

废旧锂离子电池回收处理技术研究进展

杨宇, 梁精龙, 李慧, 郑天新, 王斌

(华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063009)

摘要: 锂离子电池自上世纪90年代商品化以来, 便以重量轻、体积小、能量密度高、循环性能好等优点, 广泛应用于移动电子设备、电动汽车和储能等领域。随着锂离子电池生命周期的结束, 废旧锂离子电池数量与日俱增。为了保护环境以及对废旧锂离子电池中有价金属进行资源化再利用, 国内外研究者进行了大量的研究。本文从预处理、电极材料的溶解浸出、浸出液中金属离子的提纯三方面归纳了废旧锂离子电池的回收处理方法。综述了浸出液中金属离子提纯方法, 包括化学沉淀法、盐析法、离子交换法、萃取法、电化学法和直接合成电极材料法。最后, 指出了未来废旧锂离子电池回收处理技术研究的发展方向。

关键词: 废旧锂离子电池; 有价金属; 回收处理技术

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.06.002

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 06-0007-06

锂离子电池是采用碳或石墨作负极材料, 用 LiCoO_2 、 LiCo_xO_y 或 $\text{LiCo}_x\text{MnyO}_2$ 作为正极材料的最新一代的二次电池。自从锂离子电池商品化以来, 凭借其重量轻、体积小、能量密度高、循环性能好等优势, 迅速打入于移动电子终端、医疗、航空航天及军事设备市场, 市场份额逐年增加。近年来电动汽车的快速发展又将锂离子电池的生产使用推向了另一个新高度^[1-2]。

自20世纪90年代以来, 随着锂电池广泛应用, 我国成为世界上最大的锂电池生产、消费和出口国, 近年来我国出台了一系列重大政策措施, 促进了新能源汽车市场的蓬勃发展^[3]。2016年我国新能源汽车销量达50.7万辆、保有量超过100万辆, 占全球市场保有量的50%, 预计到2020年累计销量超过500万辆。随着新能源汽车快速发展, 锂离子电池产销量也在迅猛增长。按照相应的报废标准, 锂离子电池回收利用市场已经形成。目前我国废旧锂离子电池回收刚处于起步阶段, 面临诸多的技术和经

济难题, 尽管锂离子电池被视为绿色电源, 但若采用简单掩埋的方法处理, 必将对环境造成巨大的危害。锂离子电池中含有大量的有价金属, 其中含钴5%~20%、锂5%~7%、镍5%~10%^[4-6], 回收失效锂离子电池具有极高的经济价值^[7-9]。探索合理的回收废旧锂离子电池的方法, 对实现对废旧锂离子电池中有价金属的资源化再利用意义重大。

1 锂离子电池结构

锂离子电池采用不锈钢或塑料外壳包裹内部电芯结构^[10]。电芯由正极、负极、电解液、隔膜四部分组成。正极采用铝箔集流体, 在集流体上涂敷由正极活性物质(如钴酸锂(LiCoO_2)、磷酸铁锂(LiFePO_3)、镍酸锂(LiNiO_2)等)、导电剂(乙炔黑等)、粘结剂(聚偏二氟乙烯(PVDF))配制而成的正极材料。负极通常采用铜箔集流体, 在集流体上涂敷由负极活性物质(石墨等)和粘结剂制成的负极电极材料。正负极间的隔膜一般采用聚乙烯或聚

收稿日期: 2017-03-23

基金项目: 国家自然科学基金(51674120) 河北省自然科学基金(E2016209163) 河北省高等学校科学技术研究项目(BJ2017050)

作者简介: 杨宇(1992-), 男, 硕士研究生在读, 主要研究方向为资源综合利用。

丙烯微孔膜。有机电解液一般采用电解质盐六氟磷酸锂 (LiPF_6) 溶于有机溶剂制备而成。

2 废旧锂离子电池处理

因湿法冶金能耗低、污染小,废旧锂离子电池的湿法冶金回收工艺得到国内外研究者普遍认可。湿法工艺主要分为预处理、溶解浸出、有价金属离子提纯三个阶段^[11],其中有价金属离子提纯的方法主要介绍化学沉淀法、盐析法、离子交换法、萃取法、电化学法和直接合成电极材料法。

2.1 预处理

在预处理阶段,首先要将废旧锂离子电池放电,因在后续的拆解和破碎过程中,电池容易短路放电,瞬间释放大量的热,极有可能引发爆炸。目前,导电盐溶液浸泡短路法^[12],导体-金属粉末和半导体-石墨短路法^[13]以及低温放电法^[14]是应用较多的放电方法。

废旧锂离子电池的拆分、破碎、筛选工艺对电极材料中有价金属组分的分离回收至关重要,为此,国内外学者进行了深入的研究。Li等^[15]将破碎的电极材料浸入 55°C 水浴中超声波冲洗并搅拌 10 min ,结果表明 92% 的电极材料与集流体金属分离,实现了集流体金属与电极材料的分别富集。Saeki等^[16]将钴酸锂和聚氯乙烯在行星球磨机上共同研磨,在球磨力的作用下,钴酸锂与聚氯乙烯分别生成能溶于水的钴和锂的氯化物。试验得出,经 30 min 研磨钴的回收率超过 90% ,锂的回收率接近 100% 。Zhang等^[17]发现助磨剂 Al_2O_3 对提高机械力作用效率十分显著,试验中电极材料 $\text{Li Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 在加入助磨剂 Al_2O_3 行星球磨 60 min 或常规行星球磨 240 min 后,被破坏为无定型结构,稀硝酸浸出钴、锂、镍的回收率均超过 90% 。

Sun等^[18]利用热解工艺处理未经粉碎的废旧电池材料,试验采用真空炉以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温到 600°C 并保持 30 min ,结果显示有机材料充分分解,且钴酸锂粉末层高温处理后变的酥脆,易于从铝箔上剥离。Hanisch等^[19]将电极材料分

别置于 150°C 下干燥 12 h 和 500°C 马弗炉中煅烧 15 min ,然后研磨、筛分、解聚分散,最后进行湿法溶解浸出处理。实验表明,在马弗炉中 500°C 煅烧 15 min 后活性材料的回收率高达 99.5% ,远远大于 150°C 下干燥 12 h 的 80% 回收率,因为 500°C 下PVDF氧化分解,改善了后续的浸出效果。

Contestabile等^[20]利用相似相溶性原理将电极浸入加热到 100°C 的N-甲基吡咯烷酮(NMP)中处理 1 h ,活性材料顺利的被NMP溶解回收,集流体铝箔和铜箔依旧完好,简单处理后可再次利用。

2.2 电极材料的溶解浸出

为了分离回收有价金属元素,对预处理电极材料进行溶解浸出,使有价组分溶于溶液中,以便进行后续提纯。溶解浸出主要包括传统的化学酸碱浸出法,以及随生物冶金技术发展而来的生物浸出法。

化学法分为一步法和两步法。一步法通常直接采用 HCl ^[21]、 HNO_3 ^[22]、 H_2SO_4 ^[23]等无机酸浸出电极材料。Zhang等^[21]分别对比了 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 、 HCl 、 H_2SO_4 浸取剂对钴酸锂的浸出效果,实验发现,在 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 和 HCl 浸取剂中钴和锂的浸出效果高达 90% 以上,而在 H_2SO_4 中则较低。为了解决钴在 HNO_3 和 H_2SO_4 中浸出率低的问题,Shin^[24]和Lee^[25]等分别在 H_2SO_4 和 HNO_3 中加入还原剂 H_2O_2 改善浸出效果,使钴和锂的回收率提高到了 99% 。由于 Co^{2+} 比 Co^{3+} 更易溶于溶液中,加入还原剂 H_2O_2 使 Co^{3+} 还原为 Co^{2+} ,因此提高了钴的浸出率。

两步法浸出废旧电极材料较一步法的不同之处在于在酸浸出前先采用 NaOH 溶液浸出铝,能够使钴、锂、镍等有价金属更好的富集,提高分离效率^[26]。Ferreira等^[27]先通过 NaOH 溶液选择性浸出铝后进行 $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}_2$ 浸出的两步法过程,实现了铝与电极材料的彻底分离。

近年来,随着研究的不断深入,废旧电极材料的有机酸溶解浸出逐渐发展,常用的有机酸有柠檬酸^[28-29]、苹果酸^[30]、草酸^[31]等。与无机酸相比,其优势是不仅不会产生氯气、三氧化硫和氮氧化合

物等有毒有害气体，而且回收容易，废液处理简单。

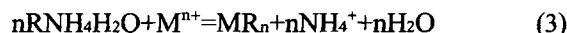
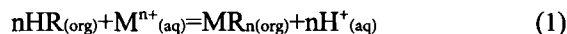
微生物浸出技术以其特有的低成本、环境友好和较低的工业要求受到了广泛关注，其利用某些特殊微生物新陈代谢产生无机酸的特性同样可以应用于废旧电极材料的浸出上。Mishra 等^[32]研究了嗜酸氧化亚铁硫杆菌对电极材料中钴和锂的浸出效果。研究得出钴的浸出快于锂的浸出，同时发现铁和硫能促进两元素的浸出效率，但过高的金属浓度能够使细胞失活，制约浸出效率。为提高浸出反应速率，Zeng 等^[33]首次在生物浸出反应中引入 Cu^{2+} 、 Ag^+ 催化剂。试验得出，0.02 g/L Ag^+ 时，浸出率可在 7 d 达到 98.4%；0.75 g/L Cu^{2+} 时，浸出率仅在 6d 便达到 99.9%，远高于非催化剂条件下的 43.1%。

2.3 浸出液中金属离子的提纯

电极材料经溶解浸出后浸出液中含有多种金属元素，其中钴、锂、镍、铝四种元素含量较高，也是回收的重点。普遍采用的提纯方法有萃取法、化学沉淀法、盐析法、离子交换法和电化学法等。

2.3.1 溶液萃取法

溶液萃取法是一种应用广泛的金属离子回收方法，常用的萃取剂有 P507^[34]，Cyanex272^[35]，PC-88A^[36-37]，Acorga M5640^[33] 等。以 P507 萃取剂为例，萃取机理见式 (1)~(3)。



由式 (1) 可知，阳离子萃取剂的萃取属于质子交换过程，为了获得足够高的金属萃取率，需中和萃取时析出与被萃金属等量的酸，以维持萃取过程 pH 值。通常事先采用浓氢氧化钠或浓氨水与有机相接触，生成 R-Na 或 RNH_4 盐，这个过程称为皂化，见式 (2)(3)。满伯乾在 30% P507-煤油、皂化率为 40%、 $\text{Ph}=1.7$ 、 $\text{O}/\text{A}=1:1$ 条件下实现了 99.6% 铝的萃取，溶液中钴的纯度达到了 99.99%。Zhang 等^[21]利用萃取剂 PC-88A 通过调整 pH 值可以达到钴的完全萃取，而只有微量的锂进入有机相，实现了钴

和锂的彻底分离。Kang 等^[35]采用 0.4mol/L 50% 的煤油皂化 Cyanex 272 从镍和锂中分离钴。实验表明 99.9% 的钴可以在 $\text{O}/\text{A}=2$ 条件下，两端式逆流法完成萃取，并且萃取剂可在 2 mol/L H_2SO_4 ， $\text{O}/\text{A}=11.7$ 条件下分离。

酸浸和溶液萃取联用的湿法冶金工艺是较为成熟的废旧锂离子电池中有价金属再生利用方法，该方法浸出率和萃取率都较高，但操作复杂、流程长，且有机试剂的使用对环境和人体健康都不利。

2.3.2 沉淀法

沉淀法是最常用的金属离子分离方法之一，其利用有价金属离子与某些特殊的阴离子相结合形成低溶解度化合物从溶液中析出，达到分离有价金属离子目的。锂离子电池有价组分的回收中常用氢氧化钠、草酸、碳酸钠等作为沉淀剂分离钴、锂等金属离子。

Castillo 等^[22]用 NaOH 作为沉淀剂，通过调节剂溶液 pH 值，实现了铁、锰、锂的分离。Sun 等^[31]直接使用草酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作浸出剂沉淀出草酸钴，并通过先后加入沉淀剂 NaOH 和 NaCO_3 将铝离子和锂离子以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Li_2CO_3 形式沉淀出来。Li 等^[38]采用化学沉淀法成功的实现了钴 99.4%、锂 94.5% 的回收率，并将回收的钴和锂再次合成电极材料钴酸锂，经电化学测试，可用作电极材料。

沉淀法可有效使溶液中的金属离子以沉淀的形式析出，但在操作过程会消耗大量的试剂，且沉淀出来的金属都已复合物形态存在，很难进行进一步的分离和利用。

2.3.3 盐析法

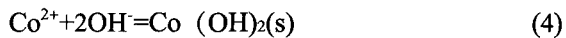
金玉健等^[39]根据电解质溶液现代理论的计算模型，首次通过在低浓度的浸出液中加入电解质和具有较低介电常数的溶剂，调节溶液的介电常数、改变混合溶剂的结构和溶剂化离子的半径等，使溶液离子的溶剂化能降低至不足以破坏盐分晶格的程度，达到过饱和而从溶液中析出盐。试验从锂离子电池正极材料浸出液中回收钴盐。在电极材料浸出液中加入电解质硫酸铵饱和溶液和低介电常数溶剂

无水乙醇,当浸出液、硫酸铵饱和溶液、无水乙醇体积比为 2:3:1 时,钴离子和铝离子可分段先后析出,且钴离子析出率高达 92%。

盐析法的优点在于操作简便,但由于浸出液中有价离子浓度低,需要消耗大量的硫酸铵饱和溶液和无水乙醇,并且盐析余液的处理也是一项难题。

2.3.4 电化学法

电化学法回收废旧锂离子电池中有价金属是通过电化学过程还原二价钴离子得到钴的金属膜、合金或者多层沉积物。Freitas 等^[40]采用恒电位和动电位技术成功从废旧锂离子电池正极材料浸出液中沉积出单质钴。当设定电位为 -1.00V,电荷密度为 10.0 C/cm²,沉积物 Co(OH)₂ 在 pH 值达到 5.4 时开始出现,电荷效率高达 96.9%。其反应过程如式(4)~(5)。Garcia 等^[41]进行了从废旧锂离子电池中钴沉积到 430 钢铁表面的研究,并经过加热氧化生成 Co₃O₄ 镀层,使 430 钢的电阻率大幅下降。



电化学法有效的避免了其他物质的引入,提高了回收产物的纯度,但其最大的缺点是活性材料纯度要求高,否则与其他杂质离子发生共沉积,影响产物纯度,同时也需要消耗一定的电能。

2.3.5 离子交换法

离子交换法是利用离子交换树脂对钴、镍金属离子络合物吸附系数的不同分别回收有价金属的一种高效方法。

王晓峰等^[42]首先将选择性沉淀铝后的电极材料盐酸浸出液中加入过量 NH₄Cl 的氨水溶液,调节 pH=10,以使二价钴离子和镍离子充分络合,通入氧气使二价钴离子络合物氧化成三价钴离子络合物以便与镍离子络合物分离,然后采用弱酸性阳离子交换树脂吸附,并用不同浓度硫酸铵和 5% 硫酸溶液洗脱,最后调节洗脱收集液为碱性,加入草酸盐分离回收钴和镍,最终测得钴和镍的回收率分别达到了 84.9% 和 89.1%。

离子交换法具有设备简单、操作方便、产品纯度高特点,但盐耗量大,再生废液的大量生成

是阻碍其发展的关键。

2.3.6 直接合成电极材料

为了简化回收工艺,提高废旧锂离子电池回收效率,研究者提出了直接将浸出液中金属合成电极材料的试验,并取得了一定成效。Chen 等^[43]采用草酸铵 ((NH₄)₂C₂O₄) 沉淀浸出液中钴离子,然后将沉淀出的 CoC₂O₄ 和过量的 Li₂CO₃ 在 850℃ 下焙烧 12 h。制备的 LiCoO₂ 具有 143.8 mAh/g、140 mAh/g 的首次充放电比容量,并且 10 次循环的容量保持率为 96%,展示出了良好的电化学性能。

该方法的提出缩短了钴酸锂回收的工艺路线,工艺简单易于操作,但直接合成钴酸锂一般要求原料杂质含量极低,且重新合成的钴酸锂有待进一步检验才能再次应用于电池的生产制造之中。

3 结 语

我国是世界上最大的锂离子电池生产国和消费国,废旧锂离子电池数量与日俱增,其带来的环境污染、资源浪费问题日益严重,探索合理的废旧锂离子电池回收方法,实现有价金属资源化再利用已经迫在眉睫。

目前,废旧锂离子电池回收研究取得一定进展,但各种方法都存在一定不足。其中溶液浸出一萃取法是国内外应用最为广泛的废旧锂离子电池回收方法,该方法主要优势在于较高的萃取率和产物纯度,但需要进一步减小萃取剂的使用对环境和健康的影响;沉淀法和离子交换法虽简单易行但盐耗量大,大量的沉淀余液又会造成大量的麻烦;电化学法和直接合成电极材料法具有产物纯度高、工艺简单、容易操作的优点,如果前处理阶段能够低成本高效率的提供原料,未来这两种方法将有广阔的前景。

针对各种方法的不足,为了更加环保、高效、经济的回收锂离子电池,未来废旧锂离子电池回收研究可重点关注以下几点。

(1) 预处理的安全及污染控制。开发高效的机械拆解破碎方法,减少手工拆解,同时严格控制拆解粉碎处理过程中粉尘、有毒气体、电解液、挥发

性有机物的污染。

(2) 正极材料中有价离子的回收。正极材料浸出和提纯是回收钴、锂等有价离子的核心步骤。在浸出和纯化过程中，提高金属浸出率，提高金属离子浓度，提高金属离子提纯效率，减少废液排放是降低处理成本的关键性问题。

(3) 开发更加简化的回收工艺。深入研究更加简化的废旧锂离子电池回收工艺，以适应废旧锂离子电池的大规模、高效率回收。

参考文献：

- [1]Nan J, Han D, Zuo X. Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 152: 278-284.
- [2]Ra D, Han K S. Used lithium ion rechargeable battery recycling using Etoile-Rebatt technology[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 163(1): 284-288.
- [3] 黄学杰. 电动汽车与锂离子电池 [J]. *物理*, 2015, 44(1): 1-7.
- [4]Shin S M, Kim N H, Sohn J S, et al. Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes[J]. *Hydrometallurgy*, 2005, 79(3): 172-181.
- [5]Lee C K, Rhee K I. Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 109(1): 17-21.
- [6] 欧秀芹, 孙新华, 程耀丽. 废锂离子电池的综合处理方法 [J]. *中国资源综合利用*, 2002 (6): 18-19.
- [7] 陈亮, 唐新村, 张阳等. 从废旧锂离子电池中分离回收钴镍锰 [J]. *中国有色金属学报*, 2011,21(5): 1192-1193.
- [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]Bernardes A M, Espinosa D C R, Tenorio J A S. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 130(1): 291-298.
- [10] 吴越, 裴锋, 贾璐路, 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.
- [11] 钟海云, 李荐, 柴立元. 从锂离子二次电池正极废料—铝钴膜中回收钴的工艺研究 [J]. *稀有金属与硬质合金*, 2001 (1): 1-4.
- [12] 咎振峰. 废旧LiCoO₂锂离子电池回收及再利用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- [13] 王彩洪. 含钴废旧锂离子电池回收技术及中试工艺研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [14]Georgi-Maschler T, Friedrich B, Weyhe R, et al. Development of a recycling process for Li-ion batteries[J]. *Journal of power sources*, 2012, 207: 173-182.
- [15]Li J, Shi P, Wang Z, et al. A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries[J]. *Chemosphere*, 2009, 77(8): 1132-1136.
- [16]Saeki S, Lee J, Zhang Q, et al. Co-grinding LiCoO₂ with PVC and water leaching of metal chlorides formed in ground product[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2004, 74: S373-S378.
- [17]Zhang Q, Lu J, Saito F, et al. Room temperature acid extraction of Co from LiCo_{0.2}Ni_{0.8}O₂ scrap by a mechanochemical treatment[J]. *Advanced Powder Technology*, 2000, 11(3): 353-359.
- [18]Sun L, Qiu K. Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of hazardous materials*, 2011, 194: 378-384.
- [19]Hanisch C, Haselrieder W, Kwade A. Recovery of Active Materials from Spent Lithium-Ion Electrodes and Electrode Production Rejects[J]. *Glocalized Solutions for Sustainability in Manufacturing*, 2011: 85-89.
- [20]Contestabile M, Panero S, Scrosati B. A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 92(1): 65-69.
- [21]Zhang P, Yokoyama T, Itabashi O, et al. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries[J]. *Hydrometallurgy*, 1998, 47(2): 259-271.
- [22]Castillo S, Ansart F, Laberty-Robert C, et al. Advances in the recovering of spent lithium battery compounds[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 112(1): 247-254.
- [23]Mantuano D P, Dorella G, Elias R C A, et al. Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(2): 1510-1518.
- [24]Shin S M, Kim N H, Sohn J S, et al. Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes[J]. *Hydrometallurgy*, 2005, 79(3): 172-181.
- [25]Lee C K, Rhee K I. Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes[J]. *Hydrometallurgy*, 2003, 68(1): 5-10.
- [26]Hu C, Guo J, Wen J, et al. Preparation and electrochemical performance of nano-Co₃O₄ anode materials from spent Li-ion batteries for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2013, 29(3): 215-220.
- [27]Ferreira D A, Prados L M Z, Majuste D, et al. Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper

- and lithium from spent Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 187(1): 238-246.
- [28] Santana I L, Moreira T F M, Lelis M F F, et al. Photocatalytic properties of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ recycled from spent lithium-ion batteries using citric acid as leaching agent[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 190(1): 38-44.
- [29] Li L, Ge J, Wu F, et al. Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant[J]. *Journal of hazardous materials*, 2010, 176(1): 288-293.
- [30] Li L, Ge J, Chen R, et al. Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries[J]. *Waste management*, 2010, 30(12): 2615-2621.
- [31] Sun L, Qiu K. Organic oxalate as leachant and precipitant for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. *Waste management*, 2012, 32(8): 1575-1582.
- [32] Mishra D, Kim D J, Ralph D E, et al. Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. *Waste management*, 2008, 28(2): 333-338.
- [33] Pranolo Y, Zhang W, Cheng C Y. Recovery of metals from spent lithium-ion battery leach solutions with a mixed solvent extractant system[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 102(1): 37-42.
- [34] 满伯乾. 萃取法从废旧锂离子电池回收钴[J]. *科技与生活*, 2010(9): 130-131.
- [35] Kang J, Senanayake G, Sohn J, et al. Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 100(3): 168-171.
- [36] Devi N B, Nathsarma K C, Chakravorty V. Sodium salts of D2EHPA, PC-88A and Cyanex-272 and their mixtures as extractants for cobalt (II)[J]. *Hydrometallurgy*, 1994, 34(3): 331-342.
- [37] Zhao J M, Shen X Y, Deng F L, et al. Synergistic extraction and separation of valuable metals from waste cathodic material of lithium ion batteries using Cyanex272 and PC-88A[J]. *Separation and purification technology*, 2011, 78(3): 345-351.
- [38] Li J, Zhao R, He X, et al. Preparation of LiCoO_2 cathode materials from spent lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2009, 15(1): 111-113.
- [39] 金玉健, 梅光军, 李树元. 盐析法从锂离子电池正极浸出液中回收钴盐的研究[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(7): 1122-1125.
- [40] Freitas M, Garcia E M. Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 171(2): 953-959.
- [41] Garcia E M, Santos J S, Pereira E C, et al. Electrodeposition of cobalt from spent Li-ion battery cathodes by the electrochemistry quartz crystal microbalance technique[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185(1): 549-553.
- [42] 王晓峰, 赵增营. 锂离子电池中重金属的回收[J]. *电池*, 2001, 31(1): 14-15.
- [43] 陈亮, 瞿毅, 赵鹏飞, 等. 用废旧锂离子电池回收的钴制备 LiCoO_2 [J]. *电池*, 2011, 41(2): 59-61.

Overview of Recovery Technique of Spent Lithium-ion Batteries

Yang Yu, Liang Jinglong, Li Hui, Zheng Tianxin, Wang Bin

(College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: Lithium ion battery has been widely used in the field of mobile electronic equipment, electric vehicles and energy storage since it was commercialized in the 1990s. It has the advantages of light weight, small volume, high energy density and good cycle performance. With the failure of lithium ion batteries, the number of spent lithium-ion batteries is increasing. In order to protect the environment and recycle the valuable metals in the spent lithium ion batteries, a lot of researches have been done at home and abroad. In this paper, the recovery methods of spent lithium ion batteries were summarized from three aspects: pretreatment, dissolution of electrode materials and purification of metal ions in leaching solution. The purification methods of metal ions in leaching solution were reviewed, including chemical precipitation method, salting out method, ion exchange method, extraction method, electrochemical method and direct synthesis method. Finally, the research direction of recycling technology of waste lithium ion battery was pointed out.

Keywords: Spent lithium ion batteries; Valuable metals; Recycling technology