

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2023.01.015

废旧锂离子电池正极材料再生技术现状

董恩华^{1,2} 刘秉国^{1,2} 苏文婷^{1,2} 鲍瑞^{1,2}

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093;

2. 昆明理工大学 非常规冶金省部共建教育部重点实验室, 昆明 650093)

摘 要: 锂离子电池因具有高能量密度、高功率、低成本、优异的循环性能和较长的循环寿命等优点, 已成为大部分可移动设备的储能装置。近年来, 废旧锂离子电池的数量不断增加。废旧锂离子电池正极材料的再利用成为当前研究热点。介绍了废旧锂离子电池正极材料再生的研究现状, 主要介绍了溶胶-凝胶法、共沉淀法、水热法、高温固相法和碳热还原法等再生锂离子电池正极材料的方法, 分析了不同方法存在的优缺点, 阐述了微波加热技术在废旧锂离子电池正极材料再生技术中的重要性。对未来废旧锂离子电池正极材料再生技术进行展望, 提出了离子交换法再生三元锂离子电池正极材料的方法, 以及微波加热技术对制备锂离子电池正极材料的重要性。

关键词: 废旧锂离子电池; 正极材料; 回收; 再生

中图分类号: TM912; X705

文献标志码: A

文章编号: 1005-7854(2023)01-0091-08

Status of cathode material regeneration technology for waste lithium-ion batteries

DONG En-hua^{1,2} LIU Bing-guo^{1,2} SU Wen-ting^{1,2} BAO Rui^{1,2}

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Key Laboratory of Unconventional Metallurgy, Ministry of Education, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Lithium-ion battery has become the energy storage device of most mobile devices because of its advantages of high energy density, high power, low cost, excellent cycle performance and long cycle life. In recent years, the number of spent lithium-ion batteries is increasing. Reusing waste lithium ion battery cathode material has been becoming the current hot spots. This paper introduces the waste lithium ion battery cathode material regeneration research present situation, mainly introduces the application of sol-gel method, coprecipitation method, hydrothermal method, high temperature solid phase method and carbon thermal reduction process such as regeneration method of lithium ion battery cathode material, analyzes the advantages and disadvantages of different methods. Finally, the future cathode material regeneration technology of waste lithium-ion battery is prospected, and the method of ion exchange method for ternary lithium-ion battery cathode material regeneration and the importance of microwave heating technology for the preparation of lithium-ion battery cathode material is proposed.

Key words: spent lithium-ion battery; cathode material; recovery; regeneration

收稿日期: 2022-04-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51961020)

第一作者: 董恩华, 硕士研究生, 研究方向为废旧电池正极材料再生与锂离子电池正极材料制备。E-mail: deh19971220@163.com

通信作者: 刘秉国, 博士, 教授; E-mail: bingoliu@126.com

随着电子产品和新能源汽车的产量越来越多, 废旧锂电池数量也稳步上升。2019 年, 全球产生了 5 300 万 t 左右的电子垃圾, 创下了历史之最, 其中小型电子产品占了较大比例^[1]。据统计, 2020—2022 年我国废旧锂离子电池的回收数量达

到了约 50 万 t。由于废旧锂离子电池正极材料中含有镍、钴、锰、锂、铝、铜等有价金属,采用高效的回收方式回收以上有价金属并进行合理化利用,不仅会降低自然资源的损耗量,也能获得巨大的收益。仅 2018 年通过废旧锂离子电池回收得到的经济价值就达到了 53.23 亿元,2021 年得到的经济价值更是突破了 100 亿元,预计到 2025 年,其经济价值估计将突破 350 亿元^[2]。由于废旧锂离子电池材料内部仍含有大量重金属物质、残存的电解液以及有毒有害杂质,若不经处理直接掩埋在土壤中,会对我们赖以生存的地球造成无法抹灭的重环境污染^[3,4]。因此,对废旧锂离子电池进行绿色、节能、高效地回收再利用对环境保护和人类身体健康都具有重大的意义。

由于从回收的正极材料中分离和回收具有相似化学性质的目标金属,既复杂又昂贵^[5],而直接从废旧锂离子电池中再生正极材料,可更好地避免具有相似化学性质的多种金属离子的分离,在提高废旧锂离子电池正极材料中金属元素循环再用性方面具有较大优势^[6],特别是通过再生,可减少环境的污染,提高经济效益^[7]。再生技术作为一种新颖而高效的处理方法,不仅可以实现锂离子电池中有价金属的回收,还可以实现回收金属的再利用^[8]。废旧锂离子电池正极材料再生技术主要包括溶胶-凝胶法、共沉淀法、水热法、高温固相法和碳热还原法等^[9]。本文重点介绍废旧锂离子电池预处理过程及废旧锂离子电池正极材料再生的主要技术。

1 废旧锂离子电池预处理

再生锂离子电池正极材料之前需对废旧锂离子电池进行预处理,废旧锂离子电池通过拆解前处理、拆解和电极片的剥离三个步骤完成预处理过程^[10,11]。为了防止后续拆解过程中意外的发生,需要对废旧锂离子电池进行拆解前处理,主要指的是废旧锂离子电池放电过程。废旧锂离子电池放电的主要方法包括物理放电法和化学放电法^[12]。物理放电法是在低温条件下使电池和电阻相连,通过放热对废旧锂离子电池进行电量消耗,这种方法并不适合工业化发展。化学放电法指的是在电解液中通过电解反应进行快速放电^[13]。拆解过程主要包括手工拆解和机械拆解两种方式,手工拆解废旧锂离子电池效率低、成本高,但分离度也很高,因此手工拆解得到正极极片和负极极片主要是针对一些

精细的回收工艺^[14]。机械拆解的特点是效率高、成本低,但相较于手工拆解,分离度相对低一点,适合工业化生产^[15]。电极片的剥离主要是在正极或负极活性物质、粘结剂、电解液、极片等混合物中将电极片剥离出来,由于其成分较为复杂,所以很难用机械剥离的方式将极片剥离出来。目前,电极片剥离手段主要包括氧化焙烧剥离和化学剥离。氧化焙烧剥离是指在 400~600 °C 下的焙烧使粘结剂与氧气充分反应而分解,减少极片与正极或负极活性物质中的粘结性,从而实现电极片的剥离^[16]。化学剥离主要指的是采用化学试剂,如 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)进行有效溶解,使正负极活性物质从电极片上脱落下来^[17]。

2 废旧锂离子电池正极材料再生

2.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法以有价金属浸出液为原料,加入柠檬酸、乳酸和苹果酸等含高化学活性组分的化合物作为螯合剂,通过水解反应或者聚合反应,最终在溶液中形成稳定的透明溶胶体系,溶胶经陈化胶粒间缓慢聚合形成凝胶,凝胶经过干燥和煅烧再生出三元正极材料。LEE 等^[18]采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 的浸出体系对 LiCoO_2 进行酸性浸出处理,通过将一定量的硝酸锂加入到浸出溶液中使 Li 和 Co 的摩尔比为 1:1,之后将一定量的柠檬酸加入到浸出液得到凝胶前体,在烧结温度为 950 °C,保温时间为 24 h 的条件下,得到了容量高、形貌分散较好的 LiCoO_2 正极材料。LI 等^[19]首先采用柠檬酸作为浸出剂将废旧正极材料中的金属进行性浸出处理,在浸出液中加入 $\text{C}_2\text{H}_3\text{LiO}_2$ 调整 Li:Co 的摩尔比为 1.05。然后作为螯合剂在 80 °C 下加热得到透明凝胶,凝胶前驱体在 120 °C 的真空干燥箱中分解,去除有机成分。在空气气氛中不同温度下焙烧 8 小时,得到重新合成的 LiCoO_2 。重新合成的 LiCoO_2 在 0.1 C 速率下,放电容量为 137 mA·h/g,在 0.1 C 速率下,20 次循环后,其容量保持率为 97.98%,40 次循环后,其容量保持率为 88.14%。结果表明,重新合成的 LiCoO_2 具有良好的充放电性能和循环性能。YAO 等^[20]采用上述相同的方法制备出了电化学性能良好的 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料,所制 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的放电容量为 147 mA·h/g。YAO 等^[21]使用另一种有机酸 D, L-苹果酸作为渗滤液再生 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正

极材料。将苹果酸浸出液制备的 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料在不同烧结温度 (650~950 °C) 下加热, 获得了显著的电化学性能。在 0.2 C 时, 再生材料的放电容量为 147.2 mA·h/g。同样, 乳酸可以作为浸出剂, 按照同样的溶胶-凝胶法再生出具有良好电化学性能的 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料^[22]。

水解反应: $\text{M}(\text{OR})_n + x\text{H}_2\text{O} \rightarrow$

$\text{M}(\text{OH})_x(\text{OR})_{n-x} + x\text{ROH}$

聚合反应: $-\text{M}-\text{OH} + \text{HO}-\text{M}- \rightarrow$

$-\text{M}-\text{O}-\text{M}- + \text{H}_2\text{O};$

$-\text{M}-\text{OR} + \text{HO}-\text{M}- \rightarrow -\text{M}-\text{O}-\text{M}- + \text{ROH}$

溶胶-凝胶法能使浸出液中的金属离子均匀混合, 浸出液中的 Li^+ 可作为锂源重复利用, 且再生材料的粒径小于共沉淀法的粒径 (100~300 nm)^[23]。使用溶胶-凝胶法再生的锂离子电池正极材料通常具有与新电极材料相似的形貌和电化学性能^[24]。但与固相烧结法和水热法相比, 该方法操作过程复杂、制备时间长、能耗高、生产成本低。因此, 溶胶-凝胶法仅适用于电极材料的基础研究, 制备时间长, 限制了其在工业上的大规模应用。

2.2 共沉淀法

共沉淀法是指两种或多种阳离子以均相存在于溶液中, 加入沉淀剂, 经沉淀反应后, 可得到各种成分的均一的沉淀, 是制备含有两种或两种以上金属元素的复合氧化物超细粉体的重要方法。在废旧锂离子电池正极材料再生技术中具体是指通过氢氧化物、碳酸盐或草酸盐与氨水共沉淀合成锂离子电池正极材料前驱体, 然后分别加入各个金属其相对应的金属盐配比, 最终烧结制备为锂离子电池正极材料。GRATZ 等^[25] 利用 NaOH 作为共沉淀剂, 在锂离子电池正极材料的浸出液中将镍钴锰等金属按 1:1:1 的比例进行调节, 调节 pH 值约 11, 在氮气气氛下合成三元锂离子电池正极材料的前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$, 该方法所制备的前驱体形貌较好, 颗粒较为分散。在烧结温度为 900 °C 的条件下烧结合成三元正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。在 0.1 C 的倍率下, 首周放电容量为 158 mA·h/g, 经过 100 次循环后容量保持率仍高达 80% 以上。LI 等^[26] 利用 4.2 mol/L NaOH 溶液与 0.6 mol/L $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液作为共沉淀剂, 将混合金属盐与共沉淀剂在 50 °C 下连续搅拌 16 h 以上, 调节 pH 值约 11, 得到前驱体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.3}(\text{OH})_2$, 后采用分段焙烧(首先加热至 500 °C 保温 5 h, 然后

加热至 850 °C 保温 15 h) 得到 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料。0.1 C 时的初始比容量为 167.4 mA·h/g, 在 1 C 条件下循环 400 次后, 容量保持率为 79.1%。碳酸盐共沉淀法也用于再生 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ^[27]。HE 等^[28] 采用碳酸盐作为共沉淀剂, 从废旧锂离子电池正极材料中回收金属, 再生出具有有序层状结构和良好电化学性能的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料。在整个回收过程中, Ni、Co、Mn 的回收率分别达到 96.13%、96.83% 和 97.45%。同时, 将商用 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料与再生 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料进行了比较。结果表明, 它们的结构和电化学性能是一致的。草酸也可作为沉淀剂, LI 等^[29] 采用草酸作为共沉淀剂, 从废旧锂离子电池中再生出 $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 正材料。再生样品在 0.1 C 下首次放电容量为 258.8 mA·h/g, 循环 50 次后容量保持率为 87.0%。

共沉淀法已广泛应用于 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 正极材料的再生中。采用该方法再生的正极材料颗粒细小, 形态规则, 元素分布均匀, 表现出优良的电化学性能^[30-32]。但该方法仍存在一些缺点(如程序复杂、成本高)。总的来说, 共沉淀法可分为氢氧根共沉淀法、碳酸盐共沉淀法和草酸根共沉淀法^[33-35]。尽管氢氧根共沉淀法是最常用的方法, 但是在 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 前驱体中, Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 很容易氧化, 导致其他化合物的形成, 影响共同沉淀反应^[36,37]。因此, 必须将浸出液置于惰性气氛中, 以防止 Mn^{2+} 的氧化^[38]。相比之下, 碳酸盐共沉淀法具有一定的优势, 添加碳酸根很难改变金属离子的氧化态, 能保留 Mn^{2+} 的化学态。

2.3 水热法

水热法是指一种在密封的压力容器中, 以水作为溶剂、粉体经溶解和再结晶的制备材料的方法。在废旧锂离子电池正极材料再生技术中具体是指在低温加热 (120~220 °C) 条件下, 通过废旧锂离子电池正极材料粉末与含锂的溶液之间发生剧烈的化合反应, 经过分离、洗涤、干燥等后续处理得到晶粒比较完整、晶体颗粒统一、分散均匀的锂离子电池正极材料。KIM 等^[39] 在 200 °C 反应 20 h 条件下, 在浓 LiOH 溶液中, 采用水热法对 LiCoO_2 正极材料进行修复, 修复后的 LiCoO_2 正极材料首次放电容量为 144.0 mA·h/g, 循环 40 次后放电容

量保持率为 92.2%。SHI 等^[40]将水热处理和短时间焙烧相结合,开发了一种再生正极材料的新工艺。结果表明,在合适的温度(700~800 ℃)下进行短时间焙烧,可以有效地提高阳离子有序度,从而提高容量保持能力。LIU 等^[41]发现微波水热处理可以缩短反应时间,改善内部结构,使氧化钴锂粒径分布均匀。它有助于构建具有高容量和高速率性能的再生锂钴氧化物(LiCoO₂)电池(5 ℃下 141.7 mA·h/g)。100 次循环后的循环保留率为 94.5%,远远超过了原有的锂钴氧化物(89.7%)和正常水热法再生的 LiCoO₂(88.3%)。

与传统的固相反应方法相比,水热法能耗更低,反应时间更短。此外,再生正极材料的颗粒能够保持原有的形貌和结构,与高温固相法再生的材料相比,表现出更好的电化学性能。然而,水热法反应过程集中在封闭的环境中进行,其反应过程无法直接观察到,只能从晶体的形态变化和表面结构上获得晶体生长信息。此外,水热法的应用范围还有待扩展,其反应理论仍存在未能解释的情况。

2.4 高温固相法

高温固相法是将经过简单预处理的废旧正极材料粉末与锂源按一定的摩尔比混合。在一定温度(600~950 ℃)下对混合物进行烧结,制备再生锂离子电池正极材料。

值得注意的是,在烧结阶段除了常规加热手段外,微波加热技术也逐渐受到关注。其中,常规加热手段主要包括管式炉加热、马弗炉加热或电弧炉加热。比如,LIU 等^[42]首先提出了从废旧锂离子电池中再生 LiCoO₂ 正极材料的固相反应方法。将预处理后得到的废旧正极材料粉末与一定量的 Li₂CO₃ 混合,利用管式炉在空气气氛下 850 ℃保温 12 h 时得到了无 Co₃O₄ 相的良好结晶的单相 LiCoO₂ 正极材料,再生的 LiCoO₂ 正极材料在充放电容量和循环性能方面具有良好的正极活性材料特性,首次放电容量和 30 次循环后的放电容量分别为 151 mA·h/g 和 141 mA·h/g。NIE 等^[43]也采用了这种方法从废旧锂离子电池中再生 LiCoO₂ 正极材料,将预处理后得到的废旧正极粉末与 Li₂CO₃ 按一定比例充分混合,利用马弗炉在空气气氛下 900 ℃保温 12 h 烧结制备再生 LiCoO₂ 正极材料,其放电容量可达 152.4 mA·h/g,每个循环的容量衰减率仅为 0.031 3 mA·h/g,满足商业化重复使用的要求。

微波加热技术作为一种新型加热方式,凭借穿

透能力强,加热均匀,具有提高样品性能、缩短制备时间、节能等优势,在高温固相法再生锂电池正极材料中发挥着重要作用。HARUNA 等^[44]介绍了利用微波辐照来扭转 J-T 晶格畸变,这一畸变对商用 LMO 的电化学性能有不利影响,证明微波辐照可以将富 Mn³⁺ 的 J-T 晶格畸变 LMO 尖晶石转变为电化学高性能富 Mn⁴⁺ 的非 J-T 活性 LMO 尖晶石。Mn⁴⁺ 含量的增加可以降低 LMO 中 Li 扩散激活势垒,从而提高离子电导率和一般电化学性能。

固相反应法生产工艺简单、步骤少,适用于大规模工业生产,但这种方法很难去除正极材料中的杂质(如金属氧化物)。此外,该方法依赖于机械混合,可能会导致原料混合不均匀,从而导致合成的正极材料产生较差的电化学性能。

2.5 热还原法

热还原法使用还原剂通过氧化还原反应将金属从其化合物中还原。热还原法再生锂离子电池正极材料主要包括碳热还原法和氢热还原法。

再生过程中加入的碳源既可以作为还原剂又可以增加正极材料的电子电导率。废旧 LiFePO₄ 正极材料先用酸浸出,然后热处理制备前驱体,将前驱体与一定量的锂源和碳源混合,在氮气或氩气气氛中通过碳热还原反应再生 LiFePO₄/C 正极材料。SHIN 等^[45]提出了一种利用废旧锂离子电池再生 LiFePO₄/C 正极材料的方法。在氩气气氛下,将回收的 FePO₄ 正极粉末与 LiOH 和蔗糖混合均匀后,进行烧结处理,得到 LiFePO₄/C 正极材料。在 0.1 C 时的首次放电容量为 156.66 mA·h/g。葡萄糖也可以作为碳源,从废旧锂离子电池中再生 LiFePO₄/C 正极材料,BIAN 等^[46]向回收得到的 FePO₄ 正极材料前驱体中加入一定比例的 Li₂CO₃ 和葡萄糖,在氮气气氛下焙烧,再生 LiFePO₄/C 正极材料。结果表明,在 0.1 C 下,再生 LiFePO₄/C 的放电容量为 159.3 mA·h/g。在微波辅助碳热还原的研究中,PINDAR 等^[47]认为,在负极回收中所得到的废旧石墨恰好可以用来作为碳源,配合微波加热技术进行碳热还原,从而实现废旧锂离子电池整体闭环回收再生。该研究结果显示镍、钴、锰、锂的回收率分别为 43%、69%、20%、82%。这些产物可作为电极再生材料的潜在前体。

氢热还原法是一种在高温下用氢还原金属氧化

物来生产金属的方法。该法广泛用于金属生产,与碳热还原法相比,该法能使产品具有更高的纯度和易于控制的性能。LIU 等^[48]开发了一种基于氢还原将回收的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 一步法再生成 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料。这种新开发的基于氢还原的工艺简单、高效且环境友好,拥有直接工业规模回收的巨大潜力。

在固相反应再生 LiFePO_4 的过程中, Fe^{2+} 容易氧化生成 Fe^{3+} 。因此,在 LiFePO_4 再生过程中,采用碳热还原法直接合成 LiFePO_4/C , 碳作为还原剂,避免 Fe^{3+} 的生成。碳热还原法制备的 LiFePO_4 的电化学性能优于高温固相法制备的 LiFePO_4 。

2.6 离子交换法

上述提到的再生废旧锂离子电池正极材料的主要方法均需要先得到前驱体后进行补锂,废旧锂离子电池正极材料中的残余的锂没有得到合理的利用。综合考虑多方面因素,我们提出采用离子交换法再生三元锂离子电池正极材料,以期有效解决了上述方法所存在的问题。离子交换法再生三元锂离子电池正极材料主要分为废旧锂离子电池正极材料浸出过程、浸出液动态吸附过程、微波烧结再生三元锂离子电池正极材料。主要步骤为:首先对废旧锂离子电池正极材料进行微波预处理,除去原料中的有机物杂质,后采用柠檬酸-双氧水体系进行酸性浸出处理。将得到的浸出液利用强酸性苯乙烯系 001×7(H)型阳离子交换树脂进行吸附处理后再将充分吸附后的阳离子交换树脂进行微波烧结,最终再生得到 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料。

3 结论与展望

3.1 结论

1)再生废旧锂离子电池正极材料的主要方法包括溶胶-凝胶法、共沉淀法、水热法、高温固相法、碳热还原法等。其中,溶胶凝胶法、水热法和共沉淀法操作过程复杂、制备时间长、生产成本低,限制了其在工业上的大规模应用。高温固相法与热还原法操作过程中,易使原料混合不均匀,影响正极材料的微观形貌与电化学性能,而且两种方法均需要先得到前驱体后进行补锂,一方面延长了再生工艺的工艺流程,能耗偏高,制备时间过长,另一方面使得废旧锂离子电池正极材料中的残余的锂没有得到合理的利用。针对现有再生方法存在的问题,

作者所在团队提出的离子交换法再生三元锂离子电池正极材料的新工艺可为废旧锂离子电池正极材料再生提供新的思路,但在如何提高再生锂离子电池的电化学性能方面应开展系统性研究。

2)在目前采用的主要再生方法中,微波加热技术作为一种高效节能的新兴加热手段,微波可辅助正极材料进行优化再生,可在制备锂离子电池正极材料时单独使用,也可在其他再生方法过程中辅助制备。

3.2 展望

1)利用强酸性苯乙烯系 001×7(H)型阳离子交换树脂进行吸附时,四种金属离子的吸附率仍达不到较高的水平,为提高金属离子的吸附率,未来需寻找出一种可以进行选择性吸附且吸附效率较高的吸附材料。

2)针对微波烧结再生三元锂离子电池正极材料的研究还比较少,目前实验室探索实验的结果显示,微波的介入对三元锂离子电池正极材料的形貌有一定的优化作用,同时可大幅度缩短制备时间,且制备工艺简单,更加高效、清洁,但在过高微波场强度下,由于物料种不同的物质组成对微波吸收强度的不同,易产生“热点效应”,造成局部受热不均,微波加热技术在未来仍需继续进行优化。

参考文献

- [1] 蔡乐,王继芬,高瑞. 废旧三元锂电池正极材料的金属浸出[J]. 环境工程学报, 2018, 12(6): 1833-1841.
CAI L, WANG J F, GAO R. Metal leaching of cathode materials from waste ternary lithium batteries[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(6): 1833-1841.
- [2] 邓超群,王海北,周起帆,等. 废锂电池有价金属回收研究现状[J]. 矿冶, 2021, 30(5): 109-118.
DENG C Q, WANG H B, ZHOU Q F, et al. Research status of valuable metal recovery from waste lithium battery[J]. Mining and Metallurgy, 2021, 30(5): 109-118.
- [3] 代云,邓朝勇,吴浩. 锂离子电池三元正极材料碳热还原加硫酸浸出工艺[J]. 矿冶, 2021, 30(3): 138.
DAI Y, DENG C Y, WU H. Leaching process of lithium-ion battery cathode material by carbothermal reduction and sulfuric acid [J]. Mining and Metallurgy, 2021, 30(3): 138-140.

- [4] 卢华权, 吴锋, 苏岳锋, 等. 草酸盐共沉淀法制备锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 及其电化学性能[J]. 物理化学学报, 2010, 26(1): 51-56.
LU H Q, WU F, SU Y F, et al. Preparation of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion battery by oxalate co-precipitation method and its electrochemical properties[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(1): 51-56.
- [5] PARK S B, LEE S M, SHIN H C, et al. An alternative method to improve the electrochemical performance of a lithium secondary battery with LiMn_2O_4 [J]. Journal of Power Sources, 2007, 166(1): 219-225.
- [6] 谢光炎, 凌云, 钟胜. 废旧锂离子电池回收处理技术研究进展[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(4): 5-7.
XIE G Y, LING Y, ZHONG S. Research progress of waste lithium-ion battery recycling technology [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 32(4): 5-7.
- [7] 张卫民, 杨永会. 二次锂离子电池正极活性材料— LiCoO_2 制备研究进展[J]. 无机化学学报, 2000, 6(2): 873-878.
ZHANG W M, YANG Y H. Research progress of LiCoO_2 cathode active material for secondary lithium-ion battery [J]. Journal of Inorganic Chemistry, 2000, 6(2): 873-878.
- [8] XU J, THOMAS H R, FRANCIS R W, et al. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries [J]. Journal of Power Sources, 2008, 177(2): 512-527.
- [9] 吴萌, 栾和林, 姚文. 锂离子电池电解液的研究进展[J]. 矿冶, 2004, 13(3): 57-60.
WU M, LUAN H L, YAO W. Research progress of electrolyte for lithium-ion battery [J]. Mining and Metallurgy, 2004, 13(3): 57-60.
- [10] ZHI S, CAO H, ZHANG X, XIAO L, et al. Spent lead-acid battery recycling in China—a review and sustainable analyses on mass flow of lead [J]. Waste Management, 2017, 64: 190-201.
- [11] 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, 8: 2450-2456.
HAO T, ZHANG Y J, DONG P, et al. Research progress of cathode material recovery of waste terpolymer lithium-ion battery [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 8: 2450-2456.
- [12] 吴越, 裴锋, 贾路路, 等. 废旧锂离子电池中有价金属的回收技术进展[J]. 稀有金属, 2013, 37(2): 320-329.
WU Y, PEI F, JIA X L, et al. Progress in recovery technology of valuable metals from used lithium-ion batteries [J]. Rare Metals, 2013, 37(2): 320-329.
- [13] 余海军, 袁杰, 欧彦楠. 废锂离子电池的资源化利用及环境控制技术[J]. 中国环保产业, 2013, 1: 448-460.
YU H J, YUAN J, OU Y N. Resource utilization and environmental control technology of waste lithium-ion batteries. China Environmental Protection Industry, 2013, 1: 448-460.
- [14] NIE H, LONG X, SONG D. LiCoO_2 : Recycling from spent batteries and regeneration with solid state synthesis [J]. Green Chemistry, 2015, 17(2): 1276-1280.
- [15] BIAN D, LIU S, SUN Y, et al. Recycle of LiFePO_4 cathode materials from spent lithium-ion batteries and the electrochemical performance [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2015, 15(5): 1183-1191.
- [16] LU Y, YONG F, XI G. 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: 44107-44114.
- [17] LI J, YAN D, HOU S, et al. Metal-organic frameworks derived yolk-shell ZnO/NiO microspheres as high-performance anode materials for lithium-ion batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 335: 579-589.
- [18] LEE C K, RHEE K I. Preparation of LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2002, 109(1): 17-21.
- [19] LI L, CHEN R J, ZHANG X X, et al. Preparation and electrochemical properties of re-synthesized LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries [J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57, 4188-4194.
- [20] YAO L, YONG F, XI G. 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: 44107-44114.
- [21] YAO L, YAO H, XI G, 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): 10-15.
- [22] LI L, FAN E, GUAN Y, et al. Sustainable recovery of cathode materials from spent lithium-ion batteries using lactic acid leaching system [J]. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(6): 5224-5233.

- [23] ZHANG X, LI L, FAN E, et al. Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries [J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47: 7239-7302.
- [24] 韩路, 贺狄龙, 刘爱菊, 等. 动力电池梯次利用研究进展[J]. 电源技术, 2014, 38(3): 3-5.
HAN L, HE D L, LIU A J, et al. Advances in cascade utilization of power batteries [J]. Power Supply Technology, 2014, 38(3): 3-5.
- [25] GRATZ E, SA Q, HE M, et al. Synthesis of high performance $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ from lithium-ion battery recovery stream [J]. Journal of Power Sources, 2015, 282: 140-145.
- [26] LI L, ZHANG X, FAN E, et al. Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47: 7239-7302.
- [27] WENG Y, XU S, HUANG G. Synthesis and performance of $\text{Li}[(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})(1-x)\text{Mg}_x]\text{O}_2$ prepared from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 246: 163-172.
- [28] HE L P, SUN S Y, YU J G. Performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ prepared from spent lithium-ion batteries by a carbonate co-precipitation method[J]. Ceramics International, 2018, 44: 354-357.
- [29] LI L, ZHANG X, CHEN R, et al. Synthesis and electrochemical performance of cathode material $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014, 249: 28-34.
- [30] YANG Y, HUANG G Y, MING X, et al. Synthesis and performance of spherical $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ regenerated from nickel and cobalt scraps [J]. Hydrometallurgy, 2016, 165: 358-369.
- [31] LIANG L, DU K, PENG Z, et al. Co-precipitation synthesis of $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ precursor and characterization of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material for secondary lithium batteries[J]. Electrochimica Acta, 2014, 130: 82-89.
- [32] ZHANG S, DENG C, YANG S Y. An improved carbonate coprecipitation method for the preparation of spherical $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2009, 484(1/2): 519-523.
- [33] ZHAO X, ZHOU F, DAHN J R. Phases formed in Al-Doped $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$ prepared by coprecipitation: formation of layered double hydroxide [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155: 642-647.
- [34] YUE Y, SONG S, FENG J, et al. Short process for regenerating Mn-rich cathode material with high voltage from mixed-type spent cathode materials via a facile approach science direct[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 186: 123-130.
- [35] PARK S H, KANG S H, SUN Y K, et al. Physical and electrochemical properties of spherical $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ cathode materials [J]. Journal of Power Sources, 2008, 177(1): 177-183.
- [36] LIANG L, DU K, PENG Z, et al. Co-precipitation synthesis of $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ precursor and characterization of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material for secondary lithium batteries[J]. Electrochimica Acta, 2014, 130: 80-89.
- [37] ZHANG S, DENG C, YANG S Y, et al. An improved carbonate coprecipitation method for the preparation of spherical $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2009, 484 (1/2): 519-523.
- [38] LEE C K, RHEE K I. Preparation of LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2002, 109(1): 17-21.
- [39] KIM D S, SOHN J S, LEE C K. Simultaneous separation and renovation of lithium cobalt oxide from the cathode of spent lithium-ion rechargeable batteries[J]. Journal of Power Sources, 2004, 132(1/2): 145-149.
- [40] SHI Y, CHEN G, CHEN Z, et al. Effective regeneration of LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries: a direct approach towards high-performance active particles [J]. Green Chemistry, 2018, 20: 851-862.
- [41] LIU Y, YU H, WANG Y, et al. Microwave hydrothermal renovating and reassembling spent lithium cobalt oxide for lithium-ion battery [J]. Waste Management, 2022, 143: 186-194.
- [42] LIU Y J, QI H U, XIN L I, et al. Recycle and synthesis of LiCoO_2 from incisors bound of Li-ion batteries[J]. 2006, 16(4): 4-6.
- [43] NIE H, LONG X, SONG D, et al. LiCoO_2 : Recycling from spent batteries and regeneration with solid state synthesis[J]. Green Chemistry, 2015, 17(2): 1276-1280.
- [44] HARUNA A B, BARRETT D H, RODELLA C B, et al. Microwave irradiation suppresses the Jahn-Teller distortion in Spinel LiMn_2O_4 cathode material for lithium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2022, 426. DOI: 10.1016/j.electacta. 2022.140786.