

失效锂离子电池石墨负极回收利用研究进展

丁云集^{1,2,3)}, 史志胜¹⁾, 张深根¹⁾✉

1) 北京科技大学新材料技术研究院金属材料循环利用研究中心, 北京 100083 2) 北京科技大学顺德创新学院, 佛山 528399 3) 中国石化催化剂有限公司工程技术研究院, 北京 101111

✉通信作者, E-mail: zhangshengen@mater.ustb.edu.cn

摘要 新能源汽车产业发展是实现我国“双碳”战略的重要举措. 石墨因其高导电率、高容量和高稳定性等优点, 成为当前主流的负极材料, 其需求量和报废量增长迅速. 废石墨负极因含多种金属、黏结剂、电解液等, 具有污染性和资源性双重特点, 其高效清洁回收利用成为人们研究的热点与重点问题. 首先介绍了全球石墨矿产资源分布及其消费结构, 表明我国石墨资源较为丰富(约占全球 15.7%), 但产量与消费量全球第一, 分别达到 65.4% 和 86.6%, 且电池负极消费比重日益增长. 为提高石墨负极利用水平, 系统综述了石墨负极回收利用研究进展, 阐述了石墨负极的再生方法, 包括物理法、湿法浸出、火法及其他方法. 为进一步提高再生石墨负极的电化学性能, 改性技术(如元素掺杂、碳包覆、复合等方法)也受到人们的广泛关注. 此外, 还概括了石墨负极合成的其他新型功能材料, 如石墨烯及氧化石墨烯、电容器、吸附剂和催化剂等, 为石墨负极高值利用提供了新的选择. 最后, 总结了负极石墨材料回收利用的技术瓶颈和面临的挑战, 为其绿色高效循环利用提供了研究思路和发展方向.

关键词 石墨负极; 失效锂离子电池; 再生; 回收; 再利用

分类号 X705

Progress on recycling graphite cathode from spent lithium-ion batteries

DING Yunji^{1,2,3)}, SHI Zhisheng¹⁾, ZHANG Shengen¹⁾✉

1) Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Shunde Innovation School, University of Science and Technology Beijing, Foshan 528399, China

3) Institute of Engineering Technology, SINOPEC Catalyst Co., Ltd., Beijing 101111, China

✉Corresponding author, E-mail: zhangshengen@mater.ustb.edu.cn

ABSTRACT The rapid development of the new energy vehicle industry promotes the achievement of “dual-carbon” goals. Graphite has become the mainstream cathode material because of its high conductivity, capacity, and stability. Demand for graphite and the importance of end-of-life issues have grown rapidly with the booming of the Li-battery vehicle industry. Waste graphite cathodes are important resources of valuable materials, including Li, Cu, and graphite. However, they are also classified as solid wastes and cause potential environmental issues owing to the presence of binders, electrolytes, fluoride, etc. Hence, efficient and clean recycling of spent graphite has recently attracted considerable attention. In this review, the global distribution of mineral resources and the consumption structure of graphite are introduced. The graphite mineral reserve in China is quite abundant, approximately 15.7% of the world’s reserves. Meanwhile, the production and consumption of graphite in China is 65.4% and 86.6% of the global total, respectively. Its use in batteries as anodic materials is increasing. To improve the recycling technology of graphite cathodes, the progress in recycling them from spent lithium-ion batteries is reviewed systematically. Recycling methods, including physical separation, hydrometallurgical leaching,

收稿日期: 2023–08–16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52204412, U2002212); 佛山市科技创新专项资金资助项目(BK21BE002); 中央高校基本科研业务费资助项目(FRF-TP-20-031A1)

pyrometallurgy, and other methods, are elaborated. Graphite modification methods (e.g., element doping, carbon coating, and material compositing) used to enhance the electrochemical properties of regenerated graphite are summarized. Furthermore, the preparation of new functional materials from waste graphite has attracted considerable attention, for example, its reuse as graphene and graphene oxide, capacitors, adsorbents, and catalysts. However, because of the differences in graphite anode material manufacturers and various situations of failures and damage levels, obtaining uniform high-performance graphite products is highly challenging. The environmental issues arising from the disposal of electrolytes, organic binders, and hazardous metal ions in wastewater cannot be ignored. Currently, recovery technologies are complex and can only achieve a single goal, such as the purification of graphite by acid leaching. Therefore, a short, low-cost, and efficient process must be developed to achieve high-performance graphite products. More importantly, for graphite anode regeneration and reuse, the corresponding product standard system must be established to promote the industrial application of waste graphite anode recycling.

KEY WORDS graphite cathode; spent lithium-ion batteries; regeneration; recycling; reuse

全球化石燃料过度使用致能源危机和环境问题日益凸显. 为此, 能源的转型升级成为必然的要求, 我国及世界各国大力发展绿色清洁能源, 推动化石能源占比不断下降, 助力“双碳”战略. 锂离子电池因能量密度高、循环寿命长、能量转换效率高等优异的电化学性能, 被广泛应用于汽车、储能、电子电器等领域^[1-2]. 随着电动汽车的高速发展, 锂离子电池需求量激增. 中汽协数据显示, 2023 年 1~6 月我国新能源汽车销量为 374.7 万辆, 渗透率超过 30%, 已经远超《新能源汽车产业发展规划(2021—2035 年)》中 2025 年新能源汽车销量占比 20% 的目标^[3]. 此外, 由于锂离子电池寿命通常为 3~8 年, 届时将大量失效报废^[4].

失效锂离子电池由正极、负极、隔膜、集流体、电解液、壳体等组成, 不仅含有大量重金属、有机物、氟等有害物质, 同时含有锂、镍、钴、锰、铜、石墨等有价值组分, 具有资源性和污染性双重特点^[4]. 负极是锂离子电池关键组成, 石墨是当前应用最为广泛的负极材料, 占商业负极材料出货量的 95% 以上. 随着我国新能源产业的进一步爆发式发展, 石墨资源的重要性和供给安全日益突出, 美国、欧盟、俄罗斯、日本等国将石墨列入稀缺战略性矿产资源清单. 2016 年国土资源部发布的《全国矿产资源规划(2016—2020 年)》, 将石墨列入战略性矿产目录, 保障国家经济安全和战略新兴产业发展需求. 因此, 废旧锂离子电池中石墨负极的回收不仅可以避免对环境污染, 而且能够实现石墨的循环利用, 对节约矿产资源、保障新能源产业可持续发展具有重要意义.

石墨负极占锂离子电池比重约为 12%~21%, 每辆纯电动汽车约含 50 kg 石墨, 每辆混动汽车也需约 10 kg 石墨. 随着新能源汽车报废期的来临, 石墨负极的回收逐渐得到人们的关注. 石墨的回

收主要分为两个部分: 分离和利用. 通常, 失效锂离子电池首先进行放电, 再通过拆解、破碎、分选以及其他物理方法将石墨从失效锂离子电池中分离. 然后, 将分离得到的废石墨进行再生用于负极或合成新材料用于其他领域. 对于石墨再生主要有物理法、湿法、火法、湿法-火法联用技术^[5], 利用这些方法将废旧石墨中的杂质元素去除和结构修复, 达到商业负极石墨的要求. 为进一步提高石墨负极的电化学性能, 通过掺杂、碳包覆、合成等方式对石墨进行改性^[6]. 除了再生用于负极外, 废旧石墨也被广泛用于其他领域, 如制备石墨烯、电容、吸附剂和催化剂载体等.

综上, 基于资源、经济和环境等多维角度, 石墨负极回收具有重要战略意义. 本文从石墨矿产资源概况入手, 分析了全球矿产资源分布、产量和消费情况, 凸显了石墨对我国新能源产业的重要性; 综述了废锂离子电池中石墨负极回收利用技术最新研究进展, 分析了各种回收技术的优缺点, 总结了废旧石墨在其他领域的再利用方法. 最后, 总结了石墨负极回收利用的技术瓶颈和面临的挑战, 展望了石墨负极再生利用发展方向.

1 石墨资源概况

全球石墨矿产资源丰富, 但分布不均匀. 美国地质调查局数据表明, 截止 2022 年底, 全球石墨资源中储量约为 3.30 亿吨, 其中土耳其、巴西、中国、马达加斯加、莫桑比克储量分别为 9000、7400、5200、2600 和 2500 万吨, 约占全球总量的 80.91%, 如图 1(a) 所示. 由于石墨矿产资源的分布不均匀致供给风险突出, 以及其优异的性能在战略性新兴产业不可或缺, 世界多国将石墨列为“关键矿物清单”或“战略性矿产”.

图 1(b) 为 2022 年全球主要国家石墨产量^[7].

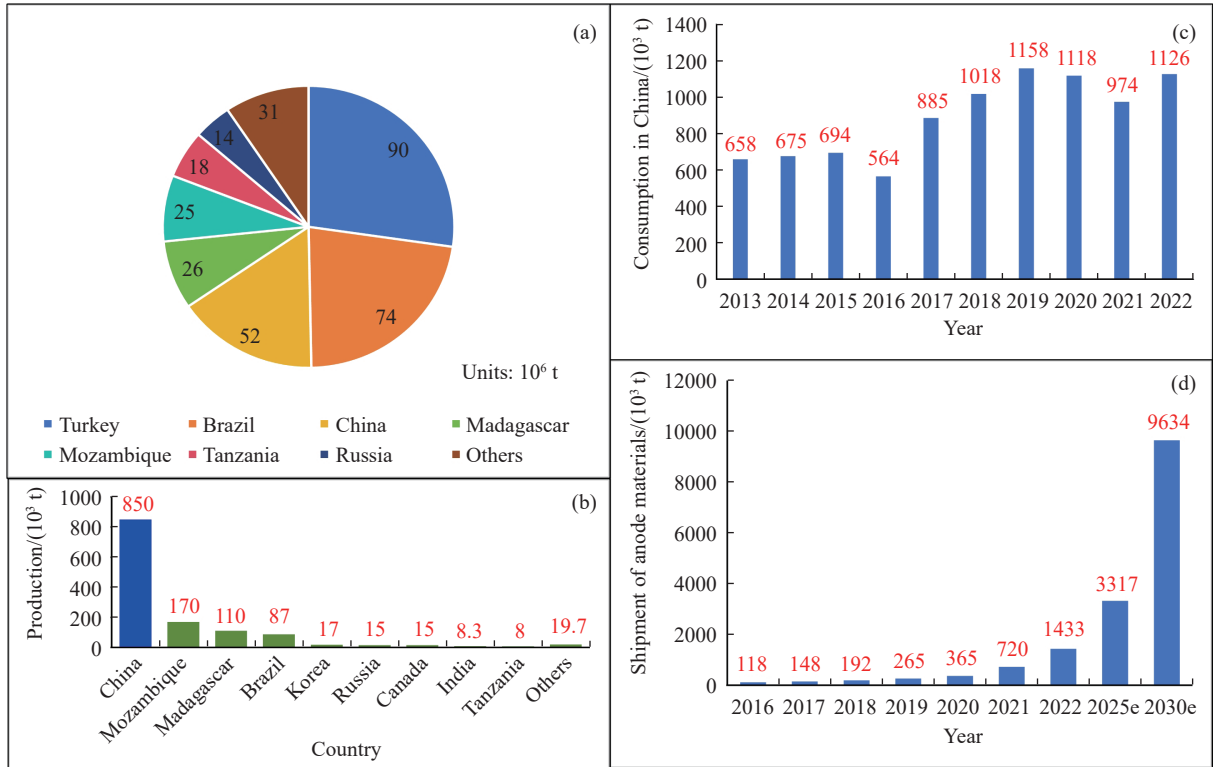


图1 石墨资源概况及其应用。(a) 全球主要国家的石墨矿产资源储量; (b) 2022 年全球主要国家石墨产量^[7]; (c) 2013—2022 年中国石墨表观消费量^[8]; (d) 2016—2030 年中国负极材料出货量及预测^[9]

Fig.1 The overview of graphite resources and their applications: (a) graphite mineral resource reserves in major countries in the world; (b) graphite output of major countries in the world in 2022^[7]; (c) apparent consumption of graphite in China from 2013 to 2022^[8]; (d) shipment and forecast of anode materials in China from 2016 to 2030^[9]

2022 年全球石墨矿产总产量约为 130 万吨, 主要产出国家依次为中国(85 万吨)、莫桑比克(17 万吨)、马达加斯加(11 万吨)、巴西(8.7 万吨)、朝鲜(1.7 万吨)、俄罗斯(1.5 万吨)和加拿大(1.5 万吨), 其分别占全球石墨总产量的 65.4%、13.1%、8.5%、6.7%、1.3%、1.2% 和 1.2%。我国不仅是石墨全球第一大生产国, 同时也是第一大消费国, 2013—2022 年我国石墨表观消费量从 65.8 万吨增长至 112.6 万吨, 如图 1(c) 所示^[8]。

近年来, 随着全球电动汽车和计算机、手机等电子产品的迅速增长, 锂离子动力电池也迎来了爆发式增长, 成为石墨需求增长最快的领域。图 1(d) 为我国 2016—2030 年石墨负极出货量^[9], 表明其从 2016 年的 11.8 万吨增长至 2022 年的 143.3 万吨, 预计到 2025 年和 2030 年分别增长至 331.7 万吨和 963.4 万吨。石墨的消费正在从传统产业(钢铁、耐火材料、汽车配件等)向战略性新兴产业转移, 锂离子电池负极材料已成为石墨应用最广泛的新兴产业。因此, 石墨资源的安全供给和可持续发展对保障我国战略新兴产业高质量发展意义重大。

2 石墨负极再生技术

锂离子电池组分复杂, 形状各异, 石墨负极再生首先需要将石墨从电池中分离。此外, 由于失效锂离子电池仍有剩余电量, 回收过程因碰撞或高温等外部环境易造成自燃或爆炸等安全隐患。因此, 首先对失效锂离子电池放电, 然后再进行拆解、破碎, 采用重选、磁选、筛分等将石墨进行分离。得到的废旧石墨通过物理法、湿法、火法、湿法-火法联用等技术去除杂质, 实现石墨的深度净化, 最后进行结构修复和改性, 得到高性能石墨负极材料, 技术路线如图 2 所示。

2.1 物理法

利用石墨与失效锂离子电池中各组成物理性质的差异, 采用物理法将石墨分离。物理回收方法操作简单、物耗能耗低, 但得到的石墨纯度一般不高, 只能降级利用, 如直接焚烧或作为还原剂用于火法冶金。

为提高石墨纯度, 近年来提出了采用浮选法回收负极石墨, 即利用各组分之间润湿性的差异, 石墨是典型的疏水材料, 正极材料是亲水材料。选

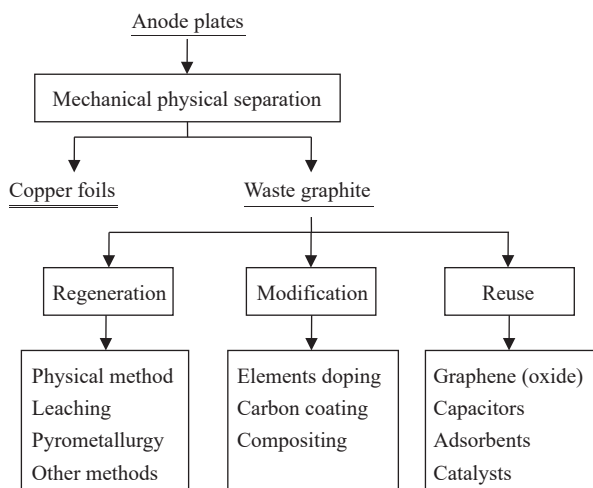


图2 石墨负极回收与再生利用路线示意图

Fig.2 Overall flow chart of waste graphite recycling and reuse

取合适的捕获浮选剂分离疏水材料和亲水材料, 进而实现石墨的高效分离. 文瑞明等^[10]以柴油为捕收剂、甲基异丁基甲醇为起泡剂, 研究了矿浆酸碱度、捕收剂用量、起泡剂用量、分散剂和抑制剂种类等因素对石墨浮选的影响, 发现以六偏磷酸钠做分散剂、草酸做抑制剂时, 石墨浮选效果最好, 回收率达到 98.56%. He 等^[11]主要采用 Fenton 浮选法回收锂离子电池中的正负极材料, 在室温下讨论了影响 Fenton 反应的关键参数对电极材料表面改性的效果, 如 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 、固液比(本文中固液比均为其质量比)等. 结果发现, 在固定 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 摩尔比为 1:120、固液比为 1:75 的条件下电极材料亲疏性能差异化突出, 将失效锂离子电池粒度破碎至 0.25 mm 以下后再通过浮选即可高效分离 LiCoO_2 正极粉和石墨粉. 研究还发现, 经研磨后的废旧石墨负极, 因其锂盐表面的有机组分产生磨损从而失效, 锂盐颗粒表面的亲水性能得以恢复并突出, 同时使石墨层状结构产生滑移从而被剥落, 其表面疏水性得到最大的恢复. 通过研磨操作, 使固有的亲疏水性能得到最大程度的差异化, 极大提高了浮选分离的效率.

球磨浮选是一种有前景的物理回收方法, Yu 等^[12]通过研究球磨改性过程物化性能的变化, 提出了 LiCoO_2 与石墨颗粒的交互模型, 为球磨浮选提供了理论支撑. 结果表明混合球磨可实现石墨层状结构的剥离和石墨层的断裂, 该工艺同时可避免物料的过度粉化进而降低浮选过程的颗粒物污染. 为提高浮选效率和减少污染物排放, Liu 等^[13]提出了一种冷冻球磨辅助泡沫浮选分离 LiCoO_2 和石墨的方法, 低温球磨不仅避免了有机物的挥发和

二次污染, 有机黏结剂同时因低温变脆而被高效去除. 浮选过程中, 石墨黏附在泡沫中进入泡沫层, 而 LiCoO_2 停留在悬浮层, 实现正极和石墨的分离.

为降低浮选法试剂的消耗, Wang 等^[14]提出了一种简单、绿色的水处理方法, 实现从失效磷酸铁锂电池中回收石墨. 该工艺利用石墨中的残留 Li 与水反应生成 H_2 , 从而促进电解液的分解和打开石墨中 Li^+ 传输通道, 提高了回收石墨的电化学性能. 经 100 次循环后, 回收的石墨电化学容量仍有 $345 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 与商业石墨的 $347 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 性能相当. 此外, 此法不需要化学试剂的辅助分离, 具有极高的性价比. 同时, 水溶法得到的滤液可反复使用, 滤液中不断溶解锂盐, 可实现对石墨中锂的回收, 但该方法不能去除负极表面的黏结剂.

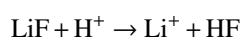
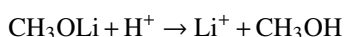
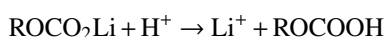
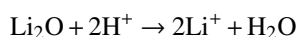
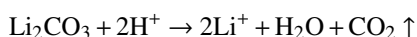
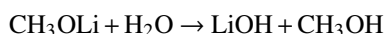
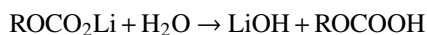
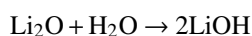
物理法流程简单、性价比高、环境友好, 但该方法得到的石墨产物杂质含量高, 只能降低使用. 为提高石墨回收产物的附加值, 需要对其进行深度净化和改性, 满足商业石墨的性能要求.

2.2 湿法浸出

由于废旧石墨中含有 Li、Al、Cu、Fe 等杂质元素, 为提高石墨的纯度, 采用酸、碱或其他溶液溶解杂质元素, 实现杂质元素的去除和有价金属的回收. 在湿法浸出过程中, 一般选用 HCl 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 HNO_3 等无机酸作为浸出剂.

为提高杂质元素的去除效率, Yang 等^[15]首先采用两段焙烧获得废旧石墨, 即在氩气气氛下经 400°C 左右焙烧 1 h, 将电解液和黏结剂分解去除; 然后在空气条件下 500°C 焙烧 1 h 将废旧石墨中的金属铜氧化为氧化铜. 废旧石墨再采用盐酸溶解杂质元素, 最后通过调整溶液 pH 回收铝、铜以及锂. 研究表明, 在优化添加条件下: HCl 浓度为 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、固液比为 1:10、 80°C 下反应 60 min, 锂、铜和铝几乎全部溶解. 同时, 经 500°C 焙烧后的石墨呈不规则形状, 粒径约为 $10\sim 50 \mu\text{m}$, 与原始石墨相比, 再生石墨粒径更小且杂质含量低. 在 $37.2 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, 再生石墨的初始比容量达到 $591 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 远高于商业石墨的 $372 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. 高比容量可能是由于酸浸降低了再生石墨的厚度和尺寸, 同时提高了层间距和孔径^[16-17]. 通常, 破碎分选得到的废旧石墨中混有少量的正极材料, 在酸性条件下需要氧化或还原将其溶解去除. 如 Guo 等^[18]针对石墨中混有铜、锂、三元正极粉等杂质元素, 采用盐酸为浸出剂、 H_2O_2 为氧化剂回收锂和溶解杂质元素. 负极石墨中的锂主要存在于固体电解质界面相(Solid electrolyte interphase, SEI)

中, 主要包含 ROCO_2Li (烷基碳酸盐)、 CH_3OLi 和 Li_2O 等可溶性锂盐, 以及 Li_2CO_3 、 LiF 等不溶性盐, 浸出过程主要的化学反应如下:



通过优化工艺条件, 在 HCl 浓度为 $3.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、固液比为 1 : 50、 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2$ 体积比为 10 : 1、 80°C 反应 90 min 的条件下, 锂的浸出率达到 99.4%。同时由于 H_2O_2 的还原作用, 将石墨中高价氧化物如 Co^{3+} 还原为 Co^{2+} , 提高了杂质元素的溶解效率。

硫酸价格便宜、挥发性低, 对设备腐蚀性小, 是最为常用的浸出剂。杨生龙等^[19]采用硫酸溶液作为浸出剂, 讨论了硫酸浓度、浸出温度和时间对锂的浸出及石墨与铜箔分离的影响, 发现在稀硫酸 ($0.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 中浸泡 5 min 即可完全分离铜箔与负极石墨; 在硫酸浓度为 $1.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、固液比为 3 : 50、 40°C 反应 50 min 条件下, 石墨中锂的浸出率达到 98% 以上, 石墨回收率达到 93%。石墨负极在分离过程中, 铜、铁、以及少量的正极粉 (如三元正极粉) 等杂质不可避免地进入废旧石墨中。为进一步提高杂质的去除效率, 在硫酸体系中, H_2O_2 既可以作为氧化剂将铜、铁等氧化, 也可以将三元正极材料还原成低价氧化物后溶解。Ma 等^[20]采用 $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 和质量分数为 35% 的 H_2O_2 在室温下浸出废旧石墨粉末, 去除杂质元素, 经离心、洗涤、干燥, 然后与 NaOH 在 500°C 下焙烧 40 min, 最终获得纯化石墨, 纯化后的石墨纯度分别由原始石墨和水浸后纯度的 78.23%、85.88% 提高至 96.91%, 石墨回收率约为 60%。此外, 硫酸和过氧化氢浸出提高了石墨层间距, 碱焙烧有助于恢复石墨的晶体结构。纯化石墨在 0.1C 倍率下放电容量为 $377.3 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 但 100 次循环后容量仅为 84.63%, 循环性能较低, 需要进一步提高电化学性能。

为提高杂质元素去除效率, Zhu 等^[21]采用氢氟酸为浸出剂, 在恒压条件下浸出废旧石墨, 同时采用氢氧化钠调节浸出液 pH, 将浸出液中 Ni、Co、

Mn、Al 等有价金属析出, 最后通过蒸发结晶回收 NaF 。在优化条件下: HF 浓度为 12%、固液比为 1 : 25、在 60°C 下反应 180 min, 石墨回收率达到 91.86%, 纯度达到 99.5% 并满足商业石墨的要求。副产物 NaF 纯度高于 99%、F 元素的损失率小于 0.5%, 消除了其对环境的污染。此外, 研究还表明回收 1 kg 废旧石墨的经济效益为 2.466 元, 且经两个 HF 循环后收益超过 31 元。

由于无机酸浸出不仅产生大量含酸废水, 同时也产生酸雾、 Cl_2 、 SO_2 等有害气体, 二次污染较严重。为此, 绿色环保、可降解的有机酸浸出体系受到人们的关注。Yang 等^[22]提出了采用柠檬酸浸出废旧石墨中的锂并除杂的方法, 首先将失效的负极材料在管式炉中 450°C 焙烧 1.5 h 去除黏结剂和电解液, 并将铜箔和负极石墨分离; 然后将石墨粉置于 500°C 马弗炉内焙烧 1 h 氧化残余的铜和铝, 最后用草酸浸出锂、铜、铝等杂质元素。在优化条件下: 柠檬酸浓度为 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、固液比为 1 : 50、在 90°C 下反应 50 min, 锂的浸出率达到 97.58%, 再生的石墨在 0.5C 下循环 80 次后放电容量达到 $330 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 库仑效率保持在 99% 以上, 电化学性能优良。

为了提高负极材料的回收效率, 实现石墨与铜箔分离、石墨纯化与结构修复同步进行, Xiao 等^[23]采用过硫酸铵作为浸出剂, 充分利用其酸性和氧化特性, 实现了废旧石墨的高效回收。在优化条件下: 过硫酸铵浓度为 $0.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、固液比为 3:50、在 80°C 浸出 60 min, 再生石墨中铜、锂、铁、铝的质量分数分别由 96.32×10^{-6} 、 56.54×10^{-6} 、 2.75×10^{-6} 、 1.95×10^{-6} 降至 1.39×10^{-6} 、 0.21×10^{-6} 、 0.03×10^{-6} 、 0.02×10^{-6} 。此外, 再生石墨具有良好的电化学性能, 在 0.1C 倍率循环 100 次后放电容量保持在 $365.3 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 1C 倍率循环 500 次后容量为 $330.2 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。研究表明过硫酸铵有利于去除废旧石墨中的杂质, 其强氧化性将再生石墨的层间距从 0.336 nm 提高至 0.368 nm, 进而提高了锂离子在层间的扩散速度, 改善了石墨的倍率性能。表 1 总结了部分浸出工艺的预处理方式、浸出条件及浸出效果。

综上, 湿法浸出可以有效去除废旧石墨中的杂质元素, 改善电化学性能。然而, 由于充放电过程中负极石墨晶体结构损伤严重, 虽然酸浸过程对石墨结构有一定的修复作用, 但仍达不到商业石墨的要求, 需要进一步修复。

2.3 火法

高温煅烧是修复石墨晶体结构最常用的方

表 1 湿法浸出工艺及效果

Table 1 Hydrometallurgical leaching processes and their results

No.	Pretreatment	Leaching conditions	Results	Refs
1	First, graphite was separated at 400 °C for 1 h under argon protection. Subsequently, the graphite was further treated at 500 °C for 1 h in a muffle furnace.	1.5 mol·L ⁻¹ HCl, 60 min, and solid to liquid ratio (S/L) of 1 : 10 (g·mL ⁻¹)	Almost 100% Li, Cu, and Al were leached into the leach liquor	[15]
2	Calcination at 500 °C for 1 h	3 mol·L ⁻¹ HCl, S/L of 1:50, volume (HCl): volume (H ₂ O ₂) = 10 : 1, 80 °C, and 90 min	Recovery efficiency of Li was 99.4%.	[18]
3	H ₂ SO ₄ concentration of 0.9 mol·L ⁻¹ for 5 min, and the cathode materials and copper foil were separated.	1.8 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , S/L of 60 g·L ⁻¹ , 40 °C, and 50 min	Recovery efficiency of Li and C were 98% and 93%, respectively.	[19]
4	Without pretreatment	5 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , 35 % of H ₂ O ₂ mass fraction, and room temperature.	The purity and recovery efficiency of graphite were 96.91% and 60%, respectively.	[20]
5	Without pretreatment	12% of HF mass ratio, S/L of 1 : 25, 60 °C, and 180 min	The purity and recovery efficiency of graphite were 99.5% and 91.86%, respectively.	[21]
6	Calcination at 450 °C for 1.5 h in a tube furnace and at 500 °C for 1 h in a muffle furnace	0.2 mol·L ⁻¹ citric acid, S/L of 1 : 50, 90 °C, and 50 min	Recovery efficiency of Li was 97.58%.	[22]
7	Without pretreatment	0.8 mol·L ⁻¹ ammonium persulfate, S/L of 1 : 60, 80 °C, and 60 min	Cu, Li, Fe, and Al contents in graphite decreased from 96.32×10 ⁻⁶ , 56.54×10 ⁻⁶ , 2.75×10 ⁻⁶ and 1.95×10 ⁻⁶ to 1.39×10 ⁻⁶ , 0.21×10 ⁻⁶ , 0.03×10 ⁻⁶ and 0.02×10 ⁻⁶ , respectively.	[23]

法,同时也是去除挥发性杂质的手段,进一步提高石墨的纯度. Li 等^[24]采用无氧焙烧和湿式磁选分离 LiCoO₂ 和石墨粉,即首先将失效电池破碎分选后得到 LiCoO₂ 和石墨粉混合物,然后将其在 1000 °C 无氧煅烧 30 min,最后采用磁力搅拌分离各组分. LiCoO₂ 和石墨粉经高温焙烧转化为金属钴粉、Li₂CO₃ 和石墨,湿法磁力搅拌过程中金属钴粉被吸附在磁子上、Li₂CO₃ 溶解在水中、石墨沉积在底部,Co、Li 和石墨的回收率分别为 95.72%、98.93% 和 91.05%. 该方法工艺流程简单,有价组分回收率高,但没有讨论和分析再生石墨的纯度和性能. Yi 等^[25]提出了一种简单高效回收失效锂离子电池中石墨的方法,即通过高温煅烧和筛分获得了纯度为 99.5% 以上的再生石墨. 在氮气气氛中,将负极在 1400 °C 下煅烧 4 h,然后通过超声振动和筛分即分离集流体和石墨粉. 研究结果表明超过 80% 质量分数的铜粒径高于 200 目,而 77.53% 质量分数的石墨粒径小于 30 目. 此外,再生石墨的电化学性能优异,在 1C 倍率循环 100 次后放电容量为 360.8 mA·h·g⁻¹,性能几乎不衰减. 然而,再生石墨晶体结构仍存在缺陷,导致初始库伦效率仅约为 63%.

为进一步修复石墨结构,需要更高的煅烧温度. Yang 等^[26]通过石墨化法去除废旧石墨负极中

的杂质元素,首先通过去离子水浸出可溶性杂质,干燥后在氩气条件下分别以 2200 °C 和 2600 °C 煅烧 30 min 获得再生石墨. 结果表明,高温煅烧将石墨中杂质元素如钠、氟、氧、铝等气化挥发,石墨纯度由初始的 63.64% 分别提高到 2200 °C 的 99.56% 和 2600 °C 的 100%,同时再生石墨形貌均匀且高度石墨化,层间距约为 0.34 ~ 0.37 nm. 2600 °C 煅烧得到的再生石墨表现出较好的可逆容量,在 0.1C 倍率下循环 50 次容量达到 460.1 mA·h·g⁻¹,1C 倍率下循环黏结剂 4 次容量为 426.1 mA·h·g⁻¹ 和 300 次后仍保持在 263.0 mA·h·g⁻¹. 为了揭示石墨再生机理, Yu 等^[27]研究了不同热处理温度、时间、气氛(N₂、Ar 和 He)等条件对石墨结构修复的影响规律,采用原位 X 射线衍射结合高分辨率透射电镜和拉曼光谱对其修复情况进行了系统表征. 主要得到以下结果: (1) 石墨纯度通过物理分离和湿法化学浸出达到 99.85%, 含量最高的金属元素为铜(0.007%), 其次为锂、钠和锌(0.003%); (2) 较佳的煅烧条件为 3000 °C 保温 6 h, 热处理后的石墨(002)层间距为 0.33612 nm, 与完美石墨晶体的 0.33540 nm 层间距接近; (3) N₂ 气氛最有利于提高石墨化度,这是由于负极中残余的 Li 与 N₂ 反应生成 Li₃N 提高了碳的活性, He、Ar 和 N₂ 气氛下石墨化程度分别为 90.58%、86.86% 和 91.16%; (4) 结构

修复后的再生石墨初始充电容量为 $352.5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 而循环 1000 次后容量保持率达到 97.3%。

综上, 高温煅烧具有较好的除杂和石墨化效果, 且温度越高效果越好。但该工艺能耗高, 且造成部分碳的损失, 降低了石墨的回收率, 提高了处理成本。为此, 绿色低碳、低成本、高效再生石墨工艺成为研究的重点。

2.4 其他方法

为降低石墨负极回收能耗和成本, 电解、 CO_2 亚临界萃取、微波煅烧等技术也用于回收石墨。在石墨负极回收过程中, 有机电解液的回收通常被忽略, 不仅造成有价值组分的流失, 同时引起环境污染。为此, Rothermel 等^[28] 提出了在热处理前, 采用 CO_2 亚临界萃取电解液, 防止石墨表面生成磷、氧化物等杂质。研究表明, 该方法回收了 90% 以上的电解液, 净化了废旧石墨, 得到的石墨具有优异的电化学性能。

针对石墨回收工艺复杂、成本高、二次污染严重等问题, Cao 等^[29] 以 Na_2SO_4 溶液为电解液、废旧石墨为阴极、商业石墨为阳极, 提出了一种电化学方法回收分离负极中的石墨和铜箔。讨论了电压、电极间距、电解质浓度等对电解过程的影响, 发现当极距为 10 cm、 Na_2SO_4 质量浓度为 $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、电压 30 V 下电解 25 min 条件下, 铜箔和石墨完全分离。由于黏结剂和导电剂没有去除, 回收的石墨纯度约为 95%, 同时电化学性能较好, 在 0.1C 倍率下放电容量达到 $427.81 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 0.5C 倍率下循环 100 次后保持率为 87.4%。该方法具有较好的经济效益, 每处理 1 kg 负极材料利润达到 10.143 美元。

与传统高温煅烧相比, 微波煅烧具有加热速度快和选择性好等优点, 而石墨的吸波性能好, 因此通过微波煅烧可以降低能耗。针对焙烧和杂质去除后的废旧石墨, Hou 等^[30] 在空气气氛中采用微波在 800 W 下处理 15 ~ 40 s, 提高了石墨的层间距, 打开了锂离子的迁移通道, 从而提高了再生石墨的电化学性能。经过处理 15 s 后的再生石墨的放电容量超过了 $400 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 远高于商业石墨放电容量 (约 $300 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$); 此外, 再生石墨的容量保持率和初始库伦效率分别达到 96% 和 84%, 充放电效率和电容量大幅提高。微波处理技术还可以直接用于从失效负极中分离和再生石墨^[31]。采用微波高温煅烧可以迅速让负极中的黏结剂和电解液挥发, 实现废旧石墨与铜箔的分离, 同时废旧石墨中的锂通过微波辐射转化为碳酸锂, 可以直接通过 CO_2 水浸回收。再生石墨中氟含量由 15.87%

降至 0.28%, 纯度大幅提高。

为提高石墨化度, Chen 等^[32] 提出了采用硫酸预处理和钴盐催化的方法, 在 N_2 气氛 900 °C 焙烧 4 h 获得再生石墨。硫酸浸出去除了大部分锂、铝、铁等杂质, 经焙烧后的碳质量分数由废旧石墨的 90.4% 提高至 98.1%。再生石墨在 0.1C 下初始容量为 $358 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 1C 下循环 500 次后容量为 $245.4 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

锂离子电池在充放电过程中, 存在界面反应及其他不可逆反应, 形成 SEI 层等造成活性锂损失, 降低了电池容量和能力密度, 缩短了循环寿命^[33]。为解决该问题, 通过预锂化对电极材料进行补锂, 抵消 SEI 膜造成的不可逆锂损耗。Xu 等^[34] 采用功能性溶液处理化学预锂化电极片, 利用自发的化学反应形成人工界面保护层, 增强了界面离子传输, 改善了石墨负极的快充性能, 石墨电极的初始库仑效率为 129.4%, 在 3C 下的高容量为 $170 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Sabisch 等^[35] 以废旧锂离子电池负极石墨为原料, 采用碳酸二甲酯 (DMC) 和 N—甲基—2—吡咯烷酮 (NMP) 去除电解质、黏结剂, 利用石墨表面的 SEI 膜中的锂作为再生石墨预锂化的锂源, 实现废旧石墨的预锂化再生。与未使用过的石墨负极相比, 预锂化的石墨负极第 1 圈循环的容量损耗约减少 10%, 为石墨负极的回收提供了新思路。

3 石墨改性再生技术

为进一步提高再生石墨的性能及其附加值, 需要对再生石墨进行改性, 如元素掺杂、碳包覆、复合等。

3.1 元素掺杂

由于湿法浸出二次污染和火法高温煅烧能耗高, 亟需研发绿色低碳低成本再生石墨方法。元素掺杂可以有效提高石墨电化学性能, 获得高容量、长寿命的再生石墨。N 或 B 在石墨边缘的掺杂能改变局部电子结构和调整 Li 插层行为, 是提高电解质与石墨界面性能的有效方法, 有望提高倍率性能和耐久性^[36]。Markey 等^[37] 用硼酸预处理和短时间退火修复了废旧石墨的成分和结构缺陷, 同时在石墨颗粒表面生成了功能性的硼掺杂, 获得了具有高电化学活性和良好的循环稳定性的再生石墨, 如经 1050 °C 焙烧得到的再生硼掺杂石墨初始电容量为 $330 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 且循环 100 次后仍保持在 $333 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。研究表明, 废旧石墨中残留的锂是再生石墨性能缺陷主要原因, 通过硼掺杂可以修复该缺陷。硼掺杂改性再生石墨工艺简单, 且硼酸成本低、环境友好, 为失效锂离子电池石墨负极

再生绿色可持续提供了新的发展方向。

Xu 等^[38]以盐酸处理后的废旧石墨为原料,与尿素混合均匀获得前驱体,然后通过气相剥离和元素掺杂制备了氮掺杂、层间距增大的再生石墨。在 0.1C 倍率下循环 200 次后容量为 $465.8 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 4C 下仍具有 $143.5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量约是商业石墨的 2 倍。由于石墨 N 和 C 不反应, 而 N 元素分别以质量分数为 42.28% 的吡啶氮、质量分数为 54.37% 的吡咯氮和质量分数为 3.35% 发石墨氮形式存在, 非石墨氮质量占比超过 96%, 对 Li^+ 吸收非常活跃, 有利于提高 Li^+ 储存性能。

3.2 碳包覆

碳包覆是通过在石墨表层包覆一层无定形碳或者其他碳材料改善石墨倍率性能, 主要是将石墨粉与包覆剂(葡萄糖、沥青、树脂)等混合, 经固化—热解—炭化获得包覆材料, 包覆层主要起到以下作用: (1) 防止电解液的共嵌入, 降低石墨的不可逆容量; (2) 防止石墨在充放电过程中的石墨层的剥离、粉化, 提高循环稳定性; (3) 无定形碳能够填充入孔隙中, 提高石墨的振实密度, 降低其比表面积。

Yi 等^[39]研究了不同包覆材料对废旧石墨性能的影响, 首先通过 1400°C 真空热解和筛分获得回收石墨, 然后将蔗糖、淀粉和葡萄糖完全溶解后加入回收石墨超声、水浴加热搅拌直至蒸干, 得到前驱体置于 N_2 气氛中在 800°C 下碳化 1 h, 分别获得了蔗糖、淀粉和葡萄糖涂层的再生石墨。随着碳源的演变, 碳涂层的厚度和孔隙随着官能团的变化而变化, 石墨化度从高到低分别为: 无包覆>葡萄糖包覆>蔗糖包覆>淀粉包覆。这是由于当包覆链长于淀粉时, 碳原子很难在低温下重排成有序石墨结构, 而且碳含量越高其石墨化程度越低。当使用质量分数为 10% 的蔗糖作为碳源时, 基于活性位点的增加和折叠结构的形成, 首次循环后库仑效率从 14% 提高到 86.89%, 100 次循环后容量为 $384.9 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 保持率超过 99.99%, 性能可与商业石墨相媲美。

Ma 等^[40]以乙二醇为碳源, 采用微波剥离和喷雾干燥制备无定形 sp^2+sp^3 碳包覆再生石墨; 同时通过溶胶凝胶法合成神经网络 sp^2+sp^3 结构的碳包覆再生石墨。与商业石墨相比, 制备的碳包覆再生石墨在 0.1C 倍率下循环 100 次后从 $360.7 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 提高至 $409.7 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环稳定性、倍率性能、电压平台等性能均与商业石墨相当。

Zhang 等^[41]提出了采用酚醛树脂为碳源包覆

负极材料的再生工艺, 主要分为以下两步: (1) 将回收的负极在空气中热处理以除去导电剂、黏结剂和增稠剂; (2) 在废旧石墨表面用酚醛树脂涂覆一层热解碳, 得到再生包覆石墨。研究发现, 经 600°C 焙烧在石墨表面形成了无定型热解碳层, 类似于无序纳米线, 热解碳在石墨薄片间形成了连续的导电网络, 从而提高了导电性, 同时再生石墨的层间距也明显提高。再生石墨的技术指标都超过了具有相同类型的中端石墨, 在 0.1C 倍率下初始放电容量为 $347.2 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 50 次后放电容量为 $342.9 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 98.76%。然而, 作为涂覆剂, 酚醛树脂与石墨颗粒亲和力差, 同时其完全碳化温度约为 950°C , 能耗较高。

沥青因高效、经济等优点适合于石墨涂覆剂, Gao 等^[42]对废旧石墨硫酸固化—酸浸—煅烧等工艺除杂, 石墨纯度提高至 99.6%, 然后采用 0~20% 质量分数的沥青涂覆在纯化石墨表面, 在氩气气氛下经 800°C 焙烧 2 h 后得到沥青包覆石墨。研究发现, 当石墨涂覆质量分数由 0 提高至 10% 时, 石墨颗粒(d_{50})由 $14.33 \mu\text{m}$ 增长至 $15.52 \mu\text{m}$, 形成的较薄的无定型碳层起到阻止电解液渗入的作用; 而当石墨涂覆量由 10% 提高至 20% 时, 石墨颗粒(d_{50})增长至 $17.16 \mu\text{m}$, 较厚的无定型碳层将阻碍 Li^+ 的迁移, 进而降低石墨的可逆容量。当沥青添加质量分数为 10% 时获得的再生包覆石墨在 0.1C 倍率下初始可逆容量为 $335.4 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 50 次循环后容量保持率为 96.6%, 超过了未包覆的石墨的 94.8%。Da 等^[43]通过 $\text{KOH}-\text{NaOH}$ 焙烧和酸浸深度去除石墨中的杂质, 发现纯化石墨存在小碎片、基体破碎和坑槽等缺陷, 采用沥青涂覆到石墨表面并经过 1100°C 煅烧修复后表面变得平滑。沥青涂覆后经高温煅烧与石墨颗粒间通过外延生长的方式形成了锂离子传输通道, 进而提高了包覆石墨的电化学性能, 在 1C 倍率时容量为 $122 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 500 次容量保持率达到 85.8%, 符合商业石墨要求。

Xiao 等^[44]提出了一种直接再生废旧石墨的方法, 以沥青为包覆碳的碳源、废旧石墨为核, 通过液相浸渍法制备沥青裂解碳包覆石墨材料。在 0.1C 倍率下的初始比容量高达 $403 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 远高于石墨理论容量的 $372 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 且在循环 100 次后可逆容量为 $394 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 97.8%。与传统高温煅烧石墨相比, 该方法不仅能耗低且绿色无污染, 且性能优异。

综上, 在碳包覆前通常需要预处理去除废旧石墨中的杂质, 然后再煅烧重构和碳包覆石墨。与

废旧石墨和商业石墨对比,碳包覆石墨具有优异的电容量和循环性能,主要是由于碳包覆改善了层间距、微孔和形貌,减少了气孔缺陷,提高了石墨化度。

3.3 复合

随着科技的不断发展,石墨负极产品的比容量已经接近理论上限,难以满足高能量密度电池的需求,高比容量负极成为关注的热点。硅、锡等具有很高的比容量,如硅理论容量高达 $4200 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,是石墨负极的 10 倍以上,但由于充放电过程产生严重体积变化,降低了电池的循环性能。研究发现,通过与石墨复合,硅、锡等作为复合材料中的活性物质提供容量,石墨作为载体,缓冲体积膨胀,提高循环稳定性和倍率性能。

Xu 等^[45]以废旧石墨和纳米硅为原料,首先将纳米硅、聚乙烯吡咯烷酮、葡萄糖、甲基纤维素混匀球磨 2 h,然后加入废旧石墨再球磨 2 h,得到的产品干燥后在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧 3 h 碳化,最终获得硅/石墨复合材料。研究发现,少量的 Ni、Co、Cu 等过渡金属残留在废旧石墨表面,这些过渡金属可以自发与硅形成化合物,抑制充放电过程硅纳米粒子体积变化。制备的复合材料在 $0.05 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下初始放电容量为 $1321.8 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,在 $1.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 400 次的保持率为 69%。该方法为高性能硅/石墨负极的制备提供了参考和借鉴。为充分利用废旧石墨的多孔结构,Ruan 等^[46]将纳米硅嵌入,有效缓解了体积膨胀,提高了循环寿命;同时在硅碳复合材料表面包覆无定形碳获得石墨/硅@碳涂层复合材料,进一步提高电化学性能,在 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 300 次后比容量为 $434.1 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,保持率为 92.47%。

金属氧化物具有较高的理论容量,受到广泛关注。如 SnO_2 理论比容量达到 $782 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,且放电电位低,应用前景广阔。但因电导率差、锂离子脱嵌过程中产生巨大的体积膨胀,致倍率性能和循环稳定性差,限制了推广应用^[47]。为此,通过与石墨复合,抑制体积变化,提高其电化学性能成为研究的热点。Zhu 等^[48]利用废旧石墨和 SnCl_2 熔融焙烧制备纳米二氧化锡/石墨前驱体,然后与沥青混匀焙烧碳化合成高性能纳米锡/石墨@碳涂层复合材料。该复合材料的首次库伦效率为 85.09%,在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下可逆比容量为 $650.9 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在 $500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 500 次后比容量为 $607.6 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,电容保持率达到 82.82%,具有高比容和稳定的循环性能。

失效锂离子电池正极和负极同步回收不仅可以避免预处理过程的分离工序以及分离不彻底的问题,同时获得电化学性能优异的复合材料。Ye 等^[49]利用 LiCoO_2 失效锂离子电池的正极和负极制备高性能复合负极材料 $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /膨胀石墨,即通过 H_2SO_4 和 FeSO_4 还原浸出锂和钴,然后采用硫酸、高锰酸钾将废旧石墨氧化为膨胀石墨,最后通过溶剂热法将锂、锂浸出液与膨胀石墨结合形成复合材料。该方法具有工艺简单、反应可控等优点,同时有效分离和回收锂。结果表明, $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /膨胀石墨负极具有高循环稳定性,在 $1.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下循环 700 圈后的容量为 $890 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$;在 $5.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时容量达到 $208 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Xiao 等^[50]以 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2/\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ 和废旧石墨为原料,首先通过 NaOH 溶液将正负极分离,然后采用 H_2SO_4 和 KMnO_4 混合溶液氧化石墨插层,再将石墨、正极材料和气态硫通过球磨混匀,最后正负极混合物在 Ar/H_2 气氛下 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧 2 h 后水浸提锂,最终获得碳-金属硫化物复合的负极材料。由于金属硫化物与重构石墨之间紧密接触的协同效应,制备的负极具有优异的储锂能力和循环稳定性。NCMS/C 和 NCAS/C 负极在 $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 200 圈后的比容量分别为 $900.4 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $830.5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。该方法实现了正极和负极同步资源化利用,不仅降低了环境风险,还提高了资源利用率。表 2 总结了废旧石墨改性方法及再生石墨性能。

4 石墨负极再利用

废旧石墨除再生用于锂离子电池负极外,还可以用于制备其他功能材料,如石墨烯及氧化石墨烯、电容、吸附剂、催化剂等。

4.1 石墨烯及氧化石墨烯

基于废旧石墨的层间距扩大、范德华力减弱、表面结构缺陷等特点,与普通石墨相比更易剥离与分散,是制备石墨烯类材料的理想原料。Wang 等^[51]以除杂后的废旧石墨为前驱体,制备了还原氧化石墨烯,分析比较了以商用石墨制备的氧化石墨烯的性能,结果表明以废旧石墨制备还原氧化石墨烯具有良好的催化臭氧氧化活性,且与商用石墨制备的石墨烯相比,其比表面积高 8%。Li 等^[52]以废旧石墨为原料,采用浓硫酸、高锰酸钾和过氧乙酸三元体系氧化还原一锅法合成了还原氧化石墨烯。通过 X 射线衍射、光电子能谱、透射电镜、傅立叶变换红外光谱等表征手段发现制备的还原氧化石墨烯和商业还原氧化石墨烯具有相似的微

表 2 废石墨改性方法及再生石墨性能

Table 2 Modification of spent graphite and performance of batteries

No.	Method	First charge capacity/(mA·h·g ⁻¹)	Initial coulombic efficiency/%	Cycle times	Charge capacity/(mA·h·g ⁻¹)	Capacity retention ratio/%	Refs
1	Boric acid pretreatment and short annealing	330		100	333		[37]
2	Vacuum pyrolysis at 1400 °C		86.89	100	384.9	99.99	[39]
3	Microwave exfoliation and spray-drying process	311.2	88.7%	100	360.7		[40]
4	Coating with pyrolytic carbon from phenolic resin	347.2	92.07	50	342.9	98.76	[41]
5	Asphalt coating	335.4	80.5	50	324.0	96.6	[42]
6	Modification with asphalt coating	403	95.5	100	394	97.8	[44]
7	Coating with carbon and treatment with silicon	469.4 (0.5C)		300	434.1	92.47	[46]
8	Molten-salt method	650.9	85.09	500	607.6		[48]

观形貌和结构特征, 其产率高达 61.2%, 可大规模应用. 与天然石墨相比, 废旧负极石墨制备石墨烯类材料可有效降低成本和提高产率, 推广应用具有较大优势.

4.2 电容器

废旧石墨也可以用于制备超级电容、锂离子或钠离子电容器. Schiavi 等^[53]提出了一种采用失效锂离子电池合成不对称超级电容器, 以回收的钴纳米线和石墨分别为电容器的阳极和阴极, 电容器的比电容达到 42 F·g⁻¹, 最大能量密度约为 9 W·h·kg⁻¹, 在 2.5 mA·cm⁻² 电流下功率密度为 416 W·h·kg⁻¹, 性能接近同类超级电容器最高水平^[54]. Zuo 等^[55]以废旧石墨负极为碳源, 充分利用废旧石墨增大的层间距、表面缺陷和残留的锂, 采用化学氧化和超声辅助制备了氧化石墨烯纳米碎片 (oxCNFs), 其长度为 15 nm ~ 2.0 μm, 且均匀分散在水溶液中, 在 180 °C 下水热反应 12 h 后还原为石墨烯纳米碎片 (CNFs). 研究发现 CNFs 表面有大量的缺陷和官能团, 影响其电化学性, 将其加入至苯胺中, CNFs/聚苯胺复合材料在 2 mV·s⁻¹ 下放电容量为 365.4 F·g⁻¹, 与聚苯胺相比提高了 80.5%. Divya 等^[56-57]研究了以废旧石墨为原料合成锂离子电池, 在制备锂离子电池前, 再生石墨通过预锂化形成石墨插层化合物 (LiC₆), 获得的双碳锂离子电池在有机溶剂中的功率密度为 0.319 kW·kg⁻¹ 的条件下最大能量密度为 185.54 Wh·kg⁻¹. 此外, 他们进一步以 LiPF₆ 为电解质、四乙二醇二甲醚为溶剂, 研究了废石墨中锂离子在该体系的共插层现象, 合成的乙二醇二甲醚基锂离子电池在室温下的最大能量密度为 46.40 Wh·kg⁻¹^[58].

上述研究表明废旧石墨为原料制备的电容器具有成本低、性能好等特点, 为废旧石墨高值化利用提供了一种思路. 然而, 废旧石墨的缺陷和官能团对电容器的影响机理尚不明晰, 同时也缺乏与其他同类炭材料制备电容器的性能对比, 需要进一步深入研究.

4.3 其他应用

废旧石墨独特的性能如多孔结构、表面官能团等, 非常适合用于制备吸附剂, 用于吸附重金属、磷酸盐、有机污染物等. Nguyen 和 Oh^[59]评估了废旧石墨对重金属 (Pb、Ba 和 Cd) 和有机物的吸附效果, 其对 Pb 的吸附效果好于 Ba 和 Cd, 最高吸附容量为 43.5 mg·g⁻¹; 对二氯苯酚的吸附效果优于二硝基甲苯和三硝基甲苯, 三者最高吸附容量分别为 6.5、2.6 和 2.3 mg·g⁻¹. 与传统商业石墨和生物质炭相比, 废旧石墨对重金属吸附效果较好, 对有机污染物效果欠佳, 优异的重金属吸附性能主要是由于废旧石墨表面弯曲的碳层结构提高了与金属的电子交换能力. 为提高废旧石墨的吸附性能, Natarajan 和 Bajaj^[60]通过改进的 Hummers 方法将废旧石墨转化为氧化石墨, 并用于吸附剂, 研究了吸附剂用量、pH、初始染料浓度、反应温度和时间对吸附效果的影响, 表明吸附过程符合拟二级和 Elovich 动力学方程. 基于氧化石墨与有机染料电荷相反的静电相互作用以及 π - π 相互作用, 对于初始浓度均为 1000 mg·L⁻¹ 的刚果红和甲基蓝染料, 其对刚果红染料最大吸附量为 134.1 mg·g⁻¹, 亚甲基蓝几乎 100% 吸附, 达到 1000 mg·g⁻¹. 针对磷元素造成的水体富营养化的问题, Zhang 等^[61]采用纳米 Mg(OH)₂ 修饰废旧石墨表面用于吸附水中

超标的磷元素, 吸附量达到 $588.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 成为吸附效果最好的材料之一, 且具有良好的稳定性, 具有良好的工业应用前景。

废旧石墨也可用于制备催化剂, 主要用于降解有机物、电化学氧化还原反应等。Zhao 等^[62]以废旧石墨和铜箔为原料采用一步焙烧合成了高效的多相催化剂(CuO/C), 该催化剂在宽 pH(3 ~ 10) 范围对罗丹明 B、甲基橙、盐酸四环素等具有显著的降解效果。废旧石墨也可作为氧化还原反应(ORR)催化剂用于燃料电池领域。Liivand 等^[63]以废石墨为前驱体制备氧化石墨, 然后合成掺氮石墨烯催化剂。与商业石墨制备的掺氮石墨烯相比, 该催化剂具有更好的物理和电化学性能, 主要原因是废旧石墨上的缺陷提供了更多的活性 N 和 C 空位, 进而提高了催化剂活性, 且具有更好的阻醇性能和耐用性^[64]。由于废旧石墨生产厂家和失效机制不同, 废旧石墨的结构和特性差异较大, 进而影响制备的催化剂性能。为此, 废旧石墨的特性与催化剂性能之间的关系需要进一步研究。表 3 总结了石墨再利用制备的新型复合材料的原材料、应用和性能。

5 总结与展望

随着新能源汽车的市场占有率日益增长, 锂离子电池迎来报废潮, 其循环利用受到人们广泛

关注。石墨负极是锂离子电池的重要组成部分, 废旧石墨的回收利用是锂离子电池循环利用的重要环节。为此, 本文从石墨资源着手, 阐明了石墨负极回收的重要性, 系统综述了废旧石墨的物理法、湿法浸出、火法、改性等再生方法, 力求绿色经济回收石墨产品; 此外, 还列举了利用废旧石墨制备石墨烯、电容器、吸附剂、催化剂等功能材料的应用情况, 为高值化利用提供了思路和支撑。

关于废旧石墨再生, 物理法主要是将石墨从失效锂离子电池中分离, 虽然工艺简单、物耗能耗低、成本低, 但回收的石墨产品纯度不高, 只能降级利用, 如作为燃料或还原剂, 附加值低; 湿法浸出是通过硫酸、盐酸、有机酸等化学试剂将废旧石墨中的杂质去除, 但结构缺陷依然存在, 需要进一步处理, 是获得高质量石墨产品的关键工序; 火法是通过高温对净化后的石墨进行结构修复, 同时在高温条件下将杂质元素气化挥发, 进一步提高纯度, 实现石墨的再生, 但能耗高且成本高。

为降低再生石墨成本、提高其性能, 石墨改性再生获得了广泛关注, 主要包括元素掺杂、碳包覆、复合等方法。通过元素掺杂改变局部电子结构、调整 Li 插层行为, 有效提高了石墨的容量和循环寿命, 且成本较低, 是一种经济有效地提高石墨附加值的方法; 采用碳包覆可以改善石墨的层间距、微孔和形貌, 减少了气孔缺陷, 提高了石墨

表 3 石墨再利用制备的新型复合材料的原材料、应用和性能

Table 3 Source materials, applications, and properties of new composite materials produced from reusing graphite

No.	Source material	Application	Performance	Refs
1	Anode graphite of spent lithium-ion batteries	Reduced graphene oxide (rGO)	The as-synthesized rGO from purified graphite demonstrated excellent catalytic ozonation activity against organic pollutants removal.	[59]
2	Spent Li-ion graphite	rGO	Spent graphite is a good potential resource for high-quality rGO, yielding 61.2%. This indicates that rGO can be produced on a large scale.	[42]
3	End-of-life lithium-ion batteries	Asymmetric supercapacitor	The supercapacitor showed a specific capacitance of $42 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, providing a maximum energy density of $\sim 9 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ and a power density of $416 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ at $2.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.	[43]
4	Spent graphite	Lithium-ion capacitors	The resultant dual-carbon battery delivered a maximum energy density of $185.54 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ at a power density of $0.319 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ under ambient conditions.	[56]
5	Spent lithium-ion battery anodes	Anode carbonaceous material (ACM) used as an adsorbent	ACM exhibited promising sorption capacities for toxic metals but has a poor adsorption effect on organic contaminants.	[59]
6	Graphite of spent Li-ion batteries	GO used as an adsorbent	GO showed a maximum adsorption capacity of $134.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for Congo red and methylene blue.	[60]
7	Spent graphitized carbon	Modified phosphate adsorbent	The adsorbent demonstrated one of the highest phosphate adsorption capacities of $588.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and decent stability.	[61]
8	Spent graphite anodes	CuO/C catalyst	Activating peroxymonosulfate to degrade various organic contaminants.	[62]
9	Spent graphene	Nitrogen-doped graphene catalyst	Catalyst material prepared from spent graphite displayed much higher electrocatalytic activity than commercial graphene.	[63]

化度, 对提高石墨电化学性能和循环稳定性具有重要作用; 此外, 石墨通过与高比容量的硅、锡等复合, 不仅缓冲了其充放电过程的体积变化, 还提高了初始放电容量, 附加值高, 具有很好的经济效益, 也是下一代高性能负极材料重要的研发方向。

基于废旧石墨的层间距扩大、范德华力减弱、多孔结构及表面结构缺陷等特点, 适合用于制备其他功能材料, 如石墨烯及氧化石墨烯、电容、吸附剂、催化剂等, 为废旧石墨高值化利用提供了新的领域。尽管如此, 石墨负极的回收仍处于实验室阶段, 尚未建立完善的回收利用体系, 依旧面临许多挑战与难题。

首先, 在源头上, 各锂离子电池或石墨负极材料生产商使用的原料种类、配比各不相同, 如石墨原料有天然石墨、人造石墨和复合石墨等, 同时锂离子电池的失效原因、失效程度、石墨负极的受损情况也不尽相同。为此, 针对不同原料、不同失效情况的负极石墨, 如何进行统一回收, 获得均一、高性能的石墨产品是个巨大的挑战。

其次, 石墨负极中的电解液、有机黏结剂的绿色安全处置是不可忽视的难题。当前, 在石墨回收过程中, 电解液通常挥发或热解去除, 不仅浪费了宝贵的资源, 同时对环境造成了严重的危害。氟化物黏结剂的热解产生有害副产物(如 HF), 需要额外的尾气净化装置。此外, 负极中还含有部分锂、镍、钴、铁、铜等金属, 酸浸除杂产生的重金属废水也需要重视。

另外, 当前废旧石墨回收工艺较为复杂, 物理分离、湿法除杂净化、火法高温结构修复、改性再生等各方法均只能实现单一的目标。为实现石墨的高效再生, 研究杂质元素、结构缺陷、石墨种类等对负极性能的影响, 开发短流程低成本再生电池级石墨是今后的发展方向。

最后, 针对石墨负极的再生及再利用产品, 需要制定相应的产品标准, 根据废旧石墨的特点采用相应的工艺进行再生和再利用, 实现资源化与高值化利用, 推动失效锂离子电池石墨负极回收的产业化应用。

参 考 文 献

- [1] You H Z, Zhu J G, Wang X Y, et al. Nonlinear health evaluation for lithium-ion battery within full-lifespan. *J Energy Chem*, 2022, 72: 333
- [2] Costa C M, Barbosa J C, Gonçalves R, et al. Recycling and environmental issues of lithium-ion batteries: Advances, challenges and opportunities. *Energy Storage Mater*, 2021, 37: 433
- [3] A brief analysis of the production and sales of new energy vehicles in June of 2023 [J/OL]. *China Association of Automobile Manufacturers* (2023-07-14) [2023-08-16]. http://www.caam.org.cn/chn/4/cate_34/con_5236048.html
(2023 年新能源汽车产销情况简析[J/OL]. 中国汽车工业协会 (2023-07-14) [2023-08-16]. http://www.caam.org.cn/chn/4/cate_34/con_5236048.html)
- [4] Yu W H, Guo Y, Xu S M, et al. Comprehensive recycling of lithium-ion batteries: Fundamentals, pretreatment, and perspectives. *Energy Storage Mater*, 2022, 54: 172
- [5] Niu B, Xiao J F, Xu Z M. Advances and challenges in anode graphite recycling from spent lithium-ion batteries. *J Hazard Mater*, 2022, 439: 129678
- [6] Jiang L J, Zhang S, Qiao Y, et al. A review of failure mechanisms and anode graphite recycling from spent lithium-ion batteries. *Energy Storage Sci Technol*, 2023, 12(3): 822
(蒋龙进, 张顺, 乔羽, 等. 废旧锂电池负极石墨失效机制及回收利用研究进展. *储能科学与技术*, 2023, 12(3): 822)
- [7] National Minerals Information Center. Graphite Statistics and Information [J/OL]. *National Minerals Information Center* (2023-01-01) [2023-08-16]. <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/graphite-statistics-and-information>
- [8] Yan L Y, Chen J Y, Gao S X, et al. Analysis of graphite resources, exploration investment and supply and demand from 2021 to 2022. *China Non Met Miner Ind*, 2023(3): 1
(颜玲亚, 陈军元, 高树学, 等. 2021—2022 年石墨资源、勘查投资及供需分析. *中国非金属矿工业导刊*, 2023(3): 1)
- [9] EVtank, China Battery Research Institute. White paper on the development of China's anode materials industry (2023). Beijing: Evtank, 2023
(伊维经济研究院, 中国电池研究院. 中国负极材料行业发展白皮书(2023 年). 北京: 伊维经济研究院, 2023)
- [10] Wen R M, Hu Y J, Qi F P, et al. Study on flotation recovery of Li-ion battery cathode material. *Chin Battery Ind*, 2013, 18(S1): 18
(文瑞明, 胡拥军, 齐风佩, 等. 锂离子电池负极材料浮选回收研究. *电池工业*, 2013, 18(S1): 18)
- [11] He Y, Zhang T, Wang F, et al. Recovery of LiCoO₂ and graphite from spent lithium-ion batteries by Fenton reagent-assisted flotation. *J Clean Prod*, 2017, 143: 319
- [12] Yu J D, He Y Q, Qu L L, et al. Exploring the critical role of grinding modification on the flotation recovery of electrode materials from spent lithium ion batteries. *J Clean Prod*, 2020, 274: 123066
- [13] Liu J S, Wang H F, Hu T T, et al. Recovery of LiCoO₂ and graphite from spent lithium-ion batteries by cryogenic grinding and froth flotation. *Miner Eng*, 2020, 148: 106223
- [14] Wang H R, Huang Y S, Huang C F, et al. Reclaiming graphite from spent lithium ion batteries ecologically and economically. *Electrochim Acta*, 2019, 313: 423
- [15] Yang Y, Song S L, Lei S Y, et al. A process for combination of

- recycling lithium and regenerating graphite from spent lithium-ion battery. *Waste Manag*, 2019, 85: 529
- [16] Matsumura Y, Wang S, Mondori J. Interactions between disordered carbon and lithium in lithium ion rechargeable batteries. *Carbon*, 1995, 33(10): 1457
- [17] Winter M, Besenhard J O, Spahr M E, et al. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv Mater*, 1998, 10(10): 725
- [18] Guo Y, Li F, Zhu H C, et al. Leaching lithium from the anode electrode materials of spent lithium-ion batteries by hydrochloric acid (HCl). *Waste Manag*, 2016, 51: 227
- [19] Yang S L, Yang K Y, Fan X P, et al. Recycling of negative electrode sheets of spent lithium ion batteries by sulfuric acid leaching. *Chin J Power Sources*, 2020, 44(3): 364
(杨生龙, 杨凯云, 范小萍, 等. 废旧锂离子电池负极片的硫酸浸出回收研究. 电源技术, 2020, 44(3): 364)
- [20] Ma X T, Chen M Y, Chen B, et al. High-performance graphite recovered from spent lithium-ion batteries. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2019, 7(24): 19732
- [21] Zhu X D, Jin X, Mao Q Y, et al. Recycling of waste carbon residue from spent lithium-ion batteries via constant-pressure acid leaching. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2022, 32(5): 1691
- [22] Yang J B, Fan E S, Lin J A, et al. Recovery and reuse of anode graphite from spent lithium-ion batteries via citric acid leaching. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4(6): 6261
- [23] Xiao H G, Ji G J, Ye L, et al. Efficient regeneration and reutilization of degraded graphite as advanced anode for lithium-ion batteries. *J Alloys Compd*, 2021, 888: 161593
- [24] 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 Hazard Mater*, 2016, 302: 97
- [25] Yi C X, Yang Y, Zhang T, et al. A green and facile approach for regeneration of graphite from spent lithium ion battery. *J Clean Prod*, 2020, 277: 123585
- [26] Yang K, Zhao Z J, Xin X, et al. Graphitic carbon materials extracted from spent carbon cathode of aluminium reduction cell as anodes for lithium ion batteries: Converting the hazardous wastes into value-added materials. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2019, 104: 201
- [27] Yu H J, Dai H L, Zhu Y, et al. Mechanistic insights into the lattice reconfiguration of the anode graphite recycled from spent high-power lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2021, 481: 229159
- [28] Rothermel S, Evertz M, Kasnatscheew J, et al. Graphite recycling from spent lithium - ion batteries. *ChemSusChem*, 2016, 9(24): 3473
- [29] Cao N, Zhang Y L, Chen L L, et al. An innovative approach to recover anode from spent lithium-ion battery. *J Power Sources*, 2021, 483: 229163
- [30] Hou D H, Guo Z Z, Wang Y, et al. Microwave-assisted reconstruction of spent graphite and its enhanced energy-storage performance as LIB anodes. *Surf Interfaces*, 2021, 24: 101098
- [31] Chao Y W, Liu B G, Zhang H, et al. Efficient recovery and regeneration of waste graphite through microwave stripping from spent batteries anode for high-performance lithium-ion batteries. *J Clean Prod*, 2022, 333: 130197
- [32] Chen Q H, Huang L W, Liu J B, et al. A new approach to regenerate high-performance graphite from spent lithium-ion batteries. *Carbon*, 2022, 189: 293
- [33] Jiang J M, Li Z W, Zhang Z T, et al. Recent advances and perspectives on prelithiation strategies for lithium-ion capacitors. *Rare Met*, 2022, 41(10): 3322
- [34] Xu S W, Fang Q, Wu J P, et al. Interphase engineering enhanced electro-chemical stability of prelithiated anode. *Small*, 2023: 2305639
- [35] Sabisch J E C, Anapolsky A, Liu G, et al. Evaluation of using prelithiated graphite from recycled Li-ion batteries for new LiB anodes. *Resour Conserv Recycl*, 2018, 129: 129
- [36] Peng C, Mercer M P, Skylaris C K, et al. Lithium intercalation edge effects and doping implications for graphite anodes. *J Mater Chem A*, 2020, 8(16): 7947
- [37] Markey B, Zhang M H, Robb I, et al. Effective upcycling of graphite anode: Healing and doping enabled direct regeneration. *J Electrochem Soc*, 2020, 167(16): 160511
- [38] Xu C, Ma G, Yang W, et al. One-step reconstruction of acid treated spent graphite for high capacity and fast charging lithium-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2022, 415: 140198
- [39] Yi C X, Ge P, Wu X Q, et al. Tailoring carbon chains for repairing graphite from spent lithium-ion battery toward closed-circuit recycling. *J Energy Chem*, 2022, 72: 97
- [40] Ma Z, Zhuang Y C, Deng Y M, et al. From spent graphite to amorphous sp^2+sp^3 carbon-coated sp^2 graphite for high-performance lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2018, 376: 91
- [41] Zhang J, Li X L, Song D W, et al. Effective regeneration of anode material recycled from scrapped Li-ion batteries. *J Power Sources*, 2018, 390: 38
- [42] Gao Y, Zhang J L, Chen Y Q, et al. Improvement of the electrochemical performance of spent graphite by asphalt coating. *Surf Interfaces*, 2021, 24: 101089
- [43] Da H R, Gan M, Jiang D F, et al. Epitaxial regeneration of spent graphite anode material by an eco-friendly in-depth purification route. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2021, 9(48): 16192
- [44] 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 Mater Sci Mater Electron*, 2022, 33(21): 16740
- [45] Xu Q, Wang Q W, Chen D Q, et al. Silicon/graphite composite anode with constrained swelling and a stable solid electrolyte interphase enabled by spent graphite. *Green Chem*, 2021, 23(12): 4531
- [46] Ruan D S, Wu L, Wang F M, et al. A low-cost silicon-graphite anode made from recycled graphite of spent lithium-ion batteries. *J Electroanal Chem*, 2021, 884: 115073

- [47] Nam H G, Park J Y, Yuk J M, et al. Phase transformation mechanism and stress evolution in Sn anode. *Energy Storage Mater*, 2022, 45: 101
- [48] Zhu X D, Xiao J, Chen Y W, et al. A high-performance nano-Sn/G@C composite anode prepared by waste carbon residue from spent Lithium-ion batteries. *Chem Eng J*, 2022, 450: 138113
- [49] Ye L, Wang C H, Cao L, et al. Effective regeneration of high-performance anode material recycled from the whole electrodes in spent lithium-ion batteries via a simplified approach. *Green Energy Environ*, 2021, 6(5): 725
- [50] Xiao Z, Gao L, Su S, et al. Efficient fabrication of metal sulfides/graphite anode materials derived from spent lithium-ion batteries by gas sulfidation process. *Mater Today Energy*, 2021, 21: 100821
- [51] Wang Y X, Cao H B, Chen L L, et al. Tailored synthesis of active reduced graphene oxides from waste graphite: Structural defects and pollutant-dependent reactive radicals in aqueous organics decontamination. *Appl Catal B*, 2018, 229: 71
- [52] Li B S, Wu C B, Xu J D, et al. One-pot redox synthesis of graphene from waste graphite of spent lithium ion batteries with peracetic acid assistance. *Mater Chem Phys*, 2020, 241: 122397
- [53] Schiavi P G, Altimari P, Zaroni R, et al. Full recycling of spent lithium ion batteries with production of core-shell nanowires// exfoliated graphite asymmetric supercapacitor. *J Energy Chem*, 2021, 58: 336
- [54] Wang H, Song Y Q, Liu W S, et al. Three dimensional Ni(OH)₂/rGO hydrogel as binder-free electrode for asymmetric supercapacitor. *J Alloys Compd*, 2018, 735: 2428
- [55] Zuo X X, Jiao Q F, Zhu X H, et al. Preparation, characterization and electrochemical properties of a graphene-like carbon nano-fragment material. *Electrochim Acta*, 2014, 130: 156
- [56] Divya M L, Natarajan S, Lee Y S, et al. Achieving high-energy dual carbon Li-ion capacitors with unique low-and high-temperature performance from spent Li-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2020, 8(9): 4950
- [57] Divya M L, Lee Y S, Aravindan V. Li-ion capacitor via solvent-Co-intercalation process from spent Li-ion batteries. *Batteries Supercaps*, 2021, 4(4): 671
- [58] Divya M L, Natarajan S, Lee Y S, et al. Highly reversible Na - intercalation into graphite recovered from spent Li-ion batteries for high - energy Na - ion capacitor. *ChemSusChem*, 2020, 13(21): 5654
- [59] Nguyen T H A, Oh S Y. Anode carbonaceous material recovered from spent lithium-ion batteries in electric vehicles for environmental application. *Waste Manag*, 2021, 120: 755
- [60] Natarajan S, Bajaj H C. Recovered materials from spent lithium-ion batteries (LIBs) as adsorbents for dye removal: Equilibrium, kinetics and mechanism. *J Environ Chem Eng*, 2016, 4(4): 4631
- [61] Zhang Y, Guo X M, Wu F, et al. Mesocarbon microbead carbon-supported magnesium hydroxide nanoparticles: Turning spent Li-ion battery anode into a highly efficient phosphate adsorbent for wastewater treatment. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(33): 21315
- [62] Zhao Y L, Wang H, Li X D, et al. Recovery of CuO/C catalyst from spent anode material in battery to activate peroxydisulfate for refractory organic contaminants degradation. *J Hazard Mater*, 2021, 420: 126552
- [63] Liivand K, Kazemi M, Walke P, et al. Spent Li - ion battery graphite turned into valuable and active catalyst for electrochemical oxygen reduction. *ChemSusChem*, 2021, 14(4): 1103
- [64] Ruan D S, Zou K, Du K, et al. Recycling of graphite anode from spent lithium-ion batteries for preparing Fe-N-doped carbon ORR catalyst. *ChemCatChem*, 2021, 13(8): 2025