

废旧磷酸铁锂电池正极材料回收利用技术 研究进展

权朝明^{1,2} 王敏^{1,2} 彭正军^{1,2} 逯启昌^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖资源化学重点实验室, 青海 西宁 810008)

[摘要] 综合考虑能源危机、环境问题、锂资源对锂电池行业发展的约束性, 废旧锂电池回收是一项十分必要且有意义的工作。本文综述了废旧磷酸铁锂电池正极材料的回收利用方法, 包括化学沉淀法、选择性浸出法、机械化学法、电化学提锂法等有价值元素提取技术, 以及固相修复再生、水热修复再生、电化学修复再生等修复再生技术, 并指出不同回收利用方法的优势与不足; 针对现阶段废旧磷酸铁锂电池正极材料回收利用存在的问题提出展望, 为后续开展废旧磷酸铁锂电池回收利用的相关研究及工业应用提供参考。

[关键词] 废旧锂电池; 正极材料; 有价金属; 修复再生; 化学沉淀法; 选择性浸出; 固相修复再生; 水热修复再生

[中图分类号] TF826.3; X705 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1008-5122(2023)01-0065-10

DOI: 10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2023.01.009

0 前言

锂离子电池作为一种高效、清洁的储能介质, 具备工作电压高、体积小、质量轻、使用寿命长、操作温度范围广和自放电率低等特性^[1], 目前已广泛应用于各个领域。近年来随着锂电池技术不断革新, 全球能源革命持续深化, 全球的锂电池产量进一步呈现爆发式增长^[2-3]。据统计, 2015年全球累计生产锂电池 100.75 GW·h, 2021年全球锂电池产量已达 562.4 GW·h, 预计 2030 年全球锂电池销售量可达

2 110 GW·h^[4]。锂离子电池使用寿命平均在 3~5 年, 受电池结构、材料性质、使用工况等因素的影响, 锂电池经过上千次循环充放电后, 电池内部结构会发生不可逆的改变, 最终失活报废^[5]。自 2015 年开始, 全球的锂电池产量急剧增长, 初步推断 2020 年是锂电池大规模退役元年, 2020 年中国境内退役锂电池量接近 20 万 t, 预计 2030 年中国退役锂电池总量接近 200 GW·h, 2021—2030 年中国退役动力电池总量将达到 705 万 t^[4]。如何降低巨量的退役电池可能造成的环境污染和资源浪费, 并实现废旧锂电池回收再利用, 已成为新能源行业可持续发展的重大挑战, 也是影响世界能源战略格局的热点问题。

废旧锂电池中各类有价金属的组成为: Li(5%~7%)、Co(5%~20%)、Mn(5%~10%)、Ni(5%~7%) 以及其他金属(5%~10%)^[6], 其中锂、镍、钴金属丰度大幅高于矿产资源, 是优质的城市矿山资源。此类金属的开采冶炼都属于高污染、高能耗、高排放的过程, 会对地球生态环境造成不可逆的损害^[7]。通过废旧锂电池回收利用, 一方面可以缓解剧增的废物处置压力, 另一方面还能减少对自然资源的开发, 降低人类活动对自然环境的干扰, 控

[收稿日期] 2022-11-30

[基金项目] 青海省重点研发与转化计划项目(2021-GX-117, 2022-GX-154)

[作者简介] 权朝明(1993—), 男, 青海西宁人, 硕士, 助理工程师, 主要从事废旧锂电池回收、储能用二次金属电池关键材料研究工作。

[通信作者] 王敏(1966—), 女, 青海西宁人, 本科, 研究员, 主要从事膜分离、熔盐热物性及锂离子电池等研究。

[引用格式] 权朝明, 王敏, 彭正军, 等. 废旧磷酸铁锂电池正极材料回收利用技术研究进展[J]. 绿色矿冶, 2023, 39(1): 65-74.

制和减少金属冶炼过程中的“三废”污染排放,促进新能源产业绿色、健康、可持续发展。

锂电池根据其正极活性物质的不同,主要分为三元锂电池、钴酸锂电池、磷酸铁锂电池。这三类电池因技术成熟、商业化程度高、综合性能优异得以大规模应用,占锂电池总量的90%以上^[8],但受环保政策、技术限制和经济可行性的约束,目前市场对于这三类电池的回收热衷程度存在一定差异。三元锂电池和钴酸锂电池中含有较多的镍、钴等稀有高价元素,因此当下大多数回收技术主要是针对这两类电池^[9],而磷酸铁锂电池中仅有锂元素具有较高的回收价值,因此行业内对废旧磷酸铁锂电池回收的经济性存疑,工业化回收进程也相对滞后。但是磷酸铁锂电池因其优异的循环性能、安全性能以及相对低廉的制造价格在动力电池以及各种储能场景中的应用规模十分可观,市场占比接近50%^[10],其规模和潜在的经济价值、环境效益不可忽视。因此如何将废旧磷酸铁锂电池进行绿色、高效、经济地回收成为锂电池回收领域的研究热点。本文系统地总结了当下废旧磷酸铁锂电池正极材料各类回收工艺,并针对现阶段存在的问题提出展望。

1 废旧锂电池回收预处理

锂电池作为一种储存能量的介质,报废后仍然残余一定的能量,如果在回收过程中处置不当,容易出现起火爆炸的现象^[11]。此外,锂电池结构和成分相对复杂^[12-13],如何高效、精细化、低成本地回收其有价组分是锂电池回收过程中的一大挑战。通常锂电池回收过程中要进行放电、拆解、分选、活性物质剥离、有价元素回收等工序^[14-18]。不论是三元锂电池、钴酸锂电池,还是磷酸铁锂电池,从电池筛选到黑粉阶段的预处理过程都是大同小异,不同材料类型的电池处理工艺无明显差别。

2 废旧磷酸铁锂电池正极材料回收利用技术

2.1 有价元素提取技术

2.1.1 全组分溶解沉淀法

全组分溶解沉淀法借鉴传统的湿法冶金工艺,以强酸+氧化剂的形式将磷酸铁锂中的金属元素从固态形式全部转化为液体中的离子,然后根据不同金属离子的性质进一步利用沉淀、吸附、离子交换等方式将溶液中的金属离子以氧化物、盐等形式提取出

来,从而实现废旧磷酸铁锂正极材料全组分的回收。

Zheng Rujuan 等^[19]将磷酸铁锂电池回收料溶于2.5 mol/L的硫酸中,在60℃条件下反应4 h,最终Fe溶出率达98%、Li溶出率达97%,然后使用氨水和 Na_2CO_3 分别将Fe和Li以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、碳酸锂的形式回收。纪川^[20]使用浓度为2 mol/L的硫酸和双氧水混合液,将磷酸铁锂回收料在80℃下浸泡90 min,Fe、Li的溶出率分别达到98%和95%,然后对除杂后的精致含锂液进行沉锂,Li综合收率达到90%。Lou Wenbo 等^[21]将废旧磷酸铁锂电池回收料在1.29 mol/L H_2SO_4 + 30% H_2O_2 的体系中充分溶解后,加入 FeCl_2 、 H_2O_2 、 H_3PO_4 调整pH,通过水热合成法,得到纯相的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。吴越等^[22]采用氢氧化钠溶液从废旧磷酸铁锂极片剥离得到黑粉,并在硫酸和双氧水体系中将它溶解,然后分别使用氢氧化钠和碳酸钠分步沉淀出Fe和Li,其中Fe分离率达到95%以上,Li收率接近80%。

全组分溶解沉淀法虽然能够实现废旧磷酸铁锂正极材料全组分回收,具有金属回收率高、回收产物纯度高的优点,但是在溶解过程中需要加入强酸完全破坏材料结构,通常酸消耗量较大、工艺冗长、废水排量较大,成本较高,当锂盐价格下行时,该工艺回收的经济性并不理想,因此后续需进一步提高分离效率,简化操作程序,降低回收成本。

2.1.2 选择性浸出法

选择性浸出法与全组分溶解沉淀工艺相比,具有锂浸出率较高、锂铁分离彻底、试剂消耗量少、工艺流程短等优点。

祝宏帅等^[23]以 H_3PO_4 - H_2O_2 为浸出体系,在30℃条件下对磷酸铁锂回收料进行浸出,并采用NaOH溶液除铁,最终锂浸出率达99.21%,铁沉淀率为99.99%。Li Huan 等^[24]人使用0.3 mol/L的 H_2SO_4 和高浓度双氧水在60℃、120 min条件下溶解废旧磷酸铁锂材料,最终Li、Fe和P浸出率分别为96.85%、0.027%、1.95%,然后引入 Na_3PO_4 作为沉淀剂回收溶液中的Li,最终约95.56%的Li以 Li_3PO_4 的形式被回收。祝宏帅等^[25]在硫酸+双氧水体系中对回收的 LiCoO_2 和 LiFePO_4 废料进行联合浸出,钴、锂的浸出率分别为96.21%、96.65%,浸出渣中钴、锂的残留量小于0.2%。该方案与单一浸出工艺相比,钴、锂浸出率提升3%~5%,且还原剂的使用量更少。荆乾坤^[26]以硫酸+双氧水为浸出体系对磷酸铁锂废料进行选择性提锂,在室温条

件下循环浸出后, Li、Fe、P的浸出率分别为94.4%、0.08%、0.06%, 并且在该体系中浸出液可循环使用, 药剂使用量减少。周有池等^[27]采用部分盐酸+氧化剂体系选择性浸出废旧磷酸铁锂正极粉中的锂, 浸出液除杂后进行沉锂, 获得的碳酸锂产品中的Li含量大于99.6%, Li总回收率达到90%。祝宏帅等^[28]采用HCl+H₂O₂溶液作为浸取剂, 对磷酸铁锂回收料进行选择性浸出, H₂O₂及HCl试剂浓度分别为0.7 mol/L和1.0 mol/L时, 锂元素浸出率接近100%, 同时还能得到较高纯度的FePO₄·xH₂O。Song Yifan等^[29]以硫酸为浸出剂, 在Li/S比为20:1、H₂SO₄浓度为2 mol/L、浸出温度为70℃、浸出时间为2 h的条件下, Li⁺和Fe²⁺的浸出效率分别可达96.67%和93.25%。

目前在废旧电池回收领域, 采用低浓度无机酸+双氧水选择性浸出的方法已经得到了大规模的应用, 但是在工业化放大过程中由于无机强酸多具有强酸性和强腐蚀性, 并且酸浸过程产生有害气体和酸雾, 一方面降低设备的使用寿命, 另一方面增加企业环保处理成本。而有机酸虽然酸性较弱, 但是具有生物可降解特性, 且易于处理; 此外部分氧化性无机盐同样对LFP中的Fe³⁺有特定的还原作用, 同时不会使其他元素溶出, 因此研究人员开展了大量用有机酸和氧化性无机盐选择性浸出磷酸铁锂电池中有价元素的相关研究。

Mahandra Harshit等^[30]使用甲酸+双氧水为浸出剂将废旧磷酸铁锂黑粉进行氧化浸出, 然后使用Na₃PO₄沉淀出Li₃PO₄, 经过洗涤纯化后Li₃PO₄纯度可以达到99.5%以上。Jai Kumar等^[31]使用柠檬酸+苹果酸作为浸出剂, 锂浸出率可达94.83%, 铁和磷以FePO₄的形式残留在渣中, 残留率分别为96.44%和99.61%。Prasad Yadav^[32]等利用甲基磺酸(TSA)和对甲苯磺酸(MSA)替代传统无机强酸, 在室温条件下对废旧磷酸铁锂回收料进行浸出, 锂浸出效率高达95%。Shentu Huajian等^[33]将(NH₄)₂S₂O₈和废旧磷酸铁锂调配成混合浆料, 然后在40~80℃条件下搅拌一定时间, 过滤后得到富锂溶液, 锂浸出率达到99%以上, 并采用电渗析法得到高纯度LiOH。Xu Zhaodong等^[34]提出了一种利用Fe₂(SO₄)₃从废锂LiFePO₄和LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂混合正极材料中回收锂的方法。通过调整三价铁、LiFePO₄和LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂的比例, 加入一定量的HCl和HNO₃混合液, 在105℃条件下反应, Ni、

Co、Mn、Li的浸出率分别达到97.09%、97.65%、96.87%和98.22%。这种处理混合废旧锂离子电池正极材料的方法大大减少了还原剂或氧化剂的使用量以及能源消耗和水消耗。Zhang Jialiang等^[35]以过硫酸钠为还原剂将LiFePO₄氧化为FePO₄, 在过硫酸钠1.05倍理论用量、温度25℃、时间20 min的条件下锂的浸出率达到99%以上。Li Haoyu等^[36]以Na₂S₂O₈作为氧化剂, 以低浓度H₂SO₄作为浸出剂, 在60℃条件下浸出反应1.5 h后, Li⁺、Fe³⁺、PO₄³⁺的浸出率分别为97.53%、1.39%、2.58%。He Kai等^[37]采用两步法实现了废旧磷酸铁锂回收料中锂和磷的高效回收。首先使磷酸铁锂和(NH₄)₂S₂O₈溶液反应选择性提取Li, 获得LiSO₄溶液和FePO₄, 然后FePO₄和Na₂S溶液反应生成NaFeS₂和磷酸盐溶液, 成功实现P元素脱除, Li浸出率达到97.5%, Fe浸出率小于0.005%, P回收率接近100%。Zhang Jiafeng等^[38]将Na₂SO₄和废旧磷酸铁锂回收料在空气中高温焙烧, Li从LFP的橄榄石型结构中被选择性提取, 形成可溶性的Li₂SO₄, Li提取率可达99.22%, Fe和P则转化为高价值产品Fe₂P₂O₇和Na₄P₂O₇。

以上研究表明, 通过优化选择性浸出工艺, 能够高效地从废旧磷酸铁锂回收料中提取出锂元素, 而且整体工艺流程较短, 工业化可行性高。目前选择性浸出工艺的研究重点集中于开发低成本、二次污染小的浸出剂, 降低回收成本, 减少废液环境的污染等方向。

2.1.3 机械化学法

机械化学法是将机械作用力和化学反应结合到一起的一种回收方式, 将电极材料与某些氧化性物质进行充分研磨, 然后通过浸出或者烧结可实现部分元素或者全组分的回收。其中研磨过程会将反应物研磨为细小的颗粒, 增加其反应活性有利于反应进行, 同时研磨过程产生大量的热进一步促进化学反应, 最终使正极材料中的活性物质转化为其他形式的锂化合物被回收^[39]。

许斌^[40]在乙醇介质中加入废旧磷酸铁锂回收料, 以碳酸锂、磷酸二氢铵调整Li和P的比例, 并掺杂不同比例的V₂O₅, 然后采用机械球磨+干燥+煅烧的工艺制备出LiFe_(1-x)V_xPO₄/C材料, 1%钒掺杂量的样品0.1 C放电容量可达154.3 mAh/g。Yang Yongxia等^[41]将Na₂-EDTA和磷酸铁锂回收料以一定比例混合后球磨, 然后将球磨活化后的物料在稀

磷酸中浸出,铁和锂的浸出率分别为 97.67% 和 94.29%。许奎等^[42]将磷酸铁锂回收料在空气中于 450 °C 下煅烧除杂,然后用柠檬酸溶液松解除杂后的黑粉,再按 $m(\text{黑粉}):m(\text{FePO}_4)=4:1$ 补加磷酸铁、碳酸锂等物质,最后以水为研磨介质搅拌、研磨并干燥,在氮气气氛、温度 770 °C 下烧结 10 h 制得 LiFePO_4/C , 0.2 C 首次放电比容量为 159.86 mAh/g。乔延超等^[43]将碱液剥离的废旧磷酸铁锂黑粉在 SO_2 气体中焙烧,之后经过湿法球磨过滤得到磷酸铁和含锂溶液,含锂液除杂沉淀后即可得到碳酸锂,该方法的锂浸出率大于 97%,铁浸出率小于 0.2%,锂收率大于 95%。Li Li 等^[44]将废旧磷酸铁锂和柠檬酸球磨混合后加入去离子水和 H_2O_2 反应一定时间, Li 浸出效率高达 99.35%,铁浸出率仅为 3.86%。Liu Kang 等^[45]以 NaCl 作为共研磨试剂,通过机械化学反应使 Na 替代 LiFePO_4 晶体中 Li,然后加水浸出获得 LiCl 溶液,锂浸出率达到 80%,同时通过密度泛函理论的计算验证了这一试验结果。阿来拉姑等^[46]以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4:\text{LiFePO}_4$ 摩尔比为 1:1、球料比为 10:1、球磨 30 min 后使用硫酸 + 双氧水体系浸出, Li 的浸出率 99.55%、Fe 浸出率为 0。

机械化学法相比传统的回收方法,可以通过高强度的物理机械球磨作用,减小反应物颗粒,增大反应物活性,减少浸出剂的使用量,缩短浸出时间。将机械化学法与选择性浸出法或者固相修复法相结合,将是未来工业化应用中一种重要的工艺。

2.1.4 电化学提锂法

电化学提锂法回收废旧磷酸铁锂电池中锂元素利用了锂电池充放电机理。早期有人将磷酸铁锂材料应用于水系电池^[47-48],用无机水溶性盐溶液替代常规的有机电解液,这一研究对于电化学提锂法有一定启发。目前电化学提锂法在盐湖卤水提锂、废旧锂电池回收领域逐渐成为研究热点。

Li Zheng 等^[49]结合磷酸铁锂电池充放电机理提出一种简单、绿色、有效的回收方法。该方法设计出一个电解池,用离子交换膜将它隔离为两个电解室, NaCl 溶液和回收的磷酸铁锂粉末混合的浆料在阳极电解室,充电过程脱出的锂富集在阴极室,阳极室中的水不断被电解生成氢氧化钠,最终锂浸出率可达 98%。Yu Juezhi 等^[50]根据电解池原理设计了一种靶向氧化还原反应,在设计电解池阳极池中加入 0.20 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 溶液作为浸出和氧化还原介质,同时加入废旧磷酸铁锂材料,通电时磷

酸铁锂被氧化成 FePO_4 , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 被还原成 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; 在阴极池中加入水和氧气,还原生成 OH^- 。为了平衡电荷, Li^+ 会经过膜分离进入阴极室,与电解产生的 OH^- 形成 LiOH ,最终在室温下锂回收效率高达 99.8%,而 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 在电解过程中不断被氧化还原,可以循环利用。Li Zheng 等^[51]使用电渗析工艺开发了一种绿色、高效、经济的废旧磷酸铁锂回收方法。以废旧的 LFP 为阳极,外接电源后模拟充电过程,使磷酸铁锂中的 Li 脱出,通过阳离子交换膜迁移,并与阴极室中的 OH^- 结合生成高纯度的 LiOH ,锂浸出率超过 95%,电流效率可以达到 85.81%。

电化学方法相比其他回收方法,整个工艺流程中不使用酸、碱等化学试剂,且三废排放量较少,不会在回收过程中对环境产生二次污染,是一种比较绿色、环保的回收工艺,但是在工艺放大中依然存在电流效率偏低、阳离子交换膜价格高、使用寿命短等问题,需要进一步改善。

2.2 修复再生技术

磷酸铁锂电池报废的最主要原因是正极材料电性能不断衰减。诸多研究表明,正极材料中活性锂的损失是造成其电性能恶化的主要原因^[52-55]。因此通过固相补锂、水热补锂、电化学补锂等方法在废旧磷酸铁锂回收料中补加缺失的锂、铁等元素,使化学计量比达到理论值后,锂电池电化学性能将会再次恢复,这类方法统称为修复再生技术。修复再生技术因不会破坏材料结构,因此是一种工艺流程简单、经济可行的废旧磷酸铁锂材料回收方法。

2.2.1 固相修复法

高温固相修复法与磷酸铁锂固相合成工艺相似,将废旧磷酸铁锂电池的正极粉进行元素分析、除杂后,在其中补加一定量的锂源、碳源、铁源等,然后通过球磨、干燥、高温煅烧等方法最终得到修复再生的 LiFePO_4 。

杨秋菊等^[56]以回收的磷酸铁锂黑粉为原料,使用碳酸锂、磷酸二氢铵、草酸亚铁调整材料的 Li、Fe、P 比例,通过干法球磨后在氩、氢混合气中煅烧 500 °C/12 h,最终制备出的修复型磷酸铁锂 0.1 C 放电容量可达 141.5 mAh/g。Hyung Sun Kim 等^[57]将回收后的磷酸铁锂电池极片在温度 400 °C、500 °C、600 °C 下于氮气中热解,实现活性物质和集流体铝箔的剥离,将得到的黑粉球磨后重新组装为扣式电池,电池仍然表现出良好的循环性能。卞都

成等^[58]将磷酸铁锂废极片在空气中进行600℃/3h煅烧后除去粘结剂得到废旧正极材料,然后添加一定比例的葡萄糖和碳酸锂,以乙醇为分散剂通过湿法球磨混合均匀后置于管式炉中,在N₂保护下进行350℃/4h+650℃/9h梯度烧结,得到再生LiFePO₄/C正极材料,其0.1C放电比容量为159.6mAh/g,在10C倍率下经1000次循环后,再生容量保持率为91%。陈永珍等^[59]在空气环境中采用热处理方法将活性物质从集流体上剥离下来, LiFePO₄被氧化为Li₃Fe₂(PO₄)₃及Fe₂O₃,然后分别以葡萄糖、一水合柠檬酸、聚乙二醇为还原剂,在650℃高温反应一定时间后碳热还原再生LiFePO₄。试验结果表明,以葡萄糖为还原剂,再生磷酸铁锂材料的容量特性及循环性能均最优。Guan Lingyu等^[60]以回收的磷酸铁锂黑粉为原料,通过添加Li₂CO₃、FeC₂O₄、NH₄H₂PO₄使原料中的Li、Fe、P摩尔比达到合适比例,以醋酸乙烯醇为碳源,然后通过球磨、烧结得到修复的磷酸铁锂。当醋酸乙烯醇添加量为2.5%时,所制备的再生磷酸铁锂材料0.1C放电容量为163.2mAh/g,0.5C倍率循环100次后其容量保持率高达97.08%。Sun Qifang等^[61]以Li₂CO₃、蔗糖和回收废旧磷酸铁锂为原料,经过球磨+烧结得到新的LiFePO₄/C材料,并系统研究了Li₂CO₃添加量对复合材料性能的影响,实验结果表明Li₂CO₃添加量为1.4%的半电池0.2C放电比容量达到130mAh/g。郑娟茹等^[62]将废旧磷酸铁锂和磷酸钒锂电池混合粉体与一定量Li₂CO₃、FePO₄、NH₄H₂PO₄、V₂O₅、蔗糖混合均匀后置于球磨机中,加入乙醇作为分散剂球磨7h,在惰性气氛中进行300℃/4h+750℃/12h梯度烧结,得到Li_xFeV_(1-x)PO₄复合电极材料,该材料表现出优异的倍率性能。

高温固相法修复法具有操作简单、工艺流程短、经济效益好的优点,且工艺流程与传统磷酸铁锂工业化生产工艺相似,因此容易进行工业化放大,但是再生修复过程对原材料品质的要求比较高。如果前端拆解工艺比较粗放,回收后的磷酸铁锂中金属杂质含量较高,那么修复过程中无法将金属杂质有效去除,所制备材料性能相对较差,且组装成电池后存在很大的安全隐患。

2.2.2 水热修复法

为改善修复再生磷酸铁锂的电化学性能和加工性能,有研究者以水热合成法对废旧磷酸铁锂回收料进行修复再生。水热修复时,在密封高压釜中将

废旧磷酸铁锂粉体和含锂溶液混合后,进行一定时间保温即可得到晶粒完整、粒度分布均匀、分散性好的磷酸铁锂材料。

Wei Song等^[63]以废旧磷酸铁锂为原料,首先采用水热补锂修复法对磷酸铁锂材料结构进行重塑,然后采用Hummers法从废石墨阳极中回收氧化石墨烯,之后再生制备LiFePO₄/RGO复合材料,该材料呈球形,放电容量高达162.6mAh/g。Jing Qiankun等^[64]以Li₂SO₄·H₂O为补锂剂,以N₂H₄·HO为还原剂,在温度200℃条件下反应3h后水热修复所得的磷酸铁锂材料表现出优异的电性能,其0.2C放电容量为146.2mAh/g,1C放电容量为141.9mAh/g,1C倍率循环200次后容量保持率为98.6%。Xu Panpan等^[65]开发了一种基于缺陷靶向修复磷酸铁锂的绿色高效回收策略,废旧磷酸铁锂在含锂溶液中反应一定时间和温度后进行快速退火,即可实现对材料缺陷的精确修复,使其成分、结构和电化学性能恢复到与原始磷酸铁锂正极相同的水平。与火法和湿法回收不同,这种针对缺陷的直接修复工艺只需要低浓度的锂盐、氮和水作为还原剂,可以显著减少能源消耗和温室气体排放。张家靛等^[66]按n(Li):n(Fe)=2.1~2.2,液固比0.5:1~2:1,将LiFePO₄粉末与锂盐水溶液在常压低温条件下进行液相补锂,并通过煅烧进行二次补锂,实现了失效LiFePO₄的补锂修复。扣式电池测试表明,0.1C首周放电比容量高达152.7mAh/g,循环100周后容量保持率高达98.3%。

水热补锂修复法相对于常规的高温固相补锂修复方法,工艺条件更加温和、产品更加均一,可在不破坏LiFePO₄材料本身结构的前提下,实现材料的再生利用,具有流程简单、原料适用范围广、高效快捷、修复产品质量好等优点,对环境和经济都很友好,为废旧磷酸铁锂电池的工业化回收利用提供了一个很有前景的方案。

2.2.3 电化学修复法

电化学修复法借鉴锂电池充放电机理,以废旧磷酸铁锂回收料或者极片重新组装电池,以金属锂或者其他含量物质为电池负极或者隔膜,在电池放电过程中,负极或者隔膜中的锂再次嵌入正极材料中,从而实现材料结构修复的目的。

高强等^[67]将失效的磷酸铁锂粉体混合成浆料涂在钛网作为阳极,同时以干净的钛网为阴极,以氯化钠溶液为电解质制备电解池,施加外界电场后阳

极上的锂离子脱出形成缺锂态 FePO_4 , 使用 FePO_4 再次制备新鲜磷酸铁锂组装扣式电池, 其 0.1 C 放电容量为 148 mAh/g。Fan Min 等^[68] 使用 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 CMK-3 膜通过超声共混制备成均匀的功能性预锂化隔膜, 然后使用这种隔膜和废旧磷酸铁锂回收料做成的极片组装成新电池, 低电流充电过程中 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解出的锂离子重新嵌入缺锂态的正极中完成材料结构的修复, 这种方法不需要分离活性物质, 降低了重新制造电极的成本。Wang Tao 等^[69] 用预锂化石墨和失效磷酸铁锂回收料组装成电池, 在充放电过程中预锂化石墨中的锂对阳极中缺失的离子进行补偿, 通过这种方式修复的磷酸铁锂电池首次库伦效率为 140%, 而使用常规石墨组装的电池首次库伦效率仅为 68%。杨则恒等^[70] 对多次循环后的 LiFePO_4 电池正极材料进行预处理后重新涂覆成极片, 然后用金属锂片为负极与其组装成半电池, 通过充放电过程使负极的锂重新嵌入缺锂态的正极中, 从而达到修复再生的目的。修复再生后的 LiFePO_4/C 组装成半电池, 其 0.1C 放电容量为 150 mAh/g, 而且经过不同倍率循环后, 其容量无明显衰减。

电化学修复方法相对其他修复方法工艺, 更加巧妙、简单, 可直接对废旧锂电池极片进行修复, 但目前大多数报道仅为实验室研究, 预锂化的隔膜、负极片制备的工序仍较为复杂, 且稳定性较差, 因此后续进行工业化放大仍存在诸多问题需要解决。

2.3 其他方法

废旧磷酸铁锂回收利用过程中最理想的方式是实现全组分的高效、经济回收利用, 目前有研究者在废旧磷酸铁锂回收利用过程中除了注重锂元素的回收外, 同时以废旧磷酸铁锂为原料制备附加值更高的新型材料, 为废旧磷酸铁锂正极材料回收提供了新的思路。

Xu Lei 等^[71] 将回收的磷酸铁锂废料放入高压反应釜中, 然后加入一定量的去离子水, 在 180 °C 条件下反应 5 h 后, 经过多次洗涤可以得到含锂滤液和羟基磷酸铁复合材料, 其中含锂液用于制备锂盐, 而羟基磷酸铁复合材料可用于废水处理, 进行重金属吸附和有机物降解, 试验结果表明回收得到的羟基磷酸铁复合材料对 Pb(II) 的吸附能力为 43.203 mg/g。Shangguan Enbo 等^[72] 将在氮气保护下热解得到的磷酸铁锂回收料筛分球磨后, 与炭黑、 Bi_2S_3 、PTFE 以 80:10:5:5 比例混合后制备出负极

片, 以经过二次烧结的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极作为正极, 组装成碱性镍铁电池扣式电池。在 50 mA/g 电流密度下放电容量高达 242.2 mAh/g, 循环 100 次后容量保留约 97.5%。牛全海^[73] 将热解剥离后的 LFP 黑粉在稀盐酸中浸出锂和铁, 然后采用溶胶-凝胶法制备干凝胶, 干凝胶经过 800 °C/3 h 煅烧制备出锂铁氧体, 该材料表现出优异的磁性能, 可作为微波材料应用于吸波涂层和相控阵雷达的微波相转移器。

废旧磷酸铁锂回收利用过程中对提锂残渣进行高值化利用是十分必要的, 后续需继续加强对提锂残渣的高值化应用研究, 这样才能实现废旧磷酸铁锂材料的全组分回收, 对于废旧磷酸铁锂回收产业健康发展具有重大意义。

3 结束语和展望

目前我国新能源行业依然处于飞速发展过程中, 各应用领域对于磷酸铁锂电池的需求量不断攀升, 由于经济价值和环境效益的驱使, 废旧锂离子电池的回收处理在当下和未来仍旧是科研院所和企业研究和追捧的热点。纵观当前废旧 LiFePO_4 电池的回收现状, 依然存在回收工艺冗长、化学试剂用量多、三废排放量大、回收经济性有限等问题。这些问题制约着行业进一步发展, 未来废旧磷酸铁锂电池的回收应该从高效、环保、经济等以下几方面开展:

1) 优化工艺条件, 缩短工艺流程, 提高回收经济性。废旧 LFP 电池经济价值相对较低, 传统的湿法浸出工艺流程较长、操作复杂、酸碱消耗大、环保处理成本高、经济效益较差; 固相修复法对原料品质要求苛刻, 且再生产品在产业链下游接受度不高; 电化学法等目前仍处于实验室研究阶段, 距离大规模工业化应用仍需一定时间。但是回收过程的经济性是维持整个行业健康持续发展的关键, 因此如何切实地提高回收过程的经济效益是从业者长期坚持的方向和根本。

2) 开发绿色、环保的方法, 降低对环境的二次污染。废旧锂电池回收的初衷是降低废旧电池对环境污染, 提高资源利用率, 降低金属矿产开采和冶炼过程中的污染物排放量, 因此废旧锂电池回收各类工艺开发过程中应积极尽可能减少化学试剂的使用, 采用绿色、环保的试剂取代传统的强酸、强碱, 减少三废排放量, 最大程度降低锂电池回收对环境造成的二次污染。

3) 电池拆解工艺和金属材料回收紧密结合, 提

高回收效率和产品附加值。废旧磷酸铁锂电池回收方法具有多样性,因此回收过程中不能将所有电池“一锅碎”,不同规格、不同状态的电池应分类处理,因材施教,将目前已有的各类回收方法和拆解工艺相结合,实现废旧锂电池的高值化回收,刺激行业参与者的积极性。

总之,废旧磷酸铁锂电池回收方法要不断创新,各类回收工艺应相互耦合联用,使电池回收产业朝着低成本、高值化、低碳化、自动化、规模化的方向发展,使废旧磷酸铁锂回收实现全组分、大规模、高效益的回收。

[参考文献]

- [1] BI Haijun, ZHU Huabing, ZHAN Jialin, et al. Environmentally friendly automated line for recovering aluminium and lithium iron phosphate components of spent lithium-iron phosphate batteries [J]. *Waste Management & Research*, 2021,39(9):1164 – 1173.
- [2] Simon Dühren, Johannes Betz, Martin Kolek, et al. toward green battery cells: perspective on materials and technologies [J]. *Small Methods*, 2020,4(7): 1 – 38.
- [3] 伊维经济研究院. 中国锂离子电池行业发展白皮书(2022年)[R/OL]. 2022-04-06.
- [4] Green peace. 2030年新能源汽车电池循环经济潜力研究报告[R/OL]. [2020-10-29]. <https://www.greenpeace.org.cn/2020/10/29/ev-battery-media-brief-20201029/>.
- [5] PALACIN M R, GUIBERT A De. Why do batteries fail? [J]. *Science*, 2016(351):1253292.
- [6] Jędrzej Piątek, Semih Afyon, Tetyana M, et al. Sustainable Li-ion batteries: chemistry and recycling [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021,11(43): 2003456. 1 – 2003456. 31.
- [7] 谢英豪,余海军,欧彦楠,等. 废旧动力电池回收的环境影响评价研究[J]. *无机盐工业*, 2015,47(4): 43 – 46,61.
- [8] FAIZA Arshad, LI Li, KAMRAN Amin, Ersha Fan, et al. A comprehensive review of advancement in recycling anode and electrolyte from spent lithium ion batteries [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020,8(36): 13527 – 13554.
- [9] Nand Peeters, Koen Binnemans, Sofía Riaño. Solvometallurgical recovery of cobalt from lithium-ion battery cathode materials using deep-eutectic solvents [J]. *Green Chemistry*, 2020,22(13): 4210 – 4221.
- [10] THOMPSON D L, HARTLEY J M, LAMBERT S M, et al. The importance of design in lithium ion battery recycling—a critical review. *Green Chemistry*, 2020, 22(22): 7585 – 7603.
- [11] HOREH N B, MOUSAVI S M, SHOJAOSADATI S A. Bioleaching of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries using *Aspergillus niger* [J]. *Journal of Power Sources*, 2016,320: 257 – 266.
- [12] Wolf Andreas, Flegler Andreas, Prieschl Johannes, et al. Centrifugation based separation of lithium iron phosphate (LFP) and carbon black for lithium-ion battery recycling [J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2021(160): 108310. 1 – 108310. 9.
- [13] Elena Mossali, Nicoletta Picone, LUCA Gentilini, et al. Lithium-ion batteries towards circular economy: A literature review of opportunities and issues of recycling treatments [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020,264(C): 110500.
- [14] FAN Ersha, LI Li, WANG Zhenpo, et al. Sustainable recycling technology for Li-ion batteries and beyond: challenges and future prospects [J]. *Chemical Reviews*, 2020,120(14):7020 – 7063.
- [15] Federica Forte, Massimiliana Pietrantonio, Stefano Pucciarmati, et al. Lithium iron phosphate batteries recycling: an assessment of current status [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2020, 51(19):2232 – 2259.
- [16] FAN Min, CHANGXin, MENG Qinghai, et al. Progress in the sustainable recycling of spent lithium-ion batteries [J]. *Sustainable Materials*, 2021,1(2):241 – 254.
- [17] Jung Joey Chung-Yen, Sui Pang-Chieh, ZHANG Jiu-jun. A review of recycling spent lithium-ion battery cathode materials using hydrometallurgical treatments [J]. *Journal of Energy Storage*, 2021(3): 102217. 1 – 102217. 21.
- [18] ZHONG Xuehu, LIU Wei, HAN Junwei, et al. Pyrolysis and physical separation for the recovery of spent LiFePO₄ batteries [J]. *Waste Management*, 2019,89: 83 – 93.
- [19] ZHENG Rujuan, ZHAO Li, WANG Wenhui, et al. Optimized Li and Fe recovery from spent lithiumion batteries via a solution-precipitation method [J]. *RSC Advances*, 2016,6(49): 43613 – 43625.
- [20] 纪川. 废动力锂电池资源化技术实验研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2018.
- [21] LOU Wenbo, ZHANG Yang, ZHANG Ying, et al. A facile way to regenerate FePO₄ · 2H₂O precursor from

- spent lithium iron phosphate cathode powder: spontaneous precipitation and phase transformation in an acidic medium[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021(856):1-12.
- [22] 吴越, 裴锋, 贾璐路, 等. 从废旧磷酸铁锂电池中回收铝、铁和锂[J]. *电源技术*, 2014, 38(4):629-631.
- [23] 祝宏帅, 孙金峰, 胡启阳, 等. 磷酸体系应用于失效磷酸铁锂电池正极材料回收的研究[J]. *高校化学工程学报*, 2017, 31(5):1238-1244.
- [24] LI Huan, XING Shengzhou, LIU Yu, et al. Recovery of lithium, iron and phosphorus from spent LiFePO₄ batteries using stoichiometric sulfuric acid leaching system[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017(9):8017-8024.
- [25] 祝宏帅, 袁中直, 曾文强, 等. 废钴酸锂及磷酸铁锂正极材料联合浸出研究[J]. *电源技术*, 2020, 44(5):653-656, 672.
- [26] 荆乾坤. 典型锂离子电池正极材料的湿法回收与再生基础研究[D]. 北京科技大学, 2021.
- [27] 周有池, 文小强, 刘雯雯, 等. 废旧磷酸铁锂正极粉回收制备电池级碳酸锂工艺研究[J]. *世界有色金属*, 2018(23):176-179.
- [28] 祝宏帅, 张欢, 袁中直, 等. 废磷酸铁锂全组分资源化及杂质定向控制[J]. *高校化学工程学报*, 2021, 35(2):380-388.
- [29] SONG Yifan, XIE Boyi, SONG Shaole, et al. Regeneration of LiFePO₄ from spent lithium-ion batteries via a facile process featuring acid leaching and hydrothermal synthesis[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(11):3963-3971.
- [30] MAHANDRA Harshit, GHAREMANAhmad. A sustainable process for selective recovery of lithium as lithium phosphate from spent LiFePO₄ batteries[J]. *Resources, Conservation & Recycling*, 2021(175):105883.
- [31] JAI Kumar, SHEN Xing, LI Bo, et al. Selective recovery of Li and FePO₄ from spent LiFePO₄ cathode scraps by organic acids and the properties of the regenerated LiFePO₄[J]. *Waste Management*, 2020, 113(C):32-40.
- [32] PRASAD Yadava, CHAN Jun Jie, TAN Shermaine, et al. Recycling of cathode from spent lithium iron phosphate batteries[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020(968):123068.
- [33] 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.
- [34] XU Zhaodong, DAI Yang, HUA Dong, et al. Creative method for efficiently leaching Ni, Co, Mn, and Li in a mixture of LiFePO₄ and LiMO₂ using only Fe(III)[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021(11):3979-3984.
- [35] 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.
- [36] LI Haoyu, YE Hua, SUN Mingcang, et al. Process for recycle of spent lithium iron phosphate battery via a selective leaching-precipitation method[J]. *Journal of Central South University*, 2020, 27(11):3239-3248.
- [37] HE Kai, ZHANG Zhiyuan, ZHANG Fushen. A green process for phosphorus recovery from spent LiFePO₄ batteries by transformation of delithiated LiFePO₄ crystal into NaFeS₂[J]. *Journal of hazardous materials*, 2020(5):122614.1-122614.10.
- [38] ZHANG Jiafeng, HU Wenyang, ZOU Jingtian, et al. Directional High-Value Regeneration of Lithium, Iron, and Phosphorus from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(40):13424-13434.
- [39] 王萌萌, 张付申. 废旧锂电池的机械化学处理方法与机制[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(2):1069-1074.
- [40] 许斌. 废旧磷酸铁锂正极材料回收再生研究[D]. 昆明理工大学, 2019.
- [41] YANG Yongxia, ZHENG Xiaohong, CAO Hongbin, 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.
- [42] 许奎, 宋磊, 徐婷, 等. 废旧磷酸铁锂的高效回收再利用[J]. *电池*, 2021, 51(1):102-106.
- [43] 乔延超, 陈若葵, 阮丁山, 等. 一种废旧磷酸铁锂材料选择性提锂的方法:CN110331288A[P]. 2019-10-15.
- [44] LI Li, BIAN Yifan, ZHANG Xiaoxiao, et al. A green and effective room-temperature recycling process of LiFePO₄ cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Waste Management*, 2019(85):437-444.
- [45] LIU Kang, TAN Quanyin, LIU Lili, et al. Acid-free and selective extraction of lithium from spent lithium iron phosphate batteries via a mechanochemically induced isomorphic substitution[J]. *Environmental Sci-*

- ence & Technology, 2019, 53(16): 9781–9788.
- [46] 阿来拉姑, 张聪聪, 贺凯, 等. 机械化学活化对磷酸铁锂电池中锂选择性浸出特性的影响[J]. 环境工程学报, 2020, 14(11): 3136–3146.
- [47] Radovan Georgijević, Milica Vujković, Sanjin Gutić, et al. The influence of synthesis conditions on the redox behaviour of LiFePO_4 in aqueous solution[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 776: 475–485.
- [48] HUANG Bin, PAN Zhefei, SU Xiangyu, et al. Recycling of lithium-ion batteries: recent advances and perspectives[J]. Journal of Power Sources, 2018, 399: 274–286.
- [49] LI Zheng, LIU Dongfu, XIONG Jiachun, et al. Selective recovery of lithium and iron phosphate/carbon from spent lithium iron phosphate cathode material by anionic membrane slurry electrolysis[J]. Waste Management, 2020, 107(C): 1–8.
- [50] YU Juezhi, WANG Xun, ZHOU Mingyue, et al. A redox targeting-based material recycling strategy for spent lithium ion batteries[J]. Energy & Environmental science, 2019(9): 2672–2677.
- [51] LI Zheng, HE Lihua, ZHU Yunfei, et al. A green and cost-effective method for production of LiOH from spent LiFePO_4 [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020(42): 15915–15926.
- [52] LI ran, WU Junfeng, WANG Haiying, et al. Reliability assessment and failure analysis of lithium iron phosphate batteries[J]. Information Sciences, 2014, 259: 359–368.
- [53] LIU Xuan, WU Zhibo, Stanislav I S, et al. Heat release during thermally-induced failure of a lithium ion battery: impact of cathode composition[J]. Fire Safety Journal, 2016, 85: 10–22.
- [54] KALIAPERUMAL M, DHARANENDRAKU M S, PRASANNA S, et al. Cause and mitigation of lithium-ion battery failure—a review[J]. Materials, 2021, 14(19): 5676.
- [55] WANG Qingsong, MAO Binbin, Stanislav I S, et al. A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2019, 73: 95–131.
- [56] 杨秋菊, 赵世超, 王楠, 等. 废旧动力锂离子电池中磷酸铁锂的再生[J]. 电池, 2014, 44(1): 60–62.
- [57] HYUNG Sun Kim, EUN Jung Shin. Re-synthesis and Electrochemical Characteristics of LiFePO_4 Cathode Materials Recycled from Scrap Electrodes[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2013(3): 851–855.
- [58] 卞都成, 刘树林, 田院. 固相补锂法再利用废旧 LiFePO_4 正极材料及电化学性能[J]. 无机盐工业, 2016, 46(2): 71–74.
- [59] 陈永珍, 黎华玲, 宋文吉, 等. 废旧磷酸铁锂材料碳热还原固相再生方法[J]. 化工进展, 2018, 37(S1): 133–140.
- [60] GUAN Lingyu, LIU Meihua, YU Fan, et al. A LiFePO_4 regeneration method based on PVAc alcoholysis reaction[J]. Renewable Energy, 2021(C): 559–567.
- [61] SUN Qifang, LI Xuelei, ZHANG Hongzhou, et al. Re-synthesizing LiFePO_4/C materials from the recycled cathode via a green full-solid route[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 818: 361–365.
- [62] 郑茹娟, 刘元龙, 马全新, 等. 废旧锂离子电池中 Li, Fe 和 V 的回收及 $x\text{LiFePO}_4\text{-}y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的制备[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(1): 344–350.
- [63] WEI Song, LIU Jianwen, LEI You, 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.
- [64] JING Qiankun, ZHANG Jialiang, LIU Yubo, et al. Direct regeneration of spent LiFePO_4 cathode material by a green and efficient one-step hydrothermal method[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(48): 17622–17628.
- [65] XU Panpan, DAI Qiang, GAO Hongpeng, et al. Efficient direct recycling of lithium-ion battery cathodes by targeted healing[J]. Joule, 2020, 4(12): 2609–2626.
- [66] 张家靓, 王成彦, 刘子潇, 等. 一种低锂用量下失效磷酸铁锂正极材料补锂修复方法: CN113629244B[P]. 2022–06–24.
- [67] 高强. 二维片状 LiFePO_4/C 制备及废旧 LiFePO_4 电极材料回收再利用研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2019.
- [68] FAN Min, MENG Qinghai, CHANG Xin, et al. In situ electrochemical regeneration of degraded LiFePO_4 electrode with functionalized prelithiation separator[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(18): 2103630. 1–2103630. 10.
- [69] WANG Tao, YU Xiaoshuang, FAN Min, et al. Direct regeneration of spent LiFePO_4 via a graphite prelithiation strategy[J]. Chemical Communications, 2020, 56: 245–248.
- [70] 杨则恒, 张俊, 吴情, 等. 废旧锂离子电池正极材料

- LiFePO₄/C 的 电 化 学 修 复 再 生 [J]. 硅 酸 盐 学 报, 2013,41(8):1051-1056.
- [71] XU Lei, CHEN Chen, HUO JiangBo, et al. Iron hydroxyphosphate composites derived from waste lithium-ion batteries for lead adsorption and Fenton-like catalytic degradation of methylene blue[J]. Environmental Technology & Innovation, 2019,16:100504.
- [72] Shangguan Enbo, WANG Qin, WU Chengke, et al. Novel application of repaired LiFePO₄ as a candidate anode material for advanced alkaline rechargeable batteries [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(10):13312-13323.
- [73] 牛全海. 废旧磷酸亚铁锂电池制备锂铁氧体的研究 [D]. 新乡:河南师范大学, 2014.

Research Progress on Recycling and Utilization of Cathode Materials for Spent Lithium Iron Phosphate Batteries

QUAN Chaoming, WANG Min, PENG Zhengjun, LU Qichang

Abstract: Considering the energy crisis, environmental problems and the constraints of lithium resources on the development of lithium battery industry, the recycling of waste lithium batteries is a very necessary and meaningful work. In this paper, the recycling methods of waste lithium iron phosphate battery cathode materials were reviewed, including chemical precipitation method, selective leaching method, mechanochemical method, electrochemical lithium extraction method and other valuable element extraction technologies, as well as solid phase repair regeneration, hydrothermal repair regeneration, electrochemical repair regeneration and other repair regeneration technologies, and the advantages and disadvantages of different recycling methods were pointed out. In view of the problems existing in the recycling of spent lithium iron phosphate battery cathode materials at the present stage, the prospect was put forward, which provide a reference for the subsequent research and industrial application of spent lithium iron phosphate battery recycling.

Key words: spent lithium batteries; cathode material; valuable metals; repair regeneration; chemical precipitation method; selective leaching; solid phase repair regeneration; hydrothermal repair regeneration