废旧锂离子电池正极材料选择性回收锂研究现状

张军宇1、宋超1、侯凯2、吕超1

(1. 山西大同大学煤炭工程学院,山西 大同 037003; 2. 太原理工大学矿业工程学院,山西 太原 030002)

摘要:近年来,随着新能源汽车的兴起和快速发展,预计 2025 年后大量锂电池将面临报废。从废旧锂离子电池中回收有价金属可有效减少废旧锂电池对环境的污染并且可以实现其资源的循环利用,缓减因锂、钴及镍能源金属使用量激增导致的供需紧张。废旧锂电池正极材料的选择性提锂可实现锂资源的短流程回收,而且有利于后续钴、镍高价能源金属分离提取。因此近年来关于从废旧锂离子电池中选择性提锂的研究备受关注。本文系统梳理了当下多种回收体系选择性提锂工艺研究,包括高温熔炼、热还原法和盐化焙烧法的火法冶金工艺,无机酸浸出、有机酸浸出、氧化浸出和复合浸出的湿法冶金技术。并从环保、浸出效率、能耗、工艺可行性等方面探讨了不同工艺的优缺点。最后,对从废旧锂离子电池高效回收锂的发展进行了展望。

关键词: 废旧锂离子电池; 资源回收利用; 选择性提锂; 冶金技术

doi:10.12476/kczhly.202403190108

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2025)05-0019-12

引用格式: 张军宇, 宋超, 侯凯, 等. 废旧锂离子电池正极材料选择性回收锂研究现状[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(5): 19-30.

ZHANG Junyu, SONG Chao, HOU Kai, et al. Research status of selective recovery of lithium from cathode materials of spent lithium-ion batteries[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(5): 19-30.

《CPH2015 气候计划》之后,世界进入低碳时代,新能源电动汽车逐渐成为主要出行工具,使得动力电池的需求量迅速升高,锂离子电池行业的发展成为全球关注的焦点[1]。锂离子电池因其高能量密度和环境友好的特性,在移动电子设备和能源储存等领域发挥着重要作用[2-4]。根据市场调研数据,预计到 2026 年,全球锂离子电池市场规模将达到约 1 393.6 亿美元,较 2017 年的298.6 亿美元增长了接近四倍^[5]。

锂离子电池的理论寿命普遍在 5~8 年^[6],达到使用时限后便将面临报废处理的问题,预计2026 年 我 国 退 役 锂 离 子 电 池 回 收 量 将 达 到

231.2 万吨^[7]。锂离子电池中含有 Li、Ni、Co、Mn、Cu 等金属^[8],其中我国对 Li、Ni、Co 这三种稀有金属的对外依存度高,是重要的能源战略金属,从退役锂离子电池回收这些有价金属有助于实现关键金属的可持续供应,对促进战略性新兴产业的快速发展具有重要的意义^[9-11]。此外,锂离子电池中还含有高纯度电解质锂盐、有机溶剂和必要的添加剂等。若其退役处理不当,其中的重金属和化学溶剂等物质将对大气、水、土壤等造成严重危害^[12]。因此,废锂离子电池回收具有资源再生和环境保护的必要性和合理性,对其的研究已然成为热点。

收稿日期: 2024-03-19

基金项目: 国家自然科学基金(51674018); 大同市科技局基金(2020139); 山西大同大学基础研究项目

(2022Q36)

作者简介: 张军宇(1997-), 男,硕士研究生,从事矿物加工方面的研究工作。通信作者: 吕超(1987-), 男,副教授,从事矿物加工方面的教学和研究工作。

当下,对于锂离子电池资源回收工业化生 产,主要分为以欧美地区的火法冶金方式和我国 为代表的湿法冶金方式。国外火法冶金处理方式 简单, 主要工艺为将废旧电池破碎直接进入高温 炉中进行还原熔炼,得到 Fe-Co-Ni 的合金统一回 收,锂资源难以获得有效的回收[13]。国内湿法治 金企业如格林美、康普、光华科技等主要以硫酸 为浸出剂,过氧化氢为还原剂浸出金属,随后梯 级分离提取[14-15],可以实现锂、钴、镍、锰等金属 的高效回收。但是由于酸浸体系多金属离子共 存, 萃取分离流程复杂冗长, 回收过程极易导致 金属损失和试剂的损耗流失,并且具有二次污染 的风险。近年来,随着技术的不断进步和迭代, 市场上也发展出了更为先进的废旧锂电池精准拆 解材料的物理修复再生技术, 该技术不对物料进 行破碎处理,依靠精准拆解技术将正负极材料分 别拆解进行高温固相修复,然后将修复好的正负 极材料用于电池制造。该方法杜绝了废旧锂电池 的混合破碎, 为单一性废旧锂电池原位再生修复 回收提供了一种简化工艺。但是该方法不能对不

同原料进行统一高温同步修复,存在难以大规模 复制的缺点。目前来看,国内对于废旧锂电池的 处理, 仍是以成熟的湿法工艺回收路线为主。利 用锂电池正极材料中锂易溶出的特性, 进行选择 性预先提锂,不仅可以获得锂的高纯度回收,且 有利于简化后续过渡金属的浸出分离回收, 有效 缩短流程步骤,达到降本增效,是当前废锂离子 电池正极材料回收的热点研究方向。

1 锂离子电池分类

锂离子电池主要由正负极、电解液、隔膜和 外壳等部分组成[16-17], 负极材料主要是石墨或硅碳 复合材料[18]。相比之下,正极材料类型众多,市 面上常见的锂离子电池正极材料包括锂钴氧化物 (LiCoO₂—LCO)、三元材料(LiNi_{1-x-v}Co_{x-} Mn_vO₂—NCM)、磷酸亚铁锂(LiFePO₄—LFP)、 氧化锰锂(LiMn₂O₄—LMO)、锰酸锂(LiMnO₂— LMO) 等锂氧化物[19-20]。不同的正极材料决定了 不同的电池类型。各类型锂离子电池的锂含量、 结构、比容量和适用用途对比见表 1[21-23]。

表 1 各类锂电池特性对比 Table 1 Characteristic comparison of various types of lithium batteries

	F	
结构	比容量/(mAh/g)	适用用途
尖晶石状	250~400	 电动自行车

	正极类型	Li质量分数	结构	比容量/(mAh/g)	适用用途
	LMO	7.0~12.0	尖晶石状	250~400	电动自行车
	LCO	6.5~7.5	层状	190~220	3C电子产品
	LFP	$3.9 \sim 5.0$	橄榄石状	140~170	新能源汽车(比亚迪主动力源)、大型储能电站、5G基站
	NCM	6.5~8.5	层状	180~210	新能源电动车 (特斯拉主动力源)
_					

选择性回收提锂现状

从废锂离子电池中回收有价金属工艺主要为 火法冶金、湿法冶金。火法冶金又分为熔炼法、 热还原法及盐化焙烧法。其中熔炼法是在高温下 将金属铜、钴、镍和铁等还原形成合金从废旧锂 电池中进行回收, 锂在冶炼过程参与造渣并以氧 化锂形式赋存, 炉渣中的锂资源可利用酸浸工艺 浸出实现回收。热还原法和盐化焙烧是利用一定 气氛,将正极材料进行矿相转化从而实现有价金 属的提取回收。湿法冶金采用特定的溶剂对正极 材料粉末浸出,并通过多种工艺分离锂及其他金 属,主要分为酸浸法、氧化浸出法和复合浸出 法。废旧锂离子电池选择性提锂方法归纳见图 1。

2.1 火法

火法主要以高温烧结和熔炼等工艺处理废旧

锂离子电池正极材料粉末, 在高温环境中分离并 回收原材料中的有价金属[24],工艺流程见图 2。

2.1.1 熔炼提锂

熔炼法是利用正极材料在高温焙烧环境下, 金属元素从原化合物转为高温下的离子态,从而 在特定的条件和温度区间转化为回收产物[25]。常 规熔炼采用高温 (1 400~1 700 ℃) 来实现正极金属 的还原,该过程中形成了Ni-Fe-Co-Cu 合金和含 有 Al、Mn 和 Li 的矿渣。此时矿渣成分复杂,还 需要进一步焙烧将锂化物选择性转化为水溶性的 锂盐,并通过水浸来分离提取锂产品[26]。此外, 通过调配熔渣,将其转化为 MnO-SiO₂-Al₂O₃或 FeO-SiO₂-Al₂O₃体系,可以提高Li的回收率^[27]。 Hu 等[28] 在探究了钴酸锂材料的熔炼还原,结果表 明,在氩气保护气氛中,1550℃条件下,钴氧化



图 1 废旧锂离子电池选择性提锂方法

Fig.1 Schematic diagram of selective extraction of lithium from waste lithium-ion batteries

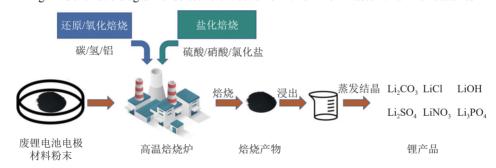


图 2 火法基本流程

Fig.2 Basic flowsheet of pyrometallurgy

物可被还原形成金属钴,锂以 Li_2CO_3 和 LiF 形式 富集在烟尘中,其中 Li_2CO_3 是由于金属锂蒸气与 O_2 和 CO 气体的反应形成,LiF 是由于金属锂蒸气 与电极中氟化物发生反应而形成的,烟尘中近 100% 的锂都得到了分离回收。

2.1.2 热还原法

热还原法是在正极材料焙烧中加入还原剂,将 Li 转化为具有水溶性的锂化产物,再通过水浸实现选择性提锂,当前研究的主要还原剂有 C、H₂ 和 Al 等。

碳热还原焙烧 (CRR),温度区间 650~1 000℃,使用碳源材料还原锂离子电池正极材料金属,选择性地将 Li 转化为水溶 Li₂CO₃,并通过水浸实现锂与其他金属的分离^[29]。近年来,碳热还原法提锂因其低成本、流程简单、可循环的优势成为研究热点。Jan 等^[30] 在 CO₂ 气氛中将 NCM-811 正极

粉末加热至 $600\ ^{\circ}$ 、将其分解为 Li_2CO_3 产品和过渡金属氧化物,然后水浸得到 Li_2CO_3 溶液,此时溶液中还含有氟化物 LiF 需要脱除,将浸出液与饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液混合, Li_2CO_3 和 LiF 转化为 LiOH 和不水溶的 CaF_2 分离。在溶剂蒸发后,再于 CO_2 气氛 $600\ ^{\circ}$ 下 焙烧, 得到高纯度的 Li_2CO_3 产品。Yuan 等[31] 采用碳热还原焙烧一浸出工艺,从废旧三元锂电池正极选择性回收锂试验,结果表明,在碳含量为 10%、温度为 $700\ ^{\circ}$ 、焙烧 $90\ \text{min}$ 条件下,Li 的浸出率达到 84.11%。需要注意的是,碳热还原法的目标锂产品 Li_2CO_3 的水溶性一般,且溶解度与升温成反比关系[32],见图 3 ,会导致出现浸出液固比高,进而后续从水浸液中提锂难度也较大。

碳热还原法还会受到原料中杂质元素的干扰,如杂质 Al 会使部分 Li 转化为不溶水的

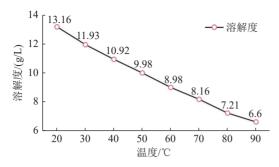


图 3 碳酸锂水溶解度一温度关系 Fig.3 Solubility-temperature of Li₂CO₃ in water

LiAlO₂,影响提锂效率和产品纯度,所以对于脱除杂质还需加深研究。Hu等^[33]为避免 Al杂质的影响,设置了预先碱洗的步骤,使用 NaOH 溶液对正极材料除 Al 后,以褐煤为还原剂,得到最高84.7%的 Li 浸出率,并对锂浸渣中有价金属镍、钴、锰进行了酸浸萃取分离回收。碳热还原法选择性提锂流程见图 4。需要指出的是,除 Al之外,F和 P杂质也会使部分 Li 转化为水溶性更差的 LiF和 Li₃PO₄^[34],同样需要在预先阶段进行处理。

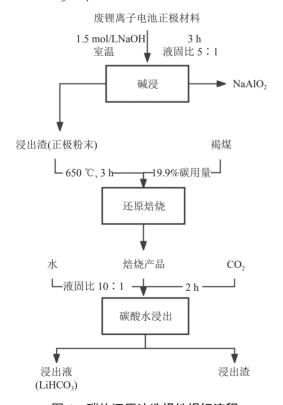


图 4 碳热还原法选择性提锂流程 Fig.4 Flow chart of selective lithium extraction by carbothermal reduction

氢热还原法是以 H_2 为还原剂,通过焙烧将 Li 转化为 Li,O 和 LiOH,最后水浸提 Li $^{[35]}$ 。与碳

热还原法相比, 氢还原法得到的锂化物水溶性更 好,可以大幅减少水浸过程的用水量,且清洁环 保不会产生废气。You 等[36] 采用氢热还原法回收 NCM 正极材料中的金属,经过还原焙烧后,正极 材料被转化为 LiOH、Ni-Co 合金和 MnO, 其中 LiOH 通过水浸优先提取, Ni-Co 合金通过磁选与 MnO 分离回收, 无需酸浸出。在优化试验条件 (焙烧温度为 973 K、焙烧时间 60 min、液固比 5 mL/g) 下, Li 的浸出率为 98.17%, 镍钴在磁性 材料中富集,回收率分别达到99.71%、98.52%。 Haruka 等[37] 进行了氢热还原处理废锂离子电池的 试验研究,结果表明,与碳热还原相比,H,可在 较低的温度下将 LCO 材料还原为 Co、 CoO、 LiOH、Li₂O。经过水浸和湿磁分离后,锂回收为 LiOH/LiOH·H₂O产品, 钴回收为金属单质。但水 浸时碱性的 LiOH 溶液会溶解部分 Al 和 Al₂O₃, 影响最终产品的纯度。因而同碳热还原法一样, 需要对杂质 Al 进行处理。Huang 等[38] 在氢热还原 实验中, 先使用 HCl 将溶液 pH 值调至 7.0, 使 Al3+以 Al(OH), 沉淀形式分离出来后, 再水浸蒸发 结晶得到 99.98% 纯度的 LiCl。 氢热还原法不仅可 能受到 Al 的干扰,还会受到原料及焙烧条件等因 素的影响,具体见表 2。因此,在氢热还原过程 前,有必要对原材料进行预处理,以提高反应效 能和锂产品纯度及回收率。

铝热还原法则是将上述方法视为杂质的 AI 作为 还原剂, 共 同 焙 烧 将 Li 转 化 为 LiAlO₂ 和 Li_2O (可溶于碱液), 再通过碱浸实现提锂。铝热还原法不需要额外添加还原剂, 也省去了前期除 AI 的预处理,且反应所需温度较低,减少了能耗。但由于碱浸过程中会引入其他金属离子,会增加后续提锂的难度和复杂性。 Wang 等 [41] 对 LCO 电池粉末使用铝热还原法进行提锂试验研究,使用铝箔为还原材料,共同在氩气(Ar)氛围 $600 \, \mathbb{C} \, \Gamma$ 后烧 $60 \, \mathrm{min} \, \mathrm{fn} \, \mathrm{fm} \, \mathrm{j} \, \mathrm{j} \, \mathrm{j}$ Li 浸出率为 93.67%, 再于 $80 \, \mathbb{C} \, \mathrm{shep} \, \mathrm{j} \, \mathrm{j} \, \mathrm{j} \, \mathrm{j}$ Li 浸出率为 93.67%,再于 $80 \, \mathbb{C} \, \mathrm{shep} \, \mathrm{j} \, \mathrm{j} \, \mathrm{j} \, \mathrm{j} \, \mathrm{j} \, \mathrm{j}$ Li 浸出率为 93.67%,再于 $80 \, \mathbb{C} \, \mathrm{shep} \, \mathrm{j} \, \mathrm{j} \, \mathrm{j} \, \mathrm{j} \, \mathrm{j} \, \mathrm{j} \, \mathrm{j}$ 是 $\mathrm{i} \, \mathrm{j} \, \mathrm{j}$

2.1.3 盐化焙烧法

硫酸化焙烧是将电极材料与含硫酸盐化合物 (硫酸、硫酸氢钠或(NH₄)₂SO₄)混合焙烧,在此

表 2 各因素对氢热还原的影响

Table 2 Effect of various factors on hydrogen thermal reduction

影响因素		结果
残留粘结剂和石墨	阻碍氢气还原	降低氢还原反应效率[39]
空气中的 CO_2	2LiOH+CO ₂ =Li ₂ CO ₃ +H ₂ O	生成微溶Li ₂ CO ₃ 降低LiOH纯度 ^[40]
焙烧温度超1 000 ℃	$NCM材料中Li$ 会转化为不溶于水的 $LiMnO_2$	降低Li的回收率 ^[38]
料层厚度	过厚会减小氢气与正极材料的有效接触面积	降低Li的回收率[37]

过程中,Li⁺发生初始还原,与硫酸盐结合生成Li₂SO₄。Lin 等^[42]以 NCM 正极材料粉末进行硫酸化焙烧提锂研究,使用 98% 浓度浓硫酸与正极粉末充分混合干燥后,在 800 $^{\circ}$ 下焙烧 120 min,得到Li 浸出率为 96.92%,Al、Cu 浸出率小于 0.10%,Ni 0.15%、Co 0.33%、Mn 1.04%。Ren 等^[43] 采用硫酸化焙烧–水浸法从 LMO 中选择性提取锂,在优化实验条件下,硫酸浓度为 82%,酸料质量比为 1.5:1,800 $^{\circ}$ 下焙烧 120 min,得到 Li 浸出率为 73.28%。值得注意的是,要把控硫酸的用量,使 S 元素以 SO₄²离子形式循环使用。这样做不仅能提高 S 的利用率,同时也避免产生 SOx 气体对空气造成污染。

氯化焙烧与硫酸化焙烧非常相似,其使用氯化剂(NH_4Cl 、 $CaCl_2$ 、 Cl_2)焙烧电极材料,以达到正极材料中 Li 的选择性转化,目标产物 LiCl,易溶于水,水浸液固比要求较低。Barrios 等 [44] 使用 Cl_2 作氯化剂同 NCM 正极材料焙烧,结果表明不仅 Li 被氯化,但其他金属也被氯化,无法实现选择性分离,其实验数据见表 3。

表 3 氯气焙烧条件及浸出结果

Table 3 Conditions and leaching results of chlorine gas roasting

焙烧温度/ ℃	焙烧时间/min	Li浸出率/%	Ni/Co/Mn浸出率/%
400	90	40.00	_/_/_
500	90	55.21	29.22/70.81/—
900	90	100.00	100.00/100.00/100.00

因此需要探究其他氯化方法满足对锂选择性转化的要求。Zhu等^[45]提出使用 CaCl₂作氯化剂,其作用机理是,焙烧中 CaCl₂ 加速分解成含氯气体,同时高温产生的水蒸气促进 Li[†]向晶格外扩散,然后与 H₂O 和 HCl 反应生成水溶性产物 LiCl。在优化实验条件下,正极粉末中 91.5% 的 Li 可通过之后的水浸提取出来。但由于反应中引入了 Ca²⁺(Ca 与 Li 化学性质相似),会导致锂产品纯度受到影响,还需要对此除杂提纯。Xiao等^[46]

使用 NH_4Cl 作氯化剂,在氧气氛围对 LMO 正极粉末进行氯化焙烧,氧气可以影响氯化反应的进行程度,实现对锂的选择性氯化。在氧气氛围下,将 3.5 单位的 NH_4Cl 同 1 单位 LMO 充分混合并在 550 $\mathbb C$ 下焙烧 30 min 后水浸,Li 的浸出率可达 91.73%。

硝酸化焙烧是将锂离子电池原料中的金属成分先转化为相应硝酸盐,然后在焙烧过程中使其分解为不溶于水的氧化物,但硝酸锂除外,后便可通过水浸法提取锂产品。 其原理是利用 $LiNO_3$ 与其他金属硝酸盐分解温度的差异 $^{[47]}$, $LiNO_3$ 分解温度为(913±100)K,而其他金属硝酸盐类最高的分解温度是 $Ni(NO_3)_2$ 的(580±25)K。Peng 等 $^{[47]}$ 在硝化(70 $^{\circ}$ C,5 h,硝酸废料比为30 mmol/g)、选择性焙烧(250 $^{\circ}$ C,1 h)以及4级横流水浸出(25 $^{\circ}$ C,液固比为2:1)的较佳条件下,Li的浸出率可达93%,而其他金属如钴、镍、铜等的萃取率则小于0.1%,得到富锂溶液(锂含量为34.1 g/L)。随后在95 $^{\circ}$ C下加入 Na_2CO_3 (300 g/L)碳化30 min,得到纯度高达99.95%的电池级 Li_2CO_3 产品。

2.2 湿法

湿法工艺是使用特定溶剂将废旧锂电池正极材料的有价金属资源溶解到溶液中,然后通过沉淀、离子转换、电化学等方法得到锂、钴及镍的产品等。其中,选择性浸锂可有效缩短后续镍、钴、锰的分离提取流程,大幅减少试剂消耗,节约生产成本。因此,选择性浸锂也是当下废旧锂电池湿法回收的研究热点,研究主要包括无机酸浸出、有机酸浸出、氧化浸出和复合浸出等。

2.2.1 无机酸浸出

对废旧锂离子电池正极粉料的无机酸浸出,主要包含硫酸、盐酸、磷酸等 $^{[48]}$ 。对于废旧三元锂、钴酸锂、镍酸锂正极材料浸出过程需要添加适量的 $_{2}O_{2}$,将其中的高价金属还原为低价并将稳定的晶体结构破坏,从而实现其在酸浸液中的

高效浸出。通常情况下,硫酸和盐酸的浸出是无 选择性的,需要通过冗长的沉淀、萃取、电沉积等 方式逐一将各个金属离子分离并形成相应产品。

Barik 等^[49] 以盐酸为浸出酸研究从废锂离子电池正极粉末中选择性浸出 Li,在优化操作条件下(1.75 mol/L 盐酸,固液比 20%(w/v),50 ℃和 120 min),Li、Co 和 Mn 的浸出率均超过99%。Huang 等^[50] 使用盐酸(20%)和过氧化氢(30%)作浸出剂,从 LFP 和 LMO 混合正极材料粉末中分离提取 Li 及其他金属。在优化条件下,Li、Fe 和 Mn 的总回收率分别为(80.93 ± 0.16)%、(85.40 ± 0.12)% 和(81.02 ± 0.08)%,各自产品纯度也分别达到(99.32 ± 0.07)%、(97.91 ± 0.05)%和(98.73 ± 0.05)%,具体实验操作见图 5。Song 等^[51] 以硫酸为浸出剂, H_2O_2 为还原剂

从废旧 LFP 和 NCM 混合正极材料中选择性提锂并回收其他金属,酸浸得到 91.65%的 Li,Ni、Co、Mn 的浸出率分别为 72.08%、64.6%和 71.66%,溶液中锂、镍、钴和锰分别以 Li₂CO₃和氢氧化物的形式被回收。随后,从残留物中浸出了98.38%的铁,以沉淀形式回收了纯度为 99.5%的 FePO₄-2H₂O。Liu 等^[52]提出从 NCM 正极材料中提 Li 并回收 Ni、Co 和 Mn 的综合工艺。在浸出条件(2 mol/L 硫酸和 3% 过氧化氢作为浸出剂,400 r/min,50 g/L 浆料密度,60 °C,60 min)下所有金属的浸出率均超过 99%,后用沉淀法获得固体产物 Li₂CO₃、NiO 和 MnO₂、Co₃O₄,结果表明,锂、镍、钴、锰的回收率分别为 96.15%、91.54%、91.15%、91.56%。

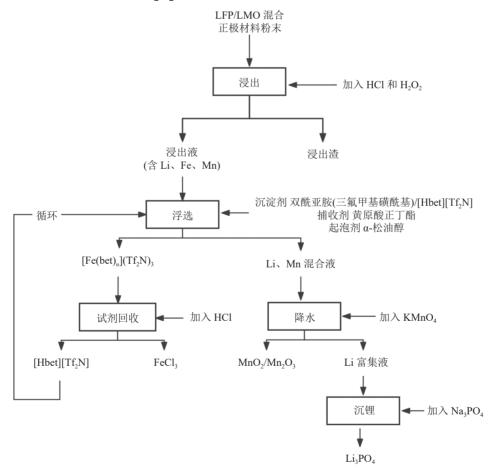


图 5 HCl-H₂O₂ 浸出体系对 LFP/LMO 混合材料提锂回收流程

Fig.5 Flow chart of extraction and recovery of lithium from LFP/LMO mixed materials at HCl-H₂O₂ leaching system

相较硫酸,磷酸浸出可适用更多的电池类型,对 LFP、LCO 和 NCM 等正极材料均有良好的浸锂选择性。Chen 等 $^{[53]}$ 使用 H_3PO_4 和 H_2O_2 为

浸出剂和还原剂/氧化剂对 LCO 材料进行浸锂研究,实验数据表明,在 40 \mathbb{C} 下用 0.7 mol/L H_3PO_4 和 4% H_2O_2 浸出,以及液固比为 20:1 条件

下浸出 60 min,Li 的浸出率可达 99%以上,Co 浸出率则低于 1%。此外,Chen 等进一步研究了 0.8 mol/L H_3PO_4 - 4% H_2O_2 浸出体系对其他正极材料的浸锂选择性,具体数据见表 4。浸出过程仍会有少量的 Ni^{2+} 和 Mn^{2+} 进入溶液,可通过加入草酸($H_2C_2O_4$)使其形成 NiC_2O_4 、 MnC_2O_4 沉淀脱除。

表 4 磷酸浸出体系对各类型正极材料的 Li 浸出率 Table 4 Li leaching rate of different lithium battery cathode materials by phosphate

电池类型	LCO	LFP	LMO	NCM
i浸出率L/%	100.00	97.57	92.86	98.94

2.2.2 有机酸浸出

无机酸浸出率虽高,但过程中容易排放有害 气体并产生强酸废液,腐蚀设备的同时也难以处 理会导致二次污染,环保性较差。相比之下,有 机酸因其天然可降解的绿色环保属性,且其官能 团能与金属离子形成稳定络合物,对金属的浸出 效果不比无机酸差,并有利于废旧锂离子电池选 择性浸出锂,近年来得到了众多研究人员的关注。

Harshit 等[54] 使用甲酸作为浸出剂,H₂O₂ 作氧 化剂对 LFP 正极粉末进行选择性提锂实验,研究 了试剂浓度、温度及时间等因素对浸出结果的影 响,在优化条件(10%矿浆浓度、HCOOH/Li摩 尔比= 3.23、10% (v/v) 50% 过氧化氢溶液、30 ℃) 下浸出 30 min 后, 首先在 pH=12.5、60 ℃ 条件进 行原位沉淀, 随后升温至 90 ℃ 用饱和 Na₃PO₄ 溶 液沉淀出 Li₂PO₄产品,纯度达到 99%,锂回收率 99.5%。Hou 等[55] 使用浓甲酸来浸出 NCM 材料, 结果表明,浓甲酸可选择性溶锂,溶锂后浸出液 经过蒸馏还可回收甲酸达到循环利用。蒸馏后物 料中含有甲酸锂和其他金属甲酸盐,经过烧结形 成水溶碳酸锂和不溶的其他金属氧化物, 最后水 浸提锂。通过水浸结果可知:在固液比为 20 g/L, 60 ℃ 浸出 5 h 条件下, 各类型的 NCM 材料均可 实现 Li 近 100.00% 溶出率, 其他金属浸出率总和 不超过5%。此方法得到的碳酸锂产品纯度高达 99.99%, 锂回收率高达 99.80%。

AnKit 等^[56] 对 LCO 正极材料使用草酸作浸出选择性浸锂展开研究,利用草酸自身的还原性和络合性将 Li 浸出到水溶液中,并将 Co²⁺沉淀形成草酸钴,实验确定了浸出过程溶液 pH 值应<2.5,以避免 Li 和 Co 的络合。同时添加过氧化

氢还原剂辅助,尽可能地减少草酸使用量,优化条件下 Li 和 Co 的浸出率均超过 97%。Huang 等^[57] 利用草酸来浸出 NCM 材料,实验结果表明,草酸可以选择性浸出材料中的锂元素,而镍、锰、钴元素与草酸反应形成的草酸盐均属于难溶物沉淀成渣,在优化条件(0.5 mol/L 草酸,矿浆浓度 20 g/L,浸出温度 60 ℃,浸出时间 60 min)下,锂浸出率可达 92%。Yang 等 $^{[58]}$ 使用 乙酸作为浸出酸, H_2O_2 为氧化剂,对 LFP 材料粉末进行酸浸研究,在较优实验条件下,得到 Li 浸出率 94.57%,再于 95 ℃下用 Na_2CO_3 饱和溶液沉淀锂,得到 Li_2CO_3 产品,Li 的回收率为 84.76%,其实验流程见图 6。

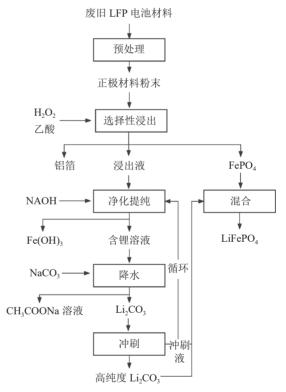


图 6 乙酸- H_2O_2 浸出体系对废 LFP 材料提锂并制备 LiFePO $_4$ 流程

Fig. 6 Flow chart of extraction of lithium from waste LFP material and preparation of LiFePO $_4$ by acetic acid-H $_2$ O $_2$ leaching system

相较无机酸浸而言,有机酸浸所需时间较长,浸出效率略显不足,可采取添加生物质还原剂^[59] 或微波辅助^[60-61] 的方式来强化浸出反应。使用生物质还原剂减少了化学试剂的消耗,同时也将废弃的生物资源加以利用,减轻环境负担^[62]。

2.2.3 氧化浸出

氧化浸出即在浸出过程中, 仅使用氧化剂来

选择性提锂的新方法。该方法相较于常规浸出法,简化了前期操作工序,节省了试剂成本,对锂有高选择性。Akitoshi 等^[63] 使用 $Na_2S_2O_8$ 作为氧化剂,研究了废锂离子电池 LMO、LCO、LNO 及 NCM 四种正极材料对锂的选择性浸出率。研究表明,对于不同类型材料 $Na_2S_2O_8$ 均可实现对锂的选择性浸出,且对其他共存金属离子的浸出起到明显抑制作用。实验还确定了对四种类型 材料的优化浸出条件:LMO(80 °C,[$Na_2S_2O_8$]/[Mn]= 0.25,固/液比为 354 g/L);LCO(70 °C,[$Na_2S_2O_8$]/[Co]=0.50,固/液比为287 g/L);LNO(80 °C,[$Na_2S_2O_8$]/[No] 为 0.40,固/液比为330 g/L;NCM(90 °C,[$Na_2S_2O_8$]/[No] 为 0.40,固/液比为330 g/L;NCM(90 °C,[$Na_2S_2O_8$]/[No] 为 0.40,固/液比为330 g/L;NCM(90 °C,[$Na_2S_2O_8$]/[No] = 0.33,固/液比为 361 g/L)。将溶液 pH 值调整为 9.52 时

加入 Na_2CO_3 ,将 Li 回收为 Li_2CO_3 产品,各类型电池得到的 Li_2CO_3 产品纯度分别为: 99.6%(LMO)、100%(LCO)、99.4%(LNO)和 99.5%(NCM)。但氧化浸出提锂后,浸出渣中镍、钴等以高价态形式赋存,简单酸浸难以实现 其高效浸出,不利于其回收利用。

2.3 不同提锂方法对比

综上所述,无论火法工艺还是湿法浸出工艺,都具有自身的优缺点,表 5、6 系统对比了各类型废旧锂电池回收工艺的机理及优缺点。如何结合各个工艺的优点,减少废旧锂电池资源回收过程对环境的污染,降低回收能耗及成本仍是废旧锂电池资源综合利用的研究重点。

表 5 火法回收工艺对比 Table 5 Comparison of pyrometallurgy recycling process

Table 5 Comparison of pyrometanting recycling process				
提锂方法	反应式/机理	优点	不足	
熔炼	1000 ℃高温熔炼还原其他金属 后,Li熔渣焙烧转化为水溶锂盐		能耗高、产生污染性气体,锂回收量低;	
碳热还原	$\text{Li}_2\text{O}+\text{CO}_2=\text{Li}_2\text{CO}_3$	操作简单,还原剂易得成本低;	产生有害废弃物、浸出液固比高;适用性 低;	
氢热还原	$Li_2O + H_2O = 2LiOH$	提锂效果好,流程清洁环保;	使用氢气有一定风险,使用要求高;	
铝热还原	$\text{Li}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{LiAlO}_2$	不需要额外添加还原剂,节省试剂成 本,焙烧温度低,能耗较低;	$LiAlO_2$ 需要碱液浸出,会引入其他金属离子,提锂操作复杂;	
硫酸化焙烧	$\text{Li}_2\text{O} + \text{SO}_3 = \text{Li}_2\text{SO}_4$	硫酸可循环利用,浸锂效果好;	腐蚀设备、产生废气;	
氯化焙烧	Li_2O +2HCl=2LiCl++H $_2\text{O}$	LiCl高水溶性,易水浸提取,对锂选择性强;	氯化剂易引入其他金属离子,后续需额外脱 除;	
硝酸化焙烧	$\text{Li}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3 = 2\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	所需焙烧温度较低,能耗低;	腐蚀设备,产生有害废气,水浸液固比高;	

表 6 湿法回收工艺对比 Table 6 Comparison of hydrometallurgy recycling process

提锂方法	反应式/机理	优点	不足
无机酸浸出	Li++酸根离子=可溶	直接浸出能耗低,浸锂效果好,且利于后续 回收其他金属;	产生强酸废液废弃,需要氧化剂或还原剂辅助;
有机酸浸出	锂盐	有机酸可降解循环,且无污染绿色环保;	试剂成本较高,浸锂效率低,所需液固比高;
氧化浸出	氧化剂选择性浸锂	不使用酸碱浸出剂,适用于各类型正极材料,受Al杂质影响极低;	处于技术试验期,金属选择性还需提升;

3 总结与展望

废旧锂离子电池具有巨大的回收价值,选择性提锂的工艺方法可以有效提高锂的回收率,并对其他贵金属进行高效分离提取,缓解战略金属的资源紧张。当前的研究已经取得了长足的进步,但仍存在诸多问题需要进一步解决,未来对废旧锂离子电池金属回收的研究可以从以下方面开展:

(1)保证回收工艺环保。不论火法还是湿法,都存在一定的污染可能,火法的高温生成有

害气体,湿法的化学废液等。因此在保证产品回 收率和纯度的同时,要尽可能避免产生污染,及 时有效地对气体进行处理排放或使用环境友好型 试剂。

(2)加深微观反应机理研究。回收金属的宏观原理是将废旧锂离子电池中的有价金属转化为溶解度不同的化合物,从而实现分离提取。但微观角度下,不同的实验试剂和条件都可能会导致结果的差异,要加深对反应微观层面的研究解读,从而理清反应机理,探索出更适合更高效的

反应物和条件。

- (3)降低杂质元素影响。废旧锂离子电池材料构成复杂,除本身含有的其他元素之外,预处理阶段也会导致部分杂质进入电池正极粉末中,如 AI、F、P和 C等。要正确看待杂质元素的存在,对于在回收过程中可以利用的杂质要设计相应的处理方式(如 AI、C等),若对于回收过程有害无利,则需将其提前脱除,避免影响产品纯度。
- (4)加强回收工艺之间的复合研究。当前的 回收方式各自仍存在难以克服的障碍缺点,如熔 炼法需消耗高热量、盐化焙烧法会产生废气、浸 出法的化学废液需二次处理,都会对各工艺实现 后续产业化造成影响,因此建议加强多种回收工 艺之间的有效复合研究,形成优势互补,从而创 新出高效低耗全面的废锂离子电池正极材料回收 工艺。
- (5)提升产业自动化水平。废锂离子电池回收产业链虽已成型,但配套设施自动化程度不高,如废锂离子电池的预处理阶段,仍存在人工操作的环节,无法做到完全自动化。人工操作效率低且可能对人体可能造成潜在的危害。因此发展提升工艺自动化水平,将大大提高废旧锂离子电池回收行业的产能效率。

参考文献:

- [1] SCHMUCH R, WAGENR R, HORPEL G, et al. Performance and Cost of Materials for Lithium-based Rechargeable Automotive Batteries[J]. Nature Energy, 2018, 3(4):267-78.
- [2] LI Y, ZHANG J W, CHEN Q G, et al. Emerging of heterostructure materials in energy storage: A Review[J]. Advanced Materials, 2021, 33(27):2100855.
- [3] NATARAJAN S, ARAVINDAN V. Burgeoning prospects of spent lithium-ion batteries in multifarious applications[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(33):1802303.
- [4] HARPER G,SOMMERVILLE R, KENDRICK E,et al. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles[J]. Nature., 2019, 575(7781):75.
- [5] CHEN M Y,ZHENG Z F,WANG Q,et al. Closed loop recycling of electric vehicle batteries to enable ultra-high quality cathode powder[J]. Scientific Reports, 2019, 9:1654.
- [6] 刘光富,林锦灿,田婷婷. 新能源汽车动力电池报废量估算

和资源潜力分析[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(1):96-99.

- LIU G F, LIN J C, TIAN T T. Quantity prediction and resources potential analysis of spent lithium-ion battery of new energy automobile[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(1):96-99.
- [7] HUANG X. Research on short process recycling of ternary cathode materials for waste lithium-ion power battery[J]. Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, 2019.
- [8] 李波,张莉莉,洪秋阳,等. 废弃锂电池电极材料中有价金属的赋存状态[J]. 矿产综合利用, 2022(1):200-204.
- LI B, ZHANG L L, HONG Q Y, et al. Study on the occurrence state of valuable metals in waste lithium battery electrode material[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(1):200-204.
- [9] SWAIN B. Recovery and recycling of lithium: A Review[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 172:388.
- [10] LI L, LIANG Y, CHEN L, et al. Research progress on recovery of cobalt and nickel from waste batteries[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2008, 3(4):57-60.
- [11] YUE L P, LOU P, XU G H, et al. Regeneration of degraded $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ from spent lithium-ion batteries[J]. Ionics, 2020, 26(6):2757-2761.
- [12] JOEY C Y, JUNG P C S, ZHANG J J. A review of recycling spent lithium-ion battery cathode materials using hydro-metallurgical treatments[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 35:102217.
- [13] DUNN J B, GAINES L, KELLY J C, et al. The significance of Li-ion batteries in electric vehicle life-cycle energy and emissions and recycling's role in its reduction[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(1):158-168.
- [14] LV W, WANG Z, CAO H, et al. A critical review and analysis on the recycling of spent lithium-ion batteries[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 6(2):1504-1521.
- [15] CHEN M, MA X, CHEN B, et al. Recycling end-of-life electric vehicle lithium-ion batteries[J]. Joule, 2019, 3(11):2622-2646.
- [16] LEE C K, RHEE K I. Preparation of $LiCoO_2$ from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2002, 109(1):17.
- [17] HU Y, DOEFF M M, KOSTECKI R, et al. Electrochemical performance of Sol-gel synthesized LiFePO₄ in lithium batteries[J]. Journal of Power Sources, 2004,

151(8):A1279.

[18] 徐正震, 梁精龙, 李慧,等. 废旧锂电池正极材料中有价金属的回收工艺研究进展[J]. 矿产综合利用, 2022, 43(4):119-122,142.

XU Z Z, LIANG J L, LI H,et al. Research progress of recovery process of valuable metals in cathode materials of waste lithium batteries[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022, 43(4):119-122,142.

[19] DING L. Development review of cathode materials for lithium-ion power battery[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2015, 39(8):1780-2,800.

[20] XIA S B, ZHANG Y J, DONG P, et al. Developments and research of cathode materials for lithium-ion power batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2011, 35(12):1592-5.

[21] 郑洲. 我国锂离子电池及其正极材料的产业化进展[J]. 新材料产业, 2020(6):49-52.

ZHENG Z. Progress of industrialization of lithium ion battery and its cathode materials in China[J]. Advanced Materials Industry, 2020(6):49-52.

[22] FERGUS J W. Recent developments in cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Source, 2010, 195(4):1051.

[23] FEY T K, CHANG C S, Kumar T P. Synthesis and surface treatment of $LiNi_{1/3}Co_{1--/3}Mn_{1/3}O_2$ cathode materials for lion batteries[J]. Journal of Solid-State Electroche -mistry, 2010, 14(1):17.

[24] QU G R, LI B, WEI Y G. A novel approach for the recovery and cyclic utilization of valuable metals by cosmelting spent lithium-ion batteries with copper slag[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451:138897.

[25] Hendrickson T P, Kavvada O, Shah N, et al. Life-cycle implications and supply chain logistics of electric vehicle battery recycling in California[J]. Research Letters, 2015, 10(1):014011.

[26] 朱国辉, 还红先, 于大伟, 等. 废旧锂离子电池选择性提锂[J]. 化学进展, 2023, 35(2):287-301.

ZHU G H, HUAN H X, YU D W, et al. Selective recovery of lithium from spent lithium-ion batteries[J]. Progress in Chemistry, 2023, 35(2):287-301.

[27] XING R G, BIN L C, HONG L Z, et al. Lithium and manganeseextraction from manganese-rich slag originated from pyrometallurgy of spent lithium-ion battery[J]. Trans Nonferrous Metals Soc China, 2022, 32:2746-2756.

[28] HU X, Mousa E, TIAN Y, et al. Recovery of Co, Ni, Mn,

and Li from Li-ion batteries by smelting reduction - Part I: A laboratory-scale study[J]. J Power Sources 2021, 483.

[29] 王玥, 郑晓洪, 陶天一, 等. 废锂离子电池正极材料中锂元素 选择性回收的研究进展[J]. 化工进展, 2022, 41(8):4530-4543.

WANG Y, ZHENG X H, TAO T Y, et al. Review on selective recovery of lithium from cathode materials in spent lithium-ion batteries[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(8):4530-4543.

[30] JAN O. B, SEAN P. C, Wolfgang G. Z, et al. A rapid and facile approach for the recycling of high performance LiNi1[J]. ChemSusChem, 2021, 14:441-448

[31] QUAN Y, JING Z, QING X S, et al. Thermodynamic and experimental analysis of lithium selectively recovery from spent lithium-ion batteries by in-situ carbothermal reduction[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(5):111029.

[32] 王斌,邓小川,史一飞,等. 碳酸锂在水和 NaCl-KCl 溶液体系中溶解度的在线测定[J]. 无机盐工业, 2021, 53(7):73-79.

WANG B, DENG X C, SHI Y F,et al. On-line determination of the solubility of lithium carbonate in water and NaCl-KCl solution systems[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(7):73-79.

[33] HU J, ZHANG J, LI H, et al. A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2017, 351:192.

[34] 廖财斌,任国兴,肖松文. 三元正极废粉还原焙烧——水浸提锂过程氟磷杂质的影响[J]. 有色金属 (冶炼部分), 2020(12):42-47.

LIAO C B,REN G X,XIAO S W. Effect of fluorine and phosphorus impurity on recovery of lithium from spent ncm cathode power by reduction roasting-water leaching process[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2020(12):42-47.

[35] GHAMOUSS F, MALLOUKI M, BERTOLOTTI B,et al. Long lifetime in concentrated lioh aqueous solution of air electrode protected with interpenetrating polymer network membrane[J]. Journal of Power Sources, 2012, 197:267.

[36] JIN X Y, ZHONG X Q, GAO H W,et al. Recycling Valuable metals from spent lithium-ion battery cathode materials based on microwave-assisted hydrogen reduction followed by grind-leaching and magnetic separation[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 428:139488.

[37] Haruka P, Rajashekhar M, Peilin Y, et al. Reductive

thermal treatment of LiCoO₂ from end-of-life lithium-ion batteries with hydrogen[J]. ACS Sustainable Chem. Eng., 2021, 9:7447-7453.

- [38] HUANG Z, LIU F, MAKUZA B,et al. Metal reclamation fromspent lithium-ion battery cathode materials: directional conversion of metals based on hydrogen reduction[J]. ACS sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(2):756.
- [39] PINEGAR H, MARTHI R, YANG P, et al. Reductive Thermal treatment of LiCoO2 from end-of-life lithium-ion batteries with hydrogen[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(22):7447.
- [40] 郭苗苗, 席晓丽, 张云河, 等. 报废动力电池镍钴锰酸锂三元正极材料高温氢还原-湿法治金联用回收有价金属[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(6):1415-1426.
- GUO M M, XI X L, ZHANG Y H,et al. Recovering valuable metals from waste ternary cathode materials of power battery by combined high temperature hydrogen reduction and hydrometallurgy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(6):1415-1426.
- [41] WANG W, ZHANG T, LIU X,et al. A simplified process for recovery of Li and Co from spent LiCoO₂ cathode using al foil as the in situ reductant[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(14):12222.
- [42] LIN J, LI L, FAN E, 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.
- [43] REN G X, LIAO C B, LIU Z H,et al. Environmentally benign process for selective recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by using conventional sulfation roasting[J]. Green Chemistry, 2019, 21(21):5904.
- [44] BARRIOS O C, GONZÁLEZ Y C, BARBOSA L I,et al. Chlorination roasting of the cathode material contained in spent lithium-ion batteries to recover lithium, manganese, nickel and cobalt[J]. Minerals Engineering, 2022, 176:107321.
- [45] ZHU X Y, CHEN C, GUO Q, et al. Improved recovery of cathode materials and enhanced lithium selective extraction from spent LiNi0.5Co0.2Mn0.3O2 batteries via CaCl₂-assisted microwave roasting[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(2):112037.
- [46] XIAO J, NIU B, SONG Q,et al. Novel targetedly extracting lithium: An environmental-friendly controlled chlorinating technology and mechanism of spent lithium ion batteries recovery[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,

404:123947.

- [47] PENG C, LIU F, WANG Z,et al. Selective extraction of lithium (Li) and preparation of battery grade lithium carbonate (Li₂CO₃) from spent Li-ion batteries in nitrate system[J]. Journal of Power Sources, 2019, 415:179.
- [48] WANG R C, LIN Y C, WU S H. A Novel Recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries[J]. Hydrometallurgy, 2009, 99(3):194.
- [49] Barik S P, Prabaharan G, Kumar L. Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: Laboratory and pilot scale study[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 147:37-43.
- [50] HUANG Y F, HAN G H, LIU J T, et al. A stepwise recovery of metals from hybrid cathodes of spent Li-ion batteries with leaching-flotation-precipitation process[J]. Journal of Power Sources, 2016, 325:555-564.
- [51] SONG S L, LIU R Q, SUN M M,et al. Hydrometallurgical recovery of lithium carbonate and iron phosphate from blended cathode materials of spent lithium-ion battery[J]. Rare Metals, 2024, 43:1275.
- [52] LIU T C, CHEN J, LI H L, et al. An integrated process for the separation and recovery of valuable metals from the spent LiNi0.5Co0.2Mn0.3O2 cathode materials[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 245:116869.
- [53] CHEN X,MAH, LUO C,et al. Recovery of valuable metals from waste cathode materials of spent lithium-ion batteries using mild phosphoric acid[J]. Hazardous Materials, 2017, 326:77.
- [54] HARSHIT M, AHMAD G. A sustainable process for selective eccovery of lithium as lithium phosphate from spent LiFePO₄ batteries[J]. Resources, Conservation & Recycling, 2021, 175:105883.
- [55] HOU J H, MA X T, FU J Z, et al. A green closed-loop process for selective recycling of lithium from spent lithium-ion batteries[J]. Green Chem, 2022, 24:7049-7060.
- [56] Ankit V, Grant H. J, David R. C,et al. Separation of lithium and cobalt from LiCoO₂: A unique critical metals recovery process utilizing oxalate chemistry[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8:6100-6108.
- [57] HUANG Z X, LIU X, ZHENG Y, et al. Boosting efficient and low-energy solid phase regeneration for single crystal LiNi0.6Co0.2Mn0.2O2 via highly selective leaching and its

industrial application[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451(4):139039.

[58] YANG Y,MENG X, CAO H,et al. Selective recovery of lithium from spent lithium-iron phosphate batteries: a sustainable process[J]. Green Chemistry, 2018, 20(13):3121.

[59] CHEN X P, FAN B L, XU L P, et al. An atom-economic process for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Cleaner Production, 2015, 10:132.

[60]卜祥宁,任玺冰,童正,等.功率超声对废旧锂离子电池资源化回收利用过程的影响研究进展[J].化工进展,2024,43(1):514-528.

BU X N, REN X B, TONG Z,et al. Effect of power ultrasound on resource recycling and utilization of spent lithium-ion batteries: A review[J]. Chemical Industry and Engineering

Progress, 2024, 43(1):514-528.

[61] CHU H, LIE J, LIU J C. Rapid leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries with microwave irradiation using organic and inorganic acid[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2021, 7(2):630-41.

[62] 贾智慧. 废弃电池的生物质浸出及金属回收研究[D].南充:西华师范大学,2018.

JIA Z H. Study on the biomass leaching and metal recycling of waste battery [D]. Nanchong: China West Normal University, 2018.

[63] AKITOSHI H, NAOKI A, SYOUHEL N,et al. Selective recovery of lithium from cathode materials of spent lithium ion battery [J]. The Minerals, Metals & Materials Society, 2016, 10(68).

Research Status of Selective Recovery of Lithium from Cathode Materials of Spent Lithium-ion Batteries

ZHANG Junyu¹, SONG Chao¹, HOU Kai², LYU Chao¹

(1.College of Coal Engineering, Shanxi Datong University, Datong, Shanxi 037003, China; 2.College of mining engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030002, China)

Abstract: In recent years, with the rise and rapid development of new energy vehicles (EV), it is expected that a large number of lithium batteries will be scraped and disposed after 2025. Recycling valuable metals from spent lithium ion batteries can effectively reduce the environmental pollution of spent lithium batteries and realize the recycling of its resources, reducing the supply and demand conflict caused by the surge in the use of energy metals such as Li, Co and Ni. Selective lithium extraction from spent lithium-ion battery cathode materials can achieve short-flow recovery of lithium resources, and is conducive to the subsequent separation and extraction of cobalt and nickel high-value energy metals. Therefore, in recent years, the research on the selective extraction of lithium from spent lithium-ion batteries has attracted a lot of attentions. In this paper, we systematically sorted out the current research on selective lithium extraction by various recycling systems, including pyro-metallurgical processes such as high temperature smelting, thermal reduction and salting and roasting, and hydrometallurgical technologies of inorganic acid leaching, organic acid leaching, oxidative leaching et al. The advantages and disadvantages of different processes are also discussed in terms of environmental protection, leaching efficiency, energy consumption, and process feasibility. Finally, the development of efficient recovery of lithium from used lithium-ion batteries is prospected.

Keywords: spent lithium-ion batteries; resource recycling; selective lithium extraction; metallurgical technology