

回收废锂离子电池中贵金属元素的研究进展

黄旭^{1,2} 戴庆伟^{2*}

(重庆科技学院¹ 化学化工学院; ² 冶金与材料工程学院 重庆 401331)

摘要 随着电力储能需求的激增,大量投入市场的锂离子电池在废弃时面临回收率低下的问题。废弃锂电池中锂、钴等贵金属作为战略性资源,存在短缺风险,对其提取并回收在减少环境污染的同时具有显著经济意义。湿法冶金工艺因其低能耗污染等优势,在回收锂电池贵金属的研究中应用广泛。本文在阐述锂电池结构的基础上,从浸出液、预处理等方面对工艺与机制进行深入分析,并简述以生物浸出液为主的生物湿法冶金作用机制与影响因素。此外,火法冶金技术在锂电池回收方面发展势头迅猛,文章归纳近期新兴工艺与回收机理。最后,总结现阶段工艺回收废锂离子电池中贵金属的局限,对未来技术升级进行展望,旨在促进贵金属回收进程,助力实现国家“双碳”目标。

关键词 湿法冶金 生物湿法 锂电池回收 火法冶金

Reviews on Recovering Noble Metals from Waste Lithium-Ion Batteries

Huang Xu^{1,2}, Dai Qingwei^{2*}

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, ² School of Metallurgy and Materials Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing, 401331)

Abstract With the surge in demand for electric energy storage, abundant waste lithium-ion batteries face the problem of low recycling rate. Lithium, cobalt and other noble metals in waste lithium-ion batteries, as strategic resources, are at risk of shortage. Extracting and recycling them has significant economic significance while reducing environmental pollution. Due to the advantages of low energy consumption and pollution, hydrometallurgy is widely used in the research of recovering precious metals from lithium-ion batteries. On the basis of expounding the structure of lithium battery, this paper deeply analyzes the processes and mechanisms from the aspects of leaching solution and pretreatment, and briefly describes the mechanisms and influencing factors of biological hydrometallurgy dominated by biological leaching solution. In addition, pyrometallurgical technology is developing rapidly in the recovery of lithium batteries. The recent emerging processes and recovery mechanisms are also summarizes. Finally, in order to promote the precious metal recycling process and help achieve the goal of “double carbon”, the limitations of recycling precious metals from waste lithium batteries at the present stage are summarized, and the future technology upgrading is prospected.

Keywords Hydrometallurgy, Biohydrometallurgy, Lithium battery recycling, Pyrometallurgy

锂离子电池凭借其卓越的电化学性能,满足了数码产品和电气化设备的能量需求。随着新能源汽车的转型、工业储能供给的激增以及电子元件的更新换代^[1],大量由短寿命(通常 1~3 年^[2])锂离子电池产生的电子垃圾,不可避免地导致了严重的水和土壤污染等环境问题^[3]。在众多国家已对电池回收制定的严格政策背景下,

升级与优化锂电池回收技术已成为继提高电池能量密度和消除枝晶之后的又一热点研究(图 1)。欧盟在 2016 年时已规定成员国对废弃电池回收率不低于 45%^[4]。我国已拟定《废电池污染控制技术政策》草案文件,旨在预防电池回收再生期间造成的污染^[5]。特别在“双碳背景”下,着重强调了健全资源循环利用体系并实现可再生资源的

* 联系人,戴庆伟 男,博士,教授,主要从事材料科学研究。E-mail: qingwei.dai@qq.com

重庆市高校创新研究群体项目(CXQT21030)、重庆市青年专家工作室和重庆英才计划项目(CQYC201905100)资助

2022-04-03 收稿,2022-06-30 接受

高效率回收。

有学者预测到 2040 年时,全球的废锂重量将超过 400 万吨^[6],然而由于对 LiFePO_4 等为主要原料的锂电池需求显著增加,锂在未来几十年内面临短缺的风险^[7]。废锂电池可被认为是二次原料来源,且可再次用于制备 $\text{MnCoFe}_2\text{O}_4$ 磁性纳米吸附剂^[8]等高附加值材料,对其回收可实现最大经济可行性效益以及环境污染最小的资源再利用。对废锂电池的回收通常采用湿法冶金技术,典型的湿法冶金流程首先是对废弃锂电池进行归类与机械处理,通过浸出液将固体废物中的贵金属由固相溶解到液相并进行提纯^[9]。湿法冶金会产生大量废水,而新兴以生物浸出剂为代表的生物湿法冶金工艺可大幅度减少污染排放,应用前景广阔^[10]。此外,火法冶金工艺长期以来一直用于回收铅电池,近期正发展应用于回收锂电池中,助力实现其产业化回收。

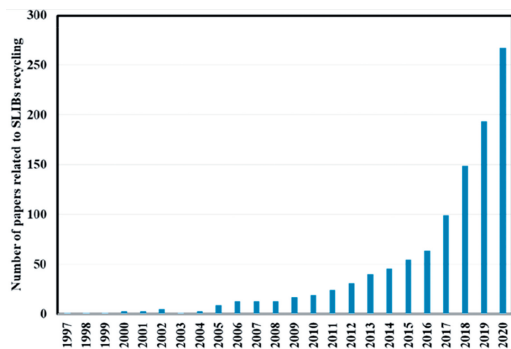


图 1 基于 web of science 统计的与回收锂电池相关论文数量^[11]

Fig. 1 Number of papers related to recycling LIBs based on statistics of web of science^[11]

本文聚焦于回收锂电池贵金属的各工艺机理与近期新技术的升级优化。首先根据锂离子电池结构阐明回收的经济与环境意义,为后面处理工艺与机制做铺垫。在湿法酸浸回收贵金属的工艺基础上,总结不同浸出液的工作机制与还原剂的优化方案,且为提高浸出效率与浸出贵金属纯度,简述浮选预处理技术。其次,阐明生物湿法作用机理与影响因素,并介绍火法冶金工艺最新机制和绿色发展趋势。最后,对现阶段各工艺的局限性进行总结,并对未来回收废弃锂电池的发展提出展望,旨在促进贵金属的高效、高速、高纯的回收。

1 锂离子电池结构

废弃锂电池经过度充电,阳极上沉积的金属

锂会在潮湿环境中剧烈氧化,存在爆炸风险^[12]。因此需将锂离子及时提取。锂电池由两个薄膜电极组成,阴极活性材料通常为含有镍、钴等贵金属元素的含锂氧化物,阳极材料中含有铜箔或石墨,活性电极材料通过聚偏二氟乙烯(PVDF)等有机粘合剂附着在集电极箔上^[13,14]。具有毒性的钴广泛应用于电子通信设备和航空航天制造,且面临短缺的风险,回收不仅减少污染且具有战略发展意义^[15]。同时,锂电池通常含有 3%~10% 的 Al, 0~25% 的 Fe 以及 5%~12% 的 Mn^[16]。锂电池的聚合物电解质或液体电解质含有的 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 等物质,倾向与水或酸反应产生 HF、 PF_5 等有毒物,易渗入土壤以及对大气环境造成污染^[17]。此外,锂电池的隔膜通常由聚乙烯(PE)或聚丙烯(PE)等聚合物制成;外壳等其余部分含有的有机化学品(约 15%)和塑料(约 7%)可再次用于特定的制造行业^[18]。

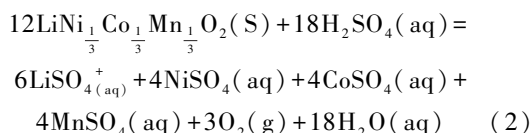
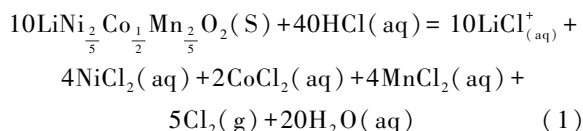
2 湿法冶金

常规浸出液可分为酸性浸出液和铵基碱性浸出液,后者是通过氨对钴离子的强络合作用实现对贵金属高效浸出。然而,铵基碱性浸出体系无法及时对锂、钴及镍等有价金属进行分级提取^[19],本文着重归纳酸性浸出液的研究进展。

2.1 浸出液

2.1.1 无机酸浸出液

湿法回收废锂电池时,首先需拆解并分离含贵金属的废料,通过无机强酸解离出的氢离子可在氧化环境下将贵金属浸取到水溶液中。硫酸和盐酸对锂、钴等贵金属都具有较强的浸取效果,其浸出机理可如式(1)和式(2)^[20]所示。



为实现金属元素的分级提取与回收,通过 Cyanex272 等萃取液可将贵金属从水相萃取到有机相中。以高锰酸钾和二甲基乙二肼($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$)为沉淀剂可分别从浸出液中沉淀锰和镍。锂可在饱和 Na_2CO_3 中转化为 Li_2CO_3 沉淀,剩余液为高纯度 CoSO_4 溶液,而杂质铁以

FePO₄ 的形式留存于废料中^[21,22]。在相同条件(浓度、固液比、温度等)下,盐酸浸出液中的氯离子可促使废锂电池反应表层活泼,加速浸出进程,较硫酸相比具有更高的浸出效率^[23,24]。Barik 等^[25]在 80℃ 下用 4mol/L 盐酸浸出 1h,钴和锂的浸出效率均高于 99%。此外,盐酸浸出的废液中可再次回收游离酸,残留在溶液中的 Cl⁻ 经过分离和净化后,有巨大潜力被重复利用,且通过溶剂萃取分离金属氯化物比从硫酸盐介质中更容易^[26]。然而,使用盐酸浸出不可避免会产生氯气,危害人体与环境,后续需对尾气进行处理。

2.1.2 有机酸浸出液

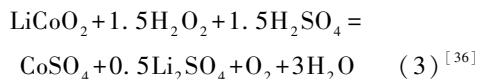
以强无机酸为工作介质的湿法工艺较低腐蚀性有机酸相比,能耗与安全风险较高,同时操作条件严格,温和有机酸在保证浸出率的同时可满足绿色化学的要求^[27]。以柠檬酸为例,钴离子在柠檬酸中的溶解遵循还原-络合机理,即三价钴离子氧化物在氢离子和还原剂作用下还原为二价钴离子氧化物并溶解,再转化为柠檬酸盐析出。这种非均相反应发生在固液界面上,当钴离子溶解时,由于晶格受到干扰,便可通过络合作用被过滤到溶液中^[28]。Nayaka 等^[23]证实 LiCoO₂ 在柠檬酸和抗坏血酸还原剂的混合物中通过还原-络合机制几乎完全溶解。

需说明的是,多相反应的机理一般由化学反应和溶液中的离子转移共同决定,而浸出反应一般由离子转移速率和化学反应速率中最慢的那一个决定^[29]。具有强还原性的草酸浸出 LiCoO₂ 的过程受化学反应速率控制,且无需额外添加还原剂,仅通过浸出过滤即可直接从废弃锂电池中回收钴和锂,显著缩短贵金属循环时间^[30]。Zhang 等^[31]以固液比 20g/L 的 0.6mol/L 草酸为浸出剂,在 75℃ 下反应 2 h,对镍、锰和钴元素的浸出效率高达 98%。此外,苹果酸^[32]、乳酸^[33]都已投入到回收废弃锂电池的浸出研究中。

2.2 还原剂

对贵金属元素进行还原,可促进其转化为易溶解的化合物,从而提高浸出效率^[34]。Vieceli 等^[35]通过焚烧废锂电池,以阳极石墨对金属进行热还原,而后仅在 0.5mol/L 硫酸中浸出 60min,锂、锰、镍和钴的浸出效率即可达到 70% 以上。然而该方法不仅具有爆炸风险,且在 700℃ 以上的高温中易产生大量废气与挥发颗粒,在高能耗下严重污染环境。

在浸出液中添加还原剂可同样实现对贵金属的还原,且清洁无污染。H₂O₂ 的氧化还原电位较低,作为还原剂不易引入杂质到体系,被广泛应用于研究中,其辅以硫酸浸出液的反应如式(3)^[36]所示。然而,H₂O₂ 易分解,使得操作及运输条件较为严格,实际浸出率远低于理论值^[37]。Vieceli 等^[38]报道以 Na₂S₂O₅ 作为还原剂更倾向于萃取锂、钴等活性组分,而不会促进铜、铝、铁等杂质金属的溶解,后者会增加净化难度。然而,Na₂S₂O₅ 的负载量较低,仅为 20g/L^[39]。Rose 等^[40]选择负载量高达 100g/L 的乙二醇(EG)作为还原剂,废锂电池中的贵金属元素浸出效率均高于 95%。综合考虑浸出效率、能耗和安全问题,Sun 等^[41]提出以低活化能的 SnCl₂ 代替 H₂O₂、辅以马来酸对 LiNi_xCo_yMn_xO₂ 中锂和钴的浸出效率高达 98.67% 和 97.5%,且浸出液中 Sn 残留物可能会促进富镍正极材料的再合成。



同时,以具有还原特性的有机物如葡萄糖等作为还原剂,在湿法回收工艺中兼具创新与环保特性。葡萄糖在 Co³⁺ 的存在下,可以依次分解氧化为甲酸、醛酮和醛酮酸等,甲酸可再次被氧化成 CO₂ 和 H₂O,这些环保中间产物可作为性能优良的绿色还原剂^[42]。Meng 等^[43]通过 0.02mol/L 葡萄糖辅以 1.5mol/L 磷酸在 80℃ 下经 2h 浸取超过 98% 的钴和近 100% 的锂。此外,橙皮粉等还原性生物质已实现浸出 99% 的镍、锰、钴和锂^[44]。

2.3 浮选预处理

为获得高纯度浸出材料,提升浸出效率,现阶段湿法冶金需拆除废锂后再收集阴极。然而人工拆解过程存在安全隐患,且难以大规模工业化回收,因此亟需升级废锂电池的预处理技术^[45]。

浮选可利用表面润湿性差异分离 LiCoO₂ 和石墨,亲水的强极性 LiCoO₂ 在浮选过程中沉入浮选槽底部,而具有疏水性的非极性石墨上浮进泡沫层^[46]。然而由于电极颗粒表面易被有机粘结剂和有机电解质包裹导致润湿性相同,难以实现浮选过程中的分离,因此需对有机层进行去除^[18]。去除有机层的机制可简要概括为化学分解、物理分解及物理破坏。He 等^[47]首次采用 Fenton 试剂将高分子材料分解成小分子,有机层被氧化成 CO₂ 和 H₂O,进而恢复电极材料原有的

润湿性,实现浮选的有效分离。Zhang 等^[45]在 500℃ 的热解温度下将有机层物质彻底分解,并通过超声清洗去除残留在电极材料颗粒表面的热解产物,暴露金属与石墨的原有表面。Yu 等^[48]根据 LiCoO_2 和石墨的特殊结构特提出研磨浮选的新思路。在研磨过程中,石墨层状结构受剪切力倾向剥落,暴露出大量新的疏水表面,同时 LiCoO_2 颗粒上的有机涂层被磨损,最终恢复电极材料润湿性的差异。

然而,浮选技术受锂电池质量的影响,通常金属的直接回收产率较低,且过程中产生的大量杂质铁使后续分离复杂化^[49],现阶段低温氯化焙烧也被广泛应用于去除有机质的预处理中^[50]。

3 生物湿法冶金

细菌和真菌等微生物在温和条件下,通过产生 Fe^{3+} 或 H^+ 等浸出剂溶解废锂电池基质,将不溶性钴硫化物、镍硫化物等转化为水溶性金属硫酸盐,进而从固体化合物提取可溶性贵金属元素^[30]。此外,微生物可利用单质硫现场生产硫酸源,降低浓硫酸运输成本,同时减少了工业生产污染^[51]。通过生物湿法冶金工艺可减少能源消耗,降低污染排放,有望替代传统的湿法冶金技术。

3.1 非接触络合溶解机制

生物浸出的酸解机制主要与传统湿法一致,而氧化还原机制单纯依靠于氧化的 Fe^{3+} ,微生物的主导性甚微。这里简述生物浸出的络合溶解机制,通过该机制的真菌生物浸出已被证实可以从废锂电池中浸出钴和锂。在该过程中,钴离子首先被质子取代,再与微生物产生的次生代谢物发生螯合反应,形成可溶的有机金属配合物^[52-54];此外,钴和锂在生物浸出液的溶解依赖于非接触机制,而不是接触机制,如图 2 所示。微生物氧化溶液中 Fe^{2+} 产生的 Fe^{3+} 与材料表面接触并被还原,过程中 Fe^{3+} 以及被氧化的硫化物可促进有机金属配合物溶解,形成循环^[55]。

3.2 影响因素

氧化亚铁硫杆菌对金属硫化物具备优异氧化能力,本文以其为例归纳其生物浸出效率的影响因素。首先浸出效率受 pH 和温度影响,强酸性环境可避免氧化亚铁硫杆菌产生的硫酸因中和 OH^- 而钝化^[56],同时,温度可通过影响扩散传质系数进而影响浸出效率^[57]。当 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的比率较高时,氧化亚铁硫杆菌通常在 20~35℃ 的温度

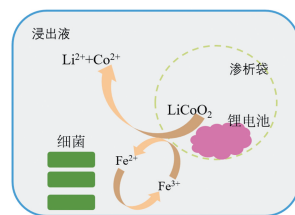


图 2 Co 和 Li 的非接触生物浸出示意图^[52]

Fig. 2 Schematic representation of non-contact bioleaching^[52]

范围与 1.8~2.0 的 pH 范围内生长最快^[58]。其次,氧化亚铁硫杆菌对 Fe^{2+} 的氧化主要发生在培养基中,提升溶解氧浓度有利于强化其氧化能力^[59]。此外,微生物生长离不开可吸收的碳源,其类型和浓度直接影响有机酸的产量^[60]。除碳源外,嗜酸性微生物的浸出效率与铁和硫浓度相关。当浓度较低时,由于缺失生长和活动的基本能源,导致浸出困难,通常需要补充可溶性亚铁和元素硫以促进其生长活性^[61]。然而值得注意的是,可溶性亚铁的添加存在临界值,过量会导致氧化铁和钴的共沉淀,反而降低浸出效率^[62]。

4 火法冶金

由于火法冶金工艺需要较高工作温度,且提取的金属纯度较低,大部分工作都集中于利用湿法冶金工艺回收废锂。然而,近期的报道表明火法冶金工艺不仅生产率高,且有利于实现大规模产业化的回收应用^[63],其回收阴极活性材料中贵金属的技术可粗分为焙烧及阴极再生。

4.1 焙烧

利用石墨或铝等还原剂可在高温环境下直接焙烧以还原阴极活性贵金属,得到目标产品^[11]。Mao 等^[64]综合分析石墨促进氧八面体锂电池分解,并同时降低火法温度的机理。首先石墨燃烧与锂电池热解互为偶联反应,其次碳对氧的强大吸引力致使氧八面体坍塌,此时锂和钴已从电池基体中逸出,促使反应在相对较低的温度下进行。

然而此时焙烧温度仍在 1000℃ 以上,通过添加焙烧剂可有效降低工作温度,并促进贵金属选择性地转化为可溶的二氯化物或硫酸盐,同时杂质铁以氧化物的形式存在,实现浸出分离^[65]。Dang 等^[66]以氯化钙作为氯化焙烧剂提取锂,800℃ 焙烧后对锂提取效率达 90.58%。除氯化钙外,以氯化铵作为氯化剂进行氯化焙烧时,其可分解为氨气和氯化氢气体,同时氯化氢可进一步与阴极活性材料反应。铵离子和氯离子分别作为还

原剂和氯化剂,在破坏废锂电池晶体结构的同时将 Co^{3+} 还原为 Co^{2+} ,最终使 LiCoO_2 转化为高度水溶性的金属氯化物,降低焙烧温度及反应能耗^[50,67]。Fan 等^[68]在 $\text{LiCoO}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ 质量比为 1:2 的条件下,350℃ 反应 20min 后,回收 99% 以上的钴和锂。

除氯化外,硫酸化焙烧过程中只需用水就可以从复杂的阴极组分中高效、选择性地提取锂。其机理为,电池中钴首先在室温下被还原为二价硫酸盐,此后随温度升高,不稳定层状结构中的锂离子释放并与 SO_4^{2-} 结合生成 Li_2SO_4 ^[69]。Shi 等^[70]在 700℃ 下对 LiCoO_2 进行 120min 的硫酸化焙烧,锂的浸出率达 99.5%。最新研究表明,可通过控制硫酸量使硫以 SO_4^{2-} 的形式进行再循环和彻底回收,显著提高其原子效率,促进绿色化学的发展^[71]。

除添加硫酸盐外,还可加入具有还原性的物质进行还原焙烧。Zhang 等^[72]以碳质还原剂对阴极废料进行焙烧,在 10min 内即可在碳酸溶液中选择性浸出 80% 以上的锂。此外,与传统加热过程相比,微波辐射可促进废锂电池晶体结构的破坏,产生无序晶体结构和晶格裂纹,促进碳热还原反应^[73]。当碳剂量达到 18% 时,碳热还原反应

可以充分发生^[74]。近期,Zhao 等^[75]微波热解澳洲坚果壳进行还原焙烧,锂的浸出率达 93.4%。因生物质热解与 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的分解互为偶联反应,在降低焙烧温度的同时,大幅提高还原焙烧过程的效率,提供了以生物质作为焙烧还原剂的新思路。

4.2 阴极再生

阴极再生利用高温相变技术从锂电池阴极中提取贵金属,并同时将其转化为前驱体,获取高价值产品^[11]。锂熔盐易形成液相与前驱体反应,并在晶体结晶和颗粒生长期间提供液体环境,可用于合成高性能阴极材料^[76]。Shi 等^[77]首次使用共晶锂熔盐对降解的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 阴极颗粒进行常压下锂化,通过将常压低温熔盐反应与短时热退火相结合,直接再生阴极粒子,并确定其锂存储容量、循环稳定性和放电速率可以恢复到原始材料水平。Li 等^[78]对 LiFePO_4 电池材料阴极进行直接再生,工艺流程如图 3 所示,在获得高纯度阴极 LiFePO_4 混合物同时,高效回收了阳极石墨混合物及铝箔、铜箔等副产品。未经酸浸的阴极混合物材料在 600~800℃ 下直接再生为 Li_2CO_3 ,重新应用于锂离子电池。

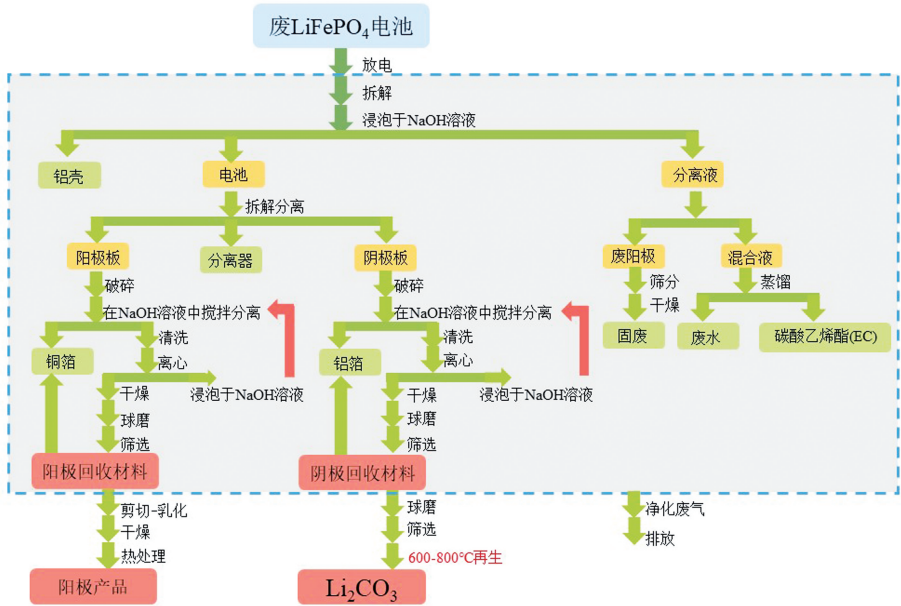


图 3 废 LiFePO_4 的直接再生工艺流程^[78]

Fig. 3 Direct regeneration process of waste LiFePO_4 ^[78]

直接再生工艺能够避免大量能源和化学品的使用,显著降低成本和二次废物^[79]。然而较间接阴极再生工艺相比,难以定向获得高纯度产品。

Reffy 等^[80]报道了以有机酸相结合的阴极再生技术,工艺流程如图 4 所示。首先通过抗坏血酸从废弃阴极材料中浸出贵金属离子,然后采用草酸

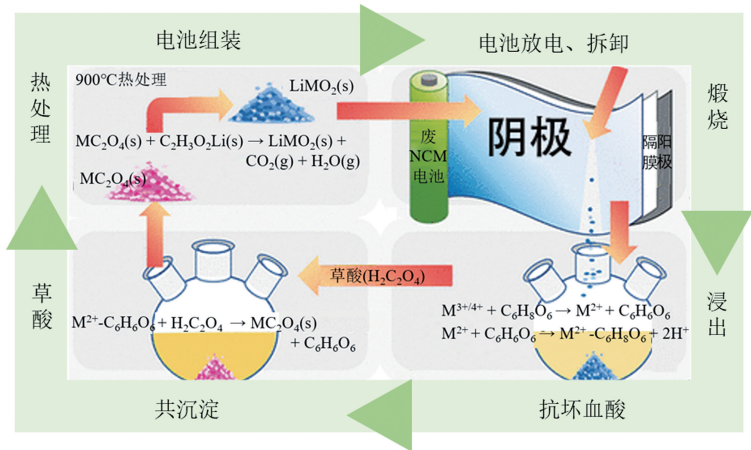


图 4 间接阴极再生工艺流程图^[80]

Fig. 4 Flow chart of cathode regeneration process^[80]

共沉淀法对其以金属草酸盐的形式回收,最后在 800℃ 下通过金属草酸盐热处理再生阴极并成功复制了原有六角层状结构,恢复其原始能力。

阴极再生作为绿色环保的电极废料回收再生工艺,最大程度上满足了高效、高经济回报、高环境效益和高安全性的回收原则,助力低碳排放^[81,82]。

5 现阶段局限与挑战

湿法冶金工艺虽具有高选择性、低成本等优势,同时随技术更新升级,酸输入量逐渐降低。较火法工艺相比,能耗低且不易排放固体颗粒物^[83]。然而湿法不可避免地会产生大量由放射性元素、重金属离子和其他化合物组成的废水需后续净化处理。且在过程中会产生由含贵金属的浸出残渣和杂质沉淀物组成的固体废物,通常还需电沉积等工艺回收金属状态的镍和钴,这些额外过程显著增加了总分离成本^[30]。

生物浸出作为环境友好且经济高效的节能工艺,可有效代替传统湿法中腐蚀性酸基浸出技术。而现阶段生物湿法回收锂电池面临的主要瓶颈是浸出效率的低下。由于其反应动力学缓慢,直接导致所需工时长至几天,无法实现大规模工业化回收^[84]。此外,还需考量微生物培养的基础设施建设及维护成本。

火法冶金工艺虽操作简单且工艺流程短,后续在温和水溶液中即可将贵金属浸出,较湿法工艺更易实现锂电池回收的大规模产业化。但其需要高能量输入,回收效率近乎与成本呈正相关态势,且在焙烧等过程中,大量有害气体排放易对环

境产生恶劣影响^[85]。

6 结论与展望

在锂电池需求量激增的背景下,为防止战略性贵金属的短缺并满足未来对锂的需求,高效且低污染回收废弃锂电池中的贵金属已成为研究热点。作为较成熟的回收工艺,传统的湿法及火法冶金仍面对一些局限,基于上述对工艺与机制的分析,提出以下展望以促进技术升级与贵金属的高效回收。

(1)湿法冶金的首要挑战为无法实现像火法冶金回收废锂电池的大规模产业化。现阶段仍需以提升浸出效率的研究为主,综合浸出液、还原剂以及溶液环境因素,优化最佳配比方案。

(2)为降低处理湿法冶金排放废水的成本及环境影响,避免不必要的元素和化合物积聚,以生物溶剂为代表的生物技术在锂电池回收应用中前景广阔。未来研究还需找寻最佳回收钴、锂等元素菌种类,同时优化微生物的生长条件,以达到最大的生物浸出效率。

(3)火法冶金作为高能源需求及高有害气体排放的工艺技术,建立综合性的资源回收系统以降低成本及环境污染十分有必要。而阴极再生作为环境友好且经济效益丰厚的火法工艺,发展前景巨大,还应深入探究与技术升级。此外,正新兴再生阳极废弃石墨结构,以实现锂电池的全面回收。

参 考 文 献

[1] Wang Y, Zhang C, Zhang L, et al. J. Power Sources, 2021, 507(1): 230282.

- [2] Liu P, Xiao L, Tang Y, et al. J. Therm. Anal. Calorim. , 2019, 136(3) : 1323~1332.
- [3] Zhang X X, Li L, Fan E, et al. Chem. Soc. Rev. , 2018, 47: 7239~7302.
- [4] Wang M M, Zhang C C, Zhang F S. Waste Manage. , 2016, 51: 239~244.
- [5] Wang M M, Zhang C C, Zhang F S. Waste Manage. , 2017, 67: 232~239.
- [6] Richa K, Babbitt C W, Gaustad G, et al. Resour. Conserv. Recy. , 2014, 83(1) : 63~76.
- [7] Kuang G, Li H, Hu S, et al. Hydrometallurgy, 2015, 157: 214~218.
- [8] Atia T A, Elia G, Hahn R, et al. J. Energy Chem. , 2019, 35: 220~227.
- [9] Rác R, Ilea P. Hydrometallurgy, 2013, 139: 116~123.
- [10] Roy J J. ACS Sustain. Chem. Eng. , 2021, 9(8) : 3060~3069.
- [11] Zhou M, Li B, Li J, et al. ACS ES&T Eng. , 2021, 1(10) : 1369~1382.
- [12] Lee C K, Rhee K L. Hydrometallurgy, 2003, 68(1-3) : 5~10.
- [13] Chen L, Wang P, Shen Y, et al. Bioresource Technol. , 2021, 323(9) : 124584.
- [14] Xiao J, Li J, Xu Z. J. Hazard. Mater. , 2017, 338: 124~131.
- [15] Dehaine Q, Tijsseling L T, Glass H J, et al. Miner. Eng. , 2021, 160(1) : 106656.
- [16] Porvali A, Aaltonen M, Ojanen S, et al. Resour. Conserv. Recy. , 2019, 142: 257~266.
- [17] Fan X L, Wang C S. Chem. Soc. Rev. , 2021, 50: 10486~10566.
- [18] Tao Z, He Y, Wang F, et al. Waste Manage. , 2014, 34(6) : 1051~1058.
- [19] 王玥, 郑晓洪, 陶天一, 等. 化工进展, 2022, 41(8) : 4530~4543.
- [20] 蒋梦迪, 张继予, 谢宏泽, 等. 化工技术与开发, 2021, 50(3) : 60~65.
- [21] Sattar R, Ilyas S, Bhatti H N, et al. Sep. Purif. Technol. , 2019, 209: 725~733.
- [22] Li H, Xing S, Liu Y, et al. ACS Sustain. Chem. Eng. , 2017, 5(9) : 8017~8024.
- [23] Nayaka G P, Manjanna J, Pai K V, et al. Hydrometallurgy, 2015, 151: 73~77.
- [24] Joulie M, Laucournet R, Billy E. J. Power Sources, 2014, 247(feb.1) : 551~555.
- [25] Barik S P, Prabakaran G, Kumar L. J. Clean. Prod. , 2017, 147: 37~43.
- [26] Lv W, Wang Z, Cao H, et al. Waste Manage. , 2018, 79: 545~553.
- [27] Golmohammadzadeh R, Faraji F, Rashchi F. Resour. Conserv. Recy. , 2018, 136: 418~435.
- [28] Yao L, Feng Y, Xi G. RSC Adv. , 2015, 5: 44107~44114.
- [29] Li L, Ge J, Chen R, et al. Waste Manage. , 2010, 30(12) : 2615~2621.
- [30] Xin Y, Guo X, Chen S, et al. J. Clean. Prod. , 2016, 116: 249~258.
- [31] Zhang X, Bian Y, Xu S, et al. ACS Sustain. Chem. Eng. , 2018, 6(5) : 5959~5968.
- [32] Sun C, Xu L, Chen X, et al. Waste Manage. Res. , 2017, 36(2) : 113~120.
- [33] Li L, Fan E, Guan Y, et al. ACS Sustain. Chem. Eng. , 2017, 5(6) : 5224~5233.
- [34] Zhao J, Zhang B, Xie H, et al. Environ. Res. , 2019, 181: 108803.
- [35] Vieceli N, Casasola R, Lombardo G, et al. Waste Manage. , 2021, 125: 192~203.
- [36] Pagnanelli F, Moscardini E, Granata G, et al. J. Ind. Eng. Chem. , 2014, 20(5) : 3201~3207.
- [37] Setiawan H, Petrus H, Perdana I. Int. J. Min. Met. Mater. , 2019, 026(001) : 98~107.
- [38] Vieceli N, Nogueira C A, Guimarães C, et al. Waste Manage. , 2017, 71: 350~361.
- [39] Meshram P, Pandey B D, Mankhand T R, et al. JOM, 2016, 68(10) : 2613~2623.
- [40] Rose S, Xu P, Gao H, et al. Adv. Energy Sustain. Res. , 2021, 2(8) : 2100040.
- [41] Sun L Y, Liu B R, Wu T, et al. Int. J. Min. Met. Mater. , 2021, 28(6) : 991~1000.
- [42] Chen, Xiangping, Fan, et al. J. Clean. Prod. , 2016: 3562~3570.
- [43] Meng Q, Zhang Y, Dong P. Waste Manage. , 2017, 64: 214~218.
- [44] Wu Z, Soh T, Chan J J, et al. Environ. Sci. Technol. , 2020, 54(15) : 9681~9692.
- [45] Zhang G, He Y, Yi F, et al. ACS Sustain. Chem. Eng. , 2018, 6(8) : 10896~10904.
- [46] Zhang T, He Y, Wang F, et al. Sep. Purif. Technol. , 2014, 138: 21~27.
- [47] He Y, Zhang T, Wang F, et al. J. Clean. Prod. , 2016, 143: 319~325.
- [48] Yu J, He Y, Ge Z, et al. Sep. Purif. Technol. , 2017, 190: 45~52.
- [49] Li J, Chen Z, Shen B, et al. J. Clean. Prod. , 2017, 140(3) : 1148~1155.
- [50] Qu X, Xie H, Chen X, et al. ACS Sustain. Chem. Eng. , 2020, 8(16) : 6524~6532.
- [51] Gallegos M V, Falco L R, Peluso M A, et al. Waste Manage. , 2013, 33(6) : 1483~1490.
- [52] Sethurajan M, Gaydardzhiev S. Resour. Conserv. Recy. , 2020, 165: 105225.
- [53] Horeh N B, Mousavi S M, Shojaosadati S A. J. Power Sources, 2016, 320: 257~266.
- [54] Ren W X, Li P J, Geng Y, et al. J. Hazard. Mater. , 2009, 167(1) : 164~169.
- [55] Xin B, Zhang D, Xian Z, et al. Bioresource. Technol. , 2009, 100(24) : 6163~6169.
- [56] Hong Y, Valix M. J. Clean. Prod. , 2014, 65: 465~472.
- [57] Habibi A, Kourdestani S S, Hadadi M. Waste Manage.

Res. , 2020, 38(3) : 232~244.

[58] Rawlings D E. Annu. Rev. Microbiol. , 2002, 56(1) : 65~91.

[59] Liang G, Li P, Liu W P, et al. J. Mater. Cycles. Waste, 2016, 18(4) : 742~751.

[60] Bahaloo~Horeh N, Mousavi S M. Waste Manage. , 2017, 60: 666~679.

[61] Boxall N J, Cheng K Y, Bruckard W, et al. J. Hazard. Mater. , 2018, 360: 504~511.

[62] Heydarian A, Mousavi S M, Vakilchah F, et al. J. Power Sources, 2018, 378: 19~30.

[63] Kwon O S, Sohn I. Resour. Conserv. Recy. , 2020, 158: 104809.

[64] Mao J K, Li J, Xu Z. J. Clean. Prod. , 2018, 205: 923~929.

[65] Cong X, Cheng H W, Li G S, et al. Int. J. Min. Met. Mater. , 2017, (04) : 377~385.

[66] Dang H, Li N, Chang Z, et al. Sep. Purif. Technol. , 2019, 233: 116025.

[67] Yang J, Zhang Z, Zhang G, et al. Hydrometallurgy, 2021, 203(6) : 105638.

[68] Fan E, Li L, Lin J, et al. ACS Sustain. Chem. Eng. , 2019, 7(19) : 16144~16150.

[69] Lin J, Li L, Fan E, et al. ACS Appl. Mater. Interf. , 2020, 12(16) : 18482~18489.

[70] Shi J, Peng C, Chen M, et al. JOM, 2019, 71(12) : 4473~4482.

[71] Lin J, Liu C, Cao H, et al. Green Chem. , 2019, 21: 5904~5913.

[72] Zhang J, Hu J, Zhang W, et al. J. Clean. Prod. , 2018, 204: 437~446.

[73] Fu Y, He Y, Yang Y, et al. J. Alloy. Compd. , 2020, 832: 154920.

[74] Zhao Y, Liu B, Zhang L, et al. J. Hazard. Mater. , 2020, 384: 121487.

[75] Zhao Y, Liu B, Zhang L, et al. J. Hazard. Mater. , 2020, 396: 122740.

[76] Jiang G, Zhang Y, Meng Q, et al. ACS Sustain. Chem. Eng. , 2020, 8(49) : 18138~18147.

[77] Shi Y, Zhang M, Meng Y S, et al. Adv. Energy Mater. , 2019, 9(20) : 1900454.

[78] Li X, Zhang J, Song D, et al. J. Power Sources, 2017, 345: 78~84.

[79] Gao H, Tran D, Chen Z. Curr. Opin. Electroche. , 2022, 31: 100875.

[80] Refly S, Floweri O, Mayangsari T R, et al. ACS Sustain. Chem. Eng. , 2020, 8(43) : 16104~16114.

[81] Liu D, Su Z, Wang L. Ceram. Int. , 2021, 47(1) : 42~47.

[82] Xu P, Yang Z, Yu X, et al. ACS Sustain. Chem. Eng. , 2021, 9(12) : 4543~4553.

[83] Sethurajan M, Van Hullebusch E D, Fontana D, et al. Crit. Rev. Env. Sci. Tec. , 2019, 49(3) : 212~275.

[84] Huang M H, Ouyang L Z, Ye J S, et al. J. Mater. Chem. A, 2017, 5: 8566~8575.

[85] Fujita T, Chen H, Wang K T, et al. Int. J. Min. Met. Mater. , 2021, 28(2) : 179~192.

(上接第 54 页)

[23] Depaix A, Peyrottes S, Roy B. Curr. Protoc. Nucleic Acid Chem. , 2017, DOI: 10.1002/cpnc.30 .

[24] Takaku H, Konishi T, Hata T. Chem. Lett. , 1977, 6(6) : 655~658.

[25] Ludwig J, Eckstein F. J. Org. Chem. , 1989, 54: 631~635.

[26] Ti G S, Gaffney B L, Jones R. A. J. Am. Chem. Soc. , 1982, 104: 1316~1319.

[27] Warnecke S, Meier C. J. Org. Chem. , 2009, 74: 3024~3030.

[28] Gaur R K, Sproat B S, Krupp G. Tetrahedron Lett. , 1992, 33: 3301~3304.

[29] (a) Schmidt A, Schwerd T, Hamm W, et al. PNAS, 2009, 106(29) : 12067~12072; (b) Nagata S, Takagaki K, Wada T. Chem. Pharm. Bull. , 2012, 60: 1212~1215.

[30] Sun Q, Edathil J P, Wu R Z, et al. Org. Lett. , 2008, 10: 1703~1706.

[31] Yoshikawa M, Kato T, Takenishi T. Tetrahedron Lett. , 1967, 8: 5065~5068.

[32] Yoshikawa M, Kato T, Takenishi T. Bull. Chem. Soc. Jpn, 1969, 42: 3505~3508.

[33] Ludwig J. Acta Biochim. Biophys. Acad. Sci. Hung. , 1981, 16: 131~133.

[34] Burgess K, Cook D. Chem. Rev. 2000, 100: 2047~2060.

[35] Shanmugasundaram M, Senthilvelan A, Xiao Z J, et al. Nucleos. Nucleot. Nucl. Acids, 2016, 35: 356~362.

[36] Kore A R, Shanmugasundaram M, Senthilvelan A, et al. Nucleos. Nucleot. Nucl. Acids, 2012, 31: 423~431.

[37] Mishra N C, Broom A D. J. Chem. Soc. , Chem. Commun. , 1991, 1276~1277.

[38] Ahmadibeni Y, Parang K. J. Org. Chem. , 2006, 71: 5837~5839.

[39] Caton-Williams J, Lin L, Smith M, et al. Chem. Commun. , 2011, 47: 8142~8144.

[40] Mohamady S, Taylor S D. Org. Lett. , 2016, 18: 580~583.

[41] Hecht S M, Kozarich J W. Biochim. Biophys. Acta, Nucleic Acids Protein Synth. 1973, 331: 307~309.

[42] Kadokura M, Wada T, Urashima C, et al. Tetrahedron Lett. , 1997, 38: 8359~8362.

[43] Strenkowska M, Wanat P, Ziemniak M, et al. J. Org. Lett. , 2012, 14: 4782~4785.

[44] Cremosnik G S, Hofer A, Jessen H. J. Angew. Chem. Int. Ed. , 2014, 53: 286~289.

[45] Sau S P, Chaput J C. Org. Lett. , 2017, 19: 4379~4382.

[46] Liao J Y, Bala S, Ngor A K, et al. J. Am. Chem. Soc. , 2019, 141: 13286~13289.