

## 预锂化技术及其在高比能硅负极中的应用

作者：聂平，徐桂银，蒋江民，王江，付瑞瑞，方姗，奚辉，张校刚

随着化石能源的不断衰竭和环境问题的日益加剧，清洁、可再生能源的开发与高效储能技术的发展成为目前全球关注的重要议题。在众多能量存储技术中，锂离子电池由于具有能量密度高、循环寿命长、自放电率低、无记忆效应和环境友好等优点，自1991年Sony公司商品化以来在消费电子产品市场取得了长足的发展。

近年来，为适应新能源汽车、智能电网、分布式储能等快速发展的需求，开发具有高能量密度、高安全性和长循环寿命的锂离子电池成为当今储能领域的研究热点。电池能量密度的提升主要依靠关键电极材料的发展，如正负极材料容量的不断提升。现有的锂离子电池负极已经接近极限，为了满足新一代的能源需求，提高电池的能量密度，开发新型的锂电负极技术迫在眉睫。

近年来，具有高容量的合金及转换反应材料引起了广泛的研究兴趣，如合金材料（Si、P、Sn、Ge），氧化物（ $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ ），硫化物（ $\text{SnS}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ）等。作为最有前景的下一代高容量锂离子电池负极材料，硅具有高的理论比容量（ $>4000 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ），最优的工作电势平台（ $0.3 \text{ V vs. Li/Li}^+$ ）且与电解液反应活性低（不与电解液发生溶剂共嵌入反应），受到世界各国的关注。一旦硅负极的研究取得实质性突破进展，不仅可以大幅度降低电池的成本，而且极大地提高了电池的体积比能量密度和续航能力。

与锂离子嵌入反应的石墨、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等负极不同，在充放电的过程中，此类材料存在较大的首次不可逆容量损失且会发生巨大的体积膨胀，导致在循环过程中电极材料粉化、活性物质与集流体之间失去电接触，从而引起容量快速衰减。首次不可逆容量损失往往高达40%~70%，这与材料的种类、结构、形貌、结晶状态以及电解液的组分密切相关。较大的首次不可逆容量损失消耗大量的电解液和正极材料中脱出的锂离子，导致较低的充放电效率、放电比容量及差的稳定性，降低了电池的能量密度和循环寿命。预锂化技术（图1）为解决不可逆容量损失、提高库仑效率提供了有效的方案。

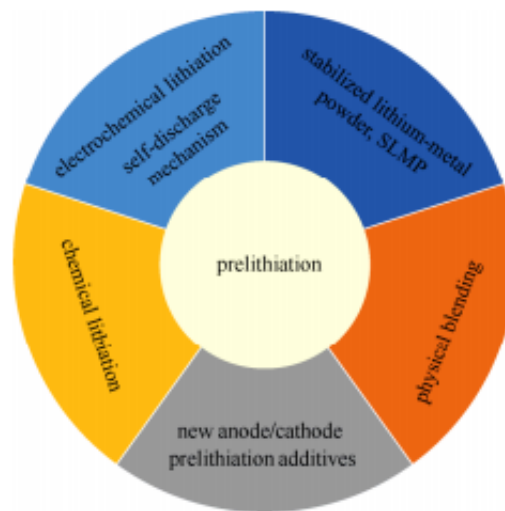


图1 几种预锂化技术

Fig.1 Various prelithiation technologies

本文将重点探讨基于合金反应、转换反应的高容量负极材料首次不可逆容量形成的机理以及近年来预锂化技术的最新研究进展，并总结了预锂化在缓减高容量硅负极不可逆容量损失中的应用。

### 1 不可逆容量损失的机理分析

6、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>

，分解电压与电解液的种类、添加组分（如碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯）、扫速等因素有关。最终导致在电极表面形成厚的solid electrolyte interphase (SEI) 膜，其厚度为几个Å到几十甚至上百个Å（1Å=1×10<sup>-10</sup>m），平均厚度可以通过电化学阻抗谱测量。SEI的组成十分复杂，部分SEI成分在电解液中还极易溶解。电解液发生还原反应时，溶剂化的锂盐和溶剂分子的分解形成无机物（Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiF、Li<sub>x</sub>PF<sub>y</sub>、Li<sub>2</sub>O等）和有机物[(CH<sub>2</sub>OCO<sub>2</sub>Li)<sub>2</sub>、聚环氧乙烷、聚碳酸酯]是一个竞争反应（同时发生）。通常，无机膜在电极表面形成，而有机膜在无机膜表面形成。无机膜出现在电极一侧，而有机膜形成在电解液一侧。SEI会随着循环的进行不断形成，但是大量的锂消耗主要发生在首圈循环。理想状态下，SEI阻碍了电解液进一步分解，其质量和稳定性决定了电池的综合性能及安全性。SEI的基本概念、特征、影响因素以及表征等可考“Handbook of battery materials”“Lithium ion batteries: Solid-electrolyte interphase”等手册以及瑞士保罗谢尔研究所 PALLAVIVERMA 的综述。

## 2 负极预锂化技术

### 2.1 物理混合

物理混合（physical blending）是一种提高首次库仑效率的简单方法，KULOVA等报道了石墨电极直接接触金属锂用于降低石墨负极的首次不可逆容量损失。其中，不可逆容量损失损耗的金属锂与负极石墨的量成比例关系，可通过式(1)和式(2)进行计算。

$$m_{Li,1} = k_1 \times m_C \quad (1)$$

$$k_1 = Q_{irr} \times A_{Li} / F \quad (2)$$

式中，m<sub>C</sub>为石墨负极的质量；m<sub>Li,1</sub>为形成SEI锂的消耗量；系数k<sub>1</sub>与石墨的比表面积成比例关系；Q<sub>irr</sub>为不可逆容量损失；A<sub>Li</sub>为金属锂的原子质量；F为法拉第常数。

石墨完全锂化需要金属锂的质量m<sub>Li,2</sub>可通过式(3)进行计算

$$m_{Li,2} = k_2 \times m_C \quad (3)$$

式中，k<sub>2</sub>反映了石墨的嵌锂容量，如形成LiC<sub>6</sub>化合物，k<sub>2</sub>为0.1。因此，用于补偿不可逆容量损失消耗的金属锂的量可用式(4)表示为

$$k_1 \times m_C \leq m_{Li} \leq k_2 \times m_C + k_1 \times m_C \quad (4)$$

清华大学何向明课题组制备了硬碳和锂箔的复合材料，用于补偿首次不可逆容量损失。将0.2~0.3 mm厚的锂箔（锂箔与硬碳质量比6:94）直接压在硬碳电极的表面，和金属锂组成半电池时，开路电位为0.3 V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)，首次库仑效率高达100%，通过计算首次不可逆容量损失，可以加入化学计量的金属锂，而不带来安全隐患。和LiC<sub>6</sub>O<sub>2</sub>正极组成全电池，库仑效率可提高到86%。相似的方法也被用于缓减硅负极首次不可逆容量损失，包括无定形的Si薄膜电极。

HU等报道了预锂化的石墨负极与LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>的全电池体系，引入额外的锂源可以补偿由于电解液氧化分解造成的正极锂损失，同时提高了LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>/graphite电池在高温下的循环稳定性，如图2所示。

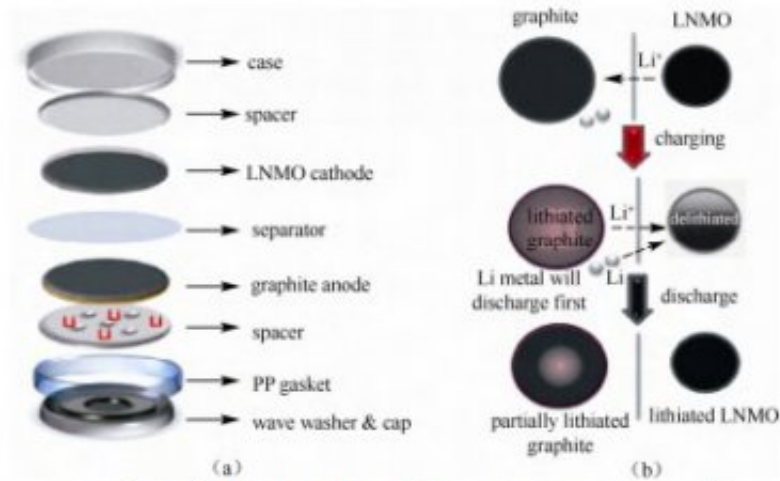


图 2 (a~b) LNMO/graphite 电池加入金属锂预锂化示意图<sup>[20]</sup>

Fig.2 (a) LNMO/graphite cell assembly with incorporated lithium metal; (b) lithium metal working mechanism<sup>[20]</sup>

## 2.2 稳定的金属锂粉

稳定的金属锂粉 (stabilized lithium metal powder - SLMP®) 是目前唯一一种可以工业化的预锂化方法，是美国 FMC Lithium (www.fmclithium.com) 公司开发的产品，由约 97% 金属锂和约 3%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

组成，尺寸为  $5 \sim 50 \mu\text{m}$ ，其比容量约为  $3600 \text{mA} \cdot \text{h/g}$

(图 3)。 $\text{Li}_2\text{CO}_3$

均匀地包覆在金属锂的表面阻止了副反应的发生，在干燥空气、NMP 溶剂以及不同温度 ( $25^\circ\text{C}$ 、 $55^\circ\text{C}$ ) 下具有优异的稳定性的，因此可用于高容量合金负极、转换反应材料、碳材料以及非锂正极的首次不可逆容量损失。

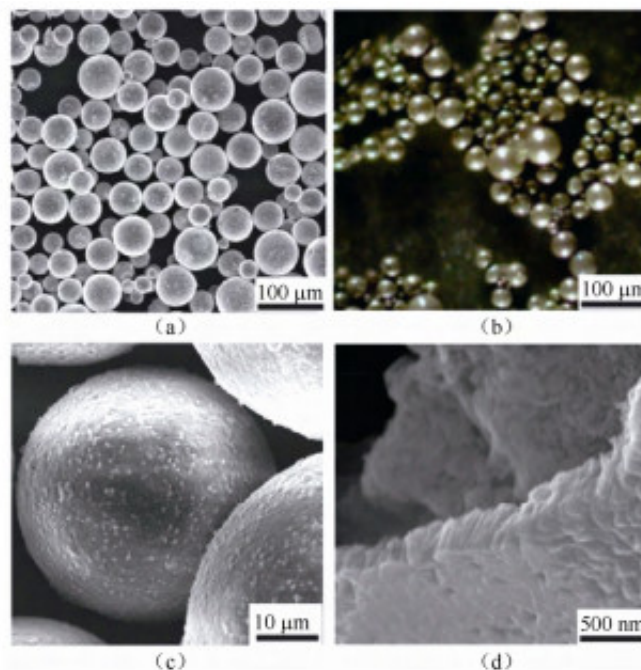


图 3 (a, c) 稳定点的金属锂粉的 SEM 照片; (b) 光学照片; (d) 碳酸锂包覆层的 SEM 照片<sup>[21]</sup>

Fig.3 (a, c) SEM images of SLMP particles; (b) optical microscopic image of SLMP particles; (d) high magnification SEM image of the lithium carbonate coating layer<sup>[21]</sup>



JARVIS和GAO等首次报道SLMP在锂离子电池中石墨负极、LiCoO<sub>2</sub>

全电池以及不含锂正极材料中的应用，SLMP可以采用标准的浆料涂布技术加入负极。相比于其它预锂化方式，具有如下优点：

- 预锂化程度可以通过控制锂粉的添加量调节；
- 锂粉可以较均匀分布在电极表面；
- SLMP空气中较稳定，与现有的电池生产工艺具有高的兼容性；
- 与电解液接触后，即与负极反应，最终形成SEI膜；

预锂化后，没有剩

余的金属锂存在，不会造成锂的沉积

。SLMP使用时，需要使用压力将表面的Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>包覆层压碎，使新鲜的金属锂暴露出来。

LIU等报道了SLMP在SiO/LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>全电池中的应用，SLMP直接均一地分散在SiO电极的表面，SLMP的添加量可以通过首次不可逆容量损失计算获得（图4）。

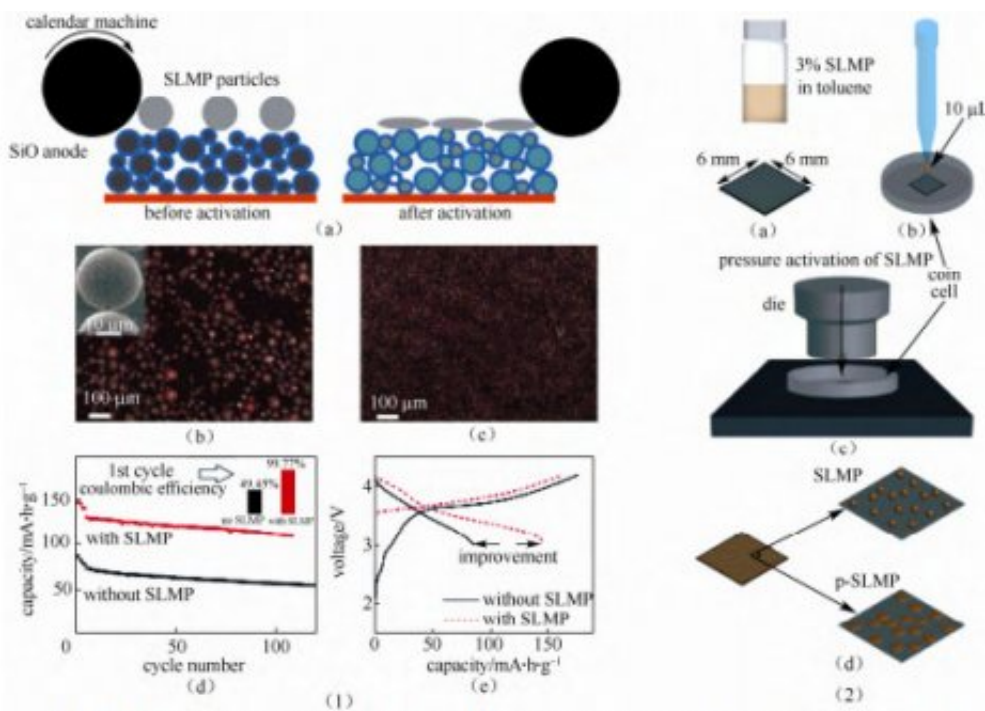


图 4 (1) 稳定的金属锂粉预锂化 SiO 电极<sup>[26]</sup>；(2) 硅碳纳米管复合材料的预锂化示意图<sup>[28]</sup>

Fig.4 (1): (a) Schematics of the utilization of SLMP for SiO electrode; (b) SLMP particles loaded on the SiO electrode before activation. Inset: SEM of a single SLMP particle; (c) SiO electrode surface after electrolytes are added onto the SiO electrode with activated SLMP after 12 h; (d) SiO/NMC full cell performance with or without the SLMP additive; (e) first cycle voltage curves of the two cells<sup>[26]</sup>; (2) Pre-lithiation of silicon-carbon nanotube anodes by SLMP<sup>[28]</sup>

然后使用辊压活化，表面的包覆层破裂，新鲜的金属锂暴露出来与SiO负极直接接触，一旦接触到电解液，SLMP释放Li<sup>+</sup>

，并同时为SiO进行预嵌锂，最后SLMP反应完毕并从电极表面消失。96h的静置即可完全锂化SiO负极，在全电池中，SLMP的添加提高了电池的库仑效率以及放电比容量，预锂化的电池循环100周容量维持在约110

mA · h/g，未添加SLMP的电池100周后容量保持在约50 mA · h/g。

LEE课题组将Si-Ti-Ni (STN) 三元合金用作电池负极中，与硫化铁和硫 (FeS+S) 正极匹配组装正负极都无锂的全

固态电池。采用SLMP的负极预锂化技术，STN负极与SLMP以一定的质量比通过涡轮混合，这是SLMP首次在全固态电池中的应用。

FORNEY等首次报道了SLMP在硅负极中的应用，预锂化过程如图4(2)所示，首先将SLMP分散到甲苯溶液（质量分数3%），向电极表面滴加适量的分散液后，待甲苯蒸发，活化处理（100~300 PSI，30~60s），40~50 h后，SLMP中的金属锂嵌入了硅碳纳米管复合负极，实现了预嵌锂的效果。与镍钴铝三元正极组装成全电池时，电池具有高达1000周的循环稳定性以及高的能量密度。

### 2.3 电化学预锂化

电化学预锂化（electrochemical prelithiation）是一种常用的用于降低正负极材料首次不可逆容量的方法。可以通过控制截止电位、电流密度等精确控制预锂化程度。

CHEAH等报道了电纺制备的一维结构的 $V_2O_5$ 纳米纤维正极与 $Li_4Ti_5O_{12}$ 负极的全电池体系，全电池组装前， $V_2O_5$ 先放电到2.5V得到锂化的 $Li-V_2O_5$ 。在20mA/g电流密度下，电池的首次充放电容量分别为125 mA·h/g、119mA·h/g，50周循环显示了高的库仑效率。

VARZI等报道了一种高功率长寿命锂离子电池，正极是 $LiFePO_4$ 与多壁碳纳米管的复合材料，负极是碳包覆的 $ZnFe_2O_4$ 纳米材料（图5）。由于负极存在约30%左右的首次不可逆容量损失， $ZnFe_2O_4$ 负极与金属锂组装成半电池，在相对低的电流密度下（0.1A/g）进行恒流充放电。他们系统研究了不同预锂化程度对电池放电电势、比容量、倍率特性、循环稳定性、能量密度以及功率密度的影响。

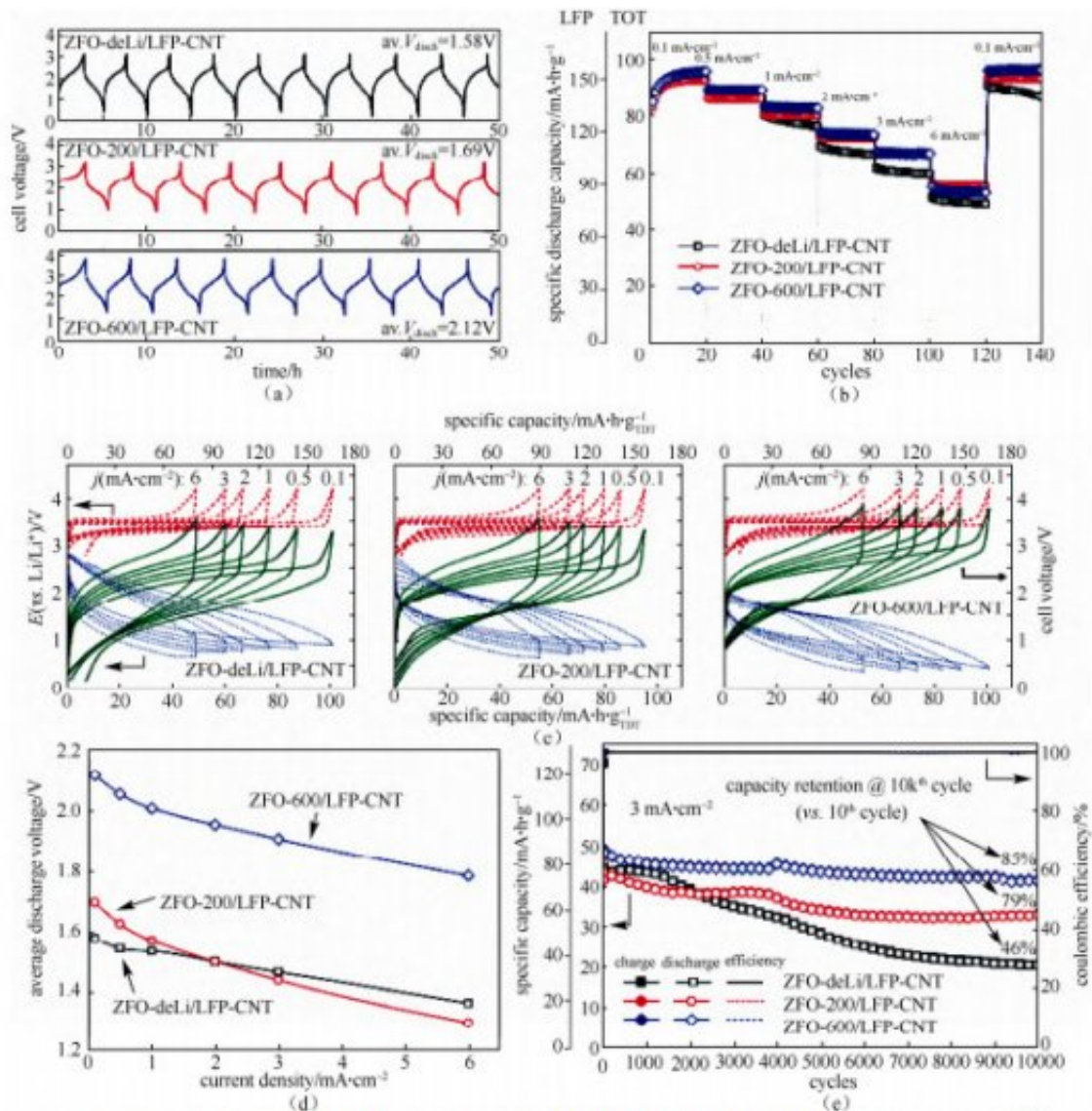


图 5 不同预锂化程度的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-C}$  负极组装的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-C/LiFePO}_4\text{-CNT}$  全电池的电化学性能<sup>[31]</sup>

Fig.5 Electrochemical performance of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-C/LiFePO}_4\text{-CNT}$  full-cells employing  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-C}$  anodes with different degrees of lithiation: (a) Cell voltage profiles; (b) rate capability; (c) relative voltage profiles of the individual electrodes and their influence on the overall cell voltage curves; (d) effect of the current density on the average discharge voltage of full cells; (e) long-term cycling stability<sup>[31]</sup>

预锂化提高了电池的稳定性以及平均放电电势平台，对倍率性能影响较小。用最高的预锂化程度的负极组装的全电池（约600 mA·h/g）具有最优的电化学性能 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-C/LiFePO}_4\text{-CNT}$ 体系能量密度和功率密度分别是202 W·h/kg、372 W/kg。在10C电流密度下，循环10000圈，容量保持率高达85%。用4 μm的微尺寸多晶硅作为电极，电化学预锂化后，首圈库仑效率为91.8%，从第二周后效率高达99%。

LIU等报道了一个全新的一体化纳米孔电池阵列，正极

为 $\text{V}_2\text{O}_5$ ，负极为预锂化的 $\text{V}_2\text{O}_5$

，在0.2~1.8V电压区间，该电池体系表现出了优异的电化学性能，在150C电流密度下，容量保持为46%；在0.25mA/cm<sup>2</sup>

电流密度下循环1000周，容量保持为87.8%。电化学预锂化方法因操作简单、预嵌锂程度可控等优点在锂/钠离子电容器中也得到了广泛的应用。

LIU等报道采用自放电机理（self-discharge mechanism）预锂化硅纳米线，机理如图6所示，预锂化时，添加一定量的电解液，硅纳米线与金属锂箔直接接触，并施加一定的压力，一旦电极与锂箔接触，硅纳米线开始锂化，锂化机制和电池短路相似。



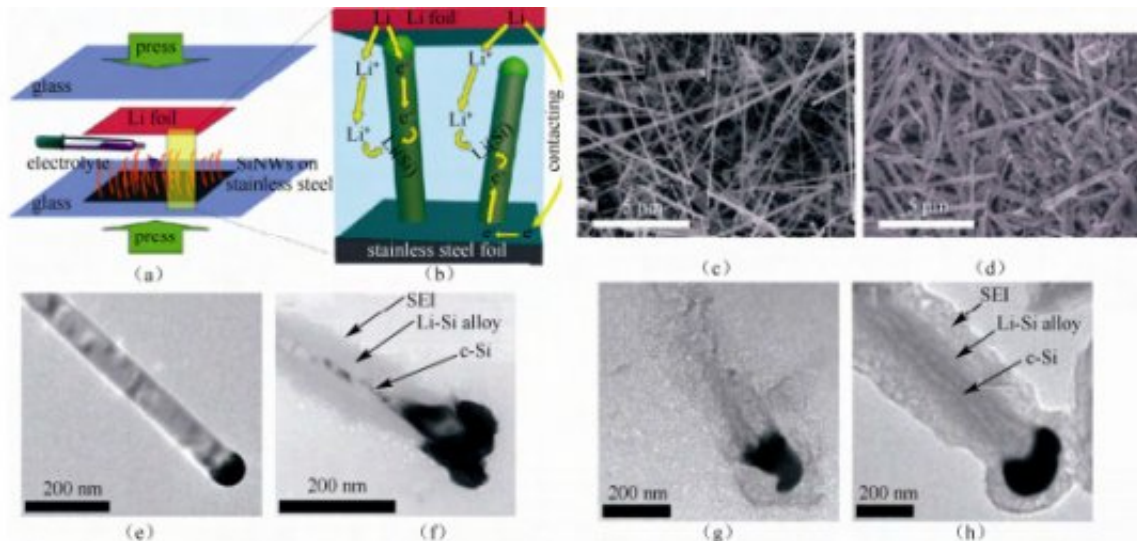
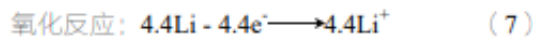
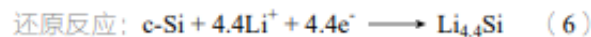


图 6 (a, b) 直接接触短路预锂化的示意图及反应机理；(c, d) 10 min 预锂化前后硅纳米线的 SEM 照片；(e~h) 不同预锂化时间下，硅纳米线的 TEM 照片<sup>[36]</sup>

Fig.6 Schematic diagrams showing (a) the prelithiation of silicon nanowires (SiNWs) on stainless steel foil; (b) internal electron and Li ion pathways during prelithiation, SEM images of SiNWs (c) before and (d) after 10 min prelithiation, TEM images of (e) pristine SiNW; (f) 10 min prelithiated SiNW; (g) 20 min prelithiated SiNW, and (h) ~50% electrochemically lithiated SiNW<sup>[36]</sup>

硅纳米线可以通过两种方式预锂化：如果硅纳米线和锂箔接触，电子将从纳米线的尖端开始传递；如果硅纳米线与锂没有直接接触，电子将从锂箔和不锈钢基底的接触点开始传递，然后通过纳米线的底部向上迁移。热力学上，金属锂会自发与晶体硅发生反应形成Li-Si合金，反应如式(5)~式(8)



式中，G是吉布斯自由能，E是电势，F为法拉第常数。结果表明，自放电预锂化机理不会破坏硅纳米线的形貌，20min可实现硅纳米线50%的容量（约2000mA·h/g）。该反应可引起电极的颜色变化，10 min后硅纳米线从棕色变成了黑色（Li-Si合金颜色）。通过TEM电镜，他们首次观察到了这种预锂化法可以在硅表面形成SEI膜，SEI的预形成不仅降低了硅负极的首次不可逆容量损失，同时提高了电池的能量密度。

该方法的优点是高效、操作简单、可采用低成本的锂箔，且预锂化的量可以通过控制反应时间进行调节，但对于厚电极预锂化，锂离子扩散到电极内部所需反应时间较长。预锂化结束后，金属锂用电解液溶剂清洗后可以重复使用，利用率可达100%。同样，该方法也可以用于对硅碳复合材料的预锂化处理。直接接触预锂化也被广泛用于金属氧化物（SnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>）、硫化物、石墨烯等材料，有效地改善了电极材料的首次不可逆容量损失，解决了全电池中首次不可逆容量损失带来的系列难题。另外，直接接触预锂化被广泛应用于离子电容器和室温钠离子电池。

CHOI课题组开发了一种精确且规模化的外部短路预锂化方法，如图7所示，c-SiO<sub>x</sub>预锂化的程度和电压可以时时监测。一旦短路形成，由于电势差，预锂化开始自发进行。由于隔膜的存在，金属锂和c-SiO<sub>x</sub>电极没有直接接触，因此可以避免锂的沉积，而且可以形成稳定的SEI膜。

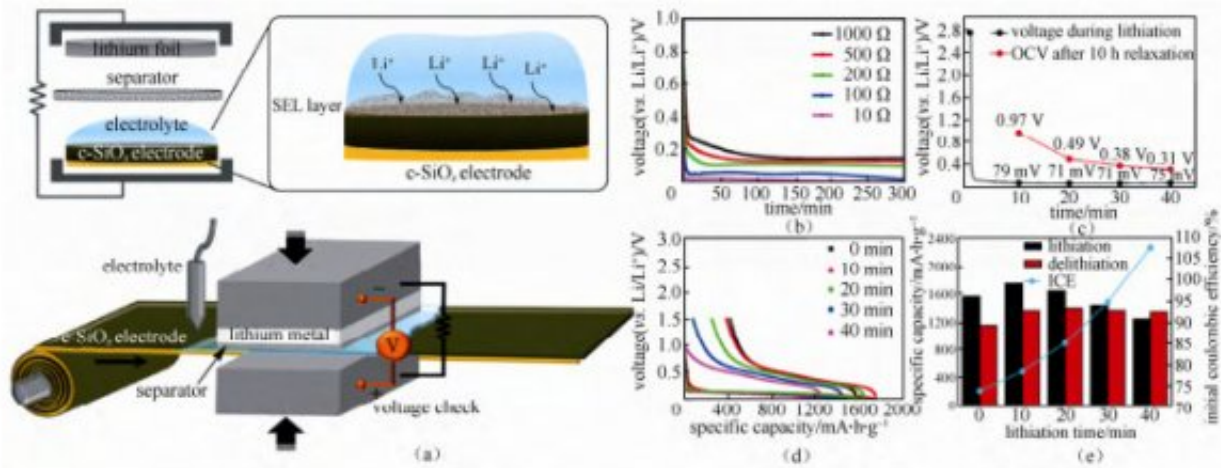


图 7 c-SiO<sub>x</sub> 的预锂化示意图及预锂化结果的电化学表征<sup>[47]</sup>

Fig.7 (a) Graphical illustration of prelithiation process of c-SiO<sub>x</sub> electrode and its scalable roll-to-roll process scheme controlling the degree of prelithiation; (b) lithiation voltage profiles when different resistances are incorporated in the external circuit; (c) voltage profile during the external shorting with 100 ohm included in the circuit and OCVs after 10 h of relaxation at different prelithiation points; (d) the first cycle voltage profiles of c-SiO<sub>x</sub> with different prelithiation; (e) comparison of the specific capacity and ICE after different prelithiation times<sup>[47]</sup>

SiO<sub>x</sub> 前3圈的库仑效率分别为94.9%、95.7%、97.2%。当与高容量的三元高镍材料 Li[Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>]O<sub>2</sub>

组成全电池时，电池具有高库仑效率

(85.34%)、大面积比容量(2.4mA·h/cm<sup>2</sup>)以及优异的稳定性，能量密度是商业LiCoO<sub>2</sub>-graphite电池的1.5倍。

## 2.4 新的负极预锂化添加剂

斯坦福大学崔屹教授实验室开发了新的负极预锂化添加组分(anode prelithiation additives)，如干燥空气稳定LixSi-Li<sub>2</sub>

O核壳结构纳米颗粒(图8)。该预锂化剂是通过一步热合金法制备的，在手套箱中，将化学计量比的硅纳米颗粒与金属锂在200℃下搅拌6h，由于手套箱中痕量O<sub>2</sub>的存在，会在LixSi的表面形成Li<sub>2</sub>O钝化层，阻止了LixSi的进一步氧化。LixSi-Li<sub>2</sub>

O颗粒与活性质子溶剂，例如水、乙醇等快速反应，与氧气反应较慢，因此可以在干燥低湿度环境完成电极制备过程。LixSi可以在低极性非活性质子溶剂，例如乙醚和甲苯稳定存在。在NMP和有机碳酸酯中会与表面的Li<sub>2</sub>O发生反应。该添加组分可以提高石墨以及硅负极的首次库仑效率。稳定性测试表明，在干燥的空气中可以稳定存在3天左右，由于Li<sub>2</sub>O钝化层的保护，可与干燥环境中的工业电池制造工艺兼容较好，极具工业化前景。

进一步，他们开发了LixSi颗粒的表面包覆技术(图8)，通过1-fluorodecane的还原，可以在LixSi颗粒的表面产生连续且致密的包覆层，类似人造SEI的形成。其组成为LiF和具有长疏水性碳链的碳酸烷基酯锂，该预锂化剂可以在干燥的环境中储存达5天以上，即使在潮湿的空气中(相对湿度约10%)可以稳定6h左右，该

预锂化剂成功应用于

高容量的硅、锡、石墨等负极材料的预锂

化处理。最近，他们采用SiO或SiO<sub>2</sub>

为前驱体用相似的固相熔融冶金过程制备了高度

稳定的预锂化剂，LixSi纳米颗粒均匀分散在晶态的Li<sub>2</sub>

O基底中，该复合材料在相对湿度40%的空气中仍具有优异的稳定性。



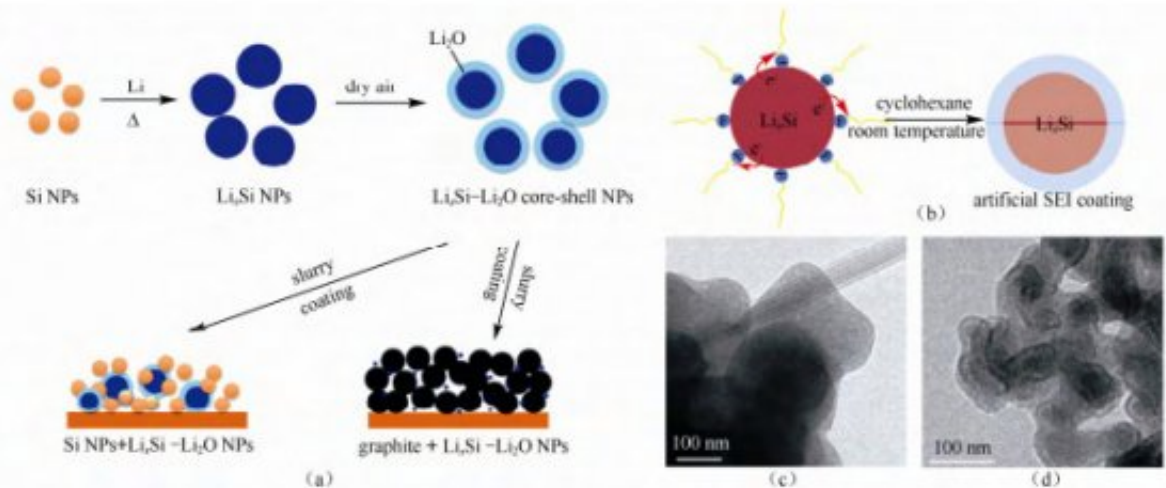


图 8 (a)  $\text{Li}_2\text{Si-Li}_2\text{O}$  核壳结构纳米颗粒的制备及其在硅、石墨负极的应用<sup>[48]</sup>; (b)  $\text{Li}_2\text{Si}$  颗粒的表面包覆技术<sup>[49]</sup>  
Fig.8 (a) Schematic diagrams showing Si react with melted Li to form  $\text{Li}_2\text{Si}$  nanoparticles and application in Si, graphite anodes<sup>[48]</sup>; (b) artificial SEI coating by reduction of 1-fluorodecane on the surface of  $\text{Li}_2\text{Si}$  in cyclohexane, TEM images of  $\text{Li}_2\text{Si}$  (c) before and (d) after coating<sup>[49]</sup>

预锂化添加剂是解决首次不可逆容量损失的一种可行方法。由于低的电势和高化学反应性，在空气和潮湿环境极不稳定。

YANG课题组提出活性材料/聚合物/锂的三层结构，可在相对湿度为10%~30%的空气中稳定存在60min，足以对电极进行加工。聚合物保护后锂不受 $\text{O}_2$ 和水的影响，且在活性材料中稳定。首先将金属锂沉积到铜箔集流体表面，然后包覆一层聚合物，最后将负极材料比如硅、石墨等涂敷在聚合物表面。在电解液中，聚合物逐渐溶解，活性材料与锂接触形成锂化的负极。锂化程度也可以通过控制锂的厚度进行调节，可以部分锂化形成SEI膜，也可以完全锂化。

经该方法预锂化的硅首圈库仑效率高达100%，石墨负极高达99.7%。该过程中，金属锂以及预锂化的负极均不会与空气接触，是一种具有广泛应用前景的预锂化方式。而且，由于金属锂均匀沉积在铜箔集流体表面，预锂化十分均匀。该方法的关键是寻找可以在电解液中溶解，而在传统电极制备过程中稳定的聚合物材料。

## 2.5 化学预锂化

化学预锂化 (chemical prelithiation) 可以改善正负极材料的首次不可逆容量损失，同时可以提高材料的稳定性。

MAI等用LiCl作为锂源，采用水热法制备了预嵌锂的

$-\text{MoO}_3$ 纳米带。水热锂化没有改变材料的表面形貌和晶体结构，提高了 $-\text{MoO}_3$ 的电子导电性 (102 S/cm vs.104 S/cm)、首次库仑效率以及循环稳定性。化学预锂化在各种纳米结构正负极材料中得到了广泛的应用，如 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 。

中国科学院金属研究所成会明院士课题组报道了LiF纳米颗粒修饰的石墨烯负极材料在锂离子电池中的应用。LiF作为额外的锂源及SEI膜抑制剂，有效阻止了电解液的分解、改变了SEI的组分及厚度，材料的首次库仑效率从20%~45%提高到了53%。另外复合材料表现出了优异的倍率特性和循环稳定性能，在25 A/g (144C) 电流密度下，充电容量为180 mA·h/g。高能球磨法是制备嵌锂化合物的一种高效且宏量制备技术。

结合熔融以及高能球磨法，在惰性气氛下，以金属Sn箔和锂为前驱体，FAN等制备了纳米结构的 $\text{SnLi}_{4.4}$ 碳复合材料，在200 mA/g 电流密度下，首次库仑效率高达237%，200圈后容量保持为680 mA·h/g，即使在5 A/g，可以获得310 mA·h/g高的比容量。由于Sn处于锂化状态，在接下来的充放电过程中锂离子嵌入脱出产生的体积应变较小，可以保证电极的结构完整性，材料表现出了优异的循环稳定性能。

相似地，CLOUD等采用高能球磨制备了各种锂化态的硅负极材料 $\text{Li}_x\text{Si}$  ( $x=4.4, 3.75, 3.25, 2.33$ )，他们系统研究了材料的晶体结构、化学稳定性、热稳定性及电化学性能 (图9)。结果表明， $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 在高达300~350 温度下显示了好的稳定性。锂化状态的 $\text{Li}_x\text{Si}$ 具有较高的反应活性，给电极制备带来了新的困难，因此发展高效稳定的制备及表面修

饰技术尤为重要。

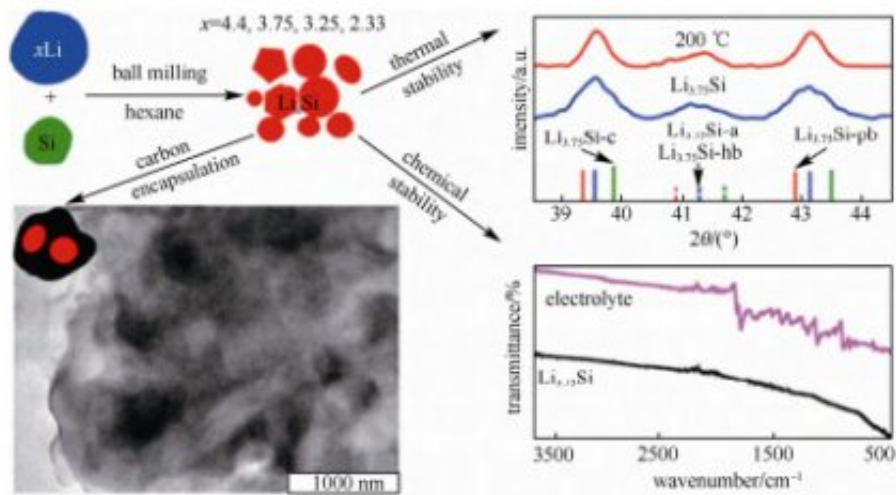


图9 高能球磨法制备的  $\text{Li}_x\text{Si}$  纳米颗粒及稳定性表征<sup>[57]</sup>

Fig.9 Schematic for the synthesis of  $\text{Li}_x\text{Si}$  using high-energy ball-milling, and chemical and thermal stability characterization<sup>[57]</sup>

### 3 正极预锂化技术

电池在首圈充放电过程中，负极SEI形成会消耗正极的锂，首圈锂损失会降低电池能量密度，使现有的锂离子电池比能量降低约5%~20%。预锂化添加剂作为二次锂源可以补偿初始锂损失。当前，负极预锂化添加材料被广泛研究，然而存在电势低、反应性高以及室温环境稳定性差等问题，与现有电池生产所用溶剂、黏结剂以及热处理等不适宜性极大限制了其应用。正极预锂化添加剂（cathode prelithiation additives）可提供充足的锂离子，从而补偿首圈锂损失，同时不降低体积能量密度和倍率性能。研究表明转化反应所得 $\text{Li}_2\text{O}/\text{M}$ 、 $\text{LiF}/\text{M}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{M}$  纳米复合材料可以作为正极预锂化添加剂。

对正极预锂化剂不需要高的电化学可逆性，但要求较高的首圈储锂容量（大于 $400 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 或 $1200 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^3$ ）以及高的预锂化效率。通常，正极预锂化材料作为锂源应该具备高的比容量以及好的稳定性，同时满足：

与现存的电解液适配性较好，无副反应发生；

添加剂应能够在正极最高充电截止电位下将其储存的Li释放出来，但在正极最低放电电位下不会嵌入 $\text{Li}^+$ ；

在空气中较稳定；

与常规溶剂、黏结剂等不发生相互作用，与现有电池制备过程相容性较好。

SUN等通过金属氧化物和锂的转换反应获得了一系列过渡金属与氧化锂的复合材料，这类材料具有高的理论充电比容量（大于 $800 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 或 $2700 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^3$ ），在放电时，他们不会回到原来的状态（不可逆），可以作为补锂的优异添加剂。 $\text{LiFePO}_4$ 与 $\text{Co}/\text{Li}_2\text{O}$ 的电极制备为传统的浆料制备过程，研究表明微米和亚微米级别的颗粒没有类似的作用。该添加剂不仅能补偿ICL，还能改善循环性能。 $\text{LiFePO}_4$ 电极中加入4.8%的 $\text{Co}/\text{Li}_2\text{O}$ ，比容量比纯的 $\text{LiFePO}_4$ 电极高11%。 $\text{LiFePO}_4$ -graphite体系存在约 $30 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的首圈不可逆容量损失，如采用正极过量，需多添加18%的 $\text{LiFePO}_4$ 材料，使用 $\text{M}/\text{Li}_2\text{O}$ 添加剂，则需3%~5%，且重量和体积比能量分别增加了8%~13%、11%~14%。

纳米复合物 $\text{LiF}/\text{Co}$ 、 $\text{LiF}/\text{Fe}$ 也可以作为有效的正极预锂化添加剂。CUI等研究了超精细的LiF和金属颗粒（约5nm）纳米复合物作为锂源补偿首次不可逆容量损失。 $\text{LiF}/\text{Co}$ 复合物作为正极添加剂，开路电位为1.5 V，可提供首圈容量 $516 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ （ $\text{Co}+3\text{LiF} \rightarrow \text{CoF}_3+3\text{Li}^++3\text{e}^-$ ，理论容量 $683 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ）。

LiF/Co是通过化学计量的熔融金属锂和CoF<sub>3</sub>在惰性气氛下240 °C反应得到: 3Li + CoF<sub>3</sub> → Co+3LiF。作为LiFePO<sub>4</sub>

添加剂时, 该材料可以有效补偿锂, 同时该复合材料合成简单, 高度稳定, 与传统的溶剂、黏结剂等具有很好的兼容性。Li<sub>2</sub>S具有1166 mA · h/g的高容量, SUN等进一步合成了Li<sub>2</sub>S/Co纳米复合物作为正极预锂化添加剂, 该材料具备高的开路电位, 在现有正极材料截止电位下具有670 mA · h/g的容量, 作为LiFePO<sub>4</sub>材料添加剂时具备优异的性能。

Li<sub>3</sub>N具有高的理论比容量(2308.5 mA · h/g), 可作为正极预锂化材料。Li<sub>3</sub>N在干燥的气氛中具有良好的化学稳定性, 可有效提高全电池的可逆容量, 同时不降低其倍率性能。

GOODENOUGH等将Li<sub>3</sub>N作为LiCoO<sub>2</sub>材料添加剂, 在首圈充电时提供充足的锂源。然而Li<sub>3</sub>N具有差的环境和化学稳定性, 易与空气中的水分发生反应。

CUI等采用锂金属与N<sub>2</sub>反应, 后续热处理得到表面钝化的Li<sub>3</sub>N材料。表面钝化层中Li<sub>2</sub>O和Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>组分将Li<sub>3</sub>N与空气隔绝, 从而使Li<sub>3</sub>N具有优异的环境稳定性。纯相Li<sub>3</sub>N电极容量可达1761 mA · h/g, 将其应用于LiCoO<sub>2</sub>, LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>和LiFePO<sub>4</sub>均达到了预锂化效果。在LiCoO<sub>2</sub>中添加2.5%的Li<sub>3</sub>N, 首次充电容量可提高51 mA · h/g, 并且具有稳定的循环性能。这种高度稳定和具有高预锂化效率的Li<sub>3</sub>N添加剂材料将在高性能锂离子电池具有广阔的应用前景。

电化学预锂化技术也被广泛用于锂离子电池正极材料。ARAVINDAN等报道了预锂化的Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的全电池体系。通过利用LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的八面体位置, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>可以嵌入1.75Li形成Li<sub>1.75</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup>的氧化还原, 约2.8V vs. Li<sup>+</sup>/Li)。在全电池中, 正极过量的Li可以补充负极首次不可逆造成的锂损失, 提高了首次充放电效率及能量密度。他们进一步研究了预锂化的Li<sub>1+x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的体系, LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>半电池在首次放电时, 可以嵌入1.93Li形成Li<sub>1.93</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>。与负极预嵌锂相比。正极预嵌锂具有反应时间短、电解液不分解等优点。

#### 4 预锂化技术在硅基全电池中的应用研究

##### 4.1 基于硅负极的锂离子二次电池

硅负极具有高的比容量、成本低廉以及环境友好等优势, 是下一代高比能锂离子电池负极材料研究的热点。我们课题组在高容量硅及其复合材料的制备、结构设计与性能优化等方面开展了一系列的工作。纳米结构硅负极材料具有高的比容量、优异的电化学稳定性, 在减缓体积膨胀等方面优势显著。然而, 高的比表面增大了电极/电解液接触面积, 增加了反应活性。在首圈放电时SEI的形成造成了较大的不可逆容量损失以及低的库仑效率(65%~85%), 前几周库仑效率(98%~99.7%)也低于实际应用要求(99.8%~99.9%)。在硅负极与目前商业化的正极材料如LiCoO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiFePO<sub>4</sub>、三元及富锂层状正极组装成的全电池中, 上述几种预锂化方法得到了广泛的应用。

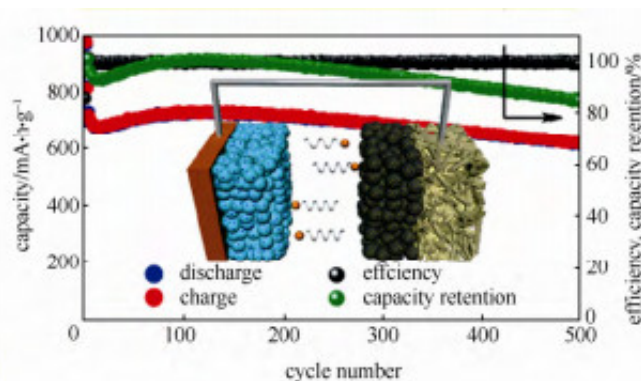


图 10 基于硫-锂化 Si/SiO<sub>x</sub> 负极的硫锂离子全电池及其循环性能<sup>[90]</sup>

Fig.10 Cyclic responses of the lithiated Si/SiO<sub>x</sub>-S full cell cycled at 1C rate<sup>[90]</sup>



SUN课题组采用溶胶-凝胶法制备了高性能的纳米硅石墨烯复合材料，并研究了它与高镍 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.15}]\text{O}_2$ 正极的全电池体系，硅石墨烯负极呈现了大的首次不可逆容量损失（43.4%），60 min直接短路预嵌锂处理后，库仑效率提高到80.1%。组装成全电池后，在2.7 ~ 4.2 V电位区间，首次效率高达95%，在0.1C倍率下，能量密度高达720 W · h/kg，1C倍率下循环750周，容量保持为88.4%，并展现了优异的倍率特性，在5C倍率下，容量保持率为42%，是当时硅基负极最优的电化学性能的报道。

RYU等研究了直接短路预嵌锂对黏土前驱体制备的超薄硅纳米片首次库仑效率的影响，预锂化后，深棕色的硅纳米片变成了黑色，随着预锂化时间的增加，嵌锂量增加，库仑效率逐渐增加（从85.7%增加92.6%，再到94.3%），开路电位逐渐降低，分别为3.0 V（未锂化），0.16 V（20 min），0.03 V（60 min），此外预嵌锂提高了硅纳米片的循环稳定性。最近，我们研究了气溶胶喷雾辅助镁热还原合成的介孔硅碳微球的预锂化，并与 $\text{LiCoO}_2$ 组装了全电池，在2.5 ~ 4.0 V区间，电池的首周效率为90.3%，后续效率高达约99%，并具有较高的能量密度（367 W · h/kg）。

LIANG等报道了电化学预锂化后介孔硅负极与 $\text{LiCoO}_2$ 的全电池体系，在2.5 ~ 4.0 V区间1C电流密度下，首次充放电比容量分别为136.2 mA · h/g、119.4 mA · h/g，对应的库仑效率为87.7%，循环100周后，容量保持率为60%。

PIPER等研究了离子液体电解液与硅负极的界面性质，正负极材料均采用电化学恒流充放电的方式进行去除首次不可逆容量损失， $\text{Si-cPAN/Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2\text{PYR13FSI}$ （1.2 mol/L  $\text{LiFSI}$ ）离子液体电解液中，具有优异的电化学性能，在1C、4C、6C电流密度下，放电比容量分别为107.33 mA · h/g、74.70 mA · h/g、58.26 mA · h/g，1C电流密度下循环1000周，具有优异的容量保持率。

#### 4.2 基于硅负极的硫锂离子电池

锂硫电池以硫为正极，金属锂为负极，具有高的理论能量密度（2600 W · h/kg），因此成为下一代最具发展潜力的新型高能化学电源体系之一。此外，硫储量丰富、成本低廉，环境友好。但是，锂硫电池存在以下问题制约着其发展：首先，硫及其放电产物硫化锂电导率低；使得硫活性物质利用率低，导致实际的比容量低。其次，在锂硫电池放电时，单质硫放电中间产物多硫化锂易溶于有机电解液中，这些易溶的多硫化锂进而扩散到锂负极，与负极锂反应生成低价多硫化锂，在充电时，这些低价的多硫化锂扩散回正极区域进行充电，导致锂硫电池库仑效率低，同时也引起活性物质的损失，使得锂硫电池循环性能差，这种现象称为“穿梭效应”；最后，金属锂负极的锂枝晶问题带来的安全性隐患也制约着锂硫电池的实际应用。

解决上述问题的一个核心技术是寻找一个比容量高、安全性好、与多硫化锂没有化学反应的负极材料，用以替代活性强的金属锂负极。硅的理论比容量为4200 mA · h/g，高于金属锂的比容量3870 mA · h/g。硅相对于金属锂的安全性高和多硫化锂也相对钝化。所以，硅材料是一个具有发展潜力的高比容量负极材料。

##### 4.2.1 硫化锂-硅基锂离子电池

将正极硫预锂化得到硫化锂（ $\text{Li}_2\text{S}$ ），进而匹配硅负极，代替使用金属锂负极，避免了金属锂带来的安全性问题。YANG等用 $\text{Li}_2\text{S}$ /介孔碳作为正极，硅纳米线作为负极，体系具有高的理论比能量（1550 W · h/kg），是目前商业化 $\text{LiCoO}_2$ -石墨体系的4倍左右。该新体系电极材料采用纳米级设计，缓解了 $\text{Li}_2\text{S}$ 和Si的电子导电性差、体积变化大等问题。由于避免了金属锂的应用以及其带来的安全性隐患，这个新体系的发展将满足大功率的电子器件的实际应用，如电动汽车、无人飞机等。

但是，该体系仍然存在一些问题需要进一步的优化： $\text{Li}_2\text{S}$ 在空气中不稳定，会增加正极浆料的制作工艺难度； $\text{Li}_2\text{S}$ 和Si电子电导低，导致电化学利用率低，需要添加高电导添加剂； $\text{Li}_2\text{S}$ 在充放电过程中有78%的体积变化，容易使正极材料结构不稳定；硅负极在充放电过程中有300%的体积膨胀，容易使电极材料脱落；最重要的是，正负极在集流体上的负载量需要进一步提高，才能获得高的容量，满足大功率电子器件的需求。

##### 4.2.2 硫-硅化锂基锂离子电池

上述体系存在硅体积膨胀导致电极材料容易脱落的现象，可以将硅负极预锂化得到硅化锂，然后再匹配硫正极，这样就缓解了体积膨胀大导致的循环性能差的问题。

KASKEL等报道用预锂化的硅碳作为负极，获得的新系统电池在第5圈比容量保持在765 mA · h/g，循环超过1000圈，容量衰减率仅为0.08%，库仑效率高达99%。该研究发现，

使用这类负极材料可以避免负极消耗电解液，从而提高了锂硫电池的循环稳定性。

SUN等以硫为正极，预锂化的Si/SiO<sub>x</sub>纳米球为负极，结合多硫离子电解液添加剂组装硫-锂化Si/SiO<sub>x</sub>的硫锂离子全电池（图10）。在大电流1C（1C=1675 mA/g）下，这个新体系电池比容量高达750 mA·h/g，能量密度497 W·h/kg，是商业化锂离子电池的2倍。同时该体系循环500圈后，比容量保持85.5%，库仑效率达到98.2%，该优异的电化学性能主要归因于新型负极材料的设计以及正极电解液的添加优化。

KRAUSE等也报道了基于预锂化硅纳米线负极的硫锂离子电池，硅纳米线生长在3D碳网上形成自支撑的电极，其锂的面积容量高达9 mA·h/cm<sup>2</sup>。将预锂化自支撑硅纳米线与S/C正极匹配组装全电池，面积容量能够达到2.3 mA·h/cm<sup>2</sup>，循环寿命长达450圈，150圈后容量保持80%，每圈衰减率不到0.4%。原位同步测试证实容量的衰减是由于多硫离子自还原导致。自支撑的硅纳米线负极结合硫正极获得了高容量、长寿命的电池，同时避免了枝晶形成，该类电池具有广阔的市场推广前景。

上述两个体系代替金属锂的使用，杜绝了金属锂因为锂枝晶、腐蚀等带来的安全隐患问题。此外，新体系电池能够减少电解液消耗，减缓多硫离子的损失，改善了传统锂硫电池的循环稳定性。面对实际应用，我们还需要对正负极以及电解液的量进行优化配比，最终获得高比容量、长循环寿命、高安全性的硫锂离子电池。

## 5 结语

本文综述了近年来预锂化技术在锂离子电池中的最新研究进展及其在高比能硅负极中的应用研究。在锂离子电池的实际生产过程中，使用过量的正极材料可以有效提高电芯首次库仑效率，然而厚的电极涂布不仅会影响电池的循环及倍率特性，而且增加电池的生产成本、降低质量能量密度。金属锂带与电极的直接接触存在实际操作难度、锂枝晶等安全隐患，研究和实际应用较少。

目前，在实验室研究阶段，电化学预锂化、直接接触短路法是最有效简单的方式，有效减缓了高容量碳材料、合金负极以及转换材料的首次不可逆损失，具有预锂化量精确控制和稳定性好的优点，但其对环境的高要求性，如无氧、无水、干燥环境限制了其大规模应用。稳定的金属锂粉，是目前商业化最有效、最直接的方式，其应用难题是降低生产成本以及研发密闭的混浆设备，避免高速搅拌带来电极材料、导电剂等燃烧的安全隐患。

近年来，新的正负极预锂化添加剂由于在干燥环境下稳定、可操作性强引起了人们广泛的研究兴趣。然而，使用过程中与电极制备工艺、电解液、黏结剂以及电池组装工艺的相容性（自身的稳定性、产气、毒性等）还有待进一步提高，进一步降低成本也是需要考虑的重要因素。

另一方面，化学预锂化技术近年来取得了重要的研究进展，采用简单的液相法或固相球磨技术制备预嵌锂的正负极材料是最简单有效的方法，这类材料由于处于氧化态或还原态在室温环境易受到空气、湿度等影响，规模化应用是个难题，因此开发材料的表面修饰技术尤为重要。最后，除了预锂化技术的研发，在不牺牲材料电化学性能前提下，通过表面包覆（碳材料、氧化物、聚合物等）、降低材料的比表面积、降低材料与电解液的副反应等也是行之有效的方法。新型的电解液、电解液添加剂、黏结剂的开发对材料的首周不可逆容量损失的缓减也是重要的研究方向之一。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/139596.html>