

有机酸浸法绿色回收废旧磷酸铁锂电池正极金属的研究

罗家玲, 刘昕烨, 刘思怡, 何嘉成, 文 婕*

(西南石油大学化学化工学院, 油气田应用化学四川省重点实验室, 四川 成都 610500)

摘要: 采用绿色有机酸对磷酸铁锂电池正极粉末进行回收, 考察了浸出过程的影响因素。结果表明, 柠檬酸+抗坏血酸体系对 Li 浸出率最高可达 92.7%, 最佳反应条件为: 柠檬酸浓度为 1.5 mol/L、抗坏血酸浓度为 0.3 mol/L、酸浸温度为 80°C、酸浸时间为 60 min、固液比为 1:20。采用液体边界层传质控制模型和化学反应控制模型对浸出过程进行分析, 结果表明, Li 的浸出过程符合化学反应控制模型, 反应活化能为 30.56 kJ/mol。SEM 和 XRD 表征结果表明, 在浸出反应过程中, Li 以 Li_3Cit 的形式释放到溶液中, LiFePO_4 正极粉末中的 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} , 酸浸反应后 LiFePO_4 可以直接转化为 FePO_4 , 而不需要形成其他铁化合物。

关键词: 锂离子电池; 磷酸铁锂; 正极粉末; 酸浸; 机理; 动力学

中图分类号: TQ150.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)11-0202-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.11.036

Green recovery of metals from spent lithium iron phosphate cathode by organic acid leaching

LUO Jia-ling, LIU Xin-ye, LIU Si-yi, HE Jia-cheng, WEN Jie*

(Sichuan Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Field Applied Chemistry, College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: A sustainable approach is explored for recovering lithium from lithium iron phosphate (LiFePO_4) cathode powder by green organic acids, and the effectiveness at various leaching parameter is evaluated. It is revealed that the highest extraction rate of lithium reaches 92.7% under a combination of citric acid ($1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) and ascorbic acid ($0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) system. The optimal reaction conditions are obtained as follows: citric acid concentration is $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ascorbic acid concentration is $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, leaching temperature is 80°C , leaching time is 60 minutes, and solid-liquid ratio is 1:20. The leaching process is analyzed by using liquid boundary layer mass transfer controlling model and chemical reaction controlling model. Results indicate that the extraction process of lithium conforms to the chemical reaction control model, with an activation energy of $30.56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. SEM and XRD characterization analysis confirms that Li in the form of Li_3Cit is released into the solution during the leaching reaction process. Fe^{2+} in LiFePO_4 cathode powder is oxidized to Fe^{3+} . After the leaching reaction, LiFePO_4 can be directly converted to FePO_4 without forming other iron compounds.

Key words: lithium-ion battery; lithium iron phosphate; cathode powder; acid leaching; mechanism; dynamics

新一代的锂离子电池因其无污染、能源多样化的特征在电动汽车行业得到了大的发展^[1]。然而, 锂离子电池使用的爆发式增长, 导致电池的更换速度不断增加, 处理废旧锂离子电池成为当务之急^[2-3]。众多学者从锂电池的电极材料和电解液角度出发, 不断利用化学反应对其进行分解, 使其具有利用价值^[4-5]。美国 Argonne 国家实验室利用电池性能及成本 (Battery Performance and Cost, BatPaC) 模型得出, 锂离子电池正极活性材料成本占总成本的 50%, 是负极材料成本的 2 倍多。因此, 有效浸出

锂离子电池正极金属是实现锂离子回收的关键。

按照正极材料分类, 电动汽车的动力锂离子电池主要包括磷酸铁锂电池 (LiFePO_4 , LFP)、锰酸锂电池 (LiMnO_4 , LMO)、镍钴锰三元锂电池 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, NCM) 和镍钴铝三元锂电池 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$, NCA), 各类型锂离子电池的质量比约为 $m(\text{LFP}) : m(\text{LMO}) : m(\text{NCM/NCA}) = 54 : 7 : 1$ ^[6]。目前, 废锂离子电池中正极金属的回收利用大多采用火法工艺^[7-9]。但是由于其能耗高、二次污染等原因, 湿法工艺的研究日益受到关

收稿日期: 2024-02-01; 修回日期: 2024-09-08

基金项目: 四川省 2023 年大学生创新创业训练计划项目 (S202310615151); 四川省产教融合示范项目“四川省光伏产业产教融合综合示范基地” (川财教 [2022] 106 号); 油气田应用化学四川省重点实验室开放基金 (YQKF202115)

作者简介: 罗家玲 (2002-), 女, 本科生, 研究方向为绿色化工, 2712536136@qq.com; 文婕 (1982-), 女, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为废旧锂离子电池回收, 通讯联系人, wenjie@swpu.edu.cn。

注^[10-13]。湿法工艺一般采用无机酸+双氧水体系,但是无机酸的使用也容易造成二次污染,目前常用的无机酸大多是强酸性物质,在运输、储存、使用过程中会产生腐蚀、爆炸等危险,存在一定的安全隐患^[14]。

有机酸具有能释放 H⁺ 的官能团,如羧基。有机酸除酸性之外,还具有一定的还原性,可改善湿法冶金工艺中的金属浸出率,而且有机酸相对温和、安全性高,大部分酸容易降解,不会产生二次污染,是一种优于无机酸的湿法冶金浸出剂^[15]。因此,笔者考察了有机酸回收磷酸铁锂电池正极金属的影响因素并进行了动力学和机理分析。

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂

柠檬酸,分析纯,成都市科隆化学品有限公司生产;草酸二水合物,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司生产;抗坏血酸,分析纯,背景百灵威科技有限公司生产;过氧化氢(30%),分析纯,北京化工厂生产;锂标准溶液,分析纯,国标(北京)检验认证有限公司生产。实验用水为去离子水。

1.2 实验仪器与设备

DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器,上海予申仪器有限公司生产;84-1A 型磁力搅拌器,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司生产;DZF-6050 型真空干燥箱,上海精宏实验设备有限公司生产;FA2204B 型电子天平,上海佑科仪器仪表有限公司生产;DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器,上海锦赋实验仪器设备有限公司生产;AA-7020 型原子吸收分光光度计,北京东西分析仪器有限公司生产;DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司生产;KQ-300DE 型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器公司生产。

1.3 正极粉末酸浸

取 150 mL 的烧杯加入一定量的去离子水,称取一定量的有机酸和还原剂溶于去离子水中,在 40℃ 的水浴锅中搅拌使有机酸和还原剂充分溶解,然后在 50 mL 的容量瓶中定容。将三颈烧瓶放入水浴锅,将转子加入并调节转速为 300 r/min,之后将水浴锅升温至所需温度后加入正极材料,反应一段时间后从三颈烧瓶中取 1 mL 液体经滤头过滤后稀释至 10 mL(10 倍),再取 1 mL 稀释至 50 mL(500 倍),用来测原子吸光度,计算浸出率。

1.4 锂离子浸出率的测定

利用原子吸收分光光度计对离子浓度进行测

定,根据朗伯比尔定律,原子吸收分光光度计可对一定范围内的金属离子进行浓度测定。绘制锂离子标准溶液曲线:配制 0.5、1、1.5、2、2.5 mg/L 的标准溶液,根据所测不同质量浓度离子吸光度,线性拟合出锂离子的标准曲线,后续测定可用标准曲线测定未知质量浓度的金属离子。

1.5 材料表征

将实验前后的废旧锂离子电池磷酸铁锂正极粉末通过 SEM、XRD 进行表征。利用荷兰帕纳科公司生产的 PANalytical X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪对样品晶体结构进行表征。测试条件:Cu 靶 K α 射线,扫描范围 2θ 为 10~80°,步长为 0.05°。利用北京中科科仪股份有限公司生产的 KYKY-EM6900 型场发射电子显微镜对样品形貌进行分析。2 种技术分析样品都为磷酸铁锂材料未酸浸前、酸浸 10 min 后、酸浸 60 min 后。

1.6 动力学分析

采用液体边界层传质控制模型及化学反应控制模型对柠檬酸+抗坏血酸体系的浸出反应动力学进行研究。

1.6.1 液体边界层传质控制模型

液体边界层的传质控制方程为^[16]:

$$X = k_1 \cdot t \quad (1)$$

式中: X 为金属浸出率; k_1 为浸出反应速率常数。

1.6.2 化学反应控制模型

由于柠檬酸浸出正极粉末的反应可近似看成结晶反应的逆反应,或者是无机金属固体的分解反应,所以可用阿弗拉米(Avrami)方程描述柠檬酸+抗坏血酸体系的浸出反应动力学过程^[17]:

$$\ln[-\ln(1-X)] = \ln k_2 + n \ln t \quad (2)$$

式中: X 为金属浸出率; k_2 为浸出反应速率常数; n 为反应级数; t 为浸出反应时间。

2 结果与讨论

2.1 锂离子电池正极金属酸浸过程的影响因素

2.1.1 有机酸和还原剂的选择

为了确定最佳的有机酸和还原剂组合,对比了不同有机酸(柠檬酸和草酸)与还原剂(抗坏血酸和双氧水)的浸出率,结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出,柠檬酸和抗坏血酸组合的浸出率最高,达到了 92.68%。草酸在溶解过程中易结晶且溶解较慢,酸浸实验后溶液中会出现结晶物。柠檬酸在溶解过程中不易结晶,酸浸实验后没有结晶物产生。抗坏血酸既是有机酸又是还原剂,因此比双氧水的效果更

好。因此, 1.5 mol/L 柠檬酸和 0.3 mol/L 抗坏血酸是最佳组合, 浸出率最高。

表 1 不同种类有机酸和还原剂的浸出率比较

组合方式	柠檬酸+ 抗坏血酸	草酸+ 抗坏血酸	柠檬酸+ 双氧水	草酸+ 双氧水
浸出率/%	92.68	73.04	90.57	91.43

注: 有机酸浓度为 1.5 mol/L, 还原剂浓度为 0.3 mol/L, 固液比为 1:20。

2.1.2 有机酸浓度对浸出率的影响

为了研究柠檬酸浓度对浸出率的影响, 分别采用 1、1.5、2、2.5、3 mol/L 的柠檬酸进行酸浸实验, 结果如图 1 所示。由图 1 中可以看出, 柠檬酸浓度由 1 mol/L 增至 3 mol/L, 浸出率由 80.2% 增至 92.6%。随着柠檬酸浓度的增加, 浸出率逐渐上升, 但当柠檬酸浓度达到 1.5 mol/L 后, 浸出率基本趋于稳定。因此, 在固定其他反应条件的情况下, 柠檬酸的最佳反应浓度为 1.5 mol/L。

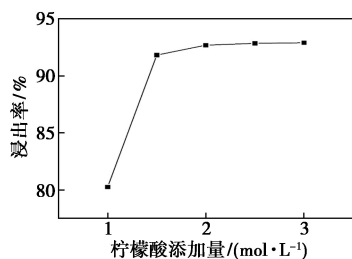


图 1 不同柠檬酸浓度对浸出率的影响

注: 固液比为 1:20, 温度为 80℃, 转速为 300 r/min, 抗坏血酸浓度为 0.3 mol/L, 反应时间为 180 min。

2.1.3 还原剂浓度对浸出率的影响

抗坏血酸浓度对浸出率的影响如表 2 所示。从表 2 中可以看出, 抗坏血酸浓度由 0 mol/L 增至 0.5 mol/L, 浸出率由 55.63% 增至 92.64%。随着抗坏血酸浓度的增加, 锂离子的浸出率越来越高, 但当抗坏血酸浓度达到 0.3 mol/L 后, 浸出率基本趋于稳定。因此, 在固定其他反应条件的情况下, 抗坏血酸的最佳反应浓度为 0.3 mol/L。

表 2 不同抗坏血酸浓度对浸出率的影响

浓度/(mol·L ⁻¹)	0	0.1	0.2	0.3	0.5
浸出率/%	55.63	67.01	75.96	92.68	92.64

注: 固液比为 1:20, 温度为 80℃, 转速为 300 r/min, 柠檬酸浓度为 2 mol/L, 反应时间为 180 min。

2.1.4 酸浸温度对浸出率的影响

根据 Rabeeh 的研究发现, 有机酸浸是吸热反

应^[18], 因此随着温度的升高, 反应速率会逐渐提高。酸浸温度对浸出率的影响如表 3 所示。由表 3 中可以看出, 随着温度的增加, 浸出率逐渐上升, 当温度从 50℃ 提升至 80℃ 时, 浸出率从 76% 提高到 92.6%; 但当温度超过 80℃ 时, 浸出率反而下降至 79.9%。这是因为抗坏血酸在超过 80℃ 时会分解成二酮古乐糖酸、抗坏血酸-a-硫酸酯等物质, 从而造成部分抗坏血酸失效^[19]。因此, 在固定其他反应条件的情况下, 最佳反应温度为 80℃。

表 3 不同酸浸温度对浸出率的影响

温度/℃	50	60	70	80	97
浸出率/%	76.09	86.63	89.75	92.68	79.9

注: 固液比为 1:20, 转速为 300 r/min, 柠檬酸浓度为 2 mol/L, 抗坏血酸浓度为 0.3 mol/L, 反应时间为 180 min。

2.1.5 酸浸时间对浸出率的影响

酸浸时间对浸出率的影响如图 2 所示。由图 2 中可以得出, 随着酸浸时间的增加, 浸出率逐渐上升, 当浸出时间从 15 min 提升至 60 min 时, 浸出率从 75.8% 提高到 91.9%; 但当浸出时间超过 60 min 后, 浸出率呈现平稳状态。因此, 最佳酸浸时间为 60 min。

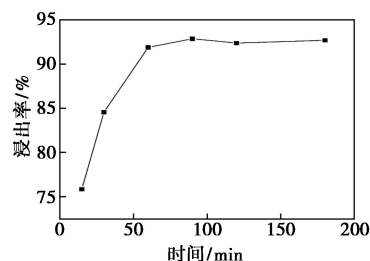


图 2 不同酸浸时间的影响

注: 固液比为 1:20, 转速为 300 r/min, 柠檬酸浓度为 2 mol/L, 抗坏血酸浓度为 0.3 mol/L, 酸浸温度为 80℃。

2.1.6 固液比对浸出率的影响

固液比对浸出率的影响如图 3 所示。从图 3 中

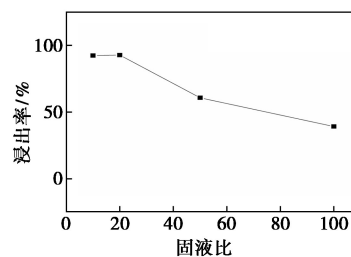


图 3 不同固液比的影响

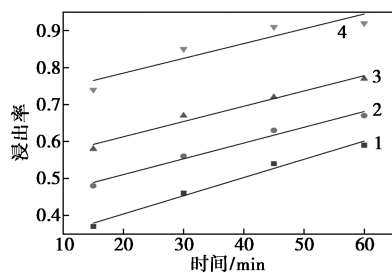
注: 转速为 300 r/min, 柠檬酸浓度为 2 mol/L, 抗坏血酸浓度为 0.3 mol/L, 酸浸时间为 180 min, 酸浸温度为 80℃。

可以看出,1:20 和 1:10 的固液比下,浸出率接近,分别为 92.3% 和 92.68%。随着固液比的进一步增加,浸出率逐渐下降。当固液比从 1:20 提升至 1:100 时,浸出率从 92.68% 减少到 39.08%。因此,最佳固液比为 1:20。

2.2 锂离子电池正极金属锂浸出的动力学研究

2.2.1 液体边界层传质控制模型

为探讨柠檬酸+抗坏血酸浸出体系的反应动力学,在最优酸浸(除了浸出温度和浸出时间)条件下,设计了 4 组酸浸实验,分别设定温度为 50、60、70、80℃,取样间隔时间为 15 min。用式(1)拟合不同条件下的 Li 浸出速率,拟合曲线如图 4 所示。液体边界层传质控制模型的拟合结果如表 4 所示。



1—323 K; 2—333 K; 3—343 K; 4—353 K

图 4 液体边界层控制模型拟合不同温度下 Li 的浸出实验

从图 4、表 4 中可以看出,在 50~80℃ 的酸浸过程中,用液体边界层扩散控制模型对正极粉末中 Li 进行动力学拟合时, X 和时间 t 之间存在线性关系。但在一定的酸浸反应温度下,得出的直线的确定系数 R^2 低于 0.90。因此,该公式对浸出结果的拟合效果有一定偏差。

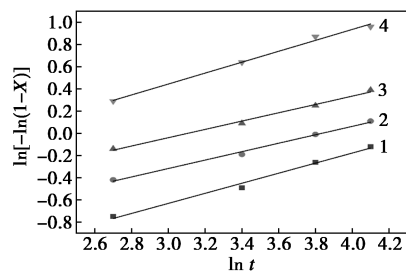
表 4 不同温度下 Li 浸出液体边界层控制模型拟合

温度/K	Li	
	k_1/min^{-1}	R^2
323	0.00493	0.98489
333	0.00427	0.97990
343	0.00413	0.97563
353	0.00400	0.87805

2.2.2 化学反应控制模型

以柠檬酸+抗坏血酸浸出体系为研究对象,设计了 4 组酸浸实验。用式(2)拟合不同条件下的 Li 浸出速率,拟合曲线如图 5 所示。各温度条件下拟合直线的斜率是反应级数 n ,截距是 $\ln k_2$,反应控制

模型拟合结果如表 5 所示。



1—323 K; 2—333 K; 3—343 K; 4—353 K

图 5 化学控制模型拟合不同温度下 Li 的浸出实验

表 5 不同温度下 Li 浸出化学控制模型拟合

温度/K	Li		
	R^2	$\ln k_2$	n
323	0.991	-1.993	0.454
333	0.995	-1.458	0.380
343	0.994	-1.163	0.375
353	0.994	-1.031	0.492

由图 5、表 5 可知,反应级数 n 约为 0.3~0.5。表明在浸出反应的早期,反应速度很快,但随着时间的推移,反应速度会逐渐降低,直到达到一个稳定的程度。通过对柠檬酸和抗坏血酸的浸取工艺的研究,认为化学反应是主要的控制因素。各温度下拟合关系曲线的拟合度 R^2 约为 0.99,说明阿弗拉米方程可以很好地描述该浸出体系中 Li 的浸出动力学。

2.2.3 酸浸反应活化能分析

将表 5 中不同温度下的 $\ln k$ 代入阿伦尼乌斯方程绘制拟合曲线,结果如图 6 所示。由图 6 可知,阿伦尼乌斯方程的拟合斜率为 3.676。由斜率结合摩尔气体常数 R ,计算得到 Li 的浸出反应表观活化能为 30.56 kJ/mol。根据一般的经验,浸出反应表观活化能超过 30 kJ/mol 时,界面化学反应是主要的

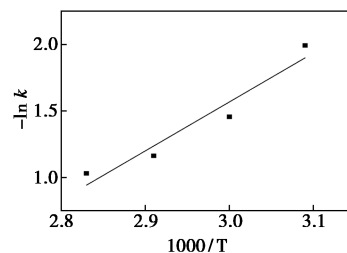


图 6 阿伦尼乌斯公式拟合曲线

控制步骤。这一结果与化学反应控制模型时的假设一致。

2.3 浸出机理分析

2.3.1 SEM 分析

磷酸铁锂材料未酸浸前、酸浸 10 min 后、酸浸 60 min 后的扫描电镜图如图 7 所示。从图 7(a)、图 7(b)中可以看到颗粒状物质,这是由于废旧正极粉末中含有大量的磷酸铁锂。而在酸浸过程后,由图 7(c)~图 7(f)中可以看出,在酸浸过程中电极粉末的表面发生重结晶形成了大尺寸的团聚体,这是残留的盐类物质附着在正极粉末表面。

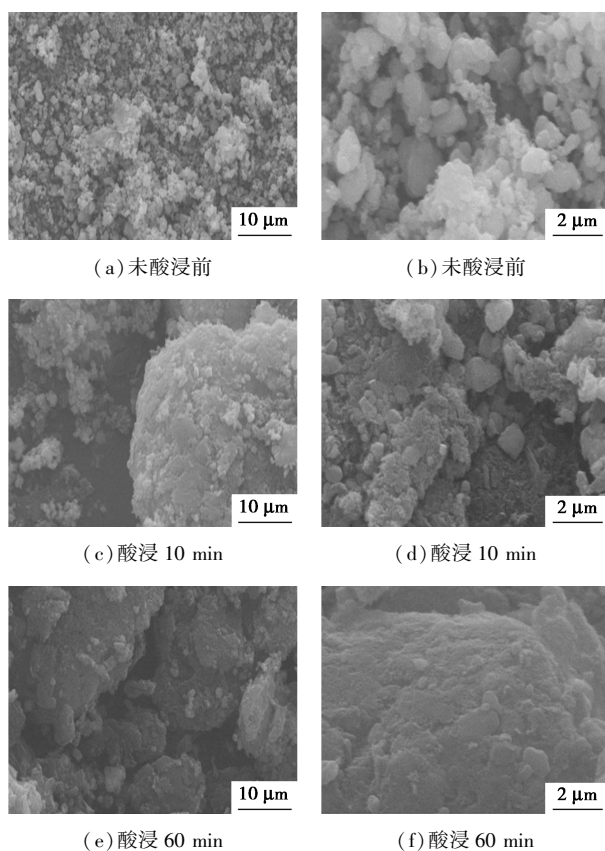
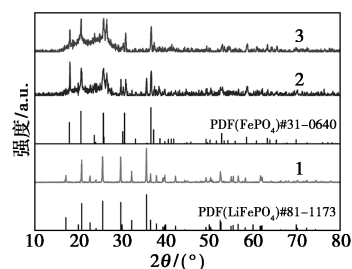


图 7 磷酸铁锂材料酸浸前后不同放大倍数下的扫描电镜图

2.3.2 XRD 分析

磷酸铁锂正极粉末在未浸出前、浸出 10 min 后、浸出 60 min 后的 XRD 衍射图如图 8 所示。由图 8 可知,在没有浸出之前,样品衍射峰与 LiFePO_4 (PDF#81-1173) 出峰完全一致;在浸出 10 min 后,各衍射峰的强度急剧降低,并出现 FePO_4 (PDF#31-0640) 的衍射峰;而在 60 min 后,样品仅出现 FePO_4 的衍射峰。说明浸取工艺的本质是将锂从晶体中溶出,浸出过程中 LiFePO_4 转变为 FePO_4 ,最后磷酸铁锂几乎全部反应完毕。

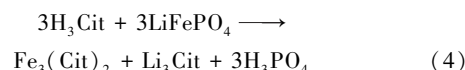
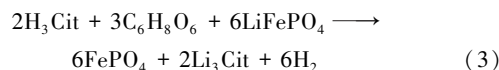


1—未酸浸前;2—酸浸 10 min;3—酸浸 60 min

图 8 磷酸铁锂正极粉末的 XRD 图

2.3.3 机理分析

废旧锂离子电池正极粉末与柠檬酸的反应为固-液非均相反应。柠檬酸是一种非常有效的贵金属浸出剂。合理地将柠檬酸加还原剂抗坏血酸与含有 LiFePO_4 的正极粉末混合, Li 以 Li_3Cit 的形式释放到溶液中, LiFePO_4 正极粉末中的 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} , 作为 FePO_4 残留在浸出渣中的产物。该过程可以是一个原位反应, LiFePO_4 的橄榄石结构直接转化为 FePO_4 的橄榄石结构。此外,少量的 LiFePO_4 不可避免地溶解在柠檬酸中,这会导致 Fe 和 P 的损失。因此,反应体系中可能发生的反应如下:



式(3)表示 LiFePO_4 被柠檬酸溶解,其中 Fe^{2+} 可以被抗坏血酸进一步氧化为 Fe^{3+} 。据文献[20]中报道,式(3)是主要反应,在合适离子浓度的酸性条件下, LiFePO_4 可以直接转化为 FePO_4 ,而不需要形成其他铁化合物。较低的 pH 会导致 Li^+ 和 Fe^{2+} 的生成,这意味着式(4)将成为反应体系中的主要反应。这不利于 Li 的选择性提取。

3 结论

分析和评估了最佳酸浸工艺,提出了一种简单、高效、环保的回收工艺,并对酸浸过程的动力学进行了分析。研究结果如下:

(1)对磷酸铁锂回收过程中影响因素进行了考察。比较了柠檬酸+抗坏血酸、草酸+抗坏血酸、柠檬酸+双氧水、草酸+双氧水等不同有机酸-还原剂体系的浸出率,得出柠檬酸+抗坏血酸组合浸出率最高,为 92.7%。这可归因于柠檬酸在溶解过程中不易结晶,抗坏血酸既是有机酸又是还原剂。利用单因素法考察了不同有机酸/还原剂浓度、酸浸温

度、酸浸时间以及固液比等对锂离子浸出率的影响,得出柠檬酸+抗坏血酸的最佳反应条件为:有机酸浓度为 1.5 mol/L、还原剂浓度为 0.3 mol/L、酸浸温度为 80℃、酸浸时间为 60 min、固液比为 1:20。

(2)采用液体边界层传质控制模型以及化学反应控制模型对柠檬酸+抗坏血酸浸出正极金属的浸出过程进行分析。结果表明, Li 的浸出符合化学反应控制模型,其活化能为 30.56 kJ/mol。XRD、SEM 分析结果表明,在酸浸反应中, LiFePO₄ 被柠檬酸溶解, Li 以 Li₃Cit 的形式释放到溶液中,其中 Fe²⁺被抗坏血酸进一步氧化为 Fe³⁺。LiFePO₄ 可以直接转化为 FePO₄,而不需要形成其他铁化合物。

参考文献

- [1] 杨红斌.用于新能源汽车的锂离子动力电池研究进展[J].世界科技研究与发展,2020,42(1):79-86.
- [2] Mesbah Y I, Ahmed N, Ali B A, *et al.* Recycling of Li-Ni-Mn-Co hydroxide from spent batteries to produce high-performance supercapacitors with exceptional stability[J]. ChemElectroChem, 2020, 7(4):975-982.
- [3] 刘梦宁,李晓强.退役磷酸铁锂电池的梯次利用和正极材料回收方法现状[J].人工晶体学报,2021,50(11):2192-2203.
- [4] 刘东旭,蔡牧涯,陈翔,等.废旧锂离子电池负极材料再生和利用进展[J].化学工业与工程,2021,38(6):2-12.
- [5] Zhou F Y, Qu X, Wu Y G, *et al.* Vacuum pyrolysis of pine sawdust to recover spent lithium ion batteries; The synergistic effect of carbothermic reduction and pyrolysis gas reduction [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(3):1287-1297.
- [6] 窦昊,郝瀚.车用动力电池回收能源环境效益评估[C].2022中国汽车工程学会年会论文集,2022:2692-2699.
- [7] Dang H, Na L, Chang Z D, *et al.* Lithium leaching via calcium chloride roasting from simulated pyrometallurgical slag of spent lithium-ion battery [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 233:116025.
- [8] Tang Y Q, Qu X, Zhang B L, *et al.* Recycling of spent lithium nickel cobalt manganese oxides via a low-temperature ammonium sulfation roasting approach [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 279:123633.
- [9] Pinger H, Marthi R, Yang P L, *et al.* Reductive thermal treatment of LiCoO₂ from end-of-life lithium-ion batteries with hydrogen [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(22):7447-7453.
- [10] Yi A F, Zhu Z W, Liu Y H, *et al.* Using highly concentrated chloride solutions to leach valuable metals from cathode-active materials in spent lithium-ion batteries [J]. Rare Metals, 2021, 40(7):1971-1978.
- [11] Guimarães L F, Botelho A B, Espinosa D C R. Sulfuric acid leaching of metals from waste Li-ion batteries without using reducing agent [J]. Minerals Engineering, 2022, 183:107597.
- [12] Qi Y P, Meng F S, Yi X X, *et al.* A novel and efficient ammonia leaching method for recycling waste lithium ion batteries [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 251:119665.
- [13] Li D G, Zhang B, Ye L, *et al.* Regeneration of high-performance Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂ cathode material from mixed spent lithium-ion batteries through selective ammonia leaching [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 349:131373.
- [14] Joulié M, Laucournet R, Billy E. Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2014, 247(3):551.
- [15] Xu M L, Kang S M, Jiang F, *et al.* A process of leaching recovery for cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries by citric acid and salicylic acid [J]. RSC Advances, 2021, 11(44):27689-27700.
- [16] Sun Z, Zhang Y, Zheng S L, *et al.* A new method of potassium chromate production from chromite and KOH-KNO₃-H₂O binary submolten salt system [J]. AIChE Journal, 2009, 55(10):2646-2656.
- [17] Li G H, Rao M J, Jiang T, *et al.* Leaching of limonitic laterite ore by acidic thiosulfate solution [J]. Minerals Engineering, 2011, 24(8):859-863.
- [18] Rabeeh G, Fereshteh R, Ehsan V. Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids; Process optimization and kinetic aspects [J]. Spent Management, 2017, 64(244):244-254.
- [19] Xin K, Fei J Z, Yan Z, *et al.* Removal of Cd, Pd, Zn, Cu in smelter soil by citric acid leaching [J]. Chemosphere, 2020, 255:126690.
- [20] Li L, Bian Y, Zhang X, *et al.* A green and effective room-temperature recycling process of LiFePO₄ cathode materials for lithium-ion batteries [J]. Waste Management, 2019, 85:437-444. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。