

退役三元锂离子电池正极材料中有价金属的回收与再生研究进展

张 豪¹, 宋东祺¹, 闫庆康¹, 柏明军², 万 浩³, 郭 慧¹

(1. 郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001;

2. 重庆理工大学 材料科学与工程学院, 重庆 400054;

3. 郑州大学 中原关键金属实验室, 河南 郑州 450001)

摘要:退役三元锂离子电池正极材料(NCM)富含 Li、Ni、Co、Mn 等有价金属,其高效分离与回收对环保至关重要。评价分析了化学沉淀法、溶剂萃取法和电化学沉积法分离溶解态 Li、Ni、Co、Mn 的工艺原理、条件及效果;根据 NCM 正极材料的失效机制,对直接再生策略的固态烧结、水热法和锂基共晶熔盐法,以及间接再生策略的共沉淀法、溶胶凝胶法和电化学法的发展现状及优缺点进行了系统评述;总结了锂、镍、钴、锰等有价金属分离与电极材料再生过程中面临的挑战,并提出了改进方向,旨在为退役三元锂离子电池正极材料中有价金属的高效回收利用提供重要指导。

关键词:退役三元锂离子电池;正极材料;分离;再生;有价金属;研究进展

中图分类号:TF803.2;TM911 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)05-0513-11

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.05.006

三元镍钴锰锂离子电池以其高能量密度和优异的循环性能被广泛应用于新能源汽车行业^[1],预计到 2025 年,三元锂离子电池的市场份额占比将超过 40%^[2]。退役三元锂离子电池中有价金属的品位远高于天然矿石^[3-5],其中含 Li 3%~7%,Ni 5%~10%,Co 10%~20%,Mn 10%~15%^[6],被称作“城市矿产”。有价金属的有效回收利用不仅能解决环境污染问题,还能在一定程度上缓解资源供需紧张,具有较高的环境与经济双重效益^[7]。

目前,从三元材料中提取有价金属的主流工艺包括两类:一类是以发达国家常用的 Umicore 工艺为代表的火法(联合湿法)工艺;另一类是国内企业采用较多的湿法浸出工艺,即将浸出液中的 Li、Ni、Co、Mn 等有价金属通过化学沉淀、溶剂萃取和电化学沉积等工艺分离提取并获得对应的产品,或通过共沉淀和溶胶-凝胶等间接再生策略

再生为 NCM 材料^[8]。固相烧结和水热法等再生 NCM 正极材料的直接再生策略无须经过焙烧、浸出等步骤,而是基于 NCM 的失效机制,通过补锂恢复结构的手段实现 NCM 正极材料的再生。

本文从金属分离与材料再生两个角度深入分析了 NCM 中有价金属的回收利用策略。评价分析了化学沉淀法、溶剂萃取法和电化学沉积法分离纯化退役 NCM 浸出液中有价金属离子的机制、效果及优劣势。系统阐述了补锂修复缺陷结构的直接再生和基于湿法冶金的间接再生 NCM 正极材料策略的原理及优缺点。对有价金属分离与 NCM 材料再生面临的挑战进行了总结,并展望了未来改进发展方向。

1 分离纯化技术

通过火法焙烧—浸出联合工艺能高效浸出退役 NCM 材料中的锂、镍、钴、锰,但所用浸出剂多

收稿日期:2024-07-01

基金项目:国家自然科学基金青年项目(52104271);河南省自然科学基金资助项目(242300421222);冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室开放基金资助项目(JKF24-02)。

第一作者简介:张豪(1998—),男,硕士研究生,主要研究方向为退役三元锂离子电池正极材料的回收利用。

通信作者简介:郭慧(1989—),女,博士,副教授,主要研究方向为关键金属矿产资源的高效利用。E-mail:hnhguo89@zhu.edu.cn。

为无机酸,其对金属选择性较差,导致浸出液中仍含有少量 Al、Fe 等杂质,因此对浸出液进行分离纯化十分必要。目前,从退役 NCM 浸出液中分离有价金属的方法主要有化学沉淀法、溶剂萃取法和电化学沉积法 3 种。化学沉淀法能够实现金属离子的初步分离,其中沉淀剂的选择性是实现金属离子有效分离的关键;溶剂萃取法对金属有较高的选择性,是分离有价元素常用的方法之一,可有效解决杂质与有价金属掺杂的问题;电化学沉积法分离的产品纯度更高,适用于分离具有还原电势的金属离子^[9]。

1.1 化学沉淀法

化学沉淀法是通过向浸出液中加入含有 OH⁻、C₂O₄²⁻ 和 CO₃²⁻ 等特殊阴离子的沉淀剂,使其与有价金属离子反应生成沉淀物以达到分离目的的方法^[10-12]。溶液中的 Li⁺ 通常采用饱和 Na₂CO₃ 为沉淀剂进行分离,使 Li⁺ 以 Li₂CO₃ 形式析出,但由于浸出液中 Li⁺ 浓度通常较低,且 Li₂CO₃ 微溶于水,在析出 Li 之前需对溶液进行浓缩^[13]。Ni、Co、Mn 可根据沉淀物溶度积不同选择沉淀剂依次进行沉淀。沉淀 Ni、Co、Mn 的常用沉淀剂及沉淀产物见表 1。

表 1 沉淀 Ni、Co、Mn 的常用沉淀剂及沉淀产物

沉淀剂	原理	沉淀金属离子	优点	缺点	沉淀产物	参考文献
H ₂ C ₂ O ₄	提供 H ⁺ ,完全电离出的 C ₂ O ₄ ²⁻ 易与溶液中的二价金属阳离子形成草酸沉淀	Co ²⁺	简单易操作,获得材料性能好	具有腐蚀性	CoC ₂ O ₄	[14][15]
KMnO ₄	利用 KMnO ₄ 的强氧化性,将溶液中的 Mn ²⁺ 氧化成 MnO ₂ 沉淀	Mn ²⁺	具有一定的强氧化性、除锰速度快、效果好	强腐蚀性	MnO ₂ 或 Mn ₂ O ₃	[14]
NaOH	水解后电离出 OH ⁻ ,与金属离子结合生成氢氧化物沉淀	Ni ²⁺	易于调节 pH、反应速度快	引入 Na ⁺ 杂质,Na 在工艺中累积形成大量高溶解度钠盐,最后通常结晶为低价值副产物	Ni(OH) ₂	[16]
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	水解可电离出 NH ₄ ⁺ 和 C ₂ O ₄ ²⁻ ,与金属离子反应可生成碳酸盐沉淀物	Co ²⁺	易于调节 pH	性质不稳定、易吸潮分解	CoC ₂ O ₄	[17]
NH ₃ · H ₂ O	与金属离子生成难溶性弱碱、两性氢氧化物或配合物	Mn ²⁺	无杂质引入、pH 变化幅度小、具有缓冲作用	易挥发造成损失,并对人体健康和环境造成危害	Mn(OH) ₂	[16]
丁二酮肟 (C ₄ H ₈ N ₂ O ₂)	在适当条件下,丁二酮肟与金属离子形成配合物从溶液中沉淀出来	Ni ²⁺	选择性高、沉淀效率高	有毒	Ni(C ₄ H ₆ N ₂ O ₂) ₂	[14][15] [17]

石秋成等^[16]研究了采用分步沉淀法回收 NCM 浸出液中的 Ni、Co、Mn。首先用 NH₃ · H₂O 沉淀 Mn²⁺,在 pH = 9 碱性条件下, Ni²⁺、Co²⁺ 与 NH₃ · H₂O 反应生成配合物 [Ni(NH₃)₆]²⁺、[Co(NH₃)₆]²⁺,此时 Mn²⁺ 以 Mn(OH)₂ 形式优先其他金属离子沉淀分离;过滤后再加入 Na₂CO₃ 调节溶液 pH = 10,使 Co²⁺ 以 CoCO₃ 和 Co(OH)₂ 形式沉淀;最后再加入 NaOH 调节溶

液 pH = 11,将 Ni²⁺ 以 Ni(OH)₂ 形式沉淀。结果表明: Ni²⁺、Co²⁺、Mn²⁺ 回收率分别为 98.28%、98.10%、98.32%。Chen X. P. 等^[14]研究了通过多步沉淀工艺从浸出溶液中分离 Mn、Ni、Co 和 Li。首先添加 0.5 mol/L KMnO₄ 溶液使 Mn 完全沉淀为 MnO₂ 或 Mn₂O₃;然后用 0.2 mol/L 丁二酮肟 (DMG) 溶液、0.5 mol/L 草酸和 0.5 mol/L 磷酸逐步沉淀 Ni、Co 和 Li,生成 Ni(C₄H₆N₂O₂)₂、CoC₂O₄

和 Li_3PO_4 , 最终使得 Mn、Ni、Co 和 Li 得到有效分离。

化学沉淀法也常与溶剂萃取法联合使用,从复杂浸出液中回收有价金属^[18-19]。Chen X. P. 等^[17]首先用丁二酮肟和草酸铵溶液依次沉淀 Ni 和 Co; 然后用 D2EHPA 萃取 Mn, 再用硫酸溶液洗脱, 以 MnSO_4 形式回收 Mn; 剩余的 Li 用 Na_3PO_4 溶液沉淀, 以 Li_3PO_4 形式回收, Li、Ni、Co 和 Mn 回收率分别为 89%、98%、97% 和 97%, 此工艺流程回收效率高且绿色环保, 浸出液中所有金属均能有效分离回收。Li C. Y. 等^[15]首先用 H_2O_2 还原— H_2SO_4 浸出工艺浸出 NCM 正极材料中的有价金属, 再加入丁二酮肟分离 Ni^{2+} , 使其以 $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)_2$ 沉淀形式分离; 然后用双-2-乙基己基磷酸(P204)和双(2,4,4-三甲基戊基)次磷酸(C272)分步萃取除镍后液中的 Mn 和 Co。在最佳萃取条件下, Li、Ni、Co 和 Mn 回收率分别为 91.39%、96.84%、81.46% 和 92.65%; 萃取机制为阳离子交换反应, 即金属离子与有机溶剂 P—OH 中的 H^+ 离子交换, 以及微量金属离子与 P—O 的配位; 负载有机相中的金属用稀硫酸反萃取到溶液中, 用 KMnO_4 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 Na_2CO_3 沉淀回收 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Li^+ , 分别以 MnO_2 、

CoC_2O_4 和 Li_2CO_3 形式得以回收。该法将化学沉淀法与溶剂萃取法相结合, 优化了从退役三元锂离子电池中分离回收有价金属的技术路线, 丁二酮肟和萃取剂可回收再利用, 大大降低了回收成本, 可为退役 NCM 正极材料的回收提供参考。

化学沉淀法操作流程短、工艺较简单、分离提纯效果好, 如要提高回收镍钴锰等有价金属回收率, 选用合适的沉淀剂和沉淀条件是关键^[20]。

1.2 溶剂萃取法

溶剂萃取法是湿法冶金领域分离有价金属的常用方法之一, 是利用溶质在两种互不相溶或微溶溶剂中的溶解度或分配系数不同, 使溶质从一种溶剂转移至另一种溶剂中, 达到分离溶质的目的^[21-22]。通过选择合适的萃取剂和操作条件可以高效快速分离三元锂离子电池正极材料浸出液中的有价金属离子。常用的萃取剂可分为酸性和中性两种。其中, 酸性萃取剂又可分为有机磷酸萃取剂和羧酸萃取剂^[23]。用于萃取分离 Li、Ni、Co、Mn 的萃取剂主要有 Cyanex272^[24-26]、D2EHPA^[27]、Versatic10^[28-29] 和 P507^[30] (2-乙基己基磷酸单(2-乙基己基)酯)等。回收退役 NMC 材料常用萃取剂见表 2。

表 2 回收退役 NMC 材料的常用萃取剂

萃取剂	溶液组成/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	萃取条件	萃取率	参考文献
D2EHPA	Co:0.175, Ni:0.09, Mn:5.269, Li:1.248	皂化率 70%~75%, 萃取时间 300 s, pH=5, $V_A/V_O=1/2$, 20% D2EHPA	Mn 97%	[17]
Mextral272P	Co:7.18, Ni:4.29, Mn:0.045, Li:1.49	萃取时间 300 s, 平衡 pH=4.5, 20% Mextral272P, $V_A/V_O=1/1$	Co 97.8%	[31]
P507	Co:10.14, Ni:10.30, Mn:0.20	萃取级数为 3, 溶液 pH=1, 有机相为 25% P507+75% 磺化煤油, 萃取时间 5 min, $V_A/V_O=2/7$	Ni >97%, Co >96%, Mn >97%	[30]
Cyanex 272	Co:13.8, Ni:0.015, Mn:0.011, Li:2.04	50% 皂化 0.4 mol/L Cyanex 272, 最佳平衡 pH 为 5.5~6.0, $V_A/V_O=1/2$	Co 95%, Ni 1%	[32]
LIX84-I+Versatic10	Co:7.887, Ni:7.555, Mn:7.59, Li:3.24	0.23 mol/L LIX 84-I+1.41 mol/L Versatic 10, $V_A/V_O=1/1$, 溶液 pH=5, 萃取温度 25 °C	Ni 93%, Co 0.23%, Mn 0.15%, Li 0.19%	[18]

Wang F. 等^[33]研究了从含 Co、Ni、Mn 和 Cu 的 NCM 浸出液中萃取回收钴。首先分别在 pH 为 2.7 和 2.6 条件下, 采用皂化率为 20% 的

D2EHPA 进行两步萃取, 将 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 几乎全部去除; 之后在 pH=4.25 条件下, 采用皂化率 20% 的 PC-88A 萃取 Co^{2+} , 萃取率可达 80.13%, 此时

仅有少量 Ni 进入萃取有机相。D2EHPA 和 PC-88A 的最佳萃取条件均为磺化煤油体积 70%, $V_A/V_O = 1/1$, 萃取时间 10 min。Kang J. G. 等^[32]采用皂化率 50% 的 0.4 mol/L Cyanex272 萃取 NCM 浸出液中的 Co, 在最佳平衡 pH 为 5.5~6.0 条件下, Co 萃取率为 95~98%, Ni 萃取率为 1%。Chen X. P. 等^[17]首先使用化学沉淀法除去正极

浸出液中的 Ni 和 Co, 然后以皂化率 70% 的 D2EHPA 作为萃取剂提取溶液中的 Mn。在有机相中 D2EHPA 体积分数为 20%、萃取时间 300 s、 $\text{pH} = 5$ 、 $V_A/V_O = 1/2$ 最佳条件下, Mn 萃取率可达 97%, 该过程的萃取机制如图 1 所示。最后用 H_2SO_4 反萃取有机相中的 Mn, Mn 可以 MnSO_4 形式回收。

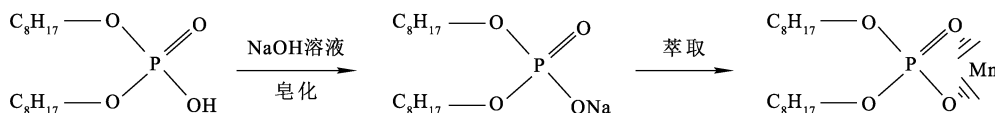


图 1 D2EHPA 对 NCM 正极浸出液中 Mn 的萃取机制^[17]

Tan J. 等^[22]以 P507/TBP/磺化煤油为萃取剂, 研究了采用萃取—再萃取的方法, 并利用微分散的(G1/L1+G2)/L2 乳液结构, 分离 NCM 浸出液中的 Co/Li。结果表明: 通过对乳液结构和分散方法进行优化, 使得分离性能和质量传递特性提高; 利用膜分散组件制备的微分散油包水(O/W)预乳化液能有效提高萃取效率; 设计的 G1/O/W 型乳状液中 G1 为含萃取剂的有机相, 通过特殊方式将黏性油滴转化为液膜, 可进一步减小有机相传质阻力, 极大增加油水接触面积, 从而加速萃取反应; 针对 G1/W 型乳状液, 通过引入新型双膜分散组件, 制备的 G2/W(O+G2)/W 复杂乳状液结构可进一步优化 G2/W 体积比, 提升系统稳定性和萃取效率; 在优化条件下, 仅需 7.35 mL 接触体积即可去除 99.1% 的 Co^{2+} , 该萃取体系及乳液技术具有一定的高效性和实用性。

溶剂萃取法对金属离子的选择性更高, 是目前工业上应用广泛的金属分离方法, 但有机溶剂通常成本较高, 因此将沉淀法与萃取法联合使用有利于降低金属离子分离成本。

1.3 电化学沉积法

电化学沉积法是指溶液中的金属离子在外加电压作用下获得电子并沉积在正极上达到分离目的的方法。离子沉积的顺序与沉积金属离子的性质(氧化还原电势)、电解液的组成、pH、温度和电流密度等因素有关^[34]。因此, 通过调节上述条件可使特定的金属离子优先还原, 从而实现不同金属元素的分步回收。电化学过程简单且易于控制和放大, 主要消耗电力, 在能源转型背景下的绿电

使用使之更具有优势^[35]。将电化学沉积方法应用于废旧锂离子电池的回收, 以外加电流作为反应驱动力, 取代传统的化学浸出, 可大大提高回收效率, 同时减少试剂消耗和环境危害^[36]。

Prabaharan 等^[37]研究了采用电化学沉积法分离三元正极材料中的 Co、Cu 和 Mn。结果表明: 在电化学浸出阶段, 控制电流密度为 400 A/m^2 , 用 2 mol/L 硫酸浸出 3 h, 能浸出 99% 以上的 Co 和 Mn, 在此过程中, Cu 能从正极中自然回收, 简化工艺流程, 且通过电解可精准分离出 Co 和 Mn; 最终 Co、Cu 和 Mn 的总回收率分别达 96%、97% 和 99% 以上, 得到的 Co、Cu、 MnO_2 等产品纯度分别达 99.2%、99.5% 和 96%。该法清洁环保, 容易控制, 具有一定的工业化生产潜力和商业价值。Li X. H. 等^[38]采用了一种创新的电化学方法处理 NCM 正极材料。先用 10 mol/L HCl 溶液浸出溶解其中的有价金属, 然后用 LiOH 调节 pH 至 3.0; 之后分别以 PDADMA/Cu (0.07 mg/cm^2) 电极作为正极、Pt 作为负极进行电沉积, 使大部分 Co^{2+} 沉积在正极上, 实现 Co 与 Ni 的初步分离; 负极的溶解促进了 Co/Ni 重新释放至 HCl 溶液中, 便于后续次级电解富集处理; PDADMA 驱动的第二电极的重复定位使 Co 纯度明显提升至 $(96.4 \pm 3.1)\%$; 分离钴后的含镍电解液与第一次电解后浸出液共沉淀, 制得了纯度为 $(94.1 \pm 2.3)\%$ 的金属镍; PDADMA/Cu 电极可重复使用, LiOH 的消耗构成了主要成本, 但通过回收 LiCl 可降低该费用; 实验室研究阶段可获得 95% 的金属回收率, 且回收 1 kg 废 NCM 粉末

的利润为 0.2 美元,但大规模应用仍有难度,包括进一步提高金属离子的选择性,确保金属产品纯度达到要求等。Kim 等^[39]研究了将电解质控制和界面设计协同组合在电沉积过程中高度选择性分离 Co 和 Ni。该法是利用高浓度氯化物体系中 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 阴离子配合物的形成特性控制 Co 的沉积形态,同时保持 Ni 以 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+$ 形式稳定存在,从而实现镍钴初步分离。为了进一步提升分离效果,以带正电荷的聚(二烯丙基二甲基氯化铵)为聚电解质调控剂,通过静电稳定化改变 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 的迁移率;此外,通过优化聚电解质的负载量调节 Co 的选择性,再通过使用聚合物涂层,进一步增强选择性,最终获得 Co 和 Ni 的纯度分别达 $(96.4 \pm 3.1)\%$ 和 $(94.1 \pm 2.3)\%$ 的金属产品。该法通过选择性电沉积可实现废旧电池金属的有效回收和再利用。

电化学沉积法对金属离子的选择性比化学沉淀法和溶剂萃取法更高,无废液等污染性物质产生^[40];但存在能耗高、设备复杂、杂质要求苛刻等缺点,限制了其在工业上规模化应用。

2 NCM 正极材料的再生

正极材料的再生分为直接再生策略和间接再生策略。直接再生策略因能对废正极材料的直接修复而不破坏其原始晶体结构和化学组成而成为了一种有潜力的方法^[19];间接再生策略是通过湿法冶金工艺从滤液中再生 NCM 材料,即先通过预处理得到 NCM 正极电极粉末,之后选用合适浸出剂浸出得到含过渡金属离子的浸出液,最后通过调节浸出液中过渡金属离子比例,采用共沉淀法或溶胶凝胶法再生 NCM 正极材料。

2.1 直接再生策略

退役正极材料长期循环后会导致结构缺陷和电化学失效,这些现象主要归因于晶体结构中锂离子的损失。补充锂修复结构缺陷是直接再生策略之一,通过直接补充损失的锂,并同步修复受损的晶体结构,恢复或提升材料的电化学性能^[41-43]。相较于其他需先将金属离子预浸提到溶液中的再生方法,直接再生过程的酸碱等化学试剂消耗量较低,环境污染程度低。根据工艺不同,直接再生策略可分为固态烧结法、水热法和锂基共晶熔盐法等。

2.1.1 固态烧结法

固态烧结法类似于正极材料的生产工艺,是在高温条件下驱动锂离子嵌入废正极材料的晶体结构中,实现高结晶度并再生具有理论化学计量的正极材料。Chi Z. X. 等^[44]研究了采用固态烧结法直接再生 NCM111。首先将预处理粉碎后正极粉末在空气气氛、450 °C 下进行煅烧,以完全去除废旧正极板中的聚偏氟乙烯(PVDF);然后手动分离出正极粉末,放入填充氧气的管式炉中,在 500 °C 下初步再生处理 2 h,再分别在 800、850、900 °C 下煅烧 12 h,以获得再生的 NCM111 材料锂空位,并通过分解的表面锂杂质使之得到补充;再生的 NCM111 与退役的 NCM 相比,循环稳定性更好(0.5 C 下循环 200 次,容量为 129.1 mAh/g),且具有有序的层状结构;该法可显著提高废旧正极材料的电化学性能,高效回收其中的锂,能耗低于制造商用 NCM 材料。该研究结果不仅能为退役正极材料的再生机制提供一种新途径,也能为绿色回收退役正极材料提供一定实践指导。

2.1.2 水热法

水热法是在相对较低温度(120~220 °C)下,借助于还原剂,在富锂溶液中再生废正极材料的方法^[45]。该法一般以水作为反应介质,目的是确保再锂化过程均匀,同时还需要一个短时间的退火步骤来提高产品结晶度;另外,该法需在高压环境下进行,存在较大安全隐患。Yu X. L. 等^[46]通过引入低浓度(1%~3%)的氧化还原剂及绿色还原剂(如乙醇、过氧化氢或乙二醇),使水热锂化温度从 220 °C 降至 100 °C,甚至更低,成功地对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM111)、NCM622 废正极材料进行再生。在此过程中,以 LiOH 溶液为锂源,恢复了材料的锂含量、晶体结构和电化学性能。结果表明:再生后 NCM 材料的锂含量几乎恢复到原始状态,且 Li/Ni 混合比显著降低;再生的 NCM622 在 0.1 C 条件下,容量从初始的 121 mAh/g 提升至 175 mAh/g;锂化温度和反应压力的降低,使能耗大幅降低,对设备要求也大大降低,这极大增强了工艺的可扩展性,有利于工业化应用。

2.1.3 锂基共晶熔盐法

锂基共晶熔盐法已被用于 NCM 正极材料的锂源补充。与水热法相比,该法显著降低了对温

度和压力的要求,使得 NCM 材料的再生能在相对温和条件下进行^[47]。该法的优势在于其体系黏度较低,离子扩散速率较高,更有利于晶体结构重塑^[48-49]。当锂基共晶熔盐在足够高的温度下呈现熔融态时,其内部增强的锂离子扩散会进一步促进正极材料的再生,使得修复效果得到显著提升。

Qin Z. Y. 等^[50]研究了在三元熔盐中,于 400 °C 下对废 NCM 正极粉末进行再生的方法,并在氧气气氛中退火,补充废旧 NCM 中损失的锂元素及其结构降解。结果表明:再生后的 NCM 正极材料在 0.5 C 下可提供 160 mAh/g 的可逆容量,循环 100 次后保持率高达 93.7%;与商用 NCM 正极材料相比,再生后 NCM 正极材料的化学性能更佳。熔盐法在直接再生 NCM 正极材料方面具有一定可行性,能为废旧锂离子电池的循环利用提供一种新的思路和方法。

Liu X. 等^[51]提出了采用有机锂盐辅助低共熔盐方法直接再生 NCM 正极材料。首先控制 LiOH、LiNO₃、水杨酸锂(LSA)物质的量比为 2:3:5,制备混合的低共熔盐体系;再将其与 NCM 正极粉按照物质的量比 1:1 混合,并充分研磨;之后在 200~400 °C 下煅烧 4 h,以促进锂离子的扩散和正极材料的重构;煅烧后样品用去离子水和乙醇各洗涤 3 次,之后在 70 °C 下干燥 10 h;为了补偿高温处理过程中可能发生的锂损失,最后将干燥产物与过量的 5% 碳酸锂混合,并在 850 °C 下烧结 6 h,完成 NCM 材料再生。研究表明:初始容量仅为 46.8 mAh/g 的 NCM 材料再生后的容量可恢复到 155.5 mAh/g,容量保持率达 95.6%,电化学性能几乎完全得到了恢复;再生 NCM 材料经过 200 次循环后,仍能保持优异的比容量(136.9 mAh/g),容量保持率为 88.2%,循环稳定性良好。与传统的直接共晶盐再生方法相比,该有机锂盐辅助方法不仅能保持低碳操作优势,还能有效提升经济效益,并通过优化工艺条件实现材料性能的最大化恢复。该法不仅具有一定实际工业应用的潜力,还能能为其他废旧电池材料的直接回收策略的开发提供重要参考和启发。

2.2 间接再生策略

间接再生策略是采用共沉淀、溶胶凝胶或电

化学沉积等工艺将浸出液中的有价金属离子沉淀分离之后再行一系列后续处理得到再生 NCM 正极材料前驱体的方法。

2.2.1 共沉淀法

共沉淀法是通过向 NCM 正极材料浸出液中加入共沉淀剂形成 NCM 前驱体进而制备再生 NCM 正极材料的方法。Yang Y. 等^[52]基于简单的共萃取和共沉淀工艺,研究了一种提取过渡金属、回收锂和再生正极材料的新工艺。首先用 D2EHPA 从锂浸出液中萃取分离 Mn、Co、Ni,萃取率分别为 100%、99%、85%;然后通过沉淀法从萃余液中以 Li₂CO₃ 形式沉淀 Li, Li₂CO₃ 纯度为 99.2%;最后用 0.5 mol/L H₂SO₄ 汽提负载有机相,并通过共沉淀法从汽提液中直接再生正极材料 NCM111。研究表明,NCM111 为微小球形,不含任何杂质,能达到国标要求,具有良好的电化学性能。曹玲等^[53]研究了采用酸浸+共沉淀法制备共沉淀前驱体材料。首先采用磷酸+过氧化氢溶液将正极材料溶解,并将锂与钴镍锰分开,得到含钴镍锰金属的混合溶液;之后通过加入草酸,制得草酸共沉淀前体材料 (Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})C₂O₄;最后通过补充锂源,煅烧合成 NCM111 正极材料。合成的正极材料初次充放电容量可达 136.4 mAh/g,电化学性能好。Refly 等^[54]研究了采用抗坏血酸浸出一草酸共沉淀—热处理工艺从废旧锂离子电池中再生 NCM111 正极材料。结果表明:抗坏血酸能从废旧 NCM111 正极材料中浸出 Li⁺、Ni²⁺、Co²⁺ 和 Mn²⁺,浸出率相对较高,均可达 90%;草酸共沉淀法能以金属草酸盐 MC₂O₄·2H₂O (M=Ni、Mn、Co)形式有效回收滤液中的过渡金属离子,析出物中 Ni、Co、Mn 质量分数比约为 1:1:1, Mn 略低;在 800~950 °C 下对金属草酸盐进行热处理可再生出具有层状结构的 NCM(R-NCM)材料,该材料可用作锂离子电池正极;在 900 °C 下合成的 R-NCM 正极电池的初始放电容量(0.2 C, 164.9 mAh/g)略高于商用 NCM(0.2 C, 157.4 mAh/g),且锂离子电池在 0.2 C 下循环 100 次后的容量保持率为 91.3%,性能十分稳定。

Luo Y. 等^[55]研究了一种由二甲基锡(DMT)、草酸(OA)和水组成的低黏度深共晶溶剂(DES),该溶剂与其他 DES 系统不同,可选择性浸出 NCM 正极材料中的锂, Ni⁺、Co²⁺ 和

Mn²⁺ 则可通过与草酸根形成沉淀物留在渣相中。结果表明:在水添加量 30%、DMT:OA 质量比 1:1、温度 60 °C、浸出时间 15 min 最佳条件下,DES 对 Li 的选择性浸出率可达 99.98%;在浸出过程中可实现前驱体的原位再生,再生后前驱体可用于生产新的 NCM523 再生电池,其首次充、放电容量分别为 166.8 和 138.4 mAh/g,与商用 NCM523 电池相当。通过该 DES 系统实现的金属离子分离与前驱体再生技术,能保持电池性能,并具有良好的应用前景和经济价值。

2.2.2 电化学法

电化学法是利用电解体系产生的 OH⁻ 与过渡金属离子结合形成共沉淀前驱体进而再生 NCM 正极材料的方法^[56]。Yang S. L. 等^[57] 研究了采用电化学法直接再生 NCM 正极材料,通过一步可控电化学沉淀、并在不添加任何分离或沉淀剂条件下,实现 NCM 废料酸性浸出液中 Li 与 Ni、Co、Mn 的完全分离。研究表明:电解体系自身产生的 OH⁻ 与浸出液中的 Ni²⁺、Co²⁺ 和 Mn²⁺ 结合形成了 M(OH)_x (M=Ni、Co 和 Mn) 共沉淀物,可作为制备 NCM 的前驱体;在外加电压 32 V、电流密度 0.56 A/cm²、电极间距 12 cm、电解时间 1 h 条件下,Ni²⁺、Co²⁺ 和 Mn²⁺ 沉淀率接近 100%;蒸发剩余的含 Li 溶液能得到 LiOH,这 2 种氢氧化物可直接用于再生具有优异电化学性能的新型 NCM 正极材料;再生的 NCM 锂电池在 1 C 下循环 300 次,充放电容量仍保持在 130.1 mAh/g,容量保持率为 87.55%。该技术大大降低了试剂消耗,减少了回收步骤,且清洁无污染,但电化学设备成本较高,限制其工业化推广应用。

2.2.3 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法是利用有机酸的酸性和螯合特性,从浸出液中重新合成正极活性物质的方法。崔鹏媛等^[58] 研究了以苹果酸为浸出剂、过氧化氢为还原剂浸出废旧三元锂离子电池中的 Li、Ni、Co、Mn,并利用溶胶凝胶法再生正极材料。Li、Ni、Co、Mn 浸出率分别为 99.95%、99.75%、

99.81%、99.93%。该法首先通过向浸出液中补充金属离子,使 Li、Ni、Co、Mn 物质的量比为 1.05:0.5:0.2:0.3,再加入氨水调节 pH 为 8,在 80 °C 下搅拌,形成透明黏稠的湿凝胶;之后将湿凝胶在 120 °C 下干燥 12 h,得干凝胶;干凝胶在马弗炉中分段煅烧,第 1 段在 450 °C 下煅烧 4 h,第 2 段在 850 °C 下煅烧 10 h,冷却后碾磨均匀形成再生正极材料。测试结果表明,再生的正极材料表明光滑,结晶度好,电化学性能良好。

Yao L. 等^[59] 研究了采用 DL-苹果酸为浸出剂和配合剂,通过溶胶凝胶法再生 NCM111 正极材料。首先将浸出液中 Li、Ni、Co、Mn 的物质的量比调节为 1.05:0.33:0.33:0.33,并通过添加相应的金属硝酸盐调节金属离子浓度均为 1.0 mol/L,再将 pH 调节至 8.0;将溶液在 80 °C 的水浴中加热,得到透明凝胶,透明凝胶在 110 °C 的烘箱中干燥后,在常温下预热至 400 °C,分解有机化合物;前驱体混合物冷却至室温后,再次研磨,并在 650~950 °C 下加热 2~8 h,可得再生 NCM111 正极材料。电化学性能测试结果表明:在 0.2 C 下,再生正极材料的初始充放电容量为 152.9 mAh/g,经 100 次循环,容量保持率为 95.06%,电化学循环性能良好,可以满足新型锂离子电池的生产要求。

直接再生策略无须将金属离子预先溶解到浸出液中,因此对酸碱等化学试剂的依赖较小^[60]。该法具有较高的经济性,对环境的影响较小,但锂源溶液的量化存在一定困难。间接再生策略可以实现较高的材料回收率,但需使用大量化学试剂,易对环境造成影响。直接再生与间接再生策略的各种方法的原理及优缺点见表 3。目前工业上对三元正极材料再生通常采用间接再生策略,直接再生策略因存在锂源溶液回收困难问题,在工业中应用较少,但近十年来关于直接再生策略的研究逐年增加,基本与间接再生策略的研究数量相当^[8],表明直接再生策略逐渐受到关注,其规模化应用前景良好。

表 3 直接再生与间接再生策略的各种方法的原理及优缺点

策略	方法	原理	性能	优点	缺点	参考文献
直接再生	固态烧结法		再生 NCM111 在 0.5 C 下循环后 200 次充放电容量为 129.1 mAh/g。	工艺简单	不能量化锂源添加量	[44]
	水热法	直接补锂, 煅烧修复晶体结构	再生 NCM622 在 0.1 C 下初始充放电容量为 175 mAh/g。	废旧材料与锂源混合均匀	需在高温高压下反应, 不能量化锂源添加量	[45]
	锂基共晶熔盐法		再生 NCM523 初始充放电容量从 46.8 恢复到 155.5 mAh/g, 循环 200 次后容量保持率为 88.2%。	反应条件简单, 能耗低	需进一步退火处理, 不能量化锂源添加量	[50]
间接再生	共沉淀法	共沉淀过渡金属获得前驱体	再生 NCM111 初始充放电容量高于商用 NCM111, 0.2 C 下循环 100 次后容量保持率为 91.3%。	成本低, 设备少, 使用方便	二次颗粒结晶度低。	[54]
	电化学法	电解产生的 OH ⁻ 与过渡金属形成共沉淀物前驱体	再生 NCM111 在 1 C 下循环 300 次后充放电容量为 130.1 mAh/g, 容量保持率为 87.55%。	环保可控	设备操作成本高	[55]
	溶胶凝胶法	有机酸的酸性和螯合特性, 从浸出液中重新合成正极活性物质	再生 NCM111 在 0.2 C 下初始充放电容量为 152.9 mAh/g, 循环 100 次后容量保持率为 95.06%。	无需煅烧	再生材料震动密度和体积密度低	[58]

3 总结与展望

随着电动汽车行业的快速发展产生了大量退役三元锂离子电池, 也产生了含 Li、Ni、Co、Mn 等有价金属的废三元材料, 如何从此类二次资源中高效分离与回收有价金属越来越受到关注。

现有的分离 Li、Ni、Co、Mn 的方法各有优缺点。化学沉淀法工艺简单, Li 通常以 Li₂CO₃ 沉淀的形式回收, 但 Ni、Co、Mn 分离效果不佳, 且沉淀剂会与杂质离子形成沉淀物影响回收产物的纯度。溶剂萃取法是金属分离的主流工艺, 能快速高效萃取金属离子, 金属回收率比化学沉淀法更高, 但存在 Ni 和 Co 分离效果不佳、萃取剂成本高、不能循环使用等问题。电化学沉积法能得到较高纯度的金属单质, 但设备成本高限制其工业推广应用。针对浸出液中复杂多样的金属离子成分(包括 Li、Ni、Co、Mn、Cu、Fe、Al 等), 当前采用的化学沉淀与溶剂萃取联合工艺(如先萃取 Ni, 再用沉淀剂调节溶液 pH 梯次沉淀 Li、Co、Mn 等)步骤繁琐, 效率有待提升, 因此, 仍需研发选择性更强的新型萃取剂或沉淀剂以优化回收效率, 特别是重点研发可循环利用萃取剂。

补锂直接修复缺陷结构的直接再生策略, 如固态烧结法和水热法, 工艺简单, 可简化湿法分离过程, 今后应重点关注如何量化锂源的添加量, 并深入分析再生过程杂质离子迁移行为及其对再生电极材料性能的影响。基于湿法冶金的间接再生策略可以先对溶液净化除杂, 再利用共沉淀法或溶胶凝胶法进行前驱体的制备, 工艺简单, 条件可控。针对间接再生策略的共沉淀法, 今后应特别关注二次结晶颗粒的聚集问题; 而溶胶凝胶法无须高温烧结, 颗粒分布均匀, 但制备的正极材料往往存在震动密度和体积密度低等问题, 多数螯合化合物都是带有羟基或羧基的有机酸, 而有机酸又必须陈化后干燥, 会造成耗时长、成本高等问题, 因此, 开发成本低、浸出效率高、生态友好的螯合剂将是溶胶凝胶法的未来发展方向。

参考文献:

[1] 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]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(14). DOI:10.1002/adfm.202213168.

[2] LI M, LU J, CHEN Z W, et al. 30 years of lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(33). DOI: 10.

- 1002/adma.201800561.
- [3] WANG S Y, YU J S. A comparative life cycle assessment on lithium-ion battery: case study on electric vehicle battery in China considering battery evolution[J]. *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy*, 2021, 39(1): 156-164.
- [4] GUO H, LYU M H, KUANG G, et al. Stepwise heat treatment for fluorine removal on selective leachability of Li from lepidolite using HF/H₂SO₄ as lixiviant[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 259. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.118194.
- [5] GUO H, KUANG G, LI H, et al. Enhanced lithium leaching from lepidolite in continuous tubular reactor using H₂SO₄ + H₂SiF₆ as lixiviant[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2021, 31(7): 2165-2173.
- [6] 王冠. 三元锂离子电池正极材料的回收技术进展[J]. *化工能源*, 2019, 45(11): 205-239.
- [7] GUO H, KUANG G, WAN H, et al. Enhanced acid treatment to extract lithium from lepidolite with a fluorine-based chemical method[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 183: 9-19.
- [8] BISWAL B K, ZHANG B, TRAN T M P, et al. Recycling of spent lithium-ion batteries for a sustainable future: recent advancements[J]. *Chemical Society Reviews*, 2024, 53(11): 5552-5592.
- [9] 王露, 冯天意, 崔鹏媛, 等. 废旧锂离子电池正极材料中有价金属离子分离回收技术的研究现状[J]. *有色金属科学与工程*, 2023, 14(6): 791-801.
- [10] ZHU S G, HE W Z, LI G M, et al. Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(9): 2274-2281.
- [11] WANG M M, ZHANG C C, ZHANG F S. An environmental benign process for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries by mechanochemical approach[J]. *Waste Management*, 2016, 51: 239-244.
- [12] CAI G, FUNG K Y, NG K M, et al. Process development for the recycle of spent lithium ion batteries by chemical precipitation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(47): 18245-18259.
- [13] YANG L, XI G X. Preparation and electrochemical performance of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode materials for lithium-ion batteries from spent mixed alkaline batteries [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, 45(1): 301-306.
- [14] CHEN X P, FAN B L, XU L P, et al. An atom-economic process for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112: 3562-3570.
- [15] LI C Y, DAI G F, LIU R Y, et al. Separation and recovery of nickel cobalt manganese lithium from waste ternary lithium-ion batteries[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 306. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.122559.
- [16] 石秋成, 周文斌, 陈龙, 等. 报废锂电池有价金属湿法回收[J]. *资源再生*, 2021, 11: 57-60.
- [17] CHEN X P, ZHOU T, KONG J R, et al. Separation and recovery of metal values from leach liquor of waste lithium nickel cobalt manganese oxide based cathodes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 141: 76-83.
- [18] JOO S H, SHIN D J, OH C, et al. Selective extraction and separation of nickel from cobalt, manganese and lithium in pre-treated leach liquors of ternary cathode material of spent lithium-ion batteries using synergism caused by Versatic 10 acid and LIX 84-I[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 159: 65-74.
- [19] YU L Y, LIU X B, FENG S S, et al. Recent progress on sustainable recycling of spent lithium-ion battery: efficient and closed-loop regeneration strategies for high-capacity layered NCM cathode materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476. DOI: 10.1016/j.cej.2023.146733.
- [20] 李丽, 范二莎, 刘剑锐, 等. 锂离子电池回收技术及研究进展[J]. *新材料产业*, 2016(9): 30-35.
- [21] SOMMERVILLE R, ZHU P C, RAJAEIFAR M A, et al. A qualitative assessment of lithium ion battery recycling processes [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2021, 165. DOI: 10.1016/j.resconrec.2020.105219.
- [22] TAN J, LIU K X, DENG W S, et al. Separation of cobalt/lithium in spent NCM-based lithium ion battery leaching solution via reactive extraction-reextraction with microdispersed (G1/L1+G2)/L2 emulsion[J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 589. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2023.233757.
- [23] GUO H, LYU M, KUANG G, et al. Enhanced lithium extraction from α -spodumene with fluorine-based chemical method: a stepwise heat treatment for fluorine removal [J]. *Minerals Engineering*, 2021, 174. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107246.
- [24] GRANATA G, MOSCARDINI E, PAGNANELLI F, et al. Product recovery from Li-ion battery wastes coming from an industrial pre-treatment plant: Lab scale tests and process simulations[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 206: 393-401.
- [25] DORELLA G, MANSUR M B. A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 170: 210-215.
- [26] JHA A K, JHA M K, KUMARI A, et al. Selective separation and recovery of cobalt from leach liquor of discarded Li-ion batteries using thiophosphinic extractant[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 104: 160-166.
- [27] GRANATA G, PAGNANELLI F, MOSCARDINI E, et al. Simultaneous recycling of nickel metal hydride, lithium ion and primary lithium batteries: accomplishment of European guidelines by optimizing mechanical pre-

- treatment and solvent extraction operations[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 212: 205-211.
- [28] YANG Y, LEI S Y, SONG S L, et al. Stepwise recycling of valuable metals from Ni-rich cathode material of spent lithium-ion batteries[J]. *Waste Management*, 2020, 102: 131-138.
- [29] LEI S Y, CAO Y, CAO X F, et al. Separation of lithium and transition metals from leachate of spent lithium ion batteries by solvent extraction method with Versatic 10[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 250. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117258.
- [30] 郭苗苗, 席晓丽, 张云河, 等. 报废动力电池镍钴锰酸锂三元正极材料高温氢还原-湿法冶金联用回收有价金属[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(6): 1415-1426.
- [31] CHEN X P, XU B, ZHOU T, et al. Separation and recovery of metal values from leaching liquor of mixed-type of spent lithium-ion batteries[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 144: 197-205.
- [32] KANG J G, SENANAYAKE G, SOHN J, et al. Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 100(3/4): 168-171.
- [33] WANG F, SUN R, XU J, et al. Recovery of cobalt from spent lithium ion batteries using sulphuric acid leaching followed by solid-liquid separation and solvent extraction[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(88): 85303-85311.
- [34] MENG Q, ZHANG Y J, DONG P. Use of electrochemical cathode-reduction method for leaching of cobalt from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 180: 64-70.
- [35] BARIK S P, PRABAHARAN G, KUMAR B. An innovative approach to recover the metal values from spent lithium-ion batteries[J]. *Waste Management*, 2016, 51: 222-226.
- [36] FREITAS M B J G, GARCIA E M. Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 171: 953-959.
- [37] PRABAHARAN G, BARIK S P, KUMAR N, et al. Electrochemical process for electrode material of spent lithium ion batteries[J]. *Waste Management*, 2017, 68: 527-533.
- [38] LI X H, LIU S W, YANG J C, et al. Electrochemical methods contribute to the recycling and regeneration path of lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 55: 606-630.
- [39] KIM K, RAYMOND D, CANDEAGO R, et al. Selective cobalt and nickel electrodeposition for lithium-ion battery recycling through integrated electrolyte and interface control[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1). DOI: 10.1038/s41467-021-26814-7.
- [40] 刘凯, 何喜红. 用Cyanex302萃取废三元正极材料浸出液中铁铜试验研究[J]. *湿法冶金*, 2024, 43(1): 67-73.
- [41] THOMAS M G S R, BRUCE P G, GOODENOUGH J B. AC impedance analysis of polycrystalline insertion electrodes: application to $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1985, 132(7): 1521-1528.
- [42] FONG R, VON SACKEN U, DAHN J R. Studies of lithium intercalation into carbons using nonaqueous electrochemical cells[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1990, 137(7): 2009-2013.
- [43] PELED E. The Electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems-the solid electrolyte interphase model[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1979, 126(12): 2047-2051.
- [44] CHI Z X, LI J, WANG L H, et al. Direct regeneration method of spent $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials via surface lithium residues[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(22): 9099-9108.
- [45] SLOOP S E, CRANDON L, ALLEN M, et al. Cathode healing methods for recycling of lithium-ion batteries[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2019, 22. DOI: 10.1016/j.susmat.2019.e00113.
- [46] YU X L, YU S C, YANG Z Z, et al. Achieving low-temperature hydrothermal relithiation by redox mediation for direct recycling of spent lithium-ion battery cathodes[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 51: 54-62.
- [47] DENG B W, ZHOU Z H, WANG W Y, et al. Direct recovery and efficient reutilization of degraded ternary cathode materials from spent lithium-ion batteries via a homogeneous thermochemical process[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(37): 14022-14029.
- [48] RAHMAN M M, WANG J Z, HASSAN M F, et al. Basic molten salt process: a new route for synthesis of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-TiO}_2$ anode material for Li-ion batteries using eutectic mixture of $\text{LiNO}_3\text{-LiOH-Li}_2\text{O}_2$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(13): 4297-4303.
- [49] NUNES V M B, QUEIRÓS C S, LOURENÇO M J V, et al. Molten salts as engineering fluids; a review[J]. *Applied Energy*, 2016, 183: 603-611.
- [50] QINZ Y, WEN Z X, XU Y F, et al. A ternary molten salt approach for direct regeneration of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode[J]. *Small*, 2022, 18(43). DOI: 10.1002/sml.202106719.
- [51] LIU X, WANG R H, LIU S Q, et al. Organic eutectic salts-assisted direct lithium regeneration for extremely low state of health Ni-rich cathodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(44). DOI: 10.1002/aenm.202302987.
- [52] YANG Y, XU S M, HE Y H. Lithium recycling and cathode material regeneration from acid leach liquor of spent lithium-ion battery via facile co-extraction and co-precipitation processes[J]. *Waste Management*, 2017, 64: 219-227.
- [53] 曹玲, 刘雅丽, 康铎之, 等. 废旧锂电池中有价金属回收及三元正极材料的再制备[J]. *化工进展*, 2019, 38(5): 2499-2505.

- [54] REFLY S, FLOWER I 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 Chemistry & Engineering, 2020, 8(43): 16104-16114.
- [55] LUO Y, YIN C Z, OU L M. Recycling of waste lithium-ion batteries via a one-step process using a novel deep eutectic solvent[J]. Science of The Total Environment, 2023, 902. DOI:10.1016/j.scitotenv.2023.166095.
- [56] LIU K, LIU K, YANG S L, LAI F Y, et al. Innovative electrochemical strategy to recovery of cathode and efficient lithium leaching from spent lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(5): 4767-4776.
- [57] YANG S L, ZHANG P, LAI F Y, et al. New strategy of electrochemical precipitation to metals separation in spent NCM cathode materials for direct regeneration[J]. Electrochimica Acta, 2022, 431. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.141144.
- [58] 崔鹏媛, 俞小花, 冯天意, 等. 废旧三元锂电池正极材料的回收再生研究[J]. 有色金属工程, 2022, 12(6): 151-159.
- [59] YAO L, YAO H S, XI G X, et al. Recycling and synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from waste lithium ion batteries using D, L-malic acid[J]. RSC Advances, 2016, 6(22): 17947-17954.
- [60] ZHANG X, ZHU M Y. Recycling spent lithium-ion battery cathode: an overview[J]. Green Chemistry, 2024, 26. DOI: 10.1039/d4gc01781a.

Research Progress on Recovery and Regeneration of Valuable Metals from Cathode Materials of Spent Ternary Lithium-ion Batteries

ZHANG Hao¹, SONG Dongqi¹, YAN Qingkang¹, BAI Mingjun², WAN Hao³, GUO Hui¹

(1. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

3. Zhongyuan Critical Metals Laboratory, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The cathode material of spent ternary lithium-ion battery is rich in valuable metals such as Li, Ni, Co and Mn, and efficient separation and recovery of these metals is crucial for environmental protection. The principles, conditions and effects of chemical precipitation, solvent extraction and electrochemical deposition for the separation of dissolved Li, Ni, Co and Mn are evaluated and analyzed. According to the failure mechanism of NCM cathode material, the development status, advantages and disadvantages of direct regeneration strategy of solid-state sintering, hydrothermal method and lithium based eutectic molten salt method, and indirect regeneration strategy of coprecipitation method, sol-gel method and electrochemical method are systematically reviewed. The challenges faced in the separation of valuable metals such as lithium, nickel, cobalt and manganese and the recycling of electrode materials are summarized, and the improvement direction is put forward to provide important guidance for the efficient recycling of valuable metals in the cathode materials of spent ternary lithium-ion batteries.

Key words: spent ternary lithium-ion batteries; cathode material; separation; regeneration; valuable metals; research progress