

引用格式: 陈小杰, 戴泽龙, 陈湘萍. 废旧锂离子电池正负极材料再生循环利用研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(6): 479-493.

CHEN X J, DAI Z L, CHEN X P. Progress on Recycling of Cathode and Anode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries[J]. Materials China, 2024, 43(6): 479-493.

特约专栏

废旧锂离子电池正负极材料再生循环利用研究进展

陈小杰, 戴泽龙, 陈湘萍

(湖南师范大学化学化工学院, 湖南长沙 410006)

摘要: 随着以新能源汽车为代表的新能源产业迅速发展, 大量退役动力电池随着使用寿命终结而形成新兴的“城市矿产”。因此, 在“双碳”背景下, 如何高效、环保、低碳地实现锂离子电池资源循环成为当前研究的难点和热点。综述了正负极材料的再生方法和再生用途, 目前, 正负极材料的再生方法主要包括直接再生(固相法、水热法、熔盐焙烧法)和间接再生(共沉淀法、溶胶凝胶法), 并分别概述它们在工业生产应用中的优缺点; 负极材料被修复再生后可应用于正负极材料、催化剂、吸附剂、石墨衍生物和石墨聚合物材料的构建, 充分展现了资源的可持续循环利用。最后, 分析废旧锂离子电池再生利用所面临的困难与挑战, 并对废旧锂离子电池再生利用的工业实践进行展望, 为实现锂离子电池资源循环提供可行的参考意见。

关键词: 废旧锂离子电池; 正极材料; 负极材料; 再生; 资源循环

中图分类号: X705; TF803 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)06-0479-15

Progress on Recycling of Cathode and Anode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries

CHEN Xiaojie, DAI Zelong, CHEN Xiangping

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410006, China)

Abstract: With the rapid development of the new energy industry led by new energy vehicles, a large number of spent power lithium batteries have formed an emerging “urban mineral” with the end of their service life. Therefore, under the background of “dual-carbon”, how to realize the resource recycling of lithium-ion batteries in an efficient, environmentally friendly and low-carbon way has become the difficulty and hot spot of current research. At present, the regeneration methods of cathode and anode electrode materials mainly include direct regeneration (solid phase method, hydrothermal method, molten salt roasting method) and indirect regeneration (co-precipitation method, sol-gel method), and the advantages and disadvantages of their application in industrial production are summarized. After being repaired and regenerated, the negative electrode materials can be applied to positive and negative electrode materials, catalysts, adsorbents, graphite derivatives and graphite polymer materials, etc., fully demonstrates sustainable recycling of resources. Finally, it analyzes the difficulties and challenges faced by the recycling of used lithium-ion batteries and looks forward to the industrial practice of recycling used lithium-ion batteries, so as to provide feasible references for the realization of lithium-ion battery resource recycling.

Key words: spent lithium-ion batteries; cathode materials; anode materials; regeneration; resource recycling

收稿日期: 2023-08-24 修回日期: 2024-02-26

基金项目: 湖南省科技创新计划资助项目(No. 2023RC3129); 湖南省自然科学基金优秀青年基金项目(No. 2023JJ20031); 国家自然科学基金面上项目(No. 52074177)

第一作者: 陈小杰, 男, 2000 年生, 硕士研究生
戴泽龙, 男, 2000 年生, 硕士研究生

通讯作者: 陈湘萍, 男, 1987 年生, 教授, 博士生导师,
Email: chenxiangping101@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202308022

1 前言

随着新能源汽车产业的发展, 国内锂电池产业也在不断扩大。国务院办公厅日前发布的《关于印发新能源汽车产业发展规划(2021—2035 年)的通知》指出, 到 2025 年, 新能源汽车新车销售量将达到汽车新车销售总量的 20%左右, 这意味着能源电池的销量也将随着能源电池

产量的增加而同步增长,这也将增加对金属矿产的需求。到 2025 年,中国退役动力电池累积电量将达 120 GWh,其中 2025 年中国退役动力电池电量预计约为 40 GWh^[1]。

锂离子电池主要由外壳、电解液、极耳、隔膜、正极和负极等组成。正极由活性材料(如钴酸锂等)、导电剂、粘合剂和基体等组成,厚度为 10~20 μm 的电解铝箔用作集流体;负极通常由石墨或者近似石墨结构的碳硅材料、粘合剂、溶剂和基体组成,厚度为 7~15 μm 的电解铜箔用作导电集流体;隔膜通常由特殊模制的聚乙烯或聚丙烯等材料制成;电解液由碳酸酯和添加剂组成;外壳由铝、钢和铁等一种或多种材料制成^[2]。锂离子电池本身包含可嵌入锂离子的正负极材料,根据摇椅式工作原理,充放电时锂离子能够在正负电极之间摆动,从一侧摆动到另一侧并来回循环,最终完成电池充放电过程。锂离子电池的性能衰减是电池内部各种失效过程综合作用的结果,活性材料和活性锂的损失是电池容量衰减的主要原因^[3,4]。

目前,废旧锂离子电池(spent lithium-ion batteries, SLIBs)回收利用方法有火法、湿法或者两种方法的结合。由于火法冶金具有效率高、处理量大、易于规模化等优点,在工业上得到了广泛应用。然而,火法冶金面临着高能耗、高排放、易产生废渣废气等缺点^[5]。SLIBs 湿法回收具有能耗低、有价金属回收率高、条件温和、产品纯度高等优点,被广泛采用。一般来说,典型的湿法冶金回收工艺包括预处理、酸浸、分离提纯等步骤,其中酸浸是重要的流程。柠檬酸、草酸、苹果酸、抗坏血酸等有机酸由于对金属的回收效率较低,因此限制了其工业应用。湿法冶金工业中使用最广泛的浸出剂是无机酸,包括硫酸、硝酸和盐酸,为了促进金属离子的浸出速率,通常在酸浸过程中加入还原剂^[6]。

修复再生法被认为是最有前途的回收方法,通过该方法可以获得具有优异电化学性能的电极材料,并减轻环境污染。修复再生被定义为从 SLIBs 中收集电极材料,并将收集的材料重新用于再制造的锂离子电池中。这里的关键是通过重熔和退火来修复废电极材料的结构和成分缺陷,最大限度地保留电极材料的高价值^[7]。除了修复为电池材料,还可修复再生为催化剂、吸附剂、石墨衍生物、石墨聚合物等材料,这在石墨负极材料的修复再生中较为常见。

锂离子电池材料的再生利用可以有效缓解相应金属矿物资源短缺的问题。目前,锂离子电池正极材料主要包括:钴酸锂(LCO)、镍钴锰酸锂(NCM)、锰酸锂(LMO)、磷酸铁锂(LFP)等,其再生方法主要有:固相法、水热法、熔盐焙烧法、共沉淀法、溶胶-凝胶法等。

锂离子电池负极材料的再生利用主要集中在石墨负极。本文综述了锂离子电池正负极材料再生利用方法,并对未来锂离子电池再生利用进行展望并提出建议。

2 正极材料再生与循环利用

传统的电池再生工艺主要分为火法和湿法,这两种工艺均需破坏原有材料的成分和结构,从而提取其中的元素合成前驱体,之后利用合成的前驱体再生为新的电池材料^[8]。根据再生工艺的不同,可将正极材料的再生方法分为直接再生和间接再生,直接再生是指不需要进行元素浸出和原有结构破坏,对电池材料进行直接再生;间接再生则是指通过酸或者碱浸出剂将组分溶解,再补充相应组分重新合成新的正极材料。直接再生方法主要有:固相法、水热法、熔盐焙烧法;间接再生方法主要有:共沉淀法、溶胶-凝胶法。

2.1 直接再生法

2.1.1 固相法

固相法是将经过简单预处理的废旧正极材料与锂源以理想的物质的量比混合,然后将混合物在一定温度(600~950 $^{\circ}\text{C}$)下进行热处理,最终制备成再生正极材料。

李丽等^[9]以预处理后的废旧 LCO 正极材料为原料,通过添加 Li_2CO_3 调整 Li 与 Co 的物质的量比为 1.05:1,将上述物质研磨均匀后烘干,之后将烘干物质分别在 800, 850, 900 $^{\circ}\text{C}$ 下烧结 12 h。结果表明,经 850 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 12 h 后的材料的性能较好,首次充电比容量达 143 mAh/g,放电比容量达 126 mAh/g,循环 30 周之后仍保持 92% 的放电比容量,再生后的 LCO 材料表现出良好的电化学性能。同样地, Kong 等^[7]研究了固相法直接再生正极材料的最佳条件,发现在 850 $^{\circ}\text{C}$, Li 和 Co 物质的量比为 1:1 的最佳再生条件下,废旧 LCO 正极材料的放电比容量从 21.7 恢复到 138.9 mAh/g。此外, Gao 等^[10]发现将废旧 LCO 粉末与锂盐混合固相烧结,形成了具有复杂层状结构的再生 LCO,再将纳米级 Al_2O_3 颗粒涂覆在再生 LCO 表面,再生 LCO 的电化学性能得到显著的提高。Badawy 等^[11]将废旧 LCO 正极材料在 900 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧以恢复 LCO 的层状结构,经过电化学测试表明,再生的 LCO 正极材料具有良好的可逆性,比电容为 14.0 F/g(50 mV/s)。

固相法也能高效再生 LFP 正极材料。卞都成等^[12]以废旧 LFP 正极材料为原料,向其中补加 Li_2CO_3 和葡萄糖,然后球磨 2 h,混合均匀后在 N_2 气氛下经管式炉煅烧得到再生 LFP/C 正极材料,电化学测试表明,在 0.1C 和 20C 倍率下该材料放电比容量分别为 157 和 73 mAh/g,倍率性能良好,且经过 200 次循环后,容量

没有明显衰减, 说明再生的 LFP 正极材料有着良好的电化学性能。另外, Guan 等^[13]提出了在废旧 LFP 正极材料中加入适量的 Li_2CO_3 、 FeC_2O_4 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 之后与不同量的聚醋酸乙烯酯通过高温固态反应再生正极材料, 结果表明, 含有 2.5% (质量分数) 聚醋酸乙烯酯的再生样品在倍率为 0.1C 时, 初始比容量高达 163.2 mAh/g; 在倍率为 0.5C 时, 经过 100 次循环后, 容量保持率高达 97.08%, 表现出良好的电化学性能。同样地, Sun 等^[14]报道了 Li_2CO_3 添加量为 1.4% (质量分数) 的再生 LFP 正极材料在半电池和全电池中均表现出优异的物理、化学和电化学性能, 满足了锂离子电池的再利用要求。

固相法除了应用于 LCO 和 LFP 正极材料的再生, 同样广泛应用于三元正极材料的再生。Chi 等^[15]提出了一种直接煅烧再生单晶 NCM 正极材料的方法, 如图 1 所示, 废旧 NCM 在 850 °C 的 O_2 环境下煅烧 12 h, 在直接煅烧过程中, 没有添加额外的化合物即可获得再生的阴极材料, 表面锂化合物残基可充分再利用, 结合过放电预处理, 可作为锂的补充, 重构 NCM 晶体结构, 提高再生 NCM 材料的电化学性能。再生 NCM 材料的电化学性能明显改善, 初始放电比容量高达 169.7 mAh/g, 在 0.5C 倍率下, 经过 200 次循环放电比容量高达 129.1 mAh/g, 容量保持率为 86.9%, 具有优异的循环性能和倍率性能, 且仍具有有序的层状结构。Yue 等^[16]采用固相法, 用研钵将废正极粉末与 Li_2CO_3 混合, 调整 Li 与 Co 物质的量比为 1.05:1, 将上述混合物在 850 °C 下烧结 12 h, 得到再生 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料, 再生材料在 0.1C 时的放电比容量为 162.0 mAh/g, 在 1C 下循环 100 次后放电比容量达 128.6 mAh/g, 容量保持率为 91.9%, 可与商用 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 相媲美。

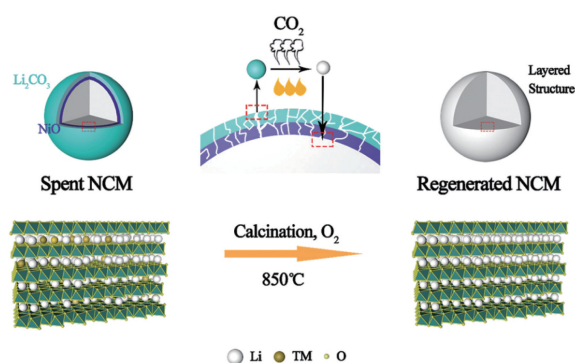


图1 直接热处理废旧 NCM 再生工艺示意图^[15]

Fig.1 Schematic illustration of the regeneration process of spent NCM via direct heat treatment^[15]

固相法广泛应用于锂离子电池材料再生, 可直接再生 LCO、LFP、NCM 正极材料, 一步解决废旧正极材料

的 Li 损失和结构损伤问题。该方法工艺步骤少, 方法简单, 没有大量废液产生, 适合在工业上大规模应用。

2.1.2 水热法

水热法是锂离子电池正极材料制备和再生的常用方法, 其原理是在高温高压条件下使那些不溶或难溶的物质溶解, 或者通过化学反应生成该溶解产物, 控制反应釜内溶液温差来产生对流, 从而使溶液过饱和而析出^[17]。

水热法是一种简单高效的直接再生方法, Gao 等^[18]展示了一种一步水热直接再生 LMO 正极材料的方法, 将 0.25 g 废 LMO 材料放入装有 80 mL 不同浓度的 LiOH 溶液的高压釜中, 高压釜在 180 °C 的温度下加热不同的时间, 最后冷却、洗涤、干燥后得到再生 LMO 正极材料。再生的 LMO 材料具有高容量、长循环稳定性和高倍率性能, 与商业 LMO 材料相当。锂离子电池在长期循环过程中会损失部分锂, 并转化为 FePO_4 。因此, 补充流失的锂对再生 LFP 至关重要。Jing 等^[19]利用水热法补充锂, 再生废 LFP 正极材料。以可溶性锂盐 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 为锂源, 加入还原剂 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 质量分数为 80%) 作为电子供体在高压釜中进行反应, 水热前磁力搅拌 10 min, 然后在鼓风机中水热处理 3 h, 最后洗涤干燥得到再生 LFP 样品。研究发现在 200 °C、3 h、12 g/L Li^+ 、L/S=6 mL/g 和 1.0 mL 还原剂 (每 5 g 废 LFP) 的水热条件下, 再生的 LFP 在 0.2C、1C 和 5C 下分别显示出 146.2, 141.9 和 128.2 mAh/g 的出色放电比容量, 在 1C 条件下循环 200 次, 容量保持率可达 98.6%, 具有良好的电化学性能 (图 2), 这种绿色环保的方法对环境 and 经济都是友好的, 使废 LFP 的工业回收具有广阔的前景。

为了提高水热条件下锂离子电池材料的再生效率, 往往会在水热条件下辅以超声辐射。Zhang 等^[20]将废 LCO 粉末与 LiOH 溶液制成混合溶液, 混合溶液置于超声波照射器中 (超声波功率为 800 W), 将搅拌装置置于反应器内部, 然后启动搅拌装置, 设置不同的温度和时间, 探究不同温度和反应时间对修复 LCO 电化学性能的影响。结果表明, 最佳的再生条件为 120 °C 和 6 h, 在最佳条件下, 再生 LCO 的初始充放电比容量分别为 132.8 和 131.8 mAh/g, 且经过 40 次循环后, 容量衰减不到 2%, 达到了商用电池的电化学性能, 为了进一步探究在超声辐射下 LCO 晶体结构的再生机理, Zhang 等^[21]将废 LCO 材料在 80 °C 的 LiOH 溶液中通过水热超声 (600 W) 进行再生, 经过后续测试发现, 超声波的剪切作用使 LiOH 溶液产生了羟基自由基, 有助于实现聚偏二氟乙烯的脱除, 再生的 LCO 材料结晶度高, 颗粒分散性好, 层状结构细腻, 电化学循环性能得到明显改善, 首次放电

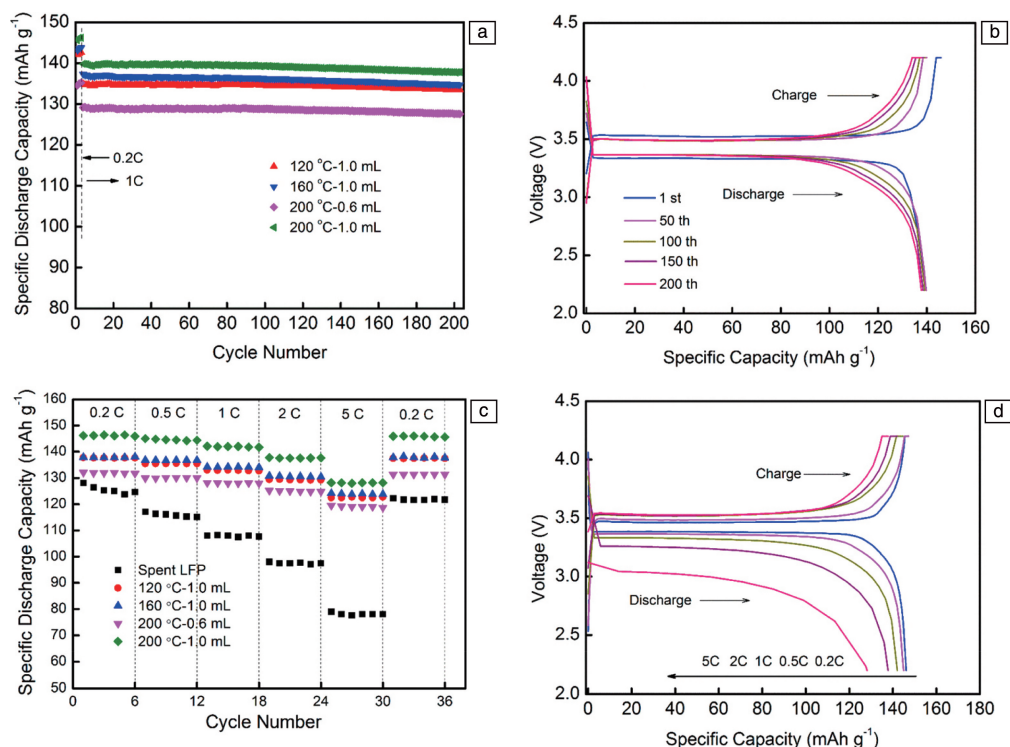


图 2 再生 LFP 样品在不同水热条件下的电化学性能^[19]: (a) 在 1C 倍率下的循环性能; (b) 在 200 °C-1.0 mL 条件下充放电曲线; (c) 倍率性能; (d) 不同电流密度下 200 °C-1.0 mL 的充放电曲线

Fig. 2 Electrochemical performance of regenerated LFP samples obtained at different hydrothermal conditions^[19]: (a) cycle performance at 1C rate; (b) charge-discharge curves at 200 °C-1.0 mL; (c) rate performance; (d) charge-discharge curves of 200 °C-1.0 mL at different current densities

比容量为 133.5 mAh/g, 40 次循环后的放电容量保持率高达 99.5%, 具有优异的电化学性能。由此可知, 超声波辐射技术能在锂离子电池材料的脱除和再生中发挥重要作用。

与固相法相比, 水热法不仅能使补锂更加均匀, 使颗粒具有更好的形貌, 还能避免副反应, 减少杂质的形成, 且废液易于处理, 不会引发环境二次污染。此外, 水热法也无需繁琐地计算锂的添加量^[22], 是非常高效的锂离子电池材料再生方法。

2.1.3 熔盐焙烧法

熔盐焙烧法是指通过添加熔融盐, 给反应提供液相环境, 均匀补充失效正极材料中损失的锂, 随后通过高温焙烧进一步提高阳离子的有序性^[23], 使再生正极材料有良好的电化学性能。

选择合适的熔盐体系是熔盐焙烧法的关键。Yang 等^[23]选择 LiOH-KOH-Li₂CO₃ 共晶熔盐作为反应体系, 其中 LiOH-KOH 被用作基本熔盐体系, 其熔点比任何一种组成盐都低, 而 Li₂CO₃ 由于其反应活性比 LiOH 高而被用作额外的锂源。将 50 g LiOH-KOH-Li₂CO₃ (物质的量比为 3:7:0.5) 共晶熔盐体系放入 500 °C 管式炉中加热,

随后加入 1 g 废 LCO 材料, 在空气环境下加热 8 h, 最后洗涤、干燥得到再生 LCO 正极材料。结果表明, 再生 LCO 具有与商用 LCO 相似的化学计量组成和晶体结构, 废 LCO 的放电比容量从 68.3 恢复到 144.5 mAh/g, 达到了商用 LCO 的原始水平。此外, 再生 LCO 还具有优异的循环性能, 200 次循环后容量保持率高达 92.5%, 并具有出色的倍率性能。同样地, Yang 等^[24]采用 LiOH-KOH 基本熔盐体系, 以 LiNO₃ 和空气为氧化剂, 将含杂质的废 LCO 在 LiOH-KOH 熔融盐和 0.05 mol/L LiNO₃ 溶液中加热至 300 °C (8 h) 和 500 °C (16 h), 最后洗涤、干燥得到再生 LCO。如图 3 所示, 再生 LCO 的成分、形态和结构都达到了商用 LCO 的水平。此外, 再生 LCO 在 0.2C 倍率下放电比容量达 147.3 mAh/g, 5C 时仍有 103.7 mAh/g, 100 次循环后容量衰减不明显 (图 4), 表明再生 LCO 有着良好的电化学性能。

熔盐焙烧法同样广泛应用于废旧三元材料的再生。Chen 等^[25]对熔盐焙烧法和传统固相再生废三元材料进行了比较研究。将废 NCM 与共晶锂盐 (LiNO₃ 与 LiOH 的物质的量比为 3:2) 混合, 锂与 Ni+Co+Mn 的物质的量比为 1.1:1:1, 混合物在马弗炉中于 320 °C 煅烧 4 h, 然后以

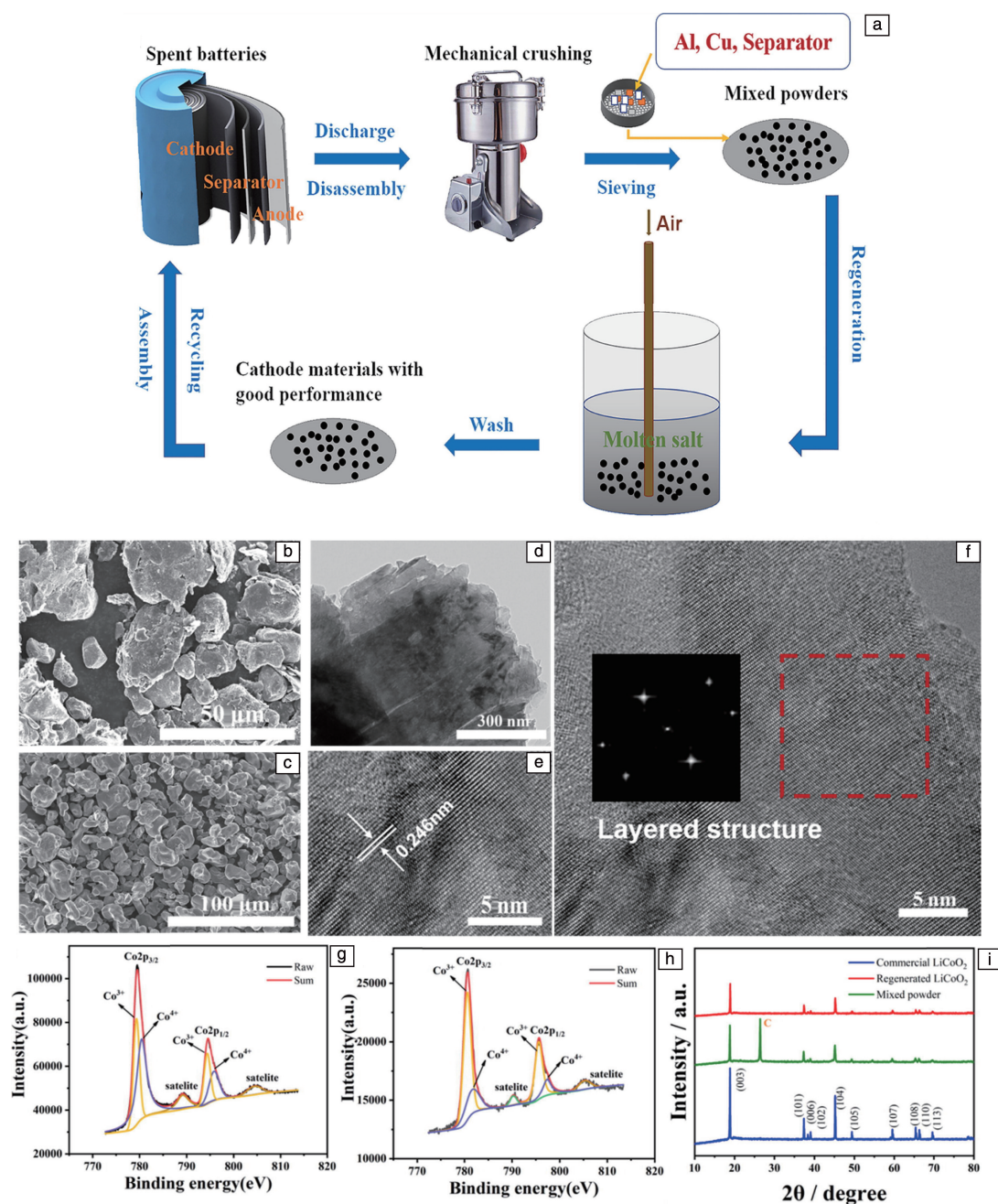


图 3 从废旧锂离子电池中回收正极材料的示意图(a)，废 LCO(b)和再生 LCO(c)的 SEM 照片，再生 LCO 的 TEM 照片(d~f)，废 LCO(g)和再生 LCO(h)的 XPS 光谱，废 LCO、再生 LCO 和商用 LCO 的 XRD 图谱(i)^[24]

Fig. 3 Schematic illustration of recycling cathode materials from spent Li-ion batteries (a), SEM images of spent (b) and regenerated (c) LCO, TEM images of regenerated LCO (d~f), XPS spectra of spent (g) and regenerated (h) LCO, XRD patterns of spent, regenerated, and commercial LCO (i)^[24]

3 °C/min 的升温速率升温至 850 °C 并保持 8 h，冷却、洗涤、干燥后得到再生三元材料。同样条件下，将废 NCM 与适量 Li₂CO₃ 混合，煅烧得到再生三元材料。结果表明，通过熔盐焙烧再生后，再生样品的层状晶体结构得到了很好的恢复，晶体大小为均匀有序的微米级，

电化学性能也恢复至接近商用三元材料，在 2C 倍率下循环 140 次后，熔盐再生 NCM 的放电比容量仍高达 109.4 mAh/g，容量保持率达 89.1%。而通过固相法烧结再生的 NCM 材料的性能并不理想，因此，简单烧结废正极材料和锂盐的混合物并不是一种有效的再生方法。

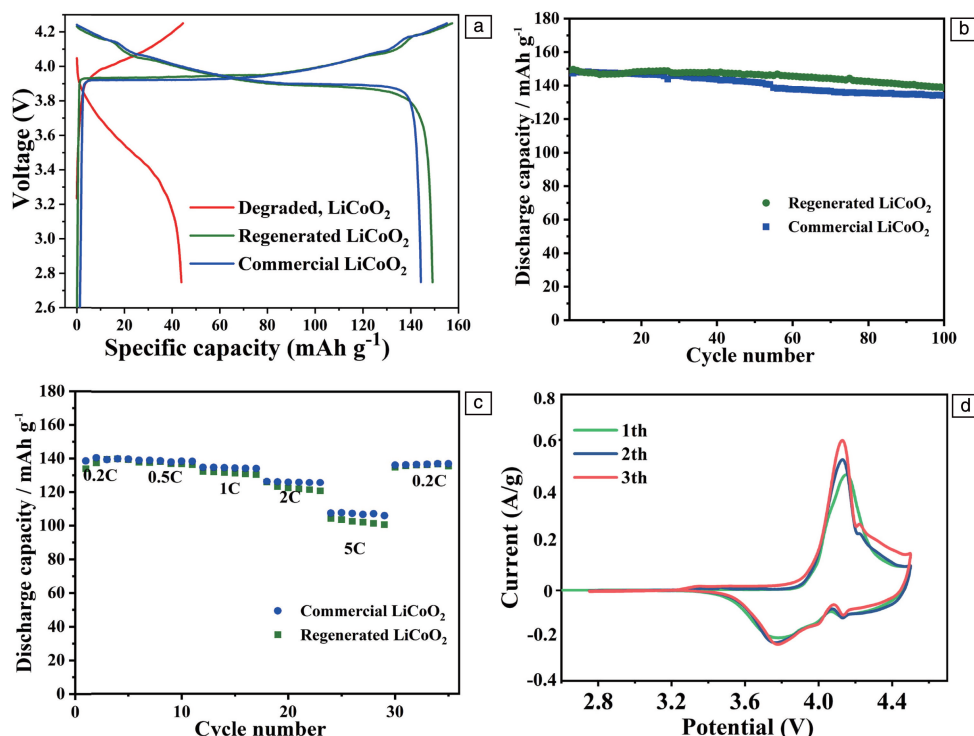


图 4 降解 LCO、再生 LCO 和商用 LCO 在 0.2C、2.75~4.25 V 范围内的充放电曲线(a); 再生 LCO 和商用 LCO 的循环性能(b)和倍率性能(c); 再生 LCO 的 CV 曲线(d)^[24]

Fig. 4 Charge and discharge curves of the degraded, regenerated, and commercial LCO in the potential range of 2.75~4.25 V at 0.2C (a); cycling performance (b) and rate capability (c) of the regenerated and commercial LCO; CV curves of the regenerated LCO (d)^[24]

由于出色的热稳定性和高功率输出能力,使得单晶三元正极材料在电池应用中有着巨大的优势。熔盐焙烧法广泛应用于单晶三元正极材料的再生。Liu 等^[26]将废 NCM 粉末、助熔盐 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 CH_3COOLi 以及锂补充盐 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按 1:0.25:0.1:0.5 的物质的量比混合研磨,将混合物加热至 450 °C,持续 6 h,再加热至 900 °C,持续 10 h,然后将材料水洗,之后再材料加热至 750 °C,持续 6 h,进行回火处理,最终得到再生单晶 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料。结果表明,采用熔盐法制备的单晶三元材料具有良好的表面生长性和更好的结构优势,且具有良好的电化学性能,200 次循环后的容量保持率高达 83.3%。

综上所述,熔盐焙烧法是一种高效的正极材料直接再生方法,不需要任何浸出试剂和二次再合成过程,大大降低了成本,提高了回收效率,是一种前途广阔的再生方法。

2.2 间接再生法

2.2.1 共沉淀法

共沉淀法是指在含有多种阳离子的均相溶液中,加入沉淀剂(氢氧根、碳酸盐、草酸盐等),通过沉淀反应使各阳离子产生均一沉淀。共沉淀法的再生机理主要包括 3 个步骤^[27]: ① 废正极材料中的金属元素在适当条件

下被酸溶液(有机酸或无机酸)浸出; ② 浸出液中加入选用的共沉淀剂,沉淀得到正极材料前驱体; ③ 将所得的前驱体与锂盐混合,进行高温处理,重构晶体,最终得到再生正极材料。

正极材料的浸出常常采用无机酸,例如 Wu 等^[28]将废三元正极材料、硫酸(98%)、过氧化氢(30%)加入圆底烧瓶中,85 °C 下搅拌 3 h 获得酸浸滤液,向滤液中添加 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节元素比例,使 $n_{\text{Ni}} : n_{\text{Co}} : n_{\text{Mn}} = 1 : 3 : 6$,然后加入配好的 Na_2CO_3 和 NH_4HCO_3 溶液调节 pH,沉淀得到浅粉红色的 $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{CO}_3$ 前驱体,将前驱体在马弗炉中 500 °C 煅烧 2 h,最终获得黑色 $(\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.6})_3\text{O}_4$ 正极材料。再生的正极材料是具有高结晶度的微球结构,放电比容量高,循环性能好。有机酸也能高效浸出废正极材料中的有价金属,比如抗坏血酸和苹果酸。Refly 等^[29]将废三元正极材料和抗坏血酸溶液放入三颈烧瓶中混合,混合物在水浴锅中 70 °C 热处理 30 min,然后将草酸溶液加入浸出液中搅拌 30 min,沉淀得到前驱体,将前驱体粉末与二水醋酸锂(物质的量过量 5%)混合,然后将混合物在 480 °C 煅烧 6 h,再在不同温度下进行 12 h 的第二次热处理,最终得到再生三元正极材料。结果表明,在 900 °C 下再生得到的三元材料在 0.2C 倍率下初始放电比容量高达

164.9 mAh/g, 与商用电池的特性相当。此外, 以该再生三元材料为正极材料构建的锂离子电池还表现出非常稳定的性能, 在 0.2C 下循环 100 次后, 容量保持率达到 91.3%。Sidiq 等^[30]采用环境友好型 DL-苹果酸浸出三元材料, 浸出效率达到 95%, 之后使用草酸盐共沉淀得到 $MC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ($M=Ni, Co, Mn$) 沉淀物, Ni, Co 和 Mn 的物质的量比约为 1:1:1。再在 900 °C 下对上述沉淀物和锂

盐的混合物进行热处理, 成功再生了 NCM111 正极材料。结果如图 5 所示, 该样品表现出与商用 NCM 正极材料相当的电化学特性, 初始放电比容量为 158 mAh/g(0.2C), 并具有较高的倍率能力, 在 0.2C 下进行 100 个循环的充放电测量后, 该样品也显示出稳定的循环能力, 容量保持率高达 93%。

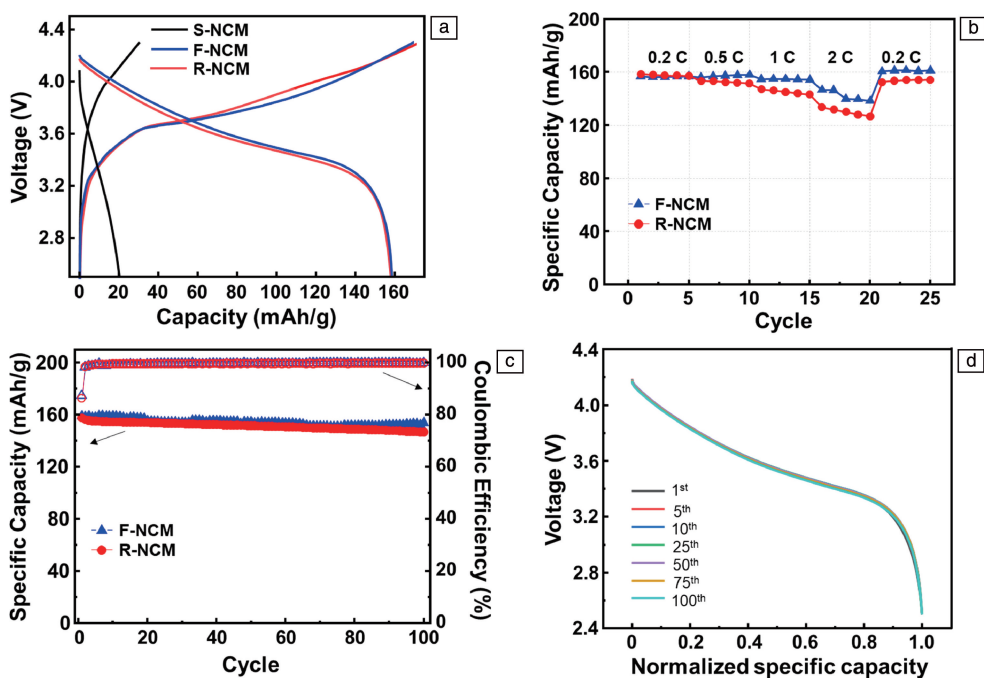


图 5 废旧镍钴锰酸锂(S-NCM)、新镍钴锰酸锂(F-NCM)和再生镍钴锰酸锂(R-NCM)在第一个循环时的充放电曲线(a); F-NCM和R-NCM在不同放电倍率(0.2C、0.5C、1C和2C)下的倍率性能曲线(b); F-NCM和R-NCM在放电倍率为0.2C的100个循环中的长循环性能(c); R-NCM的第1、5、10、25、50、75和100次归一化放电曲线(d)^[30]

Fig. 5 Charge and discharge profiles of spent lithium-nickel-manganese-cobalt (S-NCM), fresh lithium-nickel-manganese-cobalt (F-NCM) and recycled lithium-nickel-manganese-cobalt (R-NCM) at the first cycle (a); rate capability profiles of F-NCM and R-NCM at various discharge rates (0.2C, 0.5C, 1C and 2C) (b); long cycling performance of F-NCM and R-NCM at discharge rate of 0.2C over 100 cycles (c); the 1st, 5th, 10th, 25th, 50th, 75th, and 100th normalized discharge profiles of R-NCM (d)^[30]

因此, 共沉淀法可以很好地修复正极材料的晶体结构和电化学性能, 可省去繁琐的分离步骤, 实现有价金属的高效回收。但共沉淀法也存在一些缺点, 例如工艺复杂, 反应条件难控制, 会产生大量酸性废水等。

2.2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法的再生机理与共沉淀法很相似, 不同之处在于共沉淀法是通过沉淀反应形成金属沉淀, 而溶胶-凝胶法是通过溶胶-凝胶反应形成凝胶前驱体, 整个再生过程包括 3 个步骤: 废电池材料的溶解, 溶胶-凝胶形成, 再生正极材料形成^[31]。

溶胶-凝胶法再生锂离子电池材料过程中, 螯合剂的选择至关重要。螯合剂主要有柠檬酸、苹果酸和乳酸等含高化学活性组分的化合物, Yao 等^[32]以柠檬酸为浸出

剂, 葡萄糖为还原剂, 将一定量的柠檬酸、葡萄糖和废 LMO 粉末置于三颈烧瓶中, 并置于水浴中不断搅拌进行热处理, 之后过滤得到废 LMO 的浸出液, 另外补充一定量锰盐和锂盐, 调节 $n_{Li^+}:n_{Mn^{2+}}=1:2$, 之后添加氨水调节 pH 至 8.0, 搅拌形成凝胶, 最后通过干燥和煅烧, 得到再生 LMO 正极材料。结果表明, 再生样品都具有立方尖晶石结构, 且电化学性能优异, 初始放电比容量达到 130 mAh/g, 容量保持率为 91.1%(图 6)。除了将单一的酸作为螯合剂, 混合有机酸也可作为螯合剂, Gao 等^[33]使用苹果酸和抗坏血酸的混合有机酸体系, 利用溶胶-凝胶法重新合成了 NCM 正极材料。

溶胶-凝胶法有一个明显的优势是能够实现正极材料再生过程中的元素掺杂。例如, Zhang 等^[34]使用苹果酸

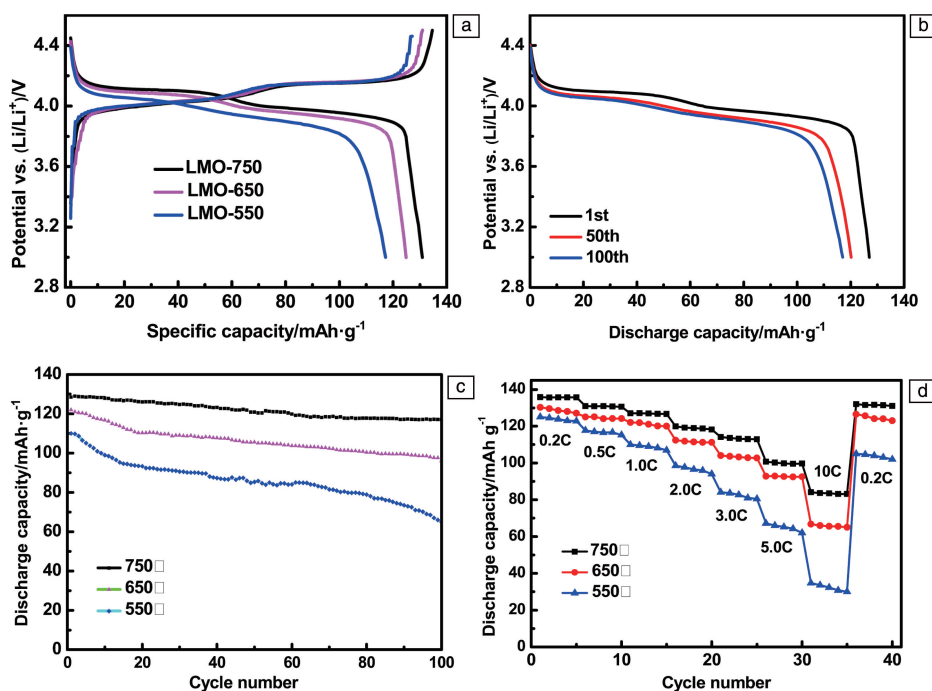


图 6 在不同温度下煅烧的 LMO 的电化学性能^[32]: (a) 比容量-电势曲线; (b) LMO-750 在第 1、第 50 和第 100 次循环的放电曲线; (c) 循环性能; (d) 倍率性能

Fig. 6 The electrochemical property of LMO calcined at different temperatures^[32]: (a) the specific capacity-potential curves; (b) the discharge curves of LMO-750 at 1st, 50th and 100th cycle; (c) cycling performance; (d) the rate property

和 H_2O_2 直接浸出废旧三元电极片, 通过添加 Li_2CO_3 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 MnCO_3 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 将浸出液中 $n_{\text{Li}} : n_{\text{Ni}} : n_{\text{Co}} : n_{\text{Mn}} : n_{\text{Al}}$ 调整为 1.05 : 1/3-x : 1/3 : 1/3 : x ($x = 0.02, 0.04$), 加入氨水将溶液的 pH 调至 8.0, 得到粘性凝胶, 之后, 将凝胶干燥、煅烧得到前驱体, 最后, 将得到的前驱体研磨、煅烧, 得到 $\text{LiNi}_{1/3-x}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x = 0.02, 0.04$)。研究发现, 合成的样品具有典型的层状结构, Al^{3+} 的掺杂对抑制阳离子的混合有一定的作用, 样品也有着优异的电化学性能, 在 0.2C 的倍率下循环 100 次后仍能保持 148.1 mAh/g 的高可逆放电比容量。

在正极材料的再生方法中, 溶胶-凝胶法具有一定的优势, 是回收有价值金属的一种有效方法。但其操作过程复杂、能耗高以及成本高的缺点限制了它在工业上的应用。

3 负极材料废旧石墨的再生与循环利用

目前, 国内外对于 SLIBs 的回收重点都集中于正极的金属离子, 对于负极材料废旧石墨的关注度不高。对于废旧石墨的回收利用, 一般可分为以下几个方面: ① 修复为负极材料; ② 再生为正极材料添加剂; ③ 再生为催化剂; ④ 再生为吸附剂; ⑤ 再生为石墨衍生物; ⑥ 再生为石墨聚合物材料。

3.1 修复为负极材料

由于良好的电化学性能和优越的稳定性, 石墨一跃成为了各种类型电池中最常见的负极材料。而从废旧锂电池中分离出来的石墨由于杂质成分的影响, 不可直接再次利用成为电池材料。目前, 研究人员对于负极废旧石墨的主要研究方向为修复石墨, 使它恢复甚至超越原有的电化学性能。

Bhar 等^[35] 采用碳酸二甲酯基有机溶剂洗涤从 SLIBs 中回收的石墨, 然后将洗涤后石墨在惰性气氛下加热, 以消除石墨表面的炭黑和固体电解质界面, 提高其石墨化程度。纯化的石墨放电比容量达到了 275 mAh/g, 在循环 1000 次后仍然保持 75% 的容量, 这是由于固体电解质界面层重新出现在石墨表面, 锂离子才能在较高的电流密度下钝化和嵌入到石墨层中。Ruan 等^[36] 首先通过热解和酸浸除去废弃石墨中大部分的有机和金属杂质, 然后采用石墨化工艺进一步提高石墨化程度, 具有各向同性特征的非晶碳包覆增加了锂离子的扩散通道, 最终获得了电化学性能优异的再生石墨 (G-A-T-SGT@C)。G-A-T-SGT@C 拥有显著的倍率能力和循环性能, 初始库伦效率为 90.64%, 比容量为 344 mAh/g, 在 0.5C 下能够循环 250 次以上。除了首先使用溶剂去除废旧石墨中的杂质外, 也可直接对回收的石墨进行高温处理。Yu 等^[37] 研究了热处理气氛 (He、Ar、和 N_2)、温度和持续

时间对回收的石墨晶格恢复的影响。研究结果显示，在 3000 °C 的 N₂ 气氛下煅烧 6 h 能得到性能最优的再生石墨，这是由于 N₂ 可以与石墨表面残留的金属 Li 反应生成氮化锂，提高了石墨的表面活性和电子转移效率。再生石墨的初始比容量为 352.5 mAh/g，经过 1000 次循环后容量保持率为 97.3%，同时也验证了再生石墨在中试条件下的有效性，循环 1600 次后的比容量为 351.9 mAh/g，容量保持率为 87.88%。Kayakool 等^[38] 将回收的石墨在不同的温度下进行热处理，再将它们分别作为半电池的

正负极测试其电化学性能，最终制备出性能最佳的锂离子全碳双离子电池，如图 7 所示。对于负极半电池，800 °C 处理后的废石墨在电流密度为 372 mA/g 时最大比容量为 250 mAh/g，循环 300 次后，容量保持率为 73%。对于正极半电池，650 °C 处理后的废石墨在电流密度为 100 mA/g 时放电比容量达到 65 mAh/g，循环 100 次后，容量保持率为 47%。将上述正负极耦合为全碳双离子电池，该电池显示出 58 mAh/g 的初始放电比容量，对应的能量密度为 255 Wh/kg。

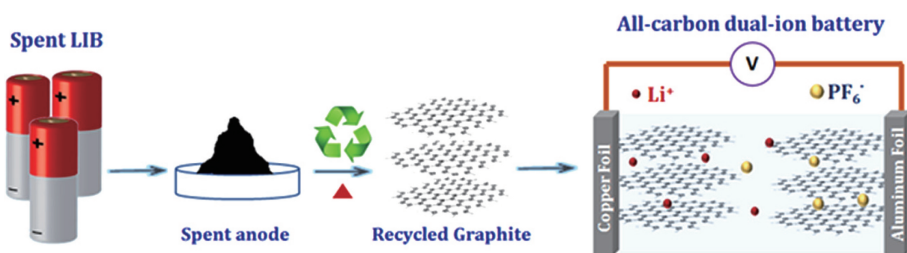


图 7 回收石墨用于全碳双离子电池示意图^[38]

Fig. 7 Schematic diagram of recycled graphite for all-carbon dual-ion battery^[38]

可以通过在高温焙烧的过程中加入某些碱和无机盐来提高石墨的修复能力。Da 等^[39] 提出了一种 KOH-NaOH 复合碱刻蚀法，并将该方法用于深度净化废石墨，180~300 °C 的碱焙烧可以有效去除其中不溶于酸的 Al/Fe 相关化合物，处理后的新结构与原始石墨颗粒之间通过外延生长的方式构建了锂离子运输通道，有利于再生负极材料的使用。使用 LFP 和再生石墨制作而成的全电池在 1C 下循环 500 次后，容量保持率为 85.8%。Zhang 等^[40] 通过硫酸盐焙烧改性的方法，以 NaF 为辅助添加剂，在 250 °C 下低温焙烧回收废石墨。回收的石墨纯度

高达 99.55%，将该回收石墨用于电池制造，电池初始充电比容量为 333.9 mAh/g，初始库伦效率为 85.71%，经历 400 次循环后容量保持率为 91.2%。或是在焙烧的过程中加入包覆碳源，在石墨的表面形成涂层，以提高修复石墨的电化学性能。Xiao 等^[41] 以沥青为包覆碳源，废石墨为芯材，先后通过液相浸渍和高温处理再生得到碳包覆石墨复合材料，如图 8 所示。高温修复重铸了废石墨的结构，增大了晶格间距和石墨化程度，改性沥青的加入也能够使废石墨的表面更加光滑，为再生石墨良好的电化学性能奠定了基础。再生石墨具有高的初始比容量

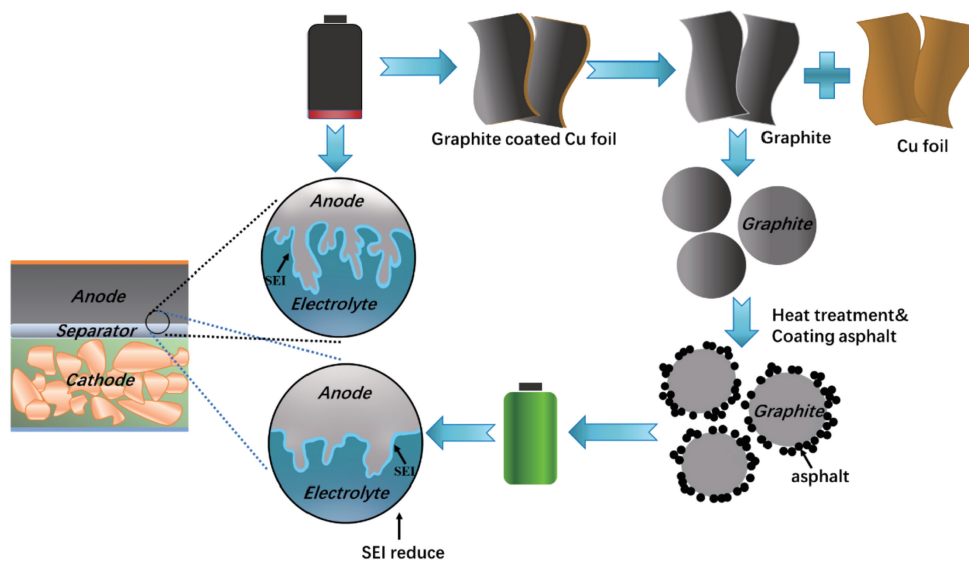


图 8 废石墨负极涂覆沥青示意图^[41]

Fig. 8 Schematic diagram of coating asphalt on spent graphite anode^[41]

(403 mAh/g)、初始库仑效率(95.5%)、可逆比容量(394 mAh/g)和容量保持率(97.8%)。Yi 等^[42]考察了不同碳源(蔗糖、淀粉、葡萄糖)涂层对于回收的石墨电化学性能的影响,研究结果表明,质量分数为 10% 的蔗糖通过热处理和水浴碳化筛选加载在石墨表面后,再生石墨电化学性能最佳,初始循环后的库仑效率为 86.89%,循环 100 次后容量保持率达到 99.99%,库仑效率超过 99.5%。

此外,不依赖于焙烧的石墨负极修复方法也渐渐进入人们的视野。Rothermel 等^[43]研究了 3 种不同的电解液提取理念对负极石墨进行回收:①直接热处理将挥发性电解质成分热蒸发;②亚临界二氧化碳和乙腈萃取电解质;③超临界二氧化碳萃取电解质。研究结果表明,采用亚临界二氧化碳提取电解质回收的石墨表现出最好的电化学性能,且电解质的回收率也达到了 90%。Ye 等^[44]同时回收 SLIBs 中的正极(LCO)和负极材料(石墨),再生为新的负极活性材料 CoO/CoFe₂O₄/膨胀石墨(expanded graphite, EG)。首先采用还原-酸浸法将 Li 和 Co 提取到浸出液中,再采用氧化-插层法将石墨再生为 EG,最后采用溶剂热法将浸出液和 EG 合成为 CoO/CoFe₂O₄/EG 负极材料。与 CoO/CoFe₂O₄ 材料相比,CoO/CoFe₂O₄/EG 负极材料具有卓越的倍率能力和良好的循环性能。

综上所述,可以通过浸出改性、涂层包覆和高温石墨化等方法来提高再生石墨的电化学性能,经过纯化除杂处理后,石墨的循环性能、容量保持率和初始循环库

仑效率都得到了较大的改善,为将它加工成全新的负极材料奠定了基础。

3.2 再生为正极材料添加剂

除了将废石墨修复成为负极材料以外,也可以对它进行处理,将处理后的石墨作为正极材料添加剂应用于各类电池,丰富了石墨在电极材料方面的应用。

Du 等^[45]尝试对具有不同质量比(LFP 和石墨)的复合正极材料进行探索,并将它应用于双离子电池,如图 9 所示,得出 LFP 和石墨质量比为 3:1 时的正极材料电化学性能最佳,在 100 mA/g 的电流密度下保持了 700 次的良好保持率,在 25 mA/g 的电流密度下提供了接近 130 mAh/g 的最大比容量。该复合正极材料结合了 LFP 的优异稳定性和石墨的高导电性,电化学性能优越。此外,对合成的复合正极材料进行动力学分析,Li⁺和 PF₆⁻在电化学反应过程中的萃取/插层是在不同阶段进行的,在低压和高压范围内能够观察到 2 种不同的扩散模式。Yang 等^[46]通过两步处理,将负极废石墨转化为双离子电池的正极材料,该正极材料在 200 mA/g 的电流密度下具有 87 mAh/g 的高可逆比容量,速率性能可与商业石墨相媲美。再生的石墨不仅已应用于锂离子电池,而且还成功地应用于钠离子和钾离子电池,揭示了该再生石墨的通用性。除了在双离子电池方面,废石墨也能在锂硫电池领域发挥出一定的潜力。Yang 等^[47]首次以锂电池回收的废石墨为衬底,直接制备了石墨/S 正极材料,并将该材料应用于锂硫电池。反复的充放电循环使废石墨表面具有丰富的功能性极性基团,锂离子电池中活性正

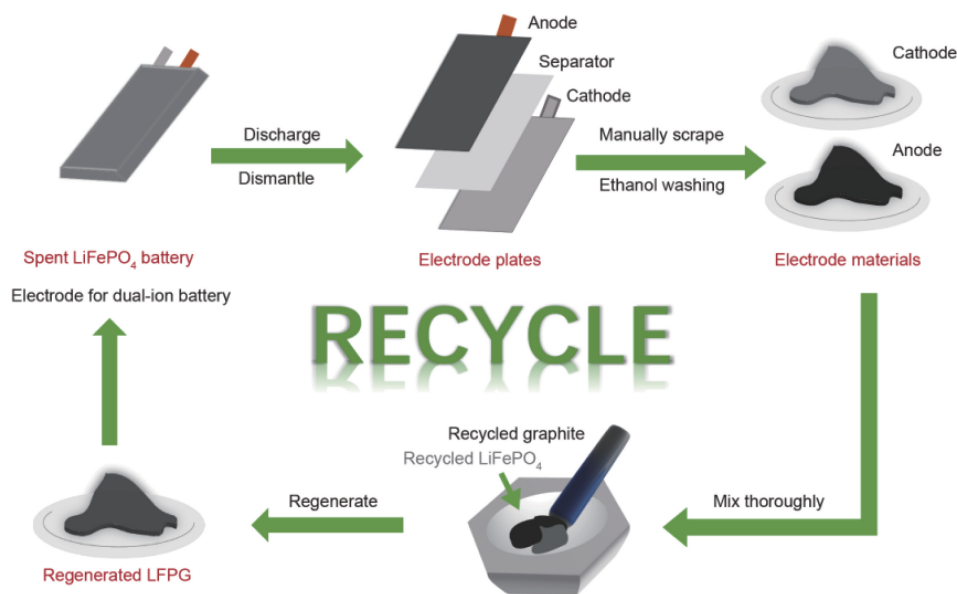


图 9 将废旧 LFP 电池的正极和负极双重回收制成新型复合正极材料的回收工艺示意图^[45]

Fig. 9 Schematic diagram of the recycling process for the double recovery of the cathode and anode in the spent LFP battery into a new composite cathode material^[45]

极材料的溶解也使废石墨表面具有丰富的 Ni, Co, Mn 等金属元素。这增加了废石墨的电导率, 有效地促进多硫化物(LiPS)的转化动力学, 使 LiPS 更好地吸附和固定在废石墨上, 以减少锂硫电池中的穿梭效应。此外, 废石墨正极的含硫量为 78.4% (质量分数), 在 0.2C 的倍率下初始比容量高达 1377 mAh/g, 在 0.5C 下循环 500 次后比容量仍保持到 765 mAh/g, 说明该材料具有良好的循环稳定性, 平均衰减率低。

将从锂离子电池中回收的负极石墨用作其他类型电池的正极材料, 也可与其他材料相结合, 通过附加石墨的高导电性能, 改善原材料的电化学性能, 从而降低电池成本, 避免环境污染和资源浪费。

3.3 再生为催化剂

负极材料中的石墨纯度高, 具有良好的碳基体结构和导电性, 将它回收并用于负载过渡金属, 可赋予石墨优良的催化性能, 用来降解各类生活中常见的有机污染物和药物。

Zhang 等^[48]首先对负极石墨进行煅烧净化, 然后将纯化后的石墨氧化, 超声剥离成氧化石墨烯(graphene oxide, GO)。与采用天然石墨相比, 以负极石墨为原料制备 GO 对 H_2SO_4 和 $KMnO_4$ 的消耗量分别减少了 40% 和 28.6% (质量分数)。再将制备的 GO 吸附 6 h, 键合 3 h, 与 $CuSO_4$ 的质量比为 3:100 的条件下, 成功合成了 GO/Cu 复合材料。该复合材料对亚甲基蓝染料展现出优异的光催化降解能力, 并且, 加入电场可以防止石墨中电子-空穴对的复合, 能够产生更多的活性自由基, 进一步提高复合材料的光催化降解效率。此外, 以废石墨为原料制备的催化剂对于高级氧化体系也具有良好的催化效果。

例如, 在芬顿体系方面, Chen 等^[49]采用碳热还原法制备了石墨负载的零价铁铜双金属催化剂(ZVI-Cu/C), 并采用该催化剂分别在还原体系和非均相芬顿体系中降解水中的 4-氯酚(4-CP), 该催化剂在还原体系中的最佳催化效率为 25%, 在非均相芬顿体系中的最佳催化效率高达 97%。此外, 在非均相芬顿体系中, 水中浸出的铁和铜含量相对较低, 这说明合成的催化剂材料具有良好的稳定性。Guan 等^[50]同样采用碳热还原法以 $FeCl_3$ 和 SLIBs 中的石墨为原料合成了 EG 负载零价铁(zero-valent iron/expanded graphite, ZVI/EG), 并采用该催化剂通过非均相芬顿反应降解 4-CP, 如图 10 所示。石墨和 $FeCl_3$ 质量比为 2:1 时合成的 ZVI/EG 在 1 h 内对 4-CP 的降解速率达到 97%, 较好地符合准一级模型, 降解速率达到 0.0537 min^{-1} , 即使在第 6 次重复使用中 4-CP 的去除率也保持在 82%, 证明了该催化剂的高活性和高稳定性。在过硫酸盐体系方面, Zhao 等^[51]通过煅烧 SLIBs 负极材料得到一种催化剂(AM), 并将它用于活化过氧单硫酸盐(PMS)降解水中的环丙沙星(CIP)。在最佳催化条件下, AM 对 CIP 的降解效率能达到 90%, 自由基途径($SO_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$)和非自由基途径(1O_2 、表面电子转移)都在降解过程中发挥了重要作用。除了降解生活中常见的药物之外, 他们还考虑了以负极材料制备的催化剂对有机污染物进行降解。AM 能够加速 $Cu(II)/Cu(I)$ 的氧化还原循环, 从而激活 PMS 产生反应活性物质($\cdot OH$ 、 $SO_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot O_2^-$ 和 1O_2)来降解污染物, AM/PMS 体系在 13 min 内对罗丹明 B(RhB) 的去除率能达到 100%。此外, AM/PMS 对于甲基橙(MO)、盐酸四环素(TC-HCl)和氯四环素(CTC-HCl)以及各种水基质均具有良好的净化效果。

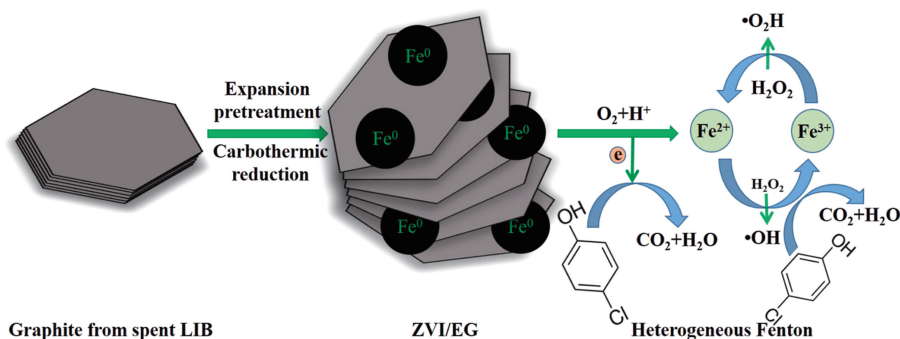


图 10 膨胀石墨负载零价铁(ZVI/EG)催化剂的制备及在非均相芬顿体系中降解 4-CP 示意图^[50]

Fig. 10 Preparation of zero-valent iron/expanded graphite (ZVI/EG) catalyst and schematic diagram of degradation of 4-CP in heterogeneous Fenton system^[50]

回收的石墨能够被制备成各种不同的催化剂, 在不同的高级氧化体系(芬顿体系、过硫酸盐体系)中都能够发挥出良好的催化效果, 此外, 石墨还可作为催化载体,

进一步提高催化剂的电子传递能力和反应活性。

3.4 再生为吸附剂

废石墨具有丰富的表面官能团和独特的碳结构, 是

制备吸附剂优良、环保和经济的候选材料。从 SLIBs 中直接回收的废石墨比表面积较小, 缺乏足够的吸附位点, 致使其吸附能力较弱, 为了提高废石墨的吸附能力, 可以对它进行改性研究。

Anh 等^[52]从 SLIBs 中回收负极碳质材料(ACM), 考察了 ACM 对有毒金属离子(Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ba^{2+})和有机化合物(2,4-二硝基甲苯[DNT]、2,4,6-三硝基甲苯[TNT]、六氢-1,3,5-三硝基-1,3,5-三嗪[RDX]和 2,4-二氯苯酚[DCP])的吸附能力。结果表明, ACM 对有毒金属离子的吸附能力较好, 对有机污染物的吸附能力较差, 不如其他碳质材料。Hao 等^[53]以 SLIBs 负极材料为原料, 以 600 r/min 的转速高能球磨 6 h 和原位加载 MnO_2 , 成功制备了 MnO_2 包覆无定形碳吸附剂(AG@MnO_2), 该吸附剂对 Cd(II) 的吸附量高达 135.81 mg/g。高能球磨可以通过增加缺陷数量、增大比表面积、减小平均粒径和破坏结构来提高 AG@MnO_2 的吸附能力。吸附机理包括物理吸附(静电吸引)和化学吸附(离子交换、表面络合), 如图 11 所示。相似地, Zhao 等^[54]将从 SLIBs 中剥离除杂后的石墨粉浸入 KMnO_4 溶液中, 再通过硝酸调节 pH, 使 MnO_2 接枝到石墨粉上, 洗涤干燥后得到 MnO_2 -AG 粉末。合成的吸附剂以羟基离子交换为主要吸附途径, 对 Pb(II)、Cd(II) 和 Ag(I) 的去除率分别高达 99.9%、79.7% 和 99.8%, 明显高于未经改性的原始石墨粉。除了可用于吸附金属阳离子, 以废石墨为原料制备的吸附剂也可用于吸附某些特定的阴离子。Zhang 等^[55]以 SLIBs 负极材料为原料, 采用浓硝酸氧化和硝酸镁预处理法制备了介碳微珠(Mg-MCMB), 该吸附剂对磷酸盐显示出较高的吸附能力(588.4 mg/g, 比此前报道的碳基吸附剂高出 1 个数量级), 且具有良好的稳定性。

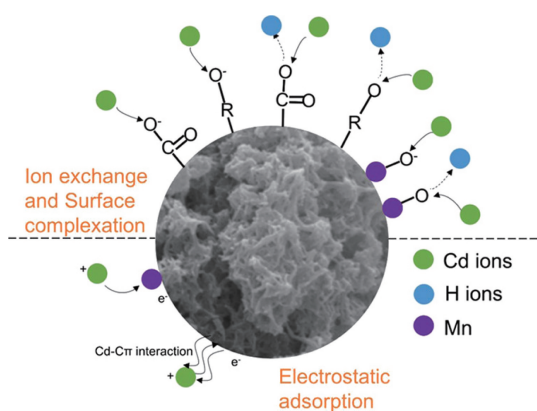


图 11 Cd(II) 在 MnO_2 包覆无定形碳吸附剂 (AG@MnO_2) 上的吸附机理示意图^[53]

Fig. 11 Schematic illustration of Cd(II) sorption mechanisms on MnO_2 -coated amorphous carbon (AG@MnO_2)^[53]

再生的石墨基吸附剂通常具有比表面积高、官能团丰富、成分相对纯净和碳结构稳定等优势, 对于各种阴阳离子表现出优异的吸附性能, 因此, 废石墨可作为一种经济的吸附材料来源, 为解决水体重金属污染做出重要的贡献。

3.5 再生为石墨衍生物

SLIBs 石墨电极表面存在 0.18% ~ 1.24% 的 LiF 、0% ~ 10.93% 的 LiPF_6 电解质和 0.27% ~ 11.70% 的聚偏二氟乙烯粘结剂等有机和无机杂质, 相结构内部存在 Li_2CO_3 和 CuO 的侵入^[56]。而改进的 Hummers 方法可以有效地去除这些杂质, 将废石墨制备成有价值的 GO, 甚至可进一步用于制备新兴的纳米材料石墨烯量子点。

Badawy^[57]采用 KMnO_4 和浓 HNO_3 混合氧化浸出回收废旧手机电池的石墨, 以制备 GO。通过表征结果分析可知, 所制备的 GO 含有 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}-$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 等丰富的官能团, 脱落的样品具有单层和多层纳米结构, 边缘具有原子光滑性。与精炼天然石墨相比, 回收石墨的工艺更加简单、经济、环保。Li 等^[58]以 SLIBs 废石墨为原料, 采用 H_2SO_4 、 KMnO_4 和过氧乙酸三元反应体系, 通过一锅氧化还原法制备了还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO), 如图 12 所示。通过对比采用废石墨和商业石墨合成的 rGO, 发现它们具有相似的微观形貌和结构特征, 故可以应用该工艺批量生产 rGO。Perumal 等^[59]先将废石墨与浓硫酸混合, 再在冰浴条件下缓慢加入 KMnO_4 , 在 90 °C 下保持 1 h, 最后加入适量的 H_2O_2 和 HCl 终止反应, 经洗涤、过滤和干燥后得到 GO 材料。将合成的 GO 作为非法拉第超级电容器的电极材料, 并测试了它在水电解质中的性能, 研究表明, 由废石墨直接合成的 GO 材料在中性电解质体系中表现出 156 F/g



图 12 一锅氧化还原法制备还原氧化石墨烯(rGO)^[58]

Fig. 12 Preparation of reduced graphene oxide (rGO) by one-pot redox method^[58]

的优越电容, 大于热还原 GO 样品 (90 F/g) 和商业氧化石墨烯样品 (35 F/g)。除此之外, 以废石墨转变而来的 GO 为原料, 制备其他的高附加值石墨衍生物材料也不失为一种可行的方案。Darabian 等^[60]首先采用改进的 Hummers 方法将从 SLIBs 中回收的石墨制备成 GO, 再控制反应体系的温度和压强, 将 GO 的酒精水悬浮液通过水热法制备出在紫外光下能够观察到明亮的蓝/绿色发光的石墨烯量子点, 这为废石墨在光电器件领域的应用开辟了新的道路。

从废石墨中可以剥落得到单原子层状碳质材料——石墨烯, Hummers 方法由于具有高效率且相对安全, 是制备 GO 最常见的方法。将三维的废石墨转变为二维的 GO, 甚至进一步转化为零维的石墨烯量子点, 不仅实现了对废石墨的回收, 更实现了石墨材料的产品增值, 相对于提炼天然石墨, 这个过程更加的经济环保。

3.6 再生为石墨聚合物材料

高分子材料由于其自由载流子浓度有限, 因此在性质上并不具备导电性能。石墨具有优异的导电性以及化学稳定性, 可以以石墨为填充材料作为聚合物的基体, 能够赋予聚合物材料某些特殊的性能, 如极高的杨氏模量, 良好的热稳定性和导电性等。填料和聚合物之间的界面键合(化学键合、物理吸附、界面相容性改善等)也

能影响聚合物纳米复合材料的性能, 并使聚合物纳米复合材料表现出更好的机械稳定性、尺寸稳定性和热稳定性。因此, 以具有特定物理化学性质的石墨材料制备高分子复合材料备受关注。

Jena 等^[61]对回收的石墨负极粉末进行分离、分散和热处理等操作, 再采用单步挤压法合成了新型再生石墨-高密度聚乙烯(high-density polyethylene, HDPE)杂化复合材料, 如图 13 所示。力学测试结果表明, 再生石墨基复合材料相比于商用石墨基复合材料具有更高的伸长率和更大的抗拉强度。此外, 再生石墨-HDPE 复合材料的电导率为 3.18×10^{-8} S/cm, 比 HDPE 聚合物的电导率 (1.17×10^{-18} S/cm) 高了 10 个数量级。Natarajan 等^[62]利用 SLIBs 中回收的负极(石墨)和隔膜(聚合物)材料, 分别合成了聚乙烯-石墨复合薄膜(PE/GR_x)以及聚丙烯-石墨复合薄膜(PP/GR_x), 其中, x 表示石墨在聚合物-石墨纳米复合材料中的质量分数 ($x=2.5\%, 5\%, 10\%, 15\%, 20\%$ 和 25%)。对合成的 PE/GR_x 和 PP/GR_x 进行了力学性能和电学性能评价, 结果表明, PE/GR_{20%} 和 PP/GR_{20%} 的抗拉强度分别为 38 和 33 MPa, 相对于纯聚合物薄膜提高了 10 倍, 除此之外, 复合薄膜的比电导率也相对于纯聚合物薄膜提高了 5~6 个数量级。

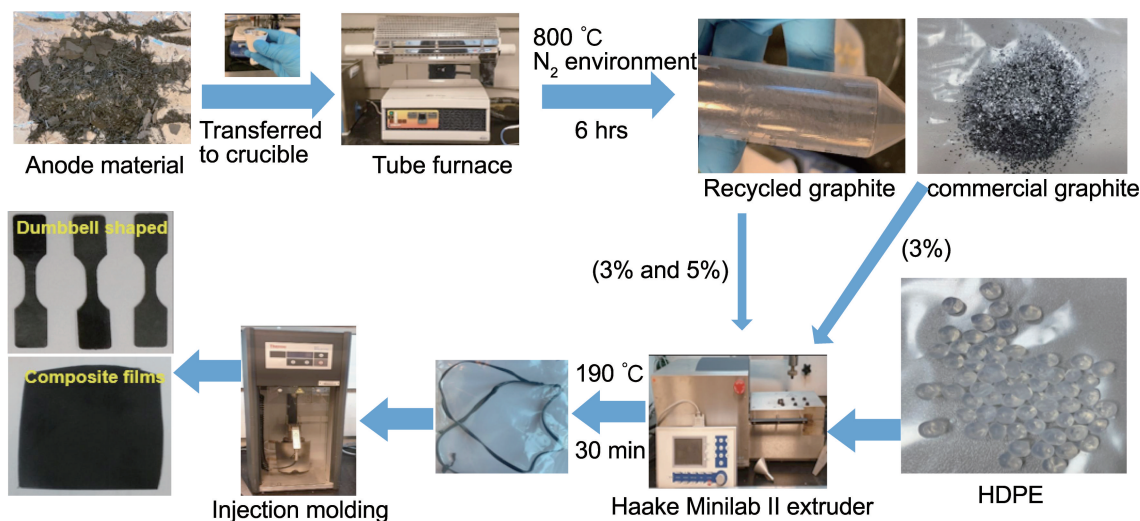


图 13 高密度聚乙烯(HDPE)-再生石墨复合材料的制备步骤^[61]

Fig. 13 Steps involved in the fabrication of high-density polyethylene (HDPE)-recycled graphite composite materials^[61]

废石墨作为添加剂用于改性聚合物材料可以极大地增强复合材料的力学性能、电学性能以及状态稳定性, 相对于对高分子材料的微观结构进行改性, 废石墨掺杂是一种低成本、高回报、简单易实现的方法。

4 结语

本文介绍了锂离子电池正负极材料的再生方法及再生用途。正极材料的再生方法主要包括固相法、水热法、熔盐焙烧法、共沉淀法和溶胶-凝胶法。固相法操作方法

简单、应用广泛,但能耗较高;水热法再生颗粒均匀、副反应少,但需在高压环境下进行、对设备要求较高;熔盐焙烧法再生温度较低,再生的正极材料电化学性能优异;共沉淀法能高效回收有价金属,但工艺复杂、成本高;溶胶-凝胶法能实现金属离子的均匀混合,也可用于进行金属元素掺杂,但其程序复杂、成本高。负极材料的再生利用途径较为多样,除了修复再生为石墨负极,还可再生为正极材料添加剂、催化剂、吸附剂、石墨衍生物和石墨聚合物材料等,充分展现了资源循环的各种用途,实现资源可持续利用。

随着近年来对锂离子电池回收利用的研究,正负极材料的再生循环利用取得了很大的进展,但仍未建立起完善的再生循环利用体系,面临着诸多困难与挑战。

(1)废弃的电池材料往往不是以单一品种存在,如何高效分离混合废电池材料是一个难题,同时,探索回收混合废电池材料的方法也是一个很好的研究方向。

(2)当前正负极材料的再生方式以单独循环利用为主,对工业化的要求较高,需要结合工业回收方法,缩短回收工艺步骤,并将正负极材料的回收结合起来,使回收更加经济、有效、实用、环保。

(3)回收的正负极材料需要经过预处理(放电、拆解、剥离、纯化)步骤来获得,而残存的集电极、电解质和有机粘合剂等杂质会降低正负极材料的再生效果,因此,如何获得相对纯净的正负极材料是一个值得探索的问题。

(4)正负极材料的再生过程往往伴随着“三废”的产生,如何处理工业生产中产生的废水、废气、废固,避免有毒害作用的物质对人与自然造成不可逆的损失,还需要研究人员投入一定的精力。

(5)对于正负极材料再生过程,不可避免地需要进行经济性分析,只有降低了再生成本,提高了效率,才能为未来的工业化道路做好铺垫。

参考文献 References

- [1] 雷英杰. 环境经济[J], 2020(23): 44-45;
LEI Y J. Environmental Economy[J], 2020(23): 44-45.
- [2] 梁新成, 张勉. 电源学报[J], 2022, 20: 86-91.
LIANG X C, ZHANG M. Power Supply Journal [J], 2022, 20: 86-91.
- [3] 李金东, 古月圆, 王路阳, 等. 储能科学与技术[J], 2019, 8(5): 807-812.
LI J D, GU Y Y, WANG L Y, *et al.* Energy Storage Science and Technology[J], 2019, 8(5): 807-812.
- [4] 刘翠翠, 胡厚鹏, 刘伟, 等. 化学工程[J], 2023, 51(2): 18-23.
LIU C C, HU H P, LIU W, *et al.* Chemical Engineering[J], 2023, 51(2): 18-23.
- [5] ZHANG B, XU Y, MAKUZA B, *et al.* Chemical Engineering Journal [J], 2023, 452: 139258.
- [6] 张思宇, 谷昆泓, 鲁兵安, 等. 物理化学学报[J], 2024, 40(10): 2309028.
ZHANG S Y, GU K H, LU B A, *et al.* Journal of Physical Chemistry [J], 2024, 40(10): 2309028.
- [7] KONG L, LI Z, ZHU W, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science[J], 2023, 640: 1080-1088.
- [8] 唐迪, 王俊雄, 陈稳, 等. 无机盐工业[J], 2023, 55: 15-25.
TANG D, WANG J X, CHEN W, *et al.* Inorganic Salt Industry[J], 2023, 55: 15-25.
- [9] 李丽, 吴锋, 陈人杰, 等. 北京理工大学学报[J], 2011, 31(6): 741-744.
LI L, WU F, CHEN R J, *et al.* Journal of Beijing Institute of Technology[J], 2011, 31(6): 741-744.
- [10] GAO Y, LI Y, LI J, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2020, 845: 156234.
- [11] BADAWY S M, NAYL A E A. Journal of Sustainable Metallurgy[J], 2019, 5: 474-481.
- [12] 卞都成, 刘树林, 孙永辉, 等. 硅酸盐学报[J], 2015, 43(11): 1511-1516.
BIAN D C, LIU S L, SUN Y H, *et al.* Journal of Silicate[J], 2015, 43(11): 1511-1516.
- [13] GUAN L, LIU M, YU F, *et al.* Renewable Energy [J], 2021, 175: 559-567.
- [14] SUN Q, LI X, ZHANG H, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2020, 818: 153292.
- [15] CHI Z, LI J, WANG L, *et al.* Green Chemistry[J], 2021, 23(22): 9099-9108.
- [16] YUE L P, LOU P, XU G H, *et al.* Ionics[J], 2020, 26: 2757-2761.
- [17] 赵本好, 郁洁. 电池工业[J], 2014, 19(4): 174-177.
ZHAO B H, YU J. Battery Industry[J], 2014, 19(4): 174-177.
- [18] GAO H, YAN Q, XU P, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2020, 12: 51546-51554.
- [19] JING Q, ZHANG J, LIU Y, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2020, 8: 17622-17628.
- [20] ZHANG Z, HE W, LI G, *et al.* ECS Electrochemistry Letters [J], 2014, 3: A58.
- [21] ZHANG Z M, HE W Z, LI G M, *et al.* International Journal of Electrochemical Science[J], 2014, 9(7): 3691-3700.
- [22] TANG X, WANG R, REN Y, *et al.* Journal of Materials Science[J], 2020, 55: 13036-13048.
- [23] YANG J, WANG W, YANG H, *et al.* Green Chemistry[J], 2020, 22(19): 6489-6496.
- [24] YANG H, DENG B, JING X, *et al.* Waste Management [J], 2021, 129: 85-94.
- [25] CHEN X, FENG Y, ZHANG S, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2022, 900: 163308.
- [26] LIU L, ZHANG Y, ZHAO Y, *et al.* ACS Applied Materials & Inter-

- faces[J], 2022, 14: 29886–29895.
- [27] JIN Y, ZHANG T, ZHANG M. *Advanced Energy Materials*[J], 2022, 12: 2201526.
- [28] WU J, GUO G, ZHU J, *et al.* *International Journal of Energy Research*[J], 2021, 45(9): 13298–13306.
- [29] REFLY S, FLOWERI O, MAYANGSARI T R, *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2020, 8: 16104–16114.
- [30] SIDIQ A L, FLOWERI O, KARUNAWAN J, *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 2022, 153: 111901.
- [31] YAO L, FENG Y, XI G. *RSC Advances*[J], 2015, 5(55): 44107–44114.
- [32] YAO L, XI Y, HAN H, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 868: 159222.
- [33] GAO R C, SUN C H, ZHOU T, *et al.* *Chemistry Select*[J], 2020, 5(21): 6482–6490.
- [34] ZHANG Z, YU M, YANG B, *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 2020, 126: 110855.
- [35] BHAR M, GHOSH S, KRISHNAMURTHY S, *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2022, 10: 7515–7525.
- [36] RUAN D, WANG F, WU L, *et al.* *New Journal of Chemistry*[J], 2021, 45(3): 1535–1540.
- [37] YU H, DAI H, ZHU Y, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2021, 481: 229159.
- [38] KAYAKOOL F A, GANGAJA B, NAIR S, *et al.* *Sustainable Materials and Technologies*[J], 2021, 28: e00262.
- [39] DA H, GAN M, JIANG D, *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2021, 9: 16192–16202.
- [40] ZHANG Z, ZHU X, HOU H, *et al.* *Waste Management*[J], 2022, 150: 30–38.
- [41] XIAO Y, LI J, HUANG W, *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2022, 33: 16740–16752.
- [42] YI C, GE P, WU X, *et al.* *Journal of Energy Chemistry*[J], 2022, 72: 97–107.
- [43] ROTHERMEL S, EVERTZ M, KASNATSCHEEW J, *et al.* *ChemSusChem*[J], 2016, 9(24): 3473–3484.
- [44] YE L, WANG C, CAO L, *et al.* *Green Energy & Environment*[J], 2020, 6(5): 725–733.
- [45] DU K D, MENG Y F, ZHAO X X, *et al.* *Science China Materials*[J], 2022, 65: 637–645.
- [46] YANG J L, ZHAO X X, LI W H, *et al.* *eScience*[J], 2022, 2(1): 95–101.
- [47] YANG X, LI R, YANG J, *et al.* *Carbon*[J], 2022, 199: 215–223.
- [48] ZHANG W, LIU Z, XU C, *et al.* *Research on Chemical Intermediates*[J], 2018, 44: 5075–5089.
- [49] CHEN S, LONG F, GAO G, *et al.* *Separation and Purification Technology*[J], 2022, 286: 120466.
- [50] GUAN J, LI Z, CHEN S, *et al.* *Chemosphere*[J], 2022, 290: 133381.
- [51] ZHAO Y, WANG H, LI X, *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2021, 420: 126552.
- [52] ANH N T H, OH S Y. *Waste Management*[J], 2021, 120: 755–761.
- [53] HAO J, MENG X, FANG S, *et al.* *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2020, 59: 10210–10220.
- [54] ZHAO T, YAO Y, WANG M, *et al.* *ACS Applied Materials and Interfaces*[J], 2017, 9: 25369–25376.
- [55] ZHANG Y, GUO X, WU F, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8: 21315–21325.
- [56] YU J, LIN M, TAN Q, *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2020, 401: 123715.
- [57] BADAWY S M. *Environmental Progress & Sustainable Energy*[J], 2016, 35(5): 1485–1491.
- [58] LI B, WU C, XU J, *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2020, 241: 122397.
- [59] PERUMAL P, MOHAPATRA M, MUKHERJEE A, *et al.* *Journal of Energy Storage*[J], 2022, 52: 104989.
- [60] DARABIAN L M, COSTA T L G, CIPRIANO D F, *et al.* *Journal of Carbon Research*[J], 2022, 8(4): 48.
- [61] JENA K K, ALFANTAZI A, MAYYAS A T. *Chemical Engineering Journal*[J], 2022, 430: 132667.
- [62] NATARAJAN S, SHANTHANA L D, BAJAJ H C, *et al.* *Journal of Environmental Chemical Engineering*[J], 2015, 3(4): 2538–2545.

(编辑 费蒙飞)