

特约专栏

# 低共熔溶剂浸出退役锂离子电池正极材料中金属元素的研究进展

邸 思, 何喜红, 文云鹏

(西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

**摘 要:** 随着电动汽车及电子行业的快速发展, 锂离子电池 (lithium-ion batteries, LIBs) 的生产量不断增加, 由此导致退役 LIBs 的数量急剧增加。退役 LIBs 的正极材料中含有大量的 Li, Co, Ni 等高价金属元素, 对其高效回收可实现资源的循环利用。湿法技术是回收退役 LIBs 正极材料中金属元素的主要方法, 浸出是该技术的一个关键环节。在众多的浸出剂中, 低共熔溶剂 (deep eutectic solvent, DES) 是一类清洁有效的绿色试剂, 在浸出钴酸锂、锰酸锂、镍钴锰酸锂等正极材料方面展现了良好的应用前景。按照氢键供体的结构, 将浸出正极材料的 DES 分为 5 类: 醇类、尿素及硫脲类、磺酸类、羧酸类和膦酸类。论述了各类 DES 浸出正极材料的性能和机理, 比较了各类 DES 的优缺点, 展望了 DES 在 LIBs 回收中的应用前景。

**关键词:** 低共熔溶剂; 锂离子电池; 正极材料; 浸出; 回收

**中图分类号:** TF803.2; TQ09 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)05-0398-10

**引用格式:** 邸思, 何喜红, 文云鹏. 低共熔溶剂浸出退役锂离子电池正极材料中金属元素的研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(5): 398-407.

DI S, HE X H, WEN Y P. Research Progress on Leaching Metals from Cathode Materials of Spent Lithium-Ion Batteries by Deep Eutectic Solvent[J]. Materials China, 2024, 43(5): 398-407.

## Research Progress on Leaching Metals from Cathode Materials of Spent Lithium-Ion Batteries by Deep Eutectic Solvent

DI Si, HE Xihong, WEN Yunpeng

(School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** With the rapid development of the electric vehicle and electronics industries, the production of lithium-ion batteries (LIBs) increases continuously, leading to the number of spent LIBs increased dramatically. The cathode materials of spent LIBs contain a large amount of high-value metals, such as Li, Co and Ni. The effective recovery of those metals can achieve resource recycling. Hydrometallurgy technology is the most widely used method for the recovery of metal elements from spent LIBs cathode materials, and leaching is a key process of this technology. Among numerous leaching agents, deep eutectic solvent (DES) is a type of clean and effective green reagents, which exhibit good application prospects in leaching cathode materials such as lithium cobalt oxide, lithium manganese oxide, and lithium nickel cobalt manganese oxide. In this paper, the DES for leaching cathode materials were categorized into five groups according to the structure of hydrogen-bond donors, the leaching performance and mechanism of each group DES was discussed, the merits and disadvantages of each group DES were compared, and the application prospects of the DES in LIBs recycling was proposed.

**Key words:** deep eutectic solvents; lithium-ion batteries; cathode materials; leaching; recovery

收稿日期: 2023-08-26 修回日期: 2024-04-19

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2021JM-370)

第一作者: 邸 思, 女, 1997 年生, 硕士研究生

通讯作者: 何喜红, 男, 1984 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: hexihong@xauat.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202308026

## 1 前 言

锂离子电池 (lithium-ion batteries, LIBs), 具有能量密度高、平均输出电压高、自放电率低、循环寿命较长、工作范围较宽等优点, 广泛应用于便携式电子产品 (如手机, 笔记本电脑等) 以及电动汽车等行业。随着这些行业

的不断发展,我国乃至全球对 LIBs 的需求量不断增长。预计到 2025 年,全球 LIBs 的市场需求将接近 999.8 亿美元<sup>[1]</sup>。但 LIBs 的寿命通常只有 3~5 年,这意味着未来的 10~20 年间会产生大量的退役 LIBs。对于庞大规模的退役 LIBs,如果处理不当,其中的电解液、隔膜、以及重金属都会对环境 and 人体造成严重危害<sup>[2]</sup>;同时,LIBs 中的有价金属 Li 和 Co 也将被浪费。因此,从环保和资源利用的角度考虑,必须对退役 LIBs 进行高效回收利用。

LIBs 正极材料中的 Li, Ni, Co 等金属是具有高价值的资源,而这些矿产资源近年来呈现供应短缺的趋势,因此,这些有价金属的提取和回收具有重要意义,是回收的重点。正极材料的回收方法主要包括火法冶金和湿法冶金 2 大类,相对于火法,湿法的反应条件温和,产品纯度高,是我国回收正极材料主要利用的技术<sup>[3]</sup>。湿法冶金工艺一般包括预处理、浸出、分离纯化 3 个环节,这其中,浸出环节对金属的回收率起着决定性的影响,也是湿法回收退役 LIBs 的一个关键环节<sup>[4]</sup>。

浸出正极材料的传统试剂包括无机酸、碱和有机酸 3 种。无机酸,如硫酸<sup>[5,6]</sup>和盐酸<sup>[7]</sup>,是利用强酸性将退役 LIBs 正极材料中的金属元素浸出,最常采用的无机酸是硫酸,除此之外,也有采用硝酸<sup>[7]</sup>、磷酸<sup>[8]</sup>作为浸出剂的报道。碱性浸出剂主要为含氨的溶液,如氨水-硫酸铵体系<sup>[9]</sup>,是利用氨与正极材料中金属元素的络合作用,实现金属元素的浸出。相对于前两类浸出剂,有机酸的种类繁多,如酒石酸<sup>[11]</sup>、乳酸<sup>[12]</sup>、柠檬酸<sup>[13,14]</sup>等,都可以作为浸出 LIBs 正极材料的试剂。大部分有机酸的酸性弱于硫酸、盐酸等无机酸,但与 Co(II) 和 Ni(II) 的络合能力强,且具有较强的还原性,可作为正极材料的浸出剂。传统浸出剂有较好的浸出性能,但也存在一些问题,如利用无机酸浸出时难免受到腐蚀性的危害,这对人体和环境不利;而使用有机酸浸出时,浸出速度较慢,浸出效率较低<sup>[15,16]</sup>。

低共熔溶剂(deep eutectic solvent, DES)是一种新型的绿色溶剂,由 2 种或 2 个以上的组分按照一定物质的量的比混合制成,与各单一组分相比,混合物的熔融温度明显低于各组分的熔点<sup>[17,18]</sup>。DES 具有蒸气压低、易于制备、价格低廉、对环境友好等优点,受到学者们的广泛关注,目前已有多种 DES 用于浸出退役 LIBs 正极材料中金属元素的研究报道<sup>[19,20]</sup>。本文系统概述各类 DES 浸出正极材料中金属元素的性能与机理,对比不同种类 DES 作为浸出剂的优缺点,并展望 DES 在 LIBs 回收中的发展方向。

## 2 低共熔溶剂(DES)的分类与应用

### 2.1 DES 的分类

2003 年,Abbott 等<sup>[21]</sup>首次提出了 DES 这个概念。目前,DES 通常被分为 4 种类型,如图 1 所示:① 季铵盐+金属氯化物,如氯化胆碱(ChCl)-CuCl<sub>2</sub>/ZnCl<sub>2</sub> DES 等;② 季铵盐+金属氯化物水合盐,如 ChCl-MgCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O DES;③ 氢键供体(hydrogen bond donor, HBD)+氢键受体(hydrogen bond acceptor, HBA),如 ChCl-乙二醇(EG) DES;④ 金属氯化物水合盐+氢键供体,如 ZnCl<sub>2</sub>-1,6-己二醇 DES<sup>[22]</sup>。这 4 类 DES 中,第 3 类 DES 是研究最多,也是应用最为广泛的一类。

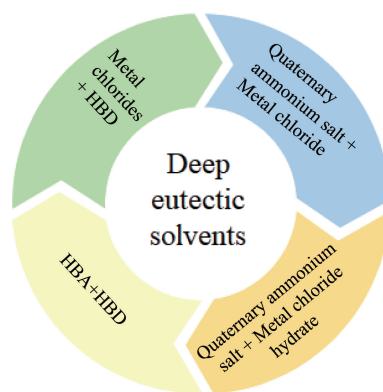


图 1 低共熔溶剂(DES)的分类<sup>[25]</sup>

Fig. 1 Classification of deep eutectic solvent (DES)<sup>[25]</sup>

### 2.2 DES 的应用

(1) 电化学: DES 的电化学窗口较宽,具有良好的导电性,没有析氢现象,被越来越多地应用到金属电沉积、金属电抛光、化学电池等电化学领域<sup>[23]</sup>。Salomé 等<sup>[23]</sup>以 ChCl 为 HBA,尿素(urea)、丙二醇和 EG 分别为 HBD 合成的 DES 作为电解液,采用电沉积的方法制备金属 Sn 镀层,发现获得的沉积物分布均匀。雷震等<sup>[24]</sup>研究了 ZnO 在 ChCl-urea DES 中的电化学行为,发现加入 DES 中的 ZnO 浓度增加时,体系的电导率增加。当 ZnO 的浓度超过 0.24 mol/L 时,体系的电导率会趋于稳定,循环伏安测试表明,ChCl-urea-ZnO 体系中的 Zn(II) 能够被还原为金属 Zn,而且金属 Zn 的析出电位和阴极峰值电位随 ZnO 浓度的增加而正移。

(2) 气体吸收: DES 在气体吸收/分离中被认为是一种比离子液体(ionic liquid, IL)更好的溶剂,因为 DES 可以克服功能性 IL 合成、纯化困难的缺点,同时保留 IL 的特殊性质(低挥发性、高热稳定性和可调的结构)<sup>[26]</sup>。张楠等<sup>[27]</sup>以赖氨酸和丙三醇为原料合成 DES,在 50 °C 时,

捕获  $\text{CO}_2$  量最高为  $0.582 \text{ mol CO}_2/\text{mol DES}$ , 实现了  $\text{CO}_2$  的高效捕集。马号朋<sup>[28]</sup> 合成了苯甲酸-四丁基氯化磷 DES 和丙三醇-1-丁基-3-甲基咪唑盐氯化物 DES, 发现这 2 种 DES 对 NO 的吸收量分别高达  $2.75$  和  $1.16 \text{ mol/mol}$ , 且均具有良好的重复使用性。NO 解吸率高于  $70\%$ , 具有热稳定性、吸收过程损耗少、选择性高等优点。Sun 等<sup>[29]</sup> 分别以氯化三亚乙基四胺和氯化四亚乙基五胺为 HBA, EG、1,3-丙二醇、甘油和聚乙二醇(PEG)-2000 分别为 HBD 合成 DES, 这些 DES 对 NO 都具有良好的吸收性能, 其中氯化四亚乙基五胺-EG DES 效果最佳, NO 吸收量可达到  $0.327 \text{ g/g}$ 。

(3) 生物活性成分提取: 由于 DES 对生物分子具有良好的溶解性能, 并且 DES 本身生物可降解, 因此是提取生物活性成分的潜在替代溶剂, 近年来被用于提取动植物中的内脂、多酚、虾青素、黄酮、多糖、木质素等活性成分。Gul 等<sup>[30]</sup> 合成了多种 ChCl-羧酸和 ChCl-醇的 DES, 从微藻中提取叶黄素, 发现 ChCl 和甘油组成的 DES 性能最好, 在最佳条件下, 叶黄素在 DES 中的含量达到  $1.35 \text{ mg/g}$ , 远高于传统方法 ( $0.91 \text{ mg/g}$ )。Popovic 等<sup>[31]</sup> 以苹果酸、尿素和果糖等天然产物为 HBD, ChCl 为 HBA 合成了多种 DES, 从酸樱桃渣中提取多酚。结果发现, 各 DES 均对多酚具有良好的提取性能, 尤其是 ChCl-苹果酸 DES 在超声辅助的条件下, 对多酚的提取速率和提取效率都高于传统溶剂。李刚等<sup>[32]</sup> 合成了 ChCl-橙花醇、ChCl-橙花叔醇、ChCl-4-松油醇 3 种 DES, 提取翠云草中穗花杉双黄酮(AME), 在最优条件下, ChCl-4-松油醇 DES 对 AME 的提取效果最好, 最大提取量为  $0.941 \text{ mg/g}$ 。

(4) 金属氧化物的溶解: DES 具有较强的极性和一定的配位能力, 也可用于金属氧化物的溶解。Abbott 等<sup>[33]</sup> 研究了 ChCl-urea DES 对  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{PbO}_2$  等金属氧化物的溶解性, 发现  $\text{ZnO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{PbO}_2$  在该

DES 中的溶解度都能达到  $9000 \text{ mg/L}$ , 而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的溶解度很低, 约为  $1 \text{ mg/L}$ , 利用溶解度的差异性可实现金属元素的分离。Sánchez-Ortiz 等<sup>[34]</sup> 首次制备了氯化乙酰胆碱-urea DES, 该 DES 既可以作为浸出介质, 也可以作为电解液, 从电池阴极粉末中提取 Ag, 在碳电极上或石墨上电沉积 Ag。Omar 等<sup>[35]</sup> 分别以四乙基溴化铵、四丙基溴化铵、四丁基溴化铵和四丁基硫酸氢铵为 HBA, 氯乙酸为 HBD 制备 DES, 研究了各 DES 对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{ZnO}$  和  $\text{PbO}$  金属氧化物的溶解性能。发现四丁基溴化铵-氯乙酸 DES 对金属氧化物的溶解度达到了  $220\,000 \text{ mg/L}$ 。Chen 等<sup>[36]</sup> 设计并制备了一系列羧酸与多元醇的 DES 溶解和分离稀土氧化物, 其中 EG-马来酸 DES 表现出了优异的溶解能力, 在最优条件下,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  的溶解度分别高达  $0.168$  和  $0.147 \text{ g/g}$ , 获得纯度为  $99.9\%$  的  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 而  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  可以在沉淀相中富集, 纯度分别为  $99.97\%$  和  $99.94\%$ , 并且 DES 还能回收复用。

### 3 DES 浸出正极材料中金属元素的研究进展

由于 DES 良好的溶解性能, 可用于金属氧化物的溶解, 同样可用于浸出退役 LIBs 正极材料中的金属元素<sup>[25]</sup>。按照 HBD 的不同, 可将浸出正极材料的 DES 分为 5 类: 醇类、尿素及硫脲类、磺酸类、羧酸类和磷酸类。

#### 3.1 醇类低共熔溶剂

醇类 DES 中, 最典型的为 ChCl-EG DES, 表 1 统计了该类 DES 用于锂离子电池回收方面的研究。

Tran 等<sup>[37]</sup> 使用该 DES 浸出钴酸锂 ( $\text{LiCoO}_2$ , LCO) 正极材料中的 Li 和 Co, 在浸出温度  $180\text{ }^\circ\text{C}$ 、浸出时间  $12 \text{ h}$  的条件下, Li 和 Co 的浸出率均大于  $90\%$ 。Peeters 等<sup>[38]</sup> 和 Schiavi 等<sup>[39]</sup> 也采用相同 DES, 浸出  $\text{LiCoO}_2$ /三元正极材料中的金属元素, 发现该体系对 Co 的浸出率较高, 其他元素的浸出率较低。ChCl-EG DES 浸出正极材料中的

表 1 醇类低共熔溶剂(DES)在锂离子电池回收方面的研究  
Table 1 Study on alcohol deep eutectic solvent (DES) in the recovery of lithium-ion battery recycling

DES	Molar ratio	Leaching temperature/ $^\circ\text{C}$	Leaching time/h	Recovery battery type	Metal leaching/%	Ref.
ChCl:EG	1:2	160	24	LCO	Co:90	[37]
ChCl:EG	1:2	180	72	LCO	Co:91.6	[38]
ChCl:EG	1:2	180	72	NCM	Co:99, Cu:85, Li:80, Mn:83, Ni:48	[39]
BeCl:EG	6:1	140	1/3	NCM	Li:90.9, Co:7.0, Ni:93.1, Mn:17.6	[41]
DMPT:EG	1:3	100	1	NCM	Li:99.59 Co:99.04, Ni:99.28, Mn:99.45	[42]

Notes: ChCl—氯化胆碱; EG—乙二醇; BeCl—盐酸甜菜碱; DMPT—二甲基  $\beta$ -丙二醇

金属元素时, EG 起还原作用, 而  $\text{ChCl}$  中的  $\text{Cl}^-$  与大部分金属离子配位形成稳定的  $[\text{MeCl}_x]^-$ , 而  $\text{Ni}$  与 EG 分子配位, 形成  $[\text{Ni}(\text{EG})_3]^{2+}$  [40]。ChCl-EG DES 有一定的浸出能力, 尤其是对 Co 的浸出能力较强, 但由于该体系的还原性、酸性弱, 浸出条件苛刻, 浸出率低, 且浸出过程中会形成三甲胺和 2-氯乙醇等有害有毒的气体, 较难应用于实际生产。Luo 等 [41] 合成了盐酸甜菜碱-EG DES, 在  $140\text{ }^\circ\text{C}$  下浸出 20 min, 退役镍钴锰酸锂 (NCM) 正极材料中的 Li 浸出率为 90% 以上, Li, Co, Ni 和 Mn 的分离效率均达到 99% 以上。

与常见的 ChCl-醇 DES 相比, BeCl-EG DES 的浸出时间短且浸出效率高, 这主要是由于 BeCl 本身的酸性和还原性较强所致。

### 3.2 尿素及硫脲类低共熔溶剂

ChCl-urea DES 是最常见的一种 DES。Wang 等 [43] 研

究了该 DES 浸出  $\text{LiCoO}_2$  正极材料的性能, 结果表明, 在最佳工艺条件下 (如表 2 所示), Li 和 Co 的浸出率分别为 94.7% 和 97.9%。ChCl-urea DES 能够浸出  $\text{LiCoO}_2$  中的金属元素, 主要是因为尿素中的 N 原子具有还原性, 可将  $\text{Co}(\text{III})$  还原为  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Co}^{2+}$  可以与尿素、 $\text{Cl}^-$  配位形成六配位的八面体构型, 即  $\text{Co}(\text{Urea})_2\text{Cl}_2$ 。其中尿素为双齿配体, 尿素分子可以通过 O 原子和 N 原子与 2 个  $\text{Co}^{2+}$  结合。

硫脲是一种硫代酰胺, 也可以用来作为 HBD。Chen 等 [44] 采用 PEG-硫脲 DES 浸出  $\text{LiCoO}_2$  正极材料, 发现在浸出温度  $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、浸出时间 24 h 的条件下, Li 和 Co 的浸出率都接近于 100%。

总体来说, 尿素和硫脲类 DES 浸出正极材料中金属元素的时间较长, 浸出温度较高, 这主要是因为这类 DES 的酸性和还原性较弱。

表 2 尿素及硫脲类 DES 在锂离子电池回收方面的研究

Table 2 Study on urea and thiourea DES in the recovery of lithium-ion battery recycling

DES	Molar ratio	Leaching temperature/ $^\circ\text{C}$	Leaching time/h	Recovery battery type	Metal leaching/%	Ref.
ChCl : urea	1 : 2	180	12	LCO	Li : 94.7, Co : 97.9	[43]
PEG : thiourea	2 : 1	80	24	LCO	Li : 100, Co : 100	[44]

Notes: urea—尿素; PEG—聚乙二醇; LA—乳酸; thiourea—硫脲

### 3.3 磺酸类低共熔溶剂

目前磺酸类的 DES 主要有 ChCl-对甲苯磺酸 (PSA) DES、EG-磺基水杨酸 (SAD) DES 和 PEG-PSA DES, 它们在浸出退役 LIBs 方面的报道如表 3 所示。

Roldan-Ruiz 等 [45] 采用 ChCl-PSA- $\text{H}_2\text{O}$  DES 浸出退役 LIBs 正极材料, 发现在三者物质的量的比为 1 : 1 : 2、浸

出时间 15 min、浸出温度  $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、固液比  $60\text{ g/L}$  的条件下, 金属 Li 和 Co 的浸出率接近 100%。Chen 等 [46] 也采用 PSA 与 PEG 合成 DES 浸出  $\text{LiCoO}_2$  正极材料, 在最佳条件下, 金属 Li 和 Co 的浸出率同样接近 100%。Tang 等 [47] 合成了 EG-SAD DES, 用于浸出  $\text{LiCoO}_2$  和三元正极材料中的有价金属元素, 各元素的浸出率均大于 94%。

表 3 磺酸类 DES 在锂离子电池回收方面的研究

Table 3 Study on sulfonic acid DES in the recovery of lithium-ion battery recycling

DES	Molar ratio	Leaching temperature/ $^\circ\text{C}$	Leaching time/h	Recovery battery type	Metal leaching/%	Ref.
ChCl : PSA : $\text{H}_2\text{O}$	1 : 1 : 1	90	1/4	LCO	Li : 85, Co : 88	[45]
ChCl : PSA : $2\text{H}_2\text{O}$	1 : 1 : 2	90	1/4	LCO	Li : 100, Co : 100	
ChCl : PSA : $3\text{H}_2\text{O}$	1 : 1 : 3	90	1/4	LCO	Li : 91, Co : 97	
PEG : PSA	1 : 1	100	24	LCO	Li : 100, Co : 99.5	[46]
EG : SAD	12 : 1	110	6	LCO	Li : 100, Co : 94.8	[47]
ChCl : PSA : $2\text{H}_2\text{O}$	1 : 1	90	2	NCM	Li : 97.96, Ni : 99.46, Co : 100, Mn : 100	[48]

Notes: PSA—对甲苯磺酸; SAD—磺基水杨酸

相比于前面两类 DES，磺酸类 DES 的浸出能力很强，这主要是由于磺酸的酸性强，可以解离出大量的  $\text{H}^+$ ， $\text{H}^+$  替代  $\text{LiCoO}_2$  间隙位中的  $\text{Li}^+$ ，形成固相中间体  $\text{H}_x\text{Li}_y\text{CoO}_2$ ，而后该中间体被还原，或其中的 Co 被配位，从而转移至

溶液(如图 2 所示)<sup>[47]</sup>。虽然磺酸类的浸出率高，但是其腐蚀性强，对环境存在危害，进而对设备的要求高，从而增大了成本。

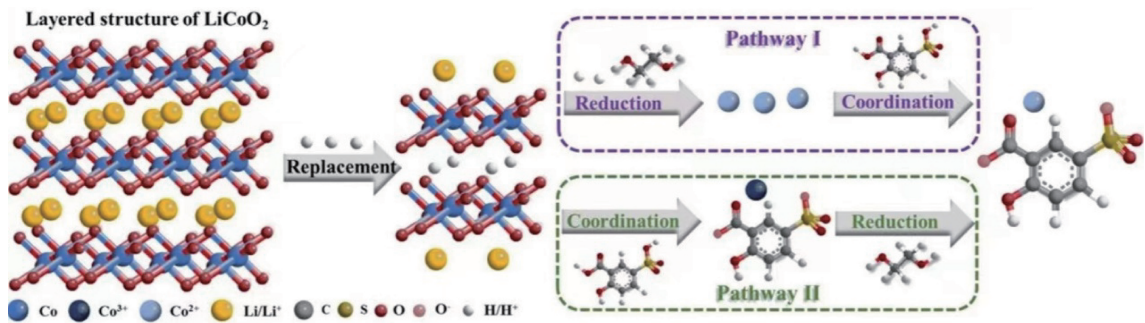


图 2 磺酸类 DES 中  $\text{LiCoO}_2$  浸出 Co 和 Li 机理示意图<sup>[47]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of  $\text{LiCoO}_2$  leaching mechanism for Co and Li in sulfonic acid DES<sup>[47]</sup>

3.4 羧酸类低共熔溶剂

羧酸的种类繁多，以羧酸为 HBD 合成的多种 DES 已用于浸出 LIBs 正极材料中的金属元素，如表 4 所示，这其中，最常见的是 ChCl-羧酸类 DES。例如，Liu 等<sup>[49]</sup>系统研究了 ChCl-甲酸 DES 在微波辅助的条件下浸出  $\text{LiCoO}_2$  正极材料的性能，结果表明，浸出温度 70 ℃、浸出时间 10 min、液固比 50 g/g 的条件下，该 DES 对 Co 和 Li 的浸出率接近 100%，并且加入 10% 的水后，可有

效降低 DES 的黏度，但不影响浸出效果。Chang 等<sup>[50]</sup>采用 ChCl-草酸-水 DES 浸出并分离三元正极材料中的金属元素。首先采用该 DES 浸出正极材料中的 Ni，Co，Mn，Li，然后加入 DMSO(二甲基亚砜)稀释 DES，可将浸出液中的 Ni 以  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的形式沉淀出来，再加入水，在 70 ℃下加热 3 h，可得  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  沉淀；最后调节 pH 值为 12，使得 Mn 转化为沉淀，从而实现 Ni，Co 和 Mn 这 3 种元素的分别回收。

表 4 羧酸类 DES 在锂离子电池回收方面的研究

Table 4 Study on carboxylic acid DES in the recovery of lithium-ion battery recycling

DES	Molar ratio	Leaching temperature/℃	Leaching time/h	Recovery battery type	Metal leaching/%	Ref.
ChCl : FA	2 : 1	70	1/6	LCO	Li : 100, Co : 100	[ 53 ]
ChCl : AA	2 : 1	70	1/6	LCO	Li : 40, Co : 10	
ChCl : PA	2 : 1	70	1/6	LCO	Li : 100, Co : 100	
ChCl : BA	2 : 1	70	1/6	LCO	Li : 100, Co : 100	
ChCl : LA	2 : 1	70	10	LNMO	Mn : 100, Ni : 95, Li : 75	[ 54 ]
ChCl : OA	1 : 1	90	2	LCO	Li : 100, Co : 100	[ 55 ]
ChCl : OA	1 : 1	90	2	LCO	Li : 88, Co : 85	[ 56 ]
ChCl : OA	1 : 1	110	2.5	LCO	Li : 100, Co : 100	[ 57 ]
ChCl : OA	1 : 1	120		NCM	Mn : 1, Ni : 99, Co : 1	[ 49 ]
ChCl : MAL	6 : 1	100	72	LCO	Li : 98.8, Co : 98.6	[ 58 ]
ChCl : CA	2 : 1	40	1	LCO	Li : 95, Co : 98	[ 59 ]
ChCl : CA	1 : 1	60	4	LCO	Co : 99.6	
ChCl : MA	1 : 1	60	4	LCO	Co : 81.2	
ChCl : MAL	1 : 1	60	4	LCO	Co : 24.4	
ChCl : OA	1 : 1	60	4	LCO	Co : 19.6	

续表

DES	Molar ratio	Leaching temperature/°C	Leaching time/h	Recovery battery type	Metal leaching/%	Ref.
ChCl : TA	1 : 1	80	24	LCO	Li : 100, Co : 100	[60]
		70	12	NCM	Li : 96.0, Co : 97.1, Mn : 96.7, Ni : 98.0	[60]
ChCl : OA	1 : 1	90	2	LCO		[61]
EG : OA	5 : 1	90	12	LCO LNMO	Li : 94 Co, Ni, Mn : 1.2	[51]
EG : MA	4 : 1	150	10	LCO	Li : 98.3, Co : 98.4	[62]
EG : TA	5 : 1	120	12	LCO	Li : 98.34	[63]
				LNMO	Li : 98.86, Ni : 3.62, Co : 1.92, Mn : 3.03	[63]
GUC : LA	1 : 2	50	24	LCO	Li : 97.4, Co : 96.1	[52]
		70	2	LMO	Li : 99.3, Mn : 99.2	[64]
BeCl : CA	1 : 3	80	1/4	NCM	Li : 99.8, Co : 98, Ni : 99.7, Mn : 99.2	[65]
GUC : LA	1 : 2	50	24	LCO/NCM	Li : 61.09, Co : 34.72; all metals in NCM > 80	[66]
GUC : LA + 1wt% LAA	1 : 2	50	24	LCO	Li : 97.42, Co : 96.91	[66]
BeCl : FA	1 : 9	140	6	NCM	Li : 98.03, Co : 94.19, Ni : 92.35, Mn : 96.01	[67]
TBAC : CAA	3 : 1	100	7	LCO	Co : 100	[68]

Notes: FA—甲酸; AA—乙酸; PA—丙酸; BA—丁酸; LA—乳酸; OA—草酸; MA—苹果酸; MAL—丙二酸; CA—柠檬酸; TA—酒石酸; MA—马来酸; GUC: 盐酸胍; TBAC—四丁基氯化铵; CAA—氯乙酸

ChCl-羧酸类 DES 的浸出性能与羧酸的碳链长度, 羧基数目有关, 对于羧基数目相同的羧酸, 如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸, 碳链长度越短, 羧酸的酸性越强, 浸出率越高; 对于碳链长度接近、羧基数目不同的羧酸, 羧基越多, 羧酸的酸性和还原性越强, 浸出能力越强。ChCl-羧酸类 DES 能够浸出  $\text{LiCoO}_2$ 、三元正极材料中的金属元

素, 主要是基于羧酸的酸性和还原性, 以及  $\text{Cl}^-$  的配位属性, 如图 3 所示<sup>[49]</sup>。首先,  $\text{H}^+$  能够交换  $\text{LiCoO}_2$  晶格间隙中的  $\text{Li}^+$ , 使得  $\text{Li}^+$  进入浸出液。同时  $\text{H}^+$  能与  $\text{LiCoO}_2$  中的 O 结合, 从而破坏  $\text{Co}-\text{O}$  键, 并将  $\text{Co}(\text{III})$  还原为  $\text{Co}(\text{II})$ , 进入浸出液的  $\text{Co}(\text{II})$  与 DES 中的  $\text{Cl}^-$  配位形成  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , 促进  $\text{Co}^{3+}$  的还原。

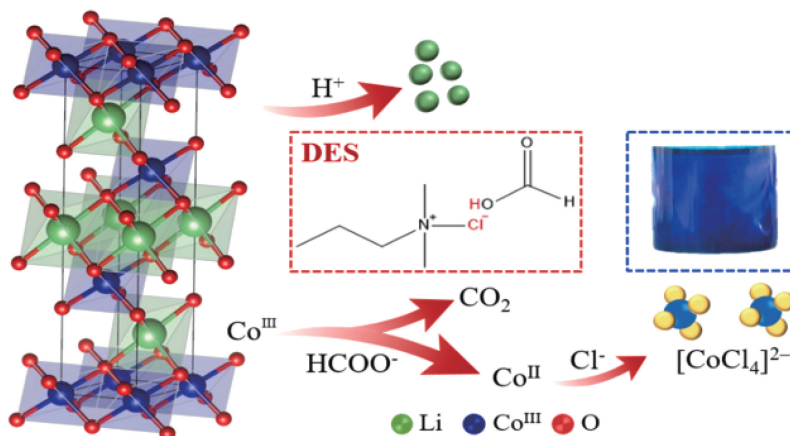


图3 ChCl-羧酸类 DES 浸出  $\text{LiCoO}_2$  中 Co 和 Li 的机理示意图<sup>[49]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of  $\text{LiCoO}_2$  leaching mechanism for Co and Li in carboxylic acid DES<sup>[49]</sup>

醇-羧酸类 DES 是另一类羧酸基 DES, 也可以用于正极材料中金属元素的浸出。如 Tang 等<sup>[51]</sup>采用 EG-草酸 DES 浸出  $\text{LiCoO}_2$  和三元正极材料中的金属元素, 由于 Ni, Co 和 Mn 形成了草酸盐, 使得这 3 种元素的浸出率低于 1.2%, 而 Li 在最佳条件下的浸出率达到了 94.4%。与  $\text{ChCl}$ -羧酸类 DES 相比, 醇与  $\text{Co(II)}$ 、 $\text{Ni(II)}$  等金属离子的配位能力弱于  $\text{ChCl}$ , 因此, 醇-羧酸 DES 的浸出能力较弱, 达到相同的浸出率需要浸出温度更高, 浸出时间更长。

除  $\text{ChCl}$ -羧酸、醇-羧酸 DES 外, 盐酸胍、甜菜碱等季铵盐可以作为 HBA, 用于制备羧酸类 DES 浸出正极材料中金属元素, 如 Yan 等<sup>[52]</sup>制备了盐酸胍-乳酸 DES, 在 70 °C 下浸出 2 h, 该 DES 对锰酸锂正极材料中 Mn 和 Li 的浸出率大于 99%。与  $\text{ChCl}$  类似, 盐酸胍、甜菜碱这些

化合物中含有  $\text{Cl}^-$ , 可以与  $\text{Co(II)}$ 、 $\text{Ni(II)}$ 、 $\text{Mn(II)}$  等金属离子形成络合物。同时, 相较于  $\text{ChCl}$ , 盐酸胍、甜菜碱有较强的酸性, 为此, 以这 2 种化合物为 HBA、羧酸为 HBD 的 DES 对正极材料中的金属元素具有较强的浸出能力。

### 3.5 磷酸类低共熔溶剂

2021 年以来, 有一些采用磷酸类 DES 浸出正极材料中金属元素的报道, 如表 5 所示。

He 等<sup>[69, 70]</sup>采用合成的  $\text{ChCl}$ -苯基次磷酸 DES 分别浸出  $\text{LiCoO}_2$  和三元正极材料中的金属元素, 在最佳条件下, Li, Ni 和 Co 的浸出率均大于 95%, Mn 的浸出率大于 93%。Chen 等<sup>[71]</sup>合成了 PEG-植酸 DES, 用以浸出  $\text{LiCoO}_2$  中的金属元素, 在 80 °C 浸出 24 h, Co 和 Li 的浸出率大于 96%。

表 5 磷酸类 DES 在锂离子电池回收方面的研究

Table 5 Study on phosphonic acid DES in the recovery of lithium-ion battery recycling

DES	Molar ratio	Leaching temperature/°C	Leaching time/h	Recovery battery type	Metal leaching/%	Ref.
PEG : PHA	1 : 1	80	24	LCO	Li : 96.9, Co : 98.7	[71]
$\text{ChCl}$ : phenylphosphinic acid	1 : 2	100	1.3	LCO	Li : 99.5, Co : 95.2	[70]
$\text{ChCl}$ : phenylphosphinic acid	1 : 2	100	1.3	NCM	Li : 97.7, Co : 97.0, Mn : 93.0, Ni : 96.4	[69]

Notes: PHA—植酸; phenylphosphinic acid—苯基次磷酸

### 3.6 其他类低共熔溶剂

除以上 5 类 DES 外, 还有一些采用其他种类 DES 浸出正极材料中金属元素的报道, 如表 6 所示。其中, 抗坏血酸(ascorbic acid, LAA)类 DES 具有很强的浸出能力, 如 Hua 等<sup>[72]</sup>研究了  $\text{ChCl}$ -LAA- $\text{H}_2\text{O}$  DES, 在 50 °C 下浸出

1 h, DES 对 NCM(三元锂电池)正极材料中 Li 的浸出率为 96%, 对 Co, Ni, Mn 的浸出率 > 98%。LAA 属于醇类, 但与乙醇、EG 等脂肪醇相比, 其具有一定的酸性, 并且还原性极强, 因此, 以 LAA 为 HBD 的 DES 具有良好的浸出性能。

表 6 其他类 DES 在锂离子电池回收方面的研究

Table 6 Study on other types of DES in the recovery of lithium-ion battery recycling

DES	Molar ratio	Leaching temperature/°C	Leaching time/h	Recovery battery type	Metal leaching/%	Ref.
$\text{ChCl}$ : LAA : $\text{H}_2\text{O}$	2 : 1 : 6	50	1	NCM	Li : 96.2, Co : 98.1, Mn : 99.3, Ni : 98.9	[72]
	6 : 1	80	72	LCO	Co : 84.2	[72]
PEG : LAA	6 : 1	80	24	LCO	Co : 55.4	[75]
$\text{ChCl}$ : Urea : EG	1 : 2 : 1	100	72	NCM	Li : 92.83, Co : 1.61, Mn : 0.42, Ni : 0.72	[73]
$\text{ChCl}$ : SA : EG	1 : 1	100	24	LCO	Li : 100, Co : 99.5	[76]
$\text{ChCl}$ : BSA : Ethanol	1 : 1 : 2	110	6	LCO	Li : 100, Co : 94.8	[74]
$\text{ChCl}$ : EG : BA	1 : 1.6 : 0.4	160	3	LCO	Co : 98.88	[77]

Notes: LAA—抗坏血酸; SA—琥珀酸; BSA—苯磺酸; ethanol—乙醇; BA—苯甲酸

除此之外, 还有一些三元 DES, 如 Jafari 等<sup>[73]</sup>以 ChCl 为 HBA, 尿素和 EG 共同作为 HBD 制备 DES, 该 DES 对 NCM 正极材料中 Li 的浸出率较高, 但对 Co, Mn 和 Ni 的浸出率低于 2%。Liao 等<sup>[74]</sup>以 ChCl 为 HBA, 苯磺酸和乙醇共同作为 HBD 合成三元 DES, 该 DES 在 110 ℃ 对 LCO 正极材料浸出 6 h, Li 的浸出率接近 100%, Co 的浸出率为 94.8%。对于这类三元 DES, 浸出性能与各 HBD 均有关系, 如采用醇类和尿素共同作为 HBA, 这 2 类化合物的酸性、还原性都比较弱, 合成的三元 DES 正极材料的浸出性能较差, 若采用磺酸和醇共同作为 HBA, 由于磺酸的强酸性, 浸出性能较优。

## 4 结 论

低共熔溶剂 (deep eutectic solvents, DES) 作为一种绿色环保的新型溶剂, 因成本低、无毒、可生物降解等优点, 不仅在电化学、气体吸收等方面有着巨大的发展空间, 而且在浸出退役锂离子电池 (lithium-ion batteries, LIBs) 正极材料中的金属元素方面有着良好的应用前景。

比较各类浸出正极材料的 DES, 醇类、尿素及硫脲类 DES 由于酸性弱, 浸出能力较差。羧酸、磺酸、磷酸类 DES 的氢键供体为有机酸, 因而形成的 DES 具有较强的酸性, 浸出正极的能力也较强, 尤其是磺酸类 DES, 但磺酸的腐蚀性强, 且大部分为合成产品。相对而言, 羧酸和磷酸类化合物的原料丰富、腐蚀性较弱, 并且种类多, 便于调控, 因而羧酸和磷酸类 DES 在浸出正极材料方面具有更好的优势。

尽管 DES 的浸出性能良好, 但由于其黏度普遍较大, 很难采用沉淀法回收其中的金属, 因而往往需要采用电沉积的方法回收其中的金属, 以便 DES 的复用。考虑到电沉积的经济性较差, 为充分发挥 DES 的潜力, 需要重点研究其复用性能。

## 参考文献 References

- [1] FAN E, LI L, WANG Z, *et al.* Sustainable Recycling Chemical Reviews[J], 2020, 120(14): 7020–7063.
- [2] ORDOÑEZ J, GAGO E J, GIRARD A. Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2016, 60(1): 195–205.
- [3] JIANG S, HUA H, ZHANG L, *et al.* Science of the Total Environment [J], 2022, 811: 152224.
- [4] ZHAO Y, YUAN X, JIANG L, *et al.* Chemical Engineering Journal [J], 2020, 383: 123089.
- [5] CHEN X, CHEN Y, ZHOU T, *et al.* Waste Management[J], 2015, 38(1): 349–356.
- [6] WANG F, SUN R, XU J, *et al.* RSC Advances[J], 2016, 6(88): 85303–85311.
- [7] GUO Y, LI F, ZHU H, *et al.* Waste Management[J], 2016, 51(1): 227–233.
- [8] CHEN X, MA H, LUO C, *et al.* Journal of Hazardous Materials[J], 2017, 326(1): 77–86.
- [9] WANG S, WANG C, LAI F, *et al.* Waste Management[J], 2020, 102: 122–130.
- [10] WANG H, HUANG K, ZHANG Y, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2017, 5(12): 11489–11495.
- [11] CHEN X, KANG D, CAO L, *et al.* Separation and Purification Technology[J], 2019, 210(1): 690–697.
- [12] GOLMOHAMMADZADEH R, FARAJI F, RASHCHI F. Resources Conservation and Recycling[J], 2018, 136(1): 418–435.
- [13] YU M, ZHANG Z, XUE F, *et al.* Separation and Purification Technology[J], 2019, 215(1): 398–402.
- [14] 邱江华, 张泽辉, 余敏, 等. 武汉科技大学学报[J], 2019, 42(6): 437–441.
- [15] QIU J H, ZHANG Z H, YU M, *et al.* Journal of Wuhan University of Science and Technology[J], 2019, 42(6): 437–441.
- [16] YAO Y L, ZHU M Y, ZHAO Z, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2018, 6(11): 13611–13627.
- [17] SWAIN B. Separation and Purification Technology[J], 2017, 172(1): 388–403.
- [18] QIN H, HU X, WANG J, *et al.* Green Energy & Environment[J], 2020, 5(1): 8–21.
- [19] YUAN Z, LIU H, YONG W F, *et al.* Green Chemistry[J], 2022, 24(5): 1895–1929.
- [20] de ARAUJO LIMA E S G, di PIETRO M E, CASTIGLIONE F, *et al.* Materials (Basel)[J], 2022, 15: 15217459.
- [21] NEUMANN J, PETRANKOVA M, MEEUS M, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2022, 12(17): 202102917.
- [22] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, *et al.* Chemical Communications[J], 2003(1): 70–71.
- [23] 石升友, 李水娥, 刘祥伟. 化学通报[J], 2022, 85(5): 383–389.
- [24] SHI S Y, LI S E, LIU X W. Chemical Bulletin[J], 2022, 85(5): 583–389.
- [25] SALOMÉ S, PEREIRA N M, FERREIRA E S, *et al.* Journal of Electroanalytical Chemistry[J], 2013, 703: 80–87.
- [26] 雷震, 徐存英, 华一新, 等. 化工学报[J], 2017, 68(8): 3301–3309.
- [27] LEI Z, XU C Y, HUA Y X, *et al.* Journal of Chemical Engineering [J], 2017, 68(8): 3301–3309.
- [28] ZHU A, BIAN X, HAN W, *et al.* Resources Conservation and Recycling[J], 2023, 188: 106690.
- [29] SARMAD S, XIE Y, MIKKOLA J P, *et al.* New Journal of Chemistry [J], 2017, 41(1): 290–301.
- [30] 张楠, 骆赛赛, 赵腾达, 等. 化学研究与应用[J], 2020, 32(11): 99–104.
- [31] ZHANG N, LUO S S, ZHAO T D, *et al.* Chemical Research and Application[J], 2020, 32(11): 99–104.
- [32] 马号朋. 一氧化氮低共熔吸收剂的制备及性能研究[D]. 天津: 天

- 津大学, 2020.
- MA H P. Preparation and Performance Study of Nitric Oxide Low eutectic Absorbent[D]. Tianjin: Tianjin University, 2020.
- [29] SUN Y, GAO M, REN S, *et al.* Energy & Fuels[J], 2019, 34(1): 690–697.
- [30] GUL M, WANG J, XIONG W, *et al.* Journal of Molecular Liquids[J], 2022, 368: 120775.
- [31] POPOVIC B M, MICIC N, POTKONJAK A, *et al.* Food Chemistry[J], 2022, 366: 130562.
- [32] 李刚, 蒋永梅, 雷杰, 等. 食品工业科技[J], 2022, 43(8): 180–187.
- LI G, JIANG Y M, LEI J, *et al.* Food Industry Technology[J], 2022, 43(8): 180–187.
- [33] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, *et al.* Inorganic Chemistry[J], 2005, 44: 6497–6499.
- [34] SÁNCHEZ-ORTIZ W, ALDANA-GONZÁLEZ J, MANH T L, *et al.* The Electrochemical Society[J], 2021, 168: 016508.
- [35] OMAR K A, SADEGHI R. Journal of Molecular Liquids[J], 2022, 347: 118393.
- [36] CHEN W, JIANG J, LAN X, *et al.* Green Chemistry[J], 2019, 21(17): 4748–4756.
- [37] TRAN M K, RODRIGUES M T F, KATO K, *et al.* Nature Energy[J], 2019, 4(4): 339–345.
- [38] PEETERS N, JANSSENS K, de VOS D, *et al.* Green Chemistry[J], 2022, 24(17): 6685–6695.
- [39] SCHIAVI P G, ALTIMARI P, BRANCHI M, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2021, 417: 129249.
- [40] JENNIFER, M, HARTLEY, FORRSET G C H, *et al.* Inorganic Chemistry[J], 2014, 53(12): 6280–6288.
- [41] LUO Y, OU L, YIN C. Journal of Cleaner Production[J], 2023, 396: 136552.
- [42] LUO Y, DENG Y, SHI H, *et al.* Journal of Environmental Management[J], 2024, 3511: 119814.
- [43] WANG S, ZHANG Z, LU Z, *et al.* Green Chemistry[J], 2020, 22(14): 4473–4482.
- [44] CHEN Y, LU Y, LIU Z, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2020, 8(31): 11713–11720.
- [45] ROLDÁN-RUIZ M J, FERRER M L, GUTIÉRREZ M C, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2020, 8(14): 5437–5445.
- [46] CHEN Y, WANG Y, BAI Y, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2021, 9(38): 12940–12948.
- [47] TANG S, ZHANG M, GUO M. ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2022, 10(2): 975–985.
- [48] 何涛. 基于低共熔溶剂浸出的废旧三元锂离子电池正极材料的回收与再利用研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2023.
- HE T. Research on the Recovery and Reuse of Waste Ternary Lithium-Ion Battery Cathode Materials Based on Low Eutectic Solvent Leaching[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2023.
- [49] LIU M, MA W, ZHANG X, *et al.* Materials Chemistry and Physics[J], 2022, 289: 126466.
- [50] CHANG X, FAN M, GU C F, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2022, 61(24): 202202558.
- [51] TANG S, FENG J, SU R, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2022, 10(26): 8423–8432.
- [52] YAN Q, DING A, LI M, *et al.* Energy & Fuels[J], 2023, 37(2): 1216–1224.
- [53] CHEN L, CHAO Y, LI X, *et al.* Green Chemistry[J], 2021, 23(5): 2177–2184.
- [54] MORINA R, CALLEGARI D, MERLI D, *et al.* ChemSusChem[J], 2022, 15(2): e202102080.
- [55] LI T, XIONG Y, YAN X, *et al.* Journal of Energy Chemistry[J], 2022, 72: 532–538.
- [56] LU Q, CHEN L, LI X, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2021, 9(41): 13851–13861.
- [57] LUO Y, OU L, YIN C. Science of the Total Environment[J], 2023, 875: 162567.
- [58] LU B, DU R, WANG G, *et al.* Environmental Research[J], 2022, 212: 113286.
- [59] PEETERS N, BINNEMANS K, RIAÑO S. Green Chemistry[J], 2020, 22(13): 4210–4221.
- [60] MA C, SVÄRD M, FORSBERG K. Resources Conservation and Recycling[J], 2022, 186: 106579.
- [61] 李太佰. 基于可重复利用的低共熔溶剂用于锂离子电池正极材料的回收[D]. 贵阳: 贵州大学, 2023.
- LI T B. Recycling of Positive Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries Based on Reusable Low Eutectic Solvents[D]. Guiyang: Guizhou University, 2023.
- [62] LI H, CHEN N, LIU W, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2023, 966: 171517.
- [63] YANG Z, TANG S, HUO X, *et al.* Environmental Research[J], 2023, 233: 116337.
- [64] 王威, 杨星晨, 柳林, 等. 矿产保护与利用[J], 2023, 43(1): 128–131.
- WANG W, YANG X C, LIU L, *et al.* Mineral Protection and Utilization[J], 2023, 43(1): 128–131.
- [65] LUO Y, OU L, YIN C. Waste Management[J], 2023, 164: 1–8.
- [66] 严琦斌. 基于新型绿色溶剂的退役锂离子电池正极材料回收研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2023.
- YAN Q B. Research on the Recovery of Retired Lithium-Ion Battery Cathode Materials Based on new Green Solvents[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2023.
- [67] LIU C, YU J, HU J, *et al.* Environmental Chemical Engineering[J], 2024, 24: 112586.
- [68] ZHANG Y, WANG F, ZHANG W, *et al.* Separation and Purification Technology[J], 2024, 330: 125498.
- [69] HE X, WEN Y, WANG X, *et al.* Waste Management[J], 2023, 157: 8–16.
- [70] 何喜红, 王薪尧, 崔雅茹, 等. 中国有色金属学报[J], 2022, 32

- (11): 3448–3455.
- HE X H, WANG X R, CUI Y R, *et al.* Chinese Journal of Non Ferrous Metals[J], 2022, 32(11): 3448–3455.
- [71] CHEN Y, LIU C, WANG Y, *et al.* Energy & Fuels[J], 2023, 37(7): 5361–5369.
- [72] HUA Y, SUN Y, YAN F, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2022, 436: 133200.
- [73] JAFARI M, SHAFIE S Z, ABDOLLAHI H, *et al.* Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review[J], 2022, 1–13: 2042282.
- [74] LIAO Y, GONG S, WANG G, *et al.* Journal of Environmental Chemical Engineering[J], 2022, 10(6): 108627.
- [75] CHEN Y, WANG Y, BAI Y, *et al.* Green Chemical Engineering[J], 2023, 4(3): 303–311.
- [76] HUANG F, LI T, YAN X, *et al.* ACS Omega[J], 2022, 7(13): 11452–11459.
- [77] 李印, 李鑫, 乔骞, 等. 辽宁化工[J], 2023, 52(11): 1553–1556.
- LI Y, LI X, QIAO Q, *et al.* Liaoning Chemical Industry[J], 2023, 52(11): 1553–1556.
- [78] 邓中莉, 吕卓赟, 范未峰, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2023, 52(3): 1143–1154.
- DENG Z L, LV Z Y, FAN W F, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2023, 52(3): 1143–1154.
- [79] 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.* China Materials Progress[J], 2023, 42(12): 985–992.
- (编辑 张雨明)

(编辑 张雨明)



专栏特约编辑周 涛

**周 涛:**男, 1963 年生, 二级教授, 博士生导师, 中南大学化学化工学院粉体技术研究所副所长。长期从事废旧锂电池综合绿色回收利用、多相流与流态化反应器等方面的研究。现为中国颗粒学会理事, 中国颗粒学会流态化专业委员会副主任。主持国家自然科学基金项目 5 项、教育部博士点基金项目 1 项, 中日 NSFC-JSPS 合作项目 1 项以及多项企业合作项目。出版专著 1 部, 主编专业特色教材 2 部。已发表高水平论文 200 余篇, 获得国家发明专利授权 12 项。获中国石油和化



特约撰稿人张雁南

学工业联合会一等奖、中国科学院自然科学奖一等奖各 1 次、湖南省自然科学二等奖 1 次。

**张雁南：**男，昆明理工大学冶金与能源工程学院特聘教授，云南省“兴滇英才”支持计划青年人才，硕士生导师。主要从事应用电化学在新能源器件与材料的研究与教学工作，研究方向主要集中在电化学在先进新能源材料与器件中的应用，包括先进锂离子电池、钠离子电池、水系锌离子电池等器件的研发与废旧电池的回收再生利用研究，研究内容涵盖基础理论研究以及应用开发研究。主



特约撰稿人夏 星

持国家自然科学基金项目、云南省基础研究重点项目等国家及省部级项目 7 项, 作为主要完成人参与完成国家重点研发计划、云南省高新技术重点研发计划等各级项目 30 余项。相关成果获中国有色金属工业协会技术发明一等奖、中国循环经济协会科学技术一等奖、云南省自然科学一等奖、云南省技术发明一等奖等省部级科技奖励 8 项。目前正在 *Adv Funct Mater*、*ACS Sustain Chem & Eng*、*ChemSusChem*、*Carbon*、*Science Bulletin*、《化学学报》等专业领域国内外期刊上发表 SCI 论文 80 余



特约撰稿人何喜红

篇,其中以第一(通讯)作者发表 35 篇,授权发明专利 20 余项,其中国际专利 3 项。国家自然科学基金工材一处函评专家,教育部学位与研究生教育发展中心学位论文评审专家,云南省科技厅、教育厅基础研究项目评审专家,兼任 ACS, RSC, Wiley, Elsevier, Springer 等国际出版社 20 多种期刊的通讯审稿专家。

**夏 星:**女, 1983 年生。长沙矿冶研究院有限责任公司高级工程师, 现任智能装备所研发部副部长。本科及硕士毕业于中南大学有色冶金专业, 中南大学智能制造

技术专业工程博士在读。主要研究方向为稀贵金属冶金、材料回收和再生的技术及装备。发表论文 7 篇, 授权发明专利 28 件, 其中欧洲专利 1 件。参与国家“十二五”、国家重点研发计划、湖南省十大科技攻关等科研项目 5 项。长期跟踪市场动态, 完成《中国铜冶炼产业现状调查研究》、《中国铅冶炼产业现状调查研究》等调研报告。

**何喜红:**男, 1984 年生, 西安建筑科技大学副教授, 硕士生导师。2007 年本科毕业于兰州大学, 2014 年在清华大学获博士学位。主要研究方向为废旧锂离子电池的回收与有色金属元素分离, 近年来在 *ACS Applied Materials & Interfaces*、*Chemical Engineering Journal*、*Waste Management* 等期刊发表文章 20 余篇。