

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2021.106

废旧 NCM523 型锂离子电池正极材料中镍和钴的回收

李卓阳^a, 王碧侠^{a,b}, 张晨露^a, 王子钰^a

(西安建筑科技大学 a.冶金工程学院;b.陕西省黄金与资源重点实验室,西安 710055)

摘要:废旧 NCM523 型锂离子电池正极材料中含有价金属元素 Ni 和 Co 等,必须对其进行回收。用 H₂SO₄ 和 H₂O₂ 浸出正极活性物质中的 Ni 和 Co,再用 KMnO₄ 除去浸出液中的 Mn,最后用“水热-煅烧法”制 NiCoO₂ 材料。分析了各因素对金属浸出率的影响,在 H₂SO₄ 浓度 2.5 mol/L、H₂O₂ 体积分数 10%、浸出温度 80 °C、浸出时间 80 min 和固液比 1:14 g/mL 的条件下,Ni、Co、Mn 的浸出率分别为 94.03%、99.56%、14.97%,通过 Ni、Co 的选择性浸出实现 Ni、Co 与 Mn 的初步分离;以 KMnO₄ 作为氧化剂,浸出液中 Mn 离子的浓度可降至 0.45 mmol/L 以下;以聚乙二醇 2000 作表面活性剂,草酸作沉淀剂,在 160 °C 水热合成、400 °C 煅烧后可从浸出净化液中制备出形貌均匀的链状 NiCoO₂ 材料。初步实现了废旧电池正极材料中有价金属 Ni 和 Co 的回收利用。

关键词:废旧三元锂离子电池;正极材料;回收;水热法;NiCoO₂

中图分类号:TF815

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2021)10-075-12

Recovery of nickel and cobalt from cathode materials of spent NCM523 lithium-ion batteries

LI Zhuoyang^a, WANG Bixia^{a,b}, ZHANG Chenlu^a, WANG Ziyu^a

(a. School of Metallurgy Engineering; b. Key Laboratory of Gold and Resources of Shaanxi Province, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, P. R. China)

Abstract: The cathode materials of spent NCM523 lithium-ion batteries contain valuable metal elements such as Ni and Co, which must be recycled. Ni and Co in cathode electrode active materials were first leached with H₂SO₄ and H₂O₂. Then Mn was removed by adding KMnO₄ into the leaching solution. Finally NiCoO₂ powders were prepared from the purified solution. The effects of various factors on metal leaching rates were analyzed. Under the conditions of H₂SO₄ concentration 2.5 mol/L, H₂O₂ volume fraction 10%, leaching temperature 80 °C, leaching time 80 min and solid-liquid ratio 1:14 g/mL, the leaching rates of Ni, Co and Mn were 94.03%, 99.56% and 14.97%, respectively. Hence the separation of Mn from Ni and Co was obtained by selective leaching of Ni and Co. Using KMnO₄ as oxidant, the residual ionic Mn in the leachate was lower than 0.45 mmol/L. Chain-like NiCoO₂ with uniform morphology was prepared from the purified leaching solution by hydrothermal synthesis at 160 °C and calcination at 400 °C, using polyethylene glycol PEG-2000 as surfactant and oxalic acid as precipitant. Therefore, the recycling of valuable metals Ni

收稿日期:2020-12-16 网络出版日期:2021-05-17

基金项目:陕西省自然科学基金资助项目(2021JM-374)。

Supported by the Natural Science Foundation of Shaanxi Province (2021JM-374).

作者简介:李卓阳(1996—),女,硕士研究生,主要从事冶金资源综合回收与利用研究,(E-mail)308654423@qq.com。

通讯作者:王碧侠,女,教授,冶金资源综合回收与利用,(E-mail)yj-wangbixia@xauat.edu.cn。

and Co in cathode materials of waste batteries was realized.

Keywords: spent ternary lithium-ion batteries; cathode materials; recovery; hydro-thermal method; NiCoO₂

锂离子电池储能密度高、体积小、寿命长^[1],随着其用量逐年增加,产生了大量的废旧锂离子电池,预计到 2023 年废旧锂离子电池的数量将达到 116 万吨^[2]。废旧三元锂离子电池中的有价金属 Ni、Co、Li、Mn 都具有极高的回收价值,考虑到环境保护和经济效益,废旧锂离子电池的回收问题也迫在眉睫。

正极材料的回收一般包括预处理、选择性分离有价金属和再利用三部分^[3]。预处理常用机械破碎^[4-6]、热处理^[7-9]和溶解法^[10-12]等分离出正极活性物质。选择性分离有价金属常用湿法酸浸工艺,酸浸所用的无机酸包括 H₃PO₄^[13]、H₂SO₄^[14]、HCl^[15-16]、HNO₃^[17]等,有机酸包括苹果酸^[18]、柠檬酸^[19-20]、抗坏血酸^[21]、草酸^[22]等;为了浸出高价金属氧化物,酸浸时常加入 H₂O₂^[23]、(NH₄)₂SO₃^[24]等还原剂。回收再利用分为逐步分离回收和同时回收多种有价金属并直接制备成新材料^[25]。王晓峰等^[26]用氨水络合并利用弱酸性阳离子交换树脂提取出有价金属,再用不同浓度的(NH₄)₂SO₄溶液分别洗脱出 Ni 和 Co,用 H₂SO₄溶液洗脱出剩余 Co,Co 和 Ni 的回收率达到 84.9%和 89.1%;陈亮等^[27]用黄钠铁矾法分离铁,萃取剂 N902 分离铜,水解沉淀法分离铝,最后用碳酸盐共沉淀法制备镍钴锰碳酸盐前驱体,回收率均达到 95%;Liu 等^[28]用 P227 萃取出 Ni、Co、Mn,用 HCl 剥离负载有机相,再用草酸共沉淀和高温煅烧法制备出电化学性能优异的 NCM333 电池材料。

NiCoO₂材料有广泛的应用,Ning 等^[29]将三维 NiCoP 纳米粒子嵌入 NiCoO₂纳米线电极中,制备出非对称超级电容器 NiCoO₂/NiCoP-20,具有优异的灵活性、导电性和氧化还原活性。Mo 等^[30]开发出 NiCoO₂-C 复合材料作为高效的双功能电催化水分解催化剂。NiCoO₂材料一般采用水热法制备,例如段晓净^[31]以硝酸镍和硝酸钴作为原料,在反应釜中进行水热反应,然后在氮气气氛中高温退火合成 NiCoO₂球型粉末。

笔者采用 H₂SO₄配合还原剂 H₂O₂选择性浸出正极活性物质中的有价金属 Ni 和 Co,采用正交实验优化浸出条件。用 KMnO₄沉淀法除去浸出液中的 Mn,用水热-煅烧法从浸出液中制备出黑色链状 NiCoO₂,实现了正极材料中 Ni 和 Co 的同时回收。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用原料是经放电、拆解的废旧 NCM523 型三元锂离子电池正极材料^[32],用硝酸对电极材料进行预处理以分离活性物质与集流体(Al 箔)。表 1 及图 1 所示的是预处理前后电极材料的质量分数及物相组成(XRD),可以看出正极材料主要含有 Li、Ni、Co、Mn 等元素,且经过预处理后,杂质含量降低。

表 1 预处理前后电池正极材料各元素质量分数

Table 1 Mass fraction of elements in cathode materials of batteries before and after pretreatment

组成	$w(\text{Li})/\%$	$w(\text{Ni})/\%$	$w(\text{Co})/\%$	$w(\text{Mn})/\%$	$w(\text{Al})/\%$	$w(\text{Fe})/\%$	$w(\text{Cu})/\%$
预处理前	2.98	22.00	8.36	14.00	10.31	0.05	0.1
预处理后	2.75	23.40	8.40	16.33	0.13	0.01	0

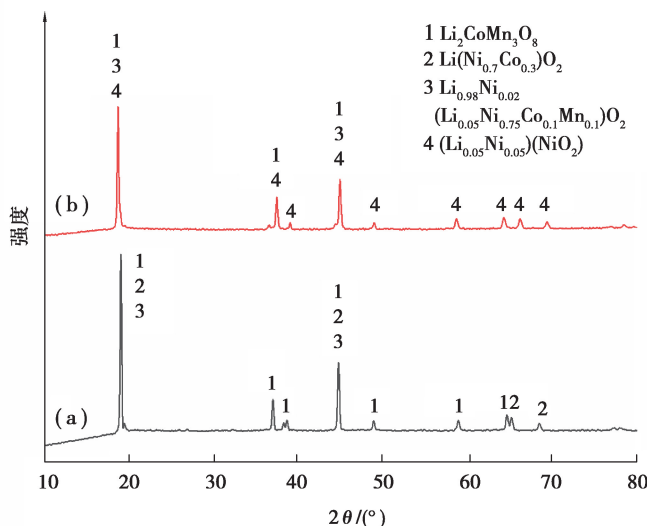


图 1 预处理前后的 XRD 图谱对比: (a)预处理前; (b)预处理后

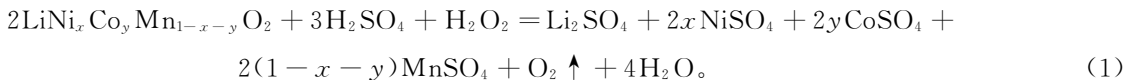
Fig. 1 Phase contrast diagram before and after pretreatment

1.2 实验原理与方法

1.2.1 浸出

选用 $H_2SO_4 + H_2O_2$ 作为浸出剂,是因为 H_2SO_4 挥发性小、浸出效果较好且廉价易得,但是电池正极材料中 Ni、Co 高价化合物都不易溶于酸,所以还要加入还原剂将高价金属离子还原, H_2O_2 具有较好的还原性^[33]且分解后不会引入新的杂质,故本实验选用 H_2O_2 作为还原剂。

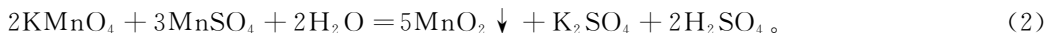
浸出过程的化学反应如式(1)所示:



取 5 g 正极活性物质粉末于 250 mL 的三颈烧瓶中,依次加入一定浓度的 H_2SO_4 、一定体积分数的 H_2O_2 ,控制固液比,将烧瓶置于恒温水浴锅,控制搅拌速率和反应时间,进行浸出实验。用 ICP-OES 检测浸出液中 Ni、Co、Mn 的含量并计算其浸出率。浸渣水洗、烘干后进行分析检测。

1.2.2 净化

采用 $KMnO_4$ 沉淀法^[34]将浸出液中的 Mn^{2+} 以 MnO_2 形式沉淀除去,化学反应式如下:



在 $pH=5$ 的弱酸环境下, $KMnO_4$ 可以将 Mn 杂质以 MnO_2 的形式沉淀^[35],强酸会生成 Mn^{2+} ,碱性条件会生成 MnO_4^{2-} 。加入理论用量的 $KMnO_4$ 时,由于氧化作用和吸附作用,除锰效果最好且 Ni 和 Co 损失最小,如继续加入 $KMnO_4$ 则会出现返锰。

取定容 100 mL 的浸出液在搅拌状态下加入 0.21 g $KMnO_4$,控制温度 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $pH=5$ 左右,在 300 r/min 搅拌状态下反应 100 min,过滤除去红棕色杂质沉淀 MnO_2 ,得到浸出净化液。通过测定上清液中 Mn 残余量计算出除锰率,从而确定除锰所需 $KMnO_4$ 用量、温度和 pH 值等条件。

1.2.3 产物回收

由于 Ni 和 Co 的浸出率相对较高,Mn 浸出率较低,且 Mn 容易被沉淀除去,因此采用水热合成-煅烧法^[36]从浸出净化液中制备 $NiCoO_2$ 。

室温下,在 100 mL 浸出液中补加 0.788 6 g 的 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 和 1.686 6 g 的 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$,搅拌均匀后加入 1.5 g 表面活性剂聚乙二醇 2000,连续搅拌 30 min 后加入 4.538 5 g 草酸,将上述溶液装入 100 mL 聚四氟乙烯反应釜中,在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中保温 5 h。然后冷却至室温,抽滤分离出固体沉淀,并用无水乙醇和去离子水混合洗涤,然后在干燥箱中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 5 h,得到前驱体。最后,在有氧气氛下,将前驱体在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h,得

到回收产物。

实验的工艺流程如图 2 所示。

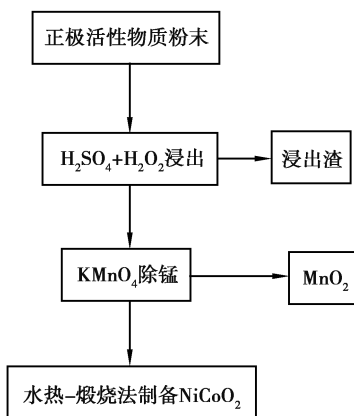


图 2 实验流程图

Fig. 2 Experimental flow chart

1.3 分析方法

电极材料、预处理后活性物质粉末及浸出液中 Ni、Co、Mn 的含量分析采用 Agilent 5110 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES);电极材料、预处理后活性物质粉末、浸出渣、沉淀分离的杂质及回收产物的物相组成分析用 D8 ADVANCE A25 型 X 射线衍射仪(XRD)分析;活性物质粉末、浸出渣、沉淀分离的杂质及回收产物的微观形貌特征采用型号为 Gemini SEM 300 场发射扫描电子显微镜(SEM)分析。

浸出液中有价元素浸出率的计算公式为

$$\eta = \frac{m'_{Me}}{m_{Me}} \times 100\%, \quad (3)$$

式中: m'_{Me} 为浸出液中 Ni、Co、Mn 的质量; m_{Me} 为浸出原料中 Ni、Co、Mn 的质量。

2 结果与讨论

2.1 浸出条件对浸出率的影响

2.1.1 正交实验设计

设计了 5 因素 4 水平的正交实验,浸出率结果如表 2 所示,极差分析如表 3 所示。

表 2 正交实验浸出率

Table 2 Leaching rate of orthogonal experiment

序号	因素 A H ₂ SO ₄ 浓度 /(mol·L ⁻¹)	因素 B H ₂ O ₂ 体积 分数/%	因素 C 浸出温度/°C	因素 D 浸出时间 /min	因素 E 固液比 /(g·mL ⁻¹)	金属浸出率/%		
						Ni	Co	Mn
1	1.5	4	40	40	1:10	25.79	29.40	8.96
2	1.5	6	60	60	1:12	41.98	38.92	25.08
3	1.5	8	80	80	1:14	59.38	58.22	39.06
4	1.5	10	100	100	1:16	88.18	82.56	32.49
5	2.0	4	60	80	1:16	37.13	36.05	27.13
6	2.0	6	40	100	1:14	50.11	47.41	28.74
7	2.0	8	100	40	1:12	54.22	45.81	66.59

续表 2

序号	因素 A H ₂ SO ₄ 浓度 /(mol·L ⁻¹)	因素 B H ₂ O ₂ 体积 分数/%	因素 C 浸出温度/°C	因素 D 浸出时间 /min	因素 E 固液比 /(g·mL ⁻¹)	金属浸出率/%		
						Ni	Co	Mn
8	2.0	10	80	60	1:10	83.99	82.17	9.12
9	2.5	4	80	100	1:12	55.52	56.21	11.97
10	2.5	6	100	80	1:10	75.79	70.12	29.36
11	2.5	8	40	60	1:16	41.65	39.98	28.34
12	2.5	10	60	40	1:14	73.21	70.17	40.88
13	3.0	4	100	60	1:14	91.62	86.34	35.27
14	3.0	6	80	40	1:16	87.12	82.67	6.24
15	3.0	8	60	100	1:10	73.13	70.64	22.33
16	3.0	10	40	80	1:12	54.93	50.47	28.35

表 3 正交实验结果的极差分析

Table 3 Range analysis of orthogonal experiment results

项目	因素 A H ₂ SO ₄ 浓度 /(mol·L ⁻¹)	因素 B H ₂ O ₂ 体积分数/%	因素 C 浸出温度/°C	因素 D 浸出时间 /min	因素 E 固液比 /(g·mL ⁻¹)
<i>k</i> 1(Ni)	53.83	52.52	43.12	60.09	64.68
<i>k</i> 2(Ni)	56.36	63.75	56.36	64.81	51.66
<i>k</i> 3(Ni)	66.04	57.11	71.59	56.81	68.58
<i>k</i> 4(Ni)	76.70	75.08	77.45	66.74	63.52
<i>R</i> (Ni)	22.87	22.56	34.33	9.93	16.92
<i>k</i> 1(Co)	52.28	52.00	41.82	57.01	63.08
<i>k</i> 2(Co)	52.86	59.78	53.95	61.85	47.85
<i>k</i> 3(Co)	59.12	53.66	69.82	53.72	65.54
<i>k</i> 4(Co)	72.53	71.34	71.21	64.21	60.32
<i>R</i> (Co)	20.25	19.34	29.39	10.49	17.69
<i>k</i> 1(Mn)	26.40	20.83	23.60	33.67	17.44
<i>k</i> 2(Mn)	32.90	22.36	28.86	24.43	33.00
<i>k</i> 3(Mn)	27.64	39.08	16.70	30.98	35.99
<i>k</i> 4(Mn)	23.05	27.71	40.93	23.88	23.55
<i>R</i> (Mn)	9.85	18.25	24.23	9.79	18.55

表 3 中的 *k* 值代表各个因素的水平均值, *R* 为因素的极差, 根据极差 *R* 的大小可以判断各因素影响的主次关系。影响 Ni 和 Co 的浸出率的因素主次关系相同: 浸出温度 > H₂SO₄ 浓度 > H₂O₂ 体积分数 > 固液比 >

浸出时间;影响 Mn 的浸出率因素的主次关系为:浸出温度 $>$ 固液比 $>$ H₂O₂体积分数 $>$ H₂SO₄浓度 $>$ 浸出时间;浸出温度是对 Ni、Co 和 Mn 的浸出率影响最大的因素,浸出时间在一定范围内影响最小,根据影响因素的影响程度依次进行单因素实验,以确定出最佳反应条件。

2.1.2 单因素实验

1)浸出温度对浸出率的影响。用浓度为 3.0 mol/L 的 H₂SO₄,体积分数为 4%的 H₂O₂,固液比 1:14 g/mL,浸出反应 60 min,探究浸出温度分别为 40,60,80,100 °C 时 Ni、Co、Mn 浸出率的变化情况,结果如图 3 所示。

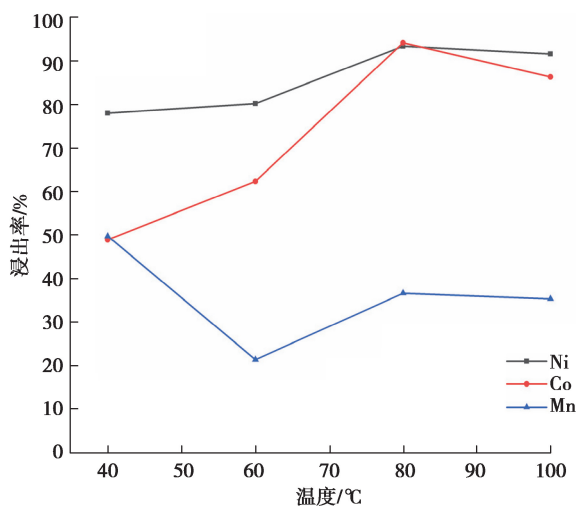


图 3 浸出温度对镍钴锰浸出率的影响

Fig. 3 Effect of leaching temperature on leaching rates of nickel, cobalt and manganese

可以看出,Ni、Co、Mn 的浸出率受温度的影响较大,随着反应温度的升高,Ni、Co 的浸出率曲线呈先大幅度增加后微减的趋势,Mn 的浸出率是先减少再平稳增加。这可能是因为硫酸浸出过程中,活性物质粉末的溶解浸出是固液非均相反应,升温可以促进化学反应速率和扩散速率。所以综合考虑浸出效果和能耗的损失,选择浸出温度为 80 °C,此时 Ni、Co、Mn 的浸出率为 93.41%、94.21%、36.55%。

2)硫酸浓度对浸出率的影响。用体积分数为 4%的 H₂O₂,固液比 1:14 g/mL 在 80 °C 的温度下浸出反应 60 min,探究了 H₂SO₄浓度分别为 1.5,2.0,2.5,3.0 mol/L 时 Ni、Co、Mn 浸出率的变化,结果如图 4 所示。

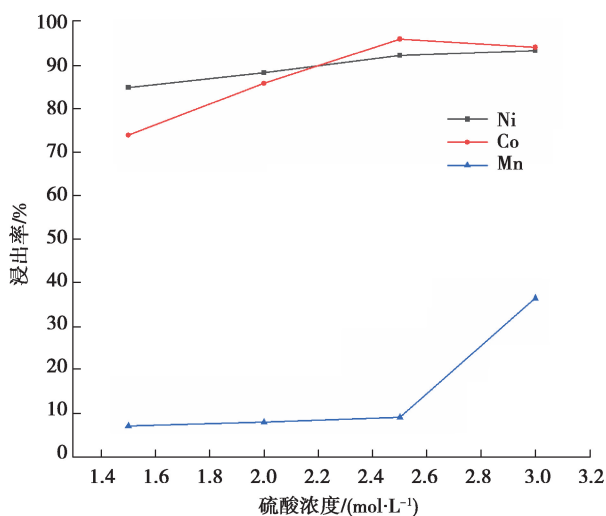


图 4 硫酸浓度对镍钴锰浸出率的影响

Fig. 4 Effect of sulfuric acid concentration on the leaching rates of nickel, cobalt and manganese

可以看出, H_2SO_4 浓度增大, Ni、Co、Mn 的浸出率均增加, Ni 的浸出率平缓增大, Co 的浸出率先增大, 到 2.5 mol/L 时达到顶峰然后稍有下滑, 而 Mn 的浸出率前期变化不大, 到 2.5 mol/L 后急剧增加。考虑到 Mn 进入浸出液中为杂质的原因, 选择 H_2SO_4 浓度为 2.5 mol/L, 此时 Ni、Co、Mn 的浸出率为 92.26%、95.99%、9.21%。

3) 过氧化氢体积分数对浸出率的影响。用 2.5 mol/L 的 H_2SO_4 , 固液比 1:14 g/mL, 在 80 °C 的温度下浸出反应 60 min, 探究了 H_2O_2 体积分数分别为 4%、6%、8%、10% 时 Ni、Co、Mn 浸出率的变化, 结果如图 5 所示。

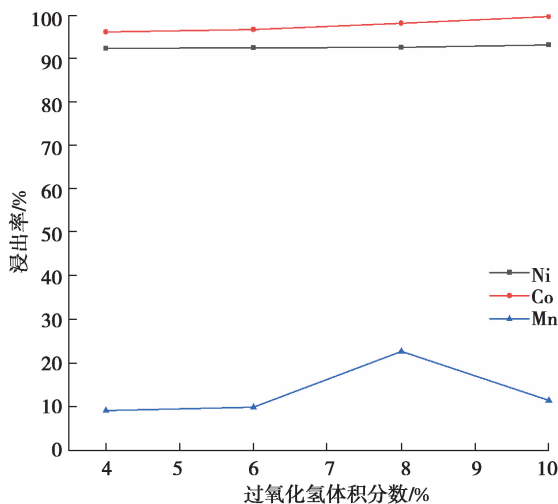


图 5 过氧化氢体积分数对镍钴锰浸出率的影响

Fig. 5 Effect of hydrogen peroxide on leaching rate of nickel, cobalt and manganese

可以看出, 还原剂 H_2O_2 的还原效果较好, 体积分数的变化对 Ni、Co 的浸出率影响不大, H_2O_2 体积分数增加, Ni、Co 的浸出率稍有增加, Mn 的浸出率则是先增大后减小。因为 Ni 在氧化物中是 +2 价, 容易被浸出。而 Mn 的浸出率低, 可能是因为 Mn-O 键不易被破坏^[37]。所以综合分析, 选择 H_2O_2 体积分数为 10.0%, Ni、Co、Mn 的浸出率分别为 93.03%、99.55%、11.52%。

4) 固液比对浸出率的影响。用 2.5 mol/L 的 H_2SO_4 和体积分数为 10% 的 H_2O_2 , 在 80 °C 的温度下浸出反应 60 min, 探究了固液比分别为 1:10, 1:12, 1:14, 1:16 g/mL 时 Ni、Co、Mn 浸出率的变化, 结果如图 6 所示。

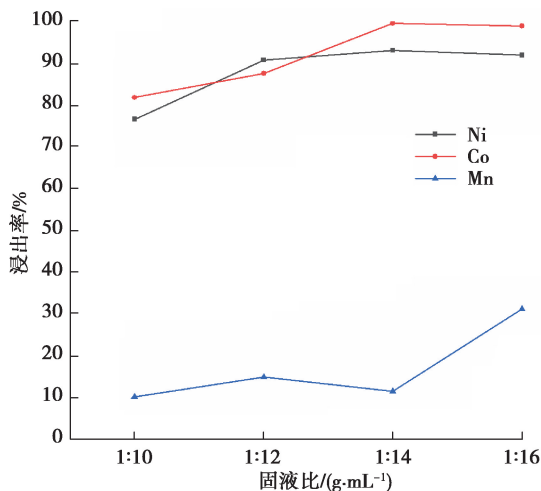


图 6 固液比对镍钴锰浸出率的影响

Fig. 6 Effect of solid-to-liquid ratio on leaching rate of nickel, cobalt and manganese

可以看出,固液比增加,Ni、Co 的浸出率先增加后微减,Mn 的浸出率则总体增大。固液比大于 1:14 g/mL 时,Ni、Co 的浸出率上升后开始缓慢下降,主要原因可能是增大固液比,固体颗粒与溶液接触更充分,浸出体系的流动性也更好,浸出过程中细小颗粒的运动和碰撞加剧,从而促进了反应的进行;但固液比过大会导致浸出液浓度降低,不利于后续回收工作。所以综合考虑,选固液比为 1:14 g/mL,Ni、Co、Mn 的浸出率分别为 93.03%、99.55%、11.52%。

5) 浸出时间对浸出率的影响。用 2.5 mol/L 的 H_2SO_4 和体积分数 10% 的 H_2O_2 , 固液比 1:14 g/mL, 在 80 °C 的温度下浸出反应, 探究了浸出时间分别为 40, 60, 80, 100 min 时 Ni、Co、Mn 浸出率的变化, 结果如图 7 所示。

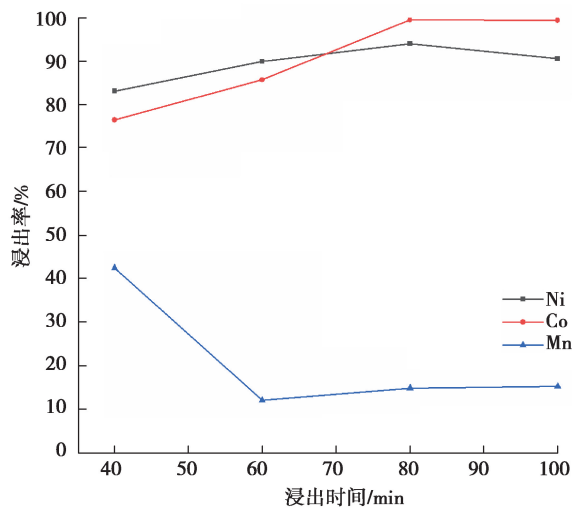


图 7 浸出时间对镍钴锰浸出率的影响

Fig. 7 Effect of leaching time on leaching rate of nickel, cobalt and manganese

可以看出,浸出时间增加到 80 min 时,Ni、Co 的浸出率逐渐增加,然后继续反应,Ni 的浸出率有所下降而 Co 的浸出率基本趋于稳定,Mn 的浸出率曲线则先降后缓慢增加。当浸出时间大于 80 min,3 种金属的浸出率变化很小,说明继续延长浸出时间对浸出率已无明显提升。因此选择浸出时间为 80 min。此时 Ni、Co 和 Mn 的浸出率为 94.03%、99.56%、14.97%。

2.1.3 浸出前后固体分析

将正极活性物质用 2.5 mol/L 的 H_2SO_4 和体积分数 10% 的 H_2O_2 , 在固液比为 1:14 g/mL, 80 °C 的温度下浸出 80 min, 固液分离后将浸渣洗涤、干燥。对浸出前活性物质粉末和浸出渣进行物相(XRD)和形貌(SEM)分析,结果如图 8、9 所示。可以看出,浸出前正极活性物质的物相主要为镍钴锰锂化合物,浸出渣的物相主要是 Li_2MnO_3 和 NiO_2 ; 浸出前的活性物质颗粒较大,是圆润的微米颗粒,浸出渣为纳米尖晶石结构团聚起来的微米颗粒。

浸出渣中 Mn 的回收参考江泉^[38]的研究:将锰酸盐浸后,加入 NaOH 溶液调节 pH 值在 9~10 左右,将其中的 Mn 以 MnO_2 的形式浸出回收,经液固分离后在母液中加入 Na_2CO_3 , 可得到 Li_2CO_3 。这部分工作将在后续研究中开展。

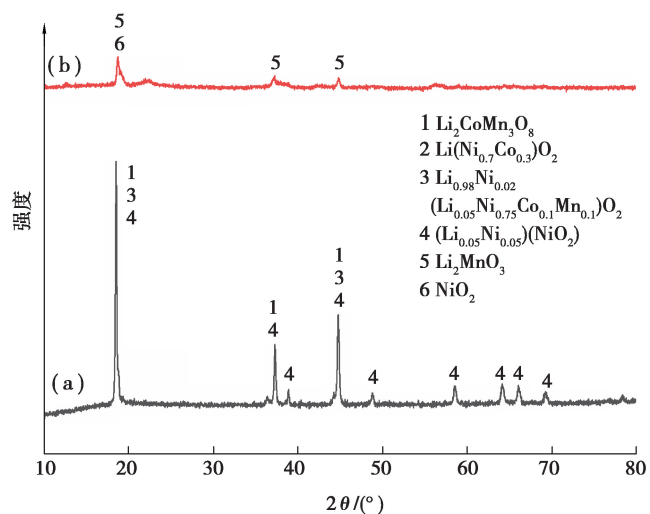


图 8 浸出前后的 XRD 图谱:(a)浸出前;(b)浸出后

Fig. 8 XRD patterns before and after leaching

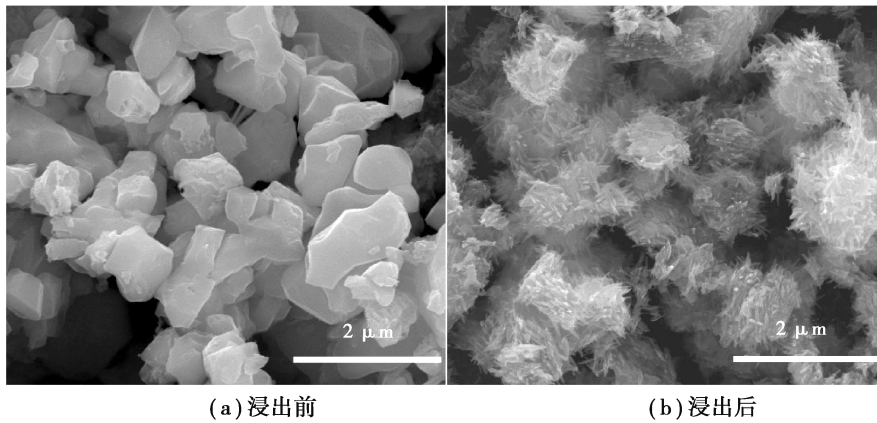


图 9 浸出前后固体的 SEM 图:(a)浸出前;(b)浸出后
Fig. 9 SEM images of solids before and after leaching

2.2 浸出液的净化

净化后的溶液中, Mn 杂质的浓度可降至 0.45 mmol/L 以下, 计算得到 Mn 的除杂率大于 98%。所得红棕色沉淀的物相(XRD)和形貌(SEM)分别如图 10 及 11 所示。可以看出, 沉淀产物为 MnO₂。

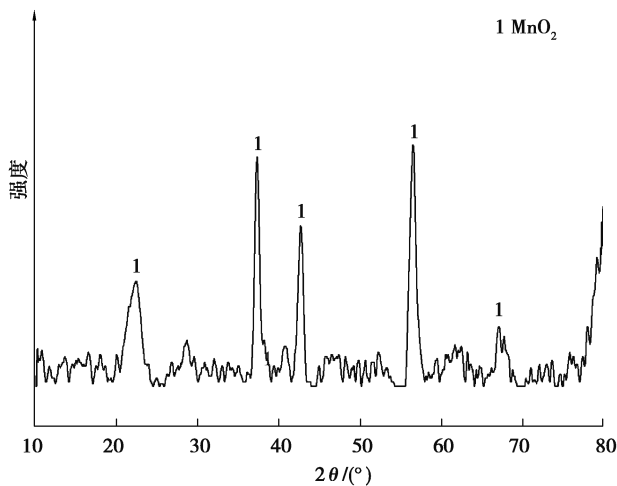


图 10 MnO₂ 的 XRD 图谱
Fig. 10 XRD pattern of MnO₂

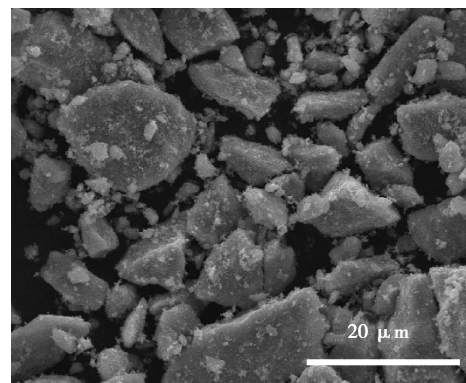


图 11 MnO₂ 的 SEM 图
Fig. 11 SEM image of MnO₂

2.3 NiCoO₂ 材料的制备

回收产物的形貌(SEM)、能谱(EDS)和物相(XRD)分析分别如图 12~14 所示。

由图 12 可以看出, 产物的形貌为均匀的微米级链状结构, 从图 13 的能谱数据可以看出, 产物中存在 Ni、Co、O 三种元素, 其原子百分比接近 1 : 1 : 2, 结合 XRD 分析结果可以推测回收产物为 NiCoO₂。

因此以聚乙二醇 2000 做活性剂, 采用 160 °C 水热合成、400 °C 煅烧法可从电池正极活性材料的浸出净化液中回收制备出形貌均匀黑色链状 NiCoO₂。

浸出净化液中含有的少量的 Li⁺ 和除杂带入的 K⁺ 不与草酸发生反应。用水热法从浸出液中络合沉淀出镍和钴后, 母液中又产生 H₂SO₄, 控制好草酸的加入量, 可使含有 H₂SO₄ 的母液返回浸出阶段再利用。

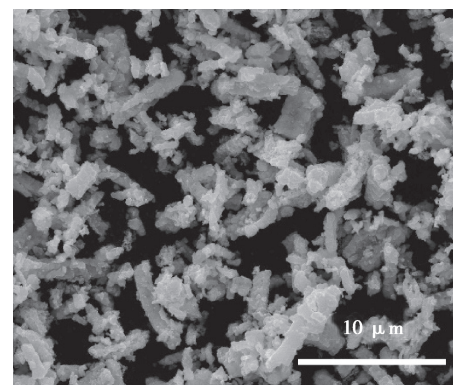


图 12 回收产物 SEM 图
Fig. 12 SEM image of recovery product

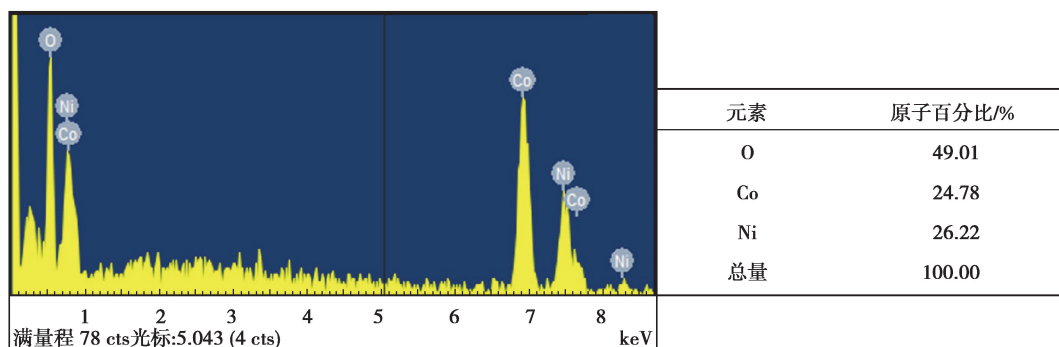


图 13 回收产物的 EDS 测试

Fig. 13 EDS spectrum of recovery product

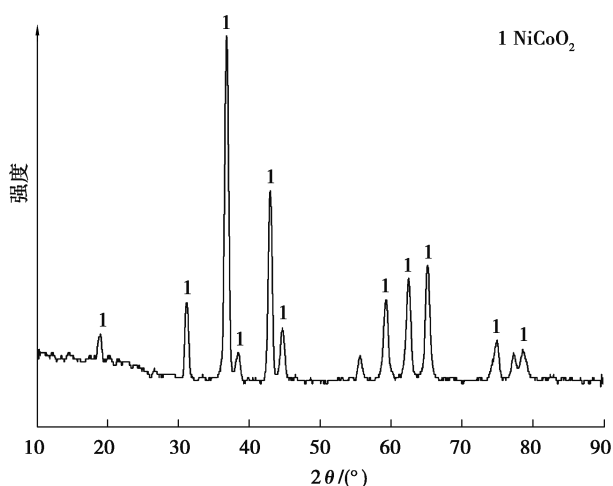


图 14 回收产物的 XRD 图谱

Fig. 14 XRD pattern of recovery product

3 结 论

1) 采用 H_2SO_4 与 H_2O_2 为浸出剂和还原剂浸出 NCM523 型废旧锂离子电池正极活性物质中的有价金属 Ni、Co、Mn, 正交实验结果表明浸出因素的影响程度从大到小为: 浸出温度 $>$ H_2SO_4 浓度 $>$ H_2O_2 体积分数 $>$ 固液比 $>$ 浸出时间, 单因素实验得到的最佳浸出条件为: 浸出温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、 H_2SO_4 浓度 2.5 mol/L 、 H_2O_2 体积分数 10% 、固液比为 $1:14\text{ g/mL}$ 、浸出时间 80 min 。此时 Ni、Co、Mn 的浸出率分别为 94.03% 、 99.56% 、 14.97% 。通过控制浸出条件, 可实现 Ni、Co 的选择性浸出。

2) 以 KMnO_4 做氧化剂, 浸出液中 Mn 残余浓度可降至 0.45 mmol/L 以下。

3) 以聚乙二醇 2000 作表面活性剂, 草酸作沉淀剂, 经 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 水热合成、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧可从浸出净化液中制备出形貌均匀黑色链状 NiCo_2O_4 , 实现正极材料中有价金属 Ni 和 Co 的综合回收。

参考文献:

- [1] 咎文字, 马北越, 刘国强. 动力电池回收利用现状与展望[J]. 稀有金属与硬质合金, 2020, 48(5): 5-9, 71.
Zan W Y, Ma B Y, Liu G Q. Current situation and prospect of recovery and utilization of power lithium batteries[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2020, 48(5): 5-9, 71. (in Chinese)
- [2] 周和平. 市值超 300 亿元, 废旧电池回收“钱”景看好[J]. 中国石油和化工, 2019(6): 28.
Zhou H P. Market value of more than 30 billion yuan, waste battery recycling "money" prospects[J]. China Petroleum and Chemical Industry, 2019(6): 28. (in Chinese)

- [3] 魏锦雯, 杜英, 谢丽娟, 等. 电动汽车废旧电池回收工艺研究[J]. 内燃机与配件, 2020(1): 23-24.
Wei J W, Du Y, Xie L J, et al. Research on recycling technology of waste battery for electric vehicle[J]. Internal Combustion Engine & Parts, 2020(1): 23-24. (in Chinese)
- [4] Shin S M, Kim N H, Sohn J S, et al. Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes[J]. Hydrometallurgy, 2005, 79(3/4): 172-181.
- [5] 卫寿平, 孙杰, 周添, 等. 废旧锂离子电池中金属材料回收技术研究进展[J]. 储能科学与技术, 2017, 6(6): 1196-1207.
Wei S P, Sun J, Zhou T, et al. Research development of metals recovery from spent lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2017, 6(6): 1196-1207. (in Chinese)
- [6] Bertuol D A, Toniasso C, Jiménez B M, et al. Application of spouted bed elutriation in the recycling of lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 275: 627-632.
- [7] 孙亮. 废旧锂离子电池回收利用新工艺的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
Sun L. A novel reclamation process for spent lithium-ion batteries[D]. Changsha: Central South University, 2012. (in Chinese)
- [8] Sun L, Qiu K Q. Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 194: 378-384.
- [9] Yang Y, Huang G Y, Xu S M, et al. Thermal treatment process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. Hydrometallurgy, 2016, 165: 390-396.
- [10] Zhang X H, Xie Y B, Cao H B, et al. A novel process for recycling and resynthesizing $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from the cathode scraps intended for lithium-ion batteries[J]. Waste Management, 2014, 34(9): 1715-1724.
- [11] 王光旭, 李佳, 许振明. 废旧锂离子电池中有价金属回收工艺的研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(7): 113-123.
Wang G X, Li J, Xu Z M. Recycling valuable metals from spent lithium ion batteries[J]. Materials Review, 2015, 29(7): 113-123. (in Chinese)
- [12] 周涛, 徐莉萍, 范百林, 等. 从废旧钴镍锰酸锂电池中回收有价金属的新工艺[J]. 徐州工程学院学报(自然科学版), 2017, 32(1): 6-12.
Zhou T, Xu L P, Fan B L, et al. Recovering valuable metals from spent Li-ion batteries with malic acid[J]. Journal of Xuzhou Institute of Technology (Natural Sciences Edition), 2017, 32(1): 6-12. (in Chinese)
- [13] 曹玲, 刘雅丽, 康铎之, 等. 废旧锂电池中有价金属回收及三元正极材料的再制备[J]. 化工进展, 2019, 38(5): 2499-2505.
Cao L, Liu Y L, Kang D Z, et al. Recovery of valuable metals from spent lithium ion battery and the resynthesis of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(5): 2499-2505. (in Chinese)
- [14] Chen X P, Chen Y B, Zhou T, et al. Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries[J]. Waste Management, 2015, 38: 349-356.
- [15] Li J H, Li X H, Hu Q Y, et al. Study of extraction and purification of Ni, Co and Mn from spent battery material[J]. Hydrometallurgy, 2009, 99(1/2): 7-12.
- [16] Wang R C, Lin Y C, Wu S H. A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries[J]. Hydrometallurgy, 2009, 99(3/4): 194-201.
- [17] Lee C K, Rhee K I. Preparation of LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2002, 109(1): 17-21.
- [18] Li L, Dunn J B, Zhang X X, et al. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment[J]. Journal of Power Sources, 2013, 233: 180-189.
- [19] Dolker T, Pant D. Chemical-biological hybrid systems for the metal recovery from waste lithium ion battery[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 248: 109270.
- [20] Li L, Bian Y F, Zhang X X, et al. Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching[J]. Waste Management, 2018, 71: 362-371.
- [21] 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.
- [22] Sun L, Qiu K Q. Organic oxalate as leachant and precipitant for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. Waste Management, 2012, 32(8): 1575-1582.
- [23] 朱显峰, 赵瑞瑞, 常毅, 等. 废旧锂离子电池三元正极材料酸浸研究[J]. 电池, 2017, 47(2): 105-108.
Zhu X F, Zhao R R, Chang Y, et al. Study on the acid leaching of ternary anode materials in spent Li-ion battery

- [J]. *Battery Bimonthly*, 2017, 47(2): 105-108. (in Chinese)
- [24] 孙明藏, 叶华, 陈武杰, 等. 从废旧锂离子电池中回收有价值金属的研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2019(3): 68-72.
Sun M C, Ye H, Chen W J, et al. Study on recovering valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2019(3): 68-72. (in Chinese)
- [25] 王斌, 梁精龙, 李慧, 等. 废旧锂离子电池金属离子回收技术综述[J]. *电源技术*, 2019, 43(1): 165-167.
Wang B, Liang J L, Li H, et al. Current status of recovery of valuable metal ions in lithium ion batteries[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2019, 43(1): 165-167. (in Chinese)
- [26] 王晓峰, 孔祥华, 赵增营. 锂离子电池中贵金属的回收[J]. *电池*, 2001, 31(1): 14-15.
Wang X F, Kong X H, Zhao Z Y. Recovery of noble metal in lithium ion battery[J]. *Battery Bimonthly*, 2001, 31(1): 14-15. (in Chinese)
- [27] 陈亮, 唐新村, 张阳, 等. 从废旧锂离子电池中分离回收钴镍锰[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(5): 1192-1198.
Chen L, Tang X C, Zhang Y, et al. Separation and recovery of Ni, Co and Mn from spent lithium-ion batteries[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(5): 1192-1198. (in Chinese)
- [28] Liu T C, Chen J, Shen X, et al. Regulating and regenerating the valuable metals from the cathode materials in lithium-ion batteries by nickel-cobalt-manganese co-extraction[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 259: 118088.
- [29] Ning W W, Chen L B, Wei W F, et al. NiCoO₂/NiCoP@Ni nanowire arrays: tunable composition and unique structure design for high-performance winding asymmetric hybrid supercapacitors[J]. *Rare Metals*, 2020, 39(9): 1034-1044.
- [30] Kamali Moghaddam S, Ahmadian S M S, Haghghi B. NiCoO₂ carbon composite as an efficient bifunctional catalyst for electrochemical water splitting[J]. *Ionics*, 2020, 26(8): 3959-3967.
- [31] 段晓净. Fe³⁺掺杂 NiCoO₂的制备及电催化性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
Duan X J. Study on synthesis of iron-doped NiCoO₂ and its electrocatalytic properties [D]. Chongqing: Chongqing University, 2017. (in Chinese)
- [32] 张晨露, 王碧侠, 李卓阳, 等. 废旧锂离子电池正极有价金属回收试验研究[J]. *有色金属工程*, 2020, 10(11): 73-78.
Zhang C L, Wang B X, Li Z Y, et al. Experiment study on recovery of valuable metals from cathode of the spent lithium ion battery[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2020, 10(11): 73-78. (in Chinese)
- [33] 陆修远, 张贵清, 曹佐英, 等. 采用硫酸-还原剂浸出工艺从废旧锂离子电池中回收 LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2017, 45(6): 14-23.
Lu X Y, Zhang G Q, Cao Z Y, et al. Recovery of LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ from spent lithium ion batteries by leaching with H₂SO₄ and reductants[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2017, 45(6): 14-23. (in Chinese)
- [34] 陈莹博, 王磊, 马洁璐, 等. 氧化法去除废旧锂电池正极材料酸浸液中锰的研究[J]. *有色金属工程*, 2020, 10(1): 55-61.
Chen Y B, Wang L, Ma J J, et al. Study on the removal of manganese from acid leaching solution of waste positive material of lithium battery by oxidation[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2020, 10(1): 55-61. (in Chinese)
- [35] Srivastava R R, Kim M S, Lee J C, et al. Resource recycling of superalloys and hydrometallurgical challenges[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(14): 4671-4686.
- [36] 万宇驰, 湛菁, 陈军. 不同形貌纳米 NiCo₂O₄的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2019, 34(2): 121-129.
Wan Y C, Zhan J, Chen J. Preparation of NiCo₂O₄ with various morphologies: a review[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, 34(2): 121-129. (in Chinese)
- [37] 沈棒, 顾卫星, 袁海平, 等. 废旧三元锂离子电池浸出及纯化技术研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2018, 41(2): 114-121.
Shen B, Gu W X, Yuan H P, et al. A review on leaching and purification technologies of spent ternary Li-ion batteries[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 41(2): 114-121. (in Chinese)
- [38] 江泉. 电动汽车锰酸锂电池中锰的回收和处理研究[J]. *中国锰业*, 2016, 34(6): 148-149, 152.
Jiang Q. Recovery and treatment of lithium battery electric vehicles in manganese[J]. *China's Manganese Industry*, 2016, 34(6): 148-149, 152. (in Chinese)