



移动扫码阅读

邹景田, 赵贺, 李鹏飞, 等. 混合废旧磷酸铁锂/锰酸锂正极材料全元素闭环回收[J]. 能源环境保护, 2026, 40(1): 147-155.

ZOU Jingtian, ZHAO He, LI Pengfei, et al. Full-Element Closed-Loop Recycling of Mixed Spent Lithium Iron Phosphate/Lithium Manganese Oxide Cathodes[J]. Energy Environmental Protection, 2026, 40(1): 147-155.

# 混合废旧磷酸铁锂/锰酸锂正极材料全元素 闭环回收

邹景田, 赵贺, 李鹏飞, 王小玮, 张佳峰\*

(中南大学冶金与环境学院, 湖南长沙 410000)

**摘要:** 随着退役锂离子电池数量的快速增加, 亟需一种可持续、经济高效且具备工业化潜力的正极材料回收工艺。现有湿法技术往往依赖大量酸和外加还原/氧化剂, 不仅成本高昂, 还会带来环境负担。针对废旧磷酸铁锂(S-LFP)与废旧锰酸锂(S-LMO)混合体系, 提出了一种基于内在协同氧化还原机理的零添加剂回收策略。在微酸性条件下(耗酸量仅为常规方法的1/2), 磷酸铁锂(LFP)中的 $\text{Fe}^{2+}$ 被有效浸出, 该溶液中 $\text{Fe}^{2+}$ 在酸性环境中作为电子供体, 进一步驱动锰酸锂中 $\text{Mn}^{3+}$ 向 $\text{Mn}^{2+}$ 转化, 从而实现锰和锂的高效浸出(在20℃、反应40 min条件下锰和锂的浸出率均接近100%)。同时, 铁元素选择性转化为难溶的磷酸铁(FPO)沉淀, 实现固液分离。该沉淀可直接作为前驱体合成再生磷酸铁锂(R-LFP), 所得材料显示出135.0 mA·h/g的放电比容量和经过200圈循环后99.4%的容量保持率。系统阐明了废旧电极材料之间的自促进氧化还原反应机理, 实现了铁、锰、锂和磷的全元素闭环回收, 为绿色、高效的锂离子电池回收提供了新的理论依据与工艺路径。

**关键词:** 锂离子电池回收; 协同氧化还原; 正极材料; 磷酸铁锂; 锰酸锂

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2026)01-0147-09

## Full-Element Closed-Loop Recycling of Mixed Spent Lithium Iron Phosphate/Lithium Manganese Oxide Cathodes

ZOU Jingtian, ZHAO He, LI Pengfei, WANG Xiaowei, ZHANG Jiafeng\*

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410000, China)

**Abstract:** With the continuous rapid growth in the volume of spent lithium-ion batteries, developing an environmentally friendly, cost-effective, and efficient recycling process for cathode materials has become a key scientific challenge for the sustainable development of the new energy industry. Conventional hydrometallurgical recycling technologies typically rely on strong acids combined with external reducing or oxidizing agents, which lead to high reagent consumption and operating costs while generating large volumes of metal-containing wastewater, posing significant environmental and disposal challenges. Therefore, it is of great scientific and practical significance to develop a novel recycling process that eliminates the need for external chemical additives while enabling the synergistic recovery of multiple components. In this study, an additive-free recycling strategy based on an intrinsic

收稿日期: 2025-09-18

修回日期: 2025-11-10

接受日期: 2025-11-12

DOI: 10.20078/j.eep.20251112

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51822812)

第一作者: 邹景田(1993—), 男, 浙江宁波人, 博士研究生, 主要研究方向为新能源材料与器件。E-mail: 450497589@qq.com

\*通讯作者: 张佳峰(1984—), 男, 浙江嵊州人, 教授, 主要研究方向为新能源材料与器件。E-mail: yjyzjf@csu.edu.cn

synergistic redox mechanism is proposed for a mixed system of spent  $\text{LiFePO}_4$  (S-LFP) and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (S-LMO). This approach fully utilizes the electrochemical potential difference between different electrode materials to drive spontaneous electron transfer reactions under mildly acidic conditions, with acid consumption reduced by nearly half compared to conventional methods. Specifically,  $\text{Fe}^{2+}$  ions are first leached from S-LFP and act as intrinsic reducing agents in the solution; these  $\text{Fe}^{2+}$  ions subsequently reduce  $\text{Mn}^{3+}$  to  $\text{Mn}^{2+}$  in S-LMO, thereby promoting the efficient co-leaching of Mn and Li. This process achieves the synergistic recycling of the spent materials, reaching nearly 100% leaching efficiency for Mn and Li under mild conditions (20 °C, 40 min), demonstrating excellent reaction kinetics and synergistic effects. Concurrently, Fe species are selectively converted into insoluble  $\text{FePO}_4$  precipitates, allowing for easy solid-liquid separation. The resulting  $\text{FePO}_4$  can directly serve as a precursor for the regeneration of  $\text{LiFePO}_4$  (R-LFP). The leachate is further processed by adjusting the pH with ammonia to precipitate  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , followed by the addition of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  to obtain  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , thereby achieving the full recovery and reuse of Fe, Mn, Li, and P elements. The regenerated R-LFP exhibits a uniform spherical morphology with a narrow particle size distribution and a well-preserved crystal structure. Electrochemical testing reveals that the regenerated material delivers an excellent discharge capacity of 135.0 mA·h/g and a capacity retention of 99.4% after 200 charge-discharge cycles, indicating outstanding cycling stability and structural reversibility. This work systematically elucidates the self-driven redox mechanism between spent electrode materials and achieves closed-loop recovery of all constituent elements along with the regeneration of high-value-added materials. The entire process relies solely on spontaneous electron transfer between the waste materials, without the need for external oxidizing or reducing agents, significantly lowering energy consumption, reagent usage, and secondary pollution. The proposed synergistic redox strategy overcomes the limitations of conventional hydrometallurgical processes and provides a new theoretical foundation and practical pathway for the green, efficient, and sustainable recycling of multi-component spent lithium-ion batteries, showing great potential for large-scale industrial application.

**Keywords:** Lithium-ion battery recycling; Synergistic redox; Cathode materials; Lithium iron phosphate; Lithium manganate

## 0 引 言

随着全球新能源汽车与储能产业的快速发展,磷酸铁锂电池因其高安全性与长循环寿命,已成为主流技术路线之一。然而,首批商用动力电池正逐步进入规模化退役阶段,据预测,至 2030 年全球累计退役的磷酸铁锂电池量将超过 350 万吨。与此同时,锂离子电池的大规模应用也伴随着资源稀缺和环境污染等严峻挑战,使得其回收与再利用成为一项亟待解决的关键任务<sup>[1-4]</sup>。在各类电池材料中,正极材料的回收尤为关键,其回收效率与再生质量直接决定了整个电池材料供应链的可持续性。在清洁能源转型和“双碳”目标不断推进的背景下,储能电池的需求预计将大幅增长,因此发展高效、绿色的回收技术,对保障关键材料供应、降低环境负荷至关重要<sup>[5-10]</sup>。

目前正极材料回收主要包括火法、湿法和直接修复 3 类。火法依靠高温熔融实现大规模处理,通过将金属元素转化为合金或氧化物,工艺成熟、对杂质适应性强,但能耗高且伴随二次污染排放,难以满足绿色低碳发展的要求<sup>[11-14]</sup>。湿法回收通过酸浸、溶解、分离、沉淀等步骤,可制得高纯度金属盐,具有回收率高、金属分离效果好的优点;然而,该过程需使用强酸、还原剂及其他助剂,不仅提高了工艺成本,还会产生大量含酸、含盐废水,造成额外的环境负担<sup>[15-20]</sup>。直接修复再生旨在不破坏原始晶格的前提下,通过重新嵌锂或表面修复等手段恢复材料电化学性能。该方法兼具降低能耗与低废液排放的优势,但其应用面临两大挑战:一方面,退役电池中的残留电解液、导电剂及黏结剂等杂质使得前处理不可或缺;另一方面,修复过程仍存在活性元素损失的风险<sup>[21-25]</sup>。

以典型的层状锰酸锂为例,其晶格中 M—O 键结合能高,  $Mn^{3+}$  稳定性强,金属元素在水溶液中难以释放,因此通常需通过还原  $Mn^{3+}$  为  $Mn^{2+}$  诱发晶格坍塌,从而实现锰元素的高效分离<sup>[26-30]</sup>。磷酸铁锂中  $PO_4^{3-}$  骨架高度稳定,锂的脱除伴随  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  价态转变,这为基于氧化还原反应驱动的元素分离提供了理论依据。现有研究尝试引入酒石酸、过氧化氢或过硫酸盐等外加试剂调控溶液氧化还原环境,实现 Li、Mn、Fe、P 等元素的分离与富集,但也显著增加了整体流程的复杂性与成本,从而削弱了其绿色可持续性优势<sup>[31-35]</sup>。因此,如何充分利用废旧正极材料自身的化学活性,通过自驱动氧化还原反应实现高效回收,并兼顾能效、环境和经济性,仍是当前锂离子电池回收领域亟待解决的关键科学问题。

本研究在系统分析锰酸锂与磷酸铁锂的化学与结构特性的基础上,利用 2 种材料在弱酸性环境下有价金属离子间的固有电势差,构建了一种无需外加添加剂的自驱动回收策略。反应过程中  $Fe^{2+}$  作为电子供体促使该反应高效进行,并得到  $FePO_4$  沉淀作为再生材料的前驱体。协同氧化还原机制完全依赖废旧材料间的电子转移过程,实现了不同材料间的“互促回收”,无需额外的氧化剂或还原剂,显著规避了传统工艺中高能耗与高药剂消耗的问题,并有效提升了资源利用效率与环境友好性。这一策略为退役电池元素的闭环回收提供了新的科学依据与工艺路径。

## 1 实验方法

### 1.1 浸出过程

先对废旧的混合锰酸锂/磷酸铁锂电池进行放电、拆解、分离等预处理。从中分离出正极活性物质,置于 500 mL 玻璃反应釜中,随后按  $n(Fe):n(Mn)=1:1$  投加混合物料,并依次加入硫酸、蒸馏水,溶液体积为 100 mL,  $H^+$  浓度为 2 mol/L,并使用磁力搅拌器(上海, DF-101S)加热并搅拌溶液。使用温控器探头实时测温,控制浸出反应温度为 20 ℃。待反应 40 min 后,将浸出后的溶液泵送过滤,用氨水调节滤液 pH。当溶液 pH 为 8~9 时,沉降过滤后得到  $Mn(OH)_2$  沉淀,滤液残渣经分离纯化后得到  $FePO_4$ ,再在滤液中加入  $Na_2CO_3$ ,过滤后得到  $Li_2CO_3$ 。Li、P、Mn、Fe 的浸出率按照式(1)计算:

$$R = \left( \frac{C_1 \cdot V_1}{m_0} \right) \cdot 100\% \quad (1)$$

式中:  $R$  为 Li、P、Mn、Fe 的浸出率, %;  $m_0$  为废混合锰酸锂/磷酸铁锂中 Li、P、Mn、Fe 的初始质量, mg;  $C_1$  为处理后浸出液中 Li、P、Mn、Fe 的浓度, mg/L;  $V_1$  是浸出液的体积, L。

为系统研究磷酸铁锂/锰酸锂混合材料的协同浸出效果,本研究通过调控温度、酸浓度、固液比和反应时间等关键工艺参数,评估其对金属元素浸出效率的影响。

### 1.2 再生过程

采用氨水作沉淀剂,调节 pH 分离浸出液中的锂和锰,分别得到碳酸锂沉淀和硫酸锰溶液。在反应过程中,反应温度为 65 ℃,主机转速为 300 r/min,氨添加量为 7 g/L,氨水添加流量为 500 mL/h。将回收得到的磷酸铁粉末作为前驱体,与碳酸锂和葡萄糖混合后,经烧结处理得到再生的磷酸铁锂。详细的焙烧过程:在  $N_2$  气氛中以 5 ℃/min 升温速率将炉内温度提升至 750 ℃,保温 10 h,然后随炉冷却至室温,得到再生磷酸铁锂材料。

将再生的磷酸铁锂材料组装成纽扣电池,并对其进行电化学测试以获得其电化学性能数据。组装过程:(1)将磷酸铁锂正极材料、黏结剂 PVDF、导电碳黑按照质量比 8:1:1 进行混合,并用研钵(刚玉)研磨均匀;(2)加入一定量的 N-甲基吡咯烷酮溶剂(NMP)继续研磨至浆料均匀;(3)使用涂布机将浆料均匀涂抹在铝箔表面,并在 80 ℃ 的真空干燥箱中干燥 8 h;(4)使用切片机将涂有正极材料的铝箔裁剪成直径为 12 mm 的正极片;(5)在充满氩气气氛的手套箱中,将正极壳、正极片、隔膜、金属锂片、垫片、弹簧片、负极壳按顺序进行组装,在组装过程中需要滴加适量的电解液润湿正极片和隔膜;(6)使用封口机密封纽扣电池,完成电池组装。

### 1.3 测试方法

#### 1.3.1 X 射线衍射谱(XRD)

X 射线衍射通过高能 X 射线与材料晶体结构相互作用,产生具有特征衍射图谱的信号,据此解析材料的物相组成与晶体结构。本研究针对磷酸铁和磷酸铁锂材料特性,选用 Cu 靶作为辐射源,设置电压 30 kV,扫描角度范围为 10°~80°。

#### 1.3.2 电感耦合等离子光谱(ICP)

电感耦合等离子光谱分析中,待测液体经雾化器形成气溶胶并由 Ar 载入高温等离子体焰

炬。在高温作用下,样品中的元素被激发,当其返回基态时,会发射出特定波长的特征光谱。通过检测这些特征光谱的波长与强度,即可对样品中的元素进行定性和定量分析。本研究采用标准曲线法进行定量分析,配制 1、5 和 10 mg/L 目标元素(Li、Fe、P、Mn)标准溶液,并建立标准曲线,实现对样品中相应元素的准确测定。

### 1.3.3 扫描电子显微镜(SEM)

对磷酸铁和磷酸铁锂材料进行 SEM 表征。当高能入射电子束轰击样品表面时,会激发出二次电子和背散射电子等信号。这些信号被探测器捕获并转换为电信号,经系统处理后在显示屏上形成样品表面的微观形貌图像,从而观测其微观形貌。

### 1.3.4 能量色散 X 射线能谱(EDS)

本研究采用 EDS 对磷酸铁和磷酸铁锂样品进行元素分析。高能电子束轰击样品表面,激发原子内层电子发生电离。随后,外层电子跃迁至内层空位并产生具有特定能量的特征 X 射线。这些具备特定能量光电子在 Si 晶体内产生与能量成正比的电子空穴对,经偏压收集形成电信号。

通过分析电流脉冲信号的幅度即可确定特征 X 射线的能量,从而实现对样品中 Li、Fe、P、Mn 元素的定性识别与分布表征。

### 1.3.5 电化学测试方法

对再生磷酸铁锂材料组装的纽扣电池进行测试。以再生后的再生磷酸铁锂材料作为正极活性材料,金属锂片作为负极,选用  $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{EMC}/\text{DME}$  有机体系为电解液,celgard-2400 作为隔膜,组装对锂半电池。

循环伏安法采用三电极体系,通过施加三角波电压,驱动活性物质发生可逆的氧化还原反应。根据生成的 I-V 曲线形状判断电池材料脱嵌锂的可逆程度、反应电位及容量特性。本研究设置电压窗口范围为 2.8~4.3 V,扫描速率为 0.1 mV/s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度对浸出率的影响

图 1(a)为不同温度下磷酸铁锂/锰酸锂混合材料中各金属离子的浸出率,可知温度对浸出率影响不大,当温度从 20 °C 升高至 70 °C,  $\text{Li}^+$  的浸出率分别为 98.9%、99.2%、99.5%、99.4%、99.5%

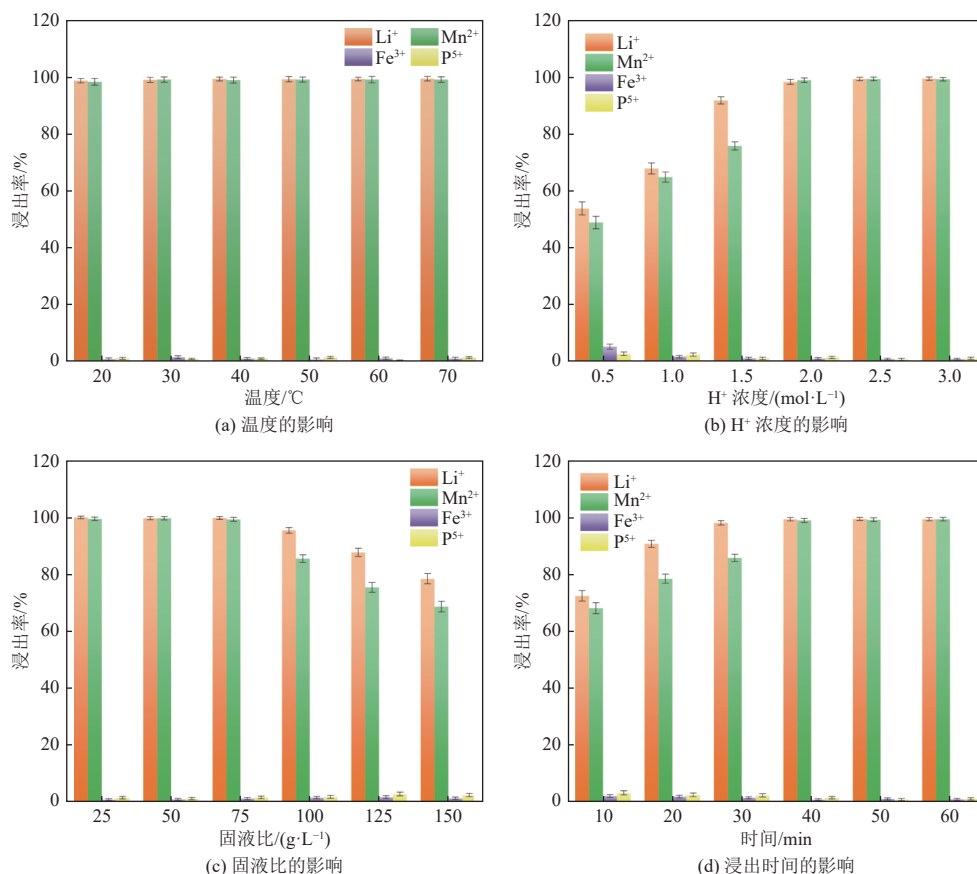


图 1 不同条件下 Li、Mn、Fe 和 P 的浸出率变化情况

Fig. 1 Variations in the leaching rates of Li, Mn, Fe, and P under different conditions

和 99.6%,  $\text{Mn}^{2+}$  的浸出率分别为 98.5%、99.3%、99.1%、99.3%、99.3% 和 99.3%, 均接近 100%, 而  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{P}^{5+}$  的浸出率始终接近 0。该现象表明, 温度对反应速率的影响较小, 这可能是  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  的浸出反应已接近动力学极限, 而  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{P}^{5+}$  因化学形态稳定(难溶物)不参与浸出, 导致温度对整体浸出率影响不显著。故随着温度的变化, 浸出率变化较小。因此, 综合考虑成本等因素, 将最优反应温度控制为 20 ℃。

## 2.2 $\text{H}^+$ 浓度对浸出率的影响

图 1(b) 为  $\text{H}^+$  浓度对磷酸铁锂/锰酸锂混合材料中各金属离子浸出率的影响。当  $\text{H}^+$  浓度为 0.5 mol/L 时,  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  浸出率分别仅为 54.0% 和 49.0%; 随着  $\text{H}^+$  浓度增加, 二者的浸出率均逐渐提升。在  $\text{H}^+$  浓度达到 2 mol/L 时,  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  浸出率分别为 98.5% 和 99.1%; 继续提高  $\text{H}^+$  浓度, 浸出率趋于稳定, 分别维持在 99.6% 和 100.0%, 表明此时反应已基本进行完全。上述结果表明, 当  $\text{H}^+$  浓度为 2 mol/L 时, 磷酸铁锂/锰酸锂混合废电池材料中的  $\text{Li}^+$  和  $\text{Mn}^{2+}$  可被完全浸出。低于此浓度时, 反应体系中  $\text{H}^+$  被消耗, 难以持续推动磷酸铁锂的浸出反应。因此, 将  $\text{H}^+$  浓度控制在 2 mol/L 为最优条件。

## 2.3 固液比对浸出率的影响

图 1(c) 为固液比对磷酸铁锂/锰酸锂混合材料中各金属离子浸出率的影响, 研究发现当固液比为 75 g/L 时,  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  的浸出率分别为 99.6% 和 99.1%, 能实现较高的浸出率。当固液比高于 75 g/L 时,  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  的浸出率开始下降, 这可能是因为当固液比高于 75 g/L 时, 液体不足以充分润湿固体表面, 导致传质阻力增大。此外, 固液比较高时, 溶质在固体内部的扩散路径变长, 导致反应物难以到达活性位点, 浸出率下降。因此, 将固液比控制在 75 g/L 为最优条件。

## 2.4 反应时间对浸出率的影响

图 1(d) 为反应时间对磷酸铁锂/锰酸锂混合材料中重金属离子浸出率的影响。 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  的浸出率随时间延长而提高, 并在 40 min 时分别达到 99.5% 和 99.1%, 随后达到平衡, 浸出率接近 100%, 故 40 min 为最优反应时间。

综上所述, 最优的反应条件确定为反应时间 40 min、温度 20 ℃、 $\text{H}^+$  浓度 2 mol/L、固液比 75 g/L。在此优化参数下, 协同氧化还原系统的元素浸出效率显著提高,  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  被高效浸出至液相, 从而

实现与固相磷酸铁的有效分离。

## 3 反应机理分析

为进一步了解该反应的机制及过程, 对最佳条件下反应得到的浸出渣相进行了 XRD、SEM 表征。图 2 为浸出回收后的渣相 XRD 图谱。由图可知, 浸出渣中磷酸铁纯度较高, 晶体结构较为完整。

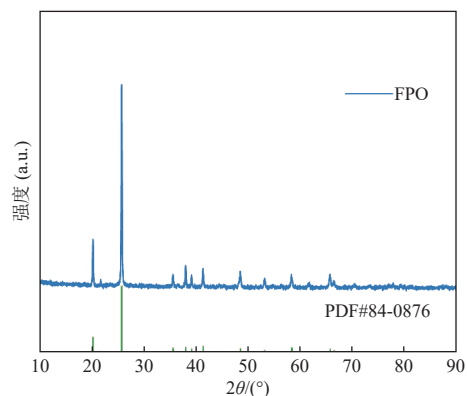


图 2 浸出渣的 XRD 图谱以及标准 XRD 卡片

Fig. 2 XRD pattern of leaching residue and standard XRD card

图 3 为浸出回收渣的 SEM 图谱以及 EDS 分析。由图可知, 回收渣的颗粒由一次颗粒组成, 粒度为微米级, 基本保留了磷酸铁锂反应前的微观形貌。EDS 分析可以看出, 颗粒上 Fe、P、O 元素分布均匀, 结合图 2 可以证明浸出渣中磷酸铁纯度较高, 且分布均匀, 可以作为再生材料的前驱体。

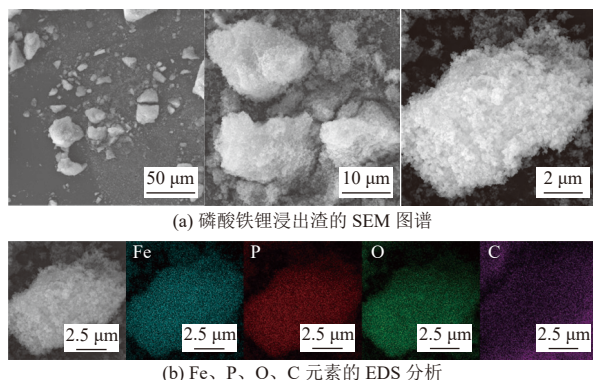


图 3 不同放大比例下浸出渣的 SEM 图谱以及各元素的 EDS 分析

Fig. 3 SEM images of leaching residues at different magnification ratios and EDS analysis of various elements

基于以上实验结果以及表征分析, 本研究提出一种协同氧化还原机制(图 4)。在该机制中, 溶液中少量  $\text{H}^+$  首先促使磷酸铁锂中的铁以  $\text{Fe}^{2+}$  形式

浸出;随后  $\text{Fe}^{2+}$  在酸性环境中作为还原剂,将锰酸锂中的高价锰还原为  $\text{Mn}^{2+}$  并浸出至液相,从而完成锰酸锂和磷酸铁锂电池混合物的联合回收。在此过程中,  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ , 其转化进一步加速了磷酸铁锂的持续浸出。XU 等<sup>[36]</sup> 对磷酸铁锂/镍钴锰酸锂混合体系的研究表明,在酸浸过程中镍、钴、锰、锂、磷的浸出率分别为 97.09%、97.65%、96.88%、98.32% 和 0.21%, 验证了该协同浸出路径的有效性。随着浸出过程进行与体系 pH 升高, 浸出的铁离子与磷酸根结合形成磷酸铁沉淀。该沉淀可作为前驱体,经碳酸锂球磨混合后,通过烧结工艺成功再生为磷酸铁锂材料。

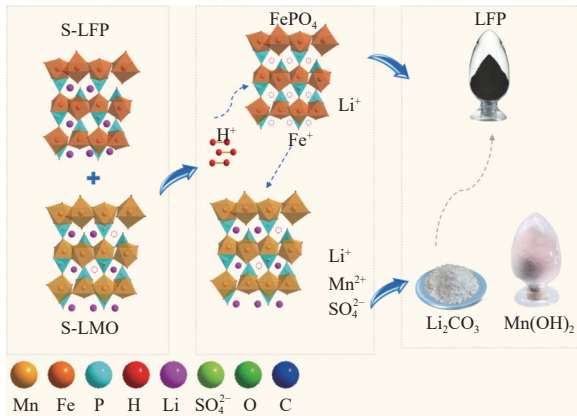


图 4 反应机理图

Fig. 4 Schematic illustration of the reaction mechanism

## 4 磷酸铁锂的再生

### 4.1 再生磷酸铁锂的微观表征

为了观测再生磷酸铁锂材料的微观形貌,本研究对其进行了 SEM、EDS 表征。

如图 5 所示,再生磷酸铁锂颗粒呈球状,其颗粒大小较为均匀,且相比前驱体磷酸铁的颗粒较小,说明球磨过程对颗粒的成型和分散起到了重要作用。

图 6 为再生磷酸铁锂材料的 EDS 分析。由图可知,Fe、P、O 3 种元素分布均匀,表明再生磷酸铁锂材料成分均匀。从微观形貌上看,再生磷酸铁锂材料的形貌稳定。表 1 为再生磷酸铁锂材料基于 EDS 检测得到的材料表面 Fe、P、O 元素的相对百分含量,符合磷酸铁锂材料的理论元素比例。

### 4.2 电化学测试

图 7 为废旧磷酸铁锂材料和再生磷酸铁锂材料在 1 C 下进行的恒电流充放电测试对比,经过活化后,废旧磷酸铁锂材料在 1 C 电流密度下仅

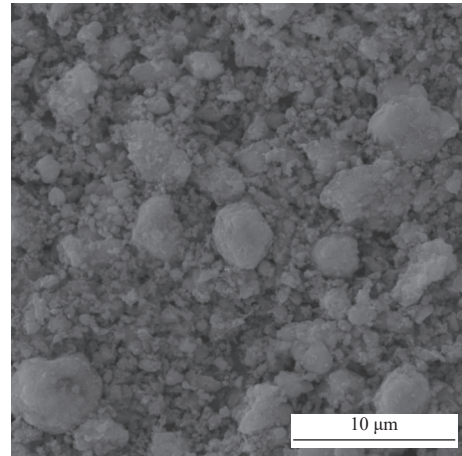


图 5 再生磷酸铁锂材料的 SEM 图

Fig. 5 SEM image of regenerated lithium iron phosphate ( $\text{LiFePO}_4$ ) material

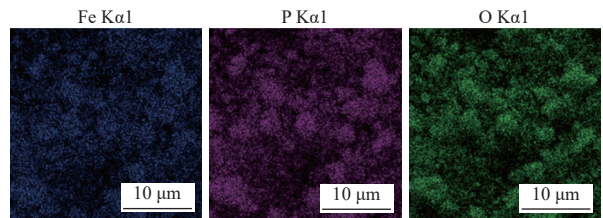


图 6 再生磷酸铁锂材料的 EDS 分析图

Fig. 6 EDS analysis of the regenerated lithium iron phosphate ( $\text{LiFePO}_4$ ) materials

表 1 基于 EDS 检测的 Fe、P、O 元素在样品表面的相对含量

Table 1 Relative contents of Fe, P, O on the sample surface based on EDS analysis

元素	含量/%
氧	21.71
磷	24.16
铁	54.13

有  $99.9 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$  的放电比容量,且在 200 圈的循环后衰减到  $83.8 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ,容量保持率仅 83.9%,而再生磷酸铁锂材料具有较好的性能以及循环稳定性,在 1 C 的电流密度下表现出了  $135.0 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$  的放电比容量,且在 200 圈的循环后其容量保持率为 99.4%,表明再生得到的磷酸铁锂具有较好的循环稳定性。

图 8 展示了再生磷酸铁锂的倍率性能,在 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 和 10.0 C 的充放电倍率下,再生磷酸铁锂的放电比容量分别为 150.5、147.8、140.6、134.4、124.7、108.6 和  $70.6 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。且当充放电电流恢复到 0.1 C 时,电池容量又达

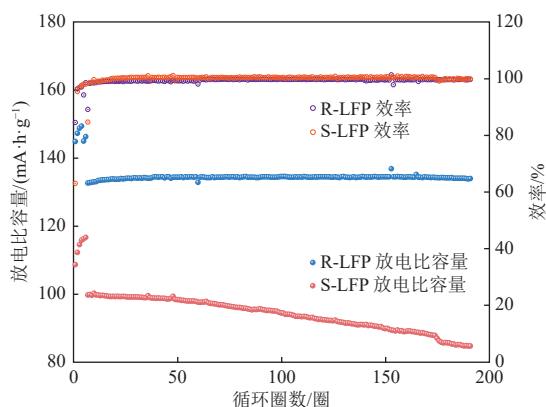


图7 废旧磷酸铁锂材料和再生磷酸铁锂材料在 25 °C、2.5~4.3 V 电压范围内、1 C 倍率下的 200 圈循环放电曲线及效率

Fig. 7 200-cycle discharge curves and efficiencies of S-LFP and R-LFP materials at 25 °C, 2.5~4.3 V voltage range, and 1 C rate

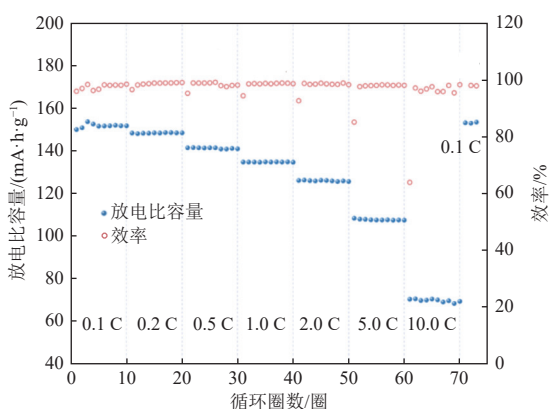


图8 再生磷酸铁锂材料在 25 °C, 2.5~4.3 V 电压范围内不同倍率下的放电曲线

Fig. 8 Discharge curves of regenerated lithium iron phosphate material at different rates within the voltage range of 2.5~4.3 V and at 25 °C

到 149.1 mA·h/g, 表明在经过大电流充放电后, 材料依旧保持原有的结构, 具有较好的结构稳定性。

## 5 结论与展望

本研究提出了一种适用于废旧混合磷酸铁锂/锰酸锂正极材料的新型回收策略。该方法在温和条件下实现了高效、可持续的金属提取与再生: 少量酸作为反应触发剂, 磷酸铁锂分解产生的  $\text{Fe}^{2+}$  驱动内部协同氧化还原反应, 从而促进锰酸锂的还原分解, 酸耗仅为传统浸出工艺的一半。经此过程回收的有价元素可成功再生为电池正极材料。电化学测试结果表明, 再生磷酸铁锂电池在 1 C

条件下表现出优异的可逆容量 (135.0 mA·h/g), 并在 200 圈充放电循环后仍保持 99.4% 的容量保持率, 验证了该策略在性能恢复和资源利用方面的有效性。

未来研究与产业化推进可重点从以下 3 方面展开: 一是进一步优化现有工艺, 在提高回收效率、降低能耗的同时, 从源头控制二次污染; 二是推动锂、铁、磷等关键金属的闭环回收, 实现全组分资源化利用; 三是针对多组分混合退役电池体系的复杂性, 开发具有良好选择性及工艺适应性的协同回收技术, 并依据电池类型特点进行定向优化。通过持续的技术革新与系统性整合, 有望提升资源回收经济效益的同时, 推动废旧锂电池回收产业向绿色化、规模化和可持续化方向迈进。

## 参考文献 (References):

- [1] HARPER G, SOMMERVILLE R, KENDRICK E, et al. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles[J]. *Nature*, 2019, 575: 75–86.
- [2] JANI H K, SINGH KACHHWAHA S, NAGABABU G, et al. A brief review on recycling and reuse of wind turbine blade materials[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 62: 7124–7130.
- [3] MULAZZANI A, ELEFTHERIADIS P, LEVA S. Recycling c-Si PV modules: A review, a proposed energy model and a manufacturing comparison[J]. *Energies*, 2022, 15(22): 8419.
- [4] 国家统计局. 2022 年新能源汽车产量比上年增长 90.5%, 年末全国民用汽车保有量达 31 903 万辆 [EB/OL]. (2023-02-28) [2025-09-17]. [https://www.stats.gov.cn/xgk/sjfb/tjgb2020/202302/t20230228\\_1919001.html](https://www.stats.gov.cn/xgk/sjfb/tjgb2020/202302/t20230228_1919001.html). National Bureau of Statistics. In 2022, the production of new energy vehicles increased by 90.5% compared to the previous year, and the number of civilian vehicles in China reached 319.03 million at the end of the year. [EB/OL]. (2023-02-28) [2025-09-17]. [https://www.stats.gov.cn/xgk/sjfb/tjgb2020/202302/t20230228\\_1919001.html](https://www.stats.gov.cn/xgk/sjfb/tjgb2020/202302/t20230228_1919001.html).
- [5] 国务院. 国务院关于印发 2030 年前碳达峰行动方案的通知 [EB/OL]. (2021-10-26) [2025-09-17]. [https://www.gov.cn/zhengce/content/2021-10/26/content\\_5644984.htm](https://www.gov.cn/zhengce/content/2021-10/26/content_5644984.htm). The State Council Notice of the State. Council on issuing the action plan for peaking carbon emissions before 2030 [EB/OL]. (2021-10-26) [2025-09-17]. [https://www.gov.cn/zhengce/content/2021-10/26/content\\_5644984.htm](https://www.gov.cn/zhengce/content/2021-10/26/content_5644984.htm).
- [6] YANG E H, LEE J K, LEE J S, et al. Environmentally friendly recovery of Ag from end-of-life c-Si solar cell using organic acid and its electrochemical purification[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 167: 129–133.
- [7] JUNG B, PARK J, SEO D, et al. Sustainable system for

- raw-metal recovery from crystalline silicon solar panels: From noble-metal extraction to lead removal[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(8): 4079–4083.
- [8] SAH D, CHITRA, KUMAR S. Investigation and recovery of copper from waste silicon solar module[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 296: 127205.
- [9] FTHENAKIS V, ATHIAS C, BLUMENTHAL A, et al. Sustainability evaluation of CdTe PV: An update[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 123: 109776.
- [10] 王天雅, 宋端梅, 贺文智, 等. 废弃动力锂电池回收再利用技术及经济效益分析 [J]. *上海节能*, 2019(10): 814–820.
- WANG Tianya, SONG Duanmei, HE Wenzhi, et al. Recycling strategies and economic efficiency analysis of waste electric vehicle lithium-ion batteries[J]. *Shanghai Energy Conservation*, 2019(10): 814–820.
- [11] 吴小龙, 王晨麟, 陈曦, 等. 废旧锂离子电池市场规模及回收利用技术 [J]. *环境科学与技术*, 2020, 43(S2): 179–183.
- WU Xiaolong, WANG Chenlin, CHEN Xi, et al. Market size and recycling technology of waste lithium-ion batteries[J]. *Environmental Science and Technology*, 2020, 43(S2): 179–183.
- [12] 梅延润, 刘龙敏, 陈然, 等. 废旧锂离子电池正极材料有价金属的回收及高值化利用研究进展 [J]. *能源环境保护*, 2024, 38(6): 1–12.
- MEI Yanrun, LIU Longmin, CHEN Ran, et al. Recent advances on the recovery and high-value utilization of valuable metals from cathode materials of spent lithium-ion batteries[J]. *Energy Environmental Protection*, 2024, 38(6): 1–12.
- [13] BOWLBY L K, SAHA G C, AFZAL M T. Flexural strength behavior in pultruded GFRP composites reinforced with high specific-surface-area biochar particles synthesized via microwave pyrolysis[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 110: 190–196.
- [14] OLIVEUX G, BAILLEUL J L, LE GAL LA SALLE E. Chemical recycling of glass fibre reinforced composites using subcritical water[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2012, 43(11): 1809–1818.
- [15] SWAIN B, JEONG J, LEE J C, et al. Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 167(2): 536–544.
- [16] LI Jiangang, ZHAO Rusong, HE Xiangming, et al. Preparation of LiCoO<sub>2</sub> cathode materials from spent lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2009, 15(1): 111–113.
- [17] NAYAKA G P, PAI K V, SANTHOSH G, et al. Recovery of cobalt as cobalt oxalate from spent lithium ion batteries by using glycine as leaching agent[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(2): 2378–2383.
- [18] WANG Haofan, XU Qiang. Materials design for rechargeable metal-air batteries[J]. *Matter*, 2019, 1(3): 565–595.
- [19] 邹庆芳, 胡广, 李朝阳, 等. 新能源固废资源化与污染控制研究进展和发展趋势 [J]. *能源环境保护*, 2024, 38(6): 25–35.
- ZOU Qingfang, HU Guang, LI Zhaoyang, et al. Status and development trends of resource utilization and pollution control of renewable energy waste[J]. *Energy Environmental Protection*, 2024, 38(6): 25–35.
- [20] YANG Xiaoguang, LIU Teng, WANG Chaoyang. Thermally modulated lithium iron phosphate batteries for mass-market electric vehicles[J]. *Nature Energy*, 2021, 6: 176–185.
- [21] SOKOLI H U, SIMONSEN M E, SØGAARD E G. Investigation of degradation products produced by recycling the solvent during chemical degradation of fiber-reinforced composites[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2017, 36(17): 1286–1296.
- [22] JIN Hao, ZHANG Jialiang, WANG Duoduo, et al. Facile and efficient recovery of lithium from spent LiFePO<sub>4</sub> batteries via air oxidation–water leaching at room temperature[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(1): 152–162.
- [23] DANG Hui, WANG Benfeng, CHANG Zhidong, et al. Recycled lithium from simulated pyrometallurgical slag by chlorination roasting[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(10): 13160–13167.
- [24] WEN Xiankui, YANG Dahui, ZHONG Jingliang, et al. Research on recovery and utilization of waste heat in advanced compressed air energy storage system[J]. *Energy Reports*, 2022, 8: 1436–1445.
- [25] WANG Baonan, YU Xiaowan, YANG Xiaoting, et al. Control strategy for high speed flywheel energy storage system based on voltage threshold of DC 1 500 V transit transportation traction grid[J]. *Energy Reports*, 2022, 8: 640–647.
- [26] BARIK S P, PRABAHARAN G, KUMAR L. Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: Laboratory and pilot scale study[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 147: 37–43.
- [27] HANTANASIRISAKUL K, SAWANGPHRUK M. Sustainable reuse and recycling of spent Li-ion batteries from electric vehicles: Chemical, environmental, and economical perspectives[J]. *Global Challenges*, 2023, 7(4): 2200212.
- [28] LIU Kang, WANG Mengmeng, ZHANG Qiaozhi, et al. A perspective on the recovery mechanisms of spent lithium iron phosphate cathode materials in different oxidation environments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 445: 130502.
- [29] ZHU Rong, WANG Shixin, SRINIVASAKANNAN C, et al. Lithium extraction from salt lake brines with high magnesium/lithium ratio: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2023, 21(3): 1611–1626.

- [30] SUN Jie, LI Jigang, ZHOU Tian, et al. Toxicity, a serious concern of thermal runaway from commercial Li-ion battery[J]. *Nano Energy*, 2016, 27: 313–319.
- [31] LIU Gui, ZHAO Zhongwei, GHAREMAN A. Novel approaches for lithium extraction from salt-lake brines: A review[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 187: 81–100.
- [32] ORDÓÑEZ J, GAGO E J, GIRARD A. Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 60: 195–205.
- [33] KUNDU T, RATH S S, DAS S K, et al. Recovery of lithium from spodumene-bearing pegmatites: A comprehensive review on geological reserves, beneficiation, and extraction[J]. *Powder Technology*, 2023, 415: 118142.
- [34] OJANEN S, LUNDSTRÖM M, SANTASALO AARNIO A, et al. Challenging the concept of electrochemical discharge using salt solutions for lithium-ion batteries recycling[J]. *Waste Management*, 2018, 76: 242–249.
- [35] ZOU Jingtian, PENG Dezhao, HU Wenyang, et al. All-element recovery and regeneration of mixed  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2/\text{LiFePO}_4$  cathode materials by synergistic redox processes[J]. *Chemical Communications*, 2024, 60(13): 1778–1781.
- [36] XU Zhaodong, DAI Yang, HUA Dong, et al. Creative method for efficiently leaching Ni, Co, Mn, and Li in a mixture of  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{LiMO}_2$  using only  $\text{Fe(III)}$ [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(11): 3979–3984.