

УДК 561.42

ЭКСТРАКЦИЯ $Mn(II)$ И $Co(II)$ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ ГЛУБОКИМ ЭВТЕКТИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ ДИ(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА/МЕНТОЛ

© 2023 г. И. В. Зиновьева^a, А. М. Саломатин^{a, b}, А. В. Кожевникова^a,
Ю. А. Заходяева^{a, *}, А. А. Вошкин^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

^bНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

*e-mail: yz@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 29.05.2023 г.

После доработки 03.06.2023 г.

Принята к публикации 06.06.2023 г.

Изучена экстракция ионов $Mn(II)$ и $Co(II)$ из хлоридных растворов в системе с гидрофобным глубоким эвтектическим растворителем (HDES) на основе ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) и ментола в зависимости от кислотности водной фазы, состава HDES, концентрации хлорид-иона и объемного соотношения фаз системы. Установлен механизм экстракции исследуемых металлов. Проведен термодинамический анализ процесса экстракции в предложенной системе. Впервые проведена оценка возможности повторного использования HDES Д2ЭГФК/ментол на примере экстракции ионов $Mn(II)$. Показана перспективность использования предложенного HDES для выделения металлов из водных растворов.

Ключевые слова: межфазное распределение, глубокий эвтектический растворитель, ионы металлов, литий-ионные аккумуляторы

DOI: 10.31857/S0040357123040188, **EDN:** ZEACAL

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы на сегодняшний день являются практически основными накопителями энергии и активно используются в электромобилях, портативных электронных устройствах (компьютерах, мобильных телефонах и планшетах), во возобновляемых источниках энергии (солнечной и ветровой) и др. [1, 2]. Как правило, литий-ионные аккумуляторы с расчетным сроком службы около 3–10 лет генерируют огромное количество отходов. По расчетам, до 2030 г. будет выброшено более 11 млн тонн отработанных литий-ионных аккумуляторов и только около 5% из них будут переработаны [3]. Более того, из-за быстро растущего спроса на литий-ионные аккумуляторы цена на важнейшие элементы (Li, Ni, Co, Mn и др.) [4] также значительно увеличивается. Поэтому эффективное восстановление ценных элементов из отработанных литий-ионных аккумуляторов чрезвычайно важно.

Наиболее доступным, универсальным и эффективным методом извлечения, разделения и очистки металлов является гидрометаллургический метод, включающий в себя выщелачивание, осаждение, жидкостную экстракцию и др. Оса-

ждение чаще всего используется для удаления примесей Fe, Al и Cu. Экстракция растворителем обычно применяется для разделения НМС-металлов, таких как Mn, Co и Ni. В случае, если концентрация Cu в растворе высока, для его извлечения вместо осаждения также применяется экстракция. Литий обычно извлекается путем осаждения карбонатом натрия или диоксидом углерода [5]. Для проведения процесса выщелачивания уже предложены экологичные методы с применением гидрофильных глубоких эвтектических растворителей (DES) [6–8]. Они представляют собой смесь преимущественно двух компонентов, донора (HBD) и акцептора водородной связи (HBA), имеющую более низкую температуру плавления по сравнению с исходными компонентами. Их особенностями являются простота приготовления, дешевизна, возможность синтеза из растительного сырья, селективность, а также зачастую большая эффективность, чем растворов минеральных кислот или щелочей. Но необходимость выделения и очистки индивидуальных металлов из растворов выщелачивания является не менее важной задачей, для решения которой чаще всего применяют экстракцию.

Жидкостная экстракция является одним из наиболее перспективных, доступных, универсальных и эффективных методов извлечения, разделения и очистки металлов [9, 10]. В настоящее время наиболее перспективным классом растворителей для извлечения металлов из водных растворов являются гидрофобные глубокие эвтектические растворители [11]. Основными преимуществами данных растворителей являются доступность и большой выбор реагентов, что позволяет варьировать физико-химические свойства и достигать селективности по отношению к экстрагируемым металлам [12–14]. Совокупность этих и других преимуществ HDES делает их одним из самых перспективных экстрагентов, выгодно отличая от ионных жидкостей и классических экстрагентов.

В работе [15] впервые изучена экстракция металлов (индия и таллия) из соляно- и щавелево-кислых растворов с помощью HDES на основе солей четвертичных аммониевых оснований, карбоновых кислот и ибупрофена. Авторы показали различие в механизме извлечения металлов в зависимости от содержания кислоты в водной фазе. Экстракция исследуемых ионов металлов синтезированным HDES в среде соляной кислоты происходила по анионообменному механизму. Интересно, что те же самые HDES способны извлекать металлы также и по катионообменному механизму при $\text{pH} \approx 3$ благодаря карбоновой кислоте в своем составе. Ван Ош и др. использовали HDES на основе карбоновых кислот для извлечения ионов переходных и щелочных металлов [16]. Экстракция зависела от молярного соотношения HBA : HBD и была эффективна для ионов переходных металлов (степень экстракции $>99\%$) из-за сродства карбоновых кислот к этим металлам. Ола и Мацумото использовали те же HDES (лидокаин и декановую кислоту) для разделения пары Fe/Mn [17]. Было установлено, что в зависимости от кислотности среды экстракция может происходить путем обмена с лидокаином или образования ионных пар с декановой кислотой, причем последний вариант является более благоприятным, так как предотвращает загрязнение водной фазы. Авторы показали высокую эффективность экстракции железа ($\sim 100\%$ для 10 ммоль/л железа) и хорошую селективность по отношению к марганцу (коэффициенты разделения >100). С целью улучшения экологических преимуществ использования HDES Шеффер с соавторами синтезировали полностью натуральные гидрофобные HDES из терпенов для экстракции меди [18]. Авторы сообщили о высокой эффективности экстракции, особенно Cu, Fe и Zn при использовании декановой кислоты в сочетании с тимолом или ментолом. Однако экстракция сильно зависела от исходной концентрации металла. Когда концентрация Cu была ниже 0.01 моль/л, степень извle-

чения превышала 90%, но при исходной концентрации Cu 0.02 моль/л степень извлечения падала до значений ниже 50%.

Настоящее исследование направлено на изучение возможности выделения и разделения ионов Mn(II) и Co(II), зачастую совместно присутствующих в катодных материалах литий-ионных аккумуляторов [19], в экстракционной системе на основе HDES. В качестве донора водородной связи в HDES был выбран распространенный и эффективный экстрагент для извлечения ионов металлов – Д2ЭГФК [20, 21]. Акцептором водородной связи был выбран экологичный и доступный компонент – ментол, использование которого позволит не только избежать применения органических растворителей, но и снизить вязкость Д2ЭГФК [22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экстракции использовали HDES на основе Д2ЭГФК (Acros Organic, 95%) и L-ментола (квал. “х. ч.”) без дополнительной очистки в мольном соотношении 1:1. Взвешенные на аналитических весах (Acculab ALC-210d4, США) реагенты помещали в пластиковые пробирки объемом 50 мл. Для приготовления глубокого эвтектического растворителя пробирки помещали в термостатированный шейкер (Enviro-Genie SI-1202, США) при температуре 343.15 K и перемешивали при 35 об/мин в течение 30 мин до образования гомогенной смеси. Растворы Mn(II) и Co(II) получали растворением хлоридов металлов (Химмед, $>99\%$) в дистиллированной воде (pH 4.5, исходная концентрация металлов – 0.01 М).

Экстракцию проводили в градуированных центрифужных пробирках объемом 15 мл при соотношении водной и органической фаз 5 : 1 при стандартных условиях с использованием термостатированного шейкера. Реэкстракцию металлов проводили 0.5 М раствором соляной кислоты при соотношении водной и органической фаз 1 : 1. Градуированные пробирки помещали в шейкер и перемешивали при постоянной температуре в течение 20 мин (до установления термодинамического равновесия). Образцы после перемешивания центрифугировали при 2500 об/мин в течение 5 мин до полного расслоения фаз на центрифуге (SIA ELMI CM-6MT, Латвия). Затем фазы разделяли в делительных воронках. Концентрацию металлов в исходном растворе и в водной фазе после экстракции определяли спектрофотометрическим методом с использованием 4-(2-пиридилазо)резорцина, образующего комплексы с металлами, которые поглощают в видимой области спектра на следующих длинах волн, нм: Mn (502), Co (510) относительно холостых растворов [23]. Концентрацию ионов металлов в органической фазе определяли по разности между concentra-

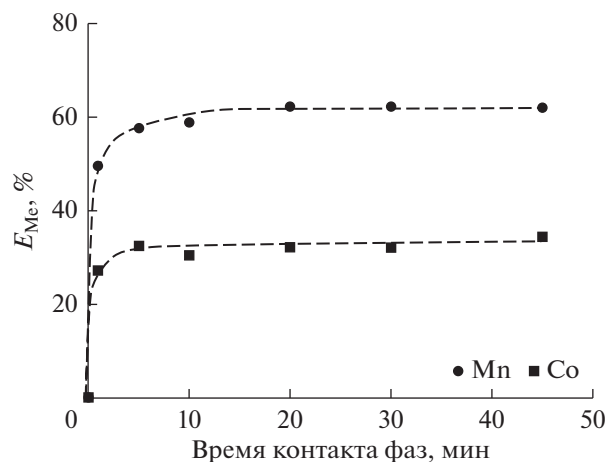


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ионов $Mn(II)$ и $Co(II)$ от времени контакта фаз; $[Me] = 0.01$ моль/л, $pH = 4.5$.

циями в исходном растворе и в водной фазе после экстракции. Определение значений оптической плотности проводили на спектрофотометре (Экросхим ПЭ-5400УФ, Россия) в стеклянных кюветках $l = 10$ мм. Погрешность определения концентраций составляла $<5\%$.

Значение pH водной фазы до и после экстракции определяли с использованием pH -метра (ОНАУС Starter 5000, США) с комбинированным стеклянным электродом (STMICRO5 RU). Для расчета концентрации Д2ЭГФК в HDES была определена плотность растворителя на плотнометре (Anton Paar DMA 1001, Австрия) с точностью измерения ± 0.0001 г/см³. Инфракрасные спектры органических растворов до и после экстракции были получены на ИК-спектрометре (Shimadzu IRTracer-100, Япония) в диапазоне $4000\text{--}600$ см⁻¹ с использованием приставки НПВО (Shimadzu MIRacle 10, Япония).

Представленные экспериментальные данные являются результатом серии экспериментов и обработаны методами математической статистики.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определение времени установления экстракционного равновесия является ключевым параметром процесса экстракции, особенно в случае гетерогенных систем на основе глубоких эвтектических растворителей. В сравнении с традиционными экстракционными системами, вязкость фазы HDES относительно высока вследствие образования водородных связей в HDES, замедляющих массоперенос веществ. Ранее было установлено, что значения плотности и вязкости HDES Д2ЭГФК/ментол при соотношении компонентов 1 : 1 при стандартных условиях являются

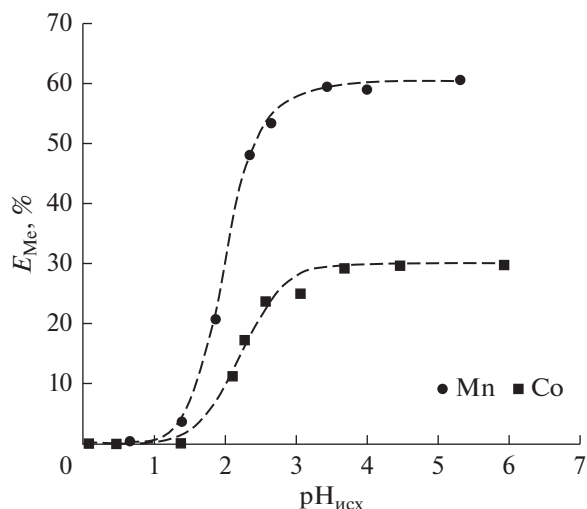


Рис. 2. Зависимость степени извлечения ионов $Mn(II)$ и $Co(II)$ от исходного значения pH водной фазы; $[Me] = 0.01$ моль/л.

удовлетворительными для проведения экстракционного процесса [22]. На рис. 1 представлены результаты исследования кинетики экстракции $Mn(II)$ и $Co(II)$ из хлоридных растворов в диапазоне от 1 до 60 мин. Видно, что время достижения термодинамического равновесия составляет 20 мин; все последующие эксперименты были выполнены при этом времени.

Сравнение полученных значений степени извлечения ионов $Co(II)$ и $Mn(II)$ предложенным HDES с извлечением металлов раствором Д2ЭГФК в толуоле (1.97 моль/л) в аналогичных условиях показало, что использование в качестве экстрагента HDES на основе Д2ЭГФК и ментола позволяет проводить экстракцию исследуемых ионов металлов из хлоридных растворов без потери эффективности извлечения и при этом избежать использования органического растворителя.

Изучена экстракция ионов $Mn(II)$ и $Co(II)$ в экстракционной системе на основе HDES Д2ЭГФК/ментол в зависимости от кислотности среды в диапазоне значений pH от 0 до 6 (рис. 2). Как видно из полученных данных, зависимость для ионов металлов имеют схожий характер: с увеличением значений pH степень извлечения возрастает для $Mn(II)$ и $Co(II)$ и достигает максимальных значений при pH 3.5 — 59.49 и 29.27%, соответственно.

Экспериментальные данные по экстракции $Mn(II)$ и $Co(II)$ из хлоридных растворов HDES Д2ЭГФК/ментол разного состава показывают возможность как совместного извлечения ионов металлов, так и возможность их разделения при большем содержании Д2ЭГФК в HDES (рис. 3). В табл. 1 представлены значения плотности и

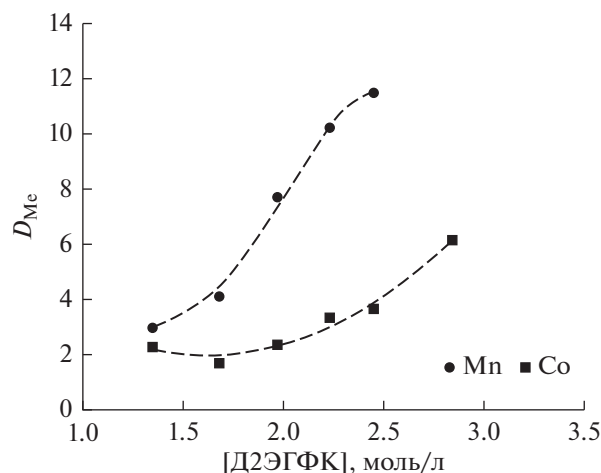


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения ионов Mn(II) и Co(II) от концентрации Д2ЭГФК в HDES; [Me] = 0.01 моль/л, pH 4.5.

концентрации Д2ЭГФК при разном соотношении компонентов в HDES.

Для интерпретации полученных данных по межфазному распределению ионов металлов в исследуемой системе было выполнено спектроскопическое исследование органической фазы до и после экстракции. Получены ИК-спектры HDES Д2ЭГФК/ментол до и после экстракции Mn(II) исходной концентрации 0.1 и 0.75 М (рис. 4).

Сигналы групп P=O, P—O—C и O—H в обоих образцах HDES после экстракции сдвигаются относительно исходных. Валентным колебаниям группы P=O в гидрофобном глубоком эвтектическом растворителе до экстракции соответствует частота 1228 см⁻¹, после — 1226 и 1225 см⁻¹ при концентрациях 0.1 и 0.75 моль/л соответственно, что свидетельствует о координации P = O → Mn²⁺ ионов марганца к кислороду этой группы в комплексе, причем при увеличении исходной концентрации металла сдвиг увеличивается. Более четкий сдвиг наблюдается в случае деформационных колебаний O—H группы с 1681 см⁻¹ в HDES до 1660 и 1651 см⁻¹ при увеличении концентрации Mn в HDES после экстракции. Частота валент-

ных колебаний фрагмента P—O—C [24] в HDES до экстракции — 1016 см⁻¹, после — 1020 и 1022 см⁻¹ при концентрациях 0.1 и 0.75 моль/л соответственно, что может быть объяснено тем фактом, что ионы марганца обмениваются на протоны молекул кислоты в процессе экстракции, что оказывает влияние на частоту колебаний соседних связей, а увеличение концентрации ионов сдвигает равновесие и частота колебаний изменяется существеннее.

В слабокислой среде экстракция цветных металлов ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой протекает по катионообменному механизму, заключающемуся в обмене экстрагируемого металла на катион экстрагента на границе раздела фаз [21, 25]. Поскольку Mn(II) и Co(II) присутствуют в водной фазе при данных условиях преимущественно в виде катионных комплексов [26, 27], то их распределение в HDES фазу может происходить в виде солей ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты. Таким образом, экстракцию ионов металлов можно представить в общем виде следующим уравнением:



с константой экстракции:

$$K_{экстр} = \frac{[MeX_2]_{орг} \cdot [H^+]_{вод}^2}{[Me^{2+}]_{вод} \cdot [HX]_{орг}^2} \quad (2)$$

Вышеприведенное уравнение можно записать в логарифмическом виде:

$$\lg D_{Me} = \lg K_{экстр} + 2 \lg [HX]_{орг} - 2 \lg [H^+]_{вод}, \quad (3)$$

$$\lg D_{Me} = \lg K_{экстр} + 2 \lg [HX]_{орг} + 2pH. \quad (4)$$

Исходя из уравнения (4), изменение $\lg D_{Me}$ в зависимости от изменения pH равновесной водной фазы должно быть линейным для Mn(II) и Co(II) с углом наклона 2, что подтверждается полученными результатами для обоих металлов (рис. 5). Видно, что углы наклона на билогарифмической зависимости показателя D_{Me} от концентрации Д2ЭГФК в HDES равны 2.43 и 2.36 для Mn и Co, соответственно (рис. 6), что также подтверждает

Таблица 1. Плотность и концентрация Д2ЭГФК в HDES Д2ЭГФК/ментол различного состава при 25°C

Д2ЭГФК/ментол	Плотность, г/см ³	[Д2ЭГФК], моль/л
9 : 1	0.9641	2.84
7 : 3	0.9548	2.45
6 : 4	0.9497	2.23
5 : 5	0.9469 [22]	1.97
4 : 6	0.9365	1.68
3 : 7	0.9305	1.35

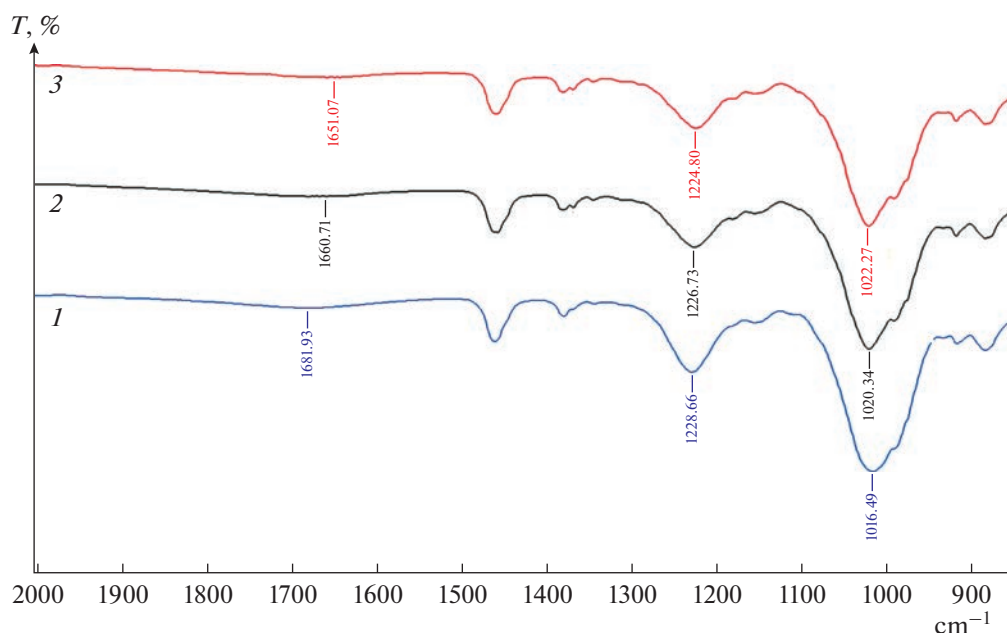


Рис. 4. ИК-спектры 1 – HDES, 2 – HDES после экстракции Mn из раствора с концентрацией 0.1 М, 3 – HDES после экстракции Mn из раствора с концентрацией 0.75 М.

предложенный механизм экстракции. Анализ данных позволяет сделать вывод, что ионы металлов из хлоридных растворов с использованием HDES Д2ЭГФК/ментол извлекаются в виде катиона Me^{2+} .

Изучено влияние хлорид-ионов на эффективность экстракции исследуемых металлов (рис. 7). Концентрация введенного в систему $NaCl$ находилась в диапазоне 0.01–1 моль/л. Степень извлечения $Mn(II)$ и $Co(II)$ уменьшается с увеличением концентрации Cl^- в водной фазе, что, вероятно, связано с образованием катионных комплексов

марганца и кобальта, особенно при более высокой концентрации хлорид-ионов, которые не участвуют в механизме экстракции при использовании HDES на основе Д2ЭГФК. Тем самым, подтверждено, что ионы Cl^- не принимают участие в предложенном механизме экстракции.

Установлена зависимость степени извлечения ионов $Mn(II)$ и $Co(II)$ от объемного соотношения водной и органической фаз (рис. 8). Экстракционный эксперимент был проведен при соотношении фаз 1 : 1 и далее с уменьшением органической

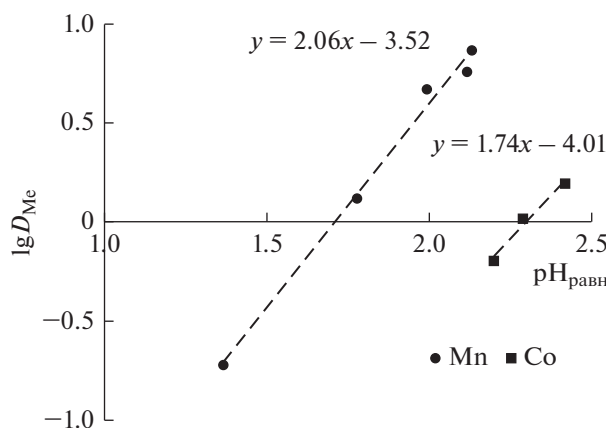


Рис. 5. Логарифмическая зависимость коэффициента распределения ионов $Mn(II)$ и $Co(II)$ от значения pH равновесной водной фазы.

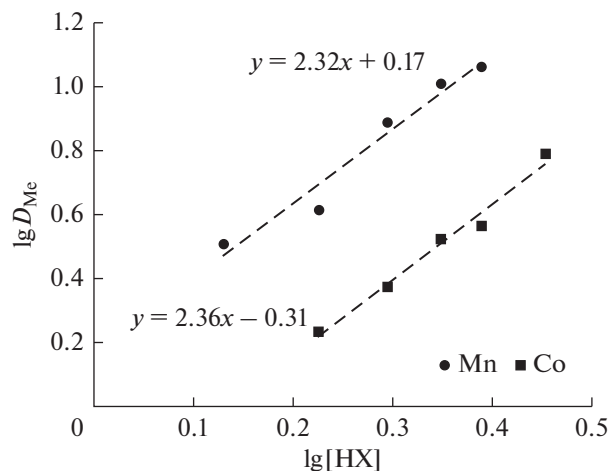


Рис. 6. Билогарифмическая зависимость коэффициента распределения ионов $Mn(II)$ и $Co(II)$ от концентрации Д2ЭГФК в HDES.

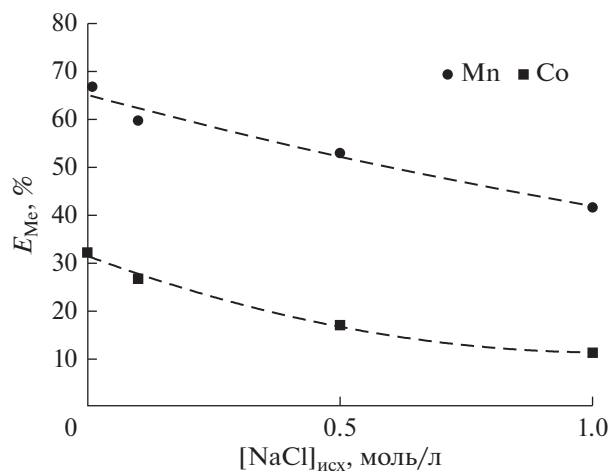


Рис. 7. Зависимость степени извлечения ионов Mn(II) и Co(II) от концентрации NaCl; [Me] = 0.01 моль/л, pH 4.5.

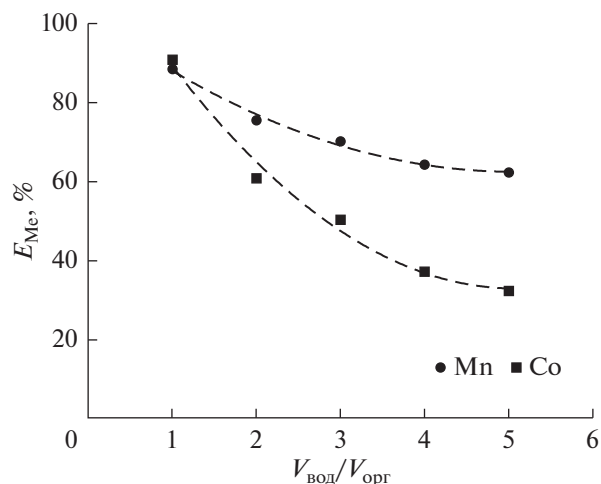


Рис. 8. Зависимость степени извлечения ионов Mn(II) и Co(II) от соотношения фаз системы; [Me] = 0.01 моль/л, pH 4.5.

фазы. С уменьшением объема органической фазы степень извлечения Mn(II) снижается с 88.64 до 62.29%, а в случае Co(II) – с 90.75 до 32.17%. Видно, что с увеличением объема водной фазы тенденция к разделению двух ионов металлов возрастает.

Разработка химико-технологического процесса, его изучение и практическая реализация невозможны без предварительного термодинамического анализа. В ходе исследования были определены коэффициенты распределения ионов Mn(II) и Co(II) в диапазоне температур от 288.15 до 338.15 К. По полученным результатам построен график зависимости $\lg D_{Me}$ от $1000/T$ (рис. 9), исходя из которого установлен угол наклона для расчета изменения энтальпии экстракции (ΔH) по формуле, вытекающей из уравнения Вант-Гоффа [28, 29]:

$$\lg D_{Me} = -\frac{\Delta H}{2.303RT} + C, \quad (5)$$

где R – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/моль К) и C – постоянная для системы. Значения изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) и энтропии (ΔS) рассчитывали по уравнению

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{экстр}} = \Delta H - T\Delta S. \quad (6)$$

Экспериментальные значения изменения свободной энергии Гиббса и энтальпии для обоих металлов отрицательны, а изменение энтропии положительно, что означает самопроизвольное протекание реакции экстракции в исследуемой системе в условиях постоянной температуры и давления [28]. Экстракция Mn(II) и Co(II) является экзотермическим процессом, соответственно, более низкая температура наиболее благоприятна для экстракции в системе с HDES

Д2ЭГФК/ментол. Сравнение термодинамических данных в таблице 3 показывает, что значения ΔH для Co(II) менее отрицательны, чем для Mn(II), что указывает на более слабое взаимодействие между Co-Д2ЭГФК, чем Mn-Д2ЭГФК [30].

Проведена оценка возможности повторного использования HDES Д2ЭГФК/ментол на примере извлечения ионов Mn(II). Для реэкстракции металла из органической фазы, полученной при его экстракции из хлоридных растворов pH 4.5, использовали 0.5М раствор соляной кислоты. В табл. 3 приведены данные по извлечению Mn(II) на каждой ступени экстракции после полной регенерации HDES. Степень реэкстракции Mn(II) соляной кислотой за одну ступень составляла около 90%. Использование нескольких ступеней

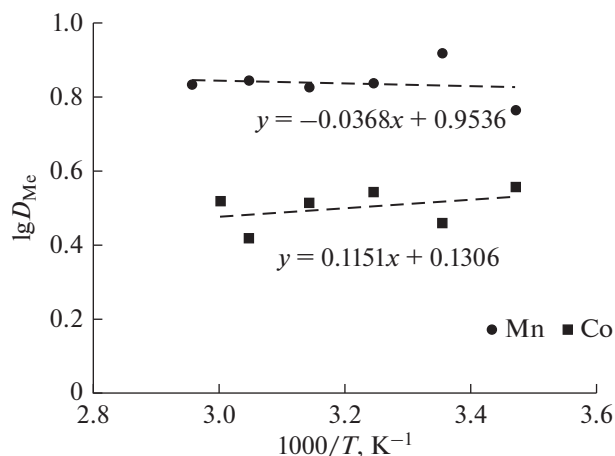


Рис. 9. Зависимость степени извлечения ионов Mn(II) и Co(II) от температуры; [Me] = 0.01 моль/л, pH 4.5.

Таблица 2. Термодинамические параметры экстракции Mn(II) и Co(II) в системе с HDES Д2ЭГФК/ментол при диапазоне температур 288.15–338.15 К

T, К	Mn			Co		
	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/моль К	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/моль К
288.15	–3.49	–4.21	2.50	–2.34	–3.06	2.50
298.15	–4.49	–5.24	2.50	–1.87	–2.61	2.50
308.15	–4.16	–4.93	2.50	–2.43	–3.20	2.50
318.15	–4.23	–5.02	2.50	–2.33	–3.13	2.50
328.15	–4.47	–5.29	2.50	–1.79	–2.62	2.50
338.15	–4.54	–5.39	2.50	–2.46	–3.30	2.50

Таблица 3. Результаты последовательной экстракции Mn(II) из хлоридного раствора HDES Д2ЭГФК/ментол после его регенерации (соотношение объемов фаз = 1 : 1)

	%
Экстракция I	89.54
Реэкстракция за 4 ступени	99.36
Экстракция II	83.39
Реэкстракция за 2 ступени	99.83
Экстракция III	78.97
Реэкстракция за 2 ступени	99.73
Экстракция IV	76.36

пеней реэкстракции позволяет достичь практически полного извлечения металлов в водную фазу. Показана возможность повторного использования HDES для экстракции Mn(II).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования по межфазному распределению ионов марганца и кобальта из хлоридных растворов в системе с гидрофобным глубоким эвтектическим растворителем дают возможность оценить поведение металлов при их экстракции из индивидуальных растворов и возможность повторного использования HDES в экстракционном цикле. В ходе настоящего исследования получены количественные характеристики экстракции Mn(II) и Co(II) в системе с HDES Д2ЭГФК/ментол. Установлен механизм экстракции металлов, который соответствует переходу металла в органическую фазу в виде Me^{2+} . Изучена кинетика экстракции, влияние кислотности водной фазы, соотношение компонентов HDES, концентрации хлорид ионов и объемного соотношения фаз экстракционной системы на извлечение Mn и Co. В ходе термодинамического анализа установлено, что процесс экстракции в исследуемой системе является экзотермическим, и протекает самопроизвольно. Показана возмож-

ность повторного использования HDES для экстракции Mn(II).

Полученные результаты демонстрируют перспективность предложенной экстракционной системы на основе HDES Д2ЭГФК/ментол для решения практических задач.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-13-00387, <https://rscf.ru/project/20-13-00387/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Golmohammadzadeh R., Faraji F., Rashchi F.* Recovery of Lithium and Cobalt from Spent Lithium Ion Batteries (LIBs) Using Organic Acids as Leaching Reagents: A Review. *Resour Conserv Recycl* 2018, 136, 418–435, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.024>
2. *Pham H.D., Horn M., Fernando J.F.S., Patil R., Phadare M., Golberg D., Olin H., Dubal D.P.* Spent Graphite from End-of-Life Li-Ion Batteries as a Potential Electrode for Aluminium Ion Battery. *Sustainable Materials and Technologies* 2020, 26, e00230, <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00230>
3. *Garole D.J., Hossain R., Garole V.J., Sahajwalla V., Nerkar J., Dubal D.P.* Recycle, Recover and Repurpose Strategy of Spent Li-ion Batteries and Catalysts: Current Status and Future Opportunities. *ChemSusChem* 2020, 13, 3079–3100. <https://doi.org/10.1002/cssc.201903213>
4. *Or T., Gourley S.W.D., Kaliyappan K., Yu A., Chen Z.* Recycling of Mixed Cathode Lithium-ion Batteries for Electric Vehicles: Current Status and Future Outlook. *Carbon Energy* 2020, 2, 6–43. <https://doi.org/10.1002/cey2.29>
5. *Neumann J., Petranikova M., Meeus M., Gamarra J.D., Younesi R., Winter M., Nowak S.* Recycling of Lithium-Ion Batteries—Current State of the Art, Circular Economy, and Next Generation Recycling. *Adv Energy Mater* 2022, 12, 2102917. <https://doi.org/10.1002/aenm.202102917>
6. *Peeters N., Binnemans K., Riaño S.* Solvometallurgical Recovery of Cobalt from Lithium-Ion Battery Cathode Materials Using Deep-Eutectic Solvents. *Green Chemistry* 2020, 22, 4210–4221. <https://doi.org/10.1039/D0GC00940G>

7. *Pateli I.M., Thompson D., Alabdullah S.S.M., Abbott A.P., Jenkin, G.R.T., Hartley J.M.* The Effect of PH and Hydrogen Bond Donor on the Dissolution of Metal Oxides in Deep Eutectic Solvents. *Green Chemistry* 2020, 22, 5476–5486.
<https://doi.org/10.1039/D0GC02023K>
8. *Zinov'eva I.V., Fedorov A.Ya., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A.* Dissolution of Metal Oxides in a Choline Chloride–Sulphosalicylic Acid Deep Eutectic Solvent. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* 2021, 55, 663–670.
<https://doi.org/10.1134/S0040579521040370>
9. *Vasilyev F., Virolainen S., Sainio T.* Numerical Simulation of Counter-Current Liquid–Liquid Extraction for Recovering Co, Ni and Li from Lithium-Ion Battery Leachates of Varying Composition. *Sep Purif Technol* 2019, 210, 530–540.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.036>
10. *Vieceli N., Nogueira C.A., Pereira M.F.C., Durão F.O., Guimarães C., Margarido F.* Optimization of Metals Extraction from Spent Lithium-Ion Batteries by Sulphuric Acid and Sodium Metabisulphite through a Techno-Economic Evaluation. *J Environ Manage* 2018, 228, 140–148.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.085>
11. *Florindo C., Branco L.C., Marrucho I.M.* Quest for Green-Solvent Design: From Hydrophilic to Hydrophobic (Deep) Eutectic Solvents. *ChemSusChem* 2019, 12, 1549–1559.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201900147>
12. *Zhu A., Bian X., Han W., Cao D., Wen Y., Zhu K., Wang S.* The Application of Deep Eutectic Solvents in Lithium-Ion Battery Recycling: A Comprehensive Review. *Resour Conserv Recycl* 2023, 188, 106690.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106690>
13. *Milevskii N.A., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A.* Separation of Li(I), Co(II), Ni(II), Mn(II), and Fe(III) from Hydrochloric Acid Solution Using a Menthol-Based Hydrophobic Deep Eutectic Solvent. *Hydrometallurgy* 2022, 207, 105777.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105777>
14. *Kozhevnikova A.V., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Baranovskaya V.B., Voshkin A.A.* Application of Hydrophobic Deep Eutectic Solvents in Extraction of Metals from Real Solutions Obtained by Leaching Cathodes from End-of-Life Li-Ion Batteries. *Processes* 2022, 10, 2671.
<https://doi.org/10.3390/pr10122671>
15. *Tereshatov E.E., Boltoeva M.Yu., Folden C.M.* First Evidence of Metal Transfer into Hydrophobic Deep Eutectic and Low-Transition-Temperature Mixtures: Indium Extraction from Hydrochloric and Oxalic Acids. *Green Chemistry* 2016, 18, 4616–4622.
<https://doi.org/10.1039/C5GC03080C>
16. *van Osch D.J.G.P., Parmentier D., Dietz C.H.J.T., van den Bruinhorst A., Tuinier R., Kroon M.C.* Removal of Alkali and Transition Metal Ions from Water with Hydrophobic Deep Eutectic Solvents. *Chemical Communications* 2016, 52, 11987–11990.
<https://doi.org/10.1039/C6CC06105B>
17. *Ola P.D., Matsumoto M.* Use of Deep Eutectic Solvent as Extractant for Separation of Fe (III) and Mn (II) from Aqueous Solution. *Sep Sci Technol* 2019, 54, 759–765.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1517796>
18. *Schaeffer N., Martins M.A.R., Neves C.M.S.S., Pinho S.P., Coutinho J.A.P.* Sustainable Hydrophobic Terpene-Based Eutectic Solvents for the Extraction and Separation of Metals. *Chemical Communications* 2018, 54, 8104–8107.
<https://doi.org/10.1039/C8CC04152K>
19. *Schmuck R., Wagner R., Hörpel G., Placke T., Winter M.* Performance and Cost of Materials for Lithium-Based Rechargeable Automotive Batteries. *Nat Energy* 2018, 3, 267–278.
<https://doi.org/10.1038/s41560-018-0107-2>
20. *Vieceli N., Reinhardt N., Ekberg C., Petranikova M.* Optimization of Manganese Recovery from a Solution Based on Lithium-Ion Batteries by Solvent Extraction with D2EHPA. *Metals (Basel)* 2020, 11, 54.
<https://doi.org/10.3390/met11010054>
21. *Hoh Y.-C., Chuang W.-S., Lee B.-D., Chang C.-C.* The Separation of Manganese from Cobalt by D2EHPA. *Hydrometallurgy* 1984, 12, 375–386.
[https://doi.org/10.1016/0304-386X\(84\)90008-2](https://doi.org/10.1016/0304-386X(84)90008-2)
22. *Zinov'eva I.V., Kozhevnikova A.V., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A.* Extraction of Cu(II), Ni(II), and Al(III) with the Deep Eutectic Solvent D2EHPA/Menthol. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* 2022, 56, 221–229.
<https://doi.org/10.1134/S0040579522020178>
23. *Ivanov A.V., Figurovskaya V.N., Ivanov V.M.* Molecular Absorption Spectroscopy of 4-(2-Pyridilazo)Resorcinol Complexes as Alternative for the Atomic Absorption Spectroscopy. *Moscow University Chemistry Bulletin* 1992, 33, 570–574.
24. *Jin Y., Ma Y., Weng Y., Jia X., Li J.* Solvent Extraction of Fe³⁺ from the Hydrochloric Acid Route Phosphoric Acid by D2EHPA in Kerosene. *J. Industrial and Engineering Chemistry* 2014, 20, 3446–3452.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.033>
25. *Yudaev P.A., Kolpinskaya N.A., Chistyakov E.M.* Organophosphorous Extractants for Metals. *Hydrometallurgy* 2021, 201, 105558.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105558>
26. *Gammons C.H., Seward T.M.* Stability of Manganese (II) Chloride Complexes from 25 to 300°C. *Geochim Cosmochim Acta* 1996, 60, 4295–4311.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00275-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00275-X)
27. *Coleman J.S.* Chloride Complexes of Cobalt(II) in Anion and Cation Exchangers. *J. Inorganic and Nuclear Chemistry* 1966, 28, 2371–2378.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(66\)80128-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(66)80128-8)
28. *Liu X.* Thermodynamics of Solvent Extraction of Rare and Scattered Metal-Indium with Diethylhexylmonothiophosphoric Acid1. *Chem Res Chin Univ* 2006, 22, 111–113.
[https://doi.org/10.1016/S1005-9040\(06\)60057-3](https://doi.org/10.1016/S1005-9040(06)60057-3)
29. *Liu Y., Tong L.-H., Inoue Y., Hakushi T.* Thermodynamics of Solvent Extraction of Metal Picrates with Crown Ethers: Enthalpy–Entropy Compensation. Part 2. Sandwiching 1 : 2 Complexation. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1990, 1247–1253.
<https://doi.org/10.1039/P29900001247>
30. *Yuan X., Cai Y., Chen L., Lu S., Xiao X., Yuan L., Feng W.* Phosphine Oxides Functionalized Pillar[5]Arenes for Uranyl Extraction: Solvent Effect and Thermodynamics. *Sep Purif Technol* 2020, 230, 115843.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115843>