

特约专栏

废旧锂离子电池正极材料回收研究进展

张 宝¹, 梁 祯², 张雁南¹, 孟 奇¹, 董 鹏¹, 张英杰^{1,2}

(1. 昆明理工大学冶金与能源工程学院 锂离子电池及材料制备技术国家地方联合工程研究中心, 云南 昆明 650093)

(2. 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

摘 要: 随着锂离子电池 (lithium-ion batteries, LIBs) 在电动汽车、3C 电子产品和储能领域的大规模应用和产销量的日益剧增, 其退役后带来的金属浪费和环境污染问题也日益突出。有必要大力开发绿色环保、高效低成本的废旧锂离子电池正极材料回收工艺, 实现金属资源的周期性利用。回顾了废旧锂离子电池正极材料回收工艺的最新进展。概述了现有的回收工艺, 详细介绍了预处理、火法冶金、湿法冶金、生物浸出和直接回收等回收工艺的研究现状。并通过对比分析现有技术存在的问题, 综合讨论了各工艺的回收效率、安全性和经济价值。最后, 展望了废旧锂离子电池正极材料回收再利用的前景和发展趋势, 旨在为直接化、高值化、规模化的废旧锂电池回收再利用研究提供借鉴与参考。

关键词: 废旧锂离子电池; 正极材料; 预处理工艺; 回收工艺; 直接回收

中图分类号: TF803; TQ09 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)05-0380-12

引用格式: 张宝, 梁祯, 张雁南, 等. 废旧锂离子电池正极材料回收研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(5): 380-391.

ZHANG B, LIANG Z, ZHANG Y N, *et al.* Research Progress on Cathode Material Recycling of Waste Lithium-Ion Batteries[J]. Materials China, 2024, 43(5): 380-391.

Research Progress on Cathode Material Recycling of Waste Lithium-Ion Batteries

ZHANG Bao¹, LIANG Zhen², ZHANG Yannan¹, MENG Qi¹,
DONG Peng¹, ZHANG Yingjie^{1, 2}

(1. State Joint Engineering Research Center for Lithium-Ion Battery and Material Preparation Technology,
School of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650093, China)

Abstract: With the increasing large-scale application and production as well as the sales of lithium-ion batteries (LIBs) in electric vehicles, 3C electronics and energy storage devices, the metal waste and environmental pollution caused by their retirement are also becoming increasingly prominent. It is necessary to vigorously develop a green, environmentally friendly, efficient and low-cost cathode material recycling process for waste lithium-ion batteries to realize the cycle utilization of non-ferrous metal resources. This paper reviews the latest progress in the material recycling process of cathode materials for the used lithium-ion batteries. The existing recovery processes are summarized. Moreover, the research status of recovery processes such as the pretreatment, pyrometallurgy, hydrometallurgy, biological leaching and direct recovery strategy are detailed illustrated. The problems and the advantages of these technology are compared and analyzed. Furthermore,

the recovery efficiency, safety and economic value are comprehensively discussed. Finally, the prospect and development trend of the recycling and reuse of cathode materials of used lithium-ion batteries are outlooked, aiming at the direct, high-value and large-scale research on the recycling and reuse of used lithium batteries to provide lessons and references.

Key words: waste lithium-ion batteries; cathode materials; pretreatment process; recycling process; direct recovery

收稿日期: 2023-08-30 修回日期: 2024-04-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(52164031); 云南省重大科技项目-昆明理工大学“双一流”科技专项(202202AG050003); 云南省基础研究项目(202101AU070048)

第一作者: 张 宝, 男, 1996 年生, 硕士研究生

通讯作者: 张雁南, 男, 1986 年生, 特聘教授, 硕士生导师,

Email: zyn_legolas@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202308031

1 前言

锂离子电池 (lithium-ion batteries, LIBs) 具有能量密度高、使用寿命长和无记忆效应等优势, 广泛应用于 3C 电子产品、新能源汽车 (energy vehicle, EV)、便携式电子产品和储能设备等领域, 被认为是最具潜力的新能源器件之一^[1-3]。随着高碳排放、高污染的传统燃油车逐渐被新能源电动汽车所替代, 锂离子动力电池的需求量

也随之大幅增长^[4]。随之而来的是巨大的废旧锂离子电池市场。据统计, 2017 年全球锂电池累计产量为 90 GWh。2018 年, 我国锂离子电池累计产量为 70.6 GWh, 比 2017 年增长 91.27%。随着对电动汽车和便携式电子设备需求的不断增长, 锂离子电池的产量持续增加。到 2020 年, 我国废旧锂离子电池质量将超过 50 万吨, 预计 2026 年废旧锂离子电池总量将达到 231.2 万吨^[5, 6] (如图 1 所示^[7])。

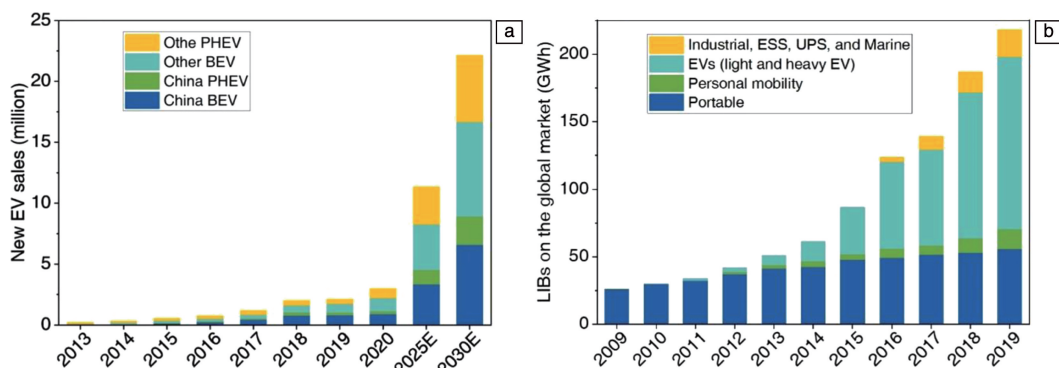


图1 2013~2030 年全球新能源电动汽车销量及销量预测 (a), 2009~2019 年全球市场锂离子电池产量 (b)^[7]

Fig. 1 Global sales and sales forecast of new energy electric vehicles from 2013 to 2030 (a), global lithium-ion battery production from 2009 to 2019 (b)^[7]

随着废旧锂离子电池数量的剧增, 如果这些报废器件不能妥善处理, 将会造成严重的资源浪费和环境污染^[8]。锂离子电池主要由正极、负极、隔膜、集流体、电解液和电池壳组成。其中正极材料 (磷酸铁锂 (LiFePO_4), 钴酸锂 (LiCoO_2), 三元材料 ($\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y]\text{O}_2$), 锰酸锂 (LiMn_2O_4) 和镍锰酸锂 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) 等) 决定了电池的能量密度、循环寿命等关键性能指标, 占比巨大且具有很大的回收价值。一方面, 废旧锂离子电池正极材料中含有的过渡金属和有机电解液会造成环境污染; 同时其中有毒金属和易燃有机电解液会与水或空气反应, 生成有毒气体进一步危害环境和人类身体健康, 并且有机电解液还存在因短路引起的热失控等安全隐患^[9]。另一方面, 废旧电池正极材料包含了许多金属 (钴、镍、锰、锂等)^[10, 11]。特别是在三元正极中含有大量锂、钴、镍等价值金属^[12]。因此, 从资源安全与高效利用、环境保护和经济的角度出发, 进一步实现我国“碳达峰, 碳中和”目标, 有必要大力开发废旧锂离子电池正极材料回收工艺^[13]。

目前, 废旧锂离子电池正极材料回收工艺主要包括火法冶金、湿法冶金、生物浸出和直接回收等工艺^[14]。其中, 火法冶金是通过高温焙烧以合金的形式回收金属。该方法工艺路线简单, 但能耗高、金属回收率低^[15]。湿法冶金是将金属以离子形式浸出到溶液中, 然后通过分

离和提纯等工序回收金属。该工艺具有能耗低、纯度高、回收成本低等特点。但在各金属的分离提纯过程中需要使用大量萃取剂和沉淀剂, 回收工艺复杂。此外, 该过程会产生大量的酸碱废水导致二次污染^[16]。生物浸出工艺被认为是未来最具潜力的回收工艺之一, 该工艺使用微生物从废旧正极材料中提取金属, 回收过程不产生废液和废气, 环境友好。但该方法回收周期漫长, 实际应用的价值低^[17]。近年发展起来的直接回收工艺通过补充材料缺失的成分和修复材料结构缺陷来对锂离子电池正极材料进行直接再生, 实现废旧锂离子电池“闭环式”应用^[18]。

本文综述预处理、火法冶金、湿法冶金、生物浸出和直接回收等废旧锂离子电池正极材料回收工艺的最新进展, 基于工艺原理对以上回收技术进行深入分析, 详细介绍不同废旧锂离子电池正极材料回收工艺的特点。

2 回收工艺

锂离子电池正极材料具有丰富的锰、钴、镍和锂, 被认为是最具回收价值的金属资源。目前传统回收工艺主要分为 2 个步骤: 预处理和废旧正极材料回收与应用。

2.1 预处理

锂离子电池正极材料主要由活性材料和铝箔组成。回收前需要对电极材料进行预处理分离出正极材料, 预

处理主要包括放电、拆卸与分离等^[7, 19]。首先进行放电以确保其处于安全状态,然后再进行破碎和分离。目前的放电方法主要包括物理放电法、化学放电法、穿刺放电法等。拆卸与分离过程主要包括机械处理、热处理、溶解等^[20]。预处理过程如图 2 所示。

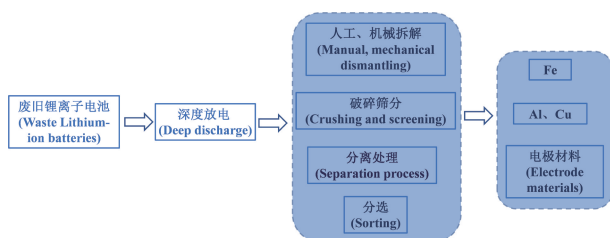


图 2 废旧锂离子电池预处理过程

Fig. 2 Pretreatment process for used lithium-ion batteries

2.1.1 放电

由于废旧锂离子电池中还保存了部分电荷量,直接拆卸可能会导致电池内部短路引起自燃、爆炸等安全事故。因此,首先需要对电池进行深度放电,彻底排出剩余电量,然后进行破碎和分离。目前比较常用的放电工艺主要有物理放电法、化学放电法、穿刺放电法等^[21]。

物理放电法根据放电方式的不同可进一步分为节能再生放电法和负载放电法。节能再生放电法利用逆变器的方式,将电池释放的直流电转换成交流电转移到电网。该技术对设备要求高,增加了工艺成本,因此实际应用受到限制。负载放电法主要通过将电池两端连接热负载,以将电能转化为热能消耗掉,主要包括电阻负载、电子负载和导电粉末负载,具有操作简单、成本低的优点,但由于热辐射存在一定的高温安全隐患,目前难以在工业上进行大规模应用^[22]。

化学放电法是将废旧电池浸泡在氯化钠等化学溶液中进行电化学反应来消耗掉残余电量。该放电法虽然简单可行,但由于电化学腐蚀会造成电池外壳的损坏,导致有机电解液泄漏,产生废气和废液,会造成环境污染和安全等问题^[21]。

穿刺放电法是指在低于临界电压时刺穿电池,使电池内部短路,一般不同类型的电池具有不同的穿刺临界电压,需要进行分类检测和实验验证。该方法处理周期较长且存在一定安全隐患,目前难以进行规模化应用^[23, 24]。

2.1.2 电极拆卸与分离

废旧电池完全放电后,需要对废旧电池的各个组件进行拆卸,然后回收正极粉末。通过人工或机械拆解可以将废旧电池拆解成塑料/金属外壳、负极和正极等部分,然后通过磁选等分离方法分离金属部分。现有的方

法主要有热解分离法、溶解分离法和机械分离法等^[25]。

2.1.2.1 热解分离法

热解分离法是通过高温分解去除电极材料中的粘结剂、导电剂和有机物,降低涂层材料颗粒之间的内聚力,削弱涂层与集流体之间的吸附力,实现电极材料和集流体之间的初步分离。在空气或氧气条件下,可以通过焚烧去除导电碳、电解液和粘合剂等实现分离。该工艺操作简单,但有机粘合剂和含氟有机电解液在 350 ℃ 以上会释放含氟气体,同时导电碳在高温下产生的一氧化碳等有毒气体会危害环境和操作人员健康^[26]。为解决上述问题,有研究者提出了真空热解法,即在真空条件下进行高温处理使粘合剂和电解液等有机试剂发生热分解转变为其他化合物。整个工艺过程不仅可以有效分离活性物质,而且可实现有机粘合剂和电解液的有效回收^[27]。但真空热解需要用到特定的真空设备,存在工艺成本高的问题。Zhong 等报道了热解过程的 4 个阶段,如图 3a 所示^[28]。第 1 阶段为有机电解液的挥发,从 0 到 200 ℃,质量损失 5.88%;第 2 阶段为导电碳和有机粘合剂的分解,从 200 到 500 ℃,质量损失为 5.53%;第 3 阶段从 500 到 800 ℃,该过程几乎没有观察到质量损失;最后一个阶段为正极活性材料的分解和挥发,从 800 到 1000 ℃。

2.1.2.2 溶解分离法

溶解分离法是利用材料之间不同的溶解度,削弱各组分之间的相互作用,实现各组分的有效分离。常用的化学分离试剂有碱、有机溶剂和熔盐等。

碱浸是利用铝箔的两性特性,铝箔与过量的强碱(如氢氧化钠)会反应生成铝酸钠,溶解到溶液中,而不与正极材料反应。该方法可以选择性地溶解铝集流体,实现正极材料与集流体的分离^[22, 29]。溶液中发生的主要反应如式(1)和式(2):



碱浸操作简单、成本低,便于大规模生产。但该过程只可以实现铝集流体和正极材料的分离。一些粘合剂和导电剂仍附着在正极材料上,需要进一步处理。此外,反应过程中产生的气体会将碱性溶液带入空气中,造成环境污染和危险。

锂离子电池中常用的有机粘合剂主要有聚偏二氯乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)和聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)。该有机化合物稳定性好,不与强酸或强碱反应。根据同类相溶的原理,有机溶液可有效溶解粘合剂将活性物质分离。常用的溶剂有 N-甲基吡咯烷酮(N-methylpyrrolidone, NMP)、N-二甲基甲酰胺(N-dimethylformamide, DMF)、二甲基乙酰胺(dimethylacet-

amide, DMAC)和二甲基亚砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)等^[22]。Chen等以超声辅助芬顿反应选择性去除PVDF粘合剂,分离磷酸铁锂正极材料。实验结果表明,芬顿试剂产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)可充分降解PVDF粘合剂,并在超声波的强化下,可从铝箔上分离出约97%的正极材料,分离过程如图3d所示^[30]。但有机溶剂的价格相对较高。同时与许多其他溶剂相比毒性更大,可能对环境 and 操作人员造成危害。

2.1.2.3 机械分离法

机械破碎后正极材料在粘合剂的作用下仍然附着在集流体上。可以通过研磨和超声波等分离技术实现正极材料和集流体的有效分离。超声波可以促进溶剂的对流

运动,加速溶剂和正极材料的分离。在超声波清洗过程中,声压在密集和稀疏阶段不断来回循环。在稀疏阶段,带负压的超声波会在溶剂中产生大量的真空小孔,然后气体会进入真空小孔并形成气泡;在密集阶段,气泡会在电极和溶剂的交界面周围破裂产生大量冲击,实现电极材料与铝箔的有效剥离^[21]。Chen等提出了一种超声波辅助酸洗法,将废旧正极材料切成小块浸入不同的酸式溶液中实现了活性物质与集流体的有效分离,在硫酸和草酸中均能实现近100%的剥离率(图3b)^[31]。Wang等提出了一种低温研磨技术(图3c),先在低温处理5 min接着研磨30 s,可以实现87.29%的正极材料剥离率^[32]。

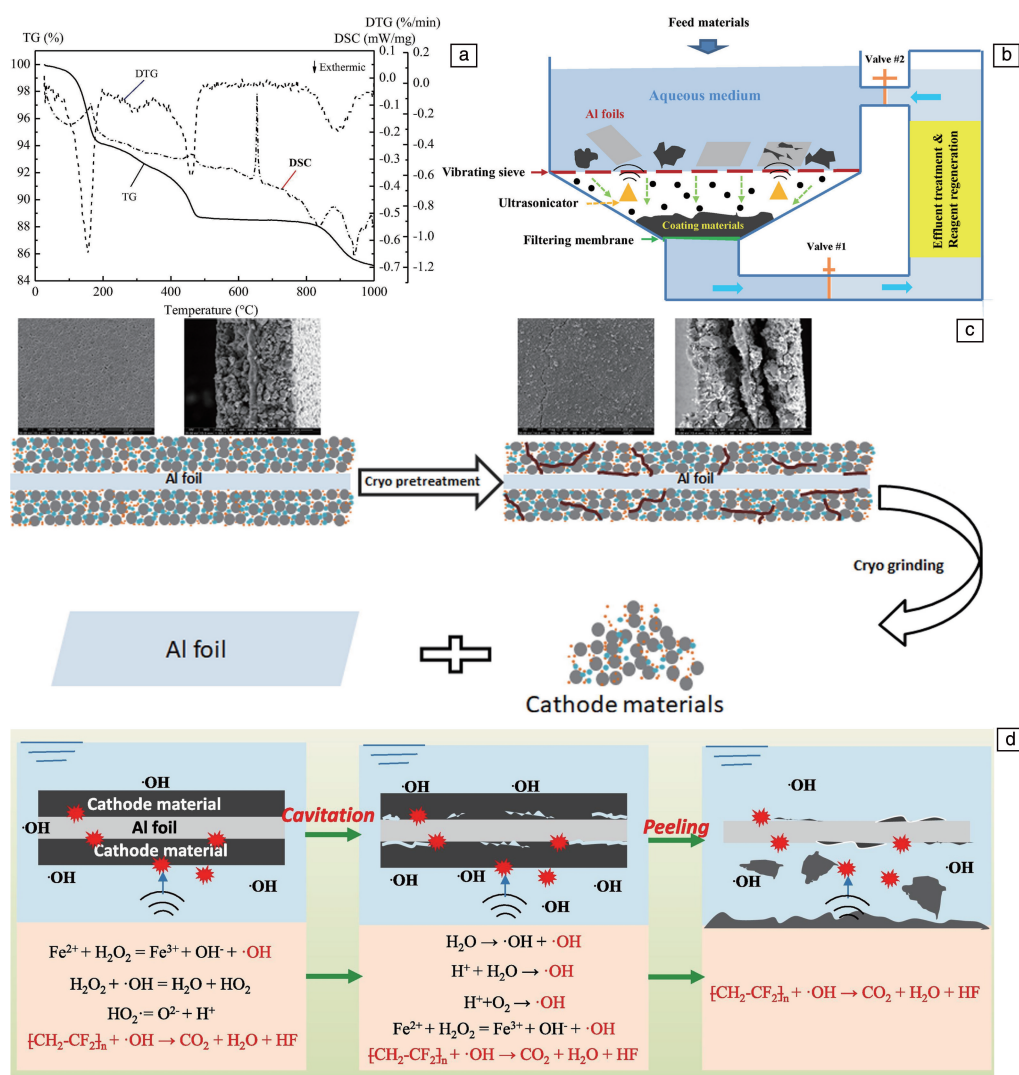


图3 废旧锂离子电池分离工艺: (a) 废旧磷酸铁锂电池的TG-DSC曲线^[28]; (b) 超声波清洗剥离示意图^[31]; (c) 低温研磨示意图^[32]; (d) 超声波辅助芬顿反应体系剥离机制示意图^[30]

Fig. 3 Separation process for used lithium-ion batteries: (a) TG-DSC curves of spent lithium iron phosphate battery^[28]; (b) schematic of ultrasonic cleaning stripping^[31]; (c) schematic diagram of low-temperature grinding^[32]; (d) schematic diagram of the exfoliation mechanism of ultrasound-assisted Fenton reaction system^[30]

2.2 废旧正极材料回收与应用

废旧锂离子电池经预处理分离出的正极材料含有丰富的金属,具有较高的回收价值,需进一步回收其中的金属。该步骤决定了金属的回收率和回收金属的再利用价值,在整个回收工艺中占有重要地位。工艺主要包括火法冶金工艺、湿法冶金工艺、生物浸出工艺和直接回收工艺等。

2.2.1 火法冶金工艺

火法冶金最初是被用于冶炼矿物,在冶金领域占有重要地位。随着现代冶金技术的发展,火法冶金现已广泛用于废旧锂离子电池的回收。该技术主要通过热处理对废旧电池进行物理和化学转化处理,回收金属。作为一种高温回收废旧锂离子电池的方法,火法冶金回收技术具有回收工艺路线简单,便于产业化生产的特点。该工艺可分为直接焙烧工艺、气氛辅助焙烧工艺和添加剂辅助焙烧工艺等^[33]。

2.2.1.1 直接焙烧工艺

直接焙烧工艺过程可分为 3 个步骤。首先,通过低温加热(500~550 ℃)分解电解液等有机成分。这是为了防止有机物蒸发太快而引起爆炸。接着是高温熔化。电池中的铝(Al)和碳(C)可作为还原剂将钴和镍等金属氧化物还原为金属合金。再加入氧化钙(CaO)和二氧化硅(SiO₂)等成渣剂,铝通过铝热剂反应过程转化为三氧化二铝(Al₂O₃)进入渣相,并释放出大量能量。金属镍和钴形成熔融金属或合金。最后,经过高温处理后,还原镍和钴等金属形成的熔融合金相在炉底分离,通过湿法冶

金可进一步分离合金。但锂和锰等金属在这个过程中不能被还原,它们以氧化物的形式进入炉渣^[34, 35]。该方法简单易行,但锂损失严重,几乎没有被回收。Ren 等开发了一种 FeO-SiO₂-Al₂O₃ 熔渣体系的新型熔炼还原工艺。在炉渣与废电池质量比为 4:1、熔炼温度为 1450 ℃、熔炼时间为 30 min 条件下,可以实现钴和镍的高值回收(回收率分别达到 98.83% 和 98.39%)^[36]。

2.2.1.2 气氛辅助焙烧工艺

气氛辅助焙烧是将废旧锂离子电池正极材料在无氧环境下进行焙烧。与直接焙烧相比,它利用真空或惰性气氛调节碳热还原和铝热还原的热力学平衡,降低废旧锂离子电池正极材料的转化温度。此外,由于废旧锂离子电池的焙烧通常会产生氧气或二氧化碳等气体。与直接焙烧相比,真空或惰性气氛可以减轻反应过程的分压,有效降低反应温度。同时可以将正极中的锂转化为 Li₂CO₃ 和 Li₂O 等以进一步提取锂金属^[34]。Xiao 等报道了一种真空冶金法处理退役锂离子电池的工艺(图 4a)^[37]。在真空条件下,将废旧正极材料升温至 800 ℃ 保温 45 min,以石墨作为还原剂,将 LiMn₂O₄ 转化为 MnO 和 Li₂CO₃ 进行回收。Li 等提出无氧焙烧和湿式磁选法从混合电极材料中回收钴、碳酸锂和石墨的新方法。通过热力学分析 LiCoO₂ 与石墨之间可能发生的反应。在标准大气压下,通过热重分析研究了该反应在高温下的可行性。最终实现了钴、锂和石墨的高值回收(回收率分别达到 95.72%, 98.93% 和 91.05%),如图 4b 所示^[38]。

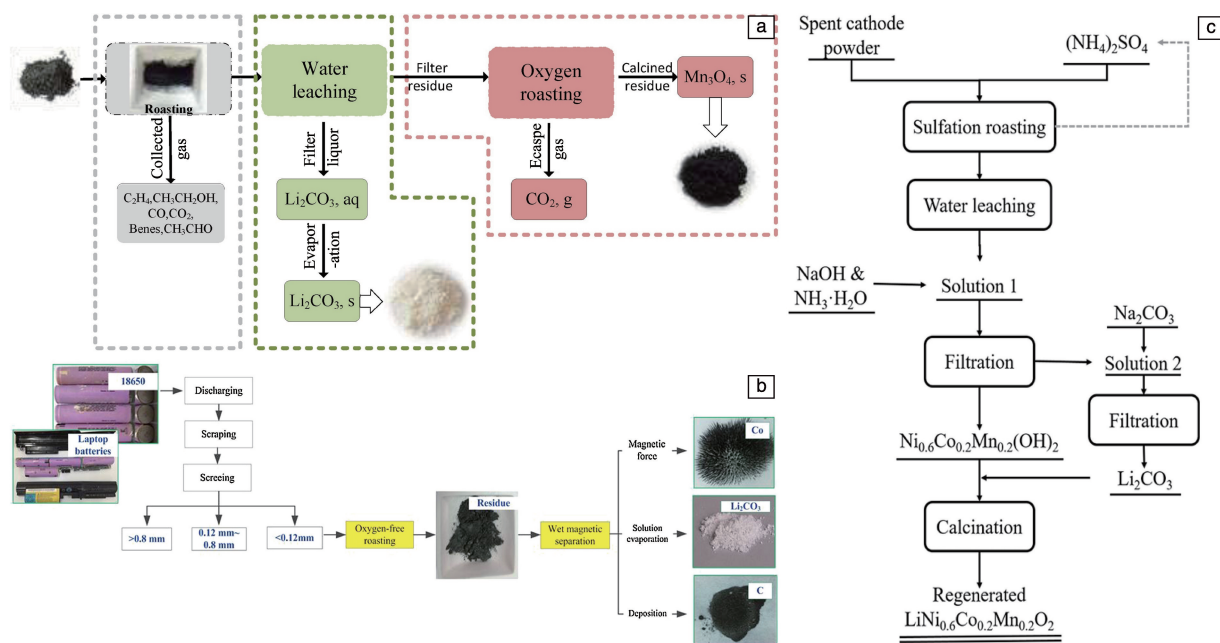


图 4 废旧锂离子电池焙烧工艺: (a) 无氧焙烧工艺流程图^[37]; (b) 真空焙烧工艺流程图^[38]; (c) 硫酸铵焙烧回收工艺流程图^[39]

Fig. 4 Roasting process for spent lithium-ion batteries: (a) flow chart of anaerobic roasting process^[37]; (b) flow chart of vacuum roasting process^[38]; (c) flow chart of ammonium sulfate roasting recovery process^[39]

2.2.1.3 添加剂辅助焙烧工艺

添加剂辅助焙烧工艺是指在废旧锂离子电池中加入无机盐或酸等进行焙烧。锂离子电池中的金属成分在焙烧后以金属盐的形式保留。并且利用金属盐在溶剂中不同的溶解度选择性地回收金属。目前添加剂辅助焙烧主要有硫化焙烧、氯化焙烧和硝化焙烧3种^[14]。

硫化焙烧是将正极材料中的金属转化为硫酸盐的形式进行回收。硫化剂主要包括硫酸、硫酸盐和一些含硫气体。Tang等通过硫酸铵焙烧法将废旧 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 材料转化为 Li, Ni, Co 和 Mn 的硫酸盐(图4c), 转化率达 98.5% 以上^[39]。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作为硫酸盐和还原剂, 破坏 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的晶体结构, 同时给 Ni, Co 和 Mn 提供电子, 生成 NiSO_4 、 CoSO_4 和 MnSO_4 。此外, 从回收的硫酸盐中再生的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 具有优异的电化学性能, 在 0.5C 下具有 $160 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 循环 100 圈后仍具有 94% 的循环保持率。

与硫化焙烧相类似, 氯化焙烧主要通过将废旧锂离子电池正极材料中的金属转变为易溶于水的氯化盐进行回收。Li 等通过氯化钙焙烧将不溶性锂转化为可溶性锂^[40]。在焙烧温度为 800 °C、焙烧时间为 60 min、Cl 与 Li 物质的量的比为 1.8:1、浸出温度为 60 °C、浸出时间为 30 min 的工艺条件下, 锂回收率可达到 90% 以上。XRD 结果表明, 渣中残余的锂转化为 LiCl 被回收。

硝化焙烧是一种低温选择性金属回收工艺。Peng 等提出了基于硝酸盐焙烧的“硝化-焙烧-浸出”工艺。首先对废旧锂离子电池进行硝化处理, 将金属转化为相应的硝酸盐; 然后将混合的硝酸盐在 250 °C 下煅烧 1 h, 得到不溶性过渡金属氧化物, 锂转化成硝酸锂; 最后, 焙烧产物通过水浸分离。在这个过程中会产生一些氮氧化物, 这些氮氧化物可以通过加压酸吸附再循环成硝酸。除硝酸锂外, 其余硝酸盐在焙烧过程中分解为不溶性氧化物。通过水浸提取, 锂的回收率可达 93%, 将得到的富锂溶液进行碳化生成 Li_2CO_3 。其纯度可达到电池级碳酸锂的纯度要求^[41]。

辅助焙烧工艺可以对不同的金属进行选择性的分离, 提高各金属的回收率。明显降低其他工艺分离活性物质所需的温度, 降低工艺成本。与直接焙烧相比, 能够更加充分地回收金属锂。但该技术会产生 Cl_2 、 NO_x 、 SO_x 等有害气体, 需要对上述有害气体进行处理以避免对仪器造成腐蚀。

2.2.2 湿法冶金工艺

湿法回收工艺是通过酸碱将废旧正极材料中的金属离子浸出, 再通过离子交换、沉淀、萃取、结晶等工艺将溶液中的金属离子以金属化合物等形式回收。相比于

传统的火法回收工艺, 该工艺虽然较为复杂、成本较高, 但具有金属回收率高、工艺成熟的优势。根据浸出剂分类, 浸出过程主要分为酸浸工艺、碱浸工艺和氯化浸出工艺等^[42, 43]。

2.2.2.1 酸浸工艺

酸浸工艺是湿法冶金的重要回收工艺之一, 主要是将活性材料中的金属转化为溶液中的离子。为后续纯化分离过程提供基础, 酸浸主要以无机酸浸和有机酸浸为主^[44]。其中无机酸浸(如 H_2SO_4 、 HNO_3 、 H_3PO_4 等)因效率高、成本低而广泛应用于废旧正极材料的浸出。但无机酸浸会产生大量的酸废水和有毒气体(如 Cl_2 、 SO_x 和 NO_x 等), 会污染环境和危害操作人员健康。Song 等采用磷酸、柠檬酸、乙酸对废旧 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 和复合材料电池进行回收, 如图 5a 所示。磷酸和柠檬酸对 Li, Ni, Co 和 Mn 的浸出效率较高(>90%)^[45]。与无机酸浸相比, 有机酸浸出具有良好的可降解性, 可避免电池回收过程中产生的有毒气体(Cl_2 、 NO_x 、 SO_x)对环境造成污染。此外, 有机酸的螯合或络合特性使之可以循环使用, 降低工艺成本, 但其浸出率略低于无机酸。由于上述优势, 许多有机酸如苹果酸、乙酸、草酸、柠檬酸和抗坏血酸等都广泛用于电池回收工艺。Xiao 等使用柠檬酸和乙酸, 在超声波的辅助下, 金属浸出率平均可以达到 97% 左右, 其中钴和镍的回收率>99%^[46]。

2.2.2.2 碱浸工艺

碱浸主要是通过将废旧锂离子电池正极材料与 NH_3^{3+} 等碱性离子反应浸出过渡金属的过程。与酸浸相比, 碱浸不需要 H_2O_2 作为还原剂, 也不产出无机酸浸出的废液。该方法具有一定的环保优势, 但浸出率低于酸浸。Wang 等以 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为还原剂, 采用一步浸出法(图 5b), 可以实现钴、镍和锂等金属的有效回收(回收率分别达到 100%, 98.3% 和 90.3%)^[47]。

2.2.2.3 氯化浸出工艺

氯化浸出是将废旧正极材料中的金属通过氯化反应以氯化物盐的形式溶解后浸出的过程。常用的氯化浸出剂主要有 HCl 、 Cl_2 、 FeCl_3 等。Lin 等将吡啶与 SOCl_2 结合, 形成一种新的浸出剂, 将金属离子氯化成可溶氯化物回收。在还原剂 H_2O_2 存在下, Co 和 Li 的最高浸出率分别为 95% 和 99%^[48]。Park 研究组以氯化聚氯乙烯(chlorinated polyvinyl chloride, CPVC)和聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)为氯源, 从废 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 中浸出金属, 如图 5c 所示。在最佳条件下, CPVC 可浸出 93.07% 以上的金属^[49]。虽然氯化浸出工艺浸出率较高, 但存在与酸浸同样的废液污染问题和安全问题。

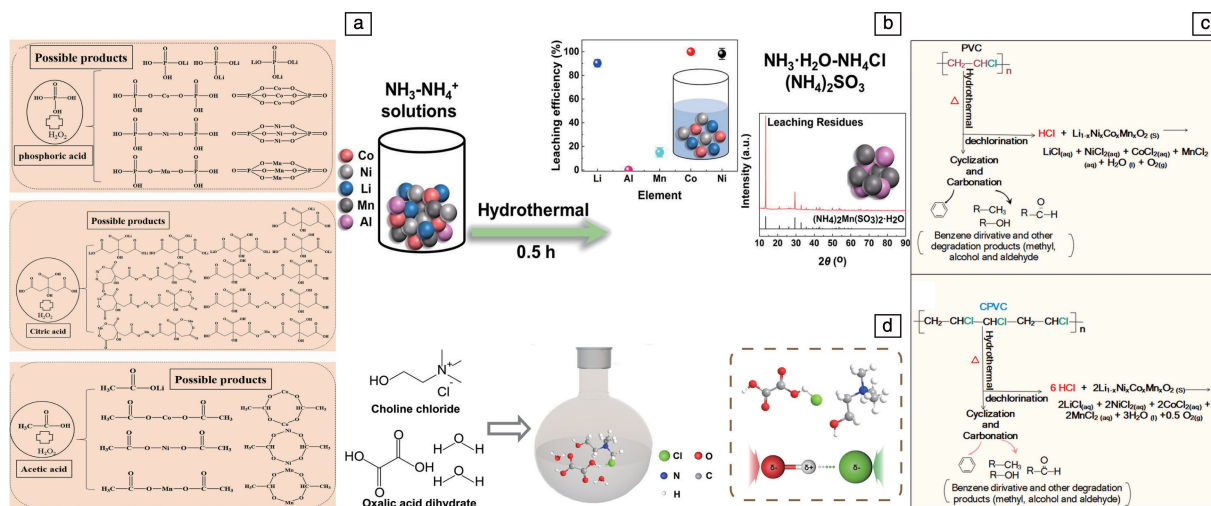


图 5 废旧锂离子电池浸出工艺: (a) 不同无机酸溶液浸出机理示意图^[45]; (b) 氨浸示意图^[47]; (c) 脱氯示意图^[49]; (d) 氯化胆碱和草酸制备低共熔溶剂示意图^[51]

Fig. 5 Leaching process for spent lithium-ion batteries: (a) schematic diagram of the leaching mechanism of different solutions^[45]; (b) ammonia leaching diagram^[47]; (c) schematic diagram of dechlorination^[49]; (d) schematic diagram of low eutectic solvent preparation with choline chloride and oxalic acid^[51]

2.2.2.4 低共熔溶剂浸出工艺

低共熔溶剂具有配位能力、还原性和酸性等特性,可以促进金属氧化物溶解从而浸出废旧锂离子电池正极材料中的金属^[50]。Chang 等提出了一种通过调节配位环境,从废 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCM) 正极材料中选择性提取镍、钴和锰的新策略(图 5 d)。通过设计了串联浸出分离体系,有效调整过渡金属配合物中配体的组成,有效实现了镍、钴和锰的高值回收(回收率分别达到 99.1%、95.1%和 95.3%)^[51]。

2.2.3 金属的分离

浸出工艺处理后的浸出液中含有镍、钴、锂、锰等金属,需要进一步将金属元素从浸出液中分离出来回收金属,这是整个回收工艺的关键步骤,也是近年来湿法回收研究的热点。目前回收方法主要有溶剂萃取法、化学沉淀法、电解法和离子交换法等^[34, 52, 53]。

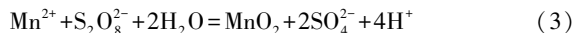
2.2.3.1 溶剂萃取法

溶剂萃取法是根据金属离子在萃取中溶解度的不同来分离金属离子。常用的萃取剂分为:中性萃取剂(磷酸三丁酯、二辛基亚砷等);酸性萃取剂(P204、P507 等);碱性萃取剂(N235 等);螯合萃取剂(Kelex100、Lix63、HAA 等)^[54]。Yang 等用多步溶剂萃取法分离金属。首先用 PC88A 萃取剂从浸出液中提取锰和钴,99%的镍和 100%的锂保留在溶液中;然后用新癸酸进行溶剂萃取分离镍和锂,镍和锂可以达到完美分离(图 6a)^[55]。时间、pH 值、溶剂浓度、温度等参数都会影响萃取效率。溶剂萃取具有能耗低、效率高、分离效果好等优点,但萃取

剂的使用也增加了技术复杂度与成本,同时对环境造成污染。

2.2.3.2 化学沉淀法

化学沉淀法是利用沉淀反应(在浸出液中加入沉淀剂)选择性地沉淀目标金属离子,而其他离子则留在液相中,达到分离的目的。Yang 等采用多步沉淀法从浸出液中回收金属(图 6c)^[56]。沉淀过程主要分为 4 个步骤,对应于 Mn, Ni, Co 和 Li 的回收。 Mn^{2+} 与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的物质的量的比为 1:3、pH=5.5、80 °C 条件下,以 MnO_2 的形式回收(式(3))。 Ni^{2+} 与 $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ 物质的量的比为 1:2、pH=6、30 °C 条件下形成螯合物沉淀被回收(式(4))。然后,将 pH 值调至 10, Co^{2+} 将以 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀的形式回收(式(5))。最后,以 Na_2CO_3 为沉淀剂回收 Li,得到 Li_2CO_3 (式(6))。Mn, Ni, Co 和 Li 的沉淀率分别达到 99.5%, 99.6%, 99.2%和 90%。



化学沉淀法具有操作简单、成本低等优点,可通过控制萃取液的 pH 值实现金属选择性回收。该法在废旧电池分离过程中得到了广泛的应用,但是易受杂质离子干扰,产品纯度低。因此,在分离过程需要研究反应的快速步骤,控制沉淀条件,以获得高纯度的目标产品。

2.2.3.3 电解法

电解法是通过不同的还原电位实现不同元素的分离。

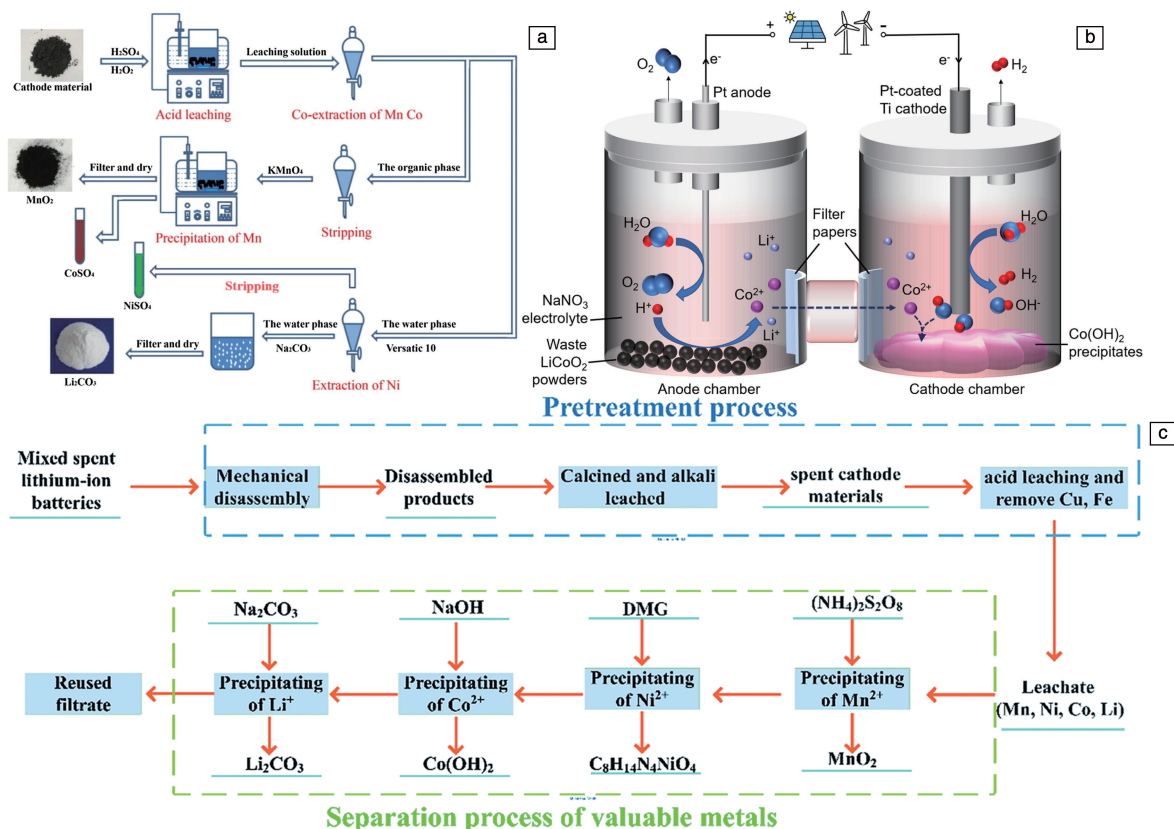


图6 废旧锂离子电池萃取工艺: (a) 废旧锂离子电池萃取示意图^[55]; (b) 废旧锂离子电池中回收 LiCoO_2 的电解示意图^[58]; (c) 废旧锂离子电池中金属回收总体流程图^[56]

Fig. 6 Extraction process for spent lithium-ion batteries: (a) schematic diagram of extraction of used lithium-ion batteries^[55]; (b) electrolysis diagram of used LiCoO_2 ^[58]; (c) overall flow chart of valuable metal recovery in spent lithium-ion batteries^[56]

溶液中存在各种金属离子时, 还原电位低的金属会先被还原沉淀, 改变不同的还原电位可以实现不同的金属分离^[57]。Ni 等提出了一种利用电化学在中性电解池中回收废旧锂离子电池正极材料的新工艺(图 6b)^[58]。在中性电解液中, 在阳极发生析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)产生的 H^+ 使 LiCoO_2 溶解, 与阴极析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)产生的 OH^- 生成 Co(OH)_2 沉淀, 从其中分离出来。此外, 锂可以通过在电解质溶液中加入 Na_2CO_3 以 Li_2CO_3 的形式回收。

2.2.3.4 离子交换法

离子交换法是利用 Co, Ni, Mn 等不同金属离子配合物在离子交换树脂上吸附能力的差异来实现金属的分离和提取。Kononova 等发现 CYBBER 离子交换树脂在硫酸溶液中可以萃取 95% 的 Co^{2+} 和 95% 的 Ni^{2+} 。离子交换法对目标金属离子选择性强, 工艺较为简单, 但需要使用昂贵的离子交换树脂, 提高了回收成本^[59]。

2.2.4 生物浸出工艺

生物浸出工艺是利用微生物从废旧锂离子电池正极材料中回收金属, 在处理方式上具有独特的环保优

势^[17, 60]。生物浸出主要通过酸解、络合分解和氧化还原分解来溶解金属。与传统的回收工艺相比, 生物浸出工艺的优点是产生弱酸性废物污染少, 危害小且能耗更低。但其缓慢的动力学严重限制了其产业化应用^[61]。常用的微生物包括: 化学嗜石菌、异养菌和兼性异养菌等^[62, 63]。这些微生物易受温度、湿度和环境的影响, 限制了其实际应用。在实际工业应用中可以采用多种微生物组合来协调和促进回收。

Mishra 等使用嗜酸细菌浸出废旧 LiCoO_2 正极材料。利用元素硫和亚铁离子提供能量, 在浸出介质中产生硫酸和铁离子等代谢物。这些代谢物有助于溶解废旧锂离子电池正极材料中的金属^[64]。Roy 等使用自养细菌从废旧锂离子电池中回收镍, 锰, 钴等金属^[65]。使用电感耦合等离子体发射光谱(inductively coupled plasma emission spectra, ICP-OES)分析表明, 在固体含量为 $90 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的情况下, 反应 92 h, 从废旧锂离子电池中回收了 82% 的 Ni、89% 的 Mn、72% 的 Co 和近 100% 的 Li。接着 Do 等提出了基于硫杆菌铁氧化单介导的生物浸出工艺。该工艺反应 85 h 可以从废旧锂离子电池中回收 85.5% 的 Ni、

91.8% 的 Mg、90.4% 的 Co 和 89.9% 的 Li^[66]。Xin 等首次探索了 LiFePO₄、LiMn₂O₄ 和 LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O₂ 的生物浸出技术。发现废旧 LiMn₂O₄ 正极材料在硫酸化硫杆菌体系中具有较高的锂浸出率^[67]。

2.2.5 直接回收工艺

传统的回收工艺可以将废旧锂离子电池正极材料有效转化为有价值的金属化合物。但这些金属化合物往往是最基础的原料,经济利用价值低。因此,还需要将回收回来的材料进一步加工转化为经济价值高的产品。利用废旧锂离子电池正极材料进行再生利用是目前最具潜力的方法之一。废旧正极材料的直接回收工艺目前主要包括直接回收再生和直接合成^[68-70]。

2.2.5.1 直接回收再生工艺

直接回收技术是通过修复废旧正极材料的化学成分和结构缺陷,最大限度地还原正极材料的原有价值。对于正极材料来说,锂的损失是引起不可逆的结构转变和导致正极材料容量衰退的主要原因。因此目前的主要修复方法是将缺失的锂补回正极材料和修复材料结构。目前直接回收的方法主要包括水热锂化与短热退火相结合、电化学、共晶熔盐和离子热还原法等^[71-74]。

(1) 固相法

废旧锂离子电池正极材料由于锂缺失和晶体结构畸变,导致电化学性能衰减而无法使用。可以通过锂盐补充和晶体结构恢复使正极材料再生。固相法能够使用较高温度提供的能量,有利于物质扩散和传输,实现失效正极材料的修复。Nie 等将失效的钴酸锂正极材料通过 Li₂CoO₂ 固相烧结再生正极材料。将混合的材料在空气中加热至 900 °C 保温 12 h,发现 Li₂CO₃ 正极材料中的 Co₃O₄ 杂质相消失,损坏的 α -NaFeO₂ 层状结构恢复。再生后正极材料的电化学性能与商业材料相近^[75]。

(2) 水热锂化与短热退火耦合直接回收法

水热锂化与短热退火耦合直接回收法是将废旧锂离子电池正极材料浸入含有锂源(如 LiOH、CH₃COOLi、Li₂SO₄ 等)的溶液中,在水热反应釜中进行水热反应以补充缺失的锂,并通过快速的退火热处理使失效正极材料的结构得到修复。与固相法相比,该方法温度更低、时间更短、材料混合更均匀。Shi 等开发了一种水热与高温烧结相结合的 NCM 材料再生工艺,如图 7a。经水热(LiOH, 220 °C, 4 h)和烧结(850 °C, 4 h)处理后,再生材料中的锂含量可以恢复到原始水平,而且表面的尖晶石相转变回层状相。再生后的 NCM 材料不仅完全恢复了原始材料的循环性能,还具有更好的速率性能^[76]。

(3) 熔盐锂化法

共晶熔盐混合物是一种均质体系(如 LiOH-LiNO₃、LiOH-Li₂CO₃ 和 KCl-KNO₃-LiNO₃ 等),共晶温度低于该体系内任意组分的熔点,可以实现较低温度下的快速离子扩散和化学反应,从而进行废旧正极材料再生。相较于固相法,熔盐体系可以降低反应温度和缩短反应时间。但熔盐法需要过量的锂盐作为溶液,增加了工艺成本。Shi 等通过共晶熔盐再生废旧 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 材料,使其恢复到原始的化学成分和晶体结构(图 7b)。结果表明,再生材料的容量、循环稳定性和倍率性能均恢复到初始状态^[77]。

(4) 离子液体法

离子液体(ionic liquid, ILs)是一类非常规熔盐,具有蒸气压和可燃性低、液相范围宽和热稳定性好等优点。液体的独特溶剂化环境为控制固态材料合成提供了能量。Wang 等利用离子液体技术实现了 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 的直接再生(图 7c)。以 LiBr 和 [C2mim][NTf₂] 作为锂源和离子液体介质,用离子热氧化还原再生了 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 正极材料。并通过 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、热重分析法(thermogravimetric analysis, TGA)和电感耦合等离子体原子发射光谱仪(inductively coupled plasma emission spectra, ICP-OES)表征方法对再生材料的结构和化学成分进行了表征,表明再生后的材料与原始材料一致。半电池和全电池测试结果表明,再生后的 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 表现出优异的电化学性能^[78]。

2.2.5.2 直接合成工艺

直接合成工艺是通过回收材料再制备正极材料,将火法冶金和湿法冶金等工艺得到的产物或中间产物再制备成锂离子电池正极材料。Qiu 等利用 2-萘磺酸作为回收剂,实现了 Li 和 Co 的同时分离,其中 99.3% 的 Li 以 Li₂CO₃ 形式回收,99% 的 Co 以萘磺酸钴的形式得到,如图 7d 所示^[79]。回收的 Li₂CO₃ 与钴-萘磺酸盐转化的 Co₃O₄ 反应生成 LiCoO₂。合成后的 LiCoO₂ 正极材料具有优异的电化学性能。此外,将废电极材料加工成其他功能产品也是回收利用的一个重要方向。由于废电极材料中含有 Fe、Co、Ni、Mn 等过渡金属元素,在催化剂领域具有良好的应用前景。Cui 等通过浸渍和电化学原位转化将废旧电池正极材料 LiFePO₄ 转化为富含缺陷的高活性 Ni-LiFePO₄ 基纳米片。电化学测试结果表明,转化后的 Ni-LiFePO₄ 的催化效果甚至优于贵金属催化剂 RuO₂^[80]。

与直接回收工艺相比,直接合成工艺一般会消耗更多试剂,技术更为复杂,但其产品具有更高的纯度和电化学性能。目前,这 2 种技术一般都局限于实验室和小型中试研究,距离规模化生产还有一定距离^[79]。

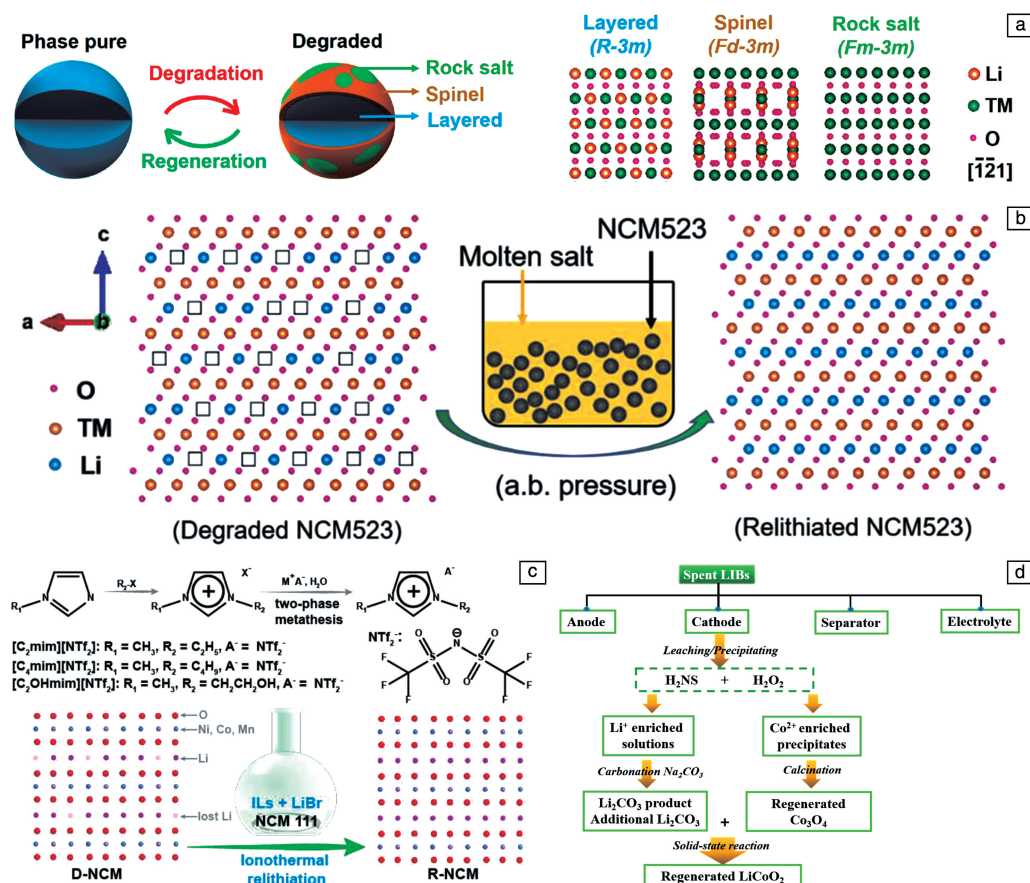


图7 废旧锂离子电池回收再生工艺: (a) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 再生后晶体结构变化示意图^[76]; (b) 共晶熔盐法锂化示意图^[77]; (c) 离子液体法锂化示意图^[78]; (d) 2-萘磺酸浸出法回收再生流程图^[79]

Fig. 7 Recycling process for the recovery of used lithium-ion batteries: (a) schematic diagram of crystal structure changes after regeneration of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ ^[76]; (b) schematic diagram of eutectic molten salt lithiation^[77]; (c) schematic diagram of lithiation by ion heat^[78]; (d) flow chart of 2-naphthalenesulfonic acid leaching method^[79]

3 结 语

本综述介绍了废旧锂离子电池正极材料回收工艺预处理、火法冶金、湿法冶金、生物浸出和直接回收等工艺特点。在对比分析现有技术特点与存在问题的基础上,展望了废旧锂离子电池正极材料回收利用技术的发展,即进一步降低回收成本、提高金属回收率、增强环保和安全性以不断提升高效清洁回收技术的先进性与成熟度。

(1) 废旧锂离子电池的预处理与拆卸过程存在一定的安全问题,建议结合多种预处理技术,优化回收工艺,进一步提高分拣效率和准确性,同时可发展人工智能和电池带电分解过程的远程控制技术,提高拆解的智能化与安全性。

(2) 针对现有火法冶金回收技术存在高污染、高噪音、低效率的问题,可结合多种表征和检测手段,对不同阶段的产物与气体进行分类处理,提高回收效率;针对湿法冶金回收工艺,建议结合多步提取工艺的协同效

应来提高浸出液中金属的浸出效率;对于生物浸出工艺可以结合分子生物学方法,从基因上改进微生物对金属毒性、酸性环境的耐受性,提高回收效率。

(3) 发展直接回收及在常温、常压下大规模处理电极材料的闭环回收技术,从电极材料本身出发实现功能化应用,不断提升其耐高压、耐高低温、循环性能等电化学性能。

(4) 扩展废旧电池回收产品的应用领域。可将其中具有高效催化活性的过渡金属转化为高价值的催化剂,或者将其应用到柔性电池和空气电池等领域,实现回收产物的高值利用。

参考文献 References

- [1] QIAN H M, REN H Q, ZHANG Y, *et al.* Electrochemical Energy Reviews[J], 2022, 5: 2520–2532.
- [2] HUANG S, LIN W, LI L, *et al.* Progress in Natural Science: Materials International[J], 2023, 33: 126–131.

- [3] 张梦慧, 高超, 施磊, 等. 中国材料进展[J], 2023, 42: 985–992.
ZHANG M H, GAO C, SHI L, *et al.* Materials China[J], 2023, 42: 985–992.
- [4] 邓中莉, 吕卓赞, 范未峰, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2023, 52: 1143–1154.
DENG Z L, LV Z Y, FAN W F, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2023, 52: 1143–1154.
- [5] ZHONG X H, LIU W, HAN J W, *et al.* Journal of Cleaner Production [J], 2020, 263: 121439.
- [6] WU C, XU M, ZHANG C, *et al.* Energy Storage Materials[J], 2023, 55: 154–165.
- [7] YU W, GUO Y, XU S, *et al.* Energy Storage Materials[J], 2023, 54: 172–220.
- [8] LIN J, FAN E S, ZHANG X D, *et al.* Advanced Energy Materials [J], 2022, 12: 2201174.
- [9] HE S C, WILSON B P, LUNDSTROM M, *et al.* Journal of Cleaner Production[J], 2020, 268: 122299.
- [10] LEAL V M, COELHO E L D, FREITAS M B J G. Journal of Energy Chemistry[J], 2023, 79: 118–134.
- [11] LIU K, YANG S L, LAI F Y, *et al.* ACS Applied Energy Materials [J], 2020, 3: 4767–4776.
- [12] FAN E, LI L, WANG Z, *et al.* Chemical Reviews[J], 2020, 120, 7020–7063.
- [13] WANG J X, ZHANG Q, SHENG J Z, *et al.* National Science Review [J], 2022, 9: nwaac007.
- [14] MAO J F, YE C, ZHANG S L, *et al.* Energy & Environmental Science [J], 2022, 15: 2732–2752.
- [15] KWON O S, SOHN I. Resources Conservation and Recycling [J], 2020, 158: 104809.
- [16] LV W G, WANG Z H, CAO H B, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2018, 6: 1504–1521.
- [17] ROY J J, CAO B, MADHAVI S. Chemosphere [J], 2021, 282: 130944.
- [18] HARPER G, SOMMERVILLE R, KENDRICK E, *et al.* Nature[J], 2019, 575: 75–86.
- [19] WU J, ZHENG M, LIU T, *et al.* Energy Storage Materials[J], 2023, 54: 120–134.
- [20] PAGNANELLI F, MOSCARDINI E, ALTIMARI P, *et al.* Waste Management[J], 2017, 60: 706–715.
- [21] YANG J L, ZHAO X X, MA M Y, *et al.* Carbon Neutralization[J], 2022, 1: 247–266.
- [22] YU D W, HUANG Z, MAKUZA B, *et al.* Minerals Engineering[J], 2021, 173: 107218.
- [23] KIM S, BANG J, YOO J, *et al.* Journal of Cleaner Production[J], 2021, 294: 126329.
- [24] LOMBARDO G, EBIN B, ST J F M R, *et al.* Journal of Hazardous Materials[J], 2020, 393: 122372.
- [25] ZHANG G, YUAN X, HE Y, *et al.* Journal of Hazardous Materials [J], 2021, 406: 124332.
- [26] WANG J, LYU Y, ZENG R, *et al.* Energy & Environmental Science [J], 2024, 17: 867–884.
- [27] MAKUZA B, TIAN Q H, GUO X Y, *et al.* Journal of Power Sources [J], 2021, 491: 229622.
- [28] ZHONG X, LIU W, HAN J, *et al.* Waste Management[J], 2019, 89: 83–93.
- [29] WANG M M, TAN Q Y, LIU L L, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2019, 7: 8287–8294.
- [30] CHEN X, LI S, WANG Y, *et al.* Waste Management[J], 2021, 136: 67–75.
- [31] CHEN X P, LI S Z, WU X, *et al.* Journal of Cleaner Production[J], 2020, 258: 120943.
- [32] WANG H, LIU J, BAI X, *et al.* Waste Management[J], 2019, 91, 89–98.
- [33] MAKUZA B, TIAN Q H, GUO X Y, *et al.* Journal of Power Sources [J], 2021, 491: 229622.
- [34] WANG R H, ZHANG Y H, SUN K W, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2022, 10: 17053–17076.
- [35] CHEN M Y, MA X T, CHEN B, *et al.* Joule[J], 2019, 3: 2622–2646.
- [36] REN G X, XIAO S W, XIE M Q, *et al.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2017, 27: 450–456.
- [37] LI J, WANG G, XU Z. Journal of Hazardous Materials[J], 2016, 302: 97–104.
- [38] XIAO J, LI J, XU Z. Journal of Hazardous Materials[J], 2017, 338: 124–131.
- [39] TANG Y Q, QU X, ZHANG B L, *et al.* Journal of Cleaner Production [J], 2021, 279: 123633.
- [40] LI N, GUO J H, CHANG Z D, *et al.* RSC Advances[J], 2019, 9: 23908–23915.
- [41] PENG C, LIU F P, WANG Z L, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2019, 415: 179–188.
- [42] XIAO J, LI J, XU Z. Environmental Science & Technology[J], 2020, 54: 9–25.
- [43] MESHRAM P, MISHRA A, ABHILASH, *et al.* Chemosphere [J], 2020, 242: 125291.
- [44] ZHU B W, ZHANG Y J, ZOU Y L, *et al.* Journal of Environmental Management[J], 2021, 300: 113710.
- [45] SONG D M, WANG T Y, LIU Z A, *et al.* Journal of Environmental Chemical Engineering[J], 2022, 10: 107102.
- [46] XIAO X, HOOGENDOORN B W, MA Y Q, *et al.* Green Chemistry [J], 2021, 23: 8519–8532.
- [47] WANG S, WANG C, LAI F, *et al.* Waste Management[J], 2020, 102: 122–130.
- [48] LIN L Q, LU Z M, ZHANG W. Resources Conservation and Recycling [J], 2021, 167: 105416.
- [49] NSHIZIRUNGU T, RANA M, JO Y T, *et al.* Journal of Hazardous Materials[J], 2021, 414: 125575.
- [50] HUA Y H, SUN Y Q, YAN F, *et al.* Chemical Engineering Journal

- [J], 2022, 436: 133200.
- [51] CHANG X, FAN M, GU C F, *et al.* Angewandte Chemie(International Edition in English)[J], 2022, 61: e202202558.
- [52] HUANG T, SONG D P, LIU L F, *et al.* Separation and Purification Technology[J], 2019, 215: 51–61.
- [53] CHOUBEY P K, DINKAR O S, PANDA R, *et al.* Waste Management [J], 2021, 121: 452–457.
- [54] ZHANG L, LI L, RUI H, *et al.* Journal of Hazardous Materials[J], 2020, 398: 122840.
- [55] YANG Y, LEI S, SONG S, *et al.* Waste Management[J], 2020, 102: 131–138.
- [56] YANG X, ZHANG Y J, MENG Q, *et al.* RSC Advances[J], 2021, 11: 268–277.
- [57] CHAN K H, MALIK M, AZIMI G. Resources Conservation and Recycling[J], 2022, 178: 106076.
- [58] NI J H, ZHOU J Y, BING J H, *et al.* Separation and Purification Technology[J], 2022, 278: 119485.
- [59] KONONOVA O N, ZEMLYANSKAYA A I, DUBA E V. Russian Journal of Applied Chemistry (Translation of Zhurnal Prikladnoi Khimii) [J], 2015, 88: 1763–1769.
- [60] KAKSONEN A H, BOXALL N J, GUMULYA Y, *et al.* Hydrometallurgy[J], 2018, 180: 7–25.
- [61] YU Z S, HAN H W, FENG P Y, *et al.* Bioresource Technology[J], 2020, 297: 122416.
- [62] ROY J J, MADHAVI S, CAO B. Journal of Cleaner Production[J], 2021, 280: 124242.
- [63] QUATRINI R, JOHNSON D B. Trends in Microbiology[J], 2019, 27: 282–283.
- [64] MISHRA D, KIM D J, RALPH D E, *et al.* Waste Management[J], 2008, 28: 333–338.
- [65] ROY J J, SRINIVASAN M, CAO B. ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2021, 9: 3060–3069.
- [66] DO M P, ROY J J, CAO B, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2022, 10: 2634–2644.
- [67] XIN Y Y, GUO X M, CHEN S, *et al.* Journal of Cleaner Production [J], 2016, 116: 249–258.
- [68] LIU T C, CHEN J, SHEN X, *et al.* Separation and Purification Technology[J], 2021, 259: 118088.
- [69] FAN M C, WOZNY J, GONG J, *et al.* Rare Metals[J], 2022, 41: 1843–1850.
- [70] XU P P, DAI Q, GAO H P, *et al.* Joule[J], 2020, 4: 2609–2626.
- [71] YANG J L, ZHAO X X, LI W H, *et al.* eScience[J], 2022, 2: 95–101.
- [72] LIANG H J, HOU B H, LI W H, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2019, 12: 3575–3584.
- [73] WANG Y A, DIAO W Y, FAN C Y, *et al.* Chemistry-A European Journal[J], 2019, 25: 8975–8981.
- [74] FEI Z T, SU Y Y, MENG Q, *et al.* Energy Storage Materials[J], 2023, 60: 102833.
- [75] NIE H H, XU L, SONG D W, *et al.* Green Chemistry[J], 2015, 17: 1276–1280.
- [76] SHI Y, CHEN G, LIU F, *et al.* ACS Energy Letters[J], 2018, 3: 1683–1692.
- [77] SHI Y, ZHANG M, MENG Y S, *et al.* Advanced Energy Materials [J], 2019, 9: 9.
- [78] WANG T, LUO H M, BAI Y C, *et al.* Advanced Energy Materials [J], 2020, 10: 2001024.
- [79] QIU X J, HU J G, TIAN Y, *et al.* Journal of Hazardous Materials[J], 2021, 416: 126114.
- [80] CUI B H, LIU C, ZHANG J F, *et al.* Science China-Materials[J], 2021, 64: 2710–2718.

(编辑 张雨明)