酸性焙烧-水浸回收废旧 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 过程中添加剂的影响及其机理研究①

宋晓龙[1]，王大辉[1]，陈怀敬[2]，李彦强[1]，彭小平[1]
（1.兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室，甘肃 兰州 730050；2.兰州理工大学 理学院，甘肃 兰州 730050）

摘 要：为促进废旧锂离子电池资源化回收利用，提出“酸性焙烧-水浸”的新型工艺，以 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 材料为原料，研究了焙烧过程中添加剂对有价金属元素回收效果的影响。结果表明：$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 与添加剂 $NaHSO_4 \cdot H_2O$、$KHSO_4$、$Na_2S_2O_7$、$K_2S_2O_7$ 分别按物质的量比 1∶3、1∶3、1∶1.5、1∶1.5 混合后焙烧，有明显的失重与吸热行为；在添加剂存在的情况下，焙烧后 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 中的 Li、Ni、Co、Mn 分别以相应的硫酸盐形式存在，焙烧产物为块状和致密结构；$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 与添加剂的混合物经 600 ℃、0.5 h 焙烧后再经水浸，添加剂 $NaHSO_4 \cdot H_2O$、$KHSO_4$、$Na_2S_2O_7$、$K_2S_2O_7$ 对应的金属元素浸出率分别为 99.99%、98.97%、99.89%、98.86%。

关键词：废旧锂离子电池；$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$；金属回收；酸性焙烧；添加剂；水浸
中图分类号：TF111　　**文献标志码**：A　　doi：10.3969/j.issn.0253-6099.2026.01.019
文章编号：0253-6099(2026)01-0114-06

Effect and Mechanism of Additives in Recovery of $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ by Acid Roasting - Water Leaching

SONG Xiaolong[1], WANG Dahui[1], CHEN Huaijing[2], LI Yanqiang[1], PENG Xiaoping[1]
(1.*State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals*, *Lanzhou University of Technology*, *Lanzhou* 730050, *Gansu*, *China*; 2.*School of Science*, *Lanzhou University of Technology*, *Lanzhou* 730050, *Gansu*, *China*)

Abstract: In order to promote resource recycling from spent lithium-ion batteries, a novel process consisting of acidic roasting and water leaching was proposed to recover valuable metals therein. With $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ as raw material, effect of additives in roasting process on valuable metals was investigated. The results indicate that obvious weight loss and endothermic behavior occur when $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ is mixed with additives of $NaHSO_4 \cdot H_2O$, $KHSO_4$, $Na_2S_2O_7$, and $K_2S_2O_7$ at molar ratios of 1∶3, 1∶3, 1∶1.5, and 1∶1.5 respectively and roasted. In the presence of additives, Li, Ni, Co and Mn in the roasted $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ exist as corresponding sulfates, and the roasted products are massive and compact in structure. After the mixture of $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ and additives is roasted at 600 ℃ for 0.5 h and then the obtained calcine is leached with water, the leaching rates of metal elements are 99.99%, 98.97%, 99.89% and 98.86% by correspondingly using additives of $NaHSO_4 \cdot H_2O$, $KHSO_4$, $Na_2S_2O_7$, $K_2S_2O_7$, respectively.

Key words: spent lithium-ion battery; $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$; metal recovery; acidic roasting, additive; water leaching

锂离子电池(LIBs)具有能量密度高、寿命长以及综合电化学性能优异的特点，在手机及新能源汽车等领域被广泛应用。在政策支持、市场需求增加、技术创新和产业链的协同驱动下，我国新能源汽车产销量持续增长[1-2]。锂离子动力电池主要为三元锂离子电池或磷酸铁锂电池，寿命通常在 8 年左右[3]，在其寿命周期结束后，必然会产生大量的废旧 LIBs。废旧 LIBs 的正极材料中含有 Li、Ni、Co 等战略能源金属，且含量高

① **收稿日期**：2025-08-25
基金项目：国家自然科学基金(51864032)；沈阳材料科学国家(联合)实验室-有色金属加工与再利用国家重点实验室联合基金(18LHZD002)；甘肃省科技重大专项(22ZD6GA008)
作者简介：宋晓龙(1996—)，男，河北魏县人，硕士研究生，主要从事资源循环利用研究。Email：sxl348024805@163.com
通信作者：王大辉(1972—)，男，河南获嘉人，博士，教授，主要从事资源循环利用研究。Email：wangdh@lut.edu.cn

于其在原生矿产中的含量,此外,电解液中含有的 $LiPF_6$ 暴露于空气或含水的环境中会产生有毒有害物质[4]。开展废旧 LIBs 清洁高效回收利用,既能促进金属二次资源循环利用,又能消除其对生态环境的威胁,具有重要意义。

采用火法冶金工艺回收废旧 LIBs 不需预处理,直接在冶炼炉中进行焙烧即可得到钴和镍的高纯度化合物,再将其回收作为生产电池的原材料。该处理方法优点是系统处理能力大、避免拆解与物理分选、效率很高,缺点是能耗高、Li 未获得有效回收。湿法冶金工艺是目前中国锂电回收行业采用的主流回收工艺,湿法回收包括放电和拆解、预处理、正极活性物质浸出和从浸出液中提取金属。浸出在这一循环过程中起着关键作用。采用无机酸(如盐酸、硫酸等)+双氧水为浸出剂时,废旧 LIBs 中的有价金属元素浸出率接近或达到 100%。酸浸对设备的防腐蚀要求高,且酸浸过程中产生的有害气体(如酸雾)以及高含酸量浸出液均需要后续处理[5]。为了克服强酸酸浸处理的缺点,研究人员尝试采用有机酸(如柠檬酸、苹果酸、草酸、琥珀酸、抗坏血酸、亚氨基二乙酸、马来酸、三氟乙酸、乙酸、苯磺酸)以及不同类型有机酸混合溶液等来代替无机酸浸出 $LiNi_{1-y-z}Co_yMn_zO_2$ 中的钴、镍、锰、锂[6-7]。在湿法工艺中引入高温处理环节,用 C、H_2 作还原剂,$LiCoO_2$ 和 $LiNi_{1-y-z}Co_yMn_zO_2$ 物相发生变化[8-18],可实现选择性回收有价金属。

为了克服酸浸处理存在的问题,本文提出“酸性焙烧-水浸”方法替代酸浸,以 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$(简称 NCM111)为原料,分别以 $NaHSO_4 \cdot H_2O$、$KHSO_4$、$Na_2S_2O_7$、$K_2S_2O_7$ 为焙烧添加剂,深入探究了 NCM111 分别与 $NaHSO_4 \cdot H_2O$、$KHSO_4$、$Na_2S_2O_7$、$K_2S_2O_7$ 不同比例的混合物在焙烧过程中的物相变化规律及化学机理,并研究了影响焙烧-水浸出的工艺参数。

1　实验

1.1　实验原料、试剂与设备

废旧锂电池购于甘肃兰州废弃物回收处。废旧锂电池经预处理及高温焙烧去除有机物后,得到三元正极材料 NCM111,其 XRD 图谱见图 1,其元素组成见表 1。

主要实验试剂包括一水合硫酸氢钠、硫酸氢钾、焦硫酸钠、焦硫酸钾,均为分析级。实验用水为去离子水。

实验仪器包括电子天平、马弗炉、恒温水浴加热锅、电动搅拌器、真空泵等。

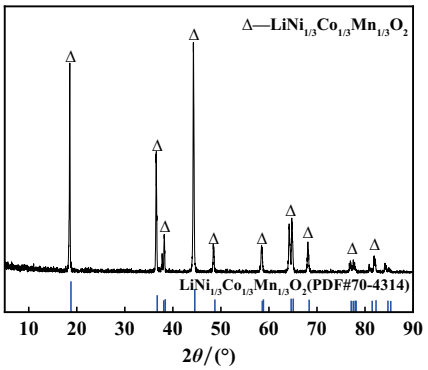


图 1　NCM111 的 XRD 图谱

Fig. 1　XRD pattern of NCM111

表 1　NCM111 元素组成(质量分数)

Table 1　Elementary composition of NCM111　%

Li	Ni	Co	Mn	Mg	Al
7.22	20.36	20.55	18.99	0.005	0.09

1.2　实验原理及方法

1.2.1　实验原理

NCM111 与添加剂($NaHSO_4 \cdot H_2O$、$KHSO_4$、$Na_2S_2O_7$、$K_2S_2O_7$)分别混合后,混合物在酸性焙烧过程中可能发生的化学反应为:

$$Na_2SO_4 + SO_3(g) + 3H_2O(g) = 2NaHSO_4 \cdot H_2O \quad (1)$$

$$K_2SO_4 + SO_3(g) + H_2O(g) = 2KHSO_4 \quad (2)$$

$$Na_2SO_4 + SO_3(g) = Na_2S_2O_7 \quad (3)$$

$$K_2SO_4 + SO_3(g) = K_2S_2O_7 \quad (4)$$

$$H_2O(g) + SO_3(g) = H_2SO_4 \quad (5)$$

$$Li_2O + SO_3(g) = Li_2SO_4 \quad (6)$$

$$NiO + SO_3(g) = NiSO_4 \quad (7)$$

$$CoO + SO_3(g) = CoSO_4 \quad (8)$$

$$MnO + SO_3(g) = MnSO_4 \quad (9)$$

$$12LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2 = 6Li_2O + 4NiO + 4CoO + 4MnO + 3O_2 \quad (10)$$

不同反应的 ΔG^θ-T 曲线如图 2 所示。4 种添加剂 $NaHSO_4 \cdot H_2O$、$KHSO_4$、$Na_2S_2O_7$、$K_2S_2O_7$ 在 600 ℃(873 K)下均能通过热分解反应生成固态 Na_2SO_4、K_2SO_4 和 SO_3 气体,$NaHSO_4 \cdot H_2O$、$KHSO_4$ 热分解产物中还有 H_2O 生成,SO_3 与 H_2O 在低温下可结合形成 H_2SO_4。Li、Ni、Co、Mn 的氧化物能够与 SO_3 气体反应生成相应元素的硫酸盐,生成硫酸盐的顺序为:Li_2SO_4 > $MnSO_4$ > $CoSO_4$ > $NiSO_4$。Li、Ni、Co、Mn 的氧化物与 $NaHSO_4 \cdot H_2O$、$KHSO_4$、$Na_2S_2O_7$、$K_2S_2O_7$ 热分解产生的 SO_3 生成金属硫酸盐,导致 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 不断分

解从而发生化学变化。

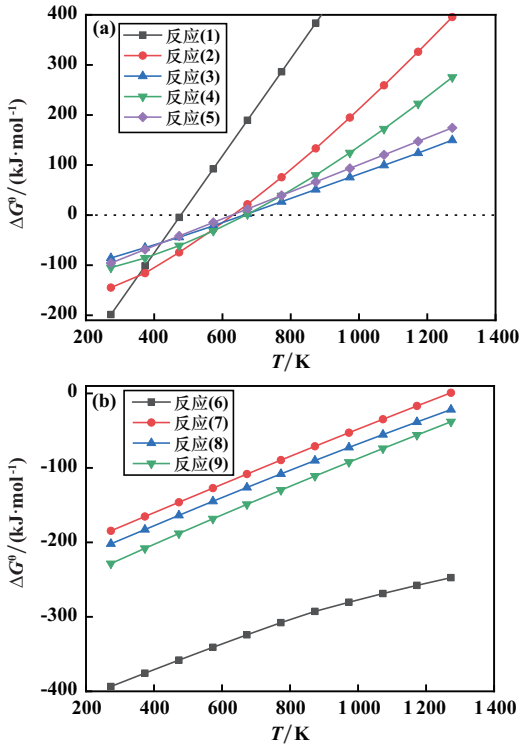


图 2 不同反应的ΔG^θ-T 曲线

Fig. 2 ΔG^θ-T curve of different reaction

1.2.2 实验方法

根据化学反应式，确定 NCM111 与添加剂 $NaHSO_4 \cdot H_2O$、$KHSO_4$、$Na_2S_2O_7$、$K_2S_2O_7$的物质的量比分别为 1∶3、1∶3、1∶1.5、1∶1.5。将其分别称重，倒入研钵研磨 30 min，使其充分混合；将混合物转移到加盖的陶瓷坩埚中，放入 KSL-1100X-S 型马弗炉中，用坩埚盖将陶瓷坩埚中的气体氛围与马弗炉中空气氛围隔离，采用线性升温的方式，升温速率为 5 ℃/min，从室温开始加热至 600 ℃，保温 0.5 h，焙烧结束后随炉冷却至室温。将焙烧产物放入烧杯中，加入去离子水，在水浴锅中控制浸出温度，使用电动搅拌器搅拌。浸出条件为：液固比 20 mL/g，搅拌速度 150 r/min，浸出温度 80 ℃，浸出时间 30 min。水浸完成后使用真空泵进行固液分离。实验流程如图 3 所示。经过滤、干燥得到浸出渣，称量并计算浸出率。

1.3 分析方法

采用 STA 449F3 型同步热分析仪对混合物进行热重分析(TG)和差示扫描量热法分析(DSC)，升温速率为 10 ℃/min，温度为 25～700 ℃。采用 D/max-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)对 NCM111 及其焙烧产物进行物相分析。采用 MDI Jade 6.0 软件对 XRD 数据进行分析。采用扫描电镜(JSM-6701F 型)观察焙烧产物的形貌。利用 HSC Chemistry 6.0 计算反应热力学数据。

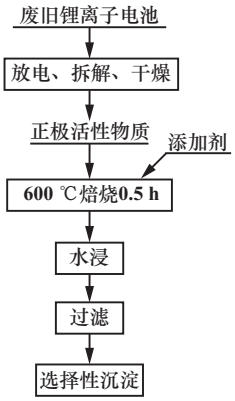


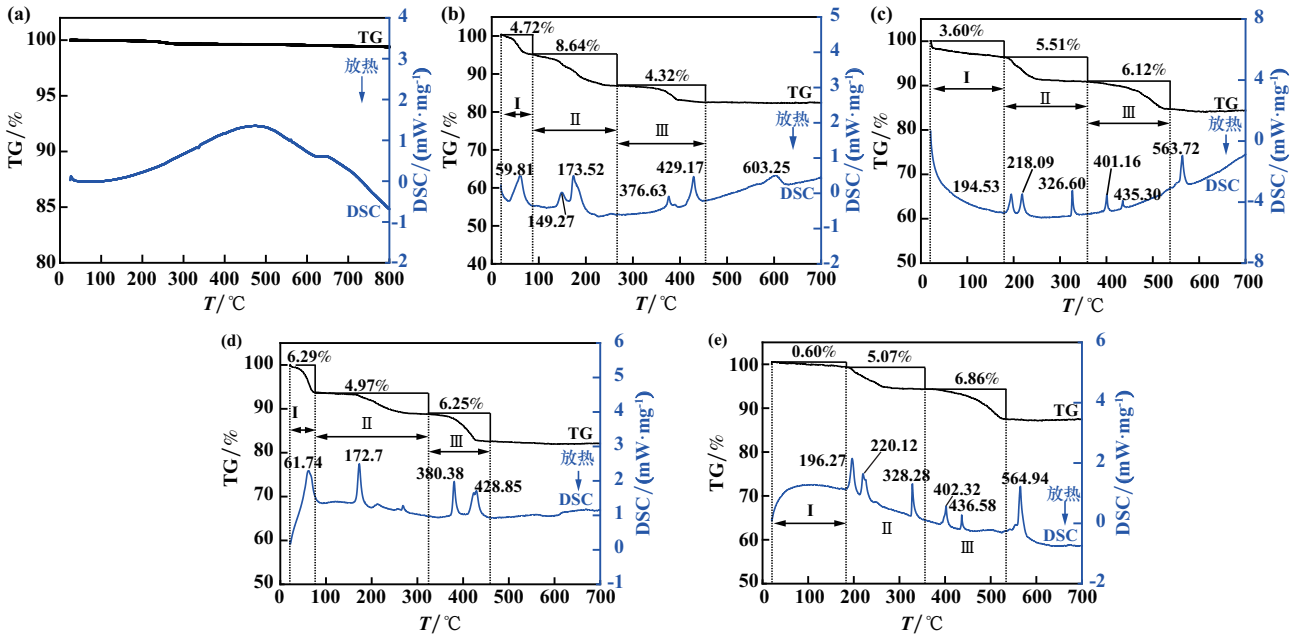
图 3 实验流程

Fig. 3 Flowchart for test

2 结果与讨论

2.1 TG-DSC 分析

NCM111 及 NCM111 添加 $NaHSO_4 \cdot H_2O$、$KHSO_4$、$Na_2S_2O_7$、$K_2S_2O_7$后的 TG-DSC 曲线如图 4 所示。由图 4 可以看出，NCM111 在 25～800 ℃范围内没有明显的失重平台，表明 NCM111 在该温度范围内、空气气氛下具有很高的热力学稳定性，不会发生热分解。略微失重及相对应温度下的吸热现象与从废旧锂离子电池拆解回收获得的 NCM111 含有微量 C 等杂质相关。加入添加剂 $NaHSO_4 \cdot H_2O$、$KHSO_4$、$Na_2S_2O_7$、$K_2S_2O_7$后的 TG-DSC 曲线存在明显的失重和吸热特征。添加 $NaHSO_4 \cdot H_2O$ 的样品，第一失重阶段在 25～90 ℃，吸热峰在 59.81 ℃，第二失重阶段在 90～270 ℃，吸热峰分别在 149.27 和 173.52 ℃，第三失重阶段在 270～460 ℃，吸热峰分别在 376.63 和 429.17 ℃；460 ℃后没有失重平台，但在 603.25 ℃有吸热峰；25～700 ℃区间总失重率为 17.68%。添加 $KHSO_4$的样品，第一失重阶段在 25～180 ℃，第二失重阶段在 180～360 ℃，吸热峰分别在 194.53、218.09 和 326.60 ℃，第三失重阶段在 360～540 ℃，吸热峰分别在 401.16 和 435.30 ℃；540 ℃后没有失重平台，在 563.72 ℃有吸热峰；25～700 ℃区间总失重率为15.23%。添加 $Na_2S_2O_7$的样品，第一失重阶段在25～80 ℃，吸热峰在 61.74 ℃，第二失重阶段在 80～330 ℃，吸热峰在 172.7 ℃，第三失重阶段在 330～460 ℃，吸热峰分别在 380.38 和 428.85 ℃；25～700 ℃区间总失重率为17.51%。添加 $K_2S_2O_7$的样品，第一失重阶段在 25～180 ℃，第二失重阶段在 180～360 ℃，吸热峰分别在 196.27、220.12 和



(a) NCM111；(b) NCM111+$NaHSO_4 \cdot H_2O$；(c) NCM111+$KHSO_4$；(d) NCM111+$Na_2S_2O_7$；(e) NCM111+$K_2S_2O_7$

图 4　NCM111 及 NCM111+添加剂的 TG-DSC 曲线

Fig. 4　TG-DSC curves of NCM111 with and without additive

328.28 ℃，第三失重阶段在 360～540 ℃，吸热峰分别在 402.32 和 436.58 ℃；540 ℃后没有失重平台，但在 564.94 ℃有吸热峰；25～700 ℃区间总失重率为 12.53%。失重平台与添加剂中结晶水或结合水的损失以及添加剂热分解反应相关。600 ℃时，体系内无明显质量变化，且无明显吸热行为，表明该体系化学反应趋于完成。因此，本文选择焙烧温度为 600 ℃。700 ℃下，$NaHSO_4 \cdot H_2O$、$KHSO_4$、$Na_2S_2O_7$、$K_2S_2O_7$均能热分解产生 H_2O 和 SO_3。不考虑失去吸附水以及假定焙烧过程中 NCM111 不与 $NaHSO_4 \cdot H_2O$、$KHSO_4$、$Na_2S_2O_7$、$K_2S_2O_7$发生化学反应，经 700 ℃焙烧后，计算得到 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 与 $NaHSO_4 \cdot H_2O$、$KHSO_4$、$Na_2S_2O_7$、$K_2S_2O_7$混合物的理论总失重率分别为 39.38%、29.11%、27.95%、25.13%。实验测得的总失重率明显低于计算得到的理论总失重率，说明焙烧过程 NCM111 与 $NaHSO_4 \cdot H_2O$、$KHSO_4$、$Na_2S_2O_7$、$K_2S_2O_7$分解产生的气体之间发生化学反应。

2.2　XRD 分析

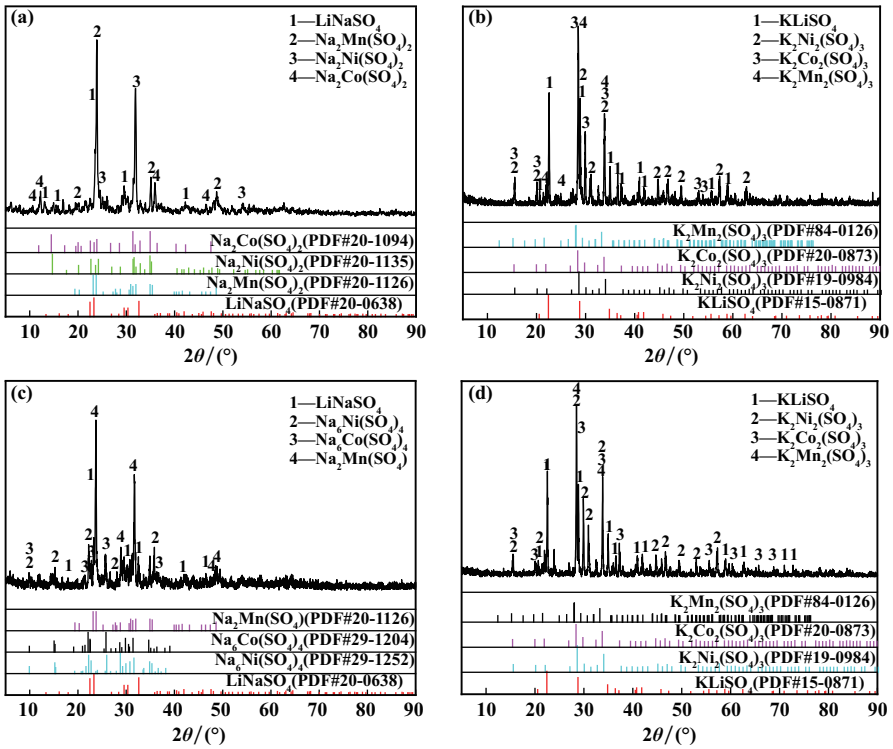
NCM111 与 $NaHSO_4 \cdot H_2O$、$KHSO_4$、$Na_2S_2O_7$ 和 $K_2S_2O_7$的混合物在 600 ℃下保温 0.5 h 后样品的 XRD 图谱见图 5。从图 5 可以发现，NCM111 及相应焙烧添加剂的特征衍射峰完全消失，且有新物相产生。结合图 2 和图 4 分析，在该焙烧条件下，添加剂 $NaHSO_4 \cdot H_2O$、$KHSO_4$、$Na_2S_2O_7$、$K_2S_2O_7$对促进 NCM111 的化学转化是有效的。混合物中焙烧添加剂发生热分解，产生 SO_3气体，改变了焙烧过程的气相组成，SO_3气体扩散至 NCM111 颗粒表面，与 Li、Ni、Co、Mn 的氧化物结合形成相应的金属硫酸盐，金属硫酸盐与焙烧添加剂热分解形成的固态 Na_2SO_4或 K_2SO_4进一步发生烧结反应，形成 Na 或 K 与相应的金属硫酸复盐。

2.3　SEM 分析

图 6 为 NCM111 以及 NCM111 与添加剂混合后在 600 ℃下保温 0.5 h 焙烧后样品的 SEM 图。从图 6 可以看到，NCM111 以圆球状为主，表面有小颗粒吸附；与添加剂混合焙烧后，原有的颗粒状微观形貌已明显发生改变，表明 NCM111 发生了反应，与图 5 结果相吻合。不同添加剂所得焙烧产物无明显差异，均以块状、致密结构为主，未观察到粉末颗粒。焙烧产物块体分布不均匀，形状不规则。

2.4　焙烧产物的水浸

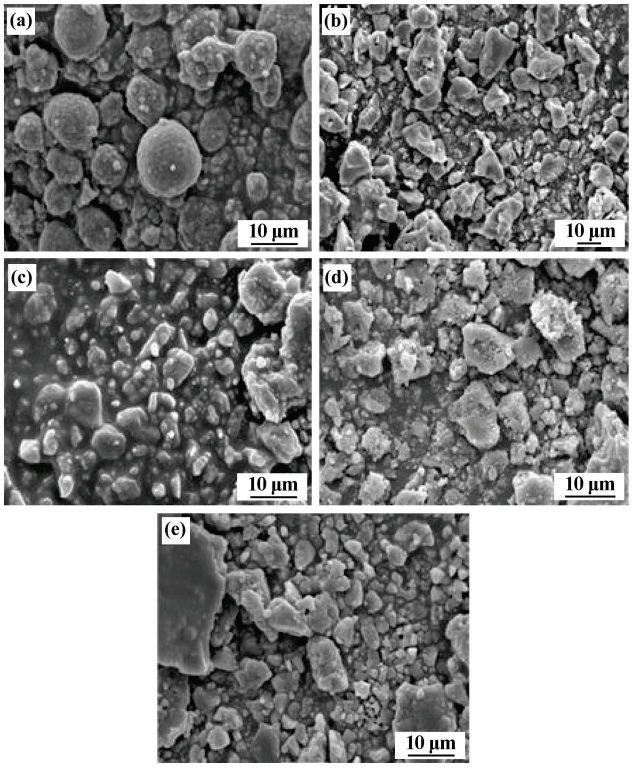
NCM111 分别与添加剂 $NaHSO_4 \cdot H_2O$、$KHSO_4$、$Na_2S_2O_7$、$K_2S_2O_7$按物质的量比 1∶3、1∶3、1∶1.5、1∶1.5 混合后，在 600 ℃下保温 0.5 h 所得焙烧样品，在液固比 20 mL/g、搅拌速度 150 r/min、80 ℃下水浸 30 min，浸出率分别为 99.99%、98.97%、99.89%、98.86%。通过酸性焙烧-水浸，可以高效回收正极材料中的金属元素。后续可采用萃取、沉淀工序对含有 Li、Ni、Co、Mn 离子的浸出液进行处理，可制备得到碳酸锂、硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰产品。



(a) NCM111+$NaHSO_4 \cdot H_2O$; (b) NCM111+$KHSO_4$; (c) NCM111+$Na_2S_2O_7$; (d) NCM111+$K_2S_2O_7$

图 5 焙烧样品 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of roasted samples



(a) NCM111; (b) NCM111+$NaHSO_4 \cdot H_2O$; (c) NCM111+$KHSO_4$; (d) NCM111+$Na_2S_2O_7$; (e) NCM111+$K_2S_2O_7$

图 6 NCM111 及焙烧样品的 SEM 图像

Fig. 6 SEM images of NCM111 and roasted sample

3 结论

1) NCM111 与添加剂 $NaHSO_4 \cdot H_2O$、$KHSO_4$、$Na_2S_2O_7$、$K_2S_2O_7$分别按物质的量比 1∶3、1∶3、1∶1.5、1∶1.5 混合后焙烧,有明显的失重与吸热行为。经过 600 ℃、0.5 h 焙烧后,NCM111 中的 Li、Ni、Co、Mn 元素分别以相应的硫酸盐形式存在,焙烧产物为块状和致密结构。

2) $NaHSO_4 \cdot H_2O$、$KHSO_4$、$Na_2S_2O_7$、$K_2S_2O_7$在 600 ℃(873 K)下均能通过热分解反应生成 Na_2SO_4或 K_2SO_4和 SO_3。在添加剂存在的情况下,NCM111 中的 Li、Ni、Co、Mn 均生成硫酸盐,发生化学转化。

3) NCM111 与添加剂 $NaHSO_4 \cdot H_2O$、$KHSO_4$、$Na_2S_2O_7$、$K_2S_2O_7$在 600 ℃下焙烧 0.5 h 后再水浸,浸出率分别为 99.99%、98.97%、99.89%、98.86%。酸性焙烧-水浸工艺可以高效回收正极材料中的金属元素。

参考文献(References):

[1] 王海波,林虹,宋文龙,等. 2024 年上半年中国电池行业运行情况[J]. 电池, 2024,54(4):445-449.
WANG Haibo, LIN Hong, SONG Wenlong, et al. Operation of China's battery industry in the first half of 2024[J]. Battery Bimonthly, 2024,54(4):445-449.

[2] 赵瑛,王碧侠,张皓淞,等. 柠檬酸浸出废旧锂离子电池中的镍钴锰[J]. 矿冶工程, 2024,44(5):114-118.
ZHAO Ying, WANG Bixia, ZHANG Haosong, et al. Citric acid leaching of nickel, cobalt and manganese from spent lithium-ion batteries[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024,44(5):114-118.

[3] XU X D, HAN X B, LU L G, et al. Challenges and opportunities toward long-life lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2024,603:234445.

[4] 焦芬,史柯,覃文庆,等. 废旧镍钴锰电池回收工艺及污染控制概述[J]. 矿冶工程, 2021,41(5):153-158.
JIAO Fen, SHI Ke, QIN Wenqing, et al. A review on recycling of spent NCM batteries and pollution control[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021,41(5):153-158.

[5] 徐建兵,洪侃,李忠岐,等. 废锂离子动力电池三元正极材料回收研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(1):66-72.
XU Jianbing, HONG Kan, LI Zhongqi, et al. Research progress to recover ternary cathode material from spent lithium ion batteries[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(1):66-72.

[6] YAN S X, SUN C H, ZHOU T, et al. Ultrasonic-assisted leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries using organic additives[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 257: 117930.

[7] GAO W F, SONG J L, CAO H B, et al. Selective recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries: Process development and kinetics evaluation[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 178: 833-845.

[8] LIU F P, PENG C, MA Q X, et al. Selective lithium recovery and integrated preparation of high-purity lithium hydroxide products from spent lithium-ion batteries[J]. Separation and Purification Technology, 2021,259(15):118181.

[9] HOSSAIN R, KUMAR U, SAHAJWALLA V. Selective thermal transformation of value added cobalt from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Cleaner Production, 2021,293:126140.

[10] LIU P C, XIAO L, CHEN Y F, et al. Recovering valuable metals from $LiNi_xCoyMn_{1-x-y}O_2$ cathode materials of spent lithium ion batteries via a combination of reduction roasting and stepwise leaching[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019,783:743-752.

[11] VISHVAKARMA S, DHAWAN N. Recovery of cobalt and lithium values from discarded Li-ion batteries[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2019,5(2):204-209.

[12] SUNIL S R, VISHVAKARMA S, BARNWAL A, et al. Processing of spent Li-ion batteries for recovery of cobalt and lithium values[J]. JOM, 2019,71(12):4659-4665.

[13] HUANG Z, ZHU J, QIU R J, et al. A cleaner and energy-saving technology of vacuum step-by-step reduction for recovering cobalt and nickel from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Cleaner Production, 2019,229:1148-1157.

[14] FAN X P, SONG C H, LU X F, et al. Separation and recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteriesvia concentrated sulfuric acid leaching and regeneration of $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021,863:158775.

[15] PARK S, JUNG S, KWON D, et al. Carbothermic reduction of spent lithium-ion batteries using CO_2 as reaction medium[J]. Chemical Engineering Journal, 2022,435:135165.

[16] MA Y Y, LIU X J, ZHOU X Y, et al. Reductive transformation and synergistic action mechanism in the process of treating spent lithium-ion batteries with antibiotic bacteria residues[J]. Journal of Cleaner Production, 2022,331:129902.

[17] TAO R, XING P, LI H Q, et al. Recovery of spent $LiCoO_2$ lithium-ion battery via environmentally friendly pyrolysis and hydrometallurgical leaching[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2022, 176:105921.

[18] 魏琳,黄魁,熊昊,等. 废旧三元锂电池正极材料的回收与再利用[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(10):107-114.
WEI Lin, HUANG Kui, XIONG Hao, et al. Recovery and reuse of waste ternary lithium battery cathode materials[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(10):107-114.

引用本文: 宋晓龙, 王大辉, 陈怀敬, 等. 酸性焙烧-水浸回收废旧 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 过程中添加剂的影响及其机理研究[J]. 矿冶工程, 2026,46(1):114-119.

SONG Xiaolong, WANG Dahui, CHEN Huaijing, et al. Effect and mechanism of additives in recovery of $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ by acid roasting - water leaching[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(1): 114-119.