

L-苹果酸/抗坏血酸对废旧钴酸锂电池中钴与锂元素浸出机制研究

杨鹏飞, 蓝樊盛, 蓝峻峰, 叶有明, 谢雪珍, 陈燕萌

(广西科技师范学院 化学与材料工程学院, 广西 来宾 546100)

摘要:废旧锂离子电池中钴酸锂的资源化回收对于缓解资源短缺和减少环境污染具有重要意义。研究了以 L-苹果酸/抗坏血酸体系为浸出剂,从废旧钴酸锂电池中回收钴与锂,考察了 L-苹果酸和抗坏血酸浓度、液固体积质量比、浸出温度和时间对钴、锂浸出率的影响,并通过动力学分析和 SEM 表征探讨了浸出机制。结果表明:最佳浸出条件为 L-苹果酸浓度 0.2 mol/L,抗坏血酸浓度 0.1 mol/L,液固体积质量比 0.3 mL/1 mg,浸出温度 70 °C,浸出时间 1 h,在该条件下,钴和锂浸出率均达 98%以上;浸出过程主要受外部扩散控制。该法高效、环保,可为废旧锂离子电池中钴酸锂的绿色回收提供技术参考。

关键词:L-苹果酸;抗坏血酸;废旧钴酸锂电池;浸出;锂;钴;机制

中图分类号:TF803.21 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2025)03-0309-07

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.03.004

钴酸锂(LiCoO₂)作为锂离子电池中常用的一种正极材料,广泛应用于电子产品、电动汽车及储能领域^[1-2]。但随着锂离子电池的广泛使用,废旧锂离子电池数量也随之增加。废旧锂离子电池中不仅含有大量有价金属(如 Co 和 Li),还含有电解液、导电剂等对环境对人类健康有害的物质^[3]。因此,高效回收其中的有价金属不仅能够有效节约资源,还能显著减少环境污染,符合绿色循环经济的理念,有利于推动行业的可持续发展^[4-5]。

湿法冶金因具有操作简便、成本较低、金属回收率较高等优点,已广泛应用于废旧锂离子电池的金属回收^[6-7]。但传统的浸出工艺普遍依赖于强酸、强氧化剂(如硫酸-双氧水体系^[8]),浸出率虽高,但存在操作风险高、环境污染大等问题^[9]。因此,探索环境友好型的浸出体系逐渐成为了研究热点。

近年来,有机酸作为一种绿色、可降解的浸出剂,因毒性低、环境兼容性好而受到广泛关

注^[10-11]。其中,L-苹果酸(C₄H₆O₅,MA)是一种典型的二元羧酸,具有较强的配合能力,能够与金属离子形成稳定的螯合物,从而显著提高金属溶解度^[12];抗坏血酸(L-抗坏血酸,VC)作为一种还原型有机酸,其化学性质活泼,在氧化还原反应中具有较好的电子供体特性,能将高价态的 Co³⁺ 还原为低价态的 Co²⁺,从而促进钴的浸出。L-苹果酸和抗坏血酸作为食品级添加剂对环境的危害性较低,且二者作为浸出剂,在温和条件下即可获得较好的浸出效果,不仅能降低能耗,还能避免使用强氧化剂。但现有相关研究主要集中在单一有机酸的浸出性能评估方面,而对于 L-苹果酸和抗坏血酸的协同作用研究仍不足,特别是二者对钴酸锂中钴和锂浸出行为的影响机制,尚未得到系统阐释。因此,试验考察了 L-苹果酸和抗坏血酸对废旧钴酸锂电池中钴与锂的协同浸出作用,优化了浸出工艺参数,并深入分析了浸出过程中的反应机制,以期对未来开发绿色、高效的废旧电池回收工艺提供参考。

收稿日期:2025-01-08

基金项目:广西科技计划项目(桂科 AB22035053,桂科 AD20297139);广西科技师范学院科研基金项目(GXKS2023ZDB009, GXKS2024QNTD13);广西重点研发计划项目(桂科 AB24010240);广西科技师范学院创新训练计划项目(X2024175)。

第一作者简介:杨鹏飞(1993—),男,硕士,讲师,主要研究方向为湿法冶金。

通信作者简介:陈燕萌(1986—),女,硕士,副教授,主要研究方向为湿法冶金。E-mail:ypfxcbj@qq.com。

1 试验部分

1.1 试验原料、试剂与仪器

试验原料:废旧钴酸锂电池,来自卓能新能源股份有限公司(深圳,中国)。废旧钴酸锂电池经饱和氯化钠溶液放电、手动拆卸等预处理后得到正极材料,其 XRD 图谱如图 1 所示,可见衍射峰和钴酸锂的标准卡片吻合。

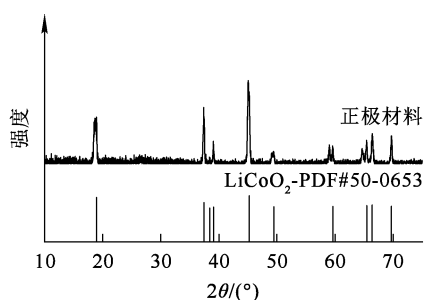


图 1 正极材料 XRD 图谱

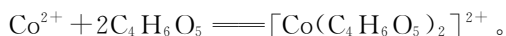
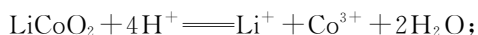
Fig. 1 XRD pattern of anode materials

试验试剂:抗坏血酸,购自成都市科隆化学品有限公司(中国);L-苹果酸(纯度为 98%)购自上海麦克林生化有限公司(中国)。所有试剂均直接使用,无须提纯。

主要仪器:原子吸收分光光度计,AAS-6300CF 型,日本岛津公司;X 射线衍射仪(XRD),Ultima IV 型,日本理学公司;场发射扫描电镜(SEM),MIR-ALMS 型,捷克泰思肯有限公司。

1.2 试验原理与方法

L-苹果酸和抗坏血酸在废旧钴酸锂电池正极材料浸出过程中的协同作用机制主要依赖于二者的还原和配合能力。钴酸锂本身在酸性条件下可以分解,其中的钴和锂会以离子形式溶解,抗坏血酸作为还原剂,能将钴酸锂中的 Co^{3+} 还原为更易溶解的 Co^{2+} ,从而加快钴浸出速率;同时,L-苹果酸会与 Co^{2+} 形成稳定的配合物,进一步增大钴溶解度。反应方程式如下:



称取 500 mg 废旧钴酸锂电池样品置于 100 mL 圆底烧瓶中,分别加入 0.05 ~ 1.25 mol/L 的 L-苹果酸溶液与 0 ~ 0.3 mol/L 的

抗坏血酸;将烧瓶置于带有磁力搅拌的恒温水浴中,并将温度设置在 40~80 °C 范围内;液固体积质量比设置为 0.05~0.4 mL/1 mg。Li 和 Co 浸出率计算公式如下:

$$x_B = \frac{\rho_B}{\rho_{B0}} \times 100\%.$$

式中: x_B —Li 或 Co 浸出率,%; ρ_B —浸出液中 Li 或 Co 质量浓度, $\mu\text{g/mL}$; ρ_{B0} —正极材料被消解后 Li 或 Co 质量浓度, $\mu\text{g/mL}$ 。

采用原子吸收分光光度计测定滤液中 Li 和 Co 含量;采用 X 射线衍射仪分析固体粉末样品的晶体结构,数据采集的范围(2θ)为 5°~80°,扫描速度为 2°/min,通过场发射扫描电镜分析表面形貌。

2 试验结果与讨论

2.1 各因素对 Li 和 Co 浸出率的影响

2.1.1 L-苹果酸浓度

在抗坏血酸浓度为 0.2 mol/L、浸出时间为 1 h、浸出温度为 80 °C、液固体积质量比为 0.3 mL/1 mg 条件下,探究 L-苹果酸浓度对 Li 和 Co 浸出率的影响,结果如图 2 所示。

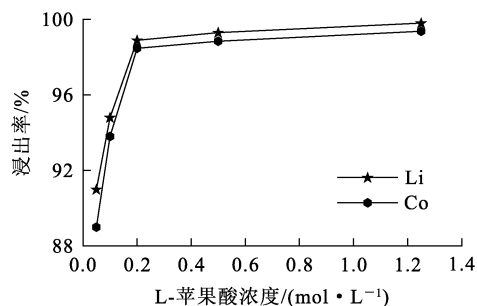


图 2 L-苹果酸浓度对 Li 和 Co 浸出率的影响

Fig. 2 Effect of L-malic acid concentration on leaching rates of Li and Co

由图 2 看出,L-苹果酸浓度对 Li 和 Co 浸出率的影响显著:L-苹果酸浓度从 0.05 mol/L 增至 0.2 mol/L 时,Li 和 Co 浸出率迅速升高,并达 98% 以上;随后继续增大 L-苹果酸浓度,Li 和 Co 浸出率趋于平稳,说明浸出反应已达到平衡状态。因此,确定选择 L-苹果酸浓度为 0.2 mol/L,以兼顾浸出效果和经济性。

2.1.2 抗坏血酸浓度

在 L-苹果酸浓度为 0.2 mol/L、浸出时间为 1 h、浸出温度为 80 °C、液固体积质量比为

0.3 ml/1 mg条件下,探究抗坏血酸浓度对 Li 和 Co 浸出率的影响,结果如图 3 所示。

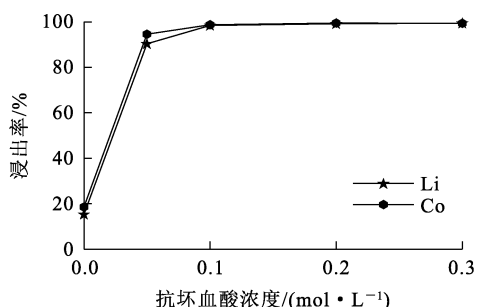


图 3 抗坏血酸浓度对 Li 和 Co 浸出率的影响
Fig. 3 Effect of ascorbic acid concentration on leaching rates of Li and Co

由图 3 看出,随抗坏血酸浓度增大,Li 和 Co 浸出率均先升高后趋于平稳;抗坏血酸浓度从 0 增至 0.1 mol/L,Li 和 Co 浸出率均逐渐升高;抗坏血酸浓度大于 0.1 mol/L 时,Li 和 Co 浸出率均无明显变化,且在 98% 以上。这是因为抗坏血酸作为一种还原剂,在浸出过程中能通过还原反应将 Co^{3+} 还原为 Co^{2+} ,而 Co^{2+} 更易与 L-苹果酸反应,进而提高浸出率;抗坏血酸浓度增至 0.1 mol/L 后,溶液中的还原剂浓度可满足金属还原需求,金属离子的还原反应基本完成,之后进一步增大抗坏血酸浓度,Li 和 Co 浸出率也不会有明显变化。因此,确定选择抗坏血酸浓度为 0.1 mol/L。

2.1.3 液固体积质量比

在 L-苹果酸浓度为 0.2 mol/L、抗坏血酸浓度为 0.1 mol/L、浸出时间为 1 h、浸出温度为 80 °C 条件下,探究液固体积质量比对 Li 和 Co 浸出率的影响,结果如图 4 所示。

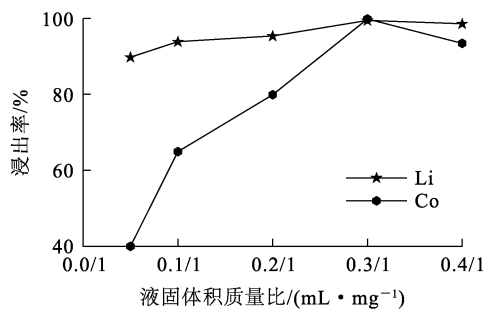


图 4 液固体积质量比对 Li 和 Co 浸出率的影响
Fig. 4 Effect of liquid volume to solid mass ratio on leaching rates of Li and Co

由图 4 看出;液固体积质量比从 0.05 mL/1 mg 增至 0.3 mL/1 mg 时,Li 和 Co 浸出率均显著升高,并在 0.3 mL/1 mg 下达最大值;液固体积质量比继续增大,Li 浸出率几乎不变,而 Co 浸出率略有下降。这可能是由于液固体积质量比过大时,溶液中的 L-苹果酸/抗坏血酸浓度被稀释,对金属浸出率产生了影响。因此,确定选择液固体积质量比为 0.3 mL/1 mg。

2.1.4 浸出温度

在 L-苹果酸浓度为 0.2 mol/L、抗坏血酸浓度为 0.1 mol/L、浸出时间为 1 h、液固体积质量比为 0.3 ml/1 mg 条件下,探究浸出温度对 Li 和 Co 浸出率的影响,结果如图 5 所示。

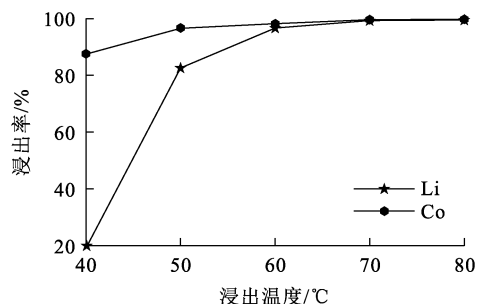


图 5 浸出温度对 Li 和 Co 浸出率的影响
Fig. 5 Effect of leaching temperature on leaching rates of Li and Co

由图 5 看出:浸出温度从 40 °C 升至 60 °C,Li 和 Co 浸出率均显著提高;浸出温度升至 70 °C 时,Li 和 Co 浸出率均可 99%,表明升高温度可以加快 L-苹果酸/抗坏血酸与目标金属的反应速率,从而提高浸出率。这主要是因为温度升高促进了反应动力学过程,增强了溶剂分子的扩散能力和金属的配合反应效率。因此,确定选择浸出温度为 70 °C,以兼顾浸出效率提升和能耗节约。

2.1.5 浸出时间

在 L-苹果酸浓度为 0.2 mol/L、抗坏血酸浓度为 0.1 mol/L、浸出温度为 70 °C、液固体积质量比为 0.3 ml/1 mg 条件下,探究浸出时间对 Li 和 Co 浸出率的影响,结果如图 6 所示。可以看出;浸出时间从 10 min 延长至 60 min,Li 和 Co 浸出率均迅速上升,表明在浸出初期,金属离子浸出速率较快,这可能是因为在溶液中反应物浓度较高,传质和化学反应的驱动力更强;随浸出时间继续

延长, Li 和 Co 浸出率趋于稳定, 表明体系内的传质与化学反应逐渐达到平衡状态。因此, 确定选择浸出时间为 60 min。

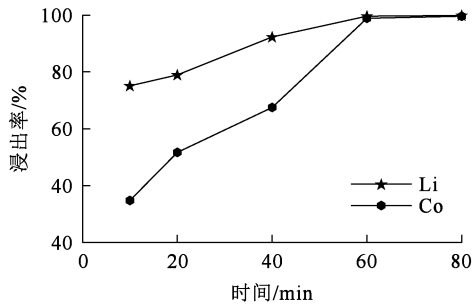


图 6 浸出时间对 Li 和 Co 浸出率的影响
Fig. 6 Effect of leaching time on leaching rates of Li and Co

2.2 单一浸出剂与协同浸出剂的浸出效果对比

L-苹果酸、抗坏血酸、L-苹果酸/抗坏血酸对 Li 和 Co 浸出率的对比结果如图 7 所示。可以看出: 单独使用 L-苹果酸作为浸出剂, Li 和 Co 浸出效果较差; 相比之下, 单独使用抗坏血酸为浸出剂的 Li 和 Co 浸出效果较好, 说明抗坏血酸能有效促进 Co 和 Li 溶解; L-苹果酸与抗坏血酸同时使用时, 二者的协同作用能进一步提高 Li 和 Co 浸出率, 浸出率均超过 98%。综上可知, L-苹果酸/抗坏血酸的效果优于单一浸出剂, 二者的协同作用对提高金属浸出率有明显影响。

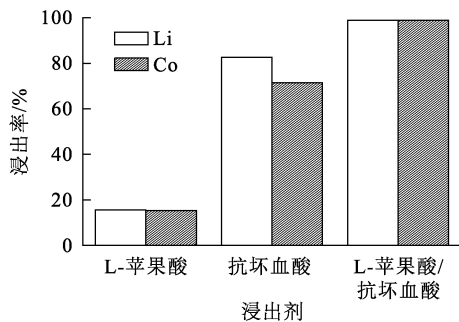


图 7 L-苹果酸、抗坏血酸、L-苹果酸/抗坏血酸对 Li 和 Co 浸出率的对比
Fig. 7 Comparison of leaching rates of Li and Co with L-malic acid, ascorbic acid, and L-malic acid/ascorbic acid mixture

2.3 浸出渣的 SEM 表征

浸出前、后正极材料的 SEM 分析结果如图 8

所示。可知: 浸出前钴酸锂正极材料为规则的颗粒状, 表面较为光滑, 分布均匀, 呈完整的晶体结构; 而经过 L-苹果酸/抗坏血酸浸出后的浸出渣形貌发生了显著变化, 颗粒形态趋于破碎, 表面变得粗糙且多孔化, 同时存在大量片状或絮状结构, 表明材料在浸出过程中发生了严重溶解现象。这种形貌的显著变化, 不仅反映了浸出体系对钴酸锂结构的强烈破坏作用, 也进一步验证了浸出体系对钴酸锂正极材料浸出效果较好。

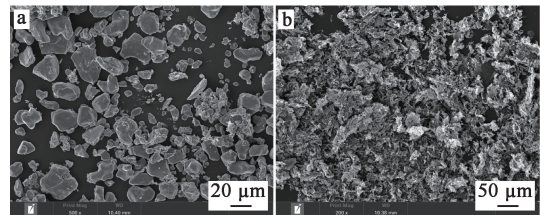


图 8 浸出前(a)、后(b)正极材料的 SEM 分析结果
Fig. 8 SEM images of cathode materials before (a) and after (b) leaching

2.4 浸出机制分析

确定反应速率控制步骤对于更好地理解浸出机制至关重要。通过探讨浸出动力学, 可以深入掌握浸出反应的特性。目前, 用于描述浸出过程的典型动力学模型通常有 4 种, 即外扩散、内扩散、化学反应和混合控制模型^[13-14]。4 种控制模型如下:

外扩散控制模型:

$$x = k_1 t;$$

内扩散控制模型:

$$1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{\frac{2}{3}} = k_2 t;$$

化学反应控制模型:

$$1 - (1-x)^{\frac{1}{3}} = k_3 t;$$

混合控制模型:

$$(1-x)^{\frac{1}{3}} - 1 + \frac{1}{3} \ln(1-x) = k_4 t.$$

式中: x —金属浸出率, %; k_1 —外扩散模型的速率常数, min^{-1} ; k_2 —内扩散模型的速率常数, min^{-1} ; k_3 —化学反应控制模型的速率常数, min^{-1} ; k_4 —混合控制模型的速率常数, min^{-1} ; t —浸出时间, min 。

为了探究浸出过程的速率控制步骤进行了动

力学分析。在最佳条件下,研究了不同浸出温度(40、50、60、70 ℃)和不同浸出时间(10~60 min)

下的浸出动力学,并根据相应的动力学方程进行动力学拟合,结果如图 9~11 所示。

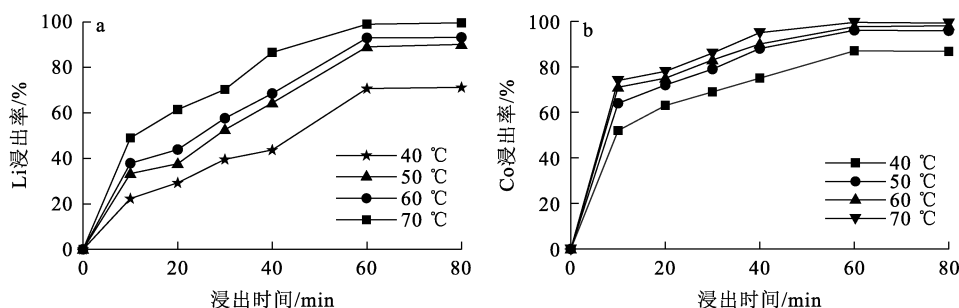


图 9 不同温度下 Li(a)、Co(b)浸出率随时间的变化曲线

Fig. 9 Variation curves of leaching efficiency of Li (a), Co (b) with time at different temperatures

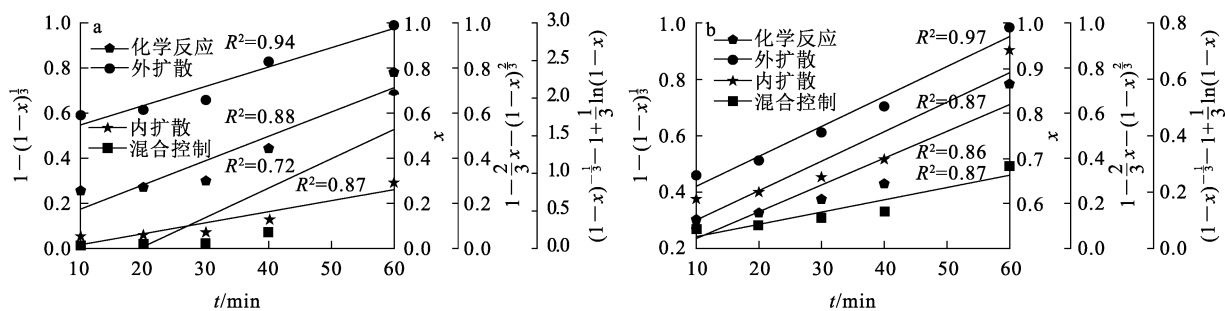


图 10 70 ℃下 Li(a)、Co(b)不同浸出模型的动力学拟合曲线

Fig. 10 Kinetic fitting curves of different leaching models for Li (a), Co (b) at 70 ℃

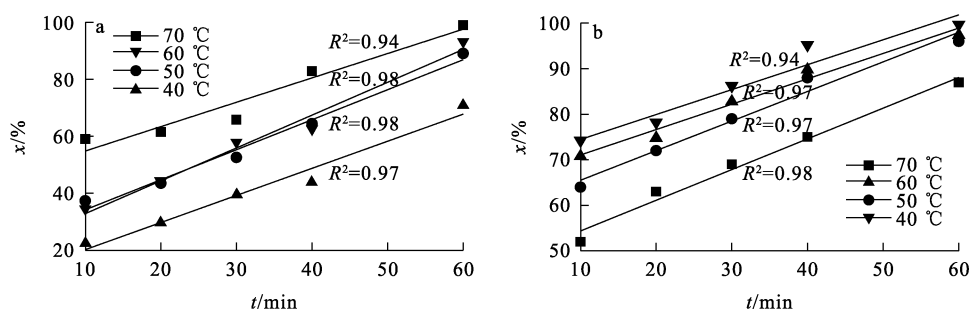


图 11 不同温度下 Li(a)、Co(b)外扩散动力学拟合值随浸出时间的变化曲线

Fig. 11 Variation curves of kinetic fitting of external diffusion of Li (a), Co (b) with time at different temperatures

由图 9 看出:金属浸出率随浸出时间延长和浸出温度升高逐渐升高,这是由于温度升高,溶质的扩散速率和反应速率加快,促进了浸出过程的进行。通过对比 3 种模型的拟合度发现, Li、Co 外扩散控制模型的相关系数分别为 $R^2 = 0.94$ 、 $R^2 = 0.97$ (图 10),明显优于化学反应控制、内部扩散控制模型和混合控制模型,表明浸出过程主

要受外部扩散的限制。此外,不同温度下 Li、Co 外扩散模型的拟合结果(图 11)显示,其 R^2 均在 0.94 以上,进一步验证了外扩散模型在描述浸出过程中的适用性。

3 结论

以 L-苹果酸/抗坏血酸体系为浸出剂,从废

旧钴酸锂电池中绿色回收钴和锂是可行的。通过优化浸出条件,确定最佳浸出参数为:L-苹果酸浓度 0.2 mol/L,抗坏血酸浓度 0.1 mol/L,液固体积质量比 0.3 mL/1 mg,浸出温度 70 °C 和浸出时间 1 h。在此条件下,钴和锂浸出率均超过 98%,该法在高效回收钴酸锂中的钴和锂方面具有显著优势。动力学分析结果表明,浸出过程主要受到外部扩散的控制,进一步揭示了浸出过程的机制。扫描电子显微镜(SEM)表征结果表明,浸出过程中钴酸锂的结构发生了明显变化,进一步证实了L-苹果酸和抗坏血酸协同作用在浸出过程中的重要性。该法可为废旧锂离子电池中钴酸锂的资源化回收提供一种有效且环保的解决方案,具有潜在应用价值,对缓解钴和锂资源短缺和减少环境污染具有重要意义。

参考文献:

- [1] 顾杰,纪珺,周文政,等. 锂离子电池正极材料钴酸锂的研究进展[J]. 应用化工, 2024, 53(10): 2391-2393.
GU Jie, JI Jun, ZHOU Wenzheng, et al. Research progress on lithium cobalt oxide as cathode material for lithium-ion batteries[J]. Applied Chemical Industry, 2024, 53(10): 2391-2393.
- [2] PRIYADARSINI S, DAS A P. Analytical and structural characterization of waste lithium-ion batteries for their effective recycling strategy[J]. Environmental Chemistry and Ecotoxicology, 2025, 7: 182-191.
- [3] KANG D H P, CHEN M, OGUNSEITAN O A. Potential environmental and human health impacts of rechargeable lithium batteries in electronic waste[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(10): 5495-5503.
- [4] MROZIK W, RAJAEIFAR M A, HEIDRICH O, et al. Environmental impacts, pollution sources and pathways of spent lithium-ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(12): 6099-6121.
- [5] 胡坤,宋小鹏,贾贵斌. 锂电池废旧正极材料回收方法的研究进展[J]. 化工技术与开发, 2024, 53(12): 52-56.
HU Kun, SONG Xiaopeng, JIA Guibin. Research progress on recycling methods of spent cathode materials for lithium batteries[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2024, 53(12): 52-56.
- [6] ASLAN B G, ASLAN C, ILHAN S. Hydrometallurgical recovery of valuable metals from hazardous petrochemical industry waste and kinetic investigation[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2023, 9(4): 1535-1549.
- [7] KAYA M. Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes[J]. Waste Management, 2016, 57: 64-90.
- [8] 周吉奎,刘牡丹,刘勇,等. 硫酸-双氧水浸出废弃磷酸铁锂中锂的实验研究[J]. 矿冶工程, 2020, 40(6): 79-81.
ZHOU Jikui, LIU Mudan, LIU Yong, et al. Experimental study on leaching of lithium from waste lithium iron phosphate with sulfuric acid and hydrogen peroxide[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2020, 40(6): 79-81.
- [9] LI P, LUO S, ZHANG L, et al. Progress, challenges, and prospects of spent lithium-ion batteries recycling: a review[J]. Journal of Energy Chemistry, 2024, 89: 144-171.
- [10] SUN L, LIU B, WU T, et al. Hydrometallurgical recycling of valuable metals from spent lithium-ion batteries by reductive leaching with stannous chloride[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2021, 28(6): 991-1000.
- [11] ALI M, IQBAL N, NOOR T, et al. Selective lithium recovery from spent LFP Li-ion batteries using organic acids[J]. Ionics, 2024: 1-14.
- [12] SUN C, XU L, CHEN X, et al. Sustainable recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries using DL-malic acid: leaching and kinetics aspect[J]. Waste Management & Research, 2018, 36(2): 113-120.
- [13] 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.
- [14] CHEN X, LI J, KANG D, et al. A novel closed-loop process for the simultaneous recovery of valuable metals and iron from a mixed type of spent lithium-ion batteries[J]. Green Chemistry, 2019, 21(23): 6342-6352.

Leaching Mechanism of Cobalt and Lithium from Waste Lithium Cobaltate Batteries by L-Malic Acid/Ascorbic Acid

YANG Pengfei, LAN Fansheng, LAN Junfeng, YE Youming, XIE Xuezheng, CHEN Yanmeng

(College of Chemistry and Materials Engineering, Guangxi Science and Technology
Normal University, Laibin 546100, China)

Abstract: The recycling of lithium cobaltate from waste lithium-ion batteries is of great significance for

alleviating resource shortage and reducing environmental pollution. L-malic acid/ascorbic acid system was used as leaching agent to recover cobalt and lithium from waste lithium cobaltate batteries. The effects of L-malic acid concentration, ascorbic acid concentration, liquid volume to solid mass ratio, reaction temperature and time on the leaching rates of cobalt and lithium in lithium cobaltate were investigated. The leaching mechanism was discussed through kinetic analysis and SEM characterization. The results show that the optimal leaching conditions are L-malic acid concentration of 0.2 mol/L, ascorbic acid concentration of 0.1 mol/L, liquid volume to solid mass ratio of 0.3 mL/1 mg, reaction temperature of 70 °C, leaching time of 1 h. Under the conditions, the leaching rates of cobalt and lithium are above 98%. The kinetic analysis shows that the leaching process is mainly controlled by external diffusion. The method is efficient and environmentally friendly, and can provide an important technical reference for the green recovery of lithium cobaltate in waste lithium-ion batteries.

Key words: L-malic acid; ascorbic acid; waste lithium cobaltate batteries; leaching; lithium; cobalt; 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(CAS)、EBSCO 数据库(EBSCO Information Services), 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。