

# 废旧磷酸铁锂与钴酸锂正极材料协同提锂 试验研究

卢人航<sup>1</sup>, 蒋春生<sup>2</sup>, 刘兰进<sup>1</sup>, 张忠堂<sup>1</sup>, 严康<sup>1</sup>

(1. 江西理工大学 战略有色金属绿色低碳冶金江西省重点实验室, 江西 赣州 341000;  
2. 江西睿达新能源科技有限公司, 江西 宜春 336000)

**摘要:**研究了利用废旧磷酸铁锂(LFP)和钴酸锂(LCO)电池正极材料协同浸出锂,通过热力学分析了工艺可行性,考察了各因素对协同浸出的影响,并通过 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)对浸出渣进行了表征。结果表明:在不添加任何氧化剂或还原剂条件下,LFP 与 LCO 能在酸性体系中协同浸出锂;在硫酸浓度 0.7 mol/L、浸出温度 40 °C、浸出时间 60 min、 $n(\text{LCO}) : n(\text{LFP}) = 0.5$ 、液固体积质量比 10 mL/1 g 最佳浸出条件下,废旧电池正极材料中的 Li、Co、Fe、P 浸出率分别为 99.99%、99.99%、48.00%、43.77%。该法可实现在低酸条件下从复杂电池正极材料中回收有价金属的目的,具有一定推广应用价值。

**关键词:**磷酸铁锂;钴酸锂;正极材料;协同浸出;回收;锂

**中图分类号:**TF803.21 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2025)02-0143-08

**DOI:**10.13355/j.cnki.sfyj.2025.02.002

锂离子电池具有能量密度高、体积小、电压高等优异的电化学性能,广泛应用于移动设备、电动汽车制造等多个领域<sup>[1]</sup>。其中,磷酸铁锂(LFP)电池在电动汽车生产中占据主导地位,2023 年 LFP 产量达 531.4 GWh,同比上一年增长 59.87%,其使用寿命通常在 3~5 年。而钴酸锂(LCO)电池则更多应用于手机、笔记本电脑等小型移动设备中,2022 年产量达 7.8 万 t,且出货量达 7.7 万 t,预计未来 LCO 产量还会持续增加,其使用寿命一般在 2~3 年。退役锂电池中含有大量有价金属,如不经处理,不仅会对环境造成污染,还会造成资源浪费<sup>[2-6]</sup>。因此,回收这些有价金属元素对于缓解我国能源紧缺状况、促进资源循环利用不仅具有重要意义,还能在一定程度上带来可观的经济效益<sup>[7]</sup>。

湿法工艺因具有回收效率高、选择性强、处理量大、产品纯度高等特点<sup>[8-10]</sup>,已成为当前回收废

旧锂电池的主流方法。该工艺是利用酸性溶液将废旧电池中的有价金属浸出到溶液中,从而实现有价金属的循环再生<sup>[11-13]</sup>。浸出过程中常用的无机酸有硫酸、硝酸、盐酸等,其中,硫酸成本低,浸出效果好,是理想的浸出剂之一<sup>[14-16]</sup>。常用的有机酸包括苹果酸、草酸、乳酸等,有机酸浸出成本高,不利于工业化大规模应用<sup>[17]</sup>。虽然在湿法工艺领域,针对单一种类废旧锂电池的浸出研究已取得了一定成果,但是浸出过程需要消耗大量氧化剂或还原剂。此外,关于利用湿法工艺对多种类废旧锂电池进行协同浸出的研究也鲜见报道。

针对上述问题,试验研究了采用 LFP 与 LCO 正极材料协同酸浸回收废旧电池中的锂。通过热力学分析了 LFP 与 LCO 协同浸出锂的可行性,同时利用 XRD、SEM 等手段对浸出渣物相及形貌进行了表征,考察了酸度、浸出温度、原料

收稿日期:2024-10-11

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52464047);江西省自然科学基金资助项目(20242BAB25250,20224BAB214040,20232BAB204036);赣鄱俊才支持计划·青年科技人才托举项目(2024QT06)。

第一作者简介:卢人航(2000—),男,硕士研究生,主要研究方向为废旧锂电池回收。

通信作者简介:张忠堂(1989—),男,博士,副教授,主要研究方向为固废资源循环利用。E-mail:zhzhtg@163.com。

物质的量比、浸出时间及液固体积比对协同浸出锂的影响,以期有效降低化学试剂消耗量及同时处理多种电池正极材料的成本。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料、试剂及设备

试验用钴酸锂(LCO)原料由赣州某废旧锂离子电池回收厂提供,破碎成粉料并通过 200 目筛分,除 Al 后取样,用王水溶解并通过 ICP 进行化学成分分析,结果见表 1,LCO 主要含 Li、Co 等有价金属。LCO 原料的 XRD 物相分析结果如图 1 所示。可以看出:原料的主要物相是  $\text{LiCoO}_2$ ,衍射峰与标准卡片相吻合,无明显杂峰。LCO 原料的 SEM 照片如图 2 所示。可以看出:LCO 呈颗粒状,大小不均匀,粒径主要在  $20 \sim 50 \mu\text{m}$  之间。

试验用磷酸铁锂(LFP)原料由赣州某废旧锂离子电池回收厂提供,破碎成粉料后取样进行 ICP 化学成分分析,结果见表 2,LFP 主要含 Li、P、Fe 等有价金属。LFP 原料的 XRD 物相分析结果如图 3 所示。可以看出:LFP 原料的主要物相是  $\text{LiFePO}_4$ ,无明显杂峰。LFP 原料的 SEM 照片如图 4 所示。可以看出 LFP 颗粒表面粗糙,大小不均,粒径主要在  $10 \sim 20 \mu\text{m}$  之间。

表 1 废旧钴酸锂正极粉料的化学成分

Table 1 Chemical composition of spent lithium cobalt oxide cathode powder %

Li	Co	Mn	Al	Ni	Cu	Fe
3.24	27.96	0.58	0.61	0.38	0.24	0.29

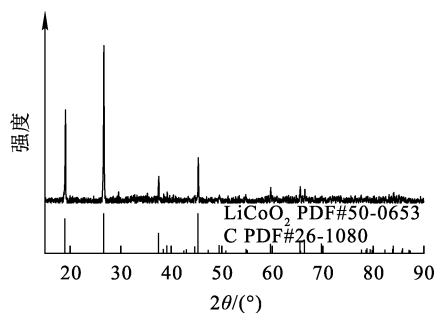
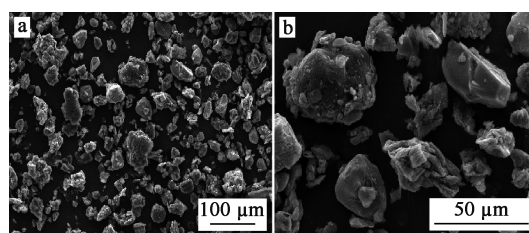


图 1 废旧钴酸锂正极材料的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD pattern of spent lithium cobalt oxide cathode material



a—1 000 倍;b—放大 3 000 倍。

图 2 废旧钴酸锂正极材料的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photos of spent lithium cobalt oxide cathode material

表 2 磷酸铁锂正极粉料的化学成分

Table 2 Chemical composition of spent lithium iron phosphate cathode material %

Li	Al	P	Fe
4.09	0.98	18.56	32.27

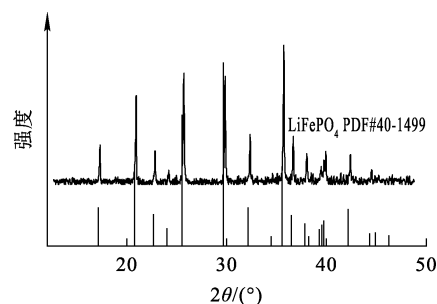
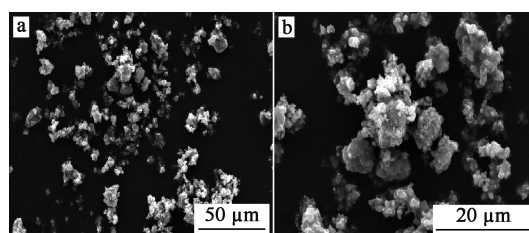


图 3 废旧磷酸铁锂正极材料的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of spent lithium iron phosphate cathode material



a—放大 1 000 倍;b—放大 3 000 倍。

图 4 废旧磷酸铁锂正极材料的 SEM 照片

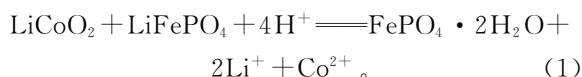
Fig. 4 SEM photos of spent lithium iron phosphate cathode materials

主要试剂:硫酸、硝酸、盐酸(西陇科学有限公司)等,均为分析纯。

主要设备:DF-101S 型恒温水浴锅(巩义市于华仪器有限责任公司),C-100 型电子天平(背景赛多利斯仪器有限公司),Varian810-MS 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国瓦里安公司),SD101-2 型电热鼓风干燥箱(南通金石实验仪器有限公司)。

## 1.2 试验原理及方法

废旧锂电池浸出过程中需添加氧化剂/还原剂,但利用磷酸铁锂与钴酸锂中铁和钴价态的转变过程,可避免使用氧化剂/还原剂,同时减少酸用量。试验通过磷酸铁锂和钴酸锂正极材料在酸性条件下进行氧化还原反应完成浸出,从而避免使用双氧水。反应式如下:



首先在烧杯中配制一定浓度的稀硫酸,之后于 100 mL 容量瓶定容。将固定物质的量比的 LFP 与 LCO 混合加入 250 mL 烧杯中,添加配制好的稀硫酸。浸出过程中,烧杯放置在水浴锅中,配有磁力搅拌设备,控制反应温度为 60 °C。最后取出料浆,过滤,得到浸出液和浸出渣,用于表征分析。通过考察硫酸溶液浓度(0.2~0.8 mol/L)、浸

出温度(40~80 °C)、浸出时间(60~180 min)、LCO 与 LFP 物质的量比(0.5、0.75、1、1.25、1.75、2)、液固体积质量比(6/1、8/1、10/1、12/1、14/1 mL/g)对协同浸出的影响,确定最佳浸出条件。

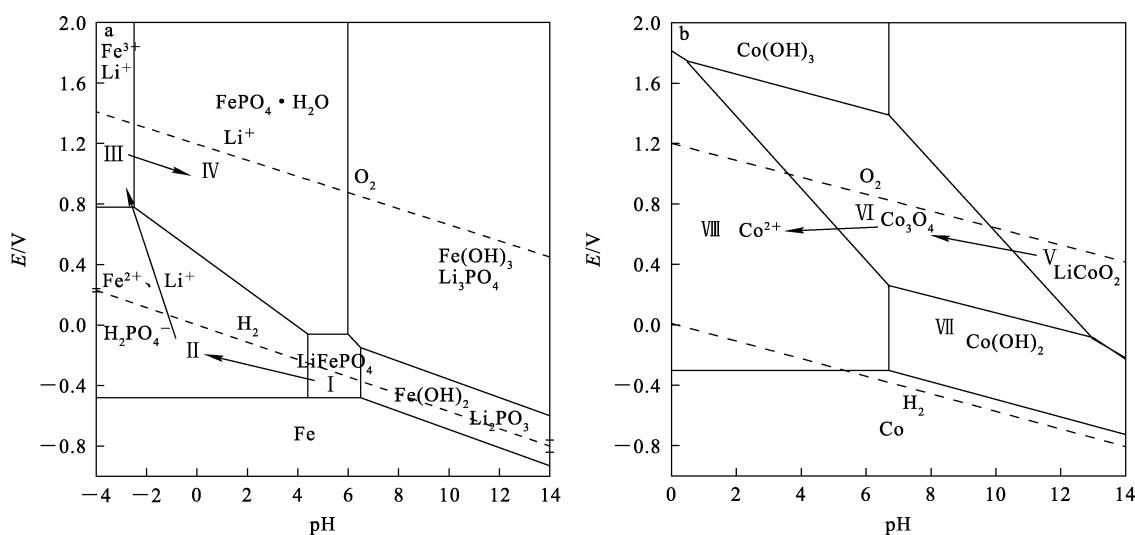
## 1.3 分析检测方法

采用 ICP-OES(ICAP7400)对原料及浸出液中 Li、Co、Fe、P 等元素含量进行分析,其中原料用王水溶解;采用 XRD(MiniFlex600)对原料及浸出产物进行物相分析,具体测试参数为:扫描范围 10°~90°,步长 0.01,扫描速度 15°/min;采用 SEM-EDS(MLA650F)对浸出产物进行表征。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 协同浸出过程的热力学分析

为了分析协同浸出试验的可行性,利用软件 HSC6.0 绘制 298 K 下的 Li-Fe-P-H<sub>2</sub>O 系和 Li-Co-H<sub>2</sub>O 系的 E-pH 关系图(图 5),虚线分别为水的稳定性上限和下限,分别由氧和氢的生成势决定,如式(2)~(3)所示。浸出过程中所有相关化学反应只能在 2 条虚线之间发生反应。



a—Li-Fe-P-H<sub>2</sub>O 体系;b—Li-Co-H<sub>2</sub>O 体系。

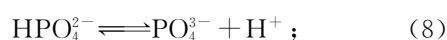
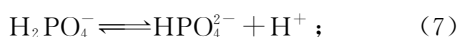
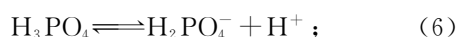
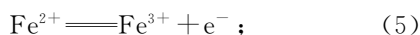
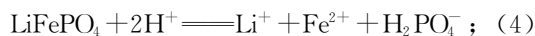
图 5 浸出体系的 E-pH 关系

Fig. 5 E-pH diagram of leaching system

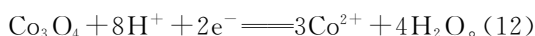
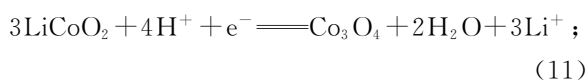
由图 5(a)看出:LFP 在区域 I,即在低电位( $-0.48 < E < 0.02$ )、高 pH( $> 4$ )条件下稳定存在。随 pH 降低,LFP 溶解为  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  及

$\text{Li}^+$ ,通过添加氧化剂,升高体系的氧化还原电位可以使  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ;随 pH 升高,理论上体系中会析出  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,而锂则仍以  $\text{Li}^+$  形式

存在(区域Ⅳ所示);pH 升高至 6.94 以上时,Fe 和 Li 将转化为稳定存在的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  和  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 。因此,后续试验可采用控制浸出过程酸度方式,通过 I-Ⅱ-Ⅲ-Ⅳ反应路径实现从 LFP 中同时回收 Fe、Li。具体反应方程如式(4)~(10)所示。



由图 5(b) 看出:LCO 的稳定区在高 pH ( $\text{pH} > 9.8$ ) 区域,随 pH 降低,LCO 会分解为  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ;  $\text{Co}_3\text{O}_4$  是一种具有 2 价和 3 价的中间体,存在于区域Ⅵ中,其存在有可能阻碍 LCO 直接转变为  $\text{Co}^{2+}$ ;  $\text{Co}^{2+}$  的稳定区(区域Ⅷ)范围较大,表明  $\text{Co}^{2+}$  可以在较高 pH 和电位区域内存在。可见,在酸性条件下加入还原剂可使 LCO( $\text{Co}^{3+}$ ) 溶解为  $\text{Co}^{2+}$ ,这在热力学上是可行的。LFP 溶解释放的  $\text{Fe}^{2+}$  可作为还原剂降低溶液电位,无须额外添加还原剂。具体反应方程如式(11)~(12)所示。



综上所述,通过协同浸出过程的热力学分析结果可知,LFP 在酸性条件下分解产生的  $\text{Fe}^{2+}$  不会自发转变为  $\text{Fe}^{3+}$ ,需额外添加氧化剂,LCO 在酸性条件下先分解为  $\text{Co}_3\text{O}_4$  再转变为  $\text{Co}^{2+}$ 。  $\text{Co}_3\text{O}_4$  具有氧化性可以与酸性条件下 LFP 分解产生的  $\text{Fe}^{2+}$  相互作用,发生氧化还原反应。因此推断,利用协同浸出可避免使用氧化还原剂,说明该方法具有可行性。

## 2.2 各因素对 LFP 与 LCO 协同浸出的影响

### 2.2.1 硫酸浓度

试验条件:浸出温度  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,浸出时间 120 min,  $n(\text{LCO}) : n(\text{LFP}) = 0.5$  (LCO: 5 g, LFP: 5 g),液固体积质量比为 10 mL/1 g。硫酸浓度对协同浸出的影响试验结果如图 6 所示。

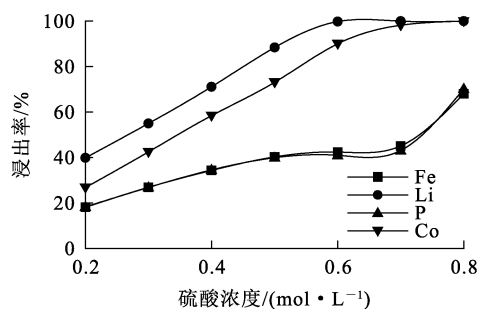


图 6 硫酸浓度对 LFP 与 LCO 协同浸出的影响  
Fig. 6 Effect of sulfuric acid concentration on synergistic leaching of LFP and LCO

由图 6 看出:硫酸浓度从 0.2 mol/L 增至 0.7 mol/L 时, Li、Fe、Co、P 浸出率也随之逐渐升高;当硫酸浓度从 0.7 mol/L 增至 0.8 mol/L 时, Fe、P 浸出率快速升高。这可能是因为较低硫酸浓度条件下,  $\text{Fe}^{2+}$  被  $\text{Co}^{3+}$  氧化生成  $\text{FePO}_4$  沉淀,导致 Fe、P 浸出率较低;但随硫酸浓度增大,溶液 pH 降低,  $\text{FePO}_4$  发生溶解,使得 Fe、P 浸出率大幅升高。因此,硫酸浓度以 0.7 mol/L 较为合适,此时 Li 和 Co 浸出率分别为 99.99% 和 98.14%。

### 2.2.2 浸出温度

试验条件:硫酸浓度 0.7 mol/L,浸出时间 120 min,  $n(\text{LCO}) : n(\text{LFP}) = 0.5$ ,液固体积质量比 10 mL/1 g。浸出温度对协同浸出的影响试验结果如图 7 所示。可以看出:随温度升高, Fe、Li、Co、P 浸出率变化均较小。综合考虑,选择在温度  $60\text{ }^\circ\text{C}$  下进行后续试验。

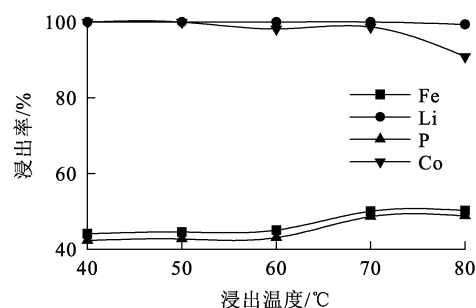


图 7 浸出温度对 LFP 与 LCO 协同浸出的影响  
Fig. 7 Effect of leaching temperature on synergistic leaching rate of LFP and LCO

### 2.2.3 浸出时间

试验条件:硫酸浓度 0.7 mol/L,浸出温度 60 °C,  $n(\text{LCO}) : n(\text{LFP}) = 0.5$ ,液固体积质量比为 10 mL/1 g。浸出时间对协同浸出的影响试验结果如图 8 所示。可以看出:随浸出进行,Li、Fe、Co、P 浸出率随之升高;当浸出达 60 min 时,Li 和 Co 浸出率都在 98% 以上,基本浸出完全,继续延长浸出时间变化不大。为确保所有浸出反应达到反应平衡,选择浸出时间为 60 min 进行后续试验。

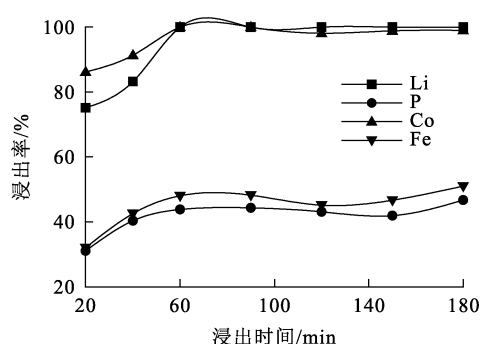


图 8 浸出时间对 LFP 与 LCO 协同浸出的影响

Fig. 8 Effect of leaching time on synergistic leaching of LFP and LCO

### 2.2.4 LCO 与 LFP 物质的量比

试验条件:硫酸浓度 0.7 mol/L,浸出温度 60 °C,浸出时间 60 min,液固体积质量比 10 mL/1 g。LCO 和 LFP 物质的量比  $n(\text{LCO}) : n(\text{LFP})$  对协同浸出的影响试验结果如图 9 所示。

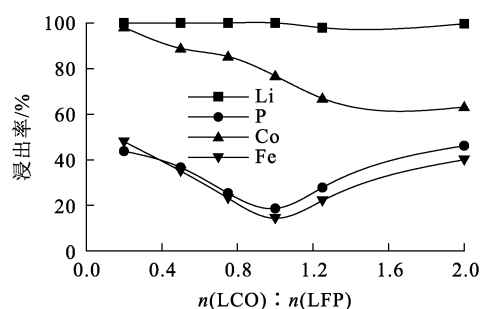


图 9 配料比对 LFP 与 LCO 协同浸出的影响

Fig. 9 Effect of ingredient ratio on synergistic leaching of LFP and LCO

试验中发现,  $n(\text{LCO}) : n(\text{LFP}) = 0.25$  条件下用 LFP 与 LCO 协同浸出时,相较于单一的

LFP 或 LCO 浸出,Li、Co 浸出率升高,Fe、P 浸出率下降,这说明协同浸出是可行的。

由图 9 看出:  $n(\text{LCO}) : n(\text{LFP}) = 0.25$  时,Li、Co 浸出率仅为 80% 左右,说明此条件协同浸出效果较差;继续增大二者物质的量比,Li 浸出率无明显变化,基本维持在 97% 左右,说明 LCO 与 LFP 的结构基本被破坏,Li 被浸出;但随 LCO 用量增加,Co 浸出率逐渐减小,这可能是因为 LCO 原料酸浸后生成  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,随 LCO 用量增加,生成的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  不能及时反应,导致 Co 浸出率下降;Fe、P 浸出率随 LCO 用量增加呈先降低后升高趋势,这是因为  $n(\text{LCO}) : n(\text{LFP})$  在 0.5~1.25 之间时,  $\text{Fe}^{2+}$  会被  $\text{Co}^{3+}$  氧化生成  $\text{FePO}_4$  沉淀,但随 LCO 用量增加,分解 LCO 的酸耗低于 LFP,导致反应终点 pH 较低(1.56 左右),部分  $\text{FePO}_4$  在强酸性下溶解。为确保 Li、Co 浸出率,选择  $n(\text{LCO}) : n(\text{LFP}) = 0.5$  进行后续试验。

### 2.2.5 液固体积质量比

试验条件:硫酸浓度 0.7 mol/L,浸出温度 60 °C,浸出时间 60 min,  $n(\text{LCO}) : n(\text{LFP}) = 0.5$ 。液固体积质量比对协同浸出影响试验结果如图 10 所示。

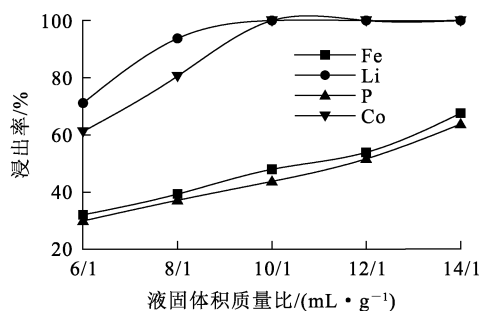


图 10 液固体积质量比对 LCO 与 LFP 协同浸出的影响

Fig. 10 Effect of liquid volume to solid mass ratio on synergistic leaching of LCO and LFP

由图 10 看出:随液固体积质量比增大,Li、Co、Fe、P 浸出率也随之升高;当液固体积质量比增至 10/1 时,LCO 和 LFP 在酸溶液中能充分接触,浸出反应基本完全,Li、Co 浸出率均达最大,均为 99.99%;而 Fe、P 浸出率随液固体积质量比增大呈逐渐上升趋势,这可能与反应终点 pH 有关,液固体积质量比分别为 12、14 mL/1 g 时,反

应终点 pH 分别为 1.51、1.24 左右,生成的  $\text{FePO}_4$  在上述的低 pH 条件下会部分溶解进入溶液中。综合考虑,确定液固体积质量比以 10 mL/1 g 为宜。

综上所述,在协同浸出的过程,硫酸浓度与 LCO 和 LFP 物质的量比对浸出的影响较大。根据单因素试验结果确定最佳反应条件为:硫酸浓度 0.7 mol/L,浸出温度 60 °C,浸出时间 60 min, LCO 与 LFP 的物质的量比 0.5,液固体积质量比 10 mL/1 g。在该条件下 Li 与 Co 基本浸出完全,实现了高效提锂。

### 2.3 单独浸出与协同浸出的对比

在硫酸浓度 0.7 mol/L、浸出温度 60 °C、液固体积质量比 10 mL/1 g、浸出时间 60 min 条件下,分别取 LFP、LCO 各 5 g,进行 LFP、LCO 单独浸出及二者协同浸出试验,对比 Li、Co、Fe、P 浸出率,试验结果见表 3。

表 3 LFP、LCO 单独浸出与协同浸出结果对比  
Table 3 Comparison of leaching results of LFP and LCO alone and synergistic

方法	原料	浸出率/%			
		Li	Fe	P	Co
单独浸出	LFP	81.73	77.32	76.84	—
单独浸出	LCO	73.97	—	—	42.80
协同浸出	LFP+LCO	99.99	48.00	43.77	99.99

由表 3 可知:在相同条件下,相较于 LCO 与 LFP 单独浸出,协同浸出的 Li 与 Co 浸出率明显升高,而 Fe、P 浸出率分别由 77.32%、76.84% 降至 48.00%、43.77%。这是因为发生氧化还原反应后,其中部分  $\text{Fe}^{2+}$  转变为  $\text{Fe}^{3+}$ ,而  $\text{Fe}^{3+}$  以  $\text{FePO}_4$  析出,导致 Fe 和 P 浸出率下降。说明协同浸出更能促进浸出进行,提锂效果较好。

### 2.4 浸出渣的表征

#### 2.4.1 XRD 表征

为了进一步探究酸浸过程中的物相变化,对浸出温度 60 °C、浸出时间 60 min、LCO 与 LFP 物质的量比 0.5、液固体积质量比 10 mL/1 g 最佳反应条件下,用不同浓度硫酸得到的浸出渣进行 XRD 表征,结果如图 11 所示。

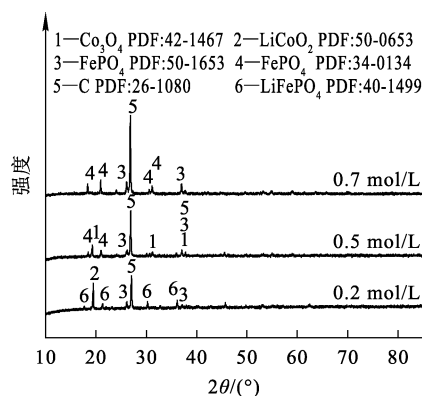
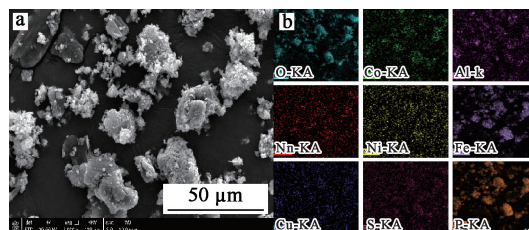


图 11 不同硫酸浓度下浸出渣的 XRD 图谱  
Fig. 11 XRD patterns of leaching slag with different sulfuric acid concentrations

由图 11 看出:在硫酸浓度为 0.2 mol/L 的低酸条件下,浸出渣中仍有部分  $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{LiFePO}_4$ ,说明原料在低酸体系不能完全反应;硫酸浓度增至 0.5 mol/L 时,同时原料中的 Co 转化为  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,Fe 则生成  $\text{FePO}_4$  沉淀,说明 LCO 和 LFP 原料基本反应完全;继续增大硫酸浓度至 0.7 mol/L,浸出渣中没有  $\text{Co}_3\text{O}_4$  出现,说明  $\text{Co}_3\text{O}_4$  溶解进入到液相中,原料浸出完全。

#### 2.4.2 SEM-EDS 表征

取上述硫酸浓度为 0.7 mol/L 下得到的浸出渣,采用 SEM-EDS 进行物相及样貌分析,结果如图 12 所示。由 12 图(a)看出:浸出渣粒径不均,在 20~70 μm 之间,团聚现象严重,表面粗糙。由图 12(b)看出:浸出渣中含有 Fe、O、P,基本不含 Co,说明在此条件下  $\text{LiCoO}_2$  完全反应,Co 几乎被完全浸出,渣中大部分为  $\text{FePO}_4$ ,这与上述分析结果基本吻合。



a—SEM;b—SEM-EDS。

图 12 浸出渣的 SEM-EDS 表征结果  
Fig. 12 SEM-EDS characterization results of leaching residue

### 3 结论

在酸性条件下,磷酸铁锂(LFP)与钴酸锂(LCO)可发生协同浸出反应,LFP 正极材料浸出后产生还原性  $\text{Fe}^{2+}$  离子,而 LCO 正极材料浸出后产生氧化性  $\text{Co}^{3+}$  离子,二者在同一体系中相互作用,从而达到促进锂浸出效果。在最佳浸出条件下,协同浸出与 LFP、LCO 单独浸出相比,Li、Co 浸出率均可提升至 99.99%,Fe、P 浸出率可分别降至 48.00%、43.77%,浸出效果更佳。与传统工艺相比,该法可有效降低硫酸用量,同时避免浸出过程中氧化/还原剂的使用,大幅降低生产成本,并减少对环境的污染,具有一定的应用价值。

该法的不足之处在于:浸出终点 pH 为 1.56 左右,Fe、P 浸出率仍相对较高,溶液中可能存在部分未能氧化  $\text{Fe}^{2+}$ ,以及部分在高酸度条件下从  $\text{FePO}_4$  溶出的  $\text{Fe}^{3+}$ ;同时还缺少对浸出液中 Co、Fe、P 元素的后续处理。这些问题仍有待进一步研究。

### 参考文献:

- [1] FERGUS J W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2010,195(4):939-954.
- [2] ZHANG C, JANSNI J, RADAZI M A M, et al. A comprehensive review of stage-of-the-art subsystems configurations, technical methodologies, advancements, and prospects for new energy electric vehicles[J]. *Ionics*, 2023, 29(7): 2529-2547.
- [3] LIU Z, HAO H, CHENG X, et al. Critical issues of energy efficient and new energy vehicles development in China[J]. *Energy Policy*, 2018, 115:92-97.
- [4] 白一含, 苏梦, 王文哲, 等. 废旧三元锂离子电池正极材料的酸浸回收与再生试验研究[J]. *湿法冶金*, 2024, 43(6): 624-629.  
BAI Yihan, SU Meng, WANG Wenzhe, et al. Acid leaching recovery and regeneration of waste ternary lithium ion battery cathode materials[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2024, 43(6): 624-629.
- [5] LIU Z, LIU X, HAO H, et al. Research on the critical issues for power battery reusing of new energy vehicles in China[J]. *Energies*, 2020, 13(8). DOI:10.3390/en13081932.
- [6] 张豪, 宋东祺, 闫庆康, 等. 退役三元锂离子电池正极材料中有价金属的回收与再生研究进展[J]. *湿法冶金*, 2024, 43(5):513-523.  
ZHANG Hao, SONG Dongqi, YAN Qingkang, et al. Research progress on recovery and regeneration of valuable metals from cathode materials of spent ternary lithium-ion batteries[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2024, 43(5): 513-523.
- [7] 唐迪, 王俊雄, 陈稳, 等. 退役锂离子电池正极材料直接回收的研究现状和展望[J]. *无机盐工业*, 2023, 55(1):15-25.  
TANG Di, WANG Junxiong, CHEN Wen, et al. Research status and prospect on direct regeneration of cathode materials from retired lithium-ion batteries[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2023, 55(1):15-25.
- [8] LIU K, TAN Q, LIU L, et al. Acid-free and selective extraction of lithium from spent lithium iron phosphate batteries via a mechanochemically induced isomorphic substitution[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(16):9781-9788.
- [9] YANG Y, ZHENG X, CAO H, et al. A closed-loop process for selective metal recovery from spent lithium iron phosphate batteries through mechanochemical activation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(11): 9972-9980.
- [10] TAO S, LI J, WANG L, et al. A method for recovering  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  from spent lithium iron phosphate cathode material through high-temperature activation[J]. *Ionics*, 2019, 25: 5643-5653.
- [11] 王子钰, 王碧侠, 袁文龙, 等. 从废旧锂离子电池中回收镍钴锰试验研究[J]. *湿法冶金*, 2022, 41(5): 427-432.  
WANG Ziyu, WANG Bixia, YUAN Wenlong, et al. Recovery of nickel, cobalt and manganese from waste lithium ion batteries[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2022, 41(5): 427-432.
- [12] SHI G, CHENG J, WANG J, et al. A comprehensive review of full recycling and utilization of cathode and anode as well as electrolyte from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72. DOI: 10.1016/J. EST. 2023.108486.
- [13] 胡国琛, 胡年香, 伍继君, 等. 锂离子电池正极材料中有价金属回收研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(11): 3320-3343.  
HU Guochen, HU Nianxiang, WU Jijun, et al. Research progress in recovery of valuable metals in cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(11):3320-3343.
- [14] 王露, 冯天意, 崔鹏媛, 等. 废旧锂离子电池正极材料中有价金属离子分离回收技术的研究现状[J]. *有色金属科学与工程*, 2023, 14(6):791-801.  
WANG Lu, FENG Tianyi, CUI Pengyuan, et al. Status of technological research on the separation and recovery of valuable metal ions in cathode materials from spent lithium-ion battery[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2023, 14(6):791-801.
- [15] YAO Y, ZHU M, ZHAO Z, et al. Hydrometallurgical

- processes for recycling spent lithium-ion batteries; a critical review[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(11): 13611-13627.
- [16] YANG C, ZHANG J, CAO Z, et al. Sustainable and facile process for lithium recovery from spent  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  cathode materials via selective sulfation with ammonium sulfate[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(41): 15732-15739.
- [17] 李林林, 曹林娟, 麦永雄, 等. 废旧锂离子电池有机酸湿法冶金回收技术研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2020, 9(6): 1641-1650.
- LI Linlin, CAO Linjuan, MAI Yongxiong, et al. Research progress of the organic acid of the hydrometallurgical recovery technology in spent Li ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2020, 9(6): 1641-1650.

## Synergistic Leaching of Lithium from Spent Lithium Iron Phosphate and Lithium Cobalt Oxide Cathode Materials

LU Renhang<sup>1</sup>, JIANG Chunsheng<sup>2</sup>, LIU Lanjin<sup>1</sup>, ZHANG Zhongtang<sup>1</sup>, YAN Kang<sup>1</sup>

(1. *Jiangxi Provincial Key Laboratory of Green and Low-Carbon Metallurgy of Strategic Nonferrous Metals, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China*;  
2. *Jiangxi Ruida New Energy Technology Co., Ltd., Yichun 336000, China*)

**Abstract:** The process of synergistic leaching of lithium from waste lithium iron phosphate (LFP) and lithium cobalt oxide (LCO) battery cathode materials was studied, and the feasibility was analyzed by thermodynamics. The influence of various factors on synergistic leaching was investigated, and the leaching slag was characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that LFP and LCO can synergistically leach lithium in an acidic system without adding any oxidant or reducing agent. The leaching rates of Li, Co, Fe and P in the cathode materials of waste batteries are 99.99%, 99.99%, 48.00% and 43.77%, respectively, under the optimal leaching conditions of sulfuric acid concentration of 0.7 mol/L, leaching temperature of 40 °C, leaching time of 60 min,  $n(\text{LCO}) : n(\text{LFP}) = 0.5$  and liquid volume to solid mass ratio of 10 mL/1 g. The method can realize the purpose of recovering valuable metals from complex battery cathode materials under low acid conditions, and has certain popularization and application value.

**Key words:** lithium iron phosphate; lithium cobalt oxide; cathode materials; synergistic leaching; recovery; lithium