



移动扫码阅读

梅延润, 刘龙敏, 陈然, 等. 废旧锂离子电池正极材料有价金属的回收及高值化利用研究进展 [J]. 能源环境保护, 2024, 38(6): 1-12.

MEI Yanrun, LIU Longmin, CHEN Ran, et al. Recent advances on the recovery and high-value utilization of valuable metals from cathode materials of spent lithium-ion batteries[J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38(6): 1-12.

废旧锂离子电池正极材料有价金属的回收及高值化利用研究进展

梅延润^{1,2}, 刘龙敏^{1,2}, 陈然^{1,2}, 侯慧杰^{1,2}, 胡敬平^{1,2,*}, 杨家宽^{1,2}

(1. 华中科技大学环境科学与工程学院, 湖北武汉 430074;

2. 固废处理处置与资源化技术湖北省工程实验室, 湖北武汉 430074)

摘要: 锂离子电池因其能量密度高、循环寿命长等独特优势, 已成为移动电子设备与电动汽车的主要电源之一。然而, 锂离子电池在正常使用和梯次利用报废后, 若未能合理处置, 将导致巨大的资源浪费和严重的环境污染问题。目前, 废旧锂离子电池正极材料的传统闭环回收方法主要包括直接再生、火法回收和湿法回收, 这些方法主要是将废旧电池正极材料中的有价金属回收并再生用于电池工业。同时, 关于废旧锂离子电池正极材料非闭环高值化的研究也大量涌现。然而, 由于相关研究分化程度高、隔离性强, 缺乏对废旧锂离子电池正极材料有价金属的传统闭环回收与非闭环高值化研究现状和前景的系统性整理和评价。为弥补该不足, 系统论述了废旧磷酸铁锂与三元正极材料有价金属的闭环回收处理现状, 以及废旧锂离子电池正极材料有价金属非闭环转化为其他储能装置的电极材料或环境功能材料的潜力, 并从产业角度对2种不同回收模式的工艺和产品性能进行了比较和评价。在此基础上, 简要概述了废旧锂离子电池正极材料闭环回收与非闭环高值化利用相关的挑战与发展趋势, 为废旧锂离子电池正极材料的合理处置提供了重要参考。

关键词: 废旧锂离子电池; 磷酸铁锂; 三元正极材料; 锂离子电池回收; 高值化利用

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2024)06-0001-12

Recent advances on the recovery and high-value utilization of valuable metals from cathode materials of spent lithium-ion batteries

MEI Yanrun^{1,2}, LIU Longmin^{1,2}, CHEN Ran^{1,2}, HOU Huijie^{1,2},

HU Jingping^{1,2,*}, YANG Jiakuan^{1,2}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Hubei Provincial Engineering Laboratory for Disposal and Recycling Technology of Solid Waste, Wuhan 430074, China)

Abstract: Lithium-ion batteries have emerged as primary power sources for mobile electronic devices and electric vehicles due to their distinctive advantages, including high energy density and extended cycle life. Improper disposal of spent lithium-ion batteries after regular use or cascaded use may result in substantial resource wastage and severe environmental pollution. Currently, traditional closed-loop recycling methods for spent lithium-ion battery cathode materials mainly include direct regeneration,

收稿日期: 2024-05-09

修回日期: 2024-05-28

接受日期: 2024-06-02

DOI: 10.20078/j.eep.20240609

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2023YFC3902802); 国家自然科学基金面上资助项目(52170134)

作者简介: 梅延润(1999—), 男, 河南信阳人, 硕士研究生, 主要研究方向为锂离子电池回收。E-mail: yrmei@hust.edu.cn

通讯作者: 胡敬平(1980—), 男, 河南长垣人, 教授, 主要研究方向为环境电化学与功能材料。E-mail: hujp@hust.edu.cn

pyrometallurgy, and hydrometallurgy. These methods primarily focus on recycling and regenerating valuable metals from spent lithium-ion battery cathode materials for reuse in the battery industry. Meanwhile, numerous studies have reported on the high-value non-closed-loop recycling of spent lithium-ion battery cathode materials. However, the high degree of differentiation and isolation among these studies has resulted in a lack of systematic summarization and evaluation of the current status and prospects of research on the valuable metals of spent lithium-ion battery cathode materials, including both traditional closed-loop and non-closed-loop high-value recycling methods. To fill up this gap, this review systematically discusses the current status of closed-loop recycling and processing of valuable metals from spent lithium iron phosphate and ternary cathode materials. It also explores the potential of converting spent lithium-ion battery cathode materials into electrode materials for other energy storage devices or environmentally functional materials. Additionally, it compares and evaluates the processes and product performance of the two different recycling modes from an industrial perspective. Based on this, the review outlines the challenges and development trends related to the closed-loop recycling and non-closed-loop high-value utilization of spent lithium-ion battery cathode materials. This review will provide an important reference for the rational treatment and disposal of spent lithium-ion battery cathode materials.

Keywords: Spent lithium-ion batteries; Lithium iron phosphate; Ternary electrode material; Lithium-ion battery recycling; High value utilization

0 引 言

近年来,伴随着新能源汽车数量的增加,锂离子电池需求和容量快速增长(图 1)。2020 年用于全球电动汽车的锂离子电池产量仅为 747 GW·h,预计到 2025 年将增至 2 492 GW·h^[1]。然而动力电池的寿命一般在 5~6 年,具有高附加值资源与污染双重属性的大量废旧锂离子电池(SLIBs)也将达到井喷式报废期。废旧三元锂离子电池含有丰富的有价值金属物质,如锂、镍、钴、锰等^[2]。这些贵金属在世界各国分布不均匀且稀缺^[3],相

于直接开采的金属矿物,从废旧三元锂离子电池中回收的贵金属品质更高。因此,回收废旧三元锂离子电池(NCM)有着较高的经济价值,同时也能在一定程度上减轻对贵金属矿物资源的依赖。除三元锂离子电池,目前市场上主要的动力电池还包括锂镍钴铝(NCA)、锰酸锂(LMO)、钴酸锂(LCO)和磷酸铁锂(LFP)电池,其中 LFP 因高稳定性和低成本,也广泛应用于电动汽车领域。例如,特斯拉电动汽车从 2021 年开始将旗下 2 款电车 Model 3 和 Model Y 从三元锂离子电池换为磷酸铁锂电池^[4],比亚迪动力汽车的电芯也多

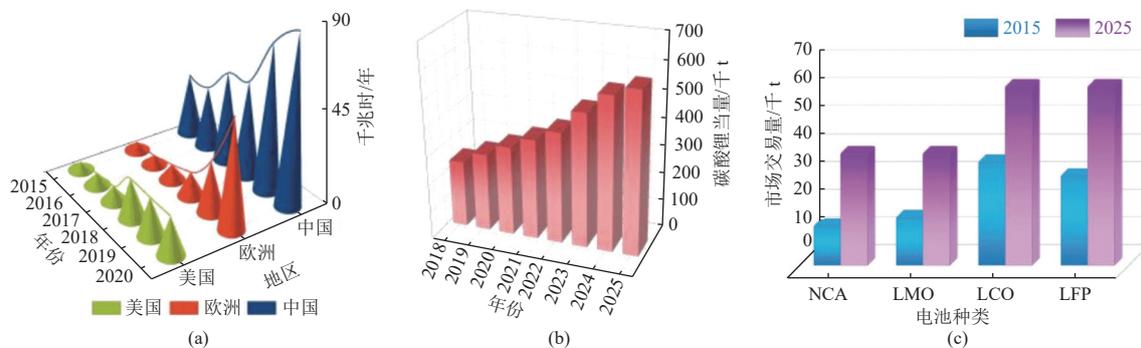


图 1 (a) 2015—2020 年中国、欧盟、美国对锂离子电池的需求, (b) 2018—2025 年市场对碳酸锂当量(LCE)的预期需求, (c) 2015 年和 2025 年常用正极材料的预期市场图^[5]

Fig. 1 (a) Demand for Li-ion batteries ranges in China, the European Union and the United States from 2015 to 2020. (b) Expected capital market demand of lithium carbonate equivalent (LCE) from 2018 to 2025. (c) Expected market volume graph of common cathode compounds in 2015 and 2025^[5]

为磷酸铁锂电池。快速增长的磷酸铁锂电池市场不可避免会产生大量废旧磷酸铁锂电池。与其他种类的电池相比,由于磷酸铁锂除含锂外,不含其他贵金属,因此在回收市场上受到的关注度并不高^[6],但这并不意味着回收磷酸铁锂电池的工作无足轻重。若废旧的锂离子电池未能得到妥善处置,可能会导致严重的环境污染问题^[7];而采用相关技术对废旧电池进行高值化利用,就能变废为宝,甚至带来可观的经济效益。

目前对废旧锂离子电池正极材料的传统闭环处置主要包括火法、湿法或者直接回收等一系列技术手段。将失效/受损的正极材料再生合成新的正极材料或正极材料前驱体,例如 Li_2CO_3 、 Li_3PO_4 等锂盐^[8],再与回收得到的 FePO_4 再生磷酸铁锂正极材料。三元正极材料则多采用氧化剂/还原剂^[9]浸出正极材料中的有价金属锂、镍、钴、锰,加入共沉淀剂后得到前驱体,煅烧得到再生的三元正极材料。通过改性再生的前驱体和对回收得到的元素进一步加工,得到例如钠离子电池正极材料、新型催化剂、吸附剂等高值化产品,应用于其他领域^[10-11],进一步扩大废旧锂离子电池的使用范围,提高其价值。

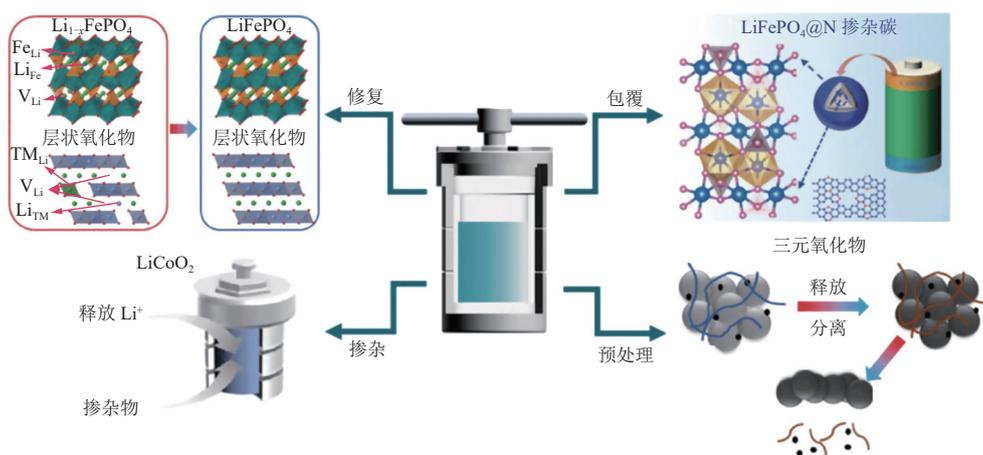
1 废旧锂离子电池正极材料有价金属传统闭环回收方法

1.1 直接再生

直接再生是指将废旧正极材料从集流体上剥离后,对废旧正极材料补充相应元素,再生新的正极材料^[12]。直接再生可以在不破坏正极材料结构的条件下实现正极材料的修复,完成缺失元素成分的补充、晶体结构的重建以及电化学性能的恢复。相比于传统的湿法和火法回收,该方法简化了预处理步骤,缩短了反应流程,减少了药品消耗^[13]。由于直接回收的固有优势,大量研究尝试对废旧三元锂离子电池正极进行直接再生以实现其结构和功能的恢复,并取得了不错的成果。DENG 等^[14]开发了一种高效的废旧锂离子电池正极材料回收方法,尤其关注退化的三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523)。通过选用特定的熔盐热化学过程,直接从含碳的退化三元正极材料中去除杂质,补偿锂,恢复其结构和容量,无需进一步重新合成过程。该过程利用了废旧电池中乙炔黑与正极材料之间的内在网络结构,揭示了一种加速 Li^+ 扩散进入锂缺失晶格的重新锂化机

制。再生的 NCM523 几乎能够完全恢复其晶体结构,容量约 $160 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此方法不仅适用于三元正极材料,也适用于其他类型的电池正极材料。富镍三元锂离子电池(如 NCM622 和 NCM811)将在 10 年内超过 NCM111,成为主导的 NCM 正极材料。有学者^[15]开发了一种新的电池直接回收策略,专注于富镍的 NCM622 正极在“互换三元熔盐(RTMS)”系统中的离子热重新锂化。利用该方法成功恢复了 NCM622 正极的层状结构、锂含量和电化学性能,其性能与原始材料相当。根据成本分析显示,通过离子热重新锂化的正极再生成本相较于原始生产或传统回收方法更为经济,该技术为直接回收废旧富镍三元正极提供了新思路。

直接再生对于恢复磷酸铁锂电池容量同样适用,并且有着不错的表现,其中高温固相法是废旧 LiFePO_4 直接再生最常用的方法^[16-17]。添加不同比例的锂盐、铁源及磷源,在还原气氛下固相烧结,从而得到结构完整的 LiFePO_4 。JI 等^[18]使用多功能锂盐(3,4-二羟基苯并胍二锂)在 Ar/H_2 氛围下 800°C 煅烧下 6 h,直接再生 LiFePO_4 。电化学直接再生 LiFePO_4 也是一种较有前景的直接再生方式。电化学驱动力使锂离子能够有效嵌入到破损的 LiFePO_4 晶体结构中,从而减少化学试剂的消耗^[12]。有研究者^[19]采用 H 型电解槽,以锌板为阳极,废旧 LiFePO_4 悬浮液为阴极,电解液为锂盐水溶液,通过放电过程在阴极板得到 LiFePO_4 ,再生的 LiFePO_4 在 5 mA 电流和 150% 锂的补充量时的循环性能最好,锂含量高,结晶度好,在 1 C (倍率:电池的充放电能力)下放电容量为 $134.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环 300 次后容量保持率为 85.5%,具有优异的电化学性能。TANG 等^[20]采用 L-苏氨酸对废旧磷酸铁锂进行水热直接再生,L-苏氨酸不仅可以作为还原剂,而且还可以提供氮源进行掺杂,进一步提高再生 LiFePO_4 正极材料导电性(图 2),再生的 LiFePO_4 表现出良好的电化学性能,在 1 C 下放电容量为 $147.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在 5 C 下循环 500 次后容量保持率为 86%。LI 等^[21]提出将废旧的 LiFePO_4 正极材料与 Li_2CO_3 混合,使 Li 与 Fe 的摩尔比为 1 : 1,采用机械化学技术对 LiFePO_4 正极材料与 Li_2CO_3 混合 6 h,然后在 Ar 气氛下 700°C 煅烧 2~5 h,得到高结晶度和良好的电化学性能的 LiFePO_4 。直接再生法只需要补加相应元素,对破坏的晶体进行修复,流程简单高效,但缺点显而易见,成本高,不利于工业化应用。

图 2 水热法直接再生废旧锂离子电池示意图^[16]Fig. 2 Schematic for direct regeneration of spent lithium-ion batteries by hydrothermal method^[16]

1.2 火法回收

火法冶金工艺是一种在高温条件下冶炼金属材料的过程,废旧正极材料一般在熔炉中加热到熔点以上变成熔融态,从而形成不混溶的熔融层,实现金属分离^[22]。正极材料中的金属被浓缩成合金相后,可以通过后续的湿法冶金技术从合金中回收^[23]。传统的火法冶金工艺避免了如放电、粉碎、筛分和分离等复杂的预处理过程,但是锂离子损失严重,能耗需求高及污染气体排放量大等弊端阻碍了其应用发展。目前废旧三元锂电池火法回收的研究集中在开发低温热解工艺以减少能耗和排放。碳热还原与盐化焙烧可以很好地解决这个问题。YANG 等^[24]提出了一种先进的废三元锂离子电池闭环回收策略,通过与淀粉的还原焙烧、 H_2CO_3 浸出、选择性氨水浸出及溶剂提取和氨气蒸发等步骤,实现了锂、镍、钴、铜和铝的高效回收,并且简化了前处理、溶液净化和溶剂提取过程,显著降低了难以处理的废渣产生量,提高了有价金属的回收率, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 NH_3 可以在闭环中回收,大幅度降低了化学试剂的成本,避免了高盐废水的排放,实现了环保高效的全组分回收。该处理方法虽然得到了再生产物,但难以避免引入铁、铜和铝杂质,再生前驱体产品的纯度不高,必然会影响正极材料的性能,特别是铝和铁杂质会导致比容量降低。

在火法冶金过程中,加入盐辅助焙烧可以降低焙烧温度,根据添加盐种类不同,可以分为氯化焙烧、硫化焙烧及硝化焙烧^[25]。为了避免使用传统冶炼过程酸性试剂和还原剂以及超过 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温条件,TANG 等^[26]探究了一种低成本且环

境友好的低温热冶金方法,通过在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下使用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 烧结方式,将废旧 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622) 转化为水溶性硫酸盐,硫酸化率超过 98.5%。系统研究了操作温度、质量比、气氛和烧结时间对硫酸化反应的影响。最终,通过回收硫酸盐再生的 NCM622 展示了优异的电化学性能,证明了闭环回收方法的有效性。YANG 等^[27]采用了一种新的焙烧方式,进一步降低了废三元正极材料回收的焙烧温度,利用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的高反应性,通过降低锂的转化势垒,仅在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下,便可以选择性回收超过 95% 的锂,并且该绿色工艺大大减少了回收过程中的碳排放。DANG 等^[28]提出在氯化焙烧过程中使用蒸发法回收煅烧残渣中的锂,并通过实验模拟计算找到了最佳的氯给体、给体用量、焙烧温度和时间,锂元素最终回收率为 97.45%。

对于废旧磷酸铁锂而言,其火法回收工艺也是从冶金中借鉴而来,并且形成了一定的回收规模。有研究者^[29]将废旧 LiFePO_4 电池和木炭等还原剂放入熔炉,然后将熔炉升温到 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 以上进行高温焙烧(图 3),此外电池中的石墨、铝集流体和有机电解质可直接用作还原剂或燃料,节省了部分成本和能源。

虽然火法冶金流程简单、生产率高,但所需的温度一般超过 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$,耗能大^[30]。另外,高温烧结过程中有机溶剂和塑料分解产生大量有毒气体,污染环境,而且金属锂在高温下生成的 Li_2O 会流入炉渣,无法得到回收,直接被转移固定在冶炼炉渣中,炉渣被固化填埋或资源化作为建筑材料^[31],造成了巨大的资源浪费。

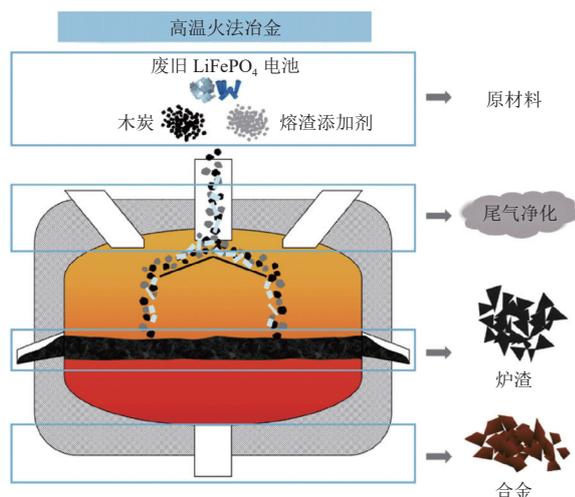


图3 废旧锂离子电池的典型火法冶金回收工艺^[29]

Fig. 3 A typical pyrometallurgical treatment process of spent lithium-ion batteries^[29]

1.3 湿法回收

湿法回收是目前应用于废旧磷酸铁锂和三元正极材料研究最广泛、回收品质最高的一种方法。该方法主要是选用不同的浸出剂,在不同条件下对废旧正极材料进行浸出,从而达到高质量回收的目的^[32]。根据最终回收产品的不同,传统湿法回收主要分为2类:有价金属浸出和闭环再生电池正极材料。湿法回收主要包括预处理工艺、活性物质浸出工艺,以及从浸出液中分离有价金属用于相应产品的制备^[33]。

湿法冶金的优势在于较低温条件下将金属离子溶解于溶液中,之后再进一步分离和纯化,回收溶液中的有价金属^[34]。用于湿法浸出的浸出剂主要有无机酸(包括硫酸、盐酸)、 H_2O_2 和有机酸(草酸^[35]、柠檬酸^[36]和天冬氨酸等^[37])。借助机械化学活化^[38]可实现强化浸出效果,提高浸出率。在浸出过程中,目标金属铁、锂、镍、钴、锰等与杂质元素一起进入酸浸出液,使净化过程变得较为复杂。为了获得较高纯度的过渡金属盐,通常采取一系列复杂的先后沉淀和萃取操作进行提纯。

传统基于沉淀的废旧三元锂离子电池湿法冶金回收工艺主要利用钠基或金属基沉淀剂。有学者^[9]通过非钠基化学沉淀法,直接回收废旧三元锂离子电池中的正极材料(NCM532)的钴、镍、锂和锰等有价金属。利用 H_2SO_4 和 H_2O_2 混合浸出液,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 和 350 r/min 下浸出 120 min ,成功浸出了 98.1% 的Li、 97.1% 的Co、 96.1% 的Ni和 95.7% 的Mn。通过调节pH去除杂质后,添加LiOH沉淀剂,共沉淀生成了 $Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}(OH)_2$

复合微粒,并通入 CO_2 沉淀富Li溶液中的 Li^+ 为 Li_2CO_3 ,成功实现了废旧三元锂电池正极材料的高效回收。SHI等^[39]的研究为废电池的绿色再生提供了一种有效途径:通过氢还原-水浸法和硫酸循环浸出法,成功实现了锂、镍、钴、锰的高效回收和NCM前体的再生。首先利用氢还原将Li完全转化为易溶的LiOH,然后通过水浸和 CO_2 沉淀回收得到高纯度的 Li_2CO_3 。同时,Ni、Co、Mn被还原为低价态,在循环使用的 H_2SO_4 浸出液中实现富集,当循环次数达到5次时,Ni、Co、Mn浓度分别达到 144.79 、 100.01 、 113.39 g/L 。最后,通过共沉淀法再生高纯度、性能优异的NCM前驱体,可直接商业应用。低共熔溶剂(DES)浸出作为湿法回收的一个分支,因其特有的高金属选择性、溶剂可回收性和绿色等优点,在废旧三元锂离子电池回收领域的应用引起了越来越多的关注。有学者^[40]提出了一种由盐酸甜菜碱和乙二醇形成的新型DES。在温度 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 10 min 和无还原剂的条件下,可以有效地从废旧三元锂离子电池中浸出金属元素,Ni、Co、Mn和Li的浸出率均超过 99% 。选择适当的氢键供体和氢键受体组合形成的DES,可以完成选择性浸取金属氧化物,THOMPSON等^[41]利用由草酸二水合物和氯化胆碱形成的低共熔溶剂,实现了从废旧NCM电池中有效分离钴、锰氧化物与氧化镍的方法。研究发现,在不添加水的条件下, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下 5 h 内可完全浸出锰和钴,镍以氧化物或草酸盐的形式保留在固体中,过滤分离固液后通过在浸出溶液中加入水,使钴和锰草酸盐共沉淀,提供了一种将活性物质从高钴和锰含量溶液中重新提取、配制为高镍含量的材料的途径(NCM811)。

废旧 $LiFePO_4$ 的传统湿法回收主要分为2类:有价金属浸出和闭环再生磷酸铁锂正极材料。有价金属全量浸出多采用氧化剂与还原剂组合的工艺实现,其回收工艺流程如图4^[42]所示。LI等^[43]率先使用柠檬酸和 H_2O_2 作为浸出剂,采用机械化学方法对废旧 $LiFePO_4$ 进行回收。在最佳条件下,Li和Fe的浸出率分别为 97.82% 和 95.62% ,然后通过添加NaOH生成 $Fe(OH)_3$ 沉淀,Li则与饱和 Na_2CO_3 反应,以 Li_2CO_3 的形式回收。利用有机金属的全量浸出还可以达到除杂的效果,研究者^[44]采用 H_2SO_4 研究不同反应物浓度和温度对含Al的废旧 $LiFePO_4$ 浸出效果的影响,在最佳浸出条件(低温)下,Li和Al的浸出效率分别为

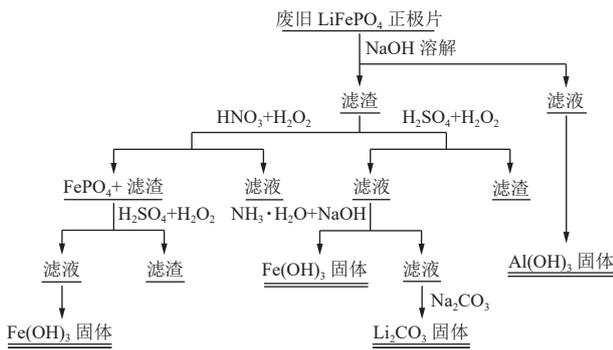


图 4 典型的传统湿法冶金回收废 LiFePO_4 工艺流程图^[42]

Fig. 4 Typical flowchart of traditional hydrometallurgy recovery for spent LiFePO_4 ^[42]

91.53% 和 15.98%，Fe 元素则以 FeSO_4 的形式存在于液相中，从而达到选择性去除 Al 的目的。电化学法作为一种绿色高效的工艺，在废旧 LiFePO_4 回收领域也有着重要应用，LI 等^[45]开发了一种包含电渗析的高效电解系统，锂的浸出率可达 95% 以上，然后浸出的锂离子通过阳离子交换膜与阴极室内产生的 OH^- 生成 LiOH ，经过真空蒸发结晶得到 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。废旧 LiFePO_4 有价金属的全量浸出最终得到的产品多为锂盐及铁盐，产品附加值低且难以形成元素闭环，而选择性回收锂可以闭环再生为正极材料或者其他高值产品^[46]，所以目前研究工作较多集中于闭环再生 LiFePO_4 。采用有机酸处理废旧 LiFePO_4 ，利用其酸性及络合、螯合作用，选择性回收 LiFePO_4 中的 Li 和 Fe，

并再生新的 LiFePO_4 正极材料，以此达到闭环再生的目的。KUMAR 等^[47]研究有机酸(柠檬汁、苹果汁)在常温下对废旧 LiFePO_4 的浸出效果，经优化后，Li、Fe 和 P 的浸出率分别为 94.83%、4.05% 和 0.84%，利用从浸出液和浸出残渣回收的 Li_2CO_3 和 FePO_4 再生 LiFePO_4 ，再生的 LiFePO_4 在 0.1 C 下的放电容量为 $155.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，在 1 C 下，100 次循环的容量保持率为 98.30%，每次循环的衰减率为 0.017%。除了采用单独的有机酸来处理废旧 LiFePO_4 ，也有研究者^[48]提出一种混合酸体系从废旧 LiFePO_4 中高效回收 Li 和 Fe 的短流程工艺，采用响应面法 (RSM) 确定最佳浸出工艺条件。实验结果表明，在 $0.65 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ 、 $0.33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 料液比、51 min 条件下，Li 和 Fe 的浸出率分别为 97.72% 和 98.24%，然后采用喷雾干燥工艺再生出新的 LiFePO_4 。有机酸虽然能对处理废旧 LiFePO_4 达到较好的选择性回收效果，但试剂成本往往较高，且处理过程中会产生有机废水。QIU 等^[49]使用成本较低的 H_2O_2 作为浸出剂与还原剂，条件优化后，可以浸出 87.6% 的 Li、Fe 以 FePO_4 的形式存在于浸出残渣中，最后向浸出剂中加入饱和 Na_2CO_3 并通入 CO_2 得到 Li_2CO_3 ，再生的 LiFePO_4 在 1 C 下的容量为 $144 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，循环 100 次后容量损失小于 1%。表 1 概述了废旧锂离子电池湿法回收相关的研究进展。

表 1 不同湿法浸出工艺及浸出剂对废旧锂离子电池的回收效果

Table 1 Performance of different wet leaching processes and leaching agents on recovery of spent lithium-ion batteries

浸出工艺	浸出试剂	有价金属浸出率/%	参考文献
机械化学	柠檬酸、过氧化氢	Li: 97.82、Fe: 95.62	[43]
	草酸	Li: 99.00、Fe: 6.00	[50]
电化学	—	Li: 95.00	[45]
水热	硫酸、过氧化氢	Li: 98.10、Ni: 96.10、Co: 97.10、Mn: 95.70	[9]
	草酸二水合物、氯化胆碱	Li: 97.72、Mn: 98.24、Co: 96.56	[41]
	过氧化氢	Li: 87.60	[49]
	有机酸(柠檬汁、苹果汁)	Li: 94.83、Fe: 4.05	[47]

2 废旧锂离子电池正极材料有价金属非闭环高值化利用

废旧锂离子电池作为一种潜在的资源宝库，其转化为其他储能材料或催化剂的研究日益受到关注(图 5)。通过一系列精细的化学处理，能够有

效地提取废旧锂离子电池中的关键元素，如锂、钴、镍、锰和铁等^[51]，并将其转化为具有优异性能的储能材料，如新型锂离子电池正极材料或超级电容器电极材料。同时，废旧锂离子电池中的过渡金属组分还可用于制备高效催化剂和化学反应的加速和优化。这些转化过程不仅实现了废旧锂

离子电池的循环利用,减少了环境污染,还为新能源领域的发展注入了新的活力。

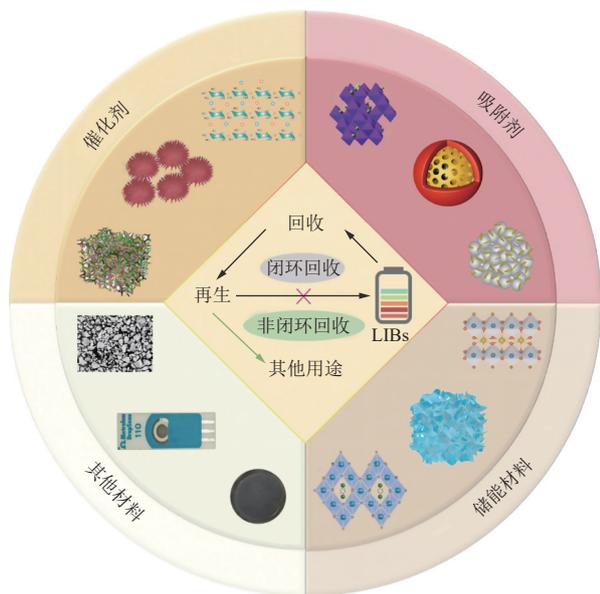


图5 废旧锂离子电池非闭环回收的4种类型^[52]

Fig. 5 Four main types of non-closed-loop recycle of spent lithium-ion batteries^[52]

2.1 储能材料

通过不同的方法回收废旧锂离子电池正极材料中的有价金属,并将其转化为用于制备储能装置电极的功能性材料,实现了对废旧锂离子电池正极材料中有价金属的高值化升级回收^[53],减少了有害废物的产生,降低了废旧锂离子电池回收工艺的运行成本,具有广泛的实际应用前景和显著的经济效益。

有研究者^[54]提出了一种从废旧 NCM 电池中回收 $\text{NiMnCoC}_2\text{O}_4$ 作为高性能赝电容器电极材料的简单绿色方法。首先采用几种有机酸作为模型绿色浸出剂从废旧 NCM 电池中浸出 4 种有价金属 (Li、Ni、Co、Mn), 然后通过添加草酸从浸出液中回收 $\text{NiMnCoC}_2\text{O}_4$, 并直接用于能源存储应用, 展现了作为赝电容器电极的潜力, 提供了 $1\ 641\ \text{F/g}$ 的比电容, 表现出良好的高倍率充放电能力和超过 4 000 次循环的高稳定性。考虑到锂资源的重要性, 在回收过程中首先选择性回收锂是必要的。LIANG 等^[55]开发了一种基于湿法冶金的草酸辅助的经济有效且可持续的三元富锰废旧锂离子电池工艺, 利用溶液中草酸盐溶解度的差异选择性回收 Li, 其选择性高达 95.0%; 循环利用酸浸出后产生的废水, 实现 Li^+ 的富集, 以 Li_2CO_3 的形式进行回收; 生成的残留物合理利用, 转化为多孔

功能材料产品, 与之前报道的多功能材料以及纯化学试剂制备的功能材料相比, 该材料在环境处理和转化为电容器能量储存方面表现出了优异的性能。

对于磷酸铁锂电池, 铁的回收价值相比三元电池中过渡金属元素的回收价值较低^[56], 但可以通过对分离 Li 之后的浸出产物进行改性, 得到更高附加值的产品。LIU 等^[11]提出了一种无酸、选择性的锂萃取工艺, 采用低成本、无毒的 NaCl 作为共磨试剂, 通过机械力诱导固相成功实现了 Li 在 LiFePO_4 晶体中的同构取代。同时还加入 Na_2CO_3 , 不仅可以实现 NaCl 的再生, 而且可以得到较为纯净的 Li_2CO_3 。球磨取代后的产物 NaFePO_4 又可以作为下一代 Na^+ 电池的主体材料。TANG 等^[57]也提出了相似的思路, 该研究中提出一种基于水溶液中电化学驱动的离子交换工艺, 能将橄榄石 LiFePO_4 转化为高纯橄榄石 NaFePO_4 , 并且通过理论计算结合实验验证, 证明了该机制是由于 NaFePO_4 在水电解质/阴极界面上比有机电解质具有更快的 Na^+/Li^+ 离子交换动力学。除了采用机械化学法分离废旧 LiFePO_4 中的 Li 和 Fe, 也可以通过合理选择特定的阳离子交换树脂达到分离的目的, 进而实现 Fe 金属的高值化, 有学者^[58]提出了一种利用阳离子交换树脂高效分离 Li 和 Fe 的策略以及制备高性能正极材料的新方法。在最优条件下, 阳离子交换树脂对 Fe 和 Li 的吸附效率分别为 99.9% 和 5.3%, 树脂除去水后可成功制取高纯度的 Li_2CO_3 , 同时用含 Fe 的饱和废阳离子交换树脂制备了 FeS 含量为 41% 的多孔 C/FeS (P-C/FeS) 复合材料, P-C/FeS 材料作为正极材料表现出优异的电化学性能, 锂离子电池在 $5\ \text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流下循环 500 次后放电容量可达 $372.8\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 钠离子电池在 $1.0\ \text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流下循环 500 次后放电容量可达 $246.5\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.2 催化剂、吸附剂

在环境治理领域, 负载含有贵金属^[59]或过渡金属^[60]的氧化物被广泛用作催化剂或吸附剂, 用于催化有机物的氧化还原^[61]和 CO_2 的吸附固定等^[62]。贵金属过高的价格限制了其大规模使用, 过渡金属氧化物因其成本低、低温催化活性高等优点, 是常见的选择^[63], 而废旧三元锂离子电池和磷酸铁锂电池的正极材料由于富含镍、锰、钴、铁等过渡金属, 常被回收为该类别功能材料^[64]。

基于锰和钴等活性金属可以通过简单的分离

过程从废旧三元锂离子电池中回收,然后作为前驱体制备一系列锰基、钴基和镍钴锰金属氧化物^[55]。GUO 等^[65]通过从废旧三元锂离子电池回收贵金属,成功制备了用于挥发性有机化合物(VOCs)氧化的锰基多金属氧化物催化剂。研究表明,该催化剂具有更大的比表面积、丰富的介孔结构、更高的 Mn^{4+}/Mn^{3+} 摩尔比和晶格氧/吸附氧比(O_{latt}/O_{ads}),表现出比纯锰氧化物更佳的低温还原性能和更强的弱酸位强度,进而在 VOCs 氧化反应中展现出卓越的催化性能。WANG 等^[66]提出了一种新颖方法来合理处置废旧三元锂离子电池正极材料,为废旧锂离子电池和生物质废弃物的高值化应用提供了新策略。首先对废旧三元锂离子电池进行预处理获得正极粉末,利用柠檬酸溶解后过滤得浸出液,浸入白云石后蒸发溶剂,煅烧固体混合物制备改性白云石,可用于生物质催化热解过程降低活化能,特别是在纤维素和木质素的热解过程中展现出显著效果。此外,通过加入过渡金属(如 Mn、Co、Ni)氧化物,改性的白云石在将酚类物质裂解为烃类的过程中显示出高催化活性。 Li_4SiO_4 作为一种高效的高温 CO_2 吸附剂,在应用方面很大程度上受到锂资源成本高的限制。因此,从废 $LiFePO_4$ 电池中制备 Li_4SiO_4 在实现资源回收和降低 CO_2 捕集成本方面具有很大的潜力。RUAN 等^[67]开发了一种从废旧 $LiFePO_4$ 电池中制备 Li_4SiO_4 以吸附 CO_2 的方案,使用 CH_3COOH 和 H_2O 从废旧 $LiFePO_4$ 浸出锂,调节 pH 后加入 SiO_2 固相烧结制备出 Li_4SiO_4 ,最佳反应条件为 pH=9、 Na_2CO_3 质量分数为 11%、升温速率=5 $^{\circ}C/min$,制备的吸附剂在 80 次吸附/解吸循环中 CO_2 容量稳定在 0.24 g/g。利用先进的电催化技术将废旧锂离子电池和工业废水转化为高附加值物质,对能源可持续发展和环境保护具有重要意义。WANG 等^[68]以废旧 $LiFePO_4$ 为原料,制备了 Fe-N-P 共掺杂的珊瑚状碳纳米管阵列封装 Fe_2P (C-ZIF/sLFP) 催化剂,用于氧还原反应,将含硫废水转化为纯净水并制氢。以废旧锂离子电池制作催化剂,处理环境中的污染物也是废旧锂离子电池高值化利用的一种新型方式。DANG 等^[69]提出了一种双功能电氧化策略,对剥离材料进行原位修饰,可以同步实现废旧 NCM 电池锂的选择性回收与过渡金属的再利用。在外加电场作用下, Li^+ 被选择性地浸入 Na_2CO_3 溶液中,锂经过加热和浓缩后,转化为 Li_2CO_3 回收,最佳条件下,

Li^+ 的选择性回收率超过 99%。电氧化改变了材料的结构和形貌,在锂浸出时产生大量缺陷和空位,使脱锂材料表现出优异的催化性能,磺胺甲恶唑(SMX)的降解率在 30 min 内可达到 100%。

通过对废旧锂电池正极材料的简单煅烧生成金属氧化物用作环境功能催化材料,是材料制备的另一种常用方法。GUO 等^[70]通过放电、物理拆卸、煅烧处理和完全研磨从废旧锂离子电池回收正极材料,并将其用作过渡金属前驱体制备金属氧化物催化剂,用于 VOCs 的氧化降解。通过不同方法合成了一系列基于锰和钴的金属氧化物,研究了这些催化剂对氧化 VOCs 的催化活性,并对最优样品的物理化学性质进行了表征。结果显示,通过水热法和共沉淀法制备的样品,因具有更高的比表面积、更高浓度的活性氧物种和高价金属离子,以及更好的低温还原性,催化剂表现出更佳的催化性能。另外,废旧锂离子电池的煅烧产物可作为生物质催化热解产气的有效催化剂。ZHU 等^[71]探讨了利用废旧三元锂离子电池和钴酸锂电池在氮气氛围下于 650 $^{\circ}C$ 处理的热处理产物(PyNCM 和 PyLCO),作为生物质小麦秸秆热解的低成本催化剂的可行性。研究发现,PyNCM 和 PyLCO 能促进小麦秸秆的脱挥发化过程,降低活化能,并提高生物油裂解产生更多气态产品的活性,尤其是 PyNCM,气体产率从 15.70% 显著增加至 22.26%。同时还促进了烃类化合物的形成并降低了生物油的氧含量,这主要归功于 PyNCM 和 PyLCO 中的 NiO 和 CoO 成分。此外,二者均增加了合成气中 H_2 的含量和产率。表 2 总结了部分废旧锂离子电池正极材料高值化的方法及产品。

表 2 废旧锂离子电池正极材料高值化典型方法及其产品

Table 2 Typical methods for high value utilization of spent lithium-ion battery cathode materials and products

原材料	处理剂/处理工艺	高值化产品	参考文献
NCM	草酸/水热	膜电容器	[53]
	柠檬酸/白云石	热解催化剂	[65]
	原位修饰	(过硫酸盐)催化剂	[68]
LFP	氯化钠/机械化学	钠电池正极材料	[11]
	阳离子交换树脂	正极材料	[57]
	乙酸	二氧化碳吸附剂	[66]
	共掺杂	制氢催化剂	[67]

3 总结与展望

随着新能源产业的快速发展,特别是电动汽车的大量投产,废旧锂离子电池的绿色高效回收成为当前研究的热点。为了实现产业的可持续发展和绿色环保,传统闭环回收方法主要包括直接再生、火法回收和湿法回收。

直接再生工艺简便,不引入酸、碱、有机溶剂,不造成二次污染,具备绿色环保和经济效益。然而,直接再生得到的电极材料纯度不高,电池性能较差,且对杂质敏感,只有在严格控制杂质的情况下才能实现原始的电池性能,这限制了其大规模产业化发展。为应对这些挑战,首先需要对废旧锂离子电池进行生命周期评估,明确其健康状况,确定其直接再生的潜力。同时,杂质控制是直接再生方法中长期存在的技术难题,如固体电解质界面(SEI)、正极电解质界面(CEI)和电解质分解产生的痕量杂质,都会对再生后的电池性能造成负面影响。因此,直接再生应重点关注回收过程中杂质种类及含量的控制。尽管目前直接再生技术多限于实验室规模,但若在电池健康评估和杂质控制研究方面取得突破,则其在实现大规模工业化回收和高额经济效益方面具有巨大潜力。

火法回收工艺简单,回收效率高,适合工业化规模生产,但其能耗大,处理过程中会产生二次环境污染问题,且锂损失较多。因此,火法回收需解决高能耗问题,可通过加入添加剂降低煅烧温度和缩短时间,如硫化物和氯化物等。新兴的焦耳热闪蒸技术可在短时间内产生超高温,有望应用于工业废旧锂离子电池正极材料的火法回收,提高经济效益,降低环境影响。此外,将火法回收与其他回收工艺相结合能有效提升有价金属的回收率,弥补火法回收的缺点。

湿法回收因其产品纯度高,能实现废旧锂离子电池中元素的全量回收而受企业青睐,但其消耗大量试剂、产生大量废水、工艺复杂、生产效率低,在工业化生产中仍存在重大挑战。寻找既经济又环保的高效湿法回收方法迫在眉睫。结合现有工艺,可从以下方向进行改进:首先了解和控制回收过程中的杂质,以生产高纯度、高价值产品;其次设计更经济的湿法回收工艺,并从副产品中开发产品,增加整体效益;最后开发全量闭环湿法回收工艺,对试剂进行重复使用或再生,减少试剂

消耗,避免大量废气、废液、废渣(三废)的产生。此外,精细智能自动化拆解技术的逐步实现,有效降低了湿法回收进口端的杂质含量,能显著减少浸出剂的使用量,有助于三废的减排和湿法回收经济效益的提升。

随着对废旧锂离子电池正极材料回收研究的深入,将废旧电池正极材料转化为其他储能装置的电极材料或环境功能材料,实现高值化利用,已展示出其在减少环境污染和促进资源循环利用方面的巨大潜力。尽管废旧锂离子电池正极材料有价金属的非闭环回收是实现高值化的重要手段,但从工业产业化角度来看,其工艺和设备要求高,且工艺具多样性,相较于成熟的闭环回收产业体系,其工业化生产困难,在催化剂、吸附剂、储能等领域的增值应用难以形成规模。因此,非闭环高值化应用可视为闭环回收的补充方法,这就要求其既能解决环境污染问题,又兼顾商业价值和实用性。必须在市场规模和高值化产品性能之间取得平衡,这种平衡对于废旧锂离子电池正极材料非闭环高值化应用的可持续发展至关重要。

参考文献 (References):

- [1] LIU Weizhe, ZHENG Zhiqiang, ZHANG Yukun, et al. Regeneration of $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ cathode materials from spent lithium-ion batteries: A review[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 963: 171130.
- [2] HARPER G, SOMMERVILLE R, KENDRICK E, et al. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles[J]. *Nature*, 2019, 575(7781): 75-86.
- [3] LI Yukun, LYU Weiguang, HUANG Hanlin, et al. Recycling of spent lithium-ion batteries in view of green chemistry[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(17): 6139-6171.
- [4] GONG Rui, LI Chenchen, MENG Qi, et al. A sustainable closed-loop method of selective oxidation leaching and regeneration for lithium iron phosphate cathode materials from spent batteries[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 319: 115740.
- [5] KUMAR J, NEIBER R R, PARK J, et al. Recent progress in sustainable recycling of LiFePO_4 -type lithium-ion batteries: Strategies for highly selective lithium recovery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133993.
- [6] ZHANG Jiafeng, HU Wenyang, ZOU Jingtian, et al. Directional high-value regeneration of lithium, iron, and phosphorus from spent lithium iron phosphate batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(40): 13424-13434.
- [7] ZHANG Lingen, ZHANG Yu, XU Zhenming, et al. The foreseeable future of spent lithium-ion batteries: Advanced upcy-

- cling for toxic electrolyte, cathode, and anode from environmental and technological perspectives[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(36): 13270-13291.
- [8] SHENTU Huajian, XIANG Bo, CHENG Yajun, et al. A fast and efficient method for selective extraction of lithium from spent lithium iron phosphate battery[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 23: 101569.
- [9] TAWONEZVI T, ZIDE D, NOMNQA M, et al. Recovery of $Ni_xMn_yCo_z(OH)_2$ and Li_2CO_3 from spent Li-ionB cathode leachates using non-Na precipitant-based chemical precipitation for sustainable recycling[J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2024, 17: 100582.
- [10] DAI Yang, XU Zhaodong, HUA Dong, et al. Theoretical-molar Fe^{3+} recovering lithium from spent $LiFePO_4$ batteries: An acid-free, efficient, and selective process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 396: 122707.
- [11] LIU Kang, TAN Quanyin, LIU Lili, et al. Acid-free and selective extraction of lithium from spent lithium iron phosphate batteries *via* a mechanochemically induced isomorphic substitution[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(16): 9781-9788.
- [12] ZHANG Baichao, XU Yunlong, SILVESTER D S, et al. Direct regeneration of cathode materials in spent lithium-ion batteries toward closed-loop recycling and sustainability[J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 589: 233728.
- [13] MAO Jianfeng, YE Chao, ZHANG Shilin, et al. Toward practical lithium-ion battery recycling: Adding value, tackling circularity and recycling-oriented design[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(7): 2732-2752.
- [14] DENG Bowen, ZHOU Zihan, WANG Wenyu, et al. Direct recovery and efficient reutilization of degraded ternary cathode materials from spent lithium-ion batteries *via* a homogeneous thermochemical process[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(37): 14022-14029.
- [15] WANG Tao, LUO Huimin, BAI Yaocai, et al. Direct recycling of spent nickel-rich cathodes in reciprocal ternary molten salts[J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 593: 233798.
- [16] LAN Yuanqi, LI Xinke, ZHOU Guangmin, et al. Direct regenerating cathode materials from spent lithium-ion batteries[J]. *Advanced Science*, 2024, 11(1): e2304425.
- [17] QIU Xuejing, WANG Chenyan, XIE Lingling, et al. Challenges and perspectives towards direct regeneration of spent $LiFePO_4$ cathode[J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 602: 234365.
- [18] JI Guanjun, WANG Junxiong, LIANG Zheng, et al. Direct regeneration of degraded lithium-ion battery cathodes with a multifunctional organic lithium salt[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 584.
- [19] ZHOU Shiyu, DU Jingzhen, XIONG Xiaosong, et al. Direct recovery of scrapped $LiFePO_4$ by a green and low-cost electrochemical re-lithiation method[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(16): 6278-6286.
- [20] TANG Di, JI Guanjun, WANG Junxiong, et al. A multifunctional amino acid enables direct recycling of spent $LiFePO_4$ cathode material[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(5): 2309722.
- [21] LI Jian, WANG Ya, WANG Lihua, et al. A facile recycling and regeneration process for spent $LiFePO_4$ batteries[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(15): 14580-14588.
- [22] XU Yunlong, ZHANG Baichao, GE Zhaofei, et al. Advances and perspectives towards spent $LiFePO_4$ battery recycling[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 434: 140077.
- [23] CHEN Mengyuan, MA Xiaotu, CHEN Bin, et al. Recycling end-of-life electric vehicle lithium-ion batteries[J]. *Joule*, 2019, 3(11): 2622-2646.
- [24] YANG Cheng, ZHANG Jialiang, LIANG Guoqiang, et al. An advanced strategy of "metallurgy before sorting" for recycling spent entire ternary lithium-ion batteries[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 361: 132268.
- [25] FAN Ersha, LI Li, LIN Jiao, et al. Low-temperature molten-salt-assisted recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(19): 16144-16150.
- [26] TANG Yiqi, QU Xin, ZHANG Beilei, et al. Recycling of spent lithium nickel cobalt manganese oxides *via* a low-temperature ammonium sulfation roasting approach[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 279: 123633.
- [27] YANG Liming, ZHANG Hong, LUO Feng, et al. Minimized carbon emissions to recycle lithium from spent ternary lithium-ion batteries *via* sulfation roasting[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2024, 203: 107460.
- [28] DANG Hui, WANG Benfeng, CHANG Zhidong, et al. Recycled lithium from simulated pyrometallurgical slag by chlorination roasting[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(10): 13160-13167.
- [29] ZHOU Mingxian, LI Bang, LI Jia, et al. Pyrometallurgical technology in the recycling of a spent lithium ion battery: Evolution and the challenge[J]. *ACS ES&T Engineering*, 2021, 1(10): 1369-1382.
- [30] LU Xinyu, LI Zongrun, ZOU Jingtian, et al. Spent lithium manganate batteries for sustainable recycling: A review[J]. *Frontiers in Materials*, 2023, 10: 1152018.
- [31] 张志明, 桂联政, 廖达琛, 等. 燃煤电厂粉煤灰高值化利用研究进展 [J]. *能源环境保护*, 2023, 37(4): 1-11.
- ZHANG Zhiming, GUI Lianzheng, LIAO Dachen, et al. Advances in high-value utilization of fly ash from coal-fired power plants[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(4): 1-11.
- [32] BISWAL B K, ZHANG Bei, THI MINH TRAN P, et al. Recycling of spent lithium-ion batteries for a sustainable future: Recent advancements[J]. *Chemical Society Reviews*, 2024, 53(11): 5552-5592.

- [33] RAAK N, SYMMANK C, ZAHN S, et al. Processing- and product-related causes for food waste and implications for the food supply chain[J]. *Waste Management*, 2017, 61: 461-472.
- [34] ALI H, KHAN H A, PECHT M. Preprocessing of spent lithium-ion batteries for recycling: Need, methods, and trends[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 168: 112809.
- [35] SUN Liang, QIU Keqiang. Organic oxalate as leachant and precipitant for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. *Waste Management*, 2012, 32(8): 1575-1582.
- [36] LI Tianpei, WANG Tengpeng, SHI Changcai, et al. Efficient reduction of low-concentration NO *via* dendritically channeled solid oxide cells[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(7): 6968-6974.
- [37] LYU Yaokang, GAN Lihua, LIU Mingxian, et al. A self-template synthesis of hierarchical porous carbon foams based on banana peel for supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 209: 152-157.
- [38] DOLOTKO O, GEHRKE N, MALLIARIDOU T, et al. Universal and efficient extraction of lithium for lithium-ion battery recycling using mechanochemistry[J]. *Communications Chemistry*, 2023, 6(1): 49.
- [39] SHI Gongchu, ZHANG Ning, CHENG Jian, et al. Full closed-loop green regeneration and recycling technology for spent ternary lithium batteries: Hydrogen reduction with sulfuric acid cycle-leaching process[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(6): 111207.
- [40] LIAO Yanshun, GONG Shanshan, WANG Guange, et al. A novel ternary deep eutectic solvent for efficient recovery of critical metals from spent lithium-ion batteries under mild conditions[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(6): 108627.
- [41] THOMPSON D L, PATELI I M, LEI Chunhong, et al. Separation of nickel from cobalt and manganese in lithium ion batteries using deep eutectic solvents[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(12): 4877-4886.
- [42] 吴越, 裴锋, 贾璐路, 等. 从废旧磷酸铁锂电池中回收铝、铁和锂 [J]. *电源技术*, 2014, 38(4): 629-631.
WU Yue, PEI Feng, JIA Lulu, et al. Recovery of aluminum, iron and lithium from spent lithium iron phosphate batteries[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2014, 38(4): 629-631.
- [43] LI Li, BIAN Yifan, ZHANG Xiaoxiao, et al. A green and effective room-temperature recycling process of LiFePO₄ cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Waste Management*, 2019, 85: 437-444.
- [44] LOU Wenbo, ZHANG Yang, ZHANG Ying, et al. Leaching performance of Al-bearing spent LiFePO₄ cathode powder in H₂SO₄ aqueous solution[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2021, 31(3): 817-831.
- [45] LI Zheng, HE Lihua, ZHU Yunfei, et al. A green and cost-effective method for production of LiOH from spent LiFePO₄[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(42): 15915-15926.
- [46] JUNG J C Y, SUI P C, ZHANG Jiujun. A review of recycling spent lithium-ion battery cathode materials using hydrometallurgical treatments[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 35: 102217.
- [47] KUMAR J, SHEN Xing, LI Bo, et al. Selective recovery of Li and FePO₄ from spent LiFePO₄ cathode scraps by organic acids and the properties of the regenerated LiFePO₄[J]. *Waste Management*, 2020, 113: 32-40.
- [48] LI Pengwei, LUO Shaohua, ZHANG Lin, et al. Study on efficient and synergistic leaching of valuable metals from spent lithium iron phosphate using the phosphoric acid-oxalic acid system[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 303: 122247.
- [49] QIU Xuejing, ZHANG Baichao, XU Yunlong, et al. Enabling the sustainable recycling of LiFePO₄ from spent lithium-ion batteries[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(6): 2506-2515.
- [50] FAN Ersha, LI Li, ZHANG Xiaoxiao, et al. Selective recovery of Li and Fe from spent lithium-ion batteries by an environmentally friendly mechanochemical approach[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(8): 11029-11035.
- [51] MEN Lijuan, FENG Shuyao, ZHANG Jiafeng, et al. A systematic review of efficient recycling for the cathode materials of spent lithium-ion batteries: Process intensification technologies beyond traditional methods[J]. *Green Chemistry*, 2024, 26(3): 1170-1193.
- [52] YU Haoxuan, YANG Haitao, CHEN Kechun, et al. Non-closed-loop recycling strategies for spent lithium-ion batteries: Current status and future prospects[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 67: 103288.
- [53] ZHANG Beilei, CHEN Xiang, QU Xin, et al. Upcycling of spent LiMn₂O₄ cathode towards sodium-ion battery cathode through molten salt electrolysis approach[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330: 125332.
- [54] FANG Ling, WANG Sha, SONG Cheng, et al. Enhanced nitrate reduction reaction *via* efficient intermediate nitrite conversion on tunable Cu_xNi_y/NC electrocatalysts[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 421: 126628.
- [55] LIANG Jianxing, CHEN Rongcan, GU Jianan, et al. Sustainable recycling of spent ternary lithium-ion batteries *via* an environmentally friendly process: Selective recovery of lithium and non-hazardous upcycling of residue[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148516.
- [56] YU Liuyang, LIU Xiaobin, FENG Shanshan, et al. Recent progress on sustainable recycling of spent lithium-ion battery: Efficient and closed-loop regeneration strategies for high-capacity layered NCM cathode materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476: 146733.

- [57] TANG Wei, SONG Xiaohe, DU Yonghua, et al. High-performance NaFePO₄ formed by aqueous ion-exchange and its mechanism for advanced sodium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(13): 4882-4892.
- [58] YANG Shenglong, SHI Ying, LI Qingyu, et al. Efficient separation of Fe and Li from spent LiFePO₄ materials and preparation of high-performance P-C/FeS anode material by cation exchange resin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476: 146554.
- [59] MORALES TORRES S, MALDONADO HÓDAR F J, PÉREZ CADENAS A F, et al. Design of low-temperature Pt-carbon combustion catalysts for VOC's treatments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183(1-3): 814-822.
- [60] PAN Hua, JIAN Yanfei, CHEN Changwei, et al. Sphere-shaped Mn₃O₄ catalyst with remarkable low-temperature activity for methyl-ethyl-ketone combustion[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(11): 6288-6297.
- [61] LI Jinjun, LI Liang, CHENG Wei, et al. Controlled synthesis of diverse manganese oxide-based catalysts for complete oxidation of toluene and carbon monoxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 244: 59-67.
- [62] 潘鹏云, 赵博, 熊峰, 等. 多孔固相吸附材料捕集低浓度CO₂研究进展 [J]. *能源环境保护*, 2023, 37(3): 50-63.
PAN Pengyun, ZHAO Bo, XIONG Feng, et al. Research progress on low-concentration CO₂ capture by porous solid-phase adsorption materials[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(3): 50-63.
- [63] HE Zhigui, LI Guiying, CHEN Jiangyao, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds emitted from different plastic solid waste recycling workshops[J]. *Environment International*, 2015, 77: 85-94.
- [64] 张贤胜, 孙婧雯, 刘智峰. CoFe₂O₄/MnO₂活化过一硫酸盐降解盐酸四环素的研究 [J]. *能源环境保护*, 2023, 37(5): 57-70.
ZHANG Xiansheng, SUN Jingwen, LIU Zhifeng. Degradation of tetracycline hydrochloride by CoFe₂O₄/MnO₂ activated permonosulfate[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(5): 57-70.
- [65] GUO Mingming, LI Kan, LIU Lizhong, et al. Manganese-based multi-oxide derived from spent ternary lithium-ion batteries as high-efficient catalyst for VOCs oxidation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 380: 120905.
- [66] WANG Pu, CHEN Liang, SHEN Yafei. Recycling spent ternary lithium-ion batteries for modification of dolomite used in catalytic biomass pyrolysis—A preliminary study by thermogravimetric and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry analysis[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 337: 125476.
- [67] RUAN Jiaqi, TONG Yichao, RAN Jingyu, et al. Simplifying and optimizing Li₄SiO₄ preparation from spent LiFePO₄ batteries with enhanced CO₂ adsorption[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(38): 14158-14166.
- [68] WANG Boran, XIAO Xiao, LI Junfeng, et al. Sulfon oxidation assisting self-powered hydrogen production system based on efficient catalysts from spent lithium-ion batteries[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2023, 120(52): e2317174120.
- [69] DANG Sen, HOU Wei, MIN Yulin, et al. Electro-oxidation: A win-win strategy for the selective recovery of Li⁺ from spent lithium-ion batteries and the preparation of highly active catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435: 135169.
- [70] GUO Mingming, WANG Xiaoning, LIU Lizhong, et al. Recovery of cathode materials from spent lithium-ion batteries and their application in preparing multi-metal oxides for the removal of oxygenated VOCs: Effect of synthetic methods[J]. *Environmental Research*, 2021, 193: 110563.
- [71] ZHU Xianqing, SHI Zhipeng, ZHU Xun, et al. Catalytic pyrolysis of biomass with thermal treatment products of spent lithium-ion batteries for the upgrading of bio-oil and syngas[J]. *Fuel*, 2022, 326: 125018.