

NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH CHIẾT XUẤT KIM LOẠI TỪ PIN LI-ION ĐÃ SỬ DỤNG VỚI TÁC NHÂN CYANEX 272

Đến toà soạn 15-05-2024

Trần Thị Hương*, Trần Quế Chi, Nguyễn Hồng Nhung, Nguyễn Quốc Trung, Công Hồng Hạnh, Phạm Duy Khánh và Hoàng Anh Sơn*

*Viện Khoa học Vật Liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology*

*Email: huongtranthi.87@gmail.com, sonha@ims.vast.ac.vn

SUMMARY

STUDY ON AN EXTRACTION OF METAL FROM SPENT Li-ION BATTERY USING CYANEX 272

In this article, a extraction method of metal in spent Li-ion batteries was investigated. The procedure includes two steps: dissolvent the metal in electrode powder using sulfuric acid 8 M in 3 hours at 80°C; extraction of the dissolved solution by Cyanex 272 0.4 M in kerosen at pH 6 and room temperature for 30 minutes. The experiment results show the metal (Ni, Co) extraction efficiency is at 90% - 96%. This exhibition has opened a positive direction to recover the metals in spent Li-ion battery.

Keywords: Li-ion Battery, recycling, extraction, Cyanex 272

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hiện nay, các thiết bị di động và thiết bị thông minh ngày càng được phát triển với tốc độ nhanh như vũ bão. Điều này đã kéo theo sự phát triển của các loại pin và nguồn cấp điện cho các thiết bị này. Trong số các loại pin dùng cho các thiết bị điện tử hiện nay, pin Li-ion (LIB) chiếm thị phần lớn nhất với 73% [1,2]. Tuy nhiên, điều đó cũng dẫn tới một lượng lớn LIB sau sử dụng bị thải bỏ, gây ô nhiễm môi trường. Mặt khác, trong thành phần của bột điện cực LIB thải chứa một lượng lớn kim loại (dưới dạng oxit) như Ni, Co, Li, Cu,... Do vậy, việc thu hồi kim loại từ LIB thải là một trong

những hướng đi cấp bách hiện nay nhằm giảm thiểu tác động đến môi trường, giảm chi phí chế tạo và tránh lãng phí tài nguyên. Tuy nhiên, do nhiều lý do cả về công nghệ, chi phí và chính sách nên việc khai thác tài nguyên này không dễ dàng, đặc biệt là công nghệ chiết xuất thu hồi kim loại [3-6].

Trong các phương pháp tách chiết kim loại từ LIB thải, phương pháp hoá học tỏ ra là một phương pháp hiệu quả với các ưu điểm như nhu cầu năng lượng thấp, hiệu quả thu hồi cao [6-9]. Quy trình thu hồi kim loại từ LIB thải bằng phương pháp hoá học điển hình thường gồm hai giai đoạn [3,6]: hoà tách kim loại bằng acid vô cơ như HCl, H₂SO₄ và HNO₃;

chiết tách ion kim loại từ dung dịch sau hoà tách bằng tác nhân hữu cơ. Một số chất hữu cơ có thể được dùng trong trường hợp này như citric acid, ascorbic acid, maleic acid [6], hoặc Cyanex 272 [10,11]. Các kết quả nghiên cứu đã công bố, hiệu quả chiết tách Co và Ni bằng Cyanex 272 đạt hiệu quả rất cao, đạt từ 98 đến 99% [10,11].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành khảo sát các điều kiện chiết tách kim loại như Li, Co, Ni, Cu và Mn từ LIB thải bằng phương pháp hoá học, sử dụng chất chiết Cyanex 272 để lựa chọn các điều kiện tối ưu cho quá trình chiết kim loại từ pin LIB thải.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên vật liệu và hoá chất

Nguyên liệu chính là LIB thải của laptop, được tháo rời, tách lấy điện cực, sau đó được đập vỡ vụn và nghiền nhỏ. Các hoá chất được sử dụng gồm kerosen độ tinh khiết 100%, H_2SO_4 98%, H_2O_2 30%, NaOH 96%, Axit citric 99,5% được cung cấp bởi Sigma Aldrich và bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid (Cyanex 272) độ tinh khiết 90% từ công ty Lori Industry.

2.2. Thực nghiệm

Pin laptop được tháo rời các linh kiện, giữ lại phần lõi chứa các điện cực. Phần lõi được nghiền ướt bằng máy nghiền xé MR2115-PHILIPS với tỉ lệ lỏng/rắn = 4/1. Hỗn hợp này được lọc qua sàng kích thước lỗ 20 mesh để loại bỏ các mảnh nhựa và điện cực đồng nhôm rồi tiếp tục lọc qua sàng lỗ 100 mesh. Loại bỏ phần lỏng chứa thành phần graphit, thu hồi phần rắn trên sàng là hỗn hợp chứa kim loại, làm nguyên liệu cho các quá trình thực nghiệm.

Giai đoạn hoà tách: Lấy 8,00g bột điện

cực đã được sấy khô hoà tan trong 150 mL dung dịch H_2SO_4 và H_2O_2 2% thể tích. Khuấy đều trong 3 giờ. Lọc rửa phần chưa hoà tan bằng nước cất. Thu phần dịch lọc sau hoà tách. Nhiệt độ hoà tách được nghiên cứu trong khoảng 25 - 80°C. Nồng độ dung dịch acid được nghiên cứu trong khoảng từ 1 M đến 8 M.

Giai đoạn chiết xuất ion kim loại: 1500 mL dịch lọc sau hoà tách được điều chế theo điều kiện tối ưu của quá trình hoà tách bột điện cực LIB thải. Dịch lọc này được gọi là dung dịch T. Lấy 500ml dung dịch T khuấy trộn đều với 500ml pha hữu cơ chứa Cyanex 272 trong dung môi kerosen.

Thời gian khuấy được khảo sát từ 5 đến 50 phút tại nhiệt độ phòng (30 - 32°C). pH của quá trình được khảo sát từ 2,0 đến 7,0; điều chỉnh bằng dung dịch NaOH 5 M và H_2SO_4 5 M. Nồng độ Cyanex 272 trong pha hữu cơ được khảo sát từ 0,1 đến 0,5 M. Tách lấy pha nước.

2.3. Các phương pháp phân tích hoá lý

Hàm lượng kim loại trong dung dịch được xác định trên thiết bị ICP-OES (NexIONTM 350D - Optima 8300, PerkinElmer). pH trong quá trình chiết xuất được đo bằng máy đo pH LAQUA-PH2000 của TORIBA. Giản đồ XRD của bột điện cực được ghi trên thiết bị X-Ray D8-ADVANCE, hãng Bruker, Đức.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu hoà tách các ion kim loại trong bột điện cực LIB thải

3.1.1. Thành phần các kim loại trong bột điện cực LIB thải

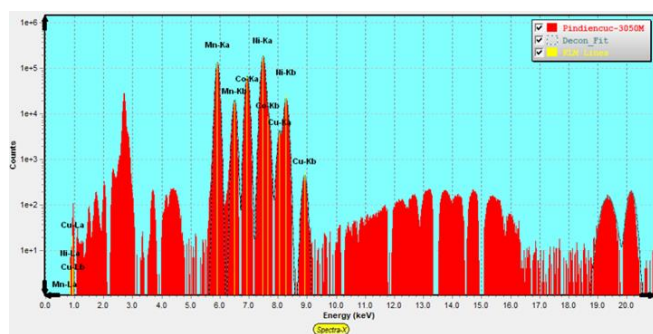
Thành phần các kim loại trong bột điện cực LIB thải (theo XRF) và trong dịch lỏng sau hoà tách (theo ICP) được trình bày trong bảng 1

Bảng 1. Hàm lượng nguyên tố kim loại trong bột

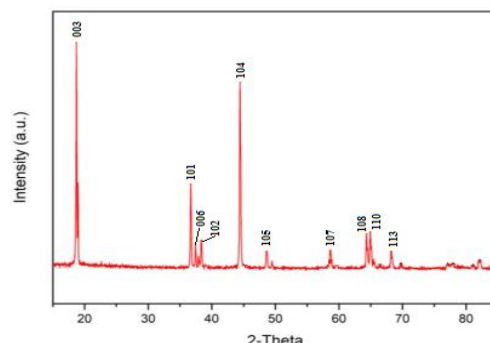
điện cực LIB thải

Nguyên tố	Li	Co	Mn	Ni	Cu
Trong bột điện cực ban đầu (theo XRF)					
% khối lượng	2,30 ^(*)	19,84	23,14	55,62	1,40
Trong dịch lỏng sau hoà tách (theo ICP)					
% khối lượng (quy về chất rắn)	2,27	19,64	22,90	55,06	1,38

(*) Hàm lượng Li được xác định qua các phương pháp tính toán chéo theo công thức hóa học của cathode ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)



(a)



(b)

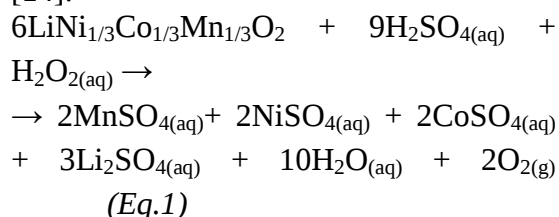
Hình 1. (a) Giản đồ XRF và (b) XRD của bột điện cực LIB thải

Bảng 2. Kết quả khảo sát nồng độ acid sulfuric và nhiệt độ trong quá trình hoà tách bột điện cực LIB thải (Tỷ lệ rắn/lỏng = 8/150 g/mL)

Nồng độ acid (M)	1	2	3	4	5	6	7	8
X_b , %	14,4	15,6	20,8	37,5	65,4	82,2	95,7	99,4
Nhiệt độ (°C)		20	30	40	50	60	70	80
X_b , %		25,8	37,5	51,3	64,2	81,6	99,0	99,9

3.1.2. Ảnh hưởng của các điều kiện công nghệ trong quá trình hoà tách bột điện cực LIB thải

Bột điện cực LIB thải được hoà tách bằng dung dịch gồm H_2SO_4 và H_2O_2 (2% thể tích), phản ứng có thể xảy ra như sau [14]:



Các yếu tố được khảo sát gồm nồng độ

Giản đồ XRF và XRD của bột điện cực LIB thải được trình bày ở hình 1. Các kết quả cho thấy, bột điện cực LIB thải chứa chủ yếu các kim loại như Li, Co, Mn tương ứng với cấu trúc mạng tinh thể $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. Điều này được minh chứng bởi xuất hiện của các pic đặc trưng tại các góc quét $2\theta \approx 18^\circ$ (mặt 003), 37° (mặt 101), 44° (mặt 104), của pha tinh thể này [12,13].

acid (1 - 8 M) và nhiệt độ hoà tách ($20 - 80^\circ\text{C}$).

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của các điều kiện hoà tách gồm nồng độ acid sulfuric và nhiệt độ đến hiệu quả quá trình hoà tách, thông qua độ hoà tan, được trình bày trong bảng 2. Trong đó độ hòa tan được xác định theo công thức (1):

$$X_b = \frac{M_1}{M_2} \times 100\% \quad (1)$$

M_1 là khối lượng bột điện cực LIB đã hoà tan (g);

M_2 là khối lượng bột điện cực LIB ban đầu (g).

Kết quả cho thấy, hiệu quả hoà tách bột điện cực tăng khi nồng độ acid tăng. Bột điện cực gần như tan hoàn toàn (99,4%) khi nồng độ acid là 8 M.

Kết quả bảng 2 cũng cho thấy, khi nhiệt độ hoà tách tăng, hiệu quả xử lý tăng và độ hoà tan gần như hoàn toàn khi nhiệt độ đạt 80°C.

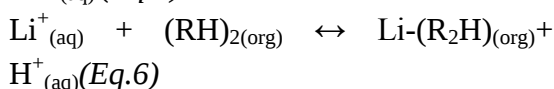
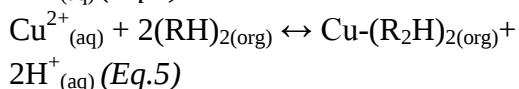
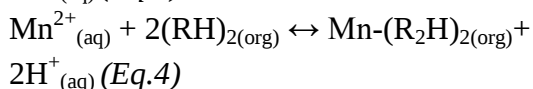
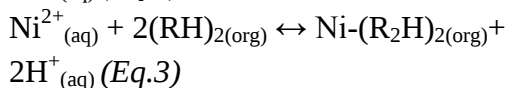
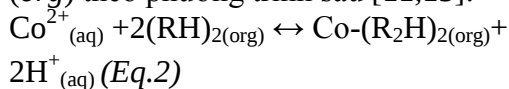
Từ các kết quả thu được, điều kiện hoà tách bột điện cực LIB thải thích hợp được lựa chọn là: tác nhân acid sulfuric 8 M, nhiệt độ hoà tách 80°C, tỷ lệ rắn/lỏng là 8/150 g/mL, thời gian phản ứng là 3 giờ.

Hàm lượng kim loại trong dịch lỏng sau hoà tách, xác định bằng ICP được trình bày trên bảng 1 cũng cho thấy sau quá trình hoà tách, các nguyên tố kim loại trong bột điện cực LIB thải đã đi vào hoàn toàn trong dung dịch hoà tách.

3.2. Khảo sát các điều kiện ảnh hưởng của quá trình chiết trên hệ lỏng-lỏng

3.2.1. Ảnh hưởng của độ pH và nồng độ Cyanex 272 trong quá trình chiết xuất ion kim loại

Ảnh hưởng của pH đối với quá trình chiết được giải thích theo cơ chế trao đổi ion giữa ion kim loại (Co, Ni, Mn, Li, Cu) trong pha nước (aq) và tác nhân hữu cơ (org) theo phương trình sau [11,15]:



Theo các phương trình phản ứng Eq.2 đến Eq.6 nhận thấy nồng độ H^{+} (độ pH) có ảnh

hưởng trực tiếp đến hiệu quả chiết xuất. Ảnh hưởng của độ pH đến hiệu quả quá trình chiết xuất thông qua tỷ lệ chiết E được trình bày trên hình 2. Tỷ lệ chiết E được xác định theo công thức (2) như sau [14]:

$$E = \frac{[M]_0 V_0 - [M]_e V_e}{[M]_0 V_0} \times 100\% \quad (2)$$

Trong đó $[M]_0$ và $[M]_e$ (mg/L) lần lượt là nồng độ của các kim loại khác nhau trong pha nước trước và sau khi chiết; V_0 và V_e (mL) lần lượt là thể tích pha nước trước và sau khi chiết. Do thể tích ΔV rất nhỏ (mỗi lần điều chỉnh pH không quá 1 ml $\ll$ 500 ml), vì vậy, có thể có $V_e \approx V_0$ và biến đổi công thức (2) thành:

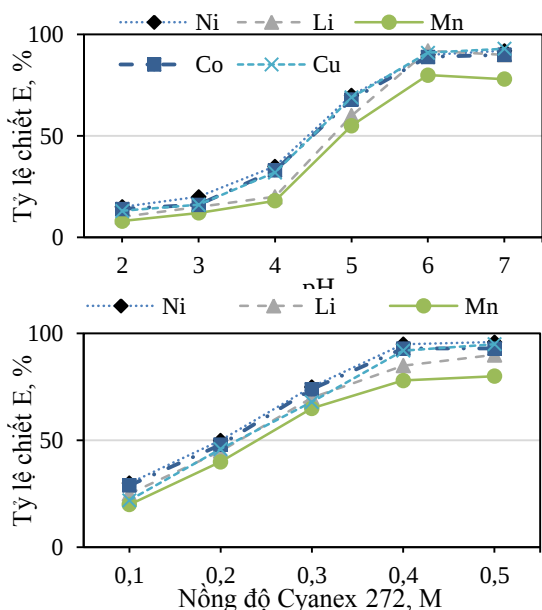
$$E = \frac{[M]_0 - [M]_e}{[M]_0} \times 100\% \quad (3)$$

Nồng độ $[M]_0$ của các kim loại trong giai đoạn chiết xuất ion kim loại là nồng độ kim loại trong dung dịch T. Nồng độ $[M]_0$ của Li, Co, Mn và Cu lần lượt là: 1,21mg/ml; 10,47mg/ml; 12,21mg/ml; 29,37 mg/ml và 0,74mg/ml.

Với mỗi điểm khảo sát, lấy 3ml dung dịch pha nước sau khi chiết để xác định các hàm lượng kim loại theo ICP, ta được $[M]_e$ của từng ion kim loại trong pha nước sau khi chiết.

Kết quả thực nghiệm cho thấy khi độ pH < 4 , hiệu quả quá trình chiết không cao, chỉ đạt khoảng 20 đến 25%. Tuy nhiên khi pH > 4 , tỷ lệ chiết tăng nhanh, đạt bão hoà ở khoảng 90-92% khi pH = 6 -7. Như vậy, khoảng pH thích hợp là 6-7.

Mặt khác, có thể thấy rằng, hiệu quả chiết xuất có sự khác biệt với mỗi nguyên tố kim loại khác nhau. Kết quả cho thấy, với tác nhân Cyanex 272, khả năng tách Ni và Co tốt hơn so với Mn, Li. Điều này phù hợp với xu hướng tái chế LIB thải hiện nay khi ưu tiên thu hồi Co và Ni [16,17].



Hình 2. Biểu đồ biểu diễn ảnh hưởng của pH và nồng độ Cyanex 272 đến hiệu quả quá trình chiết xuất ion kim loại (Thời gian 30 phút)

Theo các phương trình cân bằng Eq.2 đến Eq.6, nhận thấy, nồng độ Cyanex 272 là một trong những yếu tố ảnh hưởng trực tiếp đến chuyển dịch cân bằng, tức là tác động trực tiếp đến tỷ số chiết E.

Thật vậy, biểu đồ trên hình 2 cho thấy rõ sự ảnh hưởng này. Khi nồng độ Cyanex 272 tăng lên từ 0,1 đến 0,4M, tỷ lệ chiết E tăng gần 1 và việc tăng thêm tác nhân chiết (nồng độ 0,5 M) không mang nhiều ý nghĩa.

Hơn nữa, biểu đồ hình 2 cũng cho thấy hiệu quả chiết xuất của tác nhân Cyanex 272 đối với Co và Ni cao hơn so với các kim loại khác như Li, Mn và Cu.

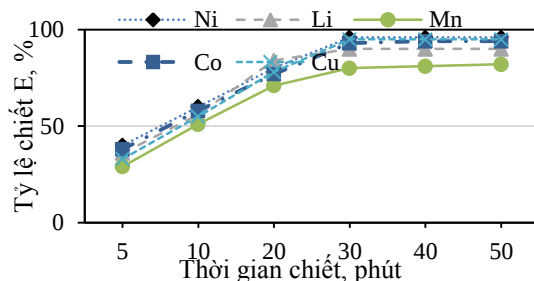
Như vậy nồng độ tác nhân chiết Cyanex 272 thích hợp là 0,4 M.

3.2.2. Kết quả khảo sát thời gian chiết

Về mặt lý thuyết đa số các quá trình chiết xuất được kiểm soát bởi quá trình khuếch tán và các phản ứng xảy ra trên bề mặt tiếp xúc giữa hai pha. Sự vận chuyển và

khuếch tán các phân tử từ pha này sang pha kia cần thời gian để đạt tới cân bằng.

Biểu đồ hình 3 cho thấy thời gian chiết thích hợp là 30 phút, khi đó, các phản ứng trao đổi giữa hai pha hữu cơ và pha nước đạt trạng thái cân bằng với tỷ lệ chiết Li đạt ~90%, Ni ~96%, Mn ~82%, Co ~94% và Cu ~95%.



Hình 3. Biểu đồ biểu diễn ảnh hưởng của thời gian chiết đến hiệu quả quá trình chiết xuất ion kim loại

(Nồng độ Cyanex 272 = 0,4M, pH = 6)

4. KẾT LUẬN

Như vậy, các điều kiện công nghệ quá trình hoà tách, chiết kim loại trong LIB thải đã được khảo sát thành công. Quá trình chiết được thực hiện theo hai giai đoạn liên tiếp gồm: hoà tách bột điện cực LIB thải bằng dung dịch H_2SO_4 ; chiết xuất bằng tác nhân Cyanex 272 trong kerosen. Nghiên cứu này đã lựa chọn được điều kiện hoà tách bột điện cực LIB thải thích hợp gồm: tác nhân acid sulfuric 8 M, nhiệt độ hoà tách $80^\circ C$, tỷ lệ rắn/lỏng là 8/150 g/mL, thời gian phản ứng là 3 giờ. Nghiên cứu này cũng đã lựa chọn được các điều kiện tối ưu cho quá trình chiết là: nồng độ Cyanex 272 = 0,4 M, pH = 6, thời gian chiết 30 phút với tỷ lệ chiết kim loại đạt từ 90 - 96%. Phương pháp này có thể được phát triển, hoàn thiện và có tính khả thi cao khi áp dụng thực tế.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin gửi lời cảm ơn đến Chương trình phát triển khoa học cơ bản

trong lĩnh vực Hóa học, Khoa học sự sống, Khoa học trái đất và Khoa học biển giai đoạn 2017- 2025 đã tài trợ nghiên cứu này thông qua đề tài khoa học công nghệ với mã số ĐTĐLCN-67/22.

Cam kết: Nhóm tác giả xin cam đoan đây là công trình của chúng tôi và chưa gửi đăng nội dung này ở bất kỳ tạp chí nào khác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Silva, C., Ross, M. and Farias, T., (2009). Evaluation of Energy Consumption, Emissions and Cost of Plug-in Hybrid Vehicles. *Energy Conversion and Management*, Pergamon, **50(7)**, 1635-1643.
- [2] Kim, C.H., Kim, M.Y., Kim, Y. Do and Moon, G.W., (2011). A Modularized Charge Equalizer Using Battery Monitoring IC for Series Connected Li-Ion Battery Strings in an Electric Vehicle. *8th International Conference on Power Electronics - ECCE Asia: "Green World with Power Electronics"*, ICPE 2011-ECCE Asia, 304-309.
- [3] Nan, J., Han, D. and Zuo, X., (2005). Recovery of Metal Values from Spent Lithium-Ion Batteries with Chemical Deposition and Solvent Extraction. *Journal of Power Sources*, Elsevier, **152(1-2)**, 278-284.
- [4] Mishra, G., Jha, R., Meshram, A. and Singh, K.K., (2022). A Review on Recycling of Lithium-Ion Batteries to Recover Critical Metals. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Elsevier, **10(6)**, 108534.
- [5] Shin, S.M., Kim, N.H., Sohn, J.S., Yang, D.H. and Kim, Y.H., (2005). Development of a Metal Recovery Process from Li-Ion Battery Wastes. *Hydrometallurgy*, Elsevier, **79(3-4)**, 172-181.
- [6] de Oliveira Demarco, J., Stefanello Cadore, J., da Silveira de Oliveira, F., Hiromitsu Tanabe, E. and Assumpção Bertuol, D., (2019). Recovery of Metals from Spent Lithium-Ion Batteries Using Organic Acids. *Hydrometallurgy*, Elsevier, **190**, 105169.
- [7] Tawonezvi, T., Nomnqa, M., Petrik, L. and Bladergroen, B.J., (2023). Recovery and Recycling of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: A Comprehensive Review and Analysis. *Energies*, **16(3)**, 1365.
- [8] Rautela, R., Yadav, B.R. and Kumar, S., (2023). A Review on Technologies for Recovery of Metals from Waste Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, Elsevier, **580**, 233428.
- [9] Yang, X., Zhang, Y., Meng, Q., Dong, P., Ning, P. and Li, Q., (2020). Recovery of Valuable Metals from Mixed Spent Lithium-Ion Batteries by Multi-Step Directional Precipitation. *RSC Advances*, The Royal Society of Chemistry, **11(1)**, 268-277.
- [10] Nguyen, V.N.H., Nguyen, T.H. and Lee, M.S., (2020). Review on the Comparison of the Chemical Reactivity of Cyanex 272, Cyanex 301 and Cyanex 302 for Their Application to Metal Separation from Acid Media. *Metals*, **10(8)**, 1-19.
- [11] Swain, B., Jeong, J., Lee, J. and Lee, G.H., (2006). Separation of Cobalt and Lithium from Mixed Sulphate Solution Using Na-Cyanex 272. *Hydrometallurgy*, **84(3-4)**, 130-138.
- [12] Dou, S. and Wang, W., (2011). Synthesis and Electrochemical Properties of Layered $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{O}_2$ for Lithium-Ion Battery from Nickel Manganese Cobalt Oxide Precursor. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **15(2)**, 399-404.
- [13] Yuran, N., Muniyandi, B., Saha, A., Yochelis, S., Sharon, D., Paltiel, Y. and Noked, M., (2024). Chiral Molecular Coating of a LiNiCoMnO_2 Cathode for High-Rate Capability Lithium-Ion Batteries. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **15(10)**, 2682-2689.
- [14] Chen, X., Chen, Y., Zhou, T., Liu, D., Hu, H. and Fan, S., (2015). Hydrometallurgical Recovery of Metal Values from Sulfuric Acid Leaching Liquor of Spent Lithium-Ion Batteries. *Waste Management*, Elsevier Ltd, **38(1)**, 349-356.
- [15] Kang, J., Senanayake, G., Sohn, J. and

Shin, S.M., (2010). Recovery of Cobalt Sulfate from Spent Lithium Ion Batteries by Reductive Leaching and Solvent Extraction with Cyanex 272. *Hydrometallurgy*, Elsevier, **100(3-4)**, 168-171.

[16] Lipson, A.L., Durham, J.L., Leresche, M., Abu-Baker, I., Murphy, M.J., Fister, T.T., Wang, L., Zhou, F., Liu, L., Kim, K. and Johnson, D., (2020). Improving the Thermal Stability of NMC 622 Li-Ion Battery Cathodes through Doping during

Coprecipitation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, **12(16)**, 18512-18518.

[17] Kasnatscheew, J., Röser, S., Börner, M. and Winter, M., (2019). Do Increased Ni Contents in $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) Electrodes Decrease Structural and Thermal Stability of Li Ion Batteries? A Thorough Look by Consideration of the Li^+ Extraction Ratio. *ACS Applied Energy Materials*, **2(11)**, 7733-7737.