

废旧锂电池电极材料超快精准修复

刘 航¹, 李博约¹, 胡雪山^{1,2}, 邹 智¹, 万佳雨¹

(1. 上海交通大学溥渊未来技术学院, 未来电池研究中心, 上海 200240;

2. 马来西亚理学院物理系, 马来西亚大学电子学中心, 吉隆坡 50603, 马来西亚)

摘 要: 在全球能源转型和碳中和目标的推动下, 绿色储能技术的高效开发与资源循环利用已成为应对能源与环境挑战的重要途径。作为核心储能器件, 电池及其技术的快速发展与广泛应用伴生了对其资源化利用的迫切需求, 因此电池的高效回收与修复对资源节约、环境保护及新能源产业的可持续发展具有举足轻重的意义。超快合成技术凭借其极高的合成效率和能量利用率, 能够在极短时间内完成材料修复、缺陷消除与性能优化, 已成为电池材料修复领域的重要创新方法。相较于传统方法, 超快合成技术显著提升了修复效率和经济性, 同时有效避免了长期热处理可能导致的材料退化和高能耗问题。本文综述了电池修复技术与超快合成技术的研究现状及其技术进展, 深入探讨了二者的结合潜力, 突出超快合成技术在未来能源与环境领域的广阔应用前景。通过与人工智能的深度融合, 超快合成技术有望实现从实验室到工业化的高效转化, 为新能源材料的循环利用与产业升级提供强大支撑。

关键词: 锂离子电池; 电极材料; 电池修复; 超快合成

中图分类号: X705; TM912 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)08-2166-18

网络出版时间: 2025-03-26



在全球碳中和目标的推动下, 能源转型已成为应对气候变化和实现可持续发展的关键战略^[1-3]。电气化作为碳减排的重要途径, 通过用清洁电力替代传统化石能源驱动模式, 推动着交通、电力和工业等领域向低碳、绿色发展加速迈进^[4-5]。伴随这一转型, 绿色可持续电力的广泛应用催生了分布式能源系统和智慧电网的快速发展。分布式能源系统通过本地化发电与储能减少能源传输损耗, 而智慧电网则通过智能化调控提升电力系统的灵活性和韧性, 二者共同为能源利用效率的提升和供应安全提供了有力保障^[6-9]。

以锂离子电池(LIBs)为代表的电化学储能技术, 凭借其高能量密度、长生命周期、快速响应及突破地形限制的优势, 成为推动电气化转型和分布式能源应用的核心技术^[8-11]。锂离子电池在电动汽车、家庭储能和电网调度等领域的广泛应用, 极大促进了清洁能源的普及和智慧电网的发展。然而, 随着锂离子电池需求和保有量的持续增长, 资源短

缺和环境污染问题日益突出。锂、钴等关键材料的有限性及其开采对生态环境的影响, 加之废旧电池的无害化处理难题, 使电池产业的可持续发展面临严峻挑战^[12-15]。

目前, 传统的电池回收方法主要采用火法冶金或者湿法冶金的方法, 一般是将废旧电极材料分解至原材料然后再合成^[12-18]。传统的回收方法虽然技术成熟且已经大范围工业应用, 然而, 其过程普遍存在能耗高、污染重、耗时长、成本高等问题, 仍难以满足现代产业对效率、经济性和环保性的追求。同时, 废旧电池通常仍保留一定的循环容量(<80%), 直接破坏电池结构和能量的处理方式在本质上是低效的。因此, 开发一种快速、高效且绿色的电池材料直接修复方法势在必行^[16-22]。

相比传统修复方法, 超快精准合成技术利用瞬间释放的大量能量驱动反应, 从而显著缩短反应时间、提升效率并降低能耗。这些优势使得该技术在电池修复领域具有显著的应用潜力, 从而受到广泛

收稿日期: 2024-12-25。 修订日期: 2025-01-15。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52272215)。

第一作者: 刘 航(1993), 男, 博士。

通信作者: 万佳雨(1990), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-12-25. Revised date: 2025-01-15.

First author: LIU Hang (1993-), male, Ph.D.

E-mail: liuhang@sjtu.edu.cn

Correspondent author: WAN Jiayu (1990-), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: wanjiyu@sjtu.edu.cn

关注^[22-26]。本文将系统梳理电池材料的失效机制, 深入比较传统修复方法与超快合成方法的特点和优势, 并结合超快精准修复技术的研究现状与面临的挑战, 探讨其在未来电池回收中的应用前景, 为超快合成技术在电池回收领域的发展提供方向与思路。

1 锂离子电池及其电池材料修复技术

锂离子电池因其具有高能量密度、长循环寿命以及广泛的应用前景, 已成为现代储能技术的核心^[8-11]。然而, 随着使用周期的延长, 电池性能会不可避免地因材料老化而逐渐下降。鉴于电极材料在锂离子电池整体成本中占据约 55% 的高比例, 开发高效、低能耗且经济可行的修复技术, 以提升资源利用效率和避免环境污染, 已成为电池回收与再利用领域的重要研究方向^[16, 22]。

1.1 正极材料及其失效机理

在锂离子电池的放电过程中, 正极材料接受电池内部的锂离子, 同时通过外电路接受来自负极的电子, 即在电池放电过程中正极材料经过嵌锂的还原过程。充电过程, 则反之(见图 1a)。常见的正极材料包括钴酸锂(LiCoO_2 , LCO)、磷酸铁锂(LiFePO_4 , LFP)、锰酸锂(LiMn_2O_4 , LMO)、三元材料($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, NCM 和 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$, NCA)等, 这些材料因其不同的化学性质和性能特点, 分别适用于多种特定的应用场景(见表 1)^[10, 18]。其中 LCO 是最早实现商业化的正极材料之一, 因其高能量密度和优异的循环性能, 目前仍是数码产品等小型设备的最常用正极材料。LFP 以资源丰富、低成本、环境友好及卓越的安全性而闻名, 是动力电池和储能电池领域的主要选择。三元材料(包括 NCM 和 NCA)尽管成本较高, 但因其能

够提供较高的能量密度和优良的循环稳定性, 主要应用于高端电动汽车以及高性能便携式电子设备。LMO 因成本较低而具备经济优势, 但由于其能量密度较低和循环寿命相对较短, 通常用于辅助电源和储能系统。

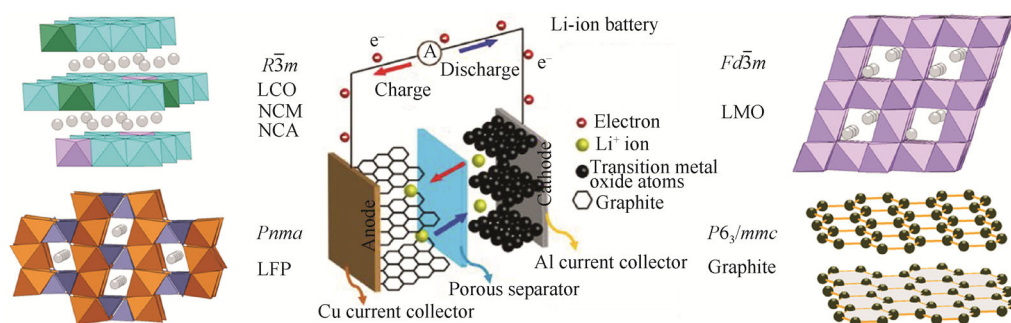
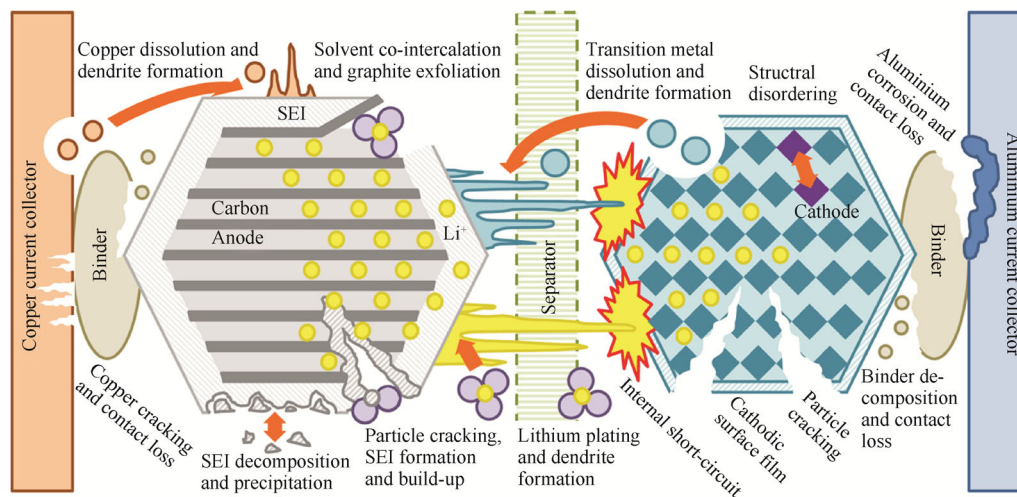
尽管正极材料在实现电池高性能方面发挥了关键作用, 但其在长期使用过程中会经历一系列复杂的物理和化学变化, 这些变化是导致材料失效的主要原因(见图 1b)^[16, 27-33]。从机制上看, 正极材料的失效可归因于活性物质失效和界面反应失效 2 类。首先, 活性物质失效主要源于锂离子嵌脱过程中的晶格体积变化所引发的材料结构损伤。在反复充放电过程中, 正极材料经历不可逆的氧化还原反应, 伴随着晶格反复的膨胀和收缩, 导致颗粒间裂纹生成、不可逆相变以及杂相生成^[27-30]。这些结构缺陷会显著降低正极材料的嵌锂/脱锂能力, 从而导致电池容量衰减、倍率性能下降以及安全性减弱等一系列电化学性能的退化。此外, 正极材料在工作或储存条件下的高价态金属氧化物可能与电解液或电解质发生复杂的界面化学反应^[31-32], 生成高阻抗副产物覆盖电极表面并阻碍锂离子传输, 同时可能引发活性物质溶解与再沉积、集流体腐蚀以及产气胀包等不良现象。此外, 电池内部本身带有的杂质也可能引发电极材料表面的钝化失效^[28-29]。

界面接触失效则主要与电极颗粒间裂纹、黏结剂脱落以及集流体腐蚀等密切相关^[28-29]。随着正极材料在多次体积变化中逐渐生成微裂纹, 活性物质与集流体之间的接触逐渐减弱甚至脱落, 从而严重影响电池的导电性能。此外, 在高电压下, 电解液可能对集流体产生腐蚀作用, 进一步加剧电池内部阻抗的升高, 并显著降低电化学性能。

表 1 常见的 LIBs 正极材料及主要性质^[10, 18]

Table 1 Typical cathode materials of LIBs and their main properties^[10, 18]

Formula		Crystal structure	Theoretical capacity/ ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	Practical capacity/ ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	Voltage/ (vs. Li^+/Li)/V	Advantages	Disadvantages	Application
LFP	LiFePO_4	Olivine	170	140–160	3.4	Long cycle life, high safety, lower cost	Lower capacity, poor low-temperature performance	Power/digital batteries
LMO	LiMn_2O_4	Spinel	148	110–120	4.1	Low cost, good safety, good rate performance	Low capacity, short cycle life	Power/storage batteries
LCO	LiCoO_2	Layered	274	140–180	3.9	High capacity, mature process	High cost, poor safety, short cycle life, poor high-temperature performance	Digital batteries
NCM	$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$	Layered	270	160–200	3.8	High capacity, long cycle life	Moderate cost, average safety	Power batteries
NCA	$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$	Layered	270	180–200	3.8	High capacity, long cycle life, good rate performance	High cost, poor safety, poor high-temperature performance	Power/digital batteries

(a) Diagram of the principle of Li-ion battery and typical electrode materials^[18](b) Scheme illustrating Li-ion battery degradation^[32]图 1 常见锂离子电池的构成、典型电极材料及失效机理^[18, 32]Fig. 1 Composition, typical electrode materials, and degradation mechanisms of Li-ion batteries (LIBs)^[18, 32]

1.2 正极材料常规修复方法

现有电池回收再利用技术的核心是通过火法和湿法冶金从废旧电极材料中提取有价金属，再合成新材料。然而，这些传统工艺存在流程冗长、能耗高、污染重以及成本昂贵等问题，与新能源产业追求绿色低碳和可持续发展的目标背道而驰。因此，直接修复废旧电池材料成为未来研发与产业发展的重要方向，能够在提升资源利用效率的同时大幅减少环境影响和经济成本(见图 2a)。

目前对电极材料的修复研究通常需要直接作用于失效的电极材料，即需要预处理步骤来从废旧电池中分离出电极材料。此步骤通常包含放电、拆解分拣、粉碎筛分等步骤。过程中易于引入杂质元素(集流体元素 Al、Cu 等)以及由于副反应而产生的二次损伤(例如，含氟杂质分解成氟化氢而腐蚀电极材料等)。结合失效机制，对正极材料的修复主要包括补足损失的成分(如锂等)，修复受损的晶体结构，恶化形貌(如各种裂缝)修复，杂质(正极材料相变产生、集流体腐蚀产生、电解质分解产物等)的祛除与转化等措施。

1.2.1 固态烧结修复 固态烧结修复(SSR)是一种用于正极材料修复的传统技术，其通过加热混合后的固体粉末原料，在高温下诱导发生化学反应和物理重排，从而重新构建具有特定结构与功能的电极材料^[15–16]。正极材料的失效通常是由不可逆相变、颗粒形态改变等导致锂离子(Li^+)嵌脱过程中的不可逆损耗，因此补锂操作成为正极材料修复的核心策略^[16, 33]。固态烧结法修复正极材料的研究可追溯至 2015 年，Nie 等^[34]通过将废旧 LCO 材料与碳酸锂(Li_2CO_3)在高温下进行固态烧结，实现了直接修复。修复后的材料表现出 $152 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的再生容量，并且在 80 次循环后容量保持率高达 98.3%，其容量恢复的机制被证实与补锂操作后层状结构的成功重建密切相关。

目前市场主流的正极材料，如 LCO^[34–35]，LFP^[38–39]和 NCM^[40–41]等，均可通过添加锂源补锂联合固态烧结来实现修复。通常的工艺流程为：1) 通过元素分析确认废旧材料的元素组成；2) 混匀废旧正极材料、锂源和其他助剂并进行机械活化(如球磨)；3) 在高温下进行烧结，重构其晶体结构。正

极材料的烧结条件因材料种类不同而异,例如,LCO 和 NCM 材料通常需要较高的烧结温度(接近 800 °C)以恢复其层状结构,LFP 则只需相对较低的温度(约 650 °C)。由于固相反应受离子迁移速率及反应速率的限制,结晶过程往往需要数小时甚至数十小时。此外,为弥补烧结过程中的锂挥发,通常会添加过量的锂源,使其锂含量通常为理论化学计量比的 1.05~1.20 倍。锂源常用碳酸锂(Li_2CO_3)和氢氧化锂(LiOH),其中 LiOH 更适用于较低温度的烧结条件^[40]。例如,在对 NCM 材料进行补锂修复时,由于 Li_2CO_3 分解温度较高会导致锂盐残留在电极表面和补锂不充分,使用 LiOH 则有助于改善材料的一致性和稳定性^[38-40]。值得注意的是,外源锂的补充并非修复正极材料的唯一途径。研究表明,电极表面不可逆充放电生成的含锂副产物同样可作为锂源^[41]。Chi 等^[41]通过固态烧结方法利用副产物修复了废旧 NCM 材料的层状结构,发现原始失效材料中岩盐相的氧化镍能够再生为层状 NCM 结构(见图 2b),修复后的材料在经历 200 次循环(0.5 C)后仍显示 129.1 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量。

除了锂源的选择,添加剂的使用也对修复效果具有重要影响。例如,在 LFP 的修复研究中,控制惰性气氛或者还原性气氛的固态烧结条件以及添加磷盐和铁盐的添加剂可有效促进磷酸铁(FePO_4)向 LFP 晶体的相变,同时避免修复过程中新生的 LFP 被二次氧化^[36]。高镍 NCM 材料则已被证实利用 O_2 气氛烧结或者添加氧化剂,例如过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)^[38],有助于促进活性中间体,例如 β -羟基氧化镍($\beta\text{-NiOOH}$)中间相的形成,进而促进修复材料层状结构。此外,引入金属化合物的共掺杂策略也被应用以促进对电池材料的修复。Wu 等^[42]研究发现,通过添加碳酸钠(Na_2CO_3)作为助剂,能够显著改善 LCO 层状结构的修复效果,修复后的材料性能甚至优于商业 LCO 材料。Zhou 等^[43]将 Mg/Ti 对废旧 LCO 进行共掺杂,Mg/Ti 能够掺入正极材料晶格中,起到抑制相变、增强结构稳定性并提高 Li^+ 扩散能力的作用。整体来讲,固态烧结修复因为操作简单、工艺简化而受到广泛应用。然而,限于固相反应的低传质速率,反应物需要充分混合且需要长时间高温环境来保证修复的一致性和均匀性,这导致了高能耗的短板。

1.2.2 水热法修复 水热法修复(HTR)技术近年来也被广泛证实具有较高的可行性和实用价值。水热法利用高蒸汽压条件下材料的结晶活化能降低

的性质,促进正极材料的补锂及晶体结构修复。在该方法中, LiOH 适用于较低温度下的补锂操作,是应用最广泛的锂源。除了选择适宜的锂源,水热反应环境的优化也对修复效率和质量起到关键作用。例如,Xu 等^[44]采用一种经济高效的混合溶液(0.1 mol/L LiOH 与 3.9 mol/L KOH 的混合液)代替高浓度的 4 mol/L LiOH 溶液,成功实现正极材料的再锂化。修复后的电池表现出显著的 150 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的初始容量,并在 50 次循环后容量保持率高达 93.1%。对于磷酸铁锂(LFP)正极的直接再生,还原剂的引入在修复过程中起到重要作用。例如,柠檬酸(CA)^[45]和水合肼^[46]被证明可有效将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,从而促进 LFP 晶体结构的恢复(见图 2c~图 2d)。通常,水热处理需与短暂的退火步骤相结合,以进一步提高离子扩散速率,减少结构缺陷并提升晶体的结晶度,但也导致了成本的增加。水热法因为相对较低的反应温度决定其更低的能耗,但含锂溶液的回收处理又带来了额外的成本。

1.2.3 电化学修复 电化学修复(ECR)方法通过在电场作用下驱动电化学反应以实现补锂需求^[20]。Zhang 等^[47]直接利用废旧电池材料作为阴极,配合锂盐(如硫酸锂)作为锂源,在电化学反应池中完成对废旧材料的补锂(见图 2e)。然而,由于电化学补锂过程涉及反应池的设计构建,工艺流程复杂,经济性和规模化可行性仍需进一步评估。为简化工艺流程并提高效率,Wang 等^[48]设计了一种创新方案:通过预锂化石墨作为负极及锂源,将废旧 LFP 正极与预锂化负极直接组装为软包电池。此方法不仅成功实现了废旧 LFP 正极的补锂,同时避免了材料拆卸和复杂工艺,展示出较高的实际应用潜力。相对而言,电化学修复不需要额外的加热环境,具备能耗低的优势,是能够直接对正极进行修复的技术,但这种方法对电极的拆解技术以及工艺装置也提出了更高的要求。

1.2.4 共晶盐修复 共晶盐修复(ESR)是一种基于固态烧结原理的改良方法,其通过构建低温共晶盐体系提供相对较低的反应温度环境,以替代传统高温烧结过程,进行补锂。这种方法能够有效降低能耗,但往往仍需结合高温退火步骤以强化结晶性。目前,多个共晶盐体系已被研究并应用于正极材料的修复,包括但不限于: $\text{LiNO}_3+\text{KOH}+\text{LiOH}$ ^[49], $\text{LiOH}+\text{KOH}+\text{Li}_2\text{CO}_3$ ^[50], $\text{LiOH}+\text{LiNO}_3+\text{CH}_3\text{COOLi}$ ^[51], $\text{LiOH}+\text{LiI}$ (见图 2f)^[52]。Ji 等^[53]利用共晶盐修复技术来修复高镍 NCM 废旧正极材料,在实现废旧正极

材料的补锂以及晶体结构修复的同时, 证明了同为电池组件的正负极集流体(Al/Cu)的掺入可以进一步推动材料性能升级, 赋予高电压(4.6 V)下的优于商用材料的性能。这些共晶盐体系在提供低温补锂环境的同时, 还能够在一定程度上保持传统固态烧结工艺的相似性, 使其易于集成于现有的修复流程。相较于高温烧结法, 低温共晶盐修复方法展现出能耗更低的显著优势, 同时具备更好的工艺兼容性和环境友好性。

1.2.5 化学锂化修复 为了进一步降低能耗和简

化工艺, 常温即可运转的化学锂化(CLR)方法近年来受到越来越多的关注^[54–59]。Ganter 等^[54]采用碘化锂(LiI)的乙腈溶液对废旧 LFP 进行了化学补锂。随着碘化锂(LiI)溶液与废旧 LFP 的接触, 溶液颜色从浅黄色迅速变为棕色, 可解释为 I⁻对 FePO₄的还原转变为碘单质的发生。容量下降近 40%的废旧 LFP 电极经化学锂化修复后, 其容量恢复至与新电极相当的水平。Yang 等^[55]通过 0.1 mol/L 三乙基硼氢化锂(LiBHET₃)的四氢呋喃溶液, 在室温下仅用 6 min 便实现了 LFP 电极的高效修复(见图 2g), 同时保持

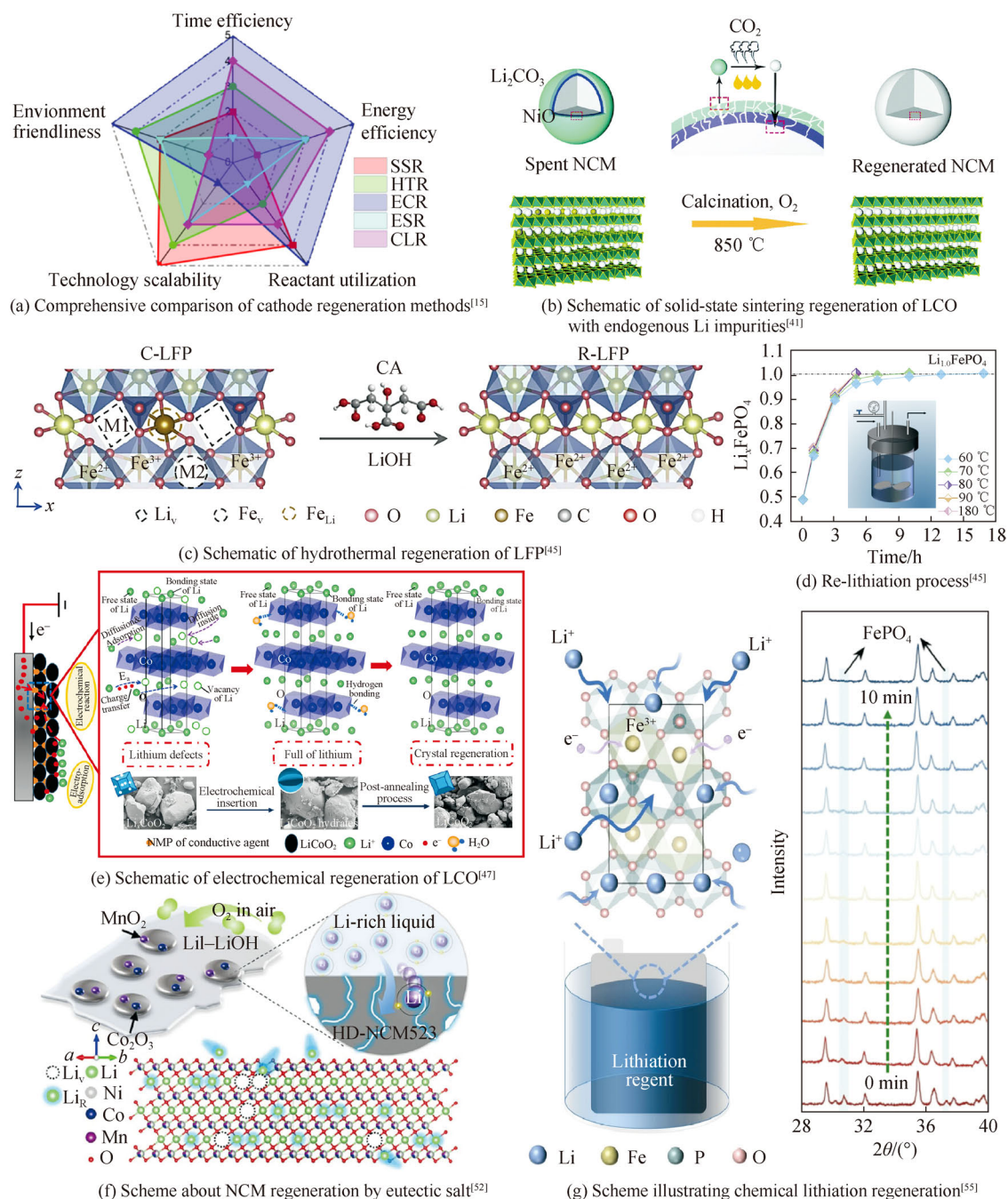


图2 经典锂离子电池正极修复方法^[15, 41, 45, 47, 52, 55]

Fig. 2 Classical cathode regeneration methods for Li-ion Batteries (LIBs) ^[15, 41, 45, 47, 52, 55]

了电极的结构完整性。Wang 等^[56]在室温条件下通过简单的固液混合实现自发锂化的策略,即通过自吸附的戊氧基锂降低锂化反应的热力学势垒,使其在没有外部驱动力的情况下自发吸附在降解的阴极颗粒的表面,以此实现材料的修复。修复后的材料在经过 500 次循环后仍能保持 80.5% 的容量。

除了水作为溶剂,离子液体因极低蒸气压、不易燃、液相线范围广、热稳定性好和合成灵活性等优点可作为一种理想的无质子溶剂。Wang 等^[59]研究以 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 等离子液体为溶剂和 LiBr 为锂源,通过溶剂热处理修复了脱锂的 NCM。化学锂化修复往往涉及特殊的锂化试剂以及有机溶剂体系,对相关试剂和溶剂的回收以及无害化处理无疑加重了成本。

1.3 常见负极材料及其失效机制

在锂离子电池中,负极材料在放电过程中向电池内部释放锂离子,同时释放电子经由外电路流向正极,即在电池放电过程中负极材料经过了脱嵌 Li^+ 的氧化过程(见图 1a);充电过程,则反之。当前,负极材料主要由碳基材料主导,其中石墨碳凭借其高储锂性能、良好的循环稳定性以及成熟的商业化技术占据主导地位。近年来,由于硅材料具有极高的理论比容量($4200 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, $\text{Li}_{12}\text{Si}_5$)、地壳储量丰富、环境友好等优点,逐渐成为研究热点^[10,60]。硅还具备接近石墨的放电平台,这使其在高能量密度电池的设计中备受关注。然而,硅在充放电过程中因体积膨胀导致的结构失稳和导电性不足,限制了其直接商业化应用的可行性^[61]。为应对这些挑战,通过微纳结构设计将硅与高导电性的碳材料复合,能够显著改善硅基材料的导电性,从而提升倍率性能和循环寿命^[62]。这一策略为下一代高性能负极材料的研发提供了重要方向。除了碳基、硅基负极之外,过渡金属(如 Sn 、 Al 、 Ge 等)氧化物负极也因安全性高、环保、成本低和理论容量高等特点而颇具吸引力^[10]。

锂离子电池在循环过程中,负极材料的失效主要可归因于 2 种机制:活性物质失效和界面反应失效^[63]。活性物质失效主要因电解质溶剂共插层而引发石墨结构崩塌,导致材料失去可逆存储 Li^+ 的能力。界面反应失效通常与固体电解质界面(SEI)膜的形成与生长密切相关^[64-66]。SEI 膜在提升负极材料循环稳定性方面起关键作用,但其持续生长不仅增加了负极阻抗,还会消耗活性锂,进而导致电极充放电效率和容量的下降。此外,在低温、高倍率或

电流密度分布不均等条件下,负极表面可能会发生金属锂沉积^[67]。这种现象不仅引发锂的损耗和传导动力学性能的降低,还可能带来内部短路等安全隐患。金属锂沉积后与铜集流体之间的电化学反应^[68],则会削弱电极与集流体的接触质量,从而进一步降低电化学性能。

1.4 负极材料回收与利用

目前,石墨是锂离子电池中最广泛使用的商用负极材料。然而,与正极材料相比,石墨在制造成本和复杂性方面相对较低,因此其较低的回收价值使得其回收未能得到足够重视^[16-18]。然而,在电池使用过程中,部分锂资源、电解质分解生成的有毒成分以及金属杂质等会附着在负极表面,这使废弃负极材料的无害化处理变得不可避免。

目前对负极材料的处理^[63],一方面是最大限度提取其中有价值的金属资源,如锂和铜等。酸浸取工艺是当前最常用的负极材料锂回收方法,通常需要氧化剂(如 H_2O_2)的辅助^[69]。另一方面,动力电池产量的快速增长使废旧石墨材料成为重要的潜在资源。通过从废电池中修复或回收石墨,可以有效缓解日益增长的市场需求,并具有显著的经济价值^[70]。此外,将废旧石墨材料升级转化为高附加值功能性产品(如吸附剂、石墨烯材料和催化剂等)也被视为一种有前景的替代方案^[16]。

2 超快合成技术

传统材料制备方法通常需要数小时才能达到并维持高温,严重依赖热量在反应器与反应物之间的传递效率。这种低效且耗时的过程不仅导致了热量的不可避免损失,还增加了能源消耗成本。例如,以水热法和熔炉烧结法为代表的传统电池材料再生技术,普遍存在反应时间过长和能源需求密集的问题,这与当前提升生产效率、降低回收成本以及实现可持续发展的目标相悖。相比之下,超快合成技术结合了焦耳热、微波辅助合成和辐射加热等先进方法,能够瞬时释放大量能量(可实现 $>10^5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 的升温速率),以快速引发化学反应^[22]。同时,能量供给在反应完成后迅速撤离,从而实现高效冷却。这种技术凭借其高效、低耗的特点,正逐渐成为电池材料制备与修复领域的重要突破口^[23-26]。

2.1 超快合成技术的代表方法

超快合成的核心是通过直接或间接方式,将能量快速转化为反应物的热量,进而触发化学反应。根据能量供给方式,目前已开发出多种超快合成

技术, 包括焦耳热辅助合成、激光辅助合成、微波辅助合成、火焰合成、红外合成和感应加热等方法:

1) 焦耳热辅助合成: 焦耳热通过脉冲电流流经适当电阻的导电基底(如碳基底)时, 利用导电电子与原子之间的剧烈碰撞产生热量。通常, 此过程需在惰性气氛中进行, 以减少对设备的损害。焦耳热技术具有以下特点^[71]: 一是热处理高度可控, 加热程序可编程, 能够有效调整材料合成过程中的加热与冷却速率; 升温迅速, 升温速率最快可达 $10^5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$, 靶材在几毫秒内能够将前驱体加热到几千开尔文温度。焦耳热涉及 3 种典型的反应形式: 原位合成^[72]、接触合成^[22, 73]以及非接触式(辐射)合成^[74]。

2) 激光辅助合成: 激光技术是已广泛用于焊接、划线、切割、钻孔、增材制造等制造领域的成熟技术。在超快合成中, 激光束通过高能量密度照射材料表面, 诱发材料晶格振动, 实现光能向热能的高效转化。激光的特殊作用还包括产生微纳米尺度的液滴、原子蒸汽及等离子体等高能粒子, 这些粒子在材料表面发生相互作用, 从而实现材料的快速合成^[75–76]。激光辅助技术的特殊优势在于激光的高空间/时间分辨率, 允许精确调控纳米材料与结构的制备^[77–78]。

3) 微波辅助合成: 微波方法利用高频电磁辐射(如微波)与微波吸收材料(如碳材料等)作用, 将电磁能迅速转化为热能, 驱动反应前驱体生成目标产物^[79–82]。微波吸收材料可以本身就是反应前驱体, 也可以是加热中介来驱动相接触的反应物前驱体。微波合成的优点包括快速启停、非接触式加热等。

4) 火焰合成: 火焰合成通过燃烧反应产生的高

温火焰, 将气体或液滴形态的前驱体迅速热解为目标产物。在这一过程中, 颗粒在数毫秒至数秒内升温至 $800 \sim 1600 \text{ K}$, 随后迅速冷却形成产品^[83–85]。高温火焰为固体颗粒产物的制备所需的热源、化学环境和受控的停留时间(秒级)。

此外, 其他方法如等离子体技术^[86]、红外辅助^[87]、感应加热^[88]、闪蒸烧结^[89]、UV 辅助烧结^[90]等, 也为超快合成提供了丰富的技术。这些方法的协同应用正在不断推动超快合成技术的多样化和高效化发展。

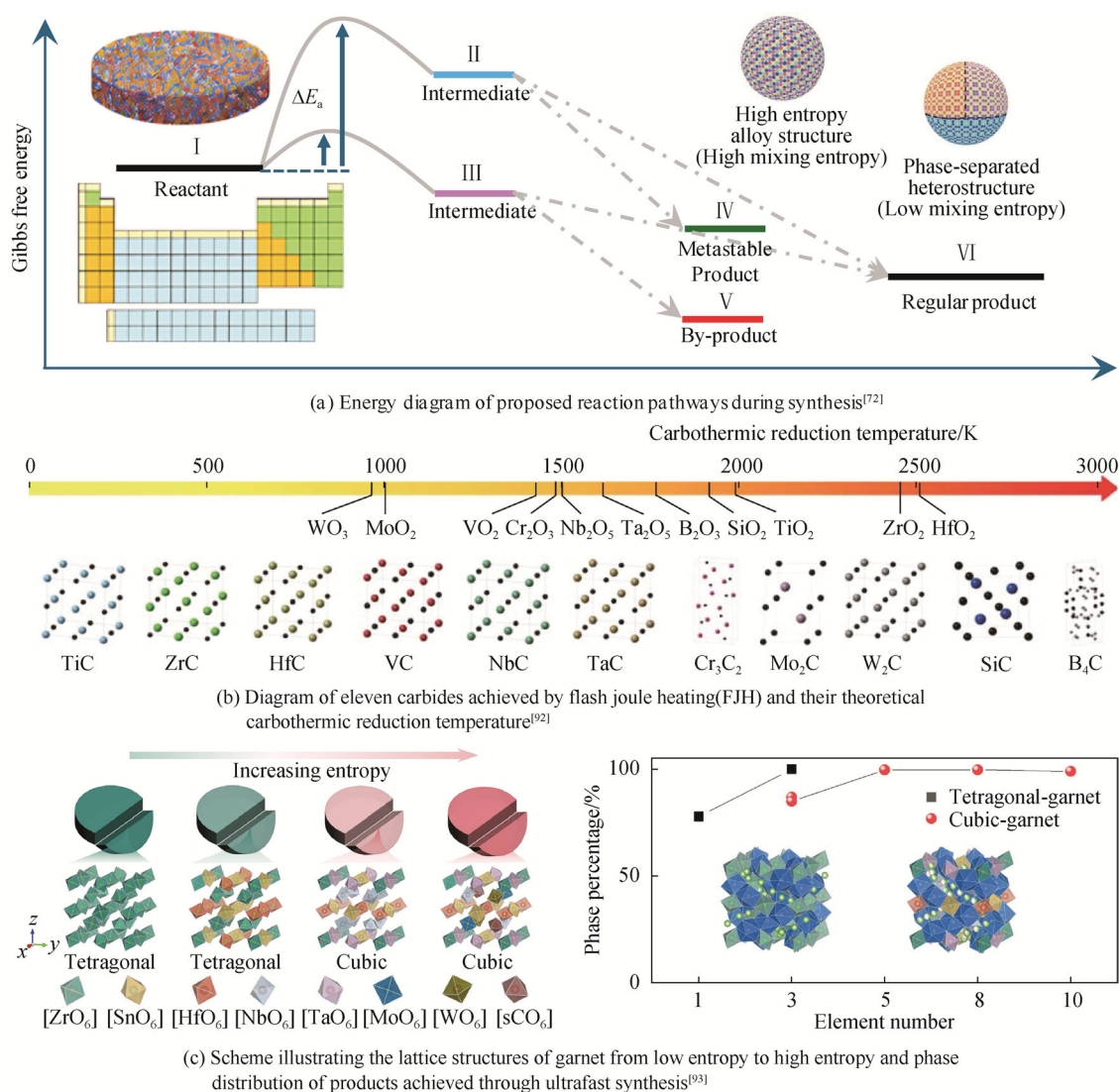
2.2 超快合成技术的反应历程以及先决条件

深入理解超快合成技术与传统制备方法在反应历程上的区别(见图 3a 和表 2), 对于利用超快合成突破传统工艺瓶颈具有重要意义^[22]。相比传统方法, 超快合成的核心特征在于超高温反应条件与瞬时反应时间。从热力学角度来看, 反应的方向受吉布斯自由能变化 $[\Delta G = \Delta H - T\Delta S]$, 式中 ΔG 为吉布斯自由能变($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), ΔH 为焓变($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), T 为开尔文温度(K), ΔS 为熵变($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)的控制。超高温条件能够由此, 即便某些反应在常温下热力学不利, 在高温条件下也可能转变为自发反应($\Delta G < 0$)。例如, 超快合成广泛用于制备热力学稳定性高的材料(路径 $\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{IV}/\text{VI}$) (见图 3b), 如碳化物、氮化物及多组分高熵化合物^[23, 71–72, 91–94]。同时, 瞬时反应意味着反应在未达到平衡即终止, 有利于形成并稳定亚稳相(路径 $\text{I} \rightarrow \text{II}/\text{III} \rightarrow \text{IV}$)^[72]。此外, 超高温还能在多相反应体系中降低副产物(路径 $\text{III} \rightarrow \text{V}$)的相对热力学稳定性, 从而提高目标产物的选择性, 实现精准合成的目标(见图 3c)^[73, 92–93]。

表 2 传统合成方法与超快合成技术对比

Table 2 Comprehensive comparison between traditional synthesis methods and ultrafast synthesis methods

	Traditional synthesis methods	Ultrafast synthesis technology
Reaction features	Relatively low temperature + long reaction time	Ultra-high temperature + instantaneous reaction
Thermo-dynamic factors	1) Primarily forms thermodynamically stable phases 2) Likely to produce thermodynamically stable by-products/intermediates	1) Entropy increase effect alters spontaneous reaction direction, facilitating the formation of high-entropy compounds 2) By-products have relatively low thermodynamic stability, enhancing selectivity 3) Non-equilibrium reactions help form and stabilize metastable phases
Kinetic factors	1) Low temperature struggles to overcome high energy barrier intermediate states 2) Slow reaction rate, requires long reaction time 3) Product selectivity controlled by time, but prolonged reactions may lead to more by-products	1) Overcomes high activation energy barriers, increasing reaction rates 2) Faster solid-phase diffusion speeds, improving reaction rate and uniformity 3) Avoids side reactions caused by prolonged reactions
Applicability	Better general applicability, suitable for generating thermodynamically stable phase materials	Requires control over precursors, reaction conditions, etc.; More suitable for high-melting-point materials, multi-element high-entropy compounds; Enables extreme synthesis that traditional methods cannot achieve

图 3 超快合成技术的反应历程及其合成碳化物及其合成高熵石榴石^[72, 92-93]Fig. 3 Reaction pathways of ultrafast synthesis methods and their synthesis of carbides and high entropy garnets^[72, 92-93]

从动力学角度分析, 根据阿伦尼乌斯公式 $[k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$, 其中: k 为以浓度为单位的反应速率常数; A 为指前因子, 其单位与 k 相同; T 为开尔文温度(K); E_a 为活化能($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$); R 为摩尔气体常数($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)]. 反应速率常数随温度升高显著增加。超快合成通过提升温度能够越过高活化能带来的反应屏障(路径 $\text{I} \rightarrow \text{II}/\text{III}$), 从而加速反应速率。传统制备方法在处理高能垒反应时, 通常需要更苛刻的条件或更长的反应时间, 甚至可能无法完成目标反应(路径 $\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{IV}$), 这不仅增加了设备的损耗, 还显著降低了生产效率^[71, 73, 92, 95]。尤其是针对固相反应, 超高温能够有效加速前驱体的扩散, 提高体系的反应均匀性, 从而支持多组分固态化合物的快速制备(路径 $\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{IV}$)^[72, 93]。值得注意的是,

瞬时反应时间也是超快合成的重要特性之一。短暂的反应时间可以将体系截留在亚稳态, 避免材料进一步演化到热力学稳定状态^[72, 94, 96]。亚稳态材料因其独特的物理化学性能, 已在能源材料、高性能催化剂以及高强度金属材料等领域引起广泛关注^[26]。综上所述, 超快合成通过结合超高温与瞬时反应时间, 在热力学和动力学层面突破了传统制备的诸多限制, 为高效合成新型功能材料提供了新的路径。

超快合成技术的瞬时能量释放和快速反应特点, 使得前驱体的选择成为决定合成是否成功的关键环节。为确保超快合成技术的有效性, 前驱体选择需遵循以下 3 个原则^[26]: 首先, 前驱体应获得相对较高的化学反应活性。这意味着它们要么容易分解, 要么易与其他反应物反应。例如, 金属有机化合物、金属醋酸酯、甲酸盐、乙酰丙酮盐、硝酸盐、

碳酸盐等等因为其在相对低的温度下即可热解的特性,通常被选为纳米颗粒合成的前体。其次,前驱体应具有良好的均匀性。均匀的前驱体分布有助于提高产物的均匀性,尤其在多组分化合物的制备中显得尤为重要。常见的均匀化方法包括球磨技术,通过高能研磨混合提高前驱体的一致性,确保合成反应的稳定性。最后,前驱体对外部热/光/电/磁场具有理想的响应能力。例如,微波辅助技术中需要选择微波吸收能力强的材料作为前驱体,导电性良好的材料则适用于感应加热技术。若采用热能作为能量输入,则需关注前驱体的物理形态,以优化其热传递效率。

此外,为实现高效且精准的超快合成,对温度在时间和空间的精确控制至关重要。不同技术的加热和冷却响应速度以及空间分辨率差异显著,例如:激光辅助技术依靠激光发射器能够实现时间和空间上能量的高度可控性^[77]。焦耳热通过电阻器转化电能为热能,利用加热程序实现温度控制。其温度响应特性主要受控于电力输入的持续时间和电阻器的热容量及导热系数^[88]。然而,受加热器制造技术的限制,目前基于焦耳热的技术通常在毫米以上尺度上工作,限制了其加热分辨率。通过微纳加工技术提升焦耳热加热器的精度,可能成为未来改进的方向。微波辅助方法的精确性取决于微波场的均匀性。尽管当前技术对微波分布的可控性尚有局限,但已能实现程序化的加热控制,满足大多数超快合成的需求^[80]。综上所述,超快合成技术的发展不仅依赖于对前驱体和能量传递方式的优化,还需要持续改进反应器设计,以平衡精确性、可控性与未来应用需求。这也是超快合成技术未来研究和工程化的重要方向之一。

2.3 超快合成技术的优势

超快合成技术已成为先进材料合成的重要工具,尤其在纳米材料、高性能陶瓷、能源材料和高熵化合物等领域表现出巨大潜力。概括起来,超快合成方法相较于传统的合成方法具有如下优点:

1) 热力学优势:超快合成可实现常温条件下难以发生的反应,如超难熔化合物和高熵化合物的制备^[23, 71–72, 91–94]。其瞬态反应过程避免了热力学平衡对体系的控制,允许研究者在非平衡条件下精确控制反应路径与反应产物^[92–94]。

2) 动力学优势:瞬时高温条件能够有效克服传统合成中常见的动力学能垒,从而开辟新的反应路径,实现目标产物的快速合成。高温可显著加速反

应速率,有利于材料的快速成核与生长。随后的快速冷却过程则有助于捕获传统方法难以获得的热力学亚稳相^[72, 94]。

3) 材料性能优势:超快合成的材料往往具有独特的结构特性。得益于其热力学和动力学优势,超快合成可减少副反应的发生,提高材料纯度。例如,在锂离子电池电极材料的制备中,传统长时间烧结会导致锂的挥发^[23, 97],而超快合成技术使反应在分钟级内实现,能有效避免锂挥发。

4) 工艺效率与经济优势:超快合成通常在数秒至数十秒内完成,而传统方法可能需要数小时甚至数天,从而显著提升制备效率^[26]。此外,超快合成技术通常与焦耳加热、激光、微波等高效能量传递技术结合,简化工艺流程,降低生产成本。

5) 环境优势:超快合成技术避免了传统合成中导热介质(如硅油)的使用,同时无须保温材料,减少热量逸散,提高能源利用效率。由于该技术常采用激光、微波或焦耳热等方式,与当前绿色电力普及和电气化发展趋势高度契合,符合低碳绿色发展理念。

3 超快合成修复技术

近年来,超快合成技术在缩短反应时间、优化材料结构和提升性能等方面取得了显著进展,并逐渐应用于锂离子电池正负极材料、固态电解质及电池材料回收等领域。与传统的制备方法相比,目前超快合成修复(USR)的进展主要基于瞬时施加的超高温条件实现在极短时间内对电极材料的修复工作。修复过程的起始材料通常包括废旧电池材料与合成助剂。对于正极的修复,锂缺失、晶体结构损伤和微裂纹是导致电极失效的主要原因,因此锂盐的加入往往是修复过程中不可或缺的。而在负极材料修复中,杂质去除和结构损伤是主要的失效原因,通常通过超高温处理即可实现预期效果^[22]。此外在实现电极材料修复的过程中,超快合成技术在抑制锂盐挥发损失、实现杂质的原位分离与回收,以及促进电极结构的混排/无序化修复等方面展现了显著的协同效应,这些优势正逐渐被深入发掘。以下将重点讨论超快合成技术在电极材料直接修复中的应用进展。

3.1 正极材料直接修复

正极材料在电池系统的性能特性中起着至关重要的作用,直接影响电池的能量密度、充放电速率及循环寿命。同时,正极材料在废旧电池中具有最高的回收价值。通过引入超快合成技术,不仅可以

显著提高回收效率, 还能降低回收工艺的成本, 对实现高效、绿色的电池再生具有重要意义。Yin 等^[97]提出了一种创新的超快焦耳加热技术, 用于直接再生锂离子电池中贫锂化的 LCO 正极材料(见图 4a~图 4b)。废旧的 LCO 粉体与锂源(Li_2CO_3)经过球磨混合后压制成片, 被置于两片碳纸之间。碳纸在此作为焦耳热生成介质, 在电流通过下可实现瞬间 1440 K 的反应温度, 区别于传统的加热方式, 仅需 8 s 即可完成对废旧 LCO 的快速重新锂化与结构修复。再生过程实现了对贫锂的补充、岩盐相杂质的转化消除以及层状结构的修复, 并且在后续的电化学性能测试中, 表现了 $133.0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高初始放电容量以及超过 300 次的循环稳定性。Hu 等^[98]通过方便快捷的微波辅助技术直接处理废旧 LCO 同 Li_2CO_3 , 实现了 LCO 正极材料的快速再生。碳材料作为微波吸收介质在 600 W 的微波照射下产生高达 1350 K 的局部高温。历经 3 次 100 秒的脉冲微波照射下, 废旧的 LCO 晶体结构得到修复, 并表现了出

色的初始容量($140.8 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 0.2 C)和循环稳定性(>124 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 300 次)。类似地, Zheng^[99]通过 800 °C 高温快速处理废旧 LFP, 锂源(乙酸锂)以及还原添加剂(蔗糖)的球磨混合物, 仅 20 s 即完成了对 LFP 正极的修复。再生的 LFP 材料展现出 $152 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的初始容量(0.1 C), 并在 2 C 速率下实现了 400 次循环无明显容量衰减。Chen 等^[100]提出了一种基于闪蒸焦耳热(FJH)和磁分离的无溶剂方法, 用于从废旧正极(LCO, NCM)中提取并再生新鲜正极材料(见图 4c~图 4d)。在 400 V 的电压作用下, 瞬间的焦耳热效应可带来稳定的 2500 K 高温, 使得金属杂质得以蒸发去除。随后, 带磁性的正极废料在磁场作用下得以分离。整个闪蒸回收工艺可在毫秒级完成, 并实现了高达 98% 的金属回收率。磁场筛选后的正极废料保留了层状结构, 可直接用于固态重新锂化再生。再生 LCO 正极材料组装成电池后表现出优异的电化学性能, 与商业新品性能相当, 体现了该方法的实际应用潜力。

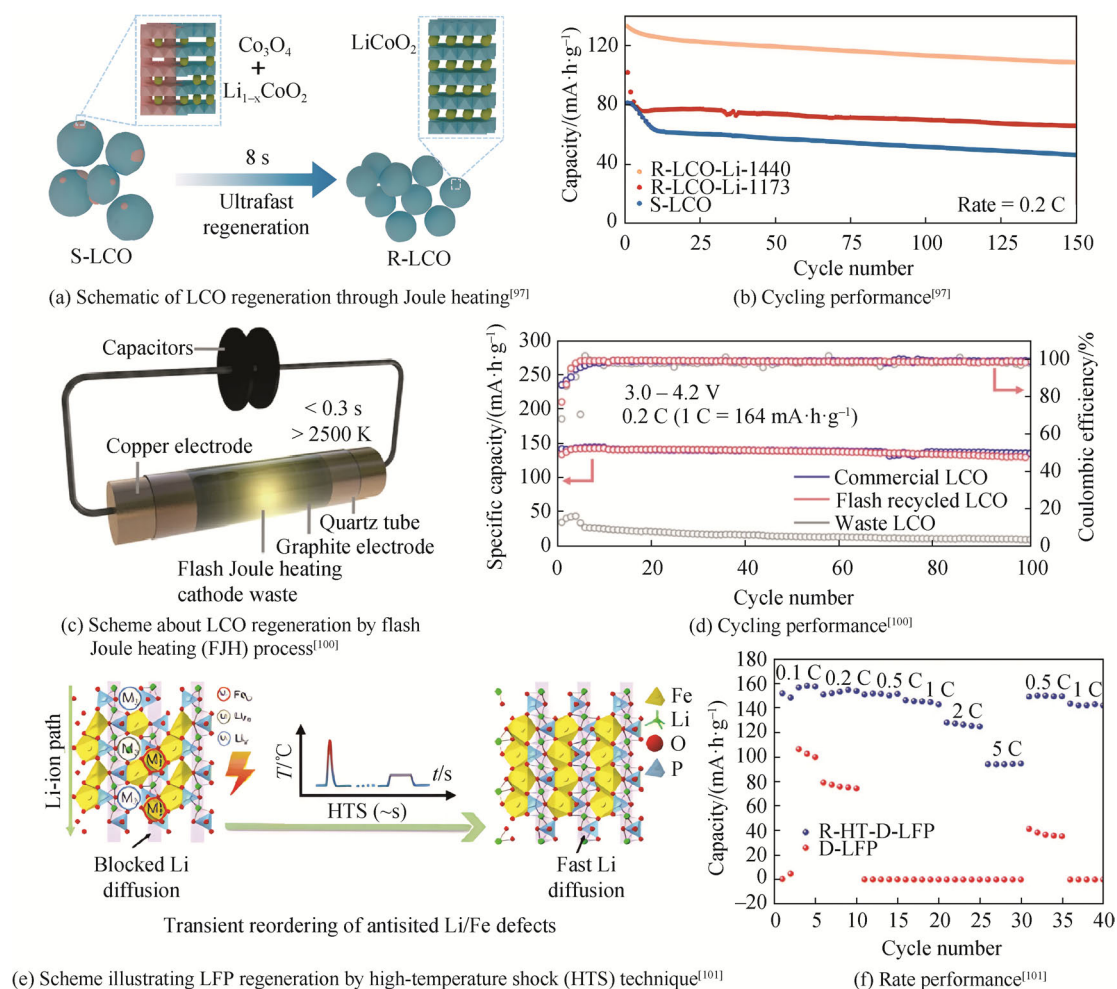


图 4 超快合成技术用于正极材料直接修复^[97,100-101]

Fig. 4 Direct regeneration of LIBs cathode materials through ultrafast synthesis methods^[97,100-101]

超快合成修复技术在高效恢复正极材料结构的同时,还能够有效抑制副反应的产生。例如,在磷酸铁锂材料中,锂的缺乏通常伴随着 Li/Fe 原子间的无序重排,导致材料失效并给修复过程带来挑战。Guo 等^[101]开发的高温冲击技术通过诱导 Li-Fe 原子的快速“跳跃”运动,在秒内实现原子级的无序修复与重排(见图 4e~图 4f)。该技术有效规避了传统修复方法中杂质扩散及相结构恶化的风险,经修复后的 LFP 材料展现出了 $152\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高初始放电容量以及超过 300 次的循环稳定性(1 C, 容量保持率 98%)。结合原子分辨显微成像与理论计算,研究揭示了 3 种 Li/Fe 无序类型的形成机制及修复路径。综上所述,超快修复技术为正极材料的高效修复与再生提供了坚实的理论与技术支持。通过减少能耗与时间成本,这些创新方法展示了推动工业化应用的巨大潜力,同时为构建绿色循环经济奠定了重要基础。

3.2 负极材料直接修复

受石墨材料市场价格以及现有回收工艺能耗高、效率低的限制,目前以石墨电极为代表的负极材料整体回收价值较低。然而,随着电池保有量和需求量的快速增长,对负极材料的修复与回收逐渐成为电池无害化处理的重要环节。这不仅有助于降低资源消耗,还对环境保护具有重要意义。此外,随着硅基负极材料的快速发展,其较高的制造成本和原料价格有望进一步推动负极材料回收的经济性与需求。

针对电池负极材料的失效机制,去除电池使用过程中形成的电阻性杂质是关键,包括循环中生成的钝化 SEI 层、锂化合物和锂枝晶等影响电池安全性和离子传导性的因素。杂质的有效去除不仅有助于修复负极材料的微观结构,还对保持其结构稳定性至关重要。Li 等^[102]利用倾斜的碳纸作为一个连续的碳加热器,在电流作用下碳纸的焦耳热效应,可达到约 2000 K 的超高温条件。仅需废旧石墨颗粒滚过碳纸的瞬间(0.1 s)即可显著去除石墨中的锂杂质及无定形碳杂质,完成对石墨的修复过程(见图 5a~图 5c)。相比传统的炉加热方法,该工艺克服了热传递障碍,大幅提升了石墨的纯度、石墨化程度和层间间距,从而显著优化了其锂嵌入/脱嵌性能。以回收石墨组装的锂离子电池表现出优异的电化学性能:1 C 时可逆容量约为 $320\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,500 次循环后容量保持率高达 96%。更进一步, Ji 等^[103]报道了一种基于焦耳热辅助的石墨负极修复技术(见图 5d~图 5e),通过瞬时高温(1900 K, 约 150 ms)将松散的 SEI 层(厚度约 100 nm)转化为致密且以无机组

分为主的 SEI 层(厚度约 10~30 nm)。这种预锂化升级的再生石墨表现出了媲美商业化石墨的循环性和能量密度。Shan 等^[104]利用干燥后的废石墨材料在惰性气氛下石墨自感微波等离子体处理去除石墨负极表面的 SEI 层和残留黏合剂,并在短短 3 s 内达到 1400 K 的高热环境,并持续 30 s,成功修复废石墨的石墨化程度。再生的石墨负极的比容量达到 $352.2\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 以及 400 次循环(0.2 C)后容量保持率为 81%,与商用石墨相当。

废旧电池负极材料中通常含有锂、钴、镍、锰等有价值金属杂质,其回收不仅提升了负极修复的经济性,也减少了环境负担。Chen 等^[105]提出了一种结合焦耳热闪蒸技术和稀酸处理的创新方法,即通过焦耳热效应产生的最高 2850 K 的瞬间高热处理结合酸浸处理快速分解负极中的电阻性杂质,同时回收废石墨阳极中的有价值金属。修复后的石墨保留了良好的石墨化特性,优化了层间间距,并在表面形成了有益的碳壳层,进一步增强了锂嵌入/脱嵌性能。实验结果显示,该技术回收的石墨在电化学性能上接近市场上的新型石墨阳极,表现出高初始比容量、优异倍率性能和出色的循环稳定性。

随着硅基负极材料的发展,其高比容量和较高的制造成本使其成为负极修复研究的重点。Chen 等^[106]利用 Si NP/RGO 复合材料 RGO 载体的焦耳热效应进行硅基负极材料的升级处理(见图 5f~图 5g)。仅施加 0.7 W 的电流即可获得 1800 K 的局部温度,实现将 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 的不规则硅颗粒重构成 10~15 nm 窄粒径分布,并均匀嵌入 RGO 中。作为负极材料,粒径优化后的材料表现出明显的电化学性能提升,在经过 100 次循环后仍能保持大于 $1200\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量。类似的技术同样适用于锡(Sn)、铝(Al)等其他高容量电池负极材料的优化升级。此类金属因较低的熔点(<1000 K),对温度控制极为敏感。合理的控制超快技术作用的强度和时间,对于获得理想的负极材料至关重要。例如,Sn NP/RGO 和 Al NP/RGO 的热冲击温度分别设置为 1550 K 和 1700 K,这与材料的熔点高低相匹配,确保了修复过程中材料的稳定性和性能提升。

综上所述,超快合成修复技术相对于传统修复方法,从时间效率、能量消耗、工艺复杂性以及环境影响等多方面表现了显著的优势。目前,基于超快合成修复技术的研究进展的总结及其与传统修复技术的多方面对比分别列于表 3 及表 4。焦耳热以及微波辅助方法是当前已广泛应用于电池材料修复

的超快合成技术。其原理在于迅速、高效的能量传递使反应物的温度在极短时间内剧增,从而实现电极材料的快速修复。能量传递过程既可以是直接的,也可以是间接的,具体取决于反应原料对超快技术的响应特性。例如,对以碳材料为核心的负极,其本身的焦耳热效应或者对微波的高响应性决定了能量直接传递的高效性。而对于正极材料的修复,多需要依靠碳材料(碳纸、碳毡等)作为能量传递的中

介。反应器的设计以及反应物的预成型措施对于确保能量的稳定均匀传递也起着关键作用。然而,目前在电池材料修复领域,关于其他超快合成技术/原理的研究仍较为稀缺,例如: 1) 微波、激光、火焰等超快技术作用下产生的二次粒子的协同效应; 2) 超快技术在反应前驱体上的空间选择性激发及其差异化效果; 3) 超快技术作用后的冷却/后处理因素对电池材料修复的影响等。

表 3 超快合成技术应用于电池材料回收的总结

Table 3 Summary of ultrafast synthesis methods for battery materials regeneration

Spent materials	(Ultrafast) Synthesis methods	Temperature & duration	Capacity/(mA·h·g ⁻¹)	Cycling performance	Ref.
LCO	Joule heating	1440 K, 8 s	133, 0.1 C	81%, 0.2 C, 300 cls.	[97]
LCO	Microwave assisted	1350 K, 300 s	141, 0.2 C	88%, 0.2 C, 300	[98]
LFP	High-temperature shock	1073 K, 20 s	152, 0.1 C	>99%, 2 C, 400 cls.	[99]
LCO	Flash Joule heating & solid-state sintering	2500 K, 0.3 s	142, 0.2 C	97%, 0.2 C, 100 cls.	[100]
LFP	High-temperature shock	993 K, 20 s	153, 0.1 C	98%, 1 C, 300 cls.	[101]
Graphite	Joule heating	2000 K, 0.1 s	320, 1 C	96%, 1 C, 500 cls.	[102]
Graphite	Joule heating	Max. 1900 K, 0.15 s	145, 0.1 C	92%, 0.2 C, 300 cls.	[103]
Graphite	Microwave assisted	1400 K, 30 s	352, 0.2 C	81%, 0.2 C, 400 cls.	[104]
Graphite	Joule heating	Max. 2850 K, 0.2 s	351, 0.2 C	77%, 0.5 C, 400 cls.	[105]
Si NP/RGO	Joule heating	1800 K, 30 s	1957, 200 mA·g ⁻¹	60%, 200 mA·g ⁻¹ , 100 cls.	[106]
Sn NP/RGO	Joule heating	1550 K, 30 s	~950, 100 mA·g ⁻¹	~63%, 100 mA·g ⁻¹ , 50 cls.	

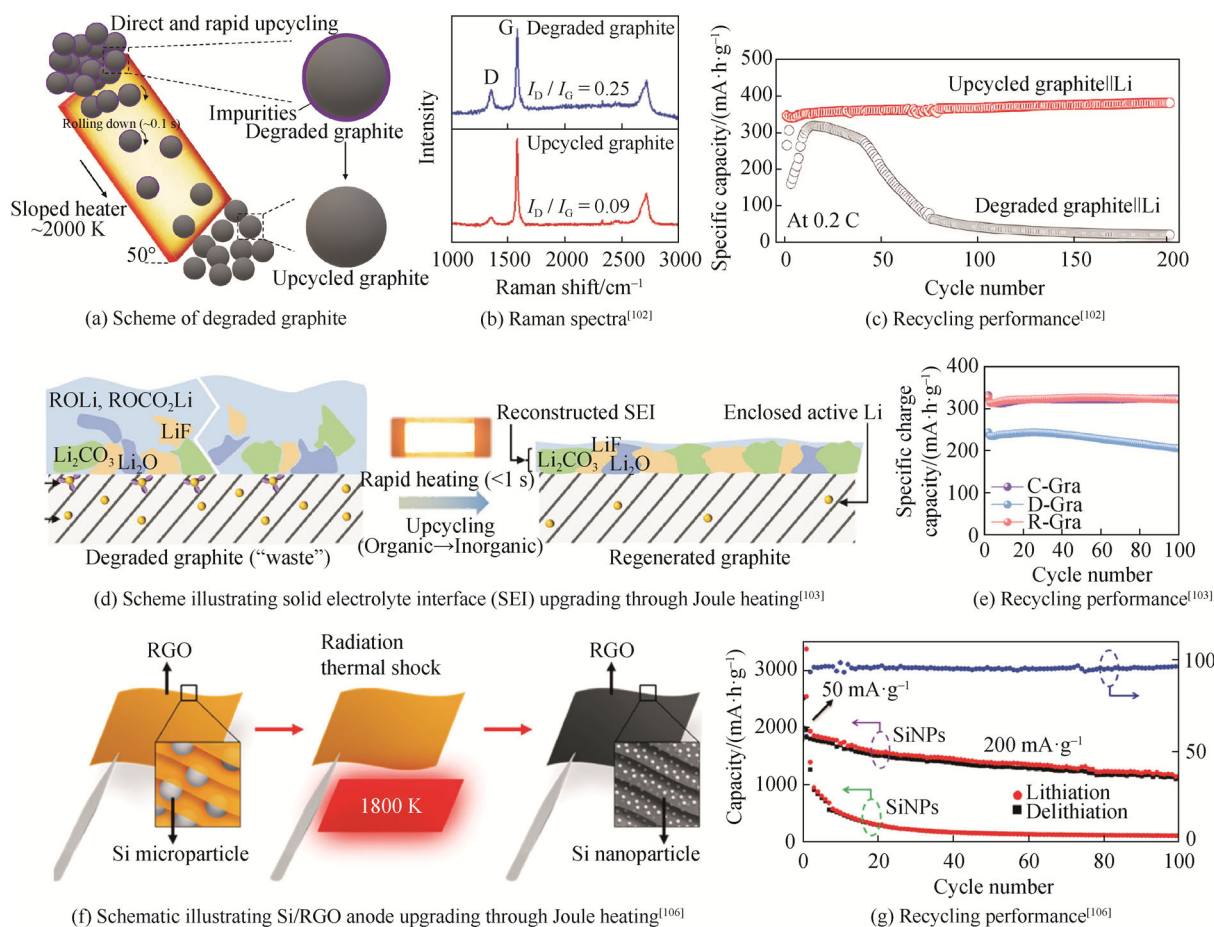


图 5 超快合成技术用于负极材料直接修复^[102-103, 106]

Fig. 5 Direct regeneration of LIBs anode materials through ultrafast synthesis methods^[102-103, 106]

表 4 不同电池修复技术的综合对比^[16–17,22]Table 4 Comprehensive comparison of different pathways of battery material direct regeneration^[16–17,22]

	SSR	HTR	ECR	ESR	CLR	USR
Time scale	Hours	Hours	Minutes	Hours	Minutes	Seconds
Energy consumption	Very high	High	Low	High	Medium	Low
Reactant utilization	High	Low	Medium	Very low	Low	Very high
Process complexity	Low	Medium	Very high	High	High	Low
Environmental concern	High	Medium	Low	High	Very high	Very low

4 挑战与展望

尽管超快合成技术在电池材料的修复中展现了显著的成果以及巨大的潜力，但在应用和推广过程中仍面临诸多挑战：

1) 工业规模化下精准控制难题：尽管超快合成技术在实验室规模上表现优异，但在大规模生产中仍面临挑战^[91, 106]。该技术需要在极短时间内实现均匀的能量输入，以保证反应的均匀性和产物的一致性。然而，实现这一目标不仅需要研发适用于工业化生产的先进设备，还需确保设备具有良好的均质性与稳定性。此外，对操作人员的技能要求也较高，进一步增加了工业应用的难度。

2) 反应适应范围和精细控制限制：超快合成技术的应用范围受限于反应体系的特性限制。例如，前驱体材料需要具备较高的反应活性和热稳定性，否则可能导致反应不均匀或生成非目标产物。另外，超快反应由于瞬态反应的特性，在精准控制反应过程和产物的微观结构仍面临巨大挑战。反应参数的微小变化可能显著影响最终合成结果，导致产品一致性和可预测性降低。对于复杂材料体系(如具有特定晶面取向的纳米颗粒、复杂多组分复合材料或表面功能化材料)，超快合成技术在灵活性和可调控性方面尚不及传统合成方法^[108]。如何在保证高效率与低能耗的前提下提升技术对多样化材料体系的适应性和控制精度，仍是该领域亟待解决的核心问题。

3) 基础研究的不足：尽管超快合成技术发展迅速，但受限于理论模型的局限性及实验数据的不足，目前对其反应机理和可预测性的理解尚不充分。特别是能量传递机制、反应动力学以及复杂材料体系中的微观结构演变规律，仍需进一步探索和建模。这些基础问题的解决将为超快合成的优化和推广提供理论支撑。

为应对上述挑战，人工智能与先进制造技术的发展将为超快合成技术带来颠覆性改变^[109–114]，具体包括但不限于：

1) 智能机器人和高通量反应系统的结合。以智能机器人为核心的高通量反应系统将是未来发展的重要趋势。通过这种系统，可以最大限度地消除人工操作带来的误差，实现精确的合成条件控制，从而提高反应的重复性和可靠性。这不仅将推动超快合成技术在实验室中的高效应用，还为其向工业化规模生产的转化提供了可行的技术示范，成为大规模生产过程中的关键技术支撑。

2) 机器学习和大语言模型的应用。基于大语言模型的机器学习方法将在材料设计和实验效率提升方面发挥重要作用。通过训练先进的机器学习算法，系统能够快速预测反应前驱体的适应性、识别最优工艺参数，并优化合成条件。此外，机器学习可以加强对复杂材料体系的调控能力，实现对新型材料的设计与优化，进而加速新材料的研发进程。

3) 超级计算机与复杂体系模拟的结合。超级计算机的发展为复杂体系模型的建立提供了强大的计算支持，特别是在不同超快技术作用下的能量传递原理的深入理解方面具有重要意义。超快反应的发生不仅限于对温度控制的精度与极限，更涉及能量源与反应物质之间的能量传递机制差异性，以及在反应过程中物质受激后可能产生的二次粒子间的协同效应。这些新的发现将极大地拓宽超快合成技术的应用边界，开辟更广阔的技术前景。

综合来看，超快合成技术的发展将显著提升新型高性能功能材料(如能源、催化等)、绿色化学与环境优化材料、高效药物合成与精准治疗材料，以及超级计算机与人工智能等领域的研究与生产效率，同时推动更加绿色、可持续和高效的技术创新。

5 总结

本文全面综述了电池材料回收修复与超快合成技术的发展背景、应用进展及面临的挑战。与传统方法相比，超快合成技术因其快速、高效和节能环保的优势，在电池材料领域取得了显著进展，并日益成为研究的焦点。同时，人工智能技术的迅速发展

展为深入揭示超快合成的作用机理、指导其研究方向以及提高其工业化应用的适应性提供了强有力的支持。展望未来, 随着绿色低碳技术的持续推进和对高效回收技术的迫切需求, 超快合成技术有望通过不断的创新和优化, 促进电池材料的回收利用和产业升级, 为新能源产业的可持续发展提供关键动力。

参考文献:

- [1] SCHREYER F, LUDERER G, RODRIGUES R, et al. Common but differentiated leadership: Strategies and challenges for carbon neutrality by 2050 across industrialized economies[J]. *Environ Res Lett*, 2020, 15(11): 114016.
- [2] JIANG J J, YE B, LIU J G. Research on the peak of CO₂ emissions in the developing world: Current progress and future prospect[J]. *Appl Energy*, 2019, 235: 186–203.
- [3] WANG R, WANG Q Z, YAO S L. Evaluation and difference analysis of regional energy efficiency in China under the carbon neutrality targets: Insights from DEA and Theil models[J]. *J Environ Manage*, 2021, 293: 112958.
- [4] WILLIAMS J H, DEBENEDICTIS A, GHANADAN R, et al. The technology path to deep greenhouse gas emissions cuts by 2050: The pivotal role of electricity[J]. *Science*, 2012, 335(6064): 53–59.
- [5] HOLECHEK J L, GELI H M E, SAWALHAH M N, et al. A global assessment: Can renewable energy replace fossil fuels by 2050?[J]. *Sustainability*, 2022, 14(8): 4792.
- [6] ALANNE K, SAARI A. Distributed energy generation and sustainable development[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2006, 10(6): 539–558.
- [7] CHOUDHURY S. Review of energy storage system technologies integration to microgrid: Types, control strategies, issues, and future prospects[J]. *J Energy Storage*, 2022, 48: 103966.
- [8] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 928–935.
- [9] ZHU Z X, JIANG T L, ALI M, et al. Rechargeable batteries for grid scale energy storage[J]. *Chem Rev*, 2022, 122(22): 16610–16751.
- [10] WU F X, MAIER J, YU Y. Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49(5): 1569–1614.
- [11] DUAN J, TANG X, DAI H F, et al. Building safe lithium-ion batteries for electric vehicles: A review[J]. *Electrochem Energy Rev*, 2020, 3(1): 1–42.
- [12] QU X, ZHANG B L, ZHAO J J, et al. Salt-thermal methods for recycling and regenerating spent lithium-ion batteries: A review[J]. *Green Chem*, 2023, 25(8): 2992–3015.
- [13] MA X T, CHEN M Y, ZHENG Z F, et al. Recycled cathode materials enabled superior performance for lithium-ion batteries[J]. *Joule*, 2021, 5(11): 2955–2970.
- [14] HARPER G, SOMMERVILLE R, KENDRICK E, et al. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles[J]. *Nature*, 2019, 575(7781): 75–86.
- [15] ZHOU J H, ZHOU X, YU W H, et al. Towards greener recycling: Direct repair of cathode materials in spent lithium-ion batteries[J]. *Electrochem Energy Rev*, 2024, 7(1): 13.
- [16] WANG J X, MA J, ZHUANG Z F, et al. Toward direct regeneration of spent lithium-ion batteries: A next-generation recycling method[J]. *Chem Rev*, 2024, 124(5): 2839–2887.
- [17] FAN E S, LI L, WANG Z P, et al. Sustainable recycling technology for Li-ion batteries and beyond: Challenges and future prospects[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(14): 7020–7063.
- [18] JENA K K, ALFANTAZI A, MAYYAS A T. Comprehensive review on concept and recycling evolution of lithium-ion batteries (LIBs)[J]. *Energy Fuels*, 2021, 35(22): 18257–18284.
- [19] XU P P, TAN D H S, JIAO B L, et al. A materials perspective on direct recycling of lithium-ion batteries: Principles, challenges and opportunities[J]. *Adv Funct Materials*, 2023, 33(14): 2213168.
- [20] YU L, BAI Y C, BELHAROUAK I. Recycling of lithium-ion batteries via electrochemical recovery: A mini-review[J]. *Batteries*, 2024, 10(10): 337.
- [21] WU X X, JI G J, WANG J X, et al. Toward sustainable all solid-state Li-metal batteries: Perspectives on battery technology and recycling processes[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(51): e2301540.
- [22] HUANG G H, LENG Y, YIN Y C, et al. Perspectives on ultrafast, precise synthesis and regeneration of advanced battery materials[J]. *Energy Fuels*, 2024, 38(15): 13722–13736.
- [23] WANG C W, PING W W, BAI Q, et al. A general method to synthesize and sinter bulk ceramics in seconds[J]. *Science*, 2020, 368(6490): 521–526.
- [24] SONG J Y, KIM C, KIM M, et al. Generation of high-density nanoparticles in the carbothermal shock method[J]. *Sci Adv*, 2021, 7(48): eabk2984.
- [25] ZHU W, ZHANG J C, LUO J W, et al. Ultrafast non-equilibrium synthesis of cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(2): e2208974.
- [26] HU X S, ZUO D X, CHENG S R, et al. Ultrafast materials synthesis and manufacturing techniques for emerging energy and environmental applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2023, 52(3): 1103–1128.
- [27] VETTER J, NOVÁK P, WAGNER M R, et al. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2005, 147(1–2): 269–281.
- [28] HAN X B, LU L G, ZHENG Y J, et al. A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle[J]. *eTransportation*, 2019, 1: 100005.
- [29] EDGE J S, O’KANE S, PROSSER R, et al. Lithium ion battery degradation: What you need to know[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, 23(14): 8200–8221.
- [30] YE H, ZHANG Y, YIN Y X, et al. An outlook on low-volume-change lithium metal anodes for long-life batteries[J]. *ACS Cent Sci*, 2020, 6(5): 661–671.
- [31] JIANG M, DANILOV D L, EICHEL R A, et al. A review of degradation mechanisms and recent achievements for Ni-rich cathode-based Li-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(48): 2103005.
- [32] BIRKL C R, ROBERTS M R, MCTURK E, et al. Degradation diagnostics for lithium ion cells[J]. *J Power Sources*, 2017, 341: 373–386.
- [33] KIM J H, WOO S C, PARK M S, et al. Capacity fading mechanism of LiFePO₄-based lithium secondary batteries for stationary energy storage[J]. *J Power Sources*, 2013, 229: 190–197.
- [34] NIE H H, XU L, SONG D W, et al. LiCoO₂: Recycling from spent batteries and regeneration with solid state synthesis[J]. *Green Chem*, 2015, 17(2): 1276–1280.
- [35] SHI Y, CHEN G, CHEN Z. Effective regeneration of LiCoO₂ from

- spent lithium-ion batteries: A direct approach towards high-performance active particles[J]. *Green Chem*, 2018, 20(4): 851–862.
- [36] LIANG Q, YUE H F, WANG S F, et al. Recycling and crystal regeneration of commercial used LiFePO_4 cathode materials[J]. *Electrochim Acta*, 2020, 330: 135323.
- [37] JI G J, WANG J X, LIANG Z, et al. Direct regeneration of degraded lithium-ion battery cathodes with a multifunctional organic lithium salt[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 584.
- [38] YANG X, ZHANG Y J, XIAO J, et al. Restoring surface defect crystal of Li-lacking $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ material particles toward more efficient recycling of lithium-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2021, 9(50): 16997–17006.
- [39] FAN M, CHANG X, GUO Y J, et al. Increased residual lithium compounds guided design for green recycling of spent lithium-ion cathodes[J]. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(3): 1461–1468.
- [40] HUO H Y, LUO J, THANGADURAI V, et al. Li_2CO_3 : A critical issue for developing solid garnet batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(1): 252–262.
- [41] CHI Z X, LI J, WANG L H, et al. Direct regeneration method of spent $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials via surface lithium residues[J]. *Green Chem*, 2021, 23(22): 9099–9108.
- [42] WU J W, LIN J, FAN E S, et al. Sustainable regeneration of high-performance $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{CoO}_2$ from cathode materials in spent lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4(3): 2607–2615.
- [43] ZHOU S Y, FEI Z T, MENG Q, et al. Collaborative regeneration of structural evolution for high-performance of LiCoO_2 materials from spent lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4(11): 12677–12687.
- [44] XU P P, YANG Z Z, YU X L, et al. Design and optimization of the direct recycling of spent Li-ion battery cathode materials[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2021, 9(12): 4543–4553.
- [45] XU P P, DAI Q, GAO H P, et al. Efficient direct recycling of lithium-ion battery cathodes by targeted healing[J]. *Joule*, 2020, 4(12): 2609–2626.
- [46] JING Q K, ZHANG J L, LIU Y B, et al. Direct regeneration of spent LiFePO_4 cathode material by a green and efficient one-step hydrothermal method[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2020, 8(48): 17622–17628.
- [47] ZHANG L G, XU Z M, HE Z. Electrochemical relithiation for direct regeneration of LiCoO_2 materials from spent lithium-ion battery electrodes[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2020, 8(31): 11596–11605.
- [48] WANG T, YU X S, FAN M, et al. Direct regeneration of spent LiFePO_4 via a graphite prelithiation strategy[J]. *Chem Commun*, 2019, 56(2): 245–248.
- [49] YANG H M, DENG B W, JING X Y, et al. Direct recovery of degraded LiCoO_2 cathode material from spent lithium-ion batteries: Efficient impurity removal toward practical applications[J]. *Waste Manag*, 2021, 129: 85–94.
- [50] YANG J, WANG W Y, YANG H M, et al. One-pot compositional and structural regeneration of degraded LiCoO_2 for directly reusing it as a high-performance lithium-ion battery cathode[J]. *Green Chem*, 2020, 22(19): 6489–6496.
- [51] QIN Z Y, WEN Z X, XU Y F, et al. A ternary molten salt approach for direct regeneration of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode[J]. *Small*, 2022, 18(43): e2106719.
- [52] MA J, WANG J X, JIA K, et al. Adaptable eutectic salt for the direct recycling of highly degraded layer cathodes[J]. *J Am Chem Soc*, 2022, 144(44): 20306–20314.
- [53] JI H C, WANG J X, QU H T, et al. Closed-loop direct upcycling of spent Ni-rich layered cathodes into high-voltage cathode materials[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(36): e2407029.
- [54] GANTER M J, LANDI B J, BABBITT C W, et al. Cathode refunctionalization as a lithium ion battery recycling alternative[J]. *J Power Sources*, 2014, 256: 274–280.
- [55] YANG D, FANG Z, JI Y S, et al. A room-temperature lithium-restocking strategy for the direct reuse of degraded LiFePO_4 electrodes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(49): e202409929.
- [56] WANG J X, JI H C, LI J F, et al. Direct recycling of spent cathode material at ambient conditions via spontaneous lithiation[J]. *Nat Sustain*, 2024, 7: 1283–1293.
- [57] XU M L, WU C, YE L, et al. Direct regeneration of spent LiCoO_2 black mass based on fluorenone-mediated lithium supplementation and energy-saving structural restoration[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(26): 2401197.
- [58] SHI R Y, ZHENG N Z, JI H C, et al. Homogeneous repair of highly degraded Ni-rich cathode material with spent lithium anode[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(13): e2311553.
- [59] WANG T, LUO H M, BAI Y C, et al. Direct recycling of spent NCM cathodes through ionothermal lithiation[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(30): 2001204.
- [60] SU X, WU Q L, LI J C, et al. Silicon-based nanomaterials for lithium-ion batteries: A review[J]. *Adv Energy Mater*, 2014, 4(1): 1300882.
- [61] XIAO X C, ZHOU W D, KIM Y, et al. Regulated breathing effect of silicon negative electrode for dramatically enhanced performance of Li-ion battery[J]. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(9): 1426–1433.
- [62] LIU W, LI H J, JIN J L, et al. Synergy of epoxy chemical tethers and defect-free graphene in enabling stable lithium cycling of silicon nanoparticles[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(46): 16590–16600.
- [63] QIAO Y, ZHAO H P, SHEN Y L, et al. Recycling of graphite anode from spent lithium-ion batteries: Advances and perspectives[J]. *EcoMat*, 2023, 5(4): e12321.
- [64] AGUBRA V, FERGUS J. Lithium ion battery anode aging mechanisms[J]. *Materials*, 2013, 6(4): 1310–1325.
- [65] LI C, LIANG Z Y, LI Z Z, et al. Self-assembly monolayer inspired stable artificial solid electrolyte interphase design for next-generation lithium metal batteries[J]. *Nano Lett*, 2023, 23(9): 4014–4022.
- [66] YANG L, MU Y B, ZOU L F, et al. *In situ* formation of stable dual-layer solid electrolyte interphase for enhanced stability and cycle life in all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Nano Lett*, 2024, 24(42): 13162–13171.
- [67] PALACÍN M R, DE GUIBERT A. Why do batteries fail?[J]. *Science*, 2016, 351(6273): 1253292.
- [68] KOLESHNIKOV A, KOLEK M, DOHMANN J F, et al. Galvanic corrosion of lithium-powder-based electrodes[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(15): 2000017.
- [69] GUO Y, LI F, ZHU H C, et al. Leaching lithium from the anode electrode materials of spent lithium-ion batteries by hydrochloric acid (HCl)[J]. *Waste Manag*, 2016, 51: 227–233.
- [70] SABISCH J E C, ANAPOLSKY A, LIU G, et al. Evaluation of using pre-lithiated graphite from recycled Li-ion batteries for new LiB anodes[J]. *Resour Conserv Recycl*, 2018, 129: 129–134.
- [71] DONG Q, YAO Y G, CHENG S C, et al. Programmable heating and

- quenching for efficient thermochemical synthesis[J]. *Nature*, 2022, 605: 470–476.
- [72] YAO Y G, HUANG Z N, XIE P F, et al. Carbothermal shock synthesis of high-entropy-alloy nanoparticles[J]. *Science*, 2018, 359(6383): 1489–1494.
- [73] ZUO D X, YANG L, ZOU Z Y, et al. Ultrafast synthesis of NASICON solid electrolytes for sodium-metal batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(37): 2301540.
- [74] QIAO Y, CHEN C J, LIU Y, et al. Continuous fly-through high-temperature synthesis of nanocatalysts[J]. *Nano Lett*, 2021, 21(11): 4517–4523.
- [75] MALINAUSKAS M, ŽUKAUSKAS A, HASEGAWA S, et al. Ultrafast laser processing of materials: From science to industry[J]. *Light Sci Appl*, 2016, 5(8): e16133.
- [76] ZENG H B, DU X W, SINGH S C, et al. Nanomaterials *via* laser ablation/irradiation in liquid: A review[J]. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(7): 1333–1353.
- [77] PENG Y D, CAO J Y, SHA Y, et al. Laser solid-phase synthesis of single-atom catalysts[J]. *Light Sci Appl*, 2021, 10(1): 168.
- [78] CHEN W Y, SALVATIERRA R V, REN M Q, et al. Laser-induced silicon oxide for anode-free lithium metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(33): e2002850.
- [79] KUMAR A, KUANG Y, LIANG Z, et al. Microwave chemistry, recent advancements, and eco-friendly microwave-assisted synthesis of nanoarchitectures and their applications: A review[J]. *Mater Today Nano*, 2020, 11: 100076.
- [80] QIAO H Y, SARAY M T, WANG X Z, et al. Scalable synthesis of high entropy alloy nanoparticles by microwave heating[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(9): 14928–14937.
- [81] CHEN S J, NIE L, HU X C, et al. Ultrafast sintering for ceramic-based all-solid-state lithium-metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(33): 2200430.
- [82] CHEN Q, MA T T, WANG F F, et al. Rapid microwave-annealing process of hybrid perovskites to eliminate miscellaneous phase for high performance photovoltaics[J]. *Adv Sci*, 2020, 7(12): 2000480.
- [83] MEIERHOFER F, FRITSCHING U. Synthesis of metal oxide nanoparticles in flame sprays: Review on process technology, modeling, and diagnostics[J]. *Energy Fuels*, 2021, 35(7): 5495–5537.
- [84] ZHANG J N, MULDOON V L, DENG S L. Accelerated synthesis of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ cathode materials using flame-assisted spray pyrolysis and additives[J]. *J Power Sources*, 2022, 528: 231244.
- [85] SELLMANN J, WOLLNY P, BAIK S J, et al. LES of nanoparticle synthesis in the spraysyn burner: A comparison against experiments[J]. *Powder Technol*, 2022, 404: 117466.
- [86] CHEN G J, CHEN Z T, WEN D, et al. Transdermal cold atmospheric plasma-mediated immune checkpoint blockade therapy[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2020, 117(7): 3687–3692.
- [87] SÁNCHEZ S, HUA X, GÜNZLER A, et al. Flash infrared pulse time control of perovskite crystal nucleation and growth from solution[J]. *Cryst Growth Des*, 2020, 20(2): 670–679.
- [88] NIETHER C, FAURE S, BORDET A, et al. Improved water electrolysis using magnetic heating of FeC–Ni core–shell nanoparticles[J]. *Nat Energy*, 2018, 3: 476–483.
- [89] KIM D H, CHA J H, SHIM G, et al. Flash-thermochemical engineering of phase and surface activity on metal oxides[J]. *Chem*, 2022, 8(4): 1014–1033.
- [90] CHUNG W H, PARK S H, JOO S J, et al. UV-assisted flash light welding process to fabricate silver nanowire/graphene on a PET substrate for transparent electrodes[J]. *Nano Res*, 2018, 11(4): 2190–2203.
- [91] CHOI C H, SHIN J, EDDY L, et al. Flash-within-flash synthesis of gram-scale solid-state materials[J]. *Nat Chem*, 2024, 16(11): 1831–1837.
- [92] DENG B, WANG Z, CHEN W Y, et al. Phase controlled synthesis of transition metal carbide nanocrystals by ultrafast flash Joule heating[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 262.
- [93] FENG Y T, YANG L, YAN Z H, et al. Discovery of high entropy garnet solid-state electrolytes *via* ultrafast synthesis[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 63: 103053.
- [94] ZHENG X L, GAO X, VILÁ R A, et al. Hydrogen-substituted graphdiyne-assisted ultrafast sparking synthesis of metastable nanomaterials[J]. *Nat Nanotechnol*, 2023, 18(2): 153–159.
- [95] SONG Z J, LIU Y H, GUO Z X, et al. Ultrafast synthesis of large-sized and conductive $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ simultaneously approaches high tap density, rate and cycling capability[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(18): 2313998.
- [96] BAI J M, SUN W H, ZHAO J Q, et al. Kinetic pathways templated by low-temperature intermediates during solid-state synthesis of layered oxides[J]. *Chem Mater*, 2020, 32(23): 9906–9913.
- [97] YIN Y C, LI C, HU X S, et al. Rapid, direct regeneration of spent LiCoO_2 cathodes for Li-ion batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2023, 8(7): 3005–3012.
- [98] HU X S, YIN Y C, LI C, et al. Microwave-accelerated direct regeneration of LiCoO_2 cathodes for Li-ion batteries[J]. *Sci China Chem*, 2024, 67(7): 2181–2189.
- [99] ZHENG S H, WANG X T, GU Z Y, et al. Direct and rapid regeneration of spent LiFePO_4 cathodes *via* a high-temperature shock strategy[J]. *J Power Sources*, 2023, 587: 233697.
- [100] CHEN W Y, CHENG Y, CHEN J H, et al. Nondestructive flash cathode recycling[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 6250.
- [101] GUO Y Q, YAO Y G, GUO C, et al. Atomistic observation and transient reordering of antisite Li/Fe defects toward sustainable LiFePO_4 [J]. *Energy Environ Sci*, 2024, 17(20): 7749–7761.
- [102] LI T Y, TAO L, XU L, et al. Direct and rapid high-temperature upcycling of degraded graphite[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(43): 2302951.
- [103] JI Y S, ZHANG H, YANG D, et al. Regenerated graphite electrodes with reconstructed solid electrolyte interface and enclosed active lithium toward >100% initial coulombic efficiency[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(19): e2312548.
- [104] SHAN M H, XU S C, CAO Y T, et al. Rapid regeneration of graphite anodes *via* self-induced microwave plasma[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(48): 2411834.
- [105] CHEN W Y, SALVATIERRA R V, LI J T, et al. Flash recycling of graphite anodes[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(8): e2207303.
- [106] CHEN Y N, LI Y J, WANG Y B, et al. Rapid, *in situ* synthesis of high capacity battery anodes through high temperature radiation-based thermal shock[J]. *Nano Lett*, 2016, 16(9): 5553–5558.
- [107] EDDY L, LUONG D X, BECKHAM J L, et al. Automated laboratory kilogram-scale graphene production from coal[J]. *Small Methods*, 2024, 8(3): e2301144.
- [108] YIN Y C, LI Y, HU X S, et al. Ultrafast, *in situ* transformation of a protective layer on lithium-rich manganese-based layered oxides for high-performance Li-ion batteries[J]. *Green Chem*, 2024, 26(17): 2181–2189.

- 9346–9356.
- [109] SHEN Z H, LIU H X, SHEN Y, et al. Machine learning in energy storage materials[J]. *Interdiscip Mater*, 2022, 1(2): 175–195.
- [110] XU L, TANG S, CHENG Y, et al. Interfaces in solid-state lithium batteries[J]. *Joule*, 2018, 2(10): 1991–2015.
- [111] LI J, ZHOU M S, WU H H, et al. Machine learning-assisted property prediction of solid-state electrolyte[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(20): 2304480.
- [112] GUO N L, CHEN S H, TAO J, et al. Semi-supervised learning for explainable few-shot battery lifetime prediction[J]. *Joule*, 2024, 8(6): 1820–1836.
- [113] ZHAO S, CHEN S H, ZHOU J Y, et al. Potential to transform words to Watts with large language models in battery research[J]. *Cell Rep Phys Sci*, 2024, 5(3): 101844.
- [114] ZHANG Q, SOHAM D, LIANG Z, et al. Advances in wearable energy storage and harvesting systems[J]. *Med-X*, 2025, 3(1): 3.

Ultra-Fast and Precise Regeneration of Electrode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries

LIU Hang¹, LI Boyue¹, HU Xueshan^{1,2}, ZOU Zhi¹, WAN Jiayu¹

(1. Future Battery Research Center, Global Institute of Future Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. Centre for Ionics University of Malaya, Department of Physics, Faculty of Science, University of Malaya, Kuala Lumpur 50603, Malaysia)

Extended Abstract

The pursuit of carbon neutrality has become one of global priorities, requiring the widespread adoption of electrification technologies across various sectors, including transportation, industrial processes, and residential applications. A critical factor in this transition is the integration of distributed energy systems that harness renewable energy sources, such as solar, wind, and hydroelectric power. These intermittent energy sources necessitate advanced energy storage systems to ensure a continuous and efficient energy supply. Among the various energy storage technologies under investigation, lithium-ion batteries (LIBs) have emerged as the most widely applied due to their high energy density, long cycle life, and scalability. However, the rapid growth in LIB ownership and demand has led to concerns about resource scarcity and the environmental pollution caused by spent batteries. Traditional recycling methods, such as pyrometallurgy and hydrometallurgy, although mature and widely used, suffer from several disadvantages, including high energy consumption, substantial pollution, lengthy processing times, and high costs. These limitations make them unsuitable for meeting the modern industry's demands for efficiency, economic viability, and environmental sustainability. Therefore, there is an urgent need to develop rapid, efficient, and environmentally friendly direct repair methods for battery materials.

This review begins by examining the failure mechanisms of electrode materials and extends to the current advancements in electrode material repair methods. The failure mechanisms can be broadly categorized into active material degradation and interface reaction failures. Cathode materials, due to their higher recovery value, have attracted significant attention and research. The main recovery methods for cathode materials include solid-state sintering regeneration (SSR), hydrothermal regeneration (HTR), electrochemical regeneration (ECR), eutectic salt regeneration (ESR), and chemical lithiation regeneration (CLR). Among these, solid-state sintering and hydrothermal regeneration are the most technologically mature, with the highest industrial potential. However, both methods still require prolonged high-energy input, raising concerns regarding their economic and environmental sustainability. On the other hand, anode material recycling, driven more by the need to extract valuable metals than by economic incentives, primarily focuses on upgrading waste materials.

Compared to traditional synthesis techniques, which suffer from high energy consumption and inefficiency, ultra-fast synthesis technology can instantaneously release large amounts of energy to quickly initiate chemical reactions. After the reaction is completed, energy input can be rapidly withdrawn to facilitate efficient cooling. This technology has attracted increasing attention in the materials synthesis field due to its efficiency and low energy consumption. The review then summarizes representative methods, including Joule heating, laser-assisted techniques, and microwave-assisted techniques, discussing their advantages, disadvantages, and applicability. It also analyzes the thermodynamic and kinetic differences between ultra-fast and traditional synthesis methods, emphasizing how ultra-fast synthesis breaks through conventional limitations by combining ultra-high temperatures with instantaneous reaction times. This approach provides new pathways for the novel synthesis of advanced functional materials, such as energy materials, high-performance catalysts and high-strength metal materials.

Ultra-fast synthesis, with its low energy consumption and high efficiency, is rapidly becoming a critical breakthrough in the field of electrode material repair and regeneration. This review comprehensively outlines recent advancements in ultra-fast synthesis for both cathode and anode materials. Ultra-fast synthesis has successfully facilitated the regeneration of electrode materials such as LiCoO₂ (LCO), LiFePO₄ (LFP), LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O₂ (NCM), graphite anodes, and silicon-based anodes. Despite the promising progress, challenges remain in scaling up ultra-fast synthesis for industrial applications. Precise control over energy input and product quality uniformity is crucial for industrial implementation. Moreover, the adaptation of ultra-fast synthesis to various material systems and a deeper understanding of the reaction mechanisms are ongoing research topics. The rapid development of artificial intelligence (AI) offers new opportunities for integrating AI into ultra-fast synthesis, enabling better process optimization and outcome prediction. In conclusion, ultra-fast synthesis represents a revolutionary approach in battery material repair and regeneration, offering a promising

alternative to traditional recycling methods and supporting the transition towards a more sustainable energy future.

Summary and prospects This review comprehensively summarizes the development background, application progress, and challenges faced in the recycling and repair of battery materials, with a focus on ultra-fast synthesis technology. Compared to traditional methods, ultra-fast synthesis has made significant advancements in the field of battery materials due to its speed, efficiency, and environmental sustainability. It has increasingly become the focal point of research. Meanwhile, the rapid development of artificial intelligence technology has provided strong support for deepening the understanding of the mechanisms behind ultra-fast synthesis, guiding its research direction, and improving its adaptability for industrial applications. Looking ahead, with the continued advancement of green low-carbon technologies and the growing demand for efficient recycling techniques, ultra-fast synthesis is expected to play a crucial role in promoting the recycling and utilization of battery materials, driving industrial upgrades, and providing key momentum for the sustainable development of the new energy industry through continuous innovation and optimization.

Keywords lithium-ion batteries; electrode material; battery regeneration; ultra-fast synthesis