

废旧磷酸铁锂与石墨磁选分离及修复再生

唐鸿鹄, 符义昕, 刘 晨, 杨 越, 葛 鹏

(中南大学资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 废旧锂离子电池中含有丰富的有价元素及有机物, 若无妥善处理, 将会造成严重的环境污染及资源浪费。经过传统的废旧电池预处理所获得的高纯度正负极混合料, 进行酸浸或者直接再生将会导致生产效率低、再生性能差等问题。且废旧石墨材料的回收目前面临着高能耗等问题。基于此, 通过“废旧电池粉料预分离-梯度磁选深度分离-剥壳再生”全链条联合技术, 实现了废旧电池粉末的高效分离及废旧石墨的短流程再生, 所获再生石墨展现出较高的纯度、石墨化度及光滑的表面。在 1.0 C 的电流密度下, 300 个圈次循环后, 容量可维持 $323 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。该工作期望为废旧电池混合粉末的高效分离及废旧石墨的短流程修复再生提供可靠途径。

关键词: 废旧石墨; 磁选; 短流程; 再生; 锂电池

中图分类号: X705; TQ127.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)12-3600-11

网络出版时间: 2025-09-22



新能源汽车发展态势迅猛, 作为新电源汽车的主要能量供给者, 锂离子电池近年来的装机量持续攀升。其中, 磷酸铁锂电池因其可循环次数多、稳定性好、电池容量大等优异性能成为新能源汽车的首要电池材料。统计不同种类锂离子电池在新能源汽车中的使用情况, 磷酸铁锂电池占比高达 50% 以上。然而, 锂电池使用寿命一般为 5~8 年, 预计到 2030 年, 中国的废旧磷酸铁锂电池量将超过 200 万吨^[1-3]。废旧锂离子电池中的有机物组分及有价组分若处理不当, 将会对生态环境造成巨大的影响。因此, 研发有效的废旧电池回收处理工艺, 意义重大^[4-6]。

传统锂电池的回收首先会经过放电、拆解破碎、电解液处理等预处理阶段, 然后分别以物理或化学分离的方法回收利用^[7-9]。目前, 经过上述工艺后获得的最终黑粉为磷酸铁锂与石墨的混合黑粉料。若将退役黑粉料直接进行湿法浸出或者直接再生, 处理效率低、酸解消耗量大, 且酸浸过程中对于石墨表面结构损伤较大, 不利于后段的高质化处理应用。因此, 亟须开展高效的物理分离手段, 为后段材料再生处理提供高纯且低杂的电极粉料。物理法包括

磁选法、重选法、涡电流分选法等, 根据电池材料间某方面物理性质的差异进行分离回收^[10-12]。其中, 磁选分离根据磷酸铁锂、铝、铜、石墨四者之间的磁性差异进行分离, 展现出了较大的应用潜力。然而磁选分离受到材料的原始粒度影响较大, 分离回收效率有限, 分离处的杂质组分含量过高。因此, 亟须开展粒径对于废旧磷酸铁锂粉末的有效磁选分离研究, 高效分离磷酸铁锂混合废料。

石墨, 作为中国重要的战略性不可再生矿产资源, 高效回收的意义重大。目前, 从废旧电池中获得的废旧石墨粉料面临着含杂量高、表面/近表面结构损伤严重等问题。湿法回收技术虽然可以提取废旧石墨中的关键有价组分, 但是对石墨的原始晶相结构的损害进一步加大, 难以进一步高质化利用^[13]。相较于传统的湿法回收技术, 直接再生技术展出低能耗、高价值等特点, 近年来引起了人们的广泛关注。目前, 针对石墨负极材料, 相关的修复再生研究取得了显著的进展。目前的石墨再生方法, 主要包括超高温火法再生技术($> 2800 \text{ }^{\circ}\text{C}$)、中温熔炼-分离再生技术(约 $1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$)、低温浸出-包覆再生技术

收稿日期: 2025-06-23。 修订日期: 2025-08-08。

基金项目: 湖南省科技创新计划项目(2023RC3067); 国家重点研发计划(2019YFC1907803); 退役电池复杂金属资源高效提取与循环利用基础研究(52534010)。

第一作者: 唐鸿鹄(1988), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 葛 鹏(1990), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-06-23. Revised date: 2025-08-08.

First author: TANG Honghu (1988-), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: Honghu.tang@csu.edu.cn

Correspondent author: GE Peng (1990-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: gp-gepeng@csu.edu.cn

(600 °C)^[14-16]。上述 3 种方法均是通过高温或者酸液溶解的方式脱除内部的多余杂质, 最终获得高纯的石墨物料, 但是修复后的石墨表面/近表面结构修复再生效果不佳、活性较低。借鉴水煤气制备方法, 通过将外层的石墨受损结构进行剥壳, 展现出更加具有活性的表面, 是一种潜在的低成本、高效的可行途径。

基于此, 本工作探索了原料粒度对于磁选分离中的组分的影响规律, 获得了高纯的磷酸铁锂料和石墨料, 进一步调控水相剥壳液组分, 实现了废旧石墨中杂质组分高效脱除及受损结构的有效剥壳, 所获再生石墨的电化学性能在 1.0 C 的情况下可以恢复到 323 mA·h·g⁻¹。

1 实验

1.1 原料

废旧磷酸铁锂正负极材料由河北某锂电公司提供, 该材料为废旧磷酸铁锂动力电池经过放电、拆解、切割等预处理后, 使用剥壳剂和剥壳工艺实现电极片上正、负极活性材料的高效剥壳, 洗涤、烘干后得到。原料中磷酸铁锂含量约为 61%(质量分数), 石墨含量在 36%左右, 其余杂质组分为铜、铝等物质。

1.2 废旧石墨与磷酸铁锂混合粉末磁选分离

根据原料的粒度特征, 将原料分成粗粒级(+0.21 mm)、中粒级(-0.21 mm ~ +0.15 mm)、细粒级(-0.15 mm)3 个梯次的产品, 分别进行磁选实验研究。粗粒级物料在 200 次/min 的脉动冲次、1.0 T 的背景磁场强度下进行; 中等粒级物料在 240 次/min 的脉动冲次、1.2 T 的背景磁场强度下进行; 细粒级物料在 260 次/min 的脉动冲次、1.6 T 的背景磁场强度下进行。

1.3 高纯废旧石墨修复再生流程

以浓度为 2 mol·L⁻¹ 的盐酸溶液为剥壳液体, 将加热至 550 °C 的废旧石墨 5 g, 置于 20 mL 的剥壳液中, 搅拌 5 h 后, 用去离子水洗涤 3 次, 然后用乙醇溶液进一步清洗 3 次, 短流程获得再生后的石墨材料。

1.4 样品表征

用 D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪分析产物物相组成, 测试条件: 10°~90°衍射角。用 GSL-3000 型激光粒度仪分析测试样品的颗粒尺寸分布。用 ESCALAB Xi+型 X 射线光电子能谱仪检测样品元素成分。用 LabRAM HR Evolution 型拉曼光谱仪表征材料的石墨化程度和缺陷。

1.5 电池组装工艺

将废旧石墨极片切割成 12 mm 的圆, 负载的活性物质(石墨)质量约为 2.5 mg·cm², 并以锂片为阳极, 聚丙烯膜(PP, Celgard 2500)为隔膜, 组装在 CR2016-type 电池壳中。使用的电解液为 1 mol·L⁻¹ LiPF₆ 的碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯/碳酸丙烯酯(EC、DEC、PC 质量比为 1:1:1)。所有电池组装工艺于充满氩气的手套箱中操作。

2 结果与讨论

2.1 磁选分离

2.1.1 产物特性研究 废旧电池集流体与电池粉的剥离采用热解脱-胶脱粉工艺, 后续进行球磨, 将所剥离的粉体材料进一步研磨。然而, 球磨之后的粉体材料虽然解离较为完全, 但是废旧磷酸铁锂粉末颗粒明显减小, 致使磁力大幅度减小, 导致分离效果不佳。基于此, 本工作首先探索粒径差异对于原料中的磷酸铁锂、石墨的预分离。经过热解脱胶剥离电池粉料后, 磷酸铁锂与石墨粉体材料展现出不同的颗粒尺度, 图 1。在图 1a 中, 磷酸铁锂由于部分未完全裂解的粘结剂, 依然呈现出大的块状结构, 而石墨热解剥离后颗粒展现良好的分散度。从图 1b 的 Mapping 图中可以发现, 细微的磷酸铁锂颗粒散落于石墨粉料中。在图 1c~图 1e 中, 对于块状的废旧磷酸铁锂进行逐步放大, 发现块状结构中的磷酸铁锂与乙炔黑依然分布相对均匀, 这可能是由于热解过程中依然残存部分的 PVDF, 致使乙炔黑与磷酸铁锂依然团聚。而从图 1f、图 1g 中可以发现, 大块状的石墨团聚体依然存在, 这是黏结剂热解不完全导致的。此外, 在图 1h 中, 发现剥离过程中部分散落的细微磷酸铁锂颗粒(-1 μm)会分散于废旧石墨料中。

在不均匀磁场中, 可磁化颗粒在磁场中所受磁力的计算公式如下:

$$F_m = \mu_0 k_0 V H \nabla H \quad (1)$$

式中: μ_0 为真空磁导率; k_0 为比磁化率; V 为颗粒的体积; H 为磁场强度; ∇H 为磁场力。颗粒尺度的减小将会导致其磁力减小, 不利于后段的深度分离, 而大块状的磷酸铁锂能够提升团聚颗粒磁力, 有助于实现磷酸铁锂与石墨的磁化分离分选。因此, 对于废旧电池粉料率先展开颗粒尺度预分离, 避免球磨造成物料难以分离, 初步实现了磷酸铁锂与石墨的分离, 由表 1 可知, +0.35 mm 粒级物料占比最高, 41.58%。同时, 在+0.35 mm 物料中 LiFePO₄ 含量最

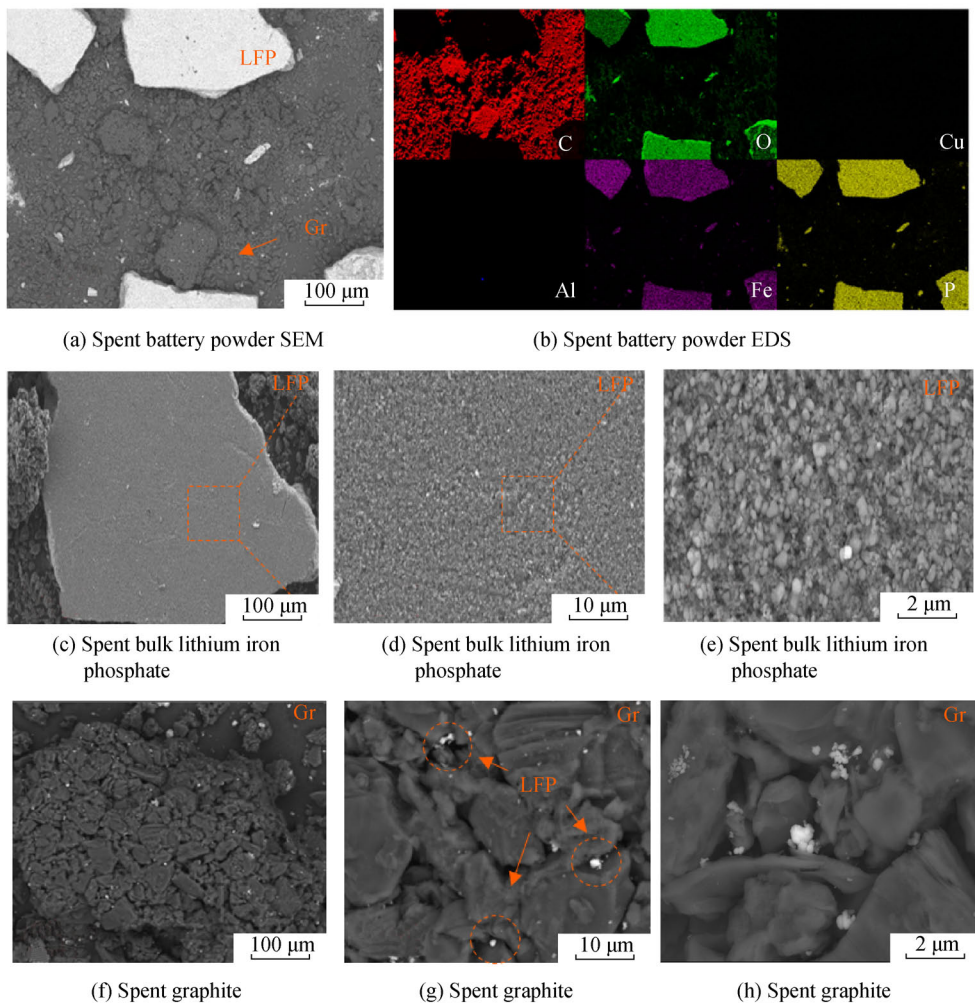


图 1 废旧电池粉料 SEM-EDS
Fig. 1 Spent battery powder SEM-EDS

表 1 废旧磷酸铁锂正负极材料粒度分布情况

Particle size /mm	Yield /%	Grade /%				Distribution rate /%			
		LiFePO ₄	C	Al	Cu	LiFePO ₄	C	Al	Cu
+0.35	41.58	84.58	13.86	0.134	0.111	56.84	15.81	45.24	42.57
−0.35+0.21	16.31	79.52	17.93	0.115	0.092	20.96	8.02	15.04	13.84
−0.21+0.15	18.12	53.53	45.88	0.122	0.113	15.67	22.80	18.06	18.89
−0.15+0.1	7.72	21.67	75.23	0.098	0.119	2.70	15.93	6.28	8.47
−0.1+0.075	4.29	21.58	77.10	0.118	0.106	1.50	9.07	4.13	4.19
−0.075	11.98	12.03	86.35	0.113	0.109	2.33	28.37	11.25	12.04
Total	100.00	61.88	36.46	0.120	0.108	100.00	100.00	100.00	100.00

高，为 84.58%，C 含量最低，为 13.86%。随着物料粒径的减小 LiFePO₄ 含量不断下降，C 含量逐渐升高，在−0.075 mm 粒度物料中，LiFePO₄ 含量仅为 12.03%，而 C 含量达到 86.35%。这主要是由于，在热解脱胶的过程中，负极材料的石墨物料热解粉化较为完全，而磷酸铁锂粉料解聚不完全，致使其颗粒尺度分布不一。

2.1.2 梯度磁选分离研究 图 2a~图 2c 为粗粒级 (+0.21 mm)物料磁选精矿的 SEM 照片。由图 2 可见，

该粒级磁性精矿中石墨颗粒均较少，且多以大颗粒形式存在。磷酸铁锂表面密实平整，其中一些表面有一层暗色物质分布。对该区域进行 EDS 点扫描结果可知该区域 C 含量较高，推测为黏结剂粘接面，剥离后黏结剂还有较少残留。如图 2d~图 2f 所示，相较于粗粒级物料，中等粒级(−0.21+0.15 mm)磁选精矿产品中还存在较少的大颗粒石墨，可能是磁选过程中的夹带作用所导致。理论上，在进行高梯度磁选时，磁场中的顺磁性物料会受到磁力吸引而

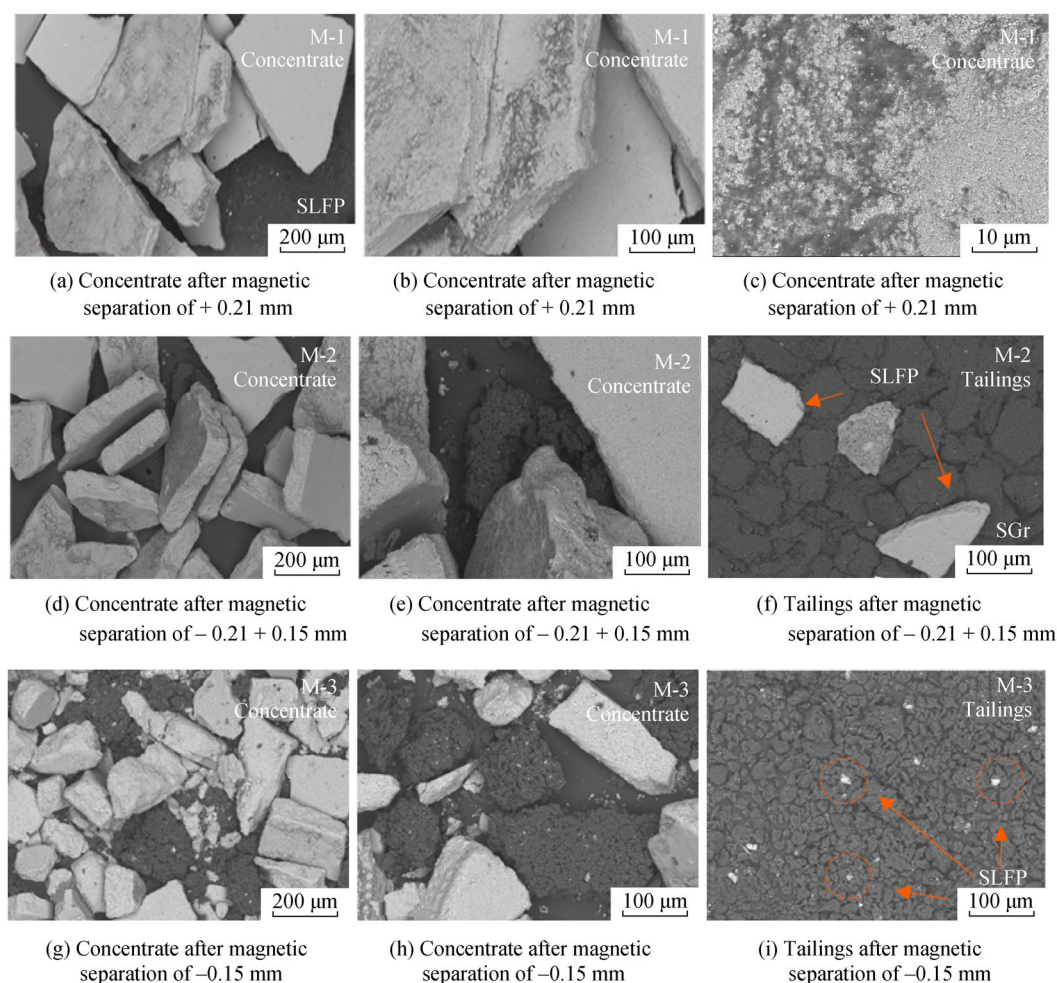


图 2 不同粒度物料磁选后精矿与尾矿的 SEM 照片

Fig. 2 SEM of concentrate and tailings after magnetic separation of different particle sizes

吸附沉积于磁介质表面, 非磁性物料则穿过磁选区域收集于非磁性产品。而实际磁选过程中的非磁性物料的夹带行为会降低分选效果, 恶化精矿质量。在高梯度磁选过程中存在 2 种颗粒夹带形式: 机械夹带和磁性吸引夹带^[17-19]。在该磁选过程中, 磷酸铁锂受到磁力作用吸附在磁介质表面。随着磁选进行大颗粒片状磷酸铁锂的不断吸附, 磁介质表面逐渐堆积, 分选通道收缩堵塞, 导致较大颗粒的石墨被截留于磁性堆积体上造成机械夹带。而在图 2g~图 2i 中, 在细粒度(-0.15 mm)物料磁选精矿中的较大粒径石墨为机械夹带作用, 对于较小的石墨颗粒则为磁性吸引夹带作用。细粒度次选精矿中还夹带有较多大小不均匀的石墨颗粒。这可能是因为在进料时, 较小粒径石墨和磷酸铁锂相互碰撞并在表面力的作用下黏附, 或是其表面松散的孔隙中存在一定量的小颗粒磷酸铁锂, 可能由非磁性颗粒转化为弱磁性颗粒或磁团聚体, 在高磁场强度下被捕获夹带

进入精矿产品。此外, 在图 2i 中, 可以发现磁选后的石墨尾矿依然存在少量的磷酸铁锂, 这主要是由其夹带行为所导致, 难以实现进一步分离回收。

具体磁选数据如表 2 所示, 粗粒度与中粒度物料经过磁选分离后, 磁选精矿的磷酸铁锂含量均可达到 90% 左右, 此时夹带石墨较少。且粒度越大, 磁选精矿产率越高, 这是由于入选物料粒度越小, 根据式(1)其所受磁力越小。当细粒度物料在磁选时, 部分较细的磁性物料受到的磁力作用使其不足以被磁介质捕捉, 精矿产率下降, 磷酸铁锂回收率降低。而粗粒度精矿产率相比细粒度增加了 58.41%, 这也证明磷酸铁锂更多存在于大粒度物料中。随着背景磁场强度的提高, 细粒度物料的精矿磷酸铁锂回收率缓慢提高, 而细粒度物料的磁选精矿产品磷酸铁锂含量降至 79.76%, 可能是由于过高的磁场强度使得非磁性杂质的夹带行为加剧, 恶化了磁选精矿质量。由表 2 可以看出, 背景磁场强度

的改变对精矿中非磁性的 Cu、Al 含量无明显影响，均不超过 0.15%。

表 2 不同粒级给料一次磁选粗选实验结果
Table 2 Experimental results of one-time magnetic separation and roughing of different particle size feeds

Particle size /mm	Product	Yield/%	Grade /%				Recovery /%			
			LiFePO ₄	C	Al	Cu	LiFePO ₄	C	Al	Cu
Coarse particle size (+0.21)	Concentrate	70.8	89.95	8.02	0.131	0.105	76.60	38.39	72.91	69.45
	Tailing	29.2	66.63	31.21	0.118	0.112	23.40	61.61	27.09	30.55
	Feed	100.00	83.14	14.79	0.127	0.107	100.00	100.00	100.00	100.00
Medium particles (−0.21 to +0.15)	concentrate	49.32	89.66	8.11	0.141	0.105	88.85	8.32	61.15	47.43
	Tailing	50.79	10.93	86.78	0.087	0.113	11.15	91.68	38.85	52.57
	Feed	100.00	49.77	48.08	0.113	0.109	100.00	100.00	100.00	100.00
Fine particle size (−0.15)	Concentrate	12.39	79.76	17.36	0.142	0.134	88.89	2.48	19.67	16.20
	Tailing	87.61	1.41	96.53	0.082	0.098	11.11	97.52	80.33	83.80
	Feed	100.00	11.12	86.72	0.089	0.102	100.00	100.00	100.00	100.00

2.2 石墨短流程修复及电化学性能

2.2.1 短流程再生石墨理化特性研究 细粒级 (−0.15 mm)物料磁选尾矿石墨的纯度虽然高达 95% 以上，但是依旧无法满足电池级石墨材料的纯度要求，且部分无电化学性能的导电剂、黏结剂等未得到有效去除，其电化学性能不佳。基于此，本工作通过酸液脱杂及剥壳手段，实现了废旧石墨的短流程再生。如图 3a 所示，再生后的石墨中展现出典型石墨(002)特征峰，证明再生后的材料石墨的晶相比较为完整^[20–22]。相比于 Pr 样品的(002)特征峰的峰强度，E-1 材料展现出下降趋势，这可能是由于低温煅烧致使部分 PVDF 进一步热解，生成了无定型碳材料包覆于石墨颗粒的表面，导致峰强度下降。而 E-2 峰强度展现出上升的趋势，这是由于 2 次剥壳，致使无定型碳层完全消耗，内部高活性石墨晶面得到展现，引起峰强度的上升。而 E-3 材料峰强度下降，则可能是由于酸液的多次剥壳行为，导致材料的表面/近表面结构受损。此外，由图 3b 可见，经过多次剥壳之后的材料，其(100)与(101)特征峰逐渐减小，说明剥壳方式有助于面内缺陷、晶面缺陷的减少。简而言之，通过剥壳，高活性且稳定的石墨晶面得到了有效暴露。同时，(004)特征峰却显著增加，这主要是由于酸根离子致使表面及近表面发生了膨胀行为。图 3c~图 3d 中展现了再生材料的 Raman 光谱，其中，D 峰(约 1 360 cm^{−1})代表着缺陷碳，而 G 峰(约 1 580 cm^{−1})代表着石墨化碳。此外，进一步计算其 ID/IG，发现 Pr、E-1、E-2、E-3 的值为 0.32、0.34、0.29 及 0.30，结果与 XRD 分析的结果相符。经过多次剥壳之后，材料的石墨化程度得到了提升，这有助于材料电导率及倍率性能的提升^[2, 23–24]。进一步研究石墨材料在 2 700 cm^{−1} 及 3 200 cm^{−1} 处的特

征峰。第 1 次剥壳之后，E-1 材料在 3 000 cm^{−1} 处出现了宽峰，这是由于未剥壳完全的无定型碳吸附了大量的水分子。而 E-2 与 E-3 材料则展现出了 2D' 特征峰，这是因为多次剥壳之后，近表面处的石墨发生膨胀剥壳，出现了少量的石墨片。此外，通过粒径分析可知(见图 3e、图 3f)，随着剥壳次数的增加，其粒径逐渐朝向减小的方向。通过水煤气制备经验可知，高温下碳与水发生反应(C + H₂O→CO↑+ H₂↑)，致使表面活性碳原子快速消耗，导致材料的粒径明显减小。剥离次数的增加，将会逐渐致使材料表面的剥层逐渐深入，使材料的粒径发生明显的减小。由图 3g、图 3h 可见，随着剥壳次数的增加，材料中的乙炔黑逐渐减小，且表面逐渐趋向于光滑，说明了剥壳再生方式能够实现失效材料的再生。此外，图 3i~图 3l 展现了 Pr 与 E-1 材料的 Mapping 图，发现 Pr 材料中依旧存在部分磷酸铁锂颗粒，通过一次酸液剥壳之后，废旧石墨中的磷酸铁锂杂质得到了有效去除。综上可知，通过多次剥壳行为，可以有效脱除废旧石墨中的杂质组分以及促使表面、近表面处的失效结构有效脱除，再生后的石墨展现出高的纯度、高的电子电导率以及光滑的表面。

2.2.2 再生材料的电化学性能 得益于上述材料结构的演变，对其电化学性能展开深入的研究。首先，图 4a 为 4 组材料在 1.0 C 的电流密度下的循环曲线，Pr、E-1、E-2 及 E-3 材料的容量在经过 300 个圈次的充放电循环之后，分别保持为 282、303、323 mA·h·g^{−1} 以及 322 mA·h·g^{−1}。显然，通过磁选分离后的材料 280 mA·h·g^{−1} 的容量，相较于先前文献报道酸浸出的石墨性能得到了有效保护，进一步证实了磁选分离方法的有效性。且经过剥壳之后，材料的容量得到了显著的提升^[25–27]。特别是经过 2

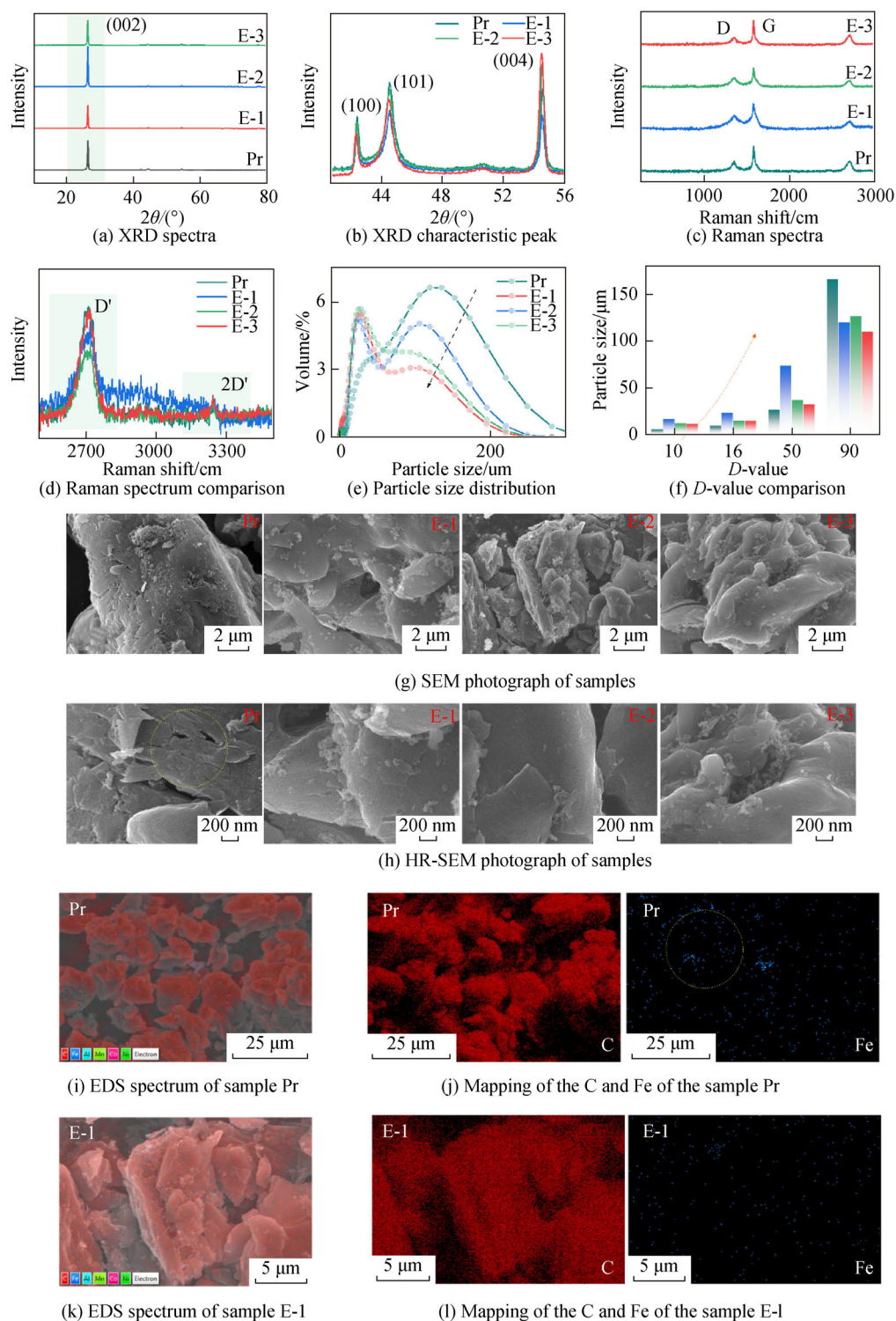


图 3 表面处理后的再生石墨样品(Pr、E-1、E-2、E-3)理化特性及结构特征

Fig. 3 Physicochemical properties and structural characteristics of regenerated graphite samples (Pr, E-1, E-2, E-3) after surface treatment

次以上的剥壳之后, 材料的比容量可达 $320 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上。对于先前所测试的商业化石墨材料, 其在 1.0C 的电流密度下, 经过 300 个圈次的循环之后, 容量维持在 $\sim 310 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。再生材料优异的倍率性能可

能由于具备小的颗粒尺度、宽的内部层间距以及丰富的内部孔道^[28]。在图 4b 中, 将电流密度提高至 2.0C , 再生材料的容量经过 300 个圈次的充放电循环之后, 依然可以保持到 $\sim 280 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。其中,

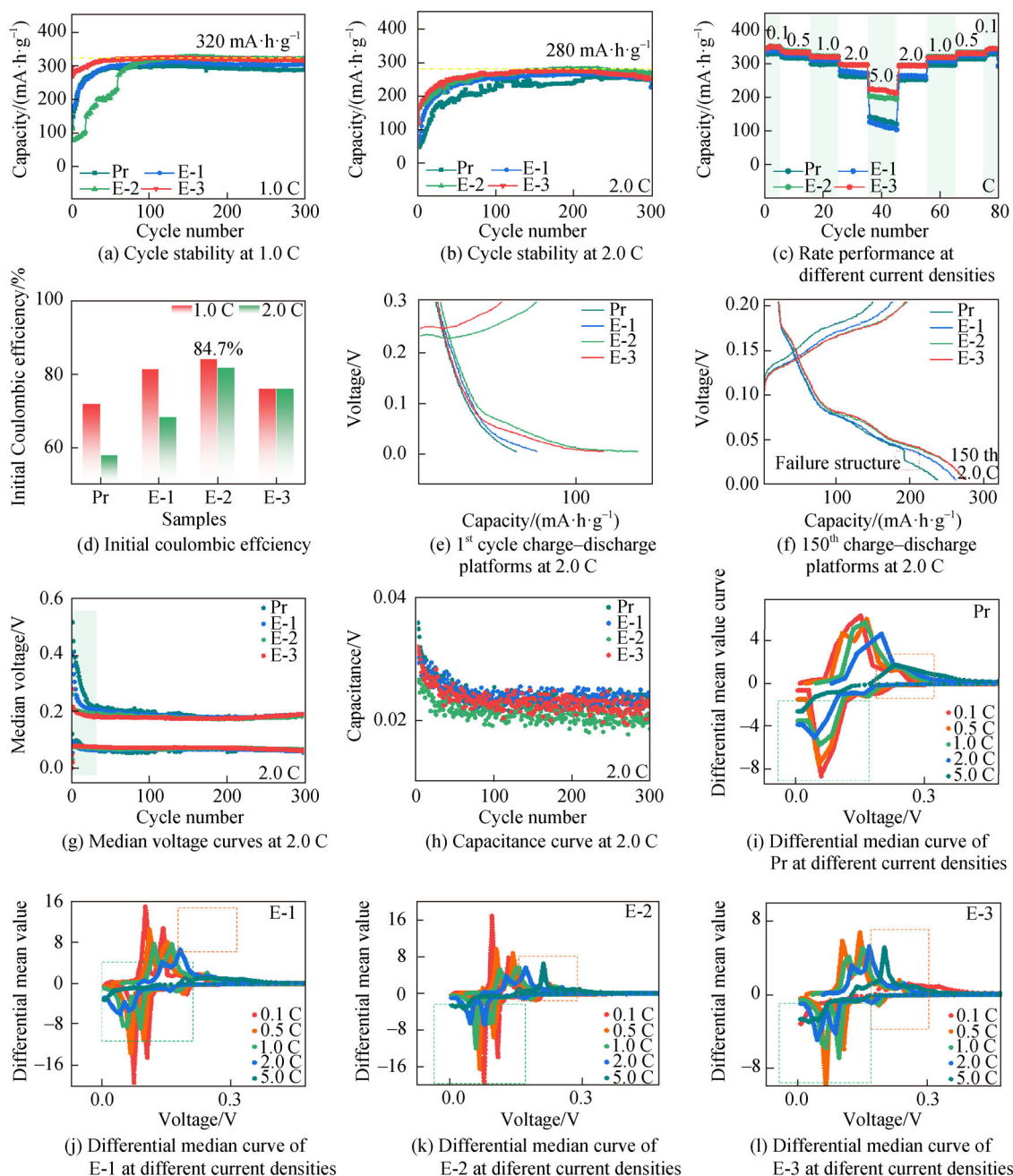


图4 再生材料(Pr、E-1、E-2、E-3)的电化学性能
Fig. 4 Electrochemical properties of regenerated materials (Pr, E-1, E-2, E-3)

Pr 材料的容量波动较大, 主要是由于材料中含有的杂质组分较多, 对于电化学反应的干扰作用较大。对比 0 到 100 圈次的活化过程发现, 随着剥壳次数的增加, 材料的活化过程逐渐缩短, 说明经过剥壳之后, 材料表面/近表面的活性得到了有效的加强, 例如近表面微孔结构、表面各相同性等。由图 4c 可见, E-3 与 E-2 材料均展现出优异的倍率性能, 在 5.0C 的电流密度下, 材料的容量可以达到~220 mA·h·g⁻¹ 以上。图 4d 展现了再生材料的不同电流密度下的首次库伦效率, 首先电流密度的增大, 将会降低首次

库伦效率, 这主要是因为大电流密度下, 电化学反应不完全且有部分锂沉积。且 Pr 与 E-1 材料的首次库伦效率较低, 这主要是由于杂质组分较多。相比于 E-2 材料, E-3 材料的首次库伦效率下降, 这主要是由于过度剥壳致使部分表面/近表面结构受损。在图 4e 中, 对比四者的电化学反应平台, 相比于 Pr 与 E-1 材料, E-2 及 E-3 材料的低电压反应平台得到了有效延伸, 这是由于高活性的面层活性, 有利于离子的深度嵌入。经过 150 个圈次的循环以后, 材料展现出 3 个阶段的锂化反应, 但是受限于

废旧石墨的失效结构, 其容量展现出快速衰减的趋势。而相比于 E-1, E-2/3 材料的 0.75 V 以下的电化学反应平台得到了有效延伸, 可能是源于表面增强的活性及预存储能力, 有效地促进了锂离子的深度嵌入。对于其充放电中值电压及电容, 发现 E-2/3 展现出相对平稳的数据, 这主要是由于有效的剥壳行为, 促使外部失活外壳得到了有效去除。由图 4i~图 4l 可见, 在 5.0 C 的电流密度下, 相比于 Pr 与 E-1 材料, E-2/3 材料在 0.25 V 左右的放电峰较为明

显, 且在 0.1 V 左右依然展现出良好的双峰, 说明了其具有良好的锂离子嵌脱可逆性。根据再生材料的结构特性, 这是由于材料中存在稳定的锂离子传输通道。基于此, 经过剥壳之后的再生材料, 展现出优异的倍率性能及高度可逆的电化学反应。

通过动力学行为研究分析再生材料(Pr、E-1、E-2、E-3)电化学行为升级的深度原因。如图 5a~图 5d 所示, 相比于前三者, E-3 材料的峰展现出明显的宽化, 说明了材料中存在较多的储存锂元素的

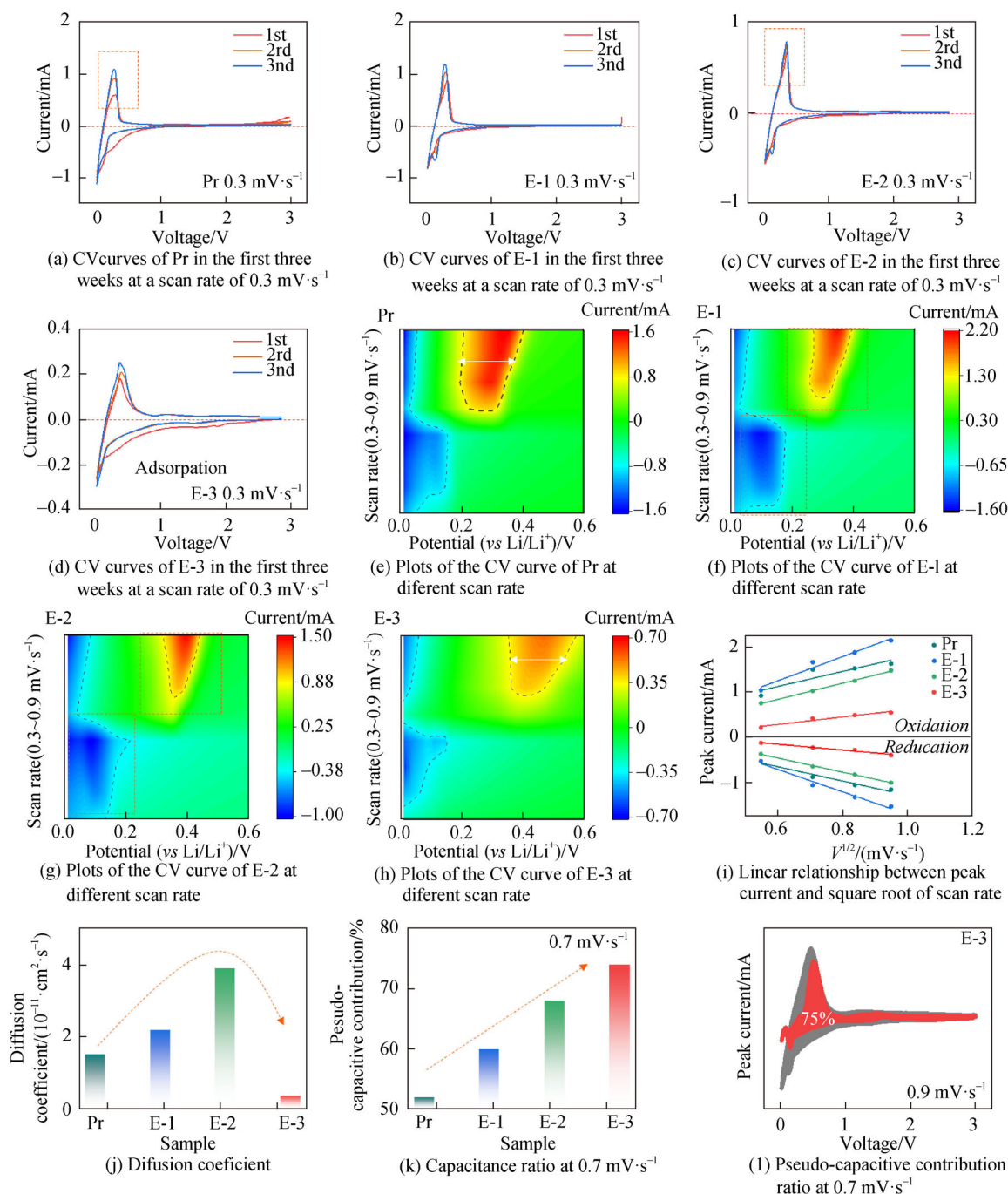


图 5 再生材料(Pr、E-1、E-2、E-3)的动力学行为分析
Fig. 5 Analysis of kinetic behavior of recycled materials (Pr, E-1, E-2, E-3)

活性位点。根据先前的报道,高电压区域的容量主要源于锂离子的吸附行为。基于此,认为经过多次酸液剥壳之后,材料的表面/近表面结构受损,这与图4中分析的结果相似。相较于Pr材料,E-1/2/3材料的氧化峰变化随着循环次数增加变化较小,说明再生后的石墨所需的活化过程较短,再次说明了材料经过剥壳之后,材料的高活性组分得到了有效的暴露,有助于锂离子的存储。此外,由4种材料在不同扫描速率下的CV曲线等高线图可见,Pr与E-3材料的CV峰均展现宽化现象。针对前者,这主要是由于循环过程所造成的结构损伤。针对后者,这主要是由于多次剥壳之后材料的表面/近表面的结构受损。而E-1/2材料展现出较为尖锐的特征峰。对于蓝色(还原峰)与红色(氧化峰),发现相比于Pr与E-3材料,E-1/2材料展现出了良好的可逆性,极化作用相对较小。此外,通过拟合峰电流与扫速平方根,获得相应的扩散系数,证明E-2材料具有最佳的扩散速率。此外,根据Dunn的先前报道,对于其赝电容行为进行研究,随着剥壳次数的增加,其电容行为逐渐增强^[29–31]。而E-3材料在 $0.9\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫速下,其电容占比高达75%。基于此,发现伴随着剥壳次数的增加,材料的储能逐渐转变为赝电容控制。

3 结论

本工作通过探索废旧电池粉料预分离、梯度磁选深度分离、剥壳再生等手段,成功地实现了废旧石墨与废旧磷酸铁锂高效分离,废旧石墨的短流程再生。其中,粗粒级($+0.21\text{ mm}$)磁选精矿的磷酸铁锂含量可达89.95%,细粒级(-0.15 mm)磁选尾矿的碳含量为96.53%,且铜、铝等杂质含量均较低。通过酸液剥壳之后,材料的粒径尺度逐渐减小,且表面活性显著增强。此外,废旧石墨中的磷酸铁锂、铝、铜、导电剂等杂质得到有效的脱除,再生材料展现出光滑的表面及提升的导电性。再生材料在 1.0 C 的电流密度下,经过300个圈次之后,展现出 $323\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量。在 2.0 C 的电流密度下,容量经过多个循环之后,容量可达 $280\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。通过动力学行为分析,发现剥壳行为使材料储能方式逐渐从扩散控制转变为了赝电容控制。本工作期望能够为废旧电池混合粉末的高效分离及短流程再生提供有效的策略。

参考文献:

[1] ROY J J, RAROTRA S, KRIKSTOLAITYTE V, et al. Green recycling

methods to treat lithium-ion batteries E-waste: A circular approach to sustainability[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(25): e2103346.

- [2] SHANG Z, ZHANG N Z, YING Z W, et al. Direct regeneration and flash upcycling of mixed spent graphite with a uniform energy-storage property[J]. *Chem Eng J*, 2025, 505: 159132.
- [3] SHI R Y, WANG B R, TANG D, et al. Towards high value-added recycling of spent lithium-ion batteries for catalysis application[J]. *Electrochem Energy Rev*, 2024, 7(1): 28.
- [4] LI J H, NAZARI S, MA X X, et al. A critical review on the advances in thermal reduction technology for recycling spent lithium-ion batteries[J]. *Next Mater*, 2025, 8: 100641.
- [5] ROSLAN M F, SATPATHY P R, PRASANKUMAR T, et al. Second-life battery energy storage system for energy sustainability: Recent advancements, key takeaways and future perspectives[J]. *J Energy Storage*, 2025, 123: 116808.
- [6] ZHANG L, WANG S S, PENG Y H, et al. Utilization and advancement of an electrolyte containing mixed electrolyte salts in electrochemical energy storage devices mainly based on lithium-ion batteries[J]. *Langmuir*, 2025, 41(23): 14589–14606.
- [7] TAKACOVA Z, ORAC D, KLIMKO J, et al. Current trends in spent portable lithium battery recycling[J]. *Materials*, 2023, 16(12): 4264.
- [8] WANG D X, LI W, RAO S, et al. Oxygen-free calcination for enhanced leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries without a reductant[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 259: 118212.
- [9] 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.
- [10] GAO T M, DAI T, FAN N, et al. Comprehensive review and comparison on pretreatment of spent lithium-ion battery[J]. *J Environ Manage*, 2024, 363: 121314.
- [11] HU Z C, LIU J G, GAN T, et al. High-intensity magnetic separation for recovery of LiFePO_4 and graphite from spent lithium-ion batteries[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 297: 121486.
- [12] BAI Y X, ZHU H B, ZU L, et al. Eddy current separation of broken lithium battery products in consideration of the shape factor[J]. *J Mater Cycles Waste Manag*, 2023, 25(4): 2262–2275.
- [13] SHANG Z, YU W H, ZHOU J H, et al. Recycling of spent lithium-ion batteries in view of graphite recovery: A review[J]. *eTransportation*, 2024, 20: 100320.
- [14] CHEN W Y, SALVATIERRA R V, LI J T, et al. Flash recycling of graphite anodes[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(8): e2207303.
- [15] DONG S, SONG Y L, YE K, et al. Ultra-fast, low-cost, and green regeneration of graphite anode using flash joule heating method[J]. *EcoMat*, 2022, 4(5): e12212.
- [16] DONG Y, ZENG Z H, YUAN Z Q, et al. Spent graphite regeneration: Exploring diverse repairing manners with impurities–catalyzing effect towards high performance and low energy consumption[J]. *J Energy Chem*, 2024, 91: 656–669.
- [17] WANG F W, TANG D D, GAO L K, et al. Magnetic entrainment mechanism of multi-type intergrowth particles for Low-Intensity magnetic separation based on a multiphysics model[J]. *Miner Eng*, 2020, 149: 106264.
- [18] XUE Z X, WANG Y H, ZHENG X Y, et al. Mechanical entrainment study by separately collecting particle deposit on matrix in high gradient magnetic separation[J]. *Miner Eng*, 2022, 178: 107435.
- [19] ZHENG X Y, DU L, WANG Y H, et al. Effect of particle size on

- capture and separation of refractory weakly magnetic minerals in high gradient magnetic separation coupling with magnetic fluid[J]. *J Environ Chem Eng*, 2025, 13(2): 115918.
- [20] ALCARAZ L, DÍAZ-GUERRA C, CALBET J, et al. Obtaining and characterization of highly crystalline recycled graphites from different types of spent batteries[J]. *Materials*, 2022, 15(9): 3246.
- [21] CHEN W, QU H T, SHI R Y, et al. Upcycling spent graphite into fast-charging anode materials through interface regulation[J]. *ACS Energy Lett*, 2024, 9(7): 3505–3515.
- [22] 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.
- [23] FAN W W, ZHANG J L, MA R X, et al. Regeneration of graphite anode from spent lithium-ion batteries via microwave calcination[J]. *J Electroanal Chem*, 2022, 908: 116087.
- [24] GAO Y, ZHANG S Y, LIN S L, et al. Opportunity and challenges in recovering and functionalizing anode graphite from spent lithium-ion batteries: A review[J]. *Environ Res*, 2024, 247: 118216.
- [25] WEI J C, WANG X, WU X. Recycle graphite from spent lithium-ion batteries for H₂O₂ electrosynthesis[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2023, 30(43): 98183–98194.
- [26] XIAO Y H, LI J, HUANG W G, et al. Green & efficient regeneration of graphite anode from spent lithium ion batteries enabled by asphalt coating[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2022, 33(21): 16740–16752.
- [27] XU Y J, SONG X H, CHANG Q, et al. The regeneration of graphite anode from spent lithium-ion batteries by washing with a nitric acid/ethanol solution[J]. *New Carbon Mater*, 2022, 37(5): 1011–1020.
- [28] GE P, YUAN Z Q, YI C X, et al. For the regeneration of spent graphite: The exploring of structural failure mechanism about commercial graphite[J]. *Mater Today Sustain*, 2024, 27: 100825.
- [29] BREZESINSKI T, WANG J, TOLBERT S H, et al. Ordered mesoporous α -MoO₃ with iso-oriented nanocrystalline walls for thin-film pseudocapacitors[J]. *Nat Mater*, 2010, 9: 146–151.
- [30] KIM H S, COOK J B, LIN H, et al. Oxygen vacancies enhance pseudocapacitive charge storage properties of MoO_{3-x}[J]. *Nat Mater*, 2017, 16(4): 454–460.
- [31] KIM J W, AUGUSTYN V, DUNN B. The effect of crystallinity on the rapid pseudocapacitive response of Nb₂O₅[J]. *Adv Energy Mater*, 2012, 2(1): 141–148.

Magnetic Separation and Regeneration of Used Lithium Iron Phosphate and Graphite

TANG Honghu, FU Yixin, LIU Chen, YANG Yue, GE Peng

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Extended Abstract

Introduction Lithium-ion batteries (LIBs) are widely applied in electric vehicles and portable electronics due to their high energy density and environmentally friendly characteristics. However, large numbers of LIBs would be retired in the future because of their limited lifespan (5–8 a). Used batteries contain numerous organic materials and valuable elements. They cause serious pollution and resource waste in the absence of suitable treatment. Therefore, typical pre-treatments are carried out to obtain used cathode or anode materials. A series of recycling methods are explored to utilize spent electrode materials, such as element-extracting leaching and direct regeneration. Compared to element-extracting leaching, direct regeneration displays lower energy consumption and higher element recovery, making it regarded as a next-generation approach. In the pre-treatment process, however, the obtained electrode materials are mixed (*e.g.*, LiFePO₄ and graphite), resulting in low leaching efficiency and inferior regeneration performance. Also, direct regeneration processes still suffer from long treatment durations and high energy requirements. It is thus important for recycling used batteries to explore highly effective separation and regeneration methods.

Methods Based on the particle size of raw material, three graded products involved coarse fraction (*i.e.*, +0.21 mm), medium fraction (*i.e.*, –0.21 mm – +0.15 mm), and fine fraction (*i.e.*, –0.15 mm). Magnetic separation experiments on each fraction were conducted, separately. The coarse fraction was processed at a pulsation frequency of 200 times/min and a background magnetic field intensity of 1.0 T, the medium fraction at 240 times/min and 1.2 T, and the fine fraction at 260 times/min and 1.6 T. 5 g of pre-heating waste graphite was placed in 20 mL of hydrochloric acid solution as a stripping solution. After stirring for 5 h, the mixture was washed for three times with deionized water and then further cleaned for three times with an ethanol solution, enabling the short-process regeneration of graphite material.

Results and discussion The pre-classification, magnetic separation, and "surface peeling" regeneration are applied to transform mixed electrode materials into regenerated products. Used LiFePO₄ typically exhibits large bulk sizes, while used graphite particles are comparatively smaller. At the particle size of < 0.075 mm, the carbon content reaches 86.35%. Evidently, simple sieving effectively separates the mixed components. The resulting tailings primarily consist of carbonaceous material (96.53%) and impurities after magnetic separation. To address the detrimental effects of residual impurities, a "surface peeling" regeneration method is developed for used graphite. Increasing the number of treatment cycles progressively tailors surface/near-surface properties, while removing impurities. The related analysis reveals that high-temperature active atmospheres promote an impurity evolution, while acid solutions facilitate their removal. Based on the water-gas shift reaction principles, active carbon atoms react with water, eliminating degraded surface/near-surface layers to yield regenerated graphite. The physicochemical characterization indicates that the regenerated samples exhibit high graphitization, smooth surfaces, and reduced particle sizes. As LIB anodes, these materials deliver a

capacity of $320 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ at 1.0 C after 300 cycles, with an initial Coulombic efficiency of $>80\%$. At 2.0 C, a capacity retention remains $280 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ for over 300 cycles. Increased "surface peeling" cycles shortens activation time due to the optimized surface/near-surface properties, enhancing lithium-ion diffusion. The kinetic analysis indicates that excessive "surface peeling" treatments damage surface structures, while increasing pseudocapacitive contributions. At $0.9 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, pseudocapacitive contributions reach 75%, with a lithium-ion diffusion coefficient of $4.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, demonstrating a significant physicochemical evolution.

Conclusions For the promising potential of used LIB graphite, effective recovery methods (*i.e.*, from separation of mixed materials to graphite regeneration) were used. Used LIB materials consisted of large LiFePO_4 bulks and small graphite particles. For pre-classification, the mixed materials were segregated by particle size ranges, *i.e.*, larger fractions were predominantly LiFePO_4 , while smaller fractions were primarily graphite. At particle sizes of $< 0.075 \text{ mm}$, carbon content reached 86.35%, with LiFePO_4 (12.03%) and some impurities. The magnetic separation increased carbon content to $>96\%$, achieving an effective separation of mixed electrode materials. Subsequently, used graphite was regenerated by "surface peeling" strategie, removing impurities (*i.e.*, conductive carbon, Al, Cu, and LiFePO_4) and tailoring surface/near-surface properties. The optimized sample with a reduced particle size exhibited smooth surfaces and high graphitization. As LIB anodes, these materials delivered the electrochemical performance up to $323 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ at 1.0 C. The analysis revealed that tailored diffusion channels played a key role in enhancing reversible lithium-ion storage and deep insertion behaviors. This work could provide effective all-process recycling strategies from pre-classification and separation to regeneration, while elucidating the regeneration mechanism of used graphite.

Keywords spent graphite; magnetic separation; short-process; regeneration; lithium-ion batteries