

磷酸铁锂电池循环利用：从基础研究到产业化

王玥^{1,2}, 郑晓洪^{1,2}, 阮丁山³, 郑诗礼¹, 曹宏斌^{1,2}, 李长东³, 孙峙^{1,2*}

(1. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190; 2. 中国科学院化学化工科学数据中心, 北京 100190;
3. 广东邦普循环科技有限公司, 广东佛山 528137)

摘要: 磷酸铁锂 (LiFePO₄) 电池因其良好的循环性、高安全性、低成本在电动汽车和储能领域得到广泛应用, 市场保有量的持续增加引发了对废旧 LiFePO₄ 电池循环利用的更多重视; 然而 LiFePO₄ 自身的价值属性不突出、综合回收技术壁垒偏高, 导致废旧 LiFePO₄ 电池的高值回收仍是 LiFePO₄ 电池循环利用的关键问题。本文总结了 LiFePO₄ 电池的退役路径和再生利用路径, 从预处理、资源再生两方面梳理了 LiFePO₄ 正极废料再生利用的研究进展, 得出了直接再生更具应用潜能但仍处于技术初步研究阶段、间接再生适合原料复杂性较高或需要高价值资源储备情况的基本判断。着眼 LiFePO₄ 正极废料再生利用产业化发展, 识别出发展前提、发展关键、发展保障 3 个方面的产业化重要因素, 展示了 LiFePO₄ 全组分短程再生利用技术及其万吨级生产线应用案例。进一步阐述了退役电池残能检测、智能化拆解预处理、正极废料直接再生等 LiFePO₄ 电池循环利用技术的发展趋势, 原料来源及使用状况复杂、多种金属杂质精深脱除、正极材料更新换代等 LiFePO₄ 电池循环利用技术的应用挑战, 提出了规范管理并顺畅回收渠道、加快关键技术攻关与应用转化、加强宣传和推广力度以提高市场接受度等发展建议, 以畅通 LiFePO₄ 电池从基础研究到产业化的创新路径, 促进 LiFePO₄ 电池循环利用及关联产业绿色发展。

关键词: 磷酸铁锂电池; 回收; 预处理; 循环再生; 产业化

中图分类号: X7 文献标识码: A

Recycling of Lithium Iron Phosphate Batteries: From Fundamental Research to Industrialization

Wang Yue^{1,2}, Zheng Xiaohong^{1,2}, Ruan Dingshan³, Zheng Shili¹, Cao Hongbin^{1,2},
Li Changdong³, Sun Zhi^{1,2*}

(1. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. Chemistry & Chemical Engineering Data Center, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 3. Guangdong Brup Recycling Technology Co., Ltd., Foshan 528137, Guangdong, China)

Abstract: Lithium iron phosphate (LiFePO₄) batteries are widely used in electric vehicles and energy storage applications owing to their excellent cycling stability, high safety, and low cost. The continuous increase in market holdings has drawn greater attention to the recycling of used LiFePO₄ batteries. However, the inherent value attributes of LiFePO₄ are not prominent and the comprehensive recycling technology faces significant barriers; therefore, high-value recovery of used LiFePO₄ batteries remains a critical issue in the recycling of LiFePO₄ batteries. This study summarizes the retirement and regeneration pathways of LiFePO₄ batteries, reviewing the research progress in the regeneration of LiFePO₄ cathode wastes from the perspectives of pretreatment and resource regeneration. It concludes that direct regeneration has greater application potentials but remains at an initial research stage while indirect regeneration

收稿日期: 2024-04-15; 修回日期: 2024-07-31

通讯作者: *孙峙, 中国科学院过程工程研究所研究员, 研究方向为金属二次资源循环; E-mail: sunzhi@ipe.ac.cn

资助项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA0430105); 国家自然科学基金项目(52300238); 浙江省科技计划项目(2022C03074)

本刊网址: www.engineering.org.cn/ch/journal/sscae

is suitable for situations with complex raw materials or high-value resource reserves. Focusing on the industrial development of LiFePO_4 cathode waste regeneration, this study identifies three key factors for industrialization: prerequisites for development, critical development aspects, and developmental guarantees. It showcases the short-range recycling technology for all components of LiFePO_4 , along with application cases of production lines at the scale of ten thousand tons. Furthermore, it elaborates on trends in the development of lithium-ion battery recycling technologies, including residual energy detection for retired batteries, intelligent disassembly pretreatment, and direct regeneration of cathode wastes. The challenges faced in the application of LiFePO_4 battery recycling technologies include the complexity regarding raw material sources and usage conditions, the removal of various metal impurities, and the upgrading of cathode materials. Furthermore, the study proposes the following development recommendations: (1) establishing standardized management and efficient recovery channels, (2) accelerating breakthroughs in key technologies and their application conversion, and (3) enhancing publicity and promotion efforts to improve market acceptance. These strategies aim to streamline the innovation pathway of LiFePO_4 batteries from fundamental research to industrialization, promoting LiFePO_4 battery recycling and the green development of related industries.

Keywords: lithium iron phosphate batteries; recycle; pretreatment; regeneration; industrialization

一、前言

近年来，全球范围内正在经历由汽车电动化、新型储能技术引领的绿色能源革命。与此同时，我国提出了“双碳”战略目标，积极推动传统化石能源、新能源生产及消费结构的优化调整，致力于能源体系的低碳转型^[1-3]。在这一背景下，我国新能源汽车、储能等产业得到了迅猛发展。锂离子电池作为新能源汽车、新能源储能设备的核心部件，在绿色能源发展中发挥着关键作用，成为推动能源低碳转型的要素之一^[4-6]。其中，磷酸铁锂（ LiFePO_4 ）电池具有循环性能优、安全性高、生产成本低的特点，在动力电池、储能等领域的应用景气度持续上升^[7-9]，如国内 LiFePO_4 电池的新能源汽车装车占有率达到 70%（截至 2024 年 4 月）^[10]。

然而，繁荣的新能源市场^[11-13]在为 LiFePO_4 电池带来极大发展机遇的同时，引发了潜在的问题。鉴于 LiFePO_4 电池 5~8 年的使用寿命^[14]，第一批电池退役潮即将到来。若废电池被不当处理，不仅会释放重金属，含 F、P 等物质的污染物，对居民健康和环境质量造成威胁^[15]，还会造成电池中关键金属资源的浪费，不利于新能源行业的可持续发展^[16-18]。从环境效益、资源效益的角度可见，退役 LiFePO_4 电池的循环利用事关新能源行业健康可持续发展，逐渐成为行业关注的焦点，相关研究具有重大价值。

本文探讨 LiFePO_4 电池的退役路径和再生利用路径，梳理电池正极废料循环再生技术方面的基础研究进展，分析直接再生、间接再生路径的优劣势；归纳 LiFePO_4 电池正极废料循环再生技术从“实验室”向“产业化”转变的关键因素，剖析

LiFePO_4 全组分短程再生利用技术路线及其万吨级产业化应用进展；总结未来 LiFePO_4 电池循环利用产业化发展的技术趋势与面临的挑战，提出相应的技术与应用发展建议，以为我国 LiFePO_4 电池的循环利用体系建设提供参考。

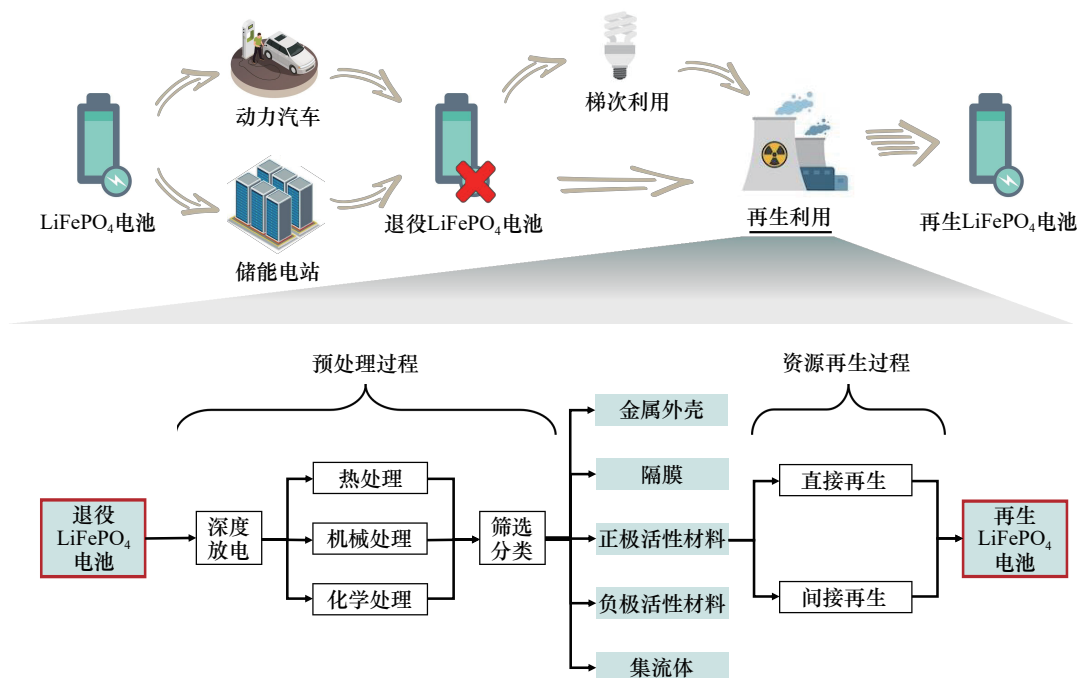
二、磷酸铁锂电池的退役与再生利用路径

（一）磷酸铁锂电池的退役路径

LiFePO_4 电池的退役路径主要指在当前阶段电池使用寿命结束后采取的措施。在电动汽车等领域， LiFePO_4 电池在容量衰减超过 20% 后无法满足性能需求，应进入退役状态。 LiFePO_4 电池的退役路径主要有梯次利用、再生利用（见图 1）^[19-21]。

梯次利用指在 LiFePO_4 电池达到设计寿命后，通过修复、改装、再制造等方式使其在适合的工作环境中持续使用的过程^[22]；通常在电池容量保持一定水平的前提下进行降级应用，应用后还需再次进入退役状态。具体地，容量衰减为 20%~40% 的电池通常符合梯次利用标准^[23,24]，适用于通信基站^[25]、太阳能路灯^[26]、不间断电源、其他小型储能装置等^[27,28]。中国铁塔股份有限公司在 LiFePO_4 电池的梯次利用方面成效突出^[29]：作为基站储能电池的重要用户，对梯次利用电池有着稳定且大宗的需求；在高密度配置的第五代移动通信基站中，大幅增加储能电池在“削峰填谷”过程中参与管理的充放电次数，使 LiFePO_4 电池的全周期成本优势得以放大；2015 年，在 12 个省份的 3000 多个基站上开展了梯次利用电池替换铅酸电池的试验，验证了梯次利用的安全性与技术可行性。

对于经历过一次或二次退役、容量衰减超过

图1 LiFePO₄电池的再生利用路径示意图

40%的LiFePO₄电池，需要转向再生利用。值得指出的是，梯次利用、再生利用不是单纯的上下游关系，而是可以并行开展，这为LiFePO₄电池的循环利用提供了多元化的路径选择，也将更有效地推动关联资源的循环利用以增强可持续发展能力^[30]。

（二）磷酸铁锂电池的再生利用路径

LiFePO₄电池的再生利用指经历一次或二次退役的电池经过特定的处理和回收工艺完成可再利用材料的提取，实现资源的循环利用（见图1）。再生利用有助于减少环境污染并降低对电池原材料的依赖性。

预处理过程是退役LiFePO₄电池再生利用的第一个环节。退役电池含有易燃和有毒的化学物质，可能存在残余电量，若处置不当会导致火灾或爆炸等安全风险。预处理过程包括电池的深度放电、破碎拆解、筛选分类。合理拆分电池关键组分，可提高后续材料再生的效率和安全性，提升再生材料的质量，降低环境风险，便于后续资源的再生利用。

资源再生过程指对预处理后的组分进行进一步的回收再利用。LiFePO₄电池由外壳、集流体、正/负极活性材料、隔膜、电解液等组成，各部分的回收都得到广泛关注。①隔膜是锂离子电池的重要组

成部分，通过物理、化学方法开展回收处理，提取有价值的材料或制备再生隔膜。②集流体是锂离子电池中用于收集和传导电流的部分，通常由铜箔和铝箔组成，相应回收过程简单，通过拆解、破碎、筛分等预处理过程实现材料的再生利用。③负极活性材料由石墨、Si等材料组成，相较集流体和隔膜具有更高的回收价值，通过热解、化学浸出等方法实现负极材料的再生利用。④正极活性材料即为LiFePO₄，是电池中成本占比最高的部分，也是高品位的二次锂资源，开展回收将有效缓解锂资源的供应问题。因此，回收正极材料相比回收其他组件更具价值，是学术界和工业界共同关注的热点与难点。

正极材料的回收价值表现在含有的Li、P、Fe。现有的回收技术多以高价值的Li元素为主要回收目标，通过碳酸锂（Li₂CO₃）^[31]、磷酸锂（Li₃PO₄）等形式予以回收；P、Fe相关的回收产品较为多样^[32,33]，如化肥^[34]、水泥^[35]、磷酸铁（FePO₄）等。然而，除了FePO₄，其他回收产品均存在价格偏低，P、Fe元素难以同时利用的问题。为此，以Li₂CO₃/FePO₄为核心产品的LiFePO₄再生利用工艺路线更具经济前景，契合关键材料可持续发展策略。随着技术进步、需求增加，LiFePO₄电池的再生利用将成为兼顾能源转型、环境保护的重要应用方式。

三、磷酸铁锂正极废料再生利用研究进展

(一) 预处理

预处理是LiFePO₄正极废料再生利用的前置环节，其处理质量与效率直接影响整个再生利用流程。例如，正极活性材料与铝箔之间通常存在具有强黏附力且难以去除的聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚酰亚胺、聚丙烯酸等有机黏合剂^[36-39]，若有机黏合剂去除不净，极易转变为外源性杂质而影响再生材料的质量^[40]。LiFePO₄正极废料在进行再生利用前需与集流体分离^[41,42]，将集流体与正极材料分离的常用方法有热处理法、机械处理法、化学处理法。

1. 热处理

热处理法^[43]针对PVDF的热力学性质，在高温条件下使PVDF完全热解，从而完全脱除PVDF，弱化F、P等杂质对后续流程的影响。然而，LiFePO₄在有氧环境下热解时极易发生氧化分解，需要在保护气氛下进行热解才能维持活性材料的结构；在高温条件下还可能发生LiFePO₄与其他组分的反应，会对活性材料的分离与回收产生不可忽视的影响。耦合热应力和机械应力并用于分离正极材料与铝箔^[44]，成功将预处理温度从500℃降低至250℃，也将预处理时间缩短至传统方法的1/6，有效抑制了LiFePO₄在高温下可能发生的不可逆转变。

2. 机械处理

机械处理法针对电池中各组分的物理性质，利用破碎机、筛分机等机械设备，对退役LiFePO₄电池或极片直接进行物理性破碎，从而将电池中的不同成分进行有效分离，便于后续进行更精细的回收处理。然而，机械处理往往造成较大程度的正极活性材料损失，同时未对PVDF、有机电解液等杂质相进行有效脱除（仍黏附在正极活性物质表面），加大了后续循环再生过程的处理难度。

3. 化学处理

化学处理法基于待分离各组分的化学性质差异性，引入化学试剂实现正极活性材料与集流体的有效分离。常用的化学处理法分为有机试剂溶解法、碱溶法：前者^[45]基于N-甲基吡咯烷酮、N-二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等有机试剂对黏结剂具有的良好溶解性，实现正极活性材料与铝箔的物理分离；后者主要用于铝箔的脱除。Al是最容易残留在正极废料中的杂质成分，而且与有机相杂质不同，Al的

赋存状态与LiFePO₄相似导致难以通过物理分离手段进行彻底去除；铝箔和黏结剂的相互包裹也加大了Al去除的难度^[46,47]。可行的方法是用碱强化PVDF热裂解^[48]，即联合采用热处理法、化学处理法来降低后端正极废料再生的难度。

(二) 资源再生

LiFePO₄正极废料的资源再生过程主要通过直接再生、间接再生技术路径实现：前者在保持LiFePO₄原有结构完整的基础上，对LiFePO₄成分和结构进行修复，以恢复材料功能、实现材料的高效再利用^[49-51]；后者先从LiFePO₄正极废料中提取出有价金属元素，再将这些金属元素合成为新的前驱体或LiFePO₄产品，由此实现LiFePO₄材料的闭环再生^[52,53]。

1. 直接再生

直接再生的处理对象通常是退役LiFePO₄电池经预处理得到的正极极片或正极粉料，活性锂的流失和结构破裂是该类物料最主要的失效形式。直接再生过程实际上包括成分和结构的双重修复。成分修复通常通过补充外部的锂源来实现，常用的修复方法有固相修复法^[54,55]、液相修复法^[50,51,56,57]、电化学修复法^[49]。结构修复更多通过温度约900℃的煅烧来实现。

固相修复法将LiFePO₄正极废料与一定量的锂源、固态还原剂混合后进行高温焙烧，最终实现补锂再生。常用锂源有Li₂CO₃^[58-60]、氢氧化锂（LiOH）^[61]、草酸锂（Li₂C₂O₄）^[62]、醋酸锂（CH₃COOLi）^[63]等。通过固相修复法得到的再生材料，其性能通常受到修复温度、锂盐添加量、锂盐种类等因素的影响。分析不同温度下补锂所得再生材料的性能发现^[64]，相较于低温补锂（<350℃），高温补锂（>600℃）得到的LiFePO₄材料具有更好的结晶性和电化学性能。锂盐的添加量对再生材料物料、化学、电化学性能具有影响，若添加量不当会形成杂质相，进而影响再生材料的性能^[65]。锂源种类同样会对再生修复LiFePO₄材料的性能产生影响，如多功能有机锂盐（Li₂DHBN）作为锂源时能修复LiFePO₄材料的锂空位并形成均匀的非晶态导电碳涂层，修复性能优于Li₂CO₃，具有更高的经济效益^[50]。固相修复法具有短程高效的特性，在工业规模化应用时具有优势^[54]；但反应物均为固态，存在反应物接触不足的情况，

易发生再生LiFePO₄材料出现结构异构的问题。

液相修复法通常采用的锂源和还原剂均是液相，可在一定程度上克服固相修复过程易发生结构异构的问题，但涉及的调控因素更复杂，以还原剂的选择最为关键。利用柠檬酸作为还原剂将Fe³⁺还原为Fe²⁺，有效修复了正极废料中的杂质相缺陷，促进了Li⁺在正极材料中扩散，有效填补了锂空位缺陷以实现LiFePO₄材料的再生^[61]。为了降低还原剂的成本，采用低成本的乙醇作为溶剂和还原剂，同时以CH₃COOLi作为锂源，通过水热处理和煅烧工艺修复废弃的LiFePO₄^[57]。整体来看，固相修复、液相修复是目前常用的修复方法，具有操作简单、易于调控、工艺可扩展性强的优点。鉴于成分修复后的LiFePO₄材料均需约900℃高温下进行煅烧，固相修复法所需设备类型更为单一，而液相修复法需要的修复温度更低，在能耗方面具有显著优势。

鉴于LiFePO₄电池容量衰减的主要原因是正极活性材料中Li的流失^[66-68]，电化学修复法直接采用电能驱动补锂，以对LiFePO₄正极废料进行成分修复。基于电化学补锂的思路^[49]，由功能化补锂隔膜为再生电池提供额外的锂离子，补充了正极中的锂缺失并实现了极片的再生利用。类似地，利用含锂材料（如LiC₆、Li）与废旧LiFePO₄极片之间的自放电过程实现了室温下极片的补锂再生^[69]。然而，尽管极片直接再生具有药耗少、短程化、能耗低等优点，具有较强的工艺竞争力，但在实际应用中极片的失效原因复杂且不具有区域一致性，导致再生材料的性能不受控，需要基于先进表征手段明晰极片各区域的失效状态。相比之下，将正极粉料作为再生原料更加具有实用前景。例如，以锌板为阳极、废弃的LiFePO₄正极粉料悬浮液为阴极、锂盐水溶液为电解质，在H型电解槽中实现了电化学补锂^[70]。电化学修复法相较固相修复法、液相修复法对原料的要求更为严苛，也存在着塌陷通道在持续补锂方面的不确定性；但该工艺在创新应用方面具有较强的灵活性，利用电能直接驱动锂离子进行修复，避免了固相和液相修复过程中“电-热转化过程”的能量损失，是理论上能耗最低的修复方法。

2. 间接再生

间接再生法主要基于冶金思路，先将LiFePO₄正极废料中的Li、Fe、P进行提取分离，再将分离得到的产品合成LiFePO₄正极材料。其中，前端组分的

提取分离更受研究者的关注，而再合成过程与LiFePO₄生产端的合成过程具有技术同源性，在学术研究层面相对成熟。LiFePO₄中的Fe元素处于中间价态（+2价），理论上可通过氧化或还原方法将Fe从LiFePO₄中释放出来，进而打破具有优异稳定性的橄榄石型结构。对于热力学稳定的LiFePO₄，常规还原手段的效果并不理想。以Na₂CO₃作为活化剂破坏LiFePO₄的化学键，再在碳质材料、Na₂CO₃的共同作用下将LiFePO₄中的Fe²⁺还原为Fe单质，具有可行性^[71]。然而，将LiFePO₄中Fe还原为单质态所需能量极高，此种路径并非元素提取的优势选择。后续研究更多地将Fe以+2价或+3价的形式提取出来，即采用Li、Fe、P的全浸出路径或者选择性浸出路径。

全浸出路径最常用的化学试剂是无机酸，具有成本低、来源广泛的特点，在废锂离子电池中的有价金属提取方面得到广泛使用^[72]。例如，采用盐酸浸出LiFePO₄正极废料中的金属元素，实现Li、Fe的浸出效率均超过99%^[73]。然而，在强酸体系下废料中的Al、Cu等杂质也会进入浸出液，需要开展进一步净化；采用LiOH·H₂O作为除杂剂^[74]，既不向溶液体系中引入新物质，还能有效控制Al、Fe、P对锂产品的影响。在制备电池级产品时，SO₄²⁻、Cl⁻是需要严控的杂质组分，因而采用磷酸体系（而不是常用的硫酸和盐酸体系）从废LiFePO₄中提取元素更具优势。单一的磷酸体系酸性弱，并不能完全实现从LiFePO₄中提取Li、Fe，为此发展了磷酸（H₃PO₄）与草酸（H₂C₂O₂）的混酸体系^[75]，用于高效回收正极废料中Li、Fe、P。分析LiFePO₄在混酸体系下的浸出机理^[76]可见，磷酸能够使Li、Fe从橄榄石晶体结构中释放出来，而草酸在溶液中与Fe³⁺螯合可促进LiFePO₄结构的完全破坏。采用机械化学法强化低酸条件下的元素提取，可进一步提高磷酸体系下的原子经济性^[77]，如利用乙二胺四乙酸二钠（EDTA-2Na）作为共研磨剂时，稀磷酸可将Li、Fe全部浸出。LiFePO₄的橄榄石型结构非常稳定，为了在全元素提取时实现Li、Fe、P的高效浸出，需要消耗过量的酸或碱^[78]；而再将回收成分重新合成LiFePO₄正极材料时还需先合成前驱体，回收步骤冗长，能耗与药耗也不具优势性。

针对缩短LiFePO₄正极废料的再生流程、减少药剂消耗的需求，发展了一种定向转化的提取思路，可在保持FePO₄骨架成分不变的情况下，选择

性地将锂离子从 LiFePO_4 中脱出，进而实现组分的高选择性分离^[78]。这一过程需将 LiFePO_4 中的 Fe 从 +2 价氧化成为 +3 价并以固相 FePO_4 形式存续，同时将锂离子从原始晶格内脱出并转移至液相。已有的选择性浸出法主要包括氧化浸出法^[58,79]、氧化焙烧法、机械化学法、电化学法，前 3 种方法均是在氧化剂存在条件下给予氧化还原反应以驱动力，区别在于驱动力的形式不一。① 氧化浸出法在浸出过程中引入氧化剂，使 LiFePO_4 正极废料中的 Li 进入液相、 FePO_4 留在固体渣相中，方法应用的关键点是浸出过程中浸出剂与氧化剂的选择。例如，在氧气气氛下利用弱酸作为浸出剂可实现 Li 的选择性提取^[58,79]，基于这一原理提出了空气氧化-水浸工艺，实现了 Fe 氧化、Li 脱嵌的同时发生，最终 Li 提取率达到 99.3%。② 氧化焙烧法在氧化剂存在的环境下，由高温驱动 LiFePO_4 转化为 FePO_4 和相应的含锂化合物^[80,81]。然而， LiFePO_4 在氧化焙烧过程中并非简单地被氧化，而是经历多阶段的分解与再合成并最终生成 FePO_4 ^[82]。该方法应用时，焙烧过程需要较高温度，产品的附加值偏低，难以实现节能和增值利用；可在焙烧过程中引入煅烧盐（如硫酸盐、碳酸盐）^[83]，产生不同物化性质的中间产物，据此优化组分分离与提取。③ 机械化学法利用机械能驱动 LiFePO_4 电池废料发生固相氧化，进而实现 Li 的选择性提取^[84-86]，一般具有较高的原子经济性；还可驱动理论上或常规条件下难以实现的反应^[87]，如利用机械力驱动 Na 同构替代 LiFePO_4 电池正极废料中的 Li^[88]，实现了高选择性提取 Li 元素。④ 电化学法则通过控制电子的定向运动来实现电极材料的氧化还原过程，无需高温处理或使用酸

性试剂^[89]。有研究者在电化学修复再生的基础上，提出了一种将 LiFePO_4 的选择性提取 Li 与直接再生相结合的新思路^[90]：在电势驱动下，阳极发生 LiFePO_4 脱锂反应形成 FePO_4 ，而脱出的锂离子则嵌入至阴极失效的 LiFePO_4 中，实现修复再生。尽管电化学法具有药耗、能耗方面的优势，但在规模化工业应用方面仍面临挑战；尤其是 LiFePO_4 正极废料多为粉末形态，需要对粉末进行电极涂敷^[91]才能适应电化学法的提取过程，导致流程繁琐且处理量有限。浆料电解虽允许将 LiFePO_4 粉末作为原料进行提取^[89]，但存在局限性：浆料中的 LiFePO_4 颗粒仅能在与阳极表面接触的瞬间发生氧化。需要足够的搅拌速度或阳极表面积才能确保可接受的提取效率，而这些条件在实际工业过程中实现起来并不容易。

间接再生路径中的再合成过程与前端组分提取过程具有密切联系。若组分提取阶段采用 Li、Fe、P 全浸出路径，则需先制备磷铁前驱体，再进行补锂再生；若前端采用 Li 选择性浸出路径，后端对所得产品进行系统除杂后直接合成即可；从再生路径的节点数量来看，后者的流程更短。

3. 工艺对比

LiFePO_4 正极废料的直接再生、间接再生工艺流程及其环境经济性对比^[92,93]如图 2 和图 3 所示。直接再生路径流程短、效率高，在能耗、碳排放、收益方面具有显著优势；若利用可再生能源，相应成本将进一步降低，成为当前最具环境和经济优势的正极废料回收方法。然而，该方法对原料要求较高，且再生材料的性能一致性尚难以保证，需要进一步研究。相较之下，间接再生路径流程较长，尤

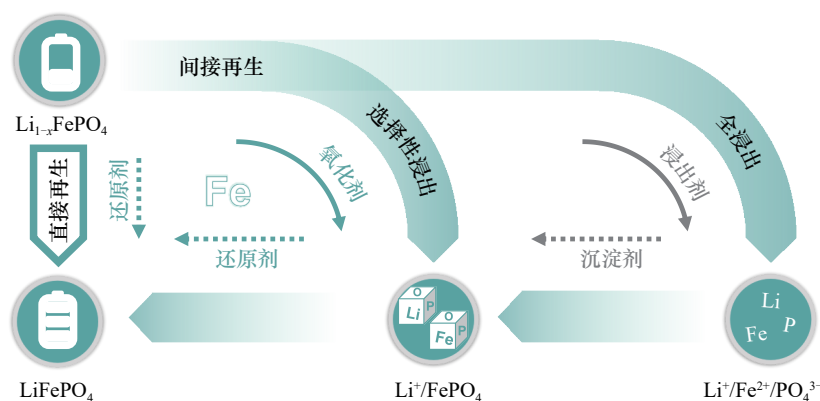


图 2 LiFePO_4 正极废料再生利用流程图

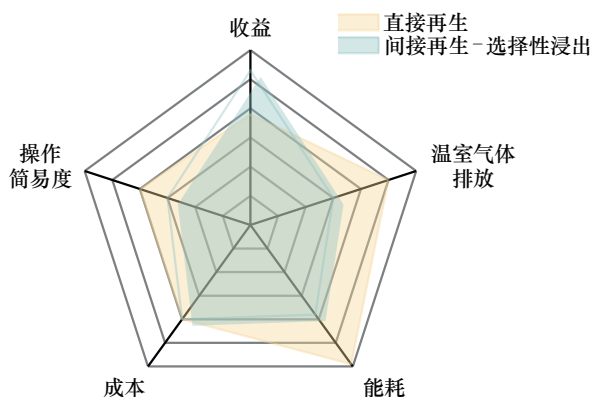


图3 LiFePO₄正极废料再生利用技术路径的环境经济性对比

其是全浸出路径的能耗和碳排放明显不具优势。此外，间接再生所需的初始投资、化学试剂和废物处理成本较高。当然，间接再生在原料适应性方面表现出色，适用场景更加广泛，能够忽略废料的结构缺陷。对于含复杂杂质元素的回收物料，通过选择性浸出LiFePO₄正极废料，不仅可以减少再生步骤，还能对杂质进行预分流，减轻后端的除杂压力。如果有效提高杂质去除率，后端产品纯度和潜在的收益将显著提升。

整体上，直接再生在经济性和环保性方面更具优势，但该技术仍处于初步研究阶段，间接再生则适用于原料复杂性高或需要高价值资源储备的情况；在具体选择再生技术方案时，需综合评估市场需求与资源情况以制定最佳的回收策略。

四、磷酸铁锂正极废料再生利用产业化发展

在退役LiFePO₄电池数量逐步增加的背景下，LiFePO₄再生利用技术进展较快，相关回收企业对LiFePO₄电池回收的关注度也在提高，这些有利因素加速了LiFePO₄正极废料再生利用的产业化进程。也要认识到，这一产业化过程并非是“实验室规模”的直接放大，而是技术、市场、政策、经济等维度的要素相互交织与融合的结果。

（一）产业化的重要因素

1. 发展前提

具备安全性、环保性、经济性是LiFePO₄正极废料再生利用产业化发展的必要前提。在产业化过程中，实验室、小规模试验开发的循环利用技术需

要与实际生产进行对接，理论研究成果也要经过适当的调整和优化才能适用于大规模生产，以显现成本控制、“三废”排放、安全性等方面的效能。LiFePO₄电池的回收过程涉及放电、拆解、粉碎、分选等预处理流程以及在高温、高酸性等极端环境下运行的资源提取流程；在设计这些流程时，需要严格遵守安全操作规程，防止有害物质泄漏或火灾等事故，也需采用专业的设备与工艺来确保操作人员安全和环境保护水平。LiFePO₄电池含有多类危险物质，回收过程产生的废气、废液等需经历多段后处理工序才能尽量消除环境污染隐患。当前，LiFePO₄电池的市场需求处于持续扩张阶段，为LiFePO₄电池循环利用产业化发展提供了市场空间和经济动力，但LiFePO₄电池原料价值不高，自身循环利用的经济效益有限；需将LiFePO₄电池生命全周期过程的成本和收益进行综合考虑，才能明晰产业化的经济性，增强可持续发展动力。

2. 发展关键

技术转化是产业化发展的关键环节、将研究阶段获得的成果转变为实际应用的过程，技术成熟度是评判技术转化成功与否的重要指标。在LiFePO₄正极废料的再生利用方面，直接再生、间接再生方法表现出不同的技术成熟度。直接再生尽管在经济性、环保性方面表现突出，但在原料的普适性方面存在局限性。与实验室研究环境相比，实际工业应用中LiFePO₄电池组成更加复杂，预处理工艺更为繁琐且难以标准化，很难获得成分一致性良好的LiFePO₄正极废料，直接加大了直接再生技术转化的难度。在LiFePO₄电池的再生利用技术产业化过程中，技术转化是不可或缺的关键环节。通过有效的技术转化，才能将实验室的创新成果转化为实际生产能力，提高LiFePO₄电池循环利用的水平。

3. 发展保障

稳定的资源循环生态链直接影响资源的供应、技术的可持续性、整个产业的效益，成为产业化发展质量的重要保障。从上游来看，Li、Fe、P等原材料供应直接影响LiFePO₄电池制造的持续性，间接影响电池废料的生成量与品质；若资源供应链受到干扰，如自然资源枯竭、受地缘政治因素或环境法规制约，将导致原材料的价格明显波动，进而影响电池的生产和使用、正极废料的再生利用。此外，LiFePO₄正极废料经过再生重新用于制造新电

池，若市场对再生材料产品的接受度和认可度不断上升，则整个循环生态链的稳定性得以增强。综合来看， LiFePO_4 正极废料再生利用的循环生态链需要上下游环节的密切协作，涉及上游原材料的稳定供应、电池生产过程优化、废料回收体系构建、下游再生材料的推广应用，如此才能通过高效的资源循环保障产业化发展的可持续性。

（二）产业化示例—— LiFePO_4 全组分短程再生利用技术

本研究团队长期致力于退役动力电池循环利用技术开发与应用，在国家自然科学基金项目、中国科学院重点部署项目的支持下，开发了具有自主知识产权的 LiFePO_4 全组分短程再生利用（IPE-BRUNP）技术。针对 LiFePO_4 正极废料成分复杂、一致性差的问题，基于选择性分离Li、 FePO_4 的间接再生路径，结合含锂溶液的产品化、磷铁浸出液的可控结晶、多种金属杂质定向调控技术的协同应用，实现了杂质的有效分流及去除，保障了回收效率和回收产品纯度，应用过程中Li的回收率超过90%，Fe、P的回收率也超过85%。IPE-BRUNP技术路线（见图4）为：通过预处理或其他途径获得的 LiFePO_4 正极废料，经氧化浸出后分为含锂溶液、铁磷渣，供给下游生产线；含锂溶液经过除杂和沉淀处理，最终成为电池级 Li_2CO_3 ；铁磷渣经过多次酸溶和再结晶，重新生长出满足粒度和杂质要求的电池级 FePO_4 产品，供给再生车间用作再次制造电池材料。IPE-BRUNP技术解决了利用电池回收得到的铁磷渣制备 FePO_4 与 LiFePO_4 的挑战，实现了 LiFePO_4 正极废料“回收-前驱体-正极材料”的定向循环。

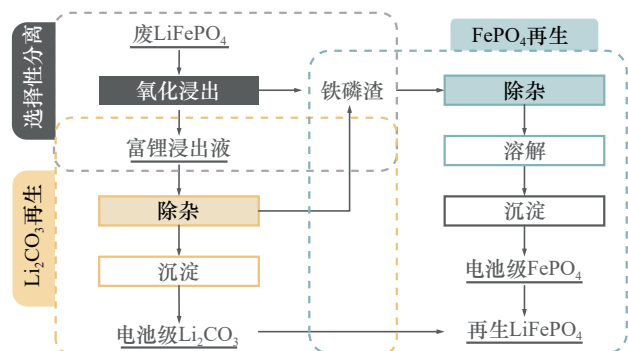


图4 IPE-BRUNP技术路线

IPE-BRUNP技术经过小试、中试、产业化的多级验证，已应用于位于湖北省宜昌市的万吨级 LiFePO_4 循环利用生产线。该生产线是宜昌邦普全链条一体化产业园的重要构成，2022年9月正式试生产，每年可回收 2×10^4 t废旧 LiFePO_4 电池、生产 1.6×10^4 t FePO_4 和4000 t Li_2CO_3 ；处理每吨 LiFePO_4 废料的的生产成本为0.92万元，产出 FePO_4 和 Li_2CO_3 的销售收益为4.27万元，表现出一定的经济效益和良好的发展潜力。在宜昌邦普全链条一体化产业园内，任一工序产生的“三废”都可在捕集后用作其他工序的原/辅料，实现了“三废”协同消纳和对碳排放的整体控制； LiFePO_4 电池从生产到回收再到再生产的循环生态链运行良好，体现了IPE-BRUNP技术产业化的稳健发展。

五、磷酸铁锂电池循环利用技术发展趋势与应用挑战

（一）磷酸铁锂电池循环利用技术发展趋势

1. 退役磷酸铁锂电池残能检测技术

针对退役 LiFePO_4 电池的残能检测技术用于准确评估退役电池在寿命终止后仍能提供的可用能量，是当前电池管理系统与循环利用领域的重要研究方向。后续，将结合电压、内阻、温度、容量等数据，构建更为精确的多维度评估模型，提高退役电池残能检测的准确性。应用机器学习、人工智能、数据分析与模式识别等技术，将显著提升电池状态估计的智能化水平。建立基于物联网技术的实时监测系统，用于电池状态的在线监测，为 LiFePO_4 电池的梯次利用、再生利用提供及时准确的数据支撑。推进残能检测技术的标准化，制定行业执行标准，有助于针对不同生产商的产品和技术进行互操作，扩大 LiFePO_4 电池回收与再利用的规模。协同发展残能检测技术、电池回收及再利用技术，促进形成更完善的电池生命周期管理体系，利于资源利用最大化。残能检测与环境影响评估相结合，也将优化电池回收方式，促进电池再制造和应用的可持续发展。继续提高残能检测技术的准确度、智能化、标准化水平，适应 LiFePO_4 电池回收与再利用的实际需求，深化电池材料的循环利用发展。

2. 智能化拆解预处理技术

LiFePO_4 电池的组成成分复杂，采用传统拆解

方式分离这些成分时通常回收效率低、环境污染风险大，若拆解过程处理不当还会引发火灾、爆炸等安全事故。探索应用人工智能、物联网、大数据等信息技术，将LiFePO₄电池回收从传统的人工拆解、机械化拆解转变为先进的自动化、智能化拆解，是LiFePO₄电池回收利用行业转型升级和高质量发展的必由之路。智能化拆解技术具有绿色环保、高效安全的特点，是未来动力电池回收领域的重要发展方向之一；将集成智能化感知与识别、自动化及智能控制、废物管理与资源回收、安全监控与预警等先进技术，提高拆解精度和回收利用率，保障拆解过程的安全性，减少环境污染并降低综合成本。LiFePO₄电池智能化拆解技术的发展，不仅可以推动电池回收产业的升级，还能带动包括拆解设备制造、回收材料处理在内的产业链整体发展。

3. 磷酸铁锂正极废料直接再生技术

随着LiFePO₄电池市场的不断扩大，LiFePO₄正极废料直接再生技术因其显著的经济性和环保价值而展现出广阔的应用前景。这一技术不仅在学术研究层面得到了广泛关注，还在试验阶段取得了良好进展，体现出实践应用潜力。同时，随着可再生能源和绿色制造技术受到更多重视，LiFePO₄正极废料直接再生技术采用更加短程高效的工艺，不仅可以降低能耗、控制碳排放，还能实现废料的高值化再生，为解决关键金属资源枯竭及资源开发带来的环境污染问题提供了可行方案。可以预见，该技术逐步完善后，将在整个电池回收领域发挥更加重要的作用，为新能源产业的持续健康发展提供关键支撑。

（二）磷酸铁锂电池循环利用技术应用挑战

1. 原料来源及使用状况复杂

退役的LiFePO₄电池可能来自电动汽车、储能设备、废旧电子产品等，多样化的应用场景导致退役电池的设计、规格、性能、失效等情况均有差异。这是循环利用技术产业化发展面临的“瓶颈”环节，需要投入更多的研发资源进行技术攻关。回收处理不当可能造成环境污染，原料来源的复杂化使相应风险更加难以预测和控制。此外，LiFePO₄电池的回收成本相对高，难以激发企业的回收积极性，叠加企业需要投入较多的研发资源以应对原料

的复杂性，导致循环利用技术成熟和产业化发展周期进一步拉长。鉴于原料的多样性和复杂性，制定统一的回收标准和流程难度较大，对LiFePO₄电池回收产业的规范化、规模化发展构成挑战。

2. 多种金属杂质精深脱除

多种金属杂质精深脱除是LiFePO₄电池回收技术应用时的重大挑战，解决程度将直接影响回收技术的成熟度与产业化进程。LiFePO₄电池中的Fe、Ni、Cu、Zn、Cr等金属杂质，与Li、Fe、P等主要回收材料在物理和化学性质上差异不明显，直接加大了提取和纯化的技术难度，也可能导致回收材料的纯度和质量下降并影响其市场价值和再利用性能。回收处理工艺需要增加额外的步骤和设备才能高效去除金属杂质，将消耗更多的能源和原材料，也提高工艺的复杂性和成本。在去除金属杂质的过程中，若处理不当可能产生废水、废气等污染物，将造成二次污染甚至重金属污染，对生态环境、作业人员健康构成潜在危害。如果金属杂质无法有效去除并残留在再生材料中，可能引发电池内部短路、热失控等安全隐患，从而制约回收技术的推广应用、降低后端产品的市场接受度与竞争力。

3. 正极材料更新换代

随着LiFePO₄正极材料的更新换代，元素掺杂、纳米化技术、表面处理改性工艺等已成为提升正极材料电化学性能和稳定性的主攻方向。这些改进技术虽然提高了电池的能量密度和综合性能，但增加了回收过程中相关材料分离和提纯的难度，不利于回收材料循环利用。在此情况下，为了确保回收材料的质量和纯度，需要采用更加复杂和精细的工艺流程。对应的回收技术也需进行创新和优化，才能适应新一代LiFePO₄正极材料的构成特点。不断提高回收工艺的精细化程度，才能更好地实现资源的高效再利用，确保电池性能提升并利于生命周期结束后开展回收与再利用。

六、磷酸铁锂电池循环利用技术与应用发展建议

（一）规范管理，顺畅回收渠道

LiFePO₄电池回收涉及多个环节、多个参与方，商业模式也未成熟，导致回收过程中存在信息不对

称、利益分配不均等问题，影响了电池回收产业的发展质量。建议加快研究和发布针对LiFePO₄电池回收的行业性规章，明确回收的责任主体、回收流程技术要求、环境保护标准等，为回收渠道的规范化管理提供直接依据；及时修订和完善《新能源汽车动力电池回收利用管理暂行办法》等政策文件^[94]，增加对LiFePO₄电池回收的具体规定和要求。同步建立针对LiFePO₄电池回收的监管机制，定期开展回收企业资质、回收流程、环境保护措施等方面的检查和评估，遏制非法回收和拆解行为，维护电池回收市场的良好秩序和环境安全。支持在新能源汽车销售点、维修站、充电站等场所设立废旧LiFePO₄电池回收站点，方便消费者投放废旧电池；鼓励电池生产企业、新能源汽车企业、电池回收企业建立合作关系，共建具有广泛覆盖度的回收网络，确保废旧电池得到全面回收和有效处理。

(二) 加快关键技术攻关与应用转化

关于废旧LiFePO₄电池的循环利用技术，学术层面研究趋于成熟，但应用转化仍存在诸多壁垒。鼓励回收企业加大LiFePO₄电池回收再利用的科技研发投入，整体性提高回收技术水平并驱动产业升级。以“产学研”协同形式，加强高校、科研院所、企业之间的深入合作，联合攻关回收技术产业化难题，推进LiFePO₄电池循环利用技术应用。聚焦LiFePO₄电池的精细化拆解、正极废料直接再生中的原料普适性等难点问题，建立LiFePO₄电池循环利用技术中试基地，为全行业技术研发成果提供试验验证条件，精准支撑产业化发展亟需。建立电池回收技术服务平台，为回收企业提供包括技术咨询、检测认证、标准制定在内的一站式服务，促进电池回收技术的成果转化和推广应用。优选具有技术实力和市场潜力的企业，支持开展LiFePO₄电池循环利用新技术的产业化应用，加快形成可复制、可推广的商业模式。加强回收行业人才培养和引进力度，优化高校、职业院校在LiFePO₄电池回收领域的专业设置和培养模式，同步加强专业知识和实践技能教育；提供优惠政策条件，吸引国际高端人才参与我国LiFePO₄电池回收技术的创新研发。

(三) 加强宣传和推广力度，提高市场接受度

我国在废旧电池循环利用方面的宣传力度不足，社会和公众对电池回收重要性的认识不深、自觉回收意识淡薄，使部分废旧电池被随意丢弃或不当处理，造成了一定程度的环境污染。建议加强宣传和推广力度，提高市场对循环利用LiFePO₄电池的认知与接受度；回收产业中各环节企业开展沟通与合作，联合推动退役LiFePO₄电池在储能等重点领域中的二次利用。开展环境保护教育活动，提高公众环境保护意识，积极在学校、社区、媒体普及废旧电池对环境的危害性以及回收再利用的重要性；通过多种形式展示LiFePO₄电池回收再利用的环境保护和经济效益、LiFePO₄电池循环利用的成功案例和示范项目，吸引全社会的关注和参与。

利益冲突声明

本文作者在此声明彼此之间不存在任何利益冲突或财务冲突。

Received date: April 15, 2024; **Revised date:** July 31, 2024

Corresponding author: Sun Zhi is a research fellow from the Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences. His major research fields include the recycling and reutilization of metal from secondary resources. E-mail: sunzhi@ipe.ac.cn

Funding project: Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (XDA0430105); National Natural Science Found Project (52300238); Key R&D Program of Zhejiang Province (2022C03074)

参考文献

- [1] Bai Y C, Muralidharan N, Sun Y K, et al. Energy and environmental aspects in recycling lithium-ion batteries: Concept of battery identity global passport [J]. *Materials Today*, 2020, 41: 304–315.
- [2] Moseley P T, Garche J. *Electrochemical energy storage for renewable sources and grid balancing* [M]. Amsterdam: Elsevier, 2015.
- [3] 陈国平, 梁志峰, 董昱. 基于能源转型的中国特色电力市场建设的分析与思考 [J]. *中国电机工程学报*, 2020, 40(2): 369–379.
Chen G P, Liang Z F, Dong Y. Analysis and reflection on the marketization construction of electric power with Chinese characteristics based on energy transformation [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2020, 40(2): 369–379.
- [4] Wu J W, Zheng M T, Liu T F, et al. Direct recovery: A sustainable recycling technology for spent lithium-ion battery [J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 54: 120–134.
- [5] Al-Thyabat S, Nakamura T, Shibata E, et al. Adaptation of minerals processing operations for lithium-ion (LiBs) and nickel metal hydride (NiMH) batteries recycling: Critical review [J]. *Minerals Engineering*, 2013, 45: 4–17.
- [6] Kang J Q, Yan F W, Zhang P, et al. Comparison of comprehensive properties of Ni-MH (nickel-metal hydride) and Li-ion (lithium-

- ion) batteries in terms of energy efficiency [J]. *Energy*, 2014, 70: 618–625.
- [7] Fan C L, Ding C Y, Yang T, et al. Disposal of zinc extraction residues via iron ore sintering process: An innovative resource utilization [J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2024, 31(7): 1636–1645.
- [8] Shan M H, Dang C Y, Meng K, et al. Recycling of LiFePO_4 cathode materials: From laboratory scale to industrial production [J]. *Materials Today*, 2024, 73: 130–150.
- [9] 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.
- [10] 王玉晴, 俞立严. 4月磷酸铁锂市占率突破70%产业链企业迎来新机遇 [N]. *上海证券报*, 2024-05-16(07).
Wang Y Q, Yu L Y. In April, the market share of lithium iron phosphate exceeded 70%, and the industrial chain enterprises welcomed new opportunities [N]. *ShangHai Securities News*, 2024-05-16(07).
- [11] Saravanan K, Vittal J J, Reddy M V, et al. Storage performance of $\text{LiFe}_{1-x}\text{MnxPO}_4$ nanoplates ($x=0, 0.5, \text{ and } 1$) [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2010, 14(10): 1755–1760.
- [12] Wu X L, Jiang L Y, Cao F F, et al. LiFePO_4 nanoparticles embedded in a nanoporous carbon matrix: Superior cathode material for electrochemical energy-storage devices [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(25/26): 2710–2714.
- [13] Zhu M Y, Cheng L F, Liu Y, et al. $\text{LiFePO}_4/(\text{C}+\text{Cu})$ composite with excellent cycling stability as lithium ion battery cathodes synthesized via a modified carbothermal reduction method [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(11): 12106–12111.
- [14] Dunn J B, Gaines L, Sullivan J, et al. Impact of recycling on cradle-to-gate energy consumption and greenhouse gas emissions of automotive lithium-ion batteries [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(22): 12704–12710.
- [15] Mrozik W, Ali R M, Heidrich O, et al. Environmental impacts, pollution sources and pathways of spent lithium-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(12): 6099–6121.
- [16] Fahimi A, Ducoli S, Federici S, et al. Evaluation of the sustainability of technologies to recycle spent lithium-ion batteries, based on embodied energy and carbon footprint [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 338: 130493.
- [17] Gaines L. Lithium-ion battery recycling processes: Research towards a sustainable course [J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2018, 17: e00068.
- [18] Harper G, Sommerville R, Kendrick E, et al. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles [J]. *Nature*, 2019, 575(7781): 75–86.
- [19] 曹学彬. 退役电池快速分选与综合评价方法研究 [D]. 济南: 山东大学(硕士学位论文), 2022.
Cao X B. Study on the method of quick sorting and comprehensive evaluation of retired batteries [D]. Jinan: Shandong University (Master's thesis), 2022.
- [20] 崔树辉, 周贺, 黄振兴, 等. 动力电池梯次利用关键技术与应用综述 [J]. *广东电力*, 2023, 36(1): 9–19.
Cui S H, Zhou H, Huang Z X, et al. Review of key technologies and applications of echelon utilization of power batteries [J]. *Guangdong Electric Power*, 2023, 36(1): 9–19.
- [21] 米吉福, 范茂松, 汪浩, 等. 退役磷酸铁锂动力电池性能分析研究 [J]. *电源技术*, 2019, 43(2): 217–220.
Mi J F, Fan M S, Wang H, et al. Performance study of retired power lithium iron phosphate batteries [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2019, 43(2): 217–220.
- [22] Chen H P, Zhang T S, Gao Q, et al. Assessment and management of health status in full life cycle of echelon utilization for retired power lithium batteries [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 379: 134583.
- [23] 廖彦舜, 孟祥雷, 黄擎, 等. 经济视角下的锂离子电池回收技术回顾 [J]. *电池*, 2023, 53(2): 199–203.
Liao Y S, Meng X L, Huang Q, et al. Review on Li-ion battery recycle technology from the perspective of economic [J]. *Battery Bimonthly*, 2023, 53(2): 199–203.
- [24] 梅简, 裘吕超, 惠洋, 等. 退役磷酸铁锂动力电池性能评估 [J]. *电源技术*, 2021, 45(8): 996–1000.
Mei J, Qiu L C, Hui Y, et al. Performance evaluating of retired lithium iron phosphate power batteries [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2021, 45(8): 996–1000.
- [25] 徐懋, 刘东, 王德钊. 退役磷酸铁锂动力电池梯次利用分析 [J]. *电源技术*, 2020, 44(8): 1227–1230.
Xu M, Liu D, Wang D Z. Analysis on echelon utilization of retired lithium iron phosphate power battery [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2020, 44(8): 1227–1230.
- [26] 徐艳民. 电动汽车退役锂离子动力电池故障诊断及梯次利用关键技术研究 [D]. 广州: 华南理工大学(博士学位论文), 2018.
Xu Y M. Research on key technologies of fault diagnosis and cascade utilization of retired lithium-ion power batteries for electric vehicles [D]. Guangzhou: South China University of Technology (Doctoral dissertation), 2018.
- [27] 贾晓峰, 冯乾隆, 陶志军, 等. 动力电池梯次利用场景与回收技术经济性研究 [J]. *汽车工程师*, 2018 (6): 14–19.
Jia X F, Feng Q L, Tao Z J, et al. Study on the echelon used scenario and technical recycling economy of power battery [J]. *Auto Engineer*, 2018 (6): 14–19.
- [28] 潘伟, 黎宇科, 李震彪. 退役磷酸铁锂电池应用于电力储能场景的投资回收期分析 [J]. *汽车纵横*, 2019 (9): 52–54.
Pan W, Li Y K, Li Z B. Analysis of investment return period of decommissioned lithium iron phosphate battery used in power storage scenarios [J]. *Auto Review*, 2019 (9): 52–54.
- [29] 李珊. 供需视角下中国动力电池梯次利用现状及展望 [J]. *中国资源综合利用*, 2022, 40(5): 122–126.
Li S. Current situation and prospects of cascade utilization of power batteries in China from the perspective of supply and demand [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2022, 40(5): 122–126.
- [30] 谌虹静. 锂离子动力电池剩余寿命预测与退役电池分选方法研究 [D]. 南京: 东南大学(硕士学位论文), 2019.
Chen H J. Research on residual life prediction of lithium-ion power battery and separation method of retired battery [D]. Nanjing: Southeast University (Master's thesis), 2019.
- [31] 刘梦宁, 李晓强. 退役磷酸铁锂电池的梯次利用和正极材料回

- 收方法现状 [J]. 人工晶体学报, 2021, 50(11): 2192–2203.
- Liu M N, Li X Q. Review on echelon utilization and recovery methods of cathode materials from retired lithium iron phosphate battery [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2021, 50(11): 2192–2203.
- [32] Zhou Y, Xiao C Q, Yang S, et al. Life cycle assessment of feed grade mono-dicalcium phosphate production in China, a case study [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 290: 125182.
- [33] Xu D H, Zhong B H, Wang X L, et al. The development road of ammonium phosphate fertilizer in China [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, 41: 170–175.
- [34] En-Naji S, Mabroum S, Khatib K, et al. Development of geopolymers from phosphate by-products for thermal insulation applications [J]. *Minerals*, 2023, 13(12): 1480.
- [35] Wu Y, Bian X Y, Liu J, et al. Performance improvement and microstructure characterization of cement-stabilized roadbase materials containing phosphogypsum/recycled concrete aggregate [J]. *Materials*, 2023, 16(19): 6607.
- [36] Wen L Z, Guan Z W, Liu X M, et al. Effect of binder on internal resistance and performance of lithium iron phosphate batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2023, 170(5): 050527.
- [37] Zhang M Y, Wang L, Xu H, et al. Polyimides as promising materials for lithium-ion batteries: A review [J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 135.
- [38] Gao X C, Xia H, Wang X Y, et al. Experimental study on dynamic mechanical characteristics and energy evolution of sandstone under cyclic impact loading [J]. *Shock and Vibration*, 2022: 4805589.
- [39] Wang H F, Liu J S, Bai X J, et al. Separation of the cathode materials from the Al foil in spent lithium-ion batteries by cryogenic grinding [J]. *Waste Management*, 2019, 91: 89–98.
- [40] Zhu X H, Ren X Q, Chen J T, et al. One-step regeneration and upgrading of spent LiFePO_4 cathodes with phytic acid [J]. *Nanoscale*, 2024, 16(7): 3417–3421.
- [41] 张笑天, 徐璐, 黄斌, 等. 废旧磷酸铁锂电池回收利用研究与产业化现状 [J]. *矿产综合利用*, 2023 (4): 95–102, 113.
- Zhang X T, Xu L, Huang B, et al. Research and industrialization status of recycling of waste lithium iron phosphate batteries [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2023 (4): 95–102, 113.
- [42] Hu Z L, Zhu N W, Wei X R, et al. Efficient separation of aluminum foil from mixed-type spent lithium-ion power batteries [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 298: 113500.
- [43] Yang C, Zhang J L, Jing Q K, 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(9): 1478–1487.
- [44] Zhang C Y, Zhu X S, Xie Y Z, et al. Shearing-enhanced mechanical exfoliation with mild-temperature pretreatment for cathode active material recovery from spent LIBs [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 458: 131959.
- [45] Contestabile M, Panero S, Scrosati B. A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 92(1/2): 65–69.
- [46] Xu B, Qian D N, Wang Z Y, et al. Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2012, 73(5/6): 51–65.
- [47] Tokoro C, Lim S, Teruya K, et al. Separation of cathode particles and aluminum current foil in lithium-ion battery by high-voltage pulsed discharge Part I: Experimental investigation [J]. *Waste Management*, 2021, 125: 58–66.
- [48] Han F, Zhou L, Fang D F, et al. Alkali-enhanced polyvinylidene fluoride cracking to deeply remove aluminum impurities for regeneration of battery-grade lithium iron phosphate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 483: 148973.
- [49] Fan M, Meng Q H, Chang X, et al. In situ electrochemical regeneration of degraded LiFePO_4 electrode with functionalized pre-lithiation separator [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(18): 2103630.
- [50] Ji G J, Wang J X, Liang Z, et al. Direct regeneration of degraded lithium-ion battery cathodes with a multifunctional organic lithium salt [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 584.
- [51] Jing Q K, Zhang J L, Liu Y B, et al. Direct regeneration of spent LiFePO_4 cathode material by a green and efficient one-step hydrothermal method [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(48): 17622–17628.
- [52] Chen B B, Liu M, Cao S, et al. Regeneration and performance of LiFePO_4 with Li_2CO_3 and FePO_4 as raw materials recovered from spent LiFePO_4 batteries [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 279: 125750.
- [53] Li J, Wang Y, Wang L H, et al. A facile recycling and regeneration process for spent LiFePO_4 batteries [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(15): 14580–14588.
- [54] Zheng S H, Wang X T, Gu Z Y, et al. Direct and rapid regeneration of spent LiFePO_4 cathodes via a high-temperature shock strategy [J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 587: 233697.
- [55] Zou Y X, Cao J W, Li H, et al. Large-scale direct regeneration of $\text{LiFePO}_4@C$ based on spray drying [J]. *Industrial Chemistry & Materials*, 2023, 1(2): 254–261.
- [56] Fan M, Chang X, Meng X H, et al. Structural restoration of degraded LiFePO_4 cathode with enhanced kinetics using residual lithium in spent graphite anodes [J]. *CCS Chemistry*, 2023, 5(5): 1189–1201.
- [57] Jia K, Ma J, Wang J X, et al. Long-life regenerated LiFePO_4 from spent cathode by elevating the d-band center of Fe [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(5): 2208034.
- [58] Jin H, Zhang J L, Wang D D, et al. Facile and efficient recovery of lithium from spent LiFePO_4 batteries via air oxidation–water leaching at room temperature [J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(1): 152–162.
- [59] Liu Z J, Liu G Q, Cheng L 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.
- [60] 卞都成, 刘树林, 孙永辉, 等. 废旧 LiFePO_4 正极材料的循环利用及电化学性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(11): 1511–1516.
- Bian D C, Liu S L, Sun Y H, et al. Recycle of LiFePO_4 cathode materials from spent lithium ion batteries and the electrochemical

- performance [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2015, 43(11): 1511–1516.
- [61] Xu P P, Dai Q, Gao H P, et al. Efficient direct recycling of lithium-ion battery cathodes by targeted healing [J]. *Joule*, 2020, 4(12): 2609–2626.
- [62] Xu Y L, Zhang B C, Ge Z F, et al. Advances and perspectives towards spent LiFePO₄ battery recycling [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 434: 140077.
- [63] Tang D, Ji G J, Wang J X, et al. A multifunctional amino acid enables direct recycling of spent LiFePO₄ cathode material [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(5): 2309722.
- [64] Chen J P, Li Q W, Song J S, et al. Environmentally friendly recycling and effective repairing of cathode powders from spent LiFePO₄ batteries [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(8): 2500–2506.
- [65] Sun Q F, Li X L, Zhang H Z, et al. Resynthesizing LiFePO₄/C materials from the recycled cathode via a green full-solid route [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 818: 153292.
- [66] Peng D Z, Wang X W, Wang S B, et al. Efficient regeneration of retired LiFePO₄ cathode by combining spontaneous and electrically driven processes [J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(11): 4544–4556.
- [67] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 359–367.
- [68] Birkel C R, Roberts M R, McTurk E, et al. Degradation diagnostics for lithium ion cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 341: 373–386.
- [69] Li C L, Du H, Kang Y Q, et al. Room-temperature direct regeneration of spent LiFePO₄ cathode using the external short circuit strategy [J]. *Next Sustainability*, 2023, 1: 100008.
- [70] Zhou S Y, Du J Z, Xiong X S, et al. Direct recovery of scrapped LiFePO₄ by a green and low-cost electrochemical re-lithiation method [J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(16): 6278–6286.
- [71] Zhang B L, Qu X, Chen X, et al. A sodium salt-assisted roasting approach followed by leaching for recovering spent LiFePO₄ batteries [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127586.
- [72] Li H, Xing S Z, Liu Y, et al. Recovery of lithium, iron, and phosphorus from spent LiFePO₄ batteries using stoichiometric sulfuric acid leaching system [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(9): 8017–8024.
- [73] 赵莉, 王永志. 回收磷酸铁锂材料金属元素浸出动力学研究 [J]. *中州大学学报*, 2021, 38(5): 120–123.
- Zhao L, Wang Y Z. Study on leaching kinetics of metal elements in recovered LiFePO₄ [J]. *Journal of Zhongzhou University*, 2021, 38(5): 120–123.
- [74] 祝宏帅, 张欢, 袁中直, 等. 废磷酸铁锂全组分资源化及杂质定向控制 [J]. *高校化学工程学报*, 2021, 35(2): 380–388.
- Zhu H S, Zhang H, Yuan Z Z, et al. Total component recycling and impurity directional control of waste lithium iron phosphate [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2021, 35(2): 380–388.
- [75] Hu G R, Gong Y F, Peng Z D, 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.
- [76] Li P W, Luo S H, Zhang L, et al. Study on efficient and synergistic leaching of valuable metals from spent lithium iron phosphate using the phosphoric acid-oxalic acid system [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 303: 122247.
- [77] Yan g Y X, Zheng X H, Cao H B, 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.
- [78] Wang X J, Zheng S L, Zhang Y, et al. Sulfuric acid leaching of ball-milling activated FePO₄ residue after lithium extraction from spent lithium iron phosphate cathode powder [J]. *Waste Management*, 2022, 153: 31–40.
- [79] Jin H, Zhang J L, Yang C, et al. Selective recovery of lithium from spent LiFePO₄ battery via a self-catalytic air oxidation method [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 460: 141805.
- [80] Qu X, Ma J Y, Zhang B L, et al. Fast ammonium sulfate salt assisted roasting for selectively recycling degraded LiFePO₄ cathode [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 435: 140428.
- [81] 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.
- [82] Lai Y M, Zhu X Q, Xu M, et al. Recycling of spent LiFePO₄ batteries by oxidizing roasting: Kinetic analysis and thermal conversion mechanism [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110799.
- [83] Wang W Q, Han Y, Zhang T, et al. Alkali metal salt catalyzed carbothermic reduction for sustainable recovery of LiCoO₂: Accurately controlled reduction and efficient water leaching [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(19): 16729–16737.
- [84] 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.
- [85] Zhang Q Y, Fan E S, Lin J, et al. Acid-free mechanochemical process to enhance the selective recycling of spent LiFePO₄ batteries [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 443: 130160.
- [86] Jiang Y Z, Chen X P, Yan S X, et al. Mechanochemistry-induced recycling of spent lithium-ion batteries for synergistic treatment of mixed cathode powders [J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(15): 5987–5997.
- [87] Bolm C, Hernández J G. Mechanochemistry of gaseous reactants [J]. *Angewandte Chemie (International Edition in English)*, 2019, 58(11): 3285–3299.
- [88] Liu K, Tan Q Y, Liu L 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.
- [89] Li R Q, Li Y J, Dong L P, 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.
- [90] Yang Y P, Zhang J L, Zhang H, et al. Simultaneous anodic delithiation/cathodic lithium-embedded regeneration method for recycling of spent LiFePO₄ battery [J]. *Energy Storage Materials*,

- 2024, 65: 103081.
- [91] Zhu G H, Yu D W, Foka M E, et al. Powder electrolysis for direct selective lithium recovery from spent LiFePO_4 materials [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2023, 199: 107282.
- [92] Yan J, Qian J, Li Y, et al. Toward sustainable lithium iron phosphate in lithium-ion batteries: Regeneration strategies and their challenges [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024: 2405055.
- [93] Tian X, Ma Q Y, Xie J L, et al. Environmental impact and economic assessment of recycling lithium iron phosphate battery cathodes: Comparison of major processes in China [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2024, 203: 107449.
- [94] Zhang Q, Tang Y Y, Bunn D, et al. Comparative evaluation and policy analysis for recycling retired EV batteries with different collection modes [J]. *Applied Energy*, 2021, 303: 117614.