

磷酸铁锂正极材料改性技术及回收再生研究进展

殷宪国

(武汉工程大学研究设计院, 湖北 武汉 430074)

[摘要] 综述近年来我国锂离子电池正极材料磷酸铁锂的改性技术研究进展, 主要包括碳包覆与离子掺杂技术、复合技术、颗粒纳米化技术; 阐述近年来我国锂离子电池生产与回收现状, 介绍废旧磷酸铁锂正极材料的回收与再生技术研究进展。指出我国应重视磷酸铁锂正极材料的回收与再生, 以适应新能源汽车高速发展的需求和环境保护目标。

[关键词] 磷酸铁锂; 正极材料; 改性技术; 包覆; 掺杂; 回收; 再生

[中图分类号] TQ131.11; TM912 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 01-0074-05

Research progress on modification technology, recovery and regeneration of lithium iron phosphate cathode materials

YIN Xianguo

(Research and Design Institute, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The research progress of lithium iron phosphate cathode material modification of lithium battery in China in recent years is reviewed, including carbon coating and ion doping technology, composite technology and particle nano materialization technology. The production and recycling status of lithium battery are introduced, the recycling and regeneration technology of waste lithium iron phosphate cathode materials is also described. It is pointed out that we shall pay attention to the recycling and regeneration of lithium iron phosphate cathode materials to meet the goals of rapid development of new energy vehicles and environmental protection.

Key words: lithium iron phosphate; cathode material; modification technology; coating; doping; recovery; regeneration

0 引言

近年来我国新能源汽车产业高速发展, 2023年国内新能源汽车代表性企业比亚迪股份有限公司6种型号的新能源汽车出口到欧洲12个国家, 取得了令人瞩目的成就。新能源汽车普遍采用磷酸铁锂(LFP)正极材料为主的锂离子电池和混合动力形式。磷酸铁锂具有结构稳定性高、安全性能好、工作电压适中、循环寿命较长、理论比容量高、成本较低的优点。

但是磷酸铁锂正极材料组装电池后在初始循环过程中在电极表面形成固体电解质界面膜(SEI膜), 会消耗额外的锂离子, 从而导致电池容量持续衰减, 并且磷酸铁锂正极材料较低的电子导电率使极化现象加剧, 导致电池容量衰减严重, 另外其低温性能和高倍率性能较差。为拓宽磷酸铁锂正极材料的应用范围和性能, 必须提高材料的离子导电性, 提升低温性能等。目前采用碳源表层包覆、离

子掺杂、原位复合等改性方法及颗粒纳米化等措施提升磷酸铁锂电化学性能, 推动其不断扩大在新能源汽车、数码3C产品、大规模储能等技术领域的应用。

1 磷酸铁锂正极材料改性技术研究进展

1.1 碳包覆与离子掺杂技术研究进展

碳包覆主要是利用碳材料如活性炭、碳纳米管、碳纤维、石墨烯等对磷酸铁锂包覆以提升其性能, 它可以促进电荷在颗粒表面的传输, 降低极化和电荷转移电阻, 增加晶格缺陷, 从而提高磷酸铁锂的导电性, 促进锂离子扩散, 但无法改善内部锂离子和电子的运动特性。用于碳包覆的一维碳材料(包括碳纤维、碳纳米管)容易连接活性粒子形成

[收稿日期] 2023-12-12; [修回日期] 2024-11-26

[作者简介] 殷宪国(1946-), 男, 山东平原人, 高级工程师, 注册环保工程师, 长期从事磷化工、硅酸盐科学研究, 目前主要从事磷精细化学品和硅酸盐精细化学品研究。

连续的导电网络；二维碳材料有单原子厚度的石墨烯，改性效果优于一维碳材料；三维碳基纳米材料机械稳定性高，导电性好。

离子掺杂通过掺杂诱导晶格畸变，增大Li离子扩散通道，抑制磷酸铁锂中的反位缺陷，提高磷酸铁锂的电导率和锂离子迁移率，达到改善磷酸铁锂性能的目的。离子掺杂可以用一种元素，也可以用多种元素共掺杂。按掺杂网状不同又分为锂位、铁位、磷位和氧位掺杂。锂位掺杂主要用Na⁺、Al³⁺和稀土镧系元素。其中Na⁺掺杂可以增强锂离子的嵌入/脱出，加快扩散速率，改善磷酸铁锂的电化学性能。铁位掺杂元素主要是过渡元素，如Mo、Co、V、Mn、Ni、Zn、Cu等。氧位掺杂主要以阴离子化合物或单体为掺杂剂，如F⁻、Cl⁻等。

磷酸铁锂的碳包覆与离子掺杂改性往往同时进行，技术较成熟，成为提高锂离子电池性能的主要方法^[1-3]。

中国科学院山西煤炭化学研究所开发了一种磷酸铁锂正极材料，通过聚乙二醇原位包覆磷酸亚铁盐前驱体，并利用水热结晶法合成反位缺陷低的磷酸铁锂晶体，再通过还原氛围下煅烧处理，减少锂离子扩散阻抗，提高电子电导率，提升倍率性能和容量性能^[4]。

一般锂离子电池正极材料用的磷酸铁锂压实密度低，为2.1~2.3 g/cm³，制成的电池比容量和能量密度偏低，阻碍了实际应用。比亚迪股份有限公司开发了一种压实密度高的磷酸铁锂正极材料：将磷酸亚铁、锂源、碳源与溶剂的混合料浆研磨至一定粒径后，喷雾干燥，再经烧结后得到第一磷酸铁锂材料；将磷酸亚铁、锂源、碳源与溶剂的第二混合料浆研磨、喷雾干燥、烧结和破碎，得到不规则形貌的第二磷酸铁锂材料；按比例将第一磷酸铁锂材料与第二磷酸铁锂材料掺混，制得压实密度高的磷酸铁锂材料。制备的磷酸铁锂压实密度高，达到2.3~2.5 g/cm³，其组装的锂电池放电比容量和能量密度高，在常温0.10 C下放电比容量可达158 mA·h/g^[5]。

楚能新能源股份有限公司开发了一种表面改性的磷酸铁锂正极材料，包覆层为金属氧化物和碳层均匀混合形成的连续复合物，金属氧化物采用锰、镍、镁、钒、铝等元素氧化物中的任意一种或多种^[6]。

中国科学院福建物质结构研究所开发了一种制备碳包覆磷酸铁锂正极材料的方法，以此材料制备的锂离子电池经500次放电循环后，比容量仍

能达到110 mA·h/g，有效提高了材料的电化学性能。制备方法如下：将三聚氰胺、草酸锂、三氧化二铁混合物研磨得到前驱体1；向前驱体1中加入磷酸后研磨得到前驱体2；将前驱体2经真空干燥、球磨后得到前驱体3；将前驱体3置于管式炉在非活性气氛（氮气、氩气、氦气等至少一种）中分两段煅烧后得到碳包覆磷酸铁锂正极材料^[7]。

1.2 磷酸铁锂复合技术研究进展

原来磷酸铁锂采用的主流导电剂是导电炭黑类等，随着材料制备技术的发展，sp²杂化的碳材料如碳纳米管、石墨烯等逐渐被认可，衍生出以新型纳米碳材料为主体的添加剂，以及构成交联复合导电网络的多元导电添加剂。

石墨烯和碳纳米管由于具有优异的电子导电性、化学及热力学稳定性和高比表面积，并且与磷酸铁锂间具有协同效应，复合后可以提升材料的电化学性能等。

东南大学开发了一种纳米洋葱碳复合磷酸铁锂的正极材料制备方法，以碳包覆的磷酸铁锂粉末为基体，纳米洋葱碳为添加剂，共同构成磷酸铁锂复合碳导电网络，改善了正极活性物质的导电性，提高了正极材料的容量和倍率充放电性能，可以应用在锂离子电池、储能等领域^[8]。

复旦大学开发了一种具有多孔结构的磷酸铁锂/碳纳米管复合微球，采用碳酸锂、磷酸二氢铵、草酸亚铁和碳纳米管为原料，制备材料的多孔结构有利于促进电解液向电极材料中扩散，使电极材料储锂更为高效。同时，多孔结构可扩大电极材料与电解液的有效接触面积，缩短锂离子的传输路径，利于提升电化学性能。碳纳米管的加入提高了材料导电性，利于提升材料的循环稳定性、可逆容量及倍率性能^[9]。

磷酸铁锂前驱体中引入碳源，通过原位聚合或焦糖化作用，包覆在磷酸铁锂表面，碳层完整均匀，一致性好，还能抑制磷酸铁锂颗粒过度生长与团聚。

江苏大学利用有机膦酸独特的多功能性，实现磷酸铁锂纳米颗粒和碳链骨架原位复合有效保护，过渡金属Mn的掺杂，既可以稳定结构还可以提升材料工作电压，避免磷酸铁锂颗粒团聚，降低材料电阻率，另外可以防止过渡金属氧化和过度还原。这是由于膦酸可以提供磷元素，其中的碳元素可提供无定型碳，其在烧结中形成碳链骨架。同时膦酸又具有螯合性可以将锰离子螯合在碳链骨架上，烧

结时可以防止磷酸铁锂颗粒团聚长大。加入锰元素不仅可以提升材料的能量密度,还具有稳定晶体结构的作用^[10]。

北京有色金属研究总院开发了一种磷酸铁锂/石墨烯复合物的原位制备方法,提高了磷酸铁锂材料的锂离子扩散速率和电子导电率。制备方法如下:将铁的化合物、磷的化合物、锂的化合物溶于水中,加入适量络合剂(草酸、柠檬酸、酒石酸中一种或几种),以保证溶液中无沉淀产生,络合剂与铁的摩尔比为1.0:4.5;用弱酸或弱碱调节溶液pH至2~6,加入可以均匀分散在溶液中的氧化石墨烯,混合均匀后,再加入含碳前驱体、掺杂的金属源(氧化镁、稀土硝酸盐、稀土乙酸盐等),混合均匀,喷雾干燥,最后在惰性气氛下在280~500℃处理0~10 h,升温至550~800℃处理3~30 h,完成磷酸铁锂与石墨烯的复合^[11]。

1.3 磷酸铁锂颗粒纳米化技术研究进展

减小磷酸铁锂颗粒的尺寸,可以增大磷酸铁锂正极材料的比表面积,使电解液与正极材料充分接触,增加活性点位;缩短离子扩散通道,利于提高扩散速率和改善反应动力学和倍率性能,并实现大电流充放电和改进其低温性能,提升电池可逆容量和倍率性能。

中国科学院山西煤炭化学研究所开发了一种纳米磷酸铁锂制备方法,制备方法如下:(1)将可溶性硝酸铁盐、锂源、磷源、添加剂及溶剂配制成混合液,加热至150~400℃,进行液相自蔓延反应;然后将反应产物加热至400~600℃,进行除杂,得到磷酸铁锂前驱体。(2)将磷酸铁锂前驱体与含碳物质混合,含碳物质用量为前驱体的5%~90%,在惰性气氛下于600~900℃热处理3~10 h。采用该磷酸铁锂作为正极材料的锂电池0.1 C放电容量 $\geq 150 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 1 C放电容量 $\geq 130 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 电池循环10次后充放电效率 $> 99\%$ ^[12]。

桑顿新能源科技有限公司开发了一种高倍率纳米片状介孔磷酸铁锂正极材料,运用聚环氧乙烷—聚环氧丙烷—聚环氧乙烷三嵌段共聚物(P123)为模板剂,通过掺杂金属离子 Zr^{4+} 不仅增强了材料导电性能,而且制备的介孔结构正极材料减少了锂离子正极材料内部的扩散路程,增强了锂离子的嵌入脱出能力,有效提高材料的高倍率化学性能。制备方法如下:40℃下将模板剂P123与 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 加入 $w(\text{H}_3\text{PO}_4)$ 85%的磷酸中,搅拌至P123完全溶解后,再加入 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和蔗糖继续搅拌24 h,调

整溶液pH至中性,得到混合液。在氮气保护下,将质量分数16.6%的氯化亚铁水溶液加入混合液中,磁力搅拌10~15 h,控制 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 H_3PO_4 质量比为(2.0~2.1):1。将得到的悬浊液转入氮气保护的聚四氟乙烯反应釜,晶化10~15 h,晶化温度140~180℃,过滤,滤饼用无水乙醇洗涤2~4次,最后将滤饼置于80℃真空干燥箱干燥12 h,得到干燥产物。将干燥产物与蔗糖在研钵中碾碎,然后于Ar气保护的管式炉中600~900℃煅烧4~8 h,冷却后粉碎^[13]。

天津大学开发了一种三维碳包覆纳米磷酸铁锂电池正极材料制备方法,在保护性气体氛围下,将反应溶液喷雾干燥得到前驱体粉末,然后在保护性气体氛围热处理得到磷酸铁锂粗产品,粗产品再经反复洗涤、过滤、干燥后得到三维碳包覆纳米磷酸铁锂电池正极材料。制备方法如下:将可溶性钠盐和镁盐溶于去离子水中,得到质量浓度1~10 mg/L的溶液A;将锂源、铁源、磷源按一定比例加入溶液A中搅拌均匀,得到溶液B;向溶液B中加入碳源,搅匀,得到反应液C;将反应液C在Ar或 N_2 气氛和150℃条件下,喷雾干燥得到前驱体粉末;将前驱体粉末在 N_2 保护下于500~800℃处理30~300 min,得到物料A;将物料A用去离子水反复洗涤、过滤后于70℃烘干^[14]。

1.4 小结

综上所述,碳包覆与离子掺杂、复合以及颗粒纳米化技术是目前磷酸铁锂改性技术最主要的手段。包覆不同碳素材料时对磷酸铁锂电化学性能影响有所不同,复合碳材料比单一碳材料效果更好,原位碳包覆的均匀性更好,碳包覆明显改善了电池的低温性能。掺杂元素及其位置和用量将对正极材料的性能有影响,适量元素掺杂不会破坏磷酸铁锂的晶体结构,却能有效提高磷酸铁锂中 Li^+ 传输速率和电子电导率,同时诱导晶格扭曲和畸变,提高电子和离子电导率,并促进内部 Li^+ 脱嵌。材料复合技术使锂离子电池倍率性能和循环稳定性显著增强,同时可以降低原材料成本。碳包覆和颗粒纳米化技术结合可以有效改善锂离子扩散性能和电子电导率,使锂离子电池实现快速充放电并提升低温性能。而上述技术的结合使用不仅可以增加锂离子电池的续航能力,还将进一步降低生产成本,满足工业化生产的需求。

因此,在制备磷酸铁锂正极材料时多种改性技术结合使用仍然是今后发展的方向。与此同时,我

们也应当重视对改性机制的研究,研究上述协同作用对磷酸铁锂结构和性能的影响,以便更主动地确定未来的研究方向。

2 废旧磷酸铁锂回收与再生技术研究进展

近年来我国新能源汽车产业发展迅速,展示了强大的能力,相对应的动力锂离子电池产业也发展迅速,2021年全球锂离子电池出货量达到562.4 GW·h,同比增长90.97%;我国锂离子电池出货量达334.2 GW·h,同比增长110.85%。2021年年底我国废旧动力锂电池回收行业规模约为165亿元,锂离子电池实际回收量为23.6万t,实际回收量占比38.5%。2022年我国废旧动力锂离子电池回收行业规模已达286亿元,废旧锂离子电池回收量达到41.5万t,增长十分迅速。目前我国已经具有格林美股份有限公司(处理能力25万t/a)、江南赣峰锂电集团股份有限公司(处理能力10万t/a)、宁德时代新能源科技股份有限公司、合肥国轩高科动力能源有限公司等一批专业公司,正在努力形成锂电池生产和回收的新局面。

锂离子电池寿命一般为1~3年,动力锂离子电池寿命要长些,可以达到5~8年。随着新能源汽车销量大幅度增加,会产生大量废旧电池。废旧锂离子电池一般带电,易燃易爆,且电池中还有电解液,任意排放会对环境造成污染,因此提高锂离子电池回收和磷酸铁锂正极材料再生技术水平是当务之急。

锂离子电池正极材料约占电池制造成本的30%~50%,其中正极片中 w (磷酸铁锂)为80%~84%, w (铝)12%左右,还包括其他掺杂金属离子和非金属离子以及碳材料等。我国近年来已经开始进行磷酸铁锂基锂离子电池正极材料回收再生研究,中国科学院化学研究所、中国科学院过程工程研究所、中南大学、江西理工大学等单位参与了研究工作,并取得了一些成果,相比较于固相法,电化学法湿法回收和再生技术更具有现实意义。

中国科学院化学研究所开发了一种磷酸铁锂废旧电池正极材料回收再生技术,采用有机酸水溶液混合液对集流体和正极材料进行分离,大大提高了磷酸铁锂和铝的回收率,据测算磷酸铁锂回收率可达90%以上,并且通过补充锂源、铁源等制备碳包覆再生磷酸铁锂正极材料,不仅防止了磷酸铁锂正极材料可能对环境的污染,而且降低了原料成本^[15]。

中南大学开发了一种低温回收并再生废旧磷酸铁锂正极材料的方法:将废旧电池预处理、放电、

拆解后分离得到的磷酸铁锂粉末与硫酸铵混合,在200~400℃低温空气焙烧1~6h,得到固体粉末。将固体粉末放入水中浸出10~30min,过滤分离,得到磷酸铁锂滤渣和含锂溶液,将碳酸钠添加到含锂溶液形成碳酸锂沉淀回收,滤渣在80℃干燥12h得到磷酸铁。将碳酸锂与磷酸铁混合后加入质量分数5%的葡萄糖溶液,研磨后在氮气气氛中于800℃煅烧10h,得到再生磷酸铁锂正极材料。该法锂源回收率达90%左右,环境友好^[16]。

郑州中科新兴产业技术研究所和中国科学院过程工程研究所开发了一种废旧磷酸铁锂电池正极材料的回收再生方法,采用浸出剂与过氧化氢混合溶液对废旧磷酸铁锂粉末浸出、除杂,滤液浓缩后与碳酸钠反应结晶得到碳酸锂,滤渣经过盐酸多次洗涤得到电池级磷酸铁,碳酸锂与磷酸铁均可用于制备磷酸铁锂正极材料,达到回收利用其中磷、铁、锂的目的^[17]。

北京北大明德科技发展有限公司开发了一种废旧锂离子电池中磷酸铁锂回收再生的方法:将干燥后的废旧磷酸铁锂粉料加入0.1%~5.0%的混合有机酸水溶液,再加入30% H_2O_2 ,加热至50~95℃处理,过滤得到含 Li^+ 、 Fe^{2+} 、 PO_4^{3-} 的酸性溶液。在滤液中加入有机溶剂(乙醇或者乙醇与丙醇的混合液)、导电剂或导电剂前驱体(葡萄糖、蔗糖)等,过滤得到磷酸铁锂前驱体粗沉淀,分散于有机分散剂中,高能球磨0.5~8.0h,将得到的物料干燥去除有机溶剂后,于还原性气氛中600~800℃煅烧5~20h,得到再生磷酸铁锂正极材料。醇类溶剂可以回收后再利用,剩余母液继续加热浓缩,回收有机酸溶液^[18]。

江西理工大学开发了一种废旧磷酸铁锂电池正极材料高效回收及再生利用的方法,采用添加还原剂的方法确保三价铁全部还原,并通过加入碱液使铝形成磷酸铝沉淀,使铝去除率达90%以上。制备方法如下:将含铝箔的废旧磷酸铁锂正极片破碎,加入硫酸或盐酸水溶液进行浸出反应,反应后过滤得到含 Li^+ 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 PO_4^{3-} 的酸性浸出液;在浸出液中加入还原剂,然后加入氢氧化钠或氨水,调节pH为3.00~3.75,沉淀杂质铝,过滤得到精制液;根据精制液中Li、Fe、P含量按摩尔比补齐上述元素,进行水热反应,再经过滤、洗涤、干燥后得到再生磷酸铁锂材料^[19]。

3 展望

我国《新能源汽车产业发展规划(2021—2035

年)》中指出:新能源汽车是我国应对气候变化,推动绿色发展的战略举措,纯电动汽车将成为新销售汽车的主流,公共领域用车全面电动化,将推动动力电池全价值链发展。

《国家发展改革委 国家能源局关于加快推动新型储能发展的指导意见》指出:到2025年,我国新型储能装机规模将达到30 GW以上,将推动锂离子电池等技术发展和示范运用。同时我国申请的动力锂电池方面专利技术已经占据全球专利量的90%,其中比亚迪股份有限公司不仅在磷酸铁锂正极材料方面申请了专利,而且在全固态锂电池方面也申请了大量专利技术,目前仍然在不断推陈出新。

将磷酸铁锂正极材料与固体电解质结合,可以生产更安全可靠、可用于柔性穿戴的新型储能和微型电池。以便将电池应用领域推广至生物传感器、无线传感器和微型机械系统。

我们在加快新能源汽车发展的同时也应当十分关注相关废弃电池的回收、处理和再生问题,防止对环境造成新的污染。2023年欧盟在欧洲议会通过“欧盟电池与废电池法规”,核心内容主要有3条:(1)要提供电池的碳足迹;(2)电池材料回收的最低标准;(3)企业要按照国际标准进行尽职调查。这就要求我们必须做好相关课题的补充调查和深入研究,避免新能源汽车出口欧盟和其他国家产生波动。这些技术完全依赖电池或汽车生产厂家难度很大,有必要将大学与科研机构、汽车与电池生产厂家、废弃电池回收与再生厂家进行产业链整合,合作解决相关问题,力求在世界性企业竞争中取得优势。

当前新能源汽车迎来发展机遇,磷化工企业应当抓紧有利时机,解决好相关产品的可行性研究和产业化问题,重视磷酸铁锂正极材料的回收和再生,以适应新能源汽车高速发展需求和环境保护目标。

[参考文献]

- [1] 李仲明,李斌,冯东,等.锂离子电池正极材料研究进展[J].复合材料学报,2022,39(2):513-527.
LI Z M, LI B, FENG D, et al. Research progress of cathode materials for lithium-ion battery [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(2): 513-527.
- [2] 潘晓晓,庄树新,孙雨晴,等.动力型磷酸铁锂正极材料改性的研究进展[J].无机盐工业,2023,55(6):18-26.
PAN X X, ZHUANG S X, SUN Y Q, et al. Research progress of modified-LiFePO₄ as cathode materials for lithium ion batteries [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2023, 55(6): 18-26.
- [3] 田柳文,于华,章文峰,等.锂离子电池的明星材料磷酸铁锂:基本性能、优化改性及未来展望[J].材料导报,2019,33(21):3561-3579.
TIAN L W, YU H, ZHANG W F, et al. The Star Material of Lithium Ion Batteries, LiFePO₄: Basic Properties, Optimized Modification and Future Prospects [J]. Materials Reports, 2019, 33(21): 3561-3579.
- [4] 中国科学院山西煤炭化学研究所.一种磷酸铁锂材料及其制备方法、锂离子电池正极材料:CN116177514A[P].2023-05-30.
- [5] 比亚迪股份有限公司.一种磷酸铁锂正极材料的制备方法、正极极片及锂离子电池:CN11588194A[P].2023-03-31.
- [6] 楚能新能源股份有限公司.一种表面改性的磷酸铁锂正极材料及其制备方法:CN115611255A[P].2023-01-17.
- [7] 中国科学院福建物质结构研究所.一种制备碳包覆磷酸铁锂材料的方法及其应用:CN108258215A[P].2021-03-05.
- [8] 东南大学.一种纳米洋葱碳复合磷酸铁锂的正极材料及其制备方法和应用:CN114122333A[P].2022-03-01.
- [9] 复旦大学.具有多孔结构的磷酸铁锂/碳纳米管复合微球及其制备方法:CN106532108A[P].2019-07-05.
- [10] 江苏大学.一种锂离子电池正极材料磷酸铁锂/碳的合成方法:CN116395657A[P].2023-07-07.
- [11] 北京有色金属研究总院.一种锂离子电池正极材料磷酸铁锂/石墨烯复合物的原位制备方法:CN105742629B [P]. 2018-10-26.
- [12] 中国科学院山西煤炭化学研究所.一种纳米磷酸铁锂及其制备方法、及锂离子电池正极材料:CN115571866A [P]. 2023-01-06.
- [13] 桑顿新能源科技有限公司.一种高倍率纳米片状介孔磷酸铁锂的制备方法:CN107895796A[P].2018-04-10.
- [14] 天津大学.三维碳包覆纳米磷酸铁锂锂离子电池正极材料的制备方法:CN110690424A[P].2020-01-14.
- [15] 中国科学院化学研究所.一种磷酸铁锂废旧电池正极材料回收再生方法:CN111261969B[P].2021-08-17.
- [16] 中南大学.一种低温回收并再生废旧磷酸铁锂电池的方法:CN113562717B[P].2022-05-17.
- [17] 郑州中科新兴产业技术研究所,中国科学院过程工程研究所.一种废旧磷酸铁锂电池正极材料的回收再生方法:CN113501510A[P].2021-10-15.
- [18] 北京北大明德科技发展有限公司.将废旧锂离子电池中的磷酸铁锂回收再生的方法:CN106276842B[P].2018-11-30.
- [19] 江西理工大学.一种废旧磷酸铁锂电池正极材料高效回收及再生利用的方法:CN115744864A[P].2023-03-07.