

废旧锂离子电池原位还原焙烧水浸提锂及杂质影响

李金辉¹, 任权兵², 龙光武³, 邓方坤⁴, 王 爽⁴, 李 楠⁵, 丁浩亮⁶, 胡伟杰¹, 肖 宇⁷, 翁雅青⁴

(1. 江西理工大学, 江西 赣州 341000; 2. 江西江钨浩运科技有限公司, 南昌 330000; 3. 江西森能新材料科技有限公司, 江西 宜春 336100; 4. 江西省科学院, 南昌 330095; 5. 南昌航空大学, 南昌 330063; 6. 华东交通大学, 南昌 330013; 7. 东华理工大学, 南昌 330013)

摘 要: 废旧锂离子电池不仅蕴含极高的有价金属资源, 同时具备典型工业固废特征, 针对传统湿法冶金工艺中存在的提锂流程长、锂元素损失、工序复杂等问题, 以废旧锂离子电池正、负极混合料为原料, 无须额外添加试剂, 原位还原焙烧-水浸提锂工艺选择性提取锂。采用单因素实验确定最佳工艺条件, 在焙烧温度 600 °C、焙烧时间 30 min、搅拌时间 4 h 的条件下, Li 的浸出率为 72.23%, Ni、Co、Mn 几乎不浸出, 而含杂质的商用三元废料(NCM)在相同条件下 Li 的浸出率达 96.6%, Ni、Co、Mn 几乎不浸出。

关键词: 废旧锂离子电池; 原位还原焙烧; 水浸提锂; 杂质

中图分类号: TQ152 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)08-2109-06

网络出版时间: 2025-05-30



为应对全球气候变暖带来的环境和气候问题, 实现“双碳”目标, 全球能源结构正在发生深刻的变化。“碳达峰”“碳中和”和“绿色发展战略”越来越得到人们的普遍重视^[1]。各国政府都在新能源赛道上加码, 全球电动汽车(EV)行业蓬勃发展^[2]。根据 2023 年国际能源署发布的《全球电动汽车展望》报告, 中国在 2022 年成为领跑者, 中国电动汽车销量约占全球电动汽车销量的 60%。目前, 全球道路上超过一半的电动汽车源于中国, 超过了 2025 年设定的新能源汽车销售目标。在欧洲(第二大市场), 电动汽车销量在 2022 年增长超过 15%。在美国(第三大市场), 电动汽车销量在 2022 年增长了 55%, 占总销量份额的 8%^[3]。锂离子电池以显著的综合性能优势已成为 3C、储能及车用动力电池的首要选择^[4]。

中国能源发展也面临向绿色低碳转型的巨大挑战, 随着新能源汽车动力电池退役潮即将到来, 如何为废旧锂电池的回收利用提供清洁高效的解决方案, 推动我国新能源高质量发展俨然成为了产业链

亟须解决的问题。

锂离子电池(LIB)具有高能量密度、长循环寿命和无记忆效应等出色性能, 被广泛应用于各个领域, 尤其是电动汽车领域。2022 年 LIB 的市场需求已超过 1000 万, 预计 2030 年将达到 2600 GW·h^[5]。废旧锂离子电池不仅蕴含极高的有价金属资源, 同时具备典型工业固废的特征。针对失效锂电池开展高效清洁的循环再生利用不仅能有效摆脱对资源端的依赖, 还能有效缓解由于处置不当引发的环境污染问题, 从而促进锂离子电池行业的可持续发展, 因此近年来逐渐成为热门的新型交叉学科研究领域^[6]。

目前, 废旧锂离子电池资源化利用的常用工艺主要有机械物理法、火法冶金、湿法冶金、直接修复等^[7-10]。火法冶金主要有还原焙烧^[11]、氯化焙烧^[12-13]和硫化焙烧^[14-15], 火法冶金在冶金领域是比较传统的回收方法, 其工艺较为简单、应用广泛、适合大规模处理废旧锂离子电池, 但是该工艺需消耗大量能量, 会产生废气废渣污染环境。湿法冶金是回收废旧锂离子电池比较常用的方法, 湿法冶金工艺的优

收稿日期: 2025-03-09。 修订日期: 2025-03-23。

基金项目: 国家重点研发计划子课题(2023YFC3905904-03); 江西省科学院省级财政科研项目(2023YSBG22022); 国家自然科学基金基金项目(52064018); 江西省高等学校井冈山学者特聘教授岗位资助。

第一作者: 李金辉(1978—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 翁雅青(1985—), 女, 博士, 副高级研究员。

Received date: 2025-03-09. Revised date: 2025-03-23.

First author: LI Jinhui (1978—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jinhuili@jxust.edu.cn

Correspondent author: WENG Yaqing (1985—), female, Ph.D., Associate Research Fellow.

E-mail: wengyaqing@126.com

点是有价金属综合回收率高, 能耗小^[16–17], 但是浸出过程会消耗大量浓酸与还原剂后续提取分离过程会产生大量废水, 导致二次污染。直接修复可以使得成本大幅降低, 是一种刚刚兴起的低碳、高效、经济的再生方法。而目前工业应用中常见的电池回收工艺主要是基于火法冶金和湿法冶金两者的组合, 通常以火法冶金作为前处理手段, 后续利用湿法浸出其中的有价金属。然而, 废旧锂离子电池活性正极材料中的过渡金属(Ni、Co、Mn)价态较高, 较难溶解, 导致浸出效率低、浸出时间长。采用火法对废旧锂电池进行高温冶炼或还原焙烧, 将这些过渡金属还原到较低的价态, 可以达到提高浸出率的目的。而在这个过程中, 锂金属会蒸发或残留在生成的焙烧产物中, 难以回收利用。

为了提高锂的浸出率, 可以采用碳热还原法将锂转化为碳酸锂, 通过水浸起到选择性回收的作用。但碳酸锂的溶解度较低, 水浸的效率也因此难以提高, 且碳热还原的程度依赖于添加的碳源含量、反应温度和反应时间, 因此, 从废旧锂离子电池中回收活性正极材料迫切需要低能耗、短流程且高效的先进技术。传统的冶金回收工艺虽可高效提取正极废料中的大部分有价金属, 但现行的提锂工序需经过多级萃取或分步沉淀后才可得到碳酸锂产品, 末端提锂流程长, 中间工序易造成锂金属损失, 回收率仅为 60%~80%。在综合利用的回收技术方面, 高效优先提锂、将目标元素选择性浸出是瓶颈问题。为解决高效提锂难题, 本工作提出以废旧三元正、负极混合材料为原料, 采用“还原焙烧优先提锂”-水浸-酸浸工艺流程对废料中的有价金属进行综合利用。

1 实验

1.1 原料及分析仪器

废旧锂离子电池材料由江西赣州某锂电回收企业提供, 商用三元正极材料由北京某锂电材料公司提供, 其元素质量分数用电感耦合等离子体光学发射光谱仪(ICP-OES, Avio-200)与碳硫分析仪(CS844)测试, 采用 X 射线衍射仪(XRD-7000)测试原料与焙烧产物的物相特性, 采用 SEM-EDS(捷克 TESCAN MIRA LMS)测试其元素含量及元素分布。在这项工作中, 所使用的试剂均为分析纯, 原料中各元素质量分数如下表 1 所示。由表 1 可知, 该原料成分复杂, 含有 Fe、Al、Cu 等杂质, 还含有高质量分数的 C。纯三元中各元素质量分数如表 2 所示, 组成成分简单, 几乎不含其他元素。

表 1 原料中各元素质量分数

Table 1	Mass fraction of each element in raw materials							
Element	Li	Ni	Co	Mn	Cu	Fe	Al	C
Mass fraction/%	3.4	4.61	21.06	3.78	2.84	1.14	2.02	34.8

表 2 纯三元中各元素质量分数

Table 2	Mass fraction of each element in pure ternary							
Element	Li	Ni	Co	Mn	Ti	Fe	Na	Ca
Mass fraction/%	7.24	29.84	12.3	16.56	0.1592	0.0001	0.0123	0.0014

1.2 步骤

将实验原料倒入研钵中充分研磨, 后倒入刚玉坩埚中, 将放有原料的刚玉坩埚放入管式炉中焙烧, 通入氩气 30 min 后启动程序, 氩气流速设为 200 mL/min, 在 5 °C/min 的升温速度下加热到设定温度, 待温度降到室温后称量焙烧产物的质量, 记录前后质量差, 将焙烧产物倒入烧杯之后按液固比为 80:1 (mL/g) 的比例加入纯水, 采用机械搅拌器(保持搅拌速度 500 r/min)搅拌, 考察焙烧温度(500~700 °C)、焙烧时间(30~150 min)、搅拌时间(水浸时间 2~10 h)对 Li 浸出率的影响。通过计算焙烧产物前后质量差及浸出效率, 可得出不同元素的质量差。浸出过程中金属的浸出率(R_L)由式(1)计算:

$$R_L = [(V \times C \times n) / (W \times m)] \times 100\% \quad (1)$$

式中: V 分别表示浸出液体积(L); C 表示测定金属元素浓度(mg/L); n 表示浸出液稀释倍数; W 表示金属元素的质量分数(%); m 表示固体样品的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 焙烧时间对有价金属浸出率的影响

取原料于管式炉中, 在焙烧温度 650 °C、搅拌速度 500 r/min、搅拌时间 4 h、液固比 80 mL/g 的条件下, 考察焙烧时间分别为 30、60、90、120、150、180 min 对 Li 浸出率的影响, 焙烧时间对有价金属浸出率的影响结果如图 1 所示。

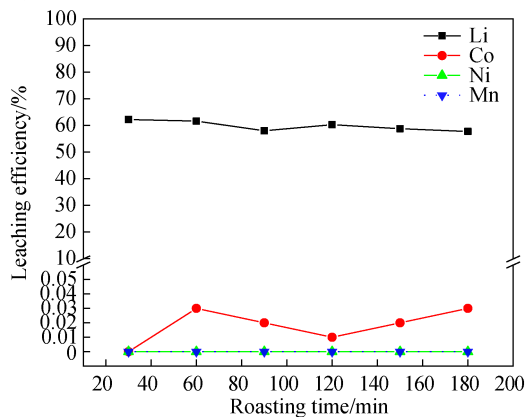


图 1 焙烧时间对有价金属浸出率的影响

Fig. 1 Effect of roasting time on leaching rate of valuable metals

由图 1 可见,在用碳热还原法水浸优先提锂的过程中,有价金属的浸出率随着焙烧时间的变化无明显变化。焙烧时间从 30 min 升高到 180 min 时, Li 的浸出率先下降后趋于稳定,在焙烧时间为 30 min 时 Li 的浸出率最大,浸出率为 62.20%,而镍、钴、锰金属基本不浸出,原因可能是随着焙烧时间的增加,原料中的 Li 元素越倾向于转化为难溶于水的 LiF 、 Li_3PO_4 、 LiAlO_2 。综合考虑,本工作采用 30 min 为碳热还原的最佳焙烧时间。

图 2 为不同焙烧时间下碳热还原产物的 XRD 谱。由图 2 可见,碳热还原的焙烧产物主要为 Li_2CO_3 、Co、Ni、CoO、NiO 及未反应完全的石墨。

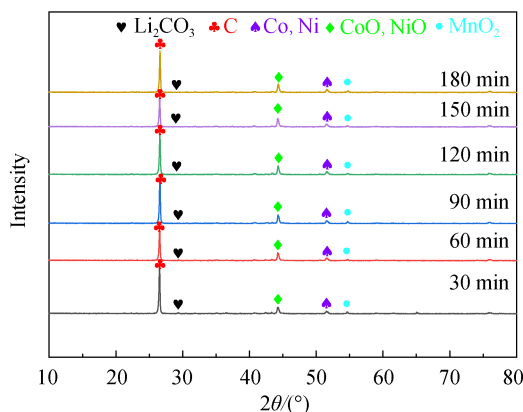


图 2 不同焙烧时间下碳热还原产物的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of carbothermal reduction products with different calcination time

2.2 焙烧温度对有价值金属浸出率的影响

取原料于管式炉中,在焙烧时间 120 min、搅拌速度 500 r/min、搅拌时间 4 h、液固比 80:1(mL/g) 的条件下,考察焙烧温度分别为 500、550、600、650、700 °C 对有价值金属浸出率的影响。焙烧温度对有价值金属浸出率的影响结果如图 3 所示。

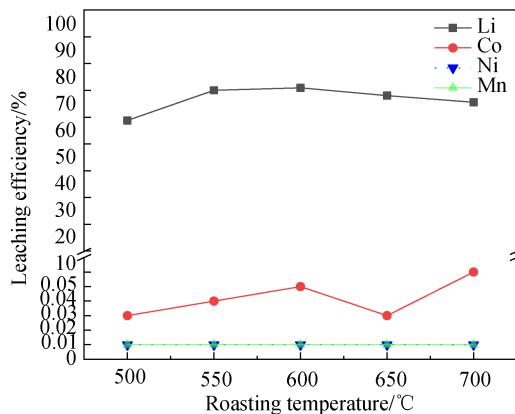


图 3 焙烧温度对有价值金属浸出率的影响

Fig. 3 Effect of roasting temperatures on leaching rate of valuable metals

由图 3 可见,有价值金属的浸出率随着焙烧温度的变化而变化,锂的浸出率在焙烧温度为 600 °C 时最高,为 70.95%,之后随着焙烧温度的上升而略微下降,有可能为原料中的 Li 元素随着温度的升高越倾向于转化为难溶于水的 LiF 、 Li_3PO_4 、 LiAlO_2 ,而钴、镍、锰金属几乎不浸出,实现了锂的选择性提取。综合考虑,本工作采用焙烧温度为 600 °C 为最佳条件。不同焙烧温度下碳热还原产物的 XRD 谱如下图 4 所示。

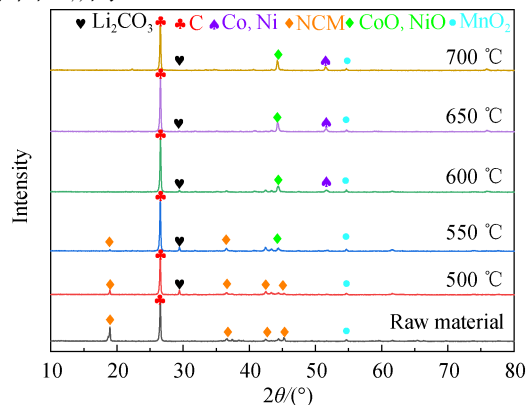


图 4 不同焙烧温度下碳热还原产物的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of carbothermal reduction products at different calcination temperatures

如图 4 可见,当焙烧温度为 500、550 °C 时,存在部分原材料的峰,这说明废旧锂电池原材料的晶体结构并没有完全被破坏;当焙烧温度由 500 °C 升高到 600 °C 时,NCM 的峰消失,说明 NCM 的晶体结构被完全破坏,得到的焙烧产物主要有 Li_2CO_3 、Co、Ni、CoO、NiO 及未反应完全的石墨。

2.3 搅拌时间对有价值金属浸出率的影响

称取适量原料在焙烧温度 650 °C、焙烧时间 120 min、搅拌速度 500 r/min、搅拌时间 4 h、液固比 80:1(mL/g) 的条件下,图 5 为考察浸出时间分别为 2、4、6、8、10 h 对有价值金属浸出率的影响。

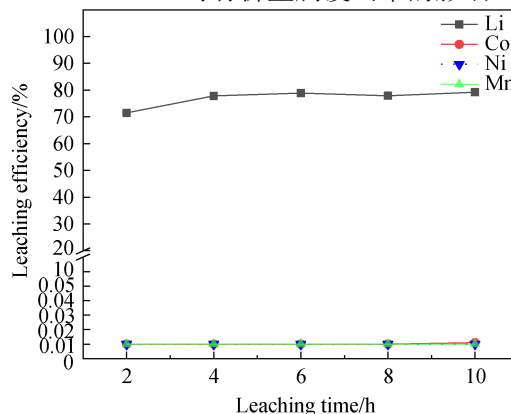


图 5 浸出时间对有价值金属浸出率的影响

Fig. 5 Effect of leaching time on leaching rate of valuable metals

由图 5 可见, Li 的浸出率随着浸出时间的增加而升高, 浸出时间从 2 h 到 4 h 时浸出率升高较为明显; 从 4 h 到 10 h 浸出率升高并不显著, 钴、镍、锰几乎不浸出, 实现了锂的优先提取。综合考虑, 本工作采用浸出时间 4 h 为最佳条件。

2.4 含碳量对有价值金属浸出率的影响

考虑到 Li 的浸出率得不到理想的效果, 原因可能是废旧锂电池原料中的碳的质量或者还原性能达不到要求, 本工作额外加入炭黑于原材料球磨均匀后, 在焙烧温度 600 °C、焙烧时间 30 min、搅拌速度 500 r/min、搅拌时间 4 h、液固比 80 : 1 (mL/g) 的条件下, 考察含碳量分别为 0、5%、10%、15%、20% (质量分数) 对有价值金属浸出率的影响。含碳量对有价值金属浸出率的影响结果如图 6 所示。

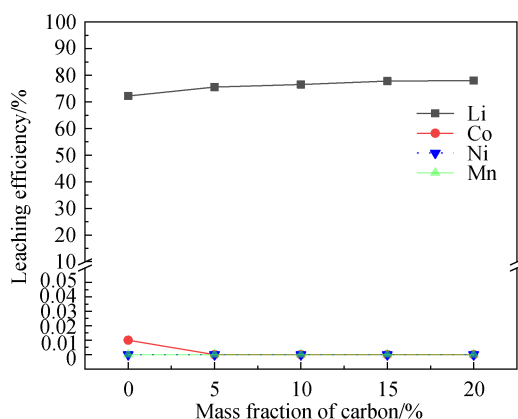


图 6 含碳量对有价值金属浸出率的影响

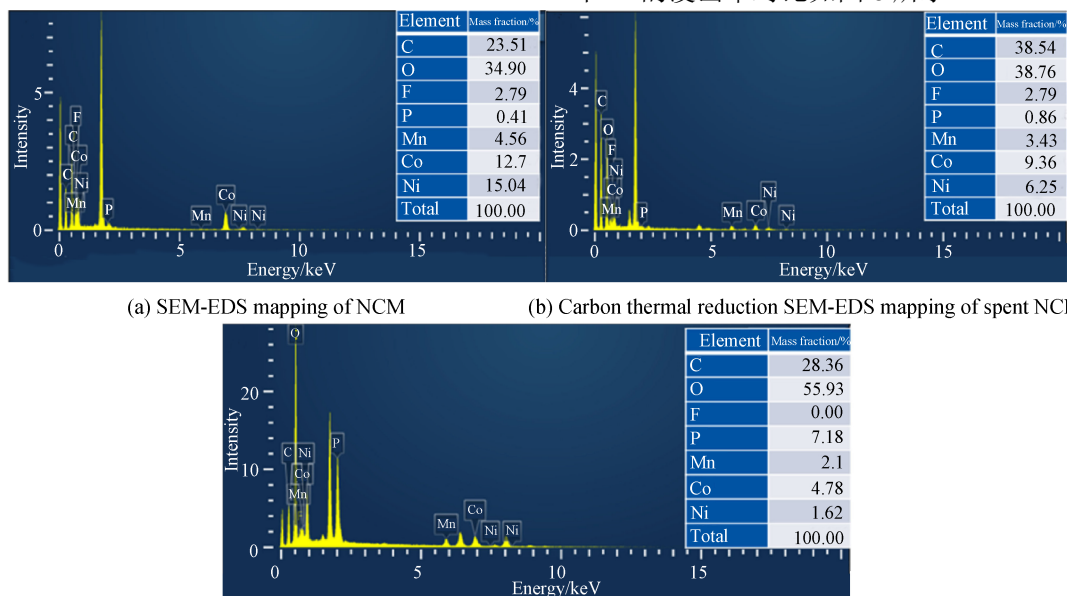
Fig. 6 Effect of carbon content on leaching rate of valuable metals

由图 6 可见, 随着含碳量的增加, Li 的浸出率增加得并不明显, 说明 Li 的浸出率不能达到理想的效果与碳的质量或还原性能无关, 原料中的碳已经达到饱和, 再增加含碳量无法明显提高锂的浸出率。在最佳条件下, 无须额外添加试剂, 锂的浸出率为 72.23%, 钴、镍、锰金属几乎不浸出。

2.5 杂质对碳热还原过程中 Li 浸出率的影响

Liu 等^[18]为了研究杂质元素对硫酸化焙烧过程的影响, 使用热力学计算软件 Factsage 8.0 预测了在有杂质元素存在的情况下焙烧产物的组成。结果显示焙烧产物中锂的存在形式包括 Li_2SO_4 、 LiF 、 Li_3PO_4 、 LiAlO_2 、 Li_2CO_3 。在随后的水浸出过程中, LiF 、 Li_2CO_3 和 LiAlO_2 等不溶性锂化合物的产生会导致锂的浸出效率降低。图 7a 为三元废料原料, 图 7b 为三元废料碳热还原, 图 7c 为三元废料碳热还原水浸渣的 SEM-EDS 谱, 由图 7 可见废旧 NCM 的元素分析结果。结合 ICP-OES 检测结果, 可知废弃 NCM 材料含有 Al、P、F 等杂质, 进行高温固相反应时, 废弃 NCM 材料中的 Li 会转化为 LiAlO_2 、 LiF 、 Li_3PO_4 等难溶于水的物质, 导致 Li 的浸出率不高。

为了验证这个猜想, 对不含任何杂质的三元材料 (NCM) 进行碳热还原反应, 反应条件为焙烧温度 600 °C、焙烧时间 30 min、搅拌速度 500 r/min、搅拌时间 4 h、液固比 80 : 1 (mL/g) 的条件下、含碳量质量分数 30% (与废旧三元材料碳热还原条件基本一致), 纯三元与废弃含有杂质三元材料在碳热还原下 Li 的浸出率对比如图 8 所示。



(c) SEM-EDS pattern of carbon thermal reduction water leaching slag of spent NCM

图 7 三元废料原料、三元废料碳热还原、三元废料碳热还原水浸渣 SEM-EDS 谱

Fig. 7 EDS mapping of NCM, Carbon thermal reduction SEM-EDS mapping of spent NCM and SEM-EDS pattern of carbon thermal reduction water leaching slag of spent NCM

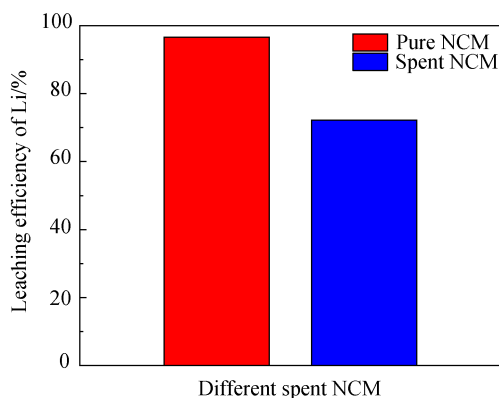


图 8 纯三元与废弃三元在碳热还原下 Li 的浸出率对比
Fig. 8 Comparison of Li leaching rate under carbothermal reduction of pure NCM and spent NCM

如图 8 可见, 不含有 Al、F、P 等杂质的纯三元与含有杂质的废弃三元废料在相同条件下反应, 纯三元经碳热反应后 Li 的浸出率为 96.6%, 远远高于含有杂质的废弃三元材料。

3 结论

1) 以废旧锂离子电池中的正、负极混合料为原料, 无须额外添加试剂, 原位还原焙烧-水浸提锂工艺选择性提取锂, 采用单因素实验确定最佳工艺条件为焙烧温度 600 °C、焙烧时间 30 min、搅拌时间 4 h, 此时 Li 的浸出率为 72.23%, Ni、Co、Mn 几乎不浸出。

2) 采用 SEM-EDS 对碳热还原前后的元素含量进行定量分析, 结合 ICP-OES 检测结果得出原料中含有 Al、F、P 等杂质, 并对不含任何杂质的商用三元正极材料在相同条件下进行碳热还原反应, 不含杂质的三元材料 Li 的浸出率高达 96.6%, 远远高于 72.23%。

3) 采用 X 射线衍射分析各焙烧条件下的焙烧产物, 发现当焙烧温度由 500 °C 升高到 600 °C 时, NCM 的峰消失, $\text{NCM}(\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2)$ 的晶体结构被完全破坏, 得到的焙烧产物主要有 Li_2CO_3 、Co、Ni、CoO、NiO 及未反应完全的石墨。

4) 为进一步提高废旧锂电池中优先提锂的综合回收率, 可考虑尝试在还原焙烧阶段添加一些可形成协同还原效应的试剂, 同时考察不同添加剂的经济成本和对于锂浸出率的提升效果。

参考文献:

[1] LIN W R, ZHAO S J, LU B D, et al. Structures, performances and applications of green biomass derived carbon in lithium-ion batteries[J]. *Energy Mater*, 2024, 4(5): 400078.

[2] 周铭贤, 叶小舟. 废锂离子电池碳热还原优先提锂工艺优化[J]. *化工进展*, 2024, 43(4): 2174–2182.
ZHOU Mingxian, YE Xiaozhou. *Chem Ind Eng Prog*, 2024, 43(4): 2174–2182.

[3] YU B L, FANG D B, XIAO K, et al. Drivers of renewable energy penetration and its role in power sector's deep decarbonization towards carbon peak[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2023, 178: 113247.

[4] PINDAR S, DHAWAN N. Kinetics and thermodynamical evaluation of electrode material of discarded lithium-ion batteries and its impact on recycling[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2021, 146(4): 1819–1831.

[5] REN Z J, LI H J, WANG Y T, et al. Green recycling assessment on typical spent lithium-ion batteries (LIBs): A multi-objective assessment[J]. *Resour Conserv Recycl*, 2024, 206: 107648.

[6] 杨越, 徐盛明. 失效锂离子电池回收与利用[M]. 北京: 科学出版社, 2024.

[7] 袁雪, 丁立鑫, 刘子孟, 等. 碳热还原-多段浸提强化废旧锂电材料选择性提锂研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2023, 54(12): 4611–4619.
YUAN Xue, DING Lixin, LIU Zimeng, et al. *J Cent South Univ Sci Technol*, 2023, 54(12): 4611–4619.

[8] PINDAR S, DHAWAN N. Recycling of mixed discarded lithium-ion batteries via microwave processing route[J]. *Sustain Mater Technol*, 2020, 25: e00157.

[9] MAYYAS A, STEWARD D, MANN M. The case for recycling: overview and challenges in the material supply chain for automotive li-ion batteries[J]. *Sustain Mater Technol*, 2019, 19: e00087.

[10] XU P P, DAI Q, GAO H P, et al. Efficient direct recycling of lithium-ion battery cathodes by targeted healing[J]. *Joule*, 2020, 4(12): 2609–2626.

[11] 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 LiCoO_2 /graphite lithium batteries[J]. *J Hazard Mater*, 2016, 302: 97–104.

[12] MA Y Y, ZHOU X Y, TANG J J, et al. One-step selective recovery and cyclic utilization of valuable metals from spent lithium-ion batteries via low-temperature chlorination pyrolysis[J]. *Resour Conserv Recycl*, 2021, 175: 105840.

[13] 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.

[14] LIN J, LI L, FAN E S, et al. Conversion mechanisms of selective extraction of lithium from spent lithium-ion batteries by sulfation roasting[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(16): 18482–18489.

[15] YANG C, ZHANG J L, CAO Z H, et al. Sustainable and facile process for lithium recovery from spent $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ cathode materials via selective sulfation with ammonium sulfate[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2020, 8(41): 15732–15739.

[16] REFLY S, FLOWER O, MAYANGSARI T R, et al. Regeneration of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode active materials from end-of-life lithium-ion batteries through ascorbic acid leaching and oxalic acid coprecipitation processes[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2020, 8(43): 16104–16114.

[17] ZHANG X X, BIAN Y F, XU S, et al. Innovative application of acid leaching to regenerate $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ cathodes from spent lithium-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, 6(5): 5959–5968.

[18] LIU H, ZHANG J L, LIANG G Q, et al. Selective lithium recovery from black powder of spent lithium-ion batteries via sulfation reaction: Phase conversion and impurities influence[J]. *Rare Met*, 2023, 42(7): 2350–2360.

Selective Extraction of Lithium from Spent Lithium-ion Batteries Based on an *In-situ* Reduction Roasting Process and Influence of Impurities

LI Jinhui¹, REN Quanbing², LONG Guangwu³, DENG Fangkun⁴, WANG Shuang⁴, LI Nan⁵, DING Haoliang⁶, HU Weijie¹,
XIAO Yu⁷, WENG Yaqing⁴

(1. Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 2. Jiangxi Jiangwu Haoyun High-Tech Co., Ltd., Nanchang 330000, China; 3. Jiangxi Senneng New Materials Technology Co., Ltd., Yichun 336100, Jiangxi, China; 4. Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330095, China; 5. Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China; 6. East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China; 7. East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

Extended Abstract

Introduction To enhance the lithium leaching rate, carbon thermal reduction can be employed to convert lithium into lithium carbonate, thereby enabling selective recovery through water leaching. However, due to the relatively low solubility of lithium carbonate, it is challenging to significantly improve the efficiency of water leaching. Furthermore, the extent of carbon thermal reduction is highly dependent on factors such as the amount of added carbon source, reaction temperature, and reaction time. Consequently, there is an urgent need for advanced technologies that are characterized by low energy consumption, a simplified process, and high efficiency for the recovery of active cathode materials from spent lithium-ion batteries. While traditional metallurgical recovery processes can effectively extract most valuable metals from cathode waste, the current lithium extraction process typically requires multi-stage extraction or stepwise precipitation to produce lithium carbonate. This results in a lengthy back-end lithium extraction process, with intermediate steps prone to lithium metal loss, leading to a recovery rate of only 60% to 80%. In the context of comprehensive utilization recycling technologies, efficient lithium extraction and selective leaching of target elements remain bottleneck issues. To address the challenge of efficient lithium extraction, this study proposes the use of waste ternary positive and negative electrode mixed materials as raw materials, employing a process flow of "reduction roasting for priority lithium extraction" followed by water leaching and acid leaching to comprehensively recover valuable metals from the waste.

Methods Weigh accurately an appropriate amount of experimental raw materials and transfer them into a mortar for thorough grinding. Subsequently, transfer the ground materials into a corundum crucible. Place the crucible containing the raw materials into a tube furnace for roasting. Prior to initiating the program, introduce argon gas at a flow rate of 200 mL/min for 30 min to ensure an inert atmosphere. Heat the materials at a controlled heating rate of 5 °C/min until reaching the set temperature. Once the temperature naturally decreases to room temperature, carefully weigh the mass of the roasted product and record the mass difference before and after roasting. Transfer the roasted product into a beaker, add pure water at a liquid-to-solid ratio of 80 mL/g, and stir using a mechanical stirrer at a constant speed of 500 r/min. Systematically investigate the effects of roasting temperature (500–700 °C), roasting time (30–150 min), and stirring time (water leaching time of 2–10 h) on the leaching rate of lithium. Calculate the mass differences of various elements based on the recorded mass differences of the roasted products before and after treatment, combined with the leaching efficiency.

Results and discussion Using the positive and negative electrode mixtures from waste lithium-ion batteries as raw materials, lithium was selectively extracted *via* an *in-situ* reduction roasting–water leaching process without requiring additional reagents. Single-factor experiments were conducted to determine the optimal process conditions, which were identified as a roasting temperature of 600 °C, a roasting time of 30 min, and a stirring time of 4 h. Under these conditions, the leaching rate of Li reached 72.23%, while Ni, Co, and Mn exhibited negligible leaching. The elemental contents before and after carbon-thermal reduction were quantitatively analyzed using SEM-EDS. In conjunction with ICP-OES detection results, it was determined that the raw materials contained impurities such as Al, F, and P. Carbon-thermal reduction reactions of commercial ternary cathode materials free of impurities were performed under identical conditions. The leaching rate of Li from the pure ternary material reached 96.6%, significantly higher than that achieved with impure materials (72.23%). Roasting products under various conditions were characterized by X-ray diffraction. It was observed that as the roasting temperature increased from 500 °C to 600 °C, the characteristic peaks of NCM disappeared, indicating the complete destruction of the NCM ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$) crystal structure. The resulting roasting products primarily consisted of Li_2CO_3 , Co, Ni, CoO, NiO, and unreacted graphite.

Conclusions The optimal process were identified to be roasting temperature of 600 °C, roasting duration of 30 min, and stirring time of 4 h, through single-factor experiments. The lithium leaching efficiency of 72.23% was achieved, while nickel, cobalt, and manganese exhibited negligible dissolution. Notably, under identical conditions, commercially sourced pure ternary cathode materials demonstrated significantly enhanced lithium recovery at 96.6%, maintaining minimal co-leaching of transition metals (<0.5%). To optimize the comprehensive lithium recovery efficiency in spent lithium-ion battery recycling, strategic introduction of additives capable of exerting synergistic reduction effects during the carbon thermal reduction stage is proposed. Subsequent research should focus on systematic evaluation of additive economics coupled with rigorous quantification of their lithium extraction enhancement potential.

Keywords spent lithium-ion batteries; *in-situ* reduction roasting; lithium extraction by water leaching; impurities