure water as a receiving phase. The effect of membrane material hydrophilicity was shown to have major importance on cobalt transport. Membrane stability was proven to be excellent, with the possibility to use the same SILM at least three times without losses of performances. Finally, we evidenced the transport of mineral acids across the SILM, which could be used to recycle acids using SILM.

**Keywords:** Cobalt; Nickel; Selective separation; Supported ionic liquid membrane; Acid recovery.

## 1. Introduction

Cobalt is a widely used metal for numerous applications, from alloys to rechargeable lithium-ion batteries (close to 50% of the world's cobalt supplied today) [1], [2], [3]. Cobalt demand is expected to rise strongly with the growth of the rechargeable battery market for electric vehicles ([3], [4]) that could result in a significant increase in the supply risk for this transition metal in the years to come [5].

To meet this growing demand, extraction and separation of cobalt from primary ([6]) and secondary sources ([7], [8]) has attracted much attention. The recycling of spent lithium-ion batteries and permanent magnets in view of cobalt recovery has been extensively studied recently ([9],[10],[11],[12],[13],[14],[15]). Separation and microextraction of divalent cobalt ion are also an important issue for analytical chemistry purposes ([16], [17], [18], [19]).

In most of the reports, the hydrometallurgical road used implies to extract the target metal ion from aqueous solutions and to recover it with the highest purity as possible. The separation of cobalt from nickel is still a challenging task due to their proximity in the Periodic Table of the Elements and, subsequently, their similar aqueous chemical behavior.

Various techniques were reported to separate cobalt from nickel and other impurities such as iron, aluminum, and magnesium. Ion exchange resins ([20], [21], [22]), and solvent extraction ([23], [24], [25]) are among the most studied ones. However, ion exchange resins lack selectivity for cobalt and are more suitable for nickel extraction [20]. The extracting molecule *bis*(trimethylpentyl)phosphinic acid is particularly indicated for the extraction of cobalt from sulfuric acid media [24].

In hydrochloric acid media, several studies enlightened the possibility to form the lipophilic anionic complex of cobalt, CoCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, which can then be extracted by amine type ligands diluted in hydrocarbon solvents ([26], [27], [28], [29]). Since divalent nickel does not form anionic complexes with chloride anions, high separation factors between these two metals can be obtained. However, solvent extraction implies to use large volumes of organic solvents that generates secondary streams of wastes.

Recently, Binnemans *et al.* used the undiluted commercial hydrophobic room-temperature ionic liquid (IL), namely tri(hexyl)tetradecyl phosphonium chloride for the cobalt-nickel separation [30], [31]. This IL allowed to obtain a highly selective extraction with Co/Ni separation factor about 50 000. Even though this phosphonium-based IL could not be declared non-toxic, its toxicity is lower than ILs incorporating fluorinated anionic parts ([32], [33], [34]). Moreover, it possesses low aqueous solubility (20-80 ppm, [35]).

Using ionic liquids as diluents offers several advantages due to their unique physicochemical properties such as low flammability and negligible vapor pressure ([36], [37]). However, their application for the solvent extraction of metals is compromised since the volume of reagents needed is still very large. Another important issue is the high viscosity of the ILs, which increases the energy needed to mix the organic and aqueous phase.

On the other hand, significant viscosity of ILs is an advantage in the context of supported liquid membranes (SLMs). In this separation technique, the solvent phase composed of extractant molecules (also called the carrier) and diluent is embedded within the micropores of polymeric membrane material. Then, SLM prepared is placed between an aqueous feed and receiving phase, assuring the selective transport of the metals from one phase to another. Sustainable liquid membranes can be prepared by selecting an appropriate solvent phase embedded in the membrane, which could also help to provide a SLM with higher stability [38], [39]. The high viscosity of the ILs ensures higher capillary forces [40], which prevent them from being washed from the pores of the membrane. SLM based on highly viscous ILs were proven to improve their long term stability [41].

In this work, we developed a supported ionic liquid membrane (SILM) based on tri(hexyl)tetradecyl phosphonium chloride ( $[P_{66614}][Cl]$ ) for the extraction of cobalt from hydrochloric acid media and its separation from nickel. Preliminary, the effect of various parameters on cobalt extraction efficiency was studied. The SILM was used as a sorbent for cobalt ions. In the second part of the present study, we used the SILM in a continuous mode, where cobalt is selectively extracted and transported across the supported liquid membrane and then stripped to a second aqueous phase, without any stripping reagent [30].

The effect of membrane material has to be considered. For example, using a hydrophobic membrane is known to increase the thickness of the boundary layers at its interfaces [42]. Thus, the effect of membrane support hydrophilicity was investigated and was shown to have major importance on cobalt transport. Membrane stability was proven to be excellent, with the possibility to use the same SILM at least three times. Finally, we evidenced the transport of acids across the SILM, which could be used to recycle mineral acids using the SILM designed. The novelty of this work lies in the minimization of the volume of organic reagents needed to extract cobalt and separate it from nickel.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Reagents

The room-temperature hydrophobic ionic liquid, tri(hexyl)tetradecyl phosphonium chloride (abbreviated as [P<sub>66614</sub>][Cl], purity > 97%,  $T_m = -70^\circ\text{C}$ ) was purchased from Solvionic (France). The relevant physicochemical properties are displayed in Table 1.

**Table 1.** Physicochemical properties of the [P<sub>66614</sub>][Cl] IL. Values for the dry IL at room temperature, if not specified

Property	Value	Reference
Solubility in water	20-80 ppm	[43]
Viscosity	2729 cP 95 cP (water -aturated, 60°C)	[44]
Surface tension	33.6 mN.m <sup>-1</sup>	[45]
Water solubility in the IL	0.818 (mole fraction) 8.7 wt.% (water-saturated, 60°C)	[46] [30]
Density	0.88 g.mL <sup>-1</sup> 0.90 g.mL <sup>-1</sup> (water-saturated, 60°C)	[30]

Nickel(II) and cobalt(II) chloride salts (NiCl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O and CoCl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O, purity=98%) were purchased from Prolabo (France). The presence of impurities was checked by ICP-OES and was found to be negligible. Deionized water (18 MΩ.cm) was obtained with a Purelab Option Q apparatus. Hydrophobic and hydrophilic porous polyvinylidene fluoride films (PVDF, Merck or Sterlitech) were used as the liquid membrane support. This material was selected due to its resistance to harsh chemical conditions [47]. The characteristics of these films are summarized in Table 1. All of the chemicals were used as received.

**Table 2.** Properties of the PVDF supports used in this study.

Hydrophobic/hydrophilic	Diameter (cm)	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Nominal pore size ( $\mu\text{m}$ )/ porosity (%)	Supplier
Hydrophobic	2.5	150	0.45/85	Merck-Millipore
Hydrophobic	2.5	150	0.22/85	Merck-Millipore
Hydrophobic	2.5	50	0.1/-	Sterlitech
Hydrophobic	2.5	50	0.02/-	Sterlitech
Hydrophobic	5.5	125	0.45/75	Merck-Millipore
Hydrophilic	5.5	125	0.45/75	Merck-Millipore

### 2.2. Preparation of the SILM

The SILM was prepared at room temperature according to previously reported procedures ([48]), by immersing a virgin PVDF film in 5 mL of pure IL for at least one night. The  $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$  was saturated with water before use by shaking it with an equal volume of purified water for one night [30]. The excess of IL on the surface of the membrane was then left to drip for a few seconds before use. The penetration of the IL into the membrane was confirmed by weighing before and after the impregnation.

### 2.3. Extraction experiments of cobalt under static conditions

The aqueous feed phases were prepared by dissolving the metal chloride salts into deionized water. The exact mass of metal salt was weighed with a Sartorius BP 221S balance (precision  $\pm 0.01$  mg), while the deionized water (resistivity =  $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) was obtained with a Purelab Option Q apparatus. The pH was measured by a pH meter (Eutech Instruments, pH2100x apparatus, precision  $\pm 0.01$ ). The extraction equilibria were studied by the conventional (batch) method at room temperature. So, a sample of the freshly prepared SILM (surface area =  $9.8 \text{ cm}^2$ ) was immersed in a known volume (10 mL if not otherwise specified) of the aqueous feed solution and agitated at 100 rpm. The concentration of metal ions in the aqueous phase before ( $C_{\text{before}}$ ) and after extraction ( $C_{\text{after}}$ ) was determined by ICP-OES (Varian 720 ES apparatus). The extraction efficiency of the metal ( $E$ , %) is calculated with the following equation:

$$E = \frac{C_{before} - C_{after}}{C_{before}} \times 100 \quad (1)$$

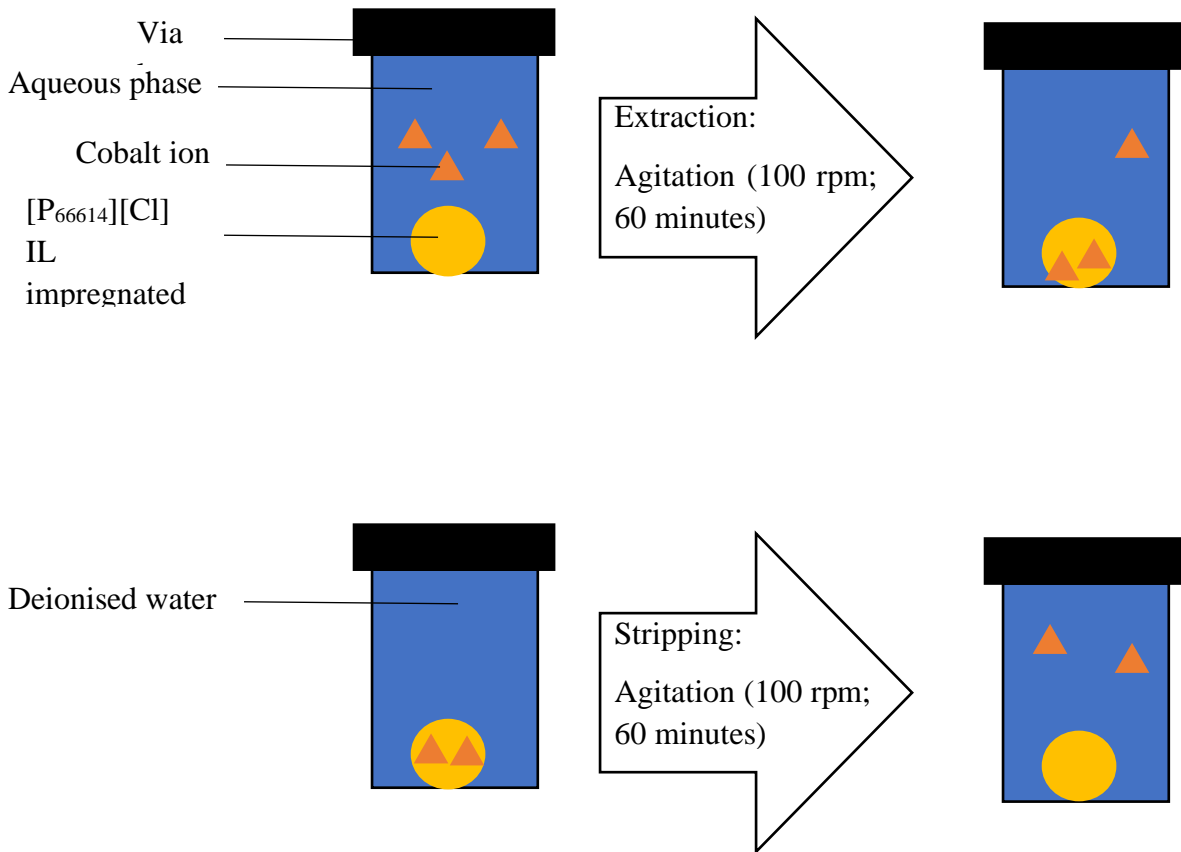
The volume variation of the aqueous phase before and after extraction was checked by removing the aqueous phase after extraction with micropipettes and was found to be negligible (less than 30  $\mu\text{L}$  of variation). The cobalt content used is 15  $\mu\text{mol}$  dissolved in 10 mL of the aqueous phase, except for the variation of cobalt initial content (where cobalt initial content is varied in the range 5-60  $\mu\text{mol}$ ). The aqueous HCl concentration was fixed at 9  $\text{mol.L}^{-1}$  except for the experiment of the variation of the HCl concentration (varied in the range from 0 to 9  $\text{mol.L}^{-1}$ ). Hydrophobic PVDF membranes were used, except for the experiment in which hydrophilic and hydrophobic polymers are compared. The pore size of the membranes is 0.45  $\mu\text{m}$ , except for the variation of the pore size of the membrane (where membranes having a pore size of 0.02, 0.1, 0.22 and 0.45  $\mu\text{m}$  were used). The extraction time is 60 minutes (except for the contact time experiment where the contact time is varied in the range of 0-60 minutes).

The stripping from the liquid membrane phase was studied by immersing the cobalt-loaded membrane in deionized water (20 mL) for one hour at 100 rpm.

The stripping efficiency ( $S$ , %) is calculated with the following equation:

$$S = \frac{C_{after\ stripping}}{C_{before} - C_{after}} \times 100 \quad (2)$$

where  $C_{after\ stripping}$  is the metal concentration in the aqueous solution used for the stripping from the loaded SILM. The operation is repeated several times with fresh deionized water until cobalt is completely removed from the liquid membrane. The complete removal is checked by a mass balance between the amount of cobalt extracted in the liquid membrane and the amount of cobalt recovered in the stripping solution. The extraction and stripping step are schematized in the following figure:



**Figure 1.** Scheme of the extraction (top) and stripping (down) procedures.

#### 2.4. Membrane transport experiments

A metal ion transport experiment was carried out using a glass experimental device (Verlabo) described in the previous study ([48]). The SILM (the effective area of  $17.8 \text{ cm}^2$ ) was placed between the two independent compartments for the feed and receiving aqueous phases (250 mL of each), which were agitated at 50 rpm with glass agitators placed in each compartment, during 25 hours. Small aliquots from both aqueous solutions were withdrawn from the two aqueous phases at regular time intervals and the metal concentrations were determined by ICP-OES. The amount of cobalt recovered in the receiving phase at the time (“t”) is calculated as follows:

$$C_{\text{Oreceivingphase}} = \frac{[Co]_{\text{receiving,t}}}{[Co]_{\text{feed,0}}} \quad (3)$$

Where  $[Co]_{\text{feed,0}}$  is the initial cobalt concentration at the start of the experiment, while  $[Co]_{\text{receiving,t}}$  is the cobalt concentration in the receiving phase at time “t”.

The plot of the variation of the cobalt concentration in the feed phase against time allow us to calculate the permeation ratio (P,  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) [49].



$$\ln \frac{[Co]_{feed,t}}{[Co]_{feed,0}} = - \frac{A}{V} \times P \times t \quad (4)$$

where  $A$  is the membrane effective area and  $V$  the volume of the aqueous phase. The initial flux ( $J_0$ , mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) is calculated according to the following equation [49]:

$$J_0 = P \times [Co]_{feed,0} \quad (5)$$

The separation factor ( $SF$ ) is calculated between cobalt and nickel is calculated as follows [50]:

$$SF = \frac{J_0(Co)}{J_0(Ni)} \quad (6)$$

All of these experiments were repeated at least three times at ambient temperature (25±2°C). Each experiment is run for 25 hours.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Cobalt(II) extraction studies with SILM by static mode

##### 3.1.1. Impregnation of the membranes

First, we studied the impregnation of various PVDF membranes with [P<sub>66614</sub>][Cl] IL. The results are displayed in Table 3.

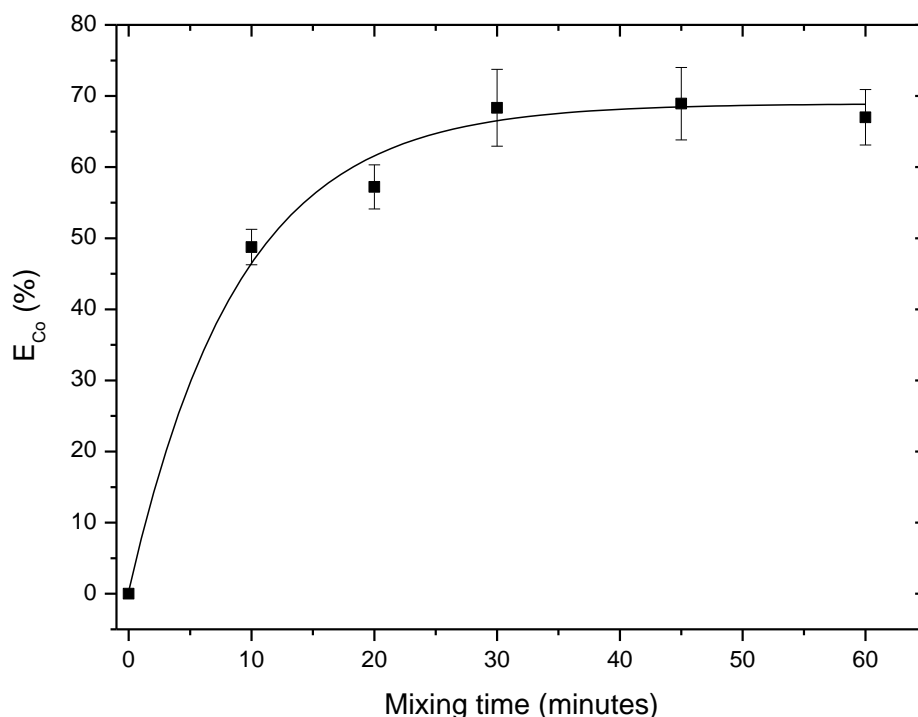
**Table 3.** Mass of IL impregnated in the PVDF membranes.

Membrane	Pore size (μm)	Diameter (cm)	Mass of IL immobilized (mg)
Hydrophobic PVDF	0.02	2.5	57.0±4.5
Hydrophobic PVDF	0.1	2.5	51.5±2.9
Hydrophobic PVDF	0.22	2.5	51.2±6.6
Hydrophobic PVDF	0.45	2.5	55.1±6.7
Hydrophobic PVDF	0.45	5.5	741±34
Hydrophilic PVDF	0.45	5.5	760±43

The mass of IL found in the membranes is obviously higher when the diameter of the membranes is higher (5.5 cm against 2.5 cm). The mass found is also close to whatever the hydrophilic or hydrophobic character of the polymer. For membranes of identical diameter (2.5 cm), the mass of IL is similar within the uncertainties, whatever the pore size of the membrane. This observation is different from what was previously reported for other ILs [48]. However, in this case, the IL is much more viscous and an external layer of IL will be deposited at the surface of the membrane. This external layer was evidenced with SEM images for various ILs ([51]) and is thicker with more viscous ILs.

### 3.1.2. Effect of the contact time

We investigated the effect of the contact time between a sample of SILM prepared using hydrophobic PVDF (pore size = 0.45  $\mu\text{m}$ ) and tri(hexyl)tetradecyl phosphonium chloride ( $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$ ) and the cobalt solution in the hydrochloric acid. The kinetics results of cobalt removal from the aqueous solution are shown in Figure 2.

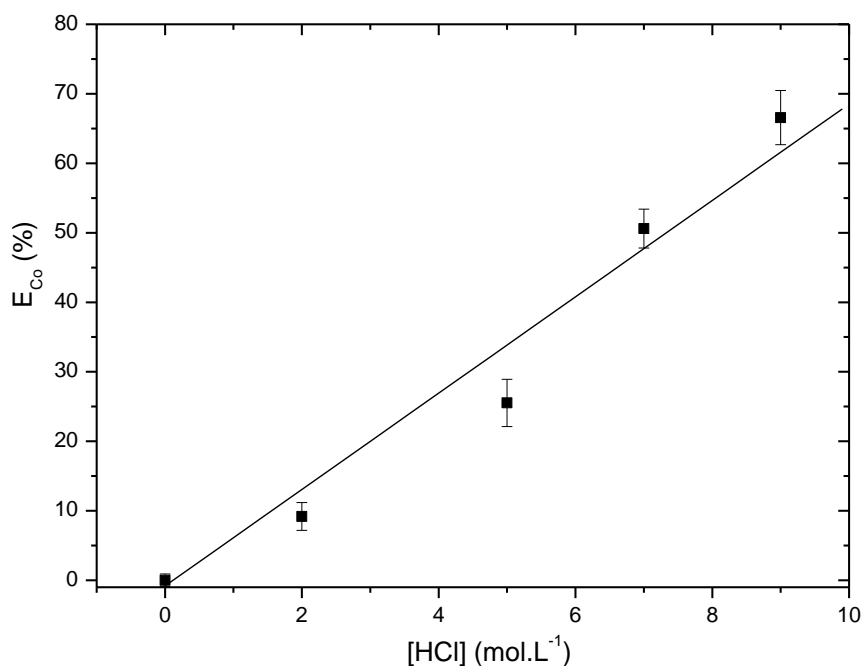


**Figure 2.**  $E_{\text{Co}}$  depending on the contact time between  $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$  based SILM and aqueous cobalt solution in HCl in the membrane extraction. Aqueous phase:  $\text{CoCl}_2$  (1.5  $\text{mmol. L}^{-1}$ ) in HCl (9  $\text{mol. L}^{-1}$ ). Membrane: hydrophobic PVDF (pore size = 0.45  $\mu\text{m}$ ). Membrane area = 9.8  $\text{cm}^2$ , volume of aqueous solution=10 mL

As can be seen, the prepared SILM is able to extract cobalt. The amount of cobalt extracted from HCl solution in the SILM is increasing with an increase of the contact time until it reaches a plateau for contact times higher than 30 minutes under the experimental conditions used. Cobalt extraction increases from 49% with a contact time of 10 minutes to 67% with a contact time of 60 minutes. The kinetics of this membrane extraction process is close to the time needed to extract cobalt with  $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$  using as extracting solvent (*i.e.* in liquid-liquid extraction), which is the time necessary to reach equilibrium [30]. A contact time of 1 hour is retained for further experiments to ensure that the extraction equilibrium is reached whatever the chemical conditions prevailing in the aqueous phase.

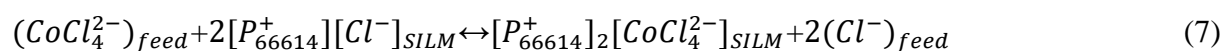
### 3.1.3. Effect of aqueous HCl concentration

The most important experimental parameter for the extraction of cobalt under its chlorocobalt complex is the concentration of chloride anion in the aqueous phase. The effect of the initial HCl concentration in the aqueous phase on the cobalt extractability with a sample of SILM based on  $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$  by the membrane extraction is evidenced in Figure 3.



**Figure 3.**  $E_{Co}$  depending on the initial HCl concentration in the aqueous phase. Aqueous phase:  $CoCl_2$  ( $1.5 \text{ mmol. L}^{-1}$ ) in HCl (variable). Membrane: hydrophobic PVDF (pore size =  $0.45 \mu\text{m}$ ). Membrane area =  $9.8 \text{ cm}^2$ , volume of aqueous solution =  $10 \text{ mL}$ . The contact time is 1 h

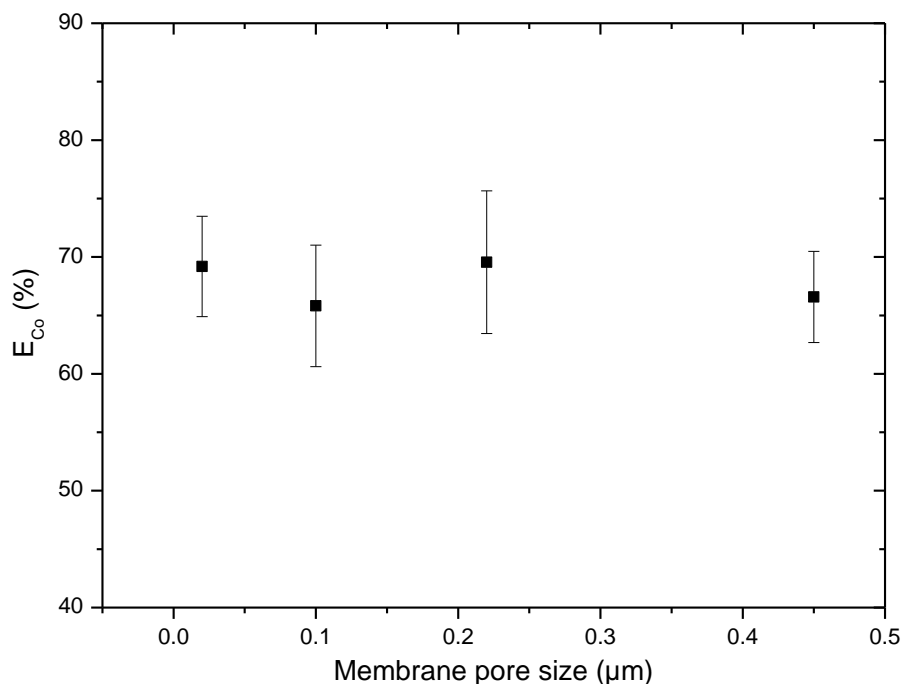
The amount of cobalt extracted from the aqueous HCl solution is linearly increasing with the initial concentration of HCl. Negligible extraction of cobalt is evidenced at  $[HCl] = 0 \text{ M}$  in the aqueous phase. The extraction of cobalt increases and can reach values about 70% with  $9 \text{ mol.L}^{-1}$  of HCl in the aqueous phase. This rate is explained by the high amount of chloride anion in the aqueous phase needed to form the anionic complex  $CoCl_4^{2-}$  and to allow its extraction by the phosphonium-based ionic liquid [52], [53]. Cobalt is extracted at the liquid membrane interface according to the following equation [30]:



where the subscripts “SILM” and “feed” refer to the SILM and aqueous feed phase, respectively. The aqueous initial concentration of HCl was fixed at  $9 \text{ mol.L}^{-1}$  for further experiments.

#### 3.1.4. Effect of the pore size of the membrane

Next, the effect of the membrane pore size was investigated (Figure 4).

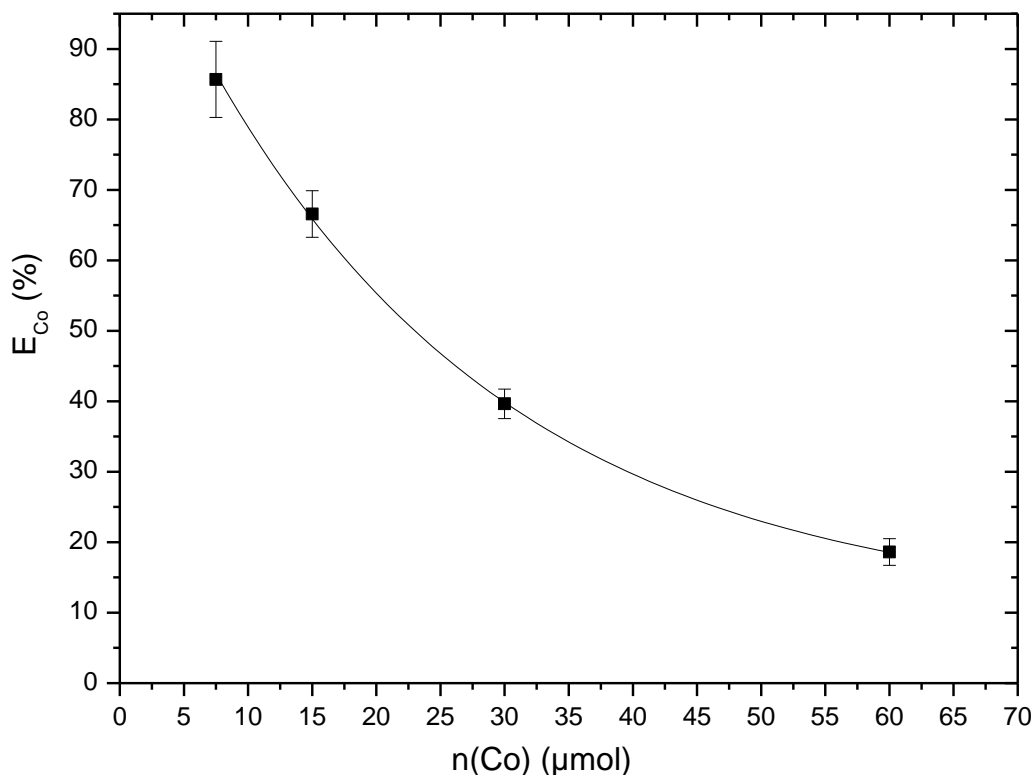


**Figure 4.**  $E_{Co}$  depending on the pore size of the polymeric membrane support. Aqueous phase:  $CoCl_2$  ( $1.5 \text{ mmol. L}^{-1}$ ) in  $HCl$  ( $9 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Membrane: hydrophobic PVDF. Membrane area =  $9.8 \text{ cm}^2$ , volume of aqueous solution = 10 mL. The contact time is 1 h

No significant differences in the cobalt extraction efficiency can be seen with the change in the support's pore size. Whatever the nominal pore size, the extractibility of cobalt from aqueous solution was in the range of 65-70%. With this liquid membrane, the  $[P_{66614}][Cl]$  ionic liquid is responsible for the extraction of the metal ion (no extraction occurs neither with the virgin hydrophobic polymer nor with the virgin hydrophilic polymer). It seems that cobalt is extracted at the interface between the SILM and the aqueous phase by the IL located at the interface. The IL being highly viscous, there is always an external layer of IL left on the membrane surface, whatever the impregnation method used [54]. Thus, the amount of IL available at the membrane interface is probably similar whatever the pore size of the membrane support, which could explain the similar extraction rates obtained.

### ***3.1.5. Effect of initial cobalt content***

A membrane pore size of  $0.45 \text{ μm}$  was retained to study the effect of the cobalt content. To do so, the volume of the aqueous phase was varied in the range from 5 to 60 mL with the same cobalt concentration ( $1.5 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) and a constant membrane area (Figure 5).



**Figure 5.**  $E_{Co}$  depending on the amount of cobalt ( $\mu\text{mol}$ ) in the aqueous phase. Aqueous phase:  $\text{CoCl}_2$  (variable) in  $\text{HCl}$  ( $9 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Membrane: hydrophobic PVDF (pore size= $0.45 \mu\text{m}$ ). The membrane area is  $9.8 \text{ cm}^2$ . The contact time is 1 h

The cobalt extraction efficiency is highly dependent on the volume of the aqueous phase placed in contact with the SILM sample. With a low volume of the aqueous phase (5 mL), cobalt extraction efficiency can reach values up to 86%. However, extraction efficiency decreases from 86% to 19% when the volume of the aqueous phase is increased from 5 mL to 40 mL. The amount of IL in the SILM being low (around 50 mg), it is probably saturated with cobalt complexes, making it unable to accumulate more cobalt. The appearance of the membrane after extraction is shown in Figure 6.

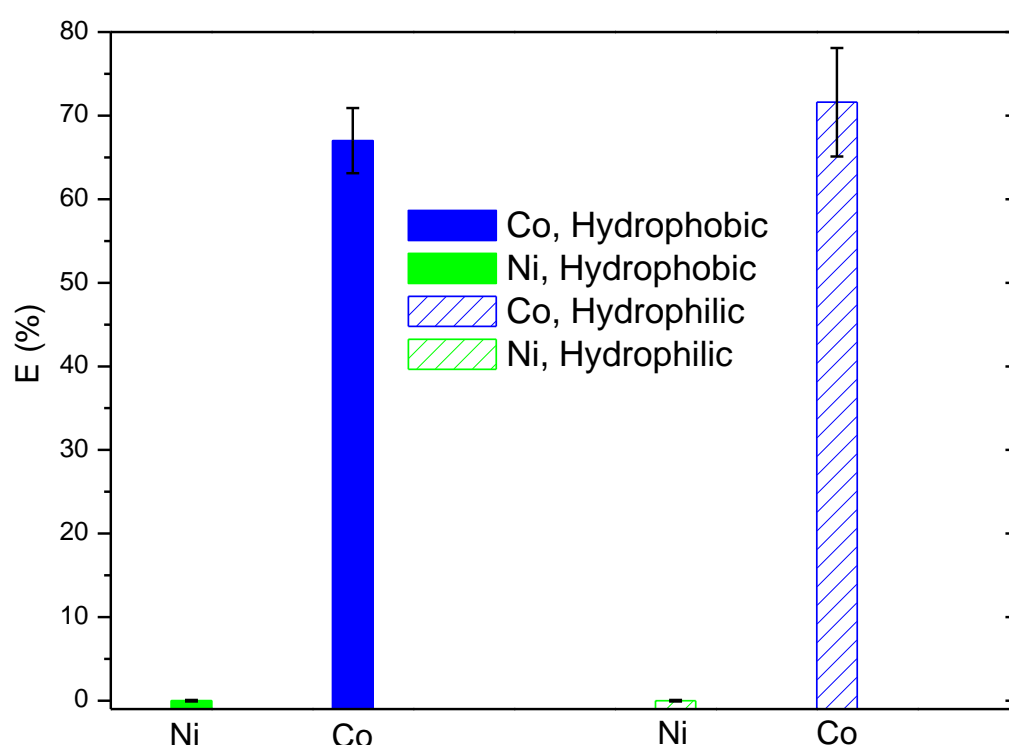


**Figure 6.** Picture of a porous membrane film before impregnation (left), after impregnation (middle), and of a piece of the SILM after extraction of cobalt from hydrochloric acid media (right).

The membrane turns from white to translucent after its impregnation with the IL, which indicates that membrane pores and surface are filled with the IL. After the extraction step, the membrane color turns to blue, probing the extraction of cobalt chloride complex from the aqueous phase to the SILM by the  $[P_{66614}][Cl]$  IL.

### 3.1.6. Selectivity, stripping and SILM re-usability studies

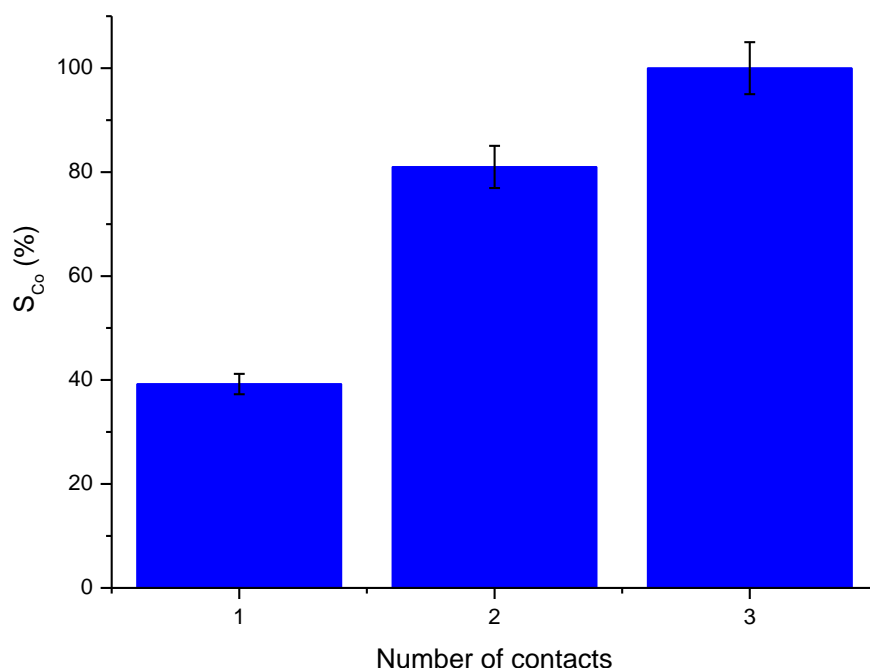
Recently, the selectivity of the  $[P_{66614}][Cl]$  IL for cobalt(II) over nickel(II) was proven to be unprecedentedly high [30] using solvent extraction. In the present study, the selectivity for cobalt and nickel was evaluated with the SILM incorporating the  $[P_{66614}][Cl]$  IL (Figure 7). As a matter of comparison, results are shown with a hydrophobic as well as a hydrophilic polymer, in the same conditions.



**Figure 7.**  $E_{Co}$  and  $E_{Ni}$  with an aqueous phase made of  $CoCl_2$  and  $NiCl_2$  ( $41.5 \text{ mmol.L}^{-1}$  of each) in  $HCl$  ( $9 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Membrane: hydrophobic or hydrophilic PVDF (pore size =  $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ ). Membrane area =  $9.8 \text{ cm}^2$ , volume of aqueous solution =  $10 \text{ mL}$ . The contact time is  $1 \text{ h}$

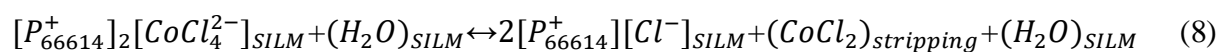
Starting with an equimolar mixture of cobalt and nickel chlorides ( $1.54 \text{ mmol.L}^{-1}$ ), it can be seen that around 70% of the initial cobalt is extracted to the membrane phase, while the amount of nickel removed from the aqueous is indiscernible. The selectivity of the SILM is excellent since the phosphonium-based IL is only able to extract the anionic metallic species, while divalent nickel doesn't form anionic complexes in chloride media [55]. Fig. 7 shows that the selectivity is similar whatever the membrane used since no extraction of nickel occurs with neither with a hydrophilic nor with a hydrophobic polymer. It can also be seen that no significant differences in the extraction efficiency of cobalt were observed since  $E_{Co}$  values are close whatever a hydrophilic or hydrophobic polymer is used. To remove cobalt from the

membrane phase and to potentially re-use the SILM, the stripping and re-usability studies were performed (Figure 8 and Figure 9).

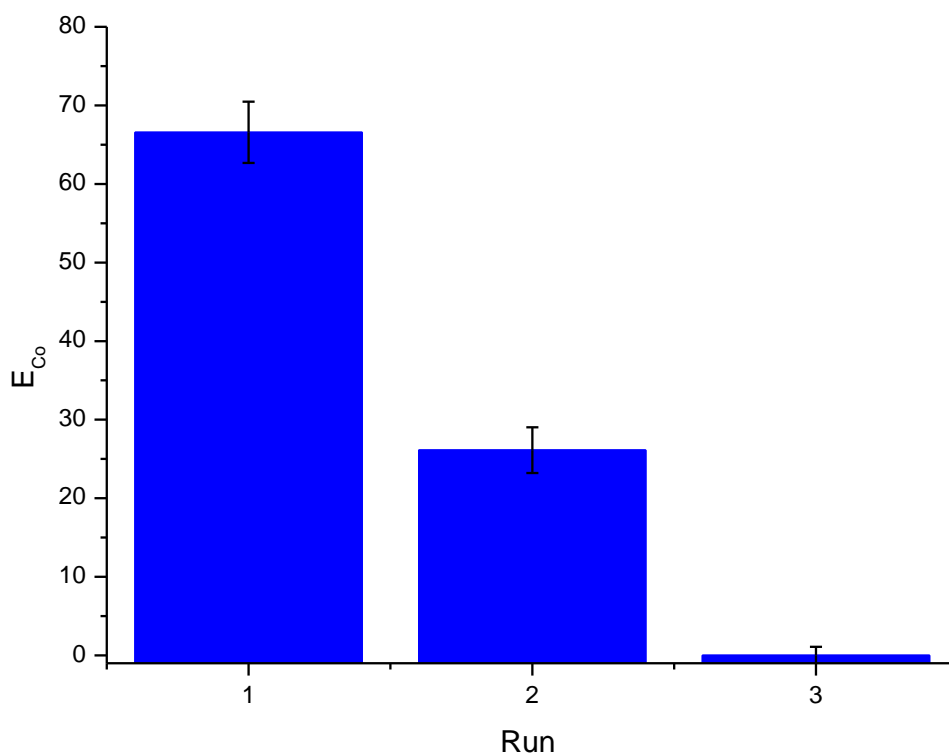


**Figure 8.** Amount of Co stripped from the membrane after extraction (1.5 mmol.L<sup>-1</sup> in HCl 9 mol.L<sup>-1</sup>, V=10 mL). Stripping solution: deionised water (V=20 mL) Membrane: hydrophobic PVDF (pore size = 0.45 μm). Membrane area = 9.8 cm<sup>2</sup>. The contact time is 1 h

Cobalt can be stripped from the SILM using pure water, according to Eq. (8) [30].



The subscript “stripping” refers to the aqueous stripping phase. However, a large volume of water is necessary. Three successive contacts with 20 mL of fresh water are necessary to remove completely the extracted cobalt from the membrane. The re-usability of the membrane was evaluated by using the same membrane over three cycles of extraction-stripping (Figure 9).



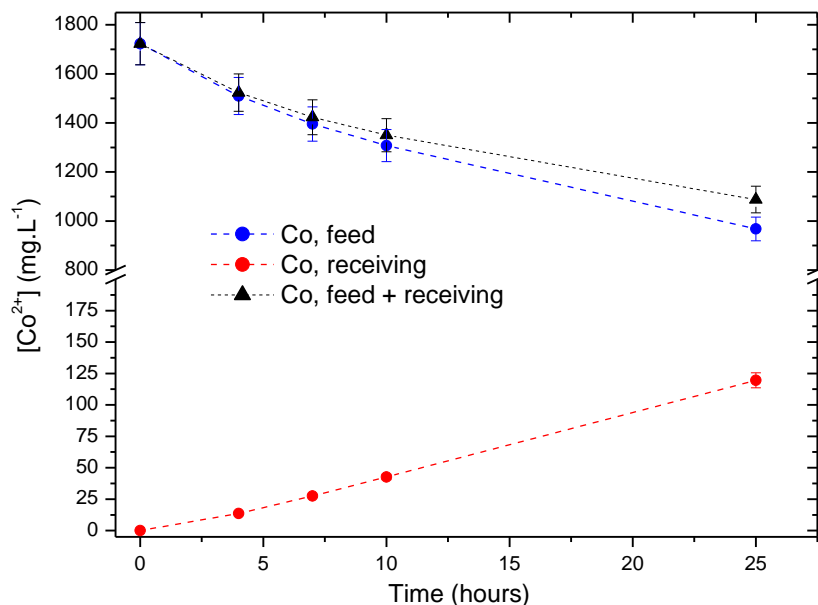
**Figure 9.** Amount of Co extracted over three consecutive cycles (60 minutes each) of extraction/stripping with the same SILM membrane. Aqueous phase:  $CoCl_2$  ( $1.5 \text{ mmol. L}^{-1}$ ) in  $HCl$  ( $9 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Membrane: hydrophobic PVDF (pore size= $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ ). Membrane area= $9.8 \text{ cm}^2$ , volume of solution= $10 \text{ mL}$ . Stripping is conducted with three successive contacts with deionized water ( $V=20 \text{ mL}$  of fresh water at each contact).

While the extraction of cobalt is sufficiently high after the first extraction cycle (67%), the extraction efficiency for cobalt is only about 26% on the second cycle. The complete stripping of the metal (checked by mass balance) is done before each new run. Negligible extraction was obtained in the third cycle of extraction. The membrane performances are degraded after several cycles of extraction. After each extraction-stripping step, a slight amount of IL is leached from the membrane surface because of aqueous solubility of IL. When the amount of IL in the SILM becomes too low, it affects the extraction efficiency.

### 3.2. Metal extraction using SILM and effect of membrane hydrophobicity

The SILM based on  $[P_{66614}][Cl]$  ionic liquid can be used in a continuous mode with a membrane contactor, allowing to extract cobalt from a feed phase and to strip it in a receiving phase. Pure water was selected as a receiving phase since it allows the recovery of cobalt from the IL phase (Figure 8). The time evolution of cobalt ion concentrations in both aqueous phases is displayed in Figure 10.



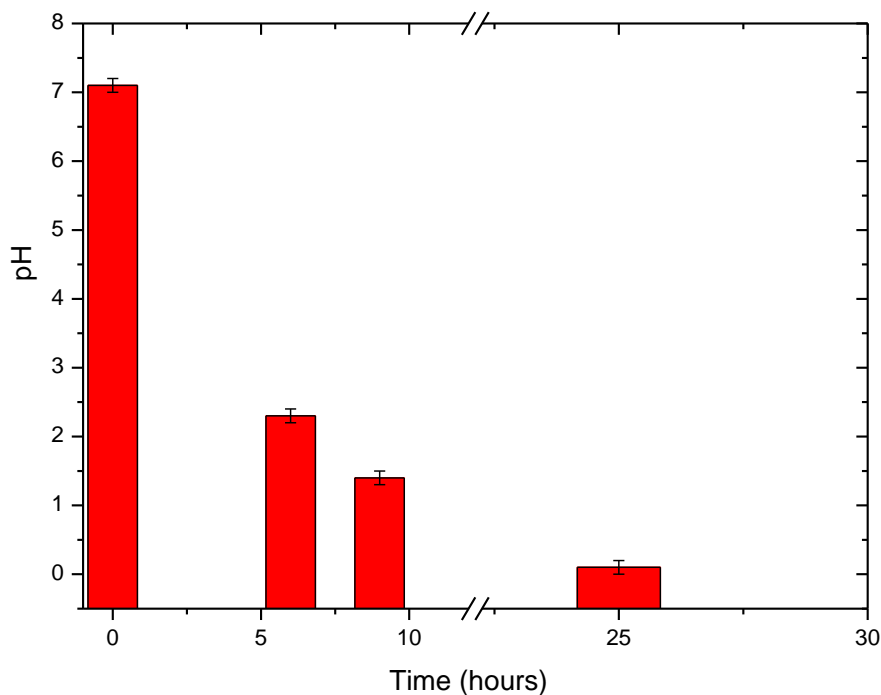


**Figure 10.** Time courses of cobalt ion concentration in the aqueous feed and receiving phases during IL-based SLM operation. Feed phase:  $\text{CoCl}_2$  ( $1.7 \text{ g.L}^{-1}$ ) in  $\text{HCl}$  ( $9 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Receiving phase: deionized water. Membrane phase:  $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$  in hydrophobic PVDF. Pore size= $0.45 \mu\text{m}$ . Effective area= $17.8 \text{ cm}^2$

It can be seen that cobalt concentration in the feed phase is gradually decreasing, indicating that cobalt is extracted at the feed/liquid membrane interface according to Eq. (7). [30]

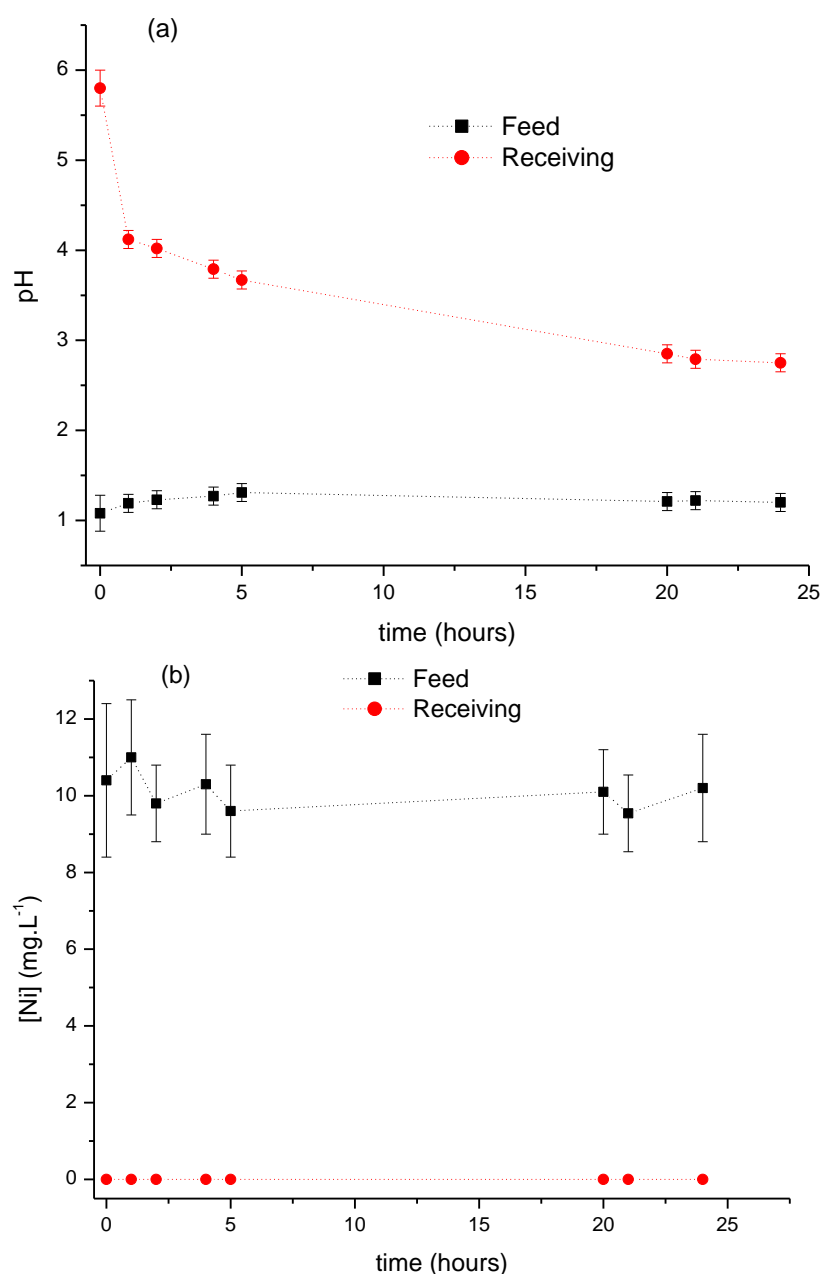
Meanwhile, the cobalt content in the receiving phase is increasing. However, cobalt is not entirely stripped from the SILM phase, since the addition of cobalt concentration in the feed + receiving phase is not equal to the initial amount of cobalt introduced in the feed phase. The affinity of cobalt for the IL is too strong and a significant amount of cobalt accumulates in the membrane phase.

However, an interesting phenomenon was observed with the IL embedded in the hydrophobic polymer. As evidenced in Figure 11, the pH of the aqueous receiving phase is gradually decreasing, which proves that acid protons are transported through the SILM.



**Figure 11.** Time evolution of pH in the aqueous receiving phase. Feed phase:  $\text{CoCl}_2$  (1.7 g.L<sup>-1</sup>) in HCl (9 mol.L<sup>-1</sup>). Receiving phase: de-ionised water. Liquid membrane:  $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$  in hydrophobic PVDF.

It is well known that the ILs are hygroscopic and can incorporate in their structure a large amount of water and acid. Using SILMs based on these highly hygroscopic ILs, dynamic clusters, and water micro-environments can be formed inside the IL [56]. These micro-environments constitute a potential path to transport water-soluble compounds. In our case, it could constitute a way to recycle and purify the acid used in the feed phase. To further confirm this effect, we studied the evolution of the pH in the feed and receiving phases. The feed phase is made of hydrochloric acid, the receiving phase is made of de-ionised water. To confirm that the acid is not contaminated with metals in the receiving phase, we added nickel in the feed phase. The results are displayed in the following figure.



**Figure 12.** (a) Evolution of pH in the feed and receiving phases. (b) Evolution of nickel concentration in the feed and receiving phases. Feed phase: NiCl<sub>2</sub> (10 mg.L<sup>-1</sup>) in HCl (0.1 mol.L<sup>-1</sup>). Receiving phase: de-ionised water. Liquid membrane: [P<sub>66614</sub>][Cl] in hydrophobic PVDF.

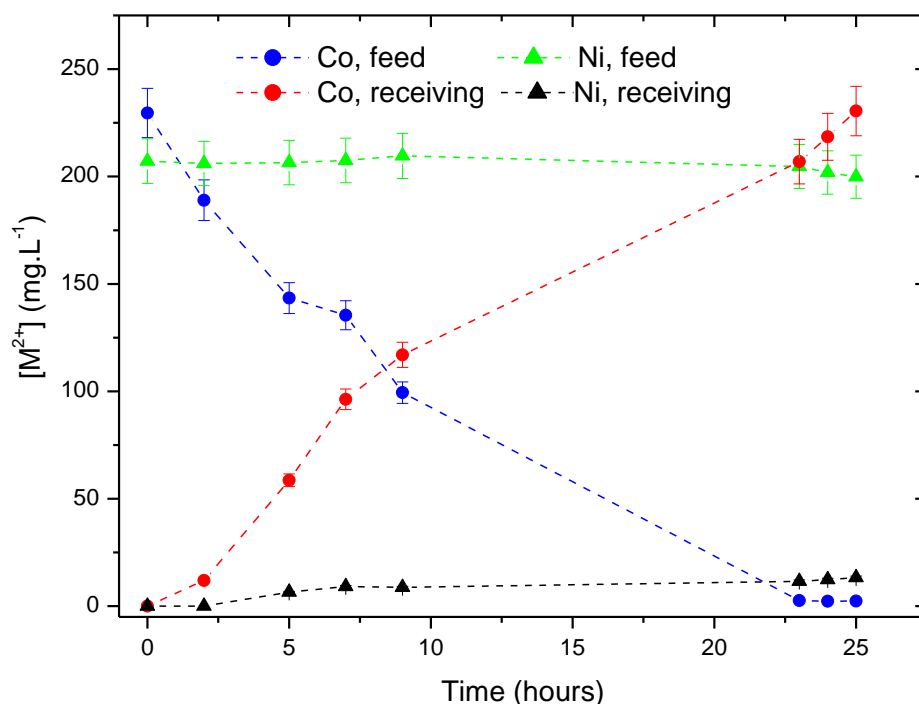
As evidenced in Fig. 12 (a), the pH of the feed phase is decreasing over time, which could be related to the diffusion of protons from the feed to the receiving phase. Fig. 12 (b) shows that nickel ions remain in the feed phase since there is no extraction of nickel with the IL. The concentration of nickel found in the receiving phase is below the detection limit (0.1 mg.L<sup>-1</sup>) during the experiment.

Since the positively charged compounds are not transported across the membrane and the anionic complexes are poorly stripped from the membrane, the acid could be recovered in the receiving phase and decontaminated from the metals. This SILM process could be an alternative to processes based on expensive electrodialysis and anion exchange membranes frequently

reported for the purification and recovery of mineral acids ([57], [58], [59], [60], [61]). However, the recovery of acids is out of the scope of this study and it was not studied further.

While the extraction of cobalt ions (Eq. 7) is efficient with the hydrophobic polymer, its stripping is complex. To improve the stripping, water has to be available to wash the excess of chloride anion in the IL at the SILM/receiving phase interface according to Eq. (8).

This reaction is not favored with a hydrophobic polymer since it does not let penetrate water, and consequently limits the stripping of cobalt. By switching from hydrophobic PVDF to hydrophilic one, the stripping of cobalt is now complete, as evidenced in Fig. 13.



**Figure 13.** Time courses of cobalt and nickel ion concentration in the aqueous feed and receiving phases. Feed phase:  $\text{CoCl}_2$  (230  $\text{mg.L}^{-1}$ ) and  $\text{NiCl}_2$  (210  $\text{mg.L}^{-1}$ ) in  $\text{HCl}$  (9  $\text{mol.L}^{-1}$ ). Receiving phase: de-ionised water. Liquid membrane:  $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$  in hydrophilic PVDF.

The initial aqueous feed solution contained a mixture of cobalt and nickel chlorides. The concentration of cobalt ions is gradually decreasing in the feed phase and gradually increasing in the receiving phase. After 25 hours of SILM operation, the totality of the initial cobalt placed in the feed solution was found in the receiving solution. It seems that cobalt is transported across the membrane in a solution diffusion-mechanism, characterized by stable complexes [62]. The IL-cobalt complexes ( $[\text{P}_{66614}^+][\text{CoCl}_4^{2-}]$ ) migrates from the feed to the receiving phase, while the IL ( $[\text{P}_{66614}^+][\text{Cl}^-]$ ) migrates through the membrane in the opposite direction. As can be seen in Fig. 13, nickel ion concentration in the feed phase remains almost constant throughout the experiment. However, a slight amount of nickel is recovered in the receiving phase after 25 hours (11.5  $\text{mg.L}^{-1}$ , representing 5.6% of the initial nickel placed in the feed solution). Since nickel is not extracted by the IL, the transport of low concentrations of nickel could be related to the micro-environments of water inside the SILM. These micro-environments constitute non-selective paths in which water-soluble compounds such as nickel ions can be transported across

the polymeric support. These micro-environments are presumably more pronounced with hydrophilic support.

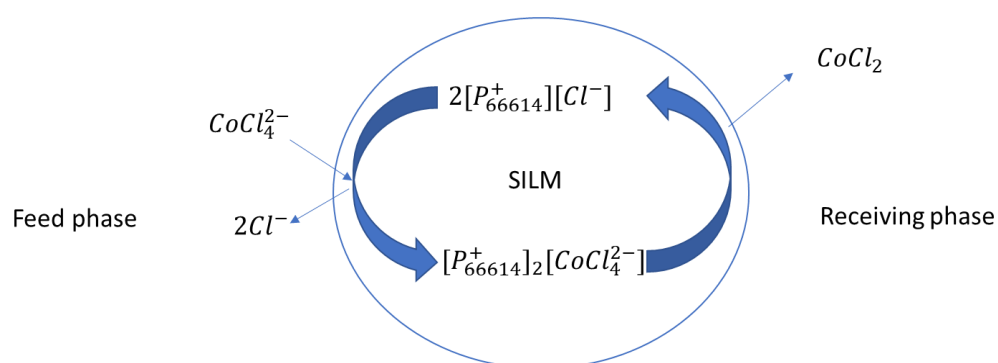
The comparison between hydrophobic and hydrophobic membrane for cobalt transport was made. The results are displayed in Table 4.

**Table 4.** Comparison of the results obtained with hydrophilic or hydrophobic membranes. Feed phase:  $\text{CoCl}_2$  (230 mg.L<sup>-1</sup>) and  $\text{NiCl}_2$  (210 mg.L<sup>-1</sup>) in  $\text{HCl}$  (9 mol.L<sup>-1</sup>). Receiving phase: de-ionised water. Liquid membrane:  $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$  in hydrophilic PVDF.

Membrane	P (m.s <sup>-1</sup> )	J <sub>0</sub> (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	SF Co/Ni
Hydrophobic PVDF	$2.2 \times 10^{-6} \pm 2.2 \times 10^{-7}$	$5.0 \times 10^{-6} \pm 4.2 \times 10^{-7}$	-
Hydrophilic PVDF	$8.0 \times 10^{-6} \pm 5.4 \times 10^{-7}$	$1.4 \times 10^{-5} \pm 1.2 \times 10^{-6}$	218±8

The permeation ratio values obtained are  $2.2 \times 10^{-6} \pm 2.2 \times 10^{-7}$  m.s<sup>-1</sup> and  $8.0 \times 10^{-6} \pm 5.4 \times 10^{-7}$  m.s<sup>-1</sup> for the hydrophobic and the hydrophilic polymer, respectively. The metal ion flux value is  $1.4 \times 10^{-5} \pm 1.2 \times 10^{-6}$  mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> for the hydrophilic polymer while the value obtained for the hydrophobic polymer is  $5.0 \times 10^{-6} \pm 4.2 \times 10^{-7}$  mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. It can be concluded that both permeation (P) and initial metal ion flux (J<sub>0</sub>) of cobalt is higher when using a hydrophilic polymer rather than a hydrophobic one. This effect could be related to the higher thickness of the boundary layers with hydrophobic membranes [42]. It should also be mentioned that the stripping of the metal is not complete when using hydrophobic membranes. The separation factor for Co over Ni reaches values up to 208 when using a hydrophilic polymer. As already mentioned, this separation is better with a hydrophobic membrane, since no transport of nickel is obtained, which makes impossible to calculate the separation factor.

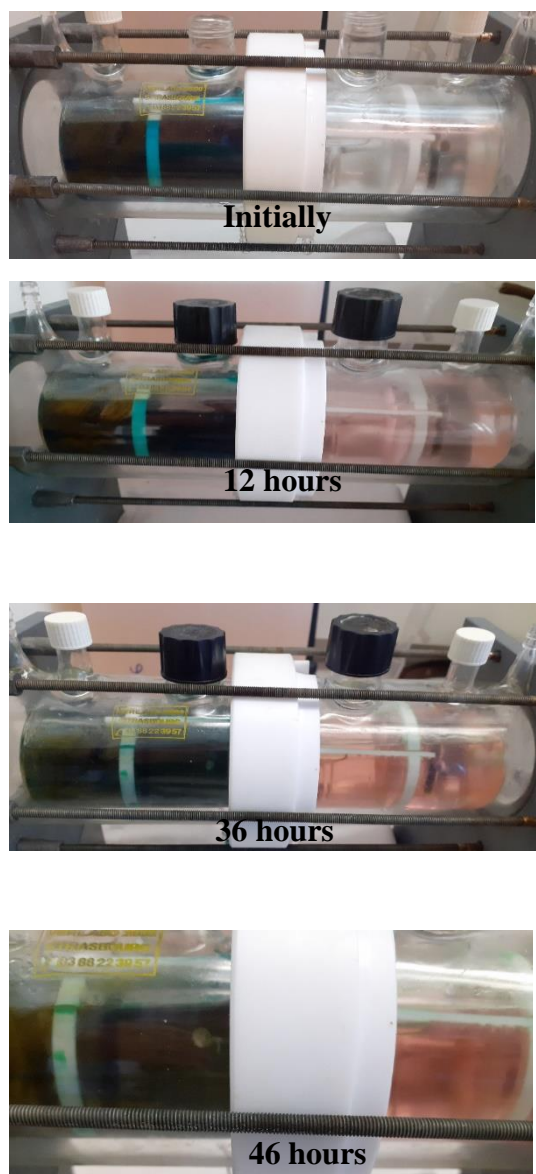
The proposed mechanism of extraction is displayed in the following figure:



**Figure 14.** Proposed mechanism of cobalt transport across the supported liquid membrane

The  $\text{CoCl}_4^{2-}$  complexes are extracted by the IL at the feed/liquid membrane interface and then back-extracted at the liquid/membrane/interface in a continuous process. It seems that that the facilitated transport of cobalt across the membrane is a solution diffusion-mechanism, characterized by stable complexes [62]. The IL-cobalt complexes ( $[\text{P}_{66614}^+][\text{CoCl}_4^{2-}]$ ) migrates from the feed to the receiving phase, while the IL ( $[\text{P}_{66614}^+][\text{Cl}^-]$ ) migrates through the membrane in the opposite direction.

The transport of cobalt through designed SILM and its selective separation from nickel can be visually illustrated by the change of color of both aqueous phases over time (Figure 15).



**Figure 15.** Picture of the membrane contactor initially and at various time intervals. Feed phase:  $\text{CoCl}_2$  ( $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) and  $\text{NiCl}_2$  ( $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) in  $\text{HCl}$  ( $9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Receiving phase: de-ionised water. Liquid membrane:  $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$  in hydrophilic PVDF.

At the start of the experiment, the aqueous feed phase (left) is blue due to the presence of the anionic cobalt species, while the receiving phase (water, right) has no color. After a few hours, the receiving phase turns to red due to the transfer of cobalt and its stripping under the form of the red  $\text{CoCl}_2$ . With a longer time of contact, the red coloration of the receiving phase gets more and more pronounced. After 46 hours, the green color of the feed phase and the red color of the receiving phase indicates that nickel is left in the feed phase while cobalt is transported from the feed to the receiving phase.

SILM stability was evaluated by using the same membrane over several cycles of extraction, using fresh feed and receiving phases for each cycle (Table 5).

**Table 5.** Amount of cobalt transported from the feed phase after several cycles with the same membranes Feed phase:  $\text{CoCl}_2$  ( $200 \text{ mg.L}^{-1}$ ) in  $\text{HCl}$  ( $9 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Receiving phase: de-ionised water. Liquid membrane:  $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$  in hydrophilic PVDF.

[Co], initially ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Cycle	Time of the cycle (hours)	Amount of Co in the receiving phase
200	1	24	100±4%
200	2	24	100±3%
200	3	24	100±6%

It can be seen from Table 5 that complete transport of cobalt was obtained, using the same liquid membrane over three consecutive cycles of 24 hours each. The IL is surely removed from the surface of the membrane after being immersed for a long period in water. However, the long alkyl chains of the IL lead to Van der Waals's interaction with the support [63], [64]. The higher capillary forces associated with the high viscosity of the IL make the liquid membrane highly stable and the IL difficult to be forced out of the pores.

#### 4. Conclusions

Cobalt extraction was studied using a SILM based on the undiluted room-temperature hydrophobic IL  $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$ . The effect of several parameters on cobalt sorption was studied under static conditions and it was evidenced that up to 86% of cobalt can be extracted with high selectivity over nickel. Cobalt can be stripped with deionized water, but the re-usability was not possible since the IL at the surface of the membrane is leached to the aqueous phase. However, this sorption technique is interesting for analytical purposes since it requires low volumes of organic reagents.

The SILM was used in a continuous mode with water as a receiving phase. The effect of the hydrophobic/hydrophobic nature of the polymer was studied. Cobalt stripping was not quantitative when using a hydrophobic polymer since water is not available to wash the excess chloride from the IL. However, hydrochloric acid transport was evidenced and could be attributed to the formation of micro-environments inside the SILM. This effect could be used to recover and purify acids from aqueous phases. Complete extraction and stripping of cobalt were obtained when using a hydrophilic polymer. The permeation ratio and metal ion flux of cobalt were both higher when using a hydrophilic polymer as compared to the hydrophobic one. The selectivity for cobalt over nickel was satisfying, but the water micro-environments were suspected to create non-selective paths for the transport of metals across the SILM. The designed SILM was proven to be stable over three cycles, allowing to obtain a complete transport of cobalt.

## Acknowledgments

The financial support from the French Environment & Energy Management Agency (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie, ADEME, Ph.D. fellowship to GZ) is gratefully acknowledged. The authors thank Dr A. Boos, P. Ronot and I. El-Masoudi (IPHC, France) for the ICP-OES analysis.

## References

- [1] G. Martin, L. Rentsch, M. Höck, M. Bertau, Lithium market research – global supply, future demand and price development, *Energy Storage Materials*. 6 (2017) 171–179. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.11.004>.
- [2] E.A. Olivetti, G. Ceder, G.G. Gaustad, X. Fu, Lithium-Ion Battery Supply Chain Considerations: Analysis of Potential Bottlenecks in Critical Metals, *Joule*. 1 (2017) 229–243. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.08.019>.
- [3] A. Tisserant, S. Pauliuk, Matching global cobalt demand under different scenarios for co-production and mining attractiveness, *Economic Structures*. 5 (2016) 4. <https://doi.org/10.1186/s40008-016-0035-x>.
- [4] S. Deetman, S. Pauliuk, D.P. van Vuuren, E. van der Voet, A. Tukker, Scenarios for Demand Growth of Metals in Electricity Generation Technologies, Cars, and Electronic Appliances, *Environ. Sci. Technol.* 52 (2018) 4950–4959. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05549>.
- [5] S. van den Brink, R. Kleijn, B. Sprecher, A. Tukker, Identifying supply risks by mapping the cobalt supply chain, *Resources, Conservation and Recycling*. 156 (2020) 104743. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104743>.
- [6] K. Kongolo, M.D. Mwema, A.N. Banza, E. Gock, Cobalt and zinc recovery from copper sulphate solution by solvent extraction, *Minerals Engineering*. 16 (2003) 1371–1374. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.09.001>.
- [7] J. Kang, G. Senanayake, J. Sohn, S.M. Shin, Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272, *Hydrometallurgy*. 100 (2010) 168–171. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.10.010>.
- [8] C.A. Nogueira, F. Delmas, New flowsheet for the recovery of cadmium, cobalt and nickel from spent Ni–Cd batteries by solvent extraction, *Hydrometallurgy*. 52 (1999) 267–287. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00026-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00026-2).
- [9] S. Dhiman, B. Gupta, Partition studies on cobalt and recycling of valuable metals from waste Li-ion batteries via solvent extraction and chemical precipitation, *Journal of Cleaner Production*. 225 (2019) 820–832. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.004>.
- [10] J. Flieger, M. Tatarczak-Michalewska, E. Blicharska, A. Madejska, W. Flieger, A. Adamczuk, Extraction of cobalt (II) using ionic liquid-based bi-phase and three-phase systems without adding any chelating agents with new recycling procedure, *Separation and Purification Technology*. 209 (2019) 984–989. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.046>.
- [11] Z. Liu, J. Wu, X. Liu, W. Wang, Z. Li, R. Xu, Y. Ding, J. Wang, Recovery of neodymium, dysprosium, and cobalt from NdFeB magnet leachate using an unsymmetrical dialkylphosphinic acid extractant, INET-3, *Journal of Rare Earths*. (2020) S1002072119303734. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.01.018>.
- [12] M. Orefice, H. Audoor, Z. Li, K. Binnemans, Solvometallurgical route for the recovery of Sm, Co, Cu and Fe from SmCo permanent magnets, *Separation and Purification Technology*. 219 (2019) 281–289. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.029>.



- [13] S. Sobekova Foltova, T. Vander Hoogerstraete, D. Banerjee, K. Binnemans, Samarium/cobalt separation by solvent extraction with undiluted quaternary ammonium ionic liquids, *Separation and Purification Technology*. 210 (2019) 209–218. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.069>.
- [14] S. Wang, C. Wang, F. Lai, F. Yan, Z. Zhang, Reduction-ammoniacal leaching to recycle lithium, cobalt, and nickel from spent lithium-ion batteries with a hydrothermal method: Effect of reductants and ammonium salts, *Waste Management*. 102 (2020) 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.017>.
- [15] W.-Y. Wang, C.H. Yen, J.-L. Lin, R.-B. Xu, Recovery of high-purity metallic cobalt from lithium nickel manganese cobalt oxide (NMC)-type Li-ion battery, *J Mater Cycles Waste Manag.* 21 (2019) 300–307. <https://doi.org/10.1007/s10163-018-0790-x>.
- [16] M. Soylak, M. Koksak, Deep eutectic solvent microextraction of lead(II), cobalt(II), nickel(II) and manganese(II) ions for the separation and preconcentration in some oil samples from Turkey prior to their microsampling flame atomic absorption spectrometric determination, *Microchemical Journal*. 147 (2019) 832–837. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.04.006>.
- [17] Z.A. Allothman, M.A. Habila, E. Yilmaz, N.M. Al-Harbi, M. Soylak, Supramolecular microextraction of cobalt from water samples before its microsampling flame atomic absorption spectrometric detection, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 95 (2015) 1311–1320. <https://doi.org/10.1080/03067319.2015.1090568>.
- [18] E. Koosha, M. Ramezani, A. Niazi, Determination of cobalt by air-assisted liquid–liquid microextraction, *Toxicological & Environmental Chemistry*. 100 (2018) 317–325. <https://doi.org/10.1080/02772248.2018.1499916>.
- [19] M. Shirani, F. Salari, S. Habibollahi, A. Akbari, Needle hub in-syringe solid phase extraction based a novel functionalized biopolyamide for simultaneous green separation/preconcentration and determination of cobalt, nickel, and chromium (III) in food and environmental samples with micro sampling flame atomic absorption spectrometry, *Microchemical Journal*. 152 (2020) 104340. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104340>.
- [20] A.B. Botelho Junior, D.B. Dreisinger, D.C.R. Espinosa, A Review of Nickel, Copper, and Cobalt Recovery by Chelating Ion Exchange Resins from Mining Processes and Mining Tailings, *Mining, Metallurgy & Exploration*. 36 (2019) 199–213. <https://doi.org/10.1007/s42461-018-0016-8>.
- [21] J.J. Eksteen, E.A. Oraby, V. Nguyen, Leaching and ion exchange based recovery of nickel and cobalt from a low grade, serpentine-rich sulfide ore using an alkaline glycine lixiviant system, *Minerals Engineering*. 145 (2020) 106073. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106073>.
- [22] L. Rosato, G.B. Harris, R.W. Stanley, Separation of nickel from cobalt in sulphate medium by ion exchange, *Hydrometallurgy*. 13 (1984) 33–44. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(84\)90015-X](https://doi.org/10.1016/0304-386X(84)90015-X).
- [23] A. Chagnes, Simulation of Solvent Extraction Flowsheets by a Global Model Combining Physicochemical and Engineering Approaches—Application to Cobalt(II) Extraction by D2EHPA, *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 38 (2020) 3–13. <https://doi.org/10.1080/07366299.2019.1691135>.
- [24] W.A. Rickelton, D.S. Flett, D.W. West, Cobalt-nickel separation by solvent extraction with bis(2,4,4 trimethylpentyl)phosphinic acid, *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2 (1984) 815–838. <https://doi.org/10.1080/07366298408918476>.
- [25] J.S. Preston, Solvent extraction of cobalt and nickel by organophosphorus acids I. Comparison of phosphoric, phosphonic and phosphonic acid systems, *Hydrometallurgy*. 9 (1982) 115–133. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(82\)90012-3](https://doi.org/10.1016/0304-386X(82)90012-3).
- [26] M.L. Good, S.E. Bryan, Extraction of group VIII metals by long chain alkyl amines—II, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 20 (1961) 140–146. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(61\)80471-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(61)80471-5).

- [27] M. Filiz, N.A. Sayar, A.A. Sayar, Extraction of cobalt(II) from aqueous hydrochloric acid solutions into alamine 336–m-xylene mixtures, *Hydrometallurgy*. 81 (2006) 167–173. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.12.007>.
- [28] R. Torkaman, M. Asadollahzadeh, M. Torab-Mostaedi, M. Ghanadi Maragheh, Recovery of cobalt from spent lithium ion batteries by using acidic and basic extractants in solvent extraction process, *Separation and Purification Technology*. 186 (2017) 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.023>.
- [29] S. Riaño, M. Petranikova, B. Onghena, T. Vander Hoogerstraete, D. Banerjee, M.R.StJ. Foreman, C. Ekberg, K. Binnemans, Separation of rare earths and other valuable metals from deep-eutectic solvents: a new alternative for the recycling of used NdFeB magnets, *RSC Adv*. 7 (2017) 32100–32113. <https://doi.org/10.1039/C7RA06540J>.
- [30] S. Wellens, B. Thijs, K. Binnemans, An environmentally friendlier approach to hydrometallurgy: highly selective separation of cobalt from nickel by solvent extraction with undiluted phosphonium ionic liquids, *Green Chem*. 14 (2012) 1657. <https://doi.org/10.1039/c2gc35246j>.
- [31] B. Onghena, S. Valgaeren, T. Vander Hoogerstraete, K. Binnemans, Cobalt( II )/nickel( II ) separation from sulfate media by solvent extraction with an undiluted quaternary phosphonium ionic liquid, *RSC Adv*. 7 (2017) 35992–35999. <https://doi.org/10.1039/C7RA04753C>.
- [32] S.P.F. Costa, V.D. Justina, K. Bica, M. Vasiloiu, P.C.A.G. Pinto, M.L.M.F.S. Saraiva, Automated evaluation of pharmaceutically active ionic liquids' (eco)toxicity through the inhibition of human carboxylesterase and *Vibrio fischeri*, *Journal of Hazardous Materials*. 265 (2014) 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.052>.
- [33] K.S. Egorova, V.P. Ananikov, Toxicity of Ionic Liquids: Eco(cyto)activity as Complicated, but Unavoidable Parameter for Task-Specific Optimization, *ChemSusChem*. 7 (2014) 336–360. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300459>.
- [34] S.P.M. Ventura, C.S. Marques, A.A. Rosatella, C.A.M. Afonso, F. Gonçalves, J.A.P. Coutinho, Toxicity assessment of various ionic liquid families towards *Vibrio fischeri* marine bacteria, *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 76 (2012) 162–168. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.10.006>.
- [35] D. Dupont, D. Depuydt, K. Binnemans, Overview of the Effect of Salts on Biphasic Ionic Liquid/Water Solvent Extraction Systems: Anion Exchange, Mutual Solubility, and Thermomorphic Properties, *J. Phys. Chem. B*. 119 (2015) 6747–6757. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02980>.
- [36] J.D. Holbrey, K.R. Seddon, Ionic Liquids, *Clean Technologies and Environmental Policy*. 1 (1999) 223–236. <https://doi.org/10.1007/s100980050036>.
- [37] N. Schaeffer, H. Passos, I. Billard, N. Papaiconomou, J.A.P. Coutinho, Recovery of metals from waste electrical and electronic equipment (WEEE) using unconventional solvents based on ionic liquids, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 48 (2018) 859–922. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1477417>.
- [38] R.N. Raja Sulaiman, N. Othman, N.F. Mohamed Noah, N. Jusoh, Removal of nickel from industrial effluent using a synergistic mixtures of acidic and solvating carriers in palm oil-based diluent via supported liquid membrane process, *Chemical Engineering Research and Design*. 137 (2018) 360–375. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.07.034>.
- [39] R.N.R. Sulaiman, N. Jusoh, N. Othman, N.F.M. Noah, M.B. Rosly, H.A. Rahman, Supported liquid membrane extraction of nickel using stable composite SPEEK/PVDF support impregnated with a sustainable liquid membrane, *Journal of Hazardous Materials*. 380 (2019) 120895. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120895>.

- [40] D. Hopkinson, M. Zeh, D. Luebke, The bubble point of supported ionic liquid membranes using flat sheet supports, *Journal of Membrane Science*. 468 (2014) 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.042>.
- [41] A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, L.J. Lozano, S. Sánchez-Segado, A. Ginestá-Anzola, C. Godínez, F. Tomás-Alonso, J. Quesada-Medina, On the selective separation of metal ions from hydrochloride aqueous solution by pertraction through supported ionic liquid membranes, *Journal of Membrane Science*. 444 (2013) 469–481. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.05.006>.
- [42] E. Jean, D. Villemin, M. Hlaibi, L. Lebrun, Heavy metal ions extraction using new supported liquid membranes containing ionic liquid as carrier, *Separation and Purification Technology*. 201 (2018) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.033>.
- [43] S. Wellens, T. Vander Hoogerstraete, C. Möller, B. Thijs, J. Luyten, K. Binnemans, Dissolution of metal oxides in an acid-saturated ionic liquid solution and investigation of the back-extraction behaviour to the aqueous phase, *Hydrometallurgy*. 144–145 (2014) 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.01.015>.
- [44] O.U. Ahmed, F.S. Mjalli, A.M. Gujarathi, T. Al-Wahaibi, Y. Al-Wahaibi, I.M. AlNashef, Feasibility of phosphonium-based ionic liquids as solvents for extractive desulfurization of liquid fuels, *Fluid Phase Equilibria*. 401 (2015) 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.05.015>.
- [45] M. Tariq, M.G. Freire, B. Saramago, J.A.P. Coutinho, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, Surface tension of ionic liquids and ionic liquid solutions, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 829–868. <https://doi.org/10.1039/C1CS15146K>.
- [46] C.M.S.S. Neves, P.J. Carvalho, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, Thermophysical properties of pure and water-saturated tetradecyltrihexylphosphonium-based ionic liquids, *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 43 (2011) 948–957. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.01.016>.
- [47] F. Liu, N.A. Hashim, Y. Liu, M.R.M. Abed, K. Li, Progress in the production and modification of PVDF membranes, *Journal of Membrane Science*. 375 (2011) 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.014>.
- [48] G. Zante, M. Boltoeva, A. Masmoudi, R. Barillon, D. Trébouet, Lithium extraction from complex aqueous solutions using supported ionic liquid membranes, *Journal of Membrane Science*. 580 (2019) 62–76. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.03.013>.
- [49] P.R. Danesi, Separation of Metal Species by Supported Liquid Membranes, *Separation Science and Technology*. 19 (1984) 857–894. <https://doi.org/10.1080/01496398408068598>.
- [50] C. Cai, F. Yang, Z. Zhao, Q. Liao, R. Bai, W. Guo, P. Chen, Y. Zhang, H. Zhang, Promising transport and high-selective separation of Li(I) from Na(I) and K(I) by a functional polymer inclusion membrane (PIM) system, *Journal of Membrane Science*. 579 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.02.046>.
- [51] F.J. Hernández-Fernández, A.P. de los Ríos, F. Tomás-Alonso, J.M. Palacios, G. Vllora, Preparation of supported ionic liquid membranes: Influence of the ionic liquid immobilization method on their operational stability, *Journal of Membrane Science*. 341 (2009) 172–177. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.06.003>.
- [52] B. Pospiech, W. Walkowiak, Separation of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) from chloride solutions by polymer inclusion membranes, *Separation and Purification Technology*. 57 (2007) 461–465. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.07.005>.
- [53] S. Kagaya, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Solid-Phase Extraction of Cobalt(II) from Lithium Chloride Solutions Using a Poly(vinyl chloride)-based Polymer Inclusion Membrane with Aliquat 336 as the Carrier, *Anal. Sci.* 27 (2011) 653. <https://doi.org/10.2116/analsci.27.653>.
- [54] L.J. Lozano, C. Godínez, A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, S. Sánchez-Segado, F.J. Alguacil, Recent advances in supported ionic liquid membrane technology, *Journal of Membrane Science*. 376 (2011) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.036>.

- [55] J. Ji, W.C. Cooper, Nickel speciation in aqueous chloride solutions, *Electrochimica Acta*. 41 (1996) 1549–1560. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00407-6](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00407-6).
- [56] R. Fortunato, C.A.M. Afonso, M.A.M. Reis, J.G. Crespo, Supported liquid membranes using ionic liquids: study of stability and transport mechanisms, *Journal of Membrane Science*. 242 (2004) 197–209. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.07.028>.
- [57] S. Lan, X. Wen, Z. Zhu, F. Shao, C. Zhu, Recycling of spent nitric acid solution from electrodialysis by diffusion dialysis, *Desalination*. 278 (2011) 227–230. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.031>.
- [58] S.H. Lin, M.C. Lo, Recovery of sulfuric acid from waste aluminum surface processing solution by diffusion dialysis, *Journal of Hazardous Materials*. 60 (1998) 247–257. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(98\)00099-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(98)00099-5).
- [59] M.F. San Román, I. Ortiz Gándara, R. Ibañez, I. Ortiz, Hybrid membrane process for the recovery of major components (zinc, iron and HCl) from spent pickling effluents, *Journal of Membrane Science*. 415–416 (2012) 616–623. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.05.063>.
- [60] K. Song, Q. Meng, F. Shu, Z. Ye, Recovery of high purity sulfuric acid from the waste acid in toluene nitration process by rectification, *Chemosphere*. 90 (2013) 1558–1562. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.043>.
- [61] J. Xu, S. Lu, D. Fu, Recovery of hydrochloric acid from the waste acid solution by diffusion dialysis, *Journal of Hazardous Materials*. 165 (2009) 832–837. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.064>.
- [62] K. Touaj, N. Tbeur, M. Hor, J.-F. Verchère, M. Hlaïbi, A supported liquid membrane (SLM) with resorcinarene for facilitated transport of methyl glycopyranosides: Parameters and mechanism relating to the transport, *Journal of Membrane Science*. 337 (2009) 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.03.014>.
- [63] J. Wang, J. Luo, S. Feng, H. Li, Y. Wan, X. Zhang, Recent development of ionic liquid membranes, *Green Energy & Environment*. 1 (2016) 43–61. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2016.05.002>.
- [64] V.S. Kislik, ed., *Liquid membranes: principles and applications in chemical separations and wastewater treatment*, 1. ed, Elsevier, Amsterdam, 2010.

## VII.2. Conclusion du chapitre VII

Dans ce chapitre, nous avons pu mettre en œuvre une SLM très stable pour l'extraction du cobalt et sa séparation du nickel en milieu acide chlorhydrique. Nous avons appliqué cette membrane pour la sorption du cobalt dans un premier temps.

Dans les meilleures conditions, 85% du cobalt peut être sorbé au sein de la membrane, à condition que le volume de phase aqueuse soit relativement faible (5 mL). Nous avons mis en évidence que la formation du complexe anionique de chlorocobalt ( $\text{CoCl}_4^{2-}$ ) était indispensable pour permettre son extraction par le LI.

Cette technique permet donc d'extraire le cobalt très sélectivement avec un volume de phase aqueuse très faible. Cependant, la membrane n'est pas ré-utilisable. L'extraction se déroule à l'interface phase aqueuse/membrane liquide par le LI qui s'est accumulé à la surface de la membrane. Après plusieurs contacts avec la phase aqueuse, le LI en surface se solubilise et les performances sont réduites.

L'utilisation de cette membrane en continu a montré des résultats très prometteurs. Avec une membrane hydrophobe, il apparaît que l'extraction du cation est efficace mais la dé-extraction est mauvaise. Il semble qu'une part non négligeable du cation extrait n'est pas relâchée dans la phase aqueuse réceptrice. Afin d'obtenir une dé-extraction totale, il faut que l'eau accède au LI afin de « laver » l'excès de chlore au sein du liquide et ainsi de déformer le complexe anionique de cobalt formé dans le LI.

En changeant le polymère et en utilisant un polymère hydrophile, l'eau a accès aux pores de la membrane et une dé-extraction totale du cation est obtenue. L'efficacité de transport du cobalt est maintenue sur au moins trois cycles. Il semble donc que le LI est toujours présent au sein des pores de la membrane, même s'il est certainement lessivé à la surface de la membrane.

Nous avons pu aussi observer le transport non sélectif du nickel, qui est certainement lié à la formation de micro-environnements d'eau au sein du LI. Ces micro-environnements constituent un chemin diffusionnel non sélectif où les ions solubles dans l'eau vont pouvoir diffuser. Cette diffusion reste néanmoins marginale et peut être utile dans un autre contexte.

En effet, nous avons pu montrer que ces micro-environnements permettaient le transport des protons et induisaient une baisse du pH dans la phase réceptrice, même avec un polymère hydrophobe. Ainsi, cette membrane peut être utilisée pour le recyclage de l'acide dans différents procédés industriels, puisque les métaux ne sont pas transportés dans ce cas, sauf les complexes anioniques qui eux ne sont pas ou peu relâchés dans la phase réceptrice.

Les performances de la membrane liquide développée dans ce chapitre sont comparées avec celles obtenues dans les deux précédents chapitres dans le tableau suivant :

**Tableau 22.** Comparaison des performances obtenues avec les membranes liquides supportées utilisées dans les chapitres V, VI et VII

Performances	Chapitre V	Chapitre VI	Chapitre VII
Membrane liquide	[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] + TBP	HFDOD + TOPO dans le dodécane	[P <sub>66614</sub> ][Cl]
Efficacité d'extraction	~80% Li extrait (~620 mg.L <sup>-1</sup> LiCl)	100% Li extrait (~4 mg.L <sup>-1</sup> LiCl)	100% Co extrait (~200 mg.L <sup>-1</sup> CoCl <sub>2</sub> )
Coefficient de perméation	P <sub>Li</sub> =12x10 <sup>-7</sup> m.s <sup>-1</sup> (maximum)	P <sub>Li</sub> =5x10 <sup>-5</sup> m.s <sup>-1</sup> (maximum)	P <sub>Co</sub> =8x10 <sup>-6</sup> m.s <sup>-1</sup> (maximum)
Stabilité	Transport interrompu après 2 jours d'utilisation continue	Pas d'interruption du transport mais baisse des performances après un cycle d'utilisation	Aucune baisse de performances après trois cycles d'utilisation

La majeure différence avec cette membrane liquide réside dans la stabilité à long terme, qui est pleinement satisfaisante. En effet, aucune baisse des performances n'est observée après trois cycles consécutifs d'extraction, ce qui permet d'obtenir une efficacité d'extraction du cation cible élevée. La sélectivité pour le cobalt vis-à-vis du nickel est aussi un atout, avec des facteurs de séparation de l'ordre de 200.

Des différences notables apparaissent sur les coefficients de perméation obtenus pour le lithium dans les chapitres IV et V, et pour le cobalt dans le chapitre VII. Le coefficient de perméation obtenu avec le mélange LI + TBP est le plus faible. Ce résultat peut être lié aux faibles coefficients de distribution obtenus en extraction liquide-liquide, d'où la plus faible affinité du cation pour la phase membrane liquide. Les coefficients de perméation obtenus pour le lithium avec le mélange HFDOD + TOPO sont les plus élevés. Dans ce cas, on combine forte affinité pour la phase membrane liquide (coefficient de distribution > 100) et faible viscosité de la phase membrane liquide (avec le dodécane comme diluant). Les coefficients de perméation reportés dans le chapitre VII pour le cobalt sont plus faibles que ceux obtenus au chapitre VI, même si les coefficients de distribution sont élevés (typiquement, D<sub>Co</sub> > 400 avec ce liquide ionique et HCl = 8 mol.L<sup>-1</sup>). La forte viscosité du liquide ionique va ralentir le transfert. L'effet de la viscosité est donc ambivalent : une forte viscosité favorise la stabilité mais réduit le coefficient de perméation.

Ainsi, cette membrane LI supportée a montré son intérêt. Les pertes de LIs restent inévitables mais elles sont limitées et le LI utilisé a une toxicité plus faible que les liquides ioniques fluorés généralement utilisés. La preuve de concept démontrée ici est le premier pas vers un changement de configuration membranaire qui pourrait permettre une application à plus grande échelle.

## Conclusion Générale

Le développement à grande échelle et la généralisation de technologies basées sur les batteries lithium-ion conduit à une augmentation de la consommation des matières premières essentielles à la fabrication de ces batteries, et en particulier les métaux. En effet, la cathode de ces batteries comprend en majorité du cobalt, du nickel, du manganèse et du lithium.

Cette augmentation a de multiples conséquences : augmentation de la pollution et des émissions de gaz à effet de serre liée aux activités minières, risques de rupture d'approvisionnement voire même tensions géopolitiques. Le recyclage de ces batteries répond en partie à ces problèmes. Néanmoins le recyclage fait face à de multiples défis.

Le premier est d'ordre économique et comprend de multiples facteurs. Même s'il est encouragé, le recyclage doit devenir rentable pour qu'une filière émerge, d'où l'importance de définir des procédés simples, robustes, peu gourmands en énergie et en réactifs.

Un autre aspect est lié au cycle de vie du produit. L'utilisation de métaux dans les batteries lithium-ion s'ajoute à d'autres usages. Lorsqu'un produit est recyclé, il n'est généralement plus disponible sur le marché. Par exemple, les cathodes de type  $\text{LiCoO}_2$  ne sont actuellement plus utilisées pour produire des batteries Li-ion, elles ont été remplacées par des oxydes comprenant lithium, manganèse, cobalt et nickel. Établir un procédé de recyclage visant à resynthétiser directement une cathode de type  $\text{LiCoO}_2$  n'a donc que peu d'intérêt puisque le produit n'aura plus de valeur. Dans la plupart des cas, il est donc plus judicieux de recycler individuellement les matières premières valorisables du produit et de leur trouver d'autres débouchés que le produit initial. Il est ainsi nécessaire de purifier le plus possible ces matières premières, ce qui nécessite d'employer des procédés les plus sélectifs possibles.

L'aspect environnemental doit aussi être pris en compte, afin d'améliorer le bilan environnemental de ces batteries. L'émergence d'une filière de recyclage est aussi fortement liée à l'acceptation sociale de l'implantation des installations d'usines, qui dépend fortement du bilan environnemental de celle-ci. Il convient donc de mettre en œuvre des procédés sûrs et de proscrire l'utilisation de produits chimiques toxiques, voire même de réduire au maximum l'utilisation de produits chimiques. La voie de recyclage hydrométallurgique est actuellement celle qui répond le mieux à tous ces objectifs en même temps (sélectivité, faible consommation d'énergie...).

Dans ce travail, nous avons développé plusieurs preuves de concepts pour des procédés hydrométallurgiques appliquées à l'extraction et la séparation de métaux dans le contexte du recyclage des batteries lithium-ion et de l'extraction du lithium.

Dans la première partie, nous avons établi une feuille de route hydrométallurgique pour l'extraction liquide-liquide des métaux valorisables des batteries Li-ion (Mn, Co, Ni, Li...). Dans un premier temps, c'est le manganèse qui est extrait par le mélange du TODGA dilué dans un liquide ionique imidazolium. La sélectivité pour le manganèse vis-à-vis des autres métaux de transition est nettement plus élevée qu'avec les molécules organo-phosphorées utilisées dans la plupart des cas pour la séparation du manganèse.

Nous avons défini le mécanisme d'extraction et il apparaît que l'anion du liquide ionique ( $\text{NTf}_2^-$ ) joue un rôle essentiel dans la formation des paires d'ions qui sont ensuite extraites par la molécule extractante. L'emploi de cet anion est donc essentiel, mais il est aussi problématique. En effet, la synthèse à grande échelle de cet anion est toujours difficile à l'heure actuelle. Sa disponibilité dépendra de plusieurs paramètres, et en particulier du développement de nouveaux électrolytes pour les batteries lithium-ion dont les anions  $\text{NTf}_2^-$  font partie. La présence de liaisons carbone-fluor dans ces anions est aussi gênante, puisqu'elle va conduire à la forte persistance dans l'environnement de ces anions. Leur utilisation à grande échelle est donc compromise. Le mécanisme d'échange cationique entre le cation métallique et le cation du liquide ionique est aussi désavantageux puisqu'il conduit à la contamination des phases aqueuses avec une partie de la phase organique. Le traitement des eaux usées est possible pour retirer le liquide ionique et le régénérer (résines échangeuses d'ions, sorption avec le charbon actif...). Cependant, appliquer un retraitement des eaux usées entraîne un surcoût et nuit à la rentabilité du procédé.

Après la récupération du manganèse, le cobalt peut être extrait par le liquide ionique  $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$ . Cette fois aussi, le liquide ionique permet d'obtenir une sélectivité sans précédent par rapport aux procédés d'extraction par solvant utilisés actuellement. Néanmoins, il souffre de quelques désavantages liés aux propriétés des liquides ioniques, comme la viscosité très élevée qui va amplifier l'énergie nécessaire pour mélanger les phases ou l'hygroscopie. Diluer le liquide ionique dans un solvant traditionnel permettrait de profiter des avantages du liquide ionique tout en évitant ces désagréments pratiques, mais le bilan environnemental n'est pas amélioré avec cette option. Le mécanisme d'extraction oblige aussi à travailler en milieu sulfurique très concentré. Les impuretés comme le cuivre ou le fer seront aussi co-extraites, ce qui nécessite leur élimination avant l'étape d'extraction liquide-liquide du cobalt.

Enfin, la séparation nickel/lithium a été démontrée avec un solvant eutectique profond. Ce type de solvant constitue une avancée sur le plan environnemental. Dans notre cas, il est composé de deux produits peu toxiques et facilement accessibles. Il s'est révélé efficace pour l'extraction du nickel. Cependant, le mécanisme d'extraction induit là encore une pollution des phases aqueuses. Enfin, le lithium est isolé dans la phase aqueuse et peut être récupéré individuellement. Cette étude adopte la méthode classique pour le recyclage des batteries Li-ion, où le lithium est laissé en phase aqueuse.

Dans la deuxième partie, nous avons pu développer un système d'extraction liquide-liquide du lithium en milieu acide sulfurique qui permet d'être sélectif pour le lithium vis-à-vis des métaux de transition. Il est basé sur l'utilisation du phosphate tributylrique associé au liquide imidazolium. Il permet d'extraire le lithium par échange cationique entre le cation du liquide ionique et le cation métallique.

Afin de limiter voire de supprimer l'échange cationique, la possibilité d'utiliser un cation sacrificiel a été envisagée. L'utilisation d'un sel de tétraphénylborate de sodium en combinaison avec un liquide ionique très hydrophobe a permis de supprimer l'échange cationique tout en conservant l'efficacité et la sélectivité pour le lithium. L'utilisation de ce système à grande échelle est compromise pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment (viscosité, hygroscopie et coût du liquide ionique, utilisation d'anions



fluorés...). Néanmoins, nous avons mis en évidence un système sélectif du lithium dont les différentes « briques » peuvent être utilisées : un anion hydrophobe dans la phase organique et un extractant solvatant. Cette étude est un premier pas vers le design de nouveaux systèmes d'extraction et d'extractants sélectifs pour le lithium vis-à-vis des métaux de degrés d'oxydation plus élevés, qui sont actuellement inexistantes. Afin de pallier les problématiques liées à l'utilisation de liquides ioniques à grande échelle, on peut les utiliser dans une technique qui réduit considérablement la consommation de réactifs.

C'est ce qui a été tenté dans la troisième partie avec l'application d'une SLM basée sur un liquide ionique pour l'extraction du lithium. Nous avons étudié les propriétés d'imprégnation et de stabilité des membranes liquides basées sur des liquides ioniques. Cette partie de l'étude peut être utile pour d'autres procédés basés sur des membranes liquide ionique supportées (séparation de gaz, de molécules organiques...).

Les expériences de transport ont montré qu'il était possible d'extraire le lithium sélectivement dans le contexte du recyclage mais aussi de sources primaires de lithium. Cependant, il a été démontré que la diffusion d'autres métaux à travers la membrane posait des problèmes en termes de sélectivité. Le mécanisme d'extraction ainsi que la solubilité dans l'eau du liquide ionique nuisaient à la stabilité de la membrane liquide.

Afin d'améliorer la stabilité à long terme, deux options ont été développées dans les deux derniers chapitres, respectivement. La première consiste à utiliser une molécule fluorée qui a une affinité particulière pour le polymère fluoré, et elle a montré son intérêt dans le cadre de la séparation lithium/sodium. Néanmoins, ces molécules fluorées posent des problèmes environnementaux graves, et leur application n'est donc pas pertinente.

La deuxième option consiste à utiliser un liquide ionique très visqueux. Cette option a été utilisée dans le cadre de la séparation cobalt /nickel. Dans ce cadre, les résultats obtenus sont satisfaisants sur plusieurs plans. Le liquide ionique n'est pas fluoré et est relativement convenable d'un point de vue environnemental. L'extraction du cobalt est efficace et très sélective vis-à-vis du nickel. La stabilité à long terme est bonne avec une membrane ré-utilisable au moins trois fois. Les micro-environnements d'eau créés au sein du liquide ionique restent problématiques sur le plan de la sélectivité mais restent néanmoins minimales. Ils peuvent aussi être utilisés afin de recycler l'acide.

Nous avons donc pu utiliser des liquides ioniques et des solvants eutectiques profonds pour le recyclage des batteries lithium-ion. Ces nouveaux solvants constituent une amélioration certaine sur le plan de la sécurité et pour la préservation de la santé des employés (large stabilité thermique, absence d'évaporation...).

Néanmoins, leurs propriétés ainsi que les mécanismes d'extraction non usuels rendent leur utilisation à grande échelle difficile. L'aspect environnemental n'est pas non plus amélioré par l'utilisation de liquides ioniques fluorés. Leur utilisation au sein de membranes liquides est plus pertinente dans la mesure où la quantité nécessaire est beaucoup plus faible.

Cependant, la stabilité à long terme de ce procédé laisse toujours à désirer. Il convient d'utiliser une phase organique qui a une affinité élevée pour le polymère de la membrane afin de limiter l'effet des différents mécanismes de solubilisation. Pour améliorer la stabilité à long

terme, on peut aussi polymériser la phase organique au sein d'une membrane polymère d'inclusion. Cependant, cette technique nécessite en général l'utilisation de solvants toxiques (DCM, THF...) pour la synthèse du matériau. L'extraction du lithium avec une PIM est aussi difficile en raison de l'absence d'extractants efficaces.

L'utilisation des membranes liquides supportées basées sur des liquides ioniques très visqueux est donc prometteuse. Nos différentes études ont permis de mettre en évidence plusieurs paramètres essentiels à la mise en œuvre de ces procédés :

- Afin d'obtenir un procédé stable, le liquide ionique doit avoir une viscosité élevée. Jusqu'à présent, cette amélioration n'a été observée qu'avec des liquides ayant une viscosité supérieure à 1000 cP.
- Le coefficient de distribution obtenu en extraction liquide-liquide doit être le plus élevé possible, avec idéalement un coefficient de distribution supérieur à 100.
- La dé-extraction doit rester possible dans la phase aqueuse réceptrice, idéalement sans utiliser de produits chimiques additionnels pour la dé-extraction.
- Le liquide ionique est idéalement utilisé pur, sans ajout de molécules extractantes. L'utilisation d'une molécule extractante au sein d'un liquide ionique visqueux reste possible. Néanmoins, la molécule extractante va modifier les propriétés interfaciales et la solubilité dans l'eau du liquide ionique. La stabilité de la membrane n'est donc pas garantie.

Afin d'appliquer cette technique sur des effluents réels, nécessairement plus concentrés, il convient de changer de configuration. Les membranes de type fibres creuses offrent une surface développée bien plus importante et peuvent être une solution. La modélisation mathématique du transfert est aussi très utile afin d'anticiper et de permettre le changement d'échelle de cette technique. L'utilisation de LIs très visqueux reste limitée pour l'instant à l'extraction de complexes anioniques de métaux. La synthèse de nouveaux liquides ioniques combinant forte viscosité et propriétés complexantes est donc nécessaire pour appliquer cette stratégie à d'autres métaux.

De nombreuses pistes peuvent donc être explorées pour la suite de ce travail. L'application des membranes liquides avec des LIs très visqueux est possible pour l'extraction d'ions métalliques susceptibles de former des complexes anioniques en solution. C'est le cas en particulier dans le contexte du recyclage de déchets électroniques (indium, palladium...) mais aussi dans d'autres contextes (purification du technétium...).

# Annexes

## Annexe 1. Informations supplémentaires du chapitre III

### **Solvent extraction fractionation of manganese, cobalt, nickel and lithium using ionic liquids and deep eutectic solvents**

*Guillaume Zante<sup>a,b,\*</sup>, Arthur Braun<sup>a</sup>, Abderrazak Masmoudi<sup>a</sup>, Rémi Barillon<sup>a</sup>, Dominique Trébouet<sup>a</sup> and Maria Boltoeva<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> Université de Strasbourg, CNRS, IPHC UMR 7178, F-67000 Strasbourg, France

<sup>b</sup> ADEME, 20 Avenue du Grésillé, 49004 Angers Cédex 01, France

\*Corresponding author

E-mail address: [guillaume.zante@etu.unistra.fr](mailto:guillaume.zante@etu.unistra.fr)

## Supplementary information

The physicochemical properties of the ILs and DESs used in this study are displayed in Table S1.

**Table S1.** Physicochemical properties of the water saturated ILs and DESs used in this study

IL or DES	Density (g.cm <sup>-3</sup> )	Viscosity (mPa.s)	Reference
[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	1.42	40.6	(Jacquemin et al., 2006)
[P <sub>66614</sub> ][Cl]	0.910	101	(Wellens et al., 2012)
DecA:Lid (2:1)	0.980	106	(van Osch et al., 2016)

### 2. Selection of the mixing time and stripping of manganese

The effect of the mixing time for the system [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] + TODGA was investigated. Table S2 shows that a mixing time of 1 minute or less is sufficient to extract more than 99% of manganese(II). A mixing time of 30 minutes is retained to ensure the equilibrium is reached in all cases.

**Table S2.** Effect of the mixing time on the extraction of manganese with TODGA (0.1 mol.L<sup>-1</sup>) diluted in [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]

Mixing time, min	Initial aqueous phase	Aqueous phase after extraction
1	Mn <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 200 mg.L <sup>-1</sup>	< 1 mg.L <sup>-1</sup>
5	Mn <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 200 mg.L <sup>-1</sup>	< 1 mg.L <sup>-1</sup>
30	Mn <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 200 mg.L <sup>-1</sup>	< 1 mg.L <sup>-1</sup>

For the [P<sub>66614</sub>][Cl], a mixing time of 30 minutes is retained which allowed to reach an equilibrium in previous studies (Onghena et al., 2017). For the DESs, a mixing time of 30 minutes is retained which is sufficient to reach equilibrium (van Osch et al., 2016).

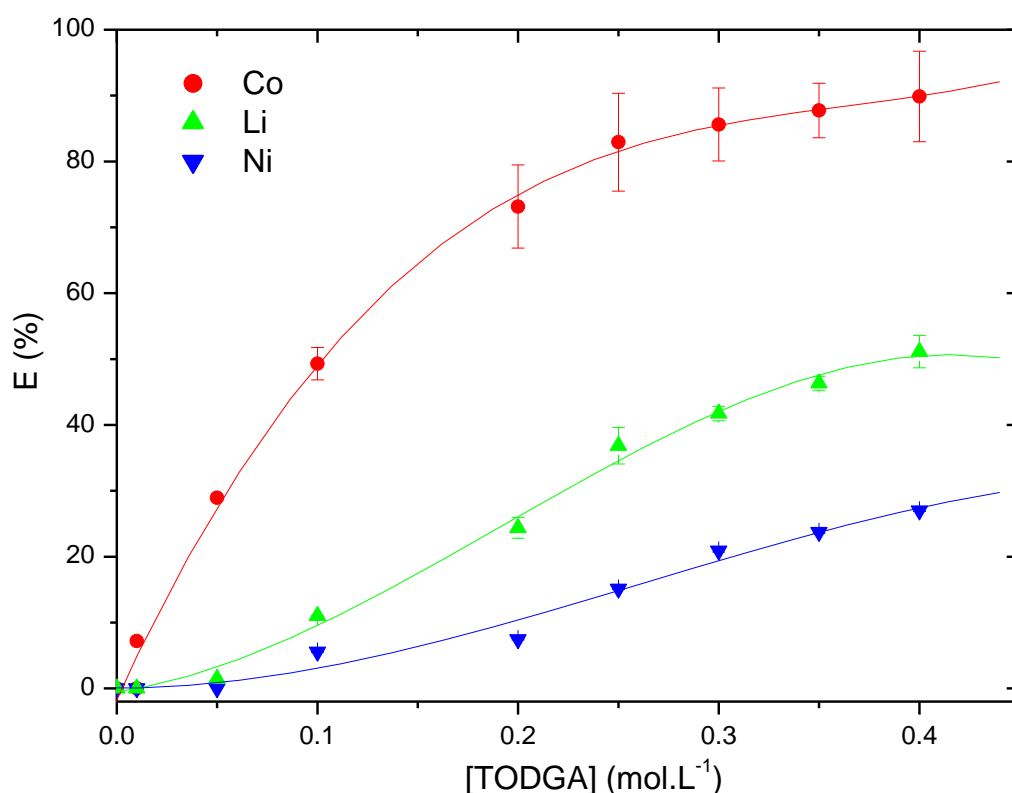
The stripping of manganese from the loaded IL phase was studied by contacting the loaded organic phase with an aqueous solution of sulfuric acid ( $2 \text{ mol.L}^{-1}$ ) for 30 minutes. The results can be found in the following table.

**Table S3.** Stripping study of manganese from the IL phase

IL phase	Amount of manganese stripped from the IL phase with $\text{H}_2\text{SO}_4$ ( $2 \text{ mol.L}^{-1}$ )
TODGA (0.1 $\text{mol.L}^{-1}$ ) diluted in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$	99±2%

### 3. Solvent extraction of cobalt from synthetic leach liquor of mixed cathodes using TODGA in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$

The extraction of cobalt from a synthetic leach liquor was investigated (Fig S1).



**Figure S1.** Extraction efficiency (%) for Co(II), Ni(II) and Li(I) as a function of TODGA concentration in  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . Aqueous phase:  $2.5 \text{ g.L}^{-1}$  of  $\text{CoSO}_4$ ,  $0.1 \text{ g.L}^{-1}$  of  $\text{NiSO}_4$  and  $0.2 \text{ g.L}^{-1}$  of  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  at an initial pH of 3.3. Lines are drawn for clarification purposes.

It can be seen that the extraction efficiency of cobalt is increasing upon increasing TODGA concentration. However, a large co-extraction of both lithium and nickel occurs. The selectivity and efficiency of the solvent extraction system is lower than the performances reported in the literature (Table S4)

**Table S4.** Comparison of the extraction efficiency and selectivity for cobalt with literature data.

Aqueous phase	Organic phase	Performances	Reference
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Co 2.5 g/L Ni 0.1 g/L Li 0.2 g/L	0.25 mol.L <sup>-1</sup> TODGA in [C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] O/A=1:1	≈80 % Co extracted; ≈30 % Li ; 10 % Ni à pH 6.2 SF <sub>Co/Ni</sub> =21-25 SF <sub>Co/Li</sub> =6-12	This work
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Co 16.7 g/L Ni 11.0 g/L Li 1.4 g/L	1 mol.L <sup>-1</sup> Cyanex 272 (10 % saponification rate) in kerosene, O/A=1:1	>96% Co ; at pH 5.1-5.5 ; 96% Ni at pH=6.3-6.5	(Nan et al., 2006)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Co 7.2 g/L Ni 4.3 g/L Li 1.5 g/L	20 % (v./v.) Mextral 272P in kerosene, O/A=2:1	99,9% Co ; <1% Ni ; Li at pH=4.5	(Chen et al., 2015)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Co 20.6 g/L Ni 0.5 g/L Li 2.5 g/L pH 3.5	25 % (v./v.) P507 (70% saponification rate) in kerosene, TBP as a phase modifier, O/A=1.5:1	95% Co ; <5% Ni ; Li at pH=4.2	(Chen et al., 2011)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Co 13.8 g/L Ni 15.0 g/L Li 2.0 g/L	0,4 mol.L <sup>-1</sup> Cyanex 272 (50% saponification rate) in kerosene O/A=2:1	99,9% Co ; 1% Ni ; Li at pH=5.5- 6	(Kang et al., 2010)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Co 0.12 g/L Li 0.01 g/L	10 % (v./v.) PC- 88A + 5 % (v./v.) TOA in kerosene	90% Co ; <1% Li at pH=5.4	(Suzuki et al., 2012)

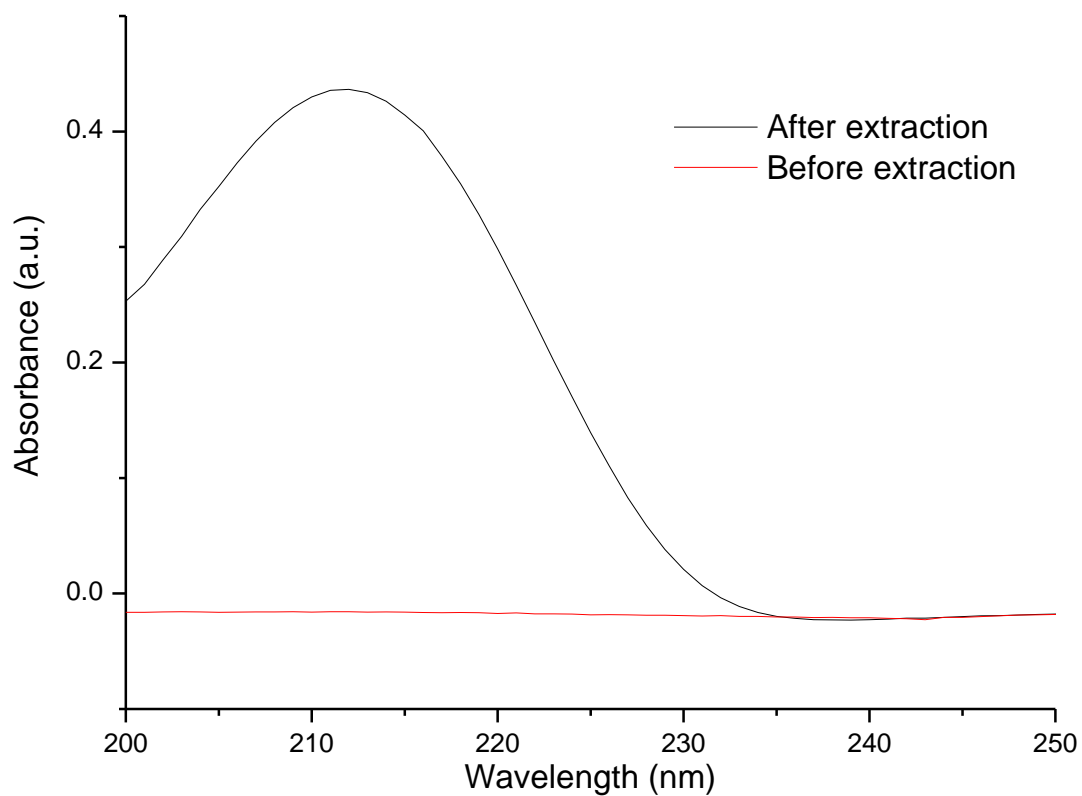
	O/A=1:1		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.56 mol.L <sup>-1</sup> PC-	99.8% Co ; 4,3%	(Nguyen et al., 2014)
Co 25.1 g/L	88A (60%	Ni ; 12.9% Li	
Ni 2.5 g/L	saponification		
Li 6.2 g/L	rate) in kerosene		
	O/A=3:1		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20 % (v./v.)	90 % Co ; ~10 %	(Wang et al., 2019)
Mn ; Co ; Ni ; Li	P507 in kerosene	Ni et Li at pH=5	
	O/A=1:1		

**Table S5.** Name of the extracting molecules used in the literature for the solvent extraction of manganese and/or cobalt

Commercial name/abbreviation	Name
PC-88A or P507	2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester
Cyanex 272	Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid
TOA	Tri-octyl amine
TBP	Tri-butyl phosphate
Mextral 272P or Cyanex 272	Bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid
P204/DEHPA	Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid
Versatic 10	Neodecanoic acid

#### 4. Synergistic effect “TODGA - [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] – kerosene” on the extraction of manganese and cobalt

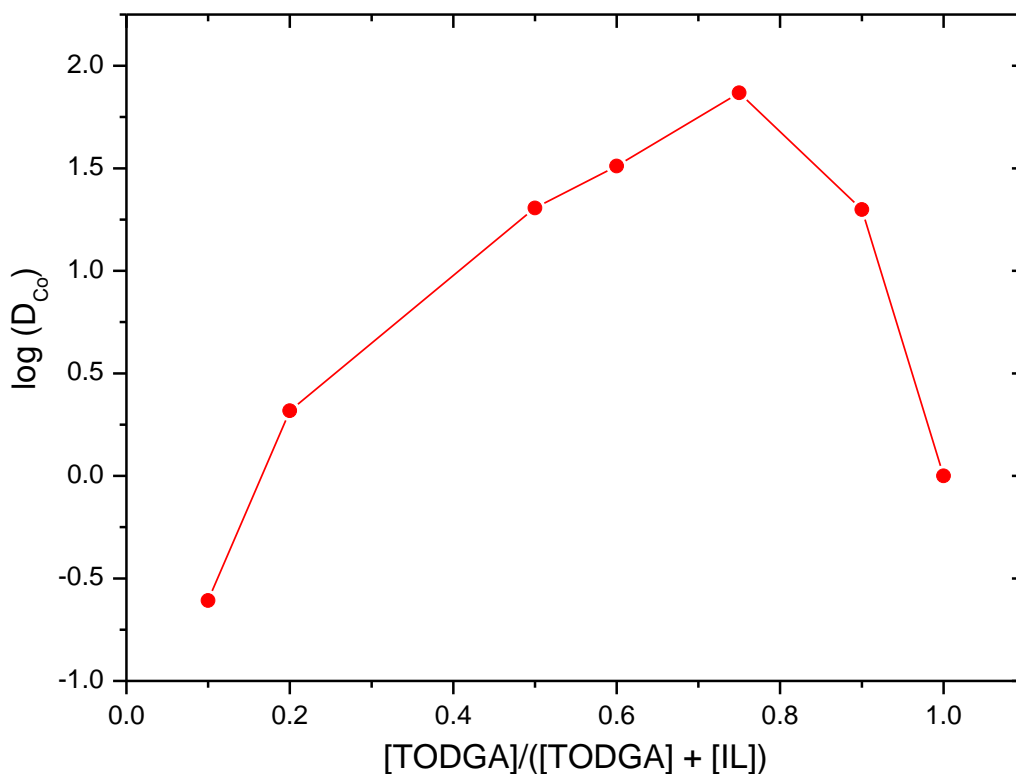
The UV-vis spectra of the aqueous phase after extraction (Fig. S2) shows an absorption band at  $\lambda=211$  nm after extraction, thus probing the exchange of the IL cation with the extracted metal.



**Figure S2.** UV-vis spectra of the aqueous phase before and after extraction. Aqueous phase: 1 g.L<sup>-1</sup> MnSO<sub>4</sub> at pH=5. Organic phase: 0.1 mol.L<sup>-1</sup> TODGA in [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]

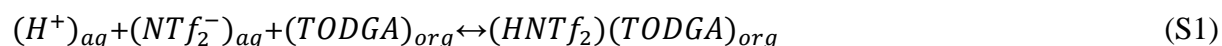
The plot of  $\log(D)$  as a function of  $\text{TODGA}/(\text{TODGA} + \text{IL})$  can be seen in Fig. S3.  $\text{TODGA}/(\text{TODGA} + \text{IL})$  reaches a maximum at around 0.7 which tends to indicate that three TODGA molecules and 2 ionic liquid cations and anions are needed to extract one cobalt ion.





**Figure S3.** The plot of  $\log D_{Co}$  as a function of the ratio  $\frac{[TODGA]}{[TODGA]+[IL]}$ . Aqueous phase: 1 mmol.L<sup>-1</sup> of cobalt(II) at an initial pH of 4. Organic phase: 0.1 mol.L<sup>-1</sup> of TODGA + [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] diluted in kerosene. Lines are drawn for clarification purposes.

A drop in the extraction efficiency was observed with an increase in the aqueous phase acidity. This increase can be explained by the progressive protonation of the NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> anions, which are no longer available to form ion pairs with the metal. The extraction of HNTf<sub>2</sub> by TODGA can be written as follows:



Turanov et al. determined that one TODGA molecule is needed to extract one HNTf<sub>2</sub> and the extraction constant associated with this equilibrium ( $K_{HA}$ ) is equal to 14 100 (Turanov et al., 2010). Thus, the amount of HNTf<sub>2</sub> extracted to the organic phase can be expressed as follows:

$$[HNTf_2] = K_{HA} \times [H^+] \times [NTf_2^-] \times [TODGA] \quad (S2)$$

$$\log[HNTf_2] = pK_{HA} - pH + \log[NTf_2^-] + \log[TODGA] \quad (S3)$$

And the amount of NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> in the aqueous phase can be expressed as follows:

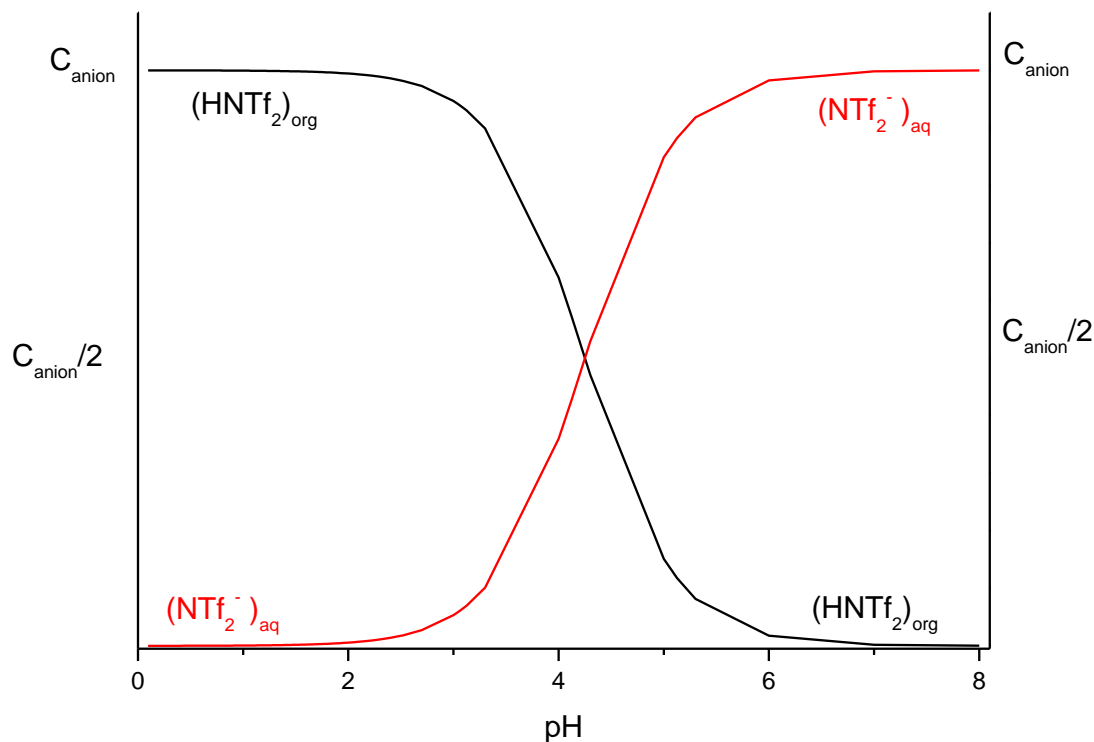
$$[NTf_2^-] = K_{HA}^{-1} \times [HNTf_2] \times [H^+]^{-1} \times [TODGA]^{-1} \quad (S4)$$

$$\log[NTf_2^-] = pH - pK_{HA} + \log[HNTf_2] - \log[TODGA] \quad (S5)$$

Thus, assuming that the total amount of IL anion ( $C_{anion}$ , with  $C_{anion} = [NTf_2^-] + [HNTf_2]$ ) and the concentration of TODGA is not varying with the pH, we can estimate the amount of  $(NTf_2^-)_{aq}$  available in the aqueous phase to form an ion pair with the metal:

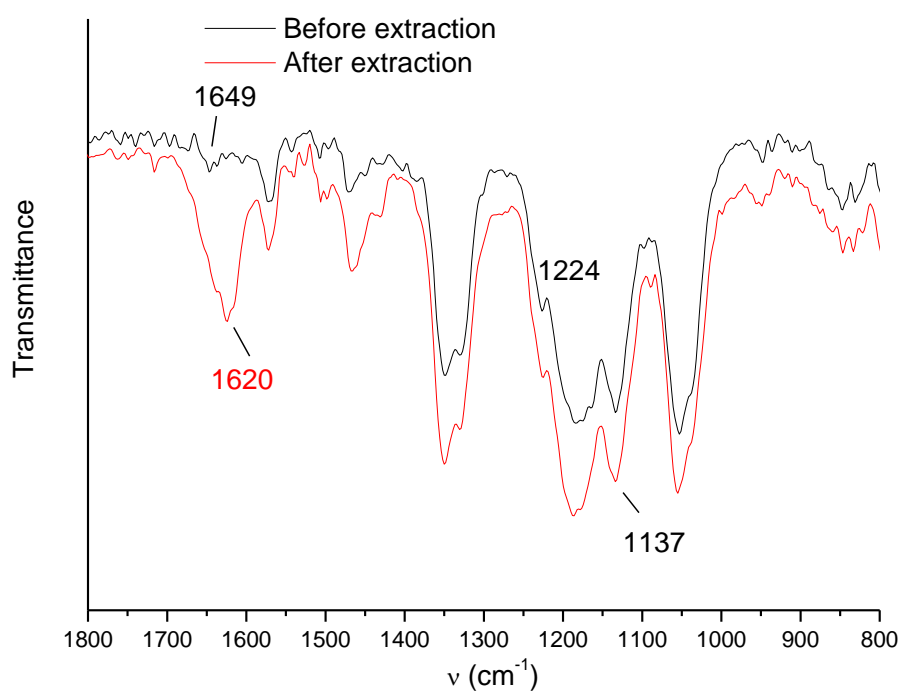
$$[NTf_2^-] = C_{anion} - [HNTf_2] = C_{anion} - 10^{pK_{HA} - pH + [TODGA]} \quad (S6)$$

The diagram indicating the proportion of each species as a function of the aqueous phase pH can be seen in Fig. S4. A concentration of TODGA of  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  is retained and  $C_{anion}$  was arbitrarily fixed at 1.



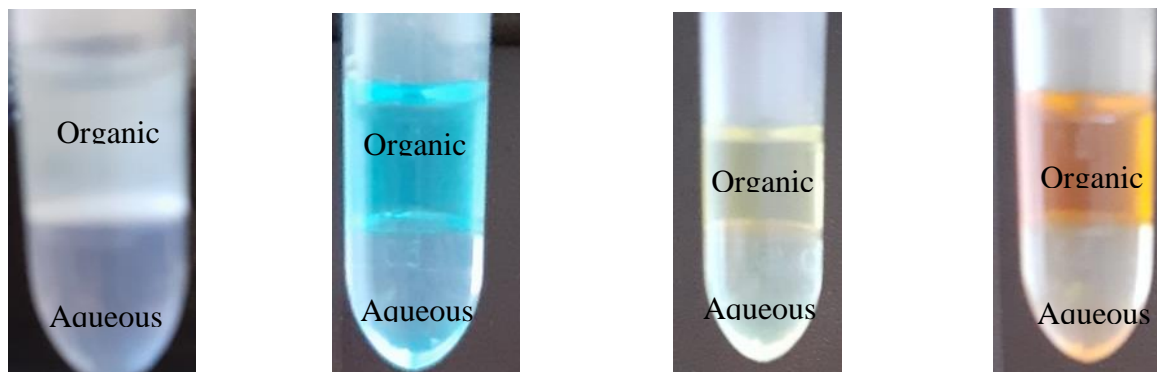
**Figure S4.** Repartition of the species  $NTf_2^-$  and  $HNTf_2$  as a function of the aqueous phase pH.

The detail of the FT-IR spectra before and after extraction is given in Fig. S5.



**Figure S5.** FT-IR spectra of the organic phase made of TODGA ( $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) diluted in  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , before and after extraction of manganese

*5. Solvent extraction of cobalt from synthetic leach liquor using  $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$*



**Figure S6.** Pictures of the organic and aqueous phases. The organic phase is made of the IL  $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$ . Aqueous phases, from left to right: before extraction; after extraction of cobalt sulfate ( $1 \text{ g.L}^{-1}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $9 \text{ mol.L}^{-1}$ ); after extraction of copper (II) sulfate ( $1 \text{ g.L}^{-1}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $9 \text{ mol.L}^{-1}$ ); after extraction of iron (III) sulfate ( $1 \text{ g.L}^{-1}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $9 \text{ mol.L}^{-1}$ )

## References

- Chen, L., Tang, X., Zhang, Yang, Li, L., Zeng, Z., Zhang, Yi, 2011. Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries. *Hydrometallurgy* 108, 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.02.010>
- Chen, X., Xu, B., Zhou, T., Liu, D., Hu, H., Fan, S., 2015. Separation and recovery of metal values from leaching liquor of mixed-type of spent lithium-ion batteries. *Separation and Purification Technology* 144, 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.02.006>
- Jacquemin, J., Husson, P., Padua, A.A.H., Majer, V., 2006. Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids. *Green Chem.* 8, 172–180. <https://doi.org/10.1039/B513231B>
- Kang, J., Senanayake, G., Sohn, J., Shin, S.M., 2010. Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272. *Hydrometallurgy* 100, 168–171. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.10.010>
- Nan, J., Han, D., Yang, M., Cui, M., Hou, X., 2006. Recovery of metal values from a mixture of spent lithium-ion batteries and nickel-metal hydride batteries. *Hydrometallurgy* 84, 75–80. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.059>
- Nguyen, V.T., Lee, J., Jeong, J., Kim, B.-S., Pandey, B.D., 2014. Selective recovery of cobalt, nickel and lithium from sulfate leachate of cathode scrap of Li-ion batteries using liquid-liquid extraction. *Met. Mater. Int.* 20, 357–365. <https://doi.org/10.1007/s12540-014-1016-y>
- Onghena, B., Valgaeren, S., Vander Hoogerstraete, T., Binnemans, K., 2017. Cobalt(II)/nickel(II) separation from sulfate media by solvent extraction with an undiluted quaternary phosphonium ionic liquid. *RSC Adv.* 7, 35992–35999. <https://doi.org/10.1039/C7RA04753C>
- Suzuki, T., Nakamura, T., Inoue, Y., Niinae, M., Shibata, J., 2012. A hydrometallurgical process for the separation of aluminum, cobalt, copper and lithium in acidic sulfate media. *Separation and Purification Technology* 98, 396–401. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.06.034>
- Turanov, A.N., Karandashev, V.K., Baulin, V.E., 2010. Extraction of Alkaline Earth Metal Ions with TODGA in the Presence of Ionic Liquids. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 28, 367–387. <https://doi.org/10.1080/07366291003684238>
- van Osch, D.J.G.P., Parmentier, D., Dietz, C.H.J.T., van den Bruinhorst, A., Tuinier, R., Kroon, M.C., 2016. Removal of alkali and transition metal ions from water with hydrophobic deep eutectic solvents. *Chem. Commun.* 52, 11987–11990. <https://doi.org/10.1039/C6CC06105B>
- Wang, W.-Y., Yen, C.H., Lin, J.-L., Xu, R.-B., 2019. Recovery of high-purity metallic cobalt from lithium nickel manganese cobalt oxide (NMC)-type Li-ion battery. *J Mater Cycles Waste Manag* 21, 300–307. <https://doi.org/10.1007/s10163-018-0790-x>
- Wellens, S., Thijs, B., Binnemans, K., 2012. An environmentally friendlier approach to hydrometallurgy: highly selective separation of cobalt from nickel by solvent extraction with undiluted phosphonium ionic liquids. *Green Chem.* 14, 1657. <https://doi.org/10.1039/c2gc35246j>

## Annexe 2. Données brutes du chapitre IV

# Separation of lithium, cobalt and nickel from spent lithium-ion batteries using TBP and imidazolium-based ionic liquids

Guillaume Zante<sup>a,b,\*</sup>, Abderrazak Masmoudi<sup>a</sup>, Rémi Barillon<sup>a</sup>, Dominique Trébouet<sup>a</sup> and Maria Boltoeva<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université de Strasbourg, CNRS, IPHC UMR 7178, F-67000 Strasbourg, France

<sup>b</sup> ADEME, 20 Avenue du Grésillé, 49004 Angers Cédex 01, France

\*Corresponding author

E-mail address: [guillaume.zante@etu.unistra.fr](mailto:guillaume.zante@etu.unistra.fr)

### Data in brief

**Table 1.** Lithium distribution ratios using pure TBP in the organic phase with aqueous phases of various acidities

[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	0 mol.L <sup>-1</sup>	1 mol.L <sup>-1</sup>	2 mol.L <sup>-1</sup>	3 mol.L <sup>-1</sup>	4 mol.L <sup>-1</sup>
D <sub>Li</sub>	0.18±0.01	0.24±0.02	0.40±0.03	0.38±0.03	0.30±0.03

**Table 2.** Distribution ratio values for lithium, cobalt and nickel ions as a function of initial pH in the aqueous phase. Solvent phase: [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] (10% v/v) dissolved in TBP (90% v/v).

pH	D <sub>Li</sub>	D <sub>Co</sub>	D <sub>Ni</sub>
5.0± 0.1	8,8 ±0.8	10.2 ± 0.9	7.1 ± 0.5
4.0 ± 0.1	5.7±0.3	3.5 ± 0.2	2.8 ± 0.2
2.0 ± 0.1	2.3±0.1	0.4 ± 0.03	0.3 ± 0.01
1.5 ± 0.1	0.7±0.05	0	0
1.0 ± 0.1	0.3±0.02	0	0
0.7 ± 0.1	0.1±0.02	0	0
0.5 ± 0.1	0.1±0.01	0	0

$0.1 \pm 0.1$	0	0	0
---------------	---	---	---

**Table 3.** Absorbance at  $\lambda=211$  nm of the aqueous phase (initial pH=5) after its contact with organic phase composed of TBP and ionic liquid with and without NaTFPB (0.005 M).

	Without NaTFPB	With NaTFPB (0.005 M)
Absorbance at $\lambda=211$ nm	$0.60 \pm 0.02$	$0.48 \pm 0.02$

**Table 4.** Amount of ionic liquid found in the aqueous phase after extraction at pH=5 and distribution ratios of the metals

Organic phase	$D_{Li}$	$D_{Co}$	$D_{Ni}$	$[C_4mim^+]_{aq}$ after extraction (mmol.L <sup>-1</sup> )
TBP + $[C_4mim][NTf_2]$ (10% (v/v))	$8.8 \pm 0.8$	$10.2 \pm 0.9$	$7.1 \pm 0.5$	$8.1 \pm 0.2$
TBP + $[C_4mim][NTf_2]$ (10% (v/v)) + NaTFPB (0.005 mol.L <sup>-1</sup> )	$10.7 \pm 1.0$	$13.8 \pm 0.5$	$10.2 \pm 0.7$	$6.6 \pm 0.2$

**Table 5.** Distribution ratio values for lithium, cobalt and nickel as a function of initial pH in the aqueous phase . Organic phase: [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] (10% (v/v)) and 0.005 M TFPB dissolved in TBP (90% (v/v)).

<b>pH</b>	<b>D<sub>Li</sub></b>	<b>D<sub>Co</sub></b>	<b>D<sub>Ni</sub></b>
5.0 ± 0.1	10.7 ± 1.0	13,8 ± 0.5	10,2 ± 0.7
4.0 ± 0.1	6.1 ± 0.3	3.6 ± 0.2	2.7 ± 0.2
2.0 ± 0.1	2.5 ± 0.1	0.4 ± 0.02	0.3 ± 0.02
1.5 ± 0.1	1.2 ± 0.1	0.2 ± 0.01	0.2 ± 0.01
1.0 ± 0.1	0.4 ± 0.03	0	0
0.7 ± 0.1	0.1 ± 0.008	0	0
0.5 ± 0.1	0.07 ± 0.004	0	0
0.1 ± 0.1	0.05 ± 0.004	0	0

**Table 6.** Separation factor for Li/Co and Li/Ni as a function of the aqueous phase initial pH, with and without NaTFPB in the organic phase. Separation factor were not calculated at pH=1.5 because D<sub>Co</sub> and D<sub>Ni</sub> are negligible.

<b>pH</b>	<b>SF<sub>Li/Co</sub> without NaTFPB</b>	<b>SF<sub>Li/Co</sub> with NaTFPB</b>	<b>SF<sub>Li/Ni</sub> without NaTFPB</b>	<b>SF<sub>Li/Ni</sub> with NaTFPB</b>
5.0 ± 0.1	0.9 ± 0.06	0.8 ± 0.07	1.1 ± 0.1	1.0 ± 0.1
4.0 ± 0.1	1.6 ± 0.08	1.7 ± 0.09	2.0 ± 0.1	2.2 ± 0.1
2.0 ± 0.1	6.0 ± 0.3	5.9 ± 0.2	8.8 ± 0.4	8.9 ± 0.6
1.5 ± 0.1		6.1 ± 0.1		6.6 ± 0.5

**Table 7.** Distribution ratios of lithium, cobalt and nickel as a function of the TBP proportion in the organic phase (TFPB=0.005 M, pH=5).

<b>TBP proportion</b>	<b>D<sub>Li</sub></b>	<b>D<sub>Co</sub></b>	<b>D<sub>Ni</sub></b>
20 % v./v.	0.3 ± 0.02	0.2 ± 0.01	0.2 ± 0.01
30 % v./v.	0.3 ± 0.02	0	0
40 % v./v.	0.9 ± 0.07	0.1 ± 0.01	0.06 ± 0.005
50 % v./v.	1.9 ± 0.1	0.4 ± 0.02	0.3 ± 0.02
60 % v./v.	2.9 ± 0.1	0.8 ± 0.04	0.5 ± 0.03
70 % v./v.	6.4 ± 0.4	3.9 ± 0.2	2.7 ± 0.1
80 % v./v.	10.2 ± 0.9	9.7 ± 0.8	7.0 ± 0.6

**Table 8.** Separation factor of lithium over cobalt and nickel as a function of the TBP proportion in the organic phase (TFPB=0.005 M, pH=5).

<b>TBP proportion</b>	<b>SF<sub>Li/Co</sub></b>	<b>SF<sub>Li/Ni</sub></b>
20 % v./v.	1.8 ± 0.09	1.7 ± 0.1
40 % v./v.	8.0 ± 0.7	13.9 ± 1.0
50 % v./v.	4.7 ± 0.2	7.2 ± 0.5
60 % v./v.	3.5 ± 0.1	5.2 ± 0.2
70 % v./v.	1.6 ± 0.09	2.3 ± 0.2
80 % v./v.	1.0 ± 0.08	1.4 ± 0.1



**Table 9.**  $D_{Li}$  and  $SF_{Li/M}$  as a function of the metals initial concentration ratio ( $[Li^+]/[M^{2+}]$ ). Aqueous phase:  $[Li^+]=50 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $pH=5$ . Organic phase:  $[C_4mim][NTf_2]$  (50% (v/v)) and 0.005 M TFPB mixed with TBP (50% (v/v)).

Li/M	$D_{Li}$	$SF_{Li/Co}$	$SF_{Li/Ni}$	$D_{Co}$	$D_{Ni}$
0.025	1.0±	20±	39±3	0.1±0.01	0.03±0.001
0.05	1.2±	17±	32±2	0.1±0.01	0.04±0.001
0.5	1.6±	7.7±	10±1	0.2±0.01	0.2±0.01
1	1.9±	4.7±0.2	7.2±0.5	0.4±0.02	0.3±0.02
2	1.9±	4.8±	6.1±	0.4±0.03	0.3±0.02

**Table 10.** Lithium distribution ratio values as a function of TFPB concentration in  $[C_{10}mim][NTf_2]$  ( $Li_2SO_4=0.4 \text{ mmol.L}^{-1}$ ,  $pH=5$ )

$[NaTFPB] \text{ mol.L}^{-1}$	$D_{Li}$
0.002	0
0.01	0.01 ± 0.001
0.04	0.05 ±0.002
0.06	0.07 ± 0.002
0.1	0.1 ± 0.02

**Table 11.**  $D_{Li}$ ,  $D_{Co}$  and  $D_{Ni}$  as a function of the aqueous phase initial pH, with TBP=30% (v/v) in  $[C_{10}mim][NTf_2]$  in the presence of NaTFPB (0.1 M) in the organic phase

pH	$D_{Li}$	$D_{Co}$	$D_{Ni}$
5.0 ± 0.1	1.4 ± 0.07	0.07 ± 0.005	0.05 ± 0.003
4.0 ± 0.1	2.4 ± 0.1	0.29 ± 0.01	0.09 ± 0.002
2.0 ± 0.1	2.0 ± 0.1	0.21 ± 0.01	0.03 ± 0.002

**Table 12.**  $D_{Li}$ ,  $D_{Co}$  and  $D_{Ni}$  as a function of the aqueous phase initial pH, with TBP=70% (v/v) mixed with [C<sub>10</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], in the presence of NaTFPB (0.1 M) in the organic phase

<b>pH</b>	<b><math>D_{Li}</math></b>	<b><math>D_{Co}</math></b>	<b><math>D_{Ni}</math></b>
5.0 ± 0.1	12.1 ± 0.6	5.2 ± 0.4	3.2 ± 0.1
4.0 ± 0.1	31.3 ± 1.1	41.7 ± 2.1	27.0 ± 1.1
2.0 ± 0.1	31.5 ± 0.9	39.1 ± 1.7	25.7 ± 1.4

# Guillaume ZANTE

## Développement de procédés hydrométallurgiques pour l'extraction du lithium et le recyclage des batteries lithium-ion



### Résumé

Le développement de nouvelles technologies basées sur les batteries lithium-ion induit une augmentation de la consommation des métaux, et en particulier du lithium, qui sont à la base de cette technologie. Le développement d'une filière de recyclage de ces métaux est nécessaire et implique de développer des procédés efficaces et respectueux de l'environnement. Dans ce travail, nous présentons plusieurs procédés d'extractions liquide-liquide applicables pour l'extraction et la séparation du manganèse, du nickel, du cobalt et du lithium. Ces procédés sont basés sur des liquides ioniques et des solvants eutectiques profonds et ont montré une sélectivité accrue par rapport aux procédés existants. Nous avons aussi développé des procédés de membranes liquides applicables à l'extraction du lithium et du cobalt. Cette technique permet d'extraire l'ion métallique avec une très faible quantité de solvant. Nous avons mis en évidence l'importance de la viscosité du liquide ionique sur la stabilité à long terme du procédé. Nous avons démontré la possibilité d'extraire très sélectivement le cobalt avec un procédé qui peut fonctionner en continu sur plusieurs cycles sans baisse de performances, avec moins d'un millilitre de liquide ionique pour traiter 250 millilitres de phase aqueuse.

Mots Clés : Batteries Li-ion, recyclage, extraction liquide-liquide, membrane liquide supportée, hydrometallurgie, liquide ioniques, solvants eutectiques profonds

### Résumé en anglais

The development of new technologies based on lithium-ion batteries induces an increase in the consumption of metals, particularly for lithium, which are at the basis of this technology. The development of a recycling channel for these metals is necessary and involves developing efficient and environmentally friendly processes. In this work, we present several liquid-liquid extraction processes applicable for the extraction and separation of manganese, nickel, cobalt and lithium. These methods are based on ionic liquids and deep eutectic solvents and have shown increased selectivity over existing methods. We have also developed liquid membrane processes applicable to the extraction of lithium and cobalt. This technique allows the metal ions to be extracted with a small amount of solvent. We have highlighted the importance of the viscosity of the ionic liquid on the long-term stability of the process. We have demonstrated the possibility of extracting selectively cobalt with a process which can operate continuously over several cycles without loss of performance, with less than one milliliter of ionic liquid to treat 250 milliliters of aqueous phase.

Keywords: Li-ion batteries, recycling, solvent extraction, supported liquid membrane, hydrometallurgy, ionic liquids, deep eutectic solvents