



## 膦酸基低共熔溶剂浸出钴酸锂中的金属元素

何喜红, 王薪尧, 崔雅茹, 李倩, 李林波

(西安建筑科技大学 治金工程学院, 西安 710055)

**摘要:** 以氯化胆碱为氢键受体, 苯基次膦酸为氢键供体, 制备膦酸基低共熔溶剂(DES), 研究其浸出钴酸锂的性能。考察了浸出温度、液固比、浸出时间等因素对浸出率的影响, 利用缩核模型拟合了浸出动力学数据, 采用紫外-可见吸收光谱和红外吸收光谱分析了浸出机理。结果表明: 增加浸出时间、液固比, 升高浸出温度( $70\sim90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 可提高锂和钴的浸出率。浸出过程受化学反应控制, 浸出锂和钴的表观活化能分别为 $26.5\text{ kJ/mol}$ 和 $26.6\text{ kJ/mol}$ 。钴酸锂的浸出液中, 钴的配位构型为四面体,  $\text{P}=\text{O}$ 参与了钴的配位。

**关键词:** 低共熔溶剂; 苯基次膦酸; 钴酸锂; 浸出动力学

文章编号: 1004-0609(2022)-11-3448-08

中图分类号: TF816; X705

文献标志码: A

引文格式: 何喜红, 王薪尧, 崔雅茹, 等. 膦酸基低共熔溶剂浸出钴酸锂中的金属元素[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(11): 3448-3455. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42680

HE Xi-hong, WANG Xin-yao, CUI Ya-ru, et al. Leaching metal elements from lithium cobalt oxide with phosphate acid-based deep eutectic solvent[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(11): 3448-3455. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42680

以钴酸锂为正极材料的锂离子电池是最早商业化的锂离子电池, 其具有放电平台高、循环性能好、正极材料合成工艺简单等优点而广泛应用于便携式电子设备上。但是与其他类型的锂离子电池类似, 该型电池经过数百次的循环充放电后, 电池内部结构会发生不可逆的改变, 最终造成电池失活报废。由于钴酸锂正极材料中含有锂、钴等有价金属资源, 电解液中含有氟化物等有害有机物, 对其进行回收处理, 可实现有价金属的循环利用, 促进锂离子电池产业的闭环发展, 同时避免有机物对环境和人类健康的危害<sup>[1-2]</sup>。

目前钴酸锂正极材料的主要回收方法包括火法和湿法两种<sup>[3-4]</sup>。火法回收工艺简单, 但反应温度高, 生成产物多为合金, 且气体污染较为严重; 湿

法回收工序较为复杂, 但通常回收效率较高, 可获得高纯度金属。湿法回收中, 浸出是其重要环节, 浸出剂主要包括无机酸、碱和有机酸三类。无机酸是利用强酸性将金属元素浸出, 最常采用的无机酸是硫酸<sup>[5-6]</sup>, 除此之外, 也有采用硝酸、盐酸<sup>[7]</sup>、磷酸<sup>[8]</sup>作为浸出剂的报道。碱性浸出剂主要指含有氨的溶液, 如氨水-碳酸铵体系, 其利用氨与钴的络合作用, 实现金属离子的浸出<sup>[9]</sup>。有机酸种类繁多, 如酒石酸<sup>[10]</sup>、乳酸<sup>[11]</sup>、柠檬酸<sup>[12]</sup>等羧酸, 大部分有机酸的酸性弱于硫酸、磷酸等无机酸, 但其与钴有较强的络合能力, 为此也可作为钴酸锂正极材料的浸出剂<sup>[13]</sup>。无机酸、碱和有机酸等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会受到其腐蚀性的危害, 这对人体

基金项目: 陕西省自然科学基础研究计划项目(2021JM-370)

收稿日期: 2021-11-17; 修订日期: 2022-02-18

通信作者: 崔雅茹, 教授, 博士; 电话: 13909222869; E-mail: yaroo@126.com

和环境不利, 并且浸出过程中产生的废液量大, 造成环境污染<sup>[14~15]</sup>。为此, 寻找一种绿色的、高效率的浸出剂非常有意义。

低共熔溶剂(DES)是一种新型的绿色溶剂, 它由一定化学计量比的氢键受体(如氯化胆碱)和氢键供体(如尿素)组合而成, 其凝固点显著低于各组分纯物质的熔点<sup>[16~18]</sup>。DESs具有制备简便、毒性低、溶解性能好、不易挥发等优点, 可用于浸出钴酸锂<sup>[19~21]</sup>。如WANG等<sup>[22]</sup>使用氯化胆碱-尿素DES浸出钴酸锂, 并通过沉淀-焙烧过程得到Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>粉末。TRAN等<sup>[23]</sup>使用氯化胆碱-乙二醇DES浸出钴酸锂中的金属元素。PEETERS等<sup>[24]</sup>使用氯化胆碱-柠檬酸DES从钴酸锂中回收钴。

苯基次膦酸是一种膦酸类化合物, 目前还没有将其作为氢键供体制备DES的报道, 考虑到苯基次膦酸的络合能力和还原性, 可将其用于金属氧化物的浸出。为此, 本文以苯基次膦酸为氢键供体, 氯化胆碱为氢键受体, 制备脲酸基DES, 研究其浸出钴酸锂正极材料的性能及机理。

## 1 实验

### 1.1 实验材料和仪器

实验材料: 氯化胆碱(C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>ClNO, 98%), 结构如图1(a)所示, 来自上海麦克林生化科技有限公司。苯基次膦酸(C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>P, 98%), 结构如图1(b)所示, 来自上海阿拉丁生化科技有限公司。钴酸锂正极材料(LiCoO<sub>2</sub>, 99.95%), 来自天津巴莫科技股份有限公司。

仪器: 恒温磁力搅拌器(天津市赛得利斯实验分析仪器制造厂); TU1901型紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); Nicolet Summit型傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Fisher Scientific); SGW-X-4熔点仪(上海精科物理光学仪

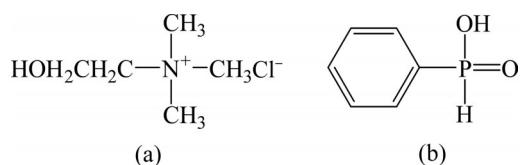


图1 氯化胆碱和苯基次膦酸的结构

**Fig. 1** Structures of choline chloride (a) and phenylphosphinic acid (b)

器厂); Q600 SDT热重分析仪(美国TA仪器公司); AA6800原子吸收光谱仪(岛津仪器有限公司); BrukerAXS D8 X射线衍射仪(XRD, 德国布鲁克分析仪器公司); VEGA II XMU场发射扫描电子显微镜(SEM, 捷克TESCAN公司)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 DES制备和表征

将氯化胆碱和苯基次膦酸按摩尔比1:2的比例加入具塞三角瓶中, 在恒温磁力搅拌器上加热至100 °C, 搅拌混合20 min, 得到澄清透明的液体。

使用熔点仪测定氯化胆碱-苯基次膦酸DES的熔点。使用热重分析仪测定DES的热重曲线, 测定条件为: 升温速率5 °C/min, 从室温加热到300 °C, 保护气为N<sub>2</sub>, 其流速为60 mL/min。

#### 1.2.2 浸出钴酸锂

所有浸出实验都在玻璃瓶中进行。将钴酸锂粉末与DES加入玻璃瓶中, 使用恒温磁力搅拌器在不同的液固比(17.5~105 mL/g)和温度(70~110 °C)下加热搅拌, 以一定的时间间隔采集中间样品。使用原子吸收光谱仪测量浸出液中锂离子和钴离子的浓度。对于浸出率较高的样品(浸出率大于90%), 采用6 mol/L盐酸溶液在80 °C下溶解浸出渣。根据质量守恒定律, 计算浸出液中的锂离子和钴离子的浓度, 由此计算锂和钴的浸出率。

#### 1.2.3 物相分析和形貌表征

在液固比17.5 mL/g、温度100 °C条件下, 浸出80 min后过滤得浸出渣, 浸出渣在100 °C烘干6 h后直接检测。使用BrukerAXS D8 X射线衍射仪对钴酸锂和浸出渣进行物相分析, 扫描速度为10 (°)/min, 扫描范围为10°~90°。采用VEGA II XMU场发射扫描电子显微镜对钴酸锂和浸出渣的表面形貌进行表征。

#### 1.2.4 光谱测定

紫外-可见吸收光谱测定: 在温度100 °C、浸出时间80 min、液固比90 mL/g条件下, 采用DES浸出钴酸锂; 浸出液分别用DES稀释50倍(Leaching solution-1)和100倍(Leaching solution-2)后, 在90 °C下, 测定紫外-可见吸收光谱。

红外吸收光谱测定: 在温度100 °C、浸出时间80 min、液固比35 mL/g(Leaching solution-3)和17.5 mL/g(Leaching solution-4)条件下, 分别采用

DES浸出钴酸锂；在室温下，采用压片法测定浸出液的红外吸收光谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DES的表征

氯化胆碱的熔点为302 °C，苯基次膦酸的熔点为85 °C，两者按照摩尔比1:2混合，加热熔融后，得到两者的共熔物。测得共熔物的熔点为66 °C，低于两种原料的熔点，表明氯化胆碱和苯基次膦酸之间形成氢键，两者的混合物为DES。该DES的热重曲线如图2所示。由图2可以看出，随着温度的升高出现了两个质量损失过程。第一个过程在30~160 °C之间，由于DES中的氯化胆碱具有较强的吸水性，升温过程中其所吸收的水分蒸发导致了质量损失<sup>[25]</sup>。第二个过程从175 °C开始，对应DES的热分解过程。通过熔点和热重分析可知，DES的操作温度范围在66~175 °C。

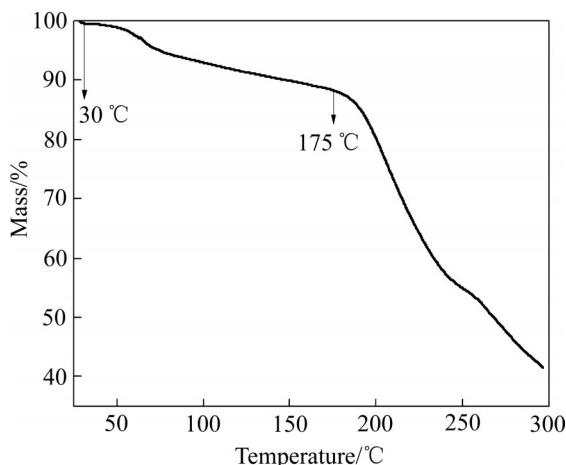


图2 氯化胆碱-苯基次膦酸DES的热重曲线

Fig. 2 Thermogravimetric curve of choline chloride-phenylphosphinic acid DES

### 2.2 DES浸出钴酸锂的性能

#### 2.2.1 浸出时间对浸出率的影响

设定浸出温度为100 °C，液固比为90mL/g，DES对锂和钴的浸出率随时间的变化如图3所示。由图3可以看出，浸出时间小于40 min时，锂和钴的浸出率随时间的延长而增加；当浸出时间大于40 min时，浸出率基本不再随时间的延长而变化，浸出反应达到平衡。为此，后面的实验中，浸出时间设定为80 min，以保证浸出反应达到平衡。

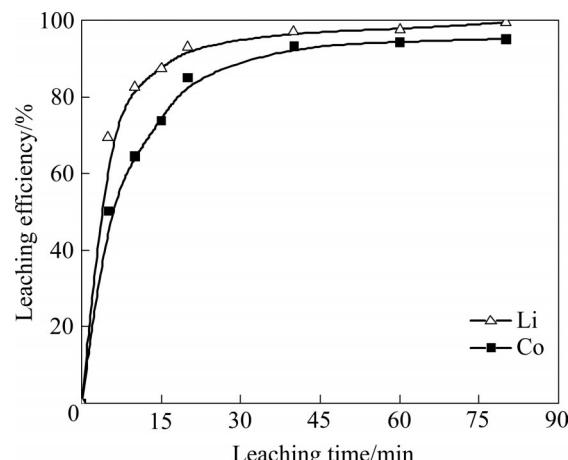


图3 浸出时间对浸出率的影响

Fig. 3 Effect of leaching time on leaching efficiency

#### 2.2.2 液固比对浸出率的影响

设定浸出时间为80 min，浸出温度为100 °C，考察液固比对浸出率的影响，结果如图4所示。由图4可以看出，锂和钴的浸出率都随液固比的增大而增加。液固比为17.5 mL/g时，锂和钴的浸出率分别为89.2%和55.6%；液固比为90 mL/g时，锂和钴的浸出率分别增加到99.5%和95.2%。因此，增大液固比可增加体系中参与反应的DES总量，有利于锂/钴的溶出，从而提高锂和钴的浸出率。

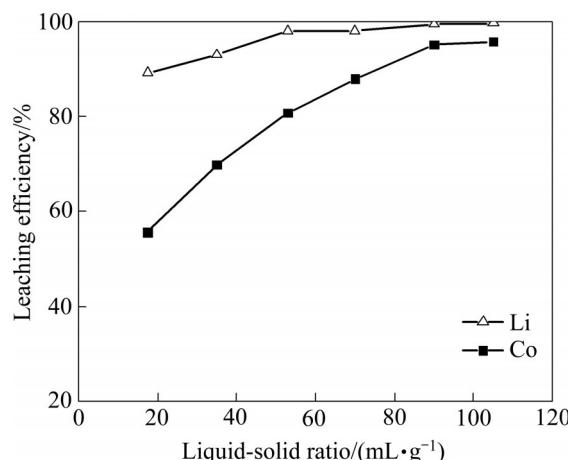


图4 液固比对浸出率的影响

Fig. 4 Effect of liquid-solid ratio on leaching efficiency

#### 2.2.3 温度对浸出率的影响

设定浸出时间为80 min，液固比为90 mL/g，考察温度对浸出率的影响，结果如图5所示。从图5可以看出，锂的浸出率在70~90 °C随温度的升高而增加，大于90 °C后，浸出率基本不变；钴的浸

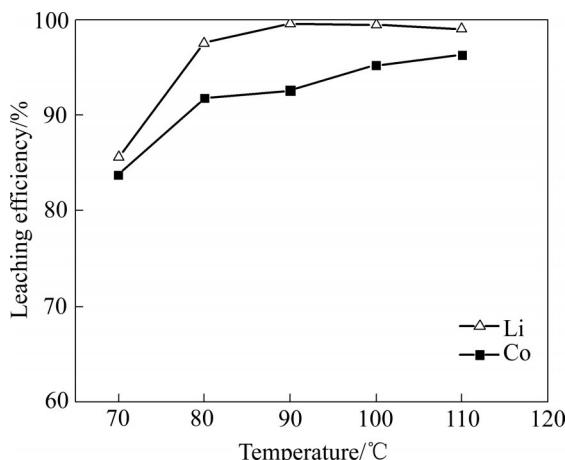


图5 温度对浸出率的影响

Fig. 5 Effect of temperature on leaching efficiency

出率随温度的升高而增加。当温度在100 °C时, 锂和钴的浸出率均大于95%。这表明氯化胆碱和苯基次膦酸组成的DES可实现对钴酸锂的有效浸出。

### 2.3 钴酸锂及其浸出渣的XRD和SEM分析

钴酸锂及其浸出渣的XRD谱如图6所示。由图6可以看出, 浸出渣中主要存在 $\text{LiCoO}_2$ 和 $\text{Li}_{0.4}\text{CoO}_2$ 两种物相, 其中,  $\text{Li}_{0.4}\text{CoO}_2$ 中锂的量低于钴的量, 因此浸出液中锂的浸出率高于钴, 这与文献结果一致<sup>[10, 12, 23]</sup>。

钴酸锂及其浸出渣的SEM像如图7所示。通过对比图7(a)和(b)可以看出, 浸出前, 颗粒大于20 μm的钴酸锂颗粒占比较高; 而浸出渣中, 大于20 μm颗粒的占比明显降低。由此表明, 钴酸锂在DES中不断浸出, 导致颗粒粒径逐渐减小。

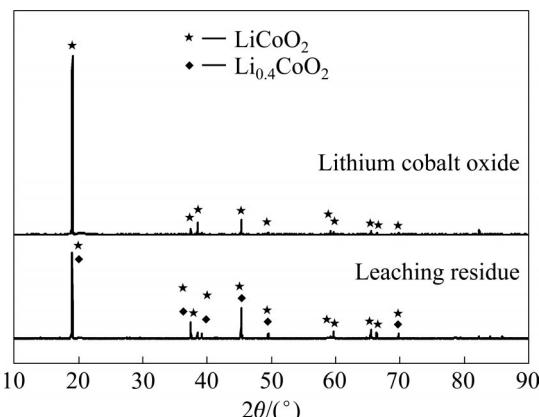


图6 钴酸锂及其浸出渣的XRD谱

Fig. 6 XRD pattern of lithium cobalt oxide and leaching residue

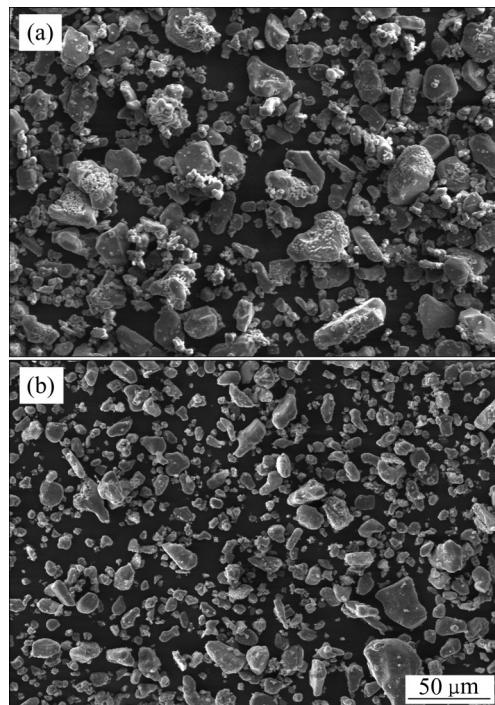


图7 钴酸锂及其浸出渣的SEM像

Fig. 7 SEM images of lithium cobalt oxide and leaching residue: (a) Lithium cobalt oxide; (b) Leaching residue

### 2.4 浸出动力学分析

由SEM像分析可知, 浸出过程中钴酸锂颗粒的粒径变小, 为此可采用缩核模型对浸出结果进行分析。缩核模型中, 浸出反应过程的控制步骤包括扩散控制和化学反应控制。当浸出反应由扩散控制时, 则符合动力学方程式(1), 当浸出反应由化学反应控制时, 则符合动力学方程式(2)<sup>[26]</sup>。对锂和钴在不同温度下的浸出数据分别用两种方程进行拟合, 结果如图8所示, 两种模型都有较高的相关系数( $R^2$ )。由拟合曲线可获得各浸出过程的表观速率常数(见表1), 并根据阿伦尼乌斯方程式(3), 得到锂和钴的表观活化能(见表1)。其中, 扩散控制时, 浸出锂和钴的表观活化能分别为36.5 kJ/mol和48.6 kJ/mol, 考虑到扩散控制的表观活化能通常小于20 kJ/mol, 因此DES浸出钴酸锂的过程不属于扩散控制<sup>[27]</sup>。而化学反应控制时, 浸出锂和钴的表观活化能分别为26.5 kJ/mol和26.6 kJ/mol, 与化学反应控制时的表观活化能相符, 表明浸出过程受化学反应控制。

扩散控制:

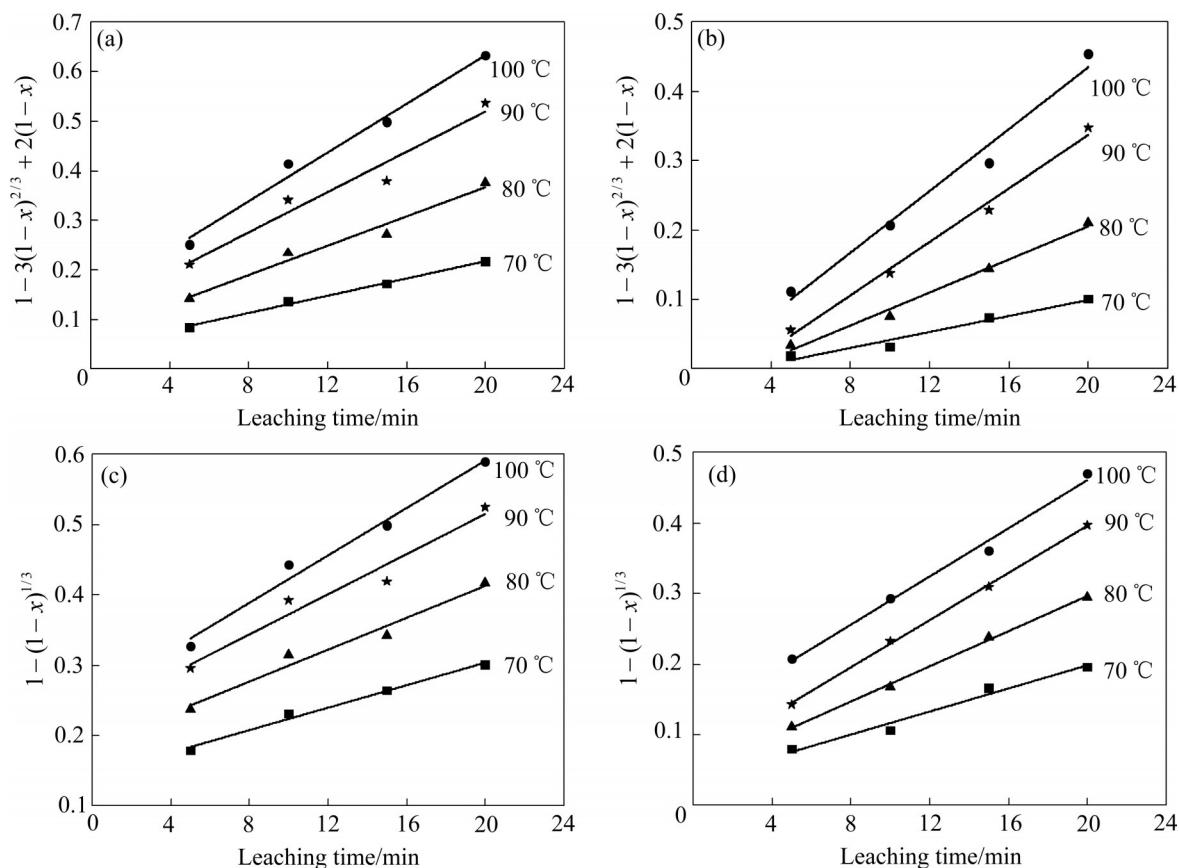


图8 不同温度条件下锂和钴的浸出动力学

Fig. 8 Leaching kinetic of lithium((a), (c)) and cobalt((b), (d)) at different leaching temperatures

表1 浸出过程的表观速率常数, 相关系数和表观活化能

Table 1 Apparent rate constant, correlation coefficient and apparent activation energy of leaching process

Temperature/ °C	Li					
	Diffusion reaction control			Chemical reaction control		
	$k_1/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$E_{a1}/(\text{kJ}\cdot\text{mol})$	$k_2/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$E_{a2}/(\text{kJ/mol})$
70	0.00870	0.994		0.00800	0.983	
80	0.0148	0.959		0.0113	0.960	
90	0.0204	0.934	36.5	0.0143	0.936	26.5
100	0.0246	0.979		0.0169	0.975	

Temperature/ °C	Co					
	Diffusion reaction control			Chemical reaction control		
	$k_3/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$E_{a3}/(\text{kJ/mol})$	$k_4/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$E_{a4}/(\text{kJ/mol})$
70	0.00578	0.950		0.00819	0.963	
80	0.0119	0.983		0.0125	0.997	
90	0.0193	0.988	48.6	0.0168	0.999	26.6
100	0.0223	0.971		0.0171	0.987	

$$1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x) = kt \quad (1)$$

化学反应控制:

$$1 - (1-x)^{1/3} = kt \quad (2)$$

式中:  $x$  为金属浸出率, %;  $k$  为表观速率常数;  $t$  为浸出时间, min。

阿伦尼乌斯方程:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (3)$$

式中:  $E_a$  为表观活化能,  $\text{kJ/mol}$ ;  $T$  为热力学温度,  $\text{K}$ ;  $R$  为摩尔气体常数, 取  $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ;  $A$  为频率因子。

## 2.5 光谱研究

### 2.5.1 紫外-可见吸收光谱

钴酸锂的浸出液中, 钴发生配位形成蓝色的化合物, 其紫外-可见吸收光谱如图9所示。对于不同浓度的钴酸锂浸出液, 紫外-可见吸收光谱峰形一致, 表明不同浓度条件下, 浸出液中钴和DES的配位构型不变。由于三价钴的氧化性很强, 钴在浸出液中以正二价的形式存在<sup>[24, 28]</sup>。 $\text{Co(II)}$ 的电子构型为  $d^7$ , 可以形成八面体或四面体两种类型的配合物。这两种配合物的紫外-可见吸收光谱不同, 其中四面体构型的特征峰为三重峰, 其由  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$  的能级跃迁形成。图9中  $\text{Co(II)}$  的光谱特征峰为三重峰, 且与文献报道的峰形一致, 表明浸出液中  $\text{Co(II)}$  的配位构型为四面体<sup>[29-30]</sup>。

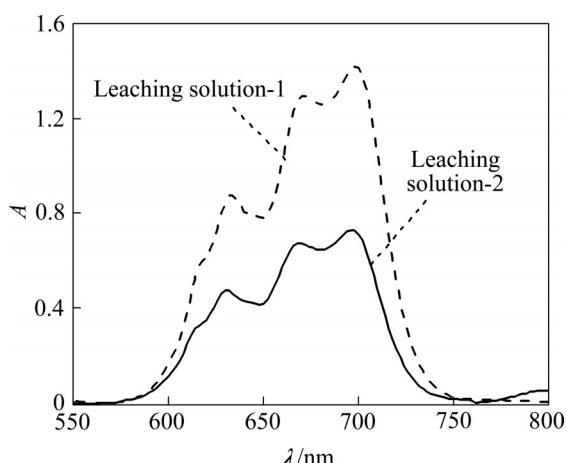


图9 浸出液的紫外-可见吸收光谱

Fig. 9 UV-Vis spectra of leaching solutions

### 2.5.2 红外吸收光谱

图10所示为DES及浸出液的红外吸收光谱。DES的谱图中, 氯化胆碱的O—H伸缩振动吸收峰位于  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , 苯基次膦酸中的P—H吸收峰位于  $2400 \text{ cm}^{-1}$ , O—H剪切振动吸收峰位于  $1650 \text{ cm}^{-1}$ 。 $1500 \text{ cm}^{-1}$ 附近的三个吸收峰为氯化胆碱和苯基次膦酸中的C—C或苯环的吸收峰, 苯基次膦酸中的P=O吸收峰位于  $1200 \text{ cm}^{-1}$  和  $1150 \text{ cm}^{-1}$ 。 $987 \text{ cm}^{-1}$

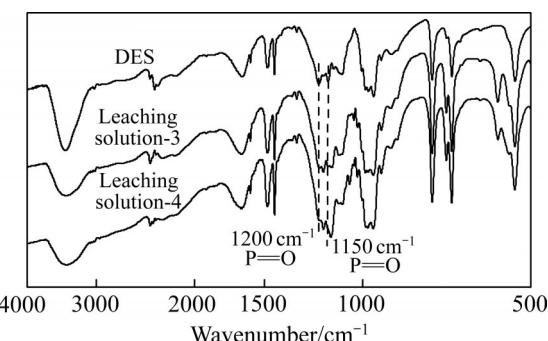


图10 DES及浸出液的红外吸收光谱

Fig. 10 FT-IR spectra of DES and leaching solutions

附近的吸收峰为苯基次膦酸中的P—OH和氯化胆碱中的C—C—O伸缩振动吸收峰<sup>[31-33]</sup>。由图10可以看出, 浸出液中P=O吸收峰的峰形发生变化, 由两重峰变成三重峰, 并且峰位发生移动, 表明P=O参与了配位。

## 3 结论

1) 氯化胆碱-苯基次膦酸组成的DES可有效浸出钴酸锂中的锂和钴。在浸出温度为  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 、液固比为  $90 \text{ mL/g}$ 、浸出时间为  $80 \text{ min}$  的条件下, 锂和钴的浸出率分别达到  $99.5\%$  和  $95.2\%$ 。

2) 氯化胆碱-苯基次膦酸DES浸出钴酸锂的动力学可采用缩核模型拟合, 浸出动力学分析表明浸出过程受化学反应控制。

3) 钴酸锂的浸出液中, 钴的配位构型为四面体, P=O参与了配位。

## REFERENCES

- [1] 李方昊, 杨建元. 废旧锂电池正极材料回收研究进展[J]. 现代化工, 2021, 41(S1): 90-94.  
LI Fang-hao, YANG Jian-yuan. Research progress on recovery of cathode materials from spent lithium batteries[J]. Modern Chemical Industry, 2021, 41(S1): 90-94.
- [2] 黄红军, 黄秋森. 采用球磨-低温热处理-浮选法回收废旧锂电池中电极材料的机理[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(4): 878-886.  
HUANG Hong-jun, HUANG Qiu-sen. Mechanism of recycling electrode materials spent lithium batteries by ball milling-low temperature heat treatment-flotation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(4): 878-886.

- [3] MESHRAM P, MISHRA A, SAHU R. Environmental impact of spent lithium ion batteries and green recycling perspectives by organic acids: A review[J]. *Chemosphere*, 2020, 242: 125291.
- [4] ZHANG X, LI L, FAN E, et al. Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(19): 7239–7302.
- [5] 赖延清, 杨健, 张刚, 等. 废旧三元锂离子电池正极材料的淀粉还原浸出工艺及其动力学[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(1): 153–160.  
LAI Yan-qing, YANG Jian, ZHANG Gang, et al. Optimization and kinetics of leaching valuable metals from cathode materials of spent ternary lithium ion batteries with starch as reducing agent[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(1): 153–160.
- [6] JO C H, MYUNG S T. Efficient recycling of valuable resources from discarded lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 426: 259–265.
- [7] GUO Y, LI F, ZHU H C, et al. Leaching lithium from the anode electrode materials of spent lithium-ion batteries by hydrochloric acid (HCl) [J]. *Waste Management*, 2016, 51: 227–233.
- [8] CHEN X P, MA H R, LUO C B, 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.
- [9] WANG H Y, HUANG K, ZHANG Y, et al. Recovery of lithium, nickel, and cobalt from spent lithium-ion battery powders by selective ammonia leaching and an adsorption separation system[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(12): 11489–11495.
- [10] 郑莹, 罗涵璐, 李柏霖, 等. 酒石酸浸出钴酸锂动力电池机理研究[J]. *环境工程*, 2022, 40(2): 88–92, 99.  
ZHENG Ying, LUO Han-lu, LI Bo-lin, et al. Study on the kinetic mechanism of leaching lithium cobalt oxides using tartaric acid[J]. *Environmental Engineering*, 2021, 40(2): 88–92, 99.
- [11] GOLMOHAMMADZADEH R, FARAJI F, RASHCHI F. Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acids as leaching reagents: A review[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2018, 136: 418–435.
- [12] 张飞, 陆颖舟. 一步法回收和再生废旧钴酸锂电池中的钴酸锂[J]. *化工进展*, 2019, 38(8): 3874–3880.  
ZHANG Fei, LU Ying-zhou. One-step recovery and regeneration of LiCoO<sub>2</sub> from the spent lithium cobalt oxide battery[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(8): 3874–3880.
- [13] GOLMOHAMMADZADEH R, RASHCHI F, VAHIDI E. Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects[J]. *Waste Management*, 2017, 64: 244–254.
- [14] YAO Y L, ZHU M Y, ZHAO Z, et al. Hydrometallurgical processes for recycling spent lithium-ion batteries: A critical review[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(11): 13611–13627.
- [15] SWAIN B. Recovery and recycling of lithium: A review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 172: 388–403.
- [16] RICHTER J, RUCK M. Synthesis and dissolution of metal oxides in ionic liquids and deep eutectic solvents[J]. *Molecules*(Basel, Switzerland), 2020, 25(1): E78.
- [17] ABBOTT A P, BOOTHBY D, CAPPER G, et al. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(29): 9142–9147.
- [18] SMITH E L, ABBOTT A P, RYDER K S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(21): 11060–11082.
- [19] ROLDANRUIZ M J, FERRER M L, GUTIERREZ M C, et al. Highly efficient p-toluenesulfonic acid-based deep-eutectic solvents for cathode recycling of Li-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(14): 5437–5445.
- [20] CHEN Y, LU Y H, LIU Z H, et al. Efficient dissolution of lithium-ion batteries cathode LiCoO<sub>2</sub> by polyethylene glycol-based deep eutectic solvents at mild temperature[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(31): 11713–11720.
- [21] WANG M M, TAN Q Y, LIU L L, et al. A low-toxicity and high-efficiency deep eutectic solvent for the separation of aluminum foil and cathode materials from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 380: 120846.
- [22] WANG S B, ZHANG Z T, LU Z G, et al. A novel method for screening deep eutectic solvent to recycle the cathode of Li-ion batteries[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(14): 4473–4482.
- [23] TRAN M K, RODRIGUES M T, KATO K, et al. Deep eutectic solvents for cathode recycling of Li-ion batteries[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(4): 339–345.
- [24] PEETERS N, BINNEMANS K, RIANO S. Solvometallurgical recovery of cobalt from lithium-ion battery cathode materials using deep-eutectic solvents[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(13): 4210–4221.

- [25] RODRIGUEZ N R, MACHIELS L, BINNEMANS K. P-toluenesulfonic acid-based deep-eutectic solvents for solubilizing metal oxides[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(4): 3940–3948.
- [26] JIANG F, CHEN Y, JU S, et al. Ultrasound-assisted leaching of cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 48: 88–95.
- [27] NING Z Q, XIE H W, SONG Q S, et al. Nickel leaching from low-grade nickel matte using aqueous ferric chloride solution[J]. Rare Metals, 2019, 38(12): 1199–1206.
- [28] PACHUTA K G, PENTZER E B, SEHIRLIOGLU A. Cation deficiency associated with the chemical exfoliation of lithium cobalt oxide[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102(9): 5603–5612.
- [29] VOORDE I V D, PINOY L, COURTIJN E, et al. Influence of acetate ions and the role of the diluents on the extraction of copper( II), nickel( II), cobalt( II), magnesium( II) and iron( II, III) with different types of extractants[J]. Hydrometallurgy, 2005, 78(1/2): 92–106.
- [30] SANTANILLA A J M, ALIPRANDINI P, BENVENUTI J, et al. Structure investigation for nickel and cobalt complexes formed during solvent extraction with the extractants Cyanex272, Versatic 10 and their mixtures[J]. Minerals Engineering, 2021, 160: 106691.
- [31] BOTELHODR A M, FERRARIA A, EL B J, et al. Adsorption of phenylphosphonic acid on GaAs (100) surfaces[J]. Langmuir, 2005, 21(19): 8765–8773.
- [32] YUE D Y, JIA Y Z, YAO Y, et al. Structure and electrochemical behavior of ionic liquid analogue based on choline chloride and urea[J]. Electrochimica Acta, 2012, 65: 30–36.
- [33] CAO X Z, XU L L, SHI Y Y, et al. Electrochemical behavior and electrodeposition of cobalt from choline chloride-urea deep eutectic solvent[J]. Electrochimica Acta, 2019, 295: 550–557.

## Leaching metal elements from lithium cobalt oxide with phosphate acid-based deep eutectic solvent

HE Xi-hong, WANG Xin-yao, CUI Ya-ru, LI Qian, LI Lin-bo

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

**Abstract:** A deep eutectic solvent (DES) composed of choline chloride (hydrogen bond donor) and phenylphosphinic acid (hydrogen bond donor) was prepared, and the leaching performance of lithium cobalt oxide using the DES as lixiviant was studied. The effects of leaching temperature, liquid-to-solid ratio and leaching time on leaching efficiencies were investigated. The leaching kinetics data were fitted by the shrinking core model, and the leaching mechanism was analyzed by UV-Vis absorption spectrum and FTIR spectrum. The results show that the leaching efficiencies of lithium and cobalt increase with the increase of leaching time, liquid-solid ratio and leaching temperature(70–90 °C). The leaching process is controlled by chemical reaction and the apparent activation energy values for lithium and cobalt are 26.5 kJ/mol and 26.6 kJ/mol, respectively. In the leaching solution of lithium cobalt oxide, the coordination configuration of cobalt is tetrahedral and oxygen atom in P=O coordinate to cobalt.

**Key words:** deep eutectic solvents; phenylphosphinic acid; lithium cobalt oxide; leaching kinetics

**Foundation item:** Project(2021JM-370) supported by the Natural Science Basic Research Program of Shaanxi, China

**Received date:** 2021-11-17; **Accepted date:** 2022-02-18

**Corresponding author:** CUI Ya-ru; Tel: +86-13909222869; E-mail: yaroo@126.com

(编辑 何学锋)