

# 退役 LiFePO<sub>4</sub> 正极材料强化解离技术研究现状及展望

刘功起<sup>1,2</sup>, 刘泽健<sup>1,2</sup>, 顾菁<sup>1,2</sup>, 袁浩然<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640;

2. 广东省退役新能源器件高质循环利用重点实验室, 广东 广州 510640)

**摘要:**随着新能源汽车产业及储能领域快速发展,退役 LiFePO<sub>4</sub> 电池的规模化综合回收已成为我国新能源领域可持续发展面临的关键挑战与迫切需求。总结了退役 LiFePO<sub>4</sub> 电池正极材料的主要强化解离技术,包括火法冶金、湿法冶金、机械化学、电化学冶金等的原理、优缺点及研究应用现状,进一步阐述了强化解离技术在提高有价值组分回收效率、降低成本和减少环境影响方面的创新进展,并对未来发展趋势进行了展望。

**关键词:**退役磷酸铁锂电池;正极材料;强化解离;综合回收;研究进展

**中图分类号:**TF803.21;TF811 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)05-0497-07

**DOI:**10.13355/j.cnki.sfj.2024.05.004

磷酸铁锂(LiFePO<sub>4</sub>, LFP)因具有成本低、结构稳定性强、安全性能高及循环性能好等优点,被广泛应用于电动汽车和储能设备等领域<sup>[1]</sup>。LFP 电池在充放电循环过程中,正负极材料会发生结构变化和化学反应,导致电极活性物质的损失和结构的破坏,使用 5~10 年后性能会减退,从而降低电池容量和循环寿命,直至退役<sup>[2]</sup>。据中国新能源汽车动力电池回收利用产业协同发展联盟预测,2023—2025 年期间,全国动力锂电池退役量将达 63.8 GWh(53.0 万 t),其中 LFP 电池占 52.6%,退役量远超其他类型锂电池<sup>[3]</sup>。相比于 LiCoO<sub>2</sub> 和 LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub> 等类型锂电池,LFP 电池中稀贵金属含量较低,导致其回收的经济驱动力较弱,此外,退役 LFP 电池中含有的电解液、隔膜及黏结剂等含氟毒害组分对土壤、水体、大气及人体健康也存在潜在威胁。因此,退役 LFP 电池的安全处置及资源综合回收问题逐渐成为我国新能源领域可持续发展面临的关键挑战与迫切需求<sup>[4]</sup>。

目前,对于退役 LFP 电池的处置措施主要依据容量保持率灵活选择:容量保持率在 20%~80%之间的,通常作为储能设备进行梯次利用;而

容量保持率在 20%以下的,因无法梯次利用,通常进行报废处置。因此如何利用退役 LFP 独特性质,在优化成本、提高效率的同时,确保回收过程的经济性和可持续性,特别是对其正极材料强化解离及其有价值组分可控迁移转化,成为了一个具有挑战性和开拓性的课题。退役 LFP 电池正极材料有价值金属回收的过程一般是由预处理、正极材料强化解离 2 个核心环节构成<sup>[5]</sup>;预处理环节包括放电、拆解、破碎、分选等,技术已相对成熟;针对正极材料强化解离过程,国内外也已开展了大量创新性研究,涉及的方法主要有火法冶金、湿法冶金、机械化学、电化学冶金及直接修复再生等方法,这些方法各有优缺点,构建了一个多元发展、相互补充的技术格局。本文概述了退役 LFP 电池结构组成及预处理技术发展现状,重点综述了正极材料强化解离技术的研究发展现状,并提出了未来可能的发展趋势,旨在为退役 LFP 电池综合回收的相关研究理清思路。

## 1 退役 LFP 电池结构组成及预处理技术

LFP 电池通常是由壳体、正极材料、负极石墨、铜箔、铝箔、电解液、有机隔膜、黏结剂等组成,

收稿日期:2024-07-11

基金项目:国家重点研发计划(2022YFC3902600);中国科学院稳定支持基础研究领域青年团队计划(YSTR-098)。

第一作者简介:刘功起(1991—),男,博士,助理研究员,主要研究方向为退役锂电池资源化利用。

通信作者简介:顾菁(1982—),女,博士,研究员,主要研究方向为退役新能源器件综合回收。E-mail:gujing@ms.giec.ac.cn。

其中正极材料是 LFP 电池的核心,占电池成本的 30%以上,是退役 LFP 电池回收的主要经济驱动力。正极材料回收前须进行放电、拆解、破碎、分选等预处理,流程如图 1 所示。放电工序是为了防止其在拆解过程中发生短路导致起火或爆炸。目前实验室大多采用外部充放电装置进行放电,或将退役锂电池浸入氯化钠、氯化钾等盐溶液中进行放电,具有简单、经济且安全的特性。放电后的锂电池一般采用机械破碎分选等物理方式进行不同组分分离,但因正极材料与铝箔通过黏合剂牢牢粘附在一起,很难通过单一的物理方式彻底分离,研究人员对其进行了重点研究。如 He L. P. 等<sup>[6]</sup>根据相似相溶原理,研究了将 *N*-甲基吡咯烷酮(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO)有机溶液与超声波的空化效应相结合剥离正极材料与铝箔,结果表明,通过优化过程参数,正极材料剥离效率达 99%。为避免有机挥发物对操作人员健康造成伤害,Jie Y. F. 等<sup>[7]</sup>利用有机黏结剂和铝箔的熔点不同(前者为 400 °C 左右,后者为 650 °C 左右)的特性,研究了用氧化焙烧方式剥离正极材料。结果表明:焙烧温度、氧气浓度和流量等因素是影响正极材料剥离的关键;但氧化焙烧过程中 LiFePO<sub>4</sub> 逐渐被氧化生成 Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等难溶物相,会影响后续湿法分离提取效率。为了改善氧化焙烧的缺陷,Jie Y. F. 等<sup>[8]</sup>研究了采用真空热解的方式解离有机黏结剂,结果表明,在反应温度 600 °C、压力 1 000 Pa 条件下真空热解 30 min,正极材料的剥离效率显著提高,同时也保持了 LiFePO<sub>4</sub> 的完整性,能为后续的金属回收和再利用创造有利条件。



图 1 退役 LFP 电池的预处理流程

尽管上述方法在正极材料解离过程中展现出高效的特点,但往往存在能耗高、过程复杂等问题。Zhao Y. 等<sup>[9]</sup>和 Fan M. C. 等<sup>[5]</sup>为了缩短预处理工艺流程,避免放电破碎等带来的安全隐患,开发了一种退役 LFP 电池在水中带电破碎分选的预处理方法,即以水作为优良的灭火剂和氧气隔离剂,实现各组分清洁、高效且经济的分离。预处理的目的是为了采用简单、高效的方式实现退役锂电池解离,并得到杂质含量较低的正极材料。因此,在实际生产中,关注预处理方式的经济性、环境友好性十分必要。

## 2 强化解离技术研究现状

退役 LFP 电池正极材料通常存在结构疲劳、结晶度下降和表面失活等问题,会影响其再利用效率。因此,开发稳定高效、清洁环保的正极材料强化解离技术显得尤为重要,对于有效提高电池材料回收率和纯度,促进新能源领域可持续发展具有重要意义。强化解离技术经过不断地优化和创新,涉及物理、化学、材料科学等多个领域的交叉应用和研究,主流的技术包括火法冶金、湿法冶金、机械化学活化和电化学冶金等,为 LFP 电池正极材料的回收处理提供了多样化的解决方案,各技术简要流程如图 2 所示<sup>[10-12]</sup>。

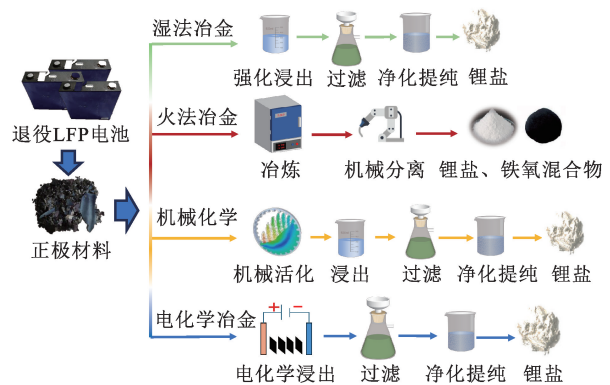


图 2 退役 LFP 电池典型强化解离技术的简要流程<sup>[10-12]</sup>

### 2.1 火法冶金技术

火法冶金是在高温状态下,以 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaOH 等为添加剂,借助焙烧、冶炼及熔盐等手段实现对退役 LFP 电池正极材料的热化转化,在实际生产中具有大通量处理和短流程等优势<sup>[13-14]</sup>。Zhang B. L. 等<sup>[15]</sup>以 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为活化剂,

在 600 °C 条件下,通过碳热还原破坏 LiFePO<sub>4</sub> 的化学键,使其转化为 Fe、Li<sub>2</sub>NaPO<sub>4</sub> 和 LiNa<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,焙烧产物可通过磁选工艺分离,锂回收率为 92.7%。为降低焙烧温度,Li X. Y. 等<sup>[16]</sup>提出了一种 NaOH 辅助低温焙烧回收退役 LFP 电池正极材料的方法,在焙烧过程中,NaOH 作为氧化剂,在 150 °C 下将 Fe<sup>2+</sup> 氧化为 Fe<sup>3+</sup> (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>),从而破坏其稳定的橄榄石结构,而 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 捕获 Li<sup>+</sup> 和 Na<sup>+</sup> 形成 Li<sub>2</sub>NaPO<sub>4</sub> 和 LiNa<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,得到的锂盐可进一步回收为 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>。除此以外,NaHSO<sub>4</sub><sup>[17]</sup>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>[18]</sup>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>[19]</sup> 等也可作为添加剂,用于火法冶金退役 LFP 电池正极材料的热化转化。

火法冶金是一种有前途的回收退役 LFP 电池正极材料方法,具有很大的工业规模实施潜力,但其能耗及经济性有待进一步验证。为此,Qu X. 等<sup>[19]</sup>基于 Everbatt 模型,详细对比分析了不同温度(低、中、高)条件下,火法冶金回收退役 LFP 电池的经济和环境影响。实际回收过程中应考虑反应时间和时间之间的平衡,从而获得最佳回收效率。过高的反应温度会明显增加能耗,降低回收效益。因此,火法冶金应该在确保回收效率前提下,适当选择温和的反应温度,在尽可能短的时间内实现目标组分的高效回收。

## 2.2 湿法冶金技术

与火法冶金相比,湿法冶金因具有选择性高、能耗低和回收率高等优势逐渐成为了退役 LFP 电池正极材料的主流回收工艺<sup>[20]</sup>。目前,湿法冶金回收主要采用无机酸(HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 等)或有机酸(CH<sub>3</sub>COOH、H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>、HCOOH 等)作为浸出剂<sup>[21-22]</sup>,在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[23]</sup>、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>[24]</sup>、NaClO<sup>[25]</sup>、O<sub>2</sub> 等氧化还原剂的辅助下浸出提取有价金属,再根据溶液中目标元素的物理化学性质,采用沉淀、萃取、离子交换等方法达到“优先提锂”的目的,最终将回收的 Li、Fe、P 等元素返回到再生锂电池的循环利用,工艺流程如图 3 所示<sup>[26-27]</sup>。如 Zhang J. L. 等<sup>[24]</sup>以 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 为氧化剂,在保持 LiFePO<sub>4</sub> 晶体结构稳定性情况下,诱导 Fe<sup>2+</sup> 转化为 Fe<sup>3+</sup>,同时 Li<sup>+</sup> 从晶相中释放到水溶液中,Li 转化率达 99.7%;此外, Yang Y. X. 等<sup>[28]</sup>和 Qiu X. J. 等<sup>[29]</sup>以 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为氧化剂、Liu K. 等<sup>[25]</sup>以 NaClO 为氧化剂均从不同角度阐明了氧化环境是决定 LiFePO<sub>4</sub> 物相解离方式及 Li 的释放途径。

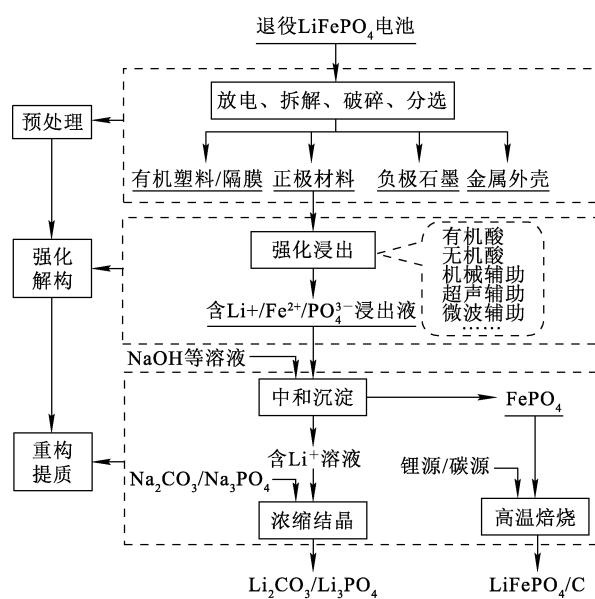


图 3 退役 LFP 电池湿法冶金的典型技术流程<sup>[26-27]</sup>

在湿法冶金过程中,溶剂和化学品的使用及后续处理是不可避免的环节,这可能造成环境污染,特别是对于有机溶剂和含有毒性金属的废水处理,需采取严格的环境管理和安全措施,以避免造成不良影响。此外,强酸、强碱等化学试剂的使用,对冶金设备及操作环境也提出了更高要求。因此,开发绿色、可持续的湿法冶金新体系已成为当前企业发展的重要方向。

## 2.3 机械化学活化技术

机械化学活化技术主要是指借助剪切、摩擦、冲击、挤压等技术手段<sup>[30]</sup>,对混合物料加多重机械力,使目标物质发生物理、化学性质改变,从而引起化学反应。该法因具有简单、高效、环保等特性,成为了退役 LFP 电池正极材料解离的有效辅助手段<sup>[31-32]</sup>。Li L. 等<sup>[33]</sup>研究了以枸橼酸为活化剂,将其与退役 LiFePO<sub>4</sub> 混合研磨后,再用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 强化浸出 Li。结果表明:Li 浸出率可达 99.35%,而 Fe 浸出率仅为 3.86%,能实现选择性回收 Li 的目的;富锂浸出液用 NaOH 脱除杂质 Fe 后,Li 会与饱和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 在 95 °C 下反应生成 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,使锂得到有效回收。在此基础上, Yue X. H. 等<sup>[34]</sup>和 Liu K. 等<sup>[35]</sup>以 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 为固相活化剂,采用机械活化方式实现了 LiFePO<sub>4</sub> 向 FePO<sub>4</sub> 和 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 相的转变; Fan E. S. 等<sup>[36]</sup>以草酸作为活化剂,采用机械活化法将 LiFePO<sub>4</sub> 向 FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 物相转变, Li、Fe 回收率分别达 93% 和 94%,转化机制如图 4<sup>[36]</sup> 所示。

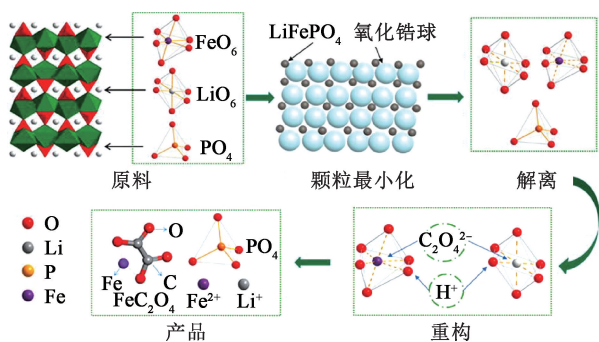


图 4 草酸辅助机械化学活化诱导磷酸铁锂物相转化机制<sup>[36]</sup>

机械化学法在一定程度上可提高锂离子回收率,是退役 LFP 电池正极材料强化解离的一种有效手段,但该方法通常转化时间较长,应用规模还停留在实验室和中试研究阶段,能否实现工业化应用还有待进一步验证。

### 2.4 电化学冶金技术

近年来,为了解决传统火法熔炼温度高、湿法反应流程长及目标组元纯度低的难题,研究人员提出了采用电场辅助强化解离退役 LFP 电池正极材料的方法——电化学冶金法。该法是基于电解质中金属离子在电场作用下的电化学还原或氧化过程,通过电极反应将金属离子还原成金属或在阳极氧化成阳离子,从而实现金属的分离和纯化<sup>[37-38]</sup>。1993 年, Kanoh 等<sup>[39]</sup>提出了用电化学方法从溶液中提取锂离子的设想,为湿法提取锂技术开辟了新的研究路径。目前,电化学冶金法在退役 LFP 电池正极材料回收领域已呈多元化的发展态势,以直接/间接氧化法、电渗析、电沉积、熔盐电解及电化学锂化修复等为主的电化学冶金方法均得到了深入研究和应用<sup>[40]</sup>。为提升电池材料回收效率与纯度提供了有力支持。

Zhu G. H. 等<sup>[41]</sup>提出了一种新的“粉末电解”法,从退役 LFP 正极材料和石墨混合粉末中选择性提取锂。该法是将混合粉末填充并固定在阳极骨架中,并将其作为一个整体多孔阳极进行电解,混合粉末中的石墨可实现快速电子转移,从而大幅降低电阻,促进 LiFePO<sub>4</sub> 中的 Li<sup>+</sup> 浸出到溶液中。此外, Tian S. C. 等<sup>[42]</sup>建立了一种以高析氧电位的以掺硼金刚石电极为阳极、RuO<sub>2</sub>/Ti 为阴极的电化学系统,以产生氧化物并增强氧化反应接触,从而实现退役 LFP 正极材料的间接氧化。

研究表明:在室温和最佳操作条件下,锂离子浸出率为 95.53%,浸出残渣中 FePO<sub>4</sub> 橄榄石结构保留完好,可用于合成 LFP;该法通过间接氧化实现高效、快速选择性浸出 Li、Fe 离子,实现选择性浸出并显著减少酸用量。Yu J. Z. 等<sup>[43]</sup>基于 LiFePO<sub>4</sub> 与 [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> 的氧化还原靶向反应设计了一种再生氧流电池,并用于间接氧化还原退役 LFP 正极材料,反应原理如图 5<sup>[43]</sup> 所示。当以 0.20 mol/L 的 [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> 溶液作为选择性再生氧化还原介质时, LiFePO<sub>4</sub> 分解为 FePO<sub>4</sub> 和 Li<sup>+</sup>, 反应 50 min 后, 锂浸出率可达 99.8%, 最终产品为高纯度的 LiOH (99.90%) 和 FePO<sub>4</sub> (99.97%), 反应结束后氧化还原介质立即在电极上再生。反应过程的化学方程式如下:

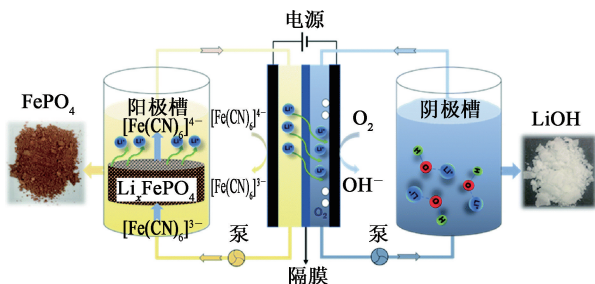
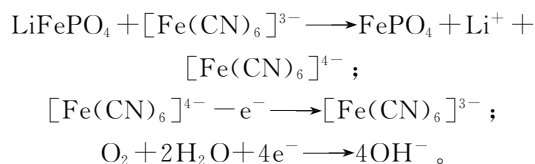


图 5 再生氧流电池用于间接氧化还原退役 LFP 正极材料的原理<sup>[43]</sup>

Li Z. 等<sup>[44]</sup>设计了包含电渗析工艺的悬浮电解系统, LiFePO<sub>4</sub> 首先在正腔中氧化, 释放出 95% 的 Li, 然后溶液中的 Li<sup>+</sup> 通过阳离子交换膜迁移到负腔中, 转化为高纯度的 LiOH 溶液, 整个过程无需任何化学添加剂, 只产生少量固体废物和废水, 实现了绿色闭环提取锂。对于晶体结构未完全塌陷的 LiFePO<sub>4</sub>, 还可通过电化学直接修复实现其再生利用。郭玉国等<sup>[45-46]</sup>以预处理过的退役 LiFePO<sub>4</sub> 为正极, 预锂化石墨为负组成了一个完整的电池, 在第一个放电周期中, 石墨阳极中多余的 Li<sup>+</sup> 被嵌入到 FePO<sub>4</sub> 中, 使退役 LFP 再生(图 6); 在放电电流密度为 0.05 C 条件下对 LiFePO<sub>4</sub> 进行修复, 首圈放电容量达 143 mAh/g, 循环 100 次后容量保持率为 93.6%。

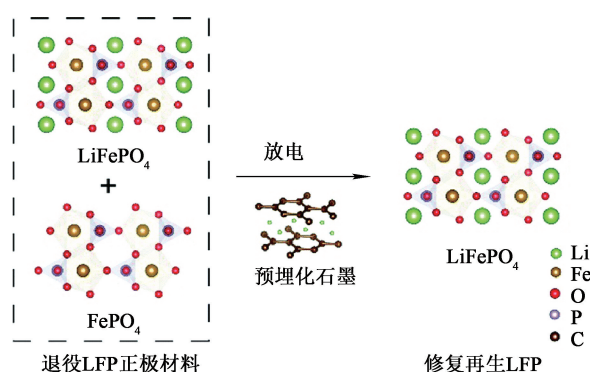


图 6 电化学修复 LiFePO<sub>4</sub> 晶体结构演变示意<sup>[45-46]</sup>

电化学冶金使用电能代替传统氧化剂或还原剂驱动氧化还原过程,反应过程中可完全或部分替代传统无机酸或强碱试剂的使用,具有绿色、安全、选择性高、化学试剂使用量少等优点<sup>[47-49]</sup>;但受限于能耗等原因,目前电化学冶金应用到退役 LFP 电池大规模工业生产中仍面临一定的挑战<sup>[50]</sup>。如何更好地设计开发高效、绿色及经济的电化学冶金工艺,以高效综合回收退役 LFP 电池,仍是当前的重点研究方向。

### 3 总结与展望

退役 LFP 电池正极材料综合回收的研究正由传统火法冶金、强酸/碱湿法冶金体系向多场强化绿色冶金新体系的回收方向转化,其中,电化学冶金在退役 LFP 电池正极材料回收过程中已表现出较高的解离效率和可持续性,值得重点关注。未来,退役 LFP 电池正极材料综合回收技术将逐渐向化学试剂绿色化、反应流程短程化、转化过程无污化、组分回收全量化、工业生产减量及再生材料增值化方向发展,因此,为了进一步实现退役 LFP 电池正极材料的高效回收与资源化利用,获得较高的回收效率和经济效益,还应加强强化解离工艺、金属短流程回收技术、尾液安全处置等方面的深入研究与探讨。

#### 参考文献:

- [1] BAARS J, DOMENECH T, BLEISCHWITZ R, et al. Circular economy strategies for electric vehicle batteries reduce reliance on raw materials[J]. *Nature Sustainability*, 2021, 4: 71-79.
- [2] SHAN M H, DANG C Y, MENG K, et al. Recycling of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials: from laboratory scale to industrial

production[J]. *Materials Today*, 2024, 73: 130-150.

- [3] JIN X, ZHANG P Y, TENG L M, et al. Acid-free extraction of valuable metal elements from spent lithium-ion batteries using waste copperas[J]. *Waste Management*, 2023, 165: 189-198.
- [4] 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.
- [5] FAN M C, ZHAO Y, KANG Y Q, et al. Room-temperature extraction of individual elements from charged spent LiFePO<sub>4</sub> batteries[J]. *Rare Metals*, 2022, 41(5): 1595-1604.
- [6] HE L P, SUN S Y, SONG X F, et al. Recovery of cathode materials and Al from spent lithium-ion batteries by ultrasonic cleaning[J]. *Waste Management*, 2015, 46: 523-528.
- [7] JIE Y F, YANG S H, LI Y, et al. Oxidizing roasting behavior and leaching performance for the recovery of spent LiFePO<sub>4</sub> batteries [J]. *Minerals*, 2020, 10 ( 11 ). DOI: 10.3390/min10110949.
- [8] JIE Y F, YANG S H, LI Y, et al. Waste organic compounds thermal treatment and valuable cathode materials recovery from spent LiFePO<sub>4</sub> batteries by vacuum pyrolysis[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8 ( 51 ): 19084-19095.
- [9] ZHAO Y, KANG Y, FAN M, et al. Precise separation of spent lithium-ion cells in water without discharging for recycling [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 45: 1092-1099.
- [10] ZHANG J F, ZOU J T, HE D, et al. Molten salt infiltration-oxidation synergistic controlled lithium extraction from spent lithium iron phosphate batteries: an efficient, acid free, and closed-loop strategy[J]. *Green Chemistry*, 2023, 25(15): 6057-6066.
- [11] DING Y J, FU J Y, ZHANG S G, et al. Advances in recycling LiFePO<sub>4</sub> from spent lithium batteries: a critical review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 338. DOI:10.1016/J. SEPPUR. 2024. 126551.
- [12] WANG M M, LIU K, DUTTA S, et al. Recycling of lithium iron phosphate batteries: Status, technologies, challenges, and prospects[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2022, 163. DOI:10.1016/j. rser. 2022. 112515.
- [13] LI P W, LUO S H, ZHANG L, et al. Progress, challenges, and prospects of spent lithium-ion batteries recycling: a review [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 89: 144-171.
- [14] ABDALLA A M, ABDULLAH M F, DAWOOD M K, et al. Innovative lithium-ion battery recycling: sustainable process for recovery of critical materials from lithium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 67. DOI:10.1016/j. est. 2023. 107551.
- [15] ZHANG B L, QU X, CHEN X, et al. A sodium salt-assis-

- ted roasting approach followed by leaching for recovering spent  $\text{LiFePO}_4$  batteries[J]. *Journal of Hazardous materials*, 2022, 424. DOI: 10. 1016/j. jhazmat. 2021. 127586.
- [16] LI X Y, ZHOU F Y, GAO S B, et al. NaOH-assisted low-temperature roasting to recover spent  $\text{LiFePO}_4$  batteries [J]. *Waste Management*, 2022, 153: 347-354.
- [17] ZHANG L J, TENG T, XIAO L, et al. Recovery of  $\text{LiFePO}_4$  from used lithium-ion batteries by sodium-bisulphate-assisted roasting[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 379. DOI: 10. 1016/j. jclepro. 2022. 134748.
- [18] ZHANG B L, QU X, QU J K, et al. A paired electrolysis approach for recycling spent lithium iron phosphate batteries in an undivided molten salt cell[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(24): 8633-8641.
- [19] QU X, MA J Y, ZHANG B L, et al. Fast ammonium sulfate salt assisted roasting for selectively recycling degraded  $\text{LiFePO}_4$  cathode[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 435. DOI: 10. 1016/j. jclepro. 2023. 140428.
- [20] KUMAR J, NEIBER R R, PARK J, et al. Recent progress in sustainable recycling of  $\text{LiFePO}_4$ -type lithium-ion batteries; strategies for highly selective lithium recovery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431. DOI: 10. 1016/j. cej. 2021. 133993.
- [21] CHEN X P, LUO C B, ZHANG J X, et al. Sustainable recovery of metals from spent lithium-ion batteries; a green process[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(12): 3104-3113.
- [22] LI H, XING S Z, LIU Y, et al. Recovery of lithium, iron, and phosphorus from spent  $\text{LiFePO}_4$  batteries using stoichiometric sulfuric acid leaching system[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(9): 8017-8024.
- [23] DAI Y, XU Z D, HUA D, et al. Theoretical-molar  $\text{Fe}^{3+}$  recovering lithium from spent  $\text{LiFePO}_4$  batteries: an acid-free, efficient, and selective process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 396. DOI: 10. 1016/j. jhazmat. 2020. 122707.
- [24] 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  $\text{LiFePO}_4$  batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(6): 5626-5631.
- [25] 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. DOI: 10. 1016/j. jhazmat. 2022. 130502.
- [26] JIANG Z P, ZHU P F, YANG Y, et al. Sustainable recovery of lithium from spent  $\text{LiFePO}_4$  via proton circulation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 466. DOI: 10. 1016/j. cej. 2023. 143186.
- [27] YANG S L, SHI Y, LI Q Y, et al. Efficient separation of Fe and Li from spent  $\text{LiFePO}_4$  materials and preparation of high-performance P-C/FeS anode material by cation exchange resin [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476. DOI: 10. 1016/j. cej. 2023. 146554.
- [28] 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(13): 3121-3133.
- [29] QIU X J, ZHANG B C, XU Y L, et al. Enabling the sustainable recycling of  $\text{LiFePO}_4$  from spent lithium-ion batteries[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(6): 2506-2515.
- [30] ZHIHAN Z, ZHI W, DONG W, et al. A green process for selective REEs recovery from rare earth waste through mechanochemical activation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 315. DOI: 10. 1016/j. seppur. 2023. 123654.
- [31] TAN Q Y, LI J H. Recycling metals from wastes: a novel application of mechanochemistry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(10): 5849-5861.
- [32] LI J, LIU K, LIU L. Research advances in mechanochemistry on clean extraction of valuable resources from solid wastes [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2021, 15(4): 1131-1139.
- [33] LI L, BIAN Y F, ZHANG X X, et al. A green and effective room-temperature recycling process of  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Waste Management*, 2019, 85: 437-444.
- [34] YUE X H, ZHANG F S. Recycling spent  $\text{LiFePO}_4$  battery for fabricating visible-light photocatalyst with adsorption-photocatalytic synergistic performance and simultaneous recovery of lithium and phosphorus [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450. DOI: 10. 1016/j. cej. 2022. 138388.
- [35] LIU K, LIU L L, TAN Q Y, et al. Selective extraction of lithium from a spent lithium iron phosphate battery by mechanochemical solid-phase oxidation [J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(3): 1344-1352.
- [36] 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 Chemistry & Engineering*, 2018, 6(8): 11029-11035.
- [37] LI Z, LIU D F, XIONG J C, et al. Selective recovery of lithium and iron phosphate/carbon from spent lithium iron phosphate cathode material by anionic membrane slurry electrolysis [J]. *Waste Management*, 2020, 107: 1-8.
- [38] ZHAO J J, ZHOU F Y, WANG H Y, et al. Recovery of lithium iron phosphate batteries through electrochemical oxidation in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solutions [J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 582. DOI: 10. 1016/j. jpowsour. 2023. 233562.
- [39] KANO H, OOI K, MIYAI Y, et al. Electrochemical recovery of lithium ions in the aqueous phase [J]. *Separation Science and Purification Technology*, 1993, 28(1/2/3): 643-651.

- [40] LISTER T E, WANG P M, ANDERKO A. Recovery of critical and value metals from mobile electronics enabled by electrochemical processing[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 149:228-237.
- [41] ZHU G H, YU D W, MEUGANG E F, et al. Powder electrolysis for direct selective lithium recovery from spent LiFePO<sub>4</sub> materials[J]. *Resources Conservation & Recycling*, 2023, 199. DOI:10.1016/j.resconrec.2023.107282.
- [42] TIAN S C, CAO Y M, DONG L P, et al. Selective recovery of lithium from spent LiFePO<sub>4</sub> powders with electrochemical method[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(3). DOI:10.1016/j.jece.2024.112871.
- [43] 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.
- [44] LI Z, HE L H, ZHU Y F, et al. A green and cost-effective method for production of LiOH from spent LiFePO<sub>4</sub>[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(42):15915-15926.
- [45] 郭玉国,王涛,孟庆海,等.一种直接修复再生废旧磷酸铁锂电池正极材料的方法;201911067938.4[P].2021-06-22.
- [46] WANG T, YU X S, FAN M, et al. Direct regeneration of spent LiFePO<sub>4</sub> via a graphite prelithiation strategy[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(2):245-248.
- [47] WU L, ZHANG C Y, KIM S, et al. Lithium recovery using electrochemical technologies: advances and challenges[J]. *Water Research*, 2022, 221. DOI:10.1016/j.watres.2022.118822.
- [48] LI X H, LIU S W, YANG J C, et al. Electrochemical methods contribute to the recycling and regeneration path of lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 55:606-630.
- [49] 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 Methods*, 2023, 7(7). DOI:10.1002/smt.202300125.
- [50] 李瑞骐.电化学选择性回收废旧磷酸铁锂电池中锂的应用基础研究[D].北京:北京化工大学,2023.

## Research Status and Prospect of Enhanced Dissociation Technology for Spent LiFePO<sub>4</sub> Cathode Materials

LIU Gongqi<sup>1,2</sup>, LIU Zejian<sup>1,2</sup>, GU Jing<sup>1,2</sup>, YUAN Haoran<sup>1,2</sup>

(1. *Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences (CAS), Guangzhou 510640, China;*

2. *Guangdong Provincial Key Laboratory of High-Quality Recycling of End-of-Life New Energy Devices, Guangzhou 510640, China)*

**Abstract:** With the rapid development of the new energy vehicle industry and the energy storage field, the comprehensive recycling of a large number of spent LiFePO<sub>4</sub> batteries has become a key challenge and urgent demand for the sustainable development of new energy in China. This paper summarizes the principle, advantages and disadvantages, research and application status of major strong dissociation technologies for retired LiFePO<sub>4</sub> battery cathode materials, including pyrometallurgy, hydrometallurgy, mechanochemistry, electrochemical metallurgy, etc., and further expounds the innovation progress of strong dissociation technology in improving the recovery efficiency of valuable components, reducing costs and reducing environmental impact. The future development trend is also prospected.

**Key words:** spent LiFePO<sub>4</sub> batteries; cathode materials; enhanced dissociation; comprehensive recycling; research status