低共熔溶剂浸出废旧锂离子电池正极材料的机制研究

申　鹏[1],丁全民[1],王越坤[1],刘　虎[2],娄向阳[2],刘素云[2],梁永梅[1]

(1.河北科技大学 材料科学与工程学院,河北 石家庄　050018;
2.深圳信息职业技术大学 未来产业技术研究院,广东 深圳　518000)

摘要:回收废旧锂离子电池中的有价金属对经济和环境具有显著效益。研究了采用氯化胆碱、枸橼酸和乙二醇制备一种低黏度且具备优异还原性的低共熔溶剂(DES),采用 FT-IR、NMR 和 TG 对 DES 进行表征,并将其用于三元锂(NCM)正极材料的浸出,通过 XRD、UV-Vis 和 FT-IR 谱图探讨了 DES 浸出 NCM 正极材料的配位溶解机制。结果表明:DES 在乙二醇添加量为 30%、浸出温度 100 ℃、浸出时间 90 min、液固质量比为 50/1 的最佳浸出条件下,正极材料中 Li、Mn、Co、Ni 浸出率分别为 95.98%、96.73%、98.58%、96.31%;浸出液的金属离子通过无水草酸共沉淀可高效回收,Mn、Co、Ni 过渡金属离子沉淀率达 95%以上。该回收方法可为废旧锂离子电池的绿色回收提供一定技术参考。

关键词:低共熔溶剂;废旧锂离子电池;正极材料;有价金属;绿色回收;溶解机制

中图分类号:TF803.21　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2026)02-0161-09

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.02.004

锂离子电池因其能量密度高、工作温度范围宽、循环寿命长等优点而成为主要储能器件[1]。近几年,随着新能源汽车和便携式电子设备的快速发展,锂离子电池用量不断攀升,导致废旧锂离子电池的处置量也逐年增加[2-3]。电池正极材料含有 Li、Mn、Co、Ni 等有价金属,如不能有效回收,不仅会造成资源浪费,还会因难降解持续破坏环境稳定[4-6]。在“双碳”政策的背景下,环境保护要求日益严格,同时金属资源的需求也在持续增长,因此绿色、高效回收正极材料变得尤为重要[7]。

目前,针对废旧锂离子电池的回收方法主要包括湿法冶金和火法冶金[8-10]。在湿法冶金中,经常采用无机酸和有机酸作为浸出剂,其处理量较大,且浸出率高、能耗低[11-12];但浸出过程会产生大量废气废水,并严重腐蚀设备,容易对环境造成二次污染[13]。火法冶金主要通过高温热解回收正极材料中的有价金属,无须对原材料进行预处理,回收流程相对简单[14];但存在工艺能耗高、纯度低、投资大等缺点;此外,在火法冶金过程中,电池中有机物会因高温分解而产生大量有害气体,导致污染更加严重[15]。因此,为了改善传统工艺的缺点,采用绿色、高效,且无废水废气排放的回收工艺具有重要意义。

低共熔溶剂(DES)由两种或两种以上的组分按照一定物质的量比混合制成。与单一的组成组分相比,这种混合物的分解温度低于各单一组分的温度[16-17]。目前常用的氯化胆碱-有机酸 DES 体系在浸出正极材料时具有较高的浸出率和广泛的适用性。如氯化胆碱-丙二酸[18]、氯化胆碱-枸橼酸[19]、氯化胆碱-苯磺酸[20]等 DES 体系,对钴酸锂、三元锂和磷酸铁锂等电池正极材料中的金

收稿日期:2025-11-05;**修订日期**:2025-12-15

基金项目:河北省高等学校科研项目青年拔尖人才项目(BJ2025079);石家庄市驻冀高校重点研发计划项目(2510100901A);广东省教育厅项目(2023KTSCX323);深圳信息职业技术大学项目(SZIIT2025KJ047)。

第一作者简介:申鹏(1999—),男,硕士研究生,主要研究方向为废旧锂离子电池回收。

通信作者简介:梁永梅(1990—),女,博士,副教授,主要研究方向为废旧锂离子电池资源化利用。E-mail:ymliang13s@alum.imr.ac.cn。
刘素云(1988—),女,博士,副教授,主要研究方向为退役锂电池的绿色回收。E-mail:syliu2021@sziit.edu.cn。

属浸出率均超过 90%；但此类型 DES 的黏度较高会延长自身合成时间，还会限制浸出过程中金属离子扩散，如氯化胆碱-枸橼酸体系虽具有低成本、原料易得、绿色环保等优点，但浸出温度和时间等条件非常严苛，限制了其在实际应用中的推广。乙二醇具有较强的极性、还原性和低黏度等优点，可以降低 DES 体系的整体黏度。以盐酸甜菜碱-草酸体系为例，向其中引入适量乙二醇后，DES 黏度降至 35.01 mPa·s，且有价金属浸出率能得到提升[21]。因此，通过氯化胆碱-有机酸-乙二醇体系有望实现有价金属快速高效的回收。

试验研究了利用氯化胆碱、枸橼酸和乙二醇合成了一种新型三元 DES。以高效回收废旧 NCM 正极材料中有价金属为目标，考察了乙二醇添加量、浸出温度、浸出时间、液固质量比对废旧 NCM 正极材料中有价金属浸出率的影响，并通过相关表征手段探讨了 DES 与 NCM 正极材料的反应机制，研究了有价金属离子的回收过程，以期为正极材料的绿色回收提供重要理论依据和技术支持。

1 试验部分

1.1 原料、试剂与仪器

原料：废旧锂离子电池（18650 型），购自山东聚美乐光电科技有限公司。

试验试剂：枸橼酸（CA，$C_6H_8O_7$，99.5%）、氯化胆碱（ChCl，$C_5H_{14}ClNO$，98%）、乙醇（C_2H_6O，99.7%）、乙二醇（EG，$C_2H_6O_2$，99%）、无水草酸（OA，$H_2C_2O_4$，98%）、碳酸钠（Na_2CO_3，99%），购自上海麦克林化学试剂有限公司；硝酸（HNO_3），购自天津科密欧化学试剂有限公司；盐酸（HCl），购自成都科隆化学品有限公司；氯化钠（NaCl，99.5%），购自上海国药集团化学试剂有限公司；Li、Mn、Co 和 Ni 的标准溶液（100 μg/mL），购自北京国标检测认证有限公司。

试验仪器：扫描电子显微镜（SEM，GEMINI 300，蔡司，德国）；黏度计（NDJ-8S，力辰，中国）；傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR，INVENIO S，布鲁克，德国）；核磁共振氢谱（NMR，JNM-ECZ600R，超导，日本）；热重分析仪（TG，STA 449 F5，耐驰，德国）；电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS，ICAP RQ，赛默飞世尔，美国）；X 射线衍射仪（XRD，D8 ADVANCE，布鲁克，德国）；紫外分光光度计（UV-Vis，TU1950，普析，中国）。

1.2 材料的制备

NCM 活性材料制备：废旧锂离子电池置于 20 g/L 的盐水中放电 24 h，之后手工拆解获得正极材料，将正极材料放入马弗炉中于 550 ℃下焙烧去除黏结剂，手动剥离使活性材料粉末从铝箔上脱落，过 400 目标准筛，保存备用。

取 0.1 g 左右的 NCM 活性材料粉末用王水充分消解后，用电感耦合等离子体质谱仪测得 Li、Ni、Co、Mn 的质量分数，结果见表 1。

表 1 NCM 正极材料的主要元素质量分数

Table 1 Element content in NCM cathode materials %

Li	Mn	Co	Ni	Al
7.80	14.52	11.65	33.52	10.00

为制备不同类型的 DES，在 100 ℃下将枸橼酸和氯化胆碱以物质的量比 2∶1 混合，分别加入 10%、20%、30%、40%、50% 的乙二醇以改善黏度，搅拌直至得到均匀、透明的 DES 溶液，之后冷却至室温，保存备用。

1.3 活性材料的浸出

将 0.1 g 活性材料粉末和 5 g 预先制备的 DES 加入 20 mL 玻璃瓶中；然后将玻璃瓶放入油浴锅中浸出有价金属 Li、Mn、Co、Ni。在浸出过程中分别考察乙二醇添加量（10%～50%）、浸出温度（70～110 ℃）、液固质量比（20/1～60/1 g/g）和浸出时间（15～120 min）对浸出的影响，搅拌转速均设定为 500 r/min。浸出完成后，用 0.45 μm 滤膜分离，采用电感耦合等离子体质谱仪分析浸出液中金属离子浓度，并按照式（1）计算浸出率。

$$x_B = \frac{\rho_B V}{m_B} \times 100\% \quad (1)$$

式中：x_B—金属（Li、Mn、Co、Ni）浸出率，%；ρ_B—浸出液中金属（Li、Mn、Co、Ni）离子质量浓度，mg/L；V—浸出液体积，L；m_B—金属（Li、Mn、Co、Ni）元素质量，mg。

1.4 金属的回收

向上述浸出液中加入不同质量的无水草酸以沉淀有价金属并计算回收率。在温度 50 ℃、搅拌转速 500 r/min 条件下沉淀 2 h，得白绿色沉淀物（$MeC_2O_4 \cdot 2H_2O$，Me＝Mn、Co、Ni）。向所得含 Li^+ 滤液中加入饱和碳酸钠溶液，并将其置于 95 ℃的油浴中加热，得到碳酸锂沉淀。

2　试验结果与讨论

2.1　DES 的合成与表征

DES 黏度和热稳定性是影响浸出的关键工艺参数之一，直接决定 DES 传质效率和适用温度范围。DES 的形成主要涉及氢键网络的形成，采用 FT-IR 和 NMR 表征其组成和化学结构。

2.1.1　温度和乙二醇添加量对 DES 黏度的影响

温度和乙二醇添加量对 DES 黏度的影响如图 1 所示。可知：在乙二醇添加量相同条件下，DES 黏度呈现出显著的温度依赖性；随体系温度逐步升高，DES 黏度整体呈持续下降趋势；在 50～70 ℃范围内，随温度升高，DES 黏度大幅降低，而温度超过 70 ℃后，曲线逐渐趋于平缓，表明 DES 黏度基本维持在一个相对稳定的水平，这一现象与温度升高导致 DES 分子间作用力减弱、分子运动速率加快密切相关，当温度达 70 ℃时，分子间的相互作用状态已趋于稳定，因此黏度不再随温度上升而发生显著变化。

由图 1 还可看出：在相同温度条件下，随乙二醇添加量增加，体系黏度持续下降，因为乙二醇分子能够破坏并稀释 DES 内部的氢键网络，进而减小了体系的流动阻力。图 1 中的局部放大图显示，当乙二醇添加超过 30%后，黏度下降趋势显著减缓，表明此时体系中的主要氢键作用已趋于饱和，继续添加乙二醇，难以有效破坏原有的分子作用结构，后续添加的乙二醇也难以对体系黏度产生进一步明显影响。

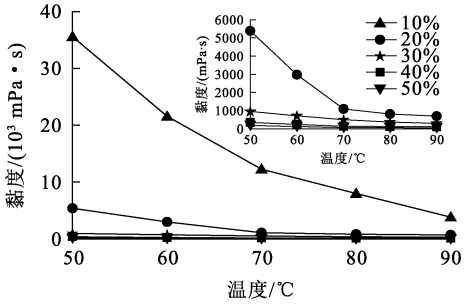


图 1　温度和乙二醇添加量对 DES 黏度的影响

Fig. 1　Effect of temperature and EG addition on viscosity of DES

2.1.2　乙二醇添加量对 DES 热稳定性的影响

采用 TG 研究不同乙二醇添加量对 DES 的热稳定性影响，结果如图 2 所示。可知：随乙二醇添加量增加，DES 热稳定性降低：当乙二醇添加量为 10%时，只有在温度超过 150 ℃时才开始分解，而乙二醇添加量为 50%时在 120 ℃以上已经开始分解。因此，合成的 DES 的工作温度应低于 120 ℃才能保证其热稳定性。

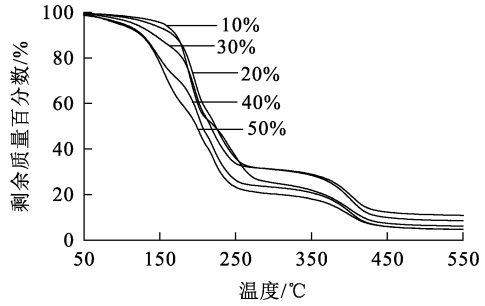


图 2　乙二醇添加量对 DES 热稳定性的影响

Fig. 2　Effect of EG addition on thermal stability of DES

2.1.3　DES 表征

用 FT-IR 和 NMR 对氯化胆碱(ChCl)、枸橼酸(CA)、乙二醇(EG)，以及不同乙二醇添加量制成的 DES 的结构进行表征，结果如图 3 所示。可知：在 ChCl 的 FT-IR 图谱中，3 220 cm^{-1} 和 3 017 cm^{-1} 处的峰分别归因于 O—H 和 C—H 的伸缩振动，1 483 cm^{-1} 和 1 080 cm^{-1} 处的峰归因于 C—H 弯曲振动和 C—O 伸缩振动，而 951 cm^{-1} 的峰对应于 C—N 的伸缩振动；在 CA 的 FT-IR 图谱中，位于 3 429 cm^{-1} 和 3 284 cm^{-1} 处的峰，均对应于 O—H 伸缩振动，在 1 692 cm^{-1} 处的峰为C═O伸缩振动，1 136 cm^{-1} 处为 C—O 伸缩振动峰；在 EA 的 FT-IR 图谱中，3 293 cm^{-1} 处的峰为 O—H 伸缩振动，2 875 cm^{-1} 处的峰为 C—H 伸缩振动，1 080 cm^{-1} 和 1 030 cm^{-1} 处的峰均归因于 C—O 伸缩振动，871 cm^{-1} 处的峰则为 O—H 弯曲振动。此外，在采用不同乙二醇添加量合成后的 5 种 DES 的 FT-IR 图谱中：氯化胆碱、枸橼酸和乙二醇的 O—H 发生不同程度的位移，在3 330 cm^{-1} 处形成新的峰，并随乙二醇添加量增加逐渐变得宽而深；同样在 2 875 cm^{-1} 处的 C—H、1 080 cm^{-1} 和 1 030 cm^{-1} 处的 C—O、871 cm^{-1} 处的 O—H 均存在这种情况，说明这些位置的吸收越来越强；DES 中位于 1 716 cm^{-1} 处的C═O伸缩振动吸收峰和位于 1 170 cm^{-1} 处的 C—O 伸缩振动吸收峰，较枸橼酸对应位置峰强度变高并发生蓝移，这归因于 Cl^- 的强电负性和诱导效应[22]。

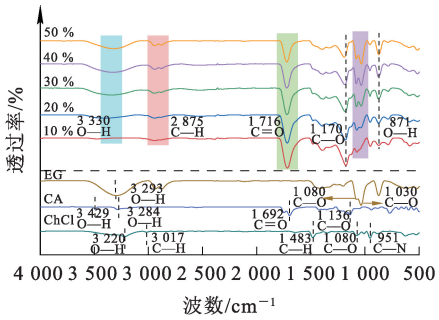


图 3 不同乙二醇添加量下制成的 DES 的 FT-IR 图谱

Fig. 3 FT-IR spectra of DES prepared at different amounts of ethylene glycol addition

试验用^{1}H NMR 光谱进一步验证乙二醇、枸橼酸和氯化胆碱之间存在氢键的相互作用，结果如图 4 所示。可知：枸橼酸在 2.5×10^{-6} 和 2.75×10^{-6} 之间存在的多峰属于—CH_2，DES 合成后，峰强度随乙二醇添加量增加而减弱；氯化胆碱在 3.12×10^{-6}、3.4×10^{-6} 和 3.76×10^{-6} 处的峰分别属于—CH_3 和—CH_2，DES 合成后—CH_3 移至 3.07×10^{-6}，这表明质子周围的电子云密度增加，导致化学位移向更高的场强转变，形成了更强、更稳定的分子间氢键[23]。而位于 3.35×10^{-6} 和 4.43×10^{-6} 处的峰分别为乙二醇的—CH_2 和—OH，在合成后的 DES 中峰位置未发生明显变化，强度随乙二醇添加量增加而变强。以上这些光谱位移和峰形态的改变证实了 DES 的成功合成和氢键网络的形成[24]，这是快速高效浸出正极活性材料的关键。

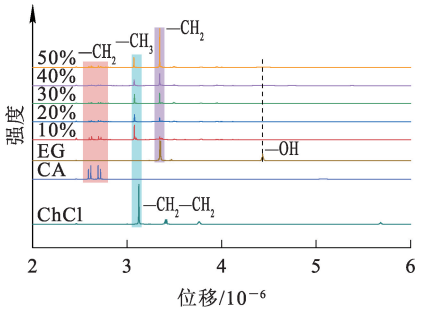


图 4 不同乙二醇添加量下制成的 DES 的 NMR 图谱

Fig. 4 NMR spectra of DES prepared at different amounts of ethylene glycol addition

2.2 各因素对金属浸出率的影响

2.2.1 乙二醇添加量的影响

在液固质量比为 50/1(g/g，下同)、浸出温度为 100 ℃、浸出时间为 90 min 条件下，考察了乙二醇添加量对 Li、Mn、Co、Ni 浸出率的影响，结果如图 5 所示。可知：当乙二醇添加量在 10%～30%时，DES 对金属的浸出率略有下降，但仍能维持在 95%以上；当乙二醇添加量为 30%时，DES 的还原性、酸性和配位能力之间取得平衡，从而获得了最佳浸出性能；随乙二醇添加量进一步增加，金属浸出率明显降低。这是因为乙二醇添加量较高时，在一定程度上可改善 DES 黏度，但 DES 的还原性和酸性也会相对减弱；而乙二醇过量则会降低其对过渡金属离子的浸出性能。综合考虑，选择乙二醇添加量为 30%为最佳反应条件。

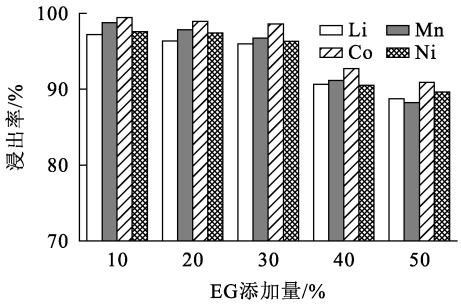


图 5 乙二醇添加量对金属浸出率的影响

Fig. 5 Effect of EG addition on leaching rates of metals

2.2.2 液固质量比的影响

在乙二醇添加量为 30%、浸出温度为 100 ℃、浸出时间为 90 min 条件下，考察液固质量比对 Li、Mn、Co、Ni 浸出率的影响，结果如图 6 所示。可知：取相同质量的 DES，当液固质量比从 20/1 增至 50/1 时，金属浸出率呈逐步升高趋势；液固质量比从 50/1 增至 60/1 时，金属浸出率变化不明显，这是由于 DES 的浸出能力有限，无法与更多的材料反应所致。综合考虑金属浸出率和生产成本等因素，选择液固质量比 50/1 为最佳反应条件。

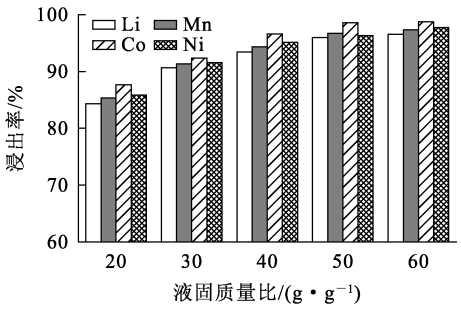


图 6 液固质量比对金属浸出率的影响

Fig. 6 Effect of liquid-solid mass ratio on leaching rates of metals

2.2.3　浸出温度的影响

在乙二醇添加量为 30%、液固质量比为 50/1、浸出时间为 90 min 条件下，考察浸出温度对 Li、Mn、Co、Ni 浸出率的影响，结果如图 7 所示。可知，废旧 NCM 材料在浸出过程中表现出较强的温度敏感特性：温度为 70 ℃时，Li、Mn、Co、Ni 浸出率分别为80.62%、62.83%、63.63%和61.59%；随温度升高，各金属浸出率均显著提高，在 100 ℃时，4 种金属浸出率均超过 95%。这是因为温度升高加速了分子运动速率，使 NCM 正极材料与 DES 之间的碰撞更加激烈；此外，升高温度还能降低 DES 黏度，提高传质效率，加速 NCM 正极材料的溶解。综合考虑 DES 浸出性能、黏度及其热稳定性等因素，选择浸出温度 100 ℃为最佳反应条件。

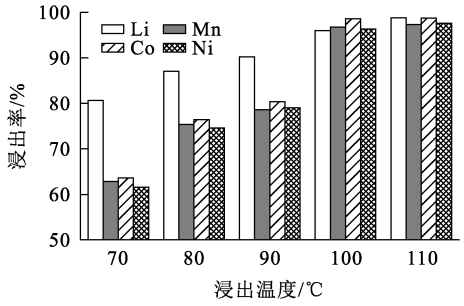


图 7　浸出温度对金属浸出率的影响

Fig. 7　Effect of leaching temperature on leaching rates of metals

2.2.4　浸出时间的影响

在乙二醇添加量为 30%、液固质量比为 50/1、浸出温度为 100 ℃条件下，考察浸出时间对 Li、Mn、Co、Ni 浸出率的影响，结果如图 8 所示。

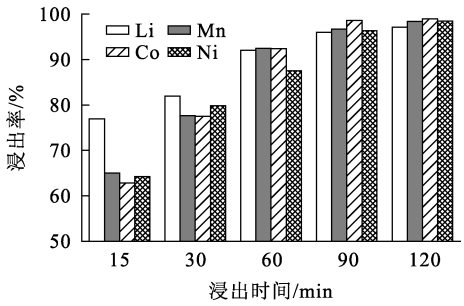


图 8　浸出时间对金属浸出率的影响

Fig. 8　Effect of leaching time on leaching rates of metals

由图 8 可知：浸出前 90 min 内，随浸出进行，金属浸出率逐渐提高；浸出 90 min 时，Li、Mn、Co、Ni 浸出率均达 95%以上；继续延长浸出时间，金属浸出率没有明显变化。综合考虑能耗和时间成本，选择浸出时间 90 min 为最佳反应条件。

2.3　DES 溶解反应机制

为研究 NCM 正极材料在三元 DES 中的溶解反应机制，通过 XRD 分析了浸出前、后材料的特征峰变化，结果如图 9(a)所示。可知：浸出后，浸出渣中与 NCM 相关的特征峰强度显著减弱，表明 NCM 的层状结构在浸出过程中受到破坏，间距减小，金属氧化物与 DES 反应后部分结构分解，可能转变为无定形或高度无序的相；在 NCM 的晶体结构中，过渡金属层与锂离子之间的静电相互作用有利于锂的浸出，导致 NCM 的峰位轻微移动和晶格参数变化[19]。

图 9(b)为反应前、后 DES 的 FT-IR 图谱。可知：与浸出前 DES 相比，浸出后 DES 的结构并未发生明显变化，证明 DES 保留了原始特征，可重复利用；浸出后主峰位置虽几乎保持不变，但可观察到C═O和 C—O 伸缩振动峰、O—H弯曲振动峰的强度逐渐减弱，这表明在高温下浸出时，DES 中的 COOH 基团与金属离子形成了配合物，或通过氢键与材料中的氧原子作用促进了金属离子的释放。

图 9(c)为浸出液的 UV-Vis 图谱。可知：浸出前，空白体系在 500～800 nm 范围内无明显特征吸收峰，基线整体平稳；而浸出后，浸出液在 500～800 nm 范围内出现了吸收峰，在 613、634 和 684 nm 处出现的峰证实浸出液中的 Co 是以[$CoCl_4^{2-}$]形式存在。这可归因于还原和配合作用，还原后的 Co^{2+} 与 Cl^- 形成了配合物[25]。上述结果表明，废旧 NCM 正极材料的溶解反应主要为过渡金属的还原与配合配位，主要反应如下：

$$LiMeO_2 + H^+ \longrightarrow H-MeO_2 + Li^+ \quad (2)$$

$$6HMeO_2 + 4H_3C_6H_5O_7 + 3HO(CH_2)_2OH \longrightarrow 2Me_3[C_6H_5O_7]_2 + 3HO-CH_2CH{=}O + 12H_2O \quad (3)$$

$$Li^+ + Me^{2+} + 6Cl^- \longrightarrow [LiCl_2]^- + [MeCl_4]^{2-} \quad (4)$$

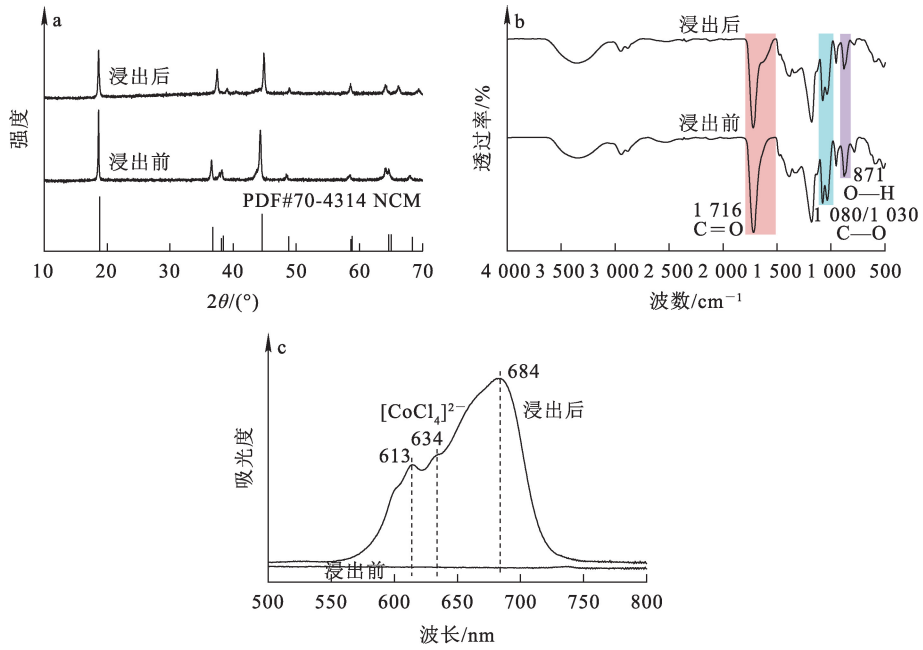


图 9 浸出前后 NCM 材料的 XRD 图谱(a)、DES 的 FT-IR 图谱(b)、浸出液的 UV-Vis 图谱(c)

Fig. 9 XRD spectra of NCM materials (a), FT-IR spectra of DES (b), UV-Vis spectra of leaching solution(c) of before and after leaching

2.4 有价金属的回收

浸出液中含有具有回收价值的金属,为避免资源浪费,试验选择无水草酸作为沉淀剂加以回收。在温度为 50 ℃、搅拌转速为 500 r/min、反应时间为 2 h 条件下进行沉淀试验,草酸加入量与金属离子沉淀率的关系如图 10(a)所示。可知:随草酸用量增加,Mn、Co、Ni 离子沉淀率逐渐升高;当草酸用量为 0.125 g 时基本达到平衡,此时 Mn、Co、Ni 沉淀率分别为 95.06%、99.95%、99.90%。因此,确定选择 0.125 g 为最佳无水草酸加入量。反应结束后,过滤洗涤溶液,并于 60 ℃下烘干,得到白绿色沉淀。采用 XRD 对沉淀物物相进行分析,结果如图 10(b)所示。可知,沉淀物为二水合草酸盐($MeC_2O_4 \cdot 2H_2O$,Me 为 Mn、Co、Ni)。

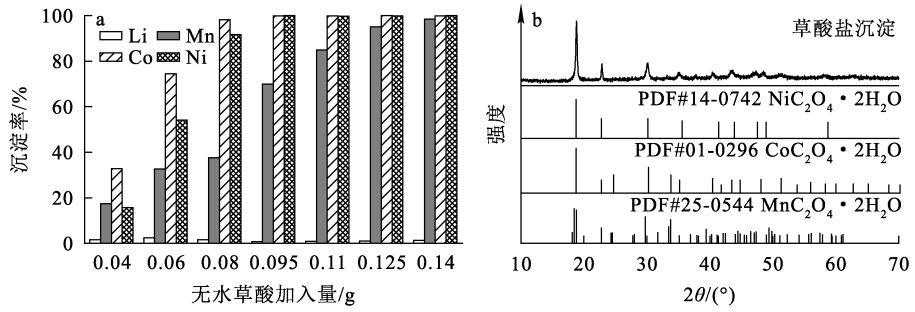


图 10 沉淀反应后草酸加入量与金属沉淀率之间的关系(a)及草酸盐沉淀的 XRD 图谱(b)

Fig. 10 Relationship between OA addition and metals precipitation rates (a), XRD spectra of oxalate precipitation (b) after precipitation reaction

将饱和碳酸钠溶液加入到滤液中,再将滤液置于油浴锅中加热搅拌,收集白色沉淀粉末。采用 XRD 和 SEM 对该沉淀物进行表征分析,结果如图 11 所示。由图 11(a)看出,沉淀的 XRD 衍射峰清晰,且与碳酸锂标准卡一致,表明产品纯度高,分离效果较好;由图 11(b)可观察到沉淀呈光滑、规则的晶体结构。

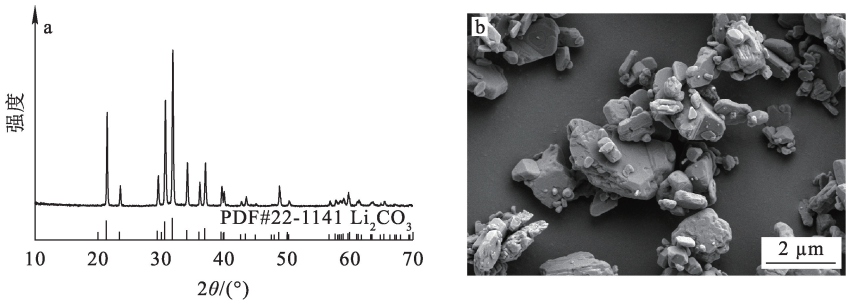


图 11　碳酸锂沉淀的 XRD 图谱(a)和 SEM 照片(b)

Fig. 11　XRD spectra (a) and SEM image (b) of lithium carbonate precipitation

3　结论

采用枸橼酸、氯化胆碱和乙二醇成功制备了一种黏度较低的新型低共熔溶剂(DES)，将其用于废旧锂离子电池正极活性材料中金属的浸出是可行的。在乙二醇添加量为 30%、浸出温度为 100 ℃、液固质量比为 50/1、浸出时间为 90 min 条件下，Li、Mn、Co、Ni 浸出率分别为95.98%、96.73%、98.58%、96.31%。

DES浸出废旧 NCM 正极材料过程中，各组分之间的协同作用具有关键作用，锂离子优先被质子提取，随后继续破坏 Me—O 键，还原后的过渡金属离子会与 Cl^- 形成配合物。浸出液中的过渡金属离子 Mn^{2+}、Co^{2+}、Ni^+ 可通过草酸沉淀，沉淀率为 95.06%、99.95%、99.90%，回收率较高，向沉淀后溶液中继续加入饱和碳酸钠，可实现 Li 的分离回收。该法能实现废旧锂离子电池正极活性材料中有价金属的分步回收，效果较好。

参考文献：

[1] XU M，WANG J，WANG S，et al. Stepwise recycling valuable metals from spent lithium-ion batteries cathode：high-efficient leaching by deep eutectic solvent and selective separation by recrystallization and electrostatic interaction[J]. Separation and Purification Technology，2025，376. DOI：10.1016/j. seppur. 2025. 134020.

[2] LUO Y，DENG Y，SHI H，et al. Green and efficient recycling method for spent Ni-Co-Mn lithium batteries utilizing multifunctional deep eutectic solvents[J]. Journal of Environmental Management，2024，351. DOI：10. 1016/j. jenvman. 2023. 119814.

[3] 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.

[4] HUANG C，XIA X，CHI Z，et al. Preparation of single-crystal ternary cathode materials via recycling spent cathodes for high performance lithium-ion batteries[J]. Nanoscale，2022，14(27)：9724-9735.

[5] 杨鹏飞，张升，蓝峻峰，等. 过氧化氢氧化浸出法对废旧磷酸铁锂电池中锂的高效选择性回收机制研究[J]. 湿法冶金，2025，44(5)：620-625.
YANG Pengfei，ZHANG Sheng，LAN Junfeng，et al. Efficient and selective recovery mechanism of lithium from spent $LiFePO_4$ batteries using hydrogen peroxide oxidative leaching method[J]. Hydrometallurgy of China，2025，44(5)：620-625.

[6] GAO W，ZHANG X，ZHENG X，et al. Lithium carbonate recovery from cathode scrap of spent lithium-ion battery：a closed-loop process[J]. Environmental Science and Technology，2017，51(3)：1662-1669.

[7] 赵光金，梁天冉，胡玉霞，等. 废旧锂离子电池回收技术概述[J]. 电源技术，2024，48(11)：2111-2120.
ZHAO Guangjin，LIANG Tianran，HU Yuxia，et al. Research progressesof recycling technology for spent lithium-ion batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources，2024，48(11)：2111-2120.

[8] 李明川. 废旧三元锂离子电池多级破碎及热解预处理工艺技术研究[J]. 有色设备，2024，38(6)：22-28.
LI Mingchuan. Research on multi-stage shredding and pyrolysis pre-treatment technology for spent ternary lithium-ion bat-tery[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment，2024，38(6)：22-28.

[9] 孙云锋，朱小平，刘子琪，等. 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[J]. 湿法冶金，2026，45(1)：25-30.
SUN Yunfeng，ZHU Xiaoping，LIU Ziqi，et al. Recovery of active materials from waste NCM ternary lithium batteries by NaOH-directed dissolution of oxide film method [J]. Hydrometallurgy of China，2026，45(1)：25-30.

[10] 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.

[11] YANG K, ZHU C, LI J, et al. Electric field-assisted leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries in a mixture of acetic acid and ascorbic acid[J]. Hydrometallurgy, 2023, 221. DOI: 10.1016/j.hydromet.2023.106152.

[12] KADER Z A, MARSHALL A, KENNEDY J. A review on sustainable recycling technologies for lithium-ion batteries [J]. Emergent Materials, 2021, 4(3): 725-735.

[13] YOU J, QIN Z, WANG G, et al. Recycling valuable metals from spent lithium-ion battery cathode materials based on microwave-assisted hydrogen reduction followed by grind-leaching and magnetic separation[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 428. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.139488.

[14] HU X, MOUSA E, TIAN Y, et al. Recovery of Co, Ni, Mn, and Li from Li-ion batteries by smelting reduction: Part Ⅰ a laboratory-scale study[J]. Journal of Power Sources, 2021, 483. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228936.

[15] NING P, MENG Q, DONG P, et al. Recycling of cathode material from spent lithium ion batteries using an ultrasound-assisted DL-malic acid leaching system[J]. Waste Management, 2020, 103: 52-60.

[16] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Ionic liquid analogues formed from hydrated metal salts[J]. Chemistry: A, 2004, 10(15): 3769-3774.

[17] MARTINS M A R, PINHO S P, COUTINHO J A P. Insights into the nature of eutectic and deep eutectic mixtures[J]. Journal of Solution Chemistry, 2019, 48(7): 962-982.

[18] WEN Y, HE X, DI S, et al. Comparative of malonic acid aqueous solution and malonic acid-based deep eutectic solvent for $LiCoO_2$ cathode materials recovery: leaching efficiency and mechanism [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(5). DOI: 10.1016/j.jece.2023.110979.

[19] WANG C Z, AI T H, GAO X Y, et al. Effective recycling of critical metals from $LiCoO_2$ batteries by hydrated deep eutectic solvents: performance, kinetic and mechanism[J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 59. DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.105088.

[20] LIAO Y, GONG S, WANG G, et al. A novel ternary deep eutectic solvent for efficient recovery of critical metals from spent lithium-ion batteries under mild conditions[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(6). DOI: 10.1016/j.jece.2022.108627.

[21] DONG L, YANG H, ZHENG N, et al. Novel ternary deep eutectic solvent for efficient and selective recovery of valuable metal ions from spent ternary lithium-ion battery cathode materials[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13 (5). DOI: 10.1016/j.jece.2025.118228.

[22] ZHENG S, XU S, WANG Z, et al. Efficient leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries using green deep eutectic solvents: process optimization, mechanistic analysis, and environmental impact assessment[J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 480. DOI: 10.1016/j.jclepro.2024.144128.

[23] LIAO Y, MENG X, WU H, et al. Upcycling of cathode materials from spent lithium-ion batteries cathode materials enabled by deep eutectic solvent[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(4). DOI: 10.1016/j.jece.2025.117385.

[24] AI N, DENG W, LIU Y, et al. Synergistic leaching-regeneration strategy for the recovery of valuable metals from spent LIBs[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2025, 202. DOI: 10.1016/j.psep.2025.107777.

[25] LUO Y, GAN J, SHU K, et al. Ultra efficient recovery of valuable elements from mixed spent lithium-ion batteries via an intrinsic redox-driven mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 523. DOI: 10.1016/j.cej.2025.168720.

Mechanism of Extracting Cathode Materials from Spent Lithium-ion Batteries Using Deep Eutectic Solvents

SHEN Peng[1], DING Quanmin[1], WANG Yuekun[1], LIU Hu[2], LOU Xiangyang[2], LIU Suyun[2], LIANG Yongmei[1]

(1. *School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China*;
2. *Institute of Technology for Future Industry, Shenzhen University of Information Technology, Shenzhen 518000, China*)

Abstract: The recycling of valuable metals from spent lithium-ion batteries has significant economic and

environmental benefits. The preparation of a low-viscosity eutectic solvent (DES) with excellent reducing properties using choline chloride, citric acid and ethylene glycol was studied. The DES was characterized by FT-IR, NMR and TG, and was used for the leaching of ternary lithium (NCM) cathode materials. The coordination dissolution mechanism of DES leaching NCM cathode materials was investigated by XRD, UV-Vis and FT-IR spectra. The results show that under the optimal leaching conditions of ethylene glycol addition of 30%, leaching temperature of 100 ℃, leaching time of 90 min, and liquid-solid mass ratio of 50/1 for DES, the leaching rates of Li, Mn, Co, and Ni in the cathode material are 95.98%, 96.73%, 98.58%, and 96.31%, respectively. The metal ions in the leachate can be efficiently recovered through the co-precipitation of anhydrous oxalic acid, and the precipitation rate of transition metal ions such as Mn, Co and Ni can reach over 95%. This recycling method can provide certaion technical reference for the green recycling of used lithium-ion batteries.

Key words: deep eutectic solvents; spent lithium-ion batteries; cathode materials; valuable metals; green recycling; dissolution mechanism

本刊声明

本刊已加入《中国期刊全文数据库》(中国知网)、《中文科技期刊数据库》(维普网)、《中国核心期刊(遴选)数据库》(万方网)、《超星期刊数据库》(超星移动“域出版”平台)、钛学术智慧平台、中邮阅读网、博看网、美国化学文摘(CA)、美国 EBSCO 数据库(EBSCO Information Services)、日本科学技术振兴数据库(JST)、科技核心评价数据库(CSCIED),许可在其网站及其系列数据库产品中以数字化方式复制、发行、信息网络传播本刊全文。本刊所付稿酬包括上述各项目。作者向本刊投稿即视为同意我刊上述声明,如有异议请在投稿时声明。