

特色专题

车载锂离子电池的回收与再利用

王靖岳¹, 孙国帅², 武旭东¹, 张硕¹, 王军年³

摘要 介绍了锂离子电池基本构造、工作原理及回收现状。详细阐述了当前研究中正极材料的主流回收方法,综述了废锂离子电池回收技术的研究进展,其中包括回收工艺发展、回收产品、对环境负担的影响,以及电池退役后的选择,如二次利用、直接再生修复电极材料、湿法或火法冶金回收材料等。从电池材料回收率,循环利用再生体系,电解液、隔膜和负极材料等综合回收方面对现有废旧锂离子电池回收处理与再利用技术提出了改进意见。

关键词 锂离子电池;电极材料;回收处理技术;湿法回收;梯次利用

环保节能理念已渗透到社会生活的各个领域^[1],尤其在纯电动汽车领域得到了体现。在纯电动汽车中,锂离子电池因为高能量密度、轻质量、小体积、使用寿命长的优点,作为动力电池得到了泛的应用。然而,锂离子电池生产成本相对较高,伴随工作时间延长,其性能、容量都逐渐衰退,当电池容量下降至80%时,便不足以支撑其在电动汽车中继续工作,因此产生大量废旧电池,严重影响了经济的可持续发展^[2]。锂离子电池含有各种稀土元素和金属,可以解决目前矿物短缺的问题,如果不以优化的方式收集和选择回收、再利用等适当的处置替代办法,实现净零排放和减缓气候变化的目标和进展将严重落后^[3]。传统的线性经济模式并不适用,因为一些高价值的材料周期必须是闭环的,以应对全球供应链中的风险。一方面,废旧电池长期堆放,电池材料腐蚀、变性等均会导致短路、燃烧、爆炸等恶性事故,如果对废旧锂

电池仅采用简单的填埋、焚烧等处理方法,将严重污染环境、危害人体健康且可能会发生爆炸;另一方面,由于锂电池的平均使用年限通常为10 a,预计到2030年,锂电池的使用量将达到500万t以上^[4-5]。锂离子电池的主要成分有正极材料($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 (LCO)等),负极材料(石墨),集流材料(铝(Al)和铜(Cu)),电解质盐如六氟磷酸锂(LiPF_6),有机溶剂(碳酸乙酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)等^[6-7])。这些成分均含有有害物质,包括金属、灰尘、有机和氟污染,填埋或焚烧会损害生态系统。电极材料一旦进入生态环境,阴极的金属离子、阳极的碳尘、强碱、电解液的重金属离子等都可能造成严重的环境污染和危害,包括使土壤pH值升高,并产生有毒气体(HF 、 HCl 等)。此外,电池中的金属和电解质会危害人体健康^[8]。例如,钴可能通过地下水等渠道进入人体,造成诸如肠道疾病、耳聋和心肌缺血等症状^[9]。虽然锂电池是有效利用的可再生能源,同时潜在地减少碳排放,但管理不善的废旧锂离子电池会对社会的经济和发展产生负面影响。因此,为保持锂电池应用的增长,保护资源(减少Li、Ni、Co和Mn等资源浪费),减轻潜在资源短缺和环境污染的压力,迫切需要建立一

1. 沈阳理工大学汽车与交通学院, 沈阳 110159

2. 辽宁工业大学汽车与交通工程学院, 锦州 121001

3. 吉林大学汽车仿真与控制国家重点实验室, 长春 130025

收稿日期: 2023-10-21; 修回日期: 2024-03-17

基金项目: 汽车仿真与控制国家重点实验室开放基金项目(20191203); 辽宁省自然科学基金项目(2020-MS-216)

作者简介: 王靖岳, 教授, 研究方向为车辆系统动力学与控制, 电子信箱: abswell@126.com

引用格式: 王靖岳, 孙国帅, 武旭东, 等. 车载锂离子电池的回收与再利用[J]. 科技导报, 2025, 43(8): 62-72; doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2022.10.01638

个可持续有效的废锂电池回收系统。

废旧锂离子电池的容量仍为 80%, 可以应用到其他电子设备上, 实现梯次利用。锂离子电池的回收技术仍在开发中, 目前还没有一种技术可以从废旧电池中回收所有元素。此外, 当前的技术创新存在着巨大的损失, 同时电池化学也在不断发展。因此, 回收需要根据材料使用、电池系统设计和制造工艺不断推进^[10]。本文重点叙述了废旧锂离子电池的回收再利用工艺技术, 包括预处理、回收处理和再利用 3 个基本过程。预处理是湿法冶金和直接物理回收的关键环节, 主要基于物理法和溶剂浸出方式实现正极材料分离, 回收处理主要基于湿法回收技术通过酸/碱浸出方式实现金属材料回收, 再利用过程主要采用添加锂盐与高温煅烧相结合的工艺方法, 本文重点围绕其工艺路线及关键技术进行了分析与探讨。直接回收是一种很有前途的回收技术, 回收过程面临的主要问题包括技术经济评估、材料回收潜力的全球纯电动汽车 (electric vehicle, EV) 评估以及实验过程的生命周期评估 (包括湿法冶金和火法冶金过程)^[11]。此外, 循环商业模式的应用和相关利益相关者的参与, 明确的政策指导方针, 扩大生产者责任的影响, 以及材料跟踪和识别值得进一步关注^[12]。废旧锂电池是一种重要的资源, 随着电动汽车行业新的发展机遇, 将会产生大规模退役锂电池。应积极响应国家政策推动废旧锂离子电池的合理回收利用。回收废旧电池, 有利于缓解中国贵金属资源短缺和内需, 促进电池产业发展。近几年中国在锂离子电池方面取得了一定的进步, 但与发达国家相比仍有一定的差距, 国内市场尚未打开, 相关厂商应制定战略发展目标, 加强与汽车厂商

的合作与交流, 紧跟锂离子电池发展阶段, 形成完善的产业链, 提高产品质量。

1 锂离子电池基本原理

1.1 锂离子电池组成

为满足不同使用环境, 锂离子电池通常被生产为各种形状, 如柱状 (图 1(a))、带状 (图 1(b)) 等, 但具有相同的原理构成^[13], 主要包括: 正极——富锂化合物; 负极——具有稳定框架结构的物质, 通常以石墨为主; 隔膜——锂离子的迁移通道, 隔开正负极并防止锂枝晶刺穿造成电池短路; 电解液——锂离子迁移介质; 电池外壳等^[9]。图 2 为锂离子电池主要构造、不同组成材料之间质量占比关系图: 锂离子电池中正极材料质量占比最高, 为 28.80%, 主要包括 LiMn_2O_4 (锰酸锂)、 LiFePO_4 (磷酸铁锂)、三元锂化物等活性材料, 其中含有大量 Li、Ni、Mn 等有价金属, 如处理不当会带来二次污染的风险, 该部分是当前锂离子电池回收处理的研究重点。负极材料质量占比为 14.70%, 主要包括石墨等碳素材料, 有粉尘污染风险^[14]。电解液质量占比为 19.30%, 主要包括锂盐 (LiPF_6) 和碳酸二甲酯, 其中含有 Li、P、F、C 等元素, 存在有机污染的风险。同时电解液对动力电池所产生的安全性也备受关注, 有研究表明, 可燃溶剂是非固态锂离子电池常见的电解液, 电池大功率充放电内部温度太高或发生强烈碰撞会导致电解液泄漏易引起燃烧, 半固态甚至固态电解质是电解液发展的新方向。它可以在保证离子转移的同时防止锂枝晶的产生, 降低短路带来的安全隐患^[15-16]。

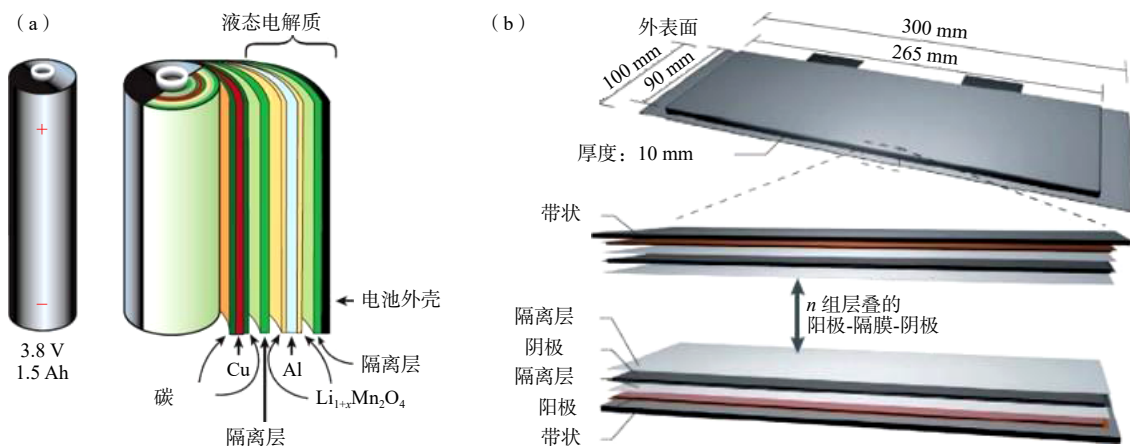


图1 常见锂离子电池组成

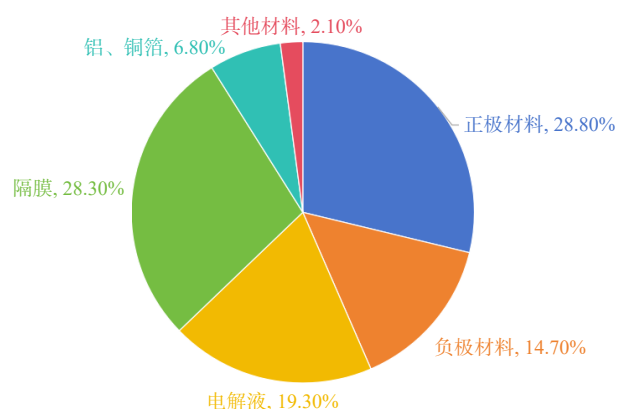


图2 锂离子电池结构质量占比

1.2 锂离子电池工作原理

1) 充电过程。电源供电池充电, 阳极中的锂原子失去电子 e^- 成为 Li^+ 进入电解液, 通过中间隔离膜上的虚线与电池负极晶体相连, 电子 e^- 则通过外部电路由正极流向负极, 此时电子 e^- 从电池负极晶体流出与 Li^+ 嵌入在一起。

2) 放电过程。电池放电, 此时负极中的锂原子失去电子 e^- , 正极中的 Li^+ 从负极迁移至电解质中, 电子 e^- 则通过外部电路由负极流向正极, 电解液中的 Li^+ 穿过锂电隔膜, 移动到正极附近, 并与 e^- 结合形成锂原子, 嵌入到电池正极的晶体中。

根据电荷守恒定律, 电子数量比例在充放电过程中为等效转移, 导致氧化还原反应, 由于电池在充放电过程中 Li^+ 在正负极之间持续地嵌入和脱嵌如同在摇椅上奔跑, 所以锂离子电池也称之为“摇椅式电池”, 很好地解释了电池循环性能同时也保持了高容量、高电压的优点^[17]。锂离子电池的工作原理(图3), 其反应方程式为

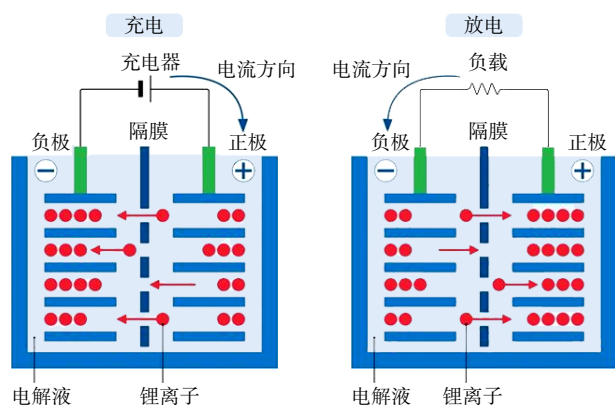


图3 锂离子电池的工作原理示意图

充电: 阳极, $LiNO_2 \rightarrow Li_{1-x}NO_2 + xLi^+ + xe^-$

阴极, $C + xLi^+ + xe^- \rightarrow CxLi$

放电: 正极, $Li_{1-x}NO_2 + xLi^+ + xe^- \rightarrow LiNO_2$

负极, $CxLi \rightarrow C + xLi^+ + xe^-$

2 锂离子电池回收现状

当前新能源汽车爆发式增长, 渗透率逐年提高, 引起了各界对动力电池的可持续发展的关注。制造动力电池的碳排放以及退役电池的处理问题, 也是未来业界迫切需要解决和完善的重点之一^[18]。到2020年, 中国锂离子电池回收市场已达到20.8万t, 2025年, 这一数字将达到82.5万t。预计到2040年, 全球再生锂电池市场预计将达到310亿美元。中国将回收全球50%以上的锂电池, 成为全球最大的锂电池回收市场。目前使用的锂离子电池中一般含有镍、锰、锂等金属材料, 回收价值较高, 可循环利用, 符合“可持续发展”基本要求。若随意处理, 以上金属以及磷酸盐、电解质等, 都将对环境和生态平衡造成严重破坏。2015年以来, 国家对动力电池回收活动实施了政策监管^[19-20]。截至目前, 国内外从事锂离子电池回收与再利用的企业众多, 主要包括一些小型的动力电池和电池生产商以及专业的电池回收公司, 主要有2种回收形式: ① 物理修复再生体系。根据固相烧结法, 将失去活性锂元素的正极材料, 通过研磨、液相吸附等方式添加一定量的锂源, 最后高温烧结进行修复再生; 对于电池容量劣化、附着晶体结构发生改变的正极材料, 进行水热处理使正极材料完全溶解再结晶析出或利用短暂的高温烧结再生修复其结构^[21]。② 冶金法回收体系。主要分为火法冶金法、湿法冶金法、物理直接回收法3种形式。其中火法冶金法回收工艺相对简单, 无法精确控制材料回收的浓度, 能源利用率相对较低, 会造成有价金属的损失, 且产生有毒有害气体。物理直接回收保留阴极晶体形态, 而湿法冶金使用强矿物酸将黏附分子(CAM)溶解成其组成离子。直接回收严重依赖体力劳动, 大量的体力劳动会导致效率低下, 劳动力成本较高, 增加工作环境安全风险^[22]。相较之下, 湿法冶金法具有浸出率高、绿色环保、能耗低、安全且无二次污染等优点, 因此成为目前研究热点^[23]。图4为废旧锂离子电池回收工艺基

本流程。废旧锂离子电池在进行回收处理前,应先将锂电池浸泡在 KCl (氯化钾)、 CaCl_2 (氯化钙)等饱和的盐溶液中,通过稀释金属 Li 来减少 Li 元素的浓度,最大限度地降低风险^[24-25]。

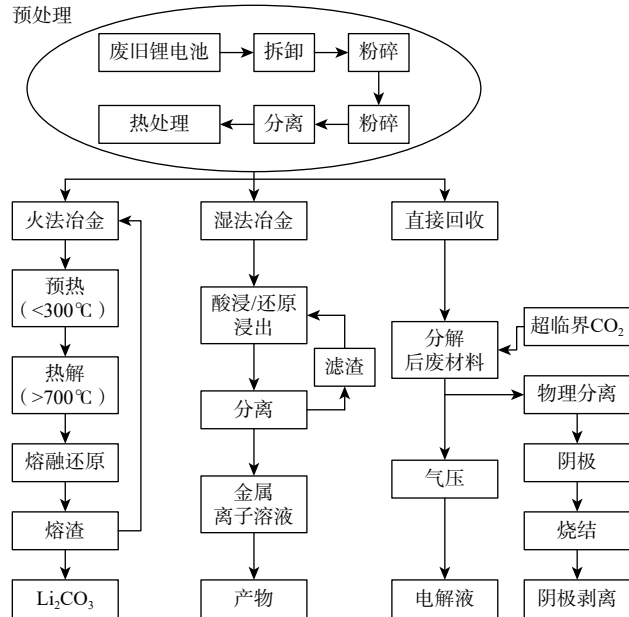


图4 废旧锂电池预处理及回收工艺

3 锂离子电池回收技术

废旧锂离子电池的回收工艺流程主要由预处理、二次处理和深层处理3阶段组成^[26]。由于废旧锂电池中电量没有被完全耗尽,所以预处理阶段涉及拆解分离、深度放电等过程;二次处理阶段通常采用固溶处理、有机溶剂、碱性溶液以及电解等方法来实现锂离子电池表面层与正负极活性物质的完全分离;深层处理阶段主要包括浸出萃取和分离提纯2个过程,用于提取有价值的金属材料^[27]。近几十年,锂离子电池回收过程中提出了各种物理/机械和化学分离方法,包括磁选、静电分离(涡流分离)、重力分离(重介质分离、空气分离)、超声波分离和泡沫浮选(反浮选)。为提高泡沫浮选的性能,在泡沫浮选过程中加入了超声、磨矿、机械活化和焙烧等附加处理。由于大多数游离的活性材料通过有机黏合剂结合在一起或附着在铝铜箔上,因此考虑了N-甲基吡咯烷酮(NMP)以及其他溶剂对PTFE(聚四氟乙烯)和PVDF(聚偏氟乙烯)黏合剂的溶解以及碱性 NaOH 溶液对铝箔的溶解^[28]。为完全回收锂电池中的活性材料,还可以使用热处理

或热解。PVDF黏结剂一般在 500°C 左右分解,碳导电剂在较高温度下燃烧,电解质在较低温度下挥发。图5总结了对废旧锂离子电池回收利用的处理方法,除此之外,为了提高浸出液中各元素的提取纯度, Schiavi等^[29]采用盐析法得到 $(\text{NH}_4)_2\text{-Co}(\text{SO}_4)_2$ 和 $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2$,通过添加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (硫酸铵溶液)和 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (乙醇溶液)可使 Co^{2+} 和 Al^{3+} 从浸出液中析出,当硫酸铵、浸出液和乙醇比例为1:2:3时, Co^{2+} 的析出率超过92%。还可使用分段盐析法将钴盐和铝盐分离,提高不同产品的纯度。唐小林等^[30]通过磷酸盐沉淀工艺从溶液中去掉80%的 Al ,在萃取比(O/A)为1.5:60的磺化煤油中,采用P4(皂化度为1%)的有机体系,通过五级逆流萃取共提取剩余的 Mn 、 Co 和 Ni ,利用三级逆流汽提法在HSO和O/A比为5:1的情况下将负载有机体系中共萃取的 Mn 、 Co 和 Ni 完全剥离。进一步提高了浸出液中元素的回收率,对后续锂离子电池的再利用尤为重要。

3.1 预处理

在废旧锂离子电池回收领域,采用的物理方法之一是短路放电,即使用液氮等制冷剂将电池冷冻后,进行穿孔短路放电。电池经物理破碎分离后,通过筛分、浮选等方法得到电极材料,该方法适用于大规模的电池处理^[31]。但由于锂离子电池结构复杂,在处理过程中可能会出现杂质的引入和有价物质的流失。Li等^[32]利用聚偏二氟乙烯(PVDF)的溶解和超声引起的空化,将废旧锂电池的正极材料浸泡在NMP溶液中,通过优化温度、超声功率和超声时间等关键参数(温度 70°C 、超声功率240 W和超声90 min),提高正

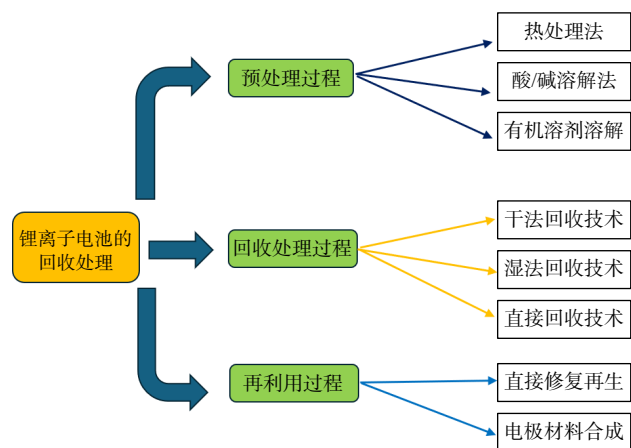


图5 废旧锂离子电池回收利用的处理方法

极材料剥离效率。Kong 等^[33]利用一种新型超声波清洗替代传统分离工艺方法,首先利用 12 mm 孔径筛分离出的电极材料使用超声波清洗 10 min,然后通过 2 mm 孔径筛进行过滤,结果 92% 的电极材料与集流体分离,该方法不仅减少了资源消耗而且提高了电极材料的回收效率。

锂离子电池回收技术都有一个共同点:锂只能在链的末端分离。高损耗以及碳酸锂中的污染物都与此有关。在导电液中,通过溶解集流体和破坏黏合剂释放剩余能量,主要分为高温热解法、酸/碱溶解法和有机溶剂溶解法^[34]。其中,高温热解方法是去除废旧锂电池中的不溶性有机物,通过高温烧结实现锂电池电极材料的分离,但存在分离不彻底,污染环境等问题。冯天意^[35]利用一种 4 阶段逆流萃取工艺,可从废旧锂离子电池的混合物(Co、Li)中分离出 Li。结果表明,从具有高判别力的废锂电池黑质中,不仅可以回收 Li_2CO_3 中的 Li,还可以回收 Al、Mn 和 Ni,从而对循环经济目标做出重大贡献。然而,锂电池的完整回收过程需要进一步从经济、技术和环境的角度进行评估。为了进一步改进废旧锂电池的回收工艺,Zhang 等^[36]利用真空热解与水冶金复合技术对锂电池中正极材料进行回收处理,当满足气体压力 1.0 kPa、温度 600℃、蒸发时间 30 min 实验环境下,有机黏结剂基本被废除,大部分活性材料从铝箔中剥离出来,铝箔可实现完全保存。与常规热处理相比,该方法能够更高效地回收有机物质,避免造成环境污染,提高资源的利用率。酸浸或碱浸的方法是将集流体溶解,过滤分离得到电极活性物质。崔鹏媛等^[37]利用 0.2 mol/L 磷酸(H_3PO_4)与 0.4 mol/L 柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)形成混合酸渗滤液浸出 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料。当固液比(20 g/L)在 90℃ 持续 30 min 实验环境下,受表面化学反应控制 Li、Ni、Co 和 Mn 的浸出率分别为 100%、93.38%、91.63% 和 92.00%。有机溶剂溶解法是根据相似溶解度原理,使极性有机溶质与极性有机溶剂彼此相溶,通过分离集体流中的活性物质,将电极放置在 NMP 中 90℃ 下 10~20 min,重复 6 次。用机械压力分离电极,经热处理选择电极,电极材料中的固化剂完全溶解,分离效果相对完整。有机溶剂溶解法能够提高铝箔中活性物质的分离率,并可通过蒸馏回收重复使用,但由于 NMP 价格昂贵、对

环境污染性强,不适合应用于绿色工业。

3.2 回收处理

干法回收技术是指不通过溶液或其他介质的前提下,以金属和氧化物的形式从正极材料中回收有价金属。电极材料经高温焙烧破碎、筛选、分离,直接获得锂钴氧化物(LiCoO_2)^[38]。具有高温还原性的气体也可用作焙烧的还原剂,分离非金属元素和金属元素,实现电极材料的充分回收。研究表明,可燃材料被焙烧法高温转化为气体,剩余物质氧化钴放入恒温水中,加入适量过氧化氢和硝酸溶液溶解。萃取后得到钴和锂的回收率高达 90%^[39]。废旧锂离子电池干法回收处理技术流程短、成本较低、工艺操作方便,但回收对象不具体,针对性不强,在加工过程中较难得到准确的目标产品,还会释放出污染气体。于惠等^[40]以铜渣作为唯一熔剂氯化钙(CaCl_2),将阳极石墨和铝箔作为还原剂,Li 通过氯化反应从渣中转移到气相,在共熔过程中有效地分离和富集 Li, Li 挥发率为 97.86%,该研究的冶炼工艺对于废旧锂离子电池和铜渣中贵金属的综合回收是可行的。张肖洒等^[41]采用硫酸化焙烧-水浸法从富锰渣中选择性提取 Mn 和 Li,在焙烧过程中,富锰渣首先与浓硫酸反应,生成 MnSO_4 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 H_4SiO_4 。随着焙烧温度的升高, H_4SiO_4 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 依次分解,生成莫来石。该方法有助于降低 Al 和 Si 的浸出效率,同时提高 Li 的浸出效率。

湿法回收技术采用电化学和酸/碱浸法将磷酸铁锂的有价金属转化为液相^[42],液相有价金属被分离、吸附和富集。反应过程中主要用 H_2SO_4 、NaOH 等试剂,最后以金属盐或氧化物的形式回收。为从铝箔中分离出磷酸铁锂正极材料,采用湿法回收时,先将黏合剂 PVDF 溶解在有机溶剂中。浸酸法是湿法回收正极材料的常用方法,通常采用 HCl 和 H_2SO_4 对电极材料直接溶解萃取,结果表明:Li、Ni 和 Mn 浸出率分别是 100%、98.62% 和 97%。所以在适宜环境下对金属采用“ H_2O_2 -还原剂体系”浸出要比直接酸浸效果更好、浸出率更高^[43]。浸酸之后,金属元素均以离子形态存在于溶液中,要获得金属产物需要采用溶剂萃取法和化学沉淀法等。Jung 等^[44]利用硝酸浸出液从钴酸锂(LiCoO_2)正极材料中提取钴离子。通过电溶解氧还原形成氢氧化物离子,硝酸离子使钛的局部表面

pH 值增加,经过热处理得到氧化钴。电化学沉淀法能够获取形态稳定的沉淀物质。只要在工艺流程中最大限度地对材料进行净化提纯,就可以有效减少金属材料共沉积现象,提高金属材料提取纯度。Punt 等^[45]利用 20% 的 D2EHPA(双(2-乙基己基)磷酸)和 30% 的 PC-88A,分别经过 pH=2.70 和 pH=2.60 两次萃取,去除 Cu、Mn 和 Ni 离子。为提高钴、镍元素提取纯度,当 pH=4.25 时再次利用 PC-88A 进行浸出萃取,然后利用草酸将钴离子分离得到 $C_2H_2CoO_4$ (草酸钴)。结果表明,钴的提取纯度高达 99.50%。研究人员还利用不同的氧化过程和铁沉淀进而获得锂和铁的回收。

Tao 等^[46]通过环境友好热解和湿法冶金浸出实现废 $LiCoO_2$ 电池的回收。其中有害的氟元素被 $Ca(OH)_2$ 溶液吸收。由于黏结剂的降解,电极材料容易分离,集流器(铜和铝)被回收。在热解过程中,阴极材料在热解气体和阳极石墨的协同作用下被分解还原。通过碳酸水浸出和无还原剂酸浸,在最佳浸出条件下,锂和钴的浸出率分别为 87.9% 和 99.1%。吴炜进^[47]分别以脂肪酸芽孢杆菌作为 SOB(硫氧化菌)和嗜酸芽孢杆菌作为 IOB(铁氧化菌)。在实验中,从废锂离子电池中混合培养 30 d 后提取 Co 和 Li。混合硫和黄铁矿分别接种 SOB 和 IOB 作为混合培养基。当矿浆浓度为 2% 时, Li 和 Co 的最大提取率分别为 89% 和 72%。王贵民^[48]利用硫酸盐还原菌产生的硫化氢回收废旧锂电池滤液中的金属,结果表明,弧菌的脱硫代谢效果最好。在生物硫化物和 NaOH 溶液的作用下, Al、Ni、Co 和 Cu 的沉淀效率达到 99%,占废锂电池滤液中总金属含量的 96%。文勤等^[49]采用 HCl 浸出法— H_2O_2 氧化— Na_2CO_3 调节 pH 值,将适量浓度的碳酸钠调入水溶液中,通过加热和调整 pH 值得到二水磷酸铁,二水磷酸铁纯化后加入一定浓度的氢氧化钠反应得到 $Fe(OH)_3$ 和 Na_2CO_3 。 Na_2CO_3 经结晶过滤得到 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ (十二水磷酸三钠),然后和除杂后的氯化锂溶液发生反应得到碳酸锂。为提高浸出液中分离金属材料纯度,Cao 等^[50]使用氨-硫酸铵和亚硫酸钠作为浸出剂和还原剂,从废旧 LiO_2 材料中成功实现了 Co、Ni 和 Li 元素的浸出回收,浸出效率达到 98.6% 以上,进一步优化了锂离子电池的回收工艺。湿法回收(图 6)对设备的要求不高,但是目前主流的

回收方式也容易造成环境的污染^[36]。

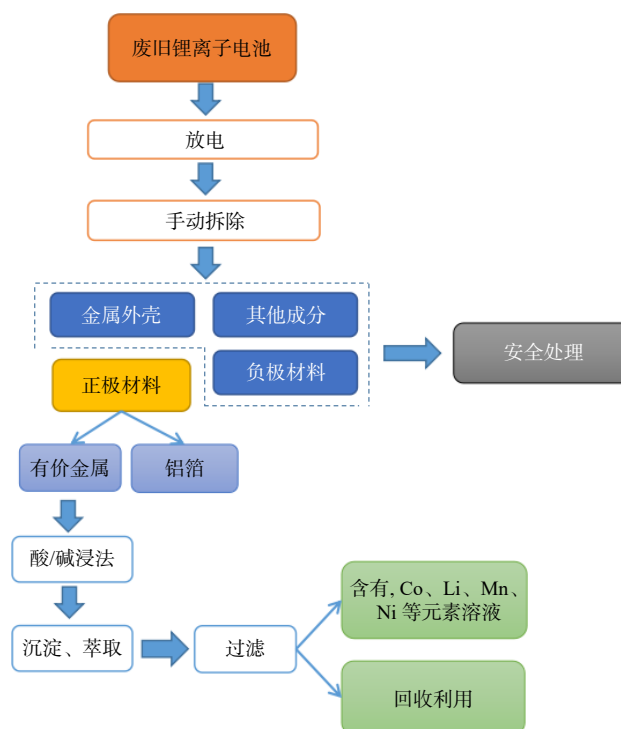


图6 湿法回收工艺流程

直接回收通常被称为短循环回收,是指对活性物质的再利用,而不返回其组成金属,是目前研究中最有前途的锂离子电池回收新工艺之一,因具有较高的制造成本和工艺复杂性,尚未在工业基础上使用。不管这种处理方法的成本结构如何,其优势是需要较少的化学品应用^[51]。直接回收保持了电池材料原有化学结构和工艺价值,但由于电解质界面层的形成可能导致锂的损失,阴极可能具有较低的电化学性能。经过分离步骤后,回收的材料(主要是正极材料和负极材料的提取)可以再利用和修复用于再制造。由于废弃锂电池的阳极石墨经过多次充放电循环后仍保持完整的层状结构,因此采用直接回收的方法对阳极材料进行改性。这项技术能够解决净化操作漫长复杂的问题,并且可回收几乎所有电池成分^[52]。直接回收需要物理分离过程,然后是电极涂层的再锂化,小型拆卸电池用超临界 CO_2 处理,稳定、拆卸和分离是程序的前处理过程。这一过程适用于所有锂离子电池化学类型。Xu 等^[53]展示了一种直接回收的基于溶剂的分层技术。该工艺采用乙二醇(EG)作为功能溶剂,使聚偏氟乙烯(PVDF)黏结剂与捕流器之间的键合失活。这种回收技术可以将高需求的关键商品返回到

供应链。在欧盟和美国,已经研究了该技术的经济(作为一种低成本选择)和环境优势,特别是石墨回收。直接回收的最基本特征之一是保持材料废物流的纯度,这需要对电池包装和组件去除进行单独处理。缪建麟等^[54]利用二次烧结热处理方法对锂电池正极材料进行直接回收,电化学测试结果表明温度高于700℃时,高温烧结可以有效去除报废材料中的PVDF,从而一定程度上修复材料的容量和性能。Wu等^[55]强调了机械预处理的缺点,即回收材料的污染率极好,产品价值较低。应时刻关注工业规模拆解对直接物理回收生态效率的影响。从循环经济的角度看,要使该战略在经济上可持续,还需要更多的数据和研究。

3.3 再利用

直接修复再生是以预处理后的电极材料为原料,再添加适量的锂源,通过高温熔炼和电化学方法添加元素,为了恢复电极材料的电化学性能,采用现场固定补锂的方法,在高温下用碳酸锂对预处理后的电极材料进行焙烧处理,达到修复再生^[56]。电化学补锂方法是将金属锂作为锂的替代品,锂的用量可以很好地控制,但必须仔细检查工艺参数。楼平等^[57]利用LiNO₃-LiOH混合物低熔点的优势对再生材料(NCM523)进行补锂,通过融熔、煅烧过程可有效修复再生材料晶体结构,利用ICP(电感耦合等离子光谱发生仪)观察各元素在回收过程中含量的变化,计算出修复再生前后样品回收的晶体管阵列参数。结果显示,在300℃/3 h~850℃/4 h实验环境下,修复再生后的再生材料比容量增加到161.2 mAh/g(0.1 C, 2.80~4.25 V),库仑效率为87.8%。回收重组的正极材料具有较高的比容量、良好的倍率和循环性能。

电极材料合成是以回收过程中浸出液作为原料,添加相应的金属元素后制备前驱体,利用高温环境使前驱体和锂盐发生化学反应合成新型正极材料,简化了分离复杂工艺,但也一定程度上限制了新型材料组的均衡性,对于实验环境和反应程度有严格要求^[58]。张珊^[59]以废旧锂离子电池正极材料为原料,通过ICP-OES测试正极材料浓度达到1.0 mol/L时,在渗滤液中添加LiNO₃、Mn(NO₃)₂并将摩尔比调整为3.05:1:1:1,再用稀氨水在80℃下加热获得透明凝胶,分别经过110℃/24 h、350℃/2 h和750℃/12 h的干燥煅烧合成新的LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂,过氧化氢

(H₂O₂)与金属离子可发生氧化反应,研究表明,当柠檬酸浓度1.0 mol/L,过氧化氢体积分数为12%时达到最佳浸出条件,可以浸出98%以上的废弃锂电池正极材料。Stallmeister等^[60]利用真空热裂解碳热还原的方法成功提取了废旧LiCoO₂材料中的Co和Li,通过改变Li₂CoO₂的质量比与热解温度来实现LiCoO₂的再生。在1 C条件下比容量为145 mAh/g,经过100次循环实验后仍有93%的初始容量,实验过程中放电电压与中压保持平稳,进一步验证了再生材料电化学性能的稳定性,图7为正极材料制备流程。

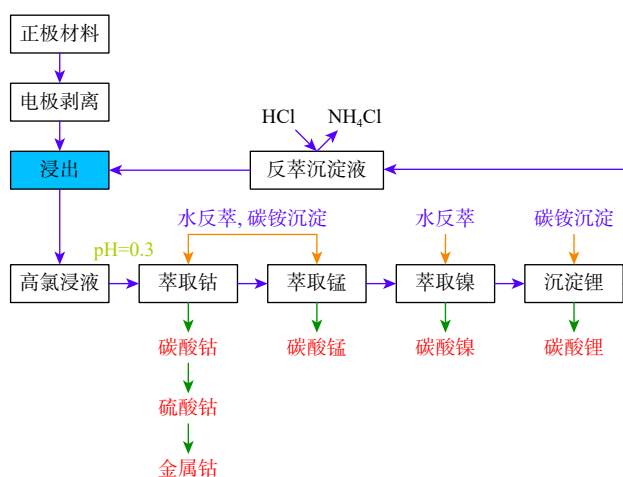


图7 废旧锂离子电池浸出液制备正极材料流程

综上所述,对于锂离子电池在回收处理工艺流程中,湿法主要的回收技术,主要的回收工艺是预处理、回收处理和再生等,表1概述了常用回收工艺优缺点。工业中最常用的预处理方法有惰性气体分离和低温分解,可显著提高实验过程的安全性。废旧锂电池依然存在大量余电,出于安全考虑在进行回收前都会对电池进行放电处理。将锂电池放于盐溶液中,将残存的锂离子电池预处理之后,通过物理方法(机械分离法)进行分离。由于金属离子难以分离,一些研究人员尝试采用高温烧结或共沉淀法直接提取或分离。虽然高温煅烧法操作工艺简单,但材料分布不均,杂质较多,在分离过程中会影响电极物质的活性。共沉淀法是合成三元正极材料最常用的方法,虽然可以通过控制沉积条件来控制粒径和前驱体分散,但容易发生杂质沉积。化学法是整个回收处理工艺的核心,主要包括酸浸溶解、溶剂萃取、化学沉淀方法回收Co、Li和Al等正极材料,极大提高了正极材料的回收利用率。

表 1 废旧锂电池回收工艺优缺点

对比	火法冶金	湿法冶金	直接回收
优点	无需预选	高回收率、高纯度有价金属(含锂)	低成本,低消耗
	工艺流程短	更低的能耗	更少的污染
	可商业化	可用于阴极生产	物质结构内嵌能量维持
	可在一定程度上取代采矿和冶金	可商用	
缺点	Li和Al残留在炉渣中	需要预分类和预处理	需要更多的分离过程进行预测
	材料结构内嵌能量损失	材料结构内嵌能量损失	对输入物料的要求更高(单物料回收、降解条件等)
	处理气体污染的额外费用	过程复杂	
	没有针对性的回收,需要金属分离	大量使用化学品造成的污染(温室气体、废水等)	仍处于实验室规模

4 梯次利用在锂电池行业中的应用

新能源汽车在近几年的需求不断扩大,退役电池处理方式成为社会主要问题,加强对电池回收处理和梯次利用的研究,无论从可持续发展观念还是环保角度,都具有必要性和现实意义,因此如何高效实现退役电池梯次利用将成为国家和新能源行业共同挑战。

中国新能源动力电池多以磷酸铁锂为主,锂电池在综合性能方面,具备高能量密度、安全性能好、循环使用寿命长等优势,因此在梯次利用方面具有更高的稳定性,随着制造工艺和电池性能的不断优化,退役锂电池将在储能等领域占据主要市场份额^[61]。锂电池梯次利用与储能产业模式不谋而合,随着退役锂电池数量的不断增长和储能行业的巨大需求,动力电池在储能领域的梯次利用成为新的着力点。

4.1 家用储能

锂电池可以与家庭屋顶光伏系统结合用于发电和储能。在家庭用户使用中,家庭式储能系统采用模块化设计,将储能电池组进行并联,便于白天日照高峰时太阳能板产生的电量储存在电池中,到晚间或者雨天可放电以供家用,保证整个家庭发电系统的有效运行。一方面可减少高峰需求、节约成本避免高价购电,另一方面也可以避免过剩光伏电能的浪费,提高电能利用率,这种“动力电池能量墙+光伏+储能套利”的模式在锂电池蓄能领域具有很大的未来前景。

4.2 通信基站

中国动力锂电池的梯次利用已在分布式光伏发电、需求侧响应、电力传输系统等相关领域实施运行

和管理,其中包括中国自主研发的千瓦级一流数字化储能电站、微电网、云计算应急供电及兆瓦级大型储能工程等。由于铅酸电池循环寿命短、综合性能较差以及大量金属铅会造成二次污染等风险,自2015年初,中国铁塔开始将铅酸蓄电池替换为动力锂电池^[62]。截至目前,中国铁塔已累计覆盖31个省份12万个基站,替代铅酸电池约15万t,减少碳排放8万t以上。充分验证了梯次利用电池在通信基站领域技术和经济可行性。

4.3 商用储能

退役锂电池也可以有效地用于商业和工业用途。针对电化学储能弊端,技术型企业利用梯次利用级联技术创建了一种多站融合型储能系统,解决了电化学储能系统负载电压、内部散热效果差等问题,降低了日常运维管理成本,实现了电化学储能的大规模推广,级联型储能系统有望成为电力行业新的研究方向。为实现电池梯次利用,杭州高特电子有限公司提出将单体电池或电池箱进行重新配置,并对BMS(电池管理系统)设备均衡性进行了升级改进,实现电池寿命全周期的监控管理。退役锂电池梯次利用储能不同于传统储能技术,还需要考虑锂电池结构一致性和安全性等问题。锂电池的梯次利用在储能领域已形成初步产业化,构建完整的锂电池回收梯次利用体系将成为未来研究重点。

5 结论

为解决环境问题,实现可持续管理资源,加强循环经济,对锂离子电池进行妥善管理和回收具有重要

意义。基于火法冶金和湿法冶金浸出工艺的传统方法已被广泛研究和应用于锂电池金属的回收。然而,湿法冶金方法由于其易于工业应用和生态友好的性质而具有优势。湿法冶金法保证了高回收率,并且不需要额外的设备,因此在实验室中很受欢迎,并且该方法最接近工业应用。然而,这种方法需要与锂离子电池成比例的高酸和碱试剂消耗,会产生额外的化学成本。在最先进的回收过程的基础上,设计和实现一种新型环保的锂离子电池回收方法,以达到最大的回收率和最低的运营成本。开发新的回收技术,提高回收正极材料的价值,如升级回收技术,一种方法是在高镍 NMC 正极配方中加入原生或再生镍,以提高能量密度,增加利润。另一种方法是将多晶材料转化为单晶材料,从而获得更好的电化学性能,利用阴极表面改性或掺杂来增强循环性能。

目前,国内外都致力于对废旧锂电池贵金属材料的回收,回收过程将是预处理、热解和湿法冶金的综合过程,中国锂离子电池的回收工艺、破碎工艺原则上采用物理方法,工艺相对简单,但锂钴氧化物底漆与黏结剂混合后,容易被破损,易导致后续材料有效回收阶段存在困难。化学法虽然具有选择性高,能耗低等优点,但也存在工艺复杂、成本高等缺点。为了达到更清洁、更有效的分化效果,能够使锂离子电池回收处理技术实现资源循环再利用和安全节能的双重需求,应从以下 3 方面改进。

1) 优化现有回收技术提升电池材料回收率。在对多种锂离子电池材料分类回收时,尽可能提高电池材料的纯净度,能够实现同属性锂离子电池金属材料与电解液有效分离,使后续回收处理工艺更加精简。

2) 电解液、隔膜和负极材料等综合回收。现有负极材料回收处理主要以物理浮选、等离子体为主,电解液主要以超临界 CO_2 萃取、蒸馏沉淀为主。该阶段相对研究较少,尚未形成完整综合利用体系,回收设施不成熟技术难度较大,产品回收成本较高,需要进一步的研究和完善。

3) 流程简化、实现无污染、循环利用再生体系。提高机械化水平实现回收工艺流程产业化,研制低污染浸出液和更有效的化学方法,限制试剂用量从而减少污染,满足锂电池回收及梯次利用。

参考文献(References)

- [1] 任璐. 三种主要动力电池的循环利用及环境保护[J]. 科技创新导报, 2019, 16(19): 91-92.
- [2] 王林. 全球掀起环保型电池回收技术研发风潮[N]. 中国能源报, 2023-12-04(11).
- [3] 郭永玲, 高媛媛, 武帅, 等. 新能源汽车电池中重金属的提取与处理[J]. 时代汽车, 2022(23): 124-126.
- [4] 曾思慧. 基于循环经济视角的新能源汽车动力电池回收利用分析[J]. 中国资源综合利用, 2022, 40(12): 94-96.
- [5] 高焘. 新能源汽车废旧电池污染及治理研究[J]. 资源节约与环保, 2023(12): 128-131.
- [6] 焦芬, 史柯, 覃文庆, 等. 废旧镍钴锰电池回收工艺及污染控制概述[J]. 矿冶工程, 2021, 41(5): 153-158.
- [7] 黄宇, 刘震, 汪宏星, 等. 废旧磷酸铁锂电池正极材料回收研究进展[J]. 当代化工研究, 2023(21): 33-35.
- [8] 荣如一. 废旧锂电池重金属污染及其防治对策[J]. 中国金属通报, 2018(8): 88, 90.
- [9] 汪成东, 施素杰, 朱浪, 等. 废旧锂电池的回收处理进展及趋势[J]. 玉溪师范学院学报, 2020, 36(3): 59-67.
- [10] 刘玉灵. 废旧动力电池回收利用体系研究[J]. 漯河职业技术学院学报, 2023, 22(6): 37-42.
- [11] 魏琳, 黄魁, 熊昊, 等. 废旧三元锂电池正极材料的回收与再利用[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(10): 107-114.
- [12] 廖彦舜, 孟祥雷, 黄擎, 等. 经济视角下的锂离子电池回收技术回顾[J]. 电池, 2023, 53(2): 199-203.
- [13] 雷永强, 陈璐, 黄理. 低速电动汽车锂离子电池组结构的设计[J]. 机械制造, 2024, 62(1): 26-28.
- [14] 余海潮. 废旧锂离子电池阳极石墨材料的绿色回收与功能性优化[D]. 杭州: 杭州电子科技大学, 2023.
- [15] 邱亚明, 黄华文. 锂金属电池电解液的研究进展[J]. 广东化工, 2023, 50(20): 41-43.
- [16] 叶玉, 宋伟. 离子液体基电解质在锂离子电池中的应用研究[J]. 船电技术, 2023, 43(11): 49-53.
- [17] 杨成. 失效三元锂离子电池高效回收新技术基础研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2022.
- [18] 袁素. 锂离子动力电池企业SZ公司发展战略研究[D]. 北京: 北京邮电大学, 2018.
- [19] 王子杨. 中国新能源汽车产业震荡的形成机制及对策研究[D]. 长沙: 中南大学, 2022.
- [20] Sambamurthy S, Raghuvanshi S, Sangwan K S. Environmental impact of recycling spent lithium-ion batteries[J]. Procedia CIRP, 2021, 98: 631-636.
- [21] 布丽布力·沙吾提. 新能源汽车电池技术存在的主要问题及应对方法[J]. 汽车周刊, 2023(3): 6-8.
- [22] Abdalla A M, Abdullah M F, Dawood M K, et al. Innovative lithium-ion battery recycling: Sustainable process for recovery of critical materials from lithium-ion batteries[J].

- Journal of Energy Storage, 2023, 67: 107551.
- [23] 牛飞, 徐文彬, 谭杰, 等. 废旧磷酸铁锂电池再生及湿法回收技术研究进展[J]. 矿冶工程, 2022, 42(6): 146–152.
- [24] 徐正震, 梁精龙, 李慧, 等. 废旧锂电池正极材料中有价金属的回收工艺研究进展[J]. 矿产综合利用, 2022(4): 119–122, 142.
- [25] 赵峰, 蒋训雄, 汪胜东, 等. 从废旧三元锂电池正极材料回收镍钴锂[J]. 矿冶, 2022, 31(5): 71–75.
- [26] 杨梦华, 岳丽宏, 王璐. 废旧电池回收工艺及模式研究现状[J]. 电源技术, 2023, 47(4): 430–433.
- [27] 梅华贤, 伍泽广, 陈核章, 等. 废旧磷酸铁锂电池正极材料浸出回收锂工艺[J]. 环境工程学报, 2022, 16(12): 4121–4129.
- [28] 甘涛, 宋卫锋, 刘勇, 等. 废旧电池电极材料的磁性分离机制及其提纯工艺[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(12): 3664–3674.
- [29] Schiavi P G, Altimari P, Branchi M, et al. Selective recovery of cobalt from mixed lithium ion battery wastes using deep eutectic solvent[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417: 129249.
- [30] 唐小林, 李荐, 杨伏良, 等. 废旧磷酸亚铁锂正极材料湿法回收研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(10): 54–59.
- [31] 赵光金, 唐国鹏, 何睦, 等. 废旧锂电池物料分离收集装置[J]. 电源技术, 2019, 43(1): 54–56, 73.
- [32] Li S, Tian H L, Su Z. Pretreatment by ultrasonic-assisted solvent dissolution and electrochemical performance of recycled $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ electrode waste material[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2020, 15(6): 5089–5101.
- [33] Kong L Y, Liu F G, Hu X W, et al. An improved pretreatment method for recovering cathode materials from lithium-ion battery: Ultrasonic-assisted NaOH-enhanced dissolving[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2023, 45(1): 877–887.
- [34] 权朝明, 王敏, 彭正军, 等. 废旧磷酸铁锂电池正极材料回收利用技术研究进展[J]. 绿色矿冶, 2023, 39(1): 65–74.
- [35] 冯天意. 废旧锂电池正极材料苹果酸浸出液中锰、钴、镍的萃取分离研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2022.
- [36] Zhang G W, Yuan X, He Y Q, et al. Organics removal combined with *in situ* thermal-reduction for enhancing the liberation and metallurgy efficiency of LiCoO_2 derived from spent lithium-ion batteries[J]. Waste Management, 2020, 115: 113–120.
- [37] 崔鹏媛, 俞小花, 李永刚, 等. 废旧锂电池高锰正极材料苹果酸浸出液再生锰酸锂正极材料[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(1): 117–123.
- [38] Bae H, Kim Y. Technologies of lithium recycling from waste lithium ion batteries: A review[J]. Materials Advances, 2021, 2(10): 3234–3250.
- [39] Chang D, Yang S H, Shi P F, et al. Selective recovery of lithium and efficient leaching of transition metals from spent $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ batteries based on a synergistic roasting process[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 449: 137752.
- [40] 于惠, 王榆彬, 廖折军, 等. 废旧三元锂离子动力电池循环再生利用工艺概述[J]. 无机盐工业, 2023, 55(7): 32–37.
- [41] 张肖洒, 王宏源, 李振彪, 等. 废旧磷酸铁锂电池电极材料的硫酸化焙烧-水浸新工艺[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(7): 2066–2074.
- [42] 张涛, 杜长福, 罗林, 等. 废旧锂电池有价金属的湿法回收[J]. 化工管理, 2023(28): 91–93.
- [43] 邱宏菊, 郝先东, 桂雨曦, 等. 废旧磷酸铁锂电池正极材料回收技术进展[J]. 现代化工, 2022, 42(7): 60–64, 69.
- [44] Jung Y J, Park S C, Kim Y H, et al. A study on optimization of nitric acid leaching and roasting process for selective lithium leaching of spent batteries cell powder[J]. Resources Recycling, 2021, 30(6): 43–52.
- [45] Punt T, Luckay R C, Akdogan G, et al. Comparison of phosphorus-based extractants on manganese separation from citrate leach solutions for recycling of lithium-ion batteries[J]. South African Journal of Science, 2023, 119(1/2): 13–18.
- [46] Tao R, Xing P, Li H Q, et al. Recovery of spent LiCoO_2 lithium-ion battery *via* environmentally friendly pyrolysis and hydrometallurgical leaching[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2022, 176: 105921.
- [47] 吴炜进. 金属离子胁迫对电子废弃物生物浸出过程的影响机制研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2020.
- [48] 王贵民. 废旧锂电池正极材料中有价金属回收的研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2020.
- [49] 文勤, 乔延超, 阮丁山, 等. 用亚硫酸钠还原—碳酸钠沉淀法在废电池定向循环中去除铜铝[J]. 湿法冶金, 2023, 42(2): 185–189.
- [50] Cao N, Zhang Y L, Chen L L, et al. Priority recovery of lithium and effective leaching of nickel and cobalt from spent lithium-ion battery[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(5): 1677–1690.
- [51] 唐迪, 王俊雄, 陈稳, 等. 退役锂离子电池正极材料直接回收的研究现状和展望[J]. 无机盐工业, 2023, 55(1): 15–25.
- [52] 周弋惟, 陈卓, 徐建鸿. 湿法冶金回收废旧锂电池正极材料的研究进展[J]. 化工学报, 2022, 73(1): 85–96.
- [53] 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.

- [54] 缪建麟, 王媛, 邵丹, 等. 锂离子电池 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 废料直接回收及材料再生性能[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(9): 2171–2177.
- [55] Wu J W, Zheng M T, Liu T F, et al. Direct recovery: A sustainable recycling technology for spent lithium-ion battery[J]. Energy Storage Materials, 2023, 54: 120–134.
- [56] 陆钧皓. 退役三元动力锂电池全元素循环再利用工艺研究[J]. 无机盐工业, 2023, 55(6): 92–103.
- [57] 楼平, 徐国华, 岳灵平, 等. 熔盐法再生修复退役三元动力电池正极材料[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(3): 848–855.
- [58] 史晋宜. $\text{LiFePO}_4/\text{PTPAn}$ 复合锂离子阴极材料的合成研究[J]. 山东化工, 2021, 50(23): 34–35, 38.
- [59] 张珊. 过渡金属Mo、Mn基化合物电极材料的制备及其储锂性能研究[D]. 武汉: 武汉纺织大学, 2023.
- [60] Stallmeister C, Friedrich B. Holistic investigation of the inert thermal treatment of industrially shredded NMC 622 lithium-ion batteries and its influence on selective lithium recovery by water leaching[J]. Metals, 2023, 13(12): 2000.
- [61] 苑媛, 厉鹏, 高月, 等. 国内退役电池梯次利用安全标准现状及展望[J]. 安全、健康和环境, 2023, 23(2): 1–7.
- [62] 陈威, 张育红, 陈建, 等. 通信基站智能磷酸铁锂电池应用模式概述[J]. 电源技术, 2022, 46(3): 276–279.

Review on the recycling and reuse of vehicle mounted lithium ion batteries

WANG Jingyue¹, SUN Guoshuai², WU Xudong¹, ZHANG Shuo¹, WANG Junnian³

1. School of Automobile and Transportation, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China

2. School of Automobile and Traffic Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China

3. State Key Laboratory of Automotive Simulation and Control, Jilin University, Changchun 130025, China

Abstract In the paper, the basic structure, working principle and recycling status of lithium-ion battery are introduced, and the main recycling methods of positive electrode materials are discussed in detail. The latest progress of waste lithium-ion battery recycling technology was reviewed, including the development of recycling process, the products recovered and the impact of recycling on the environmental burden, as well as the options for decommissioning ion batteries, including battery secondary utilization, direct regeneration and repair of electrode materials, hydrometallurgical or pyrometallurgical recovery materials. This study suggests several future research directions for recycling technologies that will help academics and policymakers take the necessary steps to achieve a circular economy in the lithium battery value chain. Improvement suggestions have been proposed for the existing recycling and reuse technologies of waste lithium-ion batteries in terms of battery material recovery rate, recycling system, comprehensive recycling of electrolytes, separators, and negative electrode materials.

Keywords lithium-ion batteries; electrode material; recycling technology; wet recovery; cascade utilization ●



(责任编辑 傅雪)