

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2020.11.010

废旧磷酸铁锂正极材料回收再生研究进展

靳 星¹, 贾美丽², 杜 浩^{2,3}, 郑诗礼², 张 懿², 王少娜², 李兴彬¹, 魏 昶¹

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093;

2. 中国科学院过程工程研究所 绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190;

3. 中国科学院大学 国际学院, 北京 100049)

摘 要:磷酸铁锂是动力型锂离子电池的理想正极材料,在新能源汽车领域得到广泛应用。磷酸铁锂动力电池将是国内未来几年废旧电池回收的重点。目前已报导的废旧磷酸铁锂正极材料回收再生技术多处于研发阶段,以中国学者的研究成果居多。介绍了国内外 LiFePO_4 正极材料的多种回收再生方法,包括高温直接再生和高温修复再生技术、湿法回收以及再生技术、生物回收技术等,并总结了各自的优缺点,指出废旧磷酸铁锂正极材料回收再生未来仍将以湿法回收为主,需在介质循环、高效除杂等方面继续改进,实现正极材料的低成本、绿色、高效回收,加快技术的产业化进程。

关键词:废旧磷酸铁锂;正极材料;高温再生;湿法回收

中图分类号:X78

文献标志码:A

文章编号:2095-1744(2020)11-0064-10

Research Progress on Recovery of Spent Lithium Iron Phosphate Cathode Materials

JIN Xing¹, JIA Meili², DU Hao^{2,3}, ZHENG Shili², ZHANG Yi², WANG Shaona²,
LI Xingbin¹, WEI Chang¹

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology,

Kunming 650093, China; 2. Key Laboratory of Green Process and Engineering,

Institute of Process Engineering, Beijing 100190, China;

3. International College, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Lithium iron phosphate is an ideal cathode material for power lithium-ion batteries, it has been widely used in the new energy vehicles field. The recycle of spent lithium iron phosphate power batteries will be the focus of spent batteries recycling area in the next few years. At present, most of reported technologies for the recycling of spent lithium iron phosphate cathode materials were researched by Chinese scholars and still under laboratory stage. This article introduces various recycling methods of spent LiFePO_4 cathode materials, including direct roasting regeneration and repair roasting regeneration technology, hydrometallurgical recovery and regeneration technology, and biological recovery technology, and their advantages and disadvantages are summarized. Hydrometallurgical method maybe the suitable and better way to realize the recovery and

收稿日期:2020-03-27

基金项目:国家自然科学基金国际(地区)合作与交流项目(51761135108)

Fund: Supported by the Project of International Cooperation and Exchanges NSFC(51761135108)

作者简介:靳 星(1996—),男,硕士研究生,研究方向为动力电池回收。

通信作者:魏 昶(1962—),男,博士,教授,研究方向为湿法冶金。

引用格式:靳 星,贾美丽,杜 浩,等. 废旧磷酸铁锂正极材料回收再生研究进展[J]. 有色金属工程,2020,10(11):64-72.

JIN Xing, JIA Meili, DU Hao, et al. Research Progress on Recovery of Spent Lithium Iron Phosphate Cathode Materials[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(11): 64-72.

regeneration of spent lithium iron phosphate cathode materials, but many researchs works still need to be done to improve the medium circulation and impurity-removing efficiency. Thus, a low-cost, green, and efficient method of spent cathode materials recycling will be established, and it may help to accelerate the industrialization process of recycling of spent batteries.

Key words: spent lithium iron phosphate; cathode material; high temperature regeneration; hydrometallurgical recycling

磷酸铁锂正极材料具有 $170 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的理论比容量和 3.5 V 的对锂充电平台,与传统锂电池材料相比,原料来源广泛、安全性能突出、循环性能好、热稳定性好、成本低、无环境污染,是动力型锂离子电池的理想正极材料^[1-2]。近年来,随着新能源汽车补贴程度的降低,并且装配三元电池的汽车事故不断,磷酸铁锂电池的低成本以及安全性优势日益明显,在电动自行车、电动大巴、电动公交车、特种车、大规模储能行业得到了广泛应用^[3]。2019 年以来国家工信部发布的新能源汽车推广应用推荐车型目录中,磷酸铁锂电池配套的车型比例一直在上升,《新能源汽车推广应用推荐车型目录(2019 年第 7 批)》中磷酸铁锂电池配套的车型有 240 款,占比达 68%。目前已经有多家整车企业确认将在部分乘用车上开始使用磷酸铁锂电池,包括江淮汽车、北汽新能源、江西昌河汽车、合众新能源、东风汽车等。中国电动汽车百人会上动力汽车巨头比亚迪宣布将于 2020 年 5~6 月份推出体积比能量密度提升 50%、寿命长达 8 年 120 万公里、成本节约 30% 的全新一代磷酸铁锂电池。因此,从行业发展及国家政策方面分析,预计未来磷酸铁锂动力电池的市场占有率将不断攀升。

根据第一电动网统计,2015 年中国动力电池出货量为 $15.7 \text{ GW} \cdot \text{h}$,其中 LiFePO_4 电池占 69%。动力电池的使用年限一般为 3~5 年,纯电动客车配套的电池几乎全部为磷酸铁锂,在行业初期磷酸铁锂为最主流的动力电池配套体系。磷酸铁锂电池的报废期将首先到来,未来几年更是将出现爆发式的磷酸铁锂电池退役潮。因此,磷酸铁锂动力电池将是废旧电池回收的重点。

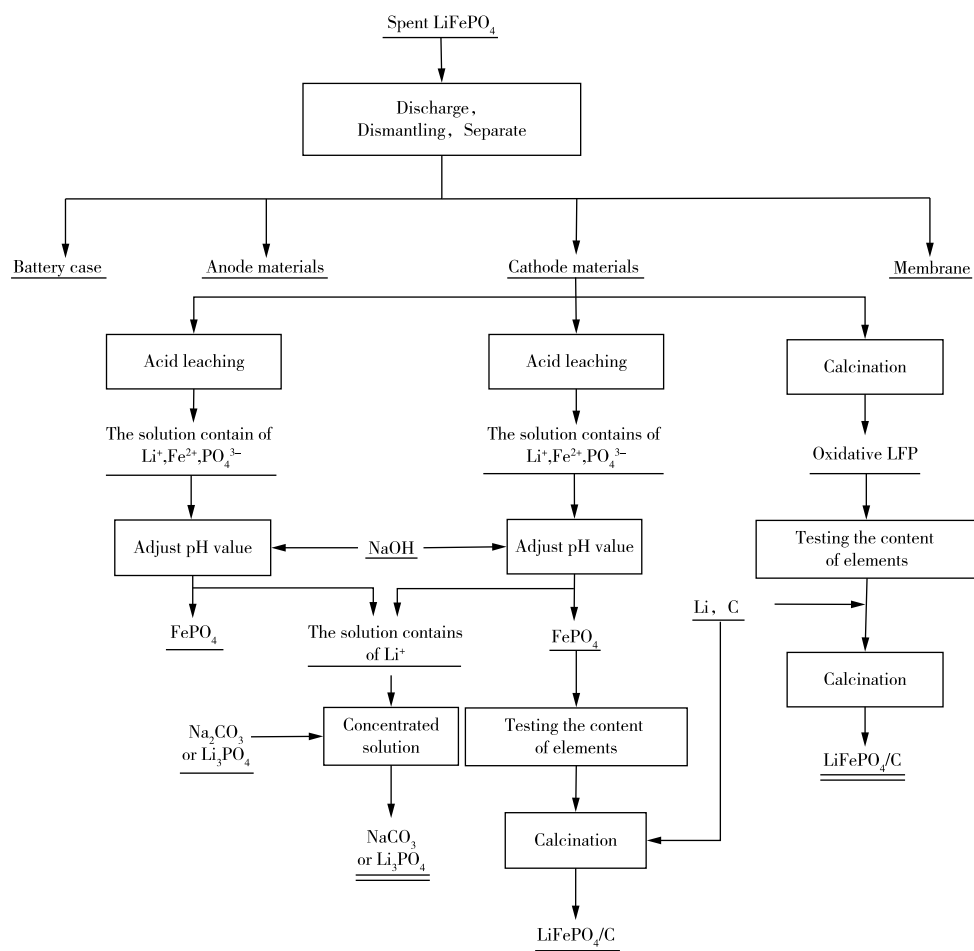
废旧锂离子电池正极材料中含有的锂资源为国家战略金属,同时也是我国的紧缺资源,实现正

极材料中锂的清洁回收意义重大^[4]。而且, LiFePO_4 废旧电池的回收再利用不仅可以减少环境污染,还具有一定的经济效益,对电池行业的可持续发展具有极大的推进作用。因此,本文聚焦于近年来国内外废旧磷酸铁锂电池回收、再利用处理,以及利用回收后得到的产品合成正极材料的技术,对相关技术进行了调研、分析、归纳,可为推动未来废旧磷酸铁锂电池回收技术的工业化应用提供一定的参考价值。

1 废旧锂离子动力电池回收现状

目前废旧锂离子动力电池回收主要有两种方法:梯次利用和拆解回收。新能源汽车的动力电池衰减之后如果直接拆解会造成严重的资源浪费,可将容量下降到 80% 以下的车用动力电池进行梯次利用,应用到低级别的光伏、基站储能、家庭储能等领域,实现二次利用和最大化利用。国外的动力电池主要以梯次利用为主,例如德国、美国、日本等通过立法回收,建立了完善的市场化回收体系。拆解回收是将电池进行拆解并资源化回收利用,是指对于电池容量下降到 50% 以下无法继续使用的电池,以及梯次利用后的报废电池。国内的锂离子电池回收相关理论研究和工程示范起步较晚,并且动力电池梯次利用的商业化规范度较低,市场管理较混乱,目前主要以拆解回收原材料为主。

废旧动力电池的回收流程一般为预处理、分离、回收、除杂和再利用。磷酸铁锂电池的回收工艺流程如图 1 所示,废旧 LiFePO_4 电池首先经过放电、拆解,将电池壳、负极材料、正极材料以及隔膜等部件拆解分离,然后分别回收。其中,正极材料通过热处理、碱浸或有机溶剂法来分离活性物质,再采用高温直接再生或湿法工艺回收其中的有价金属。

图 1 废旧磷酸铁锂回收工艺流程^[5]Fig. 1 Flowsheet of the recovery process of spent lithium iron phosphate^[5]

2 废旧磷酸铁锂正极材料回收研究再生进展

废旧磷酸铁锂正极材料回收再生工艺主要可分为高温再生和湿法回收两种。

2.1 高温再生

高温再生是指通过高温焙烧除去废旧磷酸铁锂材料中的杂质,以及补充相应的元素进行修复从而达到材料再生目的。高温再生磷酸铁锂正极材料工艺总结^[6-16]如表 1,可分为高温直接再生和高温修复再生技术。

2.1.1 高温直接再生技术研究进展

高温直接再生技术一般需要将废旧电池材料经过破碎处理、筛分后得到废旧阴极材料,在高温的情况下去除一定的杂质,或者将回收的 LiFePO_4 材料经过高温氧化为反应中间体,然后各元素在热力学反应过程再结晶,进而实现材料的再生。该方法对回收材料中的杂质含量要求较高,回收材料需要进行一定的除杂工艺,否则将导致得到的合成材料纯度较低。

KIM 等^[8]通过一种简单的热处理方法,将废旧磷酸铁锂材料在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 氮气流作用下热分解 30 min ,成功地从铝箔中分离出了含有 CMS 和 SBR 的活性物质,实现了 LiFePO_4 正极材料的回收。将回收的 LiFePO_4 活性材料、丁苯橡胶和羧甲基纤维素钠混合制成再生阴极,再生阴极的充放电容量分别为 $136.58\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 $135.02\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,较原材料容量提升并不明显。CHEN 等^[17]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,分离铝箔、溶解电解质等物质,在高温下球磨、筛分和热处理碱溶得到的物质 1 h ,获得再生的 LiFePO_4 正极材料。结果表明在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热处理得到的正极材料电化学性能最佳,为废旧磷酸铁锂正极材料的热处理开辟了一条新的路径。WANG 等^[6]等通过提高焙烧温度和延长焙烧时间得到了材料电化学性能更加优异的合成正极材料。具体方法为:先在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 预处理 2 h ,后在 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧 7 h ,得到的正极材料在 0.2C 下的首次放电比容量为 $150.99\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

表 1 高温再生磷酸铁锂实验条件和电化学性能

Table 1 Experimental conditions and electrochemical performance of high-temperature regenerated lithium iron phosphate

Raw material	Supplement	Roasting temperature and time	Electrochemical performance	Research institute	Reference
Direct regeneration	—	300 ℃, 2 h 750 ℃, 7 h	150.99 mA · h/g at 0.2C 99.96 mA · h/g at 20C the capacity retention of 92.96% after 1 000 cycles at 0.5C	Central South University	[6]
	(sLFP):(nLFP)=3:7	700 ℃, 8 h	144 mA · h/g at 0.1C	Hubei University	[7]
	—	500 ℃, 30 min	135.02 mA · h/g at 0.1C 112.36 mA · h/g at 1C	Korea University	[8]
Reparative regeneration	Li ₂ CO ₃	650 ℃, 1 h	147.3 mA · h/g at 0.1C The capacity retention of 95.32% after 100 cycles at 0.2C	Tianjin University of Technology	[9]
		700 ℃, 3 h	152.42 mA · h/g at 0.5C The capacity retention of 97.71% after 200 cycles at 0.5C	Central South University	[10]
	Li ₂ CO ₃ glucose	350 ℃, 4 h; 650 ℃, 9 h	159.6 mA · h/g at 0.1C 86.9 mA · h/g at 20C The capacity retention of 91% after 1 000 cycles at 10C	Hefei University of Technology	[11,12]
	Li ₂ CO ₃ FeC ₂ O ₄ (NH ₄)H ₂ PO ₄	700 ℃, 2 4h	148 mA · h/g at 0.1C 94.9 mA · h/g at 5C The capacity retention of 98.9% after 50 cycles at 1C	Kunming University of Science and Technology	[13]
		500 ℃, 12 h; 700 ℃, 12 h	141.5mA · h/g at 0.1C 104.13 mA · h/g at 3C The capacity retention of 97.8% after 100 cycles at 1C	CALB	[14]
		400 ℃, 3 h; 650 ℃, 10 h	134 mA · h/g at 0.1C The capacity retention of 86.04% after 50 cycles at 0.1C	Guangzhou Institute of Energy Conversion	[15]
	V ₂ O ₅ 、 Li ₂ CO ₃ 、 NH ₄ H ₂ PO ₄	450 ℃, 4 h; 700 ℃, 6 h	153.4 mA · h/g at 0.1C 142.6 mA · h/g at 1C The capacity retention almost no attenuation after 100 cycles at 1C	Kunming University of Science and Technology	[16]

2.1.2 高温修复再生法研究进展

高温修复再生法是指添加相应的元素源后高温处理,通过补充元素的方式起到修复作用,进而提高回收材料电化学性能的方法^[18]。将废旧磷酸铁锂正极材料除杂,然后添加适当的铁源、锂源或磷源化合物,将铁、锂、磷的摩尔比调整到一定比例,最后加入碳源,经球磨、控制焙烧制度等在惰性气氛中煅烧得到不同电化学性能的磷酸铁锂正极材料。

LiFePO₄中活性锂的损失是电池容量衰减的主要原因之一,因此,研究人员普遍认为 LiFePO₄材料具备通过补充活性锂及其它损失元素直接修复的潜力^[18]。LI 等^[9]通过补加 Li₂CO₃,在 650 ℃高温反应 1 h 得到再生的 LiFePO₄正极材料,其首次放电比容量为 147.3 mA · h/g,电化学性能仅能满足中端锂离子电池要求,无法将容量提升至理论容量左右。而 LI 等^[10]采用 DMC 溶液清洗从电芯中分离得到 LiFePO₄,通过加入适量的 Li₂CO₃,使材料的

Li:Fe 比为 1:1,并且掺杂一定的有机碳源,焙烧得到的样品在 0.5C 下首次放电比容量为 152.42 mA · h/g,循环 200 次容量保持率为 97.71%。与未处理的 LFP 相比,原位包覆的碳层提高了导电率,并且补加的 Li₂CO₃使得容量和循环稳定性有很大的提升。卞都成等^[11-12]在补加 Li₂CO₃的基础上,通过添加葡萄糖,在相同的焙烧条件下,再生得到的样品电化学性能和循环稳定性都得到一定提升。另外,发现梯度升温可导致再生磷酸铁锂循环性能更优。除此之外,还可以通过掺杂金属离子来改善磷酸铁锂的电化学性能。

高温再生技术仅需要对原料补加一定量的 Li、Fe、P,不破坏磷酸铁锂的结构,不需要使用大量酸碱试剂,对环境的污染较小,工艺流程简单、易操作且环保,但是因铝、铜等杂质的存在会对修复的电池材料的电化学性能有一定的影响,对废旧电池正极材料的纯度要求较为苛刻,且高温回收的成本较高。

2.2 湿法回收

废旧磷酸铁锂正极材料的湿法回收主要是指其中有价金属锂、铁、磷的回收。湿法回收磷酸铁锂典型的工艺流程^[19]主要包括以下步骤:

1) 拆解、破碎、分离阴极,得到废旧磷酸铁锂正极材料;

2) 碱熔法溶解铝箔,分离得到废旧 LiFePO_4 ;

3) 采用 H_2SO_4 或 HNO_3 和 H_2O_2 进行酸浸,将 LiFePO_4 残渣进行浸出;

4) 选择 NaOH 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为铁沉淀剂进行化学沉淀,得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$;

5) 采用饱和 Na_2CO_3 作为锂沉淀剂,将含锂溶液从一次沉淀后的残液中分离,得到 Li_2CO_3 。

结果表明, H_2SO_4 法和 HNO_3 法所得锂的浸出率均超过80%,且制备的氢氧化铝均可以回收再利用,水热沉淀回收的 Li_2CO_3 纯度可达到电池级要求,有利于实现工业化生产。但是,该工艺对于沉淀得到的锂盐纯度难以控制,对设备的耐腐蚀性要求高,并且正极材料中与锂共存的铝、铜、铁等金属将被同步浸出,为得到合格的碳酸锂产品,需实现上述几种金属的同步脱除,难度极大,将导致更高的回收

成本。

2.2.1 酸浸工艺研究进展

近年来国内许多研究机构相继提出不同的酸浸工艺处理废旧磷酸铁锂,以提高锂的回收率,相关技术归纳如表2~3所示。采用 HCl 浸出工艺的研究机构分别为郑州大学和湘潭大学等^[20-21],其中,HUANG等^[20]采用质量分数为20%的 HCl 和体积分数为30%的 H_2O_2 作为浸出剂,在60℃、2h浸出废旧磷酸铁锂正极材料,锂的浸出率仅为92.15%,并且得到的产物无法直接用作再生磷酸铁锂的前驱体材料;王轩等^[21]在此基础上,采用5 mol/L的 HCl 、无 H_2O_2 、60℃处理废旧磷酸铁锂正极材料,锂的浸出率为96%,大大提高了浸出效率。采用 H_2SO_4 浸出工艺的研究机构有福州大学、中南大学、哈尔滨工业大学等^[22-24],其中LI等^[22]采用低浓度的硫酸,在双氧水的氧化作用下,得到锂的浸出率为96.85%,而TAO等^[23]采用低浓度的硫酸、不添加双氧水的情况下,得到的锂浸出率为98.48%,滤液中残留的Fe仅为0.01%,并且得到可以用来再生制备磷酸铁锂的前驱体原料 FePO_4 和 Li_3PO_4 。采用 H_3PO_4 浸出工艺的研究机构分别为东北大学、合

表2 湿法回收 LiFePO_4 浸出条件及产物

Table 2 Leaching conditions and products of wet recovery LiFePO_4

Leaching reagent	Leaching conditions	Leaching rate/%	Product	Research insitiue	Reference
HCl 20% H_2O_2	60℃, 2 h S/L=1:5	Li:92.15 Fe:91.73	FeCl_3 ; Li_3PO_4	Zhengzhou University	[20]
HCl 5 mol/L	60℃, 4 h	Li:96	FePO_4 Li_3PO_4	Xiangtan University	[21]
H_2SO_4 0.3 mol/L, H_2SO_4 : H_2O_2 =0.57:2.07	L/S:10 mL/g, 60℃, 2 h	Li:96.85 Fe:0.027	FePO_4 Purity 95.56% Li_3PO_4	Fuzhou University	[22]
H_2SO_4 0.28 mol/L	$n(\text{Li})/n(\text{H}_2\text{SO}_4)$:2.63, 85℃ 240 min	Li:98.48 Fe:0.01	FePO_4 Li_3PO_4	Central South University	[23]
H_2SO_4 2.5 mol/L	60℃, 4 h, L/S:10	Li:97 Fe:98	FePO_4 Li_2CO_3	Harbin Institute of Technology	[24]
H_3PO_4 0.5 mol/L	Room temperature, 1 h	95	FePO_4 LiH_2PO_4	Hefei University of Technology	[25]
H_3PO_4 0.6 mol/L	Ball-milling activation 2 h, S/L:50 g/L, 20min	Li:94.29 Fe:97.67	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Li_3PO_4	Northeastern University	[26]
H_3PO_4 0.8 mol/L 4% (vol) H_2O_2	40℃, 40 min, 30 mL/g	Li:97.57 Fe:0.93	Purity:98.4% Li_3PO_4	Shaanxi University of Science & Technology	[27,28]
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.3 mol/L	80℃, 1 h, S/L:60 g/L	Li:98	$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Beijing Institute of Technology	[29,30]
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	$m(\text{H}_3\text{Cit}):m(\text{LFP})=20$	Li:97.82 Fe:95.62	Li_2CO_3	Beijing Institute of Technology	[31]
20% H_3PO_4	80℃, 1 h	Li>95	FePO_4 Li_2CO_3	Institute of Process Engineering	[32]
CH_3COOH 0.8 mol/L 6% vol H_2O_2	L/S:120 g/L, 50℃, 30 min	Li:95.05	99.95% Li_2CO_3	Northeastern University	[33]

表 3 湿法回收再生 LiFePO_4 电化学性能Table 3 Electrochemical performance of wet recycling LiFePO_4

Leaching reagent	Product	Supplement	Reaction conditions	Electrochemical performance	Reference
H_2SO_4	FePO_4 Li_2CO_3	20% sucrose	300 °C, 4 h; 700 °C, 10 h	152.2 mA · h/g at 0.2C The capacity retention of 91.6% after 20cycles at 5C	[24]
H_3PO_4	FePO_4 LiH_2PO_4	Li_2CO_3 20% glucose	350 °C, 4 h; 650 °C, 9 h	159.3 mA · h/g at 0.1C The capacity retention of 95.4% after 500 cycles at 5C	[25]
H_3PO_4	FePO_4	Li_2CO_3	800 °C	136.1 mA · h/g at 0.1C the capacity retention of 97.2% after 50 cycles at 0.2C	[27]
HCl	Li_3PO_4	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 5% Ascorbic acid	200 °C 6 h	144.25 mA · h/g at 1C The capacity retention of 96.7% after 200 cycles at 1C	[34]
	FePO_4	Li_2CO_3 20% Glucose	N2, 300 °C, 2 h; 700 °C, 10 h	141.2 mA · h/g at 0.2C 1C 134.5 mA · h/g	
HCl	FePO_4	Li_2CO_3	700 °C, 8 h	168.51 mA · h/g at 0.1C The capacity retention of 99.36% after 25 cycles at 1C	[35]

肥工业大学、中科院过程所等^[25-28]。YANG 等^[26]在酸浸工艺处理之前,通过球磨活化处理,提高了锂的浸出率,而过程所采用的磷酸浸出工艺获得 FePO_4 和 Li_2CO_3 产品,磷酸循环利用,可以实现整个回收流程无废液产生,其中锂的回收率达到 95% 以上。

2.2.2 酸浸再生工艺研究进展

回收的 LiFePO_4 分解获得前驱体 FePO_4 及锂源后再合成 LiFePO_4 材料是一个研究热点^[26,35]。针对酸浸之后获得的前驱体再合成 LFP 的相关文献报道较少,得到的 FePO_4 一般采用碳热还原法补加一定的碳酸锂和碳源高温合成 LFP。ZHENG 等^[24]采用 H_2SO_4 为浸出试剂,得到前驱体 FePO_4 和 Li_2CO_3 ,通过补加质量分数为 20% 的蔗糖,300 °C 反应 4 h 后,继续在 700 °C 反应 10 h 得到再生的 LiFePO_4 ,其电化学性能表现优异,0.2C 倍率下首次放电比容量为 152.2 mA · h/g,高倍率 5C 下循环充放电 20 次容量保持率为 91.6%。而陕西科技大学、湘潭大学、合肥工业大学等采用盐酸以及磷酸作为浸出试剂,得到 FePO_4 前驱体,也通过补加碳酸锂和一定的碳源,通过高温焙烧得到电化学性能优异的再生 LFP 材料;而 WANG 等^[34]采用盐酸浸出不仅得到磷酸铁前驱体,还得到磷酸锂,磷酸锂前驱体通过补加硫酸亚铁和 5% 抗坏血酸,200 °C 下水热反应 6 h,也再生得到了 LFP 材料,材料在 1C 倍率下放电比容量为 144.25 mA · h/g,循环充放电 200 次容量保持率为 96.7%。

2.3 生物浸出回收技术

生物浸出回收技术主要是利用微生物浸出,将废旧电池体系中的有价金属转化成可溶性化合物,然后选择性地溶解出来,再将溶液中有价金属与杂质组分进行分离,最后得到锂、铁等有价金属。生物回收技术在处理废旧电池领域最早应用于回收镍-镉电池,针对废旧 LiFePO_4 电池的回收尚处于研发阶段。仅有 XIN 等^[36]采用硫-氧化硫硫杆菌体系处理废旧 LiFePO_4 电池,对 LiFePO_4 中 Li 的浸出率为 98%,Li 的浸出主要是由于 H_2SO_4 的溶解作用,细胞连续生产 H_2SO_4 和接触机理使生物浸出比化学浸出具有更好的性能。但是生物浸出技术的菌群培育周期较长,浸出周期比较繁琐,难以得到有效的控制,其在工业化应用方面有一定的限制,生物浸出可通过不断提高菌群的培育速度和浸出时间从而提高吸附金属离子速率等,以促进技术的进一步发展。

2.4 其他回收工艺

除高温工艺、湿法回收、生物浸出外,还有一些新的回收工艺。如 SHANGGUAN 等^[37]以废旧 LiFePO_4 为原料制备新型镍铁二次电池正极材料 $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{FeS}$ 复合材料,并且该作者对 LiFePO_4/C 添加了 Bi_2S_3 进行修复,与 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 一起合成高碱性镍铁电池^[38],为 LiFePO_4 的回收提供新的路径。WANG 等^[39]通过石墨阴极预锂化策略来补充废旧 LFP 中损失的锂。而 ZHANG 等^[40]用硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)将 LiFePO_4 氧化为 FePO_4 ,其中锂以 Li_2CO_3 的形式得以回收。LIU 等^[41]采用 NaCl 无

酸选择性提锂,实现了钠(Na)与 LiFePO_4 晶体中锂的同构取代,以 Na_2CO_3 为唯一试剂,可以同时实现 NaCl 的再生,以及析出的 Li_2CO_3 的回收。YU 等^[42]通过 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 作为可再生氧化还原介质与材料之间的氧化还原靶向反应,将 LiFePO_4 分解成 FePO_4 和 Li^+ ,锂的回收去除率高达 99.8%,并且 Li^+ 以 LiOH 的形式再生。这种方法不涉及具有腐蚀性的化学物质,且化学物质消耗量极小,原则上不会产生二次污染。SONG 等^[43]通过水热法将废旧的磷酸铁锂正极材料再生并且掺杂 5% 的石墨烯,160 °C 反应 6 h 制备的样品,通过对比固相法 650 °C 焙烧 2 h 得到的样品,水热法制备的样品性能更加优异,样品在 0.2C 首次放电比容量为 162.8 mA · h/g,0.2C 倍率

下循环 100 次容量保持率为 99.63%。

2.5 已有研发技术比较

表 4 为现有研发技术产业化现状及其工艺优势、劣势比较。从表 4 可以看出,各大电池企业更为青睐湿法回收技术,其中包括以湖南邦普、格林美等为代表的大型电池企业,也有在电池回收领域起步较晚的后起企业如深圳佳彬、武汉杰瑞特、湖北昊瑞等。高温再生技术因其环境代价较低,以湖南邦普为代表的企业采用此方法对废旧磷酸铁锂正极材料进行回收。生物回收技术虽可实现锂的高效回收,但因其处理周期长、条件难以控制,且工业化应用难度大,难以成为废旧电池回收行业主流工艺。

表 4 现有研发技术比较

Table 4 Comparison of the existing research technologies

Recycle technology	Industrialization	Advantages	Disadvantages
Direct regeneration	Small-scale industrialization	Method is simple, short process, with less acid and alkali	High energy consumption, strict impurity removal
Repair regeneration	Hunan Bangpu etc.		
Wet recovery	H_2SO_4	Mature technology, high metal recovery rate, high purity of product	Complex process, high cost, waste acid and alkali, etc.
	Hunan Bangpu, GEM		
	HCl		
	Shenzhen Jiabin, Hubei Haorui, etc.		
Biological recovery	H_3PO_4	Environmentally friendly, low equipment requirements	Long processing cycle and the conditions are uncontrollable
	Wuhan Ruijiete, Shenzhen Jiabin, Hubei Haorui, etc.		

3 结论与展望

1) 高温再生技术工艺简单、流程短,且物耗少、对环境的污染较低,但该工艺能耗较高,且对于废旧材料的前处理要求严苛,需要进行严格的除杂以避免杂质残留,影响合成材料的电化学性能。

2) 湿法回收技术较为成熟,对废旧电池的前处理要求比较低,可以实现较高的金属回收率,从而得到高纯度的前驱体材料,设备及技术易于实现工业化应用,有望成为未来废旧磷酸铁锂电池回收的工业化技术。

3) 生物回收技术优点是环境友好、对设备要求低,缺点是技术尚不成熟,花费周期长,并且浸出条件难以控制,大规模工业化应用难度大。

4) 废旧磷酸铁锂电池回收再生技术未来仍将以湿法回收为主,但仍需在杂质脱除、介质循环上进行大量研究工作,以实现废旧磷酸铁锂电池正极材料的低成本、绿色、高效回收,推动行业的可持续发展。

参考文献:

[1] ANDRESSO A S, THOMAS J O, KALSKA B, et al.

Thermal stability of LiFePO_4 -based cathodes [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2000, 3 (2): 66-68.

[2] DELACOURT, CHARLES, POIZOT P, TARASCON J, et al. The existence of a temperature-driven solid solution in Li_xFePO_4 for $0 \leq x \leq 1$ [J]. nature materials, 2005, 4(3): 254-260.

[3] HARPER G, SOMMERVILLE R, KENDRICK E, et al. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles [J]. Nature, 2019, 575: 75-86.

[4] WANG W, WU Y F. An overview of recycling and treatment of spent LiFePO_4 batteries in China [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2017, 127: 233-243.

[5] 张英杰, 许斌, 梁风, 等. 废旧磷酸铁锂电池正极材料的回收研究现状 [J]. 人工晶体学报, 2019(5): 800-808. ZHANG Yingjie, XU Bin, LIANG Feng, et al. Research status of recycling of cathode materials for waste lithium iron phosphate battery [J]. Journal of Intraocular Lens, 2019(5): 800-808.

[6] 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.
- [7] SONG X, HU T, LIANG C, et al. Direct regeneration of cathode materials from spent lithium iron phosphate batteries using a solid phase sintering method[J]. Rsc Advances, 2017, 7(8): 4783-4790.
- [8] KIM, H S, SHIN E J. ChemInform abstract; Re-synthesis and electrochemical characteristics of LiFePO_4 cathode materials recycled from scrap electrodes[J]. Cheminform, 2013, 44(3): 851-855.
- [9] LI X, ZHANG J, SONG D, et al. Direct regeneration of recycled cathode material mixture from scrapped LiFePO_4 batteries[J]. Journal of Power Sources, 2017, 345: 78-84.
- [10] LI J, WANG Y, WANG L H, et al. A facile recycling and regeneration process for spent LiFePO_4 batteries[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2019, 30: 14580-14588.
- [11] 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, 48(2): 71-74.
- BIAN Ducheng, LIU Shulin, TIAN Yuan. Recycling of spent LiFePO_4 cathode materials by solid-phase lithium method and electrochemical performance[J]. Inorganic Salt Industry, 2016, 48(2): 71-74.
- [12] 卞都成, 刘树林, 孙永辉, 等. 废旧 LiFePO_4 正极材料的循环利用及电化学性能[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(11): 1511-1516.
- BIAN Ducheng, LIU Shulin, SUN Yonghui, et al. Recycling and electrochemical performance of waste LiFePO_4 cathode materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2015, 43(11): 1511-1516.
- [13] 谢英豪, 余海军, 欧彦楠, 等. 从废旧动力电池中回收制备磷酸铁锂[J]. 电源技术, 2014, 38(12): 2239-2241, 2257.
- XIE Yinghao, YU Haijun, OU Yannan, et al. Recovery and preparation of lithium iron phosphate from waste power battery[J]. Power Supply Technology, 2014, 38(12): 2239-2241, 2257.
- [14] 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.
- YANG Qiujie, ZHAO Shichao, WANG Nan, et al. Regeneration of lithium iron phosphate in waste power lithium ion batteries[J]. Batteries, 2014, 44(1): 60-62.
- [15] 陈永珍, 黎华玲, 宋文吉, 等. 废旧磷酸铁锂材料的固相再生及电化学性能研究[J]. 化工学报, 2018, 69(12): 397-406.
- CHEN Yongzhen, LI Hualing, SONG Wenjie, et al. Study on solid-phase regeneration and electrochemical performance of waste lithium iron phosphate materials[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2018, 69(12): 397-406.
- [16] XU B, DONG P, DUAN J G, et al. Regenerating the used LiFePO_4 to high performance cathode via mechanochemical activation assisted V^{5+} doping[J]. Ceramics International, 2019, 45(9): 11792-11801.
- [17] CHEN J, LI Q, SONG J, et al. Environmentally friendly recycling and effective repairing of cathode powders from spent LiFePO_4 batteries[J]. Green Chemistry, 2016, 18: 2500-2506.
- [18] 陈永珍, 黎华玲, 宋文吉, 等. 废旧磷酸铁锂电池回收技术研究进展[J]. 储能科学与技术, 2019, 8(2): 19-29.
- CHEN Yongzhen, LI Hualing, SONG Wenjie, et al. Research progress on recycling technology of waste lithium iron phosphate batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2019, 8(2): 19-29.
- [19] 吴越, 裴锋, 贾磊路, 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.
- WU Yue, PEI Feng, JIA Lulu, et al. Recovery of Al, Fe and Li from waste lithium iron phosphate batteries[J]. Power Technology, 2014, 38(4): 629-631.
- [20] HUANG Y F, HAN G H, LIU J T, et al. A stepwise recovery of metals from hybrid cathodes of spent Li-ion batteries with leaching-flotation-precipitation process[J]. Journal of Power Sources, 2016, 325: 555-564.
- [21] 王轩, 王先友, 张蕊, 等. 从废旧 LiFePO_4 电池极片中原子经济回收 Li、Fe 和集流体-Al 箔[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(9): 1824-1832.
- WANG Xuan, WANG Xianyou, ZHANG Rui, et al. Atomic Economic Recovery of Li, Fe, and Current Collector-Al Foil from Waste LiFePO_4 Battery Pole[J]. Journal of Chinese Nonferrous Metals, 2018, 28(9): 1824-1832.
- [22] LI H, XING S Z, LIU Y, et al. Recovery of lithium, iron, and phosphorus from spent LiFePO_4 batteries using stoichiometric sulfuric acid leaching system[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(9): 8017-8024.
- [23] TAO S D, LI J, WANG L H, et al. A method for recovering Li_3PO_4 from spent lithium iron phosphate cathode material through high-temperature activation[J]. Ionics, 2019, 25(12): 5643-5653.
- [24] ZHENG R J, ZHAO L, WANG W H, et al. Optimized Li and Fe recovery from spent lithium-ion batteries via a solution-precipitation method[J]. RSC Advances, 2016, 6: 43613-43625.
- [25] BIAN D C, SUN Y H, LI S, et al. A novel process to

- recycle spent LiFePO_4 for synthesizing LiFePO_4/C hierarchical microflowlers [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 190:134-140.
- [26] 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.
- [27] CHEN X P, LI J Z, KANG D Z, et al. A novel closed-loop process for simultaneous recovery of valuable metals and iron from mixed type of spent lithium-ion batteries[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21, 6342-6352.
- [28] 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.
- [29] FAN E, 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: 11029-11035.
- [30] LI L, JUN L, ZHAI L Y, et al. A facile recovery process for cathodes from spent lithium iron phosphate batteries by using oxalic acid[J]. *Csee Journal of Power & Energy Systems*, 2018, 4(2):219-225.
- [31] LI L, BIAN Y, ZHANG X, et al. A green and effective room-temperature recycling process of LiFePO_4 cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Waste Management*, 2019, 85:437-444.
- [32] ZHENG S L, ZHANG Y, LI P, et al. A comprehensive recovery method of lithium iron phosphate anode material; CN201610991868. 1[P]. 2018-05-25.
- [33] YANG Y X, MENG X Q, CAO H B, et al. Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries; a sustainable process[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20:3121-3133.
- [34] WANG X, WANG X Y, ZHANG R, et al. Hydrothermal preparation and performance of LiFePO_4 by using Li_3PO_4 recovered from spent cathode scraps as Li source[J]. *Waste Management*, 2018, 78: 208-216.
- [35] SHIN E J, KIM S, NOH J K, et al. A green recycling process designed for LiFePO_4 cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3:11493-11502.
- [36] XIN Y Y, GUO X M, CHEN S, et al. Bioleaching of valuable metals Li, Co, Ni and Mn from spent electric vehicle Li-ion batteries for the purpose of recovery[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 116:249-258.
- [37] SHANGGUAN E, FU S, WU S Q, et al. Evolution of spent LiFePO_4 powders into $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{FeS}$ composites; A facile and smart approach to make sustainable anodes for alkaline Ni-Fe secondary batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 403: 38-48.
- [38] SHANGGUAN E, WANG Q, WU C, et al. Novel application of repaired LiFePO_4 as a candidate anode material for advanced alkaline rechargeable batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(10):13312-13323.
- [39] WANG T, YU X, FAN M, et al. Direct regeneration of spent LiFePO_4 via a graphite prelithiation strategy[J]. *Chemical Communications*, 2019, 56(2):245-248.
- [40] 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 LiFePO_4 batteries [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(6): 5626-5631.
- [41] LIU K, TAN Q, LIU L, et al. Acid-free and selective extraction of lithium from spent lithium iron phosphate batteries via a mechanochemically induced isomorphic substitution[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(16):9781-9788.
- [42] YU J Z, WANG X, ZHOU M Y, et al. A redox targeting-based material recycling strategy for spent lithium ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(9):2672-2677.
- [43] SONG W, LIU J W, YOU L, et al. Re-synthesis of nano-structured LiFePO_4 /graphene composite derived from spent lithium-ion battery for booming electric vehicle application[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 419:192-202.