

废旧锂离子电池正极材料与集流体分离研究进展

文云鹏¹, 曾子豪¹, 董泽宇¹, 曹林斌², 许 伟², 葛 鹏¹, 杨 越¹

(1. 中南大学资源加工与生物工程学院, 长沙 410083; 2. 深圳市众迈科技有限公司, 广东 深圳 518000)

摘 要: 随着电动汽车和储能产业的蓬勃发展, 锂离子电池(LIBs)的产量和需求呈现爆发式增长。受限于 LIBs 有限的使用寿命, 在未来会不可避免地产生大量的废旧 LIBs。目前, 废旧 LIBs 的回收方法主要分为元素提取和材料修复 2 类。无论采用哪种回收方法, 将废旧 LIBs 正极活性材料与铝箔集流体分离是资源化回收的关键环节之一。对正极材料的精准分离不仅可以提高材料的回收效率, 而且能够降低杂质含量, 促进废旧 LIBs 正极材料的清洁循环利用。本文介绍了正极材料与集流体的结合机理与分离方法, 分析了现存方法的优势与不足, 并对未来进行展望, 旨在为废旧 LIBs 正极材料的高效再生利用提供参考。

关键词: 废旧锂离子电池; 正极材料; 聚偏氟乙烯; 分离

中图分类号: TM912; X705 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)08-2133-15

网络出版时间: 2025-03-26



为了缓解资源与环境之间愈发尖锐的矛盾, 世界各国积极开发环境友好型清洁能源以减少对化石能源的过度依赖^[1-2]。目前, 锂离子电池(LIBs)因能量密度高、自放电率低、工作电压高、无记忆效应等优点, 广泛应用于电动汽车、电子产品和电网储能等行业^[3-4]。其中应用于新能源汽车的动力锂电池占据 LIBs 使用量的主导地位, 以动力 LIBs 为核心的新能源汽车正逐步取代燃油汽车^[5-6]。据报道, 2020 年我国新能源汽车产量为 537 万辆, 随着产业不断升级和社会对新能源的需求逐渐增加, 2023 年, 我国的新能源汽车产量达到 958.7 万辆^[7]。然而, LIBs 在经过长时间的充放电循环后, 由于 Li⁺的损耗和电极材料结构破坏导致容量衰退和性能减弱, 从而进入报废期^[8]。根据环境的不同, LIBs 的使用寿命通常为 5~8 年^[9], 随着 LIBs 产量和使用量的不断增长, 退役的废旧 LIBs 产出量也将会大幅提高, 仅 2021 年废旧 LIBs 的理论回收量就高达 59.1 万 t, 到 2030 年, 预计累计将产生 1100 万 t 的废旧 LIBs^[10-11]。

LIBs 主要由外壳、正极材料、负极材料、隔膜、电解液 5 部分组成^[12]。其中, 正极材料中富含 Li、

Ni、Co 等高值有价金属资源, 成本占 LIBs 总成本的 45%~50%, 是决定 LIBs 性能的关键组件^[13]。现阶段 LIBs 所用的正极活性材料以 LiCoO₂(LCO)、LiMnO₂(LMO)、LiFePO₄(LFP)、LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O₂(NCM)等为主^[14-15]。在退役的废旧 LIBs 中含有大量 Li、Ni、Co、Mn、Cu、Al 等有价金属资源, 其金属含量远远超过天然矿石^[16-17]。除了金属资源之外, 废旧 LIBs 中还含有大量的含氟有机物(电解液和黏结剂), 这些有机物毒性强、易分解, 一旦泄漏将会严重污染环境和危害生物健康^[18-19]。因此, 对废旧 LIBs 的有效回收不仅有助于减缓战略金属资源枯竭, 而且能够保护环境, 促进新能源产业的可持续发展。

目前, 对正极材料的高效回收是废旧 LIBs 资源循环再利用的研究重点。典型的正极材料回收工艺包括有价金属提取和直接修复^[20-21]。回收过程中首先需要对废旧 LIBs 进行预处理, 预处理步骤包括放电拆解、破碎分选、活性材料与集流体分离。其主要目的是将正极活性材料与铝箔集流体等其他组分分离并富集^[22]。有价金属提取工艺是将分离、富集后的正极活性材料溶解到溶液之中, 将溶液中

收稿日期: 2024-12-23。 修订日期: 2025-02-02。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52374290); 中南大学创新驱动计划(2023CXQD009)。

第一作者: 文云鹏(1998), 男, 博士研究生。

通信作者: 杨 越(1986), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-12-23. Revised date: 2025-02-02.

First author: WEN Yunpeng (1998-), male, Doctoral Candidate.

E-mail: wenyp1998@126.com

Correspondent author: YANG Yue (1986-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yangyue18@csu.edu.cn; eric1911@126.com

的金属离子以化合物的形式提取,使其成为新正极材料的原料^[23]。其工艺步骤包括活性材料与集流体分离、金属元素浸出、溶液纯化和金属化合物的提取^[24]。直接修复工艺是将正极活性材料与集流体分离后,在不破坏材料原有晶体结构的情况下,通过固相烧结^[25–26]、熔盐法^[27]、水热法^[28]、电化学^[11]等方法对活性材料的电化学性能进行修复,实现废旧正极活性材料的直接再生。无论采用以上哪种回收工艺,将废旧 LIBs 预处理分离,得到纯度较高的正极活性材料是进行高效回收的先决条件^[29]。然而,在预处理分离过程中,黏结剂的存在导致正极活性材料与铝箔分离困难^[30]。对于有价金属提取工艺,活性材料与铝箔的不完全分离会导致固体物料难以分散在溶液中,降低浸出效率。另外,溶解在溶液中的铝杂质也会造成除杂难度增大和产品纯度下降的问题。同样,在直接修复工艺中,正极活性材料中杂质含量过高会导致再生材料的容量与循环性能显著下降^[31]。因此,在回收前将正极活性材料与铝箔集流体进行分离是回收正极材料的必要过程。

本文重点对废旧 LIBs 正极材料与铝箔集流体分离的研究进展进行了介绍与总结。首先,对正极

材料的黏附机理进行剖析,以对分离过程中的难点有清晰的认知与了解。其次,针对不同分离介质以及外部环境将分离方法进行归类,系统地阐述了各分离方法的研究进展、效果和机理。最后,总结目前正极材料与集流体分离的现状,针对现阶段各分离方法所面临的问题提出建议。

1 LIBs 正极材料黏附机理

LIBs 正极由正极活性材料(LCO、LFP、NCM 等)、黏结剂、导电剂(乙炔黑)混合后涂覆在铝箔集流体上制成。LIBs 正极的制备过程如图 1a 所示,首先利用 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)或二甲基亚砜(DMSO)等强极性溶剂将黏结剂溶解,然后将溶解液、正极活性材料和导电剂按照一定的配比均匀混合后涂覆在在集流体铝箔上。将涂覆在集流体上的有机溶剂挥发后,固化的黏结剂作为一种强黏性的介质能够将正极活性材料、导电剂和铝箔有效结合^[32]。在目前所使用的黏结剂中,聚偏氟乙烯(PVDF)具有黏性好、适用范围广、易于与不同的正极材料相匹配的特点,是目前应用最广泛的正极黏结剂^[33]。

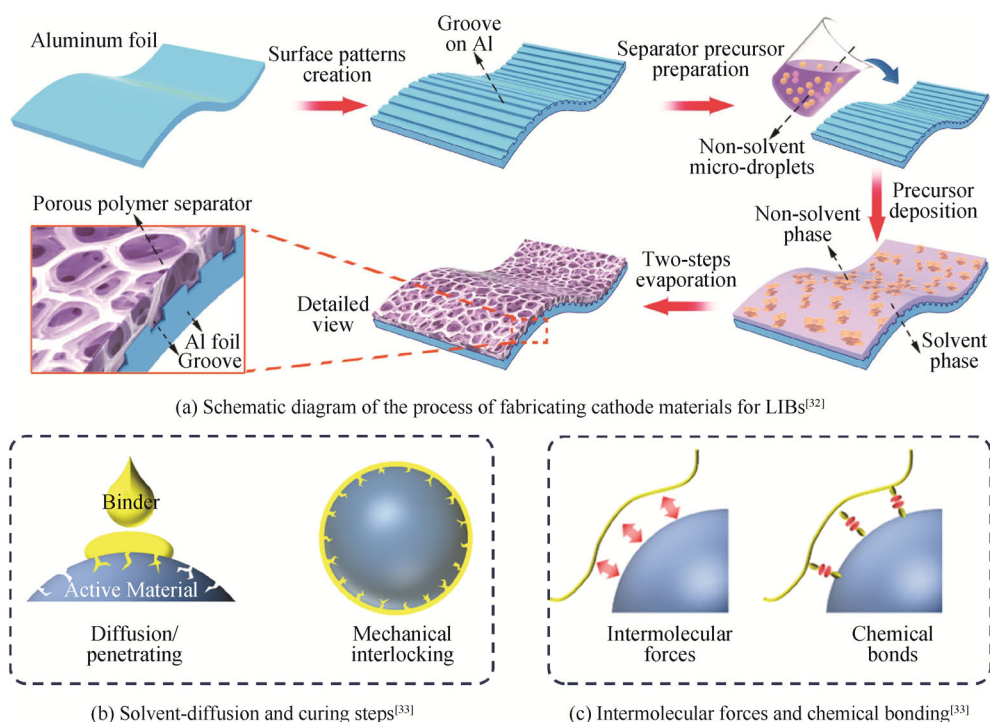


图 1 PVDF 与正极材料和铝箔结合的机理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the mechanism of PVDF binding with cathode active material and Al foil

PVDF 与各种材料的黏结可以分为 2 个步骤:溶解-扩散步骤和固化步骤^[34]。在溶解-扩散步骤

中,被强极性溶剂溶解的黏合剂润湿衬底表面并穿透活性材料颗粒的孔隙,如图 2b 所示。在固化步骤

中, PVDF 作为一种非反应性黏结剂, 干燥后通过机械黏结或界面结合的方式将正极活性材料、导电碳和铝箔黏结^[35]。PVDF 和材料之间的作用力主要源于两方面(见图 2c): 一是 PVDF 分子与其他正极材料之间的分子间作用力(范德华力); 二是 PVDF 与其他材料之间形成了化学键。另外, 正极活性材料的表面粗糙度也对黏附和剥离产生重要影响, 表面粗糙度的增加会提高接触面积, 从而使分离更加困难^[36]。这也表明 PVDF 在不同正极材料上的分布、结合力和作用机理会存在显著差异, 即使采用相同的分离技术, 不同正极材料的分离效率也会不同。

同时, 作为一种高活性的含氟聚合物, PVDF 的化学性质稳定, 具有机械强度高、耐腐蚀性好等特点, 在室温下不易被酸、碱、强氧化剂等腐蚀^[37]。PVDF 的强黏结性和稳定的化学性质阻碍了正极活性材料与集流体的分离。因此, 探明 PVDF 对活性材料和铝箔集流体的黏附机理、开发高效的废旧 LIB 电池正极材料分离富集方法具有重要意义。

2 正极材料与铝箔的分离方法

根据反应介质和分离原理的不同, 正极活性材料与铝箔的分离方法可以分为物理法、热处理法、溶剂溶解法和电化学法^[38]。

2.1 物理法

2.1.1 破碎分选 破碎分选技术是通过机械破碎的方法将废旧 LIBs 加工成目标粒径的破碎产品, 然后根据各种材料的物理特性差异, 通过物理方法(如筛分、磁选、重选等)分离和富集电极材料^[39]。破碎分选法处理量大、工艺简单, 已被广泛应用于废旧 LIBs 回收的工业生产中。表 1 总结了破碎分选法分离正极活性材料和铝箔的工艺^[40]。

Zhang 等^[41]对比了干式破碎和湿式破碎在分离废旧 LIBs 中的特点, 结果表明, 采用干式机械破碎能够实现选择性破碎, 使正极活性材料 LiCoO_2 从铝箔表面充分脱落。如图 2a 所示, 与湿式破碎相比, 干式破碎后得到的活性材料中铝含量少, 结构更加松散。其中, 正极活性材料的粉碎粒径 $<0.075\text{ mm}$, 远小于粉碎后铝箔颗粒尺寸($<(2.000+0.075)\text{ mm}$), 可通过筛分的方法有效地将活性材料分离收集。Granata 等^[42]比较了双叶片转子破碎机和锤式破碎机对正极材料的分离性能, 结果表明锤式破碎机能够最大限度地将活性材料与铝箔进行分离。除此之外, Zhang 等^[43]探究了利用冲击式破碎机对放电后的废旧 LIBs 进行破碎分离, 分离过程如图 2b 所示。在转速 3000 r/min 、破碎时间 20 s 的条件下, LiCoO_2 颗粒充分从铝箔集流体上脱落, 其中细粒的活性材料颗粒主要集中在 $<0.2\text{ mm}$ 尺寸的颗粒中, 通过筛分可以轻易地将活性材料与铝箔分离。

表 1 物理法分离正极活性材料与集流体的工艺概况

Table 1 Summary of physical technologies for separation of cathode active materials from current collector in recycling process

Process	Samples	Pretreatment	Experimental conditions	Follow-up processing	Products	Ref.
Crushing and sorting	Whole batteries	Discharged	Discharged LIBs were crushed using dry and wet crusher	Sieving and flotation	Cathode active materials/graphite/Al	[41]
	Whole batteries	Discharged	Discharged LIBs were crushed using blade rotors crusher and hammer crusher	Sieving	Mix black mass/Al	[42]
	Cathode/anode	Discharged/dismantled	The discharged LIBs were crushed using an impact crusher with a rotational speed of 3000 rad/min and a crushing time of 20 s	Sieving	LiCoO_2 /graphite particles/Al	[43]
Grind	Cathode/anode	The cathodes were cut into small pieces	Electrode sheets were ball-ground to $-75\text{ }\mu\text{m}$	Sieving	Cathode active materials/graphite/Al	[44]
	Cathode	Discharged/dismantled	The discharged LIBs were comminuted in a hammer mill	Sieving	Cathode active materials/Al	[45]
	Cathode	Discharged/dismantled	Cathodes were ball-milled and liberated from Al foils	Sieving	Cathode active materials/Al	[46]
	Cathode pieces	The cathodes were cut into small pieces	Low temperature pretreatment for 5 min and cryogenic grinding for 30 s	Sieving	Cathode active materials/Al	[47]

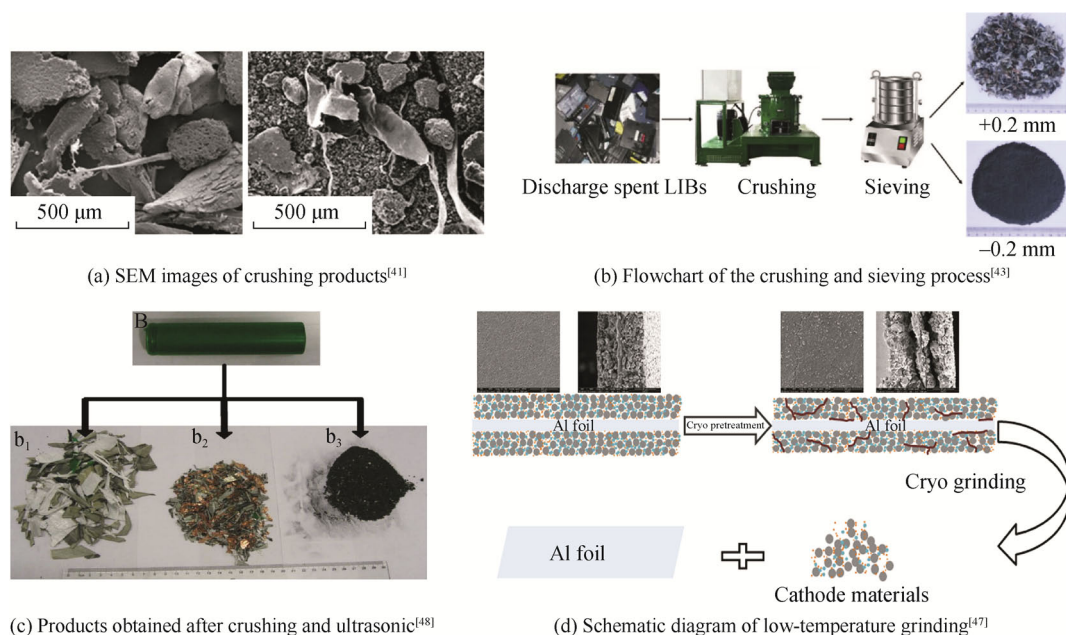


图 2 物理法分离正极材料与集流体的示意图
Fig. 2 Schematic diagram of separation of cathode material and Al foil by physical method

对于大规模废旧 LIBs 的回收,尤其在规模化回收的初期阶段,当废旧 LIBs 的来源分散且类型多样时,破碎分选法能够快速处理大量的废旧电池。作为一种成本较低、操作简单的前处理步骤,破碎分选法适用于废旧 LIBs 的产业化回收。不仅能够为后续的精回收和处理提供大量原材料,而且易于与目前主流的正极材料回收方法(如金属提取、直接再生等)结合形成完整的回收体系。破碎分选法虽然容易实现大规模回收废旧 LIBs 正极材料分离的工业应用,但破碎分选法难以去除活性材料表面的有机黏结剂,导致分离不彻底。同时,由于正极集流体铝箔具有柔韧性和卷曲弹性,在破碎的过程中铝箔受到冲击后容易发生形变,出现包裹现象。为了改善正极材料的分选效果,需要采用高速粉碎机对破碎物料进一步细碎,但细碎过程中金属箔片会被过度粉碎,导致正极材料中金属杂质含量高,分离得到的产品纯度低。

2.1.2 研磨法 对负载活性材料的正极片进行研磨可以破坏黏结剂和活性材料的微观组织,造成活性材料与黏结剂的界面出现裂纹而分层^[49],进而实现对正极活性材料的分离富集,现有的研磨法分离工艺如表 1 所示。

Horeh 等^[44]将正极材料人工破碎,然后利用球磨机将正极片研磨为细粉末,接着用 200 目振动筛对粉末进行筛分,可将正极和负极活性材料粉末与集流体箔片分离,分离后的活性材料中 Cu 和 Al 的含量分别为 5.93%和 9.12%。Bertuol 等^[45]结合研磨、

筛分和喷动床淋洗技术实现了废旧 LIBs 中的不同物质的分离。首先将放电后的电池在锤式破碎机中粉碎,使用振动筛对正极活性材料进行初次分离。接着将初次分离后黏附有活性材料的铝箔送入喷动床淋洗设备中进行洗脱,以分离铝箔与活性材料。最后,将洗脱后的混合材料进行二次筛分得到最终产品,整个过程有 51.1%的活性材料被成功分离。Georgi-Maschler 等^[46]将破碎-研磨工艺结合来分离废旧 LIBs 中的各个组分,破碎-研磨后的材料通过振动筛和分离器进行分选,成功将活性材料与箔片进行分离。

虽然研磨工艺能够成功地分离活性物质与箔片,但也存在分离效率低和杂质含量高的问题,因此现阶段研磨分离工艺的研究主要集中于通过开发新的研磨方法来提高分离效率。Zhang 等^[41]研究了研磨分离过程中废旧 LIBs 不同组分的粒度分布特征,进一步提出通过热处理可以提高研磨的效率。Wang 等^[47]以铝箔和 PVDF 之间的力学性能在低温下存在巨大差异为基础,通过低温研磨的方法改变正极各组分的物理性能,进而实现活性材料与铝箔的分离(见图 2d)。研究表明,在低温条件下,铝箔的屈服强度、抗拉强度和冲击强度均显著提高,并且低温处理可破坏活性材料表面的微观结构,产生不均匀的裂纹和层状结构,显著提高了研磨分离效率。利用液氮在 77 K 温度条件下对正极片预处理 5 min,接着低温研磨 30 s,正极活性材料的分离效率由 25.03%提高到 87.29%。

研磨法总体上能够利用机械力和摩擦力对活性材料进行剥离,但存在分离效率低、分离后活性材料中杂质多、设备磨损和维护成本高等问题。此外,研磨法在大规模回收的过程中相较于破碎分选法处理量小,并且对材料的尺寸、形貌有严格要求。低温研磨法虽然改善了分离的效果,但液氮的使用导致分离成本过高,目前的研究仍停留在实验室阶段,难以在工业生产中推广应用。

2.2 热处理法

2.2.1 高温煅烧/热解 高温煅烧/热解是通过高温热化学反应,根据黏结剂、铝箔和活性材料的热稳定性不同,熔化或降解正极材料表面的黏结剂使正极活性材料分离^[50]。表 1 总结了目前利用热处理法分离正极材料和铝箔的工艺及效果。PVDF 的熔点和热分解温度区间分别为 172 °C 和 400~500 °C,在此温度以上 PVDF 能够快速熔化或分解失去活性^[51]。根据气氛的不同,可分为真空热解、煅烧和惰性气体热解^[52]。

Song 等^[53]在 350~450 °C 对 NCM 正极片煅烧 2 h 分解表面的 PVDF,实现了 NCM 正极活性材料与铝箔的分离。Yang 等^[54]的研究表明,PVDF 的最佳热解温度区间为 450~580 °C,当温度从 350 °C 上升至 475 °C 时,PVDF 的质量损失达到了 98.9%(质量分数),继续升温至 550 °C 时 PVDF 完全分解,并且伴随着 CO₂ 气体生成,这主要源于导电剂在此温度下的分解。Wang 等^[55]通过热重质谱联用仪(TG-MS)分析了正极材料在热解过程的热行为,并对热解产物进行了鉴定。如图 3a 所示,在温度区间为 140~350 °C(阶段 I)和 350~550 °C(阶段 II)时分别为电解液与 PVDF 的分解区间。通过 TG-MS 对热解产物进行分析,在反应过程中生成了 H₂O、CO₂、HF 和其他含氟气体,各个阶段的热解气体主要源于电解液和 PVDF 的分解。

杜进桥等^[56]利用回转窑对 LiFePO₄ 正极材料进行煅烧,在温度 550 °C,保温时间 2 h,空气流量 9 L/min 的条件下,可以实现正极材料的有效分离。分离后的活性材料中 Cu 和 Al 杂质含量分别为 1.86% 和 0.036%,铜箔和铝箔的回收率为 99.34% 和 99.64%。Zhong 等^[57]提出利用二甲基甲酰胺(DMF)辅助热解的方法,有效地对活性材料和铝箔进行分离。DMF 的加入可使活性材料与铝箔之间产生 CH₄、CO₂、H₂O 等微小气泡(见图 3b),从而促进了活性材料与铝箔的分离。在 450 °C、热解温度下,正极活性材料的回收率达到 98.93%。Hu 等^[58]在氮

气环境下对混合型废 LIBs 正极材料(NCM, LFP, LMO)进行热解分离。如图 3c 所示,在热解温度为 450 °C、热解时间 60 min 的条件下实现了对铝箔的全回收,正极材料的平均回收率达到 98% 以上。

在热解的过程中,PVDF 会分解为热解油和氟化氢(HF)等热解气体排出。为了减少热解过程含氟气体的排放并消除氟化物对正极材料的影响,CaO 可作为碱性脱氟介质与正极材料共热。结果表明,CaO 作为气体吸附剂,可以吸收和固定热解过程中释放的 CO₂ 和 HF,使 F 以 CaF₂ 的形式存在于固体中。CaO 的加入有效避免了 HF 气体的直接排放,降低了环境污染的风险^[59]。

高温煅烧/热解法工艺简洁,设备简单,分离效率高,是目前大规模回收废旧 LIBs 正极材料过程中主要的分离方法之一。该方法能够在较高的处理温度下进行连续操作,并且保持工艺相对稳定,适合工业化处理废旧 LIBs 正极材料。同时,面对不同种类的电池材料具有良好的适应性,尤其适合处理难以通过其他物理或化学方法分离的物料。然而,热解过程仍需要解决如降低能耗,提升热效率等工业化应用中的关键问题。此外,热解过程中会产生大量的有害气体和副产物,需要有效的废气处理系统(如吸附装置、气体净化设备等)以减少对环境的危害。

2.2.2 熔盐热处理 熔盐热处理法是将固体无机盐加热至熔点以上形成液态反应介质,然后利用其作为热载体对正极材料中的黏结剂进行分解,从而达到分离正极活性物质的目的^[27,60]。

Wang 等^[61]以 AlCl₃-NaCl 作为熔盐体系,分离废旧 LIBs 正极活性材料和铝箔。AlCl₃-NaCl 熔盐体系的相变点为 153 °C,当加热温度超过 153 °C 时,AlCl₃-NaCl 混合物通过吸收大量热量由固体混合物转变熔融态。当温度降低时,储存在 AlCl₃-NaCl 熔盐中的热量被释放导致 PVDF 熔化,进而使活性材料和铝箔分离。在温度 160 °C,保温时间 20 min,熔盐和正极片质量比为 10:1,活性材料的分离效率为 99.8%。相较于其他熔盐体系,AlCl₃-NaCl 熔盐体系在相同条件下分离效率更高(见图 3d)。

Ji 等^[62]利用 LiCl、LiNO₃ 和 LiOH 分别组成 3 种二元熔盐体系从铝箔上分离正极活性材料,并对比了 3 种二元熔盐体系的分离性能。其中,LiNO₃-LiOH 熔盐体系的分离性能最好,在摩尔比(LiNO₃:LiOH)为 2:3、温度为 260 °C、分离时间为 30 min、熔盐与正极片质量比为 10:1 的条件下,活性材料

与铝箔的分离效率为 98.3%(质量分数)。同时, PVDF 分解过程中产生的 HF 可以被 LiOH 吸收, 有效减少了有害气体对环境的污染。Zha 等^[63]报道了一种由 $\text{LiNO}_3\text{--LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O--Li}_2\text{CO}_3$ 组成的三元熔盐体系分

离活性材料和铝箔。在 $n(\text{LiNO}_3):n(\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}):n(\text{Li}_2\text{CO}_3)$ 为 3:2:5, 正极片与熔盐的质量比为 1:2, 300 °C 保温 15 min 时, 活性物质的分离效率达到 99.98%。

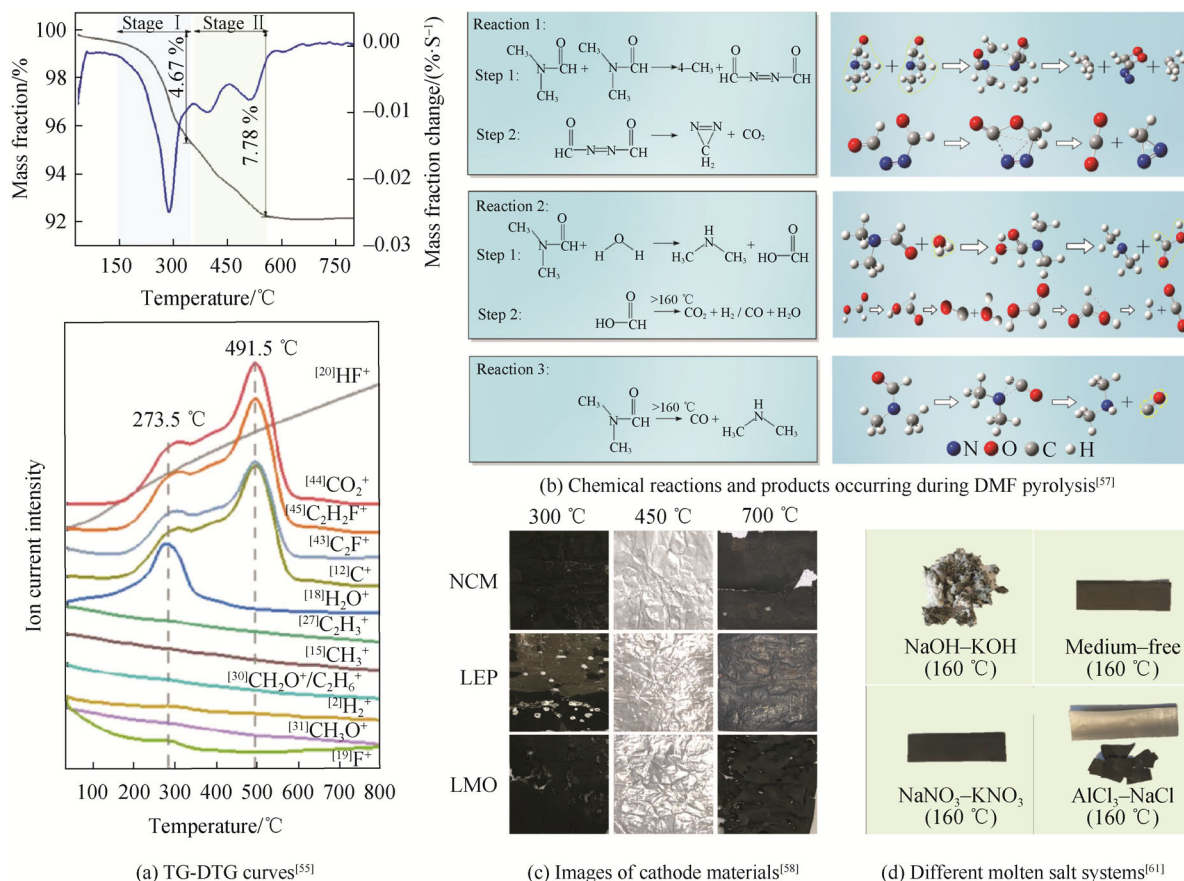


图3 热处理法分离体系、机理和产品示意图

Fig. 3 Schematic diagram of separation system, mechanism and products by thermal treatment method

表2 正极活性材料与铝箔分离的热处理法工艺

Table 2 Summary of thermochemical processes for separation of cathode materials and Al foil

Process	Samples	Atmosphere/system	Reaction conditions	Separation performance	Products	Ref.
Calcination/ pyrolysis	NCM	Air	400 °C, 2 h	88.60%	NCM cathode active materials/Al	[53]
	NCM	N ₂	600 °C, 15 min	100%	Li(Ni _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3})O ₂ /C/Al	[54]
	LFP	Air	550 °C, 2 h	99.64%	Li ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃ /Fe ₂ O ₃ /Al	[56]
	LFP	Air	450 °C	98.93%	Li ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃ /Fe ₂ O ₃ /Al	[57]
	Cathode mixture	N ₂	450 °C, 60 min	98.35%	Li(Ni _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3})O ₂ /Li ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃ /Fe ₂ O ₃ /LiMn ₂ O ₄ /Al	[58]
	LFP/ LCO/ NCM	Air	300 °C	97.1%	LiCoO ₂ /Co ₃ O ₄ /Li ₄ Mn ₃ O ₁₂ /Li _{0.9} Ni _{0.5} Co _{0.5} O _{2-x} /Al	[59]
Fused salt	LCO	AlCl ₃ -NaCl	160 °C, 20 min	99.8%	Cathode active material/Al	[61]
	LFP/ LCO/ NCM	LiCl-LiNO ₃ -LiOH	260 °C, 30 min	98.3%	Cathode active material/Al	[62]
	NCM	LiNO ₃ -LiOH·H ₂ O-Li ₂ CO ₃	300 °C, 15 min	99.98%	Cathode active material/Al	[63]

NCM is LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O₂. LFP is LiFePO₄. LCO is LiCoO₂.

熔盐热处理法具有工作温度范围广、导热系数高、工作压力低、无废水、可循环利用等优势^[64]。然而, 与高温热解法相比, 熔盐法在大规模工业生

产中所需的专业设备和熔盐介质导致初期投资过高。此外, 长时间的高温会导致碱金属的损耗和对设备的腐蚀。在经过多次循环分离后杂质组分富集,

如何使熔盐在长期运行中保证可持续性未得到深入研究。基于以上原因,目前熔盐法分离仍处于实验室研究阶段,在正极材料分离领域大规模工业化应用的过程中应优先解决以上问题。

2.3 溶剂溶解法

2.3.1 有机溶剂

根据“相似相溶”原理,强极

性的有机试剂可溶解 PVDF 等黏结剂,从而使活性材料与铝箔分离。目前,用于活性材料与集流体分离领域的溶剂如表 3 所示。常用于正极材料分离的有机溶剂有 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAC)和二甲基亚砜(DMSO)等^[65-66]。

表 3 溶剂法分离正极材料与集流体概况
Table 3 Solvent processes for separation of cathode materials and Al foil

System solvent	Samples	Solvent	Reaction conditions	Efficiency	Products	Ref.
Organic solvents	LCO	NMP	80 °C, 1 h	100%	Al foil, C, LiCoO ₂	[67]
	NCM	DMAC	60 °C, 85 min	100%	Al foil, C, LiMn _{1/3} Ni _{1/3} Co _{1/3} O ₂	[68]
	LCO	DMF	60 °C, 2 h	100%	Al foil, C, LiCoO ₂	[69]
	NCM	Ethylene glycol	S/L ratio = 1:10, 160 °C, 6 s	100%	Al foil, C, PVDF, LiNi _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	[70]
	NCM	Glycerin	200 °C, 350 r/min, 15 min	95%	Al foil, C, PVDF, LiNi _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	[71]
	NCM	Cyrene	S/L ratio = 500 g/L, 100 °C, 1 h	100%	Al foil, C, PVDF, LiNi _{0.6} Mn _{0.2} Co _{0.2} O ₂	[72]
	Cathode electrode mixture	Dimethyl isosorbide	S/L ratio = 1:40 g/mL, 150 °C, 5 h	100%	Al foil, cathode materials	[73]
	NCM	Phytic acid	S/L= 1/20 g/mL, 25 °C, 5 min	99.9%	Al foil, cathode materials	[74]
Alkaline solution	LCO	NaOH solution	L/S=7/1 mL/g, 90 °C, 2 h	100%	cathode materials, C	[75]
Fenton	LFP	0.2% H ₂ O ₂ system	25 °C 400 r/min, 4 min, S/L: 14.2	99.6%	Cathode materials, Al foil, C	[76]
	LFP	H ₂ O ₂ system	Ultrasonic power:100 W, 20 min, 50 °C	97%	Cathode materials, Al foil, C	[77]
IL/DES	LCO	1-Butyl-3-methyl-imidazolium-tetrafluoroborate	300 r/min, 180 °C, 25 min	99%	Al foil, C, PVDF, LiCoO ₂	[78]
	NCM	ChCl- Glycerin	190 °C, 15 min	99.86%	Al foil, C, PVDF, Li(NiCoMn) _{1/3} O ₂	[79]
	LFP	Potassium carbonate-ethylene glycol	S/L mass ratio = 1:20–25, 100 °C, 20 min	99.3%	Al foil, C, PVDF, LiFePO ₄	[80]
	NCM	Methanol-citric acid	45 °C, 15 min	99.5%	Al foil, C, Li(NiCoMn) _{1/3} O ₂	[81]
Supercritical fluid	LCO	Supercritical CO ₂	38 °C, 15 min, 10 MPa	98.86%	Al foil, C, Li(NiCoMn) _{1/3} O ₂	[82]

NMP 是目前溶解 PVDF 过程中应用最广泛的化学试剂。Zhao 等^[67]在利用 NMP 进行分离时发现,在室温条件下即使将正极片浸泡在 NMP 中 48 h 也难以实现活性材料与铝箔的分离,当温度升高至 80 °C 时,铝箔上的活性材料在短时间内能够全部分离(见图 4a)。Bankole 等^[68]对比了 DMAC、NMP、DMF 和 DMSO 4 种有机溶剂对废旧 NCM 电池正极中 PVDF 的溶解效果。结果表明,DMAC 对 PVDF 的溶解效果最好。在温度 60 °C、时间 85 min 的条件下,几乎所有的活性材料都从铝箔上得到剥离。Xu 等^[69]探究了 DMF 溶剂对正极材料的分离,结果表明 PVDF 能够完全溶解在 DMF 溶剂中。过滤后,DMF 溶剂可以循环使用,直至溶解能力达到饱和。NMP 等有机溶剂虽然能够有效地溶解 PVDF,但这些溶剂本身毒性较强,并且容易挥发,极易造成环境污染,其大规模工业应用受到限制。

为了避免有毒溶剂的使用,研究者们相继开发

了低毒性的有机溶剂,并用于正极活性材料的分离富集。Bai^[70]和 Gu 等^[71]分别利用乙二醇和甘油分离正极活性材料,回收后的活性材料晶体结构无损,铝箔没有被腐蚀(见图 4b)。昔兰尼(Cyrene)溶剂作为一种生物衍生的绿色试剂被认为能够替代 NMP、DMF 等有毒易挥发溶剂用于分离正极活性材料。在 Bai 等^[72]的研究中,使用 Cyrene 溶剂将 50 g 正极片浸入 100 mL Cyrene 溶剂中,在 100 °C 条件下加热搅拌 1 h 后,活性材料与铝箔有效分离。磷酸三乙酯和 γ-戊内酯同样被用于正极活性材料分离。分别在温度 100 °C 和 80 °C、加热搅拌时间 1 h 的条件下,实现了对活性材料和铝箔的完全分离。γ-戊内酯和磷酸三乙酯分离后的材料分别如图 4c 和图 4d 所示,分离后的正极活性颗粒分散,铝箔表面无残留^[83]。Buken 等^[73]利用异山梨醇二甲醚(DMI)对 PVDF 进行溶解。结果表明,DMI 会削弱 PVDF 聚合物链的相互作用,并与 PVDF 中的氢原子和氟原子建立氢键,减弱了 PVDF 在铝箔上的附着力,溶

解了部分 PVDF 并促使粘附界面膨胀, 从而分离正极活性材料。Chen 等^[74]利用植酸分离铝箔和活性材料, 如图 4e 所示, 铝箔与植酸接触后立即原位形成

超薄致密的铝-植酸络合层, 抑制了铝的连续腐蚀。铝箔与 NCM 活性材料能够在 5 min 内达到 >99.9% 的分离效率。

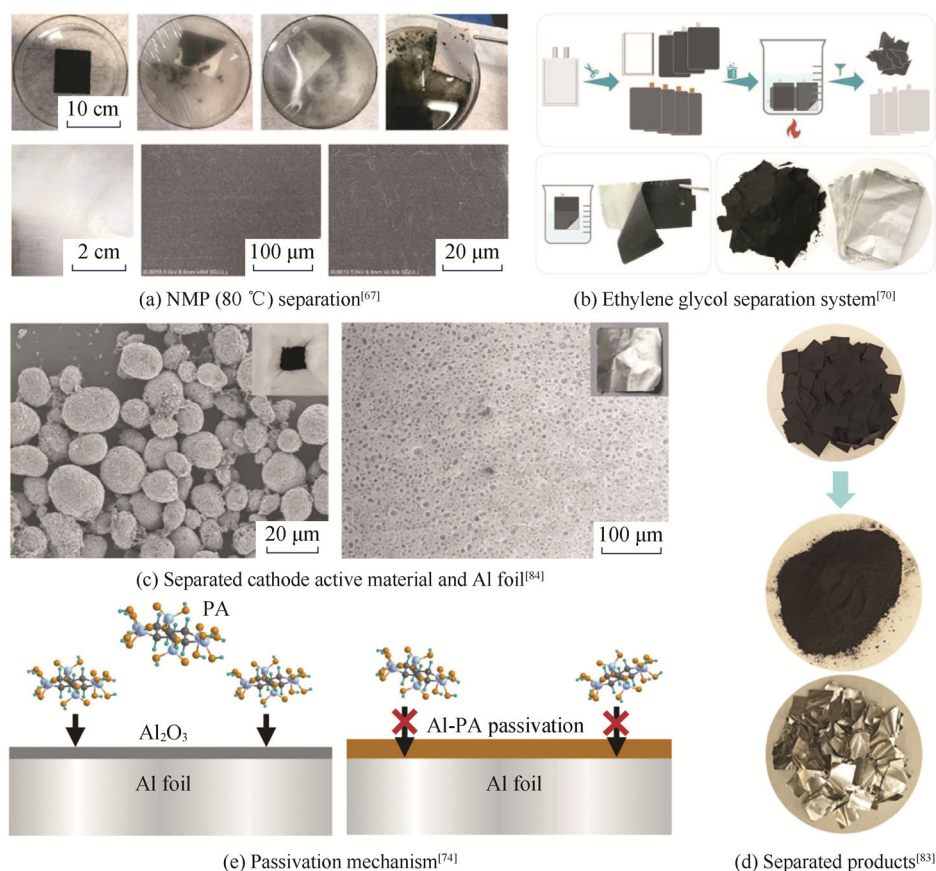
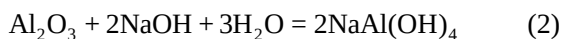
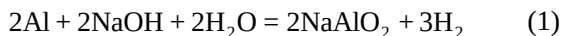


图 4 不同溶剂体系分离正极材料和集流体的产物及机制

Fig. 4 Products and mechanisms for separation cathode materials and aluminium foils in different solvent systems

有机溶剂溶解法是一种有效地将活性材料从集流体铝箔上分离出来的方法。然而, NMP 等强极性的有机试剂毒性较强、容易挥发, 会对生态环境构成威胁。近年来开发的环境友好型试剂价格昂贵, 难以产业化推广应用。此外, PVDF 降解后的小分子化合物(如碳氢化合物和有机氟化物)溶解在溶剂中难以分离, 导致溶剂饱和后处理困难。因此, 有机溶剂分离目前还停留在实验室阶段, 无法进入大规模回收的工业应用。

2.3.2 碱液溶解 正极活性材料和黏结剂通常不会与碱性溶液(NaOH)反应, 而根据铝的特殊性质, 可以利用 NaOH 溶液选择性将铝箔溶解, 从而实现活性材料和铝箔集流体的分离。在氢氧化钠溶液中, 正极片发生的反应如下^[85–86]:



铝箔在碱性溶液中的溶解速率与碱性溶液的浓

度相关, Bian 等^[87]利用高浓度的 NaOH 溶液 (10 mol/L) 对铝箔进行溶解, 实现了 LiFePO_4 活性材料的剥离。Ferreira 等^[88]的研究表明, 当 NaOH 溶液的浓度从 1% 增加到 10% 时, 铝箔的浸出速度显著增加。张永禄等^[89]采用循环碱浸—降温结晶工艺分离正极活性材料与集流体铝箔, 在浸出温度 90 °C, 时间 2 h 条件下铝的浸出率为 90.98%, 分离后的活性物质中平均铝含量为 0.78%。铝箔在溶解的过程中会伴随着 H_2 气体的释放, 存在安全隐患; 吴越等^[75]先通过焙烧将铝转化为氧化铝, 然后利用碱液将氧化铝溶解。该方法更安全, 并提高了溶解速度和溶解率。

碱浸法操作简单、经济性强, 但该工艺只实现了铝箔和正极活性材料的分离, 有相当一部分的黏结剂依然附着在正极活性材料表面, 需要利用焙烧等方法进一步去除。此外, 溶解在碱液中的铝需要在后端增加铝回收工艺, 导致流程长、设备费

用投入大的问题。在实际的工业生产中,大量的碱液导致废液难以处理,而如何处置和再利用废液,减少浪费和环境污染是碱液溶解分离法必须要解决的问题。

2.3.3 芬顿(Fenton)试剂氧化 Fenton 氧化法是利用过氧化氢(H_2O_2)和亚铁(Fe^{2+})试剂在化学反应中生成羟基自由基,以实现有机物的氧化降解^[90]。由于 PVDF 本质上是一种化学成分和结构简单的线性有机聚合物,利用 Fenton 氧化法可以将正极中的 PVDF 降解,实现活性材料与铝箔的分离。

Fenton 氧化过程中产生的羟基自由基可以将

PVDF 的长链破坏,削弱了 Al 箔与活性材料之间的附着力,进而导致活性材料从 Al 上剥离(见图 5a)。Wu 等^[76]利用废弃 LiFePO_4 中的 Fe^{2+} 诱导 Fenton 反应,在 H_2O_2 浓度 0.2%、转速 400 r/min、反应时间 4 min、固液比 14.2 g/L 最佳条件下,实现了废旧 LFP 正极材料与铝箔的完全分离,铝箔的回收率为 99.6%(质量分数)。Chen 等^[77]进一步使用超声强化,实现了 Fenton 氧化过程中羟基自由基的产生。在超声功率 100 W、 Fe^{2+} 浓度为 1 mmol/L、反应温度为 50 °C、时间为 20 min 的优化条件下活性材料与铝箔的分离效率达到 97%。

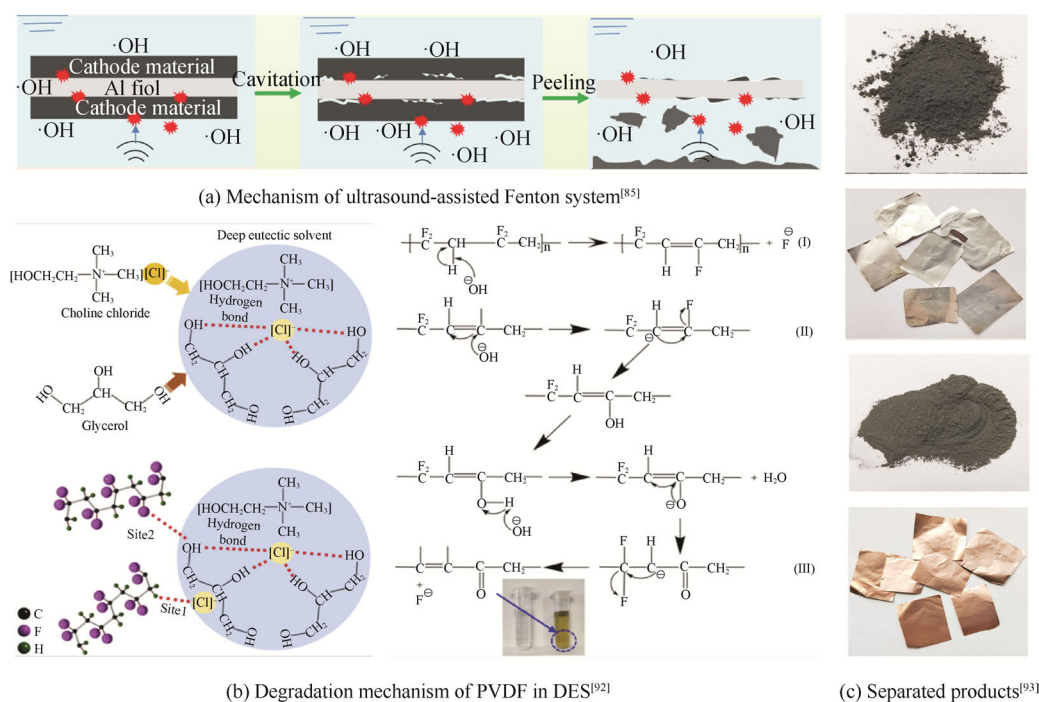


图 5 Fenton 氧化和 DES 溶剂分离体系的分离机理和产物示意图

Fig. 5 Schematic of the separation mechanism and products of the Fenton oxidation and DES separation system

Fenton 氧化法分是一种相对清洁的分离方法。然而,该方法处理量小,试剂成本较高,难以实现大规模工业化生产。此外, Fenton 氧化法在目前实验室阶段的研究中适用于 LFP 正极材料,对 NCM 和 LCO 正极材料的适用性尚未深入研究。在分离的过程中,体系中铁元素等杂质被引入系统,可能会对后续金属元素提取造成干扰。

2.3.4 离子液体/低共熔溶剂 离子液体(IL)是由有机阳离子和无机阴离子组成,在 100 °C 以下呈液体状态的盐类,具有可燃性低、热稳定性好和较宽的工作温度范围等优点^[91]。Zeng 等^[78]利用咪唑类 IL 首次对废旧 LIBs 中的正极活性材料与铝箔进行分离。结果表明,温度对 IL 体系的分离影响较大,

当温度低于 165 °C 时,活性材料的分离效率低下。随着温度的提高,活性材料的分离效率显著升高,在加热温度为 180 °C、搅拌转速 300 r/min、时间为 25 min 的最优条件下,铝箔与正极材料的分离率可达 99%。然而,IL 成本高昂、合成步骤复杂,限制了 IL 的广泛应用。

低共熔溶剂(DES)是继 IL 之后又一种显现出强大功能的混合型绿色溶剂,它们与 IL 具有许多相同的物理和化学性质。DES 是由不同配比的氢键受体(如季铵盐)和氢键供体(如酰胺、有机酸和多元醇等化合物)按一定的化学计量比组合而成的两组分或多组分共晶混合物^[92-93]。作为一类新型溶剂,DES 不仅有较低的熔点和蒸汽压,并且具有制备简便、价

格低廉、毒性低、溶解性好、不易挥发等特点^[94–95]。

Wang 等^[79]首次利用低毒、高效、低成本的氯化胆碱(ChCl)和甘油组成 DES 对正极材料与铝箔进行分离结果表明,在加热温度 190 °C,氯化胆碱与甘油摩尔比为 2.3 : 1.0,加热 15 min 的条件下,正极活性材料的分离率可达 99.86%(质量分数)。其分离机理如图 5b 所示,DES 中的氯化胆碱会产生碱性氢氧根离子,这些碱性基团会与 PVDF 链上的酸性氢原子进行结合,在碳链上形成不饱和双键,从而导致 PVDF 降解。Hua 等^[80]基于 DFT 计算发现 PVDF 分子链上的 F 表现出强的负静电电位,而氢原子表现出正静电电位,并且氢原子电位的最大值高于氟原子上的负静电电位的绝对值。基于这一发现,提出了采用碳酸钾(K₂CO₃)和乙二醇组成的 DES 降解黏结剂 PVDF 的方法。DES 中的 CO₃²⁻ 在反应过程中会与 PVDF 链上的氢原子结合形成 HCO₃⁻,氢原子的离开使 C—H 键断裂,碳链上会形成一个稳定的 C=C 双键。同时,为了保持电荷平衡,PVDF 中的 C—F 会加速断裂,从而导致 PVDF 的降解失活。如图 5c 所示,在 100 °C,20 min 条件下,活性材料可以与集流体完全分离,DES 可回收循环使用。除了这些中性 DES 之外,Han 等^[81]开发的弱酸性甲醇-柠檬酸 DES 在 45 °C 的较低温度下,可以在 15 min 内分离 99.5% 以上的 NCM 正极活性材料,分离得到的活性材料中杂质少,晶体结构良好。

与 NMP 等有机分离体系相比,IL 和 DESs 具有溶解性能强、分离条件温和、绿色环保等优点。目前,对 IL 和 DES 在分离正极材料的报道较少,并且处于实验室研究阶段。根据所报道的 DES 体系,乙二醇、丙三醇、碳酸钾、柠檬酸等试剂用量较大,相较于传统的水溶液体系仍存在成本高、难以大规模工业应用等难题。

2.3.5 超临界流体 超临界流体指在高于其临界温度和压力的条件下发生的同时具有宏观均质和微观非均质的流体,其表面张力接近于零,并且具有介于气体和液体之间的黏度、扩散率等独特性质^[96]。CO₂ 作为最常用的超临界流体介质,具有无毒、安全性高、临界压力和温度低等优点,能够快速、可靠地从混合物中分离出目标产物^[97]。

Fu 等^[98]以超临界二氧化碳与 DMSO 为溶剂,溶解正极材料中的黏结剂 PVDF,实现了正极活性材料与铝箔分离,并且在不破坏 PVDF 材料性能和重复使用性的前提下将 PVDF 回收。结果表明,PVDF 在超临界 CO₂ 下的溶解效果比常压下更好,

在温度 70 °C、压力为 8 MPa、时间为 13 min 的条件下 PVDF 的溶解效率能够达到 98.5%。随着黏结剂的溶解,正极活性材料分散为细小的颗粒,团聚程度显著降低。溶解在溶剂中的 PVDF 在常温常压下会析出,可通过离心和过滤收集,回收后的 PVDF 表面官能团的组成和含量保持不变,可循环利用。Mu 等^[82]则进一步利用超临界 CO₂ 技术同时实现了电解液的去除和正极材料的分离。结果表明,在温度 38 °C、时间 15 min、压力 10 MPa 时,正极活性材料与铝箔的分离效率为 98.86%(质量分数)。在高扩散率和低黏度的超临界 CO₂ 流体中,碳酸盐电解质首先被萃取去除,随后当黏结剂 PVDF 和 CO₂ 流体接触后,活性材料与铝箔之间的界面黏附力减弱。当容器内的温度和压力降低时,界面之间的结合力不足以抵抗应力,使活性材料从铝箔表面轻易脱落。

超临界流体分离法能够显著增强溶剂对黏结剂的溶解性能。然而,在分离过程中对反应压力和温度的控制条件严格,操作条件苛刻,导致该方法目前仍处于实验室规模。但作为一种绿色低碳的分离方法,随着超临界流体技术的不断发展,超临界流体分离正极材料在工业化应用中具有一定的发展潜力。

2.4 电化学法

电化学法是根据电解槽中氧化-还原反应的特性,如图 6a 所示,以废旧 LIBs 的正极片作为电解系统的阳极,在施加外接电流的情况下,阳极的活性材料与铝箔之间会发生析氧反应,在氧气气泡的作用下,铝箔与活性物质之间产生微小的间隙。当大量的气泡不断冲击二者之间的间隙,最终使活性物质与铝箔表面完全分离^[99]。

基于上述原理,Chu 等^[100]采用废旧 NCM 正极作为阳极,铜或铝作为阴极,硫酸钠作为电解液,如图 6b 所示。在供电电压为 30 V、电极间距为 15 cm、电解液硫酸钠浓度为 1.5 g/L 的条件下,阳极的活性材料与铝箔之间会发生析氧反应。同时,在氧气的作用下,铝箔表面会被氧化形成 Al₂O₃,正活性材料与 Al₂O₃ 的黏附力低于纯铝,这能够进一步促进活性材料与铝箔的分离。Wu 等^[101]研究报道了利用电解体系分离废旧 LFP 电池正极材料。在电解系统中,使用 3 g/L 硫酸钠作为电解液,LFP 正极材料在 10 V 电压下可与铝箔完全分离,分离后铝箔没有腐蚀痕迹,表面无杂质。机理分析表明,电解过程中同时产生氧气泡和羟基自由基,通过增大间隙和

氧化降解黏结剂降低了 PVDF 与 Al 箔之间的结合力, 从而实现了分离。

电化学法采用低压直流电源可实现正极活性材料与铝箔的分离, 分离过程具有操作简单、不消耗大量化学药剂的优点。然而, 在大规模产业应用的场景下, 电解分离过程对物料的处理量小, 分离效

率低下, 生产时会消耗大量电力, 导致分离的成本高。此外, 电化学法对材料的适用性差, 即使面对同种类的正极材料, 在尺寸、厚度不同的情况下, 分离条件也存在较大差异。因此, 电化学分离目前还停留在实验室阶段, 提高效率 and 材料适用性是实现大规模工业应用的必要条件。

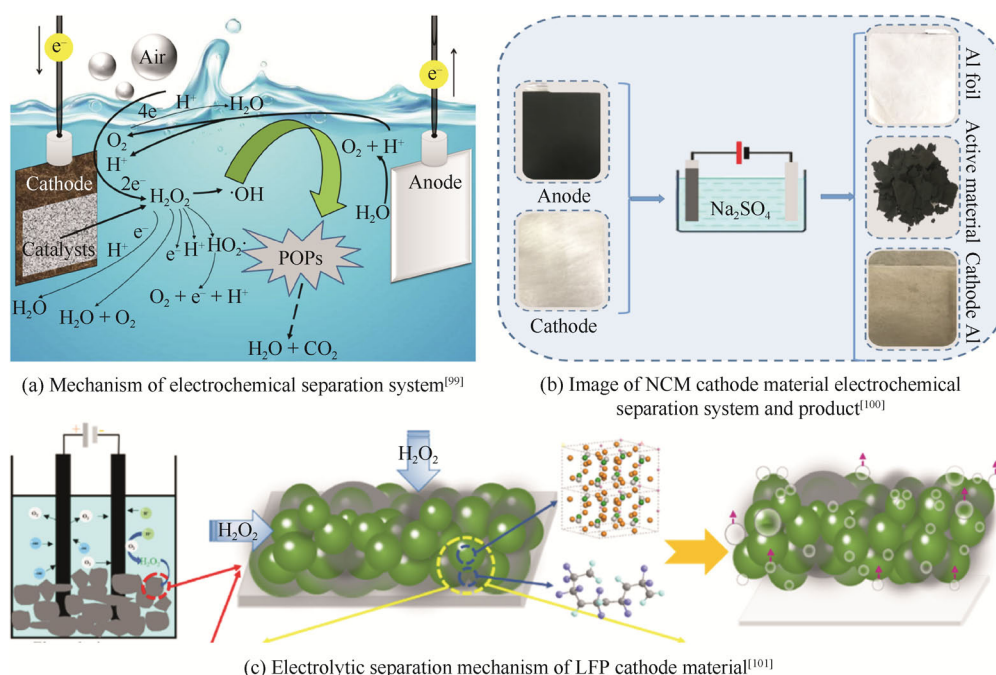


图 6 电化学体系分离正极材料和集流体的机理和产品示意图

Fig. 6 Schematic diagram of electrochemical system to separate cathode material and collector mechanism and products

3 总结与展望

综上所述, 废旧 LIBs 正极材料与集流体的分离取得了显著进展。从整体效果来看, 目前的分离方法已经成功将正极材料与集流体铝箔分离, 基本原理和工艺方法已经日趋成熟。但从局部角度分析, 不同的分离方法从环境、经济性和使用规模等方面仍存在一些亟待解决的问题。

物理法已广泛应用于工业实践, 但存在分离精度低等问题。通过热处理法和物理法联用, 即先通过热解脱除黏结剂, 再通过破碎分选的方法可改善分离效果, 实现正极活性材料与金属箔片的分离, 大幅降低正极活性材料中金属杂质的含量。但该方法仍难以实现高精度分离, 开发更高效的物理分选方法和工艺仍是未来研究的重要方向。相较于物理法, 化学法分离的精度更高, 但传统化学法分离活性物质材料多采用有毒或易挥发的物质, 二次污染风险大。Fenton 氧化法和超临界流体绿色环保, 但成本高, 难以产业化推广应用。开发绿色、安全、

低成本的溶剂, 实现活性物质材料经济和高效的分离是未来需要关注的另一个重要方向。

此外, 随着人工智能、图像识别和智能制造等技术在工业上的应用和发展, 集成、高效、智能化是未来废旧电池回收的主流趋势。通过机器学习算法分析历史生产数据优化工艺参数, 动态调整操作以提高分离效率。此外, 利用图像识别技术有助于颗粒大小和形态分析, 确保材料符合要求, 并检测如铝箔或黏结剂等杂质的残留。而通过结合机器视觉和工业机器人技术, 在放电、拆分、分离的过程中能够减少人工干预并提高效率。人工智能、图像识别和智能制造等技术的应用不仅能够精准控制分离过程, 还为锂电池回收行业的智能化和自动化发展提供助力。

参考文献:

- [1] 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.

- [2] SHAN M H, DANG C Y, MENG K, et al. Recycling of LiFePO_4 cathode materials: From laboratory scale to industrial production[J]. *Mater Today*, 2024, 73: 130–150.
- [3] JIANG S Q, NIE C C, LI X G, et al. Review on comprehensive recycling of spent lithium-ion batteries: A full component utilization process for green and sustainable production[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 315: 123684.
- [4] 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.
- [5] LI J J, LI L L, YANG R R, et al. Assessment of the lifecycle carbon emission and energy consumption of lithium-ion power batteries recycling: A systematic review and meta-analysis[J]. *J Energy Storage*, 2023, 65: 107306.
- [6] WEI Q, WU Y Y, LI S J, et al. Spent lithium ion battery (LIB) recycle from electric vehicles: A mini-review[J]. *Sci Total Environ*, 2023, 866: 161380.
- [7] 姚兰. 2023 年新能源汽车产销规模均超 900 万辆[J]. *汽车纵横*, 2024(2): 106–107.
- YAO Lan. *Auto Rev*, 2024(2): 106–107.
- [8] XU P P, TAN D H S, JIAO B L, et al. A materials perspective on direct recycling of lithium-ion batteries: Principles, challenges and opportunities[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(14): 2213168.
- [9] WU X X, LIU Y H, WANG J X, et al. Toward circular energy: Exploring direct regeneration for lithium-ion battery sustainability[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(32): e2403818.
- [10] ZHOU J H, ZHOU X, YU W H, et al. Towards greener recycling: Direct repair of cathode materials in spent lithium-ion batteries[J]. *Electrochem Energy Rev*, 2024, 7(1): 13.
- [11] 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.
- [12] LIU C L, JI H Y, LIU J Y, et al. An emission-free controlled potassium pyrosulfate roasting-assisted leaching process for selective lithium recycling from spent Li-ion batteries[J]. *Waste Manag*, 2022, 153: 52–60.
- [13] YU W H, GUO Y, SHANG Z, et al. A review on comprehensive recycling of spent power lithium-ion battery in China[J]. *eTransportation*, 2022, 11: 100155.
- [14] XU X Q, MU W N, XIAO T F, et al. A clean and efficient process for simultaneous extraction of Li, Co, Ni and Mn from spent Lithium-ion batteries by low-temperature NH_4Cl roasting and water leaching[J]. *Waste Manag*, 2022, 153: 61–71.
- [15] NAKAJIMA A, ZHENG Q X, OGAWA T, et al. Metal recovery of $\text{LiCoO}_2/\text{LiNiO}_2$ cathode materials by hydrothermal leaching and precipitation separation[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2022, 10(38): 12852–12863.
- [16] JIANG S Y, HUA H, ZHANG L, et al. Environmental impacts of hydrometallurgical recycling and reusing for manufacturing of lithium-ion traction batteries in China[J]. *Sci Total Environ*, 2022, 811: 152224.
- [17] 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.
- [18] BAUM Z J, BIRD R E, YU X, et al. Lithium-ion battery Recycling—Overview of techniques and trends[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7(2): 712–719.
- [19] LIU J D, MAK T Y, MENG Z, et al. Efficient recovery of lithium as Li_2CO_3 and cobalt as Co_3O_4 from spent lithium-ion batteries after leaching with p-toluene sulfonic acid[J]. *Hydrometallurgy*, 2023, 216: 106012.
- [20] BAI X, SUN Y Z, LI X F, et al. A deep dive into spent lithium-ion batteries: From degradation diagnostics to sustainable material recovery[J]. *Electrochem Energy Rev*, 2024, 7(1): 33.
- [21] HE M Y, JIN X, ZHANG X G, et al. Combined pyro-hydrometallurgical technology for recovering valuable metal elements from spent lithium-ion batteries: A review of recent developments[J]. *Green Chem*, 2023, 25(17): 6561–6580.
- [22] ZHA Y C, MENG Q, DONG P, et al. The latest research on the pre-treatment and recovery methods of spent lithium-ion battery cathode material[J]. *Ionics*, 2024, 30(2): 623–645.
- [23] MAISEL F, NEEF C, MARSCHEIDER-WEIDEMANN F, et al. A forecast on future raw material demand and recycling potential of lithium-ion batteries in electric vehicles[J]. *Resour Conserv Recycl*, 2023, 192: 106920.
- [24] 韩继龙, 王奎虎, 周理龙, 等. 废旧锂离子电池回收稀有金属锂的研究进展和展望[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(10): 2722–2733.
- HAN Jilong, WANG Kuihu, ZHOU Lilong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(10): 2722–2733.
- [25] ZENG Z H, DONG Y, YUAN S H, et al. Natural mineral compounds in energy-storage systems: Development, challenges, prospects[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 45: 442–464.
- [26] ZENG Z H, XU P P, LI J X, et al. Large-scale and homogenized strategies of spent LiFePO_4 recycling: Reconstruction of targeted lattice[J]. *Adv Funct Materials*, 2024, 34(6): 2308671.
- [27] XIAO Z M, YANG Y X, LI Y Z, et al. Strong oxidizing molten salts for strengthening structural restoration enabling direct regeneration of spent layered cathode[J]. *Small*, 2024, 20(26): e2309685.
- [28] SONG W, LIU J W, YOU L, et al. Re-synthesis of nano-structured LiFePO_4 /graphene composite derived from spent lithium-ion battery for booming electric vehicle application[J]. *J Power Sources*, 2019, 419: 192–202.
- [29] LI P W, LUO S H, ZHANG L, et al. Progress, challenges, and prospects of spent lithium-ion batteries recycling: A review[J]. *J Energy Chem*, 2024, 89: 144–171.
- [30] WANG T Y, TAO T Y, LV W G, et al. Selective recovery of cathode materials from spent lithium-ion battery material with a near-room-temperature separation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(8): 10267–10276.
- [31] LEI H, ZENG Z H, LI J X, et al. Homogenization and upcycling of hetero spent LiCoO_2 cathodes: Rational introduction of Li/co anti-sites toward enhanced high-voltage stability[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(37): 2402325.
- [32] ZHANG S Q, WANG M, ZHOU Z M, et al. Multifunctional electrode design consisting of 3D porous separator modulated with patterned anode for high-performance dual-ion batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(39): 1703035.
- [33] CHEN H, LING M, HENCZ L, et al. Exploring chemical, mechanical, and electrical functionalities of binders for advanced energy-storage devices[J]. *Chem Rev*, 2018, 118(18): 8936–8982.
- [34] SHI Y, ZHOU X Y, YU G H. Material and structural design of novel binder systems for high-energy, high-power lithium-ion batteries[J].

- Acc Chem Res, 2017, 50(11): 2642–2652.
- [35] VENABLES J D. Adhesion and durability of metal-polymer bonds[J]. J Mater Sci, 1984, 19(8): 2431–2453.
- [36] XIAO J F, LI J, XU Z M. Challenges to future development of spent lithium ion batteries recovery from environmental and technological perspectives[J]. Environ Sci Technol, 2020, 54(1): 9–25.
- [37] 马伊, 曹世伟, 邢延, 等. 废锂电池粘结剂去除和回收研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2023, 32(11): 34–43.
- MA Yi, CAO Shiwei, XING Yan, et al. China Adhes, 2023, 32(11): 34–43.
- [38] WANG M M, LIU K, YU J D, et al. Challenges in recycling spent lithium-ion batteries: Spotlight on polyvinylidene fluoride removal[J]. Glob Chall, 2023, 7(3): 2200237.
- [39] 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.
- [40] KHODADADMAHMOUDI G, JAVDAN TABAR K, HOMAYOUNI A H, et al. Recycling spent lithium batteries—an overview of pretreatment flowsheet development based on metallurgical factors[J]. Environ Technol Rev, 2023, 12(1): 2248559.
- [41] ZHANG T, HE Y Q, GE L H, et al. Characteristics of wet and dry crushing methods in the recycling process of spent lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2013, 240: 766–771.
- [42] GRANATA G, PAGNANELLI F, MOSCARDINI E, et al. Simultaneous recycling of nickel metal hydride, lithium ion and primary lithium batteries: Accomplishment of European Guidelines by optimizing mechanical pre-treatment and solvent extraction operations[J]. J Power Sources, 2012, 212: 205–211.
- [43] ZHANG G W, HE Y Q, WANG H F, et al. Application of mechanical crushing combined with pyrolysis-enhanced flotation technology to recover graphite and LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries[J]. J Clean Prod, 2019, 231: 1418–1427.
- [44] HOREH N B, MOUSAVI S M, SHOJAOSADATI S A. Bioleaching of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries using *Aspergillus Niger*[J]. J Power Sources, 2016, 320: 257–266.
- [45] BERTUOL D A, TONIASSO C, JIMÉNEZ B M, et al. Application of spouted bed elutriation in the recycling of lithium ion batteries[J]. J Power Sources, 2015, 275: 627–632.
- [46] GEORGI-MASCHLER T, FRIEDRICH B, WEYHE R, et al. Development of a recycling process for Li-ion batteries[J]. J Power Sources, 2012, 207: 173–182.
- [47] WANG H F, LIU J S, BAI X J, et al. Separation of the cathode materials from the Al foil in spent lithium-ion batteries by cryogenic grinding[J]. Waste Manag, 2019, 91: 89–98.
- [48] LI J H, SHI P X, WANG Z F, et al. A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries[J]. Chemosphere, 2009, 77(8): 1132–1136.
- [49] REN J, ZHANG Z W, CHEN Z K, et al. Interfacial process engineering of a co-grinding agent for recycling spent lithium-ion batteries[J]. Green Chem, 2023, 25(23): 9795–9804.
- [50] RONG D, ZHANG G D, SUN Q, et al. Experimental study on gas production characteristics of electrolyte of lithium-ion battery under pyrolysis conditions[J]. J Energy Storage, 2023, 74: 109367.
- [51] JIE Y F, YANG S H, HU F, et al. Gas evolution characterization and phase transformation during thermal treatment of cathode plates from spent LiFePO_4 batteries[J]. Thermochim Acta, 2020, 684: 178483.
- [52] PAN C, SHEN Y F. Pyrometallurgical recycling of spent lithium-ion batteries from conventional roasting to synergistic pyrolysis with organic wastes[J]. J Energy Chem, 2023, 85: 547–561.
- [53] SONG D W, WANG X Q, ZHOU E L, et al. Recovery and heat treatment of the $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ cathode scrap material for lithium ion battery[J]. J Power Sources, 2013, 232: 348–352.
- [54] YANG Y, HUANG G Y, XU S M, et al. Thermal treatment process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. Hydrometallurgy, 2016, 165: 390–396.
- [55] WANG T Y, YI C X, GE P, et al. Fluorine migration and *in situ* doping for regeneration of Ni-rich $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material from spent lithium-ion batteries[J]. Sci China Mater, 2023, 66(9): 3433–3444.
- [56] 杜进桥, 田杰, 李艳. 废旧磷酸铁锂正极片的低温热解工艺研究[J]. 电源技术, 2022, 46(7): 743–747.
- DU Jinqiao, TIAN Jie, LI Yan. Chin J Power Sources, 2022, 46(7): 743–747.
- [57] ZHONG X H, HAN J W, MAO X H, et al. Innovative methodology for green recycling of spent lithium-ion batteries: Effective pyrolysis with DMF[J]. J Clean Prod, 2022, 377: 134503.
- [58] HU Z L, ZHU N W, WEI X R, et al. Efficient separation of aluminum foil from mixed-type spent lithium-ion power batteries[J]. J Environ Manage, 2021, 298: 113500.
- [59] WANG M M, TAN Q Y, LIU L L, et al. A facile, environmentally friendly, and low-temperature approach for decomposition of polyvinylidene fluoride from the cathode electrode of spent lithium-ion batteries[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2019, 7(15): 12799–12806.
- [60] 闫旭, 李继东, 李振, 等. 以废旧锂离子电池正极材料还原产物为原料熔盐合成钴酸锂循环利用[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(7): 1680–1688.
- YAN Xu, LI Jidong, LI Zhen, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(7): 1680–1688.
- [61] WANG M M, TAN Q Y, LIU L L, et al. Efficient separation of aluminum foil and cathode materials from spent lithium-ion batteries using a low-temperature molten salt[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2019, 7(9): 8287–8294.
- [62] JI Y, JAFVERT C T, ZHAO F. Recovery of cathode materials from spent lithium-ion batteries using eutectic system of lithium compounds[J]. Resour Conserv Recycl, 2021, 170: 105551.
- [63] ZHA Y C, FEI Z T, YANG Z L, et al. High separation efficiency of ternary cathode materials from spent lithium-ion batteries by ternary molten Li-salt method[J]. Sustain Mater Technol, 2023, 35: e00575.
- [64] QU X, ZHANG B L, ZHAO J J, et al. Salt-thermal methods for recycling and regenerating spent lithium-ion batteries: A review[J]. Green Chem, 2023, 25(8): 2992–3015.
- [65] 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.
- [66] HE Y Q, YUAN X, ZHANG G W, et al. A critical review of current technologies for the liberation of electrode materials from foils in the recycling process of spent lithium-ion batteries[J]. Sci Total Environ, 2021, 766: 142382.
- [67] ZHAO Y, FANG L Z, KANG Y Q, et al. A novel three-step approach to separate cathode components for lithium-ion battery recycling[J]. Rare Met, 2021, 40(6): 1431–1436.
- [68] BANKOLE O E, LEI L X. Recovery of $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ from spent lithium-ion battery using a specially designed device[J]. Environ Eng

- Manag J, 2018, 17(5): 1043–1051.
- [69] XU Y N, SONG D W, LI L, et al. A simple solvent method for the recovery of Li_xCoO_2 and its applications in alkaline rechargeable batteries[J]. J Power Sources, 2014, 252: 286–291.
- [70] BAI Y C, MURALIDHARAN N, LI J L, et al. Sustainable direct recycling of lithium-ion batteries *via* solvent recovery of electrode materials[J]. ChemSusChem, 2020, 13(21): 5664–5670.
- [71] GU K H, CHANG J H, MAO X H, et al. Efficient separation of cathode materials and Al foils from spent lithium batteries with glycerol heating: A green and unconventional way[J]. J Clean Prod, 2022, 369: 133270.
- [72] BAI Y C, HAWLEY W B, JAFTA C J, et al. Sustainable recycling of cathode scraps *via* Cyrene-based separation[J]. Sustain Mater Technol, 2020, 25: e00202.
- [73] BUKEN O, MANCINI K, SARKAR A. A sustainable approach to cathode delamination using a green solvent[J]. RSC Adv, 2021, 11(44): 27356–27368.
- [74] CHEN Z H, FENG R K, WANG W Y, et al. Reaction-passivation mechanism driven materials separation for recycling of spent lithium-ion batteries[J]. Nat Commun, 2023, 14(1): 4648.
- [75] 吴越, 裴锋, 贾露路, 等. 从废旧磷酸铁锂电池中回收铝、铁和锂[J]. 电源技术, 2014, 38(4): 629–631.
- WU Yue, PEI Feng, JIA Lulu, et al. Chin J Power Sources, 2014, 38(4): 629–631.
- [76] WU L X, ZHANG F S, YUE X H, et al. *In-situ* inducing hydroxyl radicals for the stripping of cathode materials from spent lithium iron phosphate battery[J]. J Clean Prod, 2022, 372: 133749.
- [77] CHEN X P, LI S Z, WANG Y, et al. Recycling of LiFePO_4 cathode materials from spent lithium-ion batteries through ultrasound-assisted Fenton reaction and lithium compensation[J]. Waste Manag, 2021, 136: 67–75.
- [78] ZENG X L, LI J H. Innovative application of ionic liquid to separate Al and cathode materials from spent high-power lithium-ion batteries[J]. J Hazard Mater, 2014, 271: 50–56.
- [79] WANG M M, TAN Q Y, LIU L L, et al. A low-toxicity and high-efficiency deep eutectic solvent for the separation of aluminum foil and cathode materials from spent lithium-ion batteries[J]. J Hazard Mater, 2019, 380: 120846.
- [80] HUA Y H, XU Z H, ZHAO B J, et al. Efficient separation of electrode active materials and current collector metal foils from spent lithium-ion batteries by a green deep eutectic solvent[J]. Green Chem, 2022, 24(20): 8131–8141.
- [81] HAN Y R, YAN M L, FANG Y Z, et al. Efficient recovery of Al foil and regeneration of cathode materials from spent lithium-ion batteries with methanol-citric acid[J]. J Power Sources, 2024, 603: 234417.
- [82] MU D D, LIANG J Q, ZHANG J, et al. Exfoliation of active materials synchronized with electrolyte extraction from spent lithium-ion batteries by supercritical CO_2 [J]. ChemistrySelect, 2022, 7(20): e202200841.
- [83] BAI Y C, ESSEHLI R, JAFTA C J, et al. Recovery of cathode materials and aluminum foil using a green solvent[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2021, 9(17): 6048–6055.
- [84] FANG Z, DUAN Q L, PENG Q K, et al. A sustainable delamination method to completely separate spent cathode foils *via* biomass-derived γ -valerolactone[J]. Green Chem, 2023, 25(4): 1546–1558.
- [85] BISWAL B K, ZHANG B, THI MINH TRAN P, et al. Recycling of spent lithium-ion batteries for a sustainable future: Recent advancements[J]. Chem Soc Rev, 2024, 53(11): 5552–5592.
- [86] LIU A W, HU G W, WU Y F, et al. Life cycle environmental impacts of pyrometallurgical and hydrometallurgical recovery processes for spent lithium-ion batteries: Present and future perspectives[J]. Clean Technol Environ Policy, 2024, 26(2): 381–400.
- [87] BIAN D C, SUN Y H, LI S, et al. A novel process to recycle spent LiFePO_4 for synthesizing LiFePO_4/C hierarchical microflowers[J]. Electrochim Acta, 2016, 190: 134–140.
- [88] FERREIRA D A, PRADOS L M Z, MAJUSTE D, et al. Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries[J]. J Power Sources, 2009, 187(1): 238–246.
- [89] 张永禄, 尹飞, 揭晓武, 等. 碱循环浸出法分离废旧锂离子电池中铝的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(12): 22–26.
- ZHANG Yonglu, YIN Fei, JIE Xiaowu, et al. Nonferrous Met Extr Metall, 2018(12): 22–26.
- [90] BELLO M M, ABDUL RAMAN A A, ASGHAR A. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment[J]. Process Saf Environ Prot, 2019, 126: 119–140.
- [91] ZOU Y Q, EICHHORN J, RIEGER S, et al. Ionic liquids tailoring crystal orientation and electronic properties for stable perovskite solar cells[J]. Nano Energy, 2023, 112: 108449.
- [92] FAN Y X, KONG Y L, JIANG P X, et al. Development and challenges of deep eutectic solvents for cathode recycling of end-of-life lithium-ion batteries[J]. Chem Eng J, 2023, 463: 142278.
- [93] CHANG X, FAN M, GU C F, et al. Selective extraction of transition metals from spent $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ cathode *via* regulation of coordination environment[J]. Angew Chem Int Ed, 2022, 61(24): e202202558.
- [94] LIU C H, CAO Y Q, SUN W J, et al. Highly efficient lithium-ion battery cathode material recycling using deep eutectic solvent based nanofluids[J]. RSC Sustain, 2023, 1(2): 270–281.
- [95] LI T B, XIONG Y G, YAN X H, et al. Closed-loop cobalt recycling from spent lithium-ion batteries based on a deep eutectic solvent (DES) with easy solvent recovery[J]. J Energy Chem, 2022, 72: 532–538.
- [96] BAEK D L, FOX R V, CASE M E, et al. Extraction of rare earth oxides using supercritical carbon dioxide modified with tri-*n*-butyl phosphate–nitric acid adducts[J]. Ind Eng Chem Res, 2016, 55(26): 7154–7163.
- [97] LIU Y L, MU D Y, LI R H, et al. Purification and characterization of reclaimed electrolytes from spent lithium-ion batteries[J]. J Phys Chem C, 2017, 121(8): 4181–4187.
- [98] FU Y P, SCHUSTER J, PETRANIKOVA M, et al. Innovative recycling of organic binders from electric vehicle lithium-ion batteries by supercritical carbon dioxide extraction[J]. Resour Conserv Recycl, 2021, 172: 105666.
- [99] LIN Y H, HUO P F, LI F Y, et al. A critical review on cathode modification methods for efficient Electro-Fenton degradation of persistent organic pollutants[J]. Chem Eng J, 2022, 450: 137948.
- [100] CHU W, ZHANG Y L, CHEN L L, et al. Comprehensive recycling of Al foil and active materials from the spent lithium-ion battery[J]. Sep Purif Technol, 2021, 269: 118704.
- [101] YAN S X, JIANG Y Z, CHEN X P, et al. Improved advanced oxidation process for *In situ* recycling of Al foils and cathode materials from spent lithium-ion batteries[J]. Ind Eng Chem Res, 2022, 61(34): 12728–12738.

Progress on Separation of Cathode Materials and Collector from Spent Lithium-Ion Batteries

WEN Yunpeng¹, ZENG Zihao¹, DONG Zeyu¹, CAO Linbin², XU Wei², GE Peng¹, YANG Yue¹

(1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Shenzhen Zhongmai Technology Co., Ltd., Shenzhen 518000, Guangdong, China)

Extended Abstract

With the rapid development of portable electronic devices and electric vehicles, the production and demand of lithium-ion batteries (LIBs) have increased exponentially. Due to the limited life of LIBs, a huge amount of spent LIBs will inevitably be produced in the next 10~20 years. Efficient and clean recovery of spent LIBs is significant for resource recycling and environmental protection. In the recovery process, the cathode active material containing valuable metals must be separated efficiently from the Al foil collector. This procedure is a crucial link to reduce the difficulty of subsequent metal extraction and to achieve resource recovery. However, the organic binder polyvinylidene fluoride (PVDF), due to its strong adhesion and stability, has become a critical factor hindering the separation of cathode active materials. Currently, the methods for separating cathode active materials from Al foils can be classified into physical, thermal treatment, solvent dissolution, and electrochemical methods. The physical methods include mechanical crushing and grinding. The active materials separate when the cathode is exposed to mechanical forces in a shredder or impact/shear crusher. However, using mechanical crushing or conventional grinding methods are difficult to remove the organic binders on the active material surface only by mechanical force.

Depending on the difference in thermal stability of the PVDF, Al foil and the active material, melting or degrading the PVDF binder on the surface of the cathode material can be used to separate the cathode active material. Direct calcination of PVDF is prone to pollutant emissions, and the pyrolysis process using a fully enclosed environment allows for better control and treatment of pollutant gases. Meanwhile, alkaline calcium oxide can accelerate the catalytic degradation of PVDF and enable the *in-situ* capture of inorganic fluoride. Apart from direct calcination / pyrolysis, new technology, such as molten salt-mediated treatment, can achieve the melting or degradation of PVDF in solid thermal media, detaching the cathode material from the Al foil and preventing the release of fluoride.

Traditional strong polar organic solvents such as NMP, DMF, *etc.* can dissolve the binder by using the principle of similar solubility. However, the volatility and toxicity of these solvents are important obstacles to large-scale applications. The exploitation of organic solvents such as ethylene glycol and triethyl phosphate is expected to enable the replacement of highly volatile organic solvents. In addition, ionic liquids and deep eutectic solvents, as the new generation of green solvents, have shown potential for application in the separation of cathode materials. In addition to organic solvents, alkaline dissolution, oxidation by Fenton's reagent and electrochemical methods as representative of aqueous systems provide diverse options for the separation of cathode materials.

Summary and prospects In summary, the current separation of spent LIBs cathode materials from the collector has made remarkable progress. In terms of overall effect, the current separation methods have successfully separated the cathode material from the collector Al foil, and the basic principles and process methods have been well investigated. However, analysis from a partial point of view, there are still some problems that need to be solved for different separation methods in terms of environment, economy and scale of use. Although the physical method has been widely used in industrial practice, problems such as low separation accuracy remain. The separation effect can be improved by the combined use of heat treatment method and physical method, *i.e.*, the binder is removed by pyrolysis followed by crushing and sorting. This method achieves the separation of active materials from metal foils and substantially reduces the content of metal impurities in the active materials. However, this method is still difficult to achieve high-precision separation, and the development of more efficient physical separation methods and processes is still an important direction for future research. Compared with the physical method, the chemical method separates with higher precision. However, traditional chemical separation of active materials mostly uses toxic or volatile substances, with a high risk of secondary pollution. Fenton oxidation and supercritical fluid are green and environmentally friendly, but the high cost makes it difficult to industrialize and promote the application. The development of green, safe and low-cost solvents to achieve economic and efficient separation of active materials is another important direction that needs attention in the future.

Keywords spent lithium-ion battery; cathode material; polyvinylidene fluoride; separation