

废旧锂电池高锰正极材料苹果酸浸出液再生锰酸锂正极材料

崔鹏媛¹, 俞小花¹, 李永刚², 林 艳¹, 沈庆峰¹, 王 露¹, 张钊洋¹

(1. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 昆明 650093; 2. 云南铜业科技发展股份有限公司, 昆明 650101)

摘 要: 废旧锂电池因其具有极高的资源性和危害性成为研究的热点, 湿法回收是目前处理废旧锂电正极材料的主要方法, 而从废旧正极材料浸出液中回收有价金属元素已成为湿法回收的关键。因此, 以废旧锂电池高锰正极材料苹果酸浸出液为原料, 通过臭氧氧化沉淀镍、钴、锰得到最佳沉淀条件, 并制备出高锰基前驱体。研究发现: 在最佳沉淀条件下, 镍、钴、锰的沉淀率分别为 18.2%、41.5%、85.8%; 臭氧沉淀渣中的镍、钴、锰含量分别为 0.85%、1.63%、41.30%。可以看出, 该臭氧氧化沉淀渣为高锰基前驱体, 前驱体经补锂再生为 LiMn_2O_4 正极材料, 该正极材料的首次放电比容量为 $95.4 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 首次充放电效率为 84%, 高倍率下的放电比容量保持率为 67.4%, 100 次循环后的放电比容量保持率为 80%。

关键词: 废旧锂电池; 臭氧; 氧化沉淀; 再生正极材料; 充放电性能

中图分类号: TF80, X705 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)01-0117-07

网络出版时间: 2022-11-29



Regeneration of Lithium Manganate Cathode Material from Malic Acid Leachate of High Manganese Cathode Material of Spent Lithium-ion Batteries

CUI Pengyuan¹, YU Xiaohua¹, LI Yonggang², LIN Yan¹, SHEN Qingfeng¹, WANG Lu¹, ZHANG Zhaoyang¹

(1. Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Yunnan Copper Science & Technology Development Co., Ltd., Kunming 650101, China)

Abstract: Waste lithium batteries have become a research hotspot due to their extremely high resources and hazards. Hygrometallurgical recycling is the main existing method for processing waste lithium battery cathode materials, and the recovery of valuable metal elements from the leaching solutions is the key to hygrometallurgical recovery of waste cathode materials. In this paper, nickel, cobalt and manganese were precipitated from a malic acid leaching solution of high manganese cathode material of waste lithium battery as raw material via ozone oxidation, and the optimal precipitation conditions were obtained. The results show that the precipitation rates of nickel, cobalt, and manganese are 18.2%, 41.5%, and 85.8%, and the contents of nickel, cobalt, and manganese in the ozone precipitation slag are 0.85%, 1.63%, and 41.3%, respectively under the optimal precipitation conditions. The ozone oxidation precipitation slag is a high manganese-based precursor, and the precursor is regenerated into LiMn_2O_4 cathode material after supplementing lithium. The first discharge specific capacity of this regenerate cathode material is $95.4 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, and the first charge-discharge efficiency is 84%. The discharge specific capacity retention rate is 67.4% at a high rate, and the discharge specific capacity retention rate after 100 cycles is 80%.

Keywords: spent lithium-ion batteries; ozone; oxidation precipitation; regenerated cathode material; charge-discharge performance

近年来, 新能源电动汽车、消费电子、小型储能得到广泛的普及, 然而它们的储能设备—锂电池的使用寿命是有限的, 因此, 大量的废旧锂电池必

将大量产生^[1]。据统计, 2015 年中国的动力锂离子电池的产量为 $16.9 \text{ GW}\cdot\text{h}$, 到 2021 年产量增加到 $220 \text{ GW}\cdot\text{h}$, 预计 2025 年产量将增加到 $431 \text{ GW}\cdot\text{h}$ ^[2]。

收稿日期: 2022-07-20。 修订日期: 2022-09-14。

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1907900); 云南省万人计划项目(YNWR-QNBJ-2018-327)。

第一作者: 崔鹏媛(1995—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 俞小花(1978—), 女, 副教授。

Received date: 2022-07-20. Revised date: 2022-09-14.

First author: CUI Pengyuan (1995—), male, Master candidate.

E-mail: 2543629892@qq.com

Correspondent author: YU Xiaohua (1978—), female, Associate Professor.

E-mail: 85208478@qq.com

废旧锂离子电池中有大量的有价金属元素, 锂电池中正极材料的有价金属元素的质量分数大致为 Ni:10%~20%、Co:5%~10%、Mn:10%~15%、Li:2%~6%^[3]。废旧锂离子电池还有一定的危害性, 由于废旧锂离子电池保留了部分电量, 对它们的处理不当可能导致爆炸, 废旧锂电池中还含有大量的重金属和有机电解质, 这会对生态环境造成很大的污染, 因此, 对废旧锂电池的回收显得尤为重要^[4-5]。对于废旧锂电池的处理通常有火法冶金、湿法冶金、火法-湿法结合的方法。由于湿法冶金的操作环境相对好、无二次污染、投资成本低、回收率高的优点, 因此, 湿法是目前处置废旧锂电池主要的方法^[6-8]。在湿法浸出废旧锂电池有价金属后, 很多研究者对浸出液的中价金属进行了再生研究, 废旧锂电池正极材料循环再生的方法主要有共沉淀法、溶胶-凝胶法等^[9]。本工作将废旧高锰正极材料的苹果酸浸出液经过臭氧氧化沉淀补锂后经固相烧结法再生为锰酸锂正极材料, 该方法操作简单, 经济成本低。

1 实验

1.1 原料

所采用的原料是废旧锂电池高锰正极材料经苹果酸浸出后的溶液, 简称苹果酸浸出液。苹果酸浸出液中 Mn、Co、Ni、Li、Cu、Fe 和 Al 有价金属离子的质量浓度分别为 8.580、0.700、0.830、0.400、0.078、0.007、0.018 g/L。

1.2 制备方法

臭氧氧化沉淀镍、钴、锰: 取苹果酸浸出液 300 mL, 用氨水将溶液的 pH 值调至实验所需值后将其放于三颈烧瓶中, 将烧瓶放入水浴锅进行搅拌加热, 并向浸出液中鼓入 0.5~2.0 L/min 的臭氧, 当反应结束后, 进行抽滤, 固体样烘干、研磨后送样

分析其中 Ni、Co、Mn 含量, 沉淀后液体送样分析, 计算 Ni、Co、Mn 的沉淀率。

臭氧氧化沉淀渣再生成正极材料: 取臭氧氧化沉淀渣 5 g, 用 50 °C 蒸馏水洗涤 3 次, 将洗涤完的沉淀渣放置于 80 °C 烘箱中烘 12 h, 将烘干好的沉淀渣在玛瑙研钵中研磨 15 min。按照 $n(\text{Li}):n(\text{M})$ ($\text{M}=\text{Mn}+\text{Co}+\text{Ni}$) 摩尔比为 1.05:1.00 取一定量的碳酸锂进行补锂, 然后将沉淀渣和碳酸锂置于玛瑙研钵中研磨 15 min。将混锂后的前驱体放置于马弗炉中 850 °C 煅烧 10 h, 将煅烧后的材料充分研磨, 得到活性正极材料 LiMn_2O_4 ; 正极材料制备成极片、组装成电池后进行充放电测试。

1.3 测试与表征

正极材料的电化学性能采用武汉蓝电电子有限公司的 CT2001A 型蓝电电池测试系统。正极材料的 SEM 形貌分析采用美国 FEI 公司 QUANTA FEG 250 型扫描电子显微镜(SEM)。正极材料的物相分析采用日本株式会社理学公司的 Mini Flex600 型 X 射线衍射分析仪(XRD)。正极材料的粒径分析采用济南微纳颗粒仪器股份有限公司的 Winner 2000 型激光粒度分析仪。

2 结果与讨论

2.1 臭氧氧化沉淀热力学分析

臭氧氧化沉淀 Ni、Co、Mn 等离子发生的氧化还原反应如式(1)~式(3)所示:



根据氧化还原反应平衡体系, 得到氧化还原反应式。表 1 为在 298.15 K 臭氧氧化沉淀 Ni、Co、Mn 主要反应式及其 Nernst 方程式。

表 1 臭氧氧化沉淀各反应式的 Nernst 方程式($T=298.15\text{ K}$ 、 pH 值为 5)^[10-11]
Table 1 Nernst equation of ozonation precipitation reactions ($T=298.15\text{ K}$, pH value is 5)^[10-11]

Main reaction formula	Nernst equation	E/V	
		$c(\text{Mn}^{2+})=10^{-6}\text{ mol/L}$	$c(\text{Mn}^{2+})=0.1\text{ mol/L}$
$\text{O}_3+2\text{H}^++2\text{e}^-=\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$	$E=2.075-0.059b$	1.78	1.78
$\text{MnOOH}+3\text{H}^++\text{e}^-=\text{Mn}^{2+}+2\text{H}_2\text{O}$	$E=1.48-0.177b-0.059\lg c(\text{Mn}^{2+})$	0.95	0.65
$\text{NiOOH}+3\text{H}^++\text{e}^-=\text{Ni}^{2+}+2\text{H}_2\text{O}$	$E=2.05-0.177b-0.059\lg c(\text{Ni}^{2+})$	1.52	1.22
$\text{CoOOH}+3\text{H}^++\text{e}^-=\text{Co}^{2+}+2\text{H}_2\text{O}$	$E=1.76-0.177b-0.059\lg c(\text{Co}^{2+})$	1.23	0.93

b is pH value, c is concentration.

假设溶液中 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 的初始摩尔浓度分别为 1 mol/L, 沉淀结束后各离子的浓度为

10^{-6} mol/L , 臭氧在标准状态、pH 值为 5 的条件下氧化沉淀 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 时的电位与离子浓度

之间的关系如表 1 所示, 由表 1 可见, 臭氧氧化沉淀镍、钴、锰时, 在 pH 值为 5 的条件下, 镍、钴、锰沉淀反应的电极电位均低于臭氧被还原反应的电极电位, 因此, 镍、钴、锰都可以被臭氧氧化沉淀, 且锰比镍和钴都优先氧化稳定成固相, 锰的氧化沉淀过程比钴、镍的氧化沉淀过程要容易得多。

2.2 臭氧氧化沉淀镍、钴、锰

2.2.1 温度对 Ni、Co、Mn 沉淀率的影响 取苹果酸浸出液 300 mL, 在 $t=3$ h、 O_3 流量 1 L/min、pH 值为 5 条件下, 通过改变温度, 考察其对 Ni、Co、Mn 沉淀率的影响, 结果如图 1 所示。

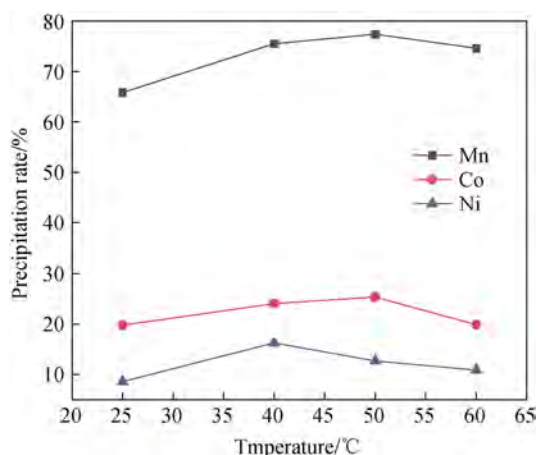


图 1 温度对 Ni、Co、Mn 沉淀率的影响

Fig. 1 Effect of temperature on precipitation rates of Ni, Co and Mn

在温度为 25~40 °C 时, 镍、钴、锰的沉淀率随着温度的升高而逐渐上升, 在 40~60 °C 时, 锰和钴的沉淀率呈先上升后下降的趋势, 而镍的沉淀率为下降的趋势。这是由于臭氧的溶解度是温度的反函数, 当温度升高到一定值时, 继续升高温度会使臭氧在溶液中的溶解度降低, 溶液中镍、钴、锰与臭氧的反应不充分, 导致其沉淀率降低^[12]。因此选择最佳沉淀温度为 50 °C, 此时镍、钴、锰的沉淀率为 77.4%、25.4%、12.7%, 此实验结果也验证了热力学分析结论: 锰的氧化沉淀比较容易。

2.2.2 臭氧流量对 Ni、Co、Mn 沉淀率的影响 取苹果酸浸出液 300 mL, 在 $t=3$ h、 $T=50$ °C、pH 值为 5 条件下, 通过改变 O_3 流量, 考察其对 Ni、Co、Mn 沉淀率的影响, 结果如图 2 所示。

随着 O_3 流量的增加使得镍、钴、锰的沉淀率有所升高。当臭氧流量达到 2 L/min 时, 各有价金属的沉淀率达到最大值, 镍、钴、锰的沉淀率分别为

85.40%、41.86%、17.40%。因此选取最佳臭氧流量为 2 L/min。臭氧流量增加使得沉淀率增加的原因是: 进入臭氧发生器的气体流量的增加导致溶液中实际臭氧含量的升高, 使得镍、钴、锰与臭氧的反应更充分, 但臭氧流量增加到 3 L/min, 气流中的臭氧含量会减少。Mubarok 等^[13]证实了当氧化气体流量增加到臭氧发生器的 3 L/min 时, 气流中的臭氧含量从 1 L/min 时的 6.72%(质量分数)降低到 3.78%。因此, 选取最佳臭氧流量为 2 L/min。

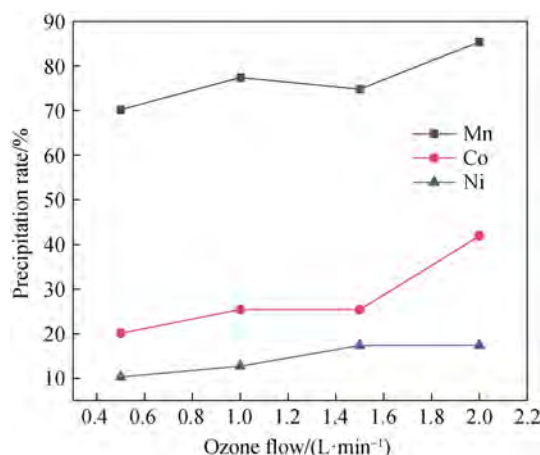


图 2 O_3 流量对 Ni、Co、Mn 沉淀率的影响

Fig. 2 Effect of O_3 flow rate on precipitation rates of Ni, Co and Mn

2.2.3 时间对 Ni、Co、Mn 沉淀率的影响 取苹果酸浸出液 300 mL, 在臭氧流量 1 L/min、 $T=50$ °C、pH=5 条件下, 通过改变时间, 考察其对 Ni、Co、Mn 沉淀率的影响, 结果如图 3 所示。

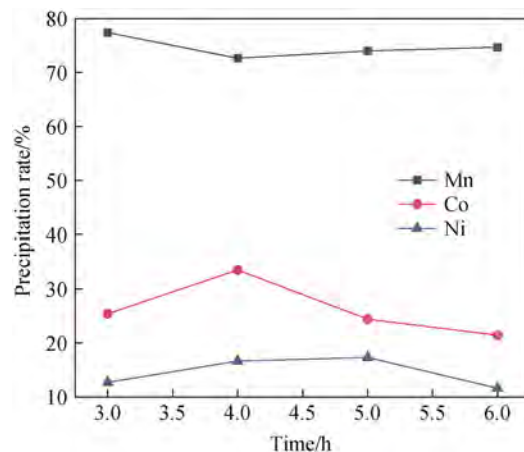


图 3 时间对 Ni、Co、Mn 沉淀率的影响

Fig. 3 Effect of time on precipitation rates of Ni, Co and Mn

在沉淀时间为 3~6 h 时, 锰的沉淀率在 3 h 最高为 77.4%, 继续增加沉淀时间沉淀率降低, 时间为 4 h 时, 锰的沉淀率为 72.65%, 而后基本保持不变。

而镍和钴在 4 h 时沉淀率达到最大值为 16.63%、33.54%。这表明镍、钴、锰在氧化沉淀过程中存在预氧化过程, 当时间达到 3 h 时, 溶液中的锰已全部被氧化为高价的离子, 因此, 继续增加时间对沉淀率的影响不大。苹果酸浸出液中的主要元素为锰, 考虑到锰的沉淀率为最大时为最佳条件, 因此选择

最佳沉淀时间为 3 h。

2.2.4 臭氧氧化沉淀综合实验 由上述条件实验可以看出, 臭氧氧化沉淀镍、钴、锰的最佳条件为: pH 值为 5、温度为 50 ℃、O₃ 流量为 2 L/min、反应时间为 3 h。在最佳沉淀条件下进行平行实验, 实验结果如表 2 所示。

表 2 臭氧氧化沉淀综合实验

Table 2 Comprehensive experiment of ozone oxidation precipitation

Test No.	Mass of precipitated slag/g	Mass fraction of metal elements in precipitated slag/%			Precipitation rate of metal elements/%		
		Ni	Co	Mn	Ni	Co	Mn
1	5.30	0.80	1.60	41.9	17.0	40.4	86.3
2	5.44	0.84	1.66	40.4	18.4	43.0	85.4
3	5.30	0.90	1.63	41.6	19.2	41.1	85.7
Average	5.35	0.85	1.63	41.3	18.2	41.5	85.8

由表 2 可以看出, 在最佳沉淀条件下, 镍、钴、锰的平均沉淀率分别为 18.2%、41.5%、85.8%。沉淀渣中的镍、钴、锰质量分数分别为 0.85%、1.63%、41.30%, $n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Mn})=1:2:52$, 说明沉淀渣中主要由锰的化合物构成。对臭氧氧化沉淀综合渣进行了 XRD 分析, 分析结果如图 4 所示。

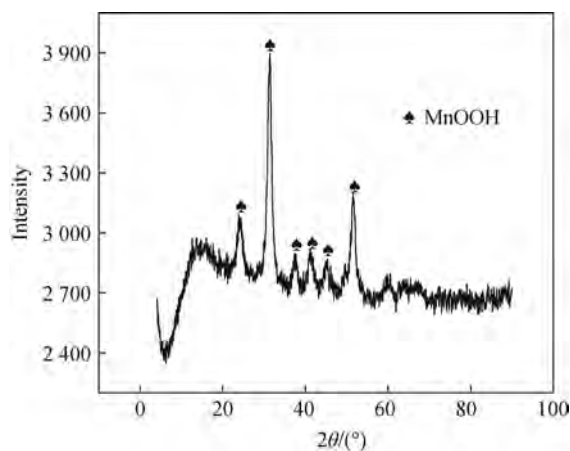


图 4 臭氧氧化沉淀综合实验下的 XRD 谱

Fig. 4 XRD pattern of ozone oxidation precipitation under comprehensive experimental condition

从图 4 的 XRD 谱可以看出, 臭氧氧化沉淀渣中主要物相为 MnOOH, 由于 CoOOH 和 NiOOH 的含量较低, 因此, 在 XRD 谱中未检测出 CoOOH 和 NiOOH。

2.3 臭氧氧化沉淀渣再生 LiMn₂O₄ 正极材料

由臭氧氧化沉淀实验结果可以看出, 在最佳沉淀条件下, 沉淀渣中的镍、钴、锰的质量分数分别为 0.85%、1.63%、41.30%, 沉淀渣中 $n(\text{Mn}):n(\text{Co}):n(\text{Ni})$ 的摩尔比为 52:2:1, 沉淀渣中几乎全由羟基氧化锰

构成, 因此对臭氧氧化沉淀渣进行了补加碳酸锂合成 LiMn₂O₄ 正极材料的研究。

2.3.1 再生 LiMn₂O₄ 正极材料的 XRD 分析 对再生 LiMn₂O₄ 正极材料进行了 XRD 分析, 结果如图 5 所示。

从图 5 可以看到, 合成的正极材料的各峰型比较尖锐, 证明该材料有良好的结晶度。衍射峰与标准卡片 LiMn₂O₄ 相对应的峰吻合度较高, 20°~25°之间的衍射峰是 Li₂MnO₃, 产生该杂项的原因可能在补锂过程中锂过量而形成的。37°和 43°处出现了峰分裂的现象, 这可能是元素 Co、Ni 的掺杂, 从而造成的峰分裂现象, 从图 5 也可以证实 LiNi_{0.6}Co_{0.4}O₂ 的物相存在。

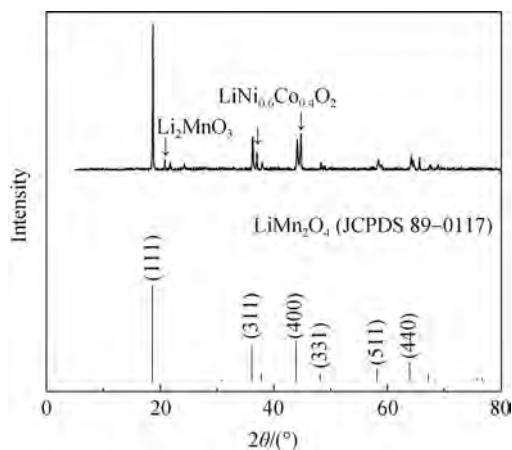


图 5 再生 LiMn₂O₄ 正极材料的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of regenerated LiMn₂O₄ cathode material

2.3.2 再生 LiMn₂O₄ 正极材料的粒径和形貌分析 对再生 LiMn₂O₄ 正极材料进行了粒径测试, 测试结果如图 6 所示。为研究臭氧氧化沉淀渣再生

正极材料的形貌,对再生的正极材料进行了 SEM 分析,分析结果如图 7 所示。

从图 6 可以看出,该方法合成正极材料的粒径分布于 0~12.73 μm 之间,平均粒径为 3.93 μm , $D_{10}=1.81 \mu\text{m}$, $D_{50}=3.82 \mu\text{m}$, $D_{90}=6.25 \mu\text{m}$ (D_{10} 代表小于此粒径的颗粒体积含量占全部颗粒的 10%, D_{50} 代表小于此粒径的颗粒体积含量占全部颗粒的 50%, D_{90} 代表小于此粒径的颗粒体积含量占全部颗粒的 90%)。从图 7 可以看出,再生 LiMn_2O_4 正极材料颗粒呈片状结构,颗粒与颗粒之间有团聚现象,而且颗粒大小不一并且有破碎现象。

2.3.3 再生 LiMn_2O_4 正极材料的充放电性能 对再生 LiMn_2O_4 正极材料进行了充放电测试,在充放电条件为 0.2 C, 2.8~4.3 V 下进行 100 次充放电。为

测试其倍率性能在不同的倍率下各进行 5 次充放电后还原为 0.2 C 下充放电,结果如图 8 所示。

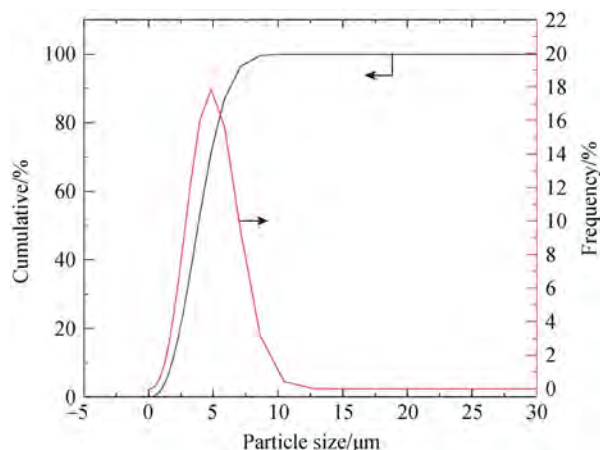
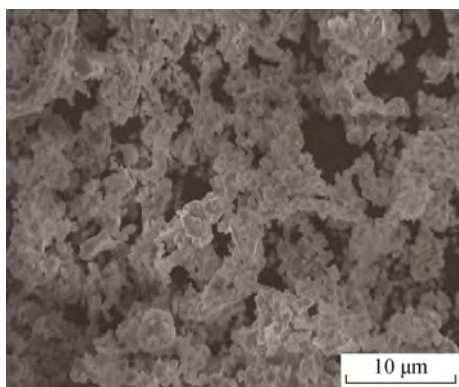
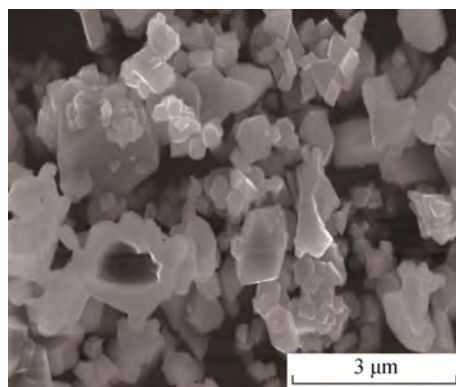


图 6 再生 LiMn_2O_4 正极材料的粒径

Fig. 6 Particle size of regenerated LiMn_2O_4 cathode material



(a)



(b)

图 7 再生 LiMn_2O_4 正极材料的形貌照片

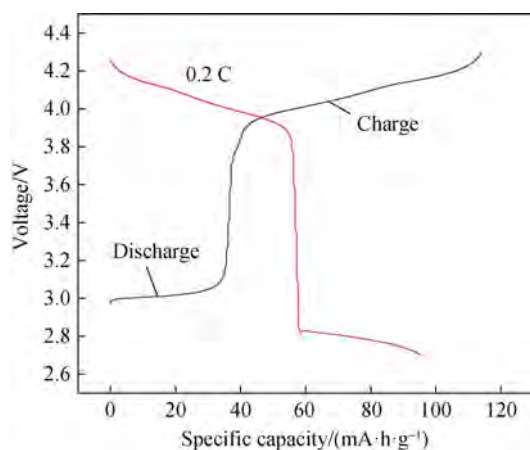
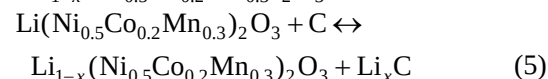
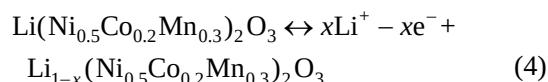
Fig. 7 Morphology of regenerated LiMn_2O_4 cathode material

锂离子电池在充电过程中的反应包括:充电时 Li^+ 从正极金属氧化物中脱出并得到电子,然后通过电解液进入负极碳材料中;放电时 Li^+ 从负极材料中脱出并失去电子,然后通过电解液进入正极材料中。以 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})_2\text{O}_3$ 为例,其充放电原理可由式(4)~式(5)表示,式(4)和式(5)为锂电池中负极和正极的充放电反应式。由图 8a 可以看出,再生 LiMn_2O_4 在 0.2 C 下的首次充放电比容量分别为 114 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 、95.4 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,其首次充放电效率为 84%。从图 8b 可以看出,在 0.2 C 下 100 次充放电测试中,首次的放电比容量分别为 98.7 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,第 100 次的放电比容量 78.6 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,经 100 次循环后放电比容量保持率为 80%,这表明该材料在多次循环后仍保持较好的充放电效率,但与其他研究者们制备的锰酸锂正极材料相比,比容量偏低。倍率性能是评价锂电池正极材

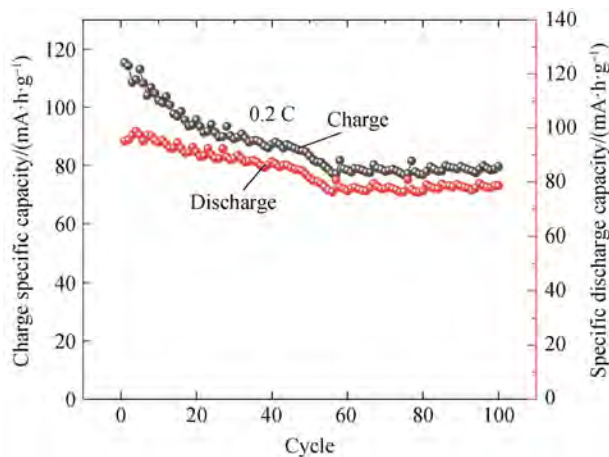
料性能的一项重要指标,尤其是在电动汽车中的锂离子电池需要在不同倍率下工作。由图 8c 的再生 LiMn_2O_4 正极材料倍率性能图可以看出,在 5 C 下,放电比容量均保持在 24 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 以上,之后还原为 0.2 C 充放电,放电比容量均保持在 62 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 以上,经过高倍率循环后放电比容量保持率 67.4%。

孟晨光^[14]用高温机械力化学法,以电解二氧化锰和碳酸锂为原料,在空气气氛下烧结合成锰酸锂正极材料,该正极材料在 0.2 C 下的首次放电比容量为 89.1 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,0.2 C 下充放电 20 次后放电比容量维持在 83 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。合成的锰酸锂正极材料的首次放电比容量为 98.7 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,0.2 C 下充放电 20 次后放电容量维持在 91 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 以上。臭氧氧化沉淀渣再生的锰酸锂正极材料有较高的初始放电比容量和良好的循环性能。在高倍

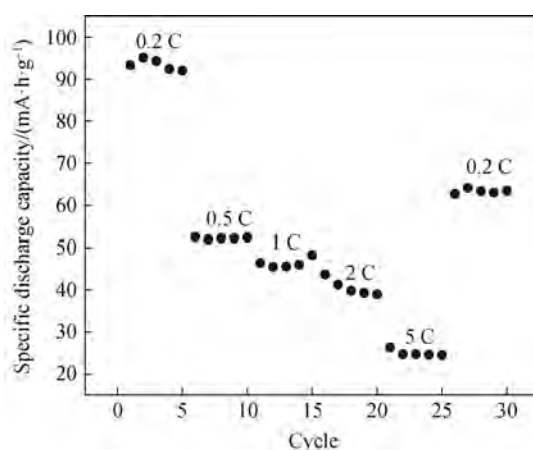
率下循环后, 放电比容量保持率仅为 67.4%, 这可能是由于材料在高倍率的充放电过程中发生了极化现象, 说明充放电过程存在一定的不可逆容量的损失。



(a) First charge and discharge curves



(b) Cycle performance



(c) Rate capability

图 8 LiMn_2O_4 活性正极材料首次充放电曲线、循环性能和倍率性能Fig. 8 First charge and discharge curve, cycle performance and rate capability of LiMn_2O_4 active cathode material

3 结论

1) 得到废旧锂电池高锰正极材料苹果酸浸出液臭氧氧化沉淀的最佳条件: pH 值为 5、温度为 50 °C、 O_3 流量为 2 L/min、反应时间为 3 h。在最佳沉淀条件下, 镍、钴、锰的平均沉淀率分别为 18.2%、41.5%、85.8%。沉淀渣中 $n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Mn})$ 的摩尔比为 1:2:52。

2) 臭氧沉淀渣再生的锰酸锂正极材料在 0.2 C 下首次放电比容量为 95.4 mA·h/g, 首次充放电效率为 84%。经 100 次循环后放电比容量保持率为 80%, 经过 0.2 C~5.0 C 高倍率循环后的放电比容量保持率为 67.4%。

参考文献:

- [1] 王刚, 赵光金, 吴文龙, 等. 动力锂电池梯次利用与回收处理[M]. 北京: 中国电力出版社, 2015.
- [2] 钟雪虎, 陈玲玲, 韩俊伟, 等. 废旧锂离子电池资源现状及回收利用[J]. 工程科学学报, 2021, 43(2): 161–169.
ZHONG Xuehu, CHEN Lingling, HAN Junwei, et al. Chin J Eng (in Chinese), 2021, 43(2): 161–169.
- [3] GRATZ E, APELIAN D, ZOU H Y, et al. A novel method to recycle mixed cathode materials for lithium ion batteries[J]. Green Chem, 2013, 15(5): 1183–1191.
- [4] LISBONA D, SNEE T. A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries[J]. Process Saf Environ, 2011, 89(6): 434–442.
- [5] ZENG X L, LI J H, LIU L L. Solving spent lithium-ion battery problems in China: Opportunities and challenges[J]. Renew Sust

- Energy Rev, 2015, 52: 1759–1767.
- [6] ZENG G, DENG X, LUO S, et al. A copper-catalyzed bioleaching process for enhancement of cobalt dissolution from spent lithium-ion batteries[J]. J Hazard Mater, 2012, 199–200: 164–169.
- [7] ERUST C, AKCIL A, GAHAN C S, et al. Biohydrometallurgy of secondary metal resources: A potential alternative approach for metal recovery[J]. J Chem Technol Biotech, 2013, 88(12): 2115–2132.
- [8] SUN Z, CAO H, XIAO Y, et al. Toward sustainability for recovery of critical metals from electronic waste: The hydrochemistry processes[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 5(1): 21–24.
- [9] 雷舒雅, 徐睿, 孙伟, 等. 废旧锂离子电池回收利用[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(11): 3303–3319.
- LEI Shuya, XU Rui, SUN Wei, et al. Chin J Nonferr Metal (in Chinese), 31(11): 3303–3319.
- [10] NIKOLIC C, QUENEAU P B, SHERWOOD W G. Nickel-cobalt separation by ozonation[J]. CIM Bull, 1978, 71(798): 121–127.
- [11] BRATSCH D, STEVEN G. Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K[J]. J Phys Chem Ref Data, 1989, 18(1): 1–21.
- [12] BIAN Y, ZHANG X, GUAN Y, et al. Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching[J]. Waste Manag, 2018, 71: 362–371.
- [13] MUBAROK M Z, SUKAMTO K, ICHLAS Z T, et al. Direct sulfuric acid leaching of zinc sulfide concentrate using ozone as oxidant under atmospheric pressure[J]. Miner Metal, 2018, 35: 133–140.
- [14] 孟晨光. 锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 的制备及性能表征[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.
- MENG Chenguang. Preparation and characterization of lithium manganate as lithium ion battery anode material (in Chinese, dissertation). Shenyang: Northeastern University, 2014.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



崔鹏媛, 昆明理工大学有色金属冶金硕士研究生, 研究方向为废旧三元锂电池的综合回收利用。所在课题组研究项目包括: 退役三元锂电材料高效清洁回收利用核心科学问题; 有机溶剂组份控温真空蒸馏回收与减量技术及装备; 废旧磷酸铁锂电池回收过程热酸浸出-水热沉铁矿相转变机理及负载有价金属浸出行为研究; 典型含锑物料加压湿法分离锑的基础研究、铅冰铜中有价金属元素的分离与提取等。



俞小花, 昆明理工大学冶金与能源工程学院副教授, 硕士生导师, 入选云南省青年拔尖人才。全国中国有色金属学会熔盐化学与技术分会委员, 《有色金属科学与工程》编委。先后主持和参与国家重点研发计划、国家自然科学基金等重大应用基础研究项目及企业横向课题 10 余项。以第一作者或通信作者在国内外学术刊物上发表研究论文 50 余篇, 其中被 SCI、EI 索引收录 20 余篇。授权国家发明专利 7 件、卢森堡专利 1 件。获云南省自然科学二等奖、中国有色金属工业科技进步二等奖 2 项。主要研究方向为废旧电池回收与再生、有色金属湿法冶金、电池电极材料制备等。