

# 退役磷酸铁锂电池正极材料回收工艺研究现状

王君婷<sup>1,2</sup>, 查坐统<sup>1,2</sup>, 万邦隆<sup>1,2</sup>, 马航<sup>1</sup>

(1. 云南云天化股份有限公司研究院, 云南 昆明 650228; 2. 西安交通大学 能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049)

**[摘要]** 磷酸铁锂 (LFP) 电池因其优越的循环性能和安全性已广泛应用于新能源电动汽车及储能领域。然而, 随着锂电池大规模退役的到来, 如何高效回收并再生利用这些电池的正极材料, 成为当前研究的热点。系统回顾并分析退役LFP电池正极材料回收工艺方面的研究成果, 包括火法回收、湿法回收、再生修复等, 并对这些工艺的技术特点、经济可行性及环境友好性进行综合评估, 以为未来的研究提供参考。

**[关键词]** 退役锂电池; 磷酸铁锂; 回收; 再生

**[中图分类号]** X705 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 11-0084-09

## Research on recycling technology of cathode materials for retired LFP batteries

WANG Juntong<sup>1,2</sup>, ZHA Zuotong<sup>1,2</sup>, WAN Banglong<sup>1,2</sup>, MA Hang<sup>1</sup>

(1. Research Institute, Yunnan Yuntianhua Co., Ltd., Kunming 650228, China;

2. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** Lithium iron phosphate (LFP) batteries have been widely adopted in new energy electric vehicles and energy storage applications due to their superior cycle performance and safety characteristics. However, with the impending large-scale decommissioning of lithium-ion batteries, the efficient recycling and reutilization of cathode materials from retired batteries has emerged as a prominent research focus. The current research advancements in recycling technologies for cathode materials from retired LFP batteries are systematically reviewed and analyzed, including pyrometallurgical recycling, hydrometallurgical recycling, and regeneration techniques. A comprehensive evaluation is conducted regarding the technical features, economic feasibility, and environmental sustainability of these processes, aiming to provide valuable references for future research endeavors.

**Key words:** retired lithium-ion batteries; lithium iron phosphate (LFP); recycling; regeneration

锂电池因具有能量密度高、放电电压高等优点<sup>[1-2]</sup>, 自1991年被成功商业化以来, 在便携式电器、新能源汽车等领域的应用越来越广泛<sup>[3-5]</sup>。磷酸铁锂 (LFP) 具有容量大、安全性能高、循环寿命长等优点, 已大规模应用于锂电池正极材料的制造。虽然磷酸铁锂电池中不含有汞、镉、铅等有毒重金属, 但如果不妥善处理仍然会造成环境问题<sup>[6-7]</sup>。同时, 退役LFP电池中因含有丰富的铁、锂、铝等金属资源 ( $w(\text{Li})$  约为1%)<sup>[8]</sup>, 具有较高的回收价值。目前我国的锂资源储量约为700万t, 由于锂盐加工原料自给率低, 对进口锂资源仍然具有较强的依赖性<sup>[9]</sup>。回收退役LFP电池不仅涉及污染物处理与处置, 而且也是全球锂资源循环利用的关键。据相关文献报道, 只有实现锂离子电池中锂回收率高于90%, 才能解决未来锂资源供应危

机<sup>[10]</sup>。因此, 回收退役LFP电池中的锂在提高锂资源利用率、缓解锂资源进口压力的同时可促进锂电池产业的可持续发展<sup>[11]</sup>。

笔者介绍几种退役磷酸铁锂电池正极材料回收的现有工艺, 阐述火法、湿法等传统回收工艺的现状和不足, 同时介绍几种新型、环保、能耗较低的回收工艺, 为退役动力电池回收利用相关技术的研发提供了新的策略。

### 1 国内外锂离子电池回收现状

按照主流程工艺的不同, 可分为火法回收、湿法回收、再生修复及其他工艺。

**[收稿日期]** 2025-06-18

**[作者简介]** 王君婷(1996-), 女, 山东淄博人, 硕士, 工程师, 研究方向为新能源正极材料。

**[通信作者]** 马航, 正高级工程师, 研究方向为化工新材料。

### 1.1 火法回收工艺

火法回收工艺具有量大、范围广、耗时少等优点，主要工艺流程如图1所示，但也存在需要使用高能耗设备、环境污染大、金属回收率低等缺点。火法冶金包括高温熔融回收工艺和还原焙烧回收工艺。高温熔融回收工艺反应初期电池所处环境温度较低，随着温度逐渐升高，电解质挥发，可避免压力激增导致的爆炸。在高温条件下，有机物被除去，当温度达到各金属组分熔点时，金属熔化并形成熔融物。在加热过程中，电池中石墨、Al充当还原剂，随后采用氢处理得到金属氧化物，最终经过分离提纯得到单个金属。相关研究表明，火法冶金的

最佳温度为880~1200℃。对于特殊的冶炼过程，温度需要超过1750℃，但过高温度将会导致耐火材料溶解到炉渣中，从而造成金属损失<sup>[12-13]</sup>。

目前，火法工艺在电池正极材料回收领域因工艺简单、处理效率较高而受到关注，但其高能耗特性显著增加了经济成本，同时高温处理过程中，锂等轻质元素容易挥发，导致资源回收率较低。此外，火法工艺的最终产物多为金属合金或混合物，纯度较低，需经过进一步提纯才能满足高标准电池制造的要求。同时，高温条件下可能产生有毒气体，对环境污染控制提出更高要求，增加了工艺复杂性和处理成本。

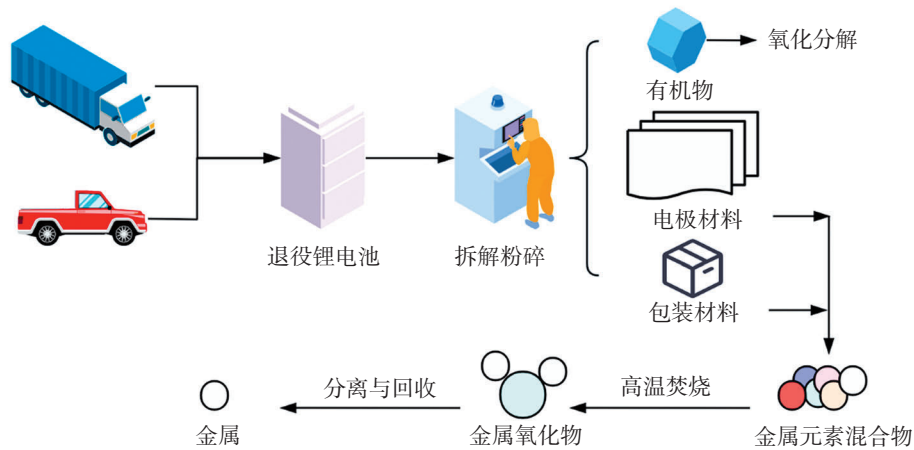


图1 退役磷酸铁锂电池火法回收工艺流程

Fig. 1 Flow of pyrometallurgical recycling process for retired lithium iron phosphate battery

### 1.2 湿法回收工艺

湿法回收工艺是一种利用化学试剂（主要为有

机酸、无机酸）将金属分解成离子形式进行回收的方法，基本流程见图2。相比火法回收工艺，湿法

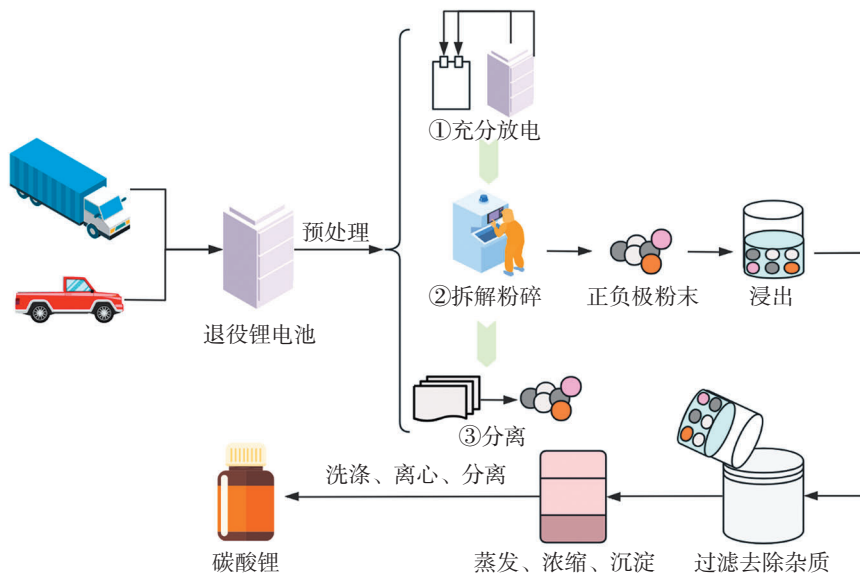


图2 退役磷酸铁锂电池湿法回收工艺流程

Fig. 2 Flow of hydrometallurgical recycling process for retired lithium iron phosphate battery

工艺因能耗较低、对多种金属元素（尤其是锂、镍、钴等关键金属）的回收效率更高、产品纯度较高而展现出更强的优势。湿法工艺采用溶解和分离技术，适用于多种类型的正极材料回收，尤其在锂电池正极材料中表现突出。鉴于其技术成熟性和较广的适用范围，湿法工艺被认为在未来的电池回收行业中具有更优越的发展前景。

常见的无机酸包括盐酸、硝酸及硫酸，而有机酸包括柠檬酸、苹果酸、丁二酸等。无机酸具有较高的浸出效率，但易产生大量废酸和有害气体。有机酸可以作为质子供体，与金属离子形成螯合反应，加速金属的溶解过程，而且有机酸具备可降解性，相对来说更为环保<sup>[14-16]</sup>。

### 1.2.1 无机酸浸出

使用无机酸作为浸出剂通常可以将锂、铁元素都浸出到溶液中，然后通过化学沉淀法分离锂和铁，该法可以得到高纯度的锂盐和铁盐，一般可以实现废旧LFP正极材料全组分的回收。

YANG等<sup>[17]</sup>开发了机械化学活化方法，选择性地从废旧磷酸铁锂电池的正极废料中回收铁和锂，主要工艺流程如图3所示。首先对废料进行机械化学活化预处理，然后使用稀H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>作为浸出剂，富集锂和铁的溶液，经过一次沉淀后分离出含锂浸出液和FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O残渣，再调节pH值经二次

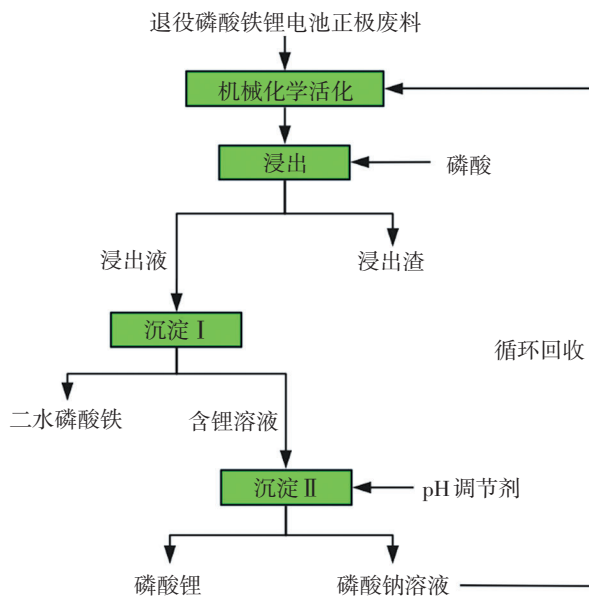


图3 退役磷酸铁锂电池正极废料机械化学活化法回收工艺流程

Fig. 3 Flow of the mechanochemical activation method for recycling cathode material of retired lithium iron phosphate batteries

沉淀纯化，获得高纯度Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>产品，Fe和Li的浸出率分别为97.67%和94.29%。该方法结合机械化学活化与湿法浸出，全面分析了提取过程和机械化学活化机制，为进一步优化工艺提供理论基础。但是机械化学活化需要特定的高能球磨设备，增加了初期投入成本。

CHEN等<sup>[18]</sup>首先在600℃下对废旧正极材料进行烧结，去除黏合剂、导电添加剂和碳涂层，将材料氧化成Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。使用H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>作为浸出剂，经反应时间、温度以及投料比的优化实验，获得最佳的浸出效率，即锂和铁浸出率分别为99.20%和97.68%。此外，锂可以有效地浸出到溶液中并形成LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>得以回收，而铁和磷被选择性地沉淀为FePO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O，后续可作为制备磷酸铁锂的原料重新利用。该方法的浸出率较高，但是烧结过程需要600℃高温，加大了能源消耗和运行成本，并且高温烧结可能产生一定的有害气体排放，需配套尾气处理设备。

针对废液、废气等问题，GAO等<sup>[19]</sup>提出了一种绿色高效LFP黑粉全组分回收工艺，使用液流循环的闭环工艺，不产生废液和气体排放，并解决了传统湿法回收工艺中锂尾矿和炉渣的问题。该工艺采用绿色高效的设计理念，符合未来环保型回收技术的发展方向，但是闭环工艺需要精密的设备和工艺控制，技术门槛较高。

酸性全组分浸出工艺气体排放量和粉尘量小、能耗低，可以实现废旧LFP的全组分回收，具有金属回收率高、回收产物纯度高等优点。但由于LFP的橄榄石型结构相当稳定，需要用强酸破坏其结构将金属浸出，通常酸消耗量比化学计量大得多，所以有价金属回收过程中要消耗大量的碱中和，容易造成废液的二次污染，而且回收成本较高；另外还存在工艺流程较长、操作较复杂、产品附加值较低等缺点，这些问题限制了其工业化应用。

### 1.2.2 有机酸浸出

鉴于无机酸浸出工艺回收存在成本较高且元素纯度难以再次利用等问题，专家学者开发了有机酸浸出工艺，其生物降解性和低毒性使其更环保，且对设备腐蚀性较低，能够延长设备使用寿命，同时在特定金属的选择性浸出方面表现更优。有机酸选择性浸出是在较弱的酸性条件和氧化环境下进行浸出反应，其酸度和氧化能力普遍较低，通常需要添加氧化剂（O<sub>2</sub>或者H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>）以保持氧化还原电位至少为200 mV，最好能达到300 mV，以最大限度地

减少铁的浸出<sup>[20]</sup>。YADAV等<sup>[21]</sup>首次将可再生的有机弱酸（甲基磺酸（MSA）和对甲苯磺酸（TsOH））应用于室温下退役LFP电池的浸出，并采用H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>作为氧化剂。由于MSA酸度更高并且解离也更容易，优化条件下用MSA浸出获得的Li、Fe浸出率最高（均大于94%）。该工艺使用绿色且可重复利用的有机酸，使得废旧LFP电池回收经济效益增大，具有一定的工业化潜力。

FAN等<sup>[22]</sup>提出一种利用草酸从退役LFP电池中选择性提取铁和锂的工艺。通过机械化学处理和水浸，锂的提取效率可提高至99%。此外，94%的Fe可以同时以FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O的形式回收。LI等<sup>[23]</sup>进一步将草酸与磷酸结合，提出一种高效短流程的回收工艺。在响应面法优化条件下，锂和铁的浸出率分别达到97.72%和98.24%。研究表明，草酸通过螯合作用促进了LFP结构破坏，而磷酸释放了晶体中的锂和铁。尽管该体系具有较高的浸出效率，但草酸和磷酸的高成本限制了其在大规模工业应用中的经济性。

WANG等<sup>[24]</sup>使用丙酮酸/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系，对退役LFP电池正极粉末中重金属的浸出开展了相应的研究，主要工艺流程如图4所示，使用丙酮酸/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系为浸出剂，选择性高效地将锂和铁共同浸出到溶液中，得到含锂和铁的溶液，并分离出少量不溶物。向浸出液中加入NaOH调节pH，在特定pH条件下，铁优先以Fe(OH)<sub>3</sub>的形式发生沉淀，从而实现了铁与锂的初步分离，得到纯净的含锂溶液。然后对分离出的氢氧化铁沉淀进行煅烧，将其转化为高价值的FePO<sub>4</sub>产品，可直接用于合成新的磷酸铁锂正极材料。最后，向纯净的含锂溶液中再次加入NaOH调节pH，溶液中的锂离子最终以Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>的形式沉淀出来，实现了锂的回收。经酸浓度、固液比等条件优化，锂、铁浸出率均可达到99%以上。并通过反应动力学研究，揭示了在浸出过程中反应速率受扩散控制。丙酮酸（pKa=2.49）与甲酸（pKa=3.75）和乙酸（pKa=4.76）相比酸性更强，但比硫酸（pKa<sub>1</sub>=-2.00）、草酸（pKa<sub>1</sub>=1.22）和磷酸（pKa<sub>1</sub>=2.12）酸性要弱，因此选用丙酮酸为浸出剂，为从退役LFP正极材料中回收金属提供了新的思路。

LI等<sup>[25]</sup>提出了一种快速、绿色且高选择性的浸出方法，采用甲酸-过氧化氢系统从退役LFP电极材料粉末选择性浸出锂离子。通过单因素优化后锂的浸出率达到99.9%，而铁的浸出率仅为0.05%。

采用碳酸钠沉淀法从浸出滤液中回收锂离子，一次沉淀收率和锂产品纯度分别达到85.05%和99.9%，有较高的回收效率。但是丙酮酸和甲酸作为有机酸，其成本较无机酸更高并且挥发性较强，在储存和运输过程中需要额外的安全防护，增加了大规模工业应用中的操作成本。

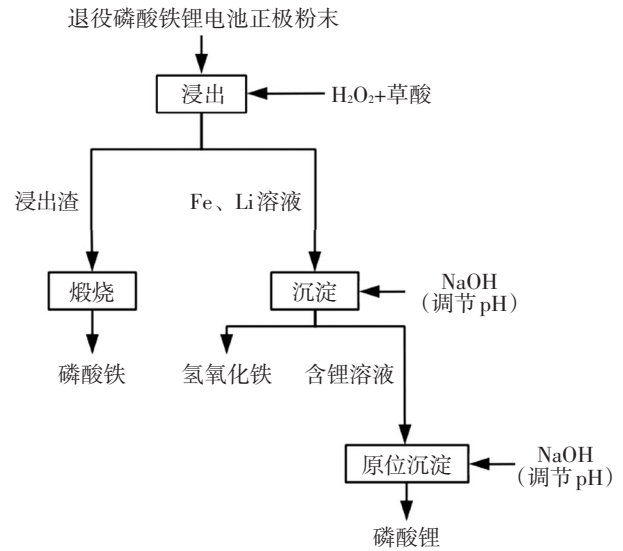


图4 丙酮酸/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系回收退役LFP电池正极粉末中Fe、Li的工艺流程

Fig. 4 Flow of the pyruvic acid/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system for recycling lithium and iron from cathode powder of retired LFP batteries

除此之外，天然有机酸也可被用作浸出剂，完成有价金属离子的浸出。KUMAR等<sup>[26]</sup>开发了一种利用有机酸在室温条件下从退役LiFePO<sub>4</sub>正极材料中回收锂和FePO<sub>4</sub>的方法，并使用H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>作为氧化剂，同时还探讨了铜和铝对浸出过程的影响。研究表明，柑橘类果汁（如柠檬汁和苹果酸汁）因富含有机酸可作为浸出剂，其中柠檬汁由于较高的柠檬酸浓度和适宜的pH（约3.5）在浸出效果方面表现最佳。在优化条件下，锂、铜和铝的浸出率分别达到94.83%、96.92%和47.24%，而铁和磷的浸出率较低，仅为4.05%和0.84%。最终，锂和铁可分别以Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和FePO<sub>4</sub>的形式从滤液和残渣中回收。天然有机酸（如果汁）为废旧电池回收提供了绿色低碳成本的潜在方案。

有机酸作为磷酸铁锂浸出剂表现出环保、高选择性和低腐蚀等优势，但有机酸体系的研究多集中于实验室阶段，实现规模化应用仍需在经济性和工艺优化方面取得突破。未来可通过与氧化剂联合使用或改进废液处理技术，进一步提高其工业化应用

潜力。

### 1.2.3 非酸选择性浸出

有研究指出,在非酸环境下,通过增加浸出环境的氧化还原电位,就能够从退役LFP电池中选择性浸出锂。在中性体系中通过氧化剂或者电子提供的氧化作用将二价铁氧化形成磷酸铁,实现锂的选择性浸出而不会破坏材料原本的橄榄石型结构,发生与LFP电池充电过程类似的相变。

ZHANG等<sup>[27]</sup>受电池电解液的启发,开发了一种无需添加酸和碱的锂回收方法,使用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 将LFP氧化为 $\text{FePO}_4$ ,从退役LFP电池中选择性回收锂,氧化浸出过程中固体结构的稳定性高,有利于提高锂离子浸出率。经对比不同浸出工艺,研究了几个变量对锂浸出效率的影响。Li的浸出率高达99.90%,而Fe则以 $\text{FePO}_4$ 的形式保留在浸出渣中,Fe的浸出率低于0.05%。然而用过硫酸钠浸出后生成的废液可能含有过硫酸钠的残留物或氧化产物,极有可能导致环境污染。

基于环保要求,绿色安全的回收方式成为研究热点,更加简单无污染的浸出剂也相继被开发。JING等<sup>[28]</sup>提出了一种仅使用 $\text{H}_2\text{O}_2$ 作为浸出剂和氧化剂的方法,从废LFP中选择性浸出锂,在室温、pH 7.8~8.4条件下,通过使用2.7 mol/L的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 促进氧化还原电势使LFP变为磷酸铁,从而将锂提取到水溶液中,锂的提取率达到95.4%,而铁保留在残留物中,该方法避免使用大量的酸和碱,具备较大的商业价值。

MENG等<sup>[29]</sup>提出两种使用非氧化性无机铁盐 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 从废LFP中回收锂的新方法。在浸出过程中,由于 $\text{LiFePO}_4$ 与 $\text{FePO}_4$ 具有相似的橄榄石型结构,硫酸铁中 $\text{Fe}^{3+}$ 被用于替代 $\text{LiFePO}_4$ 中的 $\text{Fe}^{2+}$ 。方法一,在 $n(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3):n(\text{LFP})$ 为1:2条件下进行浸出反应,30 min内即可实现超过97%的锂浸出,然后向浸出液中滴加氢氧化钠,分离得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 溶液, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与硫酸反应生成硫酸铁回用,通过向 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 溶液加入饱和碳酸钠溶液直接制备 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 产物。方法二,为了减少 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的消耗,引入过氧化氢作为氧化剂,将废磷酸铁锂中的 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化为 $\text{Fe}^{3+}$ ,从而减少 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的剂量至 $n(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3):n(\text{LFP})$ 为1:6,该工艺下Li的浸出率为96.48%。该研究还探讨了不同硫酸盐(如 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$ )对浸出机制的影响,结果表明 $\text{Fe}^{3+}$ 替代 $\text{Fe}^{2+}$ 反应具有强驱动力,并且两种方法对杂质具有优异的选择性,杂质的浸出率较低。

此外, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 在浸出过程中不会造成污染,并且通过添加硫酸可以方便地再生,进一步增强了该工艺的经济性和环境友好性。这两种方法快速、高效且具有选择性的浸出特性,使其成为回收退役LFP电池的潜力技术。但是工艺较为复杂,针对试剂的再生过程还需要做进一步的优化。

LI等<sup>[30]</sup>使用焦硫酸钾( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ )和过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )作为浸出剂,实现了从使用过的磷酸铁锂中温和且高效、高度选择性地浸出锂。在最佳浸出条件下,锂和铁的浸出率分别为99.83%和0.34%,同时,通过热力学、XRD、XPS、FTIR和SEM分析探索了浸出过程的机制,为磷酸铁锂的回收提供了一种可持续的绿色工艺,并为资源回收提供了新的思路。

非酸性选择性浸出在磷酸铁锂回收中具有环境友好性,较高的成本效益和金属回收纯度,具有相当大的工业应用前景,但还需要考虑如何高值化利用浸出渣磷酸铁。

## 2 废磷酸铁锂再生工艺

橄榄石型的LFP具有较高的热力学稳定性<sup>[31]</sup>,其性能失效主要是嵌脱过程中的Li损失造成的容量衰减<sup>[31-32]</sup>,通常不伴随原有晶格结构的坍塌或破坏。因此,可通过直接处理或补充Li等损失元素,进行LFP材料的化学或电化学活性修复<sup>[33]</sup>。LFP的修复技术主要有高温固相修复法<sup>[34-35]</sup>、液相修复法<sup>[36-37]</sup>和电化学修复法<sup>[38]</sup>等。

高温固相修复法是目前主要的LFP修复技术。通过高温焙烧除去废磷酸铁锂材料中的杂质,并补充相应的元素进行修复,从而达到材料再生的目的。KIM等<sup>[39]</sup>通过简单的热处理方法,在500℃氮气流下热分解废磷酸铁锂材料,成功地从铝箔中分离出了含有羧甲基纤维素钠和丁苯橡胶的活性物质,实现了LFP正极材料的回收,再生正极的充放电容量分别为136.58 mA·h/g和135.02 mA·h/g,较原材料容量提升并不明显。

HAN等<sup>[40]</sup>则采用了一种更为复杂的固相烧结法,采用甲醇-柠檬酸(MeOH-CA)溶剂在常温下将废旧电极片分离为高纯度的LFP粉末和未腐蚀的铝箔,避免了传统方法中活性物质结构破坏和有害物质释放的问题。该方法最大限度保留了导电碳和PVDF黏结剂。随后,利用废弃PVDF在650℃氮气气氛下通过固相烧结法实现LFP的直接再生,再生后铁、磷、氧和碳元素在颗粒表面呈均匀分布,再生的LFP颗粒表面均匀覆盖着氧化物层,并形成

氟掺杂碳包覆的三维导电网络结构,提高电子导电性和电化学性能。电化学测试实验结果表明,最优的PVDF质量分数为5%,再生材料(R2-LFP)表现出优异的电化学性能,在1 C倍率下具有141.5 mA·h/g的初始容量,经过100、300和500次循环后,可逆容量的保持率分别为99.6%、80.1%和67.3%,性能接近甚至优于商业新品。 $\Delta E$ 值(氧化电位-还原电位)为0.144 V,表明再生后的R2-LFP相比其他LFP具有更低的极化电压和更高的可逆放电容量。尽管这种方法步骤较多,但再生效果显著,同时该方法还具有明显的经济优势,且操作简便、环保无毒。

LI等<sup>[41]</sup>通过黏结剂的分解在LFP颗粒表面实现有机碳层原位包覆,以提高材料的导电性和倍率性能,添加 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 补充 $\text{Li}^+$ 损失,在700 °C下进行不同时间的高温煅烧实验。结果表明,煅烧3 h再生的LFP材料具有优异的电化学性能,在0.2 C倍率下放电比容量为151.55 mA·h/g,在0.5 C下循环2 000次后容量保持率为82.93%。高温固相修复法的优点在于操作简单、工艺成熟,但再生后的产品质量可能不稳定,且高温处理能耗较高。

液相修复法操作条件较高温固相修复法更温和、能耗低且修复范围广,有较多的研究者采用此方法开展LFP回收再生研究。SONG等<sup>[37]</sup>提出了一

种创新的闭环再生工艺,用于回收报废锂离子电池中的 $\text{LiFePO}_4$ 正极和石墨负极材料,并使用液相修复法制备高性能 $\text{LiFePO}_4$ /石墨烯复合材料。主要工艺流程如图5所示,废旧电池放电、拆解后分别得到正极板、负极板、隔膜、电解液等,将正极和负极板在碱液中浸泡煅烧以去除黏结剂和导电碳,将获得的废旧 $\text{LiFePO}_4$ 正极材料通过液相修复法进行锂补偿和结构重塑,随后采用Hummers法从废旧石墨负极制备氧化石墨烯,再在水热条件下还原形成还原氧化石墨烯(RGO)包覆于 $\text{LiFePO}_4$ 表面,成功复合成高性能磷酸铁锂/RGO复合材料,实现废旧 $\text{LiFePO}_4$ 正极材料和石墨负极材料的同步利用。经再生处理的 $\text{LiFePO}_4$ /还原氧化石墨烯复合材料呈现球形结构,颗粒更小且分布均匀。该复合材料中, $\text{LiFePO}_4$ 嵌入石墨烯层间结构,同时石墨烯均匀覆盖于颗粒表面,形成三维导电网络结构,显著提升电导率与离子扩散性能。在最佳条件下(160 °C, 6 h, 5%RGO),再生材料在0.2 C和1 C倍率下显示出高达163.3 mA·h/g的初始容量和优异的循环稳定性(100次循环后容量保持率99.63%),远优于未经处理的材料。此外,与传统高温固相修复法相比,液相修复法不仅避免高能耗和酸液残留问题,还具有更优的晶体修复能力。

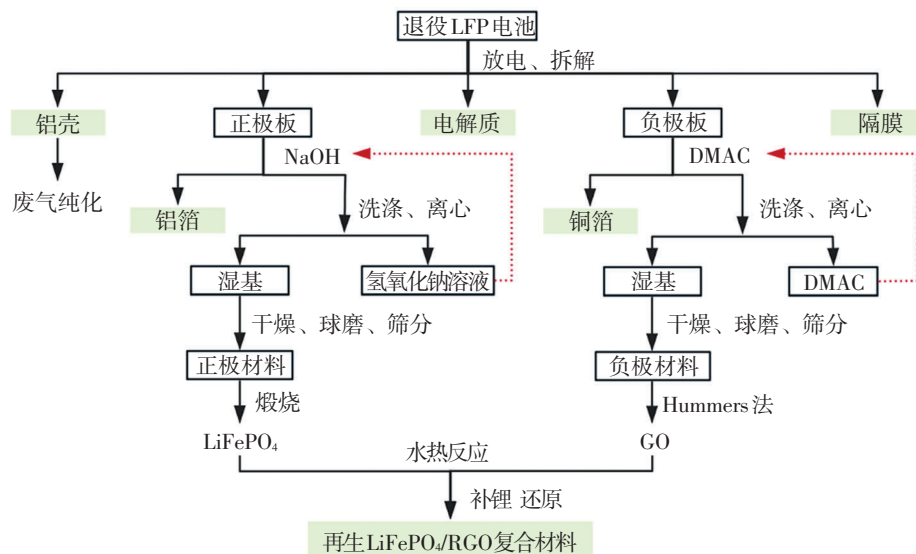


图5 退役磷酸铁锂电池一体化再生工艺流程<sup>[37]</sup>

Fig. 5 Flow of integrated regeneration process of retired  $\text{LiFePO}_4$  battery<sup>[37]</sup>

电化学修复法具有高效定向修复、环境友好等优点,但是现有回收方法普遍存在能耗高、流程复杂、易造成二次污染等问题。SONG等<sup>[42]</sup>使用超声辅助的电化学修复法,利用超声波产生的局部高

温、高压和强冲击波射流,对LFP直接再生,修复废旧LFP中的锂空位缺陷和反位缺陷。实验表明,在500 W超声功率和50 min处理时间下,再生LFP(R-LFP)的放电比容量达135.1 mA·h/g,在1 C倍

率下循环100次后容量保持率为97%。研究采用多种表征技术证实了R-LFP中 $\text{FePO}_4$ 相的消失、锂的成功补充及缺陷减少,并与废磷酸铁锂(S-LFP)形成对比。沿 $[110]$ 方向的HAADF-STEM图像显示S-LFP的磷酸铁相存在晶格畸变,这种畸变可能与电池循环过程中的温度升高有关,同时LFP也可能发生团簇化。此外,对R-LFP进行了分析,HAADF-STEM图像表明修复后的R-LFP含有完整的 $\text{LiFePO}_4$ 相,通过观察 $[010]$ 轴可发现其快速FFT和原子间距与理论值相符。同时对修复前后的 $\text{LiFePO}_4$ 样品进行了电子能量损失谱(EELS)测试,揭示了超声修复过程能够有效促进晶体内部层的锂化反应,快速地补充耗尽的 $\text{LiFePO}_4$ 正极材料中的锂,修复效果显著。与其他再生方法相比,超声法具有反应时间短、温度低、能耗少、流程简单等优势,为退役LFP电池的回收再生提供了有前景的环保途径,有助于解决资源供需矛盾和环境污染问题。

除了上述3种主要方法外,还有一些其他方法也被用于废LFP的回收和修复。例如,HOU等<sup>[43]</sup>提出了一种低温等离子体辅助掺杂氮的磷酸铁锂再生技术,通过等离子体放电修复了磷酸铁锂的结构,并降低了 $\text{Li}^+$ 的扩散势垒,缩短了 $\text{Li}^+$ 的扩散路径。再生的LFP作为正极材料在0.1 C下达到 $160.2 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ,在200次循环后可达到约 $146 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ,容量没有明显的衰减。这种方法成本低、加工时间短,为正极材料的回收利用提供了重要的支持。CHEN等<sup>[44]</sup>则开发了一种小型的工业化回收流程,通过NaOH溶解废旧磷酸铁锂材料,分离杂质后在高温下进行球磨、筛分和热处理,获得再生的LFP正极材料。

这种方法为废旧磷酸铁锂正极材料的热处理开辟了一条新的路径。

正极材料修复技术的优势在于能够延长锂电池的使用寿命,减少废弃物的产生,节约资源,并降低环境污染。废磷酸铁锂再生修复技术因磷酸铁锂热力学稳定、失效多源于Li损失的特性具备可行性,主流技术各有优劣。高温固相修复法工艺成熟、操作简单,部分再生材料性能接近商业品且经济环保,但存在产品质量不稳定、能耗高问题。液相修复法条件温和、能耗低、修复范围广,部分研究者开发的工艺还实现正负极同步利用,晶体修复能力优于高温固相修复法。电化学修复法高效环保、反应时间短,可有效修复缺陷,但现有技术仍存在能耗高、流程复杂等问题。此外,超声以及低温等离子体辅助等其他方法也展现潜力,然而面对进一步的工业化应用又面临设备的放大问题,未来需要针对超声能量分布不均、局部高温高压条件难维持,等离子体修复设备放电参数难精准控制、材料与等离子体接触不均等问题,研发适配工业化的超声发射与等离子体发生装置,结合模拟技术优化能量分布,利用计算机模拟设计流程,精准调控反应参数保障均一性。未来随着设备与工艺成熟,有望实现产业化应用,助力锂电产业循环。

整体而言,磷酸铁锂再生修复实验室成果显著,能够实现减废节能,然而也面临一些挑战,尽管在实验室阶段取得了显著成果,但实现工业化应用仍需进一步的技术突破和优化。后续应不断探索新的修复方法和工艺流程,提高修复效率和产品质量,促进锂电池产业的可持续发展。

退役磷酸铁锂电池回收与再生工艺对比见表1。

表1 退役磷酸铁锂电池回收与再生工艺对比

Table 1 Comparison of recycling and regeneration processes for retired LFP batteries

工艺方法	核心工艺	目标元素浸出率	产物纯度	产业化成熟度	优势	局限性
火法工艺	高温煅烧+金属氧化物还原	Li, 80%~90%; Fe/P, 75%~85%	金属/氧化物纯度, 95%~98%	较高(部分企业规模化)	处理流程短、适应性强	能耗高、磷元素回收率低
湿法工艺	酸碱浸出+溶剂萃取/沉淀分离	Li, 92%~98%; Fe/P, 90%~98%	锂盐, 99.5%; 铁磷化合物, 98%~99%	高(主流产业化技术)	元素浸出率高、产物纯度高	试剂消耗大、分离提纯成本高、
再生工艺	缺陷修复(补锂)+结构重构	无需完全浸出,保留晶格	再生LFP, 98.0%~99.9%	中(实验室向产业化过渡)	能耗低、保留材料原有结构	材料晶体缺陷修复难

### 3 结论

伴随我国碳达峰、碳中和战略的落地实施,清洁能源发展与新能源产业推进已成为全社会的普遍共识,其中,磷酸铁锂电池回收技术体系的迭代升

级,更是挖掘火法、湿法、再生技术净碳减排潜能的关键着力点。当前磷酸铁锂电池回收技术体系呈现“双轨并行”的发展格局,湿法冶金工艺与直接修复技术在产业化进程中各具优劣。传统湿法回收

路线以硫酸-过氧化氢水体系为代表,虽可实现锂、铁、磷元素90%以上的浸出效率,但面临工艺复杂度与经济性瓶颈(每吨物料需消耗酸碱试剂2~3 t),且经相关行业研究以及企业实践数据表明,后续分离提纯工序在总成本占比达65%以上。相比之下,直接修复技术作为再生技术的重要分支,通过固相再生手段保留材料原有结构特性,能耗较湿法工艺大幅度降低,碳排放强度直线减少,契合“双碳”目标下低碳生产需求,却受制于材料晶体缺陷修复难题,再生材料首次循环效率普遍低于新料,仍需突破技术瓶颈以进一步释放减排潜力。

未来退役磷酸铁锂正极材料回收技术的迭代应聚焦于3个核心维度。①开发基于机械化学活化的高效预处理技术。引入高能球磨、剪切力作用等手段提高材料中活性组分的暴露度和反应活性,从而加速磷酸铁锂与杂质相的解离过程,实现低能耗、高效率的物相解离。②构建选择性浸出-定向结晶的短流程回收体系。通过精确调控实现铁、锂、磷等组分的定向分离与高效回收,简化工艺流程的同时显著降低能耗与试剂消耗,提升整体经济性。③建立修复工艺参数与电化学性能的量化关联模型。通过数据驱动的参数优化与机理建模,实现对再生材料的精准调控,从而提升再生材料的电化学性能与循环稳定性。

特别需要指出的是,回收工艺的经济性拐点取决于金属回收率、试剂循环效率与设备折旧率之间的动态平衡,其耦合关系直接影响整体工艺的可持续性。因此,建议在未来研究中引入全生命周期评估方法,从原料投入、工艺能耗、废液处理到再生产品性能的全过程进行系统性优化,在提升资源利用率的同时实现经济效益与“双碳”目标下环境效益的协同统一,为新能源产业链的低碳化与循环化发展提供坚实的技术支撑。

#### [参考文献]

- [1] WANG Z C, DU C Q. A comprehensive review on thermal management systems for power lithium-ion batteries [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 139: 110685.
- [2] LU B, NING C Q, SHI D X, et al. Review on electrode-level fracture in lithium-ion batteries [J]. *Chinese Physics B*, 2020, 29(2): 026201.
- [3] BRUCE P G, SCROSATI B, TARASCON J M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. [J]. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2008, 47(16): 2930-2946.
- [4] GOODENOUGH J B, PARK K. The Li-ion rechargeable battery: a perspective [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(4): 1167-1176.
- [5] CHEN X P, XU B, ZHOU T, et al. Separation and recovery of metal values from leaching liquor of mixed-type of spent lithium-ion batteries [J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 144: 197-205.
- [6] HECHAM O, ROHANI S. Treatment of landfill waste, leachate and landfill gas: A review [J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2015, 9(1): 15-32.
- [7] AL-THYABAT S, NAKAMURA T, SHIBATA E, et al. Adaptation of minerals processing operations for lithium-ion (LiBs) and nickel metal hydride (NiMH) batteries recycling: Critical review [J]. *Minerals Engineering*, 2013, 45: 4-17.
- [8] MESHARAM P, PANDEY B, MANKHAN T. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review [J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 150: 192-208.
- [9] 李冰心. 2016年我国锂盐产业发展现状分析 [J]. *新材料产业*, 2017(6): 54-56.
- [10] SONOC A, JESWIET J, SOO V K. Opportunities to Improve Recycling of Automotive Lithium Ion Batteries [J]. *Procedia CIRP*, 2015, 29: 752-757.
- [11] JAVORSKY D C A, MATOS J F, BERNARDES A M, et al. Beneficiation of cobalt, copper and aluminum from wasted lithium-ion batteries by mechanical processing [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 145: 77-82.
- [12] 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.
- [13] ZHOU M X, LI B, LI J, et al. Pyrometallurgical Technology in the Recycling of a Spent Lithium Ion Battery: Evolution and the Challenge [J]. *ACS ES and T Engineering*, 2021, 1(10): 1369-1382.
- [14] YAO Y L, ZHU M Y, ZHAO Z, et al. Hydrometallurgical Processes for Recycling Spent Lithium-Ion Batteries: A Critical Review [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(11): 13611-13627.
- [15] PADWAL C, PHAM H D, JADHAV S, et al. Deep Eutectic Solvents: Green Approach for Cathode Recycling of Li-Ion Batteries [J]. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2021, 3(1): 2100133.
- [16] JEGAN R J, SAPTAK R, KRIKSTOLAITYTE V, et al. Green Recycling Methods to Treat Lithium-Ion Batteries E-Waste: A Circular Approach to Sustainability [J]. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2021, 34(25): e2103346.
- [17] YANG Y X, ZHENG X H, CAO H B, et al. A Closed-Loop Process for Selective Metal Recovery from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries through Mechanochemical Activation [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(11): 9972-9980.
- [18] CHEN Y Z, WANG L H, HE H, et al. Preparation of FePO<sub>4</sub> and LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> from cathode mixture materials of scrapped LiFePO<sub>4</sub> batteries [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(5): 4083-4091.
- [19] GAO M, SUN F F, PENG W X, et al. Green and efficient method

- for the realization of full-component recovery of  $\text{LiFePO}_4$  black powder[J]. *Green Chemistry*, 2024, 26(12): 7377–7383.
- [20] FORTE F, PIETRANTONIO M, PUCCIARMATI S, et al. Lithium iron phosphate batteries recycling: An assessment of current status [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2020, 51(19): 1–28.
- [21] YADAV P, CHAN J J, TAN S, et al. Recycling of cathode from spent lithium iron phosphate batteries [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 123068.
- [22] FAN E S, LI L, ZHANG X X, et al. Selective Recovery of Li and Fe from Spent Lithium-Ion Batteries by an Environmentally Friendly Mechanochemical Approach [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(8): 11029–11035.
- [23] LI P W, LUO S H, ZHANG L, et al. Study on efficient and synergistic leaching of valuable metals from spent lithium iron phosphate using the phosphoric acid-oxalic acid system [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 303: 122247.
- [24] WANG Y H, WU J J, HU G C, et al. Recovery of Li and Fe from spent lithium iron phosphate using organic acid leaching system [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2024, 34(1): 336–346.
- [25] LI Y J, DONG L P, SHI P, et al. Selective recovery of lithium from lithium iron phosphate [J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 598: 234158.
- [26] KUMAR J, SHEN X, LI B, et al. Selective recovery of Li and  $\text{FePO}_4$  from spent  $\text{LiFePO}_4$  cathode scraps by organic acids and the properties of the regenerated  $\text{LiFePO}_4$  [J]. *Waste Management*, 2020, 113: 32–40.
- [27] ZHANG J L, HU J T, LIU Y B, et al. Sustainable and Facile Method for the Selective Recovery of Lithium from Cathode Scrap of Spent  $\text{LiFePO}_4$  Batteries [J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2019, 7(6): 5626–5631.
- [28] JING Q K, ZHANG J L, LIU Y B, et al. E-pH Diagrams for the Li-Fe-P- $\text{H}_2\text{O}$  System from 298 to 473 K: Thermodynamic Analysis and Application to the Wet Chemical Processes of the  $\text{LiFePO}_4$  Cathode Material [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(23): 14207–14215.
- [29] MENG F Y, ZHAO Y, MA Z S, et al. Construction of HPA-5 decorated lignin-assisted carbon defective engineering  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  for HMF selective conversion to maleic acid via photo-thermal and in situ self-Fenton processes [J]. *Applied Surface Science*, 2025, 714: 164412.
- [30] LI G D, CHEN Y, WU M K, et al. High-efficiency leaching process for selective leaching of lithium from spent lithium iron phosphate [J]. *Waste management (New York, N.Y.)*, 2024, 190: 141–148.
- [31] ZHENG Y, QIAN K, LUO D, et al. Influence of over-discharge on the lifetime and performance of  $\text{LiFePO}_4/\text{graphite}$  batteries [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(36): 30474–30483.
- [32] CHEN J P, LI Q W, SONG J S, et al. Environmentally friendly recycling and effective repairing of cathode powders from spent  $\text{LiFePO}_4$  batteries [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(8): 2500–2506.
- [33] PAUL N, WANT J, SEIDLMEYER S, et al. Aging behavior of lithium iron phosphate based 18650-type cells studied by in situ neutron diffraction [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 345: 85–96.
- [34] 徐懋, 王德钊, 胡在京. 退役磷酸铁锂电池正极材料修复再生技术 [J]. *广东化工*, 2020, 47(5): 131–132, 113.
- [35] WANG L H, LI J, ZHOU H M, et al. Regeneration cathode material mixture from spent lithium iron phosphate batteries [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(11): 9283–9290.
- [36] XU B, DONG P, DUAN J G, et al. Regenerating the used  $\text{LiFePO}_4$  to high performance cathode via mechanochemical activation assisted V 5+ doping [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(9): 11792–11801.
- [37] SONG W, LIU J W, YOU L, et al. Re-synthesis of nano-structured  $\text{LiFePO}_4/\text{graphene}$  composite derived from spent lithium-ion battery for booming electric vehicle application [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 419: 192–202.
- [38] XU P P, DAI Q, GAO H B, et al. Efficient direct recycling of lithium-ion battery cathodes by targeted healing [J]. *Joule*, 2020, 4(12): 2609–2626.
- [39] KIM H S, SHIN E J. Resynthesis and electrochemical characteristics of  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials recycled from scrap electrodes [J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2013, 44(3): 851–855.
- [40] HAN Y R, FANG Y Z, YAN M L, et al. Direct regeneration of fluorine-doped carbon-coated  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials from spent lithium-ion batteries [J]. *Green Chemistry*, 2024, 26(18): 9791–9801.
- [41] LI J, WANG Y, WANG L H, et al. A facile recycling and regeneration process for spent  $\text{LiFePO}_4$  batteries [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(15): 14580–14588.
- [42] SONG X H, XU Y J, CHENG L X, et al. Exploring a sustainable and eco-friendly high-power ultrasonic method for direct regeneration of lithium iron phosphate [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 82: 110578.
- [43] HOU D Y, CHEN J, BAI F N, et al. Efficient regeneration of waste  $\text{LiFePO}_4$  cathode material by short process low temperature plasma assisted nitrogen doped technology [J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 613: 234845.
- [44] CHEN J P, LI Q W, SONG J S, et al. Environmentally friendly recycling and effective repairing of cathode powders from spent  $\text{LiFePO}_4$  batteries [J]. *Green chemistry*, 2016, 18(8): 2500–2506.