

锂离子电池硅氧负极预锂化研究进展

方自力¹, 李 蓉², 刘志宽³, 阳 叶²

(1. 上海比亚迪有限公司, 上海 201611; 2. 湖南省计量检测研究院, 长沙 410014;

3. 浙江三花汽车零部件有限公司, 杭州 310018)

摘 要: 硅氧负极材料(SiO_x)比容量是石墨的近 4 倍, 被视为最有前景全面商用的下一代锂离子电池负极材料, 但首次 Coulombic 效率(ICE)偏低这一问题长期困扰着 SiO_x 的应用。预锂化能使 SiO_x 的 ICE 上升, 提高锂离子电池系统能量密度, 为 SiO_x 全面应用铺平道路。本综述概述了近年来 SiO_x 负极预锂化的应用及研究进展, 按照技术特点分类介绍了预锂化技术的最新研究进展, 并列举了其中的典型方案与效果, 重点讨论其反应机理、面临的挑战及潜在解决方案等, 还对未来预锂化技术的发展进行了展望, 供后续的研究与工业化参考借鉴。

关键词: 锂离子电池; 硅负极; 氧化亚硅; 预锂化; 补锂; 首次 Coulombic 效率

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)01-0248-12

网络出版时间: 2022-12-05

Development on Pre- Lithiation Applied in SiO_x Anode of Lithium-Ion BatteryFANG Zili¹, LI Rong², LIU Zhikuan³, YANG Ye²

(1. Shanghai BYD Co., Ltd., Shanghai 201611, China; 2. Hunan Institute of Metrology and Test., Changsha 410014, China;

3. Zhejiang Sanhua Automotive Components Co., Ltd., Hangzhou 310018, China)

Abstract: Since the specific capacity of silicon monoxide anode material (SiO_x) has nearly four times greater than that of graphite, it is thus considered as the most promising next-generation anode material for full commercialization of Li-ion batteries. However, the problem of low initial Coulomb efficiency (ICE) has long plagued the application of SiO_x . Pre-lithiation can increase the ICE of SiO_x and improve the energy density of Li-ion battery systems, paving an effective way for the full-scale application of SiO_x . This review represented recent development and application on SiO_x anode pre-lithiation. The typical schemes and the corresponding effects were described, and the reaction mechanisms, challenges, and potential solutions were given. In addition, the future development on pre-lithiation technology was also prospected.

Keywords: lithium-ion battery; silicon anode; silicon monoxide; pre-lithiation; Li doping; initial Coulombic efficiency

锂离子电池作为目前使用范围最广、与人类日常生活关系最密切的二次电池而备受关注, 面对日益增长的续航要求, 研究者们积极探索, 以期开发更高能量密度的锂离子电池。石墨是最常用的负极材料, 然而, 它的相对较低的理论比容量($372 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)阻碍了锂离子电池能量密度的进一步提升。硅在完全锂化后($\text{Li}_{22}\text{Si}_5$)可以提供大约 $4\ 200 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的比

容量, 能极大提高能量密度, 然而纯硅材料因为不稳定的固体电解质界面(SEI)和锂化/去锂化过程中的巨大体积变化, 导致容量快速衰减和寿命缩短^[1]。硅氧负极材料(SiO_x)比容量是石墨的近 4 倍, 比纯硅材料具有锂扩散系数高、嵌锂体积膨胀率低的特点, 带来更好的快速充电/放电能力、循环性能和抗膨胀能力, 并且原料丰富、成本低廉, 已经在移

收稿日期: 2022-05-15。 修订日期: 2022-06-21。

基金项目: 弗迪电池研究类项目(SHB21RAA09); 湖南省计量检测研究院科市联合基金培育项目(2022KJJH75)。

第一作者: 方自力(1987—), 男, 硕士。

Received date: 2022-05-15. Revised date: 2022-06-21.

First author: FANG Zili (1987—), male, Master.

E-mail: fangzili@outlook.com

动终端和电动汽车领域有少量应用, 被视为最有商用前景的下一代锂离子电池负极材料^[1-5]。

SiO_x 可被视为由无定形二氧化硅和分散于二氧化硅中的纳米硅颗粒组成, 分别在首次嵌锂时转化为硅酸锂和锂硅合金。硅酸锂是良好的锂离子导体, 作为介质和缓冲与约束层, 是 SiO_x 循环性能良好的重要原因; 被硅酸锂包围的纳米硅颗粒可在随后的循环中反复充放电, 反应为可逆的锂硅合金, 是 SiO_x 材料的最主要容量来源^[6-9]。

体积效应和长循环稳定性是硅基材料的通病, 通过对 SiO_x 材料的结构优化和界面改性^[10], 这些问题得到了一定程度地改善, 但其首次 Coulombic 效率(ICE)远低于石墨(ICE $\geq 90\%$), 这是阻碍 SiO_x 广泛应用的核心问题。 SiO_x 的 ICE 降低时, 锂离子电池的能量密度下降, 限制了 SiO_x 对能量密度的提高^[2, 11-13]。而解决 ICE 偏低的问题, 可以从电极材料和全电池 2 个层面, 分别进行改善: 比如全电池补锂方面, 主要包含正极补锂、负极补锂 2 大类^[14]; 受限提升效果和制程安全性、稳定性和经济性, 这些方法尚未得到广泛应用; 再比如电极材料方面, 包括结构修饰^[15-16]、碳包覆^[17-18]、杂元素复合化^[19-21]在内的一些复合改性方法^[10]也能提高 SiO_x 的 ICE, 但改善幅度十分有限。ICE 仍然是制约 SiO_x 应用的

最大短板, 还具备较大提升空间。

全电池的 ICE 与第 1 次循环中从正极材料中提取的锂离子发生不可逆消耗的程度直接相关: 包括以石墨为代表的传统插层负极材料第 1 次嵌锂时, 电解液与锂离子在材料表面反应生成 SEI 膜; 正极材料表面生成 CEI 膜产生的不可逆反应; 以及电池中其他材料在首次脱嵌锂中发生的不可逆反应, 都会发生锂离子的不可逆消耗, 降低 ICE^[22-23]; SiO_x 的 ICE 偏低的原因除形成 SEI 外, 还包括不可逆电化学反应形成 Li_2O 、硅酸锂(Li_2SiO_3 、 Li_2SiO_5 和 Li_4SiO_4)^[15, 18], 增加了锂离子的消耗, 以及由于电导率低和嵌锂膨胀造成的极化偏大^[24]。碳包覆工艺由于制程简单, 成本低廉, 被广泛应用于商用 SiO_x 产品中, 因 SEI 的锂离子损失得到抑制, 同时改善了材料的电导率, 但没有解决因硅酸锂造成的锂离子消耗。 SiO_x 预锂化技术因其多数能促成硅酸锂形成, 对提升 SiO_x 材料 ICE 的效果十分显著^[25], 成为研究的焦点。

负极预锂化代表了在锂电池首次循环之前, 向负极材料中补充额外的锂元素以降低电池在首次嵌锂中的活性锂离子损失(如图 1 所示)^[26]。一般来说, 经预锂化后的首轮循环, 活性锂的不可逆损失将会降低, ICE 提高, 锂离子电池系统能量密度得到提升。

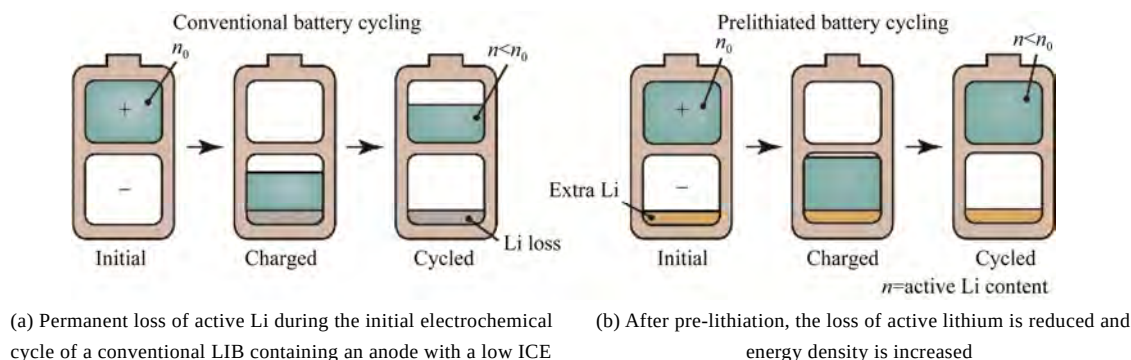


图 1 预锂化技术提升锂离子电池能量密度示意图^[26]

Fig. 1 Benefits of pre-lithiation high-capacity Si/SiO_x anodes^[26]

提高锂离子电池系统能量密度是预锂化的最终目的, 因此对 ICE 的提升效果是预锂化技术方案评价的最重要指标, 同时综合考量材料的其他电化学性能影响, 如可逆容量和循环性能等; 并关注方案工艺的实用性和经济性, 如是否存在过度预锂化和残留锂金属而引发安全的问题等^[27-28]。

本文以近年来锂离子电池硅氧化物负极材料的预锂化的研究为参考, 根据原料和作用机理的不同, 从电化学预锂化、锂金属复合预锂化、含锂配合物预锂化和其他锂化物预锂化 4 个方面对硅氧负极预

锂化的最新研究进展进行介绍, 列举了其中的典型方案与效果, 重点讨论它们的反应机理、面临的挑战及潜在解决方案等, 并对这几种技术做了简单的展望, 供后续的研究参考借鉴。

硅氧化物材料尚未完全统一称谓, 目前常见于文献中的表达, 包括: SiO_x 、 SiO 、Silicon Monoxide、Silicon Suboxide、硅氧化物、氧化亚硅、一氧化硅等。本文选择以 SiO_x 和硅氧化物表述为主, 仅在修改表述对文献观点有影响或其他有特殊需要时, 会沿用原作者的表达方式, 特此说明。

1 电化学预锂化

电化学预锂化是最早被提出的预锂化技术,其原理是通过控制 SiO_x 电极的电势,使电解质中的锂离子进入硅氧化物材料发生嵌锂反应。此时 SiO_x 发生的嵌锂反应与未预锂化在锂离子电池体系中的首次嵌锂反应并无不同,因此电化学预锂往往具有 ICE 提升显著、工艺简单的特点,同时,从全电池角度看,整体副反应增加量会低于其他预锂化方法。电化学预锂方案一般通过控制电量或电位来改变预锂化程度,对应的原理性模型是 SiO_x -锂金属半电池,以小电流放电就是 SiO_x 的预锂化反应,电量或者电压均可以表征 SiO_x 的嵌锂深度。在研究和应用中,电化学预锂至少应包含双电极体系,工作电极材料是 SiO_x ,对电极材料是锂金属或者其他可脱锂的含锂化合物。

电化学预锂化的锂源,也就是电化学反应的对电极,一般是锂金属;正极材料亦可作为锂源^[29],此时电化学预锂过程与电池化成过程类似,存在正极无法复用和电极复装工艺复杂等一系列挑战。研究中通常选择锂金属作为对电极,还因为锂金属电极可以兼作参比电极,电位稳定,在反应过程中可以通过控制工作电极电压来限定预锂化深度。Shen 等^[30]利用 X 射线光电子能谱法(XPS),直接观察预锂化过程反应产物的含量变化情况,还讨论了电化学预锂化对随后两个循环周期的影响。在预锂化过

程的开始阶段,XPS 观察结果显示主要反应产物包括 Li_4SiO_4 、 Li_2O 和 SEI(包括 Li_2CO_3 和 LiF)以及可逆 Li_xSi 合金,随着预锂化反应继续进行,SEI 的组分变化不明显,厚度出现增长, Li_xSi 的含量增加。当预锂化时间超过 20 min 时,SEI、锂硅酸盐和 Li_2O 等不可逆组分充分形成,剩余一部分 SiO_x 为非活性物质。之后的反应主要是 Si 与 Li 的合金化反应,生成 Li_xSi 。

电化学预锂化虽然是以负极材料作为预锂化的目标,但在应用上更倾向于以负极极片形式进行反应,这样既简化制备工序,又便于控制反应电压。如果采用分段分步式电化学预锂,就面临工艺复杂、操作繁琐、产率低下等一系列挑战,因此探索连续预锂化工艺方面的工作十分重要。Kim 等^[31]设计了一种可连续预锂化的装置(如图 2 所示),尝试解决上述问题。设计了 1 个内含电解液的电解槽工作区,两侧是固定的锂金属对电极,中间的 SiO_x 工作电极可移动,工作电极与对电极之间以电解液进行锂离子传递。当外接电路短路时,预锂化反应开始,仅浸渍电解液部分的工作电极参与反应,移动工作电极即可不间断地进行预锂化反应。测量工作电极与对电极之间的电势差判断反应深度,在此基础上,通过控制外电路的电阻大小和工作电极移动速度实现了对预锂化反应速度与深度的精确控制,这一技术在不影响 SiO_x 结构稳定的前提下,材料的 ICE 可达 94.9%甚至更高。

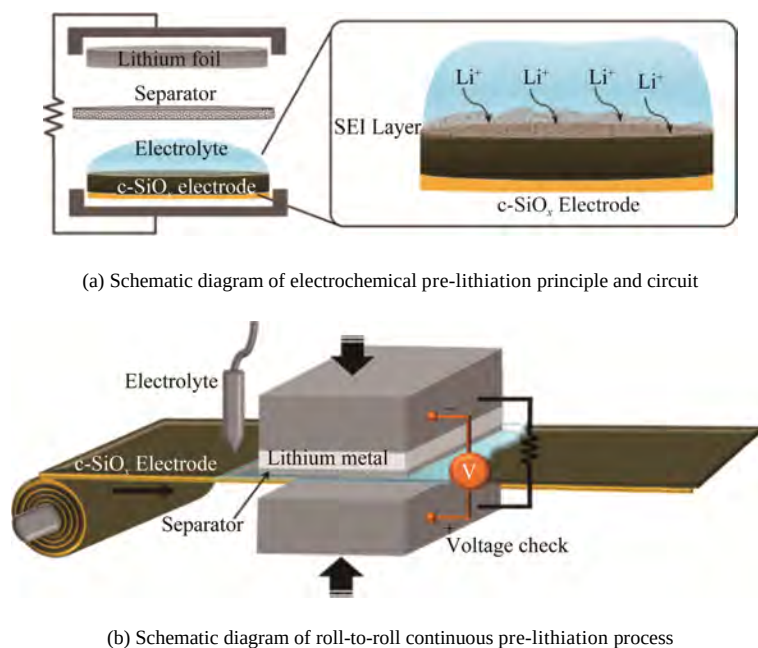


图 2 电化学预锂原理及电路示意图和辊对辊连续化预锂化工艺示意图^[31]

Fig. 2 Schematic diagram of electrochemical pre-lithiation principle and circuit and roll-to-roll continuous pre-lithiation process^[31]

电化学预锂化对 ICE 的提升效果明显, 反应过程高度可控, 可以精确控制预锂化反应速度和深度, 这为 SiO_x 性能的进一步提升奠定了基础, 特别是在可控生成 SEI 改进材料性能方面还可以有更多探索空间, 是值得期待的预锂化技术路线。但电化学预锂化仍有一些工程问题亟待改善, 比如, 由于其最终产物是预锂化极片, 无论是将活性材料取下, 还是直接以极片形式进行复装, 都存在较大的工艺难度, 并且电化学预锂化的反应速率低, 不利于放大工艺; 即使是连续预锂化工艺, 生产效率较其他预锂化方法仍有较大差距, 因此距离工业应用尚需一定时日。

2 锂金属复合预锂化

单质锂具有极强的还原性, 石墨或者 SiO_x 在与锂金属直接接触时会发生嵌锂反应, 电子和锂离子自发地向石墨或者硅中扩散。这一特性又表现为, 在对锂半电池中上述负极材料在未嵌锂或嵌锂量不足时, 对锂电位大于 0 V。锂金属预锂化就是利用自发嵌锂这一特性使锂金属与 SiO_x 直接接触实现预锂化。由于热力学势能(表现为材料的对锂电位)会随嵌锂量增加而急剧下降, 导致反应速率也迅速下降, 总嵌锂量偏低, 预锂化材料的 ICE 提升有限^[32]。为了解决上述问题, 研究中一般会采用物理或原电池方法来辅助复合进行预锂化。

2.1 锂金属物理辅助预锂化

物理辅助预锂化则是在各种物理手段(如高温、高压、球磨、蒸镀等)辅助^[33-34]下, 加速锂金属与 SiO_x 反应的速度, 达到提高嵌锂深度程度和改善均匀性的目的。其原理具体而言, 包括增扩锂与 SiO_x 的接触面积, 创建丰富的电子通道, 减小局部电流密度, 以及在高温下提高了反应物分子的能量, 提高锂的利用率。

Yang 等^[35]采用球磨和热处理将 SiO_x 、锂金属和石墨进行复合, 在球磨过程中, 部分 SiO_x 和锂金属原位反应生成单质硅以及 Li_4SiO_4 , 经 500 °C 真空加热 5 h, 该复合材料的 ICE 可以达到 81 %, 可逆比容量为 770 mAh/g。球磨增加了锂金属与 SiO_x 颗粒的接触面积, 热处理加快了锂在材料中的扩散速度, 提高了反应速率和预锂化的均匀性。Takezawa 等^[36]通过定量控制锂金属蒸镀进行预锂化, 将锂金属在钼舟上真空加热沉积在 SiO_x 薄膜表面, 可有效补偿负极的首次不可逆反应损失。控制蒸镀锂物质的量与不可逆容量相匹配, 比如可以根据 SiO_x 中的元素

比例, 以 x 的值来控制蒸镀量, 在 x 分别为 0.51、0.68 和 1.02 时, 在 5~30 个循环的平均 Coulombic 效率分别达到了 99.6%、99.8% 和 99.9%。经预锂化的 SiO_x 样品在 30 个循环中表现出优异的循环能力。

不局限于预锂化后产物继续保留 SiO_x 既有的界面晶簇混合^[9, 37] (ICM) 结构, Zhao 等^[38]开发的预锂化方案, 将产物转变为 $\text{Li}_x\text{Si}/\text{Li}_2\text{O}$ 复合材料, 亦表现出稳定的循环性能和高 Coulombic 效率。具体来说, 是通过一种类似冶金工艺的低成本“一锅法”进行预锂化: 将 SiO_x 纳米颗粒作为起始材料, 与熔融的锂金属进行热处理至少 24 h, 得到热合金化后的 $\text{Li}_x\text{Si}/\text{Li}_2\text{O}$ 复合材料。这种复合材料结构(见图 3a) 与 SiO_x 原有的 ICM 结构不同, 活性的纳米 Li_xSi 均匀分散嵌入了坚固的 Li_2O 基质中(见图 3c), Li_2O 对 Li_xSi 的包覆效果很好, 透射电子显微镜电子束照射 1 min 后, 复合材料颗粒只是略有收缩, 依然保持了结构稳定(见图 3e)。该复合材料在干燥空气中的容量衰减减小, 甚至在暴露于相对湿度 40% 空气 6 h 后仍然有 1 240 mA·h/g 的高容量。这种复合材料具备稳定的循环性能和高 Coulombic 效率(Coulombic 效率在第 7 个循环中为 99.81%, 在随后的循环中稳定在约 99.87%)。 $\text{Li}_x\text{Si}/\text{Li}_2\text{O}$ 复合材料还具备对锂电位低的特点, 既可作为负极添加剂使用, 在浆料加工过程中与各种负极材料混合以提高 ICE, 也可被用于锂空电池和锂硫电池中代替金属锂负极。

采用锂金属作为锂源的物理辅助预锂法具有工艺简单、成本可控、便于工业放大等优点, 特别是在升温降低锂向 SiO_x 扩散的能垒和优化锂金属与 SiO_x 的接触界面方面已有较多工作, 但锂离子的传输通道仅限于二者的接触面, 其他非接触面不参与反应, 反应速度受固相间和固相内扩散速度制约, 这些问题引发的工艺难点: 比如材料局部过锂化、锂金属利用率偏低等, 不利于技术的广泛应用, 在反应条件上还有一定探索空间。

2.2 锂金属原电池辅助预锂化

除了通过物理手段辅助之外, 利用硅氧材料与锂金属之间的电势差构建原电池反应, 将锂离子传输通道扩展到电解质与 SiO_x 的接触面, 可以进一步提高嵌锂深度和嵌锂均匀性。在电解质的帮助下, 负极材料与锂金属之间的电位差会使电子发生定向移动, 电子从锂金属转移到负极材料中, 失去电子的锂金属进入电解质变成锂离子, 同时电解质中的锂离子发生去溶剂化反应, 嵌入到负极活性材料中, 完成材料的预锂化(如图 4 所示)^[39]。此时锂元素从

锂金属经由电解质传递到活性材料中, 电解液-活性材料界面成为嵌锂反应面, 参与嵌锂反应的面积远大于锂金属与活性材料的接触面积, SiO_x 颗粒内锂离子扩散路径更短; 锂金属与活性材料的固-固接触界面作为电子传输通道, 锂金属侧接触面发生离子化的可能性降低, 界面稳定性大幅提高, 预锂化反应也不再受在固-固界面间锂元素传递速率制约。综

合以上原因, 反应的嵌锂深度和嵌锂均匀性均有显著的提升^[40]。Zhao 等^[41]使用稳定锂粉(SLMP)作为锂源, 在有电解液的情况下加压处理破坏 SLMP 表面的包覆层, 使其内部锂金属能够充分接触到电解液和电极片, 发生原电池反应, 经预锂化的 SiO_x/NCM 全电池的 ICE 从 48% 提升至 90%, 并在 1/3 C 条件下循环 100 次, 全电池容量保持在 80% 以上。

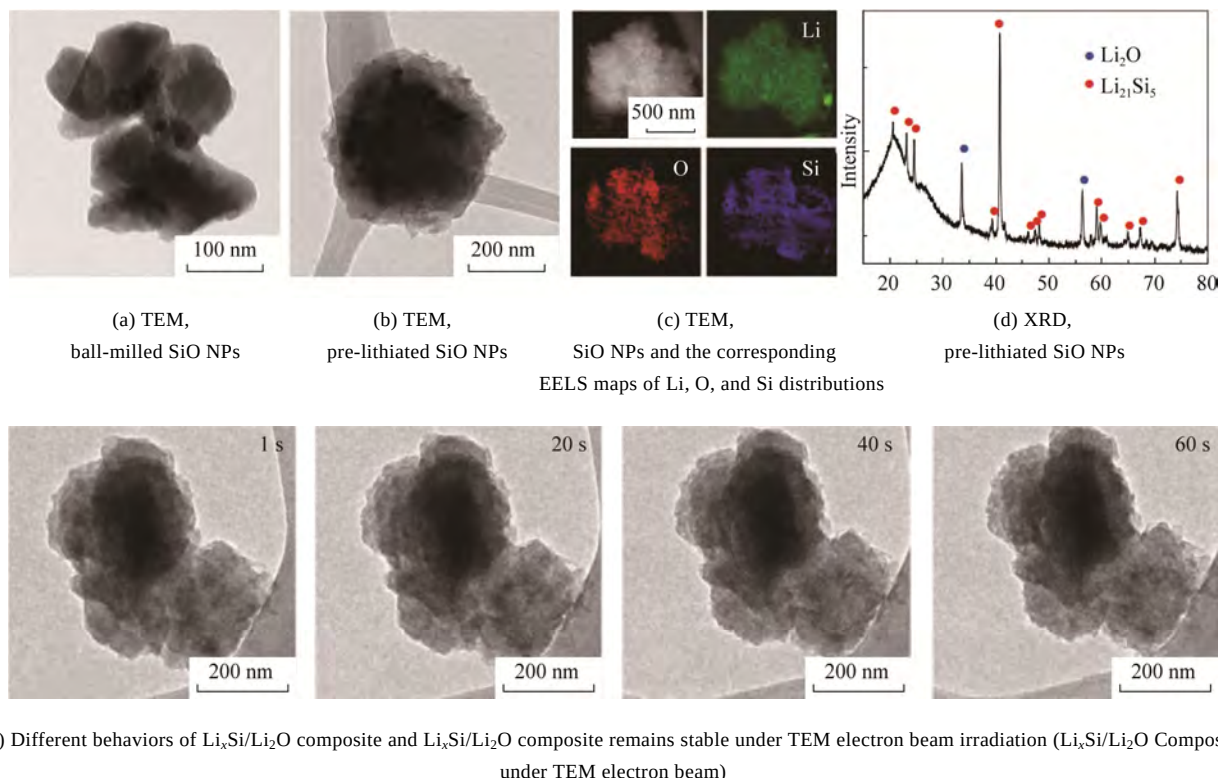


图3 预锂化前后的 SiO_x 纳米颗粒表征^[38]

Fig. 3 Characterizations of $\text{Li}_x\text{Si}/\text{Li}_2\text{O}$ composite before and after pre-lithiation^[38]

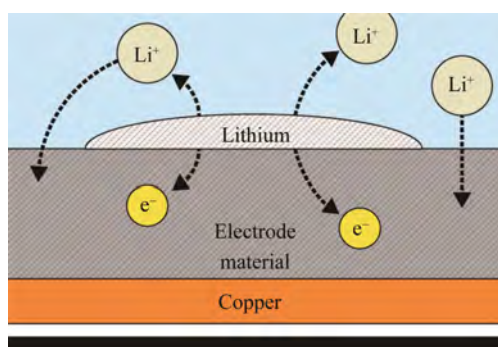


图4 锂金属原电池辅助预锂化过程示意图^[39]

Fig. 4 Schematic diagram of lithium metal pre-lithiation process assisted by primary battery^[39]

需要注意的是: 此时锂金属与 SiO_x 之间的原电池预锂化反应仍然依赖于二者的固相接触作为电子传输通道(见图 5a), 对应的固-固接触界面依靠 van der Waals 力和宏观压力保持稳定, 易受环境和反应

中各种因素扰动, 电解液在锂金属表面生成钝化层, 在 SiO_x 表面生成 SEI, 都会直接阻断电子通道, 不利于预锂化反应的持续进行, 电流分布过于集中还会引起在垂直方向的预锂化反应深度不均。针对这一现象, Meng 等^[42]通过在 SiO_x 和锂箔之间插入电阻缓冲层(RBL)作为接触界面, 隔离 SiO_x 与锂箔的直接接触, 调节预锂化速率和深度, 获得高性能的锂化 SiO_x 负极。RBL 由在碳纳米管(CNT)膜上涂覆聚乙烯醇缩丁醛(PVB)进行制备, 一方面其 CNT 膜骨架带来的多孔结构和高电导率有利于锂离子的转移和电子的传递, 机械性能相对柔软, 使锂箔与负极接触更为贴合, 从而使 SiO_x 负极实现均匀地预锂化; 另一方面 RBL 中的碳纳米管作为电子传输通道, 具有优异的导电性, 其电阻可以通过 PVB 层进行调节, 可以在一定程度上调节电子传输速率, 帮助提升预锂化反应的均匀性(见图 5b)。实践中, 将

锂箔、RBL 和待锂化 SiO_x 电极浸泡在电解液中逐层压在一起, 再在真空条件下保持压力使三者始终紧密接触, 进行原电池预锂化反应, 最后在 1,3-二氧

戊环中洗涤以除去残留的电解质, 这样经预锂化的 SiO_x 材料 ICE 从 79% 上升至 89%, 在 NCM622// SiO_x 全电池中, ICE 从 68% 增长到 87%。

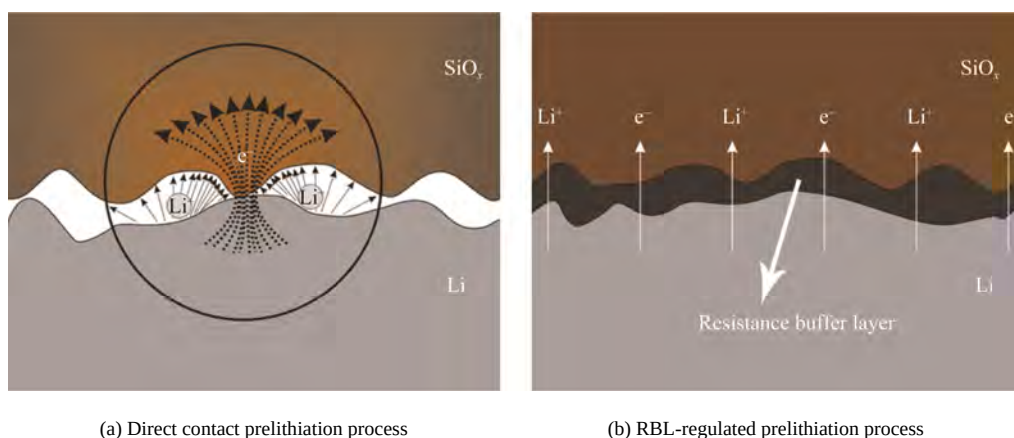


图 5 直接接触预锂化过程和 RBL 调节预锂化过程中锂离子和电子转移的示意图^[42]

Fig. 5 Illustration of Li-ion and electron transfer in the direct contact prelithiation process and RBL-regulated prelithiation process^[42]

锂金属原电池辅助的预锂化方法, 相比物理辅助法, 增加了新的锂离子传输通道, 嵌锂程度更高, 材料内均匀性更好, ICE 改善明显; 但原电池反应依然依赖于固-固界面作为电子传输通道, 固-固界面的稳定性影响反应的进行, 特别是不稳定的固-固界面会因为电解液分解生成的钝化层与 SEI 而失去电子导通能力, 终止反应进程, 造成锂金属残留^[40]。因此, 如何解决基于微观层面嵌锂均匀性问题和获得更高嵌锂深度, 仍有较多内容亟待研究。

3 含锂配合物预锂化

锂金属十分活泼, 不论是物理辅助法还是原电池辅助法, 都是以锂金属作原料, 对环境要求十分苛刻, 稍有不慎就会引发安全事故, 预锂化后残留在 SiO_x 表面的锂金属, 还会影响电池的安全性和循环稳定性。含锂配合物一般是将单质锂与具备电子亲和性的芳香烃分子在有机溶剂中发生配位反应制成, 其还原性较锂金属稍有降低, 可在相对温和的反应条件下, 将配位锂离子自发传递到 SiO_x 中, 被视为一种相对安全的锂源, 并且含锂配合物在溶剂中与 SiO_x 材料反应, 避免了锂金属预锂化的固-固界面接触不稳引发的一系列问题, 反应的均匀性和连续性得到根本性改善。因此含锂配合物预锂化相关研究愈发引人关注。

Tabuchi 等^[43]使用含锂-萘配合物在有机溶剂的分散液, 浸泡 SiO_x 电极片, 完成了对 SiO_x 的预锂化。浸泡后 SiO_x 电极的平衡电位变低, XPS 表征也显示锂已经被成功掺杂进入活性材料中。通过调整电极

片浸泡时间还可以控制 SiO_x 极片的预锂化程度。得到的 Li_xSiO_y 电极相对于 Li/Li^+ 电位在 0.21 V 保持稳定, 经浸渍超过 72 h 的预锂化负极材料, 已经嵌入的可逆锂含量达到 670 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。其具体反应机制如下: 由于萘具有很强的电子亲和性, 可以充当电子转移介质, 锂在醚类溶剂中向萘提供电子, 形成了萘自由基阴离子和锂离子; 然后萘自由基阴离子的电子转移到 SiO_x 材料上后, 恢复到初始状态, 而锂离子进入 SiO_x 材料中完成预锂化。

Yang 等^[44]通过选择联苯作为配位剂优化含锂配合物反应特性, 并与高温煅烧工艺组合, 实现了 SiO_x/C 微粒的均匀预锂化和半电池中最高 90% 的 Coulombic 效率。通过在 SiO_x/C 的内部预生成 Li_xSiO_y , 可以明显地降低锂离子在初始循环中的消耗, 同时还作为缓冲区使 $\text{LiBp-SiO}_x/\text{C}$ [经锂-联苯配合物(LiBp)预锂化的 SiO_x/C 材料] 负极循环过程中保持结构完整, 提高循环性能。同时使用 ToF-SIMS 和 TEM 对比了经煅烧 SLMP 预锂化和经 LiBp 预锂化的 SiO_x/C 微粒, 结果显示含锂配合物预锂化方法的锂化程度更加均匀。这是因为 SiO_x/C 微粒表面与 SLMP 发生点接触时, 锂的浓度分布不均, 在接触点处的浓度过高, 在非接触点处的浓度不足; 在 LiBp 配合物预锂化过程中, 活性锂溶解在 LiBp 复合溶液中, LiBp 能均匀地吸附在 SiO_x/C 微粒表面, 避免了锂的局部富集, LiBp 预锂化过程中的 SiO_x/C 使 $\text{LiBp-SiO}_x/\text{C}$ 中锂的分布更加均匀。

含锂配合物在一定程度上解决了锂源还原性

过高而带来的相关风险,同时也引入了另一个风险点:当含锂配合物的还原强度偏低时,热力学反应势能差变小,动力学性能下降,嵌锂反应发生困难。特别是在材料表面生成 SEI 后,电子传输通道减少,引发的极化使 SiO_x 的嵌锂反应更加难以维系。选择合适的配合物,降低含锂配合物的电位,使得在 SiO_x 局部嵌锂/SEI 形成后,含锂配合物电位依然可以维持低于 SiO_x ,为反应动力学提供足够的电势差,对含锂配合物预锂化反应至关重要。

在对配合物的探索上,Jang 等^[26]对部分甲基取代联苯配位体进行了探索,在综合对比了循环伏安法测得的氧化还原电位以及预锂化反应的滴定曲线(见图 6a),认为以 3,3',4,4'-四甲基联苯(3,3',4,4'-TMBP)为代表的甲基取代型联苯衍生物适合作为配位体,其含锂配合物具备低氧化还原电位,有助于 SiO_x 的预锂化反应;同时还通过控制反应的温度和时间,即可对预锂化程度和电极内锂的空间分布均匀性进行管理;并且锂-芳香烃溶液衍生的保护层覆盖了预锂化负极表面,增加了材料在干燥空气中的稳定性。综合来看,以锂-联苯配合物为代表的高氧化还原电位锂-芳香烃配合物在 SiO_x 表面反应形成 SEI 后,难以持续发生预锂化反应,对 ICE 的改善有限;以甲基取代 H 作为电子供体时,联苯衍生物最低未占轨道(LUMO)能级升高,可使锂-3,3',4,4'-TMBP 配合物的氧化还原电位降至 0.13 V(见图 6b 和图 6c),低于 SiO_x 的脱嵌锂平衡电位,促进活性锂向 SiO_x 中迁移的预锂化反应;经预锂化的 SiO_x 负极显著提高了整个电池的能量密度,在与 NMC532 阴极制备的全电池获得了 504 Wh/kg 的能量密度,这明显高于以裸 SiO_x 为负极的全电池(234 Wh/kg)或以常规石墨为负极的全电池(406 Wh/kg)的能量密度。

从热力学的角度来看,不同取代基团会导致芳香环上电子密度的差异,从而导致电子亲和势和还原势的变化。从动力学的角度来看,在相同的预锂化时间和相同类型的取代基(—H、— CH_3 和 — C_2H_5)下,这些配合物的预锂化程度随着给电子能力的提高而提高。但当这些取代基中存在电负性较大的元素(如 N 和 O)时,溶剂化的锂离子被 α 位的—CN、— OCH_3 、— COCH_3 和— $\text{N}-(\text{CH}_3)_2$ 上电负性强的原子吸引,抑制了剧烈反应^[45],减缓了锂离子嵌入 SiO_x ,预锂化速率降低,反应过程变

得温和;腈类常作为电解液添加剂,用来提高抗氧化性,降低氧化活性。

除了联苯类配位体以外,含锂配合物还可以是基于萘衍生配位体,Li 等^[46]讨论了萘类配位体的选择,发现以 1-萘甲腈(CNP)为代表的萘腈系配合物,表现出良好的电化学相容性和稳定性,实现了对 SiO_x 电极的可控预锂,ICE 可提高到超过 100%,并在电极表面形成了具有双层结构的界面 SEI 膜:外层富含有机腈,提高抗氧化性;内层包含大量 LiF,有助于保持膜的韧性;膜层的成分均匀性、应力均匀性和表面电势均匀性得到了提高。1-萘甲腈配合物改善了循环稳定性,限制了锂枝晶的生长,组装的全电池能量密度提升了 62.3%。

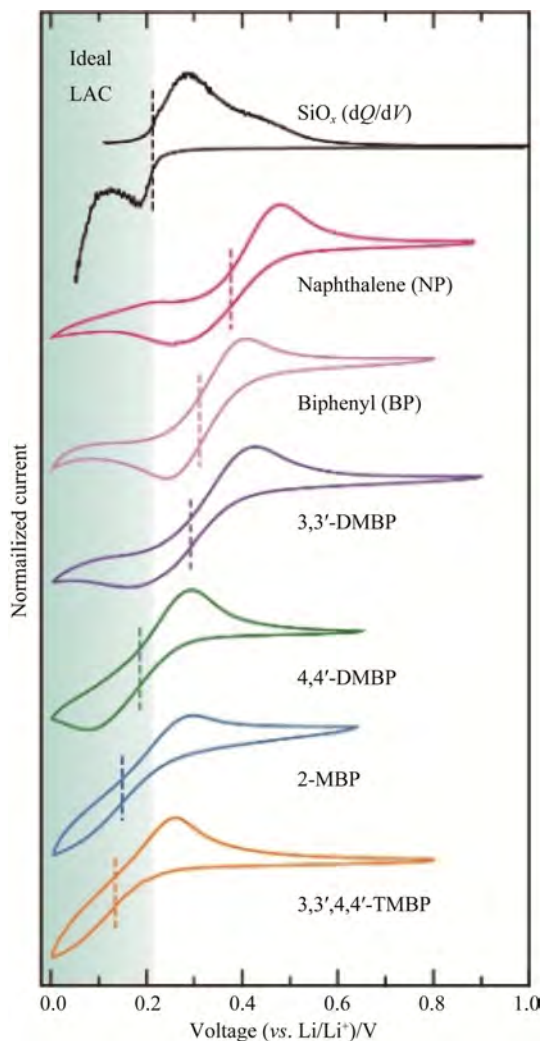
目前含锂配合物的还原性高,工艺制程上较为简单,但在结合材料与电池结构领域,还有许多未尽课题,比如: SiO_x 的嵌脱锂过程包含了多重相变^[47],对应的平衡电位也是多个反应因素综合的结果,是否有合适的电位能在提高 ICE 的同时,平衡锂的消耗、产物稳定性和循环性能三者的关系;SEI 成膜对 SiO_x 的最终性能影响极大,目前相关讨论集中在预锂化后成膜阶段^[48],预锂化过程中 SEI 成膜涉及研究较少^[46],不同配位体的成膜质量还有待研究;再或者是否有其他成分能在兼容含锂配合物电位的同时,充当成膜添加剂提高 SEI 膜质量,这些方面亦可以做进一步的延伸。综合来看,锂配合物预锂化方向较锂金属降低了自燃风险,并且工艺简单,具备工业应用的潜力。

4 其他锂化物预锂化

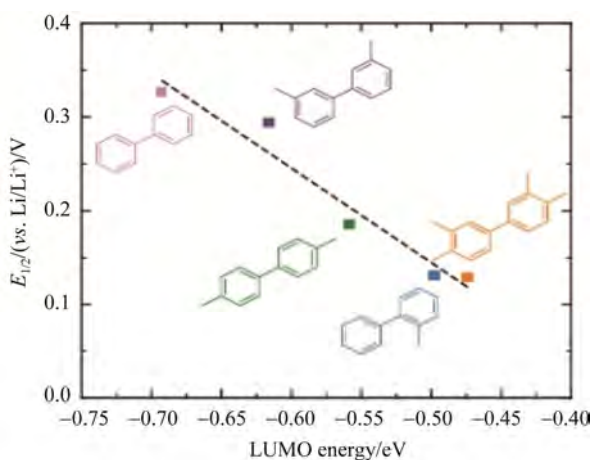
除了单质锂和含锂配合物可作为锂源之外,含锂化合物同样能作为锂源参与预锂化反应,与含锂配合物预锂化相似,含锂化合物的成分对最终的预锂化效果有重大影响。大部分含锂化合物在常温下性质稳定,安全性较好,原料相对经济易得,并且在预锂化反应中不易形成锂枝晶等副产物,对预锂化的工业应用具有重大意义。

Lee 等^[49]比较了相同热处理条件下,不同锂源(LiCl、LiOH 和锂金属)对 SiO_x 颗粒状粉末的微观结构和电化学性能的影响。将纳米级 SiO_x 和聚乙烯醇在水中混合,经喷雾干燥法调整 SiO_x 颗粒至微米级(2~25 μm),再分别以 LiCl、LiOH 和小块锂箔作为锂源,按照 SiO_x 物质的量进行配比,参考比率为: $x=1$ 为基准, $n(\text{SiO}_x):n(\text{Li})=21:4$,混合后在还原气氛中经 900 $^{\circ}\text{C}$ 进行热处理 10 min,同时以甲苯作为

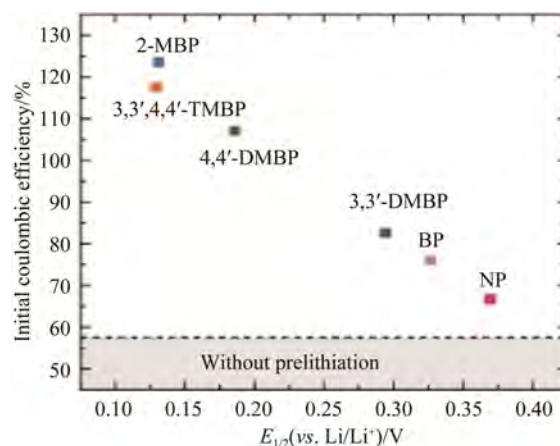
碳源进行 CVD 包覆, 得到各自锂源的预锂化产物。通过对预锂化产物的分析, 发现不同锂源的预锂化



(a) Cyclic voltammograms of naphthalene, biphenyl, and methylsubstituted biphenyls in 0.5 mol/L LiPF₆ in DME solution with comparison of differential capacity curves of the SiO_x anode



(b) Correlation between measured redox potential ($E_{1/2}$) of BP derivatives and calculated LUMO energy



(c) Correlation between redox potential and ICE

图 6 通过芳烃配位实现 SiO_x 负极的预锂化^[26]

Fig. 6 Pre-lithiation of SiO_x anodes enabled by molecular tailoring of arenes^[26]

产物不尽相同, 并且其结晶度也完全不同。锂源为 LiOH 和锂金属时, 都经 XRD 检出了硅酸锂盐, ICE 有所改善, 而锂源为 LiCl 时则没有检出, 再结合其 ICE 没有任何改善, 说明 LiCl 在此条件下是不适宜的作为锂源的。而 LiOH 和锂金属作为锂源, 由于产物中的 Li₂SiO₃/Li₄SiO₄ 相改变了首轮脱嵌锂的电化学反应, 产物容量和 ICE 均发生了改变。综合来看, 锂源对预锂化效果差异十分明显, 对锂源和预锂化条件还可以开展更多的研究。

以 Li₂CO₃ 为锂源方面, Xie 等^[50]开发了一种方法, 尝试同步包覆碳涂层的方式来预锂化微米级 SiO_x 负极材料。首先在聚丙烯醇的水溶液中加入 Li₂CO₃, 形成 Li₂CO₃-PVA 溶液, 再加入 SiO_x、沥青和乙醇, 干燥后得到海绵结构 SiO-Li₂CO₃/PVA, 然后在氮气氛围中退火生成 Si/SiO/Li₂SiO₃@C 的分层结构, 最后经 HNO₃ 刻蚀掉部分 Li₂SiO₃ 生成空隙结构, 得到最终产物 Si/SiO/Li₂SiO₃@C。这样的复合材料兼具包覆碳层和预锂化各自的优点, 在 100 mA/g 较高倍率电流下, 克容量达到 1 645.47 mA·h/g, 其 ICE 可提升至 69.05%, 相比之下, 预锂化前的 SiO_x 负极仅为 12.29%; 并且在 100~2 000 mA/g 电流密度范围内, 材料表现出良好的倍率放电性能。这样的设计不仅减轻了体积膨胀问题, 而且促进了电子传输, 保证了结构的强度, 为其他预锂化 SiO_x 材料结构设计提供了参考。

预锂化反应在将 SiO_x 中 O 转化为锂硅酸盐相时, 配合还原剂可以将 +1、+2、+3 价态的 Si 元素^[9]还原为具有储锂能力的 0 价微晶硅, 这样既能提高 ICE, 降低首次嵌锂的锂损耗, 又继承了 SiO_x 的 ICM

结构, 保留了良好的循环性能。LiH 既可以作为锂源, 又能作为还原剂, 其熔点低于锂金属, 在相关专利文献^[51–53]中已有报道。Chung 等^[54]以 LiH 作为预锂化反应的锂源和还原剂, ICE 从 59.3% 提升至 90.5%, 性能得到更大幅度的提升。LiH 的脱氢不仅通过游离的 Li 与 SiO_x 的反应生成 Li_2O , 而且促进 SiO_x 中微晶硅在 400 °C 至 525 °C 温度范围内的晶粒生长。在高于 525 °C 的温度下, Li_2O 相开始与残留在一氧化硅中的二氧化硅相反应, 从而形成 Li_2SiO_3 相。一些研究认为, Li_2SiO_3 相在热力学上比 Li_2O 和 SiO_2 的简单混合物以及 Li_8SiO_6 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ 等其他硅酸盐更稳定^[55–57], 更适合作为 SiO_x 中的缓冲相和传递介质。

Chung 等^[54]还发现经 LiH 还原的 SiO_x 的储锂原理也发生了改变: 常规 SiO_x 通过无定形 Li–Si 合金相来储锂, 而预锂化的 SiO_x 储锂的主要成分是的 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ 相。发生改变的主要原因是它们的 Si 微晶尺寸和结晶度存在差异。通过 LiH 脱氢制备的预锂化 SiO_x 由 2 种纳米级结晶相 Li_2SiO_3 和 c-Si 组成, 对 SiO_x 材料的循环性能、倍率性能亦有提升, 经 LiH 预锂化 SiO_x 的全电池能量密度提高了 50%, 有效循环寿命高达 800 次。

Chung 等^[58]还讨论了从拓扑结构上对 LiH 预锂化的 SiO_x 材料进行优化。在 LiH 与 SiO_x 的脱氢预锂化反应过程中, 615 °C 至 700 °C, 伴随着 Si 相和 Li_2SiO_3 相晶粒增长, SiO_x 中的非晶硅发生结晶化; 730 °C 至 810 °C, Si 相和 Li_2SiO_3 相晶粒的快速生长, 促成了原本离散状的 Si 在材料中形成网状结构; 经优化过的预锂化 SiO_x 材料, 由于活性 Si 相与非活性 Li_2SiO_3 缓冲相的良好拓扑排列, 与原始 SiO_x 相比, 进一步抑制了约一半的体积膨胀, 基于 650 °C 热处理的 SiO_x 其 ICE 约为 90%, 并在 300 圈循环后的容量保持率(73.4%)和膨胀(68%)较未经优化得到显著改善。

除了优化 Li_2SiO_3 相与 Si 相的双相拓扑结构, 引入新相也是作为对 LiH 预锂化方法改进的一种方向。Jeong 等^[59]提出了一种基于 LiH 预锂化, 同时嵌入了双缓冲相的 Si/TiSi₂/Li₂SiO₃ 纳米复合材料。通过 SiO_x 与 TiH_2 进行球磨与热处理, 反应形成纳米级 TiSi₂ 相, 再经 LiH 热处理进行预锂化完成制备。这种双缓冲相的 Si/TiSi₂/Li₂SiO₃ 纳米复合材料相比 LiH 预锂化后的 Si/Li₂SiO₃ 复合材料, 在 ICE 没有大幅下降(88.5% vs. 89.3%)的同时, 提升了热存储稳定性, 并且循环 500 圈后电极膨胀率得到抑制

(123% vs. 157%), 容量保持率和倍率性能得到改善。嵌入的新纳米级 TiSi₂ 缓冲相通过提供坚固的机械缓冲来维持电极的物理完整性, 以抵抗循环期间 Si 相的体积变化, 在提高容量保持率中起着关键作用, 同时, 还与热稳定性与倍率性能的改善密切相关。

大部分含锂化合物价格低廉, 工业应用前景广阔, 但是在不添加额外还原剂时, 预锂化反应产物与普通嵌锂后 SiO_x 有较大差异, 特别是材料结构和硅酸锂相种类会对预锂化后 SiO_x 性能产生较大的影响, 需要在产物结构上进行更多修饰, 来应对 ICE 方面的挑战。不过含锂化合物种类很多, 不同物质之间的所需工艺和最终效果差异很大, 如 LiH 既作为锂源又充当还原剂, 对预锂化后 SiO_x 性能提升很大, 因此不能一概而论, 针对不同锂化物, 需要探索更匹配的助剂、反应条件和工艺。在已有报道的多种锂化物中, 目前以 LiH 的预锂化效果最好, LiH 预锂化目前相关公开研究较少, 其对 ICE 的提升效果十分明显, 兼具工艺简单的特点, 在工业界已有应用。根据现有经验, 经 LiH 预锂化后的 SiO_x 的耐水性不佳, 浸水后会发生水解析氢反应, 对目前主流的以水为浆料溶剂的负极电极制备工艺挑战较大, 未来还需要对其耐水性的改进进行更多的探索与讨论。

5 结论

SiO_x 虽然具有循环性能优秀、抗膨胀能力强、原料丰富、成本低廉等优点, 但 ICE 偏低的缺点, 严重限制了其广泛应用。预锂化能有效补偿首次循环中损失的活性锂, 提高 SiO_x 在全电池中的 ICE。综述对现有预锂化技术依据原理和技术特征进行了分类, 并分别就各类技术的特点和进展进行了介绍, 总结如下:

1) 电化学预锂化: 通过转接外电路来构造电化学反应, 能够精确控制预锂化的反应深度, 对材料结构的破坏较小, 具有很大的发展潜力。由于最终产物是电极, 无论是将活性材料取下, 还是直接以极片形式进行复装, 都存在较大的工艺难度, 生产效率较其他预锂化技术仍有较大差距, 在工业化应用上存在一定挑战。

2) 锂金属复合预锂化: 锂金属与 SiO_x 接触后依赖固–固接触界面传递电子, 发生自发嵌锂反应。通过改变反应环境和构建原电池反应 2 种方式来加速预锂化反应速度, 工艺流程较为简单、原料易得, 但对环境的氧和水含量有较为苛刻的要求, 预锂化

程度不易控制, 预锂化均匀性不佳。

3) 含锂配合物预锂化: 在液相中反应, 过程相对温和, 锂源不易自燃, 对反应环境的要求较低, 产物颗粒间均匀性较好, 工艺制程适合规模化, 但由于含锂配合物的还原性不高, 产物嵌锂深度有待进一步提高, 对 ICE 的提高有限, 还存在配位体与溶剂的复用问题待解决。

4) 其他锂化物预锂化: 不同成分锂源的加入, 对拓展预锂化技术研究范围具有重大意义, 其中的低成本高安全性解决方案具有广阔的工业应用前景, 但在缺少还原剂时, 对 ICE 的提升有限。目前提升 ICE 效果最好的 LiH 预锂化, 还兼具工艺简单的特点, 是最有前景的预锂化方法之一, 但目前公开的研究较少, 另外因其耐水性不佳, 对现有负极电极水系制备工艺带来了挑战, 未来还需要进行更多的探索与讨论。

除了上述的 4 类预锂化方法, 还有一些不便分类的其他预锂化方法, 同样改善了 SiO_x 的性能。比如原位自组装预锂化 $\text{SiO}_x^{[60]}$, 多元素共掺杂预锂化^[61]等, 各有特点和优势, 但相关研究还较少, 因此不再一一介绍, 研究者们还在对锂源类型和工艺条件进行更广阔的探索。

综上所述, 预锂化是一种能够很好解决 SiO_x 负极 ICE 低问题的办法, 对硅氧化物负极实际应用具有重大意义。但是目前能够兼顾安全稳定、成本较低、可大规模生产的预锂化技术还不够成熟, 需要进一步开发能精确控制预锂化深度和均匀性的技术。除了备受关注的 ICE 和循环保持率以外, 预锂化在解决循环膨胀、电子与离子电导率、产物稳定性等方面还有待更多探索工作。预锂化技术终将为硅氧负极的全面推广应用铺平道路。

参考文献:

- [1] FENG K, LI M, LIU W, et al. Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: From fundamentals to practical applications[J]. *Small*, 2018, 14(8): 1702737.
- [2] LIU Z, YU Q, ZHAO Y, et al. Silicon oxides: A promising family of anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Chem Soc Rev*, 2019, 48(1): 285–309.
- [3] 杨乐之, 刘志宽, 方自力, 等. 锂离子电池硅氧负极材料的研究进展[J]. *电池*, 2021, 51(3): 315–318.
YANG Lezhi, LIU Zhikuan, FANG Zili, et al. *Battery Bimonthly* (in Chinese), 2021, 51(3): 315–318.
- [4] CHEN T, WU J, ZHANG Q, et al. Recent advancement of SiO_x based anodes for lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2017, 363: 126–144.
- [5] PAN K, ZOU F, CANOVA M, et al. Systematic electrochemical characterizations of Si and SiO anodes for high-capacity Li-Ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2019, 413: 20–28.
- [6] KITADA K, PECHER O, MAGUSIN P C M M, et al. Unraveling the reaction mechanisms of SiO anodes for li-ion batteries by combining *in situ* ^7Li and *ex situ* $^7\text{Li}/^{29}\text{Si}$ solid-state NMR Spectroscopy[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(17): 7014–7027.
- [7] YAMADA M, INABA A, UEDA A, et al. Reaction mechanism of “ SiO ”-carbon composite-negative electrode for high-capacity lithium-ion batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2012, 159(10): A1630–A1635.
- [8] KIM T, PARK S, OH S M. Solid-state NMR and electrochemical dilatometry study on $\text{Li}[\text{sup } +]$ uptake/extraction mechanism in SiO electrode[J]. *J Electrochem Soc*, 2007, 154(12): A1112.
- [9] HOHL A, WIEDER T, VAN AKEN P A, et al. An interface clusters mixture model for the structure of amorphous silicon monoxide (SiO)[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2003, 320(1): 255–280.
- [10] 朱思颖, 李辉阳, 胡忠利, 等. 锂离子电池氧化亚硅负极结构优化和界面改性研究进展[J]. *物理化学学报*, 2022, 38(6): 2103052.
ZHU Siying, LI Huiyang, HU Zhongli, et al. *Acta Phys-Chim Sin* (in Chinese), 2022, 38(6): 2103052.
- [11] YANG F, WANG D, ZHAO Y, et al. A study of the relationship between coulombic efficiency and capacity degradation of commercial lithium-ion batteries[J]. *Energy*, 2018, 145: 486–495.
- [12] LI J-Y, XU Q, LI G, et al. Research progress regarding Si-based anode materials towards practical application in high energy density Li-ion batteries[J]. *Mater Chem Front*, 2017, 1(9): 1691–1708.
- [13] YAO Y-X, YAN C, ZHANG Q. Emerging interfacial chemistry of graphite anodes in lithium-ion batteries[J]. *Chem Commun*, 2020, 56(93): 14570–14584.
- [14] 田孟羽, 詹元杰, 闫勇, 等. 锂离子电池补锂技术[J]. *储能科学与技术*, 2021, 10(3): 800–812.
TIAN Mengyu, ZHAN Yuanjie, YAN Yong, et al. *Energy Storage Sci Technol* (in Chinese), 2021, 10(3): 800–812.
- [15] CHOI G, KIM J, KANG B. Understanding Limited Reversible Capacity of a SiO Electrode during the First Cycle and Its Effect on Initial Coulombic Efficiency[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(16): 6097–6104.
- [16] 李兆麟, 吕鹏鹏, 赵海雷, 等. 复合溶胶-凝胶-锅法制备锂离子电池氧化亚硅/碳复合负极材料[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(1): 153–160.
LI Zhaolin, LYU Pengpeng, ZHAO Hailei, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(1): 153–160.
- [17] RENMAN V, BLANCO M V, NORBERG A N, et al. Electrochemical activation of a diatom-derived SiO_2/C composite anode and its implementation in a lithium ion battery[J]. *Solid State Ionics*, 2021, 371: 115766.
- [18] LIU W-R, YEN Y-C, WU H-C, et al. Nano-porous SiO /carbon composite anode for lithium-ion batteries[J]. *J Appl Electrochem*, 2009, 39(9): 1643–1649.
- [19] TAN T, LEE P-K, ZETTSU N, et al. Passivating oxygen atoms in SiO through pre-treatment with Na_2CO_3 to increase its first cycle efficiency for lithium-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2022, 404: 139777.
- [20] ZHOU M, GORDIN M L, CHEN S, et al. Enhanced performance of $\text{SiO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ composite as an anode for rechargeable Li-ion batteries [J]. *Electrochem Commun*, 2013, 28: 79–82.
- [21] ZHANG Y, GUO G, CHEN C, et al. An affordable manufacturing method to boost the initial Coulombic efficiency of disproportionated SiO lithium-ion battery anodes[J]. *J Power Sources*, 2019, 426: 116–123.

- [22] HOLTSTIEGE F, BÄRMANN P, NÖLLE R, et al. Pre-lithiation strategies for rechargeable energy storage technologies: Concepts, Promises and Challenges[J]. Batteries, 2018, 4(1): 4.
- [23] DOMI Y, USUI H, IWANARI D, et al. Effect of mechanical Pre-lithiation on electrochemical performance of silicon negative electrode for lithium-ion batteries[J]. J Electrochem Soc, 2017, 164(7): A1651–A4.
- [24] 李辉阳, 李莎, 张力, 等. 锂离子电池硅氧化物负极首次库伦效率的影响因素与提升策略[J]. 高等学校化学学报, 2021, 42(8): 2342–2358.
LI Huiyang, LI Sha, ZHANG Li, et al. Chem J Chin Univ(in Chinese), 2021, 42(8): 2342–2358.
- [25] ZHAO J, LEE H W, SUN J, et al. Metallurgically lithiated SiO_x anode with high capacity and ambient air compatibility [J]. Proc Natl Acad Sci U S A, 2016, 113(27): 7408–7413.
- [26] JANG J, KANG I, CHOI J, et al. Molecularly tailored lithium-arene complex enables chemical prelithiation of high-capacity lithium-ion battery anodes[J]. Angew Chem (Int Ed), 2020, 59(34): 14473–14480.
- [27] UHLMANN C, ILLIG J, ENDER M, et al. *In situ* detection of lithium metal plating on graphite in experimental cells[J]. J Power Sources, 2015, 279: 428–438.
- [28] LIU Q, DU C, SHEN B, et al. Understanding undesirable anode lithium plating issues in lithium-ion batteries[J]. RSC Adv, 2016, 6(91): 88683–88700.
- [29] RODRIGUES M-T F, GILBERT J A, KALAGA K, et al. Insights on the cycling behavior of a highly-prelithiated silicon-graphite electrode in lithium-ion cells[J]. J Phys: Energy, 2020, 2(2): 024002.
- [30] SHEN C X, FU R S, XIA Y G, et al. New perspective to understand the effect of electrochemical prelithiation behaviors on silicon monoxide[J]. Rsc Adv, 2018, 8(26): 14473–14478.
- [31] 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 Lett, 2016, 16(1): 282–288.
- [32] SEONG I W, KIM K T, YOON W Y. Electrochemical behavior of a lithium-pre-doped carbon-coated silicon monoxide anode cell[J]. J Power Sources, 2009, 189(1): 511–514.
- [33] YUE X-Y, YAO Y-X, ZHANG J, et al. Unblocked electron channels enable efficient contact prelithiation for lithium-ion batteries[J]. Adv Mater, 2022, 34(15): 2110337.
- [34] HUANG B, HUANG T, WAN L, et al. Pre-lithiating SiO anodes for lithium-ion batteries by a simple, effective, and controllable strategy using stabilized lithium metal powder[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2021, 9(2): 648–657.
- [35] YANG X, WEN Z, XU X, et al. Nanosized silicon-based composite derived by *in situ* mechanochemical reduction for lithium ion batteries[J]. J Power Sources, 2007, 164(2): 880–884.
- [36] TAKEZAWA H, ITO S, YOSHIZAWA H, et al. Electrochemical properties of a SiO_x film anode pre-lithiated by evaporation of metallic Li in Li-ion batteries[J]. Chem Lett, 2017, 46(9): 1365–1367.
- [37] HIRATA A, KOHARA S, ASADA T, et al. Atomic-scale disproportionation in amorphous silicon monoxide[J]. Nat Commun, 2016, 7(1): 11591.
- [38] ZHAO J, LEE H W, SUN J, et al. Metallurgically lithiated SiO_x anode with high capacity and ambient air compatibility[J]. Proc Natl Acad Sci U S A, 2016, 113(27): 7408–7413.
- [39] SHELLIKERI A, WATSON V G, ADAMS D L, et al. Pre-lithiation of carbon anodes using different lithium-sources[J]. ECS Transact, 2017, 77(11): 293–303.
- [40] BÄRMANN P, MOHRHARDT M, FRERICHS J E, et al. Mechanistic insights into the pre-lithiation of silicon/graphite negative electrodes in “dry state” and after electrolyte addition using passivated lithium metal powder[J]. Adv Energy Mater, 2021, 11(25): 2100925.
- [41] ZHAO H, WANG Z, LU P, et al. Toward practical application of functional conductive polymer binder for a high-energy lithium-ion battery design[J]. Nano Lett, 2014, 14(11): 6704–6710.
- [42] MENG Q H, LI G, YUE J P, et al. High-performance Lithiated SiO_x anode obtained by a controllable and efficient prelithiation strategy[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(35): 32062–32068.
- [43] TABUCHI T, YASUDA H, YAMACHI M. Li-doping process for LixSiO-negative active material synthesized by chemical method for lithium-ion cells[J]. J Power Sources, 2005, 146(1/2): 507–509.
- [44] YANG M Y, LI G, ZHANG J, et al. Enabling SiO_x/C anode with High initial coulombic efficiency through a chemical pre-lithiation strategy for high-energy-density lithium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(24): 27202–27209.
- [45] LUNCHEV A V, TAN K S, GRIMSDALE A C, et al. Electrical and electrochemical properties of lithium solvated electron solutions derived from 1,3,5-triphenylbenzenes[J]. New J Chem, 2018, 42(19): 15678–15683.
- [46] LI Y, QIAN Y, ZHAO Y, et al. Revealing the interface-rectifying functions of a Li-cyanonaphthalene prelithiation system for SiO electrode[J]. Sci Bull, 2022, 67(6): 636–645.
- [47] NAGAO Y, SAKAGUCHI H, HONDA H, et al. Structural analysis of pure and electrochemically lithiated SiO using neutron elastic scattering[J]. J Electrochem Soc, 2004, 151(10): A1572.
- [48] JIANG F, SUN Y, ZHANG K, et al. SiO_x/C anodes with high initial coulombic efficiency through the synergy effect of pre-lithiation and fluoroethylene carbonate for lithium-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2021, 398: 139315.
- [49] LEE J Y, LEE B, KIM N-W, et al. Effects of Li-sources on microstructure of metallurgically pre-lithiated SiO_x for Li-ion battery's anode[J]. J Korean Inst Electr Electr Mater Eng, 2019, 32(1): 78–85.
- [50] XIE L Z, LIU H, LIN S X, et al. Modified SiO hierarchical structure materials with improved initial coulombic efficiency for advanced lithium-ion battery anodes[J]. Rsc Adv, 2019, 9(20): 11369–11376.
- [51] 川田敦雄. 非水电解質二次電池用負極材及び非水电解質二次電池用負極材の製造方法並びにリチウムイオン二次電池[P]. JP Patent, JP5411780B. 2014-02-12.
Nobuo Kawada. Anode material for non-aqueous electrolyte secondary battery, method for producing anode material for non-aqueous electrolyte secondary battery, and lithium ion secondary battery (in Japanese).[P]. JP Patent, JP5411780B. 2014-02-12.
- [52] 川田敦雄. 非水电解質二次電池用負極材料及其製造方法以及锂离子电池二次電池[P]. CN Patent, CN102214824B. 2015-04-08.
Nobuo Kawada. Negative electrode material for secondary battery with non-aqueous electrolyte, method for manufacturing negative electrode material for secondary battery with non-aqueous electrolyte, and lithium ion secondary battery (in Chinese).[P]. CN Patent, CN102214824B. 2015-04-08.
- [53] 木崎信吾, 柏谷悠介, 竹下浩树. 锂离子电池的负极用粉末和其制造方法[P]. CN Patent, CN107004847B. 2019-10-29.
Shingo Kizaki, Yusuke KASHITANI, Kohki TAKESHITA. Powder for negative electrode of lithium ion secondary battery, and method for

- producing such powder (in Chinese).[P]. CN Patent, CN107004847B. 2019–10–29.
- [54] CHUNG D J, YOUN D, KIM S, et al. Dehydrogenation-driven Li metal-free prelithiation for high initial efficiency SiO-based lithium storage materials[J]. *Nano Energy*, 2021, 89: 106378.
- [55] ZHU Y, HU W, ZHOU J, et al. Prelithiated surface oxide layer enabled high-performance Si anode for lithium storage[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(20): 18305–18312.
- [56] DUAN Y, PFEIFFER H, LI B, et al. CO₂ capture properties of lithium silicates with different ratios of Li₂O/SiO₂: An Ab initio thermodynamic and experimental approach[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15(32): 13538–13558.
- [57] SU Y-S, HSIAO K-C, SIREESHA P, et al. Lithium silicates in anode materials for Li-ion and Li metal batteries[J]. *Batteries*, 2022, 8(1): 2.
- [58] CHUNG D J, YOUN D, KIM J Y, et al. Topology optimized prelithiated SiO anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Small* 2022, 18: 2202209.
- [59] JEONG W J, CHUNG D J, YOUN D, et al. Double-Buffer-Phase embedded Si/TiSi₂/Li₂SiO₃ nanocomposite lithium storage materials by phase-selective reaction of SiO with metal hydrides[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 50: 740–750.
- [60] LIN X, DONG Y, LIU X, et al. *In-situ* pre-lithiated onion-like SiOC/C anode materials based on metasilsesquioxanes for Li-ion batteries[J]. *Chem Eng J*, 2022, 428: 132125.
- [61] XIE W, PANG C, HE P, et al. Improving the performance of silicon monoxide anodes via tuning a multiple pre-doping system: A first-principles study[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2022, 24(12): 7405–7414.