

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.05.007

# 废旧三元正极材料葡萄糖还原焙烧优先提锂工艺

陈菁,李拓夫

(矿冶科技集团有限公司,北京 100160)

**摘要:**以废弃三元锂离子电池正极材料(spent-NCM)为研究对象,葡萄糖( $C_6H_{12}O_6$ )为焙烧剂,采用焙烧—水浸工艺实现锂的选择性优先浸出。结果表明,在600℃焙烧90 min、 $C_6H_{12}O_6$ 与spent-NCM质量比25%、浸出液固比20 mL/g的条件下,spent-NCM中的有价金属元素转变为水溶性的 $Li_2CO_3$ 和不溶性的Ni、Co和MnO,焙烧产物经水浸可选择性优先分离Li,Li的浸出率为95.62%。

**关键词:**废旧锂离子电池;还原焙烧;优先提锂

中图分类号:TF826+.3

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2024)05-0046-07

## Priority Recovery of Lithium from Spent Ternary Cathode Materials by Reduction Roasting with Glucose

CHEN Jing, LI Tuofu

(BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

**Abstract:** Lithium was selectively and preferentially extracted from ternary cathode materials of spent ternary lithium-ion batteries (spent-NCM) by roasting with glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ) - water leaching process. Under the optimum roasting conditions of roasting at 600 °C for 90 min, mass ratio of  $C_6H_{12}O_6$  to spent-NCM of 25%, and L/S ratio of 20 mL/g, the valuable metal elements in spent-NCM are transformed into water-soluble  $Li_2CO_3$  and water-insoluble Ni, Co and MnO respectively. Li can be selectively and preferentially separated by water leaching with leaching rate of 95.62%.

**Key words:** spent ternary lithium-ion batteries; reduction roasting; priority lithium recovery

废旧三元锂离子电池(LIBs)具有显著的资源特性,正极中富含锂(Li)、钴(Co)、镍(Ni)和锰(Mn)等有价金属元素,其中锂含量约为5%~7%,28 t废锂离子电池可生产1 t锂,提取相同质量的锂则需要消耗大约250 t矿物或750 t卤水<sup>[1-4]</sup>。近年来锂离子电池的大规模生产带来了锂、钴和镍等关键金属资源的需求持续增长,据估计,到2040年,新能源市场对锂的需求将增加40倍以上<sup>[5-7]</sup>。然而,经济上可开采的金属资源是有限的,锂矿资源具有稀缺性和不可持续性,锂资源储量难以满足锂离子电池

的需求,在未来十年世界将面临严重的锂短缺<sup>[8]</sup>。为了避免这种供应危机,废锂电中至少90%的锂需要回收利用<sup>[9-11]</sup>。因此,开展废旧锂离子电池中高效提取锂元素研究,是促进能源循环发展的必然趋势,具有重要的战略意义和应用价值<sup>[12]</sup>。

目前,火法、湿法和火法—湿法联合工艺是回收废旧LIBs的主要方法。火法工艺存在金属损失率和能耗高、排放有害气体等问题<sup>[13]</sup>。传统的“完全浸出—过渡金属萃取分离—锂回收”湿法工艺流程,会损失将近20%的锂,同时会有更多的杂质元素被

收稿日期:2023-12-15

基金项目:矿冶科技集团有限公司青年科技创新基金(04-2339);矿冶科技集团有限公司科研基金重点项目(02-2138)

作者简介:陈菁(1989-),女,博士,高级工程师

引入到回收的锂盐中,增加后续提纯成本,且回收过程冗长、消耗大量化学试剂,浸出过程中需加入昂贵的还原剂将过渡金属由高价态转化为低价态<sup>[14-21]</sup>。

为提高锂的回收率,研究人员开发了火法—湿法联合回收工艺,以中低温导向的碳热还原焙烧法提锂给锂的分离提出了新的思路。将废旧锂电正极材料与还原剂(褐煤、焦炭、石墨等)反应,锂转化为水溶性的锂盐,达到优先提锂以及锂与过渡金属高效分离的目的<sup>[22-27]</sup>。TANG等<sup>[22]</sup>将废旧LiCoO<sub>2</sub>正极与石墨混合用于碳热还原焙烧,然后通过水浸的方式选择性地提取Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,通过改变C/LiCoO<sub>2</sub>质量比和焙烧温度,Li和Co的回收率分别达到93%和99%以上。虽然使用石墨(废锂离子电池负极材料)作为还原剂可以实现充分利用废锂离子电池组件,但片状或板状石墨形态可能会增加碳热还原温度,且石墨是一种具有较高回收潜力的不可再生资源,再生石墨材料的市场将会不断扩大<sup>[28]</sup>,利用石墨作为碳热还原的还原剂回收废旧锂离子电池中的锂,会造成一定程度的资源浪费。褐煤、无烟煤、焦炭等化石燃料,在焙烧过程中会释放有毒有害气体,给尾气处理和环境治理造成了新的问题。因此,开发低能耗的绿色回收工艺,使用经济绿色的碳源,实现既环保又高效的回收锂,对于打造可持续的电池闭环系统颇具挑战性。

葡萄糖(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)是自然界分布最广且最为重要的一种单糖,糖原、淀粉均由葡萄糖组成,廉价易得,已广泛应用于材料合成。例如,在制备商用磷酸铁锂(LiFePO<sub>4</sub>)时,使用C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>作为还原剂,FePO<sub>4</sub>中的Fe<sup>3+</sup>很容易还原为Fe<sup>2+</sup><sup>[29]</sup>。且葡萄糖仅由三种元素(C、H、O)构成,热解产物主要为碳,作为焙烧添加剂不会引入其它杂质元素,同时不排放有毒气体<sup>[30-31]</sup>。因此,有必要探讨使用C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>作为焙烧剂在低温下高效热还原的可能性,以及随后在不使用碱或酸的情况下回收Li和其它金属的可能性。本文以葡萄糖为添加剂,采用还原焙烧—水浸工艺,考察葡萄糖添加量、焙烧温度与保温时间等对镍钴锰酸锂(NCM)中回收锂的影响,得出最佳工艺条件,另外,还探讨了葡萄糖还原的机理。

## 1 试验原料与方法

废旧镍钴锰酸锂(spent-NCM)为某企业提供,经过放电、破碎、筛选等预处理工艺,主要化学成分(%):Li 7.17、Ni 30.88、Co 9.73、Mn 16.48。图1为废旧镍钴锰酸锂的XRD谱,衍射峰尖锐,晶型良

好。葡萄糖为分析纯试剂。

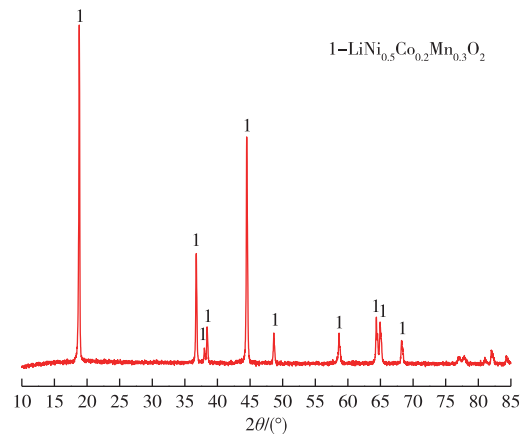


图1 spent-NCM的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of spent-NCM

首先按一定的质量比将干燥的spent-NCM粉末与无水葡萄糖在研钵中混合均匀后放入刚玉坩埚,之后将装有物料的坩埚置于密闭的管式炉中,运行程序前将炉膛内的空气抽净后通入氩气,控制升温速率为10℃/min,流速50 mL/min,加热到设定温度保温一定时间后,随炉冷却至室温,取出坩埚。将焙烧产物经振磨机研磨30 s后,在时间30 min和液固比50 mL/g的条件下用超纯水浸出,同时以约400 r/min的速度搅拌溶液。浸出过程结束后,过滤溶液,得到富锂溶液和浸出渣。浸出过程中锂的浸出率通过下式计算:

$$\eta_{\text{Li}} = \frac{m_0 \times \omega_0 - m_1 \times \omega_1}{m_0 \times \omega_0} \times 100\%$$

式中, $\eta_{\text{Li}}$ 为Li的浸出率(%); $m_0$ 为加入废旧三元正极材料的质量(g); $\omega_0$ 为加入的废旧三元正极材料Li的含量(%); $m_1$ 为水浸渣剩余的质量(g); $\omega_1$ 为水浸渣中Li的含量(%)。

## 2 结果和讨论

### 2.1 锂浸出单因素条件试验

为探索到最佳热还原工艺条件,采用单因素试验法,分别探究焙烧温度、保温时间和葡萄糖添加量对废旧锂离子电池正极材料碳热还原过程的影响。同时在最佳焙烧工艺条件下,探究浸出液固比和浸出时间对锂浸出率的影响规律,优化工艺参数。

#### 2.1.1 焙烧温度对锂浸出率的影响

固定条件:保温时间90 min、葡萄糖添加量20%(质量分数,下同)、浸出液固比50 mL/g、浸出时间30 min,焙烧温度对NCM水浸提锂效率的影响见图2。结果表明,焙烧温度是影响Li浸出率的

重要因素:随着焙烧温度的不断升高,Li 浸出率呈现先升高后降低的变化,在焙烧温度为 600 °C 和 650 °C 时,达到最高浸出率。当温度从 400 °C 上升到 600 °C 时,锂的浸出率从 8.36% 提高到 93.83%,这主要是由于焙烧温度 < 600 °C 时,正极材料的碳热还原反应未能完全进行,随着温度升高,正极材料逐渐完全反应,Li 的浸出率也随之升高。当温度超过 650 °C 时,Li 的浸出率回落,可能是由于过高的温度使碳热还原产物中的 Ni 和 Co 形成合金,同时产物中的 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (熔点 618 °C) 液化再结晶后更难被浸出,阻碍了 Li 的浸出,浸出率降低。因此,选择 600 °C 作为最佳焙烧温度,该条件下锂的浸出率达到 93.84%。

不同温度下正极材料 NCM 和葡萄糖(20%) 的焙烧产物以及水浸渣的 XRD 谱如图 3 所示。从图 3 可以看出,焙烧温度是影响 NCM 材料结构转变的一个重要因素,在 400 °C 的焙烧温度下,焙烧产物的特征衍射峰都归属于 spent-NCM,表明在此温度下 NCM 正极材料没有发生物相转变,还原反应还没有发生,但高温破坏了原有的晶体结构,导致衍射峰强度变弱且宽化。温度升高至 500 °C 时,三元物相峰完全消失,开始发生还原反应,将正极材料转化为

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NiO、CoO、MnO、Ni 和 Co。随着温度的持续升高,各种生成物的衍射峰强度有所不同,主要表现为氧化物 NiO、CoO 和 MnO 衍射峰强度逐渐变弱,同时 Ni、Co 的衍射峰强度逐渐增强,温度升高至 700 °C 时,金属氧化物的衍射峰近乎消失。焙烧产物经水浸后, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 衍射峰消失,这表明经过焙烧—水浸后,Li 与 Ni、Co、Mn 实现了有效分离。

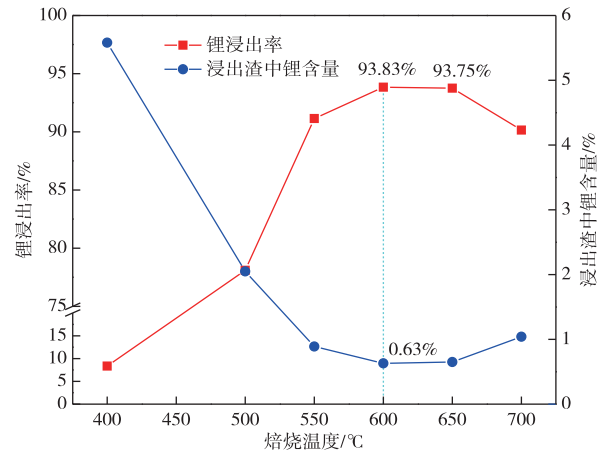


图 2 焙烧温度对 NCM 中锂浸出率的影响  
Fig. 2 Effects of temperature on lithium leaching efficiency in NCM

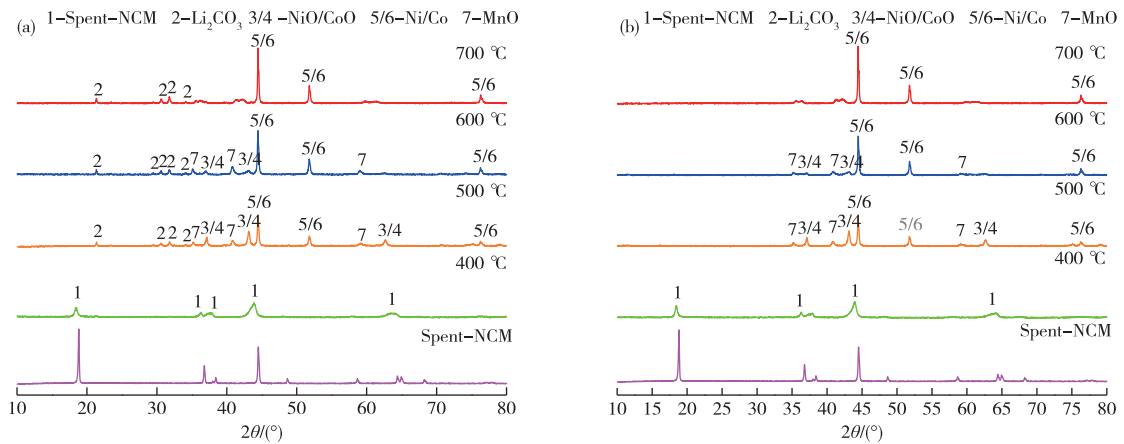


图 3 不同温度下焙烧产物(a)和水浸渣(b)的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of products calcined at different temperatures(a) and leaching residue(b)

### 2.1.2 葡萄糖添加量对锂浸出率的影响

在焙烧温度 600 °C、焙烧时间 90 min 条件下,改变 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> 的添加量,调整 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> 与 spent-NCM 的质量比为 5%~35%,探究其对 Li 浸出率的影响,

结果如图 4 所示。结果表明,随着葡萄糖添加量由 5% 增加至 25% 时,锂浸出率从 40.42% 升高至 95.92%,继续增加葡萄糖用量,锂浸出率变化不明显。因此,最佳葡萄糖添加量为 25%。

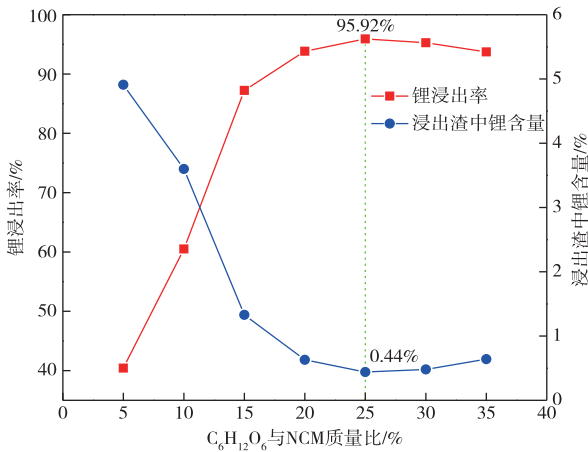


图4 葡萄糖添加量对NCM中锂浸出率的影响  
Fig. 4 Effects of glucose dosage on lithium leaching efficiency in NCM

对不同葡萄糖添加量(5%、20%、25%、35%)焙烧条件下的焙烧产物以及水浸渣进行XRD分析,结果如图5所示。在葡萄糖添加量5%条件下,三元材料衍射峰消失, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NiO/CoO衍射峰出现,

说明三价的Ni、Co被初步还原,同时Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>衍射峰强度低,表明还原焙烧不充分,未大量生成Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,致使Li浸出率不高。当葡萄糖含量增加, NiO/CoO衍射峰强度大幅减弱,进一步被还原为Ni和Co单质,高价态的Mn被还原为MnO,表明还原焙烧充分反应, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>生成量增加, Li浸出率增大。

### 2.1.3 保温时间对锂浸出率的影响

保持焙烧温度600℃、葡萄糖添加量25%、浸出液固比50 mL/g、浸出时间3 h不变,考察保温时间(20、40、60、90、120 min)对NCM水浸提锂效率的影响,结果如图6所示。结果表明,随着热处理时间的增加,锂浸出率呈现先升高后降低的趋势,在90 min时达到最大值95.92%,可能是由于保温时间过长导致还原反应过度,部分碳酸锂与低价态金属氧化物结合导致部分锂无法浸出<sup>[32]</sup>。以上试验结果可确定使用葡萄糖作为焙烧添加剂时,还原焙烧工艺的最佳条件为:焙烧温度600℃、葡萄糖添加量25%、焙烧时间90 min,在此条件下,锂浸出率可达到95%以上。

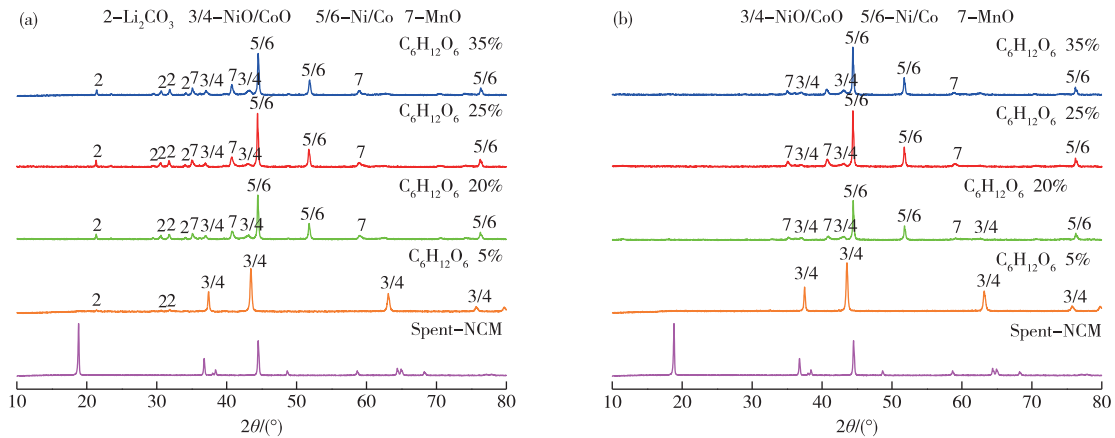


图5 不同葡萄糖添加量焙烧产物(a)和水浸渣(b)的XRD谱

Fig. 5 XRD patterns of products calcined with different glucose dosage(a)and leaching residue(b)

### 2.1.4 液固比对锂浸出率的影响

在最佳焙烧条件下焙烧的物料,考察浸出液固比(5~50 mL/g)对锂浸出率的影响,结果如图7所示。结果表明,当水浸液固比从5 mL/g提高至

20 mL/g时,锂的浸出率呈明显上升趋势,持续增大液固比,锂浸出率趋于平缓,而且会导致浸出液中锂浓度降低。因此,选择20 mL/g为最佳水浸液固比。

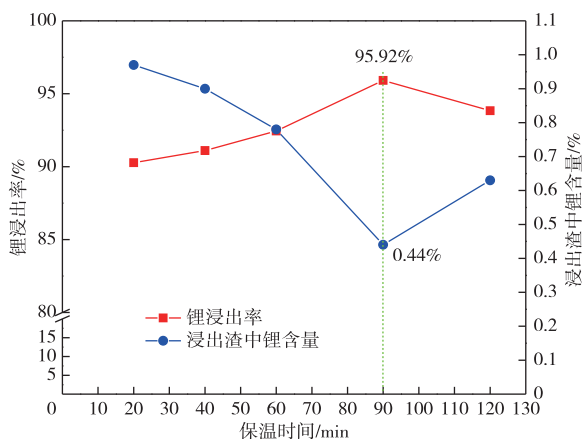


图6 保温时间对 NCM 中锂浸出率的影响

Fig. 6 Effects of holding time on lithium leaching efficiency in NCM

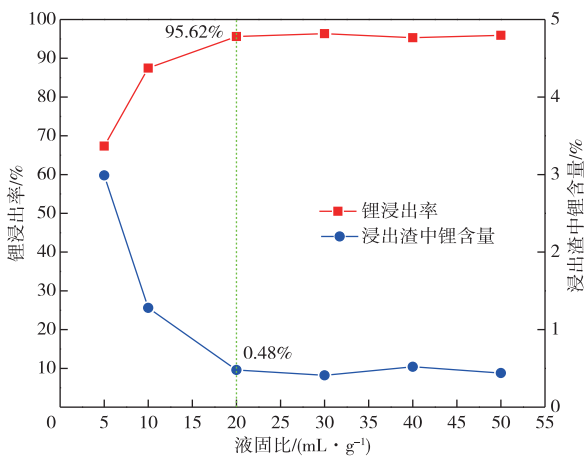


图7 浸出液固比对 NCM 中锂浸出率的影响

Fig. 7 Effects of liquid-solid ratio on lithium leaching efficiency in NCM

## 2.2 葡萄糖还原焙烧过程热分析

为了验证葡萄糖作为还原焙烧剂的反应机理,采用热重分析仪(NETZSCH STA 449 F3)对葡萄糖、三元正极粉末和两者混合物(质量比 25%)进行热重分析,测试条件:室温~900 °C、氩气气氛、升温速率 10 °C/min,结果如图 8 所示。

从图 8(a)可以看出,随着室温升高到 900 °C,spent-NCM 的质量损失仅为 4.96%,说明 spent-NCM 仍具有优异的热稳定性,很难通过焙烧来回收有价金属。从图 8(b)可以看出,在混合物焙烧过程中,有三个明显失重阶段。第一阶段发生在 277.4 °C 之前,其失重率为 11.56%,在对应的 DSC 曲线上 146 °C 存在一个吸热峰,葡萄糖开始熔融,混合物质量无明显变化,在 178 °C 存在一个放热峰,葡萄糖开始热解,并释放出气体,混合物质量下降。随着温度继续升高,在 277.4~432.7 °C 出现第二个失重台阶,其失重率为 4.54%,失重曲线平缓且对应的 DSC 曲线无明显吸放热峰,说明在此阶段葡萄糖持续热解放出气体,气体的挥发是失重的主要原因,高温和葡萄糖热解气体同时作用破坏了 spent-NCM 的晶体结构。在 432.7~607 °C 出现第三个失重台阶,其失重率为 9.32%,此阶段为还原焙烧阶段,对应 DSC 曲线在 562 °C 有一个放热峰,表示热解气体与过渡金属氧化物之间的还原反应,在 593 °C 存在一个吸热峰,表明碳热还原反应发生在该温度附近,将过度金属氧化物进一步还原为单质金属。

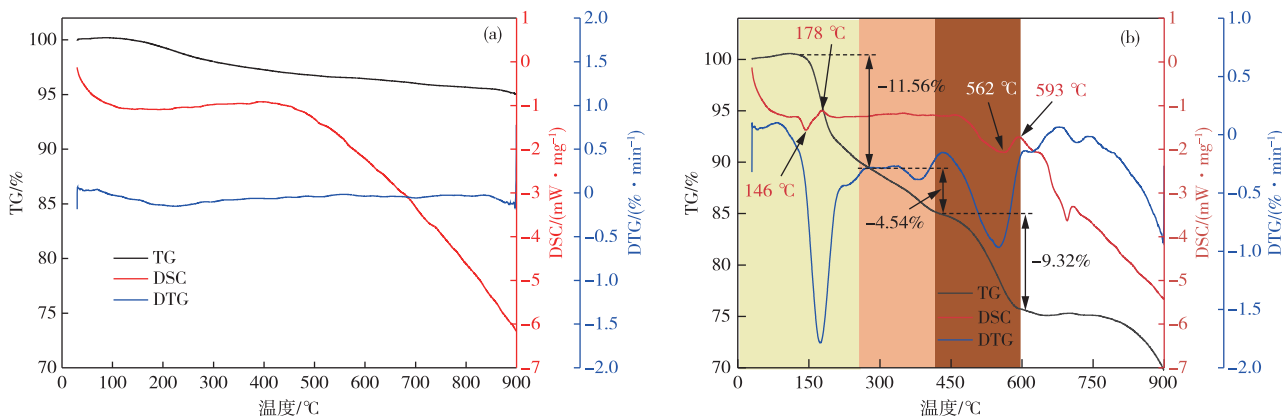


图8 spent-NCM(a)和混合粉末(b)的热重分析曲线

Fig. 8 Thermal analysis curves of spent-NCM (a) and mixed powder (b)

### 3 结论

采用“葡萄糖还原焙烧—水浸”工艺从废旧三元锂电池正极材料中选择性回收锂的最佳条件为:焙烧温度 600 °C、焙烧时间 90 min、葡萄糖添加量 25%、浸出液固比 20 mL/g,在此条件下主要还原产物为  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、Ni、Co 及 MnO, 锂浸出率为 95.62%, 浸出渣中剩余锂含量小于 0.5%, 其余有价金属保留于浸出渣中, 可以达到锂的高效分离与提取。

#### 参考文献

- [1] LARCHER D, TARASCON J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage[J]. *Nature Chemistry*, 2015, 7(1): 19-29.
- [2] KIM S, BANG J, YOO J, et al. A comprehensive review on the pretreatment process in lithium-ion battery recycling[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 294 (524): 126329. DOI: 10. 1016/j. jclepro. 2021. 126329.
- [3] JIN S, MU D Y, LU Z, et al. A comprehensive review on the recycling of spent lithium-ion batteries: urgent status and technology advances[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 340: 130535. DOI: 10. 1016/j. jclepro. 2022. 130535.
- [4] BAE H, KIM Y. Technologies of lithium recycling from waste lithium ion batteries: a review[J]. *Materials Advances*, 2021, 2(10): 3234-3250.
- [5] TRGER T, FRIEDRICH B, WEYHE R. Recovery concept of value metals from automotive lithium-ion batteries[J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 2015, 87(11): 1550-1557.
- [6] CHANG D, YANG S H, SHI P F, et al. Selective recovery of lithium and efficient leaching of transition metals from spent  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  batteries based on a synergistic roasting process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 449: 137752. DOI: 10. 1016/j. cej. 2022. 137752.
- [7] KIM T Y, GOULD T, BENNET S, et al. The role of critical minerals in clean energy transitions[R/OL]. International Energy Agency: Washington, DC, USA, 2021: 70-71. <https://static.sif.it/SIF/resources/public/files/energy2023/Kim.pdf>.
- [8] SUN X, OUYANG M G, HAO H. Surging lithium price will not impede the electric vehicle boom[J]. *Joule*, 2022, 6(8): 1738-1742.
- [9] YU W, GUO Y, SHANG Z, et al. A review on comprehensive recycling of spent power lithium-ion battery in China[J]. *Etransportation*, 2022, 11: 100155. DOI: 10. 1016/j. etran. 2022. 100155.
- [10] XIAO J F, LI J, XU Z M. Challenges to future development of spent lithium ion batteries recovery from environmental and technological perspectives[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 54(1): 9-25.
- [11] YANG J C, CHEN Y X, LI Y J, et al. Encouraging voltage stability upon long cycling of Li-rich Mn-based cathode materials by Ta-Mo dual doping [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(22): 25981-25992.
- [12] FAN M, CHANG X, MENG Q H, et al. Progress in the sustainable recycling of spent lithium-ion batteries[J]. *SusMat*, 2021, 1(2): 241-254.
- [13] 熊正阳, 陈清, 陈炯彤, 等. 废旧三元锂离子电池正极有价金属回收进展[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2021(5): 103-111.
- [13] XIONG Z Y, CHEN Q, CHEN J T, et al. Progress in recovery of valuable metals from waste ternary lithium ion batteries [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2021(5): 103-111.
- [14] LI X L, ZHANG J, SONG D W, et al. Direct regeneration of recycled cathode material mixture from scrapped  $\text{LiFePO}_4$  batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 345: 78-84.
- [15] LI Y K, LV W G, HUANG H L, et al. Recycling of spent lithium-ion batteries in view of green chemistry[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(17): 6139-6171.
- [16] LIU C W, LIN J, CAO H B, et al. Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: a critical review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 228: 801-813.
- [17] MAKUZA B, TIAN Q H, GUO X Y, et al. Pyrometallurgical options for recycling spent lithium-ion batteries: a comprehensive review[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 491: 229622. DOI: 10. 1016/j. jpowsour. 2021. 229622.
- [18] YANG Y, OKONKWO E G, HUANG G Y, et al. On the sustainability of lithium ion battery industry: a review and perspective[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 36: 186-212.
- [19] CHEN X P, CAO L, KANG D Z, et al. Recovery of valuable metals from mixed types of spent lithium ion batteries. Part II: selective extraction of lithium[J]. *Waste Management*, 2018, 80: 198-210.
- [20] CHEN X P, CAO L, KANG D Z, et al. Hydrometallurgical processes for valuable metals

- recycling from spent lithium-ion batteries[J]. *Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries: Processing Methods and Environmental Impacts*, 2019; 93-139.
- [21] 杨健, 秦吉涛, 李芳成, 等. 废旧锂离子电池的湿法回收研究进展[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2020, 51(12): 3261-3278.
- YANG J, QIN J T, LI F C, et al. Review of hydrometallurgical processes for recycling spent lithium-ion batteries [J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2020, 51(12): 3261-3278.
- [22] TANG Y Q, XIE H W, ZHANG B L, et al. Recovery and regeneration of LiCoO<sub>2</sub>-based spent lithium-ion batteries by a carbothermic reduction vacuum pyrolysis approach: controlling the recovery of CoO or Co[J]. *Waste Management*, 2019, 97: 140-148.
- [23] LI J, WANG G X, XU Z M. Environmentally-friendly oxygen-free roasting/wet magnetic separation technology for in situ recycling cobalt, lithium carbonate and graphite from spent LiCoO<sub>2</sub>/graphite lithium batteries [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 302: 97-104.
- [24] LI J, LAI Y M, ZHU X Q, et al. Pyrolysis kinetics and reaction mechanism of the electrode materials during the spent LiCoO<sub>2</sub> batteries recovery process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 398: 122955. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122955.
- [25] ZHAO Y Z, LIU B G, ZHANG L B, et al. Microwave-absorbing properties of cathode material during reduction roasting for spent lithium-ion battery recycling[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121487. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121487.
- [26] 魏琳, 黄魁, 熊昊, 等. 废旧三元锂电池正极材料的回收与再利用[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2023(10): 107-114.
- WEI L, HUANG K, XIONG H, et al. Recovery and reuse of waste ternary lithium battery cathode materials[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2023(10): 107-114.
- [27] 潘越, 叶华, 李昊昱. 还原焙烧分步浸出工艺从废旧锂离子电池中回收有价金属[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2022(10): 1-7.
- PAN Y, YE H, LI H Y. Recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries via reduction roasting and sulfamic acid leaching [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2022(10): 1-7.
- [28] ZHU X D, XIAO J, MAO Q Y, et al. A promising regeneration of waste carbon residue from spent lithium-ion batteries via low-temperature fluorination roasting and water leaching[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132703. DOI: 10.1016/j.cej.2021.132703.
- [29] HE L H, LIU X H, ZHAO Z W. Non-isothermal kinetics study on synthesis of LiFePO<sub>4</sub> via carbothermal reduction method [J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 566: 298-304.
- [30] PATWARDHAN P R, SATRIO J A, BROWN R C, et al. Product distribution from fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2009, 86(2): 323-330.
- [31] VINU R, BROADBELT L J. A mechanistic model of fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates to predict bio-oil composition [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(12): 9808-9826.
- [32] MAKUZA B, YU D W, HUANG Z, et al. Dry grinding-carbonated ultrasound-assisted water leaching of carbothermally reduced lithium-ion battery black mass towards enhanced selective extraction of lithium and recovery of high-value metals [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2021, 174: 105784. DOI: 10.1016/j.resconrec.2021.105784.