

锂离子电池稳定金属锂粉预锂化策略研究进展

静若盈,侯果林,杨井玉,荣峻峰*

(中石化石油化工科学研究院有限公司,北京 100083)

摘要:随着经济社会全面绿色转型和新能源汽车产业的蓬勃发展,人们对具有高能量密度的先进锂离子电池产生了巨大需求。然而,锂离子电池在首次充放电过程中,由于固体电解质界面(SEI)膜和不可逆产物的生成会产生巨大的初始活性锂损失,降低了电池的能量密度,严重阻碍了其商业应用。预锂化使电极材料提前接触额外的活性锂源,补偿其在首次循环过程中造成的活性锂损失,是目前提高锂离子电池首效和能量密度的最有效的手段。稳定化金属锂粉末(SLMP)预锂化具有超高的预锂容量,并且预锂工艺简单,是最常用的预锂化方法。综述了 SLMP 预锂化方法的研究进展,分析其优势及挑战,并展望其未来发展方向,为稳定金属锂粉在预锂化及锂粉稳定化处理等方面的进一步研究提供思路和启发,为提高锂离子电池的首次库伦效率和能量密度提供参考。

关键词:锂离子电池;负极;预锂化;稳定金属锂粉;锂损失

中图分类号:TM912 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-3283(2024)07-0066-09

DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0125

Research Progress on Prelithiation Strategies for Stable Metal Lithium Powder in Lithium-ion Batteries JING Ruoying, HOU Guo-lin, YANG Jing-yu, RONG Jun-feng* (Sinopec Research Institute of Petroleum Processing Co., Ltd., Beijing 100083, China)

Abstract: As the economy and society undergo a comprehensive green transformation and the new energy vehicle industry experiences vigorous growth, there arises a significant demand for advanced lithium-ion batteries (LIBs) with high energy density. However, during the initial charge-discharge process of LIBs, substantial initial lithium loss occurs due to the formation of the solid electrolyte interface (SEI) film and irreversible products, leading to a reduction in the energy density of the battery and posing a severe hindrance to its commercial applications. Pre-lithiation, involving the early exposure of electrode materials to additional active lithium sources to offset the active lithium loss incurred during the first cycle, stands as the most effective means to enhance the initial coulombic efficiency (ICE) and energy density of LIBs. Notably, stabilized lithium metal powder (SLMP) pre-lithiation exhibits an ultra-high pre-lithiation capacity and a straightforward pre-lithiation process, rendering it the most commonly employed pre-lithiation method. This paper provided a comprehensive review of the research progress in SLMP pre-lithiation methods, conducted an analysis of their advantages and challenges, and offered insights into future development directions. The paper aims to provide guidance and inspiration for further research on stabilizing lithium metal powder in pre-lithiation and lithium powder stabilization treatments, and to serve as a reference for enhancing the ICE and energy density of LIBs.

Key words: lithium-ion battery (LIB); anode; prelithiation; stable lithium metal powder (SLMP); lithium-ion loss

锂离子电池因其高能量密度、低自放电率、高工作电压及无记忆效应等优点,成为目前最具前景、应用最广泛的储能技术之一^[1]。通常,商用锂离子电池是由负极石墨与含锂的正极层状过渡金属氧化物(如 LiCoO_2 、 $\text{Li}(\text{CoMnNi})\text{O}_2$ 等)或橄榄石型材料(如 LiFePO_4)所构成。随着经济社会全面绿色转型和新能源汽车产业的蓬勃发展,锂离子电池中的传统石墨负极因其有限的容量($372 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$),难以满足新兴市场需求。因此,提升锂离子电池的能量密度和循环寿命刻不容缓。锂离子电池的能量密度与正负极材料密切相关,如高镍三元正极材料^[2]、硅基负极材料^[3],被认为是高能量密度锂离子电池的理想候选材料。但这些高容量正负极材料在表现出更优异的

锂存储容量和循环耐久性的同时,也面临着较大初始活性锂损失的挑战,导致首次库伦效率(ICE)下降,降低了全电池的能量密度^[4]。

受限于正极材料的理论容量,锂离子电池能量密度的提升较大程度上依赖于负极材料。而负极材料面临着循环性能差、首效较低的缺点,预锂

收稿日期:2024-03-01;网络首发日期:2024-04-17

作者简介:静若盈(1998-),女,吉林长春人,硕士生,主要研究方向为锂离子电池硅氧阳极预锂化。

通讯作者:荣峻峰, E-mail: rongjf.ripp@sinopec.com。

引用本文:静若盈,侯果林,杨井玉,等.锂离子电池稳定金属锂粉预锂化策略研究进展[J].化学试剂,2024,46(7):66-74。

化技术是解决这些问题的有效手段。目前负极预锂化方法主要有化学预锂化、电化学预锂化、添加剂预锂化、SLMP 预锂化,其中 SLMP 预锂化具有超高的预锂化容量,并且操作简便、工艺简单,是最常用的预锂化方法。本文综述了稳定化金属锂粉末(SLMP)预锂化方法的研究进展,分析其优势及挑战,并对其展望未来发展方向,为稳定金属锂粉在预锂化及锂粉稳定化处理等方面的进一步研究提供思路和启发,为提高锂离子电池的首次库伦效率和能量密度提供参考。

1 负极首次库伦效率较低根源

锂离子电池中,全部的锂源都来自正极材料中的锂,如果负极材料的首效降低,表明有更多的活性锂损失,降低了全电池的可逆容量,进而降低了全电池的能量密度,并且正极材料通常价格比负极材料更昂贵,首效的降低会增加正极材料的用量,造成成本的提高。负极的不可逆锂损失主要来自以下 3 个方面:SEI 的形成、材料的体积变化和缺陷部位。

1.1 SEI 引起的锂损失

SEI 是由有机化合物(乙烯二碳酸锂(LEDIC)、聚碳酸酯(PC)等)和无机化合物(LiF 、 Li_xO 、 Li_2CO_3 等)组成的固体电解质界面膜^[5]。SEI 膜具有离子导电性,这避免了负极和电解质的直接接触,还能防止电解质过度分解。然而,常用的电解质在负极表面的低电位下是热力学不稳定的,并且负极和电解质之间的界面反应以及电解质分解是不可逆的^[6]。负极表面 SEI 膜的形成需要消耗正极的活性锂,导致首次循环时全电池不可逆容量较大。如图 1a 所示,负极在与酯基电解液接触后,所形成的 SEI 膜的无机成分与负极先相邻,而在第一次循环后,有机成分与电解液相邻。有机层中的成分(例如 LEDIC)不稳定,会溶解到电解质中,随着循环重复分解和溶解,直到形成更稳定的组分,导致锂离子消耗也将持续到稳定的 SEI 形成,降低了电池首次和前几次循环的库伦效率,对循环稳定性也有一定影响。

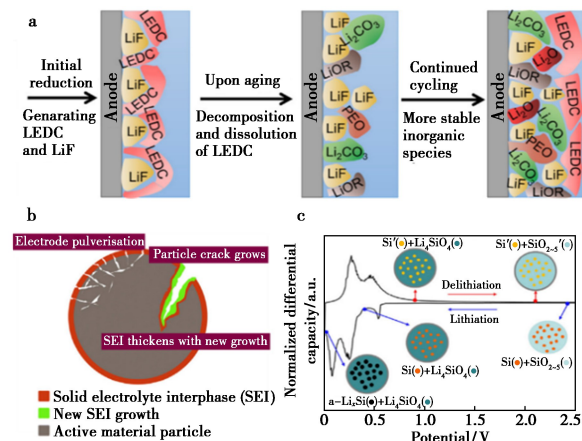
1.2 材料的体积变化引起的锂损失

许多负极材料(如 Si、Sn、Fe、Mn 基等)在循环过程中体积变化较大,负极表面的 SEI 膜不断破裂、重建,导致 SEI 膜形成消耗更多的活性锂,如图 1b 所示。因此,这些材料的首次库伦效率普遍低于石墨基负极^[7]。同时,以硅负极为典型代

表,在锂化过程中形成 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 合金,导致硅负极体积膨胀,致使电极表面和内部产生锂浓度差,锂可能扩散到无法在后续进行脱锂的位置,因此在每个循环中会有一小部分沉积的锂离子残留在电极中,造成“死锂”^[8]。有研究表明,硅负极中锂残留的影响约占第一个循环初始锂损失的 30%,并导致后续循环中硅负极容量的加速衰减^[9]。

1.3 材料缺陷部位的锂损失

活性材料的脱嵌锂过程理论上可逆的。然而,由于形成高度稳定的锂化合物或与缺陷位点的原子形成强键合,一些锂离子在第一次锂化后可能无法脱锂。界面和晶界处会存在大量缺陷,尤其是在硅基合金颗粒中^[10]。大量的锂储存在缺陷或杂原子上,无法再次释放,导致大量的锂损失和较低的首效。锂和活性氧之间的不可逆反应是锂损失的另一个来源。在 SiO_x 或其他含氧材料中, Li_4SiO_4 基质的形成可能发生在 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 的形成之前^[11],如图 1c 所示。这些化合物的脱锂发生在相对较高的电压下,这超出了锂离子电池的典型循环范围^[11],导致这部分的锂离子不可逆地损失。然而,像 Li_4SiO_4 这样的非活性基体能够通过机械应力抑制活性硅的体积膨胀并促进锂离子传导,从而可以显著减小体积膨胀。



a. SEI 层的形成过程^[6]; b. 硅电极失效期间锂损失的示意图^[12]; c. SiO_x 负极在首次脱嵌锂过程中的微分容量曲线及相应变化^[11]

图 1 负极不可逆锂损失的相关示意图

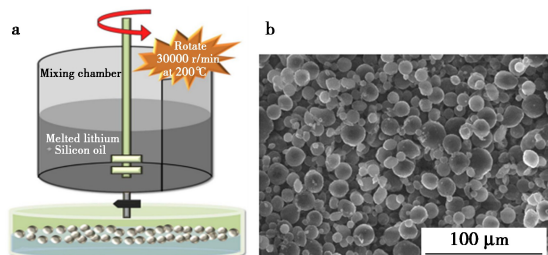
Fig.1 Schematic diagram of irreversible lithium loss in the negative electrode

2 稳定金属锂粉末(SLMP)预锂化

锂离子是锂离子电池中的电荷载体,锂离子

的消耗直接导致可逆容量降低^[10]。不稳定 SEI 的形成、“死锂”的产生和循环时电极的体积变化将在后续循环中进一步消耗锂。因此,消除活性锂损失是提升锂离子电池能量密度的关键,预锂化补锂策略是缓解活性锂损失、提高首效和能量密度的最有前途的举措之一^[13]。预锂化是指在锂离子电池充放电之前,电极极片或电极材料预先接触额外锂源,在充放电过程中释放额外锂来补偿活性锂损失,达到提高首效、能量密度和循环性能的目的^[14,15]。

SLMP 预锂化具有超高的预锂化容量,并且操作简便、工艺简单,是最常用的预锂化方法。SLMP 是典型的负极预锂化添加剂,是由美国 FMC 公司开发的商业产品^[16],具有超高的预锂容量^[3]。SLMP 是通过熔融分散和液滴乳化技术制备而来(图 2a),由 97% 的内核金属锂和 3% 的薄 Li_2CO_3 外部保护层组成(图 2b)。Xiang 等^[17]利用透射电子显微镜(TEM)的原位探测技术,对其进行了详细的机电研究,证实了该颗粒的高导电锂核(电导率约为 10^{-6} S/cm),被绝缘的 Li_2CO_3 壳层很好地密封, Li_2CO_3 外层可以有效隔离空气中的水分和氧气,使 SLMP 颗粒可以在干燥空气中安全地处理,极大的降低了金属锂应用带来的安全问题。



a. 液滴乳化技术制备 SLMP^[18]; b. SLMP 的 SEM 图像^[18]

图 2 SLMP 的制备及形貌图

Fig.2 Preparation and morphology of SLMP

SLMP 预锂化负极需要在电池组装之前,将 SLMP 颗粒均匀地涂敷在电极表面,压缩电极以打破 Li_2CO_3 壳层,使新鲜的锂金属暴露在负极材料中,以完成 SLMP 的活化。暴露的 Li 和负极颗粒之间自发地发生电化学反应,从而产生锂化负极。但在干燥状态下 SLMP 预锂化只发生在材料表面,内部的材料并没有被锂化,所以通常需要结合电解液来使预锂化更加均匀^[19]。

SLMP 具有非常高的预锂化容量(3 623 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$),远高于富锂正极和牺牲锂盐所能提供

的容量,并且将 SLMP 引入锂离子电池不会产生显著的额外气体,因此 SLMP 补偿负极的高不可逆容量比其他方法更有效^[20]。SLMP 通常可以通过滴注法、气刷法、浆料法等方式引入到负极系统中,如图 3 所示。

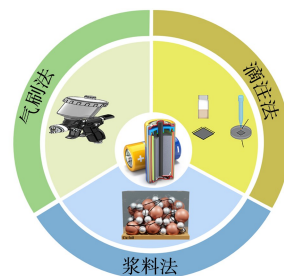


图 3 SLMP 预锂化方式总结

Fig.3 Summary diagram of SLMP prelithiation method

2.1 滴注法

滴注法是指将 SLMP 添加到有机溶剂中形成悬浮液,使用可调滴管或微量移液器将悬浮液滴注到负极表面上,然后对 SLMP 进行加压活化,破坏 SLMP 表面的钝化 Li_2CO_3 外层,使内部金属锂与负极直接接触进行预锂化。

Zhao 等^[21]使用 SLMP 对微米级 SiO 复合电极进行预锂化,处理后使 SiO/NMC 全电池的首效从原始的 48% 提高到大约 90%,100 次循环后容量保持率在 80% 以上,从而提高了全电池的能量密度。但是这样直接负载在干燥的负极表面进行原位预锂化会导致接触点局部过锂化,而活性材料内部并没有预锂化,导致预锂化不均匀。

为了使 SLMP 更好地分散在负极表面,Forney 等^[22]将 SLMP 粉末添加到甲苯中制备 3 wt% SLMP 悬浮液,然后使用微量移液器将 10 μL SLMP/甲苯悬浮液滴注到负极表面(图 4a),压力激活后 SLMP 预锂化的负极实现了目标容量,并消除了 20%~40% 的初始不可逆容量损失(图 4b),证明使用 SLMP 对大表面积 of 的负极进行预锂化处理是一种可行的方法。然而,使用 SLMP-甲苯作为预锂化试剂并不理想,因为在使用期间必须摇动或搅拌该不稳定悬浮液。

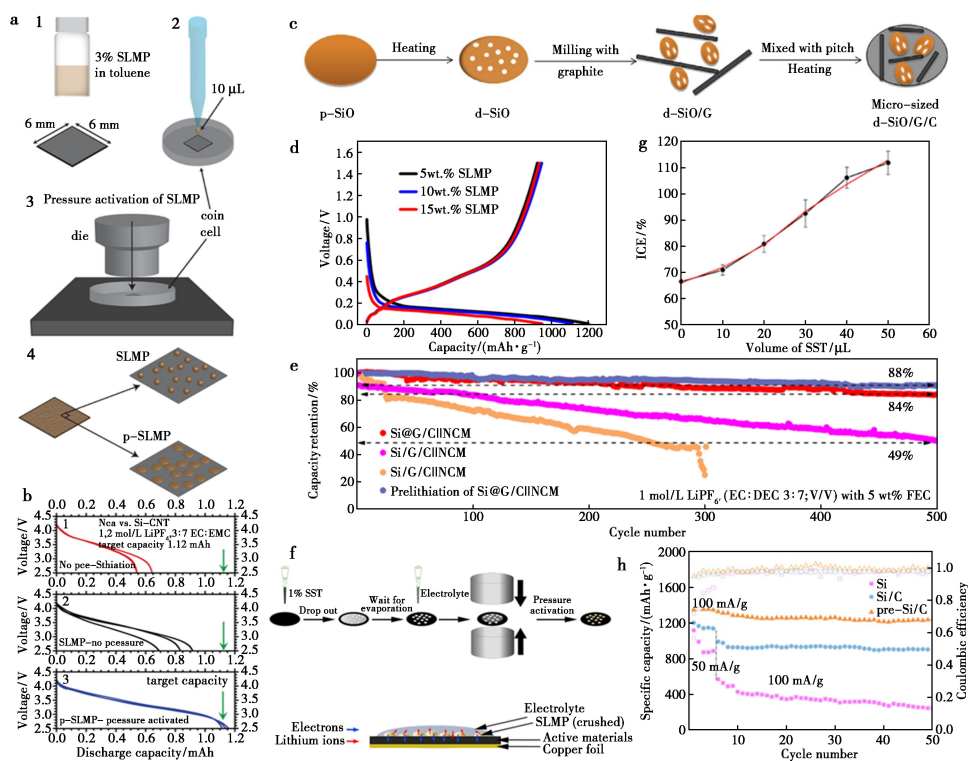
Pan 等^[23]制备了微米级 D-SiO/G/C 复合硅基材料(图 4c),将 SLMP/正己烷悬浮液滴入硅基负极,并对极片进行辊压激活。如图 4d 所示,通过精确调整 SLMP 的添加量,可以有效控制首效的提升,其中涂有 10 wt% SLMP 的电极初始可逆容量为 947 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,200 次循环后容量保持率为 95%,呈现出良好的循环稳定性。类似的, Bai

等^[24]采用滴注 SLMP/己烷悬浮液的方式预锂化 Si@G/C 负极。经过预锂化处理和进一步的界面改性,面积容量为 $4.4 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 的 Si@G/C 负极在 0.5 C 下实现了高可逆循环,体积膨胀减小了 23%。此外,在中试中经预锂化后的 Si@G/C-NCM 全电池配置实现了超过 500 次循环的稳健可循环性(容量保持率 88%)和 0.5 C 下 $301.3 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ 的高能量密度,如图 4e 所示。

由于 SLMP 的密度低于甲苯和己烷,直接混合会导致 SLMP 集中浮到溶剂表面,仍然避免不了 SLMP 分散不均的问题,为进一步提高 SLMP 的预锂均匀性,Huang 等^[25]额外添加了丁苯橡胶(SBR),将其与 SLMP、甲苯混合配制悬浮液(SST),作为预锂化试剂对 SiO 负极预锂化,如图 4f 所示。SLMP 作为预锂化试剂的活性成分,SBR 的结构特征可为 SLMP 的分散提供良好的附着

性,以改善预锂化效果。通过控制温度以及 SLMP 的滴加量来调节预锂化程度,可以有效减少不可逆容量损失,使电压平台降低并在 20 MPa 的优化压力下将 SiO 电极的首效从 66% 提高至 75%~120% (图 4g)。Liao 等^[26]将 SLMP 分散在含 SBR 和 PS 的二甲苯溶液中配制悬浮液,预锂化生物质衍生的 Si/C 复合材料,将其首效提升至 95.1%,50 次循环的可逆容量为 $1247.8 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{g}$,容量保持率为 92.4% (图 4h)。该生物质硅材料储锂性能的提高主要归功于预锂化过程中形成的缓冲碳层和稳定的 SEI 膜,减少了材料内部的裂纹,保证了预锂化 Si/C 电极在脱嵌锂过程中的结构完整性。

滴注法具有良好的均匀性,但是通常会使用一些有毒性和挥发性的有机试剂,吸入或皮肤接触会对人体造成不同程度的危害。



a.滴注 SLMP-甲苯悬浮液及高压激活 SLMP 示意图^[22]; b.未预锂化(1)、SLMP 预锂化(2)、压力激活 SLMP 预锂化(3) 3 种电池的首次放电电压曲线^[22]; c.微米级 d-SiO/G/C 复合材料的制备工艺^[23]; d.不同质量比 SLMP 预锂化 d-SiO/G/C 的首次循环电压曲线^[23]; e.预锂化-Si@G/C||NCM、Si/G/C||NCM、Si/G||NCM 全电池在 0.5 C 下的容量保持率^[24]; f.SiO 电极预锂化过程示意图(上); 压力激活后锂离子和电子的迁移路径(下)^[25]; g.使用不同体积($0 \sim 50 \mu\text{L}$) SST 的 SiO 电极的初始库仑效率^[25]; h.Si、Si/C、预锂化 Si/C 负极的循环性能^[26]

图 4 滴注法的相关示意图

Fig.4 Related schematic diagrams of drip method

2.2 气刷法

基于滴注法,Cassel 等^[27]提出了一种更实用

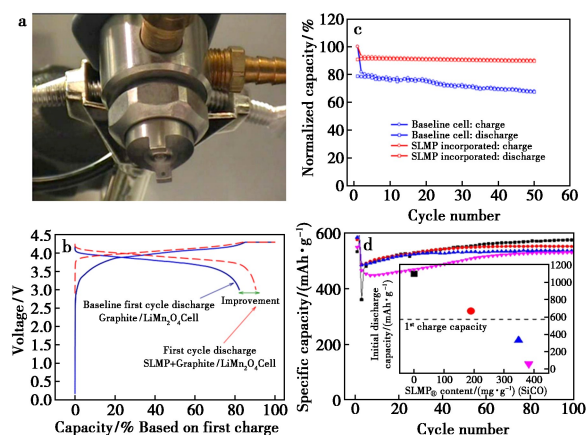
的 SLMP 涂敷方法,即气刷法。在干燥气氛下,用商用喷枪(图 5a)将 SLMP 的悬浮液均匀地喷涂

在电极表面,溶剂蒸发后用研杵手动将粉末滚压破碎至整个电极。该方法使得 SLMP 能够更均匀地分散在电极表面上。

Li 等^[20]用喷涂 SLMP 的方法处理石墨/尖晶石 LiMn_2O_4 电池体系,使其不可逆容量显著降低,首效由 82% 提升至 91%,如图 5b 所示。另外,在 50 次循环后,放电容量损失从 14.3% 降至 1.3% (图 5c),电池循环性能得到明显提高,这归因于 SLMP 可以有效清除系统中水分和其他酸性杂质,类似的改进也会出现在任何类型的负极材料中,并且随着下一代具有高容量材料的使用将变得更加明显。

Marinaro 等^[28]合成了一种高硅含量的硅碳复合材料,用喷枪将 SLMP-甲苯悬浮液均匀施加在电极表面,预锂化后电极的有效容量 C_{eff} 明显增加(高达 $900 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$)。Tahir 等^[29]发现黏结剂 PVDF 使硅基负极活性材料颗粒粘附性变差,导致 SLMP 在电极上辊压时频繁分层,故改用锂化聚丙烯酸(LiPAA)作为黏结剂来改善 SLMP 分散性,显著增加了机械电极稳定性,即使使用更多的 SLMP 也可容易实现锂化(图 5d),实现了 $2\,528 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的初始容量。

气刷喷涂法相比于滴注法,在工业上更具有实用性,可以与现有电池制造工艺兼容,但还是不可避免地用到有机试剂,对人体产生一定危害。



a. 喷射 SLMP 悬浮液的喷嘴^[28]; b. 石墨/ LiMn_2O_4 全电池的第一次循环库伦效率改进^[20]; c. 石墨/ LiMn_2O_4 全电池的循环性能改进^[20]; d. 羧酸硅衍生的碳氧化硅已成功用地用大量 SLMP 进行预锂化^[28]

图 5 气刷法的相关示意图

Fig.5 Related schematic diagrams of spraying method

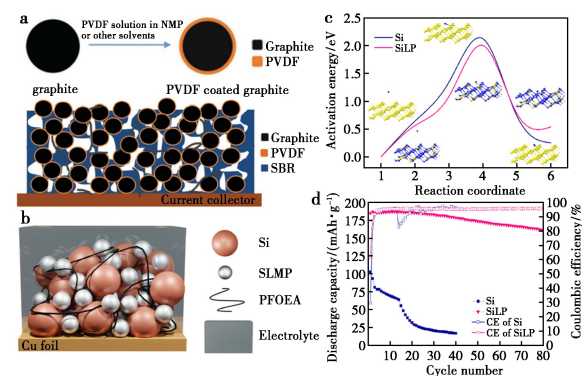
2.3 浆料法

浆料法可以使用标准浆料涂布技术将 SLMP

掺入到负极中,SLMP 通过与液体电解质接触而被激活,提供锂离子以形成 SEI 层,并且该过程快速且可控^[30]。

由于 SLMP 与锂离子电池大多数传统的极性溶剂不兼容,例如 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基乙酰胺(DMA)和二甲基甲酰胺(DMF),因此 Wang 等^[31]提出丁苯橡胶-聚偏二氟乙烯(SBR-PVDF)黏结剂系统,该系统表现出与 SBR 基电极相当的机械性能和与传统 PVDF 基电极相当的电池性能。首先将活性材料用 PVDF 包覆形成复合材料,然后与 SLMP、导电炭黑、SBR 混合分散在非极性溶剂甲苯或己烷中,从而将 SLMP 成功预置在这种由特殊浆料制得的电极中,如图 6a 所示。SLMP 中的锂有助于 SEI 的形成,从而提高了首效,然而在该方法中,所有电极制备过程均需在干燥空气气氛中进行,这不可避免地增加了制造成本。

Jang 等^[32]将硅与 SLMP 混合,以实现不需要碳添加剂的 SiLP 互补复合负极(图 6b)。当调整 Si 与 SLMP 的质量比为 1:1 时,浆料中的 SLMP 将均匀地进行锂化,并且不会导致局部过量锂化。如图 6c 所示, SiLP 表现出比裸 Si 电极更低的活化能,说明 SiLP 更加亲锂, Li^+ 更容易吸附到 SiLP 复合负极上,动力学上 SiLP 具有更快速的 Li^+ 迁移和扩散速率。由于 SLMP 的使用降低了负极电位,导致在 SEI 形成期间更容易分解电解质,所以在电解质分解之前添加氟化聚合物 PFOEA,通过紫外固化在整个电极中形成稳定的 LiF 层,使电解质和 Li^+ 损失最小化。如图 6d 所示,相较于首



a. PVDF 包覆石墨层压示意图^[31]; b. SiLP 负极组成示意图^[32]; c. Li 原子在负极表面合金化过程中 Si 和 SiLP 的活化能分布^[32]; d. 0.1 C 时 NCM/Si 和 NCM/SiLP 全电池的循环容量和库伦效率曲线^[32]

图 6 浆料法的相关示意图

Fig.6 Related schematic diagrams of slurry method

效约为 46% 的 Si 负极, SiLP 具有更高的首效约为 70%。在 NCM/SiLP 全电池中, 反应平台电压范围增加, 充放电曲线与锂金属相似, 在 80 次循环后 NCM/SiLP 全电池具有 87% 的容量保持率。

SLMP 与材料混合形成复合负极, 从另一个角度也可将其视为对金属锂负极的改性。采用具有较高孔隙率的锂粉作为活性材料, 所制备的锂金属电极本质上具有较低的体积膨胀^[33], 为解决直接采用金属锂负极形成锂枝晶等问题提供了一种新的思路。

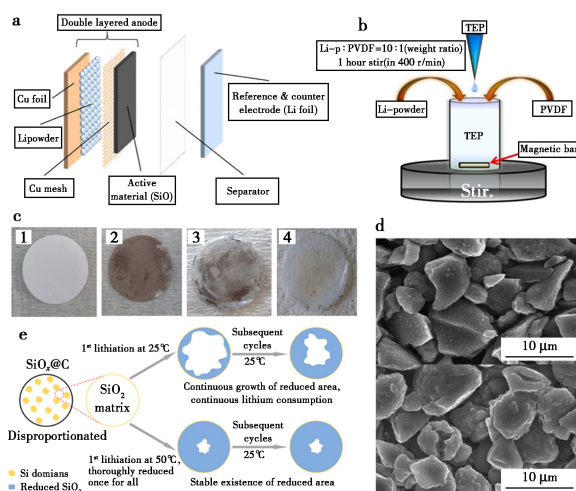
2.4 其他方法

为了更好地预设锂源, Seong 等^[34]设计了一种 SiO 和 SLMP 双层负极 (DLA) 的电极结构。将 SLMP 乳化到碳酸二甲酯 DMC 中, 通过流延法将其涂敷到铜箔上, 并将其放置在 SiO 电极的背面, 其中 SiO 电极是使用铜网作为集流体通过刮刀法制备的, 如图 7a 所示。这种 DLA 电池的首效超过 100%, 循环 20 次后容量仍保持在 700 mA·h/g, 但铜网的使用和 SLMP 的消耗会显著增加涂层厚度, 锂粉层的总宽度达到 13.7 mm。

有趣的是, Zeng 等^[35]尝试采用真空沉积技术将 4~8 mm 的 SLMP 薄膜沉积到微孔聚丙烯隔膜 (PP) 上, 用来补偿负极固有的不可逆容量。Hwang 等^[19]设计了一种制造成本低的 SLMP 涂层方法, 将隔膜的一侧浸入 SLMP 的浆料 (SLMP 与磷酸三乙酯 TEP) 中 (图 7b)。纯隔膜电池的放电容量为 1019.3 mA·h/g, 首次循环不可逆容量损失率为 33.6%, 而含锂涂层隔膜的电池表现出 1334.2 mA·h/g 的放电容量和 11.2% 的首次循环不可逆容量损失率。通过比较纯隔膜电池和含锂涂层隔膜电池的电化学数据, 并观察锂涂层隔膜的形态变化 (图 7c), 证明了隔膜上的锂涂层可以作为有效的锂源储备, 有助于减少首次不可逆的容量损失。

此外, Nguyen 等^[36]发现高负载 SLMP 的预锂化只能增加最初的容量, 而在后续循环中会导致容量加速衰减, 这种现象可能归因于锂硅合金中富锂相的生成, 也可能为了充分利用 Si 的高容量而使用更多的 SLMP, 从而使锂离子扩散受到影响。Entwistle 等^[37]发现 SiO_x 材料中的 SiO₂ 基体将在电池数十个循环中发生连续还原反应, 导致 SiO_x 负极遭受了百分之几十的锂消耗, 相当于 ICE 的消耗量, 导致全电池容量发生不可逆的恶化。基于此, Sun 等^[38]研究了 SiO_x 负极在 SLMP

过容量预锂化后的后续库仑效率 SCE。由于初次充放电后负极表面出现锂金属沉积, 这不仅会导致不可逆的性能衰减, 而且还有严重的安全隐患, 所以提出了过容量预锂化后进行高温初始锂化的策略, 如图 7e 所示。50 °C 初始锂化后, SiO_x 的 SiO₂ 基体被深度还原。一方面, 后续循环过程中 SiO₂ 持续还原导致 Li⁺ 消耗有所降低, 从而提高相关 SCE。另一方面, 更深度的还原会释放出额外的活性 Si, 这有助于提升后续循环的可逆容量。此外, 高温锂化条件下形成的 SEI 往往更加致密、光滑, 对提高循环稳定性有积极作用。



a. SiO/SLMP 双层负极电池示意图^[34]; b. 制备 SLMP 浆料示意图^[19]; c. 纯隔膜 (1)、锂涂敷隔膜 (2)、循环 1 次 (3) 和循环 10 次后 (4) 的示意图^[19]; d. 循环前 (上) 和 100 次循环后 (下) 电极的 SEM 图像^[19]; e. SiO_x@C 初始高温锂化的示意图^[38]

图 7 其他方法的相关示意图

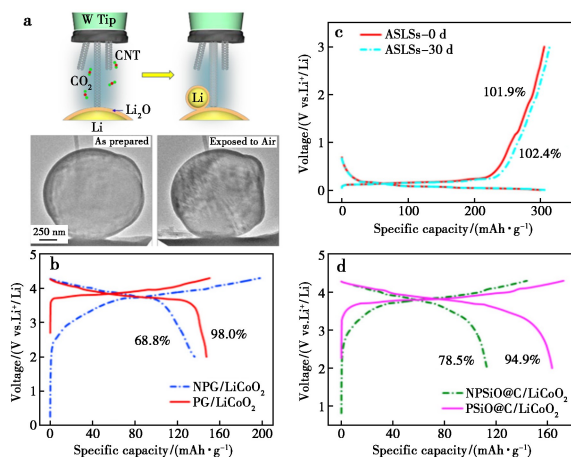
Fig.7 Related schematic diagrams of other methods

3 金属锂粉稳定化处理

尽管 SLMP 在干燥的空气中使用是安全的, 但其粒径较小, 在储运、取用时难以控制, 仍然存在安全隐患, 还需对金属锂粉稳定化做进一步的研究。

SLMP 在空气中的稳定性得益于惰性外层对金属锂内核的保护, 研究人员也在与之相似的材料方面做出了研究。如图 8a 所示, Peng 等^[39]采用电化学方法在 CO₂ 气氛下制备了空气稳定锂球 (ASLSs), 也呈现出金属锂核和 Li₂CO₃ 壳层的核壳结构, 几乎不溶于水, 室温下也不与空气中的氧和氮反应, 能稳定保持其核壳结构, 其电化学行为与金属锂相似。将毫克级 ASLSs 电镀在铜箔上用作负极, 与纯锂电极和石墨电极相比, ASLSs

电极具有更好的容量保持能力,尤其是在第一个循环中,这是因为 Li_2CO_3 浓度较高的 SEI 层增强了稳定性,并能辅助锂离子扩散,提高了容量保持能力。 Li 等^[40]用电化学沉积的方式制备了内核金属锂、壳层 LiF/LiO_2 的超细空气稳定锂球 (ASLSs)。通过控制沉积时间与电流密度,调控 ASLSs 的尺寸大小在 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 范围内,增强了其预锂化均匀性。将 ASLSs 暴露于湿度为 10% 的空气中 30 d 后,预锂化石墨负极的容量未出现明显衰减,如图 8c 所示。预锂化石墨和 SiO 负极的首效均有大幅提升,如图 8d、8e 所示。Heine 等^[41]使用有机包覆锂粉 (CLiP) 作为锂箔电极的替代品,由于锂粉的高表面积,电极表面上有效电流密度明显较低,使循环过程中电解质分解和相关 SEI 形成较少,从而抑制锂枝晶形成。另外,在电极制备过程中能够精确控制锂粉的负载量,避免锂过量,提升了电池的安全性。



a. 二氧化碳环境中生成空气稳定锂球 ASLSs 示意图^[39]; b. 所制备的 ASLSs 和暴露空气中 30 min 后的形貌^[39]; c. 未暴露的 ASLSs 与暴露在 10% 湿度空气中 30 d 的 ASLSs 预锂化石墨电极的首次循环电压曲线^[40]; d. 未预锂化石墨 (NPG) 和 ASLSs 预锂化石墨 (PG) 负极以及 LiCoO_2 正极 (NPG/ LiCoO_2 和 PG/ LiCoO_2) 的全电池的首次循环恒流充电/放电电压曲线^[40]; e. 预锂化 SiO (NPSiO@C) 和 ASLSs 预锂化 SiO (PSiO@C) 负极以及 LiCoO_2 正极 (NPSiO@C/ LiCoO_2 和 PSiO@C/ LiCoO_2) 的全电池的首次循环恒流充电/放电电压曲线^[40]

图 8 金属锂粉稳定化处理的相关示意图

Fig.8 Related schematic diagrams of stabilization treatment of lithium metal powder

目前针对金属锂粉稳定化的研究略少,但与金属锂箔、金属锂负极的稳定保护原理相通,可以借鉴关于金属锂的稳定处理方法,可以从表面改性^[42-44]、惰性材料包覆^[45]、表面构建人工惰

性 SEI 层^[46,47]、惰性固态电解质^[48,49] 等方面进行研究。

4 结论与展望

随着社会新兴市场需求的增加,开发高能量密度电池迫在眉睫,而巨大的初始锂损失严重阻碍了其商业应用。SLMP 预锂化通过加入活性锂源,补偿首次充放电过程中产生的活性锂损失,因其预锂容量高、工艺简单、容易引入现有的电池制造工业体系而受到广泛关注,但仍有以下几个方面的问题需要进一步研究。

(1) 稳定金属锂粉制备工艺较为复杂、成本高,仍需开发方便且经济的方法。

(2) 稳定金属锂粉预锂化均匀性较差,即使采用滴注法或气刷喷涂法引入 SLMP,也仍然存在预锂不均的问题,仍需进一步优化。

(3) 目前为止,对于预锂化的研究大多集中在首效等关键参数上,但预锂化过程中深入的反应机理以及相应的影响尚未完全明确。只有充分了解预锂化机理,才能可控地优化预锂过程,补偿活性锂损失的同时在材料表面生成更稳定、致密、均匀的 SEI。

(4) 预锂化的安全性在商业电池制造中至关重要。尽管稳定金属锂粉末在干燥的空气中使用是安全的,但 SLMP 粒径较小,难以控制,在存储、运输、取用方面仍然存在安全隐患。

(5) 此外,对于金属锂粉的稳定化处理,可以借鉴原理相通的金属锂、锂箔的稳定化方法进行研究,未来需要科研人员为之努力。

参考文献:

- [1] CHEN S, WANG Z, ZHANG M, et al. Practical evaluation of prelithiation strategies for next-generation lithium-ion batteries[J]. *Carbon Ener.*, 2023, **5**(8): 323.
- [2] ZHANG H, CEN T, TIAN Y, et al. Synthesis of high-performance single-crystal $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials by controlling solution super-saturation[J]. *J. Power Sources*, 2022, **532**: 231-037.
- [3] 杨井玉, 侯果林, 静若盈, 等. 锂离子电池硅基阳极预锂化研究进展[J]. *化学试剂*, 2023, **45**(5): 120-129.
- [4] SUN L, LIU Y, SHAO R, et al. Recent progress and future perspective on practical silicon anode-based lithium ion batteries[J]. *Energy Storage Mater.*, 2022, **46**: 482-502.
- [5] RAMASUBRAMANIAN A, YURKIV V, FOROOZAN T, et al. Lithium diffusion mechanism through solid-electro-

- lyte interphase in rechargeable lithium batteries [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**(16): 10 237-10 245.
- [6] HEISKANEN S K, KIM J, LUCHT B L. Generation and evolution of the solid electrolyte interphase of lithium-ion batteries[J]. *Joule*, 2019, **3**(10): 2 322-2 333.
- [7] MADEC L, LEDEUIL J B, COQUIL G, et al. Cross-section Auger imaging: A suitable tool to study aging mechanism of conversion type electrodes[J]. *J. Power Sources*, 2019, **441**: 227 213.
- [8] REHNLUND D, LINDGREN F, BÖHME S, et al. Lithium trapping in alloy forming electrodes and current collectors for lithium based batteries[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2017, **10**(6): 1 350-1 357.
- [9] MICHAN A L, DIVITINI G, PELL A J, et al. Solid electrolyte interphase growth and capacity loss in silicon electrodes[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**(25): 7 918-7 931.
- [10] JIN L, SHEN C, WU Q, et al. Pre-lithiation strategies for next-generation practical lithium-ion batteries [J]. *Adv. Sci.*, 2021, **8**(12): 2 005 031.
- [11] CAO Y, DUNLAP R A, OBROVAC M N. Electrochemistry and thermal behavior of SiO_x made by reactive gas milling [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2020, **167**(11): 110 501.
- [12] EDGE J S, O'KANE S, PROSSER R, et al. Lithium ion battery degradation: What you need to know[J]. *PCCP*, 2021, **23**(14): 8 200-8 221.
- [13] BHUJBAL A V, NG K L, KHAZRAEI S, et al. Recent advances in prelithiation of silicon anode: Enhanced strategy for boosting practicability of Li-Ion battery[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2023, **170**(8): 080 506.
- [14] HAN D, XIANG S, CUNHA J, et al. Pre-lithiated silicon/carbon nanosphere anode with enhanced cycling ability and coulombic efficiency for lithium-ion batteries [J]. *J. Energy Storage*, 2024, **79**: 110 183.
- [15] LAI P, LIU C, SUN Z, et al. A highly effective and controllable chemical prelithiation of Silicon/Carbon/Graphite composite anodes for lithium-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2023, **403**: 116 415.
- [16] JARVIS C R, LAIN M J, YAKOVLEVA M V, et al. A prelithiated carbon anode for lithium-ion battery applications[J]. *J. Power Sources*, 2006, **162**(2): 800-802.
- [17] XIANG B, WANG L, LIU G, et al. Electromechanical probing of $\text{Li/Li}_2\text{CO}_3$ core/shell particles in a TEM[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, **160**(3): A415.
- [18] 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. Ener. Mater.*, 2021, **11**(25): 2 100 925.
- [19] HWANG S W, YOON W Y. Effect of Li powder-coated separator on irreversible behavior of SiO_x -C anode in lithium-ion batteries [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2014, **161**(10): A1 753.
- [20] LI Y, FITCH B. Effective enhancement of lithium-ion battery performance using SLMP [J]. *Electrochem. Commun.*, 2011, **13**(7): 664-667.
- [21] 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): 6 704-6 710.
- [22] FORNEY M W, GANTER M J, STAUB J W, et al. Prelithiation of silicon-carbon nanotube anodes for lithium ion batteries by stabilized lithium metal powder (SLMP) [J]. *Nano Lett.*, 2013, **13**(9): 4 158-4 163.
- [23] 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]. *J. Power Sources*, 2017, **347**: 170-177.
- [24] BAI M, YANG L, JIA Q, et al. Encasing prelithiated silicon species in the graphite scaffold: An enabling anode design for the highly reversible, energy-dense cell model [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**(42): 47 490-47 502.
- [25] 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.
- [26] 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]. *J. Alloys Compd.*, 2021, **873**: 159 700.
- [27] CASSEL F, CHUA D, LANE M, et al. Implementation and effect of stabilized lithium metal powder on meso-carbon negative electrodes [J]. *ECS Transactions*, 2008, **11**(29): 157.
- [28] MARINARO M, WEINBERGER M, WOHLFAHRT-MEHRENS M. Toward pre-lithiated high areal capacity silicon anodes for Lithium-ion batteries [J]. *Electrochim. Acta*, 2016, **206**: 99-107.
- [29] TAHIR M S, WEINBERGER M, BALASUBRAMANIAN P, et al. Silicon carboxylate derived silicon oxycarbides as anodes for lithium ion batteries [J]. *J. Mater. Chem. A*,

- 2017, **5**(21): 10 190-10 199.
- [30] JARVIS C R, LAIN M J, GAO Y, et al. A lithium ion cell containing a non-lithiated cathode[J]. *J. Power Sources*, 2005, **146**(1): 331-334.
- [31] 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): 15 022-15 027.
- [32] JANG E, RYU S, KIM M, et al. Silicon-stabilized lithium metal powder (SLMP) composite anodes for fast charging by in-situ prelithiation[J]. *J. Power Sources*, 2023, **580**: 233 326.
- [33] 刘崇武, 姚思澄, 杜月秀, 等. 稳定化锂粉/石墨复合负极的合成与性能表征[J]. *电源技术*, 2019, **43**(5): 750-752; 771.
- [34] SEONG I W, YOON W Y. Electrochemical behavior of a silicon monoxide and Li-powder double layer anode cell [J]. *J. Power Sources*, 2010, **195**(18): 6 143-6 147.
- [35] ZENG S, MOSES P R. High energy Li-ion rechargeable battery using thin lithium film composite separator[J]. *J. Power Sources*, 2000, **90**(1): 39-44.
- [36] 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 Appl. Ener. Mater.*, 2023, **6**(10): 5 567-5 579.
- [37] ENTWISTLE J E, BOOTH S G, KEEBLE D S, et al. Insights into the electrochemical reduction products and processes in silica anodes for next-generation lithium-ion batteries[J]. *Adv. Ener. Mater.*, 2020, **10**(43): 2 001 826.
- [38] SUN Q, LI J, HAO C, et al. Focusing on the subsequent coulombic efficiencies of SiO_x : Initial high-temperature charge after over-capacity prelithiation for high-efficiency SiO_x -based full-cell battery[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, **14**(12): 14 284-14 292.
- [39] TINGTING Y, PENG J, QIUNAN L, et al. Air-stable lithium spheres produced by electrochemical plating [J]. *Angew. Chem.*, 2018, **130**(39): 12 932-12 935.
- [40] LI X, LI Y, TANG Y, et al. Air stable lithium microspheres prelithiation reagents for Li-ion batteries synthesized via electroplating[J]. *J. Power Sources*, 2021, **496**: 229 868.
- [41] HEINE J, KRÜGER S, HARTNIG C, et al. Coated lithium powder (CLiP) electrodes for Lithium-metal batteries[J]. *Adv. Ener. Mater.*, 2014, **4**(5): 1 300 815.
- [42] HAN Y, FANG R, LU C, et al. LiF-rich interfacial protective layer enables air-stable Lithium metal anodes for dendrite-free Lithium metal batteries[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, **15**(26): 31 543-31 551.
- [43] HAN B, ZOU Y, KE R, et al. Stable Lithium metal anodes with a GaO_x artificial solid electrolyte interphase in damp air[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**(18): 21 467-21 473.
- [44] CHEN T, MENG F, ZHANG Z, et al. Stabilizing lithium metal anode by molecular beam epitaxy grown uniform and ultrathin bismuth film[J]. *Nano Energy*, 2020, **76**: 105 068.
- [45] YE M, JIN X, NAN X, et al. Paraffin wax protecting 3D non-dendritic lithium for backside-plated lithium metal anode[J]. *Energy Storage. Mater.*, 2020, **24**: 153-159.
- [46] WU H, YAO Z, WU Q, et al. Confinement effect and air tolerance of Li plating by lithiophilic poly(vinyl alcohol) coating for dendrite-free Li metal batteries [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**(39): 22 257-22 264.
- [47] XIAO Y, XU R, YAN C, et al. Waterproof lithium metal anode enabled by cross-linking encapsulation [J]. *Sci. Bull.*, 2020, **65**(11): 909-916.
- [48] LIU T, FENG X L, JIN X, et al. Protecting the Lithium metal anode for a safe flexible Lithium-air battery in ambient air [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**(50): 18 240-18 245.
- [49] XIE M, LIN X, HUANG Z, et al. A Li-Al-O solid-state electrolyte with high ionic conductivity and good capability to protect Li anode [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, **30**(7): 1 905 949.