doi: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.006

退役锂离子动力电池负极石墨回收利用研究进展

尚振，丁龙，李萌，徐盛明

(清华大学 核能与新能源技术研究院，北京 100084)

摘要：随着新能源汽车产业蓬勃发展，锂离子动力电池装机量不断提升，锂离子动力电池退役潮已经来临，退役锂离子动力电池作为典型“城市矿山”兼具资源属性与环境风险，对其进行高效回收与循环利用，有助于缓解原材料供应压力、降低环境负荷，已成为推动电池产业可持续发展的重要方向。近年来，电池拆解与组分分离技术的不断进步，退役负极石墨纯度有了极大的提升，为其修复再生创造了条件。然而，退役负极石墨材料杂质残留、充放电循环造成的结构损伤等问题，仍制约着退役负极石墨经济性修复回用。本文系统性地综述了退役锂离子动力电池负极石墨性能衰退机理与修复再生技术进展，重点分析了拆解、浮选等技术在石墨回收过程中的作用，总结了修复过程中负极石墨分离、结构修复、包覆改性等环节的作用机理与技术瓶颈，最后展望了退役负极石墨再生修复的未来发展趋势，以期为退役负极石墨的高效再生与循环利用提供建议。

关键词：退役锂离子电池；退役石墨；修复再生；结构重构；表面包覆

中图分类号：TM911　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1007-7545(2026)11-2337-14

引用格式：尚振，丁龙，李萌，等. 退役锂离子动力电池负极石墨回收利用研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2026(11): 2337-2350. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.006.

Shang Zhen, Ding Long, Li Meng, et al. Research Progress on the Recycling and Utilization of Graphite Anodes from Spent Lithium-Ion Power Batteries[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2026(11): 2337-2350. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.006.

新能源汽车产业是降低石油对外依存度、降低交通领域碳排放、改善城市空气质量、促进可再生能源高效利用以及实现“双碳”战略目标的重要途径，已成为我国重点发展的战略性新兴产业[1-2]。根据中国汽车工业协会统计，2025年我国新能源汽车销量约1 649万辆，预计2026年将超过1 800万辆，继续保持高速增长态势，市场渗透率超过50%。通常来说新能源汽车经过5~8年进入退役期，作为主要驱动装置锂离子电池的回收处理需求将进一步增加[3-4]。

锂离子动力电池负极材料主要为石墨材料，有着安全可靠、工作电位低且性能稳定等优势[3,5]，在单体电池中质量分数约占12%~21%[3]，其主要来源包括人造石墨和天然石墨。天然石墨作为不可再生战略矿产资源，世界范围内分布极不平衡，因此，其稳定供应与否制约着电池整体产业链。人造石墨通常以碳材料作为前驱体，经过预处理、石墨化以及包覆整形等工序制备。其中，石墨化工序需要2 800 ℃以上的高温对碳材料进行石墨化处理，进而形成高度有序的晶体结构，其过程需要消耗大量能源(约10~12 kWh/kg)[3]，生产成本较高，成为限制人造石墨规模化应用的重要因素之一。

与由碳质前驱体制备人造石墨不同，退役负极石墨已具备一定的石墨化结构基础，具有通过再生实现循环利用的潜力[2]。通过合理的杂质脱除、结构修复与表面改性，有望恢复或改善其电化学性能，降低对原生碳质原料的需求，并减少对高能耗石墨化工序的依赖[6]。因此，发展退役负极石墨的清洁回收与修复再生技术，对于提高碳资源利用效率、缓解原生石墨

收稿日期：2026-10-20　　**修回日期：**2026-10-22　　**录用日期：**2026-10-23

基金项目：国家自然科学基金青年科学基金项目(C类)(52504441，52604638)

作者简介：尚振(1991—)，男，博士后；**通信作者：**徐盛明(1963—)，男，研究员

©Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy) Editorial Department 2026. This is an open access article under the CC-BY-NC-ND 4.0 License.

资源供给压力、降低负极材料制备过程的能源消耗，以及推动锂离子电池负极材料的循环利用与全组分资源化具有重要意义。

1 锂离子电池工作原理与失效机制

1.1 锂离子动力电池工作原理

锂离子电池有着高能量密度、高循环稳定性及无记忆效应等优点，是新能源汽车动力电池主要的动力来源[7]。锂离子电池主要由正负极、隔膜和电解液组成。现阶段，动力电池正极材料主要有三元材料镍钴锰酸锂(Nickel cobalt manganese，NCM)和磷酸铁锂(Lithium iron phosphate，LFP)。NCM可通过调节镍、钴、锰的组成比例优化其电化学性能，具有较高的比容量，而LFP在热稳定性、循环寿命和安全性等方面具有一定优势[8]。动力电池负极主要以石墨为活性材料，锂离子电池的充放电过程是锂离子在正、负极之间可逆迁移的过程，由此驱动电子在外部电路进行传输，从而实现供能。充电过程中，锂离子从正极活性材料中脱出，经电解质迁移并嵌入石墨负极；放电过程中，锂离子则从石墨负极脱出并返回正极。隔膜通常由聚合物材料制成，位于正、负极之间，能够避免两电极直接接触，同时允许锂离子通过。正极、负极和隔膜等组件处于电解液中，共同封装在电池外壳内[9]。

1.2 锂离子动力电池负极失效机制

在锂离子动力电池充放电过程中，锂离子在石墨负极中反复脱嵌，固体电解质界面(Solid electrolyte interphase，SEI)膜承受周期性机械应力，诱发膜层开裂、局部剥落等结构破坏[10]。电解液在SEI膜破损后进一步接触石墨形成新的SEI膜，导致膜层持续增厚及传输阻抗增加。此外，SEI膜部分有机组分在长期循环过程中发生分解或转化，引起化学组成与微观结构变化影响其稳定性与保护作用，加剧石墨表面的粗糙化与缺陷演化[11]。具体失效机制如图1所示。

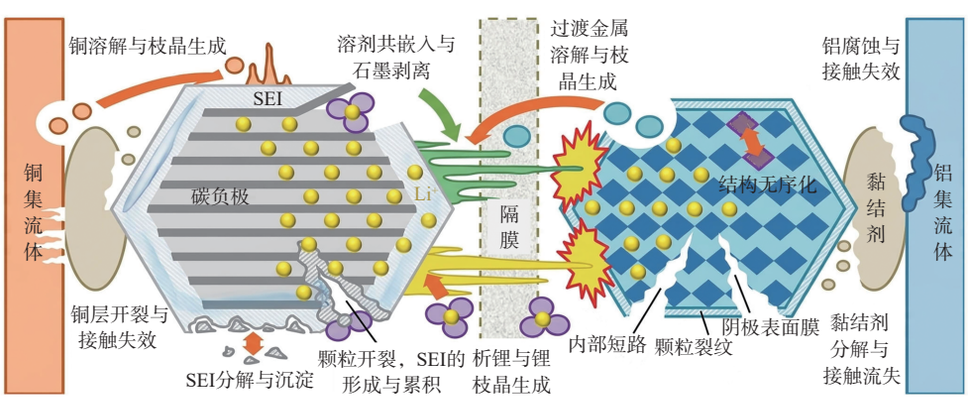


图1 负极石墨性能衰减示意图[12]

Fig. 1 Schematic illustration of performance degradation in graphite anodes[12]

锂金属沉积及其形成的锂枝晶是导致石墨负极性能衰退的重要因素。在高倍率充电、低温充电或负极极化较大等条件下，锂离子无法及时嵌入石墨层间，进而在负极表面发生金属锂沉积。受局部电流密度分布、SEI膜组成与厚度不均匀等因素影响，锂可能在局部区域沉积并逐渐形成突起，进一步发展为枝晶状结构。锂枝晶会破坏SEI膜结构，暴露新的反应界面，并促进电解液持续分解及SEI膜反复生成。与此同时，沉积的金属锂在后续剥离过程中可能与集流体或电极失去电接触，形成难以继续参与电化学反应的“死锂”，造成活性锂损失和界面阻抗增加[13]，张强课题组对锂枝晶的形成过程进行了系统研究[14]。需要指出的是，锂枝晶与石墨颗粒结构损伤之间存在一定关联，但石墨层片错位、颗粒开裂和破碎也与反复嵌锂/脱锂产生的应力及颗粒内部缺陷演化密切相关[15]。

溶剂共嵌入是导致石墨负极结构退化的另一重要机制，可能引发石墨层间扩张及剥离。当电解液中存在微量水分时，六氟磷酸锂(Lithium hexafluorophosphate，$LiPF_6$)可能发生水解并生成含氟副产物，包括氟化氢(HF)。在特定电解液组成和电极电位条件下，溶剂化锂离子可能在石墨边缘活性位点发生共嵌入，即溶剂分子随锂离子共同进入石墨层间。以碳酸乙烯酯(Ethylene carbonate，EC)为例，相关研究报道了由多个EC分子配位的溶剂化锂离子参与共嵌入的现象，并观察到石墨层间距增大及表面台阶高度变化。随

着溶剂化离子持续进入石墨层间,层间膨胀可能导致石墨片层剥离,破坏原有层状结构。与此同时,电解液还原分解及SEI膜形成会改变石墨表面化学环境,在后续电位变化过程中,部分界面组分还可能发生进一步转化。上述过程相互作用,可导致石墨表面剥离、结构疏松化以及电化学性能衰退。

除界面膜破损、锂沉积和溶剂共嵌入外,石墨颗粒自身的结构演化也是循环老化的重要表现。石墨在嵌锂过程中发生晶格膨胀,层间距可由约0.335 nm增大至约0.370 nm,具体数值取决于嵌锂程度及石墨的结构特征[16-17]。反复嵌锂与脱锂产生的周期性应力可促使微裂纹萌生和扩展,并在颗粒内部缺陷及晶界等位置引发局部结构损伤。随着循环进行,裂纹可能沿多晶石墨内部晶界或其他薄弱区域扩展,降低颗粒的结构完整性,并增加新鲜表面暴露的程度。此外,当溶剂共嵌入或电解液持续渗入颗粒内部时,溶剂分解及相关副反应可能进一步加剧层间膨胀和片层剥离。由此产生的颗粒开裂、结构疏松化及界面副反应相互耦合,最终可能导致活性锂持续损失、界面阻抗上升以及石墨负极可逆容量下降[12]。

2　退役锂离子动力电池回收技术进展

2.1　负极石墨收集

退役锂离子电池负极材料的修复与再生首先需要将负极石墨从电池中分离收集出来,主要分为传统机械粉碎分离与现代电池拆解技术两类路线(图2)。传统分离技术对电池进行整体粉碎,具有原料适应性强、易于规模化处理等优势,但所得黑粉通常混有正极活性材料、集流体碎片及电解液残留,需进一步分离纯化;现代拆解技术则能减少不同电极组分的交叉混杂,更有利于获得高纯度石墨,但其处理效率受电池结构、黏结剂类型及电极片剥离难度制约。为提高黑粉中石墨的分离纯度,浮选被认为是一种具有应用潜力的正、负极材料初步分离技术(图3)。这主要得益于石墨表面具有较强的天然疏水性[20],在适宜的浮选条件下,石墨颗粒更容易与气泡附着并进入泡沫产品,而多数正极活性材料则倾向于留在矿浆中。此外,石墨与正极材料在密度、表面性质及润湿性等方面存在差异,为二者的选择性分离提供了基础[21-22]。

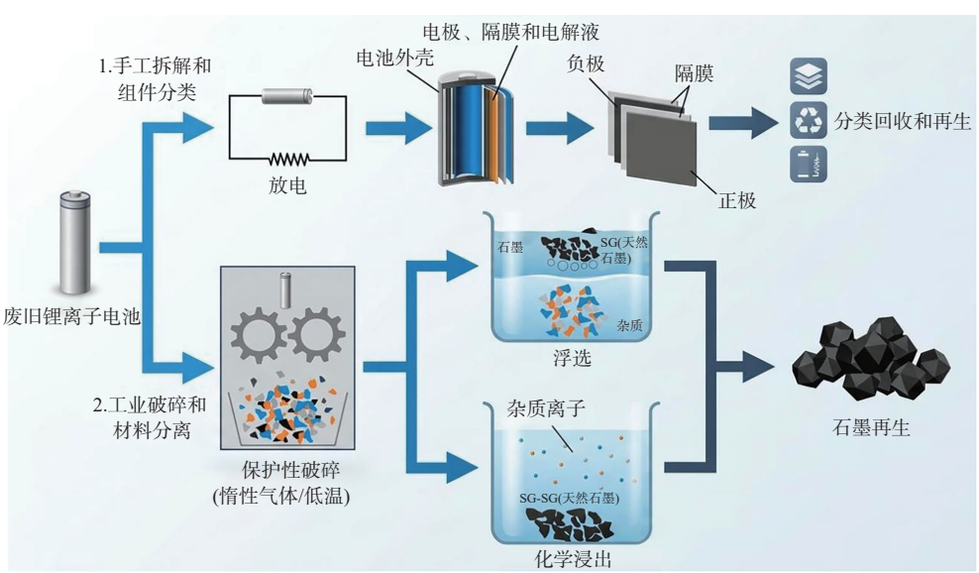


图2　负极石墨材料拆解与回收示意图[18]

Fig. 2　Schematic illustration of the disassembly and recycling of graphite anode materials[18]

浮选分离的本质是颗粒表面润湿性差异所引起的选择性气泡附着过程。石墨表面相对疏水,在适宜条件下更容易与气泡形成稳定的气-固接触界面,并随气泡上浮进入泡沫产品[18]。然而,黑粉中的黏结剂残留、电解液分解产物及表面氧化等因素可能改变颗粒的表面自由能和接触角,削弱石墨与气泡之间的附着能力。此外,石墨与正极材料的连生程度及粒径差异也会影响颗粒的碰撞、黏附和分离行为。因此,单纯依靠浮选难以同时实现高纯度和高回收率,需要通过预先解离、表面调控与分选参数优化改善选择性。针对常规浮选分离效果有限的问题,研究者通过对石墨颗粒进行预处理或其他技术手段提升分离效果,如Yu等[23]通过磨矿与浮选相结合,以改善电极材料的解离程度及表面状态,在最佳磨矿时间

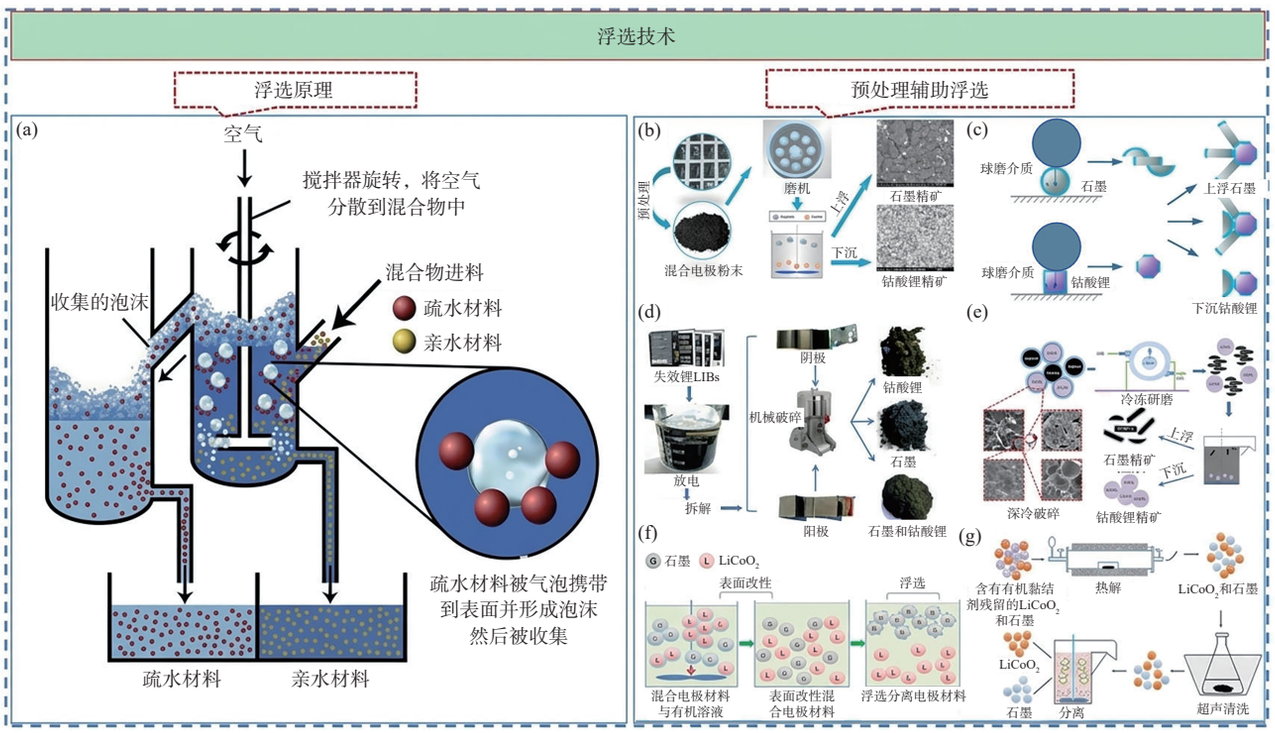


图3　机械粉碎后黑粉浮选回收示意图：(a)浮选原理；(b~g)预处理辅助浮选[19]

Fig. 3　Schematic illustration of graphite recovery from black mass after mechanical crushing: (a) Flotation principle; (b–g) Pretreatment-assisted flotation[19]

5 min时，$LiCoO_2$(Lithium cobalt oxide，LCO)和石墨精矿的品位分别达到97.19%和82.57%，相应回收率分别为49.32%和73.56%。此外，Liu等[24]提出了一种结合低温磨矿与泡沫浮选的废旧锂离子电池电极材料分离方法，经9 min低温磨矿后，$LiCoO_2$精矿品位达到91.75%，浮选后的回收率达到89.83%。而未经低温磨矿处理时，$LiCoO_2$精矿品位和回收率仅为55.36%和72.8%，表明低温条件有助于改变黏结剂及电极复合结构的力学行为，促进活性材料与其他组分分离，从而改善后续浮选效果。除机械预处理外，化学或物理辅助浮选同样能够提升电极材料的分离效果。如He等[25]采用芬顿试剂辅助浮选技术处理废旧锂离子电池电极材料，实现了石墨与$LiCoO_2$精矿的分离，回收率最高达到98.99%，该体系可通过芬顿体系氧化改变有机残留物或黏结剂的状态，进而影响电极颗粒的表面性质及浮选行为。Zhang等[26]研究了热解-超声辅助浮选技术对石墨与$LiCoO_2$分离的影响，该方法将$LiCoO_2$精矿品位由67.25%提高至93.89%，回收率由74.62%提高至96.88%。以上研究表明，通过预处理或辅助其他工艺能够调控电极材料的解离程度、表面性质及颗粒间相互作用，进一步提升浮选分离效果。

尽管上述浮选及辅助浮选方法能够降低石墨产品中的部分杂质含量，但所得石墨仍可能残留镍、钴、锰等金属杂质，以及黏结剂、导电添加剂和电解液分解产物等。对于含有上述杂质的混合黑粉，浮选的主要作用是实现不同电极组分的初步分离与富集，通常难以单独完成石墨的深度提纯[26]。此外，若黑粉中残留铜箔碎片或细小铜颗粒，浮选过程也未必能够将其完全去除。因此，浮选所得石墨通常仍需结合金属杂质去除后续处理，才能进一步评估其作为电池负极材料的再利用潜力。

综上，直接对废旧电池进行机械破碎并制备黑粉，具有原料适应性较强、适用于多种电池结构及便于与后续分选工序衔接等优点，但所得黑粉通常含有多种电极活性材料、集流体碎片及其他杂质。传统火法冶金过程可能因高温氧化或其他反应消耗部分石墨，而湿法冶金过程中石墨则可能因杂质残留或处理条件不适宜而难以直接再利用。因此，对于以回收石墨为目标的资源化路线，需要综合考虑石墨保留率、杂质去除效果及后续再生处理成本。浮选及其辅助技术适合作为黑粉中正、负极材料初步分离的重要手段，但仅依靠浮选通常难以保证产品达到电池级石墨的纯度和性能要求。此外，石墨提纯与再生的

经济可行性还取决于原料品质、工艺能耗、化学品消耗、产品收率及再生石墨的市场价值，不能仅依据提纯成本与天然石墨价格的单一比较做出判断。总体而言，机械破碎与浮选相结合的处理路线尤其适用于难以直接拆解、结构类型多样或来源不明的废旧电池原料，但若目标是实现石墨的高值化闭环利用，仍需进一步强化黑粉分选、石墨深度提纯与结构再生之间的工艺协同。

近年来，随着退役电池拆解技术不断进步，负极石墨纯净度有着极大的提升[27]。部分科研工作者尝试通过人工拆解证实这一观点，如Zhao等[28]提出一种水浸拆解方法(图4(a))，用于未放电锂离子电池的拆解及负极材料回收。该方法利用水与嵌锂石墨中活性锂组分之间的反应，促进残余活性锂的转化，并辅助实现电池组件的分离。研究结果表明，再生石墨纯净度较高，在0.1 C倍率下的放电比容量达到362.0 mAh/g，表现出较优秀的电化学性能。Zhang等[29]设计了一种连续快速加热辊压方式回收负极石墨(图4(b))。通过两段快速加热模式从集流体回收石墨：一是冲击式加热，即将材料在1 500 ℃条件下快速处理约1 s；二是连续辊压加热，即让材料以约5 m/min的速度连续通过1 500 ℃高温处理区。该快

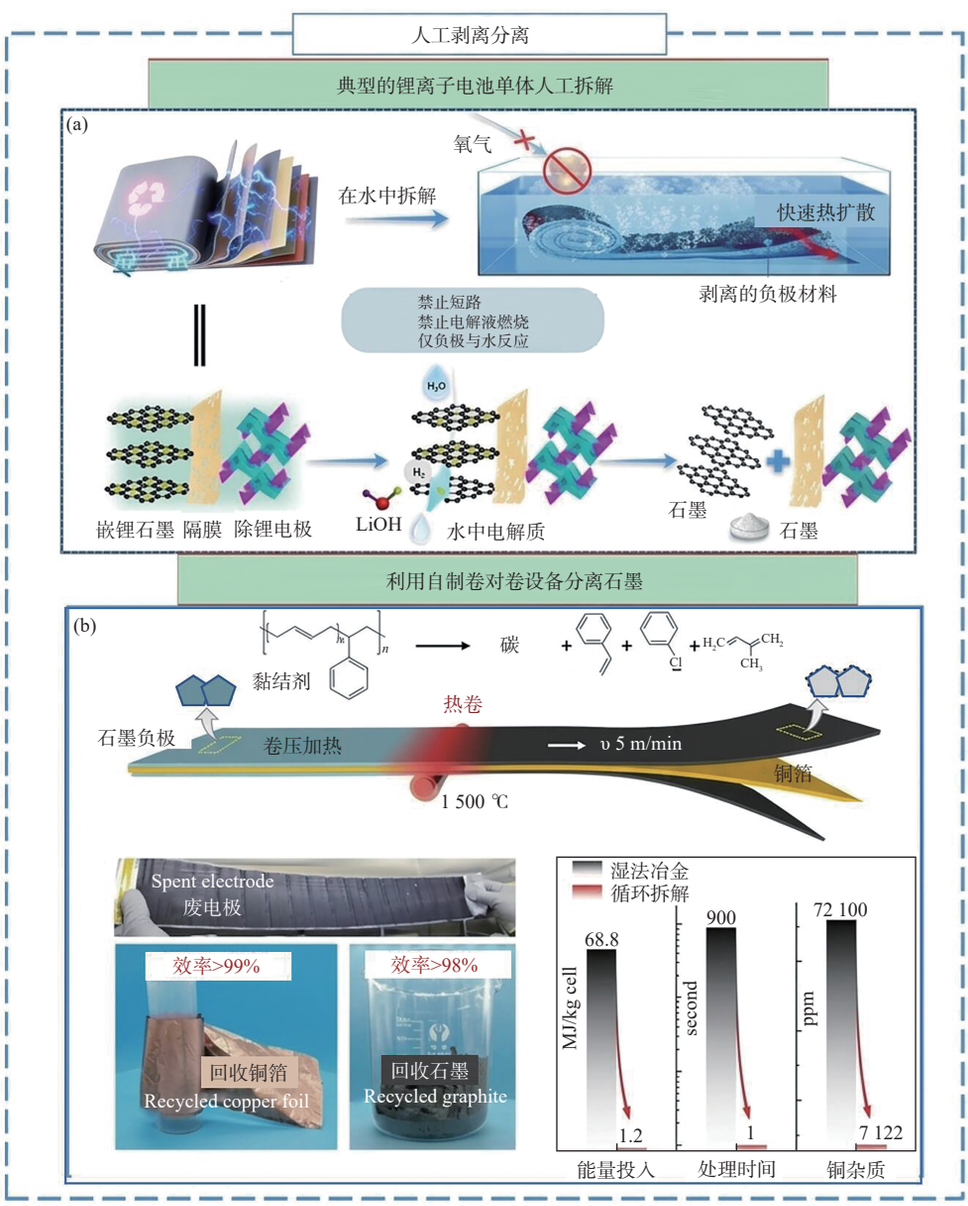


图4　人工剥离回收负极石墨示意图：(a)水浸拆解剥离[28]；(b)自制设备剥离[29]

Fig. 4　Schematic illustration of graphite recovery from spent anodes: (a) Manual disassembly and delamination[28]; (b) Delamination using a custom-built device[29]

速加热模式可促使电极中的有机黏结剂苯乙烯-丁二烯橡胶(Styrene-butadiene rubber, SBR)发生热解,促进石墨与铜箔集流体之间分离[29]。该方法在负极材料生产废料及部分退役电池电极材料的回收方面具有进一步开发潜力。不过,其适用性仍取决于原料组成、黏结剂类型、加热条件及能耗等因素。

人工拆解目前更多应用于实验室研究、特定电池类型的处理及小规模回收场景,难以满足规模化回收对分离效率、操作一致性及标准化程度的要求[30],此外,拆解过程残留电解液等有害组分对操作人员造成潜在危害[31]。因此,亟需发展智能化大规模机器拆解来面对未来逐年增加的退役锂离子电池材料回收利用[9]。

由于电池包型号以及规格等差异,现阶段退役锂离子电池的智能拆解技术仍处于持续研发与产业化探索阶段,规模化商业应用尚面临一定挑战[32]。针对退役方形动力电池拆解技术,作者团队依托国家重点研发计划“退役动力电池异构兼容利用与智能拆解技术”项目的支持,对方形电池进行了拆解技术研究。主要研究进展如下:首先,利用三维轮廓扫描技术对退役方形动力电池单体及模组进行数据采集与分析,实现不同规格电池模组外形尺寸及结构特征的精准识别,并建立高精度数字化三维模型。随后结合机器识别技术自动识别并定位电池表面的射频识别标签(Radio-frequency identification, RFID),自动读取退役动力电池信息并溯源全生命周期,为后续智能拆解与精准回收提供数据支撑。据此判断电池应进入梯次利用还是直接拆解回收流程。完成信息识别后,不具备梯次利用价值的退役动力电池首先按照外形尺寸和体积进行自动分类,并输送至工业过程控制系统(Industrial process control, IPC)。IPC系统根据电池尺寸信息自动调整专用夹具,实现电池模组的精准定位与可靠夹持。随后,IPC将当前电池模组信息与追溯数据库进行比对,并自动调取相应电池的结构参数,包括连接件材料、厚度以及焊接节点等信息。基于上述数据,IPC系统能够自动选择最适宜的铣削刀具,对电池模组连接结构进行精准拆除,为后续自动拆解工序做好准备。后续通过定电位放电获得安全操作电压环境,匹配自适应夹具在惰性气体密闭环境下进行电池切割与机械手拆解。针对废旧电极材料,系统结合机器视觉智能识别技术和磁智能识别技术,实现正、负极材料的精准识别与分离。在此基础上,根据电极材料中黏结剂的分布特征,对后续回收工艺进行优化,并综合采用机械破碎、振动筛分及旋风分离等工艺,实现电极粉末与集流体(金属箔材)的高效分类回收,整个回收系统对各类材料的综合回收率可以达到90%~99%,充分体现了智能拆解技术在提高材料回收效率、保障回收质量及推动动力电池高值化循环利用方面的巨大优势。

总体而言,机械分选与浮选适用于混合黑粉的初步富集,而电极片直接拆解更有利于维持石墨原有的纯净度。两类路线的选择应综合考虑石墨回收率、产品纯度、处理效率及后续提纯成本,并通过合理的工艺衔接实现石墨资源的高值化利用。

2.2 退役负极石墨修复回用技术

废旧石墨负极在长期充放电过程中,由于锂枝晶的形成、石墨晶体结构退化以及表面化学性质发生改变,其电化学性能较初始石墨明显下降,同时伴随着不可逆容量的大幅增加。因此,在将废旧负极重新应用于锂离子电池之前,必须首先解决其不可逆容量损失问题。近年来,针对废旧负极材料再生为电池级石墨的研究主要遵从人造石墨的制备过程即围绕晶体结构重构和表界面修复两个方面展开,旨在结合废旧石墨的失效机理和结构特征,对其缺陷进行修复,从而恢复其储锂性能。同时在开展废旧负极再生利用之前,需要对其进行深度除杂纯化[33],为后续的修复再生提供基础[19](图5)。

2.2.1 受损结构石墨化重构

碳材料提纯后,还需对退役石墨的晶体结构进行修复(图6)。传统方法主要通过高温热处理促进石墨晶体重构[34,38]。Yu等[38]研究了不同温度下退役石墨的热转化行为,发现SEI膜和黏结剂在550 ℃以下发生分解,而2 000~2 800 ℃的高温处理可促进金属杂质的还原与挥发。在2 800 ℃下保温12 h后,石墨中金属杂质的去除率接近100%,石墨化度达到96.85%。但该工艺的处理成本高达59 838美元/t,较高的能耗和成本限制了其规模化应用。因此,后续研究开始关注较低温度和较短处理时间下的石墨结构修复,以缩短处理周期、降低能源消耗并改善工艺经济性[39-41]。

熔盐可为碳物质迁移和结构重构提供连续的液相环境,其组成可能影响碳颗粒间的结合及石墨晶体结构的演变。Xie等[42]和Yuan等[43]以熔盐阴离子半径为调控变量,在1 400 ℃下实现了废旧石墨层间结构的各向同性重构。与NaF和NaI相比,NaCl熔盐处理所得RG-Cl表现出更高的结构有序度和更优

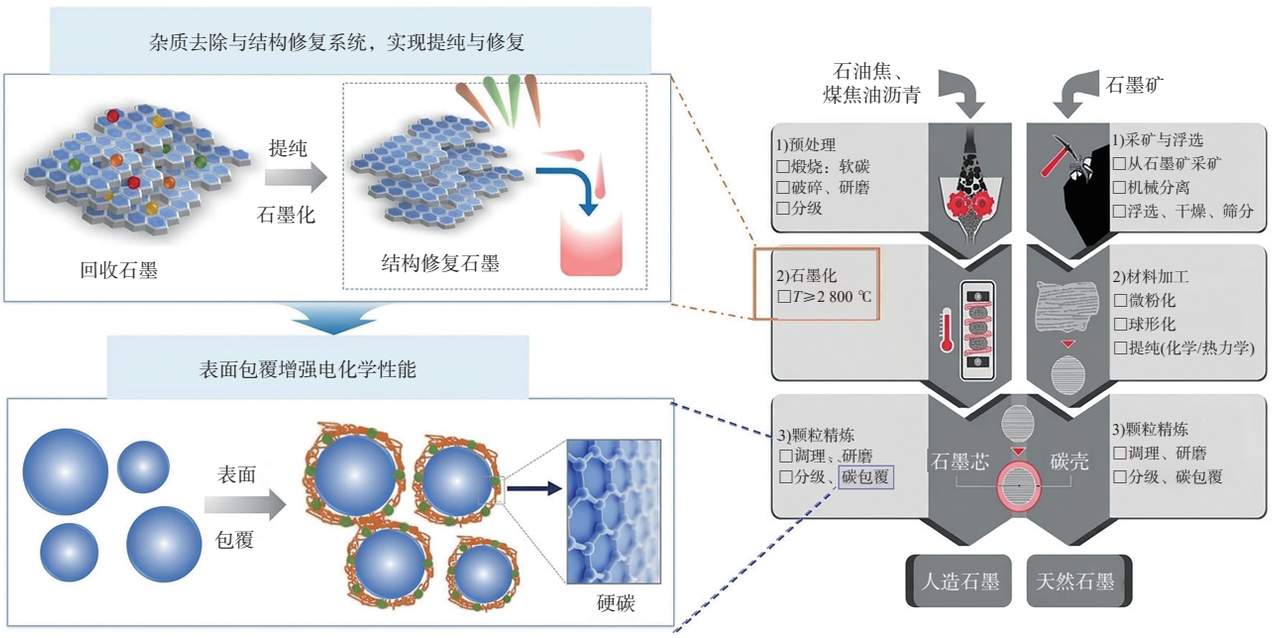


图5　退役负极石墨修复再生流程及石墨生产过程示意图[3]

Fig. 5　Schematic illustration of the recovery and regeneration process of graphite from spent anodes and the manufacturing process of graphite[3]

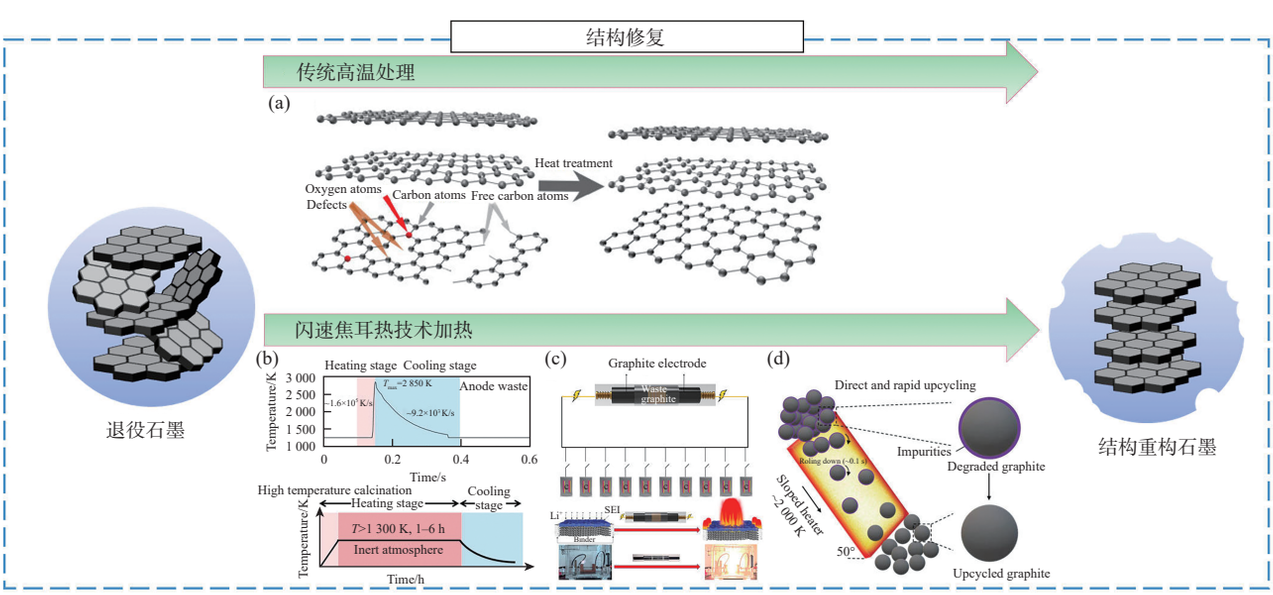


图6　废旧石墨结构重构机制示意图：(a)高温热处理机理示意图[34]；(b)闪速回收技术与传统高温煅烧工艺流程对比及对应的时间-温度变化曲线[35]；(c)闪速焦耳加热方法设备示意图及废旧石墨再生过程[36]；(d)倾斜碳纸加热回收石墨示意图[37]

Fig. 6　Schematic illustration of structural reconstruction mechanisms for spent graphite: (a) Schematic of the mechanism of high-temperature thermal treatment[34]; (b) Comparison of the process flows and corresponding time-temperature profiles of flash recycling and conventional high-temperature calcination[35]; (c) Schematic of the flash Joule heating apparatus and the regeneration process of spent graphite[36]; (d) Schematic illustration of an inclined carbon-paper heater[37]

的表面形貌，研究者将其归因于NaCl液相较高的稳定性和适中的内部压力。在1 C倍率下循环200次后，该材料的比容量仍达到352 mAh/g，表明其具有较好的循环稳定性。与传统高温石墨化处理相比，熔盐辅助方法有望降低石墨结构修复的温度要求，但其实际成本优势仍需结合熔盐用量、回收利用率及能耗等数据进行评估。此外，NH_4F辅助煅烧也可用于退役石墨的结构修复，并有助于降低处理温度、缩短

保温时间,但其容量恢复效果相对较弱。引入催化剂可促进碳原子重排,从而降低石墨化所需的温度。部分过渡金属具有未占据的d轨道,能够参与碳结构重构并降低相关反应的活化能,因此常用于催化石墨化过程[44]。例如,铁基催化剂(如纳米铁)可促进碳原子的迁移与有序排列,有助于在较低温度下修复退役石墨的晶体结构[44]。Luo等[45]采用镁催化蔗糖煅烧与碳包覆相结合的方法,在900 ℃下制备了类石墨乱层碳包覆层。研究表明,镁的引入有助于降低蔗糖衍生无序碳向乱层碳转化的能垒,促进含氧官能团脱除及碳结构重排。形成的包覆层能够覆盖石墨表面的微裂纹和缺陷,并作为人工固体电解质界面(SEI)膜改善电极界面稳定性,促进Li^+迁移。经处理后,石墨在0.1 C倍率下的首次库仑效率达到86.2%,在0.5 C倍率下循环500次后,容量保持率仍为96.5%。熔盐辅助、催化转化和表面包覆等方法为降低废旧石墨热再生的温度与时间提供了不同途径。部分工艺已将处理温度降至约1 000 ℃或更低,保温时间也缩短至数小时甚至数分钟,有望降低热处理过程的能耗与成本。此外,通过调节催化剂组成、包覆层结构及热处理条件,还可改善再生石墨的表面形貌和电化学性能,为满足不同应用需求提供更多工艺选择。

闪速焦耳热(Flash Joule heating, FJH)技术通过电流流经导电材料产生焦耳热,可快速提升材料温度至3 000 K以上[35,46-48]。该技术能够直接在材料内部产生热量,大幅度减少外部热量损耗,从传统热处理所需的数小时缩短至毫秒级,其快速、高温的热处理特性为废旧石墨的结构重新石墨化提供了可能[36,49]。如胡良兵教授团队设计了一种利用重力使废旧石墨粉末沿倾斜布置的碳纸焦耳加热“倾斜滚动式”间接加热装置[37]。该装置在2 000 K、0.1 s内对石墨完成高温处理。处理后,石墨的I_D/I_G比值由0.25降至0.09,层间距恢复至0.337 nm;再生石墨在1 C倍率下循环500次后,容量保持率达到96%,比容量约为320 mAh/g。与传统封闭式石英管反应器相比,该装置采用连续进料方式,为提高废旧石墨热再生的处理效率和规模化水平提供了新的方案。在此基础上,研究者尝试将该技术应用于多源混合退役石墨的归一化处理,同样取得较好的效果,处理后再生石墨层间距恢复至0.335 nm,0.1 C倍率下可逆比容量达到358 mAh/g,循环100次后的容量保持率为94.8%。与传统人造石墨制备工艺相比,该方法的能耗和CO_2排放分别降低了82%和96%[50]。FJH还可将易熔金属引入石墨内部缺陷位置,从而修复石墨结构[51]。如华中科技大学团队利用FJH技术快速还原$SnCl_2$促使熔融Sn优先在石墨缺陷位点成核并分散,实现缺陷修复与Sn掺杂的协同作用[52],再生石墨在0.2 A/g电流密度下循环100次后,可逆比容量达到458.9 mAh/g,较商业石墨提高约22%。经济性分析表明,与湿法冶金相比,该方法的能耗降低99%,经济收益提高138%。与传统高温热处理相比,该技术有望缩短处理时间、降低能耗和碳排放,为废旧石墨的高效再生提供新的技术路径,但实际节能效果仍受加热不均匀、难以深入颗粒内部等因素制约。

2.2.2 表面包覆技术

退役负极石墨材料经过反复充放电后,表面缺陷逐渐增加,消耗电解液降低电池循环寿命,因此需要对退役石墨进行表面包覆修复,降低首次不可逆容量,提高材料的倍率性能[53-54](图7)。在表界面修复方面,碳材料被认为是极具应用前景的修复材料,能够填补石墨表面的微观缺陷,修复石墨晶格中的结构损伤,提高石墨化程度,同时有效抑制电解液在石墨表面的持续分解,增强界面稳定性,从而改善再生石墨的电化学性能[57]。为了研究无定形碳对废旧石墨性能恢复的影响,Yi等[41]设计了不同长度的碳链用于石墨修复,不同长度碳链的引入能够有效修复废旧石墨结构,使其库仑效率由14.9%提高至86.89%,在2 C倍率下仍可输出约200 mAh/g的比容量,满足商业化需求。后续经济性可行性评估表明,该再生工艺成本约为894.87美元/t,而再生石墨产品价值约为7 000美元/t,具有良好的产业化应用潜力(图7(a))[41]。类似工作如Ma等[55]首先采用微波剥离结合喷雾干燥工艺制备了无定形sp^2+sp^3碳包覆石墨(RG),随后利用一种类似神经网络自重构化学反应的方法制备了sp^2+sp^3碳包覆石墨(AC@G)(图7(b))。经过100次循环后,两种材料在0.1 C倍率下的比容量分别由311.2 mAh/g和360.7 mAh/g提高至409.7 mAh/g和420.0 mAh/g。以上研究证实碳材料表面包覆技术修复策略能够有效提升废旧石墨负极表面性质与界面稳定性,为负极石墨修复再生提供新的技术路径。

随着锂离子电池材料对高能量密度的要求,废旧石墨再生已不局限于恢复初始性能,具备高性能的复合材料成为进一步的研究发展方向。如华中科技大学团队以Sn纳米颗粒为修复介质(图7(c)),通过快速加热后的冷却过程在石墨表面缺陷处形成Sn核,所

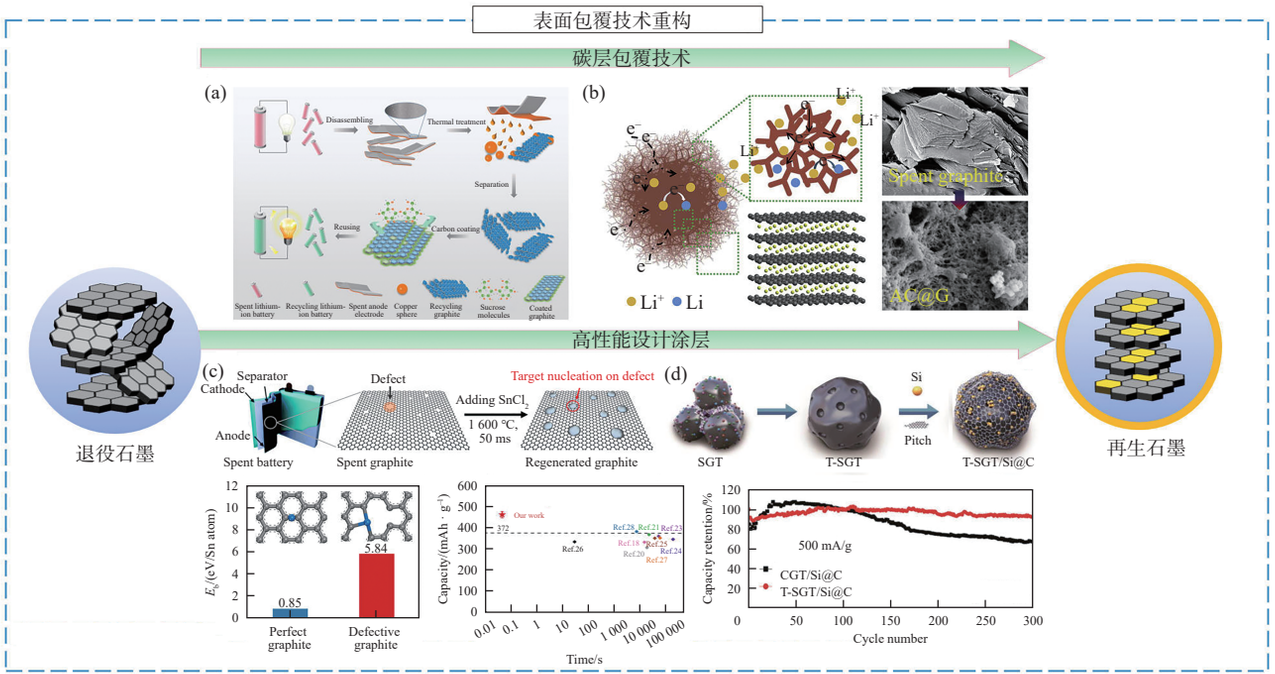


图 7　基于表面包覆技术重构修复机制示意图：(a) 以蔗糖分子为碳源再生包覆石墨过程[41]；(b) 碳包覆石墨(AC@G)的结构模型及图像[55]；(c) 焦耳热加热技术实现废旧石墨定向再生与高值化利用的示意图[52]；(d) 硅复合退役负极材料合成过程示意图[56]

Fig. 7　Schematic illustration of the structural reconstruction and regeneration of spent graphite via surface coating: (a) synthesis using sucrose as the carbon source[41]; (b) Structural model and images of carbon-coated graphite (AC@G)[55]; (c) Schematic illustration of the targeted regeneration and value-added utilization of spent graphite via Joule heating[52]; (d) Schematic illustration of the synthesis process of silicon-composite materials from spent anodes[56]

得再生石墨容量和循环稳定性均超过商业石墨[52]。Ruan 等[56]开发了一种基于再生石墨与硅复合的高容量负极材料(图 7(d))。将废旧石墨在 400 ℃下热处理，并经硫酸浸出纯化，随后将再生石墨(SGT)与 10%的沥青和 10%(质量分数)硅混合，在 1 000 ℃条件下焙烧，制备得到 Gr/Si/C 复合材料(T-SGT/Si@C)。研究结果表明，部分硅能够均匀分布于废旧石墨表面的孔隙缺陷中，与石墨形成紧密结合，有效缓解硅材料在充放电过程中的体积膨胀，提高循环稳定性，与商业石墨复合材料(CGT/Si@C)相比，该复合负极在 50 mA/g 电流密度下比容量达到 620 mAh/g，并表现出更加优异的循环寿命，充分展现了废旧石墨升级再生制备高性能复合负极材料的巨大潜力。

退役石墨的结构修复与表面包覆分别针对体相结构损伤和表界面功能退化，但二者并非相互独立。高温热处理主要通过热激活促进部分缺陷结构调整及表面残留物脱除，其修复程度受到处理温度、保温时间和石墨初始缺陷类型的共同影响。闪速焦耳热则利用短时电能输入产生快速热响应，在适当条件下可促进结构重构并缩短热处理时间，但其效果还与电流分布、颗粒接触状态和温度均匀性有关。相比之下，碳包覆主要通过构建表面碳层调节界面化学性质、减少电解液与活性表面的直接接触，并改善颗粒间的导电接触。需要指出的是，表面包覆不能必然修复石墨内部的晶格损伤，而强烈热处理也不一定能够消除全部表面缺陷。因此，应结合石墨的体相结构、表面化学和电化学行为，评价不同修复策略的作用边界，并探索结构重构与表面调控的协同机制。

为更直观地比较近年来废旧石墨再生技术的发展现状及其性能差异，本文对近年文献报道的典型废旧石墨再生方法进行了系统归纳与比较，相关结果汇总于表 1。

表 1 典型方法再生石墨的性能对比

Table 1 Performance comparison of regenerated graphite via typical methods

样品	方法	性能	参考文献
黑粉	硫酸固化—无氧煅烧	0.1 C下首次充电比容量349 mAh/g	[58]
黑粉	硫酸浸出—碱熔融	0.1 C放电容量377.3 mAh/g	[59]
黑粉	硫酸浸出—3 000 ℃高温煅烧—沥青包覆	0.2 C比容量344 mAh/g	[60]
黑粉	1 600 ℃焙烧1 h	1 C倍率循环500圈后可逆容量235.0 mAh/g	[61]
黑粉	制备纳米锡/石墨@碳复合材料	首次库仑效率85.09%；电流密度100 mA/g下可逆比容量650.9 mAh/g	[62]
黑粉	硫酸浸出—沥青包覆	0.1 C条件下，首次库仑效率87.97%，比容量338.2 mAh/g	[63]
黑粉	碳包覆改性	循环100圈后容量384.9 mAh/g	[41]
拆解料	硫酸浸出—900 ℃热处理2 h	0.1 C首次比容量358.1 mAh/g，100圈后容量保持率98.8%	[34]
拆解料	电化学再生法	0.1 C下首次放电比容量427.81 mAh/g，首次充电比容量350.47 mAh/g	[64]
拆解料	无氧煅烧	1 C倍率循环100圈后比容量360.8 mAh/g	[65]
拆解料	稀酸辅助秒级焦耳热闪蒸再生	0.2 C比容量351.0 mAh/g	[35]
拆解料	焦耳热闪蒸再生	1 C容量350 mAh/g，循环500圈容量保持率99%	[36]
拆解料	微波辐照15 s	电流密度0.1 A/g下可逆容量≥400 mAh/g，首次库仑效率84%	[66]
废料	800 ℃煅烧	0.1 C放电比容量362.4 mAh/g，首次库仑效率94.49%	[67]

3 结论与展望

退役锂离子电池拆解分离纯化得到的退役负极石墨相比机械粉碎来源纯净度有着极大的提升，更适合作为再生修复石墨来源，同时，在修复回用之前应该增加纯化除杂的步骤，为后续提供更为纯净的源材料；退役石墨失效机理多样，从深层次的石墨化结构紊乱到表面性能的破坏，通过对受损结构进行重构和表面包覆改善性能是修复回用的主要技术手段。

尽管退役负极石墨修复技术已经取得一定的进展，但距离规模化应用仍面临若干问题。首先，明确关键杂质种类及其允许残留阈值，在前置拆解回收工序获得相对纯净的负极石墨材料是再生修复的基础；其次，对于负极石墨的修复系统性工作还不够深入，现阶段研究主要聚焦于结构重构或者表面修饰，未来需要借鉴人造石墨的生产步骤，将石墨从内部结构到表界面进行修复再生，预防单一修复技术带来的性能隐患；最后，应推动研究由经验试错向数据驱动转变，同时引入人工智能等新型技术，实现对修复条件的快速决断与逆向机理探索。

总体而言，退役石墨再生的关键在于明晰杂质含量阈值并去除，降低修复成本，同时尽可能实现高性能再生。以目标性能和综合效益为导向的精准处理，为退役锂离子电池石墨的高效循环利用提供新思路。

参考文献

[1] Wang Junxiong, Ma Jun, Zhuang Zhaofeng, et al. Toward direct regeneration of spent lithium-ion batteries: a next-generation recycling method[J]. Chemical Reviews, 2024, 124(5): 2839-2887.

[2] Liu Junjie, Shi Hui, Hu Xingyu, et al. Critical strategies for recycling process of graphite from spent lithium-ion batteries: a review[J]. Science of The Total Environment, 2022, 816: 151621. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.151621.

[3] Dühnen S, Betz J, Kolek M, et al. Toward green battery cells: perspective on materials and technologies[J]. Small Methods, 2020, 4(7): 2000039. DOI: 10.1002/smtd.202000039.

[4] Tian Honghong, Graczyk-Zajac M, Kessler A, et al. Recycling and reusing of graphite from retired lithium-ion batteries: a review[J]. Advanced Materials, 2024, 36(13): 2308494. DOI: 10.1002/adma.202308494.

[5] Ma Xiaofan, Zhou Bojun, Zhang Jinghan, et al. Recycling and regeneration of anode graphite from spent lithium-ion batteries: degradation mechanism, current strategies, and future prospects[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2026, 242: 117346. DOI: 10.1016/j.rser.2026.117346.

[6] 曹世宇, 周涵宇, 董泽宇, 等. 锂离子电池负极石墨的失效机理和修复再生[J]. 有色金属(冶炼部分), 2026(4): 786-796.
Cao Shiyu, Zhou Hanyu, Dong Zeyu, et al. Failure mechanisms and repair regeneration of graphite anodes in lithium-ion batteries[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2026(4): 786-796.

[7] Jia Kai, Yang Guorui, He Yujia, et al. Degradation mechanisms of electrodes promotes direct regeneration of spent Li-ion batteries: a review[J]. Advanced Materials, 2024, 36(23): 2313273. DOI: 10.1002/adma.202313273.

[8] Zhou Jiahui, Zhou Xia, Yu Wenhao, et al. Towards greener recycling: direct repair of cathode materials in spent lithium-ion batteries[J]. Electrochemical Energy Reviews, 2024, 7: 13. DOI: 10.1007/s41918-023-00206-5.

[9] Harper G, Sommerville R, Kendrick E, et al. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles[J]. Nature, 2019, 575: 75-86.

[10] Zhang Pengcheng, Yuan Tao, Pang Yuepeng, et al. Influence of current density on graphite anode failure in lithium-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(3): A5489-A5495.

[11] 李楠, 任权兵, 尚振, 等. 从失效机制到提纯策略: 面向高纯石墨工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2026(4): 827-838.
Li Nan, Ren Quanbing, Shang Zhen, et al. From failure mechanism to purification strategy: research on high-purity graphite process[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2026(4): 827-838.

[12] Zhao Lina, Tian Liyan, Li Junyi, et al. Recent progress in the recycling of spent graphite anodes: failure mechanisms, repair techniques, and prospects[J]. Energy Storage Materials, 2024, 71: 103640. DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103640.

[13] Lin Dingchang, Liu Yayuan, Cui Yi. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries[J]. Nature Nanotechnology, 2017, 12(3): 194-206.

[14] Cheng Xinbing, Zhang Rui, Zhao Chenzi, et al. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: a review[J]. Chemical Reviews, 2017, 117(15): 10403-10473.

[15] Su Xin, Dogan F, Ilavsky J, et al. Mechanisms for lithium nucleation and dendrite growth in selected carbon allotropes[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(15): 6205-6213.

[16] Dai Kehua, Wang Zhihui, Ai Guo, et al. The transformation of graphite electrode materials in lithium-ion batteries after cycling[J]. Journal of Power Sources, 2015, 298: 349-354.

[17] Wang Gang, Yu Minghao, Feng Xinliang. Carbon materials for ion-intercalation involved rechargeable battery technologies[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(4): 2388-2443.

[18] Qian Taoxiang, Xu Guobin, Hou Shaoyu, et al. Spent graphite as a novel resource: advanced regeneration technologies and life closed-loop sustainability[J]. Energy Storage Materials, 2026, 91: 105525. DOI: 10.1016/j.ensm.2026.105525.

[19] Shang Zhen, Yu Wenhao, Zhou Jiahui, et al. Recycling of spent lithium-ion batteries in view of graphite recovery: a review[J]. eTransportation, 2024, 20: 100320. DOI: 10.1016/j.etran.2024.100320.

[20] Wang Mengmeng, Liu Kang, Yu Jiadong, et al. Challenges in recycling spent lithium-ion batteries: spotlight on polyvinylidene fluoride removal[J]. Global Challenges, 2023, 7(3): 2200237. DOI: 10.1002/gch2.202200237.

[21] Traore N, Kelebek S. Characteristics of spent lithium ion batteries and their recycling potential using flotation separation: a review[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2023, 44(3): 231-259.

[22] Folayan T O, Lipson A L, Durham J L, et al. Direct recycling of blended cathode materials by froth flotation[J]. Energy Technology, 2021, 9(10): 2100468. DOI: 10.1002/ente.202100468.

[23] Yu Jiadong, He Yaqun, Ge Zhenzhou, 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.

[24] Liu Jiangshan, Wang Haifeng, Hu Tingting, et al. Recovery of $LiCoO_2$ and graphite from spent lithium-ion batteries by cryogenic grinding and froth flotation[J]. Minerals Engineering, 2020, 148: 106223. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106223.

[25] He Yaqun, Zhang Tao, Wang Fangfang, et al. Recovery of $LiCoO_2$ and graphite from spent lithium-ion batteries by Fenton reagent-assisted flotation[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 143: 319-325.

[26] Zhang Guangwen, He Yaqun, Feng Yi, 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.

[27] Lu Jian, Zhao Yun, Kang Yuqiong, et al. Surplus energy utilization of spent lithium-ion batteries for high-profit organolithiums[J]. Carbon Energy, 2023, 5(6): e282. DOI: 10.1002/cey2.282.

[28] Zhao Yun, Kang Yuqiong, Fan Meicen, et al. Precise separation of spent lithium-ion cells in water without discharging for recycling[J]. Energy Storage Materials, 2022, 45: 1092-1099.

[29] Zhang Hao, Ji Yongsheng, Yao Yonggang, et al. Transient and dry recycling of battery materials with negligible carbon footprint and roll-to-roll scalability[J]. Energy & Environmental Science, 2023, 16(6): 2561-2571.

[30] Zeng Xianlai, Li Jinhui, Singh N. Recycling of spent lithium-ion battery: a critical review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2014, 44(10): 1129-1165.

[31] Li Jia, Wang Guangxu, Xu Zhenming. Generation and detection of metal ions and volatile organic compounds (VOCs) emissions from the pretreatment processes for recycling spent lithium-ion batteries[J]. Waste Management, 2016, 52: 221-227.

[32] Meng Kai, Xu Guiyin, Peng Xianghui, et al. Intelligent disassembly of electric-vehicle batteries: a forward-looking overview[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2022, 182: 106207. DOI: 10.1016/j.resconrec.2022.106207.

[33] 赵浩含, 蔡龙浩, 李祥龙, 等. 废旧锂离子电池负极石墨深度除杂及除杂液循环再生规律研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2025(4): 225-233.
Zhao Haohan, Cai Longhao, Li Xianglong, et al. Research on deep impurity removal of negative graphite of waste lithium ion battery and recycling of impurity removal liquid[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2025(4): 225-233.

[34] Gao Yang, Zhang Jialiang, Jin Hao, et al. Regenerating spent graphite from scrapped lithium-ion battery by high-temperature treatment[J]. Carbon, 2022, 189: 493-502.

[35] Chen Weiyin, Salvatierra R V, Li J T, et al. Flash recycling of graphite anodes[J]. Advanced Materials, 2023, 35(8): 2207303. DOI: 10.1002/adma.202207303.

[36] Dong Shu, Song Yali, Ye Ke, et al. Ultra-fast, low-cost, and green regeneration of graphite anode using flash Joule heating method[J]. EcoMat, 2022, 4(5): e12212. DOI: 10.1002/eom2.12212.

[37] Li Tangyuan, Tao Lei, Xu Lin, et al. Direct and rapid high-temperature upcycling of degraded graphite[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(43): 2302951. DOI: 10.1002/adfm.202302951.

[38] Yu Guoqing, Xie Mingzhuang, Zheng Zhihao, et al. Efficiently regenerating spent lithium battery graphite anode materials through heat treatment processes for impurity dissipation and crystal structure repair[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2023, 199: 107267. DOI: 10.1016/j.resconrec.2023.107267.

[39] He Qing, Guo Changyuan, Han Kang, et al. Direct recycling of spent graphite anode via calcium silicate coating for high-capacity and fast lithium storage[J]. Carbon, 2025, 244: 120727. DOI: 10.1016/j.carbon.2025.120727.

[40] Chen Wen, Qu Haotian, Shi Ruyu, et al. Upcycling spent graphite into fast-charging anode materials through interface regulation[J]. ACS Energy Letters, 2024, 9(7): 3505-3515.

[41] Yi Chenxing, Ge Peng, Wu Xiqing, et al. Tailoring carbon chains for repairing graphite from spent lithium-ion battery toward closed-circuit recycling[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 72: 97-107.

[42] Xie Siyan, Dong Yu, Wang Xin, et al. Tailored anion radii of molten-salts systems toward graphite regeneration with excellent energy-storage properties[J]. Energy Storage Materials, 2024, 70: 103510. DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103510.

[43] Yuan Zhengqiao, Dong Yu, Zeng Zihao, et al. For regenerated graphite: tailoring sub-surface architecture with strong pre-storage abilities towards high-rate properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 491: 151948. DOI: 10.1016/j.cej.2024.151948.

[44] Wang Bin, Li Jiexiang, Zeng Zihao, et al. Introduced iron-based catalysts for low-temperature upcycling regeneration of spent graphite towards ultra-fast lithium storage properties[J]. Small, 2024, 20(48): 2406033. DOI: 10.1002/smll.202406033.

[45] Luo Shi, Liu Fengrui, Tianxu Wanshi, et al. Regeneration of spent graphite via graphite-like turbostratic carbon coating for advanced Li ion battery anode[J]. Energy Storage Materials, 2024, 73: 103833. DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103833.

[46] Tan Zhiwu, Mahmood F, Tian Mengzhen, et al. Review of flash joule heating for the synthesis of graphene and other functional carbon materials[J]. Carbon Energy, 2026, 8: e70119. DOI: 10.1002/cey2.70119.

[47] Xiao Jiawei, Chen Yun, Cheng Liang, et al. Flash joule heating: a transformative non-equilibrium strategy for next-generation advanced materials[J]. Small Methods, 2025, 9(12): e01678. DOI: 10.1002/smtd.202501678.

[48] Wu Xianqi, Ren Jiaming, Tang Yicheng, et al. One-pot Joule heating for constructing stable interface layers and FeS-mediated electrochemical recovery of spent graphite[J]. Energy Storage Materials, 2026, 86: 104984. DOI: 10.1016/j.ensm.2026.104984.

[49] 郭正威, 谢圣萱, 梁景琦, 等. 城市采矿中焦耳加热技术研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2026(9): 1893-1903.
Guo Zhengwei, Xie Shengxuan, Liang Jingqi, et al. Research progress of Joule heating technology in the field of urban mining[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2026(9): 1893-1903.

[50] Shang Zhen, Zhang Naizhe, Ying Zhiwen, et al. Direct regeneration and flash upcycling of mixed spent graphite with a uniform energy-storage property[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 505: 159132. DOI: 10.1016/j.cej.2024.159132.

[51] Ji Yongsheng, Zhang Hao, Yang Dan, et al. Regenerated graphite electrodes with reconstructed solid electrolyte interface and enclosed active lithium toward >100% initial coulombic efficiency[J]. Advanced Materials, 2024, 36(19): 2312548. DOI: 10.1002/adma.202312548.

[52] Cheng Zhiheng, Luo Zhiling, Zhang Hao, et al. Targeted regeneration and upcycling of spent graphite by defect-driven tin nucleation[J]. Carbon Energy, 2024, 6(4): e395. DOI: 10.1002/cey2.395.

[53] Zhang Hongli, Liu Shuhe, Li Feng, et al. Electrochemical performance of pyrolytic carbon-coated natural graphite spheres[J]. Carbon, 2006, 44(11): 2212-2218.

[54] Han Yujin, Kim J, Yeo J S, et al. Coating of graphite anode with coal tar pitch as an effective precursor for enhancing the rate performance in Li-ion batteries: effects of composition and softening points of coal tar pitch[J]. Carbon, 2015, 94: 432-438.

[55] Ma Zhen, Zhuang Yuchan, Deng Yaoming, et al. From spent graphite to amorphous sp^2+sp^3 carbon-coated sp^2 graphite for high-performance lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2018, 376: 91-99.

[56] Ruan Dingshan, Wu Lin, Wang Fengmei, et al. A low-cost silicon-graphite anode made from recycled graphite of spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021, 884: 115073. DOI: 10.1016/j.jelechem.2021.115073.

[57] Yoshio M, Wang Hongyu, Fukuda K. Spherical carbon-coated natural graphite as a lithium-ion battery-anode material[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(35): 4203-4206.

[58] Gao Yang, Wang Chengyan, et al. Graphite recycling from the spent lithium-ion batteriesby sulfuric acid curing-leaching combined with high-temperature calcination[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(25): 9447-9455.

[59] Ma Xiaotu, Chen Mengyuan, Chen Bin, et al. High-performance graphite recovered from spent lithium-ion batteries[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(24): 19732-19738.

[60] Ruan Dingshan, Wang Fengmei, Wu Lin, et al. A high-performance regenerated graphite extracted from discarded lithium-ion batteries[J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45(3): 1535-1540.

[61] Yang Kai, Gong Peiyu, Tian Zhongliang, et al. Recycling spent carbon cathode by a roasting method and its application in Li-ion batteries anodes[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 261: 121090. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121090.

[62] Zhu Xiangdong, Xiao Jin, Chen Yiwen, et al. A high-performance nano-Sn/G@C composite anode prepared by waste carbon residue from spent lithium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 138113. DOI: 10.1016/j.cej.2022.138113.

[63] Da Haoran, Gan Min, Jiang Danfeng, et al. Epitaxial regeneration of spent graphite anode material by an eco-friendly in-depth purification route[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(48): 16192-16202.

[64] Cao Ning, Zhang Yali, Chen Linlin, et al. An innovative approach to recover anode from spent lithium-ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2021, 483: 229163. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.229163.

[65] Yi Chenxing, Yang Yue, Zhang Tao, et al. A green and facile approach for regeneration of graphite from spent lithium ion battery[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 277: 123585. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123585.

[66] Hou Donghui, Guo Zhenzhen, Wang Yu, et al. Microwave-assisted reconstruction of spent graphite and its enhanced energy-storage performance as LIB anodes[J]. Surfaces and Interfaces, 2021, 24: 101098. DOI: 10.1016/j.surfin.2021.101098.

[67] 郭京龙. 锂离子电池石墨负极资源化及再生利用研究[D]. 武汉: 江汉大学, 2020: 25-37.
Guo Jinglong. Research on resource utilization and recycling of graphite anode in lithium-ion batteries[D]. Wuhan: Jianghan University, 2020: 25-37.

Research Progress on the Recycling and Utilization of Graphite Anodes from Spent Lithium-Ion Power Batteries

Shang Zhen, Ding Long, Li Meng, Xu Shengming

(Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: With the rapid development of the new energy vehicle industry worldwide, the installed capacity of lithium-ion power batteries has continued to increase year by year, and the retirement volume of spent power batteries is entering a period of accelerated growth. As a typical "urban mine", spent lithium-ion power batteries contain abundant valuable metal and carbon resources and possess remarkable resource potential; nevertheless, improper disposal will trigger heavy metal leakage, organic solvent pollution and other severe environmental risks. Efficient recycling and regeneration of these retired batteries can effectively alleviate the tight supply of critical raw materials in the battery chain, reduce the exploitation of primary mineral resources, cut down carbon emissions and environmental pollution, and facilitate the green and sustainable development of the whole lithium battery industry. Among various recovered components, anode graphite accounts for a large proportion in battery mass and represents an important recyclable resource with great prospects for high-value reuse. Benefiting from continuous progress in automated battery disassembly, electrode separation and preliminary material recovery technologies, the purity of as-recovered anode graphite has been greatly improved, laying a solid foundation for subsequent deep purification, structural restoration and electrochemical performance regeneration. Nevertheless, long-term repeated charge-

discharge cycling inevitably induces irreversible structural deterioration of graphite, including lattice distortion, abundant lattice defects, particle cracking and surface structural degradation. Meanwhile, residual electrolytes, solid electrolyte interphase (SEI) fragments, lithium-containing by-products and mixed metallic impurities will further hinder lithium-ion migration and degrade its electrochemical performance. These inherent challenges raise the technical complexity, energy consumption and production cost of graphite regeneration, which seriously restrict its large-scale industrial application. This review systematically elaborates the degradation mechanisms of anode graphite derived from spent lithium-ion power batteries and summarizes the latest research advances in its recovery, purification and regeneration routes. Special emphasis is placed on the functions of battery disassembly, electrode separation and flotation technologies in boosting graphite recovery efficiency and product purity. The removal mechanisms and inherent limitations of typical impurity removal strategies, including thermal treatment, chemical purification and other enhanced separation approaches, are discussed from the perspectives of impurity transformation, interfacial reactions and unavoidable material loss. Moreover, structural repair strategies and surface modification technologies, such as defect reconstruction, carbon coating and interfacial engineering, are evaluated with respect to graphite crystallinity, surface chemistry, lithium-ion transport kinetics and final electrochemical performance. The intrinsic correlations among regeneration conditions, structural evolution and electrochemical properties are highlighted to identify the core factors determining the recovery of graphite performance. Finally, future research priorities are proposed, covering low-energy processing, environmentally benign purification, precise structural regulation, integrated continuous processes and comprehensive techno-economic assessment. This review is expected to provide fundamental mechanistic understanding and practical guidance for the efficient regeneration and high-value cyclic utilization of spent anode graphite.

Key words: spent lithium-ion batteries; spent graphite; repair and regeneration; structural reconstruction; surface coating

Received date: 2026-10-20 **Revised date:** 2026-10-22 **Accepted date:** 2026-10-23

Foundation item: Projects(52504441, 52604638) supported by the National Natural Science Foundation of China Youth Science Fund Project (Category C)

First author: Shang Zhen; Tel: +86-19910751707; E-mail: shangzhen001@163.com

Corresponding author: Xu Shengming; Tel: +86-010-62772055; E-mail: smxu@tsinghua.edu.cn