

# 废旧锂离子电池回收利用技术研究进展

白柳杨, 杨玉莹

黄淮学院能源工程学院, 河南 驻马店

收稿日期: 2021年9月6日; 录用日期: 2021年10月6日; 发布日期: 2021年10月13日

## 摘要

新能源汽车及动力锂离子电池的快速发展有效缓解了城市空气污染的问题, 同时, 由此产生的废旧锂离子电池也给整个社会环境带来了极大威胁。回收利用废旧锂离子电池并进行循环利用, 不仅可以解决上述环境污染问题, 同时还能弥补资源紧缺和产出可观的经济收益。本文在对动力锂离子电池的组成和结构进行解析的基础上, 综述废旧锂离子电池的拆解过程, 并分类介绍正极材料、负极材料、隔膜材料、电解液的回收利用技术现状。最后, 对锂离子电池回收利用技术未来的发展方向进行了展望。回收市场将进一步细分, 一些特殊的技术将会派上用场, 同时基于多学科工艺交叉组合使用的成套智能设备也将成为重要发展方向。

## 关键词

锂离子电池, 固体废弃物, 回收利用, 新能源

# Research Progress on Recycling Technology of Waste Lithium-Ion Batteries

Liuyang Bai, Yuying Yang

College of Energy Engineering, Huanghuai University, Zhumadian Henan

Received: Sep. 6<sup>th</sup>, 2021; accepted: Oct. 6<sup>th</sup>, 2021; published: Oct. 13<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

The rapid development of new energy vehicles and power lithium-ion batteries has effectively alleviated the problem of urban air pollution. However, the resulting waste lithium-ion batteries also pose a great threat to the whole social environment. Recycling waste lithium-ion batteries can not only solve the above environmental pollution problems, but also make up for the shortage of resources and produce considerable economic benefits. The present paper summarizes the disassem-

bly process of waste lithium-ion batteries based on the analysis of the composition and structure of power lithium-ion batteries, and introduces the recycling technology of cathode materials, cathode materials, diaphragm materials and electrolyte. Finally, the future development direction of lithium-ion battery recycling technology is prospected. The recycling market will be further subdivided, and some special technologies will be used. At the same time, the complete set of intelligent equipment based on the cross combination of multidisciplinary processes will also become an important development direction.

## Keywords

Lithium-Ion Battery, Solid Waste, Recycling, New Energy

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

能源资源的持续开发和利用为国民经济的发展提供了重要支撑,同时,空前的能源资源危机也严重影响了国民经济的发展。我国在能源资源储量、生产和消耗方面均处于世界前列,由此带来的碳排放等环境问题非常突出。新能源科技的进步及相关产业的快速增长,有效缓解了上述发展难题,同时也为实现“碳达峰、碳中和”战略目标提供了有效的技术保障[1]。然而,新能源发展产出的新兴电子废弃物也给社会环境带来了沉重的负担。

中国汽车工业协会统计显示,新能源汽车以纯电动汽车为主,2019年产销分别为124.2万辆和120.6万辆,2020年1~11月,产销分别为111.9万辆和110.9万辆。动力电池的使用寿命约为5年,之后将会产生大量的废弃物,预计到2020年废弃量将达到20万吨以上[2]。中国电池联盟联合北京绿色智汇能源技术研究院预测,电池回收利用市场规模将在2020年达到65亿元左右,到2023年市场规模将达到150亿元[3]。按照Fortum公司估算,到2025年全球回收市值将超过200亿欧元。

废旧电池中的电极材料和电解液等如处理不当,将造成镍、钴、锰等金属离子污染、氟污染以及其他有机物污染等严重的环境问题。同时,上述多种元素和材料本身具有较高的价值,如果不循环利用也会造成严重的资源浪费。如正极材料中的钴、锂、镍等金属含量分别为5~20 wt.%、5~7 wt.%、5~10 wt.%,普遍高于自然界矿石中的金属含量[4] [5] [6],还含有微量元素Cu、Al、Fe等过度金属。其中锂具有明显的地缘性分布特点,通过锂的回收循环利用可以减少关键电池材料对外国供应的依赖和改善国家安全。如果能够从大量的废旧锂离子电池中高效回收这些有价金属,将产生巨大的经济效益和地缘政治意义[7] [8]。

本文将分类介绍废旧锂离子电池回收利用技术现状,从锂离子电池的结构入手梳理拆解工艺,并分类综述正极材料、负极材料、隔膜材料、电解液的回收利用技术现状,在此基础上讨论回收技术未来的发展方向及对策。

## 2. 锂离子电池的结构与组成

根据不同应用场合,商业化的锂离子电池主要可以分为四类:圆柱形、纽扣型、方型和薄膜型,图1列出了这四种常见的锂离子电池的结构示意图[9]。锂离子电池其结构通常是由不锈钢或者塑料外壳包

裹电池内芯, 圆柱和方形电池采用金属材料作为外壳, 软包电池则使用铝塑膜作为外壳, 内芯主要包括正负极材料、隔膜、电解质和集流体等。

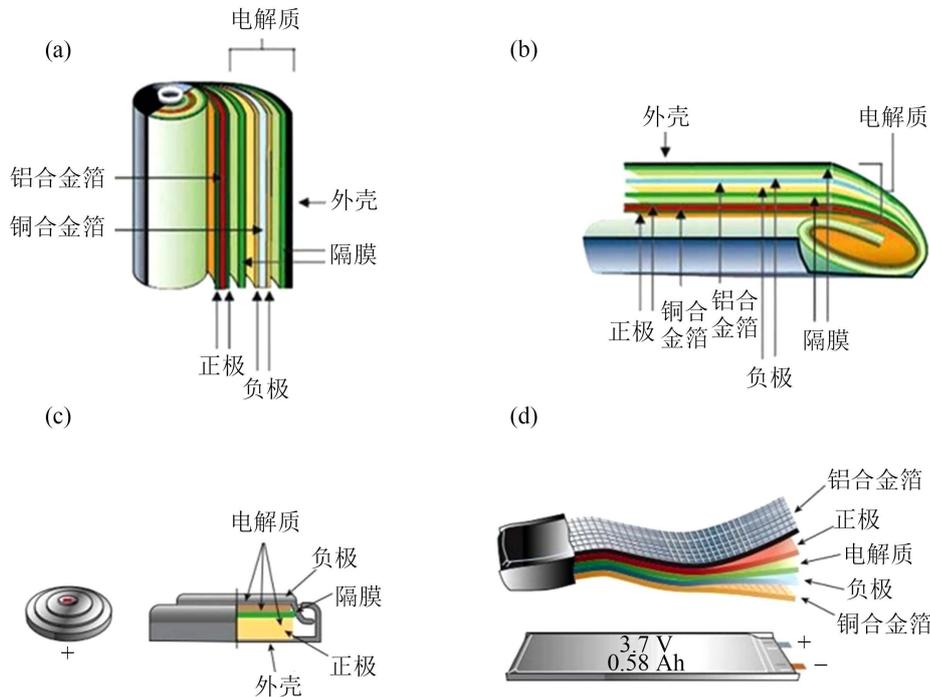


Figure 1. Structure diagram of lithium-ion battery [9]

图 1. 锂离子电池结构图[9]

锂离子电池正极材料在整个电池中的占比很大, 其不只直接影响着电池的性能, 她的成本还直接决定了锂离子电池的成本。其不仅是电池内部锂离子的主要来源, 也需要作为电极材料参与电化学反应, 正极材料中含有大量的锂离子目的是为了整个运行的电池系统提供粒子源。目前常用的动力电池正极材料的主要成分是  $\text{LiFePO}_4$  和三元正极材料镍钴铝酸锂(NCA)或镍钴锰酸锂(NCM) [10] [11]。

锂电池负极材料大抵能够分为金属锂及其合金负极材料、氧化物负极材料、碳负极材料。负极材料在每个电池中的主要目的就是为了存储锂, 而碳材料又是层状结构的材料, 所以锂离子负极材料常选择碳材料[12] [13]。

隔膜在整个电池系统中是非常重要的, 通过人们把其称为锂离子电池中的“第三极”就可以显现出来, 其可以让锂离子通过, 但却是电子的绝缘体。隔膜最常见的是由半晶聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)制成的聚烯烃膜, 其主要是对电池正负极进行绝缘, 防止发生短路的现象, 保证提高电池的安全性在其发生异常时具有能够终止电池的反应能力[14] [15]。

电解质的一大功能是沟通正负极之间的离子进行导电, 其也是锂离子电池中不可缺少的一部分。目前常见的电解液包括无机固体电解质、固体电解质、液态电解质、固液复合电解质、有机液体电解质、室温离子电解质、固体聚合物电解质等, 但在其实际使用的过程中还是需要将高介电常数溶剂与低黏度溶剂进行混合使用, 以达到相互协作的目的, 其主要的原料组成是  $\text{LiPF}_6$  和  $\text{LiClO}_4$  [16] [17] [18]。

粘结剂尽管其在电池中所占比例特别少, 而且其本身也不具备哪些容量, 但添加恰当的粘结剂却可以极大地改善电池性能, 弥补电解液的缺陷[19]。其主要作用是将正负极材料紧密的粘结在集流体上, 在一个完整的电池体系中所有电极的力学性能都是由粘结剂提供的, 并且电池的加工工艺也会因为粘结剂

的不同而发生改变。目前, 常见的粘结剂主要有聚烯炔类(PP、PE 及其共聚物)、聚偏氟乙烯(PVDF)等。

### 3. 锂离子电池的拆解及回收工艺

目前, 电动汽车报废的动力电池主要包括两种处理方式, 如图 2 所示。一种是梯级利用, 另一种是拆解回收。梯级利用是将电池的使用寿命延长, 当动力电池的容量降到初始容量的 80% 时, 不再满足电动汽车的使用标准, 但仍可在其他场合如储能系统、电动工具中使用。当电池性能进一步下降到初始容量的 50% 以下, 无法继续使用, 则对电池进行拆解, 回收电极材料[20]。

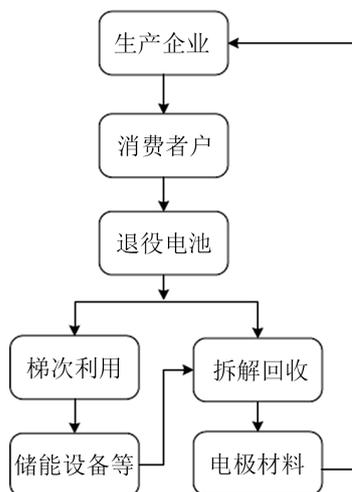


Figure 2. Recovery process of lithium-ion battery [20]

图 2. 锂离子电池回收流程[20]

Table 1. List of pretreatment and recycling processes for waste lithium-ion batteries

表 1. 废旧锂离子电池预处理及回收工艺列表

过程	类型	定义	方法	优点	缺点
预处理	物理法	运用破碎、研磨等机械方法对金属物质分选回收	机械处理法	工艺简单、成本低、能耗少	回收纯度低、分辨率较差
	化学法	利用化学反应过程将电极材料分离	热处理法 酸/碱溶解法	易得到集流体和电极材料 操作方法简单	过程复杂 易对环境造成威胁
回收	火法冶金	高温焚烧去除黏结剂, 促进氧化还原反应, 冷凝回收低沸点金属和化合物	高温还原法	工艺简单、效率高	能耗高, 单质回收率低
			高温裂解法	效率高	污染气体排放、有价金属流失
			机械化学法	工艺简单	效率不高
			熔盐焙烧法	分离效率高	反应复杂
	湿法冶金	选择性溶解报废锂电池中的电极材料, 分离浸出液中的金属元素	酸/碱浸法 深共晶溶法 微生物淋滤技术	能耗低、分离效果好、 能耗小 成本低、污染小、重复利用	工艺复杂、易产生大量废液 有价金属浸出率相对较低 培养周期长、浸出条件不成熟

因为报废的锂离子电池可能存有电荷, 为了安全起见深度放电处理是拆前必要步骤, 具体是将电池置于盐溶液中, 将残存的电荷放完。为提高锂离子电池正极材料资源化回收再生过程的效率、同时也为了进一步降低可能存在的安全隐患, 在对其进行回收处理前需要进行一定的预处理操作。具体的前处理步骤包括电池拆解、正极材料分离、煅烧和粉碎步骤。工业上常用的预处理方法包括惰性气体拆解和低温拆解, 这样可以大幅提高操作的安全性。预处理后的锂电池使用物理方法(机械分离、火法、有机溶剂及超声波等)进行分离, 具体常用的回收方法和工艺特点如表 1 所示[21] [22] [23] [24]。

现有的报废锂离子电池有价金属的回收技术, 基础研究中的回收方法主要有物理法、化学法和生物法; 但在实际应用中, 回收的核心技术主要为干法冶金法及湿法冶金法。其中干法冶金法的流程较为简单, 但是耗费能源较多, 并且还会造成二次污染, 其原理就是指对通过高温对废弃锂离子电池的塑料外壳及金属外壳进行去除, 之后经过浮选及沉淀等过程得到金属化合物。传统的干法回收处成本高、利润低, 学者们开发出了新的干法回收技术。黎华玲等在空气中高温处理正极片后, 将  $\text{LiFePO}_4$  氧化后作为再生反应原料, 加入适量还原剂,  $650^\circ\text{C}\sim 750^\circ\text{C}$  高温碳热还原再生  $\text{LiFePO}_4$ , 获得纯相的再生  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  材料, 基本流程如图 3 所示[20]。

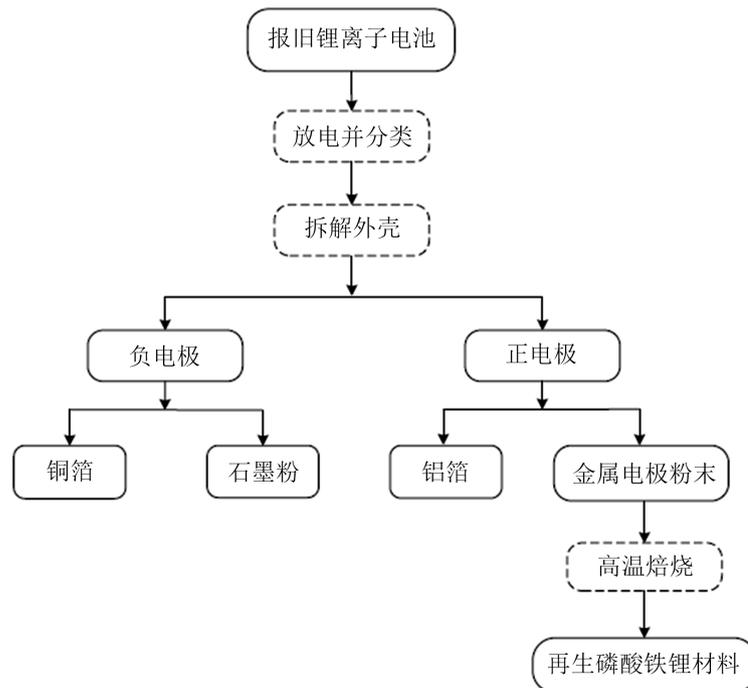


Figure 3. Scheme of dry recovery process [20]

图 3. 干法回收工艺流程[20]

湿法冶金由于工艺流程简单、环境污染小、投资低等优势、应用最为广泛, 其原理就是使用机械方法去除废旧锂离子电池的外壳, 之后通过浸取、沉淀、吸附、离子交换等方法获得有价金属化合物, 基本流程如图 4 所示[20]。

除传统的物理化学方法之外, 还有一些特殊的工艺和技术手段。丘克强[25]、谢光炎[26]等采用了真空热解技术分离废弃物中的组件。揭晓武等[27]在此基础上采用真空热解法, 用热重法测定出电池外壳和隔膜的最佳挥发温度后, 放入低温真空密闭环境中进行蒸发, 从而减少了有害气体的排放。破解拆除得到正极材料后, 活性物质由于粘结剂的存在, 仍与铝箔粘连在一起, 需采用合适工艺将其分离。

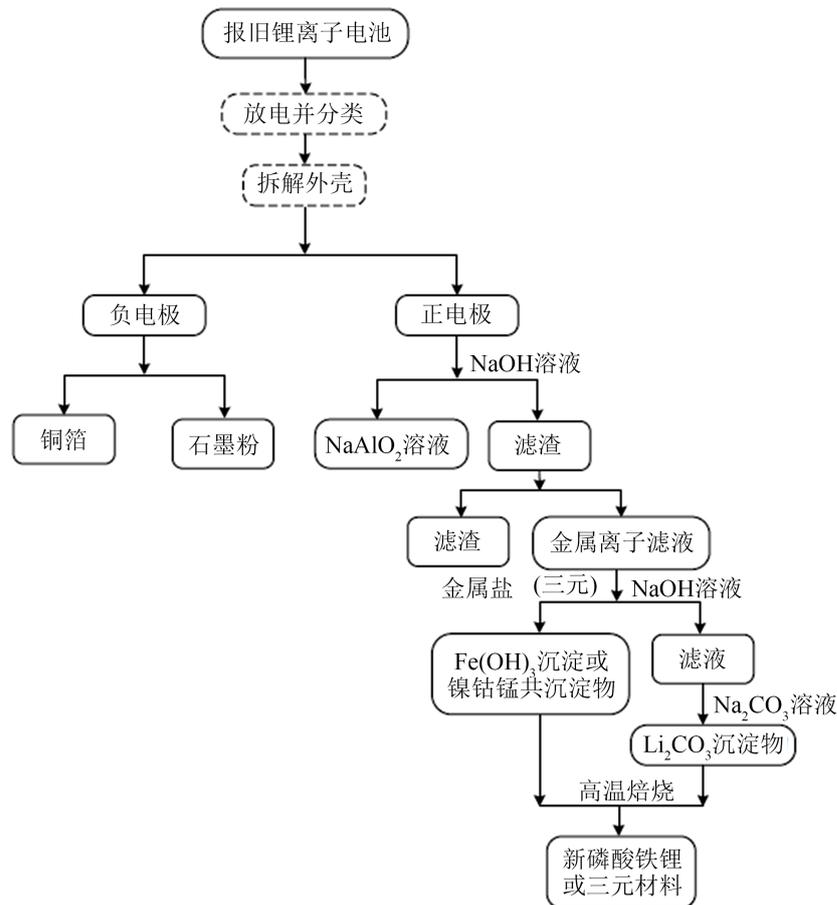


Figure 4. Scheme of wet recovery process [20]

图 4. 湿法回收工艺流程[20]

## 4. 正极材料回收

### 4.1. 有价金属的浸出

将预处理过后的正极材料, 通过合适的浸出工艺, 让钴、镍、锂等有价金属被还原且以离子的形式融入到浸出液中, 为后续金属的提取和正极材料的再合成工作的进行提供基础。通过浸出工艺的进行锂离子电池的金属外壳以及大部分的铜和铝已经被分离了出来, 但是重点需要回收利用的钴、镍、锂等有价金属还以离子的形式分布在浸出液中, 还需要进一步的处理, 将其进行分离回收。目前, 常用到的浸出工艺包括无机酸浸出、有机酸浸出、氨浸及生物浸出等工艺, 如表 2 所示[28] [29] [30] [31]。

Table 2. Leaching of valuable metals from cathode materials

表 2. 正极材料有价金属的浸出

方法	优点	缺点
无机酸浸出	价格低廉、浸出效果好	产生废酸、成本高, 对环境有危害
有机酸浸出	无需外加还原剂、过程简化	成本较高
氨浸	定向筛选、效率高、环境友好	有杂质掺入, 分离含有微量杂质元素
生物浸出	无污染、环境友好	浸出时间较长、实验难度大

## 4.2. 有价金属的分离

有价金属离子浸出后, 产生的各种金属离子是混在一块的, 不利于后面实验的直接使用。因此, 必须使用恰当的方法将其分离, 从而能够产生出更好的效果。目前, 常见的分离方法主要有萃取剂分离、化学沉淀分离、离子交换和盐析等, 如表 3 所示[32] [33] [34]。

萃取法是目前常用的回收浸出液中有价金属离子的方法, 它是利用特定的有机溶剂与溶液中的有价金属离子形成配合物, 从而对金属离子进行分离回收。它可以高效的定向浸出目标离子, 但萃取剂的价格昂贵。化学沉淀法是向浸出液中加入特定的沉淀剂, 使得浸出液中的有价金属离子被沉淀, 以得到相应的金属化合物。在沉淀的过程中只要合理控制 pH 值就可以产生很高的回收率, 但是由于浸出液含有多种金属离子, 在沉淀过程中不可避免的就会出现几种离子共同沉淀的情况, 这样最后得到的沉淀产品纯度就不高了。

离子交换法主要是基于一种合成的离子来做吸附剂, 以吸附溶液中所需要的分离的离子。其回收的纯度很高但是这样回收的效率很低且对回收环境的要求很高, 不利于工业使用。盐析法通过调节溶液的介电常数、改变溶液的结构等, 使得溶液达到过饱和状态。其对于产品的回收率并不高并且其盐析后的余液也很难被处理, 在工业化的生产中也不长使用。

**Table 3.** Separation method of valuable metal of cathode materials

**表 3.** 正极材料有价金属的分离方法

方法	优点	缺点
无机酸浸出	价格低廉、浸出效果好	产生废酸、成本高, 对环境有危害
有机酸浸出	无需外加还原剂、过程简化	成本较高
氨浸	定向筛选、效率高、环境友好	有杂质掺入, 分离含有微量杂质元素
生物浸出	无污染、环境友好	浸出时间较长、实验难度大

## 4.3. 正极材料的再利用

对回收材料的再合成利用, 不但可以弥补金属离子分离所需时间长且进行时效率较低等缺点, 同时可以把电极材料的利用率达到最高。再合成是采用合适的浸出工艺以获得浸出液作为合成原料, 重新制备锂离子电池正极材料的方法。除此之外还有一种直接修复的再生法, 其是把预处理后的电极材料直接当做原料, 对其加入锂源, 再通过原位焙烧、电化学反应对其锂元素进行补充, 使其正极材料的性能得以恢复。在这个一切资源都紧张的时间点, 再合成过程必定会成为未来发展的重要方向, 常见的再合成方法有共沉淀法[31]、溶胶凝胶法[32]和水热合成法[33]等, 如表 3~7 所示[35] [36] [37]。

**Table 4.** Separation method of valuable metal of cathode materials

**表 4.** 正极材料有价金属的分离方法

方法	优点	缺点
共沉淀法	可操作性强、制备的前驱体纯度高	在制备过程中易混入杂质, 对产品的电化学性能有较大的影响
溶胶凝胶法	其产品的电化学性能基本上可与同等商业材料的相等同	对实验条件的要求较高, 易产生杂质, 导致前驱体不纯净
水热合成法	能耗不高, 同时对环境友好	生产的电极材料循环性能较差, 不能满足正常的要求

共沉淀法是最常用的方法, 首先把废旧锂离子电池电极使用机械进行粉碎处理, 将得到的粉末放入

硫酸溶液中进行浸出, 使金属成离子状态, 再对溶液进行电解处理, 使离子状的金属被沉淀出来。此法只能回收锂离子电池中单一的钴金属, 造成滤渣中大量的不溶性元素被浪费。酸浸和溶液萃取联用的湿法冶金工艺是较为成熟的废旧锂离子电池中有价金属再生利用方法, 是因为有较高的萃取率和纯度较高的生成物。虽然电化学沉淀法生成的产物纯度不是很理想, 但其回收工艺简单, 如果能够低成本的保持活性物质的纯度, 将具有很好发展前景的。

## 5. 负极及其他材料回收

对于废旧的锂离子电池的回收主要还是聚集在正极有价金属的回收, 对负极材料、隔膜材料、电解质, 由于经济价值不高而且回收工艺复杂, 研究和实施相对较少。

Zhang 等人以首次再生从报废的锂离子电池回收的负极材料[38]。首先将回收的石墨材料在空气中进行热处理以去除导电剂、粘合剂和增稠剂, 然后将热处理过的阳极材料表面涂上一层热解液进行再生。测试结果表明, 所有技术指标都超过了同类型中型石墨的技术指标, 部分技术指标甚至接近未使用的石墨, 真正实现了从报废的锂离子电池回收的负极材料的有效再生。

也有报道提及将回收负极材料用于其他用途。Li 等人提出了一种使用三元系统的一锅法氧化还原反应, 将废旧锂电池的废石墨制备石墨烯的方法[39]。在这项研究中, 还原性氧化石墨烯是由通过一锅氧化还原反应使用三元系统制备的, 该三元系统包含硫酸, 高锰酸钾和过乙酸。Natarajan 等人报道了一种从隔板和从废旧锂离子电池中回收的石墨的碳空心球和还原的氧化石墨烯的简便合成方法[40]。表 5 总结了几篇专利文献, 也为负极材料回收提供了崭新的思路[41] [42] [43]。

**Table 5.** Cathode material recovery method

**表 5.** 负极材料回收方法

来源	基本原理	优点
CN11261497A	电池放电拆解后放入混合溶解液中, 然后清洗过滤分离出负极粉, 机械粉碎后进行后与中温沥青混合进行低温包覆处理。	修复回收负极的颗粒表面, 使其具有较好的电化学性能, 表面残留较少则回收效率高。
CN112599772A	破碎、过滤、烘干、筛分得到的高纯石墨和修复剂混合进行碳化处理其后在进行石墨化处理得到我们所需物质。	制得石墨负极材料电化学性能更优, 且节约能耗, 降低成本, 经济效益提高。
CN112259821A	对正负极混合料高温煅烧, 将煅烧得到的产品过滤, 滤液中加入碳酸钠液体以获得碳酸锂, 最终得到金属单质及氧化物。	负极材料充当还原剂, 成本较低、绿色环保, 金属的回收率和回收产品的纯度都较高。

在废旧锂离子电池回收过程中, 为减少回收材料被杂质污染的风险, 可以把正极、负极、集流体等进行专门的回收处理, 但却很少提及对于含量较少且在循环过程中有着消耗的电解液这一部分该如何进行处理。它们中的大多数只专注于贵金属的回收和加工, 而对于环境有着很大危害的电解质的研究却相对较少。与此同时, 锂离子电池中的电解质多为有机体系在过充过放的状态下易引起燃烧、漏液、爆炸等安全性问题。目前,  $\text{LiPF}_6$  是日前最常用的电解质, 其处在潮湿的环境时会与其中的水反应, 生成 HF 有害气体。因此, 有效地回收电解液不仅具有经济效益, 还可以有效的减少有害气体的排放。同时作为保证锂离子电池安全性能的一重要组成: 隔膜, 在正负极和隔膜之间的间隙也会存有电解质溶液, 所以在电解质回收的过程中需要将隔膜一并进行回收处理。目前常见电解质回收方法如表 6。

周立山等人使用了高真空减压精馏的方法来对电解液中有机溶剂进行分离, 将分离后的溶液通过精馏的方法将其提纯, 来实现对其的回收[44]。童东革等使用了 DEC (碳酸二乙酯)、PC (聚碳酸酯)和 DMC (碳酸二甲酯)三种溶剂, 将其添加到电解液中, 对电解质的脱除效率进行了对比, 最终发现了加入 PC 时的电解质脱除速率最大, 这是因为其具有最大的相对介电常数, 对于电解质的溶剂最有利[45]。郑学同等人将拆解后的电极材料置于超临界萃取装置中, 同时调节适当的温度、压力、时间等条件值, 经萃取后

实现有机溶剂与电解质盐的分离[46]。与此同时, 刘元龙对  $\text{CO}_2$  超临界法来萃取电解液进行了深入的研究。最终发现压力为 23 MPa, 温度  $40^\circ\text{C}$ , 时间 45 min 时是最佳的萃取工艺, 可达到电解液平均萃取率为 85.1%, 电解液锂盐浓度由电池拆解时的 0.89 mol/L 降低至 0.66 mol/L, 并且有机溶剂的成分无明显变化[47]。

**Table 6.** Electrolyte recovery method  
**表 6.** 电解质回收的主要方法

方法	原理	优缺点
热解法	通过高温焙烧处理来实现电解液与电池其他组件的分离, 然后分别回收。	适用于隔离锂电池回收, 无法完全分离, 有污染风险。
有机溶液萃取法	引入与电解液溶解性能相近的溶剂, 对破电池进行浸泡, 把电解液转移到溶剂中, 再蒸馏或分馏分离溶剂与电解液。	回收率高达 90%, 但设备较贵, 而且运行中能耗较大。
机械分离法	通过高速离心、气流吹扫或机械抽取的办法将电解液分离。	不会改变电解液的成分, 但分离效率不高。
化学湿法	在废旧动力电池回收过程中引入化学反应原理, 对电池电解液进行处理。	生产技术较难, 回收效益低。
超临界 $\text{CO}_2$ 萃取法	将电解液中通入 $\text{CO}_2$ , 再调节反应釜中的温度与压力, 使 $\text{CO}_2$ 达到超临界状态。	安全性好, 可以有效分离出电解质。

**Table 7.** Several separator recovery methods  
**表 7.** 几种隔膜回收方法

来源	原理	优点
CN105742743A	用盐溶液浸泡隔膜, 再通过有机溶剂、分散剂、无水乙醇超声清洗, 最后烘干处置, 仅仅是对整体的隔膜材料进行了回收。	具有较高的回收率、所需较低的成本, 避免了资源浪费。
CN109904545A	对电池深度放电、破碎、浸泡进行搅拌, 然后使用重力分选将隔膜与其他材料分离。	工业化应用强, 产品回收率较高, 得到的产品纯度较好。
CN111799526A	对隔膜进行清洗、干燥、破碎, 将其加到碱液中进行浸泡, 使用超声震荡技术处理, 最后将得到的隔膜材料烘干处理。	有效缓解回收成本高、操作复杂的问题。

在上述各种各种处理方法中各有优缺点, 有些工艺甚至是多种方法交叉来用的。但是到目前为止, 国内外关于电解液回收的处理, 现有绝大多数方法还处于实验室阶段, 并且是人工手工操作的, 如果要应用在工业大规模生产的话还需进一步的进行研究那种大型自动化的处理设备。超临界  $\text{CO}_2$  萃取法在这些方法中还是比较有前景的。因为其对非极性物质有良好的溶解性, 可以将电解液有效的分离出来, 并且  $\text{CO}_2$  还有无毒、安全、不可燃的性质。电解液回收技术未来应向低成本、无二次污染和高回收率的方向发展, 并且实现电解中  $\text{LiPF}_6$  和溶剂的回收, 达到电池组成各部分全回收工艺。由于废旧锂离子电池的电解质成分复杂, 并且对锂离子电池的电解质要求极为严格, 因此从废旧锂离子电池中回收废电解质的研究应侧重于在其他领域回收的电解质的使用, 不能再用于制造电解质。

目前对于隔膜的回收还处于实验阶段, 并没有应用于实际的生产过程中。其主要都是采用先对电池放电, 破碎, 筛分处理, 再将分离出来的隔膜放置于溶液中浸泡, 最后使用超声技术对整体的隔膜材料进行回收。表 7 提供了几种隔膜回收的思路[48] [49] [50]。

## 6. 结论与展望

### 6.1. 结论

废旧锂离子电池回收利用不仅有利于污染治理, 同时还能弥补资源紧缺和产出可观的经济收益。本

文对废旧锂离子电池回收利用技术现状进行总结和评述, 获得以下结论:

1) 通过综合解释锂离子电池的组成结构, 发现不仅正极材料中的有价金属有回收的价值, 负极中的石墨, 隔膜以及电解液也是非常有回收的价值。

2) 目前的各种回收技术都存在各自的优点与不足, 适用于不同的回收体系, 其中湿法和火法冶金技术相结合是一种有效的技术途径。

3) 研究者们目前对废旧锂离子电池的回收主要集中于价值较高的正极材料, 系统完整的全门类回收体系尚未形成。

## 6.2. 展望

伴随着废旧锂离子电池回收市场的不断发展壮大, 对工艺过程的绿色环保和资源化回收利用程度提出了更高的要求。回收技术将进一步细分, 一些特殊的回收技术, 包括生物法、超声辅助法、热等离子体焙解法逐步获得开发利用。同时, 基于多学科工艺交叉组合使用的成套智能设备将成为重要发展方向, 实现废旧锂离子电池的高效的回收利用。兼顾全门类材料综合回收利用的集成技术和装备、以及材料修复和直接循环利用技术是将来锂离子电池回收利用技术的重点发展趋势。

## 基金项目

本研究得到国家自然科学基金(11875284)、河南省科技发展计划项目(212102311155)、河南省高校科技创新人才项目(21HASTIT020)等项目的支持。

## 参考文献

- [1] 郭儒, 关晓东. 助力实现“双碳”目标——再生铝企业清洁生产研究与实践[J]. 环境保护前沿, 2021, 11(4): 763-768. <https://doi.org/10.12677/AEP.2021.114088>
- [2] 朱国才. 废旧动力锂离子电池回收再利用产业化进展[J]. 新材料产业, 2018(3): 31-33.
- [3] 中国电池联盟联合北京绿色智汇能源技术研究院. 动力电池回收利用行业报告(2018) [EB/OL]. <https://www.d1ev.com/news/shichang/66744>, 2018-04-11.
- [4] Liu, J., Wang, H., Hu, T., Bai, X., Wang, S., Xie, W., *et al.* (2020) Recovery of LiCoO<sub>2</sub> and Graphite from Spent Lithium-ion Batteries by Cryogenic Grinding and Froth Flotation. *Minerals Engineering*, **148**, Article ID: 106223. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106223>
- [5] Chang, D., Chen, Y., Xi, Y., Chang, C., Jie, Y. and Hu, F. (2020) Selective Recovery of Lithium from Ternary Spent Lithium-Ion Batteries Using Sulfate Roasting-Water Leaching Process. In: Chen, X. *et al.*, Eds., *Energy Technology 2020: Recycling, Carbon Dioxide Management, and Other Technologies*, Springer, Cham, 387-395. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-36830-2\\_37](https://doi.org/10.1007/978-3-030-36830-2_37)
- [6] 杨宇, 梁精龙, 李慧, 郑天新, 王斌. 废旧锂离子电池回收处理技术研究进展[J]. 矿产综合利用, 2018(6): 7-12.
- [7] 陈亮, 唐新村, 张阳, 瞿毅, 王志敏. 从废旧锂离子电池中分离回收钴镍锰[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(5): 1192-1198.
- [8] Xu, J., Thomas, H.R., Francis, R.W., Lum, K.R., Wang, J. and Liang, B. (2008) A Review of Processes and Technologies for the Recycling of Lithium-Ion Secondary Batteries. *Journal of Power Sources*, **177**, 512-527.
- [9] Tarascon J.M. and Armand M. (2001) Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature*, **414**, 359-367. <https://doi.org/10.1038/35104644>
- [10] 堵莎莎, 袁金丽, 张亚, 孙永明, 曹恒喜. 几种锂电池正极材料的发展与比较[J]. 化工中间体, 2018(11): 58-59.
- [11] 刘小月, 李林峰, 杨觉明, 葛桂贤. LiFePO<sub>4</sub>正极材料的包覆层与集流体双改性研究[J]. 绵阳师范学院学报, 2018, 37(11): 24-29.
- [12] Du, Y., Yang, Z.X., Bai, L.Y., Ding, F., Jin, H., Yang, Y., *et al.* (2021) Si/FeSi<sub>2</sub> Nanoparticles Prepared by Thermal Plasma with Stress-Releasing Effect for Li-Ion Storage, *ChemNanoMat*, **7**, 467-475. <https://doi.org/10.1002/cnma.202100039>
- [13] 董瑞琪, 吴锋, 白莹, 吴川. 钠离子电池硬碳负极储钠机理及优化策略[J/OL]. 化学学报, 2021: 1-38.

- <https://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1320.O6.20210820.1625.002.html>, 2021-10-09.
- [14] Martinez-Cisneros, C., Antonelli, C., Levenfeld, B., Varez, A., Pérez-Flores, J.C., Santos-Méndez, A., *et al.* (2021) Non-Woven Polyaramid Porous Membranes as Separators for Li-Ion Batteries? *Electrochimica Acta*, **390**, Article ID: 138835. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138835>
- [15] Lagadec, M.F., Zahn, R. and Wood, V. (2019) Characterization and Performance Evaluation of Lithium-Ion Battery Separators. *Nature Energy*, **4**, 16-25. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0295-9>
- [16] Lee, M.T. and Su, W.N. (2021) Investigation into the Development of Lithium-Ion Battery Electrolytes and Related Knowledge Transfer Using Research Paper-Based Social Network Analysis. *Journal of Energy Storage*, **41**, Article ID: 102890. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102890>
- [17] 胡华坤, 李新丽, 薛文东, 蒋朋, 李勇. 基于 CiteSpace 的锂离子电池用低温电解液知识图谱分析[J/OL]. 储能科学与技术, 2021: 1-19. <https://doi.org/10.19799/j.cnki.2095-4239.2021.0295>, 2021-10-09.
- [18] 谢勇, 向鸿峰, 史培昌, 锂离子液体在锂金属电池中的应用[J]. 薄膜科学与技术, 2017, 34(5): 531-531.
- [19] 陈仕谋, 秦虎, 刘敏. 锂离子电池电解液标准解读[J]. 储能科学与技术, 2018, 7(6): 1253-1260.
- [20] 黎华玲, 陈永珍, 宋文吉, 涂小琳, 冯自平, 黄敦新, 等. 锂离子动力电池的电极材料回收模式及经济性分析[J]. 新能源进展, 2018, 6(6): 505-511.
- [21] Wang, S., Wang, C., Lai, F., Yan, F. and Yan, F. (2020) Reduction-Ammoniacal Leaching to Recycle Lithium, Cobalt, and Nickel from Spent Lithium-Ion Batteries with a Hydro Thermal Method: Effect of Reductants and Ammonium Salts. *Waste Management*, **102**, 122-130. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.017>
- [22] 刘贵清, 王芳. 锂离子动力电池湿法回收工艺研究现状[J]. 中国资源综合利用, 2018, 36(5): 88-92.
- [23] 徐建兵, 洪侃, 李忠岐, 赖耀斌, 梁鑫. 废锂离子动力电池三元正极材料回收研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(1): 66-72.
- [24] 徐健智, 刘梦妹. 废旧锂离子电池中的有价金属的回收技术研究[J]. 化工管理, 2019(3): 194-195.
- [25] 丘克强, 吴倩, 湛志华. 废弃电路板环氧树脂真空热解及产物分析[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2009, 40(5): 1209-1215.
- [26] 谢光炎, 凌云, 孙水裕. 废旧锂电池电极活性材料真空热解固氟研究[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(2): 56-58, 158.
- [27] 揭晓武, 王成彦, 李敦钊, 尹飞, 陈永强, 杨永强. 失效锂离子电池材料真空热处理及氨性浸出[J]. 环境工程学报, 2012, 6(5): 1699-1703.
- [28] 王瑞春, 林玉春, 吴绍华. 锂离子二次电池阴极活性材料中金属值回收的新方法[J]. 湿法冶金技术, 2009, 99(3-4): 194-201.
- [29] Li, L., Bian, Y., Zhang, X., Guan, Y., Fan, E., Wu, F., *et al.* (2018) Process for Recycling Mixed-Cathode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries and Kinetics of Leaching. *Waste Management*, **71**, 362-371. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.028>
- [30] Zheng, X., Gao, W., Zhang, X., He, M., Lin, X., Cao, H., *et al.* (2017) Spent Lithium-Ion Battery Recycling-Reductive Ammonia Leaching of Metals from Cathode Scrap by Sodium Sulphite. *Waste Management*, **60**, 680-688. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.12.007>
- [31] Bahaloo-Horeh, N. and Mousavi, S.M. (2017) Enhanced Recovery of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries through Optimization of Organic Acids Produced by *Asperilous nigher*. *Waste Management*, **60**, 666-679. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.034>
- [32] Nayl, A.A., Hamed, M.M. and Rizk, S.E. (2015) Selective Extraction and Separation of Metal Values from Leach Liquor of Mixed Spent Li-Ion Batteries. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **55**, 119-125. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.04.006>
- [33] 冯佳, 章骅, 邵立明, 何晶晶. 废旧锂离子电池中钴的离子交换法回收[J]. 环境卫生工程, 2008, 16(6):1-3.
- [34] 金玉健, 梅光军, 李树元. 盐析法从锂离子电池正极浸出液中回收钴盐的研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(7): 1122-1125.
- [35] He, L.P., Sun, S.Y. and Yu, J.G. (2018) Performance of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  Prepared from Spent Lithium-Ion Batteries by a Carbonate Co-Precipitation Method. *Ceramics International*, **44**, 351-357. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.180>
- [36] li, L., Bian, Y., Zhang, X., Xue, Q., Fan, E., Fan, E., *et al.* (2018) Economical Recycling Process for Spent Lithium-Ion Batteries and Macro- and Micro-Scale Mechanistic Study. *Journal of Power Sources*, **377**, 70-79. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.12.006>

- [37] 梅铭, 向黔新, 祝巧凤, 张晓. 补锂回收正极材料  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ [J]. 电池, 2019, 49(1): 86-88.
- [38] Zhang, J., Li, X., Song, D., Miao, Y., Song, J and Zhang, L. (2018) Effective Regeneration of Anode Material Recycled from Scrapped Li-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **390**, 38-44. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.039>
- [39] Li, B., Wu, C., Xu, J., Hu, D., Zhang, T., Xin, F., *et al.* (2020) One-Pot Red-Ox Synthesis of Grapheme from Waste Graphene of Spent Lithium-Ion Batteries with Per-Acetic Acid Assistance. *Materials Chemistry and Physics*, **241**, Article ID: 122397. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122397>
- [40] Aravindan, V., Natarajan, S. and Bajaj, H.C. (2019) Template-Free Synthesis of Carbon Hollow Spheres and Reduced Grapheme Oxide from Spent Lithium-ion Batteries towards Efficient Gas Storage. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 3244-3252. <https://doi.org/10.1039/C8TA11521D>
- [41] 易峰, 杨晶晶, 杨博凌. 一种退役锂离子电池负极材料回收再利用方法[P]. 中国专利, CN202011486968.1. 2021-04-06.
- [42] 丁森浩, 戴娣, 赵明春, 柴咏华. 回收锂离子动力电池负极材料的方法[P]. 中国专利, CN202011490234.0. 2021-04-02.
- [43] 李涛, 骆艳华, 刘晨, 鲍维东. 一种从废旧锂离子电池中回收有价金属的方法[P]. 中国专利, CN202011139099.5. 2021-01-22.
- [44] 周立山, 刘红光, 叶学海, 郭西凤, 刘大凡, 张洪源. 一种回收废旧锂离子电池电解液的方法[P]. 中国专利, CN201110427431.2. 2012-06-13.
- [45] 童东革, 赖琼钰, 吉晓洋. 废旧锂离子电池正极材料钴酸锂的回收[J]. 化工学报, 2005, 56(10): 1967-1969.
- [46] 郑学同, 陈艳丽, 魏萌, 王婧莹, 邹兆宁, 陈智栋. 一种采用超临界二氧化碳流体回收锂离子电池电解液的方法[P]. 中国专利, CN201810087260.5, 2018-07-17.
- [47] 刘元龙. 碳酸酯基锂离子电池电解液超临界  $\text{CO}_2$  回收及再利用研究[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [48] 陈萍, 李慧, 马留可. 一种锂离子电池陶瓷隔膜分离回收方法[P]. 中国专利, CN201610662143.8. 2016-11-30.
- [49] 周恩姿, 郭建, 张联齐. 一种从废旧锂离子电池中回收隔膜材料的方法[P]. 中国专利, CN201610031647.X. 2016-07-06.
- [50] 常丽娟, 卢勇, 伍建军, 陈思竹, 吴事浪, 房瑞晓. 一种回收锂电池隔膜材料的方法[P]. 中国专利, CN202010810104.4. 2020-10-20.