

球磨联合超声波提取榛子蛋白的研究

唐永康^{1,2}, 俞建峰^{1,2*}, 夏晓露^{1,2}

(1. 江南大学机械工程学院, 江苏 无锡 214122;

2. 江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要:针对榛子蛋白提取中存在提取率低、效率低及蛋白易变性等问题,采用球磨联合超声波方法提取榛子蛋白。通过单因素试验研究了超声时间、超声功率、榛子粉中位粒径及液料比对榛子蛋白提取率的影响,同时结合响应面法进行优化并确定最佳提取工艺。结果表明,在超声时间为8 min、超声功率为180 W、榛子粉中位粒径为10.96 μm、液料比为25 mL/g的条件下,榛子蛋白提取率可达84.7%。球磨联合超声波方法提取榛子蛋白具有提取率高、效率高、易操作等优点,为榛子蛋白及其他植物蛋白的提取研究提供理论基础。

关键词:球磨;超声波;榛子蛋白;提取率

中图分类号:TS201.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)09-0149-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.09.030

Study on extraction of hazelnut protein by ball milling and ultrasound

TANG Yong-kang^{1,2}, YU Jian-feng^{1,2*}, XIA Xiao-lu^{1,2}

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment & Technology, Wuxi 214122, China)

Abstract: To solve the problems in extracting hazelnut protein, such as low extraction rate, low efficiency and variability of protein, the method combining ball milling with ultrasonic is used to extract hazelnut protein. Through single factor test method, the influences of ultrasonic time, ultrasonic power, median size of hazelnut powder and liquid to material ratio on the extraction rate of hazelnut protein are studied. Response surface test method is combined to optimize and determine the best extraction process. Results indicate that the extraction rate of hazelnut protein can reach 84.7% under the conditions that ultrasonic time is 8 min, ultrasonic power is 180 W, median particle size of hazelnut powder is 10.96 μm, and liquid-material ratio is 25 ml·g⁻¹. It is shown that ball milling combined with ultrasonic method to extract hazelnut protein has the advantages of high extraction rate, high efficiency and easy operation, which provides a theoretical basis for the extraction of hazelnut protein and other plant proteins.

Key words: ball milling; ultrasound; hazelnut protein; extraction rate

榛子为榛属植物的种仁^[1],通常含有11%碳水化合物、16%蛋白质^[2]及人体所需的8种氨基酸,具有较高营养价值^[3]。榛子蛋白具备增强体质、促进胆固醇代谢等药用价值^[4]。去脂后的榛子粕含有较高蛋白质成分,对榛子粕中蛋白质进行提取并应用在食品加工中,可有效提高榛子副产物的利用率与经济价值。

目前针对榛子蛋白的提取方法主要有水酶法^[5]、低温压榨-浸出法^[6]等。但酶解和试剂会使多数蛋白质转化为肽和氨基酸,不能保持蛋白质原有结构和加工性能^[7]。球磨作为蛋白提取的一种预处理方式,利用研磨介质在研磨罐中高速旋转对榛子蛋白细胞破壁,使细胞内物质得以释放,从而提高榛子蛋白提取率^[8]。超声波应用于食品加工中具有提取时间短、提取效率高及产物纯度高等优点^[9],与其他方法相比,超声波作用可避免蛋白变性及降解。关于球磨联合超声波方法提取榛子蛋白的研究尚未见报道。

笔者以脱脂榛子粕为原料,采用球磨联合超声波法提取榛子蛋白,考察了超声时间、超声功率、榛子粉中位粒径和液料比对榛子蛋白提取率的影响,并利用响应面法确定榛子蛋白提取的最佳工艺条件。

脱脂榛子粕,三羊榛缘生物科技有限公司生产;牛血清白蛋白(BSA),飞净生物科技有限公司生产;考马斯亮蓝G-250、氢氧化钠、氯化钠、盐酸等,均为分析纯,国药集团生产;试验用水均为去离子水。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

脱脂榛子粕,三羊榛缘生物科技有限公司生产;牛血清白蛋白(BSA),飞净生物科技有限公司生产;考马斯亮蓝G-250、氢氧化钠、氯化钠、盐酸等,均为分析纯,国药集团生产;试验用水均为去离子水。

收稿日期:2020-10-14;修回日期:2021-07-14

基金项目:江苏省食品先进制造装备技术重点实验室开放课题资助项目(FMZ202016)

作者简介:唐永康(1996-),男,硕士研究生,研究方向为食品加工装备研究,tykxhfq@163.com;俞建峰(1974-),男,博士,教授,研究方向为食品加工装备研究,通讯联系人,robotmcu@126.com。

1.2 仪器与设备

K-357 自动凯氏定氮仪, 瑞士 BUCHI 公司生产; PM100 行星式球磨机, 德国莱驰科技公司生产; JY99-II DN 超声波细胞粉碎机, 宁波新芝生物科技有限公司生产; Betttersize2600 激光粒度分析仪, 丹东百特仪器公司生产; UV-1800 紫外-可见分光光度计, 日本岛津公司生产; TGL-16C 台式离心机, 上海安亭科学仪器厂生产。

1.3 试验方法

1.3.1 榛子蛋白提取流程

取适量脱脂榛子粕于电热鼓风干燥箱中, 60℃ 恒温烘干, 粉碎后经 40 目筛, 制得榛子粉。榛子蛋白提取流程为: 榛子粉(8 g)→球磨超细粉碎→加去离子水溶解→调 pH→超声波提取→离心分离(6 000 r/min, 10 min)→取上清液(蛋白提取液)→测定蛋白含量(考马斯亮蓝法)。

1.3.2 脱脂榛子成分的测定

脱脂榛子水分含量测定: 采用直接干燥法(GB 5009.3—2016); 脱脂榛子中的灰分含量的测定: 采用高温灰化法(GB 5009.4—2016); 脱脂榛子中的粗蛋白含量的测定: 采用凯氏定氮法(GB 5009.5—2016)。

经测定, 脱脂榛子中水分质量分数为 5.12%, 灰分质量分数为 7.45%, 粗蛋白质量分数为 30.08%。

1.3.3 榛子蛋白提取率的测定

采用 0.5 mg/mL 的 BSA 为标准蛋白并配置不同质量浓度的蛋白溶液, 在 595 nm 处测定其吸光度^[10]。得到线性回归方程为 $y = 0.447x + 0.0986$ ($R^2 = 0.9994$)。

取榛子蛋白上清液 1 mL 加入 NaCl 溶液稀释至 10 mL, 再从稀释后的溶液中取 1 mL 溶液, 加入 5 mL 考马斯亮蓝溶液混匀后静置, 在 595 nm 处测定吸光度, 根据标准曲线计算榛子蛋白提取液质量浓度(mg/mL)。蛋白提取率计算式为:

$$\text{蛋白提取率} \% =$$

$$\left[\frac{\text{榛子蛋白提取液质量浓度} \times \text{榛子蛋白提取液体积}}{\text{榛子粕中蛋白含量} \times \text{榛子粉质量}} \right] \times 100\% \quad (1)$$

1.3.4 单因素试验

以榛子蛋白提取率为因变量, 分别研究超声时间(3、5、8、10、12、15 min)、超声功率(90、180、270、360、450、540 W)、榛子粉中位粒径(16.09、12.04、10.96、8.05、5.98、2.67 μm)、液料比(15、20、25、30、35、40 mL/g)对榛子蛋白提取率的影响。

1.3.5 响应面优化试验

以榛子蛋白提取率为响应值, 超声功率、超声时

间、榛子粉中位粒径、液料比为自变量。利用 Design-Expert 10.0.7 软件并根据 Box-Behnken 设计原理设计 4 因素 3 水平响应面优化试验。试验因素水平及编码表如表 1 所示。

表 1 试验因素水平及编码表

水平	因素			
	超声时间 (A)/min	榛子粉中位粒径 (B)/μm	超声功率 (C)/W	液料比(D)/ (mL·g ⁻¹)
-1	5	8.05	90	20
0	8	10.96	180	25
1	10	12.04	270	30

2 结果与讨论

2.1 单因素试验结果与分析

2.1.1 超声时间对榛子蛋白提取率影响

在超声功率为 180 W、榛子粉中位粒径为 10.96 μm、液料比为 25 mL/g 情况下, 超声时间对榛子蛋白的提取效果如图 1 所示。由图 1 中可以看出, 当超声时间为 8 min 时, 榛子蛋白提取率为 85.15%。超声波引起的机械振动增加了榛子粉与碱溶液的接触面积, 且随着时间的增加, 蛋白的溶胀时间增加, 有利于蛋白提取。同时, 超声空化产生的剪切力、微射流与湍流可破坏植物细胞壁, 使溶剂渗透到组织中, 提高蛋白质提取效率^[11]。但超声产生的热效应增强, 溶液的温度增加, 会导致榛子蛋白变性沉淀。因此, 选取最佳超声时间为 8 min。

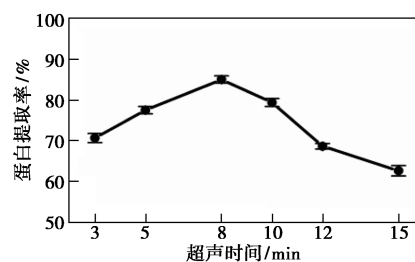


图 1 超声时间对榛子蛋白提取率影响

2.1.2 超声功率对榛子蛋白提取率影响

在超声时间为 8 min、榛子粉中位粒径为 10.96 μm、液料比为 25 mL/g 情况下, 超声功率对榛子蛋白的提取效果如图 2 所示。由图 2 中可以看出, 当超声功率为 180 W 时, 榛子蛋白提取率为 84.41%。随着超声功率的增大, 蛋白提取率先增后减。这是由于超声功率增加时, 超声产生的空化作用与热效应增强, 空化形成的气泡在破裂瞬间产生

强烈的液体射流,导致细胞壁破裂,提高蛋白质在溶剂中的溶解性,有效增加榛子蛋白率^[12]。但当功率超过 180 W 后,过强的空化作用使蛋白质受到极强的冲击波和剪切应力而产生破坏和降解,同时会使蛋白的黏滞性增加,导致榛子蛋白提取率降低。因此,选取最佳超声功率为 180 W。

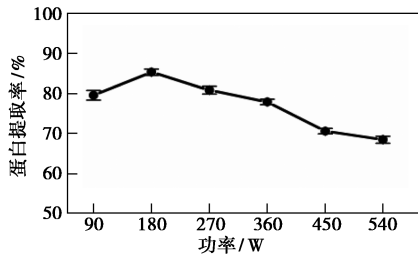


图2 超声功率对榛子蛋白提取率的影响

2.1.3 榛子粉中位粒径对榛子蛋白提取率影响

在超声时间为 8 min、超声功率为 180 W、液料比为 25 mL/g 情况下,榛子中位粒径对榛子蛋白提取的作用效果如图 3 所示。在球磨时间为 5、10、15、20、25、30 min 时,榛子粉中位粒径分别为 16.09、12.04、10.96、8.05、5.98、2.67 μm。由图 3 可知,随着榛子粉中位粒径的减小,榛子蛋白提取率先增后减。当榛子粉中位粒径为 10.96 μm 时,榛子蛋白提取率为 85.72%。球磨实质上是利用研磨介质与榛子粉在罐体内的撞击、剪切和磨损对榛子细胞进行破碎,促进榛子细胞内蛋白质的释放^[13]。在一定的粒度范围内,当榛子粉组织结构被破坏,榛子蛋白及其他成分可以充分溶出,可提高榛子蛋白的提取率。随着球磨时间增加,榛子粉产生一定的塑性变形,同时增加体系温度,导致榛子蛋白提取率降低。因此,选取榛子粉中位粒径 10.96 μm 进行后续研究。

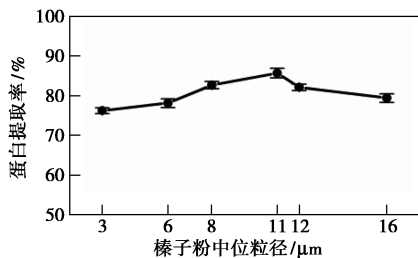


图3 榛子粉中位粒径对榛子蛋白提取率的影响

2.1.4 液料比对榛子蛋白提取率影响

在超声时间为 8 min、超声功率为 180 W、榛子粉中位粒径为 10.96 μm 情况下,液料比对榛子蛋白的提取效果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,当液料比为 25 mL/g 时,榛子蛋白提取率为 84.3%。

在一定范围内,提高液料比有利于榛子粉在碱液中的溶解性,从而提高蛋白的提取率^[14]。进一步提高液料比,榛子蛋白提取率没有明显变化,这是由于当液料比较高时,过大的液料比会导致蛋白沉淀效果较差,从而影响榛子蛋白提取率^[15]。因此,选取最佳液料比为 25 mL/g。

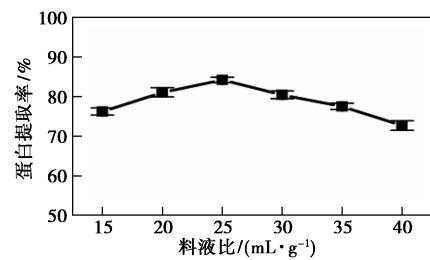


图4 液料比对榛子蛋白提取率的影响

2.2 响应面优化试验结果与分析

2.2.1 响应面试验设计与结果

选取超声时间、榛子粉中位粒径、超声功率和液料比 4 个影响因素,以榛子蛋白提取率为响应值,设计 4 因素 3 水平试验。榛子蛋白提取率的响应面试验设计方案和结果如表 2 所示。

表 2 榛子蛋白提取率的响应面试验设计方案和结果

试验号	因素				榛子蛋白提取率/%
	超声时间(A)/min	榛子粉中位粒径(B)/μm	超声功率(C)/W	液料比(D)/(mL·g ⁻¹)	
1	0	-1	-1	0	77.43
2	1	0	-1	0	77.76
3	-1	-1	0	0	67.07
4	0	0	-1	1	78.87
5	0	0	0	0	85.11
6	0	0	0	0	85.15
7	0	0	-1	-1	77.90
8	0	-1	0	1	76.17
9	-1	0	0	1	72.34
10	0	-1	0	-1	79.67
11	0	-1	1	0	77.63
12	0	1	0	1	78.30
13	1	-1	0	0	77.96
14	-1	0	-1	0	68.30
15	0	1	1	0	79.21
16	-1	0	1	0	73.58
17	0	1	0	-1	79.82
18	0	0	0	0	85.20
19	1	1	0	0	76.63
20	1	0	0	-1	78.59
21	0	0	0	0	85.82
22	0	0	0	0	86.24

续表

试验号	因素				榛子蛋白提取率/%
	超声时间 (A)/min	榛子粉中位 粒径(B)/ μm	超声功率 (C)/W	液料比(D)/ ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	
23	-1	0	0	-1	71.18
24	1	0	0	1	77.85
25	0	0	1	1	76.80
26	1	0	1	0	76.82
27	0	0	1	-1	80.33
28	0	1	-1	0	77.90
29	-1	1	0	0	74.51

2.2.2 二次回归模型的建立及显著性分析

对该模型进行回归拟合,建立响应值榛子蛋白提取率(Y)与超声时间(A)、榛子粉中位粒径(B)、超声功率(C)与液料比(D)的多元二次回归模型:
 $Y = 85.50 + 3.22A + 0.87B + 0.52C - 0.60D - 2.19AB - 1.56AC - 0.48AD + 0.28BC + 0.50BD - 1.13CD - 7.54A^2 - 3.82B^2 - 3.79C^2 - 3.13D^2$ 。

回归模型方差分析表如表 3 所示。由表 3 可知,模型 F 值为 63.59, P 值 < 0.0001, 表示该模型显著;失拟项 P 值 0.1226 > 0.05 (不显著), 该模型可被接受;模型决定系数 $R^2 = 0.9845$, 校正系数 $R_{\text{Adj}2} = 0.9690$, 说明该模型与实际提取率的拟合程度较高, 可有效说明各个因素与榛子蛋白提取率的关系。对 P 值和 F 值进行分析可知, 模型中超声时间、超声功率、榛子粉中位粒径与液料比对榛子蛋白提取率均影响显著, 超声时间、超声功率、液料比分别与榛子粉中位粒径的交互作用对蛋白提取率的影响显著, 其余交互项均不显著。超声时间、超声功率、榛子粉中位粒径与液料比的二次项对榛子蛋白提取率均影响显著。由此可知, 各因素对榛子蛋白提取率的影响大小顺序为: 超声时间 > 榛子粉中位粒径 > 液料比 > 超声功率。

表 3 回归模型方差分析表

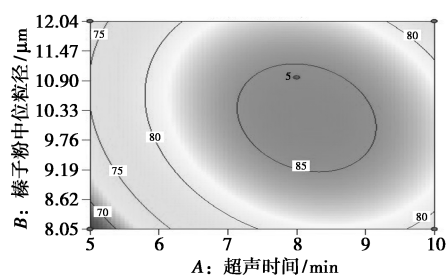
变异来源	SS	df	MS	F 值	P 值	显著性
模型	619.34	14	44.24	63.59	<0.0001	**
A	124.36	1	124.36	178.75	<0.0001	**
B	9.08	1	9.08	13.06	0.0028	*
C	3.21	1	3.21	4.62	0.0496	*
D	4.27	1	4.27	6.14	0.0266	*
AB	19.23	1	19.23	27.64	0.0001	*
AC	9.67	1	9.67	13.90	0.0022	*
AD	0.90	1	0.90	1.30	0.2738	
BC	0.31	1	0.31	0.44	0.5166	

BD	0.98	1	0.98	1.41	0.2550	
CD	5.06	1	5.06	7.28	0.0173	*
A ²	368.51	1	368.51	529.72	<0.0001	**
B ²	94.84	1	94.84	136.32	<0.0001	**
C ²	93.41	1	93.41	134.28	<0.0001	**
D ²	63.70	1	63.70	91.56	<0.0001	**
残差	9.74	14	0.70			
失拟项	8.73	10	0.87	3.44	0.1226	不显著
纯误差	1.01	4	0.25			
总离差	629.08	28				

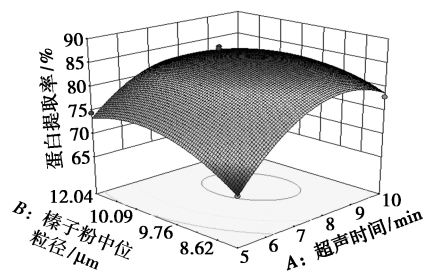
注: * 差异显著 (P < 0.05); ** 差异极显著 (P < 0.01)。

2.2.3 响应面分析各因素的交互作用

响应面分析各因素的交互作用结果分别如图 5~图 10 所示。响应面图曲面越陡峭, 表明该因素对榛子蛋白提取率影响越大。由图 5 和图 6 可知, 超声时间与榛子粉中位粒径的相互作用以及超声时间与超声功率的相互作用的曲面较为陡峭, 说明该交互作用对蛋白提取率的影响较大, 这与表 3 中方差分析结果一致。由图 9 与图 10 中可以看出, 曲面较为平缓, 表明榛子粉中位粒径与液料比的交互作用以及超声功率与液料比的交互作用对榛子蛋白提取率的影响较小。经分析可知, 最优提取条件为: 超声时间为 8 min, 超声功率为 180 W, 榛子粉中位粒径为 10.96 μm 、液料比为 25 mL/g , 榛子蛋白提取率理论值为 85.5%, 按照该工艺条件进行试验验证, 蛋白提取率为 84.7%, 与模型的理论偏差值为 0.94%, 说明该模型对榛子蛋白提取率预测可靠性好。

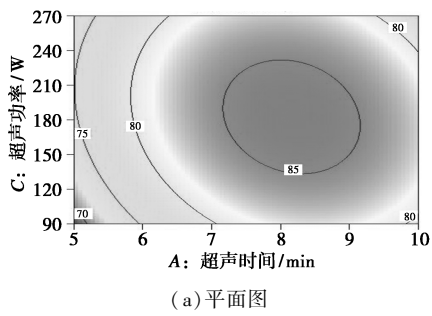


(a) 平面图

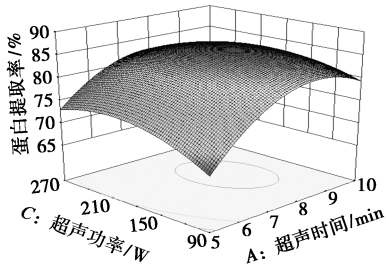


(b) 3D 图

图 5 超声时间与榛子粉中位粒径对榛子蛋白提取率影响的响应面图

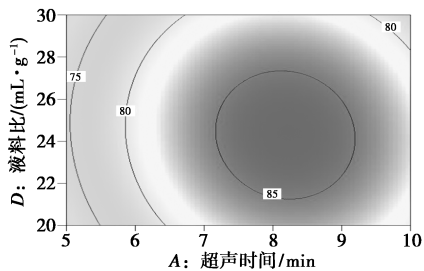


(a) 平面图

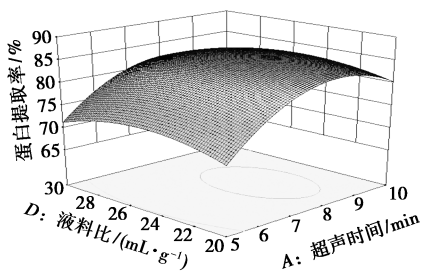


(b) 3D图

图 6 超声时间与超声功率对榛子蛋白提取率影响的响应面图

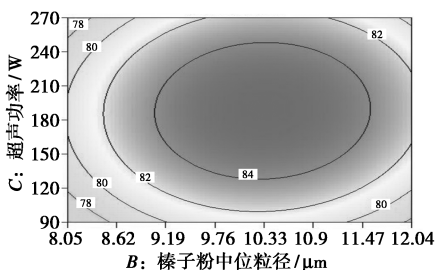


(a) 平面图

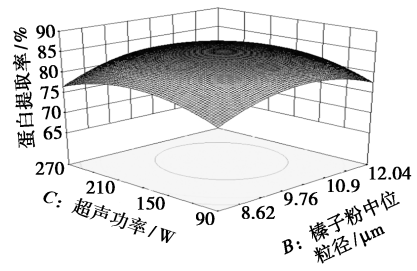


(b) 3D图

图 7 超声时间与液料比对榛子蛋白提取率影响的响应面图

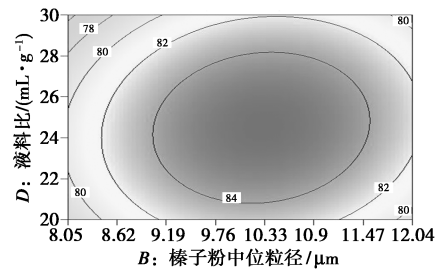


(a) 平面图

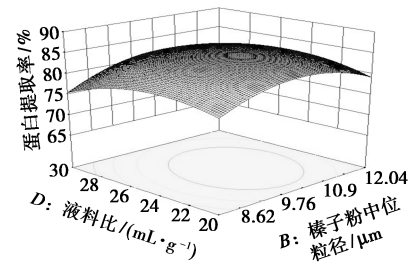


(b) 3D图

图 8 榛子粉中位粒径与超声功率对榛子蛋白提取率影响的响应面图

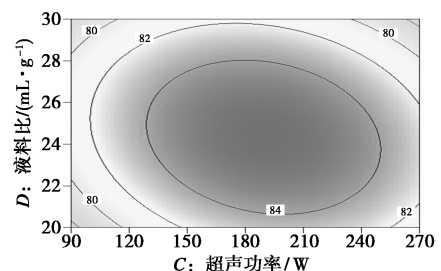


(a) 平面图

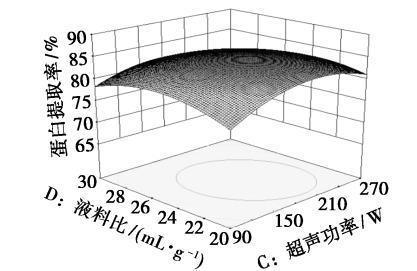


(b) 3D图

图 9 榛子粉中位粒径与液料比对榛子蛋白提取率影响的响应面图



(a) 平面图



(b) 3D图

图 10 超声功率与液料比对榛子蛋白提取率影响的响应面图

3 结论

以榛子蛋白提取率为指标,通过球磨联合超声波方法研究超声时间、超声功率、榛子粉中位粒径及液料比对榛子蛋白提取率的影响,利用响应面优化得到榛子蛋白的最佳提取工艺。结果表明,超声时间为 8 min、超声功率为 180 W、榛子粉中位粒径为 10.96 μm 、液料比为 25 mL/g 时,榛子蛋白提取率可达 84.7%。球磨联合超声波是一种从脱脂榛子中提取蛋白的有效手段,具有提取率高、效率高、成本低等优点。该研究方法可为其他植物蛋白质的提取提供一定的理论参考和应用基础。

参考文献

- [1] 全梦卓.榛子综合利用的研究[D].郑州:郑州大学,2014.
- [2] Alasalvar C, Shahidi F, Liyanapathirana C M, *et al.* Turkish tumbul hazelnut (*Corylus avellana* L.). 1. Compositional characteristics[J]. *Agric Food Chem*, 2003, 51(13): 3790-3796.
- [3] Lainas K, Alasalvar C, Bolling B W. Effects of roasting on proanthocyanidin contents of Turkish Tumbul hazelnut and its skin[J]. *Journal of Functional Foods*, 2016, 23: 647-653.
- [4] 时德通, 吕佼, 王旭旭, 等. 榛子蛋白提取工艺及性能研究进展[J]. *食品工业*, 2018, 39(10): 286-289.
- [5] Sui X, Jiang L, Li Y, *et al.* The study on extracting protein from hazelnut kernel by aqueous enzymatic extraction method[J]. *Procedia Engineering*, 2011, 15: 4661-4672.
- [6] 潘晶. 棉籽粕蛋白的制备及其性质研究[D]. 无锡: 江南大学, 2010.
- [7] Zhang Y, Wang B, Zhang W, *et al.* Effects and mechanism of dilute acid soaking with ultrasound pretreatment on rice bran protein extraction[J]. *Journal of Cereal Science*, 2019, 87: 318-324.
- [8] 纪桢, 许佳林, 王欣欣, 等. 球磨法制备富硒绿茶粉工艺优化[J]. *食品工业科技*, 2018, 40(7): 161-165.
- [9] 马艳弘, 孟勇, 崔晋, 等. 牛蒡多酚超声辅助酶法提取工艺及抗氧化活性[J]. *食品与生物技术学报*, 2020, 1: 38-45.
- [10] 杨正坤, 王秀丽, 龙施华, 等. 考马斯亮蓝染色法测定大豆茎叶中蛋白质含量[J]. *湖北农业科学*, 2012, 20: 4610-4612.
- [11] Gorguc, Ahmet, Bircan, *et al.* Sesame bran as an unexploited by-product; Effect of enzyme and ultrasound-assisted extraction on the recovery of protein and antioxidant compounds[J]. *Food Chemistry*, 2019, 283(15): 637-645.
- [12] Pereira G A, Silva E K, Peixoto A, *et al.* Obtaining a novel mucilage from mutamba seeds exploring different high-intensity ultrasound process conditions[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 55: 332-340.
- [13] Shun T S, Madona Y, Yasuhiro S, *et al.* Mechanical cell disruption of microalgae for investigating the effects of degree of disruption on hydrocarbon extraction[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2017, 12: 454-467.
- [14] Wang Y X, Lu Z X. Optimization of processing parameters for the mycelial growth and extracellular polysaccharide production by *Boletus* spp. ACCC 50328[J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40(3/4): 1043-051.
- [15] Wang Q Y, Dong X, Yang J, *et al.* Vesicle based ultrasonic-assisted extraction of saponins in *Panax notoginseng*[J]. *Food Chemistry*, 2019, 303: 1-9.
- [16] 李艳, 郑亚军. 杏仁分离蛋白提取工艺的研究[J]. *现代食品科技*, 2007, 23(1): 57-59.
- [17] 阙俊鹏, 阮长青, 王立东, 等. 大麦芽根蛋白提取工艺条件优化[J]. *食品科学*, 2012, 22: 95-98.
- [18] Shun T S, Madona Y, Yasuhiro S, *et al.* Mechanical cell disruption of microalgae for investigating the effects of degree of disruption on hydrocarbon extraction[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2017, 12: 454-467. ■
- [9] 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.
- [10] Weng Y, Xu S, Huang G, *et al.* Synthesis and performance of $\text{Li}[(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{(1-x)}\text{Mg}_x]\text{O}_2$ prepared from spent lithium ion batteries[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 246-247(4): 163-172.
- [11] Hu J, Zhang J, Li H, *et al.* A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 351: 192-199.
- [12] Yang Y, Huang G, Xie M, *et al.* Synthesis and performance of spherical $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, regenerated from nickel and cobalt scraps[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 165: 358-369.
- [13] Sa Q, Gratz E, He M, *et al.* Synthesis of high performance $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ from lithium ion battery recovery stream[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 282: 140-145.
- [14] Yao L, Yao H, Xi G, *et al.* Recycling and synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from waste lithium ion batteries using *D, L*-malic acid[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(8): 1833-1840.
- [15] Yao L, Feng Y, Xi G. A new method for the synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from waste lithium ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(55): 44107-44114.
- [16] Li J, Li H, Dahn J R, *et al.* Synthesis of single crystal $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ for lithium ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, 164(14): 3529-3537. ■

(上接第 148 页)