用 NaOH 定向溶解氧化膜法分离回收废旧镍钴锰三元锂电池中的活性材料

孙云锋[1],朱小平[1],刘子琪[1],常佳仟[1],贾露微[1],吴广明[1],
刘　川[2,3],杨翼鸽[1],王卫星[4]

(1.沈阳工业大学 化工装备学院,辽宁 辽阳 110870;
2.西北工业大学 重庆科创中心,重庆 401135;
3.西北工业大学 航空学院,陕西 西安 710072;
4.辽宁清新环境科技有限公司,辽宁 辽阳 111000)

摘要:研究了采用 NaOH 定向溶解氧化膜法从废旧镍钴锰(NCM)三元锂电池正极材料中分离回收活性材料,考察了固液质量体积比、温度、NaOH 浓度对活性材料回收率的影响。结果表明:在固液质量体积比 4 g/10 mL、温度 65 ℃、NaOH 浓度 3 mol/L 条件下,仅需 1 min 即可实现活性材料与铝箔的完全分离,回收铝箔形状完整,活性材料回收率达 98.6%。该法可实现从黏结剂为 PAA-NH_4 的正极材料中完整、高效分离铝箔与活性材料,具有一定推广应用价值。

关键词:镍钴锰三元锂电池;NaOH 定向溶解氧化膜法;铝箔;活性材料;PAA-NH_4;分离;回收

中图分类号:TF803.23　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2026)01-0025-06

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.01.004

电动汽车领域用三元锂电池使用寿命通常为 5～8 年[1],据国际能源署(IEA)预测,到 2030 年,全球废旧锂电池年产量将超过 200 万 t[2],如能对这些电池进行高效回收利用,将会明显缓解原生关键矿物(如锂、镍、钴)的需求压力[3]。预计到 2050 年,从废旧三元锂电池中回收的活性材料可满足高达 25%的锂、镍需求及 40%的钴需求,从而为国家关键金属资源的稳定供应提供坚实保障[4-5]。因此,加强对废旧三元锂电池回收技术的研发具有重要意义。

目前,为降低杂质对镍、钴、锰等金属浸出回收的干扰,提高金属总回收率,在废旧 NCM 三元锂电池中浸出回收镍、钴、锰前,常采用低温热化学法、热处理法及机械分离法等进行预处理[6-7],以实现铝箔基材与活性材料分离,但这些预处理方法都存在分离效率低、活性材料损耗大等问题[8]。

NaOH 回收技术是一种常用的低温热化学法。该法主要是通过 NaOH 溶解铝箔实现活性材料的分离回收,具有较高的铝箔去除率,但存在分离后杂质含量高、回收成本较高等问题[9]。针对这些问题,研究人员提出了一些技术优化与创新手段,如通过调控 Na^+/Al^+ 物质的量比,使传统“废物”转化为高附加值产品原料[10];采用水热补锂工艺,将 NaOH 浓度降至 1～2 mol/L,并结合有机酸活化,实现表面氧化层去除与晶体结构修复同步进行,提升再生材料电化学性能[11]等。在此基础上,试验研究了采用 NaOH 定向溶解氧化膜法从正极材料中分离回收活性材料。通过溶解正极材料内的黏结剂及铝箔氧化膜,实现铝箔与活性材料的分离回收。分析了 NaOH 定向溶解氧化膜法的反应机制,考察了固液质量体积比、

收稿日期:2025-07-16;**修订日期**:2025-08-29

基金项目:辽宁省科技计划联合计划(2023-MSLH-256);中国博士后科学基金第 75 批面上项目资助(2024M754220);重庆市自然基金面上项目资助(2024NSCQ-MSX0309)。

第一作者简介:孙云锋(2000—),男,硕士研究生,主要研究方向为湿法冶金。

通信作者简介:朱小平(1986—),男,博士,副教授,主要研究方向为冶金资源综合利用。E-mail:xiaopingzhu@sut.edu.cn。

温度及 NaOH 浓度对活性材料回收率和回收时间的影响，旨在筛选高效、经济且可规模化的最佳工艺条件，以实现从三元锂电池中快速、高效分离回收活性材料的目的。

1 试验部分

1.1 试验原料及试剂

试验原料为某品牌废旧 18650 型 NCM 三元锂电池，试验采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)分析其正极材料主要化学成分，结果见表 1。

表 1 正极材料的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of cathode materials %

Ni	Mn	Co	Al	P	Ca	S
52.741	25.055	20.152	1.19	0.471	0.285	0.106

化学试剂：NaCl 固体颗粒(纯度＞99%)，NaOH 固体颗粒(纯度大于 99%)。

1.2 试验原理及方法

NaOH 定向溶解氧化膜法的原理是通过 NaOH 与正极材料内的黏结剂及铝箔氧化膜反应，以达到分离铝箔与活性材料的目的。首先配制不同浓度的 NaOH 溶液，并置于通风橱内的水浴锅中。开启通风橱，加热，直至水浴温度达到设定值。将正极材料按照一定固液质量体积比加入到一定浓度 NaOH 溶液中。反应一定时间后，用玻璃棒将氧化膜溶解脱落的铝箔取出。对含有活性材料的 NaOH 混合液进行过滤，用去离子水冲洗活性材料 2～3 次。将冲洗后的活性材料置于干燥箱中，于 60 ℃下干燥 50 min。

1.3 分析方法

采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)对正极材料进行元素定性分析；采用 X 射线衍射(XRD)分析活性材料的晶体结构。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)定量分析活性材料反应后元素含量；采用电子扫描显微镜(SEM)和能量分散谱仪(EDS)对反应前、后的活性材料进行表面形貌和元素分析。活性材料回收率 r 计算公式如下：

$$r=\frac{m_1-m_{杂质}}{m_0}\times 100\% \tag{1}$$

式中：m_0—初始活性材料质量，g；m_1—反应后活性材料质量，g；$m_{杂质}$—反应后活性材料内杂质 $NaAlO_2$ 质量，g。

2 试验结果与讨论

2.1 反应机制分析

活性材料与铝箔之间粘结示意如图 1 所示。活性材料与铝箔之间的黏结结构包括：物理锚点、静电吸引和化学键合。物理锚点：铝箔氧化膜表面的微孔和粗糙结构为黏结剂(PAA-NH_4)提供机械嵌合位点[12]；静电吸引：黏结剂上带正电的离子与氧化膜上带负电离子相互吸引；化学键合：氧化铝表面羟基(—OH)与 PAA-NH_4 中羧酸根($—COO^-$)基团通过氢键结合[13]，邻近的 Al^{3+} 与羧酸根中羟基氧发生配位，形成配位键(Al^{3+}←：OOC—PAA)[14]。

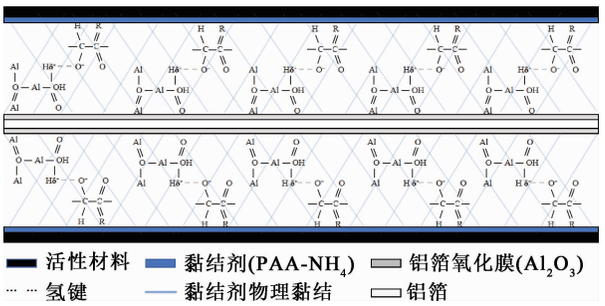


图 1 活性材料与铝箔之间黏结示意

Fig. 1 Schematic diagram of bonding between active material and aluminum foil

NaOH 定向溶解氧化膜法是通过 NaOH 溶液与正极材料组分的反应，系统性地破坏上述黏结结构，实现活性材料与铝箔的分离。其作用机制如下：

当正极材料加入到 NaOH 溶液中时，正极材料内的黏结剂(PAA-NH_4)与 NaOH 反应，液面溢出白色气泡并产生白色烟雾(NH_3)。反应式如下：

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3(g)\uparrow + H_2O \tag{2}$$

伴随着带正电离子(NH_4^+)与带负电离子(OH^-)反应生成氨气，黏结剂(PAA-NH_4)与氧化膜(Al_2O_3)之间的静电引力显著降低[15]。与此同时，NaOH 溶液与铝箔氧化膜产生反应，生成可溶性的 $Na[Al(OH)_4]$。反应式如下：

$$Al_2O_3+2NaOH+3H_2O \longrightarrow 2Na[Al(OH)]_4 \tag{3}$$

伴随着 $Na[Al(OH)_4]$生成，氧化膜逐渐溶解，黏结剂(PAA-NH_4)失去氧化层的锚定作用，活性材料与铝箔之间靠弱范德华力附着，黏附力下

降[9];当 NaOH 溶解铝箔氧化膜后,铝箔表面残留纳米级水膜(含溶解的 $NaAlO_2$、NaOH 等),在活性材料与铝箔的粗糙界面处形成微米级液桥[16],产生微液桥毛细力(作用距离<0.5 μm)[17];同时氢键受体开始竞争,竞争反应式如下:

$$O—H\delta^+\cdots O^- + OH^- \longrightarrow O—H + HO\cdots O^- \quad (4)$$

OH^- 与羧酸根竞争结合羟基氢($H\delta^+$),破坏 $O—H\cdots O^-$ 氢键[18];在式(3)与(4)反应下,OH^- 攻击氧化膜中的 Al^{3+},导致 Al—O 配位键断裂[19];表面羟基(—OH)转化为可溶性 $[Al(OH)_4]^-$;随着氢键与配位键的断裂,活性材料与铝箔之间的粘附力大幅下降。

综上可知:当铝箔氧化膜被溶解后,铝箔表面变得光滑,导致活性材料与铝箔之间的物理锚点失效;在 NaOH 与铝箔氧化膜的反应中,氢键与配位键的断裂致使活性材料与铝箔之间黏附力显著降低;同时 NaOH 与黏结剂发生反应,使正点离子 NH_4^+ 移除,破坏静电吸引,生成大量氨气,导致活性材料与铝箔之间膨胀程度加大,使得氨气气泡向外快速推开活性材料颗粒(推开距离>1 μm),而无法产生微液桥毛细力,最终致使活性材料与铝箔在溶液中完全分离。

式(5)为 NaOH 与裸露的铝箔基体溶解反应式(副反应),该反应会在特定条件下发生,导致铝箔溶解,影响铝箔回收的完整性。

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O \longrightarrow 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow \quad (5)$$

2.2　单因素对活性材料回收率的影响

2.2.1　温度的影响

在正极材料与 NaOH 溶液的固液质量体积比为 4/10(g/mL,下同)、NaOH 浓度 3 mol/L 条件下,不同温度下的活性材料回收率及回收时间如图 2 所示。

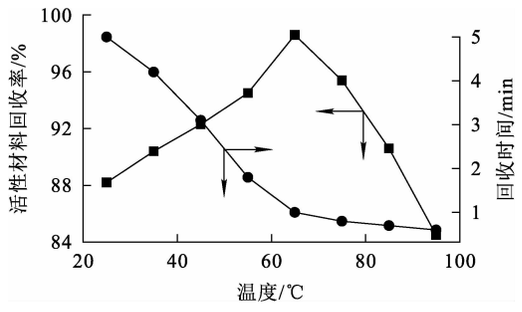


图 2　不同温度下的活性材料回收率及回收时间

Fig. 2　Recovery rate of active material and recovery time at different temperatures

由图 2 看出:随温度升高,活性材料回收率逐渐升高;当温度升至 65 ℃时,活性材料回收率达最高;继续升高温度,活性材料回收率快速下降。这是因为随温度升高,NaOH 溶解铝箔氧化膜能力增强,铝箔剥离效率升高;温度从 75 ℃升至 95 ℃时,高温可促进 OH^- 侵蚀活性材料晶格,过渡金属 Mn 溶出量由 5×10^{-6} 增至 120×10^{-6}(ICP),导致回收率下降。从正极材料加入 NaOH 溶液开始,至活性材料与铝箔分离完全的总时间为回收时间。由图 2 可看出:随温度升高,活性材料回收时间逐渐缩短;温度超过 65 ℃后,回收时间变化不大,这主要是随温度升高,OH^- 扩散受边界限制,速率提升缓慢所致。综上所述,确定适宜的温度为 65 ℃。

2.2.2　NaOH 浓度的影响

在正极材料与 NaOH 溶液的固液质量体积比 4/10、温度 65 ℃条件下,不同 NaOH 浓度下的活性材料回收率及回收时间如图 3 所示。

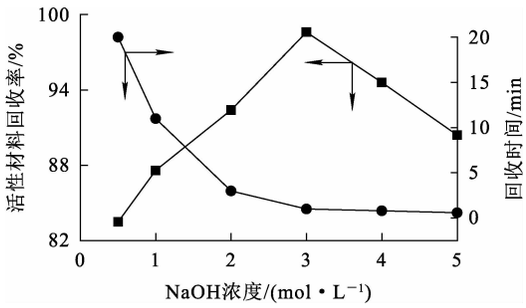


图 3　不同 NaOH 浓度下的活性材料回收率及回收时间

Fig. 3　Recovery rate of active material and recovery time at different NaOH concentrations

由图 3 看出:随 NaOH 浓度增大,活性材料回收率逐渐升高;当 NaOH 浓度增至 3 mol/L时,活性材料回收率达最高;继续增大 NaOH 浓度,活性材料回收率逐渐降低。主要原因是:低 NaOH 浓度下,铝箔氧化膜(Al_2O_3)溶解缓慢且不彻底,少部分活性材料难以剥离,需通过人工耗时剥离;高 NaOH 浓度(>3 mol/L)下,副反应会消耗 OH^-,导致生成的 $NaAlO_2$ 杂质更多并进入活性材料,使活性材料回收率降低,且不能分离出完整的铝箔。由图 3 还可看出,回收活性材料所需时间随 NaOH 浓度增大而缩短。综合考虑,确定适宜的 NaOH 浓度为 3 mol/L。

2.2.3 固液质量体积比的影响

在 NaOH 浓度 3 mol/L、温度 65 ℃条件下，不同固液质量体积比下的活性材料回收率及回收时间如图 4 所示。

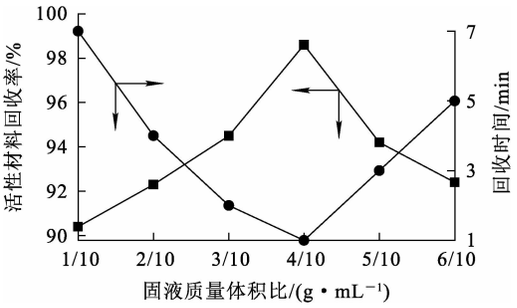


图 4 不同固液质量体积比下的活性材料回收率及回收时间

Fig. 4 Recovery rate of active material and recovery time at different solid mass to liquid volume ratios

由图 4 看出：随固液质量体积比增大，活性材料回收率逐渐升高；固液质量体积比增至 4/10 时，活性材料回收率达最高；继续增大固液质量体积，活性材料回收率降低。主要原因是：在低固液质量体积比下会发生副反应，导致干燥后活性材料中的杂质 $NaAlO_2$ 增多，造成活性材料回收率降低；随固液质量体积比增大，副反应所产生杂质 $NaAlO_2$ 逐渐减少，使活性材料回收率升高；固液质量体积比过大(>4/10)时，溶液传质速度变慢，OH^- 扩散受阻，铝箔剥离效率下降。由图 4 还可看出，活性材料回收时间随固液质量体积比增大呈先下降后上升趋势，这是因为低固液质量体积比下，活性材料铝箔之间反应生成的氢气量较少，使得二者之间膨胀程度不够，无法将活性材料向外推出足够距离(>0.5 μm)，活性材料与铝箔之间只能产生微液桥毛细力(作用距离<0.5 μm)，导致黏结剂与铝箔之间的分离还需人工耗时完成；而固液质量体积比过大时(>4/10)，有效 OH^- 被大量消耗，浓度下降，导致铝箔剥离速率下降。

综上所述，在固液质量体积比 4/10、温度 65 ℃、NaOH 浓度 3 mol/L 优化条件下，活性材料回收率最高为 98.6%，回收时间为 1 min。

2.3 活性材料的表征

图 5 为 NaOH 处理前、后活性材料的 SEM 照片。由图 5(a)看出，处理前，颗粒表面被絮状黏结剂(PAA-NH_4)包裹，颗粒与颗粒之间呈紧密网状结构黏结。由图 5(b)看出，经 NaOH 溶液处理后，颗粒表面絮状黏结剂消失，且变得光滑，边界清晰，无杂质覆盖，微量颗粒呈现微裂纹，少部分颗粒与颗粒之间仍存在微量黏结剂(PAA-NH_4)残留，但黏结网状结构已被破坏，失去粘性。

NaOH 处理前(a)、后(b)活性材料的 EDS 能谱及元素分析结果如图 6、表 2 所示。NaOH 处理前(a)、后(b)活性材料的 XRD 图谱如图 7 所示。

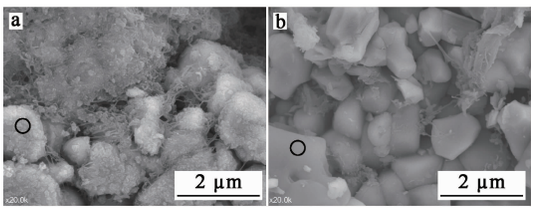


图 5 NaOH 处理前(a)、后(b)活性材料的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of active materials before (a) and after (b) NaOH treatment

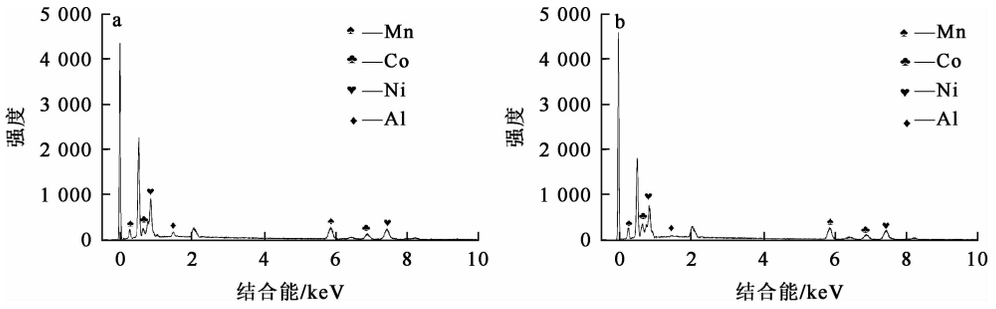


图 6 NaOH 处理前(a)、后(b)活性材料的 EDS 能谱

Fig. 6 EDS energy spectra of active materials before(a) and after (b) NaOH treatment

表 2　NaOH 处理前、后活性材料的 EDS 元素分析结果
Table 2　EDS elemental analysis results of active materials before and after NaOH treatment

金属元素	质量百分比/%	
	处理前活性材料中	处理后活性材料中
Ni	21.52	21.64
Co	10.46	11.08
Mn	12.79	12.95
Al	0.72	0.21

对比图 6(a)、(b)可知,NaOH 与铝箔氧化膜反应分离出的活性材料中的Al杂质峰明显降低,而活性材料内的过度金属 Ni、Co、Mn 的衍射峰无明显变化。结合图 6、表 2 可知:EDS 元素分析结果中活性材料中 Ni、Co、Mn 质量百分比与 XRF 分析结果一致,表明活性材料中 Ni、Co、Mn 含量基本没有损耗;杂质 Al 含量明显降低。这证明 NaOH 定向溶解氧化膜法具有一定可行性,能确保后续镍、钴、锰的高效浸出回收。对比图 7(a)、(b)可知,活性材料被 NaOH 溶液短时间处理前、后,原活性材料内主要活性相($LiNi_xCo_yMn_zO_2$)保持不变,说明 NaOH 定向溶液氧化膜法不会对原活性材料内的氧框架结构造成破坏。

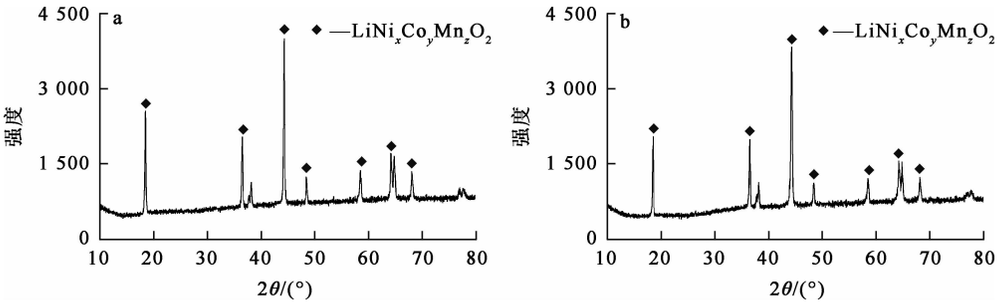


图 7　NaOH 处理前(a)、后(b)活性材料的 XRD 图谱
Fig. 7　XRD patterns of active materials before (a) and after (b) NaOH treatment

3　结论

在废旧 NCM 三元锂电池回收镍钴锰过程中,为降低杂质对后期镍钴锰等金属浸出的干扰,并尽可能提高金属总回收率,采用 NaOH 定向溶解氧化膜法溶解正极材料内的黏结剂(PAA-NH_4)及铝箔氧化膜,分离铝箔与活性材料是可行的。在温度 65 ℃、NaOH 浓度 3 mol/L、固液质量体积比 4 g/10 mL 适宜条件下分离回收 1 min,活性材料回收率可达为 98.6%,实现了活性材料与铝箔完全分离,回收形状完整的铝箔。

相较传统酸浸法,该工艺能耗降低、NaOH 消耗量减少(选择性溶解),且能避免 HF 等危化品使用,具有显著的环保和经济优势。PVDF/SBR/CMC 等依赖氧化膜进行锚定且不耐碱性的黏结剂所对应的正极材料同样能借助 NaOH 定向溶解氧化膜法,在不同条件下实现活性材料的高回收率、高速分离。该方法具有低污染的显著优势,是一种具有极大工业应用潜力的活性材料分离技术,前景较好。

参考文献:

[1]　杨志,李京伟,林银河,等. 退役锰酸锂电池的碳热还原—酸浸回收工艺研究[J]. 湿法冶金,2025,44(4):459-466.
YANG Zhi, LI Jingwei, LIN Yinhe, et al. Carbon-thermal reduction—acid leaching recovery process of retired lithium manganateoxide batteries[J]. Hydrometallurgy of China, 2025,44(4):459-466.

[2]　中国无机盐工业协会,中国石油和化学工业联合会化工新材料专业委员会. 中国新能源材料产业发展报告[M]. 北京:化学工业出版社,2024:362.

[3]　张豪,宋东祺,闫庆康,等. 退役三元锂离子电池正极材料中有价金属的回收与再生研究进展[J]. 湿法冶金,2024,43(5):513-523.
ZHANG Hao, SONG Dongqi, YAN Qingkang, et al. Research progress on recovery and regeneration of valuable metals from cathode materials of spent ternary lithium-ion batteries[J] Hydrometallurgy of China, 2024, 43(5):513-523.

[4]　ANTUNES F C, OLIVEIRA P J, ABREU S R, et al. Reviewing metal supported solid oxide fuel cells for efficient electricity generation with biofuels for mobility[J]. Journal of Energy Chemistry, 2025, 103(4):106-153.

[5]　JIANG H X, LI T Y, GAO Y T, et al. Sustainable ammonia synthesis: opportunities for electrocatalytic nitrate reduction [J]. Journal of Energy Chemistry, 2025, 105(6):630-668.

[6]　CHEN J J, ZHANG J S, XUN, etal. Self-powered flexible sensors: from fundamental mechanisms toward diverse applications[J]. International Journal of Extreme Manufac-

turing,2025,7(1):314-343.

[7] AL-QADRI A A,NASSER G A,ADAMU H,et al. CO_2 utilization in syngas conversion to dimethyl ether and aromatics:Roles and challenges of zeolites-based catalysts[J]. Journal of Energy Chemistry,2023,79(4):418-449.

[8] 宋亮亮,汤舜,曹元成,等.废旧锂电池正负极材料有机粘结剂分离技术研究进展[J/OL].化工进展,1-15[2025-05-30]. https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2025-0553.
SONG Liangliang, TANG Shun, CAO Yuancheng, et al. Progress of organic binder separation technology for used lithium battery positive and negative materials [J/OL]. Progress of Chemical Industry,1-15[2025-05-30]. https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2025-0553.

[9] DENG W P,FENG Y C,FU J,et al. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into chemicals and fuels[J]. Green Energy & Environment,2023,8(1):10-114.

[10] 李永绣,祝文才,章立志,等.稀土冶金与环境保护[M].北京:化学工业出版社,2024:423.

[11] 张英杰,王皓逸,林艳,等.一种由废旧锂离子电池正极材料再生制备类单晶三元正极材料的方法:202110525813.2[P].2021-08-31.

[12] HAN J X,DAI X Y,HUANG L B,et al. Optimizing electrical output performance of triboelectric nanogenerators by micro-/nano-morphology design and fabrication[J]. International Journal of Extreme Manufacturing,2025,7(3):265-294.

[13] KHAN H U A,NAIDU R,DHARMARAJAN R,et al. The interaction mechanisms of co-existing polybrominated diphenyl ethers and engineered nanoparticles in environmental waters:a critical review[J]. Journal of Environmental Sciences,2023,124(2):227-252.

[14] JI J P,CHEN J N,XIONG J X,et al. Electrocatalytic CO_2 reduction for the selective production of liquid oxygenates [J]. Journal of Energy Chemistry,2025,103(4):568-600.

[15] AL-BODOUR A,ALOMARIN,ERREZ G A,et al. Exploring the thermophysical properties of natural deep eutectic solvents for gas capture applications:a comprehensive review[J]. Green Chemical Engineering,2024,5(3):307-338.

[16] SUN Y,WANG Y,LI H,et al. Main group metal elements for ambient-condition electrochemical nitrogen reduction [J]. Journal of Energy Chemistry,2021,62(11):51-70.

[17] 吴声豪.石墨烯纳米结构的光热转换机理与界面能质传输特性及太阳能热局域化应用[D]杭州:浙江大学,2021.

[18] 王彦广.有机化学[M].北京:化学工业出版社,2020:537.

[19] WU J F,ZHANG B H,ZHAO Z Q,et al. Breakingboundaries: advancingtrisulfur radical-mediated catalysis for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Nano-Micro Letters,2025,17(9):190-220.

Recovery of Active Materials from Waste NCM Ternary Lithium Batteries by NaOH-directed Dissolution of Oxide Film Method

SUN Yunfeng[1],ZHU Xiaoping[1],LIU Ziqi[1],CHANG Jiaqian[1],JIA Luwei[1],WU Guangming[1],
LIU Chuan[2,3],YANG Yige[1],WANG Weixing[4]

(1. *School of Chemical Equipment,Shenyang University of Technology,Liaoyang* 110870,*China*;
2. *Innovation Center Chongqing,Northwestern Polytechnical University,Chongqing* 401135,*China*;
3. *School of Aviation,Northwestern Polytechnical University,Xi'an* 710072,*China*;
4. *Liaoning Qingxin Environmental Technology Co.,Ltd.,Liaoyang* 111000,*China*)

Abstract: Recovery of active materials from the cathode materials of waste NCM ternary lithium batteries using NaOH-directed dissolution method of oxide films was investigated. The effects of solid mass to liquid volume ratio, temperature, and NaOH concentration on the recovery rate of active materials were examined. The results indicate that under the conditions of solid mass to liquid volume ratio, of 4 g/10 mL, temperature of 65 ℃, and NaOH concentration of 3 mol/L, the complete separation of the active materials from the aluminum foil can be achieved in just 1 minute. The shape of the recovered aluminum foil is intact, and the recovery rate of the active materials can reach 98.6%. The method can achieve complete and efficient separation of aluminum foil and active materials from the cathode material with PAA-NH_4 as the binder, and has certain promotion and application value.

Key words: NCM ternary lithium batteries; NaOH-directional dissolution of oxide film method; aluminum foil; active material; PAA-NH_4; separation; recovery