

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2023.120



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



# 丙二酸-抗坏血酸协同浸出废旧三元电池 有价金属的方法

李涌<sup>1</sup>, 周鸿波<sup>2</sup>, 赵建树<sup>2</sup>, 臧曦<sup>3</sup>, 马科壹<sup>1</sup>, 张佳峰<sup>4</sup>, 何頔<sup>1</sup>

(1. 广东工业大学生态环境与资源学院; 大湾区城市环境安全与绿色发展教育部重点实验室, 广州 510006; 2. 深圳市盘古环保科技有限公司, 广东深圳 518055; 3. 广东开天环境治理有限公司, 广东珠海 519000; 4. 中南大学冶金与环境学院, 长沙 410083)

**摘要:**近年来,对锂离子电池的需求急剧增长,但正极中的诸多基本组成元素,如锂、钴、镍价格昂贵且对外进口依赖严重。目前,大多数湿法冶金浸出方法都是基于“无/有机酸+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>”体系,该方法存在环境污染、安全隐患和效率问题。提出一种新的环保、安全、高效的浸出工艺,以丙二酸和抗坏血酸为浸出剂和还原剂,最佳条件为:丙二酸浓度0.4 mol/L、抗坏血酸浓度0.2 mol/L、固液比30 g/L、浸出温度50 °C、浸出时间50 min,在最佳条件下,锂、镍、钴、锰的浸出率均大于95%。动力学拟合验证结果表明,浸出过程符合“缩芯模型”,且表观活化能低于“有机酸+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>”的值;故抗坏血酸的加入能够有效促进丙二酸浸出正极材料中的有价金属,提高浸出效率;红外光谱、XRD结果表明,浸出过程中丙二酸与过渡金属的配位形式为C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>M(M为过渡金属Ni、Co、Mn)。

**关键词:**锂离子电池;湿法冶金;丙二酸;抗坏血酸

**中图分类号:**X705 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-6717(2024)06-0213-08

## Synergistic leaching of valuable metals from waste ternary batteries with malonic acid and ascorbic acid

LI Yong<sup>1</sup>, ZHOU Hongbo<sup>2</sup>, ZHAO Jianshu<sup>2</sup>, ZANG Xi<sup>3</sup>, MA Keyi<sup>1</sup>,  
ZHANG Jiafeng<sup>4</sup>, HE Di<sup>1</sup>

(1. School of Ecology, Environment and Resources; Key Laboratory for City Cluster Environmental Safety and Green Development of the Ministry of Education, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, P. R. China;  
2. Shenzhen Pangu Environmental Protection Technology Co. Ltd, Shenzhen 518055, Guangdong, P. R. China;  
3. Guangdong Kaitian Environmental Governance Co. Ltd, Zhuhai 519000, Guangdong, P. R. China; 4. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, P. R. China)

**Abstract:** In recent years, the demand for lithium-ion batteries (LIB) has grown rapidly, but many basic elements in the positive electrode, such as lithium, cobalt, and nickel, are expensive and heavily dependent on

收稿日期:2023-07-21

基金项目:中组部海外高层次人才项目(40210082)

作者简介:李涌(1997-),男,主要从事废旧锂离子电池回收研究,E-mail:2112124036@mail2.gdut.edu.cn。

何頔(通信作者),男,教授,博士生导师,E-mail:di.he@gdut.edu.cn。

Received: 2023-07-21

**Foundation items** Overseas High-Level Youth Talent Project of the Organization Department of the CPC Central Committee (No. 40210082)

**Author brief:** LI Yong (1997-), main research interest: recycling of waste lithium ion batteries, E-mail: 2112124036@mail2.gdut.edu.cn.

HE Di (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: di.he@gdut.edu.cn.

imports. At present, most hydrometallurgical leaching methods are based on the use of an “in/organic acid+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>” system, but there are environmental pollution, safety hazards, and efficiency issues. Therefore, this study proposes a new environmentally friendly, safe, and efficient leaching process using malonic acid and ascorbic acid as leaching and reducing agents. Under the optimal conditions: malonic acid concentration of 0.4 mol/L, ascorbic acid concentration of 0.2 mol/L, solid-liquid ratio of 30 g/L, leaching temperature of 50 °C, and leaching time of 50 minutes; the leaching rates of lithium, nickel, cobalt, and manganese are all more than 95%. The kinetic fitting validation results indicate that the leaching process conforms to the “shrinking core model” and the apparent activation energy is lower than the previous values of “organic acid+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>”; therefore, the addition of ascorbic acid can effectively promote the leaching of valuable metals from positive electrode materials with malonic acid, thereby improving the leaching efficiency; the infrared spectrum and XRD results indicate that the coordination form between malonic acid and transition metals during the leaching process is C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>M (M is transition metals Ni, Co, Mn).

**Keywords:** lithium-ion batteries; hydrometallurgy; malonic acid; ascorbic acid

锂离子电池(LIB)因具有高能量密度、长循环寿命和环境友好的突出优点,在电化学能量储存与转化方面有广阔的应用前景<sup>[1-2]</sup>。到2025年,全球LIB行业市场规模预计将达到99.8亿美元,到2035年,全球LIB回收行业市场规模将达到237.2亿美元。由于LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub>电池的市场份额高,金属含量高,其回收具有很高的经济回收价值<sup>[3]</sup>。此外,废锂离子电池由于重金属含量高、金属氧化物难以分解和含有有毒有机物对环境构成严重威胁。如果处理不当,废锂离子电池可能会对土壤和地下水造成严重污染。因此,锂离子电池回收技术由于其宝贵的金属资源的节约和环境保护,越来越受到研究人员、政府和企业的关注<sup>[4-6]</sup>。

目前,回收废旧锂离子电池方法的主要步骤可概括为机械-热处理、机械-化学以及溶解过程。化学过程通常是利用湿法冶金的方法,例如酸浸出、氨浸出、化学沉淀以及电化学等手段,实现废旧锂离子电池中有价金属的回收。已有报道证实Li、Ni、Co、Mn可以被酸从废旧锂离子电池中浸出,常见的酸有HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub><sup>[7]</sup>以及一些有机酸,如柠檬酸、草酸<sup>[8]</sup>等。酸浸出过程中常常需加入还原剂,使正极材料中在水溶液中不稳定存在的高价离子Co<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup>还原为在水溶液中稳定存在的低价态Co<sup>2+</sup>以及Mn<sup>2+</sup>,以提升钴锰的浸出率。

“无机强酸+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>”浸出体系有浸出率高、成本低等优点,但该回收过程容易释放Cl<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>等污染性气体,且产生难以分解的酸性废液,对环境和人类健康都有一定的危害<sup>[9]</sup>。“有机酸+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>”有绿色、无污染的优点,但其存在反应时间长、需要高温、效率低的缺点<sup>[10]</sup>。此外,使用最多的还原剂为H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,但是其稳定性较差,不宜长时间存储<sup>[11]</sup>。

学者们基于还原剂开发了抗坏血酸作为浸出

剂和还原剂,在没有其他外在条件的作用下,抗坏血酸对废旧锂离子电池正极中有价金属的浸出效果不是很理想<sup>[12]</sup>;还有学者开发了葡萄糖作为还原剂,葡萄糖在氧化的作用过程中会产生小分子酸(如葡萄糖酸、乳酸<sup>[13]</sup>),但也由此带来产物复杂的问题,以至于在后续回收过程中需要考虑不同有机配体的影响。

笔者以天然有机酸——丙二酸作为浸出剂和抗坏血酸作为还原剂。丙二酸广泛用于生产香料、黏合剂、树脂添加剂和药物。丙二酸是仅次于草酸的最强的二羧酸,水溶性比草酸强;抗坏血酸是一种天然存在的有机化合物,其表现为乙烯基羧酸和温和的还原剂<sup>[14]</sup>。利用上述特点,开发了一种新的绿色工艺,以丙二酸为浸出剂,抗坏血酸作为还原剂;可持续有效地从废液中回收镍、钴、锰和锂。

## 1 试验

### 1.1 试验材料

NCM111(LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>)粉末(深圳市科晶智达科技有限公司)、丙二酸(≥98%,AR,阿拉丁)、抗坏血酸(≥99%,AR,阿拉丁)、盐酸(36%~38%,AR,广州牌)、硝酸(66%~68%,AR,广州牌)、硫酸(96%~98%,AR,广州牌)。

表1 阴极材料主要组成金属元素

Table 1 The content of main metal elements in the cathode material of LIBs

Li	Ni	Co	Mn	其他	%
7.64	21.82	22.34	19.92	28.28	

其他试验材料主要包括氧元素、碳元素及其他少量低于ICP-OES检出限的金属元素(钠、镁、铝等)。

## 1.2 试验方案及测试方法

### 1.2.1 试验方案

所有浸出试验均在水浴的烧瓶中进行,并使用数显温控加热磁力搅拌器实时检测温度变化,保持温度和搅拌速率恒定。向所需浓度的丙二酸和抗坏血酸溶液中加入已知量的阴极活性粉末,进行浸出试验。研究了以下操作变量:丙二酸浓度(0.0~1.0 mol/L)、抗坏血酸浓度(0.0~0.8 mol/L)、固液比(10~60 g/L)、反应时间(20~70 min)和温度(30~80 °C)。

### 1.2.2 测试方法

阴极材料中金属元素的浸出率利用式(1)计算。

$$\eta=(m_1/m_2)\times 100\% \quad (1)$$

式中: $m_1$ 为浸出液中的金属元素含量; $m_2$ 为称取阴极粉末中的金属元素含量。

主要测试及表征:X射线衍射分析仪(XRD)(德国布鲁克D8 ADVANCE)在10°~80°,扫速5(°)/min分析样品微观结构及相组成;红外光谱(FTIR)(日本岛津IRTracer-100)在400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ 分析了浸出液中官能团的变化;电感耦合等离子体发射光谱-原子发射分光光度计测试(ICP-OES)(美国赛默飞iCAP 7000 SERIES)分析样品及溶液中金属元素的浓度。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 浸出过程参数优化

#### 2.1.1 丙二酸浓度的影响

丙二酸的浓度在0.0~1.0 mol/L的范围内变化。浸出过程中保持的其他参数包括:温度50 °C;抗坏血酸浓度0.2 mol/L;固液比30 g/L;搅拌速度300 r/min;时间为60 min(图1(a))。在0.0~0.4 mol/L的丙二酸浓度范围内,金属的浸出率逐渐提高。结果表明,当丙二酸的浓度为0.4 mol/L时,Li、Ni、Co和Mn的溶解率分别为97.84%、98.56%、98.57%、98.35%。这可以归因于丙二酸浓度的增加提高了反应物之间碰撞的频率,从而加快了反应速率。然而,浓度超过0.4 mol/L后,随着丙二酸浓度的增加,金属的浸出率几乎不变。因此,丙二酸最佳的浓度为0.4 mol/L。

#### 2.1.2 抗坏血酸浓度的影响

在50 °C下考察抗坏血酸浓度(0.0~0.8 mol/L)对废旧锂离子电池正极活性材料中锂、钴、锰和镍浸出的影响;固液比30 g/L,丙二酸浓度0.4 mol/L,搅拌速度300 r/min,浸出时间60 min(图1(b))。抗坏血酸浓度为0.0 mol/L时,锂浸出率为44.28%,

镍浸出率为24.00%,钴浸出率为23.56%,锰浸出率为27.52%。抗坏血酸浓度提高到0.2 mol/L,金属的浸出率迅速提高(锂98.71%、镍98.08%、钴98.07%、锰97.37%)。抗坏血酸将电池粉末中的高价金属离子还原为低价金属离子,在浸出过程中破坏了材料的晶体结构,从而促进了金属的浸出<sup>[15]</sup>。为了保证较高的浸出率和较低的酸消耗,选择0.2 mol/L作为抗坏血酸的最佳浓度。

#### 2.1.3 固液比的影响

在50 °C下,在0.4 mol/L丙二酸和0.2 mol/L抗坏血酸、搅拌速度300 r/min、浸出时间60 min的条件下,考察固液比(10~60 g/L)对金属浸出效率的影响(图1(c))。结果表明,所有金属元素的浸出率都随着固液比的增加而降低( $S/L>30$  g/L)。此外,图1(c)中的数据还显示,固液比在10~30 g/L的范围内,金属的浸出率几乎保持不变。然而,当固液比超过40 g/L时,金属浸出率显著降低。这可归因于,在这种条件下,浸出剂几乎被完全消耗,金属浸出率达到饱和<sup>[16]</sup>。此外,较大的固液比也会减少固体和液体之间的接触面积,从而影响传质系数,并导致金属的浸出效率降低<sup>[17]</sup>。特别是当固液比达到30 g/L时,Li、Ni、Co和Mn的浸出率分别为97.34%、98.72%、99.90%和97.50%。从高效和环保的角度出发,实验的最佳固液比为30 g/L。

#### 2.1.4 温度和时间的影响

在丙二酸浓度为0.4 mol/L、抗坏血酸浓度为0.2 mol/L、固液比为30 g/L、搅拌速度为300 r/min的条件下,研究温度和时间对Li、Ni、Co和Mn浸出率的影响。如图1(d)、(e)所示,温度和时间对Mn、Li、Co和Ni的浸出效率有显著影响。研究发现温度低于50 °C时,浸出率随着温度的升高而增加,这在浸出过程开始时更为明显<sup>[18]</sup>。这可归因于分子的平均动能随着温度的升高而增加,从而引起更频繁和更高能的碰撞,从而加速浸出反应。然而,当温度高于50 °C时,抗坏血酸开始分解并失去还原性<sup>[19]</sup>。

图1(e)中的结果表明,所有金属的浸出率都随着浸出时间的增加而增加。同时,所有金属在单位时间内的浸出率(即曲线的斜率)都有所下降。这与先前的结果一致<sup>[20]</sup>。为了在短时间内获得较高的浸出率,分别选择50 °C和50 min作为最佳温度和浸出时间。

### 2.2 动力学分析

采用的动力学模型是典型的缩芯模型,经过不断修正和论证,已充分证明其准确性<sup>[21-23]</sup>。这种浸出过程属于液-固反应的范畴,固体在反应前被充分



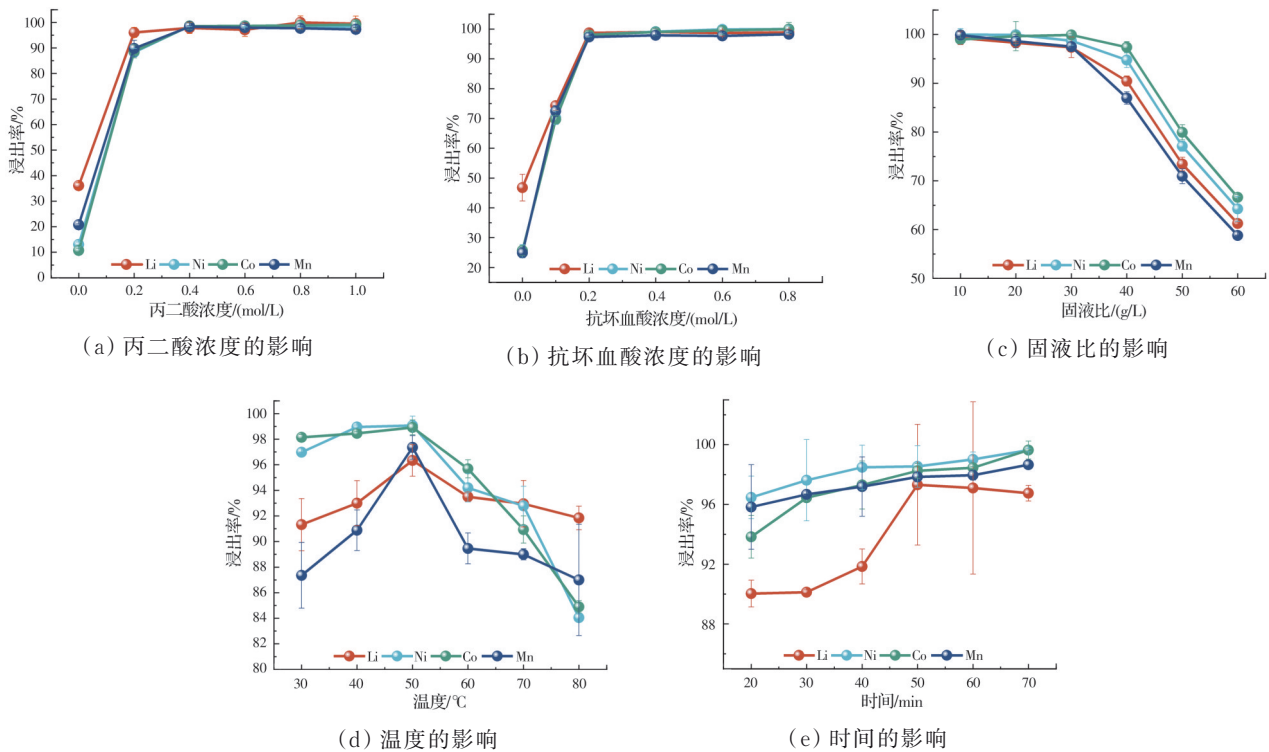


图 1 浸出过程参数优化

Fig. 1 Optimization of leaching process parameters

研磨成微米大小的球形颗粒,这可以通过使用收缩芯模型来探索。图2显示了缩芯模式,浸出过程主要分为两个阶段。在反应的初始阶段,由于不存在固体膜,反应过程为:1)H<sup>+</sup>在浓度差的作用下通过固液边界扩散并面向正极材料表面;2)H<sup>+</sup>吸附在正极材料表面,在表面发生化学反应生成Li<sup>+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>离子,而在正极材料内部不发生反应;3)反应产生的金属离子通过固液界面扩散到整个溶液中,沉淀出不溶性杂质。

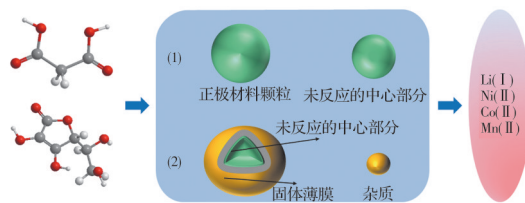


图 2 缩芯模型

Fig. 2 Shrinking core model

随着反应的进行,反应沉淀的不溶性杂质积聚在核的表面,形成厚度不断增加的固体膜。此时,反应过程为:1)H<sup>+</sup>通过固液界面后,继续在固体膜内部的正极材料表面扩散;2)H<sup>+</sup>吸附在正极材料表面后,反应产生Li<sup>+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>和其他金属离子;3)吸附的金属离子首先通过固体膜释放到表面,然后通过固液界面释放到溶液中;4)由于内层的聚集,不溶性杂质不能通过固体膜,这增加了固体膜的厚度并减小了核体积<sup>[16]</sup>。

从反应过程中可以看出,固体膜的厚度和金属离子的扩散阻力都随着时间的推移而逐渐增加。因此,有价金属的浸出由化学反应、扩散过程和两者的混合控制。图3中的数据拟合采用方程式(2)~(4)<sup>[16, 23-24]</sup>。

$$\text{化学反应控制: } kt = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

$$\text{扩散过程控制: } kt = 1 - \frac{2}{3} X - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

$$\text{混合控制: } kt = \frac{1}{3} \ln(1 - X) + \left[ (1 - X)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (4)$$

式中: $X$ 为浸出率; $k$ 为速率常数; $t$ 为浸出时间。

在不同温度下拟合式(2)~式(4),最佳拟合结果如图3所示。从图3可以看出,当温度为30°C时,数据与扩散过程控制具有很高的拟合度,表明该过程完全由扩散过程控制。在40、50、60、70°C下,它们与混合控制方程具有良好的拟合效果。因此,随着反应温度的升高,起初的扩散控制过程作用效果不是很明显,反而是混合控制过程(化学过程和扩散过程的混合)作用明显。

浸出反应的活化能( $E_a$ )表示该过程的能垒。 $E_a$ 越高,反应就越难进行<sup>[25]</sup>。Arrhenius方程用于计算浸出过程的 $E_a$ 。

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (5)$$

式中: $k$ 为反应速率常数; $A$ 为频率因子; $E_a$ 为表观活化能; $R$ 为通用气体常数,8.3145 J/(K·mol)。

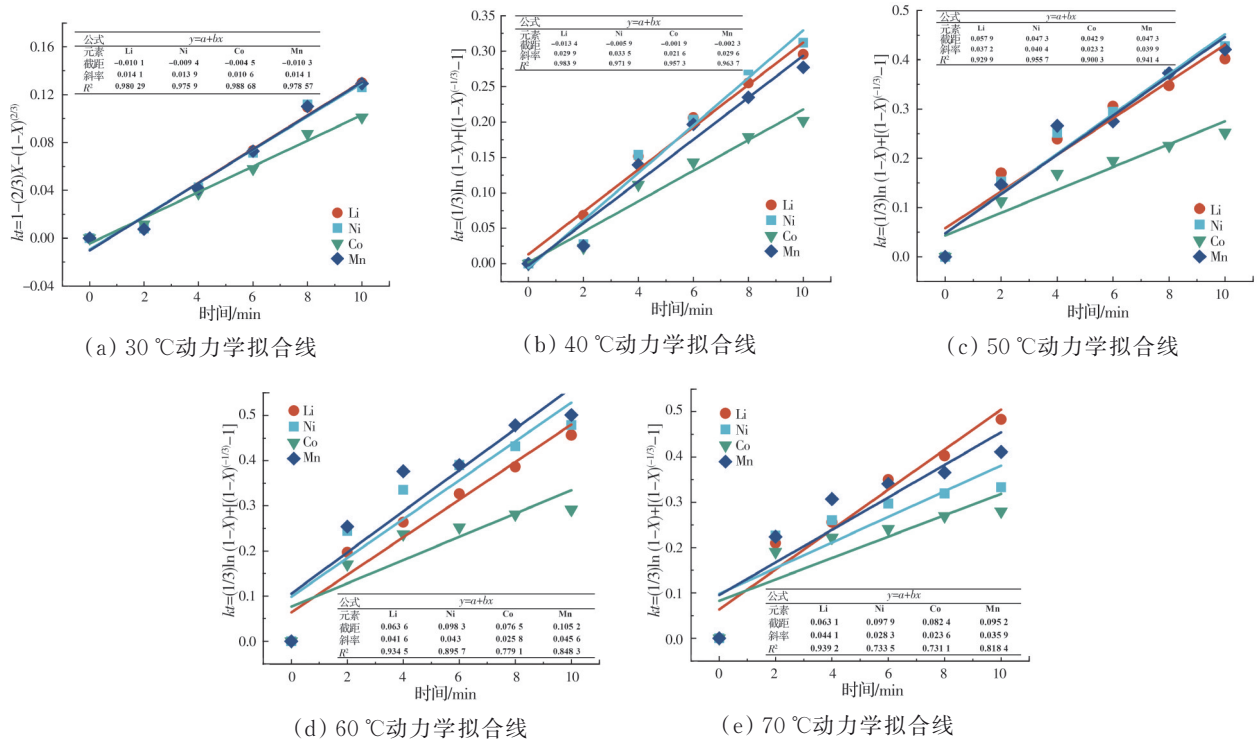


图 3 不同温度下的动力学拟合线

Fig. 3 Dynamic fitting lines at different temperatures

根据图 3 计算的速率常数,绘制了  $\ln k$  相对于  $1000/T$  的函数图,发现所有金属的  $\ln k$  都是线性的(图 4)。然后根据斜率确定浸出元素的表现活化能  $E_a$ , Li 为 29.41 kJ/mol、Ni 为 30.46 kJ/mol、Co 为 22.88 kJ/mol 和 Mn 为 32.38 kJ/mol。这低于之前报道的结果<sup>[26-28]</sup>,表明丙二酸-抗坏血酸体系能快速促进废旧阴极材料中金属离子的溶解。

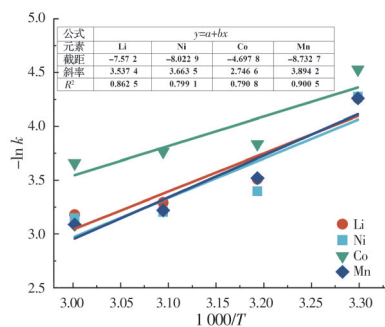


图 4 活化能拟合图

Fig. 4 Activation energy fitting diagram

### 2.3 反应机制分析

#### 2.3.1 E-pH 分析

图 5(a)显示了氧化还原电位  $E$  和 pH 值随时间变化的趋势图。 $E$  在 0~5 min 内迅速增加,因为抗坏血酸将废阴极表面的高价金属还原为低价金属;5~10 min 内变化不明显,这是由于材料表面形成了钝化层,这与动力学上对化学反应-扩散过程的控制一致;10 min 后,它缓慢增加并保持在 67 mV 左右,

缓慢增加是由于抗坏血酸开始通过钝化层还原高价金属。pH 值在 0~5 min 内迅速上升,主要有两个原因: $H^+$  将金属离子转移到溶液中,中和 NCM111 的碱性;5 min 后缓慢下降,然后趋于稳定,pH 值缓慢下降由两个因素引起的:抗坏血酸将高价态的过渡金属还原为低价态<sup>[14]</sup>,同时释放  $H^+$  以及丙二酸的二级电离。

#### 2.3.2 UV-vis 分析

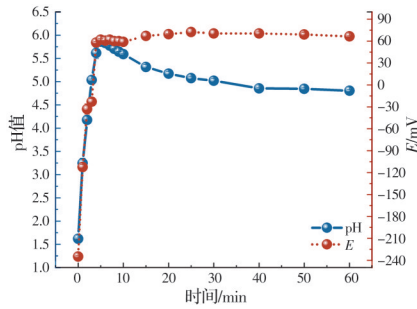
为了研究金属离子的浸出行为,采用混合酸浸出液的紫外-可见光谱。羧基的紫外光谱峰通常出现在 200 nm 左右<sup>[29]</sup>,因此,在 245 nm 处观察到的波长(图 5(b))应该是抗坏血酸和低价金属离子( $Li^+$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ )的螯合峰。在 350 nm 之后未发现峰值<sup>[15, 30]</sup>,表明在该浸出过程中几乎没有高价金属离子被直接浸出。

结合  $E$ -pH 图可以推断,在浸出过程中,高价金属的还原反应发生得很快。抗坏血酸首先在未反应的  $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$  颗粒表面反应,将高价金属离子还原为低价态。随着反应的进行,游离过渡金属开始与丙二酸螯合。发生这种变化主要是因为丙二酸在酸性条件下是一种可靠的螯合剂,并且容易与金属离子形成络合物<sup>[31]</sup>。

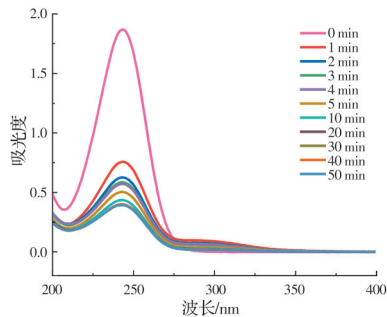
#### 2.3.3 FTIR & XRD 分析

图 5(c)分析了混合酸和单酸浸出前后官能团的变化。曲线 1 和 2 表示混合酸浸出前后的红外光

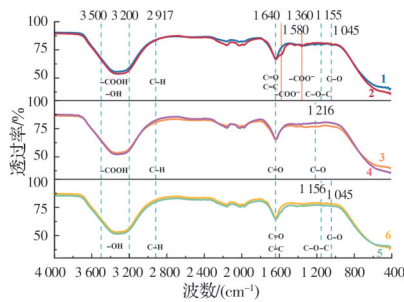
谱;曲线 3 和 4 显示了丙二酸浸出前后的红外光谱;曲线 5 和 6 显示了抗坏血酸浸出前后的红外光谱。



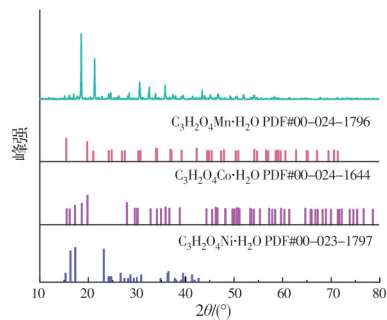
(a) E-pH 随时间变化图



(b) 紫外光谱变化图



(c) 红外光谱变化图



(d) 产物结构分析图

图 5 反应机制分析图

Fig. 5 Reaction mechanism analysis diagram

单独用丙二酸或抗坏血酸浸出前后的红外光谱曲线没有明显变化,说明单独使用不能有效浸出金属离子,与图 1(a)、(b)的结果一致;混合酸浸溶液具有酸盐的反对称拉伸振动( $V_{as}=1580\text{ cm}^{-1}$ )和对称拉伸振动( $V_{sym}=1360\text{ cm}^{-1}$ ), $V_{as}-V_{sym}=220\geq 180\text{ cm}^{-1}$ 。可以看出,过渡金属与丙二酸的配位形

式为 $C_3H_2O_4M$ (M为Ni、Co、Mn)<sup>[32]</sup>,这与XRD的表征结果一致(图 5(d)),其中M为过渡金属Ni、Co、Mn。

2.3.4 反应方程

丙二酸在整个浸出过程主要充当着浸出剂和络合剂;在之前的报道中,抗坏血酸起着还原剂( $C_6H_8O_6\rightarrow C_6H_6O_6+2H^+$ )或者浸出剂( $C_6H_8O_6\rightarrow C_6H_6O_6^{2-}+2H^+$ )的作用<sup>[14]</sup>;但笔者没有发现抗坏血酸与过渡金属的络合物。因此,抗坏血酸在实验中起还原剂的作用。反应方程如图 6 所示。

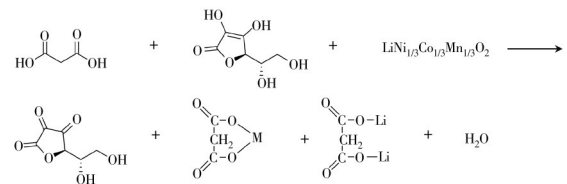


图 6 反应方程

Fig. 6 Reaction equation

3 结论

提出了一种从废 LIB 中浸出金属的高效环保方法,采用可自然降解的丙二酸和抗坏血酸作为浸出体系,从废弃的三元正极材料中浸出锂、镍、钴和锰元素。通过单因素条件试验,优化了丙二酸-抗坏血酸的浸出条件:丙二酸浓度为 0.4 mol/L,抗坏血酸浓度为 0.2 mol/L,固液比为 30 g/L,浸出温度为 50 °C,浸出时间为 50 min。在该条件下,Ni、Co、Mn 和 Li 的浸出率分别为 98.56%、99.05%、97.93%、97.84%。

动力学拟合结果表明,Ni、Co、Mn 和 Li 的浸出行为符合“缩芯模型”方程;活化能:Li 为 29.41 kJ/mol, Ni 为 30.46 kJ/mol、Co 为 22.88 kJ/mol、Mn 为 32.38 kJ/mol;丙二酸+抗坏血酸的表现活化能低于丙二酸+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的值;故抗坏血酸的加入能够有效促进丙二酸浸出正极材料中的有价金属。

红外光谱、XRD 结果表明浸出过程中丙二酸与过渡金属的配位形式为 $C_3H_2O_4M$ (M为过渡金属Ni、Co、Mn),之前学者研究“丙二酸+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>”浸出正极材料的产物为 $C_3H_3O_4-M-C_3H_3O_4$ ;故加入抗坏血酸能节约丙二酸的使用量。

参考文献

[1] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. Nature, 2001, 414(6861): 359-367.  
 [2] YANG C, ZHANG J L, YU B Y, et al. Recovery of valuable metals from spent LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub> cathode material via phase transformation and stepwise leaching [J].

- Separation and Purification Technology, 2021, 267: 118609.
- [3] FAN E S, LI L, WANG Z P, et al. Sustainable recycling technology for Li-ion batteries and beyond: Challenges and future prospects [J]. Chemical Reviews, 2020, 120(14): 7020-7063.
- [4] MESHRAM P, PANDEY B D, MANKHAND T R. Recovery of valuable metals from cathodic active material of spent lithium ion batteries: Leaching and kinetic aspects [J]. Waste Management, 2015, 45: 306-313.
- [5] GAO W F, LIU C M, CAO H B, et al. Comprehensive evaluation on effective leaching of critical metals from spent lithium-ion batteries [J]. Waste Management, 2018, 75: 477-485.
- [6] LV W G, WANG Z H, CAO H B, et al. A critical review and analysis on the recycling of spent lithium-ion batteries [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(2): 1504-1521.
- [7] 徐政和, 刘振达, 王树宾, 等. 湿法回收废旧锂离子电池有价金属的研究进展[J]. 中国矿业大学学报, 2022, 51(3): 454-465.
- XU Z H, LIU Z D, WANG S B, et al. Review on hydrometallurgical recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2022, 51(3): 454-465. (in Chinese)
- [8] 方荣华, 张文华, 欧阳志昭, 等. 酸浸回收锂离子电池有价金属的研究现状[J]. 电池, 2021, 51(3): 300-304.
- FANG R H, ZHANG W H, OUYANG Z Z, et al. Research status quo of recovery valuable metals from Li-ion battery by acid leaching [J]. Battery Bimonthly, 2021, 51(3): 300-304. (in Chinese)
- [9] ITURRONDOBEITIA M, VALLEJO C, BERROCI M, et al. Environmental impact assessment of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  hydrometallurgical cathode recycling from spent lithium-ion batteries [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(30): 9798-9810.
- [10] 黄国亮, 黄魁, 陈章庆, 等. 甲烷磺酸-抗坏血酸体系浸出废旧锂离子电池正极材料中有价金属[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(4): 1-7.
- HUANG G L, HUANG K, CHEN Z Q, et al. Leaching of valuable metals from cathode materials of waste lithium ion batteries in methanesulfonic acid-ascorbic acid system [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(4): 1-7. (in Chinese)
- [11] 赖延清, 杨健, 张刚, 等. 废旧三元锂离子电池正极材料的淀粉还原浸出工艺及其动力学[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(1): 153-160.
- LAI Y Q, YANG J, ZHANG G, et al. Optimization and kinetics of leaching valuable metals from cathode materials of spent ternary lithium ion batteries with starch as reducing agent [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(1): 153-160. (in Chinese)
- [12] CHU H, LIE J, LIU J C. Rapid leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries with microwave irradiation using organic and inorganic acid [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2021, 7(2): 630-641.
- [13] WANG Y Y, WANG T Y, WU L J, et al. Recovery of valuable metals from spent ternary Li-ion batteries: Dissolution with amidosulfonic acid and D-glucose [J]. Hydrometallurgy, 2019, 190: 105162.
- [14] LI L, LU J, REN Y, et al. Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2012, 218: 21-27.
- [15] NAYAKA G P, PAI K V, SANTHOSH G, et al. Dissolution of cathode active material of spent Li-ion batteries using tartaric acid and ascorbic acid mixture to recover Co [J]. Hydrometallurgy, 2016, 161: 54-57.
- [16] LI P W, LUO S H, SU F X, et al. Optimization of synergistic leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries by the sulfuric acid-malonic acid system using response surface methodology [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(9): 11359-11374.
- [17] CHEN D D, RAO S, WANG D X, et al. Synergistic leaching of valuable metals from spent Li-ion batteries using sulfuric acid-l-ascorbic acid system [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 388: 124321.
- [18] LI L, FAN E S, GUAN Y B, et al. Sustainable recovery of cathode materials from spent lithium-ion batteries using lactic acid leaching system [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(6): 5224-5233.
- [19] KURSUNOGLU S, ICHLAS Z T, KAYA M. Dissolution of lateritic nickel ore using ascorbic acid as synergistic reagent in sulphuric acid solution [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(8): 1652-1659.
- [20] ZHANG X H, CAO H B, XIE Y B, et al. A closed-loop process for recycling  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  from the cathode scraps of lithium-ion batteries: Process optimization and kinetics analysis [J]. Separation and Purification Technology, 2015, 150: 186-195.
- [21] KNORR T, KAISER M, GLENK F, et al. Shrinking core like fluid solid reactions—A dispersion model accounting for fluid phase volume change and solid phase particle size distributions [J]. Chemical Engineering Science, 2012, 69(1): 492-502.
- [22] NAIYA T K, BHATTACHARJEE A K, SARKAR D, et al. Applicability of shrinking core model on the adsorption of heavy metals by clarified sludge from aqueous solution [J]. Adsorption, 2009, 15(4): 354-364.
- [23] LI L, QU W J, ZHANG X X, et al. Succinic acid-



- based leaching system: A sustainable process for recovery of valuable metals from spent Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 282: 544-551.
- [24] GHASSA S, FARZANEGAN A, GHARABAGHI M, et al. The reductive leaching of waste lithium ion batteries in presence of iron ions: Process optimization and kinetics modelling [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 262: 121312.
- [25] LIU B R, HUANG Q, SU Y F, et al. Maleic, glycolic and acetoacetic acids-leaching for recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries: Leaching parameters, thermodynamics and kinetics [J]. *Royal Society Open Science*, 2019, 6(9): 191061.
- [26] FAN E S, YANG J B, HUANG Y X, et al. Leaching mechanisms of recycling valuable metals from spent lithium-ion batteries by a malonic acid-based leaching system [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(9): 8532-8542.
- [27] GAO R C, SUN C H, XU L J, et al. Recycling  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  material from spent lithium-ion batteries by oxalate co-precipitation [J]. *Vacuum*, 2020, 173: 109181.
- [28] GAO W F, ZHANG X H, ZHENG X H, et al. Lithium carbonate recovery from cathode scrap of spent lithium-ion battery: A closed-loop process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(3): 1662-1669.
- [29] ZHANG X X, LI L, FAN E S, et al. Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(19): 7239-7302.
- [30] NAYAKA G P, MANJANNA J, PAI K V, et al. Recovery of valuable metal ions from the spent lithium-ion battery using aqueous mixture of mild organic acids as alternative to mineral acids [J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 151: 73-77.
- [31] GAO R C, SUN C H, ZHOU T, et al. Recycling of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  material from spent lithium-ion batteries using mixed organic acid leaching and sol-gel method [J]. *ChemistrySelect*, 2020, 5(21): 6482-6490.
- [32] CAIRES F J, LIMA L S, CARVALHO C T, et al. Thermal behaviour of malonic acid, sodium malonate and its compounds with some bivalent transition metal ions [J]. *Thermochimica Acta*, 2010, 497(1/2): 35-40.

(编辑 胡玲)