



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202001073

中图分类号 X705

文献标识码 A

阿来拉姑, 张聪聪, 贺凯, 等. 机械化学活化对磷酸铁锂电池中锂选择性浸出特性的影响[J]. 环境工程学报, 2020, 14(11): 3136-3146.

ALAI Lagu, ZHANG Congcong, HE Kai, et al. Effect of mechanochemical activation on the selective leaching properties of lithium from LiFePO₄ batteries [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(11): 3136-3146.

机械化学活化对磷酸铁锂电池中锂选择性浸出特性的影响

阿来拉姑^{1,2}, 张聪聪^{1,2}, 贺凯^{1,2}, 张志远^{1,2}, 朱建新^{1,2}, 张付申^{1,2,*}

1. 中国科学院生态环境研究中心, 固体废弃物处理与资源化实验室, 北京 100085

2. 中国科学院大学, 北京 100049

第一作者: 阿来拉姑(1992—), 男, 硕士研究生。研究方向: 固体废弃物处理与资源化。E-mail: alailagu@126.com

*通信作者: 张付申(1966—), 男, 博士, 研究员。研究方向: 固体废弃物循环利用等。E-mail: fszhang@rcees.ac.cn

摘要 针对传统方法不能实现废旧磷酸铁锂电池正极材料(LiFePO₄)中锂(Li)选择性回收的问题, 研究了“机械化学活化+浸出”联合工艺对Li选择性浸出的效果。对机械化学活化和浸出的工艺参数进行优化后, 确定机械化学活化阶段的优化条件为: 药剂用量(NH₄)₂SO₄: LiFePO₄摩尔比为1:1、球料比为10:1、湿磨时间为30 min。浸出阶段的优化条件为: 浸出温度为80 ℃, H₂O₂体积分数为4%、固液比为50:1(g:L), 浸出时间为50 min。浸出反应的机理为, 机械活化后, LiFePO₄的晶格发生错位, 颗粒粒径减小; 浸出后LiFePO₄中Fe的价态发生变化、Li与共磨剂络合。在优化的条件下, Li的浸出率为99.55%、Fe的浸出率为0, 达到了选择性浸出Li的目的。本研究开发的机械化学活化法可为高选择性回收废旧锂电池中的Li提供参考。

关键词 磷酸铁锂; 选择性浸出; 锂回收; 机械化学活化; 晶格缺陷

磷酸铁锂电池的使用寿命一般为3~8 a^[1], 报废后会产生一系列的环境问题。电池内电解液以及黏结剂的挥发, 对人、动物、植物都会有危害; 潜在的短路会在短时间内释放出巨大的热量而引起火灾或爆炸等事故; 重金属泄露进入土壤后会在植物、动物体内富集, 经过食物链传输, 最终会被人体摄入, 对人的健康造成不可逆的危害^[2-4]。对于废旧锂电池的回收处理刻不容缓。

针对废旧磷酸铁锂电池的处理, 主要是针对正极材料(LiFePO₄, LFP)中Li资源的回收。Li的回收一方面可保证资源的再利用; 另一方面对于将P、Fe等元素制备成环境修复、重金属吸附、有机染料催化降解等方面的环境功能材料具有积极的促进作用, 也可以实现废弃物资源再利用。因此, Li的回收不仅实现了废旧磷酸铁锂电池的高附加值资源利用, 而且可以降低其对环境的影响, 保证这类电池的回收效益。目前, Li的回收一般采用湿法和火法2种工艺。传统的“浸出-分步沉淀-锂回收”湿法冶金方式需要依赖强酸强碱^[5-6], 且Li的回收处于最后阶段, 分步沉淀时会损失部分Li^[7], 降低了Li的回收率; 新兴的选择性浸出工艺虽然有效地提升了Li的回收率, 但是需要大量的试剂^[8-10], 工艺成本增加。火法工艺中, Li在高温煅烧时容易进入炉渣相中^[7, 11], 损失严

收稿日期: 2020-01-09; 录用日期: 2020-05-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51778606)

重。传统的回收工艺容易产生酸雾、 Cl_2 等有毒有害气体^[12-14]，对环境以及人体健康易造成危害。

机械化学活化 (MCA) 可产生摩擦、剪切等机械力，由此引起的物理和化学变化可有效降低物质活化能、增强反应活性^[10, 15-16]，改善物质的浸出特性^[17]，有助于缓解上述废旧锂电池回收过程中出现的问题。YANG 等^[18]将 EDTA-2Na 作为共磨剂与 LFP 进行机械化学活化，稀 H_3PO_4 溶液作为浸出剂，Fe 和 Li 的浸出率分别为 97.7% 和 94.3%；WANG 等^[19]选用 EDTA 作为共磨剂与 LiCoO_2 进行 MCA，水作为浸出剂，Co 和 Li 的浸出率分别为 98.0% 和 99.0%。研究人员选用 EDTA 等共磨剂，与锂电池正极材料通过固-固反应形成稳定的可溶性螯合物，经过水洗^[20]或者酸浸^[18, 21]后以离子态存在于溶液中，虽然提高了浸出率，但是并没有达到选择性浸出 Li 的目的，依旧需要分步沉淀回收 Li，降低了 Li 的整体回收率。由此可见，同时实现 Li 的选择性提取和高效率回收是当前面临的主要挑战。

传统的湿法以及火法冶金虽然有效地回收了锂电池中的贵金属，机械活化法对重金属的回收具有较大的改善效果，但是对于选择性地高效回收单个金属的研究相对较少；此外，机械化学活化过程中，研究人员选用的共磨剂多为整合型或酸性试剂，对共磨剂的研究还不是很全面，还要对共磨剂展开研究。本研究选用非强酸碱试剂与 LFP 共磨，以分解产物为 H_2O 和 O_2 的 H_2O_2 作为浸出剂，建立了机械化学活化协同湿法冶金的 Li 回收工艺，并对 Fe 在整个浸出过程中的浸出表现，以及 Fe 对 Li 选择性浸出的影响与作用进行了探究，为机械化学活化选择性回收废旧锂电池中的贵金属提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验原料及试剂

废弃磷酸铁锂电池由广东某动力公司提供。实验所用试剂盐酸、硫酸铵、过氧化氢、磷酸三钠均为分析纯 (国药集团化学试剂公司)。

1.2 废旧磷酸铁锂电池回收处理流程

首先，将废弃磷酸铁锂电池在饱和 NaCl 溶液中浸泡 48 h 放电；然后，进行拆卸将电池单体分离成正、负极片。负极片放入水中约 2 min 分离负极材料与铜箔；正极片切成 $2\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 的小长条，放入管式炉中，在 N_2 氛围下 $360\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h 分离正极材料与铝箔，所得粉末作为本研究的目标回收原料。取一定量的供试粉末用 HCl 溶解，用 ICP-OES 测得正极材料中 Fe 含量为 27.71%、P 为 13.84%、Li 为 2.90%、Al 为 0.07%、Cu 为 0.01%。通过行星式球磨机 (长沙德科仪器有限公司) 将正极材料与共磨剂进行 MCA，MCA 后的样品用去离子水清洗转入圆底锥形瓶，随后加入 H_2O_2 进行浸出实验 (浸出零点以加入 H_2O_2 为准)；浸出完成后过滤分离浸出液及浸出渣，向浸出液中加入 Na_3PO_4 进行沉淀回收 Li。本研究的实验流程如图 1 所示。

1.3 不同活化方式对浸出率的影响

1) 无机机械化学活化前处理浸出实验。称取 1 g 正极材料进行浸出实验，该组编号为 1；称取 1 g 正极材料、0.837 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 进行浸出实验，该组编号为 2。2 组实验浸出剂的体积分数为 4%、浸出时间为 60 min、浸出温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 。

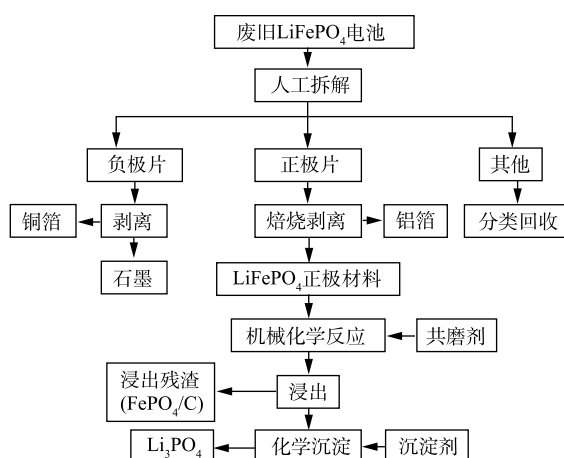


图 1 废旧磷酸铁锂电池回收处理流程

Fig. 1 Flow diagram of spent LiFePO_4 batteries recovery

2) 机械化学活化前处理浸出实验。取 1 g 正极材料进行干磨后进行浸出, 该组编号为 3; 取 1 g 正极材料、0.6 g 水进行湿磨后进行浸出, 该组编号为 4。2 组实验的球磨时间为 30 min、转速为 $600 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、球料比为 10:1(g:g)、浸出剂的体积分数为 4%、浸出时间为 60 min、浸出温度为 $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

3) 添加共磨剂进行机械化学活化前处理浸出实验。取 1 g 正极材料、0.837 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 混合干磨后进行浸出, 该组编号为 5; 取 1 g 正极材料、0.837 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、0.6 g 水, 混合湿磨后进行浸出, 该组编号为 6。2 组实验的球磨时间为 30 min、转速为 $600 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、球料比为 10:1(g:g)、浸出剂的体积分数为 4%、浸出时间为 60 min、浸出温度为 $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.4 球磨参数对浸出率的影响

称取 1 g 正极材料、0.837 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、0.6 g 水混合湿磨后进行浸出, 浸出剂的体积分数为 4%、浸出时间为 60 min、浸出温度为 $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。实验设定的变化参数包括: 时间 (15、30、45、60 min)、转速 (400、500、600、700 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)、球料比 (5:1、10:1、20:1、30:1、40:1、50:1 (g:g))。

1.5 浸出参数对浸出率的影响

该实验称取 5 g 正极材料、4.188 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、3 g 水混合湿磨后进行浸出, 球磨时间、球料比、转速的参数为 1.4 节实验选出的最佳条件。实验设定的变化参数包括: 浸出剂的体积分数 (1%、2%、3%、4%、5%、6%)、温度 (25、40、50、60、70、 $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$)、固液比 (30:1、40:1、50:1、60:1、70:1 (g:L))、时间 (10、20、30、40、50、60 min)。

1.6 分析方法

采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, American Perkin-Elmer Company Optima 8300) 测定溶液中金属元素的含量; 采用激光粒度仪 (MS, Masterizer 2000) 表征球磨前、后正极材料的粒径分布; 通过 X 射线衍射仪 (XRD, X'pert PRO, PANalytical) 表征固体样品的晶体结构, 其扫描速度和扫描角度 (2θ) 分别为 $6 \text{ }^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $5^{\circ}\sim 90^{\circ}$; 用场发射扫描电子显微镜 (SEM, Merlin Compact, Zeiss) 观察固体颗粒的形貌; 采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB 250Xi, Thermo Scientific) 分析浸出后固体样品中元素价态的变化。

2 结果与讨论

2.1 不同活化方式对原料性质及浸出率的影响

样品的粒径分布见图 2。从图 2(a) 中可以看出, 原始 LFP 颗粒的粒径分布区域主要集中在 $100\sim 1\ 000 \mu\text{m}$; 经过机械化学活化 30 min 后, 湿法 MCA 样品的粒径分布区域则集中在 $100 \mu\text{m}$ 以下, 干法 MCA 样品的粒径分布区域多数集中在 $100 \mu\text{m}$ 以下, 有少量分布于 $100\sim 1\ 000 \mu\text{m}$ 之间。从图 2(b) 中可以看出, 原始 LFP 颗粒的中值粒径 (中值粒径: D_{50}) 为 $141.7 \mu\text{m}$, 湿法 MCA 样品的 D_{50} 为 $4.6 \mu\text{m}$, 干法 MCA 样品的 D_{50} 为 $11.4 \mu\text{m}$ 。由此可知, MCA 可显著降低样品的粒径。

样品的形貌见图 3。从图 3 中可以看出, 湿磨样品分散均匀, 而干磨样品则呈现出团聚现象。团聚现象不利于颗粒分散, 会造成颗粒粒径较大; 本研究结果表明, 添加共磨剂进行湿磨时可有效抑制颗粒的团聚, 有研究表明, 湿磨比干磨更能有效地将各种材料的粒度降低到亚微米级^[22]。其主要原因是, 干磨过程中会发生团聚, 导致 D_{50} 增加, 而湿法球磨由于具备一定的流动性, 可有效减少团聚现象的产生^[23-24]。

MCA 对物质晶体结构的影响见图 4。从图 4(a) 可以看出, 正极材料中只存在 LiFePO_4 的晶相, 由图 4(b)(图 4(a) 的区域放大图) 可以看出, MCA 30 min 后, 正极材料的部分晶格面发生错位。其中, (220)、(020)、(011) 晶面的衍射角减小, 说明其晶面间距增大; (120)、(111)、(131)、(211) 晶面的衍射角增大, 说明其晶面间距减小。XRD 结果表明, MCA 产生的剪切、撞击和挤压等机械应力^[16] 可以造成正极材料的晶格扭曲, 从而改变 LFP 的晶体结构, 而湿法 MCA 中由于物料流动性

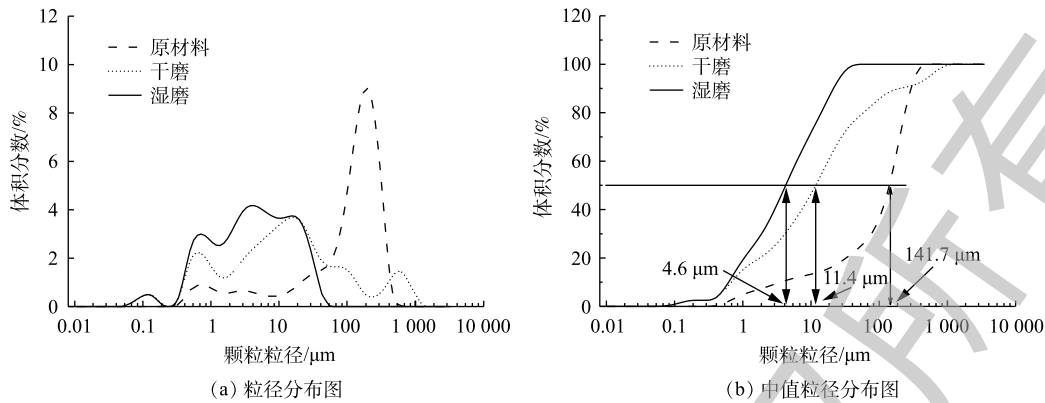


图 2 机械化学活化对样品粒径分布的影响

Fig. 2 Effect of mechanochemical activation on particle size distribution

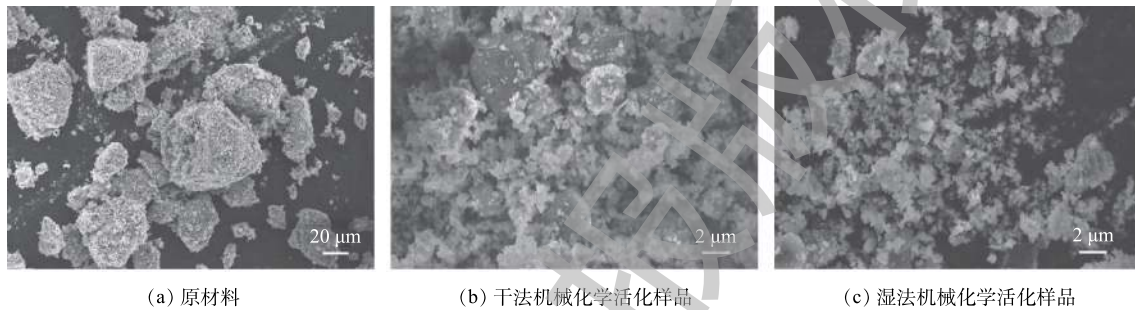


图 3 不同样品的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of different samples

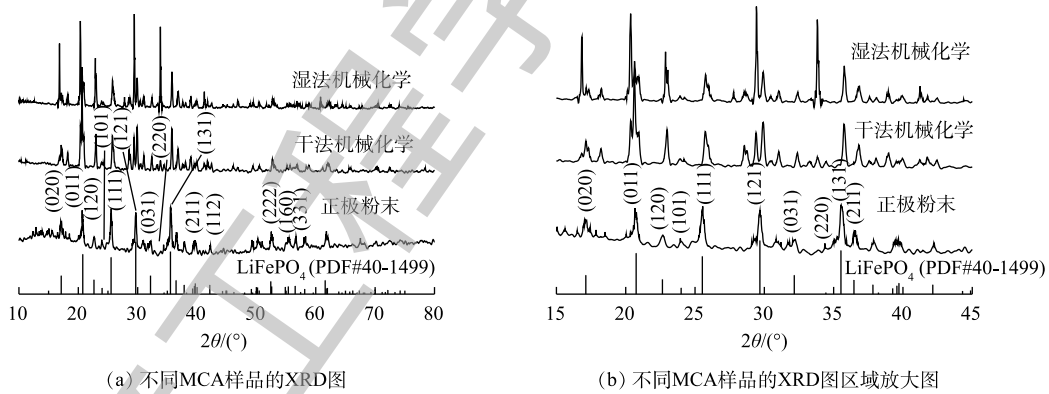


图 4 不同样品的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of different samples

较强，与共磨剂接触充分，使得其错位率高于干法 MCA。

MCA 处理及共磨剂对 Li、Fe 浸出率的影响见图 5。从图 5(a) 可以看出，没有经过 MCA 的样品，用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 作为复合浸出剂比只用 H_2O_2 作为浸出剂时，Li 的浸出率提高了 42.08%；以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作为共磨剂与 LFP 进行干磨后用 H_2O_2 溶液浸出比不添加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 进行 MCA 后用 H_2O_2 溶液浸出，Li 的浸出率至少提高 23.64%。由此可知， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的存在可以有效地促进 Li 的浸出率。以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作为共磨剂进行湿磨后用 H_2O_2 溶液浸出，湿法共磨时 Li 的浸出率比没有 MCA 时提高 40.34%，比干法共磨提高 44.40%。由此可知，湿法共磨可以有效的提升 Li 的浸出率。其原因在于，干法 MCA 时，样品粘附在球磨罐壁上发生团聚现象，而湿法 MCA 没有研磨死

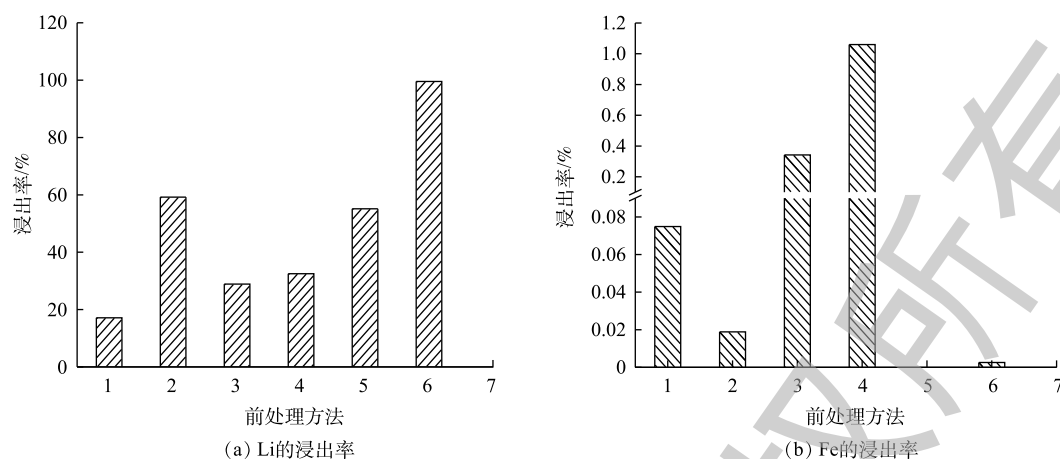


图5 不同MCA处理对浸出率的影响

Fig. 5 Effect of different MCA treatments on leaching efficiency

角, 物料流动性较强, 可有效避免颗粒的团聚, 且颗粒粒径相对较小^[24], 与共磨剂接触充分促进了反应的进行。从图5(b)可以看出, 在所有处理方法中, Fe的最高浸出率为1.2%, 由此可知, Li浸出到溶液中以可溶态存在时, Fe是以不可溶的固态形式存在的。

2.2 球磨参数对元素浸出率的影响

球磨参数对Li、Fe浸出率的影响见图6。从图6(a)可以看出, Fe在整个过程中没有浸出到溶液中; 而Li的浸出率则随着球磨时间的增加而增长, 当球磨时间为15 min时, Li的浸出率为78.14%; 球磨时间为30 min时, Li的浸出率99.40%。由此可以认为, 延长球磨时间会为反应系统提供更多的机械能, 促使晶格扭曲^[25]。继续延长球磨时间, Li的浸出率没有发生改变, 而球磨时间更长意味着能耗更高, 因此, 选择球磨时间为30 min。

球磨转速对Li、Fe浸出率的影响见图6(b)。从图6(b)可以看出, Fe在整个过程中没有浸出到溶液中; 而Li的浸出率则随着转速的增加呈现先浸出率增加后降低的趋势, 当转速从400 r·min⁻¹增加至600 r·min⁻¹时, Li的浸出率从87.83%增至99.40%; 当转速为700 r·min⁻¹时, 浸出率下降为95.55%。这是因为, 增加转速可降低浸出体系表观活化能和反应级数, 增强活化效果^[26-27]。因此, 增加转速可强化球磨浸出过程, 促进Li浸出; 但转速过大时, 球的离心力大于重力, 使得机械活化的效果减弱^[28], Li浸出率降低。综合比较Li浸出率及能耗成本, 选择最佳转速为600 r·min⁻¹。

球磨球料比对Li、Fe浸出率的影响见图6(c)。从图6(c)可以看出, Fe在整个过程中没有浸出到溶液中; 而Li的浸出率随着球料比的增加先达到最高点后呈现波动下降, 当球料比为5:1(g:g)时, Li的浸出率为89.93%; 球料比10:1(g:g)时, Li的浸出率达到最佳; 继续增加球料

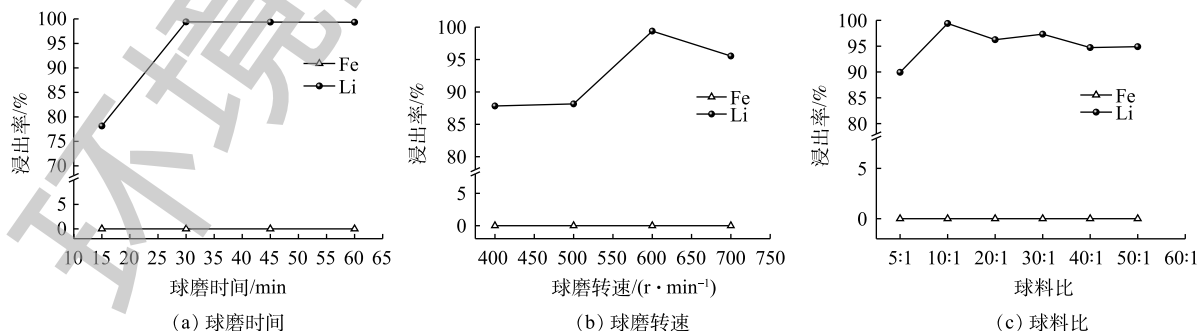


图6 球磨参数对Li浸出率的影响

Fig. 6 Effect of ball-milling parameters on Lithium leaching efficiency

比, Li 的浸出率呈现下降趋势。这是因为, 球料比较小时, 产生的有效碰撞次数不够, 而较大的球料比则会占据系统中物料的空间^[25], 有效碰撞次数降低, 使得物料在预定时间内不能充分共磨。综合比较 Li 浸出率及球磨体系的损耗, 选择最佳球料比为 10:1。

2.3 浸出参数对元素浸出率的影响

浸出参数对 Li、Fe 浸出率的影响见图 7。从图 7(a)可以看出, 整个浸出过程中 Fe 的浸出率为 0, Li 的浸出率随着浸出剂用量增加而提高, 当 $H_2O_2 < 4\%$ (体积分数) 时, Li 的浸出率低于 80%; 当 $H_2O_2 \geq 4\%$ 时, Li 的浸出率达到 99.80%。这是由于 H_2O_2 的用量会影响反应时 $\cdot OH$ 的产生量^[29], $H_2O_2 < 4\%$ 时, 产生的 $\cdot OH$ 较少, 氧化能力不足; 增加 H_2O_2 后, $\cdot OH$ 数量增加, 氧化能力增强, 促进 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 的转化, 同时也促进了 LFP 晶格中 Li 的脱嵌。考虑到过量的 H_2O_2 容易产生大量泡沫使得反应物溢出反应器, 且过量的 H_2O_2 会与 $\cdot OH$ 作用生成 $\cdot O_2$, $\cdot O_2$ 与 H_2O_2 再进一步发生反应使得 H_2O_2 发生自耗^[30], 从而降低其氧化能力影响 Li 的浸出率。因此, 选择 H_2O_2 的用量为 4% 体积分数。

浸出温度对 Li 浸出率的影响见图 7(b)。从图 7(b)可以看出, 整个浸出过程中 Fe 的浸出率为 0, 而 Li 的浸出率随浸出温度升高而增大, 在 40 °C 时 Li 的浸出率达到 84.39%; 随着温度提高, 浸出率缓慢增加, 在 80 °C 时达到 99.31%。温度较低时, 离子的扩散速率较慢, 反应速度缓慢, 从而影响了 Li 的浸出速率; 此外, H_2O_2 需在较高的温度下才能产生 $\cdot OH$ ^[31], 且高温在降低液体黏度的同时可以加速离子的扩散并增加活化分子的数量, 加速氧化剂的传质速度, 提高 Li 的浸出率。考虑到能耗及高温带来的溶液蒸发, 选择浸出温度为 80 °C。

浸出固液比对 Li 浸出率的影响见图 7(c)。从图 7(c)可以看出, 整个浸出过程中 Fe 的浸出率为

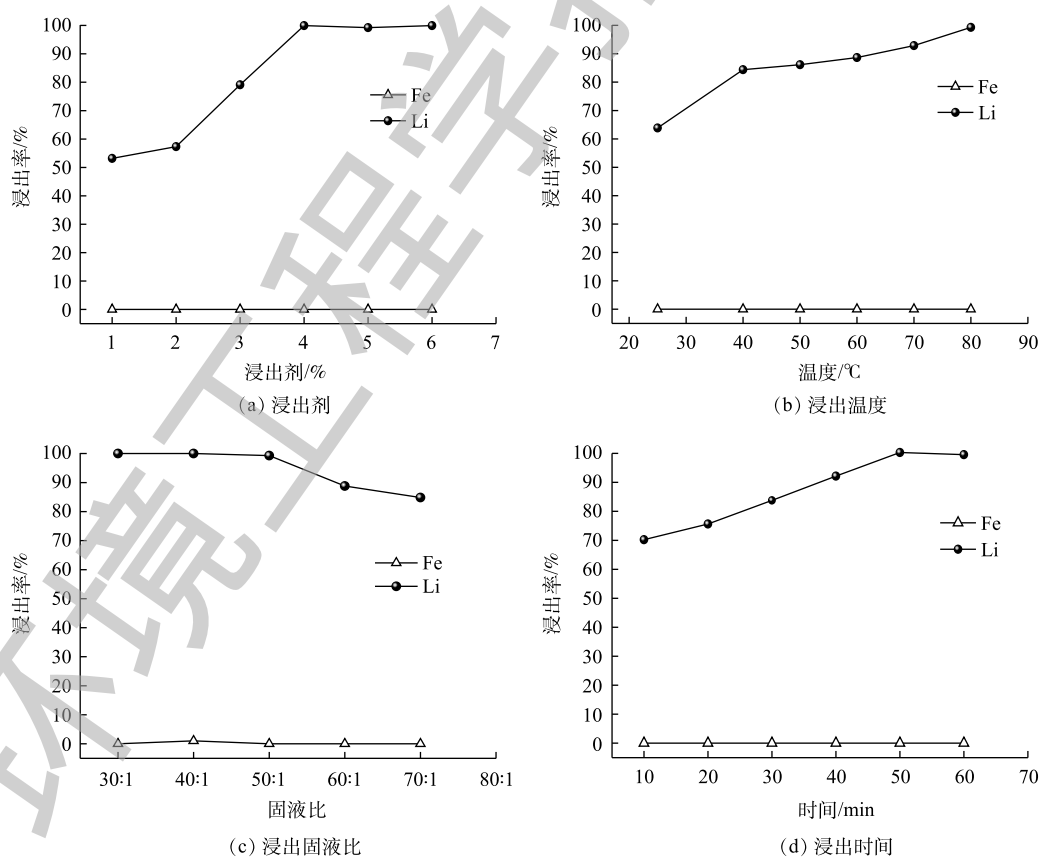


图 7 浸出参数比对锂浸出率的影响

Fig. 7 Effect of leaching parameters on Lithium leaching efficiency

0, 而Li的浸出率随浸出固液比增加而下降, 当固液比 $<50:1(\text{g:L})$ 时, Li的浸出率都维持在99.30%以上; 当固液比 $>50:1(\text{g:L})$ 时, 浸出率低于90%。这是由于, 低的固液比有利于物料的分散, 增加粉末与浸出液的接触面积, 促进反应的进行; 而固液比较高时, 溶液中颗粒的浓度过高, 使得物料流动受到物料之间黏度的影响抑制扩散^[32], 从而导致了浸出率的下降。选择最优固液比为 $50:1(\text{g:L})$ 。

浸出时间对Li浸出率的影响见图7(d)。从图7(d)可以看出, 整个浸出过程中Fe的浸出率为0, 而Li的浸出率随浸出时间增加而增加, 10 min可以浸出70.23%的Li; 50 min时Li的浸出率可达到99.55%。这说明Li的高效浸出需要一定的反应时间, 而浸出时间的延长, 会使得反应能耗升高。为了最大限度地提高Li的浸出率, 50 min为最佳浸出时间。

2.4 浸出反应机理分析

为了阐明反应原理, 对浸出完成后的浸出残渣及将浸出液烘干后进行XRD分析表征, 对浸出残渣进行了XPS分析表征, 结果如图8和图9所示。从图8(a)可以看出, 残渣的X射线衍射峰与 FePO_4 (PDF#34-0134)的峰完全吻合, 没有检测到其他物质的衍射峰。残渣的XPS图谱如图9所示, 132.7、531.2和711.5 eV位置处的特征峰分别对应于P2p、O1s和Fe2p^[33], XPS谱图中Fe2p_{3/2}和Fe2p_{1/2}峰由主峰和卫星峰组成, 726.2 eV为 Fe^{3+} 在Fe2p_{1/2}的特征峰, 712.8 eV为 Fe^{2+} 在Fe2p_{3/2}的特征峰^[34], 没有观察到 Fe^{2+} 的特征峰, 只观察到 Fe^{3+} 的特征峰, 说明浸出残渣中Fe是以 Fe^{3+} 化合物形式存在。有研究认为, Fe^{2+} 转变为 Fe^{3+} 在锂的选择性浸出中起重要作用^[35]。从图8(b)中可以看出, 浸出液烘干后的化合物XRD图谱中只检索到 $\text{Li}(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。这说明硫酸铵过量, 在反应

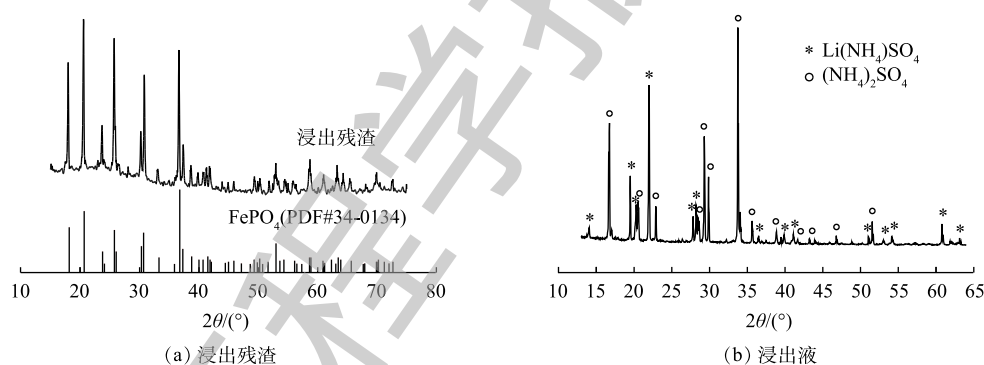


图8 不同样品的XRD图

Fig. 8 XRD patterns of different samples

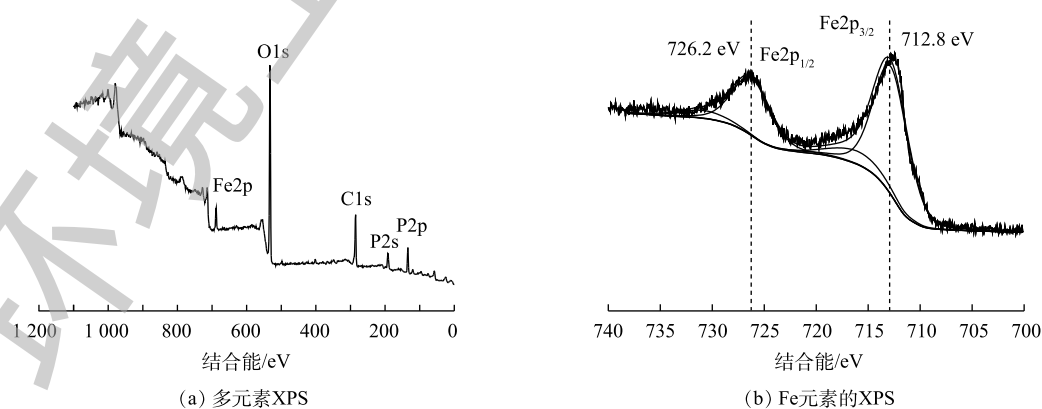
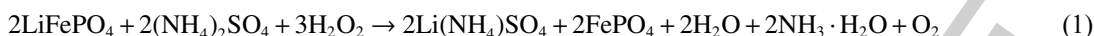


图9 浸出渣的XPS图

Fig. 9 XPS spectra of leached residual

过程中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与 Li^+ 络合形成 $\text{Li}(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ 。由此，浸出反应方程式如式 (1) 所示。



综上所述，LFP 中 Li 的选择性浸出原理为：在机械活化过程中的剪切、撞击和挤压等机械力对晶体结构的冲击作用下^[18]，颗粒尺寸减小，不断出现新的活性表面，暴露的化学反应活性的活性位点越多，在浸出过程中 H_2O_2 的作用下氧化 LFP 中的 Fe^{2+} 成为 Fe^{3+} ； FePO_4 的溶度积 $K_{\text{sp}}=1.3 \times 10^{-27}$ ，远小于 Li_3PO_4 的 $K_{\text{sp}}=2.37 \times 10^{-4}$ ，因此， Fe^{3+} 优先与 PO_4^{3-} 结合生成 FePO_4 沉淀， FePO_4 在酸性条件下是热力学稳定的^[35]，不会再发生溶解，这也解释了浸出液中没有 Fe；而在酸性条件下， Li^+ 不会与 PO_4^{3-} 结合生成 Li_3PO_4 沉淀，这说明了 Fe 元素化学价态的变化使得 Li 在 LFP 的晶格中处于一种游离的状态，在热力学的作用下，游离态的 Li 从晶格中脱嵌以可溶态的 Li^+ 进入溶液中，实现 Li 的选择性浸出。正极材料中微量的 Al、Cu 等元素对 Li 的选择性浸出没有影响。

2.5 锂的回收效率

向含 Li 溶液中加入氢氧化钠，将溶液的 pH 调节为 11~13，再加入化学计量比微过量的 Na_3PO_4 ，在 90 °C 下搅拌约 1 h 后过滤收集沉淀物进行 Li 的回收。沉淀物的 XRD 图谱如图 10 所示，回收产物的所有衍射峰与 Li_3PO_4 标准图谱吻合，未观察到其他物质的衍射峰，结晶度很高。由表 1 的对比结果可知，本研究在同时实现 Li 的选择性以及高效率浸出方面具有一定优势。对 Li_3PO_4 进行纯度分析，ICP-OES 测得纯度为 95.23%，具备较高的纯度。 Li_3PO_4 的晶度以及纯度分析结果表明该产品具备作为合成磷酸铁锂正极材料锂源的潜力。

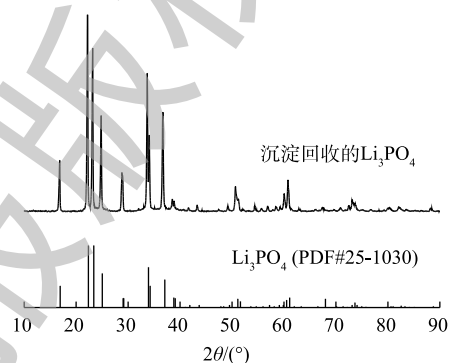


图 10 回收的磷酸锂的 XRD 图

Fig. 10 XRD patterns of recovered Li_3PO_4

表 1 废旧锂电池中回收金属的不同工艺的比较

Table 1 Comparison of different technologies for recovering metals in spent lithium batteries

正极材料	共磨剂	浸出剂	金属浸出率及其他	选择性	来源
LiFePO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	H_2O_2	Li 浸出率: 99.55%; Fe 浸出率: 0	有	本研究
LiFePO_4	EDTA-2Na	H_3PO_4	Li 浸出率: 94.29%; Fe 浸出率: 97.67%	无	[18]
LiFePO_4	H_3Cit	H_2O_2	Li 浸出率: 99.35%; Fe 浸出率: 3.86%	有	[36]
LiFePO_4	无	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2$	Li 浸出率: 95.05%; Al/Fe < 1%	有	[35]
LiCoO_2	EDTA	H_2O	Li 浸出率: 99%; Co 浸出率: 98%	无	[19]
LiCoO_2	PVC+Fe	H_2O	Li 浸出率: 100%; Co 浸出率: 0	有	[20]
$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$	无	$\text{H}_3\text{Cit} + \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6$	Li 浸出率: 99%; Ni 浸出率: 91%; Co 浸出率: 92%; Mn 浸出率: 94%	无	[37]
$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$	Fe	HNO_3	Li 浸出率: 77%; Ni 浸出率: 99%; Co 浸出率: 91%; Mn 浸出率: 100%	无	[21]

3 结论

1) 利用机械化学法，在室温下添加摩尔比 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4:\text{LiFePO}_4$ 为 1:1、球料比为 10:1、质量比 $\text{LiFePO}_4:\text{H}_2\text{O}$ 为 5:3 的混合材料进行湿磨 30 min，可以有效地破坏 LiFePO_4 的晶体结构，造成晶面错位。

2) LiFePO_4 中元素的最佳的浸出条件是： H_2O_2 体积分数为 4%、浸出温度为 80 °C、浸出固液比

为 50:1(g:L)、浸出时间为 50 min。浸出后 Li 的浸出率为 99.55%, Fe 的浸出率为 0; 回收的 Li_3PO_4 结晶度较高, 晶体结构良好, 具备作为再制备 LiFePO_4 电池正极材料的潜力。

3) 结合机械活化前后及浸出前后固体样品的晶体、形貌、价态等表征结果, 阐述了 MCA 对晶体结构的影响以及浸出机理: MCA 使得 LiFePO_4 晶体尺寸减小, 晶体缺陷与化学活性增强, 改善了 Li 的浸出特性, 促进 Li 的浸出。

参考文献

- [1] WANG W, WU Y. An overview of recycling and treatment of spent LiFePO_4 batteries in China[J]. *Resources Conservation and Recycling*, 2017, 127: 233-243.
- [2] DEWULF J, VAN DER VORST G, DENTURCK K, et al. Recycling rechargeable lithium ion batteries: Critical analysis of natural resource savings[J]. *Resources Conservation and Recycling*, 2010, 54(4): 229-234.
- [3] 王萌萌. 废旧锂电池中锂和钴的机械化学回收方法与机制研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2016.
- [4] 孙杰, 李吉刚, 党胜男, 等. 锂离子电池及其材料热失控毒物研究[J]. *储能科学与技术*, 2015, 4(6): 609-615.
- [5] HUANG Y F, HAN G H, LIU J T, et al. A stepwise recovery of metals from hybrid cathodes of spent Li-ion batteries with leaching-flotation-precipitation process[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 325: 555-564.
- [6] 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.
- [7] LIU C W, LIN J, CAO H B, et al. Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 228: 801-813.
- [8] LI L, LU J, ZHAI L, 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.
- [9] ZHANG J, HU J, LIU Y, 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.
- [10] 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.
- [11] 屈莉莉, 何亚群, 付元鹏, 等. 用乙酸从废旧锂电池电极材料中浸出有价金属试验研究[J]. *湿法冶金*, 2019, 38(3): 182-186.
- [12] CHEN X P, CAO L, KANG D Z, et al. Recovery of valuable metals from mixed types of spent lithium ion batteries. Part II: Selective extraction of lithium[J]. *Waste Management*, 2018, 80: 198-210.
- [13] XU J Q, THOMAS H R, FRANCIS R W, et al. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 177(2): 512-527.
- [14] ORDONEZ J, GAGO E J, GIRARD A. Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 60: 195-205.
- [15] WANG M, TAN Q, LI J. Unveiling the role and mechanism of mechanochemical activation on lithium cobalt oxide powders from spent lithium-ion batteries[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(22): 13136-13143.

- [16] 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): 65.
- [17] 高桂兰, 罗兴民, 关杰, 等. 机械化学协同抗坏血酸浸出废旧锂离子电池中的有价金属[J]. *环境污染与防治*, 2019, 41(6): 636-640.
- [18] YANG Y, ZHENG X, CAO H, et al. A closed-loop process for selective metal recovery from spent lithium iron phosphate batteries through mechanochemical activation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(11): 9972-9980.
- [19] WANG M M, ZHANG C C, ZHANG F S. An environmental benign process for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries by mechanochemical approach[J]. *Waste Management*, 2016, 51: 239-244.
- [20] WANG M M, ZHANG C C, ZHANG F S. Recycling of spent lithium-ion battery with polyvinyl chloride by mechanochemical process[J]. *Waste Management*, 2017, 67: 232-239.
- [21] GUAN J, LI Y G, GUO Y G, et al. Mechanochemical process enhanced cobalt and lithium recycling from wasted lithium-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(1): 1026-1032.
- [22] PIVINSKII Y E, DYAKIN P V, PIVINSKII Y Y, et al. A study and comparison of the properties of bauxite treated by dry and wet grinding techniques[J]. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2003, 44(6): 399-404.
- [23] BU X, CHEN Y, MA G, et al. Wet and dry grinding of coal in a laboratory-scale ball mill: Particle-size distributions[J]. *Powder Technology*, 2020, 359: 305-313.
- [24] CAO X, CHEN D, GU H, et al. Improved bonding properties of rectorite clay slurry after wet/dry grinding[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 183: 105318.
- [25] 王萌萌, 张付申. 废旧锂电池的机械化学处理方法与机制[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(2): 1069-1074.
- [26] 聂正林, 宋广翰, 孟雯, 等. 机械活化对废荧光粉中钼浸出动力学的影响[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(6): 1410-1416.
- [27] 苑文仪, 李金惠, 张承龙, 等. 机械活化对CRT锥玻璃浸出动力学的影响[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(8): 3390-3394.
- [28] 胡中求, 郭莉, 姚瑛瑛, 等. 球磨辅助碱浸铜冶炼烟灰中砷与有价金属选择性分离[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(11): 3243-3250.
- [29] 陈雅, 尹昭森, 王文嘉, 等. 混凝-过氧化氢氧化联用预处理微藻液化废水的研究[J]. *江苏农业科学*, 2019, 47(4): 227-232.
- [30] 吴志敏, 韦朝海, 吴超飞. H_2O_2 湿式氧化处理含酸性红B染料模拟废水的研究[J]. *环境科学学报*, 2004, 24(5): 809-814.
- [31] 洪喆, 付朝阳. 超声辐照水体系下羟基自由基的检测[J]. *化学分册*, 2012, 48(5): 524-525.
- [32] SHIH Y J, CHIEN S K, JHANG S R, et al. Chemical leaching, precipitation and solvent extraction for sequential separation of valuable metals in cathode material of spent lithium ion batteries[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 100: 151-159.
- [33] WANG X, FENG Z, HUANG J, et al. Graphene-decorated carbon-coated $LiFePO_4$ nanospheres as a high-performance cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2018, 127: 149-157.
- [34] WANG X, WANG X, ZHANG R, et al. Hydrothermal preparation and performance of $LiFePO_4$ by using Li_3PO_4 recovered from spent cathode scraps as Li source[J]. *Waste Management*, 2018, 78: 208-216.

- [35] YANG Y, MENG X, CAO H, et al. Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries: A sustainable process[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(13): 3121-3133.
- [36] LI L, BIAN Y, ZHANG X, et al. A green and effective room-temperature recycling process of LiFePO₄ cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Waste Management*, 2019, 85: 437-444.
- [37] CHEN X, FAN B, XU L, et al. An atom-economic process for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112: 3562-3570.

(本文编辑: 金曙光, 郑晓梅)

Effect of mechanochemical activation on the selective leaching properties of lithium from LiFePO₄ batteries

ALAI Lagu^{1,2}, ZHANG Congcong^{1,2}, HE Kai^{1,2}, ZHANG Zhiyuan^{1,2}, ZHU Jianxin^{1,2}, ZHANG Fushen^{1,2,*}

1. Laboratory of Solid Waste Treatment and Recycling, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author, E-mail: fszhang@rcees.ac.cn

Abstract In order to overcome the drawback of traditional recycling methods that can not selectively recover lithium (Li) from waste LiFePO₄ cathode material, the performance of the mechanochemical activation and leaching joint process on the selective leaching of Li was studied. After optimizing the parameters of mechanochemical activation and leaching, the optimum conditions of mechanochemical activation stage were determined as follows: (NH₄)₂SO₄:LiFePO₄ molar ratio of 1:1, ball and materials ratio of 10:1 and wet grinding time of 30 min; and the optimum conditions of leaching stage were determined as follows: leaching temperature of 80 °C, 4%(volume ratio) H₂O₂, solid-liquid ratio of 50:1 (g:L) and leaching time of 50 min. The mechanisms of leaching reaction could be illustrated as follows. After mechanical activation, the dislocation of LiFePO₄ lattice and the reduction of particle size occurred. Meanwhile the change of valence state of Fe in LiFePO₄ and the complexation between Li and abrasives appeared during leaching process. Under the optimized conditions, the leaching rate of Li was 99.55% and the leaching rate of Fe was 0, thus the selective recovery of Li was achieved. The environmentally friendly mechanochemical activation method developed in this study could provide technical supports for the recovery of precious metals in waste lithium batteries with high selectivity

Keywords LiFePO₄; selective leaching; lithium recovery; mechanochemical activation; lattice defect