

紫外-可见光谱和 ICP-OES 光谱 在锂离子电池回收方法中的应用

为进一步湿法冶金回收方法提供支持，提高正极材料
金属浸出检测效率



作者

李蕙帆和唐伟教授
高熵能源与系统研究中心，
中国科学院北京纳米能源与
系统研究所

宋建华和 Wesam Alwan
安捷伦科技有限公司

摘要

随着锂离子电池 (LIBs) 需求不断增长，亟需开发可持续的回收解决方案。本研究探索了一种采用接触电催化 (CEC) 技术的一步湿法冶金工艺，该工艺集预处理和浸出于一体，可用于回收锂、钴、镍和锰等关键金属。这种环保工艺利用超声辅助浸出技术，以 SiO_2 作为可循环使用的催化剂，通过促进电子转移过程来提高金属的溶出效率。

紫外-可见 (UV-Vis) 光谱和电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 在工艺优化和监测过程中发挥着关键作用。紫外-可见光谱可以实时追踪自由基活性和金属溶出情况，而 ICP-OES 可以准确测定金属回收率和杂质含量。研究结果证实，CEC 辅助回收技术可高效回收废旧正极材料中的金属，为传统方法提供了一种经济高效且可持续的替代方案。

前言

几十年来，锂离子电池一直用于为便携式电子设备供电。然而，随着电动汽车和储能行业相关需求激增，如何处理海量废旧电池成为行业亟待解决的难题。尽管废旧 LIBs 的处理带来了严峻的环境挑战，但同时也为回收有价值材料创造了机遇，从而推动更可持续的发展模式。

LIB 制造商需要确保锂 (Li)、钴 (Co)、镍 (Ni) 和锰 (Mn) 等关键元素的稳定供应，以保障正极等关键电池组件的生产。通过回收废旧锂离子电池并提取其中的金属，有助于满足对这些资源日益增长的需求。

废旧 LIBs 的传统回收方法依赖于多步骤湿法冶金或火法冶金工艺，这些工艺成本高昂、能耗大且对环境有害^[1,2]。因此，我们开发了一种更具可持续性和成本效益的湿法冶金回收方法，通过整合预处理和浸出环节，将传统的多步骤方法简化为一个步骤。该方法采用接触电催化 (CEC) 技术，这是一种绿色催化工艺，以二氧化硅 (SiO₂) 作为可循环使用的催化剂，并通过超声辅助金属浸出^[3,4]。CEC 技术利用液-固接触起电过程中的电子转移产生自由基，从而催化化学反应。

紫外-可见光谱和 ICP-OES 等分析技术可为优化和监测 CEC 工艺效率提供关键数据。这些技术对于检测自由基生成、监测金属溶出、评估工艺性能以及验证回收材料的纯度非常重要。

CEC 回收工艺

CEC 回收工艺首先需要从废旧 LIBs 中分离出主要组件。然后通过浸出工艺从正极材料 (例如钴 (III) 酸锂 (LCO) 或镍钴锰酸锂 (NCM)) 中提取金属。如图 1 所示，将正极材料与苹果酸 (C₄H₆O₅) 或柠檬酸 (C₆H₈O₇) 等有机酸混合，加入 SiO₂ 催化剂，然后超声处理约 6 小时^[3,4]。紫外-可见光谱是监测 CEC 产生的自由基以及优化浸出条件的理想技术。随后分别通过沉淀法或溶胶-凝胶合成法结合 850–900 °C 高温煅烧工艺，将提取的金属重新制成 LiCoO₂、NCM622、以及 NCM712 正极粉末。ICP-OES 广泛应用于测定 LIB 电池材料 (包括再生正极活性材料) 中的金属和其他元素^[5]。最后，SiO₂ 催化剂可通过过滤工艺实现回收利用。

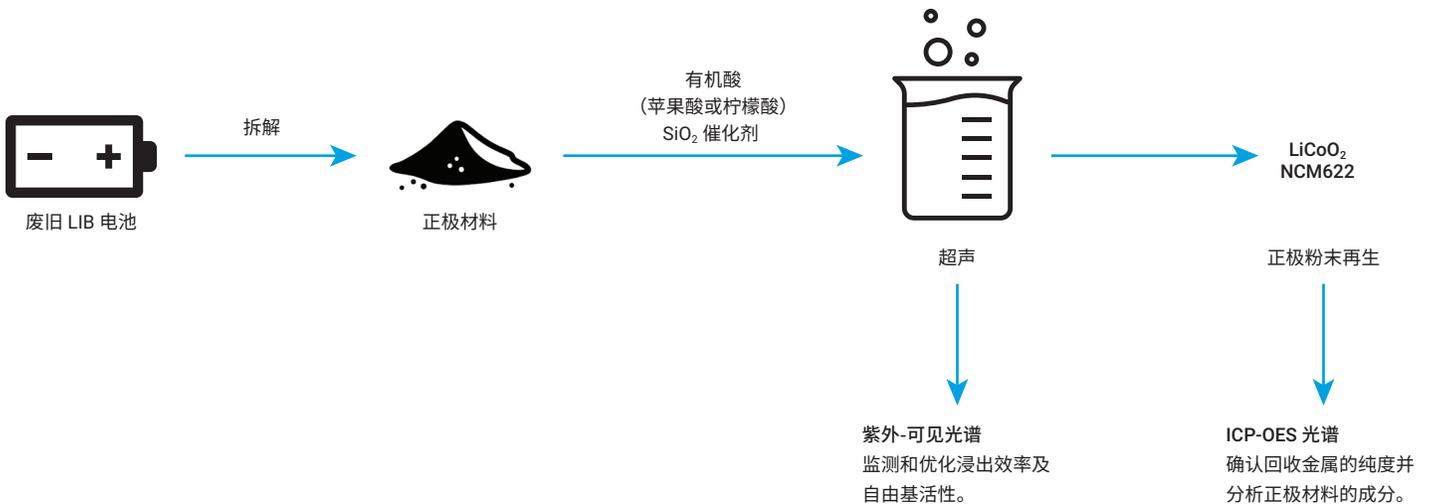


图 1. 流程示意图：紫外-可见光谱和 ICP-OES 在 CEC 回收工作流程中的作用

实验部分

材料与样品前处理

NCM 废旧正极片来自中国的多家电池回收厂。将这些 NCM 正极片切割成 4×4 cm 的小片。取一片放入含有 99.99% SiO_2 (麦克林, 中国) 和 40 mL 99.5% 苹果酸 (麦克林) 的玻璃瓶中。将玻璃瓶放入超声浴 (40 kHz, 300 W) 中, 在 $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 的温度下持续处理 6 小时, 以促进金属浸出和有机粘合剂的降解。

紫外-可见光谱分析

使用 Agilent Cary 3500 多池控温紫外-可见分光光度计 (图 2) 和 Agilent Cary UV Workstation 监测金属离子释放和自由基生成。光谱分析主要用于检测金属离子以及促进金属溶出的自由基。通过追踪以下特征吸收峰以确认浸出情况: Ni^{2+} 390 nm、 Co^{2+} 508 nm、 Mn^{2+} 660 nm。

自由基捕获实验 (使用对苯醌、硝酸银 (AgNO_3) 和叔丁醇 ($(\text{CH}_3)_3\text{COH}$) 证实了超氧自由基、电子和羟基自由基的存在, 这些活性物质对于粘合剂氧化和金属还原至关重要。紫外-可见光谱可实时监测能提高浸出效率的自由基。它的无损分析特性, 使其成为连续工艺控制的理想选择。

ICP-OES 分析

使用 Agilent 730 ICP-OES (现已被 Agilent 5800 垂直双向观测 (VDV) ICP-OES 取代) 来评估金属回收效率。ICP-OES 能够对多种元素进行高灵敏度检测, 从而实现金属浓度的准确定量分析。出色的准确度对于确保回收材料符合行业标准非常重要。ICP-OES 仪器使用认证标准品进行校准, 以确保准确的定量分析。通过测定浸出液中的锂、镍、钴和锰的浓度, 评估了浸出性能和杂质含量水平。



图 2. 带有多区控温软件插件的 Agilent Cary 3500 多池控温紫外-可见分光光度计; 最多可配置四个独立温区, 每对比色皿可在不同温度下同时开展实验

结果与讨论

紫外-可见光谱: 监测浸出效率和自由基活性

为了实现废旧 LIBs 的回收利用, 将金属与其他成分 (例如聚偏二氟乙烯 (PVDF) 等有机粘合剂) 有效分离, 需要生成超氧自由基 ($\text{O}_2^{\cdot-}$) 和羟基自由基 ($\text{OH}\cdot$)。这些活性物质在有机物降解和金属还原过程中起着关键作用。羟基自由基可以重新结合形成过氧化氢 (H_2O_2), 进一步促进金属浸出和 PVDF 氧化。

使用四唑硝基蓝 (NBT) 可以检测超氧自由基等活性物质, 该试剂与自由基反应后会使得溶液由黄色变为蓝紫色, 并生成甲臃。这种颜色变化的程度与超氧自由基浓度呈正相关, 因此紫外-可见光谱也成为监测这类反应、优化浸出条件的理想技术。

为了分析 NCM CEC 工作流程的金属浸出效率，采用紫外-可见光谱 (UV-Vis) 研究了以下关键参数：

- **SiO₂ 催化剂**：如图 3A 所示，SiO₂ 通过促进超声下的电子转移，从而形成活性物质（如 H₂O₂）来促进金属还原，显著提高了浸出效率。SiO₂ 的最佳用量为 80 mg，过量的催化剂会导致超声散射效应而降低效率（图 3B）
- **酸浓度**：将苹果酸浓度从 0.2 M 增加到 1 M 可增强反应梯度，从而提高效率（图 3C）。由于离子屏蔽效应，酸浓度过高会降低效率
- **温度**：由于该反应为吸热反应，因此高温有利于浸出。如图 3D 所示，80 °C 为最佳温度
- **反应时间**：Mn²⁺ 和 Co²⁺ 的峰强度在 5 小时后趋于稳定，而 Ni²⁺ 在 6 小时达到峰值（图 3E），故确定此为最佳反映时长
- **紫外-可见光谱监测**：390 nm、508 nm 和 660 nm 处的峰分别对应于 Ni²⁺、Co²⁺ 和 Mn²⁺，从而可以实时追踪这些金属的浸出情况

在优化条件下（80 mg SiO₂，1 M 苹果酸，10 g/L 固液比，80 °C 下反应 6 小时），NCM 的浸出率分别为 99.6% (Li)、98.3% (Ni)、99.4% (Co)、97.4% (Mn)。这些结果证明了一步 CEC 方法在 LIB 回收中的有效性。

实验结果还证明了 Cary 3500 多池控温紫外-可见分光光度计在不同条件下深入研究反应动力学的卓越灵活性。该仪器在此应用中的优势包括：

- “多温区”功能简化了数据采集，与单比色皿仪器相比，可以更快、更高效地进行分析。Cary 3500 多区控温系统能够在大约 15 秒内快速完成七个样品的分析，大大加快了对多个样品浸出效率的评估速度
- 通过简化实验设计，准确确定了最佳反应条件和复杂化合物形成的时间
- 采用完全集成的风冷帕尔帖系统，可在 -5 至 110 °C 范围内实现精确控温，无需水浴、零噪音、无杂乱管线。该系统可在四个温区内的八个比色皿位置保持稳定的温度，确保获得稳定可靠的结果

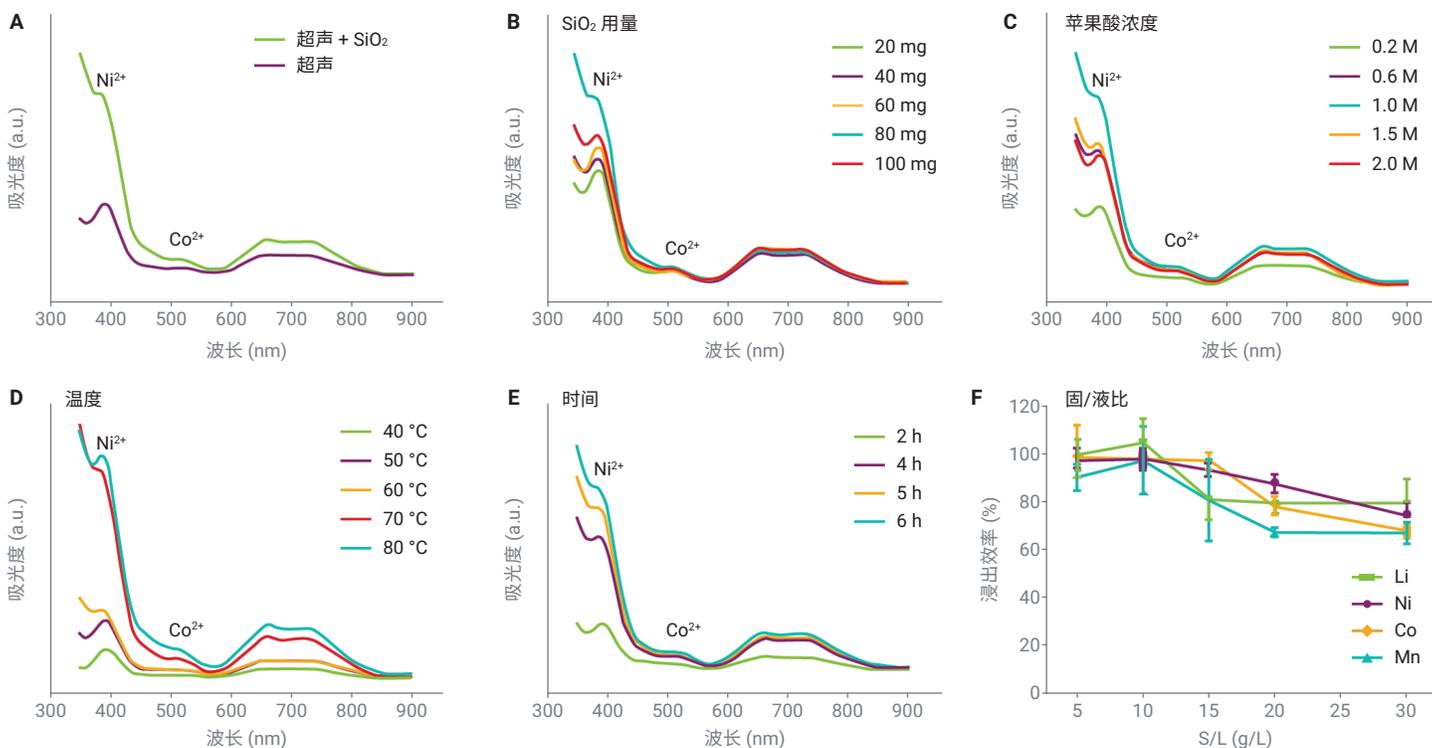


图 3. 紫外-可见光谱显示了不同条件下的金属离子吸收峰，以优化 CEC 浸出效率，包括 (A) 添加 SiO₂ 催化剂，(B) SiO₂ 用量，(C) 苹果酸浓度，(D) 温度和 (E) 时间。(F) 使用 ICP-OES 优化的固液比^[3]

ICP-OES：高回收率和纯度评估

ICP-OES 分析表明，在优化条件下金属回收率优异，具体如下：99.6% (Li)、98.3% (Ni)、99.4% (Co) 和 97.4% (Mn)。此外，为了进一步确认合成的电极粉末为 NCM622，对合成粉末中锂、镍、锰和钴的元素比例进行了分析。如表 1 所示，Li:Co:Ni:Mn 的摩尔比为 10.1:2.1:6:2，符合 NCM622 的成分要求。

表 1. ICP-OES 数据。再生 NCM 的浓度分析

金属	Li	Co	Ni	Mn
浓度 (mmol)	5036.8	1067.3	2992.3	997.4

使用 ICP-OES 进行痕量分析，测定浸出液中的 Al、Ca、Mg、Na、Li、Co、Ni 和 Mn 浓度，如表 2 所示。结果表明，Al、Ca、Mg、Na 等金属杂质的浓度均低于标准值 (0.03%)。这些结果不仅证实了 CEC 回收工艺的高效性和环保性，同时表明其回收的材料纯度高，可再次用于生产新的 LIB 材料。

表 2. 使用 ICP-OES 对再生 NCM622 进行质量分析

金属	质量分数 (wt%)
Al	0.009700
Ca	0.002267
Mg	0.003405
Na	0.000533
Li	0.062680
Co	0.102300
Ni	0.293200
Mn	0.090700

ICP-OES 能够同时测定多种元素，简化了质量控制测试，可确保回收的材料符合电池级材料规格标准。

结论

本研究证明了紫外-可见光谱和 ICP-OES 在优化和监测接触电催化 (CEC) 辅助的一步湿法冶金回收工艺中的关键作用，可为锂离子电池循环经济提供有力支持。紫外-可见光谱可实时追踪金属溶出情况和自由基活性，而 ICP-OES 可确保精确测定金属回收效率和金属杂质含量。实验结果表明，这种环保、经济高效的 CEC 回收方法可高效回收废旧正极活性材料 (CAMs) (如 LiCoO₂ 和 NCM) 中的金属，确保再生 CAMs 的材料纯度。

参考文献

- Zhu, A.; Bian, X.; Han, W.; Cao, D.; Wen, Y.; Zhu, K.; Wang, S. The Application of Deep Eutectic Solvents in Lithium-Ion Battery Recycling: A Comprehensive Review. *Resources, Conservation and Recycling Advances* **2023**, *188*, 106690. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106690>
- Jin, S.; Mu, D.; Lu, Z.; Li, R.; Liu, Z.; Wang, Y.; Tian, S.; Dai, C. A Comprehensive Review on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries: Urgent Status and Technology Advances. *J. Clean. Prod.* **2022**, *340*, 130535. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130535>
- Li, H.; et al. One-Step Green Hydrometallurgical Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries' Cathode. *J. Haz. Mat.* **2025**, *484*, 136769. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.136769>
- Li, H.; Berbille, A.; Zhao, X.; et al. A Contact-Electro-Catalytic Cathode Recycling Method for Spent Lithium-Ion Batteries. *Nat Energy* **2023**, *8*, 1137–1144. <https://doi.org/10.1038/s41560-023-01348-y>
- 使用 ICP-OES 对锂离子电池材料进行元素分析的实用指南，安捷伦科技公司指南，出版号 5994-5489ZHCN，2023

更多信息

- Cary 3500 多池紫外-可见分光光度计
- Cary UV Workstation 软件
- 紫外-可见光谱法与分光光度计常见问题解答

www.agilent.com/chem/cary3500uv-vis

DE-004535

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2025
2025 年 5 月 6 日, 中国出版
5994-8195ZHCN

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn



Trusted Answers