

DOI: 10.19666/j.rlfed.202212209

微波辅助低共熔溶剂浸取回收钴酸锂 正极材料的实验研究

邹小刚¹, 马文君², 牛国平¹, 梁志远², 周 飞¹, 赵钦新², 李文锋¹

(1. 西安西热锅炉环保工程有限公司, 陕西 西安 710054;

2. 西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710049)

[摘 要] 传统湿法冶金回收锂电池的过程不仅消耗腐蚀性强酸、反应时间长, 且产生二次污染物。使用微波辅助的低共熔溶剂 (DES) 浸取回收正极材料钴酸锂 LiCoO_2 (LCO) 中有价金属, 浸取回收过程不仅绿色低污染, 且反应速率快、有价金属溶解稳定性好、回收产物纯度较高。同时采用 FT-IR、XRD、ICP-MS、SEM 和电化学分析方法探究微波辅助 DES 浸取 LCO 中有价金属的机理。通过正交实验法得到各个实验因素对有价金属浸取效率的影响程度为 DES 种类>温度>液固比>时间。根据影响程度采用单因素实验法获得最佳浸取条件为: 采用氯化胆碱-草酸在液固比为 60 mL/g、温度为 180 °C、时间为 10 min 条件下可浸取 99.86%Li 和 99.05%Co, 此时 Co 以更稳定的甲酸钴形式存在。最后, 提出一条绿色高效的微波辅助 DES 回收 LCO 技术路线, 为废旧锂电池中有价金属的回收提供重要的参考方法。

[关 键 词] 锂电池; 低共熔溶剂; 微波; 湿法回收; 钴酸锂

[引用本文格式] 邹小刚, 马文君, 牛国平, 等. 微波辅助低共熔溶剂浸取回收钴酸锂正极材料的实验研究[J]. 热力发电, 2023, 52(8): 70-80. ZOU Xiaogang, MA Wenjun, NIU Guoping, et al. Experimental study on recovery of lithium cobalt oxide cathode by microwave-assisted deep eutectic solvent extraction[J]. Thermal Power Generation, 2023, 52(8): 70-80.

Experimental study on recovery of lithium cobalt oxide cathode by microwave-assisted deep eutectic solvent extraction

ZOU Xiaogang¹, MA Wenjun², NIU Guoping¹, LIANG Zhiyuan², ZHOU Fei¹,
ZHAO Qinxin², LI Wenfeng¹

(1. Xi'an TPRI Boiler and Environmental Protection Engineering Co., Ltd., Xi'an 710054, China;

2. Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering of MOE, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The process of conventional hydrometallurgical recovery of lithium batteries not only consumes corrosive acid and long-time reaction, but also produces secondary wastes. In this paper, microwave-assisted deep eutectic solvent (DES) is used to leach and recover valuable metals from cathode material LiCoO_2 (LCO). The leaching and recovery process is not only green and low-pollution, but also owns a fast reaction rate, good solubility stability of the valuable metal and high purity of the recovered product. Meanwhile, FT-IR, XRD, ICP-MS, SEM and electrochemical analysis methods are used to explore the mechanism of microwave-assisted DES leaching of valuable metals from LCO. The effects of experimental factors on the extraction efficiency of valuable metals are obtained by orthogonal test method. The degree of influence is DES>temperature>liquid-solid ratio>time. Afterwards, according to the results of orthogonal experiments, the single-factor experiments are successively adopted to explore the optimal experimental conditions for microwave-assisted leaching of valuable metals, 99.86% of Li and 99.05% of Co can be extracted under the condition of choline chlorine-oxalic acid (ChCl-OA), 180 °C, 10 min and liquid/solid ratio (L/S) of 60 mL/g. At this time, Co exists in the leaching solution as formic acid cobalt. Finally, a green and efficient strategy for extraction of valuable metals from spent LiBs (LCO) through microwave-

修回日期: 2022-12-30 网络首发日期: 2023-01-03

基金项目: 中国华能集团有限公司总部科技项目 (HNKJ21-HF58); 国家重点研发计划项目 (2021YFC3001803); 陕西省青年科技新星项目 (2022KJXX-51)

Supported by: Science and Technology Project of China Huaneng Group Co., Ltd. (HNKJ21-HF58); National Key Research and Development Program (2021YFC3001803); Shaanxi Youth Science and Technology Nova Project (2022KJXX-51)

第一作者简介: 邹小刚 (1991), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为储能系统的回收与利用, 337882067@qq.com。

assisted DES is proposed, which provides an important reference method for recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries.

Key words: lithium battery; deep eutectic solvent; microwave; hydrometallurgy recovery; lithium cobalt oxide

随着新能源汽车行业的快速发展,动力锂电池需求量和报废量均逐年递增。到 2023 年,我国锂电池正极材料报废量将会超过 100 GW·h^[1]。锂电池的正负极材料含有钴(Co)、锂(Li)、镍(Ni)、锰(Mn)、铜(Cu)、铁(Fe)等金属资源,且锂电池中有价金属成分含量较为确定,远超天然矿石的含量,其中最具经济价值的金属为 Li 和 Co。在我国,Co 属于稀缺战略金属,主要以进口方式满足日益增长的需求^[2],因此研究钴酸锂 LiCoO₂ (LCO) 的回收不仅具有一定经济价值,且对三元和磷酸铁锂正极材料的回收具有一定指导意义。因此对 LCO 电池回收研究迫在眉睫。

目前废旧锂电池的回收处理过程包括预处理、活性物质分离(二次处理)、回收再生处理(深度处理)。其中二次处理的目的是分离正负极活性材料与基底,常用湿法冶金、火法冶金、联合回收等方法。火法冶金处理技术工艺简单、操作方便,适合处理复杂组分的电池,但火法冶金为主的过程中存在高温(高于 1400 °C)、高成本、废气排放等缺点^[3-5]。而湿法冶金适合化学组成单一的锂电池,具有环境污染小、回收效率高的特点,可用于中小规模锂电池的回收^[3-5],但湿法冶金消耗有害化学品

(强酸强碱)、加工时间长、萃取物昂贵及产生废酸、污泥和高盐溶液的二次废物^[3,5-6]。为了减少强酸的不利影响,有机酸和还原剂可作为危险无机强酸的替代品^[7-9],然而有机酸的还原溶解能力有限以及热稳定性低,使用有机酸仍然是一个巨大的挑战,亟需开发新型溶剂。

低共熔溶剂(DES)具有蒸汽压低、无毒性、可生物降解、溶解性优良与电化学稳定窗口宽等独特的物理化学性质,并且可通过选择合适的组成和配比来调节其性能。

因此使用 DES 从废弃的锂电池中回收有价金属是一项具有前景的技术^[3-6]。然而,传统的使用 DES 浸取金属的方法需要很长时间或更高的温度。传统加热方式辅助 DES 萃取 LCO 都需要较长的时间(表 1),而微波通过激发偶极分子的高频往复运动加热物体,提供更高的效率和节能。Xu 等人^[15]首次使用微波辅助的氯化胆碱-草酸浸取 LiMn₂O₄ 电池,最佳浸取条件为:75 °C,液固比(L/S)为 60,15 min,Li 离子和 Mn 离子的浸取效率均达到 96%。Liu 等人^[16]虽然使用氯化胆碱-甲酸浸取将近 100% 的 Li 和 Co。但因甲酸具有强腐蚀性,不具备大型工业化应用前景。

表 1 不同 DES 回收 LCO 的最佳工况与浸取效率

Tab.1 The optimum conditions and leaching efficiency of LCO recovery using different DESs

参考文献	DES 种类	最佳工况	浸取效率
[10]	氯化胆碱-乙二醇 ChCl-EG	220 °C, 24 h, 20 mL/g	Co 浸取效率 94.10%
[8]	氯化胆碱-尿素 ChCl-urea	180 °C, 12 h, 25 g/g	Li 浸取效率 95.00%, Co 浸取效率 95.00%
[11]	聚乙二醇-硫脲 polyethylene glycol-thiourea	160 °C, 24 h, 50 g/g	Co 浸取效率 60.20%
[12]	丙二酸+甲苯磺酸-氯化胆碱 MAL+PTSA-ChCl	100 °C, 72 h, 50 mL/g	Li 浸取效率 98.61%, Co 浸取效率 98.78%
[13]	氯化胆碱-乙二醇 ChCl-EG	180 °C, 20 h, 50 g/g	Co 浸取效率 90.00%
[14]	氯化胆碱-草酸 ChCl-OA	120 °C, 2 h, 50 g/g	Li 浸取效率 96.10%, Co 浸取效率 96.30%

基于此,本文采用微波辅助的 DES 浸取回收 LCO 正极材料中有价金属。构成 DES 的氢键供体有醇类、酰胺类和羧酸类 3 种类型。考虑到所需合成 DES 的溶解能力强、熔点低及热稳定性好^[17-19],且氢键供体需具备一定还原性,本文从 3 种类型氢键供体中各选取了一种常见的氢键供体。尿素、草酸和乙二醇作为氢键供体制成的 3 种氯化胆碱基 DES 作为研究对象,采用正交实验法研究 DES 种类、温度、液固比、时间对有价金属浸取效率的影

响程度。根据影响程度依次采用单因素实验法获得有价金属浸取的最佳实验条件。同时采用 FT-IR、XRD、ICP-MS、SEM 与电化学分析方法研究微波辅助 DES 浸取 LCO 中有价金属的机理,以期为锂电池中有价金属的回收提供参考方法。

1 实验材料与方案

1.1 DES 的制备

按照 3 种 DES 的组分质量比(表 2)准确称量

相应质量的试剂于 100 mL 烧杯中^[17-19]，置于磁力搅拌水浴锅中加热搅拌至 80 °C，直至形成透明均一的 DES 体系，冷却至室温后备用。

表 2 3 种 DES 的配制组分比例
Tab.2 The proportions of three DES components

研究对象	组成	摩尔比	质量比
DES-1	氯化胆碱-尿素 ChCl-Urea	1:02	1.16
DES-2	氯化胆碱-草酸 ChCl-OA	1:01	1.11
DES-3	氯化胆碱-乙二醇 ChCl-EG	1:02	1.12

1.2 微波辅助的 DES 浸取 LCO

每个实验将 0.1 g 的 LCO 与一定量的 DES 混合，然后将混合物放入密闭的 100 mL 聚四氟乙烯 (PTEE) 容器中，并在微波设备中于不同温度下处理不同时间。通过离心分离残留的 LCO 和渗滤液，分别用草酸和磷酸钠从 DES 渗滤液中沉淀回收 Li 和 Co 有价金属。最后取部分渗滤液用质量分数 2% 的 HNO₃ 溶液稀释 2 000 倍后进行 ICP-MS 检测。

1.3 表征方法

使用 NexION 350D 型电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, 美国 PerkinElmer 公司) 测量 DES 滤液中 Li 和 Co 的质量浓度。正极材料中 Li、Co 离子的浸取效率 η 通过公式(1)计算:

$$\eta = \frac{C_0 \cdot V_0}{m \cdot w} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为浸取液中 Li⁺、Co²⁺ 质量浓度, g/mL; V_0 为浸取液的体积, mL; m 为正极材料粉末质量, g; w 为 LCO 粉末中 Co、Li 元素质量分数, %。

使用 XRD-6100 型 X 射线衍射仪 (日本岛津公司) 分析沉淀物的化学结构; 使用 Nicolet 系列傅立叶变换红外光谱仪光谱仪进行 FT-IR 测量, 使用溴化钾 (KBr) 窗口封装样品, 波长范围为 4 000~400 cm⁻¹, 分辨率为 2 cm⁻¹。利用场发射扫描电子显微镜 (Gemini SEM 500) 分析沉淀产物的表面形貌; 沉淀产物的化学成分用 X 射线荧光衍射仪 (XRF, S4PIONEER) 测试。

使用 CHI400C 电化学分析仪/工作站 (上海辰华仪器公司) 进行循环伏安法 (CV) 电化学实验。使用三电极系统电化学测量, 对电极为铂电极 (1 cm×1 cm), 参比电极为银电极, 工作电极为玻碳电极, 将所有电极插入溶液中 1 cm 以下。电极使用前应进行预处理: 细砂纸打磨之后用无水乙醇超声波清洗并用去离子水冲洗, 最后在真空中低温干燥。通过 CV 研究了不同 DES 对 Co²⁺ 还原性能, 其

中所有循环伏安曲线均从阳极方向开始向阴极扫描。

1.4 实验材料与仪器

氯化胆碱 (C₅H₁₄ClNO, 分析纯, 98%)、硝酸 (HNO₃, 分析纯, 65.0~68.0%)、二水合草酸 (H₂C₂O₄·2H₂O, 化学纯, ≥99.5%) 购置于国药集团化学试剂陕西有限公司。LiCoO₂ (金属纯度 99.5%)、尿素 (CH₄N₂O, 分析纯, 99.5%)、乙二醇 ((CH₂OH)₂, 分析纯, 99%)、磷酸钠 (Na₃PO₄, 分析纯, 99.5%) 购置于上海迈瑞尔化学技术有限公司。超纯水由去离子水系统制备。DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器产自巩义市予华仪器有限责任公司; 微波消解仪为屹尧 WX-6000 型, 额定功率为 240 W, 额定频率为 2 450 MHz。

2 结果与分析

2.1 DES 的表征

选取 3 种常见氢键供体制备出 3 种氯化胆碱基 DES 以研究其对 LCO 的浸取能力。3 种氢键供体及对应的氯化胆碱基 DES 的 FT-IR 红外图谱和对应特征峰波段分别如图 1、图 2 和表 3 所示。

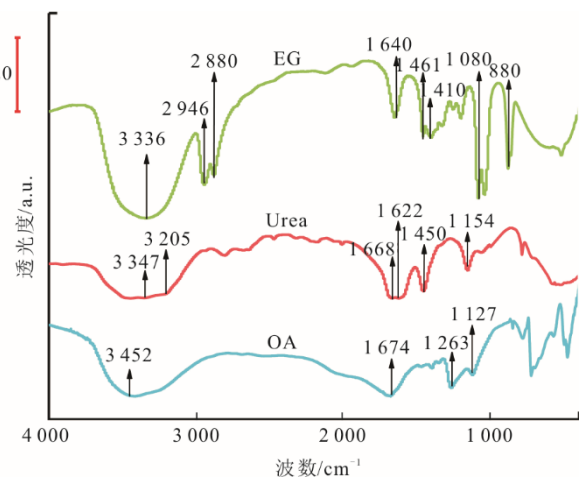


图 1 不同氢键供体的 FT-IR 光谱
Fig.1 The FT-IR spectra of different hydrogen bond donors

当 3 种氢键供体分别合成 DES 时, 原本氢键供体中氢键对应伸缩振动峰出现明显偏移, 如羟基峰值从 EG 中 3 336 cm⁻¹ 红移到 ChCl-EG 中 3 267 cm⁻¹。羟基峰值由 OA 中 3 452 cm⁻¹ 红移到 ChCl-OA 中 3 351 cm⁻¹, 并且新出现了在 2 551 cm⁻¹ 的对应羟基的特征峰^[20]。而 ChCl-Urea 中酰胺基的 N-H 键与合成的 O-H 键共同构成强度更高的伸缩振动峰。以上变化表明除了原氢键供体中分子内部氢键结构, DES 中新合成了分子间氢键结构使得氢键对应的

伸缩振动峰发生红移。此外, 3 种 DES 中羟基对应的伸缩振动峰强度更高, 峰宽更明显, 由此判断 DES 内形成了稳定分子间氢键结构。ChCl-Urea、ChCl-EG 以及 ChCl-OA 这 3 种 DES 的开始分解温度分别为 211.2、133.1、177.9 °C, 在常温下具有良好的稳定性^[19]。

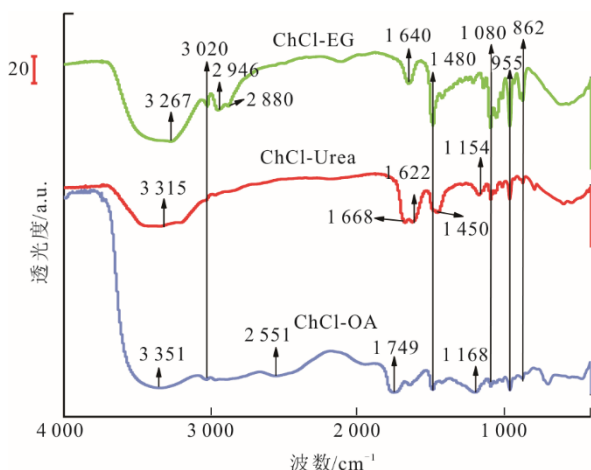


图 2 氯化胆碱基 DES 的 FT-IR 光谱
Fig.2 The FT-IR spectra of choline chloride based DESs

3 种 DES 的 FT-IR 图谱均显示出 ChCl 中化学

键对应的特征波段。3 020 cm^{-1} 和 1 480 cm^{-1} 对应 ChCl 中 C-H 的伸缩振动峰值^[14], 1 080 cm^{-1} 对应 C-O 的伸缩振动峰值^[21], 955 cm^{-1} 是 ChCl 中 C-C-O 的伸缩振动吸收峰值^[22-25], 而 862 cm^{-1} 是 C-H 伸缩振动峰值^[14]。同时 3 种 DES 均保存氢键供体对应的特征峰。在 ChCl-OA 中, 由于 Cl^- 的强电负性和诱导效应, 羧基中 OH 的氢原子与氯化胆碱中氯原子形成的氢键作用会间接影响 C=O 和 C-C 的键力常数, 在 OA 中 C=O 振动从 1 674 cm^{-1} 蓝移到 ChCl-OA 的 1 749 cm^{-1} ^[20,26-27], 在 OA 中 C-C 振动从 1 263 cm^{-1} 和 1 127 cm^{-1} 合并为 ChCl-OA 的 1 168 cm^{-1} ^[14,20]。在 ChCl-Urea 中, 在 3 347 cm^{-1} 和 3 205 cm^{-1} 左右宽而强的振动带与尿素中酰胺基不对称的 N-H 伸缩振动带有关, 在 1 668 cm^{-1} 处的强带是由于酰胺 I 带的 C-O 拉伸振动, 1 622 cm^{-1} 和 1 154 cm^{-1} 对应于酰胺 II 带的 N-H 弯曲振动, 1 450 cm^{-1} 与酰胺基团的 C-N 拉伸振动有关^[22-23]。在 ChCl-EG 中, 2 946 cm^{-1} 和 2 880 cm^{-1} 对应着乙二醇中 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰值^[25]。1 640 cm^{-1} 对应乙二醇中 O-H 键。因此, 合成的 DES 仍保留着构成的氢键供体和氢键受体所对应的化学结构。

表 3 DES 中组成物质的红外吸收波段与对应化学键

Tab.3 The infrared absorption bands and corresponding chemical bonds of the constituent substances in DES

波数/ cm^{-1}	对应物质
3 351 (O-H.....Cl) ^[20,28] , 2 551 (O-H) ^[20] , 1 749 (C=O) ^[20,28] , 1 168~1 196 (C-C) ^[14]	ChCl-OA
3 452 (O-H) ^[14] , 1 674 (C=O) ^[20,28] , 1 263~1 127 (C-C) ^[14]	OA
3 389 (O-H) ^[25] , 3 020 (C-H) ^[14] , 1 640 (C-O) ^[14] , 1 480 ($-\text{CH}_2-$) ^[14,21] , 1 080 (C-O) ^[21] , 955 (C-C-O) ^[22-25] , 862 (C-H) ^[14]	ChCl
3 315 (O-H.....Cl)	ChCl-Urea
3 347~3 205 (N-H) ^[22,24] , 1 668 (C=O) ^[24] , 1 622 (N-H) ^[22,24] , 1 450 (C-N) ^[22,24] , 1 154 ($-\text{NH}_2$) ^[22,24]	Urea
3 267 (O-H.....Cl) ^[25] ,	ChCl-EG
3 336 (O-H) ^[18] , 2 946~2 880 ($-\text{CH}_2$) ^[25] , 1 640 (O-H) ^[25] , 1 461~1 410 ($-\text{CH}_2-$) ^[29] , 1 080 (C-O) ^[25] , 880 (C-C) ^[29]	EG

2.2 正交实验法

正交实验包括 4 个因素和 3 个水平, 具体设置见表 4。

表 4 正交实验方案
Tab.4 The orthogonal experiment scheme

因素	DES 种类	时间/min	温度/ $^{\circ}\text{C}$	液固比/($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)
水平 1	ChCl-Urea	5	50	25
水平 2	ChCl-OA	10	75	50
水平 3	ChCl-EG	15	100	75

本文选择 DES 种类、液固比、时间与温度作为实验变量, 旨在确定各因素的重要性。每个因素的

总浸取效率表示为 K_n (n 表示水平数, $n=1, 2, 3$), 相同因素的总浸取效率的最大差异为 R 。例如 DES 种类的总浸取效率 K_1 计算如下: 控制 DES 种类因素为水平 1 对应的 ChCl-Urea, 满足该条件的 3 组实验结果 (实验序号 1、2、3), Li 和 Co 浸取效率总值为 DES 的总浸取效率 K_1 。例如时间的总浸取效率的最大差异为 $R=\max \{\text{时间的总浸取效率 } K_n\} - \min \{\text{时间的总浸取效率 } K_n\}$ 。 R 值越大, 表明该因素对金属浸取效率影响越大。从各因素对应 R 值 (表 5) 得出各因素对金属浸取的影响顺序为 DES 种类>温度>液固比>时间, 其中 DES 种类对

LCO 中有价金属的浸取影响最大。在工况 4 下, Li 的最大浸取效率为 95.60%; Co 的浸取效率不理想, 仅为 61.28%。因此, 有必要通过单因素实验来确定的最优浸取条件。

表 5 正交实验的结果
Tab.5 The results of orthogonal experiments

工况	DES 种类	时间/min	温度/°C	液固比/(mL·g ⁻¹)	按浓度计算的浸取效率/%	
					Li	Co
1	ChCl-Urea	5	50	25	2.11	0.71
2	ChCl-Urea	10	75	50	1.84	0.36
3	ChCl-Urea	15	100	75	19.60	3.00
4	ChCl-OA	5	100	50	95.60	61.28
5	ChCl-OA	10	50	75	47.24	3.40
6	ChCl-OA	15	75	25	78.26	8.97
7	ChCl-EG	5	75	75	5.46	2.15
8	ChCl-EG	10	100	25	86.36	7.89
9	ChCl-EG	15	50	50	21.36	8.88
K_1	27.61	167.30	83.69	184.29		
K_2	294.74	147.08	97.03	189.33		
K_3	132.11	140.07	273.73	80.84		
R	267.12	27.23	190.04	108.48		

2.3 单因素实验

2.3.1 不同 DES

根据图 2 正交实验结果发现, DES 种类对 LCO 中有价金属浸取效率影响最大。3 种 DES 与 LCO 粉末以相同液固比 (L/S=50) 混合。在 100 °C 下微波辅助消解混合物 10 min 后, Li 和 Co 的浸取效率如图 3 所示。由图 3 可见, ChCl-OA 的浸取能力最强, 其次是 ChCl-Urea, 最后是 ChCl-EG。

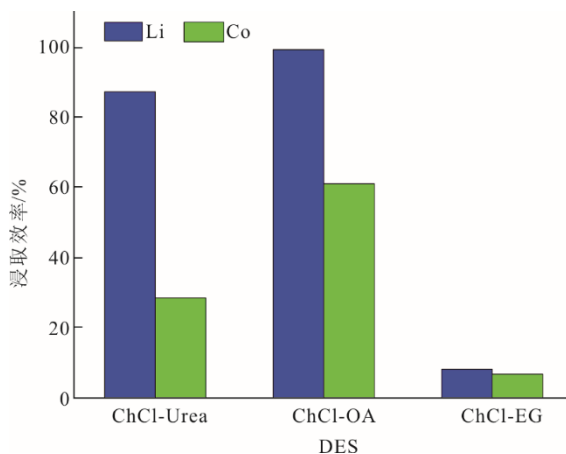


图 3 不同 DES 下 LCO 中 Li 和 Co 的浸取效率
Fig.3 The leaching efficiency of Li and Co in LCO using different DESs

Li(I)存在于 LCO 晶格间隙, 从 LCO 中浸取 Li 主要是依靠 DES 中 H⁺攻击 LCO 结构, 使 Li⁺脱离出来从而生成 H-CoO₂^[14]。3 种氢键供体的酸碱性差异导致 Li 的浸取效率不同, 因此酸性最强的 OA 导

致 ChCl-OA 中 Li 的浸取效率最高。同时 Li⁺的脱离也会导致 LCO 结构发生变形, 从而使后期 Co 的浸取更加容易。

相比而言, Co 的浸取难度要大于 Li。从 LCO 浸取 Co 主要通过将 Co³⁺还原为 Co²⁺再生成易溶的氯金属盐^[11,20]。当没有外在还原物存在时, Co 的还原是通过将 LCO(III)中存在的氧化物离子氧化成氧气来实现的。这种氧化还原反应在动力学上是不利的, 必定需要更高反应温度和更长反应时间。而在 DES 溶剂中, 对于 LCO 的还原主要依靠氢键供体的还原性^[20]。不同氢键供体构成的 DES 溶剂的还原性不同, 导致 LCO 浸取过程中 Li 和 Co 的浸取效率不同。

循环伏安法被广泛用于研究分子间的氧化还原过程和电子转移机制, 可根据各种 DES 的循环伏安图 (图 4) 判断各种 DES 的还原性。3 种溶解有 0.05 mol/L CoCl₂ 的 DES 的 CV 电化学实验在常温下以 50 mV/s 的扫描速率进行。当电压从阳极电位向阴极电位扫描时, 电化学工作站向电解液提供一定的还原电势促进 DES 还原 CoCl₂。从 3 种 DES 的循环伏安图中发现, 每个 DES 均存在明显还原峰, 该还原峰对应为 Co²⁺被还原成 Co 单质, 还原能力主要来源于不同 DES 中相应的氢键供体, 还原反应如式(2)—式(4)所示。还原峰 (向下的峰) 峰电位越正峰电流越大, 表明该 DES 越容易还原 CoCl₂。ChCl-OA、ChCl-Urea 与 ChCl-EG 的还原电位依次为 0.60、-1.08、-1.40 V。其中, ChCl-OA 的还原电

流最大峰电位最正^[23]。因此使用还原性最强的 ChCl-OA 用于后续 LCO 浸取研究。

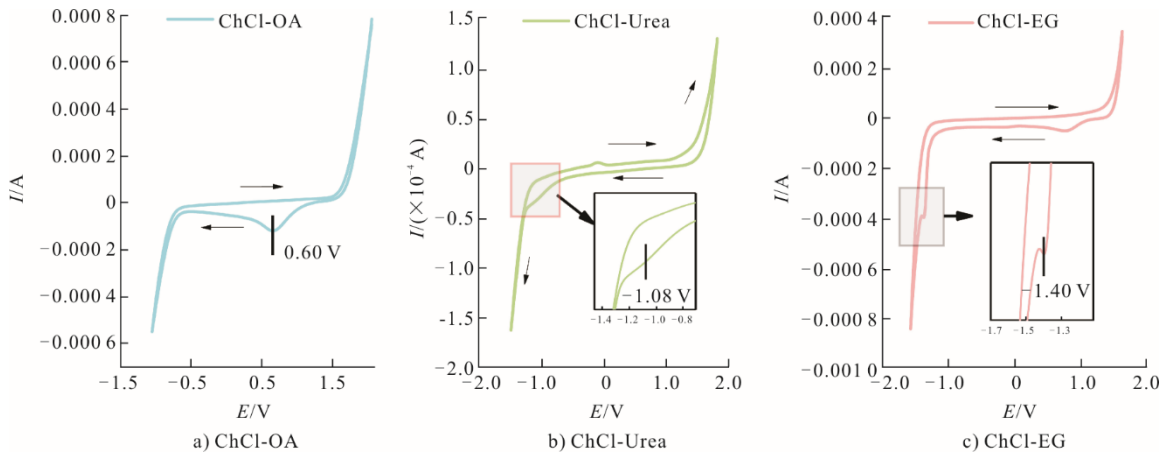
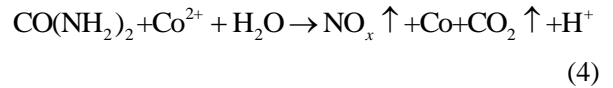
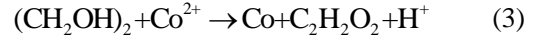
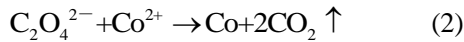


图 4 不同 DES 的循环伏安图
Fig.4 The cyclic voltammograms of different DESs

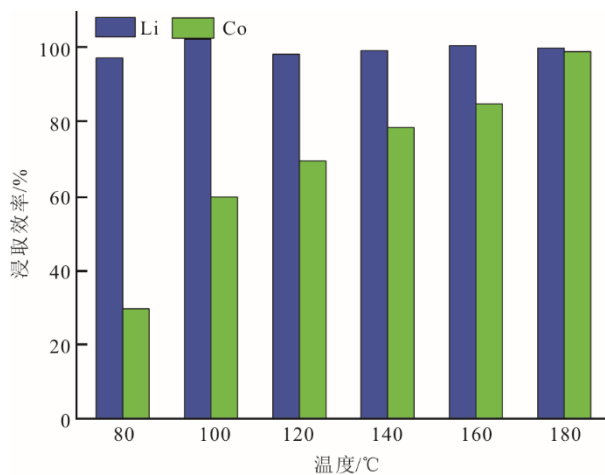
2.3.2 不同温度

图 5a)展示了 LCO 粉末和 ChCl-OA 以相同液固比 (L/S=50) 混合后, 在不同浸取温度 (80~180 °C) 下微波热处理 10 min 后测试 Li 和 Co 的浸取效率。当浸取温度处于 80~180 °C, Li 的浸取效率接近 100%。而 Co 的浸取效率具有明显的温度依赖性, 随温度升高而逐渐上升。当浸取温度为 180 °C 时, Co 的浸取效率最高达到 99.51%。在传统加热方式下使用 ChCl-OA 在 120 °C、10 h、50 mL/g 的工况下可以浸取 19.18%Li 和 74.72%的 Co, 而微波辅助 ChCl-OA 在相同温度和相同液固比下, 10 min 内即可以浸取 98.79%Li 和 70.48%Co。

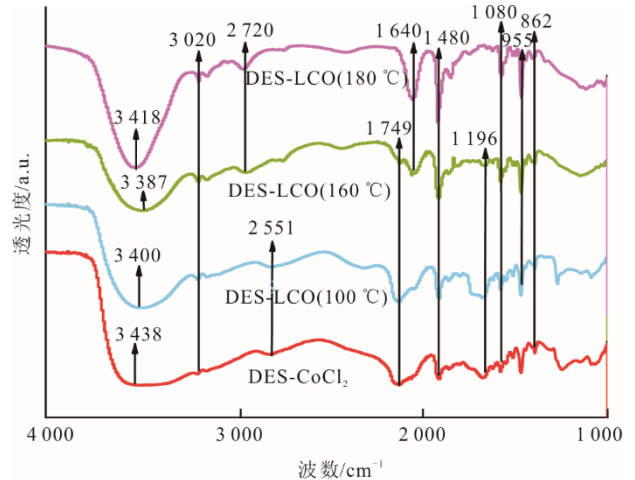
图 5b)显示 LCO 消解后的 DES 渗滤液 (DES-LCO) 以及溶解有 CoCl₂ 的 DES (DES-CoCl₂) 的 FT-IR 图谱。在 100 °C 下浸取 LCO 后的 DES 与溶

解有 CoCl₂(II) 粉末的 DES 大部分保留原始 DES 中对应的特征峰, 表明此时 DES 内部结构未发生根本性变化。

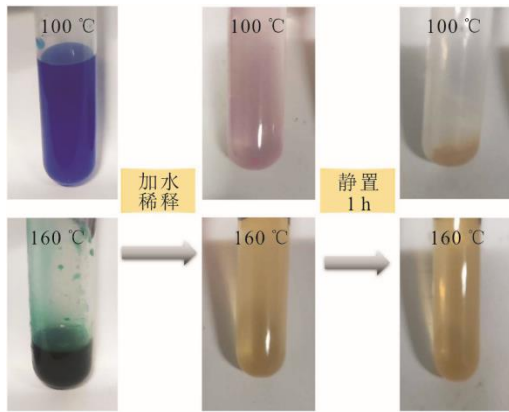
但值得注意的是图 2b)中, 原始 DES 对应的草酸的 C-C 的伸缩振动峰值 1 168 cm⁻¹ 在 DES-LCO (100 °C) 和 DES-CoCl₂ 中都发生轻微的蓝移至 1 196 cm⁻¹。这是由于具有电负性的 [CoCl₄]²⁻ 吸引草酸中羟基的 H⁺, 导致 C-C 的稳定性稍微下降。图 2b)中原始 DES 对的 OA 的 O-H 的伸缩振动峰值 3 351 cm⁻¹ 在 DES-LCO 和 DES-CoCl₂ 中都发生轻微的蓝移至 3 400 cm⁻¹ 和 3 438 cm⁻¹。主要原因在于 [CoCl₄]²⁻ 的形成导致 Cl⁻ 与草酸中 OH 形成的分子间氢键结构部分破坏。以上特征峰的共同变化表明浸取 LCO 后 Co(II) 同样以 [CoCl₄]²⁻ 配合物溶解在 DES 溶剂中, 这之前研究相一致^[14,20]。



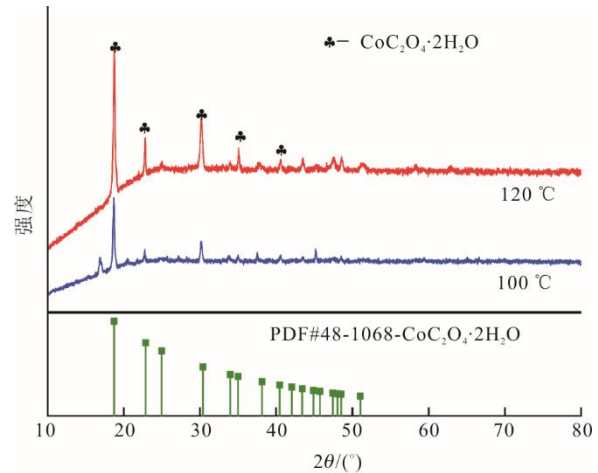
a) 不同温度下LCO中Li和Co的浸取效率



b) 浸取LCO后的DES渗滤液以及溶解有CoCl₂的DES的FT-IR图谱



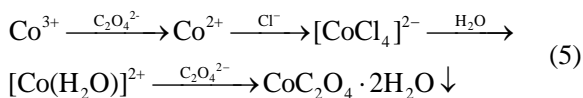
c) 100 °C 和 160 °C 下 LCO 浸取后 DES 渗滤液颜色变化



d) DES 渗滤液加水后沉淀物 XRD 图谱

图 5 不同温度下 LCO 中 Li 和 Co 的浸取效率及浸取 LCO 后的 DES 渗滤液的 FT-IR 图谱、颜色变化及 XRD 图谱
Fig.5 The leaching efficiency of Li and Co from LCO at different temperatures and the FT-IR spectrum, color change and XRD patterns of the DES leachate after leaching LCO

Co(II)与 DES 渗滤液中浓度较高的 Cl⁻生成易溶于 DES 相的四面体结构[CoCl₄]²⁻配合物,从而导致 DES 渗滤液呈现深蓝色^[14,20]。但是当浸取温度低于 120 °C,此时 Co 以一种不稳定的状态溶解于 DES 渗滤液。外在表现为 DES 渗滤液在静置一段时间后,DES 渗滤液不仅颜色变浅,且 DES 中溶解的 Co 会生成草酸钴沉淀^[14]。如果在浸取 LCO 后的 DES 渗滤液中加水,颜色立刻由蓝色变为紫红色,最后静置 1 h 后变为清澈液体且底部生成了粉色沉淀(图 5c)。发生该现象的原因在于 DES 中水溶剂的存在,使得[CoCl₄]²⁻自发转化为紫红色的八面体结构的[Co(H₂O)₆]²⁺^[20], [Co(H₂O)₆]²⁺在草酸水相中溶解度比 DES 相中更高^[30]。虽然草酸作为氢键供体具有良好的还原性,但是[Co(H₂O)₆]²⁺与 C₂O₄²⁻不可避免生成难溶的金属草酸盐,导致 Co 的浸取效率较低^[14,31]。通过沉淀物的 XRD 图谱(图 5d)可知,沉淀产物主要为 CoC₂O₄·2H₂O(式(5))。

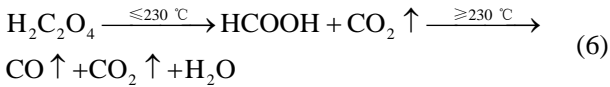


当浸取温度大于 120 °C,浸取 LCO 之后的 DES 颜色逐渐由深蓝色变为深绿色,且 DES 渗滤液加水后变为黄色,此时 DES 渗滤液加水后静置并不会发生沉淀。表明此时 Co(II)在 DES 中以溶解度更高稳定性更好的新的配合物的形式存在。从图 5b)不同温度下 LCO 消解后的 DES 渗滤液的 FT-IR 图谱可知,高温下(160 °C 和 180 °C)浸取 LCO 后 DES 渗滤液的 FT-IR 图谱特征峰几乎一致,但是此时

ChCl-OA 特有的对应 O-H 结构的特征峰(2551 cm⁻¹)消失,表明 DES 分子间氢键被破坏。在 DES 还原 Co(III)的过程中,由于氧化剂电对 Co³⁺/Co²⁺的标准氧化还原电位为 1.82 V,而还原剂电对 Cl₂/Cl⁻的标准氧化还原电位为 1.36 V,还原剂电对 CO₂/C₂O₄²⁻的标准氧化还原电位为-0.43 V。虽然 CO₂/C₂O₄²⁻的电位更负,Co³⁺优先氧化 C₂O₄²⁻,但是氧化剂电对 Co³⁺/Co²⁺的标准氧化还原电位都大于这两种还原剂,由此判断 Cl⁻和 C₂O₄²⁻都具有将 Co(III)还原为 Co(II)的能力。之前研究主要强调氢键供体可以作为还原剂还原高价过渡金属,但氢键受体的作用被忽略了。在实际实验过程中高温下 DES 浸取 LCO 的过程中生成了刺激性气体,Meng 等人^[20]指出氯化胆碱也会发生氧化反应生成氯气。由于[CoCl₄]²⁻配合物的形成以及高温下 Cl⁻氧化为 Cl₂,DES 中氢键结构随温度升高逐渐被破坏。

并且原 ChCl-OA 体系中草酸热分解温度在 177.9 °C^[19]。由于分子间氢键破坏从而降低了草酸的热稳定性,导致草酸提前发生脱羧反应。在 230 °C 以下的低温阶段,草酸的脱羧反应主要产生链较短的单羧酸甲酸^[32],如公式(6)所示。图 5b)FT-IR 也证明原本草酸中 1749 cm⁻¹所对应的羧基中 C=O 以及 1196 cm⁻¹对应的 C-C 随着温度升高逐渐减弱。新出现的振动吸收峰 2720 cm⁻¹和 1640 cm⁻¹分别对应醛基中 C-H 和醛基的 C=O^[33]。由于二水合甲酸钴溶于水且不溶于酒精,为红棕色,所以与蓝色的[CoCl₄]²⁻配合物共同存在于 DES 渗滤液中,导致 DES 渗滤液呈现深绿色。由于部分草酸已用于还原

浸取 Co(III)，且浸取温度较为接近草酸的热分解温度，所以甲酸的生成量较少。为提高浸取 Li 和 Co 的浸取效率和稳定性，选定 180 °C 作为最佳浸取温度用于后续研究分析。



2.3.3 不同液固比

图 6 展示了 LCO 粉末和 ChCl-OA 以不同的液固比混合后，在 180 °C 下微波热处理 10 min 后 Li 和 Co 的浸取效率。在 L/S 为 20 mL/g 条件下回收 LCO 时，Li 的浸取效率已经达到 100%，表明此时在 H⁺ 的攻击下，Li 能够完全从 LCO 晶格间隙中脱附。而 Co 的浸取效率只有 34.99%，表明此时 Li 和 Co 离子需要竞争有限数量的结合位点才能溶解于 DES 溶剂。

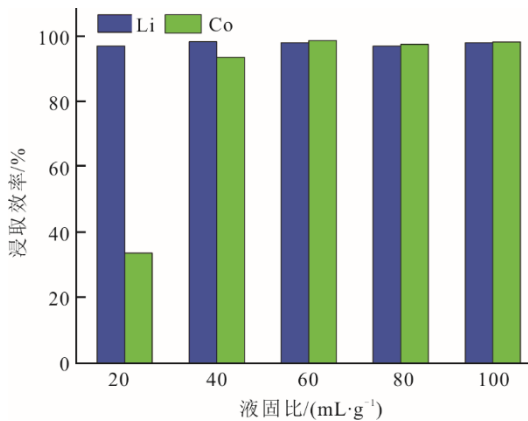


图 6 不同液固比条件下 LCO 中 Li 和 Co 的浸取效率
Fig.6 The leaching efficiency of Li and Co from LCO with different liquid-solid ratios

由于 Li 的浸取无需氧化还原反应，与 Co 相比 Li 浸取更容易。因此在 L/S=20 mL/g 条件下 DES 优先与 Li 反应，而剩余有限的 DES 溶剂并不能将 Co 完全还原并溶解。当 L/S 从 20 mL/g 增加到 120 mL/g 时，Li 浸取效率一直保持在接近 100%；而 Co 的浸取效率随着液固比增长不断增加，直至 L/S 为 60 mL/g 时 Co 的浸取效率达到最高，约 100%。因此确保 DES 与 Li 反应后仍有足够的 DES 还原溶解 Co，并结合微波辅助处理成本与效率，确定最佳 L/S 为 60 mL/g。

2.3.4 不同时间

图 7 展示了 LCO 粉末和 ChCl-OA 以相同液固比 (L/S=60 mL/g) 混合后，在 180 °C 下微波热处理 5~25 min 后 Li 和 Co 的浸取效率。当浸取时间为 5 min 时，Li 的浸取效率为 99.05%，而 Co 的浸取效率为 92.33%。5 min 的浸取时间可以保证 Li 和

DES 完全反应，但是不能使 Co 被完全还原并溶解。当时间从 5 min 延长到 10 min 时，Co 即可实现较高的浸取效率 (99.86%)。但是由于反应时间延长到 25 min，Co 的浸取效率下降，推测在高频微波作用下易溶解的 Co(II)氧化物会再次发生氧化生成难溶的钴金属氧化物。为保证 Co 和 Li 的较高浸取效率，选择微波处理 10 min 作为最佳反应时间。

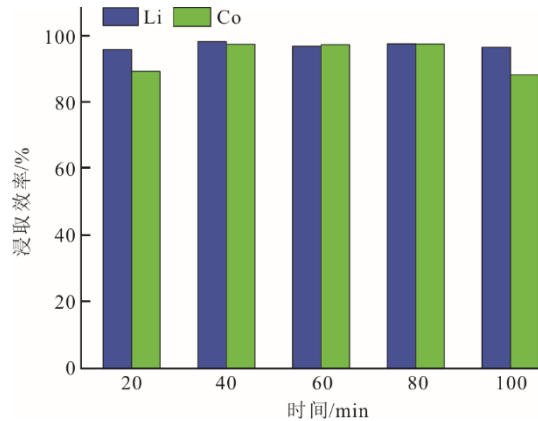


图 7 不同浸取时间下 LCO 中 Li 和 Co 的浸取效率
Fig.7 The leaching efficiency of Li and Co in LCO with different leaching times

2.4 有价金属的回收

获得较高浸取效率的 DES 渗滤液后，通过向 DES 渗滤液中加入草酸以草酸钴的形式沉淀回收 Co。根据之前报道^[20]，Co²⁺在高温下易与 C₂O₄²⁻结合，形成草酸钴沉淀。因此，将稀释后的滤液加热到 70 °C 保温 3 h 以沉淀钴化合物，提高 Co 的回收率^[20]。经过离心分离获得钴沉淀物和富锂溶液，分别用酒精和去离子水洗涤烘干沉淀物，通过对沉淀物的 XRD 图谱分析 (图 8)，所得到钴沉淀物为纯净的草酸钴，特征峰与 Jade 中标准卡片 PDF#25-0251 吻合。通过 XRF 分析草酸钴沉淀物纯度为 99.14%。

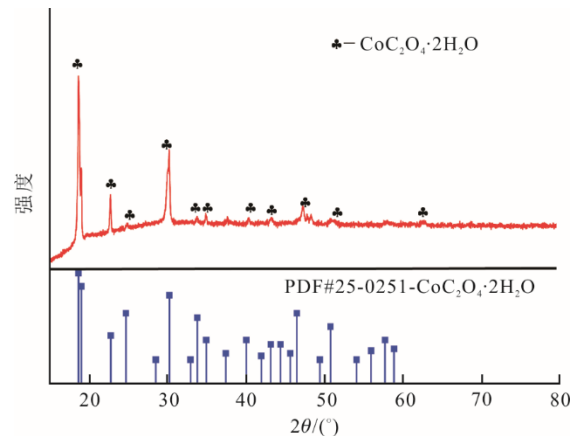


图 8 Co 沉淀物的 XRD 图谱
Fig.8 The XRD patterns of Co precipitates

采用磷酸盐沉淀法从富锂溶液中回收有价金属 Li。伍德佑等^[34]的研究表明,与氟化钠和碳酸钠相比,磷酸钠沉锂效果最佳。因此,本文选择加入磷酸钠用于沉淀回收锂沉淀物。通过过滤分离锂沉淀物,并多次水洗以提高沉淀物纯度。通过对锂沉淀物进行 XRD 图谱分析(图 9),锂沉淀物与 Jade 中磷酸锂的标准卡片 PDF#25-1030 吻合。最后通过王水消解磷酸锂沉淀物并用于 ICP-MS 测试,测得磷酸锂沉淀纯度为 98.14%。为了验证所获得的草酸钴和磷酸锂纯度,分别对 2 种物质表面形貌进行 SEM 分析,结果分别如图 10、图 11 所示。从沉淀物表面形貌看出,草酸钴表面形貌为无序的长纤维状,而磷酸锂表面形貌为长米粒状。当沉淀回收 DES 渗滤液中有价金属后,DES 残液先浓缩结晶制备草酸钠。剩余残液离子互不作用,可按照实验室综合废液处理方式进行处理:用酸碱调节 pH 值为

3~4;加入铁粉,搅拌 30 min 后调节 pH 值至 9;搅拌 10 min,加入硫酸铝或碱式硫酸铝混凝剂进行混凝沉淀;沉淀按照实验室废渣处理,上清液用大量水稀释后直接排放。

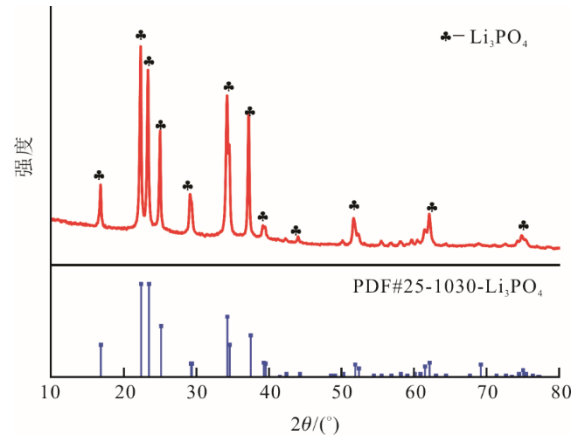


图 9 Li 沉淀的 XRD 图谱
Fig.9 The XRD patterns of Li precipitates

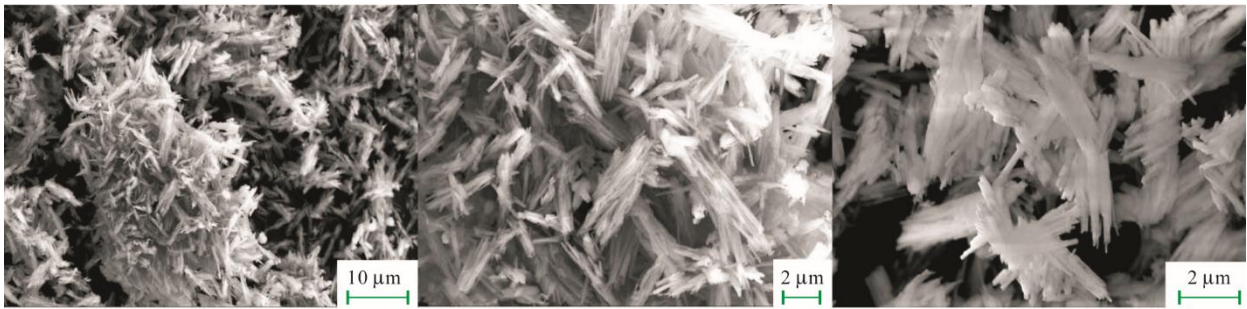


图 10 Co 沉淀物在不同倍率下的 SEM 图像
Fig.10 The SEM images of Co precipitates at different magnifications

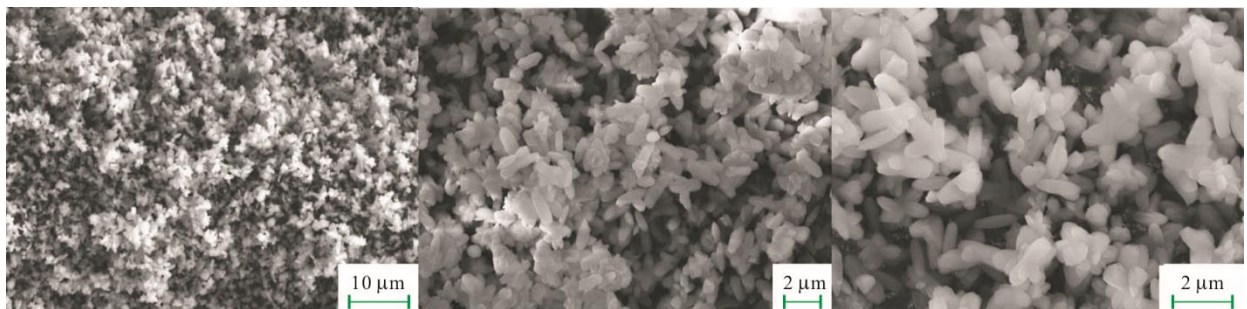


图 11 Li 沉淀物在不同倍率下的 SEM 图像
Fig.11 The SEM images of Li precipitates at different magnifications

与传统加热方式浸取回收 LCO 相比,微波辅助 DES 浸取回收 LCO 缩短反应时间并降低能耗,ChCl-OA 在液固比(L/S)为 60 mL/g、温度为 180 °C、时间为 10 min 条件下可浸取 99.86%Li 和 99.05%Co。同时还可得出,在不同温度条件下 Co 以 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 配合物或甲酸钴形式溶解。最后,提出

一条微波辅助 DES 浸取回收废旧正极材料 LCO 中有价金属的工艺流程,流程如图 12 所示。该工艺流程主要分为 DES 溶剂配置、微波辅助浸取正极材料和有价金属沉淀回收 3 个部分。该工艺流程低毒低污染、成本低、能耗低(240 W)、效率高(10 min)、金属络合物溶解稳定且回收产物纯度高。

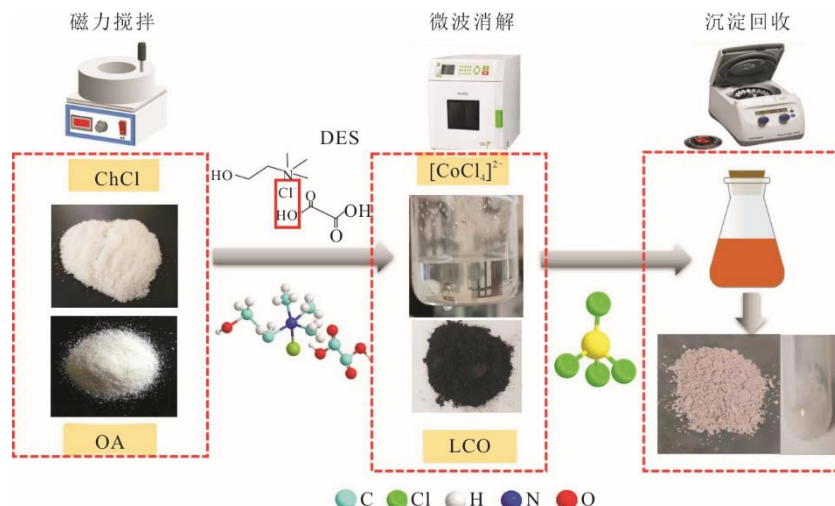


图 12 锂电池正极材料回收工艺流程

Fig.12 Process flow diagram of recovery of cathode materials in lithium battery

3 结 论

本文使用微波辅助的 DES 浸取回收 LCO 正极材料中有价金属并得出以下结论:

1) 通过正交实验得到微波辅助 DES 浸取 LCO 的实验因素影响程度为 DES 种类>温度>液固比>时间。

2) 通过单因素实验获得微波辅助 DES 浸取 LCO 的最佳条件为: 采用 ChCl-OA 在 L/S 为 60 mL/g, 温度为 180 °C, 时间为 10 min 的条件下可浸取 99.86% Li 和 99.05% Co。

3) 采用 FT-IR、XRD、XRF、SEM 和电化学分析等手段获得微波辅助 DES 浸取 LCO 的机理。当浸取温度低于 120 °C 时, Co 以易溶于 DES 相的 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 配合物形式存在; 当浸取温度高于 120 °C 时, Co 以甲酸钴的形式存在。

4) DES 渗滤液中有价金属分别以草酸钴和磷酸锂的形式沉淀, 并提出一种高效、低能耗、低毒、低污染的微波辅助 DES 浸取回收 LCO 中有价金属的技术路线。

[参 考 文 献]

- [1] HUANG X. Research on short process recycling of ternary cathode materials for waste Lithium ion power battery[D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2019: 1.
- [2] LI L, LIANG Y, CHEN L, et al. Research progress on recovery of Cobalt and nickel from waste batteries[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2008, 4(3): 57-60.
- [3] ZHANG X, LI L, FAN E, et al. Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(19): 7239-7302.

- [4] FAN E, LI L, WANG Z, et al. Sustainable recycling technology for Li-ion batteries and beyond: challenges and future prospects[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(14): 7020-7063.
- [5] LIU C, LIN J, CAO H, et al. Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: a critical review[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 228: 801-813.
- [6] HARPER G, SOMMERVILLE R, KENDRICK E, et al. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles[J]. Nature, 2019, 575(7781): 75-86.
- [7] ZHANG X, CAO H, XIE Y, et al. A closed-loop process for recycling $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from the cathode scraps of lithium-ion batteries: process optimization and kinetics analysis[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 150: 186-195.
- [8] LI L, GE J, WU F, et al. Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176(1): 288-293.
- [9] SANTOS C D, ALVES J C, SILVA S, et al. A closed-loop process to recover Li and Co compounds and to resynthesize LiCoO_2 from spent mobile phone batteries[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 362: 458-466.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] LU B, DU R, WANG G, et al. High-efficiency leaching of valuable metals from waste Li-ion batteries using deep eutectic solvents[J]. Environmental Research, 2022, 212: 113286.
- [13] 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: 129249-129258.
- [14] 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.
- [15] XU Z, SHAO H, ZHAO Q, et al. Use of microwave-assisted deep eutectic solvents to recycle lithium manganese oxide from Li-ion batteries[J]. *The Minerals, Metals & Materials Society*, 2021, 73(7): 2104-2110.
- [16] LIU M, MA W, ZHANG X, et al. Recycling lithium and cobalt from LIBs using microwave-assisted deep eutectic solvent leaching technology at low-temperature[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 289: 126466-126475.
- [17] 张盈盈, 陆小华, 冯新, 等. 胆碱类低共熔溶剂的物性及应用[J]. *化学进展*, 2013, 25(6): 881-892.
ZHANG Yingying, LU Xiaohua, FENG Xin, et al. Properties and applications of choline based deep eutectic solvents[J]. *Chemistry Progress*, 2013, 25(6): 881-892.
- [18] SMITH E L, ABBOTT A P, RYDER K S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(21): 11060-11082.
- [19] CHEN W, XUE Z, WANG J, et al. Investigation on the Thermal stability of deep eutectic solvents[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica* 2018, 34(8): 904-911.
- [20] 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]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(24): e202202558.
- [21] 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.
- [22] YUE D, JIA Y, YAO Y, et al. Structure and electrochemical behavior of ionic liquid analogue based on choline chloride and urea[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 65: 30-36.
- [23] CAO X, XU L, SHI Y, et al. Electrochemical behavior and electrodeposition of cobalt from choline chloride-urea deep eutectic solvent[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 295: 550-557.
- [24] 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.
- [25] 许溢群. GL/IL 复配增塑 PVA 纤维的熔纺制备及其结构性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2020: 1.
XU Yiqun. Preparation and structure properties of GLIL compound plasticized PVA fiber by melt-spinning[D]. Shanghai: Donghua University, 2020: 1.
- [26] GONG S, WU T, WANG G, et al. Selection of deep eutectic solvent based on high efficiency recovery of cathode material of waste lithium ion battery[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2021, 42(10): 3151-3159.
- [27] CHANG J, WANG J, LIU Y, et al. Preparation of plasticizer by epoxidation of soybean oil catalyzed by deep eutectic ionic liquid[J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2018, 46(2): 94-101.
- [28] MORINA R, CALLEGARI D, MERLI D, et al. Cathode active material recycling from spent lithium batteries: a green (circular) approach based on deep eutectic solvents[J]. *Chemsuschem*, 2021, 15(2): e202102080.
- [29] STEFANESCU M, STOIA M, STEFANESCU O. Thermal and FT-IR study of the hybrid ethylene-glycol-silica matrix[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2006, 41(1): 71-78.
- [30] BARAN E J. Review: natural oxalates and their analogous synthetic complexes[J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2014, 67(23/24): 3734-3768.
- [31] 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.
- [32] CHEN K, LI Y, ZHANG C, et al. Experimental study of the hydrothermal reactivity of oxalic acid under high pressure[C]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2020.
- [33] 关颖, 郭西华, 邸立杰, 等. 太空育种中药材防风的 FTIR 分析与表征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(6): 1283-1285.
GUAN Ying, GUO Xihua, DI Lijie, et al. FTIR analysis and characterization of Chinese medicinal materials for space breeding[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(6): 1283-1285.
- [34] 伍德佑, 刘志强, 饶帅, 等. 不同沉淀剂对废旧锂离子电池中锂回收的对比研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2022, 8(7): 36-40.
WU Deyou, LIU Zhiqiang, RAO Shuai, et al. Comparative study on recovery of lithium from waste lithium ion batteries with different precipitators[J]. *Non-ferrous Metals (Smelting Part)*, 2022, 8(7): 36-40.

(责任编辑 刘永强)