

УДК 561.42

ЭКСТРАКЦИЯ Li(I), Al(III) И Fe(III) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ГИДРОФОБНЫМ ЭВТЕКТИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ ТБФС/МЕНТОЛ

© 2024 г. И. В. Зиновьева^a, А. М. Саломатин^{a, b}, Ю. А. Заходяева^{a, *}, А. А. Вошкин^a^a Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия^b Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

* e-mail: yz@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 03.04.2024 г.

После доработки 20.04.2024 г.

Принята к публикации 23.04.2024 г.

Предложен новый гидрофобный эвтектический растворитель на основе триизобутилфосфин сульфида (ТБФС) и ментола, изучены его основные физико-химические свойства, и проведена оценка его экстракционной способности по отношению к ионам Fe(III), Al(III) и Li(I). Для системы ТБФС/ментол построена диаграмма состояния “твердое тело — жидкость”, и установлено взаимодействие между компонентами в эвтектическом растворителе с использованием ИК- и ЯМР-спектроскопии. Установлены температурные зависимости динамической вязкости, плотности и показателя преломления предложенного растворителя. Изучена экстракция ионов Fe(III), Al(III) и Li(I) из солянокислых растворов ТБФС/ментол в зависимости от концентрации HCl и NaCl, объемного соотношения фаз, исходной концентрации металла. Получены температурные зависимости степени извлечения ионов металлов, и проведена оценка термодинамических параметров экстракции. Определены показатели реэкстракции ионов Fe(III) из органической фазы дистиллированной водой, установлена его степень извлечения при многократном использовании эвтектического растворителя. Показана перспективность использования предложенного гидрофобного эвтектического растворителя для выделения металлов из водных растворов.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, эвтектический растворитель, металлы, катод, литий-железо-фосфатные аккумуляторы

DOI: 10.31857/S0040357124020081, **EDN:** CTXLAJ

ВВЕДЕНИЕ

Литий-железо-фосфатные аккумуляторы (LiFePO₄, LFP) были синтезированы в 1996 г. и нашли свое применение в системах хранения электроэнергии, электронном оборудовании и электромобилях благодаря таким характеристикам, как низкая стоимость сырья, длительный срок службы, термическая и химическая стабильность, нетоксичность, пониженная пожароопасность и превосходные электрохимические характеристики [1–4]. Для аккумуляторов типа LFP основными элементами являются Li и Fe, содержащиеся в катодном порошке, и Al и Cu, выступающие в роли подложки для катодного и анодного материалов, соответственно. Переработка использованных LFP аккумуляторов поможет восполнить нехватку ценных элементов, сократить эксплуатацию природных ресурсов, снизить негативное влияние на окружающую среду и обеспечить устойчивое развитие человеческого общества.

На сегодняшний день исследований по переработке отработанных LFP аккумуляторов существует ограниченное количество [5–7], а разработанные технологии все еще находятся на начальной стадии. Подавляющее большинство промышленных процессов переработки отработанных литий-ионных аккумуляторов предусматривает применение гидрометаллургических методов, таких как: выщелачивание, осаждение, жидкостная экстракция и др. Жидкостная экстракция является наиболее предпочтительным методом выделения металлов из водных сред [8]. За последние годы предложен ряд экстракционных систем, которые могут заменить классические для жидкостной экстракции органические растворители (керосин, гексан, толуол и т. п.) [9–13]. Поиск новых и эффективных растворителей и экстрагентов, которые удовлетворяли бы с научной и практической точек зрения, привел к разработке гидрофобных глубоких эвтектических растворителей (HDES), обеспечивающие

новые степени свободы в управлении селективностью экстракционного разделения благодаря своим, зачастую уникальным, физико-химическим свойствам [14–17].

В 2016 г. появилось первое упоминание об использовании HDES для экстракции металлов из водных растворов [18]. HDES на основе хлорида четвертичного аммония основания и жирных кислот, а именно декановой и олеиновой, обеспечивают очень быстрое и эффективное извлечение In(III) даже при высоких концентрациях кислоты в водной фазе [19]. Позднее [20] были проведены исследования возможности экстракции различных ионов металлов (Fe, Mn, Ni, Co, K и др.) из водных сред, где было показано, что все ионы переходных металлов извлекаются с высокими коэффициентами распределения даже при соотношении фаз HDES/вода равному 0.1. В работе [21] показана возможность высокоселективного извлечения Li(I) по сравнению с Na(I) и K(I) из рассола с использованием DES на основе теноилтрифторацетона и триоктилфосфин оксида.

В настоящей работе разработан новый гидрофобный эвтектический растворитель на основе триизобутилфосфин сульфида (ТБФС) и ментола и использован в качестве экстрагента для Fe(III), Al(III) и Li(I). ТБФС представляет из себя нейтральный фосфор- и серосодержащий экстрагент, который извлекает с высокими показателями ряд металлов – Hg(II), Au(III) из солянокислых растворов [22, 23] и используется в данной работе как акцептор водородной связи. Ментол выступает в качестве донора водородной связи, по аналогии с уже существующими эвтектическими растворителями [24, 25]. Основной целью работы было изучить экстракцию ионов металлов, которые составляют основу состава катодного материала LFP аккумуляторов, при различных условиях водной фазы, близких к раствору выщелачивания, и параметров процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В табл. 1 представлены реактивы, используемые в работе. Все реактивы были использованы без дополнительной очистки.

^3P ЯМР-спектры были получены на приборе Agilent 400-MR (США) с использованием CDCl_3 в качестве растворителя. ИК-спектры гидрофобного эвтектического растворителя и его компонентов регистрировались в области 4000–600 см^{-1} на спектрометре IRTaser-100 (Shimadzu, Япония). Плотность гидрофобного эвтектического растворителя была определена на приборе DMA 1001 (Anton Paar, Австрия) с точностью измерения $\pm 0.0001 \text{ г/см}^3$. Показатель преломления измеря-

ли на рефрактометре Abbemat 3200 (Anton Paar, Австрия) с точностью измерения ± 0.0001 . Вязкость полученного эвтектического растворителя определялась с использованием реометра Physica MCR301 (Anton Paar, Австрия) с постоянной скоростью сдвига 10 с^{-1} . Термические свойства гидрофобного эвтектического растворителя были определены на дифференциальном сканирующем калориметре Instruments DSC3 (Mettler Toledo, Швейцария). Измерения проводились в течение трех циклов нагревания / охлаждения в температурном диапазоне от 183 до 323 К.

Таблица 1. Реактивы

Вещество	Производитель	CAS	Чистота
ТБФС	СУТЕС	3982–87–4	> 99%
Ментол	Русхим	2216–51–5	“х.ч.”
LiCl	Русхим	7447–41–8	“х.ч.”
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Химмед	10025–77–1	“ч.”
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Химмед	7784–13–6	“х.ч.”
HCl	Aldosa	7647–01–0	“х.ч.”
NaCl	Химмед	7647–14–5	“х.ч.”

Для получения гидрофобного эвтектического растворителя ТБФС и ментол в мольном соотношении 3: 7 взвешивали на аналитических весах HR-100AZ (AND, Япония). Полученные навески были количественно перенесены в пластиковые градуированные пробирки объемом 50 мл, после смеси перемешивали в термостатирующем шейкере Enviro-Genie SI-1202 (Scientific Industries, США) при 333 К в течение 30 мин до образования гомогенной прозрачной жидкости, после чего смесь постепенно охлаждали до комнатной температуры.

Все эксперименты по экстракции ионов металлов проводили в пластиковых градуированных пробирках объемом 15 мл при комнатной температуре и атмосферном давлении. Равные объемы водной и органической фаз перемешивали в течение 15 мин до достижения термодинамического равновесия со скоростью 45 об/мин. Затем смесь центрифугировали на скорости 2500 об/мин в течение 5 мин на центрифуге CM-6MT (SIA ELMI, Латвия) и разделяли на фазы. Реэкстракцию ионов Fe(III) из органической фазы проводили путем добавления к органической фазе дистиллированной воды при объемном соотношении фаз 1: 1.

Концентрацию ионов Li(I) в водной фазе до и после экстракции определяли с использованием метода оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-О-ЭС) на приборе ICAP PRO XP (Thermo Scientific,

США). Относительная погрешность определения не превышала 1%. Концентрацию ионов Fe(III) и Al(III) в водной фазе до и после экстракции определяли на спектрофотометре ПЭ-5400УФ (Экротим, Россия) на длине волны 420 и 555 нм с использованием сульфосалициловой кислоты и ксиленолового оранжевого в качестве индикаторов, соответственно. Относительная погрешность спектрофотометрического измерения составила менее 5%. Концентрацию ионов металлов в органической фазе определяли по материальному балансу. Представленные экспериментальные данные являются результатом серии экспериментов и обработаны методами математической статистики.

В качестве основных количественных характеристик экстракции использовали коэффициент распределения (D) и степень извлечения (E, %), рассчитанные по следующим формулам:

$$D = \frac{[Me]_{орг}}{[Me]_{водн}}, \quad (1)$$

$$E = \frac{n_{исх} - n_{водн}}{n_{исх}} \times 100\%, \quad (2)$$

где

$[Me]_{орг}$ — равновесная концентрация ионов металла в органической фазе после экстракции,

$[Me]_{водн}$ — равновесная концентрация ионов металла в водной фазе после экстракции, $n_{исх}$ и $n_{водн}$ — количество металла в исходном растворе и водной фазе после экстракции соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация эвтектического растворителя ТБФС/ментол. Диаграмма состояния “твердое тело — жидкость” (“тв — ж”) была изучена экспериментально с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии. Определение эвтектического состава является основополагающей характеристикой при изучении эвтектических растворителей. В табл. 2 приведены значения температур плавления и энтальпии чистых ТБФС и ментола. Экспериментальные значения хорошо согласуются с литературными данными [26, 27].

Таблица 2. Температуры плавления чистых ТБФС и ментола

Вещество	$T_{пл}, K$	$\Delta H_{пл}, kJ/mol$
ТБФС	335.45	12.04
ментол	315.51	12.73

На рис. 1 представлена диаграмма состояния “тв — ж”, построенная по полученным экспериментальным данным температур плавления смесей. Эвтектический растворитель может называться “глубоким” только в том случае, если температура плавления эвтектического состава смеси двух компонентов ниже, чем при расчете идеального термодинамического поведения [28]. Поэтому нами было проведено сравнение расчетных данных идеального поведения смеси ТБФС/ментол, установленных по уравнению (3), где u_i приравнивали к 1, с полученной экспериментальной диаграммой:

$$\ln(x_i \cdot y_i) = \frac{\Delta H_{пл,i}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{пл,i}} - \frac{1}{T} \right), \quad (3)$$

где x_i и y_i — мольная доля и коэффициент активности i -го компонента в смеси; $\Delta H_{пл,i}$ и $T_{пл,i}$ — энтальпия и температура плавления i -го компонента, T — температура фазового перехода смеси, $R = 8.314$ — универсальная газовая постоянная.

Исходя из полученных результатов видно, что смесь ТБФС и ментола не является “глубоким” эвтектическим растворителем, так как на диаграмме состояния для изученной смеси наблюдается положительное отклонение от идеальности. В дальнейшем мы будем использовать формулировку “гидрофобный эвтектический растворитель” (hydrophobic eutectic solvent, HES) [29–31]. Установлен эвтектический состав системы, который соответствует мольному соотношению ТБФС/ментол 3: 7.

Проведен сравнительный анализ ИК-спектров индивидуальных компонентов и HES ТБФС/ментол эвтектического состава. В ИК-спектре

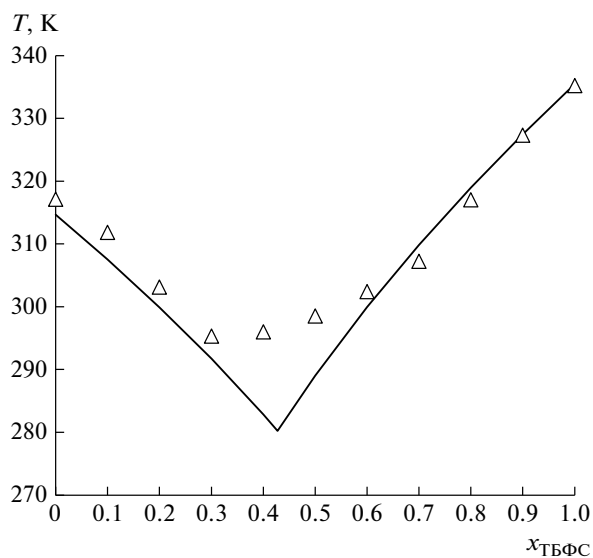


Рис. 1. Диаграмма состояния “твердое тело — жидкость” системы ТБФС/ментол: маркеры — эксперимент, линия — расчет (идеальное поведение).

ТБФС присутствуют характерные полосы поглощения, соответствующие колебаниям группы $P=S$ ($705\text{--}728\text{ см}^{-1}$) [22, 32]. При этом на спектре НЕС наблюдается значительное уменьшение интенсивности полосы поглощения $P=S$ (727 см^{-1}), что свидетельствует об участии этой группы в образовании НЕС (рис. 2). Полученные результаты ИК-спектроскопии также подтверждают образование НЕС ввиду наличия сдвига ОН-группы ментола (3383 см^{-1}), вызванное смещением электронной плотности в сторону предполагаемой связи между водородом гидроксильной группы ментола и серой в молекуле ТБФС, относительно исходного ментола (3242 см^{-1}) (рис. 2).

Изучены ^{31}P ЯМР-спектры смеси ТБФС/ментол эвтектического состава и индивидуального ТБФС (рис. 3). Предполагаемый механизм образования НЕС подтверждается характерным сдвигом сигнала атома фосфора в двойной связи $P=S$ в ТБФС с 45.90 до 46.17 ppm . Сдвиг этого сигнала в сильном поле при образовании НЕС подтверждает смещение электронной плотности в сторону двойной связи $P=S$, поскольку она выступает в качестве акцептора водородной связи.

Изучены зависимости динамической вязкости, плотности и показателя преломления НЕС эвтектического состава от температуры (рис. 4). Эти свойства играют важную роль в процессах

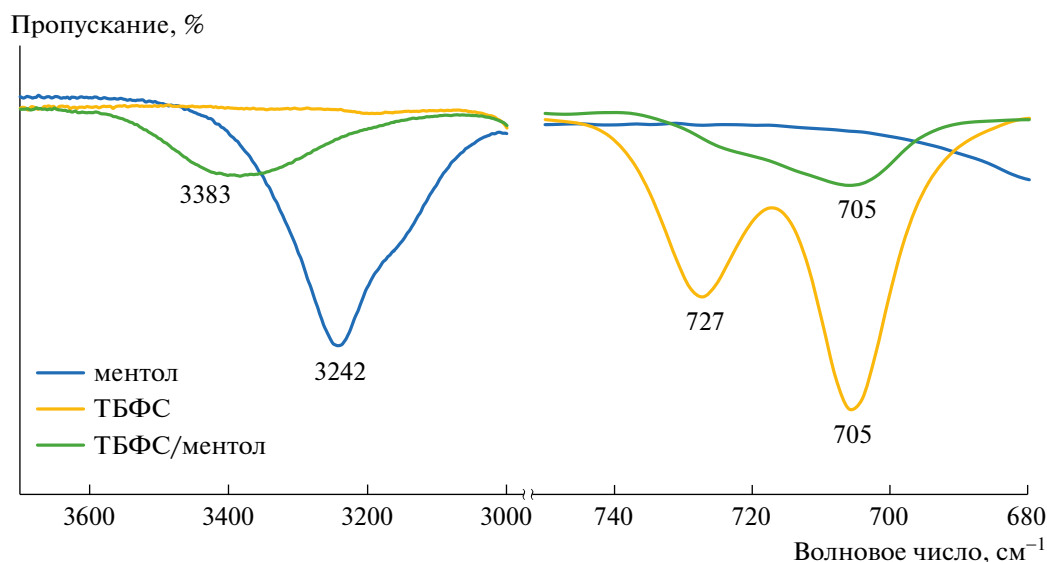


Рис. 2. ИК-спектры ментола, ТБФС и НЕС ТБФС/ментол эвтектического состава.

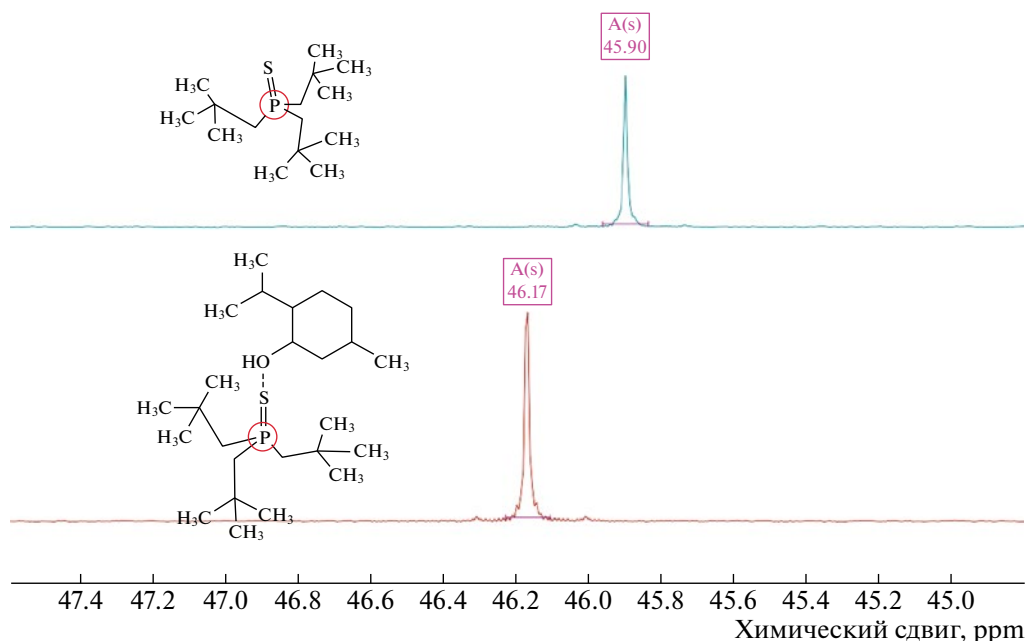


Рис. 3. ^{31}P ЯМР-спектры ТБФС и НЕС ТБФС/ментол эвтектического состава.

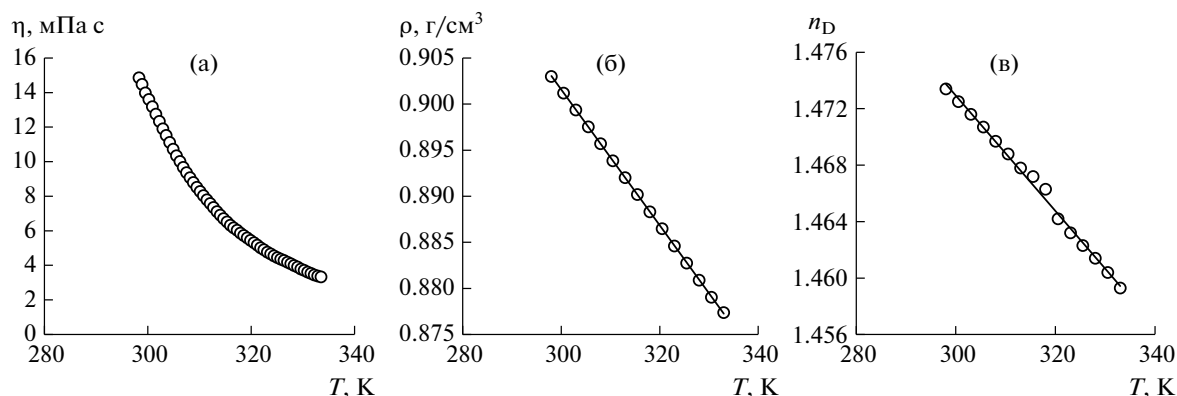


Рис. 4. Температурные зависимости динамической вязкости — а, плотности — б и показателя преломления — в HES ТБФС/ментол эвтектического состава.

массопереноса, оказывая влияние на эмульгирование и легкость разделения фаз в процессе экстракции. Вязкость полученного HES, как и ожидалось, уменьшалась с повышением температуры. Исследуемый HES обладает достаточно низкой вязкостью и составляет 14.86 мПа·с при 298.15 К. Плотность и показатель преломления исследуемого HES, уменьшались с повышением температуры, что согласуется с литературными данными [33]. По экспериментальным данным плотности полученного HES рассчитана молярная концентрация ТБФС в HES, которая составила 1.5 моль/л.

Экстракция Fe(III), Cu(II), Al(III) и Li(I) эвтектическим растворителем ТБФС/ментол. Проведено экспериментальное исследование экстракции Fe(III), Al(III) и Li(I) из индивидуальных солянокислых растворов гидрофобным эвтектическим растворителем ТБФС/ментол (3:7).

При гидрометаллургической переработке активных материалов отработанных LFP аккумуляторов зачастую используют минеральные кислоты в качестве выщелачивающих агентов, в том числе соляную кислоту. В солянокислых растворах выщелачивания концентрация HCl может варьироваться в зависимости от условий процесса. Более того, концентрация хлорид-анионов является ключевым фактором в образовании преобладающих форм анионных хлорокомплексов металлов. Изучено влияние исходной концентрации соляной кислоты в диапазоне от 0 до 6 моль/л на степень извлечения исследуемых ионов металлов (рис. 5). Видно, что степень извлечения Fe(III) увеличивается с ростом концентрации соляной кислоты, что связано с образованием анионных комплексов FeCl_4^- . Экстракция Li(I) увеличивается с ростом концентрации кислоты в растворе и достигает максимального значения 28.6% при 4 М HCl. Предположительно, экстракция лития предложенным HES связана с проявлением электронодонорных свойств ТБФС, по аналогии

с экстракцией триоктилфосфин оксидом [34, 35]. Экстракция Al(III) практически не изменяется во всем диапазоне концентрации HCl и составляет 0.6%.

Для установления влияния содержания хлорид-ионов на эффективность экстракции Fe(III), Al(III) и Li(I) был проведен эксперимент с добавлением NaCl в водную фазу. Получена зависимость коэффициента распределения ионов металлов от концентрации хлорида натрия в диапазоне от 0 до 2.25 моль/л (рис. 6). Введение NaCl в систему оказало существенное влияние на экстракцию Fe(III), что также подтверждает возможное распределение ионов металла в органическую фазу в форме анионных хлоридных комплексов. Распределение ионов лития(I) увеличивается при возрастании концентрации NaCl в водной фазе с 0.38 до 1.64 при соотношении фаз 1: 1 за счет эффекта высаливания. Al(III) при варьировании данных условий не извлекается предложенным HES.

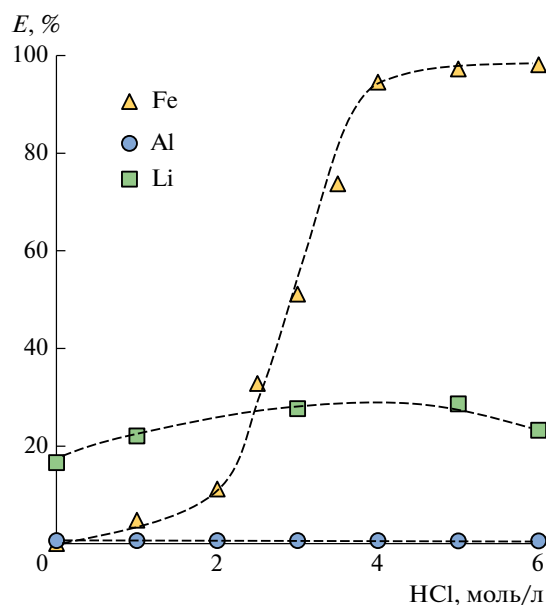


Рис. 5. Зависимость степени извлечения ионов металлов от концентрации соляной кислоты.

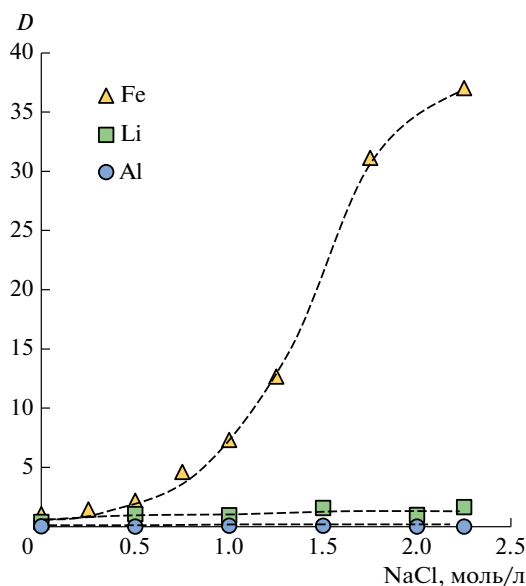


Рис. 6. Зависимость коэффициента распределения ионов металлов от концентрации NaCl из 3 М раствора HCl.

Для подтверждения образования анионных комплексов железа были получены и проанализированы электронные спектры поглощения фазы HES до и после экстракции (рис. 7). На электронном спектре HES после экстракции наблюдается два максимума поглощения, относящиеся к анионному комплексу FeCl_4^- [36], что подтверждает его участие в механизме извлечения Fe(III).

Для оценки влияния исходной концентрации металла в водной фазе была изучена зависимость эффективности экстракции металлов от данного параметра (рис. 8). Концентрация ионов металлов в растворах выщелачивания может достигать высоких значений, поэтому был выбран диапазон концентраций от 0.01 до 1.5 моль/л. Al(III) практически не извлекается во всем исследуемом диапазоне концентраций предложенным HES. Эффективность экстракции Li(I) и Fe(III) уменьшается с увеличением концентрации металла в водной фазе и, как следствие, уменьшением доли экстрагируемых комплексов металлов.

Установлена зависимость степени извлечения отдельных ионов металлов от объемного соотношения водной и органической фаз (рис. 9). Варьирование соотношения $V_{\text{орг}}/V_{\text{вод}}$ было проведено в диапазоне от 0.1 до 3. В случае Fe(III) увеличение объема эвтектического растворителя приводит к возрастанию степени извлечения, что связано с повышением количества экстрагента относительно иона металла. Напротив, экстракция ионов лития ухудшается, и при $V_{\text{HES}}/V_{\text{вод}} = 3$ коэффициент разделения Fe/Li равен 45.6.

В ходе экспериментального исследования были получены зависимости степени извлечения

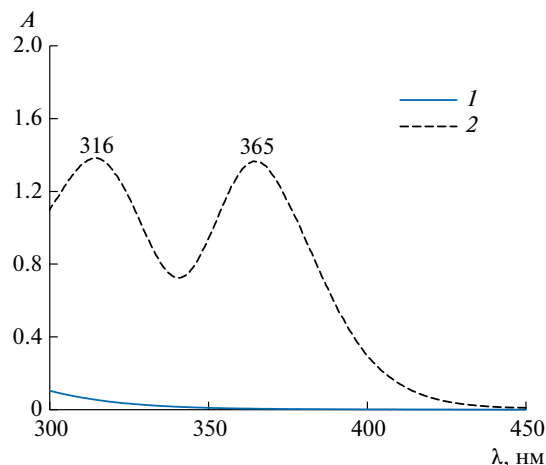


Рис. 7. Электронные спектры поглощения органической фазы до – 1 и после – 2 экстракции ионов Fe(III) из 3 М раствора HCl.

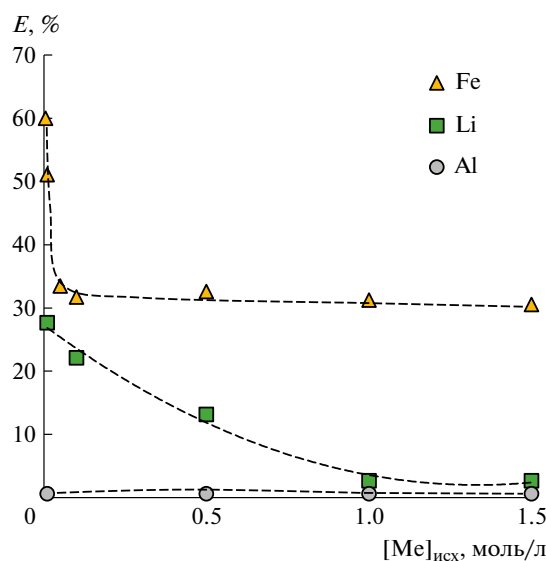


Рис. 8. Зависимость степени извлечения ионов металлов от их исходной концентрации металла.

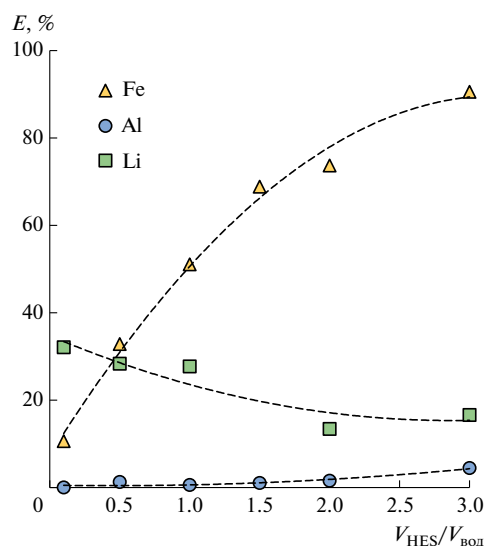


Рис. 9. Зависимость степени извлечения ионов металлов от соотношения фаз.

Fe(III), Al(III) и Li(I) от температуры (рис. 10). Все кривые имеют общую тенденцию к увеличению степени извлечения при повышении температуры процесса, что соответствует эндотермическому протеканию процесса экстракции металлов в предложенной системе. Из результатов видно, при повышении температуры увеличивается эффективность извлечения Fe(III) с 44.4 до 58.6% и Al(III) с 0.6 до 8.2%. Извлечения Li(I) практически не менялось и достигало ~ 30%.

Разработка химико-технологических процессов, изучение и их практическая реализация невозможны без предварительного термодинамического анализа. Поэтому нами были рассчитаны термодинамические параметры экстракции Fe(III), Al(III) и Li(I) в исследуемой системе. Изменение энтальпии экстракции (ΔH) рассчитано по наклону зависимости $\lg D$ от $1000/T$ (рис. 11) согласно уравнению Вант – Гоффа:

$$\lg D_{\text{Me}} = -\frac{\Delta H}{2.303RT} + C, \quad (4)$$

где C — постоянная для системы.

Изменение энтальпии при массопереносе в процессе экстракции ионов металлов растворителем обусловлено рядом факторов, в том числе перегруппировкой органической фазы для достижения стабильной конфигурации [37]. В процессе экстракции металлов гидрофобным эвтектическим растворителем при образовании экстрагируемого соединения комплексу металла требуется пространство в органической фазе для растворения и стабилизации. Это значит, что прежнее молекулярное расположение органической фазы изменяется. Исходя из температурной зависимости (рис. 10) видно, что с увеличением температуры ионы металлов лучше распределяются в органическую фазу, что можно связать с ослаблением межмолекулярных связей между компонентами в HES под действием повышенной температуры.

Расчет значений свободной энергии Гиббса и энтропии проводили по уравнению (5):

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{экстр}} = \Delta H - T\Delta S. \quad (5)$$

Значения рассчитанных термодинамических параметров приведены в табл. 3. Положительные значения ΔS для экстракции ионов металлов свидетельствуют о самопроизвольном характере процесса [38].

Таблица 3. Термодинамические параметры экстракции Fe(III), Al(III) и Li(I) в системе с ТБФС/ментол.

	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К
Fe(III)	7,56	-0,24	24,97
Al(III)	22,31	7,63	46,91
Li(I)	2,23	2,19	0,11

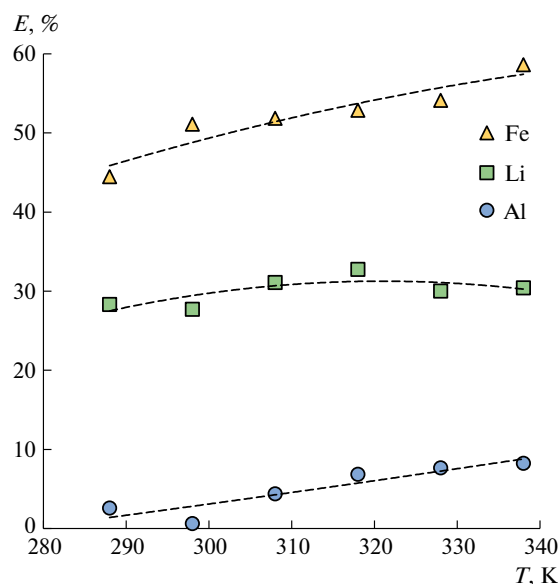


Рис. 10. Зависимость степени извлечения ионов металлов из 3М раствора HCl от температуры.

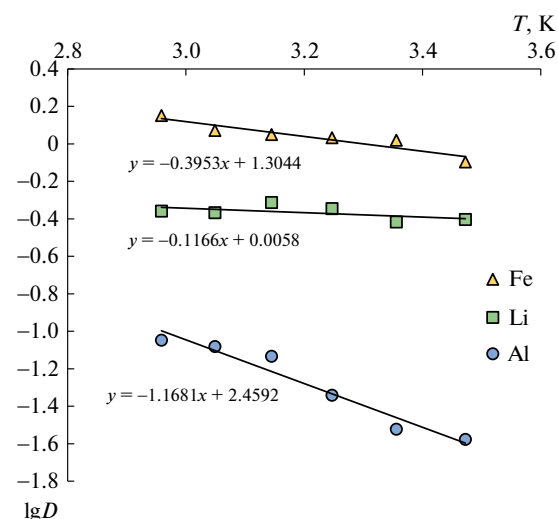


Рис. 11. Логарифмическая зависимость коэффициента распределения ионов металлов от температуры.

Проведено исследование регенерации и возможности повторного использования HES в экстракции исследуемых ионов металлов на примере Fe(III) (рис. 12). Установлено, что за одну стадию реэкстракции дистиллированной водой достигается количественное извлечение металла в водную фазу, что является безусловным преимуществом предложенного HES как возобновляемого экстрагента. Стоит отметить, что нет необходимости введения дополнительных комплексобразователей, чье присутствие в системе потребует дополнительного этапа очистки, чтобы восстановить металлы. Эффективность экстракции железа(III) с использованием HES спустя 4 стадии экстракции снижается с 56 до 38%. В связи с гидрофобностью HES вероятность его потери в водной фазе ожидается незначительной.

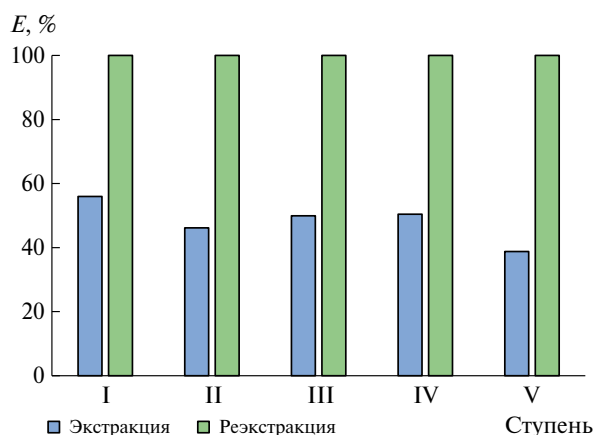


Рис. 12. Результаты последовательной экстракции Fe(III) из 3М солянокислого раствора ТБФС/ментол после его регенерации (объемное соотношение фаз 1:1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для исследования экстракции Fe(III), Al(III) и Li(I) из солянокислых растворов был предложен новый гидрофобный эвтектический растворитель на основе триизобутилфосфин сульфида и ментола. Получена диаграмма состояния “твердое тело – жидкость”, установлен эвтектический состав смеси ТБФС/ментол, равный 3: 7, с температурой плавления 295.3 К. Эвтектический состав обладает достаточно низкой вязкостью и при 298.15 К имеет значение 14.86 мПа·с, что положительно сказывается на скорости массообменного процесса. Присутствие высаливающего агента оказывает значительное влияние на коэффициенты распределения Fe(III). Используя экстракционную систему на основе предложенного эвтектического растворителя возможно селективное выделение Fe(III) из его смеси с Al(III) и Li(I). Количественное извлечение Fe(III) из органической фазы в процессе реэкстракции возможно в мягких условиях водой. Предложенная экстракционная система может быть регенерирована и использована для повторной экстракции с незначительной потерей ее эффективности. Полученные результаты могут быть использованы при разработке экстракционного этапа выделения ионов металлов из растворов выщелачивания при гидрометаллургической переработке LFP-аккумуляторов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23–79–10275, <https://rscf.ru/project/23–79–10275/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saju D., Ebenezer J., Chandran N., Chandrasekaran N. Recycling of lithium iron phosphate cathode materials from spent lithium-ion batteries: a mini-review // Ind. Eng. Chem. Res. 2023. V. 62. P. 11768–11783.

2. Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goodenough J.B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. P. 1188–1194.
3. Miao Y., Hynan P., von Jouanne A., Yokochi A. Current Li-Ion battery technologies in electric vehicles and opportunities for advancements // Energies (Basel). 2019. V. 12. P. 1074.
4. Harper G., Sommerville R., Kendrick E., Driscoll L., Slater P., Stolkin R. et al. Recycling Lithium-Ion batteries from electric vehicles // Nature. 2019. V. 575. P. 75–86.
5. Ordóñez J., Gago E.J., Girard A. Processes and Technologies for the recycling and recovery of spent Lithium-Ion batteries // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. V. 60. P. 195–205.
6. Forte F., Pietrantonio M., Pucciarmati S., Puzone M., Fontana D. Lithium Iron Phosphate batteries recycling: an assessment of current status // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2021. V. 51. P. 2232–2259.
7. Wang W., Wu Y. An overview of recycling and treatment of spent LiFePO₄ batteries in China // Resour. Conserv. Recycl. 2017. V. 127. P. 233–243.
8. Narbutt, J. Fundamentals of Solvent Extraction of Metal Ions. In Liquid-Phase Extraction; Elsevier, 2020; P. 121–155.
9. Liu, C.; Cao, Y.; Sun, W.; Zhang, T.; Wu, H.; Liu, Q.; Rao, Z.; Gu, Y. Highly Efficient Lithium-Ion Battery Cathode Material Recycling Using Deep Eutectic Solvent Based Nanofluids. RSC Sustainability 2023, 1, 270–281, doi:10.1039/D2SU00047D.
10. Zheng Q., Zeng L., Cao Z., Wu S., Li Q., Wang M. et al. A green and efficient process for the stepwise extraction of Cu, Ni, Co, Mn, and Li from Hazardous waste with a novel solvent extraction system of D2EHPA–NMPA // Green Chemistry. 2023. V. 25. P. 10020–10032.
11. Wang K., Adidharma H., Radosz M., Wan P., Xu X., Russell C.K. et al. Recovery of rare earth elements with Ionic liquids // Green Chemistry. 2017. V. 19. P. 4469–4493.
12. Qiao W., Zhang R., Wen Y., Wang X., Wang Z., Tang G. et al. Green solvents in battery recycling: status and challenges // J. Mater. Chem. A Mater. 2024.
13. Zakhodyaeva Yu.A., Zinov'eva I.V. Extraction of Pt(IV) and Pd(II) from hydrochloric acid solutions using polypropylene glycol 425 // Theoret. Found. Chem. Eng. 2021. V. 55. P. 282–289.
14. Gilmore M., McCourt E.N., Connolly F., Nockemann P., Swadźba-Kwaśny M., Holbrey J.D. Hydrophobic deep eutectic solvents incorporating trioctylphosphine oxide: advanced liquid extractants // ACS Sustain Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 17323–17332.
15. Wazeer I., Hizaddin H.F., Hashim M.A., Hadj-Kali M.K. An overview about the extraction of heavy metals and other critical pollutants from contaminated water via hydrophobic deep eutectic solvents // J. Environ. Chem. Eng. 2022. V. 10. P. 108574.
16. Kozhevnikova A.V., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Baranovskaya V.B., Voshkin A.A. application of hydrophobic deep eutectic solvents in extraction of metals from real solutions obtained by leaching cathodes from end-of-life Li-Ion batteries // Processes. 2022. V. 10. P. 2671.

17. *Drogobuzhskaya S., Frolova M., Shishov A., Tsvetov N.* Comparison of extraction abilities of deep eutectic solvents and aqueous acid solutions for extraction of rare earths and transition metals // *J. Rare Earths*. 2023.
18. *van Osch D.J.G.P., Zubeir L.F., van den Bruinhorst A., Rocha M.A.A., Kroon M.C.* Hydrophobic deep eutectic solvents as water-immiscible extractants // *Green Chemistry*. 2015. V. 7. P. 4518–4521.
19. *Tereshatov E.E., Boltoeva M. Yu., Folden C.M.* First evidence of metal transfer into hydrophobic deep eutectic and low-transition-temperature mixtures: indium extraction from hydrochloric and oxalic acids // *Green Chemistry*. 2016. V. 18. P. 4616–4622.
20. *van Osch D.J.G.P., Parmentier D., Dietz C.H.J.T., van den Bruinhorst A., Tuinier R., Kroon M.C.* Removal of alkali and transition metal ions from water with hydrophobic deep eutectic solvents // *Chemical Communications*. 2016. V. 52. P. 11987–11990.
21. *Hanada T., Goto M.* Synergistic deep eutectic solvents for lithium extraction // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2021. V. 9. P. 2152–2160.
22. *Francis T., Prasada Rao T., Reddy M.L.P.* Cyanex 471X as extractant for the recovery of Hg(II) from industrial wastes // *Hydrometallurgy*. 2000. V. 57. P. 263–268.
23. *Martínez S., Navarro P., Sastre A.M., Alguacil F.J.* The solvent extraction system Au(III) – HCl–Cyanex 471X // *Hydrometallurgy*. 1996. V. 43. P. 1–12.
24. *Kozhevnikova A.V., Milevskii N.A., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A.* A flow-chart for processing of a lithium-manganese battery using hdes aliquat 336/menthol // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. V. 56. P. 650–654.
25. *Kozhevnikova A.V., Uvarova E.S., Lobovich D.V., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A.* Extraction of Ti(IV) ions from chloride solutions with the aliquat 336–menthol hydrophobic deep eutectic solvent // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2023. V. 57. P. 1261–1267.
26. *White A.H., Bishop W.S.* Dielectric evidence of molecular rotation in the crystals of certain non-aromatic compounds // *J. Am. Chem. Soc.* 1940. V. 62. P. 8–16.
27. *Olushola S.A., Folahan A.A., Alafara A.B., Bhekumusa J.X., Olalekan S.F.* Application of cyanex extractant in cobalt/nickel separation process by solvent extraction // *Int. J. Phys. Sci.* 2013. V. 8. P. 89–97.
28. *Abranches D.O., Coutinho J.A.P.* everything you wanted to know about deep eutectic solvents but were afraid to be told // *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2023. V. 14. P. 141–163.
29. *Schaeffer N., Martins M.A.R., Neves C.M.S.S., Pinho S.P., Coutinho J.A.P.* Sustainable Hydrophobic Terpene-Based Eutectic Solvents for the Extraction and Separation of Metals. *Chemical Communications* 2018, 54, 8104–8107, doi:10.1039/C8CC04152K.
30. *Lemaoui T., Darwish A.S., Attoui, A., Abu Hatab F., Hammoudi N.E.H., Benguerba Y., Vega L.F., Alhashf I.M.* Predicting the Density and Viscosity of Hydrophobic Eutectic Solvents: Towards the Development of Sustainable Solvents. *Green Chemistry* 2020, 22, 8511–8530, doi:10.1039/D0GC03077E.
31. *Zinov'eva I. V., Kozhevnikova A. V., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* New Hydrophobic Eutectic Solvent Based on Bis(2,4,4-Trimethylpentyl)Phosphinic Acid and Menthol: Properties and Application. In *Proceedings of the ECP 2023*; MDPI: Basel Switzerland, May 17 2023; p. 68.
32. *Bishimbayeva G.K., Gusarova N.K., Nalibayeva A.M., Verkhoturova S.I., Bold A., Chernysheva N.A. et al.* Synthesis and properties of sulfur-containing organophosphorus extractants based on red phosphorus, alkyl bromides, and elemental sulfur // *Materials*. 2023. V. 16. P. 3394.
33. *Milevskii N.A., Zinov'eva I.V., Kozhevnikova A.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* Sm/Co magnetic materials: a recycling strategy using modifiable hydrophobic deep eutectic solvents based on trioctylphosphine oxide // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. P. 14032.
34. *Sahu S., Mohanty A., Devi N.* Application of various extractants for liquid-liquid extraction of lithium // *Mater. Today Proc.* 2023. V. 76. P. 190–193.
35. *Bezdomnikov A.A., Kostikova G.V., Baulin D.V., Tsivadze A. Yu.* Liquid extraction of lithium using a mixture of alkyl salicylate and tri-n-octylphosphine oxide // *Sep. Purif. Technol.* 2023. V. 320. P. 124137.
36. *Milevskii N.A., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A.* Separation of Li(I), Co(II), Ni(II), Mn(II), and Fe(III) from hydrochloric acid solution using a menthol-based hydrophobic deep eutectic solvent // *Hydrometallurgy*. 2022. V. 207. P. 105777.
37. *Rout A., Binnemans K.* Liquid–Liquid extraction of europium(III) and other trivalent rare-earth ions using a non-fluorinated functionalized ionic liquid // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 1862–1872.
38. *Cueva Sola A.B., Parhi P.K., Lee J.-Y., Kang H.N., Jyothi R.K.* Environmentally friendly approach to recover vanadium and tungsten from spent SCR catalyst leach liquors using aliquat 336 // *RSC Adv.* 2020. V. 10. P. 19736–19746.