李亚楠,安家君,王 磊,等.废旧磷酸铁锂电池中锂的选择性浸出研究进展 [J]. 中国环境科学, 2025,45(10):5570-5584.
Li Y N, An J J, Wang L, et al. Research progress on selective leaching of lithium from spent lithium iron phosphate batteries [J]. China Environmental Science, 2025,45(10):5570-5584.

废旧磷酸铁锂电池中锂的选择性浸出研究进展

李亚楠,安家君,王 磊*,王旭东 (西安建筑科技大学环境与市政工程学院,陕西省膜分离技术研究院,陕西省膜分离重点实验室,陕西省环境工程重点实验室,陕西 西安 710055)

摘要：本文系统介绍了化学氧化法、酸辅助浸出法、电化学法、高温焙烧法和机械化学法等多种锂的选择性浸出方法,比较了各自的优势与不足,并从技术经济和环境效益两方面分析.结果显示,化学氧化法在成本控制和操作灵活性方面具有优势,而电化学法则更具绿色环保特性.针对废旧磷酸铁锂的选择性回收,未来应开发出更高效、环保和经济的回收处理方案.这将为探索磷酸铁锂电池的选择性回收策略提供新的思路,促进经济、环境和技术的全面协同发展,进而构建新质生产力的良性循环体系.

关键词：废旧磷酸铁锂；选择性浸出；化学氧化法；酸辅助浸出法；电化学法
中图分类号：X705 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)10-5570-15

Research progress on selective leaching of lithium from spent lithium iron phosphate batteries. LI Ya-nan, AN Jia-jun, WANG Lei*, WANG Xu-dong (Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Key Laboratory of Membrane Separation of Shaanxi Province, Research Institute of Membrane Separation Technology of Shaanxi Province, School of Environmental &Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China). *China Environmental Science*, 2025,45(10)：5570~5584

Abstract：With the rapid development of the renewable energy industry, the usage of lithium iron phosphate batteries has soared. Therefore, the recycling of spent batteries has become a social focus. The selective leaching method can effectively extract lithium, reduce impurities, and improve recycling efficiency. This paper systematically reviews various selective lithium leaching techniques, including chemical oxidation, acid-assisted leaching, electrochemistry, high-temperature roasting, mechanochemistry, and so on, which further compares their respective advantages and disadvantages from the aspects of technical economy and environmental benefits. The results indicate that the chemical oxidation method has advantages in cost control and operational flexibility, while the electrochemical method is more and environmentally friendly and green. For the selective recycling of spent lithium iron phosphate batteries, more efficient, environmentally friendly, and economical recycling solutions should be developed in the future. This will provide new ideas for exploring selective recycling strategies for lithium iron phosphate batteries, which can promote comprehensive and coordinated development of the economy, environment, and technology, and thereby build a virtuous cycle system of new quality productivity.

Key words：spent lithium iron phosphate；selective leaching；chemical oxidation method；auxiliary acid leaching method；electrochemical method

在新质生产力逐渐成为经济发展重要驱动力的背景下,锂离子电池的问世有效缓解了由石油燃料引发的污染和能源危机问题.因其高能量密度、轻量化和高比能量、低自放电特性[1-4],已经在移动电子设备和电动汽车等领域成为主流的能源储存装置[5-7].

根据我国不同阶段动力锂电池政策的发展规划总结,"十二五"阶段,我国动力锂电池行业的政策发展的目标主要在于大力发展动力锂电池,以提升整体产业规模和市场竞争力;"十三五"期间,行业政策的要点则转向重点突破动力锂电池的关键技术,旨在促进技术进步和提升创新能力;而在"十四五"时期,动力锂电池的发展焦点则集中在提高电池的安全性方面,以应对日益增长的市场需求和潜在的安全隐患.这一系列政策的演变,不仅反映了国家对锂离子电池行业的重视,也凸显了在推动新质生产力发展的同时,对技术进步和安全保障的双重追求.

收稿日期：2025-02-27
基金项目：国家重点研发计划项目(2022YFC2904300);陕西省重点科技创新团队计划项目(2024RS-CXTD-51);陕西省重点研发计划三项改革综合试点项目(2023GXLH-060);陕西省秦创原 "科学家+工程师"队伍建设项目(2022KXJ-172)
* 责任作者, 教授, wl0178@126.com

其中,磷酸铁锂($LiFePO_4$)电池具备优异的循环寿命和良好的热稳定性[8-9],因其高安全性、无钴成分以及相对较低的生产成本等特点[10-11],相比于三元锂电池,已成为锂离子电池领域研究的热点.该电池不仅展现出较高能量密度和出色的功率性能[12-13],而且具有较长的使用寿命[14],因此在电动汽车、储能系统和航空航天等众多领域得到了广泛应用[15-18].然而,磷酸铁锂电池(LFP)在长期使用过程中,由于锂的大量损耗、电化学副反应、电极表面非晶态转变以及氧耗引起的橄榄石结构破坏等问题,均可能会造成电池容量衰减,最终将导致其失效[19-20].在未来,随着 LFP 电池应用规模的不断扩大,大量退役电池的处理将成为不可避免的问题.首先,随意丢弃或填埋废旧电池将会造成严重的环境污染,而对其进行回收利用则可显著降低对生态环境的负面影响[21-23];其次,LFP 中含有锂、铁等稀有及有价金属,回收利用这些金属不仅能够实现废物的资源化利用,还能减少对矿产资源的依赖[24-25];最后,回收废 LFP 电池有助于减少对新原材料的需求,减少新电池生产过程中的能源消耗和成本,从而缓解锂资源枯竭、节约能源并减少碳排放[26],这一过程更是推动循环经济和可持续发展的关键环节,为实现经济的高质量发展奠定坚实的基础[27-28].因此,回收利用废旧磷酸铁锂电池尤为重要.

目前,锂离子电池回收技术主要分为湿法工艺[29-32]和火法工艺[33-36].湿法工艺通过化学反应将废旧电池中的锂化合物溶解,随后进行分离和提纯[30,37];而火法工艺则利用高温熔炼将这些化合物转化为氧化物,然后再进行提取[37].传统的湿法和火法工艺在回收 LFP 时都可能面临成本较高、对环境影响较大等问题[38-40].相比之下,选择性浸出锂的方法通过改进原有技术工艺或引入新技术,不仅能更有效地提取锂资源,还能缩短工艺流程,减少资源浪费和环境污染[14].因此,选择性浸出锂的方法更符合现代环保和资源节约的理念.

近年来,针对废 LFP 电池回收的研究逐年增多,其中研究者们对选择性浸出方法的关注度也在不断增加,本文将重点综述当前几类选择性浸出方法,进而从技术经济和环境效益进行分析,并对未来废旧磷酸铁锂电池回收技术的发展趋势进行总结和展望.

1　选择性浸出技术的研究进展

选择性浸出法的核心是通过控制工艺条件,利用物料中各组分在溶液里的化学反应特性,实现锂的选择性提取,而其他成分留存在残渣中,此方法可同时实现溶出和分离两个过程[18,20].

其主要原理一方面是通过氧化反应改变废 LFP 中 Fe 的价态,从而在不破坏电池橄榄石结构的前提下形成含 Fe 组分,同时在这个过程中选择性地浸出 Li^+.该反应过程与磷酸铁锂电池充电过程中的正极反应类似,即:$LiFePO_4=Li_{1-x}FePO_4+xLi^++xe^-$,利用 Fe 的价态变化从而实现锂的选择性释放[41].

另一方面,还可以在浸出液中,通过将铁离子转化成其他不溶性的铁化合物(Fe_2O_3、Fe_3O_4 和 $Fe_4(P_2O_7)_3$ 等),与锂产生固液分离,从而达到选择性回收的目的.

1.1　化学氧化法

化学氧化法通过将废旧 LFP 电池中的正极材料浸入含氧化剂溶液,促使氧化剂与正极中的 LFP 发生化学反应,进而将锂元素转化为可溶性的离子形式并进入液相中,而其他元素仍然保持固体状态.最后,采取适当的方法从溶液中分离并回收锂离子.此方法不仅能够实现对锂的选择性提取,而且在反应过程中自然形成了固液分离,有效减少了其他杂质元素的干扰,从而显著提高锂的回收效率.

其中,pH 值是影响锂的选择性浸出的关键性因素.如图 1,根据 E−pH 图可知,pH 值对磷酸铁锂电池中锂的选择性浸出影响很大,其回收过程通常分为三条路径.前两种路径在浸出过程中都需要消耗大量酸用于分解 LFP,然后在沉淀阶段将消耗更多的碱以调节 pH 值回升,从而完成锂的选择性提取,这将造成大量资源被消耗及环境风险.然而,路径Ⅲ是在中等 pH 值条件下,通过添加氧化剂,从而提高浸出环境的氧化还原电位,以实现锂的选择性浸出,与前两种路径相比更加绿色环保.

由于过氧化氢(H_2O_2)在分解后仅生成水和氧气,相对于其他化学氧化剂,通常能减少反应过程中副产物的产生,展现出更高的环境友好性,符合可持续发展的要求,因此成为一种广泛应用的氧化剂.Qiu 等[42]通过对浸出过程中的反应条件参数进行适当调整,在引入 H_2O_2 的情况下,使锂的浸出率可达

97.6%,而铁的浸出率低于 1%,这有利于随后得到高纯度 Li_2CO_3 产品.H_2O_2 可以有效和 LFP 发生化学反应,转化铁的价态,从而选择性释放出锂.Jing 等[43]提出在室温、中性 pH 值、以及低液固比的操作条件下,以 2.7MH_2O_2 为氧化剂,可以将 95%的锂成功提取,而铁仍然留在残渣中,形成天然的固液分离.Liu 等[44]使用了 H_2O_2,能够快速、无损地分离阴极材料和铝箔,随后通过机械化学耦合氧化电位调节的方法从剥离的 $LiFePO_4$ 阴极材料中选择性地提取锂.杨鹏飞等[45]同样利用 H_2O_2 选择性分离 LFP 中的 Li 和 Fe,Li 浸出效果明显,达到 99%.另一方面,Xu 等[46]同样利用 H_2O_2 对正极片进行处理,使其发生氧化反应,最终获得铝箔、高纯度 $FePO_4$ 和含锂溶液,该溶液中 Li 的浸出效率超过 96.3%,而 Al 和 Fe 几乎无残留.在这个过程中,反应物经历了从废旧磷酸铁锂电池(S−LFP)到 $FePO_4$ 的相变.经过再生工艺,得到了再生磷酸铁锂电池(R−LFP).由于 Li 的补充提高材料的结晶度,与 S−LFP 相比,R−LFP 的峰强度明显增强,并且再生后的 $LiFePO_4$ 在 1C 倍率下循环 250 次后的放电容量仍达到 137.1mAh/g.

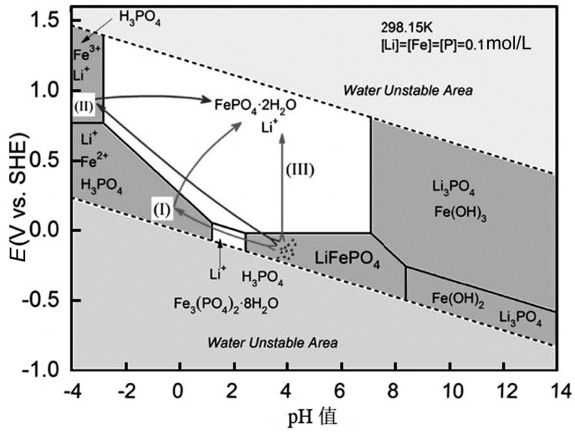


图 1 298.15K 下 Li−Fe−P−H_2O 体系的 E−pH 图[43]

Fig.1 E−pH diagram of the Li−Fe−P−H_2O system at 298.15K[43]

实际上,H_2O_2 与 LFP 中 Fe^{2+}的反应是典型的 Fenton 反应,所产生的羟基自由基(•OH)同样可以与废 LFP 发生反应.Fenton 反应是一种基于 Fe^{2+}催化 H_2O_2 生成强氧化性•OH 的高级氧化技术,主要反应为 :$Fe^{2+}+H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+}+•OH+OH^-$, 而次要反应为 : $Fe^{3+}+H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+}+HO_2•+H^+$,这一过程有利于锂的选择性浸出.Chen 等[47]通过 Fenton 氧化来处理废旧 LFP,在最优化条件下,99.9%的 Li 以 Li^+的形式提取到浸出液中,且铁的浸出极少.由此可见,H_2O_2 不仅可以显著提高 LFP 中锂的浸出效率,还有助于获得高纯度的锂产品和 $FePO_4$,这些产物可直接用于 LFP 的再生,以实现二次利用.此外,研究者还提出一些基于 H_2O_2 的联合选择性提锂工艺,在增强锂提取效率的同时进一步抑制其他金属的干扰.Zhou 等[48]利用 NaH_2PO_4 和 H_2O_2 的联合处理液进行氧化浸出反应,如图 2 所示的回收流程,NaH_2PO_4 提供质子并作为 H_2O_2 的稳定剂防止其分解,充分发挥其氧化作用,减少 H_2O_2 的使用量.此外,沉淀后的废盐水与适量的 H_3PO_4 混合可转化为 NaH_2PO_4 重复使用,降低废水处理成本的同时实现了稳定的闭环工艺,在最佳反应条件下,锂浸出率可达 98.65%,而铁浸出率仅为 0.028%.Dai 等[49]则利用非氧化性无机盐 $Fe_2(SO_4)_3$ 与 H_2O_2 实现混合浸出,首先 $Fe_2(SO_4)_3$ 中的 Fe^{3+}取代 LFP 中的 Fe^{2+}, 即 :$2LiFePO_4+Fe_2(SO_4)_3=2FeSO_4+Li_2SO_4+2FePO_4$,再引入 H_2O_2 后,主要用于氧化浸出液中的 Fe^{2+}为 Fe^{3+},即:$3H_2O_2+6FeSO_4=2Fe(OH)_3+2Fe_2(SO_4)_3$, 当 $Fe_2(SO_4)_3$:$LiFePO_4$=1:6, 固液比为 400g/L,H_2O_2 为 0.6mL/g,温度为 60℃,浸出时间为 30min 的条件下,锂浸出率最高为 96.48%,其中 Al 和 Fe 的浸出均小于 1%.Gong 等[50]在 $NaHSO_4$ 和 H_2O_2 体系中选择性地从正极材料中提取出 Li^+.在优化条件下,Li 的浸出率可达 99.84%,而 Fe 的浸出率仅为 0.048%.以上研究内容表明,H_2O_2 的联合处理体系在浸出过程中可以更有效地实现锂离子的选择性提取.

尽管 H_2O_2 展现出较好的选择性浸出能力,但其自身的不稳定性导致储存和运输较为困难,存在很大的安全隐患.因此,除了使用 H_2O_2 作为氧化剂外,一些其他氧化剂也被用于选择性浸出过程.相较于一些传统的强酸或强氧化剂,过硫酸盐可以在反应后转化为其他无害的物质,因其高水溶性,对环境影响较小,也经常被作为氧化剂,用于选择性提取废旧 LFP 中的锂.Liu 等[51]采用过硫酸铵($(NH_4)_2S_2O_8$)对废 LFP 进行选择性浸出的工艺如图 3 所示,在机械力的协同作用下,橄榄石结构得以保存,同时锂的浸出率高达 95.3%,而铁、磷的浸出率均低于 1.5%.接着通过蒸发结晶和焙烧工艺,得到了总回收率为 98.8%的 Li_2SO_4.Sun 等[52]同样采用$(NH_4)_2S_2O_8$ 作为氧化剂,将 $LiFePO_4$ 黑粉最终以 Li_2CO_3 和 $FePO_4$ 的

形式进行回收,回收率高达 96%以上.Shentu 等[53]和 Peng 等[54]对$(NH_4)_2S_2O_8$作为氧化剂的反应条件进行了详细的探究,前者$(NH_4)_2S_2O_8$用量为 1.1 倍理论值,浸出温度为 40℃,浸出时间为 1h,固液比 100g/L 的条件下,实现 99%Li 的浸出,Fe 和 P 的浸出率均小于 1%.然而,后者优选的$(NH_4)_2S_2O_8$用量为 1.4 倍,浸出温度为 30℃、浸出时间为 30min、固液比为 50g/L 作为最佳条件,最终 Li 的浸出率为 98.1%,溶液中 Fe 和 Al 的含量始终低于 1%.这些实验表明,即便选择相同氧化剂,根据不同的实验和环境因素,仍然需要优选出最适合的反应条件和方法,以便于实现锂的高效浸出.Liu 等[55]利用$(NH_4)_2S_2O_8$对 LFP 电极残渣进行氧化处理,反应生成 $FePO_4$ 和铝箔以及含锂浸出液,这些生成的物质可直接用于 LFP 的再生.此外,Yue 等[56]用过硫酸钠($Na_2S_2O_8$)作为氧化剂与磷酸铁锂进行反应,实现了锂和磷的回收率均大于 99.5%.同时,进一步将回收的磷制成肥料,产生了新的回收经济价值.Zhang 等[57]使用 $Na_2S_2O_8$ 将 $LiFePO_4$ 氧化为 $FePO_4$,从废旧 $LiFePO_4$ 电池中选择性浸出超过 99%的锂,最后通过直接添加 Na_2CO_3,制备出了纯度大于 99%的 Li_2CO_3 原料,证明该过程具有较高的经济价值.



图 2　NaH_2PO_4和H_2O_2的联合处理回收 SLFP 正极的流程[48]

Fig.2　Process flow of NaH_2PO_4 and H_2O_2 joint treatment for recycling SLFP cathode[48]

另一方面,次氯酸钠(NaClO)因其成本低廉且易于获取,在大规模应用中展现出一定的经济优势,且在反应后可分解为无害的氯化钠,符合绿色化学的原则,因此同样被广泛用于氧化法选择性提锂过程.Liu 等[58]和 Kong 等[59]均使用 NaClO 为氧化剂,前者在 NaClO 浓度为 0.54mol/L、浸出时间为 60min、浸出温度为 60℃、料液比为 1g/L 的条件下,使锂的浸出率可达 99.8%.然而,由于反应条件中的固液比较小,在应用于工业化处理时将增加废液处理负担,增加分离和浓缩难度及设备投资成本.如图,分别为 SLFP 阴极和经过冷冻干燥处理后剥离的 SLFP 层,聚偏氟乙烯(PVDF)在冷冻干燥过程中长链会断裂并失效,使 SLFP 层从 Al 箔上剥离,然后在温和的条件下,后者以 NaClO 为氧化剂,最终浸出了 98.3%的锂,铁的浸出率仅为 0.11%,溶液中 Al 含量几乎为 0.同时,回收的 Li_2CO_3 和 $FePO_4$ 可再次合成新的 LFP,在 0.5C 下放电容量可达 162.6mAh/g.

氯化铁的反应产物主要为氯化物和铁氧化物,由于这些物质在环境中相对无害,因此 Niu 等[60]使用低成本氯化铁($FeCl_3$)作为浸出剂从废 LFP 中快速、同构地浸出 Li,此过程无需消耗酸和沉淀剂,使得 99%以上的 Li 被回收.而溶液中的 $FeCl_3$ 可直接再生并能够重复利用,实现零污染物排放.氯化铁的选择性氧化特性使其能够有效分离锂与其他金属,提升锂浸出液的纯度,满足高品质锂产品的生产需求.此外,Yang 等[61]创新性地利用氢氧化钠(NaOH)同步作为氧化剂和浸取剂,用于锂的选择性浸出.反应过程中,LFP 部分 Fe 被 NaOH 氧化为 $FePO_4$,同时 NaOH 中的 H 被还原为 H_2,而 O 可以用于填补反应过程中产生的氧空位,所电离出的 Na 能够进入废 LFP 中,促进其崩解.在最佳反应条件下,Li 的浸出率达 98.2%,而 Fe 则全部转化为 Fe_3O_4,实现了 Li 和 Fe 的分离.上述氧化剂为磷酸铁锂电池中锂的选择性提取提供了多样化的解决方案,从而推动了废旧电池资源化利用的研究进展.

大量研究学者为了减少浸出过程对化学氧化剂的依赖,同时降低可能产生的环境风险,提出使用空气作为绿色、清洁、廉价的氧化剂作为替代,进行选择性浸出锂.Jin 等[62-63]先后采用空气氧化−水浸出法和自催化空气氧化法对废 LFP 进行回收,两者都是以空气作为氧化剂.前者在酸性和氧化性气氛下,LFP 被空气中的 O_2 氧化,而 O_2 转化为 OH^-.由于空气的氧化能力在低 pH 值下更强,因此使用 H_2SO_4 中和生成的 OH^-,以维持较低 pH 值环境.在浸出过程中,Fe 的氧化和 Li 的脱嵌同时发生,$FePO_4$ 相与

$LiFePO_4$ 相的比例逐渐增加,最终可以使 99.3%的 Li 浸出到溶液中,而 Fe 和 P 均为 0.02%,再经过后续沉锂,可获得高纯度的 Li_2CO_3 产品.而后者利用 $LiFePO_4$ 中自有的 Fe 作为催化剂,使用适量的酸将少量的 Fe^{2+} 溶解到浸出液中,被空气氧化为 Fe^{3+}.$LiFePO_4$ 可以直接被生成的 Fe^{3+} 氧化,从而释放出 Li^+,并且将 Fe^{3+} 再次转化为 Fe^{2+},形成铁循环反应.这种自催化方法能够有效使 Li 的浸出率达到 98.9%,同时仅浸出 0.41%的 Fe 和 3.01%的 P.结果表明,这两种方法在氧化剂的使用、反应机制及浸出率方面存在显著区别.Wu 等[64]同样以空气中的 O_2 为氧化剂,硫酸为浸出剂,使 97%以上的 Li 浸出到溶液,而 99%以上的 Fe 留在浸出渣.通过调节 pH 值,使 Li 以 Li_3PO_4 形式被回收,总回收率可达 95.74%,具有较强的技术优势.空气作为自然界中丰富且可再生的氧化剂,其获取成本几乎为零.相较于其他化学氧化剂,具有显著的经济性优势,能够大幅度降低生产成本.同时,可以减少储存和操作化学氧化剂的安全风险,提高工艺的安全性.由于其无毒性和低风险性,空气将在工业化应用中更受欢迎.更有研究者提出气固氧化脱嵌法选择性回收锂[65],该方法以氯气为氧化剂,诱导 Li^+ 从 LFP 结构中释放,脱嵌的 Li^+ 与 Cl^- 原位反应生成氯化锂,再通过水浸法提取氯化锂,该方法可以消耗大量氯气,从而缓解氯碱行业氯气产量过剩的问题.

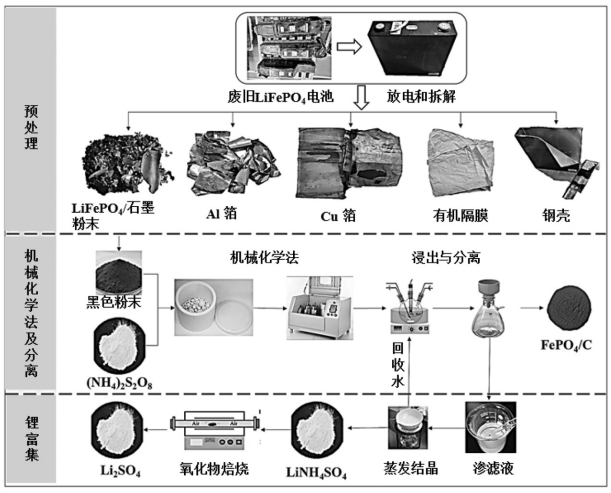


图 3 SLFP 回收工艺流程[51]

Fig.3 Process flowchart of SLFP recovery[51]

此外,部分研究者还提出采用高级氧化法从废旧 LFP 中选择性提取锂,以减少化学品消耗、提高浸出效率并简化了回收流程.Ou 等[66]提出了内源性高级氧化工艺(EAOP),用于从废 LFP 的正极材料(CMs)中选择性去除 PVDF 和原位提取 Li.在最佳优化条件下,几乎可以从分离的 CMs 中原位提取 100%的锂,然后以 Li_2CO_3 的形式回收,产品纯度大于 99.9%.高级氧化法具有较快的反应速率,能够在短时间内提取更多的锂,同时能有效减少不必要的副产物,实现锂的高效回收.

在采用化学氧化法从废旧磷酸铁锂电池中选择性提锂的过程中,具有多种可选用的氧化剂,根据氧化剂种类和后续工艺技术的差异,最终锂的回收率和形成的回收产物也会有所不同.化学氧化法能够有效抑制铁的浸出,实现锂和铁的分离.然而,大量使用氧化剂可能会产生有害废物,对环境造成影响,并且增加处理成本.未来的研究可以进一步探索不同氧化剂构成的组合工艺,以开发出更高效、经济和环保的锂提取技术.

1.2 酸辅助浸出法

酸浸出法作为一种常见的湿法冶金技术,在废旧锂电池的回收过程中得到广泛应用.目前,在先前的研究基础上,已衍生出采用酸辅助浸出的技术方法,用于废旧磷酸铁锂电池中锂的选择性浸出.该方法采用的酸主要包括低浓度的无机酸(H_2SO_4、H_3PO_4 等)和有机酸(甲酸、乙酸、草酸、柠檬酸等)[13].

Du 等[67]利用 H_2SO_4 为浸取剂,提出了采用加压浸出法选择性提取废 LFP 阴极中的锂.该工艺是将 LFP 粉末与特定浓度的 H_2SO_4 溶液混合在小型密闭反应器中,使体系温度升高至特定温度,反应一段时间后,再将体系温度冷却至室温,浸出渣中的铁、磷将固定在固相中.随后采用真空过滤法把锂留在水相中,这样可以大大减少试剂的消耗以及后续铁和磷的去除负担,锂的最佳提取率可达 99%.Liu 等[68]利用焦磷酸($H_4P_2O_7$)作为浸取剂,在最佳浸出条件下,Li 的浸出接近 100%,同时 Fe 的析出量大于 97%,并且以 $Fe_4(P_2O_7)_3$ 的形式存在,在浸出过程中即可实现锂和铁的分离.此外,还有大量的研究采用低浓度无机酸+氧化剂的联合体系对废 LFP 进行选择性浸出.Zhang 等[69]采用 H_2SO_4–H_2O_2 体系对锂进行选择性浸出,Li、Fe 和 P 的浸出率具有极大差异,分别约为 99%、0.02%和 1.5%,随后进一步通过添加 Na_2CO_3

作为沉淀剂,得到了纯度为 96.71%的 Li_2CO_3 产品.与此同时,Chen 等[70]对这种联合体系也进行了详细的研究,最终确定出最佳条件(硫酸浓度为 0.4mol/L,液固比为 7.93mL/g,H_2O_2/H_2SO_4 体积比为 0.13,温度为 60℃).在此条件下,锂的浸出率达到最高,而杂质含量极低.除了使用 H_2O_2,其他的氧化剂也在联合浸出中展现出一定的优势.Li 等[71]在低浓度 H_2SO_4 体系下,采用 $Na_2S_2O_8$ 作为氧化剂,相比于上述 H_2SO_4-H_2O_2 体系,Li 仍然可以获得较高浸出效果,但浸出液中 Fe 和 P 干扰变大,浸出率分别为 1.39%和 2.58%.而在盐酸-双氧水体系下,同样所需盐酸浓度较大,锂的浸出率为 98.69%[72].Liu 等[73]和 Yan 等[74]都研究了以盐酸和次氯酸钠为酸性介质并和氧化剂联合的浸出体系,在最佳浸出条件下,前者锂的浸出率大于 95%,铁的浸出率低于 0.1%,而后者采用合适的萃取剂回收了母液中的锂,以制备高品质电池级 Li_2CO_3,使锂的回收率可达 97%.该联合方法可以显著减少酸碱的使用量,同时提高了回收过程的经济效益.无机酸因其强酸性和良好的溶解能力,能够有效地促进锂的浸出.

然而,在工业化过程中,由于无机酸大多具有强腐蚀性,并且酸浸过程容易产生有害气体和酸雾,这一方面降低了设备的使用寿命,另一方面还增加企业的环保处理成本.而有机酸虽然酸性较弱,但是其具有可生物降解的特性,易于处理,目前被广泛关注[29].

Gerold 等[75]分别使用低浓度的无机酸(硫酸和磷酸)和有机酸(柠檬酸和草酸)作为浸取剂进行了一系列对比实验,实验结果表明,与无机酸相比,有机酸更具有优势,可以降低化学反应所需的能耗,有效减少 CO_2 的排放.尤其是草酸,可以使浸出液中含有最少量的铁,随后采用磷酸钠进行沉锂,锂的沉淀效率在94%~99%之间.Zhang等[76]考察了柠檬酸(CA)、草酸(OA)和硫酸(SA)在酸浸过程中对后续 H 型树脂(Li-H)通过离子交换法(IX)回收锂的影响.该研究表明 IX 效率随 pH 值的降低而降低,酸性越强,越不利于 Li-H IX 反应,却对 Fe IX 影响不大,即 Fe 与树脂亲和力更好.其中,OA 排除了 IX 过程中铁离子的影响,因此为最佳浸取剂.此外,Zhao 等[77]利用甲酸和双氧水联合处理废 LFP,使锂的浸出率可达 97%以上,其他组分的浸出率在 1%以下.Mahandra 等[78]同样使用甲酸作为浸出剂,H_2O_2 作为氧化剂,在最优条件下,锂回收率大于 99.5%,并且可以获得高纯度的锂产品.进一步地,Ji 等[79]指出甲酸与过氧化氢的结合对锂的浸出具有优异的选择性,实验表明其浸出率达到98.84%,而 Al 和 Fe 的含量均低于 1%,同样可以收集到高纯度的 Li_3PO_4 产品.Li 等[80]也采用了甲酸-过氧化氢系统,锂的浸出率达到 99.9%,而铁的浸出率仅为 0.05%,收获了优异的选择性浸出效果.以上的研究表明,在甲酸+H_2O_2 联合选择性浸出锂的过程中,锂的浸出率大多数在 97%以上,而铁的浸出低于 1%,可以有效实现锂和铁的选择性分离,是一种效果显著的联合技术工艺.此外,如图 4 所示,Li 等[81]采用柠檬酸和 H_2O_2 体系对锂进行了选择性回收.由于柠檬酸的螯合作用,将有助于提高锂的选择性浸出效果.结果表明,锂回收率可达到 99.35%,并且具有良好的锂铁分离效果.鉴于有机酸的环境友好性和生物降解性,它们已经逐渐成为了绿色化学领域的优选方案.这些有机酸不仅能有效溶解锂化合物,而且还能在相对温和的条件下进行反应,从而显著降低能耗和对设备的要求.

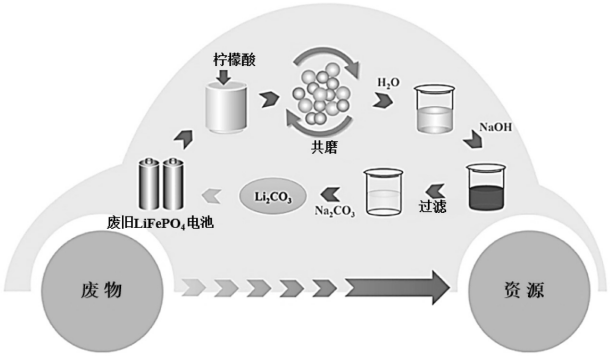


图 4　酸辅助回收 SLFP 正极材料[81]

Fig.4　Acid-assisted recovery of SLFP cathode materials[81]

综上所述,酸辅助选择性浸出法展现出节约资源、降低成本的显著优势.相比于无机酸,使用有机酸进行锂的提取可以有效减轻对环境的污染.尤其是与氧化剂结合使用时,可以降低酸的使用量,减少了有害气体的产生.同时,通过精准调控反应条件,可以大幅度减少浸出液中其他元素的干扰,实现高纯度锂产品的高效回收.然而,无论是无机酸还是有机酸,始终都会在一定程度上对回收设备造成不可逆的腐蚀,并且可能会对环境造成二次污染.因此,在未

来的研究中应当进一步优化酸的种类和浓度,开发出更高效和安全的锂提取工艺技术.

1.3 电化学法

电化学法是一种利用电能加速化学反应的技术,通常是将电流引入盐水或者其他离子导电的电解液中,从而促使化学反应发生.而在废旧 LFP 回收过程中,同样有大量的研究采用电化学法对锂进行选择性提取.其原理主要是将废旧 LFP 的正极材料置于特定电解质溶液中,并通过施加电压或电流,促使 LFP 发生电化学反应,最终实现锂离子的选择性提取.根据工艺设计的不同,主要分为悬浮电解和固载化阳极电解两种方式.

悬浮电解法是将预处理后的正极颗粒置于电解液中,采用搅拌等混匀手段,使颗粒在电极上发生反应,从而进行锂的选择性提取.如图 5,Li 等[82]提出在酸性环境下,采用氧化沉淀法将废 LFP 转化为 $FePO_4$ 沉淀.与此同时,部分 LFP 粉末也会在酸性溶液下溶解,所浸出的二价铁离子可以在阳极被氧化形成沉淀或被阴极用电沉积的方式回收.这种技术使锂离子的浸出率高达 99.89%,并且溶液中铁离子的含量一直保持在 0.2%以下,随后通过蒸发和浓缩,即可回收高纯度的 Li_3PO_4 产品.此外,Li 等[83]提出了结合阴离子膜的浆液电解法,可以直接分离 Li 和 $FePO_4$,而无需添加其他化学药剂.该研究的原理是废 LFP 在阳极室中被电极氧化并脱锂形成 $FePO_4$.在最佳反应条件下,98%以上的 Li 浸出到电解液中,96%以上的 Fe 以 $FePO_4$/C 的形式回收.而在他们的另一项研究中,Li 等[84]开发了一种基于电渗析过程的悬浮电解系统,该系统使废磷酸铁锂正极材料在阳极室中被氧化并释放出锂离子,然后这些锂离子在电场的作用下,能够通过阳离子交换膜进行迁移,并在阴极室中与 OH^- 直接生成 LiOH.这种工艺的锂浸出率超过 95%,电流效率可达 85.81%,具有较高的电能利用效率.与上述研究不同,Zhang 等[85]创新性地使用 LFP 的废弃部件构建了摩擦纳米发电机自供电系统,并结合电化学方法以产生 Cl_2/ClO^- 并作为氧化还原介质,使废 LFP 通过氧化还原靶向反应分解成 $FePO_4$ 和 Li^+,而无需额外的化学物质.该研究所回收 Li_2CO_3 和 $FePO_4$ 的纯度均可达到 99.70%和 99.75%,展现出极强的技术优势.悬浮电解法能够在相对较低的电流密度下进行,具有较低的能耗需求和简单的工艺流程,便于工业化应用.该方法通常产生较少的副产物,对环境的影响较小,并且能有效分离锂与其他离子,在提高反应速率的同时可以确保锂的高回收纯度.

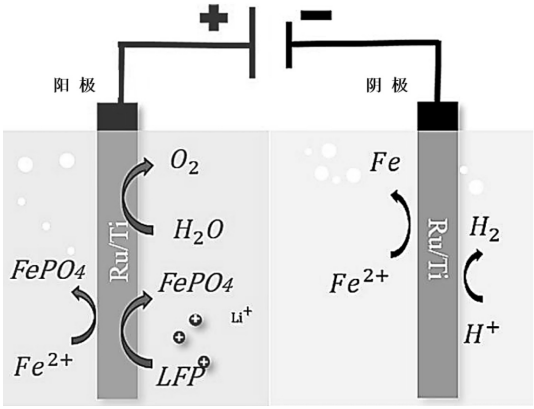


图 5 酸辅助电化学回收原理[82]

Fig.5 Principle of acid-assisted electrochemical recovery[82]

另一方面,与悬浮电解法不同,固载化阳极电解法是将所要浸出的正极材料先固定在电极上,随后通过施加电流或电压进行氧化反应,从而实现锂的选择性提取.Qin 等[86]以氯化锂溶液为电解液,采用阳极电解法将废 LFP 在阳极上脱锂氧化为 $FePO_4$,同时形成高纯度的锂溶液.在最佳的恒流电解模式下,锂、铁、磷的浸出率分别为 96.31%、0.06%和 0.62%,具有优异的选择性浸出效果.Zhu 等[87]将废 $LiFePO_4$ 和石墨的混合粉末固定在阳极载体上进行电解,在最佳条件下,Li、Fe 和 P 的浸出率分别达到 92.72wt.%、0.12wt.%和 8.71wt.%,通过加热渗滤液得到纯度为 99.21wt.%的 Li_3PO_4 副产品沉淀而实现脱磷,并且电解质的重新利用使锂浓度可以不断增加,最终以 Li_2CO_3 形式回收.Yang 等[88]创新性地采用废 LFP 同时作为阴极和阳极,该电解系统在充放电过程中,能够使阳极脱锂以获得 $FePO_4$,同时将阳极浸出的 Li^+ 嵌入到阴极中以同步实现废 LFP 的再生.该系统的阳极脱锂效率可达 92%,而阴极再生的 LFP 也拥有良好的电化学性能,在 1C 时的恢复容量为 136.5mAh/g.Zhao 等[89]使用 LFP 电极作为阳极,铂片电极作为阴极,采用 2.4V 电压电解 120min,锂的浸出率可达 98%以上.此工艺使用碳酸钠溶液作为电解液,因此在电解后直接浓缩电解液,即可实现 Li_2CO_3 的回收.在电解过程中,固载化阳极电解法能

够通过调节电流和电压来优化反应条件,有效回收锂离子.该方法的氧化反应直接在阳极发生,因此反应速率较快,操作过程也相对简单,并且反应完成后不需要进行过滤操作,易于规模化生产,具有良好的经济效益.

将两种方法相比较,阳极电解法虽然反应速率快,但需要在较高电流密度下进行,因此能耗和设备要求相对较高,增加了一些投资成本.而悬浮电解法的反应速率相对较低,对生产效率有一定影响,同时需要对电池材料进行粉碎等更多的预处理步骤,整体工艺流程略长.阳极电解法在生产效率和回收率方面通常表现更佳,而悬浮电解法则更适合于要求高纯度的锂生产.

综上所述,电化学选择性浸出方法是一种很有前途的用于废 LFP 清洁回收的技术工艺.其中反应所使用的电解液可以循环使用,减少了物料需求,更重要的是能够高效地从废旧 LFP 电池中提取锂,并且避免其他成分的干扰,保证了浸出液中锂的纯度,有利于节约能源和资源,以实现可持续发展.但是在工艺应用过程中,电化学法需要消耗大量电能,可能会在一定程度上增加能源使用成本.另一方面,长期的电解反应可能会导致电极材料出现损耗,缩短使用寿命,因此需要进行定期维护.

1.4　高温焙烧法

与上述全程采用液相工艺的方法不同,高温焙烧法主要是通过高温处理改变正极材料的结构和化学性质,以实现锂的选择性提取.在合理的焙烧条件下,能够提高锂的提取效率,随后再利用浸出剂进行浸出处理,从而实现锂的选择性浸出.

在焙烧的过程中,常常会添加辅助药剂以提高锂的提取效果,减少其他金属的影响,确保锂的高纯度回收.常用的辅助焙烧剂是各种盐类,它们在焙烧过程中通常会通过熔融过程形成液相,以促进物质的转化和混合.许多盐类物质可以与锂、铁等金属发生反应形成可溶性盐,使得其在后续的浸出过程中更易溶解.Zhang 等[90]以 Na_2CO_3 为辅助活化剂,在900℃下,促使 $LiFePO_4$ 的化学键被破坏,进行碳热还原反应,最终生成锂盐和铁盐.含铁物质可以从焙烧产物中进行磁分离从而被去除,所得的锂盐可以转化为 Li_3PO_4 和 Li_2CO_3 产品.

熔融硫酸盐因其在高温下具备高反应活性,使其在锂提取工艺中表现出显著优势.Chen 等[91]结合了氧化焙烧和低酸环境下的压力浸出,实现了锂的选择性分离.在氧化焙烧温度为 550℃时,几乎所有的 $LiFePO_4$ 正极材料都被转化为 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 和 Fe_2O_3,这使得在随后的浸出过程中 Li 的浸出率大于96%,而 Fe 的浸出率仅为 0.03%,展现出优异的 Li 和 Fe 的分离回收性能.Zhang 等[92]采用硫酸盐进行焙烧提取锂,在反应温度为 800℃时,锂可以从磷酸铁锂的橄榄石结构中被萃取出来,形成可溶性的 Li_2SO_4,其萃取率高达 99.22%.何君韦等[93]考察了硫酸钠在焙烧温度为650℃下辅助提锂,水浸时间仅需15min,锂的浸出率可达 96.81%,回收的 Li_2SO_4 产品纯度达 97.36%.此外,Zhang 等[94]利用硫酸盐辅助焙烧提锂,SLFP 与 $NaHSO_4·H_2O$ 在高温下的混合焙烧过程中,$NaHSO_4·H_2O$ 能促进 Fe−P−O 结构中锂离子的萃取,并使其转化为水溶性硫酸盐,随后通过浸水将锂进行回收.SLFP:$NaHSO_4·H_2O$ 的质量比为 1:1.5 时,在氧气气氛下 600℃焙烧 1h,最后在 30℃水中浸出 1h,即可获得含有 98.12%的 Li 和低于 1%的 Fe、Al、P 的锂溶液.该方法将锂转化为可溶性盐,采用固液分离的方式,有效地提取了废 LFP 中的锂.Wen 等[95]同样使用 $NaHSO_4$ 和纯水分别作为辅助焙烧剂和浸出剂,在焙烧温度为 400℃、$LiFePO_4/NaHSO_4$ 物质的量比 1:1.25 的条件下焙烧 5h,可得到锂和铁含量分别为 99.08%和 0.12%的浸出液.Zhang 等[96]采用了熔融硫酸盐渗透−氧化协同控制反应的工艺技术,利用 $(NH_4)_2SO_4$ 的低熔点性,使其在低温下熔融,并与 LFP 颗粒充分反应.该方法回收了大于 99%的锂,大大降低了高温焙烧法所需要的反应温度.

碱类物质在反应过程中,可以通过调节反应环境的 pH 值,阻止铁的浸出,从而选择性地促进锂的释放.Li 等[97]提出了使用 NaOH 进行辅助焙烧以回收废 LFP 电池,这项研究利用 NaOH 作为氧化剂,在150℃下将 LFP 中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe_3O_4,使其橄榄石结构崩塌,在这个过程中 PO_4^{3-} 可以捕获 Li^+ 和 Na^+ 生成 Li_2NaPO_4 和 $LiNa_5(PO_4)_2$.通过分离出 Fe_3O_4,即可得到高纯度的锂盐,并进一步转化为 Li_3PO_4,锂回收率为 96.7%,纯度可达到 99.9%.此外,如图 6,他们的另一项研究同样采用 NaOH 为焙烧剂[98],该研究将 $LiFePO_4$ 和 $LiCoO_2$ 进行混合回收,在 300℃条件下破坏 $LiFePO_4$ 的稳定结构.反应生成的 $Fe(OH)_2$ 可以还

原 $LiCoO_2$,使 Fe、Co 与 Li 分离,形成磷酸盐,最后使用水浸回收了 94.8%的锂.

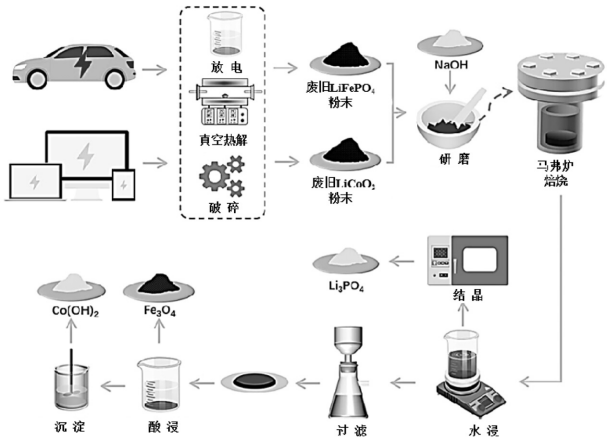


图 6 NaOH 辅助焙烧转化机理[98]

Fig.6 Mechanism diagram of NaOH-assisted roasting conversion[98]

在高温焙烧的作用下,锂将以不同形式的产物被回收,实现锂的有效提取.对于技术本身而言,焙烧过程中的反应条件和时间需要精确控制,以避免副反应的发生,从而提高锂的提取效率.然而,焙烧法需要能耗要求高,工艺相对复杂,可能会导致能源的浪费.同时,该技术所需设备较为复杂,操作难度大,会造成投资成本增加并对操作人员的要求较高.此外,在高温焙烧过程中难免还会产生部分废气,将会造成部分环境污染.

1.5 机械化学法

机械化学法是一种采用机械力使物料发生反应的新型方法.该方法预先通过机械力对废旧电池进行研磨、破碎等预处理,目的是将 $LiFePO_4$ 颗粒分散,使其更易进行化学反应.随后在一定的条件下,例如在特定的溶剂或添加剂的存在下,进行机械化学反应,使得锂离子从 $LiFePO_4$ 中释放出来,从而实现对锂的选择性提取.

研磨剂是机械化学法的核心,优化研磨剂的使用可以增强机械力的传递效率,加速化学反应进程,进而提高锂的浸出.选择合适的研磨剂对锂的选择性提取以及减少其他金属的干扰至关重要,将影响最终所回收锂产品的纯度.如图 7,Wu 等[99]使用三氯化铁作为研磨剂,在机械力化学活化过程中,电子从废 LFP 正极材料转移到三氯化铁,LFP 被氧化为磷酸铁,但其橄榄石结构仍保持不变.在最佳反应条件下,锂的选择性萃取率可达 97%以上.Zhang 等[100]采用无酸机械化学法,并使用柠檬酸钠(Na_3Cit)作为助磨剂.该方法利用 Li^+与有机配体(Cit^{3-})的络合反应,从而实现从橄榄石 LFP 结构中高效地选择性回收 Li^+,在最佳条件下,可有效提取 98.9%的锂.此外,Liu 等[101]提出了一种无酸湿式超快机械化学反应(UMR)-水浸出工艺,通过使用普通腐蚀抑制剂($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$)的机械化学反应结合 H_2O_2 和水的浸出,以解构 LFP 的正交橄榄石结构,在最佳条件下,99.17%的锂在短时间内被释放,实现了极快的选择性回收速率.Liu 等[102]使用固相氧化剂过硫酸钠作为助磨剂,在机械力的作用下与 LFP 进行反应,使得 99.7wt%的锂可以被选择性地提取并转化为 Li_2SO_4,随后通过简单的水浸和化学沉淀处理将锂回收为磷酸锂产品.

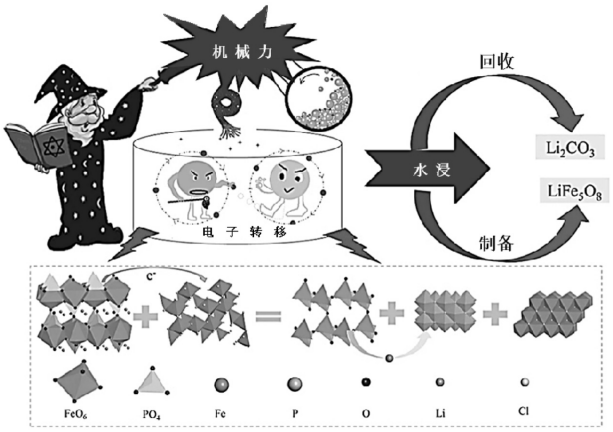


图 7 机械化学活化选择性萃取锂的示意[99]

Fig.7 Schematic diagram of mechanochemical activation for selective extraction of lithium[99]

上述机械化学法中未使用酸、碱试剂,所需的设备也较简单,投资成本较低,并且操作过程相对安全,比较适合工业化应用.然而,这种方法的能耗仍然较高,同时反应后所产生的废弃物需要额外进行处理,这可能会增加一定的处理成本和环境负担.研磨剂的选择会显著影响回收效果,如果选择不当,可能导致锂的回收率降低或引发其他副反应,最终影响锂产品的纯度.此外,某些研磨剂可能也会对设备造成磨损,增加了维护成本.因此,在实际应用中,需要综合考虑研磨剂的特性与工艺条件,实现高效、经济地回收锂,以推动磷酸铁锂电池的资源循环利用.

上述几种常见的选择性浸出法均有各自的优

缺点,如表 1 所示,对上述方法进行了综合对比.

1.6　其他方法

随着技术的发展,除了以上几种常见的选择性浸出工艺之外,还衍生出一些其他的选择性浸出方法.

有机溶剂浸取法选择性回收锂,能够避免其他金属离子的干扰,同样对环境影响较小,减少了废水和废气的排放.Liu 等[103]以草酸二甲酯(DMO)为浸出剂,用于废 LFP 的回收.草酸二甲酯在 80℃下水解 2h 生成草酸和甲醇,在它们的共同作用下使废 LFP 正极材料高效溶解,生成水溶性锂化合物和草酸亚铁,在最佳条件下,锂和磷的浸出率分别为 99.19%和 96.28%,而铁的浸出率仅为 0.2%.后续对浸出液进行了浓缩和结晶,能够获得纯度为 99.62%的 Li_3PO_4 产品.然而,这种方法需要一系列复杂的工艺步骤,对设备要求较高,期间需要进行多次萃取和洗涤,这将会消耗大量的能源和溶剂,增加生产成本.

Xu 等[104]以 CO_2 为浸取剂,H_2O_2 为氧化剂.CO_2 溶于水可以生成 H_2CO_3,由于其弱酸性,使得 Fe、P 元素的浸出较低,保证了锂浸出的高选择性,同时可直接生成 Li_2CO_3 产品,总回收率可达到 96.5%.利用 CO_2 作为浸取剂,操作简单,无需强酸强碱及额外的沉淀剂,从而避免了高盐废水的产生,显著降低了后续废水处理的压力.此外,CO_2 的有效固定也有助于减少碳排放,对环境保护具有积极意义.

此外,生物浸出技术也是一种绿色、环保的选择性提锂方法.Mahandra 等[105]使用硫杆菌进行辅助浸出,这种嗜中性微生物对含金属介质具有较好适应性,有助于提高锂的回收率.在近中性的 pH 值条件下,微生物可以选择性地回收约 65%的锂,并通过补充细菌培养物提高选择性回收锂的能力,最高可达 98%.但是,该方法中所使用的细菌培养周期较长,受环境条件影响较大,因此对操作条件的要求更加苛刻.

有机溶剂浸出法通过选择合适的溶剂,可以实现对锂的高效提取,同时能减少其他金属的干扰.而二氧化碳的利用则为锂的提取提供了一种更加绿色的替代方案,利用二氧化碳溶于水形成的弱酸性环境,可以有效减少其他杂质的溶解,提高锂浸出的选择性,从而在较低能耗下实现锂的选择性回收.生物浸出技术则利用了微生物的代谢作用,是一种可持续的锂提取方式,这种方法减少了化学试剂的使用,符合绿色化学的准则.上述几种方法都可以实现锂的高效回收利用,为未来探索磷酸铁锂电池中选择性浸出锂的方法提供新的思路.

2　不同方法的性能评估

如表 1 所示为不同选择性浸出方法的优缺点对比.随后,从技术经济分析和环境效益两方面对不同方法进行对比.

表 1　选择性浸出方法的优缺点对比

Table 1　Comparison of the advantages and disadvantages of selective leaching methods

浸出方法	优点	缺点
化学氧化法	能够有效抑制铁的浸出,实现锂和铁选择性分离	可能产生有害废物,对环境造成影响
酸辅助浸出法	节约资源,降低成本;有机酸能减少环境污染,与氧化剂联合使用有效降低了酸的使用量,减少有害气体的产生	对回收设备造成不可逆的腐蚀;无机酸易产生有害气体和酸雾,降低电池寿命,可能增加处理成本
电化学法	电解液可循环使用,减少了物料需求,从而高效提锂,避免其他成分干扰;节约资源,降低成本	消耗电能,可能增加能源使用成本;损耗电极材料,缩短使用寿命,需要进行定期维护
高温焙烧法	回收方法简单,有效提取废 LFP 中的锂,有利于资源的再利用	能耗要求高,工艺相对复杂,可能造成能源浪费;设备复杂,操作难度较大,会使投资成本增加并对操作人员的要求较高;产生废气,污染环境
机械化学法	不添加酸、碱试剂,所需设备简单,投资成本较低,操作过程相对安全,较适合工业化应用	能耗可能较高,产生固废物质,使处理成本增加,造成环境负担;对设备造成磨损,增加维护成本

2.1　技术经济分析

化学氧化法通过控制氧化条件以提升氧化还原电位,从而实现锂离子的选择性提取,对氧化剂要求较高.化学品的消耗增加了投资成本,虽然对设备的投资要求不高,但整体成本偏高.但该方法反应效率较高且操作简单稳定,适用于工业化应用.酸辅助浸出法主要依靠酸源降低溶液 pH 值,再配合碱性溶液进行中和从而有效提锂.酸性药剂的价格相对低廉,却增加了生产的运行成本,同时酸性药剂的持续投入可能会造成设备损失,增加了处理成本.这种方

法工艺成熟,操作相对简单,也适用于大规模的生产.电化学法是一种绿色回收方法,其电解液的循环使用可以大大减少物料的消耗,减少杂质干扰,但是对于设备投资要求较高,并且运行时间较长,明显增加了能源成本.此外,损耗的电极材料使用寿命较短,并且需要定期维护.高温焙烧的回收方法简单且有效,锂回收效率较高,但是设备投资高,运行能耗大,同时工艺复杂,对操作人员要求严格.机械化学法无需添加酸、碱试剂,所需设备简单,投资成本较低,因此该方法较适合工业化应用.但是机械破碎过程的耗能较高,会造成设备磨损,增加维护成本,同时所产生的固体废物增加了处理成本.

因此,从技术经济性分析,酸辅助浸出法具有较低的操作成本和较成熟的工业化应用潜力,非常适合大规模回收,但废酸的产生同样增加了处理成本;电化学法虽然较为绿色环保,但设备投入和能耗限制其经济性;高温焙烧法虽然效率较高,但是能耗和投资成本也同样较高;此外,机械化学法虽然投资成本较低,但是其能耗需求较高,并且产生的固体废物也会增加处理成本;在这些方法中,化学氧化法在平衡成本和操作方面均表现良好,具有较大发展潜力.

2.2 环境效益分析

化学氧化法所产生的废弃氧化物或残渣需要妥善处理,否则可能污染土壤和水源.同时,在反应过程中可能会释放一些有害气体,对环境造成严重影响.酸辅助浸出法所产生的酸液副产品和废酸的排放是造成环境污染的主要原因,其次无机酸的使用将会产生有害气体和酸雾.这些废弃物如果未进行妥善处理,可能会导致水污染和酸碱环境被破坏,最终影响生物的生长.电化学法无需使用大量化学药品,电解液可以循环使用,污染物的排放量较少,相对更加绿色环保.高温焙烧法在反应时会产生大量有害气体,对大气环境构成威胁,造成环境负担,甚至会对生命造成威胁.最后,机械化学法在反应过程中同样会产生大量固体废物及粉尘,具有一定的环境隐患.

因此,从环境效益分析来看,化学氧化法和酸辅助浸出法会不可避免地生成氧化产物及酸液副产品,高温焙烧法则与火法冶金技术相同,反应过程中会产生大量有害气体.机械化学法则造成固体废物的产生,若不及时处理,会给环境造成不可估量的后果,相比较而言,电化学法污染排放最少,表现出较为优异的绿色特性.

3 结语

由于我国新能源产业的持续发展,LFP 电池的需求量也不断增长,废旧 LFP 电池的回收利用已成为研究的焦点,由此衍生出多种技术方法,这些浸出技术都展现出其独特的优势和适用场景.化学氧化法操作简单,具有较大的应用前景,能够有效抑制铁的浸出,实现锂和铁的选择性分离,但大量氧化剂的使用可能产生额外的有害废物,对环境造成一定负担;酸辅助浸出法可以节约资源,与氧化剂联合使用有效降低了酸的使用量,减少有害气体的产生,但酸液的使用对回收设备造成不可逆的腐蚀,增加处理成本;电化学方法能够高效、清洁地回收废旧 LFP 电池中的锂,但需要消耗大量电能,增加能源使用成本并且电极材料的寿命不稳定,需要进行定期维护;高温焙烧法的回收流程简单,能有效提取废旧磷酸铁锂电池中的锂,但其能耗高、工艺复杂,会导致能源浪费和增加投资成本,同时所产生的废气会造成环境污染且对操作人员的要求较高;机械化学法无污染、设备简单、投资成本低,但能耗仍然较高,而产生的废弃物也需要额外处理,可能增加处理成本和环境负担.

目前尚未有一种单一的浸出方法可以完全满足废旧磷酸铁锂电池中锂的高效回收需求.因此,后续可能需要综合考量不同技术方法的优势,进行工艺组合,以构建更高效和环保的废旧电池处理方案.这些技术的结合与发展,不仅有助于提高锂资源的回收效率,推动电池回收产业的可持续发展,还为实现循环经济和资源再利用提供了新的思路和方法.随着技术的不断进步和优化,未来有望在磷酸铁锂电池回收领域实现更高的经济效益和环境效益.展望未来,结合新质生产力的理念,研究者可以进一步探索和开发环保高效的选择性提锂浸出方法,这将有助于在实现废旧电池中锂高效回收的同时,降低能源消耗和环境负担.通过持续的研究和创新,有望找到更加可持续的处理方案,将废旧磷酸铁锂电池的处理纳入循环经济模式,最大化回收利用废旧电池中的锂等有价值金属,减少对资源的依赖,为电池行业的可持续发展提供有力支持,从而实现新质生

产力的良性循环.综上所述,未来的废旧磷酸铁锂电池选择性浸出回收技术应当紧紧围绕绿色、清洁、高效和经济的主题展开,以实现废旧磷酸铁锂电池的可持续综合回收利用.

参考文献：

[1] Dobó Z, Dinh T, Kulcsár T. A review on recycling of spent lithium−ion batteries [J]. Energy Reports, 2023,9:6362−6395.

[2] Wang Y, Goikolea E, de Larramendi I R, et al. Recycling methods for different cathode chemistries−A critical review [J]. Journal of Energy Storage, 2022,56:106053.

[3] Du K, Ang E H, Wu X, et al. Progresses in sustainable recycling technology of spent lithium−ion batteries [J]. Energy & Environmental Materials, 2022,5(4):1012−1036.

[4] Chen W L, Chen C, Xiao H, et al. Recovery of Li_2CO_3 from spent $LiFePO_4$ by using a novel impurity elimination process [J]. Molecules, 2023,28(9):3902.

[5] Makwarimba C P, Tang M, Peng Y, et al. Assessment of recycling methods and processes for lithium−ion batteries [J]. iScience, 2022,25(5):104321.

[6] 豆咏琪,宋小龙,庄绪宁,等.退役磷酸铁锂电池梯次利用生命周期评价与碳减排情景分析 [J]. 中国环境科学, 2024,44(7):4091−4100.
Dou Y Q, Song X L, Zhuang X N, et al. Life cycle assessment and carbon reduction scenario analysis of retired lithium iron phosphate batteries for cascade utilization [J]. China Environmental Science, 2024,44(7):4091−4100.

[7] Luo B Y, Xu B, Yan Q X, et al. Advances and challenges in recycling spent $LiFePO_4$batteries [J]. Separation and Purification Technology, 2025,362:131780.

[8] Hu G, Gong Y, Peng Z, et al. Direct recycling strategy for spent lithium iron phosphate powder: An efficient and wastewater−free process [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022,10(35):11606−11616.

[9] 贾志杰,高　峰,杜世伟,等.磷酸铁锂电池不同应用场景的生命周期评价 [J]. 中国环境科学, 2022,42(4):1975−1984.
Jia Z J, Gao F, Du S W, et al. Life cycle assessment of lithium iron phosphate battery in different utilization scenarios [J]. China Environmental Science, 2024,44(7):4091−4100.

[10] Kumar J, Neiber R R, Park J, et al. Recent progress in sustainable recycling of $LiFePO_4$−type lithium−ion batteries: Strategies for highly selective lithium recovery [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431:133993.

[11] 靳　星,贾美丽,杜　浩,等.废旧磷酸铁锂正极材料回收再生研究进展 [J]. 有色金属工程, 2020,10(11):64−72.
Jin X, Jia M L, Du H, et al. Research progress on recovery of spent lithium iron phosphate cathode materials [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020,10(11):64−72.

[12] Saju D, Ebenezer J, Chandran N, et al. Recycling of lithium iron phosphate cathode materials from spent lithium−ion batteries: A mini−review [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(30):11768−11783.

[13] Yang C, Zhang J, Jing Q, et al. Recovery and regeneration of $LiFePO_4$ from spent lithium−ion batteries via a novel pretreatment process [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2021,28:1478−1487.

[14] 朱国辉,还红先,于大伟,等.废旧锂离子电池选择性提锂 [J]. 化学进展, 2023,35(2):287.
Zhu G H, Huan H X, Yu D W, et al. Selective recovery of lithium from spent lithium−ion batteries [J]. Progress in Chemistry, 2023,35:1478−1487.

[15] Hsiang H I, Chen W Y. Electrochemical properties and the adsorption of lithium ions in the brine of lithium−ion sieves prepared from spent lithium iron phosphate batteries [J]. Sustainability, 2022,14(23):16235.

[16] Zhou M, Liu K, Wei M, et al. Recovery of lithium iron phosphate by specific ultrasonic cavitation parameters [J]. Sustainability, 2022,14(6):3390.

[17] Tao Y, Sun T, Wang Z. Uncovering various paths for environmentally recycling lithium iron phosphate batteries through life cycle assessment [J]. Journal of Cleaner Production, 2023,393:136263.

[18] 权朝明,王　敏,彭正军,等.废旧磷酸铁锂电池正极材料回收利用技术研究进展 [J]. 绿色矿冶, 2023,39(1):65−74.
Quan C M, Wang M, Peng Z J, et al. Research progress on recycling and utilization of cathode materials for spent lithium iron phosphate batteries [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2023,39(1):65−74.

[19] Wang L, Shen Y, Liu Y, et al. Electrochemical restoration of battery materials guided by synchrotron radiation technology for sustainable lithium−ion batteries [J]. Small Methods, 2023:2201658.

[20] 牛　飞,徐文彬,谭　杰,等.废旧磷酸铁锂电池再生及湿法回收技术研究进展 [J]. 矿冶工程, 2022,42(6):146−152.
Niu F, Xu W B, Tan J, et al. Research progress on regeneration and hydrometallurgical recovery techniques for spent $LiFePO_4$−Type Lithium−ion batteries [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022,42(6):146−152.

[21] Wu X, Ma J, Wang J, et al. Progress, key issues, and future prospects for Li−Ion battery Recycling [J]. Global Challenges, 2022,6(12):2200067.

[22] Tong Z, Ren X, Ni M, et al. Review of ultrasound−assisted recycling and utilization of cathode materials from spent lithium−ion batteries: State−of−the−art and outlook [J]. Energy & Fuels, 2023,37(19):14574−14588.

[23] Gao P, Yuan P, Yue T, et al. Recycling metal resources from various spent batteries to prepare electrode materials for energy storage: A critical review [J]. Journal of Energy Storage, 2023,68:107652.

[24] Zhao T, Li W, Traversy M, et al. A review on the recycling of spent lithium iron phosphate batteries [J]. Journal of Environmental Management, 2024,351:119670.

[25] 肖明军.废旧磷酸铁锂电池材料的回收应用研究进展 [J]. 材料工程, 2025,53(7):132−141.
Xiao M J. Research progress in recycling and application of waste lithium iron phosphate battery materials [J]. Journal of Materials Engineering, 2025,53(7):132−141.

[26] Kumar J, Shen X, Li B, et al. Selective recovery of Li and $FePO_4$ from spent $LiFePO_4$ cathode scraps by organic acids and the properties of the regenerated $LiFePO_4$ [J]. Waste Management, 2020,113:32−40.

[27] Jiang S, Li X, Gao Q, et al. Review on full-component green recycling of spent lithium iron phosphate cathode materials: From the perspective of economy and efficiency [J]. Separation and Purification Technology, 2023,324:124630.

[28] Wang R, Zhang Y, Sun K, et al. Emerging green technologies for recovery and reuse of spent lithium-ion batteries-a review [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022,10:17053-17076.

[29] Yan K, Chen Q, Zhang Z, et al. A closed-loop process for high-value regeneration of spent $LiFePO_4$ cathodes after selective aluminium precipitation [J]. Green Chemistry, 2023,25(22):9156-9166.

[30] Wu J, Xiao L, Shen L, et al. Recent advancements in hydrometallurgical recycling technologies of spent lithium-ion battery cathode materials [J]. Rare Metals, 2024,43(3):879-899.

[31] Larouche F, Tedjar F, Amouzegar K, et al. Progress and status of hydrometallurgical and direct recycling of Li-ion batteries and beyond [J]. Materials, 2020,13(3):801.

[32] Vasconcelos D S, Tenório J A S, Botelho Junior A B, et al. Circular recycling strategies for LFP batteries: A review focusing on hydrometallurgy sustainable processing [J]. Metals, 2023,13(3):543.

[33] 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, 2023,67:107551.

[34] Assefi M, Maroufi S, Yamauchi Y, et al. Pyrometallurgical recycling of Li-ion, Ni-Cd and Ni-MH batteries: A minireview [J]. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2020,24:26-31.

[35] Makuza B, Tian Q, Guo X, et al. Pyrometallurgical options for recycling spent lithium-ion batteries: A comprehensive review [J]. Journal of Power Sources, 2021,491:229622.

[36] Lai Y, Zhu X, Xu M, et al. Recycling of spent $LiFePO_4$ batteries by oxidizing roasting: Kinetic analysis and thermal conversion mechanism [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(5):110799.

[37] Shekhar A R, Parekh M H, Pol V G. Worldwide ubiquitous utilization of lithium-ion batteries: What we have done, are doing, and could do safely once they are dead? [J]. Journal of Power Sources, 2022,523: 231015.

[38] Jung J C Y, Sui P C, Zhang J. A review of recycling spent lithium-ion battery cathode materials using hydrometallurgical treatments [J]. Journal of Energy Storage, 2021,35:102217.

[39] Xu Y, Zhang B, Ge Z, et al. Advances and perspectives towards spent $LiFePO_4$battery recycling [J]. Journal of Cleaner Production, 2023: 140077.

[40] Latini D, Vaccari M, Lagnoni M, et al. A comprehensive review and classification of unit operations with assessment of outputs quality in lithium-ion battery recycling [J]. Journal of Power Sources, 2022,546: 231979.

[41] Fan M C, Zhao Y, Kang Y Q, et al. Room-temperature extraction of individual elements from charged spent $LiFePO_4$ batteries [J]. Rare Metals, 2022,41(5):1595-1604.

[42] Qiu X, Zhang B, Xu Y, et al. Enabling the sustainable recycling of $LiFePO_4$ from spent lithium-ion batteries [J]. Green Chemistry, 2022, 24(6):2506-2515.

[43] Jing Q, Zhang J, Liu Y, et al. E-pH diagrams for the Li-Fe-P-H_2O system from 298 to 473K: thermodynamic analysis and application to the wet chemical processes of the $LiFePO_4$ cathode material [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019,123(23):14207-14215.

[44] Liu K, Wang J, Wang M, et al. Low-carbon recycling of spent lithium iron phosphate batteries via a hydro-oxygen repair route [J]. Green Chemistry, 2023,25(17):6642-6651.

[45] 杨鹏飞,张 升,蓝峻峰,等.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 [J]. 湿法冶金, 2025,44(5): 620-625.
Yang P F, Zhang S, Lan J F, et al. Efficient and selective recovery mechanism of lithium from spent $LiFePO_4$ batteries Using Hydrogen Peroxide Oxidative Leaching Method [J]. Hydrometallurgy of China, 2025,44(5):620-625.

[46] Xu Y, Qiu X, Zhang B, et al. Start from the source: direct treatment of a degraded $LiFePO_4$cathode for efficient recycling of spent lithium-ion batteries [J]. Green Chemistry, 2022,24(19):7448-7457.

[47] Chen X, Yuan L, Yan S, et al. Self-activation of Ferro-chemistry based advanced oxidation process towards in-situ recycling of spent $LiFePO_4$ batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2023:144343.

[48] Zhou H X, Luo Z Y, Wang S, et al. A mild closed-loop process for lithium-iron separation and cathode materials regeneration from spent $LiFePO_4$ batteries [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 315:123742.

[49] Dai Y, Xu Z, Hua D, et al. Theoretical-molar Fe^{3+} recovering lithium from spent $LiFePO_4$ batteries: an acid-free, efficient, and selective process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,396:122707.

[50] 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, 2022,319:115740.

[51] Liu G, Liu Z, Gu J, et al. A facile new process for the efficient conversion of spent $LiFePO_4$ batteries via $(NH_4)_2S_2O_8$-assisted mechanochemical activation coupled with water leaching [J]. Chemical Engineering Journal, 2023:144265.

[52] Sun F, Gao M, Jiao W, et al. A novel acid-free leaching route of recovering Li_2CO_3 and $FePO_4$ from spent $LiFePO_4$ black powder [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023,965:171429.

[53] Shentu H, Xiang B, Cheng Y J, et al. A fast and efficient method for selective extraction of lithium from spent lithium iron phosphate battery [J]. Environmental Technology & Innovation, 2021,23:101569.

[54] Peng D, Zhang J, Zou J, et al. Closed-loop regeneration of $LiFePO_4$ from spent lithium-ion batteries: A “feed three birds with one scone” strategy toward advanced cathode materials [J]. Journal of Cleaner Production, 2021,316:128098.

[55] Liu Z, Zhang C, Ye M, et al. Closed-loop regeneration of a Spent $LiFePO_4$ cathode by integrating oxidative leaching and electrochemical relithiation [J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(11):14323-14334.

[56] Yue X H, Zhang C C, Zhang W B, et al. Recycling phosphorus from spent $LiFePO_4$ battery for multifunctional slow-release fertilizer preparation and simultaneous recovery of Lithium [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,426:131311.

[57] Zhang J, Hu J, Liu Y, et al. Sustainable and facile method for the selective recovery of lithium from cathode scrap of spent $LiFePO_4$ batteries [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019,7(6): 5626−5631.

[58] Liu P, Fei Z, Zhang Y, et al. Efficient oxidation approach for selective recovery of lithium from cathode materials of spent $LiFePO_4$ batteries [J]. Journal of Material, 2022,74(5):1934−1944.

[59] Kong Y, Yuan L, Liao Y, et al. Efficient separation and selective Li recycling of spent $LiFePO_4$ cathode [J]. Energy Mater, 2023,3:300053.

[60] Niu Y, Peng X, Li J, et al. Recovery of Li_2CO_3 and $FePO_4$ from spent $LiFePO_4$ by coupling technics of isomorphic substitution leaching and solvent extraction [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2023, 54:306−315.

[61] Yang W, Liu X, Zhou X, et al. Mechanism of selective lithium extraction from spent $LiFePO_4$ cathodes in oxidizing alkaline leaching system [J]. Separation and Purification Technology, 2024,329:125237.

[62] Jin H, Zhang J, Wang 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.

[63] Jin H, Zhang 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, 2023,460:141805.

[64] Wu D, Wang D, Liu Z, et al. Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries using oxidation pressure sulfuric acid leaching system [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022,32(6):2071−2079.

[65] 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.

[66] Ou Y, Yan S, Yuan L, et al. Novel strategy towards in−situ recycling of valuable metals from spent lithium−ion batteries through endogenous advanced oxidation process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 457:131818.

[67] Du J, Qing J, Fang K, et al. The priority leaching of lithium from spent $LiFePO_4$ cathode without the oxidization [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2024,202:107374.

[68] Liu K, Yang S, Lai F, et al. Application of $H_4P_2O_7$ as leaching acid in one−step selective recovery for metals from spent $LiFePO_4$ batteries [J]. Ionics, 2021,27:5127−5135.

[69] Zhang Z, Tang J, Su M, et al. Design and optimization of an economically viable and highly efficient strategy for Li recycling from spent $LiFePO_4$ batteries [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023,11(45):16124−16132.

[70] Chen W L, Chen C, Xiao H, et al. Recovery of Li_2CO_3 from spent $LiFePO_4$ by using a novel impurity elimination process [J]. Molecules, 2023,28(9):3902.

[71] Li H Y, Ye H, Sun C M, 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.

[72] 盛莉莉,周自圆,陈安琪,等.盐酸−双氧水浸出废旧磷酸铁锂电池正极材料中锂的研究 [J]. 盐湖研究, 2025,33(1):87−92.
Sheng L L, Zhou Z Y, Chen A Q, et al. Experimental study on leaching of lithium from the cathode materials of spent lithium iron phosphate batterieswith hydrochloric acid and hydrogen peroxide [J]. Journal of Salt Lake Research, 2025,33(1):87−92.

[73] 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.

[74] Yan T, Zhong S, Zhou M, et al. High−efficiency method for recycling lithium from spent $LiFePO_4$ cathode [J]. Nanotechnology Reviews, 2020,9(1):1586−1593.

[75] Gerold E, Lerchbammer R, Strnad C, et al. Towards a sustainable approach using mineral or carboxylic acid to recover lithium from lithium iron phosphate batteries [J]. Hydrometallurgy, 2023,222: 106187.

[76] Zhang X, Liu Z, Qu D. Proof−of−Concept study of ion−exchange method for the recycling of $LiFePO_4$ cathode [J]. Waste Management, 2023,157:1−7.

[77] Zhao T, Marthi R, Mahandra H, et al. Direct selective leaching of lithium from industrial−grade black mass of waste lithium−ion batteries containing $LiFePO_4$ cathodes [J]. Waste Management, 2023, 171:134−142.

[78] Mahandra H, Ghahreman A. A sustainable process for selective recovery of lithium as lithium phosphate from spent $LiFePO_4$ batteries [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2021,175:105883.

[79] Ji G, Ou X, Zhao R, et al. Efficient utilization of scrapped $LiFePO_4$ battery for novel synthesis of $Fe_2P_2O_7$/C as candidate anode materials [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2021,174:105802.

[80] Li Y, Dong L, Shi P, et al. Selective recovery of lithium from lithium iron phosphate [J]. Journal of Power Sources, 2024,598:234158.

[81] Li L, Bian Y, Zhang X, et al. A green and effective room−temperature recycling process of $LiFePO_4$ cathode materials for lithium−ion batteries [J]. Waste Management, 2019,85:437−444.

[82] Li R, Li Y, Dong L, et al. Study on selective recovery of lithium ions from lithium iron phosphate powder by electrochemical method [J]. Separation and Purification Technology, 2023,310:123133.

[83] Li Z, Liu D F, Xiong J, 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.

[84] Li Z, He L, Zhu Y, et al. A green and cost−effective method for production of LiOH from spent $LiFePO_4$ [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020,8(42):15915−15926.

[85] Zhang B, He L, Wang J, et al. Self−powered recycling of spent lithium iron phosphate batteries via triboelectric nanogenerator [J]. Energy & Environmental Science, 2023,16(9):3873−3884.

[86] Qin Z, Li X, Shen X, et al. Electrochemical selective lithium extraction and regeneration of spent lithium iron phosphate [J]. Waste Management, 2024,174:106−113.

[87] Zhu G, Yu D, Meugang E F, et al. Powder electrolysis for direct selective lithium recovery from spent $LiFePO_4$ materials [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2023,199:107282.

[88] Yang Y, Zhang J, Zhang H, et al. Simultaneous anodic de−lithiation/cathodic lithium−embedded regeneration method for recycling of spent $LiFePO_4$ battery [J]. Energy Storage Materials,

2024,65:103081.

[89] Zhao J, Zhou F, Wang H, et al. Recovery of lithium iron phosphate batteries through electrochemical oxidation in Na_2CO_3 solutions [J]. Journal of Power Sources, 2023,582:233562.

[90] Zhang B, Qu X, Chen X, et al. A sodium salt-assisted roasting approach followed by leaching for recovering spent $LiFePO_4$ batteries [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,424:127586.

[91] Chen Z, Shen C, Liu F, et al. Selective Separation and Recovery of Li from Spent $LiFePO_4$ Cathode Materials by Oxidation Roasting Followed by Low-Acid Pressure Leaching [J]. Metals, 2023,13(11): 1884.

[92] Zhang J, Hu W, Zou J, et al. Directional high-value regeneration of lithium, iron, and phosphorus from spent lithium iron phosphate batteries [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022,10(40): 13424-13434.

[93] 何君韦,许健斌,陈子轲,等.废旧磷酸铁锂电池钠盐焙烧提锂工艺[J]. 有色金属(冶炼部分), 2024,(7):85-90.
He J W, Xu J B, Chen Z K, et al. Lithium extraction process from spent $LiFePO_4$ batteries by sodium salt roasting [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2024,(7):85-90.

[94] Zhang L, Teng T, Xiao L, et al. Recovery of $LiFePO_4$ from used lithium-ion batteries by sodium-bisulphate-assisted roasting [J]. Journal of Cleaner Production, 2022,379:134748.

[95] Wen Q, Liu Q. High-Selective Lithium extraction from spent $LiFePO_4$ by battery roasting-water leaching method [J]. JOM, 2023,75(9): 3655-3662.

[96] Zhang J, Zou J, 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.

[97] Li X, Zhou F, Gao S, et al. NaOH-assisted low-temperature roasting to recover spent $LiFePO_4$ batteries [J]. Waste Management, 2022,153: 347-354.

[98] Li X, Gao S, Zhou F, et al. NaOH-Assisted Roasting for Corecovery of Spent $LiFePO_4$ and $LiCoO_2$ Batteries [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023,11(34):12695-12703.

[99] Wu L, Zhang F S, Zhang Z Y, et al. An environmentally friendly process for selective recovery of lithium and simultaneous synthesis of $LiFe_5O_8$ from spent $LiFePO_4$ battery by mechanochemical [J]. Journal of Cleaner Production, 2023,396:136504.

[100] Zhang Q, Fan E, Lin J, et al. Acid-free mechanochemical process to enhance the selective recycling of spent $LiFePO_4$ batteries [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023,443:130160.

[101] Liu Z, Liu G, Cheng L, et al. Ultra-fast mechanochemistry reaction process: An environmentally friendly instant recycling method for spent $LiFePO_4$ batteries [J]. Separation and Purification Technology, 2024,335:126174.

[102] Liu K, Liu L, Tan Q, 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.

[103] Liu C, Xu J, Yu J, et al. Integrating recycled valuable elements from spent $LiFePO_4$ batteries based on a dimethyl oxalate leaching system [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2024,200:107301.

[104] Xu C, Hu X, Yang Y, et al. Integrated process of CO_2 sequestration and recycling spent $LiFePO_4$ batteries [J]. Energy Storage Materials, 2023,60:102819.

[105] Mahandra H, Hein G, Faraji F, et al. A novel neutrophilic bacteria based process for selective $LiFePO_4$ cathode recycling [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2023,195:107015.

作者简介：李亚楠(2000-),女,山西大同人,西安建筑科技大学硕士研究生,主要从事废旧电池有价金属的回收与利用研究.发表论文 1 篇.lyn0525999@163.com.