

电解浸出废旧锂电池中钴的热力学和动力学

张 建^{1,2}, 满瑞林^{1,2}, 徐筱群^{1,2}, 贺 凤^{1,2}, 吴 奇^{1,2}, 尹晓莹^{1,2}

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 有色金属资源化学教育部重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 以废旧锂电池正极条为阴极, 以铅板作阳极, 在稀硫酸溶液中, 电解浸出正极材料中的钴, 从热力学和动力学两方面对钴的电解浸出过程进行研究。实验及热力学数据分析表明: LiCoO_2 主要通过 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 还原浸出得到 Co^{2+} , 考查浸出温度和时间表明在电解前期 5~30 min 电解浸出由缩核模型的化学反应过程控制, 浸出率 α 与时间 t 满足未反应核收缩模型 $1-(1-\alpha)^{1/3}=Kt$, 其表观活化能为 7.32 kJ/mol; 中期是混合控制; 后期 75~180 min 符合内扩散控制模型 $1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}=Kt$, 表观活化能 17.05 kJ/mol。浸出液中的铝主要是铝箔表面氧化铝层不受阴极保护而溶于硫酸溶液, 正极材料从铝箔上剥离与氧化铝层的溶解有关, 剥离时间影响钴的浸出率。

关键词: 废旧锂电池; 电解浸出; 热力学; 动力学

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

Thermodynamic and kinetic of electrolytic leaching cobalt from waste lithium-ion battery

ZHANG Jian^{1,2}, MAN Rui-lin^{1,2}, XU Xiao-qun^{1,2}, HE Feng^{1,2}, WU Qi^{1,2}, YIN Xiao-ying^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory of Nonferrous Metal Resource Chemistry, Ministry of Education Hunan, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Cobalt in spent lithium-ion battery was leached out in sulfuric acid using the cathode bar as cathode and lead plate as anode. And the process was studied in thermodynamics and dynamics two aspects. The results show that LiCoO_2 is reductive leached Co^{2+} by $\text{Co}(\text{OH})_3$ through compared experiments and thermodynamic data. Through theoretical analysis and experimental research, the process is controlled by chemical reaction process of shrinking core model in the early 5~30 min, leaching rate α and time t satisfy inner diffusion the unreacted core shrinking model equation $1-(1-\alpha)^{1/3}=Kt$, apparent activation energy is 7.32 kJ/mol. The middle stage is hybrid control. And the last conforms with the internal diffusion model, where α and t suit to $1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}=Kt$, and the apparent activation energy is 17.05 kJ/mol. Al^{3+} in leach solutions comes from aluminium oxide dissolved in liquid without protection. The cathode material peeled from aluminum foil is related to the dissolution of aluminium oxide, which affects the leaching rate of cobalt.

Key words: spent lithium-ion battery; electrolytic leaching; thermodynamics; kinetics

锂离子电池是目前广泛应用于手机、手提电脑、玩具等各种便携式电器中的可充动力电池, 随着这些电池或电器的报废将产生大量废旧锂离子电池。常

规的锂电池一般含 10%~15%(质量分数)的钴, 10%~15%(质量分数)的铜, 3%~7%(质量分数)的铝, 20%~25%(质量分数)的铁以及 0.1%~0.3%(质量分数)

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21046007)

收稿日期: 2013-07-10; 修订日期: 2013-10-15

通信作者: 满瑞林, 教授, 博士; 电话: 0731-8836273; E-mail: rlman@mail.csu.edu.cn

的锂等有价金属^[1-2],研究这些废旧锂电池的综合回收处理具有较大的经济和环保价值。ZHANG等^[3]研究浸出剂种类、浸出液浓度、温度及液固比对钴浸出的影响,发现盐酸的浸出效果最好,但在生产中产生的 Cl_2 ^[4]会污染环境、腐蚀设备。更多的学者采用硫酸+双氧水体系^[5-6]作为浸出液。无论盐酸还是硫酸体系,铝箔和钴都能浸出,造成后期铝钴分离难的麻烦。为避免铝的浸出,CONTESTABILE等^[7]采用有机溶剂从铝箔上剥离活性物质,完整回收铝箔,但是有机溶剂有毒,对工人健康造成严重威胁。卢毅屏等^[8]通过稀酸溶解-搅拌擦洗联合作用处理正极条,只有少量的铝进入浸出液中。SUN等^[9]采用高温真空热解粘合剂的方法,实现铝箔与活性物质 LiCoO_2 的分离。本研究小组提出电解分离活性物质 LiCoO_2 与铝箔的剥离浸出新工艺^[10]。该工艺以正极材料为阴极,铅板为阳极,在较低硫酸浓度下进行电解,由于铝箔受到阴极保护,外加电流提供电子用于钴的还原溶解,在铝箔不被或尽可能少被溶解的同时,实现正极材料 LiCoO_2 中钴还原浸出。与硫酸+双氧水浸出体系相比,可不用双氧水,其酸度和温度较低,经济、环保。

许多学者对钴资源酸浸过程的热力学、动力学两方面已有研究报道。张永禄等^[11]研究 $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}_2$ 的浸出体系的动力学,发现阿夫拉米方程比未反应核收缩模型更符合浸出过程。冯其明等^[12]发现内扩散模型控制更适合模拟硫酸从钴镍浸出渣中回收钴。张阳等^[13]从电荷平衡的角度解释了单用硫酸不能将 LiCoO_2 中的 Co^{3+} 还原为 Co^{2+} ,且在还原剂条件下浸出过程前期受化学反应的控制,后期由内扩散模型控制。袁文辉等^[14]根据热力学数据计算相关反应的吉布斯自由能,通过溶液标准平衡pH值与温度的关系发现,当 $\text{pH}<0.65$ 时, Co^{3+} 才能被 Cl^- 还原为 Co^{2+} 。

本研究小组提出的电解浸出工艺,有关理论研究较为薄弱,因此,本文作者将从热力学和动力学两方面对电解浸出废旧锂电池中钴的过程进行研究。通过热力学数据计算出电解浸出过程路径,建立合理的动力学模型找出控制浸出率高低的因素,以期提高钴的浸出率,为废旧锂电池正极材料中钴的电解浸出提供理论依据,为该工艺的工业化应用提供依据。

1 实验

本研究所用的废旧锂电池为手机锂离子电池,来自湖南某电池回收公司。实验中所使用的试剂 H_2SO_4 、柠檬酸均为分析纯。手工解剖废旧锂电池,分离出正

负极条,本文作者以负载活性物质 LiCoO_2 的正极条为研究对象。

研究中使用电解装置如图1所示。电解过程中,将尺寸为 $2.5\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ 的正极条4和 $0.5\text{ cm}\times 0.5\text{ cm}$ 的铅板2置于电解池3中。电解液5的组成为浓度 $20\sim 150\text{ g/L}$ 的硫酸和 36 g/L 柠檬酸溶液。电解池底部放置一磁搅拌子,置于恒温水浴磁力搅拌锅(DF-101S,巩义产),控制反应温度 $25\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$,电流密度控制为 $20\sim 140\text{ A/m}^2$,溶液体积在 $100\sim 500\text{ mL}$,反应时间为 $1\sim 3\text{ h}$ 。

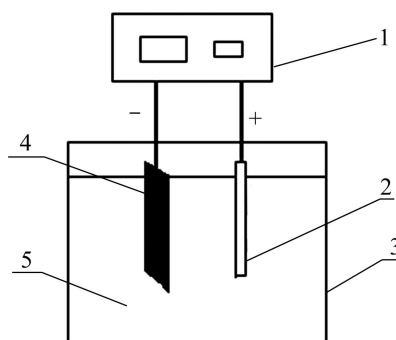


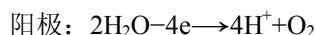
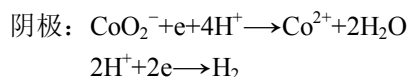
图1 电解浸出电池条中钴的装置示意图

Fig. 1 Illustrations of electrolytic leaching device: 1—Power source; 2—Pb anode electrodes; 3—Electrolytic cell; 4—Cathode electrodes; 5—Electrolyte solution

2 热力学研究

2.1 可行性分析

锂离子电池正极材料是正极活性物质附着在铝箔上。将铝箔与电源阴极相接触,以硫酸溶液为电解液,铅板为阳极进行电解,发现溶液变红,少许电池粉从铝箔上脱落,经检测溶液中含有 Co^{2+} 。各电极的电极反应式如下。



由以上可知, LiCoO_2 与 H^+ 的放电过程是一对竞争反应。钴酸锂中的钴放电后变为 Co^{2+} ,实现了钴的浸出。同时,铝在阴极受到保护,以铝箔的形式得到回收。为进一步考察电解浸出的效果,设计两组实验进行对比。

两个装有 300 mL 浓度为 40 g/L 硫酸溶液的烧杯A、B中,A中的电极条在 0.5 A 恒电流下电解,B中电极条直接放于溶液中。反应 2.5 h 后,A中钴的浸出

率达到 85.3%, 铝溶入溶液中的量为 3.57%。而 B 中钴的浸出率仅为 41.1%, 铝损耗则达到 16.7%(质量分数)。通过上述对比发现, 电解可以实现钴的浸出, 而且阴极保护大大减少了铝的溶解。

2.2 钴浸出途径

298 K 时, Co-H₂O 与 Li-Co-H₂O 体系可能发生的平衡反应式和通过基础热力学数据计算出各 φ -pH 关系式如表 1 所列。

由表 1 可以看出, LiCoO₂ 浸出的途径如下图 2 所示。

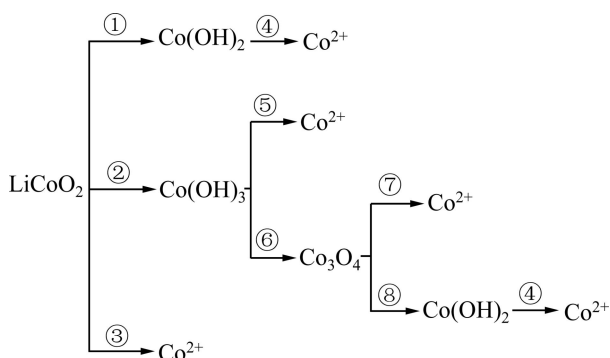


图 2 LiCoO₂ 还原转化图

Fig. 2 LiCoO₂ reductive conversion

由图 2 可看出, 在电解浸出中, 将电解液的 pH 值调节至 6 左右, 其他条件与 2.1 节中实验条件一致, 2.5 h 后钴的浸出率仅为 10.16%。LiCoO₂ 浸出的 3 个过程中, 反应②的 pH 值达不到反应的条件, 只发生①、③两个反应。在阴极, 电势高者优先发生反应。从 Li-Co-H₂O 体系 φ -pH 图(见图 3)中亦可以看出, LiCoO₂ 生成 Co²⁺ 所需 pH 值较生成 Co(OH)₂ 的要低。故 pH=6 时按图 2 中反应③的过程发生反应。与上述浸出率 85.3% 相比, 说明浸出液 pH 值对钴的浸出有

很大的影响, 即 LiCoO₂ 电解浸出主要按图 2 中的反应②途径进行, 先转化生成 Co(OH)₃。反应⑤比⑥的电势高, 且直接得到 Co²⁺。所以, LiCoO₂ 电解得到 Co²⁺ 主要按照图 2 中的反应②和⑤步骤反应, 少部分 LiCoO₂ 可直接电解浸出得到 Co²⁺。

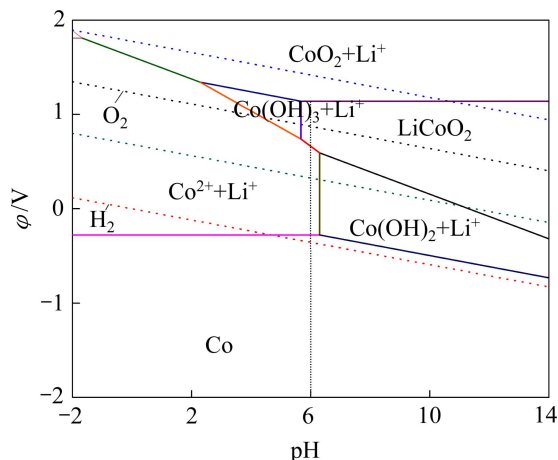


图 3 Li-Co-H₂O 体系 φ -pH 图

Fig. 3 φ -pH plots of Li-Co-H₂O system

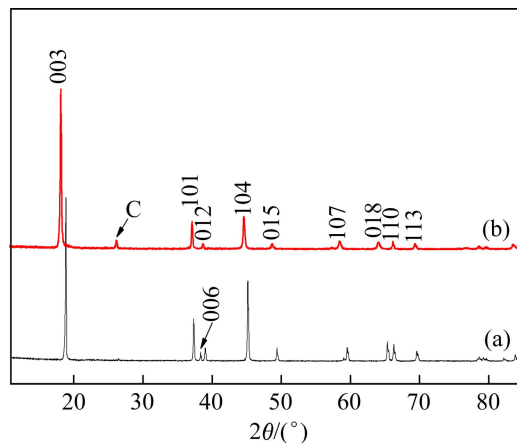


图 4 电解前后正极粉的 XRD 谱

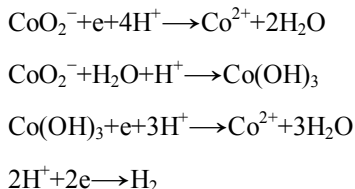
Fig. 4 XRD patterns of positive powder before(a) and after(b) electrolysis

表 1 图 2 中 Co-H₂O 和 Li-Co-H₂O 体系中的主要反应式和平衡方程式

Table 1 Main equilibrium equations in system of Co-H₂O and Li-Co-H₂O in Fig. 2

Reaction No.	Equation	Equilibrium equation
①	$\text{LiCoO}_2 + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{Co(OH)}_2 + \text{Li}^+$	$\varphi = 1.337 - 0.1182 \text{ pH} - 0.0591 \log[\text{Li}^+]$
②	$\text{LiCoO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = \text{Co(OH)}_3 + \text{Li}^+$	$\text{pH} = 5.680 - \log[\text{Li}^+]$
③	$\text{LiCoO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e} = \text{Co}^{2+} + \text{Li}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 2.082 - 0.2346 \text{ pH} - 0.0591 \log[\text{Co}^{2+}][\text{Li}^+]$
④	$\text{Co(OH)}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 6.299 - 0.5 \log[\text{Co}^{2+}]$
⑤	$\text{Co(OH)}_3 + 3\text{H}^+ + \text{e} = \text{Co}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.746 - 0.1773 \text{ pH} - 0.0591 \log[\text{Co}^{2+}]$
⑥	$3\text{Co(OH)}_3 + \text{H}^+ + \text{e} = \text{Co}_3\text{O}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.022 - 0.0591 \text{ pH}$
⑦	$\text{Co}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\text{e} = 3\text{Co}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 2.108 - 0.2364 \text{ pH} - 0.08883 \log[\text{Co}^{2+}]$
⑧	$\text{Co}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 3\text{Co(OH)}_2$	$\varphi = 0.991 - 0.0591 \text{ pH}$

通过 XRD(见图 4)的对比发现, 电解前后无新相出现, 未发现 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 及 Co_3O_4 的峰, 佐证了上述的分析。然而未发现 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 的谱峰, 但本文作者认为 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 具有强氧化性, 在酸性及供电子条件极不稳定, 很容易被还原为 Co^{2+} 。因此, 电解废旧锂电池正极条, 其阴极发生的所有反应如下:



3 动力学研究

从热力学角度对电解浸出进行研究, 发现电解方法不仅可以实现钴的浸出, 同时减少铝的溶解, 使得更多的铝以铝箔形式得以回收。本文作者将从动力学方面对整个电解过程进行研究, 把握电解浸出方法的本质, 实现废旧锂电池的高效回收。

3.1 模型的建立

锂电池正极材料中含有 LiCoO_2 (90%, 质量分数)、乙炔黑导电剂(7%~8%, 质量分数), 钴酸锂为 $R3m$ ^[15] 层状晶体结构, 粒度较小, 可视为致密颗粒。在浸出初期, 乙炔黑可视为嵌入 LiCoO_2 材料中, 当反应不断进行时, 浸出过程无固体产物生成, 未反应的核心块逐渐缩小, 推断为未反应核收缩模型, 如图 5 所示。由图 5 可看出, 随着 LiCoO_2 的逐渐减小, 乙炔黑的量相对较多, 形成均匀的松散层, LiCoO_2 镶嵌在乙炔黑中, 且 LiCoO_2 的量较少, 本研究溶液中 Co^{2+} 的浓度变化不大, 假设为内扩散控制模型。在未反应核收缩模型中, 浸出率 α 与时间存在一定的等式关系, 即 $1-(1-\alpha)^{1/3}=Kt$; 内扩散控制模型中, 浸出率 α 与时间的关系为 $1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}=Kt$, 其中, K 为表观速率常数, t 为浸出时间。

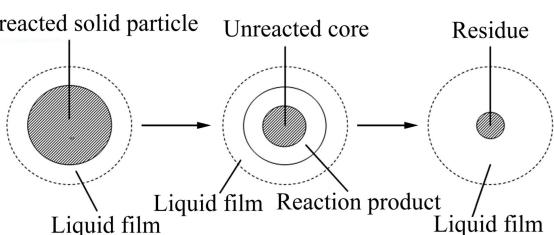


图 5 颗粒收缩的液-固相反应示意图

Fig. 5 Schematic diagram of liquid-solid reaction of particle shrinkage

为了验证上述假设, 研究了不同温度下的浸出过程。以 $40 \text{ g/LH}_2\text{SO}_4$ 、 36 g/L 柠檬酸为电解液, 电流密度 400 A/m^2 , 分别在 15 、 30 、 40 、 45 、 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温电解, 实验结果如图 6 所示。

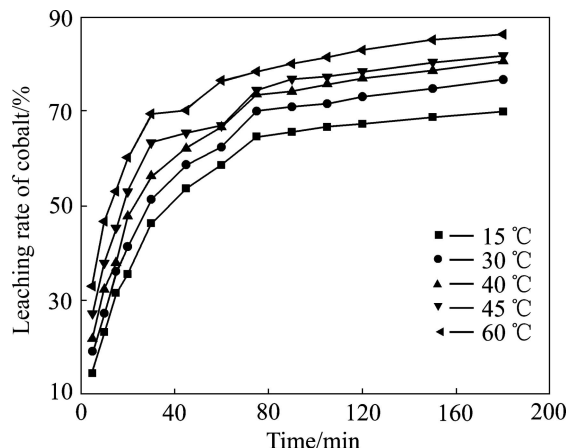


图 6 温度对钴浸出率的影响

Fig. 6 Influence of temperature on cobalt leaching rate

从图 6 中可以看出, 随着时间的延长, 钴的浸出速率先是较快, 随后逐渐变慢直至平衡。温度越高, 钴的浸出越完全。由图 6 中可看出, 结合前面假设的浸出过程动力学模型, 作浸出初期(5~30 min)的未反应核收缩模型阶段以及在浸出反应后期(75~180 min)的 LiCoO_2 粉末浸出过程的不同温度下动力学曲线, 分别见图 7 和 8, 其拟合方程列入表 2 和 3。

由图 7、8 和表 2、3 可以看出, 浸出反应前和浸出反应后实验数据分别吻合未反应核收缩模型 $1-(1-\alpha)^{1/3}=Kt$ 以及内扩散控制模型 $1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}=Kt$, 其线性相关性良好。

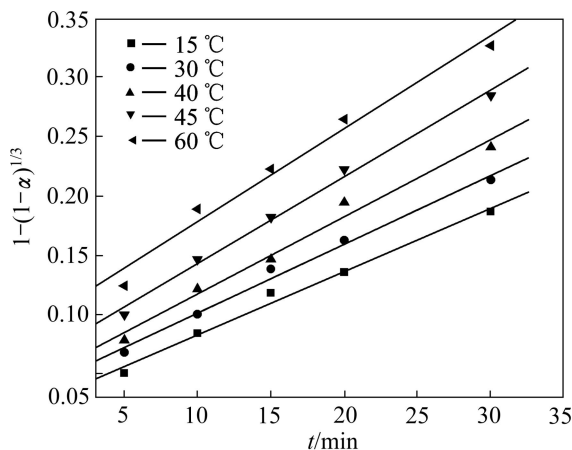


图 7 不同温度下钴的电解浸出前期 $[1-(1-\alpha)^{1/3}] - t$ 曲线

Fig. 7 $[1-(1-\alpha)^{1/3}] - t$ curves of early period of electrolytic leaching cobalt at different temperatures

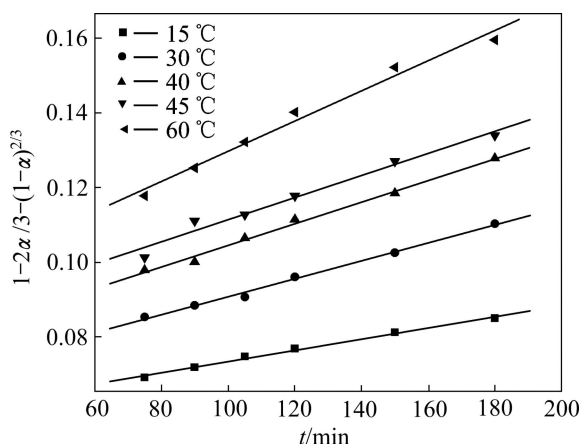


图 8 不同温度下钴电解浸出后的 $[1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}] - t$ 曲线

Fig. 8 $[1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}] - t$ curves of late period of electrolytic leaching cobalt at different temperatures

表 2 反应前期钴浸出过程的动力学方程

Table 2 Reaction dynamics equations of leaching cobalt in early reaction

t/min	$\theta/^\circ\text{C}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	R
	15	$0.02976+0.00535t$	0.99454
	30	$0.04384+0.00581t$	0.99571
5-30	40	$0.05218+0.00653t$	0.99184
	45	$0.07001+0.00733t$	0.99694
	60	$0.0999+0.00786t$	0.98942

表 3 反应后期钴浸出过程的动力学方程

Table 3 Reaction dynamics equations of leaching cobalt at late reaction

t/min	$\theta/^\circ\text{C}$	$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}$	R
	15	$0.0585+1.50213 \times 10^{-4}t$	0.99715
	30	$0.06674+2.4053 \times 10^{-4}t$	0.99734
75-180	40	$0.07568+2.8916 \times 10^{-4}t$	0.99638
	45	$0.08178+2.95902 \times 10^{-4}t$	0.98797
	60	$0.08933+4.04059 \times 10^{-4}t$	0.99155

表 4 钴浸出过程的动力学参数

Table 4 Kinetic parameters of leaching cobalt

t/min	T/K	$\ln K$	R	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
5-30	288-333	$-2.19843-880.33/T$	-0.97196	7.319
75-180		$-1.63817-2050.82/T$	-0.98966	17.05

根据阿累尼乌斯定理(见式(1)), 一定温度下, 表观速率常数 K 均近似为常数, 且其与绝对温度 T 的关系可表示如下:

$$K = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{1}$$

式中: A 为频率因数; E_a 为反应表观活化能; R 为理想气体通用常数

反应表观活化能 E_a 反映了某一化学反应过程对温度依赖性的大小。活化能越小, 反应温度的变化对速率常数的变化影响就越小; 反之, 则越大。将式(1)两边取对数, 得到

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{2}$$

将表 2 和 3 中数据按式(2)计算得到一系列不同温度下的 $\ln K$ 对 $1000/T$ 关系图(如图 9 所示), 拟合直线的斜率为 $-E_a/R$, 由此可以算出不同阶段反应表观活化能 E_a 的大小(如表 4 所列)。

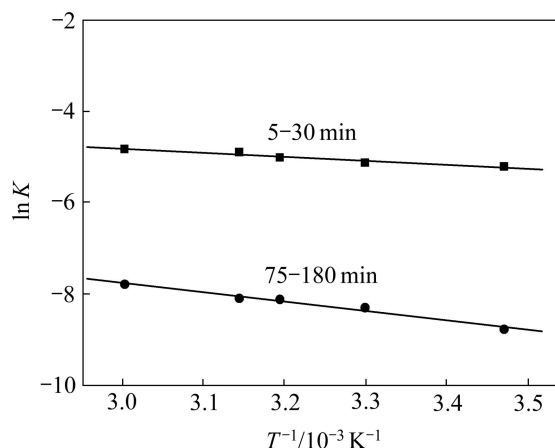


图 9 钴浸出的 $\ln K - T^{-1}$ 关系曲线

Fig. 9 Relation curves of $\ln K - T^{-1}$ in leaching cobalt

从表 4 中可以看出, 在浸出开始的 30 min, 浸出过程以未反应核收缩模型中表面化学反应控制, 表观活化能为 7.32 kJ/mol 左右, 而传统的碱溶酸浸法处理工艺在浸出的反应控制步骤和扩散控制步骤活化能大约为 12~15 kJ/mol^[13]。相比之下, 电解浸出更容易发

生,通过调节反应条件(如提高温度、增加浸出剂用量等)以提高浸出率。在后期,反应受扩散和化学反应混合控制(15~45 kJ/mol),又以扩散控制为主,且浸出率的大小受温度的影响较大,因此,适当的升高温度及增加搅拌强度以提高浸出率。

3.2 条件试验

依据上述动力学理论,以 2.5 cm×5 cm 锂电池正极条为研究对象,浸出液体积 100~500 mL,电流 0.1~0.7 A,硫酸浓度 20~150 g/L,温度 20~80 °C,电解浸出 2 h。研究浸出液体积、硫酸浓度、电流密度以及温度对钴浸出率的影响,其结果如图 10 所示。

图 10(a)所示为浸出液体积对钴浸出的影响,可以看出,随着浸出液的增加,浸出率逐渐增大;当浸出液体积为 200 mL 时,浸出率不再增大。图 10(b)所示为电流密度对浸出率的影响,可以看出,随着电流的增大,浸出率先增大后降低,当电流密度为 480 A/m² 时,浸出率达到最大值,其原因主要是由于随着电流的增大,集流体上的活性物质易于脱落,导致电解浸出率的降低,具体原因将在下节中详细解释。图 10(c)

所示为硫酸浓度对浸出的影响,可以看出,当硫酸浓度为 40 g/L 时,浸出率最大;再增大硫酸浓度,浸出率反而降低,这也是由于活性物质随酸度的增加而易于脱落。图 10(d)所示为温度对浸出的影响,可以看出,随着温度的增大,浸出率逐渐增加。

其中,电流密度、硫酸浓度以及温度主要是调节化学反应控制过程以提高浸出率;液固比主要是调节内扩散控制过程,适当的增强搅拌也能强化扩散过程。

3.3 活性物质的剥离

从电流与硫酸的条件实验结果发现,只有适当的电流大小与酸用量才能起到最佳的浸出效果。活性物质从铝箔上剥离后失去电解浸出的能力,即钴浸出率高低与活性物质从铝箔上剥离时间的早晚有关。

阴极电解发生两个反应,即 $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$, $\text{LiCoO}_2 + \text{e} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Li}^+ + \text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$, H^+ 与 Co^{3+} 放电是一对竞争反应。在反应开始的 30 min 内,电极条上气泡较少,主要以电解浸出钴为主,随着反应的进行,电极上气泡增多,钴的浸出减弱。由图 6 亦可证明,反应开始时,钴的浸出较强;随后,逐渐减弱。

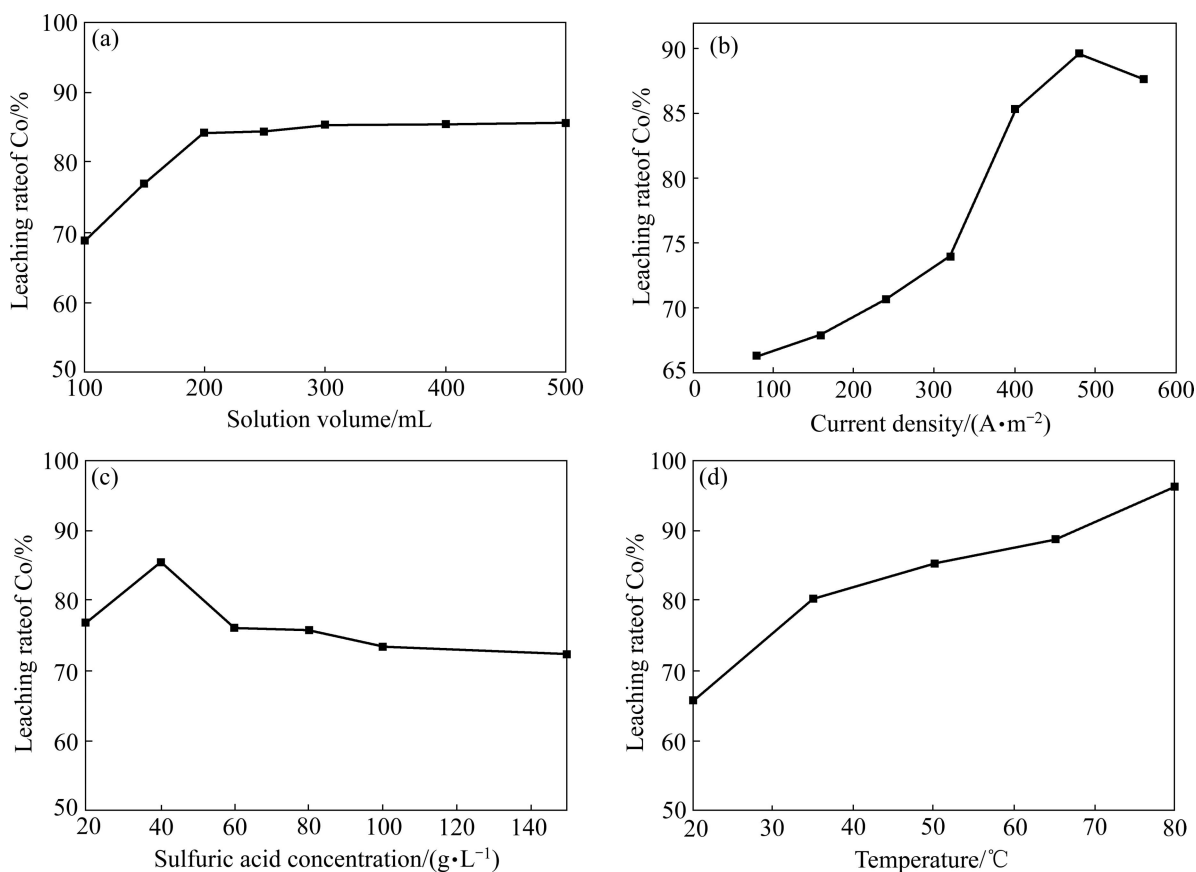


图 10 不同条件对电解浸出过程中钴浸出率的影响

Fig. 10 Influence of different conditions on cobalt leaching rate of electrolytic process

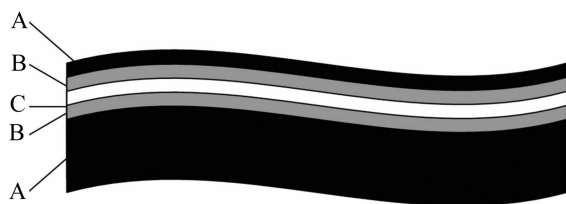


图 11 电极条结构示意图

Fig. 11 Schematic diagram of structure of electrode (A—Layer of active material; B—Layer of Al_2O_3 ; C—Layer of Al)

正极集流体是钴酸锂活性物质(A层)附着在铝箔(C层)上, 由于铝箔易于氧化, 在铝箔与活性物质层之间形成了 Al_2O_3 层(B层)。活性层从铝箔上剥离的原因存在两种情况: 一种是 AB 之间发生剥离, 如形成的氢气泡将活性层“吹掉”; 另一种为 Al_2O_3 层溶解, 活性层与铝箔完整分离。

在电解过程中, 将溶液的 pH 值调为 1~1.5 时, 集流体产生大量气泡, 溶液中溶解了微量的铝, 活性层与铝箔发生了剥离; 将溶液的 pH 值调为 7 左右时, 集流体亦产生大量气泡, 而溶液中仅含有极低浓度的铝, 活性层未从铝箔上剥离。两个实验对比发现, 活性物质从铝箔上剥离与 Al_2O_3 的溶解有关, 气泡为辅助作用。

4 结论

1) 热力学研究表明, 绝大部分 LiCoO_2 在酸性条件下转化为 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 后, $\text{Co}(\text{OH})_3$ 电解还原为 Co^{2+} , 少部分 LiCoO_2 可直接还原浸出为 Co^{2+} 。

2) 通过动力学分析, 提出相关模型, 研究表明: 电解前期(5~30 min), 其浸出过程由缩核模型的化学反应过程控制, 浸出率 α 与时间 t 满足模型 $1-(1-\alpha)^{1/3}=Kt$, 其表观活化能为 7.32 kJ/mol; 电解中期是混合控制; 电解后期(75~180 min)符合内扩散控制模型 $1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}=Kt$, 表观活化能 17.05 kJ/mol。

3) 对溶液中铝的来源进行研究, 发现铝箔与活性层之间的 Al_2O_3 是溶液中铝的主要来源, 并且活性层与铝箔分离时间的长短对电解浸出有直接的影响。

REFERENCES

[1] FOUAD O A, FARGHALY F I, BAHGAT M. A novel approach

for synthesis of nanocrystalline $\gamma\text{-LiAlO}_2$ from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, 78: 65-69.

[2] LEE C K, RHEE K I. Preparation of LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2002, 109: 17-21.

[3] ZHANG Ping-wei, YOKOYAMA T, ITABASHI O. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries[J]. Hydrometallurgy, 1998, 47: 259-271.

[4] 吴 芳. 从废旧锂离子二次电池中回收钴和锂[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(4): 697-701.

WU Fang. Recovery of cobalt and lithium from spent lithium-ion secondary batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(4): 697-701.

[5] SHIN S M, KIM N H. Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes[J]. Hydrometallurgy, 2005, 79: 172-181.

[6] LUPI C, PASQUALI M, DELL'ERA A. Nickel and cobalt recycling from lithium-ion batteries by electrochemical processes[J]. Waste Management, 2005, 25: 215-220.

[7] CONTESTABILE M, PANERO S, SCROSATI B. A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process[J]. Journal of Power Sources, 2001, 92: 65-69.

[8] 卢毅屏, 夏自发, 冯其明, 龙 涛, 欧乐明, 张国范. 废锂离子电池中集流体与活性物质的分离[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(6): 997-101.

LU Yi-ping, XIA Zi-fa, FENG Qi-ming, LONG Tao, OU Le-ming, ZHANG Guo-fan. Separation of current collectors and active materials from spent lithium-ion secondary batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(6): 997-101.

[9] SUN Liang, QIU Ke-qiang. Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 194: 378-384.

[10] 满瑞林. 一种废旧锂电池正极材料电解处理方法. 中国: CN102965508A[P]. 2013-03-13.

MAN Rui-lin. An electrolytic process in dealing anode materials of waste lithium batteries battery. China: CN102965508A[P]. 2013-03-13.

[11] 张永禄, 王成彦, 杨 卜, 杨永强. 废旧锂离子电池 LiCoO_2 电极中钴的浸出动力学[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2012(8): 4-6, 36.

ZHANG Yong-lu, WANG Cheng-yan, YANG Bu, YANG Yong-qiang. Leaching kinetics of cobalt from LiCoO_2 cathode in spent lithium-ion batteries[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2012(8): 4-6, 36.

- [12] 冯其明, 邵延海, 欧乐明, 张国范, 卢毅屏. 废催化剂焙烧水浸渣中硫酸浸取钴的动力学研究[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2010, 41(1): 21-26.
FENG Qi-ming, SHAO Yan-hai, OU Le-ming, ZHANG Guo-fan, LU Yi-ping. Leaching kinetics of cobalt from roasting-dissolving residue of spent catalyst with sulfuric acid[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2010, 41(1): 21-26.
- [13] 张阳, 满瑞林, 王辉, 陈亮. 废旧锂离子电池中钴的酸浸过程研究[J]. 电池工业, 2010, 15(1): 41-45.
ZHANG Yang, MAN Rui-lin, WANG Hui, CHEN Liang. Study on cobalt recovery by acid leaching from wasted Li-ion batteries[J]. Chinese Battery Industry, 2010, 15(1): 41-45.
- [14] 袁文辉, 定蕃, 王成彦. 从锂离子电池回收钴铜物料盐酸浸出机理研究[J]. 化学工程, 2010, 38(3): 76-79.
YUAN Wen-hui, QIU Ding-fan, WANG Cheng-yan. Hydrochloric acid leaching mechanism of recycling cobalt and copper material from lithium-ion battery[J]. Chemical Engineering, 2010, 38(3): 76-79.
- [15] KIM D S, SOHN J S, LEE C K, LEE J H, HAN K S, LEE Y I. Simultaneous separation and renovation of lithium cobalt oxide from the cathode of spent lithium ion rechargeable batteries[J]. Journal of Power Sources, 2004, 132: 145-149.

(编辑 李艳红)