引用格式：王浩，安亚斌，刘洋，等.锂离子储能器件的负极预锂化技术研究进展[J].材料工程，2026，54(6)：115-129.
WANG Hao，AN Yabin，LIU Yang，et al.Research progress in anode prelithiation techniques for lithium-ion energy storage devices[J].Journal of Materials Engineering，2026，54(6)：115-129.

锂离子储能器件的负极预锂化技术研究进展

王 浩[1,2]，安亚斌[3,4*]，刘 洋[1,2]，张 熊[3,4]，徐建伟[1,2]，孙现众[3,4]
（1 北京绿发中科锂电容科技有限公司，北京 100010；2 中国绿发投资集团有限公司，北京 100020；
3 中国科学院电工研究所 高密度电磁动力与系统全国重点实验室，北京 100190；
4 齐鲁中科电工先进电磁驱动技术研究院 山东省先进电磁变换技术重点实验室，济南 250013）

摘要：在“双碳”目标驱动能源结构转型的背景下，市场对高性能电化学储能系统的需求激增。锂离子储能器件凭借锂元素低原子量和低电极电势的优势，展现出显著高于其他体系的能量密度，已成为现代能源体系的核心支撑。然而，其能量密度与循环寿命仍难以满足日益增长的应用需求，其核心制约因素在于负极材料的活性锂不可逆损失。预锂化技术通过引入额外锂源实现活性锂的精准调控，可显著提高储能器件的首次库仑效率，解决高容量材料的应用瓶颈；通过补偿循环过程中的锂损耗，提升循环寿命；并可有效调控负极电位窗口，确保特殊器件稳定运行，提高单体能量密度。本文系统评述了近年来接触预锂化、电化学预锂化及化学预锂化三种典型负极预锂化技术的原理与特征。从操作方法、预锂化速度与精度、残留物控制、活性锂利用率等核心参数出发，对比分析了各类技术对储能器件首次库仑效率、循环寿命、倍率性能及能量密度的改善效果。结合工业兼容性、实施难度、成本效益与经济性平衡，深入评估了各类技术的产业化潜力与现存问题，并总结了已实现的工业应用案例。从工程化应用视角归纳了技术优缺点，针对当前局限性展望了负极预锂化技术的未来发展趋势与研究方向，旨在为商业化技术开发提供理论指导。

关键词：锂离子；储能器件；负极预锂化；库仑效率；锂金属粉末；锂合金；电化学预锂化；化学预锂化
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2025.000365 **CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2025.000365
中图分类号：TB332；TM911 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-4381(2026)06-0115-15

Research progress in anode prelithiation techniques for lithium-ion energy storage devices

WANG Hao[1,2]，AN Yabin[3,4*]，LIU Yang[1,2]，ZHANG Xiong[3,4]，XU Jianwei[1,2]，SUN Xianzhong[3,4]
（1 Beijing Green Development Lithium-ion Capacitors Technology Co.，LTD.，Beijing 100010，China；2 China Green Development Investment Group Co.，Ltd.，Beijing 100020，China；3 State Key Laboratory of High Density Electromagnetic Power and Systems，Institute of Electrical Engineering，Chinese Academy of Sciences，Beijing 100190，China；4 Shandong Key Laboratory of Advanced Electromagnetic Conversion Technology，Institute of Electrical Engineering and Advanced Electromagnetic Drive Technology，Qilu Zhongke，Jinan 250013，China）

Abstract：Driven by the “dual-carbon” strategy，which accelerates energy structure transformation，the market demand for high-performance electrochemical energy storage systems has surged significantly. Lithium-ion energy storage devices，leveraging the low atomic weight and low electrode potential of lithium，exhibit substantially higher energy density than other systems and have become a core pillar of modern energy infrastructure. However，their energy density and cycle life still struggle to meet the escalating application requirements，with the irreversible loss of active lithium in anode materials constituting the primary constraint. Prelithiation technology addresses this by introducing an additional lithium source to regulate active lithium precisely，significantly enhancing initial coulombic efficiency and overcoming the application bottleneck of high-capacity materials. Furthermore，it compensates for lithium

loss during cycling to extend cycle life and effectively modulates the anode potential window, ensuring stable operation of specialized devices while increasing single-cell energy density. This review systematically summarizes the principles and characteristics of three representative anode prelithiation techniques developed in recent years, including contact prelithiation, electrochemical prelithiation, and chemical prelithiation. It comparatively analyzes the improvements these techniques impart on key energy storage device parameters (initial Coulombic efficiency, cycle life, rate capability, and energy density) based on core operational metrics, including methodology, prelithiation speed and precision, residue control, and active lithium utilization. Considering industrial compatibility, implementation complexity, cost-effectiveness, and economic balance, the review critically assesses the industrial potential and existing challenges of each technique, summarizing realized industrial application cases. From an engineering application perspective, it synthesizes the technical advantages and disadvantages, outlines future development trends and research directions to address current limitations, and aims to provide theoretical guidance for commercial technology advancement.

Key words: lithium ion; energy storage device; anode prelithiation; coulombic efficiency; lithium metal powder; lithium alloy; electrochemical prelithiation; chemical prelithiation

在“双碳”战略目标的推动下，国内能源结构加速转型，风电、光伏等可再生能源并网规模持续扩大，电动汽车快速普及[1-3]。这一趋势对高能量密度、长寿命、高安全性的储能系统提出了更高要求。在多种储能技术中，锂离子储能器件凭借其负极材料极低的相对原子质量(6.94 g/mol)和标准电极电位(−3.04 V *vs.* SHE)，能够实现更高的单位质量电荷存储能力，因而具有显著优于其他储能体系的能量密度[4-6]。因此，锂离子器件广泛应用于电动汽车、便携式电子设备及大型储能场景，成为现代能源体系的重要支撑[7-9]。然而，其实际应用仍面临能量密度与循环寿命难以满足日益增长需求的挑战，其中负极材料的活性锂损失是关键技术障碍之一[10-12]。

锂离子电池负极材料主要分为三类：插层型[13](如石墨、软炭、硬碳)、合金型[14-15](如硅基、锡基、磷基材料)和转化反应型[16](如过渡金属氧化物Fe_2O_3、Co_3O_4及硫化物FeS_2、MoS_2等)。对于传统插层型负极，首次充电过程中固体电解质界面膜(SEI)的形成、潜在滥用引发的副反应以及锂沉积，会导致活性锂损失，进而引起负极电位正移、内阻增大、极化加剧和电解质分解加速，严重影响电池的循环稳定性与寿命[17-20]。新一代高比容量负极材料(如合金型和转化型)虽然理论容量高，但首次不可逆容量损失问题更为严重。以硅碳负极为例，其首次库仑效率通常仅为70%～85%，显著低于商业石墨材料的90%～93%；部分转化型材料的(initial Coulombic efficiency，ICE)甚至低于60%[21-25]。此外，充放电过程中显著的体积变化会导致颗粒破碎，并在新暴露的活性表面持续形成SEI膜，引发持续的不可逆锂损失[26-28]。这种锂损失不仅降低首次库仑效率，还会导致负极电位上升、内阻增大、电解质分解加剧，从而损害循环稳定性和能量输出。值得注意的是，在一些正负极均不含锂源的新型储能系统(如锂离子电容器、锂离子-硫电池)中，若负极未进行预锂化处理，器件将因缺乏锂源而无法正常工作[29-31]。因此，无论是提升高能量密度负极材料的性能，还是开发新型储能器件，活性锂损失都是制约能量密度与循环寿命提升的关键瓶颈[32-34]。

为解决上述问题，可在电池正常工作前向负极引入补偿性锂源(预锂化)，以提高ICE、减少初始锂损失、延缓负极极化，从而提升储能器件性能[35-37]。研究表明，合理的预锂化可将硅基负极的ICE提升至90%以上，并改善其结构稳定性和循环寿命[38-40]。在锂离子电容器和锂离子-硫电池中，预锂化不仅为器件启动提供锂源，更能调控负极电位，优化正负极电势匹配，提升整体能量密度与稳定性[41-43]。鉴于这些优势，预锂化技术已成为开发高性能锂离子储能器件的重要方法，并受到越来越多的关注[44-46]。

依据补偿锂源在锂离子电池中的位置，预锂化技术可将其大致分为负极预锂化、正极预锂化和电解质预锂化三类。其中，负极预锂化指预先在负极活性材料中引入额外锂源，直接补充负极的活性锂含量(图1(a))。正极预锂化和电解质预锂化则通常通过在正极材料或电解质中添加富锂添加剂实现，这些添加剂在电池首次充电过程中分解，释放额外锂离子并迁移至负极。在这些技术中，负极预锂化技术发展最早、技术路线最多、成熟度最高，且最接近大规模商用，近年来获得广泛关注(图1(b))。

典型的负极预锂化技术根据实施方法不同可分

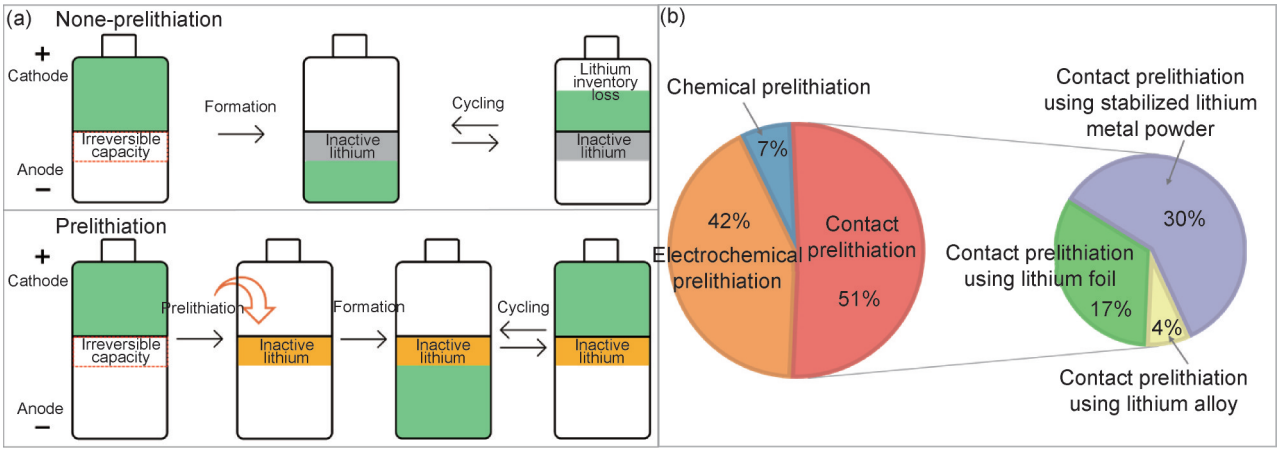


图 1　负极预锂化及其研究方向

(a)负极预锂化示意图;(b)各类负极预锂化工艺及其在文献中的出版比例(数据收集 Web of Science,截至 2025 年 7 月)

Fig.1　Anode prelithiation and its research trends

(a)schematic diagram of anode prelithiation;(b)publication proportion of various anode prelithiation processes in the literature (data were collected from Web of Science,up to July 2025)

为接触锂化法、电化学预锂化法和化学预锂化。接触预锂化是将锂源(如锂箔、钝化锂粉、锂合金)与负极直接接触,使活性锂自发进入负极完成预锂化。电化学预锂化则通过构建负极与锂源(通常为锂箔)的电化学系统,在外部电流驱动下将锂离子从锂源转移至负极。含锂溶液预锂化法是将负极浸入含稳定锂离子源且具有强还原性的有机溶液(如萘基锂、联苯锂等),溶液中的锂离子自发嵌入或合金化到电极材料中实现预锂化。

本文将系统总结上述三种负极预锂化方法并在预锂化原理、操作方法、预锂化速度与精度、残留物控制、活性锂利用率及其对器件首次效率、循环寿命、倍率性能的影响等方面的最新研究进展,深入比较分析其技术特征与优缺点,并评估其对储能器件关键性能指标的改善效果。在此基础上,结合不同预锂化方法的实现难度、工业兼容性、成本与效率等特点,讨论其产业化潜力与存在问题,总结目前已实现的负极预锂化工业应用实例。最后本文还将探讨预锂化技术当前面临的挑战及未来工业应用发展方向,以期为预锂化技术的发展提供指导。

1　接触预锂化

接触预锂化是指通过将锂源与负极材料形成物理接触来实现预锂化。目前,该类方法常用的锂源主要包括:锂箔、稳定锂金属粉末以及通过金属沉积制备的锂金属膜。

1.1　金属锂接触预锂化

锂箔接触预锂化是使用锂金属箔作为锂源,与负极直接接触以完成对负极的预锂化,这是最简单和直接的预锂化方式。当锂箔与负极表面接触时,由于化学势的驱动,锂原子会自发向负极迁移,在负极表面形成 SEI 膜或嵌入负极本体,从而实现对负极的预锂化过程,该过程不会引入其他非活性物质[47]。由于直接采用金属锂,其预锂化深度完全取决于负极材料的性质,因此适用于各种类型的负极体系,如碳基材料、硅基材料、锡基材料、MXene 等[48-51]。在预锂化程度控制方面,主要采用两种策略:其一是通过控制过量锂箔与负极的接触时间来调节预锂化深度;其二是采用精确计量的锂箔使其完全溶解于负极。前者多用于科研快速验证,后者则更适用于实际单体生产,现已成为主要研究方向。Park 等[52]通过将锂箔与硅负极在扣式电池内接触,利用“自放电”机制构建多孔 3D 负极,所组装的 $LiFePO_4$ 电池具有更好的倍率性能和长期循环稳定性(图 2(a))。Sun 等[53]通过将一定质量比的锂箔辊压于硬炭(hard carbon,HC)负极上,经预锂化处理后,组装的 $LiCoO_2$//HC 锂离子电池的初始库仑效率由 52% 提升至 86%。Wu 团队[54]开发了一种卷对卷转印预锂化技术,将石墨/SiC 负极材料预涂于不锈钢基底,锂金属则经电沉积形成于铜箔表面。通过压延处理,将石墨从不锈钢基底转移至锂层上,形成由铜集流体、锂层和负极材料组成的三层结构,大幅提高了石墨和硅/碳复合负极的首次库仑效率。Li 等[55-56]通过卷对卷机械合金法制备了 Li_xSn 负极(图 2(b))。锡基负极的首次库仑效率由 20% 显著提

升至94%，所组装的$LiFePO_4$//Li_xSn锂离子电池可循环200次以上。Cui团队[57]在聚甲基丙烯酸甲酯多孔模具辅助条件下，采用机械打孔的方式制备了不同孔隙率的25 μm厚锂箔，并将锂网通过轧制方式直接嵌入硅负极中。通过调节锂网孔隙率，可以精准控制预锂化容量（图2(c)），进而实现电池在150圈循环后容量提升超过30%。Liang团队[58]研究了0～50 ℃条件下锂箔与石墨接触预锂化过程中形成的SEI膜的差异，发现25 ℃预锂化的石墨电极具有最高的库仑效率和循环稳定性。

接触预锂化过程中，金属锂本身具有高度还原性，预锂化过程中形成的电子绝缘性的SEI膜会包裹活性锂，限制其参与反应，导致预锂化后电极表面残留金属锂。Zhang团队[59]研究了1～4 μm金属锂膜与石墨烯负极通过机械轧制与真空热蒸镀工艺制备的区别，指出通过真空蒸镀工艺制备的锂膜与负极之间具有良好的界面接触，是提高锂利用率的关键。金属锂膜预锂化是通过真空蒸镀等方式在负极表面直接沉积金属锂膜来完成预锂化，其核心优势在于可通过调控金属膜沉积量来精确调控预锂化的程度，更重要的是，由于沉积过程中形成了良好的电子传输网络，避免了后续预锂化过程中金属锂因失去电子通路而形成死锂，提升了锂的利用率并避免潜在的安全风险（图2(d)）。Kim等[60]通过调控蒸镀时间，实现了锂沉积层厚度的精准控制，在负极表面沉积了2～5.4 μm的锂，有效抑制了硅-石墨复合负极在放电过程中的体积膨胀。Wang等[61]将Ti与LiOH在真空条件下高温处理得到的金属锂沉积在Si/C电极上形成1.6 μm的锂膜，将负极的首次库仑效率从87.1%提升到95.9%，$LiCoO_2$//Si/C-Li全电池能量密度提高了22.6%。Musgrove等[62]通过将金属锂沉积到硅负极表面形成1～20 μm的镀层，通过控制锂镀层形成“岛状”沉积，解决了厚镀层在预锂化过程中因膨胀导致机械应变的问题，所组装的Si//$Li_{1.28}Si$对称电池的不可逆容量损失减少了47.8%。尽管金属锂沉积制备锂金属膜的方式解决了锂箔预锂化过程中存在的活性锂利用率低、锂残留以及超薄锂膜制备的问题，具有明显的优势，但受限于沉积过程的低制备效率、高制备成本和硬件需求，在大规模应用前还需要显著降低该过程的成本并提升制备效率。

除了金属沉积的方式，采用三维集流体方式也能提升金属锂的利用率。例如，Chen等[63]通过向亚微米级基底注入熔融锂，在氧化石墨烯上合成出厚度可调的超薄锂箔（0.5～20 μm），由于具有比传统锂箔更高的电子通路和机械强度，有效抑制了金属锂碎屑残留问题，同时也有效缓解了循环过程中锂金属的破裂风险，使循环寿命提高了约9倍（图2(e)）。

金属锂因其高理论容量和强反应活性，导致负极预锂化均匀性面临挑战。为此，研究者提出在锂箔与负极之间引入预锂化缓冲层，以调控锂离子的传输速率。Meng等[64]在锂箔与电解质之间插入导电多孔结构的缓冲层，其中柔性碳纳米管使锂箔与SiO_x电极紧密接触，实现了均匀的预锂化效果。Wang等[65]则采用一种低成本、可从聚四氟乙烯（PTFE）上剥离的中间相衍生物作为中间缓冲层（图2(f)）。缓冲层的引入有效调节了电子与锂离子的扩散行为，促进预锂化反应的均匀性，最终实现了负极和正极的高可逆性。

总的来说，锂箔接触预锂化是最为直接、简单、适用性广且不引入其他惰性物质的预锂化方法，显示出良好的锂嵌入效果与材料兼容性。然而，由于金属锂具有极高的化学活性，该方法需在严格的无水无氧环境中进行操作，且反应速率与界面均匀性难控，残留锂处理不当容易引发不良反应。此外，该过程的热效应不容忽视。以石墨负极为例，锂离子嵌入形成LiC_6的焓变约为−16.4 kJ/mol[66]，该过程释放的能量大部分将以热能形式不受控地逸散，导致局部热量显著积聚。在规模化制备中，此类局部温升现象尤为突出。已有研究指出，缺乏有效冷却时，接触预锂化过程会产生大量热量，不仅大幅降低预锂化速率和效率，更可能导致固态电解质界面[44]。为缓解此类热风险，已有研究提出采用间歇接触、降低锂厚度等方式以抑制热积聚，并提升预锂化反应的可控性[47]。因此，实现锂化深度的可控性、界面反应的均匀性，解决金属锂残留问题，提升活性锂的利用率，是推动锂箔接触预锂化技术商业化的关键。

1.2 稳定锂金属粉末预锂化

稳定锂金属粉末（stabilized lithium metal powder，SLMP）是一种为解决锂金属对储存环境要求苛刻，并提高预锂化均匀性而开发的材料。其由金属锂核与Li_2CO_3表面保护层构成，粒径分布范围约为数十纳米至数十微米，呈规则球形形貌[67]（图3(a)）。得益于表面包覆的致密保护层，SLMP在干燥空气中表现出良好的化学稳定性，能有效抑制氧气对金属锂的快速氧化反应，显著提升了材料操作的便利性和储存安全性。作为理想的预锂化材料，SLMP不仅继承了锂箔适配多种负极体系的优势，细粒径特性与表面钝化膜的结合，使其可直接掺混于负极材料中实现初始不可逆锂损失的精准补偿。这种预锂化方法不仅提升了工艺一致性，还通过简化电池制造流程展现出优异的产业化兼容性。Jarvis等[68]率先将SLMP作为预锂化

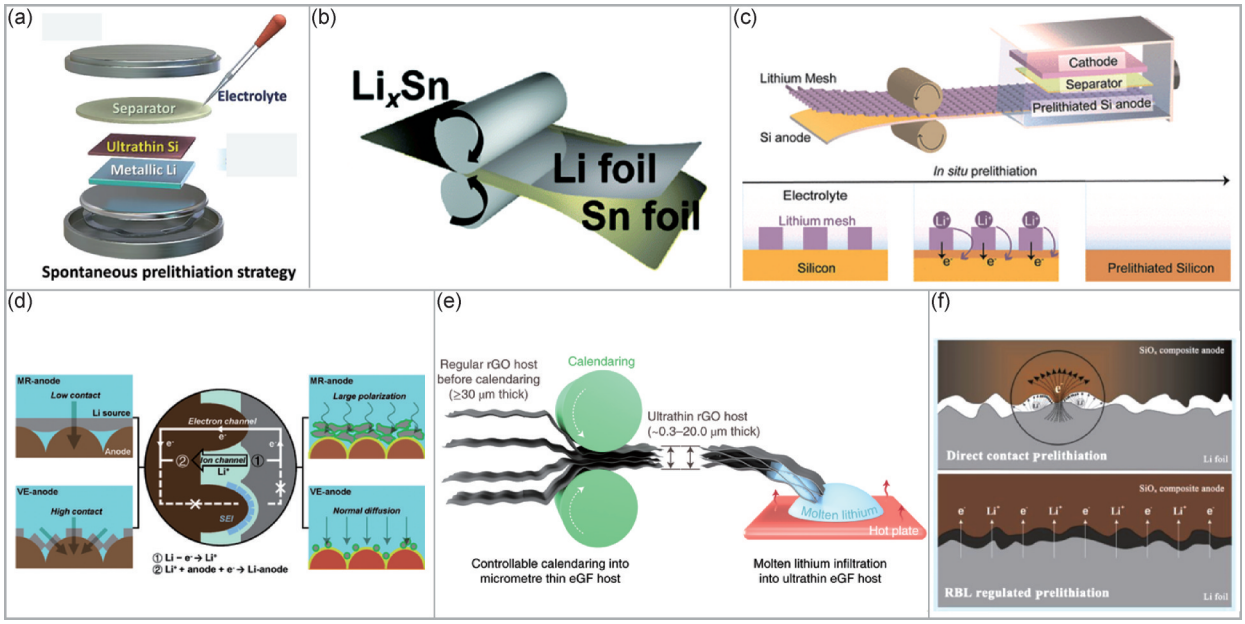


图 2　金属锂接触预锂化示意图

(a)自放电接触预锂化[52];(b)卷对卷接触预锂化[55];(c)通过锂网预锂化[57];(d)锂沉积预锂化与机械辊轧预锂化差异[59];(e)三维集流体超薄锂箔制备[63];(f)预锂化缓冲层示意图[64]

Fig.2　Contact prelithiation using metallic lithium

(a)self-discharge contact prelithiation[52];(b)roll-to-roll contact prelithiation[55];(c)prelithiation through lithium mesh[57];(d)differences between lithium deposition prelithiation and mechanical rolling prelithiation[59];(e)preparation of ultrathin lithium foil using three-dimensional current collectors[63];(f)schematic diagram of the prelithiation buffer layer[64]

剂引入石墨负极体系,成功将首次库仑效率提升至95.4%。类似地,在Si/C复合负极[69]和微米级SiO/C复合负极[70]中,SLMP也展现出良好的兼容性和补锂效果。此外,SLMP还能在低外部电流作用下促进完整SEI膜的原位形成。Wang等[71]认为,SLMP预锂化处理后的石墨半电池在静置一段时间后,其电极表面能够形成结构更完整的SEI膜,相比传统锂离子电池减少了首次循环容量损失,提高了循环稳定性。

尽管SLMP预锂化部分简化了金属锂接触预锂化的环境要求,但其关键在于如何保证粉末在电极中的均匀分布。分散不均的SLMP会导致局部锂化过度或不足,从而影响整体储能器件性能。为此,众多研究集中在电极制备优化上,以增强SLMP与活性材料的均匀性并抑制其在电极制备过程中的分解。Cao等[72]通过在HC负极上通过简单的刮涂方式在电极表面形成SLMP层,并制备出了能量密度为31.5 Wh/kg且具有良好循环稳定性的锂离子电容器(图3(b))。Lee等[73]提出了一种干式预锂化方法,即在Gr/Si复合电极表面直接添加SLMP,并在60 ℃的温度和550 MPa的压力下进行锂化处理(图3(c)),通过高压力下破坏Li_2CO_3的阻隔层,使锂自发进入石墨/硅颗粒中,一方面细小的锂颗粒均匀分散到电极孔隙与活性颗粒表面,实现整体均匀预锂化;另一方面,部分未反应的锂微粒在后续循环中仍可作为“活性锂库”,进一步提升锂化反应速率与循环性能。Nguyen等[74]将SLMP与1%(质量分数,下同)Span 80分散在已烷中形成2%的浓度分散液体并喷涂在硅负极上,形成均匀分布且黏附良好的SLMP层(图3(d))。Wang等[75]开发了一种丁苯橡胶(SBR)和聚偏二氟乙烯(PVDF)混合黏结剂,该体系在NMP溶剂中既能稳定分散SLMP,又能在干燥后形成均匀涂层,同时与传统PVDF基电极的电化学性能保持相当水平(图3(e))。Heine等[76]则引入庚烷/聚异丁烯黏结剂,可在较宽的温度范围内牢固包覆锂粉末,确保涂布均匀性。Ai等[37]报道了一种由0.5%聚苯乙烯和0.5%SBR组成的混合聚合物黏结剂。并发现该体系在二甲苯溶剂环境下可显著提升SLMP的均匀分散性,从而在负极材料表面形成更均匀的涂层。这种优化后的预锂化工艺在石墨//NMC全电池、SiO半电池及SiO//NMC全电池体系中均展现出更高的初始循环效率和更优异的循环稳定性。

当前针对稳定化锂金属粉末(SLMP)预锂化机制的基础研究仍不够系统和深入。同时,其高比表面积与强反应活性导致电极制备过程中易与电解液发生副反应,引发活性锂损耗。值得注意的是,虽然SLMP在干燥环境中表现出良好的安全性,但其高比表面积

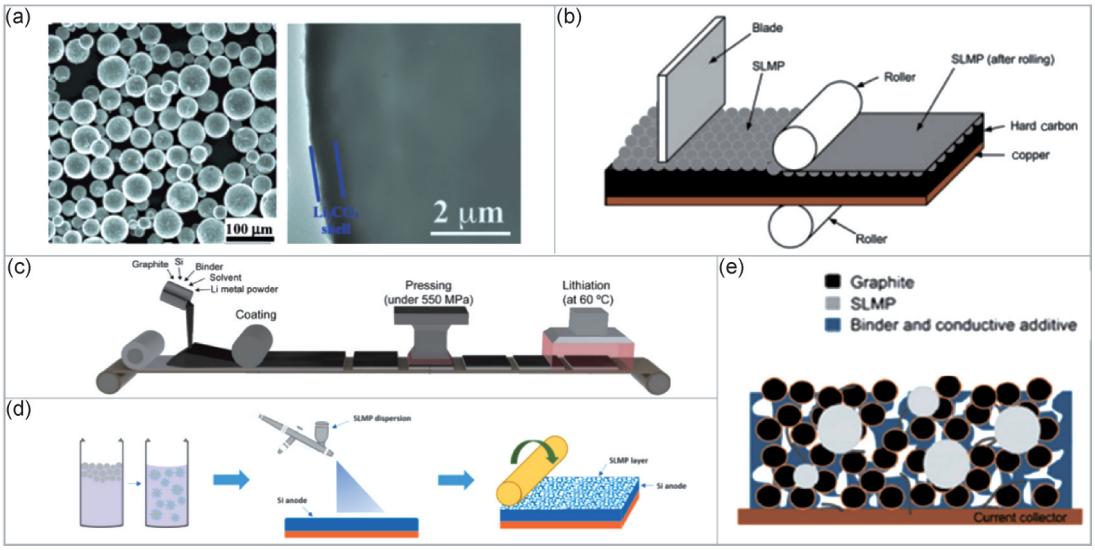


图 3 SLMP 预锂化示意图

(a)SLMP 形貌[67];(b)简单刮涂 SLMP 预锂化[72];(c)干式 SLMP 预锂化[73];(d)喷涂 SLMP 预锂化[74];(e)通过浆料制备进行 SLMP 电极预锂化[75]

Fig.3 Schematic illustration of SLMP prelithiation

(a)morphology of SLMP[67];(b)simple blade-coating SLMP prelithiation[67];(c)slmp prelithiation by dry pressing method[73];(d)spray-coating SLMP prelithiation[74];(e)SLMP prelithiation through slurry preparation[75]

特性使得遇水时反应剧烈程度显著增加,这对生产环境的湿度控制提出了严苛要求。此外,复杂的制备工艺导致 SLMP 成本居高不下,进一步制约了其商业化应用。因此,提升反应可控性、优化利用率、降低生产成本以及改善电极界面稳定性,仍是该技术亟须突破的关键瓶颈。

1.3 锂合金接触预锂化

作为金属锂箔的替代选择,将锂金属与其他元素(如 Al、Si、Ag、Ge、Sn 等)合成锂合金化合物直接嵌入负极中,近年来也受到越来越多的关注。相比传统金属锂箔预锂化,锂合金预锂化在一定程度上解决了直接采用金属锂预锂化过程中面临的稳定性差、速率难以控制、存在锂屑残留等问题。例如,崔毅等尝试通过热合金化合成的 Li_xSi 纳米粒子,并通过在干燥空气中钝化[77](图 4(a))以及利用 1-氟癸烷的还原形成惰性保护膜来提高 Li_xSi 的稳定性[78],所制备的 Li_xSi 在 10% 相对湿度的空气中保持 1600 mAh/g 的高容量。进一步地,Zhao 等[79]通过冶金法制备了同族的 $Li_{22}Z_5$-Li_2O(Z=Si、Ge、Sn)合金材料,该材料由 Li_2O 包覆的 $Li_{22}Z_5$ 合金组成。由于 Li_2O 中的氧原子和 $Li_{22}Z_5$ 中的 Li 原子之间的强结合使得 $Li_{22}Z_5$ 的稳定性显著提升。最终制备出了在空气中具有稳定性的预锂化剂,并认为其稳定性优于 Li_xSi(图 4(b))。为解决 Li_xSi 与 NMP 发生反应且无法兼容传统涂布工艺的问题,研究人员还提出了通过使用含氟聚合物 CYTOP 前驱体,在 Li_xSi 表面形成均匀而致密的 LiF 保护层,从而解决了 Li_xSi 与 NMP 的兼容问题。该材料表现出优异的电化学性能,容量高达 2504 mAh/g。在相对湿度约 40% 的潮湿空气中依然保持良好的稳定性,暴露 24 h 后容量保持率仍高达 85.9%[80]。

锂-银合金也是目前的研究热点,其主要通过构建良好的电子通道,减少预锂化过程中金属锂残留,提升活性锂的利用率。例如,清华大学张强课题组[81]在金属锂和石墨负极接触界面中建立了基于 Li-Ag 合金层用作电子通道,加速了电解液注入后的预锂化动力学,从而实现 90.7% 超高的锂利用率(图 4(c))。采用预锂化后的负极所组装的 NCM523 的单体能量密度提升了 35.8%。Zhang 等[82]将 LiAg 合金夹在两个铜箔之间,通过轧制工艺制备含微孔的 16 μm 厚的锂夹层集流体,该集流体表现出优异的空气稳定性,在预锂化过程中 Li 逐渐释放,缓解了预锂化过程中的热效应和电极变形,实现了 97% 的锂利用率。Jun 等[83]在硅负极表面沉积 40 nm 的银涂层,随后在 Ag 涂层表面沉积一层 2.5 μm 厚的锂膜,所制备的半固态锂离子电池在 15 MPa 低压力下增强了界面接触,循环性能大幅提升。

此外,Al、Mg、Sn 也是常用的预锂化合金。Chen 等[84]采用卷对卷制造工艺对锡箔进行机械预锂化,开发了一种超薄 Li-Mg-Al 多孔合金箔,采用 5 μm 厚度的 96Li2Mg2Al 箔进行预锂化,解决了残留锂的问题,显著提高了能量密度,并使电池寿命延长了 2 倍(图 4(d))。Li 等[85]通过在 Sn 纳米颗粒表面包覆约 20 nm 厚的聚

吡咯导电层，随后通过与金属锂共热的方式制备Li_xSn纳米颗粒，这些颗粒在干燥空气条件下具有非常高的稳定性。暴露于干燥空气5天后保持其预锂化容量的75%。

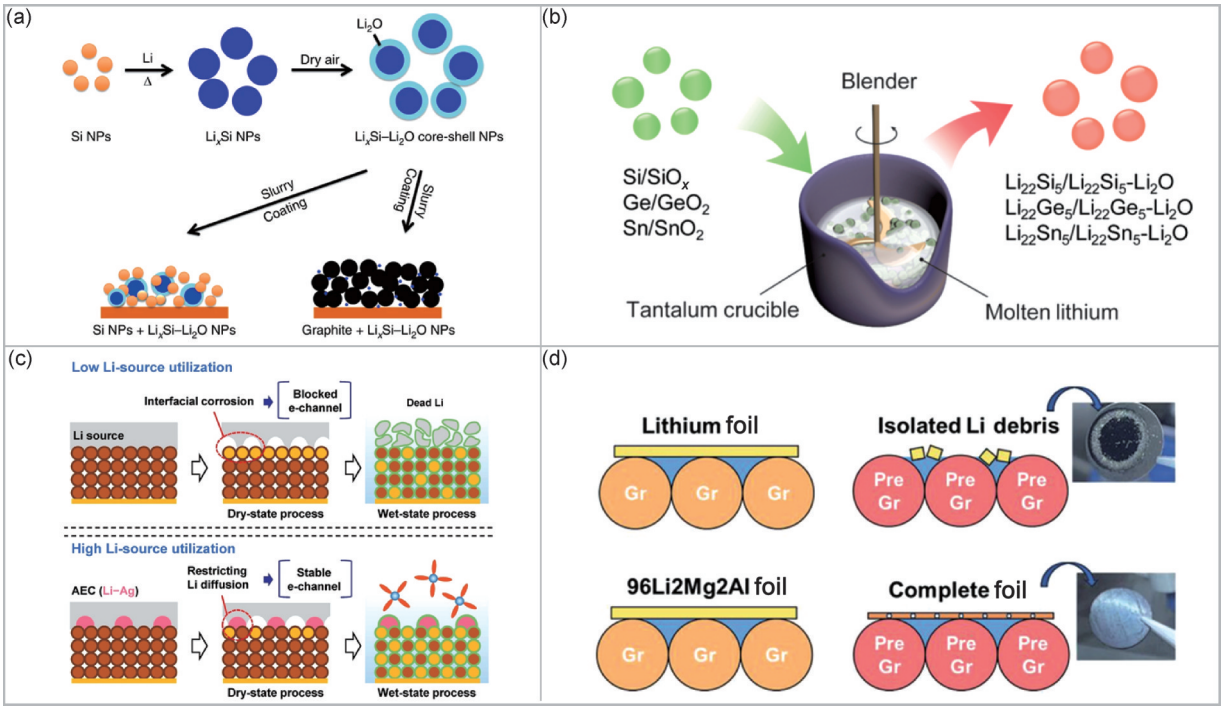


图4　锂合金预锂化示意图

(a)空气钝化的Li_xSi纳米材料[77]；(b)Li_2O包覆硅、锗、锡合金的制备[79]；(c)Li-Ag合金预锂化[81]；(d)Li-Mg-Al合金预锂化[84]

Fig.4　Schematic illustration of lithium alloy prelithiation

(a)air-passivated Li_xSi nanomaterials[77]; (b)preparation of Si, Ge, Sn alloys coated with Li_2O[79]; (c)Li-Ag alloy prelithiation[81]; (d)Li-Mg-Al alloy prelithiation[84]

然而，当锂合金化合物作为锂源引入负极后，其体积膨胀、化学活性强等固有特性仍对负极的稳定性构成挑战。Han等[86]研究了不同粒径(6、20、300 nm和3 μm)的SiO_2颗粒在Li_xSi/Li_2O复合负极中的性能表现，结果表明微米级SiO_2的锂化产物性能最优，其初始充电容量可达1859 mAh/g，并在50次循环后仍保持在1300 mAh/g以上。此外，Alaboina等[87]通过将硬脂酸锂与硅纳米颗粒进行机械球磨和热处理，制备出一种具有人工SEI保护的预锂化硅纳米合金材料，提升了材料的循环稳定性。

综上所述，锂合金化合物作为预锂化添加剂展现出优异的预锂化能力，仅需少量添加即可有效降低负极的首次不可逆容量损失。然而，其强烈的化学反应活性带来的安全隐患及其与当前NMP或水溶性浆料体系不兼容的问题，仍是限制其实际应用的重要因素。尽管如此，负极预锂化技术仍为新一代锂离子电池的高效化和长寿命提供了重要的研究方向，有望进一步推动新型预锂化试剂的开发与应用。

2　电化学预锂化

电化学预锂化是通过锂源与负极进行外部电路控制的充放电完成预锂化的方法，该过程模拟正常充放电的锂离子嵌入机制，既不引入外来组分也不引发副反应，因而展现出最优综合性能。通常有两种形式，其一是使用正极、负极、含锂源的辅助电极构成一个完整的三电极体系单体，这种方法的优点在于装配后的灵活度高，可以实现精确的负极锂含量的控制，是实验室级电池组装的理想选择。然而，在商业化器件应用中，单体电池的多层负极结构导致锂离子需跨越显著增加的界面阻抗，迫使工艺必须采用多孔集流体(图5(a))[88]。这种设计不仅大幅提升电极制造难度和成本，更因锂离子跨层输运与极片内迁移的高阻抗特性，导致实际应用中普遍存在预锂化速率低、锂浓度存在梯度分布等技术难题。此外，预锂化完成后需拆解并重新组装电池，这一限制使其在商业化应用中存在诸多工艺问题，但其在JM Energy(现Musashi Energy Solutions)公司的锂离子电容器中成功应用，显露出商业化前景[89]。其二是通过两步法组装单体，

首先构建负极与锂源的电化学体系以完成负极的预锂化，然后将预锂化后的负极与正极进行全电池组装。尽管这是一种更复杂、更耗时的方法，但解决了电极必须包含通孔以及预锂化速度较慢、存在浓度梯度的关键问题。

Watanabe 等[90]对石墨负极和磷酸铁锂正极组成的三电极软包电池进行石墨负极锂化处理，这些电极含有直径为 20～200 μm 的通孔。在预锂化过程中，预锂化充电量为 3 mAh，容量平衡时间为 12 h。预锂化后未观察到不可逆容量，在连续充电/放电循环中获得了预期的稳定充电/放电容量，容量保持率几乎为 100%（图 5(b)）。Kim 等[91]则采用两步法开发出了卷对卷预电化学锂化工艺，采用先预锂化后组装电池的方式避免了穿孔集流体的使用，并通过精确控制短路时间及电压变化，对 SiO_x 负极的预锂化程度进行微调，既避免电解液分解，又保障锂离子的有效嵌入。优化电路后，通过与锂箔短接对负极进行预锂化，其前 3 个循环的库仑效率分别达到了 94.9%、95.7% 和 97.2%（图 5(c)）。Zhou 等[92]为解决电化学预锂化过程中高反应活性锂金属的应用，提出在含锂电解质利用铜的腐蚀完成无锂金属条件下的预锂化，整体反应的化学反应为：$xLi^+ + Si + 0.5xCu \rightarrow Li_ySi + (x-y)Li + Cu^{2+}$ 通过使用预锂化的 Si 负极组装 MnO_x/Si 和 S/Si-Li 电池，分别具有 349 Wh/kg 和 732 Wh/kg 的能量密度（图 5(d)）。近年来，基于正极牺牲锂盐的预锂化策略逐渐受到关注。与传统采用高还原性锂源自发对负极进行预锂化的方法不同，该策略通过在电极中引入可在充电过程中被动氧化分解并释放锂离子的化合物，向负极补充锂源，从而实现预锂化目的[93-95]。理论上，此类牺牲锂盐同样适用于三电极体系下的电化学预锂化。然而，鉴于其更适宜直接掺入正极材料，目前尚未出现采用电化学预锂化形式研究牺牲锂盐的明确报道。

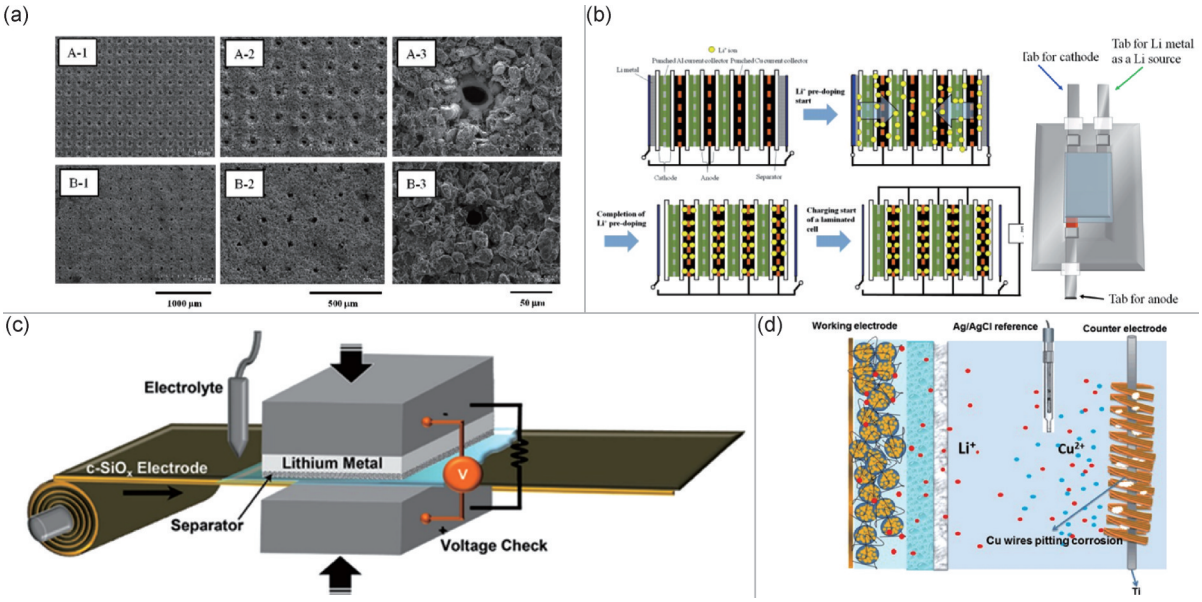


图 5 电化学预锂化示意图

(a)多孔电极形貌[88]；(b)三电极电化学预锂化[90]；(c)两步法电化学预锂化[91]；(d)利用铜的腐蚀进行无锂金属条件下的预锂化[92]

Fig.5 Schematic illustration of electrochemical prelithiation

(a)morphology of porous electrode[88]; (b)three-electrode electrochemical prelithiation[90]; (c)two-step electrochemical prelithiation[91]; (d)prelithiation under lithium-free conditions by utilizing copper corrosion[92]

综上所述，电化学预锂化通过外部电路控制氧化还原电位，可有效形成稳定的 SEI 膜，提高电极界面的稳定性，并防止因金属锂沉积导致的安全隐患。但要实现这一目标，必须严格调控预锂化程度，避免过度锂化所引发的枝晶生长、电极结构破坏等问题。因此，在实验设计中合理选择预锂化电位、电流密度和时间等参数，对于实现高效、安全的电化学预锂化至关重要。

3 化学预锂化

化学预锂化是指使用具有较强还原性的含锂试剂，通过将负极片浸泡于低电位的含锂还原性溶液中，通过氧化还原反应使锂进入负极来实现预锂化。该方法能够确保溶液充分渗透负极，从而有效避免金属锂直接接触造成锂分布不均的问题。Scott 等[96]于

1998年提出使用正丁基锂对石墨负极进行化学预锂化，以补偿SEI形成过程中造成的锂损失。然而，正丁基锂自身的反应活性较大，处理形成的SEI膜更厚，特别是长时间处理后电极结构会被破坏，反而引发容量衰减。此外，其还原电位约为1 V(*vs.* Li^+/Li)，难以对处于低电位平台的负极进行预锂化。为此，Tabuchi等[97]提出将SiO浸入到萘和金属锂的丁基甲基醚溶液中，材料的对锂电位快速下降到0.21 V左右，得到Li_xSiO，完成了对SiO负极的预锂化，并随后将该方法扩展到$Li_4Ti_5O_{12}$[98]。Qu团队[99]提出使用1 mol/L联苯锂(Li-Bp)/四氢呋喃(THF)溶液作为预锂化试剂对负极进行预锂化。Li-Bp具有0.41 V的低氧化还原电位，可以有效预锂化各种活性材料(图6(a))，且1 mol/L Li-Bp/THF在环境空气中具有一定的稳定性，可以在环境空气中成功预锂化，预锂化的程度可以通过预锂化的时间和溶液的浓度来确定[100]。Shen等[101]用Li-NP/DME对硬炭进行化学预锂化，他们发现硬炭负极预锂化后SEI膜含有更多的LiF和有机碳酸锂，从而实现更好的循环稳定性(图6(b))。Zhang等[102]提出了一种9,9-二甲基-9H-芴-四氢呋喃有机锂化合物，其氧化还原电位低至0.18 V，可完成SiO负极的预锂化。Li等[103]比较了锂的萘-2-甲基四氢呋喃溶液(N-LAC)和联苯-2-甲基四氢呋喃(B-LAC)溶液，发现N-LAC预锂化电极SEI中的LiF含量明显更高且电极的表面粗糙度较低。在循环过程中，力学性能和表面电位的水平分布也趋于更加均匀。

在机理方面，Jang等[104]提出溶剂分子结构会显著影响预锂化试剂还原电位，通过分子工程调控可获得不同还原电位的Li-芳烃络合物，用以实现对硅基负极的预锂化精确调控(图6(c))。Ai团队[105]提出可以通过选择强供电子、空间位阻和化学稳定的溶剂来调节预锂化试剂的氧化还原电位，并防止预锂化过程中的溶剂共嵌入(图6(d))。Ozawa等[106]发现在锂与萘在2-甲基四氢呋喃溶液中，随着锂浓度的提高，溶液中形成双阴离子，预锂化试剂的还原电位降低。Yue等[107]通过监测锂化过程中锂化溶液的电导率变化，证明了金属锂与芳香族化合物反应生成的锂自由基阴离子是预锂化过程中的主要活性物种，而芳香族锂化合物在该过程中不起作用并不参与锂化过程(图6(e))。Xu等[108]指出，在锂的联苯/2-甲基四氢呋喃溶液中，Li-Bp-2MT倾向于自发地转化为$Li_2Bp[2MT]_2$和Bp，导致Li-Bp-2MT的锂化能力降低。且局部浓缩的Li_0引起的Li_2-Bp$[2MT]_2$降解导致预锂化能力的不可逆损失，并产生LiH和H_2的危险产物，构成安全风险。通过温度控制抑制$Li_2Bp[2MT]_2$的形成能有效

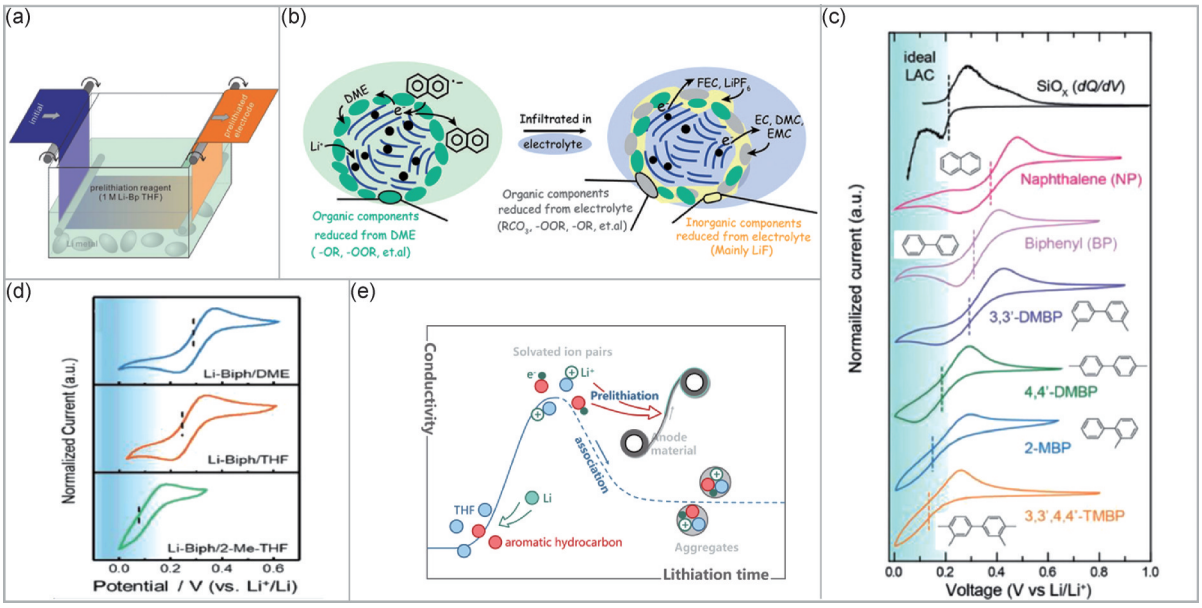


图6　化学预锂化示意图

(a)卷对卷化学预锂化[99]；(b)硬碳化学预锂化示意图[101]；(c)溶剂分子结构对预锂化试剂还原电位的影响[104]；(d)溶剂匹配对预锂化试剂还原电位的影响[105]；(e)化学预锂化机制示意图[107]

Fig.6　Schematic illustration of chemical prelithiation

(a)roll-to-roll chemical prelithiation[99]; (b)schematic illustration of hard carbon chemical prelithiation[101]; (c)influence of solvent molecular structure on the reduction potential of chemical prelithiatio[104]; (d)influence of solvent matching on the reduction potential of chemical prelithiation[105]; (e)schematic illustration of the mechanism of chemical prelithiation[107]

提高预锂化试剂的反应性，例如在5 ℃下储存后，Li-Bp-2MT的寿命可以延长到1080 h以上，是30 ℃下的67倍。

化学预锂化具有流程简单、锂源接触均匀、预锂化时间短和预锂化精度可控等优点，适合于工业规模化应用。然而，由于锂化试剂具有较强的还原性且锂化电极的高反应性可能会导致其在后续充放电过程中与碳酸酯类电解液发生副反应，导致电解液降解和容量衰减。目前对于该类预锂化电极在成品器件中对性能的具体影响仍缺乏系统性研究，且整个过程都需要严格的环境管控措施，从而导致额外的成本，因此还需要更多的工程验证。

4 应用进展

负极预锂化技术正加速从实验室研究迈向工程化应用与商业化，在新能源汽车、电力储能、军工装备等高比能、长寿命电池需求旺盛的领域展现出广阔前景。然而，该技术的规模化应用仍需克服一系列工程挑战，并需系统评估不同技术路线的特性差异。这些差异主要体现在所用材料、预锂化残留量、均匀性、对单体电池性能的影响、工艺耗时、核心优势、当前技术瓶颈以及工艺兼容性等方面。基于此，本文对接触预锂化、电化学预锂化及化学预锂化技术的应用潜力进行了综合评估（如表1所示）。

表1 各种预锂化技术特点及其应用潜力比较

Table 1 Comparison of prelithiation techniques and application potential

Technique	Contact prelithiation using lithium metal	Contact prelithiation using SLMP	Contact prelithiation using lithium alloy	Electrochemical prelithiation	Chemical prelithiation
Material	Lithium foil	Lithium powder	Lithium alloy	Lithium electrode	Lithium organic compounds
Residue	Minimal	Low	Moderate	None	Low
Uniformity	Moderate	High	Moderate	Poor	High
Performance	High	Moderate	Moderate	High	Poor
Processing Time	From hours to days	Hours	Hours	Days	Minutes
Advantage	Easy to scale up	High uniformity; improved stability	High uniformity; improved stability	Precise capacity control; no introduction of inert components	Simple process; high efficiency; precise potential control
Bottleneck	Lithium utilization; safety concerns	Electrode preparation; cost; safety concerns	Electrode preparation; inert residue; performance; Safety concerns	Complex process; low efficiency; uniformity	Adverse effects on performance; safety concerns
Compatibility	Compatible with existing equipment in controlled environment	Compatible with existing equipment in controlled environment	Compatible with existing equipment in controlled environment	No mature equipment available	No mature equipment available

考虑到当前制造工艺的发展阶段，尽管多种技术路径正处于百花齐放阶段，但得益于与现有生产设备的兼容性与工艺适配性，目前产业化进展最为显著的仍是锂金属和SLMP接触预锂化两条路径，部分厂商已实现小批量试产。与此同时，化学预锂化由于操作简单，预锂化速度快，电位控制精度高等优势，逐渐成为下一阶段重点攻关方向。总体来看，负极预锂化技术正处于从“工程验证”向“示范应用”过渡的关键阶段。多种技术路线并行竞争，行业尚未形成统一标准或主导工艺。后续产业化突破的核心在于提升工艺稳定性、安全性、兼容性，并控制成本，以实现向动力和储能市场的规模化渗透。

在具体的商业化案例方面，据公开专利检索，国内几乎所有主流电池企业，包括宁德时代、比亚迪、国轩高科等头部厂商，均已在该技术领域进行了系统性专利布局，覆盖从预锂化材料开发、电极制备、工艺设计到整包集成的全链条环节。具体来说：在产品化方面，2011年，JM Energy通过电化学预锂化的方式对负极进行预锂化，推出了ULTIMO锂离子电容器。2020年，宁德时代与智己汽车合作发布的智己L6车型搭载的电池芯采用了“掺硅补锂”技术；2021年蔚来汽车发布的150 kWh半固态电池包（由卫蓝新能源提供）则应用了“原位固态化无机预锂化硅碳负极”技术。2021年，蜂巢能源在其推出的L600短刀片电芯中，部分型号应用了稳定化锂粉进行预锂化处理，以适配其高硅含量负极体系。同时，中创新航正在研发

应用于航空电源系统的锂电池单体，目标能量密度超过400 Wh/kg，采用锂箔原位压接预锂化技术，已完成5000次循环验证。与此同时，专注于预锂化解决方案的专业公司也应运而生。例如，中能锂业开发出厚度仅5 μm的微孔锂带/箔，用于对负极片进行直接补锂；复阳固态能源科技则推出了基于物理气相沉积（PVD）技术的“固态腐蚀补锂”方案，通过在负极表面沉积金属锂层来实现预锂化，旨在解决硅基负极首次库仑效率低的核心难题。赣锋锂业则以子公司为依托，推动SLMP在动力电池中的应用。美国Amprius公司开发的硅纳米线电池采用封装结构内部预锂化技术，实现了450 Wh/kg的能量密度。美国Enovix公司的3D硅锂电池通过原位预锂化技术在芯片级封装结构内嵌锂源，实现了高功率密度与低膨胀结构的统一。

5　结论与发展趋势

全球储能产业发展趋势表明，预锂化技术的重要性正日益凸显。随着新能源汽车续航目标逐步提升至800 km甚至1000 km以上，电池系统能量密度需从当前的250～300 Wh/kg提升至350～400 Wh/kg以上，而负极预锂化是实现这一目标的关键路径之一。同时，在风光储能、航空电源、高倍率军工等领域，对长循环寿命、高功率密度、高安全性的电芯需求日益迫切，也为预锂化技术提供了广阔的应用空间。然而，尽管预锂化技术在补偿不可逆容量损失、提升锂离子电池能量密度方面成效显著，当前研究焦点主要集中于通过负极预锂化提升能量密度，对其实际应用中的关键挑战与固有缺陷关注较少。这些挑战包括残余锂含量控制、化学稳定性（尤其是空气敏感性）、电化学稳定性以及安全性等问题。目前，多数预锂化方法仍局限于实验室研究阶段。工业界尚未开发出获得广泛认可且能与现有锂离子电池生产线完全兼容的规模化预锂化工艺，也缺乏成熟的预锂化策略能够完全解决初始容量损失问题。

锂金属接触预锂化作为最直接、适用性广且不引入惰性物质的技术，展现出良好的实际应用兼容性和优异的综合效果，是目前发展最为迅猛的技术。然而，其应用面临显著挑战：首先，金属锂的高反应性要求严格的无水无氧操作环境，这不仅增加了产线制造成本，且环境管控失效可能引发严重安全事故；其次，金属锂与负极接触后的锂化速率与界面均匀性难以控制，残留锂问题可能降低活性物质利用率；此外，超薄锂箔的制备存在显著困难，进一步推高了成本。

SLMP虽在一定程度上降低了对环境的要求，却受制于高制造成本和高反应活性。一方面，含SLMP浆料的稳定制备存在困难，严重制约了其与现有电极制备工艺的适配性，同时高反应活性也可能对单体的性能构成潜在的影响；另一方面，由于其比表面积远高于金属锂箔，在环境管控失效时可能引发更为严重的安全风险。这些因素共同制约了SLMP的实际应用进程。

锂合金预锂化与SLMP类似，在一定程度上缓解了金属锂对环境要求高的问题，但同样面临其他类似的挑战，例如使用箔材时存在超薄箔材制备难题，使用粉末原料时则存在浆料制备兼容性差的问题。此外，合金中惰性成分的引入牺牲了负极材料的体积比容量，且合金化过程可能导致电极体积膨胀，引起电极结构失稳，进而引发性能衰减。这些问题均需深入研究。

电化学预锂化通过电位调控可形成相对稳定的SEI膜，效果显著。但其面临多孔电极制备困难、预锂化时间长、预锂化均匀性差、三电极工艺复杂等工艺问题，导致其成本和效率劣势明显。该技术亟须在工艺适配性、预锂化效率及制造成本等方面实现突破。

化学预锂化过程简单、耗时短，但其反应机制复杂，对电池性能的影响尚缺乏系统研究。例如，部分预锂化剂的强反应性可能引起电池性能下降。此外，锂有机化合物同样需要严格的环境管控，以避免预锂化过程中的潜在副反应和安全风险，其实际应用效果仍需更多验证。

未来预锂化技术的深入发展不仅需要在材料与工艺层面持续探索，更需围绕标准化制造、在线检测手段以及自动化设备适配等关键环节，构建完整的产业支持体系，以切实解决其在可复制性、可量产性和可验证性方面的落地需求。在此背景下，未来研究应着重聚焦于以下几个方向：材料层面需着力开发更为温和的锂源，以提升预锂化过程的安全性与环境适应性；界面调控方面，应结合SEI膜的原位构建机制，优化负极与锂源之间的电化学协同关系；建模与仿真领域，亟须开发与工艺相匹配的预锂化机理模型，为精准工艺调控提供坚实的理论指导；同时，积极探索预锂化技术与单体快充、三维集流体构建、无负极电池设计以及固态电解质应用等先进技术的融合路径，共同支撑新一代锂电池体系的协同发展。最后，构建统一的性能评价体系，其核心指标包括首次效率提升率、残留锂定量分析、热稳定性及循环稳定性等，同样是推动预锂化技术成功实现产业化的关键环节。

参考文献

[1] DZIEJARSKI B, KRZYŻYŃSKA R, ANDERSSON K. Current status of carbon capture, utilization, and storage technologies in the global economy: a survey of technical assessment[J]. Fuel, 2023, 342: 127776.

[2] WANG Y, WANG R, TANAKA K, et al. Accelerating the energy transition towards photovoltaic and wind in China[J]. Nature, 2023, 619(7971): 761-767.

[3] FARGHALI M, OSMAN A I, MOHAMED I M A, et al. Strategies to save energy in the context of the energy crisis: a review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2023, 21(4): 2003-2039.

[4] YANG S, LI D. Janus-structured lithium metal anodes: design strategies, mechanisms, and prospects for next-generation high-energy batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 512: 162577.

[5] LI Y, LI Y, ZHANG L, et al. Lithiophilicity: the key to efficient lithium metal anodes for lithium batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2023, 77: 123-136.

[6] TAHERTALARI M, AHAD S A, CAPKOVA D, et al. Silicon/graphite composite host for tuned lithiophilicity in Li metal anodes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2025, 13(28): 22583-22592.

[7] KHAN F M N U, RASUL M G, SAYEM A S M, et al. Design and optimization of lithium-ion battery as an efficient energy storage device for electric vehicles: a comprehensive review[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 71: 108033.

[8] AMIR M, DESHMUKH R G, KHALID H M, et al. Energy storage technologies: an integrated survey of developments, global economical/environmental effects, optimal scheduling model, and sustainable adaption policies[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 72: 108694.

[9] LIN J, ZHANG X, FAN E, et al. Carbon neutrality strategies for sustainable batteries: from structure, recycling, and properties to applications[J]. Energy & Environmental Science, 2023, 16(3): 745-791.

[10] XU J, CAI X, CAI S, et al. High-energy lithium-ion batteries: recent progress and a promising future in applications[J]. Energy & Environmental Materials, 2023, 6(5): e12450.

[11] JIN B, ZHANG K, GAO G, et al. Active prelithiation strategies for advanced lithium storage systems: a perspective from electrochemical mechanism to structural design and application[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 493: 152542.

[12] JANEK J, ZEIER W G. Challenges in speeding up solid-state battery development[J]. Nature Energy, 2023, 8(3): 230-240.

[13] ZHANG J, SHI Q, LU C, et al. Recent developments in insertion anode materials for Li-ion batteries[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2025, 9(14): 2161-2177.

[14] 郑丽华,姚则庆,张育红,等.中空多孔硅负极材料的制备及性能研究[J].电源技术,2025,49(2):317-322.
ZHENG L H, YAO Z Q, ZHANG Y H, et al. Study on preparation and performance of hollow porous silicon anode materials[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2025, 49(2): 317-322.

[15] CHEN S, et al. Chemomechanical pairing of alloy anodes and solid-state electrolytes[J]. ACS Energy Letters, 2024, 9(11): 5373-5382.

[16] XU H, LI H, WANG X. The anode materials for lithium-ion and sodium-ion batteries based on conversion reactions: a review[J]. ChemElectroChem, 2023, 10(9): e202201151.

[17] CHE Y, HU X, LIN X, et al. Health prognostics for lithium-ion batteries: mechanisms, methods, and prospects[J]. Energy & Environmental Science, 2023, 16(2): 338-371.

[18] SHARMA R, KUMAR H, KUMAR G, et al. Progress and challenges in electrochemical energy storage devices: fabrication, electrode material, and economic aspects[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 468: 143706.

[19] ZHAO F, XUE J, SHAO W, et al. Toward high-sulfur-content, high-performance lithium-sulfur batteries: review of materials and technologies[J]. Journal of Energy Chemistry, 2023, 80: 625-657.

[20] WALDMANN T, HOGREFE C, FLÜGEL M, et al. Efficient workflows for detecting Li depositions in lithium-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2024, 171(7): 070526.

[21] LI P, ZHAO G, ZHENG X, et al. Recent progress on silicon-based anode materials for practical lithium-ion battery applications[J]. Energy Storage Materials, 2018, 15: 422-446.

[22] LIU H, WANG S, ZHAO J, et al. Sn-based anode materials for lithium-ion batteries: from mechanism to modification[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 80: 109862.

[23] CHOI J W, AURBACH D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities[J]. Nature Reviews Materials, 2016, 1(4): 16013.

[24] SHI F, SONG Z, ROSS P N, et al. Failure mechanisms of single-crystal silicon electrodes in lithium-ion batteries[J]. Nature Communications, 2016, 7: 11886.

[25] CHAE S, CHOI S H, KIM N, et al. Integration of graphite and silicon anodes for the commercialization of high-energy lithium-ion batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(1): 110-135.

[26] 张佃平,徐登明,冯晨,等.锂离子电池SEI/锂枝晶与死锂形成机理分析及研究进展[J].电源技术,2025,49(5):911-915.
ZHANG D P, XU D M, FENG C, et al. Mechanism analysis and research progress of SEI film/lithium dendrite growth and dead lithium formation in lithium ion batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2025, 49(5): 911-915.

[27] TANG Z, ZHOU S, HUANG Y, et al. Improving the initial coulombic efficiency of carbonaceous materials for Li/Na-ion batteries: origins, solutions, and perspectives[J]. Electrochemical Energy Reviews, 2023, 6(1): 8.

[28] KUMAR PRAJAPATI A, BHATNAGAR A. A review on anode materials for lithium/sodium-ion batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2023, 83: 509-540.

[29] YI X, QI G, LIU X, et al. Challenges and strategies toward anode materials with different lithium storage mechanisms for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of Energy Storage,

2024, 95: 112480.

[30] TAO M, CHEN J, LIN H, et al. Recent advances in quantifying the inactive lithium and failure mechanism of Li anodes in rechargeable lithium metal batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2024, 96: 226-248.

[31] DU C, ZHAO Z, LIU H, et al. The status of representative anode materials for lithium-ion batteries[J]. The Chemical Record, 2023, 23(5): e202300004.

[32] LEGE N, HE X X, WANG Y X, et al. Reappraisal of hard carbon anodes for practical lithium/sodium-ion batteries from the perspective of full-cell matters[J]. Energy & Environmental Science, 2023, 16(12): 5688-5720.

[33] XING F, BI Z, SU F, et al. Unraveling the design principles of battery-supercapacitor hybrid devices: from fundamental mechanisms to microstructure engineering and challenging perspectives [J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(26): 2270109.

[34] XU D, ZHANG X, ZHANG K, et al. Recent advances in high-voltage lithium-ion capacitors[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2026,30:161-187.

[35] SUN J, HUANG L, XU G, et al. Mechanistic insight into the impact of pre-lithiation on the cycling stability of lithium-ion battery[J]. Materials Today, 2022, 58: 110-118.

[36] WANG X, LIU C, ZHANG S, et al. Dual-functional cathodic prelithiation reagent of Li_3P in lithium-ion battery for compensating initial capacity loss and enhancing safety[J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(5): 5246-5254.

[37] AI G, WANG Z, ZHAO H, et al. Scalable process for application of stabilized lithium metal powder in Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2016, 309: 33-41.

[38] CHENG H, SHAPTER J G, LI Y, et al. Recent progress of advanced anode materials of lithium-ion batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 57: 451-468.

[39] GE M, CAO C, BIESOLD G M, et al. Recent advances in silicon-based electrodes: from fundamental research toward practical applications [J]. Advanced Materials, 2021, 33 (16): 2004577.

[40] LEWIS J A, CAVALLARO K A, LIU Y, et al. The promise of alloy anodes for solid-state batteries[J]. Joule, 2022, 6(7): 1418-1430.

[41] AFIF A, RAHMAN S M, TASFIAH AZAD A, et al. Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage-a review[J]. Journal of Energy Storage, 2019, 25: 100852.

[42] BENOY S M, PANDEY M, BHATTACHARJYA D, et al. Recent trends in supercapacitor-battery hybrid energy storage devices based on carbon materials[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 52: 104938.

[43] KHAN H R, LATIF AHMAD A. Supercapacitors: overcoming current limitations and charting the course for next-generation energy storage[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2025, 141: 46-66.

[44] HUANG Z, DENG Z, ZHONG Y, et al. Progress and challenges of prelithiation technology for lithium-ion battery[J]. Carbon Energy, 2022, 4(6): 1107-1132.

[45] ZOU K, DENG W, CAI P, et al. Prelithiation/presodiation techniques for advanced electrochemical energy storage systems: concepts, applications, and perspectives [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(5): 2005581.

[46] SUN C, ZHANG X, LI C, et al. High-efficiency sacrificial prelithiation of lithium-ion capacitors with superior energy-storage performance[J]. Energy Storage Materials, 2020, 24: 160-166.

[47] SHELLIKERI A, WATSON V, ADAMS D, et al. Investigation of pre-lithiation in graphite and hard-carbon anodes using different lithium source structures[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(14): A3914-A3924.

[48] LIU F, LIU Y, ZHAO X, et al. Prelithiated V_2C MXene: a high-performance electrode for hybrid magnesium/lithium-ion batteries by ion cointercalation [J]. Small, 2020, 16 (8): 1906076.

[49] YANG S Y, YUE X Y, DAI W Q, et al. Graphite prelithiation by solid electrochemical corrosion of lithium metal with a superficial mosaic structure[J]. Chemical Communications, 2021, 57 (80): 10371-10374.

[50] YAO C, LI X, DENG Y, et al. An efficient prelithiation of graphene oxide nanoribbons wrapping silicon nanoparticles for stable Li^+ storage[J]. Carbon, 2020, 168: 392-403.

[51] 杨幸遇,梁栋,张涛,等.锂箔预锂对高比能电池体系性能的影响研究[J].电源技术,2024,48(7):1232-1238.
YANG Xingyu, LIANG Dong, ZHANG Tao, et al. Effect study of Li foil pre-lithiation on high energy density battery [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2024,48(7):1232-1238.

[52] PARK J B, CHOI C, YU S, et al. Porous lithiophilic Li-Si alloy-type interfacial framework *via* self-discharge mechanism for stable lithium metal anode with superior rate [J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(37): 2101544.

[53] SUN H, HE X, REN J, et al. Hard carbon/lithium composite anode materials for Li-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(13): 4312-4316.

[54] YANG C, MA H, YUAN R, et al. Roll-to-roll prelithiation of lithium-ion battery anodes by transfer printing [J]. Nature Energy, 2023, 8(7): 703-713.

[55] XU H, LI S, ZHANG C, et al. Roll-to-roll prelithiation of Sn foil anode suppresses gassing and enables stable full-cell cycling of lithium ion batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(10): 2991-3000.

[56] XU H, LI S, CHEN X, et al. Sn-alloy foil electrode with mechanical prelithiation: full-cell performance up to 200 cycles[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(42): 1902150.

[57] YANG Y, WANG J, KIM S C, et al. *In situ* prelithiation by direct integration of lithium mesh into battery cells[J]. Nano Letters, 2023, 23(11): 5042-5047.

[58] LU Y, ZHENG J, LV X, et al. Temperature-regulated prelithiated graphite anode for an improved lithium-ion capacitor [J]. ACS Applied Energy Materials, 2024, 7(24): 11581-11589.

[59] YUE X Y, YAO Y X, ZHANG J, et al. Unblocked electron

channels enable efficient contact prelithiation for lithium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2022, 34(15): 2110337.

[60] KIM K H, SHON J, JEONG H, et al. Improving the cyclability of silicon anodes for lithium-ion batteries using a simple pre-lithiation method [J]. Journal of Power Sources, 2020, 459: 228066.

[61] WANG Y K, LU J, DAI W Q, et al. Enabling economic and safe anode pre-lithiation with high value-added material production *via* vacuum thermal reduction[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2025, 13(19): 13812-13824.

[62] MUSGROVE A L, BROWNING K L, et al. Direct prelithiation of silicon-based composite electrodes *via* island-like thermal evaporation[J]. Energy & Fuels, 2025, 39(10): 4968-4982.

[63] CHEN H, YANG Y, BOYLE D T, et al. Free-standing ultrathin lithium metal-graphene oxide host foils with controllable thickness for lithium batteries[J]. Nature Energy, 2021, 6(8): 790-798.

[64] MENG Q, LI G, YUE J, et al. High-performance lithiated SiO_x anode obtained by a controllable and efficient prelithiation strategy [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(35): 32062-32068.

[65] WANG H, ZHANG M, JIA Q, et al. Exploiting the capacity merits of Si anodes in the energy-dense prototypes *via* a homogeneous prelithiation therapy[J]. Nano Energy, 2022, 95: 107026.

[66] WANG Z, SELBACH S M, GRANDE T. Van der Waals density functional study of the energetics of alkali metal intercalation in graphite[J]. RSC Adv, 2014, 4(8): 3973-3983.

[67] XIANG B, WANG L, LIU G, et al. Electromechanical probing of Li/Li_2CO_3 core/shell particles in a TEM [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2013, 160(3): A415-A419.

[68] JARVIS C R, LAIN M J, YAKOVLEVA M V, et al. A prelithiated carbon anode for lithium-ion battery applications[J]. Journal of Power Sources, 2006, 162(2): 800-802.

[69] LIAO L, MA T, XIAO Y, et al. Enhanced reversibility and cyclic stability of biomass-derived silicon/carbon anode material for lithium-ion battery[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 873: 159700.

[70] PAN Q, ZUO P, MU T, et al. Improved electrochemical performance of micro-sized SiO-based composite anode by prelithiation of stabilized lithium metal powder[J]. Journal of Power Sources, 2017, 347: 170-177.

[71] WANG Z, FU Y, ZHANG Z, et al. Application of stabilized lithium metal powder (SLMP®)in graphite anode-a high efficient prelithiation method for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014, 260: 57-61.

[72] CAO W J, SHIH J, ZHENG J P, et al. Development and characterization of Li-ion capacitor pouch cells[J]. Journal of Power Sources, 2014, 257: 388-393.

[73] LEE J, JIN D, KIM J Y, et al. Dry pre-lithiation for graphite-silicon diffusion-dependent electrode for all-solid-state battery [J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(25): 2300172.

[74] NGUYEN Q A, HARIDAS A K, TERLIER T, et al. Prelithiation effects in enhancing silicon-based anodes for full-cell lithium-ion batteries using stabilized lithium metal particles[J]. ACS Applied Energy Materials, 2023, 6(10): 5567-5579.

[75] WANG L, FU Y, BATTAGLIA V S, et al. SBR-PVDF based binder for the application of SLMP in graphite anodes[J]. RSC Advances, 2013, 3(35): 15022.

[76] HEINE J, RODEHORST U, QI X, et al. Using polyisobutylene as a non-fluorinated binder for coated lithium powder (CLiP) electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2014, 138: 288-293.

[77] ZHAO J, LU Z, LIU N, et al. Dry-air-stable lithium silicide-lithium oxide core-shell nanoparticles as high-capacity prelithiation reagents[J]. Nature Communications, 2014, 5: 5088.

[78] ZHAO J, LU Z, WANG H, et al. Artificial solid electrolyte interphase-protected Li_xSi nanoparticles: an efficient and stable prelithiation reagent for lithium-ion batteries [J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(26): 8372-8375.

[79] ZHAO J, SUN J, PEI A, et al. A general prelithiation approach for group Ⅳ elements and corresponding oxides[J]. Energy Storage Materials, 2018, 10: 275-281.

[80] ZHAO J, LIAO L, SHI F, et al. Surface fluorination of reactive battery anode materials for enhanced stability [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(33): 11550-11558.

[81] YUE X, YAO Y X, ZHANG J, et al. Artificial electron channels enable contact prelithiation of Li-ion battery anodes with ultrahigh Li-source utilization [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(1): e202413926.

[82] ZHANG C, CHEN X, WAN W, et al. Air-stable lithium-sandwiched current collector for non-destructive, thermally safe, and sustained supplementary lithiation[J]. Energy & Environmental Science, 2024, 17(18): 6766-6778.

[83] JUN S, LEE G, SONG Y B, et al. Interlayer engineering and prelithiation: empowering Si anodes for low-pressure-operating all-solid-state batteries[J]. Small, 2024, 20(25): 2309437.

[84] CHEN X, YANG F, ZHANG C, et al. Sustainable prelithiation strategy: enhancing energy density and lifespan with ultrathin Li-Mg-Al alloy foil [J]. Advanced Energy Materials, 2024, 14 (29): 2304097.

[85] LI S, WANG C, YU J, et al. Understanding the role of conductive polymer in thermal lithiation and battery performance of Li-Sn alloy anode[J]. Energy Storage Materials, 2019, 20: 7-13.

[86] HAN Y, LIU X, LU Z. Systematic investigation of prelithiated SiO_2 particles for high-performance anodes in lithium-ion battery [J]. Applied Sciences, 2018, 8(8): 1245.

[87] ALABOINA P K, CHO J S, UDDIN M J, et al. Mechanically prelithiated silicon nano alloy as highly engineered anode material [J]. Electrochimica Acta, 2017, 258: 623-630.

[88] TSUDA T, ANDO N, MITSUHASHI N, et al. Fabrication of porous graphite anodes with pico-second pulse laser and enhancement of pre-doping of Li^+ ions to laminated graphite anodes with micrometre-sized holes formed on the porous graphite anodes[J]. ECS Transactions, 2017, 77(11): 1897-1903.

[89] ARNAIZ M, AJURIA J. Pre-lithiation strategies for lithium ion capacitors: past, present, and future[J]. Batteries & Supercaps, 2021, 4(5): 733-748.

[90] WATANABE T, TSUDA T, ANDO N, et al. An improved pre-lithiation of graphite anodes using through-holed cathode and anode electrodes in a laminated lithium ion battery[J]. Electrochimica Acta, 2019, 324: 134848.

[91] KIM H J, CHOI S, LEE S J, et al. Controlled prelithiation of silicon monoxide for high performance lithium-ion rechargeable full cells[J]. Nano Letters, 2016, 16(1): 282-288.

[92] ZHOU H, WANG X, CHEN D. Li-metal-free prelithiation of Si-based negative electrodes for full Li-ion batteries[J]. ChemSusChem, 2015, 8(16): 2737-2744.

[93] DOSE W M, JOHNSON C S. Cathode pre-lithiation/sodiation for next-generation batteries[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2022, 31: 100827.

[94] DING R, TIAN S, ZHANG K, et al. Recent advances in cathode prelithiation additives and their use in lithium-ion batteries [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021, 893: 115325.

[95] SUN Y, LEE H W, SEH Z W, et al. High-capacity battery cathode prelithiation to offset initial lithium loss[J]. Nature Energy, 2016, 1: 15008.

[96] SCOTT M G, WHITEHEAD A H, OWEN J R. Chemical formation of a solid electrolyte interface on the carbon electrode of a Li-ion cell[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145 (5): 1506-1510.

[97] TABUCHI T, YASUDA H, YAMACHI M. Li-doping process for Li_xSiO-negative active material synthesized by chemical method for lithium-ion cells[J]. Journal of Power Sources, 2005, 146(1/2): 507-509.

[98] TABUCHI T, YASUDA H, YAMACHI M. Mechanism of Li-doping into $Li_4Ti_5O_{12}$ negative active material for Li-ion cells by new chemical method[J]. Journal of Power Sources, 2006, 162 (2): 813-817.

[99] WANG G, LI F, LIU D, et al. Chemical prelithiation of negative electrodes in ambient air for advanced lithium-ion batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(9): 8699-8703.

[100] ZHANG X, QU H, JI W, et al. Fast and controllable prelithiation of hard carbon anodes for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(10): 11589-11599.

[101] SHEN Y, QIAN J, YANG H, et al. Chemically prelithiated hard-carbon anode for high power and high capacity Li-ion batteries[J]. Small, 2020, 16(7): 1907602.

[102] ZHANG X, QU H, JI W, et al. An electrode-level prelithiation of SiO anodes with organolithium compounds for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2020, 478: 229067.

[103] LI X, BIAN C, ZHANG J, et al. Chemical pre-lithiation of SiO_x anodes with a weakly solvating solution of polycyclic aromatic hydrocarbons for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2023, 6(17): 8919-8928.

[104] JANG J, KANG I, CHOI J, et al. Molecularly tailored lithium-arene complex enables chemical prelithiation of high-capacity lithium-ion battery anodes [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(34): 14473-14480.

[105] SHEN Y, SHEN X, YANG M, et al. Achieving desirable initial coulombic efficiencies and full capacity utilization of Li-ion batteries by chemical prelithiation of graphite anode [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(24): 2101181.

[106] OZAWA F, HIMATA Y, ENOMOTO H, et al. Correlations between Li-ion concentration, solvation structure, and equilibrium potential of Li-naphthalenide solution for Li alloying of Si negative electrode of next-generation batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2025, 8(7): 4370-4378.

[107] YUE H, ZHANG S, FENG T, et al. Understanding of the mechanism enables controllable chemical prelithiation of anode materials for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(45): 53996-54004.

[108] XU S, LIU Y, LI Y, et al. Degradation mechanism and enhanced stability of organolithium for chemical lithiation[J]. Advanced Energy Materials, 2025, 15(8): 2402941.

基金项目:国家自然科学基金(52377218)

收稿日期:2025-06-20;**录用日期**:2025-08-12

通讯作者:安亚斌(1991—),男,助理研究员,博士,研究方向为电化学储能,联系地址:北京市海淀区中关村北二条6号中国科学院电工研究所(100190),E-mail:aybmxhk@mail.iee.ac.cn

(本文责编:齐　新)