

Investigation of the Synergetic effect of Acidic Pre-Treatment and Mechanochemical Method on Lithium Recovery Efficiency from NCM811 Cathodes

Arvin Attari Navab^{1,2}, Reza Riahifar^{2,3*}, Babak Raissi Dehkordi^{2,4}, Alireza Aghaei⁵, Maziar Sahba Yaghmaee^{2,6}

¹ Ph.D. Candidate, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.

² R&D Center, Parthian Battery Novin Co. Ltd, Tehran, Iran.

³ Associate Professor, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.

⁴ Professor, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.

⁵ Assistant Professor, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.

⁶ Associate Professor, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.

*Corresponding Author's Email: Reza_rfr@yahoo.com (Reza Riahifar)

Paper History:

Received: 2025-09-20

Revised: 2025-10-22

Accepted: 2025-12-27

Keywords:

Lithium Recovery,
Mechanochemistry,
Acid Pre-Leaching,
NCM811 Cathodes,
Mechanical Milling

Abstract The rising global demand for lithium, particularly for lithium-ion batteries, necessitates efficient recovery methods from secondary sources. This study investigated the effect of short-term acid leaching pretreatment on mechanochemical lithium extraction from spent NCM811 cathodes. Three acid systems—HCl, H₂SO₄ with 4% vol. H₂O₂, and CH₃COOH with 4% vol. H₂O₂—were tested, along with co-grinding milling powders (NaCl and SiO₂). Pretreatment with H₂SO₄ and 4% vol. H₂O₂ initially reduced extraction efficiency due to the formation of a stable oxide layer; however, with extended milling and a higher ball-to-powder ratio (40:1), lithium recovery reached approximately 94%. HCl exhibited concentration-dependent effects, with 2 M HCl yielding over 89% recovery after 9 hours, while 1 M HCl resulted in lower performance. Acetic acid produced the lowest recovery (~72%) due to its weak acidity and limited oxidation strength. These findings demonstrate that combining short-term acid pretreatment with mechanochemical processing substantially enhances lithium recovery efficiency, offering a promising and scalable strategy for sustainable recycling of lithium from spent batteries.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2025.547364.1339>

URL: https://www.jamt.ir/article_238051.html

1. INTRODUCTION

The rapidly increasing global demand for lithium, particularly driven by the growth of lithium-ion battery technologies, underscores the need for efficient and sustainable recovery methods (Kaunda, 2020; Mata & Hlaváček, 2024). Conventional hydrometallurgical and pyrometallurgical processes, although widely applied to metal extraction, face significant limitations for lithium recovery, such as costly and complex separation or complete loss of lithium during processing (Ruberti, 2024; Wu et al., 2023). In this context, mechanochemistry has emerged as a promising approach due to its ability to activate solid-state reactions without the need for high temperatures or large amounts of solvents (Mohamad Arif et al., 2024; Wang et al., 2021).

Mechanochemical processing relies on high-energy ball milling, which induces particle size reduction, surface activation, and structural fraction of crystalline phases (Dolotko et al., 2023). Using co-grinding media such as NaCl or SiO₂ can further enhance lithium release through ion-exchange mechanisms or by promoting surface reactions (Wang et al., 2021). Nevertheless, lithium recovery in such systems has often remained below 80%, highlighting the need to integrate

complementary strategies, such as targeted chemical pretreatments (Dolotko et al., 2023).

This study investigates the effect of short-term acid pretreatment (<15 min) using 1 M and 2 M HCl, 2 M H₂SO₄ with 4% vol. H₂O₂, and 2 M CH₃COOH with 4% vol. H₂O₂ on the efficiency of lithium extraction from spent NCM811 cathodes. The synergistic effect of acid pretreatment with mechanochemical milling, along with the roles of NaCl and SiO₂ as co-grinding powders, was evaluated. The ultimate objective is to develop a multi-step approach that enhances lithium recovery efficiency from secondary sources while reducing energy consumption, thereby advancing sustainable recycling strategies.

2. MATERIALS AND METHODS

NCM811/C cathode electrodes coated on aluminum foil were obtained from Partin Battery Novin Co. NaCl, SiO₂, HCl (37%), H₂SO₄ (95–99%), CH₃COOH (99.7% ≥), and H₂O₂ (30%) were supplied by Merck. Cathode powders were separated from aluminum foil using acetone (99%), dried at 60 °C for 6 h, and sieved through a 270-mesh screen.

For pre-leaching, electrodes were treated for 1 or 15 min with 1 M or 2 M HCl, 2 M H₂SO₄ with 4% vol.

Please cite this article as: Attari Navab, A., Riahifar, R., Raissi Dehkordi, B., Aghaei, A., & Sahba Yaghmaee, M. (2025) Investigation of the Synergetic effect of Acidic Pre-Treatment and Mechanochemical Method on Lithium Recovery Efficiency from NCM811 Cathodes. Journal of Advanced Materials and Technologies, Vol. 14, No. 3, 27-47. [in Persian]. <https://doi.org/10.30501/jamt.2025.547364.1339>



H₂O₂, or 2 M CH₃COOH with 4% vol. H₂O₂. Mechanochemical milling was then performed in a planetary ball mill (Retsch PM 400) at 275 rpm. Mixtures of NCM:NaCl:SiO₂ in a 6:2:1 ratio were milled with stainless steel balls at ball-to-powder ratios (BPRs) of 30 and 40 for 3–12 h.

The resulting products were water-leached (25 g/L, 1.5 h), filtered, and analyzed for lithium recovery using atomic absorption spectroscopy (AAS, PerkinElmer AAnalyst 400). Residual solids were acid-digested for lithium quantification. Morphological and elemental analyses were performed using SEM (TESCAN VEGAII XMU) with EDS.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The effect of short-term acid pre-leaching on lithium recovery from NCM811 cathodes was systematically evaluated. Figure 1 illustrates the comparative lithium recovery efficiencies of untreated and pre-leached cathodes under different acid systems as a function of milling time and BPR. Without pretreatment, mechanochemical milling alone achieved a maximum of 78.47% recovery after 9 h at a BPR of 40:1, highlighting the limitations of purely mechanical activation.

Pre-leaching with HCl markedly improved. Pre-leaching with HCl markedly improved extraction efficiency. At 1 M HCl, lithium recovery increased by

approximately 32–33% after only 3 h of milling compared with untreated samples. Using 2 M HCl further enhanced structural degradation and promoted the formation of soluble LiCl and chloride complexes, enabling over 89% recovery after 9 h. These results demonstrate the superior ability of chloride systems to maintain surface reactivity and accelerate lithium release (Xuan et al., 2019).

In contrast, pre-leaching with 2 M H₂SO₄ and 4% vol. H₂O₂ initially produced lower recovery due to the formation of stable surface oxides (e.g., MnO₂, Co₃O₄) that hindered diffusion. However, extended milling overcame these barriers, with recovery increasing to 82.45% and 93.99% at BPRs of 30:1 and 40:1, respectively (Partinen et al., 2023; Vieceli et al., 2023). Acetic acid pretreatment had the weakest effect, showing only about 1% improvement and modest enhancement overall, likely due to its limited acidity and oxidative strength.

Overall, the results indicate that acid pretreatment plays a critical role in controlling early-stage lithium release. HCl, particularly at higher concentration, provides the most effective acceleration of recovery, while sulfuric acid offers strong long-term performance under higher milling intensities. In contrast, acetic acid is less suitable for synergistic mechanochemical extraction.

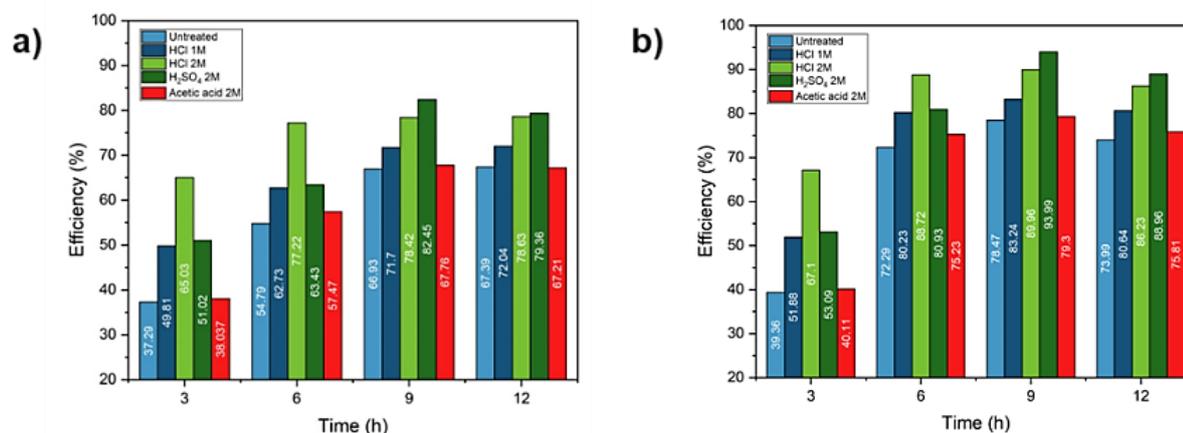


Figure 1. Lithium Recovery efficiency from untreated and acid-pre-leached (with 15-minute pre-leaching time) the NCM811 at different milling durations (3, 6, 9, and 12 h) and a rotation speed of 275 rpm, at (a) 30:1 and (b) 40:1 BPR. Acid pre-leaching HCl, 2 M H₂SO₄ + 4% vol. H₂O₂, and 2 M CH₃COOH + 4% vol. H₂O₂. treatments included 1 M and 2 M

4. CONCLUSION

Pre-leaching NCM811 cathodes with acids significantly enhances lithium recovery during mechanochemical milling. For hydrochloric acid, increasing the concentration from 1 M to 2 M substantially improved performance: 2 M HCl yielded over 89% recovery after 9 h at a BPR of 40:1 by forming soluble LiCl and chloride complexes that prevent surface passivation and promote acid penetration, whereas 1 M HCl primarily enhanced early-stage extraction. Pre-leaching with 2 M H₂SO₄ and 4% vol. H₂O₂ showed lower initial recovery (~53%) due to the formation of stable oxide layers (MnO₂, Co₃O₄), but extended milling disrupted these layers, increasing recovery to approximately 94%. Acetic acid (2 M CH₃COOH with 4% vol. H₂O₂) was the least effective, producing slower

lithium release (~79% after 9 h at a BPR of 40:1) due to its weak acidity and limited oxidative strength. Without pre-leaching, lithium recovery depended solely on milling parameters, resulting in slower extraction; under identical conditions (9 h, BPR 40:1), the untreated sample achieved only 78.47% recovery. Overall, the key factors affecting efficiency include acidity, anion complexation, surface passivation, solubility of formed salts, and mechanical degradation.

REFERENCES

- Kaunda, R. B. (2020). Potential environmental impacts of lithium mining. *Journal of Energy & Natural Resources Law*, 38(3), 237-244. <https://doi.org/10.1080/02646811.2020.1754596>
- Mata, M., & Hlaváček, P. (2024). Lithium Mining as a Tool for Economic and Energy Transformation of Region: Reflections on Policies, Processes and Communities. *International Journal of*

- nergy *Economics and Policy*, 14(6), 46-54. <https://doi.org/10.32479/ijeeep.17052>
3. Mohamad Arif, K., Muhammad Zharfan Mohd, H., Irina, H., Fadzli Irwan, B., Nuraini, D., Muhammad Faiz, A., Siti Nur Amira, S., Norazah Abd, R., Saiful Arifin, S., & Mohd Muzamir, M. (2024). Addressing preliminary challenges in upscaling the recovery of lithium from spent lithium ion batteries by the electrochemical method: a review. *RSC Advances*, 14(22), 15515-15541. <https://doi.org/10.1039/d4ra00972j>
 4. Dolotko, D., Niclas, G., Triantafillia, M., Raphael, S., Laura, H., Bettina, H., Michael, K., & Helmut, E. (2023). Universal and efficient extraction of lithium for lithium-ion battery recycling using mechanochemistry. *Communications Chemistry*. <https://doi.org/10.1038/s42004-023-00844-2>
 5. Partinen, J., Halli, P., Wilson, B. P., & Lundström, M. (2023). The impact of chlorides on NMC leaching in hydrometallurgical battery recycling. *Minerals Engineering*, 202, 108244. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108244>
 6. Ruberti, M. (2024). Pathways to Greener Primary Lithium Extraction for a Really Sustainable Energy Transition: Environmental Challenges and Pioneering Innovations. *Sustainability*, 17(1), 160. <https://doi.org/10.3390/su17010160>
 7. Vieceli, N., Benjamasutin, P., Promphan, R., Hellström, P., Paulsson, M., & Petranikova, M. (2023). Recycling of Lithium-Ion Batteries: Effect of Hydrogen Peroxide and a Dosing Method on the Leaching of LCO, NMC Oxides, and Industrial Black Mass. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 11(26), 9662-9673. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c01238>
 8. Wang, M., Tan, Q., Liu, L., & Li, J. (2021). Selective regeneration of lithium from spent lithium-ion batteries using ionic substitution stimulated by mechanochemistry. *Journal of Cleaner Production*, 279, 123612. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123612>
 9. Wu, J., Xiao, L., Shen, L., Ran, J.-J., Zhong, H., Zhu, Y.-R., & Chen, H. (2023). Recent advancements in hydrometallurgical recycling technologies of spent lithium-ion battery cathode materials. *Rare Metals*, 43(3), 879-899. <https://doi.org/10.1007/s12598-023-02437-3>
 10. Xuan, W., Otsuki, A., & Chagnes, A. (2019). Investigation of the leaching mechanism of NMC 811 (LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂) by hydrochloric acid for recycling lithium ion battery cathodes [10.1039/C9RA06686A]. *RSC Advances*, 9(66), 38612-38618. <https://doi.org/10.1039/C9RA06686A>



مقاله کامل پژوهشی

بررسی هم‌افزایی پیش‌عملیات اسیدشویی و روش مکانوشیمیایی بر راندمان بازیابی لیتیوم از کاتد NCM811

آروین عطاری نواب^۱، رضا ریاحی فر^{۲،۳}، بابک رئیسی دهکردی^۲، علیرضا آقایی^۵، مازیار صهبا یغمایی^۶

^۱ دانشجوی دکتری، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران.

^۲ گروه تحقیق و توسعه، شرکت پارتیان باتری نوین، تهران، ایران.

^۳ دانشیار، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران.

^۴ استاد، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران.

^۵ دانشیار، پژوهشکده سرمایه‌یک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران.

^۶ استادیار، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۴/۰۶/۲۹

بازنگری: ۱۴۰۴/۰۷/۳۰

پذیرش قطعی: ۱۴۰۴/۱۰/۰۶

کلیدواژه‌ها:

بازیابی لیتیوم،

مکانوشیمیایی،

پیش‌شستشوی اسیدی،

کاتدهای NCM811.

آسیاب مکانیکی

چکیده افزایش نیاز جهانی به لیتیوم، به‌ویژه در صنعت باتری‌های لیتیوم-یون، ضرورت توسعه روش‌های نوین و کارآمد را برای بازیابی این عنصر حیاتی پررنگ ساخته است. در این پژوهش، تأثیر پیش‌عملیات اسیدشویی کوتاه‌مدت بر بازده فرایند مکانوشیمیایی استخراج لیتیوم از کاتدهای مصرف‌شده NCM811 مورد بررسی قرار گرفت. سه بستر اسیدی شامل HCl، H₂SO₄+ H₂O₂ و CH₃COOH+ H₂O₂ به‌عنوان سیستم‌های پیش‌لیچینگ انتخاب شدند و اثر هم‌افزایی آن‌ها با فرایند آسیاب مکانیکی و حضور مواد کمک‌آسیاب NaCl و SiO₂ ارزیابی شد. نتایج نشان داد که پیش‌شستشو با H₂SO₄+ H₂O₂ در مراحل اولیه به‌دلیل تشکیل لایه‌های اکسیدی پایدار منجر به راندمان پایین در زمان‌ها و نسبت گلوله به پودر ۳۰:۱ شد؛ اما در ادامه با افزایش زمان آسیاب و نسبت گلوله به پودر به ۴۰:۱، بازده بازیافت لیتیوم تا حدود ۹۴٪ بهبود یافت. استفاده از HCl با غلظت ۲ مولار، بازده بهتری نسبت به پیش‌شستشو با استفاده از HCl با غلظت ۱ مولار به‌همراه داشت؛ به‌طوری‌که پس از ۹ ساعت آسیاب مکانوشیمیایی، بیش از ۸۹٪ لیتیوم بازیابی شد. در مقابل، استفاده از اسیداستیک به‌دلیل قدرت اسیدی و اکسیدکنندگی پایین، کمترین بازده را (حدود ۷۲٪ پس از ۹ ساعت) نشان داد. نتایج این تحقیق نشان داد که ترکیب راهبردی پیش‌شستشوی کوتاه‌مدت و هم‌افزایی آن با فرایندهای مکانوشیمیایی، می‌تواند به‌عنوان یک رویکرد مؤثر و توسعه‌پذیر برای بازیافت پایدار لیتیوم از منابع ثانویه مورد استفاده قرار گیرد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2025.547364.1339>

URL: https://www.jamt.ir/article_238051.html

۱- مقدمه

است تا توجه‌ها به‌طور ویژه به سمت بازیابی لیتیوم معطوف شود (Kaunda, 2020; Mata & Hlaváček, 2024). در این زمینه، رویکردهای متداولی همچون فرایندهای هیدرومتالورژیکی و پیرومتالورژیکی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. با وجود کارایی این روش‌ها در بازیابی فلزات مختلف، هنگام تمرکز بر لیتیوم با محدودیت‌های قابل‌توجه

افزایش چشمگیر تقاضای جهانی برای لیتیوم، به‌ویژه به‌دلیل رشد روزافزون فناوری‌های باتری لیتیوم-یون، ضرورت توسعه روش‌هایی کارآمد و پایدار برای بازیابی این عنصر حیاتی را بیش‌ازپیش مطرح کرده است (Shafagati et al; 2024). در کشورهای که دارای ذخایر لیتیوم هستند، آلودگی‌های زیست‌محیطی گسترده ناشی از استخراج معدنی نیز موجب شده

عهده‌دار مکاتبات: رضا ریاحی‌فر

نشانی: ایران، کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده فناوری نانو و مواد

پیام‌نگار: reza_rfr@yahoo.com

مطالعات متعدد در حوزه استخراج شیمیایی به روش هیدرومتالورژی نشان داده‌اند که استفاده از اسیدهای معدنی و آلی در ترکیب با اکسندهایی مانند پراکسید هیدروژن (H_2O_2)، می‌تواند به‌طور قابل توجهی استخراج لیتیوم از باتری‌های لیتیومی را افزایش دهد (Yi et al; 2020; Musariri et al; 2019; Kasri et al; 2024). به‌عنوان مثال، یی و همکارانش (Yi et al; 2020) نشان دادند که فلزات ارزشمند مانند Li ، Ni ، Co و Mn به‌طور کامل با استفاده از محلول انحلال HCl (۳/۵ مول بر لیتر) در حضور H_2O_2 قابل استخراج هستند، و افزودن H_2O_2 نقش مؤثری در افزایش بازده نسبت به استفاده تنها از HCl ایفاء می‌کند. با این حال، هنگام استفاده از HCl ، گاز کلر (Cl_2) تولید شده به دلیل اکسایش HCl می‌تواند منجر به مشکلات زیست‌محیطی شود و نیاز به تجهیزات ضد خوردگی و ضدگاز مخصوص دارد که این موضوع هزینه‌های بازیافت را افزایش می‌دهد (Sun & Qiu, 2011). در استخراج فلزات در محیط اسیدسولفوریک نیز معمولاً از یک عامل کاهنده مانند پراکسید هیدروژن (H_2O_2) استفاده می‌شود (Nadimi & Jalalian, 2020). بررسی‌ها نشان داده‌اند که افزودن H_2O_2 به محلول اسیدی باعث افزایش نرخ بازیابی Co می‌شود؛ زیرا Co^{3+} را به Co^{2+} کاهش می‌دهد. این ماده، هم‌زمان با اکسید شدن H_2O_2 به H_2O/O_2 ، اکسیدهای فلزی با ظرفیت بالا را به یون‌های دوظرفیتی محلول کاهش می‌دهد؛ به‌عنوان مثال، Co^{3+} و Mn^{4+} را به Co^{2+} و Mn^{2+} یا Ni^{3+} را به Ni^{2+} احیاء می‌کند (Lee & Rhee, 2003; Nadimi & Jalalian, 2020; Salari, 2021).

در تحقیق سان و همکارانش (Sun & Qiu, 2011) نیز، استفاده از H_2SO_4 (۲ مول بر لیتر) در ترکیب با H_2O_2 و انجام عملیات شستشو در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت نشان داد که حضور H_2O_2 موجب افزایش بازدهی انحلال لیتیوم از کاتدهای مصرف شده $LiCoO_2$ به میزان ۷ تا ۱۰ درصد نسبت به شرایط بدون اکسند می‌شود.

همچنین، لی و همکارانش (Lee & Rhee, 2003) گزارش دادند که در حضور H_2O_2 در کنار نیتریک اسید (HNO_3)، بازده انحلال کبالت و لیتیوم به ترتیب ۴۵٪ و ۱۰٪ بیشتر از زمانی بود که فقط از اسیدنیتریک استفاده شد؛ با این حال، کنترل فرایند بسیار مهم است. واکنش H_2O_2 با اسید و جامدات گرمازا است و در

مواجه می‌شوند. برای مثال، در فرایند پیرومتالورژیکی معمولاً لیتیوم از سیستم خارج شده و امکان بازیافت آن وجود ندارد (Ruberti, 2024). در فرایندهای هیدرومتالورژیکی نیز اگرچه امکان بازیابی هم‌زمان فلزات وجود دارد، اما جداسازی لیتیوم از میان عناصری نظیر آهن، مس، آلومینیوم، نیکل و کبالت دشوار و پرهزینه است (Wu et al; 2023). به همین دلیل، برخی پژوهشگران پیشنهاد کرده‌اند که استخراج لیتیوم پیش از مرحله لیچینگ مورد توجه قرار گیرد. مطالعات نشان داده است که ۹۴٪ لیتیوم با بهره‌گیری از پیش‌عملیات حرارتی نیز قابل استخراج است (Attari Navab et al; 2026)؛ اما این روش‌ها به دلیل مصرف بالای انرژی و مسائل زیست‌محیطی چندان مطلوب نیستند. در مقابل، فرایند مکانوشیمیایی که در بستر آسیاب‌های پرانرژی صورت می‌گیرد، به دلیل عدم نیاز به دمای بالا و مقدار زیاد حلال و توانایی فعال‌سازی مستقیم واکنش‌های جامد، به‌عنوان روشی نویدبخش برای استخراج مستقیم لیتیوم مطرح شده است (Gao et al; 2018; Kasri et al; 2024; Wang et al; 2021). این رویکرد نخستین بار توسط رونالدز و همکارانش (Rowlands et al; 1994) در سال ۱۹۹۴ معرفی شد و از آن زمان توجه زیادی را به خود جلب کرده است.

پارامترهایی نظیر سرعت چرخش آسیاب، نسبت گلوله به پودر و مدت‌زمان آسیاب، از جمله عوامل کلیدی در تعیین بازده و کارایی این روش محسوب می‌شوند (Dolotko et al; 2023). به‌منظور بهبود عملکرد فرایند، استفاده از مواد کمک‌آسیاب معدنی نیز گزارش شده است (Dolotko et al; 2023; Prziwara et al; 2018; Zhao et al; 2024). با این حال، حداکثر بازده بازیابی لیتیوم در این روش‌ها معمولاً کمتر از ۸۰ درصد است (Dolotko et al; 2023).

این محدودیت، انگیزه‌ای برای توسعه راهبردهای پیش‌عملیات شیمیایی هدفمند و کم‌مصرف فراهم کرده است. بدین منظور، استفاده از یک مرحله عملیات شیمیایی کوتاه‌مدت پیش از آسیاب‌کاری می‌تواند به‌عنوان گزینه‌ای مؤثر مدنظر قرار گیرد. این عملیات، احتمالاً از طریق تغییر ساختار ماده اولیه، افزایش دسترسی به لیتیوم و حذف لایه‌های سطحی مزاحم (مانند CEI) که مانع رهایش یون‌های لیتیوم هستند، موجب ارتقا بازده نهایی می‌شود.

دستیابی به بازدهی بالاتر و پایدار به کمک هم‌افزایی فرایند مکانوشیمیایی و روش هیدرومتالورژی در زمان یا دور آسیاب پایین‌تر است تا میزان مصرف انرژی در روش مکانوشیمیایی کاهش یابد. البته برخلاف روش‌های هیدرومتالورژی در اینجا هدف، انحلال کامل فلزات نیست بلکه هدف، بررسی این موضوع است که اگر ماده کاتدی در مدت‌زمان کوتاهی در مجاورت محیط‌های اسیدی قرار گیرد ساختار به چه میزان تخریب می‌شود. باتوجه‌به این‌که سازوکار احتمالی در روش مکانوشیمیایی جابجایی یون لیتیوم و سدیم است (Dolotko et al; 2023)، به نظر می‌رسد تخریب اولیه ساختار باعث تسهیل در استخراج لیتیوم از کاتدهای مصرفی شود. بر همین اساس، مطالعات نشان داده است که اعمال شوک حرارتی، پیش از عملیات مکانوشیمیایی به علت افزایش عیوب ساختار می‌تواند باعث هم‌افزایی و بالا رفتن راندمان بازیابی یون لیتیوم شود (Attari Navab et al; 2026). انتظار می‌رود به‌طور مشابه، بهره‌گیری از پیش‌عملیات‌های شیمیایی کوتاه‌مدت بتواند اثربخشی واکنش‌های مکانوشیمیایی را به‌طور چشمگیری ارتقا دهد. شرایط بهینه زمانی حاصل می‌شود که لیتیوم بیشترین میزان حلالیت را داشته باشد؛ درحالی‌که انحلال سایر فلزات به حداقل رسیده و به‌صورت انتخابی مهار شود. بررسی مطالعات پیشین نشان داده است که تأثیر پیش‌شستشوی کوتاه‌مدت (کمتر از ۱۵ دقیقه) با استفاده از سیستم‌های اسیدی مختلف در چارچوب فرایندهای مکانوشیمیایی، هنوز به‌طور جامع بررسی نشده است. بنابراین، شناخت نحوه اثرگذاری هر روش پیش‌عملیات بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کاتد و مواد کمک‌آسیاب و چگونگی تعامل آن با واکنش‌های مکانوشیمیایی بعدی، برای بهینه‌سازی بازیابی لیتیوم ضروری است.

در این پژوهش، تأثیر یک مرحله پیش‌شست‌وشوی کوتاه‌مدت، در مقایسه با زمان‌های معمول در فرایندهای هیدرومتالورژی که بیش از ۱ ساعت است، بر کارایی استخراج لیتیوم موردبررسی قرار گرفت. سه بستر اسیدی شامل HCl، $H_2SO_4 + 4\text{vol}\% H_2O_2$ و $CH_3COOH + 4\text{vol}\% H_2O_2$ به‌عنوان سیستم‌های پیش‌لیچینگ انتخاب شدند. در ادامه، اثر هم‌افزایی بین کاتدهای پیش‌شسته‌شده با اسید و فرایند آسیاب‌کاری مکانوشیمیایی، بر بهبود آزادسازی یون‌های لیتیوم، تحلیل شد. همچنین، به‌منظور افزایش بازده استخراج لیتیوم، از

صورت عدم کنترل، ممکن است افزایش سریع دما رخ دهد (Gilligan et al; 2025). از دیدگاه ترمودینامیکی یائو (Yao et al; 2016) و همکارانش سازوکار کاهش پراکسید هیدروژن را بررسی کردند. مقادیر بالای ثابت تعادل Co^{3+} به Co^{2+} ($10^{19/2}$) و Mn^{2+} به Mn^{4+} ($10^{17/8}$) نشان داد که واکنش‌های اکسایش-کاهش به‌خوبی انجام می‌شوند.

از دیدگاه سینتیکی نیز، تاکاچووا و همکارانش (Takacova et al; 2016) فرایند انحلال $LiCoO_2$ را با استفاده از HCl و H_2SO_4 بدون افزودن عامل کاهنده، موردبررسی قرار دادند. آن‌ها دریافتند که فرایند لیچینگ برای کبالت شامل دو مرحله است: در مرحله اول، استخراج Co در هر دو اسید توسط سرعت واکنش شیمیایی کنترل می‌شود. مراحل محدودکننده استخراج کبالت در محیط اسیدسولفوریک (H_2SO_4) تحت کنترل نفوذ و در محیط اسیدکلریدریک (HCl) تحت کنترل مختلط (نفوذ و واکنش شیمیایی) قرار دارد. استخراج لیتیوم در مرحله اول به‌صورت مختلط (نفوذ و واکنش شیمیایی) و در مرحله دوم تحت کنترل نفوذی انجام می‌شود. بررسی ساختار $LiCoO_2$ در باقی‌مانده‌های حاصل از انحلال، نشان داده است که لیتیوم در آغاز فرایند انحلال، بیشتر از کبالت استخراج می‌شود و ایجاد جای خالی لیتیوم در ساختار $LiCoO_2$ به‌طور مستقیم بر استخراج کبالت تأثیر می‌گذارد (Takacova et al; 2016).

در کنار اسیدهای معدنی، اسیدهای آلی مانند استیک‌اسید، تارتاریک‌اسید و سیتریک‌اسید نیز به‌عنوان جایگزین‌های زیست‌سازگار مطرح شده‌اند (Chen et al; 2016; Gao et al; 2018; He et al; 2017). مطالعات دیگر نیز پتانسیل نسبتاً بالای این اسیدها را در استخراج لیتیوم از پس‌ماندهایی نظیر باقی‌مانده بوکسیت نشان داده‌اند، که در آن، عواملی مانند غلظت، دما و زمان نقش کلیدی دارند (Gu et al; 2020).

با وجود پیشرفت‌های چشمگیر در بازیابی فلزات ارزشمند از طریق روش‌های هیدرومتالورژی، فرایندهای مکانوشیمیایی به‌عنوان یک رویکرد نوین مطرح شده‌اند که در آن‌ها امکان آزادسازی انتخابی یون لیتیوم با کارایی بالاتر و بدون نیاز به انحلال کامل فراهم شده است (Bruno & Fiore, 2023; Liu et al; 2024; Kasri et al; 2021; al; 2021). باین‌حال، فرایندهای مکانوشیمیایی انرژی بر هستند و میزان انرژی مصرفی، تابع زمان و دور آسیاب است. ایده‌ای که در این پژوهش مطرح شده است

در این فرایند، کاتد به‌همراه مواد کمک‌آسیاب در نسبت‌های مولی ۶:۲:۱ برای NCM : NaCl : SiO₂ در محفظه‌ای از جنس فولاد ضدزنگ با ظرفیت ۲۵۰ میلی‌لیتر قرار داده شد و گلوله‌های فولادی با قطرهای ۲۰، ۱۵ و ۱۰ میلی‌متر استفاده شدند. همچنین نسبت‌های جرم گلوله به پودر (B/P) برابر با ۳۰ و ۴۰، زمان آسیاب‌کاری در بازه‌های ۳، ۶، ۹ و ۱۲ ساعت و سرعت چرخش برابر با ۲۷۵ دور بر دقیقه موردبررسی قرار گرفت.

پس از مرحله آسیاب، محصولات حاصل، جمع‌آوری شده و به مدت ۱/۵ ساعت در آب دیونیزه، با نسبت جامد به مایع برابر با ۲۵ گرم بر لیتر، تحت فرایند لیچینگ قرار گرفتند. محلول حاصل از لیچینگ به‌منظور جداسازی محصولات جانبی جامد، مواد اولیه واکنش‌ندیده و همچنین بازیابی محلول حاوی لیتیوم (LiCl)، تحت خلأ و با استفاده از قیف بوخنر، فیلتر شد.

۲-۳- روش‌های تحلیلی

مقدار لیتیوم موجود در محصولات و محلول لیچ‌شده با استفاده از طیف‌سنج جذب اتمی^۱ (AAS) اندازه‌گیری شد. بازده استخراج لیتیوم از کاتد براساس رابطه (۱) محاسبه گردید:

$$R = \frac{C_{Li}V}{C'_{Li}V' + C_{Li}V} * 100 \quad (1)$$

که در آن، R درصد نرخ لیچینگ، C_{Li} و C'_{Li} به‌ترتیب غلظت لیتیوم در محلول لیچ‌شده و پس‌ماند (برحسب میلی‌گرم بر لیتر) و V و V' نیز به‌ترتیب حجم محلول لیچ‌شده و محلول پس‌ماند (برحسب میلی‌لیتر) را نشان می‌دهند.

برای تعیین میزان لیتیوم باقی‌مانده در پس‌ماند، پودر خشک‌شده پس از فرایند لیچینگ در مخلوط ۱۰ میلی‌لیتری از اسیدکلریدریک (۳۷٪) و اسیدنیتریک (۶۵٪) با نسبت ۱:۳ حل شد. اندازه‌گیری غلظت لیتیوم در محلول‌های حاصل از لیچینگ با آب و همچنین محلول حاصل از انحلال پس‌ماند، توسط دستگاه AAS مدل PerkinElmer AAnalyst 400 (ایالات متحده آمریکا) انجام شد.

۲-۴- مشخصه‌یابی مواد

برای بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ (SEM) مدل Vega-Tescan II مجهز به میکروآنالیز EDS^۳ استفاده شد. ساختار بلوری مواد با بهره‌گیری

دو ماده کمک‌ی NaCl و SiO₂ به‌صورت درون‌سیستمی در فرایند آسیاب استفاده شد. هدف نهایی این مطالعه، توسعه یک رویکرد هم‌افزای چندمرحله‌ای، برای بالا بردن راندمان بازیافت لیتیوم از منابع ثانویه، از جمله کاتدهای مصرف‌شده باتری‌های لیتیوم-یون می‌باشد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

کاتد LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ (NCM811/C) به‌صورت الکتروکاتدی پوشش‌ده‌شده روی فویل آلومینیومی از شرکت «پارتین باتری نوین» تهیه شد. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در فرایند مکانوشیمیایی، از جمله NaCl (≤ ۹۹/۵٪) و SiO₂ (≤ ۹۸٪) از نوع گرید تحلیلی بوده و از شرکت مواد شیمیایی مرک (MERCK) خریداری شدند. همچنین، اسیدهای کلریدریک HCl (۳۷٪)، استیک Acetic acid (≤ ۹۹/۷٪)، سولفوریک H₂SO₄ (۹۵-۹۹٪) و هیدروژن‌پراکسید H₂O₂ (۳۰٪) نیز از همین شرکت تهیه شدند. در تمامی مراحل آزمایش از آب دیونیزه استفاده شد. پس از جداسازی پودرهای NCM/C از فویل آلومینیومی با استفاده از استون (۹۹٪)، نمونه‌ها به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در آون (مدل UNE500 ساخت شرکت Memmert آلمان) خشک شدند. در نهایت، پیش از انجام بررسی‌های بعدی، مواد به‌وسیله الک با مش ۲۷۰ غربال شدند.

۲-۲- عملیات پیش‌شستشوی کاتد

در این پژوهش، با هدف بهینه‌سازی بازیافت مکانوشیمیایی لیتیوم از کاتد NCM811، در مرحله نخست، عملیات پیش‌شست‌وشو بر روی کاتد به مدت ۱ و ۱۵ دقیقه در غلظت‌های ۱ و ۲ مولار از اسیدکلریدریک (HCl)، ترکیب اسیدسولفوریک ۲ مولار و ۴٪ حجمی هیدروژن‌پراکسید (H₂SO₄ + 4 vol% H₂O₂)، و ترکیب اسیداستیک ۲ مولار و ۴ درصد حجمی هیدروژن‌پراکسید (CH₃COOH + 4 vol% H₂O₂) انجام شد. پس از این مرحله، از آسیاب ماهواره‌ای (Retsch PM 400 ساخت آلمان) به‌منظور انجام فرایند مکانوشیمیایی استفاده شد.

1. Atomic Absorption Spectroscopy
2. Scanning Electron Microscope
3. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

ساعت) بر بازیابی لیتیوم بررسی شده است؛ به طوری که در شکل ۱-الف نسبت گلوله به پودر ۱:۳۰ و در شکل ۱-ب نسبت ۱:۴۰ در نظر گرفته شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیش‌شستشوی کاتد با HCl در غلظت‌های ۱ و ۲ مولار عملکرد قابل توجهی در آزادسازی لیتیوم نشان داده است. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، بازده بازیابی لیتیوم برای نمونه‌های اسیدشویی شده با HCl طی ساعات اولیه، افزایش قابل ملاحظه‌ای نشان داده است؛ به گونه‌ای که پس از ۳ ساعت آسیاب‌کاری، در هر دو نسبت گلوله به پودر (۱:۳۰ و ۱:۴۰) به ترتیب حدود ۱۱ و ۲۸ درصد بهبود راندمان را نسبت به نمونه اسیدشویی نشده در پی داشته است. در ادامه، نتایج نشان داد که در نمونه اسیدشویی شده با اسیدکلریدریک ۲ مولار، که تأثیر مثبت بیشتری بر تخریب سطحی کاتد نسبت به اسیدکلریدریک ۱ مولار داشته، بازده بازیابی لیتیوم پس از ۹ ساعت آسیاب‌کاری از ۸۹٪ فراتر رفته است. این روند بهبود در بازیابی بیشتر لیتیوم می‌تواند به تشکیل ترکیبات محلول مانند LiCl و کمپلکس‌های کلریدی نسبت داده شود که برخلاف برخی ترکیبات اکسیدی یا سولفاته، مانع نفوذ اسید نشده و سطح فعال را حفظ کرده‌اند (Xuan et al.; 2019).

در شرایط استفاده از اسیدسولفوریک با غلظت ۲ مولار، بازده اولیه بازیابی یون‌های لیتیوم نسبت به استفاده از اسیدکلریدریک با غلظت مشابه، اندکی پایین‌تر گزارش شده است؛ به طوری که پس از ۳ ساعت آسیاب‌کاری مکانوشیمیایی، راندمان بازیابی به ۶۵/۰۳٪ رسید که در مقایسه با نمونه‌ای که هیچ‌گونه پیش‌لیچینگ اسیدی نداشت، حدود ۱۴٪ افزایش را نشان می‌دهد. باین‌حال، با افزایش زمان آسیاب‌کاری تا ۹ ساعت، روند افزایش بازده بازیابی، شتاب بیشتری گرفته و در نسبت‌های گلوله به پودر ۱:۳۰ و ۱:۴۰ به ترتیب به ۸۲/۴۵٪ و ۹۳/۹۹٪ رسیده است. این رفتار می‌تواند ناشی از تشکیل فازهای سطحی پایدار نظیر MnO_2 یا Co_3O_4 باشد که به‌عنوان موانع فیزیکی، نفوذ به درون ساختار کاتدی را محدود کرده‌اند (Partinen et al.; 2023). مطالعات پیشین نیز نشان داده‌اند که این اکسیدهای ثانویه به دلیل پایداری ترمودینامیکی بالا و رسانایی یونی ضعیف، لایه‌های غیرفعالی را روی سطح ذرات تشکیل می‌دهند و از دسترسی محلول لیچ‌کننده

از دستگاه پراش پرتو ایکس^۴ (XRD)، مدل Siemens D500، USA مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، طیف‌های فروسرخ نمونه‌ها در محدوده عدد موجی $3700-2000\text{ cm}^{-1}$ توسط طیف‌سنج فروسرخ^۵ (FT-IR) مدل Spectrum 100, USA اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر عملیات اسیدشویی بر بازیابی لیتیوم

سازوکار بازیابی لیتیوم در فرایند مکانوشیمیایی، بر تبادل یونی Na^+-Li^+ استوار است که طی آن، لیتیوم موجود در ساختار کاتد NCM811 با یون سدیم جایگزین شده و در نهایت منجر به تشکیل فاز LiCl می‌شود (Wang et al; 2018). نقش SiO_2 نیز در این فرایند کلیدی است. تخریب مکانیکی آن در طول آسیاب‌کاری، زمینه را برای تشکیل پیوندهای Si-O-Cl فراهم می‌کند. یون‌های تک‌ظرفیتی (Na^+ و Li^+) که به ساختار SiO_2 نفوذ کرده‌اند و نقش حفظ تعادل بار را دارند، با یون Cl^- واکنش می‌دهند و تشکیل LiCl را تسهیل می‌کنند. در نتیجه، بازده بازیابی لیتیوم به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد (K. Wang et al.; 2022a). باین‌وجود، هنوز دستیابی به راندمان بالا در این سیستم با چالش‌هایی روبروست؛ بنابراین، بهینه‌سازی طراحی و توسعه فرایند ضرورت دارد.

عملیات پیش‌شستشو با استفاده از اسیدهای مختلف می‌تواند نقش مهمی در تسهیل آزادسازی لیتیوم از ساختار کاتدی ایفاء کند. این مرحله با هدف فعال‌سازی سطح ذرات و فراهم‌سازی شرایط مناسب برای نفوذ اسید در مراحل بعدی فرایند طراحی شده است که در بخش بعدی به‌طور مفصل به سازوکارهای اسیدهای مختلف مورد استفاده پرداخته شده است. مقایسه نتایج بازیابی لیتیوم از نمونه‌های اسیدشویی نشده و شده با اسیدهای HCl (۱ و ۲ مولار)، H_2SO_4 (۲ مولار) و CH_3COOH در مدت‌زمان ۱۵ دقیقه نشان می‌دهد که نوع اسید و ویژگی‌های شیمیایی آن تأثیر چشمگیری بر کارایی این مرحله دارند.

شکل ۱ راندمان آزادسازی یون لیتیوم از ساختار کاتدی را پس از پیش‌شستشو به مدت ۱۵ دقیقه با اسیدهای مختلف نشان می‌دهد. در این شکل، تأثیر زمان آسیاب‌کاری (۳، ۶، ۹ و ۱۲

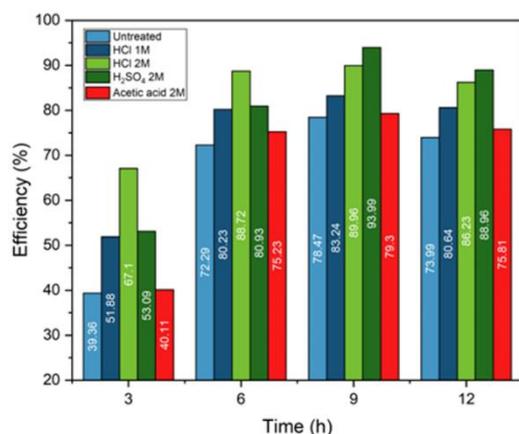
به‌طورکلی، بررسی داده‌های شکل ۱ نشان می‌دهد که پیش‌لیچینگ با اسیدکلریدریک ۲ مولار، به‌دلیل ممانعت کمتر از تشکیل رسوبات غیرفعال، یکی از کارآمدترین روش‌ها برای تسریع بازیابی لیتیوم در زمان‌های کوتاه محسوب می‌شود. درمقابل، اگرچه استفاده از اسیدسولفوریک در مراحل ابتدایی با محدودیت‌هایی مواجه بوده است؛ اما در بازه‌های زمانی طولانی‌تر، به‌ویژه در نسبت‌های بالای گلوله به پودر، عملکرد قابل‌توجهی داشته و بازدهی بازیابی را به سطوح بالایی رسانده است. در مورد اسیداستیک نیز، در تمامی زمان‌ها اثربخشی محدودی داشته و بازدهی سیستم مکانوشیمیایی را به مقدار کمی بهبود داده است. به‌طور کلی، در نبود پیش‌عملیات لیچینگ شیمیایی، افزایش زمان آسیاب کاری و انرژی ورودی مکانیکی به‌عنوان عوامل کلیدی در استخراج مؤثر لیتیوم مطرح هستند؛ موضوعی که بر اهمیت انتخاب دقیق و هدفمند شرایط اولیه شیمیایی در طراحی بهینه فرایند بازیافت تأکید دارد.

۳-۲- ارزیابی فعال‌سازی شیمیایی در تسهیل بازیابی لیتیوم

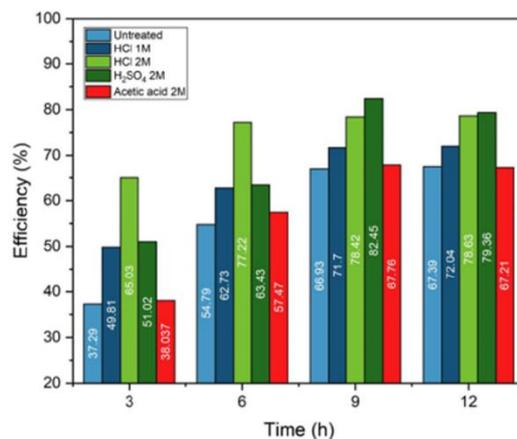
در این بخش، با هدف شناسایی یک حلال بهینه برای استخراج انتخابی یون لیتیوم بدون انحلال قابل‌توجه سایر فلزات انتقالی، عملیات پیش‌شستشو موردبررسی قرار گرفت. برخلاف فرایند اسیدشویی عمیق که منجر به تخریب گسترده ساختار کاتد و آزاد شدن فلزاتی نظیر نیکل و کبالت می‌شود، هدف از این مرحله ایجاد یک فعال‌سازی سطحی کنترل‌شده است؛ به‌گونه‌ای که ساختار اصلی حفظ شده اما دسترسی لیتیوم برای فرایند مکانوشیمیایی بعدی تسهیل شود.

به فازهای فعال جلوگیری می‌کنند (Wang et al:2018). بااین‌وجود، همان‌طور که روند افزایشی بازده در زمان‌های طولانی‌تر آسیاب کاری نشان می‌دهد، تخریب تدریجی ساختار ذرات در اثر اعمال تنش مکانیکی باعث غلبه بر این موانع شده و امکان آزادسازی مؤثرتر یون‌های لیتیوم را فراهم کرده است. در مورد استفاده از اسیداستیک، بازده بازیابی لیتیوم در مراحل ابتدایی نسبت به اسیدهای معدنی پایین‌تر بوده است؛ به‌طوری‌که پس از ۳ ساعت آسیاب کاری، تنها به ۴۰/۱۱٪ رسیده که نسبت به نمونه بدون پیش‌لیچینگ، بهبودی در حدود ۱٪ نشان می‌دهد. بااین‌حال، در ادامه و با پیشرفت زمان آسیاب کاری، افزایش قابل‌توجهی در بازده مشاهده شده است؛ به‌طوری‌که در ساعت ۶ به ۷۵/۲۳٪ و در ساعات ۹ و ۱۲ به ترتیب به ۷۹/۳۰٪ و ۷۵/۸۱٪ رسیده است. این روند نشان می‌دهد که اسیداستیک احتمالاً در ابتدا صرفاً منجر به حل نمک‌های سطحی لیتیوم شده، اما با گذشت زمان و تخریب فیزیکی بیشتر ساختار، امکان نفوذ به عمق کاتد و آزادسازی لیتیوم فراهم شده است.

در غیاب مرحله اسیدشویی، فرایند بازیابی لیتیوم به‌طور کامل به شرایط و پارامترهای آسیاب کاری مکانیکی وابسته بوده است. روند نسبتاً خطی و تدریجی افزایش بازده، نشان‌دهنده آن است که در نبود فعال‌سازی شیمیایی، عواملی نظیر افزایش سطح ویژه، ترک‌خوردگی ذرات، و تخریب ساختار بلوری ناشی از انرژی ضربه‌ای، نقش اصلی را در آزادسازی و استخراج یون‌های لیتیوم ایفاء کرده‌اند.



(ب)



(الف)

شکل ۱. راندمان خروج یون لیتیوم از ساختار کاتد در زمان‌های مختلف ۳، ۶، ۹ و ۱۲ ساعت و سرعت آسیاب ۲۷۵ rpm با

نسبت‌های گلوله به پودر (الف) ۳۰:۱ و (ب) ۴۰:۱

مشاهدات نشان داد که انحلال یون لیتیوم از ساختار کاتد در محلول HCl، به‌طور قابل توجهی وابسته به غلظت اسید و زمان بوده است؛ به‌طوری‌که در غلظت ۲ مولار و زمان شستشوی ۱۵ دقیقه، میزان بازیابی لیتیوم به ۵۴/۸۲٪ رسیده است؛ درحالی‌که در شرایط مشابه و با کاهش غلظت اسید به ۱ مولار، تنها ۲۶/۱۳٪ لیتیوم از ساختار خارج شد.

بررسی انحلال سایر عناصر موجود در کاتد نیز نشان داد که با افزایش زمان شستشو با HCl، درصد انحلال نیکل همانند لیتیوم نسبت به سایر فلزات انتقالی بیشتر بوده؛ به‌طوری‌که با افزایش زمان انحلال از ۱ به ۱۵ دقیقه در اسیدکلریدریک ۲ مولار، انحلال نیکل و لیتیوم به ترتیب ۲۹/۸۰ و ۱۸/۲۲ برابر و کبالت و منگنز به ترتیب ۲/۰۵ و ۱/۸۶ برابر افزایش یافته است. این روند در غلظت ۱ مولار نیز صادق بوده است. بنابراین، این‌طور می‌توان ادعا نمود که باتوجه‌به ساختار لایه‌ای کاتد NCM، انحلال Ni در HCl نقش اصلی برای شدت تخریب ساختار کاتد و آزادسازی یون‌های فلزی، ایفاء می‌کند. همچنین با افزایش زمان شستشو از ۱ به ۱۵ دقیقه، نسبت انحلال یون لیتیوم به مجموع سایر فلزات کاهش یافته است (در غلظت ۱ مولار از ۰/۵۲ به ۰/۲۵ و در غلظت ۲ مولار از ۰/۳۵ به ۰/۱۹).

این کاهش را می‌توان به رفتار انحلال سریع و اولیه یون لیتیوم نسبت داد. از آنجایی‌که در ساختار بلوری کاتد، یون‌های لیتیوم عمدتاً در موقعیت‌های لایه‌ای با عدد همسایگی شش (LiO6) قرار دارند (Eum et al; 2023; Zuo et al; 2024). این یون‌ها در صورتی‌که موانع نفوذی بر سر راه خود نداشته باشند، در مراحل ابتدایی لیچینگ به سرعت وارد محلول می‌شوند؛ اما با گذشت زمان، عوامل محدودکننده‌ای مانند تغییرات ساختاری سطحی، رسوب مجدد نمک‌های لیتیوم (نظیر LiCl) و اشباع نسبی محیط پیرامون ذرات کاتد، موجب کاهش نرخ انحلال لیتیوم می‌شوند (Xuan et al., 2021b; Yu et al; 2016). در مقابل، یون‌های فلزات واسطه نظیر Ni، Co و Mn که در جایگاه‌های پایدارتر بلوری قرار دارند، در مراحل بعدی و با نفوذ تدریجی اسید شروع به آزادسازی می‌کنند (Yu et al; 2016).

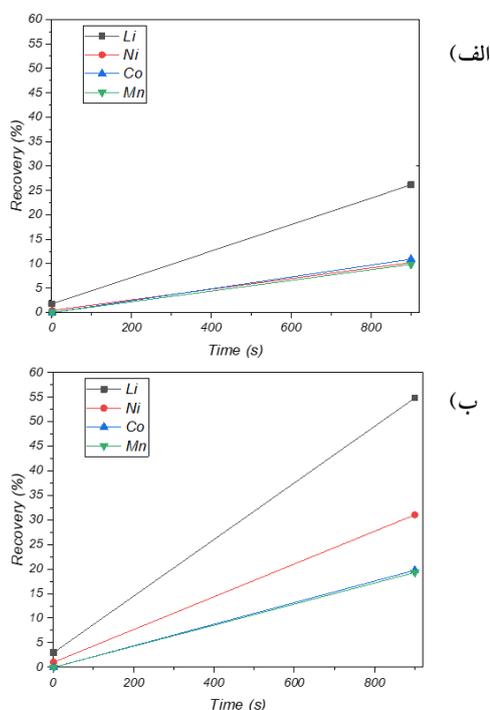
مطالعات پیشین نشان داده‌اند که واکنش لیچینگ کاتدهای لایه‌ای معمولاً در دو مرحله مجزاً رخ می‌دهد. در مرحله نخست، سینتیک خروج یون لیتیوم بسیار سریع است؛ زیرا این یون‌ها در موقعیت‌های لایه‌ای با عدد همسایگی پایین قرار دارند و به راحتی

برای این منظور، مجموعه‌ای از اسیدهای معدنی و آلی به‌عنوان پیش‌عملیات بر روی کاتدهای NCM811 اعمال شد. رفتار کاتد در مواجهه با هریک از این اسیدها بررسی شد و میزان بازیابی لیتیوم و سایر فلزات انتقالی، پیش از ورود به فرایند آسیاب‌کاری، به‌طور مستقل اندازه‌گیری شد. در طراحی آزمایش‌ها، عواملی همچون نوع اسید، غلظت و مدت‌زمان شستشو به‌عنوان متغیرهای کلیدی در نظر گرفته شدند. فرایند انحلال کاتد در حضور عوامل احیاکننده و در بستر اسیدهایی با ماهیت شیمیایی متفاوت، از طریق سازوکارهای گوناگونی صورت می‌گیرد که به‌طور مستقیم بر بازده لیچینگ لیتیوم و همچنین میزان انحلال فلزات انتقالی تأثیرگذار است.

۳-۲-۱- اثر اسیدکلریدریک (HCl) بر بازیابی لیتیوم

Error! Reference source not found. نتایج حاصل از

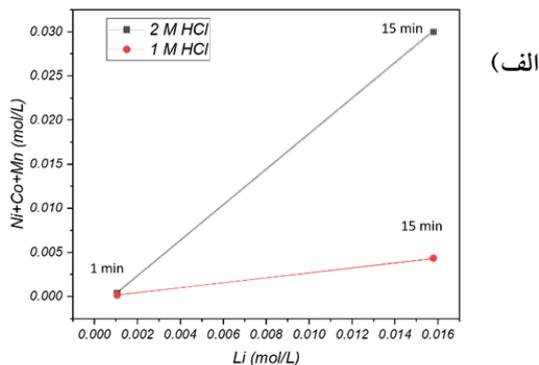
عملیات اسیدشویی با HCl را نشان می‌دهد. در این شکل علاوه بر درصد انحلال یون لیتیوم، رفتار سایر یون‌های فلزی نظیر نیکل، کبالت و منگنز نیز بررسی شده است تا میزان تخریب ساختار کاتد در شرایط مختلف ارزیابی شود. شکل‌های ۲-الف و ۲-ب هم‌زمان تأثیر غلظت اسید و تأثیر زمان شستشو بر میزان انحلال یون‌ها را نمایش می‌دهد.



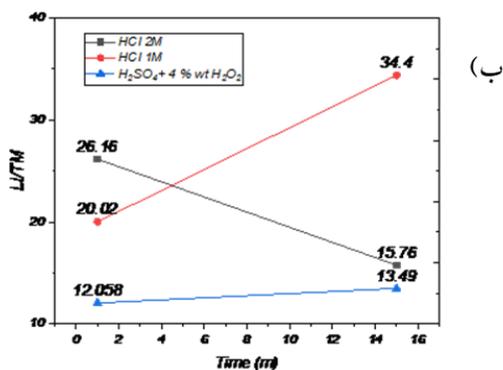
شکل ۲. راندمان بازیابی عناصر مختلف کاتد NCM811 در فرایند پیش‌شستشو با اسید HCl در دو زمان شستشوی ۱ و ۱۵ دقیقه و در غلظت‌های (الف) ۱ مولار و (ب) ۲ مولار

پس از آزاد شدن از شبکه بلوری خود، ابتدا به صورت یون‌های دو ظرفیتی (Ni^{2+} ، Co^{2+} و Mn^{2+}) وارد محلول می‌شوند. یون‌های کلرید با این کاتیون‌ها واکنش داده و کمپلکس‌هایی از نوع $[\text{MCl}_n]^{2-n}$ که در آن M نماینده فلز و n بین ۱ تا ۴ متغیر است، تشکیل می‌دهند (Vieceli et al; 2023). در نتیجه، تشکیل این کمپلکس‌های کلریدی باعث جابجایی تعادل واکنش به سمت افزایش غلظت یون‌های فلزی محلول شده و در نتیجه، انحلال فلزات را تسهیل می‌کند. این پدیده از طریق کاهش فعالیت مؤثر یون‌های آزاد و جلوگیری از رسوب آن‌ها به شکل هیدروکسید یا نمک‌های نامحلول صورت می‌گیرد. به بیان دیگر، حضور Cl^- باعث پایدارسازی یون‌های فلزی در فاز مایع به شکل کمپلکس‌های محلول شده و مانع از وقوع واکنش‌های برگشتی یا تشکیل فازهای ثانویه نامطلوب می‌شود.

بنابراین، نقش یون کلرید در فرایند لیچینگ دوگانه است: از یک سو به عنوان عامل اسیدی موجب تخریب ساختار اکسیدی کاتد و آزادسازی یون‌ها شده، و از سوی دیگر با ایجاد کمپلکس‌های پایدار، به حفظ فلزات در فاز محلول کمک می‌کند. این دو نقش مکمل، در نهایت منجر به بهبود سینتیک و افزایش بازده فرایند انحلال فلزات می‌شوند.



(الف)

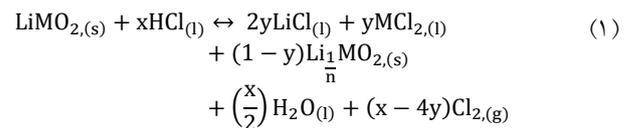


(ب)

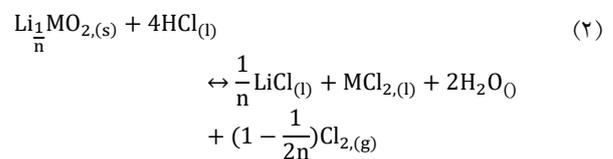
شکل ۳. الف) نسبت مول لیتیوم به مجموع فلزات انتقالی کاتد و ب) تغییرات نسبت Li/TM در حلال‌های مختلف در این پژوهش

به محلول منتقل می‌شوند (Zuo et al; 2024). در مرحله دوم، پس از کاهش غلظت لیتیوم در ساختار، فاز گذار با محتوای لیتیوم کاهش یافته و غنی از فلزات واسطه، به تدریج حل شده و آزادسازی نیکل، کبالت و منگنز با نرخ بالاتر اتفاق می‌افتد (Xuan et al; 2021b). نتایج به دست آمده از تحلیل AAS در این پژوهش نیز این رفتار دو مرحله‌ای را تأیید می‌کند؛ به گونه‌ای که در زمان‌های اولیه، غلظت لیتیوم در محلول به طور محسوسی بیشتر از سایر فلزات بوده است؛ در حالی که در زمان‌های طولانی‌تر، افزایش محسوس غلظت نیکل و کبالت مشاهده شد. همچنین تصاویر SEM نشان‌دهنده تغییرات سطحی و تشکیل فازهای میانی پس از انحلال اولیه لیتیوم هستند.

معادله (۱) به خوبی این دو مرحله را منعکس می‌کند و نشان می‌دهد که چگونه مسیر واکنش از لیچینگ انتخابی لیتیوم به سوی انحلال کامل ساختار پیش می‌رود (Xuan et al; 2019). شکل ۲-الف نشان می‌دهد که افزایش غلظت اسید، ورود به مرحله دوم را تشدید می‌کند و همان‌طور که در شکل ۲-ب نشان داده شده است، افزایش غلظت HCl، به دلیل افزایش H^+ و Cl^- ، میزان کمپلکس‌بندی بیشتر با فلزات تشکیل داده و بدین ترتیب نرخ حلالیت فلزات انتقالی نسبت به لیتیوم بسیار افزایش یافته است. این در حالی است که در غلظت ۱ مولار HCl، هنوز فرایند انحلال مرحله ۱ تمام نشده است (معادله (۱)).

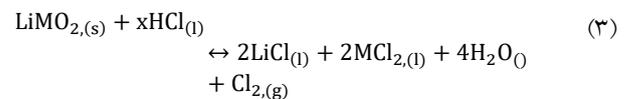


پس از این مرحله و تشکیل فاز گذار، مرحله دوم شامل انحلال کاتیون‌ها از این فاز به درون محلول است (معادله (۲)).



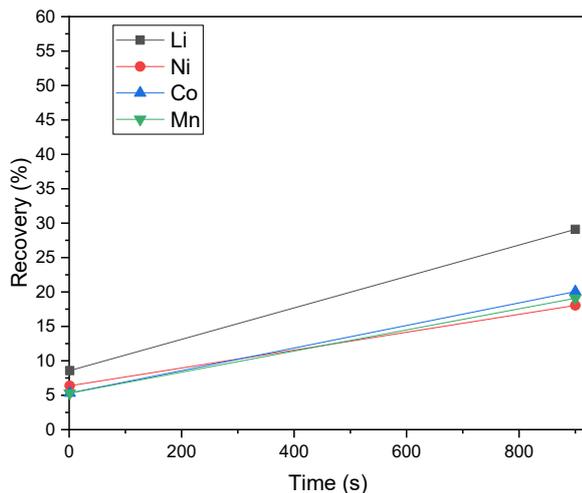
در نهایت، واکنش کلی لیچینگ NCM811 توسط

اسیدکلریدریک را می‌توان به صورت معادله (۳) نوشت:



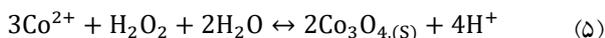
واکنش‌های فوق در محیط اسیدکلریدریک (HCl)، به نقش

یون کلرید (Cl^-) مربوط است که به عنوان یک عامل کمپلکس‌کننده مؤثر برای کاتیون‌های فلزی عمل می‌کند. فلزات واسطه موجود در ساختار کاتدهای NCM نظیر Ni، Co و Mn،



شکل ۴. بازده بازیابی عناصر مختلف از کاتد NCM811 در طول فرایند پیش‌شست‌وشو با محلول ۲ مولار H_2SO_4 حاوی ۴ درصد حجمی H_2O_2

در چنین محیطی، یون‌های Mn^{2+} و Co^{2+} آزاد شده در مراحل اولیه می‌توانند توسط H_2O_2 به حالت‌های اکسید شده Mn^{4+} و Co^{3+} تبدیل شده و به صورت جامد رسوب کنند (Vieceli et al.; 2023). این فرایند در معادلات (۴) و (۵) نیز منعکس شده است. در آغاز واکنش، حضور این یون‌ها می‌تواند با تسریع فرایند اکسایش-کاهش، استخراج بیشتر فلزات را تسهیل کند؛ اما با تشکیل رسوبات سطحی، سطح فعال کاتد کاهش یافته و از نفوذ بیشتر اسید به لایه‌های داخلی جلوگیری می‌شود. این پدیده در ادامه، منجر به کاهش انحلال فلزات سبک‌تر مانند لیتیوم و همچنین نیکل خواهد شد (معادلات (۴) و (۵)).



بررسی تجربی انحلال کبالت و منگنز در دو محیط HCl و $H_2O_2 + H_2SO_4$ تحت شرایط یکسان (۱۵ دقیقه زمان و غلظت ۲ مولار) نشان داد که تفاوت قابل توجهی بین دو محیط مشاهده نمی‌شود؛ به طوری که درصد انحلال کبالت و منگنز به ترتیب در HCl برابر با ۱۹/۷۵ و ۱۹/۲۸٪ و در $H_2O_2 + H_2SO_4$ برابر با ۲۰/۰۵ و ۱۹/۰۸٪ بود. در مقابل، میزان انحلال لیتیوم و نیکل با تغییر محیط از HCl به $H_2O_2 + H_2SO_4$ تا حدود ۱/۸ برابر کاهش یافت.

۳-۲-۲- اثر اسیدسولفوریک ($H_2SO_4 + H_2O_2$) بر بازیابی لیتیوم

اسیدسولفوریک به عنوان یکی از پرکاربردترین اسیدها در فرایندهای بازیافت هیدرومتالورژیکی است که در این مطالعه نیز به منظور بررسی نقش آن به عنوان عامل پیش‌اسیدشویی مورد استفاده قرار گرفت. آزمایش‌ها در دو بازه زمانی شست‌وشو ۱ و ۱۵ دقیقه برای محلول ترکیبی H_2SO_4 و H_2O_2 در غلظت ۲ مولار انجام شد.

نتایج نشان داده شده در شکل ۴ بیان می‌کند که افزایش زمان شست‌وشو، تأثیر کمتری نسبت به HCl بر بهبود بازیابی فلزات، به ویژه لیتیوم دارد؛ به طوری که بازده بازیابی لیتیوم از ۶/۸ درصد به ۲۹/۱ درصد افزایش یافته است که معادل یک رشد ۳/۳ برابری در حضور ترکیب اسیدسولفوریک و عامل اکسیدکننده (کاهنده) H_2O_2 است. همچنین، بازیابی نیکل نیز با افزایشی ۲/۸ برابری، از ۶/۴ درصد به ۱۸ درصد رسید. در همین حال، میزان بازیابی کبالت و منگنز نیز حدود ۴ برابر رشد یافت و از ۳/۵ به ۲۰ درصد رسید.

با این حال، نسبت لیتیوم بازیابی شده به مجموع فلزات انتقالی، با افزایش زمان ثابت باقی ماند و رفتاری مشابه نمونه‌های شسته شده با HCl از خود نشان نداد (شکل ۲-ب). این موضوع نشان می‌دهد که افزایش زمان شست‌وشو بازده انحلال همه فلزات را بهبود می‌بخشد، اما سازوکار واکنش‌ها در بین عناصر متفاوت است. به ویژه، واکنش‌های رسوبی که در طول لیچینگ رخ داده‌اند، با وجود افزایش بازیابی کبالت و منگنز، تا حدی سرعت انحلال لیتیوم و نیکل را محدود کرده‌اند.

مطالعات الکتروشیمیایی پیشین نشان داده‌اند که رفتار متفاوت انحلال فلزات نیکل و لیتیوم در مقایسه با کبالت و منگنز، می‌تواند ناشی از تشکیل فازهای اکسیدی مانند MnO_2 و Co_3O_4 باشد (Sun & Qiu, 2011). در محیط اسیدی حاوی H_2SO_4 و H_2O_2 ، فرایند لیچینگ تحت تأثیر پایداری این ترکیبات جامد قرار می‌گیرد. همان‌طور که در مطالعات آمده است، پتانسیل اکسیداسیون Mn^{2+} و Co^{2+} به ترتیب حدود ۱/۳۲ و ۱/۷۲ ولت است؛ بنابراین، تشکیل فازهای پایدار MnO_2 و Co_3O_4 نیازمند حضور یک اکسنده قوی مانند H_2O_2 در محیط اسیدی است.



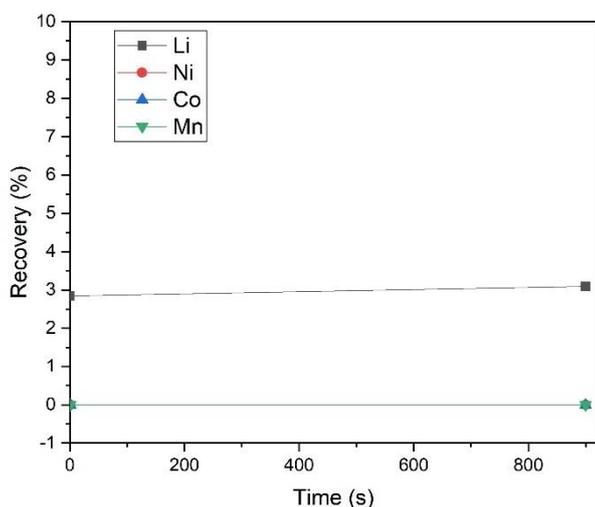
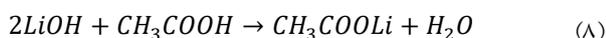
ب) اکسیداسیون فلز لیتیم توسط پراکسید هیدروژن:

در صورت حضور فلز لیتیم، پراکسید هیدروژن به‌عنوان عامل اکسیدکننده می‌تواند آن را به هیدروکسید لیتیم (LiOH) تبدیل کند (معادله (۷)) (Dobrynina et al; 1969):



ج) تشکیل استات لیتیم از واکنش LiOH با اسیداستیک:

هیدروکسید لیتیم حاصل از مرحله قبل می‌تواند با اسیداستیک واکنش داده و استات لیتیم و آب تولید کند (معادله (۸)):



شکل ۵. بازده بازیابی عناصر مختلف از کاتد NCM811 در طول

فرایند پیش‌شستشو با استیک‌اسید به‌همراه ۴ درصد حجمی H₂O₂

۳-۳- بررسی نتایج XRD بر کاتدهای اسیدشویی شده

نتایج به‌دست‌آمده از الگوی XRD (شکل ۶) نشان می‌دهد که پیش‌شستشوی نمونه‌ها با اسیدهای مختلف باعث تغییر محسوس در پارامترهای شبکه، اندازه بلورک و کرنش شبکه، شده است. در نمونه بدون اسیدشویی، مقادیر پارامترهای شبکه برابر با $a=2/8711$ و $c=14/1992$ آنگستروم به‌دست آمده که بیانگر ساختار منظم و کم‌نقص فاز اصلی است. الگوی پراش قبل و بعد از اسیدشویی نشان می‌دهد که هیچ پیک جدیدی در ساختار ظاهر نشده و هیچ پیکی نیز حذف نشده است (Dolotko et al; 2023). این موضوع بیانگر آن است که شستشوی اسیدی باعث تغییر فاز یا تشکیل ترکیب جدیدی در ساختار بلوری نشده

۳-۲-۳- اثر اسیداستیک (CH₃COOH+H₂O₂) بر بازیابی

لیتیم

در بخش دیگری از مطالعه، از اسیداستیک به‌همراه H₂O₂ به‌عنوان یک محیط شستشوی ملایم استفاده شد. نتایج نشان داد که این ترکیب تنها توانست مقدار کمی از لیتیم سطحی را در مدت ۱۵ دقیقه استخراج کند (افزایش از ۲/۸ به ۳/۰۸٪). این رفتار محدود، ناشی از قدرت اسیدی پایین اسیداستیک (pKa=۴/۷۶) و ناکارایی نسبی H₂O₂ در ایجاد شرایط اکسایشی پایدار در این محیط ضعیف است (Goni et al; 2025; K. Wang et al; 2022a).

همچنین، افزایش زمان واکنش، تأثیر محسوسی در بهبود بازده انحلال نداشت، که نشان‌دهنده اهمیت قدرت خوردندگی و واکنش‌پذیری محیط لیچینگ است. گزارش‌های پیشین نیز حاکی از آن است که در شرایطی که یون‌های H⁺ محدود باشند، واکنش‌های بین H₂O₂ و مواد فعال باتری منجر به تولید OH⁻ می‌شوند که در صورت خنثی نشدن، با Co²⁺ ترکیب شده و فازهای نامحلول (کبات هیدروکسید) ایجاد می‌کنند. این فازها با پوشش سطح ذرات، از ادامه واکنش جلوگیری می‌کنند و موجب کاهش نرخ انحلال می‌شوند (Yang et al; 2023).

بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که محیط استیک‌اسید + هیدروژن پراکسید به‌دلیل انتخاب‌پذیری بالا و قدرت خوردندگی پایین، عمدتاً برای استخراج لیتیم سطحی مناسب است؛ ولی برای بازیابی مؤثر فلزات انتقالی، محیط‌های اسیدی قوی‌تر و فعال‌تر موردنیاز است (K. Wang et al; 2022a; Zhang et al; 2024).

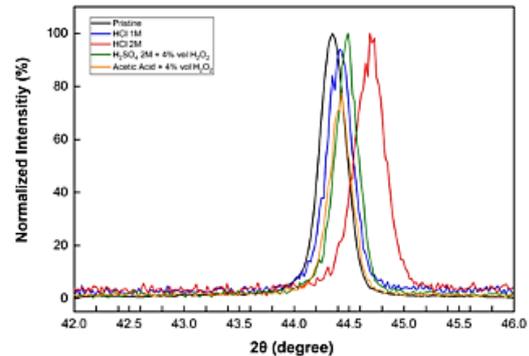
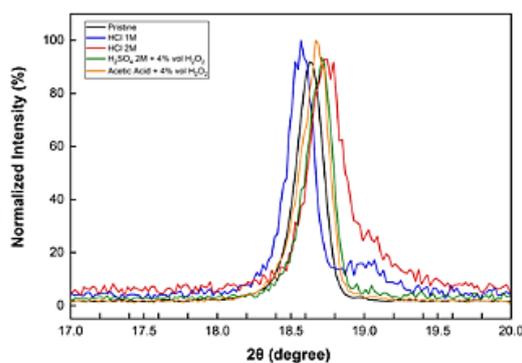
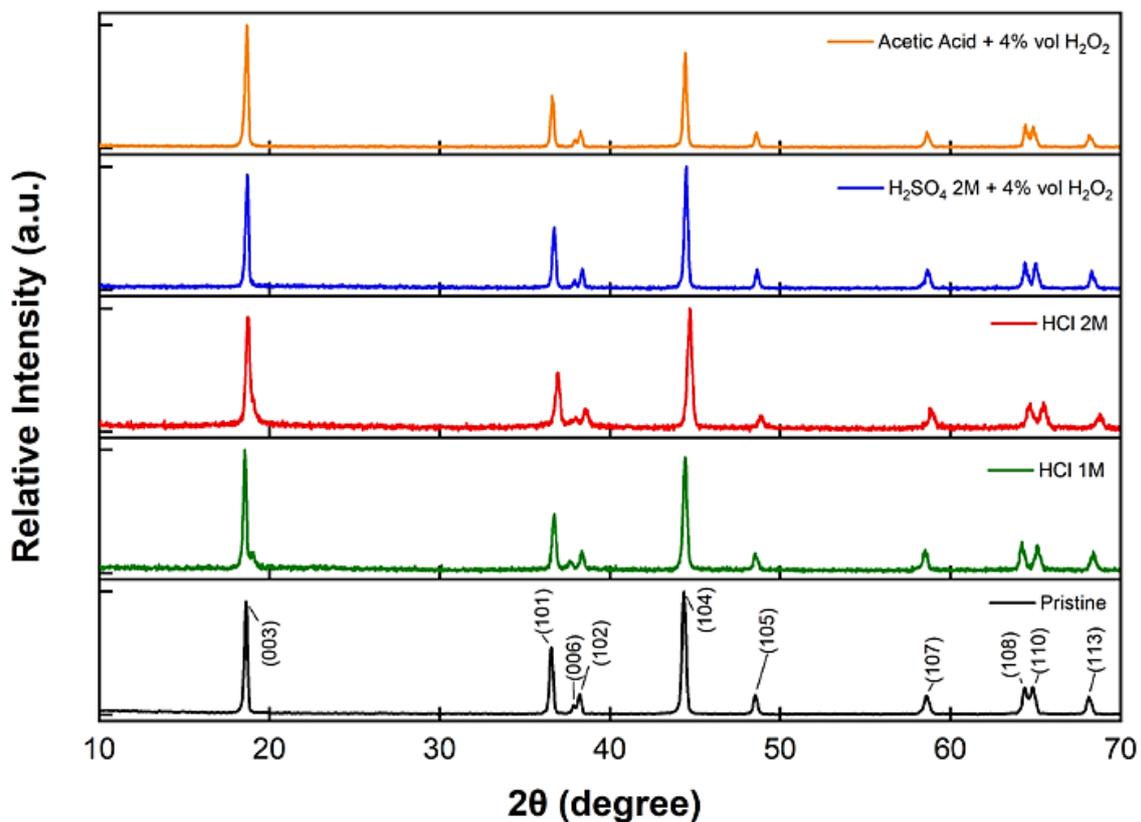
در فرایند لیچینگ باتری‌های لیتیم-یونی با استفاده از اسیداستیک و پراکسید هیدروژن، مجموعه‌ای از واکنش‌های شیمیایی ممکن است رخ دهند که نقش کلیدی در انحلال ترکیبات فلزی دارند. مهم‌ترین این واکنش‌های احتمالی عبارت‌اند از:

الف) انحلال کربنات لیتیم توسط اسیداستیک:

در سطح کاتد، ممکن است کربنات لیتیم (Li₂CO₃) تشکیل شود. این ترکیب با اسیداستیک واکنش داده و منجر به تولید استات لیتیم (CH₃COOLi)، آب و گاز دی‌اکسید کربن می‌شود (معادله (۶)):

کاهش یافته است؛ درحالی‌که پارامتر c مقدار کمی افزایش یافته و مقدار آن $14/202 \text{ \AA}$ است. کاهش پارامتر a می‌تواند ناشی از اثر قوی‌تر اسیدکلریدریک در حذف یون‌های سطحی و یا کاتیون‌های موجود در شبکه (مانند فلزات واسطه) باشد که باعث فشرده شدن شبکه در راستای صفحه‌های a می‌شود. این انقباض شبکه‌ای معمولاً نتیجه کاهش فاصله بین‌اتمی و افزایش چگالی نواقص در راستای محور a است (Tyunina et al; 2022).

و تنها موجب تغییرات جزئی در نظم بلوری و اندازه بلورک‌ها شده است (Xuan et al; 2019). پس از پیش‌شستشوی اسیدی، هر دو پارامتر شبکه دچار تغییرات جزئی اما معنی‌دار شده‌اند که این تغییرات می‌تواند به حضور نواقص بلوری، ایجاد حفره‌های سطحی یا ورود یون‌های خارجی به ساختار، مربوط باشد (Attari Navab et al; 2026). در نمونه شستشوشده با HCl ۲ مولار، پارامتر a به $2/8528 \text{ \AA}$



شکل ۶. نتایج XRD نمونه‌های بدون شستشو (مشکی)، پیش‌شستشوشده با HCl ۱ مولار (سبز)، HCl ۲ مولار (قرمز)، H_2SO_4 ۲ مولار (سبز)، و استیک اسید ۲ مولار به همراه ۴ درصد حجمی H_2O_2 (نارنجی) به همراه ۴ درصد حجمی H_2O_2 (آبی) و استیک اسید ۲ مولار به همراه ۴ درصد حجمی H_2O_2 (نارنجی).

انحلال سطحی ذرات شده است. در HCl ۱ مولار و H₂SO₄ ۲ مولار، اندازه‌ها به ترتیب ۳۹/۴۹ و ۴۶/۳۶ نانومتر به دست آمده که روند منطقی بین کاهش اندازه و شدت واکنش شیمیایی را نشان می‌دهد. در نمونه اسیداستیک نیز اندازه بلورک تقریباً تغییری نکرده و با حدود ۳/۵ نانومتر کاهش به (۵۱/۹۹ نانومتر) رسید که ناشی از رفتار ملایم این اسید و عدم ایجاد تخریب ساختاری شدید است.

کرنش شبکه‌ای نیز یک روند معکوس با اندازه بلورک دارد. در نمونه بدون شستشو مقدار کرنش ۰/۲۰۱٪ بوده است؛ اما در نمونه‌های اسیدشویی شده با HCl ۲ مولار، مقدار آن تا کرنش ۰/۳۱۱٪ افزایش یافته است. این افزایش کرنش بیانگر ایجاد نواقص ساختاری، جابجایی‌های جزئی اتمی و ناهمگنی در شبکه بلوری است که به‌طور طبیعی در اثر کوچک شدن بلورک و افزایش نسبت سطح به حجم تشدید می‌شود (Xuan et al.; 2019). در نمونه H₂SO₄، کرنش کمتر (۰/۲۱۱٪) و در نمونه اسیداستیک تقریباً نزدیک به حالت پایه (۰/۲۱٪) است، که نشان می‌دهد شدت حمله شیمیایی و توانایی اسید در نفوذ به ساختار بلوری، رابطه مستقیمی با افزایش کرنش دارد.

به‌طور کلی، می‌توان نتیجه گرفت که شستشوی اسیدی، به‌ویژه با HCl ۲ مولار، باعث فشردگی شبکه، افزایش نواقص بلوری، کاهش اندازه بلورک و افزایش کرنش می‌شود. در غلظت‌های پایین‌تر HCl، نوع کرنش از فشاری به کششی تغییر می‌کند و موجب افزایش جزئی پارامتر c می‌شود. این رفتار بیانگر حساسیت بالای ساختار بلوری نسبت به شدت محیط اسیدی است. اسید H₂SO₄ تأثیر متوسطی دارد و اسیداستیک اثر بسیار جزئی و سطحی بر ساختار بلور دارد. در نهایت، عدم ظهور یا حذف پیک در الگوی پراش پس از شستشوی اسیدی تأیید می‌کند که فرایند اسیدشویی صرفاً موجب تغییرات ریزساختاری و فیزیکی در نظم بلوری شده و ماهیت فازی نمونه‌ها دست‌نخورده باقی مانده است.

۳-۴- بررسی شیمیایی کاتدها پس از پیش‌عملیات اسیدی

طیف‌های FT-IR نمونه‌های NCM811 قبل و بعد از پیش‌شستشو با محلول‌های مختلف شامل HCl ۲ مولار، HCl یک مولار، H₂O₂ + 4% vol H₂SO₄ و Acetic acid + 4% vol در شکل ۷ نشان داده شده‌اند. ساختار بلوری اکسیدهای لایه‌ای LiMO₂ (که در آن M می‌تواند Co، Mn یا Ni باشد)

از طرف دیگر، افزایش نسبی پارامتر c بیانگر آن است که ساختار بلوری در راستای محور عمودی چندان دچار تخریب نشده و پایداری نسبی خود را حفظ کرده است.

در نمونه پیش‌شستشوشده با HCl ۱ مولار، پارامتر a برابر ۲۸۵۹ Å و پارامتر c برابر ۱۴/۲۸۵۹ Å است. در این نمونه نسبت به HCl ۲ مولار، پارامتر a و c افزایش یافته است. این رفتار متضاد می‌تواند مربوط به نفوذ جزئی یون‌های کلرید و یا پروتون‌ها در فواصل بین‌لایه‌ای و ایجاد تنش کششی در راستای محور c باشد (M. Wang et al; 2022b). در واقع، در غلظت پایین‌تر، واکنش اسید با سطح، کمتر تهاجمی است و به‌جای انقباض ساختار، نوعی تورم یا کشیدگی جزئی در راستای محور c رخ می‌دهد. این تفاوت نشان می‌دهد که غلظت اسید، نقش تعیین‌کننده‌ای در نوع تنش ایجادشده (فشاری یا کششی) دارد و تغییرات مثبت و منفی مشاهده‌شده در پارامترهای شبکه در اثر HCl با غلظت‌های مختلف، دقیقاً به همین موضوع مرتبط است.

در پیش‌شستشو با H₂SO₄ ۲ مولار در حضور ۴ درصد حجمی هیدروژن‌پراکسید، نیز پارامترهای شبکه تغییرات نسبتاً ملایمی نشان می‌دهند (a=۲/۸۶۶۹ Å و c=۱۴/۲۲۸۱ Å). این اسید قوی اگرچه خاصیت اکسیدکنندگی دارد؛ اما به‌دلیل اندازه بزرگ‌تر آنیون سولفات و کاهش توان نفوذ آن در ساختار بلور، تأثیر ملایم‌تری بر تغییر شبکه نسبت به HCl دارد (Sun & Qiu; 2011)؛ بنابراین تغییرات در این نمونه بینابینی است و ساختار نسبتاً پایدار باقی مانده است.

در شستشو با اسیداستیک در حضور ۴ درصد حجمی هیدروژن‌پراکسید، مقادیر پارامترهای شبکه a=۲/۸۶۹۱ و c=۱۴/۱۹۳۴ آنگستروم نشان‌دهنده تغییر ناچیز نسبت به نمونه پایه هستند که احتمالاً به‌علت خاصیت اسیدی ضعیف‌تر و برهم‌کنش ملایم‌تر گروه کربوکسیل با سطح بلور است. در نتیجه، این اسید تنها باعث پاک‌سازی سطحی و حذف آلودگی‌ها می‌شود بدون آن‌که نظم شبکه‌ای را به‌صورت محسوس برهم بزند (Yao et al; 2018).

از نظر اندازه بلورک، نمونه بدون اسیدشویی دارای بزرگ‌ترین اندازه (۵۴/۳۲ نانومتر) است؛ در حالی که با افزایش شدت اسیدشویی، اندازه بلورک به‌طور قابل‌توجهی کاهش یافته است. کمترین اندازه در نمونه HCl ۲ مولار (۳۳/۱ نانومتر) مشاهده می‌شود که نشان می‌دهد غلظت بالای اسید باعث

بیشتری یافته است، که نشان می‌دهد علاوه بر LiO_6 ، برخی از MO_6 نیز وارد محلول شده‌اند.

علاوه بر این، پیک در 865 cm^{-1} که به باند کربناتی مرتبط است (Yang et al; 2020)، می‌تواند به Li_2CO_3 سطحی نسبت داده شود. این پیک در نمونه‌های قبل و بعد از شستشو با HCl ۱ مولار دیده می‌شود؛ اما شدت آن در نمونه شستشوشده با HCl ۱ مولار کاهش یافته است و در نمونه پیش‌شستشوشده با HCl ۲ مولار به‌طور کامل حذف شده است. این حذف می‌تواند ناشی از تشکیل LiCl به جای Li_2CO_3 باشد (Attari Navab et al; 2026). بنابراین، افزایش غلظت اسید در پیش‌شستشو می‌تواند منجر به حذف کامل گونه‌های سطحی مانند Li_2CO_3 و فراهم کردن مسیر بهینه برای بازیافت لیتیوم شود.

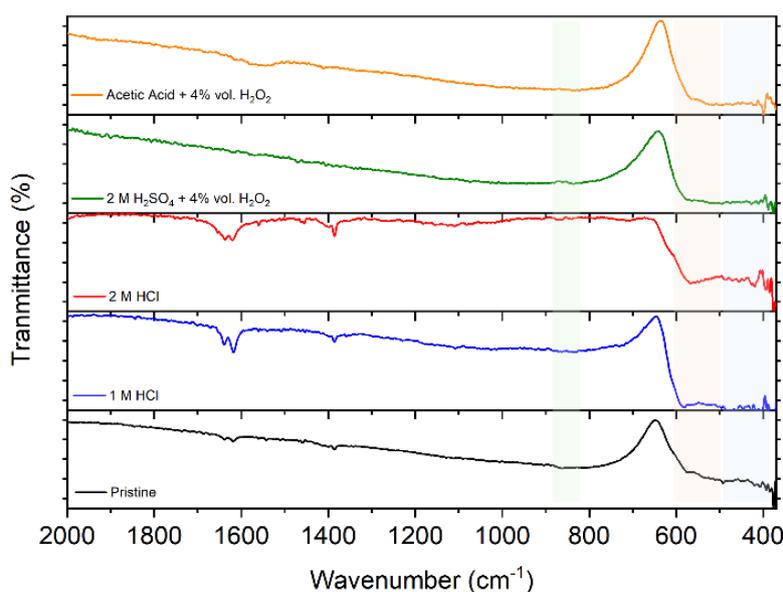
در نمونه پیش‌شستشوشده با ترکیب H_2SO_4 و H_2O_2 ، شدت باند در محدوده‌های $370-500 \text{ cm}^{-1}$ و $500-700 \text{ cm}^{-1}$ نسبت به نمونه پایه افزایش یافته؛ درحالی‌که شدت باندهای کربناتی تغییر چندانی نکرده است. این امر نشان می‌دهد که حضور H_2O_2 به‌عنوان عامل اکسیدکننده منجر به تخریب سطحی کاتد و تشکیل گونه‌های اکسیدی از فلزات انتقالی شده است.

در نمونه پیش‌شستشوشده با استیک اسید و H_2O_2 نیز به دلیل حضور عامل اکسیدکننده، شدت باندهای اکسیدی نسبت به

شامل لایه‌های متناوبی از هشت‌وجهی‌های LiO_6 و MO_6 با تغییر شکل سه‌گوش است که از طریق لبه‌ها به یکدیگر متصل شده‌اند. مکان‌های ویکاف a_3 و b_3 به ترتیب شامل کاتیون‌های فلزات واسطه (Mn , Co , Ni) و یون‌های لیتیوم هستند (Zhong et al; 2005).

کاتدهای لایه‌ای به باندهای LiO_2 و MO_2 تفکیک می‌شوند و به ترتیب در محدوده‌های $370-500 \text{ cm}^{-1}$ و $500-700 \text{ cm}^{-1}$ قابل شناسایی هستند (Aregai et al; 2019). باند مشاهده‌شده در حدود 535 cm^{-1} به مدهای کششی نامتقارن پیوندهای M-O در هشت‌وجهی‌های MO_6 نسبت داده می‌شود و باند دیگر در حدود 645 cm^{-1} مربوط به مدهای خمشی O-M-O است (Periasamy et al; 2007). پهن‌شدگی باندهای FT-IR ممکن است ناشی از اختلاط کاتیونی در لایه‌های بلوری باشد (Aregai et al; 2019).

پس از پیش‌شستشو با HCl ۱ مولار، کاهش محسوسی در شدت باندهای مربوط به اکسیدهای سطحی LiO_6 مشاهده شد؛ درحالی‌که تغییر قابل‌توجهی در باندهای M-O رخ نداد. این رفتار را می‌توان به انحلال دو مرحله‌ای لیتیوم در کاتد نسبت داد. شدت پیک‌ها در کاتدهای شستشوشده با HCl ۲ مولار نسبت به نمونه‌های قبل و بعد از شستشو با HCl ۱ مولار کاهش



شکل ۷. نتایج FT-IR نمونه‌های بدون شستشو (مشکی)، پیش‌شستشوشده با HCl ۱ مولار (سبز)، HCl ۲ مولار (قرمز)، H_2SO_4 ۲ مولار به‌همراه ۴ درصد حجمی H_2O_2 (آبی) و استیک اسید ۲ مولار به‌همراه ۴ درصد حجمی H_2O_2 (نارنجی)

ترکیب شیمیایی محیط تأثیر مستقیم و قابل توجهی بر نسبت‌های اتمی عناصر سطحی دارد. در نمونه کاتد NCM811 بدون شستشو، نسبت‌های اتمی $O/M = 3/80$ ، $Ni/M = 0/84$ ، $Mn/M = 0/05$ و $Co/M = 0/11$ که در آن M مجموع عناصر فلزات انتقالی کاتد (Ni، Mn و Co) می‌باشد، به‌عنوان مبنا در نظر گرفته شد. تغییر این نسبت‌ها در شرایط مختلف محیطی، بیانگر تفاوت در سازوکارهای انحلال، اکسایش سطحی و بازآرایی ترکیبات فلزی است.

در نمونه لیچ شده با استیک اسید، نسبت O/M به مقدار ۴/۵۰۶ افزایش یافته است (افزایش ۰/۷۰۶ واحدی، معادل ۱۸/۶٪)؛ درحالی‌که نسبت‌های فلزی Ni/M (۰/۸۴)، Mn/M (۰/۰۵) و Co/M (۰/۱۱) بدون تغییر باقی مانده‌اند. این رفتار نشان می‌دهد که فرایند لیچ در محیط استیک اسید منجر به انحلال قابل ملاحظه فلزات شبکه‌ای نشده است؛ بلکه تغییرات مشاهده شده در نسبت اکسیژن به فلزات انتقالی، احتمالاً ناشی از حذف لایه‌های سطحی غنی از کربنات لیتیم و ترکیبات آلی است. حذف این ترکیبات موجب آشکار شدن لایه‌های زیرین غنی از اکسیژن (اکسیدهای فلزی ساختاری) شده و در نتیجه نسبت اکسیژن به فلز (O/M) افزایش یافته است (Yao et al; 2018). این تفسیر با نتایج FTIR نیز کاملاً همخوانی دارد؛ به‌گونه‌ای که در طیف نمونه لیچ شده با اسید استیک (شکل ۷)، شدت پیک‌های مربوط به پیوندهای فلز-اکسیژن (M-O و O-M-O) افزایش یافته است. این امر مؤید آشکار شدن یا تقویت سیگنال لایه‌های اکسیدی زیرسطحی است؛ درحالی‌که شدت باندهای کربناتی کاهش یافته است.

درمقابل، نمونه لیچ شده با اسیدسولفوریک (H_2SO_4) رفتار متفاوتی از خود نشان داده است. در این نمونه نسبت O/M از ۳/۸۰ به ۳/۳۵ کاهش یافته (۱۱/۸۴٪-) و در کنار آن، نسبت Ni/M به ۰/۸۵۲ افزایش یافته (۱۴/۰۸٪)؛ درحالی‌که نسبت Mn/M به ۰/۰۵ بدون تغییر است. افزایش چشمگیر مقدار نیکل، همراه با کاهش اکسیژن، نشان‌دهنده وقوع هم‌زمان دو فرایند است: (۱) انحلال انتخابی نیکل در محیط اسیدی قوی و (۲) حذف لایه‌های اکسیدی و یا سولفاتی سطحی غنی از اکسیژن. این لایه‌ها احتمالاً شامل ترکیبات اکسیدی-هیدروکسیدی یا کربناتی فلزی سطحی هستند که در اثر واکنش‌های اکسایش در حضور H_2SO_4 و مقدار اندک ۴ درصد حجمی پراکسید هیدروژن (H_2O_2) شکل گرفته‌اند. پراکسید هیدروژن در این سیستم نقش

نمونه پایه افزایش یافته، اما شدت پیک‌های اکسید لیتیم نسبت به نمونه سولفوریک اسید کمتر است. همچنین در این نمونه، پیک در محدوده $1650-1550\text{ cm}^{-1}$ ، به تشکیل گروه‌های C=O و COO- آلی جدید روی سطح کاتد نسبت داده می‌شود که منشأ آن با کربنات‌های سطحی نمونه اولیه متفاوت است و می‌توان آن را به ترکیبات استات لیتیم نسبت داد (Yang et al; 2023).

۳-۵- بررسی ریزساختار کاتدها پس از پیش‌عملیات اسیدی با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی

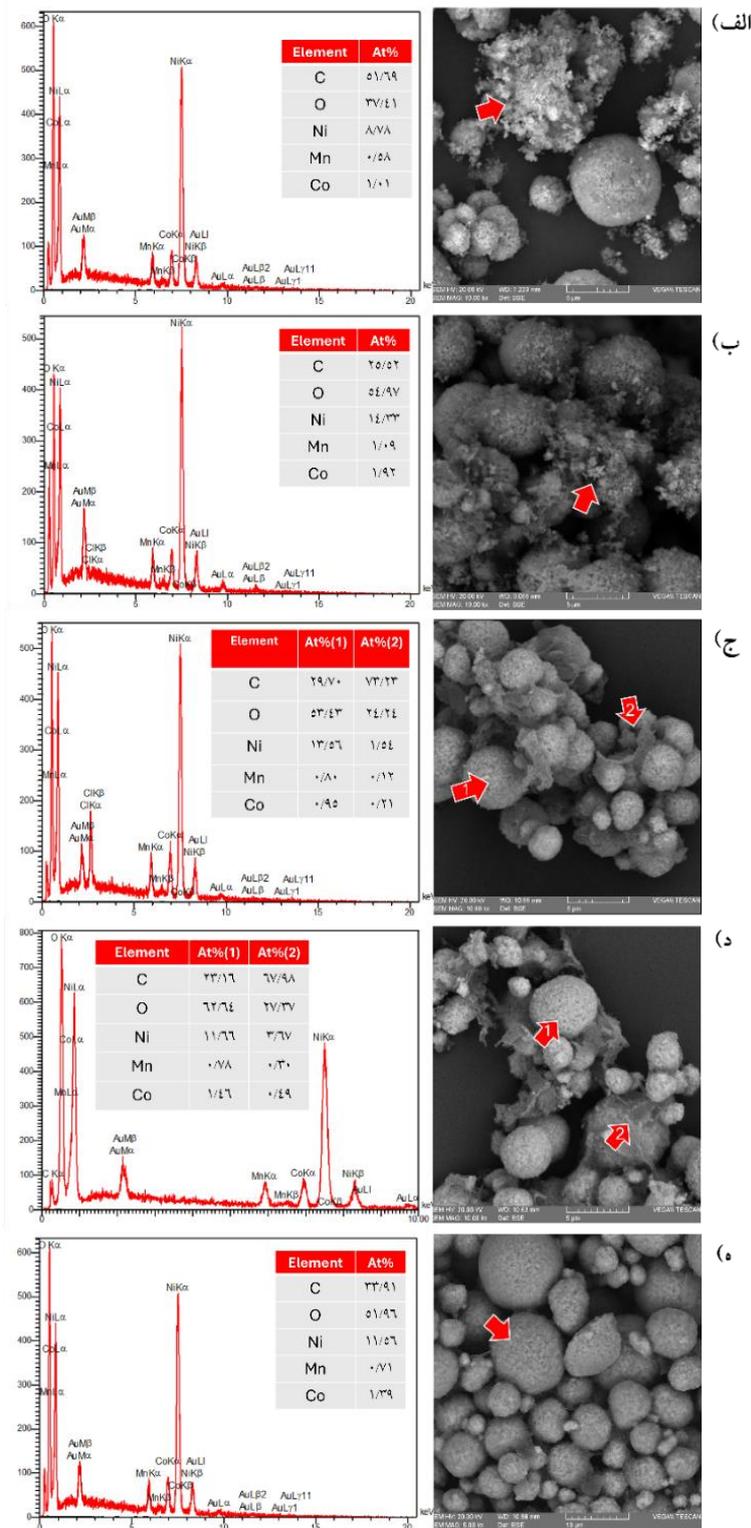
بر اساس مشاهدات حاصل از تصاویر SEM، در نمونه‌های شستشو شده با اسید HCl با غلظت‌های ۱ و ۲ مولار (شکل‌های ۸-الف و ۸-ب)، ساختار کاتد دچار گسیختگی شده است. این پدیده در نمونه پیش‌شستشو شده با غلظت ۲ مولار به شکل بارزتری مشاهده می‌شود.

در تصاویر مربوط به نمونه‌های شستشو شده با محلول اسیدی ترکیبی از H_2SO_4 و H_2O_2 در غلظت ۲ مولار (شکل ۸-ج)، فازهایی به‌صورت یک لایه میانی بین ذرات کاتد قابل تشخیص است. به دلیل مشاهده پیک‌های EDS مربوط کربن و اکسیژن (نقطه ۲) می‌توان این فازها را غنی از اکسیژن/کربن دانست. شکل ۷ نیز تشکیل فازهای اکسیدی و کربناتی در حضور H_2O_2 به دلیل افزایش شدت پیک‌های $370-700\text{ cm}^{-1}$ و حدود 865 cm^{-1} را تأیید می‌کند.

شکل (۸-د) مربوط به کاتدهای شستشو شده در محیط استیک اسید همراه با H_2O_2 است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، حضور H_2O_2 به‌عنوان یک اکسنده قوی، حتی در مدت زمان کوتاه، نتوانسته است کاهش فلزات موجود در کاتد را به شکل موفقیت‌آمیز تسهیل کند. با توجه به فاز تشکیل شده در تصاویر SEM مربوط به این کاتد، فاز تشکیل شده بر سطح ذرات در این محیط، غنی از کربن و اکسیژن است. شکل ۷ نیز این موضوع را تأیید می‌کند. تشکیل فازهای غنی از اکسیژن/کربن مثل فازهای هیدروکسیدی یا کربناتی مانعی برای برهم‌کنش مستقیم اسید با سطح کاتد ایجاد کرده و مانع ادامه واکنش مؤثر می‌شود. برای مقایسه بهتر، در شکل (۸-ه) کاتدهای اولیه و بدون هیچ‌گونه پیش‌عملیات ارائه شده است.

بررسی نتایج حاصل از آنالیز ترکیب سطحی EDS در نمونه‌های NCM811 پس از فرایند شستشو در محیط‌های اسیدی مختلف (به مدت ۱۵ دقیقه) نشان می‌دهد که نوع اسید و

اکسیدکننده قوی را ایفاء کرده و احتمال تشکیل گونه‌هایی با عدد اکسایش بالاتر (مانند Mn^{4+} یا Ni^{3+}) را افزایش داده است، که این موضوع به صورت افزایش محسوس پیک‌های اکسیدی در طیف FTIR نمایان شده است (Ding et al; 2025).



شکل ۸. تصاویر SEM از کاتد NCM811 شسته‌شده در طول فرایند پیش‌شستشو با الف) ۱ مولار، ب) ۲ HCl مولار، ج) ۲ H₂SO₄ مولار به همراه ۴ درصد حجمی H₂O₂، د) پیش‌شستشو شده با اسید ۲ مولار به همراه ۴ درصد وزنی H₂O₂ و ه) کاتد NCM811 بدون انجام فرایند پیش‌شستشو

تأثیر چشمگیری بر راندمان بازیابی لیتیوم از کاتدهای NCM811 داشته باشد. پیش‌شستشوی نمونه‌ها با اسیدکلریدریک (HCl) در غلظت‌های ۱ و ۲ مولار نشان داد که این روش قادر است به شکل مؤثری فرایند بازیابی لیتیوم را تسریع و بهبود بخشد. به‌ویژه، استفاده از HCl با غلظت ۲ مولار عملکرد بهتری را ارائه داد؛ به طوری که پس از ۹ ساعت آسیاب مکانوشیمیایی، بازده بازیابی لیتیوم به بیش از ۸۹٪ رسید. همین‌طور مشخص شد که در فرایند پیش‌شستشو، در سیستم‌های حاوی HCl، راندمان بازیافت به دو مرحله مجزاً قابل تقسیم است؛ به طوری که در مرحله نخست، Li در ساختار لایه‌ای کاتد در واکنش شرکت کرده و در ادامه در مرحله دوم، فلزات انتقالی در اسید حل و کاهش می‌یابند.

درمقابل، لیچینگ با اسیدسولفوریک (H_2SO_4) همراه با هیدروژن‌پراکسید (H_2O_2) بازدهی نسبتاً پایین‌تری در مراحل اولیه آسیاب‌کاری نشان داد؛ به گونه‌ای که پس از ۳ ساعت آسیاب در نسبت B/P ۴۰:۱ تنها حدود ۵۳٪ لیتیوم بازیابی شد. دلیل این کاهش عملکرد، تشکیل لایه‌های اکسیدی پایدار نظیر MnO_2 و Co_3O_4 است که به عنوان سدهای فیزیکی، مانع از خروج لیتیوم از ساختار کاتدی می‌شوند؛ باین‌حال، با افزایش زمان آسیاب و همچنین نسبت گلوله به پودر، شکست مکانیکی این لایه‌ها رخ داده و مسیرهای جدیدی برای خروج و تبادل یونی Li^+-Na^+ فراهم شد که در نهایت بازده بازیابی لیتیوم را به حدود ۹۴٪ پس از ۹ ساعت افزایش داد.

از سوی دیگر، استفاده از اسیداستیک (CH_3COOH) همراه با H_2O_2 ، کمترین بازدهی را به همراه داشت. به دلیل قدرت اسیدی ضعیف ($pKa=4.76$) و همچنین ناکافی بودن قدرت اکسیدکنندگی محیط، بازده بازیابی لیتیوم نسبت به حالت پیش‌عملیات تغییر چندانی نداشت و در ۹ ساعت آسیاب به حدود ۷۹٪ ($78/5\% \sim$ بدون عملیات) بهبود یافت.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از پژوهشگاه مواد و انرژی به دلیل همکاری و در اختیار قرار دادن تجهیزات مرتبط با این پژوهش کمال تشکر و قدردانی را دارند.

در شرایط اسیدکلریدریک (HCl) در غلظت ۱ مولار، نسبت O/M به ۳/۶ کاهش یافته ($-5/26$ ٪)، در غلظت ۲ مولار این کاهش شدیدتر شده و به ۳/۱۷ رسیده است ($-16/6$ ٪). این افت نسبت اکسیژن همراه با تغییرات جزئی در ترکیب فلزی نشان می‌دهد که در محیط HCl، فرایند لیچ تهاجمی‌تر بوده و منجر به حذف لایه‌های اکسیدی سطحی و انحلال بخشی از ساختار فلزی سطح شده است. کاهش اکسیژن سطحی در این شرایط بیانگر حذف لایه‌های پسیو اکسیدی و افزایش سطح فلزی‌تر است، که با ماهیت خوردگی بالاتر HCl و پایداری پایین‌تر گونه‌های اکسیدی در محیط کلریدی سازگار است (Xuan et al; 2021a). نتایج نسبت‌های اتمی به دست آمده از آنالیز EDS در جدول ۱ قابل مشاهده است.

به‌طور کلی، داده‌ها نشان می‌دهند که نوع اسید نقش تعیین‌کننده‌ای در مسیر واکنش سطحی دارد. درحالی‌که اسیداستیک به عنوان محیطی ملایم باعث پاک‌سازی سطحی و افزایش آشکار پیک‌های اکسیدی بدون تخریب ساختار اصلی می‌شود، اسیدسولفوریک به دلیل قدرت اکسیدکنندگی و حضور H_2O_2 ، منجر به تشکیل لایه‌های جدید اکسیدی-هیدرواکسیدی سطحی می‌شود. درمقابل، اسیدکلریدریک به‌ویژه در غلظت بالاتر (۲ مولار) با ماهیت خوردندگی بالا، موجب حذف لایه‌های اکسیدی و انحلال قابل ملاحظه فلزات سطحی می‌شود.

جدول ۱. نتایج نسبت‌های اتمی به دست آمده از آنالیز EDS در نمونه‌های بدون شستشو، پیش‌شستشوشده با اسیدهای مختلف

O/C	Co/M	Mn/M	Ni/M	O/M	
۱/۵۳	۰/۱	۰/۰۵	۰/۸۴	۳/۸	Pristine
۰/۷۲۴	۰/۰۹۷	۰/۰۵۵	۰/۸۴۶	۳/۶	HCl 1M
۲/۱۵	۰/۱۱	۰/۰۶۲	۰/۸۲۶۴	۳/۱۷	HCl 2M
۱/۷۹	۰/۰۹۷	۰/۰۵	۰/۸۵۲	۳/۳۵	$H_2SO_4 + 4\%v$ H_2O_2
۲/۷۰	۰/۱	۰/۰۵	۰/۸۴	۴/۵۰۶	Acetic Acid + 4%v H_2O_2

۴- نتیجه‌گیری

هم‌افزایی پیش‌عملیات اسیدشویی کوتاه‌مدت با فرایندهای مکانوشیمیایی نشان داد که استفاده از اسیدهای مختلف می‌تواند

17. Lee, C. K., & Rhee, K. I. (2003). Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes. *Hydrometallurgy*, 68(1-3), 5-10. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00167-6](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00167-6)
18. Mata, M., & Hlaváček, P. (2024). Lithium Mining as a Tool for Economic and Energy Transformation of Region: Reflections on Policies, Processes and Communities. *International Journal of Energy Economics and Policy*, 14(6), 46-54. <https://doi.org/10.32479/ijeeep.17052>
19. Musariri, B., Akdogan, G., Dorfling, C., & Bradshaw, S. (2019). Evaluating organic acids as alternative leaching reagents for metal recovery from lithium ion batteries. *Minerals Engineering*, 137, 108-117. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.03.027>
20. Nadimi, H., & Jalalian Karazmoudeh, N. (2020). Leaching of Co, Mn and Ni Using H₂O₂ in Sulfuric Acid Medium from Mobile Phone LIBs. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series D*, 101(1), 111-116. <https://doi.org/10.1007/s40033-020-00221-6>
21. Partinen, J., Halli, P., Wilson, B. P., & Lundström, M. (2023). The impact of chlorides on NMC leaching in hydrometallurgical battery recycling. *Minerals Engineering*, 202, 108244. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108244>
22. Periasamy, P., Kalaiselvi, N., & Kim, H. S. (2007). High Voltage and High Capacity Characteristics of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Cathode for Lithium Battery Applications. *International Journal of Electrochemical Science*, 2(9), 68 689-699. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)17105-7](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)17105-7)
23. Prziwara, P., Hamilton, L. D., Breitung-Faes, S., & Kwade, A. (2018). Impact of grinding aids and process parameters on dry stirred media milling. *Powder Technology*, 335, 114-123. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.05.021>
24. Rowlands, S. A., Hall, A. K., McCormick, P. G., Street, R., Hart, R. J., Ebell, G. F., & Donecker, P. (1994). Destruction of toxic materials. *Nature*, 367(6460), 223-223. <https://doi.org/10.1038/367223a0>
25. Ruberti, M. (2024). Pathways to greener primary lithium extraction for a really sustainable energy transition: Environmental challenges and pioneering innovations. *Sustainability*, 17(1), 160. <https://doi.org/10.3390/su17010160>
26. Salari, H. (2021). Optimization Study of Nickel Leaching from Used Catalysts and Investigation of Nickel Separation by Precipitation. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 9(4), 71-77. <https://doi.org/10.30501/jamt.2020.232659.1093>
27. Shafagati, M., Babapoor, A., & Bamdezh, M. (2024). Enhancing Car Battery Energy Efficiency with Phase Change Material Nanocomposites: A Concise Review. *Journal of Renewable Energy and Environment*, 11(1), 74-88. <https://doi.org/10.30501/jree.2023.388891.1563>
28. Sun, L., & Qiu, K. (2011). Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. *Journal of Hazardous Materials*, 194, 378-384. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.114>
29. Takacova, Z., Havlik, T., Kukurugya, F., & Orac, D. (2016). Cobalt and lithium recovery from active mass of spent Li-ion batteries: Theoretical and experimental approach. *Hydrometallurgy*, 163, 9-17. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.03.007>
30. Tyunina, M., Levoska, J., Pacherova, O., Kocourek, T., & Dejneka, A. (2022). Strain enhancement due to oxygen vacancies in perovskite oxide films. *Journal of Materials Chemistry C*, 10(17), 6770-6777. <https://doi.org/10.1039/D1TC04969K>
31. Vieceli, N., Benjamasutin, P., Promphan, R., Hellstrom, P., Paulsson, M., & Petranikova, M. (2023). Recycling of lithium-ion batteries: effect of hydrogen peroxide and a dosing method on the leaching of LCO, NMC oxides, and industrial black mass. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 11(26), 9662-9673. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c01238>
32. Wang, K., Zhang, G., & Luo, M. (2022a). Recovery of Valuable Metals from Cathode—Anode Mixed Materials of Spent Lithium-Ion Batteries Using Organic Acids. *Separations*, 9(9), 259. <https://doi.org/10.3390/separations9090259>
33. Wang, M., Liu, K., Yu, J., Zhang, C.-C., Zhang, Z., & Tan, Q. (2022b). Recycling spent lithium-ion batteries using a mechanochemical approach. *Circular Economy*, 1(2), 100012. <https://doi.org/10.1016/j.ccc.2022.100012>
34. Wang, M., Tan, Q., & Li, J. (2018). Unveiling the Role and Mechanism of Mechanochemical Activation on Lithium Cobalt Oxide Powders from Spent Lithium-Ion Batteries. *Environmental*
1. Aregai, G. T., Babu, K. V., Babu, B. V., Rao, P. S. V. S., & Veeraiiah, V. (2019). Structural, electrical and electrochemical studies of copper substituted layered LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode materials. *South African Journal of Chemical Engineering*, 27, 43-52. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2018.12.004>
2. Attari Navab, A., Riahiyar, R., Dehkordi, B. R., Aghaei, A., & Yaghmaee, M. S. (2025). Synergistic lithium liberation: coupling thermal shock with mechanochemical activation for ultra-efficient cathode recycling. *Materials Letters*, 402, 139353. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2025.139353>
3. Bruno, M., & Fiore, S. (2023). Material Flow Analysis of Lithium-Ion Battery Recycling in Europe: Environmental and Economic Implications. *Batteries*, 9(4), 231. <https://doi.org/10.3390/batteries9040231>
4. Chen, X., Fan, B., Xu, L., Zhou, T., & Kong, J. (2016). An atom-economic process for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries. *Journal of Cleaner Production*, 112, 3562-3570. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.10.132>
5. Ding, Z., Li, J., Huang, Y., Lin, H., Wei, P., Li, J., Zhuge, X., Yang, Z., Qu, K., & Ren, Y. (2025). Closing the Loop on Lithium-Ion Battery Cathodes: A Green Electrometallurgical Recycling Approach. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 13(4), 1570-1581. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c07920>
6. Dobrynina, T. A., Akhapkina, N. A., & Chuvayev, V. F. (1969). Synthesis and properties of lithium peroxide monoperoxyhydrate Li₂O₂·H₂O₂. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, 18(3), 438-440. <https://doi.org/10.1007/bf00906954>
7. Dolotko, O., Gehrke, N., Malliaridou, T., Sieweck, R., Herrmann, L., Hunzinger, B., ... & Ehrenberg, H. (2023). Universal and efficient extraction of lithium for lithium-ion battery recycling using mechanochemistry. *Communications Chemistry*, 6(1), 49. <https://doi.org/10.1038/s42004-023-00844-2>
8. Eum, D., Jang, H. Y., Kim, B., Chung, J., Kim, D., Cho, S. P., Song, S. H., Kang, S., Yu, S., Park, S. O., Song, J. H., Kim, H., Tamwattana, O., Kim, D. H., Lim, J., & Kang, K. (2023). Effects of cation superstructure ordering on oxygen redox stability in O₂-type lithium-rich layered oxides. *Energy & Environmental Science*, 16(2), 673-686. <https://doi.org/10.1039/d2ee03527h>
9. Gao, W., Song, J., Cao, H., Lin, X., Zhang, X., Zheng, X., Zhang, Y., & Sun, Z. (2018). Selective recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries—Process development and kinetics evaluation. *Journal of Cleaner Production*, 178, 833-845. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.040>
10. Gilligan, R., O'Malley, G. P., & Nikoloski, A. N. (2025). The Leaching of Valuable Metals (Li, Co, Ni, Mn, Cu) from Black Mass from Spent Lithium-Ion Batteries. *Metals*, 15, (10), 1155. <https://doi.org/10.3390/met15101155>
11. Goni, L. K. M. O., Bano, A., & Jafar Mazumder, M. A. (2025). Corrosion of metals by acetic acid: Mechanistic insights, industrial implications, and remediation approaches. *Journal of Molecular Liquids*, 437, 128326. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.128326>
12. Gu, H., Li, W., Li, Z., Guo, T., Wen, H., & Wang, N. (2020). Leaching Behavior of Lithium from Bauxite Residue Using Acetic Acid. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 37(2), 443-451. <https://doi.org/10.1007/s42461-020-00181-1>
13. He, L. P., Sun, S. Y., Mu, Y. Y., Song, X.-F., & Yu, J. G. (2017). Recovery of Lithium, Nickel, Cobalt, and Manganese from Spent Lithium-Ion Batteries Using L-Tartaric Acid as a Leachant. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(1), 714-721. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02056>
14. Kasri, M. A., Halizan, M. Z. M., Harun, I., Bahrudin, F. I., Daud, N., Aizamuddin, M. F., ... & Mahat, M. M. (2024). Addressing preliminary challenges in upscaling the recovery of lithium from spent lithium ion batteries by the electrochemical method: a review. *RSC Advances*, 14(22), 15515-15541. <https://doi.org/10.1039/D4RA00972J>
15. Kaunda, R. B. (2020). Potential environmental impacts of lithium mining. *Journal of Energy & Natural Resources Law*, 38(3), 237-244. <https://doi.org/10.1080/02646811.2020.1754596>
16. Liu, K., Liu, L., Tan, Q., & Li, J. (2021). Selective extraction of lithium from a spent lithium iron phosphate battery by mechanochemical solid-phase oxidation. *Green Chemistry*, 23(3), 1344-1352. <https://doi.org/10.1039/d0gc03683h>

- Science & Technology*, 52(22), 13136-13143. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03469>
35. Wang, M., Tan, Q., Liu, L., & Li, J. (2021). Selective regeneration of lithium from spent lithium-ion batteries using ionic substitution stimulated by mechanochemistry. *Journal of Cleaner Production*, 279, 123612. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123612>
 36. Wu, J., Xiao, L., Shen, L., Ran, J. J., Zhong, H., Zhu, Y. R., & Chen, H. (2024). Recent advancements in hydrometallurgical recycling technologies of spent lithium-ion battery cathode materials. *Rare Metals*, 43(3), 879-899. <https://doi.org/10.1007/s12598-023-02437-3>
 37. Xuan, W., de Souza Braga, A., & Chagnes, A. (2021a). Development of a Novel Solvent Extraction Process to Recover Cobalt, Nickel, Manganese, and Lithium from Cathodic Materials of Spent Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10(1), 582-593. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c07109>
 38. Xuan, W., de Souza Braga, A., Korbel, C., & Chagnes, A. (2021b). New insights in the leaching kinetics of cathodic materials in acidic chloride media for lithium-ion battery recycling. *Hydrometallurgy*, 204, 105705. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105705>
 39. Xuan, W., Otsuki, A., & Chagnes, A. (2019). Investigation of the leaching mechanism of NMC 811 (LiNi 0.8 Mn 0.1 Co 0.1 O2) by hydrochloric acid for recycling lithium ion battery cathodes [10.1039/C9RA06686A]. *RSC Advances*, 9(66), 38612-38618. <https://doi.org/10.1039/C9RA06686A>
 40. Yang, K., Zhu, C., Li, J., Meng, B., Zhong, K., Huang, W., Yu, J., & Fang, Z. (2023). Electric field-assisted leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries in a mixture of acetic acid and ascorbic acid. *Hydrometallurgy*, 221, 106152. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106152>
 41. Yang, Y. N., Li, Y. X., Li, Y. Q., & Zhang, T. (2020). On-surface lithium donor reaction enables decarbonated lithium garnets and compatible interfaces within cathodes. *Nature Communications*, 11(1), 5519. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19417-1>
 42. Yao, L., Yao, H., Xi, G., & Feng, Y. (2016). Recycling and synthesis of LiNi 1/3 Co 1/3 Mn 1/3 O 2 from waste lithium ion batteries using d, l-malic acid. *Rsc Advances*, 6(22), 17947-17954. <https://doi.org/10.1039/C5RA25079J>
 43. Yao, Y., Zhu, M., Zhao, Z., Tong, B., Fan, Y., & Hua, Z. (2018). Hydrometallurgical Processes for Recycling Spent Lithium-Ion Batteries: A Critical Review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(11), 13611-13627. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03545>
 44. Yi, A. F., Zhu, Z. W., Liu, Y. H., Zhang, J., Su, H., & Qi, T. (2021). Using highly concentrated chloride solutions to leach valuable metals from cathode-active materials in spent lithium-ion batteries. *Rare Metals*, 40(7), 1971-1978. <https://doi.org/10.1007/s12598-020-01503-4>
 45. Yu, H., So, Y. G., Kuwabara, A., Tochigi, E., Shibata, N., Kudo, T., ... & Ikuhara, Y. (2016). Crystalline grain interior configuration affects lithium migration kinetics in Li-rich layered oxide. *Nano letters*, 16(5), 2907-2915. <https://doi.org/10.1149/ma2016-03/2/879>
 46. Zhang, J., Ding, Y., Shi, H., Shao, P., Yuan, X., Hu, X., ... & Luo, X. (2024). Selective recycling of lithium from spent LiNixCoyMn1-x-yO2 cathode via constructing a synergistic leaching environment. *Journal of Environmental Management*, 352, 120021. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120021>
 47. Zhao, Q., Sun, K., Wang, X., Wang, Q., & Wang, J. (2024). Examining green-sustainable approaches for recycling of lithium-ion batteries. *DeCarbon*, 3, 100034. <https://doi.org/10.1016/j.decarb.2023.100034>
 48. Zhong, Y. D., Zhao, X. B., & Cao, G. S. (2005). Characterization of solid-state synthesized pure and doped lithium nickel cobalt oxides. *Materials Science and Engineering: B*, 121(3), 248-254. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.04.007>
 49. Zuo, X., Xia, P., Li, H., Mao, W., & Bao, K. (2025). Fast and highly selective lithium leaching and regeneration of spent ternary cathode materials. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 29(5), 1963-1973. <https://doi.org/10.1007/s10008-024-06145-5>