

特约专栏

硫酸氢钾焙烧法回收 NCM622 正极材料中金属的研究

祁万虎¹, 王大辉¹, 陈怀敬², 贾鹏升¹, 武国真¹

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学理学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622) 因具有良好的可逆容量、好的化学稳定性等优点, 近年来在高能量密度的新能源汽车动力电池中获得了产业化应用。针对新能源汽车退役动力电池正极材料 NCM622 中的有价金属 Li, Ni, Co, Mn 的高效回收, 提出了一种采用 NCM622 与硫酸氢钾 (KHSO_4) 混合后焙烧, 然后水浸出提取金属元素的新型工艺, 并研究了焙烧过程金属元素赋存形式的演变规律及焙烧工艺条件对金属提取率的影响。研究结果表明: NCM622 和 KHSO_4 的混合物在 600 °C 焙烧 0.5 h 后, Li, Ni, Co, Mn 元素赋存形式不再以 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 存在, 而是转变为 LiKSO_4 和 Ni, Co, Mn 的氧化物或硫酸盐。焙烧产物中 Ni, Co, Mn 倾向于以低价态+2 价形式存在。当 NCM622 与 KHSO_4 的混合质量比为 1:4.63 时, 经过焙烧-水浸, Li, Ni, Co, Mn 元素的浸出率分别为 99.93%, 97.97%, 98.36%, 97.13%。

关键词: 退役锂离子电池; $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$; KHSO_4 ; 焙烧; 金属回收

中图分类号: TF803; TQ09 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)05-0374-06

引用格式: 祁万虎, 王大辉, 陈怀敬, 等. 硫酸氢钾焙烧法回收 NCM622 正极材料中金属的研究[J]. 中国材料进展, 2024, 43(5): 374-379.

QI W H, WANG D H, CHEN H J, *et al.* Study on Extraction of Metal from NCM622 Cathode Material by Potassium Bisulfate Roasting [J]. Materials China, 2024, 43(5): 374-379.

Study on Extraction of Metal from NCM622 Cathode Material by Potassium Bisulfate Roasting

QI Wanhui¹, WANG Dahui¹, CHEN Huaijing², JIA Pengsheng¹, WU Guozhen¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. College of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: In recent years, the ternary cathode material $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622) with high nickel content has been industrialized in high energy density new energy vehicle batteries due to its excellent reversible capacity and chemical stability. In view of the efficient recovery of valuable metals Li, Ni, Co, Mn in the cathode material NCM622 of retired power batteries for new energy vehicles, this paper proposes a new process that uses NCM622 and potassium bisulfate (KHSO_4) to mix and roast, and then water leaching to extract metal elements from the spent lithium ion power batteries. The research results show that after the mixture of NCM622 and KHSO_4 is roasted at 600 °C for 0.5 hours, Li, Ni, Co, and Mn elements

are no longer exist in the form of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, but transformed into LiKSO_4 , and the oxide or sulfate forms of Ni, Co, and Mn. Ni, Co, and Mn elements in the calcined products tend to exist in low valence states. When the mixed mass ratio of NCM622 and KHSO_4 is 1:4.63, the extraction rates of Li, Ni, Co, and Mn elements are 99.93%, 97.97%, 98.36%, and 97.13% after roasting and water leaching, respectively.

Key words: spent lithium-ion power batteries; $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$; KHSO_4 ; roasting; metal recycling

收稿日期: 2023-07-15 修回日期: 2023-09-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(51864032); 沈阳材料科学
国家(联合)实验室-有色金属加工与再利用国家重
点实验室联合基金项目(18LHZD002)

第一作者: 祁万虎, 男, 1996 年生, 硕士研究生

通讯作者: 王大辉, 男, 1972 年生, 教授, 博士生导师,

Email: wangdh@lut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202307012

1 前言

全世界新能源汽车产业正得到迅猛发展, 作为动力来源的锂离子动力电池也受到广泛关注^[1, 2]。据报道, 2022 年我国动力电池装车量达到 294.6 GWh, 同比增长 90.7%, 预计在 2030 年我国新能源发电装机总量将超过 2200 GWh^[3, 4]。由于车用动力电池平均使用寿命为 3~5 年, 据预测, 到 2030 年全球退役的动力电池将达到 1100 万吨以上, 其中三元动力电池占四成以上^[5]。

三元正极材料($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$, $0<x, y, z<1$))相比于传统材料具有续航长、能量密度高、循环性能好、比容量大、回收价值高等优点, 且当 Ni, Co, Mn 这 3 种元素存在于同一种结构中时, 会产生协同作用从而改善电池的电学性能^[6, 7]。Ni 为电活性物质, 可提高材料的体积能量密度, 使材料放电容量得到提升; Mn 在降低成本的同时可以提高三元材料的稳定性和安全性; Co 在材料中可提高电池的循环性能^[8]。常见的三元正极材料有 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM111)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) 等^[9], 目前三元电极材料向高镍比例发展的趋势加快, 使得高镍三元材料的回收成为新的方向^[10]。

目前针对废旧锂离子动力电池的回收方法有火法冶金回收、湿法冶金回收、生物浸出回收、火法湿法结合法回收等^[11]。其中湿法冶金回收由于综合回收性能好、利于环境保护和可连续化操作等优点而广泛应用^[12]。刘磊等^[13]选择使用硫酸和过氧化氢对 NCM622 型废旧电池材料进行浸出, 实验得到的浸出最优条件为: 硫酸浓度 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、过氧化氢 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、搅拌速度 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、时间 30 min、温度 80°C 。在此条件下, Li, Ni, Co 和 Mn 的浸出率分别为 98.79%, 97.05%, 96.45% 和 96.31%。Liu 等^[14]从废旧三元动力电池 NCM111、NCM622、NCM523 混合正极材料中回收有价金属, 通过还原焙烧和逐步浸出的工艺, 在最佳的浸出条件下, Li, Ni, Co 和 Mn 的浸出率最高分别可达 93.68%, 99.56%, 99.87% 和 99.9%。Chu 等^[15]采用硫酸和过氧化氢对混合废旧三元正极材料进行浸出, 通过调节各种实验参数, 观察到每种金属的浸出率均在 99% 以上。Fu 等^[16]采用还原焙烧和湿法冶金相结合的方式从废旧 NCM111 材料中提取有价金属, 在优化的浸出条件下, Li 的浸出率高达 99%, Ni, Co, Mn 的浸出率均超过 96%。以上回收工艺能耗大, 且造成部分有价金属损失, 强酸使用量较大, 易对设备造成腐蚀, 回收成本高, 经济效益差^[17]。

不同于已有的研究成果, 本文提出一种 NCM622 与

硫酸氢钾(KHSO_4)混合后焙烧-水浸的新型工艺, 从报废锂离子动力电池中提取金属元素。研究了焙烧体系条件的变化对焙烧过程金属元素赋存形式演变规律的影响, 以及焙烧-水浸条件对金属提取率的影响。

2 实验

2.1 材料和试剂

废旧 NCM622 锂离子动力电池从兰州电子废弃物回收中心购买, 电池经破碎、拆分等工艺得到的正极材料 NCM622, 其元素组成如表 1 所示。本文使用的化学试剂均为分析级, 溶液使用去离子水配制。

表 1 NCM622 材料的元素组成(w / %)
Table 1 Composition of NCM622 material

Element	Li	Ni	Co	Mn	Mg	Al
Content	7.16	36.33	12.16	11.34	0.005	0.09

2.2 实验过程

将 NCM622 与 KHSO_4 按质量比为 1:0.71、1:1.27、1:1.83、1:2.39、1:2.95、1:3.51、1:4.07 和 1:4.63 均匀混合, 然后放入干净的研钵中充分研磨 30 min, 待完全混合均匀后, 倒入陶瓷坩埚中, 加坩埚盖之后放入马弗炉中加热至 600°C , 焙烧 0.5 h 后随炉温自行冷却至室温, 取出焙烧样品。水浸实验条件为: 将焙烧产物以液固比为 25:1 ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$) 加入去离子水, 设定在 60°C 下搅拌浸出 30 min。测定水浸出液中 Li, Ni, Co, Mn 的浓度, 计算得到 Li, Ni, Co, Mn 的浸出率。元素浸出率 E_i 的计算公式如式(1):

$$E_i = \frac{C_i V_i}{MW_i} \times 100\% \quad (1)$$

其中: C_i 为 ICP-OES 检测所得滤液中各元素的浓度, V_i 为浸出液的体积, M 为 NCM622 的质量, W_i 为 NCM622 中对应元素的质量分数。

2.3 分析方法

采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (Icap-7400, 美国) 分析浸出液中 Li, Ni, Co, Mn 离子浓度。采用 X 射线衍射分析仪 (D/max-2400 型, 日本) 研究焙烧产物的物相组成, Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射, 特征波长 $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$, 扫描速度 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 步长 0.02° , 扫描范围 $5^\circ \sim 90^\circ$ 。使用同步热分析仪 (STA 449F3, 德国) 研究 NCM622 正极材料与 KHSO_4 混合物在焙烧过程的热行为, 测试温度范围 $25 \sim 1000^\circ\text{C}$, 升温速率为 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 空气气氛。使用冷场发射型扫描电镜 (JSM-6701F, 日本) 观察焙烧产物的微结构。使用 X 射线光电子能谱仪 (ESCALAB

250Xi, America) 分析实验过程中过渡金属元素的价态演变规律。

3 结果与讨论

3.1 金属回收

NCM622 与 KHSO_4 的混合物在焙烧温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 焙烧时间为 0.5 h 下获得的焙烧产物, 经过水浸出后分析浸出液中 Li, Ni, Co, Mn 的含量, 通过式(1)计算出 Li, Ni, Co, Mn 的浸出率, 列于表 2。

表 2 NCM622 与 KHSO_4 按不同质量比的混合物经焙烧-水浸后元素的浸出率(%)

Table 2 The leaching rate of elements in the mixture of NCM622 and KHSO_4 after roasting and water leaching(%)

Mass ratio	Li	Ni	Co	Mn
1:0.71	37.92	0	0.00	1.37
1:1.27	96.41	14.36	6.38	4.30
1:1.83	96.55	19.62	12.85	14.50
1:2.39	98.34	49.21	29.23	33.15
1:2.95	98.57	69.95	56.53	43.42
1:3.51	98.81	83.29	65.18	60.19
1:4.07	99.31	96.21	95.06	94.98
1:4.63	99.93	97.97	98.36	97.13

从表 2 数据可以看出, 在同一条件下, Li 与 Ni, Co, Mn 元素的浸出率存在明显不同, Li 元素的浸出率高于 Ni, Co, Mn 的浸出率。在 NCM622 与 KHSO_4 混合质量比为 $1:0.71\sim 1:4.63$ 范围内, Li, Ni, Co, Mn 的浸出率均随着混合物中 KHSO_4 含量的增加而增加, 但增加的幅度有明显差异(如图 1)。混合比例从 $1:0.71$ 增加到 $1:1.27$, Li 的浸出率明显提高, 从 37.92% 增加到 96.41% , 随后随混合比例的改变缓慢增长。而 Ni, Co, Mn 元素的浸出率随混合比例的改变呈现较好的一致性。Li, Ni, Co, Mn 元素浸出率的分析结果表明, 尽管 Li, Ni, Co, Mn 都是 NCM622 材料的组成元素, 但焙烧过程中 Li 元素的行为与 Ni, Co, Mn 元素的行为存在差异。当混合质量比为 $1:4.63$ 时, Ni, Co, Mn 元素的浸出率分别为 97.97% , 98.36% , 97.13% 。

3.2 XRD 分析

图 2 为 NCM622 与 KHSO_4 的混合物在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 0.5 h 的焙烧产物的 XRD 图谱。从图 2 可以看出, 未添加 KHSO_4 时, NCM622 材料焙烧前后物相没有变化, 意味着在相应焙烧条件下其不会发生化学变化。混合质量比为 $1:0.71$, 焙烧产物中有新物相 LiKSO_4 产生, 还有部分 Li 元素以 NCM622、 LiNiO_2 形式存在。当混合质量

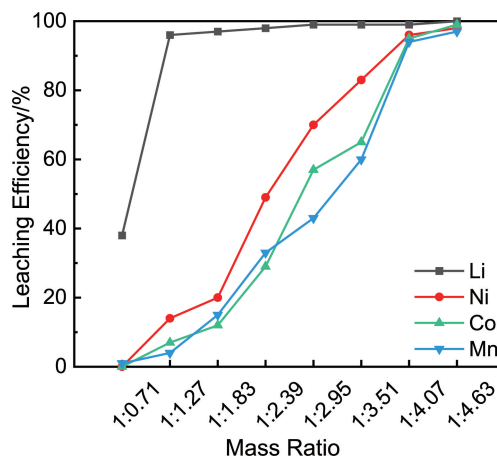


图 1 NCM622 与 KHSO_4 的不同混合质量比对 Li, Ni, Co, Mn 元素的浸出率的影响图

Fig. 1 Effect of different NCM622/ KHSO_4 mixing mass ratios on the leaching rate of Li, Ni, Co, Mn elements

比增加到 $1:1.27$ 时, LiKSO_4 的特征峰强度不断增强, 而正极材料 NCM622 的特征峰消失, 表明 NCM622 几乎完全转化。在混合质量比为 $1:1.83$ 时, 形成的主要物相是 LiKSO_4 、 $\text{K}_2\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 MnCo_2O_4 、 Ni_6MnO_8 、 NiO 。当混合质量比从 $1:2.39$ 增加到 $1:2.95$, 有新的硫酸复盐 $\text{K}_2\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_3$ 形成, Mn 元素以氧化物的形式存在。在混合质量比增大到 $1:4.63$ 时, 焙烧产物中 Li, Ni, Co, Mn 元素的赋存形式为 LiKSO_4 、 $\text{K}_2\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{K}_2\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{K}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

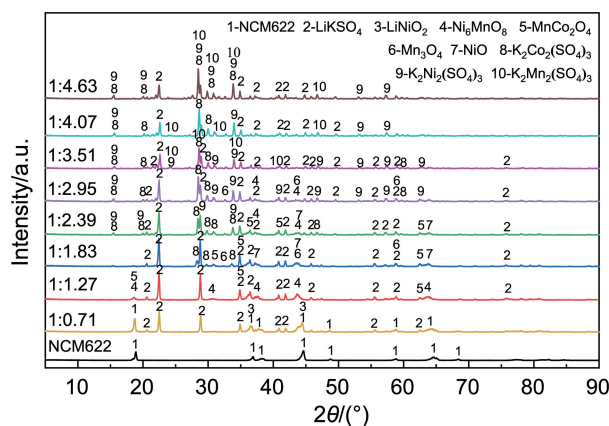


图 2 NCM622 与 KHSO_4 的混合物在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 0.5 h 的焙烧产物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of calcined products of NCM622 and KHSO_4 with different mixing mass ratios at $600\text{ }^\circ\text{C}$ for 0.5 h

3.3 SEM 分析

图 3 是原料 NCM622 和 KHSO_4 的 SEM 照片, 从图 3a 可以看出, 退役 NCM622 材料的微观形貌呈现出光滑的颗粒状, 颗粒尺寸大约在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 呈密集状堆积在一起。从图 3b 中可以看出 KHSO_4 是光滑的颗粒状。

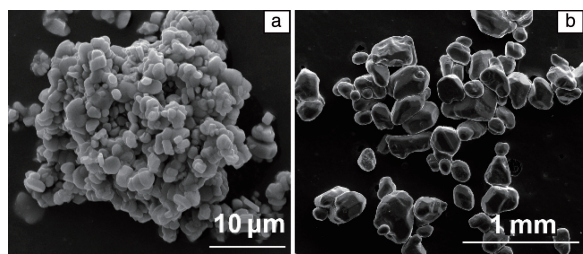


图3 原料 NCM622、KHSO₄ 的 SEM 照片: (a) LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂, (b) KHSO₄

Fig. 3 SEM images of raw materials: (a) LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂, (b) KHSO₄

图4为 NCM622 与 KHSO₄ 以不同质量比混合焙烧产物的 SEM 照片。从图中可以看出, 经过焙烧, 匀称的颗粒状变成了大小不一的块状烧结产物, 这些块状产物的尺寸一般为几十微米。随着 KHSO₄ 在混合物中比例的增加, 烧结的团聚物变成细小颗粒, 形状不规则, 分布不均匀。

3.4 TG-DSC 分析

图5是 NCM622 与 KHSO₄ 混合物的 TG-DSC 曲线, 从图5b~5f可以看出, TG 曲线共有3个失重平台。I 阶段约在 33~150 °C, I 阶段的发生可能与结晶水的损失有关, 失重率为 1.86%; II 阶段在 150~400 °C, 第 II 阶段的失重率为 8.99%, 这与 KHSO₄ 热分解为 K₂S₂O₇ 和

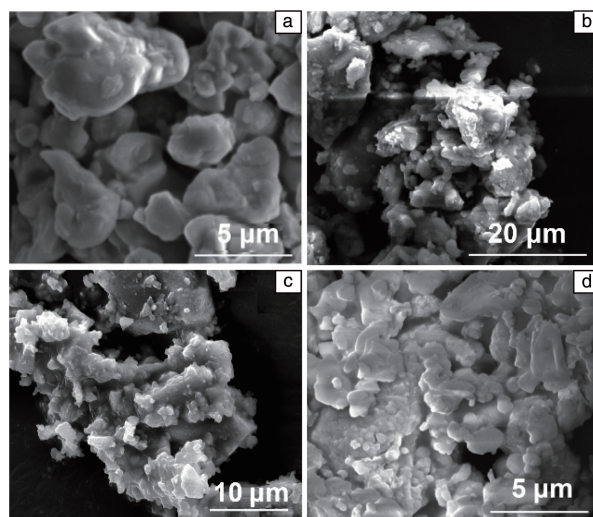


图4 不同质量比的 NCM622 与 KHSO₄ 混合物在 600 °C 保温 30 min 焙烧产物的 SEM 照片: (a) 1:0.71, (b) 1:1.83, (c) 1:2.95, (d) 1:4.07

Fig. 4 SEM images of NCM622 and KHSO₄ mixed with different mass ratio after roasting at 600 °C for 30 min: (a) 1:0.71, (b) 1:1.83, (c) 1:2.95, (d) 1:4.07

H₂O_(g) 有关。随着温度的继续增加, III 阶段出现在 400~600 °C, 该阶段与 K₂S₂O₇ 发生热分解产生 K₂SO₄ 和 SO₃ 气体, 以及 SO₃ 与 NCM622 材料中的金属元素发生化学反应形成硫酸盐有关。

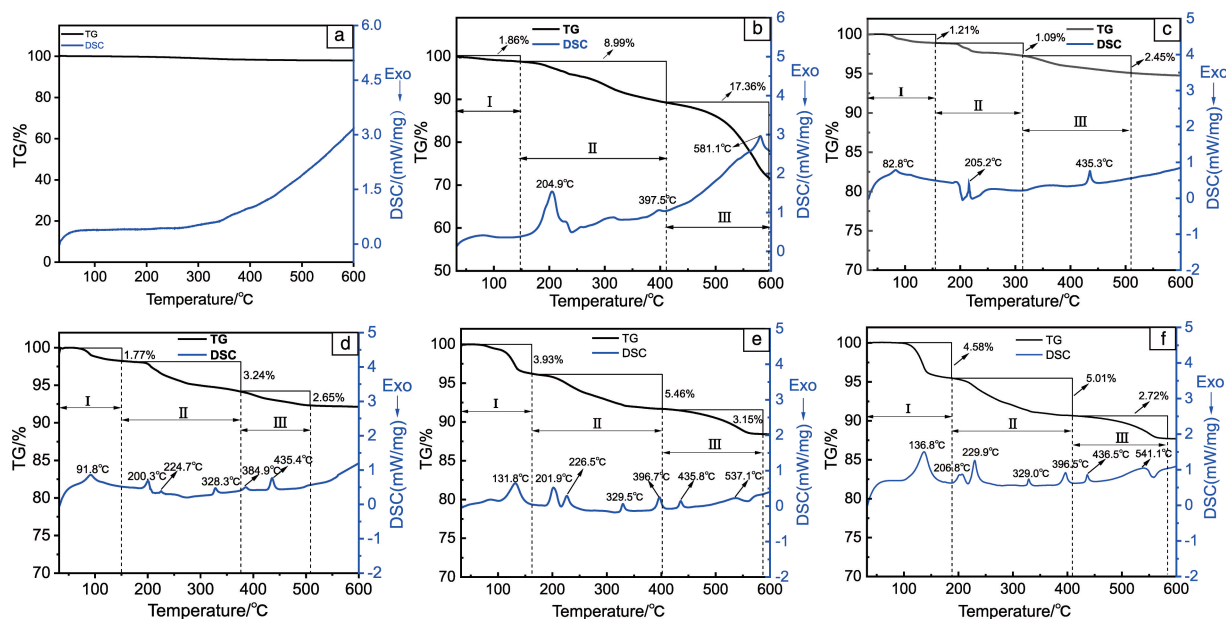


图5 不同质量比 NCM622 与 KHSO₄ 混合物的 TG-DSC 曲线: (a) NCM622, (b) KHSO₄, (c) 1:0.71, (d) 1:1.83, (e) 1:2.95, (f) 1:4.07

Fig. 5 TG-DSC curves of NCM622 and KHSO₄ mixed samples with different mass ratios: (a) NCM622, (b) KHSO₄, (c) 1:0.71, (d) 1:1.83, (e) 1:2.95, (f) 1:4.07

3.5 XPS 分析

焙烧产物的 XPS 图谱如图 6 所示, 从图 6 中可以看出, NCM622 的 XPS 图谱上, 在 856 和 857.3 eV 出现的 2 个峰归因于 Ni^{3+} 、 Ni^{2+} 在 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 处的结合能。同时, 在 862 和 880.3 eV 处出现了 Ni^{2+} 在 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Ni } 2p_{1/2}$ 的卫星峰, 数据结果说明 NCM622 中的 Ni 元素以 +2, +3 价形式存在^[18]。当 NCM622 和 KHSO_4 混合质量比为 1:0.71 时, Ni 元素的特征峰发生了偏移, 分别出现在 856.2 和 872.3 eV 处, 所以化合价依然是 +2, +3 价, 与 XRD 结果一致, 这说明焙烧体系中依然有大量的

NCM622 存在。

当混合质量比达到 1:1.27 时, 在 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 处出现了分裂峰, 这与 +2 价的 NiO 有关, 与文献报道的结果一致^[19]。随着混合质量比从 1:2.95 增大到 1:4.07, 结合 XRD 结果分析, Ni 元素完全反应生成 $\text{K}_2\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_3$, 所以当混合质量比为 1:4.07 时, 在 856.3 与 874.2 eV 处的特征峰只与 Ni^{2+} 相关。从图 6 的 NCM622 材料 XPS 图谱中看出, 在 781 和 783 eV 处的特征峰与 Co^{3+} 有关, 而出现在 791.5 与 796.2 eV 处的特征峰与 Co^{2+} 有关^[20]。随着混合质量比从 1:0.71 增加到 1:4.07, Co 元素的 XPS 图谱发

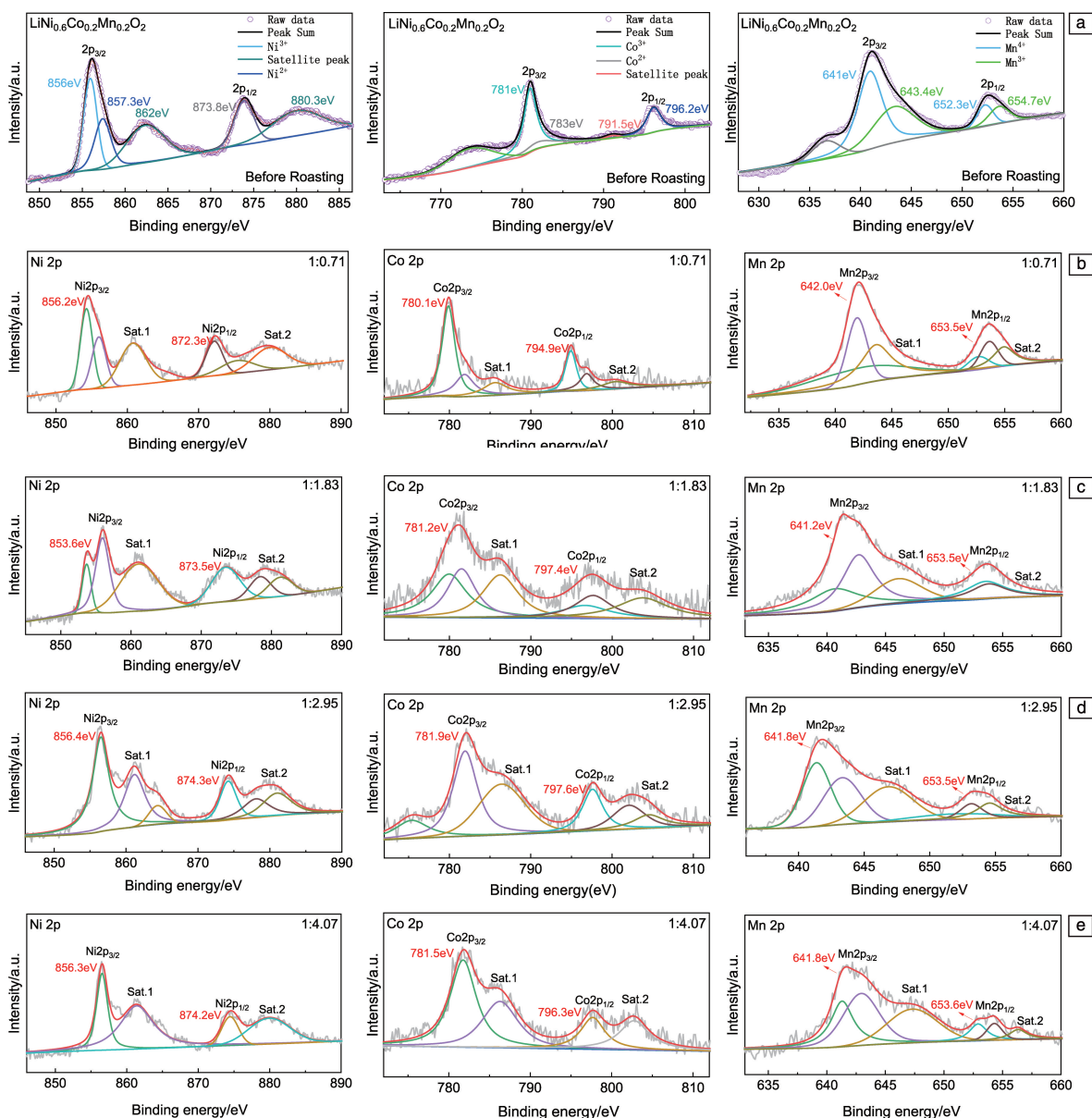


图 6 不同质量比 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 和 KHSO_4 与 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 混合焙烧产物中各元素 XPS 价谱: (a) 原料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, (b) 1:0.71, (c) 1:1.83, (d) 1:2.95, (e) 1:4.07

Fig. 6 XPS price spectra of each element in roasted products of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ and KHSO_4 mixed with $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ at different mass ratios: (a) raw material $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, (b) 1:0.71, (c) 1:1.83, (d) 1:2.95, (e) 1:4.07

生了变化,特征峰的位置发生了偏移,结合 XRD 分析,在混合质量比为 1:0.71 时,部分 NCM622 的结构被破坏,但此时 Co 元素的价态依然是+2 和+3 价。Co 元素在 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 处的结合能分别为 780.1 和 794.9 eV,并且随着比例的增大,基本上稳定在该值附近,这与文献报道一致^[21]。从图中可以看出原材料 NCM622 中的 Mn 元素以 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 形式存在,当混合质量比为 1:1.83 时,641.2 与 653.5 eV 处的特征峰与 Mn^{4+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{2+} 有关,并且微弱的+2 价卫星峰出现在主峰的旁边。当混合质量比为 1:2.95 时,结合 XRD 分析, Mn 元素以 Mn_3O_4 的形式存在,其价态主要是+2 与+3 价。从 Mn 的 XPS 图谱中看出, NCM622 与 $KHSO_4$ 混合质量比为 1:4.07,通过峰面积可以看出 Mn^{2+} 比 Mn^{3+} 的峰面积值更大,这表明+3 价的 Mn 元素逐渐转向为+2 价,结合 XRD 分析发现,+2 价的 Mn 元素以 $K_2Mn_2(SO_4)_3$ 的形式存在,这与文献报道一致^[22]。

4 结 论

(1) 高镍三元正极材料 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ (NCM622) 与 $KHSO_4$ 混合后经焙烧-水浸出,可有效回收有价金属, Li, Ni, Co, Mn 的浸出率均随着混合物中 $KHSO_4$ 含量的增加而增加,当混合质量比例为 1:4.63 时, Ni, Co, Mn 元素的浸出率分别为 97.97%、98.36%、97.13%。

(2) 焙烧过程中 $KHSO_4$ 的存在是导致 NCM622 发生物相化学转变的原因,在混合质量比增大到 1:4.63 时,焙烧产物中 Li, Ni, Co, Mn 元素的赋存形式分别为 $LiKSO_4$ 、 $K_2Ni_2(SO_4)_3$ 、 $K_2Co_2(SO_4)_3$ 、 $K_2Mn_2(SO_4)_3$ 。焙烧产物形貌呈现大小不一的烧结块状。

(3) NCM622 与 $KHSO_4$ 混合物的 TG-DSC 曲线呈现出 3 个失重平台。焙烧产物中 Ni, Co, Mn 倾向于以低价态的形式存在。焙烧过程过渡金属元素价态变化规律为: Ni 元素的价态从+2 和+3 转变为+2, Co 元素的价态从+2 和+3 转变为+2, Mn 元素的价态先从+4 和+3 转变为+3 和+2,最后转变为+2。

参考文献 References

- [1] LEI X, SEN L, JIAN G Y. Industrial & Engineering Chemistry Research[J], 2021, 60(28): 10303-10311.
- [2] 张梦慧, 高超, 施磊, 等. 中国材料进展[J], 2023, 42(12): 985-992.
ZHANG M H, GAO C, SHI L, *et al.* Materials China[J], 2023, 42(12): 985-992.
- [3] 郑雪芹. 汽车纵横[J], 2023(2): 114-115.
ZHENG X Q. Auto Review[J], 2023(2): 114-115.
- [4] 袁小晶, 马哲, 李建武. 中国矿业[J], 2019, 28(8): 61-65.
- [5] YUAN X J, MA Z, LI J W. China Mining Magazine[J], 2019, 28(8): 61-65.
- [6] NATARAJAN S, ARAVINDAN V. Advanced Energy Materials[J], 2018, 8(33): 1802303.
- [7] 郝雅卓, 胡娟, 常丽娟, 等. 四川大学学报(自然科学版)[J], 2021, 58(4): 143-148.
HAO Y Z, HU J, CHANG L J, *et al.* Journal of Sichuan University (Natural Science Edition)[J], 2021, 58(4): 143-148.
- [8] 邓中莉, 吕卓赞, 范未峰, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2023, 52(3): 1143-1154.
DENG Z L, LV Z B, FAN W F, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2023, 52(3): 1143-1154.
- [9] 孔德鹏. 废旧锂离子电池三元正极材料回收与再利用工艺研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
KONG D P. Research on Recycling and Reusing Technology of Ternary Anode Materials for Waste Lithium-Ion Batteries [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.
- [10] GAROLE D J, HOSSAIN R, GAROLE V J, *et al.* ChemSusChem[J], 2020, 13(12): 3079-3100.
- [11] 胡贻僧. 山东化工[J], 2021, 50(5): 128+138.
HU Y S. Shandong Chemical Industry[J], 2021, 50(5): 128+138.
- [12] ZHENG X H, ZHU Z W, LIN X, *et al.* Engineering[J], 2018, 4(3): 361-370.
- [13] SETHURAJAN M, VAN E, FONTANA D, *et al.* Critical Reviews In Environmental Science and Technology[J], 2019, 49(3): 212-275.
- [14] 刘磊, 费子桐, 董鹏, 等. 有色金属(冶炼部分)[J], 2021(4): 22-27.
LIU L, FEI Z T, DONG P, *et al.* Non-ferrous Metal (Extractive Metallurgy)[J], 2021(4): 22-27.
- [15] LIU P H, XIAO L, CHEN Y F, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 783: 743-752.
- [16] CHU W, ZHANG Y L, CHEN X, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2020, 449: 227567.
- [17] FU Y P, HE Y Q, LI J L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 847: 156489.
- [18] 李建波, 徐政, 纪仲光, 等. 稀有金属[J], 2019, 43(2): 201-212.
LI J B, XU Z, JI Z G, *et al.* Chinese Journal of Rare Metals[J], 2019, 43(2): 201-212.
- [19] SOHN J R. Catalysis Surveys from Asia[J], 2004, 8(4): 249-263.
- [20] LORENZ P, FINSTER J, WENDT G, *et al.* Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena[J], 1979, 16(4): 267-276.
- [21] PARK S, KIM D, KU H, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2019, 296: 814-822.
- [22] OKAZAKI N, OSADA S, TADA A. Applied Surface Science[J], 1997, 121: 396-399.
- [23] NGALA J K, CHERNOVA N A, MA M M, *et al.* Journal of Materials Chemistry[J], 2004, 14(2): 214-220.

(编辑 张雨明)