综述与专论

DOI：10.11949/0438-1157.

协同还原法回收废旧三元锂电池研究进展

陈丽霞[1]，曾宪梓[1]，谢紫晴[1]，刘源[1]，杨奇海[1]，宋刘斌[1,2]，赵亭亭[1,2]，匡尹杰[1,2]，颜群轩[2,3]

（[1]长沙理工大学化学与医药工程学院，湖南 长沙 410114；[2]湖南省含锂废料综合利用工程技术研究中心，湖南 衡阳 421200；[3]湖南金凯循环科技股份有限公司，湖南 衡阳421200）

摘要： 随着三元锂离子电池在新能源汽车、储能领域的广泛应用，其退役规模急剧增长，资源循环与环境保护压力日益凸显。实现镍、钴、锂等战略金属的高效回收，不仅是缓解战略资源供应风险的重要举措，也是推动电池全生命周期绿色发展不可或缺的一环。本文全面梳理了国内外废旧三元锂电池回收技术的进展，系统涵盖预处理、电解液处理与正极材料回收等关键环节，并对火法冶金、湿法冶金及联合工艺的技术路径与现存瓶颈进行了对比分析。在此基础上，聚焦于近年来备受关注的协同还原技术，重点剖析了正负极协同、碳硫协同、碳氢协同等典型体系的作用机制、工艺特点与应用条件。研究表明，协同还原法借助多还原剂间的协同效应，在显著提升有价金属浸出效率的同时，能够有效降低能耗并减轻二次污染，展现出流程短、成本低、环境兼容性强的综合优势。本文旨在为推进废旧三元锂电池绿色高效回收提供理论支持与工艺参考。

关键词： 废旧三元锂电池；有价金属回收；协同还原法；绿色冶金；资源循环利用

中图分类号： TM911　　**文献标志码：** A

文章编号： 0438-1157（XXXX）XX-0001-20

Research progress on the recovery of waste ternary lithium batteries using a synergistic reduction method

CHEN Lixia[1], ZENG Xianzi[1], XIE Ziqing[1], LIU Yuan[1], YANG Qihai[1], SONG Liubin[1,2], ZHAO Tingting[1,2], KUANG Yinjie[1,2], YAN Qunxuan[2,3]

([1]*School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha* 410114, *Hunan, China*; [2]*Hunan Provincial Engineering Technology Research Center for Comprehensive Utilization of Lithium-Containing Waste, Hengyang* 421200, *Hunan, China*; [3]*Hunan Keyking Recycling Technology Co., Ltd., Hengyang* 421200, *Hunan, China*)

Abstract: With the widespread adoption of ternary lithium-ion batteries in new energy vehicles and energy storage applications, the scale of battery retirement has surged dramatically, intensifying pressures on resource recycling and environmental protection. Achieving an efficient recovery of strategic metals, such as nickel, cobalt, and lithium, is not only a critical measure to mitigate strategic resource supply risks but also an indispensable component in promoting green development throughout the battery lifecycle. This paper comprehensively reviews the progress of recycling technologies for spent ternary lithium batteries worldwide, systematically covering key processes including pretreatment, electrolyte processing, and cathode material recovery. It provides a comparative

收稿日期： 2026-01-19　　**修回日期：** 2026-02-25

通信作者： 宋刘斌（1981—），男，博士，副教授，liubinsong1981@126.com；颜群轩（1982—），男，博士，高级工程师，93897030@qq.com

第一作者： 陈丽霞（2005—），女，本科生，501589881@qq.com

基金项目： 湖南省自然科学基金青年学生基础研究项目（2025JJ60894）

引用本文： 陈丽霞, 曾宪梓, 谢紫晴, 刘源, 杨奇海, 宋刘斌, 赵亭亭, 匡尹杰, 颜群轩. 协同还原法回收废旧三元锂电池研究进展[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-20

Citation: CHEN Lixia, ZENG Xianzi, XIE Ziqing, LIU Yuan, YANG Qihai, SONG Liubin, ZHAO Tingting, KUANG Yinjie, YAN Qunxuan. Research progress on the recovery of waste ternary lithium batteries using a synergistic reduction method[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-20

analysis of technical pathways and existing bottlenecks in pyrometallurgical, hydrometallurgical, and combined processes. Building on this foundation, the study focuses on synergistic reduction technology, a prominent area of recent research, with an emphasis on its mechanisms, process characteristics, and application conditions, Typical systems examined include cathode–anode synergistic reduction, carbon–sulfur synergistic reduction, and carbon–hydrogen synergistic reduction. Research indicates that synergistic reduction methods leverage the cooperative effects among multiple reducing agents. This approach significantly enhances the leaching efficiency of valuable metals while effectively reducing energy consumption and mitigating secondary pollution. It demonstrates comprehensive advantages, including shortened processes, lower costs, and strong environmental compatibility. This paper aims to provide theoretical support and process references for advancing the green and efficient recycling of waste ternary lithium batteries.

Keywords: waste ternary lithium–ion batteries; recycling of precious metals; synergistic reduction method; green metallurgy; resource recycling

引 言

锂离子电池凭借其循环性能稳定、能量密度高及安全性良好等优势，被广泛应用于电子设备、新能源汽车及大规模储能系统等关键领域[1]。随着锂电池产业的蓬勃发展，2024年总产量达1170 GWh，同比增长24%，然而，动力锂离子电池的服役寿命一般为8～10年，预计到2030年，将累计产生1100万吨报废锂离子电池，全球锂离子电池回收市场将达到237.2亿美元。废旧电池数量日益增加，解决退役电池回收问题变得愈发重要[2, 3]。目前，退役锂离子电池的回收利用主要集中在提取其正极材料中的锂、钴或镍等有价金属上，而传统回收工艺主要包含湿法和火法冶金技术[4]。

湿法冶金是采用酸或碱作为浸出剂将废旧锂离子电池中的活性材料以离子的形式转移到浸出液中，随后对浸出液进行分离提纯得到所需产品[5, 6]。湿法回收工艺的优点有回收效率高、能耗低且易于实现连续化和自动化处理等。但是，湿法冶金工艺也存在一些缺点，比如工艺流程冗长，化学试剂消耗大，同时，废水排放量大、处理成本高，且产生的酸碱性废水易腐蚀设备[7]。传统的火法冶金工艺则需要在特定温度下，利用有价金属（Ni、Co、Mn等）与添加剂发生化学反应，从而获得关键金属氧化物、合金或其他化合物产品，然后通过湿法冶金工艺进一步精炼，获得高纯度产品[8]。此方法操作简便、流程简短，易于实现工业化，但锂回收效率低，且会排放有毒有害气体，需要配备相应的废气处理设施以确保排放达标，增加了投资和运营成本[9]。

为了克服上述瓶颈，火法–湿法联合工艺已经成为国内外废旧锂离子电池循环利用的研究热点和发展趋势。通过高温焙烧预处理，再辅以酸浸、沉淀等工艺，可以有效地实现废旧锂离子电池中有价金属的高效率浸出。然而，这种方法仍然存在能耗过高及含重金属酸性废水排放量大的问题[10]。为了进一步提高锂的回收率，同时响应积极推动发展新质生产力的号召，近年来研究人员开始探索使用多种协同还原法回收废旧锂离子电池中有价金属以期开辟一种退役锂离子电池中有价金属高效选择性清洁提取的新思路。

本文系统总结了近年来协同还原法在废旧三元锂电池有价金属回收领域的研究进展，聚焦于正负极协同、碳硫协同、碳氢协同等典型还原体系，分别从反应机理、工艺优化与环境效益三方面进行了分析，对比了不同协同策略的技术优势及适用场景，以揭示协同还原作用的内在规律。本文旨在为开发短流程、低能耗、高选择性的电池回收技术提供理论依据与技术参考，从而推动废旧锂离子电池资源化回收向绿色、高效、可持续的方向发展。

1 国内外废旧三元锂电池回收方法

废旧锂离子电池材料比较复杂，很难通过单一的回收过程实现高效绿色回收，通常情况下，废旧锂离子电池的回收是通过物理和化学处理相结合的方式进行的，该回收工艺可回收废旧电池内的金属和非金属[11]。目前，废旧三元锂离子电池的回收工艺主要涵盖三个环节，分别是预处理、浸出与再利用，其整体流程如图1所示。

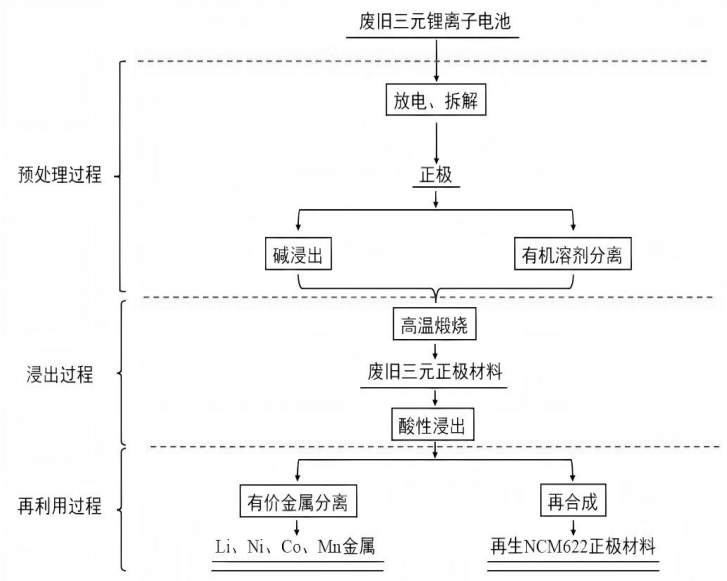


图1 废旧三元锂电池回收技术[12]

Fig.1 Recycling technology for waste ternary lithium-ion batteries[12]

1.1 预处理工艺

预处理过程主要分为物理法[13, 14]和化学法[15, 16]，预处理是废旧锂离子电池正极材料回收必不可少的第一道工序，如果在废旧锂电池回收前没有得到有效的处理，将会造成严重的环境污染[17]。

近年来，预处理工艺正朝着智能化、自动化方向发展。这些技术的应用不仅可以提高处理效率、保障安全性，还大幅降低了人力成本和环境污染。针对人工拆解外壳危害身体的问题，汪磊等人[18]设计了一款全自动负压拆解废旧锂电池外壳设备，通过对拆解设备的自动化控制，实现对废旧锂电池外壳的拆解回收。黄帆等人[19]研发了一套基于可编程逻辑控制器技术的废旧锂电池拆解自动控制系统。该套系统实现了废旧锂电池拆解的全流程自动化。为了解决人工分离收集物料过程效率较低，安全性较差且成本较高等问题，赵光金等人[20]在原回收技术基础上，设计出废旧锂电池物料分离收集装置。该装置采用物理法实现电池中各组分的高效分离与回收。整个过程通过全自动化操作，不引入任何化学试剂，电解液回收效率高，同时可以有效收集粉尘，具有绿色低碳、环保节能、便于产业化应用等特点。

1.2 电解液回收处理工艺

电解液主要由锂盐、有机溶剂和添加剂组成，目前，回收处理电解液的方法通常有高温热解法、蒸馏-冷凝法、化学法、超临界CO_2萃取法等[21]。在电解液回收工艺中，高温热解法、化学法回收效率高，电解液的热解率接近100%，但在处理过程中会产生大量的粉尘和有毒气体，不仅会造成环境污染还增加废气处理成本。而蒸馏-冷凝法、超临界CO_2萃取法可在保持电解液组分不变的情况下，对锂离子电池电解液进行有效回收，且回收后的电解液可循环使用，能够实现废旧锂离子电池的绿色高效回收，但存在成本高、难以工业化应用的问题。未来研究方向是进一步有效提高其回收率，从而促进这些方法的大规模应用。

1.3 正极材料回收的研究现状

废旧三元锂离子电池正极材料中富含Ni、Co、Mn和Li等有价金属，如果不进行有效回收，不仅会造成资源的浪费，还可能导致环境污染。因此，回收正极材料中的有价金属是非常必要的[22]。回收正极材料中有价金属的方法[23]有火法冶金、湿法冶金[24]和火-湿法联合法[25]等。

1.3.1 火法回收工艺 火法工艺通过高温烧结反应，在高温体系中将废旧锂离子电池的正极材料熔炼为可回收的原料，从而实现有价金属的回收。废旧锂离子电池中的负极石墨和集流体铝箔在高温下具有还原性，可将Fe、Co、Ni和Mn等金属氧化物还原，无需再添加还原剂，易于实现工业化，回收成本较低[26]。传统火法回收方法主要分为高温煅烧法、熔融盐法和还原熔炼法等[27]。

还原熔炼法采用造渣剂对废旧锂离子电池的电极材料进行高温熔炼，使得有价金属以合金的形式被回收。Ren等人[8]在$FeO-SiO_2-Al_2O_3$炉渣体系

下，以铜渣为造渣剂，还原熔炼废旧锂电池中的有价金属。通过控制渣型组成为m(FeO)/m(SiO_2)=0.58:1~1.03:1、造渣剂与电池质量比为4:1、Al_2O_3含量为17.19%~21.52%，在熔炼温度为1450℃下熔炼30 min，Co、Ni、Cu的回收效率分别为98.83%、98.39%、93.57%。

碳热还原法主要利用褐煤、焦炭等碳源作为还原剂，在高温条件下对废旧正极材料进行热还原。三元材料NCM($LiNiCoMnO_2$)与还原剂经过高温焙烧，浸出之后得到有价金属。传统的工艺通常是碳与物料物理混合，反应需从表面向内部扩散，导致能耗高、还原剂用量大。为了克服这一弊端，Li等人[28]提出了一种机械化学活化辅助的碳热还原新策略。如图2(a)所示，该研究在焙烧前引入机械化学球磨处理，使正极材料与石墨充分混合均匀，同时利用H_2O_2协同预还原高价态金属，从而在较低温度和较少碳耗条件下实现高效还原。工艺优化后锂浸出率达97.48%，所得再生电极性能良好，兼具经济性与环保优势。这一方法为短流程、低能耗的废旧电池回收提供了新的技术思路。

火法回收具有操作简单、效率高，处理量大等优点。但是在火法处理过程中会产生硫化物、氯化物等不同有机毒害气体[29]，需要配套昂贵的净化设备。同时，传统火法回收中锂的流失量很大，需要对焙烧渣进行二次提取，技术存在缺陷[30]。为了解决这些问题，研究人员探索出一种较常规加热速率更快、选择性更高的清洁能源——微波，李宁等人[31]研究了正极材料的介电特性和微波加热特性，通过实验证明了正极材料优良的吸波性。因此可尝试将其用于辅助冶金过程[32]以实现低能耗、多种类、高纯度的锂电池有价金属回收。微波加热不同于传统加热，它不仅不需要任何热传导过程，而且具有选择性加热的特性，因此微波加热作为一种新兴的绿色冶金方法，具有工艺温度低、反应时间短和环保等优点[33]。

Fu等[34]提出了一种微波碳热还原和浸出相结合的高效工艺，试验结果表明，锂、镍、钴、锰的浸出率比未处理样品的浸出率高，分别高达99.68%、97.65%、97.85%和96.73%。同时根据计算可得出金属的表观能量降低，这证实了微波还原对后续金属浸出的有效性。微波增强还原反应模型如图2(b)所示，表明微波辅助下正极材料中金属的浸出效率得到了提高。由此可见，单一的火法回收工艺存在诸多不足，在全球气候变化的大背景下，火法冶金工艺需要不断完善与改进，目前看来，火法冶金的改善方法主要有两种，一种是从整体工艺入手，将火法冶金与湿法冶金这两种工艺进行结合，相互弥补对方的不足，另一种是从局部切入点入手，针对火法冶金工艺中存在缺陷的环节，通过开发新技术或替换清洁能源，从而完善火法冶金工艺。

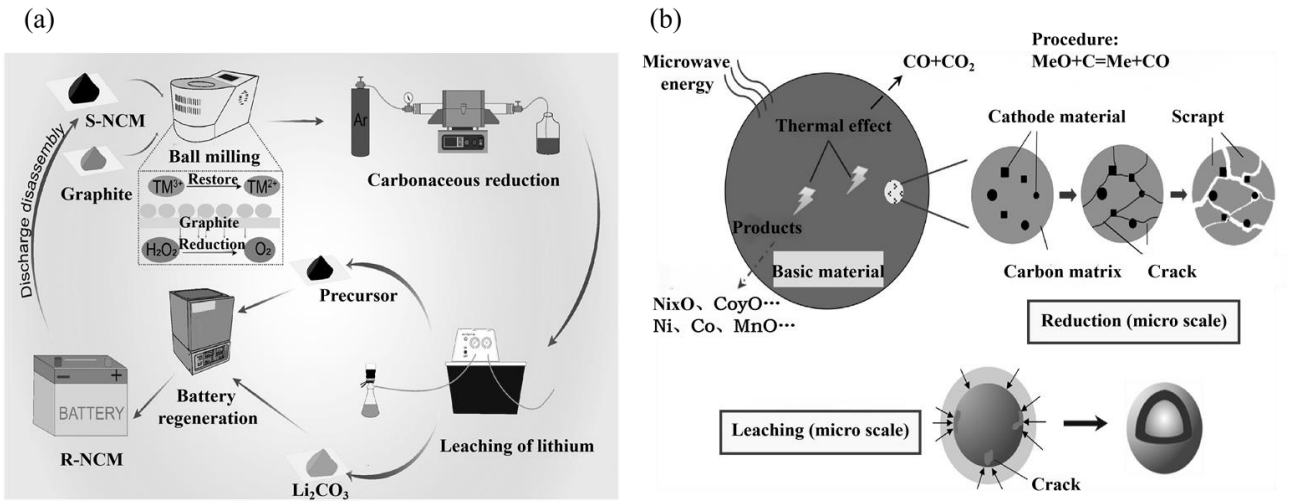


图2　(a)机械化学活化辅助的碳热还原流程图[28]；(b)微波增强还原模型示意图[34]

Fig.2　(a) Schematic diagram of mechanochemical activation-assisted carbon-based reduction process[28]; (b) Schematic diagram of microwave-enhanced reduction model[34]

1.3.2　湿法回收工艺　湿法冶金是从电池中提取有价金属的常用方法，其主要是利用液体溶剂对正极材料浸出，使有价金属以离子形式溶解在溶剂中，后续通过溶剂萃取[35]、化学沉淀[36]、离子交换[37]和

电化学沉积[38]来进行金属离子的分离提纯，与火法冶金相比，湿法冶金具有更高的金属回收率和回收纯度，湿法回收工艺总体流程如图3所示[22]。

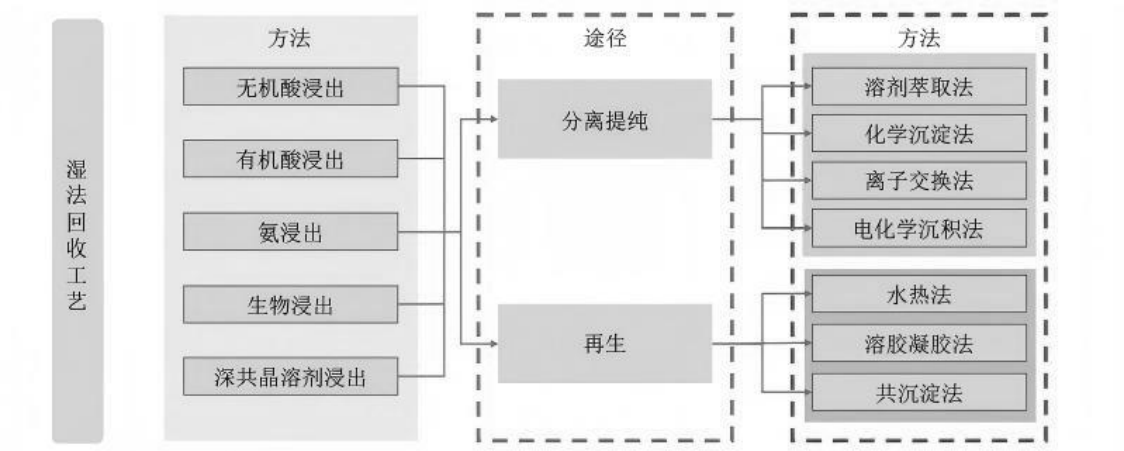


图3 湿法回收工艺总体流程[22]

Fig.3 Overall process flow of wet recycling process[22]

湿法冶金根据浸出方式可分为无机酸浸出、有机酸浸出、氨浸出等。白一含等人[39]使用无机酸进行浸出，设计出酸浸-除杂-共沉淀-高温固相合成的工艺路线，从而实现Ni、Co、Mn和Li等有价金属有效回收，以0.3 mol/L H_2SO_4和8 % H_2O_2为酸浸剂，Ni^{2+}、Co^{2+}、Mn^{2+}、Li^{+}浸出率可分别达99.7%，99.1%，97.2%，99.5%。由于无机酸的价格低廉、浸出效果好，目前已成为行业应用的首选，但浸出后，会产生大量的酸性废水以及有毒气体，需采用特殊设备处理，否则会污染生态环境。于是研究人员开始选择对环境污染小的有机酸，其被认为是一种绿色高效浸出剂，但有机酸也存在一些缺点，例如，相比无机酸，其价格更贵，实验成本较高，同时研究人员对有机酸浸出机理的认识尚不成熟。杨希峰等人[40]研究了柠檬酸、酒石酸、抗坏血酸三种混合有机酸浸出正极材料有价金属的最佳条件。在此条件下，Li、Co、Ni和Mn的浸出率分别为97.7%、95.6%、94.6%、92.6%。近年来，氨浸因在理想金属(Li，Ni，Co)和不理想金属(Al，Fe，Mn)之间的选择性浸出特性而受到广泛关注[41]。氨法浸出被认为是一种经济且绿色环保的回收技术，可适用于废旧锂离子电池正极材料的高效浸出。Zheng等人[42]采用还原氨浸的方法处理三元正极材料，发现两次浸出过程中二价锰离子与氨分子的络合能力较弱，最终以亚硫酸盐的形式沉淀，从而实现与钴、镍分离。氨浸法虽然具有良好的选择性浸出特点，但仍然面临着有价金属、氨介质回收以及亚硫酸盐产生的硫酸盐废水处理等难题。而Wang等人[43]通过蒸馏的方式最先研究了三元材料氨法浸出后溶液中金属元素的回收问题，结果表明，Ni、Co和Li的浸出率分别达到96.4%、96.3%和81.2%，而Al和Mn几乎不被浸出，后续再对Ni、Co和Li进行依次分离。

1.3.3 火-湿法联合工艺 传统的火法和湿法冶金工艺均存在各自的不足，高效率和绿色回收无法共同实现。而火法-湿法联用综合火法和湿法的优势，不仅能保证金属纯度，还能节省能源，做到了资源化回收。

表1[44]列举了部分火法-湿法联合回收三元正极材料的浸出效率，由表1可知该方法取得了较好的浸出效果，同时避免了从炉渣中提纯锂的步骤，实现了锂的直接回收，解决了传统火法冶金锂回收率较低的问题。

孙建勇等人[58]采用电阻炉焙烧结合水浴浸出的方法，实现了Li、Co、Mn、Ni的回收率高达99%左右。实验进一步表明，钠盐的回收效果远高于钾盐。魏琳等人[59]设计了碳热还原-水浸-高温固相焙烧流程实现选择性回收Li和Ni、Co、Mn再利用的闭环回收工艺。在优化条件下，Li浸出率为91.04%，并通过浸出液循环将浸出液Li浓度从1.01 g/L提高至2.68 g/L。最终产物Li_2CO_3和三元前驱体经过焙烧后可再生为高性能三元材料。此外，Peng等[53]提出了一种高效提锂方法，首先将废旧三元LIBs(Lithium-Ion Batteries)进行破碎和硝化处理，然后在250℃条件下焙烧1 h，随后在室温条件下水浴浸出，最后加

表1 火法冶金-湿法冶金联合回收有价金属浸出率[44]

Table1 Combined recovery of valuable metals via pyrometallurgy and hydrometallurgy: leaching rate[44]

回收方法	浸出率/%				文献
	Li	Ni	Co	Mn	
石墨还原焙烧与硫酸浸出工艺	-	90.0	90.0	97.0	[45]
碳热还原法、碳酸水浸出法和硫酸浸出法	>80.0	98.0	96.0	96.0	[46]
秸秆焙烧还原法、碳酸水浸出法和硫酸浸出法	>90.0	97.6	96.7	96.6	[47]
碳热还原法和硫酸浸出法	93.67	93.33	98.08	98.68	[48]
隔膜还原焙烧与硫酸浸出	99.53	98.37	98.0	93.45	[49]
碳热还原法、碳酸水浸出法和硫酸浸出法	84.7	-	>99.0	-	[50]
微波碳热还原富马酸浸出	99.6	-	>97.0	-	[51]
碳热还原与碳酸水浸渍	99.2	-	-	-	[52]
硝酸盐焙烧法与水浸法	>99.0	-	-	-	[53]
硫化焙烧与水浸法	99.43	99.87	98.88	99.19	[54, 55]
硫酸铵-浓硫酸低温熟化法	~96	<0.6	<1.4	<1.5	[56]
氯化焙烧与碳酸水浸出法	>90.0				[57]

入NaOH溶液去除滤渣后往滤液中加入Na_2CO_3，从而成功制备出纯度高达99.95%的商业级Li_2CO_3。综上，火-湿法联合工艺通过优化反应条件与试剂选择，实现了有价金属的高效回收，兼具经济性与环保性。

2 协同还原作用机制

协同还原机制利用多种还原方法或物质的联合作用，打破了传统单一还原法的局限，实现比单一还原法更高效、更经济的还原过程。协同还原机制的应用范围非常广泛（如图4），在金属冶金行业，多种还原剂协同作用可以提升金属的还原效率和纯度。例如，刘文龙[60]利用碳氢协同还原制备超细钼铼合金粉末，在煅烧过程中，氢气与碳联合使用可以在较低温度下有效还原金属氧化物，降低了能耗的同时提高了还原效率和产物质量；在环境科学领域，光/电与化学还原剂协同被广泛应用于CO_2还原，刘家放[61]针对光催化CO_2还原和芳香醇选择性氧化协同反应展开研究，构建了以$Zn_xCd_{1-x}S$基催化剂为反应中心的研究体系。光照条件下，催化剂产生光生电子和空穴，分别还原CO_2和氧化芳香醇，实现光生电荷的有效利用，为光催化在相关领域的应用提供理论和实验支持；在微生物修复与废水处理方面，微生物的代谢过程与还原反应协同作用，展现出独特的优势。李祥龙[62]等人探究了类节杆菌对六价铬的协同还原及阿特拉津的降解，单一污染物修复效率有限是目前修复领域的普遍现状，本研究所用菌株之间的联合效应可以作为今后探索低能耗、环境友好的生物修复方法的一个突破口。

为系统阐述协同还原法的作用机制，本文针对作用主体和协同维度，在众多协同路径中，聚焦于三类典型且研究较为深入的体系。多还原剂协同机制利用不同还原剂的相互作用实现反应路径的优化与增效；能量场-化学还原剂协同机制通过外部能量场的介入，从而提升反应效率；多活性成分协同机制深入材料结构与界面层面调控反应微环境与活性位点功能。三者相互支撑、彼此渗透，在实际工艺中常形成多维协同效应，共同推动有价金属的高效、选择性回收，为构建绿色、短流程的电池资源化技术提供理论支撑与设计依据。

2.1 多还原剂协同机制

多还原剂协同机制通过不同还原剂在热力学、动力学及电子传递路径上的互补，实现反应效能的提升。如图5(a)所示，其本质在于充分利用气态与固态还原剂在反应活性和温度区间上的差异，形成协同还原体系。例如在深海多金属结核还原中，李凡等[66]发现H_2、CO等气体还原剂可优先在低温条件下选择性还原NiO、CoO、CuO等氧化物，而固体碳不仅可在高温下完成MnO的还原，还可通过Boudouard反应生成还原性气体，显著降低能耗与碳排放；柴志鹏[67]则进一步揭示该协同还原过程受扩散控制，表观活化能为93.18 kJ/mol。另一方面，还原-结构调控协同机理是指在还原过程中，主动调控反应微观界面和物相结构，从而引导反应路径向更高效、更稳定的方向发展。如图5(b)所示，易博

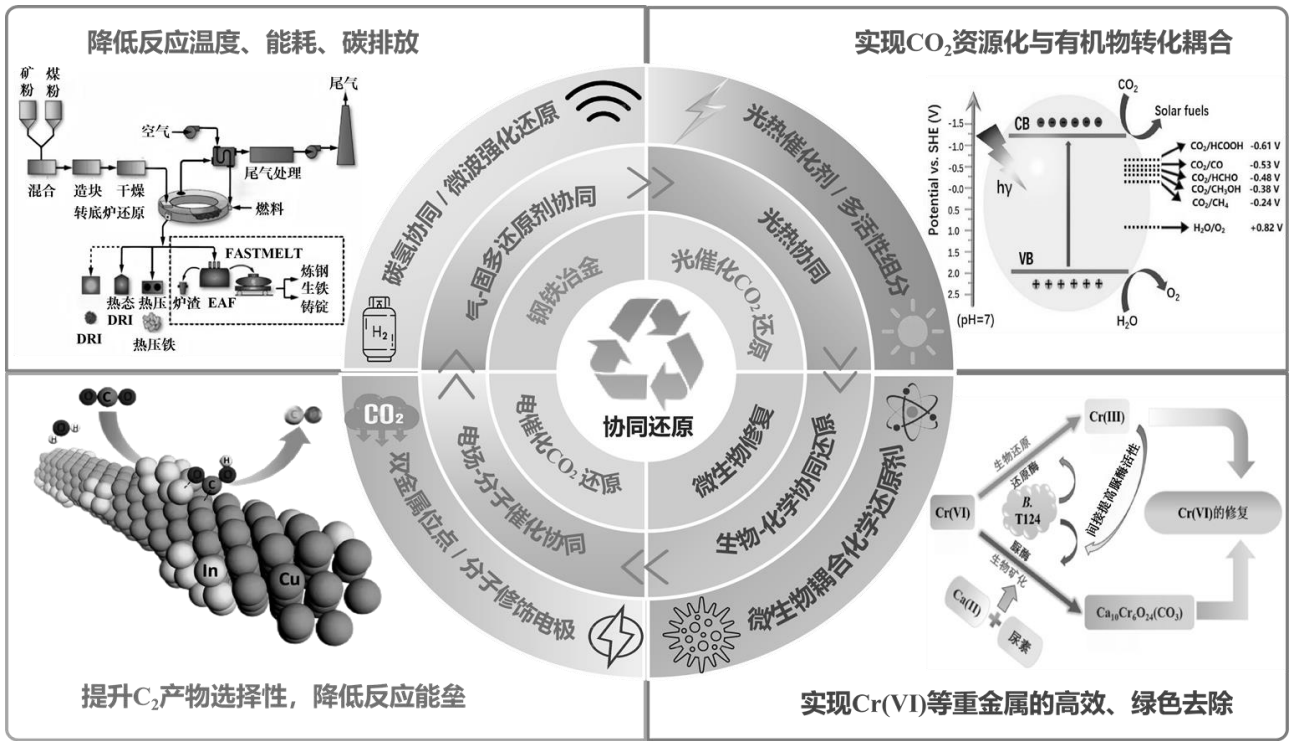


图4 协同还原机制应用领域[61, 63-65]

Fig.4 Application areas of the synergistic reduction mechanism[61, 63-65]

达[68]在对含锌粉尘还原的研究中发现，铁锌浮氏体((Zn,Fe)O)中间产物中的Fe^{2+}可降低ZnO还原活化能，同时CaO、SiO_2等组分通过诱导生成稳定硅酸盐相从而有利于锌铁分离，实现了还原与分离的协同增效；在分子级调控方面，如图5(c)所示，刘洋[69]揭示了草酸(OA)/乙醇(EtOH)协同还原Cr(VI)的机理。OA首先与Cr(VI)络合形成活性Cr-OA配合物以降低反应势垒，EtOH则协同促进多电子转移，从而有效避免有毒中间态Cr(V)的产生。此外，多还原剂协同机制还能够显著改善材料的综合性能。以磷酸钒锂正极材料为例，宋刘斌等人通过氮掺杂碳包覆与Ti^{4+}共掺杂的协同改性策略，有效增强了该材料的电子导电能力与锂离子扩散速率，从而在高倍率条件下实现了优异的循环稳定性[70]。上述研究表明，多还原剂协同的核心在于利用不同还原剂在物理状态、反应特性及功能上的差异与互补，从而优化反应路径，增强整体过程效能。

2.2 能量场-化学还原剂协同机制

能量场-化学还原剂协同机制通过引入微波、电场等非传统能量场，替代传统热还原中的整体加热方式，从而实现对化学还原过程的选择性强化与效能提升。其作用机理核心在于能量场与还原剂之间复杂的相互促进关系，能够显著降低反应活化能并优化反应路径。该机制已成为绿色冶金与高效催化领域的前沿研究方向。

其中微波场与碳基还原剂的协同是该领域的典范。研究表明，碳材料既是还原剂，也是优异的微波吸收剂。Ye等[71]表明由于碳材料具有丰富的孔隙度、结构不完整性和表面极性官能团，可以充当极化中心促进介电极化损失，因此能够有效地将微波能量转换为反应体系中的热能(图6(a))。这种原位能量转换方式，克服了传统加热中的热损失，并能在局部形成“热点”，极大促进了还原反应动力学。同时，在微波辅助回收废旧锂电池正极材料时，Fu等[34]通过机理分析及与传统焙烧进行X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对比分析发现(图6(b-c))，碳热还原过程被显著加速，处理后材料物相由致密的$LiNi_xCo_yMn_zO_2$转变为疏松多孔的Ni、Co、MnO及Li_2CO_3混合物，使得后续有价金属的浸出率均提升至96%以上。动力学研究进一步证实，微波场的存在可令还原反应的表观活化能降低十至数十kJ/mol量级[71, 72]。

基于电场的协同作用机制具有在电子层面进行精确调控的特点。其协同效应通常并非单纯强化传统化学还原剂，而是通过优化催化剂的电子性质并构建协同活性中心来实现目标。Luo等人[73]的

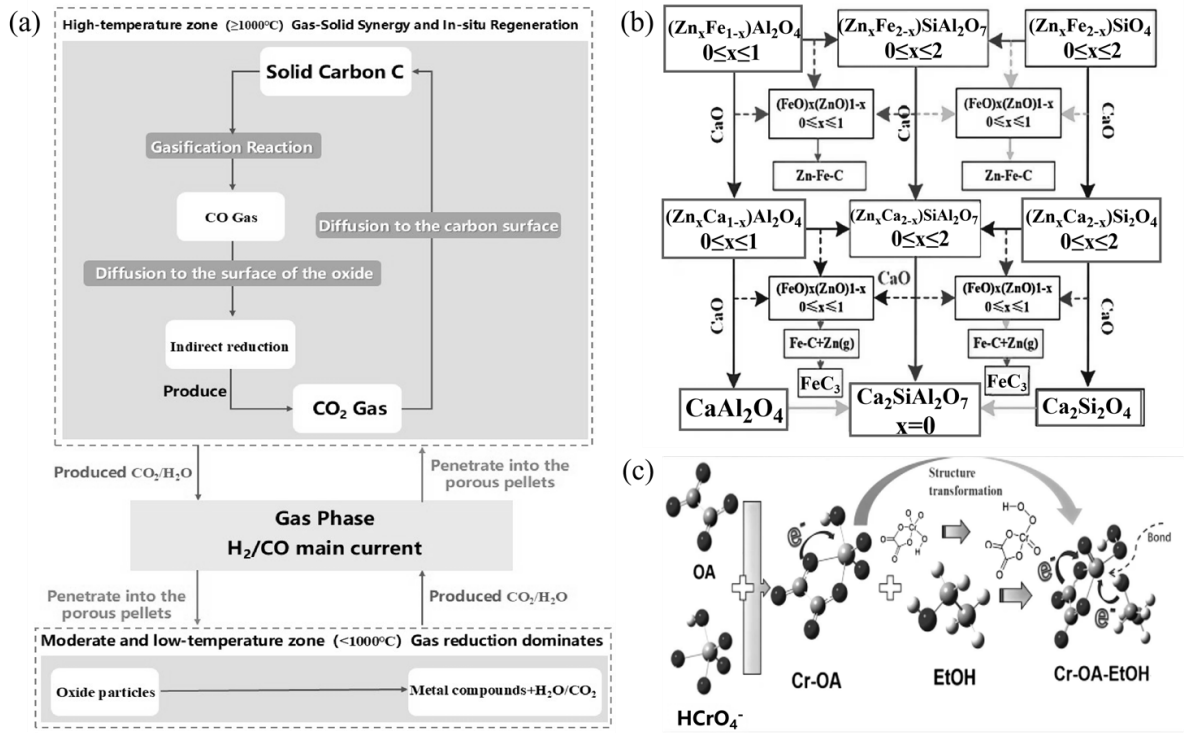


图5　多还原剂协同机制分类与原理示意图,(a)气固协同还原中的时空分工与原位再生机制;(b)还原-结构调控协同中的相变与催化作用的机理[68];(c)分子级协同还原中的电子转移与构型调控[69]

Fig.5　Schematic diagram of classification and principles of synergistic mechanisms in multi-reducing agent systems, (a) Spatio-temporal division of labor and in-situ regeneration mechanism in gas-solid synergistic reduction; (b) Mechanisms of phase transitions and catalysis in reduction-structure regulation synergy[68]; (c) electron transfer and configuration regulation in molecular-level synergistic reduction[69]

研究展示了电场诱导的界面催化协同作用。在CoPc修饰的Cu纳米线催化剂上,密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)计算表明电场可驱动CO_2还原中间体同时键合于Cu基底与CoPc的Co中心,形成稳定的界面吸附构型,从而有效降低C-C耦合反应能垒,使C_2产物选择性从35.2%提升至69.9%(图6(d))。该研究揭示了电场辅助"催化-还原界面"的作用,为高价值产品的合成提供了高效途径。

2.3　多活性成分协同机制

多活性位协同机制是指多个活性位之间的空间、电子以及界面相互作用,在不同的尺度上发挥协同效应来弥补单个活性位点在特定反应路径、电荷传输和结构稳定性的不足,是实现高效还原的重要手段之一。该机制在宏观结构、原子级配位及表面界面等多个方面均发挥关键作用。

在宏观尺度上,溶液化学条件与材料表面过程间的协同是影响反应机理的关键。Zhang等探讨了硫化零价铁(S-ZVI)去除Cr(VI),结果表明该体系的反应机理及反应效率均受到溶液pH的显著影响,并进一步指出pH控制与Fe(Ⅱ)再生存在协同作用[74]。如图7(a)所示,在最佳pH=5条件下,形成了有效的Fe(II)再生循环,而其他条件下的反应是以直接还原为主,反应路径发生了明显的变化。该研究揭示了体相的化学环境以及其与界面反应之间的动态耦合作用是决定还原能力的重要因素。顾凯丽等人也证实了该观点,发现硫化及有氧老化的耦合作用可以在材料内部产生空间分布的硫物种,这些导电相与化学环境共同增强了了Cr(VI)的持续还原能力[75]。

在原子尺度上,双金属位点催化剂通过几何结构与电子效应的协同,实现对中间体吸附行为的精准调控。Yang等人提出,通过使用主客体等合成策略引入第二个金属中心形成相邻异质金属位点,控制d轨道带中心来打破单一金属位点间能量的线性关系。如图7(b)所示,以Co-N-C为主体,通过吸附与热解掺杂Fe形成了Fe/Co双金属位点催化剂[76]。由于两金属之间的电荷转移使得O_2的桥接配位以

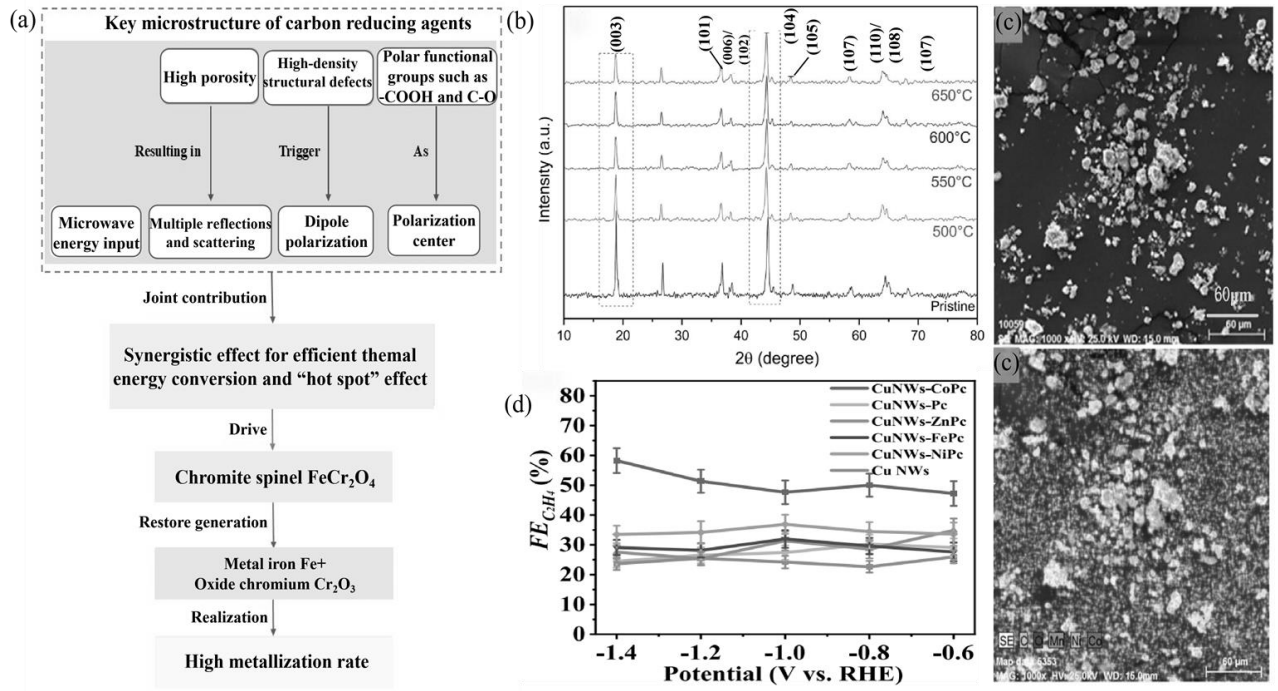


图6 能量场-化学还原剂协同机制示意图与表征,(a)微波-碳协同还原机理模型;(b)微波碳热还原前后正极材料XRD图谱对比[34];(c)还原产物的典型SEM形貌,呈现多孔结构[34];(d) CuNWs与CuNWs-CoPc催化剂的C_2H_4法拉第效率对比[73]

Fig.6 Schematic diagram and characterization of the synergistic mechanism between energy fields and chemical reducing agents, (a) Microwave-carbon synergistic reduction mechanism model; (b) Comparison of XRD patterns of cathode materials before and after microwave carbon-heat reduction[34]; (c) The typical SEM morphology of the reduced product exhibits a porous structure[34]; (d) Comparison of faradaic efficiency for C_2H_4 conversion between CuNWs and CuNWs-CoPc catalysts[73]

及O-O键断裂过程更容易发生,还改善了氧还原反应(ORR)的活性与稳定性。在CO_2还原方面,冯曼曼的研究进一步验证了这一思路的普适性,其制备的Ni/Co及Fe-Cu双位点催化剂均表现出优于单一位点的催化性能[77]。

在界面尺度方面,在表面构建具有特定功能的分子-电极耦合催化体系是实现界面精确调控反应路径的一种有效手段。龚隽考察了在Cu表面修饰含氮的共轭分子对CO_2还原路径的影响[63]。其研究通过电化学与原位光谱分析(如图7(c))揭示,修饰分子发生去质子化并参与到质子传输,同时维持界面局部较低pH环境,从而促进*CO中间体加氢生成CH_4和抑制C-C耦合路径。以上说明分子界面的设计对于质子和电子协同传递及其控制反应路径的方向具有重要的意义。

协同还原机制具有高效性、经济性、环保性和广泛适应性等优点,能够显著提高还原效率、降低能耗与成本、减少二次污染,并适用于复杂体系的还原。但是同时协同还原机制也存在诸多困难。一方面,当前协同还原的反应机制尚未完全明确,多还原剂协同的电子转移路径、光(电)与化学还原剂协同的微观催化过程都有待深入探究。另一方面,目前使用的催化剂和材料也存在缺陷,部分催化剂稳定性差、选择性弱,制备成本还较高,限制了大规模应用。此外,在实际使用中废旧电池中含有许多杂质,会干扰反应并且实验室成果向工业生产转化困难,因此会出现放大效应造成产品成本上升,效果变差等问题。不过,其未来发展趋势向好。为了深入研究各因素之间的协同效应和光热协同催化催化还原的反应机理,王昆[78]建立三维稳态非等温数学模型,综合考虑了多方面的因素,对复杂的协同还原反应体系进行了合理简化与假设,研究各因素间与催化反应的关系。在协同还原机制研究中,多因素耦合现象普遍存在,通过建立类似模型,可以深入研究各因素耦合关系,明确关键影响因素。该方法为协同还原机制研究提供了系统性研究方法。针对协同还原体系下提取有价金属时反应复杂,且难以精确控制反应、明确反应路径的问题,霍瑞浩[79]利用热化学计算软件HSC Chemistry 6.0对还原过程进行热力学计算,明晰了各元素还原

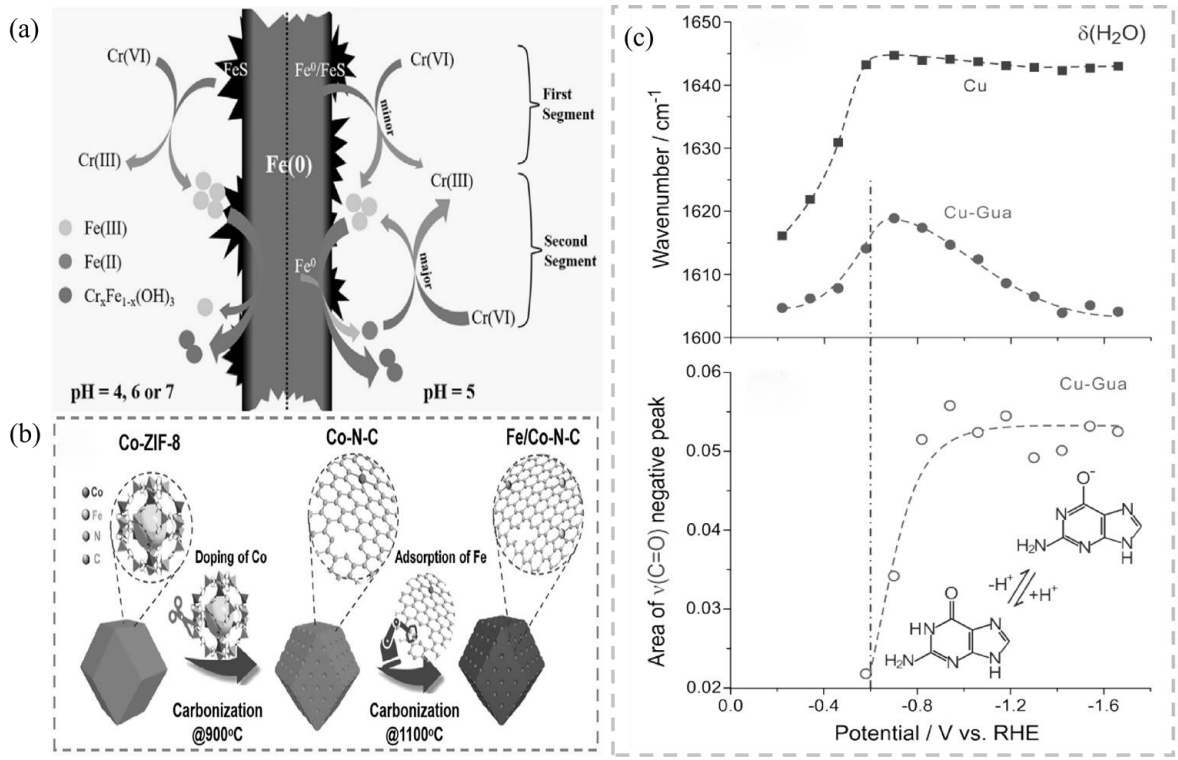


图7 多活性成分协同机制的多尺度阐释,(a) pH调控S-ZVI去除Cr(VI)的反应路径示意图[74];(b)基于主客体策略构建Fe/Co双金属位点催化剂的合成示意图[76];(c)鸟嘌呤修饰Cu电极协同催化CO_2还原的机理示意图[63]

Fig.7 Multiscale elucidation of synergistic mechanisms in multi-active ingredient systems, (a) Schematic diagram of the reaction pathway for pH-regulated S-ZVI removal of Cr(VI) [74]; (b) Schematic diagram of Fe/Co bimetallic site catalyst synthesis based on host-guest strategy[76]; (c) Schematic diagram illustrating the mechanism of guanine-modified Cu electrode synergistic catalysis of CO_2 reduction[63]

的温度条件和顺序,掌握了有价金属元素的还原规律。该研究的方法可为进一步的工艺优化及反应条件的调控提供可靠的理论依据,有利于进一步理解多组分复合体系耦合还原机理。

协同还原未来发展将会与材料学、物理学、生物学等其他学科领域进行深入交叉,利用材料学、物理学、生物学领域的最新研究成果寻求新的发展途径。在技术研究方面,注重开发高效的、低投入成本的光电协同还原技术,研发新型光催化剂及电极材料以及相应的装置来提高光电转化率,并进一步开发适用于不同条件下的催化剂和其他添加剂。同时,探索多过程/多因素耦合机理,优化控制反应参数,提升反应速率及金属浸出率,相关工作有助于推动协同还原法用于资源循环领域的研究进展,为废旧三元电池中有价金属回收技术产业化应用提供高效、环保的新途径。

3 协同还原法回收有价金属的最新进展

传统的火法、湿法及联合工艺虽能回收废旧三元锂电池中的有价金属,但仍存在锂回收率低、能耗高、二次污染严重等问题。协同还原法通过多还原剂和反应路径的协同作用,实现了金属的高效选择性提取与资源化利用。本节将从反应原理、工艺特点、产业化前景等方面分别探讨正负极协同、碳硫协同、碳氢协同的方法,为绿色短流程回收提供新思路。

3.1 正负极协同

正负极协同还原法利用废旧三元锂电池中的负极石墨作为内源还原剂,同步处理正极与负极材料,从而实现有价金属的高效回收与资源循环。该方法从源头简化了流程,降低了能耗和对外部化学试剂的依赖,并显著提高了镍、钴、锰、锂等有价金属的回收效率,是一种兼具环境友好性与经济效益的绿色回收途径。

表2 协同还原体系典型催化剂及其反应参数

Table2 Typical catalysts for synergistic reduction systems and their reaction parameters

催化剂类型	材料组成	反应条件	还原效率	稳定性	文献
CO/H_2混合还原剂	V(CO):V(H_2)=3:1~1:3	反应温度800-1400℃;气体停留时间2.7~7.2 s;V(NO):V(CO+H_2)=1:1~1:6;N_2为载气	NO还原率9.98%~41.84%	高温条件下反应路径稳定,协同效应使还原率提高约6%	[80]
微生物催化剂	Shewanella oneidensis MR-1菌株	厌氧条件,30 mmol/L PIPES缓冲液(pH7.0~7.2),25℃培养温度	Cr(VI)在5 min内完全去除,硝酸盐去除率60%	高浓度Cr(VI)(>0.05 mmol/L)导致菌体失活,低渗透区黏土介质可增强稳定性	[81]
碳质还原剂	煤矸石中的固定碳(11.12%)	温度600℃,时间60 min,N_2氛围(0.5 L/min)	Fe_2O_3→Fe_3O_4转化率>90%,铁精矿铁品位55.6%	碳质在600℃稳定释放CO,维持还原氛围60 min	[82]
B,N共掺杂多孔石墨烯	B,N-PG-O-15(含BC_3和石墨氮)	碱性介质(0.1 M KOH)	半波电位0.86 V,优于Pt/C(0.79 V)	10000 s后电流衰减5.4%,显著优于商业Pt/C(19.6%)	[83]
双金属中心催化剂	Fe_2N_6-S(双铁位点+S掺杂但掺杂碳)	0.1 M KOH,O_2饱和环境	半波电位0.921 V,动力学电流密度27.4 mA/cm^2	5000次循环后性能衰减可忽略,400 h锌电池循环稳定	[84]

表3 协同还原法与传统回收工艺的对比

Table3 Comparison of the synergistic reduction method and traditional recovery processes

方法	核心机理	优势	局限性	文献
正负极协同	负极石墨还原正极氧化物,Li挥发冷凝	短流程、无外加还原剂、Li回收率>99%	高温真空设备成本高	[85]
碳硫协同	C/S协同生成可溶性锂盐,抑制SO_x排放	低温(600℃)、Li选择性浸出(>93%)、废气少	需控制硫添加量以避免杂质	[86]
碳氢协同	H_2/C低温还原,LiOH直接浸出	无CO_2排放、低温(500℃)、产物纯度>99.7%	H_2储存安全要求高	[87]
传统火法	高温熔炼(>1400℃)	流程简单、工业化成熟	锂流失、高能耗、废气污染	[26]
传统湿法	酸浸+化学沉淀	高纯度、适合复杂组分	废水处理难、Li损失	[7]

传统的回收技术往往使用外源性还原剂,步骤繁琐,成本较高。如湿法浸出常常加入H_2O_2、Na_2SO_3等无机还原剂或柠檬酸、抗坏血酸等有机还原剂,除了增加试剂的成本以外,其分解或副产物的存在会影响金属回收的纯度,并产生有害气体。在火法预处理中,Peng等人[48]使用外源焦炭做还原剂来还原废旧三元正极材料,并在最佳条件为650℃和焦炭用量10%,焙烧时间30min的情况下得到锂、镍、钴、锰的浸出率达93%以上。此方法能够有效地浸出有价金属,但是仍需添加外来碳源,并且还存在控制焙烧温度以及调节碳源含量的问题。

较传统方法而言,正负极协同还原法的主要优势在于充分利用电池内部组分,实现“以废治废”。如图8(a)所示,该方法首先将拆解、破碎并初步分离后的正极材料与负极石墨粉末按比例混合。在后续热处理中,石墨作为原位还原剂,将正极材料中的金属氧化物还原,使有价金属从高价态转化为易于浸出或挥发的低价态或单质形式,从而显著减少对外源还原剂的需求[88]。

协同还原过程主要存在两种典型路径:真空碳热还原与常压还原焙烧-浸出。真空碳热还原路径主要利用锂在高温高真空下具有高饱和蒸气压的特性,实现锂的选择性优先回收。张婷婷等人[85]对此进行了详细的研究,在较优的工艺条件(真空度28 Pa,温度1200℃,保温4 h)下,石墨将正极中的锂化合物还原为金属锂蒸气,随后在冷凝系统收集,锂的回收率高达99.76%。该研究为正负极协同回收提供了重要的实验依据。Xiao等人[89]的研究进一步验证了该路径的普适性,他们利用真空热解法从多种正极材料中原位回收高纯度Li_2CO_3,在700℃下反应30 min,锂回收率达到81.9%,并提出了晶格“坍塌机制”以解释锂的释放过程。

常压还原焙烧-浸出路径则侧重于所有有价金属的高效浸出。郭浩[90]的研究最具代表性。在700 ℃、焙烧90 min的优化条件下,正极材料发生还原转型,其化学反应可表述为:

$$LiNi_xCo_yMn_zO_2+(\frac{3}{4}-\frac{z}{2})C=\frac{1}{2}Li_2CO_3+xNi+yCo+$$

$$zMnO + (\frac{1}{4} - \frac{z}{2})CO_2\#(1)$$

X射线光电子能谱(XPS)与XRD分析表明(如图8(b)),该过程实现了Ni^{2+}、Co^{3+}向金属单质(Ni,Co)的转变,以及Mn^{4+}向Mn^{2+}(以MnO形式存在)的转化,锂则转化为可水溶的Li_2CO_3。该焙烧产物无需额外还原剂即可被酸高效浸出,锂、镍、钴、锰的浸出率均超过96%。

此外,国外研究也通过协同还原方法提升金属回收效率。以Su等人[91]提出的"增强型碳热还原(E-CTR,enhanced carbothermal reduction)"方法为例(如图8(c)),该工艺引入$FeCO_3$作为CO缓释剂,并与树脂协同作用。在反应过程中,$FeCO_3$分解释放的CO气体不仅能强化正极材料的还原,还可促进树脂热解,生成更多还原性小分子,形成还原性氛围。实验表明,在650℃下处理2小时后,锂的选择性提取率可达96.9%,同时获得富集过渡金属Ni/Co/MnO的残渣。这一结果凸显了多还原剂协同在提高反应效率与选择性方面的潜力。

因此,正负极协同还原法合理利用废旧电池自身组分或引入高效协同还原剂,实现高效、短流程回收,较使用外加还原剂进行分步处理的方法具有较大优势。未来研究需在明确反应机制的基础上,探索不同种类的协同还原体系,开展工艺条件的优化,并评估各环节经济效益及环境影响,以促进该技术走向规模化、工业化的应用。

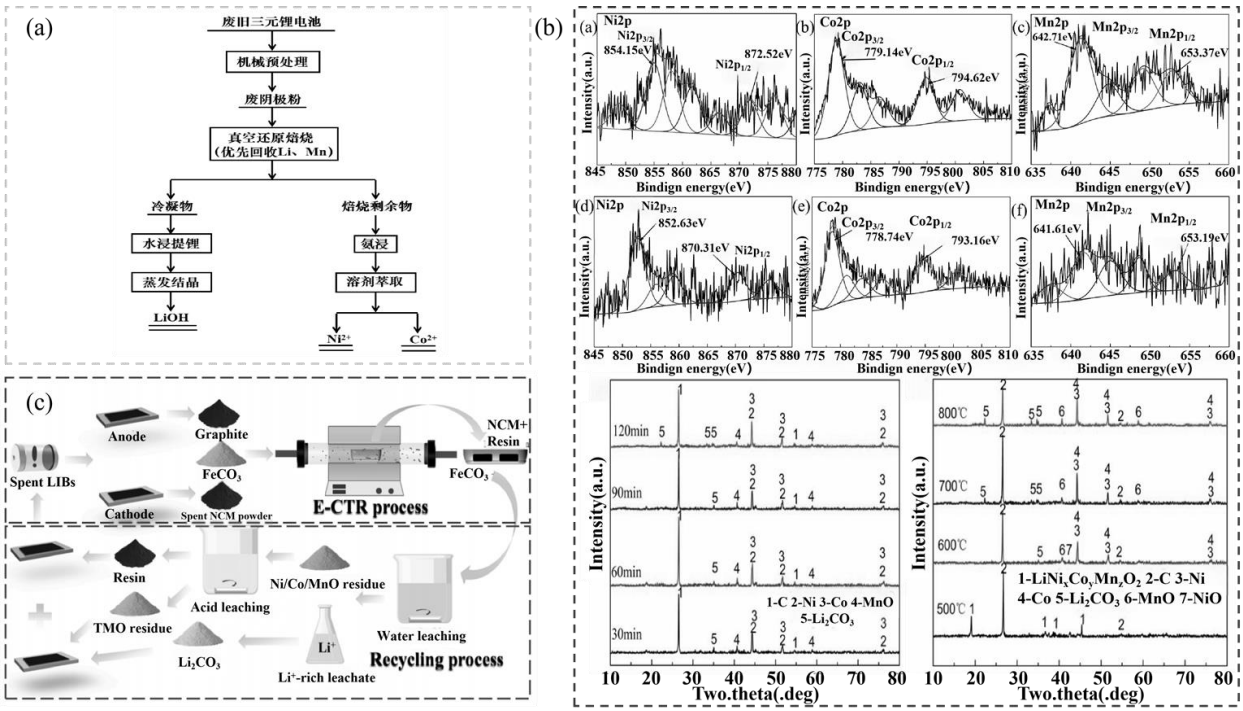


图8 正负极协同回收技术路径与机理示意图,(a)正负极协同回收总体工艺流程[88];(b)常压还原焙烧过程中的物相与价态转变表征[90];(c)E-CTR协同机制示意图[91]

Fig.8 Schematic diagram of the mechanism and technical pathway for synergistic recycling of positive and negative electrodes, (a) Overall process flow for synergistic recycling of positive and negative electrodes[88]; (b) Characterization of phase and valence state transformations during atmospheric pressure reduction roasting[90]; (c) Schematic diagram of the E-CTR synergistic mechanism[91]

3.2 碳硫协同

针对退役锂离子电池有价金属回收过程中的选择性差和二次污染的问题,研究者结合硫化焙烧法和碳热还原法的优势,提出一种基于碳/硫协同选择性提锂的方法,并采用硫元素对锂进行选择性化学反应、碳的还原和结构调控作用,高效、清洁地实现锂的温和分离。

早期研究主要集中于使用外源硫添加剂。Wang等人[92]采用$NaHSO_4$作为焙烧剂,将其与废旧钴酸锂正极粉末混合后焙烧,使锂和钴分别转化为可溶的$LiNaSO_4$和难溶的Co_3O_4,初步构建了基于硫酸盐焙烧的选择性提锂体系。然而,该工艺反应条件较为苛刻,容易引入Na^+等杂质离子,且硫酸盐受热分解会产生SO_2等有害气体,带来二次污染与除杂成本上升的问题[93]。为应对上述局限,Ma等人[94]探索了生物质厌氧消化残渣中的内源性有机硫物

质。研究发现在热解过程中，这些物质可原位生成活性硫物种（如SO_2、H_2S）。这种内源硫协同方式在提高锂转化效率的同时，显著降低了工艺的环境风险。

在上述研究基础上，如何提高提锂反应的选择性和减少有毒气体产生成为新的研究方向。徐平等[95]系通过对不同焙烧试剂对比后，发现H_2SO_4是一种较好的试剂，同时提出使用废弃的石墨负极作为辅助试剂参与反应形成C/S混合体系。如图9(a)所示，对比未添加石墨的焙烧产物，加入20%石墨后，NCM111的特征衍射峰完全消失，表明石墨促进了正极材料的转化与重构。如图9(b)所示，在优化条件下，锂的浸出率从81%大幅提升至93%，而Ni、Co、Mn的浸出率被成功抑制在0.2%以下，实现了高效选择性浸出。上述研究结果揭示了碳/硫协同的本质（图9(c)），在焙烧过程中，H_2SO_4分解生成的硫物种优先与锂组分反应，生成可溶的硫酸锂；与此同时，石墨不仅作为还原剂消耗反应中生成的氧、降低体系氧分压，进而促进硫的固相转化，其形成的多孔结构也利于后续锂盐的浸出。热重-质谱分析结果显示，该过程未产生SO_2，实现了绿色生产。陆钧皓[86]的研究为此协同路径提供了有力验证。其采用$NaHSO_4$、Na_2SO_4与活性炭多组分协同处理，同样实现了锂的高选择性浸出，并最终得到电池级碳酸锂。这表明碳/硫协同方法对不同硫源和工艺条件具备良好的适应性与普适性。碳/硫协同方法正是通过对“硫”的化学路径与“碳”的还原微环境的联合调控，同时满足了“高选择性”与“低环境风险”两大需求。

由此可见，碳硫协同方法通过硫的选择性化学反应与碳的还原及结构调控功能的协同作用，将硫化焙烧的提锂优势与碳热还原的清洁、强化特点相结合，为退役锂离子电池中锂的绿色、高效、高选择性回收开辟了一条极具前景的技术路线。

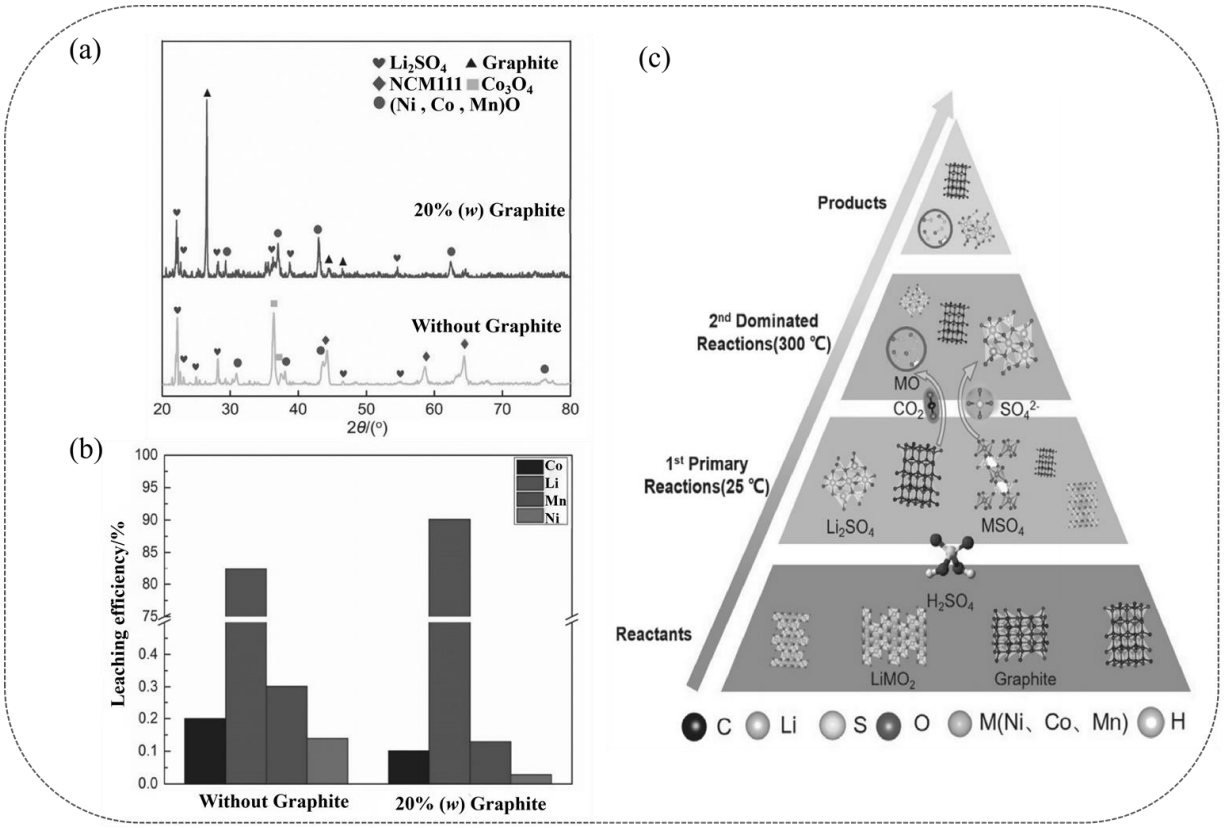


图9 碳硫协同选择性提锂的反应物相、浸出性能与机理分析，(a)石墨添加对NCM111焙烧产物物相结构的影响[95]；(b)石墨添加对NCM111被烧产物中有价金属浸出率的影响[95]；(c) NCM111混合粉末在硫酸焙烧过程中的转化路径及机理示意图[95]

Fig.9 Analysis of reaction phase, leaching performance, and mechanism for carbon-sulfur synergistic selective lithium extraction, (a) Effect of graphite addition on the phase structure of NCM111 calcination products[95]; (b) Effect of graphite addition on the leaching rate of valuable metals in the calcined product of NCM111[95]; (c) Schematic diagram of conversion pathways and mechanisms for NCM111 mixed powder during sulfuric acid calcination[95]

3.3 碳氢协同

采用传统的火法冶金回收废旧三元锂电池的过程中，产生的副产物如微溶性Li_2CO_3或难溶性$LiAlO_2$等导致锂的浸出率和选择性不高。研究可以控制锂赋存形式的高效清洁回收工艺迫在眉睫。氢还原法可在温和条件下将锂转化为高水溶性LiOH，前景可观。然而，从工业回收得到的正极粉往往含有较多的负极碳，使得实际体系中存在H_2与C共存的情况。因此，阐明H_2与C在还原过程中的相互作用机制，是实现锂高效选择性回收的关键。

明确单一还原剂的作用机理是理解协同作用的基础。李铠镔等人系统对比了碳与氢气作为独立还原剂的剂量与浸出率的响应关系[96]。如图10(a)所示，锂浸出率随还原剂用量的增加均呈现先升后缓的趋势，但二者达到最佳浸出效果所需的最佳还原剂投加量与适用范围差别较大。碳还原需较高的固相配比（碳含量达到约15%），而氢还原则在较宽的气相流速范围（氢气流量≥300 mL/min）内即可维持反应高效稳定。这表明基于气-固与固-固两种不同的反应机理，在实际运行条件上存在较大的差异性，同时说明氢还原具有更大的容错空间，对于设计以H_2为基础、以少量C为辅助调节剂的协同系统有重要的剂量参考意义。

针对主流三元（NCM）材料，刘诚等人对氢还原-水浸工艺条件进行了优化[97]。如图10(b)所示，通过精确控制还原温度及水浸过程的液固比、温度与时间，锂浸出率可达95.8%，同时Ni、Co、Mn的共浸率被有效抑制。该研究结果验证了氢还原路径可以应用于处理实际物料，并确立了其高效选择性分离的基本工艺流程。

当体系进入H_2与C共存的真实情况时，反应路径由单一路线变为竞争与协同关系。刘晓剑等人的研究深刻揭示了C含量与焙烧温度对锂最终物相的精密调控作用[87]。如图10(c)所示，在H_2氛围下，C含量较低时，在还原产品中形成不溶性的$LiMnO_2$，大大限制了锂的溶解。适当增加C的含量可消除此不利相，使锂转化为易溶的LiOH。然而，C的调控作用是有限的。如图10(d)所示，当C含量过高或温度超越临界点（约600℃）时，CO_2分压增大，会使得溶液中的LiOH转变为微溶性的Li_2CO_3，导致浸出率降低。上述研究结果表明，氢碳协同的本质在于，利用H_2提供高还原性的主气氛环境，少量C充当“化学势调节剂”的作用，核心目的是去除$LiMnO_2$这类动力学不利的中间产物以及避免LiOH发生热力学不利的碳酸化副反应。基于上述机理，通过精准控制C含量与焙烧温度，可成功建立高效的氢碳协同还原体系。在此优化条件下，锂被定向转化为LiOH，于温和水浸中实现超过93%的选择性回收，浸出液可高效制备为高纯Li_2CO_3。

上述研究表明，碳氢协同还原法实现了从“单一还原”向“氛围精确调控”的跃升。其核心思路是以氢气作为高效、绿色的基础还原剂，同时借助微量碳对局部化学环境及反应路径进行精细调节。该方法不仅保留了氢还原的低温环保特性，还通过定量引入碳元素，实现对物相演化过程的精准控制，从而克服传统单一还原路径的局限。这为成分复杂的工业级废电池材料的高值化回收，提供了一种科学严谨且工程可行的新途径。

除上述正负极、碳硫、碳氢等典型协同体系外，其他新兴协同还原方法亦展现出显著潜力。微生物协同还原利用特定微生物的代谢产物，在温和条件下与废旧电池中的有价金属发生氧化还原等一系列反应，兼具环境友好与低能耗特点。根据微生物类型和作用方式的不同，该机制主要可分为细菌浸出与真菌浸出两条技术路径。细菌浸出以嗜酸性硫杆菌属为代表，其核心机制在于通过氧化Fe^{2+}和单质硫产生Fe^{3+}及H^+，从而构建酸性氧化环境。Fe^{3+}作为强氧化剂可将正极材料中难溶的高价金属还原溶出，而H^+则通过酸解作用促进锂的浸出。Roy等[98]采用氧化亚铁硫杆菌（A. ferrooxidans）在高固液比（100 g/L）条件下回收NMC三元正极材料，72 h内Ni、Mn、Co、Li的浸出率分别达90%、92%、82%和89%，证实了微生物协同还原法在回收三元材料领域的可行性。Liao等[99]进一步引入Fe^{2+}辅助混合嗜酸菌（A. caldus和S. thermosulfidooxidans）浸出$LiCoO_2$，通过Fe^{2+}释放电子将难溶的Co(III)还原为Co(II)，使Co浸出率提升至99%、Li达100%，揭示了还原剂的协同作用能够显著提升钴元素的浸出率。针对高固液比下微生物活性受抑的问题，Wang等[100]研究发现，向体系中添加胞外聚合物（EPS）可显著增强细胞对金属毒性的耐受性，在4%（w/v）固含量下使Ni、Co、Mn浸出率分别提高42%、40%和44%。由此可见微生物协同还原机制在有价金属回收方面展现出显著优势与潜力。光/电催化协同还原则通过引入光场或电场能量，与化学还原剂协同作用，提升反应选择性与动力学效率。目前该方向在

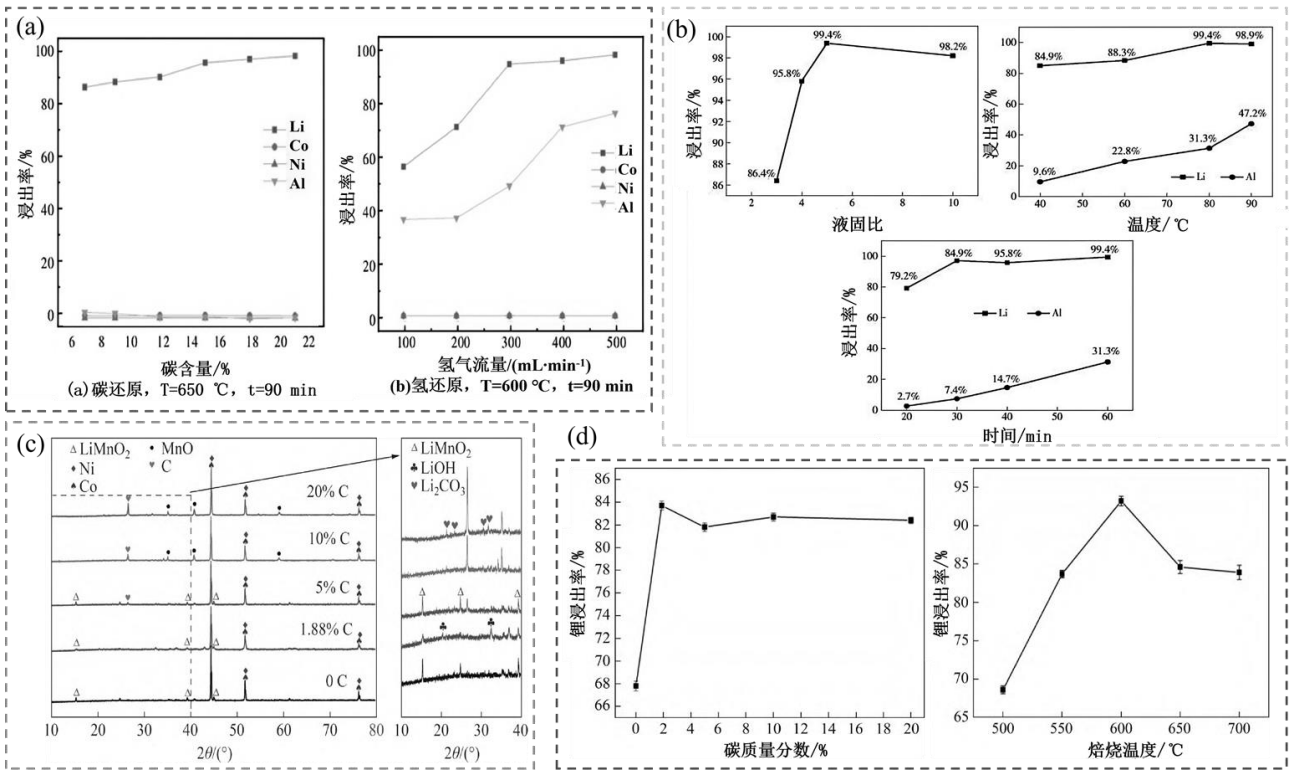


图10 碳氢协同还原法的机理阐释与工艺优化，(a)还原剂用量对Li、Co、Ni、Al浸出率的影响[96]；(b)氢还原-水浸处理三元材料的关键参数(液固比、浸出温度和时间)优化[97]；(c)碳含量对废旧三元正极粉还原过程的影响[87]；(d)碳含量和焙烧温度对锂浸出率的影响[87]

Fig.10 Mechanism elucidation and process optimization of hydrocarbon synergistic reduction method, (a) Effect of reducing agent dosage on the leaching rates of Li, Co, Ni, and Al[96]; (b) Optimization of key parameters (liquid-solid ratio, leaching temperature, and time) for hydrogen reduction-water leaching treatment of ternary materials[97]; (c) Effect of carbon content on the reduction process of spent ternary cathode powder[87]; (d) Effect of carbon content and calcination temperature on lithium leaching rate[87]

废旧锂电池回收领域的研究尚处于起步阶段，相关报道较少，但其在温和条件下精准调控反应路径的能力已在水体重金属还原、CO_2资源化等领域得到验证[101-102]，有望为电池回收领域提供新的技术思路。上述新兴方法虽仍面临机制不明、规模化难度大等挑战，但其在绿色低碳、选择性及反应效率等方面具备显著优势，能够拓展协同还原技术在电池回收领域的应用范围，值得持续关注与深入研究。

4 结论与展望

本文系统梳理了废旧三元锂离子电池的主要回收工艺，指出传统火法、湿法及其联合工艺仍普遍存在金属回收率偏低、废水处理复杂、能耗高、易产生二次污染等问题。协同还原法通过多种还原剂或还原路径之间的协同，有效克服了单一还原法的局限，实现了更高效、经济且环境友好的目的。

本文重点探讨的正负极协同、碳硫协同、碳氢协同等方法，在提升金属回收率以及降低工艺能耗等方面，均展现出良好的应用前景。然而，协同还原法在走向实际应用过程中，仍面临诸多挑战。一方面，反应机理研究还不够深入，尤其在多组分、多相界面间的协同作用机理研究还不够明晰，使得精确控制与工艺优化仍存在一定难度；另一方面，反应过程中可能产生的副产物、杂质干扰以及工艺条件对反应过程与结果影响较大，仍需进一步探索这些因素的影响机理；此外，实验室阶段的成果向规模化、连续化生产的转化仍存在困难，放大过程中可能面临成本上升与效率降低的挑战。

未来研究应致力于以下几个方向：(1)深入剖析协同还原机理，结合原位表征与理论计算来阐明反应路径及调控机制；(2)开发高效、稳定以及低成本的新型协同还原剂及其功能材料；(3)推进基于机器学习的多变量工艺优化与智能控制系统的开发，结合数字孪生与在线监测技术，实现对反应过程的动态调控。同时，设计模块化、连续化的集成

处理装置，通过工艺单元的智能协同，构建自动化、连续化的高效回收系统；(4)加强跨学科交叉研究，引入材料设计和环境评价等方法，推动协同还原技术向绿色、低碳、可循环的产业化方向发展。通过上述努力，协同还原方法有望成为废旧三元锂离子电池资源化回收领域的重要解决方案，助力循环经济与新能源产业健康发展。

参考文献

[1] Yang Y, Sun W, Bu Y J, et al. Recovering valuable metals from spent lithium ion battery via a combination of reduction thermal treatment and facile acid leaching[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, **6**(8): 10445-10453.

[2] Li L, Chen R J, Sun F, et al. Preparation of $LiCoO_2$ films from spent lithium-ion batteries by a combined recycling process[J]. Hydrometallurgy, 2011, **108**(3/4): 220-225.

[3] Zhou B B, Su H, Liu W S, et al. Solvent extraction of metal ions from the leaching solutions of waste lithium-ion battery materials: a review[J]. Separation and Purification Technology, 2025, **354**: 129173.

[4] Yun L, Linh D, Shui L, 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.

[5] Yang Y, Song S L, Jiang F, et al. Short process for regenerating Mn-rich cathode material with high voltage from mixed-type spent cathode materials via a facile approach[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, **186**: 123-130.

[6] Yang Y, Xu S M, He Y H. Lithium recycling and cathode material regeneration from acid leach liquor of spent lithium-ion battery via facile co-extraction and co-precipitation processes[J]. Waste Management, 2017, **64**: 219-227.

[7] 雷舒雅, 徐睿, 孙伟, 等. 废旧锂离子电池回收利用[J]. 中国有色金属学报, 2021, **31**(11): 3303-3319.
Lei S Y, Xu R, Sun W, et al. Recycling of spent lithium-ion battery[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, **31**(11): 3303-3319.

[8] 任国兴, 潘炳, 谢美求, 等. 含锰废旧聚合物锂离子电池还原熔炼回收有价金属试验研究[J]. 矿冶工程, 2015, **35**(3): 75-78.
Ren G X, Pan B, Xie M Q, et al. Recovery of valuable metals from spent Mn-containing lithium-ion polymer batteries by reduction smelting process[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2015, **35**(3): 75-78.

[9] 钟屹, 周仕遇, 纠连朝, 等. 废旧磷酸铁锂电池正极材料直接修复再生研究进展[J]. 化工学报, 2024, **75**(S1): 1-13.
Zhong Y, Zhou S Y, Jiu L (C /Z), et al. Research progress on direct remediation and regeneration of cathode materials from spent lithium iron phosphate batteries[J]. CIESC Journal, 2024, **75**(S1): 1-13.

[10] 张杜超, 李廷颖, 王豪, 等. 氧化焙烧-循环浸出-沉淀法脱除废旧锂离子电池粉末中杂质元素[J]. Journal of Central South University, 2023, **30**(7): 2205-2216.
Zhang D C, Li T Y, Wang H, et al. Removal of impurity elements from waste lithium-ion batteries powder by oxidation roasting, cyclic leaching, and precipitation method[J]. Journal of Central South University, 2023, **30**(7): 2205-2216.

[11] Pagnanelli F, Moscardini E, Altimari P, et al. Cobalt products from real waste fractions of end of life lithium ion batteries[J]. Waste Management, 2016, **51**: 214-221.

[12] 白雪莲. 废旧三元锂电池正极材料中有价金属绿色回收方法研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2023.
Bai X L. Research on green recycling of valuable metals fromwaste ternary lithium battery cathode material[D]. Urumqi: Xinjiang Agricultural University, 2023.

[13] Yao L, Feng Y, Xi G X. A new method for the synthesis of $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ from waste lithium ion batteries[J]. RSC Advances, 2015, **5**(55): 44107-44114.

[14] Wang L, Zhu H B, Bi H J, et al. Efficient recovery of electrode materials from lithium iron phosphate batteries through heat treatment, ball milling, and foam flotation[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2024, **26**(3): 1622-1632.

[15] Xie J Y, Huang K Y, Nie Z L, et al. An effective process for the recovery of valuable metals from cathode material of lithium-ion batteries by mechanochemical reduction[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2021, **168**: 105261.

[16] Zeng X L, Li J H, Singh N. Recycling of spent lithium-ion battery: a critical review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2014, **44**(10): 1129-1165.

[17] 肖忠良, 尹碧露, 宋刘斌, 等. 废旧锂离子电池回收工艺研究进展及其安全风险分析[J]. 化工学报, 2023, **74**(4): 1446-1456.
Xiao Z L, Yin B L, Song L B, et al. Research progress of waste lithium-ion battery recycling process and its safety risk analysis [J]. CIESC Journal, 2023, **74**(4): 1446-1456.

[18] 汪磊, 赵冬梅, 何燕, 等. 废旧锂电池外壳拆解设备研究设计[J]. 山东工业技术, 2024(2): 70-75.
Wang L, Zhao D M, He Y, et al. Design and research of disassembly equipment for waste lithium battery shell[J]. Journal of Shandong Industrial Technology, 2024(2): 70-75.

[19] 黄帆. 基于PLC技术的废旧锂电池自动拆解控制系统[J]. 通信电源技术, 2021, **38**(1): 98-100.
Huang F. Automatic disassembly control system of used lithium battery based on PLC technology[J]. Telecom Power Technology, 2021, **38**(1): 98-100.

[20] 赵光金, 唐国鹏, 何睦, 等. 废旧锂电池物料分离收集装置[J]. 电源技术, 2019, **43**(1): 54-56, 73.
Zhao G J, Tang G P, He M, et al. Recovery equipment used for collecting and separating materials of spent lithium-ion batteries [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2019, **43**(1): 54-56, 73.

[21] 李亚广, 韩东战, 齐利娟. 废旧锂离子电池预处理及电解液回收技术研究现状[J]. 无机盐工业, 2024, **56**(2): 1-10.
Li Y G, Han D Z, Qi L J. Recent research on pretreatment of waste lithium-ion batteries and electrolyte recovery technology[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2024, **56**(2): 1-10.

[22] 赵丹阳, 张翔, 徐帆, 等. 废旧三元锂离子电池正极材料资源化回收研究进展[J]. 储能科学与技术, 2023, **12**(10): 3087-3098.
Zhao D Y, Zhang X, Xu F, et al. Progress of resource recovery of retired ternary lithium-ion battery cathode materials[J]. Energy Storage Science and Technology, 2023, **12**(10): 3087-3098.

[23] 梅延润, 刘龙敏, 陈然, 等. 废旧锂离子电池正极材料有价金属的回收及高值化利用研究进展[J]. 能源环境保护, 2024, **38**(6): 1-12.

Mei Y R, Liu L M, Chen R, et al. Recent advances on the recovery and high-value utilization of valuable metals from cathode materials of spent lithium-ion batteries[J]. Energy Environmental Protection, 2024, **38**(6): 1-12.

[24] 张乔. 废旧锂离子电池三元正极材料的回收与再利用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
Zhang A. Study on recovery and reuse of ternary cathode materials for waste lithium ion batteries[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.

[25] 徐子贤. 废旧三元锂离子电池正极材料绿色回收及再利用研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2023.
Xu Z X. Study on green recovery and reuse of cathode materials for waste ternary lithium ion batteries[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2023.

[26] 曹世伟, 马伊, 杨路, 等. 废旧三元锂电池正极材料回收再生研究进展[J]. 化工新型材料, 2024, **52**(S1): 5-12, 18.
Cao S W, Ma Y, Yang L, et al. Research progress on recycling and regenerating of waste ternary lithium battery cathode materials[J]. New Chemical Materials, 2024, **52**(S1): 5-12, 18.

[27] 郭宇, 于刚强, 陈标华. 废锂离子电池的冶金回收工艺研究进展[J]. 北京工业大学学报, 2024, **50**(2): 230-245.
Guo Y, Yu G Q, Chen B H. Research progress on metallurgical recovery process of waste lithium batteries[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2024, **50**(2): 230-245.

[28] Li W X, Li P W, Song B, et al. Mechanochemical-assisted carbothermal reduction for recycling spent lithium-ion batteries: a green and economical recycling strategy[J]. Green Chemistry, 2025, **27**(43): 13811-13823.

[29] Chen X P, Chen Y B, Zhou T, et al. Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries[J]. Waste Management, 2015, **38**: 349-356.

[30] 周弋惟, 陈卓, 徐建鸿. 湿法冶金回收废旧锂电池正极材料的研究进展[J]. 化工学报, 2022, **73**(1): 85-96.
Zhou Y W, Chen Z, Xu J H. Progress and prospect of recycling spent lithium battery cathode materials by hydrometallurgy[J]. CIESC Journal, 2022, **73**(1): 85-96.

[31] 李宁, 刘秉国, 张利波, 等. 废旧三元锂离子电池正极材料的微波吸收特性[J]. 工程科学学报, 2022, **44**(7): 1222-1230.
Li N, Liu B G, Zhang L B, et al. Microwave absorption characteristics of cathode materials of waste ternary lithium-ion batteries[J]. Chinese Journal of Engineering, 2022, **44**(7): 1222-1230.

[32] Pindar S, Dhawan N. Comparison of microwave and conventional indigenous carbothermal reduction for recycling of discarded lithium-ion batteries[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2020, **73**(8): 2041-2051.

[33] Li H Y, Long H L, Zhang L B, et al. Effectiveness of microwave-assisted thermal treatment in the extraction of gold in cyanide tailings[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, **384**: 121456.

[34] Fu Y P, He Y Q, Yang Y, et al. Microwave reduction enhanced leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, **832**: 154920.

[35] Wen J X, Lee M S. Recovery of nickel and cobalt metal powders from the leaching solution of spent lithium-ion battery by solvent extraction and chemical reduction[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2024, **45**(5): 415-425.

[36] Li C Y, Dai G F, Liu R Y, et al. Separation and recovery of nickel cobalt manganese lithium from waste ternary lithium-ion batteries [J]. Separation and Purification Technology, 2023, **306**: 122559.

[37] Ilyas S, Ranjan Srivastava R, Singh V K, et al. Recovery of critical metals from spent Li-ion batteries: Sequential leaching, precipitation, and cobalt – nickel separation using Cyphos IL104 [J]. Waste Management, 2022, **154**: 175-186.

[38] Kong J, Zhou S Y, He T, et al. A novel electrochemical redox method for the simultaneous recovery of spent lithium-ion battery cathodes and anodes[J]. Green Chemistry, 2023, **25**(10): 3956-3965.

[39] 白一含, 苏梦, 王文哲, 等. 废旧三元锂离子电池正极材料的酸浸回收与再生试验研究[J]. 湿法冶金, 2024, **43**(6): 624-629.
Bai Y H, Su M, Wang W Z, et al. Acid leaching recovery and regeneration of waste ternary lithium ion battery cathode materials [J]. Hydrometallurgy of China, 2024, **43**(6): 624-629.

[40] 杨希峰, 何京恩, 法芸, 等. 废旧锂电池有价金属的有机酸浸出动力学研究[J]. 电源技术, 2023, **47**(8): 997-1001.
Yang X F, He J E, Fa Y, et al. Study on organic acid leaching and kinetics of valuable metals from spent lithium batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2023, **47**(8): 997-1001.

[41] 田庆华, 邹艾玲, 童汇, 等. 废旧三元锂离子电池正极材料回收技术研究进展[J]. 材料导报, 2021, **35**(1): 11-22.
Tian Q H, Zou A L, Tong H, et al. Research progress on recycling technology of cathode materials for spent ternary lithium-ion batteries[J]. Materials Review, 2021, **35**(1): 11-22.

[42] Zheng X H, Gao W F, Zhang X H, et al. Spent lithium-ion battery recycling – Reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite[J]. Waste Management, 2017, **60**: 680-688.

[43] Wang H Y, Huang K, Zhang Y, et al. Recovery of lithium, nickel, and cobalt from spent lithium-ion battery powders by selective ammonia leaching and an adsorption separation system[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, **5**(12): 11489-11495.

[44] 王文龙, 李苏, 孙静, 等. 废旧三元锂电池正极材料资源化再生的研究进展[J]. 工程科学学报, 2023, **45**(9): 1470-1481.
Wang W L, Li S, Sun J, et al. Research progress on resource regeneration of spent ternary cathode materials[J]. Chinese Journal of Engineering, 2023, **45**(9): 1470-1481.

[45] Zhang Y C, Wang W Q, Fang Q, et al. Improved recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by efficient reduction roasting and facile acid leaching[J]. Waste Management, 2020, **102**: 847-855.

[46] Zhang J L, Hu J T, Zhang W J, et al. Efficient and economical recovery of lithium, cobalt, nickel, manganese from cathode scrap of spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, **204**: 437-446.

[47] 李莉莎. 基于秸秆焙烧还原废旧$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$材料的回收和再制备[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2025.
Li L S. Recovery and reproduction of waste $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ materials based on straw roasting reduction[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2025.

[48] Liu P C, Xiao L, Tang Y W, et al. Study on the reduction roasting of spent $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ lithium-ion battery cathode materials[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, **136**(3): 1323-1332.

[49] 张馨予. 废旧锂电池快速热解耦合还原焙烧回收金属研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2024.

Zhang X Y. Study on metal recovery from waste lithium batteries by fast pyrolysis coupled with reduction roasting[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2024.

[50] Hu J T, Zhang J L, Li H X, et al. A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2017, **351**: 192-199.

[51] Fu Y P, He Y Q, Li J L, et al. Improved hydrometallurgical extraction of valuable metals from spent lithium-ion batteries via a closed-loop process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, **847**: 156489.

[52] Zhao Y Z, Liu B G, Zhang L B, et al. Microwave pyrolysis of macadamia shells for efficiently recycling lithium from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, **396**: 122740.

[53] Peng C, Liu F P, Wang Z L, et al. Selective extraction of lithium (Li) and preparation of battery grade lithium carbonate (Li_2CO_3) from spent Li-ion batteries in nitrate system[J]. Journal of Power Sources, 2019, **415**: 179-188.

[54] 魏代祥. 废旧锂离子电池正极材料优先提锂及再利用的研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2025.
Wei D X. Study on priority extraction and reuse of waste lithium-ion battery cathode materials[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2025.

[55] Teng L M, Liu W Z, He M Y, et al. Recovery of valuable metal elements from spent lithium-ion battery via a low temperature ammonium persulfate roasting approach[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, **12**(5): 113521.

[56] 于大伟, 曾民, 郭学益, 等. 一种从废旧三元锂离子电池粉末中优先提锂的方法: CN119979906B[P]. 2025-11-18.

[57] Fan E S, Li L, Lin J, et al. Low-temperature molten-salt-assisted recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, **7**(19): 16144-16150.

[58] 孙建勇. 采用硫酸化焙烧—水浸出工艺从LiNi**1**/3Co_1/3 Mn_1/3O2中回收金属的研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2018.
SunJ Y. Study on recover metals from LiNi$_1$/3Co**1**/3Mn_1/3O2 by sulfate roasting and water leaching[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2018.

[59] 魏琳, 黄魁, 熊昊, 等. 废旧三元锂电池正极材料的回收与再利用[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(10): 107-114.
Wei L, Huang K, Xiong H, et al. Recovery and reuse of waste ternary lithium battery cathode materials[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(10): 107-114.

[60] 刘文龙. 碳氢协同还原制备超细钼铼合金粉体的机理及其烧结性能研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2023.
Liu W L. Study on the mechanism and sintering properties of preparation of ultrafine molybdenum rhenium alloy powders by hydrocarbon synergistic reduction[D]. Nanchang: Nanchang University, 2023.

[61] 刘家放. $Zn_xCd_{1-x}S$基催化剂在光催化CO_2还原和芳香醇选择性氧化协同反应中的研究[D]. 淮北: 淮北师范大学, 2022.
Liu J F. Study on $Zn_xCd_{1-x}S$-based catalyst in the synergistic reaction of photocatalytic CO_2 reduction and selective oxidation of aromatic alcohols[D]. Huaibei: Huaibei Normal University, 2022.

[62] 李祥龙, 吴尚华, 樊浩楠, 等. 一株类节杆菌协同还原六价铬和降解阿特拉津的研究[J]. 环境科学学报, 2023, **43**(4): 236-242.
Li X L, Wu S H, Fan H N, et al. Simultaneous Cr(Ⅵ) reduction and atrazine degradation by an isolated Paenarthrobacter sp. AT [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2023, **43**(4): 236-242.

[63] 龚隽. 铜电极表面修饰共轭含氮小分子协同催化电化学CO_2还原研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2022.
Gong J. A study on electrochemical CO_2 reduction synergistically catalyzed by Cu modified with conjugated nitrogen containing small molecules[D]. Wuhan: Wuhan University, 2022.

[64] 王广. 高铬型提钒尾渣与铬铁矿协同还原冶炼高碳铬铁的基础研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2020.
Wang G. Basic study on smelting high-carbon ferrochromium by synergistic reduction of high-chromium vanadium tailings and chromite[D]. Chongqing: Chongqing University, 2020.

[65] 汤鼎. 芽孢杆菌生物还原-矿化协同修复六价铬的作用机制[D]. 常州: 常州大学, 2021.
Tang D. Mechanism of bioreduction-mineralization synergistic remediation of hexavalent chromium by bacillus[D]. CHangzhou: Changzhou University, 2021.

[66] 李凡. 深海多金属结核气固协同还原机理研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2023.
Li F. Study on gas-solid synergistic reduction mechanism of deep sea polymetallic nodules[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2023.

[67] 柴志鹏, 丁学勇, 居天华, 等. 含碳球团气固协同还原特点及动力学研究[J]. 材料与冶金学报, 2021, **20**(4): 239-245.
Chai Z P, Ding X Y, Ju T H, et al. Study on the characteristics and kinetics of gas-solid reduction of iron ore-coal composite pellets [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2021, **20**(4): 239-245.

[68] 易博达. 含锌粉尘协同还原及高效分离基础研究[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2023.
Yi B D. Basic research on synergistic reduction and efficient separation of zinc-containing dust[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2023.

[69] 刘洋. 草酸/乙醇协同还原六价铬的效能及机理与铬污染地下水原位修复模拟研究[D]. 长春: 吉林大学, 2022.
Liu Y. Efficiency and mechanism of oxalic acid/ethanol synergistic reduction of hexavalent chromium and simulation study on in-situ remediation of chromium contaminated groundwater[D]. Changchun: Jilin University, 2022.

[70] 宋刘斌, 李澳, 陈涛涛, 等. 磷酸钒锂正极材料的氮掺杂碳包覆与Ti^{4+}共掺杂协同改性研究[J]. 化工学报: 1-15.
Song L B, Li A, Chen T T, et al. Synergistic modification of lithium vanadium phosphate cathode material by nitrogen-doped carbon coating and Ti^{4+} co-doping[J]. CIESC Journal: 1-15.

[71] Ye Q, Qu Z H, Zhang Z J, et al. Synergistic effect of carbon-based reductants on microwave absorption performance and reduction efficiency[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, **1044**: 183350.

[72] Liu C, Li Y D, Zeng J H, et al. Synergistic recovery of mercury and rare earth elements from waste phosphors by microwave alkali fusion - carbothermal reduction followed by acid leaching[J]. Journal of Hazardous Materials, 2025, **488**: 137473.

[73] Luo Y, Yang J, Qin J D, et al. Cobalt phthalocyanine promoted copper catalysts toward enhanced electro reduction of CO_2 to C_2: Synergistic catalysis or tandem catalysis? [J]. Journal of Energy Chemistry, 2024, **92**: 499-507.

[74] Zhang L, Zhang Y, Gao X Y, et al. Insights on the effects of pH and Fe(II) regeneration during the chromate sequestration by

sulfidated zero-valent iron[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **378**: 122115.

[75] 顾凯丽. 硫化/老化协同驱动零价铁去除水中Cr(Ⅵ)的还原效能及作用机制研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2021.
Gu K L. Interactions of sulfidation with oxic aging for mediating the reactivity of zerovalent iron toward Cr(Ⅵ)[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2021.

[76] Yang X X, Priest C, Hou Y, et al. Atomically dispersed dual-metal-site PGM-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction: Opportunities and challenges[J]. SusMat, 2022, **2**(5): 569-590.

[77] 冯曼曼. 可控构建非贵金属双位点协同催化CO_2电还原[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
Feng M M. Controllable construction of non-noble metal dual sites synergistic catalytic CO_2 electroreduction[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021.

[78] 王昆. 表面等离激元光热协同催化还原对硝基苯酚过程中的热质传递及转化[D]. 重庆: 重庆大学, 2022.
Wang K. Heat and mass transfer and transformation in the process of photocatalytic reduction of p-nitrophenol by surface plasmon [D]. Chongqing: Chongqing University, 2022.

[79] 霍瑞浩. 碱煮黑白钨渣赤泥协同处置碳还原工艺的研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2022.
Huo R H. Study on carbothermal reduction process for collaborative disposal of alkali boiled black-and-white tungsten slag and red mud[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2022.

[80] 谢亚宁, 曹国强, 贾广信, 等. CO和H_2协同非催化还原NO反应特性研究[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2024, **45**(3): 383-390.
Xie Y N, Cao G Q, Jia G X, et al. Reaction characteristics of synergistic non-catalytic reduction of NO by CO and H_2[J]. Journal of North University of China (Natural Science Edition), 2024, **45**(3): 383-390.

[81] 贡玉凤. Shewanella oneidensis MR-1对地下水低渗透区中Cr(Ⅵ)和硝酸盐的协同异化还原[J]. 中国环境科学, 2024, **44**(5): 2473-2482.
Gong Y F. Simultaneous dissimilatory reduction of Cr(Ⅵ)and nitrate by Shewanella oneidensis MR-1 in a low-permeability groundwater zone[J]. China Environmental Science, 2024, **44**(5): 2473-2482.

[82] 张吉元, 柳丹丹, 郭晓方, 等. 赤泥-煤矸石协同还原焙烧回收Fe、Al有价元素[J]. 环境工程学报, 2021, **15**(10): 3306-3315.
Zhang J Y, Liu D D, Guo X F, et al. Valuable element recovery of Fe and Al by reduction roasting of red mud and coal gangue[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, **15**(10): 3306-3315.

[83] Qin L, Wang L C, Yang X, et al. Synergistic enhancement of oxygen reduction reaction with BC_3 and graphitic-N in boron- and nitrogen-codoped porous graphene[J]. Journal of Catalysis, 2018, **359**: 242-250.

[84] Liu M, Wang X M, Cao S F, et al. Ferredoxin-inspired design of S-synergized Fe - Fe dual-metal center catalysts for enhanced electrocatalytic oxygen reduction reaction[J]. Advanced Materials, 2024, **36**(19): 2309231.

[85] 张婷婷, 蒋搏涛, 田野, 等. 废旧锂离子电池真空碳热还原挥发提锂[J]. 有色金属(冶炼部分), 2024(5): 39-45.
Zhang T T, Jiang B T, Tian Y, et al. Lithium extraction from waste lithium-ion batteries by vacuum carbonthermal reduction and volatilization[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2024 (5): 39-45.

[86] 陆钧皓. 多组分协同优先提锂工艺[J]. 电池, 2023, **53**(2): 232-236.
Lu J H. Multi-component collaborative preferential extraction of lithium[J]. Battery Bimonthly, 2023, **53**(2): 232-236.

[87] 刘晓剑, 马亚赟, 周向阳, 等. 废旧三元正极粉的氢碳协同还原提锂机制[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2023, **54**(5): 1669-1679.
Liu X J, Ma Y B/Y), Zhou X Y, et al. Mechanism of lithium extraction by hydrogen-carbon synergistic reduction of spent $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ cathode powder[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2023, **54**(5): 1669-1679.

[88] 田阳, 李峻, 杨斌, 等. 一种利用真空碳热还原从废旧三元锂电池正极片中回收锂和锰的方法: CN118880061A[P]. 2024-11-01.

[89] Xiao J F, Li J, Xu Z M. Novel approach for in situ recovery of lithium carbonate from spent lithium ion batteries using vacuum metallurgy[J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51** (20): 11960-11966.

[90] 郭浩. 废旧三元锂离子电池正极材料中有价金属的回收研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2022.
Guo H. Study on recovery of valuable metals from cathode materials of waste ternary lithium ion batteries[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2022.

[91] Su F Y, Liu Y K, Liu G L, et al. In-situ CO sustained-release enhancing carbothermal reduction process for selective extraction of lithium from spent $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ powder[J]. Separation and Purification Technology, 2025, **363**: 132307.

[92] Wang D H, Zhang X D, Chen H J, et al. Separation of Li and Co from the active mass of spent Li-ion batteries by selective sulfating roasting with sodium bisulfate and water leaching[J]. Minerals Engineering, 2018, **126**: 28-35.

[93] 文豪. $NaHSO_4$-$LiCoO_2$体系焙烧过程的热力学研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2016.
Wen H. Thermodynamic study on roasting process of $NaHSO_4$-$LiCoO_2$ system[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2016.

[94] Ma Y Y, Liu X J, Zhou X Y, et al. Reductive transformation and synergistic action mechanism in the process of treating spent lithium-ion batteries with antibiotic bacteria residues[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, **331**: 129902.

[95] 徐平, 张西华, 马恩, 等. 退役锂离子电池碳/硫协同选择性提锂技术[J]. 化学学报, 2021, **79**(8): 1073-1081.
Xu P, Zhang X H, Ma E, et al. Selective recovery of lithium from spent lithium-ion batteries synergized by carbon and sulfur elements[J]. Acta Chimica Sinica, 2021, **79**(8): 1073-1081.

[96] 李铠镔, 刘付朋, 马帅兵, 等. 废旧特斯拉电池$LiNi_{0.815}Co_{0.15}Al_{0.035}O_2$正极物料选择性焙烧转型提锂[J]. 有色金属科学与工程, 2023, **14**(1): 40-50, 134.
Li K B, Liu F P, Ma S B, et al. Selective roasting transformation to extract lithium from $LiNi_{0.815}Co_{0.15}Al_{0.035}O_2$ anode material of waste Tesla battery[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2023, **14**(1): 40-50, 134.

[97] 刘诚, 董爱国, 陈宋璇, 等. 氢还原-水浸工艺回收废旧三元锂

离子电池中锂的试验研究[J]. 中国有色冶金, 2020, **49**(4): 69-75.
Liu C, Dong A G, Chen S X, et al. Experimental study on recovery of lithium from spent ternary lithium ion batteries by hydrogen reduction-water leaching process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2020, **49**(4): 69-75.

[98] Jegan Roy J, Srinivasan M, Cao B. Bioleaching as an eco-friendly approach for metal recovery from spent NMC-based lithium-ion batteries at a high pulp density[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, **9**(8): 3060-3069.

[99] Liao X J, Ye M Y, Liang J L, et al. Feasibility of reduced iron species for promoting Li and Co recovery from spent $LiCoO_2$ batteries using a mixed-culture bioleaching process[J]. Science of the Total Environment, 2022, **830**: 154577.

[100] Wang J, Cui Y C, Chu H C, et al. Enhanced metal bioleaching mechanisms of extracellular polymeric substance for obsolete $LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$ at high pulp density[J]. Journal of Environmental Management, 2022, **318**: 115429.

[101] Dai Z R, Lian J J, Sun Y S, et al. Fabrication of g-C_3N_4/Sn_3O_4/Ni electrode for highly efficient photoelectrocatalytic reduction of U(VI)[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, **433**: 133766.

[102] 刘金瑞, 张妍, 孙诗书, 等. 光电催化与人工光合作用还原CO_2研究进展[J]. 复合材料学报, 2024, **41**(10): 5183-5201.
Liu J R, Zhang Y, Sun S S, et al. Advances in photoelectrocatalysis and artificial photosynthesis for the reduction of CO_2[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, **41**(10): 5183-5201.