

废旧磷酸铁锂正极材料循环再生研究现状及展望

张胜东¹, 王云峰¹, 张文杰², 华中宝², 宋 强³, 谢 贤³, 童 雄³(1. 云南师范大学能源与环境科学学院, 昆明 650500; 2. 昆明冶金研究院有限公司, 昆明 650031;
3. 昆明理工大学国土资源工程学院, 昆明 650093)

摘 要: 随着新能源汽车的快速崛起, 对锂离子电池的需求与日俱增, 其中磷酸铁锂电池凭借稳定安全、成本低、循环利用率高等优势, 占据新能源汽车锂电池的大部分市场。随着使用年限的增长, 磷酸铁锂(LFP)电池报废量剧增, 对其有效利用不仅能增加金属利用率, 还能降低对环境的危害。本文详细综述废旧 LFP 正极材料直接修复再生和有价金属回收再利用的研究现状, 重点介绍了固相烧结法、水热合成法、电化学法等工艺的作用原理和应用存在的优劣势。在此基础上, 总结了废旧 LFP 正极材料全回收工艺中酸浸、碱浸、微生物浸出和火法等工艺的应用现状和作用机理, 对比了有价金属的回收效果, 同时揭示了回收中存在的瓶颈, 从多角度展望未来行业发展的方向, 为高效利用 LFP 材料提供借鉴。

关键词: 磷酸铁锂; 正极材料; 修复再生; 浸出; 回收利用

中图分类号: TM912.9 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)07-2534-11

网络出版时间: 2026-06-01



锂离子电池凭借高能量密度、优良循环性、高放电电压、绿色环保等显著优势, 被广泛应用于新能源汽车、储电设备、数码产品和航空航天等领域

域^[1-3]。目前, 市场中被应用的锂电池主要包括: 磷酸铁锂、锰酸锂、钴酸锂、三元锂等, 不同类型锂电池的性能差异如表 1 所示^[4]。

表 1 不同锂离子电池的性能参数

Table 1 Performance Parameters of Different Lithium-ion Batteries

Battery types	Crystal structure	Theoretical density/(g·cm ⁻³)	Actual density/(g·cm ⁻³)	Compacted density/(g·cm ⁻³)	Capacity/(mA·h·g ⁻¹)	Voltage/V	Number of cycles	Environmentally	Safety
Lithium iron phosphate	Olivine	3.6	0.8–1.1	2.2–2.3	170	3.3–3.7	2000–6000	Non-toxic	Good
Lithium manganese oxide	Corundum	4.2	2.2–2.4	>3.0	148	3.0–4.3	500–2000	Non-toxic	Good
Lithium cobalt oxide	Layered	5.1	2.8–3.0	3.6–4.2	274	3.0–4.5	500–1000	Toxic	Poor
Lithium tertiary	Layered		2.6–2.8	>3.4	273–285	2.5–4.6	800–2000	Toxic	Good

随着全球新能源汽车的崛起, 动力锂电池的装机总量出现井喷式增长, 具体如图 1a 所示, 2023 年装机总量达到 700 GW·h, 同比增长 35.1%。在动力锂电池中, 主要以磷酸铁锂(LFP)和三元锂为主, 其中磷酸铁锂电池具有制造成本低、安全系数高, 循环次数多等优势, 使其在动力锂电池的市场占有率逐渐超越三元锂, 具体如图 1b 所示^[5-6]。

高频次的充放电使新能源汽车中磷酸铁锂电池的使用寿命为 6~10 年, 当饱和容量衰减至 80%以下时, 需要对电池进行更换^[7-8]。高额的装机总量也导致每年产生大量的退役磷酸铁锂电池。虽然材料梯次利用能提高退役电池的利用率, 但只能延长电池报废的年限, 最终仍需回收处理报废电池。

收稿日期: 2025-11-14。 修订日期: 2025-11-26。

基金项目: 云南省基础研究专项青年项目(202301AU070151); 云南师范大学博士科研启动项目(2021ZB029)。

第一作者: 张胜东(1992—), 男, 博士, 讲师;

通信作者: 王云峰(1984—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-11-14. Revised date: 2025-11-26.

First author: ZHANG Shengdong (1992—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: 18088266534@163.com

Correspondent author: WANG Yunfeng (1984—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: 1752092604@qq.com

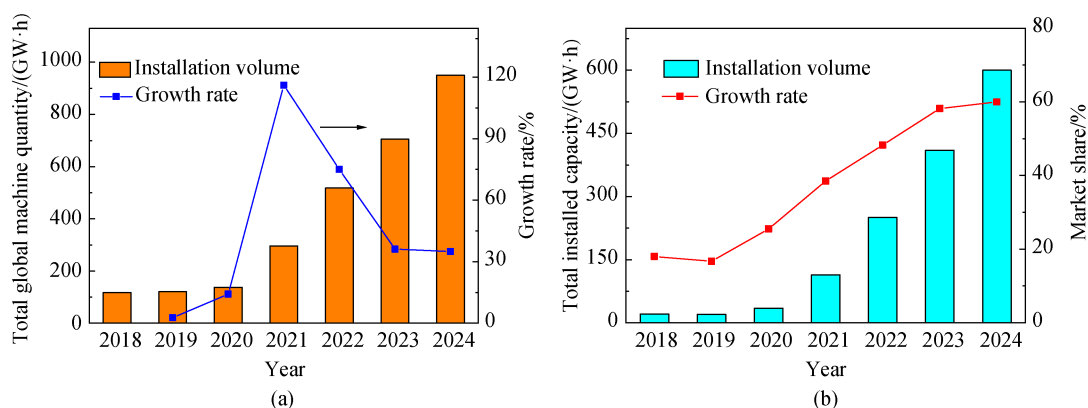


图 1 (a) 全球锂电池装机总量及增长率; (b) 磷酸铁锂电池装机总量及市场占有率

Fig. 1 (a) Global installed capacity of lithium batteries and growth rate; (b) Installed capacity of lithium iron phosphate batteries and market share

报废的磷酸铁锂电池中含有的金属离子和电解液易对环境造成严重污染, 且含有大量具有较高的回收价值的金属资源^[9]。目前, 回收处理废旧电池已经成为行业闭环中重要的一环, 绿色、高效、稳定实现报废磷酸铁锂电池循环利用成为研究热点。已经有相关文献报道了废旧 LFP 正极材料的综合利用现状, 主要集中在正极材料梯次利用再生和直接全回收的研究^[5]。本文在此基础上, 分析总结成熟工艺和新兴绿色技术, 并对其作用机理进行更深入地剖析, 着重探讨从实验室研究迈向规模化应用过程中存在的关键技术瓶颈与未来发展方向, 以期为该领域的研究人员与产业界人士提供更具有前瞻性与实践性的参考。

1 磷酸铁锂电池性质

1.1 磷酸铁锂电池结构

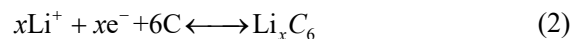
磷酸铁锂电池主要是由正极、负极、电解液、隔膜、外壳等组成, 锂离子在电解液中往返转移于

电池的正负极。充电过程中 Li^+ 从正极材料中脱出, 进行氧化反应, 在电场作用下 Li^+ 穿过隔膜, 嵌入负极材料中, 放电过程则与之相反, 涉及的反应如式(1)~式(3)所示^[4, 10-11]。

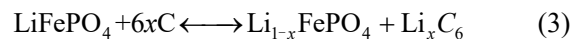
Anode:



Cathode:



Total reaction:



磷酸铁锂电池中不同组成的材料和成分具体如表 2 所示^[12]。由表 2 可知, 报废的磷酸铁锂未得到妥善的处理, 极易对环境 and 人体产生重大危害。由其是电解液和隔膜, 自身具有毒性, 潜在风险高。正极材料 LiFePO_4 含有大量的 Li、Fe 等金属资源, 丢弃也会浪费大量金属资源^[13-14]。提升报废磷酸铁锂电池的回收利用率, 有利于行业的良性发展。

表 2 磷酸铁锂电池的组成及对环境的危害

Table 2 Composition of lithium iron phosphate batteries and their environmental hazards

Component	Main components	Mass fraction/%	Environmental hazards
Positive electrode material	LiFePO_4	25.5–30.0	May cause adverse reactions on the human skin
Negative electrode material	Graphite	14.0–15.0	Cause irritation to the skin and mucous membranes
Electrolyte	Solute: LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 Solvent: EC, DEC, DMC	10.0–15.0	Release toxic substances such as PF_5 , which cause significant harm to the skin and eyes
Separator	Polyethylene, polypropylene	5.0–5.5	Toxic and produce HF and PF_5 when burned
Shell	Aluminum alloy, stainless steel	28.0–31.0	Less harmful

EC: ethylene carbonate; DEC: diethyl carbonate; DMC: dimethyl carbonate.

1.2 磷酸铁锂电池失效

磷酸铁锂电池具有典型的橄榄石结构, 包含有八面体的 FeO_6 和 LiO_6 , 四面体的 PO_4 , 其中 O 原子的 4c 轨道被 P 原子取代, 使 P—O 具有很强的键

能, 保证其结构不易出现缺陷^[15]。在充放电过程中, 正负极间移动的 Li^+ 缺失, 导致正极材料中 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} , 同时诱导 Fe 迁移, 造成不可逆转的 FeLi 反位缺陷, 从而导致电池容量下降。除此之外, 八

面体结构的 FeO_6 在循环充放电过程中, 会出现体积收缩, 晶体结构畸形等问题^[16–17]。正极材料结构的变化造成电池失效, 同样负极表面在重放电中, 也会出现固体电解质界面(SEI)。这主要是因为 Li 在电解液中发生副反应, 并在负极表面富集, 且 SEI 的厚度会随着充放电循环次数的增加而增加, 结构也

从松散多孔转变成致密, 造成 Li 大量损失^[18]。

2 报废磷酸铁锂电池预处理

电池紧密复杂的结构, 使其难以直接被重复利用, 需要进行预处理, 包括放电、拆解、筛分、正极材料脱附等, 具体流程如图 2 所示。

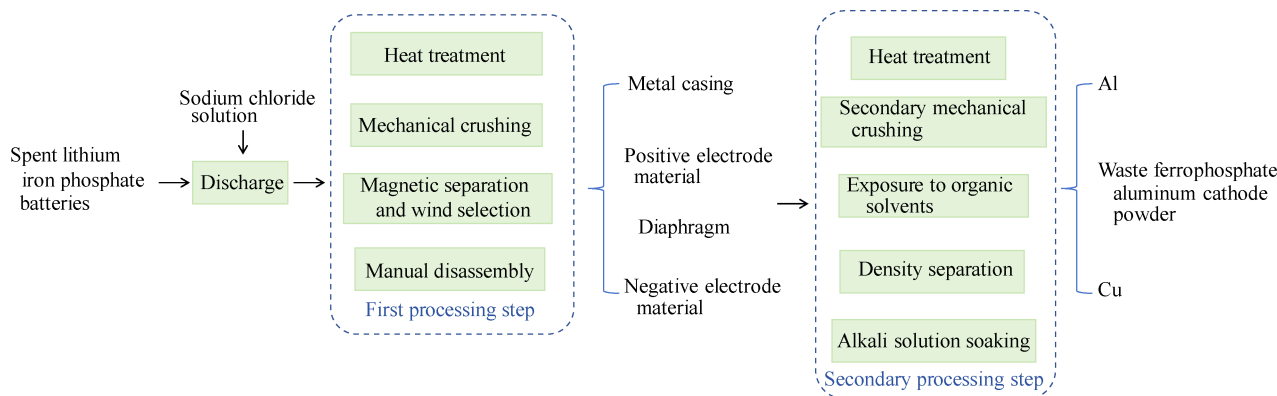


图 2 报废 LFP 电池拆解、利用流程

Fig. 2 Process for Disassembly and Utilization of Spent LFP batteries

报废磷酸铁锂电池被拆解前需要释放残余电量, 避免在拆解中因出现短路而发生火灾。早期电池放电主要是采用导电性能良好、成本低的 NaCl 溶液, 但在使用中发现高浓度的 Cl 容易腐蚀电池外壳, 造成电解质泄露, 产生 HF ^[19]。为了避免存在的安全隐患, 有研究采用在液氮低温的环境中, 将报废电池连接电阻电流, 这能防止在放电过程中因过热而出现的燃烧^[20]。

报废电池的拆解方式主要包括人工拆解、机械破碎、磁力风选和热处理等。由于不同厂家生产的磷酸铁锂电池规格、型号、样式存在较大差异, 使得人工拆解一直成为主流拆解方式, 它能精准、灵活地适应不同类型的报废电池, 但效率较低, 人工成本高^[21]。随着设备和自动化程度不断提升, 机械破碎、磁力电磁分选等技术被应用于电池的拆解中, 实现正负极材料的快速剥离。Wang 等^[22]发现经过机械破碎后的废旧电池, 通过振动筛分, 能初步实现分离, 但正极材料的回收率有待提升。

拆解后的电池正极材料一般黏结在铝箔上, 实现正极粉与铝箔的高效分离至关重要。目前分离的方法主要包括溶剂浸泡、碱溶和煅烧等。碱溶是利用 NaOH 溶液选择性溶解 Al, 针对性强, 操作简单, 但溶剂消耗量高, 且反应效率较低^[23]。煅烧是将正极活性材料经过高温环境, 使有机黏结剂分解, 整个过程能耗高, 易产生毒性气体, 并且破坏磷酸铁锂的结构^[24]。相比较而言, 溶剂浸泡法处理

效率高, 成本低, 在工业中得到广泛应用。常见的浸出剂包括 *N*-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)、低共熔溶剂(DESs)和离子液体等, 在应用中发现 NMP 对黏结剂溶解效果好, 但自身具有毒性, 限制了其应用。DESs 和离子液体均能有效溶解黏结剂, 效率高, 绿色环保, 具有良好的应用潜力, 但也存在合成成本较高的问题^[25–26]。

3 LFP 材料直接修复再生工艺

LFP 材料在充放电循环中, Li^+ 的流失是导致电池性能下降的主要原因之一, 对于正极材料晶体结构未出现畸变的 LFP 材料, 一般用直接修复法对材料补充 Li^+ , 恢复正极材料的活性。目前, 直接修复 LFP 材料的方法包括固相烧结法、水热合成法、电化学法等, 是在不破坏原有结构的基础上, 恢复正极材料性能, 具有成本低、绿色、高效等优点, 是企业首选的处理方式^[27–28]。

3.1 固相烧结法

对于 Li^+ 缺失的 LFP 材料, 固相烧结法通过对材料补充 Li^+ 、强化 Li 迁移和缺陷修复等方式, 实现对 LFP 材料晶体结构和电化学性能的复原。对废旧的 LFP 材料进行元素分析, 明确材料中 P、Fe、C、Li 等关键元素的比例, 据此对其补充, 提升 LFP 材料的能量密度^[29]。Liang 等^[30]将 Li、Fe 和 P 摩尔比 1 : 1 : 1 的盐添加进失效 LFP 材料中, 在 N_2 氛围和 650 °C 环境中煅烧 10 h, 得到修复后的 LFP 放

电比容量提升至 $139 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。大量研究证实对 LFP 修复时, 夹带的导电炭杂质或破碎涂层对 Li 的补充嵌入有直接影响, 预先对 LFP 材料进行高温除杂处理, 再补充 Li, 能提高反应效率和产品质量^[31-32]。除此之外, 对于被 Fe^{3+} 占据 Li 位置的晶格位错, 在高温环境中, LFP 材料中的碳粉能将其还原成 Fe^{2+} , 改善并恢复被占据的 Li 位, 提升 LFP 材料的电化学性能^[33]。长期使用磷酸铁锂电池, 正极材料容易出现氧化、磨损等现象, 产生 Fe_2O_3 、 FePO_4 和 P_2O_5 等氧化物, 增加电阻, 影响使用寿命。固相烧结法能有效剔除氧化物杂质, 将 FePO_4 非晶相转变成 LFP 相。Chen 等^[34]研究发现高温焙烧修复后的 LFP 材料, 经过 XRD 分析, Fe_2O_3 、 FePO_4 和 P_2O_5 的杂质峰随着焙烧时间和温度增加, 逐渐消失。这也表明固相烧结法对于修复废旧 LFP 材料具有良好的效果。

烧结 LFP 材料的温度对修复后的性能有直接影响, 温度过低难以有效复原材料中的缺陷和损伤, 温度过高则会导致异常晶粒产生, 使修复后的电池导电性和容量无法达标, 因此研究固相烧结法再生 LFP 材料的工艺, 选择合适的温度并精准控温至关重要^[35]。Li 等^[36]对比研究了不同温度下固相烧结 LFP 材料, 对比修复后材料的形貌、结构和电化学性能。研究结果表明, 随着温度升高, 材料中团聚的现象减少; 随着焙烧温度升高, 修复后的 LFP 材料表现出的放电容量下降, 在 650°C 环境下放电比容量为 $147.3 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

除了焙烧温度, 保温时间对 LFP 材料性能的回收也有较大影响, 保温时间不足, 修复不达标, 保温时间过长, 晶粒的成长超过限度, 易出现团聚的现象, 影响修复效果^[37]。Wang 等^[38]详细对比了保温时间对 LFP 材料修复性能的影响, 研究结果表明, 在 700°C 环境中保温 3 h, Li_3PO_4 、 P_2O_5 杂质消失, 随着保温时间增加至 5 h, P_2O_5 杂质逐渐增多。温度的控制对残留在 LFP 材料表面的无定形碳的修复一般达不到预期效果, 需要采用表面修饰和离子掺杂的技术提升 LFP 材料的电化学性能。表面修饰主要是将碳涂层均匀包覆于 LFP 材料表面, 能起到还原剂作用, 避免 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} , 同时增加材料稳定性和电导率^[39]。常用于 LFP 材料修复的碳源主要有葡萄糖、乳糖、蔗糖、石墨烯等。Liu 等^[40]在修复 LFP 材料的工艺中, 采用蔗糖作碳源对 LFP 材料进行表面包覆, 修复后的材料表面存在极薄的碳涂层, 使废旧 LFP 材料原表面的裂纹得到有效修

复。天然有机碳源包含的非晶碳材料不利于 LFP 材料电导率的提升, 通常采用无机碳源石墨烯作原料, 能有效提升 LFP 材料的修复性能。为了提升修复后的 LFP 材料的扩散率和电导率, 还可掺杂不同元素提升效果, 常见的有 N、B、Mg、Co 和 Mn 等, 其中非金属元素掺杂主要进入碳层, 为 Li 提供点位, 增加材料的电导率和扩散系数; 金属元素掺杂主要是进入晶格中, 改善材料结构的稳定性和安全性^[41-42]。如在修复 LFP 材料过程中将 Mn 掺杂进晶体结构中, 取代 Fe 的位置, 掺杂后的 LFP 材料带隙为 0.44 eV , 低于未掺杂的 0.61 eV , 使材料具有更高的导电性^[43]。

综上所述, 用固相烧结法对废 LFP 材料直接修复具有处理效率高、恢复性能优良等优势, 在再生中被广泛研究和应用。但这种方法也存在杂质去除不彻底、无法定量精准测定金属含量等不足。固相烧结法修复 LFP 材料一般在 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 环境中焙烧 2 h 左右, 每修复 1 kg 正极材料所需要消耗的能量达到 $5 \text{ kW} \cdot \text{h}$, 整个过程通常为间歇式操作, 单批次处理量受限于炉窑的尺寸^[35]。

3.2 水热合成法

为了降低固相烧结法对能耗的需求, 工业上提出了水热合成法, 水热合成法是采用水热方式对废 LFP 材料补充缺失的 Li, 液相主要以 Li_2SO_4 或 LiOH 的锂盐为主, 并添加还原剂, 将废旧 LFP 材料浸泡于水相中进行水热反应。还原剂将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} , 促进 Li^+ 进入 LFP 材料中的锂空位, 达到修复再生的目的^[44]。该工艺能避免精准检测分析 LFP 材料中 Li^+ 的含量, 溶液中饱和的 Li^+ 能提供足够的锂源, 过量部分对材料无影响; 同时在浸泡补充 Li^+ 的过程中, Li^+ 能均匀进入材料中, 避免固相烧结法造成的分配不均。

水热合成法是利用 Li^+ 的自由扩散特性, 使其进入 LFP 材料中的锂空位, 通过水相温度增加来促进 Li^+ 的补充^[45]。为了提升水热合成法对 LFP 材料的修复效果, 一般均在高温高压环境中进行。Chen 等^[46]采用水热合成法修复废 LFP 材料, 用 LiOH 作锂源、酒石酸作还原剂, 在 200°C 的环境中水热反应 3 h, 再经过退火修复, 最终在 LFP 材料表面形成均匀碳包涂层, 放电比容量为 $145.9 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 200 次后依旧能保持 99.1% 的放电比容量。水热法还能通过增加微波辅助, 提升 Li^+ 的补充效率, 同时减少颗粒团聚的发生。水热合成法对 LFP 材料中未脱除干净的黏结剂和导电剂难以分解, 最终影

响修复后的 LFP 材料的性能,所以在使用水热法前需要先将 LFP 材料经高温煅烧或有机溶液浸泡,去除残留的有机杂质。Hanisch 等^[47]研究发现 LFP 材料经过 550 °C 煅烧除杂后,夹带的 C 被转变成 CO₂,会导致 Li₂CO₃ 的形成,增加 Li 的缺失。工业上更多以有机溶剂浸泡方式达到除杂的目的。除此之外,水热合成法需要的高温高压环境,增加了设备成本,对反应釜的要求高,大量的研究集中在降低水热合成法需要的温度和压力,减少能耗和设备成本上。Yang 等^[48]以 DL-苹果酸作还原剂,在 100 °C 环境中有效修复废旧 LFP 材料。Xu 等^[49]将柠檬酸+Li₂CO₃ 组成的混合溶液,在 80 °C 环境中反应 5 h,修复后的 LFP 材料放电比容量为 159 mA·h·g⁻¹,经过 300 次循环充放电,依旧保持良好性能。还有研究改变媒介,提升水热合成法处理效果。如在离子液体媒介中,在辅助水热合成过程中向 LFP 材料掺杂 N、B 和 F 元素,提升材料的电导率和晶格,快速完成 LFP 材料的再生。

相较于固相烧结法,水热合成法是在 180~220 °C 较温和条件下对废旧 LFP 材料进行晶体修复和 Li⁺补充,修复后的材料首次放电比容量可恢复至 140~155 mA·h·g⁻¹ 以上,接近新料水平(>95% 容量保持率),循环稳定性也表现优异(1 C 倍率下循环 500 次后容量保持率>90%)。综上所述,水热合成法低能耗的优势更适合工业生产需求,但在修复 LFP 材料中也存在水热温度高、对反应设备要求高等弊端,但相较于固相烧结法,能在一定程度上降低能

量消耗。同时用有机酸作还原剂时,需要调控溶液 pH 值,避免过酸或过碱对材料造成破坏。

3.3 电化学法

固相烧结法和水热合成法修复 LFP 材料均需要对废 LFP 电池进行拆解,分离出正极活性材料,再对其定向补充 Li⁺,修复存在缺陷的结构。整体流程均较冗长,处理成本较高。电化学法通过外加电场,在不拆解废电池包的情况下,实现 Li⁺的嵌入,能缩短流程,提高修复效率^[50]。

Peng 等^[51]经过研究发现 LFP 电池容量衰退后锂铁比降低至 0.62~0.71,通过水电解工艺,实现靶向电驱动锂化直接再生,采用静息-输出模式将溶液中的 Li⁺迁移至 LFP 正极材料中,提升处理效率。杨则恒等^[52]采用电化学法对废 LFP 电池进行处理,将废电池、导电碳黑、PVDF 按质量比 80:15:5 混合,以锂片作负极,通过充放电形式对正极材料进行修复,修复后的材料放电比容量为 133 mA·h·g⁻¹。该工艺操作较困难,处理量小,无法大规模生产应用。

综上所述,废 LFP 直接修复再生技术具有流程短、成本低的优势,适合大规模工业应用,具有较大潜力,也是研究的重点方向。通过补充 Li⁺恢复 LFP 材料的活性,主要是利用 LFP 材料橄榄石结构的稳定性,因此快速检测废 LFP 材料中橄榄石结构的完好程度至关重要,需要以此判断 LFP 材料是否适用于再生技术。不同修复再生工艺的优劣势如表 3 所示。

表 3 不同修复再生工艺的优劣势

Table 3 Advantages and Disadvantages of Different Restoration and Regeneration Processes

Process method	Reaction conditions	Discharge specific capacity/(mA·h·g ⁻¹)	References	Advantages	Disadvantage
Solid-phase sintering method	650 °C, 1 h	139.0	[30]	High processing efficiency, excellent recovery effect, and simple operation	High energy consumption and susceptible to the influence of impurity ions
	650 °C, 1.5 h	147.3	[36]		
	750 °C, 3 h	132.2	[38]		
Hydrothermal synthesis method	750 °C, 3 h, Tartaric acid	145.9	[46]	Low energy consumption, simple operation, high repair efficiency	pH value of the solution needs to be precisely controlled
	100 °C, 6 h, DL-Malic acid	138.4	[48]		
	80 °C, 5 h, Citric acid+Li ₂ CO ₃	159.0	[49]		
Electrochemical method	Room temperature, Li ₂ SO ₄	135.2	[51]	No need for battery disassembly and short process	Low repair efficiency
	Room temperature, <i>m</i> (Spent batteries): <i>m</i> (Conductive carbon black): <i>m</i> (PVDF)=80:15:5	133.0	[52]		

4 报废磷酸铁锂正极材料回收

对于晶体结构严重塌陷、无法修复的报废 LFP 材料,只能将其分类回收,再重新制备成磷酸铁锂材料。目前,对报废 LFP 材料中的有价金属回收方

式主要包括湿法冶金和火法冶金技术,根据不同元素之间性质的差异,实现分离回收。

4.1 湿法冶金技术

湿法冶金技术回收报废 LFP 材料中的有价金属主要是将其完全溶解,再从浸出液中分离提取,提

升回收产物的纯度,再用于 LFP 材料的制备,实现金属循环利用。根据浸出剂的不同,湿法处理报废 LFP 材料主要分为酸浸、碱浸和微生物浸出^[53]。酸浸主要是利用无机酸(HCl、H₂SO₄、HNO₃、H₃PO₄等)或有机酸(草酸、乳酸、醋酸等)作浸出剂,将报废 LFP 材料中的金属氧化物溶解^[54-55]。无机酸对 LFP 材料中的 Li 和 Fe 的浸出效果较高,基本能完全实现溶出。其中, HCl 和 HNO₃ 在溶解中易产生 Cl₂ 和 NO_x 等有毒气体,且腐蚀性和挥发性较强,一般不被应用于工业生产。而硫酸成本低,酸性强,且挥发性低,适合大规模工业应用。除此之外,磷酸酸性较弱,但能通过控制 pH 值选择性融合溶出金属,具有良好优势^[56]。Song 等^[57]在室温环境中以 H₂SO₄ 作浸出剂,添加还原剂抗坏血酸,在最佳工艺条件下 Li 和 Fe 的浸出率分别达到 96.7%和 93.3%,再根据浸出液中 Li 和 Fe²⁺的浓度,按照比例补充适量 Li、Fe、P,在反应釜中加入葡萄糖作还原剂,再经水热反应制备出 LFP,合成的材料电容量达到 136 mA·h·g⁻¹,且循环后容量保持率达到 99%。

Bertuol 等^[58]以 H₃PO₄ 作浸出剂处理废旧 LFP 材料,在浸出中控制反应温度,首先得到 FePO₄·2H₂O 溶液,再加入乙醇,析出 LiH₂PO₄ 晶体,经过碳热还原法制备出循环性能良好的再生 LFP 材料,在 0.1 C 电流密度中,放电容量比达到 159.3 mA·h·g⁻¹。在无机酸中浸出渣,通过添加氧化剂 H₂O₂、O₂ 等,强化浸出 Li 的溶解,常见如 H₂SO₄+H₂O₂ 体系浸出废旧 LFP 材料中 Li 得到广泛研究和应用。周吉奎等^[59]在温度 60 °C、硫酸浸出液 pH=1.6、H₂O₂ 质量分数 6%、液固比 10 mL/g 的条件下,充分反应 2 h,最终 Li 的浸出回收率达到 98%。无机酸对 Fe 和 Li 的浸出率高,反应条件温和,但浸出后易产生大量废酸溶液,处理难度和成本较高。硫酸浸出体系中,残留的 SO₄²⁻在后续磷酸铁沉淀或材料再烧结过程中,可能以硫酸盐杂质形式残留,或在高热下分解产生 SO_x 气体,影响产物纯度与电化学性能;残留的 Fe³⁺会与 PO₄³⁻竞争,易形成非晶态或无定形的 FePO₄·xH₂O,导致沉淀过滤性能差、振实密度低,且高温烧结时难以转化为规整的橄榄石型 LiFePO₄ 结构,从而降低再生材料的倍率与循环性能。对于残留的离子需要经过大量水洗,并结合分布沉淀或络合萃取去除金属阳离子,提升再生产品的纯度。

为了解决酸浸产生的大量废液,有机酸溶解报废 LFP 材料的研究也是热点之一。有机酸来源

广,绿色环保,后续液相能降解,并且能与金属离子有较强的络合能力,具有较大的应用潜力^[60]。Fan 等^[61]以草酸作浸出剂,分离溶解回收报废 LFP 材料,发现草酸对 Li 的溶出效果良好,在草酸与废旧 LFP 材料质量比为 1:1 时, Li 的浸出率达到 99.34%,但 Fe 的浸出率基本不受草酸浓度的影响, Fe 的浸出率为 10.37%,能实现优先回收 Li。Li 等^[62]研究发现草酸与报废 LFP 材料中 Fe²⁺络合形成草酸亚铁沉淀,而 Li 溶解进入浸出液中,实现 Li 和 Fe 的分离回收,在最佳工艺下 Li 和 Fe 的浸出率分别为 100%和 10.3%。草酸相较于硫酸成本较高,这也限制了该有机酸的大规模应用。除此之外,有研究采用甲酸作浸出剂,配合氧化剂 H₂O₂ 的添加,控制浸出液 pH 值,以 Li₃PO₄ 的形式回收 Li,最终 Li 的回收率达到 99.5%,回收效率高,经济性强^[63]。Yang 等^[64]以醋酸为浸出剂,在浓度 0.8 mol/L、H₂O₂ 质量分数 6%、液固比 120 g/L 的条件下浸出反应 30 min, Li 的浸出率达到 95.1%。用有机酸浸出报废 LFP 材料,实现对 Li 的高效回收,但对 Fe 和 P 的回收效果较差,导致废渣量大,综合利用率较低,这限制该技术的应用。

碱浸工艺适用于铝含量高的废 LFP 正极材料,通过强碱 NaOH 选择性溶解 Al,同时抑制 Fe 和 P 等溶出。2 mol/L 的 NaOH 溶液对废 LFP 正极材料进行预处理,将超过 95%的铝箔溶解,提升后续回收 Li 的纯度。后续的浸出在高温高压环境中,实现废 LFP 材质中 Li 的浸出率>97%,同时添加 Ca(OH)₂,使 Fe 和 P 转化成羟基磷灰石或赤铁矿的形式保留在浸出渣中,Fe/P 的整体浸出率<0.3%^[65]。碱浸工艺前期投资成本较高,反应条件苛刻,限制了该技术的发展应用。后续新的工艺如共晶盐体系或还原剂辅助水热等,能有效降低反应温度,是未来发展的方向。生物浸出工艺利用微生物代谢产物,通过氧化还原、络合等作用用于废 LFP 材料中的金属元素,实现选择性溶出。随着微生物技术的进步,在矿山废石、尾矿、固废二次资源等均有广泛的研究和应用,具有绿色环保、低成本等显著优势^[66-67]。对废旧 LFP 材料中金属元素的回收也能采用氧化亚铁杆菌、氧化硫杆菌等菌株实现溶出。Mahandra 等^[68]以硫酸菌作菌株对废旧 LFP 材料浸出溶解,在中性条件下实现 Li 的选择性溶出,再将 Li 转成 Li₃PO₄ 回收。相较于酸浸和碱浸处理工艺,微生物回收能有效避免大量化学药剂的使用,显著降低处理成本,但电池成分复杂,适应的菌株较少,且循

环周期较长, 处理效率低。更多技术还处于研究阶段, 正在大规模工业应用的还较少。

综上所述, 酸浸处理能实现对报废 LFP 材料中的金属全溶或选择性回收 Li, 整体工艺浸出率高, 反应条件温和, 但整体酸耗高, 产生大量含酸废液, 造成后续处理成本高。碱浸和微生物浸出主要停留在研究阶段, 离大规模工业应用还有较大差距。

4.2 火法冶金技术

报废 LFP 电池在拆解中正极材料易夹带大量杂质, 直接进行酸浸浸出处理增加难度, 往往需要预处理, 流程冗长。为了解决存在的问题, 用火法工艺回收 LFP 材料中的金属元素的研究被大量开展, 在高温环境中, 将 LFP 材料中的金属氧化成氧化物, 而夹带的有机物类杂质在高温环境下挥发, 再通过后续分离提取工艺实现金属氧化物的回收^[69–70]。该技术整体流程简单, 适应性强, 效率高。

磷酸铁锂电池的橄榄石结构, 在高温中也有较高稳定性, 需要打破 LiFePO_4 中的化学键, 实现对有价金属的综合回收。在焙烧中需要添加活化剂来提升回收效率, Zhang 等^[71]以 Na_2CO_3 作添加剂, 在高温环境中将 LiFePO_4 转化成 Fe 、 NaLi_2PO_4 和 $\text{LiNa}_5(\text{PO}_4)_2$, 再经磁选回收 Li, 回收率超过 99%, 具有良好的应用效果。Qi 等^[72]在火法处理废 LFP 材料工艺中, 以 Na_2CO_3 作活化剂, 打破橄榄石结构中的 P—Fe 键, 碳热还原将其分解, 最终磁选 Li 的回收率达到 99.2%。

除此之外, 还能以 NaOH 作活化剂, 将其转化成 Fe_3O_4 、 NaLi_2PO_4 和 $\text{LiNa}_5(\text{PO}_4)_2$, Li 以 Li_2CO_3

形式回收, 回收率达到 92.7%^[73]。此类活化剂焙烧主要是将 Li 转变成可溶的 Li_2CO_3 , 但在后续浸出渣 Li_2CO_3 的溶解度较低, 限制了溶解效率, 后续演变出氯化焙烧、硫化焙烧和硝化焙烧等^[74–75]。氮化焙烧是在焙烧中添加 NH_4Cl , 将 Li 转化成易溶于水的 LiCl , 且 Fe 和 Al 不参与反应, 实现对有价金属的分离回收; 硫化焙烧则是在高温环境中, 用 SO_2 、 MgSO_4 、 Na_2SO_4 、 NaHSO_4 等硫化试剂将 Li 转变成易溶于水的 Li_2SO_4 ^[76–77]。火法工艺中温度、焙烧时间、保护气体等因素均对后续金属回收有直接影响, 经过持续优化研究, 使该技术相对成熟。废旧 LFP 材料中夹带的含氟黏结剂、电解液等在高温环境中 ($>650\text{ }^\circ\text{C}$), 会分解产生有毒的 HF 气体, 涉及的反应如式(4)~式(5)所示。LFP 正极材料中的 P 在还原氛围中生产 P_2O_5 等磷氧化物蒸汽, 不仅需要额外补充 P 元素, 而且产生的磷化物蒸汽易腐蚀设备。火法工艺对尾气有严格的处理工艺, 需要通过高效的急冷、碱液喷淋(NaOH 洗涤塔)及深度干法(氧化铝吸附)尾气净化系统, 严格控制尾气中 HF 和粉尘的排放, 也间接增加了工艺的处理成本。



综上所述, 火法工艺在选择性回收 Li 中有明显优势, 同时对进料要求较低, 适应性强, 但火法工艺整体能耗较高, 同时易产生较多有毒气体, 对环境造成影响, 限制了该工艺的大规模工业应用。

报废磷酸铁锂正极材料全回收工艺存在的优劣势, 以及不同工艺的性质参数见表 4。

表 4 不同回收工艺的优劣势

Table 4 Advantages and disadvantages of different recycling processes

Process method	Reaction conditions	Extraction rate/%	Reference	Advantages	Disadvantages
Acid leaching	H_2SO_4 , pH=1.6, H_2O_2 6% (in mass fraction), L/S10 mg/L	Li 98.0	[59]	Simple operation and high efficiency	Prone to produce a large amount of waste acid and introduce new impurities
	H_2SO_4 , Ascorbic acid	Li 96.7 Fe 93.3	[57]		
	Acetic acid 0.8 mol/L, H_2O_2 6% (mass fraction), L/S 120g/L	Li 95.1	[64]	Mild reaction conditions and easy degradability of the acid	High waste volume and low overall utilization rate
Alkali leaching	NaOH 2 mol/L, $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Li>97.0	[65]	Selective dissolution of Li	Strict reaction conditions and high investment cost
Microbial leaching	Sulfate bacteria	Li>70.0	[68]	Green and environmentally friendly, with mild reaction conditions	Long reaction period and low leaching rate
Pyrometallurgy	Na_2CO_3	Li 99.2	[72]	Low requirements for raw materials, strong	High energy consumption and prone to generating toxic gases
	NaOH	Li 92.7	[73]	adaptability, and high reaction efficiency	

5 结论及展望

报废的磷酸铁锂电池作为重要的固体废弃物，复杂的结构增加了其再生、回收利用的难度。在处理中需先对报废电池进行预处理，经过放电、拆解、剥离、梯次回收再利用实现材料的循环使用。其中，对于结构未出现明显塌陷的报废的正极材料，采用直接修复再生，实现对材料的循环利用。固相烧结法利用高温环境，对 LFP 晶型定向补充 Li^+ ，但存在能耗高、易引入杂质等弊端。水热合成法在较低温度中对材料补充 Li^+ ，还原 Fe^{3+} ，整体过程需要严格控制液相 pH 值。电化学法在不拆解电池框架下，直接修复 LFP 材料的性能，但操作复杂，不利于大规模应用。对于无法修复的 LFP 材料，需要经过湿法或火法对有价值金属实现回收再利用。其中，湿法工艺中无机酸和有机酸对报废 LFP 材料中的有价值金属浸出率高，操作简单，但易产生大量废酸；火法工艺对原料适应性强，但易产生毒性气体，对环境造成影响。

在后续的研究中应聚焦以下几个方向：1) 优化废电池拆解预处理工艺。建立废 LFP 电池型号数据库，在回收中对其有效分类，根据类型选择机械拆卸法，实现对电池的高效、精准拆卸，提升后续各模块的高效利用；结合人工智能，开发适应不同尺寸和封装形式电池包的机器人拆解系统，集成力位混合控制、激光切割与三维视觉引导技术，实现对电芯的安全、无损、高效分离，提升黑粉原料的纯净度与一致性。2) 回收新技术的研究和工业化应用。对电化学类无损修复等技术深入研究，提升修复效果和效率，重点开发高选择性、可再生的 DESs、离子液体或功能性有机酸；替代传统强酸；研究其与 Li/Fe/P 的选择性配位机制，实现对目标金属的高效温和浸出或直接电化学修复，并探索溶剂的高效回收与循环利用技术。3) 对不同模块的高效利用。废磷酸铁锂电池中隔膜、电解质、石墨阴极等均有回收价值，提升综合回收利用不同模块的技术，推动材料和组件全生命周期。4) 优化电极材料的设计。根据电池中材料组成，设计选用性能更优、绿色稳定的材料，降低对环境的威胁，同时降低后续回收的难度。优化正极材料晶体结构稳定性与界面兼容性，增强其耐受循环衰减及后续修复再生的能力；探索标准化、模块化电芯结构设计，为自动化拆解与分选创造条件。

参考文献:

- [1] WANG J N, WANG M F, LIANG Y, et al. Effects of N-doping and oxygen vacancies on electronic structure of LiFePO_4 [J]. *Phys B Condens Matter*, 2023, 648: 414437.
- [2] CANO Z P, BANHAM D, YE S Y, et al. Batteries and fuel cells for emerging electric vehicle markets[J]. *Nat Energy*, 2018, 3(4): 279–289.
- [3] ZENG X Q, LI M, ABD EL-HADY D, et al. Commercialization of lithium battery technologies for electric vehicles[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(27): 201900161.
- [4] 王军伟. 废旧磷酸铁锂电池正极材料直接再生与性能优化[D]. 武汉: 华中科技大学, 2024.
WANG Junwei. The direct regeneration and performance optimization of spent LiFePO_4 cathode materials[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2024.
- [5] 钟屹, 周仕遇, 纠连朝, 等. 废旧磷酸铁锂电池正极材料直接修复再生研究进展[J]. *化工学报*, 2024, 75(S1): 1–13.
ZHONG Yi, ZHOU Shiyu, JIU Lianchao, et al. *CIESC J*, 2024, 75(S1): 1–13.
- [6] ALFARO-ALGABA M, RAMIREZ F J. Techno-economic and environmental disassembly planning of lithium-ion electric vehicle battery packs for remanufacturing[J]. *Resour Conserv Recycl*, 2020, 154: 104461.
- [7] HARPER G, SOMMERVILLE R, KENDRICK E, et al. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles[J]. *Nature*, 2019, 575(7781): 75–86.
- [8] SCHMUCH R, WAGNER R, HÖRPEL G, et al. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries[J]. *Nat Energy*, 2018, 3(4): 267–278.
- [9] WANG F, HARINDINTWALI J D, YUAN Z Z, et al. Technologies and perspectives for achieving carbon neutrality[J]. *Innovation*, 2021, 2(4): 100180.
- [10] BAUM Z J, BIRD R E, YU X, et al. Lithium-ion battery recycling—Overview of techniques and trends[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7(2): 712–719.
- [11] CHEN S P, LV D, CHEN J, et al. Review on defects and modification methods of LiFePO_4 cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Energy Fuels*, 2022, 36(3): 1232–1251.
- [12] 钟雪虎. 废旧磷酸铁锂电池资源回收与正极材料修复再生基础研究[D]. 长沙: 中南大学, 2023.
ZHONG Xuehu. Fundamental research on recycling of spent LiFePO_4 batteries and regeneration of cathode active materials[D]. Changsha: Central South University, 2023.
- [13] MROZIK W, ALI RAJAEIFAR M, HEIDRICH O, et al. Environmental impacts, pollution sources and pathways of spent lithium-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(12): 6099–6121.
- [14] ERAKCA M, PINTO BAUTISTA S, MOGHADDAS S, et al. Closing gaps in LCA of lithium-ion batteries: LCA of lab-scale cell production with new primary data[J]. *J Clean Prod*, 2023, 384: 135510.
- [15] Kim S, Barnes P, Zhang H, Efaw C, Wang Y, Park B, et al. Calendar life of lithium metal batteries: Accelerated aging and failure analysis[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 65: 103147.
- [16] LI N W, SHI Y, YIN Y X, et al. A flexible solid electrolyte interphase layer for long-life lithium metal anodes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(6): 1505–1509.
- [17] MYUNG S T, HITOSHI Y, SUN Y K. Electrochemical behavior and passivation of current collectors in lithium-ion batteries[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(27): 9891.
- [18] Li X, Liu S, Yang J, He Z, Zheng J, Li Y. Electrochemical methods contribute to the recycling and regeneration path of lithium-ion

- batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 55: 606–630.
- [19] Fan E, Li L, Wang Z, Lin J, Huang Y, Yao Y, et al. Sustainable recycling technology for Li-ion batteries and beyond: Challenges and future prospects[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(14): 7020–7063.
- [20] 蒋良兴, 郑文军, 张刚, 等. 废旧锂离子电池预处理的绿色放电技术研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2023, 54(2): 684–693.
- JIANG Liangxing, ZHENG Wenjun, ZHANG Gang, et al. *J Cent South Univ Sci Technol*, 2023, 54(2): 684–693.
- [21] 肖明军. 废旧磷酸铁锂锂离子电池材料的回收应用研究进展[J]. *材料工程*, 2025, 53(7): 132–141.
- XIAO Mingjun. *J Mater Eng*, 2025, 53(7): 132–141.
- [22] WANG X, GAUSTAD G, BABBITT C W. Targeting high value metals in lithium-ion battery recycling via shredding and size-based separation[J]. *Waste Manag*, 2016, 51: 204–213.
- [23] SOVACOL B K, KESTER J, NOEL L, et al. Contested visions and sociotechnical expectations of electric mobility and vehicle-to-grid innovation in five Nordic countries[J]. *Environ Innov Soc Transitions*, 2019, 31: 170–183.
- [24] CHEN X P, LI S Z, WANG Y, et al. Recycling of LiFePO₄ cathode materials from spent lithium-ion batteries through ultrasound-assisted Fenton reaction and lithium compensation[J]. *Waste Manag*, 2021, 136: 67–75.
- [25] 万青珂. 废磷酸铁锂正极粉磷酸法制备磷酸铁工艺研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2020.
- WAN Qingke. Study on the process of preparing iron phosphate from spent lithium iron phosphate cathode powder by phosphoric acid method[D]. Beijing: Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2020.
- [26] 郑茹娟. 废旧磷酸盐类及混合锂离子电池回收再利用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- ZHENG Rujuan. The resynthesis and reuse from materials of spent lithium ion batteries of phosphate and mixture[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [27] 艾志龙, 田俊行, 吴劲频, 等. 高温固相修复再生磷酸铁锂正极材料研究进展[J]. *电源技术*, 2024, 48(1): 9–25.
- AI Zhilong, TIAN Junhang, WU Jinpin, et al. *Chin J Power Sources*, 2024, 48(1): 9–25.
- [28] ZHOU W Z, LIU C Y, WEN Z F, et al. Effects of defect chemistry and kinetic behavior on electrochemical properties for hydrothermal synthesis of LiFePO₄/C cathode materials[J]. *Mater Chem Phys*, 2019, 227: 56–63.
- [29] CHIANG C Y, SU H C, WU P J, et al. Vanadium substitution of LiFePO₄ cathode materials to enhance the capacity of LiFePO₄-based lithium-ion batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(46): 24424–24429.
- [30] LIANG Q, YUE H F, WANG S F, et al. Recycling and crystal regeneration of commercial used LiFePO₄ cathode materials[J]. *Electrochim Acta*, 2020, 330: 135323.
- [31] CHUNG S Y, CHOI S Y, YAMAMOTO T, et al. Orientation-dependent arrangement of antisite defects in lithium iron(II) phosphate crystals[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(3): 543–546.
- [32] ZHANG M J, WANG L F, WANG S Q, et al. A critical review on the recycling strategy of lithium iron phosphate from electric vehicles[J]. *Small Meth*, 2023, 7(7): 2300125.
- [33] KOBAYASHI S, KUWABARA A, FISHER C A J, et al. Microscopic mechanism of biphasic interface relaxation in lithium iron phosphate after delithiation[J]. *Nat Commun*, 2018, 9: 2863.
- [34] CHEN J P, LI Q W, SONG J S, et al. Environmentally friendly recycling and effective repairing of cathode powders from spent LiFePO₄ batteries[J]. *Green Chem*, 2016, 18(8): 2500–2506.
- [35] LI X L, ZHANG J, SONG D W, et al. Direct regeneration of recycled cathode material mixture from scrapped LiFePO₄ batteries[J]. *J Power Sources*, 2017, 345: 78–84.
- [36] LI L, BIAN Y F, ZHANG X X, et al. A green and effective room-temperature recycling process of LiFePO₄ cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Waste Manag*, 2019, 85: 437–444.
- [37] XU P P, DAI Q, GAO H P, et al. Efficient direct recycling of lithium-ion battery cathodes by targeted healing[J]. *Joule*, 2020, 4(12): 2609–2626.
- [38] WANG Z X, WU D D, WANG X, et al. Green phosphate route of regeneration of LiFePO₄ composite materials from spent lithium-ion batteries[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2023, 62(2): 1181–1194.
- [39] LI X, JIANG F, QU K, et al. First atomic-scale insight into degradation in lithium iron phosphate cathodes by transmission electron microscopy[J]. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11(12): 4608–4617.
- [40] LIU X, WANG M M, DENG L P, et al. Direct regeneration of spent lithium iron phosphate via a low-temperature molten salt process coupled with a reductive environment[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2022, 61(11): 3831–3839.
- [41] TONG H, LI Y, MAO G Q, et al. Regeneration of spent LiFePO₄ as a high-performance cathode material by a simultaneous coating and doping strategy[J]. *Int J Miner Metall Mater*, 2023, 30(6): 1162–1170.
- [42] PHAN A T, GHERIBI A E, CHARTRAND P. Coherent and para-equilibrium phase transformations in Mn-doped-LiFePO₄ cathode materials: Implications for lithium ion battery performances[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 838: 155550.
- [43] WANG Y, FENG Z S, WANG L L, et al. A joint experimental and theoretical study on the effect of manganese doping on the structural, electrochemical and physical properties of lithium iron phosphate[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(93): 51609–51614.
- [44] JIN H, ZHANG J L, WANG D D, et al. Facile and efficient recovery of lithium from spent LiFePO₄ batteries via air oxidation–water leaching at room temperature[J]. *Green Chem*, 2022, 24(1): 152–162.
- [45] GUPTA V, YU X L, GAO H P, et al. Scalable direct recycling of cathode black mass from spent lithium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(6): 2203093.
- [46] CHEN B B, LIU M, CAO S, et al. Direct regeneration and performance of spent LiFePO₄ via a green efficient hydrothermal technique[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 924: 166487.
- [47] HANISCH C, LOELLHOEFFEL T, DIEKMANN J, et al. Recycling of lithium-ion batteries: A novel method to separate coating and foil of electrodes[J]. *J Clean Prod*, 2015, 108: 301–311.
- [48] YANG J Y, ZHOU K, GONG R, et al. Direct regeneration of spent LiFePO₄ materials via a green and economical one-step hydrothermal process[J]. *J Environ Manag*, 2023, 348: 119384.
- [49] XU Y L, ZHANG B C, GE Z F, et al. Direct recovery of degraded LiFePO₄ cathode via mild chemical relithiation strategy[J]. *Chem Eng J*, 2023, 477: 147201.
- [50] GANTER M J, LANDI B J, BABBITT C W, et al. Cathode refunctionalization as a lithium ion battery recycling alternative[J]. *J Power Sources*, 2014, 256: 274–280.
- [51] PENG D Z, WANG X W, WANG S B, et al. Efficient regeneration of retired LiFePO₄ cathode by combining spontaneous and electrically driven processes[J]. *Green Chem*, 2022, 24(11): 4544–4556.
- [52] 杨则恒, 张俊, 吴倩, 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.
- YANG Zeheng, ZHANG Jun, WU Qing, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2013, 41(8): 1051–1056.
- [53] SUN Z, XIAO Y P, AGTERHUIS H, et al. Recycling of metals from

- urban mines—a strategic evaluation[J]. *J Clean Prod*, 2016, 112: 2977–2987.
- [54] WANG P, LOU X Y, CHEN Q Q, et al. Spent LiFePO_4 : An old but vigorous peroxymonosulfate activator for degradation of organic pollutants in water[J]. *Environ Res*, 2022, 214: 113780.
- [55] XIANG S H, XU Y S, FU Z, et al. Selective sodium(I) capture by olivine $\text{FePO}_4@C$ electrode in pseudocapacitive deionization: Mechanism and application[J]. *Desalination*, 2022, 539: 115931.
- [56] 杨芳, 吴正斌, 徐亚威, 等. 废旧动力磷酸铁锂电池资源化回收技术研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(12): 53–56.
YANG Fang, WU Zhengbin, XU Yawei, et al. Nonferrous Met Extr Metall, 2017(12): 53–56.
- [57] SONG Y F, XIE B Y, SONG S L, et al. Regeneration of LiFePO_4 from spent lithium-ion batteries via a facile process featuring acid leaching and hydrothermal synthesis[J]. *Green Chem*, 2021, 23(11): 3963–3971.
- [58] BERTUOL D A, MACHADO C M, SILVA M L, et al. Recovery of cobalt from spent lithium-ion batteries using supercritical carbon dioxide extraction[J]. *Waste Manag*, 2016, 51: 245–251.
- [59] 周吉奎, 刘牡丹, 刘勇, 等. 硫酸-双氧水浸出废弃磷酸铁锂中锂的实验研究[J]. 矿冶工程, 2020, 40(6): 79–81.
ZHOU Jikui, LIU Mudan, LIU Yong, et al. *Min Metall Eng*, 2020, 40(6): 79–81.
- [60] ZHANG X X, BIAN Y F, XU S, et al. Innovative application of acid leaching to regenerate $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ cathodes from spent lithium-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, 6(5): 5959–5968.
- [61] 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 Chem Eng*, 2018, 6(8): 11029–11035.
- [62] LI L, BIAN Y F, ZHANG X X, et al. Economical recycling process for spent lithium-ion batteries and macro- and micro-scale mechanistic study[J]. *J Power Sources*, 2018, 377: 70–79.
- [63] MAHANDRA H, GHAREMAN A. A sustainable process for selective recovery of lithium as lithium phosphate from spent LiFePO_4 batteries[J]. *Resour Conserv Recycl*, 2021, 175: 105883.
- [64] 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 Chem*, 2018, 20(13): 3121–3133.
- [65] PUNT T, BRADSHAW S M, VAN WYK P, et al. The efficiency of black mass preparation by discharge and alkaline leaching for LIB recycling[J]. *Minerals*, 2022, 12(6): 753.
- [66] 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]. *J Clean Prod*, 2016, 116: 249–258.
- [67] JEGAN ROY J, SRINIVASAN M, CAO B. Bioleaching as an eco-friendly approach for metal recovery from spent NMC-based lithium-ion batteries at a high pulp density[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2021, 9(8): 3060–3069.
- [68] MAHANDRA H, HEIN G, FARAJI F, et al. A novel neutrophilic bacteria based process for selective LiFePO_4 cathode recycling[J]. *Resour Conserv Recycl*, 2023, 195: 107015.
- [69] NASERI T, MOUSAVI S M. Treatment of spent lithium iron phosphate (LFP) batteries[J]. *Curr Opin Green Sustain Chem*, 2024, 47: 100906.
- [70] 詹殷权, 张志军. 废旧磷酸铁锂电池回收技术现状与研究进展[J]. 电源技术, 2025, 49(7): 1324–1336.
ZHAN Yinquan, ZHANG Zhijun. *Chin J Power Sources*, 2025, 49(7): 1324–1336.
- [71] ZHANG B L, QU X, CHEN X, et al. A sodium salt-assisted roasting approach followed by leaching for recovering spent LiFePO_4 batteries[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 424: 127586.
- [72] QI L F, WANG Y, KONG L J, et al. Manufacturing processes and recycling technology of automotive lithium-ion battery: A review[J]. *J Energy Storage*, 2023, 67: 107533.
- [73] ZHANG B C, XU Y L, MAKUZA B, et al. Selective lithium extraction and regeneration of LiCoO_2 cathode materials from the spent lithium-ion battery[J]. *Chem Eng J*, 2023, 452: 139258.
- [74] WANG J X, LIANG Z, ZHAO Y, et al. Direct conversion of degraded LiCoO_2 cathode materials into high-performance LiCoO_2 : A closed-loop green recycling strategy for spent lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 45: 768–776.
- [75] DAWSON L, AHUJA J, LEE R. Steering extended producer responsibility for electric vehicle batteries[J]. *Environ Law Rev*, 2021, 23(2): 128–143.
- [76] LI W B, YANG M Y, LONG R Y, et al. Treatment of electric vehicle battery waste in China: A review of existing policies[J]. *J Environ Eng Landsc Manag*, 2021, 29(2): 111–122.
- [77] SUN S Q, JIN C X, HE W Z, et al. Management status of waste lithium-ion batteries in China and a complete closed-circuit recycling process[J]. *Sci Total Environ*, 2021, 776: 145913.

作者贡献声明:

张胜东: 文献调研、数据分析、撰写论文初稿
王云峰: 提出研究方向、设计论文框架、修订论文、经费支持
张文杰: 参与图表绘制、数据整理与校对
华中宝: 参与实验方案设计、数据采集与分析
宋强: 参与论文结构完善、技术指导
谢贤: 参与文献分析与论文修订
童雄: 参与研究思路讨论、论文审阅

Research Status and Prospects of Recycling and Regeneration of Spent Lithium Iron Phosphate Cathode Materials

ZHANG Shengdong¹, WANG Yunfeng¹, ZHANG Wenjie², HUA Zhongbao², SONG Qiang³, XIE Xian³, TONG Xiong³

(1. School of Energy and Environmental Science, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China; 2. Kunming Metallurgical Research Institute Co., Ltd., Kunming 650031, China; 3. School of Land Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Extended Abstract

The rapid proliferation of new energy vehicles (NEVs) leads to an unprecedented surge in the demand for lithium-ion batteries

(LIBs). Among various LIBs, lithium iron phosphate (LFP) batteries have a significant market due to their inherent advantages, including superior thermal and chemical stability, low manufacturing cost, long cycle life (*i.e.*, 2000–6000 cycles), and environmental friendliness. However, the service life of LFP batteries in NEVs is normally 6–10 years. These batteries are retired after decaying their capacity to below 80% of the initial value. The massive and growing volume of spent LFP batteries presents both a critical environmental challenge and a waste of valuable metal resources. Improper disposal can lead to the release of toxic substances from the electrolyte and heavy metals. Conversely, the spent cathodes contain abundant lithium (Li) and iron (Fe) that hold a significant economic value for recovery. Therefore, developing green, efficient, and economically viable recycling technologies is crucial for closing the material loop, ensuring resource security, and mitigating environmental hazards. This review represents the existing research status of two primary routes for managing spent LFP cathode materials, *i.e.*, direct regeneration and hydrometallurgical/pyrometallurgical recycling. The underlying mechanisms, advantages, limitations, and key technological bottlenecks of each method are critically analyzed. Furthermore, future perspectives for the sustainable and efficient utilization of spent LFP materials are proposed to guide both academic research and industrial application.

This review systematically analyzes and compares the principal technologies for processing spent LFP cathode materials based on their structural integrity. For LFP materials that the olivine crystal structure remains largely intact despite Li^+ loss, some direct regeneration methods are applicable. These methods include (1) solid-state sintering, which involves supplementing missing Li, Fe, or P sources and calcining at high temperatures (*i.e.*, typically 600–800 °C) under an inert atmosphere to restore stoichiometry and repair defects; (2) hydrothermal synthesis, which uses aqueous lithium salts (*e.g.*, LiOH, Li_2SO_4) and reducing agents (*e.g.*, organic acids) at lower temperatures (*i.e.*, 80–220 °C) to re-lithiate the material and reduce Fe^{3+} back to Fe^{2+} ; and (3) electrochemical re-lithiation, where an external electric field drives Li^+ insertion into the degraded cathode, potentially without dismantling the battery cell. For severely degraded LFP with an irreversibly damaged structure, full recycling methods are employed to extract valuable metals. These are primarily based on hydrometallurgy, *i.e.*, acid leaching (using inorganic acids like H_2SO_4 , H_3PO_4 or organic acids like oxalic, citric, formic acid), alkaline leaching (using NaOH for selective Li extraction), and bioleaching (using microbial metabolites). Pyrometallurgical processes that are often assisted by some additives like Na_2CO_3 or NaOH are also reviewed for their ability to convert LFP into separable metal compounds at high temperatures.

Direct regeneration is advantageous due to its short process flow, low cost, and high resource efficiency, making it a preferred industrial approach when applicable. Solid-state sintering offers high throughput and excellent recovery of electrochemical performance (discharge specific capacity up to $\sim 147 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), but suffers from high energy consumption and potential impurity introduction. Hydrothermal synthesis operates under milder conditions (as low as 80 °C), yielding repaired LFP with performance comparable to virgin material ($>145 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), though it requires a strict control of pH value and a specialized autoclave equipment. Electrochemical methods avoid disassembly but face some challenges in scaling up due to the low repair efficiency. For full recycling, acid leaching achieves the maximum metal extraction rates (*i.e.*, $\text{Li} > 98\%$), but generates large volumes of acidic waste and introduces impurities. Organic acids offer a greener alternative but are costly and often less effective for Fe/P recovery. Selective Li leaching with oxalic acid or formic acid shows a promising potential *via* leaving Fe as a solid residue. Alkaline leaching is highly selective, but requires harsh conditions. Bioleaching is environmentally friendly, but suffers from slow kinetics and low efficiency. Pyrometallurgy is robust and feedstock-flexible, effectively converting LFP into soluble Li salts and magnetic Fe compounds, with Li recovery of exceeding 99% with Na_2CO_3 as an additive. However, it is energy-intensive and can emit toxic gases like HF and P_2O_5 from fluorinated binders and electrolytes, necessitating costly gas treatment. A key bottleneck across all the methods is a pretreatment step (*i.e.*, discharging, disassembly, separation of cathode material from Al foil), which is often labor-intensive and inconsistent. Furthermore, the presence of impurities like Al, Cu, and residual carbon significantly affects the purity and performance of regenerated or recovered products. Most novel technologies remain in a lab-scale, with some challenges in industrial scalability, economic viability, and secondary waste management.

Summary and Perspects The recycling and regeneration of spent LFP cathodes are essential for environmental protection and resource sustainability. Direct regeneration is the most economically and environmentally favorable route for cathodes with intact crystal structures. Among these methods, hydrothermal synthesis presents a promising balance between energy consumption and product quality. For severely degraded materials, full recycling *via* acid leaching is currently the most mature process, but it must be optimized to reduce waste and improve selectivity. Pyrometallurgy offers a robust alternative, but requires better gas cleaning and energy integration. Future research and industrial efforts should focus on, (1) developing intelligent, automated disassembly systems (*e.g.*, robotic sorting and dismantling based on AI and 3D vision) to improve the purity and consistency of recovered black mass; (2) advancing novel, selective, and reusable leaching agents (*e.g.*, deep eutectic solvents, functionalized ionic liquids) and integrating them with efficient electrochemical or membrane-based recovery systems; (3) enhancing the performance of regenerated materials through targeted doping (*e.g.*, with Mn, N, B) and advanced coating technologies; (4) implementing holistic recovery processes that valorize all battery components, including the anode (graphite), electrolyte, and separator; and (5) designing future LFP batteries with greater structural modularity, standardized formats, and materials optimized for end-of-life reparability and recyclability. Addressing these challenges will pave an effective way for a truly circular and sustainable lithium-ion battery economy.

Keywords lithium iron phosphate; cathode materials; repair and regeneration; leaching; recycling