废旧磷酸铁锂正极材料气固氯化过程的动态机制研究①

刘宏兵[1]，熊轶智[2]，周小平[2]，陈涛[3]，杨晖[4]，王接喜[5]，陈杰[6]，刘维赛[2]
（1.深圳先进储能材料国家工程研究中心有限公司，广东 深圳 518063；2.先进储能材料国家工程研究中心有限责任公司，湖南 长沙 410205；3.湖南裕能新能源电池材料股份有限公司，湖南 湘潭 411202；4.宜丰县金丰锂业有限公司，江西 宜春 336300；5.中南大学 冶金与环境学院，湖南 长沙 410083；6.湖南知元新材料有限公司，湖南 长沙 410205）

摘　要：采用气固氯化-水浸联合工艺，系统研究了废旧磷酸铁锂（LFP）正极材料在回收过程中的物相演变规律，阐明了废旧 LFP 气固氯化提锂过程的动态机制。结果表明，正极材料的氯化反应在热力学上可自发进行，采用气固氯化工艺，可将锂转变为水溶性物相。在反应温度 150 ℃、反应时间 156 min 的气固氯化优化条件下，水浸时 $LiFePO_4$ 几乎完全转化为 $FePO_4$ 和 LiCl，水浸的锂浸出率达 99.09%，而铁、磷和铝浸出率分别仅为 0.089%、0.078%和 0.339%。该工艺不仅实现了 Li 的高效、高选择性浸出，而且在氯化和水浸过程中维持了 $FePO_4$ 晶体结构和形貌的完整性，为后续固相合成再生磷酸铁锂提供了稳定前驱体。

关键词：废旧磷酸铁锂；正极材料；氯化；气固反应；选择性浸出；废旧电池回收；电池再生；磷酸铁；锂；氯化锂
中图分类号：TB302；X705；TM911　　**文献标志码**：A　　doi：10.3969/j.issn.0253-6099.2026.03.037
文章编号：0253-6099（2026）03-0244-07

Dynamic Mechanism of Gas-Solid Chlorination Process for Spent Lithium Iron Phosphate Cathode Material

LIU Hongbing[1], XIONG Yizhi[2], ZHOU Xiaoping[2], CHEN Tao[3], YANG Hui[4], WANG Jiexi[5], CHEN Jie[6], LIU Weisai[2]
(1.*National Engineering Research Center of Advanced Energy Storage Materials (Shenzhen) Co., Ltd., Shenzhen* 518063, *Guangdong*, *China*; 2.*National Engineering Research Center of Advanced Energy Storage Masterials Co., Ltd., Changsha* 410205, *Hunan*, *China*; 3.*Hunan Yuneng New Energy Battery Material Co., Ltd., Xiangtan* 411202, *Hunan*, *China*; 4.*Yifeng Jinfeng Lithium Industry Co., Ltd., Yichun* 336300, *Jiangxi*, *China*; 5.*School of Metallurgy and Environment*, *Central South University*, *Changsha* 410083, *Hunan*, *China*; 6.*Hunan Zhiyuan New Materials Co., Ltd., Changsha* 410205, *Hunan*, *China*)

Abstract: A processing technique of gas-solid chlorination combined with water leaching was adopted for systematically investigating the phase evolution of spent lithium iron phosphate (LFP) cathode material during recycling, and the dynamic mechanism of lithium extraction via gas-solid chlorination of spent LFP cathode material was also clarified. It is found that the chlorination reaction of spent cathode material can proceed spontaneously in thermodynamics, and lithium can be converted into water-soluble phases through the gas-solid chlorination process. Under the optimized conditions of gas-solid chlorination, including reaction temperature of 150 ℃ and reaction time of 156 min, $LiFePO_4$ is almost completely transformed into $FePO_4$ and LiCl by water leaching, presenting a leaching rate of lithium at 99.09%, while the leaching rates of iron, phosphorus and aluminum just 0.089%, 0.078% and 0.339%, respectively. This process actualizes efficient and highly selective leaching of lithium. Meanwhile, the crystal structure and morphology of $FePO_4$ are well maintained during chlorination and water leaching, providing a stable precursor for the subsequent solid-phase synthesis and regeneration of lithium iron phosphate.

Key words: spent $LiFePO_4$; cathode material; chlorination; gas-solid reaction; selective leaching; recycling of spent battery; battery regeneration; iron phosphate; lithium; lithium chloride

① **收稿日期**：2025-12-01
基金项目：国家重点研发计划（2022YFC2906200）；郴州国家可持续发展议程创新示范区建设省级专项“揭榜挂帅”项目（2023sfq61）
作者简介：刘宏兵（1975—），男，广东深圳人，高级工程师，主要研究方向为固废资源化利用及新能源材料。E-mail：liuhongbing@corun.com
通信作者：王接喜（1987—），男，湖南邵阳人，教授，主要研究方向为锂电池及其关键材料开发。E-mail：wangjiexikeen@csu.edu.cn

磷酸铁锂(LiFePO$_4$,LFP)电池具有热稳定性高、循环寿命长和成本低等优势,在新能源汽车和储能领域的装机规模持续攀升,但随之产生的大量废旧电池对资源回收和环境治理带来了新挑战[1-4]。锂资源高度集中于少数盐湖和矿床,废旧锂电池正逐步成为重要的"城市矿山",开发高效、环保、经济的废旧锂电池回收技术可降低对原生资源依赖及减轻环境负担,对支撑新能源产业可持续发展具有重要意义。

现有废旧 LFP 回收技术主要包括火法冶金、湿法冶金及直接再生等工艺[5-8]。火法冶金工艺流程短、原料适应性强,但锂挥发损失率及能耗高;湿法冶金工艺金属回收率较高,但依赖复杂的化学体系并伴随废液处理问题;直接再生工艺受限于不同电池健康状态与衰减程度的差异,在工业规模上难以精确控制补锂量和保证产品性能一致性[9-11]。氯化冶金技术因其对不同物相的选择反应特性,在金属提取和除杂领域具有成熟应用基础[12-14],近年来气固氯化在废旧 LFP 回收中展现出良好前景,在较低温度下可实现选择性脱嵌 Li^+ 并转化为可溶性锂盐,减少酸碱使用量及废水产生量[15-17]。然而,现有研究主要聚焦于反应温度或 Cl_2 浓度等单因素的实验室级优化,对于工业条件下大装料量体系中气固氯化反应的动态过程及浸出行为随时间的演化规律缺乏深入研究。

本文以千克级废旧 LFP 正极材料为原料,在 150 ℃及恒定 Cl_2 流量条件下构建多时间梯度的气固氯化-水浸体系,通过浸出行为和物相结构表征揭示 LiFePO$_4$ 氯化-水浸提锂过程中的结构演变规律,探究高效提锂与维持 FePO$_4$ 结构稳定的关键工艺参数,以期为中低温条件下实现废旧电池高选择性、低废水排放的规模化闭环回收提供技术依据。

1　实验

1.1　实验原料与设备

实验原料为市购废旧 LFP 正极材料(简称正极回收料),正极回收料形貌见图 1,其主要元素含量见表 1。

实验试剂主要包括氯气(纯度 99.5%)、氮气(纯度 99.9%)和氢氧化钠(分析纯)等。实验用水为去离子水。

实验仪器设备包括 DJY-A-0.5V 旋转石英管式炉、101-2EBA 电热恒温鼓风干燥箱、SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵、JE20002 电子天平等。

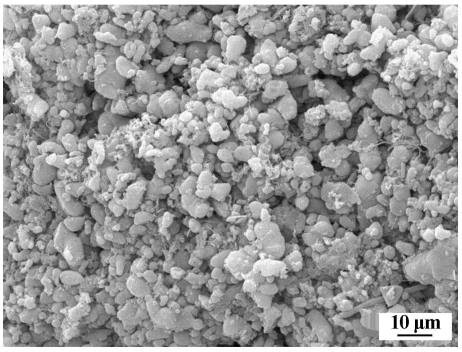


图 1　正极回收料形貌

Fig. 1　Morphology of recycled cathode material

表 1　正极回收料主要元素含量(质量分数)

Table 1　Main element content of recycled cathode material　%

Li	Fe	P	F	Al
4.17	32.22	17.93	1.19	1.16

1.2　实验原理及方法

1.2.1　*实验原理*

磷酸铁锂气固氯化的反应方程式为:

$$Cl_2(g) + 2LiFePO_4(s) \longrightarrow 2LiCl(s) + 2FePO_4(s) \quad (1)$$

通过式(1)计算得到不同温度下 LFP 气固氯化反应的标准吉布斯自由能变 ΔG_T^θ 与标准焓变 ΔH_T^θ 曲线,如图 2 所示。在常温至 700 ℃范围内,气固氯化脱嵌 Li^+ 过程为可自发进行的放热反应[16,18],氯气与 LFP 颗粒充分接触,Fe^{2+} 被 Cl_2 氧化为 Fe^{3+},Li^+ 从晶格脱出并与 Cl^- 结合生成 LiCl,但高温会削弱反应驱动力,需有效控制体系温度以避免局部积热。LFP 橄榄石结构中 P 以稳定的磷酸根形式存在,Fe 原子被磷酸根的多面体紧密包围形成牢固的 Fe—O—P 键,破坏聚合阴离子框架所需的能量远高于 Li^+ 脱嵌所需能量,氯化脱锂过程主要引起Fe—O键价态变化而不破坏PO_4^{3-}结

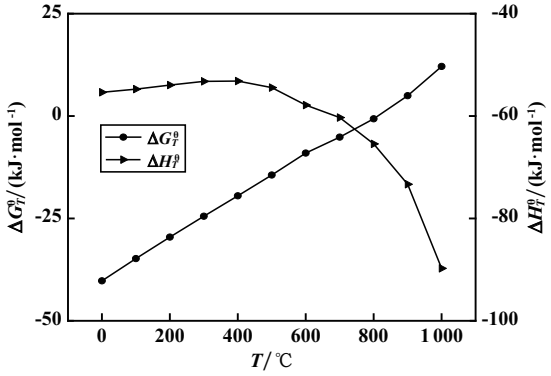


图 2　不同温度下 LFP 气固氯化反应的 ΔG_T^θ 和 ΔH_T^θ 曲线

Fig. 2　ΔG_T^θ and ΔH_T^θ curves of gas-solid chlorination reaction at different temperatures

构[19-21],Fe、P 以 $FePO_4$ 形式固定于磷铁渣中从而实现 Li 的高效分离提取。

1.2.2 实验方法

将正极回收料于 150 ℃干燥至恒重,并称取 1 000 g 置于旋转石英管式炉中,按 3 L/min 氮气流量通气 30 min 排空气,然后升温至 150 ℃保温 60 min。随后按流量 0.5 L/min 通入氯气,进行氯化反应,设置 7 组不同反应时间(26、52、78、104、130、156、182 min),实时监测温度及氯气通入量。反应结束后以高流量氮气吹扫反应物并用质量分数 30% 的 NaOH 溶液吸收尾气,冷却至室温后获得氯化熟料,按固液比 1∶10 进行水浸,抽滤分离得到浸出液和浸出渣,浸出渣在 170 ℃下干燥至恒重,获得干磷铁渣。

1.2.3 分析方法

采用 D8-Advance X 射线衍射仪(XRD)分析原料、氯化熟料及磷铁渣的物相组成;采用 JSM-IT500 扫描电子显微镜(SEM、EDS)检测样品微观形貌及元素分布;采用 iCAP RQ 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)检测样品中锂、铁、磷、铝含量;采用 PHI VersaProbe 4 X 射线光电子能谱仪(XPS)刻蚀样品分析元素价态变化;采用 HSC Chemistry 6.0 计算反应热力学数据。

1.2.4 计算方法

原料中元素质量计算公式为:

$$m_i = 1\,000 \times \omega_i \tag{2}$$

浸出液浸出率计算公式为:

$$L_i = \frac{\rho_i \cdot V}{m_i} \times 100\% \tag{3}$$

锂的浸出选择性计算公式为:

$$S_{Li} = \frac{\rho_{Li}}{\rho} \times 100\% \tag{4}$$

渣中锂残留率计算公式为:

$$R_{Li} = \frac{\omega'_{Li} \cdot m_s}{m_{Li}} \times 100\% \tag{5}$$

式中:m_i 为正极回收料中锂、铁、磷、铝的质量(i=Li、Fe、P、Al),g;ω_i 为正极回收料各元素质量分数,%;ρ_i 为浸出液中锂、铁、磷、铝的质量浓度;ρ 为质量浓度之和,mg/L;V 为浸出液体积,L;ω'_{Li} 为磷铁渣中的锂含量,%;m_s 为磷铁渣的质量,g。

2 实验结果与讨论

2.1 氯化熟料的物相演变与质量变化

原料及不同氯化时间下的氯化熟料 XRD 图谱如图 3 所示。原料样品仅呈现 $LiFePO_4$ 的特征衍射峰,表明初始物相为单相橄榄石结构,无明显杂相。反应时间 26 min 时,$LiFePO_4$ 的特征峰仍清晰可见,但其(111)、(020)、(311)晶面衍射强度较原料明显降低,同时图谱中出现了 $FePO_4$ 与 LiCl 的衍射峰,表明部分 $LiFePO_4$ 已发生氯化脱锂反应。26 min 氯化熟料的 XPS 刻蚀谱图如图 4 所示。Fe2p 初始时刻表面谱图中存在 712.12 eV 的$Fe^{3+}2p_{3/2}$峰和 709.74 eV 的$Fe^{2+}2p_{3/2}$峰以及 725.61 eV 的$Fe^{3+}2p_{1/2}$峰和 724.02 eV 的$Fe^{2+}2p_{1/2}$峰,并伴随典型的 Fe2p 卫星峰,表明颗粒表面已经氯化脱锂生成 $FePO_4$[22-24]。刻蚀 60 s 后,Fe2p 谱图中显示存在710.65 eV处的 $Fe^{2+}2p_{3/2}$主峰和 724.13 eV 处的 $Fe^{2+}2p_{1/2}$主峰及伴随卫星峰,颗粒内部仍主要为 Fe^{2+}。随着刻蚀时间继续延长至 120 s,谱线和峰型仍与 60 s 时的 XPS 图谱基本保持一致,表明颗粒内部仍以 $LiFePO_4$ 为主,气固氯化过程中锂脱嵌逐渐由表面向内部发展。随着反应时间延长,$LiFePO_4$ 衍射峰强度持续减弱,而 $FePO_4$ 和 LiCl 衍射峰强度显著增强,表明氯化反应持续向颗粒内部推进,LiCl 在固相中逐步累积[18,25-26]。反应 130 和 156 min 时,大部分 $LiFePO_4$ 已转变为$FePO_4$ 并成为主晶相,$LiFePO_4$ 特征峰几乎完

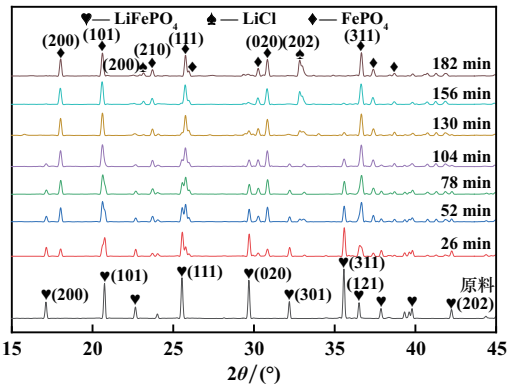


图 3 原料及不同氯化时间下氯化熟料的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of raw material and chlorinated clinker after different chlorination time

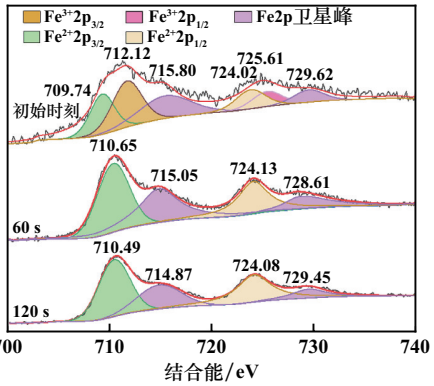


图 4 26 min 氯化熟料的 XPS 刻蚀谱图

Fig. 4 XPS etching spectra of chlorinated clinker after 26 min chlorination

全消失。继续通入氯气至 182 min,$FePO_4$ 和 LiCl 的衍射峰保持稳定,XRD 图谱中未出现新的杂峰,表明过量氯气未引发副反应,物料的氯化反应接近平衡。上述结果表明,千克级实验条件下的氯化工艺可实现 LFP 深度脱锂,在整个氯化过程中 $FePO_4$ 衍射峰的位置基本保持不变,$FePO_4$ 和 LiCl 衍射峰峰形逐渐变得清晰尖锐,仅峰强度随时间变化,表明生成的 $FePO_4$ 晶型结构稳定、整体结晶度较高[17],气固氯化过程未破坏 $FePO_4$ 产物晶体结构的完整性。

不同反应时间下氯化熟料的质量变化及 Cl_2 累计通入量如图 5 所示。反应时间 26~130 min 期间,随着氯气以恒定流量持续通入,氯化熟料质量呈近似线性增长,由 1 038.3 g 增加至 1 195.4 g,表明氯气可与物料颗粒充分接触、扩散、反应生成 LiCl 晶体,氯化体系表现出较高的气固传质效率。反应时间 156 和 182 min 时,熟料总质量达到 1 210.3 g 和 1 210.8 g,接近初始原料完全反应对应的理论值,表明此时 $LiFePO_4$ 已基本反应完全,后续通入的过量氯气不再参与主反应。

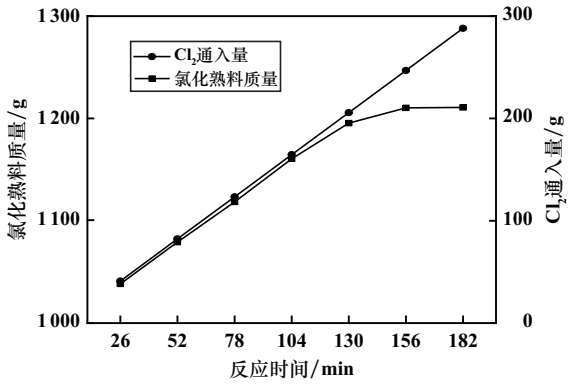
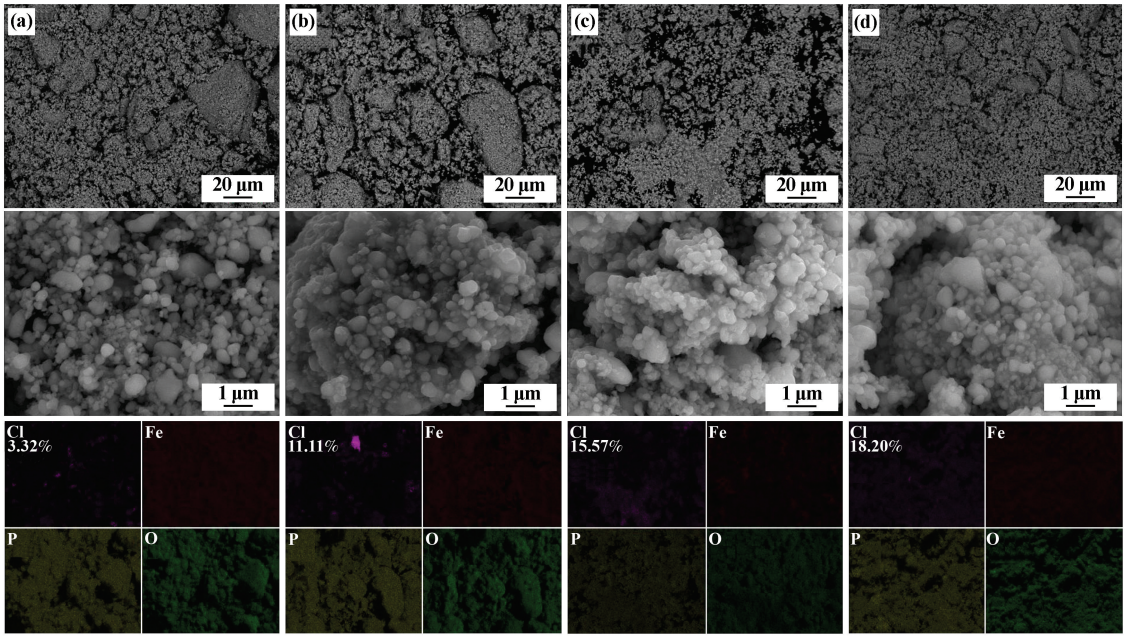


图 5　不同反应时间下氯化熟料的质量变化及 Cl_2 累计通入量

Fig.5　Mass variation of chlorinated clinker and cumulative Cl_2 input after different reaction time

2.2　氯化熟料的表面形貌与元素分布

不同氯化时间所得氯化熟料的微观形貌及元素分布如图 6 所示。随着反应进行,氯化熟料颗粒表面由最初的松散堆积逐渐转变为团聚附着的粗糙起伏结构,局部出现细小突起,但颗粒整体轮廓与原料相比未发生明显改变。氯化时间 26 min 时,颗粒表面形貌基本维持原始粉料中微米级颗粒的团聚特征,表明脱锂相变过程未发生明显的晶体粉化或结构坍塌,晶体结构转变具有高稳定性。随着氯化反应深入推进,高倍 SEM 图像显示颗粒表面析出大量细小颗粒,材料表面粗糙度显著增加,氯化反应原位生成的 LiCl 细小晶粒团聚覆盖在 $FePO_4$ 颗粒外层。



(a) 26 min; (b) 78 min; (c) 130 min; (d) 182 min

图 6　不同氯化时间所得氯化熟料的微观形貌及元素分布

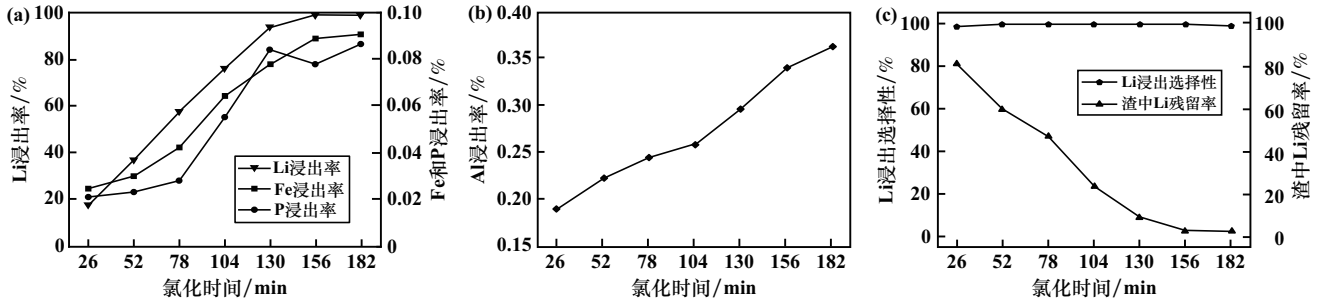
Fig.6　Morphology and element distribution of chlorinated clinker after different chlorination time

元素面扫描分析结果显示所有反应时间下样品中 Fe、P、O 分布高度均匀且相互重合,表明由强共价键构筑的 $FePO_4$ 三维框架在长时间的氯化反应中具有优异的结构稳定性。Cl 含量随着反应时间延长逐渐富集并上升,26 min 时 Cl 含量为 3.32%,呈零星点状分布,主要以 LiCl 形式富集在颗粒表层。随着反应时

间延长至 78 和 130 min，Cl 的渗透深度和含量持续增加，表明氯化反应从颗粒表层向内层推进，更多 Li^+ 从晶格中脱嵌并形成 LiCl 累积。反应至 182 min 时，Cl 含量为 18.20%，Cl 分布与颗粒轮廓高度吻合，且呈现明显的表面与孔隙富集倾向。Cl 的富集规律对应 Li^+ 从颗粒脱嵌后的扩散迁移路径及 Li^+ 在气固相界面与还原生成的 Cl^- 结合为 LiCl 的过程。

2.3 氯化反应时间对水浸行为的影响

不同氯化反应时间所得熟料的水浸行为如图 7 所示。在实验范围内，Li 浸出选择性为 98.1%～99.1%。在 26～104 min 区间，Li 浸出率由 17.47%逐步升高至 75.95%，呈近似线性上升，表明随着氯化反应进行，更多 Li 从晶格中被释放并转化为可溶性 LiCl，渣中残留锂含量逐渐降低。同时 Fe 浸出率由 0.025%缓慢增加至0.064%，P 浸出率由 0.021%增加至 0.055%，Al 浸出率由 0.189%增加至 0.258%，此阶段氯化-水浸过程对 Li 表现出高度选择性，Fe 和 P 仍主要保留在未反应的 $LiFePO_4$ 及生成的 $FePO_4$ 中，仅微量共溶[27]。氯化时间延长至156 min时，Li 浸出率进一步提高至 99.09%，长时间反应后 Li 基本被转化并近乎完全浸出，对应 Fe、P 和 Al 的浸出率分别为 0.089%、0.078% 和 0.339%。氯化熟料的 Li 浸出率随着氯化反应时间延长而快速提升的趋势与氯化熟料增重规律一致，而 Fe、P、Al 浸出率始终保持在极低水平，表明水浸对 LiCl 具有高效的溶解能力及优异的选择性。延长氯化时间至182 min 时，Li 浸出率降至 98.87%，过长的氯化时间不仅无法进一步提升锂浸出率，反而会提高铁、磷等杂质的浸出率，降低锂的选择性分离效果，进而影响后续锂盐产物的纯度与收率。适宜的氯化反应时间为 156 min。



(a) 锂、铁、磷浸出率；(b) 铝浸出率；(c) 锂浸出选择性和渣中锂残留率

图 7 不同氯化反应时间所得熟料的水浸行为

Fig. 7 Water leaching behavior of clinker after different chlorination reaction time

2.4 浸出渣晶相结构

不同时间氯化-水浸所得磷铁渣 XRD 图谱如图 8 所示。所有样品的 XRD 图谱中 LiCl 的特征衍射峰均基本消失，表明氯化锂被充分溶解至水中。较短氯化反应时间对应的浸出渣图谱中观察到未完全反应的 $LiFePO_4$ 与已转化的 $FePO_4$ 混合叠加峰，与氯化熟料的 XRD 图谱一致。随着氯化反应时间延长，浸出渣中 $LiFePO_4$ 峰强度迅速减弱，而 $FePO_4$ 峰强度显著增强，归因于 $LiFePO_4$ 转变为 $FePO_4$，使二者的相对质量发生改变。随着氯化反应进行至 156 和 182 min，浸出渣的 XRD 图谱中仅包含稳定、纯净的 $FePO_4$ 晶相，其(200)、(101)、(111)、(020)等晶面特征峰清晰锐利。经过水浸后，$FePO_4$ 晶体结构依然完整且未发生分解或衍生新相，表明氯化-水浸提锂工艺具有高化学选择性[28-29]。$FePO_4$ 晶体结构在氯化-水浸全流程中保持高度稳定，其完整的微观晶型与良好的结晶度为后续闭环再生高价值 LFP 正极材料奠定了结构基础。

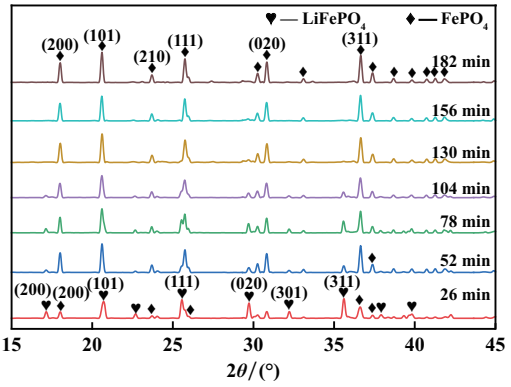


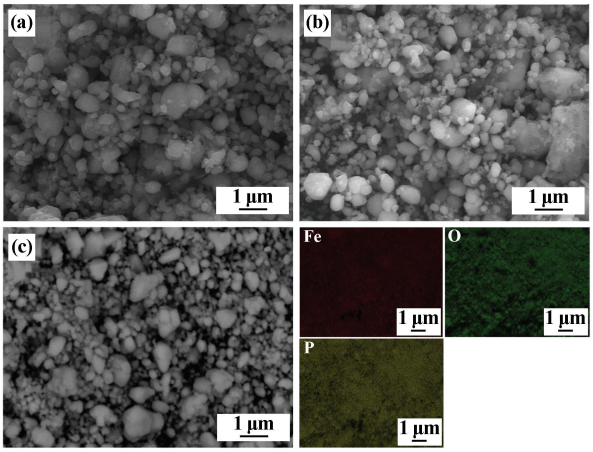
图 8 不同时间氯化-水浸所得磷铁渣的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of ferrophosphorus slag obtained after chlorination with different times and water leaching

2.5 浸出渣表面形貌与结构稳定性

对氯化熟料经水浸提锂后所得磷铁渣进行 SEM-EDS 分析，结果如图 9 所示。反应初期，仅颗粒表面经历完整的氯化-脱锂过程，附着于颗粒表层的 LiCl 微晶

被水溶解浸出后，颗粒形貌保持完整。随着氯化及浸出反应推进，高倍 SEM 图像显示所有磷铁渣颗粒基本维持原有的类球状或不规则多面体形貌，破碎粉化率低。氯化 156 min 后经水浸分离所得干浸出渣即为最终 $FePO_4$ 产物，其颗粒局部可见微米级凹陷，表面的微量絮状附着物主要源于正极粉料中残留的 PVDF 黏结剂在受热及洗涤过程中的物理团聚，对 $FePO_4$ 结构本身无破坏，其完好的物理形态为后续作为高价值前驱体再生 $LiFePO_4$ 提供了优异反应界面。对氯化 156 min 再水浸所得磷铁渣进行元素面扫描分析，结果表明，磷铁渣颗粒表面的 Fe、P 与 O 元素分布均匀且高度重合，与 $FePO_4$ 物相表征结果相符。



（a）26 min，SEM；（b）78 min，SEM；（c）156 min，SEM-EDS

图 9　氯化熟料水浸提锂后所得磷铁渣 SEM-EDS 分析结果

Fig.9　SEM-EDS of ferrophosphorus slag obtained after water leaching with chlorinated clinker

图 10 为正极回收料氯化提锂机制示意图。LFP 的氯化反应由初期的浅表层反应逐步向颗粒内部扩散，由于 LiCl 在水中的浸出脱除效率极高，氯化熟料中富集的 Cl 元素经水浸后基本消失，156 min 氯化-水浸所得磷铁渣中 Cl 含量可降至 0.13%，渣相的颗粒结构形貌完整，Fe 与 P 均匀分布并且 Li、Cl 基本脱除。

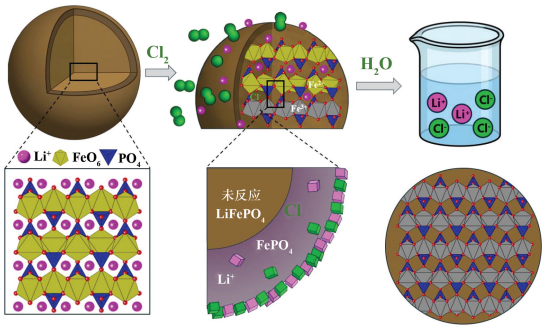


图 10　氯化提锂机制示意图

Fig. 10　Schematic diagram of lithium extraction mechanism by chlorination

本文提出的氯化-水浸工艺为固相合成法再生 LFP 提供了理想的 $FePO_4$ 基体。

3　结论

1）热力学分析结果表明，$LiFePO_4$ 的氯化提锂反应在常温至 700 ℃范围内可自发进行（$\Delta G_T^\theta<0$），且具有放热特性（$\Delta H_T^\theta<0$）。在 150 ℃下，Cl_2 接触正极回收料颗粒表面后将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}，驱动 Li^+ 从晶格中脱嵌并与还原生成的 Cl^- 结合生成 LiCl。

2）$LiFePO_4$ 的氯化过程遵循由单一 $LiFePO_4$ 相，经 $LiFePO_4$/$FePO_4$/LiCl 三相共存，最终转变为 $FePO_4$ 和 LiCl 两相的演变规律，氯化脱锂界面自颗粒表层向内部推进。在整个氯化阶段，固相颗粒的形貌结构保持完整，Fe、P、O 元素分布均匀，磷铁渣中 $FePO_4$ 晶型稳定、结晶度高。

3）针对千克级含锂 4.17%的正极回收料，在氯化温度 150 ℃、恒定 Cl_2 流量 0.5 L/min、氯化时间 156 min 的气固氯化优化条件下，水浸时锂浸出率可达 99.09%，铁、磷和铝浸出率分别为 0.089%、0.078%和 0.339%。通过气固氯化-水浸联合工艺，可从废旧 LFP 中同步回收高纯度的 LiCl 溶液和结构完整的 $FePO_4$ 磷铁渣，为实现闭环回收废旧磷酸铁锂正极材料提供了高效、高选择性的技术路径。

参考文献（References）：

[1] LEI S Y, SUN W, YANG Y. Comprehensive technology for recycling and regenerating materials from spent lithium iron phosphate battery[J]. Environmental Science & Technology, 2024,58(8):3609-3628.

[2] ZHAO T Y, LI W L, TRAVERSY M, et al. A review on the recycling of spent lithium iron phosphate batteries[J]. Journal of Environmental Management, 2024,351:119670.

[3] 黄秀娇，谭群英，颜群轩，等. 废旧磷酸铁锂电池浸出回收技术专利分析[J]. 矿冶工程, 2025(2):135-140.
HUANG Xiujiao, TAN Qunying, YAN Qunxuan, et al. Patent analysis for recycling of spent lithium iron phosphate batteries by leaching process[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025(2):135-140.

[4] KUMAWAT S, SINGH D, SAINI A. Recycling of spent lithium-iron phosphate batteries: Toward closing the loop[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2023,38(2):135-150.

[5] 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. Research progress in recycling and application of waste lithium iron phosphate lithium ion battery materials[J]. Journal of Materials Engineering, 2025,53(7):132-141.

[6] 董战，姚鲁帅，黎倩文，等. 退役磷酸铁锂电池选择性浸出提锂及制备磷酸锂试验研究[J]. 矿冶工程, 2025,45(6):140-145.

DONG Zhan, YAO Lushuai, LI Qianwen, et al. Experimental study on extraction of lithium from spent lithium iron phosphate batteries by selective leaching and preparation of lithium phosphate[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(6):140-145.

[7] ZHOU J J, YU H X, MEI Y R, et al. Green and selective recovery of lithium by phosphate based leaching system from spent lithium iron phosphate batteries[J]. Waste Management, 2026,209:115196.

[8] XIAO M, UNIVERSITY S, FU X P, et al. Constructing a homogeneous medium layer to promote the direct regeneration of spent lithium iron phosphate[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17(8):12199-12207.

[9] ZHANG Y Z, WANG B R, WANG F, et al. A green recyclable process for selective recovery of Li and Fe from spent lithium iron phosphate batteries by synergistic effect of deep eutectic solvent and oxygen[J]. Separation and Purification Technology, 2025,354:128764.

[10] LI Y Y, DENG L J, CAO Y J, et al. A critical review on the direct regeneration technologies of cathode materials from spent lithium iron phosphate batteries[J]. Rare Metals, 2025,44(11):8237-8261.

[11] 吴尚,宋亮亮,侯成伟,等. 废旧磷酸铁锂电池正极材料再生技术现状[J]. 功能材料, 2026,57(3):1-9.
WU Shang, SONG Liangliang, HOU Chengwei, et al. Current status of regeneration technologies for spent lithium iron phosphate cathode materials[J]. Journal of Functional Materials, 2026,57(3):1-9.

[12] WANG C, LIU W, YANG C R, et al. Extraction of valuable metals from spent Li-ion batteries combining reduction smelting and chlorination[J]. Metals, 2025,15(7):732.

[13] HEO J, JONES P T, GUO M X, et al. Effect of chlorinating agents on lithium recovery and product purity from lithium-ion battery (LIB) recycling slagsvia chlorination roasting process[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2025,46(3):351-361.

[14] HAN Z W, SONG Y B, RAN W, et al. Efficient extraction of rubidium and the mineral phase transition studies of waste broken sericite by chlorination roasting-water leaching process[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2026,153:476-487.

[15] ZHONG F P, LIU H B, XIONG Y Z, et al. Recycling method for lithium in waste lithium iron phosphate battery: US202519256204A[P]. 2025-12-04.

[16] KIM K S, JEON M K, KIM S W, et al. Gas-solid reaction-based selective lithium leaching strategy for efficient $LiFePO_4$ recycling[J]. Chemical Engineering Journal, 2025,505:159339.

[17] NOZAKI F, SHOMURA S, HWANG J, et al. Delithiation of $LiFePO_4$ with Cl_2 gas: Preparation of $FePO_4$ for sodium-ion batteries with high Li recovery[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023,11(3):1037-1043.

[18] LIU J, NAN T X, SU A B, et al.In-situ selective extracting lithium from waste $LiFePO_4$ cathode by gas-solid oxidative deintercalation[J]. Separation and Purification Technology, 2025,364:132597.

[19] KRISHNAN A, KIM D, et al. Anion activity and metastable phase formation in $Li_{1-x}FePO_4$ investigated using soft-to-hard X-ray absorption and emission spectroscopy[J]. ACS Materials Letters, 2025,7(5):1956-1962.

[20] YAN G B, WEI J L, APODACA E, et al. Identifying critical features of iron phosphate particle for lithium preference[J]. Nature Communications, 2024,15:4859.

[21] MIAO S, KOCHER M, REZ P, et al. Local electronic structure of olivine phases of Li_xFePO_4[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2007,111(20):4242-4247.

[22] RAJ H, RANI S, SIL A. Two-phase composition ($LiFePO_4$/$FePO_4$) and phase transformation dependence on charging current: In situ and ex situ studies[J]. Energy & Fuels, 2020,34(11):14874-14881.

[23] CAO Y D, XU X K, WEN G D, et al. Efficient recycling of spent lithium iron phosphate batteries by chlorination roasting with $CaCl_2$[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025,13(6):120230.

[24] LIU W, LI K, WANG W, et al. Selective leaching of lithium ions from $LiFePO_4$ powders using hydrochloric acid and sodium hypochlorite system[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2023,101(4):1831-1841.

[25] LIANG C, ZHU N W, LI F, et al. Spent $LiFePO_4$ to high-value LiF: Enhanced mechanical chlorination coupled with a fluorination reaction mechanism[J]. Processes, 2025,13(5):1478.

[26] LIU G L, SU F Y, CHEN Y X, et al. Geochemistry-driven recovery of Li and Fe from spent $LiFePO_4$ cathodes via stabilized phosphorus mineralization[J]. EcoEnergy, 2026,4(1):e70038.

[27] KONG Y L, YUAN L X, LIAO Y Q, et al. Efficient separation and selective Li recycling of spent $LiFePO_4$ cathode[J]. Energy Materials, 2023,3(6):300053.

[28] JIN H, ZHANG J L, WANG D D, et al. Facile and efficient recovery of lithium from spent $LiFePO_4$ batteries via air oxidation-water leaching at room temperature[J]. Green Chemistry, 2022,24(1):152-162.

[29] LIU K, WANG M M, ZHANG Q Z, et al. A perspective on the recovery mechanisms of spent lithium iron phosphate cathode materials in different oxidation environments[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023,445:130502.

引用本文:刘宏兵,熊轶智,周小平,等. 废旧磷酸铁锂正极材料气固氯化过程的动态机制研究[J]. 矿冶工程, 2026,46(3):244-250.
LIU Hongbing, XIONG Yizhi, ZHOU Xiaoping, et al. Dynamic mechanism of gas-solid chlorination process for spent lithium iron phosphate cathode material[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(3):244-250.