

废旧锂离子电池石墨负极材料的回收

者荣杰^{1,2,3}, 郑硕航^{1,2}, 张凯洋^{1,2}, 王晓彤^{1,2}, 吴兴隆^{1,2}(1. 东北师范大学物理学院, 长春 130024; 2. 东北师范大学紫外光发射材料与技术教育部重点实验室, 长春 130024;
3. 东北师范大学化学学院, 长春 130024)

摘 要: 在全球加速推进能源转型的背景下, 锂离子电池(LIBs)规模化应用导致退役电池数量激增。石墨具有高导电性、优异比容量和低成本等特性, 被广泛用作锂离子电池负极材料。随着全球锂电装机量的快速增长, 退役电池将产生大量废旧石墨(S-Gr), 亟须开发高效回收技术以实现资源循环利用。本文聚焦兼具环境污染风险与资源回收价值的 S-Gr, 系统探讨其循环再生的策略与应用前景。首先基于石墨负极的失效机制, 深入解析锂离子在多次嵌入/脱出过程中的结构演化规律及性能衰退机制, 阐明影响再生效率的关键制约因素。继而从资源循环利用视角, 全面评述当前主流的 S-Gr 再生技术体系: 物理分选(浮选、筛分等)、湿法冶金(包括酸浸、碱处理等)、火法冶金(高温提纯)及湿法-火法联用等。在应用拓展方面, 重点探讨再生石墨在新型储能器件(钠/钾/锂离子电池)、高附加值功能材料(氧化石墨烯、掺杂石墨)及环境催化/吸附领域的创新应用路径。最后, 本文针对 S-Gr 回收领域的技术瓶颈与未来发展方向进行了展望, 为构建动力电池产业链闭环和推进实现 双碳战略目标提供了理论支撑与技术参考。

关键词: 锂离子电池; 废旧石墨; 负极回收; 再生利用; 失效机制

中图分类号: X705 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)08-2194-16

网络出版时间: 2025-05-29



全球化石能源的过度消耗已引发气候变化、空气污染等严峻的环境问题, 推动可再生能源(如风能、太阳能)的大规模应用及配套储能技术的发展, 成为实现碳中和目标的必由之路^[1-3]。世界各国在

双碳 (即碳达峰、碳中和)战略目标的指引下致力于发展可再生能源, 减少化石能源的使用量。锂离子电池(LIBs)具有能量密度高、循环寿命长等特点^[4-6], 被广泛应用于电动汽车、便携式电子设备和可再生能源存储系统等领域^[7-9]。近些年来, 新能源汽车行业飞速发展, 从而导致 LIBs 产量激增。2022 年, 全球电动汽车销量超过 1000 万辆, 相较 2017 年增长了 10 倍, 国际能源署预测, 预计到 2030 年电动汽车销量将有望突破 1.25 亿辆^[10]。与此同时, LIBs 市场的规模预计将在未来十年内显著扩张, 其能源容量需求将从 2022 年的约 700 GW·h 增长至 2030 年的约 4.7 TW·h。整个 LIBs 全价值链的收入预计也将从 2022 年的约 850 亿美元增长至 2030 年的约 4000 亿美元, 这一增长归因于社会通

过使用清洁能源减少碳排放量^[11-12]。然而, 随着市场的快速扩张, 电池寿命失效管理的问题日益凸显, 预计到 2030 年, 全球范围内废旧锂电池的年产生量将会达到 370 万 t(见图 1a)^[13], 因此对废旧电池先进回收方案的需求也变得尤为迫切。

废旧锂离子电池(S-LIBs)主要包含圆柱、方形和软包等类型, 它们主要是由正极材料(如 LiCoO_2 ^[14-15]、 LiFePO_4 ^[16-17]和 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ ^[18-20]等)、负极材料(主要是石墨)、电解液、隔膜和外壳组成。因此, 在 S-LIBs 中含有大量金属和有机氟化物等有害物质, 同时也存在一些有价值成分(锂、镍、钴、锰、铜和石墨)。石墨是碳的一种同素异形体, 同时也是一种天然单质矿物^[21-23], 因层状结构而闻名, 这种结构赋予了它独特的物理、化学性质, 包括优异的电导率和热导率^[24-26]、润滑性^[27]以及化学稳定性^[28]。基于这些特性, 石墨已形成多维度的应用体系(见图 1b): 在传统领域主要服务于冶金铸造、耐火材料及书写工具制造; 而在战略性新兴产业中, 则重点应

收稿日期: 2025-02-10。 修订日期: 2025-03-09。

基金项目: 国家自然科学基金(52173246)。

第一作者: 者荣杰(1998), 男, 博士研究生。

通信作者: 吴兴隆(1982), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-02-10. Revised date: 2025-03-09.

First author: ZHE Rongjie (1998-), male, Doctoral candidate.

E-mail: rongjiezhe888@nenu.edu.cn

Correspondent author: WU Xinglong (1982-), male, PhD., Professor.

E-mail: xinglong@nenu.edu.cn

用于导电材料、密封材料和新能源电池领域。石墨在中国的消费结构正经历显著转型, 2015 年传统工业应用占比达 78.6%, 但至 2021 年新兴产业需求已快速攀升至 43.5%, 其中导电材料在天然石墨消费中的战略地位持续提升。在“双碳”战略的推动下, 中国新能源产业蓬勃发展, 石墨在中国已经成为重要资源之一。美国、俄罗斯、日本等国将石墨列入稀缺战略性矿产资源清单^[4]。目前正极材料的回收技术已趋于成熟, 已建立较为完善的产业链。然而, 与正极材料回收相比, 石墨负极的关注度较低, 主要原因在于其附加值相对较低^[29-30], 而生产适用于电池的高品质石墨成本较高。石墨须在惰性气氛中经 2500~3000 °C 的高温煅烧处理, 生产成本与部分用于正极材料的金属相当。在传统的 S-LIBs 回收技术中, 负极材料通常被高温焚烧或丢弃为炉渣, 这样不仅会导致颗粒物污染, 还会加剧

温室效应^[31]。此外, 电解质和添加剂的毒性^[32]、负极材料中锂离子的含量远高于环境水平^[33], 以及日益增长的石墨需求, 都进一步突显了负极材料回收的重要性。

综上, 从经济、资源和环境保护的角度出发, S-Gr 的回收具有重要的战略意义。在此背景下, 本文系统地总结了 S-LIBs 的失效机制, 分析了影响回收利用的关键因素, 并重点概述了当前从 S-LIBs 中分离石墨的主要方法。此外, 本文将分离后的 S-Gr 再利用分为 2 类: 一类是作为电池材料直接应用, 另一类则将 S-Gr 转化为高附加值材料应用于其他领域(如催化剂、吸附剂和石墨烯等)。通过分析 S-Gr 在储能与非储能领域的潜在应用, 本文进一步探讨了当前技术面临的挑战与未来发展方向, 为 S-Gr 的高效回收与再利用提供了理论基础和实践指导。

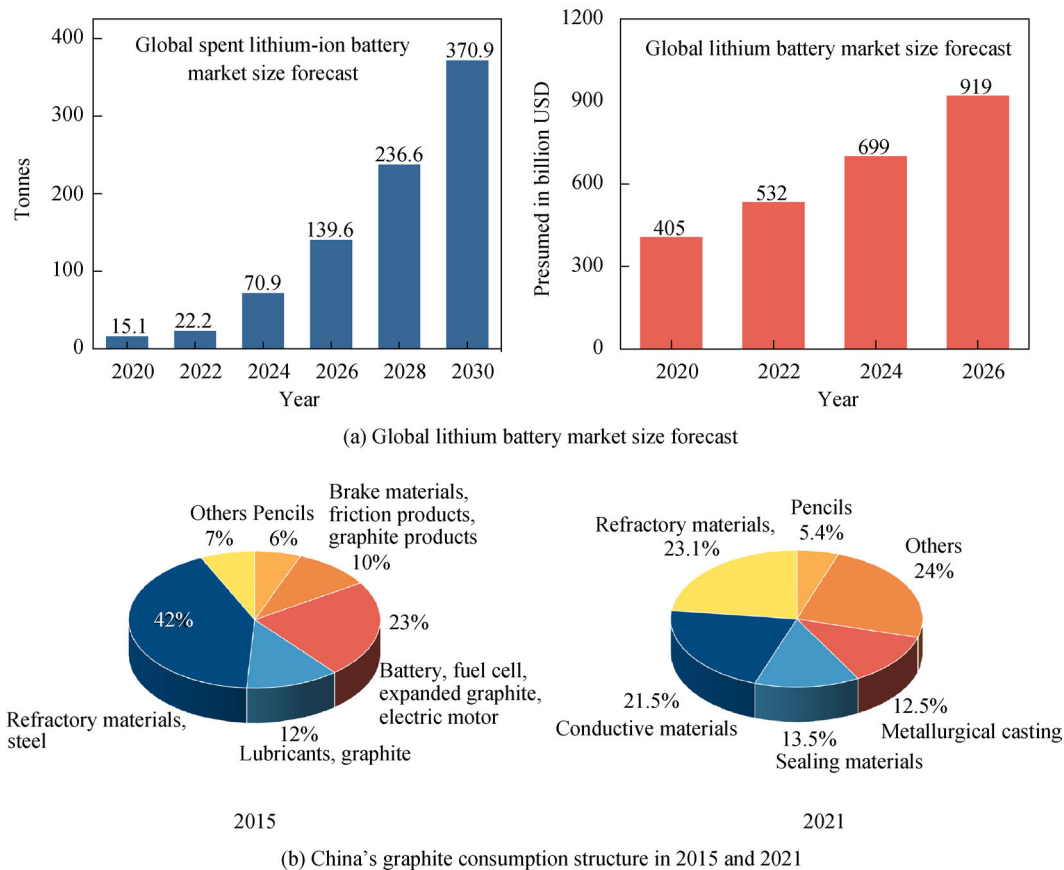


图 1 全球锂电池市场规模预测^[13]及 2015 年和 2021 年石墨在中国的消费结构

Fig. 1 Global lithium battery market size forecast^[13] and China's graphite consumption structure in 2015 and 2021

1 石墨负极失效机制

电池失效是指因性能衰退或其他原因引起的容量下降或功能异常^[13]。图 2a 为 LIBs 的主要失效机制: 正极材料失效(过渡金属溶解与枝晶形成、结构

紊乱和集流体腐蚀), 界面与电解液失效[固体电解质界面膜(SEI 膜)失效, 颗粒破裂与 SEI 膜积累], 负极材料失效(锂沉积与枝晶形成、石墨结构被破坏)。而 LIBs 中 S-Gr 的失效机制可以分为以下 3 个方面, 具体内容将在后续部分详细阐述。

1.1 SEI 膜失效

理想的 SEI 膜需兼具高离子电导率、适宜厚度、结构均匀性、优异的机械强度及化学稳定性。这些特性协同作用可有效促进锂离子扩散并抑制电子隧

穿效应。然而，在充放电循环过程中，动态界面演变会导致 SEI 膜组分重构与厚度波动，进而影响其长期稳定性^[34]。研究表明 SEI 膜失效可归因于以下 3 种主要机制。

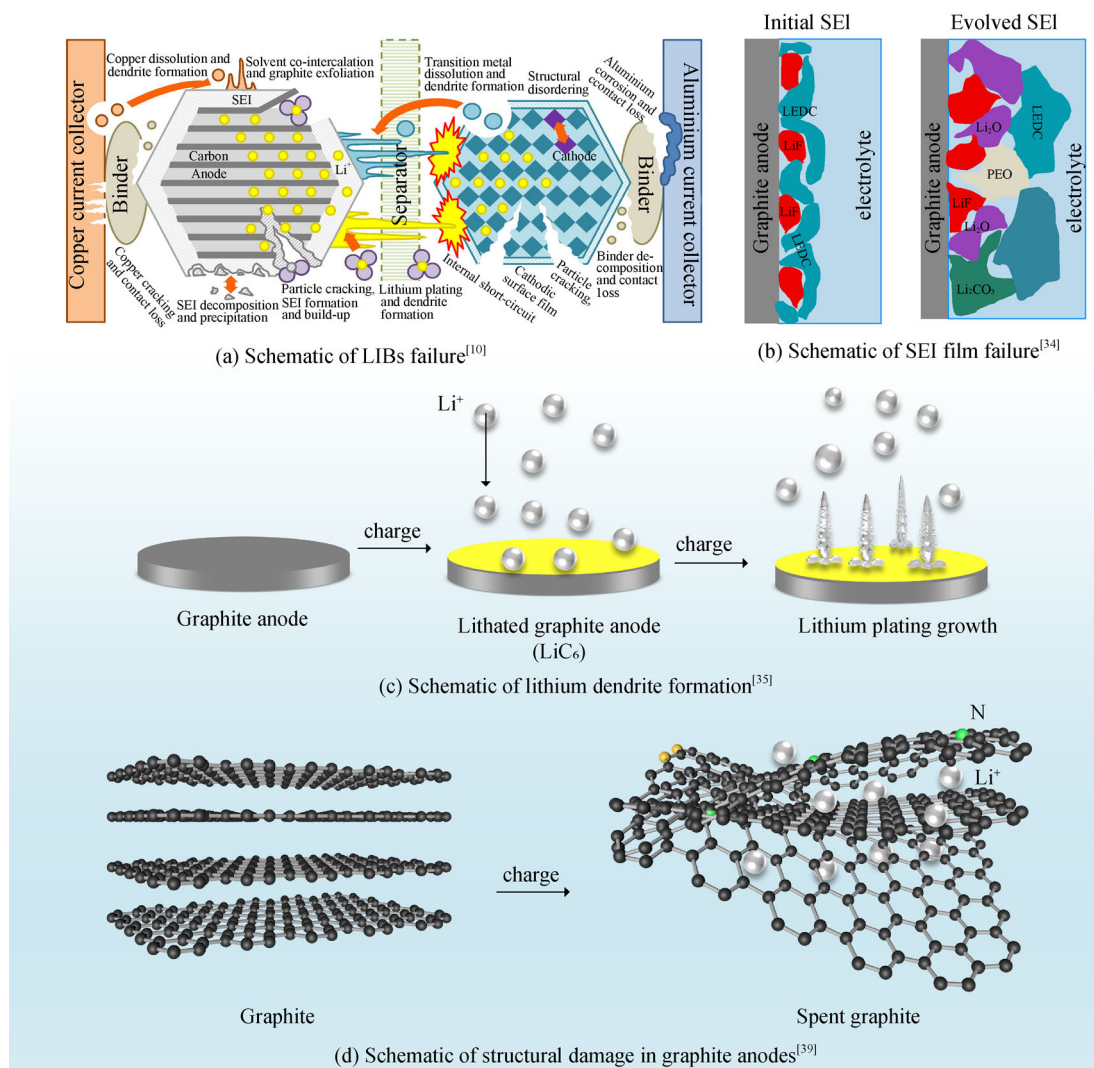


图2 石墨负极的失效机制

Fig. 2 Failure mechanisms of graphite anodes

1) 化学失效：首周循环中形成的 SEI 膜含有大量亚稳态有机/无机复合物，在锂离子反复嵌入/脱出过程中，有机成分(如 ROCO_2Li)易发生电化学分解。这种持续性的组分演化会破坏 SEI 膜层的完整性，并通过水解、碱催化及酸介导等复杂化学反应加剧界面失稳(见图 2b)^[34]。同时，电解质持续分解导致含锂离子的化合物发生不可逆的消耗，会显著降低负极可逆容量与库仑效率。2) 机械失效：石墨相变($\text{LiC}_6 \leftrightarrow \text{LiC}_{12}$)引发的晶格应力会在颗粒内部产生各向异性应变，导致微裂纹萌生与扩展。新暴露的活性表面与电解质接触后触发 SEI 膜重构，该动态平衡过程伴随界面阻抗的持续增加和锂离子的不

可逆损失，最终导致容量衰减。3) 热失效：高温工况下，SEI 膜中的热敏感组分(如 Li_2CO_3)会发生热分解，导致膜层机械完整性丧失与化学稳定性下降。这种热-化学耦合失效不仅是容量衰减的诱因，更是锂离子电池热失控链式反应的初始阶段。

1.2 锂沉积与枝晶形成

除 SEI 膜失效外，金属锂在石墨负极表面的非均匀沉积及其引发的枝晶生长亦是导致 LIBs 性能衰退的重要因素之一(见图 2c)^[35]。枝晶尖端的高曲率半径特性使其在穿透隔膜后极易引发内部短路，继而诱发热失控等安全隐患^[36]。先进实验技术(如透明电池和原位测试)已经揭示了锂枝晶的多种生长

模式^[37-38]。在低电流密度工况下, 锂沉积始于 SEI 膜缺陷位点, 受界面膜机械约束, 形成缓慢生长的晶须状结构; 中等电流密度工况下, SEI 膜重构速率与锂沉积速率形成动态竞争, 导致多孔苔藓锂的异质形核; 高电流密度工况下, 尖端增强效应主导枝晶快速生长, 此时局部电场强化与浓度梯度协同作用显著加速锂枝晶纵向生长。值得注意的是, 即使有非枝晶状锂沉积体(如苔藓锂)生成, 其多孔结构持续扩展仍可能引发隔膜穿刺风险。这种界面失效模式不仅造成活性锂损失, 更可能通过电子渗流引发局部过热, 最终导致有机电解质燃烧等热失控事故。

1.3 石墨负极的结构被破坏

石墨颗粒在 LIBs 的长期循环过程中容易发生破裂和断裂。在初始的嵌锂和脱锂阶段, 溶剂化的 Li^+ 携带溶剂分子向石墨边缘迁移, 并共同嵌入石墨层间, 导致石墨层间距增加^[10]。随着嵌锂深度的增加, 层间距进一步扩大。溶剂化的 Li^+ 持续嵌入石墨层间会诱发电解液分解, 产生气体和有机锂盐。气体释放使石墨表面附近结构的膨胀加剧, 并形成内部的晶粒间缺陷, 而同时有机锂盐在石墨颗粒表面促进 SEI 膜形成。在反复的嵌锂/脱锂和长期循环中, 由 Li^+ 扩散引发的内应力逐渐累积, 导致石墨内部产生微裂纹。这些微裂纹最初出现在石墨表面, 并沿多晶石墨的晶界扩展, 最终引发石墨颗粒体积膨胀与破裂(见图 2d)。此外, 破裂的石墨表面可能保留部分杂质残留物, 如粘结剂和炭黑, 这进一步增加了后续回收处理的复杂性^[39]。

上述多尺度失效机制的耦合作用最终导致石墨负极呈现“容量衰减-阻抗增长-产热加剧”的恶性循环, 这为开发高稳定性负极体系提出了重要挑战。

2 石墨负极回收方法

S-LIBs 组分复杂、形状各异, 对石墨负极进行再利用, 首先需要从电池中将石墨分离。但是由于 S-LIBs 仍残留电量, 回收过程在碰撞或高温等外部环境下易引发自燃或爆炸等安全隐患。因此, 须首先对 S-LIBs 进行放电处理, 然后拆解与破碎, 并采用重力分选、磁选和筛分等方法将石墨分离。分离得到的 S-Gr 可通过物理分选技术、湿法冶金、火法冶金, 以及湿法-火法联合等技术去除杂质, 实现深度净化。

2.1 物理分选

物理分选是根据 S-LIBs 各组分在粒度、比重、磁性、润湿性、摩擦荷电性等物理性质上的差异实

现各组分分离和提纯的过程, 包括筛分分选、重力分选、磁力分选和浮选等^[40]。对 S-LIBs 进行放电处理后, 需要通过拆解和物理机械处理来释放电极材料。手动拆解通常使用刀具或锯子进行, 可以实现电池外壳、电极材料及其他组件的精确分离。然而, 由于 s-LIBs 数量巨大且体积较小, 手动拆解的效率较低。此外, 在拆解过程中会释放有害物质, 对操作人员的健康构成严重威胁。因此, 手动拆解难以满足大规模回收的需求。相比之下, 物理分选技术在经济性和工业应用方面表现出更大的潜力。物理分选技术通常包括破碎、筛分和分离, 用于释放电极材料。在放进行电处理后, 通过破碎操作将 s-LIBs 的组件解离。其中, 金属成分(如铝箔和铜箔)和电极材料(如石墨、 LiCoO_2 和 LiMn_2O_4)主要分别集中在粗颗粒和细颗粒中。然而, 单靠破碎和筛分只能根据颗粒大小实现初步的粗略分离。为了进一步分离电极材料与其他成分, 需要应用更精细的分离技术, 例如涡电流分离、电选、气动分离、磁选和浮选。基于导电性和密度差异, 涡电流分离、电选和气动分离主要用于有效分离金属(如铜铝箔、金属外壳)和聚合物(如隔膜)。针对细颗粒石墨与正极材料的分离, 浮选是一种基于材料表面亲水性差异的高效分离方法。在浮选过程中, 亲水性的正极材料(如锂金属氧化物)因完全润湿而沉入浮选槽底部, 而疏水性的石墨则附着在气泡表面并进入泡沫层。He 等^[14]创新性地提出用 Fenton 试剂辅助浮选工艺(见图 3a), 用于 S-LIBs 中 LiCoO_2 与石墨的协同回收。通过优化 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 比例、液固比等 Fenton 反应参数, 可有效剥离电极材料表面的有机层, 恢复其润湿特性差异, 从而实现浮选分离。该方法为锂电资源绿色回收提供了新范式。此外, 针对电极材料工业级回收存在的二次污染与设备投资高等瓶颈问题, 研究者开发了研磨浮选物理再生技术^[41]。该技术通过机械研磨调控 LiCoO_2 与石墨表面特性, 强化其固有润湿性差异, 最终实现浮选分离。经工艺优化后, LiCoO_2 精矿品位达 97.13%(回收率达 49.32%), 石墨精矿品位 73.56%(回收率达 73.56%)。另有 Zhang 等^[42]提出热解-超声协同浮选绿色再生技术(见图 3b), 500 °C 热解可有效分解有机粘结剂, 辅以超声清洗去除热解残留物, 可显著提升 LiCoO_2 品位与回收率。

物理浮选法因工艺简单、效率高、环境友好等特性, 被广泛应用于正、负极材料的回收。然而该方法面临显著挑战: 再生石墨中杂质残留问题突出, 主要源于电极材料解离不充分和杂质吸附效应, 难

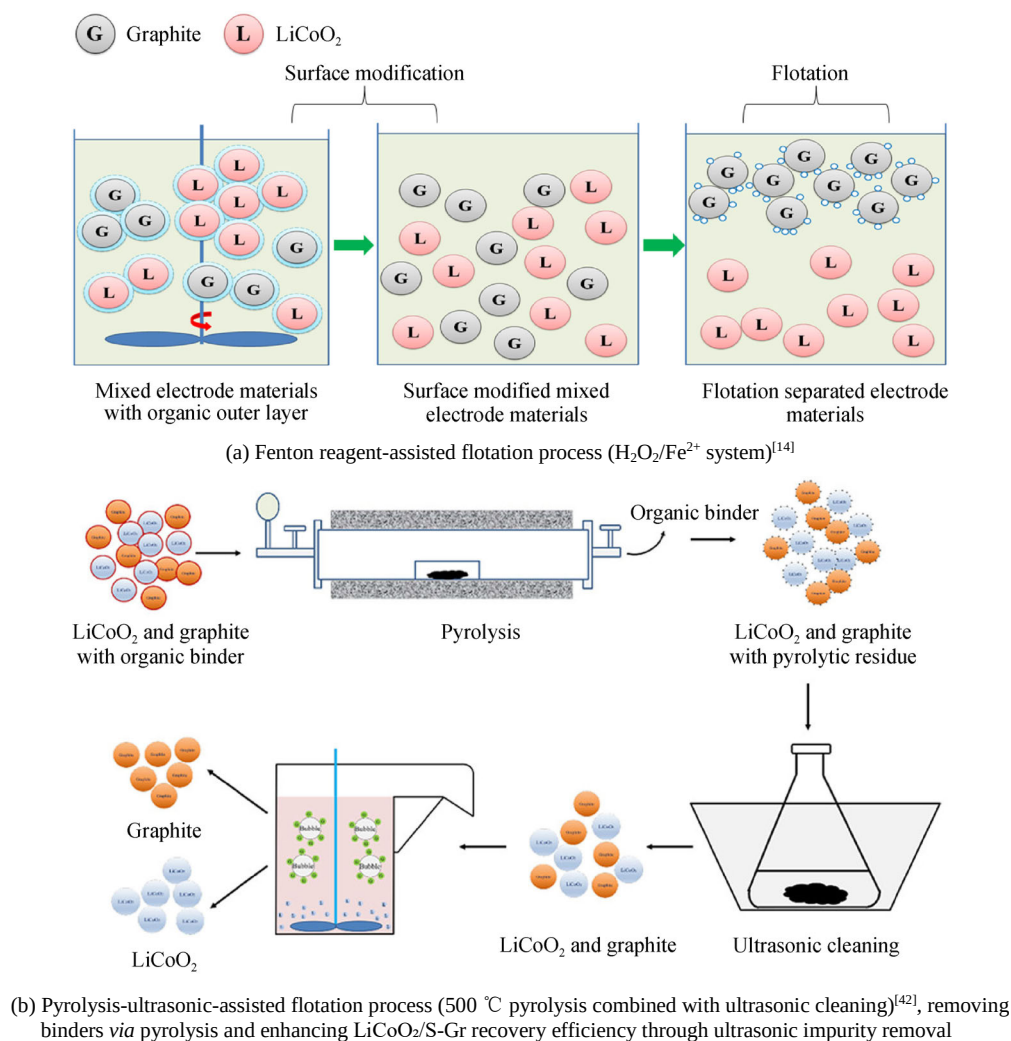


图3 用于 S-Gr 提纯的浮选技术
 Fig. 3 Flotation technologies for S-Gr purification

以满足电池级纯度要求(>99.9%)。技术瓶颈集中在 2 方面：一是电极材料的微观复合结构导致石墨离受限，需开发新型界面调控技术增强解离；二是传统浮选药剂选择性不足，需设计高效分离体系以提升精度。未来需结合多项技术协同优化分选流程，并开发深度净化工艺，以实现高值化再生与规模化应用。

2.2 湿法冶金

湿法冶金因其操作简单、萃取效率较高而成为一种回收 LIBs 的方法。迄今为止，水、无机酸(盐酸、硫酸和硝酸)和一些有机酸(柠檬酸、没食子酸和过氧乙酸)被用作石墨再生的反应介质，该工艺通常包括浸出、萃取和电沉积等步骤^[43–45]。与传统火法冶金相比，湿法冶金能够减少有害气体排放，并更精确地控制化学反应，因此通常被认为是一种更环保的技术。在湿法回收 S-LIBs 的过程中，石墨负

极通常残留于不溶性滤饼中，并受到回收过程中引入的杂质污染(如 F、Al、P、Li、Mn、Fe、Ni 和 Co 等元素)。因此，须通过后续湿法冶金处理去除石墨负极中的这些杂质^[46]。因此，基于湿法冶金的后续处理对于去除再生石墨中的杂质至关重要。Wang 等^[47]开发了一种基于水相体系的高效回收技术(见图 4a)，成功从负极材料中提取锂盐并去除 SEI 膜。该方法具有环境友好性，不产生污染性气体或液体，但其循环性能有待提升，在 0.1 C 倍率下循环 100 次后容量保持率仅为 75%。酸浸法因能耗低、回收效率高而被认为是 S-Gr 回收的有效途径，在酸浸工艺中，研究者通过优化不同酸性体系的反应条件提升效率。Guo 等^[33]采用 $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ 混合溶液对废旧石墨进行纯化(见图 4b)，通过优化实验条件发现：在 3 mol/L HCl 、80 °C、固液比 1:20(g/L) 条件下实现 99.4% 的锂浸出率，同时获得高纯度且

结晶度优异的再生石墨。然而，盐酸体系对设备具有强腐蚀性，存在显著的安全隐患。相较于盐酸体系，Ni'mah 等^[48]以 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系(见图 4c)处理废旧石墨，虽再生材料结晶度良好，但该过程中，产生大量废水。针对 HCl 和 H_2SO_4 的强腐蚀性与其污染性问题，Yang 等^[49]使用 0.2 mol/L 柠檬酸于 90 °C 浸出 50 min，锂浸出率超 97%，再生石墨在 0.5 C 倍率下循环 80 次后容量保持 330 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。对比发现，盐酸体系设备腐蚀性强，硫酸体系废水处理压力大，有机酸体系则更具环保潜力，但循环性能仍需提升。

综上，湿法冶金技术可显著提升再生石墨的纯度，但仍存在局限性(见表 1)：盐酸体系无法有效分解有机粘结剂，且强酸环境会加剧设备腐蚀，具有一定的安全风险；硫酸体系因废水处理能耗高制约其可持续性；有机酸体系虽具有显著的环保优势，但浸出效率与再生石墨电化学性能仍存在平衡难题。更深层的挑战在于，湿法工艺对纳米级杂质(如 SEI 膜残留、金属离子掺杂)的去除能力有限，需结合高温煅烧或深度化学纯化等后续工艺；同时，多步骤湿法处理易引入二次污染，亟须开发低耗能、闭环的绿色工艺体系以提升技术经济性。

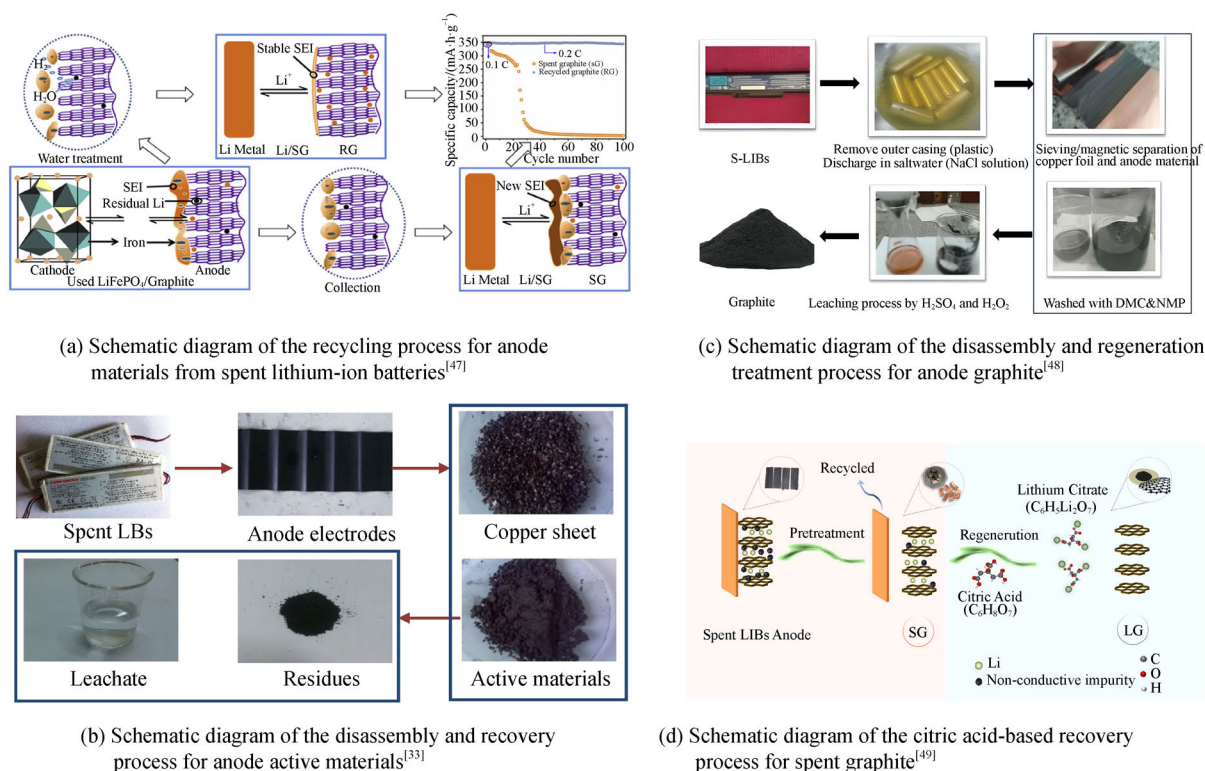


图 4 湿法冶金回收

Fig. 4 Hydrometallurgical recovery

表 1 湿法冶金中强酸与弱酸浸出法的优-缺点对比

Table 1 Comparative analysis of strong acid vs. weak acid leaching methods in hydrometallurgy

Acid type	Examples	Advantages	Disadvantages	Ref
Strong inorganic acids	HCl , H_2SO_4	High leaching efficiency (>99% Li recovery), fast reaction kinetics, effective for metal impurities (e.g., SO_x , Al, Fe, Ni)	Severe equipment corrosion, toxic fumes (e.g., Cl_2), high wastewater generation, poor organic binder removal, safety hazards	[33]
Weak organic acids	Citric acid, Gallic acid	Environmentally friendly, mild operating conditions, low corrosion risk, reduced wastewater toxicity	Lower leaching efficiency (e.g., ~97% Li recovery), longer reaction time, higher temperature requirements, limited scalability for industrial use	[49]
Hybrid systems	$\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$	Enhanced oxidative leaching, improved impurity removal, moderate efficiency	Residual H_2O_2 decomposition complicates waste treatment, still faces corrosion issues	[50]

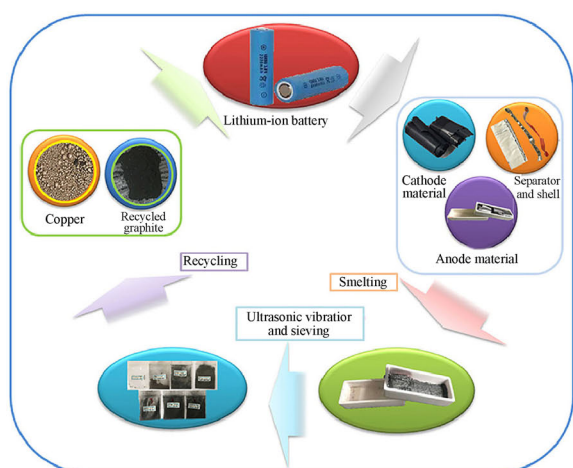
2.3 火法冶金

火法冶金包括惰性气氛焙烧、石墨化处理及

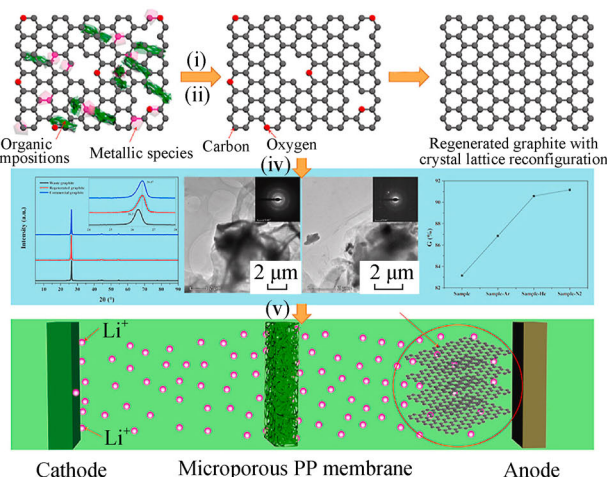
催化石墨化技术，是另一种常见的杂质脱除与晶格重构方法。Yi 等^[51]的研究表明，在氮气保护氛

围下,通过简易热处理可实现石墨与铜集流体的高效分离(见图 5a)。该工艺促使铜箔转化为球形颗粒,从而降低其与石墨的结合强度,后续通过振动筛分工艺即可实现铜箔与石墨负极的分离。再生后的负极材料展现出优异的电化学性能,在 0.1 C 倍率下初始容量达 $360.8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,且循环 200 周后容量无衰减。Yu 等^[52]进一步采用超高温 (2600~3000 °C) 石墨化处理(见图 5b),再生石墨循环 1000 周后容量保持率达 97.3%,但能耗成本

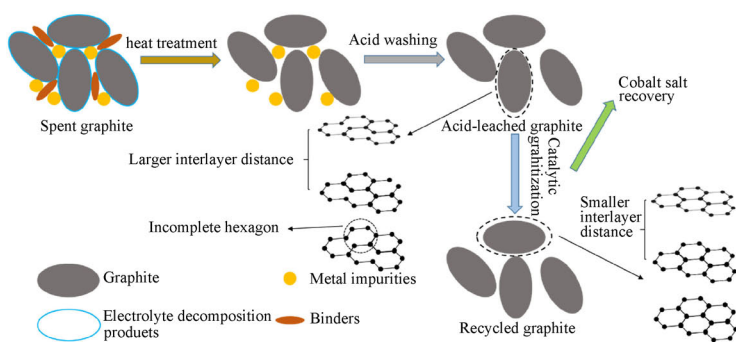
高昂。为此,研究者通过催化石墨化技术探索降低石墨化温度的可行性。Chen 等^[53]采用硫酸预处理废旧石墨并引入钴盐作为催化剂(见图 5c),所得负极材料可逆容量达 $358 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,并成功实现钴元素的同步回收。类似地, Liu 等^[54]通过硫酸浸出,结合葡萄糖与氯化亚铁催化石墨化策略(见图 5d),成功制备 $\text{AG}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ 纳米颗粒,其在 0.5 C 倍率下循环 200 周后放电容量仍保持 $427.9 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。



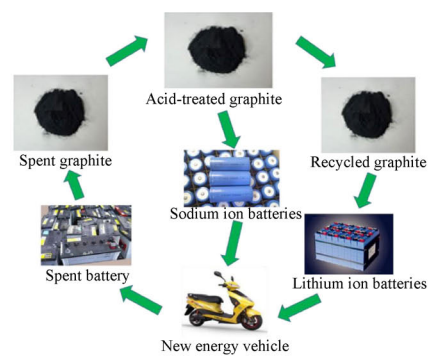
(a) Process of disassembly, smelting, ultrasonic vibration, and screening for graphite anode materials^[51]



(b) Schematic diagram of lattice reconstruction in graphite anodes and its graphitization mechanism^[52]



(c) Schematic diagram of cobalt salt-catalyzed graphitization regeneration for anode graphite^[53]



(d) Schematic diagram of regenerable graphite anode^[54]

图5 火法冶金回收
Fig. 5 Pyrometallurgical recovery

尽管热处理法具有原料适应性强、处理量大的优势,但其高温工艺(如超高温石墨化)导致能耗与成本居高不下,且催化石墨化中金属催化剂的回收利用效率仍需提升。更深层的挑战在于:火法冶金对含氟/磷有害气体的生成控制难度大,尾气净化工艺复杂度与成本增加;同时,高温处理可能破坏石墨

的微观结构,须精准调控温度与气氛以平衡纯度与性能。未来需研发低温高效催化体系,优化尾气协同处理技术,并探索火法-湿法联合工艺,构建节能降耗的闭环回收路径。

2.4 湿法-火法联合工艺

传统上,湿法冶金已被用于从废旧石墨中去除

金属及其氧化物。然而, 热处理(包括碱焙烧)作为一种简单而有效的方法, 逐渐被用于去除有机杂质并修复结构缺陷。因此, 将酸浸和火法冶金结合被认为是一种高效的石墨再生策略。Yang 等^[55]首先采用焙烧法去除废旧石墨中的有机物(如粘结剂和 SEI 膜), 然后通过酸浸进一步去除杂质(见图 6a)。再生石墨的初始放电容量为 $591.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 并在 100 次循环后保持了 97.9% 的循环稳定性。随后, Gao 等^[56]提出了一种创新的方法, 将硫酸固化-浸出与火法冶金相结合, 用于回收负极材料(见图 6b)。用该方法得到的再生负极材料初始容量为 $349 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 效率为 98.8%, 与商业级石墨相当。Li 等^[57]提出一种利用无氧焙烧与湿法磁选的新方法, 实现从混合电极材料中原位回收钴、碳酸锂和石墨(见图 6c)。首先将 S-LIBs 破碎分选后得到 LiCoO_2 和石墨粉的混合物, 然后将其在 1000°C 无氧焙烧 30 min, 最后采用磁力搅拌分离各组分。采用无氧焙烧与湿法磁选的方法, 将低附加值的混合电极材料成功转化为具有高附加值的产品。此外, Li 等^[58]通过湿法-火法联用提出了一种创新的再生策略, 通过顺序碱酸处理与高温煅烧相结合, 实现了石墨阳极材料的高

效回收(见图 6d)。研究发现, 杂质元素(如 Al、Fe、Co 等)不仅附着于石墨表面, 更嵌入其层间结构, 导致传统再生方法难以深度去除这些杂质元素。为此, 研究团队首次引入结构重建的概念: 通过碱熔处理使石墨层膨胀(比表面积由 $7.578 \text{ m}^2/\text{g}$ 增至 $26.443 \text{ m}^2/\text{g}$), 暴露出内部杂质; 随后采用盐酸浸出, 显著降低杂质含量(从 18.9% 降至 0.1%); 最终通过 2600°C 惰性气氛煅烧修复石墨层间距(由 0.357 nm 恢复至 0.338 nm)。再生石墨表现出优异的电化学性能, 首次充电容量达 $359 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 70 次后容量保持率为 97.7%, 与商业材料相当。

综上所述, 火法-湿法联合工艺因其显著提升电化学性能和降低成本的优势, 正逐步成为主流技术路线(见表 2)。然而, 该工艺仍面临多步骤协同导致的能耗累积与二次污染风险, 且高温煅烧与化学处理的顺序优化仍需深入研究。关键挑战在于实现杂质深度去除与结构修复之间的平衡, 同时需降低工艺复杂性与设备投资成本。未来需开发智能化工艺控制系统, 强化各个步骤间的物料传递效率, 并探索废弃资源化利用路径, 以推动该技术的大规模工业化应用。该方法在工业化应用方面展现出广阔的前景。

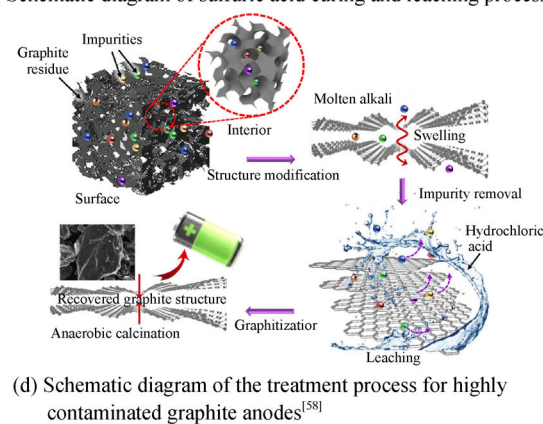
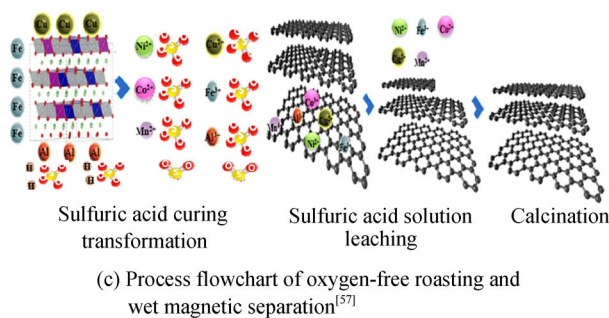
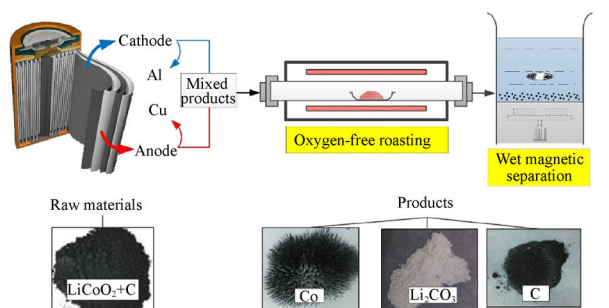
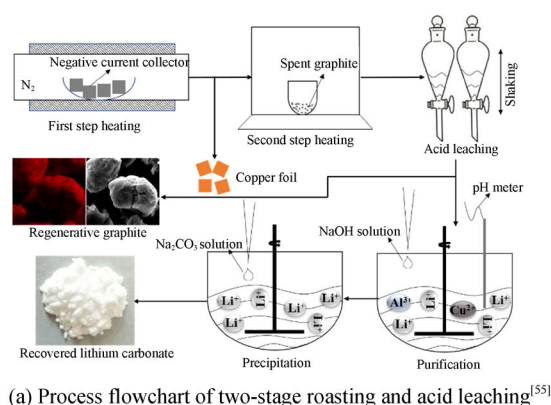


图 6 湿法-火法联合工艺

Fig. 6 Combined hydrometallurgical-pyrometallurgical process

表 2 锂离子电池回收方法综合对比：效率、成本、环境影响与适用范围

Table 2 Comprehensive comparison of lithium-ion battery recycling methods: efficiency, cost, environmental impact, and applicability

Method	Efficiency & performance	Cost	Environmental impact	Applicability	Ref
Physical separation	Recovery rate: LiCoO ₂ -49.32%, Graphite <73.56%; Purity: Graphite <73.56% (requires reprocessing)	Equipment investment: Medium (crushing, screening, flotation); Energy consumption: Low	Pollution: Low (no chemicals); Waste: Minimal metal/plastic residues	Initial separation of metals and electrode materials; suitable for medium-purity scenarios	[41]
Hydrometallurgy	Leaching efficiency: HCl >99%, Citric acid >97%; Regenerated graphite	Reagent cost: High (strong/organic acids); Equipment maintenance: High (corrosion-resistant)	Wastewater: Contains Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻ requiring treatment; Gas emissions: HCl/H ₂ SO ₄ volatilization (strong acid systems)	High-purity regeneration (battery-grade graphite); requires wastewater treatment systems for large-scale applications	[49]
Pyrometallurgy	Capacity recovery: 325–427 mA·h·g ⁻¹ ; Throughput: High (continuous production)	Energy consumption: Extremely high (>2600 °C); Operational cost: High (exhaust treatment)	Gas emissions: Harmful F/P-containing gases; Carbon footprint: High (fossil fuel heating)	Bulk processing of low-value waste; suitable for industrial zones with exhaust purification facilities	[53–54]
Hybrid hydro-pyrometallurgy	Capacity retention: 97.7% (70 cycles); Impurity removal rate: >99%	Integrated cost: Medium-high (multi-step); Equipment complexity: High	Pollution control: Multi-stage treatment (acid wastewater + high-temperature exhaust); Resource utilization: High	High-value recycling (e.g., power batteries); applicable to enterprises with strict environmental regulations and strong technical/financial capabilities	[58]

3 石墨负极再利用

3.1 S-Gr 再生用于二次离子电池

在电池寿命结束时，由于石墨具有优异的结构稳定性，仅部分 S-Gr 颗粒的表面结构和组成发生变化。与用于商业 LIBs 的原石墨材料相比，这些 S-Gr 的循环容量略低于新生产的石墨负极。上述差异为通过简单方法将 S-Gr 重新用作电池级材料提供了可能性。作为负极材料，与新石墨相比 S-Gr 表现出较高的不可逆性，这主要是由于表面膜的增长和结构损伤。因此，为使其能作为电池级负极材料使用，必须消除这种不可逆容量。这种不可逆容量可通过无定形碳或热解碳材料(如沥青^[59–61]和酚醛树脂^[62])对石墨进行包覆来消除，或者采用酸处理和碳热还原的两步结构修复方法加以解决。Zheng 等^[63]开发的快速热冲击(RTS)技术通过 1000 °C 超短时处理(5 s)同步去除 SEI 膜及有机残留物，并原位生成无定形碳包覆层，显著降低了不可逆容量，首次将库仑效率提升至 98%，使再生石墨(RG-1000)在 50 mA/g 下容量达 413 mA·h·g⁻¹。包覆于 S-Gr 表面的无定形或热解碳具有各向同性的特性，可促进 Li⁺的随机传输，从而消除部分不可逆容量并提高材料的倍率性能。Zhang 等^[62]用酚醛树脂包覆的 S-Gr 在 50 次循环后表现出 343 mA·h·g⁻¹ 的充电容量和 98.8% 的容量保持率(见图 7a)。虽然性能低于天然石墨，但仍显著优于同类型中端石墨。因此，采用碳包覆的回

收石墨负极的 LIBs 表现出更高的比容量、优异的倍率性能和出色的循环性能。通过加热法修复的石墨表现出增强的层间相互作用，层间晶格间距减少，从而获得更稳定的层状结构。Liu 等^[54]提出了一种微波加热和喷雾干燥相结合的工艺，用于制备表面具有 sp² + sp³ 微结构的再生石墨。利用自重构化学反应策略，再生石墨 AC@G 表面呈现出无定形的 sp² + sp³ 碳涂层网络(见图 7b)。Chen 等^[64]开发了一种超快速焦耳热回收方法(见图 7c)，用于从未经处理的负极废料中回收石墨负极。通过焦耳加热实现 SEI 膜热解，并在石墨表面形成碳壳层，从而保留其核心层状结构。通过焦耳热回收工艺制备的石墨负极在 0.2 C 下比容量达到 351.0 mA·h·g⁻¹，且该方法已实现克级规模生产。作为新兴储能设备(ESDs)中的高性能电极，钠离子电池(SIBs)和钾离子电池(KIBs)凭借成本低、环境友好以及地壳中丰富的钠、钾资源等优势，成为 LIBs 的 2 个潜在替代方案^[65]。Liang 等^[23]通过简单的热解工艺从 S-LIBs 中回收石墨，并将其重新用作 SIBs 和 KIBs 的负极。Zhang 等^[66]采用水蒸气退火与去离子水浸锂处理 S-LIBs 中的锂化废石墨(Li/Gw)(见图 7d)，制备出具有孔状结构的石墨，并通过机械球磨工艺制得含超高氧基团(≈37.8%，摩尔分数)的孔状石墨烯纳米片(hGnw)。作为 SIBs 的负极材料，hGnw 展现出高初始库仑效率(82.4%)、高可逆容量(0.03 A/g 时充电容量为 416.1 mA·h·g⁻¹)及优异的倍率性能。Yang 等^[67]的研究进一步拓展了再

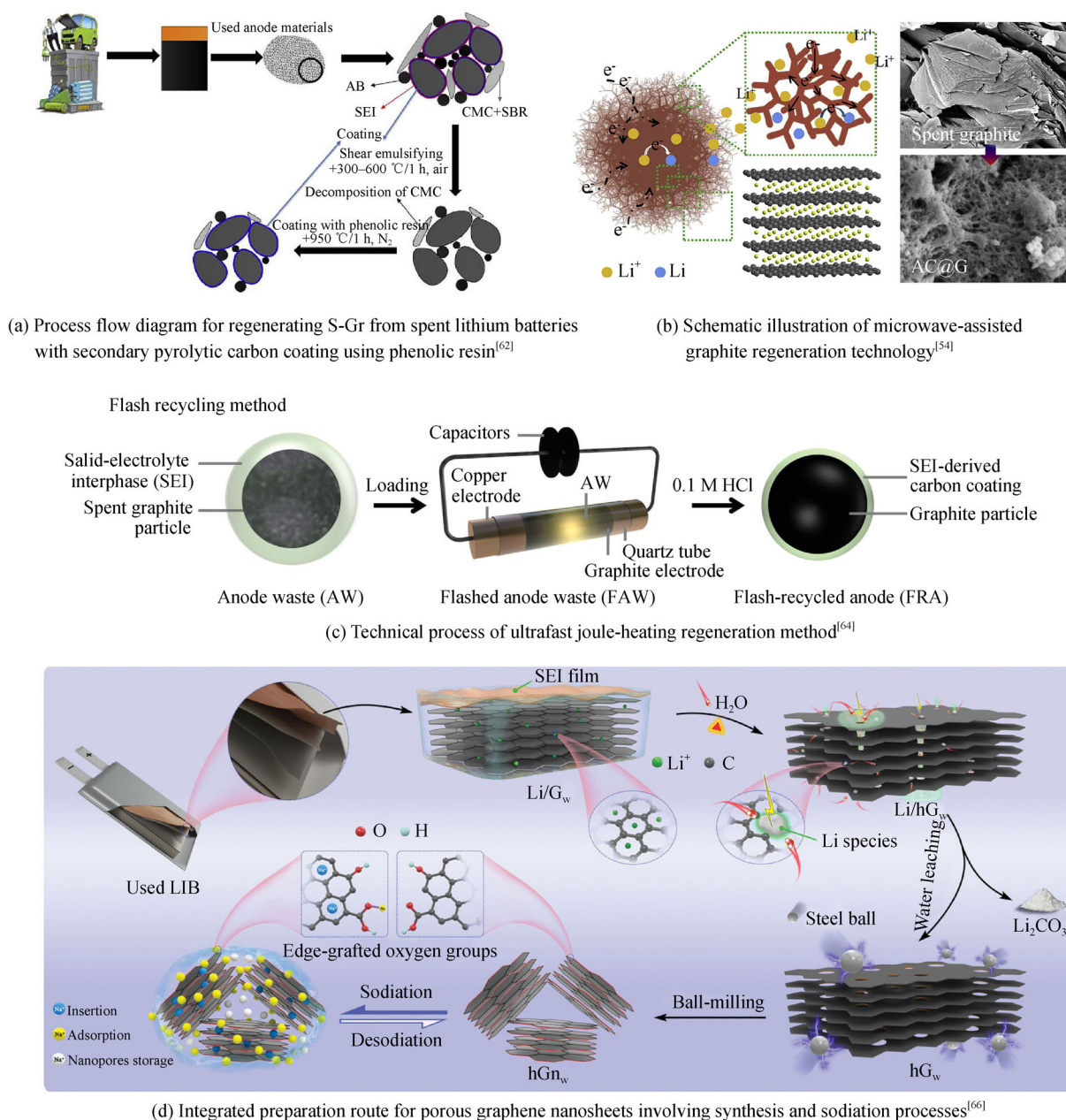


图 7 石墨负极再生技术路线
Fig. 7 Regeneration technologies for graphite anodes

生石墨的应用场景。通过乙醇清洗与 1300 °C 热处理,他们将废旧石墨转化为双离子电池(DIBs)正极材料,再生石墨(RNG)的层间距恢复至 0.336 nm,并利用 SEI 膜热解生成的氟/磷掺杂非晶碳层抑制溶剂共嵌入,在 200 mA·g⁻¹ 下充电容量达 87 mA·h·g⁻¹。这一研究为回收 S-LIBs 中的石墨提供了新策略,同时促进了下一代电池的发展。

3.2 S-Gr 高附加值转化

除了用于 LIBs 的石墨再生之外, S-Gr 还可以回收制备其他功能材料,例如石墨烯、吸附剂、催化剂等。

3.2.1 石墨烯及掺杂石墨 石墨烯是一种由 sp² 杂化碳原子组成的单层二维片状材料,因其具有优异的力学、热学、化学及电子特性而备受关注。目前,已开发出多种石墨烯的制备方法,包括机械剥离、化学氧化/还原、化学气相沉积及电化学剥离^[68]。借鉴商业石墨制备石墨烯的工艺,一些研究人员尝试通过机械剥离和化学氧化/还原的方法,将 S-LIBs 的 S-Gr 用于石墨烯的制备。与商业石墨相比,从 S-LIBs 中回收的石墨因在充放电过程中锂离子不断嵌入/脱出,表现出不规则的膨胀特性。这一过程促进了石墨的化学和物理剥离及改性,

为废料高效转化为石墨烯及新型复合材料等高价产品提供了一种可行的路径^[69]。He 等^[70]的研究表明,通过对 S-LIBs 进行再充电,可以直接生成锂-石墨插层化合物,从而实现大块石墨层的直接剥离(见图 8a)。当 S-LIBs 的充电量超过 50%时, S-Gr 电极可完全转化为锂-石墨插层化合物(LiC_6 和 LiC_{12})。通过水解与超声处理后,可分别获得 58.8% 的 2~4 层石墨烯和 41.2% 的 1~2 层石墨烯。同时,锂-石墨插层化合物中的锂被溶解,并以 Li_2CO_3 的形式实现回收。此外 Zhang 等^[71]的研究发现, S-LIBs 中回收的石墨粉因锂离子的不断嵌入/脱嵌引起不规则膨胀,这一“预加工”过程显著促进了石墨的剥离。与原始石墨相比,由废旧电池负极石墨制备

的氧化石墨烯表现出更高的均匀性和优异的电化学性能。S-LIBs 引起的预膨胀使石墨烯产量高达原始石墨的 4 倍,酸处理进一步将其提高到 83.7%(原始石墨的 10 倍)。通过球磨法,可以对 S-Gr 中的缺陷和极性官能团进行原位重塑与修饰,同时实现掺杂,从而提升其高价值利用潜力。Fan 等^[72]将从 S-LIBs 中回收的石墨制备为氮掺杂的改性石墨(见图 8b),展现出优异的电化学性能。结果表明,改性石墨在 0.5 C 倍率下循环 200 次后仍有 $343.8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量,且在 2 C 倍率下仍有 $231.9 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量,表现出优异的倍率性能。此外,重塑石墨的性能指标优于电池级商业石墨,同时满足 S-Gr 再利用的技术要求。

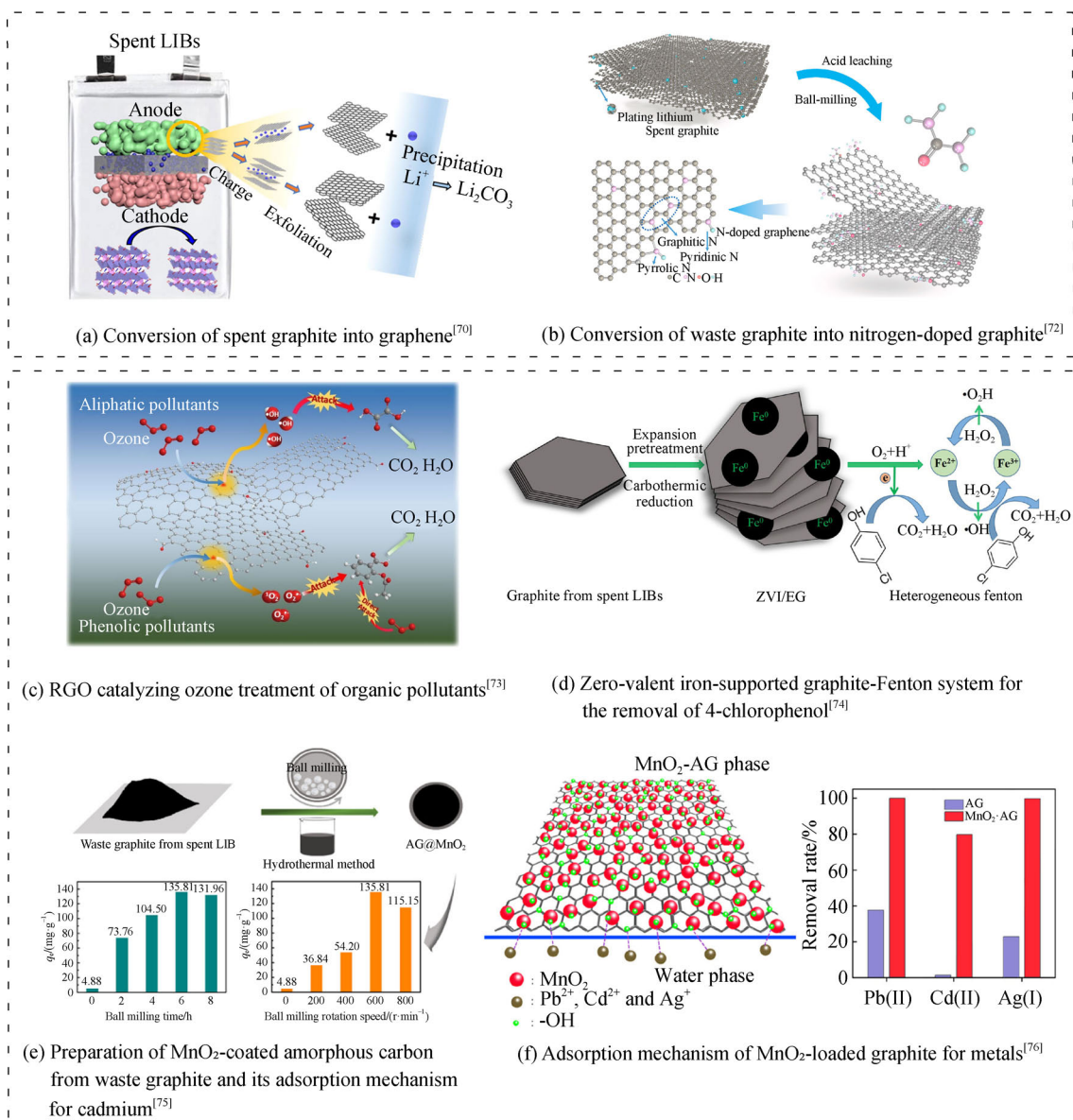


图 8 石墨高附加值转换
Fig. 8 High-value conversion of graphite

3.2.2 催化剂和吸附剂 由于 S-Gr 拥有丰富的表面官能团与优异的碳结构, 用其制备催化剂已引起研究者的广泛关注。在基于石墨的催化剂中, S-Gr 通常既作为活性材料, 又作为催化剂载体。此类催化剂已被广泛应用于有机物的氧化还原降解、电化学氧化还原反应, 以及多硫化物的捕获与催化过程。此外, 碳材料也可用作吸附剂, 因其具有高效、低成本的特性而备受青睐。将废弃材料用于制备碳基吸附剂和催化剂, 不仅环保且具有经济效益, 因此, 将 S-LIBs 中的石墨负极转化为催化剂/吸附剂已成为研究焦点之一。Nguyen 等^[77]评估了原始 S-Gr 对有机物氧化/还原降解的影响。当 S-Gr 分别加入含铁的过硫酸盐参与氧化反应, 以及二硫苏糖醇和硫化氢的还原反应中时, 有机物的去除效率得到提升。这一效率的提升归因于 S-Gr 中含氧官能团与石墨结构在氧化/还原反应过程中对电子转移的促进作用。此外, Wang 等^[73]通过 S-Gr 合成了一系列具有不同缺陷水平但氧元素含量相似的还原氧化石墨烯(LIB-rGO), 用于进行有机污染物的臭氧催化(见图 8c)。与由商业石墨制备的还原氧化石墨烯相比, LIB-rGO 因具有更多的缺陷, 展现出优异的催化活性。此外, 一些基于石墨的复合催化剂已被广泛应用于污染物降解中的氧化还原反应。例如, Guan 等^[74]通过碳热还原法利用 FeCl_3 与 S-Gr 制备了膨胀石墨负载的零价铁(见图 8d)。这种复合催化剂在异相 Fenton 反应中展现出优异的 4-氯苯酚去除能力。同一研究团队还通过碳热还原法, 利用 S-LIBs 负极中的石墨与铜, 以及轧钢废料中的氧化铁, 合成了石墨负载的铁铜

双金属零价催化剂^[78]。这些具有良好稳定性的特殊催化剂可通过还原反应与异相 Fenton 反应高效降解 4-氯苯酚。此外 S-LIBs 中回收的石墨合成吸附剂用于污水处理的研究日益广泛。例如, Hao 等^[75]通过高能球磨法处理 s-LIBs 回收石墨, 成功合成了一种高效且环保的 MnO_2 涂覆无定形碳吸附剂(如图 8e 所示)。在最佳条件下, 该吸附剂对 Cd(II) 的吸附能力达到 136 mg/g , 显著优于由 N-Gr 合成的吸附剂。此外, Zhao 等^[76]利用 s-LIBs 回收石墨与二氧化锰颗粒相结合制备了一种吸附剂(见图 8f), 用于处理含铅、镉及银污染的水体。与 A-Gr 粉末相比, 该 MnO_2 改性材料对 Pb(II) 、 Cd(II) 和 Ag(I) 的去除能力显著提升, 其去除率分别达到 99.9%、79.7% 和 99.8%。他们的研究证实了通过改性 S-LIBs 负极材料为制备用于催化剂和吸附剂提供了一种新方向。

4 总结与展望

本文系统总结了 S-Gr 的失效机制及其再生技术研究进展。基于石墨负极在循环过程中的多尺度失效特征(如 SEI 膜组分降解、石墨层状结构剥落及锂枝晶不可逆沉积), 揭示了其电化学性能衰退的本质原因, 为再生工艺设计提供了理论基础。在再生技术方面, 重点探讨了物理分选、湿法冶金、火法冶金及湿法-火法联用等优化策略, 并评述了通过表面改性、微结构重构和杂原子掺杂等创新方法恢复石墨电化学性能的潜力和应用(见图 9)。尽管现有技术已取得阶段性成果, 但 S-Gr 再生领域仍面临以下关键挑战。

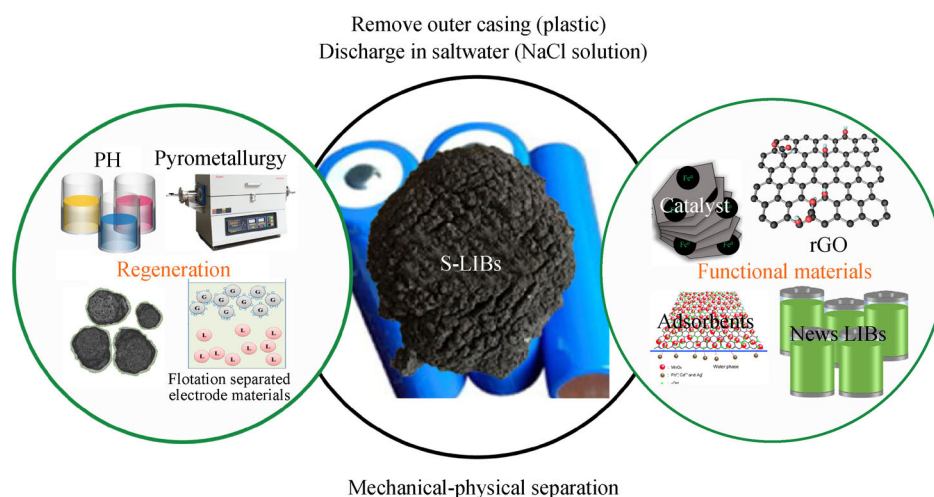


图 9 S-Gr 负极材料的再生与利用摘要图

Fig. 9 Summary diagram of regeneration and utilisation of S-Gr negative electrode materials

1) 石墨原料的多样性及失效程度的差异性。商用 LIBs 中, 天然石墨、人造石墨及复合石墨的配比

差异显著, 且电池退役时负极的失效程度(如嵌锂状态、杂质含量)存在较大波动。现有再生工艺对原料

兼容性不足,难以实现不同来源 S-Gr 的高效普适性处理。开发基于失效特征识别的智能分选-再生联用技术,将成为突破该瓶颈的重要方向。

2) 二次污染与成本控制。热解过程释放的含氟废气、湿法处理中产生的酸碱废液,以及对贵金属催化剂的使用,会导致再生过程面临环境风险与经济性双重压力。亟须发展绿色低耗工艺(如生物浸出、电化学纯化)及废料资源化技术(如氟元素定向回收),构建环境-经济双优的再生体系。

3) 工艺集成度不足。现有技术多聚焦单一性能恢复目标(如提升导电性或去除杂质),缺乏对石墨结构-成分-功能协同调控的系统设计。尽管湿法-火法联用工艺已初步实现性能优化,但其复杂的工艺流程导致能耗与成本攀升。未来需通过多技术耦合(如超声辅助剥离-微波热活化)与过程强化,实现高效低耗的集成化再生。

4) 再生石墨的高值化应用受局限。当前再生石墨主要降级应用于低端锂电领域,其在高性能储能器件(钠/钾离子电池)、功能材料(氧化石墨烯、催化载体)及环境工程(吸附/催化)中的潜力尚未充分挖掘。建议通过微结构精准调控策略(如杂原子掺杂、碳/金属基包覆及缺陷工程),赋予再生石墨特定的功能,拓展其高端应用场景。

为实现 S-Gr 再生技术的规模化应用, S-Gr 再生技术的规模化发展需以工艺优化与高值化应用场景的协同突破为核心驱动力。短期内可聚焦智能化、绿色化工艺升级与功能导向的精准再生策略,加速技术落地。在工艺优化方面,开发基于机器视觉、近红外光谱或电化学指纹识别的智能分选系统,结合石墨嵌锂状态、杂质类型等失效特征,实现原料精准分类与再生工艺的动态匹配,可显著提升工艺效率与原料兼容性。同时,推动绿色低耗工艺迭代(如生物浸出替代强酸处理、电化学纯化定向回收氟/锂元素)及多技术协同强化(如超声辅助剥离-微波热活化耦合工艺),有望同步降低污染风险与能耗30%以上,破解二次污染与成本控制的矛盾。针对再生石墨的高值化应用,需突破传统锂电负极的降级使用局限,通过功能导向的微结构精准调控拓展其应用边界。例如,通过多元素掺杂调控层间距与缺陷密度,可开发高性能钠/钾离子电池负极,满足低成本大规模储能需求;结合原位插层-膨化技术制备超薄石墨烯片,可将其作为柔性电子器件的导电填料,突破传统石墨烯成本高的瓶颈;设计多级孔道与表面梯度碳包覆结构,可提升再生石墨的倍率

性能($>5\text{ C}$ 容量保持率 $\geq 90\%$),推动其在超高功率锂离子电池中的应用。此外,基于缺陷位点负载过渡金属(如 Fe、Co)或活化造孔,可开发非均相 Fenton 催化剂或高比表面吸附剂,赋能其在有机废水降解、 CO_2 捕集等环境工程领域的应用潜力。通过多维度协同创新,有望突破动力电池闭环回收的关键技术壁垒,为“双碳”战略下新能源产业可持续发展提供支撑。

参考文献:

- [1] WANG K, HUA W B, HUANG X H, et al. Synergy of cations in high entropy oxide lithium ion battery anode[J]. *Nat Commun*, 2023, 14: 1487.
- [2] MASIAS A, MARCICKI J, PAXTON W A. Opportunities and challenges of lithium ion batteries in automotive applications[J]. *ACS Energy Lett*, 2021, 6(2): 621–630.
- [3] LIU Y T, ZHANG R H, WANG J, et al. Current and future lithium-ion battery manufacturing[J]. *iScience*, 2021, 24(4): 102332.
- [4] 丁云集, 史志胜, 张深根. 失效锂离子电池石墨负极回收利用研究进展[J]. *工程科学学报*, 2024, 46(5): 949–962.
- [5] 陈钰涵, 朱文超, 杨扬, 等. 锂离子电池/超级电容器混合系统的能量管理[J]. *电池*, 2020, 50(6): 511–515.
CHEN Yuhan, ZHU Wenchao, YANG Yang, et al. *Battery Bimon*, 2020, 50(6): 511–515.
- [6] 龚家铭, 任宁, 常海涛, 等. 干法制备 LiFePO_4 厚电极的电化学性能[J]. *电池*, 2023, 53(5): 482–485.
GONG Jiaming, REN Ning, CHANG Haitao, et al. *Battery Bimon*, 2023, 53(5): 482–485.
- [7] FANG R P, CHEN K, YIN L C, et al. The regulating role of carbon nanotubes and graphene in lithium-ion and lithium-sulfur batteries[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(9): e1800863.
- [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] XIE J, LU Y C. A retrospective on lithium-ion batteries[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 2499.
- [10] ZHAO L N, TIAN L Y, LI J Y, et al. Recent progress in the recycling of spent graphite anodes: Failure mechanisms, repair techniques, and prospects[J]. *Energy Storage Mater*, 2024, 71: 103640.
- [11] ZUBI G, DUFO-LÓPEZ R, CARVALHO M, et al. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2018, 89: 292–308.
- [12] ZHANG W S, SUN H M, HU P D, et al. Double-effect of highly concentrated acetonitrile-based electrolyte in organic lithium-ion battery[J]. *EcoMat*, 2021, 3(5): e12128.
- [13] 蒋龙进, 张顺, 乔羽, 等. 废旧锂电池负极石墨失效机制及回收利用研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2023, 12(3): 822–834.
JIANG Longjin, ZHANG Shun, QIAO Yu, et al. *Energy Storage Sci Technol*, 2023, 12(3): 822–834.
- [14] HE Y, ZHANG T, WANG F, et al. Recovery of LiCoO_2 and graphite from spent lithium-ion batteries by Fenton reagent-assisted flotation[J]. *J Clean Product* 2017, 143, 319–325.
- [15] ZHANG B L, XIE H W, LU B H, et al. A green electrochemical process to recover co and Li from spent LiCoO_2 -based batteries in molten salts[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2019, 7(15): 13391–13399.

- [16] ZHANG J L, HU J T, LIU Y B, et al. Sustainable and facile method for the selective recovery of lithium from cathode scrap of spent LiFePO_4 batteries[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2019, 7(6): 5626–5631.
- [17] LI H, XING S Z, LIU Y, et al. Recovery of lithium, iron, and phosphorus from spent LiFePO_4 batteries using stoichiometric sulfuric acid leaching system[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2017, 5(9): 8017–8024.
- [18] FAN E, LI L, ZHANG X, et al. Selective recovery of Li and Fe from spent lithium-ion batteries by an environmentally friendly mechanochemical approach[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2018, 6(8): 11029–11035.
- [19] TANG Y Q, QU X, ZHANG B L, et al. Recycling of spent lithium nickel cobalt manganese oxides via a low-temperature ammonium sulfation roasting approach[J]. J Clean Prod, 2021, 279: 123633.
- [20] LIU P C, XIAO L, CHEN Y F, et al. Recovering valuable metals from $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ cathode materials of spent lithium ion batteries via a combination of reduction roasting and stepwise leaching[J]. J Alloys Compd, 2019, 783: 743–752.
- [21] ZHANG H, YANG Y, REN D S, et al. Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances[J]. Energy Storage Mater, 2021, 36: 147–170.
- [22] ZHAO L, DING B C, QIN X Y, et al. Revisiting the roles of natural graphite in ongoing lithium-ion batteries[J]. Adv Mater, 2022, 34(18): e2106704.
- [23] LIANG H J, HOU B H, LI W H, et al. Staging Na/K-ion de-/intercalation of graphite retrieved from spent Li-ion batteries: In operando X-ray diffraction studies and an advanced anode material for Na/K-ion batteries[J]. Energy Environ Sci, 2019, 12(12): 3575–3584.
- [24] WU S, LI T X, TONG Z, et al. High-performance thermally conductive phase change composites by large-size oriented graphite sheets for scalable thermal energy harvesting[J]. Adv Mater, 2019, 31(49): e1905099.
- [25] SAKITA A M P, DELLA NOCE R, GASTELOIS P L, et al. Binder-free graphitic films with high conductivity for supercapacitor devices[J]. Chem Eng J, 2022, 427: 131731.
- [26] YADAV A, ZHANG S Y, BENAVIDES P A, et al. Electrically conductive π -intercalated graphitic metal-organic framework containing alternate π -donor/acceptor stacks[J]. Angew Chem Int Ed, 2023, 62(26): e202303819.
- [27] GWALANI B, POLE M, WHALEN K, et al. Atomistic understanding of extreme strain shear deformation of Copper-Graphene composites[J]. Carbon, 2022, 198: 63–69.
- [28] YU X M, XIANG J F, SHI Q T, et al. Tailoring the Li^+ intercalation energy of carbon nanocage anodes via atomic Al-doping for high-performance lithium-ion batteries[J]. Small, 2024, 20(50): e2406309.
- [29] ARSHAD F, LI L, AMIN K, et al. A comprehensive review of the advancement in recycling the anode and electrolyte from spent lithium ion batteries[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2020, 8(36): 13527–13554.
- [30] DU K D, ANG E H, WU X L, et al. Progresses in sustainable recycling technology of spent lithium-ion batteries[J]. Energy Environ Mater, 2022, 5(4): 1012–1036.
- [31] DIMOVSKI S, NIKITIN A, YE H H, et al. Synthesis of graphite by chlorination of iron carbide at moderate temperatures[J]. J Mater Chem, 2004, 14(2): 238–243.
- [32] ORDOÑEZ J, GAGO E J, GIRARD A. Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries[J]. Renew Sustain Energy Rev, 2016, 60: 195–205.
- [33] GUO Y, LI F, ZHU H C, et al. Leaching lithium from the anode electrode materials of spent lithium-ion batteries by hydrochloric acid (HCl)[J]. Waste Manag, 2016, 51: 227–233.
- [34] HEISKANEN S K, KIM J, LUCHT B L. Generation and evolution of the solid electrolyte interphase of lithium-ion batteries[J]. Joule, 2019, 3(10): 2322–2333.
- [35] JIN Y, ZHENG Z K, WEI D H, et al. Detection of micro-scale Li dendrite via H_2 gas capture for early safety warning[J]. Joule, 2020, 4(8): 1714–1729.
- [36] AMINE K, BELHAROUAK I, CHEN Z H, et al. Nanostructured anode material for high-power battery system in electric vehicles[J]. Adv Mater, 2010, 22(28): 3052–3057.
- [37] ZHANG R, CHENG X B, ZHAO C Z, et al. Conductive nanostructured scaffolds render low local current density to inhibit lithium dendrite growth[J]. Adv Mater, 2016, 28(11): 2155–2162.
- [38] BAI P, GUO J Z, WANG M, et al. Interactions between lithium growths and nanoporous ceramic separators[J]. Joule, 2018, 2(11): 2434–2449.
- [39] NIU B, XIAO J F, XU Z M. Advances and challenges in anode graphite recycling from spent lithium-ion batteries[J]. J Hazard Mater, 2022, 439: 129678.
- [40] 刘超, 邱显扬, 刘勇, 等. 废旧锂离子电池物理分选技术研究现状及展望[J]. 稀有金属, 2021, 45(4): 493–501.
- LIU Chao, QIU Xianyang, LIU Yong, et al. Chin J Rare Met, 2021, 45(4): 493–501.
- [41] YU J D, HE Y Q, GE Z Z, et al. A promising physical method for recovery of LiCoO_2 and graphite from spent lithium-ion batteries: Grinding flotation[J]. Sep Purif Technol, 2018, 190: 45–52.
- [42] ZHANG G W, HE Y Q, FENG Y, et al. Pyrolysis-ultrasonic-assisted flotation technology for recovering graphite and LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2018, 6(8): 10896–10904.
- [43] 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.
- [44] SRIVASTAVA A, MESHRAM A. On trending technologies of aluminium dross recycling: A review[J]. Process Saf Environ Prot, 2023, 171: 38–54.
- [45] RENE E R, SETHURAJAN M, KUMAR PONNUSAMY V, et al. Electronic waste generation, recycling and resource recovery: technological perspectives and trends[J]. J Hazard Mater, 2021, 416: 125664.
- [46] BARBOSA D L, LUNA-LAMA F, PEÑA Y G, et al. Simple and eco-friendly fabrication of electrode materials and their performance in high-voltage lithium-ion batteries[J]. ChemSusChem, 2020, 13(4): 838–849.
- [47] WANG H R, HUANG Y S, HUANG C F, et al. Reclaiming graphite from spent lithium ion batteries ecologically and economically[J]. Electrochim Acta, 2019, 313: 423–431.
- [48] NI'MAH Y, HIDAYATULLAH N A A K, SUPRAPTO, et al. Recovery of graphite from lithium ion batteries leaching using sulfuric acid as anode materials[Z/OL]. 2022, <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:249364200>.
- [49] YANG J B, FAN E S, LIN J, et al. Recovery and reuse of anode graphite from spent lithium-ion batteries via citric acid leaching[J]. ACS Appl Energy Mater, 2021, 4(6): 6261–6268.
- [50] TIAN H H, GRACZYK-ZAJAC M, DE CAROLIS D M, et al. A facile strategy for reclaiming discarded graphite and harnessing the rate capabilities of graphite anodes[J]. J Hazard Mater, 2023, 445: 130607.
- [51] YI C X, YANG Y, ZHANG T, et al. A green and facile approach for regeneration of graphite from spent lithium ion battery[J]. J Clean Prod, 2020, 277: 123585.
- [52] YU H J, DAI H L, ZHU Y, et al. Mechanistic insights into the lattice reconfiguration of the anode graphite recycled from spent high-power

- lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2021, 481: 229159.
- [53] CHEN Q H, HUANG L W, LIU J B, et al. A new approach to regenerate high-performance graphite from spent lithium-ion batteries[J]. Carbon, 2022, 189: 293–304.
- [54] LIU K, YANG S L, LUO L Q, et al. From spent graphite to recycle graphite anode for high-performance lithium ion batteries and sodium ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2020, 356: 136856.
- [55] YANG Y, SONG S L, LEI S Y, et al. A process for combination of recycling lithium and regenerating graphite from spent lithium-ion battery[J]. Waste Manag, 2019, 85: 529–537.
- [56] GAO Y, WANG C Y, ZHANG J L, et al. Graphite recycling from the spent lithium-ion batteries by sulfuric acid curing–leaching combined with high-temperature calcination[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2020, 8(25): 9447–9455.
- [57] LI J, WANG G X, XU Z M. Environmentally-friendly oxygen-free roasting/wet magnetic separation technology for *in situ* recycling cobalt, lithium carbonate and graphite from spent LiCoO₂/graphite lithium batteries[J]. J Hazard Mater, 2016, 302: 97–104.
- [58] LI Y K, LV W G, ZHAO H, et al. Regeneration of anode materials from complex graphite residue in spent lithium-ion battery recycling process[J]. Green Chem, 2022, 24(23): 9315–9328.
- [59] GAO Y, ZHANG J L, CHEN Y Q, et al. Improvement of the electrochemical performance of spent graphite by asphalt coating[J]. Surf Interfaces, 2021, 24: 101089.
- [60] RUAN D S, WANG F M, WU L, et al. A high-performance regenerated graphite extracted from discarded lithium-ion batteries[J]. New J Chem, 2021, 45(3): 1535–1540.
- [61] DA H R, GAN M, JIANG D F, et al. Epitaxial regeneration of spent graphite anode material by an eco-friendly in-depth purification route[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2021, 9(48): 16192–16202.
- [62] ZHANG J, LI X L, SONG D W, et al. Effective regeneration of anode material recycled from scrapped Li-ion batteries[J]. J Power Sources, 2018, 390: 38–44.
- [63] ZHENG S H, WANG X T, GU Z Y, et al. Direct and rapid thermal shock for recycling spent graphite in lithium-ion batteries[J]. J Colloid Interface Sci, 2024, 667: 111–118.
- [64] CHEN W Y, SALVATIERRA R V, LI J T, et al. Flash recycling of graphite anodes[J]. Adv Mater, 2023, 35(8): 2207303.
- [65] PENG J, WANG H W, SHI X J, et al. Ultrahigh plateau-capacity sodium storage by plugging open pores[J]. Adv Mater, 2024: e2410326.
- [66] ZHANG J K, LEI Y, ZHOU L Y, et al. Ball-milling synthesis of richly oxygenated graphene-like nanoplatelets from used lithium ion batteries and its application for high performance sodium ion battery anode[J]. Adv Funct Mater, 2024, 34(24): 2314160.
- [67] YANG J L, ZHAO X X, LI W H, et al. Advanced cathode for dual-ion batteries: Waste-to-wealth reuse of spent graphite from lithium-ion batteries[J]. eScience, 2022, 2(1): 95–101.
- [68] OLABI A G, ALI ABDELKAREEM M, WILBERFORCE T, et al. Application of graphene in energy storage device: A review[J]. Renew Sustain Energy Rev, 2021, 135: 110026.
- [69] ZHANG J K, LEI Y, LIN Z P, et al. A novel approach to recovery of lithium element and production of holey graphene based on the lithiated graphite of spent lithium ion batteries[J]. Chem Eng J, 2022, 436: 135011.
- [70] HE K, ZHANG Z Y, ZHANG F S. Synthesis of graphene and recovery of lithium from lithiated graphite of spent Li-ion battery[J]. Waste Manag, 2021, 124: 283–292.
- [71] ZHANG Y Y, SONG N N, HE J J, et al. Lithiation-aided conversion of end-of-life lithium-ion battery anodes to high-quality graphene and graphene oxide[J]. Nano Lett, 2019, 19(1): 512–519.
- [72] FAN E S, LIN J, ZHANG X D, et al. Anode materials sustainable recycling from spent lithium-ion batteries: An edge-selectively nitrogen-repaired graphene nanoplatelets[J]. eTransportation, 2022, 14: 100205.
- [73] WANG Y X, CAO H B, CHEN L L, et al. Tailored synthesis of active reduced graphene oxides from waste graphite: Structural defects and pollutant-dependent reactive radicals in aqueous organics decontamination[J]. Appl Catal B Environ, 2018, 229: 71–80.
- [74] GUAN J, LI Z X, CHEN S, et al. Zero-valent iron supported on expanded graphite from spent lithium-ion battery anodes and ferric chloride for the degradation of 4-chlorophenol in water[J]. Chemosphere, 2022, 290: 133381.
- [75] HAO J, MENG X Q, FANG S, et al. MnO₂-functionalized amorphous carbon sorbents from spent lithium-ion batteries for highly efficient removal of cadmium from aqueous solutions[J]. Ind Eng Chem Res, 2020, 59(21): 10210–10220.
- [76] ZHAO T, YAO Y, WANG M L, et al. Preparation of MnO₂-modified graphite sorbents from spent Li-ion batteries for the treatment of water contaminated by lead, cadmium, and silver[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(30): 25369–25376.
- [77] NGUYEN T H A, OH S Y. Anode carbonaceous material recovered from spent lithium-ion batteries in electric vehicles for environmental application[J]. Waste Manag, 2021, 120: 755–761.
- [78] CHEN S, LONG F, GAO G L, et al. Zero-valent iron-copper bimetallic catalyst supported on graphite from spent lithium-ion battery anodes and mill scale waste for the degradation of 4-chlorophenol in aqueous phase[J]. Sep Purif Technol, 2022, 286: 120466.

Recycling of Spent Graphite Anode Materials from Lithium-Ion Batteries

ZHE Rongjie^{1,2,3}, ZHENG Shuohang^{1,2}, ZHANG Kaiyang^{1,2}, WANG Xiaotong^{1,2}, WU Xinglong^{1,2}

(1. Northeast Normal University School of Physics, Changchun 130024, China; 2. MOE Key Laboratory for UV Light Emitting Materials and Technology, Northeast Normal University, Changchun 130024, China; 3. Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China.)

Extended Abstract

The global transition toward renewable energy and electric vehicles has triggered exponential growth in lithium-ion batteries (LIBs), resulting in a surge of retired batteries. As the predominant anode material in LIBs, graphite accounts for a significant mass

proportion of batteries. However, improper disposal of spent graphite (S-Gr) through incineration or landfilling poses severe environmental risks, including particulate emissions and toxic residue release. Recycling S-Gr is critical to alleviating resource shortages, reducing production costs of high-purity graphite (which requires energy-intensive graphitization processes at 2500–3000 °C), and achieving sustainable development goals. This review focuses on the failure mechanisms, recycling strategies, and reuse pathways of S-Gr, providing key insights for advancing closed-loop battery ecosystems.

The degradation of graphite anodes during LIB cycling originates from multiscale failure mechanisms. Deterioration of the solid electrolyte interphase (SEI) caused by chemical decomposition, mechanical stress, and thermal instability leads to irreversible lithium loss and capacity fade. Concurrently, lithium dendrite growth on graphite surfaces increases internal short-circuit risks, while repeated Li^+ intercalation/deintercalation induces microcracks and structural collapse of graphite layers. These coupled mechanisms initiate a vicious cycle of performance degradation, highlighting the necessity for tailored recycling approaches.

Current recycling technologies focus on efficient separation and purification of S-Gr. Physical methods (*e.g.*, flotation and sieving) achieve preliminary separation but suffer from impurity retention (purity <73.56%). Innovative techniques such as Fenton reagent-assisted flotation and pyrolysis-ultrasonic synergy enhance recovery efficiency, but face scalability challenges. Hydrometallurgical processes utilizing HCl, H_2SO_4 , or organic acids (*e.g.*, citric acid) effectively leach impurities like Li, Al, and Fe but generate corrosive waste. Pyrometallurgical approaches (*e.g.*, inert atmosphere calcination and catalytic graphitization) restore graphite crystallinity but demand high energy consumption (>2600 °C) and emit hazardous gases. Hybrid strategies combining hydrometallurgical treatment with high-temperature annealing emerge as promising solutions.

Regenerated S-Gr demonstrates versatility in energy storage and functional applications. For secondary batteries, carbon-modified S-Gr *via* rapid thermal shock or phenolic resin coating exhibits superior performance in LIBs. In sodium/potassium-ion batteries, defect-engineered S-Gr shows enhanced kinetics and stability. Beyond energy storage, S-Gr can be transformed into high-value materials. Advanced applications include graphene production through lithium-intercalation exfoliation and catalytic composites for environmental remediation.

Summary and prospects Despite progress, critical challenges persist. The heterogeneity of S-Gr sources (natural, synthetic, or composite graphite) complicates standardized recycling. High costs, toxic emissions (*e.g.*, fluorine), and intensive energy-consuming steps hinder process scalability. Future directions should prioritize intelligent sorting systems, AI-driven process optimization, and green alternatives like bioleaching. Integrating ultrasound, microwave, or electrochemical technologies could streamline processes and reduce energy consumption. Expanding S-Gr applications (*e.g.*, flexible electronics, CO_2 capture, and defect-engineered catalysts) requires interdisciplinary innovation. Addressing these issues will accelerate commercialization of S-Gr recycling technologies, promote sustainable battery ecosystems, and advance global carbon neutrality goals.

Keywords lithium-ion batteries; spent graphite; anode recycling; regeneration; failure mechanisms