doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.05.015

退役磷酸铁锂电池回收技术综述

王猛[1],张家靓[1,2],陈永强[1,2],王成彦[1,2]

(1. 北京科技大学 冶金与生态工程学院,北京 100083;
2. 稀贵金属绿色回收与提取北京市重点实验室,北京 100083)

摘要:近年来,我国新能源汽车及储能领域快速发展,磷酸铁锂电池使用量井喷式上升。在未来会产生大量退役磷酸铁锂电池,对其进行回收不仅可以缓解国内锂资源紧缺的问题也能减少含氟电解液带来的环境污染。回顾了近年来国内外退役磷酸铁锂电池回收技术,包括电池预处理、磷酸铁锂正极废料修复、全浸出回收、选择性提锂及提锂尾渣的回收等,总结归纳了各技术最新的研究成果,从工艺的经济性、回收率、环境影响等方面,对各个工艺的优缺点进行分析,并展望了未来退役磷酸铁锂电池回收技术的发展方向。

关键词:磷酸铁锂回收;磷酸铁锂修复;选择性提锂;电池预处理
中图分类号:X758 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-7545(2023)05-0100-11

Review on Recycling Technology of Retired $LiFePO_4$ Batteries

WANG Meng[1], ZHANG Jia-liang[1,2], CHEN Yong-qiang[1,2], WANG Cheng-yan[1,2]
(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Beijing Key Laboratory of Green Recycling and Extraction of Metals, Beijing 100083, China)

Abstract: In recent years, the new energy vehicles and energy storage fields develop rapidly in China. The usage of lithium iron phosphate battery rises sharply. In the future, a large number of retired lithium iron phosphate batteries will be generated, the recycling of which will not only alleviate the problem of lithium resource shortage in China but also reduce the environmental pollution caused by fluorinated electrolyte. The research on recycling of retired lithium iron phosphate batteries in recent years was reviewed, including lithium battery pretreatment, repair technologies for spent lithium iron phosphate cathode material, hydrometallurgical recovery, selective lithium extraction method, and recovery of lithium extraction tailing, etc. The latest research results of each technology were summarized. The advantages and disadvantages of each process were analyzed from the aspects of economics of the process, recovery rate and environmental impact and other aspects. The future development direction of recycling technology of retired lithium iron phosphate batteries was prospected.

Key words: recycling of lithium iron phosphate; repair of lithium iron phosphate; selective lithium extraction; lithium battery pretreatment

近年来,随着国家大力推广新能源产业,锂离子电池的需求量迅速增长[1-3]。2013 年我国动力电池装车量仅为 0.7 GWh,而到了 2021 年装车量达到了 154.5 GWh,出现爆发式增长。由于安全性高、

收稿日期:2023-02-04
基金项目:国家重点研发计划青年科学家项目(2022YFC2906000);国家自然科学基金资助项目(51834008)
作者简介:王猛(2000-),男,硕士研究生;**通信作者**:张家靓(1985-),男,博士,副教授

经济、环保，磷酸铁锂($LiFePO_4$)已成为动力电池中最有前景的正极材料之一。据统计，磷酸铁锂电池装机量的市场占有率从 2019 的 34%增加至 2021 年的 51%[4]。与镍钴锰三元电池相比，磷酸铁锂材料价格更便宜，所含元素的来源也更广泛，因此可以预测磷酸铁锂电池的市场占有率将会在未来进一步增长。

由于磷酸铁锂电池平均使用寿命为 5 至 8 年，因此未来我国将面临磷酸铁锂电池大规模退役的局面，如不能妥善处理，将会导致严重环境和安全问题[5-7]。另一方面，退役磷酸铁锂电池富含锂、磷、铁、石墨等战略性有价资源[8-9]（典型成分：锂 1.4%、铁 11.6%、磷 6.4%、石墨 16.8%），其含量远高于原生矿产资源。显而易见，退役磷酸铁锂电池是一种优质的城市矿产资源，对其进行回收利用不仅可以缓解电池废弃物带来的环境压力，也会带来一定的社会经济效益，有利于整个行业的绿色可持续发展[10-12]。

现有的退役磷酸铁锂电池回收主要分为两个过程，即电池的预处理及磷酸铁锂正极材料的回收，其中磷酸铁锂正极材料的回收又包括磷酸铁锂修复、全元素湿法浸出—沉淀回收、选择性提锂、铁磷渣回收等方法和过程。本文对现有退役磷酸铁锂电池回收的各方法进行归纳总结，分析各方法的优势与不足，最后对退役磷酸铁锂电池回收的发展方向进行了展望。

1　退役磷酸铁锂电池的预处理

退役磷酸铁锂电池由电池外壳、正负极、隔膜、电解液等部分组成，结构成分复杂，因此需要经过预处理过程去除电池外壳并收集有价值的组分，有价元素的富集与杂质的去除有利于后续的产品化回收过程。预处理过程主要包括放电、拆解、分离等步骤。由于处理的规模和要求不同，用于实验室和工业应用的退役锂电池预处理过程略有不同、原则流程如图 1 所示[13]。

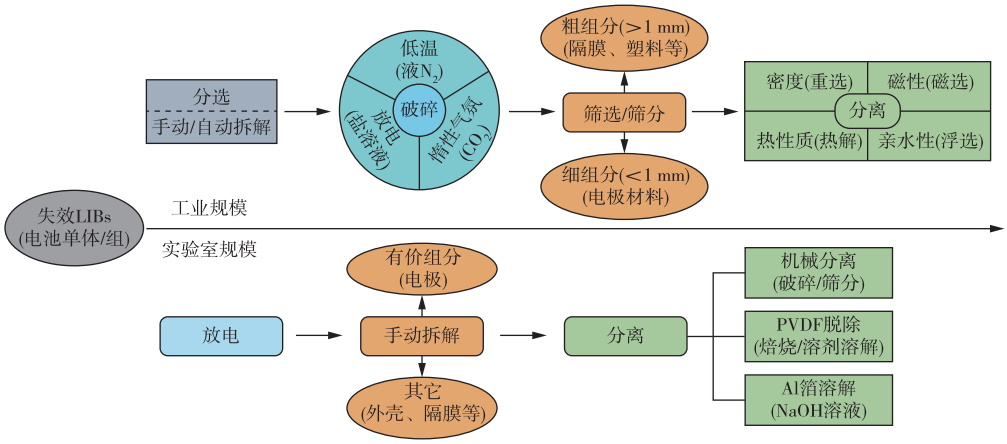

图 1　实验室和工业规模下退役锂电池的预处理工艺[13]

Fig. 1　Pretreatment for retired lithium batteries at laboratory and industrial scale[13]

实验室所需处理的电池规模小，因而多采用人工预处理的方式。退役磷酸铁锂电池仍有部分残余电量，为了防止电池自燃和短路[14-15]，要对它进行电量的释放。通常的做法包括盐水放电和外接电路放电[16]。放电之后通过人工手动拆解的方式分离得到磷酸铁锂正极极片、负极极片和隔膜等。之后将正极极片采用热处理[17]或有机溶剂溶解[18-19]等去除正极材料中的黏结剂，或直接采用碱溶[20]的方法将铝箔溶解。通过上述方法，实现磷酸铁锂活性物质的富集与杂质的脱除，一般通过手动预处理获得的活性物质的纯度较高[21]。

在工业上由于处理规模大，首先要将放电后的退役锂电池进行破碎处理[22]。由于常用的盐水放电法存在放电周期长、废水产生量大等缺点，因而带电破碎的方法更适应工业上大规模处理的需求。目前带电破碎技术主要有充保护气和抽真空两种方式[23]来防止破碎过程中电池由短路产生的起火、爆炸等风险。在破碎后进行细磨并结合重选、磁选、筛分等物理分选过程分别得到铜铝集流体和正负极粉末[24-25]。目前工业上的预处理方法还无法实现正负极粉末的分离，并且粉末中杂质铜、铝的含量仍较高，不利于后续的产品化回收。

退役磷酸铁锂电池的预处理对于后续磷酸铁锂正极废料的回收起着重要作用，开发带电破碎以及自动化拆解、极片分离的技术与装备是当前工业上预处理过程的发展方向。在正负极粉末分离方面，

有研究者利用磷酸铁锂与石墨表面亲疏水性的差异,采用浮选技术将二者分离[26],但仍需进一步研究以提升正极材料的回收率与纯度。

2 磷酸铁锂正极废料的修复

$LiFePO_4$电池失效机制一般分为两种,一种是电池内部的材料出现了失效或者老化,即脱嵌过程中的活性 Li 的损失造成电池容量的衰减[27-29],通常这种情况下 $LiFePO_4$的橄榄石型晶体结构未发生坍塌或破坏,是主要的电池失效原因。另一种是电池的关键材料发生了物理化学变化,包括撞击、高温燃烧、腐蚀、人为破坏等因素,这会造成电极材料发生不可逆的结构变化。其中,针对结构未发生变化的失效 $LiFePO_4$正极材料可通过补充 Li 元素的方式,使其恢复原来的电化学性能[30],具有工艺流程简单、生产成本较低等优势。目前,$LiFePO_4$的修复技术主要分为高温固相修复法、液相修复法及电化学修复法等。

2.1 高温固相修复法

高温固相修复技术是指在 $LiFePO_4$正极废料中添加锂盐后,经过高温焙烧,使锂离子通过颗粒接触,进入失效正极材料的晶格位点,从而实现材料的再生[31-35]。卞都成等[36]将失效的磷酸铁锂正极材料放置在空气中 600 ℃保温处理 3 h,除去电解液、聚偏氟乙烯(PVDF)等,然后以 Li_2CO_3作为锂源,葡萄糖为碳源,在 650 ℃下进行高温固相修复,修复后得到的 $LiFePO_4$/C 正极材料在 0.1 C 倍率下的放电比容量为 159.6 mAh/g,10 C 倍率下循环 1 000 次放电比容量保持率仍维持在 91%。廖贻鹏等[37]分别使用了磷酸铁锂电池正极边角料和拆解料两种磷酸铁锂正极废料进行高温固相修复。修复后的磷酸铁锂正极材料电化学性能结果显示,0.2 C 倍率下,边角料和拆解后的修复料的放电比容量分别为 156.2、150.7 mAh/g。也有学者以 $LiFePO_4$正极废料中残留的导电剂、黏结剂等无定形碳作为碳包覆原料,在氮气气氛下 750 ℃高温固相修复 7 h,修复后的 $LiFePO_4$不额外加入导电剂而是直接制成正极片,结果证明,修复后 $LiFePO_4$因具有碳包覆层而表现出良好的导电性,在 0.5 C 下循环 1 000 次后,容量保持率高达 92.96%[38]。

高温固相修复法具有操作简单、工艺流程短的优点[39],但由于修复方法为固固反应,反应效率低,高温反应能耗较大,另外在处理不同原料时,锂源、碳源等化合物的添加量需要根据原料的缺锂量进行精确计算,造成操作上较为复杂。

2.2 液相修复技术

液相修复技术源于锂离子电池正极材料的液相合成技术,一般是将失效正极粉料直接与锂源溶液混合,并加入还原剂,通过水热反应或溶剂热反应在液相条件下嵌锂修复,有时会在嵌锂后再进行热处理以优化材料结构,如图 2 所示。

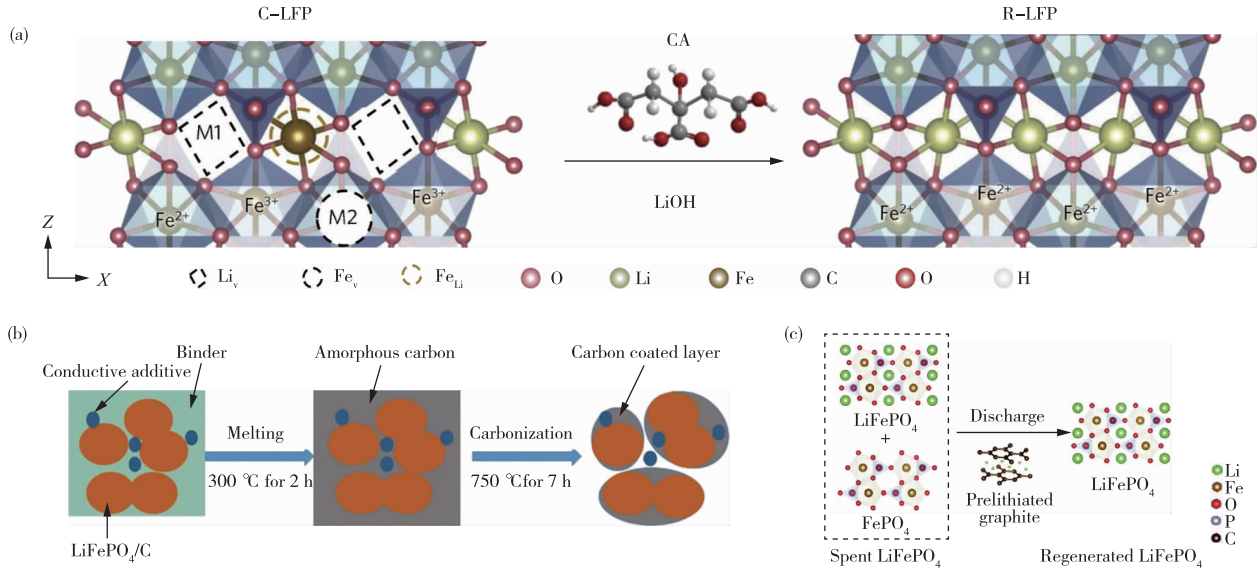

图 2 (a)低温水热靶向修复 $LiFePO_4$[40];(b)以导电剂、黏结剂作为碳包覆原料固相修复 $LiFePO_4$[38];(c)以预锂化石墨为负极电化学修复 $LiFePO_4$[41]

Fig. 2 (a) Low-temperature hydrothermal targeted repair of $LiFePO_4$[40]; (b) Solid phase repair of $LiFePO_4$ with conductive agent and binder as carbon-coated raw materials[38]; (c) Electrochemical repair of $LiFePO_4$ with pre-lithiated graphite as negative electrode[41]

水热修复法是指以水作为溶剂,将可溶性锂盐、还原剂与废旧磷酸铁锂正极材料在水溶液中混合,经过水热合成,对缺锂材料进行补锂,达到修复其电化学性能的目的。杨则恒等[42]提出了一种磷酸铁锂正极废料的水热修复方法,该方法是将预处理后的磷酸铁锂废料与锂源混合,同时加入维生素 C 或联氨作为还原剂,在水热釜中利用水热反应进行补锂修复。反应后过滤、干燥,再加入葡萄糖做导电剂,在惰性气氛下进行高温煅烧,最终实现修复。电化学测试结果显示,修复后的磷酸铁锂电化学性能可以恢复到失效前的 90%以上。

JING 等[43]采用不经热处理的一步水热法修复 $LiFePO_4$,具体的做法是:在水热再生体系中,以可溶性锂盐 $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ 作为锂源,并加入还原剂 $N_2H_4 \cdot H_2O$,优化条件下得到的再生 $LiFePO_4$ 在 0.2 C 下放电容量为 146.2 mAh/g。在 1 C 下循环 200 次后,容量保持率达到 98.6%。

SONG 等[40]将以废旧石墨为原料回收得到的氧化石墨烯(GO)与 $LiFePO_4$ 正极废料混合,补加锂源后利用水热反应补锂修复。在此过程中,GO 也被还原为还原氧化石墨烯(RGO),最终得到均匀、细小、电化学优异的纳米球状复合物 LFP/RGO,修复材料循环 300 次后(0.5 C),容量仍保持在 150.4 mAh/g,实现了磷酸铁锂正极材料与负极石墨协同再生。

XU 等[44]在低温条件实现了 $LiFePO_4$ 嵌锂修复,具体措施是:磷酸铁锂正极废料加入到含有锂的水溶液中,以柠檬酸为还原剂,在 80 ℃、5 h 条件下进行重锂化水热修复。清洗、干燥后进行退火,得到再生 $LiFePO_4$。经测试,修复后的 $LiFePO_4$ 颗粒内部 Li 分布均匀,再生材料的缺陷比率明显降低,电池容量达到 159 mAh/g。

除了借助水热反应体系,在其它液相反应体系中也可实现 $LiFePO_4$ 修复再生。例如,WU 等[45]以乙二醇二甲醚(DME)为溶剂,多环芳基锂化合物同时作为锂源和还原剂,在 10 min 内就实现了 $LiFePO_4$ 的嵌锂修复,为 $LiFePO_4$ 正极材料的直接液相修复技术的研究提供了一个新的策略。

相比固相修复技术,液相修复过程中锂源是以离子态的形式与磷酸铁锂正极废料接触,Li^+ 可以实现缺锂位的靶向修复,对于缺锂量不同的失效材料无需对补锂量进行精确计算,简化了工艺,并且修复后材料颗粒均匀,无团聚现象,因而电化学性能更好。除此之外液相修复过程能耗低,上述优势使该方法具备了大规模工业化应用的潜力[46]。

2.3　电化学修复法

对于晶体结构未遭明显破坏的 $LiFePO_4$ 正极废料,可以通过补加导电剂等组分并制成半电池或全电池,再经过充放电过程将负极中的锂嵌入正极材料,从而实现电池的修复[47]。

杨则恒等[48]按照 80∶15∶5 的比例将 $LiFePO_4$ 正极废料与导电碳黑、聚偏氟乙烯(PVDF)黏结剂混合,以锂片为负极组装成半电池。利用充放电过程,将负极锂片提供的锂嵌入正极 Li_xFePO_4 材料中。研究表明,修复前后的材料在 0.1 C 倍率下的首次可逆放电比容量由初始的 114 mAh/g 增加至 133 mAh/g,修复再生效果明显。除了锂片,使用预锂化后的石墨作负极也可实现 $LiFePO_4$ 的补锂再生,郭玉国等[49]将预处理后的 $LiFePO_4$ 作正极与预锂化后的石墨负极组装成全电池,在 0.05 C 倍率下放电完成对废旧 $LiFePO_4$ 正极的修复。0.1 C 倍率下,放电比容量为 143 mAh/g,循环 100 周后容量保持率为 93.6%。

电化学修复法无需使用酸碱等试剂,二次污染小,但在过程中需要重复拆装电池,操作繁琐,并且不适用于结构破坏明显的正极废料。

3　全浸出回收工艺

磷酸铁锂的全浸出回收工艺是将磷酸铁锂正极废料用酸溶液溶解,得到含 Li^+、Fe^{2+}/Fe^{3+}、PO_4^{3-} 的浸出液[50],然后通过沉淀结晶的方法将金属离子以氧化物、盐的方式回收,或者在浸出液中重新合成正极材料[51-53]。全浸出回收工艺对设备要求不高,工艺简单,是国内应用最广泛的回收技术之一。

在全浸出流程中,硫酸[53]、盐酸[54]、硝酸[55]和磷酸[56]等无机酸是常用的浸出剂。为了使锂、铁更好的分离,通常采用的方法是将磷酸铁锂中的 Fe^{2+} 氧化为更易沉淀的 Fe^{3+},例如,ZHENG 等[57]先将磷酸铁锂正极废料高温煅烧,去除黏合剂的同时将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+},再用 2.5 mol/L 硫酸在液固比为 10∶1,反应温度为 60 ℃条件下浸出 4 h,约 98%的铁和 97%的锂被浸出。然后用氨水调节 pH 至 2,得到 $FePO_4 \cdot 2H_2O$ 沉淀,滤液浓缩后加入 Na_2CO_3 制备 Li_2CO_3。以回收的磷酸铁和碳酸锂作为原料,加入葡萄糖烧制成 $LiFePO_4/C$。经过测试,再生的 $LiFePO_4$ 正极材料的电化学性能与商品 $LiFePO_4$ 相当。YANG 等[58]则是先将预处理过的磷酸铁锂正极废料用硫酸浸出,Li、Fe 和 P 的浸出率分别为 98.5%、89.3%和 90.3%,再加入 H_2O_2 氧化 Fe^{2+},

将铁以 $FePO_4 \cdot 2H_2O$ 的形式沉淀下来。

为了避免繁琐的元素分离过程,也有学者提出了在浸出后不经分离直接合成磷酸铁锂材料的思路,具体的做法为:酸浸后对浸出液中的锂、铁、磷摩尔比进行调整,之后通过直接水热再生磷酸铁锂。本课题组[59]采用酸浸—除杂—水热合成的工艺流程,在酸浸后通过硫化除铜和加碱沉铝的方式,除掉溶液中的 Al、Cu 杂质,除杂后的再生磷酸铁锂正极在 0.1 C 下首次放电比容量可达 150 mAh/g。SONG 等[60]以 H_2SO_4 为浸出剂,加入抗坏血酸以防止 Fe^{2+} 氧化,然后按照 Li∶Fe∶P=3∶1∶1(摩尔比)的比例加入硫酸亚铁、磷酸和氢氧化锂,再加入 8%的葡萄糖,在 200 ℃下水热反应 4 h 得到再生磷酸铁锂正极材料,在 0.1 C 下其放电容量为 136 mAh/g。

与修复法相比,全浸出回收法可以处理成分更复杂的磷酸铁锂正极废料。然而,该方法在回收锂之前要先沉淀铁、磷等元素,而在铁磷沉淀过程中沉淀产物不可避免地要夹带部分的锂元素,若采用水洗的方式减小夹带损失,则会产出低浓度含锂溶液难以回收,造成锂回收率降低。另外在浸出过程中需要使用大量的酸碱试剂,进而产出大量含盐废水。

4 选择性提锂技术

选择性提锂技术是在湿法全浸出的基础上提出的一种更经济有效回收锂的方法。主要思路是采用氧化、机械活化转型等方式将磷酸铁锂废料中价值较高的锂选择性提取,确保锂的高回收率。现有的主要选择性提锂方法总结如表 1 所示。

表 1 选择性提锂方法总结

Table 1 Summary of the selective lithium extraction methods

方法	试剂	浸出率/%	文献
氧化剂氧化法	CH_3COOH、H_2O_2	Li∶95.05、Fe∶5.92	[61]
氧化剂氧化法	H_2SO_4、H_2O_2	Li∶96.85、Fe∶0.027、P∶1.95	[62]
氧化剂氧化法	$Na_2S_2O_8$	Li∶99、Fe∶0.048、P∶0.387	[63]
氧化剂氧化法	空气、H_2SO_4	Li∶99.3、Fe∶0.02	[64]
电化学法	NaCl	Li∶98、Fe∶4	[65]
电化学法	Li_2SO_4、LiOH	Li∶96.74、Fe∶4.13、P∶3.98	[66]
高温相转化法	H_2SO_4、H_2O_2	Li∶98.46、Fe∶0.01、P∶26.59	[67]
机械活化法	$H_2C_2O_4$	Li∶99、Fe∶6	[68]

4.1 氧化剂氧化法

氧化剂氧化法是指在湿法浸出的过程中利用氧化剂将 $LiFePO_4$ 晶体中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+},使晶体中嵌入的 Li 可以选择性地从 $LiFePO_4$ 中释放和浸出,实现锂、铁的高效分离。其中 H_2O_2 是最常见、运用最广泛的氧化剂。YANG 等[61]以 H_2O_2 为氧化剂,对比了草酸、柠檬酸、醋酸、盐酸等对 Li 的浸出选择性,最终选择醋酸做为浸出剂,在优化条件下(0.8 mol/L CH_3COOH、6% H_2O_2、液固比 120 g/L、50 ℃、30 min)约 95.05%的锂被浸出,最后加入 $NaCO_3$ 沉锂,得到的电池级纯度的 Li_2CO_3。剩余的铁、磷以 $FePO_4$ 形式存在于浸出渣中。控制溶液的氧化状态是选择性提锂技术的关键,在将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 的同时需要避免铁浸出到溶液当中。LI 等[62]使用低浓度的 H_2SO_4 浸出,以 H_2O_2 为氧化剂,在硫酸浓度为 0.3 mol/L 时,$n(H_2SO_4)/n(Li)=0.57$,反应温度为 60 ℃的条件下反应 2 h,锂的浸出率高达 96.85%,超过 99%的铁和 98%的磷以 $FePO_4$ 的形式保留在渣中,过滤后加入沉淀剂 Na_3PO_4 进行锂的回收。

除了使用 H_2O_2 做氧化剂以外,还有学者尝试利用其他的氧化剂进行氧化浸出。例如本课题组[63]在不添加酸和碱的情况下,使用氧化剂 $Na_2S_2O_8$ 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}。探究了液固比、氧化剂用量、温度、反应时间对锂选择性浸出率的影响,发现在 1.05 倍 $Na_2S_2O_8$ 理论用量、液固比 300 g/L、室温下反应 20 min,锂的浸出率高达 99%,Al、Fe 和 P 的浸出率分别只有 0.584%、0.048%和 0.387%,回收制成的 Li_2CO_3 纯度超过 99%,能直接用于电池材料的合成。

此外,为了降低氧化剂成本,本课题组[64]进一步提出空气氧化选择性提锂工艺,以最廉价、绿色的空气作为氧化剂,通过加入硫酸的方式控制体系的 pH 实现 Li 的选择性提取,Li 浸出率可以达到 99.3%。

4.2 电化学法

LI 等[65]结合磷酸铁锂电池的充放电机制和矿

浆电解技术,使用阴离子隔膜将正负极分开、以 NaCl 溶液为电解液对废旧磷酸铁锂进行电解。$LiFePO_4$浆料在阳极室中被氧化为 $FePO_4$,Li^+被释放到电解质溶液中。阴极室中则进行析氢反应,生成副产物 NaOH,用于后续沉锂过程中调 pH 除铁步骤。在优化条件下 Li 的浸出效率可达 98%,超过 96%的 Fe 以 $FePO_4$/C 的形式回收。

为了避免电解过程中杂质对提锂产物的影响,LI 等[66]使用锂盐 Li_2SO_4和 LiOH 分别作为阳极电解液和阴极电解液,使用阳离子隔膜将正负极分开,将废旧 $LiFePO_4$浆料添加到阳极电解液中,在电解过程中,Li^+通过阳离子交换膜从阳极室进入阴极室,与析氢反应产生的 OH^-结合,生成 LiOH。最佳条件下,锂的浸出率为 96.74%,铁和磷的浸出率分别为 4.13%和 3.98%。由于阳极室中的杂质离子被选择性阳离子交换膜隔离,因此可以获得高纯度的 LiOH 溶液,真空蒸发结晶后得到 $LiOH \cdot H_2O$。

YU 等[69]采用了不同的电化学工艺,以氧化剂为电解对象。将磷酸铁锂正极废料加入含氧化剂 $[Fe(CN)_6]^{3-}$的阳极室中,$LiFePO_4$被氧化后分解为 $FePO_4$和 Li^+,而 $[Fe(CN)_6]^{3-}$被还原后在电流作用下再生,Li^+以 LiOH 的形式被回收,回收率为 99.8%。ZHANG 等[70]将熔融态 Na_2CO_3-K_2CO_3溶液作为电解液,以磷酸铁锂正极废料为阴极和阳极,在氩气流的保护下进行电解,阴极和阳极中分别生成 Fe 和 Fe_2O_3,电解液中生成 CO_2和 $NaLi_2PO_4$。最后锂的回收率达到了 95.2%。

电化学选择性提锂法试剂消耗量低,绿色环保,但是该方法需将废料重新涂布在电极上,步骤较为繁琐[71-72]。另外该方法目前的研究中电耗仍较高,因此在总成本方面并不占优势。

4.3　高温相转化法

高温相转化是指在高温条件下使磷酸铁锂中的锂转换成更易溶解的物相,利用不同相的浸出差异,进行选择性提锂。不同于常规使用过量 H_2O_2或过量无机酸将元素浸出到溶液中的方法,TAO 等[67]先将磷酸铁锂正极废料在空气气氛中 600 ℃下氧化,使 $LiFePO_4$转变为 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$和 Fe_2O_3,随后使用 H_2SO_4将 Li^+和部分的 PO_4^{3-}选择性浸出到溶液中,得到的 Li 的浸出率为 98.48%、Fe 的浸出率为 0.01%、P 的浸出率为 26.59%,锂最后以 Li_2CO_3的形式回收。浸出渣中加入适量的 H_3PO_4,随后进行加热处理,铁以 $FePO_4$的形式回收。高温相转化法具有试剂消耗量少,污染小等优点,但工艺流程能耗较高、工序也较为复杂。

4.4　机械活化法

机械活化是指通过机械力的作用使磷酸铁锂正极材料产生相变、结构缺陷、应变、非晶化等物理、化学变化,增强材料的的亲水性和界面反应性,降低反应物的反应活化能,使磷酸铁锂在较温和条件下选择性浸出锂,也可使原本理论上难以发生的反应有了实现的可能。

FAN 等[68]采用草酸为研磨剂(草酸与磷酸铁锂正极废料质量比为 1∶1),球磨 2 h 后进行水浸,试验结果表明,超过 99%的锂和 6%的铁被浸出,浸出残留物的主要成分是 $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$,与使用草酸为浸出剂直接湿法浸出相比,机械活化工艺大大降低了酸的使用量[73]。LIU 等[74]利用 Na 和 Li 具有相似的外层电子排列和配位环境的性质,用低成本的 NaCl 为研磨剂,外加机械力诱导固相反应,使 Na 同构替代磷酸铁锂中的 Li。机械活化后加入 Na_2CO_3溶液浸出,得到 Li_2CO_3沉淀,同时也实现了 NaCl 的循环再生。

机械活化法与其他选择性提锂方法相比,酸碱的使用量较少,但机械活化大大增加了回收过程中的能量消耗。

选择性提锂技术多采用氧化方式将锂离子与三价铁分开,提取出来的锂回收为高价值的碳酸锂或磷酸锂产品,剩下的碳粉和磷酸铁基本都以废渣形式存在,既对环境造成一定的污染,又未最大化利用 Fe、P 的价值,因此提锂后铁磷渣的回收仍然值得关注。

5　提锂后铁磷渣的回收利用

提锂后铁磷渣中的主要成分磷酸铁是合成磷酸铁锂正极材料重要的前驱体原料,现阶段铁磷渣的回收技术多为湿法冶金工艺,例如,刘庆生等[75]用盐酸直接浸出铁磷渣,过滤后再向浸出液中加碱调 pH 沉铁,得到 $FePO_4 \cdot 2H_2O$ 沉淀,在盐酸浓度 3 mol/L、液固比 15 mL/g、反应时间 4 h、浸出温度 30 ℃条件下,磷酸铁的回收率为 92.4%。YANG 等[76]则采用低浓度酸浸—高温去除碳的方式从提锂尾渣中回收 $FePO_4$。在磷酸浓度 1.5 mol/L、H_3PO_4/HCl=3(摩尔比)、液固比 10 mL/g、浸出温度 90 ℃、浸出时间 3 h 条件下,Ni、Cu、Mn 等杂质元素的浸出率分别为 99.53%、98.08%、97.65%,而主元素 Fe、P 的浸出率则分别为 0.3%、1.6%,然后把得到的浸出渣在 600 ℃下煅烧 1 h 以去除碳渣。再生

后的 $FePO_4$ 在 0.2 C 时的电化学性能为 151.4 mAh/g，100 次循环后容量保持率为 94.4%。

目前对于提锂后铁磷渣回收技术的研究还不完善，酸碱试剂用量大，经济性不高，得到的再生磷酸铁产品存在杂质过多，电化学性能不好等问题。如何高效且经济地从铁磷渣中提取出高纯度的磷酸铁产品是铁磷渣回收未来的发展方向。

6 总结和展望

目前，退役磷酸铁锂电池的回收受到广泛关注，开发高效、经济、环保的回收技术，对新能源领域的可持续发展有着重要意义：

1)在退役磷酸铁锂电池的预处理方面，目前常用的盐水放电技术流程简单、对设备要求较低但也存在放电周期长、废水产生量大等缺点。目前工业上普遍使用的破碎、筛分等预处理方法，还无法实现正负极粉末的分离，并且得到的黑粉中杂质铜、铝的含量仍较高。

2)磷酸铁锂修复技术包括高温固相修复、液相修复以及电化学修复等方法。其中液相修复可以实现磷酸铁锂废料缺锂位的靶向修复，修复后材料颗粒均匀，无团聚现象，除此之外液相修复过程能耗低，是具有发展前景的修复方法。

3)全浸出回收法可以处理成分复杂的磷酸铁锂正极废料，然而在浸出过程中需要使用大量的酸碱试剂，进而产出大量含盐废水，同时主要价值元素锂的回收率较低。选择性提锂技术是在全浸出回收的基础上提出的一种更经济有效回收锂的方法，将磷酸铁锂废料中的锂选择性提取，确保了锂的高回收率。其中氧化剂氧化提锂技术因其适用范围广，操作简单，流程短，选择性好等优点更适合大规模的工业生产。

4)提锂后的铁磷渣的处理问题逐渐受到关注，现有工艺使用的湿法回收技术试剂成本高、废水量大，酸浸的同时伴随着铜、铝等杂质元素的浸出，后续除杂难度大，铁磷渣的经济回收难度大。

基于上述回收工艺的分析，提出未来退役磷酸铁锂电池回收发展前景：

1)完善带电破碎技术，开发自动化拆解、极片分离的技术与装备是当前工业预处理过程的发展方向。另外采用浮选技术可以实现正负极的有效分离，但仍需进一步研究以提升正极材料的回收率与纯度。

2)在湿法回收方面，选择性提锂技术逐渐成为主流工艺，未来仍需进一步优化技术工艺以降低提锂成本并适应物料更为复杂的趋势。

3)目前提锂后的铁磷渣回收还未形成统一有效的回收方法，主要的难点在于铁磷渣的除杂、磷酸铁结构形貌的控制、浸出剂的循环利用、降低废水排放等，实现低价值铁、磷的经济回收是未来亟需突破的技术方向。

参考文献

[1] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices[J]. Science, 2011, 334(6058): 928-935.

[2] LUO X, WANG J H, DOONER M, et al. Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation[J]. Applied Energy, 2015, 137: 511-536.

[3] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414(6861): 359-367.

[4] 左培文，朱培培，邵丽青. 新能源汽车动力电池产业发展特点与趋势分析[J]. 汽车文摘，2022(1): 1-7.
ZUO P W, ZHU P P, SHAO L Q. The development characteristics and trend analysis of power battery industry for new energy vehicles[J]. Automotive Digest, 2022(1): 1-7.

[5] CHEN Y M, LIU N N, HU F, et al. Thermal treatment and ammoniacal leaching for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. Waste Management, 2018, 75: 469-476.

[6] MISHRA D, KIM D J, RALPH D, et al. Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. Waste management, 2008, 28(2): 333-338.

[7] LUPI C, PASQUALI M, DELL′ERA A. Nickel and cobalt recycling from lithium-ion batteries by electrochemical processes[J]. Waste Management, 2005, 25(2): 215-220.

[8] 王晓艳，王星，王玉锋. $LiFePO_4$ 化学成分测定[J]. 电源技术，2006，30(09): 764-767.
WANG X Y, WANG X, WANG Y F. Determination of chemical components in lithium ferric phosphate[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2006, 30(9): 764-767.

[9] 伍德佑，刘志强，饶帅，等. 废旧磷酸铁锂电池正极材料回收利用技术的研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分)，2020(10): 70-78.
WU D Y, LIU Z Q, RAO S, et al. Research progress in

recycling technology of cathode materials for spent lithium iron phonohate batteries[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2020(10):70-78.

[10] 郭娟,崔荣国,邢佳韵,等.全球锂供需分析及展望[J].中国矿业,2017,26(11):27-31.
GUO J, CUI R G, XING J Y, et al. Analysis and outlook of the global lithium resources supply and demand[J]. China Mining Magazine, 2017, 26(11): 27-31.

[11] 周平,唐金荣,张涛.全球锂资源供需前景与对策建议[J].地质通报,2014,33(20):1532-1538.
ZHOU P, TANG J R, ZHANG T. Supply and demand prospect of global lithium resources and some suggestions[J]. Geological Bulletin of China, 2014, 33(10):1532-1538.

[12] CHAGNES A, SWIATOWSKA J. Lithium process chemistry: resources, extraction, batteries, and recycling[M]. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2015:1-36.

[13] ZHANG X X, LI L, FAN E S, et al. Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(19):7239-7302.

[14] WERNER D, PEUKER U A, MÜTZE T. Recycling chain for spent lithium-ion batteries[J/OL]. Metals, 2020, 10(3):316. https://doi.org/10.3390/met10030316.

[15] ZHENG X H, ZHU Z W, LIN X, et al. A mini-review on metal recycling from spent lithium ion batteries[J]. Engineering, 2018, 4(3):361-370.

[16] 穆德颖,刘铸,金珊,等.废旧锂离子电池正极材料及电解液的全过程回收及再利用[J].化学进展,2020,32(7):950-965.
MU D Y, LIU Z, JIN S, et al. The recovery and recycling of cathode materials and electrolyte from spent lithium ion batteries in full process[J]. Progress in Chemistry, 2020, 32(7):950-965.

[17] 董振伟,张帅阳,王瑞庆.报废磷酸铁锂电池正极粉料的热处理及电化学性能研究[J].许昌学院学报,2020,39(5):86-90.
DONG Z W, ZHANG S Y, WANG R Q. Heat treatment and electrochemical properties of the waste positive powders for lithium iron phosphate battery[J]. Journal of Xuchang University, 2020, 39(5):86-90.

[18] ZHANG X H, XIE Y B, CAO H B, et al. A novel process for recycling and resynthesizing $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ from the cathode scraps intended for lithium-ion batteries[J]. Waste Management, 2014, 34(9): 1715-1724.

[19] HE L P, SUN S Y, SONG X F, et al. Recovery of cathode materials and Al from spent lithium-ion batteries by ultrasonic cleaning[J]. Waste Management, 2015, 46:523-528.

[20] ZHENG B W, XU H, GUO L H, et al. Genomic and phenotypic diversity of carbapenemase producing enterobacteriaceae isolates from bacteremia in China: a multicenter epidemiological, microbiological, and genetic study[J]. Engineering, 2022, 12:90-100.

[21] LI J, JIANG Y Q, XU Z M. Eddy current separation technology for recycling printed circuit boards from crushed cell phones[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 141:1316-1323.

[22] DIEKMANN J, HANISCH C, FROBÖSE L, et al. Ecological recycling of lithium-ion batteries from electric vehicles with focus on mechanical processes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 164(1):6184-6191.

[23] 肖顺.废旧锂电池放电工艺与典型污染物释放研究[D].上海:上海第二工业大学,2022.
XIAO S. Study on discharge process and typical pollutant release of waste lithiumbattery[D]. Shanghai: Shanghai Second Institute of Technology, 2022.

[24] ZHANG G W, YUAN X, HE Y Q, et al. Recent advances in pretreating technology for recycling valuable metals from spent lithium-ion batteries[J/OL]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 406(148): 124332. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124332.

[25] KIM S, BANG J, YOO J, et al. A comprehensive review on the pretreatment process in lithium-ion battery recycling[J/OL]. Journal of Cleaner Production, 2021, 294:126329. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126329.

[26] LI J P, ZHANG J, ZHAO W, et al. Application of roasting flotation technology to enrich valuable metals from spent $LiFePO_4$ batteries[J]. ACS Omega, 2022, 7(29):25590-25599.

[27] CHEN J P, LI Q W, SONG J S, et al. Environmentally friendly recycling and effective repairing of cathode powders from spent $LiFePO_4$ batteries[J]. Green Chemistry, 2016, 18(8):2500-2506.

[28] 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.

[29] QIU X J, ZHANG B C, XU Y L, et al. Enabling the sustainable recycling of $LiFePO_4$ from spent lithium-ion batteries[J]. Green Chemistry, 2022, 24(6): 2506-2515.

[30] 孙其芳.磷酸铁锂废料的绿色全固态修复再生研究[D].天津:天津理工大学,2019.

SUN Q F. Re-synthesis of $LiFePO_4$/C material from recycled cathodes via a green full-solid route[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2019.

[31] FORTE F, PIETRANTONIO M, PUCCIARMATI S, et al. Lithium iron phosphate batteries recycling: an assessment of current status[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2021, 51(19): 2232-2259.

[32] 袁静楠. 不同晶型磷酸铁的制备及与磷酸亚铁锂间的相互转换关系[D]. 郑州: 郑州大学, 2012.
YUAN J N. Study on preparation of different crystal systems of $FePO_4$ and mutual transformation relationship between $FePO_4$ and $LiFePO_4$[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2012.

[33] 汪朝晖. $LiFePO_4$正极材料的掺杂改性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
WANG Z H. Effects of doping on physical and electrochemical properties in $LiFePO_4$ cathode materials for lithium-ion batteries[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2012.

[34] 张笑笑, 王鸯鸯, 刘媛, 等. 废旧锂离子电池回收处理技术与资源化再生技术进展[J]. 化工进展, 2016, 35(12): 4026-4032.
ZHANG X X, WANG Y Y, LIU Y, et al. Recent progress in disposal and recycling of spent lithium-ion batteries[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(12): 4026-4032.

[35] 李立平. 退役磷酸铁锂正极材料修复技术的研究进展[J]. 化工技术与开发, 2022, 51(5): 59-63.
LI L P. Research process in repair technologies for spent $LiFePO_4$ cathodes[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2022, 51(5): 59-63.

[36] 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.

[37] 廖贻鹏, 林文军, 周玉琳, 等. 磷酸铁锂废粉再生研究[J]. 中国资源综合利用, 2021, 39(4): 17-21, 41.
LIAO Y P, LIN W J, ZHOU Y L, et al. Study on regeneration of waste lithium iron phosphate powder[J]. China Resource Comprehensive Utilization, 2021, 39(4): 17-21, 41.

[38] WANG L H, LI J, ZHOU H M, et al. Regeneration cathode material mixture from spent lithium iron phosphate batteries[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(11): 9283-9290.

[39] 李超, 刘述平, 冯雪茹, 等. 镁掺杂磷酸铁锂的碳热还原法制备及表征[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(10): 60-63.
LI C, LIU S P, FENG X R, et al. Carbothermic reduction preparation and characterization of Mg-doped lithium iron phosphate[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2018(10): 60-63.

[40] SONG W, LIU J W, YOU L, et al. Re-synthesis of nano-structured $LiFePO_4$/graphene composite derived from spent lithium-ion battery for booming electric vehicle application[J]. Journal of Power Sources, 2019, 419: 192-202.

[41] WANG T, YU X S, FAN M, et al. Direct regeneration of spent $LiFePO_4$ via a graphite prelithiation strategy[J]. Chemical Communications, 2020, 56(2): 245-248.

[42] 杨则恒, 翁韶迎, 张卫新. 一种废旧磷酸铁锂电池正极材料修复再生的方法: CN102208707B[P]. 2013-11-06.
YANG Z H, WENG S Y, ZHANG W X. A method for repair and regeneration of used lithium iron phosphate cathode materials: CN102208707B[P]. 2013-11-06.

[43] 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.

[44] 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.

[45] WU C, HU J M, YE L, et al. Direct regeneration of spent Li-ion battery cathodes via chemical relithiation reaction[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(48): 16384-16393.

[46] XU P P, YANG Z Z, YU X L, et al. Design and optimization of the direct recycling of spent Li-ion battery cathode materials[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(12): 4543-4553.

[47] 吴宇平, 周世玉, 袁新海, 等. 一种基于电化学的废旧磷酸铁锂修复回收方法: CN113086961A[P]. 2021-07-09.
WU Y P, ZHOU S Y, YUAN X H, et al. An electrochemical-based method for the repair and recovery of used lithium iron phosphate: CN113086961A[P]. 2021-07-09.

[48] 杨则恒, 张俊, 吴情, 等. 废旧锂离子电池正极材料 $LiFePO_4$/C 的电化学修复再生[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(8): 1051-1056.
YANG Z H, ZHANG J, WU Q, et al. Electrochemical

regeneration of $LiFePO_4$/C cathode materials from spent lithium ion batteries[J]. Journal of Silicates, 2013,41(8):1051-1056.

[49] 郭玉国,王涛,孟庆海,等.一种直接修复再生废旧磷酸铁锂电池正极材料的方法:CN111224187A[P].2020-06-02.
GUO Y G,WANG T,MENG Q H,et al. A method for direct repair of regenerated waste iron phosphate lithium battery cathode material:CN111224187A[P]. 2020-06-02.

[50] 唐小林,李荐,杨伏良,等.废旧磷酸亚铁锂正极材料湿法回收研究进展[J].有色金属(冶炼部分),2018(10):54-59.
TANG S L,LI B,YANG F L,et al. Research progress on hydrometallurgical recovery of spent lithium iron phosphate[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(10):54-59.

[51] YADAV P,JIE C J,TAN S,et al. Recycling of cathode from spent lithium iron phosphate batteries[J/OL]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 399: 123068. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123068.

[52] LIANG Z L, CAI C, PENG G W, et al. Hydrometallurgical recovery of spent lithium ion batteries: environmental strategies and sustainability evaluation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021,9(17):5750-5767.

[53] YAO Y L,ZHU M Y,ZHAO Z,et al. Hydrometallurgical processes for recycling spent lithium-ion batteries: a critical review[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018,6(11):13611-13627.

[54] 乔延超,陈若葵,唐红辉,等.磷酸铁锂废料中磷,铁,锂的综合回收[J].矿冶工程,2018,38(3):118-122.
QIAO Y C, CHEN R K, TANG H H, et al. Comprehensive recovery of phosphorus iron and lithium from spent lithium iron phosphate batteries[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2018,38(3):118-212.

[55] 王百年,王宇,刘京,等.废旧磷酸铁锂电池中锂元素的回收技术[J].电源技术,2019,43(1):57-59,116.
WANG B N, WANG Y, LIU J, et al. Recovery technology of lithium in waste lithium iron phosphate battery[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2019, 43(1):57-59,116.

[56] BIAN D C,SUN Y H,LI S,et al. A novel process to recycle spent $LiFePO_4$ for synthesizing $LiFePO_4$/C hierarchical microflowers [J]. Electrochimica Acta, 2016,190:134-140.

[57] ZHENG R J,ZHAO L,WANG W H,et al. Optimized Li and Fe recovery from spent lithium-ion batteries via a solution-precipitation method [J]. RSC Advances, 2016,6(49):43613-43625.

[58] 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.

[59] 王成彦,张家靓,刘玉博,等.废旧磷酸铁锂电池循环利用制备磷酸铁锂正极材料的方法:CN110112481A[P].2020-12-04.
WANG C Y,ZHANG J L,LIU Y B,et al. Method for preparing lithium iron phosphate cathode material by recycling of waste lithium iron phosphate batteries: CN110112481A[P]. 2020-12-04.

[60] SONG Y F,XIE B Y,SONG S L,et al. Regeneration of $LiFePO_4$ from spent lithium-ion batteries via a facile process featuring acid leaching and hydrothermal synthesis [J]. Green Chemistry, 2021, 23 (11): 3963-3971.

[61] YANG Y X,MENG X Q,CAO H B,et al. Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries:a sustainable process[J]. Green chemistry, 2018,20(13):3121-3133.

[62] LI H,XING S Z,LIU Y,et al. Recovery of lithium, iron, and phosphorus from spent $LiFePO_4$ batteries using stoichiometric sulfuric acid leaching system[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(9):8017-8024.

[63] ZHANG J L,HU J T,LIU Y B,et al. Sustainable and facile method for the selective recovery of lithium from cathode scrap of spent $LiFePO_4$ batteries [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7 (6): 5626-5631.

[64] 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.

[65] LI Z L,LIU D F,XIONG J C,et al. Selective recovery of lithium and iron phosphate/carbon from spent lithium iron phosphate cathode material by anionic membrane slurry electrolysis[J]. Waste Management, 2020,107:1-8.

[66] LI Z,HE L H,ZHU Y F,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.

[67] TAO S D, LI J, WANG L H, et al. A method for recovering Li_3PO_4 from spent lithium iron phosphate

cathode material through high-temperature activation[J]. Ionics,2019,25(12):5643-5653.

[68] FAN E S,LI L,ZHANG X X,et al. Selective recovery of Li and Fe from spent lithium-ion batteries by an environmentally friendly mechanochemical approach[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(8):11029-11035.

[69] YU J Z, WANG X, ZHOU M Y, et al. A redox targeting-based material recycling strategy for spent lithium ion batteries[J]. Energy & Environmental Science,2019,12(9):2672-2677.

[70] ZHANG B L, QU X, QU J K, et al. A paired electrolysis approach for recycling spent lithium iron phosphate batteries in an undivided molten salt cell[J]. Green Chemistry,2020,22(24):8633-8641.

[71] PASTA M,BATTISTEL A,LA MANTIA F. Batteries for lithium recovery from brines[J]. Energy & Environmental Science,2012,5(11):9487-9491.

[72] LI X H,LIU S W,YANG J C,et al. Electrochemical methods contribute to the recycling and regeneration path of lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials,2023,55:606-630.

[73] LI L,LU J,ZHAI L Y,et al. A facile recovery process for cathodes from spent lithium iron phosphate batteries by using oxalic acid[J]. CSEE Journal of Power and Energy Systems,2018,4(2):219-225.

[74] 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.

[75] 刘庆生,喻修远,肖浩,等.磷酸铁锂电池废料提锂尾渣的回收及磷酸铁的制备[J].稀有金属与硬质合金,2022,50(4):17-23,38.
LIU Q S,YU X Y,XIAO H,et al. Recovery of lithium tailings from lithium iron phosphate battery waste and preparation of iron phosphate[J]. Rare Metals and Cemented Carbides,2022,50(4):17-23,38.

[76] YANG L M, FENG Y F, WANG C Q, et al. Closed-loop regeneration of battery-grade $FePO_4$ from lithium extraction slag of spent Li-ion batteries via phosphoric acid mixture selective leaching[J/OL]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431: 133232. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133232.