

二元羧酸低共熔溶剂浸出钴酸锂中金属元素的研究^①

邱思, 何喜红

(西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

摘要: 为绿色、高效回收废旧锂离子电池正极材料中的金属元素,以氯化胆碱为氢键受体,丙二酸、丁二酸、己二酸分别为氢键供体,合成了3种低共熔溶剂(DES);采用这3种DES浸出钴酸锂正极材料中的Co和Li,研究了浸出时间、液固比和温度对浸出率的影响,并对浸出渣的形貌和物相进行了表征;利用红外吸收光谱和紫外可见吸收光谱探究了浸出机理。结果表明:延长浸出时间、增加液固比、升高温度均有助于金属元素的浸出,适宜的浸出条件为:浸出时间300 min、液固比100 mL/g、温度110 °C;3种DES中,丙二酸组成的DES具有更好的浸出性能,Co和Li浸出率都大于99%;3种DES浸出钴酸锂时,Co在浸出液中以正二价形态存在,配位构型为四面体。

关键词: 低共熔溶剂; 废旧锂离子电池; 正极材料; 浸出; 钴酸锂; 钴; 锂; 二元羧酸; 机理

中图分类号: TF803.2

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2024.04.021

文章编号: 0253-6099(2024)04-0109-06

Leaching of Metal Elements from Lithium Cobalt Oxide with Dicarboxylic Acid-Based Deep Eutectic Solvent

DI Si, HE Xihong

(Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China)

Abstract: In order to recover metal elements from the cathode materials of spent Li-ion batteries in an environmentally friendly and efficient way, three deep eutectic solvents (DES) were synthesized with choline chloride as hydrogen bond acceptor, malonic acid, succinic acid and adipate respectively as hydrogen bond donors. Then, Co and Li in the cathode materials of spent Li-ion batteries were leached by adopting these three DESs respectively. The effects of leaching time, liquid-solid ratio and reaction temperature on the leaching rates of Co and Li were explored, and the leaching residues were also characterized in terms of morphology and phase. The leaching mechanism was analyzed by FT-IR spectrum and UV-Vis absorption spectrum. It is shown that the leaching efficiency of metal elements can be enhanced by prolonging leaching time, increasing liquid-solid ratio and temperature. It is found that under the optimal conditions, including leaching time of 300 minutes, liquid-solid ratio of 100 mL/g, and temperature of 110 °C, malonic acid-based DES, among those three kinds of DESs, can bring better leaching effect, with leaching rates of Co and Li all exceeding 99%. During the leaching of lithium cobalt oxide with those three DESs, Co exists in the form of bivalent in the leaching solution, and the coordination compound is in a tetrahedral structure.

Key words: deep eutectic solvent (DES); spent Li-ion battery; cathode material; leaching; lithium cobalt oxide; cobalt; lithium; dicarboxylic acid; mechanism

随着新能源行业不断兴起,锂离子电池(LIBs)需求量不断增加,废旧LIBs数量急剧增加。废旧LIBs中含有Li、Co、Ni等多种有价金属;同时其电解液中含有致癌氟化物^[1]。因此,从资源利用与环境保护的角度出发,必须有效回收废旧LIBs。目前湿法技术是回

收废旧LIBs的主要方法^[2],湿法技术中,浸出工序对金属的回收率起决定性影响,而浸出剂是决定浸出性能的关键。

低共熔溶剂(deep eutectic solvent, DES)是一种清洁有效的绿色溶剂,通常由氢键供体和氢键受体按一

① 收稿日期: 2024-02-28

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划(2021JM-370)

作者简介: 邱思(1997—),女,陕西汉中,硕士研究生,主要研究方向为废旧锂离子电池回收。E-mail: 1164286054@qq.com

通信作者: 何喜红(1984—),男,宁夏固原人,博士,副教授,主要研究方向为固体废弃物资源化。E-mail: hexihong@xauat.edu.cn

定物质的量比混合,通过氢键作用缔合形成。DES 具有制备简便、毒性低、溶解性能好等优点^[3],目前已有多种 DES 用于回收废旧 LIBs,如醇类^[4-7]、尿素类^[8-9]、磺酸类^[10-12]、羧酸类^[13-16]和磷酸类^[17-18]。其中,羧基 DES 的浸出条件较为温和,浸出率较高,并且羧酸原料丰富、价格低廉、种类繁多、便于调控,在浸出正极材料中具有良好发展潜力。目前,羧基 DES 中研究较多的是一元羧酸,而对二元羧酸的研究较少。本文以氯化胆碱(ChCl)为氢键受体,丙二酸、丁二酸和己二酸分别为氢键供体,合成了 3 种 DES,研究其浸出钴酸锂正极材料的性能及机理。

1 实验

1.1 实验试剂与仪器

试剂包括丙二酸($C_3H_4O_4$,分析纯,天津市大茂化学试剂厂)、丁二酸($C_4H_6O_4$,分析纯,天津市大茂化学试剂厂)、己二酸($C_6H_{10}O_4$,分析纯,天津市大茂化学试剂厂)、氯化胆碱($C_5H_{14}ClNO$,98%,上海麦克林生化科技有限公司)、钴酸锂正极材料($LiCoO_2$,99.8%,上海麦克林生化科技有限公司)等。所有试剂均未纯化,直接使用。

实验仪器包括恒温磁力搅拌器(79-1,天津赛得利斯实验分析仪器制造厂)、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,Optima 7300DV,Pekin-Elmer 公司)、高速离心机(800B,金坛区西城新瑞仪器厂)等。

1.2 实验方法

1.2.1 DES 的制备与表征

DES 是由一定化学计量比的氢键受体和氢键供体组合而成的两组分或三组分低共熔混合物,其熔点显著低于各组分纯物质的熔点。

选取氯化胆碱(ChCl)为氢键受体,丙二酸、丁二酸、己二酸分别为氢键供体,按物质的量比 1:2 混合,分别在 80 °C、130 °C、130 °C 下加热搅拌,直至形成无色透明的液体,得到 ChCl-丙二酸 DES(DES1)、ChCl-丁二酸 DES(DES2)和 ChCl-己二酸 DES(DES3) 3 种产物。DES1 中氯化胆碱和丙二酸的质量分数分别为 40.15%和 59.85%;DES2 中氯化胆碱和丁二酸的质量分数分别为 37.15%和 62.85%;DES3 中氯化胆碱和己二酸的质量分数分别为 32.33%和 67.67%。

1.2.2 正极材料的浸出

浸出实验在锥形玻璃瓶中进行。准确称取 0.2 g $LiCoO_2$,再量取一定体积的 DES 加入锥形玻璃瓶中,在恒温磁力搅拌器上油浴加热搅拌,每隔一段时间取

样,用水稀释至一定倍数,用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,Optima 7300DV,Pekin-Elmer 公司)测定浸出液中金属离子质量浓度,计算 Li 和 Co 的浸出率:

$$E_M = \frac{\rho_M \times V}{m_0 \times w_M} \times 100\% \quad (1)$$

式中: E_M 为金属元素(Li、Co)的浸出率,%; ρ_M 为浸出液中 Li、Co 的质量浓度,mg/L; V 为浸出液体积,L; m_0 为 $LiCoO_2$ 的质量,mg; w_M 为 $LiCoO_2$ 中金属元素(Li、Co)的质量分数,%。

1.2.3 分析方法

采用核磁共振氢谱仪(1H NMR,Burker 400M,瑞士 Burker 公司)测定 DES 及其各组分中氢的化学位移。采用数字旋转黏度计(LV-SSR,上海方瑞仪器有限公司)测定不同温度下 DES 的黏度。采用同步热分析仪(TGA/DSC3+-Nicolet iS50-TRACE 1300 ISQ 7000,瑞士-美国)测定 DES 的热稳定性。采用 X 射线衍射仪测定 $LiCoO_2$ 和浸出渣的物相,并采用扫描电子显微镜观察浸出渣的形貌。采用傅里叶全反射红外光谱仪(Nicolet Summit,美国 Thermo Fisher Scientific 公司)测定浸出液红外吸收光谱。采用紫外可见分光光度计(UV-9000S,上海元析仪器有限公司)测定浸出液紫外-可见吸收光谱。

2 实验结果与讨论

2.1 DES 的合成及物化性能

2.1.1 核磁共振氢谱

DES 的形成涉及氢键,为此分别测定了丙二酸、丁二酸、己二酸和 3 种 DES 产物的核磁共振氢谱,结果如图 1 所示。丙二酸、丁二酸和己二酸分别在 12.58×10^{-6} 、 12.51×10^{-6} 、 12.62×10^{-6} 处的峰为羧基上的氢。形成 DES 后,DES1 和 DES2 中羧基氢的化学位移移动至 12.63×10^{-6} 、 12.61×10^{-6} ,其中 DES1 的移动更明显,表明 COOH 基团与 ChCl 中的 Cl^- 相互作用较大,形成 $COOH \cdots Cl$ 的氢键较强。形成 DES3 后,羧基氢的峰不

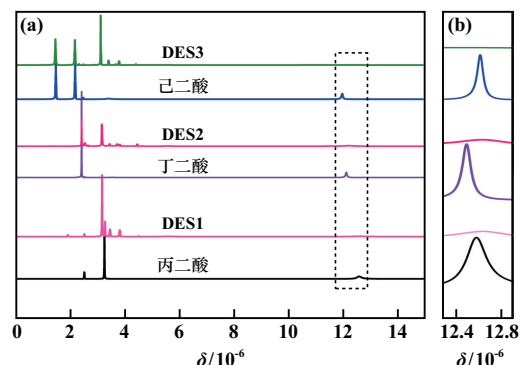


图 1 二元羧酸及对应 DES 产物的核磁共振氢谱

明显,可能是己二酸碳链较长,导致形成的 COOH...Cl 氢键较弱。由此看出,ChCl 与二元羧酸混合后,羧酸氢的化学位移或强度发生变化,表明 ChCl 与二元羧酸之间形成了氢键。

2.1.2 热重曲线

为确定 DES 的分解温度,测定了 DES 的热重曲线,结果如图 2 所示。DES1 在 30~110 °C 范围内的质量损失约 0.2%,这主要是水分蒸发所致;随着温度进一步升高,130 °C 时质量损失率快速增加,表明 DES1 在温度高于 130 °C 时发生分解。DES2 和 DES3 稳定性更好,温度低于 220 °C 时,质量损失约 0.5%,主要是因为水的蒸发;温度高于 220 °C 后,DES2 和 DES3 分解。因此,DES1、DES2、DES3 浸出 LiCoO₂ 的温度应分别控制在 130 °C 以下、220 °C 以下、220 °C 以下。

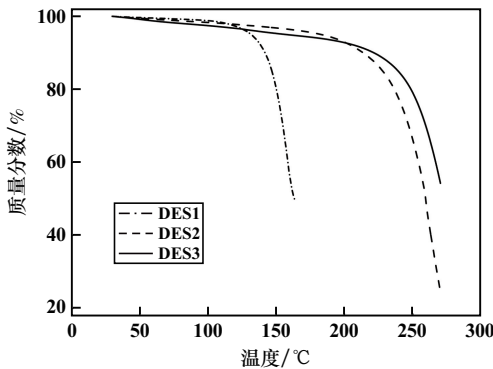


图 2 DES 热重曲线

2.1.3 黏度

黏度是浸出剂的一种重要物化参数。DES 黏度随温度的变化如图 3 所示。随着温度升高,3 种 DES

黏度均减小,且在相同温度下,黏度从大到小排序为:DES3>DES2>DES1。由于实际浸出温度较高,可以保证 DES 在浸出时黏度较小,相比而言,丙二酸组成的 DES1 作为浸出剂时具有更大的优势。

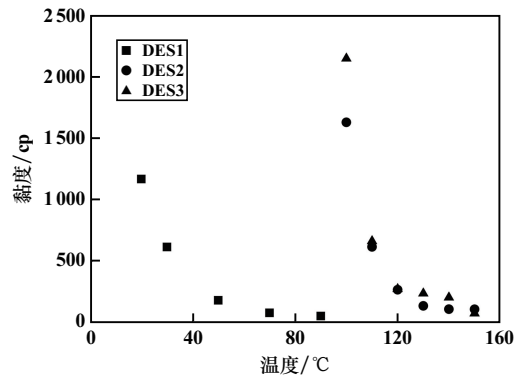


图 3 DES 黏度

2.2 DES 浸出 LiCoO₂

2.2.1 浸出时间对浸出率的影响

DES 浸出 LiCoO₂ 时,由于 DES 的组成恒定,可改变的实验条件为浸出时间、液固比和浸出温度。

在液固比 100 mL/g、浸出温度 110 °C 条件下,考察了浸出时间对 DES 浸出 LiCoO₂ 的影响,结果如图 4 所示。在反应的前 150 min 内,DES1 对 LiCoO₂ 的浸出率随着浸出时间延长而快速增加,150~300 min,浸出率变化相对较慢,300 min 后浸出率趋于平衡;在反应的前 120 min 内,DES2 和 DES3 对 LiCoO₂ 的浸出率随浸出时间延长而快速增加,120~300 min,浸出率变化相对较慢,300 min 后浸出率变化更慢。综合考虑,确定 DES1、DES2、DES3 适宜的浸出时间均为 300 min。

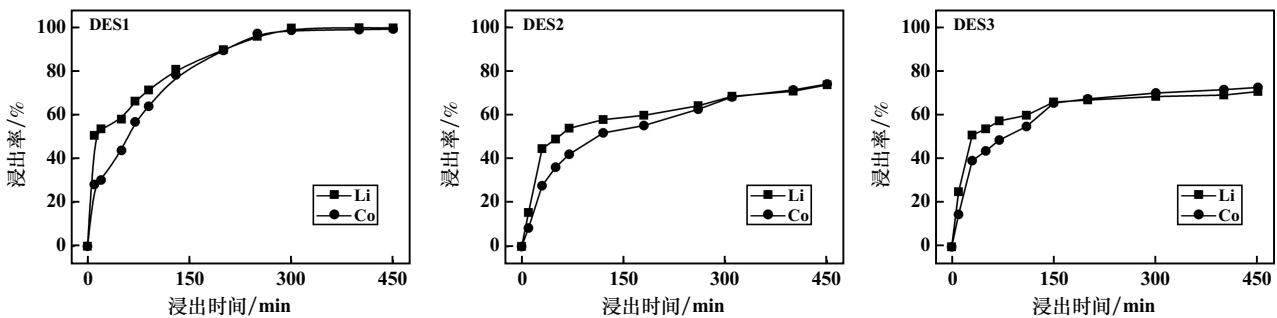


图 4 浸出时间对浸出率的影响

2.2.2 液固比对浸出率的影响

浸出时间 300 min、浸出温度 110 °C 条件下,考察了液固比对 DES 浸出 LiCoO₂ 的影响,结果如图 5 所示。随着液固比增大,浸出率均升高。增大液固比,参与反应的 DES 总量增大,可以促使反应正向进行,浸出率提高。液固比小于 100 mL/g 时,3 种 DES 的浸出

率增加均较快;液固比大于 100 mL/g 后,DES1 浸出率基本不变,DES2 和 DES3 浸出率变化缓慢。综合考虑,确定 3 种 DES 适宜的浸出液固比均为 100 mL/g。

2.2.3 浸出温度对浸出率的影响

浸出时间 300 min、液固比 100 mL/g 条件下,考察了浸出温度对 DES 浸出 LiCoO₂ 的影响,结果如图 6 所示。

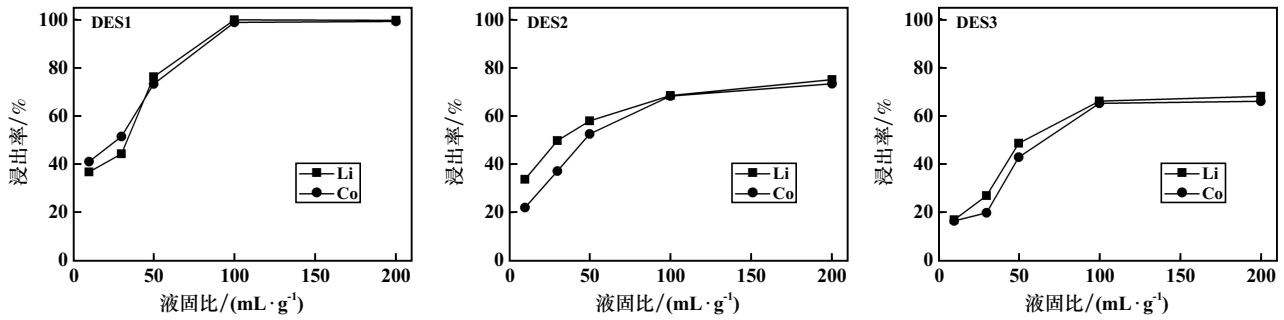


图5 液固比对浸出率的影响

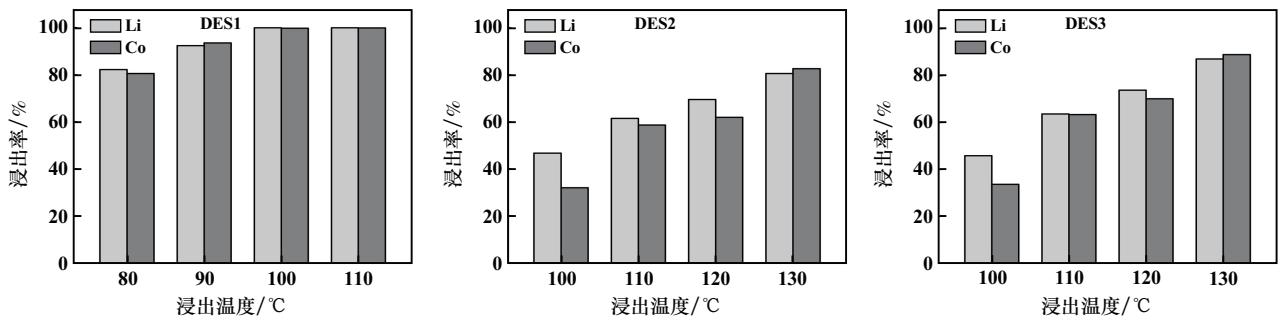


图6 浸出温度对浸出率的影响

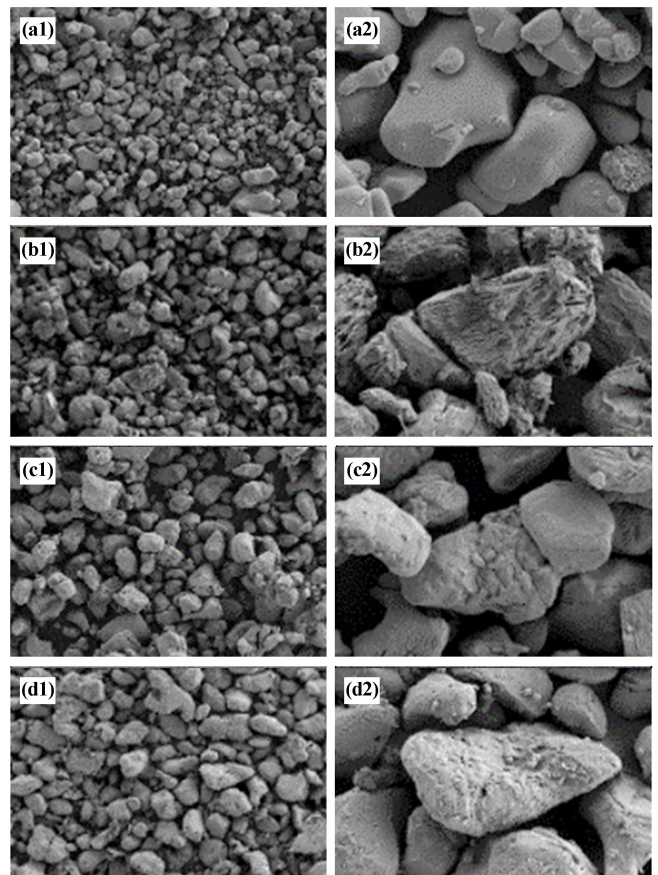
随着浸出温度升高,浸出率均升高,表明升高温度可以促使反应进行,有利于 LiCoO_2 的浸出。温度太高会导致 DES1 蒸发分解,而 DES2 和 DES3 在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 以下时黏度太大,溶剂流动性差,浸出率低。综合考虑,确定 3 种 DES 的浸出温度均为 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 。

综上所述,确定 DES 浸出 LiCoO_2 的优化条件为:浸出时间 300 min 、液固比 100 mL/g 、温度 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 。DES1 在各条件下的浸出率都高于 DES2 和 DES3,优化条件下 DES1 对 Co 和 Li 的浸出率都大于 99% 。并且,DES1 的黏度是 3 种 DES 中最小的,丙二酸相对于丁二酸和己二酸来源更丰富,因此 DES1 是 3 种 DES 中综合性能最好的浸出剂。

2.2.4 浸出渣的形貌和物相

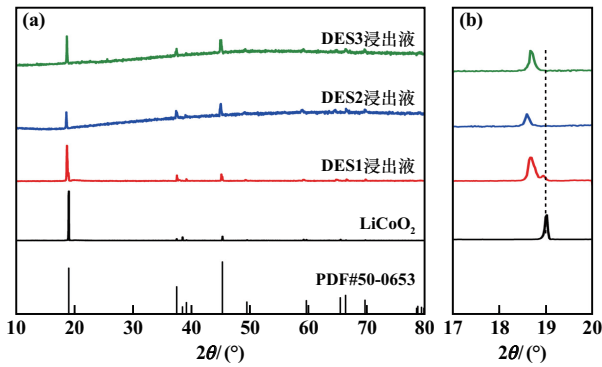
LiCoO_2 及 DES 浸出渣的 SEM 图谱如图 7 所示。可以看出:与 LiCoO_2 相比,浸出渣中小颗粒明显减少,颗粒表面变得粗糙。3 种 DES 浸出渣中,DES1 浸出渣颗粒腐蚀更严重,DES2 和 DES3 浸出渣颗粒表面变化较小,这与浸出率的结果一致。

LiCoO_2 及 DES 浸出渣的 XRD 图谱如图 8 所示。可以看出: LiCoO_2 原料的特征峰与 LiCoO_2 标准卡片 (PDF#50-0653) 一致。与 LiCoO_2 原料相比,3 种 DES 浸出渣的衍射峰略有变化。浸出渣在 $2\theta = 18.9^\circ$ 的峰向较低的角度轻微移动,这是羧酸中的 H^+ 与 Li^+ 进行交换,导致 Li/Co 物质的量比降低,形成 $\text{H-Li}_x\text{CoO}_2$ [19]。



(a1),(a2) LiCoO_2 原料; (b1),(b2) DES1 浸出渣; (c1),(c2) DES2 浸出渣; (d1),(d2) DES3 浸出渣

图7 LiCoO_2 及浸出渣的 SEM 图谱

图8 LiCoO₂ 及浸出渣的 XRD 图谱

2.3 浸出机理分析

2.3.1 傅里叶变换红外光谱分析

3种DES及对应浸出液的红外光谱如图9所示。DES的主要吸收峰分别位于 2950 cm^{-1} 、 1720 cm^{-1} 和 1100 cm^{-1} 处,这3组吸收峰分别对应—OH伸缩振动、羧基C=O伸缩振动和C—O伸缩振动的吸收峰。3种DES浸出LiCoO₂后,浸出液的红外光谱相比于DES发生了明显变化,其中 1720 cm^{-1} 处C=O吸收峰都出现了一个肩峰,这是由于二元羧酸被氧化后生成了一元羧酸,如丙二酸被氧化后生成乙酸,一元羧酸的C=O振动吸收峰在该位置出现了肩峰。 1570 cm^{-1} 处出现了一个新的吸收峰,为水分子的O—H弯曲振动吸收峰,这是由于二元羧酸被氧化后产物有水。除此之外,浸出液中C—O吸收峰浸出前后发生了红移,也是二元羧酸结构改变生成一元羧酸所致。由此可见,羧基DES浸出LiCoO₂时,羧酸起到了还原的作用,LiCoO₂中的Co(III)被还原为Co(II)。

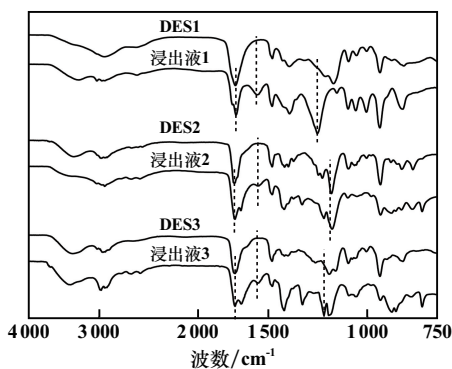


图9 DES及对应浸出液的红外吸收光谱

2.3.2 紫外可见吸收光谱分析

3种DES浸出液的紫外可见吸收光谱如图10所示。可以看出,3种DES浸出液紫外可见吸收光谱相同,表明3种DES浸出液中Co的价态和配位构型相同。由于三价钴具有很强的氧化性,DES中的羧酸在

浸出过程中可将其还原为正二价^[20-21]。Co(II)的电子构型为 d^7 ,可形成八面体和四面体两种类型的配合物,且两种配体的紫外可见吸收光谱不同。其中,四面体配合物的特征峰为三重峰^[22],与图10图谱一致。表明3种羧酸类DES浸出LiCoO₂时浸出液中Co(II)的配位构型为四面体。

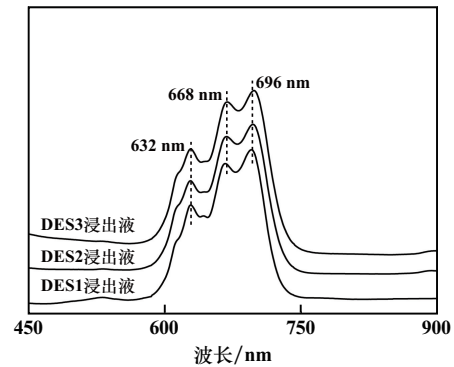


图10 DES浸出液的紫外可见吸收光谱

3 结 论

1) 二元羧酸与ChCl组成的DES对LiCoO₂正极材料具有较好的浸出能力,且羧酸碳链长度越短,黏度越低,浸出性能越好,即ChCl-丙二酸DES的综合性能更好。

2) DES浸出LiCoO₂的适宜浸出条件为:浸出时间300 min、液固比100 mL/g、浸出温度110 ℃,在该工艺条件下,ChCl-丙二酸DES对LiCoO₂中Co和Li浸出率都在99%以上。

3) 3种DES浸出LiCoO₂时,浸出液中的Co均以正二价形态存在,且Co(II)的配位构型为四面体。

参考文献:

- [1] 刘雯雯. 钛酸锂废料回收制备电池级碳酸锂的工艺研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(4):95-102.
- [2] 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.
- [3] WANG Z, LI S, LI T, et al. Deep eutectic solvents (dessa) for green recycling of wasted lithium-ion batteries (libs): progress on pushing the overall efficiency[J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2022, 39(5):2149-2165.
- [4] PEETERS N, JANSSENS K, DE VOS D, et al. Choline chloride-ethylene glycol based deep-eutectic solvents as lixivants for cobalt recovery from lithium-ion battery cathode materials: are these solvents really green in high-temperature processes? [J]. Green Chem, 2022,24(17):6685-6695.

- [5] SCHIAVI P G, ALTIMARI P, BRANCHI M, et al. Selective recovery of cobalt from mixed lithium ion battery wastes using deep eutectic solvent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417:129249.
- [6] TRAN M K, RODRIGUES M-T F, KATO K, et al. Deep eutectic solvents for cathode recycling of Li-ion batteries[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(4):339-345.
- [7] LUO Y, OU L, YIN C. A green and efficient combination process for recycling spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 396:126552.
- [8] WANG S, ZHANG Z, LU Z, et al. A novel method for screening deep eutectic solvent to recycle the cathode of Li-ion batteries[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(14):4473-4482.
- [9] CHEN Y, LU Y, LIU Z, et al. Efficient dissolution of lithium-ion batteries cathode LiCoO_2 by polyethylene glycol-based deep eutectic solvents at mild temperature[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(31):11713-11720.
- [10] ROLDÁN-RUIZ M J, FERRER M L, GUTIÉRREZ M C, et al. Highly efficient p-toluenesulfonic acid-based deep-eutectic solvents for cathode recycling of li-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(14):5437-5445.
- [11] CHEN Y, WANG Y, BAI Y, et al. Significant improvement in dissolving lithium-ion battery cathodes using novel deep eutectic solvents at low temperature[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(38):12940-12948.
- [12] TANG S, ZHANG M, GUO M. A novel deep-eutectic solvent with strong coordination ability and low viscosity for efficient extraction of valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(2):975-985.
- [13] LU Q, CHEN L, LI X, et al. Sustainable and convenient recovery of valuable metals from spent li-ion batteries by a one-pot extraction process[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(41):13851-13861.
- [14] MA C, SVÄRD M, FORSBERG K. Recycling cathode material $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ by leaching with a deep eutectic solvent and metal recovery with antisolvent crystallization[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2022, 186:106579.
- [15] LI H, CHEN N, LIU W, et al. A reusable deep eutectic solvent for the regeneration of Li and Co metals from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 966:171517.
- [16] LUO Y, OU L, YIN C. Extraction of precious metals from used lithium-ion batteries by a natural deep eutectic solvent with synergistic effects[J]. *Waste Management*, 2023, 164:1-8.
- [17] 何喜红,王薪尧,崔雅茹,等. 磷酸基低共熔溶剂浸出钴酸锂中的金属元素[J]. *中国有色金属学报*, 2022, 32(11):3448-3455.
- [18] CHEN Y, LIU C, WANG Y, et al. Efficient recovery of valuable metals from lithium-ion battery cathodes using phytic acid-based deep eutectic solvents at a mild temperature[J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(7):5361-5369.
- [19] CHEN L, CHAO Y, LI X, et al. Engineering a tandem leaching system for the highly selective recycling of valuable metals from spent Li-ion batteries[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(5):2177-2184.
- [20] PEETERS N, BINNEMANS K, RIAÑO S. Solvometallurgical recovery of cobalt from lithium-ion battery cathode materials using deep-eutectic solvents[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(13):4210-4221.
- [21] PACHUTA K G, PENTZER E B, SEHIRLIOGLU A. Cation deficiency associated with the chemical exfoliation of lithium cobalt oxide[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(9):5603-5612.
- [22] CHANG X, FAN M, GU C F, et al. Selective extraction of transition metals from spent $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ cathode via regulation of coordination environment[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2022, 61(24):e202202558.
- [23] ZHU A, BIAN X, HAN W, et al. The application of deep eutectic solvents in lithium-ion battery recycling: A comprehensive review[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2023, 188:106690.

引用本文: 邱思,何喜红. 二元羧酸低共熔溶剂浸出钴酸锂中金属元素的研究[J]. *矿冶工程*, 2024, 44(4):109-114.

(上接第108页)

- [7] 郭慧芳,程树国,郑舒. 从电解液看磷酸铁锂动力电池失效[J]. *电池*, 2023, 53(5):549-553.
- [8] 鲁俊雀,黄宁湘,刘勇奇,等. 磷酸铁锂正极粉选择性提锂[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2023(12):32-37.
- [9] TANG S J, YANG Z Y, ZHANG M, et al. A simple green method for in-situ selective extraction of Li from spent LiFePO_4 batteries by synergistic effect of deep-eutectic solvent and ozone[J]. *Environmental Research*, 2023, 239, Part2:117393.
- [10] ZHAO T Y, RAJASHEKHAR M, Harshit M, et al. Direct selective leaching of lithium from industrial-grade black mass of waste lithium-ion batteries containing LiFePO_4 cathodes[J]. *Waste Management*, 2023, 171:134-142.
- [11] WEN Q Q, LIU Q S. High-selective lithium extraction from spent LiFePO_4 by battery roasting-water leaching method[J]. *Jom*, 2023, 75(9):3655-3662.

引用本文: 李海森,阮丁山,张鹏,等. 氧化焙烧预处理对废旧磷酸铁锂电池负极材料回收的影响[J]. *矿冶工程*, 2024, 44(4):105-108.