

混合硝酸盐低温熔融 PVDF 剥离锂离子电池正极材料的研究

杨芳芳¹, 朱学帅^{2*}

(1. 中石化(北京)化工研究院有限公司, 北京 100013;
2. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要:为提高退役锂离子电池正极材料的剥离回收效率、降低能耗,将熔融盐体系引入剥离工艺中。利用熔融盐流动性与储热性能熔融粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF),实现正极材料的低温绿色剥离。研究了硝酸盐组合、配比、焙烧时间、焙烧温度等因素对正极材料剥离效果的影响,结果表明:混合硝酸盐 KNO_3 、 LiNO_3 摩尔比 52:48,焙烧温度 165℃,焙烧时间 30 min,与正极材料质量比 20:1 时,剥离率为 93.07%。同时,阐明了混合硝酸盐发生相转变进而促进 PVDF 低温剥离的机理。

关键词:正极材料剥离;混合硝酸盐;PVDF;储热;退役锂离子电池

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)05-0184-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.05.031

Stripping cathode materials from lithium-ion batteries using low-temperature molten nitrate salts to remove PVDF

YANG Fang-fang¹, ZHU Xue-shuai^{2*}

(1. Sinopec (Beijing) Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Beijing 100013, China;
2. School of Chemistry and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology-Beijing,
Beijing 100083, China)

Abstract: To improve the exfoliation recovery efficiency and reduce energy consumption of cathode materials from spent lithium-ion batteries, a molten salt system was introduced into the exfoliation process of lithium-ion battery cathode materials. Utilizing the fluidity and thermal energy storage properties of molten salts, the binder polyvinylidene fluoride (PVDF) was melted, achieving low-temperature and environmentally friendly exfoliation of cathode materials. The effects of various factors, including different nitrate combinations, ratios, calcination time, and calcination temperature, on the exfoliation efficiency were investigated. The results showed that when the molar ratio of KNO_3 to LiNO_3 was 52:48, the calcination temperature was 165℃, the calcination time was 30 min, and the mass ratio of mixed nitrate to cathode materials was 20:1, the exfoliation efficiency reached 93.07%. Furthermore, the mechanism by which the mixed nitrate undergoes phase transformation to promote low-temperature PVDF exfoliation was elucidated.

Key words: cathode material exfoliation; mixed nitrates; PVDF; thermal energy storage; spent lithium-ion batteries

近年来,新能源汽车产业的高速发展带动了动力电池需求量的大幅提升^[1]。动力电池寿命通常为 5~10 年^[2],随后就面临退役。到 2024 年,我国报废的动力锂电池规模达 35 万吨^[3]。然而,退役锂离子电池中含有大量的有价资源,主要包括金属元素(特别是正极材料中的锂及其他过渡金属)、电解液和电池外壳等。其中,正极材料是锂、钴、镍等关键金属元素的主要来源,在动力电池组成中占比达 40%^[4]。由此可见,对锂电池的正极进行资源回收再生,能够保障我国新能源汽车产业的可持续发展,具有良好的环境和社会效益。

在退役锂离子电池回收再循环领域,大多数研究都聚焦于从正极材料中回收有价金属元素^[5]。正极材料通过粘结剂涂覆于集流体铝箔上,因此,回

收正极材料的关键是将正极材料从铝箔上剥离下来。聚偏氟乙烯 $[(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n]$,简称 PVDF]是最常用的锂离子电池粘结剂^[6],其机械性能优异、化学性能稳定。尽管 PVDF 的应用极大推动了锂离子电池发展,但其化学稳定性强、物理粘合力强,也致使正极材料与铝箔分离困难,回收难度增加^[7-9]。

寻求高效去除 PVDF 的方法,实现正极材料从铝箔上有效剥离,既可以直接回收高纯度铝箔,还能降低正极材料杂质含量,大幅简化后续正极金属回收流程^[10]。为实现 PVDF 的有效去除,科研人员探索了多种方法,如物理法分离^[8]、化学酸碱法溶解^[11-12]、有机溶剂溶解法^[13]、离子液体法^[14]、超声波清洗法^[15]等方法均被用于 PVDF 的溶解、分解与回收。然而,高温热处理法仍是目前应用最广泛、最

收稿日期:2025-12-25;修回日期:2026-03-13

作者简介:杨芳芳(1989-),女,硕士,高级工程师,研究方向为材料合成与资源循环利用,yangff.bjhy@sinopec.com;朱学帅(1983-),男,博士,副教授,研究方向为动力电池绿色循环利用,通讯联系人,zhuxueshuai@163.com。

有效的工业化应用方法。该方法通过在 500~600℃ 的温度下直接焙烧正极片,实现 PVDF 分解,操作简单且易于工业化,但该方法存在能耗高、成本高等问题^[16-18]。

本工作以硝酸钾、硝酸钠、硝酸钙、硝酸锂为原料,按不同配比混合均匀制得混合硝酸盐,利用其熔融储热特性,在低于 PVDF 粘结剂的理论熔融温度下,实现了正极材料的有效剥离回收,对于降低回收能耗、简化回收流程、保护环境等具有重要意义。

1 实验部分

1.1 实验物料

实验主要选用不同组合的 Na-K-Li-Ca 硝酸盐进行辅助焙烧剥离三元锂离子电池正极材料实验。实验选用宁德时代生产的镍钴锰酸锂退役锂离子电池。

1.2 实验步骤

实验流程图如图 1 所示。先将废旧三元锂电池电芯浸泡于质量分数为 5% 的氯化钠溶液中,静置 24 h 以对电池充分放电,24 h 后取出自然干燥,人工拆解电池,分离成隔膜、金属外壳、正负极片,将正极片裁剪成若干(10×20)mm 长方形。按照电极片重量计算出实验所需熔融盐重量,按实验所需熔融盐配比,分别称取硝酸钾、硝酸钠、硝酸锂、硝酸钙后放入管式炉中,在 235℃ 氮气环境下干燥 7 h 以去除结合水。将干燥后的各种配比硝酸盐在研钵中充分研磨混合后放入干燥器备用。

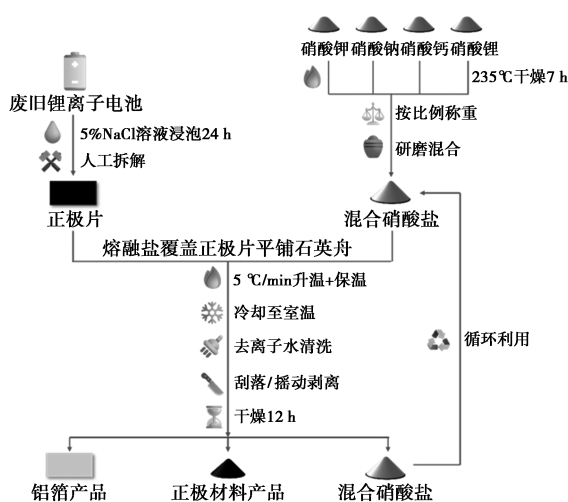


图 1 实验流程图

焙烧剥离实验主要分为以下 3 步。首先,将配制好的干燥熔融盐与电极片按所需质量比取出,先将熔融盐在石英舟底部平铺一层后平放入电极片,

再将剩余熔融盐覆盖至电极片表面以确保电极片在熔融盐中间且与熔融盐充分接触;其次,将石英舟水平推入管式炉中,按实验所需设置加热保温时间与温度,在氮气气氛下,于管式炉中以 5℃/min 升温速率焙烧实验材料,并在保温结束后自然冷却至室温;最后,将电极片从熔融盐中取出,用去离子水对电极片表面熔融盐进行清洗,通过摇动或刮落的方式收集剥离的正极材料,之后将正极片与正极材料在烘箱中充分干燥 12 h 后收集称重。熔融盐经洗涤、真空过滤后可回收,经干燥后可循环利用。

1.3 评价指标

实验中,正极材料剥离效果的评价指标为剥离率,其表达式如式(1)所示:

$$\eta = [(W_1 - W_2)/(W_1 \cdot \varepsilon)] \times 100\% \quad (1)$$

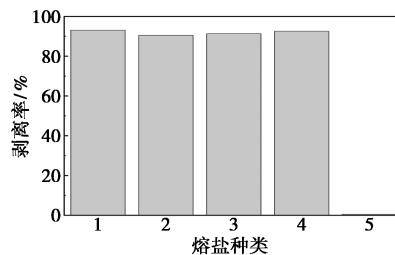
式中, η 为正极材料剥离率,%; W_1 为未焙烧原始电极片重量,g; W_2 为剥离步骤结束后铝箔重量,g; ε 为理论正极材料质量系数。

W_1 、 W_2 差值即实际剥离三元正极材料质量,而 W_1 乘系数 ε 为理论电极片三元正极材料质量,正极质量系数 ε 通过若干相同电池的正极片原始电极质量与 500℃ 焙烧充分剥离后质量作差与原始电极质量之比取均值确定,该型号电池的正极质量系数 ε 为 0.918 8。

2 结果与讨论

2.1 熔融硝酸盐体系及配比确定

选取适合比例的混合硝酸盐:硝酸钾+硝酸锂、硝酸钾+硝酸钠+硝酸锂、硝酸钾+硝酸钠+硝酸钙、硝酸钾+硝酸钠+硝酸锂+硝酸钙,以及无熔融盐介质在焙烧温度 165℃、焙烧时间 30 min、熔融盐与正极片质量比为 20:1 时进行焙烧剥离正极片实验,对应编号分别为 1、2、3、4、5,以验证熔融盐体系辅助焙烧剥离效果,并确定最佳剥离效果混合硝酸盐组合。实验剥离效果如图 2 所示。

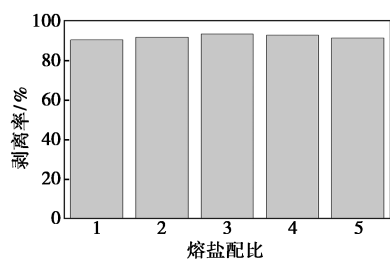


1—硝酸钾+硝酸锂;2—硝酸钾+硝酸钠+硝酸锂;
3—硝酸钾+硝酸钠+硝酸钙;4—硝酸钾+硝酸钠+
硝酸锂+硝酸钙;5—无熔融盐介质

图 2 不同熔融盐介质体系下焙烧对正极材料剥离效果的影响

由图 2 可知,各熔融盐体系均得益于其优异的储热性能,取得了较高的剥离率,无熔融盐的对照组剥离率极低,说明在 165℃ 的条件下,未达到 PVDF 熔点,正极材料与集流体铝箔难以分离。而硝酸钾+硝酸锂熔融盐组合分离效果最佳,剥离率大于 93%。这是由于该体系在发生固液形态转换时,熔融焓变为体系带来较多潜热,熔融盐体系本身具有较高比热容,会带来显热。熔融盐介质在加热与相变过程中的显热与潜热共同作用,致使熔融盐体系在低于 PVDF 熔点(172℃)时,实现了 PVDF 的熔融。

对所选熔融盐体系不同熔融盐比例进行正极材料剥离率对比实验。选取硝酸钾与硝酸锂摩尔比为 60:40、56:44、52:48、48:52、44:56 分别对应编号为 1、2、3、4、5 进行实验,实验条件为焙烧时间 30 min、焙烧温度 165℃、熔融盐与正极材料质量比为 20:1,剥离实验结果如图 3 所示。



1—60:40;2—56:44;3—52:48;4—48:52;5—44:56

图 3 不同熔融盐比例下焙烧对正极材料剥离效果的影响

由图 3 可知,所选 5 种比例熔融盐辅助焙烧实验条件下,正极材料最终剥离率均高于 90%,再次印证硝酸钾、硝酸锂混合熔融盐对辅助焙烧去除 PVDF 粘结剂、剥离正极材料存在显著效果。通过剥离率对比可知,随着摩尔比例偏离硝酸钾、硝酸锂摩尔比 52:48,辅助剥离效果减弱,主要的原因是,硝酸钾-硝酸锂混合熔融盐体系的相变温度与流动性在不同熔融盐比例条件下出现差异,硝酸钾和硝酸锂混合,两种盐的晶体结构在熔化时相互干扰,抑制了各自晶格的稳定性,从而显著降低混合物的熔点,形成低共熔盐,其熔点低于单一组分。52:48 摩尔比混合熔融盐可能更接近该体系的最低共熔点,详见表 1,使得熔融盐在焙烧温度下流动性更好,从而更高效地渗透 PVDF 并促进其熔融。且低共熔比例确保熔融盐具有适宜的黏度和流动性,能均匀包裹 PVDF 颗粒,促进热传导和反应效率。

表 1 不同比例硝酸钾-硝酸锂体系混合熔融盐的熔点

摩尔比 mol%	60:40	56:44	52:48	48:52	44:56
(硝酸钾:硝酸锂)					
熔点/℃	124.6	124.4	124.1	124.5	124.6

2.2 熔融硝酸盐焙烧参数优化

对焙烧温度、时间、熔融盐与正极材料质量比三因素分别进行单因素实验。由图 4 可知,当温度在 145℃ 及以下时,三元正极材料剥离率均不足 40%,这可能是因为温度还未达到一个合适 PVDF 熔融的温度,焙烧温度在 125℃ 以下(即低于混合熔融盐体系 1 熔点 124.1℃)时,剥离率很低,如在 105℃ 的温度下,焙烧剥离率仅为 3.36%。如图 4 中 105、125、145℃ 剥离后电极片图像可以看出在温度没达到 PVDF 熔融温度的情况下剥离效果不佳。而当焙烧温度升到 165℃ 时,剥离率达到了 93.07%。

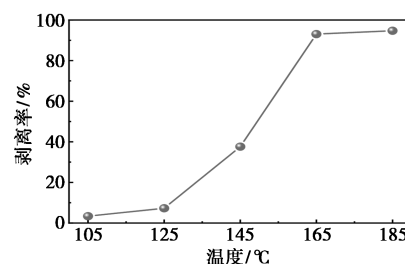


图 4 不同焙烧温度对正极材料剥离效果的影响

由此可知,正极材料的剥离效果受焙烧温度影响程度最高,这是由于焙烧温度提高决定了熔融盐体系固态与液态加热时的显热储热的增加。在 165℃ 条件下,正极材料发生较大面积剥离,得到了较高的剥离率。与 PVDF 的自然熔融温度 172℃ 不同,在储热熔融盐辅助作用下,PVDF 在 165℃ 发生大量熔融,这得益于储热熔融盐升温过程中为整个正极片-熔融盐体系提供的相变熔融储热与升温显热储热,储热量足够时 PVDF 发生低温熔融。虽将焙烧温度提高至 185℃,正极材料剥离率略高于 165℃ 组,但剥离率并无显著提升。

由图 5 可知,在其他条件一定的情况下,随焙烧时间的增加,正极材料剥离率先不断增大,当焙烧时间达到 30 min 以后,剥离率趋于稳定。这是由于温度一定,整个熔融盐体系的显热确定,延长焙烧时间并不能进一步提升温度,而仅能增加体系的潜热,促使体系的内能增加,分子运动加剧,从而提升正极材料剥离效果。因此,当熔融盐体系处于液相稳定阶段,正极材料的焙烧时间稳定在 30 min 即可达到较

好的剥离效果,无需进一步延长焙烧时间。

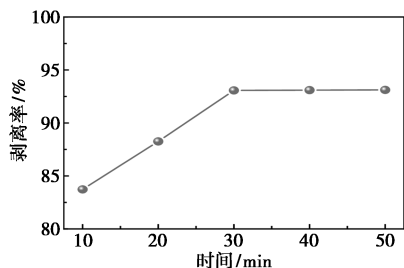


图5 不同焙烧时间对正极材料剥离效果的影响

由图6可知,当熔融盐与正极片质量比为5:1时,熔融盐用量不足以在正极片表面均匀覆盖,剥离率仅为28.02%,对剥离效率有很大影响。在熔融盐与正极片质量比为10:1时,剥离率为81.40%,由正极片剥离图像可知,熔融盐与正极片质量比5:1和10:1时,电极片剥离并不均匀,主要是因为熔融盐相对量不足导致接触不充分,从而影响了剥离效率。当熔融盐与正极片质量比为15:1和20:1时,正极材料剥离率大于90%,且后续剥离率趋于稳定,因此,熔融盐与正极片质量比为20:1即可。实际上,利用熔融盐体系熔融PVDF剥离正极材料过程中,无论熔融盐潜热还是显热储热过程,均与质量有关,储热量与熔融盐体系质量呈正比,因此,保证熔融盐的相对量足够高是实现良好剥离效果的前提。

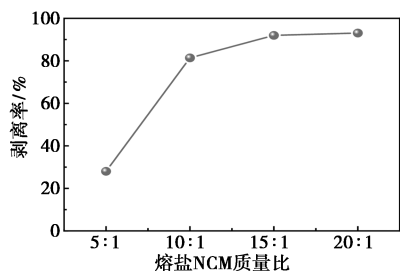
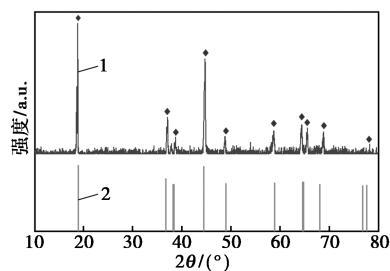


图6 不同熔融盐与正极材料质量比剥离效果的影响

综上,确定最佳熔融盐储热体系(KNO_3 、 LiNO_3 摩尔比52:48),对应的适合焙烧实验工艺条件是:焙烧温度 165°C ,焙烧时间30 min,混合熔融盐与正极片质量比为20:1。

2.3 结果表征

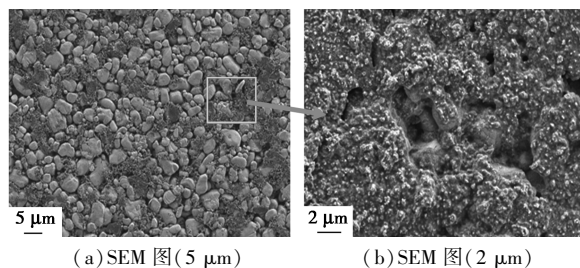
对熔融盐体系下剥离正极材料粉末进行X射线衍射分析,结果如图7所示。可以看出正极材料衍射峰与粉晶X射线衍射标准卡(编号:09-0063)的峰位一致,表明熔融盐体系熔融PVDF剥离所得正极材料晶体结构完整,未被熔融盐体系破坏。



1— $\text{Li}(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{O}_2$;2—(JCPDF:09-0063) LiNiO_2

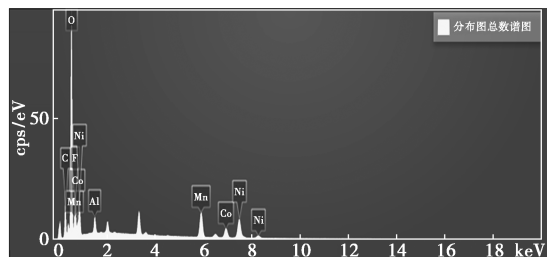
图7 熔融盐体系辅助熔融PVDF剥离正极材料X射线衍射分析曲线

对正极片表面进行电子显微镜扫描(SEM)与能谱分析。图8显示了焙烧处理前三元正极材料SEM和能谱图。SEM显示处理前正极形貌,从图8(a)可以看出,热处理前,三元正极材料表面主要是由鹅卵石状正极材料与致密聚偏氟乙烯粘结剂组成的,在放大后的图8(b)中,可以更加清晰看到三元正极材料表面致密覆盖着PVDF,图8(c)能谱显示热处理前三元正极材料表面元素分布与含量,热处理前材料表面存在氟元素且质量分数为9.78%,氟元素作为PVDF的特征元素,氟元素的存在可以证实PVDF的存在。



(a)SEM图(5 μm)

(b)SEM图(2 μm)



(c)能谱图

图8 处理前三元正极片SEM与能谱图

焙烧处理后的三元正极材料扫描电子显微镜结果如图9(a)、图9(b)所示,与图8相比,可以看出图9(a)中正极片表面出现了凹凸不平的情况,这是由于PVDF的熔融并融入熔融盐体系中造成的,在图9(b)中可以看到更清晰的正极材料鹅卵石状颗粒与表面缝隙间少量的粘结剂絮状层。由图9(c)可知,在熔融盐体系下热处理后的正极材料表面氟

元素及 PVDF 仍存在于正极片表面,但氟质量分数降低至 3.84%,与处理前相比含量显著降低。

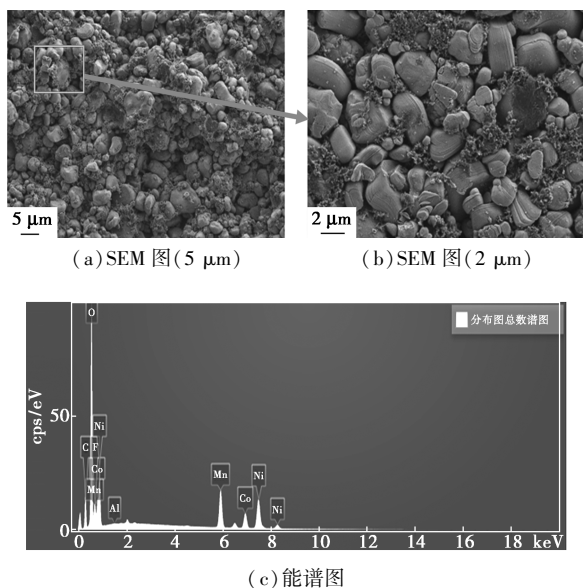


图 9 熔融盐体系 165℃ 处理后三元正极片 SEM 图与能谱图

在此基础上,进一步对特征元素进行 X 射线光电子能谱测试(X-ray Photoelectron Spectroscopy, 简称 XPS)。探究氟元素以及聚偏氟乙烯的熔融及迁移过程。对熔融盐体系热处理前正极片进行 XPS 检测,得到 C 1s 和 F 1s 的 XPS 图谱,如图 10 和图 11 所示。由图 11 的 F 1s 的图谱可知,在热处理前的正极片主要有两个峰,对应 LiF (685.2 eV) 和 PVDF (687.15 eV),说明处理前正极片中的氟元素

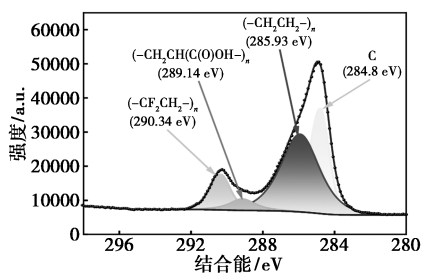


图 10 熔融盐焙烧处理前正极片 XPS C 1s 光谱

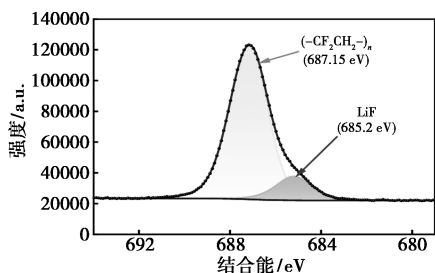


图 11 熔融盐焙烧处理前正极片 XPS F 1s 光谱

主要以 LiF 和 PVDF 两种形式存在,图 10 中的 C 1s 图谱显示了 4 个峰,其中 $(-CF_2CH_2-)_n$ (290.34 eV) 峰位显示了氟元素在 PVDF 中存在的形式。

而经熔融盐体系热处理后,正极片的 C 1s XPS 图谱(图 12)中,显示 C 与 F 结合的峰主要为 $-CF_2-$ (292.99 eV) 和 $-CF_3$ (295.76 eV) 两个峰,表明在热处理后电极片中碳元素与氟元素结合方式主要为 $-CF_2-$ 和 $-CF_3$ 两种。

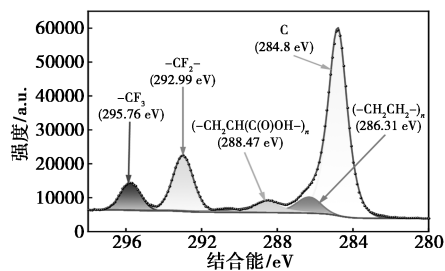


图 12 熔融盐焙烧处理后正极片 XPS C 1s 光谱

经熔融盐体系热处理后,正极片的 F 1s 图谱(图 13)中,可以看到 PVDF 峰(687.63 eV) 的强度与处理前发生了大幅降低,表明虽然处理后正极表面仍然存在氟元素以 LiF 和 PVDF 的形式存在,但其浓度发生了大幅下降,处理前后电极片 XPS 结果的差异说明了对于混合硝酸盐体系在 165℃ 的温度下焙烧的正极片,借助混合熔融盐的储热性能, PVDF 发生了物理形态变化即熔融到熔融盐介质中, PVDF 在正极片的浓度发生了很大变化,说明混合硝酸盐储热材料应用于熔融聚偏氟乙烯剥离三元电池正极材料在氟元素存在形式方面的可行性。

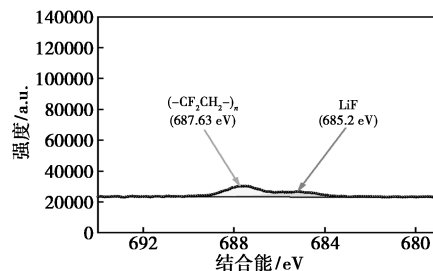


图 13 熔融盐焙烧处理后正极片 XPS F 1s 光谱

2.4 机理分析

基于以上表征结果,分析混合熔融盐对于粘结剂 PVDF 的熔融机理如图 14 所示。混合熔融盐与正极材料混合焙烧后,吸热由固态转变为液态,微观表现为熔融盐分子受热解离为金属阳离子和硝酸根阴离子。在此过程中,热能以相变潜热和升温显热的形式储热。当储热能量突破 PVDF 熔融所需临界值时,在低于自身熔点温度发生相变熔融,且以液态

形式流出,促进了正极材料与铝箔分离。在由室温升至 165℃ 过程中,整个体系温度发生变化,显热也被吸收到整个体系中,显热吸收量则取决于熔融盐体系比热容、混合熔融盐体系质量、焙烧过程温度变化量大小,所以相同条件下,为了尽可能降低体系焙烧温度,选取比热容更大的混合熔融盐组合体系有助于增大显热储热量。在显热和潜热共同作用下,整个体系在温度突破临界点,显热储热与潜热储热能储存足够时,PVDF 发生了相变熔融,并以液态的形式借助熔融盐体系液态后的流动性流入熔融盐体系中,保证了正极材料在较低温度下的高效剥离。

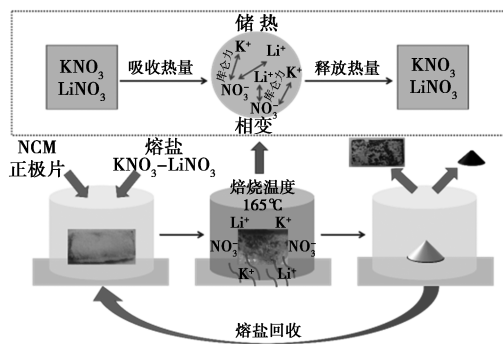


图 14 熔融盐储热辅助 PVDF 低温熔融机理

3 结论

(1) 探究了混合硝酸盐低温熔融 PVDF 剥离正极材料的适合条件。当焙烧温度 165℃、焙烧时间 30 min、熔融盐体系 (KNO_3 - LiNO_3 摩尔比 52:48) 与正极片质量比 20:1 时,正极材料剥离率达 93.07%,说明借助混合硝酸盐熔融盐体系储热性能可以在略低于 PVDF 熔融温度 172℃ 的条件下,实现正极材料低温高效剥离。

(2) 阐明了混合硝酸盐低温焙烧回收正极材料的剥离机理。借助熔融盐体系优异的储热性能,在熔融相变过程潜热储热,升温过程显热储热二者共同作用下,PVDF 在低于自身熔融温度熔融并流动转移至熔融盐体系,从而显著降低了正极材料与铝箔之间的粘结强度,实现了正极材料的剥离,混合熔融盐体系在整个过程中只作为储热介质不会对正极材料造成污染且可以重复利用。

参考文献

[1] 雷舒雅,徐睿,孙伟,等.废旧锂离子电池回收利用[J].中国有色金属学报,2021,31(11):3303-3319.
[2] 梁新成,张勉.车载退役锂离子电池回收研究[J].电源学报,2022,20(4):86-91.

[3] 赵润泽,钱阿姐.退役动力电池回收及电池级碳酸锂制备研究进展[J].无机盐工业,2024,56(12):70-78.
[4] 胡国琛,胡年香,伍继君,等.锂离子电池正极材料中有价金属回收研究进展[J].中国有色金属学报,2021,31(11):3320-3343.
[5] Wang M,Tan Q,Li J.Unveiling the role and mechanism of mechanochemical activation on lithium cobalt oxide powders from spent lithium-ion batteries [J]. Environmental Science & Technology, 2018,52(22):13136-13143.
[6] Zhang J,Hu J,Zhang W, et al.Efficient and economical recovery of lithium,cobalt,nickel,manganese from cathode scrap of spent lithium-ion batteries [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 204: 437-446.
[7] Kang G,Cao Y.Application and modification of poly(vinylidene fluoride)(PVDF) membranes-A review [J]. Journal of Membrane Science, 2014,463:145-165.
[8] Zhang G,He Y,Feng Y, et al.Enhancement in liberation of electrode materials derived from spent lithium-ion battery by pyrolysis [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 199:62-68.
[9] Yu J,He Y,Ge Z, et al.A promising physical method for recovery of LiCoO_2 and graphite from spent lithium-ion batteries: Grinding flotation [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 190:45-52.
[10] Zhang G,He Y,Feng Y, et al.Pyrolysis-ultrasonic-assisted flotation technology for recovering graphite and LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(8):10896-10904.
[11] Chen Y,Liu N,Hu F, et al.Thermal treatment and ammoniacal leaching for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries [J]. Waste Management, 2018, 75:469-476.
[12] 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.
[13] Yang Y,Meng X,Cao H, et al.Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries: A sustainable process [J]. Green Chemistry, 2018,20(13):3121-3133.
[14] Li L,Qu W,Zhang X, et al.Succinic acid-based leaching system: A sustainable process for recovery of valuable metals from spent Li-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2015, 282:544-551.
[15] Zeng X,Li J.Innovative application of ionic liquid to separate Al and cathode materials from spent high-power lithium-ion batteries [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 271:50-56.
[16] He L P,Sun S Y,Song X F, et al.Recovery of cathode materials and Al from spent lithium-ion batteries by ultrasonic cleaning [J]. Waste Management, 2015, 46:523-528.
[17] Liu W,Zhong X,Han J, et al.Kinetic study and pyrolysis behaviors of spent LiFePO_4 batteries [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 7(1):1289-1299.
[18] Wang F,Zhang T,He Y, et al.Recovery of valuable materials from spent lithium-ion batteries by mechanical separation and thermal treatment [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 185: 646-652. ■