过氧化氢氧化浸出法对废旧磷酸铁锂电池中锂的高效选择性回收机制研究

杨鹏飞,张　升,蓝峻峰,叶有明,谢雪珍,陈燕萌

(广西科技师范学院 化学与材料工程学院,广西 来宾　546100)

摘要:研究了采用过氧化氢氧化浸出法从废旧磷酸铁锂电池中高效选择性回收锂,考察了过氧化氢浓度、固液质量体积比、浸出温度和时间对锂浸出行为的影响,并采用动力学分析、XRD 和 SEM 表征技术探讨了浸出机制。结果表明:在过氧化氢浓度 20%、固液质量体积比 3 mg/1 mL、浸出温度 40 ℃、浸出时间 40 min 优化条件下,锂浸出率达 99%,而铁浸出率仅为 0.53%,实现了锂的高效浸出,该浸出过程主要受内扩散控制。该法可为废旧磷酸铁锂电池中锂的高效选择回收提供技术支持。

关键词:过氧化氢;废旧磷酸铁锂电池;选择性浸出;锂;机制

中图分类号:TF803.21;TF826.3　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2025)05-0620-06

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.05.006

锂离子电池(LIB)因电化学性能优异,逐渐成为了新能源汽车(NEVs)电池的首选[1-4]。而磷酸铁锂($LiFePO_4$,LFP)作为 LIB 的主要正极材料,已占据较大市场份额[5],其橄榄石晶体结构由强键能的铁-氧和磷-氧键支撑,使其能在高温下保持稳定[6]。磷酸铁锂电池使用寿命有限,因此未来几年报废量将持续增加。废旧磷酸铁锂电池中含有锂元素[7],以及溶剂和电解质等有害物质[8]。因此,从中回收锂有助于锂资源的再生循环利用和环境污染的防控,对锂离子电池产业的可持续发展具有重要意义。

目前,从废旧电池中回收有价金属主要采用火法冶金[9]与湿法冶金[10]2 种技术。火法通过高温处理提取金属,工艺相对简便,废液排放较少,但能耗较高,易破坏材料结构,且可能产生二次污染,仍需进一步优化;相比之下,湿法对金属的选择性更强、回收率更高,且能耗低、污染小,应用更为广泛[11]。湿法主要依赖无机酸(如 HCl[12]、H_2SO_4[13])或无机酸与氧化剂(如 $Na_2S_2O_8$[14])的协同作用获得较高的金属浸出率,但使用氧化剂易生成大量副产物,影响产品质量及锂回收率。因此,开发环境友好型浸出体系逐渐成为了研究重点。

过氧化氢具有强氧化性,可有效促进金属溶解,提高浸出率,且分解产物仅为水和氧气,能避免传统氧化剂带来的副产物污染,对环境较友好;但过氧化氢自身的酸性较弱,单独使用时浸出效果有限,通常需结合其他酸使用才能增强浸出效果。如用过氧化氢与硫酸协同浸出时,锂浸出率可达98.79%,铁浸出率为 94.97%[15],可见二者的协同作用可显著提高金属浸出率,但强酸的引入也会带来环境污染和设备腐蚀等问题。因此,如何在提高浸出率的同时,减少对环境的影响,成为了研究的关键。此外,在实际工业应用中,过氧化氢还存在分解速率快、稳定性差等弊端,使其应用进一步受限。为了应对这些问题,试验以过氧化氢作为浸出剂,直接处理废旧磷酸铁锂电池,研究了选择性浸出锂的关键工艺参数,包括温

收稿日期:2025-03-06

基金项目:广西科技计划项目(桂科 AB22035053,桂科 AD20297139);广西科技师范学院科研基金项目(GXKS2023ZDB009,GXKS2024QNTD13);广西重点研发计划项目(桂科 AB24010240);广西科技师范学院创新训练计划项目(X2024175);广西高校中青年教师科研基础能力提升项目(2025KY0904);大学生创新创业训练计划项目(S202311546128,X2023222)。

第一作者简介:杨鹏飞(1993—),男,硕士,讲师,主要研究方向为湿法冶金。

通信作者简介:陈燕萌(1986—),女,硕士,副教授,主要研究方向为湿法冶金。E-mail:ypfxcbj@qq.com。

度、反应时间、过氧化氢浓度等,并深入探讨了浸出机制,以期为开发绿色、高效的电池回收工艺提供参考,从而推动电池回收行业的可持续发展。

1 试验部分

1.1 试验原料、试剂与仪器

试验原料:废旧磷酸铁锂电池来源于深圳卓能新能源股份有限公司。废旧磷酸铁锂电池经过饱和氯化钠溶液放电和手动拆解等预处理后,获得正极材料。XRD 图谱(如图 1 所示)表明,其衍射峰与磷酸铁锂的标准卡片高度一致。

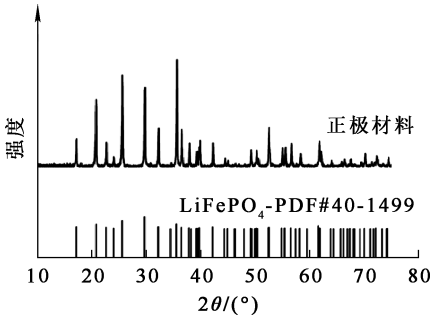


图 1 正极材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of anode materials

试验试剂:过氧化氢,购自成都市科隆化学品有限公司。所有试剂均直接使用,无须提纯。

主要仪器:原子吸收分光光度计,AAS-6300CF 型,日本岛津公司;X 射线衍射仪(XRD),UltimaⅣ型,日本理学公司;场发射扫描电镜(SEM),MIRALMS 型,捷克泰思肯有限公司。

1.2 试验原理与方法

H_2O_2 浸出磷酸铁锂时,H_2O_2 能将磷酸铁锂中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+},生成 $FePO_4$。在此过程中,Li^+ 与水中的 OH^- 结合形成 LiOH,同时 H_2O_2 分解释放 O_2,并生成水。反应方程式如下:

$$4LiFePO_4+8H_2O_2 \xlongequal{} 4FePO_4\downarrow+4LiOH+6H_2O+3O_2\uparrow。 \quad (1)$$

称取 500 mg 废旧磷酸铁锂粉末置于 100 mL 圆底烧瓶中,分别加入浓度为 10%~30%的过氧化氢,控制固液质量体积比在 3/1~33/1(mg/mL,下同)范围内;将烧瓶置于带有磁力搅拌的恒温水浴中,并将温度设置在 20~60 ℃范围内,反应一定时间;反应结束后取下,过滤。采用原子吸收分光光度计测定滤液中的 Li/Fe 含量;利用 X 射线衍射仪对固体粉末样品的晶体结构进行分析,数据采集衍射角 2θ 范围为 5°~80°,扫描速度为 2°/min;通过场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品的表面形貌。

Li/Fe 浸出率计算公式如下:

$$x_B=\frac{\rho_B}{\rho_{B0}}\times 100\%。 \quad (2)$$

式中:x_B—金属(Li/Fe)浸出率,%;ρ_B—浸出液中金属(Li/Fe)质量浓度,μg/mL;ρ_{B0}—消解后正极材料中金属(Li/Fe)质量浓度,μg/mL。

2 试验结果与讨论

2.1 各因素对 Li 和 Fe 浸出率的影响

2.1.1 过氧化氢浓度

在浸出时间 1 h、浸出温度 60 ℃、固液质量体积比 3/1 条件下,探究过氧化氢浓度对 Li 和 Fe 浸出率的影响,结果如图 2 所示。

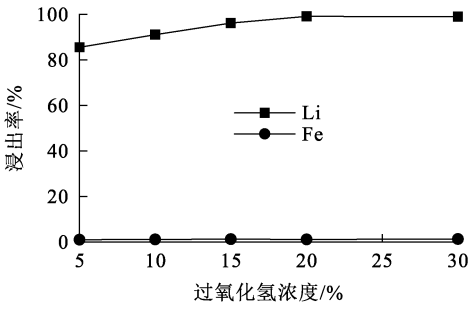


图 2 过氧化氢浓度对 Li 和 Fe 浸出率的影响

Fig. 2 Effect of H_2O_2 concentration on leaching rate of Li and Fe

由图 2 看出:过氧化氢浓度对 Li 浸出率的影响显著,过氧化氢浓度从 5%增至 20%时,Li 浸出率迅速升高,并达 97%以上,这是由于体系中可供反应的过氧化氢分子增多,对磷酸铁锂的氧化作用增强,从而促进 Li 的溶解,使浸出率迅速提高;但过氧化氢浓度进一步增大时,由于此时体系中氧化剂已足够,不会对 Li 浸出产生明显影响,Li 浸出率没有明显变化,保持稳定。因此,确定选择过氧化氢浓度为 20%,以兼顾浸出效果和经济性。

2.1.2 浸出温度

在过氧化氢浓度 20%、浸出时间 1 h、固液质量体积比 3/1 条件下，探究浸出温度对 Li 和 Fe 浸出率的影响，结果如图 3 所示。

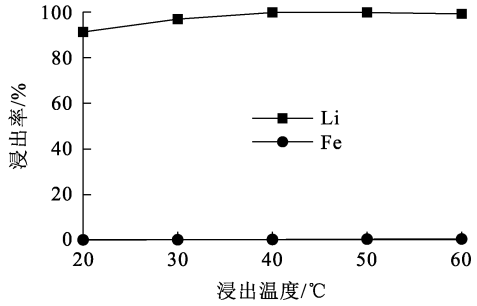


图 3 浸出温度对 Li 和 Fe 浸出率的影响

Fig. 3 Effect of leaching temperature on leaching rate of Li and Fe

由图 3 看出：温度在 20～60 ℃考察范围内，Li 浸出率随温度升高而显著提高；温度升至40 ℃时，Li 浸出率达 99%，而 Fe 浸出率在整个过程均无明显变化。表明升高温度可以加快过氧化氢与金属 Li 的反应速率，从而提高 Li 浸出率，而 Fe 以 $FePO_4$ 形式稳定存在浸出渣中。这一现象可归因于温度升高有助于促进反应的动力学过程，提高溶剂分子扩散能力，同时也增强金属 Li 与溶剂之间的反应效率。因此，选择浸出温度为 40 ℃，该条件不仅能有效提升浸出效率，还能在一定程度上降低能耗。

2.1.3 固液质量体积比

在过氧化氢浓度 20%、浸出时间 1 h、浸出温度 40 ℃条件下，探究固液质量体积比对 Li 和 Fe 浸出率的影响，结果如图 4 所示。

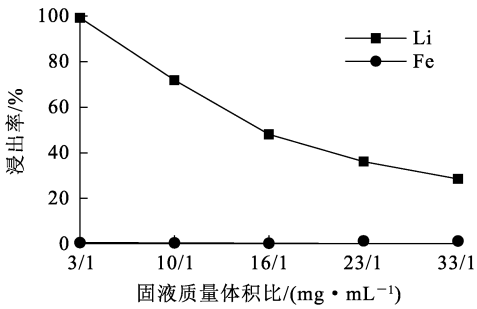


图 4 固液质量体积比对 Li 和 Fe 浸出率的影响

Fig. 4 Effect of solid mass to liquid volume ratio on leaching rate of Li and Fe

由图 4 看出：固液质量体积比从 3/1 增至 33/1 时，Li 浸出率显著降低，而 Fe 无明显变化。这是由于固液质量体积比较低时，溶剂与固体样品接触概率较大，反应较充分，从而使 Li 溶解和浸出率升高；随固液质量体积比增大，溶液相对减少，与固体接触的概率降低，导致反应动力不足，锂浸出效果减弱。因此，选择固液质量体积比为 3/1。

2.1.4 浸出时间

在过氧化氢浓度 20%、固液质量体积比 3/1、浸出温度 40 ℃条件下，探究浸出时间对 Li 和 Fe 浸出率的影响，结果如图 5 所示。

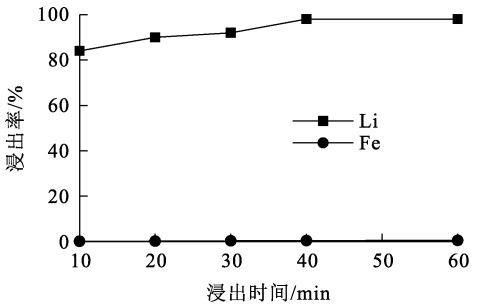


图 5 浸出时间对 Li 和 Fe 浸出率的影响

Fig. 5 Effect of leaching time on leaching rate of Li and Fe

由图 5 看出：随浸出时间延长，Li 浸出率升高，并在 40 min 后趋于平稳，接近 100%。随浸出时间延长，过氧化氢与锂金属持续发生反应，促使锂元素逐渐溶解并进入溶液，从而提高浸出率，而 Fe 浸出率在整个过程中变化较小，表明铁的溶解反应速率较慢或不易进行。因此，选择浸出时间为 40 min。

2.2 浸出渣的表征

2.2.1 SEM 表征

正极材料浸出前、后的 SEM 照片如图 6 所示。可以看出：浸出过程对磷酸铁锂（$LiFePO_4$）颗粒的表面形貌影响较小；浸出前、后的颗粒形态基本一致，表面并未发现明显的裂纹或孔洞，也没有显著的颗粒破裂或聚集度变化。这表明在过氧化氢浸出过程中，锂元素通过溶解被有效提取，但磷酸铁结构相对稳定，形貌未发生明显变化。该结果进一步验证了过氧化氢浸出法能够有效地选择性提取磷酸铁锂中的锂元素，而对磷酸铁的结构影响较小。

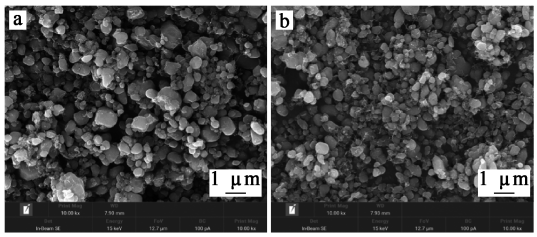


图 6　正极材料浸出前(a)、后(b)的 SEM 照片

Fig. 6　SEM photos of cathode materials before (a) and after (b) leaching

2.2.2　XRD 表征

浸出渣的 XRD 图谱如图 7 所示。可以看出:浸出渣与磷酸铁标准卡片($FePO_4$-PDF＃37-0478)的谱线基本吻合,说明浸出渣主要成分为磷酸铁($FePO_4$),进一步证明过氧化氢浸出有效地去除了磷酸铁锂($LiFePO_4$)中的锂元素,而磷酸铁的晶体结构得以保留。这为通过选择性浸出提取锂提供了依据,也验证了过氧化氢在回收磷酸铁锂中锂方面的可行性,为进一步高效提取和回收锂提供了思路。

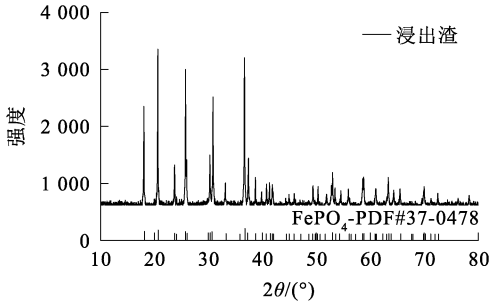


图 7　浸出渣的 XRD 图谱

Fig. 7　XRD pattern of leaching residue

2.3　浸出机制分析

确定反应速率的控制步骤对于深入理解浸出过程的机制非常关键。通过研究浸出动力学,可以更全面了解反应特性。在描述浸出过程时,常用的动力学模型主要包括 4 种类型[16]:外扩散控制、内扩散控制、化学反应控制及混合控制模型,方程如下:

外扩散控制模型:

$$x = k_1 t; \tag{3}$$

内扩散控制模型:

$$1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{\frac{2}{3}} = k_2 t; \tag{4}$$

化学反应控制模型:

$$1 - (1-x)^{\frac{1}{3}} = k_3 t; \tag{5}$$

混合控制模型:

$$(1-x)^{-\frac{1}{3}} - 1 + \frac{1}{3}\ln(1-x) = k_4 t。 \tag{6}$$

式中:x—Li 浸出率,%;k_1—外扩散模型的速率常数,min^{-1};k_2—内扩散模型的速率常数,min^{-1};k_3—化学反应控制模型的速率常数,min^{-1};k_4—混合控制模型的速率常数,min^{-1};t—浸出时间,min。

为研究浸出过程中的速率控制步骤,进行了动力学分析。在最佳条件下,研究了不同浸出温度(20、30、35、40 ℃)和不同浸出时间(5～60 min)下的 Li 浸出动力学。不同温度下 Li 浸出率随时间的变化曲线如图 8 所示。可以看出:随浸出时间延长和温度升高,Li 浸出率逐渐升高。考虑到升高温度可使溶质扩散速率和反应速率加快,进而使 Li 在初始阶段快速浸出,因此确定浸出温度为 40 ℃为宜。

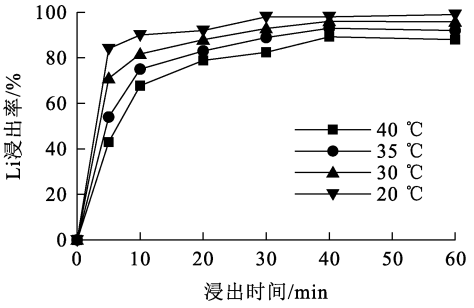


图 8　不同温度下 Li 浸出率随时间的变化曲线

Fig. 8　Variation curve of leaching rate of Li with time at different temperatures

用式(3)～(6)对图 8 中温度为 40 ℃下的试验数据进行拟合,拟合曲线如图 9 所示。可以看出:内扩散控制模型的相关系数 R^2 为 0.99,显著优于化学反应控制、外扩散控制和混合控制模型,表明 Li 浸出过程主要受到内扩散控制。

不同温度下内扩散模型的动力学拟合曲线如图 10 所示。可以看出,不同温度下,该模型的相关系数 R^2 均高于 0.94,进一步证明内扩散模型描述浸出过程适用性。

为进一步探讨浸出温度与反应速率常数之间的关系,利用阿伦尼乌斯方程(见式(7))计算反应活化能。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}。 \tag{7}$$

式中：k—化学反应速率常数，min^{-1}；A—指前因子，min^{-1}；E_a—表观活化能，kJ/mol；R—摩尔气体常数，8.314 J/(mol·K)；T—热力学温度，K。

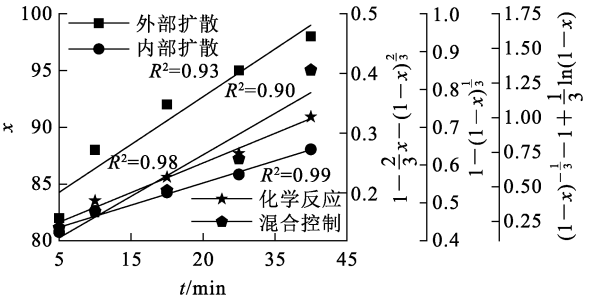


图 9 不同模型的动力学拟合曲线

Fig. 9 Kinetic fitting curves of different leaching models

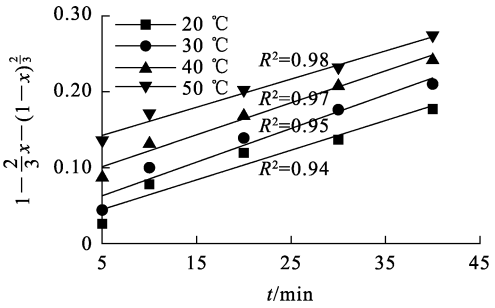


图 10 不同温度下内扩散模型的动力学拟合曲线

Fig. 10 Kinetic fitting curves of internal diffusion with time at different temperatures

ln k-1/T 的关系曲线如图 11 所示。可知，整个反应的表观活化能(E_a)为 5.095 kJ/mol，表明浸出过程所需能量较低，可能受内扩散控制，进一步验证了内扩散是该浸出过程的主要控制步骤。

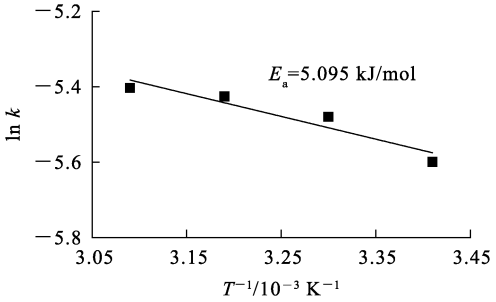


图 11 ln k-1/T 的关系曲线

Fig. 11 Relation curve of ln k-1/T

3 结论

采用过氧化氢氧化浸出法可实现废旧磷酸铁锂电池中 Li 元素的高效选择性回收。在过氧化氢浓度 20%、固液质量体积比 3 mg/1 mL、浸出温度40 ℃、浸出时间 40 min 优化条件下，Li 浸出率高达 99%，而 Fe 浸出率仅为 0.53%。该法有效解决了传统酸浸法中铁的大量溶解问题，减小了后续分离提纯的难度，降低了成本。动力学分析结果表明，浸出过程受内扩散控制，XRD 和 SEM 表征验证了 Li 的选择性溶解及铁的固相残留。该法在降低能耗、减少环境影响的同时，提高了 Li 回收效率，具有重要的工业应用价值和环境友好性。与前人研究相比，该法在温和条件下实现了 Li 的高效回收，避免了强酸体系对环境的负担，并增强了浸出过程的选择性；但仍有待进一步优化浸出体系，探索更环保的氧化剂，同时对后续锂的分离提纯工艺进行深入研究，以推动其工业化应用。

参考文献：

[1] JIN H, HANG J, YANG C, et al. Selective recovery of lithium from spent $LiFePO_4$ battery via a self-catalytic air oxidation method[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 460. DOI: 10.1016/j.cej.2023.141805.

[2] LUO S, WANG Y, LIU Q, et al. Recent progress and perspective of cathode recycling technology for spent $LiFePO_4$ batteries[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2024, 133: 65-73.

[3] 杨鹏飞，吴家仲，蓝峻峰，等. 三元深共熔溶剂对废旧磷酸铁锂电池的浸出机制研究[J]. 湿法冶金，2025，44(4)：476-481.
YANG Pengfei, WU Jiazhong, LAN Junfeng, et al. Leaching mechanism of spent lithium iron phosphate batteries using ternary deep eutectic solvents[J]. Hydrometallurgy of China, 2025, 44(4): 476-481.

[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] XU Y, ZHANG B, GE Z, et al. Advances and perspectives towards spent $LiFePO_4$ battery recycling[J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 434. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.140077.

[6] 寸之亘,邢鹏,王晨晔,等.基于热解技术的废旧磷酸铁锂电池全组分高效解构与锂元素选择性提取[J].有色金属(冶炼部分),2025(2):86-94.
CUN Zhigen,XING Peng,WANG Chenye,et al. Comprehensive pyrolysis of spent $LiFePO_4$ batteries for selective lithium extraction[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2025(2):86-94.

[7] 刘功起,刘泽健,顾菁,等.退役 $LiFePO_4$ 正极材料强化解离技术研究现状及展望[J].湿法冶金,2024,43(5):497-503.
LIU Gongqi,LIU Zejian,GU Jing,et al. Research status and prospect of enhanced dissociation technology for spent $LiFePO_4$ cathode materials [J]. Hydrometallurgy of China,2024,43(5):497-503.

[8] ZHANG X,XIE W,ZHOU X,et al. Study on metal recovery process and kinetics of oxidative leaching from spent $LiFePO_4$ Li-batteries[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering,2024,68:94-102.

[9] MAKUZA B,TIAN Q,GUO X,et al. Pyrometallurgical options for recycling spent lithium-ion batteries:a comprehensive review[J]. Journal of Power Sources,2021,491. DOI:10.1016/j.jpowsour.2021.229622.

[10] 郭宇,于刚强,陈标华.废锂离子电池的冶金回收工艺研究进展[J].北京工业大学学报,2024,50(2):230-245.
GUO Yu,YU Gangqiang,CHEN Biaohua. Research progress on metallurgical recovery process of waste lithium batteries[J]. Journal of Beijing University of Technology,2024,50(2):230-245.

[11] 张思宇,谷昆泓,鲁兵安,等.退役锂离子电池正极的湿法冶金回收工艺:可持续技术的进展与应用[J].物理化学学报,2024,40(10):9-25.
ZHANG Siyu,GU Kunhong,LU Bing'an,et al. Hydrometallurgical processes on recycling of spent lithium-ion battery cathode:advances and applications in sustainable technologies [J]. Acta Physico-Chimica Sinica,2024,40(10):9-25.

[12] LIE J,LIN Y C,LIU J C. Process intensification for valuable metals leaching from spent NiMH batteries[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification,2021,167. DOI:10.1016/j.cep.2021.108507.

[13] 段金亮,阮丁山,陈若葵,等.废旧磷酸铁锂电池粉中锂的选择性浸出动力学[J].湿法冶金,2022,41(6):518-522.
DUAN Jinliang,RUAN Dingshan,CHEN Ruokui,et al. Selective leaching kinetics of lithium from waste lithium iron phosphate battery powder[J]. Hydrometallurgy of China,2022,41(6):518-522.

[14] LI H Y,YE H,SUN,M C,et al. Process for recycle of spent lithium iron phosphate battery via a selective leaching-precipitation method[J]. Journal of Central South University,2020,27(11):3239-3248.

[15] FU D,ZHOU W,LIU J,et al. A facile route for the efficient leaching,recovery,and regeneration of lithium and iron from waste lithium iron phosphate cathode materials [J] Separation and Purification Technology,2024,342. DOI:10.1016/j.seppur.2024.127069.

[16] GONG R,LI C,MENG Q,et al. A sustainable closed-loop method of selective oxidation leaching and regeneration for lithium iron phosphate cathode materials from spent batteries[J]. Journal of Environmental Management,2022,319. DOI:10.1016/j.jenvman.2022.115740.

Efficient and Selective Recovery Mechanism of Lithium from Spent $LiFePO_4$ Batteries Using Hydrogen Peroxide Oxidative Leaching Method

YANG Pengfei,ZHANG Sheng,LAN Junfeng,YE Youming,XIE Xuezhen,CHEN Yanmeng

(*College of Chemistry and Materials Engineering,Guangxi Science and Technology Normal University,Laibin* 546100,*China*)

Abstract:High efficient and selective recovery of lithium from spent $LiFePO_4$ batteries by hydrogen peroxide oxidative leaching method was studied. The effects of hydrogen peroxide concentration,solid mass to liquid volume ratio,leaching temperature and time on the leaching behavior of lithium were examined. Kinetic analysis,XRD and SEM were used to investigate the leaching mechanism. The results show that under the optimal conditions of hydrogen peroxide concentration of 20%,solid mass to liquid volume ratio of 3 mg/1 mL,leaching temperature of 40 ℃ and leaching time of 40 min,the leaching rate of lithium can reach 99%,while the leaching rate of iron is only 0.53%,and the leaching process is mainly controlled by internal diffusion. The method can provide technical support for the efficient selection and recovery of lithium in spent $LiFePO_4$ batteries.

Key words:hydrogen peroxide;spent $LiFePO_4$ batteries;selective leaching;lithium;mechanism