

参赛学生姓名：胡怡苗

中学：北京师范大学第二附属中学国际部

省份：北京市

国家/地区：中国

指导老师姓名：任靖，杨冬月

指导老师单位：中国石化催化剂有限公司
工程技术研究院
北京师范大学第二附属中学国际部

论文题目：失效磷酸铁锂正极粉选择性提
锂与再生电池级磷酸铁

失效磷酸铁锂正极粉选择性提锂与 再生电池级磷酸铁

**Selective lithium extraction from spent LiFePO_4 cathode powder
and regeneration of battery-grade iron phosphate**

作者：胡怡苗

北京师范大学第二附属中学国际部

指导老师：任靖 博士，中国石化催化剂有限公司工程技术研究院

杨冬月 硕士，北京师范大学第二附属中学国际部

摘 要：针对失效磷酸铁锂正极粉回收中锂铁分离选择性不足、提锂渣再利用率低及再生磷酸铁质量难以协同控制的问题，构建了“氧化焙烧-选择性浸锂-碳酸锂制备-提锂渣酸溶-磷酸铁重结晶”工艺。采用单因素分析了硫酸浓度、浸出温度和时间的影响，在固液比 $S/L=1/5$ ，反应温度 95°C ，反应时间 2 h，硫酸浓度 0.72 mol/L 条件下，锂浸出率 98.85%，铁浸出率仅 1.92%。浸出液经沉淀除杂、碳化和热分解获得的 Li_2CO_3 纯度和粒度指标满足 YS/T 582-2023 要求。提锂渣以体积分数 40% H_2SO_4 在 80°C 酸溶 1 h，溶解率超过 93%，无需加入 H_2O_2 。酸溶液经调节 pH 并陈化，在 pH 1.4、 70°C 、4 h 条件下一次重结晶直收率为 62.83%；所得产品经 600°C 煅烧 2 h 后，已测指标满足 HG/T 4701-2021 要求。纳米 SiO_2 和 TiO_2 的探索性加入可改善前驱体分散状态，但其对再生 LiFePO_4 电化学性能的影响仍需验证。该研究实现了 Li 与 Fe/P 组分的分步回收，为失效磷酸铁锂正极粉的梯级资源化提供了可以参考的技术方案。

关键词：废旧磷酸铁锂；选择性提锂；提锂渣酸溶；磷酸铁再生

目 录

摘要	I
引言	1
第一章 实验材料与方法	1
1.1 实验试剂与仪器	1
1.2 选择性提锂与碳酸锂制备	2
1.3 提锂渣溶液及重结晶	2
1.4 分析与评价方法	2
第二章 结果与讨论	3
2.1 选择性提锂与碳酸锂制备	3
2.2 提锂渣酸溶	5
2.3 磷酸铁重结晶与改性	7
第三章 结论	11
参考文献	12
致谢	14

引言

磷酸铁锂 (LiFePO_4 , LFP) 因安全性较好、循环寿命较长及原料成本相对较低, 已广泛应用于动力电池和储能电池。随着早期装机电池陆续进入退役阶段, 失效 LFP 正极材料中 Li、Fe 和 P 的回收利用逐渐成为资源循环领域的重要问题。与含 Ni、Co 正极材料相比, LFP 单位质量的金属经济价值较低, 若仍采用长流程、强酸耗的回收路线, 容易削弱工艺经济性。因此, LFP 回收不仅要提高目标元素回收率, 还应减少试剂消耗与分离步骤, 并使回收产物具备返回电池材料制备环节的可能性^[1-5]。

现有 LFP 回收方法可概括为直接再生和湿法元素回收两类。直接再生通过补锂、修复晶格或表面重构恢复材料性能, 流程较短, 但对原料来源、衰减程度、杂质组成和颗粒结构的一致性要求较高^[6-7]。湿法工艺适应性较强, 其中完全浸出可使 Li、Fe、P 共同进入液相, 但通常需要较高酸耗, 并增加后续多元素分离与废水处理负荷^[3-5]。选择性提锂则利用 LFP 中 Fe 价态与含锂相溶解行为的差异, 使 Li 优先进入溶液, 而 Fe/P 尽量保留在固相, 因而更符合低价值 LFP 材料对短流程和低分离负荷的要求。

选择性提锂的关键在于破坏 LiFePO_4 晶格并抑制 Fe 进入液相。已有研究采用氧化剂、过硫酸盐、氧化焙烧或电化学方法将 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} , 促进 Li 释放并形成难溶含铁磷相^[8-14]。其中, 氧化焙烧-低酸浸出便于固液分离, 且可减少浸出阶段额外氧化剂的加入, 但硫酸浓度、反应温度和时间存在明显耦合: 酸度不足会限制 Li 释放, 酸度过高又会引起 Fe 共溶; 温度和时间则同时影响反应速率及含铁物相的再沉淀。

选择性提锂后的固相以 Fe/P 组分为主, 仍具有较高利用价值。相关研究已通过磷酸体系选择性浸出、硫酸或盐酸浸出-沉淀、还原浸出以及闭路再生等方式, 由提锂渣制备 FePO_4 ^[15-20]。重结晶阶段的碱液浓度、终点 pH、陈化温度和时间又会共同影响 FePO_4 的收率、物相及颗粒形貌。若只追求一次沉淀收率, 可能造成杂质共沉淀或含 Na 副相生成, 难以满足电池级前驱体对纯度和粒度的要求。

已有研究分别讨论了 LFP 选择性浸锂、提锂渣酸浸除杂和 FePO_4 结晶, 但将 Li 产品制备与 Fe/P 残渣再生连续衔接的工艺研究仍需完善^[21-26]。单个实验流程的最优条件未必对应全流程最优, 因而有必要同时考察前端 Li/Fe 分离、后端提锂渣溶解以及 FePO_4 重结晶, 并以产品实测指标而非单一浸出率评价工艺。

基于此, 本文以失效 LFP 正极粉为原料开展实验: 首先, 通过空气氧化焙烧和稀硫酸浸出实现 Li 的选择性提取, 并对浸出液进行沉淀除杂、萃取富集和碳化-热分解, 制备 Li_2CO_3 ; 其次, 比较不同酸种类、酸浓度、温度、时间及 H_2O_2 用量对提锂渣溶解率的影响, 确定适宜的酸溶条件; 最后, 通过调节碱液浓度、终点 pH、陈化温度和时间再生 FePO_4 , 并考察纳米 SiO_2 和 TiO_2 对前驱体形貌和元素分布的影响。

1 实验材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

试验原料为企业提供的失效 LFP 正极粉。主要试剂包括 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 、 H_3PO_4 、 H_2O_2 、 NaOH 、氨水、 Na_2CO_3 以及纳米 SiO_2 和 TiO_2 , 均为分析纯或满足试验要求的工业试剂。提锂渣由正极粉完成氧化焙烧和选择性浸锂后过滤获得, 其主要物

相为 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。XRF 结果表明, 提锂渣中 Fe_2O_3 、 P_2O_5 、 SO_3 、 TiO_2 、 Al_2O_3 和 CuO 质量分数分别为 55.89%、41.10%、1.90%、0.80%、0.08% 和 0.04%。

主要设备包括 KSL-1200X 型箱式炉、DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器、WXQM-2A 型行星磨、PHB-5 型 pH 计和 DHG-9015A 型电热鼓风干燥箱。分析仪器包括 Agilent 5900 型 ICP-OES、Rigaku XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪、Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪、Zeiss EVO18 型扫描电子显微镜及 Malvern MS2000 型激光粒度仪。

1.2 选择性提锂与碳酸锂制备

将失效 LFP 正极粉置于空气气氛中氧化焙烧。小试采用空气流量 $2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 在 600°C 焙烧 7 h。焙烧料按固液比 $1 \text{ g}/5 \text{ mL}$ 加入 H_2SO_4 溶液浸出。单因素试验考察 H_2SO_4 浓度 $0.18 \sim 0.90 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、温度 $20 \sim 95^\circ\text{C}$ 和时间 $1 \sim 5 \text{ h}$ 的影响。浸出后固液分离, 滤液用于制备 Li_2CO_3 , 滤渣作为 FePO_4 再生原料。先用 NaOH 将浸出液 pH 调至 12, 使 Fe、Al、Cu 等杂质沉淀, 再加入理论量 1.1 倍的饱和 Na_2CO_3 溶液沉锂。粗 Li_2CO_3 按固液比 $0.1 \text{ g}/\text{mL}$ 加水制成悬浊液, 通入 CO_2 使其转化为可溶性 LiHCO_3 , 过滤后在 95°C 热分解; 碳化-热分解循环 3 次, 得到精制 Li_2CO_3 。

1.3 提锂渣酸溶及重结晶

提锂渣酸溶试验固定固液比为 $0.2 \text{ g}/\text{mL}$, 比较 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 和 H_3PO_4 等无机酸。主要考察酸浓度 $10 \sim 50 \text{ vol}\%$ 、温度 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 、反应时间以及 H_2O_2 添加量对溶解率的影响。

酸溶滤液初始 pH 约为 -1, 采用不同浓度 NaOH 或氨水缓慢调节 pH, 使 Fe^{3+} 与磷酸根重新形成 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。考察碱液浓度、终点 pH $1.2 \sim 1.8$ 、陈化温度 $70 \sim 100^\circ\text{C}$ 和陈化时间 $2 \sim 8 \text{ h}$ 对结晶的影响。沉淀经过滤后, 按固液比 1:20 用去离子水超声洗涤两次, 每次 20 min, 随后干燥。根据 TG-DSC 结果, 将干燥产物在空气气氛中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 600°C 并保温 2 h, 制得无水 FePO_4 。改性试验在调节 pH 后、陈化前加入相当于提锂渣质量 10% 的分散良好的纳米 SiO_2 、 TiO_2 。

1.4 分析与评价方法

采用 ICP-OES 和 XRF 测定原料、溶液及产品的元素含量。XRF 测试时, 固体样品磨细并过 200 目筛后压制成直径 50 mm 的样片。XRD 采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.154 \text{ nm}$), 扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$, 步长 0.02° , 扫描速率 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。SEM-EDS 用于观察颗粒形貌和元素分布, 样品测试前喷金处理。激光粒度测试以乙醇为分散介质, 超声 5 min; TG-DSC 在空气气氛中测试至 800°C , 用于确定 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的脱水和煅烧制度。

元素浸出率按浸出液中该元素质量占原料中相应元素总质量的百分比计算; FePO_4 直收率按煅烧产品质量与提锂渣中理论 FePO_4 质量之比计算。评价选择性浸锂时同时报告 Li 和 Fe 浸出率; 评价再生 FePO_4 时综合比较直收率、相对酸溶液回收率、杂质含量、XRD 物相和颗粒形貌。

2 结果与讨论

2.1 选择性提锂及碳酸锂制备

氧化焙烧前，正极粉主要保持 LiFePO_4 结构，颗粒较致密。将废旧磷酸铁锂正极粉置于空气流速为 2 L/min 的气氛中，经 600°C 焙烧 7 小时后， Fe^{3+} 的氧化效率可以超过 99.9%。如图 1(a) 所示，经过充分氧化的焙烧，材料的物相由 LiFePO_4 转变为 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 Fe_2O_3 的混合相。此外，材料的微观形貌也发生了较大变化， LiFePO_4 致密的球形结构被破坏(图 1(b,c))，形成了具有更大表面积的疏松结构(图 1(d,e))。这种转变有利于采用湿法进行元素的提取。因此，氧化焙烧处理为后续的选择性提锂奠定了结构上的基础。

为了明晰 Li、Fe、P 以及杂质元素在整个回收流程中的物质流，对焙烧后的正极粉进行了 EDS 能谱分析，结果如图 1(f) 所示。Fe、P 以及 O 元素的分布均匀，Li 元素由于相对原子质量低，未被显示。Ti、Cu 杂质元素的含量较高，需在提纯过程中重点关注。Al、Ca 杂质元素的分布较为集中，推测二者可能以夹杂物的形式存在于正极粉。

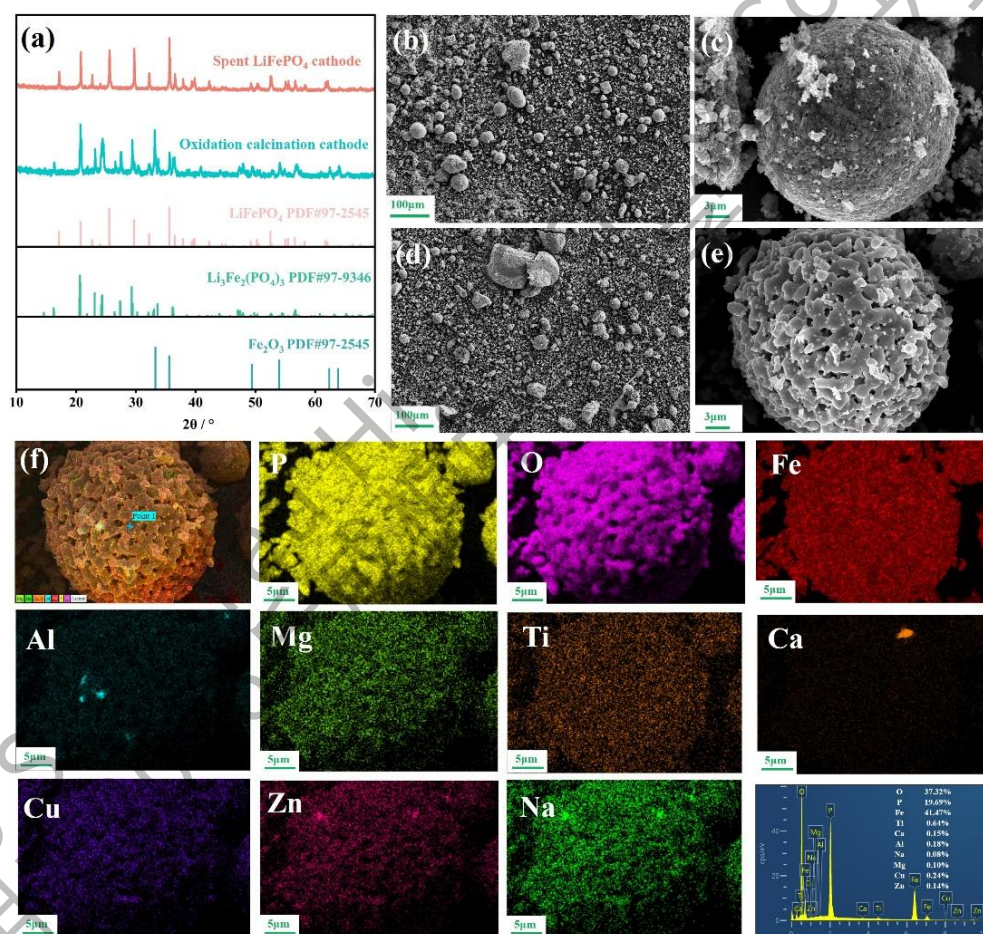


图 1 (a)氧化焙烧前后 LiFePO_4 正极粉 XRD 图谱，(b, c)焙烧前正极粉 SEM 微观形貌，(d, e)焙烧后正极粉 SEM 微观形貌，(f)焙烧后正极粉 EDS 元素分布和点扫结果

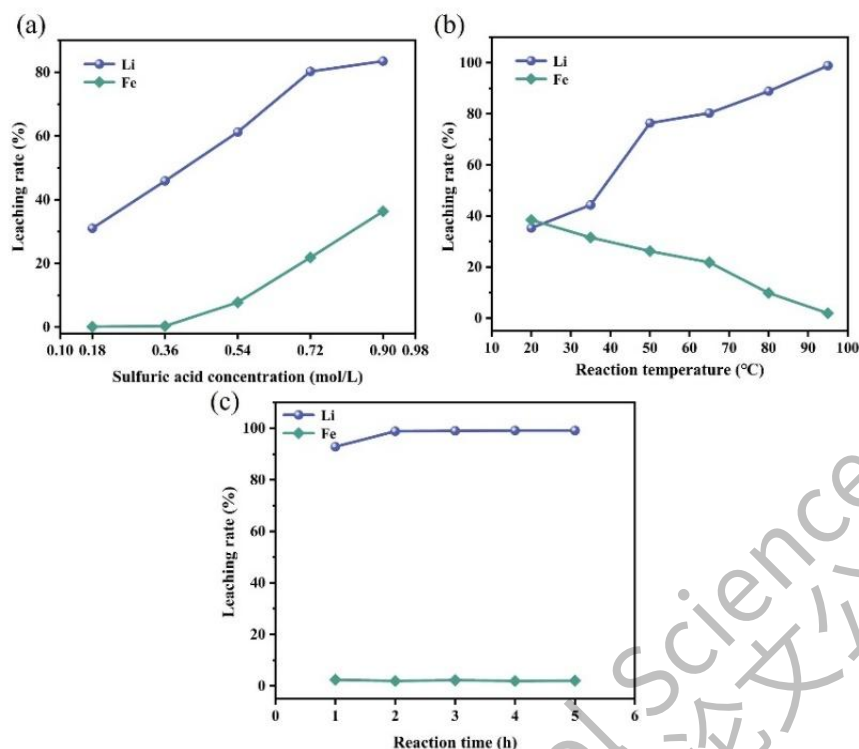


图 2 硫酸浓度、温度和时间对锂铁浸出率的影响

然后分别探究硫酸浓度、反应温度和反应时间对锂、铁元素浸出率的影响。实验在固液比为 200 g/L、硫酸浓度为 0.18-0.90 mol/L、温度为 20-95°C 的条件下进行，持续时间为 1-5 h。首先，固定反应温度为 65°C，反应时间为 2h，探究硫酸浓度的影响。如图 2(a)所示，随着硫酸浓度从 0.18 mol/L 增加到 0.90 mol/L，锂的浸出效率从 31.03% 提高到 83.48%，铁的浸出效率则从 0.14% 提高到 36.38%。为提高锂浸出的选择性并节约酸的用量，选取 0.72 mol/L 的硫酸进行后续实验。如图 2(b)表明，将温度从 20°C 升高到 95°C，锂的浸出效率从 35.27% 提高到 98.85%，而铁的浸出率逐渐下降，由 38.45% 降至 1.92%。温度升高大幅度提高了锂浸出的选择性，故选取 95°C 作为优化的浸出温度。进一步地，将反应时间从 1 h 延长至 5 h，如图 2(c)所示，反应时间达到 2 h 后，继续延长时间对 Li 和 Fe 浸出率的影响较小。

上述结果说明，硫酸浓度并非越高越好。低酸度下质子数量不足，焙烧料内部的含锂相不能充分反应；酸度过高时， Fe_2O_3 和新生成的磷酸铁也会被进一步溶解，使浸出液除铁负荷增大。温度升高一方面加快质子扩散和锂释放，另一方面促进溶液中 Fe^{3+} 与磷酸根重新沉淀，因此在本体系中出现 Li 浸出增加而 Fe 浸出下降的现象。工艺控制应在足够高温下使用适量稀硫酸，而不是依靠高酸度强行提高锂浸出。综合单因素试验结果，确定固液比为 1 g:5 mL、 H_2SO_4 浓度为 $0.72 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应温度为 95 °C、反应时间为 2 h 的条件较为适宜。在此条件下，Li 和 Fe 浸出率分别为 98.85% 和 1.92%，实现了 Li 的优先浸出及 Fe 在固相中的保留。

随后将锂选择性浸出液采用沉淀法制备电池级碳酸锂，提高其附加值。第一次碳酸钠沉锂前，溶液中 Li 浓度为 7.94 g/L。沉锂前将 pH 调至 12 优先去除少量 Fe、Al 和 Cu，防止其进入碳酸锂产品；但加碱量过多也会提高溶液盐负荷，因此应在分析残余金属浓度后确定终点。如图 3 所示，粗碳酸锂经三次碳化溶解-过滤-热解后，产品

XRD 峰与 Li_2CO_3 标准卡片吻合，纯度超过 99.5%，多种杂质含量低于 YS/T 582-2023 限值。产品经球料比 2:1、300 r/min 干磨 12 h 后， D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 分别为 2.064、5.212 和 14.541 μm ，均处于行业标准要求范围。

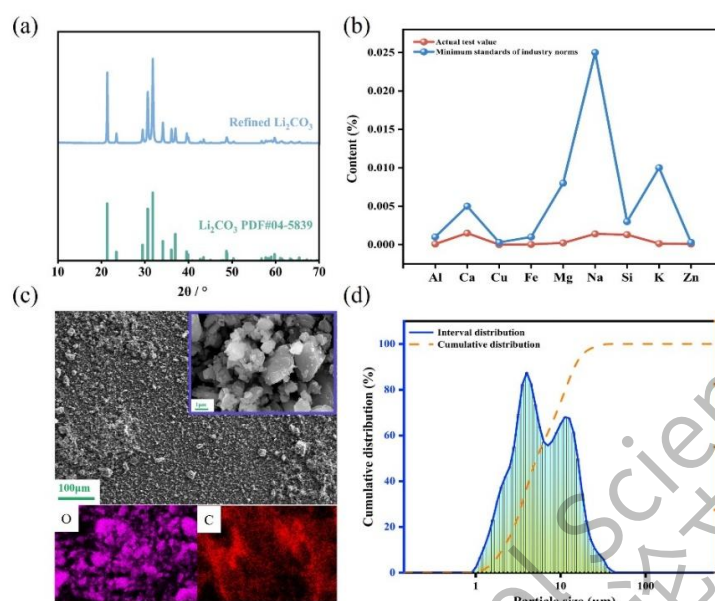


图 3 精制碳酸锂的物相、杂质和形貌和粒度分布

2.2 提锂渣酸溶

选择性浸锂后，绝大部分铁和磷留在固相。如图 4 所示，提锂渣的 XRD 结果表明主要物相为 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。由于 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶格较稳定，且杂质可能吸附在颗粒表面或包裹于沉淀中，直接洗涤难以获得高纯产品。因此，先将提锂渣重新酸溶，使铁、磷和部分杂质转入液相，再通过过滤、除杂和受控结晶实现分离。

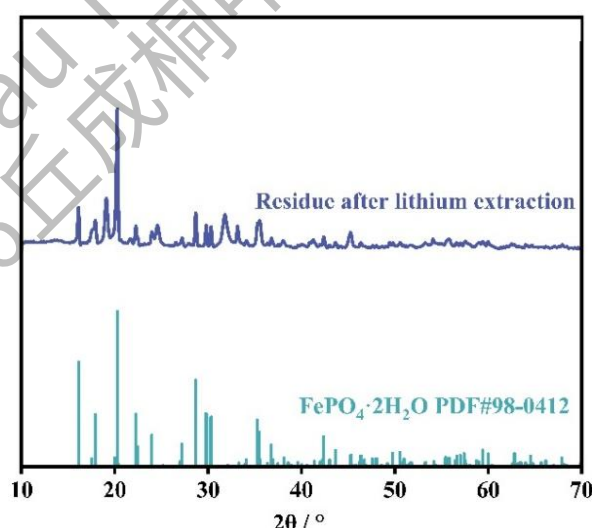


图 4 提锂渣 XRD 图谱

如表 1 所示，提锂渣中 Fe_2O_3 和 P_2O_5 合计接近 97%，可作为再生 FePO_4 的富集原料，这与提锂渣资源化研究的基本思路一致^[15-20]。其中 TiO_2 质量分数为 0.80%， Al_2O_3 和 CuO 含量较低，但相关元素仍可能在重结晶时富集。因此，酸溶的目的不是简单洗

涤，而是使 Fe/P 组分进入可调控液相，再通过过滤、除杂和结晶实现目标组分与杂质分离。

表 1 提锂渣成分表

提锂渣	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CuO
含量(%)	55.89	41.10	1.90	0.80	0.08	0.04

图 5(a)显示酸浓度是影响提锂渣溶解率的主要因素。在 60℃、1 h 条件下，酸体积分数由 10%提高到 50%时，H₂SO₄ 体系溶解率由 30.90%提高到 93.04%，HCl 体系由 12.71%提高到 97.35%，HNO₃ 体系由 8.37%提高到 45.68%。H₂SO₄ 在体积分数 30%左右已达到较高溶解水平，HCl 需更高浓度才能获得相近结果；体积分数 50% H₃PO₄ 的溶解率仍低于 30%。尽管高浓度 HCl 的最终溶解率略高，但其挥发性和设备防腐负担较大，因此后续选择 H₂SO₄ 体系。

温度从 60 °C 升至 100 °C 时，各体系溶解率的提高均小于 15%（图 5(b)），表明在达到一定酸度后，继续升温的收益有限。考虑反应速率与能耗，80 °C 较为合适。加入相当于酸用量 5%~15% 的 H₂O₂ 后，HNO₃ 和 HCl 体系的溶解率有所提高，而 H₂SO₄ 体系本身已超过 90%，氧化剂带来的增益很小（图 5(c)）。延长反应时间超过 1 h 同样没有明显改善。

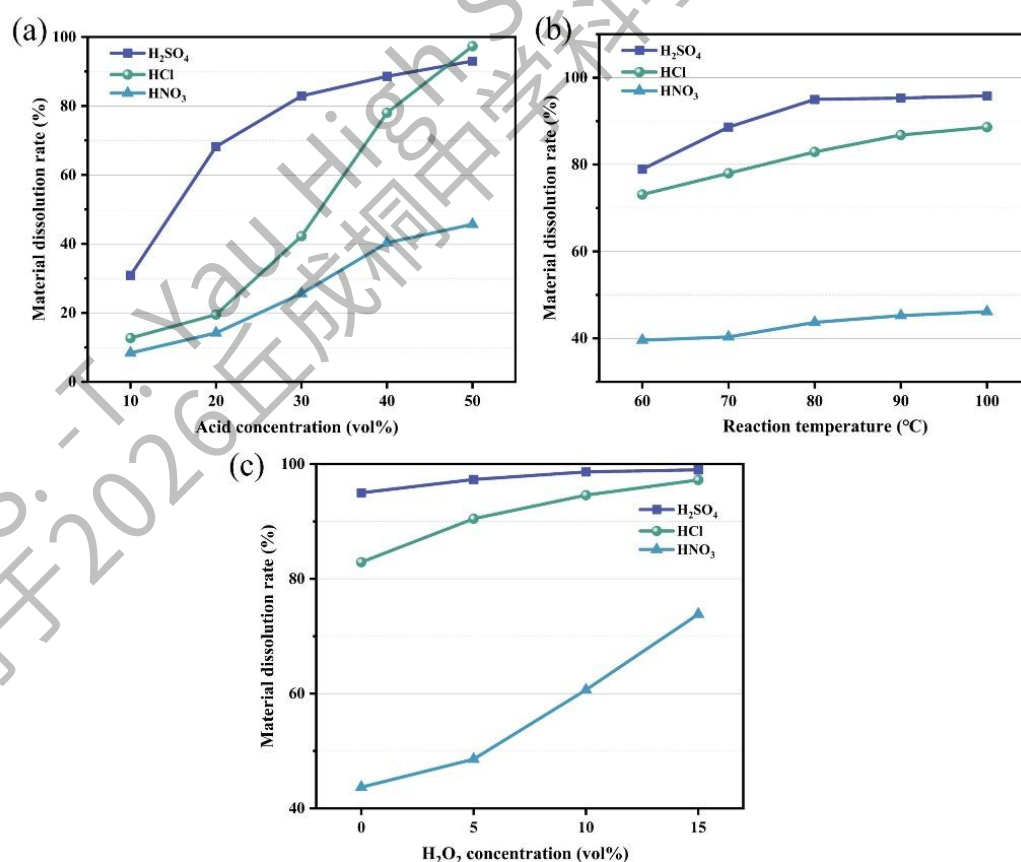


图 5 不同种类酸溶反应(a) 酸浓度, (b) 温度, (c) H₂O₂ 用量对提锂渣溶解率的影响

HCl 在高浓度下虽然可获得较高溶解率，但试验中滤液与细小胶体的分离负担较大； H_3PO_4 会增加体系 P 浓度，不利于判断净溶解程度； HNO_3 体系在本试验区间内溶解率较低。 H_2SO_4 体系在 80 °C、1 h 即可达到稳定结果，并与后续硫酸盐介质重结晶相衔接。由此确定的参数是对溶解率、反应时间、介质稳定性和后续操作的综合选择，而不是各单项指标的数学最大值。综合酸耗、能耗、挥发性和过滤性能，最终确定 40 vol% H_2SO_4 、80 °C、1 h、固液比 1:5 为优化酸溶条件，溶解率超过 93%。

在酸种选择中还需注意，体积分数 50% HCl 的 97.35% 是单一溶解率指标的最高值，但并不代表其综合工艺最优。高浓盐酸挥发明显，对反应器密封、尾气吸收和材料防腐要求更高；同时，盐酸体系更易形成黏稠胶体，使过滤时间延长。 H_2SO_4 体积分数提高到 40% 后已获得稳定的高溶解率，且后续 FePO_4 重结晶可直接在硫酸盐介质中进行，因此无需换酸，流程衔接较简单。硫酸体系获得较稳定滤液的现象，该现象可能与 SO_4^{2-} 和 Fe^{3+} 之间的配位作用有关，但本文未直接表征溶液中的配位物种。

2.3 磷酸铁重结晶与改性

酸溶结束后，酸溶滤液的 pH 约为 -1，Fe 和 P 主要以可溶物种存在。缓慢加碱提高 pH 后， $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 逐渐析出，而大部分低浓度杂质仍留在液相。若碱液浓度过高或加入过快，局部 pH 会瞬间升高，容易生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 或夹带杂质的无定形沉淀，使产品颜色加深并形成较大团聚体。试验表明，NaOH 浓度降低后，煅烧前后二水磷酸铁和 FePO_4 的颜色均变浅，颗粒也更细小均匀；使用 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 所得产品特征峰较强，因此 NaOH 浓度宜控制在 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下，采用氨水时质量分数也宜低于 5%。

pH 是决定收率和纯度的核心参数。如图 6 和 7 所示，pH 由 1.2 提高到 1.8 时，产品相对原料的直收率由 46.10% 升至 92.81%，相对酸溶后样品的回收率由 48.45% 升至 97.65%。然而，收率增加的同时，Al、K 和 Ca 含量也逐步上升，产品由白色逐渐变为浅黄、粉色和深黄色。pH 1.2~1.7 范围内主要物相仍为 FePO_4 ，但 pH 1.8 时出现含钠磷酸盐杂相，说明提高 pH 不能只以回收率为目标。综合颜色、XRD、杂质含量和收率，pH 1.4 为较合理折中点，此时直收率为 62.83%，相对酸溶后样品的回收率为 66.05%。

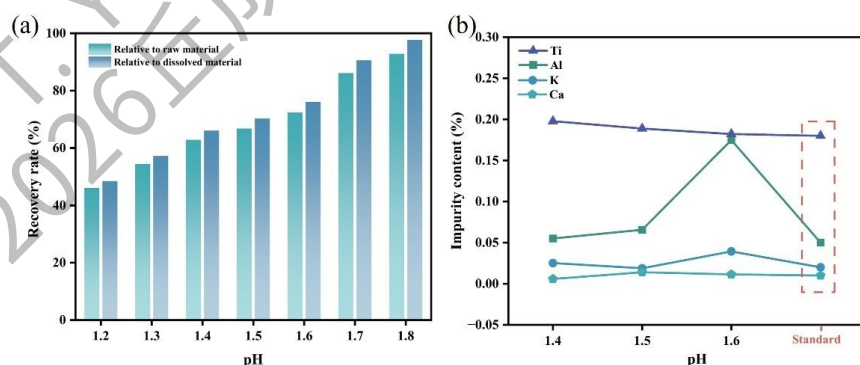


图 6 不同 pH 下 FePO_4 的 (a) 收率, (b) 杂质含量

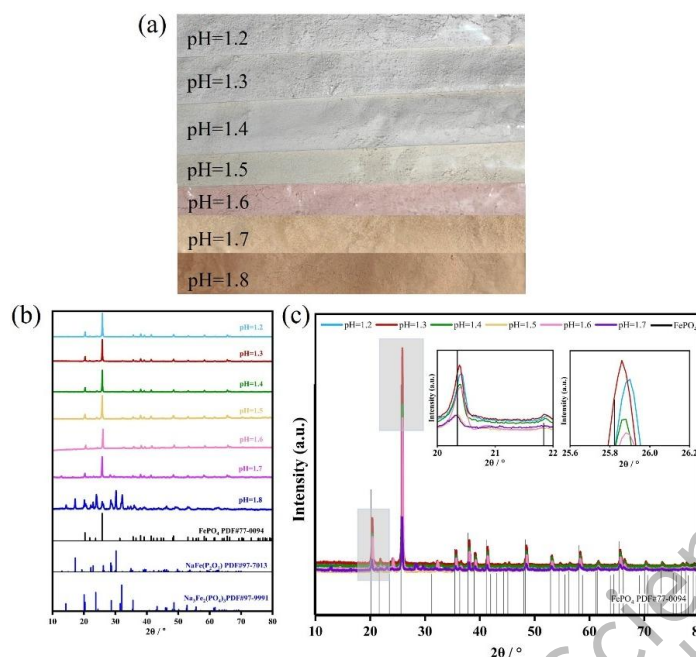


图 7 不同 pH 下 FePO_4 的 (a) 宏观形貌图, (b) XRD 物相图, (c) XRD 特征峰局部放大图

该结果体现了产品质量与一次收率的直接权衡，与磷酸铁结晶及 pH 诱导除杂研究的规律一致^[24-26]。pH 较低时，仍有部分 Fe/P 留在溶液中，但所得固体杂质较少；pH 较高时， FePO_4 析出更完全，Al、Ca 等杂质磷酸盐及 Na-Fe-P 副相也可能增加。对于以电池级前驱体为目标的工艺，主产品段应优先保证纯度；结晶母液循环或二级回收可作为提高总收率的后续方案，但其效果仍需用连续循环试验验证。

陈化用于使初始无定形或低结晶度沉淀进一步转晶。如图 8 和 9 所示，pH 固定为 1.4、陈化时间相同时，将温度从 70 °C 提高到 100 °C，直收率由 48.45% 升至 66.91%，但 Ti、Al、K 和 Ca 含量也随温度上升，且 XRD 特征峰逐渐减弱或偏移。较高温度虽然促进晶体生长和磷酸铁析出，也加快杂质共沉淀与颗粒团聚。因此，70 °C 有利于兼顾能耗、纯度和颗粒均匀性。

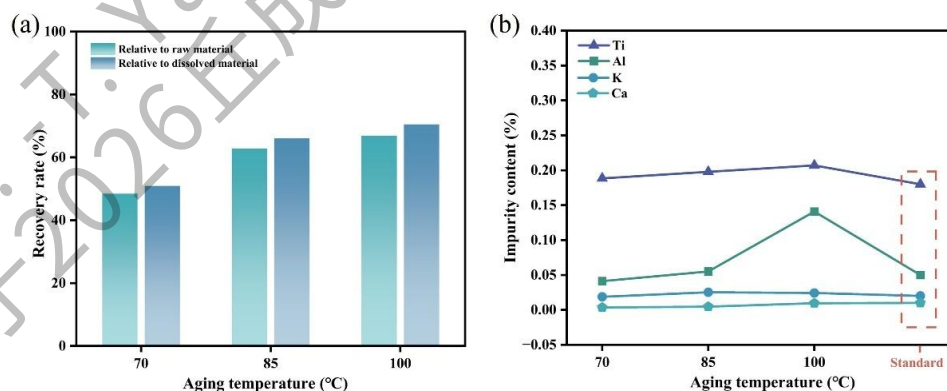


图 8 不同陈化温度下 FePO_4 的 (a) 收率, (b) 杂质含量

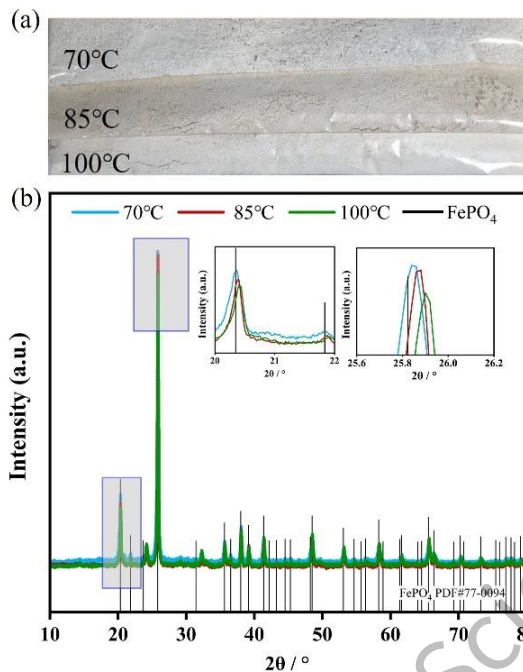


图 9 不同陈化温度下 FePO₄ 的 (a) 宏观形貌图, (b) XRD 物相及局部放大图

如图 10 和 11 所示, 在 70 °C、pH 1.4 条件下, 将陈化时间由 2 h 延长至 8 h, 产品直收率始终保持在 63%左右, 说明主要沉淀过程较早完成; 杂质含量整体变化不大, 而 4 h 样品的 XRD 特征峰强度最高、峰位偏差最小。因此, 继续延长到 6~8 h 只会增加设备占用和热耗, 推荐陈化 4 h。沉淀洗涤、干燥后进行 TG-DSC 分析, 第一阶段约在 135 °C 发生结晶水脱除, 后续仍有结构羟基缩合和晶化过程, 据此采用 600 °C 保温 2 h 完成脱水和结晶, 所得 FePO₄ 物相与标准卡片吻合。

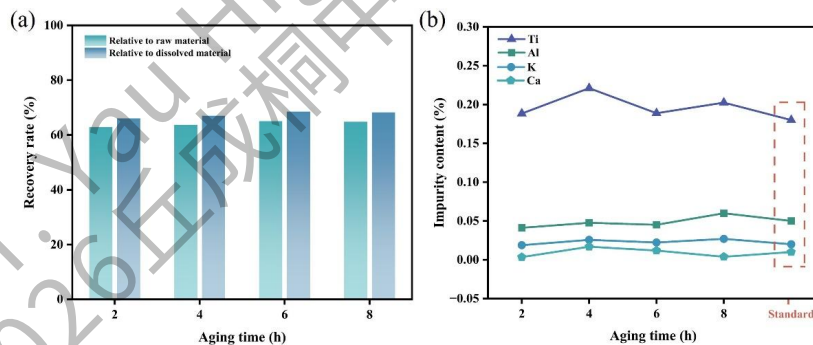


图 10 不同陈化时间下 FePO₄ 的 (a) 收率, (b) 杂质含量

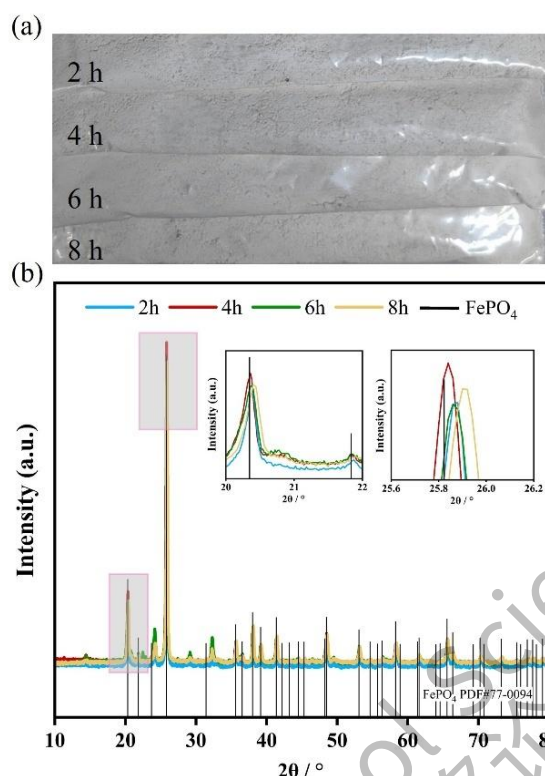


图 11 不同陈化时间下 FePO_4 的 (a) 宏观形貌图, (b) XRD 物相及局部放大图

陈化操作包括搅拌和静置两个阶段。前期搅拌使局部加入的碱液快速分散，并提供较均匀的成核环境；后期保温静置有利于细小晶核继续生长和晶型完善。若全程强烈搅拌，颗粒碰撞可能增加二次成核；若加碱后立即停止搅拌，则容易保留局部浓度差。试验得到的 4 h 是综合成核、长大和转晶的结果，放大时应同时记录加碱历时和有效陈化历时，不能只按反应釜总停留时间简单换算。

综合各参数，重结晶采用低浓度碱液缓慢调节至 pH 1.4，在 70 °C 陈化 4 h，洗涤、干燥后于 600 °C 煅烧 2 h。在该条件下，一次重结晶直收率为 62.83%，已测杂质指标满足 HG/T 4701-2021 相应要求。该收率低于高 pH 条件，可减少杂质共沉淀和含 Na 杂相。

FePO_4 的形貌对 LFP 正极材料的形貌有着很大的影响。正极材料的形貌直接决定了锂离子的扩散路径，材料的比表面积和结构稳定性。电池材料的掺杂改性有利于提高材料的本征电子电导率，提升锂离子扩散系数并增强结构稳定性。图 12 结果表明，未改性 FePO_4 存在不同程度团聚，多数团聚体尺寸约 10 μm 。

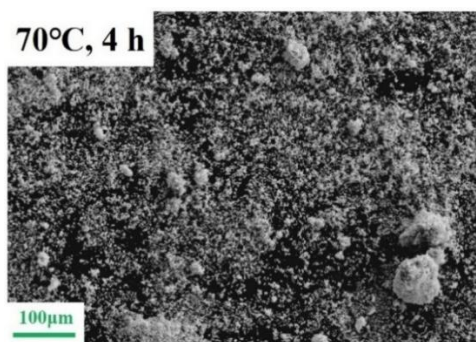


图 12 在 70°C 下陈化 4 h 的 FePO_4 的 SEM 图

在调节 pH 的过程中，将提锂渣质量 10% 的分散良好的纳米 TiO_2 ， SiO_2 加入提锂渣酸浸液中。重结晶得到的 FePO_4 微观形貌如图 13 和 14 所示。与未改性样品相比，两类样品颗粒较细、分布较均匀，EDS 可观察到 Si 或 Ti 分布。结合前驱体形貌调控及 Ti 掺杂研究^[27-29]，纳米氧化物可能兼具分散和提供成核界面的作用；但现有 XRD、SEM-EDS 结果不足以证明 Si 或 Ti 进入 FePO_4 晶格，也不能证明其必然提高再生 LiFePO_4 的电化学性能。因而，本研究仅将其作为探索性形貌调控结果，后续需通过掺杂位点表征、用量梯度及完整电化学测试验证。

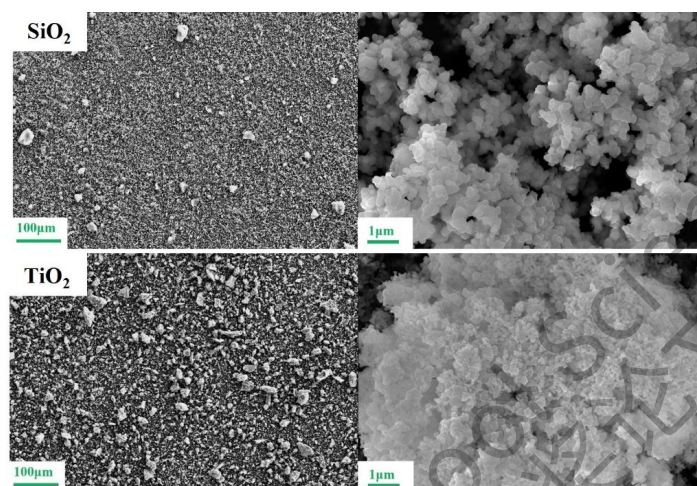


图 13 纳米 SiO_2 TiO_2 改性 FePO_4 的 SEM 图

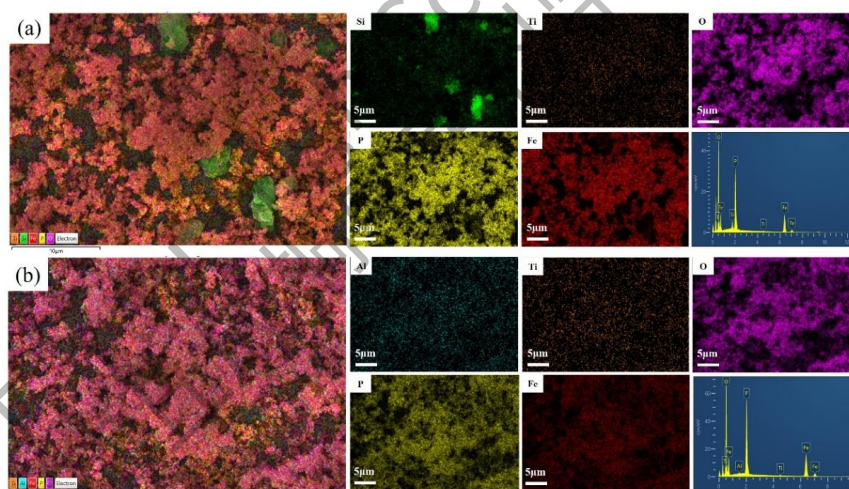


图 14 (a) pH=1.4 of 70°C for 4h (SiO_2), (b) pH=1.4 of 70°C for 4h (TiO_2) 改性后产物的 SEM-EDS 图像

3 结论

本文围绕失效磷酸铁锂正极粉中锂的选择性回收及铁磷组分的再利用开展研究，重点分析了前端选择性浸出、中间锂富集提纯与后端磷酸铁再生之间的工艺衔接关系，得到以下结论：

(1) 氧化焙烧能够改变失效磷酸铁锂的物相组成，为锂的优先浸出创造条件；浸出过程中，硫酸浓度和反应温度共同决定锂的释放程度与铁的溶出行为。

(2) 适当降低酸度并提高反应温度，有利于在保证锂充分浸出的同时抑制铁进入溶液。在硫酸浓度 $0.72 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、温度 95°C 、浸出时间 2 h 和固液比 $1 \text{ g}:5 \text{ mL}$ 的条件下，

锂浸出率达到 98.85%，铁浸出率仅为 1.92%。通过多次碳酸钠沉锂-碳化溶解-碳酸氢锂热分解过程强化杂质分离后，所得碳酸锂纯度超过 99.5%，满足 YS/T 582-2023 的相应要求。

(3) 选择性提锂后的固体渣并非需要直接处置的终端废物，其中铁、磷组分仍具有较高的利用价值。通过硫酸溶解，提锂渣总体溶解率超过 93%以上；在随后的磷酸铁再结晶过程中，提高溶液 pH 能够促进磷酸铁沉淀，但 pH 过高也会增加杂质共沉淀的风险。在 pH 1.4、70 °C 下反应 4 h 并经 600 °C 煅烧 2 h 后，再生磷酸满足《电池用磷酸铁》(HG/T 4701-2021) 要求。纳米 SiO₂ 和 TiO₂ 改性实验表明，添加剂能够在一定程度上改善前驱体颗粒的分散状态和元素分布。

综上，本研究构建了“选择性浸锂-制备碳酸锂-提锂渣溶解与磷酸铁再生”的分步回收路线，实现了失效磷酸铁锂中锂与铁磷组分的高值循环利用，为失效磷酸铁锂正极材料的资源化利用提供了技术方案。

参考文献

- [1] WANG M M, LIU K, DUTTA S, et al. Recycling of lithium iron phosphate batteries: Status, technologies, challenges, and prospects[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 163: 112515.
- [2] DING Y J, FU J Y, ZHANG S G, et al. Advances in recycling LiFePO₄ from spent lithium batteries: A critical review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 338: 126551.
- [3] NASERI T, MOUSAVI S M. Treatment of spent lithium iron phosphate batteries[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2024, 47: 100906.
- [4] AZIMI G, ZADEH A H M. Recycling of spent lithium iron phosphate batteries: A review of processes, economics, and carbon footprint[J]. *Waste Management*, 2026, 209: 115203.
- [5] WANG Z W, CHEN X, XING L L, et al. Recycling technologies for cathode materials from spent lithium iron phosphate batteries: An overview[J]. *Materials*, 2026, 19(4): 674.
- [6] LI M Z, DAI X Y, BI R, et al. From direct regeneration to upcycling: Recycling of spent LiFePO₄ cathode[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2026, 14: 9772-9804.
- [7] XIAO M, FU X P, CHEN M H, et al. Constructing a homogeneous medium layer to promote the direct regeneration of spent lithium iron phosphate[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17(8): 12199-12207.
- [8] LIU K, WANG M M, ZHANG Q Z, 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.
- [9] CHEN X P, YUAN L, YAN S X, et al. Self-activation of ferro-chemistry based advanced oxidation process towards in-situ recycling of spent LiFePO₄ batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 471: 144343.
- [10] LV Z B, XU L, CHEN C, et al. Selective recovery of lithium from spent LiFePO₄ batteries based on PMS advanced oxidation process[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(2): 115735.
- [11] WEN G D, YUAN S, DONG Z Z, et al. Mechanism and process study of spent lithium iron phosphate batteries by medium-temperature oxidation roasting strategy[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 356: 129987.
- [12] CHEN Z M, SHEN C Q, LIU F P, et al. Selective separation and recovery of Li from spent LiFePO₄ cathode materials by oxidation roasting followed by low-acid pressure leaching[J]. *Metals*, 2023, 13(11): 1884.

- [13] QIN Z J, LI X H, SHEN X J, et al. Electrochemical selective lithium extraction and regeneration of spent lithium iron phosphate[J]. Waste Management, 2024, 174: 106-113.
- [14] AWAIS M, RUSSO R E, MUJTABA Z, et al. Efficient and sustainable: Direct electrochemical recovery of lithium from spent LiFePO_4 batteries[J]. ACS Sustainable Resource Management, 2025, 2(9): 1700-1708.
- [15] 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]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431: 133232.
- [16] YANG L Y, WANG D D, ZHANG J L, et al. An economical and closed-loop hydrometallurgical method to prepare battery-grade iron phosphate from delithiated LiFePO_4 cathode scrap[J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 444: 141194.
- [17] LI P L, WANG Y, ZHU L Y, et al. Resource recovery and synthesis of battery-grade FePO_4 from waste LiFePO_4 battery slag[J]. Energies, 2025, 18(7): 1829.
- [18] LI J, DIAO J, LAI Z Q, et al. High-efficiency recovery of FePO_4 from lithium extraction slag via SO_2 reductive leaching and selective precipitation[J]. Journal of Cleaner Production, 2025, 511: 145672.
- [19] YANG H, ZHENG N K, DONG L P, et al. Recovery and preparation of battery-grade iron phosphate from leaching slag of spent lithium iron phosphate battery cathode materials[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 379: 135023.
- [20] BUI Q T, HAUFEL A, ZHANG J F, et al. A closed process for recycling and re-synthesis of spent LiFePO_4 cathode material[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2025, 223: 108519.
- [21] HAN Y R, YAN M L, FANG Y Z, et al. Passivation mechanism driven selective leaching for recycling spent LiFePO_4 lithium-ion batteries[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(3): 117174.
- [22] HUA Y H, ZHANG Z T. Ferrioxalate photolysis-assisted green recovery of valuable resources from spent lithium iron phosphate batteries[J]. Waste Management, 2024, 183: 199-208.
- [23] ZHAO Y, WANG Y H, WU J J, et al. Study on the behavior of impurity removal from lithium iron phosphate slag using the ultrasonic-assisted sulphuric acid leaching[J]. Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, 2024, 60(1): 59-70.
- [24] WANG X J, ZHANG Y, ZHENG S L, et al. Crystallization process of FePO_4 from acid solution and its application in spent LiFePO_4 cathode powder recycling[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 362: 131678.
- [25] FENG Y F, XIE Y H, YANG L M, et al. Precise recovery of highly-purified iron phosphate from complex lithium extraction slag leach solution: Theory guiding experiment[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 347: 127605.
- [26] XIE Y H, ZHANG F, XIANG S Y, et al. Thermal-enhanced deep removal of multiple impurities upon pH induction towards selective regeneration of high-purity iron phosphate[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 515: 163476.
- [27] GUO J, YU M, WU F Y. Preparation of high purity iron phosphate based on the advanced liquid-phase precipitation method and its enhanced properties[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2020, 287: 121346.
- [28] YAN X S, LI Y, LI C H, et al. Control and influence of morphology, particle size and structure of LiFePO_4 on its properties[J]. Solid State Ionics, 2024, 410: 116535.
- [29] LI P L, WANG Y, LIU W F, et al. Enhancing the structural and electrochemical properties of lithium iron phosphate via titanium doping during precursor synthesis[J]. Energies, 2025, 18(4): 930.

致谢

论文选题来源与研究背景

本课题选题来源于退役磷酸铁锂电池资源化回收的现实行业问题，针对现有工艺锂分离选择性差、提锂渣利用率低的痛点开展探究。由衷感谢任靖、杨冬月两位老师本研究项目全程无偿指导。

工作与贡献

选题构思方面，我查阅大量文献提出研究方向，任靖老师结合行业现状确认课题可行性，明确“氧化焙烧-选择性浸锂-再生磷酸铁”整体工艺路线。实验设计上，我初步拟定单因素实验方案，任老师对焙烧参数、浸出条件、重结晶 pH-温度窗口提出修正意见；实验实施由我完成样品预处理、焙烧、浸出、酸溶、重结晶全部操作；企业提供失效磷酸铁锂正极粉原料，仪器测试由任老师工程技术研究院实验室技术人员协助完成，我负责记录原始数据。数据分析与计算由我整理浸出率、直收率数据，绘制图表。

杨冬月老师指导我结合物相表征解释实验现象，完善热力学机理分析。论文撰写我完成全文初稿，杨老师对逻辑结构、标准引用、专业表述多次审阅修改，完成定稿。

项目开展过程遇到多重困难。第一，浸出阶段锂铁选择性难以兼顾，酸度过高铁大量溶出，酸度不足锂浸出率偏低。通过多组单因素对比，发现高温可以促进铁重新沉淀，最终锁定 0.72 mol/L 硫酸、95 °C 条件实现高锂浸出、低铁溶出。第二，磷酸铁重结晶存在收率与纯度矛盾，提高 pH 可以提升收率，但 Al、Ti 杂质共沉淀造成产品发黄、产生杂相。我通过梯度 pH、温度对照，权衡收率与产品品质，确定 pH 1.4、70 °C、4 h 的折中工艺条件。第三，再生磷酸铁颗粒团聚严重，形貌不佳，尝试添加纳米 SiO₂、TiO₂ 开展改性探索，虽改善分散性，但无法确认掺杂进入晶格，因此仅作为探索结果，不夸大其改性效果。

指导老师

任靖，男，大连理工大学工业催化博士，正高级工程师。主要从事催化材料、催化剂开发放大相关的工程制备技术、催化剂制备过程的单元设备及连续化与自动化生产技术、催化剂清洁化生产技术研究工作。先后获得省部级技术发明奖 3 项，省部级科技进步奖 4 项，“第十届侯德榜化工科学技术创新奖”，北京市通州区“两高”人才“运河计划”科技领军人才等荣誉称号。累计发表论文 44 篇，其中第一作者为 18 篇，申请国内外专利为 25 件。率领的团队 2020 年获“中国石油化工集团公司优秀创新团队”荣誉称号。任工业催化、化工进展、石油化工、中外能源等杂志编委。

杨冬月，女，北京师范大学化学硕士，北京师范大学第二附属中学国际部化学学科中英双语教学老师。利用科学学科思维拓展学科认知，专注科学知识综合产出。担任化学竞赛金牌教练，从高一即为学生开启挑战性课程。教学之余积极投身于学生学科社团指导，帮助学生从化学实验中参透科学本质。已指导多名学生进入芝加哥大学，哥伦比亚大学，康奈尔大学等。

其他支持

这项科研工作得到了中国石化催化剂有限公司工程技术研究院分析检测中心的支持。我还由衷感谢学校为学生们搭建科创研究的平台，感谢家人给予我的支持。本次研究让我体会到科研需要不断试错、权衡取舍，为我今后继续学习材料与资源循环领域知识积累宝贵经验。

2026 S.-T. Yau High School Science Award
仅用于2026丘成桐中学科学奖论文公示