

doi:10.3969/j.issn.2095-1744.2023.08.002

黄磷副产磷铁渣制备电池级磷酸铁

郭纪岐, 秦安瑞, 姚耀春, 李 银, 王 鹏, 袁明哲

(昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘 要:通过硝酸溶解-共沉淀-煅烧三个流程制备了电池级磷酸铁。第一阶段用强氧化性酸溶解磷铁渣,得到含有铁元素和磷元素的磷铁溶液;然后第二阶段通过氨水调节磷铁溶液的 pH 值,使溶液析出水合磷酸铁;最后第三阶段通过煅烧,得到了最终产物无水磷酸铁。利用 XRD、SEM、粒度分布和铁磷摩尔比等一系列的分析检测对煅烧产物进行评价。工艺研究表明,第一阶段的最佳工艺条件为:固液比 1:12,硝酸浓度 7.6 mol/L,溶解时间 5 h,溶解温度 90 ℃,此条件下磷铁渣的溶解率为 96.39%;第二阶段的最佳工艺条件为:溶液中铁元素和磷元素物质的量比为 1:1,反应温度 80 ℃,pH=1.0,时间 4 h,所制备的 FePO_4 铁磷摩尔比为 0.97;最佳煅烧温度为 500 ℃,制备出了合格的磷酸铁。

关键词:磷铁渣;酸溶;磷酸铁

中图分类号:TF111

文献标志码:A

文章编号:2095-1744(2023)08-0009-0007

Preparation of Battery Grade Iron Phosphate from Yellow Phosphorus By-product Iron Phosphide Slag

GUO Jiqi, QIN Anrui, YAO Yaochun, LI Yin, WANG Peng, YUAN Mingzhe

(Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Battery grade iron phosphate was prepared through three processes of nitric acid dissolution, coprecipitation and calcination. In the first stage, iron phosphate slag was dissolved with strong oxidizing acid to obtain iron phosphate solution containing iron and phosphorus. In the second stage, the pH value of iron phosphate solution was adjusted by ammonia water to make the solution precipitate into iron phosphate. In the third stage, the final product anhydrous iron phosphate was obtained through calcination. The calcined products were evaluated by XRD, SEM, particle size distribution and molar ratio of iron to phosphorus. The process research shows that the best process conditions in the first stage are solid-liquid ratio 1:12, nitric acid concentration 7.6 mol/L, dissolution time 5 h, dissolution temperature 90 ℃, under which the dissolution rate of ferrophosphorus slag is 96.39%. The optimum technological conditions in the second stage are the molar ratio of iron and phosphorus in the solution is 1:1, the reaction temperature is 80 ℃, pH=1.0, time is 4 h, and the molar ratio of iron and phosphorus in the prepared FePO_4 is 0.97. The optimum calcination temperature is 500 ℃, and qualified iron phosphate is prepared.

Key words: iron phosphide; acid soluble; iron phosphate

收稿日期:2022-12-14

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52064031);昆明理工大学分析测试基金(2021M20202202025)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(52064031); Kunming University of Technology Analytical Testing Fund (2021M20202202025)

作者简介:郭纪岐(1995—),男,硕士研究生,研究方向:磷酸铁锂电池前驱体磷酸铁的制备。

通信作者:姚耀春(1977—),男,博士,教授,研究方向:锂离子电池及其关键材料的研发和产业化。

李银(1989—),女,博士,讲师,研究方向:锂离子电池正极材料的制备、改性及性能调控等。

引用格式:郭纪岐,秦安瑞,姚耀春,等.黄磷副产磷铁渣制备电池级磷酸铁的工艺研究[J].有色金属工程,2023,13(8):9-15.

GUO Jiqi, QIN Anrui, YAO Yaochun, et al. Preparation of Battery Grade Iron Phosphate from Yellow Phosphorus By-product Iron Phosphide Slag[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2023, 13(8): 9-15.

随着人们对新能源汽车安全性的愈发重视,磷酸铁锂因其高安全性的特点,在众多锂电池材料中脱颖而出,受到了市场极大的追捧^[1-3]。磷酸铁锂材料的制备通常选用磷酸铁、草酸亚铁、氯化铁等为铁源,其中因磷酸铁本身的骨架作用,且磷酸铁本身还提供了磷源,制备磷酸铁锂只需添加锂源,所以相较于其他前驱体制备出的电极材料,具有更好的稳定性。而黄磷副产物磷铁渣作为一种固体废弃物,其中富集有大量的铁、磷元素(通常铁含量为 50%~75%,磷含量为 18%~30%),量大价廉,但多作为废渣随意堆放,污染城市,且处理困难^[4]。随着磷矿资源的逐渐枯竭,磷铁渣的高值利用也亟待解决。目前磷铁渣主要应用于制备磷酸盐、添加剂等方面,但这些应用大部分只利用了其中的磷元素,且替代品众多。若将其中的铁及磷元素合理利用,制备电池级磷酸铁,不仅可以变废为宝,在回收电池^[5-6]外找到一条更简单的材料获取道路。而且可以满足磷酸铁市场的巨大供求。

由国内外对磷酸铁锂的掺杂研究成果来看^[7-9],通过对磷酸铁锂进行微量元素的掺杂能有效改善磷酸铁锂材料的电化学性能。而磷铁渣中天然拥有锰、钛等元素有益于磷酸铁锂材料电化学性能的提高^[10-12]。相较于前人,本文利用黄磷企业生产的副产物磷铁渣为原料,通过三段工艺,溶解-共沉淀-煅烧,简单高效地制备出球形电池级磷酸铁,缩短了工艺生产的流程,最大化利用其中的铁磷元素,同时满足市场对磷酸铁的大量需求,进一步促进新能源汽车的普及,有益于国家的“碳达峰、碳中和”战略目标。

1 实验

1.1 原料

磷铁渣原料来自于云南地区某企业生产黄磷的副产物,其余所用样品均为分析纯试剂,主要为硝酸(HNO_3)、氨水($\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)等。对磷铁渣铁磷含量进行 ICP 检测,铁含量为 65.85%、磷含量为 25.79%,对原料进行 XRD 分析,如图 1 所示,可以看出样品同时存在无定型非晶相和定型晶相两种状态,其主要物相组成为 FeP 和 Fe_2P ,不存在单质的 Fe 、 P 元素,无其他杂相。而 FeP 和 Fe_2P 常温下化学性质稳定,同时为了直接将磷铁渣的 Fe 元素全部氧化为 Fe^{3+} ,省去后续溶液氧化的流程,所以需要具有强氧化性的酸,而硫酸易引入 S 元素,故使用硝酸作为溶剂。

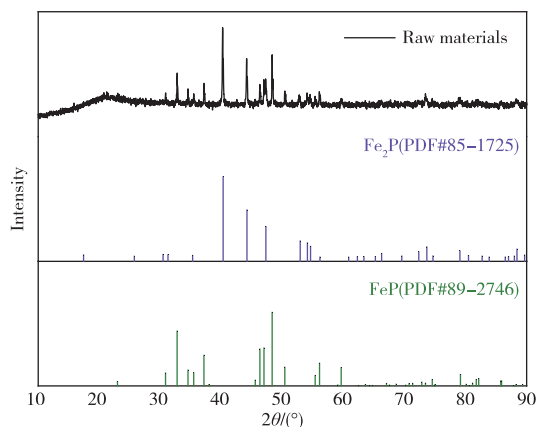


图 1 磷铁渣的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of iron phosphate slag

1.2 实验步骤

制备磷酸铁分三个步骤,分别是:①溶解;②共沉淀法制备水合磷酸铁;③煅烧制备电池级磷酸铁。在步骤①磷铁渣溶解实验中,将磷铁渣研磨破碎至 $15\ \mu\text{m}$,加入圆底烧瓶中,加入硝酸,然后在磁力搅拌油浴锅中以一定温度和搅拌速度下溶解一定时间;②将①中的浸出液过滤后,继续在集热式恒温加热磁力搅拌器中,补充一定量的磷酸,边搅拌边加入氨水调节 pH 值,直到有沉淀析出,待 pH 值稳定,加热搅拌反应一定时间,生成水合磷酸铁,然后将生成的水合磷酸铁洗涤至 pH 值为 3~4,放入烘干箱中干燥;③将②中烘干后的水合磷酸铁在空气气氛下,以一定温度、一定时间煅烧,脱去结合水,生成磷酸铁。

1.3 测试方法

采用 X 射线衍射仪(XRD)分析原料与产物的物相组成,X 射线衍射仪型号为 D/Max-3c 型,扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$,扫描速率 $5^\circ/\text{min}$ 。利用扫描电子显微(Tescan Vega3)观察产物的微观形貌。采用行业标准 HG/T 4701—2021 中的测试方法,测定 FePO_4 样品中 Fe 、 P 含量。用热重分析仪(DZ-TGA101)进行 TG-DSC 联合法分析产物的物理化学变化,ICP-AES 分析仪分析行标中元素的含量。采用 Winner2000 激光粒度分析仪进行 FePO_4 样品中粒度分布和粒度大小的测试。

2 结果与讨论

2.1 磷铁渣的酸浸溶解实验

2.1.1 不同固液比对渣溶解率的影响

按照 1.2 中步骤①的实验方法称取研磨 $15\ \mu\text{m}$ 的磷铁渣 10 g,设定溶解时间为 5 h,磁力搅拌油浴

锅温度为 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 硝酸浓度为 7.6 mol/L , 考察不同固液比对渣溶解率的影响, 固液比分别为 $1:6$ 、 $1:8$ 、 $1:10$ 、 $1:12$ 、 $1:14$ 。不同固液比对渣溶解率的影响如图 2 所示, 可以看出随着固液比的升高, 溶解率逐渐增大后保持不变。这主要是由于随着液固比的增大, 提高了液相的量, 降低了扩散阻力, 提高了溶解率, 当反应体系的固液比为 $1:12$ 时, 溶解率达到了最大为 96.39% , 固液比继续提升, 溶解率变化不大, 故反应体系的固液比应控制在 $1:12$ 时为最佳。

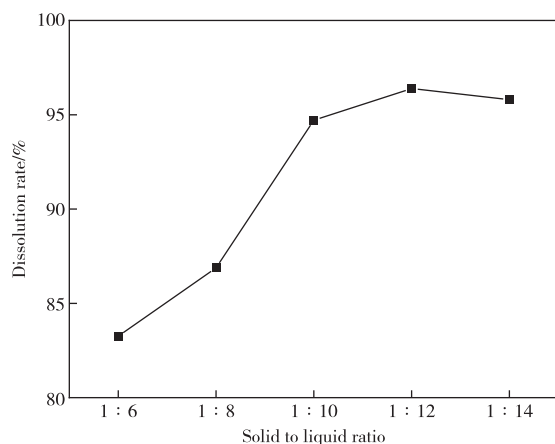


图 2 不同固液比对渣溶解率的影响

Fig. 2 Effect of different solid-liquid ratios on the slag dissolution rate

2.1.2 不同硝酸浓度对渣溶解率的影响

设定固液比为 $1:12$, 添加研磨后 $15\text{ }\mu\text{m}$ 的磷铁渣 10 g , 溶解时间为 5 h , 磁力搅拌油浴锅温度为 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 考察硝酸浓度对磷铁渣溶解率的影响, 硝酸浓度分别为 3.1 (浓硝酸与水体积比 $1:4$)、 3.8 (浓硝酸与水体积比 $1:3$)、 5.1 (浓硝酸与水体积比 $1:2$)、 7.6 mol/L (浓硝酸与水体积比 $1:1$)。不同硝酸浓度对渣溶解率的影响如图 3 所示, 可以看出随着硝酸浓度的降低磷铁渣溶解率呈现降低的趋势, 在硝酸和水 $1:1$ 时, 出现最大值 96.39% , 这是由于硝酸溶解磷铁渣有两个反应在同时进行, 分别是硝酸溶解磷铁渣和硝酸自身受热分解, 只有参与溶解的硝酸足够时, 磷铁渣才会持续的溶解, 考虑到废渣中的成分复杂, 多余废气和硝酸可以回收利用, 为了减少废渣余量, 尽可能提取渣中的铁磷, 所以选取溶解率最大的浓度, 选用 7.6 mol/L ($1:1$) 溶液。

2.1.3 不同溶解时间对渣溶解率的影响

设定硝酸浓度 7.6 mol/L , 添加研磨后 $15\text{ }\mu\text{m}$ 的磷铁渣 10 g , 设定磁力搅拌油浴锅温度为 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,

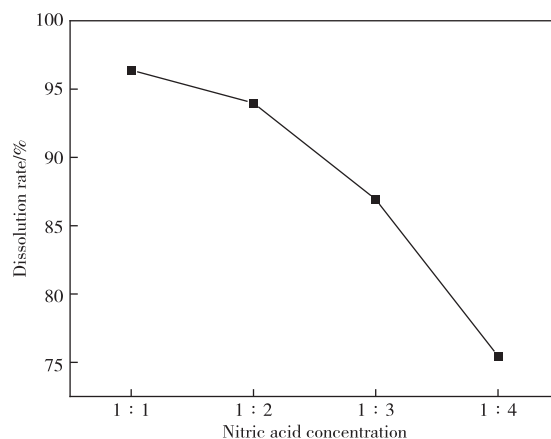


图 3 不同硝酸浓度对渣溶解率的影响

Fig. 3 Effect of different nitric acid concentrations on the slag dissolution rate

固液比为 $1:12$, 考察溶解时间对其溶解率的影响, 反应时间为 3 、 4 、 5 、 6 、 7 h 。不同溶解时间对渣溶解率的影响如图 4 所示, 磷铁渣的溶解率随着溶解时间的增加而增加。当反应时间超过 6 h 后, 磷铁渣的溶解率不再增加, 达到一个平衡, 考虑到成本, 确定溶解时间为 5 h 。

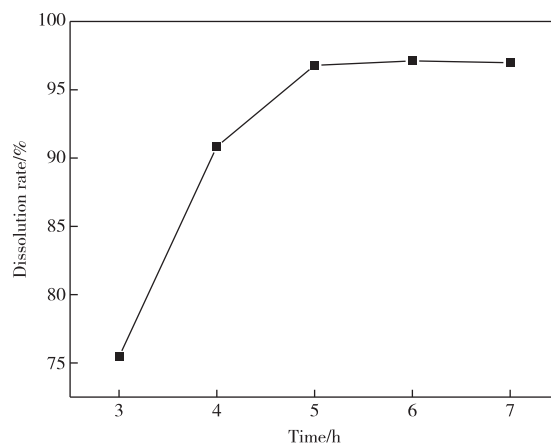


图 4 不同溶解时间对渣溶解率的影响

Fig. 4 Effect of different dissolution times on the slag dissolution rate

2.1.4 不同溶解温度对渣溶解率的影响

设定溶解时间 5 h , 添加研磨后 $15\text{ }\mu\text{m}$ 的磷铁渣 10 g , 固液比为 $1:12$, 硝酸浓度 7.6 mol/L , 考察溶解温度对磷铁渣溶解率的影响, 磁力搅拌油浴锅温度为 50 、 70 、 90 、 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。不同溶解温度对渣溶解率的影响如图 5 所示, 随着溶解温度的升高溶解率增加, 当温度达到 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 达到最大值, 这是因为温度升高粒子运动加剧, 反应速率增加, 有利于溶解反应进行, 考虑到工业成本, 90 和 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的溶解率

相差不大,同时温度过高,在产业化大规模生产时会产生酸雾,因此选用 90 ℃。

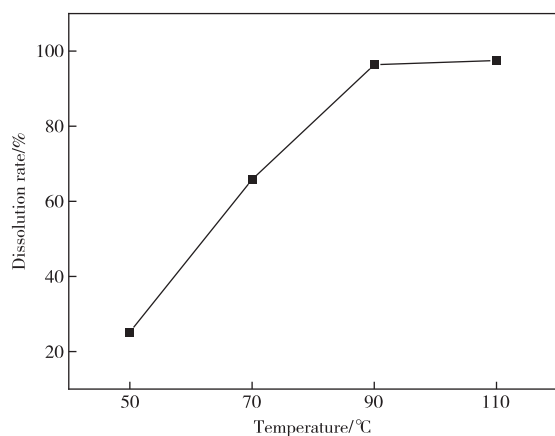


图 5 不同溶解温度对渣溶解率的影响

Fig. 5 Effect of different dissolution temperatures on the slag dissolution rate

2.2 沉淀法制备水和磷酸铁的实验

2.2.1 溶液铁磷摩尔比对磷酸铁中铁、磷元素含量的影响

按照 1.2 中步骤②的实验方法,2.1 中的浸出液过滤后,继续在磁力搅拌油浴锅中,设置温度为 80 ℃,边搅拌边加入氨水调节 pH 值至 pH=1,加热搅拌反应 4 h,考察溶液铁磷摩尔比对磷酸铁铁磷含量的影响,溶液铁磷摩尔比分别为 1:0.9、1:1、1:1.1、1:1.2。溶液铁磷摩尔比对磷酸铁铁磷含量的影响如图 6 所示,通过控制溶液中的铁元素和磷元素的含量直接影响着最后产物磷酸铁中的铁和磷的含量及铁磷比,而磷酸铁中的铁磷含量是作为其评价指标的关键因素。目前行业标准要求铁磷比在 0.96~1.00,铁含量大于 35.7%~36.7%,磷含

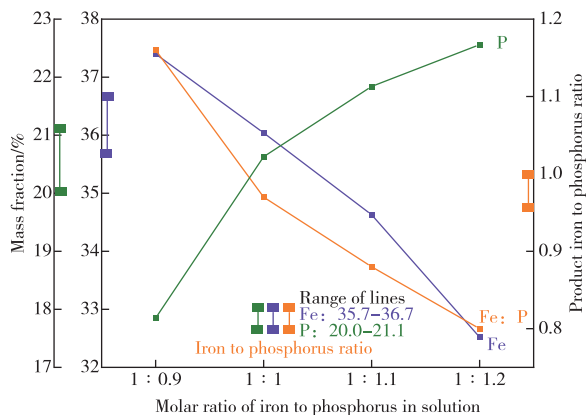


图 6 溶液铁磷摩尔比对磷酸铁铁磷含量的影响

Fig. 6 Effect of solution iron-phosphorus molar ratio on the iron-phosphorus content of iron phosphate

量大于 20.0%~21.1%,当溶液铁磷比控制在 1:1 时溶液中的铁含量为 36.04%、磷含量为 20.63%、铁磷比为 0.97,符合磷酸铁 HG/T 4701—2021 行业标准中的要求,故最佳的铁磷比控制条件为 1:1。

2.2.2 反应 pH 值对磷酸铁中铁、磷元素含量的影响

在磁力搅拌油浴锅中,设置温度为 80 ℃,溶液铁磷摩尔比为 1:0.9,待 pH 稳定后加热搅拌反应 4 h,探究不同 pH 值对磷酸铁中铁磷含量的影响,反应 pH 值分别为 1、1.5、2、2.5。反应 pH 值对磷酸铁铁磷含量的影响如图 7 所示,在 pH 值为 1、1.5、2 三个条件下,生成物的铁磷含量和铁磷比都在行标范围内,而在 pH 值为 2.5 条件下,铁含量低于行标范围。根据水合磷酸铁和氢氧化铁沉淀所需条件理论,Fe(OH)₃ 的沉淀反应和 FePO₄ 的沉淀反应是同时存在的竞争反应,两者会同时生成。由于 FePO₄ 的溶度积在 pH 值较高时要远小于 Fe(OH)₃ 的溶度积,所以 FePO₄ 更难沉淀,因此只有降低反应的 pH 值,使溶液中 H⁺ 在反应过程中一直保持在较高的浓度范围内,才能提高 FePO₄ 的纯度。为了证明这个观点,对四种 pH 值条件下的生成物分别做了 XRD 测试,结果如图 8 所示,在 pH 值为 1 条件下合成出的磷酸铁 XRD 图谱与标准 PDF 卡最为吻合,其余三种 pH 条件下合成出的磷酸铁均有杂峰出现,证明了上述结论的正确,故最佳的反应 pH 值控制条件为 pH=1。

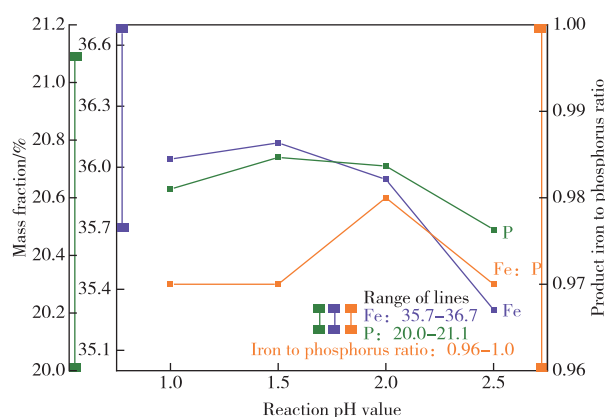


图 7 反应 pH 值对磷酸铁铁磷含量的影响

Fig. 7 Effect of reaction pH value on ferric phosphate and iron phosphorus content

2.2.3 反应温度对磷酸铁中铁、磷元素含量的影响

在磁力搅拌油浴锅中,溶液铁磷摩尔比为 1:0.9,待溶液 pH 值为 1,稳定后加热搅拌反应 4 h,考察反应温度值对磷酸铁中铁、磷元素含量的

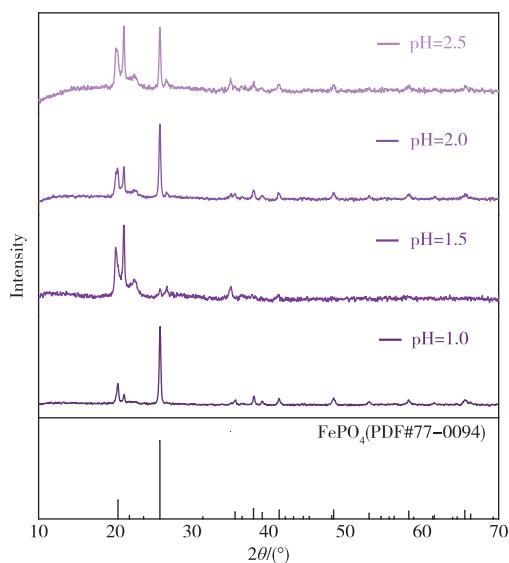


图 8 不同反应 pH 值生成磷酸铁的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of iron phosphate production at different reaction pHs

影响,反应温度分别为 60、70、80、90 ℃。反应温度对磷酸铁铁磷含量的影响如图 9 所示,温度的变化对铁含量有很大的影响,在 60 ℃和 70 ℃条件下,铁的含量分别只有 34.58%和 34.72%,主要因为温度较低时,溶液中离子的扩散速率较慢,粒子之间不容易彼此相互吸附,从而不易形成结晶;随着温度的升高,离子的扩散速率增加, Fe^{3+} 和 PO_4^{3-} 之间更易吸附沉淀,加快了磷酸铁反应的正向的进行。在温度达到 80 ℃时,生成物的铁磷含量和铁磷比都达到了行业标准,虽然 90 ℃条件下生成物的铁磷含量和铁磷比也达到了行业标准,考虑到生产成本,以及温度过高导致酸性溶液酸雾量增多的现实问题,故最佳的反应温度控制条件为 80 ℃。

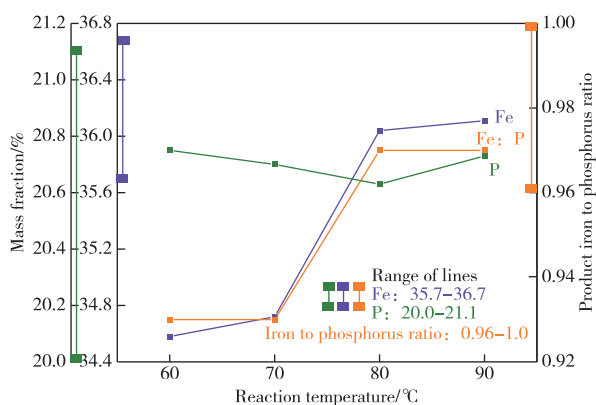


图 9 反应温度对磷酸铁铁磷含量的影响

Fig. 9 Effect of reaction temperature on the iron phosphate content of ferric iron phosphate

2.2.4 反应时间对磷酸铁中铁、磷元素含量的影响

在磁力搅拌油浴锅中,设置反应温度为 80 ℃,溶液铁磷摩尔比为 1 : 0.9,待溶液 pH 值为 1,稳定后加热搅拌,考察反应时间对磷酸铁中铁、磷元素含量的影响,反应时间分别为 3、4、5、6 h。反应时间对磷酸铁铁磷含量的影响如图 10 所示,磷酸铁的沉淀反应与时间的变化呈现了铁含量先上升后下降的趋势。因为 3 h 时正向反应没有进行完全,铁含量偏低,在 4 h 时磷酸铁反应达到最佳,铁磷含量和铁磷比都达到了行业标准,但随着反应时间延长,生成的磷酸铁会有一部分发生水解现象,导致铁含量降低,故最佳的反应时间控制条件为 4 h。

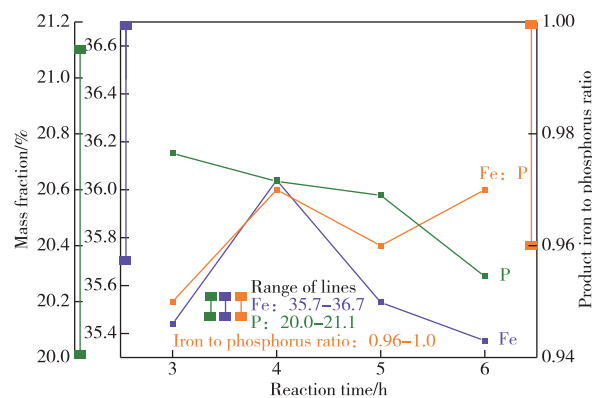


图 10 反应时间对磷酸铁铁磷含量的影响

Fig. 10 Effect of reaction time on the iron phosphate content of ferric iron phosphate

2.3 煅烧制备磷酸铁的实验

将 1.2 中步骤②中烘干后的水合磷酸铁在空气气氛下,以一定温度煅烧,脱去结合水,生成磷酸铁,考察煅烧温度对磷酸铁形貌的影响。磷酸铁的 TG-DSC 曲线如图 11 所示,最终合成的水合磷酸铁,

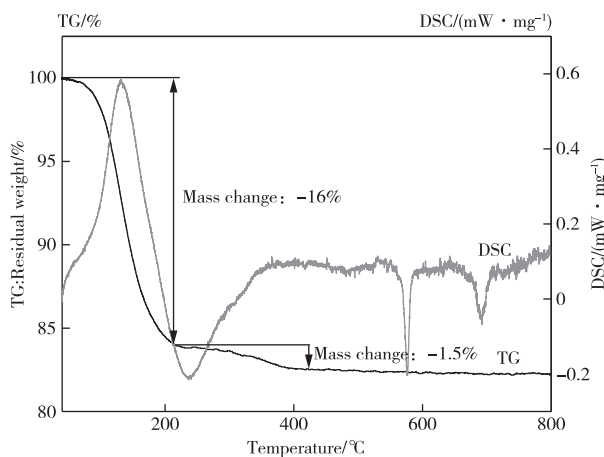


图 11 磷酸铁的 TG-DSC 曲线

Fig. 11 TG-DSC curves of iron phosphate

在 430 ℃ 左右,质量几乎不再发生改变,表明 $\text{FePO}_4 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$ 已经脱去所有的结合水;产物在 580 ℃ 左右有一个明显的放热变化,是脱水后的磷酸铁从无定型转变为六方晶态。同样,在 700 ℃ 左右的一个放热变化也是部分大颗粒破碎,中间无定型磷酸铁转变为六方晶态造成的。不同煅烧温度下磷酸铁的 SEM 图像如图 12 所示,随着温度的升高,磷酸铁颗粒发生熔融变化,500 ℃ 时还未有明显熔融在一起的磷酸铁,600 ℃ 时开始大块

磷酸铁碎裂、熔融,700 ℃ 时大部分磷酸铁熔融在一起,一些尺寸较小的磷酸铁也开始破裂、熔融,这也是 580 和 700 ℃ 时 TG-DSC 曲线两个放热峰出现的原因,到了 800 ℃,磷酸铁颗粒已经熔融坍塌成了一块块的碎片。从图 13(a) 图也可以看出,磷酸铁从 500 ℃ 的无定型,转变为符合标准 PDF 卡 77-0094 的六方晶态,且 600、700、800 ℃ 三种温度下的磷酸铁 XRD 图谱相似,随着温度升高,结晶性更好。

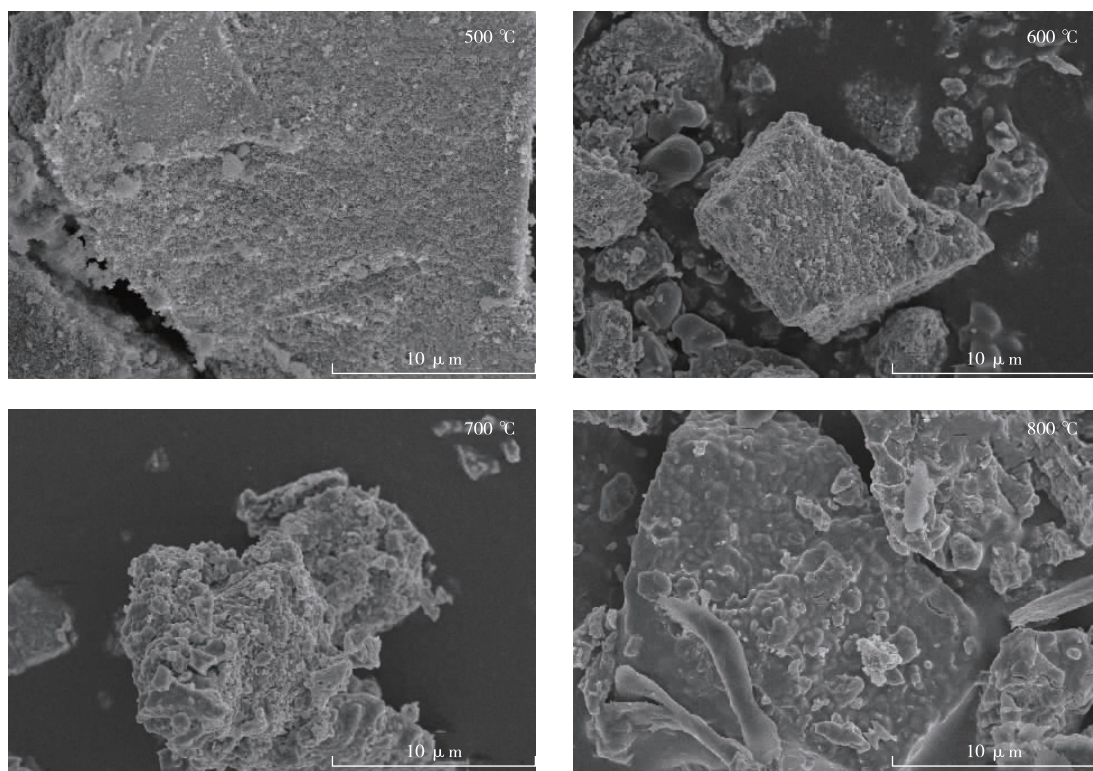


图 12 不同煅烧温度下磷酸铁的 SEM 图像

Fig. 12 SEM images of iron phosphate at different calcination temperatures

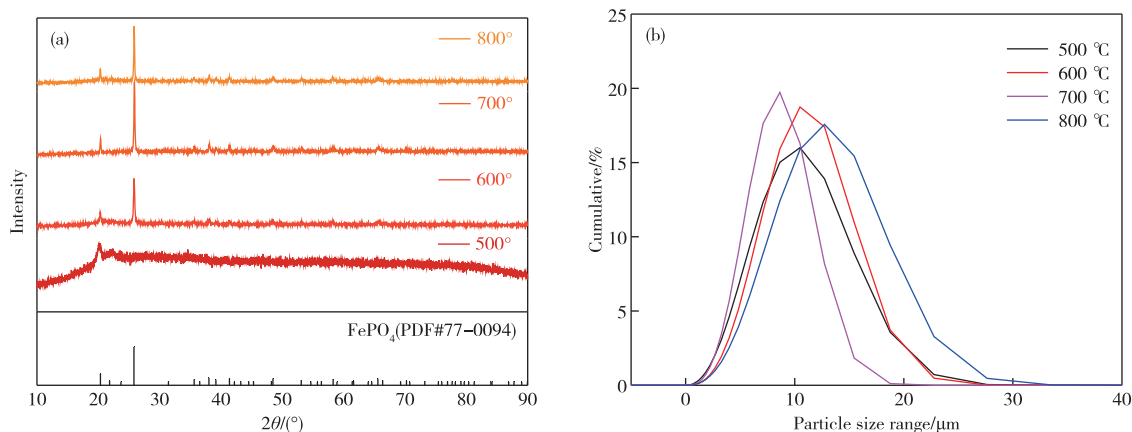


图 13 (a)不同煅烧温度下磷酸铁的 XRD 图谱;(b)不同煅烧温度下磷酸铁的粒径分布图

Fig. 13 (a)XRD patterns of iron phosphate at different calcination temperatures;

(b)Particle size distribution of iron phosphate at different calcination temperatures

如图 13(b)所示,不同温度煅烧后的磷酸铁粒度也符合之前的结论 500~600 ℃, D_{50} 由 7.94 μm 增大到 8.77 μm ,是因为大块的聚合磷酸铁颗粒断裂,导致中位数增大;600~700 ℃, D_{50} 由 8.77 μm 减小到 6.84 μm ,是因为磷酸铁开始熔融、破碎;700~800 ℃, D_{50} 由 6.84 μm 增大到 10.04 μm ,粒度是四个温度下的最大值,从 SEM 图像中可知,这是磷酸铁颗粒已经熔融坍塌成了一块块大的碎片导致的。考虑到行业标准的磷酸铁粒度中位数 D_{50} 范围为 1~9 μm ,无定形态的磷酸铁可以提升

后续磷酸铁锂电池体系中电池的导电性和锂离子扩散速率,综上,选取 500 ℃作为磷酸铁的煅烧温度。

自制磷酸铁的品质指标如表 1 所示,实验所制备的磷酸铁中,杂质元素含量除了钛元素均符合 HG/T 4701—2021 中的要求。而文献证明^[8],微量的钛元素会提升磷酸铁锂电池的导电性,抑制磷酸铁锂颗粒的团聚,提高电极体系的交换电流密度和锂离子扩散系数,这对于制备磷酸铁锂电池是有正向作用的。

表 1 自制磷酸铁的品质指标

Table 1 Quality indicators for home-made iron phosphate

/%

FePO ₄	K	Na	Ca	Mg	Al
Industry standards	0.02	0.02	0.01	0.06	0.05
Homemade products	0.0009	0.0052	Not detected	Not detected	0.0038
FePO ₄	Cu	Zn	Mn	Ti	/
Industry standards	0.003	0.015	0.1	0.18	/
Homemade products	0.0008	Not detected	0.0012	0.48	/

3 结论

以磷铁渣为原料,通过硝酸溶解-共沉淀-煅烧三个流程,制备出了符合行业标准的电池级磷酸铁。硝酸溶解最佳工艺条件为固液比 1:12、硝酸浓度 7.6 mol/L,溶解时间 5 h,溶解温度 90 ℃;共沉淀最佳工艺条件为溶液铁磷摩尔比调节为 1:1、pH 值为 1,温度 80 ℃、时间 4 h;煅烧最佳温度为 500 ℃。简单高效地制备出球形电池级磷酸铁,最大化利用了磷铁渣中的铁磷元素,考虑到磷化工副产磷铁渣的巨大产量,以及当今市场对磷酸铁的大量需求,此工艺具有较大的商业价值。

参考文献:

- [1] 张克宇,姚耀春. 锂离子电池磷酸铁锂正极材料的研究进展[J]. 化工进展,2015,34(1):166-172.
ZHANG Keyu, YAO Yaochun. Research progress on lithium iron phosphate cathode materials for lithium-ion batteries [J]. Chemical Progress, 2015, 34 (1): 166-172.
- [2] 李银. 锂离子电池 LiFePO₄ 正极材料的可控合成及改性研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2021.
LI Yin. Controlled synthesis and modification of LiFePO₄ cathode materials for lithium-ion batteries[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021.
- [3] 孙文超,刘孝伟,李伟伟,等. 过渡金属磷化物作为锂离子

子电池负极材料的研究进展[J]. 有色金属工程,2021,11(11):98-110.

SUN Wenchao, LIU Xiaowei, LI Weiwei, et al. Research progress of transition metal phosphides as anode materials for lithium-ion batteries [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(11): 98-110.

- [4] IVANOV V, KUANG S L, STABNIKOV V, et al. The removal of phosphorus from reject water in a municipal wastewater treatment plant using iron ore[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2009, 84(1). DOI:https://doi.org/10.1002/jctb.2009.

- [5] 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 recycling of waste lithium iron phosphate cathode materials[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(11): 64-72.

- [6] 崔鹏媛,俞小花,冯天意,等. 废旧三元锂电池正极材料的回收再生研究[J]. 有色金属工程,2022,12(6):151-159.

CUI Pengyuan, YU Xiaohua, FENG Tianyi, et al. Research on the recycling of waste ternary lithium battery cathode materials [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(6): 151-159.

- [7] NIE X, XIONG J. Electrochemical properties of Mn-doped nanosphere LiFePO₄ [J]. JOM, 2021, 73(8): 2525-2530.

(下转第 47 页, Continued to P47)