湿法回收废旧锂电池正极材料中有价金属研究进展

杨俊杰[1],殷子轩[2],卜凡灿[1],周松涛[1],王重庆[2]

(1.河南省生态环境监测和安全中心,河南 郑州 450003;
2.郑州大学 化工学院,河南 郑州 450001)

摘要:锂离子电池(LIBs)凭借其高能量效率、高功率密度、长循环寿命及低自放电率等优点,在新能源和储能领域具有广阔的应用前景。由于锂电池寿命有限,导致产生大量废旧电池。锂电池正极材料中的锂、钴等金属属于战略资源,对其加以回收利用不仅有助于缓解原生资源开采压力,减少环境污染,还能实现金属资源的闭环循环利用。介绍了锂电池组成和回收流程,重点总结了无机酸浸出、有机酸浸出、生物浸出、深共晶溶剂浸出对锂电池正极材料中金属回收的研究进展,旨在为废旧锂电池中有价金属回收提供技术指导。

关键词:湿法冶金;废旧锂电池;浸出;有价金属;研究进展;回收

中图分类号:TF803.2;TF826.3　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2026)02-0129-13

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.02.001

随着电动汽车、储能设备及便携式电子设备的迅速发展,全球新能源电池的需求量呈指数级增长。预计到 2030 年,电池总需求量将达到 2 800 GWh,并将持续增长,到 2050 年将超过 9 000 GWh[1]。锂离子电池(LIBs)凭借其高能量效率、高功率密度、长循环寿命及低自放电率等突出优势,在新能源和储能领域展现出广阔的应用前景。但锂电池的有限寿命会导致大量废旧电池的产生,可能引发严重的环境污染与资源浪费等问题。未经处理的锂电池存在自燃自爆隐患,若处置不当还可能带来安全风险[2-3]。废旧锂电池中含有锂、镍、钴等金属元素及有毒电解质,若采用传统焚烧或填埋方式处置,会引发重金属、有机物及氟污染等问题。因此,高效绿色回收废旧锂电池,不仅有助于缓解原生资源开采压力、减少环境污染,还能实现金属资源的闭环循环利用,提升锂电池全生命周期的可持续性[4-7],因此,推动锂离子电池回收并开发更完善的回收方法与技术势在必行。

近些年,研究人员一直致力于开发高效、低成本且无污染的废旧锂电池回收工艺。在锂电池的各项成本里,正极材料占比超过 30%,这使得正极材料成为锂电池回收的重点[8]。锂电池正极材料的主要回收方法包括火法回收、湿法回收和直接回收[9]。其中,湿法回收以酸浸为核心,不仅选择性高,而且能耗较低,因此受到了广泛研究和关注。基于此,本文简要介绍了锂电池组成及回收流程,重点总结了湿法回收锂电池正极材料中有价金属的研究进展。

1　锂电池的组成及回收流程概述

锂离子电池是由多个核心组件构成的复杂电化学体系,包括正极、负极、电解液、隔膜和集流体等[10-15]。典型的锂离子电池结构包括圆柱形、纽扣形、软包形和棱柱形。锂离子电池的组成:正极 25%~30%、负极 15%~30%、电解液 10%~15%、电池外壳约 18%、隔膜 3%~4%。常见锂电池的主要成分见表 1[11]。

收稿日期:2025-12-05;**修订日期**:2026-01-06

基金项目:中原关键金属实验室"高峰攀登"科技计划(GJJSGFYQ202420)。

第一作者简介:杨俊杰(1981—),男,本科,高级工程师,主要研究方向为固体废物综合利用及污染环境防治。

通信作者简介:王重庆(1990—),男,博士,教授,主要研究方向为固体废弃物资源化。E-mail:zilangwang@126.com。

表 1 常见锂电池的主要成分

Table 1 Components of common lithium batteries %

成分	锂钴氧化物	磷酸铁锂	锂锰氧化物	镍锰钴三元材料	镍钴铝三元材料
Al	5.2	6.5	21.7	22.72	21.9
Co	17.3	0.0	0.0	8.45	2.3
Cu	7.3	8.2	13.5	16.60	13.3
Fe	16.5	43.2	0.1	8.79	0.1
Li	2.0	1.2	1.4	1.28	1.9
Mn	0.0	0.0	10.7	5.86	0.0
Ni	1.2	0.0	0.0	14.84	12.1
黏结剂	2.4	0.9	3.7	1.39	3.8
电解液	14.0	14.9	11.8	11.66	11.7
塑料	4.8	4.4	4.5	3.29	4.2

正极材料是决定锂电池性能的关键组件，是质量占比最高的关键原材料。正极材料与黏结剂及导电剂混合形成浆料，涂覆于集流体上。常见锂电池正极材料包括：锂钴氧化物(LCO)、磷酸铁锂(LFP)、锂锰氧化物(LMO)、镍锰钴三元材料(NMC)及镍钴铝三元材料(NCA)。锂钴氧化物是第一代商用锂离子电池正极材料，因其体积能量密度高，至今仍广泛应用于 3C 电子产品，其中钴含量较高且成本高；镍锰钴三元材料能量密度高，是目前市场上主导的锂电池正极材料，尤其在电动汽车领域；磷酸铁锂具有橄榄石型结构，具有安全性高、毒性低、原料丰富、循环寿命长及成本低等优点，预计将在未来锂离子电池市场占据主导地位[16]；镍钴铝三元材料能量密度高、低温性能较好，在高端电动汽车及部分储能领域有重要应用；锂锰氧化物具有结构稳定、成本低廉及倍率性能优异的特点。

锂电池回收流程主要包括预处理、材料分离与再生、材料回收 3 个阶段[10,17]。预处理的核心任务是实现废旧锂电池的安全化及初级材料分离，包括放电、拆解、破碎、筛分等步骤[18]。通过拆解电池模组、极片可获得高纯度极片材料，材料价值与回收上限较高，是未来发展重点；但当前自动化拆解仍处于早期实验室阶段。破碎-分选适合规模化处理，通过机械粉碎得到黑粉，再经磁选、浮选、静电分选等技术将铜箔、铝箔、石墨与正极粉等组分分离[19-20]，但混合组分复杂，易引入杂质，限制了后续直接再生工艺的应用。锂电池黑粉中有价金属的回收主要包括火法冶金与湿法冶金[21]。火法冶金通过高温还原或盐焙烧将金属转化为合金或可溶盐，但能耗高且锂回收率低；湿法冶金则以酸浸为核心，结合溶剂萃取、化学沉淀等方法分离回收有价金属，具有高选择性与低能耗优势。采用火法-湿法联合工艺可兼顾回收效率与金属纯度。不同方法在能耗、环境排放、可回收材料种类与经济性方面差异明显。

2 锂电池回收有价金属的湿法工艺

从锂废旧电池中回收有价金属的湿法工艺包括浸出和分离提纯 2 个核心步骤。从锂电池中浸出金属的方法主要包括无机酸浸出法、有机酸浸出法、生物浸出法和绿色溶剂(深共晶溶剂)浸出法。浸出剂的选择是浸出的关键(图 1)[11-12,21]。无机酸(如硫酸、盐酸和硝酸等)具有浸出效率高、反应快、成本低等优点，但存在选择性差、设备易腐蚀、易产生有害气体和大量酸性废水等缺点；有机酸(如枸橼酸、草酸、苹果酸等)具有环境友好性和可生物降解性，配合能力和还原性也较好，能够在温和条件下浸出金属，但将其作为浸出剂时，浸出速率较慢、成本较高、有机残留还需进一步处理；生物浸出法是通过细菌产生的酸性物质实现金属的低能耗回收，尽管速度较慢，但在可持续性方面具有显著优势；绿色溶剂(深共晶溶剂)具有可再生、可自设计、环境友好等优势，是当前研究热点之一。

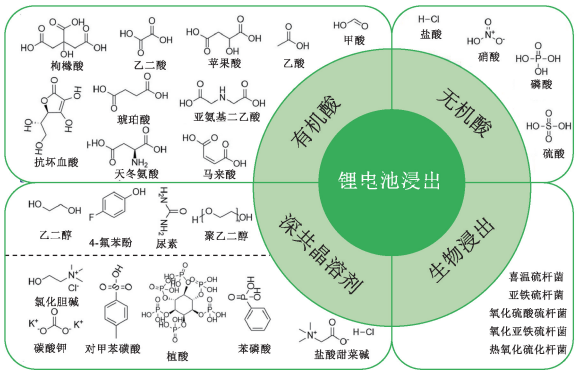


图 1 湿法回收工艺中的典型浸出剂[11-12,21]

Fig. 1 Typical leaching agents in hydrometallurgical processes[11-12,21]

2.1 无机酸浸出法

无机酸浸出法作为回收锂离子电池正极材料中金属最常用的方法，常用的浸出剂包括硫酸、盐酸、硝酸和磷酸。该法因具有酸性强、浸出速度快，以及对锂电池正极材料适应性强等特点而受到广泛研究。为实现对 NMC、LCO 与 LFP 等多种正极材料的高效浸出与选择性分离，通常可在无机酸浸出时，添加还原剂(过氧化氢、抗坏血酸、葡萄糖等)或增加外场辅助(微

波、超声等）。无机酸浸出过程主要受酸浓度、液固体积质量比、温度、浸出时间等因素的影响。

2.1.1　硫酸浸出法

硫酸是一种稳定、廉价、更易于工业化的浸出剂[22-23]。适宜条件下，采用硫酸体系可高效浸出锂电池正极材料中 Ni、Co、Mn、Li 等金属。如 Guimarães 等[24]采用硫酸浸出锂离子电池正极材料 NMC811，在硫酸浓度 1.0 mol/L、液固体积质量比 1∶10、温度 90 ℃优化条件下，Ni、Co、Mn 浸出率均可达 90%。

在浸出时加入过氧化氢或抗坏血酸等还原剂有助于提高金属浸出率。如 Peng C. 等[25]研究了以硫酸为浸出剂、抗坏血酸为还原剂浸出废旧锂电池中的金属，结果表明，加入抗坏血酸能显著提高钴和锂的选择性，在硫酸浓度 2 mol/L、抗坏血酸浓度 0.11 mol/L、固液质量体积比 200 g/1 L、温度 80 ℃、浸出时间 90 min 最优条件下，Li 与 Co 浸出率分别为 95.7%和 93.8%。Li H. 等[26]研究了以硫酸为浸出剂、过氧化氢为还原剂从废旧磷酸铁锂电池中选择性浸出锂，结果表明：在最优工艺条件下（硫酸 0.3 mol/L、过氧化氢/锂物质的量比 2.07、硫酸/锂物质的量比 0.57、温度 60 ℃、浸出时间 120 min），Li 浸出率为 96.85%，而 Fe 和 P 浸出率仅为 0.027%和 1.95%；浸出液中再加入磷酸钠沉淀剂，可得到磷酸锂产品，锂回收率达 95.56%，实现了磷酸铁锂的高选择性闭环回收。Chen D. 等[27]研究了用硫酸和抗坏血酸协同浸出废旧锂电池中的金属，结果表明：二者的协同作用主要归因于抗坏血酸的还原作用和螯合作用；在硫酸浓度 1.5 mol/L、抗坏血酸浓度 0.25 mol/L、搅拌速率 300 r/min、液固体积质量比 15 mL/1 g、温度 60 ℃、浸出时间 60 min 优化工艺条件下，Li、Co、Ni、Mn 浸出率分别达 99.69%、99.56%、99.60%、99.87%。

鉴于微波辅助浸出可增强浸出动力学，通过快速加热、缩短反应时间及改善固液界面质量传递提高浸出效率，Li S. 等[22]研究了微波辅助硫酸浸出 NCM 电池黑粉中的金属，结果表明：在硫酸浓度 0.2 mol/L、枸橼酸浓度 0.05 mol/L、温度 120 ℃、固液质量体积比 10 g/1 L、浸出时间 20 min优化条件下，Li、Mn、Co、Ni 浸出率分别为 99.5%、99.7%、99.5%、99.3%；该浸出反应符合 Avrami 模型，浸出过程受扩散步骤控制，Li、Mn、Co、Ni 的浸出活化能分别为30.11、27.48、21.32、33.29 kJ/mol，表明借助微波可实现金属浸出效果的明显提升。

2.1.2　盐酸浸出

除硫酸外，盐酸也常用于浸出锂电池中的金属。盐酸除了具有强酸性，还能与金属形成氯配合物，实现金属的高效浸出。Xuan W. 等[28]研究了用盐酸浸出 NMC 正极材料中的金属，结果表明：不同 NMC 正极材料在浸出过程中具有差异性，其对金属的浸出速率顺序为 NMC811＞NMC622≫ NMC532＞NMC111，且 Li 浸出速率大于 Ni、Co、Mn 等金属；NMC 正极材料的浸出过程一般包括向缺锂相的快速转化和速率控制的溶解 2 个阶段，第 2 阶段受化学反应控制。Cerrillo-Gonzalez 等[29]研究发现：以盐酸羟胺作为还原剂可强化盐酸浸出锂电池正极材料，在浸出前 15 min，Mn 可完全浸出，Li 浸出率超过 70%，Ni 与 Co 最大浸出率分别达 7%和 5%；而不添加盐酸羟胺时，Mn 浸出率仅为 20%；浸出 24 h 时，Ni 浸出率接近 100%，Co 浸出率大于 60%；通过分段浸出，可实现 Mn/Li 与 Ni/Co 的选择性分离，能提高整体分离效率。

2.1.3　硝酸浸出

除硫酸、盐酸外，硝酸也可用于锂电池中金属的浸出回收。Lee 等[30]采用 1 mol/L 硝酸浸出废锂离子电池时，在添加 1.7%（相对于硝酸体积）过氧化氢的条件下反应 60 min，Li 和 Co 浸出率均超过 95%。过氧化氢虽可辅助硝酸浸出金属，但其浓度较高时，会转变为氧化剂而非还原剂。与之不同的是，抗坏血酸具有还原性，可通过将不溶性的钴（Ⅲ）还原为可溶性的钴（Ⅱ），从而提高钴浸出率。如 Chen H. 等[31]采用硝酸和抗坏血酸浸出 NCM523 电池正极材料，在硝酸和抗坏血酸浓度均为0.5 mol/L、浸出温度 85 ℃、固液质量体积比 20 g/1 L、浸出时间 10 min 最优条件下，Li、Mn、Co、Ni 浸出率均接近 100%。

采用酸浸法从废旧锂离子中回收锂时，通常要经破碎、浸出、分离、纯化等多个步骤处理，会造成锂元素持续流失，进而导致锂回收率较低。鉴于不同金属的硝酸盐热分解温度存在差异，Peng C. 等[32]研究采用硝化—选择性焙烧—水浸工艺选择性提取锂，并制备电池级碳酸锂（图 2），结果表明：硝化阶段的最优条件为温度 70 ℃、反应

时间 5 h、液固比30 mmol/1 g;选择性焙烧阶段的优化条件为焙烧温度250 ℃、焙烧时间 1 h;水浸阶段的优化条件为温度 25 ℃、液固体积质量比2∶1;在上述条件下水浸,Li 提取率达 93%,而 Cu、Co 和 Ni 等金属提取率均小于 0.1%;富锂溶液中锂质量浓度为 34.1 g/L,经碳酸化处理可得到纯度为99.95%的碳酸锂产品,该工艺的锂总回收率达 90%。

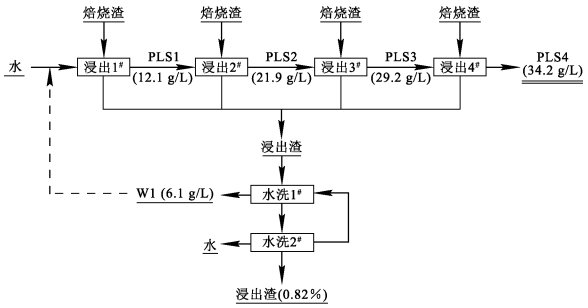


图 2 废旧锂离子电池的硝化—焙烧—水浸工艺流程[32]

Fig. 2 Flowchart of nitration—calcination—water leaching process of waste lithium-ion batteries[32]

2.1.4 磷酸浸出

CHEN X. 等[33]对磷酸浸出 LCO 的工艺参数进行优化,明确了该工艺的可行性。Pinna 等[34]分别用磷酸浸出废旧 LCO 和商业 LCO 样品,并探讨了浸出动力学及反应机制(图 3),结果表明:采用磷酸浸出 LCO 时,浸出反应始于活性位点的优先生长,易发生化学相互作用的位点沿单一方向发展,从而引发和促进反应,这些活性位点的产生属于“序列式”类型;表面化学反应是钴和锂浸出过程中的速率控制步骤,升高温度和延长反应时间有利于锂和钴的浸出;锂和钴的浸出活化能分别为 41.0 和 33.5 kJ/mol;电池使用过程中造成的 LCO 结构变化,使得废旧 LCO 和商业 LCO 样品中锂和钴的浸出存在一定差异。Zhou X. 等[35]采用磷酸对废旧 NCM 和 LFP 锂电池中有价金属进行回收,在磷酸浓度 0.88 mol/L、LFP/NCM 质量比2∶1、液固质量体积比 33∶1、温度 80 ℃、反应时间120 min优化条件下,Ni、Co、Li、Mn 浸出率分别为 99.1%、98.9%,99.6%、97.3%;该浸出反应受内部扩散控制,各金属浸出表观活化能均小于 30 kJ/mol。Li P. 等[36]采用磷酸和草酸浸出磷酸铁锂正极材料,结果表明:在磷酸浓度0.65 mol/L、草酸浓度 0.33 mol/L、固液质量体积比 40 g/1 L、浸出时间 51 min 优化条件下,锂和铁浸出率分别为97.72%和98.24%;浸出机制是在磷酸的作用下,磷酸铁锂晶体结构中的锂和铁得到了释放,在草酸与 Fe(Ⅲ)的螯合作用下,晶体结构被进一步破坏(图 4);通过调节浸出液中 Li/Fe/P 的物质的量比,采用喷雾干燥工艺可合成磷酸铁锂材料。

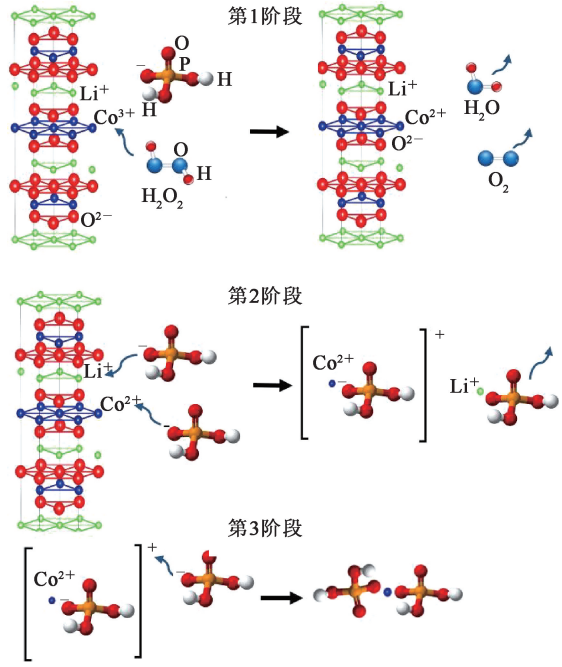


图 3 磷酸浸出 LCO 的机制[34]

Fig. 3 Mechanism of phosphoric acid leaching LCO[34]

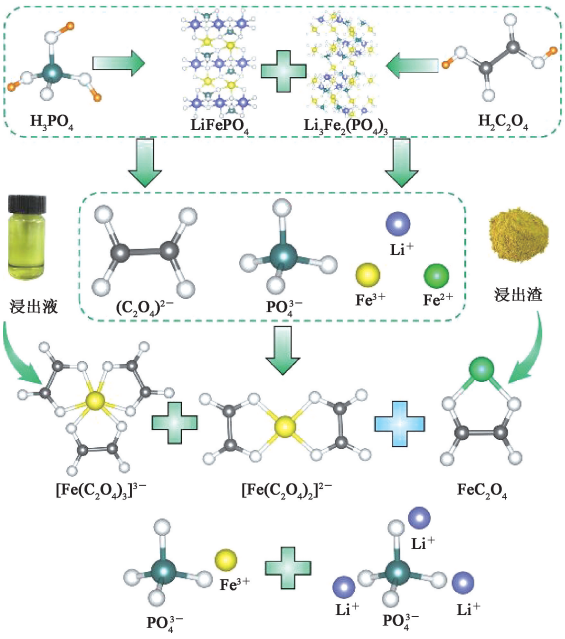


图 4 磷酸和草酸浸出磷酸铁锂的机制[36]

Fig. 4 Mechanism of phosphoric acid and oxalic acid leaching lithium iron phosphate[36]

无机酸浸出体系通过不同无机酸及还原剂的协同作用，能高效浸出与选择性分离NMC、LCO与LFP等多种废旧锂离子电池正极材料中的金属；但该法仍存在一定的缺点，如易产生大量酸液，反应过程中也可能产生有害气体，对环境造成二次污染，且无机酸具有较强的腐蚀性，对反应装置也有一定要求。

2.2　有机酸浸出法

有机酸因具有可生物降解性，正逐渐成为无机酸浸出剂的替代品。常用的有机酸包括枸橼酸、草酸、乳酸、琥珀酸、酒石酸等[37-38]。其中，枸橼酸因具有螯合特性较强、浸出性能较好等优点，研究更为广泛。如 Meng F. 等[39]研究了采用枸橼酸直接从工业废弃锂离子电池中提取金属，结果表明：在存在铜铝集流体情况下，金属浸出率显著提升；在最佳浸出条件（枸橼酸浓度0.5 mol/L、固液质量体积比80 g/1 L、温度90 ℃、浸出时间80 min）下，Li、Co、Ni、Mn浸出率分别为91%、90%、94%、89%，金属浸出过程符合由表面化学反应控制的Avrami方程，浸出效果较好。Martins等[40]研究了采用枸橼酸浸出 $LiCoO_2$ 软包电池，结果表明：在不添加还原剂、温度90 ℃、枸橼酸浓度1 mol/L、固液质量体积比1∶10、浸出时间2 h条件下，Co和Li浸出率均接近100%；浸出液中Co分离条件为温度50 ℃、钴/草酸物质的量比1∶2、反应时间30 min，在该条件下，Co去除率达99.2%。

Song D. 等[41]对比研究了枸橼酸、磷酸、乙酸浸出NCM电极材料和复合材料电池（CMB）的效果，通过表征分析2种材料的性质及组成，探讨了最佳浸出条件，结果表明：对于NCM，磷酸对Li、Ni、Co和Mn的浸出率分别为95.4%、99.8%、99.5%和98.0%，枸橼酸对Li、Ni、Co和Mn的浸出率分别为91.0%、85.7%、99.9%和93.6%；对于CMB，磷酸对Li、Ni、Co和Mn的浸出率分别为92.9%、93.3%、94.8%和94.3%，枸橼酸对Li、Ni、Co和Mn的浸出率分别为88.2%、72.5%、94.0%和90.5%；浸出行为表明，NCM中的金属比CMB的更易被浸出，这可能与其活性组分的结构和组成有关；3种酸的效能和适用性顺序为磷酸＞枸橼酸＞乙酸；NCM和CMB在3种浸出体系中的动力学行为均符合Avrami模型。

为了优化枸橼酸浸出效果，有研究人员研究了在浸出体系中加入过氧化氢或其他有机酸促进金属浸出。如Punt等[42]研究了采用枸橼酸和过氧化氢协同浸出废旧锂电池中的金属，结果表明：在枸橼酸浓度1.5 mol/L、过氧化氢体积分数2%、温度95 ℃、固液质量体积比20 g/1 L、浸出时间20 min优化条件下，Al、Co、Li、Mn、Ni浸出率分别为93%、90%、96%、94%、94%；但枸橼酸的强螯合特性会影响金属分离，须采用特殊萃取工艺逐步实现不同金属的高纯度分离。Xu M. 等[43]研究了采用枸橼酸和水杨酸联合浸出废旧锂电池中的金属，结果表明：在枸橼酸浓度1.5 mol/L、水杨酸浓度0.2 mol/L、固液质量体积比15 g/1 L、过氧化氢体积分数6%、温度90 ℃、浸出时间90 min优化工艺条件下，Li、Co浸出率分别为97%、99.5%；通过动力学和热力学分析可知，温度对浸出过程具有显著影响，Li和Co浸出的表现活化能分别为37.96和25.82 kJ/mol。Musariri等[44]研究了采用枸橼酸和DL-苹果酸浸出废旧锂电池中的金属，结果表明：在枸橼酸浓度1～1.5 mol/L、过氧化氢体积分数2%、温度95 ℃优化条件下，Li和Co浸出率均超过95%。鉴于抗坏血酸在溶解过程中可释放氢离子，从而中和氧化物离子，提升溶解效率，在环境相容性和螯合作用方面优势明显，有研究人员也对其加入有机酸体系以提升废旧锂电池中金属的浸出效果开展了相关研究。如Nayaka等[45]研究了采用易降解的氨三乙酸和己二酸为浸出剂、抗坏血酸为还原剂，浸出废旧锂电池粉末中金属的机制，结果表明：浸出过程通过还原-螯合机制进行，形成过程为Co(Ⅲ)→Co(Ⅱ)-配体；在最佳浸出条件下，氨三乙酸可浸出75%的钴离子和96%的锂离子，己二酸可浸出85%的钴离子和92%的锂离子；与氨三乙酸溶液中的抗坏血酸相比，己二酸溶液中的抗坏血酸作为活性还原剂，浸出效率更高。

酒石酸作为一种天然有机酸，因具有能与金属离子形成配合物的特性，在金属回收领域展现出独特价值，既可用作浸出剂，也能充当草酸盐前驱体，还能作为螯合剂发挥作用。Cheng Q. 等[46]研究了从废旧 $LiCoO_2$ 正极材料原位回收草酸钴，结果表明：在优化条件下（酒石酸1.0 mol/L、过氧化氢体积分数5%、固液质量体积比10 g/1 L、温度80 ℃、浸出时间10 min），Co和Li浸出率达98.9%和99.6%；Co和Li浸出过程均符合Avra-

mi 模型，其表观活化能分别为 48.86 和 28.03 kJ/mol；采用体积分数为 5%的过氧化氢，在 80 ℃条件下处理 6 h，可再生 91.8%高纯度 Co(Ⅱ)草酸盐，钴回收过程遵循 Co(Ⅲ)-酒石酸盐→Co(Ⅱ)-酒石酸盐→Co(Ⅱ)-草酸盐的生成路径。Russo 等[47]研究了利用农业食品废弃物衍生的酒石酸回收废旧磷酸铁锂电池中的锂，结果表明：采用中心复合设计进行工艺优化得到的最优条件为酒石酸浓度 2.1 mol/L、固液质量体积比 110 g/1 L，在该条件下，锂浸出率达95.0%；通过优化酒石酸回收工艺能实现多循环利用，酒石酸钙回收率达 98.0%，磷酸锂回收率达 97.7%。

超声波技术对湿法冶金中的固体溶解具有明显促进作用，因此有研究人员对超声辅助有机酸浸出法废旧锂离子电池中有价金属开展了研究。如 Esmaeili 等[48]研究了通过响应面法优化超声强化枸橼酸浸出锂离子电池中金属的关键因素，结果表明：在固液质量体积比 0.98∶1、枸橼酸体积分数 57.8%、过氧化氢体积分数 8.07%最优条件下，Li、Co、Ni 浸出率分别为 100%、96%、96%，在适宜条件下，采用超声能有效强化浸出效果。Xiao X. 等[49]在超声波作用下，以枸橼酸或乙酸作为浸出剂从废旧 NMC 锂离子电池中回收金属，研究了温度(30～70 ℃)、还原剂过氧化氢体积分数(0%～2.0%)，以及特定酸的选择对金属浸出的影响，结果表明：超声强化浸出通过局部加热及增强固液界面质量传递，可使浸出时间缩短 50%以上，同时 Li、Mn、Co、Ni 浸出率也能得到明显提升；用枸橼酸可降低对额外还原剂的依赖，超声波能显著增强 NMC 残留层中金属离子在有机酸浸出过程中的质量传输效率。Yan S. 等[50]研究了以混合有机酸(乙酸与抗坏血酸)为浸出剂、甘蔗渣为还原剂，并通过超声辅助浸出废旧锂离子电极材料中的金属，结果表明：在最优条件下，Li、Ni、Co 和 Mn 浸出率超过 95%，其表观活化能分别为 40.6、42.2、42.8、43.8 kJ/mol，浸出过程主要受化学反应控制，反应符合 Avrami 模型；混合有机酸的协同作用能显著降低酸用量，甘蔗渣经水解可转化为还原糖及其他可溶性还原剂，这些物质又可作为还原剂促进浸出过程，超声的辅助作用也能促进金属浸出。

由于机械力能诱导反应物结构、物理和化学性质发生改变，其主要驱动力是机械能而非热能，在常温常压下即可激发化学反应，因此机械化学法回收废旧锂电池中金属方面研究也较多，通常是在机械化学过程中，将有机酸与废旧锂电池共球磨以形成水溶性锂盐，从而实现锂的高效选择性回收。如 Demarco 等[51]对废旧锂电池进行机械处理和热处理后，研究了用 DL-苹果酸、枸橼酸和甲酸从中浸出金属，结果表明：在 700 ℃下热处理 2 h 可有效降解电池中的石墨和聚偏氟乙烯；在 DL-苹果酸浓度 2 mol/L、过氧化氢体积分数 6%、固液质量体积比 1∶20、温度 95 ℃、浸出时间 60 min 优化条件下，Co、Li 和 Mn 浸出率均超过 90%，引入机械化学法可使该工艺更加高效，能耗更低。甘蔗渣、葡萄籽等废弃生物质作为还原剂也可促进锂电池中金属浸出，因此，有研究人员对生物质在辅助球磨及后续有机酸浸出过程中的作用机制进行了研究。如 Chen J. 等[52]将荔枝皮粉与锂电池正极材料在水中共球磨，再用枸橼酸浸出正极材料中的金属，结果表明：荔枝皮粉辅助球磨可降低颗粒团聚倾向并提高分散度，球磨过程机械力提供的反应活化能可加快浸出速率；在添加 0.15 g 荔枝皮粉和 0.2 mol/L 枸橼酸时，Li、Co、Mn 和 Ni 浸出率分别为99.21%、96.52%、98.21%和94.79%；与直接浸出相比，有机酸用量减少 86.67%；在枸橼酸浸出过程中，荔枝皮中的原花青素、还原糖和纤维素被氧化并可发挥还原剂作用；机械球磨预混可使荔枝皮中的酚类和酯类物质与电池材料充分接触，之后在枸橼酸作用下进一步水解为原儿茶酸、儿茶素和水杨酸等小分子物质，从而加速金属氧化物的溶解并促进金属浸出。该研究通过揭示废弃生物质作为还原剂在辅助球磨和有机酸浸出中的作用机制，为球磨助剂的选择提供了一种新思路。Cai L. 等[53]也将机械化学法与天然有机酸浸出法相结合，用于废旧锂电池正极材料中的金属回收。研究结果表明：在过氧化氢用量 2 mL、$LiCoO_2$ 与海藻酸质量比 1∶10、搅拌转速 500 r/min、研磨时间4 h最佳条件下，Li 和 Co 浸出率分别为 97.58%和98.59%；机械化学反应机制为电池材料在机械力与还原剂作用下与海藻酸结合转化为水溶性海藻酸盐，之后在水浸出过程中实现金属离子的回收(图 5)；该回收工艺的初步环境与经济评价结果表明，机械化学法能绿色、高效、低成本回收废旧锂电池中的金属。

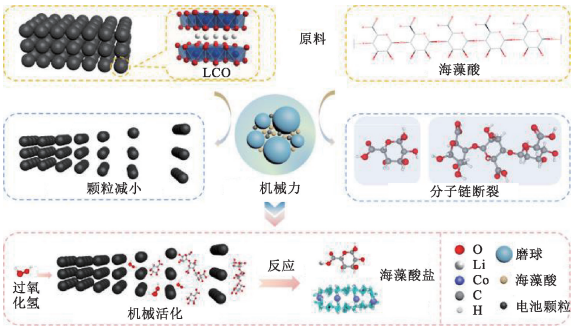


图 5　机械化学过程中的反应机制[51]

Fig. 5　Reaction mechanism in mechanochemical process[51]

有关废旧锂电池浸出液中金属的分离提取方面也有一些研究。如 Wang W. 等[54]采用一种结合有机酸浸出与选择性吸附的闭环回收策略综合回收废旧磷酸铁锂电池，在有机酸浸出过程中，将 84%的锂提取至浸出液中，同时将磷酸铁锂中 96%的铁转化为磷酸铁，实现了锂/铁的有效分离；之后再采用 H-CAOMIL 吸附剂选择性吸附杂质铜，在保持高锂离子保留率(>90%)的同时，实现了浸出液中杂质铜离子 99.5%的回收；浸出液中超过 83%的锂离子被回收为高纯度的 Li_3PO_4(95.6%)；再生后的 $FePO_4$ 与 Li_3PO_4 通过葡萄糖辅助固态合成方法进一步用于再生磷酸铁锂正极材料，从而完成闭环回收工艺。

有机酸既可作为浸出剂使用，又常凭借其固有的可还原性及螯合效应充当还原剂，从而实现与无机酸相当的浸出率，且不会产生有毒气体，造成二次污染[37-38]。但有机酸浸出法存在试剂成本较高、浸出速率较慢等缺点，导致其在工业领域应用受限。

2.3　生物浸出法

生物浸出法是跨学科工艺，融合了化学、生物学和冶金学等多领域技术。该法能减少废物产生，降低浸出成本，近年来因在金属回收中具有显著的环境效益而受到广泛关注。该法是利用细菌将废旧电池中的金属溶解到溶液中，细菌可将硫氧化为硫酸，将亚铁离子氧化为铁离子，硫酸和铁离子再通过酸解和氧化还原反应使废旧锂离子电池中的金属溶解。浸出过程受细菌生长、氧化还原活性、代谢物与金属的配合作用及固体表面的生物附着等因素影响。高效的生物浸出需要细菌对含金属环境具有良好的耐受性[55]，常用的细菌包括氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*)、氧化硫酸硫杆菌(*Acidithiobacillus thiooxidans*)、氧化亚铁钩端螺旋菌(*Leptospirillum ferrooxidans*)。

Joy 等[56]研究利用氧化亚铁硫杆菌浸出回收废旧镍锰钴锂电池中金属，结果表明：在适宜条件下浸出 72 h，Ni、Mn、Co、Li 浸出率分别为 90%、92%、82%、89%；通过提高*A. ferrooxidans* 培养液中的硫酸和铁离子浓度，并在生物浸出过程中进行三轮细菌培养液补充，可提高浸出效率。Panda 等[57]研究了将嗜酸微生物进行混合培养并用于浸出废旧锂离子电池电极材料中的金属，结果表明：在 1 L 生物反应器中，分别浸出未处理样品和热处理样品，前者的 Li、Co、Ni 和 Mn 浸出率分别为 67%、81%、99%和 86%，后者的 Li、Co、Ni 和 Mn 浸出率分别为 49%、86%、87%和 75%；在 10 L 生物反应器中进行放大浸出试验，未处理样品的 Li、Co、Ni 和 Mn 浸出率分别为 80%、75%、91%和 63%，热处理样品的 Li、Co、Ni 和 Mn 浸出率 67%、75%、88%和 75%；颗粒尺寸、浸出时间、pH 和铁离子浓度等参数是影响废锂电池中金属浸出效率的主要因素。Gu J. 等[58]从 pH=1.89的酸性煤矿水中富集出以酸硫杆菌和嗜酸菌为主的高效嗜酸性细菌共生体，该共生体能在 8 d 内将 Fe^{2+} 完全氧化，将其用于浸出废旧锂电池中金属的研究结果表明：在浆液密度为 10 g/L条件下浸出 2 d，锂浸出率可达 98%，其中，89%的锂可以 Li_3PO_4 形式沉淀回收，该工艺较传统方法更具环境可持续性。

目前，关于生物浸出的研究多集中在金属浸出效率的最大化方面，而对工艺成本与环境足迹考虑较少。因此，开展技术经济分析和生命周期评估对于识别、量化并最终克服技术、经济及环境障碍至关重要，也有助于推动技术产业应用。Alipanah 等[59]研究了将玉米秸秆用葡萄糖氧化杆菌发酵制备生物浸出剂，并以亚铁离子为还原剂浸出锂电池黑粉中的金属，结果表明：在浆液密度 2.5%、葡萄糖酸浓度 75 mmol/L、浸出温度55 ℃、浸出时间 30 h 条件下，Co、Li、Mn、Ni 浸出率分别为 86%、100%、100%、84%；技术经济分析表明，以年处理 1 万 t 电池黑粉推算，在 30 年运营期内将产生 1.1 亿美元的净现值；生命周期评估表明，相较于盐酸浸出等湿法回收工艺；该工艺

的环境可持续性更强，每回收 1 kg 钴产生的全球变暖潜能值为 16～19 kg 二氧化碳当量，而湿法工艺为 43～91 kg 二氧化碳当量。

低动力学是生物浸出的主要缺点之一，针对该问题，Ghassa 等[60]研究了在 45 ℃条件下用中温嗜热微生物浸出废锂离子电池，并考察了硫和硫酸亚铁对钴、镍和锂生物浸出的影响，结果表明：相较其他微生物，中温嗜热微生物的浸出速率更快；增大硫浓度可促进锂浸出，但对钴和镍的浸出无明显影响；硫酸亚铁能明显促进钴浸出，加快钴浸出速率；在硫酸亚铁质量浓度为 24.25 g/L 条件下浸出 2 d，Co、Ni和Li浸出率分别达99.9%、99.7%和 84%；为降低工艺成本，用废铁代替硫酸亚铁，在浸出过程中，废铁会转化为 Fe^{2+}，Fe^{2+}再作为还原剂可提升 Co 和 Ni 浸出率，但废铁颗粒表面形成的赤铁矿层会限制亚铁离子的释放，导致浸出时间需 6 d；相较于化学浸出法，该法能分步分离金属离子，即通过酸浸回收锂离子，通过氧化还原反应浸出钴离子，通过直接生物浸出机制浸出镍离子。

2.4 深共晶溶剂浸出法

深共晶溶剂(DES)是一种通过混合两种或更多组分制备而成的特殊溶剂。在制备过程中，不同组分分别作为氢键供体和氢键受体并相互作用，使得 DES 熔点低于任何单一组分。氢键受体通常为季铵盐，如氯化胆碱和四丁基氯化铵等；氢键供体则多为有机酸、醇类及酰胺类化合物。DES 具有合成简单、成本低、挥发性低、环境污染小、化学性质稳定，以及原料丰富等优点。相较于传统有机溶剂，深共晶溶剂具备更优的选择性，并可在最大限度降低耗水量的同时实现高效浸出。

目前，关于 DES 的研究多聚焦于以氯化胆碱为氢键受体的离子型 DES，该类 DES 具有不对称的丰富离子结构和强氢键网络。此外，还有一些天然 DES，这些 DES 是以糖类、酰胺混合物及两性氨基酸为氢键受体的非离子型 DES。DES 具有良好的化学可调性，可对氢键供体和受体进行选择，还能调节物质的量比、温度及水分含量等参数，进而实现针对特定应用的定制化设计。但受浸出动力学问题的影响，二元深共晶溶剂的潜力尚未得到发挥。有研究[61]表明，采用三元 DES 替代二元 DES 能够有效提高整体回收率，另外向 DES 中添加水能有效降低其黏度，改善其流动特性，在低温条件下低黏物质可得到高效回收。

DES 能绿色、高效提取废锂电池正极材料中 Li 和 Co，二者浸出率均超过 90%[62]。此类应用中，典型的 DES 为氯化胆碱与乙二醇的混合物，但其在 180 ℃下不稳定，氯化胆碱可能在发生还原反应的同时发生自由基 β-氢抽取反应，从而分解为三甲胺及其他降解产物，因此不适于高温浸出工艺[63]。氯化胆碱与丙二酸 DES 因还原能力较强，也可用于浸出废电极材料中 Co 和 Li，既可作为浸出剂又可充当还原剂，能破坏金属氧化物的共价键形成 Co(Ⅱ)-氯复合物，因此在较低温度(100 ℃)下，Co 和 Li 浸出率即可达 98.61%和 98.78%[64]。采用三元 DES(氯化胆碱(ChCl)∶尿素∶乙二醇(EG))浸出废旧锂离子电池时，Li、Co、Ni、Mn 浸出率分别达 97%、41%、40%、34%，浸出效果较好[65]。此外，由甜菜碱盐酸盐与乙二醇按物质的量比 1∶5 配制而成的 DES 也能高效浸出废旧镍钴锰锂电池中的金属元素，在温度 140 ℃、浸出时间 10 min、不添加还原剂条件下，Ni、Co、Mn 和 Li 浸出率均可达 99%，这是因为溶剂中的电离氢能与三元锂电池 NCM 中的氧发生反应，破坏其晶体结构，随后 DES 中的 Cl^-能与过渡金属离子形成配合物，促使NCM溶解[66]。

近几年，研究人员更加注重更环保可生物降解的 DES 的研究。如 Li B. 等[67]研究了采用源自水果的抗坏血酸和源自鱼类诱饵的二甲基-β-丙基硫嗪啶氯化物(DMSP)制备 DES，并用于回收 LNCM111 正极材料中的金属。其浸出机制如图 6 所示，抗坏血酸和 DMSP 分别在 DES 中占比分别为 16.5%和 8.5%，用量更低，可降低成本并减轻环境压力。研究结果表明：在 50 ℃的低温条件下，仅需 14 min 即可快速完成金属浸出；DMSP 中 Cl^-的协同作用与抗坏血酸的还原效应共同作用可使 Li、Co、Mn、Ni 浸出率提升到 99%；快速高效的浸出作用归因于抗坏血酸的还原能力及 DMSP 中丰富的配体离子。该浸出过程主要涉及 3 个步骤：氢键供体将高价态金属还原为低价态；酸性质子(H^+)与金属氧化物中的氧发生反应形成水分子；配体阴离子与还原后的低价态金属离子反应形成配体-阴离子复合物。

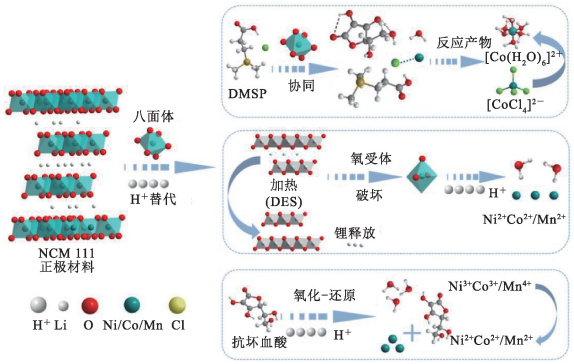


图 6　DES 的浸出机制[67]

Fig. 6　Leaching mechanism of DES[67]

当前，关于深共晶溶剂性质（包括酸性和还原性）对金属浸出的影响相关研究相对匮乏。鉴于此，Yan Q. 等[68]研究制备了一种经还原剂改性的 DES，并将其用于浸出钴酸锂和镍钴锰正极材料，结果表明：在反应温度 50 ℃、固液质量体积比 1∶50的温和条件下，含 1%抗坏血酸的盐酸胍（GUC）与乳酸（LAC）DES（GUC-LAC-VC）在 24 h内可浸出 97.42%的 Li 和 96.91%的 Co；经草酸剥离钴并补充维生素 C 后，GUC-LAC-VC 体系可在至少 3 次循环内维持良好的溶解性能；在筛选的 DES 体系中，GUC-LAC-VC 展现出全面优势，能高效溶解 LCO 和 NCM；从 Co（Ⅱ）配位角度分析，DES 中配体离子的相关性质可能影响溶解过程，需进一步进行探究。该研究揭示了 DES 特性与溶解率的高相关性，这一发现可为后续 DES 开发提供一定理论指导。

借鉴利用“初始溶剂”合成金属有机框架纳米粒子的方法，Wang Z. 等[69]开发了基于 3,4,5-三羟基苯甲酸与氯化胆碱 DES 溶解与后续溶剂诱导结晶的策略，用于钴酸锂电池正极材料升级转化为钴-多酚网络粒子。质子溶剂（乙二醇、甲醇、乙醇和水）可作为有效诱导剂实现该策略，其作用机制包括：调控金属离子的配位环境，启动与多酚阴离子的自组装过程；通过改变溶解度诱导金属-多酚网络粒子沉淀。当有机构建单元（酚酸、多酚化合物及其衍生物）、Cl^- 与诱导剂同时存在于体系中时，可实现 LCO 向 MPNPs 的一步转化。

受分子设计理念和 DES 浸出机制的启发，Xiong C. 等[70]在有机酸的 2 个羧基基团间插入另一官能团以使其活化，并采用二羧基聚乙二醇（dcPEG）溶剂从钴酸锂中浸出 Li 和 Co（图 7）。该浸出反应包含 3 个步骤：Li（Ⅰ）与活性氢原子之间的交换；活性氢原子与钴基氧化物的溶解反应；活性氢原子产生的 H_2O 还原 Co（Ⅲ）。研究结果表明：在 120 ℃下，锂和钴浸出率可达96.8%和 99.4%，而在 150 ℃下，2 种金属浸出率均可达 100%，这归因于dcPEG 的结构特征，即主链 $(CH_2CH_2O)_n$ 延长了末端 2 个羧基基团间的距离，限制了它们的分子内相互作用，从而活化了羧基基团，由此，羧基基团上的活性氢原子可与钴酸锂反应，而醚键和羰基上的活性氧原子则能与金属配位；浸出过程受反应速率控制且对温度极为敏感，Li 和 Co 浸出对应的表观活化能分别为 82.94和 106.5 kJ/mol。该研究不仅制备了一种具有应用前景的溶剂，还从分子设计角度为开发更多新型溶剂提供了开发思路。

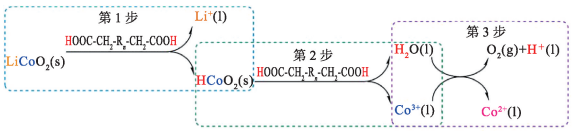


图 7　dcPEG 的浸出机制[69]

Fig. 7　Leaching mechanism for dcPEG[69]

在废旧锂离子电池的回收处理过程中，首先通过浸出工艺将其中的有价金属提取到溶液中，由此得到含有锂、镍、钴、锰等多种金属离子的浸出液。为实现高纯度金属回收，须对该浸出液进行净化与分离处理。目前，浸出液中金属回收的方法包括化学沉淀法、溶剂萃取法、吸附法、离子交换法等[71-74]。化学沉淀法是基于不同金属氢氧化物或碳酸盐的溶度积差异，通过调节 pH 或添加沉淀剂实现金属分步回收；溶剂萃取法利用金属离子与萃取剂的选择性配合作用实现高效分离；吸附法与离子交换法适用于低浓度金属的富集。近年来，浸出液中的金属主要用于直接再合成正极材料而受到越来越多的关注，通过调控正极材料前驱体的粒径、形貌和金属比例可以实现对新电极材料的闭环制造。

3　结论与展望

锂电池正极材料是决定锂电池性能的关键组件，主要包括锂钴氧化物、磷酸铁锂、锂锰氧化物、镍锰钴三元材料及镍钴铝三元材料。废旧锂电池正极材料中含有丰富的锂、镍、钴、锰等关键金属

资源，目前浸出法是提取这些有价金属的主要方法，包括无机酸浸出法、有机酸浸出法、生物浸出法和深共晶溶剂浸出法。无机酸浸出法具有酸性强、浸出快、锂电池正极材料适应性强等优点，可以通过外加还原剂强化金属浸出。有机酸因其可生物降解性而成为无机酸浸出剂的环保的替代品，有机酸既可作为浸出剂，又常因其固有的可还原性及螯合效应充当还原剂，且不会产生有毒气体二次污染。生物浸出法利用细菌将废旧电池中的金属溶解到溶液中，高效的生物浸出要求细菌对含金属环境具有良好的耐受性。深共晶溶剂具有良好的化学可调性，可实现针对特定应用的定制化设计，开发使用特定锂电池浸出体系的深共晶溶剂依然是目前亟待解决的问题。有机酸和无机酸浸出过程主要受酸浓度、液固体积质量比、温度、浸出时间等因素的影响，通过工艺优化可以为工艺放大和产业化应用提供技术指导。有机酸协同无机酸浸出可以减少无机酸用量，同时利用微波、超声等外场辅助可强化金属浸出。生物浸出过程受细菌生长、氧化还原活性、代谢物与金属的配合作用以及固体表面的生物附着等因素影响。

在环保要求日益严苛和资源高效利用需求愈发迫切的大背景下，针对废旧锂电池中有价金属的浸出回收工艺进行优化升级迫在眉睫，应向高选择性、低能耗、低污染和可再生方向发展。

参考文献：

[1] 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.

[2] XU G, HUANG L, LU C, et al. Revealing the multilevel thermal safety of lithium batteries[J]. Energy Storage Materials, 2020, 31: 72-86.

[3] 姚勇征，王奕渊，周福宝. 煤矿井下锂离子蓄电池热失控燃爆风险防控技术研究现状与挑战[J]. 煤炭学报，2025，50(4)：2158-2174.
YAO Yongzheng, WANG Yiyuan, ZHOU Fubao. Research status & challenges on prevention and control technology for thermal runaway combustion-explosion of lithium-ion battery in coal mines[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(4): 2158-2174.

[4] WANG Z, ZHANG B, GUAN D. Take responsibility for electronic-waste disposal[J]. Nature, 2016, 536(7614): 23-25.

[5] 王艺博，郭玉文，孙峙，等. 我国废动力电池回收处理过程环境风险及其管理对策探讨[J]. 环境工程技术学报，2019，9(2)：207-212.
WANG Yibo, GUO Yuwen, SUN Zhi, et al. Discussion on environmental risk analysis and management countermeasures of waste power batteries recovery in China[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2019, 9(2): 207-212.

[6] 李会泉，孙振华，邢鹏，等. 我国特色锂资源绿色循环利用技术发展现状与展望[J]. 有色金属(冶炼部分)，2025(2)：1-16.
LI Huiquan, SUN Zhenhua, XING Peng, et al. Development status and prospects of green recycling technology in China for characteristic lithium resources[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2025(2): 1-16.

[7] 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.

[8] CHU S Y, GUO S H, ZHOU H S. Advanced cobalt-free cathode materials for sodium-ion batteries[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(23): 13189-13235.

[9] 卢人航，蒋春生，刘兰进，等. 废旧磷酸铁锂与钴酸锂正极材料协同提锂试验研究[J]. 湿法冶金，2025，44(2)：143-150.
LU Renhang, JIANG Chunsheng, LIU Lanjin, et al. Synergistic leaching of lithium from spent lithium iron phosphate and lithium cobalt oxide cathode materials[J]. Hydrometallurgy of China, 2025, 44(2): 143-150.

[10] REZAEI M, NEKAHI A, MR A K, et al. A review of lithium-ion battery recycling for enabling a circular economy[J]. Journal of Power Sources, 2025, 630: 236157.

[11] LAI X, HUANG Y, GU H, et al. Turning waste into wealth: a systematic review on echelon utilization and material recycling of retired lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2021, 40: 96-123.

[12] RAUTELA R, YADAV B R, KUMAR S. A review on technologies for recovery of metals from waste lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2023, 580: 233428.

[13] QI L, WANG Y, KONG L, et al. Manufacturing processes and recycling technology of automotive lithium-ion battery: a review[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 67: 107533.

[14] PIATEK J, AFYON S, BUDNYAK T M, et al. Sustainable Li-ion batteries: chemistry and recycling[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(43): 202003456.

[15] WANG C, YANG C, ZHENG Z. Toward practical high-energy and high-power lithium battery anodes: present and future[J]. Advanced Science, 2022, 9(9): 2105213.

[16] SALEEM U, JOSHI B, BANDYOPADHYAY S. Hydro-

metallurgical routes to close the loop of electric vehicle (EV) lithium-ion batteries (LIBs) value chain: a review [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2023, 9(3): 950-971.

[17] MA X, MENG Z, BELLONIA M V, et al. The evolution of lithium-ion battery recycling[J]. Nature Reviews Clean Technology, 2025, 1(1): 75-94.

[18] 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]. 北京科技大学学报，2021，43(2)：161-169.
ZHONG Xuehu, CHEN Lingling, HAN Junwei, et al. Overview of present situation and technologies for the recovery of spent lithium-ion batteries[J]. Chinese Journal of Engineering, 2021, 43(2): 161-169.

[19] LI P W, LUO S H, LIN Y C, et al. Fundamentals of the recycling of spent lithium-ion batteries[J]. Chemical Society Reviews, 2024, 53(24): 11967-12013.

[20] LAN Y Q, LI X K, ZHOU G M, et al. Direct regenerating cathode materials from spent lithium-ion batteries[J]. Advanced Science, 2024, 11(1): 2304425.

[21] JI H C, WANG J X, MA J, et al. Fundamentals, status and challenges of direct recycling technologies for lithium ion batteries[J]. Chemical Society Reviews, 2023, 52(23): 8194-8244.

[22] LI S, ZHANG W, XIA Y, et al. Enhanced reducing capacity of citric acid for lithium-ion battery recycling under microwave-assisted leaching[J]. Waste Management, 2024, 189: 23-33.

[23] 段金亮，阮丁山，陈若葵，等. 废旧磷酸铁锂电池粉中锂的选择性浸出动力学[J]. 湿法冶金，2022，41(6)：518-522.
DUAN Jinliang, RUAN Dingshan, CHEN Ruokui, et al. Selective leaching kinetics of lithium from waste lithium iron phosphate battery powder[J]. Hydrometallurgy of China, 2022, 41(6): 518-522.

[24] GUIMARÃES L F, JUNIOR A B B, ESPINOSA D C R. Sulfuric acid leaching of metals from waste Li-ion batteries without using reducing agent[J]. Minerals Engineering, 2022, 183: 107597.

[25] PENG C, HAMUYUNI J, WILSON B P, et al. Selective reductive leaching of cobalt and lithium from industrially crushed waste Li-ion batteries in sulfuric acid system[J]. Waste Management, 2018, 76: 582-590.

[26] LI H, XING S, LIU Y, et al. Recovery of lithium, iron, and phosphorus from spent $LiFePO_4$ batteries using stoichiometric sulfuric acid leaching system[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(9): 8017-8024.

[27] CHEN D, RAO S, WANG D, et al. Synergistic leaching of valuable metals from spent Li-ion batteries using sulfuric acid-L-ascorbic acid system[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 388: 124321.

[28] XUAN W, DE SOUZA BRAGA A, KORBEL C, et al. New insights in the leaching kinetics of cathodic materials in acidic chloride media for lithium-ion battery recycling [J]. Hydrometallurgy, 2021, 204: 105705.

[29] CERRILLO-GONZALEZ M, VILLEN-GUZMAN M, ARHOUN B, et al. Effect of hydroxylammonium chloride as a reductant for hydrochloric acid leaching of valuable metals from discarded lithium-ion batteries[J]. Hydrometallurgy, 2024, 226: 106305.

[30] LEE C K, RHEE K I. Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes[J]. Hydrometallurgy, 2003, 68(1/2/3): 5-10.

[31] CHEN H, GU S, GUO Y, et al. Leaching of cathode materials from spent lithium-ion batteries by using a mixture of ascorbic acid and HNO_3[J]. Hydrometallurgy, 2021, 205: 105746.

[32] PENG C, LIU F, WANG Z, et al. Selective extraction of lithium (Li) and preparation of battery grade lithium carbonate (Li_2CO_3) from spent Li-ion batteries in nitrate system[J]. Journal of Power Sources, 2019, 415: 179-188.

[33] CHEN X, MA H, LUO C, et al. Recovery of valuable metals from waste cathode materials of spent lithium-ion batteries using mild phosphoric acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 326: 77-86.

[34] PINNA E G, DRAJLIN D S, TORO N, et al. Kinetic modeling of the leaching of $LiCoO_2$ with phosphoric acid[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(6): 14017-14028.

[35] ZHOU X, YANG W, LIU X, et al. One-step selective separation and efficient recovery of valuable metals from mixed spent lithium batteries in the phosphoric acid system[J]. Waste Management, 2023, 155: 53-64.

[36] LI P, LUO S, ZHANG L, et al. Study on efficient and synergistic leaching of valuable metals from spent lithium iron phosphate using the phosphoric acid-oxalic acid system [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 303: 122247.

[37] 杨鹏飞，陈燕萌，张秋连，等. 用抗坏血酸＋琥珀酸浸出废三元锂电池中的镍锂[J]. 湿法冶金，2023，42(5)：480-484.
YANG Pengfei, CHEN Yanmeng, ZHANG Qiulian, et al. Leaching nickel and lithium from used ternary lithium batteries using ascorbic acid＋succinic acid system[J]. Hydrometallurgy of China, 2023, 42(5): 480-484.

[38] 张军宇，宋超，侯凯，等. 废旧锂离子电池正极材料选择性回收锂研究现状[J]. 矿产综合利用，2025，46(5)：19-30.
ZHANG Junyu, SONG Chao, HOU Kai, et al. Research status of selective recovery of lithium from cathode materials of spent lithium-ion batteries[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(5): 19-30.

[39] MENG F, LIU Q, KIM R, et al. Selective recovery of valuable metals from industrial waste lithium-ion batteries using citric acid under reductive conditions: leaching opti-

mization and kinetic analysis[J]. Hydrometallurgy, 2020, 191:105160.

[40] MARTINS L S, ROVANI S, BOTELHO JUNIOR A B, et al. Sustainable approach for critical metals recovery through hydrometallurgical processing of spent batteries using organic acids[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(44):18672-18682.

[41] SONG D, WANG T, LIU Z, et al. Characteristic comparison of leaching valuable metals from spent power Li-ion batteries for vehicles using the inorganic and organic acid system[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(1):107102.

[42] PUNT T, AKDOGAN G, BRADSHAW S, et al. Development of a novel solvent extraction process using citric acid for lithium-ion battery recycling[J]. Minerals engineering, 2021, 173:107204.

[43] XU M, KANG S, JIANG F, et al. A process of leaching recovery for cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries by citric acid and salicylic acid[J]. RSC advances, 2021, 11(44):27689-27700.

[44] MUSARIRI B, AKDOGAN G, DORFLING C, et al. Evaluating organic acids as alternative leaching reagents for metal recovery from lithium ion batteries[J]. Minerals Engineering, 2019, 137:108-117.

[45] NAYAKA G P, ZHANG Y, DONG P, et al. An environmental friendly attempt to recycle the spent Li-ion battery cathode through organic acid leaching[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(1):102854.

[46] CHENG Q, MARCHETTI B, CHEN M, et al. Novel approach for in situ recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries using tartaric acid and hydrogen peroxide[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2023, 25(3):1534-1548.

[47] RUSSO R E, GIAMPAOLI A, FATTOBENE M, et al. Closed-loop lithium recovery from $LiFePO_4$ batteries using tartaric acid leaching[J]. ACS Sustainable Resource Management, 2025, 2(4):605-612.

[48] ESMAEILI M, RASTEGAR S O, BEIGZADEH R, et al. Ultrasound-assisted leaching of spent lithium ion batteries by natural organic acids and H_2O_2[J]. Chemosphere, 2020, 254:126670.

[49] XIAO X, HOOGENDOORN B W, MA Y, et al. Ultrasound-assisted extraction of metals from lithium-ion batteries using natural organic acids[J]. Green Chemistry, 2021, 23(21):8519-8532.

[50] YAN S, SUN C, 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.

[51] DE OLIVEIRA DEMARCO J, CADORE J S, DE OLIVEIRA F S, et al. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries using organic acids[J]. Hydrometallurgy, 2019, 190:105169.

[52] CHEN J, MA E, ZHANG C, et al. Mechanism and technological method of leaching metals from waste lithium-ion batteries by synergistic action of natural organic reductants and mechanochemical method[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 353:128371.

[53] CAI L, LIN J, FAN E, et al. Eco-friendly organic acid-assisted mechanochemical process for metal extraction from spent lithium-ion batteries[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(32):10649-10657.

[54] WANG W, XU Z, LIU Z, et al. Closed-loop recycling of spent $LiFePO_4$ batteries by integrating organic acid leaching and selective adsorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2025:169466.

[55] ROY J J, ZAIDEN N, DO M P, et al. Microbial recycling of lithium-ion batteries: challenges and outlook[J]. Joule, 2023, 7(3):450-456.

[56] ROY J J, SRINIVASAN M, CAO B. Bioleaching as an eco-friendly approach for metal recovery from spent NMC-based lithium-ion batteries at a high pulp density[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(8):3060-3069.

[57] PANDA S, DEMBELE S, MISHRA S, et al. Small-scale and scale-up bioleaching of Li, Co, Ni and Mn from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2024, 99(5):1069-1082.

[58] GU J, NIE Y, LI Z, et al. Efficient bioleaching of Li from waste lithium-iron phosphate batteries by acidophilic bacterial consortium: enrichment condition, Li recovery, and brief carbon footprint analysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 509:161450.

[59] ALIPANAH M, REED D, THOMPSON V, et al. Sustainable bioleaching of lithium-ion batteries for critical materials recovery[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 382:135274.

[60] GHASSA S, FARZANEGAN A, GHARABAGHI M, et al. Novel bioleaching of waste lithium ion batteries by mixed moderate thermophilic microorganisms, using iron scrap as energy source and reducing agent[J]. Hydrometallurgy, 2020, 197:105465.

[61] QIAO W, ZHANG R, WEN Y, et al. Green solvents in battery recycling: status and challenges[J]. Journal of Materials Chemistry: A, 2024, 12(19):11235-11265.

[62] 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.

[63] PEETERS N, JANSSENS K, DE VOS D, et al. Choline chloride-ethylene glycol based deep-eutectic solvents as lixiviants for cobalt recovery from lithium-ion battery cathode materials: are these solvents really green in high-temperature processes? [J]. Green Chemistry, 2022, 24(17):6685-6695.

[64] 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.

[65] JAFARI M，SHAFAIE S Z，ABDOLLAHI H，et al. Green recycling of spent Li-ion batteries by deep eutectic solvents (DESs)：leaching mechanism and effect of ternary DES [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering，2022，10(6)：109014.

[66] LUO Y，YIN C，OU L，et al. Highly efficient dissolution of the cathode materials of spent Ni-Co-Mn lithium batteries using deep eutectic solvents[J]. Green Chemistry，2022，24(17)：6562-6570.

[67] LI B，LI C，WANG J，et al. High-efficiency leaching of valuable metals from waste lithium-ion ternary batteries under mild conditions using green deep eutectic solvents [J]. Green Chemistry，2025，27(1)：163-178.

[68] YAN Q，DING A，LI M，et al. Green leaching of lithium-ion battery cathodes by ascorbic acid modified guanidine-based deep eutectic solvents[J]. Energy & Fuels，2023，37(2)：1216-1224.

[69] WANG Z，CHEN Y，ZHOU F，et al. Upcycling spent lithium-ion battery cathodes into cobalt-polyphenol networks by DES dissolution and solvent-induced crystallization[J]. Green Chemistry，2024，26(10)：5988-5996.

[70] XIONG C，KAN K，XIE Z，et al. A green and efficient solvent for simultaneously leaching Co and Li from spent Li-ion batteries：dicarboxylated polyethylene glycol[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering，2023，11(39)：14367-14375.

[71] LIM J，JANG Y，LEE J，et al. Hydrometallurgical process of spent lithium-ion battery recycling：Part 2　recovery of valuable metals from the cathode active material leachates：review and cost analysis [J]. Hydrometallurgy，2025：106516.

[72] 王重庆，侯晴晴，张雨，等. 含锂废铝电解质中回收锂的研究进展[J]. 金属世界，2024(5)：11-17.
WANG Chongqing，HOU Qingqing，ZHANG Yu，et al. Research progress of lithium recovery from waste aluminum electrolyte containing lithium[J]. Metal World，2024(5)：11-17.

[73] 王露，冯天意，崔鹏媛，等. 废旧锂离子电池正极材料中有价金属离子分离回收技术的研究现状[J]. 有色金属科学与工程，2023，14(6)：791-801.
WANG Lu，FENG Tianyi，CUI Pengyuan，et al. Status of technological research on the separation and recovery of valuable metal ions in cathode materials from spent lithium-ion battery[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering，2023，14(6)：791-801.

[74] 彭腾，冉雪玲，杨宁，等. 采用枸橼酸浸出—电沉积法回收废锂电池中的钴[J]. 湿法冶金，2021，40(3)：196-201.
PENG Teng，RAN Xueling，YANG Ning，et al. Recovery of cobalt from waste lithium batteries by citric acid leaching electrodeposition process[J].Hydrometallurgy of China，2021，40(3)：196-201.

Research Progress on Hydrometallurgical Recovery of Valuable Metals from Waste Lithium-ion Battery Cathode Materials

YANG Junjie[1]，YIN Zixuan[2]，BU Fancan[1]，ZHOU Songtao[1]，WANG Chongqing[2]

(1. *Henan Ecological Environment Monitoring and Security Center，Zhengzhou*　450003，*China*；
2. *School of Chemical Engineering，Zhengzhou University，Zhengzhou*　450001，*China*)

Abstract：Lithium-ion batteries (LIBs) are promising for application in new energy and energy storage fields owing to their high energy efficiency，high power density，long cycle life，and low self-discharge rate. However，the limited lifespan of lithium batteries leads to substantial generation of waste batteries. Metals such as lithium and cobalt within their cathode materials belong to strategic resources. Recycling waste lithium batteries not only alleviates pressure on primary resource exploitation and reduces environmental pollution but also enables closed-loop recycling of metallic resources. The composition and the recycling process of lithium batteries are introduced. The research on metals recovery from lithium battery cathode materials through inorganic acid leaching，organic acid leaching，bioleaching，and deep eutectic solvent leaching is summarized. Technical guidance is provided for the recovery of valuable metals from waste lithium batteries.

Key words：hydrometallurgy；waste lithium batteries；leaching；valuable metals；research progress；recovery