

NGHIÊN CỨU THU HỒI CÁC KIM LOẠI CÓ GIÁ TRỊ TRONG PIN LITHIUM-ION THẢI

Đến tòa soạn 26-10-2023

Bùi Thị Lệ Thủy^{1*}, Lý Thành Nam², Phạm Tiến Dũng², Vũ Văn Toàn²,
Ngô Thanh Hải², Nguyễn Khắc Long¹, Vũ Kim Thư¹

¹ Nhóm nghiên cứu mạnh “Nghiên cứu các quá trình Hóa học xanh” (HUMG-GCP),
trường Đại học Mỏ Địa chất, Đức Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội

² Trường Đại học Mỏ Địa chất, Đức Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội.

* Email: buithilethuy@humg.edu.vn

SUMMARY

INVESTIGATION ON RECOVERY OF VALUABLE METALS IN LITHIUM-ION BATTERIES

In this study, a mixture of trioctylmethyl ammonium oleate and tridecylmethyl ammonium oleate ionic liquids was synthesized and structurally characterized by FT-IR, and MNR spectroscopy. The synthesized ionic liquid were used as a solvent for the extraction process to recover precious metal ions (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Li^+) in spent batteries. The principle of the process is based on the ionic liquid's ability to adsorb metal ions changes according to environmental conditions. Research results show that the yield of metal ions Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Li^+ recovery reached 97.05%, 96.12%, 99.43%, 98.04%, respectively. Spent ionic liquid can be recovered up to 80%, metal ions recovery efficiency of reused ionic liquid reaches >95% compared to the first time.

Keywords: ionic liquid, precious metal recovery, lithium ion battery, extraction.

1. Giới thiệu

Hiện nay, khi nguồn năng lượng hóa thạch gây ô nhiễm môi trường ngày càng cạn kiệt, việc tìm kiếm các nguồn năng lượng tái tạo thay thế như: điện mặt trời, điện gió, thủy điện, điện thủy triều... đang được cả thế giới quan tâm. Song song với việc dịch chuyển từ sử dụng năng lượng hóa thạch sang năng lượng điện tái tạo là việc chế tạo các động cơ chạy bằng điện cũng ra đời, kéo theo công nghệ sản xuất pin cũng phát triển nhanh chóng do nhu cầu sử dụng năng lượng ngày càng tăng. Sau khi sử dụng pin nếu không được tái chế sẽ thải ra môi trường gây ô nhiễm nặng nề đồng thời thất thoát một lượng lớn kim loại quý, đặc biệt là loại pin lithium ion. Vì vậy, việc nghiên cứu tái chế lượng pin thải đang

ngày càng tăng thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trên toàn thế giới [1-6]. Vấn đề chính cần giải quyết của công nghệ tái chế pin thải chính là cần phát triển được quy trình tách chọn lọc các ion kim loại, hiệu suất tách và hiệu quả kinh tế của quá trình tách phải cao [7-9].

Hiện nay, quá trình tách kim loại trong pin được chia thành hai phương pháp chính là quá trình nhiệt và quá trình hòa tan - tách chiết bằng dung môi [10-13]. Phương pháp mang lại hiệu quả về mặt kinh tế và môi trường được áp dụng nhiều nhất hiện nay đó là quy trình tách - hòa tan [14]. Quá trình tái chế pin phổ biến gồm hai bước chính là quá trình vật lý (nghiên, tách, sàng, lọc...) và quá trình hóa học (hòa tan các kim loại trong dung dịch

pin bằng các dung dịch acid, tách chúng bằng các dung môi phù hợp). Tuy nhiên, các quá trình này thường có hiệu suất thấp [14], hoặc chỉ tập trung vào các kim loại quý như lithium, cobalt hoặc chỉ tách ra hỗn hợp các kim loại do các tính chất đồng kết tủa của chúng. Để giải quyết vấn đề trên, thiết kế được dung môi chọn lọc là yếu tố quyết định đến quá trình. Một trong những dung môi có khả năng hấp thụ chọn lọc, có khả năng hấp thụ đa dạng nhất chính là chất lỏng ion. Đã có rất nhiều những nghiên cứu về khả năng tách chiết của chúng [15-21]. Gần đây nhất, tác giả Enas A. Othman và cộng sự đã chỉ ra sự phù hợp của việc áp dụng chất lỏng ion P8888[Oleate] vào việc tách chiết các kim loại quý ra khỏi pin với hiệu suất quá trình cao [22]. Nhưng gốc cation tetraalkyl phosphonium có giá thành và độc tố tương đối cao. Để giải quyết vấn đề trên, trong nghiên cứu này chúng tôi đã tổng hợp và sử dụng hỗn hợp chất lỏng ion trioctylmethyl ammonium và tridecylmethyl ammonium ([Aliquat][Oleate]) được chế tạo từ aliquat (là hỗn hợp của trioctylmethyl ammonium chloride và tridecylmethyl ammonium chloride) và acid béo oleic. Các chất lỏng ion này có giá thành rẻ hơn, an toàn hơn với môi trường và hệ sinh thái và có các tính chất tương tự. Nhờ tính kỵ nước của cation nên khiến cho IL không tạo nhũ tương với nước mà tách pha hoàn toàn với nước giúp tăng khả năng chiết, thu hồi.

Nghiên cứu này tập trung vào việc tách bốn ion kim loại chính có mặt trong pin BP-4L là lithium, cobalt, niken và mangan, đánh giá khả năng thu hồi và tái sử dụng của chất lỏng ion.

2. Thực nghiệm

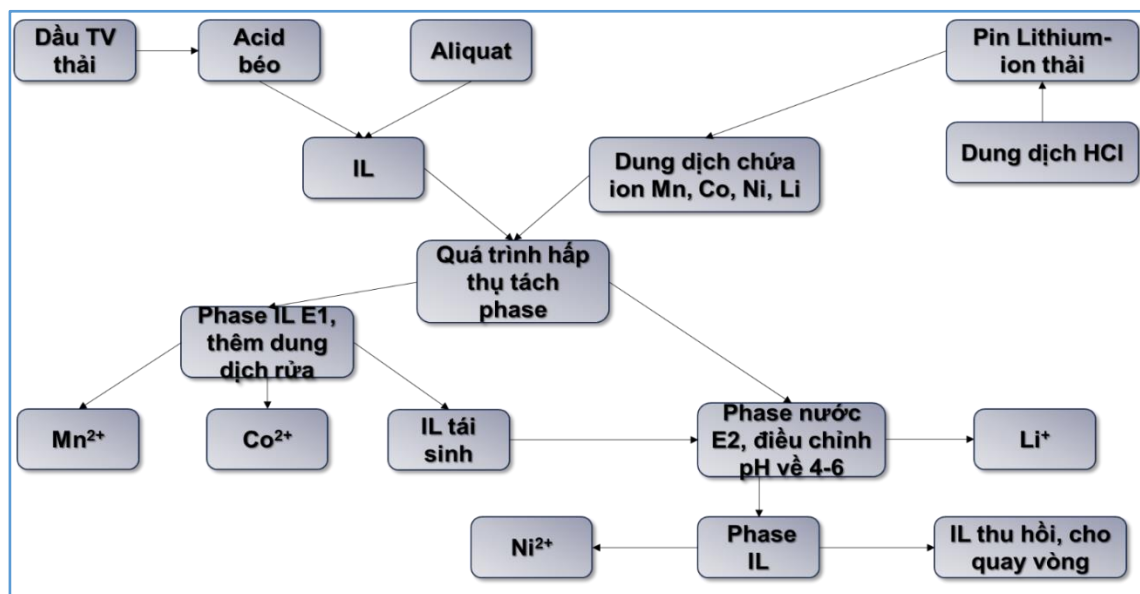
Hóa chất

Aliquat 336 được mua của công ty Sigma-Aldrich, Oleate acid 95% , HCl 36-38%, sodium hydroxide (> 99%), hydrochloric acid (37%), ammonia solution (30%), ammonium chloride 99% , ammonium carbonate 99% , sodium chloride 99%, sodium hydrogen carbonate 98% và sodium carbonate 98%, Pin BP-4L được mua của Trung Quốc.

2.1 Tổng hợp chất lỏng ion

Cho 6,5142 g acid oleic vào bình cầu có sẵn 80 mL nước hòa tan 1,7864 g KOH, khuấy hỗn hợp ở 45°C trong 3 giờ. Thêm 9,72 mL aliquat vào và khuấy tiếp tục trong 6 h ở 75 °C. Cuối cùng rửa hỗn hợp với nước ấm ở 45°C để loại bỏ KCl và lượng dư KOH, lặp lại 3 lần. Sau đó làm khô thu được một chất lỏng nhớt màu hơi vàng mật ong.

Phương pháp đặc trưng: Chất lỏng ion được đo FT-IR, NMR tại Viện hóa học, Viện Hàn lâm và khoa học Việt nam, 18- Hoàng Quốc Việt, Hà Nội. Phép đo AAS được thực hiện tại Công ty TNHH Môi Trường SETECH - Long Biên, Hà Nội.



Hình 1. Sơ đồ tách thu hồi các ion kim loại

2.2 Thu hồi kim loại từ pin

Quá trình thu hồi kim loại từ pin gồm 2 bước:

Xử lý pin và hòa tan kim loại

Pin được xử lý vật lý bằng cách bóc tách các lớp như hình 1. Sau đó tiến hành nhúng điện cực graphite vào dung dịch HCl 8M (tham khảo từ tài liệu [22]) để hòa tan các kim loại trong pin thành dạng muối chloride.

Quá trình tách chiết các ion kim loại

Trong sơ đồ quá trình tách có thể chia thành 2 giai đoạn chính như Hình 1.

Giai đoạn sơ cấp: là giai đoạn hấp thụ có chọn lọc dựa vào tính chất của [Aliquat][Oleate] để hấp thụ mangan và cobalt ra khỏi dung dịch pin, sau đó ta thu được 2 pha riêng biệt là pha IL chứa mangan và cobalt (E1) và pha nước chứa nickel và lithium (E2).

Giai đoạn thứ cấp:

- E1 được xử lý bằng dung dịch chứa hỗn hợp của 1M NH_4OH , 1,2M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ và 1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ có khả năng tạo phức với cobalt nên cobalt không kết tủa chỉ có mangan kết tủa với $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, như

vậy có thể tách riêng các ion Mn^{2+} và Co^{2+} . Sau đó IL được thu hồi bằng phương pháp tách các cation kim loại Co^{2+} bằng cách kết tủa với Na_2CO_3 .

- Xử lý dung dịch E2: dùng dung dịch NaOH để đưa pH về 4÷6, lúc này IL hoàn toàn có khả năng tạo phức với ion Ni^{2+} , vì vậy có thể tách riêng các cation kim loại. Tách pha, thêm Na_2CO_3 vào pha chất lỏng ion có chứa ion nickel để tách nickel ở dạng muối NiCO_3 . Tương tự, thêm Na_2CO_3 vào pha nước để kết tủa Li_2CO_3 . Quá trình trên được thực hiện với 2 chất lỏng ion khác nhau là Aliquat và [Aliquat][Oleate].

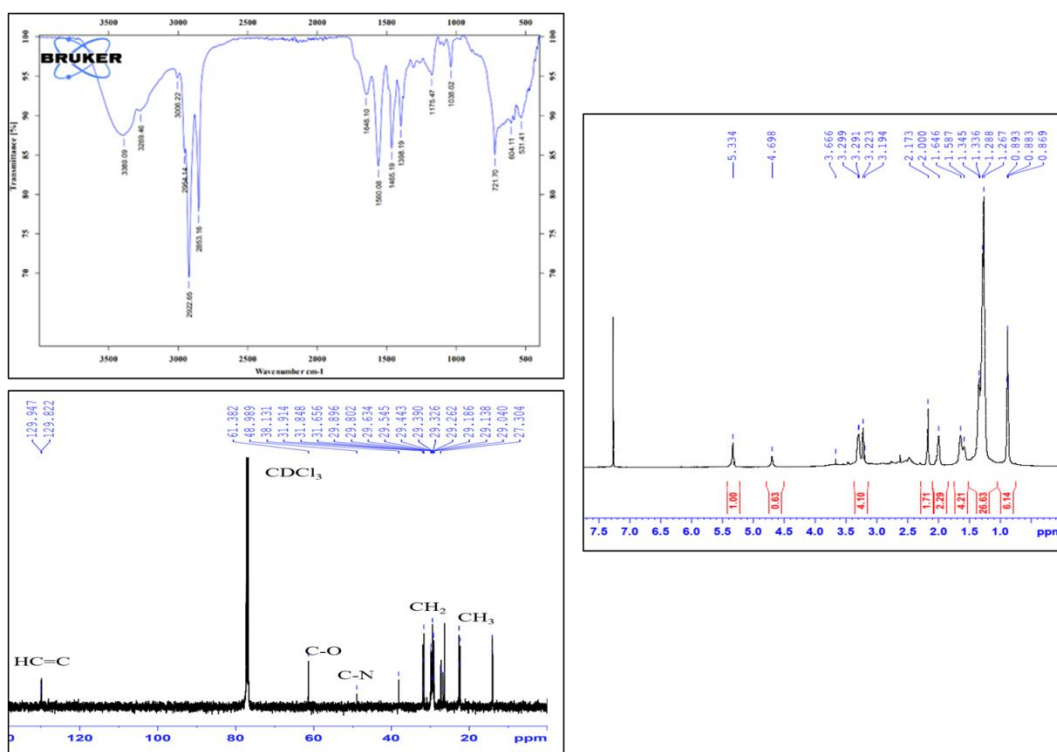
3. Kết quả và thảo luận

3.1 Kết quả tổng hợp chất lỏng ion

Chất lỏng ion [Aliquat][Oleate] sau khi tổng hợp và tinh chế là chất lỏng nhớt màu vàng, khối lượng riêng là 0,93 g/mL. Hiệu suất tổng hợp đạt 80-85%. Chất lỏng ion được xác định đặc trưng cấu trúc bằng phương pháp phổ hồng ngoại và phổ cộng hưởng từ hạt nhân.

Phổ FT-IR chất lỏng ion

Phổ FT-IR của IL [Aliquat][Oleate] được đưa ra ở Hình 2



Phổ FT-IR của chất lỏng ion [Aliquat][Oleate] có các đỉnh đặc trưng sau: Đỉnh tại 3400 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết N-H và liên kết OH của nước, 3006 cm^{-1} là của C sp² trong =C-H ở gốc acid béo oleic, dao động ở 2922 cm^{-1} đặc trưng của liên kết C-H trong CH₃, đỉnh 2853 cm^{-1} của liên kết C-H trong CH₂, dao động ở 1648 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C=O, đỉnh ở 1465 cm^{-1} là của liên kết C-H trong CH₂, dao động 1398 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-H trong CH₃, 1560 cm^{-1} là do sự có mặt của liên kết N-O, đỉnh 1175 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-N, đỉnh tại 1038 cm^{-1} thể hiện sự có mặt của liên kết =C-H (dao động biến dạng ngoài mặt phẳng), đỉnh tại 721 cm^{-1} là của nhóm CH₂. Có thể thấy chất lỏng ion đã tổng hợp thành công liên kết OH của nhóm carboxylic có tín hiệu đặc trưng nhọn, mạnh đã biến mất chỉ còn tín hiệu của nhóm OH trong H₂O (dung môi). Ngoài ra xuất hiện liên kết N-O đặc trưng chất lỏng ion. Và tín hiệu nhóm =C-H vẫn được giữ nguyên.

Phổ NMR của [Aliquat][Oleate]

Phổ ¹H NMR và ¹³C-NMR của IL được đưa ra trong Hình 2.

¹H NMR δ(ppm): [N8888][oleate]: 0.86-0.89 H của nhóm CH₃, 1.26-1.34 là H của nhóm CH₂, 2.00-2.01 của nhóm CH₂-C(=O)O-, 3.1-3.6 của nhóm N⁺-CH₂, 5.33 của nhóm CH=CH. Đặc trưng NMR của IL cho thấy IL đã tổng hợp thành công, các dữ liệu chuyển dịch nhóm chức phù hợp với mô tả của các [N8888, N1888, N10101010][oleate] đã được công bố trước đây [N8888[oleate]: d=0.86(m, 15.6H), 1.26(m, 62.5H), 1.54 (m, 9.9H), 2.00(m, 3.8H), 2.18(t, 2.1H), 3.1(m, 8.0H), 5.33 ppm(m, 2.0H) [23-24].

Từ dữ liệu MNR ¹³C có thể thấy độ chuyển dịch đặc trưng của các nhóm chức: d=22.31-27.034 là C của nhóm CH₃, 29.26-29.89 là C của nhóm CH₂, 38.131 là C của nhóm CH₂, 48.98 của nhóm CH₂-C(=O)O, 129.822-129.949 của nhóm CH=CH.

Từ các kết quả đo phổ IR, NMR có thể thấy chất lỏng ion đã tổng hợp thành công.

3.2 Kết quả tách kim loại

3.2.1 Kết quả hòa tan ion kim loại bằng dung dịch acid

Để đánh giá hiệu suất hòa tan, chúng tôi cân 1 lượng nhỏ điện cực, phá mẫu hoàn toàn rồi đo dung dịch thu được với phương pháp AAS, từ đó tính hàm lượng mỗi kim loại trong điện cực. Cân phần điện cực còn lại và hòa tan các kim loại với dung dịch HCl 8M, đo hàm lượng các ion kim loại trong dung dịch bằng phương pháp AAS. Kết hợp với kết quả xác định hàm lượng kim loại trong điện cực ở trên sẽ tính được hiệu suất hòa tan mỗi kim loại (Bảng 1).

Bảng 1. Kết quả đo AAS dung dịch ion kim loại sau khi hòa tan điện cực pin

Cation kim loại	Hàm lượng ion KL tính theo lý thuyết (mg/L)	Nồng độ ion KL trong dung dịch hòa tan (mg/L)	Hiệu suất tách (%)
Mn ²⁺	578,21	532,51	92,10
Co ²⁺	590,84	526,84	89,17
Ni ²⁺	545,32	515,92	94,61
Li ⁺	42,51	39,85	93,74

Kết quả thu được cho thấy dung dịch HCl 8 M phù hợp để hòa tan, hiệu suất hòa tan các ion kim loại khoảng 89-94%

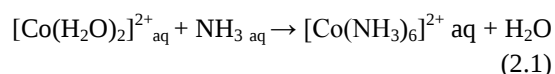
3.2.2 Kết quả chiết tách thu hồi các ion kim loại

Để so sánh chúng tôi sử dụng 2 chất lỏng ion [aliquat][oleate] và aliquat. Sau khi chiết dung dịch hòa tan pin với chất lỏng ion thu được dung dịch E1 là pha IL chứa các ion cobalt và mangan, E2 là pha nước chứa các ion nickel và lithium, chúng tôi tiến hành tách thứ cấp để thu hồi từng kim loại từ hai pha trên. Sơ đồ tách thứ cấp các ion kim loại từ hai pha trên được chỉ ra trong hình 1.

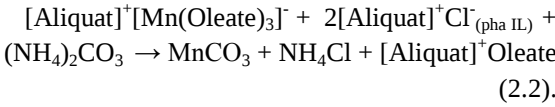
Tách ion cobalt và mangan

Các phương trình xảy ra trong giai đoạn xử lý pha E1:

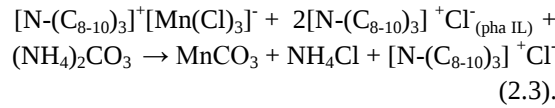
Phản ứng tạo phức của cobalt:



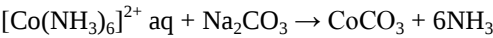
Phản ứng kết tủa ion magan từ phức Mn với [aliquat][oleate]:



Phản ứng kết tủa ion magan từ phức Mn với aliquat



Phản ứng kết tủa ion Co:



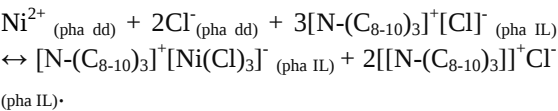
Sản phẩm là các muối kết tủa được lọc, sấy khô và cân để tính hiệu suất. Kết quả được trình bày ở bảng 2.

Quá trình tách cho thấy IL aliquat có hiệu suất tách thấp hơn IL tổng hợp [aliquat][oleate]. Như vậy chất lỏng ion mới đã có hiệu suất hấp thụ cao hơn chất lỏng ion aliquat ban đầu. Điều này có thể giải thích nhờ vào sự thay đổi anion Cl^- bằng RCOO^- đã làm tăng chiều dài và sự cộng kênh của mạch carbon nên tăng khả năng hấp thụ các kim loại nhóm chuyển tiếp.

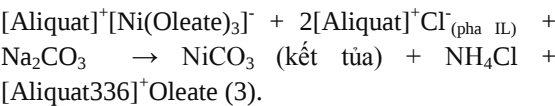
Tách ion Ni và Li

Các phương trình xảy ra trong giai đoạn xử lý pha E2:

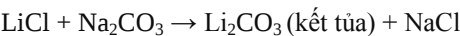
Khi pH của dung dịch tăng lên tới 4-6, ion Ni^{2+} sẽ tạo phức với chất lỏng ion



Tiến hành tách Ni^{2+} bằng cách tạo kết tủa với Na_2CO_3 1M theo phương trình



Tách ion Li^+ theo phương trình



Sản phẩm là các muối kết tủa được lọc, sấy khô và cân để tính hiệu suất. Kết quả được trình bày ở bảng 2. Tương tự với dung dịch E1 dung dịch E2 cho thấy hiệu suất của chất lỏng ion tổng hợp cao hơn Aliquat ban đầu, điều này khẳng định tính chọn

lọc của IL tổng hợp [aliquat][oleate] có khả năng chọn lọc cao hơn tại điều kiện pH bằng 1 và 7.

Bảng 2. Kết quả tách thu hồi các ion kim loại từ dung dịch E1 và E2 bằng hai chất lỏng ion

Mẫu	Hiệu suất (%)	
	Sử dụng IL [Aliquat][Oleate]	Sử dụng IL aliquat
Co^{2+}	97,99	82,00
Mn^{2+}	99,5	72,00
Li^+	98,34	98,29
Ni^{2+}	99,43	17,37

3.3 Kết quả thu hồi chất lỏng ion

Hiệu suất thu hồi chất lỏng ion đạt khoảng 80-85% Với 5mL chất lỏng ion sau thí nghiệm còn lại 3,5-4mL do IL có độ nhớt lớn, khối lượng thí nghiệm nhỏ (Bảng 3).

Sau khi thu hồi chất lỏng ion được sử dụng để chiết các ion kim loại trong dung dịch hòa tan điện cực pin. Kết quả được so sánh với hiệu suất thu hồi ion kim loại dùng lần đầu.

Bảng 3. Kết quả thu hồi và tái sử dụng chất lỏng ion

Lần	Thể tích thu được [Aliquat][Oleate]	Hiệu suất (%)	Hiệu suất chiết ion kim loại TB so với lần 1
1	4,05	80	98
2	3,8	76	96
3	3,6	72	95

4. Kết luận

Chất lỏng ion [Aliquat][Oleate] được thực nghiệm tổng hợp thành công với hiệu suất cao, đánh giá hiệu suất quá trình tổng hợp, đánh giá đặc trưng vật liệu của chất lỏng ion bằng phương pháp MNR, IR. Quy trình chiết, tách, thu hồi 4 ion kim loại trong pin sử dụng chất lỏng ion [aliquat][oleate] tổng hợp được là phù hợp để tách chọn lọc với hiệu suất cao.

Tài liệu tham khảo

- [1] J.W. Fergus, (2010). Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, **195**(4), 939–954.
- [2] K. Kang, Y.S. Meng, J. Bréger, C.P. Grey, G. Ceder, (2006). Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries. *Science*, **9**(9), 311– 977.
- [3] K.M. Shaju, P.G. Bruce, (2006). Macroporous $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$: a high-power and high-energy cathode for rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.*, **18**(17), 2330–2334.
- [4] N. Yabuuchi, T. Ohzuku, (2003). Novel lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, **119**(121), 171–174.
- [5] E. Rossen, C.D.W. Jones, J.R. Dahn, (1992). Structure and electrochemistry of $\text{Li}_x\text{M}_{ny}\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$. *Solid State Ionics*, **57**(3-4), 311–318.
- [6] S.K. Martha, H. Sclar, Z. Szmuk Framowitz, D. Kovacheva, N. Saliyski, Y. Gofer, P. Sharon, E. Golik, B. Markovsky, D. Aurbach, (2009). A comparative study of electrodes comprising nanometric and submicron particles of $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$, and $\text{LiNi}_{0.40}\text{Mn}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ layered compounds. *J. Power Sources*, **189**(1), 248–255
- [7] J. Heelan, E. Gratz, Z. Zheng, Q. Wang, M. Chen, D. Apelian, Y. Wang, (2016). Current and prospective li-ion battery recycling and recovery processes. *Jom*, **68**(10), 2632–2638.
- [8] Zeng, J. Li, N. Singh, (2014). Recycling of spent lithium-ion battery: a critical review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **44**(10), 1129–1165.
- [9] E.A. Othman, A.G.J.V.D. Ham, H. Miedema, S.R.A. Kersten, (2019). Ionic liquid-based process development for cobalt recovery from aqueous streams. *J. Chem. Eng. Process Technol.*, **10**(2), 397-406.
- [10] X. Chen, H. Ma, C. Luo, T. Zhou, (2016). Recovery of valuable metals from waste cathode materials of spent lithium-ion batteries using mild phosphoric acid. *J. Hazard. Mater.*, **326**, 77–86.
- [11] X. Zheng, W. Gao, X. Zhang, M. He, X. Lin, H. Cao, Y. Zhang, Z. Sun, (2017). Spent lithium-ion battery recycling – Reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite. *Waste Manage.*, **60**, 680–688.
- [12] X. Guo, X. Cao, G. Huang, Q. Tian, H. Sun, (2017). Recovery of lithium from the effluent obtained in the process of spent lithium-ion batteries recycling. *J. Environ. Manage.*, **198**(1), 84-89.
- [13] Y. Tian, B. Etschmann, W. Liu, S. Borg, Y. Mei, D. Testemale, B. O'Neill, N. Rae, D.M. Sherman, Y. Ngothai, B. Johannessen, C. Glover, J. Brugger, (2013). Speciation of nickel (II) chloride complexes in hydrothermal fluids: In situ XAS study. *Chemical Geology*, **334**, 345-363.
- [14] D.M. Sherman, Y. Ngothai, B. Johannessen, C. Glover, J. Brugger, (2014). Speciation of nickel (II) chloride complexes in hydrothermal fluids. *In situ XAS study, Chem. Geol.*, **334**, 345–363.
- [15] Thuy T.L. Bui, Ha T.N. Uong, Ngoc C. Pham, Duy K. Nguyen, Son Ngo, Binh T. Nguyen, (2021). Preparation and application of supported ionic liquid phases for sorption of Pt (IV) from chloride solution. *Chemical Papers*, **75**, 1567-1579.
- [16] Bui Thuy Thi Le, Uong Ha Thi Ngoc, Nguyen Duy Khac, Hoang Dung Thi Kim, Vo-Thanh Giang, (2020). Using solid carriers impregnated with ammonium ionic liquids for platinum(IV) recovery from chloride solutions. *Korean J. Chem. Eng.*, **37**, 2262–2272.
- [17] Dung Thi Kim Hoang, Ha Thi Ngoc Uong, Thuy Thi Le Bui, Duy Van Nguyen, Huong Thi Thu Tran, (2017). Synthesis and characterization of some imidazolium ionic liquids for recovery of platinum from spent catalysts. *Proceedings The 6th Asian Symposium on Advanced Materials: Chemistry, Physics and Biomedicine of functional and Novel Materials. Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, September 27-30, 2017.*
- [18] M. Joulié, R. Laucournet, E. Billy, (2014). Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, **247**, 551–555.

- [19] M.A.H. Shuva, A. Kurny, (2012). Hydrometallurgical recovery of value metals from spent lithium ion batteries. *Am. J. Mater. Eng. Technol.*, **1**, 8–12.
- [20] S. Sakultung, K. Pruksathorn, M. Hunsom, (2017). Simultaneous recovery of valuable meltals from spent mobile phone battery by an acid leaching process. *Korean J. Chem. Eng.*, **24**, 272–277.
- [21] Thuy Thi Le Bui, Ngoc Cong Pham, Ha Thi Ngoc Uong, Duy Khac Nguyen, Nghe Sy Nguyen, (2018). Using supported ionic liquid phases for recovery of platinum from spent catalysts. *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, **7(1)**, 107–112.
- [22] A. Bhattacharjee, J.A. Lopes-da-Silva, M.G. Freire, J.A. Coutinho, P.J. Carvalho, (2015). Thermophysical properties of phosphonium-based ionic liquids. *Fluid Phase Equilib.*, **400**, 103–113.
- [23] A. Othmana, Aloijsius G.J. van der Hamb, Henk Miedemaa , S.R.A. Kersten, (2020). Recovery of metals from spent lithium-ion batteries using ionic liquid [P8888][Oleate]. *Separation and Purification Technology*, **252**, 117435.
- [24]. M.T.Raes, Ludovic Jourdin, Liv io Carlucci, Adriaanvan den Bruinhorst, David P. B. T. B. Strik, and CeesJ. N. Buisma, (2018). Water-BasedSynthesisof Hydrophobic Ionic Liquids [N8888][oleate] and [P666,14][oleate] and their Bioprocess Compatibility. *Sanne*, **7(11)**, 878-884.