doi: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.003

退役磷酸铁锂正极材料的修复技术

李萌,曾志远,尚振,徐盛明

(清华大学 核能与新能源技术研究院,北京 100084)

摘要: $LiFePO_4$(LFP)电池的广泛应用为退役磷酸铁锂正极材料(S-LFP)的高值化再生带来了广阔需求。传统火法、湿法冶金回收路线依靠物相拆解与元素提取实现有价金属回收,但普遍存在能耗高、流程冗长、资源价值降级、二次污染等短板。直接修复再生LFP技术可以在不破坏原有材料晶体骨架的基础上,通过补锂、缺陷修复与界面重构等手段修复结构损伤,恢复材料本身的晶体结构和电化学性能,使再生正极材料能够重新投入使用。直接修复技术凭借流程简单,成本低,环境友好等优点成为S-LFP高值化再生领域的前沿方向。本文从LFP的晶体结构与失效机制出发,系统梳理了近年来LFP正极材料直接修复与升级修复的研究进展,归纳了各类修复技术的特点和局限性,对比了不同修复策略的性能差异,剖析了现阶段修复技术工程化应用存在的难题,并对该领域后续的研究方向进行了展望,以期为S-LFP正极材料的绿色高值化再生提供理论参考和技术思路。

关键词: 退役磷酸铁锂;正极材料;修复再生;失效机制;高值化再生

中图分类号: TM911 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-7545(2026)11-2294-14

引用格式: 李萌, 曾志远, 尚振, 等. 退役磷酸铁锂正极材料的修复技术[J]. 有色金属(冶炼部分), 2026(11): 2294-2307. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.003.

Li Meng, Zeng Zhiyuan, Shang Zhen, et al. Repair Technologies for Spent Lithium Iron Phosphate Cathode Materials[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2026(11): 2294-2307. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.003.

锂离子电池(LIBs)作为一种新型的储能装置,具备高能量密度、高转换效率、良好的使用灵活性以及低运维成本等优势,受到了广泛的关注。随着相关技术的不断发展,其在多个领域已实现产业化应用[1-6]。新能源汽车以其低碳、环保、可持续等优点被世界各国大力发展。新能源汽车的发展,极有力地带动了LIBs的发展。图1(a)来源于EVTank(http://www.evtank.cn)给出的新能源汽车的销量。数据显示,2024和2025年全球新能源汽车的销量分别达到1 823.6万辆和2 354万辆,其中,我国新能源汽车的销量分别达到了1 286.6万辆和1 850万辆。展望未来,2030年全球新能源汽车的销量将有望达到4 405万辆。

当前市面上普遍使用的锂离子电池正极材料主要包括锰酸锂、钴酸锂、三元材料(镍钴锰酸锂)以及磷酸铁锂($LiFePO_4$,LFP)[7-12]。每种正极材料都有自己的优劣势和应用场景。$LiFePO_4$电池在各种正极材料中独树一帜。其不含Co和Ni等昂贵金属的特性使它的成本相对较低。此外,由于其具有长循环寿命、优良稳定性以及高安全性等显著优点,在电池市场中的份额持续增加[7-10]。如图1(b)所示,2024年和2025年,中国LIBs正极材料的出货量分别为329.2万t和498.7万t,其中,LFP材料的出货量分别达到了242.7万t和394.4万t,在所有正极材料的市场中,它们的份额分别占据了73.7%和79.1%。

毫无疑问,LIBs的迅速发展给我们的社会生活带来了巨大的改变[13-15]。然而LIBs背后的一些关键问题同样不容忽视。据预测,到2030年,退役LIBs的回收量将达到424.6万t,其中,LFP的回收量将

收稿日期: 2026-10-16 **修回日期:** 2026-10-19 **录用日期:** 2026-10-20

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划重点项目(92575204)

作者简介: 李萌(1998—),女,博士研究生;**通信作者:** 徐盛明(1963—),男,研究员

©Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy) Editorial Department 2026. This is an open access article under the CC-BY-NC-ND 4.0 License.

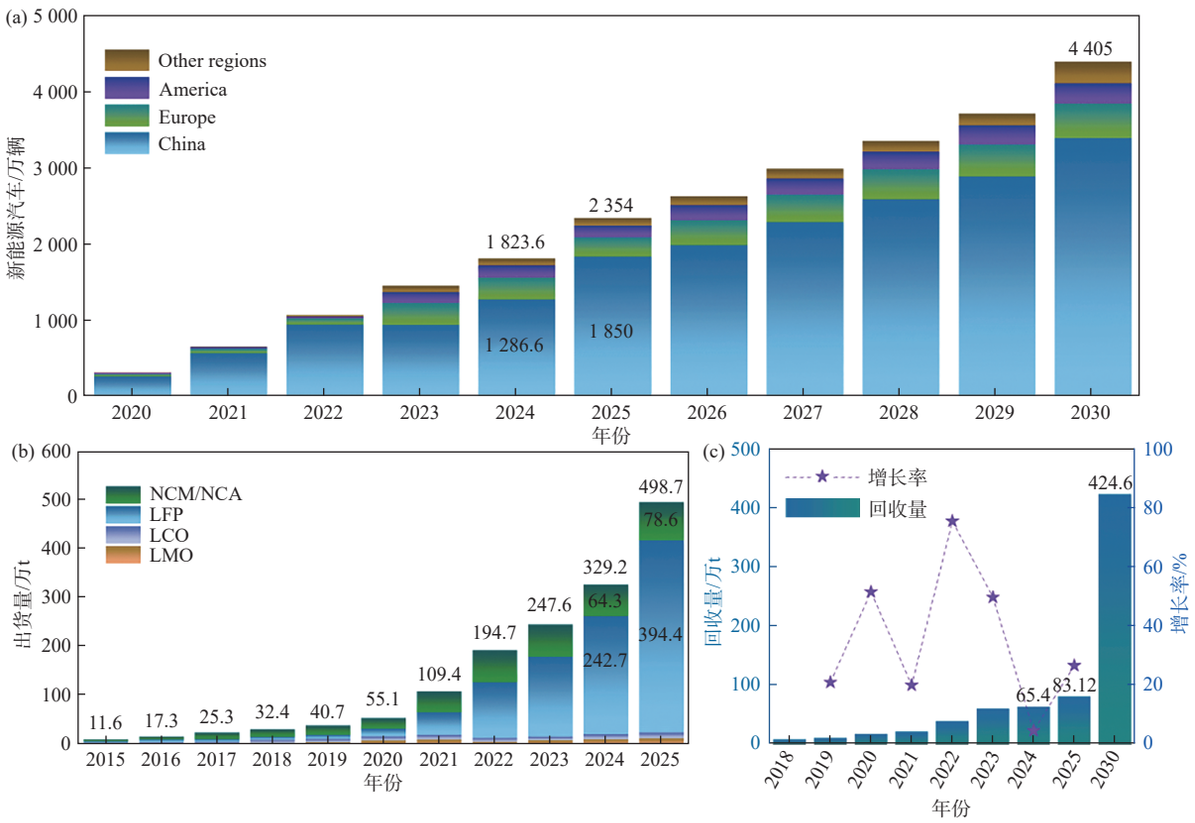


图1　新能源汽车及锂离子电池产业规模的历史统计与预测(数据来自EVTank): (a)全球新能源汽车销量; (b)锂离子电池正极材料的出货量; (c)锂离子电池的回收量及增长率

Fig. 1　Historical statistics and projections for the new energy vehicle and lithium-ion battery industries (data source: EVTank): (a) Global new energy vehicle sales; (b) Shipments of lithium-ion battery cathode materials; (c) Lithium-ion battery recycling volumes and growth rates

超过58%。如图1(c)所示，2024年和2025年，退役LIBs的回收量分别达到了65.4万t和83.12万t，其中，LFP电池及其废料分别达到40万t和52.3万t，占比分别为61.2%和63%。如果对大量LFP电池的退役没有进行妥善的处理，必然会给自然环境和人类健康带来巨大威胁，并导致严重的资源浪费，从而阻碍锂电行业的长远发展[16-18]。所以，为构建资源节约型、环境友好型社会，我们必须采用有效的手段，以绿色、经济和可持续的方式解决退役LFP电池的问题[19-21]。

现阶段，回收S-LFP正极材料的主要方式包括火法冶金、湿法冶金和直接修复再生三种[22-23]。火法冶金与湿法冶金主要通过物相转化或溶解分离回收元素。直接修复则尽可能利用原有颗粒的晶格结构，通过补锂、缺陷修复和界面重构恢复材料性能[23-25]。尽管火法与湿法工艺发展相对成熟，但普遍存在流程冗长、能耗高、资源价值降级等问题[26-27]。与之相比，直接修复再生技术工艺流程相对简洁，有望弥补传统冶金回收路线的短板，是S-LFP资源化再生领域极具前景的发展方向。本文剖析了S-LFP的失效机制，系统梳理了近年来LFP正极材料直接修复与升级修复的研究进展，归纳了各类修复技术的特点和局限性，以期为锂离子电池产业链的绿色可持续发展提供一定见解。

1　磷酸铁锂的结构和失效机制

1.1　磷酸铁锂的晶体结构

如图2(a)所示，$LiFePO_4$具有典型的橄榄石型晶体结构，属于正交晶系，空间群为Pnma[28-36]。其晶格骨架由PO_4四面体和FeO_6八面体共同构筑，并通过P—O—Fe键合作用在三维空间内形成牢固的连接网络。这种强键合特征使LFP具备优异的结构稳定性，即使在高温、过充等苛刻条件下，晶格也不易发生坍塌或明显退化；在充放电过程中，材料体积变化相对平缓，不会出现剧烈收缩或膨胀。

如图2(b)所示，充电时，Li^+逐渐从LFP晶格中脱出，材料随之由LFP相转变为$FePO_4$相；放电时，Li^+重新嵌入，$FePO_4$又可逆地恢复为LFP。由于$FePO_4$与LFP均保持橄榄石型结构，且原子排列方式

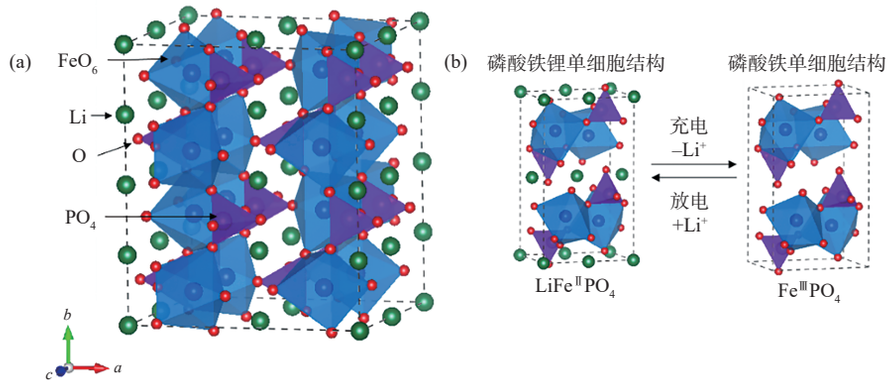


图 2　(a)磷酸铁锂晶体结构;(b)磷酸铁锂和磷酸铁单细胞结构

Fig. 2　(a) Crystal structure of $LiFePO_4$; (b) Unit-cell structures of $LiFePO_4$ and $FePO_4$

高度相似,其框架具有较高的刚性,能够在Li^+反复脱嵌过程中维持晶体结构的完整性,从而有利于实现良好的循环可逆性和结构稳定性。

1.2　磷酸铁锂正极材料的失效机制

锂离子电池的失效原因非常复杂,由多种因素共同决定。如图3(a)所示[37],界面副反应、活性锂的损失、表面包覆层的破坏、短路、晶格应变的积累,以及长时间循环、高温储存及其他高强度工作条件下的结构损伤等,都可能会导致锂离子电池的性能退化和失效。

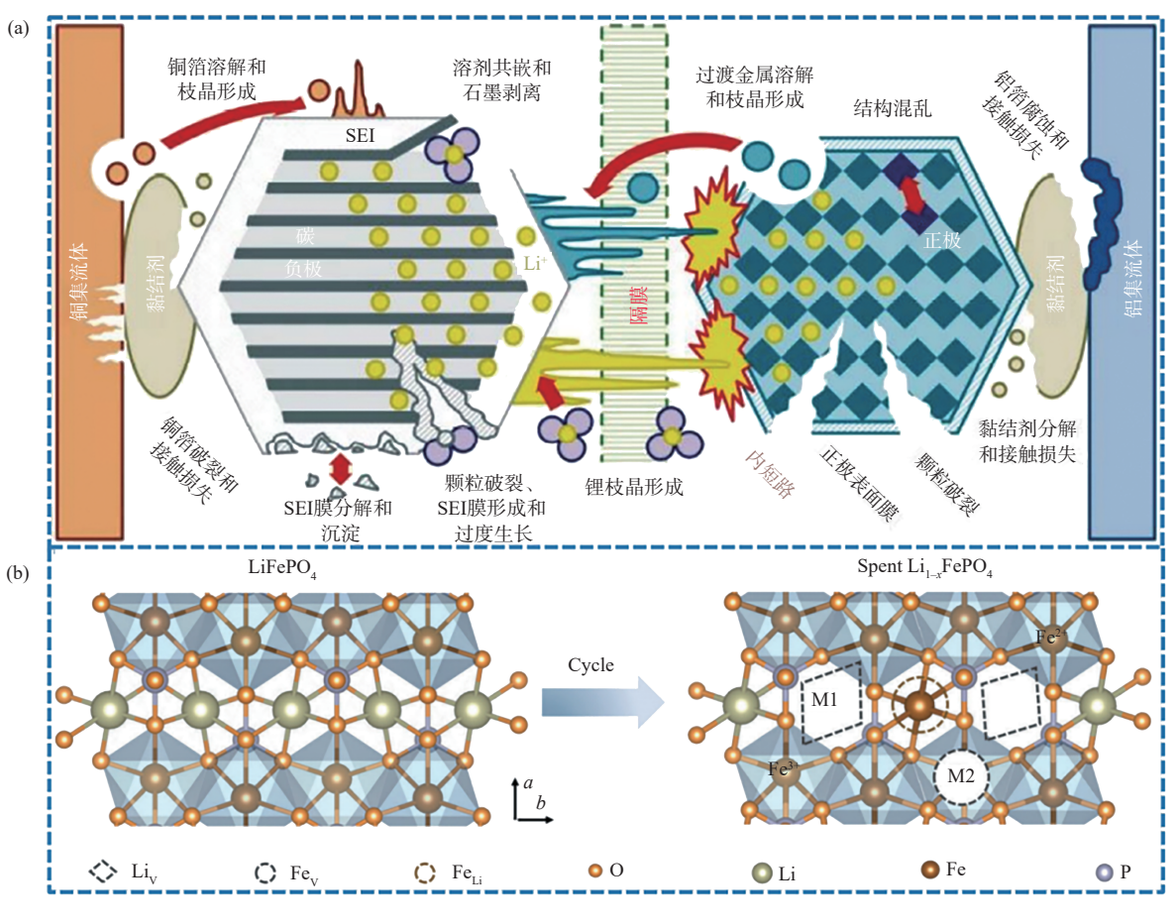


图 3　(a)锂离子电池内部失效机理[37];(b)磷酸铁锂的失效原因[38]

Fig. 3　(a) Internal degradation mechanisms of lithium-ion batteries[37]; (b) Causes of LFP degradation[38]

尽管LFP的橄榄石骨架在充放电循环中能够保持稳定，不易发生结构崩塌或不可逆相变，但其电化学性能仍会因活性锂损耗和Li-Fe反位缺陷而逐渐衰退[39]。前者主要源于电解液中溶剂与锂盐在电极/电解液界面发生副反应，不可避免地生成SEI/CEI膜。这些界面膜的形成会持续消耗可循环锂，降低放电容量与库仑效率，同时增大电池内阻，并可能促进锂枝晶生长。另一失效途径与$FePO_4$相中Fe^{3+}的生成有关：锂空位出现后，部分Fe^{2+}被氧化为Fe^{3+}，后者可迁移进入锂空位，形成Li-Fe反位缺陷，进而阻塞锂离子传输通道[40]。如图3(b)所示[38]，理想橄榄石结构中Li和Fe分别占据M1、M2位。容量衰减后，晶格中可观察到M1位锂空位、M2位铁空位以及Fe占据Li位等缺陷。理论计算表明，对于100 nm的$LiFePO_4$颗粒，仅0.1%的Li-Fe反位缺陷即可使约5%的Li^+被束缚而失去活性[38]。此外，碳包覆层的破坏会加剧界面副反应的发生，影响材料的结构稳定性，最终影响电化学性能。

综合上述分析，S-LFP正极材料的失效主要可归纳为三类核心原因：一是活性锂损失，界面副反应持续消耗可循环锂，造成有效锂减少；二是Li-Fe反位缺陷，Fe离子占据锂位堵塞锂离子扩散通道，阻碍脱嵌锂过程；三是界面包覆层退化，长期循环过程中原有包覆层破损、失效，加剧界面副反应。这三类问题也是S-LFP材料修复再生需要重点解决的对象。

系统认识LFP正极的失效机理，是发展绿色高效修复与再生技术的前提。总体而言，橄榄石型LFP具有较高的热力学稳定性，其性能劣化实质上可归因于材料层面的失效，即结构、形貌以及材料间匹配性发生异常，最终表现为容量衰减、循环寿命缩短和内阻升高等[41]。

2　磷酸铁锂正极材料的回收工艺

LFP动力电池的全生命周期通常可依据容量衰减程度及应用场景的变化，划分为三个阶段[42-43]。第一阶段为电动汽车服役期：电芯首先被集成为标准化模块，随后作为动力源首次装配于电动汽车。随着使用时间延长，电池容量由初始的100%逐步衰减至约80%，此时已难以继续满足电动汽车的动力需求。第二阶段为梯次利用期：通过模块筛选与性能测试，容量处于80%至20%之间的电池可降级应用于低速电动汽车、电动三轮车、电动摩托车等对性能要求相对较低的场景[44-45]。对于未通过筛选的模块，也可拓展至充电站、发电站等新用途，以实现能量的转换与存储。第三阶段为回收再生期：当容量降至20%以下时，电池进入退役状态，可采用火法冶金、湿法冶金、直接修复等技术进行回收处理[46]。上述途径能够有效提取电池中的有价金属元素，促进资源循环利用，并减轻对生态环境的不利影响。

2.1　火法冶金路线

如图4所示，火法冶金主要是通过高温焙烧去除退役LFP材料中的有机物与杂质，再还原制备合金或氧化物，获得其中金属成分(对于LFP材料，回收目标往往是锂金属)[38]。该方法工艺简单，是工业生产中处理多数含金属废料的常用方法之一。然而，LFP具有橄榄石结构，非常稳定，要想实现Li的回收，焚烧温度必须超过1 000 ℃，需要较高的能量[24-25]。更重要的是，火法回收Li/Fe在煅烧过程中会导致温室气体排放，同时还会产生有毒气体或者有害渣等。因此，环境污染和高成本限制了LFP正极材料火法

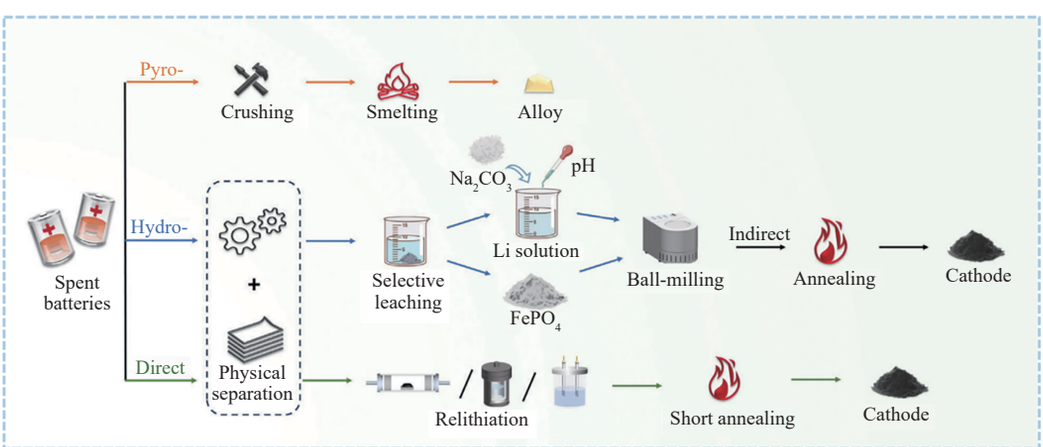


图4　火法冶金、湿法冶金、直接修复工艺流程图[38]

Fig. 4　Process flow diagrams for pyrometallurgical recycling, hydrometallurgical recycling, and direct regeneration[38]

回收技术的未来应用。

2.2 湿法冶金路线

湿法冶金是一种高效的浸出技术,可借助化学试剂将有价金属转入水溶液体系,进而实现金属的分离、富集与提取,其过程如图4所示[38]。该工艺通常包括目标组分浸出、浸出后固液分离、滤液净化除杂、有价金属回收及废水处置等环节[27]。与火法冶金相比,湿法冶金一般在常温常压条件下实施,可规避高温高压环境可能引发的安全风险;同时,其金属选择性较优、反应效率较高,因而成为提取锂等有价金属的优先路线。现阶段,废旧LFP电池的湿法回收技术大体可归为无机酸浸出与有机酸浸出两类。以无机酸为例,常用无机浸出剂包括盐酸、硝酸、硫酸和磷酸等。在处理废旧LFP时,无机酸解离出的H^+能够破坏正极金属化合物的晶格结构,使锂溶解并进入浸出液。凭借成本较低和浸出速率较快等优势,无机酸浸出在湿法冶金中应用广泛。若以锂的选择性浸出为目标,氧化酸浸法较为常用。在氧化剂辅助下,LFP被氧化为磷酸铁,锂离子则迁移至酸性溶液中,从而有效实现锂的选择性浸出,并为后续金属提取与回收创造有利条件。

2.3 直接修复路线

近年来,直接修复再生技术已成为退役正极材料(含LFP)回收领域的研究热点之一,被认为是一种兼具高效性与环境友好性的回收策略。其工艺流程如图4所示。该路线的核心思想是在不破坏原始材料结构的前提下,借助有机物脱除、缺失元素补偿以及晶格结构修复等手段,对废旧材料中的成分偏差与结构缺陷加以修正,从而恢复其电化学性能,使正极材料能够再次投入使用[47-48]。

LFP与$FePO_4$均具有橄榄石型结构,在晶体构型和晶胞体积方面表现出高度一致性。橄榄石骨架本身稳定性较高,故LFP正极在长期充放电后通常不会出现结构坍塌,其失效主要体现为部分锂离子转化为“死锂”或锂位点失活。基于这一特点,采用补锂或锂激活策略即可直接恢复S-LFP的容量,并再生获得LFP正极材料。整体来看,在再生过程中补偿损失的Li和构建还原环境被认为是两个关键因素。可以用式(1)描述失效LFP的修复过程:

$$Li_{1-x}FePO_4+xLi^++xe\rightarrow LiFePO_4 \quad (1)$$

不同于以彻底拆解正极材料并提取目标元素为特征的火法冶金和湿法冶金,直接修复再生技术采用“结构保留—缺陷修复”的非破坏性路线。该方法尽可能维持S-LFP原有的橄榄石晶体框架,仅针对失效过程中产生的锂损失、结构缺陷及表面杂质进行修补,因而具有结构保持率高、工艺流程相对简短、能耗较低、化学试剂投入少和二次污染小等优势[49]。更重要的是,直接修复能够较大程度保留正极材料中附加价值,为S-LFP电池的高值化循环利用提供了新的思路,也与绿色制造、低碳循环发展的理念相契合[49]。

3 直接修复再生方法

直接修复再生不以元素分离和深度拆解为目的,而是着眼于退役正极材料本体的修复与再利用。其核心任务在于针对LFP失效过程中普遍存在的锂损失、杂质残留和晶格缺陷等问题,通过可控补锂、杂质脱除以及必要的结构重排等手段,对受损的晶体骨架进行修复,重建锂离子的迁移通道与活性位点,从而恢复材料的电化学性能[47-48]。这种方法操作简单,环境友好,对解决LFP电池即将大规模退役的问题具有显著优势[49]。但值得注意的是,直接修复再生技术要求S-LFP具有较高的纯度,因为杂质的存在会损害修复材料的电化学性能。目前,LFP比较常见的修复技术主要有固相烧结法、水热法和电化学法等。

3.1 固相烧结法

高温固相烧结法不仅在LFP正极材料制备中应用最为普遍,也是退役LFP修复再生领域最常采用的路线之一。图5(a)给出了S-LFP基于固相烧结的再生流程示意[38]。该过程通常先对回收正极材料进行前处理,通过洗涤、干燥及表面杂质脱除等操作,获得杂质含量较低的LFP物料。随后依据设定化学计量配比,将物料与锂源(如碳酸锂)混合,并借助球磨等机械方式促进均匀分散。混合料再转入高温炉,在氩气等惰性气氛下升温至约600~800 ℃,保温数小时至数十小时,使固相反应充分进行[38]。反应结束后,经冷却即可得到再生LFP正极材料,再通过破碎、过筛等后续处理调控粒径分布,以满足电池制造对活性材料粒度的要求[53]。

高温固相修复与常规正极材料固相合成在工艺形式上具有相似性,但二者晶体演化机制不同:常规合成中,晶相由前驱体成核并逐步长大,属于“由无到有”的构建过程;修复再生则是在退役材料原有晶格骨架上进行延续生长,外源锂等元素经固相扩散填充缺位格点,使元素组成和化学计量比得到恢复,并在高温热驱动下向热力学更稳定结构重排,最终实现

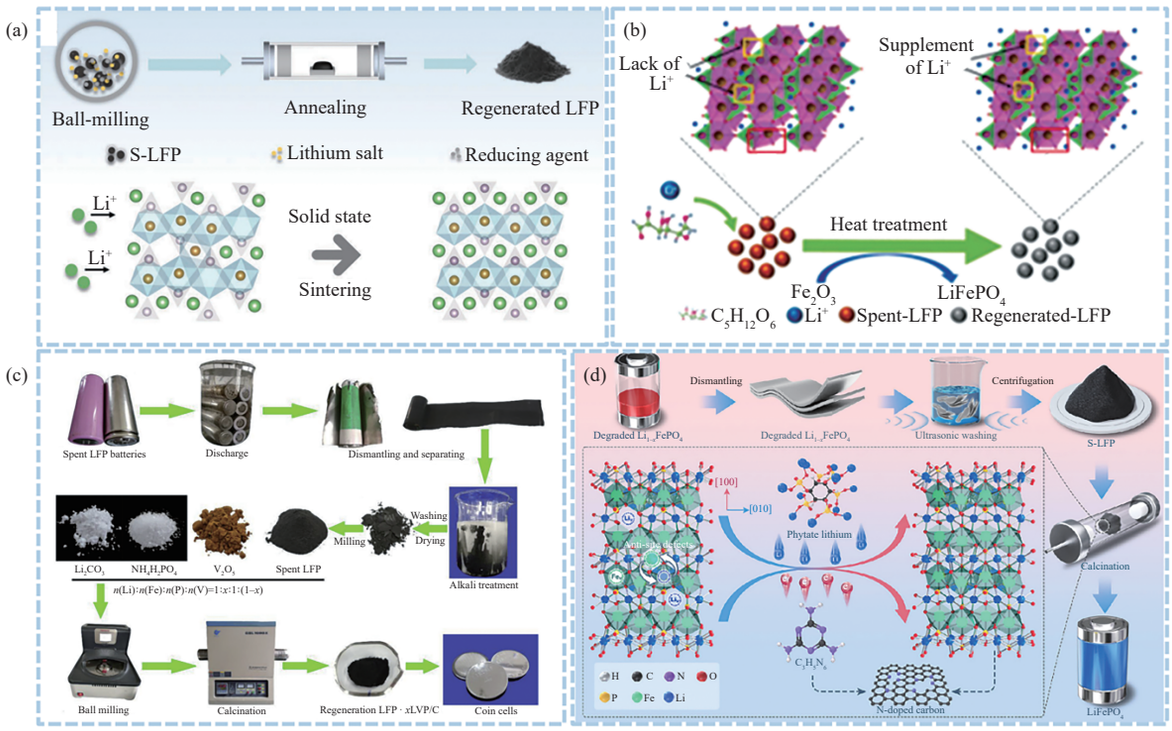


图 5　(a) LFP 固相烧结流程示意图[38]; (b) S-LFP 固相烧结再生示意图[50]; (c) V^{5+} 掺杂改性 LFP 的流程图[38,51]; (d) 通过 N 掺杂碳层固相修复 S-LFP 示意图[52]

Fig. 5　(a) Schematic of the solid-state sintering process for LFP[38]; (b) Schematic of S-LFP regeneration via solid-state sintering[50]; (c) Process flow diagram for LFP modification through V^{5+} doping[38,51]; (d) Schematic of solid-state regeneration of S-LFP enabled by an N-doped carbon layer[52]

结构重构与晶相再生[54]。需要指出的是，升温程序、保温时间及气氛条件等也会影响再生材料的结晶度、粒径和电化学性能。因此，在修复前，准确量化S-LFP中的锂亏损程度，并据此确定碳酸锂与LFP废料的最优配比，是决定固相再生修复效果的核心因素。

在固相再生研究方面，Qi等[50]报道了一种针对S-LFP的绿色高效直接再生策略，其机理如图5(b)所示。该方法采用Li_2CO_3作为锂源，并引入葡萄糖充当还原剂，使材料中的Fe^{3+}被还原为Fe^{2+}；随后将混合物均匀混合并进行高温焙烧，促使Li^+回填至锂空位。结果表明，再生得到的R-LFP在0.05 C倍率下放电比容量可以达到148 mAh/g，容量达到初始容量的96%。在利用固相烧结修复S-LFP正极材料的同时，还可同步进行改性。如图5(c)所示，Yan等[38]和Xu等[51]按照预设摩尔比，将Li、Fe、P、V混合，干燥后，于氩气气氛中进行两步热处理：450 ℃保温4 h，再于700 ℃保温6 h，从而由S-LFP正极中再生出纳米级V^{5+}掺杂的高性能LFP正极材料。可见，在固相烧结基础上引入金属离子掺杂，可有效改善LFP的电化学性能。除V^{5+}外，Ti^{4+}、Ni^{2+}等多价阳离子掺杂同样有助于增强材料的结构稳定性[55-56]。

为进一步提升再生LFP的电池性能，修复过程中通常还会进行表面碳涂层处理，以改善材料导电性并构建稳定的电极/电解液界面[57]。相较于普通表面碳包覆，构建N掺杂碳多功能层能够为锂离子迁移提供更顺畅的通道，提高离子导电性，进而优化倍率性能。如图5(d)所示，Wang等[52]采用三聚氰胺和植酸锂，通过固态烧结工艺直接再生LFP。其中，植酸锂主要作为锂补充剂，三聚氰胺则兼具电子供体和氮源功能。热解过程中，三聚氰胺形成的还原环境有助于消除Li-Fe反位缺陷，重建锂离子扩散通道。同时，由三聚氰胺中氮原子衍生出的N掺杂碳层可提供更多活性位点，改善再生LFP的导电性能。所得R-LFP表现出优异的电化学性能，在0.2 C下初始容量高达150 mAh/g，经1 C循环300次后，容量保持率为82%。

固相烧结法工艺相对简单，不需要复杂的化学反应设备和流程，易于工业化大规模生产。同时该方法对原料的适应性较强，可以处理不同来源和品质的退役LFP正极材料[58]。在修复效果方面，高温固相

反应能够驱动锂源向缺锂晶格中迁移，促进晶相重构与缺陷修补，使再生LFP的晶体结构得到较明显恢复，并呈现较高的容量恢复率。然而，该工艺的局限性同样不容忽视。固相烧结过程中，锂离子的扩散与嵌入行为受温度制度、保温时间、颗粒尺寸、混合均匀性及局部气氛等多因素耦合影响，难以实现精准调控，易造成锂在颗粒内部或批次间分布不均，进而影响再生材料的电化学性能一致性与批次稳定性[58]。因此，在实际应用中，通常需要结合前驱体配比优化、混合工艺改进及烧结参数精细调控，以提升再生LFP的性能均一性。

3.2 水热法

水热再生通常是在密闭反应体系中构建适宜的温度和压力场，使S-LFP正极与含锂溶液发生再锂化反应。该过程中，体系自带压力有助于降低Li^+扩散阻力，促进Li^+向缺锂晶格迁移，从而实现退役材料的补锂修复。随后进行短时退火，则可进一步提高再生材料的结晶度，并消除残余结构缺陷。图6(a)展示了典型水热再生流程：将S-LFP、锂源与还原剂按一定比例充分混合搅拌后，转入高压反应器，在较低温度下完成锂补充[38]。Cao等[59]将S-LFP、单宁酸和硫脲均匀混合后置于反应釜中，于140 ℃保温7 h，再在600 ℃下退火5 h，如图6(b)所示。其中，单宁酸可在LFP颗粒表面形成致密的碳涂层前驱体，并借助其丰富官能团营造弱酸性环境，从而增强硫脲的还原能力。而硫脲热解后为碳层引入N、S杂原子，所形成的多功能碳层可通过提升导电性、维持结构稳定和改善锂离子传输动力学来优化再生LFP的电化学

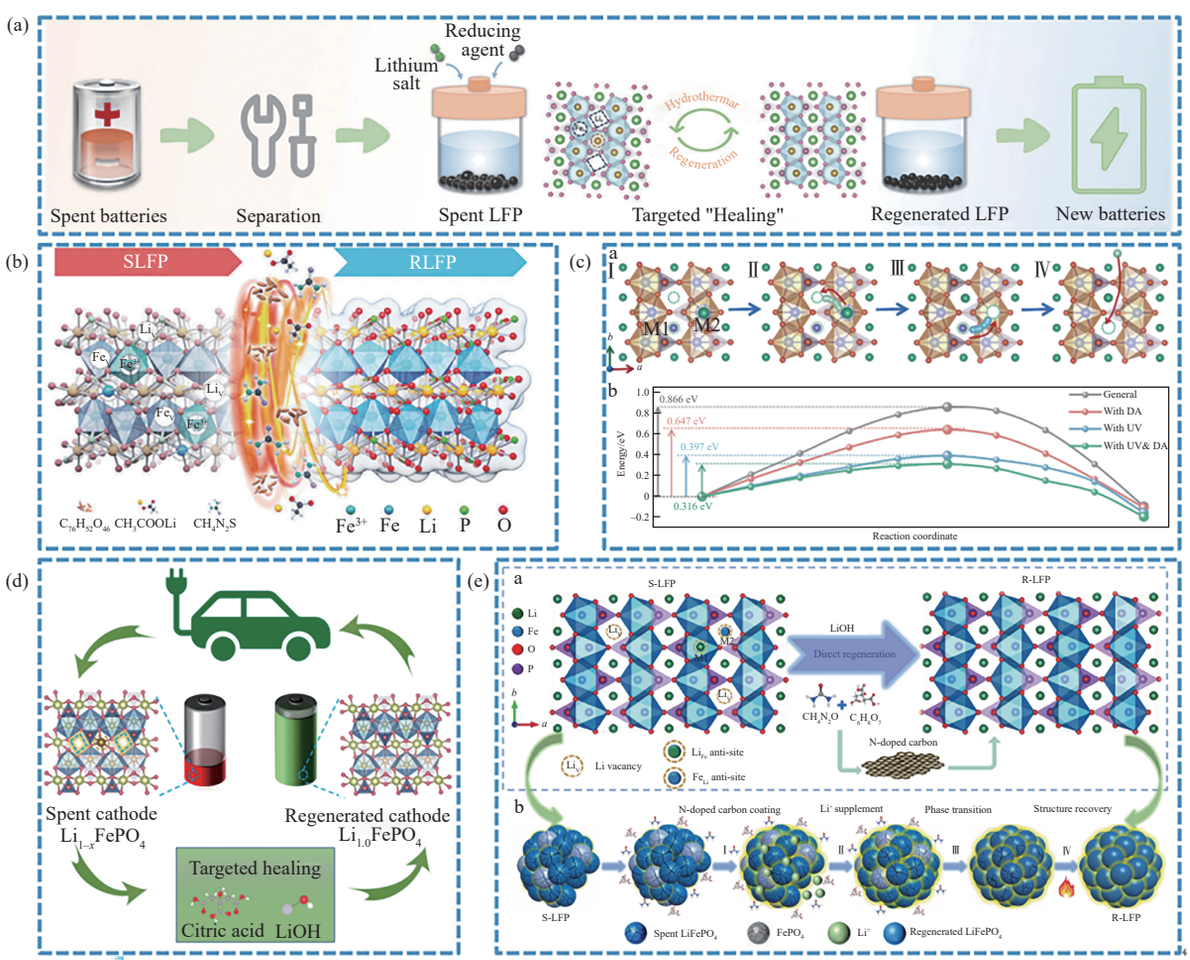


图6 (a) LFP水热再生流程示意图[38]；(b) S-LFP水热法再生示意图[59]；(c)通过光催化修复反位缺陷直接再生S-LFP[60]；(d)低温水溶液再锂化修复再生S-LFP示意图[40]；(e)通过N掺杂碳层低温水溶液再锂化修复S-LFP示意图[61]

Fig. 6 (a) Schematic of the hydrothermal regeneration process for LFP[38]; (b) Schematic of S-LFP regeneration via hydrothermal treatment[59]; (c) Direct regeneration of S-LFP through photocatalytic healing of anti-site defects[60]; (d) Schematic of S-LFP regeneration via low-temperature aqueous relithiation[40]; (e) Schematic of S-LFP regeneration via low-temperature aqueous relithiation assisted by an N-doped carbon layer[61]

性能。再生LFP在1 C下充放电1 000次后仍具有141.3 mAh/g的比容量。Lv等[60]则利用光催化修复锂铁反位缺缺陷,直接再生了LFP正极材料。如图6(c)所示,作者将S-LFP、锂源、多巴胺在溶液中混合,并在紫外光照射下反应之后再退火再生了LFP。光催化可以降低迁移能垒,在紫外光的照射下,光电子被Fe^{3+}吸收,将其还原为Fe^{2+},修复锂铁反位缺陷。多巴胺具有协同作用,其羟基提供电子辅助Fe^{3+}还原,提高修复效率,同时形成N掺杂碳层,增强材料的导电性和结构稳定性。传统的水热需要高温高压的环境,安全要求高,这限制了水热法的实际生产应用。降低水热温度是促进水热法工业化的必要条件。Xu等[40]研究发现,降低热反应温度并延长反应时间可以实现S-LFP的再锂化。如图6(d)所示,作者使用低温(80 ℃)水溶液再锂化和后退火工艺实现了S-LFP的绿色再生。在含锂的水溶液中,柠檬酸提供电子还原Fe^{3+},降低了锂铁反位缺陷。由此我们了解到,可以使用低成本的容器替代加压反应器,无需额外的安全防护,使工艺更接近大规模的操作。如图6(e)所示,Li等[61]使用柠檬酸和尿素的协同作用也实现了S-LFP低温自发修复和N掺杂碳层的构建,再生后的LFP具有出色的电化学性能,在0.1 C首次充放电循环中提供163 mAh/g的比容量,并在1 C下经过500次循环后仍保留93.5%的初始容量。

与固相法相比,水热合成具有传热传质迅速、物相分布均匀、粒径较小且形貌可调等优势。在向锂空位补充Li^+时,对Li/Fe化学计量比的依赖相对较弱,可在一定程度上省去繁琐的元素含量测定。然而,传统水热修复仍需专用反应釜和高压条件,单批处理周期偏长,生产效率受限,难以满足大规模工业化快速放量的需求。因此,开发低温化、常压化、短流程的水热/水溶液再生体系,是推动该技术走向规模化应用的关键前提。

3.3　电化学法

电化学再生路线通常需要构建三电极或双电极体系,以退役正极极片作为工作电极,在外部电场驱动下,促使电解液中的Li^+向正极材料内部迁移,并优先占据循环过程中形成的锂空位,从而完成再锂化与晶格缺陷修复[38]。为消除电化学嵌入过程中可能残留的局部结构畸变,再生后一般还需辅以短时退火处理,以提升晶相有序度和结构完整性。该过程的反应动力学与电极内部电子传输、界面电荷转移及Li^+扩散行为密切相关,因此,电流密度、截止电位、充放电制度、电解液组成及温度等电化学参数均会显著影响修复效率和再生材料的性能均一性[38]。值得注意的是,电化学法可直接作用于已涂覆于集流体上的退役正极极片,无需预先剥离活性物质与集流体,这不仅减少了分离、破碎和再涂布等环节,也有助于降低物料损耗与处理成本,为废旧LFP正极的短流程、原位化再生提供了可行思路。例如,Fan等[62]通过功能化预锂化隔膜对退化LFP电极进行原位电化学再生,展示了保留电极结构开展修复的可行性。对于集流体、黏结剂及导电网络仍具有利用价值的极片,该思路有利于减少剥离和重新制片步骤。此外,粉体接触式处理则可通过优化颗粒与电极的接触方式,改善电子传递和反应均匀性,拓展电化学修复的原料形态与处理方式。电化学再生过程条件温和,环境友好,但通常需要较长的时间,生产效率较低,难以满足工业化快速生产的需求。

3.4　熔盐法

熔盐法利用液态盐介质改善颗粒接触和离子输运,为固相扩散提供补充路径。Liu等[63]采用$LiNO_3$熔盐与还原环境,在300 ℃进行再锂化,再经650 ℃退火恢复LFP性能。该路线将熔盐中的离子输运与后续热驱动结构重排结合,展示了分阶段组织补锂和缺陷修复的优势。

通过调节盐组成、熔融状态和还原条件,可优化锂补偿与目标物相形成。控制锂源配比和反应时间,有助于减少Li_3PO_4等非目标相生成,并提高锂的有效利用。进一步结合盐回收、耐蚀设备、洗盐用水循环及残盐控制,可以在稳定产品质量的同时提高介质利用率,为熔盐修复的工艺集成创造条件。

3.5　深共晶溶剂与非水液相法

深共晶溶剂(DES)具有组分可设计的特点,可同时调节Li^+供给、配位环境和还原能力。Lin等[64]利用含锂DES在80 ℃条件下修复S-LFP,并考察溶剂循环使用,展示了低温液相再生与介质复用相结合的潜力。不同DES组分可对应晶格再锂化或溶解重构等过程,使这类介质既能服务于材料功能恢复,也为后续组分升级提供反应环境。

DES及其他非水液相方法的进一步发展,可围绕溶剂设计与分离回收协同推进。优化黏度、含水量及颗粒分散,有助于改善传质;结合选择性分离、溶剂复用和残留控制,可提高单位溶剂的材料处理能力。将溶剂循环表现与再生粉体制片性能关联,能够更好地衔接低温反应优势与电池制造要求。

4 升级修复

LFP电池已被广泛用于储能领域。然而，LFP电池的比能量约为180 Wh/kg，远低于三元电池，无法满足对高能量密度锂离子电池日益增长的需求[65-66]。虽然随着封装技术的进步，可以通过简化电池模组和提高体积利用效率来缩小能量密度的差异，但这些技术几乎已经达到极限。若要进一步提高性能就需要提高LFP本身的能量。其中，提高材料的平均电压是最有效的方法。$LiFe_{1-x}Mn_xPO_4$(LFMP)具有和LFP相似的晶体结构，且能量密度更高。因此，不能只停留在传统直接修复的思路上，需要升级修复的策略。S-LFP直接升级为高电压的LFMP正极似乎是一种经济可行的方式。

如图7(a)所示，Mei等[67]开发了一种草酸介导的水热法，将S-LFP和S-LMO的混合物转化为锂盐和锰-铁草酸盐固溶体前驱体。经过固相烧结后，成功合成了高能量密度的$LiFe_{0.6}Mn_{0.4}PO_4$(R-LFMP)正极材料。在0.2 C下具有160.7 mAh/g的比容量，并在1 C下循环500次后仍保存93.1%的容量保持率。原位XRD也显示R-LFMP经历了高度可逆的固溶相变。在S-LFP升级再生为磷酸锰铁锂的过程中，实现Fe、Mn原子级的均匀分布仍是一个重要的问题。如图7(b)所示，Ji等[65]使用氯化胆碱和草酸组成深

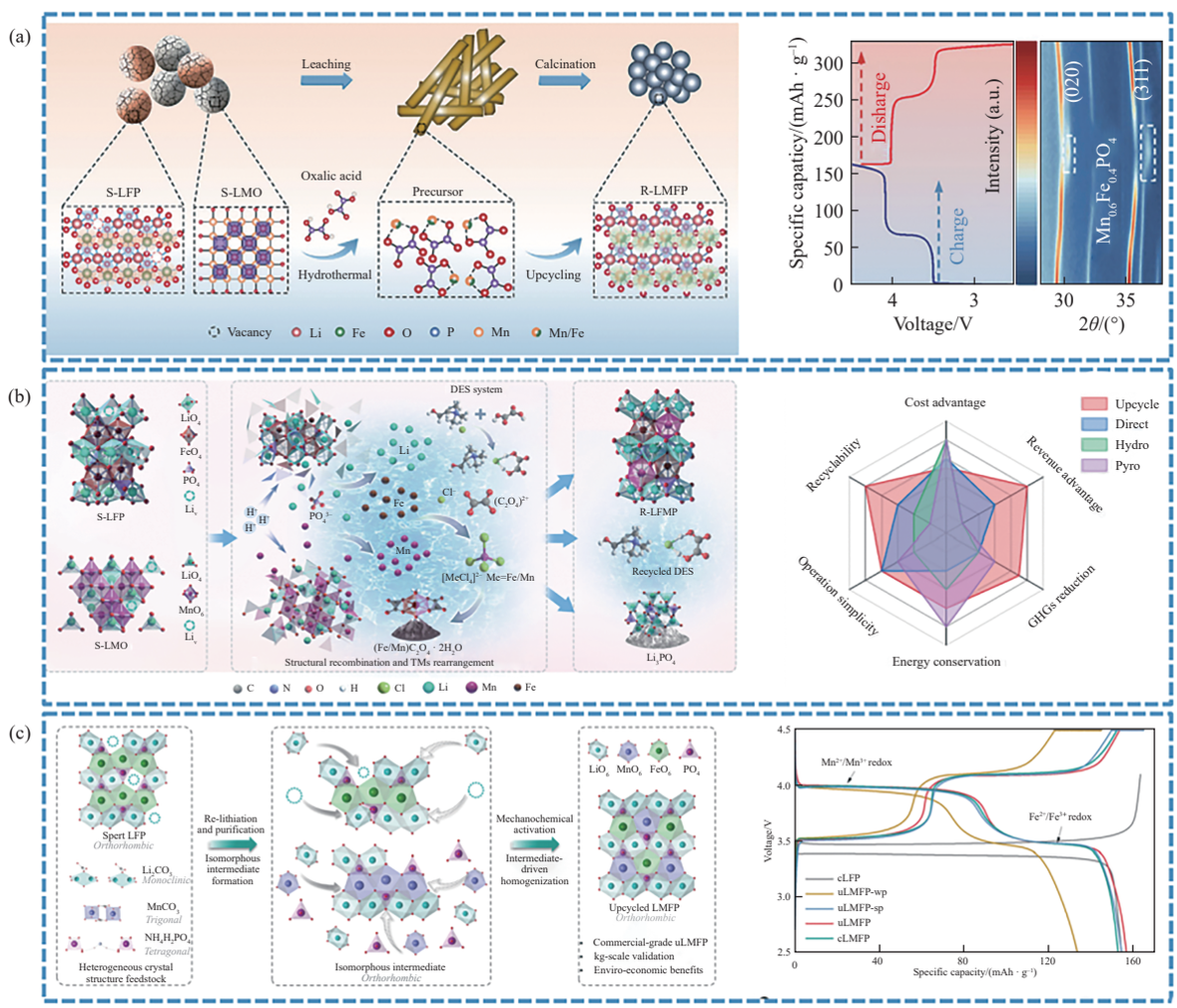


图7 (a)混合正极经液相处理与煅烧再生为$LiFe_{0.6}Mn_{0.4}PO_4$的示意图以及再生LFMP的原位XRD等高线图[67]；(b)通过结构重组机制再生为$LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$的示意图以及不同回收技术的环境经济对比[65]；(c)固相法同构中间体辅助升级以及再生LFMP的充放电曲线[66]

Fig. 7 (a) Schematic of the regeneration of mixed cathode materials into $LiFe_{0.6}Mn_{0.4}PO_4$ through liquid-phase treatment and calcination, together with an in situ XRD contour plot of the regenerated LFMP[67]; (b) Schematic of regeneration into $LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$ through structural reorganization, together with a comparison of the environmental and economic performance of different recycling technologies[65]; (c) Solid-state upcycling assisted by an isostructural intermediate and charge-discharge profiles of the regenerated LFMP[66]

共晶溶剂(DES),将S-LFP和锰酸锂溶解为草酸铁和草酸锰后沉淀,然后再加入磷酸二氢铵、氢氧化锂球磨,最后再生为$LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$材料。在溶解过程中,草酸中的H^+打断了S-LFP和S-LMO中的Li—O和TM—O键,从而促进了元素的均匀分布。得到的$LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$材料能量密度为559 Wh/kg,具有优异的电化学性能。这个方法毒性低、可回收、能耗低,可实现正极材料的溶解与重组。

尽管再生的$LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$材料具有不错的电化学性能,但该方法在大规模应用上仍需改进。因为DES试剂成本过高,并且水浸出过程会产生大量废水,从而带来经济和环境问题。因此,必须设计简单的回收再生路线,以尽量减少试剂消耗和环境的影响。如图7(c)所示,Li等[66]提出了一种直接的固相升级回收策略,通过形成与LFP结构一致的等晶中间体$LiMnPO_4$,来克服固态合成中废旧正极材料与升级材料之间晶格不匹配的问题。这条路径克服了通常阻碍锰掺入的热力学和动力学障碍,能够形成纯相、Mn/Fe均匀分布且碳包覆稳固的LFMP。升级后的LFMP显示出高比容量和与商业标准相当的长期循环稳定性。这一升级路径能够大幅度降低成本、能源消耗和排放,支持电池的可持续循环利用。

5　总结和展望

直接修复是实现S-LFP正极材料高值循环利用的重要技术路径。LFP较为稳定的聚阴离子骨架为材料再生提供了结构基础,通过补锂、反位缺陷修复和导电碳层重构,可有效恢复退役材料的电化学性能。与将正极材料完全分解后重新合成的回收方式相比,直接修复技术能够保留原有的晶体结构和颗粒加工价值,具有减少试剂消耗、简化再生流程及降低能耗与排放的潜力。该技术的发展未来可重点从以下几个方面推进:

1)深化失效机制与修复过程之间的关联,提升再生的精准性和效率。围绕锂空位、Li/Fe反位缺陷及碳包覆层变化,结合原位表征、局部结构分析与理论计算,阐明Li^+插入、电子转移和缺陷迁移之间的协同关系。在此基础上,根据原料的缺锂程度、结构状态和界面特征设计锂源、还原剂及反应条件,推动修复工艺由经验调配向机制指导的定向调控发展,在恢复容量的同时改善倍率性能和循环稳定性。

2)发展低能耗、易集成的协同修复工艺,充分发挥不同技术路线的互补优势。液相方法有利于改善颗粒接触和锂离子输运,热处理能够促进晶体重排与碳层形成,电化学方法则为电子供给和反应程度调控提供了灵活手段。通过合理组合前处理、再锂化和界面重建步骤,并加强反应介质循环、余热利用及连续化操作,可进一步提高材料收率和处理效率。多功能添加剂与短流程工艺的开发,将为直接修复降低综合成本、适应规模化生产提供重要支撑。

3)推动直接修复与材料升级相结合,拓展退役LFP的再利用价值。通过碳层优化、组成调节和颗粒结构设计,可在恢复原有性能的基础上进一步改善电子与离子传输。通过引入Mn组分并优化反应路径,还可将退役LFP转化为具有更高工作电压的LMFP材料。未来应加强补锂、组分均化和界面构建之间的协同设计,使再生产物兼顾容量、输出能量、压实密度与循环寿命。由性能恢复向按应用需求开展升级再生的转变,有助于提高再生材料的产品附加值和市场竞争力。

4)加快真实退役原料验证与中试放大,促进直接修复和现有电池制造体系衔接。针对不同来源、老化程度和杂质水平的原料,建立分选、配料与质量控制方法,提高再生产品的批次一致性。结合高负载电极及石墨全电池测试,形成与实际应用相匹配的性能评价体系。同时,将物料利用率、能耗、试剂循环和产品合格率纳入工艺优化,推动再生粉体制备、极片加工和电池验证贯通。随着原料管理和工艺装备逐步完善,直接修复有望从实验室研究进一步走向稳定、连续的工程应用。

总体而言,直接修复兼具资源保留、功能恢复和性能升级的优势,是退役LFP回收技术的重要发展方向。随着缺陷调控机制不断清晰、协同工艺持续优化及应用验证逐步深入,该技术有望在降低电池材料循环成本、提高资源利用效率和支撑电池产业可持续发展方面发挥更大作用。

参考文献

[1] Hafiz H, Suzuki K, Barbiellini B, et al. Tomographic reconstruction of oxygen orbitals in lithium-rich battery materials[J]. Nature, 2021, 594: 213-216.

[2] 王猛, 张家靓, 陈永强, 等. 退役磷酸铁锂电池回收技术综述[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(5): 100-110.
Wang Meng, Zhang Jialiang, Chen Yongqiang, et al. Review on recycling technology of retired $LiFePO_4$ batteries[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(5): 100-110.

[3] Manthiram A. A reflection on lithium-ion battery cathode

chemistry[J]. Nature Communications, 2020, 11: 1550. DOI: 10.1038/s41467-020-15355-0.

[4] Harper G, Sommerville R, Kendrick E, et al. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles[J]. Nature, 2019, 575: 75-86.

[5] 温国栋, 袁帅, 雷顺林, 等. 多物理场耦合驱动退役磷酸铁锂电池绿色高效修复再生技术与展望[J]. 有色金属(冶炼部分), 2026(4): 839-851.
Wen Guodong, Yuan Shuai, Lei Shunlin, et al. Technology and prospect of green and efficient repair and regeneration of decommissioned lithium iron phosphate batteries driven by multi-physics field coupling[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2026(4): 839-851.

[6] 闫珂, 刘贵清, 解雪, 等. 硫酸钠辅助氧化焙烧回收废旧磷酸铁锂中锂的工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2025(12): 81-91.
Yan Ke, Liu Guiqing, Xie Xue, et al. Study on the process of recovering lithium from waste lithium iron phosphate by sodium sulfate-assisted oxidative roasting[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2025(12): 81-91.

[7] 李忠华, 尹卓宇, 刘红亮, 等. 外场驱动失效磷酸铁锂高效回收机制研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2026(4): 895-901.
Li Zhonghua, Yin Zhuoyu, Liu Hongliang, et al. Investigation of the efficient recycling mechanism of failure lithium iron phosphate driven by external field[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2026(4): 895-901.

[8] Zeng Zihao, Xu Panpan, Li Jiexiang, et al. Large-scale and homogenized strategies of spent $LiFePO_4$ recycling: reconstruction of targeted lattice[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(6): 2308671. DOI: 10.1002/adfm.202308671.

[9] Boyle D T, Huang W, Wang Hansen, et al. Corrosion of lithium metal anodes during calendar ageing and its microscopic origins[J]. Nature Energy, 2021, 6(5): 487-494.

[10] Jia Kai, Ma Jun, Wang Junxiong, et al. Long-life regenerated $LiFePO_4$ from spent cathode by elevating the d-band center of Fe[J]. Advanced Materials, 2023, 35(5): 2208034. DOI: 10.1002/adma.202208034.

[11] Yang Xiaoguang, Liu Teng, Wang Chaoyang. Thermally modulated lithium iron phosphate batteries for mass-market electric vehicles[J]. Nature Energy, 2021, 6(2): 176-185.

[12] Wang Mengmeng, Liu Kang, Dutta S, et al. Recycling of lithium iron phosphate batteries: status, technologies, challenges, and prospects[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 163: 112515. DOI: 10.1016/j.rser.2022.112515.

[13] Deng Da. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges[J]. Energy Science & Engineering, 2015, 3(5): 385-418.

[14] Durmus Y E, Zhang Huang, Baakes F, et al. Side by side battery technologies with lithium-ion based batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(24): 2000089. DOI: 10.1002/aenm.202000089.

[15] Thackeray M M. Exploiting the spinel structure for Li-ion battery applications: a tribute to John B. Goodenough[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(2): 2001117. DOI: 10.1002/aenm.202001117.

[16] Lan Yuanqi, Li Xinke, Zhou Guangmin, et al. Direct regenerating cathode materials from spent lithium-ion batteries[J]. Advanced Science, 2024, 11: 2304425. DOI: 10.1002/advs.202304425.

[17] 伍德佑, 刘志强, 饶帅, 等. 废旧磷酸铁锂电池正极材料回收利用技术的研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(10): 70-78.
Wu Deyou, Liu Zhiqiang, Rao Shuai, et al. Research progress in recycling technology of cathode materials for spent lithium iron phosphate batteries[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(10): 70-78.

[18] Wu J, MacKenzie A, Sharma N. Recycling lithium-ion batteries: adding value with multiple lives[J]. Green Chemistry, 2020, 22(7): 2244-2254.

[19] Chen Mengyuan, Ma Xiaotu, Chen Bin, et al. Recycling end-of-life electric vehicle lithium-ion batteries[J]. Joule, 2019, 3(11): 2622-2646.

[20] Mrozik W, Ali Rajaeifar M, Heidrich O, et al. Environmental impacts, pollution sources and pathways of spent lithium-ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(12): 6099-6121.

[21] Shen Yafei. Recycling cathode materials of spent lithium-ion batteries for advanced catalysts production[J]. Journal of Power Sources, 2022, 528: 231220. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231220.

[22] Yun Liu, Linh D, Shui Li, et al. Metallurgical and mechanical methods for recycling of lithium-ion battery pack for electric vehicles[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2018, 136: 198-208.

[23] Huang Zhiwei, Han Shichang, Pang Junjun, et al. From modification to regeneration: synergistic advances in olivine $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$ cathodes and closed-loop recycling of spent $LiFePO_4$[J]. Advanced Functional Materials, 2026, 36(35): e29587. DOI: 10.1002/adfm.202529587.

[24] 宋鹏云, 海建康, 胡炜. 废旧磷酸铁锂电池正极材料回收方法研究进展[J]. 信息记录材料, 2024, 25(9): 13-15, 20.
Song Pengyun, Hai Jiankang, Hu Wei. Research progress in the recovery method of cathode material for waste lithium iron phosphate battery[J]. Information Recording Materials, 2024, 25(9): 13-15, 20.

[25] Vieceli N, Nogueira C A, Guimarães C, et al. Hydrometallurgical recycling of lithium-ion batteries by reductive leaching with sodium metabisulphite[J]. Waste Management, 2018, 71: 350-361.

[26] Xiao Xiang, Wang Li, Wu Yingqiang, et al. Cathode regeneration and upcycling of spent LIBs: toward sustainability[J]. Energy & Environmental Science, 2023, 16(7): 2856-2868.

[27] Feng Chengzhi, Cao Yang, Song Lixian, et al. Direct regeneration of industrial $LiFePO_4$ black mass through a glycerol-enabled granule reconstruction strategy[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(6): e202418198. DOI: 10.1002/anie.202418198.

[28] Li Juntao, Wu Zhanyu, Lu Yanqiu, et al. Water soluble binder, an electrochemical performance booster for electrode materials with high energy density[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(24): 1701185. DOI: 10.1002/aenm.201701185.

[29] He Yaqun, Yuan Xue, Zhang Guangwen, et al. A critical review of current technologies for the liberation of electrode materials from foils in the recycling process of spent lithium-ion batteries[J]. Science of the Total Environment, 2021, 766: 142382. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142382.

[30] Han Yurong, Fang Yinzhuang, Yan Menglong, et al. Direct regeneration of fluorine-doped carbon-coated $LiFePO_4$ cathode materials from spent lithium-ion batteries[J]. Green Chemistry, 2024, 26(18): 9791-9801.

[31] Huang Meiting, Wang Zhihao, Yang Haitao, et al. Direct regeneration of $LiFePO_4$ cathode by inherent impurities in spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, 679: 586-597.

[32] Ji Guanjun, Wang Junxiong, Liang Zheng, et al. Direct regeneration of degraded lithium-ion battery cathodes with a multifunctional organic lithium salt[J]. Nature Communications, 2023, 14: 584. DOI: 10.1038/s41467-023-36197-6.

[33] Li Chenchen, Gong Rui, Zhang Yingjie, et al. Direct regeneration of degraded $LiFePO_4$ cathode via reductive solution relithiation regeneration process[J]. Molecules, 2024, 29(14): 3340. DOI: 10.3390/molecules29143340.

[34] Liu Yuanyuan, Tu Wenqian, Bai Jin, et al. Amino group-aided efficient regeneration targeting structural defects and inactive $FePO_4$ phase for degraded $LiFePO_4$ cathodes[J]. Small, 2024, 20(49): 2405362. DOI: 10.1002/smll.202405362.

[35] Sun Jing, Jiang Zhenyu, Jia Pingshan, et al. A sustainable revival process for defective $LiFePO_4$ cathodes through the synergy of defect-targeted healing and in-situ construction of 3D-interconnected porous carbon networks[J]. Waste Management, 2023, 158: 125-135.

[36] Wang Zhongheng, Xu Hui, Liu Zhiruo, et al. A recrystallization approach to repairing spent $LiFePO_4$ black mass[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(16): 9057-9065.

[37] Birkl C R, Roberts M R, McTurk E, et al. Degradation diagnostics for lithium ion cells[J]. Journal of Power Sources, 2017, 341: 373-386.

[38] Yan Jin, Qian Ji, Li Yu, et al. Toward sustainable lithium iron phosphate in lithium-ion batteries: regeneration strategies and their challenges[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(44): 2405055. DOI: 10.1002/adfm.202405055.

[39] Liang Qian, Yue Haifeng, Wang Shaofeng, et al. Recycling and crystal regeneration of commercial used $LiFePO_4$ cathode materials[J]. Electrochimica Acta, 2020, 330: 135323. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.135323.

[40] Xu Panpan, Dai Qiang, Gao Hongpeng, et al. Efficient direct recycling of lithium-ion battery cathodes by targeted healing[J]. Joule, 2020, 4(12): 2609-2626.

[41] 王厚然, 李德念, 董楠航, 等. 退役磷酸铁锂电池与三元锂电池正极材料直接修复研究进展[J]. 化工进展, 2024, 43(6): 3336-3346.
Wang Houran, Li Denian, Dong Nanhang, et al. Advances in direct repair of cathode materials from retired lithium iron phosphate battery and ternary lithium battery[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(6): 3336-3346.

[42] Hua Yang, Zhou Sida, Huang Yi, et al. Sustainable value chain of retired lithium-ion batteries for electric vehicles[J]. Journal of Power Sources, 2020, 478: 228753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228753.

[43] Sun Shiqiang, Jin Chenxi, He Wenzhi, et al. Management status of waste lithium-ion batteries in China and a complete closed-circuit recycling process[J]. Science of The Total Environment, 2021, 776: 145913. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145913.

[44] Lipu M S H, Hannan M A, Hussain A, et al. A review of state of health and remaining useful life estimation methods for lithium-ion battery in electric vehicles: challenges and recommendations[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 205: 115-133.

[45] Haram M H S M, Lee J W, Ramasamy G, et al. Feasibility of utilising second life EV batteries: applications, lifespan, economics, environmental impact, assessment, and challenges[J]. Alexandria Engineering Journal, 2021, 60(5): 4517-4536.

[46] Martinez-Laserna E, Gandiaga I, Sarasketa-Zabala E, et al. Battery second life: hype, hope or reality?: a critical review of the state of the art[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 93: 701-718.

[47] Chen Jiangping, Li Qingwen, Song Jishun, et al. Environmentally friendly recycling and effective repairing

of cathode powders from spent $LiFePO_4$ batteries[J]. Green Chemistry, 2016, 18(8): 2500-2506.

[48] Liu Peiwen, Zhang Yannan, Dong Peng, 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. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.157909.

[49] Lei Shuya, Li Jiexiang, Sun Wei, et al. Upcycling of low-value cathode materials from spent lithium-ion battery to high-voltage cathode with ultrahigh rate capability and reversibility[J]. Advanced Energy Materials, 2025, 15(21): 2406064. DOI: 10.1002/aenm.202406064.

[50] Qi Cai, Wang Shuhan, Zhu Xukun, et al. Environmental-friendly low-cost direct regeneration of cathode material from spent $LiFePO_4$[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 924: 166612. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.166612.

[51] Xu Bin, Dong Peng, Duan Jianguo, et al. Regenerating the used $LiFePO_4$ to high performance cathode via mechanochemical activation assisted V^{5+} doping[J]. Ceramics International, 2019, 45(9): 11792-11801.

[52] Wang Tiansheng, Gao Chaochao, Zheng Zeqiang, et al. N-doped carbon layer construction and targeted defect repair enables direct regeneration of spent $LiFePO_4$ cathodes[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(40): 2502930. DOI: 10.1002/adfm.202502930.

[53] Jin Yachao, Zhang Tong, Zhang Mingdao. Advances in intelligent regeneration of cathode materials for sustainable lithium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(36): 2201526. DOI: 10.1002/aenm.202201526.

[54] Xu Yunlong, Zhang Baichao, Ge Zhaofei, et al. Direct recovery of degraded $LiFePO_4$ cathode via mild chemical relithiation strategy[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 477: 147201. DOI: 10.1016/j.cej.2023.147201.

[55] Wu Ling, Li Xinhai, Wang Zhixing, et al. Synthesis and electrochemical properties of metals-doped $LiFePO_4$ prepared from the $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ waste slag[J]. Journal of Power Sources, 2009, 189(1): 681-684.

[56] Ge Yucui, Yan Xuedong, Liu Jing, et al. An optimized Ni doped $LiFePO_4$/C nanocomposite with excellent rate performance[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(20): 5886-5890.

[57] 袁梅梅，徐汝辉，姚耀春. 锂离子电池正极材料$LiFePO_4$的表面碳包覆改性研究进展[J]. 材料导报，2020，34(19): 19061-19066.
Yuan Meimei, Xu Ruhui, Yao Yaochun. Research progress on the surface carbon coating modification of $LiFePO_4$ cathode material for lithium ion batteries[J]. Materials Reports, 2020, 34(19): 19061-19066.

[58] 陈伟，俞欣怡，江洋. 废旧磷酸铁锂电池正极材料回收技术研究进展[J]. 环境工程学报, 2026, 20(4): 993-1003.
Chen Wei, Yu Xinyi, Jiang Yang. Research progress on recycling technologies of spent lithium iron phosphate cathode materials[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2026, 20(4): 993-1003.

[59] Cao Yang, Li Junfeng, Tang Di, et al. Targeted defect repair and multi-functional interface construction for the direct regeneration of spent $LiFePO_4$ cathodes[J]. Advanced Materials, 2024, 36(48): 2414048. DOI: 10.1002/adma.202414048.

[60] Lv Xiaowei, Lin Jiao, Sun Xuan, et al. Direct recycling of spent $LiFePO_4$ cathodes through photocatalytic correction of anti-site defects[J]. Advanced Materials, 2025, 37(26): 2503398. DOI: 10.1002/adma.202503398.

[61] Li Meng, Ying Ziwen, Zeng Zhiyuan, et al. Efficient direct recycling strategy of spent $LiFePO_4$ cathodes by structural defect repair and interface construction[J]. Advanced Materials, 2026, 38(17): e21012. DOI: 10.1002/adma.202521012.

[62] Fan Min, Meng Qinghai, Chang Xin, et al. In situ electrochemical regeneration of degraded $LiFePO_4$ electrode with functionalized prelithiation separator[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(18): 2103630. DOI: 10.1002/aenm.202103630.

[63] Liu Xiang, Wang Mengmeng, Deng Longping, et al. Direct regeneration of spent lithium iron phosphate via a low-temperature molten salt process coupled with a reductive environment[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(11): 3831-3839.

[64] Lin Yixin, Wang Tiansheng, Gao Chaochao, et al. Direct and low-temperature regeneration of degraded $LiFePO_4$ cathodes at ambient conditions using green and sustainable deep eutectic solvent[J]. Advanced Science, 2025, 12(28): 2504683. DOI: 10.1002/advs.202504683.

[65] Ji Guanjun, Tang Di, Wang Junxiong, et al. Sustainable upcycling of mixed spent cathodes to a high-voltage polyanionic cathode material[J]. Nature Communications, 2024, 15: 4086. DOI: 10.1038/s41467-024-48181-9.

[66] Li Wei, Lin Jiao, Gao Hongpeng, et al. Generating isomorphous intermediates overcomes synthesis barriers for scalable direct upcycling of $LiFePO_4$ battery cathodes[J]. Joule, 2026, 10(8): 102474. DOI: 10.1016/j.joule.2026.102474.

[67] Mei Yanrun, Chen Ran, Shao Zhe, et al. Novel upcycling of mixed spent cathodes toward high energy density $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$ cathode material[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(31): 2507185. DOI: 10.1002/adfm.202507185.

Repair Technologies for Spent Lithium Iron Phosphate Cathode Materials

Li Meng, Zeng Zhiyuan, Shang Zhen, Xu Shengming

(Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: With the large-scale industrial application of lithium iron phosphate ($LiFePO_4$, LFP) power batteries in the new energy vehicle and energy storage sectors, the quantity spent lithium iron phosphate cathode material (S-LFP) has been steadily increasing. Achieving high-value recycling of this material has become a critical challenge that must be addressed in the lithium-ion battery recycling industry chain. Traditional pyrometallurgical and hydrometallurgical recovery processes achieve valuable component recovery mainly through phase separation and metal leaching. However, these approaches suffer from significant shortcomings, including high energy consumption, cumbersome process flows, a substantial reduction in material value-added, and potential secondary pollution. Direct repair regeneration technology for LFP can repair structural damage without damaging the original crystal framework of the material. This is achieved through lithium replenishment, defect repair, and interface reconstruction, ultimately restoring the material's pristine crystal structure and electrochemical performance, thereby enabling the regenerated cathode material to be reused. Direct repair technology has become a leading approach in the field of high-value recycling of S-LFP due to its advantages such as a simple process, low cost, and environmental friendliness. This work first introduces the crystal structure characteristics of LFP and analyzes the core failure mechanisms of spent LFP, identifying the loss of available lithium, Li-Fe anti-site defects, and the destruction of the interfacial coating layer as the primary causes of failure in lithium iron phosphate cathode materials. Subsequently, it briefly outlines the pathways for the secondary use and recycling of power batteries throughout their entire life cycle, comparing the fundamental principles, advantages, and limitations of the three mainstream recycling processes: pyrometallurgy, hydrometallurgy, and direct restoration, while highlighting the advantages of direct repair technology. Next, we systematically summarize the process characteristics, control strategies, and research progress of direct regeneration techniques such as solid-state sintering, hydrothermal regeneration, and electrochemical regeneration, and identify the advantages and limitations of different repair methods in terms of defect control, product performance, and engineering implementation. Based on the above, the study further discusses upcycling strategies for S-LFP, elaborates on the technical approach for directly converting S-LFP into high-voltage lithium manganese iron phosphate (LFMP), and addresses key scientific issues such as elemental homogeneous doping and lattice matching. Finally, we outline future research directions in this field from four perspectives: the correlation analysis between failure mechanisms and restoration processes; low-energy-consumption regeneration through multi-process synergy; the coupling of restoration and material upgrading; and pilot-scale upscaling and full-cell validation, aiming to provide theoretical references and technical insights for the green, economical, and high-value recycling of S-LFP cathode materials.

Key words: spent lithium iron phosphate; cathode materials; direct regeneration; degradation mechanisms; high-value regeneration.

Received date: 2026-10-16 **Revised date:** 2026-10-19 **Accepted date:** 2026-10-20

Foundation item: Project(92575204) supported by the Key Project of the Major Research Program of the National Natural Science Foundation of China

First author: Li Meng; Tel: +86-15935151716; E-mail: limeng24@mails.tsinghua.edu.cn

Corresponding author: Xu Shengming; Tel: +86-010-62772055; E-mail: smxu@tsinghua.edu.cn