

废旧 LiFePO_4 电池的再生制备和改性研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2022.06.012

雷嘉豪¹ 向楷雄^{1,2}
刘卫平² 林文军²
廖贻鹏²

1. 湖南工业大学
材料与先进制造学院
湖南 株洲 412007
2. 株洲冶炼集团博士后工作站
中南大学冶金工程博士后
科研流动站
湖南 长沙 410083

摘要: 为了探索大规模工业回收再利用废弃 LiFePO_4 的方法, 对 LiFePO_4 废粉添加碳源, 直接还原焙烧合成再生 LiFePO_4 材料。利用 XRD、SEM 以及电化学测试等检测手段研究了不同碳源对 LiFePO_4 材料的结构、形貌以及电化学特性的影响。结果表明, LiFePO_4 废粉中添加葡萄糖、PEG、石墨烯组合碳源还原焙烧合成的材料, 在半电池中均表现出优良的性能, 在 0.1 C 倍率下首次充放电比容量达到 162.7 mA·h/g, 且 1 C 倍率 100 次循环后容量保持率仍有 95.53%。这种操作简单、制备方便、成本低的再生制备 LiFePO_4 方法, 是实现废弃 LiFePO_4 大规模工业回收再利用的可行途径。

关键词: 锂离子电池; 磷酸铁锂; 再生回收; 正极材料; 石墨烯

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2022)06-0090-07

引文格式: 雷嘉豪, 向楷雄, 刘卫平, 等. 废旧 LiFePO_4 电池的再生制备和改性研究 [J]. 包装学报, 2022, 14(6): 90-96.

1 研究背景

新能源代替不可再生能源是实现“双碳”目标的必由之路, 大力发展能降低排放的电动汽车也是实现节能减排的重中之重^[1-2]。橄榄石结构的磷酸铁锂电池 (LFPBs) 因其热稳定性好、安全性高、可逆性优、环境友好和成本低等优势, 被认为是最具潜力的动力电池正极材料之一。而锂离子电池 (LIBs) 循环数百次充放电后, LIBs 材料内部结构会发生某些不可逆的转变, 导致锂离子扩散的通道堵塞, 锂离子不断积聚, 直至电池失活报废^[3]。

“十三五”以来, 绿色储能以及新能源汽车的爆发式发展, 造成了大量退役的 LFPBs。随意丢弃或

者不科学的回收处理, 会对环境和社会造成巨大的污染和负担。然而, 退役的 LFPBs 中仍含有许多有价值的金属, 可以被回收利用, 被称之为“城市矿产”。这类废弃物的回收处理及有效利用也是当前社会高度发展亟待解决的关键问题。

近年来, 废旧 LFPBs 的回收研究方法主要有固相火法、液相湿法、生物法等^[4-11]。张英杰等^[12]采用喷雾干燥法辅助回收 LiFePO_4 , 制备了一种高性能空心球状体的 LiFePO_4/C 复合材料。回收的磷酸铁锂产品经过分离—纯化—浸出—喷雾干燥—烧结工艺, 得到颗粒分布均匀的再生空心球。再生样品被纳米导电碳紧密包覆同时兼具较高的结晶性, 在 1 C 倍率下放电容量为 141.9 mA·h/g, 经 100 次循环后容

收稿日期: 2022-04-11

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (2020JJ6079); 中国博士后科学基金资助项目 (2021M693777)

作者简介: 雷嘉豪 (1998-), 男, 湖南常德人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为表面涂层材料,

E-mail: 2107533519@qq.com

通信作者: 向楷雄 (1983-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学副教授, 博士, 主要从事微纳结构储能、新能源材料与器件研究, E-mail: xiangkaixiong@sohu.com

量保持率高达 99%。陈永珍等^[13]将废旧 LiFePO_4 在空气气氛煅烧除碳后, 添加物质的量比为 1.05:1:1 的 Li 源、Fe 源、P 源, 并分别以葡萄糖、一水合柠檬酸和聚乙二醇 (PEG) 为碳源, 通过高温固相反应修复获得再生材料。其中, 以葡萄糖为碳源制备产品的电化学性能较好, 0.1 C 倍率下放电比容量达 123.77 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。

本文以废旧回收的 LiFePO_4 材料直接焙烧为 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 Fe_2O_3 后, 根据化学计量比进行元素补充后, 通过碳热还原法制备得到再生 LiFePO_4 材料, 进一步研究葡萄糖、聚乙二醇、石墨烯作为多元还原剂和碳包覆材料对再生修复材料电化学特性的影响。

2 实验

2.1 实验材料与仪器

1) 主要材料

LiFePO_4 废粉, 从株洲冶炼集团股份有限公司获得。草酸铁 (II) 二水合物 ($\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司。碳酸锂 (Li_2CO_3), 分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司。磷酸二氢铵 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), 优级纯, 购于天津市密欧化学试剂有限公司。葡萄糖, 分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司。PEG, 分析纯, 相对分子质量为 6000, 购于无锡市民丰试剂厂。石墨烯, 分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司。

2) 主要仪器

X 射线衍射仪 (X-ray diffractometer, XRD), Ultima IV 型, 日本理学公司; X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), K-Alpha 1063 型, 赛默飞世尔科技 (中国) 有限公司; 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), JEM6700F 型, 日本电子株式会社 (JEOL); 电化学工作站, CHI660E 型, 上海辰华仪器有限公司; 电池测试系统, BTS-5V-10mA 型, 深圳市信威电子有限公司。

2.2 样品制备

以报废正极片经剥离氧化处理得到的 LiFePO_4 废粉作为主要原料, 经元素定量分析后向废粉中加入 Li_2CO_3 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 配料, 补充损失的元素 (Li、Fe、P) 至三者的物质的量比 $n(\text{Li}):n(\text{Fe}):n(\text{P})=1.05:1:1$ 。将补充元素后的粉末分别加入到质量分数为 7% 的葡萄糖、 $m_{\text{PEG}}:m_{\text{葡萄糖}}=1:1$ 、 $m_{\text{葡萄糖}}:m_{\text{PEG}}:m_{\text{石墨烯}}=3:3:4$ 的 3 种溶液中进行球磨混合,

在 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘干后置于管式炉中; 然后在 Ar 气保护下还原焙烧 (升温速率 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 焙烧条件为 350 $^{\circ}\text{C}$ 保温 3 h, 700 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 10 h, 即得到再生 LiFePO_4 材料 (分别记为 LFP-1、LFP-2、LFP-3)。

2.3 电池装配

将所得产品与导电碳 (乙炔黑)、黏结剂 (聚偏氟乙烯, polyvinylidene fluoride, PVDF) 按质量比 8:1:1 混溶于 N-甲基-2-吡咯烷酮 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 中制备正极浆料, 将其用涂布机涂布于铝箔上, 干燥后裁切成圆片。以圆形锂片作为负极、日本 Celgard-2400 作为隔膜、1 mol/L LiPF_6 作为电解液 (碳酸乙烯酯与碳酸二甲酯质量比为 1:1), 置于手套箱中组装成 2025 扣式电池。

2.4 测试与表征

为了确定合成材料的相结构, 利用了 X 射线衍射仪, 在 $2\theta=10^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 扫描范围内过滤了 Cu 靶 K_{α} 辐射。用 X 射线光电子能谱分析了合成材料的元素价态。用扫描电子显微镜表征合成材料的颗粒形态、尺寸。在新威电化学性能综合测试仪上, 电压 2.2~4.2 V 范围内对电池进行充放电、倍率性能等测试。循环伏安法 (cyclic voltammetry, CV) 测试和电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 测试在电化学工作站上进行。

3 结果与讨论

3.1 材料的微观结构与形貌表征

3.1.1 碳掺杂包覆对晶体结构的影响

图 1 为使用不同碳源制备 LiFePO_4 的 XRD 图谱, 图中 81-1173 为纯相 LiFePO_4 标准 XRD 图谱。

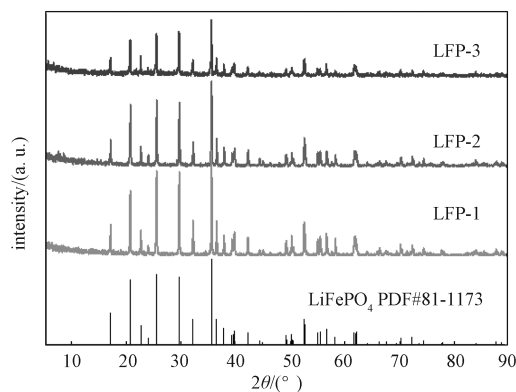


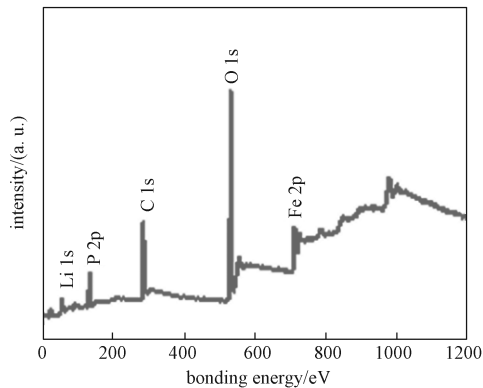
图 1 LiFePO_4 样品的 XRD 曲线

Fig. 1 XRD patterns of LiFePO_4 samples

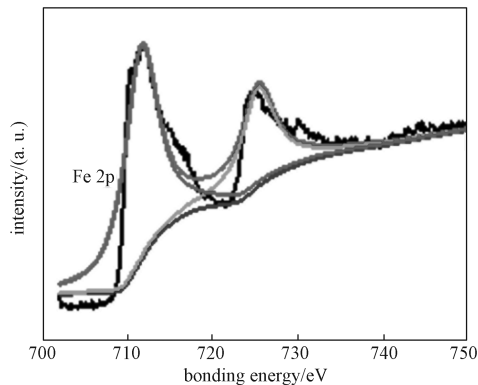
由图 1 可知, 使用不同的碳源还原后得到样品

的XRD特征峰与标准卡片基本吻合,在 20.75° 、 25.52° 、 29.67° 和 35.5° 出现的较强衍射峰分别对应着 LiFePO_4 的(101)、(111)、(211)和(311)晶面。由此说明,在不同碳源条件下均得到了晶型完整的磷酸铁锂材料,未见其他的杂质峰,且产品的峰型完整尖锐,结晶度高,所得的材料均为纯相的磷酸铁锂材料,这与之前报道的结果^[14-15]一致。

采用X射线光电能谱(XPS)对LFP-3中原子的组成和化学状态进行了研究,结果如图2所示。



a) XPS 图谱



b) Fe 2p XPS 光谱

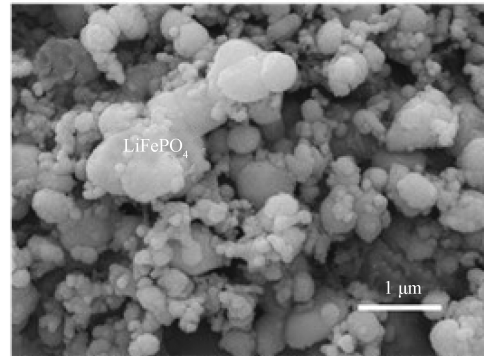
图2 LFP-3样品的XPS图谱

Fig. 2 XPS spectrum of LFP-3 sample

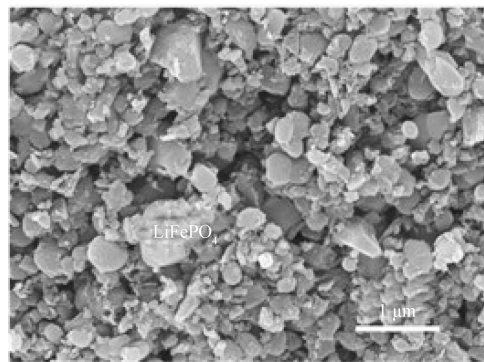
LFP-3的XPS谱图(见图2a)中的结合能位于55.17, 133.57, 284.8, 532.02, 711.34 eV的峰分别对应于Li 1s、P 2p、C 1s、O 1s和Fe 2p。由XPS谱图经拟合处理得到的图2b可知,结合能位于711.8 eV和725.6 eV的峰分别对应Fe元素的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 态,能量补偿(ΔE_{Fe})为13.8 eV,这与标准二价态铁的键能十分接近,由此表明LFP-3样品中存在二价态铁^[16-17]。该结论与XRD图谱所得结论相对应,说明合成的材料为纯相 LiFePO_4 。

3.1.2 碳掺杂包覆对颗粒形貌的影响

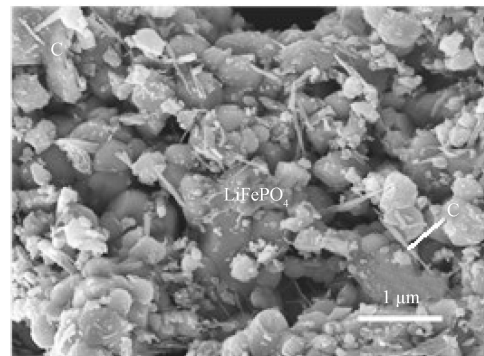
用扫描电子显微镜研究了3种不同碳源还原得到的 LiFePO_4 (LFP-1、LFP-2、LFP-3)的微观结构及形貌,结果如图3所示。



a) LFP-1



b) LFP-2



c) LFP-3

图3 LiFePO_4 样品的SEM图

Fig. 3 SEM images of LiFePO_4 samples

由图3可知,经过高能球磨后,LFP-1、LFP-2、LFP-3样品的颗粒都比较均匀,一次颗粒大小均在 $1\mu\text{m}$ 以内。图3a中以葡萄糖单独作为碳源的样品(LFP-1)颗粒更加类似球形,一次颗粒粒径在100~500 nm之间;随着PEG的加入,可以观察到图3b、3c中LFP-2和LFP-3的颗粒变得更细小、更均匀,

颗粒的球形变差, 一次颗粒粒径在 100~300 nm 之间。图 3c 中 LFP-3 加入石墨烯还原煅烧后, 在材料间残余了一些线状的碳, 这些碳的残留掺杂有利于材料间二维导电网络的构建。这是由于只有碳涂层的贮存性能不能满足高性能电池的要求, 石墨烯作为一种二维碳材料, 具有良好的结构灵活性、化学稳定性以及优良的导电性^[18-20]。由碳涂层和石墨烯相结合构建形成的导电网络提供了锂离子及电子进出材料新的通道, 可以显著提高 LiFePO_4 的电子导电性^[21]。

3.2 材料的电化学性能表征

3.2.1 首次充放电曲线

3 种不同碳源还原得到的 LiFePO_4 样品经过碳硫分析仪进行碳含量分析, 测得经质量分数为 7% 的葡萄糖还原后 (LFP-1), 样品中的残碳量为 1.45%, 本论文中均以此为依据进行正极材料 (LiFePO_4) 活性物质质量的计算。图 4 是 LiFePO_4 样品在 0.2 C 倍率下的初始充放电曲线。

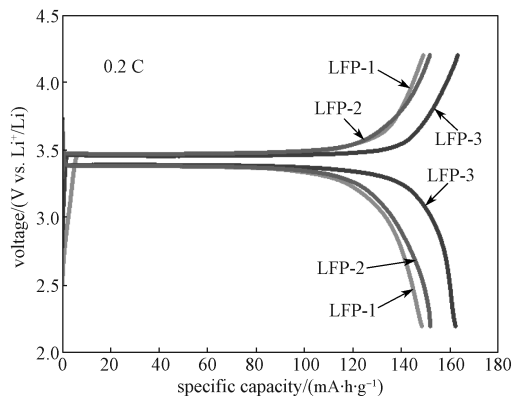


图 4 LiFePO_4 样品的首次充放电曲线

Fig. 4 Initial charge/discharge curves of LiFePO_4 samples

由图 4 可知, LFP-3 放电比容量为 162.7 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 明显高于 LFP-1 (148.9 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$) 和 LFP-2 (152.3 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$), 特别是 LFP-3 具有更狭窄和更稳定的充放电平台, 表明 LFP-3 正极材料具有更快的 Li^+ 扩散和电子传输行为。这是因为: 加入碳源可以抑制颗粒的增长, 使合成的磷酸铁锂材料颗粒减小^[22], 有效阻止 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 且提高活性材料表面的化学性质, 阻止电极直接与电解液接触; 石墨烯的加入不仅可增加粒子与粒子间的导电性, 减少电池的极化, 而且它还能够为 LiFePO_4 提供电子隧道, 来补偿锂离子脱嵌过程中的电荷平衡。

3.2.2 循环性能曲线

图 5 是 LiFePO_4 样品在 1 C 倍率下的循环性能曲

线。由图可知, LFP-1、LFP-2 和 LFP-3 的首次放电比容量为 127.3, 134.3, 147.6 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。发现经 100 次循环测试后, LFP-1、LFP-2 和 LFP-3 的可逆比容量维持在 98.0, 111.5, 141.0 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 其容量保持率分别为 76.98%、83.02%、95.53%。在循环初期 3 种 LFP 样品放电容量均有上升趋势, 这是由于新组装的扣式电池经过首次充放电后, 电池与电解液接触界面形成了一层 SEI 膜, 电极材料内部形成了固定的锂离子迁移通道。

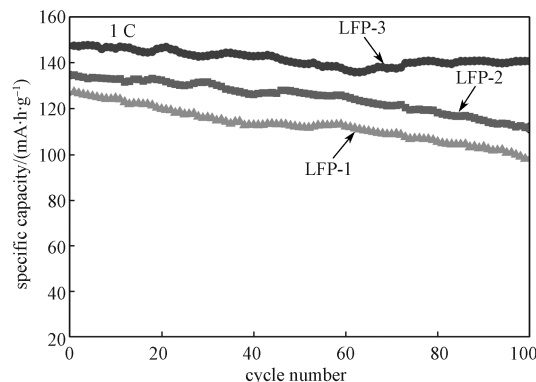


图 5 1 C 倍率下 LiFePO_4 样品的循环性能曲线

Fig. 5 Cycling performance curves at 1 C rate of LiFePO_4 samples

3.2.3 倍率性能曲线

图 6 是 LiFePO_4 样品的倍率循环性能曲线。

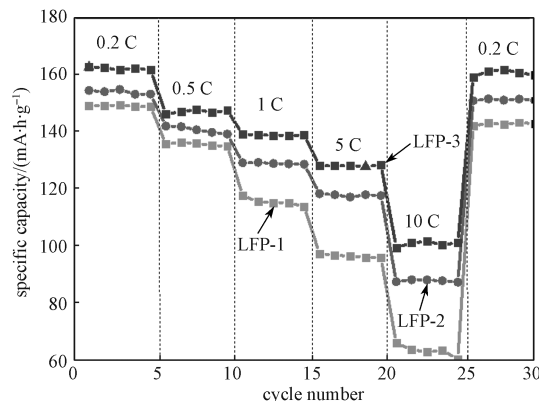


图 6 LiFePO_4 样品的倍率循环性能曲线

Fig. 6 Discharge curves at different rates of LiFePO_4 samples

由图 6 可知, 随着电流密度的增加, LFP-3 与 LFP-1、LFP-2 的可逆容量差异变得更加明显。当电流密度为 5 C 和 10 C 时, LFP-3 的放电容量分别为 127.9, 101.5 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, LFP-1 的放电容量仅为 97.3, 65.9 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。相比之下, LFP-3 表现出更好的电化学性能。在电流密度为 5 C 和 10 C 条件下, LFP-3 在 5

次循环后的容量几乎无衰减,而 LFP-1 在 10 C 条件下的 5 次循环中出现了约 10% 的衰减。经高电流充放电后恢复到低电流充放电, LFP-3 的容量也恢复到 161.6 mA·h/g, 这说明 LFP-3 具有良好的可逆性和循环稳定性,即碳涂层与石墨烯的结合具有优越的 Li^+ 插入和提取的可逆性^[23-24]。

图 7 是 LiFePO_4 样品的倍率容量保持率图。当倍率低于 0.5 C 时, LFP 样品的容量保留能力几乎相当;当倍率高于 1 C 时, LFP-3 的容量保留能力要比 LFP-1、LFP-2 高得多。这是由于在高倍率状态下,离子扩散成为容量保持率的关键因素,在 LFP-3 中残留的线性碳,为离子扩散提供了新的通道,提升了离子扩散速率,从而使得 LFP-3 容量保持率高。

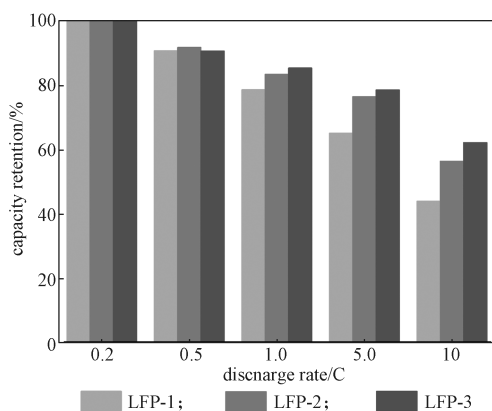


图 7 LiFePO_4 样品各倍率下的容量保持率

Fig. 7 Capacity retention rate of LiFePO_4 samples at different rates

本研究在葡萄糖、聚乙二醇、石墨烯三者组成的碳源溶液中还原得到的 LiFePO_4 材料,电化学性能优良,样品的电化学性能指标和其他课题结果对比如表 1 所示。

表 1 回收 LiFePO_4 阴极的电化学性能比较

Table 1 Comparison of electrochemical properties of recycled LiFePO_4 cathodes

序号	样品细节	倍率 / C	容量 / (mA·h·g ⁻¹)	参考文献
1	薄片 LFP	0.1	136.0	[25]
		1.0	105.0	
2	LFP/V	0.2	150.1	[26]
		1.0	145.5	
		5.0	124.1	
3	LFP/ 蔗糖	0.2	146.0	[27]
		1.0	134.0	
4	热解 LFP	0.2	121.6	[28]
5	LFP/ 葡萄糖 / PEG/ 石墨烯	0.2	162.7	本文
		1.0	147.6	
		5.0	127.9	

由表 1 可以看出,本研究中在低倍率下 LFP/ 葡萄糖 /PEG/ 石墨烯样品有着最高的放电比容量 162.7 mA·h/g, 并且在高倍率下其放电比容量也较大,这表明 LFP/ 葡萄糖 /PEG/ 石墨烯样品的电化学性能比其他课题的有所提升。

4 结论

本研究通过一种操作简单、制备方便、成本低的方法,对 LiFePO_4 废粉添加葡萄糖、PEG、石墨烯 3 种不同组合的碳源,并经还原焙烧合成再生修复 LiFePO_4 材料,探讨不同碳源还原对 LiFePO_4 材料电化学性能的影响。结果表明,3 种碳源混合添加的 LFP-3 样品在半电池中表现出优异的性能,在 0.2 C 和 1 C 倍率下,放电容量分别为 162.7, 147.6 mAh/g, 且在经历 100 次循环后其容量保持率仍有 95.53%。因此,该方法为实现废旧 LiFePO_4 正极材料的大规模工业回收再利用提供了新思路。

参考文献:

- [1] YUAN L X, WANG Z H, ZHANG W X, et al. Development and Challenges of LiFePO_4 Cathode Material for Lithium-Ion Batteries[J]. Energy Environ Sci, 2011, 4(2): 269-284.
- [2] WANG B, LIU T F, LIU A M, et al. A Hierarchical Porous C@ LiFePO_4 /Carbon Nanotubes Microsphere Composite for High-Rate Lithium-Ion Batteries: Combined Experimental and Theoretical Study[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(16): 1600426.
- [3] SONG J J, SUN B, LIU H, et al. Enhancement of the Rate Capability of LiFePO_4 by a New Highly Graphitic Carbon-Coating Method[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(24): 15225-15231.
- [4] LI J, ZHANG L, ZHANG L F, et al. In-Situ Growth of Graphene Decorations for High-Performance LiFePO_4 Cathode Through Solid-State Reaction[J]. Journal of Power Sources, 2014, 249: 311-319.
- [5] LIU Y, GU Y J, LUO G Y, et al. Ni-Doped LiFePO_4 /C as High-Performance Cathode Composites for Li-Ion Batteries[J]. Ceramics International, 2020, 46(10): 14857-14863.
- [6] ZHU S Q. Improving Methods for Better Performance of Commercial LiFePO_4 /C Batteries[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2021: 210564.
- [7] WANG Y, ZHANG J P, TIAN S Y, et al. Facile

- Synthesis and Electrochemical Performance of LiFePO_4/C Based on Modified Ferrous Phosphate Microspheres[J]. *Ionics*, 2021, 27(3): 993–1002.
- [8] TRINH D V, NGUYEN M T T, DANG H T M, et al. Hydrothermally Synthesized Nanostructured $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0\sim 0.3$) Cathode Materials with Enhanced Properties for Lithium-Ion Batteries[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11: 12280.
- [9] HE K, ZHANG Z Y, ZHANG F S. Selectively Peeling of Spent LiFePO_4 Cathode by Destruction of Crystal Structure and Binder Matrix for Efficient Recycling of Spent Battery Materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 386: 121633.
- [10] WANG X F, FENG Z J, HUANG J T, 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.
- [11] KU H, JUNG Y, JO M, et al. Recycling of Spent Lithium-Ion Battery Cathode Materials by Ammoniacal Leaching[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 313: 138–146.
- [12] 张英杰, 许 斌, 梁 风, 等. 废旧磷酸铁锂电池正极材料的回收研究现状 [J]. *人工晶体学报*, 2019, 48(5): 800–808.
- ZHANG Yingjie, XU Bin, LIANG Feng, et al. Review on Recycling Cathode Materials of Spent Lithium Iron Phosphate Batteries[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2019, 48(5): 800–808.
- [13] 陈永珍, 黎华玲, 宋文吉, 等. 废旧磷酸铁锂材料碳热还原固相再生方法 [J]. *化工进展*, 2018, 37(增 1): 133–140.
- CHEN Yongzhen, LI Hualing, SONG Wenji, et al. Solid Phase Regeneration of Spent LiFePO_4 Cathode Materials by Carbothermal Reduction Method[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(S1): 133–140.
- [14] RIGAMONTI M G, CHAVALLE M, LI H, et al. LiFePO_4 Spray Drying Scale-up and Carbon-Cage for Improved Cyclability[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 462: 228103.
- [15] HU G R, XIE X M, PENG Z D, et al. Novel Synthesis of $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Nanoparticles as a Precursor of LiFePO_4/C Cathode Material for Lithium Ion Batteries by Microreaction Technology[J]. *Solid State Ionics*, 2019, 340: 115014.
- [16] GROSVENOR A P, KOBE B A, BIESINGER M C, et al. Investigation of Multiplet Splitting of Fe 2p XPS Spectra and Bonding in Iron Compounds[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2004, 36(12): 1564–1574.
- [17] BHUVANESWARI M S, BRAMNIK N N, ENSLING D, et al. Synthesis and Characterization of Carbon Nano Fiber/ LiFePO_4 Composites for Li-Ion Batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 180(1): 553–560.
- [18] YUAN H Y, RILEY D C, SHEN Z X, et al. Back-Gated Graphene Anode for more Efficient Thermionic Energy Converters[J]. *Nano Energy*, 2017, 32: 67–72.
- [19] ARMAKOVIĆ S, ARMAKOVIĆ S J. Investigation of Boron Modified Graphene Nanostructures; Optoelectronic Properties of Graphene Nanoparticles and Transport Properties of Graphene Nanosheets[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2016, 98: 156–166.
- [20] SHEN L F, YUAN C Z, LUO H J, et al. In Situ Synthesis of High-Loading $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Graphene Hybrid Nanostructures for High Rate Lithium Ion Batteries[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(2): 572–574.
- [21] WANG Z Z, GUO H F, YAN P. A Rapid Microwave Heating Route to Synthesize Graphene Modified LiFePO_4/C Nanocomposite for Rechargeable Lithium-Ion Batteries[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(10): 15801–15806.
- [22] ZHANG L, XIANG H F, ZHU X F, et al. Synthesis of LiFePO_4/C Composite as a Cathode Material for Lithium-Ion Battery by a Novel Two-Step Method[J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(7): 3076–3081.
- [23] TIAN X H, ZHOU Y K, TU X F, et al. Well-Dispersed LiFePO_4 Nanoparticles Anchored on a Three-Dimensional Graphene Aerogel as High-Performance Positive Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 340: 40–50.
- [24] CAO Z X, ZHU G S, ZHANG R R, et al. Biological Phytic Acid Guided Formation of Monodisperse Large-Sized Carbon@ LiFePO_4 /Graphene Composite Microspheres for High-Performance Lithium-Ion Battery Cathodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 382–390.
- [25] 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.
- [26] LIU P W, ZHANG Y N, DONG P, et al. Direct Regeneration of Spent LiFePO_4 Cathode Materials with Pre-Oxidation and V-Doping[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 860: 157909.
- [27] SUN Q F, LI X L, ZHANG H Z, et al. Resynthesizing LiFePO_4/C Materials from the Recycled Cathode via

a Green Full-Solid Route[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 818: 153292.

LiFePO₄[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 596: 124741.

[28] ZHAO C X, ZHONG X H. RETRACTED: Reverse Flotation Process for the Recovery of Pyrolytic

(责任编辑: 李玉华)

Recovery Preparation and Modification of Spent Lithium Iron Phosphate Battery

LEI Jiahao¹, XIANG Kaixiong^{1,2}, LIU Weiping², LIN Wenjun², LIAO Yipeng²

(1. College of Materials and Advanced Manufacturing, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Postdoctoral Workstation, Zhuzhou Smelter Group Co., Ltd., Postdoctoral Research Station of Metallurgical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In order to explore the method of large-scale industrial recycling and reuse of spent LiFePO₄, regenerated LiFePO₄/C material was synthesized by reducing and roasting spent LiFePO₄ powder with carbon source. Furthermore, the effects of different carbon contents on the structure、morphology and electrochemical performance of regenerated LiFePO₄ materials were investigated simultaneously by XRD, SEM and electrochemical measurements. The results show that the materials synthesized by reduction roasting by adding glucose, PEG and graphene combined carbon source to spent lithium iron phosphate powder all exhibited excellent performance in half-cells. The regenerated LiFePO₄ cathode material delivered a discharge capacity of 162.7 mA·h/g at 0.1 C rate, and the capacity retention rate remained to be 95.53% after 100 cycles at 1 C rate. This method of regenerating LiFePO₄ with simple operation, convenient preparation and low cost is a viable way to realize large-scale industrial recycling of spent LiFePO₄.

Keywords: lithium-ion battery; LiFePO₄; recycling; cathode material; graphene