



从废旧 LiFePO_4 电池极片中原子经济回收 Li、Fe 和集流体-Al 箔

王 轩^{1,2}, 王先友^{1,2}, 张 蕊^{1,2}, 张媛媛^{1,2}

(1. 湘潭大学 化学学院 电化学能源储存与转换湖南省重点实验室, 湘潭 411105

2. 湘潭大学 化学学院 新能源装备及储能材料与器件国家国际科技合作基地, 湘潭 411105)

摘 要: 根据废旧 LiFePO_4 正极片中各元素物理化学性质差异, 通过高温焙烧、酸浸并选择不同沉淀剂分离等手段, 回收废旧 LiFePO_4 电池极片中 Li、Fe 元素和集流体-Al 箔。Li 首先以 Li_3PO_4 的形式回收, Fe 以 FePO_4 形式回收。结果表明: 废旧 LiFePO_4 电池极片经过 600 °C 高温煅烧后, 当溶解混合物的 HCl 浓度为 5 mol/L 时, 在 60 °C 加热搅拌 4 h, 混合粉料的溶解率达到了 98%, 未溶解的是残留的少量导电碳和 PVDF。向滤液中加入 3% SDS, 调节滤液 pH 值至 2, 在 80 °C 得到无定形 FePO_4 可作为新制备 LiFePO_4 的前驱体。继续向滤液中加入 Na_3PO_4 至饱和, 可以最大程度地回收锂元素, Li 以梭形形貌的 Li_3PO_4 形式沉淀。Fe 的回收率为 97%, Li 的回收率可以达到 96%。

关键词: 废旧 LiFePO_4 电池; 元素回收; 原子经济; 磷酸锂; 磷酸铁

文章编号: 1004-0609(2018)-09-1824-08

中图分类号: TM912

文献标志码: A

随着全球经济的快速发展, 能源短缺和生态环境恶化日益突出, 新能源的发展受到越来越多的重视。锂离子电池(LIB)由于其高的工作电压, 高的能量密度, 自放电小, 循环寿命长, 使用方便, 无记忆效应等优点被广泛应用于便携式电子设备、通讯机站备用电源、电动汽车和大规模电网储能等领域, 具有广阔的发展前景^[1-3]。

近年来, 全球 3C 锂电池市场日趋成熟, 动力锂电池市场已经成为全球锂电池市场的最大引擎。从长远发展看, 未来十年, 全球动力锂电池市场将继续迅猛增长, 预计至 2022 年, 总需求量和市场规模将分别达到 54.9 GW·h 和 267 亿美元, 未来 10 年年均复合增长率分别为 37.0%和 31.6%, 市场规模占比将迅速提升至 63%左右^[4-6]。混合动力汽车和纯电动汽车的迅速扩张是动力锂电池快速增长主要原因^[7-8]。2016 年, 全年新能源汽车总计销量为 51.7 万辆, 锂电池市场规模约为 1115 亿元, 动力锂电池需求 605 亿元, 同比增长 65.8%。预计到 2020 年全球电动汽车将达到 800 万辆, 2030 年更是将达到 9500 万辆^[9]。在选择电动汽车动力电池时, 能量密度, 功率密度, 循环寿命, 安全性和成本是考虑的首要因素^[10]。 LiFePO_4 电池因具有安全、环保、稳定性好、比容量高、价格便宜等优点,

被认为是动力电池和储能电池中重要的一类电池体系^[11]。2016 年新能源汽车搭载电池总量达 28 GW·h, 与 2015 年相比增长 79%, 其中 LiFePO_4 电池占比高达 73%, 搭载量高达 20 GW·h。

随着动力电池市场需求不断攀升, 受限于动力电池的使用寿命, 未来报废的动力电池数量也将会极为庞大。据专业机构预计, 到 2020 年我国动力电池市场需求将达 125 GW·h, 报废量将达 32.2 GW·h, 约 50 万 t; 到 2030 年, 动力电池报废量将达 101 GW·h, 约 116 万 t, 可以预见未来 LiFePO_4 动力电池的报废量将会是巨大的^[12]。如果这些废旧 LiFePO_4 正极片被废弃而没有回收利用, 不仅浪费了宝贵的资源, 而且会造成环境污染。尤其是随着新能源汽车对锂电池的需求越来越大, 导致各种锂盐的价格迅速上涨, 并且越来越多 LiFePO_4 电池生产厂家使用 FePO_4 作为合成 LiFePO_4 的前驱体, 也一定程度导致了电池级 FePO_4 价格的提高。因此, 回收 LiFePO_4 电池正极废片中 Li、Fe 及集流体-Al 箔的意义是非常巨大, 不仅仅可以解决 LiFePO_4 电池报废后的资源回收问题, 消除环境污染, 而且回收得到的产物还可以产生一定的经济效益。同时, 通过回收得到的锂盐、铁盐可以作为重新合成 LiFePO_4 的原料, 进一步降低生产成本, 实现原子经济。

目前国内外废旧锂电池回收研究, 大部分是关于 LiCoO₂ 及三元体系等使用的锂离子电池, 因为其 Co、Ni 等价格昂贵, 而 LiFePO₄ 电池回收的报道则较少^[13-15]。大部分报道只是由于锂资源短缺、价格上涨, 而简单的回收 Li₂CO₃, 并没有对 Fe 元素进行回收, 更谈不上对回收的 FePO₄ 的晶形及形貌进行论述。此外, 考虑到溶液中 PO₄³⁻ 的存在, 要完全优先将纯的 Li₂CO₃ 沉淀下来并不是很容易, 由于 $K_{sp}(\text{Li}_3\text{PO}_4) \ll K_{sp}(\text{Li}_2\text{CO}_3)$, Li₂CO₃ 溶解度为 13.3 g/L, Li₃PO₄ 溶解度为 0.3821 g/L。Li₂CO₃ 相对于 FePO₄ 在水溶液中的溶解度还是较大的, 所以回收得到的 Li₂CO₃ 最后还是会有少量的溶解在水溶液中。鉴于此, 本文作者采用湿法冶金原理将 LiFePO₄ 正极废片中的 Fe²⁺ 以无定形的 FePO₄ 形式回收, 通过高温煅烧得到六方晶系 FePO₄, 回收得到的 FePO₄ 可以作为重新合成 LiFePO₄ 的前驱体^[16-17]。Li 以 Li₃PO₄ 的形式回收, 可以确保最大程度的回收废旧 LiFePO₄ 正极片中的 Li 元素, 同时 Li₃PO₄ 也可作为制备 Li₂CO₃ 或 LiOH 的锂源^[18]。而且, Li₃PO₄ 具有高的离子电导率, 回收得到的 Li₃PO₄ 还可以作为固体电解质使用或用于锂离子电池三元正极材料的表面修饰^[19]。

1 实验

1.1 实验过程

废旧 LiFePO₄ 极片回收的工艺流程如图 1 所示。

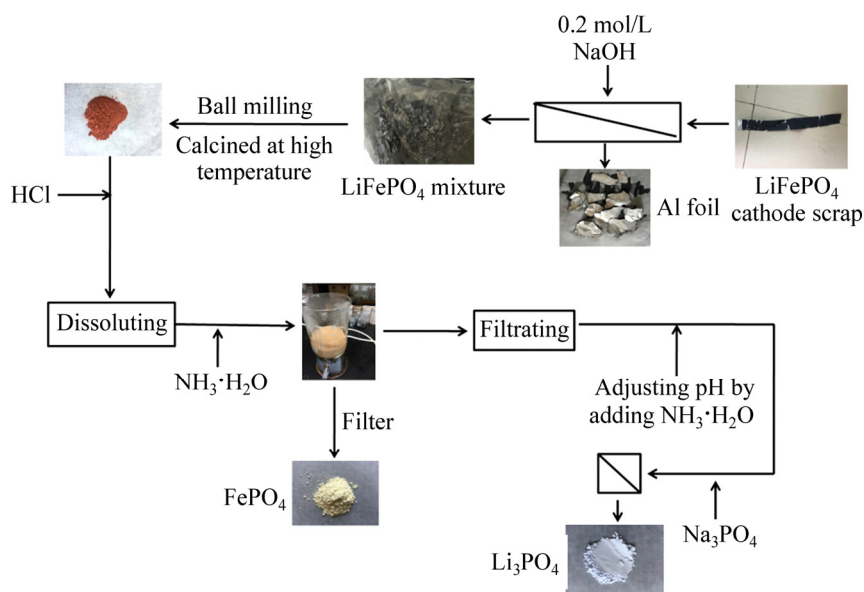


图 1 回收 LiFePO₄ 正极废片工艺流程图

Fig. 1 Recycling process diagram of spent LiFePO₄ scraps

将回收得到的 20 g 废旧 LiFePO₄ 片整理好后浸入一定浓度 NaOH 溶液中, 机械搅拌 0.5 h。待 LiFePO₄ 等完全从 Al 箔上脱离后, Al 箔通过清洗后可直接回收。将碱液中 LiFePO₄ 混合材料过滤分离, 在 80 °C 干燥 12 h, 球磨过筛得到 LiFePO₄ 混合粉体。

LiFePO₄ 混合粉体在空气气氛下煅烧 6 h, 取 10 g 煅烧后的混合材料在一定浓度的 HCl 溶液中加热溶解。对得到的溶液进行过滤, 除掉微量的滤渣。取出 100 mL 滤液, 加入 6 mol/L NH₃·H₂O 调节 pH=4, 过滤干燥, 标记为 LF-UD。取 2g 滤饼重新分散在 500 mL 6 mol/L H₃PO₄ 溶液中, 调节溶液 pH 至 2 和 3, 80 °C 加热搅拌 5 h 后过滤、洗涤可得到 FePO₄。将 pH=3 的样品标记为 LF-3, pH=2 的样品标记为 LF-2。另取 2 g 滤饼重新分散在 500 mL 去离子水中, 加入 3% 的 SDS(十二烷基硫酸钠), 调节溶液 pH=2, 80 °C 加热搅拌 5 h 后过滤、洗涤可得到电池级 FePO₄, 标记为 LF-SDS。

向上述处理得到的滤液中, 加入 6 mol/L NH₃·H₂O, 调节 pH 至中性, 在滤液中加入一定量的 Na₃PO₄, 搅拌, 溶液中逐步出现白色沉淀, 直至白色沉淀不再出现后, 过滤、洗涤, 得到 Li₃PO₄ 沉淀。

1.2 材料与仪器

废旧 LiFePO₄ 正极材料为 LiFePO₄ 正极材料厂产生的废料, 以及电池厂切片过程中产生的 LiFePO₄ 边角余料, 采用的化学药品均为分析纯试剂。

采用日本 Rigaku 公司生产的 D/Max-3C 型的 X

射线自动衍射仪进行物相分析,以 $\text{Cu K}\alpha_1$ 为射线源,扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$,管电压为 40 kV ,管电流为 40 mA 。用 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)在 20 kV 下进行表面形貌分析。用美国 TA 公司生产的 SDTQ600 型热分析仪对样品进行 TG-DTG 测试,用 N_2 作保护气体,温度范围为 $25\sim 500^\circ\text{C}$,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。采用梅特勒-托利多精密酸度计(FE20)测量溶液 pH 值。用日本岛津生产的原子吸收分光光度计(AA7000)测量溶液中 Li^+ 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 含量。用德国元素分析系统公司的元素分析仪(Vario EL III)测量煅烧后样品的 C 的含量。

2 结果与讨论

2.1 预处理及煅烧条件的优化

LiFePO_4 正极片的组成中,Al 的质量分数约为 15.99% ^[7]。集流体 Al 箔为两性金属,使用较低浓度的 NaOH 溶液腐蚀铝箔边缘,同时进行搅拌,正极材料随着搅拌的进行而逐渐从铝箔上脱落,从而达到物理分离铝箔的目的。NaOH 溶液浓度对正极片和 Al 箔分离效果的影响如表 1 所示。由表 1 可见,随着 NaOH 溶液浓度的增大,溶液中 Al^{3+} 的浓度也越来越大。当 NaOH 的浓度为 0.2 mol/L ,正极材料与 Al 箔能完全分离,并未见 Al 箔有明显腐蚀;继续增加 NaOH 溶液浓度至 0.3 mol/L 时,溶液中 Al^{3+} 的浓度达到了 0.12 mol/L ,表明一部分 Al 箔被溶解了。因此,为了确保 LiFePO_4 材料的完全分离和 Al 箔尽量少的溶解,NaOH 溶液浓度为 0.2 mol/L 较合适。

分离后的 LiFePO_4 混合材料在空气气氛下进一步煅烧,基于反应方程式(1)可以看出,空气气氛下煅烧既可以使 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,避免后续酸浸过程中氧化剂的加入,还可以通过煅烧除去 LiFePO_4 混合材料中

残留的导电碳和 PVDF,且被氧化后的红棕色疏松混合物在 HCl 溶液中的更易溶解。为了保证导电碳和 PVDF 尽可能通过煅烧除去,同时又尽可能减少煅烧过程中 Li 的损失,试验选择 500 、 600 和 700°C 温度阶段进行煅烧,结果见表 2 所示。从表 2 可以看出,随着煅烧温度的升高,煅烧后混合物中 C 和 Li 的含量都在下降,实验中选择 600°C 为煅烧温度既可以确保大部分的 PVDF 及导电碳被除去,还可以尽量降低 Li 元素在高温煅烧中的损失。



表 2 煅烧温度对 C 和 Li 含量的影响

Table 2 Effect of calcination temperature on C and Li content

Calcination temperature/ $^\circ\text{C}$	w(C)/%	w(Li)/%
500	2.371	3.130
600	1.231	3.051
700	0.973	2.823

2.2 浸出工艺条件的优化

LiFePO_4 混合材料被完全氧化后可以更加容易溶解在 HCl 中。图 2 所示为 HCl 溶液浓度、温度、液固比等工艺条件对氧化物溶解的影响。从图 2(a)中见,HCl 浓度为 5 mol/L 时,4 h 内混合物溶解程度为 98% ,其中未溶解的物质应该是煅烧后导电碳或者 PVDF 的残留物,并且继续提高 HCl 浓度对材料的溶解没有明显影响。从图 2(b)中可以看出,适当提高温度可以加速混合物的溶解,当 HCl 浓度为 5 mol/L 、温度为 60°C 时,氧化物的溶解达到极大值。从图 2(c)中可见,当 HCl 的浓度为 5 mol/L 、温度为 60°C 时,当液固比大于 12.5 后,溶解量不再随时间而变化,因此选择液固比 12.5 比较合适。

2.3 Fe 元素的浸出和沉淀

浸出后的溶液中含有 Fe^{3+} 、 Li^+ 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 H^+ ,溶液中 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- 浓度极低,对 Fe^{3+} 的沉淀过程没有影响。由于 FePO_4 只有在强酸溶液中才能溶解,根据这一性质,加入 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 调节溶液 pH 值,使溶液中的 Fe^{3+} 和 PO_4^{3-} 发生沉淀反应,从而回收废旧磷酸铁锂正极材料中的 Fe 元素,反应方程如式(2)所示:



图 3(a)所示为调节不同 pH 值时溶液中剩余 Fe^{3+} 和 Li^+ 的含量。从图 3(a)中可以看出,约 80% 的 Fe^{3+}

表 1 NaOH 溶液浓度对正极片和 Al 箔分离效果的影响

Table 1 Effect of NaOH concentration on separation of cathode material from Al foil

Concentration/($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)		Dissolution degree
NaOH	Al^{3+}	
0.05	0.012	A little
0.1	0.015	A little
0.15	0.020	Most
0.2	0.032	All
0.3	0.120	All

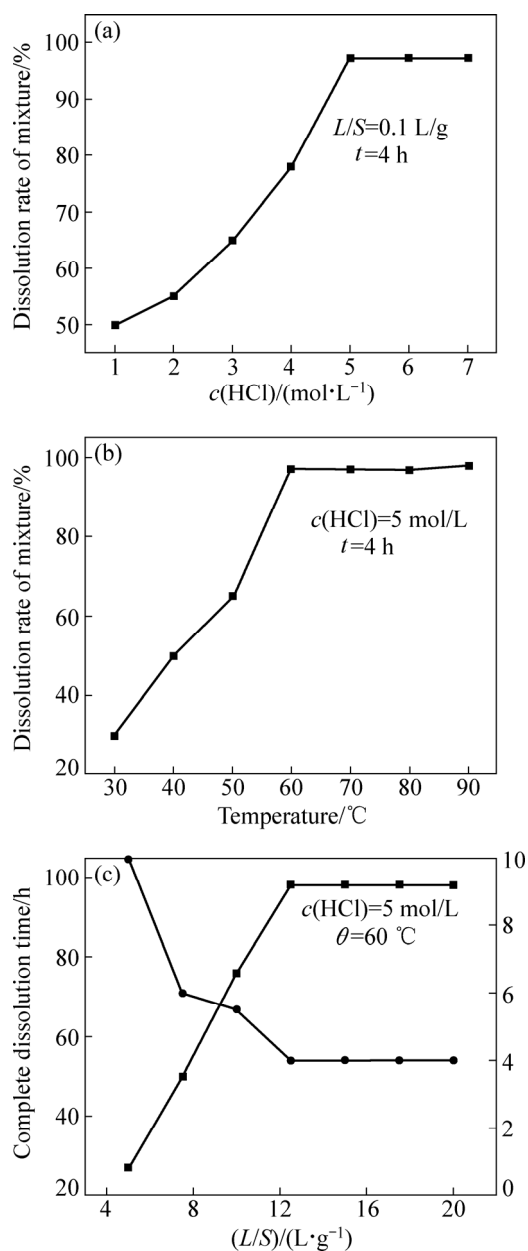


图 2 不同条件对混合物溶解程度和完全溶解所需时间的影响

Fig. 2 Effects of different conditions on dissolution rate of mixture and complete dissolution time

在 $\text{pH}=2.0$ 时沉淀了下来, 当 $\text{pH}=4.0$ 时, 溶液中的 Fe^{3+} 已经沉淀完全, 可以看出 Fe 的沉淀率为 97%; 而且从图 3(a)可以看出, 在此过程中溶液中的 Li^{+} 含量几乎没有变化, 表示 Li^{+} 没有沉淀。图 3(b)所示为浸出时间与滤液中 Fe^{3+} 含量的关系图。从图 3(b)中可以看出, 在 pH 值为 4 的时候, Fe^{3+} 在 25 min 内就可以沉淀完全。在 Fe^{3+} 的沉淀过程中, pH 值对 Fe^{3+} 的沉淀起决定性作用。当 pH 值低于 2 时, 将导致生成的 FePO_4 沉

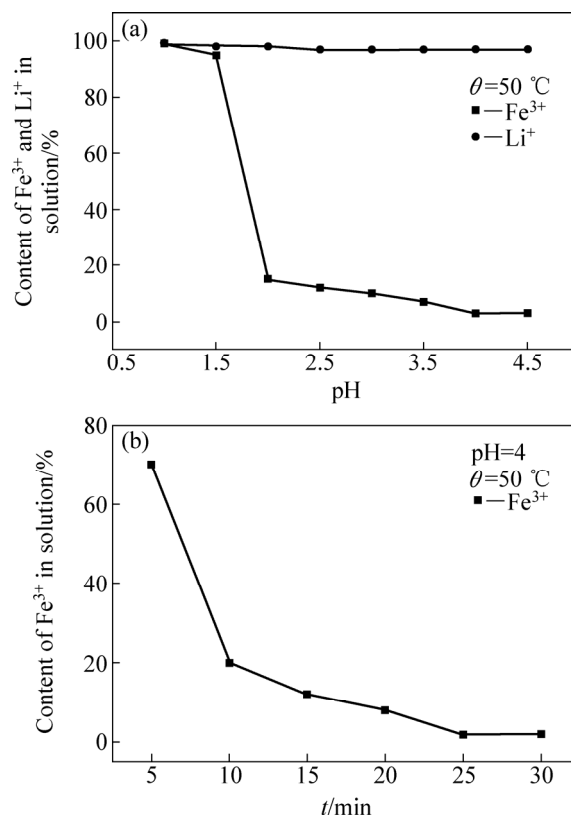


图 3 pH 值和浸出时间对滤液中离子含量的影响

Fig. 3 Effects of pH and leaching time on content of ions in solution

淀在强酸性溶液中再次溶解, 而 pH 值大于 2 时可保证浸出液中的 Fe^{3+} 大部分沉淀。

CAI 等^[20]提出溶液 pH 值在 2.5 以下的时候, 沉淀大部分是 FePO_4 ($K_{\text{sp}} = 9.91 \times 10^{-16}$), 但随着 pH 的进一步升高, 沉淀中 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($K_{\text{sp}} = 4 \times 10^{-26}$) 的含量将会增大。根据沉淀溶解平衡原理, 随着 pH 值的增大, 溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 变大, 使生成的 FePO_4 向 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 转化。因此为了使 Fe^{3+} 尽可能多的沉淀, 且大部分以 FePO_4 的形式沉淀, 所以选择先调节溶液的 $\text{pH}=4$, 接着将过滤得到的滤饼重新分散在去离子水中, 再加入 H_3PO_4 重新调节溶液的 pH 值, 80°C 的温度下搅拌 5 h, 得到纯 FePO_4 。由于生成的 FePO_4 不溶解在 H_3PO_4 中, 且 H_3PO_4 可以将沉淀中少量的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 重新转变为 FePO_4 , 反应方程如式(3)所示:

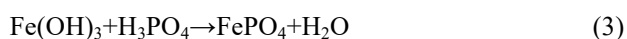


图 4(a)所示为得到的 FePO_4 的 XRD 谱, 从图 4(a)中可以看出, 在 $2\theta=25^{\circ}$ 左右出现一个宽的馒头峰, 且峰形较宽, 未见其他衍射峰, 说明回收得到的首先是

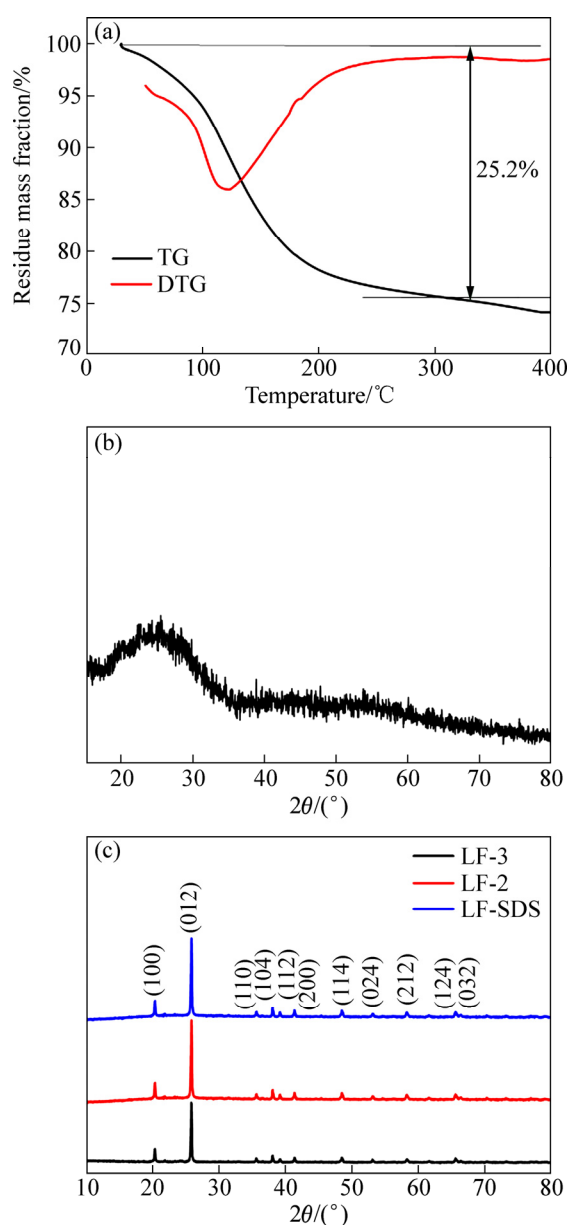


图4 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTG 曲线和 XRD 谱以及 LF-3、LF-2 和 LF-SDS 的 XRD 谱

Fig. 4 TG-DTG curves (a) and XRD patterns (b) of $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and XRD patterns of LF-3, LF-2 and LF-SDS (c)

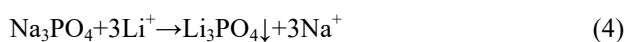
无定形的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。随着目前一些含锂负极(如含锂合金负极材料)的开发与应用,一些无锂正极材料正逐渐成为研究热点,最近的研究表明,无定形 FePO_4 也具有成为优秀正极材料的潜力^[21],并且目前 FePO_4 已经成为工业上生产 LiFePO_4 最为经济有效的前驱体。图 4(b)所示为 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTG 图,从 DTG 曲线在 140 °C 处可以看到有一个明显的吸热峰,这是由于脱去结晶水所造成的。从 TG 曲线中可以看出,从初始温度 30 °C 到 300 °C 之间,存在一个明显的质量

损失,在这段温度区间内质量损失率约为 25.2%,经计算可以判断得到的 FePO_4 应为 $\text{FePO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。图 4(c)所示为 LF-3、LF-2 和 LF-SDS 在 600 °C 煅烧 5 h 后得到的 FePO_4 XRD 谱,可见在 600 °C 煅烧可以确保产物失去结晶水,磷酸铁在高温煅烧下发生的晶形转变,3 个样品与 FePO_4 的标准卡片 PDF#77-0094 的特征峰均完全吻合,且衍射峰的强度较高,峰形尖锐。比较标准卡片可见,600 °C 煅烧后的 3 个样品均属于六方晶系,且晶体充分发育,结晶完整。

图 5 所示为不同条件下回收得到的 FePO_4 的扫描电镜图。图 5(a)所示为没有经过再次调节 pH 值回收得到的 FePO_4 ,可以看出图中颗粒大且团聚现象明显,可以推断出在 pH=4 条件下回收得到的不是纯的 FePO_4 ,可能存在少量的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ^[20]。由图 5(b)可以看出,经过再次调节 pH=3,颗粒结晶度明显提高,形貌逐渐规则,但还是存在粒径大小不一和少量团聚现象。图 5(c)则是调节 pH=2,此时样品中存在的少量的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 应该是完全转变为 FePO_4 ,粒径较样品 LF-3 明显减小,但图中可以看出颗粒团聚更加明显。图 5(d)所示为加入 3% SDS 后的扫描电镜照片,发现加入表面活性剂 SDS 后,粒径分布比较均匀、规则。可以认为,在回收废旧 FePO_4 的过程中加入少量的表面活性剂,有利于得到粒径分布均匀的 FePO_4 。因为 SDS(阴离子表面活性剂)对固液界面产生吸附作用,形成一层很薄的界面膜,可起到一定的空间位阻作用,使 FePO_4 微粒相互隔离;同时可降低微粒的表面能,减少粒子间的吸附作用。因此,在回收废旧 FePO_4 的过程中加入少量的表面活性剂,可以减少或避免微粒发生团聚,有利于得到粒径分布均匀的 FePO_4 。

2.4 Li 元素的浸出和沉淀

在 Fe^{3+} 沉淀的过程中, Li^+ 并没有与其他离子结合沉淀,因此分离出 FePO_4 后的溶液中主要包含 Li^+ 、 SO_4^{2-} 、 H^+ 、 NH_4^+ ,其中 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 对 Li^+ 的沉淀是没有影响的。由于 Li_3PO_4 ($K_{\text{sp}}=2.37 \times 10^{-14}$) 在溶液中的溶解度是非常小,因此可以向浸出液中加入可溶的磷酸盐,使 PO_4^{3-} 与 Li^+ 结合形成 Li_3PO_4 沉淀,从而达到回收废旧磷酸铁锂正极材料中 Li 元素的目的,反应方程如式(4)所示。



由于 Li_3PO_4 能溶解在弱酸性溶液中,而分离出 FePO_4 后的滤液仍然为酸性。在工作过程中为了防止

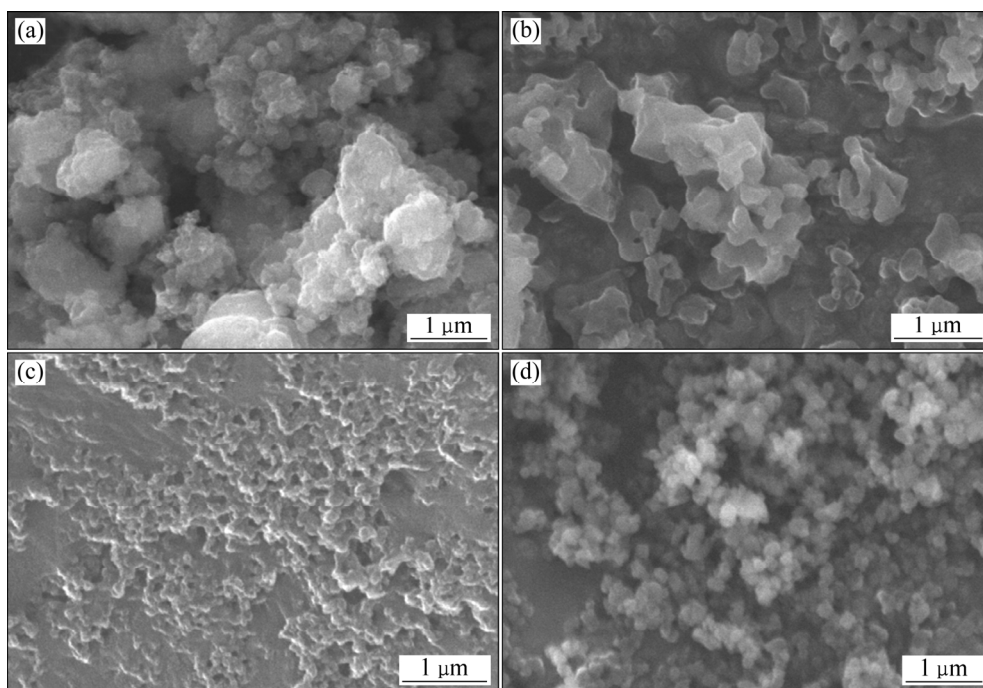


图5 回收得到的 LF-UN、LF-3、LF-2 和 LF-SDS 的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of LF-UN (a), LF-3 (b), LF-2 (c) and LF-SDS (d) samples

Li_3PO_4 的溶解并提高 Li 的回收率, 先向浸出液中加入 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 调节滤液的 pH 值至接近中性, 然后再加入 Na_3PO_4 使 Li 以 Li_3PO_4 的形式沉淀。从图 6(a)中可以看出, Li 的沉淀量随 Na_3PO_4 加入量的增加而增加, 当 Na_3PO_4 的加入量在接近饱和, 即 120 g/L 时, Li 的沉淀率可以达到 96%。图 6(b)所示为 Na_3PO_4 加入量为 120 g/mL 时, 溶液中 Li^+ 含量与 pH 值的关系, 由于 Li_3PO_4 是会溶于稀酸的, 从图 6(b)中可以看出当 pH=4 的时候, 还是有接近 20% 的 Li^+ 没有沉淀。当 pH 调节至 5.5 时, 溶液中 Li 几乎可以完全沉淀, 因此调节 pH=5.5, 可确保 Li 充分沉淀。

图 7(a)所示为回收得到的 Li_3PO_4 的 XRD 谱, 各个衍射峰形状规则且尖锐, 说明获得的 Li_3PO_4 结晶度高, 并且图中未见杂质衍射峰, 证明回收得到了纯相的 Li_3PO_4 。图 7(b)和(c)所示为 Li_3PO_4 在不同放大倍数下 SEM 像, 可以看出, Li_3PO_4 颗粒有轻微的团聚现象, Li_3PO_4 粒子呈梭形, 粒径分布比较均一。

3 结论

1) 通过高温焙烧→酸浸→调节 pH 值→加不同沉淀剂回收废旧 LiFePO_4 电池极片中 Li、Fe 和集流体-Al

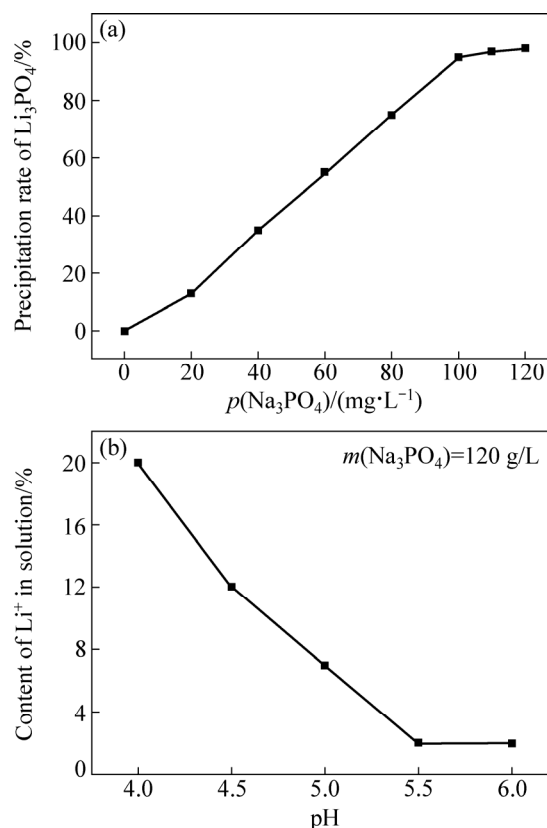


图6 Li 沉淀率与 Na_3PO_4 加入量的关系以及 pH 值对溶液中 Li^+ 含量的影响

Fig. 6 Precipitation rate of lithium with amount of Na_3PO_4 (a) and effect of pH on content of Li^+ in solution (b)

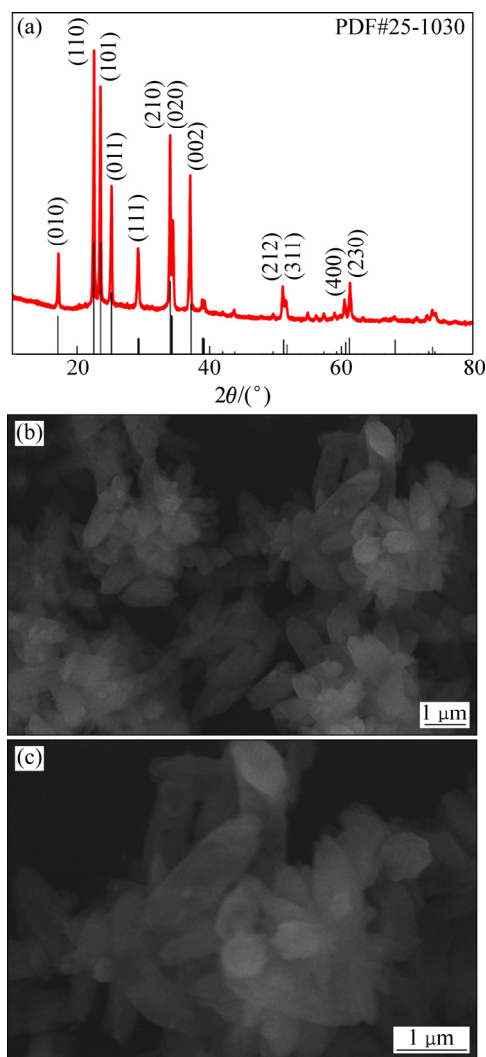


图7 Li_3PO_4 的XRD谱以及 Li_3PO_4 的SEM像

Fig. 7 XRD patterns of Li_3PO_4 (a) and SEM images of Li_3PO_4 ((b), (c))

箔的方法为废旧 LiFePO_4 电池中有价金属的回收提供了一条原子经济的新途径。

2) 采用高温煅烧和 HCl 浸出, 高温煅烧可以减少后续过程中氧化剂的加入且可以除去 LiFePO_4 正极片中的导电碳材料和粘结剂 PVDF。 HCl 浸出方法简单, 回收率较高, 当 HCl 的浓度为 5 mol/L 时, 液固比为 12.5, 在 60°C 加热搅拌 4 h 后, 混合材料的溶解率达到了 98%。

3) 通过调节浸出液 $\text{pH}=2$ 及加入 3% SDS 可以首先得到无定形结构的 FePO_4 , 600°C 高温煅烧后可以转变为具有六方晶系的电池级 FePO_4 , Fe 的回收率为 97%。进一步向滤液中加入饱和 Na_3PO_4 可以沉淀出 Li_3PO_4 , Li_3PO_4 呈棱形形貌, Li 的回收率可以达到 96%。

REFERENCES

- [1] ZHENG Ru-juan, ZHAO Li, WANG Wen-hui, LIU Yuan-long, MA Quan-xin, MU De-ying, LIA Ru-hong, DAI Chang-song. Optimized Li and Fe recovery from spent lithium ion batteries via a solution-precipitation method[J]. RSC Advances, 2016, 6(49): 43613–43625.
- [2] CHAGNES A, POSPIECH B. A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2013, 88: 1191–1199.
- [3] CHEN Jiang-ping, Li Qing-wen, SONG Ji-shun, SONG Da-wei, ZHANG Lian-qi, SHI Xian-xing. Environmentally friendly recycling and effective repairing of cathode powders from spent LiFePO_4 batteries[J]. Green Chem, 2016, 18: 2500–2506.
- [4] ZENG Xian-lai, LI Jin-hui, NARENDRA N. Recycling of spent lithium-ion battery: A critical review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2013, 44(10): 1129–1165.
- [5] CAI Guo-qiang, FUNG K Y, NG K M. Process Development for the Recycle of Spent Lithium-Ion Batteries by Chemical Precipitation[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(7): 18245–18259.
- [6] DUNN J B, GAINES L, KELLY J C, JAMES C, GALLAGHER K G. The significance of li-ion batteries in electric vehicle life-cycle energy and emissions and recycling's role in its reduction[J]. Energ Environ Sci, 2015, 8(1): 158–168.
- [7] 吴越, 裴锋, 贾露路, 田旭. 从废旧 LiFePO_4 电池中回收铝、铁和锂[J]. 电源技术, 2014, 38(4): 629–631.
WU Yue, PEI Feng, JIA Lu-lu, TIAN Xu. Recovering aluminum iron and lithium from waste LiFePO_4 battery[J]. Power Technology, 2014, 38(4): 629–631.
- [8] XU Jin-qiu, THOMAS H R, FRANCIS R W, LUM K R, WANG Jin-wei, LIANG Bo. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries[J]. Journal of Power Sources, 2008, 177(2): 512–527.
- [9] 潘小勇, 彭玲, 陈伟华, 韦泽平, 卢萧, 陈正, 王婕. 废旧锂离子电池中钴和锂的回收及综合利用[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(7): 2047–2054.
PAN Xiao-yong, PENG Ling, CHEN Wei-hua, WEI Ze-ping, LU Xiao, CHEN Zheng, WANG Jie. Recovery and comprehensive utilization of cobalt and lithium in waste lithium ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(7): 2047–2054.
- [10] PARK O K, CHO Y H, LEE S H, YOO H C, SONG H K, CHO J. Who will drive electric vehicles, olivine or spinel[J]. Energ Environ Sci, 2011, 4: 1621–1633.
- [11] LEI Xing-ling, ZHANG Hai-yan, CHEN Yi-ming, WANG Wen-guang, YE Yi-peng, ZHENG Chu-chun, DENG Peng, SHI Zhi-chong. A three-dimensional LiFePO_4 /carbon nanotubes/

- graphene composite as a cathode material for lithium-ion batteries with superior high-rate performance[J]. *J Alloy Compd*, 2015, 626: 280–286.
- [12] PALACIN M R, GUIBERT A. Why do batteries fail?[J]. *Science*, 2016, 351: 1253292.
- [13] 郭丽萍, 黄志良, 方 伟, 杜小弟, 雷 家. 化学沉淀法回收 LiCoO₂ 中的 Co 和 Li[J]. *电池*, 2005, 35(4): 266–267.
- [14] NIE He-he, XU Long, SONG Da-wei, SONG Ji-sun, SHI Xi-xi, WANG Xiao-qin, ZHANG Lian-qi, YUAN Zhi-hao. LiCoO₂: Recycling from spent batteries and regeneration with solid state synthesis[J]. *Green Chem*, 2015, 17: 1276–1280.
- [15] SONG Da-wei, WANG Xiao-qi, NIE He-he, SHI Hua, WANG Dong-ge, GUO Fen-xia, SHI Xi-xi, ZHANG Lian-qi. Heat treatment of LiCoO₂ recovered from cathode scraps with solvent method[J]. *J Power Sources*, 2014, 249: 137–141.
- [16] KIM H S, SHIN E J. Re-synthesis and electrochemical characteristics of LiFePO₄ cathode materials recycled from scrap electrodes[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2013, 34(3): 851.
- [17] BIAN Dou-chen, SUN Yong-hui, LI Sheng, TIAN Yuan, YANG Ze-heng, FAN Xiao-ming, ZHANG Wei-xin. A novel process to recycle spent LiFePO₄ for synthesizing LiFePO₄/C hierarchical microflowers[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 190: 134–140.
- [18] LIANG Hong-yu, ZHANG Lian-hong. Nanoscaled LiFePO₄ synthesized solvothermally by wetish precursor[J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2014, 50(2): 198–200.
- [19] AYU I P, KARTINI E, PRAYOGI L D, FAISAL M, SUPARDI. Crystal structure analysis of Li₃PO₄ powder prepared by wet chemical reaction and solid-state reaction by using X-ray diffraction (XRD)[J]. *Ionics*, 2016, 22(7): 1051–1057.
- [20] CAI Guo-qiang, FUNG K Y, NG K M. Process development for the recycle of spent lithium ion batteries by chemical precipitation[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53(47): 18245–18259.
- [21] GANDRUD K B, NILSEN O, FJELLVAG H. Ultra-high power capabilities in amorphous FePO₄ thin films[J]. *J Power Sources*, 2016, 306: 454–458.

Atomic-economic recovery of aluminum, iron and lithium from spent LiFePO₄ battery

WANG Xuan^{1,2}, WANG Xian-you^{1,2}, ZHANG Rui^{1,2}, ZHANG Yuan-yuan^{1,2}

(1. Hunan Province Key Laboratory of Electrochemical Energy Storage and Conversion,

School of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;

2. National Base for International Science and Technology Cooperation,

School of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: According to the differences of the physical and chemical properties for each element in the spent LiFePO₄ battery, Li, Fe and current collector-Al foil were atomic-economically recovered by high temperature sintering, acid leaching and adding different precipitating reagents. Lithium was first recovered in the form of Li₃PO₄, and iron was recovered in the form of FePO₄. The results show that when the concentration of HCl is 5 mol/L, the dissolution rate of the mixed material reaches 98% when being heated at 60 °C for 4 h. The pH of the filtrate is adjusted to 2 after adding SDS to recover FePO₄. Followed by adding of Na₃PO₄, when the concentration of Na₃PO₄ is close to saturation, lithium precipitates in the form of Li₃PO₄. The precipitation rate of iron can reach 97%, the precipitation rate of lithium can reach 96%.

Key words: spent LiFePO₄ battery; element recycling; atomic economy; Li₃PO₄; FePO₄

Foundation item: Project(51472211) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2017-08-24; **Accepted date:** 2018-01-02

Corresponding author: WANG Xian-you; Tel: +86-731-58293377; E-mail: wxianyou@yahoo.com

(编辑 李艳红)