

废旧锂离子电池负极石墨的修复再生与功能化利用进展

马晓凡^{1,2}, 孔令超³, 胡凯龙^{1,2,*}, 张家靓^{4,*}

(1. 中原关键金属实验室, 河南 郑州 450001; 2. 哈尔滨工业大学(深圳) 材料科学与工程学院, 广东 深圳 518055; 3. 深圳鑫茂新能源技术股份有限公司, 广东 深圳 518105;
4. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要: 随着新能源汽车产业的快速发展, 退役锂离子电池数量急剧增加, 石墨作为负极核心材料, 其高效回收与高值化再利用已成为实现锂离子电池产业可持续发展的关键环节。系统综述了废旧锂离子电池石墨负极的修复再生与功能化利用方面的研究进展。在修复再生方面, 重点介绍了中低温石墨化、表面处理及快速热处理等技术, 通过去除杂质、修复结构缺陷和优化表面形貌, 恢复石墨电化学性能, 使其可重新用于锂离子电池负极。在功能化利用方面, 废旧石墨被转化为催化材料、吸附材料和储能材料等高附加值产品, 应用于电催化、污染物降解及超级电容器等领域, 显著提升了废旧石墨资源的高值利用率和经济效益。尽管现有修复再生和功能化利用技术已取得显著进展, 但仍面临过程能耗高、工艺流程长等挑战。未来应推动智能化、通用化回收技术的发展, 构建闭环与非闭环协同的回收体系, 以实现废旧石墨的高效、绿色、高值化再利用。

关键词: 废旧锂离子电池; 石墨; 再生; 修复; 功能材料

中图分类号: X705

文献标识码: A

Advances in Recycling and Functionalization of Graphite from Spent Lithium-Ion Battery Anodes

MA Xiaofan^{1,2}, KONG Lingchao³, HU Kailong^{1,2,*}, ZHANG Jialiang^{4,*}

(1. *Zhongyuan Key Metals Laboratory, Zhengzhou 450001, China*; 2. *School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology (Shenzhen), Shenzhen 518055, China*; 3. *Shenzhen Xinmao New Energy Technology Co., Ltd., Shenzhen 518105, China*; 4. *School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

Abstract: With the rapid expansion of the electric vehicle industry, the quantity of spent lithium-ion batteries has witnessed a sharp increase, which underscores the significance of recycling and reutilizing spent graphite anodes for sustainable development. Although spent graphite retains a relatively stable layered framework after cycling, it also exhibits structural defects, residual electrolyte components, and other surface contaminants. These issues limit its direct reuse in new batteries but create opportunities for targeted regeneration and functional transformation. This review provides a comprehensive overview of recent advances in the repair, regeneration, and functional utilization of graphite anodes from spent lithium-ion batteries. Repair and regeneration aim to restore the electrochemical activity of degraded graphite by removing impurities, repairing structural defects, and reconstructing the electrode-

收稿日期: 2025-08-29

修回日期: 2025-12-01

接受日期: 2025-12-03

DOI: [10.20078/j.eep.20251204](https://doi.org/10.20078/j.eep.20251204)

基金项目: 中原关键金属实验室开放基金资助项目(GJJSKFYB202402); 国家重点研发计划青年科学家资助项目(2022YFC2906000); 深圳市新材料技术重点实验室资助项目(SYSPG20241211173609003)

第一作者: 马晓凡(2002—), 女, 湖北襄阳人, 硕士研究生, 主要研究方向为金属能源材料与器件。E-mail: ma_xf0321@163.com

*通讯作者: 胡凯龙(1991—), 男, 江西吉安人, 副教授, 主要研究方向为金属能源材料与器件。E-mail: hukailong@hit.edu.cn

张家靓(1985—), 男, 安徽马鞍山人, 教授, 主要研究方向为能源金属二次资源循环利用。E-mail: jialiangzhang@ustb.edu.cn

electrolyte interface. Low-to-medium-temperature graphitization, enabled by the introduction of transition metal catalysts that reduce the migration energy barrier of carbon atoms, allows the graphitization process to proceed at lower temperatures and with reduced energy consumption. Surface treatments focus on constructing protective coatings on damaged graphite surfaces to cover defect regions, improve structural integrity, and stabilize the electrode-electrolyte interface, thereby suppressing undesired side reactions. Rapid heating treatments, such as microwave irradiation and Joule heating, generate localized high temperatures within seconds, enabling efficient removal of surface residues and repair of near-surface defects in an energy-saving and environmentally friendly manner. Functional utilization leverages the intrinsic defects, porous structures, and the ability of spent graphite to incorporate heteroatoms or metals. By tailoring surface morphology and introducing functional elements, spent graphite can be converted into advanced functional materials for diverse applications. Defect sites and residual heteroatoms can serve as catalytic centers for electrocatalysis and pollutant degradation, while the engineered porous structures and surface functional groups enhance the adsorption of heavy metals and organic contaminants in aqueous environments. Furthermore, strategies such as defect engineering, heteroatom doping, and composite formation enhance ionic transport and capacitive performance, facilitating the development of porous carbons, doped graphene, and graphite-based composites for supercapacitors as well as sodium-ion and potassium-ion batteries. From an environmental and economic perspective, graphite regeneration and utilization provide distinct advantages over conventional recycling methods. Repair and regeneration reduce greenhouse gas emissions and minimize secondary pollution, while functional utilization mitigates waste and generates economic value by producing functional materials with ecological benefits. Despite notable progress, large-scale recycling of spent graphite remains challenging due to high energy consumption, complex processing steps, and the limited availability of efficient, scalable technologies. In addition, the diversity of waste sources complicates the establishment of standardized pretreatment and regeneration procedures. Future research should focus on developing intelligent and universal recycling technologies, along with the construction of integrated closed- and open-loop pathways, to achieve resource-efficient, environmentally compatible, and value-added reutilization of spent graphite. The coordinated implementation of these strategies is expected to enhance efficiency, reduce costs, and maximize the resource potential of spent graphite, thereby supporting a sustainable and circular lithium-ion battery industry.

Keywords: Spent lithium-ion batteries; Graphite; Regeneration; Repair; Functional materials

0 引言

我国新能源汽车产业发展迅猛,2018年产销量首次突破百万辆,分别达到127.0万辆和125.6万辆^[1]。2024年,产销量已分别攀升至1 288.8万辆和1 286.6万辆,同比分别增长34.4%和35.5%^[2]。产业规模的迅速扩张直接驱动了锂离子电池市场的爆发式增长。然而,锂离子电池的使用寿命通常只有5~8年,这意味着未来将产生大量退役电池^[3]。数据显示,2023年我国退役动力电池总量已超过58万吨,同比增长超过140%^[4],预计到2030年,全国退役电池总量将达到705万吨^[5]。在

此背景下,实现废旧电池的高效回收利用已成为保障锂离子电池产业链可持续发展的关键环节。

作为锂离子电池负极材料的核心组分,石墨在当前负极材料市场中占据约95%的份额,且在退役电池中的质量占比达到12~21%^[6]。从原材料供应和生产角度分析,动力电池市场的扩张带动了石墨需求的增长,但现有供应体系正面临多重挑战。一方面,全球天然石墨资源分布高度集中,优质鳞片石墨的供应严重受限^[7]。另一方面,人造石墨的生产过程能耗极高,每千克产品的生产能耗高达45.9 MJ,且伴随显著的碳排放问题^[8]。更值得关注的是,在传统锂电池回收过程中,石墨

通常作为燃料或还原剂被消耗,造成了严重的资源浪费。因此,高效回收与再利用废旧石墨材料已成为缓解石墨资源短缺、推动电池行业绿色发展的关键。

与天然石墨开采提纯或人造石墨的高能耗制备过程相比,废旧石墨的综合利用展现出显著的经济与环境效益。从经济角度来看,回收每吨退役石墨的利润可超过3 000 美元^[9],且其中残留的锂、钴、镍等贵金属元素也可实现同步回收,进一步提高了回收工艺的经济价值^[10]。从环境角度来看,部分直接再生工艺可降低约82% 能耗,温室气体排放量减少约92%^[11]。此外,再生过程还可避免天然石墨开采导致的生态环境破坏,以及填埋、焚烧等传统处理方式带来的重金属污染与有毒气体排放^[12]。因此,无论是从经济效益还是环境保护角度,废旧石墨的回收利用均具有重要的现实意义与实践价值。

在锂离子电池长期充放电循环过程中,锂离子在石墨负极中的反复嵌入与脱嵌易引发溶剂分子共嵌入,导致石墨层间距增大、晶体结构膨胀并产生微裂纹,最终导致石墨结构损伤^[13]。同时,固体电解质界面(SEI)膜失效,以及残留黏结剂和有机物分解产物的污染,又使得废旧石墨的成分复杂化^[14]。尽管如此,石墨有序的层状结构在多次循环后仍能保持相对完整,这为其再生和修复提供了结构基础。通过针对性的净化和结构调整,可有效去除杂质、修复结构缺陷并优化界面性质,从而恢复甚至提升其电化学性能,使其重新用作高性能锂离子电池负极材料^[15]。此外,废旧石墨的高比表面积、可调控的表面缺陷与掺杂特性还使其具有转化为高附加值功能材料的潜力^[16]。通过适当处理,废旧石墨可转化为催化材料,应用于电化学催化、污染物降解等领域。通过改性提升其亲水性与反应活性,可用于吸附水中的Pb²⁺、Cd²⁺等重金属离子和有机污染物。同时,废旧石墨在储能领域也展现出广阔的应用前景,既可作为双电层超级电容器的电极材料,也可再生为钠钾离子电池的负极材料,实现低成本、高性能储能器件的制备。

综上所述,废旧锂离子电池石墨负极的高效回收与高值化利用,对于促进资源循环利用、降低原料供应压力及推动电池产业可持续发展具有重要意义。本文以石墨缺陷修复与增值利用为核心,系统梳理了中低温石墨化、表面处理和快速热

处理等多种修复再生技术的作用机理与性能差异,并进一步总结了废旧石墨在催化、吸附及储能等领域的功能化利用路径。通过对不同再生路径的能耗、环境负荷与资源利用价值进行系统对比,本文旨在提高对石墨再生技术的综合认识,为构建高效、低碳、可持续的石墨回收体系提供参考。

1 废旧石墨的修复再生

长期的充放电循环导致石墨结构中出现SEI膜失效、晶格畸变等损伤,这些缺陷增加了锂离子传输阻力,严重降低了电池的循环稳定性,因此废旧石墨无法直接用于新电池制造^[17]。然而,由于废旧石墨的基本层状结构未被破坏,通过合适的处理手段去除残留杂质并修复结构缺陷,可有效再生并恢复良好的电化学性能^[18]。

1.1 中低温石墨化

石墨化处理通过高温驱动废旧石墨中的无序碳原子发生迁移和重排,从而提升石墨化程度并恢复晶体结构完整性。传统石墨化过程需在3 000 ℃左右的超高温条件下保温数小时,但高温带来的高能耗导致回收成本显著增加^[19]。将废旧石墨在Ar氛围中于2 800 ℃保温4 h,可使碳原子充分扩散,形成更完整的石墨结构^[20]。高温烧结后,再生石墨的层间距恢复至接近商业石墨(CG)的水平,结晶度提高,结构缺陷得到有效修复。然而,高温烧结的能耗极高,总处理成本达到760美元/吨,尽管再生石墨表现出优异的电化学性能,但较高的回收成本仍限制其进一步发展^[20]。

催化石墨化技术是实现废旧石墨低温高效再生的有效策略,通过在石墨化过程中引入过渡金属催化剂,可有效降低碳原子迁移能垒,使得石墨化过程在较低温度下进行。部分过渡金属的3d轨道存在未成对电子,具有较强的反应活性,能够参与化学键的形成与断裂,或者与反应物分子形成配合物,从而降低反应活化能^[21]。基于该机制,WANG等^[22]在废旧石墨再生过程中引入铁基催化剂,从而在600 ℃的低温下成功修复了石墨的晶体结构(图1(a))。铁原子3d轨道未成对电子与石墨表面碳原子形成Fe—C配位键,该配位作用能显著降低碳原子迁移与重组的能垒。密度泛函理论(DFT)计算进一步证实,铁基催化剂将碳原子迁移能垒从0.364 eV降低至0.035 eV,驱动碳原子在低温下向缺陷位点迁移,实现低温石墨化。再生石墨在5 C倍率下循环400次后比容

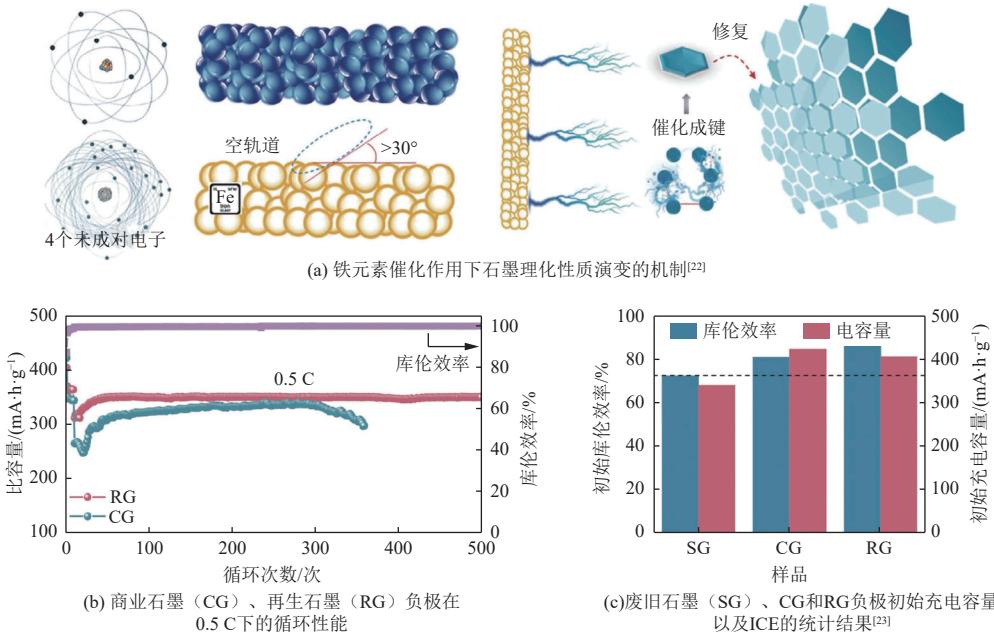


图1 废旧石墨的石墨化修复机理及电化学性能表现

Fig. 1 Mechanism of graphitization-based repair of spent graphite and its electrochemical performance

量约为300 mA·h/g, 经过1 000次循环后仍能保持233 mA·h/g, 表现出优异的循环稳定性和倍率性能。

在引入催化剂降低石墨化温度的基础上, 通过在石墨表面构造碳涂层, 还可在较低的温度条件下修复石墨结构, 同时提升其电化学性能^[24]。LUO等^[23]以镁为催化剂, 蔗糖为碳源, 在Ar气氛下900 ℃保温4 h, 催化形成类石墨乱层碳。此乱层碳结构致密, 可有效修复石墨表面缺陷, 同时具备高导电性和较大的层间距, 为锂离子提供快速迁移通道。再生石墨在0.5 C下循环500次后, 容量保持率为96.5%, 明显优于商业石墨电极(图1(b)), 其初始库伦效率(ICE)达到86.2%, 高于废弃石墨的72.5%和商业石墨的80.1%(图1(c))。经济与环境效益分析表明, 通过镁催化构建类石墨乱层碳的再生技术, 其每千克石墨的能耗与温室气体排放量, 较火法冶金技术分别降低了52%和34%, 并且有效减少了废水排放。同时, 其单位利润可达2.13美元, 优于火法、湿法及人造石墨工艺, 具有良好的规模化应用前景。

高温石墨化过程能耗高、成本大, 严重制约其工业化应用。通过引入过渡金属催化剂, 可在中低温条件下实现石墨化, 从而显著降低能耗。然而, 该再生过程对工艺可控性要求较高, 同时面临催化剂残留影响材料纯度的风险, 因此仍需对相关工艺参数进行深入研究与优化。

1.2 表面处理

锂离子在石墨层间反复嵌入与脱出引起的体积变化诱发石墨形成大量结构缺陷, 尤其在表面形成微裂纹, 并导致石墨颗粒剥离与破裂。电解液在已破损的石墨表面持续分解, 促进较厚且多孔的SEI膜的形成, 导致界面阻抗增大, 降低石墨的电化学性能^[25]。通过在石墨表面构建包覆层覆盖暴露的缺陷区域, 可增强界面的稳定性, 有效抑制电解液分解和SEI膜生长, 使再生石墨重新应用于新电池的制造^[26]。

不同碳源因其结构特性差异, 对石墨修复效果具有明显差别。YI等^[27]系统探究了淀粉、蔗糖和葡萄糖3种碳源对石墨表面裂纹和孔隙的修复效果。经1 400 ℃真空热解去除有机杂质后, 按碳源与石墨1:10的质量比例, 分别将3种碳源与预处理后的石墨混合, 经水热反应及800 ℃碳化处理后, 最终在石墨表面形成无定形碳包覆层(图2(a))。在3种碳源中, 淀粉因过度聚合导致碳层呈多孔结构且厚度不均; 葡萄糖衍生的碳层结构疏松, 易于脱落; 而蔗糖作为碳源时, 经碳化所得涂层均匀致密, 无明显开裂或团聚现象, 能够精准填充表面孔隙与边缘缺陷, 表现出最优的修复效果。基于蔗糖包覆的再生石墨, 其ICE达到86.9%, 优于商业石墨的81.3%, 在1 C倍率下循环100次后, 容量保持率超过99.9%, 远高于其他样品。该工艺实现了石墨的闭环回收, 每吨再

生石墨的回收利润可达到 7 000 美元, 经济效益

显著。

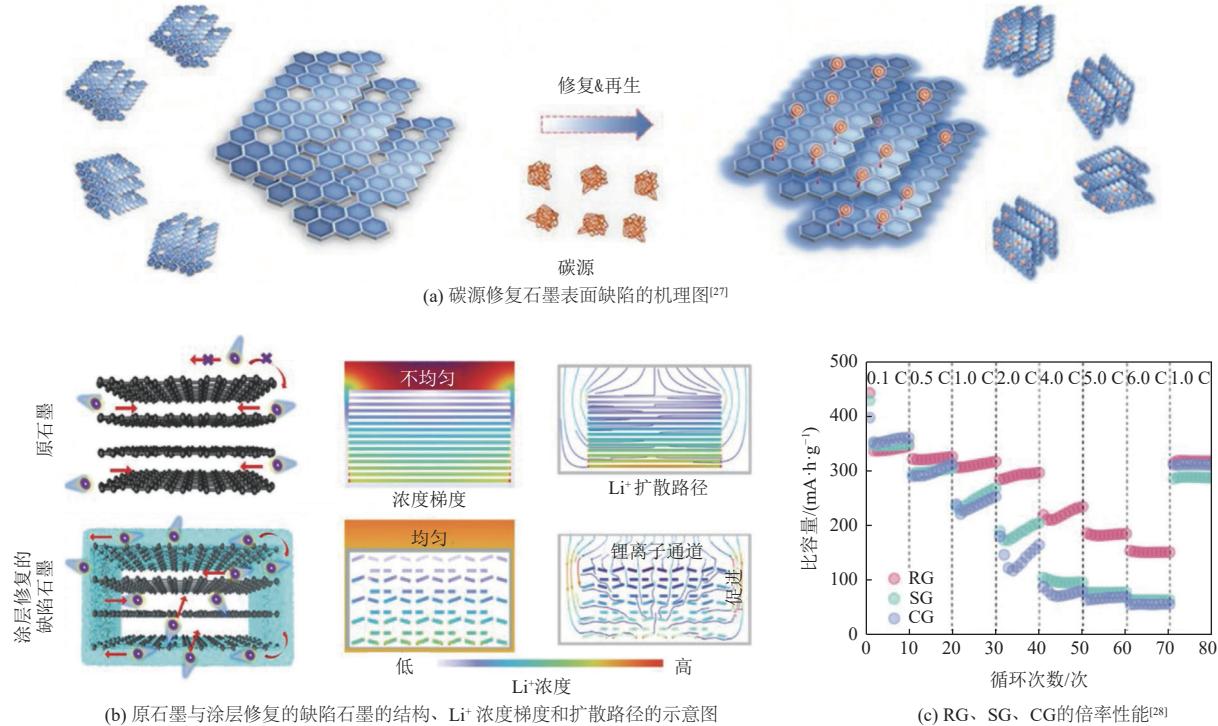


图 2 废旧石墨表面缺陷修复机制及电化学性能对比

Fig. 2 Mechanism of surface-defect repair of spent graphite and its electrochemical performance

聚偏氟乙烯(PVDF)在溶液中表现出良好的凝胶化特性, WANG 等^[29]利用该特性在石墨表面构建了均匀致密的碳包覆层, 显著提升了再生石墨的储锂性能。该碳层不仅为 Li^+ 提供了从基面快速嵌入的通道, 实现了各向同性的离子传输, 还可作为额外的 Li^+ 存储位点, 从而有效增强了材料的倍率性能和循环稳定性。再生石墨在 1 C 倍率下循环 250 次后, 比容量仍保持 324 mA·h/g, 容量保持率约为 94%, 在 2 C 高倍率下循环 300 次后, 比容量仍可达到 286 mA·h/g。

为进一步提升材料的纯度与结构完整性, CHEN 等^[30]结合高温退火和酸浸工艺, 有效去除了废旧石墨中的金属及有机杂质, 获得高纯度石墨(PG-1)。随后以沥青为碳源, 经高温碳化在其表面形成覆盖均匀的软碳层。再生石墨的石墨化度达到 97.6%, 与商业石墨($\geq 95.0\%$)相当, 表面软碳层有效修复了结构破损区域, 从而显著改善其电化学性能。在 1 C 下循环 450 次后, 其比容量仍保持 355 mA·h/g, 库伦效率超过 98.0%。与传统的高温石墨化工艺相比, 该技术可减少 80% 的 CO_2 排放, 同时减少 85% 的 SO_x 和 75% 的 NO_x 排放, 其总体能耗也显著下降 79%, 展现出

卓越的环境效益。

通过界面调控与结构优化充分利用石墨表面的结构缺陷, 可将废旧石墨升级再生为快充石墨。苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)具有类硬碳的快速离子传输特性, CHEN 等^[28]在废旧石墨表面包覆 SMA, 并经碳化形成无定形碳层, 从而成功构建了快速离子传输位点。在商业石墨中, Li^+ 通常只能沿边缘平面缓慢扩散, 而 SMA 碳层通过在石墨表面引入 Li^+ 活性位点, 并利用裂纹等缺陷, 使 Li^+ 从石墨表面任意区域快速进入石墨层间, 实现各向同性离子传输(图 2(b))。电化学阻抗谱(EIS)测试表明, 再生石墨的 Li^+ 扩散系数提升至 $2.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$, 达到商业石墨的 16 倍。此外, 该碳层有效抑制了 Li^+ 在电极表面的不均匀沉积, 增强了电极-电解液界面的稳定性。在 4 C 电流密度下, 再生石墨的比容量达到 220 mA·h/g, 为商业石墨的 2.8 倍, 且循环 300 次后容量保持率为 73%, ICE 稳定在 98.0% 以上(图 2(c))。该工艺生产每千克再生石墨的用水量仅为 14.04 L, 温室气体排放量低至 2.19 kg, 环境负荷显著低于传统高温煅烧。此外, 得益于再生石墨优异的快充性能, 其经济价值也远高于普通石墨, 展现出巨大

的实际应用潜力。

表面处理技术通过在石墨表面构建碳包覆层,可有效修复其结构缺陷并改善其电化学性能。然而,现有研究多集中于单一碳源的应用,缺乏对不同碳源在包覆均匀性、结构致密性及离子传输特性等方面的系统比较,导致包覆层的导电性和循环稳定性等仍存在显著差异。未来仍需深化对碳源材料特性的研究,优化低温碳化工艺参数,以提升包覆层的结构完整性与界面稳定性。

1.3 快速热处理

快速热处理技术通过向材料瞬时输入超高能量,使其在极短时间内迅速升温,从而实现对材料缺陷与界面反应的精确调控^[31]。石墨负极的性能衰减主要源于表面SEI膜的失效以及近表面区域的结构缺陷,而其体相结构通常保持完整。在秒级乃至毫秒级的时间范围内将石墨加热至数千摄氏度,可构建热力学非平衡状态,有效抑制原子的

长程扩散,仅促使局部SEI膜重构及缺陷修复^[32]。该方法针对性强,可精准作用于失效区域,从而避免传统高温工艺中常见的颗粒烧结与成分挥发等问题^[33]。石墨材料具有优异的微波吸收能力,可在微波场中迅速吸收微波能量并将其转化为热能^[34]。SHAN等^[35]以微波为能量源,利用石墨自诱导微波等离子体(GMP)快速去除杂质并恢复晶格结构(图3(a))。在微波作用下,石墨表面诱导形成强电场,促使氮气电离产生等离子体,瞬间将材料表面加热至1400 K,使表面有机杂质分解为挥发性气体。再生石墨在0.2 C下的比容量达到352.2 mA·h/g,远高于原始样品的201.8 mA·h/g,其ICE为87.0%,优于商业石墨的82.0%。该工艺的能耗相较于传统高温法降低80%,石墨回收率超过99%,并可同步回收铜箔,实现了超高的材料利用率。

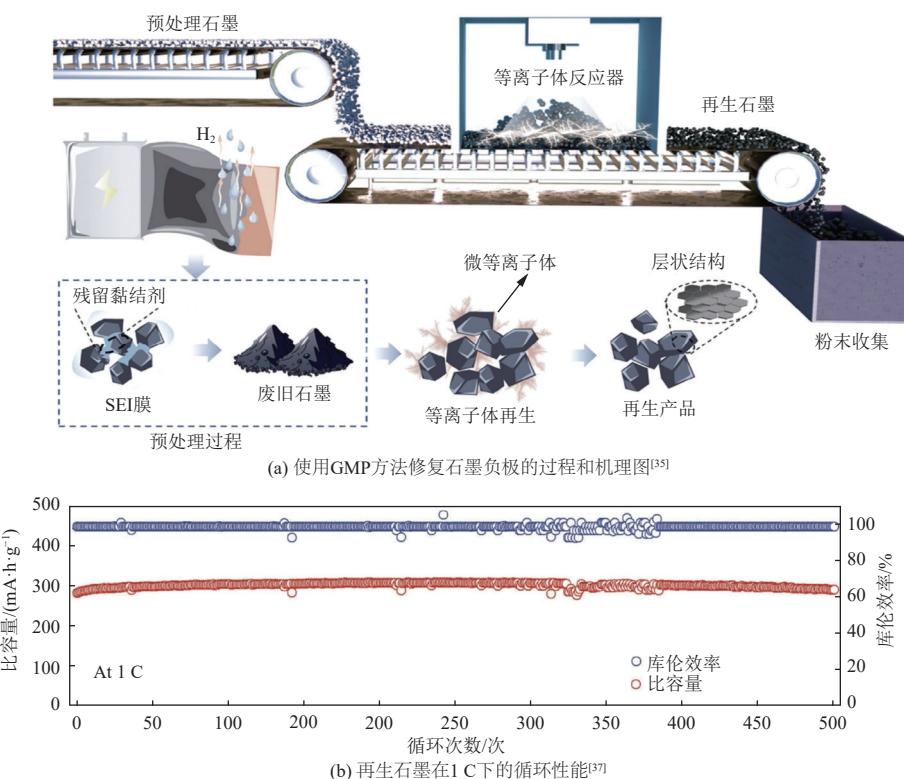


图3 废旧石墨快速热处理过程机制及电化学性能表现

Fig. 3 Mechanism of rapid heating treatment of spent graphite and its electrochemical performance

焦耳热处理技术同样在废旧石墨修复中展现出良好效果。由于SEI膜与黏结剂等杂质的电阻远高于石墨基体,根据焦耳热定律,当脉冲电流流经这些高电阻区域时将产生局部高温,促使有机组分快速分解,黏结剂迅速碳化为致密碳壳层^[36]。

由于脉冲电流作用时间极短,且选择性作用于杂质区域,石墨本体结构基本不受影响。经后续酸洗处理,可进一步回收Co、Ni等金属,且回收率超过99%。再生石墨在0.2 C下的比容量为351.0 mA·h/g,ICE为78.1%,与商业石墨性能相当。该

工艺凭借较高的升降温速率与较短的处理周期,显著提升了石墨再生效率。同时,其环境效益显著,每千克石墨再生的用水量仅为8.34 L,较高温煅烧工艺降低了53%,并且金属浸出过程仅需使用0.1 mol/L稀盐酸,有效避免了传统湿法工艺产生的酸性废水污染。此外,焦耳热处理技术对多种来源的废旧石墨均表现出广泛的适用性。SHANG等^[38]将不同来源的石墨混合后施加瞬时电流,产生约3 000 ℃高温以分解高电阻杂质。同时利用强电场引导石墨层沿电场方向重排,从而修复晶格畸变与层间膨胀,最终获得性能均匀的电池级石墨。该工艺的能量利用率超过90%,有效避免了传统高温炉的大量热损失,其单位能耗仅为高温煅烧工艺的30%,而经济收益可达到

7.75美元/千克,约为后者的22倍。同时,该方法对成分复杂的废料具有较强的兼容性,在工业回收场景中具有广泛的应用前景。LI等^[37]进一步设计了一种倾斜式碳加热器装置,将石墨废料直接置于温度约2 000 K的倾斜碳纸表面,借助重力使其沿碳纸滚落,在0.1 s内完成再生过程。所获得的再生石墨纯度高且结构完整,在0.2 C下循环200次后比容量仍保持350 mA·h/g,在1 C下循环500次后容量保持率达96%,性能与新鲜石墨相当(图3(b))。该工艺全程无需使用化学试剂且不产生废水,处理效率较传统方法提升1 000倍以上,展现出显著的高效性、环境友好性与工业化潜力。表1概述了废旧石墨修复再生技术的相关研究进展。

表1 不同修复再生工艺及其对石墨电化学性能的修复效果

Table 1 Different regeneration techniques and their effects on the electrochemical performance recovery of graphite

处理工艺	工艺参数	试剂	测试条件	比容量/(mA·h·g ⁻¹)	循环容量保持率/%	参考文献
中低温石墨化	900 ℃, 4 h	蔗糖、镁	比容量: 0.1 C; 循环性能: 0.5 C, 500圈	398.0	96.5	[23]
	600 ℃, 5 h	铁	比容量: 0.1 C	432.3	—	[22]
表面处理	1 400 ℃真空热解, 800 ℃碳化1 h	蔗糖	比容量: 0.1 C; 循环性能: 1 C, 100圈	384.9	99.9	[27]
	1 400 ℃真空热解, 800 ℃烧结3 h	PVDF	比容量: 0.1 C; 循环性能: 1 C, 250圈	360.3	94.0	[29]
快速热处理	2 850 K, <1 s	0.1 mol/L HCl	比容量: 0.2 C; 循环性能: 0.5 C, 400圈	351.0	77.3	[36]
	1 400 K, 30 s	—	比容量: 0.2 C; 循环性能: 0.2 C, 400圈	352.2	81.0	[35]

快速热处理技术通过在极短时间内输入高能量,可实现对石墨表面缺陷的快速修复和杂质去除,具有显著的能耗低、效率高等优势。与传统高温石墨化工艺相比,该方法能在更短时间内完成结构恢复,有效避免颗粒烧结和环境污染等问题。然而,该技术对能量输入和温度控制的要求较高,若原料差异较大则可能导致局部修复不均,仍需进一步优化工艺参数以提升产物稳定性,从而推动实现规模化应用。

2 废旧石墨的功能材料化再生

废旧石墨富含表面缺陷与极性官能团,同时兼具良好的机械稳定性与导电性,可通过适当处理将其转化为高附加值功能材料,从而实现资源增值与循环利用。基于其表面结构缺陷与残留的

金属离子,可在石墨基体上构建高效催化活性位点,显著降低电化学催化以及污染物降解等领域中催化剂的制备成本,同时石墨本身的结构稳定性也有助于延长催化剂的使用寿命^[39-40]。此外,废旧石墨通常具备多孔结构,这使其比表面积显著高于原始石墨。作为吸附材料使用时,废旧石墨表面残留的含氧官能团或杂原子能够增强对重金属离子和有机染料等污染物的结合能力,提升吸附性能^[41-42]。通过化学刻蚀、杂原子掺杂等改性手段,还可将废旧石墨再生为高性能碳材料,用于超级电容器、电池等储能器件,拓宽其在高附加值领域的应用前景^[43-44]。

2.1 催化材料

废旧石墨中残留的金属杂质与含氧官能团可与石墨晶格缺陷协同作用,诱导产生丰富的催化

活性位点,从而将其转化为高性能催化材料,应用于电化学催化及污染物降解等多种催化场景^[45]。

XU 等^[46]利用废旧石墨的表面缺陷和多孔结构,将其再生为锂硫电池(Li-S)的功能中间层,以增强其对多硫化物的捕获与催化能力。石墨的多孔结构可有效吸附可溶性多硫化物,阻碍其向负极迁移,而表面的含氧官能团通过极性作用强化

吸附,进一步抑制多硫化物的穿梭效应。与此同时,残留的过渡金属作为催化活性位点,可降低多硫化物转化的能垒,从而显著改善多硫化物的反应动力学(图 4(a))。基于该中间层的 Li-S 电池在 0.5 C 下循环 200 次后仍保持 762 mA·h/g 的容量,硫利用率超过 95%,体现出优异的反应可逆性与循环稳定性。

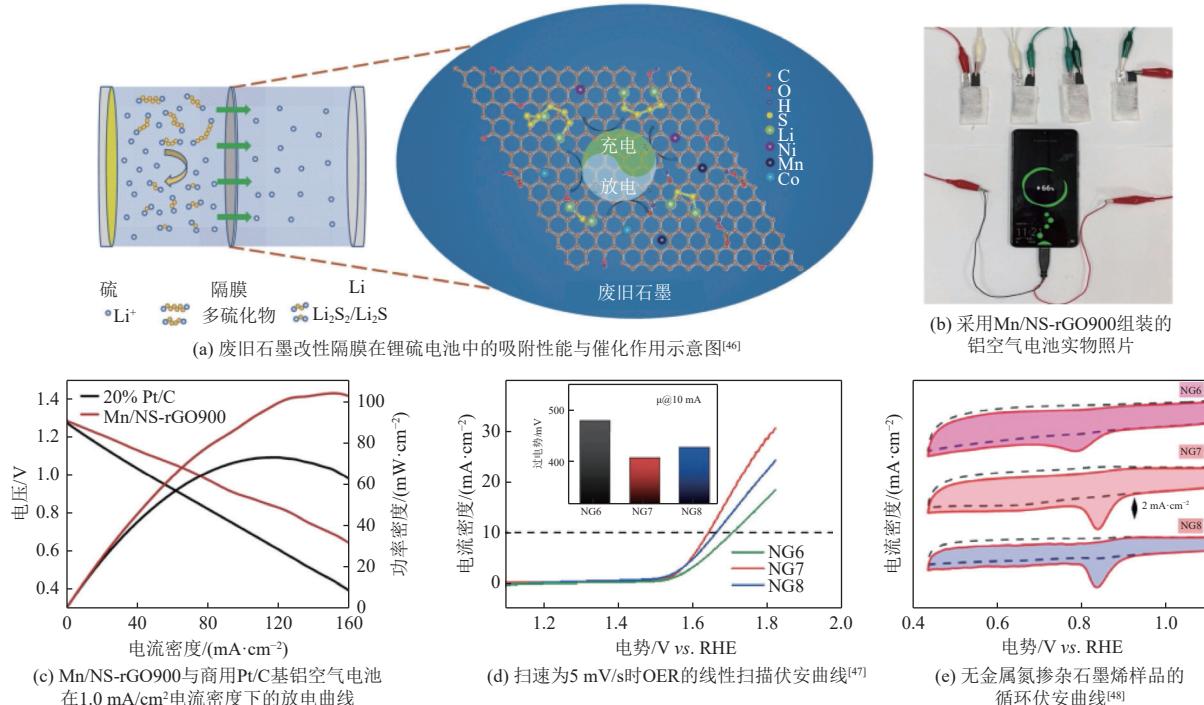


图 4 废旧石墨基催化材料的应用示意及电化学性能表现

Fig. 4 Schematic illustration of spent-graphite-based catalytic materials and their electrochemical performance

在氧还原反应(ORR)催化方面,贵金属 Pt/C 材料虽然具备高活性,但高成本限制其大规模应用。通过杂原子掺杂与金属负载,可将废旧石墨高效转化为非贵金属基 ORR 催化剂。HU 等^[47]采用 Hummers 法将废旧石墨转化为氧化石墨烯(GO),经氮、硫共掺杂及 Mn 纳米颗粒负载后获得 Mn/NS-rGO 催化剂。催化剂其在 0.1 mol/L KOH 电解液中表现出 1.01 V 的 ORR 起始电位和 0.87 V 的半波电位,接近 20% Pt/C 催化剂的水平。经过 5 000 次 CV 循环后,其半波电位仅下降 8 mV,表现出优异的电化学稳定性。以 Mn/NS-rGO900 为阴极催化剂的固态铝空气电池,峰值功率密度达到 103.8 mW/cm²,可为实际电子设备供电(图 4(b)(c))。BEJIGO 等^[48]将 GO 与六亚甲基四胺(HMT)混合后退火,制备氮掺杂石墨烯(NG),碳空位与掺杂氮的协同效应显著提升了材料的催化活性。理论计算表明,该协同作用使 ORR 过电位

降低了 0.04 eV。在 1 mol/L KOH 电解液中,经 700 °C 退火处理的样品(NG7)表现出最佳的 ORR 性能,其起始电位与半波电位分别达到 0.915 V 和 0.840 V。此外,NG7 还具备优异的析氧反应(OER)活性,在 10 mA/cm² 电流密度下的过电位仅为 410 mV(图 4(d)(e))。基于该材料的锌空气电池峰值功率密度达到 120 mW/cm²,超过 Pt/C 电极。

除电化学催化外,再生石墨在污水处理中也表现出显著潜力,可实现污染物的高效降解并减轻环境负担^[49]。PENG 等^[50]通过酸洗结合煅烧(AW+CT)处理,将废旧石墨转化为类芬顿催化剂(TRGP_{AW+CT}),用于降解废水中的有机污染物双酚 A(BPA)。其降解速率常数高达 0.122 45 min⁻¹,是商业石墨的 2.3 倍,可在 1 h 内实现 99.8% 的去除率,并在 30 d 内保持接近 100% 的降解效率。生命周期评估(LCA)显示,再生石墨的全球变暖潜势(GWP)较商用石墨降低约 20%,淡水生态毒

性与化石燃料消耗量分别下降约 50% 与 44%，可同时实现资源循环利用与污染高效治理。进一步将铜箔氧化生成 CuO 并与石墨复合，可获得 CuO/C 催化剂(AM)，该材料可高效活化过硫酸氢钾(PMS)，用于降解罗丹明 B(RhB)等有机污染物^[51]。CuO 作为活性中心，通过 Cu(II) 与 PMS 之间的连续反应形成 Cu(II)/Cu(I) 循环，持续产生具有强氧化性的活性氧物种(ROS)，从而直接氧化分解污染物。在 $c(\text{AM})=0.3 \text{ g/L}$ 、 $c(\text{PMS})=0.5 \text{ mmol/L}$ 、 $\text{pH}=3.48$ 的最佳反应条件下，该体系在 13 min 内即可完全降解 RhB，并在 30 min 内对甲基橙与四环素等难降解污染物保持超过 90% 的去除率。此外，该催化剂制备过程无需酸浸提纯处理，可直接利用废料中的铜元素作为前驱体，不仅实现了超过 95% 的铜回收率，还显著减少了资源消耗。与商用 CuO/C 催化剂相比，AM 制备成本可降低约 87%，使用寿命可延长至 3 倍以上，体现出良好的经济性与环境可持续性。SONG 等^[52]制备的多孔石墨催化剂(PMG)具有丰富的微孔与介孔结构，吸附能力与反应活性得到显著提升。PMG 的多孔结构提升了催化剂对四环素盐酸盐(TC)的吸附容量，而其表面残留的 Cu、Fe、Co 等金属杂质则可协同活化 H_2O_2 产生 ROS，实现对 TC 的高效氧化降解。在 PMG/ H_2O_2 体系中，TC 在 2 min 内的去除率即可达到 98.3%，吸附容量达到 495 mg/g，是商业石墨的 5 倍以上。此外，该催化剂在较宽的 pH 范围及不同水体条件下均能保持优异的降解性能，表现出突出的环境适应性与稳定性。

2.2 吸附材料

废旧石墨具有多孔结构，且本身富含金属杂质与极性官能团，这些特性使其具备转化为环境友好型的吸附材料的潜力^[53]。再生所得的吸附材料不仅能够通过多孔结构实现对污染物的物理捕获，还能依靠表面官能团与金属活性位点发生离子交换与静电吸附等协同机制，从而高效去除水体中的重金属、有机染料和抗生素等多种污染物。

通过机械活化将废旧石墨与 KMnO_4 协同处理，可制备出无定形 MnO_2 负载的石墨氧化物(AMO@GO)，用于吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等重金属离子^[54]。在该体系中，AMO 表面生成的 $\text{MnO}_2(\text{OH})^-$ 与石墨表面的含氧官能团可与水体中的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 形成稳定络合物，同时，AMO@GO 的多孔结构则通过物理吸附作用增强离子捕获能力

(图 5(a))。Langmuir 吸附模型拟合表明，AMO@GO 对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的最大吸附容量分别达到 233.99、353.13、257.95 mg/g，是同类石墨基吸附剂的 2~8 倍。

电解结合超声剥离技术可进一步将废旧石墨转化为功能化石墨烯(FG)纳米片，用于吸附重金属(Pb^{2+})、染料分子(亚甲基蓝 MB、甲基橙 MO)与抗生素(恩诺沙星 ENRO)^[55]。FG 表面的电荷分布随 pH 变化，因而对阳离子型与阴离子型污染物均具有良好的选择性。在酸性条件下，FG 优先吸附阴离子染料 MO^- ，在碱性条件下，则对 Pb^{2+} 和 MB^+ 表现出更高的亲和性。此外，FG 表面的含氧官能团还可与污染物形成稳定的络合物以及氢键，进一步提升其吸附性能。FG 对 ENRO、MB、MO 以及 Pb^{2+} 的去除率分别达到 99.95%、98.93%、95.82% 和 95.56%，并且在 pH 为 3~11 范围内均保持较高的吸附效率(图 5(b))。HOU 等^[56]以含铁杂质的废旧石墨为前驱体，开发了无需外加金属掺杂的巯基接枝 Fe(OH)_3 /石墨(SFG)双位点吸附剂，实现了对 Cu^{2+} 的高效去除。在 Fe(OH)_3 —SH 双位点结构中， Fe(OH)_3 通过离子交换作用结合 Cu^{2+} ，—SH 基团则通过硫原子向 Cu^{2+} 提供电子，形成稳定的螯合物，从而显著增强化学吸附能力(图 5(c))。经 0.01 mol/L HCl 脱附处理后，该吸附剂在连续 5 次循环使用中仍保持较高的吸附效率，体现出较强的结构稳定性与循环稳定性。

2.3 储能材料

废旧石墨本身具备有序的层状碳骨架与优异的导电性，经过适当改性处理后，可转化为高性能储能材料，如介孔碳和石墨烯等。这类材料不仅保留了石墨的高导电性与结构稳定性，还可通过结构调控与杂原子掺杂进一步提升其比表面积和电化学活性^[57~58]。与传统碳材料相比，基于废旧石墨的储能材料具有成本低、环境友好和资源可循环等优势，符合绿色能源材料的发展要求。

NATARAJAN 等^[59]以 Hummers 法制备 GO，并利用铝箔还原其表面含氧官能团，获得还原氧化石墨烯(rGO)，作为超级电容器负极材料(图 6(a))。rGO 兼具层状结构与高导电性，其多孔结构还为离子扩散提供了快速通道。组装的 MnCo_2O_4 /rGO 不对称超级电容器(ASC)具有 1.8 V 的宽电压窗口，在 450 W/kg 功率密度下的能量密度达到 23.9 W·h/kg，即使在 9 000 W/kg 下仍能保持 10.3 W·h/kg 的能量密度，且在 8 000 次循环后保

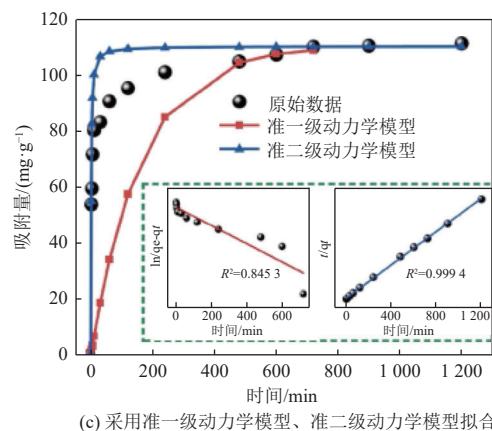
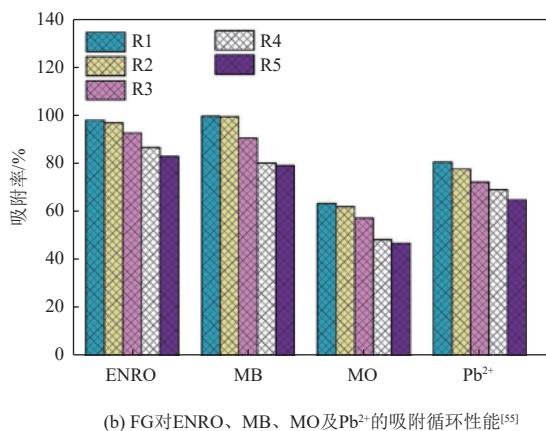
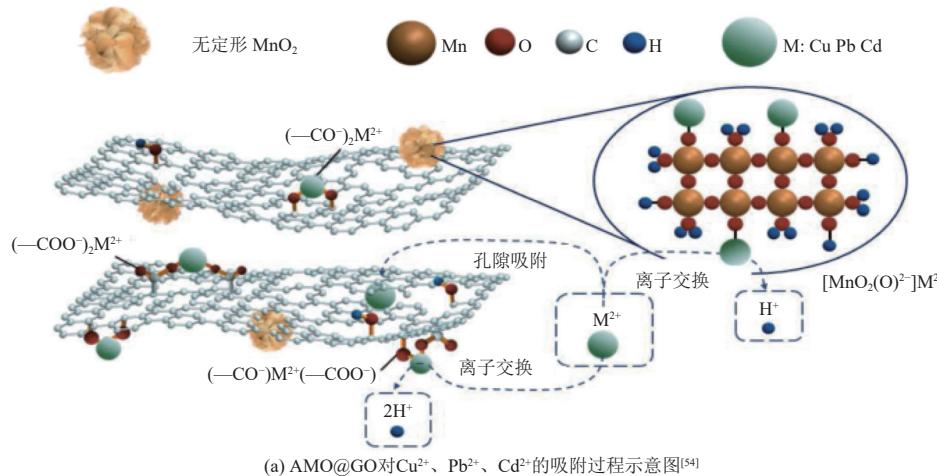


图 5 废旧石墨基吸附材料的污染物吸附机理及性能表现

Fig. 5 Pollutant adsorption mechanisms and performance of spent-graphite-based adsorption materials

持 94.4% 的电容。该工艺实现了废旧锂离子电池中石墨与金属元素的协同回收与高值化利用,显著提升了整体经济效益并降低了混合电极处理过程带来的环境负担。

通过化学改性与复合策略,废旧石墨还可被再生为介孔碳(MC)与磷掺杂石墨烯/BaTiO₃(p-GN/BT)复合材料,分别作为超级电容器的负极和正极^[60]。MC 的介孔结构可有效缩短离子扩散路径,促进电解质中 K⁺在电极表面的快速吸附与脱附,而 p-GN/BT 的高电容特性则提升了器件的电荷存储能力。二者的协同作用使电容器在 500 mV/s 的高扫描速率下仍保持理想的矩形循环伏安(CV)曲线(图 6(b))。在 1.0 A/g 的电流密度下,比电容达到 150 F/g,功率密度为 3 260 W/kg 时能量密度高达 83.3 W·h/kg,远高于传统碳基超级电容器的水平(图 6(c))。且当电流密度从 1.0 A/g 提升至 20.0 A/g 时,电容器仍能保留 85% 的电容,表现出优异的倍率性能与结构稳定性。此外,将石墨负极上的铜箔转化为 CuS,可制备 CuS 修饰石

墨(RG-CS)复合材料,用作钠离子电容器(NIC)负极^[61]。其中,Na⁺通过溶剂共嵌入机制在石墨层间形成三元石墨插层化合物(t-GIC),实现非法拉第电荷存储,而 CuS 通过法拉第转化反应提供附加容量。该 NIC 器件在 64 000 W/kg 的高功率密度下可达到 71.1 W·h/kg 的能量密度,且在 0.75 A/g 下循环 10 000 次后容量保持率超过 85%,在 10~50 °C 范围内循环 1 000 次后仍保持约 90% 的容量,体现出优异的稳定性与温度适应性。

除超级电容器外,废旧石墨经掺杂或复合改性后,也可应用于柔性电池、锂氧电池和锂硫电池等多元电池体系,以缓解循环过程中的体积膨胀与容量衰减等问题。YAO 等^[62]通过剥离废旧石墨得到石墨烯片(GF),对其进行表面改性后与 Na₂Ti₆O₁₃纳米片静电自组装构建柔性层状复合电极(pGF0.16-N/NTO)。该电极兼具优异的机械柔性(拉伸强度 60 MPa, 伸长率 200%)与电化学性能,以其为负极组装的软包电池在弯曲、扭转状态下仍能保持稳定输出,能量密度为 228.4 W·h/kg

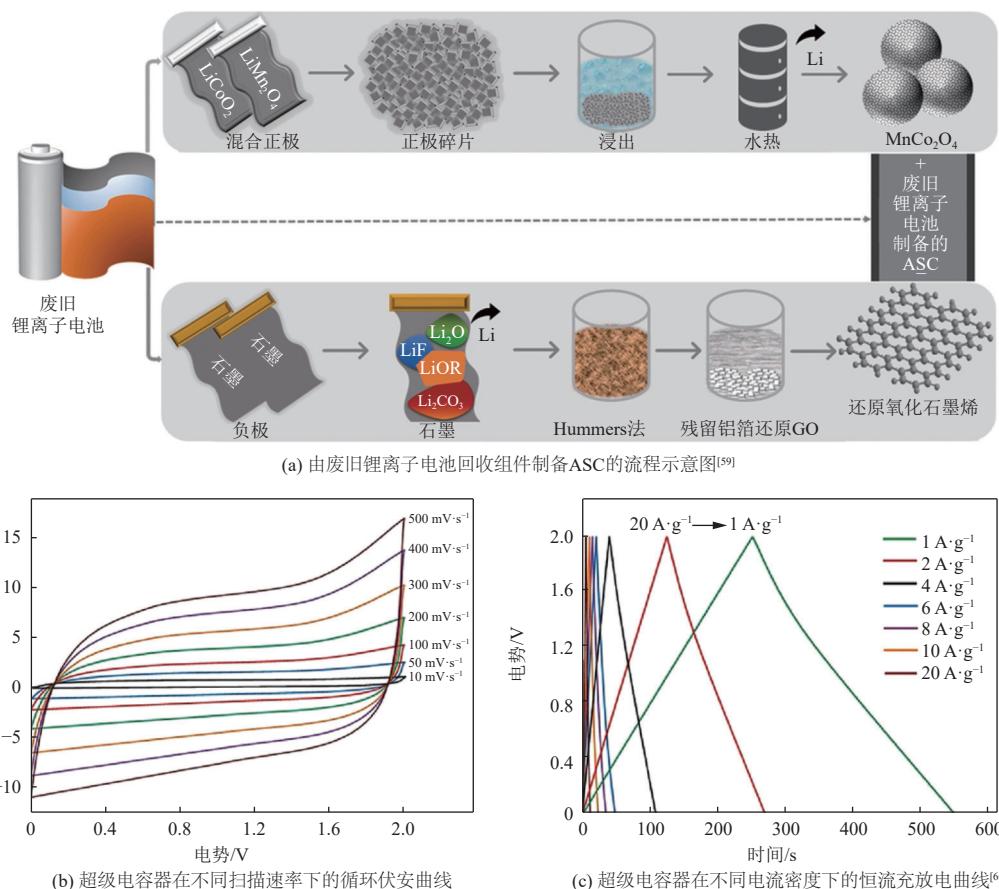


图 6 废旧石墨基储能材料的制备流程及电化学性能评估

Fig. 6 Fabrication process of spent-graphite-based energy-storage materials and evaluation of their electrochemical performance

时功率密度高达 $1\ 142\text{ W/kg}$, 远超传统碳基柔性电极。

此外, 利用石墨中残留的 Li^+ 与 H_2O 反应生成 LiOH , 可在实现锂回收的同时对石墨进行刻蚀, 获得具有完整 sp^2 碳骨架的多孔石墨烯^[63]。该材料在锂离子电池中表现出优异的倍率性能, 在 5 C 下的比容量达到 $280\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 在锂氧电池中, 多孔结构促进氧气扩散与 Li_2O_2 的沉积与分解, 在 300 mA/g 电流密度下可实现高达 $7\ 084\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的放电容量。该工艺的锂浸出效率接近 100% , 所得 Li_2CO_3 纯度高, 可直接用于电池生产, 无需复杂的提纯过程, 有效提升了资源利用率并降低了工艺成本。此外, ZHANG 等^[64]通过机械球磨废旧石墨与硫的混合物制备石墨烯/硫复合材料(70% S/SG-16h), 并将其用作锂硫电池正极。球磨过程中, 硫嵌入石墨层间促使其剥离形成类石墨烯薄片并均匀分散于片层间。硫与石墨烯表面的含氧官能团协同作用, 有效抑制了多硫化物的穿梭效应。在硫负载量为 4.68 mg/cm^2 时, 该复合材料在

0.2 C 下循环 400 次后仍保持 $526\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量, 展现出良好的循环稳定性和较高的硫利用率。**表 2** 总结了部分废旧石墨功能材料化再生的方法以及对应的产品性能。

3 总结与展望

随着新能源汽车产业的快速发展, 退役锂离子电池的数量急剧增加。石墨作为锂离子电池负极的核心材料, 其高效回收与高值化利用已成为推动电池产业绿色循环的重要方向。本文系统综述了修复再生与功能材料化再生这两类主流的废旧石墨再生技术路径。修复再生技术主要针对石墨在长期循环中出现的 SEI 膜失效、杂质污染及结构缺陷等问题, 通过石墨化再生、表面处理与快速热处理等手段, 恢复其电化学性能, 使其可重新用于锂离子电池负极。其中, 石墨化再生虽然能有效修复晶体结构, 但工艺能耗较高, 而催化石墨化虽可降低石墨化温度, 但却存在金属残留的风险。表面处理技术成本较低且能修复表面缺陷,

表 2 废旧石墨功能材料化再生的方法及性能

Table 2 Methods and performance of functional material regeneration from spent graphite

材料类型	制备工艺	功能材料	产品性能	参考文献
催化材料	Hummer法、高温退火	Mn/NS-rGO电催化剂，作为铝空气电池ORR催化剂	ORR半波电位0.87 V vs. RHE；铝空气电池峰值功率密度103.8 mW/cm ² ，1 mA/cm ² 下连续放电39.8 h	[47]
	酸浸、高温煅烧	TRGP _{AW+CT} 类Fenton催化剂，降解水中污染物	BPA降解速率常数0.166 min ⁻¹ ，5次循环降解率>90%；金属去除率：Ni、Cu、Mn、Co均大于99.65%	[50]
吸附材料	机械化学球磨	AMO@GO吸附剂，去除水中重金属	最大吸附容量：Cu ²⁺ 233.99 mg/g、Pb ²⁺ 353.13 mg/g、Cd ²⁺ 257.95 mg/g；5次循环后，吸附容量保持率：Cu ²⁺ 79.10%、Pb ²⁺ 77.84%、Cd ²⁺ 80.23%	[54]
	声电化学剥离	功能石墨烯吸附剂，去除水中染料、抗生素及重金属	MB：吸附效率98.93%、容量119.3 mg/g；MO：吸附效率95.82%、容量25.67 mg/g；ENRO：吸附效率99.95%、容量21.21 mg/g；Pb ²⁺ ：吸附效率95.56%、容量86.10 mg/g	[55]
储能材料	Hummer法	还原氧化石墨烯，组装MCO//rGO非对称超级电容器	工作电压1.8 V；450 W/kg下能量密度23.9 W·h/kg；2A/g下循环8 000次，容量保持率94.4%	[59]
	锂化辅助质子溶剂剥离	少层石墨烯，用于柔性薄膜电池	半电池：10 C下循环2 000次，容量保持率75%，库伦效率99.8%；全电池：弯曲状态1 C下循环150次，容量保持率80%，峰值功率密度1 142 W/kg	[62]

但产品性能受碳源类型及处理工艺等因素影响。快速热处理具有高效、节能的优势，但设备与工艺控制要求较高，目前难以实现规模化应用。功能材料化再生技术则充分利用废旧石墨的表面缺陷与多孔结构等特性，将其转化为催化材料、吸附材料与储能材料等高附加值产物，拓宽了废旧石墨的资源化路径。然而该类技术工艺流程相对较长，且产品性能易受到杂质残留与结构不均等因素限制，对原材料预处理要求较高。此外，与更成熟的闭环回收路径相比，高值化再生路径的市场需求相对不足，在一定程度上制约了其产业化进程。

从环境可持续的角度来看，废旧石墨的再生利用在节能减排方面具有显著优势。修复再生技术通过石墨化、表面处理与快速热处理等途径实现缺陷修复与结构重构，不仅能有效降低能耗，还能减少CO₂及酸性气体排放，其二次污染风险远低于传统高温石墨化及湿法工艺。此外，功能材料化再生通过“以废治废”的路径，将废旧石墨转化为催化、吸附和储能材料，同步实现了资源循环与污染治理。总体而言，新兴的石墨再生技术在能耗控制、污染排放与资源利用等方面均优于传

统工艺，为构建绿色低碳的石墨再生体系提供了有力支撑。

尽管当前废旧石墨回收已取得显著进展，现有技术仍面临能耗较高、工艺适应性不足及规模化受限等问题，亟需进一步发展和完善。首先，可在石墨再生过程中引入人工智能与机器学习算法，通过对热力学、动力学及结构演化过程建模，实现处理参数的自主优化与预测，结合原位表征技术揭示不同再生路径下的能量转化与碳结构演变机制，从而在降低能耗的同时，精准调控石墨的物理结构与化学特性，以满足不同应用场景的需求。其次，开发具有广泛原料适应性的通用回收技术，建立标准化的分选与预处理体系，以应对不同来源与退化程度的废旧石墨，同时探索更加温和且可循环的除杂工艺，结合物理剥离与低温处理以减少酸碱消耗并实现杂质高效去除与性能均一化，确保获得性能稳定的前驱体，为规模化再生提供基础。最后，应构建闭环与非闭环协同发展的回收体系，根据废旧石墨的失效类型和损伤程度进行分级分类处理，将结构完整、纯度较高的石墨通过闭环路径再生为电池级负极材料，而将结

构损伤严重、杂质含量高的石墨通过非闭环路径转化为催化、吸附或储能等功能材料,从而降低回收成本,最大化经济价值与资源利用率。通过在上述方向上的持续优化与多学科融合,废旧石墨再生技术有望向高效化、智能化与体系化方向发展,不仅能够有效缓解石墨资源短缺的压力,降低退役电池带来的环境风险,还将为构建绿色循环与可持续能源体系提供关键的技术支撑与资源保障。

参考文献 (References) :

- [1] 中国汽车工业协会. 2018年汽车工业经济运行情况 [EB/OL]. (2019-01-14) [2025-08-20]. http://www.caam.org.cn/search/con_5221202.html.
China Association of Automobile Manufacturers (CAAM). Operation of China's automobile industry in 2018 [EB/OL]. (2019-01-14) [2025-08-20]. http://www.caam.org.cn/search/con_5221202.html.
- [2] 中国汽车工业协会. 2024年12月信息发布会 [EB/OL]. (2025-01-13) [2025-08-20]. http://www.caam.org.cn/chn/4/cate_154/con_5236619.html.
China Association of Automobile Manufacturers (CAAM). CAAM monthly information press conference, December 2024 [EB/OL]. (2025-01-13) [2025-08-20]. http://www.caam.org.cn/chn/4/cate_154/con_5236619.html.
- [3] HANISCH C, LOELLHOEFFEL T, DIEKMANN J, et al. Recycling of lithium-ion batteries: A novel method to separate coating and foil of electrodes[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 108: 301–311.
- [4] 赵建国. 2023年我国退役动力电池总量超58万吨动力电池回收产业“加速跑”[N]. 人民日报, 2024-05-16(07).
ZHAO Jianguo. China's retired power batteries exceeded 580 000 tons in 2023, and the recycling industry is accelerating[N]. People's Daily, 2024-05-16(07).
- [5] 绿色和平. 为资源续航——2030年新能源汽车电池循环经济潜力研究报告 [EB/OL]. (2020-10-29) [2025-08-20]. <https://www.greenpeace.org.cn/2020/10/29/ev-battery-media-brief-20201029/>.
Greenpeace. Extending resources: Circular economy potential of new energy vehicle batteries by 2030 – Research report [EB/OL]. (2020-10-29) [2025-08-20]. <https://www.greenpeace.org.cn/2020/10/29/ev-battery-media-brief-20201029/>.
- [6] NATARAJAN S, RAO EDE S, BAJAJ H C, et al. Environmental benign synthesis of reduced graphene oxide (rGO) from spent lithium-ion batteries (LIBs) graphite and its application in supercapacitor[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 543: 98–108.
- [7] OLIVETTI E A, CEDER G, GAUSTAD G G, et al. Lithium-ion battery supply chain considerations: Analysis of potential bottlenecks in critical metals[J]. *Joule*, 2017, 1(2): 229–243.
- [8] SUROVTSEVA D, CROSSIN E, PELL R, et al. Toward a life cycle inventory for graphite production[J]. *Journal of Industrial Ecology*, 2022, 26(3): 964–979.
- [9] CHEN Jie, LI Ruilan, DUAN Yongzhi, et al. Low-energy and green in situ recycling of spent lithium-ion batteries to achieve graphite regeneration and pre-lithiation[J]. *Green Chemistry*, 2025, 27(32): 9724–9736.
- [10] NANDIKES G, GOSWAMI L, et al. Upcycling of Li-ion battery recycling residues to graphene oxide: Life cycle hotspots and production scale impacts[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2025, 13(31): 12733–12744.
- [11] 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): e2312548.
- [12] NATARAJAN S, ARAVINDAN V. An urgent call to spent LIB recycling: Whys and wheres for graphite recovery[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(37): 2002238.
- [13] LIN Na, JIA Zhe, WANG Zhihui, et al. Understanding the crack formation of graphite particles in cycled commercial lithium-ion batteries by focused ion beam - scanning electron microscopy[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 365: 235–239.
- [14] WANG Luning, MENAKATH A, HAN Fudong, et al. Identifying the components of the solid-electrolyte interphase in Li-ion batteries[J]. *Nature Chemistry*, 2019, 11(9): 789–796.
- [15] GONG Shiwen, ZHAO Qiming, FAN Yuxin, et al. Sustainable upcycling of spent graphite anodes via concentrated sulfuric acid[J]. *Small*, 2025, 21(33): 2503988.
- [16] YAO Ning, LIU Fu, SHAO Ahu, et al. Upcycling the spent graphite anode into the prelithiation catalyst: A separator strategy toward anode-free cell prototyping[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(46): e2408268.
- [17] HEISKANEN S K, KIM J, LUCHT B L. Generation and evolution of the solid electrolyte interphase of lithium-ion batteries[J]. *Joule*, 2019, 3(10): 2322–2333.
- [18] XU L, ZHANG Xixue, CHEN Renjie, et al. P-doped Ni/NiO heterostructured yolk-shell nanospheres encapsulated in graphite for enhanced lithium storage[J]. *Small*, 2022, 18(7): e2105897.
- [19] YU Haijun, DAI Hongliang, ZHU Ying, et al. Mechanistic insights into the lattice reconfiguration of the anode graphite recycled from spent high-power lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 481: 229159.
- [20] DONG Yu, ZENG Zihao, YUAN Zhengqiao, et al. Spent graphite regeneration: Exploring diverse repairing manners with impurities-catalyzing effect towards high performance and low energy consumption[J]. *Journal of Energy Chem-*

- istry, 2024, 91: 656–669.
- [21] JOHNSON O. Classification of metal catalysts based on surface d-electrons[J]. *Journal of Catalysis*, 1973, 28(3): 503–505.
- [22] WANG Bin, LI Jieyang, 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): e2406033.
- [23] 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.
- [24] LIU Kui, YANG Shenglong, LUO Luqin, et al. From spent graphite to recycle graphite anode for high-performance lithium ion batteries and sodium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 356: 136856.
- [25] QIAO Yu, ZHAO Huaping, SHEN Yonglong, et al. Recycling of graphite anode from spent lithium-ion batteries: Advances and perspectives[J]. *EcoMat*, 2023, 5(4) : e12321.
- [26] ZHANG Jin, LI Xuelei, SONG Dawei, et al. Effective regeneration of anode material recycled from scrapped Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 390: 38–44.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] WANG Bin, DONG Yu, ZENG Zihao, et al. Regenerated spent graphite with enhanced pre-storage abilities of near-surface layers towards high-rate properties[J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 621: 235299.
- [30] CHEN Kechun, DING Yuan, YANG Liming, et al. Recycling of spent lithium-ion battery graphite anodes via a targeted repair scheme[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2024, 201: 107326.
- [31] ZHANG Hao, SONG Yaduo, ZHAO Jiale, et al. Kinetics dominated, interface targeted rapid heating for battery material rejuvenation[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(13): 2404838.
- [32] 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.
- [33] YU Haoxuan, HUANG Meiting, LI Yifeng, et al. Toward Joule heating recycling of spent lithium-ion batteries: A rising direct regeneration method[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, 105: 501–513.
- [34] SUN Jing, CHEN Wenxin, JIA Kexin, et al. Progress on the microwave-assisted recycling of spent lithium battery graphite[J]. *Processes*, 2023, 11(5): 1451.
- [35] SHAN Minghui, XU Shuchang, CAO Yunteng, et al. Rapid regeneration of graphite anodes via self-induced microwave plasma[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(48): 2411834.
- [36] CHEN Weiyin, SALVATIERRA R V, LI J T, et al. Flash recycling of graphite anodes[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(8): e2207303.
- [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.
- [38] 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.
- [39] LIIVAND K, SAINIO J, WILSON B P, et al. Overlooked residue of Li-ion battery recycling waste as high-value bifunctional oxygen electrocatalyst for Zn-air batteries[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 332: 122767.
- [40] YAN Shuxuan, CHEN Xiangping, YANG Ying, et al. Peroxymonosulfate activation by N-doped 3D graphene from spent lithium-ion batteries for organic pollutants degradation: An insight into the degradation mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 484: 149379.
- [41] ANH NGUYEN T H, OH S Y. Anode carbonaceous material recovered from spent lithium-ion batteries in electric vehicles for environmental application[J]. *Waste Management*, 2021, 120: 755–761.
- [42] HAO Jie, MENG Xiangqi, FANG Sheng, et al. MnO₂-functionalized amorphous carbon sorbents from spent lithium-ion batteries for highly efficient removal of cadmium from aqueous solutions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(21): 10210–10220.
- [43] SUBRAMANYAN K, JYOTHILAKSHMI S, ULAGANATHAN M, et al. An efficient upcycling of graphite anode and separator for Na-ion Batteries via solvent-co-intercalation process[J]. *Carbon*, 2024, 216: 118525.
- [44] SCHIAVI P G, ALTIMARI P, ZANONI R, et al. Full recycling of spent lithium ion batteries with production of core-shell nanowires//exfoliated graphite asymmetric supercapacitor[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 58: 336–344.
- [45] JIN Liangxiao, ZHOU Bojun, et al. Current status and future prospects on upcycling spent lithium-ion batteries for the preparation of electrocatalysts[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2025, 8(13): 8726–8743.
- [46] XU Qi, WANG Yang, SHI Xinyu, et al. The direct application of spent graphite as a functional interlayer with enhanced polysulfide trapping and catalytic performance for Li-S batteries[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(2) : 942–950.

- [47] HU Haolin, WANG Yuelin, XU Yue, et al. Upcycling retired Li-ion batteries into high-performance oxygen reduction reaction electrocatalysts in flexible Al-air batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 492: 152325.
- [48] BEJIGO K S, FIKADU B, RAAJU SUNDHAR A S, et al. Waste to wealth: Upgrading spent graphite towards defect-rich nitrogen-doped graphene for lithium storage and oxygen electrocatalysis[J]. *Carbon*, 2025, 238: 120261.
- [49] HAN Shengjie, XU Lei, CHEN Chen, et al. Recovery of graphite from spent lithium-ion batteries and its wastewater treatment application: A review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330: 125289.
- [50] PENG Yu, ZHANG Qiming, FAN Yonghui, et al. Recycling of spent graphite anodes in Fenton-like catalysis for green economy and long-term sustainable wastewater purification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 520: 165825.
- [51] ZHAO Yanlan, WANG Hou, LI Xiaodong, et al. Recovery of CuO/C catalyst from spent anode material in battery to activate peroxyomonosulfate for refractory organic contaminants degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 420: 126552.
- [52] SONG Duanmei, YU Jiadong, WU Jing, et al. In situ enhanced catalytic degradation behavior of antibiotics by graphite anodes from spent lithium-ion batteries: The unique role of self-doped metals[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2025, 486: 144495.
- [53] IDA T K, SONOWAL K, GOLDER A K, et al. Simple environmental-friendly method for graphite recovery from spent lithium-ion batteries and its utilization for the synthesis of graphene oxide[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 374: 133758.
- [54] YAN Ruizhao, LI Bang, ZHOU Mingxian, et al. Highly-efficient synthesis of heavy metal adsorbents by using spent lithium-ion battery anode graphite via one-step mechanochemistry process[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2023, 190: 106857.
- [55] THI MAI N, VAN THANH D, HIEN T N, et al. Highly adsorptive removal of heavy metal, dye, and antibiotic pollutants using functionalized graphene nanosheets sono-electrochemically derived from graphitic waste[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(3) : 113020.
- [56] HOU Huiliang, ZHONG Qifan, ZHANG Zhenhua, et al. One-pot synthesis of dual-sites adsorbent based on recycling spent Lithium-ion batteries: Matter cycle, orderly grafting, and copper adsorption[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 410: 137230.
- [57] YU Jiadong, LIN Minsong, TAN Quanyin, et al. High-value utilization of graphite electrodes in spent lithium-ion batteries: From 3D waste graphite to 2D graphene oxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 401: 123715.
- [58] DIVYA M L, NATARAJAN S, LEE Y S, et al. Achieving high-energy dual carbon Li-ion capacitors with unique low- and high-temperature performance from spent Li-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(9): 4950–4959.
- [59] NATARAJAN S, KRISHNAMOORTHY K, KIM S J. Effective regeneration of mixed composition of spent lithium-ion batteries electrodes towards building supercapacitor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 430: 128496.
- [60] RANE R P, SHITOLE S S, VARANDE S P, et al. Upcycling waste graphite from spent LIBs for fabrication of novel mesoporous carbon and p-GN/BT based supercapacitor[J]. *Applied Energy*, 2024, 364: 123220.
- [61] AKSHAY M, JYOTHILAKSHMI S, LEE Y S, et al. CuS modified graphite from spent Li-ion batteries towards building high energy Na-ion capacitors via solvent-co-intercalation process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 498: 155462.
- [62] YAO Ning, LIU Fu, ZOU Yiming, et al. Resuscitation of spent graphite anodes towards layer-stacked, mechanical-flexible, fast-charging electrodes[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 55: 417–425.
- [63] ZHANG Jiakui, LEI Yu, LIN Zhiping, et al. A novel approach to recovery of lithium element and production of holey graphene based on the lithiated graphite of spent lithium ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 436: 135011.
- [64] ZHANG Qiongfang, HU Le, REN Yibin, et al. Waste to wealth: One-step exfoliating of spent graphite to build a low-cost cathode for lithium-sulfur batteries[J]. *Small*, 2024, 20(50): e2406087.