

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.05.017

废旧三元锂离子电池正极有价金属回收进展

熊正阳,陈清,陈炯彤,徐志峰,王瑞祥,李金辉,严康

(江西理工大学绿色冶金与过程强化研究所,江西赣州341000)

摘要:随着锂离子电池在新能源汽车等多领域的广泛应用,废旧三元锂离子电池(LIBs)的数量不断增加,LIBs中有价金属的回收资源化成为了全球热点话题。综合阐述了近几年较为常用的LIBs回收方法,主要概括为火法冶金工艺、湿法回收工艺、火法-湿法联合浸出工艺。其中火法-湿法联合浸出工艺因其回收率高、过程简单、环境污染小、成本较低具有较大的工业发展前景。

关键词:废旧锂离子电池;有价金属;回收;技术

中图分类号:X75

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)05-0103-09

Progress in Recovery of Valuable Metals from Waste Ternary Lithium Ion Batteries

XIONG Zheng-yang, CHEN Qing, CHEN Jiong-tong, XU Zhi-feng,
WANG Rui-xiang, LI Jin-hui, YAN Kang(Institute of Green Metallurgy and Process Intensification, Jiangxi University of
Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: With wide application of lithium-ion batteries (LIBs) in many fields such as new energy vehicles, number of used LIBs continues to increase, and recycling of valuable metals in LIBs has become a globally hot topic. Commonly used LIBs recovery methods in recent years are comprehensively described, which mainly include pyrometallurgy process, hydrometallurgy process and combined fire-wet leaching process. Among them, fire-wet combined leaching process has a great industrial development prospect because of its high recovery rate, simple process, low environmental pollution and low cost.

Key words: waste lithium-ion battery; valuable metal; recycling; technology

锂离子电池(Lithium ion batteries, LIBs)因其具备能量密度高、循环性能好、自放电率小等优势^[1]被广泛应用在移动电子设备、新能源汽车上,并且伴随这些行业近几年的蓬勃发展 LIBs 使用量呈现出逐年增长的趋势^[2-4]。一般锂离子电池在数百次的充放电循环之后其内部结构会发生不可逆转的变化导致其失效^[5],一般的 LIBs 使用寿命在 3~5 a^[6],全球近年动力电池需求量预测^[7]见图 1,由图 1 可

知,预计到 2023 年锂离子动力电池的销量将达到 125.97 GWh^[8],未来锂离子电池出货量将持续高速增长,并且带来巨大的回收压力^[9]。

废旧锂离子电池的主要组成结构有正极材料(包括镍钴锰酸锂、钴酸锂、磷酸铁锂等)、负极材料如石墨、电解液如六氟磷酸锂(LiPF₆)、有机溶剂(包括碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、二甲基碳酸酯(DMC)、二乙基碳酸

收稿日期:2020-11-23

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51904124,52064018);国家级大学生创新创业训练项目(201910407013)

作者简介:熊正阳(1994-),男,安徽芜湖人,硕士研究生;通信作者:严康,(1985-)女,江西南丰人,博士,讲师

酯)、隔膜(包括聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等)、粘结剂如聚偏氟乙烯(PVDF)、集流体(有铝箔、铜箔)。这些不同成分会造成包括有机污染、重金属污染、氟污染、粉尘污染等在内的多种污染(如表 1 所示)。如若随意填埋或是焚烧将对环境造成极大危害^[10]。

废旧三元 LIBs 中最具回收价值的部分为正极材料,根据正极材料中各有价金属 Ni、Co、Mn 配比的不同分为 NCM523、NCM622 等型号^[11],其中有价金属的含量一般为 Ni 10%~20%、Co 5%~10%、Mn 10%~15%、Li 2%~6%、Al 10%^[12]。有价金属的占比之高已经超过某些天然矿石,而我国虽然 Li 储备资源丰富但是开采技术欠缺,导致 Li 资源仍然被外国几大公司垄断^[13],Co 资源极度匮乏主要依赖进口。因此对废旧三元 LIBs 的回收不仅能够解决环境污染问题,同时对解决我国 Li、Co 等有价金属的相对匮乏问题也有重大意义。

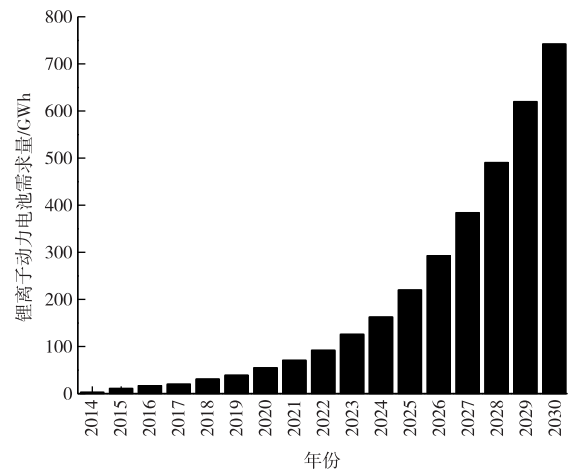


图 1 全球近年锂离子动力电池需求量图(2014-2030年)^[7]

Fig. 1 Global demand for LIBs in recent years(2014-2030)^[7]

表 1 锂离子电池各组成部分的化学性质及潜在危害

Table 1 Chemical properties and potential hazards of each component of LIBs

组成结构	成分名称	化学性质	潜在危害
正极材料	镍钴锰酸锂	与水、酸或强氧化剂反应,受热分解产生有毒的锂、镍等氧化物	重金属镍、钴、锰污染,使得环境 pH 升高
	钴酸锂	与水、酸、强氧化剂反应,受热分解产生有毒的锂和钴氧化物	重金属钴污染,使得环境 pH 升高
	锰酸锂	与有机容易、氧化剂、还原剂都能反应,生成有毒物质	重金属锰污染,使得环境 pH 升高
负极材料	石墨	燃烧产生 CO、CO ₂ 、粉尘	粉尘污染
电解液	LiPF ₆	强腐蚀性、遇水分解为 HF,燃烧产生 P ₂ O ₅ 等	氟污染
有机溶剂	碳酸乙烯酯	与酸、碱、强化氧化剂、还原剂发生反应生成醛和酸	醛、有机污染
	碳酸丙烯酯	与强氧化剂、水、空气反应,受热分解产生醛、酮等有害气体,燃烧可引起爆炸	酮、醛、有机污染
	二甲基碳酸酯	与水、强酸、强碱、强还原剂发生剧烈反应,水解生成甲醇	甲醇、有机污染
	二乙基碳酸酯	与强氧化剂、水、强酸、强碱、发生剧烈反应,燃烧产生 CO、CO ₂	醇等有机污染

1 废旧三元 LIBs 正极的回收现状

目前对于废旧三元 LIBs 正极的回收按照流程分类有正极预处理(碱浸预处理^[14-15]、有机溶剂预处理^[16]、热解预处理^[17])、有价金属浸出、有价金属分离回收等几个步骤。根据有价金属浸出和有价金属分离两个步骤所涉及到的方法分为湿法回收、火法回收、火法—湿法联合回收三大类。

2 湿法回收工艺

湿法回收工艺主要是使用无机酸^[18-21](H₂SO₄、HNO₃、HCl)、有机酸^[22-23](柠檬酸、草酸、抗坏血酸等)、氨碱试剂将预处理过后正极活性材料的有价金属浸出到溶液中,然后通过分步沉淀法^[24-25]、萃取法^[26-27]分离其中有价金属或是通过共沉淀法^[28-29]、溶胶—凝胶法^[30-31]直接制备成新正极活性材料,达到回收再利用目的,主要酸浸法流程如图 2 所示。

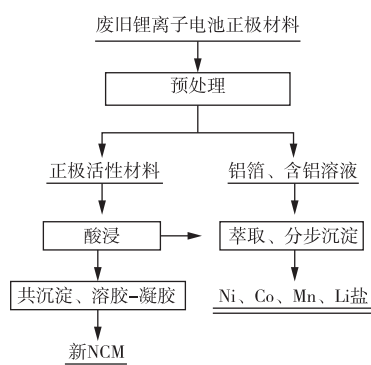
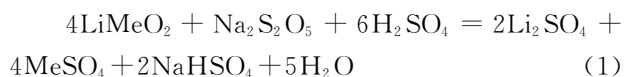


图2 酸浸回收法流程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of acid leaching recovery process

2.1 无机酸浸法

VIECELI 等^[32]对比了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 、 Na_2SO_3 、 H_2O_2 作为还原剂在硫酸体系下对三元正极材料的浸出效果。发现 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 浸出有价金属效果最好,甚至高于 H_2O_2 ,在 H_2SO_4 浓度 1.25 mol/L、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 浓度 0.1 mol/L、温度 60 °C、L/S=4.5 时有价金属总体浸出率皆高于 90%,反应原理如式 1 所示。JOULIE 等^[33]首先对比了在没有还原剂条件下,各无机酸对于废旧 NCM 活性材料的浸出效果,然后将 Cu、Al 作为还原剂添加到酸性浸出体系中,对比发现,在 H_2SO_4 浓度 1 mol/L,浸出温度 30 °C 条件下,NCM 材料在 1 h 内溶解完全,达到了有价金属高效浸出的目的。



CHEN 等^[34]将正极材料使用硫酸浸出后,再用二甲基丙酮肟选择性浸出其中 Ni,随后使用 D2EHPA 萃取分离 Co 和 Mn,最后分别使用草酸铵溶液以及饱和碳酸钠溶液沉淀回收其中 Co 和 Li。Ni、Co 的回收率在 98% 以上,Mn、Li 的回收率分别高于 97%、80%。该方法在回收率和回收纯度上都可以达到相对较高的水平,但存在操作复杂、流程长等问题。

2.2 有机酸浸法

LI 等^[35]使用 0.5 mol/L 柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)为浸出剂并添加 1.5 mol/L 的 H_2O_2 为还原剂,在 90 °C 条件下将正极活性材料 NCM 浸出 60 min,Ni、Co、Mn、Li 的有效浸出率都超过 95%,然后将酸浸滤液中的柠檬酸作为螯合剂使用溶胶-凝胶法添加 CH_3COOLi 将 Li : Co : Ni : Mn 调整为 3.15 : 1 :

1 : 1,得到凝胶后,再经过两段煅烧直接合成新 NCM 材料,在 0.2C 放电条件下初始容量达到 152.8 mAh/g。

ZHANG 等^[22]使用 3.5 mol/L 乙酸为浸出剂,4 mol/L 的 H_2O_2 为还原剂,在温度 60 °C,液固比 40 g/L 条件下浸出 NCM 中有价金属,Ni、Mn、Co 的浸出率分别达到 92%、96%、93%,Li 的浸出率超过 99%。Al 则以金属形式保留下来。然后通过加入 $\text{NaOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ 调节 pH 使 Ni、Co、Mn 共沉淀制备前驱体,尾液使用饱和 Na_2CO_3 回收高纯 Li_2CO_3 。此法实现了全部正极有价金属的高效回收。

2.3 氨浸法

一般的酸浸法对于 Ni、Co、Mn、Li 的选择性差,通常都是经过浸出后有价金属全部进入溶液中,然后再逐步分离,而氨浸法在浸出阶段就可实现 Ni、Co 与 Mn 的分离,铜被选择性浸出,从而减少有价金属的分离步骤,也可以实现正负极材料共同回收。

KU 等^[36]研究了以氨、亚硫酸铵、碳酸铵为基础的氨浸体系对三元正极材料中镍、钴、锰、铝、铜的浸出行为。发现亚硫酸铵可以作为浸出过程中的还原剂浸出 Ni、Co。碳酸铵作为 pH 缓冲剂可以使得 Co、Cu 完全浸出,而 Mn 和 Al 几乎不进入液中,反应原理如式 2 所示。相较于传统酸浸,此方法可以减少 NaOH 用于后续增加浸出液 pH 的使用量,并且可以去除 Mn 和 Al 的分离步骤,降低操作复杂性。



湿法回收工艺的诸多方法各有弊益,无机酸浸法对 NCM 活性材料的浸出率能达到相当高水平,并且分步沉淀法和萃取法回收有价金属的回收率和产品纯度也能达到相对较高的水平,但是存在流程长、对设备要求高等缺点。有机酸虽然环保并且浸出效率也非常高,溶胶-凝胶法比起共沉淀法制备的正极活性材料电化学性能更好,能够高效率回收有价金属,但存在高浸出液固比导致大量浸出废水难以处理的问题,并且使用有机酸经济成本高,目前难以工业化。氨浸法主要使用氨和还原剂浸出活性材料,优势在于能够同时回收正负极,在浸出阶段可选择性分离 Mn、Al,减少后续有价金属分离的步骤,但氨浸法高浸出率的同时也存在浸出液氨氮超标难处理的问题。

3 火法回收工艺

3.1 还原熔炼法

还原熔炼法是使用造渣剂对废旧 LIBs 的电极材料进行高温熔炼,使得有价金属以合金形式被回收的方法,此法的优点在于原料适应性强,回收处理量大,操作流程简单。主要缺点在于有价金属的回收形式只是纯度有限的粗产品。任国兴等^[37]使用 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 渣型还原熔炼高锰型废旧锂离子电池。控制造渣条件 CaO/SiO₂ 为 0.75, MgO 含量为 5%,造渣剂为电池料质量的 2 倍,在 1 450 °C 下熔炼 15 min, Co、Ni 的回收率在 96% 以上, Cu 的回收率在 93% 以上。实现了部分有价金属的高效回收。

3.2 高温烧结法

高温烧结法是通过添加一定化学计量数的 Li 盐、Ni 盐、Co 盐、Mn 盐与废旧 LIBs 中预处理过后的正极活性材料进行高温焙烧直接制备新电极材料的方法。此法成本低廉、污染小,是火法回收 LIBs 有价金属最常见的方法之一,缺点在于难以控制原料混合的均匀程度,烧结过程中有时存在烧结粒度严重不均等问题,影响 Li⁺ 的迁移,使得制备的 NCM 材料电化学性能不够稳定。

ZHANG 等^[38]使用 TFA 溶液对废旧三元正极材料进行预处理分离出铝箔和正极活性材料,再通过焙烧预处理分解其中乙炔黑、粘结剂,然后添加 Li₂CO₃、Ni(NO₃)₂·6H₂O、Co(NO₃)₂·6H₂O、Mn(NO₃)₂·4H₂O 调节其中 Li 和 Me 的比例,经过球磨控制其粒度,最后经过 450 °C 预煅烧后再在 900 °C 条件下煅烧得到新的 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂,此法流程如图 3 所示。该方法相较于传统的高温烧结法优势在于预处理阶段控制了杂质进入正极材料,并且通过球磨有效控制了烧结前后 NCM 材料的粒度,使得制备的 NCM 电化学性能更好,但存在预处理阶段使用的三氟乙酸会产生毒性物质和环境污染、操作流程相对复杂等问题。

火法回收工艺具备的优势是流程短、操作手法简单、可直接回收;还原熔炼法存在的主要问题是生产的粗产品价值较低,只能作为后续回收方式的原材料;高温烧结法直接制备 NCM 存在预处理要求高、难控制焙烧产品粒度大小、电化学性能不高等问题。总体而言,火法回收的效益不高,用于生产的工艺不多,相应的研究也较少。

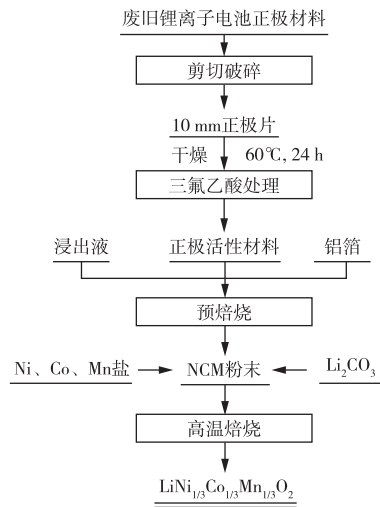


图 3 高温烧结法回收流程示意图

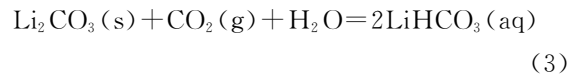
Fig. 3 Schematic diagram of high temperature sintering recovery process

3.3 火法—湿法联合回收工艺

火法—湿法联合回收工艺主要是通过对正极材料添加还原剂(还原碳、氢气等)或是其他试剂先进行火法处理(硝化焙烧^[39]、硫化焙烧^[40]等),使得 NCM 在火法焙烧过程中转变为更容易被选择性浸出的组分,然后使用更为简单环保的湿法浸出工艺达到高效有价金属回收目的。

3.3.1 碳化还原水浸法

碳化还原水浸法是通过活性材料加碳为还原剂先还原焙烧,使其中有价金属被还原为低价难浸出的氧化物,并且其中 Li 转化为能够碳化浸出的 Li₂CO₃,再通过碳化水浸选择性把 Li 浸出,其他有价金属存在于渣中进一步回收^[41],水浸反应原理为:



LI 等^[42]使用石墨为还原剂,与 LiCoO₂ 混合后在 1 000 °C 焙烧 30 min,焙烧产物主要为 Li₂CO₃、Co 以及石墨,随后通过湿法磁力搅拌水浸,使得 Li₂CO₃ 溶解在水中,Co 被磁化并富集在搅拌器上,石墨留在烧杯底部过滤回收。此法不使用任何额外化学试剂,操作简单绿色环保, Li、Co、C 的回收率均可达到 90% 以上, Li 的回收率甚至可以达到 98% 以上。但回收滤液中 Li⁺ 浓度非常低,仅为 337 mg/L,使得 Li 产品化难度很大,并且通过简单磁选回收的 Co 仅为较粗产品,需要进一步精炼回收。

HU 等^[43]使用褐煤为还原剂与 NCM 在 650 °C

条件下进行还原焙烧,还原产物为 Li_2CO_3 、Ni、Co、MnO,再根据 Li_2CO_3 容易被碳化浸出的特性,将焙烧产物使用碳化水浸法选择性回收 Li,使得 Ni、Co、Mn 几乎不进入溶液中达到有效分离,对碳化后渣进行硫酸浸出、溶剂萃取的方式回收 Ni、Co、Mn,高效回收 Li 的同时 Ni、Co、Mn 浸出率都达到 99%。此法流程如图 4 所示。

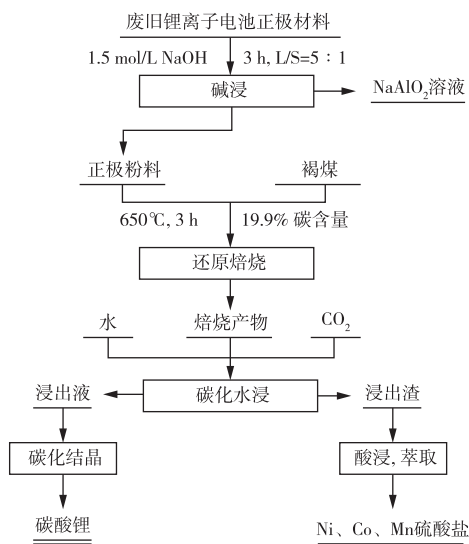


图 4 还原焙烧水浸法回收示意图

Fig. 4 Schematic diagram of recovery by reducing roasting and water leaching

3.3.2 氢还原法

刘诚等^[44]使用氢气为还原剂,在 450~600 °C 还原焙烧 NCM,得到还原产物为 Ni/NiO、Co/CoO 和 MnO,同时 Li 被还原成为 Li_2O 。然后通过对比 H_2SO_3 、NaOH 和水作为浸出剂发现水浸最为合理,在控制一定浸出条件后还原渣中 95.8% 的 Li 被浸入到溶液中,而 Ni、Co、Mn 等还原产物留在了浸出渣中,实现了 Li 的回收,未经除杂的水浸液经过蒸发结晶干燥可以得到纯度高于 95% 的 LiOH 产品。此回收方法全程不产生环境污染物质,成本低,是环境友好的绿色冶金方法,并且操作简单,Li 回收率高,但 LiOH 产品纯度较低,需要进一步处理。

3.3.3 硝化焙烧水浸法

PENG 等^[39]使用 45% 的 HNO_3 对 LIBs 正极破碎片进行硝化处理,再对处理后的正极料进行火法焙烧,控制焙烧温度 100~250 °C,除了 Li 能保持为锂硝酸盐形式,其余 Al、Ni、Co、Mn 等硝酸盐都分解为不溶于水的金属氧化物。再通过水浸选择性浸

出 Li,达到分离 Li 和其他有价金属的目的。并且通过四级逆流水浸使得 Li 浸出液离子浓度达到 34 g/L,最后通过碳化法制备的电池级碳酸锂纯度达到 99.93%。此法降低了湿法回收过程的复杂性和成本,且高效地将 Li 富集在浸出液中,但存在焙烧过程容易产生污染性气体的问题。

4 其他回收方法

4.1 微生物浸出

微生物浸出主要是用不同微生物对活性材料中有价金属进行转化,将其转变为水溶性盐类,从而进一步浸出^[45],实现废旧 LIBs 正极有价金属的回收。回收能力高低取决于微生物在不同条件下将有价金属转化为可溶性盐能力的强弱^[46]。

GUO 等^[47]使用三种不同的生物系统 SOB(嗜酸硫氧化菌)、IOB(铁氧化菌)、MS-MC(混合菌系)对 NCM 活性材料进行浸出试验,主要浸出机制为细菌不断产生的 H_2SO_4 和细菌的接触机制产生了生物浸出性能,同时 Fe^{2+} 作为还原剂使得 NCM 能够被还原浸出。通过调节 pH 使得 MS-MC 对于 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中的有价金属浸出率达到 95% 以上。

BISWAL 等^[48]使用不同品种的黑曲霉菌株及酸化硫杆菌菌株从废旧 LIBs 中浸取 Co、Li,并且尝试了使用硫化钠、氢氧化钠及草酸钠从浸出液中回收 Co,最后使用碳酸钠回收 Li,发现黑曲霉菌的金属浸出性能显著,Co 的回收率高于 88%,Li 的回收率达到 73.8%。

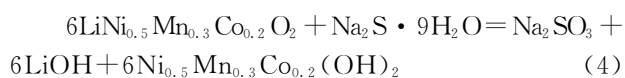
微生物浸出法作为一种绿色环保的浸出方法,在废旧 LIBs 的有价金属浸出阶段不用额外添加浸出剂,且微生物浸出后的浸出液无毒无害、污染相对较小,其缺点是浸出效率以及处理量相对不高,各种菌株需要额外培养,很难满足工业化回收废旧 LIBs 的需求。

4.2 机械活化法

机械活化法分为两种,一是机械活化再生、二是机械活化回收^[49]。机械活化再生是通过添加活化剂,对分离的 NCM 进行机械活化后改变其结构,再通过焙烧直接制备成为新的 NCM 活性材料。机械活化回收是通过添加共磨剂与 NCM 活性材料进行机械活化,在活化过程中 NCM 与共磨剂发生活化反应,生成能够被选择性回收的不同物质,再通过水浸法分别回收其中的有价金属。

YANG 等^[50]使用 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为共磨剂,与

NCM523 放于球磨槽内,机械活化 15 min 后,烘干去除水分,再用去离子水选择性浸出存在于渣中的 Li,而 Ni、Co、Mn 最后以 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 形式回收,并用作 OER 催化剂,反应原理如式 4 所示。Li 最后以 Li_2CO_3 形式回收,纯度达到 99.96%。MENG 等^[51]通过对焙烧预处理后的 NCM 活性材料添加 Li_2CO_3 进行机械活化,然后在 800 °C 条件下焙烧制备新的 NCM 正极材料,并考察了 Li 与 Ni、Co、Mn 的化学计量数比值对新制备的 NCM 电化学性能影响。通过此机械活化固化焙烧得到的 NCM 正极材料 Li^+ 扩散能力增强,恢复了层状结构,在 0.2C 条件下首次放电容量达到 165 mAh/g。



5 结语

随着新能源汽车的大量投入使用以及三元锂离子电池在动力电池中比重的逐年上升,回收废旧三元锂离子电池在经济、资源、环境等方面的意义愈发重大。目前废旧锂离子电池回收手法分为三类,湿法回收工艺中无机酸浸法虽然回收效率高,但对设备要求较高,后续分离手法存在流程长的缺点;有机酸浸法绿色环保污染小,但是高浸出液固比导致浸出废液量大处理困难,难以工业化;氨浸法能选择性回收正负极材料但容易产生氨氮废液。湿法作为目前主要的工业回收手法仍存在一些缺点需要解决。火法回收工艺中熔炼法操作简单,将有价金属作为粗产品回收,难以满足高价值回收的需求。高温烧结法回收 NCM 成本低廉,污染小但相对湿法再生制备的 NCM,其产品的粒度及电化学性能难以保证。因此目前火法回收工业化水平低。火法—湿法联合回收作为近两年研究较多的工艺有着回收选择性强、绿色污染小、回收效率高等优点,有望成为主流的回收手段。对于如微生物法、机械活化法等绿色且操作相对简单短流程的回收方法,在回收效率方面加强后仍有很大应用前景。纵观废旧锂离子电池回收工艺研究现状,仍存在回收机理研究不够深入、综合回收利用率低、工艺设备水平滞后、产品附加值不高、二次污染等问题。因此继续探明各种工艺的回收机理,开发绿色高效、自动化程度高、短流程的回收新技术是解决我国废旧锂离子电池回收的关键所在。

参考文献

- [1] 郝涛,张英杰,董鹏,等.废旧三元动力锂离子电池正极材料回收的研究进展[J].硅酸盐通报,2018,37(8):2450-2456.
- HAO T, ZHANG J Y, DONG P, et al. Review on recycling cathode materials of spent ternary power lithium-ion batteries [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(8): 2450-2456.
- [2] SONG Y F, ZHAO Z W. Recovery of lithium from spent lithium-ion batteries using precipitation and electro dialysis techniques [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 206(2): 335-342.
- [3] 袁小晶,马哲,李建武.中国新能源汽车产业锂资源需求预测及建议[J].中国矿业,2019,28(8):61-65.
- YUAN X J, MA Z, LI J W. Forecast and suggestions of lithium resources demand for new energy vehicles in China [J]. China Mining Magazine, 2019, 28(8): 61-65.
- [4] 靳星,贾美丽,杜浩,等.废旧磷酸铁锂正极材料回收再生研究进展[J].有色金属工程,2020,10(11):64-72.
- JIN X, JIA M L, DU H, et al. Research progress on recovery of spent lithium iron phosphate cathode materials [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(11): 64-72.
- [5] 姚路.废旧锂离子电池正极材料回收再利用研究[D].河南新乡:河南师范大学,2016.
- YAO L. Study on recycling of cathode material from waste lithium ion batteries [D]. Xinxiang: Henan Normal University, 2016.
- [6] 王天雅,宋端梅,贺文智,等.废弃动力锂电池回收再利用技术及经济效益分析[J].上海节能,2019(10):814-820.
- WANG T Y, SONG D M, HE W Z, et al. Recycling strategies and economic efficiency analysis of waste electric vehicle lithium-ion batteries [J]. Shanghai Energy Conservation, 2019(10): 814-820.
- [7] Bloomberg New Energy Finance. 92 resource on the case of hard rock lithium [EB/OL]. [2020-11-11]. <http://rockstone-research.com/index.php/en/research-reports/716-92-Resources-on-the-case-for-Hard-Rock-Lithium>.
- [8] 曹青.全球锂离子电池市场现状及预测[J].新材料产业,2019(9):2-8.
- CAO Q. Current status and forecast of the global lithium-ion battery market [J]. Advanced Materials Industry, 2019(9): 2-8.
- [9] NATARAJAN S, ARAVINDAN V. Burgeoning prospects of spent lithium-ion batteries in multifarious applications [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(33): 1802303. 1-1802303. 16.
- [10] 李子良,徐志峰,张溪,等.汞资源分布与有色冶炼行业

- 除汞现状[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(6): 1-7.
- LI Z L, XU Z F, ZHANG X, et al. Distribution of mercury resources and current situation of mercury removal in nonferrous metallurgy industry [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2020(6): 1-7.
- [11] KIM S, KIM J, KIM S, et al. Electrochemical lithium recovery and organic pollutant removal from industrial wastewater of a battery recycling plant[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2018, 4(2): 175-182.
- [12] ZOU H Y, GRATZ E, APELIAN D. A novel method to recycle mixed cathode materials for lithium ion batteries [J]. Green Chemistry, 2013, 15(5): 1183-1191.
- [13] 石成龙. 离子液体体系用于盐湖卤水中提取锂的研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.
- SHI C L. Study on the application of ionic liquid systems for extraction of lithium from salt lake brine[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2017.
- [14] 张永禄, 尹飞, 揭晓武, 等. 碱循环浸出法分离废旧锂离子电池中铝的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(12): 22-26.
- ZHANG Y L, YIN F, JIE X W, et al. Study on removal of aluminum from spent lithium-ion batteries by alkali recycling leaching process [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(12): 22-26.
- [15] 王炼, 王建波, 陈梦君, 等. 废锂电池破碎及碱浸除铝特性[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(增刊 2): 102-106.
- WANG L, WANG J B, CHEN M J, et al. Shear breaking and Al removing by alkaline leachate for spent lithium batteries[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 40(S2): 102-106.
- [16] YANG L, XI G X, XI Y B. Recovery of Co, Mn, Ni, and Li from spent lithium ion batteries for the preparation of $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ cathode materials [J]. Ceramics International, 2015, 41(9): 11498-11503.
- [17] HUO P Y, ZHANG L Q, ZHOU E L, et al. Recovery and heat treatment of the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode scrap material for lithium ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2013, 232(15): 348-352.
- [18] ILYAS S, GHAFFAR A, SATTAR R, et al. Resource recovery of critically-rare metals by hydrometallurgical recycling of spent lithium ion batteries[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 209: 725-733.
- [19] BARIK S P, PRABAHARAN G, KUMAR L. Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid; Laboratory and pilot scale study[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 147(20): 37-43.
- [20] GAO W F, SONG J L, CAO H B, et al. Selective recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries; Process development and kinetics evaluation[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 178(20): 833-845.
- [21] 张晨露, 王碧侠, 李卓阳, 等. 废旧锂离子电池正极有价金属回收试验研究[J]. 有色金属工程, 2020, 10(11): 73-78.
- ZHANG C L, WANG B X, LI Z Y, et al. Experiment study on recovery of valuable metals from cathode of the spent lithium ion battery[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(11): 73-78.
- [22] 孙明藏, 叶华, 陈武杰, 等. 从废旧锂离子电池中回收有价值金属的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(3): 68-72.
- SUN M C, YE H, CHEN W J, et al. Study on recovering valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2019(3): 68-72.
- [23] 高桂兰. 有机酸还原性体系浸出回收废弃锂离子电池正极材料的研究[D]. 上海: 上海大学, 2019.
- GAO G L. The research on recycling of cathode materials from spent lithium-ion batteries by leaching with organic acid reducing systems [D]. Shanghai: Shanghai University, 2019.
- [24] ZENG G S, DENG X R, LUO S L, et al. A copper-catalyzed bioleaching process for enhancement of cobalt dissolution from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 199-200(15): 164-169.
- [25] VIROLAINEN S, FINI M F, LAITINEN A, et al. Solvent extraction fractionation of Li-ion battery leachate containing Li, Ni, and Co[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 179: 274-282.
- [26] VASILYEV F, VIROLAINEN S, SAINIO T. Numerical simulation of counter-current liquid extraction for recovering Co, Ni and Li from lithium-ion battery leachates of varying composition[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 210: 530-540.
- [27] YANG Y, SONG S L, JIANG F, et al. Short process for regenerating Mn-rich cathode material with high voltage from mixed-type spent cathode materials via a facile approach [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 186(10): 123-130.
- [28] 伍德佑, 刘志强, 饶帅, 等. 不同沉淀剂对废旧锂离子电池中锂回收的对比研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(8): 36-40.

- WU D Y, LIU Z Q, RAO S, et al. Comparative study of different precipitants on lithium recovery from spent lithium ion batteries[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2020(8):36-40.
- [29] SATTAR R, ILYAS S, BHATTI H N, et al. Resource recovery of critically-rare metals by hydrometallurgical recycling of spent lithium ion batteries[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 209:725-733.
- [30] LI L, BIAN Y F, ZHANG X X, et al. Economical recycling process for spent lithium-ion batteries and macro-and micro-scale mechanistic study[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 377(15):70-79.
- [31] YAO L, FENG Y, XI G X. A new method for the synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from waste lithium ion batteries [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(55):44107-44114.
- [32] VIECELI N, NOGUEIRA C A, GUIMARAES C, et al. Hydrometallurgical recycling of lithium-ion batteries by reductive leaching with sodium metabisulphite [J]. *Waste Management*, 2018, 71:350-361.
- [33] JOULIE M, BILLY E, LAUCOURNET R, et al. Current collectors as reducing agent to dissolve active materials of positive electrodes from Li-ion battery wastes[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 169(15):426-432.
- [34] CHEN X P, CHEN Y B, ZHOU T, et al. Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries [J]. *Waste Management*, 2015, 38(4):349-356.
- [35] LI L, BIAN Y F, ZHANG X X, et al. Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching [J]. *Waste Management*, 2018, 71:362-371.
- [36] KU H, JUNG Y, JO M, et al. Recycling of spent lithium-ion battery cathode materials by ammoniacal leaching[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 313(5):138-146.
- [37] 任国兴, 潘炳, 谢美求, 等. 含锰废旧聚合物锂离子电池还原熔炼回收有价值金属试验研究[J]. *矿冶工程*, 2015, 35(3):75-78.
- REN G X, PAN B, XIE M Q, et al. Recovery of valuable metals from spent Mn-containing lithium-ion polymer batteries by reduction smelting process [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2015, 35(3):75-78.
- [38] ZHANG X H, XIE Y B, CAO H B, et al. A novel process for recycling and resynthesizing $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from the cathode scraps intended for lithium-ion batteries [J]. *Waste Management*, 2014, 34(9):1715-1724.
- [39] PENG C, LIU F P, WANG Z L, et al. Selective extraction of lithium (Li) and preparation of battery grade lithium carbonate (Li_2CO_3) from spent Li-ion batteries in nitrate system [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 415:179-188.
- [40] 孙建勇. 采用硫酸化焙烧—水浸出工艺从 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 中回收金属的研究[D]. 兰州:兰州理工大学, 2018.
- SUN J Y. Study on recover metals from $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ by sulfate roasting and water leaching [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2018.
- [41] LIU P C, XIAO L, TANG Y W, et al. Study on the reduction roasting of spent $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ lithium-ion battery cathode materials [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 136(3):1323-1332.
- [42] 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]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 302(25):97-104.
- [43] HU J T, ZHANG J L, LI H X, et al. A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 351:192-199.
- [44] 刘诚, 董爱国, 陈宋璇, 等. 氢还原—水浸工艺回收废旧三元锂离子电池中锂的试验研究[J]. *中国有色冶金*, 2020, 49(4):69-75.
- LIU C, DONG A G, CHEN S X, et al. Experimental research on recovery of lithium from waste ternary lithium ion battery by hydrogen reduction-water leaching process [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2020, 49(4):69-75.
- [45] HEYDARIAN A, MOUSAVI S M, VAKILCHAP F, et al. Application of a mixed culture of adapted acidophilic bacteria in two-step bioleaching of spent lithium-ion laptop batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 378:19-30.
- [46] SEDLAKOVO-KADUKOVA J, MARCINAKOVA R, MRAZIKOVA A, et al. Closing the loop: Key role of iron in metal-bearing waste recycling[J]. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2017, 62(3):1459-1466.
- [47] GUO X M, CHEN S, WANG J, et al. Bioleaching of valuable metals Li, Co, Ni and Mn from spent electric vehicle Li-ion batteries for the purpose of recovery[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 116:249-258.

- [48] BISWAL B K, JADHAV U U, MADHAIYAN M, et al. Biological leaching and chemical precipitation methods for recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(9):12343-12352.
- [49] YANG Y X, ZHENG X H, CAO H B, et al. A closed-loop process for selective metal recovery from spent lithium iron phosphate batteries through mechanochemical activation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(11):9972-9980.
- [50] YANG Y X, YANG H L, CAO H B, et al. Direct preparation of efficient catalyst for oxygen evolution reaction and high-purity Li_2CO_3 from spent $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ batteries [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 236:1-9.
- [51] MENG X Q, HAO J, CAO H B, et al. Recycling of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials from spent lithium-ion batteries using mechanochemical activation and solid-state sintering[J]. Waste Management, 2019, 84:54-63.

(上接第 96 页)

- [7] 罗继辉. 两相区连铸铜锡合金的化学成分和组织性能变化规律及机理[D]. 北京:北京科技大学, 2017.
- LUO J H. Evolution and mechanism of chemical composition, microstructure and properties for two-phase zone continuous casting Cu-Sn alloy [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2017.
- [8] LI X, IVAS T, SPIERINGS A B, et al. Phase and microstructure formation in rapidly solidified Cu-Sn and Cu-Sn-Ti alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 735:1374-1382.
- [9] FURTAUER S, LI D, CIPID D, et al. The Cu-Sn phase diagram, Part I: New experimental results [J]. Intermetallics, 2013, 34:142-147.