



废锂电池中有价金属的绿色回收技术研究进展

许金妹, 高彦峰*

上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444

* E-mail: yfgao@shu.edu.cn

收稿日期: 2024-10-16; 接受日期: 2025-01-20; 网络版发表日期: 2025-03-31

上海市科技创新行动计划协同创新专项(编号: 23xtcx00800)资助

摘要 随着新能源汽车数量的持续迅猛增长, 锂离子电池的使用与报废数量巨大并日益激增, 钴、镍、锂等金属资源的回收变得愈发紧迫. 本文综述了废锂电池的回收方法, 讨论了预处理、火法冶金、湿法冶金及直接再生法在回收正极有价金属上的最新研究进展, 从热力学和动力学角度分析了火法与湿法回收技术的影响因素, 探讨了在保持高回收率的同时提升环境友好性和降低成本的最佳策略. 特别强调了直接再生工艺在使用深共晶溶剂(DESs)体系进行温和浸出和再生正极活性物质方面的优势, 并从经济效益和环境影响角度分析了其可持续性. 最后, 总结了废锂电池回收利用面临的挑战, 并展望了未来绿色高效闭环回收的发展趋势.

关键词 火法冶金, 湿法冶金, 直接再生法, 深共晶溶剂(DESs), 绿色闭环回收

1 引言

锂离子电池(LIBs)因其高能量密度、安全性、低成本、长循环寿命和优良环境适应性, 已成为电动汽车动力系统的主导技术^[1,2]. 近年来, 随着全球电动汽车和可再生能源储能系统的迅速发展, LIBs的需求呈爆发式增长. 根据国际能源署(IEA)统计(<https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2024>), 2023年全球动力电池需求超过750 GWh, 同比增长40%. 具体来看, 中国的需求为415 GWh, 欧洲为185 GWh, 美国约为100 GWh, 如图1所示. 这一趋势导致对锂(Li)、钴(Co)、镍(Ni)、锰(Mn)等关键金属原材料的需求显著增加.

如图2所示, LIBs根据正极物质不同可分为LCO

(LiCoO₂), LFP(LiFePO₄), LMO(LiMn₂O₄), NCA(Li(Ni,Co,Al)O₂)和NCM(LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O₂). 正极活性物质是电池能量密度和电压的决定性因素, 且因其富含高价值元素(如Li, Co, Ni和Mn), 在电池成本中占比高达40%. 层状LCO的引入标志着LIBs的工业化时代; LFP因其低成本和长寿命而广泛应用于公共交通工具; LMO在低速电动自行车领域占据重要市场, 而NCA和NCM在新能源汽车中迅速崛起. 值得关注的是, LIBs的使用寿命通常为5~10年, 未来将大规模退役, 预计到2030年全球废LIBs超过200万吨^[4]. 废LIBs中含有多种有害物质, 若处理不当, 将对环境和人类健康造成严重威胁. 同时, 废LIBs中Li, Co, Ni和Mn等元素的含量通常高于天然矿物品位, 其循环利用可大幅缓解我国对这些金属进口的依赖程度, 因此开发高效、绿色的废

引用格式: 许金妹, 高彦峰. 废锂电池中有价金属的绿色回收技术研究进展. 中国科学: 技术科学, 2025, 55: 630–661

Xu J M, Gao Y F. Research progress on green recovery technologies of valuable metals from waste lithium batteries (in Chinese). Sci Sin Tech, 2025, 55: 630–661, doi: 10.1360/SST-2024-0272

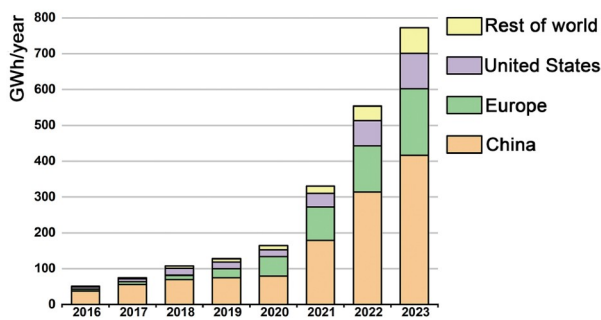


图 1 (网络版彩图) 2016~2023年全球不同地区动力电池需求量(数据来源: IEA)
Figure 1 (Color online) Global demand for power batteries by different regions from 2016 to 2023 (Source: IEA).

LIBs回收技术尤为迫切。

废LIBs回收的第一步为预处理, 包括放电、拆解破碎和选择性分离。目前, 成熟的放电方案主要采用导电盐溶液, 性价比较高。破碎技术分为干式、湿式、锤式和剪切破碎, 机械破碎是工业上常用的方法。之后, 采用浮选技术去除杂质^[5]。物料回收阶段主要采用火法冶金、湿法冶金或两者结合的工艺, 火法冶金涉及高温煅烧和金属回收, 而湿法冶金则通过浸出和提纯提取金属离子。近年来, 新兴的绿色回收技术如

生物浸出和深共晶溶剂(DESSs)回收逐渐受到关注。

尽管自2013年以来, LIBs回收领域已有诸多综述, 但关注绿色回收的文献仍显不足, 且缺乏对与冶金回收工艺相关的动力学和热力学影响因素的研究。本文旨在综述预处理技术、火法冶金、湿法冶金及直接再生法在废LIBs回收领域的研究进展, 探讨各类回收技术的优势与挑战, 剖析影响回收性能的因素, 并结合经济效益和环境影响评估废LIBs回收技术的可持续性, 最后展望LIBs回收的发展趋势, 以助力我国开发可持续、环保和高效的回收技术, 为LIBs行业的循环经济贡献力量。

2 新兴预处理工艺

为避免废LIBs在拆解过程中因残余电量引发短路、起火或爆炸等安全隐患, 必须对其进行预处理。这一过程旨在减少杂质并为后续的金属回收提供合适的材料。预处理可分为放电、拆解破碎、提取电解质和组分分离四个步骤。Bi等人^[6]建立了一种预处理分离模型来处理废LFP电池。首先, 采用放电失活处理以避免热失控及其他危险。随后, 拆解放电后的电池, 并对分离出的电池芯进行粉碎处理。最后, 采用振动和涡流

LIB cathode chemistries		Ideal				
Cathode types	LCO	LFP	LMO	NCA	NCM	
Chemical formula	LiCoO ₂	LiFePO ₄	LiMn ₂ O ₄	Li(Ni,Co,Al)O ₂	LiNi _{0.33} Mn _{0.33} Co _{0.33} O ₂ (NCM111) LiNi _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂ (NCM523) LiNi _{0.6} Mn _{0.2} Co _{0.2} O ₂ (NCM622) LiNi _{0.8} Mn _{0.1} Co _{0.1} O ₂ (NCM811)	
Structure	Layered 	Olivine 	Spinel 	Layered 	Layered 	
Year introduced	1991	1996	1996	1999	2008	
Safety						
Energy density						
Power density						
Calendar lifespan						
Cycle lifespan						
Performance						
Cost						
Market share	Obsolete	Electric bikes,buses and large vehicles	Small	Steady	Growing (from NCM111>NCM523>NCM622> NCM811 to no-cobalt chemistries)	

图 2 (网络版彩图)锂离子电池正极活性物质的发展^[3]
Figure 2 (Color online) Development of the different cathode chemistries in lithium-ion batteries [3]. Copyright©2019, Nature.

分离相结合的方法对破碎后的产品进行分离, 核心产品包括铜箔、铝箔、碳粉、LFP正极粉末等。此外, 一些先进的技术正成为废LIBs预处理的有效方法。例如, 采用惰性气氛, 提高电极材料的解离性^[7,8]。因其操作简单, 比利时的Umicore公司和德国的Accurec公司^[9]等电池回收企业均采用此方法。海创循环国内首创的“水泥窑协同工艺”利用水泥窑的废气进行废电池放电和拆解, 处理过程中的废气可完全无害化处理, 从而节约能源并降低环保设施的投资与运行成本。由于LIBs存在多种形状、尺寸和材料, 这对电池的回收提出了更大的挑战。因此, 预处理步骤的设计与执行直接影响到回收工艺的整体效果。

2.1 放电

放电工艺的主要目的是在确保不发生剧烈反应和严重不可逆损伤的前提下使电池失活。根据放电介质的导电途径和电能负载对象可分为化学放电和物理放电。化学放电法是一种较为热门的研究课题, 主要通过将废LIBs浸入盐溶液(如NaCl和Na₂SO₄)实现放电。盐溶液中的离子既作为电流路径的载流子, 又是释放电能的转换对象。Fang等人^[10]对不同盐溶液的放电效果进行了分析, 结果表明Zn(Ac)₂溶液的综合性能优于NaCl, MnSO₄, FeSO₄和KAc, 如图3(a)所示。然而, 当电池浸入盐溶液中时, 会发生电池金属壳的电催化腐蚀, 导致电解质泄漏, 损坏活性材料并影响电极金属的回收纯度, 如图3(b)所示。Xiao等人^[11]研究不同盐溶液的处理方案, 考察其排放效率及环境影响, 发现高放电效率往往伴随高环境污染风险。使用放电速率温和的MnSO₄溶液可以减少电偶腐蚀, 避免有机物泄漏。电解盐溶液的放电过程还可能产生有害气体。例如, 氯化钠基溶液在放电时会释放氯气, 需加以重视。Yao等人^[12]对比不同溶液和导电金属粉末的放电效率和稳定性, 并定量分析了气态、液态和固体污染物, 发现FeSO₄溶液比NaCl和MnSO₄溶液更环保高效, 如图3(c)所示。

研究人员还提出新型放电介质和环境^[10,14]。Wu等人^[15]提出了一种可以防止电池外壳腐蚀的放电方法。该方法采用惰性电极和超声-还原剂盐溶液体系, 既防止电池腐蚀, 又实现快速放电。外部化学放电有效解决了外壳腐蚀问题。例如, 使用硫酸盐溶液作为原始电阻促进放电, 避免了内部电化学放电引发的腐蚀, 如

图3(d)所示^[13,16]。物理放电研究重点在于放电介质的选择。Kang等人^[17]利用辊压机对电池进行机械挤压, 使正负极接触, 然后浸入蒸馏水中, 实现主动冷却条件下的短路放电。短路放电通过内部电负载产生大量电流焦耳热使电池失活, 其快速升温需妥善处理。除了电流放电, 失活途径还包括使电解质发生物理或化学转变。例如, 高温热处理使电池内部电解液发生热解^[18]。低温失活则是将废LIBs冷却至电解液结晶点以下, 避免后续拆解破碎过程中发生爆炸^[19]。

随着废LIBs数量的增加和回收技术的进步, 放电工艺未来的研究方向集中在以下几个方面。(1) 自动化与智能化: 开发自动化放电设备, 通过监控系统实时调节放电参数, 确保放电过程的安全和效率。(2) 绿色放电技术: 探索新的放电介质和方法, 减少对环境的影响。(3) 多功能一体化工艺: 将放电、拆解和材料回收结合, 实现工艺流程简化, 降低成本。放电工艺将朝着更加安全、环保和高效的方向演进, 为废LIBs的资源化回收提供可靠保障。

2.2 拆解破碎

随着LIBs生产技术的不断进步和应用领域的拓展, 电池的功能和组成变得愈发复杂, 回收工艺的技术要求也相应提高。废旧LIBs的拆解和破碎是回收过程中至关重要的步骤, 它直接影响后续金属提取和材料再利用的效率。为了提高拆解和破碎效率, 同时减小环境和安全风险, 带电破碎技术作为一种新兴预处理工艺, 正在逐渐受到关注。

带电破碎技术通过利用电池内部残余电量和电解液的导电特性, 在瞬时放电的作用下产生冲击波, 从而分离电池的壳体和内部材料。这一技术不仅能降低能耗, 且在相对封闭的系统中操作, 显著减少挥发性有机物(VOCs)和有害物质的外泄, 具有良好的环保特性。目前, 带电破碎工艺主要分为湿式破碎、低温破碎和气体保护破碎三种路径。湿式破碎利用盐溶液辅助放电, 同时实现降温和隔氧的效果。通常在破碎过程中喷淋盐溶液, 并通过循环回流系统降低溶液用量和废水产生量。此外, 还提出了其他辅助方法, 如破碎完成后立即将破碎物料浸入水槽^[20], 或在输送破碎物料时喷淋水雾以进一步降低温度^[21]。低温破碎通过降低电池反应活性, 有效防止破碎过程中的燃爆。破碎前通常使用液氮或半导体制冷装置将电池冷冻, 如将电池

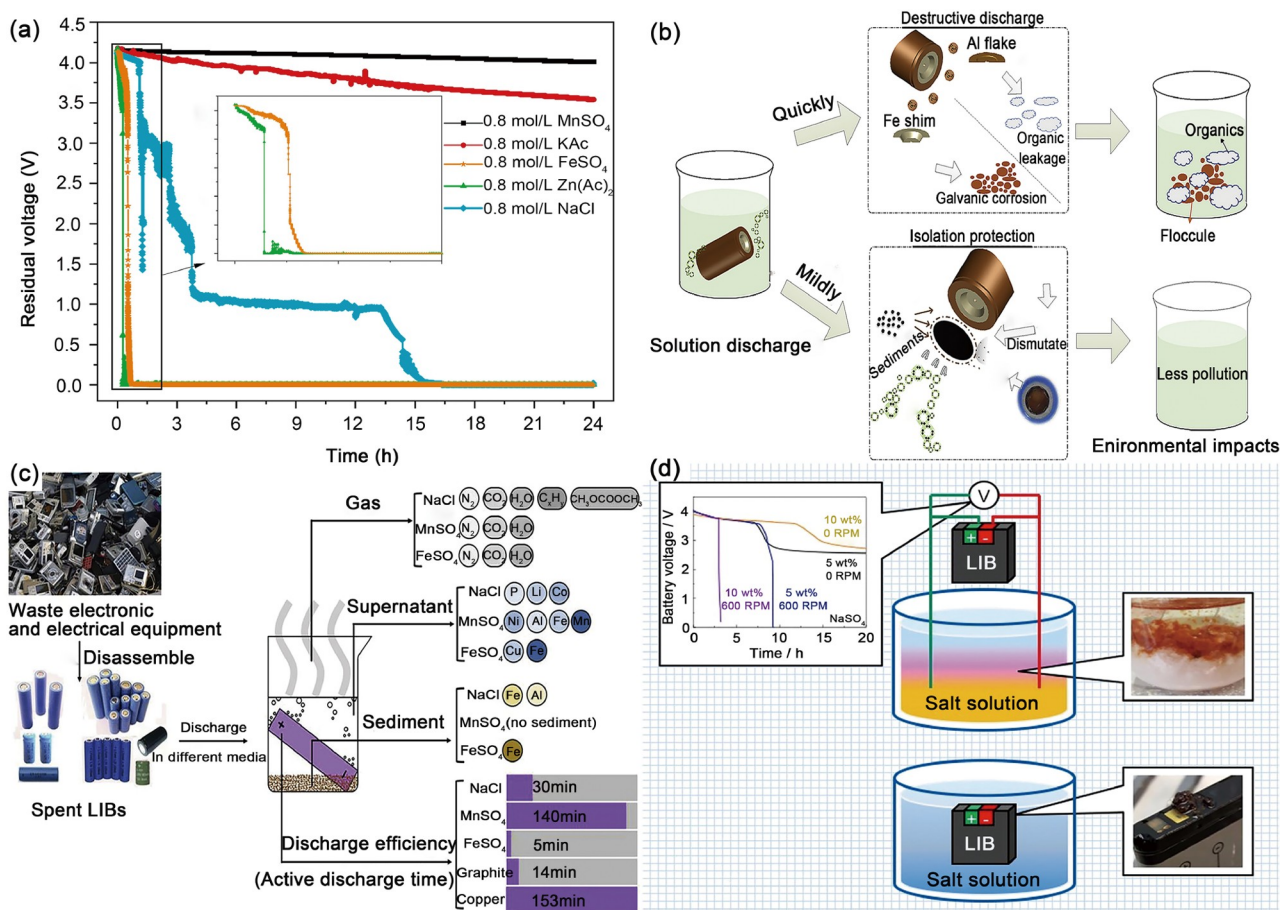


图 3 (网络版彩图)化学放电法。(a) 废锂电池浸在不同溶液中残余电压随浸泡时间的波动图^[10]。(b) 电池在 MnSO_4 溶液中放电的反应机理^[11]。(c) 废锂电池在不同盐溶液(NaCl , MnSO_4 , FeSO_4 溶液)和导电金属粉末(石墨、铜)中放电效率和放电产物分析图^[12]。(d) Na_2SO_4 溶液进行电池外部放电的放电曲线和测量电池电压的实验装置示意图^[13]

Figure 3 (Color online) Chemical discharge method. (a) The fluctuation of residual voltage of waste lithium batteries soaked in different solutions over time [10]. Copyright©2022, Elsevier. (b) The reaction mechanism of batteries discharge in MnSO_4 solution [11]. Copyright©2020, Elsevier. (c) Analysis of discharge efficiency and discharge products for waste lithium in different salt solutions (NaCl , MnSO_4 and FeSO_4 solutions) and conductive metal powders (graphite and copper) [12]. Copyright©2019, Elsevier. (d) Discharging curve of external battery discharge in Na_2SO_4 solution and schematic diagram of the experimental setup for measuring battery voltage [13]. Copyright©2018, Elsevier.

冷冻至 -196°C 后再进行破碎。气体保护破碎通过特定惰性气体(如氮气)降低氧气浓度抑制燃烧链式反应,从而阻断燃爆条件的形成。这种方法需要持续监测氧气浓度,并保持二氧化碳灭火系统处于工作状态^[22,23]。

相比传统的机械破碎工艺,带电破碎技术可直接分离正负极材料与金属外壳,且使隔膜、电解液等有机物产生破碎和裂解反应,从而提高后续物料筛分和提取的效率。由于带电破碎依赖短时间的高能放电,不需要长期连续运行破碎设备,减少了能量损失,因此其能源消耗显著低于传统机械破碎。此外,带电破碎技术适用于不同类型和尺寸的废旧电池,特别是带

有复杂保护电路的电池,能够避免传统破碎方法中遇到的切割障碍。尽管带电破碎技术展示了显著的优势,但在实际应用中仍存在一些技术瓶颈。例如,如何精确监控破碎仓内电场强度以避免过度破碎或残余电量引发安全隐患是技术发展的关键。同时,带电破碎设备的高压安全设计和高效废气处理也需要进一步优化。

2.3 电解质提取

废LIBs中电解质的回收和处理是实现资源高效利用及减少环境风险的重要步骤。LIBs电解质的常见形式包括液态、凝胶态和固态,成分主要包括锂盐(如

LiPF₆(六氟磷酸锂)、固体氧化物(如Li₇La₃Zr₂O₁₂, 简称LLZO)、硫化物(如Li₂S-P₂S₅(玻璃陶瓷))、有机溶剂(如EMC(碳酸甲乙酯)和DMC(碳酸二甲酯))、添加剂(如FEC(氟代碳酸乙烯酯)和VC(碳酸亚乙烯酯))及聚合物基质(如PVDF(聚偏氟乙烯)和PVA(聚乙烯醇))等。由于其具有毒性、挥发性及易燃性, 电解质的无害化处理及高值回收技术已成为研究热点。

针对废LIBs电解质的回收技术, 根据电解质成分的不同, 可以采用高温热解法、蒸馏-冷凝法、化学溶剂法和超临界CO₂萃取法等。高温热解利用热分解原理, 将碳酸酯类溶剂分解为小分子产物(如CO₂, CO), 同时回收含氟锂盐的分解产物(如HF, LiF, PF₅)^[24,25]。固态硫化物电解质需通过密封设备捕获释放的硫化氢, 而固态氧化物电解质则结合熔融和化学浸出回收其中的贵金属。该方法适用于大规模回收, 但可能释放有毒气体, 需配备高效废气处理系统。热解后的电解液难以保持原有价值, 导致回收经济价值较低。蒸馏-冷凝法利用不同电解质成分的沸点差异, 分离回收高纯度有机溶剂(如DMC, EMC), 能在低温条件下保持电解质组分的完整性, 具有低温操作优势。但对高沸点组分及复杂成分分离效率较低, 技术瓶颈需进一步攻克。化学溶剂法通过酸碱(如NaOH, KOH, H₂SO₄等)^[26]或有机试剂处理电解质成分, 回收锂盐(如LiPO₂F₂, Li₂CO₃)及添加剂(如VC)。该方法可有效处理特定组分, 但额外试剂的使用增加了废液产生及处理成本。超临界CO₂萃取技术利用CO₂在超临界状态下的高溶解性, 可高效分离有机溶剂和添加剂^[27], 同时避免传统方法中组分分解和气体泄漏的风险。此法操作温和, 可保持溶剂的化学稳定性^[28], 但对设备成本和工艺条件要求较高, 现阶段主要用于高附加值组分回收。

未来研究应结合电解质特性和回收目标, 开发综合处理工艺, 如将蒸馏、超临界CO₂萃取与膜分离技术相结合, 利用低能耗的膜分离技术提高回收率与环保性。同时, 针对LiFSI(双氟磺酰亚胺锂)、LiTFSI(双三氟甲烷磺酰亚胺锂)等新型锂盐和高浓度电解质体系, 需探索高效节能的回收技术。此外, 注重工艺的经济性和工业化可行性, 构建闭环回收体系, 以实现电解质的高值化再利用。

2.4 组分分离

废LIBs电极中含有大量有价金属和材料, 如Li,

Co, Ni和石墨等。要有效回收这些资源, 分离工艺是必不可少的一步, 其目的是将活性材料(如正负极活性物质)与基底材料(集流体铝箔或铜箔)分离, 为后续的提取和回收工艺做好准备。正极通常使用PVDF作为黏结剂, 负极则使用SBR(水溶性丁烯橡胶)乳液和CMC(羧甲基纤维素)。虽然负极与正极结构相似, 但由于正极所含的活性金属氧化物价值较高, 因此主要研究正极物质与铝箔的分离。

常见的分离方法包括机械剥离、碱溶铝箔、溶剂溶解黏结剂和热处理分解黏结剂。机械剥离通过物理方法将正负极材料从集流体上剥离, 使用研磨或粉碎设备处理电极材料。这种方法操作简单且成本较低, 但会导致材料损耗。超声波振动技术的应用能够提高剥离效率, 但设备成本较高。碱溶铝箔方法的前提是正极集流体铝箔能被碱溶液溶解, 而LCO, LFP, NCM等正极活性物质不溶于碱, 从而可使用NaOH等碱液分离正极集流体铝箔^[29,30]。尽管操作简单且分离纯度高, 但铝(Al)被碱液溶解后会产生废液, 需重新处理, 同时反应中会生成易燃易爆的H₂, 存在安全隐患。溶剂溶解黏结剂的方法通常采用各种有机溶剂选择性地溶解PVDF, 从而使正极活性物质与铝箔分离。常用有机溶剂包括NMP(*N*-甲基吡咯烷酮)、DMSO(二甲基亚砷)、DMAC(二甲基乙酰胺)、THF(四氢呋喃)、DMF(二甲基甲酰胺)等。Bai等人^[31]采用TEP(磷酸三乙酯)作为新型溶剂, 发现其能够有效分离电化学活性材料而不损害其性能。然而, 这类方法的缺点在于有机溶剂和设备成本高, 并且对人体和环境有毒害性。热处理分解黏结剂的方法基于PVDF在高温下氧化分解的性质, 以实现活性物质与铝箔的分离。虽然热处理操作简单, 可获得未团聚的活性物质, 但PVDF热分解产生的HF会导致设备腐蚀和环境危害。Wang等人^[32]以CaO为反应介质, 在较低温度下有效分解PVDF, 减少HF释放的风险, 但其废渣需进一步处理。

综上所述, 当前回收正极材料的预处理主要包括从电池系统中分离活性物质和集流体铝箔, 提取正极和电解质。高效、安全、环保地进行各个步骤是工艺优化的关键。面临的主要挑战包括: (1) 放电过程的安全性, 确保高效放电的同时避免短路和爆炸风险; (2) 提高机械拆解和分选工艺的自动化程度, 以降低劳动成本; (3) 优化破碎、分选和材料分离工艺, 最大化回收有价值的金属和材料。预处理是废LIBs回收的

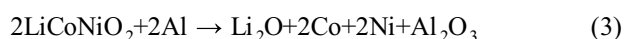
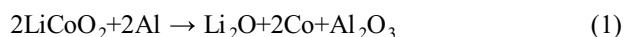
首要环节, 其效果直接影响后续有价金属回收的效率和经济性。

3 火法冶金技术回收废锂离子电池

火法回收技术因其流程短、工艺简单、原料适应性强和处理量大, 广泛应用于废LIBs的工业处理, 成为废LIBs资源化技术的研究热点。该技术主要包括高温熔炼、还原焙烧和盐辅助焙烧等工艺。

3.1 高温熔炼

高温熔炼是一种有效的火法冶金技术, 用于从废LIBs中回收高价值金属。在熔炼过程中, 电池材料被加热到熔点以上, 通过还原反应形成不混溶的熔融层, 从而促进金属的分离。该工艺允许根据不同化学成分回收各种废LIBs, 同时省去预先钝化和分拣的步骤, 电池单元和模块可以直接送入熔炉。熔炼过程分为两个阶段: 首先在较低温度下加热以蒸发电解液, 从而避免快速升温导致的爆炸^[33]; 随后在高温下加热以熔化材料。有机材料的热分解为冶炼过程提供了能量。废LIBs中的碳和Al充当还原剂, 反应示例如下^[34]:

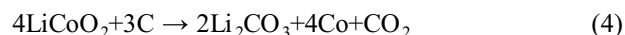


完成熔炼后, 过渡金属优先熔融为合金, 而未被还原的氧化锂则进入炉渣。由于Li和Mn可能在炉渣中损

失, 因此高镍钴含量的废LIBs采用高温熔炼法回收更为经济。尽管该方法操作简单、生产率高, 但仍面临能耗高的挑战。

3.2 碳热还原

高温熔炼所需的温度通常超过1000°C, 且有价元素的回收率偏低, 难以有效回收Li; 在废LIBs正极材料还原与浸出的传统酸浸工艺中, Li, Ni, Co和Mn等有价元素往往被无差别地同时浸出, 会加重后续分离的负担和提高回收难度。为了解决该问题, 可先使用还原焙烧工艺增大有关金属元素的物相赋存差异, 促进有关金属的分步提取回收, 从而缓解后续分离压力。碳热还原(CTR)是一种广泛应用于火法冶金的技术, 通过负极石墨或其他碳源加热活性正极材料^[35,36], 形成炭渣和合金的混合物。以LCO为例, 焙烧过程的总体反应为^[37]



在CTR过程中, 碳并非直接还原活性材料, 而是通过偶联反应破坏锂化金属氧化物的氧八面体晶体结构, 促进Li和Co的释放, 提高后续浸出过程的效率^[37], 如图4所示。CTR方法依赖于碳氧化反应, 特定金属氧化物的还原难度取决于金属对氧化物晶格的亲和力, 这一性质通过氧化物的标准形成自由能来表征^[34]。在足够高的温度下, 碳理论上可以还原任何金属氧化物; 然而, 还原程度将取决于可用碳的量, 若碳不足, 焙烧产物将为中间氧化物而非金属合金。CTR机制也适用于其他活性正极材料, 如NCM111($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$),

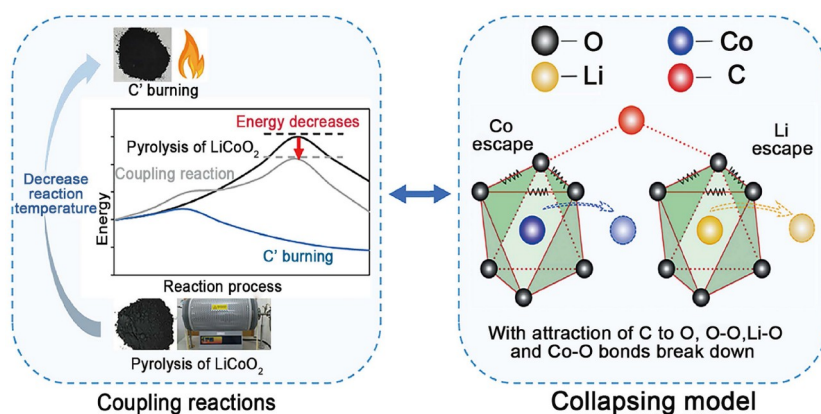
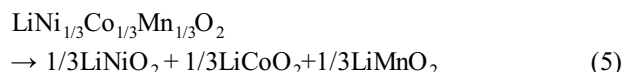


图4 (网络版彩图)碳热还原中偶联反应机理及坍塌模型示意图^[37]

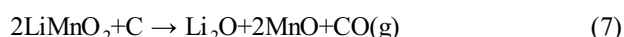
Figure 4 (Color online) Diagram of the coupling reaction mechanism and collapse model in carbothermal reduction roasting ^[37]. Copyright©2018, Elsevier.

LNO(LiNiO₂)和LMO。这些材料遵循相似的热分解路线, 具体反应示例如下。

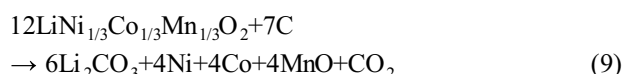
NCM111热分解:



CTR过程反应:



NCM111的CTR总反应:



Li等人^[36]使用石墨还原焙烧废LCO, 经过30 min的CTR反应, LCO转变为单质Co、石墨和Li₂CO₃, 湿法磁选后, Li、Co和石墨的回收率分别为98.93%、95.72%和91.05%。后续研究验证了利用还原焙烧机制回收LMO的可行性。在800°C下焙烧45 min, LMO活性物质被石墨还原为Li₂CO₃和MnO, 后续水浸和机械分离实现了99.13%的Li回收, 过滤渣焙烧去除碳后获得纯度为95.11%的MnO^[38]。综上所述, CTR方法在LIBs的回收过程中展现了良好的应用前景, 能够有效促进有价金属的提取与回收。

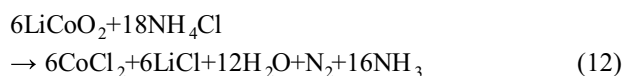
3.3 盐辅助焙烧

由于CTR法所产生的Li₂CO₃溶解度较低(13.3 g/L, 20°C)^[39], Li的浸出效率不理想, 且其蒸发结晶过程消耗大量能量, 因此近年来火法冶金研究逐渐转向盐辅助还原焙烧。这种方法不仅有潜力提高回收效率, 还能减少酸的使用, 并生成易溶于水的金属盐来降低有毒气体的排放^[40]。盐辅助焙烧的核心概念是将金属元素转化为水溶性产物, 已证明在分离Li与过渡金属氧化物中具有良好的效果^[41]。根据所用试剂的不同, 该过程可分为氯化焙烧、磺化焙烧和硝化焙烧。

氯化焙烧用氯化剂(如HCl(g), CaCl₂, NH₄Cl等)加热正极材料, 生成易溶的金属氯化物^[40](如式(10)~(12))。Qu等人^[42,43]在LIBs中加入CaCl₂引发氯化反应, 其中97.86%的Li以LiCl气相形式富集, Co、Cu、Ni和Fe的回收率分别为99.13%、98.04%、99.30%和97.98%。此

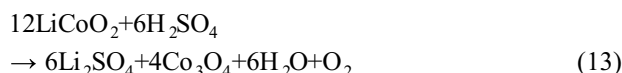
外, NH₄Cl也可作为还原剂和氯化剂^[44,45], 优化条件下可实现近100%的Li和Co回收效率。

氯化反应示例:



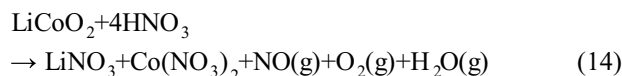
磺化焙烧采用H₂SO₄、MgSO₄、NH₄SO₄等磺化剂, 生成易溶的Li₂SO₄(溶解度257 g/L, 20°C)^[41,46]。LIBs活性正极材料与H₂SO₄混合后, 通过高温加热会导致从不稳定层状结构中释放出来的Li⁺与SO₄²⁻结合形成Li₂SO₄^[47](如反应式(13))。通过精确调控磺化焙烧过程中H₂SO₄的添加量, 可以将焙烧过程中产生的硫以SO₄²⁻的形式回收利用, 而不是排放SO_x, 从而抑制二次污染。通过控制适当的转化温度, H₂SO₄磺化焙烧机理可进一步推广到其他废锂正极材料。

磺化反应示例:



硝化焙烧使用硝化剂加热正极材料, 生成易溶的LiNO₃(溶解度622.7 g/L, 35°C)^[48]。Peng等人^[49]将NCM在250°C焙烧60 min后成功回收高品质LiNO₃(如反应式(14)), Li提取率高达93%。获得的富锂溶液(34.1 g/L)在95°C下进行碳酸化处理30 min后, 形成纯度高达99.95%的Li₂CO₃, 高于电池级Li₂CO₃所需的最低标准。然而, 由于硝化过程中黏结剂或正极的溶解, Al和Fe杂质易混入有价金属滤渣, 所以除杂困难。

硝化反应示例:



综上所述, 盐辅助焙烧技术在LIBs回收中展现了良好的前景, 能够有效提高Li和其他有价金属的回收效率, 同时减少环境影响。

3.4 火法回收锂离子电池的热力学分析

废LIBs还原焙烧反应遵循金属氧化物的分步还原原理^[50]。在火法冶金中, 正极材料的高价氧化物能获得足够能量进行热分解, 并与还原剂发生氧化还原反应, 生成Li₂O、NiO、CoO和MnO₂等产物^[51]。为了深入

理解热还原过程中的相变机制, 本节对代表性正极活性物质的热力学转变进行了分析。

以LCO为例, 图5列出了LCO与碳反应的化学反应方程及HSC 9.0软件计算的吉布斯自由能随温度变化曲线^[36]。由图可知, LCO需加热到1112.2 K以上才能成功分解(如反应式(15)), 其分解成Li₂O和CoO后, CoO会立即被C或CO还原成Co(如反应式(16)和(17))。当温度低于1394.4 K时, Li₂O会与CO₂结合生成Li₂CO₃(如反应式(18))。图5中, 反应(15)~(17)是推动LCO转化为Co的关键反应, 反应(15)和(17)需要高温环境才能保证反应顺利进行, 而反应(18), (21)和(22)可以在较低的温度下自发反应。从热力学角度, 低温自发反应可以降低高温反应的反应温度^[52,53], 反应(18), (21)和(22)可活化和促进反应(15)~(17)的进行。由反应(19)和(20)可知, 碳还原LCO的理论碳热还原反应温度分别为419和1054 K, 而反应(21)和(22)证明了碳和中间产物CO可以从CoO中捕获O原子, 在低温下还原CoO。因此, CTR技术可使LiCoO的分解温度从1112.3 K降低至419.0 K^[18]。除了碳热、还原气氛和铝热剂外, Qu等

人^[42]还分析了火法冶炼中加入氯化钙的氯化反应, 尽管Li₂O与CaCl₂反应需要940°C的高温, 但分解产物Cl₂和HCl可在较低的温度下(分别为520°C和480°C)与Li₂O反应, 从而降低氯化还原反应温度。与之类似, NH₄Cl与LCO之间的反应吉布斯自由能计算显示, 氧气的存在促进了反应进行, 使得氯化铵焙烧方法可在300°C下将锂金属氧化物转化为水溶性锂和过渡金属氯化物。

FactSage软件以其强大的多相平衡和相图建模能力, 在复杂体系的热力学分析中表现出色。Yang等人^[54]利用FactSage对三元正极材料(如NCM)进行还原焙烧分析发现(图6(a)所示), 当焙烧温度为400°C~450°C时, 含Al正极的主要产物为Li₂CO₃, NiO, CoAl₂O₄, CoO和MnO; 当温度超过500°C时, 部分Li转化为LiAlO₂, 而Ni和Co氧化物则逐渐还原为金属态。对于无Al正极(图6(b)所示), 400°C~600°C范围内主要生成Li₂CO₃和MnO; 高于750°C时, Li₂CO₃会分解为Li₂O。Yao等人^[55]利用FactSage软件绘制了500°C~750°C下Li-M-C-O系(M=Ni, Co, Mn)热力学稳定区域图, 结果

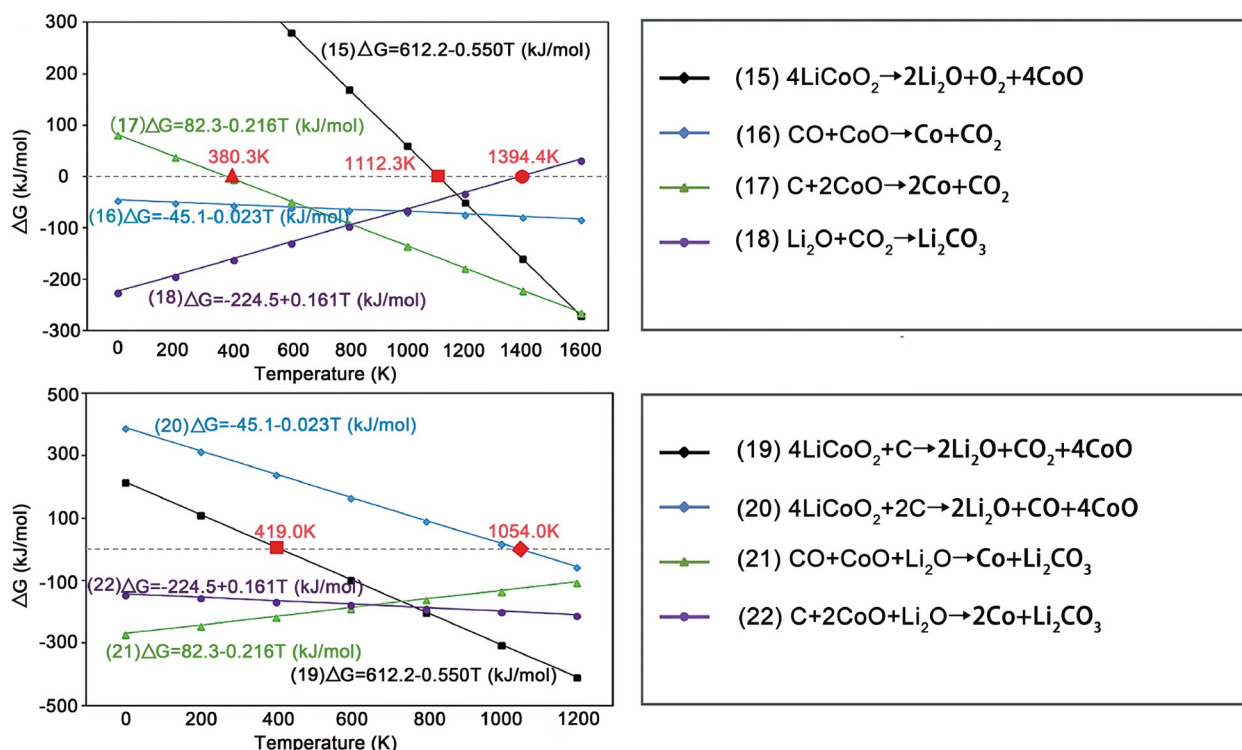


图5 (网络版彩图) LiCoO₂正极碳热还原反应的热力学分析^[35]

Figure 5 (Color online) Thermodynamics analysis of the carbothermal reduction of LiCoO₂ cathode material ^[35]. Copyright©2018, Elsevier.

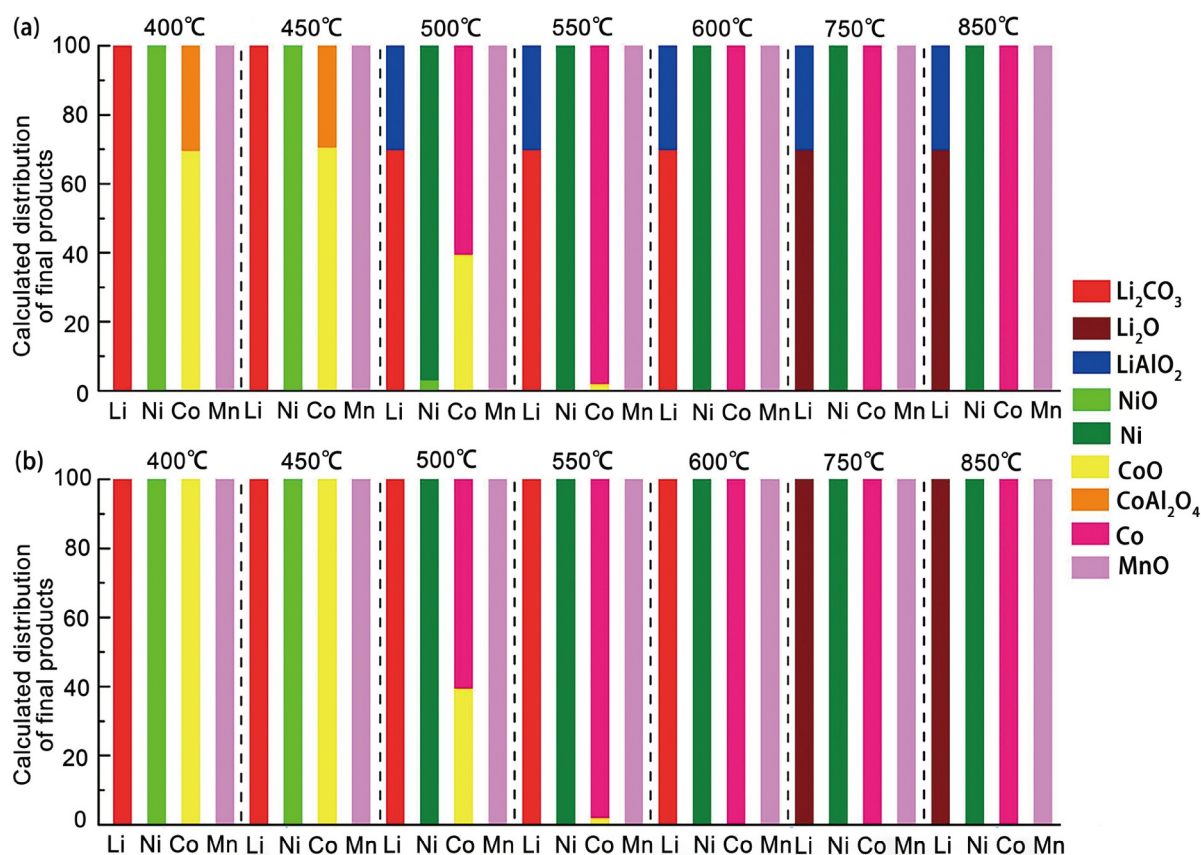


图6 (网络版彩图) (a)有铝和(b)无铝时不同温度下NCM三元材料还原焙烧的反应产物分布^[54]

Figure 6 (Color online) The calculated distribution of reaction products of reduction roasting (a) with Al and (b) without Al at different temperatures^[54]. Copyright©2021, Elsevier.

表明650°C下 Li_2CO_3 最为稳定, 但焙烧温度高于700°C后, Li_2CO_3 及低价有价金属稳定区域明显减小, 可能导致物料烧结从而改变 Li_2CO_3 与其他有价金属单质或低价氧化物的结合方式, 进而影响Li的回收。

HSC Chemistry在单反应平衡分析中效率高; FactSage则在多相平衡分析和复杂体系建模中表现突出。这两种分析软件可结合使用。例如, 利用HSC Chemistry筛选工艺参数, 再用FactSage模拟多相体系的热力学特性和产物分布。热力学工具的应用能够深化对火法回收过程热还原和相变机制的理解, 为设计高效、绿色的工艺提供科学支持。未来, 通过引入更多复杂条件下的模拟研究, 可进一步完善LIBs回收技术的热力学模型, 为火法回收技术的产业化推广奠定基础。

3.5 火法回收锂离子电池的影响因素

为了在火法冶金中实现有利的热力学条件, 本节

讨论温度、反应时间、辅助气氛和添加剂等工艺参数对反应条件和产品的影响。

高温是火法工艺的关键因素, 不同的温度区域会影响反应的热力学性质, 因此需精确研究温度对火法冶炼过程中生产率与能耗之间的影响关系^[51]。同时, 提出了温度优化的新方向: 一方面, 优化还原剂以降低火法回收所需温度; 另一方面, 采用热力学软件模拟不同温度段火法还原正极材料的产物类型, 通过控制热还原深度获得有利于后续浸出的低价态金属氧化物^[56]。此外, 保温时间的调控也是确保充分化学转化的重要因素。

气氛辅助焙烧强调了气氛对火法冶金的影响。不同气氛(如 N_2 、Ar、 CO_2 、真空、热解气体和还原气氛)在磺化、氯化、硝化反应中起着关键作用^[57]。为了促进碳热还原, 反应气氛中必须避免氧气, 以防止碳燃烧; 而在旨在完全去除有机物的回收工艺中, 有氧条

件则是必需的. 添加剂辅助焙烧和高价值利用方法突出了通过添加氯化物、硫酸盐或硝酸盐等添加剂来提高金属回收效率的重要性. 通过调节“盐与正极”的比例, 可以显著提升火法冶金回收效率, 减少热能消耗.

综上所述, 火法工艺能够高效回收废LIBs中的有价金属, 尤其是Co和Ni等高温稳定的金属, 适合大规模处理废LIBs, 但能耗高且可能产生有害气体与固体废物, 需配备相应的环保设施. 此外, 火法冶金在回收Li方面存在挑战, Li的蒸发损失较大, 回收率较低. 因此, 将火法冶金与湿法冶金技术结合以提升整体金属回收率, 是发展的重要方向.

4 湿法冶金技术回收废锂离子电池

湿法冶金是废LIBs回收的关键工序, 旨在将火法冶金产物转化为金属离子. 该过程通常包括两个阶段: 正极材料的浸出和金属的分离回收. 固态金属元素通过酸浸、碱浸、生物浸和深共晶溶剂(DESs)等多种方法转化为可溶性物质, 随后采用选择性沉淀、溶剂萃取、离子交换或电解沉积等工艺提取Li, Co, Ni等有价金属. 浸出机制主要是通过氧受体(如 H^+)在还原条件下攻击金属氧化键, 释放金属离子. 考虑到浓酸的腐蚀性、残液处理及成本问题, 低成本、高浸出能力的浸出剂成为研究热点. 例如, DESs展现出良好的金属氧化物溶解能力, 有望成为功能性新型浸出剂^[58,59].

与火法冶金相比, 湿法冶金在处理规模和速度上略逊, 因此预处理工艺中正极活性物质的纯度和粒径对湿法回收效率影响显著. 本节将讨论湿法冶金在不同条件下正极材料的化学转化流程, 分析各工艺的优劣、面临的挑战及未来的发展方向.

4.1 废正极材料中有价金属同步浸出

4.1.1 酸浸出

在传统的酸浸过程中, 通常同时浸出所有有价金属, 然后通过分离阶段逐步回收. 浸出是湿法冶金的关键步骤, 决定了整体回收效果. HCl, HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 等无机酸因其可行性高和成本低而广泛应用, 操作参数(搅拌速度、温度和酸浓度)都会影响其浸出率和动力学.

研究发现, HCl在浸出废LIBs正极材料方面表现优于其他无机酸. Joulie等人^[60]研究了NCA在不同无

机酸中的浸出, 发现最佳条件(4 mol/L HCl, 90°C, 18 h, 5 g/L矿浆浓度)下, 可实现废NCA中约100%的Li, Co, Ni和Mn的有效浸出, 这与HCl中的 Cl^- 的还原性有关. 然而, 单独使用无机酸时, 高价态金属离子的溶解度较低, 导致浸出率无法满足回收要求, 且可能产生有毒排放物(如 NO_x , Cl_2 , SO_2 等)、废酸污染和设备腐蚀. 因此, 引入还原剂是必要的. 研究表明, 将HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 或 HNO_3 与还原剂(如 H_2O_2 、 $Na_2S_2O_5$ ^[61]、 NH_4Cl ^[62]、金属单质^[63]、葡萄糖^[64])结合使用, 可以改善浸出效率. 特别是 H_2O_2 由于不引入杂质而被广泛应用, 但其易挥发性和化学不稳定性仍是挑战^[65].

为解决这些问题, 研究者引入了有机酸作为废LIBs正极材料的浸出剂. 常见的有机酸包括单羧酸(如甲酸、乙酸和乳酸)、二羧酸(如草酸($H_2C_2O_4$)、抗坏血酸和琥珀酸)以及三羧酸(如柠檬酸(CA)). 尽管有机酸的酸性通常低于无机酸, 但其热稳定性高、对环境影响小、可回收性强, 并能与重金属离子形成螯合物, 逐渐受到青睐. CA因其结构中含有三个羧酸基团, 能够与金属离子形成更稳定的螯合物, 同时具备较强的酸性和一定的还原性, 因而在浸出正极活性物质方面表现优异. 该酸已广泛应用于废NCM^[64,66,67]和LFP^[68]正极材料的浸出. Zheng等人^[69]研究了CA对NCM材料的水热浸出, 在200°C、CA浓度0.4 mol/L、矿浆浓度10 g/L条件下, Li, Co, Ni, Mn的最高浸出率分别为96%, 91%, 98%, 94%, 显示出有机酸作为无机酸的绿色替代品的潜力. 尽管有机酸在浸出废LIBs正极材料中展现出诸多优点, 其高成本仍然限制了大规模应用的可能性.

4.1.2 碱浸出

氨溶液、碳酸铵、硫酸铵和氯化铵等氨基试剂的碱浸过程对特定金属元素(如Ni, Co和Li)表现出选择性, 因其能形成稳定的金属氨配合物. 与酸浸类似, 碱浸也可与还原剂或热处理结合, 以提高浸出效率和加速动力学过程. 例如, 在最佳操作条件下, 使用氨-氯化铵溶液作为浸出剂, 亚硫酸钠作为还原剂时, Co的浸出率接近100%, Ni为98.3%, Li为90%^[70]. 碱浸的效率受浓度、组成、pH、浸出时间和温度等因素影响. Ku等人^[71]研究了基于氨、碳酸铵和亚硫酸铵的氨浸剂对LIBs正极活性材料中金属元素的浸出行为. 在该三元体系中, 氨为主要浸出剂, 亚硫酸铵作为还原剂,

碳酸铵作为pH缓冲剂,使得Ni、Co和Cu能够良好浸出,而Mn和Al几乎无法浸出。这种差异源于Co、Li、Ni和Cu在溶液中形成稳定的可溶性氨配合物,而Fe、Al和Mn则几乎无法形成^[72]。尽管碱浸法已在退役LIBs的工业回收中得到应用,但仍面临用水量大、设备腐蚀、二次污染和非金属成分破坏等挑战。

4.1.3 生物浸出

与酸碱浸出相比,生物浸出因其低成本、低能耗和环境友好而成为传统化学浸出的有吸引力的替代方法。在这一过程中,微生物及其代谢产物被用于从正极活性物质中提取有价金属。生长营养、pH、温度、氧气和二氧化碳供应、金属毒性以及矿浆浓度等因素都会影响生物浸出的效率^[73,74]。常见的细菌菌株包括氧化铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌、氧化亚铁硫杆菌、氧化亚铁钩端螺旋菌和黑曲霉等。例如,酸性氧化亚铁硫杆菌可以利用单质硫和亚铁离子作为主要能量来源,生成 H_2SO_4 和 Fe^{3+} ,以辅助浸出过程^[75]。而黑曲霉则能产生有机酸,促进废LIBs中金属元素的溶解。

尽管生物浸出是一项前景广阔的技术,但微生物活性低、动力学过程长、浸出效率不足及矿浆浓度低等缺点限制了其大规模应用。为了解决这些问题,微生物基因工程通过改造微生物的代谢途径,增强其在恶劣环境中的耐受性和稳健性^[76]。基因工程构建的嗜酸微生物能够产生更多的酸,并对高酸性环境和高浓度重金属表现出更强的耐受性。这些进展为生物浸出技术在工业应用中的推广提供了重要契机,值得进一步探索和发展。

4.1.4 深共晶溶剂

DESs是两种或两种以上化合物组成的混合物,通常包括氢键供体(HBD)和氢键受体(HBA),其中常用的HBA包括氯化胆碱(ChCl)和季铵盐,而葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)、尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)、羧酸和多元醇等是常见的HBD^[77]。DESs以其合成简单、毒性低、环境友好以及对金属的高溶解能力和选择性,成为传统湿法冶金溶剂的有力替代,推动了电池回收技术的可持续发展。

DESs首次由Abbott等人^[78]在2003年报道,其由ChCl与 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 等混合而成,表现出显著的熔点降低效应。DESs因其能溶解多种金属盐、纤维素和其他物质的特性,被广泛应用于化学反应、电化学、二氧化

碳吸收和金属回收等领域。自2006年报道DESs用于金属氧化物溶解以来,其在LIBs回收中的研究逐步展开。Tran等人^[79]在2019年应用ChCl-乙二醇(EG)体系,从废LCO正极中回收了99.3%的Co,并从NCM正极中回收了71%的Li和32%的Co,展示了DESs在正极材料回收中的潜力。近年来,针对不同金属和回收目标,研究开发了多种DESs配方,如ChCl与 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 、CA或一元羧酸(甲酸、乙酸等)结合的体系。这些发展为可持续电池回收奠定了技术基础。

DESs的金属浸出性能取决于其酸性、还原性及金属离子配位能力。在处理高价态金属氧化物时,还原性是关键因素。Wang等人^[80]研究发现, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的还原性强于EG,在180℃条件下,ChCl- $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 体系浸出LCO正极12 h,Co和Li的浸出率分别达到97.9%和94.7%,显著优于ChCl-EG体系在更高温条件下的表现^[79]。DESs的酸性来自HBD,其中 H^+ 作为氧受体,通过断裂金属氧化物的键来促进金属的溶解。Chen等人^[81]制备的酸性DESs显示, Li和Co的浸出效率随HBD酸性减弱呈递减趋势。DESs的配位能力使得固体中的Co、Ni或Mn等金属离子以可溶形式固定在溶液中,这归因于HBA和HBD中的氧倾向于与作为有利中心原子的金属配位。Tian等人^[82]在相同条件、相同量 Cl^- 下比较了ChCl-LA(乳酸)和GHC(盐酸胍)-LA在浸出LCO方面的性能。GHC-LA的DESs表现出更好的性能,这归因于GHC中的 Cl^- 比ChCl中的配位能力更强,从而形成更稳定的离域 π 键以及加大了与 Co^{3+} 配位的可能性。Chang等人^[83]报道了分别用DMSO和水作为稀释剂稀释DESs浸出液来调节金属离子的配位环境,从而选择性分离Ni和Co。首先使用DMSO稀释浸出液得到二水草酸镍沉淀,而 $[\text{Co}/\text{MnCl}_4]^{2-}$ 保留在浸出液中。随后过滤并向渗滤液中添加水,形成二水草酸钴沉淀。这一发现启示工业上可通过稀释来影响配位环境以控制金属化合物在DESs中的溶解度,实现镍钴分离。

在DESs浸出之后,主要的金属离子可通过化学沉淀或电沉积法回收。Ni、Co和Mn的共沉淀通常优先于Li的回收,常用沉淀剂包括 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、NaOH、 Na_2CO_3 。在使用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作为HBD的DESs中,可直接形成草酸盐沉淀,而无需添加化学试剂。过渡金属以 $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn})\text{-C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的形式回收焙烧后转化为 $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn})_3\text{O}_4$,用于正极材料的再生,而Li以 $\text{LiHC}_2\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$

的形式沉淀. 此类DESs循环回收过程中, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的损耗会导致还原性能下降, 需通过补充等量的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 来恢复溶剂性能, 报道的最大循环次数为15次. 共沉淀法能够有效分离过渡金属, 但其纯度和精确性受到浸出浓度和成本限制. 电沉积法通过电解液中金属离子沉积在电极表面实现回收, 因其高纯度的金属产物备受青睐. 沉积产物 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纯度高, 无杂质, 且可同时回收高纯度DESs溶剂. 然而, 该方法对电极基材、施加电位和工作温度的控制要求较高, 能源密集程度亦高于共沉淀法.

DESs在金属选择性、溶剂可回收性以及对多种LIBs正极材料的适用性方面具有显著优势. 然而, 商业化过程中仍面临多重挑战. (1) 正极材料多样性: 针对LFP, NCM等不同材料的金属成分差异, 需要设计更通用的DESs回收流程, 同时优化浸出和分离技术的组合, 如结合溶剂萃取、共沉淀和电化学方法以提升效率. (2) DESs的可设计性、稳定性与可回收性: DESs的设计是指根据正极材料的成分与结构特征选择合适的HBA和HBD组分以获得更好的浸出性能, 评估DESs的亲水性或疏水性, 适当添加水以调节溶解度并解决其潜在的环境风险. DESs的可设计性直接影响其长期稳定性和可回收性, 确保DESs的稳定性涉及研究制备过程和正极材料浸出过程中可能发生的结构变化和降解. DESs的循环回收对于可持续发展非常重要, 目前DESs回收方法多依赖加水或调节pH进行反萃取, 但仍需要创新技术来提高DESs的回收效率和重复使用能力. (3) 毒性与生物降解性: DESs的毒性和生物降解性对于其在各类应用中的可持续性至关重要. 不同酸性HBD的ChCl基DESs毒性顺序为: AcA(乙酰乙酸)<LA(月桂酸)<GA(甘草次酸)<CA, 而 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (甘油) EG, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ (2-丙二醇)或 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 为HBD的ChCl基DESs毒性较低. 总的来说, 醇类的DESs毒性最低, 其次是酰胺类, 而有机酸类的毒性较大. 在比较HBA时, 基于ChCl的DESs表现出比基于 N,N -二乙基氯化铵的DESs更低的毒性. 此外, HBA与HBD的摩尔比和水含量对毒性有显著影响. 因此, 设计低毒性、易降解的DESs是实现大规模回收的前提. (4) 过渡金属的选择性分离与Li的优先回收: 废LIBs正极材料中过渡金属(如Co, Ni, Mn)具有相似的化学性质, 这使得它们的分离变得困难. 共沉淀法在回收过程中面临两个主要问题: 一是精确计算金属浸出浓度效率低且成本高, 二是共沉淀

前驱体的纯度难以预测. 尽管针对Li, Co或Ni的选择性分离方法已有研究, 但Li往往通过化学沉淀法最后进行回收, 在重复分离和沉淀步骤中表现出显著的Li损失. 因此, 开发高效的金属选择性分离方法, 特别是Li的优先回收, 依然是商业化过程中亟待解决的挑战.

4.2 废正极材料中预先提锂工艺

在废LIBs的回收过程中, 尽管Li, Co, Ni和Mn可以有效地在浸出液中溶解, 但在随后的分离步骤中, Li的回收常受到限制. 图7展示了同步浸出和预先提Li的过程比较. Li在同步浸出过程中回收率较低的原因主要有: (1) Li易与Ni, Co和Mn一起浸出, 导致部分Li混在Co, Ni, Mn回收产物中而损失; (2) 浸出液经过多步分离回收Ni, Co, Mn产品后浓度被稀释, 导致残留液中 Li^+ 浓度较低, 最后蒸发或化学沉淀回收Li的过程增加了能耗和试剂成本. 考虑到Li的流失, 同步浸出工艺在经济上是不利的. 因此, 预先提Li因操作简单、试剂消耗少且回收率高而备受关注. Zhang等人^[84]通过过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)进行Li的预先浸出和正极活性物质的剥离, 从废旧LFP电池中选择性回收Li. 结果表明, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 可以直接将LFP氧化为 Li^+ 和 FePO_4 , 避免传统酸法路线的试剂消耗和含盐废水排放. 在最佳条件下Li的浸出率(η_{Li})达到99.9%, 而Al, Fe和P的浸出率分别为0.584%, 0.048%和0.387%. 此外, 其他氧化剂如 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 和 NaClO 等也可以用于Li的预先浸出.

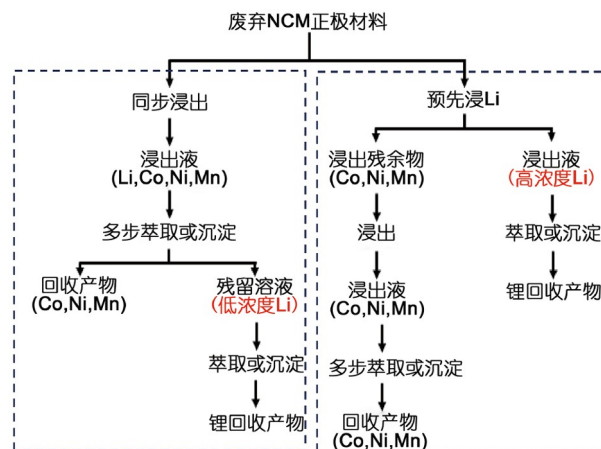


图7 (网络版彩图) NCM中锂同步浸出和预先浸出工艺比较
Figure 7 (Color online) Comparison of simultaneous leaching and pre-leaching processes of NCM materials.

一般而言, 由于三元正极材料中含有多种金属, Li的预先浸出较为复杂。通常需要预处理将Li转化为可浸出相, 而Ni, Co和Mn保持在稳定相。已有研究表明, CTR法可以有效地将正极材料中的Li转化为 Li_2CO_3 并预先提取。Zhang等人^[85]开发了一种可控的CTR工艺, 如图8所示, 在该过程中NCM先被转化为Ni-Co合金, MnO, Li_2O 和 Li_2CO_3 。随后, 利用高浓度 H_3PO_4 溶液选择性地浸出99.1%的Li和96.3%的Mn, 再通过NaOH调节浸出液的pH依次沉淀并回收Li和Mn, 所包含的Ni-Co合金残渣通过湿式磁选进行分离回收。此外, 盐焙烧(硫酸盐和氯化焙烧)也可应用于三元材料可控还原预处理。然而, 碳酸锂在水中的溶解度较低(13.3 g/L, 20°C), 通常需要高液固比以获得可接受的Li浸出率。因此, 研究者提出在溶液中通 CO_2 以将微溶性 Li_2CO_3 转化为水溶性化合物, 这一碳化水浸法可显著提高 Li_2CO_3 的溶解度^[48,86]。通过这一过程, Li_2CO_3 被转化为可溶性更高的 LiHCO_3 , 即使在低液固比下也能实现较高的浸出效率。 CO_2 作为浸出剂, 不仅效率高, 还避免引入杂质, 同时Al, Co, Ni和Mn等元素在弱酸性溶液中不溶。提取Li后, 滤渣可进一步处理以回收Ni, Co和Mn。

4.3 浸出液中有价金属的分离和回收

在浸出过程中, 大多数有价金属(如Co, Ni, Mn)溶解进入浸出液, 后续需分别从中回收以制备纯产品。此外, 一些低含量的杂质(如Al, Cu和Fe)也需去除。主要

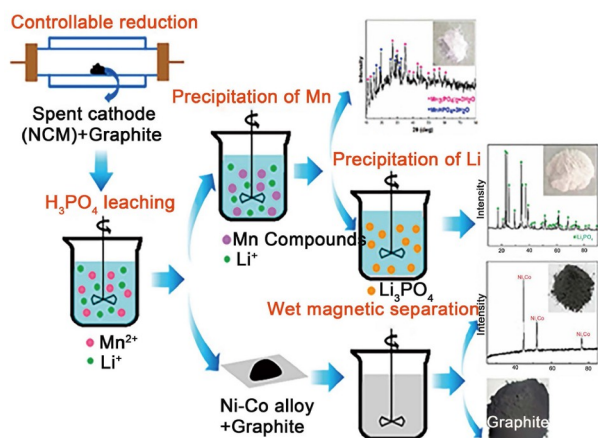


图8 (网络版彩图)基于可控还原法的废NCM材料锂预浸流程图^[85]

Figure 8 (Color online) Flowchart of lithium pre-leaching for spent NCM material based on controlled reduction method ^[85]. Copyright©2020, American Chemical Society.

采用的方法包括化学沉淀法、溶剂萃取法、电化学沉积法和原位分离法等技术。

4.3.1 化学沉淀法

化学沉淀法是一种常用的分离技术, 特别适用于回收固体产物。在浸出液中加入沉淀离子(如 OH^- , S^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{4-}$ 和 CO_3^{3-}), 利用所形成沉淀的溶解度差异, 纯化并回收金属。常用的沉淀剂包括 Na_2CO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 因为它们能与多种有价金属离子(如 Li^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} 和 Mn^{2+})形成不溶化合物。Biswal等人^[87]将 Na_2S 作为沉淀剂从废LIBs的生物浸出液中回收Co, 回收率高达100%。Wang等人^[88]提出了一种从浸出液中分别回收Co, Mn, Li和Ni的工艺。该方法首先以 KMnO_4 为氧化剂在40°C, pH 2下分离Mn; 调整pH至9, 用二甲基乙腈选择性提取Ni, 随后加入NaOH沉淀分离Co; 最后在接近100°C的饱和 Na_2CO_3 溶液中回收 Li_2CO_3 。Mn, Ni, Co和Li的回收率分别为96.9%, 98.2%, 96.9%和97.4%。其他沉淀剂还包括 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、草酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、磷酸(H_3PO_4)和磷酸钠(Na_3PO_4)。沉淀法的成本和能耗较低, 易于工业化。

4.3.2 溶剂萃取法

溶剂萃取是一种广泛应用于金属分离的基础技术。在该过程中, 待萃取金属元素被浓缩在伴生液中, 并在两种不混相液体分离后与其他金属离子分离。萃取剂在此过程中至关重要。有效的金属离子萃取剂包括Cyanex®272, PC-88A, D2EHPA和Acorga M5640。Cyanex®272因其高效提取Co而受到关注。Kang等人^[89]使用Cyanex®272从混合正极材料的浸出液中选择性提取Co, 在pH 5.5~6.0和Cyanex®272 50%皂化条件下, Co提取率达95%~98%, Ni提取率仅为1%。Ayan-da等人^[90]比较了几种Cyanex®萃取剂的效果, 证实Cyanex®272最适合分离Ni和Co。溶剂萃取法具有高选择性和回收率, 条件温和, 能耗低, 但有机溶剂的毒性和成本较高, 且萃取及再利用的工艺流程复杂, 因此需开发更高效、低成本、可循环的萃取技术。

4.3.3 电化学沉积法

电化学沉积法利用金属离子氧化还原电位的差异, 将直流电通入浸出液, 使金属离子在两极被氧化或还原沉积。通过控制电压、电流密度、电解时间和电

解质条件, 可以实现特定元素的沉积, 促进金属元素的分离. Myoung等人^[91]通过酸浸、电化学沉积和热处理从LCO粉末中回收Co. 在pH 2.6的HNO₃溶液中, 施加-1.0 V恒定电位沉积Co(OH)₂, 再通过加热转化为Co₃O₄. 该方法可在室温下使用电流作为驱动力, 最大限度减少试剂消耗并防止Li的损失. 虽然电化学沉积法能获得高纯度产品, 但能耗较大, 电解过程中易发生副反应(如水解反应), 且在分离氧化还原电位相似的金属(如Ni和Co)时, 易发生共沉积效应, 限制了其大规模应用.

4.3.4 原位分离法

原位分离技术作为一种新颖的回收方法, 近年来在湿法浸出回收LIBs有价金属的研究中得到了广泛关注. 该方法通过在浸出过程中引入特定的沉淀剂(如H₂C₂O₄, C₆H₈O₆(抗坏血酸等))或控制溶液的物理化学条件(如pH或温度), 可以使特定的目标金属直接以沉淀形式从溶液中析出. 特别是利用DESSs和辅助试剂的协同作用, 能够在LFP, LCO和NCM等电池正极材料中实现有价金属的高效原位分离, 提升了回收效率并减少了环境负担.

近年来, DESSs与辅助试剂的协同作用在原位分离中的应用取得了显著进展. Tang等人^[92]利用基于EG和ChCl的绿色DESSs与空气源臭氧(O₃)相结合, 实现了从废LFP电池中高选择性原位提取Li. 在最佳实验条件下, η_{Li} 达到92.2%, Fe主要以FePO₄形式沉淀, Fe浸出率(η_{Fe})仅为1.6%. 滤液中杂质Fe经加热以无定形FePO₄·3H₂O的形式完全沉淀, 从而高效分离了Li和Fe. 该方法利用DESSs和O₃之间的协同效应(包括酸化、置换和氧化反应)促进了Li的高效浸出和Fe的原位分离, DESSs十次循环后, 平均 η_{Li} 和 η_{Fe} 分别为85.4%和2.0%, 表明其具有出色的可重复使用性. 该工艺减少了强酸强碱的使用和废水的排放, 为LFP电池的绿色回收提供了新的视角. 类似地, Yang等人^[93]使用EG和TA(酒石酸)制备的DESSs从LCO和NCM材料中高效选择性地一步原位分离Li, Co, Ni, Mn有价金属. 在最佳条件下, LCO中 η_{Li} 达98.34%, Co形成CoC₄H₄O₆(酒石酸钴)紫红色沉淀, 经煅烧后转化为Co₃O₄黑色粉末. 值得注意的是, 该DESSs在5次循环使用后仍能保持良好的Li回收效率(80%以上), 表明其具有优异的循环稳定性. 当使用该DESSs浸出NCM时, 实现了Li(η_{Li} =98.86%)与其他有价

金属的原位分离, 表明该DESSs具有良好的选择性浸出和实际应用潜力.

从NCM正极材料提纯Li的过程中, H₂C₂O₄因其高效的络合作用和沉淀能力成为原位分离中常用的试剂. 在使用H₂C₂O₄与DESSs联合处理NCM时, 可选择性地回收Li⁺和过渡金属. 辅助工艺(如C₆H₈O₆、紫外线或微波)还能进一步增强H₂C₂O₄的还原性与反应活性, 提高分离效率. Tang等人^[94]设计了以EG和OAD(草酸二水合物)为基础的新型双功能DESSs, 能够在温和条件下实现Li和其他过渡金属的完全原位分离. 在优化条件下, η_{Li} 达到94.4%, 而Co, Ni, Mn的浸出率则被控制在极低水平(<1.2%). 这种选择性分离效果得益于H₂C₂O₄与DESSs共同作用, 通过H₂C₂O₄的络合作用和DESSs的溶解力, 使得金属分配在不同的相中, 从而实现原位分离. 经过3次DESSs浸出循环后, η_{Li} 仍可达到93%以上, 而Co几乎全部保持在固相状态. 这项研究可能有助于开发双功能甚至多功能DESSs, 以实现从LIBs中高度选择性地提取金属.

与传统方法相比, 原位分离技术避免了浸出液的后续浓缩和多步分离, 简化了操作流程, 降低了化学试剂的使用量和能源消耗. 同时, 使用H₂C₂O₄, EG或构建DESSs组合可以在一个过程内高效分离Li及其他有价金属, 减少对强酸或强碱的依赖, 具有显著的环境优势. 然而, 尽管这一方法具有较大的潜力, 但仍面临一些挑战: (1) 不同电池类型中的镍钴金属元素具有相似的化学性质, 这使得在浸出过程中对特定金属的选择性分离仍然存在一定难度; (2) 尽管DESSs, H₂C₂O₄在回收过程中表现出良好的协同效果, 但对实验条件(温度、时间、配比等)的精确控制仍需进一步优化; (3) 从实验室规模扩展到商业化应用时, 原位分离技术可能面临反应速度、可重复性和大规模处理的挑战. 随着原位分离技术的不断发展和优化, 未来的研究可以集中在提高分离效率、降低成本和增强回收液的可重复使用性等方面. 此外, 结合微波、超声波、微纳气泡等外部辅助技术, 可能进一步提升浸出速率和金属分离的选择性. 通过这些改进, 原位分离技术有望成为LIBs回收中一个高效、环保的关键技术.

除了沉淀法、萃取法、电化学沉积法和原位分离法, 还有一些先进技术用于LIBs浸出液中金属的分离. 例如, 溶胶-凝胶法可以从浸出液中直接回收正极材料. CA作为络合剂, 通过溶胶-凝胶过程形成均匀的凝

胶, 经过干燥和煅烧等步骤可再生正极材料, 已报道的回收产物包括NCM, LMO和LCO. 此外, 离子交换法因设备简单、易操作和对有价元素的选择性强而受到关注, 但离子交换树脂的高成本和易污染限制了其应用. 总的来说, 各种分离和回收技术的结合, 可以实现废LIBs中有价金属的高效提取和分离, 以满足不断增长的金属资源需求.

4.4 湿法回收锂离子电池的动力学分析

反应动力学分析在废LIBs浸出、提取和沉淀过程中至关重要, 它能够有效评估反应速率与关键参数(如温度和浓度)之间的关系. 在浸出过程中, 表面化学反应和扩散是控制反应动力学的主要因素^[95]. 具体而言, 浸出剂首先通过液膜扩散到固体颗粒表面, 并随后通过扩散将颗粒的固体产物层传递至内芯表面进行化学反应. 为了深入理解这些复杂反应过程, 常常使用不同的动力学模型进行分析, 如收缩核模型(SCM)、经验模型和Avrami方程. 当实验数据的平方相关系数(R^2)大于0.9时, 表明所选模型能够较好地拟合反应过程.

如图9所示, SCM是描述固相颗粒反应动力学的经典理论模型. 该模型假设反应从颗粒表面开始, 并

逐步向内部推进, 反应过程可分为五个步骤^[97]: (1) 浸出剂通过溶液扩散到液-液界面; (2) 浸出剂经扩散层扩散到未反应核表面; (3) 浸出剂在固-液界面与固体核反应, 金属离子溶解到溶液中; (4) 金属离子产物通过扩散层到达液-液界面; (5) 产物扩散到溶液中. 该过程涉及液膜传质(式(23))、表面化学反应(式(24))和界面扩散反应(式(25))等反应方程. 在浸出初期, 反应速率主要受化学反应和活化能控制; 随着反应的进行, 扩散速率成为控制步骤. 由于浸出剂的解离反应通常是吸热的, 温度对金属溶解速率有显著影响. 低温时, 浸出过程受界面扩散控制; 而在高温下, 反应速率过快, 温度不再是控制因素. 通过Arrhenius方程(式(26))可确定金属溶解的表观活化能, 当活化能大于某一临界值时, 浸出过程将受化学反应控制.

经验模型是基于实验数据拟合得出的动力学模型, 常用于描述反应速率随时间的变化规律. 这些模型不直接涉及反应的微观机制, 而是通过数学函数来描述宏观行为. 在LIBs浸出动力学中, 经验模型常用于描述浸出速率与操作条件(如温度、反应物浓度)的关系, 帮助优化工艺参数. 其优点在于它们能够在微观反应机制尚未明确的情况下, 快速提供有用的定量关系, 从而为实验操作提供指导. Avrami方程(式(27))广泛应用于描述晶体生长、相变及溶解过程的动力学, 在LIBs的湿法回收中, Avrami方程可用于描述固相转化的动力学行为, 如溶解和沉淀反应过程. 通过拟合实验数据, 能够揭示不同形核机制(如均匀形核或异质形核)和生长速率对浸出率的影响. 例如, 当Avrami指数 $n=1$ 时, 表明均匀形核; 当 $n>1$ 时, 则暗示异质形核或沉淀加速.

尽管收缩核模型、经验模型和Avrami方程各自侧重点不同, 但它们之间具有一定的联系, 并且在实际应用中可以互为补充. 收缩核模型主要描述固相颗粒反应的动力学, 特别是表面化学反应和扩散过程. 该模型适用于气-固和液-固反应. Avrami方程则更关注固-液或固-固相变的动力学, 特别是形核和晶体生长过程. 在某些情况下, 这两者可以结合使用, 以便更全面地描述复杂的反应机制. 例如, 在实验初期, 可以使用经验模型快速拟合反应速率和操作条件之间的关系, 帮助识别潜在的优化参数; 而在后期, 可以通过收缩核模型和Avrami方程进一步解析微观反应机制, 揭示固体颗粒的反应路径和形核生长的动力学行为. 这种结

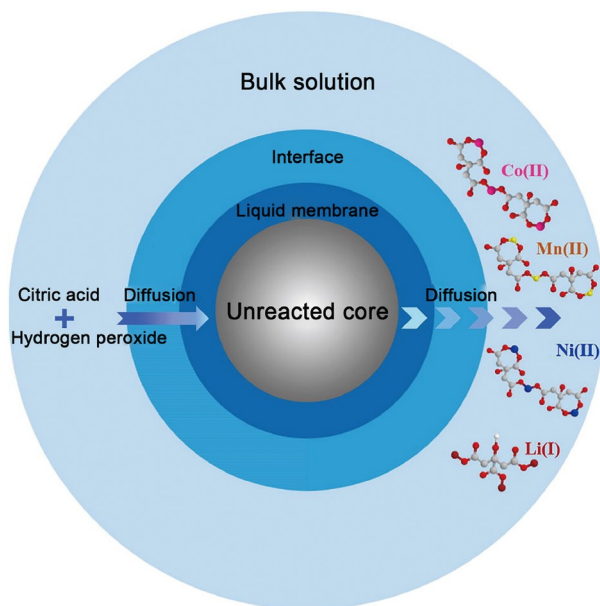


图9 (网络版彩图)过氧化氢作为还原剂柠檬酸浸出金属离子的缩核模型^[96]

Figure 9 (Color online) Shrinking-core model for metal ions leaching using citric acid with hydrogen peroxide as a reducing agent [96]. Copyright©2017, Elsevier.

合使用多种模型的方法能够更加全面地理解LIBs浸出过程的动力学特性, 从而优化回收工艺. Meshram等人^[98]研究了Li, Co和Ni的浸出动力学, 结果表明, 在308~368 K温度范围内, 这些金属的浸出行为最符合经验模型(式(28)). 此外, Avrami方程(式(27))被用来验证溶液中的结晶动力学, 并将结晶过程视为浸出的逆过程. 该过程为一个混合控制模型, 涉及扩散和表面化学反应的共同作用. Meng等人^[99]研究发现, Avrami方程比收缩核模型更适合描述Li, Mn, Co和Ni的浸出过程, 其拟合度 R^2 均超过0.98. Zhang等人^[100]利用Avrami方程, 在特定浸出条件下, 测定了NCM111中Ni, Co, Mn和Li浸出活化能, 分别为44.51, 44.79, 43.81和28.00 kJ/mol. 这些数值与已有文献相符^[101,102], 表明在浸出过程中, 表面化学反应是主要的速率控制步骤, 而Li的浸出最为容易, 其他金属的浸出速率则相对较慢.

通过结合使用收缩核模型、经验模型和Avrami方程, 研究者可以从不同层面理解LIBs浸出过程的动力学特性. 收缩核模型适用于描述固体颗粒的反应动力学, 特别是表面反应和扩散过程; 经验模型能够快速拟合实验数据并优化工艺参数; Avrami方程则有效描述固-液或固-固相变的动力学. 三者结合使用, 为LIBs回收工艺的优化提供了理论支持, 有助于提高金属回收效率并促进绿色回收技术的实施.

$$X = k \cdot t, \quad (23)$$

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k \cdot t, \quad (24)$$

$$1 - 2/3X - (1 - X)^{2/3} = k \cdot t, \quad (25)$$

$$\ln k = \ln A - E_a / RT, \quad (26)$$

$$-\ln(1 - x) = k \cdot t^n, \quad (27)$$

$$[-\ln(1 - x)]^2 = k \cdot t, \quad (28)$$

式中, X 是金属的浸出效率; t 是反应时间; k 是反应速率常数; A 是指数前因子; E_a 是表观活化能; R 是普适气体常数; T 是绝对温度; n 为Avrami指数.

4.5 湿法回收锂离子电池的影响因素

在湿法冶金过程中, 固液比(S/L)、温度、溶剂类型(酸、碱、萃取剂)、浓度和添加剂(如 H_2O_2)是影响效率的关键参数. Golmohammadzadeh等人^[103]利用响应面分析法(RSM)对浸出参数进行优化, 结果显示温

度是最重要的因素. 通过优化浸出时间和温度, 有望实现高回收效率和能耗低. Chan等人^[104]采用1.0 mol/L H_2SO_4 与0.62 wt% H_2O_2 混合, 在液固比为25.8 mL/g、温度为51°C、浸出60 min的条件下, Li, Co, Ni, Mn四种金属的浸出率均为100%. 浸出后, Co, Ni, Mn在pH>11时共沉淀为 $Ni_{0.15}Mn_{0.15}Co_{0.70}(OH)_2$, Li以 Li_2CO_3 形式析出. 混合这些沉淀物并烧结, 可再生新的正极材料, 实现废LIBs的闭环回收.

湿法冶金是回收废LIBs的重要方法, 具有高金属回收率和低能耗等优点. 然而, 废液处理和工艺复杂性是主要挑战, 应综合优化操作参数. 从经济性、有效性和环境影响等角度来看, DESs因其高选择性、可回收性及对所有正极材料的可设计性, 适合于绿色电池回收行业的商业化发展. 结合预先提Li技术, 可开发环保高效的金属分离技术, 实现大规模、低成本的废LIBs回收.

5 直接再生废锂离子电池

正极直接修复是一种新兴的再生回收方法, 旨在针对材料的失效机理, 恢复正极活性成分的电化学性能和稳定性, 而不改变电池的原有结构和化学成分. LIBs的失效通常是多因素耦合的结果^[105], 而不同的失效模型也层出不穷^[95]. 从正极材料的角度来看, LIBs的功能退化主要源于充放电过程中晶体结构破坏和金属溶解^[97,98]. 以LCO为例, 其失效机制表现为层状结构的破坏, 导致LIBs电位降低, 最终导致容量和循环速率下降, 修复的主要手段包括结构重塑和锂离子补充^[99].

与传统循环回收方法获得的前驱体产物(如过渡金属盐或氢化物)不同, 直接再生可获得结构明确、价值较高的正极材料^[101]. 该工艺通常包括脱锂、修复晶格结构和再锂化等步骤. 首先, 通过化学或电化学的方法, 将废LIBs中的Li脱除, 恢复晶体结构至充电前状态, 常用还原性化学物质或电化学还原; 其次, 正极材料在使用过程中可能出现结构缺陷或晶格畸变, 通常采用热处理、湿化学法等修复材料的晶体结构, 以恢复其稳定性; 最后, 在修复后的正极材料中重新引入 Li^+ , 以确保其具备良好的储Li能力. 再锂化通常在适当的温度和压力下进行, 以确保Li均匀嵌入正极材料的晶格中. 为提高再生材料的电化学性能和循环稳定性, 还会在正极材料表面进行包覆处理, 常见的方法

是沉积导电材料或稳定的氧化物。

目前, 已通过直接再生成功制造多种典型电极材料(如LFP, LCO和NCM), 由于不同类型的正极材料对应的晶体结构和失活机制不同, 因此修复的方法

也不尽相同。现有的修复方法主要包括固相烧结法(图10(a))^[106]、共晶熔盐锂化法(图10(b))^[107]、水热锂化法(图10(c))^[108,109]、CTR法、电化学还原法和新兴修复技术等。表1总结了通过不同再锂化工艺直接再生

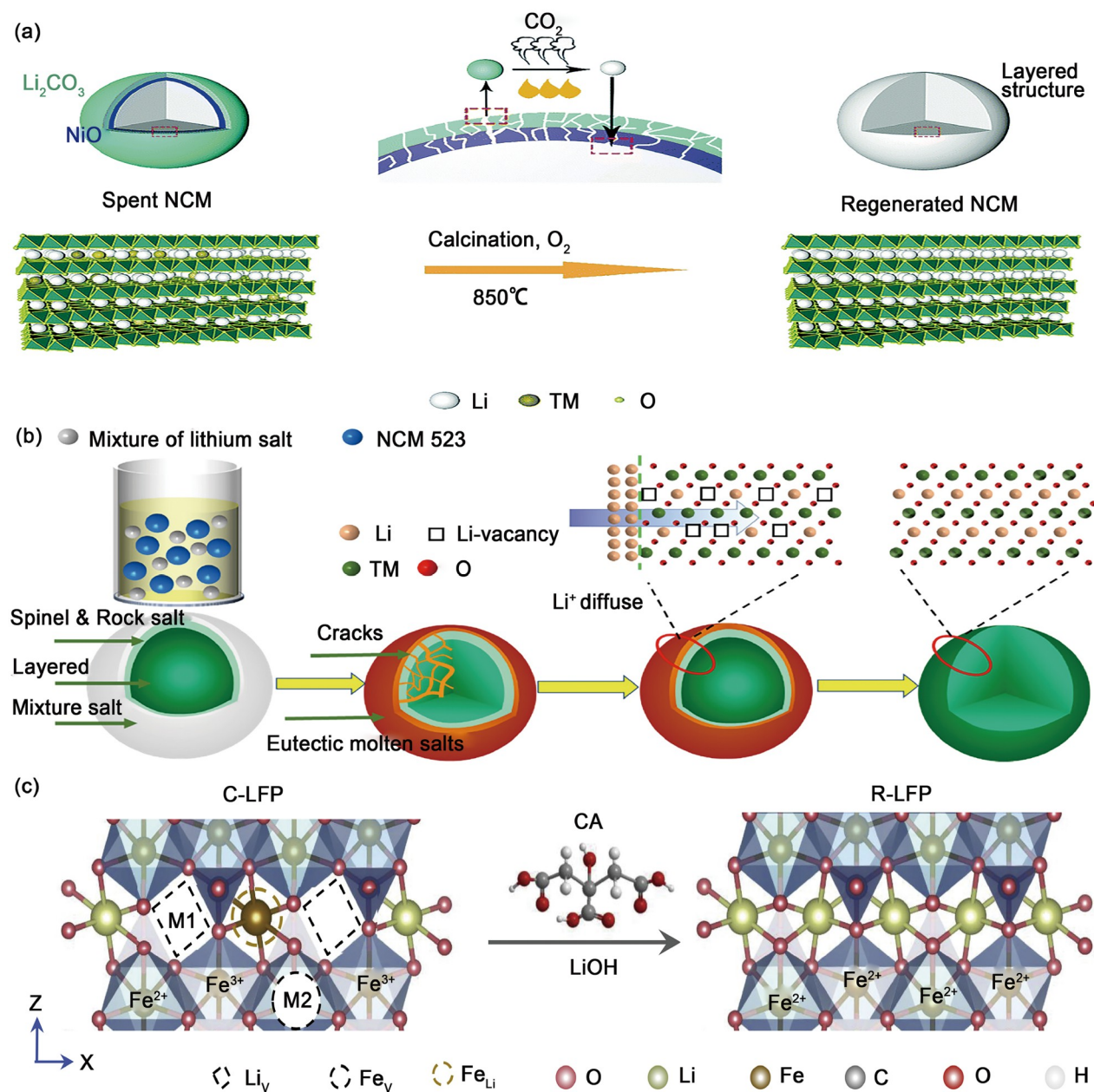


图 10 (网络版彩图) (a) 氧气气氛中进行补Li煅烧修复NCM的结构示意图^[106]。 (b) 共晶熔盐(LiOH-Li₂CO₃)对NCM进行阶段煅烧, 依次实现锂补充和层状结构重塑的工艺说明图^[107]。 (c) LFP水热再锂化过程示意图^[108]

Figure 10 (Color online) (a) Schematic representation of the structural repair of NCM through lithium supplementation calcination in an oxygen atmosphere ^[106]. Copyright©2021, Royal Society of Chemistry. (b) Process diagram showing the staged calcination of NCM with eutectic molten salts (LiOH-Li₂CO₃) to achieve lithium replenishment and reconstruction of the layered structure ^[107]. Copyright©2020, American Chemical Society. (c) Schematic of the hydrothermal relithiation process for LFP ^[108]. Copyright©2020, Joule.

表 1 不同再锂化工艺直接再生各类正极材料的电化学性能

Table 1 Electrochemical performance of various cathode materials regenerated through different relithiation processes

再锂化方法	废LIBs类型	实验条件	再锂化后电化学性能	参考文献
固相烧结法	LFP	650°C; 1 h	100圈循环后比容量保持率为95.32%	[110]
	NCM	850°C; 5 h	100圈循环后比容量保持率为94.74%	[111]
	LCO	900°C; 12 h	80圈循环后比容量保持率为99.08%	[112]
水热锂化法	LFP	90°C; 6 h	100圈循环后比容量保持率为98.9%	[109]
	NCM111	220°C; 4 h	100圈循环后比容量保持率为77.4%	[113]
	LCO	220°C; 4 h	100圈循环后比容量保持率为91.2%	[114]
共晶熔盐锂化法	LFP	300°C; 2 h	100圈循环后比容量保持率超90%	[115]
	NCM523	200°C; 4 h	200圈循环后比容量保持率为80%	[116]
电化学再生法	LFP	室温	292圈循环后比容量保持率为90.7%	[117]
	LCO	室温	200圈循环后比容量保持率为100%	[118]

各类正极材料的电化学性能.

5.1 固相烧结法

固相烧结是一种传统的再生方法, 通过将正极材料置于高温高压条件下进行再生. 该过程通常包括两个阶段的热处理: 首先, 将预处理的前驱体与固体锂源(如 Li_2CO_3 或 LiOH)以理想的摩尔比混合, 随后进行预煅烧(250°C~350°C), 以分解前驱体并去除气体; 接着, 在较高的温度(400°C~800°C)下进行最终煅烧和退火处理, 以稳定正极结构并修复成分缺陷^[119]. Zhou等人^[120]采用固相烧结法(1000°C、10 h)对废LCO材料进行再填充, 并在Co位点共掺杂Mg/Ti, 成功提高了再生正极材料的结构稳定性和 Li^+ 扩散能力, 从而实现了高电压性能. Chi等人^[106]则提出了一种新型绿色方法来回收废单晶NCM材料(图10(a)). 在该方法中, 废正极材料通过直接煅烧过程再生, 无需引入额外化合物. 通过过放电预处理, 表面残留的锂化合物可充分再利用, 作为Li补充剂重建NCM晶体结构, 补充Li空位, 并显著提高电化学性能. 这一方法能够有效恢复废正极材料的性能, 并高效再利用Li. 再生的NCM表现出优异的循环稳定性(在0.5 C下200次循环后, 可逆放电容量保持率为86.9%), 且层状结构保持有序. 此外, 原位X射线衍射(XRD)表征进一步研究了废NCM的组成和结构演变, 结果显示再生过程未引起相变, 证实了Li传输和晶格结构重建的成功.

固相烧结法的优点在于过程易于控制、步骤较少、对设备要求低, 适合工业规模应用. 然而, 该工艺

的能耗较高, 杂质难以去除, 且多阶段研磨和煅烧的要求可能导致形成不均匀且较大的颗粒, 从而影响正极产品的性能均一性^[119,121]. 因此, 尽管固相烧结法在再生废锂电池正极材料中具有广泛的应用潜力, 但其高能耗和颗粒不均匀等问题仍需进一步优化和改进.

5.2 共晶熔盐锂化法

如4.1.4节所述, DESs在湿法冶金中作为浸出剂和还原剂展现出显著潜力. 值得注意的是, DESs也可作为正极直接再生过程中的还原剂^[115]. 在此过程中, 废正极材料与DESs混合后加热至共晶熔点, 触发再锂化和晶体重排. DESs不仅作为反应介质, 还提供锂源, 促进 Li^+ 的快速扩散并增强锂源和废正极之间的相互作用^[122]. 相较于传统火法冶金技术, 共晶熔盐工艺具有更低的操作温度, 主要取决于共晶熔盐混合物的成分与操作条件. 与传统火法冶金废LIBs中的碳、硫、氢和氮等元素转化为 CO , CO_2 , SO_2 , H_2O 和 NO_x 不同, 在共晶熔盐锂化过程中, 这些元素与氧和盐组分反应, 形成稳定的化合物(如 Na_2CO_3 , NaNO_3 和 Na_2SO_4), 从而减少有害气体的排放. 例如, Wang等人^[123]采用 $\text{LiCl-CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (DESs)作为选择性补充Li和Co的载体直接修复废LCO, 可使共晶点降至120°C以下. 热重-傅里叶变换红外光谱(TG-FTIR)测试显示, 在工作温度下仅检测到 H_2O 和 CO_2 , 未发现有害气体. Jiang等人^[107]开发了 $\text{LiOH-Li}_2\text{CO}_3$ 的共熔熔融盐, 用于直接再生NCM523($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$). 其再生过程(图10(b))首先将废旧NCM按照0.86:0.14的比例与 LiOH 和 Li_2CO_3 混合, 随后

NCM523颗粒表面形成共晶熔盐, 锂熔盐通过裂纹渗透. 当 Li^+ 浓度高于NCM523颗粒时, Li^+ 通过表面和体积扩散进入颗粒, 与熔盐在 440°C 下发生反应, 最终实现Li空位的补充, 使NCM523材料完全再生. Ji等人^[124]利用 CHCl_3 和OA(草酸盐)组成的DESs作为混合材料组成和结构的调节载体, 对废LFP和富锰正极(S-LFP+S-LMO)进行升级回收, 与商用LFP(3.38 V和524 Wh/kg)相比, 再生 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 的平均电压(3.68 V)和能量密度(559 Wh/kg)均有所提升, 且DESs可重复使用. 这种升级回收策略可在克级规模上扩展, 并适用于回收LFP和LCO合成 $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$, 实现混合废正极的闭环回收. 研究表明, 利用共晶熔盐锂化法在低温常压下再生失效LIBs正极材料具有巨大潜力. 此外, 技术经济分析表明, 该方法的可重复使用特性能有效降低正极材料回收成本, 具备显著的环境和经济效益, 为废电池材料的增值利用提供了可持续的绿色解决方案.

5.3 水热锂化法

水热锂化法是一种有效的废LIBs正极材料再生工艺, 通过将回收的正极材料与含锂溶液混合, 并在低温($120^\circ\text{C}\sim 220^\circ\text{C}$)的水热反应器中处理, 可获得高结晶度和化学计量比精确的再生正极材料^[125,126]. Jing等人^[126]提出了一种水热工艺, 通过将废LFP正极材料与含 $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的溶液混合, 在水热反应条件下直接生成再生材料. 研究表明, 水热温度的提升(如从 120°C 至 200°C)显著提高了再生LFP电池的性能. Shi等人^[109]进一步发现, 水热法再生的正极材料在倍率性能方面优于传统的固相烧结法.

水热锂化工艺通过增强锂源与废正极材料的接触, 显著促进了 Li^+ 的扩散. 然而, 为了在低温条件下提高锂化动力学, 水热过程需要严格控制操作条件. 此外, 再生正极的循环性能较差也制约了其实际应用. 为解决这些问题, 有研究表明, 通过引入氧化还原介质可降低活化能, 进而提升反应效率. 例如, Yu人^[127]利用EG作为还原剂, 在 100°C 下显著降低了NCM111中 Ni^{3+} 的还原活化能并促进了 Li^+ 的插入. 热力学计算显示, NCM111与EG的反应具有负的吉布斯自由能, 因而EG的引入在热力学上是有利的. 同样, CA作为环保、成本效益高的还原剂, 在降低活化能方面也表现出优异性能. 以LFP电池为例(图10(c)), 其正极性能下

降主要源于Li空位缺陷(Li_V)和Fe占据Li位点(Fe_Li). Li_V 缺陷不仅会导致 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 还会诱导 Fe^{2+} 部分迁移到 Li^+ 的位置, 形成“反位”缺陷, 阻断 Li^+ 的扩散途径. Fe离子迁回原位需高活化能(1.4 eV)^[108], CA作为电子供体, 可有效减弱 Fe^{3+} 的静电斥力, 降低 Fe^{2+} 迁移屏障, 使废LFP正极在 60°C 下也能成功再生. LFP和NCM正极材料在再生过程中的行为存在显著差异. 由于LFP中有价金属种类少, 回收成本较低, 且其橄榄石结构比NCM的层状结构更稳定, 因此LFP更适合再生工艺. 此外, 为进一步提高LFP正极材料的循环稳定性, 可以通过优化金属离子的能带配置来抑制“反位”缺陷的产生. 研究表明, Fe离子的迁移行为与Fe-O键的结合强度密切相关. 操纵过渡金属的d带电子构型是实现强成键的有效方法. 根据d带中心理论, 当d带中心靠近费米能级时, 更多的电子将填充到Fe-O成键轨道中, 从而稳定键合结构. 例如, 通过引入氮原子, 可以上移Fe的d带中心, 增强Fe-O键的稳定性, 从而有效阻止Fe离子的迁移, 进一步提高LFP的循环性能.

水热锂化法是一种低温、可控性强的技术路径, 适用于废LIBs正极材料的再生. 然而, 在废NCM正极材料处理中, 该方法面临修复效果有限和工艺复杂性高的双重挑战. NCM正极因循环过程中的晶格不可逆损伤(如锂缺失、相变和氧化态变化)而性能退化, 水热锂化仅能部分恢复其结构完整性, 导致再生材料的循环稳定性和倍率性能受限. 此外, 水热锂化要求精确控制反应条件, 包括温度、压力和还原剂选择, 复杂的再生步骤增加了技术门槛. 同时, 废NCM中的杂质(如Cu、Fe)干扰锂化过程, 使得预处理工艺至关重要但难度较大. 未来通过开发高效环保的还原剂、优化反应路径及引入掺杂与表面修饰技术, 可提升再生材料的性能与结构稳定性, 从而推动水热锂化法的工业化应用.

5.4 碳热还原法

CTR是一种简单、通用且经济高效的回收方法, 已广泛应用于LFP电池的合成. 在固相烧结法中, LFP的合成通常采用昂贵的草酸亚铁二水合物($\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)或醋酸亚铁($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)作为前驱体, 而CTR工艺则采用廉价且易得的 FePO_4 和 Fe_3O_4 作为替代材料^[108]. Liu等人^[128]利用CTR法将 Li_2CO_3 , $\text{FePO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和乙烯黑(AB)以1:2:4的摩尔比混合研磨24 h, 并在管

式炉中以750°C煅烧15 h, 成功再生LFP(反应式(29)), 其初始放电容量为133 mAh/g, 在第20次循环结束时保持128 mAh/g.



CTR合成方法不仅适用于LFP正极材料的再生, 也被广泛应用于其他活性正极材料的再生, 如LMO, Li_2S , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等. Zhao等人^[129]在CTR过程中利用高锰酸钾热分解获得的 MnO_2 作为前驱体合成LMO. 实验中将高锰酸钾溶解于65 mL超纯水中, 滴加乙醇并连续搅拌30 min, 所得沉淀物在350°C下加热90 min得 MnO_2 纳米棒. LMO的合成采用固相反应多级加热方法, 首先将研磨后的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, MnO_2 和葡萄糖按5:4:2的摩尔比在300°C氩气保护下加热, 然后进一步在750°C下烧结10 h, 得到LMO正极. 再生后的LMO最大放电容量为227.5 mAh/g, 循环40次后容量衰减7.4%, 符合终端LFP电池的要求. 尽管CTR法是一种简单的再生工艺, 但其能耗高且杂质去除难度大.

5.5 电化学再生法

电化学再生法通过电沉积或电化学插入的过程, 修复废锂电池正极材料中的锂缺失, 恢复其化学计量和结构完整性. 该方法在常温常压条件下操作, 具有较高的离子选择性和灵活性. 相比于共晶熔盐锂化法和水热锂化法, 电化学再生法在兼容性方面具有一定优势, 特别适用于多种废旧正极材料.

电化学修复过程一般在三电极系统下进行, 其中废正极材料作为工作电极, 金属锂或其他适当材料作为对电极, 而参比电极(如 Ag/AgCl)用于监控电位. 通过施加恒定的正极电流, Li^+ 离子从电解液中向退化的正极材料中插入, 修复因长时间使用而导致的锂缺失及晶体结构缺陷. 此过程中, 锂源通常为锂盐溶液(如 Li_2SO_4 , LiCl 等), 还原反应通常需要借助还原剂(如EG, CA等)来促进过渡金属氧化态的还原.

电化学再生法的影响因素包括锂基溶液、电流密度、反应条件及对电极材料. 锂盐浓度和溶液类型影响 Li^+ 的迁移速率和沉积效果. 较高浓度的锂盐溶液能够加快反应速率, 但可能诱发副反应. 较低的电流密度有助于均匀的锂沉积, 而较高的电流密度可以加快反应, 但可能引发表面不均匀性或副产物生成. 在三电极配置中, 严格控制温度、压力、时间等可优化 Li^+ 嵌

入效率. 然而, 对电极锂金属的低环境耐久性限制了其工业应用的可扩展性. 为了解决这一问题, 研究者致力于寻找替代对电极. 例如, Zhang等人^[118]利用Pt作为对电极再生LCO, 其再生充电容量为136 mAh/g, 接近商用LCO电极的140 mAh/g. 然而, Pt的高成本及其在电解液中引起的酸性转变导致铝集流体腐蚀, 成为主要问题. 基于此, Wang人^[130]提出使用预锂化石墨作为负极, 以补偿废LFP正极中 Li^+ 的损失. 在初始放电后, 石墨负极释放的过量Li嵌入工作电极, 使废LFP恢复活性. 这些研究验证了以环保方式进行废LIBs电化学再锂化的可行性.

电化学再生法因其低温、可控性强的特点, 在废锂电池正极材料修复中展现了巨大潜力. 然而, 该方法在工业化应用中仍面临修复效果、工艺复杂性和杂质干扰等多方面的挑战. 高镍NCM正极材料的不可逆相变导致结构恢复受限, 影响其倍率性能和循环稳定性. 此外, 锂化过程对温度、电流密度及还原剂比例的严格控制增加了工艺复杂性. 为解决这些问题, 未来研究需优化废正极材料晶格完整性, 并探索更稳定且经济的对电极材料, 如预锂化石墨或低成本导电金属. 通过结合理论建模与实验优化, 探索新型反应路径和高效材料, 促进电化学再生法在废锂电池回收中更广泛的应用.

5.6 新兴修复技术

随着电池技术的不断进步, 高容量正负极材料(如硅负极和锂负极)已成为研究的重点. 然而, 这些高容量材料在充放电过程中经历巨大的体积变化, 导致电极结构变形和粉化. 活性材料从电极中脱落, 失去与电池其他组件的有效电接触, 形成所谓的“失活材料”, 如死硅、死锂和死硫等^[131]. 这些失活材料不仅引起电池容量衰减, 还会阻碍离子传输与转化, 进一步加速电解液的消耗.

尽管以往的研究通过调节电极与电解液的化学性质、优化电极结构等手段, 成功减缓了失活材料的形成, 但这些方法无法修复已形成的失活材料, 也无法恢复损失的电池容量. 因此, 亟需开发高效的电池材料修复技术. 结合对LIBs失效及调控的深入研究, 现有的电极材料修复技术可归纳为以下几类. (1) 氧化还原介质法^[132,133]: 该方法通过引入反应性氧化还原介质, 将失活的Li转化为电解液中的自由离子, 并通

过充电态正极捕获、存储并再利用这些 Li^+ 。(2) 静置法^[134]: 该方法通过静置使死锂表面固体电解质界面(SEI)膜溶解, 促使充放电过程中沉积的Li与死锂建立电子导电通路。然而, 静置时间和重连效率仍需进一步优化。(3) 脉冲法: Yang等人^[135]开发的“脉冲法”通过施加脉冲电压引入不均匀电场, 利用介电泳效应使失活材料(如 Li_xSi)在电场中发生定向移动, 从而促进脱落的失活材料与电极之间的结构恢复和电子接触, 成功修复Si-LFP全电池31.9%的容量。脉冲法通过激活策略促使电子通路重连, 具有广泛的应用潜力, 且不会破坏电池的结构。脉冲法为电池容量恢复提供了一种新的解决方案, 通过调节电流脉冲、压力、磁场和温度等多种环境条件, 在不改变正极晶体结构的情况下恢复LIBs的电容量。然而, 电池中的电绝缘界面层(如SEI)可能会阻碍失活材料与新沉积Li的电气重连^[136]。通过放电后的静置, 可以增强重连效应, 为界面溶解提供足够的时间, 并促进 Li^+ 与新沉积Li的暴露和重新连接^[137]。然而, 这一过程需要较长时间的休息, 因此亟需开发更高效的方法。脉冲诱导的容量恢复技术已经在软包电池系统中得到了研究与验证, 展现了其在实际应用中的潜力。因此, 这项创新方法为恢复高容量电极材料中丢失的活性材料提供了新的途径, 并为延长这些材料的循环寿命开辟了新的机会。

综合考虑各种技术, 直接再生法在工业化应用中仍面临一定挑战, 尤其是在原料纯度和高精度预处理工艺方面。尽管固相烧结法、水热锂化法和共晶熔盐锂化法在适应性和经济性上具有优势, 但它们在杂质去除、能效和过程控制方面仍存在不足。电化学再生法和脉冲修复法等新兴技术虽然在一定程度上弥补了这些缺陷, 但它们在大规模工业化应用中仍需进一步优化和验证。

6 废锂离子电池回收技术的可持续性分析

LIBs含有高价值的金属(如Li, Co, Ni, Mn)及其他关键材料, 其回收利用不仅能够缓解资源短缺, 还具有显著的环境与经济效益。回收技术主要包括火法冶金、湿法冶金和直接再生法, 这些方法各具优势与挑战。火法冶金具备较高的金属回收率, 但能耗大且污染严重; 湿法冶金实现了精细化分离, 但工艺流程复杂, 成本较高; 直接再生法因能量消耗低且保留材料

结构而备受关注, 但对原料纯度的要求较高。针对上述问题, 如何实现大规模应用、提高回收效率及降低环境影响, 已成为学术界与产业界的重要研究课题。本节深入分析不同回收技术的环境影响、经济成本及大规模应用的技术壁垒, 并探讨直接再锂化工艺的应用前景, 以期为实现LIBs闭环回收体系提供科学依据与技术支持。

6.1 不同回收技术的环境影响和成本分析

现有的LIBs回收工艺, 包括火法冶金、湿法冶金和直接再生法, 虽然不断优化, 但仍存在显著不足。火法冶金通过高温熔炼将废LIBs正极材料转化为金属氧化物及合金。然而, 其对Li和Al的回收效率较低, 且伴随高能耗和有毒气体排放。随着正极化学成分逐渐向高镍低钴发展, 火法冶金技术对Co价格的依赖性成为其经济可行性的重要限制因素。湿法冶金则通过溶剂浸出技术实现几乎完全的金属回收, 但其复杂的工艺流程以及高溶剂消耗, 带来了较高的成本和潜在的二次污染风险。相比之下, 直接再生法通过修复废正极的晶体结构和形态, 避免化学分解, 具备缩短工艺流程、降低污染的潜力。然而, 其对废正极材料状态的要求较高, 带来工业化实施中分类和拆卸的成本问题。

根据生命周期分析(LCA), 直接再生法在环境影响和经济效益方面表现出色。如图11(a)所示, 与火法和湿法回收相比, 直接再生法显著降低了温室气体排放。Dunn等人^[138]通过关键材料和能源流的生命周期计算发现, 该工艺可减少正极生产过程81%~98%的温室气体排放和72%~100%的 SO_x 排放。能源消耗方面, 以LCO为例^[139](图11(b)), 直接再生法通过减少能耗和试剂成本表现出最低的总能源消耗。经济效益上, 正极材料的回收价值受Co含量高度影响。Gaines^[140]研究指出(图11(c)), 火法和湿法工艺通过元素回收可保留约70%的LCO价值。且Yang等人^[141]研究显示(图11(d)), LCO电池的经济收益远高于Co含量较低的LFP和LMO, 这主要归因于高昂的Co价格。然而, 随着高镍低钴电池的广泛应用, 传统的火法和湿法工艺因缺乏Co回收的价格优势将逐渐失去竞争力。相比之下, 直接再生技术不以元素回收为目标, 而是将正极材料整体回收, 提升其在价值链中的地位。这种方法虽然对预处理和分类提出了较高要求, 但通过优化LIBs的标准化

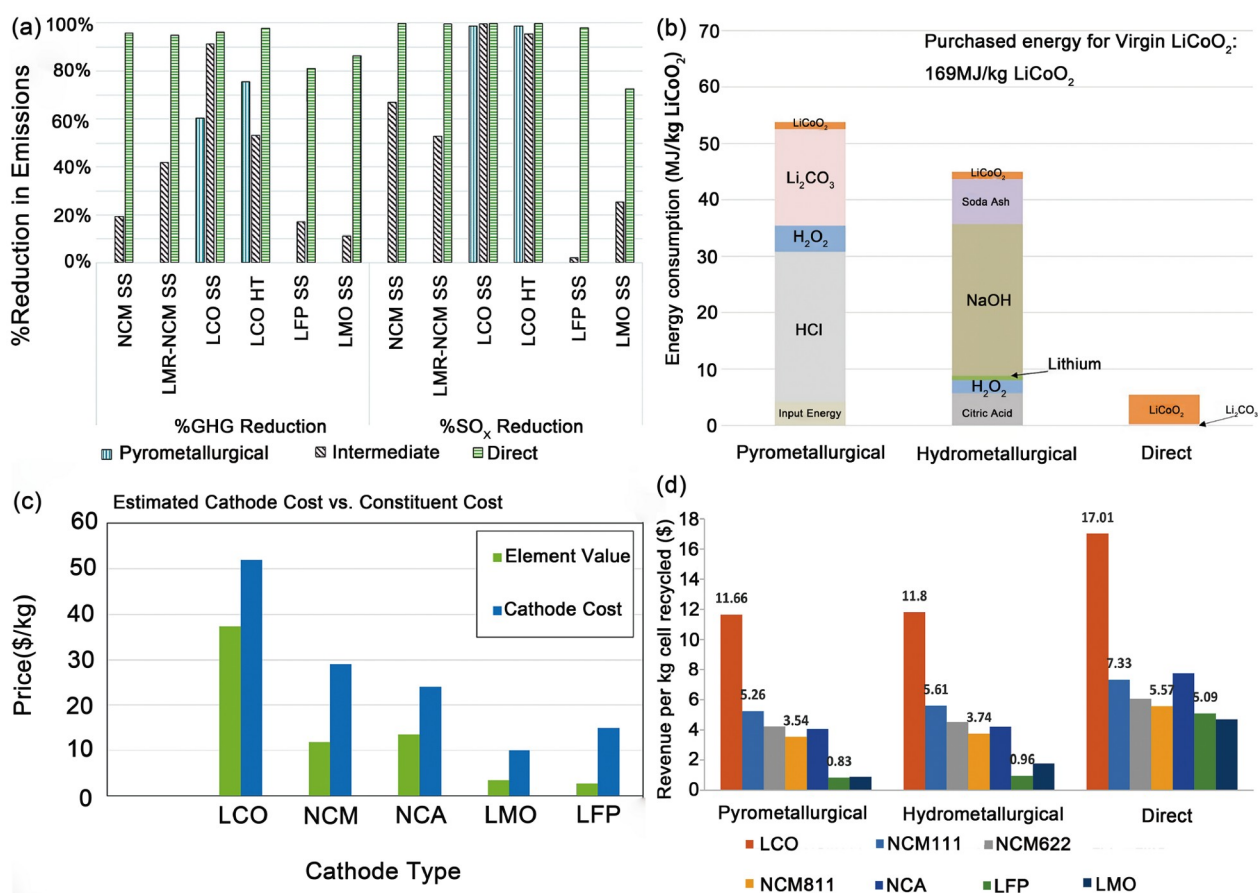


图 11 (网络版彩图)不同常见正极材料的三种回收工艺的经济与环境比较。(a) 从原材料生产到再生过程中, 不同正极材料的温室气体(GHG)和硫的氧化物(SO_x)减排效果: 火法冶金、间接物理方法和直接物理方法的比较^[138]。(b) 不同LCO正极再生方法与生产原始材料的能耗比较^[139]。(c) 正极价格与组成元素价格的比较^[140]。(d) 不同回收方法缩减电池生产能耗的效果^[140]

Figure 11 (Color online) Economy and environmental comparison of three recycling processes across different common cathode material chemistries. (a) GHG and SO_x reductions for different cathode materials recovered from pyrometallurgical, indirect physical, and direct physical as compared to producing them from virgin materials ^[138]. Copyright©2015, Royal Society of Chemistry. (b) Comparison of energy consumption for different LCO cathode regeneration methods with production in virgin materials ^[139]. Copyright©2020, John Wiley and Sons. (c) Comparison of cathode cost to constituent element cost ^[140]. Copyright©2018, Elsevier. (d) Effectiveness of different recycling methods in reducing energy consumption in battery production ^[140]. Copyright©2018, Elsevier.

设计和预处理技术, 直接再生法的工业化潜力将得到显著提升。

6.2 大规模回收中的技术壁垒及解决方案

6.2.1 精细化预处理技术的需求

直接再生法和湿法工艺对废LIBs的原料纯度提出了较高要求, 需在放电失活、拆解和电极分离预处理中实现优化。传统盐水放电方法(如卤化物盐、碱性溶液、温和酸性溶液)虽然能够消耗电池的剩余能量, 但易引发电池终端腐蚀和二次污染^[12], 同时在处理高电压模块或电池组时可能导致电解反应和有害气体释

放^[142]。相比之下, 导电石墨或铁粉等新兴材料的应用展现出减少污染风险的潜力, 但其放电效率和可重复使用性有待进一步提升。

近年来, 工业逐渐采用非活性预处理技术, 如液氮冷冻和惰性气氛^[143]。通过在氮气或其他惰性气体环境中粉碎电池, 可有效降低反应温度与火灾风险, 同时使电池材料完全失活。Retriev公司通过锤磨机结合氮气和水流技术处理废电池, 展示了连续进料模式的优势^[6]。此外, 开发低电阻、不可燃、非挥发、无污染且可重复使用的放电介质, 将显著提升放电失活工艺的效率与可持续性。拆卸过程作为获取废电池有价材料

的关键环节, 面临电池种类多样化的挑战. 针对特定电池类型, 实现高效的自动化拆卸需提高设备的智能性. 未来技术优化的方向包括: 将电池按照类型详细分类, 并送至相应拆卸站点^[144]; 结合计算机视觉和深度学习, 开发能够自动识别电池边界、定位切割区域并指导工具操作的智能化系统^[145].

6.2.2 正极材料的剥离与杂质控制

高效回收废LIBs正极材料是实现资源可持续利用的核心. 然而, 由于正极涂层与集流体之间的强黏结力以及回收过程中潜在杂质的存在, 直接回收工艺面临诸多挑战. 为了解决正极材料的剥离与杂质控制问题, 广泛应用的方法包括黏结剂溶解法、热处理方法和铝基底溶解法.

黏结剂溶解法通过使用溶剂(如NMP, DMSO等)溶解PVDF黏结剂^[146], 从而将正极粉末从铝箔中分离. 结合超声振动可进一步提高剥离效率, 回收率可高达99.8%^[147]. 尽管该方法效率较高, 但有机溶剂的环保性和成本问题仍需优化. 近年来, DESs和低温熔盐的研发显示出一定的潜力, 成为更环保的替代方案. 热解或焚烧技术通过分解黏结剂, 直接将正极粉末从集流体上剥离. 该方法工艺简单, 但可能产生有害气体(如氟化氢HF)^[148], 因此需要添加中和剂(如氢氧化锂)以降低污染风险^[149]. 该方法在工业中应用需综合考虑其环境影响和经济可行性, 尤其是在有害气体处理方面的成本. 利用碱液(如NaOH)选择性溶解铝箔是另一种常见的剥离方法^[30]. 尽管操作简便, 但其高污水处理成本和Al的回收难题仍需解决.

回收材料中的杂质(如Cu, Al, Fe)对正极材料的电化学性能有显著影响. 研究表明, 少量Cu掺杂可以提高 Li^+ 脱嵌过程中的电导率^[150], 但过量的Cu会与Mn反应或占据Mn在正极微观结构中的位置, 从而降低电化学性能^[151]. 研究发现, 在NCM111正极中适量用Cu替代Co可以抑制颗粒团聚, 但对晶体结构和颗粒大小没有显著影响^[152]. 然而, 当 $\text{Li}(\text{NiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn})_{1/3}\text{O}_2$ 中Cu的含量超过 $x=0.08$ 时, 其容量会下降至141.77 mAh/g. 据报道, NCM622中0.2 at%的Al杂质有助于提高2 C倍率下的可逆容量和循环稳定性, 而过量Al(>5 at%)则会导致晶格结构扭曲和二次颗粒形态退化, 最终恶化再生NCM622的电化学性能. 同样, 在再生NCM111正极材料中保留低含量的Fe可提高电化学性能, 因为少量

Fe有助于扩展层状结构, 促进 Li^+ 嵌入和脱嵌^[153]. 然而, 随着Fe含量的增加, 过量Fe掺杂会阻碍 Li^+ 迁移, 降低电化学性能^[154].

从废LIBs中回收正极材料的效果与杂质控制紧密相关. 容许量的金属杂质对正极材料的电化学性能有益, 但超过阈值的杂质会显著降低材料性能. 因此, 预处理过程中的杂质水平需要严格控制, 以确保后续回收工艺的效果, 特别是对直接再生法等湿法工艺提供高质量的正极材料基础. 未来的研究应专注于开发高效、环保的黏结剂溶解技术, 并优化杂质去除与控制策略, 以促进直接回收工艺的工业化应用.

6.3 直接再锂化工艺的应用前景

正极材料的直接回收备受关注, 已有多种修复和再生正极的方法被提出, 包括固相烧结法、共晶熔盐锂化法、水热锂化法和电化学再生法等.

固相烧结法是一种直接且有效的再生废LIBs正极材料的技术. 其主要通过高温煅烧正极前驱体和锂盐, 以恢复Li的缺失并重建层状结构, 从而实现废正极材料的高结晶度和理想化学计量^[119,155]. 该方法已成功应用于多种正极化学体系(如LFP, LCO和NCM), 并展示出较高的再生效率和良好的电化学性能. 研究表明, 通过适当的煅烧条件, 再生材料的放电容量和循环稳定性能够接近甚至匹配原始材料. 然而, 扩大应用时仍面临一些挑战. 首先, 需要准确量化废正极材料中的Li含量. 目前, 采用电感耦合等离子体(ICP)法来定量测量Li与过渡金属的比例. 然而, 相关的测量误差会直接影响再生材料的质量. 过量添加Li可能会导致正极层状结构的崩溃, 从而恶化电化学性能^[156], 而Li添加不足又无法弥补Li的缺失, 导致性能低于原始材料^[157]. 文献报道, 在煅烧前添加5%的过量Li以补偿在烧制过程中的蒸发最为合适^[158]. 不同的正极化学成分具有不同的热稳定性, 这可能影响Li添加量和烧结温度的最佳条件. 另一个挑战是将正极粉末与锂盐均匀混合, 不均匀的Li可能导致回收材料的电化学性能差异. 因此, 引入ICP等技术精确控制废正极中的Li含量, 并采用机械球磨等技术优化锂源与正极粉末的均匀性, 将有助于提升再生材料的一致性和性能.

水热锂化法是一种高效的再锂化技术, 通过溶液浸渍在高温高压下修复废LIBs正极材料的层状结构和Li空位. 此方法利用压力容器提供理想的环境, 使

Li^+ 通过水溶液介质嵌入正极材料的结构缺陷中,并结合短时退火以提升材料的结晶度和界面性能,从而增强其循环稳定性。Shi等人^[155]采用 LiOH 和 Li_2SO_4 的混合锂盐溶液,在 220°C 和 10 MPa 下处理 LCO 正极 4 h 后,再进行短时退火处理,首次循环以 $\text{C}/10$ 倍率的放电容量达到 153.1 mAh/g , 100 次循环后容量保持率达到 91.2% 。相比之下,固相烧结(850°C , 12 h)再生样品的性能略逊一筹。此外,将超声辐射与水热法结合能够在更温和的条件(如 80°C)下修复晶体结构。超声空化效应加速了 Li 的重新嵌入,有助于提升效率^[159]。与固相烧结法相比,水热锂化法的操作温度低,反应时间短,从而降低了能耗。然而,压力容器等设备的高成本使得水热锂化法在大规模工业化应用中面临障碍。另外,使用水溶液作为介质可能会引发二次污染问题,因此需要改进补锂溶液的循环使用策略来提高可持续性。

共晶熔盐混合物也是一种有效的锂源介质,用于正极再锂化。共晶熔盐的熔点低于其单一成分盐的熔点,具有低温操作、环保性和高效性的优势。通过使用共晶熔盐(如 $\text{LiOH}/\text{Li}_2\text{CO}_3$),可以在常压和较低温度下补偿正极材料中的 Li 损失。例如,对废 NCM523 进行再锂化后,经过 1 C 倍率 200 次循环后,再生材料的容量保持率达到 89.06% ^[107]。此外, LiNO_3 和 LiOH 等混合物也可用于再锂化,并通过短时退火优化正极材料结晶度和性能。再生 NCM523 在 $3\sim 4.2\text{ V}$ 之间、 1 C 倍率下首次循环放电容量为 149.3 mAh/g ,与商业正极材料相当^[122]。相比水热法,共晶熔盐具有更高的安全性、可扩展性和环保性,避免了水溶液可能导致的正极颗粒表面损伤,尤其适用于富镍材料的再生^[160]。

电化学再生法利用电化学反应将 Li^+ 重新插入到正极材料的层状结构中,实现正极再生。Li等人^[161]通过使用锂金属作为对电极,在半电池中对使用过的正极进行再锂化。虽然再锂化后的正极在容量和循环性能方面有所改善,但仍需退火处理以完全恢复结晶度和容量。此外,预锂化石墨烯在硬币电池中也被用于为正极提供 Li^+ 进行再锂化,实验表明,使用过的 LFP 在再锂化后容量接近原始材料^[130]。尽管如此,电化学再锂化的放电容量仍低于商业电极,表明单纯的电化学方法无法完全恢复容量。为克服这一问题,研究者采用了富锂水溶液(如 Li_2SO_4 溶液)进行再锂化^[118]。将废弃的 LFP 浸泡在该溶液中,并使用铂电极,经过短时间退火处理后,再生材料表现出优异的循环稳定性。与

水热锂化法相比,电化学再生法在室温下进行,通过调节放电电流密度控制反应速率,从而在温和条件下恢复正极材料中的 Li 。这一方法具有节能和环保的优点,同时,富锂溶液可以直接重复使用。然而,该方法仍面临操作监控和人工干预的问题,限制了其在工业化回收中的大规模应用。尽管如此,电化学再锂化法为 LIBs 正极材料的再生提供了一种环保且节能的潜在方法,未来仍需解决操作可控性的挑战。

不同的再锂化方法各有优缺点,选择适当的技术应综合考虑环境影响、经济可行性以及特定材料的处理需求。固相烧结法适用于多种正极化学体系,但需要优化锂源的分配和烧结条件。水热锂化法在温和条件下能够有效再锂化废锂正极,但设备成本较高,可能产生二次污染。共晶熔盐锂化法具备较高的安全性和经济性,是一种较为环保的选择。电化学再锂化法具有节能和环保的优点,但大规模应用仍面临挑战。

7 总结与展望

本文分析了 LIBs 正极材料的完整回收过程,重点总结了预处理、浸出和提纯阶段的研究成果与进展。深入探讨了火法冶金和湿法冶金过程中的热力学与动力学因素,以便更好地理解回收机制并推动绿色可持续发展技术。尽管直接再生技术有望回收废 LIBs 中的所有成分,但其可扩展性、选择性和可循环性等方面仍面临显著挑战。为构建和完善 LIBs 电池回收体系,建议从以下几个方面着手。

(1) 成本效益综合考虑。回收过程的经济效益是其可行性的关键。火法冶金虽能高效回收 Co 、 Ni 等金属,但高能耗和锂的流失限制了其经济性。湿法冶金回收效率高,但因设备腐蚀和二次污染受到限制。相较之下,直接再生方法因低能耗和可直接再生正极的优势,将成为未来 LIBs 回收的主流选择。

(2) 深入研究物质流、能量流、成本流。当前 3R 战略(减量化、再利用和再循环)和 4H 原则(高效率、高经济回报、高环境效益和高安全性)的贯彻与应用迫在眉睫,这是实现 LIBs 可持续回收的基础。通过对回收过程的能耗与成本进行定量分析,可以识别出回收体系中的关键优化点,进而减少二次污染并提高整体回收效益。这样的分析不仅能揭示回收链中的瓶颈,还能为减少资源浪费、提升经济性提供依据。

(3) 新工艺研发. 持续开发新技术是提升回收效率的关键. 绿色化学材料, 如深共晶溶剂(DESs), 展现出优越的金属选择性和环境友好性. 随着技术的成熟, DESs有望取代传统无机酸碱, 成为工业LIBs回收的理想选择.

(4) 现有工艺流程优化. 应通过优化现有工艺流程来降低成本、提升效率, 核心在于“做减法”. 简化回收步骤、降低能耗、减少化学试剂的使用, 将有助于实

现可持续回收. 据本文将共晶熔盐锂化法与预提锂工艺结合, 可以在较低温度下实现晶格修复, 显著降低回收成本.

综上所述, 直接再生方法在降低能耗和环境影响方面具有显著优势, 未来有望替代传统火法和湿法成为LIBs回收的主流技术. 然而, 随着LIBs正极材料在储能领域性能的不断提升, 直接再生工艺也需要不断改进, 以确保再生材料的性能与商业材料相当.

参考文献

- 1 Wu X, Ma J, Wang J, et al. Progress, key issues, and future prospects for Li-ion battery recycling. *Glob Challenges*, 2022, 6: 2200067
- 2 Wu F, Maier J, Yu Y. Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 1569–1614
- 3 Harper G, Sommerville R, Kendrick E, et al. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. *Nature*, 2019, 575: 75–86
- 4 Sun S, Jin C, He W, et al. Management status of waste lithium-ion batteries in China and a complete closed-circuit recycling process. *Sci Total Environ*, 2021, 776: 145913
- 5 Ma X, Ge P, Wang L, et al. The recycling of spent lithium-ion batteries: Crucial flotation for the separation of cathode and anode materials. *Molecules*, 2023, 28: 4081
- 6 Bi H, Zhu H, Zu L, et al. A new model of trajectory in eddy current separation for recovering spent lithium iron phosphate batteries. *Waste Manage*, 2019, 100: 1–9
- 7 Jie Y, Yang S, Hu F, et al. Gas evolution characterization and phase transformation during thermal treatment of cathode plates from spent LiFePO_4 batteries. *Thermochim Acta*, 2020, 684: 178483
- 8 Hanisch C, Loellhoeff T, Diekmann J, et al. Recycling of lithium-ion batteries: A novel method to separate coating and foil of electrodes. *J Clean Prod*, 2015, 108: 301–311
- 9 Chen M, Ma X, Chen B, et al. Recycling end-of-life electric vehicle lithium-ion batteries. *Joule*, 2019, 3: 2622–2646
- 10 Fang Z, Duan Q, Peng Q, et al. Comparative study of chemical discharge strategy to pretreat spent lithium-ion batteries for safe, efficient, and environmentally friendly recycling. *J Clean Prod*, 2022, 359: 132116
- 11 Xiao J, Guo J, Zhan L, et al. A cleaner approach to the discharge process of spent lithium ion batteries in different solutions. *J Clean Prod*, 2020, 255: 120064
- 12 Yao L P, Zeng Q, Qi T, et al. An environmentally friendly discharge technology to pretreat spent lithium-ion batteries. *J Clean Prod*, 2020, 245: 118820
- 13 Shaw-Stewart J, Alvarez-Reguera A, Greszta A, et al. Aqueous solution discharge of cylindrical lithium-ion cells. *Sustain Mater Technologies*, 2019, 22: e00110
- 14 Rouhi H, Serna-Guerrero R, Santasalo-Aarnio A. Electrochemical discharge of Li-ion batteries: A methodology to evaluate the potential of discharge electrolytes without corrosion. *J Energy Storage*, 2022, 55: 105734
- 15 Wu L, Zhang F S, He K, et al. Avoiding thermal runaway during spent lithium-ion battery recycling: A comprehensive assessment and a new approach for battery discharge. *J Clean Prod*, 2022, 380: 135045
- 16 Ojanen S, Lundström M, Santasalo-Aarnio A, et al. Challenging the concept of electrochemical discharge using salt solutions for lithium-ion batteries recycling. *Waste Manage*, 2018, 76: 242–249
- 17 Kang J, Sohn J, Chang H, et al. Preparation of cobalt oxide from concentrated cathode material of spent lithium ion batteries by hydrometallurgical method. *Adv Powder Tech*, 2010, 21: 175–179
- 18 Tao R, Xing P, Li H, et al. Recovery of spent LiCoO_2 lithium-ion battery via environmentally friendly pyrolysis and hydrometallurgical leaching. *Resour Conserv Recycl*, 2022, 176: 105921
- 19 Hagelüken C. Recycling of electronic scrap at Umicore's integrated metals smelter and refinery. *Erzmetall*, 2006, 59: 152–161

- 20 Chen J J, Zhang T, Fu T T, et al. The invention relates to a positive and negative motor control system based on PLC (in Chinese). China Patent, CN214477627U. 2021-10-22 [陈建军, 张涛, 傅婷婷, 等. 一种基于PLC的电机正反转控制系统. 中国专利, CN214477627U. 2021-10-22]
- 21 Chen J J, Zhang T, Fu T T, et al. An infrared image fault detection method for power equipment based on improved SSD algorithm (in Chinese). China Patent, CN112820969A. 2021-05-18 [陈建军, 张涛, 傅婷婷, 等. 一种基于改进SSD算法的电力设备红外图像故障检测方法. 中国专利, CN112820969A. 2021-05-18]
- 22 Xu K H, Wei Q. A multi-focus image fusion method based on double convolutional neural networks (in Chinese). China Patent, CN112756079A. 2021-05-07 [许开华, 魏琼. 一种基于双卷积神经网络的多聚焦图像融合方法. 中国专利, CN112756079A. 2021-05-07]
- 23 Cai Z Y, Wei S B, Chen Z Z, et al. The utility model relates to a battery installation structure for a new energy vehicle (in Chinese). China Patent, CN209205453U. 2019-08-06 [蔡志远, 魏绍博, 陈增志, 等. 一种用于新能源汽车的电池安装结构. 中国专利, CN209205453U. 2019-08-06]
- 24 Tebbe J L, Fuerst T F, Musgrave C B. Mechanism of hydrofluoric acid formation in ethylene carbonate electrolytes with fluorine salt additives. *J Power Sources*, 2015, 297: 427–435
- 25 Jo C H, Myung S T. Efficient recycling of valuable resources from discarded lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2019, 426: 259–265
- 26 Wang W, Chen W, Liu H. Hydrometallurgical preparation of lithium carbonate from lithium-rich electrolyte. *Hydrometallurgy*, 2019, 185: 88–92
- 27 Liu Y, Mu D, Dai Y, et al. Analysis on extraction behaviour of lithium-ion battery electrolyte solvents in supercritical CO₂ by gas chromatography. *Int J Electrochem Sci*, 2016, 11: 7594–7604
- 28 Mu D, Liu Y, Li R, et al. Transcritical CO₂ extraction of electrolytes for lithium-ion batteries: Optimization of the recycling process and quality-quantity variation. *New J Chem*, 2017, 41: 7177–7185
- 29 Ferreira D A, Prados L M Z, Majuste D, et al. Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries. *J Power Sources*, 2009, 187: 238–246
- 30 Li L, Fan E, Guan Y, et al. Sustainable recovery of cathode materials from spent lithium-ion batteries using lactic acid leaching system. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 5224–5233
- 31 Bai Y, Essehli R, Jafta C J, et al. Recovery of cathode materials and aluminum foil using a green solvent. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9: 6048–6055
- 32 Wang M, Tan Q, Liu L, et al. A facile, environmentally friendly, and low-temperature approach for decomposition of polyvinylidene fluoride from the cathode electrode of spent lithium-ion batteries. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 12799–12806
- 33 Zhang S, Lu Y, Li L, et al. Sensitive sensors based on bilayer organic field-effect transistors for detecting lithium-ion battery electrolyte leakage. *Sci China Mater*, 2022, 65: 1187–1194
- 34 Yuan Q, Zeng J, Sui Q, et al. Thermodynamic and experimental analysis of lithium selectively recovery from spent lithium-ion batteries by in-situ carbothermal reduction. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11: 111029
- 35 Hu J, Zhang J, Li H, et al. A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2017, 351: 192–199
- 36 Li J, Wang G, Xu Z. Environmentally-friendly oxygen-free roasting/wet magnetic separation technology for *in situ* recycling cobalt, lithium carbonate and graphite from spent LiCoO₂/graphite lithium batteries. *J Hazard Mater*, 2016, 302: 97–104
- 37 Mao J K, Li J, Xu Z. Coupling reactions and collapsing model in the roasting process of recycling metals from LiCoO₂ batteries. *J Clean Prod*, 2018, 205: 923–929
- 38 Zhang X, Li L, Fan E, et al. Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 7239–7302
- 39 Lide D R. CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physics Data. Boca Raton: CRC Press, 2004
- 40 Fan E, Li L, Lin J, et al. Low-temperature molten-salt-assisted recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 16144–16150
- 41 Shi J, Peng C, Chen M, et al. Sulfation roasting mechanism for spent lithium-ion battery metal oxides under SO₂-O₂-Ar atmosphere. *JOM*, 2019, 71: 4473–4482
- 42 Qu G, Li B, Wei Y. A novel approach for the recovery and cyclic utilization of valuable metals by co-smelting spent lithium-ion batteries with copper slag. *Chem Eng J*, 2023, 451: 138897
- 43 Qu G, Wei Y, Liu C, et al. Efficient separation and recovery of lithium through volatilization in the recycling process of spent lithium-ion batteries. *Waste Manage*, 2022, 150: 66–74

- 44 Xiao J, Niu B, Xu Z. Novel approach for metal separation from spent lithium ion batteries based on dry-phase conversion. *J Clean Prod*, 2020, 277: 122718
- 45 Qu X, Xie H, Chen X, et al. Recovery of LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries through a low-temperature ammonium chloride roasting approach: Thermodynamics and reaction mechanisms. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 6524–6532
- 46 Lin J, Liu C, Cao H, et al. Environmentally benign process for selective recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by using conventional sulfation roasting. *Green Chem*, 2019, 21: 5904–5913
- 47 Lin J, Li L, Fan E, et al. Conversion mechanisms of selective extraction of lithium from spent lithium-ion batteries by sulfation roasting. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 18482–18489
- 48 Xiao J, Niu B, Song Q, et al. Novel targetedly extracting lithium: An environmental-friendly controlled chlorinating technology and mechanism of spent lithium ion batteries recovery. *J Hazard Mater*, 2021, 404: 123947
- 49 Peng C, Liu F, Wang Z, et al. Selective extraction of lithium (Li) and preparation of battery grade lithium carbonate (Li_2CO_3) from spent Li-ion batteries in nitrate system. *J Power Sources*, 2019, 415: 179–188
- 50 Huang Z, Zhu J, Qiu R, et al. A cleaner and energy-saving technology of vacuum step-by-step reduction for recovering cobalt and nickel from spent lithium-ion batteries. *J Clean Prod*, 2019, 229: 1148–1157
- 51 Makuza B, Tian Q, Guo X, et al. Pyrometallurgical options for recycling spent lithium-ion batteries: A comprehensive review. *J Power Sources*, 2021, 491: 229622
- 52 Ahmad K, Chang C R, Li J. Mechanistic investigations of Co(II)-catalyzed C-N coupling reactions. *J Organomet Chem*, 2018, 868: 144–153
- 53 Xu Y, Song D, Li L, et al. A simple solvent method for the recovery of Li_xCoO_2 and its applications in alkaline rechargeable batteries. *J Power Sources*, 2014, 252: 286–291
- 54 Yang C, Zhang J, Yu B, et al. Recovery of valuable metals from spent $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ cathode material via phase transformation and stepwise leaching. *Sep Purif Technol*, 2021, 267: 118609
- 55 Yan K, Xiong Z, Liu Z. Study on recycling Li of waste lithium-ion batteries by reduction roasting (in Chinese). *J Cent South Univ*, 2020, 51: 3367–3378
- 56 Yao S, Ji Y, Wang S, et al. Unlocking spin gates of transition metal oxides via strain stimuli to augment potassium ion storage. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202404834
- 57 Qu X, Zhou F, Wang D, et al. Pre-extraction of Li from spent lithium-ion batteries through an ethanol-water vapor thermal reduction approach. *Chem Eng J*, 2024, 482: 148608
- 58 Wang Z, Li S, Li T, et al. Deep eutectic solvents (DESs) for green recycling of wasted lithium-ion batteries (LIBs): Progress on pushing the overall efficiency. *Min Metallurgy Explor*, 2022, 39: 2149–2165
- 59 Liu M, Ma W, Zhang X, et al. Recycling lithium and cobalt from LIBs using microwave-assisted deep eutectic solvent leaching technology at low-temperature. *Mater Chem Phys*, 2022, 289: 126466
- 60 Joulié M, Laucournet R, Billy E. Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2014, 247: 551–555
- 61 Vieceli N, Nogueira C A, Guimarães C, et al. Hydrometallurgical recycling of lithium-ion batteries by reductive leaching with sodium metabisulphite. *Waste Manage*, 2018, 71: 350–361
- 62 Vieceli N, Nogueira C A, Pereira M F C, et al. 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
- 63 Joulié M, Billy E, Laucournet R, et al. Current collectors as reducing agent to dissolve active materials of positive electrodes from Li-ion battery wastes. *Hydrometallurgy*, 2017, 169: 426–432
- 64 Chen X, Fan B, Xu L, et al. An atom-economic process for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries. *J Clean Prod*, 2016, 112: 3562–3570
- 65 Huang B, Pan Z, Su X, et al. Recycling of lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives. *J Power Sources*, 2018, 399: 274–286
- 66 Chen X, Zhou T. Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media. *Waste Manag Res*, 2014, 32: 1083–1093
- 67 Yao L, Feng Y, Xi G. A new method for the synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from waste lithium ion batteries. *RSC Adv*, 2015, 5: 44107–44114
- 68 Yang Y, Meng X, Cao H, et al. Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries: A sustainable process. *Green Chem*,

- 2018, 20: 3121–3133
- 69 Zheng Q, Shibasaki K, Ogawa T, et al. Application of hydrothermal leaching technology to spent LIB cathode materials with citric acid using batch-type device and flow system. *J Chem Eng Jpn*, 2021, 54: 344–350
- 70 Wang C, Wang S, Yan F, et al. Recycling of spent lithium-ion batteries: Selective ammonia leaching of valuable metals and simultaneous synthesis of high-purity manganese carbonate. *Waste Manage*, 2020, 114: 253–262
- 71 Ku H, Jung Y, Jo M, et al. Recycling of spent lithium-ion battery cathode materials by ammoniacal leaching. *J Hazard Mater*, 2016, 313: 138–146
- 72 Chen Y, Liu N, Hu F, et al. Thermal treatment and ammoniacal leaching for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. *Waste Manage*, 2018, 75: 469–476
- 73 Moazzam P, Boroumand Y, Rabiei P, et al. Lithium bioleaching: An emerging approach for the recovery of Li from spent lithium ion batteries. *Chemosphere*, 2021, 277: 130196
- 74 Roy J J, Cao B, Madhavi S. A review on the recycling of spent lithium-ion batteries (LIBs) by the bioleaching approach. *Chemosphere*, 2021, 282: 130944
- 75 Mishra D, Kim D J, Ralph D E, et al. Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Waste Manage*, 2008, 28: 333–338
- 76 Do M P, Jegan Roy J, Cao B, et al. Green closed-loop cathode regeneration from spent NMC-based lithium-ion batteries through bioleaching. *ACS Sustain Chem Eng*, 2022, 10: 2634–2644
- 77 Hayyan M, Hashim M A, Al-Saadi M A, et al. Assessment of cytotoxicity and toxicity for phosphonium-based deep eutectic solvents. *Chemosphere*, 2013, 93: 455–459
- 78 Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chem Commun*, 2003, 1: 70–71
- 79 Tran M K, Rodrigues M T F, Kato K, et al. Deep eutectic solvents for cathode recycling of Li-ion batteries. *Nat Energy*, 2019, 4: 339–345
- 80 Wang J, Lyu Y, Zeng R, et al. Green recycling of spent Li-ion battery cathodes via deep-eutectic solvents. *Energy Environ Sci*, 2024, 17: 867–884
- 81 Chen Y, Mu T. Revisiting greenness of ionic liquids and deep eutectic solvents. *Green Chem Eng*, 2021, 2: 174–186
- 82 Tian Y, Chen W, Zhang B, et al. A weak acidic and strong coordinated deep eutectic solvent for recycling of cathode from spent lithium-ion batteries. *ChemSusChem*, 2022, 15: e202200524
- 83 Chang X, Fan M, Gu C F, et al. Selective extraction of transition metals from spent $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ cathode via regulation of coordination environment. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202202558
- 84 Zhang J, Hu J, Liu Y, et al. Sustainable and facile method for the selective recovery of lithium from cathode scrap of spent LiFePO_4 batteries. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 5626–5631
- 85 Zhang Y, Wang W, Hu J, et al. Stepwise recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries by controllable reduction and selective leaching and precipitation. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 15496–15506
- 86 Yi W T, Yan C Y, Ma P H, et al. Refining of crude Li_2CO_3 via slurry phase dissolution using CO_2 . *Sep Purif Technol*, 2007, 56: 241–248
- 87 Biswal B K, Jadhav U U, Madhaiyan M, et al. Biological leaching and chemical precipitation methods for recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 12343–12352
- 88 Wang R C, Lin Y C, Wu S H. A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries. *Hydrometallurgy*, 2009, 99: 194–201
- 89 Kang J, Senanayake G, Sohn J, et al. Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272. *Hydrometallurgy*, 2010, 100: 168–171
- 90 Ayanda O, Ayanda F A, Baba A A, et al. Application of Cyanex[®] extractant in Cobalt/Nickel separation process by solvent extraction. *Int J Phys Sci*, 2013, 8: 89–97
- 91 Myoung J, Jung Y, Lee J, et al. Cobalt oxide preparation from waste LiCoO_2 by electrochemical–hydrothermal method. *J Power Sources*, 2002, 112: 639–642
- 92 Tang S, Yang Z, Zhang M, et al. A simple green method for *in-situ* selective extraction of Li from spent LiFePO_4 batteries by synergistic effect of deep-eutectic solvent and ozone. *Environ Res*, 2023, 239: 117393
- 93 Yang Z, Tang S, Huo X, et al. A novel green deep eutectic solvent for one-step selective separation of valuable metals from spent lithium

- batteries: Bifunctional effect and mechanism. *Environ Res*, 2023, 233: 116337
- 94 Tang S, Feng J, Su R, et al. New bifunctional deep-eutectic solvent for *in situ* selective extraction of valuable metals from spent lithium batteries. *ACS Sustain Chem Eng*, 2022, 10: 8423–8432
- 95 Edge J S, O’Kane S, Prosser R, et al. Lithium ion battery degradation: What you need to know. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, 23: 8200–8221
- 96 Li L, Bian Y, Zhang X, et al. Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching. *Waste Manage*, 2018, 71: 362–371
- 97 Chen J, Lin Z, Xiang W, et al. Investigation of degradation mechanism of LiCoO₂/graphite batteries with multiscale characterization. *Electrochim Acta*, 2022, 436: 141374
- 98 Meshram P, Pandey B D, Mankhand T R. Recovery of valuable metals from cathodic active material of spent lithium ion batteries: Leaching and kinetic aspects. *Waste Manage*, 2015, 45: 306–313
- 99 Meng F, Liu Q, Kim R, et al. Selective recovery of valuable metals from industrial waste lithium-ion batteries using citric acid under reductive conditions: Leaching optimization and kinetic analysis. *Hydrometallurgy*, 2020, 191: 105160
- 100 Zhang X, Cao H, Xie Y, et al. A closed-loop process for recycling LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ from the cathode scraps of lithium-ion batteries: Process optimization and kinetics analysis. *Sep Purif Technol*, 2015, 150: 186–195
- 101 Park K Y, Park I, Kim H, et al. Anti-site reordering in LiFePO₄: Defect annihilation on charge carrier injection. *Chem Mater*, 2014, 26: 5345–5351
- 102 Meng X, Hao J, Cao H, et al. Recycling of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode materials from spent lithium-ion batteries using mechanochemical activation and solid-state sintering. *Waste Manage*, 2019, 84: 54–63
- 103 Golmohammadzadeh R, Rashchi F, Vahidi E. Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects. *Waste Manage*, 2017, 64: 244–254
- 104 Chan K H, Anawati J, Malik M, et al. Closed-loop recycling of lithium, cobalt, nickel, and manganese from waste lithium-ion batteries of electric vehicles. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9: 4398–4410
- 105 Palacin M R, de Guibert A. Why do batteries fail? *Science*, 2016, 351: 1253292
- 106 Chi Z, Li J, Wang L, et al. Direct regeneration method of spent LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode materials via surface lithium residues. *Green Chem*, 2021, 23: 9099–9108
- 107 Jiang G, Zhang Y, Meng Q, et al. Direct regeneration of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode from spent lithium-ion batteries by the molten salts method. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 18138–18147
- 108 Xu P, Dai Q, Gao H, et al. Efficient direct recycling of lithium-ion battery cathodes by targeted healing. *Joule*, 2020, 4: 2609–2626
- 109 Jiang Z, Xu Z, Li L, et al. Design principles for efficient hydrothermal relithiation of spent lithium iron phosphate. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2025, 17: 4875–4883
- 110 Li X, Zhang J, Song D, et al. Direct regeneration of recycled cathode material mixture from scrapped LiFePO₄ batteries. *J Power Sources*, 2017, 345: 78–84
- 111 Yang X, Zhang Y, Xiao J, et al. Restoring surface defect crystal of Li-lacking LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ material particles toward more efficient recycling of lithium-ion batteries. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9: 16997–17006
- 112 Nie H, Xu L, Song D, et al. LiCoO₂: Recycling from spent batteries and regeneration with solid state synthesis. *Green Chem*, 2015, 17: 1276–1280
- 113 Shi Y, Chen G, Liu F, et al. Resolving the compositional and structural defects of degraded LiNi_xCo_yMn_zO₂ particles to directly regenerate high-performance lithium-ion battery cathodes. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 1683–1692
- 114 Shi Y, Chen G, Chen Z. Effective regeneration of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries: A direct approach towards high-performance active particles. *Green Chem*, 2018, 20: 851–862
- 115 Liu X, Wang M, Deng L, et al. Direct regeneration of spent lithium iron phosphate via a low-temperature molten salt process coupled with a reductive environment. *Ind Eng Chem Res*, 2022, 61: 3831–3839
- 116 Shi Y, Zhang M, Meng Y S, et al. Ambient-pressure relithiation of degraded Li_xNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ (0 < x < 1) via eutectic solutions for direct regeneration of lithium-ion battery cathodes. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1900454
- 117 Fan M, Meng Q, Chang X, et al. *In situ* electrochemical regeneration of degraded LiFePO₄ electrode with functionalized prelithiation separator. *Adv Energy Mater*, 2022, 12: 2103630

- 118 Zhang L, Xu Z, He Z. Electrochemical relithiation for direct regeneration of LiCoO_2 materials from spent lithium-ion battery electrodes. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 11596–11605
- 119 Satyavani T V S L, Srinivas Kumar A, Subba Rao P S V. Methods of synthesis and performance improvement of lithium iron phosphate for high rate Li-ion batteries: A review. *Eng Sci Tech An Int J*, 2016, 19: 178–188
- 120 Zhou S, Fei Z, Meng Q, et al. Collaborative regeneration of structural evolution for high-performance of LiCoO_2 materials from spent lithium-ion batteries. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4: 12677–12687
- 121 Xu L, Zhou F, Liu B, et al. Progress in preparation and modification of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material for high energy density Li-ion batteries. *Int J Electrochem*, 2018, 2018: 1–12
- 122 Shi Y, Zhang M, Meng Y S, et al. Ambient-pressure relithiation of degraded $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) via eutectic solutions for direct regeneration of lithium-ion battery cathodes. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1900454
- 123 Wang J, Zhang Q, Sheng J, et al. Direct and green repairing of degraded LiCoO_2 for reuse in lithium-ion batteries. *Natl Sci Rev*, 2022, 9: nwac097
- 124 Ji G, Tang D, Wang J, et al. Sustainable upcycling of mixed spent cathodes to a high-voltage polyanionic cathode material. *Nat Commun*, 2024, 15: 4086
- 125 Gao H, Yan Q, Xu P, et al. Efficient direct recycling of degraded LiMn_2O_4 cathodes by one-step hydrothermal relithiation. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 51546–51554
- 126 Jing Q, Zhang J, Liu Y, et al. Direct regeneration of spent LiFePO_4 cathode material by a green and efficient one-step hydrothermal method. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 17622–17628
- 127 Yu X, Yu S, Yang Z, et al. Achieving low-temperature hydrothermal relithiation by redox mediation for direct recycling of spent lithium-ion battery cathodes. *Energy Storage Mater*, 2022, 51: 54–62
- 128 Liu H, Zhang P, Li G C, et al. LiFePO_4/C composites from carbothermal reduction method. *J Solid State Electrochem*, 2008, 12: 1011–1015
- 129 Zhao H, Wang J, Wang G, et al. Facile synthesis of orthorhombic LiMnO_2 nanorods by *in-situ* carbothermal reduction: Promising cathode material for Li ion batteries. *Ceramics Int*, 2017, 43: 10585–10589
- 130 Wang T, Yu X, Fan M, et al. Direct regeneration of spent LiFePO_4 via a graphite prelithiation strategy. *Chem Commun*, 2020, 56: 245–248
- 131 Kim N, Kim Y, Sung J, et al. Issues impeding the commercialization of laboratory innovations for energy-dense Si-containing lithium-ion batteries. *Nat Energy*, 2023, 8: 921–933
- 132 Jin C, Liu T, Sheng O, et al. Rejuvenating dead lithium supply in lithium metal anodes by iodine redox. *Nat Energy*, 2021, 6: 378–387
- 133 Jin C B, Zhang X Q, Sheng O W, et al. Reclaiming inactive lithium with a triiodide/iodide redox couple for practical lithium metal batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 22990–22995
- 134 Liu F, Xu R, Wu Y, et al. Dynamic spatial progression of isolated lithium during battery operations. *Nature*, 2021, 600: 659–663
- 135 Yang Y, Biswas S, Xu R, et al. Capacity recovery by transient voltage pulse in silicon-anode batteries. *Science*, 2024, 386: 322–327
- 136 Peled E, Menkin S. Review—SEI: Past, present and future. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: A1703–A1719
- 137 Zhang W, Sayavong P, Xiao X, et al. Recovery of isolated lithium through discharged state calendar ageing. *Nature*, 2024, 626: 306–312
- 138 Dunn J B, Gaines L, Kelly J C, et al. The significance of Li-ion batteries in electric vehicle life-cycle energy and emissions and recycling's role in its reduction. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 158–168
- 139 Yang T, Lu Y, Li L, et al. An effective relithiation process for recycling lithium-ion battery cathode materials. *Adv Sustain Syst*, 2020, 4: 1900088
- 140 Gaines L. Lithium-ion battery recycling processes: Research towards a sustainable course. *Sustain Mater Technologies*, 2018, 17: e00068
- 141 Yang Y, Okonkwo E G, Huang G, et al. On the sustainability of lithium ion battery industry: A review and perspective. *Energy Storage Mater*, 2021, 36: 186–212
- 142 Abdelghani-Idrissi S, Dubouis N, Grimaud A, et al. Effect of electrolyte flow on a gas evolution electrode. *Sci Rep*, 2021, 11: 4677
- 143 Liu C, Lin J, Cao H, et al. Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review. *J Clean Prod*, 2019, 228: 801–813
- 144 Lu Y, Yang B, Gao Y, et al. An automatic sorting system for electronic components detached from waste printed circuit boards. *Waste Manage*, 2022, 137: 1–8
- 145 Foo G, Kara S, Pagnucco M. Screw detection for disassembly of electronic waste using reasoning and re-training of a deep learning model.

- [Procedia CIRP](#), 2021, 98: 666–671
- 146 Li J, Lu Y, Yang T, et al. Water-based electrode manufacturing and direct recycling of lithium-ion battery electrodes—A green and sustainable manufacturing system. [iScience](#), 2020, 23: 101081
 - 147 Wang M, Tan Q, Liu L, et al. Efficient separation of aluminum foil and cathode materials from spent lithium-ion batteries using a low-temperature molten salt. [ACS Sustain Chem Eng](#), 2019, 7: 8287–8294
 - 148 Park Y J, Kim M K, Kim H S, et al. Risk assessment of lithium-ion battery explosion: Chemical leakages. [J Toxicol Environ Health Part B](#), 2018, 21: 370–381
 - 149 Ross B J, LeResche M, Liu D, et al. Mitigating the impact of thermal binder removal for direct Li-ion battery recycling. [ACS Sustain Chem Eng](#), 2020, 8: 12511–12515
 - 150 Jo M, Park S, Song J, et al. Incorporation of Cu into $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode: Elucidating its electrochemical properties and stability. [J Alloys Compd](#), 2018, 764: 112–121
 - 151 Sa Q, Heelan J A, Lu Y, et al. Copper impurity effects on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2015, 7: 20585–20590
 - 152 Wu Z J, Wang D, Gao Z F, et al. Effect of Cu substitution on structures and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{NiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Mn}]\text{O}_2$ as cathode materials for lithium ion batteries. [Dalton Trans](#), 2015, 44: 18624–18631
 - 153 Li H, Chen G, Zhang B, et al. Advanced electrochemical performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{(1/3-x)}\text{Fe}_x\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ as cathode materials for lithium-ion battery. [Solid State Commun](#), 2008, 146: 115–120
 - 154 Park S, Kim D, Ku H, et al. The effect of Fe as an impurity element for sustainable resynthesis of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material from spent lithium-ion batteries. [Electrochim Acta](#), 2019, 296: 814–822
 - 155 Kong J Z, Zhou F, Wang C B, et al. Effects of Li source and calcination temperature on the electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ lithium-ion cathode materials. [J Alloys Compd](#), 2013, 554: 221–226
 - 156 Chernova N A, Nolis G M, Omenya F O, et al. What can we learn about battery materials from their magnetic properties? [J Mater Chem](#), 2011, 21: 9865
 - 157 Bläubaum L, Röder F, Nowak C, et al. Impact of particle size distribution on performance of lithium-ion batteries. [ChemElectroChem](#), 2020, 7: 4755–4766
 - 158 Chen M, Zheng Z, Wang Q, et al. Closed loop recycling of electric vehicle batteries to enable ultra-high quality cathode powder. [Sci Rep](#), 2019, 9: 1654
 - 159 Zhao S, Zhang W, Li G, et al. Ultrasonic renovation mechanism of spent LCO batteries: A mild condition for cathode materials recycling. [Resour Conserv Recycl](#), 2020, 162: 105019
 - 160 Xiong X, Wang Z, Yue P, et al. Washing effects on electrochemical performance and storage characteristics of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ as cathode material for lithium-ion batteries. [J Power Sources](#), 2013, 222: 318–325
 - 161 Li X, Dogan F, Lu Y, et al. Fast determination of lithium content in spent cathodes for direct battery recycling. [Adv Sustain Syst](#), 2020, 4: 2000073

Research progress on green recovery technologies of valuable metals from waste lithium batteries

XU JinMei & GAO YanFeng

School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China

With the rapid growth in new energy electric vehicles, the usage and disposal of lithium-ion batteries have surged, creating an urgency to recover valuable metals such as cobalt, nickel, and lithium. This study reviews various recovery methods for waste lithium batteries, discussing the latest research advancements in pretreatment, pyrometallurgy, hydrometallurgy, and direct regeneration techniques for recovering valuable metals from cathodes. The analysis examines the key factors influencing pyrometallurgical and hydrometallurgical recovery technologies from both thermodynamic and kinetic perspectives. It explores optimal strategies to enhance environmental sustainability and cost efficiency while maintaining high recovery rates. Particular attention is devoted to the advantages of direct regeneration processes using deep eutectic solvent systems, which enable mild leaching and regeneration of active cathode materials. These systems are evaluated for their economic feasibility and environmental impact, demonstrating their potential as sustainable recovery solutions. Finally, the paper summarizes the challenges in waste lithium battery recovery and utilization, envisioning advancements toward green and efficient closed-loop recycling systems.

pyrometallurgy, hydrometallurgy, direct regeneration, deep eutectic solvents (DESs), green closed-loop recycling

doi: [10.1360/SST-2024-0272](https://doi.org/10.1360/SST-2024-0272)