

基于无酸浸出的废磷酸铁锂电池中锂的选择性回收

叶天萌¹, 郭姜敏¹, 洪昊¹, 刘少俊^{1,*}, 林赛赛¹, 肖艳², 郑成航¹

(1. 浙江大学能源高效清洁利用全国重点实验室, 浙江杭州 310027;

2. 中煤科工集团杭州研究院有限公司, 浙江杭州 311201)

摘要: 为应对新能源汽车产业高速发展带来的锂离子电池规模化退役与资源化处理挑战, 本研究针对废磷酸铁锂电池黑粉成分复杂、回收流程长的问题, 开发了基于过硫酸钠的无酸浸出策略, 实现了锂的选择性回收与正极材料的短流程再生。在常温条件下, 该工艺通过调控浸出时间(40 min)、磷酸铁锂/过硫酸钠摩尔比(2.0 : 1.2)及固液比(50 g/L)等关键参数, 可从成分复杂的黑粉中优先浸出锂, 同时可有效降低铁、铜、铝等杂质的溶出。机理分析表明, 该过程通过LiFePO₄向FePO₄的转变实现锂的选择性脱出, 而不破坏颗粒结构。浸出液经除杂、沉淀获得碳酸锂, 通过碳热还原法再合成磷酸铁锂正极材料。再生材料的结构、形貌及表面碳包覆特性与商用材料相当, 其在0.1 C倍率下放电比容量超过155 mA·h/g, 0.5 C循环100次后容量保持率达99.2%。本研究提出的温和、短流程浸出-再生策略, 为从成分复杂的实际电池黑粉中直接、高效回收锂并再生高性能正极材料提供了可行的工艺路径, 具有良好的工业化应用前景。

关键词: 废锂离子电池; 磷酸铁锂; 无酸浸出; 锂回收; 短流程

中图分类号: X705

文献标识码: A

Selective Lithium Recovery from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries via Acid-Free Leaching

YE Tianmeng¹, GUO Jiangmin¹, HONG Hao¹, LIU Shaojun^{1,*}, LIN Saisai¹,
XIAO Yan², ZHENG Chenghang¹

(1. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. CCTEG Hangzhou Research Institute, Hangzhou 311201, China)

Abstract: Currently, the electric vehicle industry is expanding rapidly, leading to challenges in the large-scale retirement and resource recovery of lithium-ion batteries. The black mass from spent LiFePO₄ batteries has a complex composition. In this study, an acid-free leaching process based on sodium persulfate was developed to treat the black mass. This method achieves selective lithium recovery and enables cathode material regeneration. Key parameters were optimized via single-factor experiments. At ambient temperature, lithium could be selectively leached from the complex black mass by adjusting the leaching time to 40 min, the LiFePO₄/Na₂S₂O₈ molar ratio to 2.0:1.2, and the solid-liquid ratio to 50 g/L. A lithium leaching efficiency of 86.4% was achieved, while the dissolution of Fe, Cu, and Al was minimized. Notably, temperatures above 35 °C led to a substantial increase in the leaching rates of Cu and Al, and temperatures ≥65 °C promoted the dissolution of Fe. Therefore, ambient temperature operation saves energy and ensures leaching selectivity. The mechanism was

收稿日期: 2025-12-10

修回日期: 2026-01-07

接受日期: 2026-01-09

DOI: 10.20078/j.eep.20260102

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2023YFC3904800); 浙江省“尖兵领雁+X”研发攻关计划资助项目(2024C03116)

第一作者: 叶天萌(2001—), 男, 浙江温州人, 硕士研究生, 主要研究方向为退役锂离子电池湿法回收及再生。E-mail: 22327162@zju.edu.cn

*通讯作者: 刘少俊(1981—), 男, 河南洛阳人, 副教授, 主要研究方向为退役锂离子电池等新能源废弃物梯级利用、湿法回收与高值循环。

E-mail: phoenix205@zju.edu.cn

investigated using multiple characterization techniques. X-ray diffraction (XRD) revealed that the majority of LiFePO_4 was converted into FePO_4 , following the reaction: $2\text{LiFePO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow 2\text{FePO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) showed characteristic peak shifts and a new peak corresponding to the bending vibration of the PO_4^{3-} group. Scanning electron microscopy (SEM) images demonstrated that the graphite and LiFePO_4 particle structures were preserved after leaching, confirming the mildness of the process. Based on the shrinking-core model, the incomplete lithium leaching was attributed to in-situ retained FePO_4 , which obstructed the contact between $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and internal LiFePO_4 . After impurity removal and leachate concentration, lithium was precipitated using a saturated Na_2CO_3 solution. High-purity Li_2CO_3 was obtained through purification. Regenerated LiFePO_4 (RLFP) was prepared via carbothermal reduction using recycled Li_2CO_3 and FePO_4 as raw materials, with 20% glucose added as the carbon source, followed by roasting at 700 °C for 10 h under an N_2 atmosphere. RLFP exhibited properties comparable to those of commercial LiFePO_4 (CLFP): XRD confirmed its standard crystal phase; X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) verified that Fe was in the Fe^{2+} valence state; and Raman spectroscopy showed distinct D and G peaks with an I_D/I_G ratio < 1, indicating a high degree of graphitization. Electrochemical tests demonstrated that RLFP delivered a specific discharge capacity exceeding 155 mA·h/g at 0.1 C and maintained a capacity retention of 99.2% after 100 charge-discharge cycles at 0.5 C. Our mild, acid-free, and short-flow leaching and regeneration strategy enables efficient selective lithium recovery from black mass and the regeneration of high-performance LiFePO_4 . This work offers a practical pathway for the recycling of spent LiFePO_4 batteries and demonstrates promising potential for industrial-scale applications.

Keywords: Spent lithium-ion batteries; Lithium iron phosphate; Acid-free leaching; Lithium recovery; Short-flow

0 引 言

国际能源署(IEA)的数据显示,在现有政策下,2030年全球新能源汽车的保有量预计突破2.5亿辆^[1]。锂离子电池因其能量密度高而成为新能源汽车最主要的动力源^[2]。其中,磷酸铁锂(LFP)电池因成本低、循环性能优异、安全性能高而备受关注^[3],广泛应用于电动车辆和大型储能电站^[4]。然而,车用动力电池的使用寿命通常只有5~8年^[5],因此可以预见磷酸铁锂电池的大规模退役。退役电池的不当处置将会造成严重的资源浪费及环境污染问题^[6]。锂是磷酸铁锂电池中的关键金属,随着锂资源短缺问题的日益凸显^[7],从废磷酸铁锂电池中选择性回收锂已逐渐成为当前的研究热点。通过构建先进的回收方法,不仅可缓解资源枯竭压力,还能避免有害物质(如电解质和重金属)的环境污染^[8]。

废磷酸铁锂电池回收主要有两种方式:直接修复再生与湿法回收^[9-10]。直接修复再生虽具有流程短等优势^[11-14],却常因受杂质干扰、结构破坏及原材料一致性差等因素影响,导致再生材料的

性能通常难以恢复至原始水平。湿法回收通常采用酸浸的方式破坏原材料,从而提取其中的金属,CHEN等^[15]以 H_2SO_4 为浸出剂、 H_2O_2 为氧化剂,在60 °C、液固比7.93 mL/g, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 体积比为0.13条件下,实现97.75%的锂浸出率,铁浸出率接近0。BIAN等^[16]提出了一种基于磷酸浸出工艺的方法,用于从废磷酸铁锂电池制备 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,并回收锂(LiH_2PO_4)。然而,使用硫酸等强酸作为浸出剂,易产生废水,污染环境,同时会对设备造成不可逆的腐蚀,从而缩短设备寿命并增加生产成本^[17]。

为应对传统酸浸工艺带来的环境挑战,无酸浸出作为一种绿色替代方案应运而生。该策略的核心在于避免使用强酸,转而基于盐类氧化、置换等机制以实现锂的选择性提取并将铁保留在残渣中。基于此原理,一种可行的方案是在无酸的体系中使用氧化性盐类。例如,利用过硫酸根的氧化性即可高效提取绝大部分锂,而部分浸出渣经处理后亦可作为电池材料的合成前驱体^[18-22]。CHOI等^[18]报道了过硫酸钠强化废磷酸铁锂电池无酸浸出工艺,锂浸出率可达99%以上。然而该工艺需

要先通过惰性气氛热预处理去除有机杂质,且未涉及工业实际拆解产生的复杂黑粉体系。PENG等^[19]以磷酸铁锂正极极片为研究对象,利用过硫酸铵的氧化作用实现了锂、磷酸铁、铝箔的分离。O₂也是常用的氧化剂。QU等^[23]将LFP正极粉体与硫酸铵按质量比1:0.8混合研磨后,在空气气氛、300℃焙烧10 min后,水浸30 min,实现97.8%的锂浸出率。也有学者以H₂O₂为氧化剂,实现锂与铁的分离;OU等^[24]将LFP正极粉末、硫酸铵、41%(体积分数)H₂O₂在250℃下于高压反应釜中反应,反应后以去离子水洗涤。该方法实现了97.7%的锂浸出率,但磷的浸出率达到了16.15%。此外,其他创新性的方法包括使用柠檬酸钠进行机械化学处理^[25],将Na₃Cit、H₂O₂、LFP正极粉末经机械球磨5 h后,用水浸出,锂浸出率达到98.9%,铁浸出率为5.1%。也有研究利用硫酸铁的Fe³⁺置换LiFePO₄中的铁,进而使锂析出^[26]。然而,现有研究大多着眼于磷酸铁锂电池正极粉末或正极极片,较少考虑工业实际场景:实际回收中,废锂离子电池通常经自动化破碎处理,所得物料常称为黑粉。黑粉虽获取成本低,但组成成分复杂(含集流体颗粒、大量负极石墨等),这给锂高效浸出带来了巨大挑战。

在先前研究的基础上,本研究针对中试复杂组分黑粉,提出了一条无需焙烧预处理的短流程回收路径,旨在直接浸出提锂并再生制备正极材料。该路径首先采用利用过硫酸钠实现锂的选择性浸出;随后,浸出液经锂回收后,最终成功用于再生合成电化学性能较优的磷酸铁锂正极材料。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

废磷酸铁锂电芯经放电、破碎、筛分得到黑粉,其中含有正极磷酸铁锂与负极石墨,以及少量的集流体杂质(表1)。商用磷酸铁锂、商用磷酸铁、黏结剂聚偏氟乙烯PVDF、导电剂Super P、集流体购自深圳市科晶智达科技有限公司,扣式电池正负极壳体、隔膜、电解液购于科路得实验器材科技有限公司,锂圆片购于天津中能锂业有限公司。

表1 磷酸铁锂黑粉元素组成

Table 1 Element composition of the LFP black mass

元素	Li	P	Al	Fe	Cu	C
质量占比/%	1.97	7.76	1.52	13.72	0.55	44.80

本实验所用试剂过硫酸钠、葡萄糖购于上海麦克林生化科技有限公司,碳酸锂、磷酸铁、N-甲基吡咯烷酮(NMP)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,乙醇、碳酸钠、硫化钠、氢氧化钠购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验与方 法

1.2.1 黑粉浸出

通过Na₂S₂O₈直接浸出LiFePO₄黑粉中的锂,并将铁以FePO₄形式留在沉淀中。本实验采用单变量法,系统研究了浸出时间、磷酸铁锂/过硫酸钠摩尔比、浸出温度以及固液比对元素浸出率的影响。首先,向装有回流冷凝器的烧瓶中加入1.5 g磷酸铁锂黑粉、一定量的去离子水和Na₂S₂O₈。随后,在300 r/min的搅拌转速下,通过油浴加热至设定温度并反应一定时间。反应结束后进行抽滤,浸出渣用去离子水洗涤,分别获得浸出液与浸出渣。需要说明的是,所得浸出渣中仍残留石墨等杂质,如何从此类复杂体系中实现各组分的有效分离,目前仍是一个较大挑战^[27-28]。

1.2.2 锂的回收

锂回收过程基于课题组先前研究^[29]进行:先向浸出液中添加硫化钠除铜,再调节pH以沉淀铝和铁。随后将除杂液蒸发浓缩至溶液中的锂含量高于25 g/L,随后按碳酸根与锂离子摩尔比1.3:1.0加入过量的饱和碳酸钠溶液,在90℃、磁力搅拌转速300 r/min下反应一定时间,完成后保温陈化2 h,过滤、洗涤得到碳酸锂沉淀。

利用碳化分解法提纯碳酸锂沉淀。取定量碳酸锂沉淀溶解于去离子水中,形成碳酸锂溶液样品,设置进气流量1.0 L/min,向其中通入高纯CO₂气体,形成LiHCO₃,通气结束后加热蒸发结晶获得高纯碳酸锂。

1.2.3 磷酸铁锂合成

为验证选择性回收Li₂CO₃的高值再生潜力,以回收的Li₂CO₃、商用FePO₄、葡萄糖为原料,以乙醇为分散剂,按Li与Fe摩尔比为1.05:1.00球磨混合均匀后置于管式炉内,N₂气氛下以5℃/min的升温速率升至700℃,分别保温10 h或24 h。

1.2.4 电池的制作

以NMP为分散剂,将磷酸铁锂正极材料与导电剂、黏结剂PVDF按质量比8:1:1混合,将浆料涂布、烘干、辊压制成极片,裁片成直径为14 mm的原片,与正负极壳、隔膜、锂圆片等材料在手套箱中制成扣式电池。

1.3 表征与测试方法

采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, PerkinElmer NexION 300X)分析液体中的离子浓度;采用X射线衍射仪(XRD, PANalytical X'Pert³)对样品的晶体结构进行表征,并与美国粉末衍射标准联合委员会(Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPD)的参考数据进行对比;通过扫描电子显微镜(SEM, SU-8010)获得样品的形貌;使用X射线光电子能谱仪(XPS, Shimadzu Axis Supra+)对元素价态进行表征;采用高频红外碳硫仪(COREY-130F)测定样品的碳含量;傅里叶红外光谱仪(FTIR, Bruker Vertex 70)分析样品表面的官能团;采用激光共聚焦拉曼光(Raman, Horiba LabRAM HR Evolution)表征样品表面的石墨化程度。

本研究使用新威8通道测试仪对电池进行性能表征,通过充放电循环测试和倍率充放电测试,以评估电池在恒流/恒压条件下的电池容量、循环稳定性和不同倍率下的充放电特性。

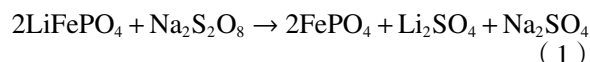
2 结果与讨论

2.1 浸出过程研究

2.1.1 浸出条件的影响

不同浸出条件下磷酸铁锂黑粉各元素浸出率如图1所示。常温下,浸出时间为5 min,各元素浸出率均较低,说明浸出反应尚未达到平衡状态(图1(a));浸出20 min后,锂浸出率上升开始变慢,说明此时已接近反应平衡,为确保充分反应,选择40 min作为后续实验的浸出时间。此时锂浸出率为79.1%,铁、磷的浸出率始终较低,这表明大部分的铁、磷都留在了浸出渣中。

浸出过程中,过硫酸钠与磷酸铁锂可能发生如下反应:



过硫酸钠与磷酸铁锂理论化学计量比为2:1。图1(b)显示了磷酸铁锂/过硫酸钠摩尔比对浸出率的影响,发现当磷酸铁锂/过硫酸钠摩尔比为2.0:0.9时,锂浸出率较低。当过硫酸钠加

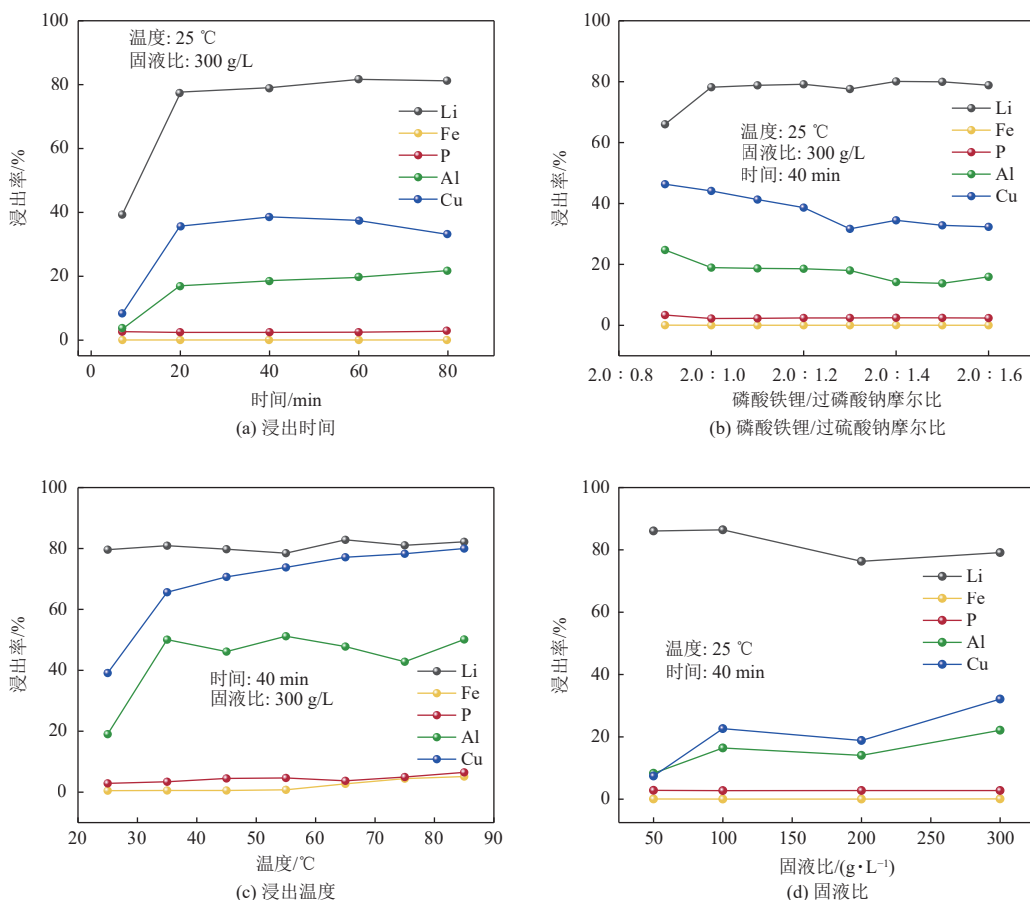


图1 不同浸出条件下磷酸铁锂黑粉各元素浸出率

Fig. 1 Leaching efficiencies of elements in black mass from lithium iron phosphate under different leaching conditions

入量达到化学计量比后, 锂的浸出率显著升高。继续增大过硫酸钠加入量, 锂浸出率保持不变。同时, 铜、铝浸出率呈现逐渐下降趋势。这可能是过硫酸钠的氧化性使得部分铜、铝颗粒表面产生了致密的氧化层, 阻止了铜、铝的继续溶出。考虑到磷酸铁锂黑粉中不仅含有磷酸铁锂, 还有少量集流体颗粒以及大量石墨, 这些物质能够与过硫酸钠发生反应, 因而浸出体系中过硫酸钠应略微过量。故选择磷酸铁锂/过硫酸钠摩尔比为 2.0 : 1.2。

不同浸出温度下的元素浸出率如图 1(c) 所示。在 40 min 内, 升温不能明显提升锂的浸出率, 而铜、铝的浸出率提升 20% 以上, 其中铜的浸出率随温度持续上升, 铝浸出率在反应温度大于 35 °C 时进入一个平台期^[30-31]; 而铁浸出率在反应温度大于 65 °C 时, 开始明显上升, 这不利于锂和铁分离。因此, 为降低能耗的同时控制浸出液中杂质的含量, 选择 25 °C 作为最佳浸出温度。

图 1(d) 为固液比对浸出率的影响, 随着固液比的降低, 铜、铝的浸出率呈下降趋势。固液比从 300 g/L 下降至 100 g/L 时, 锂的浸出率上升至 86.4%; 固液比进一步降低至 50 g/L 时, 锂浸出的选择性上升, 浸出率基本保持不变。其原因可能在于, 适量增加液体量可改善传质条件、促进溶解平衡, 从而提高锂的浸出率; 但当固液比进一步降低时, 过硫酸钠所提供的氧化条件不足, 难以完全破坏磷酸铁锂的结构, 因而锂浸出率并未继续升高。故选固液比为 50 g/L 为最佳反应条件。

需要说明的是, 现有相关研究多基于组分单一的原料体系, 核心聚焦工艺参数的优化潜力。而本研究以同工业场景中更相近的中试复杂黑粉为对象, 无预处理环节, 因杂质的存在, 增加了浸出等处理的难度^[27-28]。通过参数优化, 本研究在该复杂体系中实现了较为高效的锂选择性浸出, 减少了铝、铜、铁的溶出。

2.1.2 浸出对黑粉颗粒的影响

为探究浸出前后磷酸铁锂黑粉的变化, 将浸出前的黑粉与浸出渣进行对比。浸出残渣的元素组成见表 2。结果表明, 大部分锂被浸出进入溶液, 小部分锂仍留在浸出渣中。

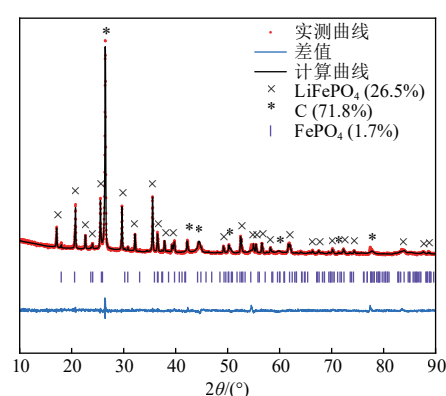
图 2 为黑粉浸出前后的 XRD 图谱。其中, 代

表 2 浸出渣元素组成

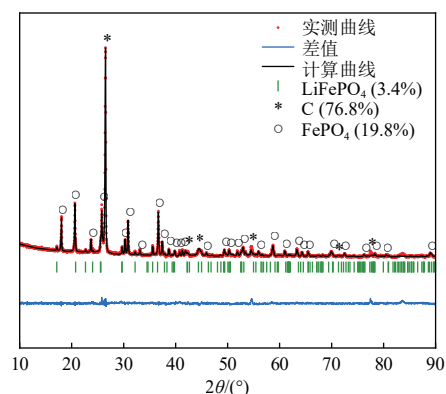
Table 2 Element composition of the leaching residue

元素	Li	P	Al	Fe	Cu	C
质量占比/%	0.21	8.59	1.43	14.95	0.53	50.80

表石墨的主峰浸出前后无明显变化。浸出前的黑粉含有少量的 FePO_4 , 但铁的主要赋存形态仍是 LiFePO_4 ; 浸出后可见大部分 LiFePO_4 向 FePO_4 转化, 即铁的存在形式以 FePO_4 为主, 只留下少部分 LiFePO_4 未发生转化。这与 2.1.1 节结果一致, 再次验证了大部分锂被浸出, 少部分锂留在浸出渣中的结论, 并验证了式(1)的反应, 即过硫酸钠对磷酸铁锂起到氧化作用, 磷酸铁锂被氧化为磷酸铁, 同时锂离子从原有的结构中释放出来, 进入溶液当中, 磷酸铁不溶于水, 因而实现了锂与铁的分离, 从而达成了选择性提取高价值锂的目标。



(a) 磷酸铁锂黑粉



(b) 浸出渣

图 2 黑粉浸出前后的 XRD 精修图谱

Fig. 2 Refined XRD patterns of black mass before and after leaching

图 3 为黑粉浸出前后傅里叶红外光谱图。结果显示经浸出后, 峰型发生了一定程度的变化, 1 053 cm^{-1} 处的特征峰偏移至 1 094 cm^{-1} , 636 cm^{-1} 处的特征峰偏移至 648 cm^{-1} , 同时 528 cm^{-1} 出现一处较为明显的峰值信号对应于 PO_4^{3-} 的弯曲振动, 表明浸出后颗粒表面存在大量磷酸根。

为进一步探明浸出过程对磷酸铁锂黑粉的影响, 对比磷酸铁锂黑粉与浸出渣在扫描电子显微镜(SEM)下的形貌特征, 如图 4 所示。由图可知,

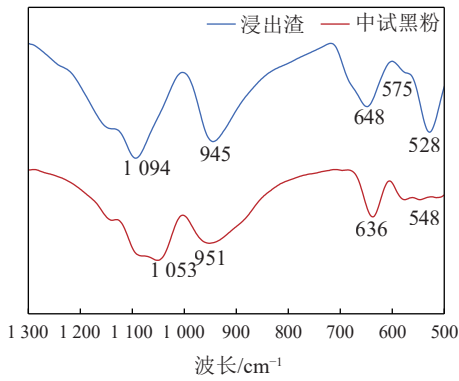


图3 黑粉浸出前后的傅里叶红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra before and after black mass leaching

黑粉由不规则形状的颗粒及圆球状的颗粒所组成, 颗粒直径较大; 同时, 部分颗粒有明显层状结构的颗粒, 部分是由粒径更小的颗粒聚集而形成的大颗粒。结合磷酸铁锂黑粉的组成, 具有层状结构的可能为石墨颗粒, 小颗粒聚集而成的则可能是磷酸铁锂颗粒。浸出后的 SEM 图像仍可见层状结构的石墨颗粒及球状的磷酸铁锂颗粒。这表明过硫酸钠浸出是一种相对温和的方式, 其在浸出大部分锂的同时, 并未完全破坏磷酸铁锂的颗粒结构。SEM 分析表明, 反应后锂离子从颗粒中脱出, 而留下的磷酸铁仍可维持结构, 这与傅里叶红外光谱的分析结果相互印证。结合缩核模型^[19, 32-33]推断, 反应生成的磷酸铁大概率原位留存于颗粒表面, 使得过硫酸钠难以与颗粒内部未反应的磷酸铁锂充分接触, 进而限制了锂的完全浸出, 这解释了锂浸出率低于 100% 的原因。

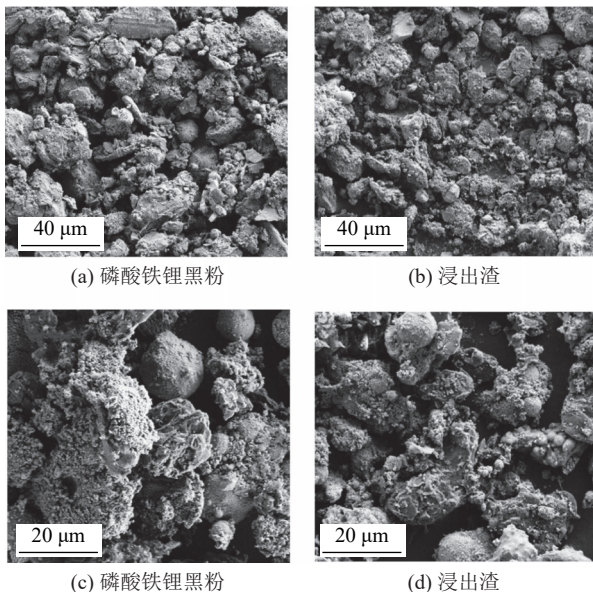


图4 黑粉浸出前后的 SEM 图像

Fig. 4 SEM images before and after black mass leaching

2.2 磷酸铁锂正极材料再生研究

2.2.1 回收碳酸锂的性质

浸出液经除杂、沉淀、纯化等步骤, 得到产品化的碳酸锂, 其元素含量见表 3, 钠、铝、铁、铜等杂质金属元素占比不足 0.7%。

表 3 回收碳酸锂金属元素含量

Table 3 Element composition of the recycled Li_2CO_3

元素	Li	Na	Al	Fe	Cu
质量占比/%	18.44	0.32	0.15	0.16	0.01

图 5 为回收碳酸锂的 XRD 与 FTIR 图谱, 结果表明, 回收样品的晶相符合典型的碳酸锂晶相, 并且 FTIR 光谱所呈现出的特征峰也与商用碳酸锂相近, 因此该样品可以用于后续的磷酸铁锂正极材料再生工艺。

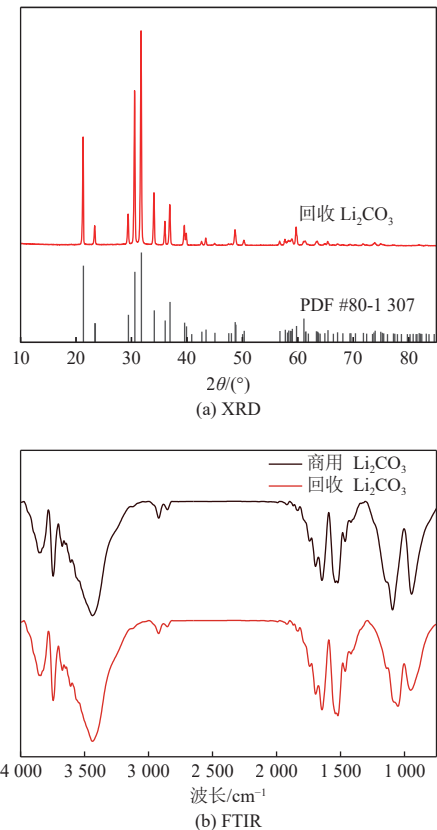


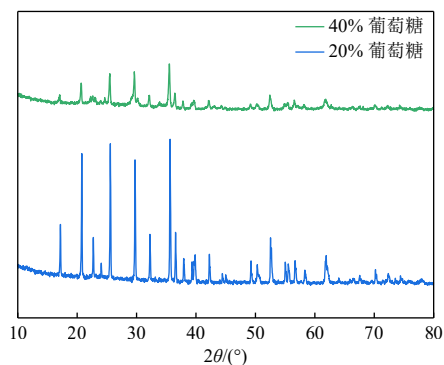
图5 回收碳酸锂的 XRD、FTIR 表征

Fig. 5 XRD patterns and FTIR spectra of recycled Li_2CO_3

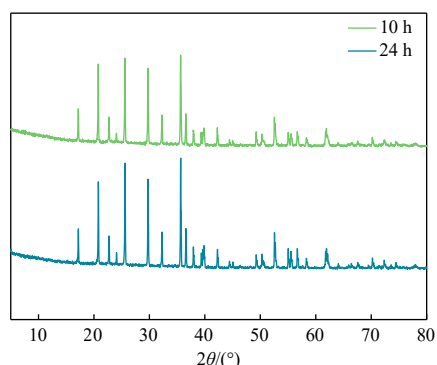
2.2.2 磷酸铁锂正极材料再生研究

本研究通过碳热还原法, 得到二价铁的磷酸铁锂, 并且在其颗粒表面形成一层包覆碳, 以增强导电性, 此时碳源的添加量是一个关键因素。分别使用 20%、40% 的葡萄糖作为碳热反应的还原剂

和包覆层的碳源,所得产物的 XRD 图谱如图 6(a)所示,2 种样品的晶相均符合标准的 LiFePO_4 晶相,说明碳酸锂、磷酸铁、葡萄糖成功合成了磷酸铁锂正极材料。此外,添加 40% 葡萄糖的样品峰强度明显降低,说明添加过量葡萄糖有可能抑制样品的结晶度。因此选用葡萄糖添加量为 20%。



(a) 不同葡萄糖添加量



(b) 不同焙烧时间

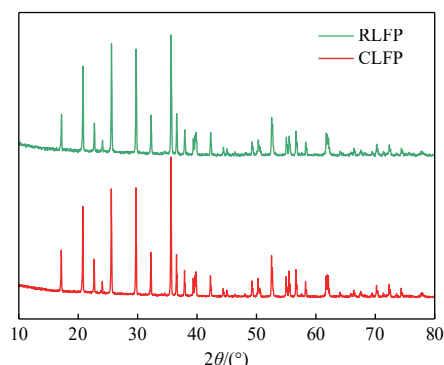
图 6 再生后磷酸铁锂正极材料的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of regenerated LFP

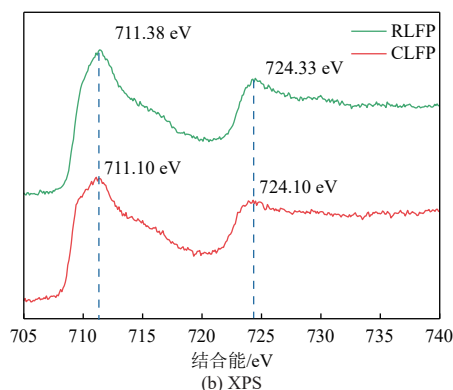
此外,焙烧时间也是影响磷酸铁锂成品电化学性能的关键因素。在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下将磷酸铁锂黑粉分别焙烧 10 h 与 24 h,所得产物的 XRD 图谱如图 6(b)所示。2 种再生后的样品晶相均符合标准 LiFePO_4 ,表明 10 h 的焙烧时间足以合成磷酸铁锂正极材料,故选择焙烧时间 10 h 以节省能耗、缩短再生工艺时间。

将合成的磷酸铁锂(RLFP)与商用磷酸铁锂(CLFP)进行对比,结果如图 7 所示。由图 7(a)可知,回收再生的磷酸铁锂正极材料晶相与商用磷酸铁锂较相近。图 7(b)表明再生磷酸铁锂中铁的价态为二价,与商用磷酸铁锂相近,同样也证实了葡萄糖作为碳源还原磷酸铁。图 7(c)的拉曼光谱结果表明,再生磷酸铁锂材料中出现了典型的碳峰,即 D 峰(1345 cm^{-1})和 G 峰(1595 cm^{-1}),证实磷酸铁锂材料表面包覆碳的存在。其中 D 峰代表

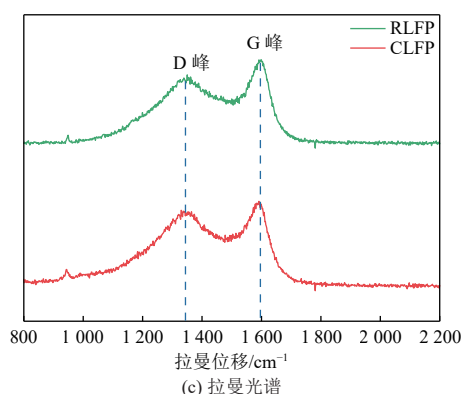
无定形碳,G 峰代表石墨片晶中的碳,碳包覆层的高度石墨化有利于增强磷酸铁锂正极材料的导电性。石墨化程度用两峰强度的比值 I_D/I_G 衡量。由图可知,RLFP 与 CLFP 的 D 峰和 G 峰形状非常相近,且两峰强度比 I_D/I_G 小于 1,说明 RLFP 材料的包覆碳具有较高的石墨化程度,即较好的碳包覆质量。



(a) XRD



(b) XPS



(c) 拉曼光谱

图 7 再生磷酸铁锂与商用磷酸铁锂表征对比

Fig. 7 Characterization comparison of RLFP and CLFP

将再生的磷酸铁锂正极材料与商用磷酸铁锂分别制成扣式电池,进行电化学测试,测试结果如图 8 所示。在 0.1 C 倍率下,再生磷酸铁锂正极材料的放电比容量可达 $155\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 以上,更高倍率下比容量的变化趋势与商用磷酸铁锂相似。循环

性能测试表明, 经过 100 个 0.5 C 下的充放电循环, 再生磷酸铁锂材料的容量保持率为 99.2%。上述电化学性能测试结果表明所合成的再生磷酸铁锂材料具有一定的商业化应用潜力。

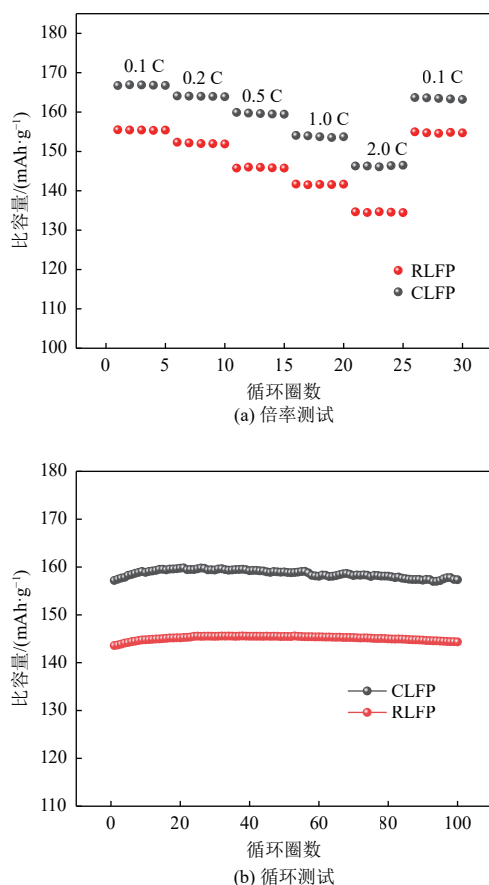


图 8 商用磷酸铁锂与再生磷酸铁锂正极材料的电化学测试

Fig. 8 Electrochemical performance testing of CLFP and RLFP

3 结 论

本研究构建了一条从废磷酸铁锂电池黑粉中直接提锂并再生制备高性能正极材料的技术路径。该路径前处理流程短、浸出条件温和可控, 实现了锂的选择性提取与铁的有效分离。

优化结果表明, 在浸出温度 25 ℃、磷酸铁锂/过硫酸钠摩尔比为 2.0 : 1.2、固液比 50 g/L、反应时间 40 min 的条件下, 可获得较高的锂浸出率并有效抑制铜、铝等杂质的溶出。该黑粉浸出过程的本质是 LiFePO₄ 在氧化作用下向 FePO₄ 的定向转化, 锂离子从晶体结构中脱出进入溶液, 而基体仍保持原结构。SEM 分析进一步证实, 该过程以离子脱出为主, 未剧烈破坏原始颗粒形貌。

基于浸出回收的锂源, 通过碳热还原法合成了再生磷酸铁锂材料。仪器表征结果表明, 再生磷酸铁锂材料在晶体结构、元素价态及表面碳包覆方面均与商用材料相当。电化学测试表明, 再生磷酸铁锂材料在 0.1 C 下的放电比容量超过 155 mA·h/g, 且在 0.5 C 下循环 100 次后容量保持率达 99.2%, 表现出优异的电化学稳定性, 具有良好的商业化应用潜力。

综上, 本研究为废磷酸铁锂电池的短流程、低环境负荷资源化回收提供了一条具有工业化前景的技术方案, 后续工作可围绕工艺流程的集成与放大进一步研究。

参考文献 (References) :

- [1] IEA. Global EV Outlook 2025[R]. Paris: IEA, 2025.
- [2] WANG Linzhe, QIN Jian, BAI Zhimin, et al. Surface reconstruction of Ni-rich layered cathodes: In situ doping versus ex situ doping[J]. *Small Structures*, 2022, 3(7): 2100233.
- [3] VERMA A, KORE R, CORBIN D R, et al. Metal recovery using oxalate chemistry: A technical review[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(34): 15381–15393.
- [4] LEI Shuya, SUN Wei, YANG Yue. Comprehensive technology for recycling and regenerating materials from spent lithium iron phosphate battery[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(8): 3609–3628.
- [5] LAI Xin, DENG Cong, TANG Xiaopeng, et al. Soft clustering of retired lithium-ion batteries for the secondary utilization using Gaussian mixture model based on electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 339: 130786.
- [6] YANG Xiaoguang, LIU Teng, WANG Chaoyang. Thermally modulated lithium iron phosphate batteries for mass-market electric vehicles[J]. *Nature Energy*, 2021, 6(2): 176–185.
- [7] CHEN Biaobing, LIU Min, CAO Shuang, et al. Regeneration and performance of LiFePO₄ with Li₂CO₃ and FePO₄ as raw materials recovered from spent LiFePO₄ batteries[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 279: 125750.
- [8] ROSTAMI H, VALIO J, TYNJÄLÄ P, et al. Life cycle of LiFePO₄ batteries: Production, recycling, and market trends[J]. *ChemPhysChem*, 2024, 25(24): e202400459.
- [9] BAUM Z J, BIRD R E, YU Xiang, et al. Lithium-ion battery recycling-overview of techniques and trends[J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(2): 712–719.
- [10] ROY J J, RAROTRA S, KRIKSTOLAITYTE V, et al. Green recycling methods to treat lithium-ion batteries E-waste: A circular approach to sustainability[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(25): 2103346.

- [11] LI Xuelei, ZHANG Jin, SONG Dawei, et al. Direct regeneration of recycled cathode material mixture from scrapped LiFePO₄ batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 345: 78–84.
- [12] QI Cai, WANG Shuhan, ZHU Xukun, et al. Environmental-friendly low-cost direct regeneration of cathode material from spent LiFePO₄[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 924: 166612.
- [13] XIAO Haoruo, ZENG Chenrui, FAN Fengxia, et al. A one-step low-temperature closed-loop eutectic salt strategy for direct regeneration of severely degraded LiFePO₄[J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 77: 104183.
- [14] WANG Zhongheng, XU Hui, LIU Zhiruo, et al. A recrystallization approach to repairing spent LiFePO₄ black mass[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(16) : 9057–9065.
- [15] CHEN Wenlan, CHEN Chi, XIAO Hao, et al. Recovery of Li₂CO₃ from spent LiFePO₄ by using a novel impurity elimination process[J]. *Molecules*, 2023, 28(9): 3902.
- [16] BIAN Doucheng, SUN Yonghui, LI Sheng, et al. A novel process to recycle spent LiFePO₄ for synthesizing LiFePO₄/C hierarchical microflowers[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 190: 134–140.
- [17] TUNCUK A, STAZI V, AKCIL A, et al. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling[J]. *Minerals Engineering*, 2012, 25(1): 28–37.
- [18] CHOI J W, BAE M, LEE H, et al. Improving acid-free and selective leaching of lithium from end-of-life LiFePO₄ batteries using sodium persulfate: Impact of removing organic matter by thermal treatment in an inert atmosphere[J]. *Hydrometallurgy*, 2025, 236: 106498.
- [19] PENG Dezhao, ZHANG Jiafeng, ZOU Jingtian, et al. Closed-loop regeneration of LiFePO₄ from spent lithium-ion batteries: A "feed three birds with one scone" strategy toward advanced cathode materials[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 316: 128098.
- [20] GAO Mai, SUN Fangfang, PENG Wenxiu, et al. Green and efficient method for the realization of full-component recovery of LiFePO₄ black powder[J]. *Green Chemistry*, 2024, 26(12): 7377–7383.
- [21] ZHANG Jialiang, HU Juntao, LIU Yubo, et al. Sustainable and facile method for the selective recovery of lithium from cathode scrap of spent LiFePO₄ batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(6) : 5626–5631.
- [22] SHENTU Huajian, XIANG Bo, CHENG Yajun, et al. A fast and efficient method for selective extraction of lithium from spent lithium iron phosphate battery[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 23: 101569.
- [23] QU Xin, MA Jianye, ZHANG Beilei, et al. Fast ammonium sulfate salt assisted roasting for selectively recycling degraded LiFePO₄ cathode[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 435: 140428.
- [24] OU Jintao, KANG Siyi, CHEN Jingwei, et al. Study on the selective recovery of metals from lithium iron phosphate cathode materials based on hydrothermal oxidation[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 101: 113832.
- [25] ZHANG Qiyue, FAN Ersha, LIN Jiao, et al. Acid-free mechanochemical process to enhance the selective recycling of spent LiFePO₄ batteries[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 443: 130160.
- [26] DAI Yang, XU Zhaodong, HUA Dong, et al. Theoretical-molar Fe³⁺ recovering lithium from spent LiFePO₄ batteries: An acid-free, efficient, and selective process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 396: 122707.
- [27] PAGNANELLI F, ALTIMARI P, COLASANTI M, et al. Recycling Li-ion batteries via the re-synthesis route: Improving the process sustainability by using lithium iron phosphate (LFP) scraps as reducing agents in the leaching operation[J]. *Metals*, 2024, 14(11): 1275.
- [28] LI Xiaohua, BENSTEAD M, PEETERS N, et al. Recycling of metals from LiFePO₄ battery cathode material by using ionic liquid based-aqueous biphasic systems[J]. *RSC Advances*, 2024, 14(13): 9262–9272.
- [29] LI Xingrui, MA Zihao, GUO Jiangmin, et al. Separation of Al and Cu from spent LiFePO₄ cathodes via a combination of selective leaching and two-stage precipitation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 368: 132993.
- [30] GAO Jianming, WANG Bo, LI Wenjie, et al. High-efficiency leaching of Al and Fe from fly ash for preparation of polymeric aluminum ferric chloride sulfate coagulant for wastewater treatment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 306: 122545.
- [31] LIU Jinlian, YIN Zhoulun, LIU Wei, et al. Treatment of aluminum and fluoride during hydrochloric acid leaching of lepidolite[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 191: 105222.
- [32] MENG Qi, ZHANG Yingjie, DONG Peng. A combined process for cobalt recovering and cathode material regeneration from spent LiCoO₂ batteries: Process optimization and kinetics aspects[J]. *Waste Management*, 2018, 71: 372–380.
- [33] LI Li, BIAN Yifan, ZHANG Xiaoxiao, et al. Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching[J]. *Waste Management*, 2018, 71: 362–371.