

废旧锂电池正极材料回收技术研究进展

李家骏¹, 王俊雄^{1,2}, 周光敏¹

(1. 清华大学深圳国际研究生院, 广东 深圳 518055; 2. 上海交通大学变革性分子前沿科学中心, 上海 200240)

摘 要: 随着电动汽车、电子设备和能源存储系统对锂电池需求的不增长, 废旧锂电池的产量也呈现显著上升趋势。传统的锂电池回收方法, 如湿法冶金和火法冶金, 虽然能够有效回收锂电池中的有价值金属, 但由于其高能耗、环境污染以及复杂的工艺流程, 已逐渐难以满足日益严格的环保与经济要求。为此, 绿色高效的回收技术应运而生, 并成为当前研究的重点。这些技术通过减少环境负担、节约资源并提高回收经济性, 为锂电池的可持续回收提供了新的解决方案。本文总结了近年来在锂电池正极材料回收领域的绿色回收技术进展, 重点介绍了直接再生等创新方法。这些新型回收技术不仅有效降低了回收过程中的环境污染, 还能显著提高资源的回收率, 并具备较好的经济效益。然而, 尽管这些技术在实验室研究中取得了较大的进步, 它们在大规模应用和工业化过程中仍面临一定的技术和经济挑战, 需要进一步的优化与提升。综上所述, 未来锂电池回收技术的发展方向将集中于提升其工业化应用的可行性并降低成本, 进一步优化其环境效益, 以推动锂电池产业的可持续发展。

关键词: 碳中和; 电池回收; 锂离子电池; 正极材料

中图分类号: TQ131.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)08-2115-18

网络出版时间: 2025-03-24



锂离子电池(LIBs)因其具有高能量密度和长循环寿命, 已成为电动汽车、电子设备和电网储能系统等领域的首选储能解决方案。随着全球对可再生能源的需求不断增长以及电动汽车产业的快速发展, 各行业对锂电池的需求量持续增长。据统计, 2021 年全球锂电池市场规模已经达到 545 GW·h, 预计 2025 年将进入 TW·h(太瓦时)时代^[1-2]。然而, 锂电池的主要成分, 包括钴、镍、锰、锂等稀有金属资源, 在开采过程中会对环境产生重大影响^[3]。此外, 大多数消费电子产品和小型储能设备中的锂电池的生命周期通常为 5~8 年, 而电动汽车中的锂电池通常具有较长的使用寿命, 可能在 10 年以上, 使用寿命结束后产生的废旧电池将对环境构成严重的威胁^[4-5]。

退役锂电池中含有大量有价值的金属资源, 如钴、镍、锰、锂等, 这些金属的开采成本高且具有潜在的环境危害。尤其在中国, 钴和镍等关键金属

资源相对稀缺, 中国国内储量难以满足日益增长的市场需求^[6-7]。废旧锂电池中的正极材料因其含有大量的贵金属, 回收利用价值较高, 成为研究和产业界关注的重点^[8]。回收这些资源不仅可以减轻对原矿资源的依赖, 还能降低锂电池整体的生产成本, 有助于推动新能源汽车和储能产业的可持续发展^[9]。

目前, 废旧锂电池回收利用的方法主要包括湿法冶金、火法冶金以及直接回收等。湿法冶金和火法冶金作为传统的回收方法, 技术相对成熟, 已实现了一定规模的工业应用, 但也存在一些显著的缺点, 如能耗高、污染环境和工艺流程较为复杂^[10-11]。相比之下, 直接回收技术旨在不破坏正极材料结构的情况下恢复其电化学性能, 具有低能耗和环境友好的优势, 近年来逐渐成为研究热点^[12-14]。

然而, 废旧锂电池的回收依然面临着一系列挑战。首先, 锂电池的回收过程复杂, 需要多步骤的

收稿日期: 2024-12-10。 修订日期: 2025-01-06。

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(52302285); 清华大学深圳国际研究生院深圳鹏瑞青年教师计划(深圳鹏瑞基金会, SZPR2023007)。

第一作者: 李家骏(2000—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 周光敏(1985—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-12-10. Revised date: 2025-01-06.

First author: LI Jiajun (2000—), male, Master Candidate.

E-mail: lj23@mails.tsinghua.edu.cn

Correspondent author: ZHOU Guangmin (1985—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: guangminzhou@sz.tsinghua.edu.cn

预处理、分离和提纯，以提取有价值的金属^[15]。其次，现有的回收技术在处理不同种类的正极材料时效果不一，需要针对每种材料开发特定的工艺流程^[16]。此外，电池回收行业在全球范围内还缺乏统一的标准和规范，这也限制了废旧电池的高效回收和再利用^[17]。

因此，本文将回顾当前废旧锂电池正极材料的回收技术进展，特别是新兴的直接回收技术(见图1)，分析其在工业应用中的潜力和挑战；讨论湿法冶金、火法冶金和直接回收技术的原理、工艺流程及其优缺点，并展望未来废旧锂电池回收领域的发展趋势。

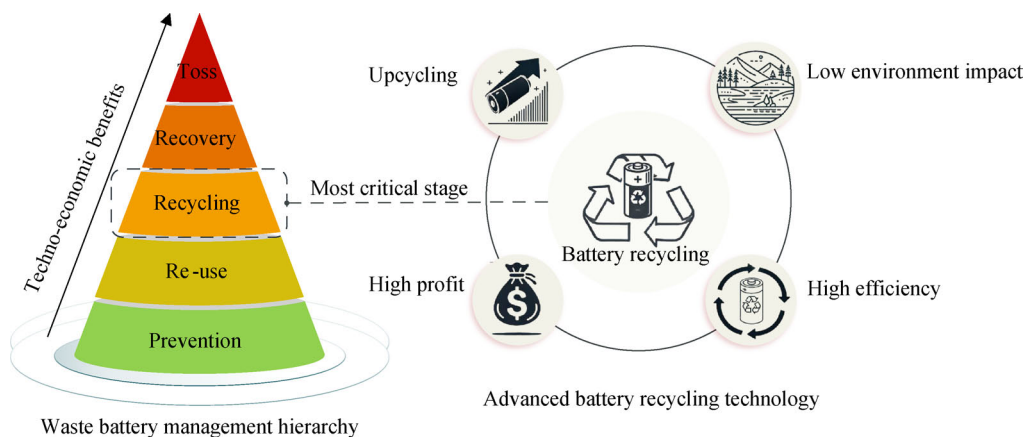


图1 废弃锂电池分级管理及先进电池回收技术的要求

Fig. 1 Waste battery management hierarchy and requirements for advanced battery recycling technology

1 预处理过程

预处理过程是废旧锂电池回收利用的首要步骤，目的是通过机械和物理方法将电池的不同部分分离，以便后续高效提取有价值的金属成分。

废旧锂电池的预处理不仅能够去除外壳、隔膜、电解质等无价值或对后续处理有不良影响物质，还能提高金属回收率，降低回收成本^[18]。这一过程通常包括放电、拆解、破碎、分选等步骤(见图2)。

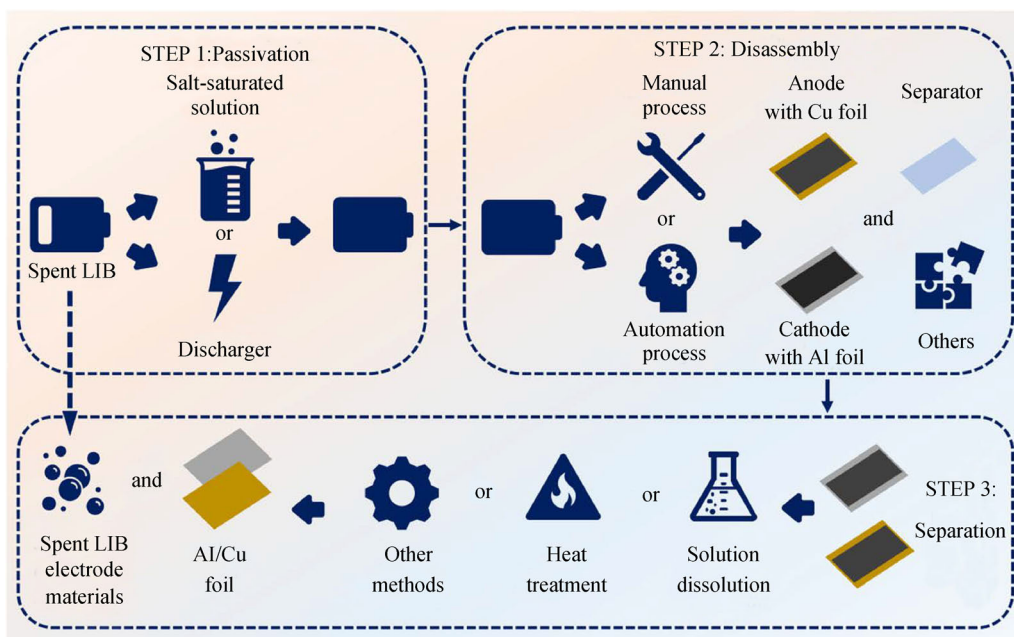


图2 预处理过程示意图^[2]

Fig. 2 Schematic of the pretreatment process^[2]

1.1 放电处理

由于废旧锂电池中可能残留部分电量, 如果不进行有效的放电处理, 在拆解和破碎过程中可能会引发短路、起火或爆炸等安全事故。放电处理的目的是将电池中残余的电能安全地释放, 以消除潜在的安全隐患。常用的放电方法包括物理放电、化学放电和穿刺放电^[19]。

物理放电: 物理放电通过连接电池的正负极至电阻或导线回路进行。此方法操作简单, 但存在电压反弹现象, 无法彻底放电, 且在拆解过程中仍存在一定的安全风险。

化学放电: 化学放电利用导电溶液作为介质, 将电池中的电能转化为化学能。该方法可有效避免物理放电中的电压反弹问题, 且操作相对安全, 适用于大规模退役电池的放电。

穿刺放电: 穿刺放电通过机械方式直接刺穿电池壳体, 迅速释放电池内部电能。尽管效率高, 但在过程中可能产生大量余热, 导致内部材料的分解释放有毒气体, 甚至引发爆炸。因此, 该方法通常用于较小规模的实验室研究。

1.2 拆解与破碎

在完成放电处理后, 废旧锂电池需要经过拆解和破碎步骤, 以便分离出不同材料并降低后续处理难度。拆解是将电池的外壳与内部的正极、负极、隔膜等部分分离的过程(见图 2), 破碎则是将这些材料进一步粉碎, 以利于后续的分选和提纯。机械拆解往往通过破碎机等设备将电池进行物理破碎。此过程能够有效分离电池的外壳和内部活性材料^[20]。机械拆解适用于各种型号和品牌的电池, 操作简单, 安全系数高^[21]。热拆解通过加热方式去除电池中的有机成分, 如黏结剂和电解质。常见的方法包括热处理和焚烧。此方法能有效减少电池内部材料的粘连, 提高破碎和分选的效率, 但可能会产生有毒气体, 需配备相应的废气处理装置^[22]。

1.3 分选与净化

在破碎步骤后, 得到的混合材料需要经过进一步的分选和净化, 以提取其中的有价金属和去除无用或有害的成分。常见的分选方法包括重力分选、静电分选、磁选、浮选等^[23], 这些方法可以根据材料的密度、导电性、磁性等物理特性进行有效分离。

重力分选是利用材料密度的差异, 通过液体介质的流动将较重的金属颗粒与较轻的非金属颗粒分离^[24]。此方法简单易行, 成本低廉, 适用于大规模的初级分选。静电分选是通过电荷差异来分离不同

材料。正极材料和负极材料通常具有不同的导电性, 利用静电分选能够有效将两者分开^[25]。磁选是利用磁性材料(如镍、钴)的磁性特性, 通过磁场将其从非磁性材料中分离。浮选是通过液体介质的表面张力差异将不同密度和表面特性的材料分离。此方法常用于分离金属和非金属颗粒。

1.4 预处理过程的挑战与改进

尽管预处理过程是废旧锂电池回收中的关键环节, 但目前仍存在一些挑战。首先, 电池的成组技术日益成熟, 大量黏结剂的使用加大了预处理的难度, 特别是在机械拆解和分选过程中^[26]。其次, 废旧电池类型和成分的多样性, 也对统一的预处理流程提出了挑战。此外, 某些预处理步骤, 如热拆解和化学分离, 可能对环境造成二次污染, 需要发展更为绿色环保的替代工艺。未来, 随着废旧锂电池数量的增加和回收技术的不断进步, 预处理过程有望实现更高效、更安全、更环保的发展。

2 传统回收方法

锂电池正极材料的传统回收方法主要包括湿法冶金和火法冶金。这 2 种方法技术成熟, 广泛应用于工业规模的废旧锂电池回收, 但它们在能效、环境影响和工艺复杂性等方面各有优缺点。

2.1 湿法冶金

湿法冶金是目前最常用的锂电池回收方法之一, 主要通过酸浸出正极材料中的有价金属。该方法通常包括浸出、固液分离、金属提取和纯化几个步骤(见图 3)。浸出是湿法冶金的核心步骤^[27]。通过将预处理后的正极材料溶解于酸性或碱性溶液中, 能够有效地将其中的金属元素, 如锂、钴、镍、锰等, 转移到液相中。常用的浸出溶剂包括硫酸、盐酸、硝酸等无机酸, 以及柠檬酸、草酸等有机酸。无机酸浸出效率高, 能迅速溶解金属氧化物, 但往往会产生大量酸性废水, 对环境影响较大^[28]。酸碱废水中常见的污染物包括重金属离子, 如钴、镍、锂等, 可能对水体和土壤造成严重污染; 此外, 废水中残留的废酸如果未及时处理, 将对水源造成酸化污染。这些污染物会将对环境造成危害, 并通过生物链积累, 影响生态系统^[29]。因此, 湿法冶金过程中的废水处理至关重要, 需要采取有效的技术手段, 减少对环境的负面影响。为了解决这些问题, 常用的废水处理工艺包括中和法、沉淀法、离子交换法和膜分离技术等。中和法通过加入碱性物质将酸性废水中和, 调节 pH 值, 从而

减少酸性物质对环境的危害；沉淀法则通过加入沉淀剂将废水中的金属离子沉淀，去除有害物质；离子交换法利用特殊树脂或膜交换废水中的金属离子，达到去除重金属的目的；膜分离技术，如反渗透，可以通过选择性透过性分离污染物和水分，回收纯水，并去除废水中的有害成分^[30]。相比之下，有机酸的浸出效率相对较低，但其对环境更友好^[31]。在浸出过程中，正极材料被溶解后，溶液中的金属离子通过沉淀或溶剂萃取等方式提取出来。沉淀法通常通过调节溶液的 pH 值，使特定金属离子以氢氧化物或碳酸盐形式沉淀出来。例如，通过加入氨水或碳酸钠等试剂，能够有效

沉淀出钴、镍、锰等金属^[32]。溶剂萃取则是利用有机溶剂的选择性溶解性来分离不同的金属离子。该过程需要多级操作来确保较高的金属纯度。湿法冶金技术的主要优点是金属回收率高，工艺适应性强，能够处理各种型号和成分的废旧电池正极材料^[33]。尤其在钴、镍等贵金属的回收方面，湿法冶金表现出极高的经济效益。然而，湿法冶金的缺点也很明显：由于使用大量酸性或碱性溶液，可能会产生大量酸碱废水和造成二次污染，需要复杂的废水处理系统来减少环境影响。此外，湿法冶金过程相对复杂，需要多个步骤和长时间的处理，导致整体能耗较高^[34]。

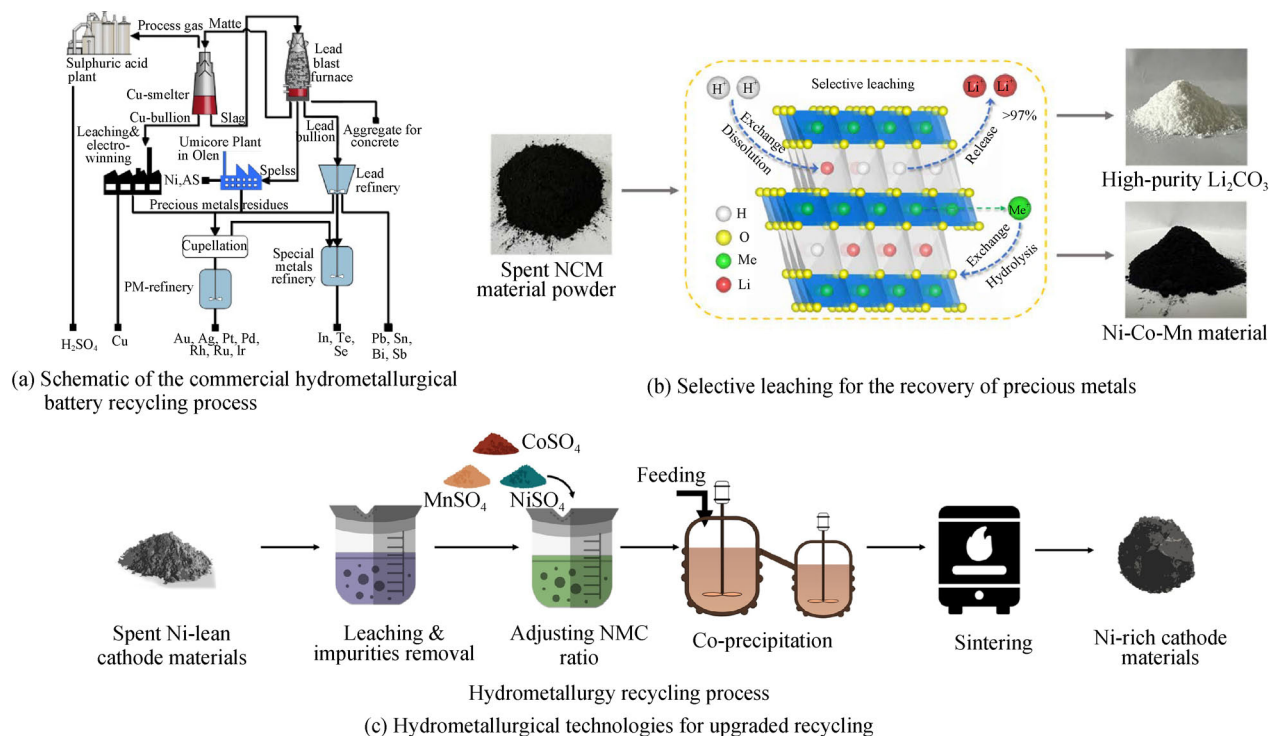


图3 湿法冶金回收电池^[27–28, 33]

Fig. 3 Hydrometallurgical battery recycling^[27–28, 33]

2.2 火法冶金

火法冶金是通过高温处理来回收废旧锂电池中的有价金属。该方法主要利用热能将电池材料中的金属氧化物还原为金属或金属合金。火法冶金通常包括焙烧和熔炼 2 个主要步骤^[35]。在焙烧阶段，将废旧锂电池材料加热至 150~500 °C，以去除残余电解质和其他有机组分。随后的高温熔炼过程 (600~900 °C) 会将正极材料中的金属氧化物还原为金属合金^[36] (见图 4)。通过进一步的冷却和固液分离步骤，可以提取钴、镍等有价值的金属。火法冶金回收的主要优点是流程简单、效率高，适用于大规模处理各种类型的废旧电池，特别是在回收镍、钴

等高熔点金属方面效果显著^[37]。此外，火法冶金不依赖化学试剂，操作更为安全，废液处理负担较小。火法冶金的缺点在于其能耗高，且废气是主要的污染物之一。废气中含有多种有害物质，包括氮氧化物 (NO_x)、硫氧化物 (SO_x)、重金属蒸汽 (如铅、镉等) 以及二氧化硫等气体。这些气体在高温条件下可能会与空气中的氧气反应，形成酸性物质，导致酸雨和空气污染^[38]。如果不加以控制，这些废气将对大气质量造成严重影响。此外，火法冶金过程中还会产生含有重金属的粉尘，这些粉尘如果未能有效捕集和处理，将对土壤和水源造成污染^[39]。为了减少火法冶金过程中的环境影响，需要采用复杂的废气

处理系统以削弱对环境的影响^[40]。首先, 废气中的有害气体可以通过烟气脱硫和脱氮技术进行处理, 减少酸性气体的排放。脱硫技术通常通过加入石灰石或氢氧化钠等物质, 吸收废气中的二氧化硫; 脱氮技术则采用选择性催化还原(SCR)或选择性非催

化还原(SNCR)技术, 将氮氧化物转化为无害的氮气。其次, 对于火法冶金过程中产生的固体废物, 如飞灰和炉渣, 可以通过物理和化学方法进行处理, 回收其中的有用金属成分, 同时减少废弃物的环境危害。

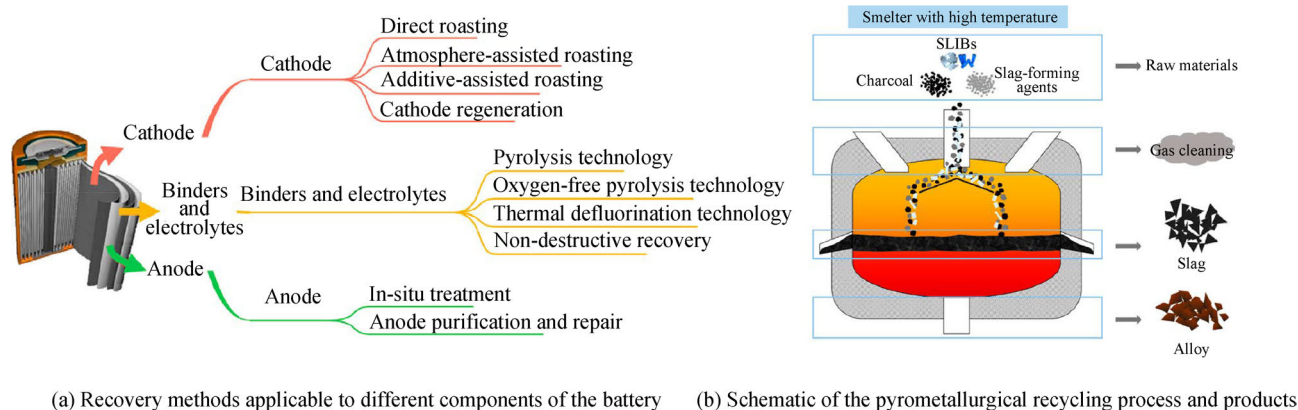


图 4 火法冶金回收电池^[37]
Fig. 4 Pyrometallurgical battery recycling^[37]

2.3 生物浸出法

生物浸出法是一种利用微生物或植物提取锂电池中有价金属的回收技术。该方法的原理是某些微生物的代谢产物(如有机酸)能够溶解金属离子, 使其从材料中释放到液相介质中。生物浸出法通常采用硫酸盐还原细菌(如酸性硫杆菌)或真菌(如青霉菌)进行金属浸出。这些微生物能够通过自身代谢产生有机酸或还原性化合物, 将正极材料中的金属元素溶解并转移至溶液中^[41]。该方法不需要高温高压操作, 反应条件温和, 能耗较低。Heydarian 等^[42]的研究表明, 通过使用硫杆菌和氧化亚铁硫杆菌浸出 NCM 中的锂、镍和钴元素, 在室温条件下反应 48 h, 镍的浸出率可达到 85% 以上。生物浸出法的环境友好性和温和操作条件使其在实验室研究中展现了良好的应用前景。生物浸出法的主要优点在于其对环境友好, 不产生有害气体和废水, 能耗低, 适用于中低浓度金属含量的废弃物回收^[43]。此外, 微生物来源广泛, 成本低廉, 适合大规模应用。缺点在于反应速度较慢, 通常需要数天至数周才能完成浸出过程^[44]; 同时, 微生物的培养和代谢活动受环境条件限制较大, 反应效率易受温度、pH 值、营养物质等因素影响。

2.4 低共熔溶剂法

低共熔溶剂(DESs)法是一种新兴的绿色溶剂技术, 旨在通过使用低毒性、可生物降解的溶剂体系实现正极材料的回收再生。DESs 由氯化胆碱乙二

醇、氯化锂尿素等组成, 具有低熔点、高稳定性和良好的溶解性, 可在常温或较低温度下实现金属离子的溶解^[45]。在 DESs 法中, DESs 作为一种新型溶剂, 能够有效溶解锂电池正极材料中的金属元素, 进而实现回收。具体来说, DESs 通过与正极材料中的金属离子发生相互作用, 形成稳定的络合物, 这一过程依赖溶剂的极性、金属离子的配位能力以及溶剂的分子结构^[46]。Tran 等^[47]首次提出使用深共熔溶剂(DES)对锂离子电池(LIBs)的失效正极材料进行回收(见图 5a 和图 5c)。研究表明, 利用 DES 作为绿色溶剂, 可在温和条件下高效回收钴和锂等有价值的金属, 并显示出优异的电化学性能和环保潜力。在钴酸锂(LiCoO_2 , LCO)回收中, 钴和锂的浸出效率超过 90%。这种方法操作简便, 能耗低, 无须额外的还原剂和昂贵的溶剂萃取剂, 且回收后的 DES 可多次重复使用, 显示出绿色环保、低成本的特点。Wang 等^[48]首次利用氯化锂尿素低共熔溶剂对失效的 LCO 正极材料进行常压直接再生(见图 5b 和图 5d)。通过在 120 °C 下反应, 该方法实现了 Li 和 Co 元素的补充, 显著提高了 LiCoO_2 的性能。在 0.5 C 放电条件下, 修复后的 LiCoO_2 材料在 100 次循环后容量保持率达到 90%(见图 5e), 显示出良好的电化学性能和再利用潜力。正极材料中的金属元素(如钴、镍等)与 DESs 中的溶剂分子之间络合反应至关重要。通过研究这些相互作用机理, 可以优化 DESs 溶剂的配方, 提高回收效率并减少对环境的影响。

响。未来的研究应进一步深入探讨 DESs 与金属离子之间的反应动力学以及配位化学的影响^[49]。DESs 的合成简单、成本低廉且可循环使用, 适合大规模

应用。缺点在于目前适用的正极材料种类有限, 溶剂体系的通用性有待提升^[48], 此外, 某些低共熔溶剂在高温下的稳定性和化学惰性需要进一步验证。

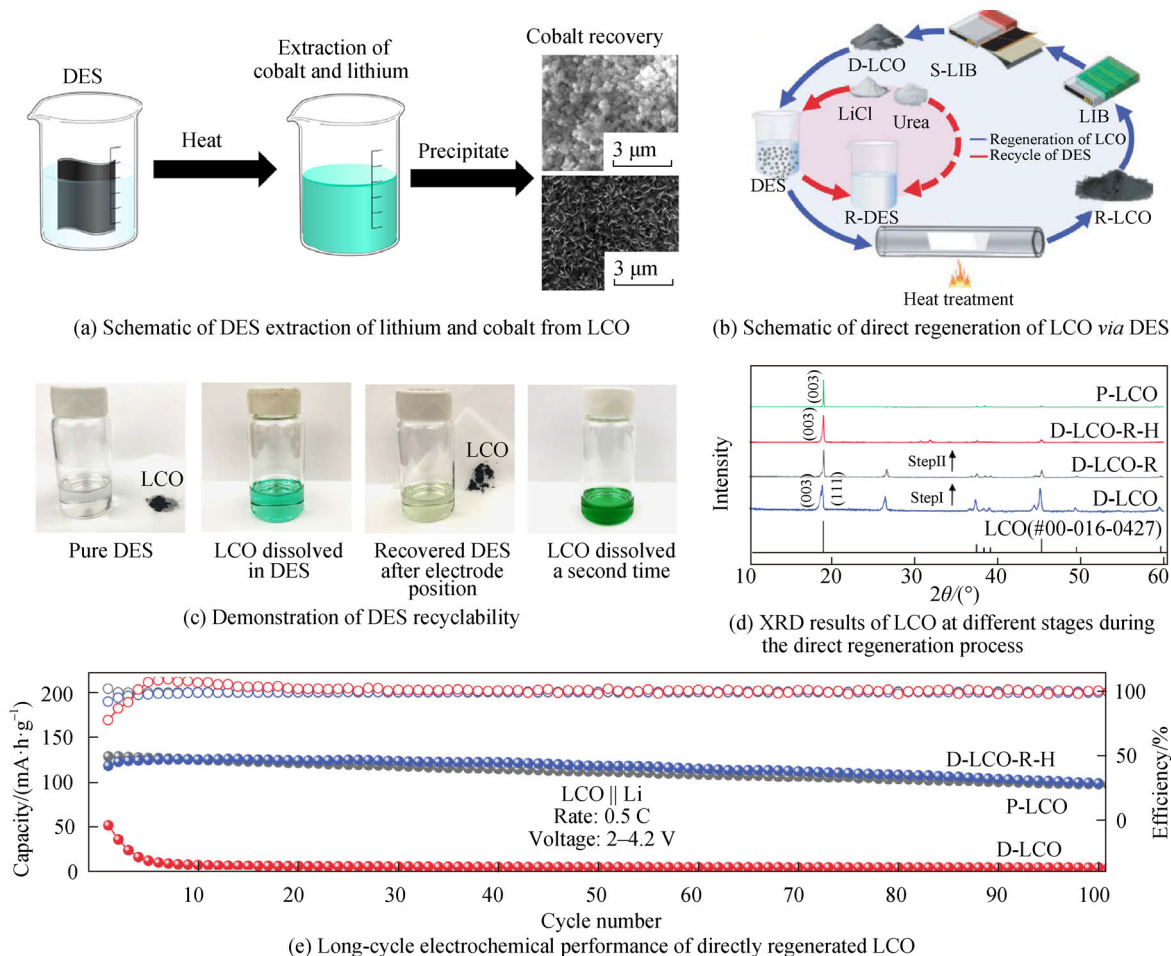


图5 DES法回收LCO^[47–48]

Fig. 5 DES method for recycling LCO^[47–48]

3 直接回收方法

3.1 固相烧结法

固相烧结法是一种直接回收锂电池正极材料的先进技术, 旨在通过高温烧结过程恢复正极材料的电化学性能。与传统的湿法和火法冶金回收方法相比, 固相烧结法具有工艺简单、无废水产生、能耗较低等优点, 是一种绿色、环保的回收技术^[50]。在固相烧结过程中, 失效的正极材料与外加锂源(如碳酸锂、氢氧化锂等)混合, 通过高温处理实现材料的再锂化和结构重构, 使其恢复到接近原始材料的性能水平。固相烧结法的核心在于通过高温热处理将外加的锂离子重新嵌入失效正极材料的晶体结构中, 修复因使用过程中的锂损失、晶体结构畸变等导致的电化学性能衰减^[51]。

Nie 等^[52]通过将失效的钴酸锂(LiCoO₂)正极材料与碳酸锂混合, 在空气中加热至 900 °C 进行烧结处理 12 h 后, 成功修复了材料中的晶格缺陷, 恢复了其层状结构。处理后的材料表现出接近商用 LiCoO₂ 正极的电化学性能, 其首次放电比容量达到了 140 mA·h/g, 并在 100 次循环后保持率高达 90% 以上。这表明, 固相烧结法能够有效恢复钴酸锂正极材料的性能。Li 等^[53]采用固相烧结法将失效的 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂(NCM523)正极与氢氧化锂混合, 在空气中分两步加热处理: 先在 500 °C 处理 6 h, 再在 850 °C 处理 12 h。该过程成功降低了正极材料中的锂镍混排程度, 恢复了受损的 α-NaFeO₂ 层状结构。经过处理的 NCM523 正极材料在 0.5 C 放电条件下表现出 142.45 mA·h·g⁻¹ 的容量, 经过 50 次循环后容量保持率为 95.29%。该研究表明, 固相烧结

法同样适用于三元材料的回收, 具有显著的经济效益和应用前景。Ji 等^[54]开发了一种多功能有机锂盐, 用于固相烧结过程中修复失效的磷酸铁锂(LiFePO₄, LFP)正极材料(见图 6)。实验结果显示, 使用有机锂盐作为锂源和改性剂, 能够在固相烧结过程中实现

LFP 的成分补充、结构重构、表面修复与改性等多种效果。修复后的 LFP 材料在高倍率放电(5 C)条件下, 经过 400 次循环后容量保持率仍高达 88%, 接近商用材料水平(见图 6e)。该方法为 LFP 等橄榄石结构正极材料的直接回收提供了一种新的解决方案。

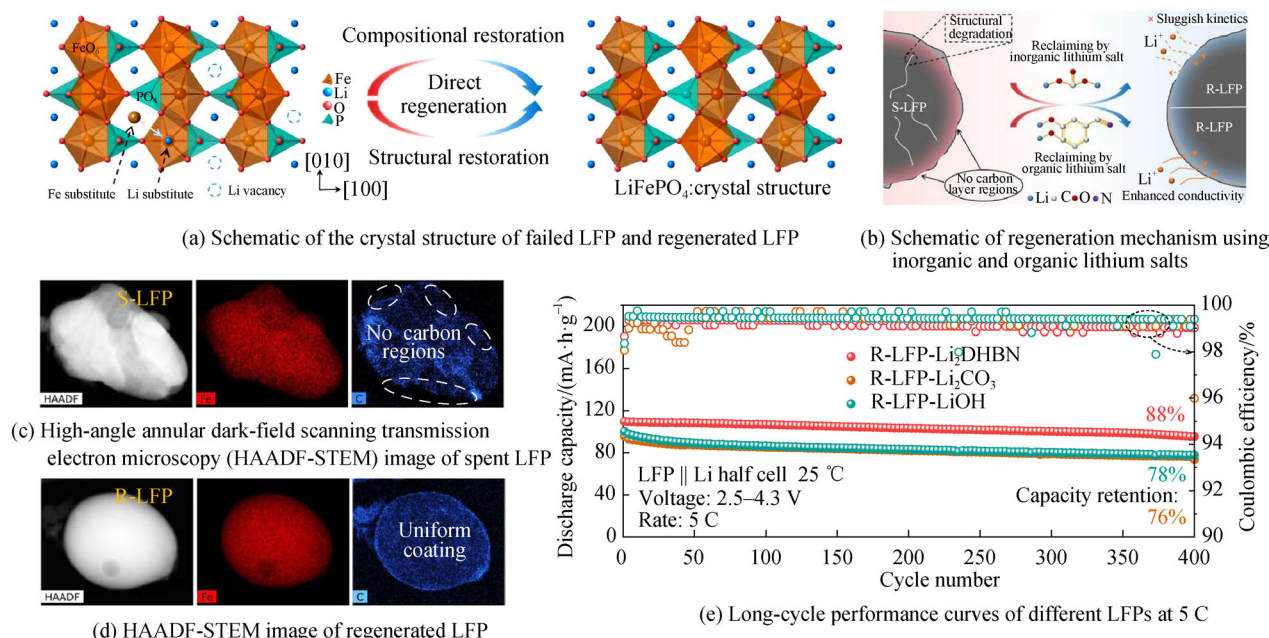


图 6 固相烧结法直接再生 LFP^[54]

Fig. 6 Direct regeneration of LFP via solid-state sintering method^[54]

固相烧结法不涉及复杂的化学反应或多步骤的化学处理, 工艺流程相对简单, 易于实施。整个回收过程不使用酸碱溶液或其他有害化学品, 不产生废水或废气, 环保性能优越, 适用于多种类型的锂电池正极材料, 包括钴酸锂、镍钴锰三元、磷酸铁锂等, 具有广泛的应用前景。固相烧结法通过精确控制烧结条件, 可以实现对失效正极材料的有效修复, 使其电化学性能接近或达到新材料的水平。但固相烧结法需要在高温下进行, 能耗较大, 特别是在大规模工业应用中, 这一问题更加突出。由于固相烧结过程中锂离子的扩散和均匀分布较难控制, 可能导致再生材料的性能不均匀, 影响电池的一致性和稳定性^[55]。此外, 固相烧结过程对温度、时间和气氛条件敏感, 稍有不慎就可能导致材料性能的不可逆劣化, 需要精确控制工艺参数^[56]。固相烧结需要高温炉和精密的温度控制设备, 初始投资较大, 设备维护和运行成本也相对较高。

3.2 水热法

水热法是一种基于高温高压条件下的化学反应, 用于直接修复失效的锂电池正极材料, 使其电化学性能得以恢复。这种方法因其操作温度较低、

能耗较少且不产生有害废气, 已逐渐成为废旧锂电池正极材料回收的重要技术之一。水热法通过在水溶液中引入锂源和其他修复剂, 利用高压釜在密闭环境中进行加热反应, 从而恢复锂电池正极材料的化学成分和晶体结构。水热法的核心在于利用水溶液中的化学反应, 通过高温高压条件下促进锂离子的再嵌入和正极材料的结构修复。Shi 等^[57]首次利用水热法修复失效的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM111) 正极材料。他们将失效的 NCM111 材料浸入含有 LiOH 的溶液中, 并在 220 °C 的高压釜中反应 4 h。反应过程中, 锂离子重新嵌入材料, 修复了由于锂缺失和结构畸变导致的性能衰减。随后在 850 °C 的空气环境中进行热处理, 进一步重构材料的结构。处理后的 NCM111 材料表现出接近商用材料的电化学性能, 其在 0.5 C 放电条件下的比容量达到 $160 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 经过 50 次循环后容量保持率高达 95%。Liu 等^[58]采用微波水热法对失效的 LiCoO_2 正极材料进行修复。将失效的 LiCoO_2 与 LiOH 溶液混合, 在微波水热反应器中加热至 220 °C, 反应 45 min。微波加热能够快速均匀地提高溶液温度, 缩短水热反应时间, 并提高反应效率。

反应后的 LiCoO_2 材料经 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 4 h 。处理后的 LiCoO_2 正极材料颗粒表面的裂纹消失, 层状结构得到恢复, 电化学性能显著提升, 在 5 C 放电条件下的比容量达到 $141.7\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。针对 LFP 正极材料的修复, Jing 等^[59]提出了一种环保且高效的水热再生 LFP 的方法(见图 7)。该研究通过优化水热条件, 探讨了温度、 Li^+ 浓度和还原剂用量对电化学性能的影响, 发现适当的水热条件有助于有效补充锂元素, 从而显著改善材料的电化学性能。在

$200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 3 h 反应、 12 g/L 的 Li^+ 浓度、 $\text{L/S}=6\text{ mg/g}$ 的固液比及每 5 g 废弃 LFP 添加 1.0 mL 还原剂的条件下, 修复后的 LFP 材料在不同倍率下表现出优异的放电容量, 分别为 0.2 C 时 $146.2\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 1 C 时 $141.9\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 5 C 时 $128.2\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此外, 材料在 1 C 条件下循环 200 次后, 容量保持率达到 98.6% (见图 7g)。该方法具有良好的经济效益和能源节约潜力, 为锂离子电池行业的可持续发展提供了技术支持。

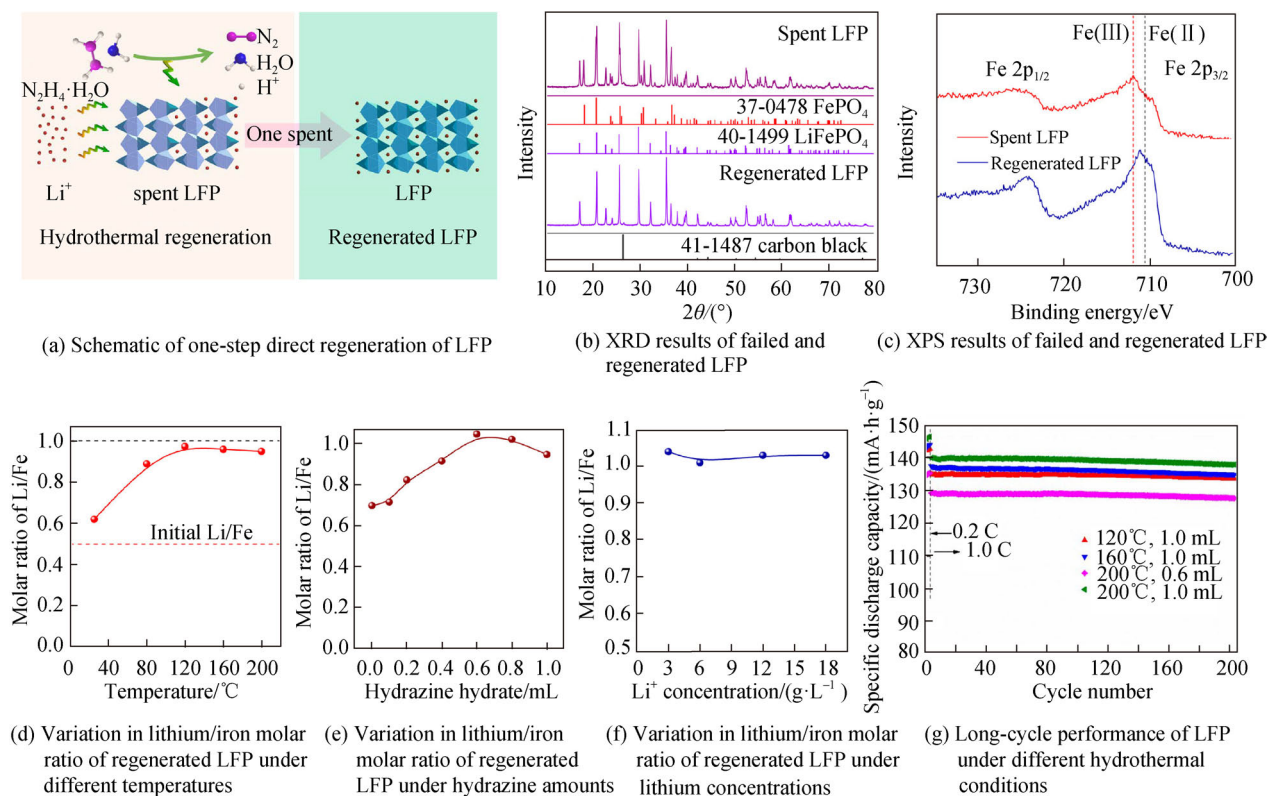


图 7 水热法一步直接再生 LFP^[59]

Fig. 7 One-step direct regeneration of LFP via hydrothermal method^[59]

由于水热反应在液相中进行, 反应条件易于控制, 能够实现锂源和其他修复剂的均匀分布, 从而保证再生材料的成分均一性和结构完整性。水热法适用于多种类型的锂电池正极材料, 如钴酸锂、镍钴锰三元材料、磷酸铁锂等, 具有较大的应用前景。水热法的反应温度通常在 $200\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 远低于传统火法冶金的高温要求, 显著降低了能耗^[60]。不使用强酸或强碱, 不产生有害气体和废液, 减少了二次污染, 符合绿色回收的理念。然而, 水热反应需要在高压釜中进行, 操作条件较为苛刻, 存在一定的安全隐患和设备成本^[61]。尽管水热法的反应温度较低, 但反应时间通常较长, 需要数小时至十几小时, 生产效率较低^[62]。水热法需精确控制反应条

件(如温度、压力、时间、溶液成分等), 对设备和技术要求较高。目前大多数水热法应用于实验室规模的研究, 难以直接扩大到大规模工业生产, 需要进一步的技术优化和设备改良。

3.3 熔融盐法

熔融盐法是一种利用低熔点共晶熔盐作为反应介质, 在较低温度下实现锂电池正极材料修复的直接回收方法。与传统的湿法和火法冶金相比, 熔融盐法具有操作温度低、能耗小、效率高的优点, 是一种绿色高效的回收技术^[63]。该方法通过在熔融盐介质中进行锂化反应, 使失效的正极材料恢复其电化学性能。熔融盐法的核心在于利用低熔点共晶熔盐体系作为反应介质和锂源, 通过较低温

度下的熔融反应实现锂离子的嵌入和材料结构的重构。熔融盐具有较高的离子电导率和良好的化学稳定性,能够在低于常规熔点的温度下提供一个高流动性富锂环境,从而促进锂离子的扩散和材料的锂化反应^[64]。

Yang 等^[65]利用 LiOH-KOH-Li₂CO₃ 熔盐体系对失效的 LiCoO₂ 正极进行修复。他们将失效的 LiCoO₂ 与熔盐混合,加热至 500 °C 并在空气环境中处理 8 h,然后将样品迅速冷却至室温。结果显示,熔盐修复后的 LiCoO₂ 正极材料中原本的晶体缺陷被消除,结构恢复为有序的层状结构,电化学性能显著改善。在 0.2 C 放电条件下,再生 LiCoO₂ 的比容量

达到 144.5 mA·h·g⁻¹,循环 200 次后容量保持率仍保持在 92.5%,接近商用钴酸锂正极材料的水平。Ma 等^[66]研究了利用二元熔盐体系(如 LiNO₃ 和 LiCl)修复失效的 NCM523 正极材料(见图 8)。通过在较低温度(约 400 °C)下进行熔融反应,锂离子能够迅速嵌入 NCM523 的晶体结构中,消除材料内部的阳离子混排和晶格畸变(见图 8c 至图 8f)。修复后的 NCM523 正极材料表现出优异的电化学性能,在 0.5 C 放电条件下比容量为 150 mA·h·g⁻¹,循环 200 次后容量保持率达到 90% 以上(见图 8k)。该研究表明,熔融盐法能够高效修复三元材料正极,具有良好的工业应用前景。

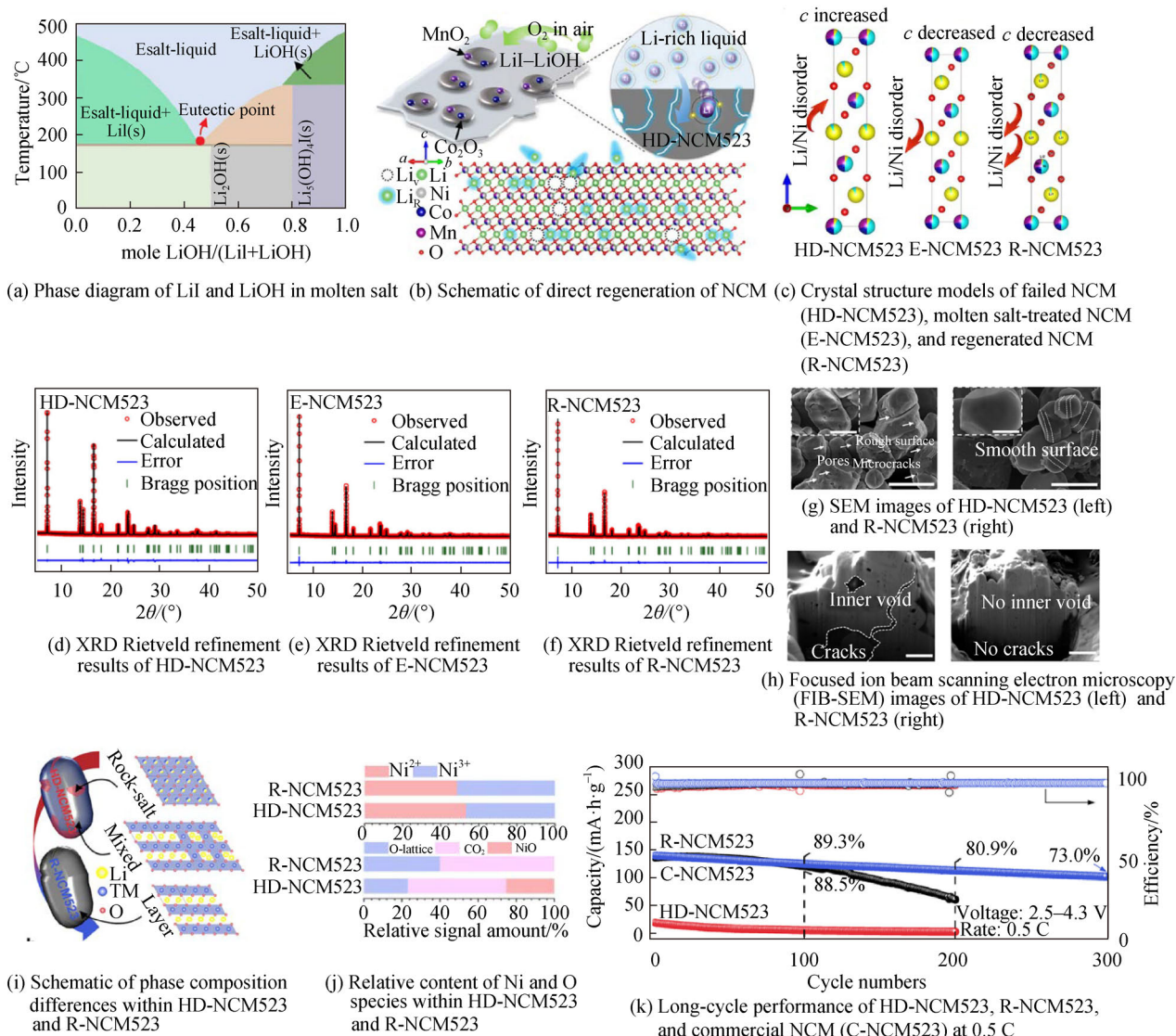


图 8 熔融盐法再生 NCM^[66]

Fig. 8 Regeneration of NCM via molten salt method^[66]

针对 LFP 正极材料, Liu 等^[67]开发了一种低温熔盐法修复工艺。他们将失效的 LFP 与 LiNO₃ 熔盐和还原性碳源(如蔗糖)混合,在 300 °C 进行熔融反

应。熔盐中的高流动性富锂环境能够有效恢复 LFP 的橄榄石结构,同时还原性环境能够防止铁的氧化,保持 Fe²⁺ 的原始价态。修复后的 LFP 材料在高倍率

放电条件(10 C)下表现出优异的容量保持率, 循环 1000 次后容量保持率仍高达 80%, 远优于商用磷酸铁锂材料。

熔融盐法通常在 300~500 °C 的较低温度下进行, 比传统火法冶金所需的温度显著降低, 从而减少了能耗。熔融盐介质提供了高离子电导率和良好的化学环境, 能够显著提高锂离子的扩散速度和材料的锂化效率, 该方法不使用强酸、强碱或其他有害化学品, 不产生废水和有害气体, 减少了环境污染和废弃物处理成本^[68]。熔融盐法适用于多种正极材料的修复, 包括层状结构的钴酸锂、镍钴锰三元材料和橄榄石结构的磷酸铁锂等, 具有较广的应用前景。然而, 熔融盐体系的选择和配比需要根据待修复材料的特性进行优化, 控制不当可能导致材料性能下降或不完全修复^[69]。熔融盐法对反应温度、时间和气氛条件有较高的控制要求, 需精确调整, 以确保材料的均匀性和再生性能^[70]。在熔融过程中, 某些熔盐(如 LiNO_3)具有强氧化性, 可能引起正极材料的副反应或杂质相生成, 影响材料的最终性能^[71]。熔融盐法需要专用的高温反应设备和精密的温度控制系统, 初始投资和维持成本较高。

3.4 电化学法

电化学法是一种利用电化学反应直接修复锂电池正极材料的技术。该方法通过控制电极电位, 使得失效正极材料中的锂离子重新嵌入晶格中, 同时去除杂质和修复晶体结构。电化学回收法通常采用

电解质溶液和适当的电极材料, 将失效的正极材料作为工作电极, 通过施加电位, 驱动锂离子从电解质溶液向失效正极迁移。反应过程中, 电化学反应不仅能够补充锂离子, 还能够促进其他金属(如钴、镍等)的还原沉积, 实现正极材料的综合修复^[72]。锂离子重新嵌入晶格是恢复正极材料电化学性能的核心步骤。锂离子重新嵌入晶格的过程通常涉及复杂的电化学反应, 其机制包括电荷转移、离子迁移和结构重构等几个关键环节^[73]。首先, 在充放电过程中, 锂离子在电极表面和晶格之间进行扩散。锂离子重新嵌入晶格时, 金属元素的价态会相应降低, 进而影响材料的电化学活性^[16]。为了更好地理解这一过程, 需要研究晶格内锂离子的动态行为, 尤其是离子嵌入的热力学和动力学特征。此外, 晶格畸变与缺陷的形成也是影响电化学性能的重要因素。Fan 等^[74]通过电化学方法成功修复了失效的 LFP 正极材料(见图 9)。实验中, 通过在适当的电解质溶液中对失效的 LFP 进行电化学循环, 使其电化学性能得到了显著恢复。修复后的 LFP 在 1 C 充放电条件下表现出与新材料相当的比容量, 循环 500 次后容量保持率达到 85% 以上。电化学回收法的主要优点在于操作简单, 能够精确控制反应条件和电化学过程, 适用于多种类型的正极材料修复, 不需要高温高压设备, 能耗低, 过程清洁无污染。缺点在于反应效率依赖电解质和电极材料的选择, 电化学设备和操作成本较高, 且目前多用于实验室研究, 尚需优化以适应大规模应用^[69, 75]。

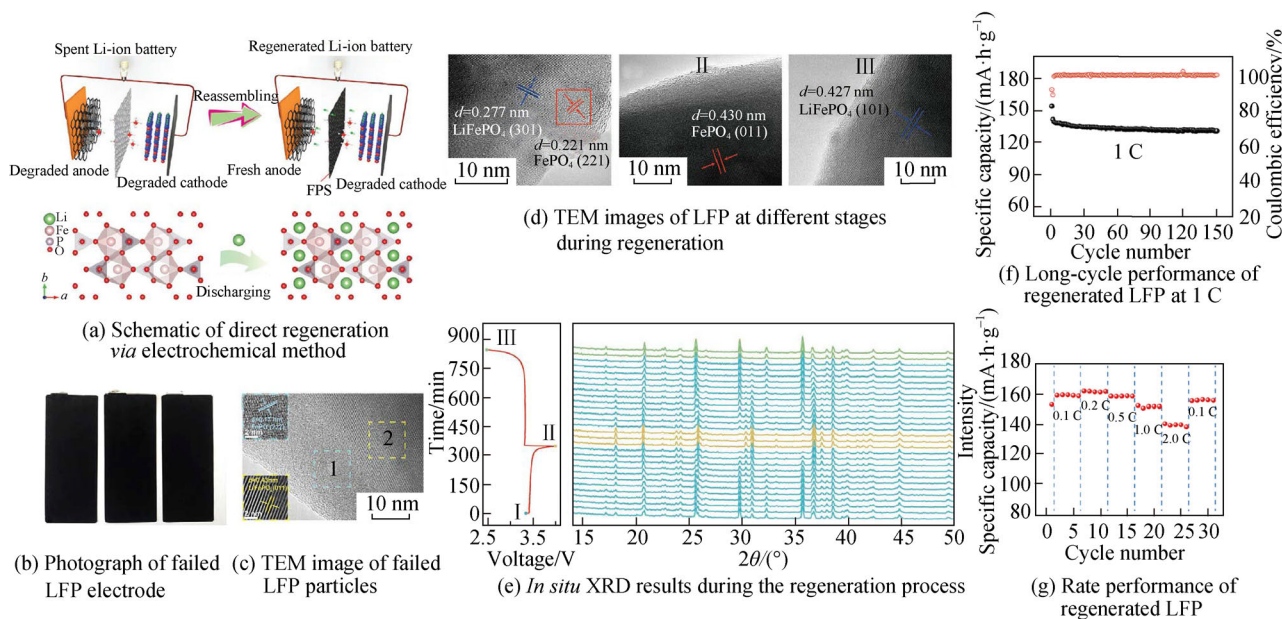


图 9 电化学法直接再生 LFP^[74]

Fig. 9 Direct regeneration of LFP via electrochemical method^[74]

4 回收技术对碳中和、经济、环境及资源安全的贡献

4.1 电池回收对碳中和的贡献

锂离子电池的生产过程高度依赖能源密集型的原材料,如锂、镍和钴等金属的开采、提纯和加工环节往往伴随大量碳排放。废旧电池回收则通过再利用电池材料来减少对新矿的需求,从而降低开采和生产环节的碳足迹。电池回收可以显著减少电池制造中的碳排放量。例如,湿法冶金和直接再生等回收技术不仅能够高效回收锂、钴等有价值金属,还能使碳排放量减少 30% 以上^[2]。回收再利用正极材料的能耗仅相当于生产新材料的 1/3,特别是在高能耗行业中,回收材料与原生矿物相比具有更低的环境成本^[4]。因此,电池回收为电池制造和再生资源利用提供了碳减排的重要途径。

4.2 电池回收的经济和环境效益

随着锂、钴、镍等电池关键金属价格不断攀升,废旧电池回收的经济效益日益显现。电池回收不仅可以降低新资源的开采和冶炼成本,还能通过资源闭环利用缓解价格波动对供应链的冲击^[76]。在具体经济效益上,电池回收的商业价值体现在以下几方面:一是节省了新材料的采购成本,特别是对于依赖进口的资源,例如钴和镍的回收可以有效降低进口成本;二是减少了生产过程中的能源消耗,这不仅

节省了直接的生产费用,还减少了碳排放成本^[76]。

此外,废旧电池中含有大量的有毒有害物质,如钴、镍等重金属,如果未能妥善处理,可能会对土壤和水源造成污染。规范化的电池回收流程不仅能够减少这些有害物质对生态环境的威胁,还能降低对自然资源的开采需求,有助于保护自然生态系统。电池回收过程包括预处理、破碎、分选和材料提取等步骤,能够有效地分离和回收有害成分,避免废弃物随意处置对环境造成的二次污染^[77]。相比于矿产资源的直接开采,电池回收的环境足迹更低,也有助于保护生态多样性与水土资源。最后电池回收减少了矿产资源开采的需求,对减少水污染和土地破坏具有直接的推动作用^[78]。例如,锂矿开采对当地水资源消耗巨大,通过回收技术延长锂资源的利用周期,可以缓解资源开采对环境造成的长期负面影响。这种生态效益的叠加效应进一步突显了电池回收的环境价值,使其成为实现绿色可持续发展的必要环节。湿法和火法冶金等传统回收技术虽有一定的环境代价,但近年来新兴的直接再生技术通过固相烧结、水热反应等绿色工艺,在低能耗条件下即可对失效正极材料进行修复,显著减少了污染物的排放^[47, 51]。我们使用了 Everbatt^[79]对 3 种回收技术回收 NCM523 的过程进行了经济-环境效益分析(见图 10)。直接再生技术在锂电池回收中展现了

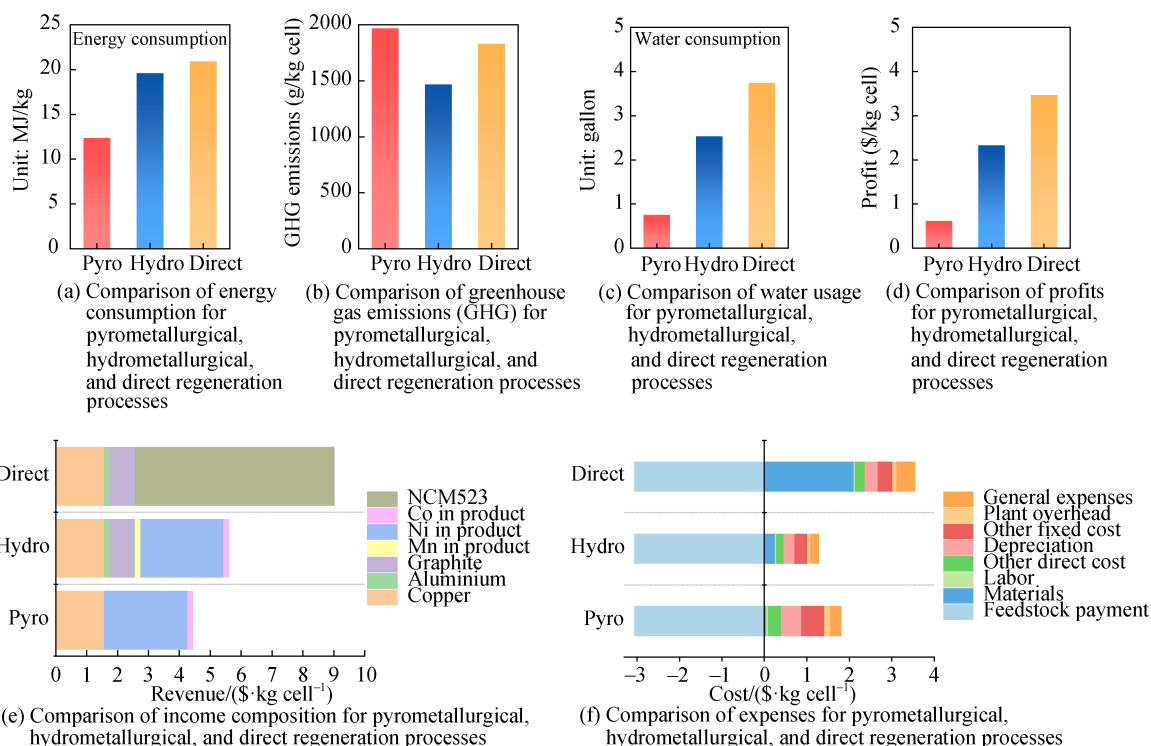


图 10 不同回收方法的经济与环境效益分析

Fig. 10 Techno-economic analysis of different recycling methods

显著的绿色和高效优势。首先,从绿色性角度来看,直接再生技术通过低能耗的物理或化学方法,减少了温室气体排放和有害物质生成,同时高效恢复电池材料的电化学性能,无须破坏材料结构,降低了环境污染和资源浪费。其次,直接再生技术通过简化工艺和减少能源消耗,显著提升了回收效率,比火法冶金和湿法冶金更加高效。火法冶金需高温处理,能源消耗大且周期长,湿法冶金则工艺复杂,时间和成本较高。在资源回收率方面,直接再生技术也表现出明显优势。火法冶金中金属易挥发、氧化导致损失,湿法冶金则可能因为化学反应不完全而造成回收不彻底。相比之下,直接再生技术在温和条件下高效提取金属,最大限度地提高资源回收率,并能恢复材料的使用性能,尤其在电池回收中显著提升回收价值。因此,直接再生技术在回收效率和资源回收率方面都优于传统回收方法,展示了更高的绿色性和经济效益。

4.3 电池回收对资源供应安全的贡献

在全球新能源转型的背景下,锂、钴、镍等关

键金属的需求量逐年增长(见图 11),因此其供应安全愈发重要。全球主要钴矿资源集中在刚果(金)等少数国家,资源供应链易受地缘政治和市场波动的影响。电池回收作为“城市矿产”开发的重要方式,能够将大量的废旧电池转化为稀缺资源的替代来源,缓解资源供应风险。通过废旧电池回收实现锂、钴、镍等关键金属的再生供应,可大幅降低对国际矿产市场的依赖,提高资源的国内自给能力^[2]。特别是直接再生技术通过在低温条件下直接修复失效材料,节省了新材料的制造成本,并降低了产业对原生矿物的依赖^[68]。这种资源供应保障的效果不仅有助于新能源行业的可持续发展,也为国内制造业提供了稳定的资源来源,增强了产业链的自主可控性。同时,电池回收的推广有助于构建资源循环利用的闭环经济,减少对新资源的需求,并为中国实现资源安全战略提供了坚实保障。对于新能源汽车等关键领域,电池回收的资源利用模式大幅提高了资源使用效率,减少了对进口资源的依赖性,缓解了产业的资源“卡脖子”问题。

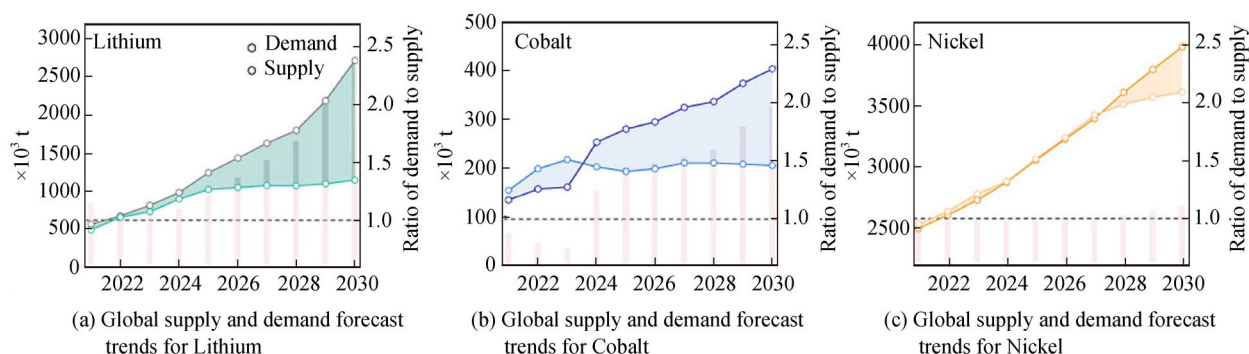


图 11 锂电正极关键材料资源需求情况^[2]

Fig. 11 Resource demand of key lithium battery cathode materials^[2]

5 结论与展望

锂离子电池(LIBs)在现代社会的能源存储中发挥着至关重要的作用,但其大规模使用带来的资源短缺与环境问题日益凸显。传统的热处理和湿法回收方法尽管在回收效率上已有长足发展,但由于其高能耗、大量废物排放及有限的资源回收率,逐渐暴露出难以持续的局限性。相比之下,直接回收技术以“修复”为核心理念,通过尽可能保留电极材料的晶体结构和化学组成,实现废旧锂离子电池材料的高效再生与性能提升^[80](见图 12)。

固相烧结再生是最广泛适用的正极材料直接再生方法之一。作为主流材料合成方法,其通过高温

环境促进晶格重排,从而释放循环中积累的应力,消除颗粒内缺陷、裂纹和表面杂质。然而,固相界面反应动力学较低,限制了锂元素补充的效率,可能导致残余杂质相的存在,因此需要根据材料失效程度评估锂源的补充量。

水热修复已被证明适用于几乎所有商用 LIB 正极材料。通过引入固-液界面,该方法显著提高了修复反应的动力学,无须严格控制锂补充量。然而,该方法对颗粒内部深层结构失效的修复效果有限,且水分子嵌入对高镍材料等水敏感材料的性能影响需特别关注。此外,高压操作对工业化应用的安全性提出了挑战。为此,常压下的溶液/化学重锂化逐渐成为替代水热修复的新方向。在无外压作用下,

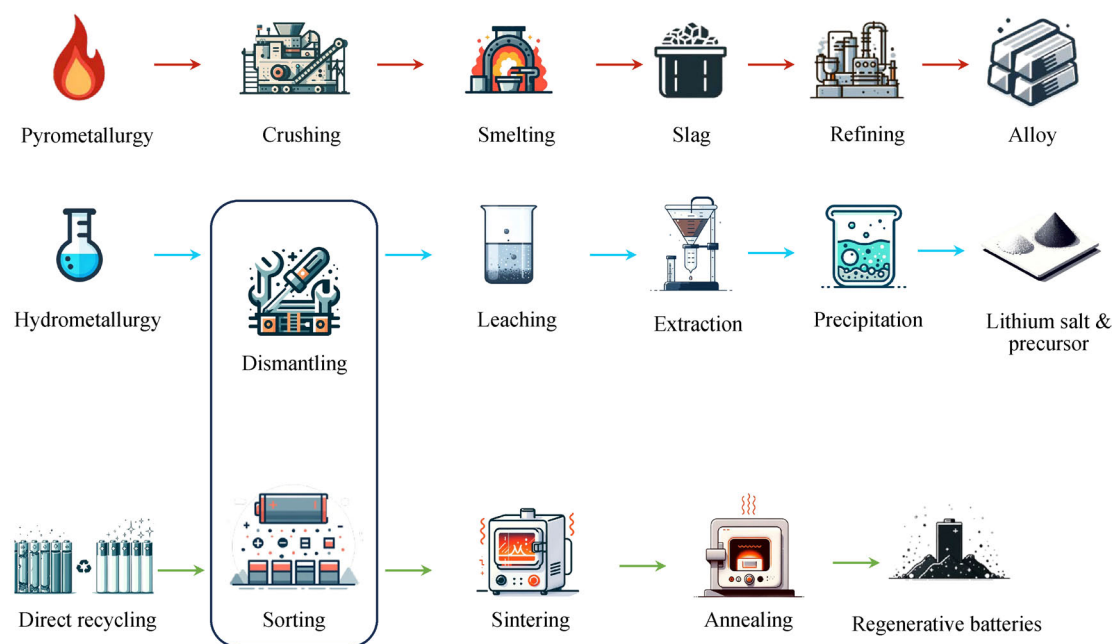


图 12 3 种主流回收方法流程示意图

Fig. 12 Schematic of processes for three mainstream recycling methods

该方法依赖化学势完成锂补充, 对重锂化试剂的设计与选择要求更高。这种方法在 LFP 和 LMO 材料的修复中表现良好, 但对 LCO 和 NCM 等仅具有一维锂离子传输通道的层状材料, 仍需进一步研究。

熔盐法通过高温熔融环境提升锂离子界面扩散动力学, 从内到外全面修复材料, 特别适用于 LCO 及层状三元材料的回收和升级。然而, 其对橄榄石型 LFP 和尖晶石型 LMO 材料的适用性尚需验证。此外, 该方法需要简化操作步骤、提高熔盐的可重复使用性, 并验证其满足工业化需求的能力。而电化学修复依靠电势差提供锂离子嵌入所需的动力, 具有低成本和环保的优势, 特别适用于 LFP 的直接回收。然而, 其适用性有限, 难以修复高度劣化的正极材料。

尽管直接回收技术在资源效率和环境友好性上展现了显著优势, 其产业化推广仍面临诸多挑战。首先, 废旧电池预处理技术的改进是提升直接回收效率的关键, 特别是在无损分离和高效处理过程中需要引入更精准和环保的解决方案(见图 13)。其次, 直接回收方法在修复材料内部缺陷和改善界面化学性能方面仍需进一步优化, 以满足不同电极材料的多样化需求。此外, 高度依赖材料修复概念的直接回收技术需要更多前沿的表征手段支持, 以精确评估修复效果并实现材料的定向性能提升。因此, 针对这一领域的未来研究和产业化推广, 以下几点值

得特别关注:

1) 电池健康状态评估技术的开发: 在电池拆解前, 开发精准的健康状态评估技术显得尤为重要。通过将机器学习与电极材料失效机制的深度研究相结合, 可以有效识别废旧电池的主要失效模式及程度, 从而实现大规模退役电池的分组分类, 并匹配相应的修复策略^[81]。这不仅提高了资源利用率, 还降低了处理成本。

2) 先进拆解与分离技术的研发: 为提升回收过程中原材料的纯度, 需要开发更加高效的精细拆解技术及创新型分离工艺。例如, 将失效的电极极片与废旧锂离子电池中的其他组分彻底分离, 以获取高纯度的原料, 从而提高直接回收的效率和再生材料的性能。

3) 简化预处理过程: 电池设计和装配过程中组件布局的优化, 是简化烦琐预处理过程的关键。例如, 设计易于拆解的电池结构, 或采用快速释放型黏结剂, 替代传统的强黏结剂, 从而简化电极粉末与集流体的分离工艺。这种设计改进将显著降低预处理成本, 并增强回收工艺的环境友好性。

4) 电极材料修复机制的深入研究: 材料科学的发展离不开对其基本机制的探究。电极材料的修复在某种程度上与其合成过程类似, 但也存在独特的挑战。例如, 通过固相再生修复层状正极材料时, 锂离子再嵌入动力学往往逊于固相合成^[51]。因此, 明确锂再嵌入机制与合成机制的差异, 对于优化直

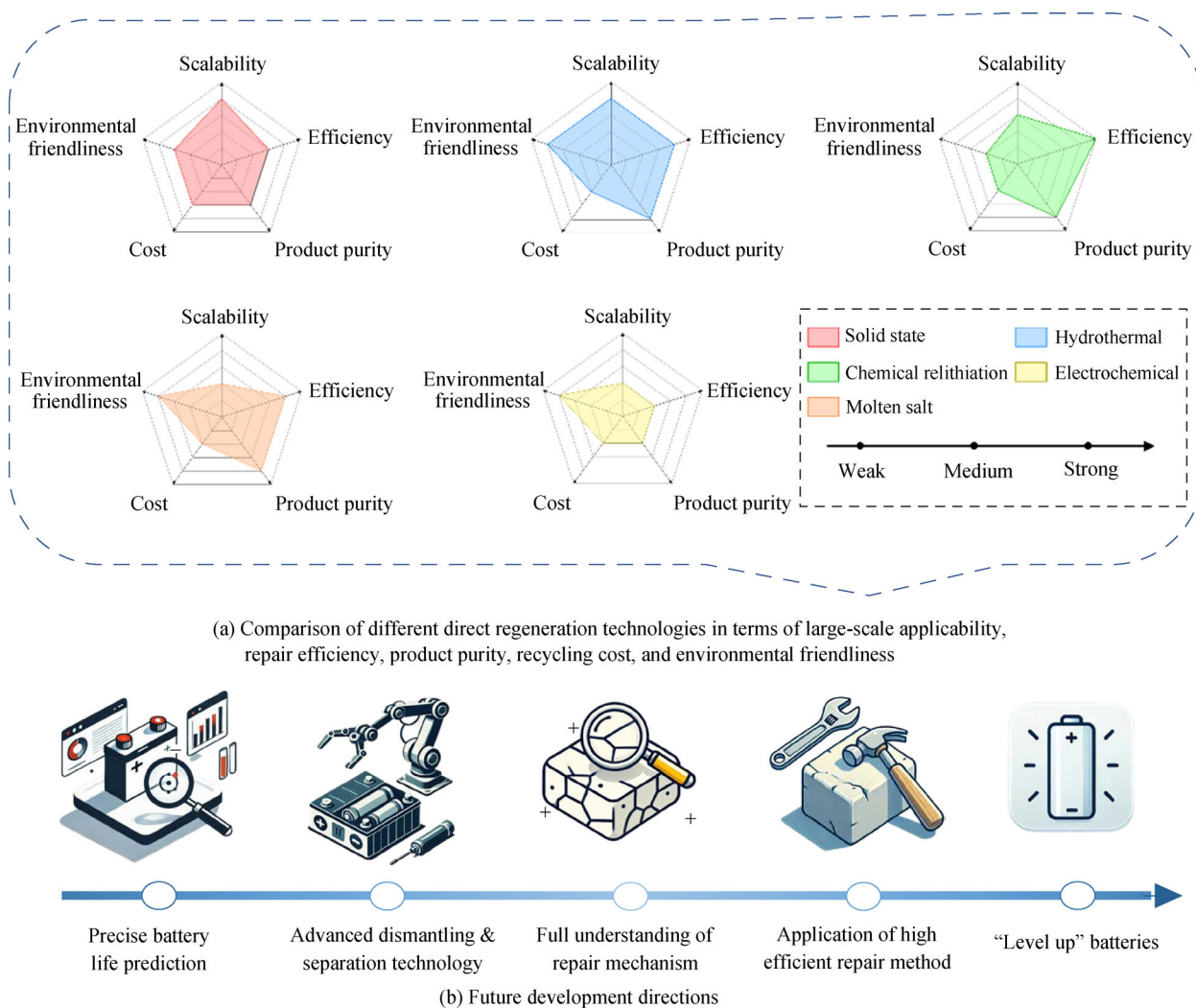


图 13 直接再生技术对比及未来发展方向

Fig. 13 Comparison of direct regeneration technologies and future development directions

接回收条件至关重要。在这一新机制指导下，可开发更具普适性的直接回收方法，适应不同类型电极材料及其多样化失效模式，同时降低能耗和成本，提高经济效益和回收效率。

5) 倡导直接“升级回收”：在电极材料快速更新迭代的背景下，直接升级回收(upcycling)将逐步取代传统直接回收，成为废旧电极材料的新归宿^[58]。在现有高镍化、单晶化的基础上，未来可探索形貌优化和掺杂元素梯度分布等路径，以进一步提升电极材料的性能。

6) 回收范围的扩展：目前直接回收的重点集中于正极材料，而对石墨负极材料的研究较少。尽管电池中的其他组分(如集流体、电解液和隔膜)经济效益较低，但若能开发合适的回收策略，仍可获得可观的收益。因此，有必要将直接回收的研究范围扩展到这些组分，从而实现废旧电池的全组分回收。

7) 电极材料功能化利用：电极材料中富含的

Co 和 Ni 等元素，具有潜在的多功能应用价值。如果能够通过简单操作实现废旧电极材料与新功能材料之间的直接转换，无须烦琐的回收步骤，将大大提高经济效益。

8) 面向下一代电池的直接回收技术：尽管目前能源存储领域以锂离子电池为主，但钠离子电池、固态电池等下一代电池技术正在崭露头角。提前布局这些新型储能设备的直接回收技术，不仅能抢占未来竞争的先机，还能为电池产业的可持续发展提供技术支撑。

参考文献:

- [1] YANG Z J, HUANG H B, LIN F. Sustainable electric vehicle batteries for a sustainable world: Perspectives on battery cathodes, environment, supply chain, manufacturing, life cycle, and policy[J]. Adv Energy Mater, 2022, 12(26): 2200383.
- [2] JI H C, WANG J X, MA J, et al. Fundamentals, status and challenges of direct recycling technologies for lithium ion batteries[J]. Chem Soc Rev,

- 2023, 52(23): 8194–8244.
- [3] JIN S, MU D Y, LU Z A, et al. A comprehensive review on the recycling of spent lithium-ion batteries: Urgent status and technology advances[J]. *J Clean Prod*, 2022, 340: 130535.
- [4] WANG J X, MA J, ZHUANG Z F, et al. Toward direct regeneration of spent lithium-ion batteries: A next-generation recycling method[J]. *Chem Rev*, 2024, 124(5): 2839–2887.
- [5] HARPER G, SOMMERVILLE R, KENDRICK E, et al. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles[J]. *Nature*, 2019, 575(7781): 75–86.
- [6] NATARAJAN S, ARAVINDAN V. Burgeoning prospects of spent lithium-ion batteries in multifarious applications[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(33): 1802303.
- [7] SOMMERVILLE R, SHAW-STEWART J, GOODSHIP V, et al. A review of physical processes used in the safe recycling of lithium ion batteries[J]. *Sustain Mater Technol*, 2020, 25: e00197.
- [8] SUN J, LI J G, ZHOU T, et al. Toxicity, a serious concern of thermal runaway from commercial Li-ion battery[J]. *Nano Energy*, 2016, 27: 313–319.
- [9] XIAO J H, JIANG C R, WANG B. A review on dynamic recycling of electric vehicle battery: Disassembly and echelon utilization[J]. *Batteries*, 2023, 9(1): 57.
- [10] JUNG J C, SUI P C, ZHANG J J. A review of recycling spent lithium-ion battery cathode materials using hydrometallurgical treatments[J]. *J Energy Storage*, 2021, 35: 102217.
- [11] DA SILVA VASCONCELOS D, TENÓRIO J A S, BOTELHO A B Jr, et al. Circular recycling strategies for LFP batteries: A review focusing on hydrometallurgy sustainable processing[J]. *Metals*, 2023, 13(3): 543.
- [12] WATSON B, CARLSON B, SMIRNOVA A. Innovative methodology for advanced battery recycling research demonstrated with electrochemical extraction[J]. *J Power Sources*, 2024, 594: 234025.
- [13] DOOSE S, MAYER J K, MICHALOWSKI P, et al. Challenges in ecofriendly battery recycling and closed material cycles: A perspective on future lithium battery generations[J]. *Metals*, 2021, 11(2): 291.
- [14] WU J, XIAO L, LIU P C, et al. Direct regeneration and upcycling of cathode material from spent lithium ion batteries: Recent advances and perspectives[J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 355: 129574.
- [15] WEN G D, YUAN S, DONG Z Z, et al. Recycling of spent lithium iron phosphate battery cathode materials: A review[J]. *J Clean Prod*, 2024, 474: 143625.
- [16] HUANG M T, WANG M, YANG L M, et al. Direct regeneration of spent lithium-ion battery cathodes: From theoretical study to production practice[J]. *Nanomicro Lett*, 2024, 16(1): 207.
- [17] CAO Y, LI J F, JI H C, et al. A review of direct recycling methods for spent lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2024, 70: 103475.
- [18] YANG Y, OKONKWO E G, HUANG G Y, et al. On the sustainability of lithium ion battery industry—A review and perspective[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 36: 186–212.
- [19] KAYA M. State-of-the-art lithium-ion battery recycling technologies[J]. *Circ Econ*, 2022, 1(2): 100015.
- [20] JIA K, YANG G R, HE Y J, et al. Degradation mechanisms of electrodes promotes direct regeneration of spent Li-ion batteries: A review[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(23): e2313273.
- [21] YU D W, HUANG Z, MAKUZA B, et al. Pretreatment options for the recycling of spent lithium-ion batteries: A comprehensive review[J]. *Miner Eng*, 2021, 173: 107218.
- [22] ZHANG X, LIANG Z Y, MA W J, et al. Pretreatment options for the recycling of spent lithium-ion batteries: A comprehensive review[J]. *J Energy Storage*, 2023, 72: 108691.
- [23] ZHONG X H, LIU W, HAN J W, et al. Pretreatment for the recovery of spent lithium ion batteries: Theoretical and practical aspects[J]. *J Clean Prod*, 2020, 263: 121439.
- [24] YU W H, GUO Y, XU S M, et al. Comprehensive recycling of lithium-ion batteries: Fundamentals, pretreatment, and perspectives[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 54: 172–220.
- [25] KIM S, BANG J, YOO J, et al. A comprehensive review on the pretreatment process in lithium-ion battery recycling[J]. *J Clean Prod*, 2021, 294: 126329.
- [26] ZHAO Y, KANG Y Q, FAN M C, et al. Precise separation of spent lithium-ion cells in water without discharging for recycling[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 45: 1092–1099.
- [27] QING J L, WU X S, ZENG L, et al. Novel approach to recycling of valuable metals from spent lithium-ion batteries using hydrometallurgy, focused on preferential extraction of lithium[J]. *J Clean Prod*, 2023, 431: 139645.
- [28] GAINES L, WANG Y. How to maximize the value recovered from Li-ion batteries: Hydrometallurgical or direct recycling?[J]. *Electrochem Soc Interface*, 2021, 30(3): 51–54.
- [29] CHAGNES A, POSPIECH B. A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries[J]. *J Chemical Tech Biotech*, 2013, 88(7): 1191–1199.
- [30] WANG J, ZHANG Y Y, YU L H, et al. Effective separation and recovery of valuable metals from waste Ni-based batteries: A comprehensive review[J]. *Chem Eng J*, 2022, 439: 135767.
- [31] YADAV P, JIE C J, TAN S, et al. Recycling of cathode from spent lithium iron phosphate batteries[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 399: 123068.
- [32] ZHANG P W, YOKOYAMA T, ITABASHI O, et al. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries[J]. *Hydrometallurgy*, 1998, 47(2/3): 259–271.
- [33] TUNCUK A, STAZI V, AKCIL A, et al. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling[J]. *Miner Eng*, 2012, 25(1): 28–37.
- [34] ASSEFI M, MAROUFI S, YAMAUCHI Y, et al. Pyrometallurgical recycling of Li-ion, Ni–Cd and Ni–MH batteries: A minireview[J]. *Curr Opin Green Sustain Chem*, 2020, 24: 26–31.
- [35] MAKUZA B, TIAN Q H, GUO X Y, et al. Pyrometallurgical options for recycling spent lithium-ion batteries: A comprehensive review[J]. *J Power Sources*, 2021, 491: 229622.
- [36] ZHOU M X, LI B, LI J, et al. Pyrometallurgical technology in the recycling of a spent lithium ion battery: Evolution and the challenge[J]. *ACS EST Eng*, 2021, 1(10): 1369–1382.
- [37] XIAO S W, REN G X, XIE M Q, et al. Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by smelting reduction process based on MnO–SiO₂–Al₂O₃ slag system[J]. *J Sustain Metall*, 2017, 3(4): 703–710.
- [38] ALI RAJAEIFAR M, RAUGEI M, STEUBING B, et al. Life cycle assessment of lithium-ion battery recycling using pyrometallurgical technologies[J]. *J Ind Ecol*, 2021, 25(6): 1560–1571.
- [39] HOLZER A, WINDISCH-KERN S, PONAK C, et al. Pyrometallurgical treatment of spent lithium-ion batteries[J]. *Waste Manage*, 2019, 92: 201–210.
- [40] WANG W, XIAO F, et al. Recycling of spent lithium-ion batteries by a pyrometallurgical method for environmental sustainability[J]. *Mater Sci*

- Eng B, 2023, 276: 115429.
- [41] LIAO X J, YE M Y, LIANG J L, et al. Feasibility of reduced iron species for promoting Li and Co recovery from spent LiCoO₂ batteries using a mixed-culture bioleaching process[J]. *Sci Total Environ*, 2022, 830: 154577.
- [42] HEYDARIAN A, MOUSAVI S M, VAKILCHAP F, et al. Application of a mixed culture of adapted acidophilic bacteria in two-step bioleaching of spent lithium-ion laptop batteries[J]. *J Power Sources*, 2018, 378: 19–30.
- [43] DO M P, JEGAN ROY J, CAO B, et al. Green closed-loop cathode regeneration from spent NMC-based lithium-ion batteries through bioleaching[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2022, 10(8): 2634–2644.
- [44] YUN S, JUNG H, LEE H J, et al. Bioleaching of valuable metals from three cathode active materials comprising lithium nickel cobalt manganese (NCM) oxide using indigenous microorganisms[J]. *J Ind Eng Chem*, 2024, 135: 552–560.
- [45] LI J, FENG X, SHI G, et al. Sustainable recovery of critical materials from spent lithium-ion batteries using green leaching technology[J]. *J Sustain Metall*, 2023, 9: 789–804.
- [46] PADWAL C, PHAM H D, JADHAV S, et al. Deep eutectic solvents: Green approach for cathode recycling of Li-ion batteries[J]. *Adv Energy Sustain Res*, 2022, 3(1): 2100133.
- [47] TRAN M K, RODRIGUES M F, KATO K, et al. Deep eutectic solvents for cathode recycling of Li-ion batteries[J]. *Nat Energy*, 2019, 4: 339–345.
- [48] WANG J X, ZHANG Q, SHENG J Z, et al. Direct and green repairing of degraded LiCoO₂ for reuse in lithium-ion batteries[J]. *Natl Sci Rev*, 2022, 9(8): nwac097.
- [49] KITYK A, PAVLIK V, HNATKO M. Reshaping the future of battery waste: Deep eutectic solvents in Li-ion battery recycling[J]. *J Energy Storage*, 2024, 97: 112990.
- [50] LIU C W, LIN J, CAO H B, et al. Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review[J]. *J Clean Prod*, 2019, 228: 801–813.
- [51] TAN D H S, XU P P, CHEN Z. Enabling sustainable critical materials for battery storage through efficient recycling and improved design: A perspective[J]. *MRS Energy Sustain*, 2020, 7(1): 27.
- [52] NIE H H, XU L, SONG D W, et al. LiCoO₂: Recycling from spent batteries and regeneration with solid state synthesis[J]. *Green Chem*, 2015, 17(2): 1276–1280.
- [53] LI J, HU L S, ZHOU H M, et al. Regenerating of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode materials from spent lithium-ion batteries[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2018, 29(20): 17661–17669.
- [54] JI G J, WANG J X, LIANG Z, et al. Direct regeneration of degraded lithium-ion battery cathodes with a multifunctional organic lithium salt[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 584.
- [55] SHI R Y, ZHENG N Z, JI H C, et al. Homogeneous repair of highly degraded Ni-rich cathode material with spent lithium anode[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(13): e2311553.
- [56] JO S, HAN J, SEO S, et al. Solid-state reaction heterogeneity during calcination of lithium-ion battery cathode[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(10): e2207076.
- [57] SHI Y, CHEN G, LIU F, et al. Resolving the compositional and structural defects of degraded LiNi_xCo_yMn_zO₂ particles to directly regenerate high-performance lithium-ion battery cathodes[J]. *ACS Energy Lett*, 2018, 3(7): 1683–1692.
- [58] LIU Y, YU H J, WANG Y, et al. Microwave hydrothermal renovating and reassembling spent lithium cobalt oxide for lithium-ion battery[J]. *Waste Manag*, 2022, 143: 186–194.
- [59] JING Q K, ZHANG J L, LIU Y B, et al. Direct regeneration of spent LiFePO₄ cathode material by a green and efficient one-step hydrothermal method[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2020, 8(48): 17622–17628.
- [60] TANG D, JI G, WANG J, et al. A multifunctional amino acid enables direct recycling of spent LiFePO₄ cathode material[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(5): e2309722.
- [61] LAN Y, LI X, ZHOU G, et al. Direct regenerating cathode materials from spent lithium-ion batteries[J]. *Adv Sci (Weinh)*, 2024, 11(1): e2304425.
- [62] GAO H P, YAN Q Z, XU P P, et al. Efficient direct recycling of degraded LiMn₂O₄ cathodes by one-step hydrothermal relithiation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(46): 51546–51554.
- [63] QIN Z Y, ZHANG Y, LUO W Q, et al. A universal molten salt method for direct upcycling of spent Ni-rich cathode towards single-crystalline Li-rich cathode[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(25): e202218672.
- [64] WANG J X, LIANG Z, ZHAO Y, et al. Direct conversion of degraded LiCoO₂ cathode materials into high-performance LiCoO₂: A closed-loop green recycling strategy for spent lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 45: 768–776.
- [65] YANG J, WANG W Y, YANG H M, et al. One-pot compositional and structural regeneration of degraded LiCoO₂ for directly reusing it as a high-performance lithium-ion battery cathode[J]. *Green Chem*, 2020, 22(19): 6489–6496.
- [66] MA J, WANG J X, JIA K, et al. Adaptable eutectic salt for the direct recycling of highly degraded layer cathodes[J]. *J Am Chem Soc*, 2022, 144(44): 20306–20314.
- [67] LIU X, WANG M M, DENG L P, et al. Direct regeneration of spent lithium iron phosphate via a low-temperature molten salt process coupled with a reductive environment[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2022, 61(11): 3831–3839.
- [68] SHI Y, ZHANG M H, MENG Y S, et al. Ambient-pressure relithiation of degraded Li_xNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ (0 < x < 1) via eutectic solutions for direct regeneration of lithium-ion battery cathodes[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(20): 1900454.
- [69] CHEN X Q, FENG Y Y, ZHANG S, et al. Comparison study on regeneration of spent ternary materials by molten salt solid–liquid method and traditional solid–solid method[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 900: 163308.
- [70] LI X, ZHANG L, WANG Q, et al. A review of emerging technologies for battery recycling[J]. *Energy Stor Mater*, 2023, 56: 173–188.
- [71] HONG X, LI H, ZHANG Y, et al. Lithium-ion battery recycling: Current status and future prospects[J]. *Waste Manage*, 2022, 118: 63–72.
- [72] LIU F, LI H, ZHOU C, et al. Mechanisms and technologies for recycling spent lithium-ion batteries[J]. *Energy Stor Mater*, 2024, 65: 47–56.
- [73] LI X H, LIU S W, YANG J C, et al. Electrochemical methods contribute to the recycling and regeneration path of lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 55: 606–630.
- [74] FAN M, MENG Q H, CHANG X, et al. *In situ* electrochemical regeneration of degraded LiFePO₄ electrode with functionalized prelithiation separator[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(18): 2103630.
- [75] ZHU W, ZHAO Y, LU L, et al. Current advances in the recycling of spent lithium-ion batteries[J]. *J Hazard Mater*, 2023, 442: 129732.
- [76] NEUMANN J, PETRANIKOVA M, MEEUS M, et al. Recycling of

- lithium-ion batteries: Current state of the art, circular economy, and next generation recycling[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(17): 2102917.
- [77] THOMPSON D L, HARTLEY J M, LAMBERT S M, et al. The importance of design in lithium ion battery recycling—a critical review[J]. *Green Chem*, 2020, 22(22): 7585–7603.
- [78] GAUTAM M, ROHIT J, ARUNABH M, et al. A review on recycling of lithium-ion batteries to recover critical metals[J]. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10(6): 108534.
- [79] XIONG S Q, JI J P, MA X M. Environmental and economic evaluation of remanufacturing lithium-ion batteries from electric vehicles[J]. *Waste Manag*, 2020, 102: 579–586.
- [80] ZHANG J, ZHAO J, XU X, et al. Advances in the recycling of spent lithium-ion batteries: Technologies and prospects[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(35): 20356–20373.
- [81] TAO S Y, MA R F, ZHAO Z X, et al. Generative learning assisted state-of-health estimation for sustainable battery recycling with random retirement conditions[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 10154.

Research Progress on Recycling Technologies for Cathode Materials of Waste Lithium Batteries

LI Jiajun¹, WANG Junxiong^{1,2}, ZHOU Guangmin¹

(1. Shenzhen International Graduate School, Tsinghua University, Shenzhen 518055, Guangdong, China;

2. Frontiers Science Center for Transformative Molecules, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Extended Abstract

The rapid increase in demand for lithium-ion batteries (LIBs), driven by their widespread use in electric vehicles, consumer electronics, and energy storage systems, has led to a significant rise in the generation of waste LIBs. These batteries contain valuable metals such as lithium, cobalt, nickel, and manganese, which are essential for the production of new batteries. However, the disposal of these batteries, especially after their life cycle ends, poses substantial environmental and economic challenges. Traditional recycling methods, such as hydrometallurgy and pyrometallurgy, are effective in recovering metals from spent batteries, but they are hindered by high energy consumption, environmental pollution, and complex processing techniques. Consequently, more sustainable and efficient recycling technologies have become the focus of research, with direct regeneration techniques emerging as a promising solution to overcome the limitations of conventional methods.

This review discusses the recent advancements in direct regeneration technologies for recycling the cathode materials of waste LIBs. Direct regeneration refers to methods that restore the electrochemical properties and structural integrity of degraded cathode materials, making them suitable for reuse in new batteries. These techniques are designed to enhance the resource recovery process by efficiently restoring the performance of the cathode materials while reducing environmental impact. Key methods under direct regeneration include electrochemical recovery, solid-state sintering, and hydrothermal regeneration. These methods have shown significant promise in improving material recovery rates and enhancing the economic feasibility of the recycling process.

Electrochemical recovery methods involve using electrochemical reactions to selectively recover valuable metals from spent cathode materials while restoring their electrochemical performance. This process can be performed under relatively mild conditions, which significantly reduces the environmental impact compared to traditional methods. Solid-state sintering techniques, on the other hand, involve high-temperature processes that repair the crystal structure of the cathode materials, restoring their electrochemical stability and performance. Hydrothermal regeneration, a more environmentally friendly approach, uses aqueous solutions under high temperature and pressure to regenerate the cathode materials, making it a promising method for green recycling. All these techniques offer substantial advantages, such as reducing material loss, minimizing harmful byproducts, and enhancing the overall efficiency of the recycling process.

While these methods have demonstrated considerable potential in laboratory settings, there are several challenges that must be overcome to scale these technologies for industrial applications. One of the primary barriers to the widespread adoption of direct regeneration methods is the high cost of reagents and the energy requirements of some techniques, which make them less economically competitive with traditional recycling methods. In addition, the complexity of controlling reaction conditions and maintaining consistent material quality during large-scale regeneration processes poses significant challenges. Furthermore, ensuring that the regenerated materials meet the stringent performance standards required for new, high-performance batteries is a critical issue that needs to be addressed.

Despite these challenges, direct regeneration technologies offer a viable alternative to conventional recycling methods, with the potential to significantly reduce reliance on raw material extraction and minimize the environmental footprint of LIBs. The main advantage of these technologies lies in their ability to restore cathode materials to their original or near-original performance levels, thus extending the lifecycle of valuable materials. This ability not only helps conserve resources but also reduces the environmental damage associated with the mining and processing of raw materials.

Summary and prospects Direct regeneration technologies for LIB cathode materials have shown significant promise in recent years, offering an environmentally friendly and resource-efficient alternative to traditional recycling methods. However, for these

technologies to be successfully implemented on a large scale, several challenges need to be addressed. High processing costs and energy consumption, the need for better control over reaction parameters, and the integration of regeneration techniques into existing recycling infrastructures are the key hurdles that need to be overcome. Additionally, ensuring that regenerated cathode materials maintain their long-term stability and performance is crucial for their commercial viability.

The future of LIB recycling will likely focus on optimizing these direct regeneration methods to improve their scalability, reduce costs, and enhance their overall efficiency. Research should prioritize the development of more cost-effective reagents, energy-efficient processes, and technologies that can be easily integrated into current recycling systems. Additionally, innovations in material science, particularly in the design of more durable and stable cathode materials, will play an important role in enhancing the regeneration process. As these technologies continue to mature, they will contribute to a more sustainable and circular economy for LIBs, reducing the need for new mining activities and minimizing the environmental impact of battery disposal.

Ultimately, the successful development of direct regeneration technologies will help bridge the gap between the growing demand for LIBs and the need for sustainable resource management. By improving the efficiency and reducing the environmental impact of recycling, these technologies have the potential to make a significant contribution to the sustainable development of the battery industry, supporting the long-term goals of reducing carbon emissions and conserving valuable resources.

Keywords carbon neutrality; battery recycle; lithium-ion battery; cathode material