



移动扫码阅读

于尚元, 吕伟光, 孙峙, 等. 基于加压反应强化的锂电固废循环利用技术进展 [J]. 能源环境保护, 2026, 40(1): 1-15.

YU Shangyuan, LYU Weiguang, SUN Zhi, et al. Innovative Applications of Pressurized Technologies in Spent Lithium-Ion Battery Recycling: Advances in Characterization and Recovery[J]. Energy Environmental Protection, 2026, 40(1): 1-15.

基于加压反应强化的锂电固废循环利用技术进展

于尚元^{1, 2, 3, 4}, 吕伟光^{1, 2, 3}, 孙峙^{1, 2, 3, 4}, 曹宏斌^{1, 2, 3, 4, *}

(1. 中国科学院化学化工科学数据中心, 北京 100190; 2. 战略金属资源绿色循环利用国家工程研究中心, 北京 100190; 3. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190; 4. 中国科学院大学, 北京 100190)

摘要: 在全球能源转型与“双碳”目标推动下, 锂电固废循环利用对保障资源供给安全与降低环境污染风险意义重大。加压技术凭借其改变热力学平衡、强化动力学过程以及反应效率高等优势, 近年来在相关领域受到广泛关注。系统综述了加压技术在锂电固废循环利用中的研究进展, 尤其关注其在有价金属提取、材料再生制备及失效材料修复等方面的应用。具体来说, 在有价金属提取方面, 加压酸浸、氨浸及氧化浸出等技术受到关注, 显著提升了锂、钴、镍等有价金属的回收效率; 在材料再生制备方面, 加压技术(水热法)可用于从净化后的浸出液中合成锂离子电池正极材料及其他高附加值功能材料; 而在失效材料修复方面, 加压技术则主要用于失效正极材料的补锂修复, 以恢复其电化学性能。此外, 针对加压过程原位表征难度大、相关表征技术缺失的现状, 总结了原位同步辐射、拉曼光谱等先进表征技术在加压过程原位表征方面的研究进展。当前, 加压过程存在热力学数据匮乏、机理认知不足, 表征技术缺乏以及设备成本高等问题, 未来应着重开展基础理论研究, 完善热力学数据库, 建立健全多维、多尺度原位表征方法体系, 并耦合清洁能源, 研发低成本设备。基于加压技术的创新突破, 有望推动锂电固废循环利用领域低碳高效发展。

关键词: 加压技术; 锂电固废; 有价金属; 高值材料; 修复再生; 原位表征

中图分类号: X505

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2026)01-0001-15

Innovative Applications of Pressurized Technologies in Spent Lithium-Ion Battery Recycling: Advances in Characterization and Recovery

YU Shangyuan^{1, 2, 3, 4}, LYU Weiguang^{1, 2, 3}, SUN Zhi^{1, 2, 3, 4}, CAO Hongbin^{1, 2, 3, 4, *}

(1. Chemistry & Chemical Engineering Data Center, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
2. National Engineering Research Center of Green Recycling for Strategic Metal Resources, Beijing 100190, China;
3. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Driven by the global energy transition and the "dual-carbon" goals, the efficient recycling of spent lithium-ion batteries (LIBs) is of great significance for securing critical metal resources and mitigating environmental impacts. Pressurized technology, which alters reaction thermodynamic equilibria and enhances kinetics under elevated temperature and pressure, offers a promising approach for spent LIB recycling and has garnered significant attention in this field. This review systematically summarizes recent advances in the application of pressurized technology for recycling spent LIBs, with

a particular focus on three key areas: valuable metal extraction, synthesis of high-value materials, and direct regeneration of electrode materials. In terms of valuable metal extraction, technologies such as pressurized acid leaching, ammonia leaching, and oxidative leaching exhibit remarkable effectiveness in enhancing the extraction of valuable metals. These methods significantly improve the leaching efficiency and selectivity of critical metals such as lithium, cobalt, and nickel. The high-temperature, high-pressure environment accelerates reaction rates, enables reactions that are non-spontaneous under ambient conditions, and reduces reagent consumption. Beyond metal extraction, pressurized technology, primarily the hydrothermal method, facilitates the short-path, high-value utilization of spent LIBs. Purified leachates can be directly employed as precursors for the synthesis of functional materials, such as cathode precursors and metal oxides, thereby upgrading waste into valuable products. Regarding direct regeneration, hydrothermal repair presents a compelling alternative to traditional energy-intensive solid-state calcination. This approach allows for an effective relithiation of degraded cathodes such as LiFePO₄, LiCoO₂, and ternary materials (e.g., NMC) under milder conditions. The liquid-phase environment ensures uniform lithium-ion diffusion, leading to more homogeneous repair, superior recovery of electrochemical performance, lower energy consumption, and specific capacities comparable to those of pristine materials. Furthermore, to address current challenges such as the difficulty of in-situ characterization and the lack of suitable characterization technologies for pressurized processes, this review also highlights advancements in in-situ characterization techniques. The integration of specialized reactors with powerful tools such as synchrotron radiation X-ray diffraction (XRD), X-ray absorption spectroscopy (XAS), and Raman spectroscopy enables real-time observation of phase transitions, valence changes, and crystal growth during pressurized processes, offering unprecedented insights into reaction mechanisms. Despite the promising laboratory-scale successes, the industrial application of pressurized technologies still faces challenges, including insufficient thermodynamic data for novel and mixed materials, inadequate mechanistic understanding, lack of robust in-situ characterization techniques, and high equipment costs. Future development should prioritize establishing comprehensive thermodynamic databases, developing multi-dimensional and multi-scale in-situ characterization methods, innovating reactor designs for lower energy consumption and cost, integrating pressurized processes with clean energy sources to reduce the carbon footprint, and developing low-cost, corrosion-resistant materials for reactors. This review concludes that pressurized technology holds significant potential for enabling closed-loop and sustainable recycling of spent LIBs.

Keywords: Pressurized technologies; Spent lithium-ion batteries; Valuable metals; High-value materials; Regeneration; In-situ characterization

0 引 言

近年来,随着全球能源结构向低碳化转型,新能源行业呈现蓬勃发展态势。过去十年,在激增的市场需求推动下,以锂离子电池为核心的新能源产品产量持续快速增长,在全球能源转型进程中发挥重要作用。然而,新能源产品的服役寿命存在固有局限,例如新能源汽车用动力电池的使用寿命多为3~8年^[1-2]。随着首批大规模投用的新能源汽车逐步进入退役期,以锂电固废为代表的新能源固废量将迅速增长^[3]。据预测,

全球退役锂离子电池规模将于2030年达到1100万吨^[4]。退役锂离子电池具有三重属性:第一方面,其本身具有残余电能,存在燃爆等安全风险;第二方面,其含有大量锂、钴、镍等关键金属,资源属性显著,且这些金属的对外依存度高;第三方面,其含有重金属、氟化物等有害组分,一旦释放至环境中,将造成严重的环境污染。因此,退役锂离子电池的高效循环利用对保障资源供给安全、降低环境污染风险、推动行业可持续发展意义重大,相关技术创新已成为全球研究焦点。

自1991年日本索尼公司推出首款商用锂离

子电池后,针对其材料的回收研究便受到学者持续关注,研究热度呈逐年上升趋势^[5]。目前业界常用的回收方法主要有湿法冶金、火法冶金和直接回收等^[6]。在我国,废锂离子电池多采用湿法冶金路线进行回收,一般包括预处理-浸出-分离-纯化等环节。湿法冶金反应通常较温和,但产生较多含有强酸或强碱的废水,且浸出后的分离纯化工序复杂^[7],成本较高。以比利时优美科为代表的的部分国外企业采用了火法冶金工艺。火法冶金技术以高温熔炼等方法为主,处理量大,但能耗高、环境污染较大,且会不可避免地产生冶金废渣^[7-8]。将火法与湿法联用可减少酸和碱的使用,并兼顾效率与选择性^[9],但会增加工艺流程的复杂性。近年来,一些采用绿色浸出剂、外场强化浸出等手段的新型湿法冶金技术、电极材料直接再生技术以及生物冶金技术等被提出。特别是加压技术,通过调控体系压力与温度改变反应热力学平衡及动力学路径,凭借高效传质、低试剂消耗等优势,受到广泛关注。该技术已在有价金属选择性浸出(如O₂加压溶出)、材料再生制备与失效材料修复等方向取得突破,为锂电固废循环利用提供了绿色高效的解决方案。

1 加压反应概述

加压反应是指在高于大气压的密闭环境中进行的物理或化学过程。一方面,通过人为施加压力改变反应体系的热力学平衡;另一方面,加压条件下反应温度可以高于常压液体沸点,有利于加快反应速率。

根据加压反应的温度和压力等条件的不同,可将其分为3类:低温加压反应、亚临界水热反应和超临界水热反应,其具体的应用场景如图1所示。

1.1 低温加压反应

低温加压反应是指在100℃以下,向反应体系通入一定压力的目标反应气体(如CO₂),以促进目标反应进行的过程。根据亨利定律,气体在液体中的溶解度与其分压成正比,因此气体分压升高时,其溶解度会相应增大,进而强化部分在常压下动力学速率缓慢的反应,甚至逆转反应方向(例如某些碳酸盐与碳酸氢盐的转化方向)。

1.2 水热反应

水热反应(Hydrothermal Reaction)是加压反应的重要分支,其定义为在高温高压密闭容器中,以

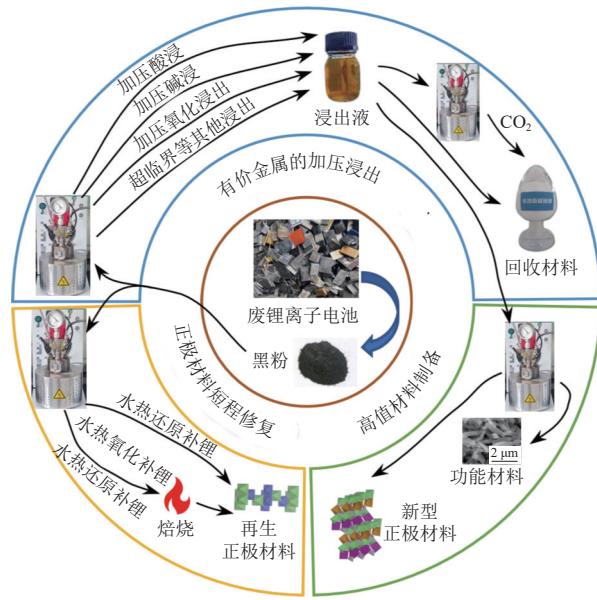


图1 加压技术在锂电固废回收中的应用示意图

Fig. 1 Schematic diagram of pressurized technology applied to spent LIB recycling

水溶液为介质进行化学反应与材料制备的技术。最初用于模拟自然界地质成矿的热液环境。1887年,俄国化学家拜耳提出采用氢氧化钠溶液加压浸出氧化铝的拜耳法,该方法使铝土矿在9.8 MPa、573 K条件下的溶出时间缩短至分钟级,进而取代烧结法成为主流工艺,也是水热法在工业领域的首次应用^[10]。原理层面,水热反应通过高温诱导水蒸气自生增压,使水的沸点上升,从而达到高于100℃的反应温度。在此条件下,一方面,温度的升高可显著加快反应速率;另一方面,水的物理化学特性(包括离子积升高、黏度与表面张力降低等^[11-12])偏离低温常压下的状态,可借助这些变化驱动目标反应。这些特点使得众多在常压下受限于热力学或动力学阻碍的反应(如硫化矿浸出、铝土矿溶出)高效进行,因此水热反应被广泛应用于金属提取、材料合成等领域。

水热反应可进一步细分为亚临界水热反应与超临界水热反应。其中,亚临界水热反应是指温度和压力均低于水的临界点(374.3℃、22.12 MPa)的水热反应。该反应条件区间是水热技术最常用的操作区间,其中温度范围100~240℃最普遍。在亚临界条件下,矿物的溶解与再结晶速率显著加快,可浸出组分溶出效率大幅提升;同时,体系可通过水解-缩聚等机制诱导晶核形成,并生长为晶粒尺寸均匀的沉淀,因此亚临界水热反应广泛应用于材料的浸出提取与合成领域。此外,亚临

界水热条件下重金属固定化效率可显著提升,例如对河道底泥进行水热处理,可使其中弱结合态的重金属溶出并进一步转化为稳定的沉淀,显著降低重金属的生物有效性与浸出毒性,实现重金属的固定化^[13]。

超临界水热反应是指温度与压力均高于水的临界点的水热反应。该反应体系中,水处于超临界态,其表面张力、黏度及介电常数显著低于亚临界水^[14-15],这一特性可促成部分在常规条件下难以发生的反应。超临界水高扩散系数和强反应性可以加速有机分子C—C、C—O键等断裂,促进自由基链式反应,从而高效降解有机物,如废锂离子电池中的聚偏二氟乙烯(PVDF)^[16]。尽管超临界水热反应具有诸多优异特性,但因反应所需温度与压力均较高,导致能耗与操作危险性显著升高,从而限制了其大规模应用。目前,实验室研究及工业生产中采用的水热反应,仍以亚临界水热反应为主。

各种加压反应方法的温度和压力范围示意如图2所示。

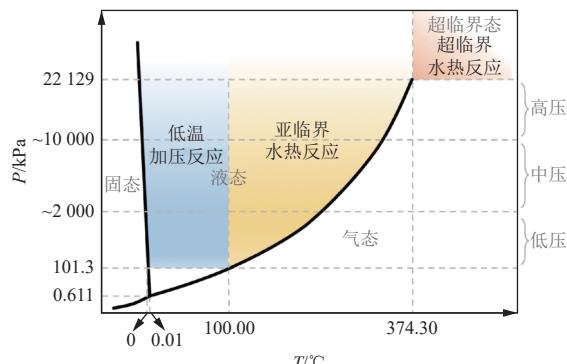


图 2 各种加压反应方法的温度和压力

Fig. 2 Temperature and pressure ranges of various pressurized reaction methods

21世纪以来,加压技术快速应用于固废资源化领域。近年来,随着我国“双碳”目标的推进,水热法在二次资源处理领域得到了广泛应用,典型场景包括低品位复杂难处理矿产资源的高效利用、锂电固废等二次资源的高值转化等;此外,水热反应也可用于加压氧化处理污染物等方面^[17]。

经过多年发展,加压反应已在传统化工领域得到广泛应用,并建立了成熟的理论体系,例如在红土镍矿提取铁/钴/镍^[18]、海绵铜浸出^[19]、锌精矿浸出^[20]等方面均有较为完善的热力学和动力学数据等理论支撑,在功能性材料合成^[21]、加压电催

化^[22]等领域也有相应的研究进展。1996年,施尔畏等^[23]即对水热法的基本原理以及相关公式和数据进行了系统性的综述。然而,加压技术在锂电固废回收领域的实际应用尚处于初期阶段,相关理论和数据相对匮乏。加压反应通常处于高温、高压的密闭环境,其反应过程是一个“黑箱”,传统表征手段难以实时捕捉反应过程中离子迁移、相界面演化及价态转化等关键信息,导致反应机理认知困难,制约了反应效率与选择性的进一步提升。因此,发展适配高温高压环境的先进原位表征技术,对于揭示反应微观机理、推动加压工艺从经验试错向精准调控转变具有重要意义。

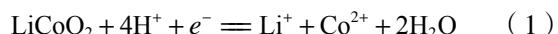
2 加压反应在锂电固废中有价金属提取方面的应用进展

加压浸出技术可以通过调控反应温度、压力及气氛,改变传统浸出过程的热力学与动力学条件,实现有价金属的高效提取或选择性提取。根据浸出体系性质差异,该技术可进一步分为加压酸浸、加压碱浸、加压氧化浸出及超临界浸出技术等类别。

2.1 加压酸浸

加压酸浸过程通过酸的溶蚀性、还原剂的还原性与加压环境的强化作用协同耦合,实现锂电固废中有价金属的高效溶出。该技术的核心优势包括提升反应速率、拓展反应可行性(使低温下非自发反应转化为自发反应)及降低试剂消耗(依托反应效率提升)。根据浸出目标差异,加压酸浸可进一步分为全浸出与选择性浸出2类工艺。

全浸出工艺一般不具有选择性,在回收前端将绝大部分金属以离子形式转移至溶液中,通过优化酸浓度、还原剂用量及种类、温度等参数实现高浸出率。全浸出过程中发生的反应见式(1)(以钴酸锂为例,以电子表示还原剂):



陈欢等^[24]以硫酸为浸出剂,硫代硫酸钠为还原剂,对废锂离子电池正极材料的低酸浸出渣进行水热浸出,在最优条件下(温度140℃),Ni、Co、Mn、Li的浸出率均达到99%以上,而在反应温度为90℃时,所有金属的浸出率均低于70%。

LIE等^[12]将抗坏血酸同时作为浸出剂和还原剂,通过微波加热浸出Li、Co和Mn,在125℃浸出10min即达到100%的浸出率,相比75℃和100℃,其浸出速率和浸出率有显著提升。同时,

与传统水热相比,微波加热升温速率更快(600 W 微波功率下加热 50 s 即可达到 100 °C)、热量损失更少,是一种节能高效的加热方式。

高温高压过程可以加速一些在低温常压下速率缓慢的反应,从而使其反应效果发生显著变化,由此实现目标金属的选择性浸出,从而降低后续的分离提纯成本和目标物质的损失。SHEN 和 LYU 等^[25–26]报道了废锂离子电池正极中 Li⁺与溶液中 Co²⁺等金属离子间的反应。该反应在低温下反应速率缓慢,随着反应温度的升高,效率明显提升,在 160 °C 反应 12 h 后, Li⁺的提取率达到 100%,而 Co²⁺残留率接近 0。LYU 等^[27]也报道了酸浸过程中,随着温度升高,原本 Li⁺、Ni²⁺、Co²⁺等金属离子同步浸出的行为发生改变, Li⁺的浸出选择性显著提高。

除利用高温高压过程中部分反应特性的改变外,也可以利用浸出剂的化学特性实现选择性浸出,并结合高温高压过程对目标反应加以促进。例如,ZHENG 等^[28]以甘氨酸作为浸出剂和沉淀剂,200 °C 水热处理废锰酸锂(LMO) 120 min,选择性浸出了 99.5% 的 Li 并使 92.4% 的 Mn 留在沉淀中,具有优良的选择性。该研究表明,Li 的浸出分为 2 个阶段,活化能分别为 57.1 kJ/mol 和 69.6 kJ/mol,与浸出 15 min 后 Li 浸出速率的突降相对应,较高的活化能数值也解释了当反应温度由 150 °C 升高到 200 °C 时 Li 浸出率的显著提升。虽然一定程度上甘氨酸可以与 Mn 形成络合物,但实际反应程度较低(150 °C 下未检出 Mn 浸出,温度升高至 200 °C 时由于 LMO 表面晶格结构的变化检出少量 Mn 浸出),因此以甘氨酸浸出 LMO 具有优良的选择性。

MA 等^[29]以乙二醇作为还原剂,利用其被氧化产生的草酸为浸出剂,对废镍钴锰酸锂(NCM 或 NMC)正极材料进行水热浸出,在 200 °C 实现了废 NCM 材料中锂的选择性浸出,浸出率高达 99% 以上,显著高于 80 °C 下的 8.3%,而 Ni、Co、Mn 等过渡金属几乎完全保留在浸出残渣中。该方法的高选择性来自适量产生的草酸,既能充分促进 Li 的溶出,又能保持浸出液的弱碱性,阻止 Ni、Co、Mn 的浸出。

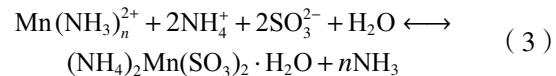
2.2 加压碱浸

对于 Ni、Co、Mn 等过渡金属,氨是良好的配体,其将金属还原至合适的价态并形成稳定的氨络合物,可实现上述金属的高效浸出^[30]。由于锂

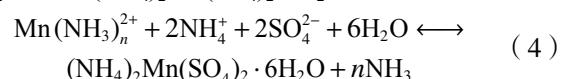
离子电池材料中大多数低价值的杂质(例如 Fe、Al 等)无法与氨形成稳定络合物,因此氨浸对于提取锂电固废中的有价金属具有一定的选择性^[31]。氨浸技术通过铵盐和/或氨水溶液中存在的 NH₃(来自 NH₄⁺的水解)发挥络合作用,以溶出废锂离子电池中的有价金属。在水热条件下,通过提高反应温度促进 NH₄⁺水解,可以提升溶液中的 NH₃浓度,增强其与金属离子的络合作用,提高金属提取效率。氨浸发生的反应见式(2),M 为 Ni、Co 和 Mn。



ZHENG 等^[32]采用 4 mol/L NH₃、1.5 mol/L (NH₄)₂SO₄ 和 0.5 mol/L Na₂SO₃,混合溶液在常压、80 °C 下浸出 360 min,使 NCM 废料中 Ni、Co、Li 的浸出率分别达到 90.7%、80.4% 和 95.6%。Mn 的浸出率较低,这是因为 Mn 会在该体系中发生式(3)的反应,从而转变为难溶复盐 (NH₄)₂Mn(SO₃)₂·H₂O 留在沉淀中。



CHEN 和 WANG 等^[30, 33]通过提高反应温度,使浸出时间分别缩短至 2.0 h 和 0.5 h,且金属的浸出率保持了较高水平。其中,CHEN 等研究表明,Ni、Co、Mn、Li 的浸出率分别可达 98%、81%、92%、98%;WANG 等研究表明,Ni、Co、Li 的浸出率分别可达 98.3%、100%、90.3%。这说明加压提供的高于常压溶液沸点的反应温度可以显著提高金属浸出速率。此外,CHEN 等研究还表明,Mn(NH₃)_n²⁺反应过程中还会与体系中的 SO₄²⁻发生反应(式(4))。最终转变为难溶复盐 (NH₄)₂Mn(SO₃)₂·H₂O 以及 (NH₄)₂Mn(SO₄)₂·6H₂O。



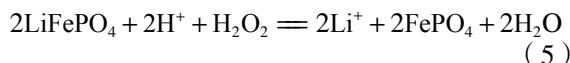
然而 Co、Ni 和 NH₃ 的络合物相对稳定,不会发生类似反应形成沉淀。因此,氨浸体系中可通过调整铵盐的种类与比例以实现 Mn 的选择性分离。

除氨和铵盐外,其他碱性物质(如 NaOH)也可用于浸出废锂离子电池中的有价金属。YANG 等^[34]报道了以 NaOH 为浸出剂选择性浸出废磷酸铁锂(LFP)材料中锂的研究,在 50 °C 条件下浸出 2 h, Li 的浸出率达到 98.2%。进一步提高温度至 70 °C 或 90 °C 会导致提取过程中锂的浸出率显著降低,这可能是温度越高,磷酸锂沉淀结晶越

快^[35]。为解决此问题, DU 等^[36]以 NaOH 为浸出剂、Ca(OH)₂ 为 PO₄³⁻ 的沉淀剂对废 LFP 材料进行浸出, 利用 Ca₅(PO₄)₃OH 更低的溶解度使 Li 得以保留在溶液中。在 250 ℃ 下达到 97.88% 的 Li 浸出率, Fe 和 P 的浸出率分别仅为 0.30% 和 0.02%, 浸出选择性良好。

2.3 加压氧化浸出

一些锂电固废(例如废 LFP)中有价金属的提取过程需要氧化环境。OU 等^[11]以硫酸铵为浸出剂替代无机酸, H₂O₂ 作为氧化剂对废 LFP 材料进行水热浸出。该反应在 250 ℃ 下仅需 10 min 即可实现 97.7% 的 Li 浸出率, 同时, Fe 的浸出率仅为 1.26%, 具有良好的选择性。其发生的反应见式(5)。



尽管双氧水、过硫酸盐是常用的氧化剂, 但考虑到其成本高、不易储存等问题, 廉价易得的氧气作为一种绿色氧化剂, 正受到研究者的广泛关注。然而氧气受限于常温常压下溶解度低、反应活性低等因素, 辅助氧化浸出效果较差; 在加压体系中增大氧分压则可解决该问题。WU 等^[37]研究指出, 以 0.3 mol/L H₂SO₄ 为浸出剂、O₂ 为氧化剂, 未加压时, Li 的浸出率仅 74.7%, 且 Fe 的浸出率高达 23.8%, 选择性较差。当 O₂ 分压达到 1.3 MPa, Li 的浸出率达到 97.66%, Fe 的浸出率则降低至 0.005%, Li 的提取率和选择性得到有效改善。在此基础上, RAO 等^[38]以 O₂ 为氧化剂、化学计量的 H₂SO₄ 为浸出剂, 结合水热法对废 LFP 材料进行加压浸出。进一步升高温度发现, 温度的提高可以显著提升选择性提取反应效果, 相比常压下的 65 ℃ 和 90 ℃ 反应, 120 ℃ 水热的浸出时间可缩短约 75%。

LAROCHE 等^[39]开发了一种室温加压浸出 LFP 中 Li 的方法: 以 H₂O₂ 和加压的 CO₂ 为浸出剂, 在 203 kPa 的 CO₂ 压力下将 Li 以 LiHCO₃ 的形式溶出, 浸出率可达 85%~95%。该方法的关键在于, 以调控 CO₂ 压力的方式控制 CO₂ 的溶解度, 进而控制 CO₂-H₂O 体系的化学特性, 使 Li 生成可溶性的 LiHCO₃, 而非较难溶解的 Li₂CO₃。

2.4 其他加压浸出方法

除常用的酸浸、碱浸、氧浸等方法外, 通过设计适当的反应条件或预处理, 仅采用水也可以浸出固废中的有价金属。例如, 机械化学的预处理

可以与水浸相结合, 实现 Li 的选择性浸出。WU 等^[40]通过机械预处理(高能球磨)在高镍 NMC 正极材料中诱导产生氧空位, 在纯水、50~150 ℃ 的温和条件下实现锂的高效选择性提取, 同步将过渡金属转化为氢氧化物。温度为 125 ℃ 和 150 ℃ 时, NMC811 材料中 Li 的浸出率分别达 99.1% 和 99.4%, 显著高于 50 ℃ 时的 34.85% 和 75 ℃ 时的 53.17%。

超临界物质也可以用于锂电固废的浸出。例如, BARROS 等^[41]在 450 ℃、24 MPa 下, 使用超临界水对钴酸锂(LCO)和 NCM 材料进行处理, 均达到了 100% 的 Co 回收率, 并分别在气相产物中获得了最高 78.3% 和 82.7%(均为摩尔分数)的 H₂。尽管超临界水浸出具有回收率高、处理速度快等重要优势, 但其反应条件苛刻, 应用较为困难, 因而这方面的研究相对较少。此外, 还有以超临界 CO₂ 为介质进行活性物质剥离^[42]、电解液 Li 萃取^[43]等相关研究。

利用加压条件下 CO₂ 溶解度升高, 可以调控溶液中 CO₂ 参与的反应, 例如碳酸盐的沉淀或溶解。张燕等^[44]研究了 CO₂ 压力对碳酸锂生产的影响, 研究表明, 碳化工艺 CO₂ 压力由常压改为 0.2 MPa 时, 虽然碳化率变化不明显, 但 CO₂ 的利用率由 60% 左右大幅增加至 87.4%, 可节省 CO₂ 用量。

3 加压反应在锂电固废有价成分制备高值材料过程中的应用进展

通过浸出等方法提取有价成分后, 还可利用加压反应(尤其以水热法为典型)进行下一步反应, 通过控制反应温度、压力及前驱体条件, 可将固废中的有价成分定向转化为新型电池材料或其他领域的功能材料, 从而实现锂电固废的高值化利用。

水热合成法是合成锂离子电池正极材料的常用方法。在锂电固废循环利用的湿法路线中, 有价组分通过萃取、沉淀等分离手段进一步制得初级产品。这些浸出液成分往往经过简单调整后即可与制备电极材料的溶液成分相近。因此, 将浸出液经过净化和调整后直接用于制备电极材料是一种更为短程高效的回收策略。

废 LFP 和 LMO 多采用浸出、沉淀等方法分离回收, 而 MEI 等^[45]基于水热合成方法提出了新的短程路线。该方法以草酸为浸出剂, 对废

LFP 和 LMO 进行水热选择性提锂，并将其他组分转化为分布均匀的草酸锰/铁固溶体，由其制备的 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 材料比能量达 $160.7 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ (0.2 C)，1 C 500 次循环后容量保持率达 93.1%。

通过水热方法，经由浸出液直接合成制备功能材料也是一种锂电固废短程循环利用的路线。王子钰和张晨露等^[46-47]以废 NCM 的浸出液为原料，以草酸作沉淀剂，经水热(120°C 、5 h 或 140°C 、4 h)和煅烧(300°C 、2 h)等步骤，得到棒条状 NiCo_2O_4 ，可用于超级电容器的生产。刘志远等^[48]以废 NCM 还原焙烧、浸出后的提锂渣为原料，经酸浸、调整 Ni-Co-Mn 比、水热处理等步骤，合成了 NCM811 前驱体，其中 190°C 水热合成的前驱体形貌和粒径一致性最优，由其制备的 NCM811 材料首次放电比容量达 $189.5 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ (0.1 C)。XU 等^[49]对废 LFP 进行水热处理(180°C 、5 h)，成功制备了羟基磷酸铁材料，用于重金属 Pb 的吸附以及类 Fenton 反应降解有机污染物。

4 加压反应在废锂离子电池材料短程修复过程中的应用进展

除了通过浸出等方法提取有价成分，对废锂离子电池材料进行直接再生修复，可避免传统溶解-再合成路线的高能耗与高化学试剂消耗，是一种更加短程高效的回收策略^[50]。修复再生方法多源于电极材料的制备工艺，典型技术包括固相焙烧、电化学合成、熔盐合成等。水热修复法因反应条件温和、产物均一性佳等优势，亦受到广泛关注^[51]。当前，水热修复主要应用于 LFP、LCO 和 NCM 等材料(图 3)，根据其修复机理，可大致分为还原修复与氧化修复 2 类。

4.1 基于水热还原补锂的短程修复

LFP 的晶型为较为稳定的橄榄石型，其性能下降的原因一般为 Li 的损失以及其导致的 Li/Fe 反位^[51]。因此，其修复过程需要在还原 Fe^{3+} 的基础上进行补锂(可用抗坏血酸、柠檬酸^[52]或水合肼^[53]等还原剂)，纠正 Li/Fe 反位并恢复容量。水热还原补锂技术通过水热的高温高压条件，驱动 Li^+ 向贫锂晶格定向扩散。该技术避免了传统溶解-再合成路线的高能耗和高化学消耗，通过直接修复恢复正极材料性能，为废锂离子电池提供短流程回收新策略。

CHEN 和 YANG 等^[54-55]以 LiOH 为 Li 源，并分别以酒石酸和 DL-苹果酸为还原剂对废 LFP 进

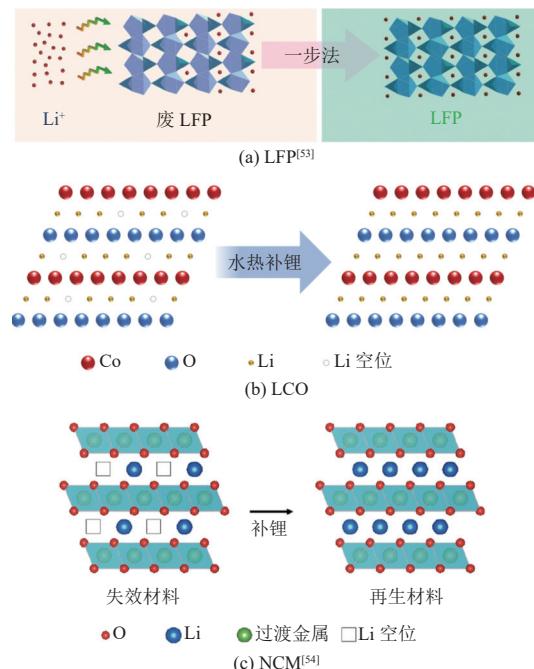


图 3 LFP、LCO 以及 NCM 材料的水热修复原理示意图

Fig. 3 Schematic illustration of the hydrothermal regeneration mechanisms for LFP, LCO, and NCM

行水热修复。其中，CHEN 等在 200°C 下水热 3 h，并随后进行 700°C 煅烧，使再生的磷酸铁锂材料容量达到了 $165.9 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ (0.1 C)，200 次循环容量保持率达 99.1%。XPS 分析表明，处理前的废 LiFePO_4 中 Fe^{3+} 比例高达 22.77%，仅水热处理后仍有 16.03%，煅烧后 Fe^{3+} 则被完全还原，且 XRD 图谱显示 FePO_4 的衍射峰消失，说明补锂后煅烧充分修复了 LiFePO_4 的晶格结构；高分辨电镜进一步证明了该结论。YANG 等^[55]通过 100°C 水热处理并经过 650°C 煅烧 3 h 得到再生材料，其首圈和 200 次循环后的容量分别达到了 $138.4 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 $136.6 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ，容量保持率达 98.7%，补锂效果显著优于 40°C 、 60°C 、 80°C 下处理的材料。

上述 2 个方法均需在水热后对再生材料进行煅烧，能耗相对较高。与此不同，JING 等^[53]以 Li_2SO_4 为 Li 源、 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为还原剂，于 200°C 水热处理 3 h(无需煅烧)的再生材料的 Li/Fe 比例显著优于 40°C 和 80°C 处理的材料，其首圈容量达 $146.2 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ (0.2 C)，200 次循环容量保持率达 98.6%。XPS、XRD 和高分辨电镜等表征结果证明 Fe^{3+} 被完全还原，Li-Fe 反位等晶格缺陷得到充分修复。无需煅烧的原因可能是 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的还原性更强，因此在较为温和的条件下实现了有效修复。

4.2 基于水热氧化补锂的短程修复

LCO 材料的失效模式与 LFP 有所不同。在循环过程中(尤其是充电末期 Co^{4+} 含量高时), LCO 的片层结构会发生滑移, 其中部分 Co^{4+} 会被还原, 降低嵌锂容量的同时, 其产生的晶格畸变以及新相(例如 Co_3O_4)对 Li^+ 传输产生不利影响, 结合其他不良结构变化, 最终导致材料失效^[56]。因此, 修复废 LCO 正极材料需要在氧化性条件下进行。

固相焙烧是最早应用于失效 LCO 补锂修复的技术, 可借助焙烧气氛中的氧气作为氧化剂。然而, 固相焙烧存在能耗偏高、固固反应不均匀等问题; 而在液相体系中, 可溶性 Li^+ 在水溶液中分布均匀且可自由扩散, 能够直接与废 LCO 实现更均匀接触, 因此水热条件下的补锂策略可有效克服上述不足。SHI 等^[57] 提出了先进行水热补锂, 而后固相焙烧的方法对失效 LCO 进行修复, 在有效修复材料的电化学性能的同时, 其能源消耗显著低于单纯的固相焙烧修复方案。此外, 该研究还指出, 水热补锂方法的投料不依赖于精确的元素比例分析, 相较于对此有依赖性的单纯固相焙烧, 该方法对于不同批次、不同锂损失程度的废锂离子电池材料处理更具有普适性。LIU 等^[58] 以 LiOH 为 Li 源, 利用微波水热法处理废 LCO 后对其进行煅烧, 实现了 LCO 材料的再生。再生的 LCO 在 5 C 下达到 $141.7 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 且 100 次循环容量保持率达 94.5%, 优于原 LCO 以及普通水热法再生的产品。此外, 微波辅助水热补锂的反应时间仅需 45 min, 相比传统水热方法大大缩短, 能耗也具有显著优势。陈王洋等^[59] 为探究 LiCoO_2 的水热修复原理, 以 Co_3O_4 为原料、LiOH 为 Li 源、 H_2O_2 作为氧化剂, 进行了 LiCoO_2 的水热合成, 在 220 °C 和 240 °C 分别达到了 80.72% 和 88.70% 的 LiCoO_2 产率, 显著高于 160 °C 的不足 50%, 这得益于较高温度下反应活性的提升。

NCM 的失效机制较 LCO 更复杂, 一般认为简单的固相焙烧较难实现有效修复。SHI 等^[60] 发现水热补锂后固相焙烧可以解决该问题。具体而言, 将废 NCM 先在 4 mol/L LiOH 溶液中 220 °C 水热处理 4 h, 随后在 850 °C 煅烧 4 h, 再生材料的比容量达 $158.4 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 高于未循环的原 NCM。YU 等^[61] 以 LiOH 作为 Li 源, 通过低温水热对化学脱锂的 NCM111、循环后的 NCM111 和 NCM622 3 种材料进行了补锂, 实现了其化学组成、结构和

电化学性能的完全恢复。水热补锂能够降低后续焙烧过程的氧分压需求, 且能够减少焙烧引起的 Ni 迁移。焙烧过程则能进一步修复水热过程未能完全修复的晶格结构(例如 NiO 岩盐相), 因此将二者结合可有效修复废 NCM。

此外, 由于修复所用补锂溶液中的 Li 仅有少部分能进入被补锂的材料, 造成 Li 的浪费与成本的增加, 学者对该问题进行了研究。XU 等^[62] 以 LiOH(0.1 mol/L) 和 KOH(3.9 mol/L) 的混合溶液代替 4 mol/L LiOH 溶液作为 Li 源, 对废 NCM111 材料进行水热补锂, 在恢复其电化学性能的同时, 大大节省了较为昂贵的 LiOH 的用量。

近年来, 为了降低水热过程的压力风险, 同时保持类似溶液的流动环境, 使反应更充分, 也有研究者提出深共晶溶剂法, 可以在常压下实现失效正极材料的充分补锂和修复, 如聚乙二醇/硫脲^[63]、乙二醇/盐酸羟胺^[64] 等。

4.3 负极碳材料的再生

ZHAI 等^[65] 通过亚临界水热酸浸, 实现废石墨阳极的深度净化, 其纯度达 99.5%; 同时通过结构优化显著提升其电化学性能, 在 0.5 C 电流密度下循环 200 次后依然保持了 $327 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的较高容量。JI 等^[66] 通过分步水热工艺逐步去除 Cu、Li、Ni、Co、Mn 等杂质, 随后进行煅烧, 得到再生的石墨负极材料, 该再生石墨在 0.5 C 下具有 $359.40 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的初始容量, 且 100 次循环容量保持率为 98.36%。

5 加压反应过程的先进表征技术研究进展

加压技术在锂电固废回收的浸出、合成与修复过程中展现出巨大潜力。然而, 要针对性地设计并优化这些工艺, 必须深入理解其内在反应机理, 例如金属的溶出路径、材料再结晶的成核与生长过程以及 Li^+ 在固相中的扩散与嵌入行为等。

反应过程的原位表征是研究反应机理的有效手段。然而, 受加压反应条件限制, 其通常依赖专用反应釜, 其材质多为厚壁金属, 常规探测手段难以穿透, 导致加压反应过程的原位表征面临较大困难。近年来, 已有研究者通过设计特殊反应器等策略实现了加压反应的原位表征, 具体涵盖加压体系的谱学观测与过程可视化研究等方向。尽管加压反应的原位表征技术在锂电固废处理与资源化领域的相关研究仍较匮乏, 但其在其他领域的应用成果, 可为该领域后续研究提供有益

借鉴。部分代表性工作的装置和表征结果如图 4

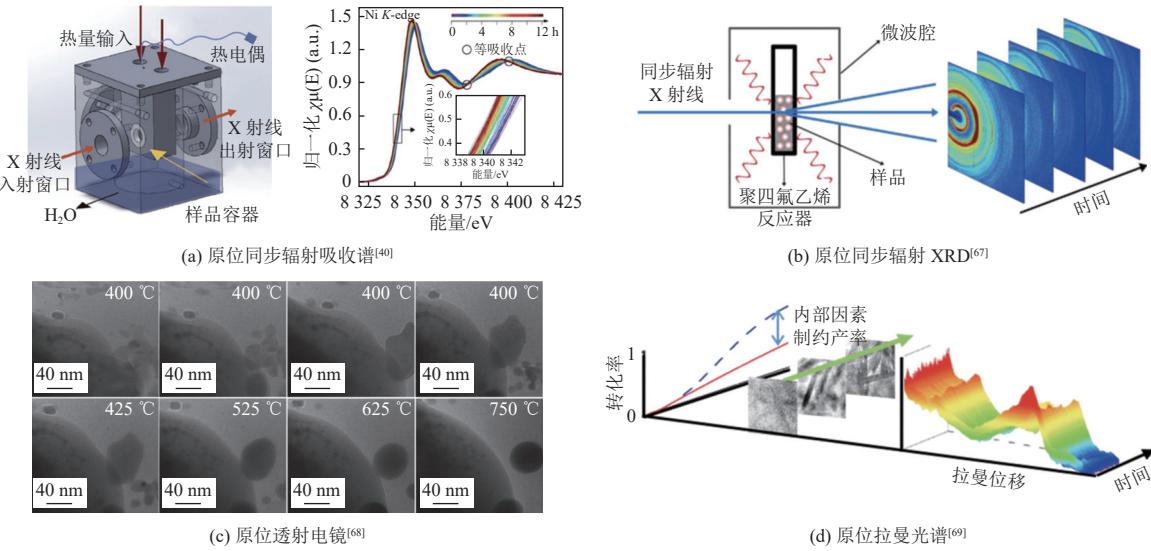


图 4 实验装置及表征结果

Fig. 4 Experimental setups and characterization results

本节将重点综述如何利用新兴的原位表征技术揭开加压反应的“黑箱”，重点介绍在原位谱学观测和可视化研究方面的最新进展，为理解前述各种应用背后的化学本质提供关键见解。

5.1 加压过程中的原位谱学观测

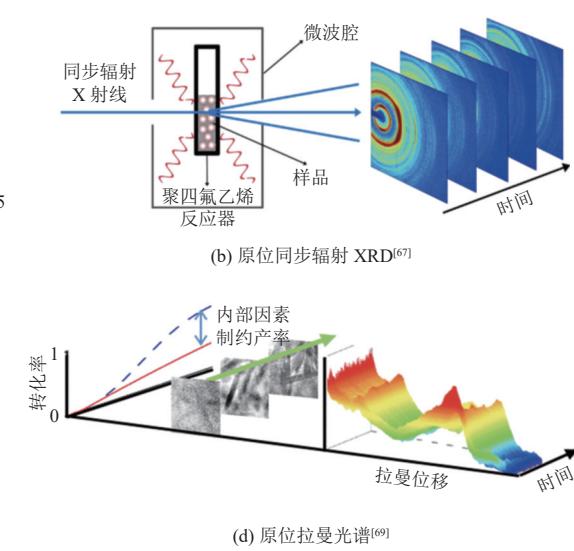
5.1.1 原位同步辐射

第三代同步辐射的 X 射线强度是一般实验室 X 射线源的 10^8 倍以上，较易穿透反应器的器壁，结合特殊设计的反应器（如毛细管微反应器^[70]），可用于反应过程中的原位表征。

WU 等^[40]利用原位同步辐射 X 射线吸收谱(XAFS)，表征水热浸出 NMC811 和 NMC955 中 Li 的过程，不同反应程度时 Ni、Co 和 Mn 的氧化态变化，证明了在水热浸出过程中，Ni 是主要的变价元素。ANDERSON 等^[71]采用原位 X 射线总散射谱(TS)和原位同步辐射粉末 XRD 技术实时监测 4 种尖晶石铁氧体纳米颗粒(MnFe_2O_4 、 CoFe_2O_4 、 NiFe_2O_4 、 ZnFe_2O_4)在水热条件下的成核、结晶和生长机制，发现 4 种材料具有统一的成核机制(通过边共享八面体配位的氢氧化物单元在水热过程中被四面体配位的过渡金属离子连接而成核)，但具有不同的结晶和生长行为。

XIAO 等^[72]采用原位同步辐射 X 射线小角度散射(SAXS)表征了沸石结晶成核的过程，发现分形结构在诱导成核过程中从表面分形转变为晶体生长过程中的质量分形，为进一步探索沸石结晶

所示^[40, 67–69]。



过程提供了重要信息。LIU 等^[73]在溶剂热法合成 PVP@Bi-NSs 材料时，利用准原位同步辐射大角度 X 射线散射(WAXS)、SAXS、XAFS 等技术观察了反应过程中目标物质结构演变、粒径分布变化和 Bi 原子的化学环境，并用原位 XRD 技术观测了材料的结晶生长过程。

ZHANG 等^[67]采用原位同步辐射 XRD 技术，实时追踪层状 NMC333 材料的微波水热合成过程。结果显示，过渡金属氢氧化物前驱体在 160 °C 低温下 4 min 内即可完全转化为层状 NMC333，其反应速率为传统固相合成以及常规水热合成过程的近 20 倍。通过分析各组分微波吸收特性，证明微波促进反应的核心机制为微波通过与极化分子水合 Li^+ 和带有未成对电子的过渡金属离子的共振作用，将能量精准传递至反应物，从而高效促进反应。

5.1.2 原位 Raman 光谱

CHIU 等^[69]以正交纤铁矿型钛酸锂水合物为代表物质，通过原位拉曼光谱技术，研究了 2D 层状钛酸盐材料的生长过程，揭示了其各向异性生长机制：其成核过程由氧扩散控制，后续晶体沿(010)晶面生长，最终生长成尺寸约 5 nm×50 nm 的纳米片。

金王君等^[74]通过原位拉曼光谱技术，检测了甘氨酸在 270~290 °C 下水热液化过程中各官能团热分解的规律。周兴志等^[75]通过原位拉曼光谱技

术, 对水热金刚石压腔中石膏脱水相变的过程展开研究, 发现在高压饱和水环境中, 石膏倾向于一次性脱去全部结晶水, 而非无水条件下石膏分两步脱水的过程。

5.2 加压过程中的可视化研究

可视化是观察反应体系状态的最直接手段, 能实时捕捉体系的宏观或微观演化过程, 为反应机理解析提供直观的实验支撑。实现反应体系的可视化有多种手段, 最直接的手段是利用各种显微技术直接观察反应体系。

原位透射电子显微镜(TEM)和原位扫描电子显微镜(SEM)可用于反应过程中的可视化研究。虽然原位电镜技术在加压(水热)过程中的应用尚欠缺, 但其在常压反应中的应用可为加压条件下的原位电镜开发提供借鉴。例如 PULINTHANATHU

SREE 等^[68]以 Pd 负载 RHO 沸石为研究对象, 采用原位 TEM 研究了 750 ℃下 Pd 纳米颗粒的生长机制, 提出并证实了 Pd 前驱体高温释放小颗粒的反应原理。LIU 等^[76]利用原位 SEM 研究了化学反应和扩散驱动的动态银结晶过程, 证实了局部化学浓度在材料结构演化中的主导作用。

除利用显微镜直接进行观察之外, 还可以利用反应物的特性保留流场图形, 从而实现对反应液中流场特性的认知。MA 等^[77]利用氧化石墨烯的液晶行为, 使其在高温高压水热环境中定向排列, 并与酚醛树脂原位交联形成凝胶, 固化后保留流场结构, 从而实现了水热过程中流场的可视化。

总结了部分具有代表性的加压技术应用对比见表 1。

表 1 部分具有代表性的加压技术应用对比

Table 1 Comparison of representative pressurized technology applications

技术类别	原料	反应条件	关键优势
加压酸浸	多种正极材料	125~200 ℃ 10 min~12 h	反应速率快, 金属浸出率高(>99%)
加压碱浸	NMC	100~150 ℃	氨浸可以实现Ni、Co选择性浸出
	LFP	0.5~2.0 h	
加压氧浸	LFP	120~150 ℃ 10 min~2 h	利用氧气等绿色氧化剂, 在低酸耗下高效选择性提取Li, 同时Fe、P保留在固相
超临界浸出	LCO	>374 ℃, >22.19 MPa <10 min	超临界水、超临界CO ₂ 适用于绿色剥离与萃取
水热合成	废锂离子电池浸出液	120~180 ℃ 4~12 h	短程高值化: 将浸出液中的金属离子直接转化为正极材料前驱体或功能材料
水热修复	LFP	100~220 ℃	反应条件较温和, 修复均匀
	LCO	3~4 h	
	NMC		

6 总结与展望

加压技术作为锂电固废循环利用领域的关键技术手段, 具有反应快速、效率高、选择性好、能耗较低等重要优势, 在有价金属高效提取、高值功能材料定向合成及固废修复再生等场景中展现出显著应用潜力, 相关研究已积累了大量实验室级别的成功案例, 为加压技术的规模化应用奠定了重要基础。在推动加压技术从实验室走向产业化的进程中, 必须对其进行资源效益与环境效益的综合审视。从资源回收角度看, 加压技术虽面临设备初始投资较高、高温高压条件带来能耗挑战

(相对常压反应而言)等问题, 但其具有提升反应速率与选择性、简化后续分离流程、可直接再生高性能材料等优势, 可带来全流程资源回收效率提升和潜在经济价值。从环境保护角度看, 加压技术在重金属离子固定化与有机污染物高效降解(如湿式氧化)方面展现出独特优势。锂电固应回收过程中产生的萃取废水和放电废水等往往含有大量有机物(例如酯类增塑剂、酰胺类和醚类电解液添加剂等^[78]), 加压技术有望在该类有机废水的处置方面发挥作用。

在锂电固废循环利用领域, 当前研究仍存在明显局限: 研究重心多集中于技术可行性验证, 实

验设计仍以经验性试错为主,系统性理论指导与精准调控可行性不足,制约了技术从实验室走向产业化的进程。主要有以下几个方面原因。

(1)新能源行业发展迅猛,产品更新迭代速度快,导致锂电固废多为多元混合体系(包含多元物相与多种杂质),且不同批次固废的物化性质差异显著。当前,新材料基础热力学数据匮乏,现有数据积累无法为反应路径设计、工艺参数优化及产物调控提供科学的理论支撑,反应体系设计长期依赖经验积累。

(2)加压反应通常条件苛刻,依赖于密闭容器,传统表征手段难以实时捕捉反应过程中离子迁移、相界面演化及价态转变等关键信息,导致反应机理认知不足,制约了反应效率与选择性的有效提升。

(3)加压反应对设备材质、安全控制及操作稳定性等方面要求较高,导致反应设备的研发和制造难度增加,限制了技术的规模化推广。

基于上述综合分析,未来研究不应仅限于工艺参数的优化,更应着力于以下方向,以推动加压技术的低碳高效发展。

(1)构建基础数据与理论体系:亟须构建高压溶液化学理论体系,并利用机器学习等工具完善热力学与动力学数据库,为反应路径的合理设计和工艺参数的精准优化提供量化依据,推动研发从“经验试错”向“模型预测”转变。

(2)发展先进原位表征技术,揭示微观机理:大力开展适配高压环境的原位表征技术(如原位XRD、原位Raman光谱等),系统化构建专用的表征体系,实时捕捉反应过程中离子迁移、相变、价态变化等关键信息,深化对反应机理的认知,为过程调控提供直接指导。

(3)推动系统集成与多场耦合创新:首先,应积极探索清洁能源(如光电、绿氢、光热)与加压反应的耦合模式,降低工艺的外部能耗与碳足迹。其次,研发低成本、耐腐蚀的新型设备材料并优化反应器设计(如连续流反应器)。最后,引入机械力、超声、微波等外场,通过“多场协同”效应进一步强化传质与反应效率,在更温和的条件下实现目标物质的高效回收。

参考文献 (References) :

- [1] 王玥, 郑晓洪, 阮丁山, 等. 磷酸铁锂电池循环利用: 从基础研究到产业化 [J]. 中国工程科学, 2024, 26(5): 234–247.
- [2] 王永, 郑晓红, 阮定山, 等. 磷酸铁锂电池中锂选择性浸出特性的影响 [J]. 环境工程学报, 2020, 14(11): 3136–3146.
- [3] ALAI Lagu, ZHANG Congcong, HE Kai, et al. Effect of mechanochemical activation on the selective leaching properties of lithium from LiFePO₄ batteries[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(11): 3136–3146.
- [4] LIU Chunwei, LIN Jiao, CAO Hongbin, et al. Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 228: 801–813.
- [5] NATARAJAN S, ARAVINDAN V. Burgeoning prospects of spent lithium-ion batteries in multifarious applications[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(33): 1802303.
- [6] ZHAO Siqi, QUAN Jiawei, WANG Tianya, et al. Unveiling the recycling characteristics and trends of spent lithium-ion battery: A scientometric study[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2022, 29(7): 9448–9461.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] LIN Jiao, LI Li, FAN Ersha, et al. Conversion mechanisms of selective extraction of lithium from spent lithium-ion batteries by sulfation roasting[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(16): 18482–18489.
- [10] YANG Jian, QIN Jitao, LI Fangcheng, et al. Review of hydrometallurgical processes for recycling spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2020, 51(12): 3261–3278.
- [11] 罗磊磊, 刘宇婧, 孙小虎. 废旧三元锂离子电池正极材料资源化技术研究进展 [J]. 广州化工, 2023, 51(2): 13–18.
- [12] LUO Leilei, LIU Yujing, SUN Xiaohu. Research progress on recycling technologies for cathode materials from waste ternary lithium-ion batteries[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2023, 51(2): 13–18.
- [13] 王海北, 李贺, 王玉芳. 稀贵金属加压浸出技术现状及展望 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(6): 1–9.

- WANG Haibei, LI He, WANG Yufang. Status and prospect on pressure leaching technologies for rare and precious metals[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(6): 1–9.
- [11] OU Jintao, KANG Siyi, CHEN Jingwei, et al. Study on the selective recovery of metals from lithium iron phosphate cathode materials based on hydrothermal oxidation[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 101: 113832.
- [12] LIE J, LIU J C. Closed-vessel microwave leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries (LIBs) using dual-function leaching agent: Ascorbic acid[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 266: 118458.
- [13] 俞江波, 彭斯涵, 郑明霞, 等. 河道底泥水热减量及重金属稳定化 [J]. 净水技术, 2025, 44(4): 141–149.
- YU Jiangbo, PENG Sihan, ZHENG Mingxia, et al. Hydrothermal reduction of river sediment and stabilization of heavy metals[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(4): 141–149.
- [14] YOKO A, SEONG G, TOMAI T, et al. Continuous flow synthesis of nanoparticles using supercritical water: Process design, surface control, and nanohybrid materials[J]. *KONA Powder and Particle Journal*, 2020, 37: 28–41.
- [15] 尹凡, 曾德望, 邱宇, 等. 生物质热化学制氢技术研究进展 [J]. 能源环境保护, 2023, 37(1): 29–41.
- YIN Fan, ZENG Dewang, QIU Yu, et al. Advances in biomass-based thermochemical hydrogen production technology[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(1): 29–41.
- [16] JIA Hanbing, TIAN Jianghua, DONG Runqiu, et al. Reaction mechanism of polyvinylidene fluoride in supercritical water: product distribution, role of supercritical water, F-element migration pathway and hydrogen formation mechanism[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 171: 151280.
- [17] 方圆, 刘凤梅. 加压氧化+Fenton 法去除钴冶炼有机废水 COD[J]. 化工生产与技术, 2019, 25(3): 35–38+9.
- FANG Yuan, LIU Fengmei. Removal of COD from organic wastewater by advanced oxidation[J]. Chemical Production and Technology, 2019, 25(3): 35–38+9.
- [18] 郭佳文, 陈进中, 冯吉福. 高铁低品位红土镍矿酸浸工艺研究 [J]. 湿法冶金, 2024, 43(1): 20–28.
- GUO Jiawen, CHEN Jinzhong, FENG Jifu. Acid leaching process of laterite nickel ore with high iron content and low grade[J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(1): 20–28.
- [19] 林琳, 李小英, 杨妮, 等. 海绵铜加压浸出工艺及动力学研究 [J]. 云南冶金, 2025, 54(4): 58–64.
- LIN Lin, LI Xiaoying, YANG Ni, et al. Study on the pressure leaching process and kinetics study of sponge copper[J]. Yunnan Metallurgy, 2025, 54(4): 58–64.
- [20] 李倡纹, 李存兄, 戴兴征, 等. 锌精矿与锌浸出渣加压协同助浸过程优化及动力学研究 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2024(10): 38–48.
- LI Changwen, LI Cunxiong, DAI Xingzheng, et al. Optimization and kinetics study of synergistic pressure-assisted leaching process between zinc concentrate and zinc leaching residue[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2024(10): 38–48.
- [21] ZHANG Kai, HE Guangyuan, WANG Ning, et al. Pressure-assisted fast synthesis of zeolitic materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(30): 26277–26285.
- [22] LI Yang, SHAO Guining, ZHENG Xinyu, et al. Cutting-edge advances in pressurized electrocatalytic reactors[J]. *eScience*, 2025, 5(3): 100369.
- [23] 施尔畏, 夏长泰, 王步国, 等. 水热法的应用与发展 [J]. 无机材料学报, 1996, 11(2): 193–206.
- SHI Erwei, XIA Changtai, WANG Buguo, et al. Development and application of hydrothermal method[J]. Journal of Inorganic Materials, 1996, 11(2): 193–206.
- [24] 陈欢, 张银亮, 谭群英, 等. 从废旧电池正极材料低酸浸出渣中高压酸浸钴镍锰锂试验研究 [J]. 湿法冶金, 2018, 37(5): 388–392.
- CHEN Huan, ZHANG Yinliang, TAN Qunying, et al. High pressure acidic leaching of low acidic leaching slag of waste battery anode material[J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(5): 388–392.
- [25] SHEN Xing, LI Bo, HU Xin, et al. Recycling cathodes from spent lithium-ion batteries based on the selective extraction of lithium[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(30): 10196–10204.
- [26] LYU Weiguang, ZHANG Jin, LIU Yunpeng, et al. Selective recovery of lithium from spent lithium-ion batteries via mild hydrothermal driven Lewis acid-base reaction in aqua solution[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2023, 199: 107258.
- [27] LYU Weiguang, ZHENG Xiaohong, LI Li, et al. Highly selective metal recovery from spent lithium-ion batteries through stoichiometric hydrogen ion replacement[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2021, 15(5): 1243–1256.
- [28] ZHENG Qingxin, HIRAMA S, NAKAJIMA A, et al. Excellent performance of glycine in isolating Mn during hydrothermal leaching of LiMn₂O₄ cathode materials[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(35): 13033–13042.
- [29] MA Yayun, LIU Xiaojian, ZHOU Xiangyang, et al. Selective extraction of lithium from spent LiNi_xCo_yMn₂O₂ cathode via in situ conversion of ethylene glycol in subcritical water system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138535.
- [30] CHEN Yongming, LIU Nannan, HU Fang, et al. Thermal treatment and ammoniacal leaching for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. *Waste Management*, 2018, 75: 469–476.

- [31] YU Jiancheng, MA Baozhong, QIU Zhijun, et al. Separation and recovery of valuable metals from ammonia leaching solution of spent lithium-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(26): 9738–9750.
- [32] ZHENG Xiaohong, GAO Wenfang, ZHANG Xihua, et al. Spent lithium-ion battery recycling—Reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite[J]. *Waste Management*, 2017, 60: 680–688.
- [33] WANG Shubin, WANG Chao, LAI Fengjiao, et al. Reduction-ammoniacal leaching to recycle lithium, cobalt, and nickel from spent lithium-ion batteries with a hydrothermal method: Effect of reductants and ammonium salts[J]. *Waste Management*, 2020, 102: 122–130.
- [34] YANG Wan, LIU Xiaoqian, ZHOU Xiangyang, et al. Mechanism of selective lithium extraction from spent LiFePO₄ cathodes in oxidizing alkaline leaching system[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 329: 125237.
- [35] SONG Y J. Recovery of lithium as Li₃PO₄ from waste water in a LIB recycling process[J]. *Korean Journal of Metals and Materials*, 2018, 56(10): 755–762.
- [36] DU Jiawei, QING Jialin, FANG Kaiyuan, et al. Efficient lithium recovery from spent LiFePO₄ cathodes via alkaline pressure leaching[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 378: 134700.
- [37] WU Yuanzhong, LI Guangming, ZHAO Siqi, et al. Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries[J]. *Waste Management & Research: the Journal for a Sustainable Circular Economy*, 2024: 0734242X241227375.
- [38] RAO Shuai, ZHANG Tian, WU Deyou, et al. Oxidation pressure leaching of lithium iron phosphate: Kinetic aspects, leaching mechanism, and the behavior of lithium and iron[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(2): 115658.
- [39] LAROCHE F, AMOUZEGAR K, HOULACHI G, et al. Conversion of LiFePO₄ to FePO₄ via selective lithium bicarbonation: A direct pathway towards battery recycling[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2022, 169(7): 073509.
- [40] WU Chao, ZHANG Qi, MENG Haoyan, et al. Irreversible oxygen redox enables lithium extraction from ternary lithium-ion battery cathodes in water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(17): 14369–14376.
- [41] BARROS T V, NOTARIO V A, DE OLIVEIRA J A, et al. Recovery of lithium and cobalt from lithium cobalt oxide and lithium nickel manganese cobalt oxide batteries using supercritical water[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 359: 124570.
- [42] 付元鹏, 董宪姝, 樊玉萍, 等. 退役锂离子电池超临界CO₂剥离回收机制 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2024, 55(11): 4332–4341.
- [43] FU Yuanpeng, DONG Xianshu, FAN Yuping, et al. Enhancement in exfoliation and recycling of lithium-ion batteries materials based on supercritical CO₂ system[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2024, 55(11): 4332–4341.
- [44] 刘元龙. 碳酸酯基锂离子电池电解液超临界CO₂回收及再利用研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017: 28–46.
- [45] LIU Yuanlong. Research on recycling and reusing of carbonate based electrolyte for lithium ion batteries by supercritical CO₂[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017: 28–46.
- [46] 张燕, 赵振中, 马朝辉, 等. 碳化法制备电池级碳酸锂工艺优化研究 [J]. 无机盐工业, 2020, 52(3): 68–71.
- [47] ZHANG Yan, ZHAO Zhenzhong, MA Zhaozhi, et al. Optimization of process for preparation of battery grade lithium carbonate by carbonization[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2020, 52(3): 68–71.
- [48] MEI Yanrun, CHEN Ran, SHAO Zhe, et al. Novel upcycling of mixed spent cathodes toward high energy density LiMn_xFe_{1-x}PO₄ cathode material[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(31): e70651.
- [49] 王子钰, 王碧侠, 李存刚, 等. 以废旧NCM523型电池正极材料浸出液制备NiCo₂O₄和Li₂CO₃研究 [J]. 矿冶工程, 2022, 42(6): 157–162.
- [50] WANG Ziyu, WANG Bixia, LI Cungang, et al. Preparation of NiCo₂O₄ and Li₂CO₃ from leaching solution of cathode material of spent NCM523 battery[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2022, 42(6): 157–162.
- [51] 张晨露, 王碧侠, 李卓阳, 等. 废旧锂离子电池正极有价金属回收试验研究 [J]. 有色金属工程, 2020, 10(11): 73–78.
- [52] ZHANG Chenlu, WANG Bixia, LI Zhuoyang, et al. Experiment study on recovery of valuable metals from cathode of the spent lithium ion battery[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2020, 10(11): 73–78.
- [53] 刘志远. 废旧锂离子电池三元正极材料回收与再利用研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2023: 55–66.
- [54] LIU Zhiyuan. Study on recycling and reuse of ternary cathode materials for spent lithium-ion batteries[D]. Changsha: Central South University, 2023: 55–66.
- [55] XU Lei, CHEN Chen, HUO Jiangbo, et al. Iron hydroxyphosphate composites derived from waste lithium-ion batteries for lead adsorption and Fenton-like catalytic degradation of methylene blue[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2019, 16: 100504.
- [56] 李舜, 张志军. 废旧三元锂电池正极材料回收技术研究进展 [J]. 电源技术, 2025, 49(7): 1313–1323.
- [57] LI Shun, ZHANG Zhijun. Research progress on cathode material recycling technology for waste ternary lithium batteries[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2025, 49(7): 1313–1323.
- [58] 詹殷权, 张志军. 废旧磷酸铁锂电池回收技术现状与研究 [J]. 电源技术, 2025, 49(7): 1313–1323.

- 进展[J]. 电源技术, 2025, 49(7): 1324–1336.
- ZHAN Yinquan, ZHANG Zhijun. Current status and research progress of recycling technology for waste lithium iron phosphate batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2025, 49(7): 1324–1336.
- [52] XU Panpan, DAI Qiang, GAO Hongpeng, et al. Efficient direct recycling of lithium-ion battery cathodes by targeted healing[J]. Joule, 2020, 4(12): 2609–2626.
- [53] JING Qiankun, ZHANG Jialiang, LIU Yubo, et al. Direct regeneration of spent LiFePO₄ cathode material by a green and efficient one-step hydrothermal method[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(48): 17622–17628.
- [54] CHEN Biaobing, LIU Min, CAO Shuang, et al. Direct regeneration and performance of spent LiFePO₄ via a green efficient hydrothermal technique[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 924: 166487.
- [55] YANG Jinyi, ZHOU Kai, GONG Rui, et al. Direct regeneration of spent LiFePO₄ materials via a green and economical one-step hydrothermal process[J]. Journal of Environmental Management, 2023, 348: 119384.
- [56] 黄志濠, 袁静怡, 谢雨飞, 等. 钴酸锂正极材料充电结构失效机理研究 [J]. 电源技术, 2024, 48(12): 2374–2379. HUANG Zhihao, YUAN Jingyi, XIE Yufei, et al. Study on failure mechanism of charging structure of lithium cobalt oxide cathode material[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2024, 48(12): 2374–2379.
- [57] SHI Yang, CHEN Gen, CHEN Zheng. Effective regeneration of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries: A direct approach towards high-performance active particles[J]. Green Chemistry, 2018, 20(4): 851–862.
- [58] LIU Yang, YU Hongjian, WANG Yue, et al. Microwave hydrothermal renovating and reassembling spent lithium cobalt oxide for lithium-ion battery[J]. Waste Management, 2022, 143: 186–194.
- [59] 陈王洋, 韦能, 力涛, 等. 废旧钴酸锂材料中 Co₃O₄ 水热反应机理 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(9): 82–88. CHEN Wangyang, WEI Neng, LI Tao, et al. Hydrothermal reaction mechanism of Co₃O₄ in spent lithium cobaltate materials[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy) , 2023(9): 82–88.
- [60] SHI Yang, CHEN Gen, LIU Fang, et al. Resolving the compositional and structural defects of degraded LiNi_xCo_yMn_{2-x-y}O₂ particles to directly regenerate high-performance lithium-ion battery cathodes[J]. ACS Energy Letters, 2018, 3(7): 1683–1692.
- [61] YU Xiaolu, YU Sichen, YANG Zhenzhen, et al. Achieving low-temperature hydrothermal relithiation by redox mediation for direct recycling of spent lithium-ion battery cathodes[J]. Energy Storage Materials, 2022, 51: 54–62.
- [62] XU Panpan, YANG Zhenzhen, YU Xiaolu, et al. Design and optimization of the direct recycling of spent Li-ion battery cathode materials[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(12): 4543–4553.
- [63] CHEN Yu, LU Yanhong, LIU Zhenghui, et al. Efficient dissolution of lithium-ion batteries cathode LiCoO₂ by polyethylene glycol-based deep eutectic solvents at mild temperature[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(31): 11713–11720.
- [64] TIAN Yurun, ZHOU Fengyi, WANG Zeyu, et al. Deep eutectic solvent with acidity, reducibility, and coordination capability for recycling of valuable metals from spent lithium-ion battery cathodes[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 348: 127810.
- [65] ZHAI Wenlu, WU Xuanting, QIAN Jian, et al. Subcritical impurity removal and regeneration of spent graphite anodes achieving 99.5% purity[J]. Carbon, 2025, 238: 120216.
- [66] JI Shaowen, ZHANG Anlong, HUA Weiming, et al. Regeneration of graphite from spent lithium-ion batteries as anode materials through stepwise purification and mild temperature restoration[J]. Battery Energy, 2024, 3(3): 20230067.
- [67] ZHANG Mingjian, DUAN Yandong, YIN Chong, et al. Ultrafast solid-liquid intercalation enabled by targeted microwave energy delivery[J]. Science Advances, 2020, 6(51): eabd9472.
- [68] PULINTHANATHU SREE S, SMET S, BELLANI C, et al. Investigating palladium nanoparticle morphogenesis on zeolite for passive NO_x adsorption via in situ transmission electron microscopy analysis under hydrothermal conditions[J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, 7(9): 9874–9879.
- [69] CHIU H C, LU Xia, ELOUATIK S, et al. Formation of lithium titanate hydrate nanosheets: Insight into a two-dimension growth mechanism by in situ Raman[J]. Crystal Growth & Design, 2016, 16(7): 3898–3904.
- [70] 张良苗, 罗宏杰, 高彦峰. 纳米粉体水热制备机理的原位研究 [J]. 自然杂志, 2016, 38(6): 436–447. ZHANG Liangmiao, LUO Hongjie, GAO Yanfeng. In situ study on the hydrothermal synthesis mechanisms for nanopowders[J]. Chinese Journal of Nature, 2016, 38(6): 436–447.
- [71] ANDERSON H L, GRANADOS MIRALLES C, JENSON K M Ø, et al. The chemistry of spinel ferrite nanoparticle nucleation, crystallization, and growth[J]. ACS Nano, 2024, 18(14): 9852–9870.
- [72] XIAO Peng, CAO Shiwei, LIU Qi, et al. Microreactor for the characterization of zeolite hydrothermal synthesis by small angle X-ray scattering (SAXS)[J]. Instrument Science & Technology, 2024, 52(1): 80–90.
- [73] LIU Yunpeng, GONG Lei, LIU Jianglong, et al. Fabrication of interface with capping-bonding synergy to boost CO₂ electroreduction to formate[J]. Applied Catalysis B: Envi-

- ronment and Energy, 2025, 362: 124760.
- [74] 金王君, 李艳, 赵越, 等. 甘氨酸水热液化原位拉曼光谱观测及反应动力学分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(11): 3448–3453.
JIN Wangjun, LI Yan, ZHAO Yue, et al. In situ Raman study and kinetic analysis of hydrothermal liquefaction of glycine[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(11): 3448–3453.
- [75] 周兴志, 郑海飞, 孙檣. 高温高压下石膏脱水相变的原位拉曼光谱研究 [J]. 岩石学报, 2006, 22(12): 3047–3051.
ZHOU Xingzhi, ZHENG Haifei, SUN Qiang. In situ Raman spectroscopic study of phase transition at high temperature and high pressure[J]. Acta Petrologica Sinica, 2006, 22(12): 3047–3051.
- [76] LIU Ting, DOU Xiangyu, XU Yonghui, et al. In situ investigation of dynamic silver crystallization driven by chemical reaction and diffusion[J]. Research, 2020, 2020: 2020/4370817.
- [77] MA Zhiyuan, YU Zhilong, XU Zelai, et al. Origin of batch hydrothermal fluid behavior and its influence on nano-material synthesis[J]. Matter, 2020, 2(5): 1270–1282.
- [78] 刘肖贝, 张西华, 熊梅, 等. 退役锂电池放电废水特征有机污染物解析 [J]. 化工进展, 2022, 41(10): 5619–5629.
LIU Xiaobei, ZHANG Xihua, XIONG Mei, et al. Analysis on the characteristic organic pollutants from discharge wastewater of spent lithium batteries[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(10): 5619–5629.