

# 退役钴酸锂电池材料回收利用研究趋势

费子桐<sup>1</sup>, 周思源<sup>1</sup>, 董鹏<sup>1</sup>, 孟奇<sup>1</sup>, 张明宇<sup>2</sup>

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院 锂离子电池及材料制备技术国家地方联合工程实验室, 云南 昆明 650093;

2. 云南省能源研究院有限公司, 云南 昆明 650599)

**[摘要]** 随着智能电子终端普及与“5G时代”来临, 废旧钴酸锂离子电池产量已逐年增加。废旧钴酸锂电池中蕴含丰富钴资源, 是缓解我国钴供需紧张的重要源头, 废旧LiCoO<sub>2</sub>电池资源化利用具有重大的现实意义。为此, 本文介绍近年来废旧钴酸锂电池材料回收利用研究现状, 分析废旧钴酸锂电池常用回收利用方法优缺点, 主要包括火法回收、湿法回收和材料再生等方案, 并评述废旧钴酸锂电池材料回收利用研究发展趋势。

**[关键词]** 废旧钴酸锂电池; 回收利用; 湿法回收; 材料再生

**[中图分类号]** TM912; TF816

**[文献标志码]** B

**[文章编号]** 1003-8884(2021)04-0001-06

**DOI:** 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2021.04.001

## 0 前言

锂离子电池作为一种能源储能装置, 因能量密度高、循环寿命长、无记忆效应、自放电率小、环境友好等优点, 不仅广泛应用在便携式电子产品上, 而且涉及混合动力电动车辆和纯动力电动车辆等行业。锂离子电池在方便我们日常生活的同时, 减少了铬、汞等有害金属使用, 缓解了不可再生资源的使用压力, 极大减少了二氧化碳排放量, 促进“碳中和、碳达峰”目标的实现。不可忽视的是, 锂离子电池的使用寿命为3~5年。废旧锂离子若处置不当将会导致二次环境污染和资源浪费问题。而且, 当前我国锂离子电池回收体系未完善, 如何科学高效回收废旧锂离子电池将会是我们面临的下一个难题。

LiCoO<sub>2</sub>因具有合成工艺简单、初始库伦效率高、循环稳定性好、充放电电压稳定、电压平台和体积能量密度高等优点, 广泛应用在数码电子产品领域<sup>[1]</sup>。2018年我国LiCoO<sub>2</sub>总产量为5.37万t, 预计LiCoO<sub>2</sub>的产量未来会持续增加。LiCoO<sub>2</sub>服役期间反复充放电会产生晶体结构塌陷、金属元素溶解和副反应加剧等现象导致电池报废, 这意味着有更多的废旧LiCoO<sub>2</sub>电池产生。废旧LiCoO<sub>2</sub>电池中有毒金属元素和有机物会污染土壤、空气, 甚至地下水, 造成严重的环境问题和损害人类身体健康<sup>[2-3]</sup>。同时在全球Co、Li资源短缺的情况下, 将含有丰富有价金属元素的废旧LiCoO<sub>2</sub>电池回收再利用可减轻资源压力。而我国消费电子产品所使用的锂离子电池只有不到10%被回收<sup>[4]</sup>, 因此回收废旧LiCoO<sub>2</sub>电池意义重大。目前, 废旧锂离子电池正极材料回收方法包括火法回收、湿法回收和材料再生<sup>[5]</sup>。

**[收稿日期]** 2020-02-16

**[作者简介]** 费子桐(1997-), 女, 甘肃金昌人, 大学本科, 研究方向为废旧锂离子电池的回收与利用。

**[通讯作者]** 孟奇(1989-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为锂离子电池材料及回收利用。E-mail: mengqi315117@126.com

**[基金项目]** 国家自然科学基金(52004116); 国家重点研发计划项目(2019YFC1803501); 云南省应用基础研究计划(201901U070053); 云南省教育厅科学研究基金项目(2020J0070); 昆明理工大学高层次人才引进科研启动项目(20190015)。

**[引用格式]** 费子桐, 周思源, 董鹏, 等. 退役钴酸锂电池材料回收利用研究趋势[J]. 有色设备, 2021, 35(4): 1-6.

## 1 火法回收研究现状

火法回收是将废旧锂离子电池通过高温热解, 以金属及其化合物的形式回收金属元素。以Umicore公司采用的Val'Eas工艺为例, 他们首先将废旧锂离子电池在炉中熔炼得到Co-Ni-Cu-Fe合金。然后, 采用湿法冶金的方式将金属元素从合金中分离。在火法冶金过程中, 废旧锂离子电池中的乙炔黑、有机电解质和粘结剂通常会被烧掉, 造成高能耗和有害气体的排放。金属锂和铝是活性金属,

具有较强还原性,所以在冶炼过程中易被氧化,以氧化物的形式进入冶炼炉渣中<sup>[6]</sup>。碳热还原法作为一种回收金属元素的火法回收方法之一,近年来受到了人们的关注<sup>[7]</sup>。在此过程中,混合的废旧锂离子电池可转换为金属氧化物、纯金属或者碳酸锂。碳酸锂通过水浸得以回收,浸出渣中的石墨经过燃烧并留下金属氧化物作为最终残渣<sup>[8]</sup>。虽然火法回收操作简单、生产率高,但是存在能耗高、排放有害气体和设备要求高的缺点。

## 2 湿法回收研究现状

湿法回收是将废旧锂离子电池电极材料溶于化学试剂中,选择性分离浸出液中金属元素的回收方法。与火法回收技术相比,湿法回收具有金属选择性高、回收效率高、产品附加值高等特点,具有更高的可持续性,在废旧锂离子电池回收方法中占主导地位。湿法回收主要有浸出、分离、材料再生。

### 2.1 浸出环节研究

在整个湿法回收过程中,浸出是从废旧锂离子电池中回收有用金属的必不可少的步骤。通常将废旧锂离子电池正极材料从固态溶解成溶液,使金属成离子态,方便后续金属元素净化和分离。因此,浸出效率对金属整体回收有很大的影响。正极材料浸出通常采用酸或者微生物作为浸出介质。

#### (1) 酸浸

酸浸可以将几乎所有的过渡金属氧化物溶解到溶液中<sup>[9]</sup>。在酸浸研究早期,一般选择无机酸强酸为浸出剂,例如  $\text{HCl}$ <sup>[10-11]</sup>、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>[12]</sup>、 $\text{HNO}_3$ <sup>[13]</sup> 等。Pinna 等<sup>[14]</sup> 使用  $\text{H}_3\text{PO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  作为浸出剂来浸出废旧  $\text{LiCoO}_2$  材料。浸出过程中, $\text{LiCoO}_2$  结构被破坏, $\text{Co}^{3+}$  还原为  $\text{Co}^{2+}$ 。在最佳浸出条件(温度 363 K、2% v/v  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、2% v/v  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、反应时间 60 min、搅拌速度 330 r/min、固液比 8  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )下, $\text{Li}$  和  $\text{Co}$  的浸出率接近 99%。虽然无机强酸浸出效率高,但是在使用过程中易释放有毒气体( $\text{Cl}_2$ 、 $\text{SO}_x$  和  $\text{NO}_x$ ),产生废酸溶液,导致二次污染。

因为有机酸弱酸具有腐蚀性低和可生物降解的优势, $\text{Li}$ <sup>[15-16]</sup> 等人提出使用柠檬酸、苹果酸和琥珀酸等有机弱酸替代无机强酸进行酸浸的环保回收方法。而且,有机酸通常具有螯合或络合特性,为后续的金属元素回收提供了可能性<sup>[17-18]</sup>。柠檬酸具有较强的酸性和螯合性,是最早用于废旧  $\text{LiCoO}_2$  正极

材料酸浸的有机酸<sup>[19]</sup>。在温和的实验条件下, $\text{Co}$  的浸出效率高达 90% 以上, $\text{Li}$  的浸出效率接近 100%。Sun<sup>[20]</sup> 等人探索了以草酸同时为浸出剂和沉淀剂回收废旧  $\text{LiCoO}_2$  工艺。因为反应产物  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$  为可溶性, $\text{CoC}_2\text{O}_4$  为沉淀物,所以使用草酸可以有效地分离钴和锂。

除酸的酸性会影响废旧正极材料浸出效果外,还原剂对提高浸出效率也有重要作用,因为价态较低的金属更容易溶解。所用还原剂的类型包括无机物、有机物和金属盐<sup>[21-23]</sup>。 $\text{H}_2\text{O}_2$  因其成本低、效率高,是浸出过程中最常用的还原剂。然而, $\text{H}_2\text{O}_2$  是不稳定的,在光照或高温下容易分解。后来,人们又探索出葡萄糖、茶叶渣、葡萄籽等作为绿色还原剂<sup>[24-25]</sup>。以葡萄糖为例,Meng<sup>[26]</sup> 等人推测葡萄糖被氧化生成葡萄糖酸、酒石酸、草酸和甲酸等单羧酸,这些单羧酸促进了  $\text{Co}$  从废旧  $\text{LiCoO}_2$  中浸出。焦亚硫酸钠具有抗氧化性,Wang<sup>[27]</sup> 等人使用焦亚硫酸钠替代  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,将废旧  $\text{LiCoO}_2$  溶于  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中可获得接近 100% 的  $\text{Li}$  和  $\text{Co}$  浸出率。

为进一步提高浸出效率,可采用机械化学、超声波、电化学、微波等工艺辅助浸出。Zhou<sup>[28]</sup> 等人在 DL-苹果酸和  $\text{H}_2\text{O}_2$  体系下浸出废旧  $\text{LiCoO}_2$ 。借助超声波的空化效应、机械效应和热效应,在最佳浸出条件下, $\text{Li}$  和  $\text{Co}$  的浸出效率分别为 98.13% 和 98.86%。Patil<sup>[29]</sup> 等人研究了微波辅助浸出废旧  $\text{LiCoO}_2$  工艺。在传统的方法中,使用柠檬酸和抗坏血酸的混合物,在 80 °C 提取约 90% 的  $\text{Li}$  和  $\text{Co}$  需要 6 h。而在微波(180 W)辅助下浸出废旧  $\text{LiCoO}_2$  约 25 min,即可获得超过 85% 的  $\text{Li}$  和  $\text{Co}$ 。Guan<sup>[30]</sup> 等人研究发现,将废旧  $\text{LiCoO}_2$  提前进行高速球磨处理可显著提高  $\text{Li}$  的浸出率。

#### (2) 微生物浸出

相比于直接使用酸溶液,生物浸出具有环境友好和成本低的优点。生物浸出指微生物通过新陈代谢产生酸来溶解废旧锂离子电池中的金属<sup>[31-32]</sup>。Mishra<sup>[33]</sup> 等人研究了嗜酸型细菌——氧化亚铁硫杆菌对废旧正极材料浸出的影响。他们研究表明,细菌是以粉状的单质硫和亚铁离子作为能量来源,能产生硫酸和铁离子等代谢物,从而有助于间接溶解废旧正极材料中的钴和锂。 $\text{Li}$ <sup>[34]</sup> 等人通过改变初始 pH 值和  $\text{Fe}^{2+}$  添加量,研究了溶液 pH 和氧化还原电位对嗜酸氧化亚铁硫杆菌浸出  $\text{LiCoO}_2$  的影响。

结果表明,在初始  $\text{pH} = 1.5$  和初始  $\text{Fe}^{2+}$  浓度 =  $35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,钴的溶出量最大。目前,微生物浸出工艺由于易受污染和需要长时间培养微生物而受到限制。

## 2.2 分离环节研究现状

### (1) 化学沉淀

由于沉淀物溶解度的差异,通常使用化学沉淀法来沉淀和分离废旧锂离子电池浸出溶液中的有价金属。Zhu<sup>[35]</sup> 等人使用  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作为沉淀剂加入到废旧  $\text{LiCoO}_2$  的硫酸浸出溶液中提取金属元素,使 Co 和 Li 分别以  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  形式回收了 94.7% 的 Co 和 71.0% 的 Li。浸出溶液中的钴离子也可以通过使用  $\text{NaOH}$ <sup>[36]</sup> 或  $\text{KOH}$ <sup>[37]</sup> 作为沉淀剂以  $\text{Co}(\text{OH})_2$  的形式回收,也可以添加  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ <sup>[38]</sup> 或者  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  获得  $\text{CoCO}_3$  沉淀。化学沉淀法由于操作简单、成本低而得到广泛应用。但在与其他金属离子共沉淀的情况下,需要对操作条件进行精确控制,才能获得纯度较高的目标产品。

### (2) 溶剂萃取

溶剂萃取法是通过不同金属离子在两相中(通常是有机相和水相)的不均匀分布来分离不同金属离子的过程。常见的溶剂萃取剂有 Cyanex272<sup>[39-40]</sup>、D2EHPA<sup>[41]</sup>、PC-88A<sup>[42]</sup>、P503 等等。Cyanex272<sup>[43]</sup> 和 PC-88A 用于提取 Co,则 D2EHPA 来提取 Mn,而 Li 很难从这种混合金属浸出液中提取。在萃取过程中,平衡 pH 值、萃取剂浓度、有机/水(O/A)比、皂化、温度和时间等参数都会影响萃取性能。溶剂萃取法分离浸出液中金属元素在废旧  $\text{LiCoO}_2$  中应用较少,多应用于 NCM 元素复杂的废旧锂离子电池回收中。

## 3 材料再生研究现状

材料再生是以废旧锂离子电池正极材料为原料,经过一系列物理化学处理,从而得到可再次用于组装电池的材料<sup>[44]</sup>。同时, $\text{LiCoO}_2$  在压实密度、高电压、高容量、耐高温等性能方面优于三元材料,在 3C 电子产品(计算机、通信和消费类电子产品)领域, $\text{LiCoO}_2$  电池仍处于主导地位。因此,废旧  $\text{LiCoO}_2$  材料再生法更具有优势。根据有无酸浸处理, $\text{LiCoO}_2$  材料再生法可分为间接再生法和直接再生法。

### 3.1 间接再生

间接再生法主要是在废旧  $\text{LiCoO}_2$  电池预处理之后,将正极材料溶于酸中,在浸出液中加入沉淀剂并将 pH 值调至特定范围得到含 Li 或 Co 的沉淀,或通过其它方法得到相应的金属盐或凝胶,以获得的化合物或凝胶为前驱体用于  $\text{LiCoO}_2$  的再合成。

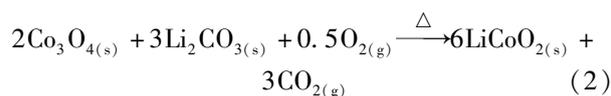
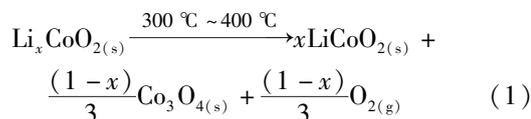
Pegoretti 等<sup>[37]</sup> 将废旧  $\text{LiCoO}_2$  经  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  酸浸过滤后,在滤液中添加  $\text{KOH}$  使  $\text{pH} = 8.9$  得到  $\text{Co}(\text{OH})_2$  沉淀。得到的  $\text{Co}(\text{OH})_2$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  充分混合后在  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 、5 h 条件下煅烧获得再生  $\text{LiCoO}_2$ 。Wang 等<sup>[45]</sup> 在沉淀法的基础上引入了水热法,将废旧  $\text{LiCoO}_2$  溶于甲烷磺酸后,在滤液中加入氨水、尿素和二烯丙基二甲基氯化铵,并在高压釜内反应得到红色  $\text{CoCO}_3$  沉淀,沉淀物高温反应得到的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  与  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  高温固相合成  $\text{LiCoO}_2$ ,再生  $\text{LiCoO}_2$  材料具有良好的电化学性能,可用于锂离子电池。

Meng 等<sup>[46]</sup> 通过沉淀法从废旧  $\text{LiCoO}_2$  中同时回收了 Co 和 Li。用  $\text{HCl}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  对废旧  $\text{LiCoO}_2$  酸浸后,在 pH 值为 2.0、 $55 \text{ }^\circ\text{C}$  和 40 min 的条件下,往浸出液中加入草酸铵得到草酸钴沉淀,并将沉淀物煅烧生成  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 。然后在过滤后的滤液中加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  得到  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  沉淀,再按 Li/Co 摩尔比为 1.07 与  $\text{Co}_3\text{O}_4$  混合,样品在  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  煅烧 20 h 得到再生  $\text{LiCoO}_2$ ,产物晶相单一,结晶度高。

### 3.2 直接再生

直接再生法是指废旧  $\text{LiCoO}_2$  正极材料粉末直接经热处理得到具有活性的再生  $\text{LiCoO}_2$  材料。根据热处理方式的不同,直接再生法包括高温固相合成法、水热-固相联合法和电化学补锂再生法。

高温固相合成法是指在高温下,废旧  $\text{LiCoO}_2$  正极材料通过自身反应和锂盐相互接触反应直接生成层状结构完整的  $\text{LiCoO}_2$ ,此过程遵循以下反应:



Nie 等人<sup>[47]</sup> 将废旧  $\text{LiCoO}_2$  粉末与  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  按 Li/Co 摩尔比 1.05 混合,该混合粉末在  $850 \sim 950 \text{ }^\circ\text{C}$  空气中煅烧 12 h,球磨筛分后得到了再生  $\text{LiCoO}_2$ 。再生  $\text{LiCoO}_2$  的物理化学性能和电化学性能均与普通

LiCoO<sub>2</sub>相近,满足商业再利用要求。成燕萍等<sup>[48]</sup>和叶建等<sup>[49]</sup>等使用同样的方法实现了废旧 LiCoO<sub>2</sub>的再生。

水热-固相联合法又称短时退火水热法<sup>[50]</sup>,即水热法和短时间退火联合。这种新方法是由 Shi 等<sup>[50]</sup>提出,即将废旧 LiCoO<sub>2</sub>和 LiOH 溶液在高压釜内以一定温度反应一段时间获得 LiCoO<sub>2</sub>粉末,水洗干燥,以 5 °C/min 退火得到最终成品 LiCoO<sub>2</sub>。XRD 测试结果表明 LiCoO<sub>2</sub>层状结构重建成功,退火工艺可提高材料的结晶度。同时,此方法还实现了 LiCoO<sub>2</sub>和 NCM 混合正极的电化学性能的恢复和 NCM 结构的重建,证明了短时退火水热法对混合正极材料进行再生的可行性。

Zhang<sup>[51]</sup>等人以废旧 LiCoO<sub>2</sub>电极为基体,以 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>为电解质和锂源,采用电化学法直接再生 LiCoO<sub>2</sub>正极材料。结果表明,此方法可在废旧 LiCoO<sub>2</sub>电极上插入 Li<sup>+</sup>,且随着 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度的增加和阴极电流密度的增加, Li<sup>+</sup>嵌入出过程加快。再生 LiCoO<sub>2</sub>材料制成的电极的电荷容量为 136 mAh g<sup>-1</sup>,接近于商业 LiCoO<sub>2</sub>电极的电荷容量(140 mAh g<sup>-1</sup>)。Yang<sup>[52]</sup>等人也用类似的方法实现了废旧 LiCoO<sub>2</sub>再生。

电化学补锂再生法模拟了锂离子电池材料嵌锂过程,具有高效环保的优点。

## 4 总结

废旧 LiCoO<sub>2</sub>电池资源化利用具有重大的现实意义。目前,废旧 LiCoO<sub>2</sub>电池回收常用方法包括火法回收、湿法回收和材料再生。其中,材料再生可将废旧 LiCoO<sub>2</sub>正极材料通过一系列处理转化成可供再次使用的正极材料。相比火法回收和湿法回收,材料再生方法可实现闭环回收,操作过程环境危害小、产品经济价值高、应用前景广阔。但现有再生 LiCoO<sub>2</sub>材料的电化学性能需进一步提升。

### [参考文献]

- [1] Ciez RE, Whitacre JF. Examining different recycling processes for lithium-ion batteries [J]. *Nature Sustainability*. 2019,2(2):148-156.
- [2] He L-P, Sun S-Y, Mu Y-Y, et al. Recovery of Lithium, Nickel, Cobalt, and Manganese from Spent Lithium-Ion Batteries Using L-Tartaric Acid as a Leachant [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017,5(1):714-721.
- [3] Gu F, Guo J, Yao X, et al. An investigation of the current status of recycling spent lithium-ion batteries from consumer electronics in China [J]. *Journal of Cleaner Production*. 2017,161:765-780.
- [4] Zhao YL, Yuan XZ, Jiang LB, et al. Regeneration and reutilization of cathode materials from spent lithium-ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*. 2020,383:19.
- [5] 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.
- [6] Xiao J, Li J, Xu Z. Novel Approach for in Situ Recovery of Lithium Carbonate from Spent Lithium Ion Batteries Using Vacuum Metallurgy [J]. *Environmental Science & Technology*. 2017,51(20):11960-11966.
- [7] Xiao J, Li J, Xu Z. Recycling metals from lithium ion battery by mechanical separation and vacuum metallurgy [J]. *Journal of Hazardous Materials*. 2017,338:124-131.
- [8] Gao W, Liu C, Cao H, et al. Comprehensive evaluation on effective leaching of critical metals from spent lithium-ion batteries [J]. *Waste Management*. 2018,75:477-485.
- [9] Barik SP, Prabakaran G, Kumar L. Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: Laboratory and pilot scale study [J]. *J Clean Prod*. 2017,147:37-43.
- [10] Takacova Z, Havlik T, Kukurugya F, et al. Cobalt and lithium recovery from active mass of spent Li-ion batteries: Theoretical and experimental approach [J]. *Hydrometallurgy*. 2016,163:9-17.
- [11] Tanong K, Coudert L, Mercier G, et al. Recovery of metals from a mixture of various spent batteries by a hydrometallurgical process [J]. *Journal of Environmental Management*. 2016,181:95-107.
- [12] Barbieri EMS, Lima EPC, Cantarino SJ, et al. Recycling of spent ion-lithium batteries as cobalt hydroxide, and cobalt oxide films formed under a conductive glass substrate, and their electrochemical properties [J]. *Journal of Power Sources*. 2014,269:158-163.
- [13] Pinna EG, Ruiz MC, Ojeda MW, et al. Cathodes of spent Li-ion batteries: Dissolution with phosphoric acid and recovery of lithium and cobalt from leach liquors [J]. *Hydrometallurgy*. 2017,167:66-71.
- [14] Li L, Dunn JB, Zhang XX, et al. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment [J]. *Journal of Power Sources*. 2013,233:180-189.
- [15] Li L, Bian Y, Zhang X, et al. Economical recycling

- process for spent lithium-ion batteries and macro- and micro-scale mechanistic study [J]. *Journal of Power Sources*. 2018,377:70 – 79.
- [16] Golmohammadzadeh R, Rashchi F, Vahidi E. Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects [J]. *Waste Management*. 2017,64:244 – 254.
- [17] Gao W, Zhang X, Zheng X, et al. Lithium Carbonate Recovery from Cathode Scrap of Spent Lithium-Ion Battery: A Closed-Loop Process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(3):1662 – 1669.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] Tanong K, Coudert L, Chartier M, et al. Study of the factors influencing the metals solubilisation from a mixture of waste batteries by response surface methodology [J]. *Environmental Technology*. 2017,38(24):3167 – 3179.
- [21] Chen X, Guo C, Ma H, et al. Organic reductants based leaching: A sustainable process for the recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries [J]. *Waste Management*. 2018,75:459 – 468.
- [22] Vieceli N, Nogueira CA, Guimaraes C, et al. Hydrometallurgical recycling of lithium-ion batteries by reductive leaching with sodium metabisulphite [J]. *Waste Management*. 2018,71:350 – 361.
- [23] Chen X, Fan B, Xu L, et al. An atom-economic process for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries [J]. *J Clean Prod*. 2016, 112:3562 – 3570.
- [24] Zhang Y, Meng Q, Dong P, et al. Use of grape seed as reductant for leaching of cobalt from spent lithium-ion batteries [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2018,66:86 – 93.
- [25] Meng Q, Zhang Y, Dong P. Use of glucose as reductant to recover Co from spent lithium ions batteries [J]. *Waste Management*. 2017,64:214 – 218.
- [26] Wang J, Chen M, Chen H, et al. Leaching Study of Spent Li-ion Batteries [J]. *Procedia Environmental Sciences*. 2012,16:443 – 450.
- [27] Zhou S, Zhang Y, Meng Q, et al. Recycling of LiCoO<sub>2</sub> cathode material from spent lithium ion batteries by ultrasonic enhanced leaching and one-step regeneration [J]. *J Environ Manage*. 2021,277:111426
- [28] Patil D, Chikkamath S, Keny S, et al. Rapid dissolution and recovery of Li and Co from spent LiCoO<sub>2</sub> using mild organic acids under microwave irradiation [J]. *J Environ Manage*. 2020, 256:109935.
- [29] Guan J, Li Y, Guo Y, et al. Mechanochemical Process Enhanced Cobalt and Lithium Recycling from Wasted Lithium-Ion Batteries [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017,5(1):1026 – 1032.
- [30] Niu Z, Huang Q, Xin B, et al. Optimization of bioleaching conditions for metal removal from spent zinc-manganese batteries using response surface methodology [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2016,91(3):608 – 617.
- [31] Willner J, Sedlakova-Kadukova J, Fornalczyk A, et al. Biohydrometallurgical methods for metals recovery from waste materials [J]. *Metalurgija*. 2015,1:255 – 258.
- [32] Mishra D, Kim D-J, Ralph DE, et al. Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. *Waste Management*. 2008,28(2):333 – 338.
- [33] Li L, Zeng G-S, Luo S-L, et al. Influences of solution pH and redox potential on the bioleaching of LiCoO<sub>2</sub> from spent lithium-ion batteries [J]. *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*. 2013,56(2):187 – 192.
- [34] Zhu S-G, He W-Z, Li G-M, et al. Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2012,22(9):2274 – 2281.
- [35] Wang M-M, Zhang C-C, Zhang F-S. An environmental benign process for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries by mechanochemical approach [J]. *Waste Management*. 2016,51:239 – 244.
- [36] Pegoretti VCB, Dixini PVM, Smecellato PC, et al. Thermal synthesis, characterization and electrochemical study of high-temperature (HT) LiCoO<sub>2</sub> obtained from Co(OH)<sub>2</sub> recycled of spent lithium ion batteries [J]. *Materials Research Bulletin*. 2017,86:5 – 9.
- [37] Zhou S, Zhang Y, Meng Q, et al. Recycling of spent LiCoO<sub>2</sub> materials by electrolytic leaching of cathode electrode plate [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(1). 104789.
- [38] Pagnanelli F, Moscardini E, Altimari P, et al. Cobalt products from real waste fractions of end of life lithium ion batteries [J]. *Waste Management*. 2016,51:214 –

- 221.
- [39] Virolainen S, Fallah Fini M, Laitinen A, et al. Solvent extraction fractionation of Li-ion battery leachate containing Li, Ni, and Co [J]. Separation and Purification Technology. 2017,179:274 – 282.
- [40] Joo S-H, Shin D, Oh C, et al. Extraction of manganese by alkyl monocarboxylic acid in a mixed extractant from a leaching solution of spent lithium-ion battery ternary cathodic material [J]. Journal of Power Sources. 2016, 305:175 – 181.
- [41] Joo S-H, Shin Dj, Oh C, et al. Selective extraction and separation of nickel from cobalt, manganese and lithium in pre-treated leach liquors of ternary cathode material of spent lithium-ion batteries using synergism caused by Versatic 10 acid and LIX 84-I [J]. Hydrometallurgy. 2016,159:65 – 74.
- [42] 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.
- [43] Shi Y, Zhang M, Meng YS, et al. Ambient-Pressure Relithiation of Degraded  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ) via Eutectic Solutions for Direct Regeneration of Lithium-Ion Battery Cathodes [J]. Adv Energy Mater. 2019,9(20). 1900454.
- [44] Wang B, Lin X-Y, Tang Y, et al. Recycling  $\text{LiCoO}_2$  with methanesulfonic acid for regeneration of lithium-ion battery electrode materials [J]. Journal of Power Sources. 2019,436 :226828.
- [45] Meng Q, Zhang Y, Dong P. A combined process for cobalt recovering and cathode material regeneration from spent  $\text{LiCoO}_2$  batteries: Process optimization and kinetics aspects [J]. Waste Management. 2018,71:372 – 380.
- [46] Nie H, Xu L, Song D, et al.  $\text{LiCoO}_2$ : recycling from spent batteries and regeneration with solid state synthesis [J]. Green Chemistry. 2015,17(2):1276 – 1280.
- [47] Cheng Y, Li Y, Jiang S, et al. Study on recovery of  $\text{LiCoO}_2$  from spent lithiumion batteries by high-temperature sintering method [J]. Chinese Journal of Power Sources. 2018,42(12):1802 – 1804.
- [48] 叶建,曹余良,张云河,等. 废旧钴酸锂材料的修复再生及其电化学性能研究[J]. 湖北大学学报(自然科学版),2018,40(03):52 – 55.
- [49] Shi Y, Chen G, Chen Z. Effective regeneration of  $\text{LiCoO}_2$  from spent lithium-ion batteries: a direct approach towards high-performance active particles [J]. Green Chemistry. 2018,20:851 – 862.
- [50] Zhang L, Xu Z, He Z. Electrochemical Relithiation for Direct Regeneration of  $\text{LiCoO}_2$  Materials from Spent Lithium-Ion Battery Electrodes [J]. ACS Sustain Chem Eng. 2020, 8(31):11596 – 11605.
- [51] Yang T, Lu Y, Li L, et al. An Effective Relithiation Process for Recycling Lithium-Ion Battery Cathode Materials [J]. Advanced Sustainable Systems. 2020,4(1): 1900088.

## Trend of Research on Recycle of Used $\text{LiCoO}_2$ Batteries

FEI Zi-tong, ZHOU Si-yuan, DONG Peng, MENG Qi, ZHANG Ming-yu

**Abstract:** With the popularization of intelligent terminals and the coming of “5G era”, the quantity of used  $\text{LiCoO}_2$  batteries has been increasing year by year. Due to its rich Co content, used  $\text{LiCoO}_2$  battery is an important source to ease the tight supply of Co in China. Thus, its recycle is of great practical significance. In this paper, the status quo of study on the recycle of used  $\text{LiCoO}_2$  batteries is introduced, and the recycling methods are analyzed from the respects of advantages and disadvantages. These methods mainly include pyrogenic process, wet process, material regeneration, etc. Moreover, the research and development trends of recycling used  $\text{LiCoO}_2$  batteries are discussed.

**Key words:** used  $\text{LiCoO}_2$  batteries; recycle; wet process for recycling; material regeneration

