

锂离子电池硅氧负极材料固相预锂化研究进展

李祥 杨乐之

Research progress in solid-phase prelithiation of silicon-oxygen anode material for lithium-ion batteries

LI Xiang, YANG Lezhi

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240705.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米蛋黄核壳结构锂离子电池硅碳负极材料研究进展

Research progress of nano yolk-shell structured silicon/carbon anode materials for lithium-ion batteries

复合材料学报. 2023, 40(8): 4390–4415 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230403.001>

锂离子电池用硅基负极硅源材料及其制备工艺研究进展

Recent progress on silicon source materials and the related preparation process of silicon-based anodes in lithium-ion batteries

复合材料学报. 2024, 41(7): 3507–3518 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240015.001>

锂离子电池负极材料研究进展

Research progress of anode materials for lithium ion battery

复合材料学报. 2022, 39(4): 1446–1456 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211101.002>

基于金属-有机骨架的锂离子电池硅负极的研究进展

Progress of silicon-based anode for lithium-ion batteries with metal-organic frameworks

复合材料学报. 2021, 38(1): 45–54 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200921.005>

锂离子电池正极材料研究进展

Research progress of cathode materials for lithium-ion battery

复合材料学报. 2022, 39(2): 513–527 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210708.002>

锂离子电池硅基负极用粘结剂的设计改性进展

Design and modification progress of binders for silicon-based anodes of lithium-ion batteries

复合材料学报. 2021, 38(6): 1678–1690 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210210.004>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

锂离子电池硅氧负极材料固相预锂化研究进展



分享本文

李祥, 杨乐之*

(长沙矿冶研究院 先进材料所, 长沙 410012)

摘要: 固相预锂化技术因其简单的制备工艺、环境友好性以及出色的预锂化效果已成为硅氧负极材料常用的预锂化方法之一。本文对硅氧材料 (SiO_x) 固相预锂化技术进行了综述, 分类介绍了固相预锂化技术采用的锂源, 从电化学性能、工艺流程复杂性以及环境友好性等方面对各类固相预锂化技术进行了对比分析。归纳了锂源湿法包覆 SiO_x 以及偏硅酸锂 (Li_2SiO_3) 组分调控对固相预锂化性能的提升效果。在此基础上讨论了现有固相预锂化存在的问题、解决方法以及新的发展方向, 并展望了固相预锂化在锂离子电池 SiO_x 中的应用趋势。

关键词: 固相预锂化; SiO_x ; 锂源; 湿法包覆; 偏硅酸锂

中图分类号: TB331; TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)04-1780-15

Research progress in solid-phase prelithiation of silicon-oxygen anode material for lithium-ion batteries

LI Xiang, YANG Lezhi*

(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd., Changsha 410012, China)

Abstract: Solid-phase prelithiation technology has become one of the commonly used prelithiation methods for silicon-oxygen anode materials due to its simple preparation process, environmental friendliness, and excellent prelithiation effect. This paper reviews the solid-phase prelithiation technology for silicon-oxygen materials (SiO_x), categorizing the lithium sources used in solid-phase prelithiation techniques. A comparative analysis of various solid-phase prelithiation methods is conducted in terms of electrochemical performance, process complexity, and environmental friendliness. The paper summarizes the enhancement effects of lithium source wet coating on SiO_x and the component regulation of lithium metasilicate (Li_2SiO_3) on solid-phase prelithiation performance. Based on this, it discusses the existing problems, solutions, and new development directions of solid-phase prelithiation technology, and forecasts the application trends of solid-phase prelithiation in SiO_x for lithium-ion batteries.

Keywords: solid-phase prelithiation; silicon-oxygen; lithium source; wet coating; lithium metasilic

锂离子电池 (LIB) 因其比容量高、适宜的工作电压、循环寿命长和体积小等特点得到了广泛关注^[1]。负极作为 LIB 的重要组成部分之一, 其性能对电池整体的各项指标有着重要的影响^[2]。当前占据市场上最大份额的石墨负极材料比容量已接近上限, 其层状结构限制了快速充电应用, 且较低的对锂电位易导致析锂, 存在安全隐患等问题^[3]。

与此相比, SiO_x ($x \approx 1$) 因其高锂扩散系数、高比容量 ($2\ 100\ \text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)、出色的快速充放电性能和适当的工作电位等特性备受青睐, 被认为是最具潜力的下一代负极材料。然而, SiO_x 中的 SiO_2 在首次嵌锂过程中会与活性锂离子生成不可逆的锂硅酸盐和 Li_2O 等物质, 这些不可逆相消耗了部分活性锂离子, 导致了首次库伦效率 (ICE) 的降低^[4-6]。

收稿日期: 2024-05-10; 修回日期: 2024-06-25; 录用日期: 2024-06-28; 网络首发时间: 2024-07-08 09:19:57

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240705.002>

通信作者: 杨乐之, 博士, 高级工程师, 硕士生导师, 研究方向为新能源材料与器件 E-mail: yanglz@minmetals.com

引用格式: 李祥, 杨乐之. 锂离子电池硅氧负极材料固相预锂化研究进展 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(4): 1780-1794.

LI Xiang, YANG Lezhi. Research progress in solid-phase prelithiation of silicon-oxygen anode material for lithium-ion batteries[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(4): 1780-1794(in Chinese).

负极材料的 ICE 直接影响正极材料的容量以及电池的整体设计^[7]; 目前, 产业化生产中主要通过预锂化^[8-9]和预镁化^[10-12]等方法来解决 SiO_x 低 ICE 的问题。预镁化 SiO_x 的 ICE 与电化学性能相比于预锂化 SiO_x 较差, 但由于镁源的价格更低, 可降低生产成本。但近年来, 随着锂源价格的下跌, 汽车企业对于可商用的预锂化 SiO_x 需求更为迫切。

预锂化技术主要分为电化学预锂化、化学预锂化、物理预锂化三类^[13]; 化学预锂化可进一步细分为液相化学预锂化和固相预锂化。电化学预锂化主要通过改变电流以及电压来控制预锂化进程, 例如: 外电路控制法^[14], 然而预锂化后的负极具有较高的化学反应活性, 无法在空气中稳定保存, 限制了其实际应用。液相化学预锂化是指利用还原强度较强的含锂试剂, 通过氧化还原反应将活性锂离子转移到 SiO_x 上。例如: 浸泡法, 通过将极片浸泡在含锂的有机溶液(锂-3, 3', 4, 4'-四甲基联苯、Li-4, 4'-二甲基联苯/四氢呋喃(THF)等)中便可得到较高的 ICE^[15-16]。然而, 预锂化过程中会产生包含锂盐和其他化学物质的废液, 易造成环境污染, 预锂化过程需要在特制的反应容器中进行, 对设备要求较高, 上述问题造成了该项技术较难实现工业化应用。稳定锂金属粉末(SLMP)预锂化^[17-18]为物理预锂化中的一种常用方法, 目前主要由熔融分散和液滴乳化技术制备, 首先将 SLMP 分散于负极上, 后续再进行加压活化。SLMP 预锂化的工艺简单, 无死锂的残留, 但该方法在制作过程中要求较高的环境管控, 也存在一定的安全风险。上述问题使得电化学预锂化、物理预锂化以及液相化学预锂化后的 SiO_x 较难规模化应用。

固相预锂化主要通过将锂源(LiOH、Li₂CO₃、LiH 等)与 SiO_x 进行简单的干法混合热处理, 便可以得到预锂化效果优异的硅氧材料, 如: 较高的

ICE、良好的循环稳定性等。且工艺方法简单, 对环境友好, 安全风险相对较低。此外, 预锂化后的 SiO_x 在空气中的稳定性较高, 在湿度较低的环境下可以稳定保存。由于上述优势, 固相预锂化技术已成为 SiO_x 产品 ICE 提升主要的产业化技术路线。

固相预锂化是近年来硅氧负极材料研究的热点, 但总结该技术成果的论文较少, 没有对固相预锂化的原理、反应锂源、改进方法、热处理参数及产业化问题等角度进行全方位的总结, 而本文主要介绍了固相预锂化 SiO_x 的原理, 探讨了不同锂源在固相预锂化 SiO_x 过程中的效果差异, 以及归纳了固相预锂化效果优化的方法。同时, 总结了当前 SiO_x 固相预锂化存在的问题, 并介绍了产业界采取的解决方案。最后, 展望了固相预锂化 SiO_x 在锂离子电池中的应用趋势, 使读者能够快速了解该领域的发展现状。(由于硅氧化物尚未完全统一称谓, 本文选择以 SiO_x 为硅氧材料的表述)

1 固相预锂化概述

目前, 固相预锂化 SiO_x 的主要工艺步骤如图 1 所示, 主要分为称重混料、热处理、包覆处理、研磨过筛 4 个步骤。热处理过程是固相预锂化中最为关键的步骤之一, 不同的热处理温度以及升温速率会影响硅晶粒的大小、预锂化的完全性等, 从而影响电池的 ICE、循环稳定性等。因此, 合理的热处理参数设置对 SiO_x 的预锂化效果非常重要。包覆处理属于预锂化 SiO_x 的后处理工艺, 由于固相预锂化后的 SiO_x 表面的残锂与裸露的 Li₂SiO₃、Li₄SiO₄、Li₂Si₂O₅ 等, 在制浆工艺中会与水接触使得浆料 pH 值上升, 会导致产气问题以及粘结剂反应等问题, 从而影响电池的性能。对于固相预锂化后的 SiO_x 高碱性带来的一系列问题, 当前产业界主要通过包覆处理的方法解决, 如: 碳包覆、锂硅酸盐包覆、聚合物包覆等, 可

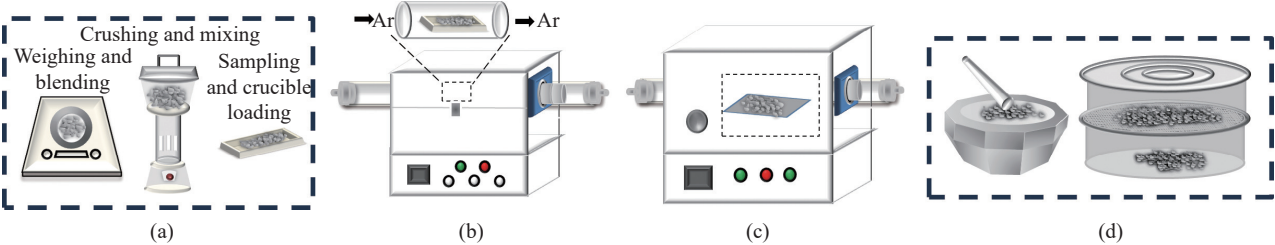


图 1 SiO_x 固相预锂化生产的主要工艺步骤: (a) 称重混料; (b) 热处理; (c) 包覆处理; (d) 研磨过筛

Fig. 1 Main process steps of SiO_x solid phase prelithiation production: (a) Weighing and mixing; (b) Heat treatment; (c) Coating treatment; (d) Grinding and sieving

以较好地解决浆料高碱性的问题。但包覆处理工艺方法增加了工艺流程的复杂度，提高了生产成本。当前产业界对于固相预锂化后的 SiO_x 高碱性问题的解决方法仍然在探索改进中。

此外，固相预锂化 ICE 提升的原理与 Jang 等^[15]提出的通过补充额外的锂元素以降低 SiO_x 在首次嵌锂中活性锂离子消耗的概念不同。由于商业化的 SiO_x 主要与碳复合形成核壳结构的碳包覆微米级材料，与石墨按照一定比例的混合作为负极材料使用^[19-20]。因此在碳包覆的工艺流程中， SiO_x 在高温 ($>1\,000^\circ\text{C}$) 下会歧化成由 Si 和 SiO_2 纳米颗粒组成的复合材料^[21-24](图 2(a))，而 SiO_2 会在首次

嵌锂过程中消耗活性锂离子(图 2(b))，从而降低 ICE。固相预锂化主要是指在较高温度条件下，使锂源 (LiH 、 LiOH 、 Li_2CO_3 等) 与 SiO_x 中因高温歧化产生的 SiO_2 提前发生锂化反应，生成一系列稳定性较好的锂硅酸盐，最大程度上降低 SiO_x 首次嵌锂过程中活性锂离子的消耗，从而提升 ICE。图 2(c) 为锂金属固相预锂化 SiO_x 的示意图，通过锂金属与 SiO_2 发生的反应，提前消耗 SiO_x 中的 SiO_2 ，生成了一系列稳定的锂硅酸盐 (Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4)。避免了首次嵌锂过程中 SiO_2 与活性锂离子反应，生成不可逆的锂硅酸盐以及氧化锂，造成活性锂离子的损失(图 2(d))。

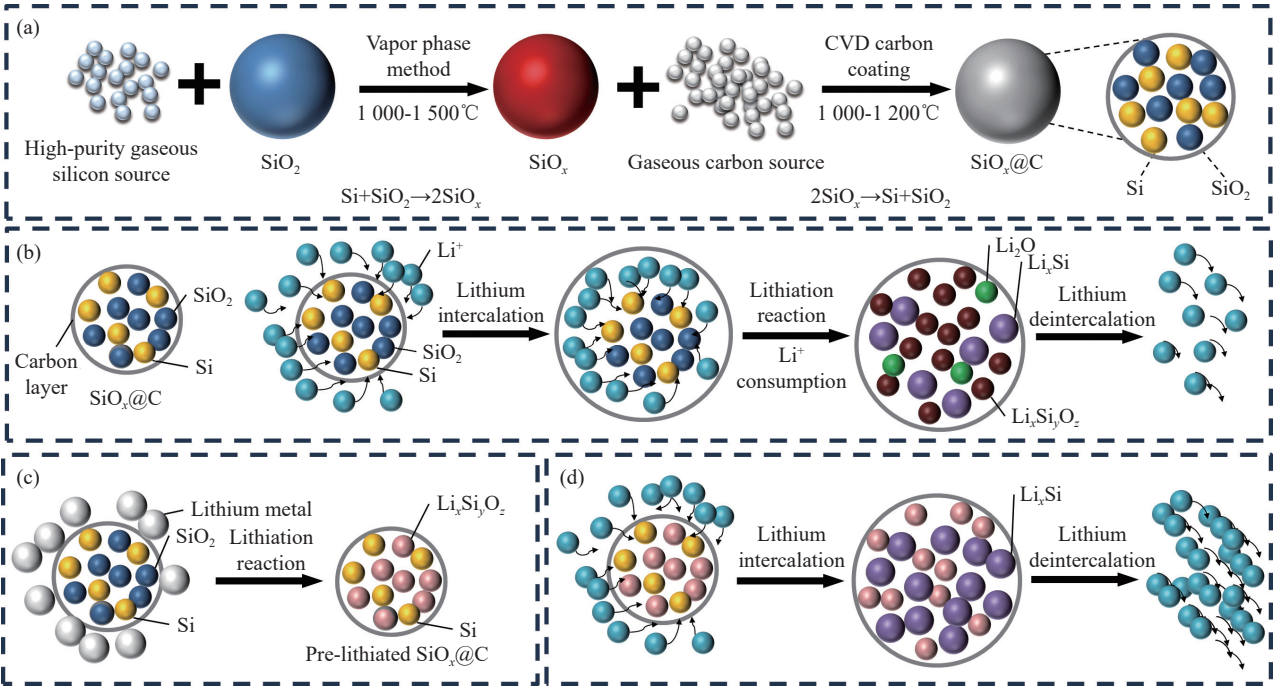


图2 (a) 化学气相沉积 (CVD) 碳包覆 SiO_x 示意图; (b) $\text{SiO}_x\text{@C}$ 首次脱嵌锂过程示意图; (c) 锂金属固相预锂化 $\text{SiO}_x\text{@C}$ 示意图; (d) 预锂化 $\text{SiO}_x\text{@C}$ 的脱嵌锂过程示意图

Fig. 2 (a) Schematic diagram of chemical vapor deposition (CVD) carbon-coated SiO_x ; (b) First lithium intercalation and deintercalation process of $\text{SiO}_x\text{@C}$; (c) Schematic diagram of lithium metal solid-phase prelithiation of $\text{SiO}_x\text{@C}$; (d) Lithium intercalation and deintercalation process of prelithiated $\text{SiO}_x\text{@C}$

2 不同锂源固相预锂化 SiO_x 研究

2.1 锂金属固相预锂化

最早的固相预锂化方法以锂金属作为锂源。Yang 等^[25]通过高能机械铣削 (HEMM) 工艺混合 SiO_x 与锂粉，添加 10wt% 的石墨来抑制因锂金属熔化而产生的结块，最后在真空下进行热处理，得到 $\text{Si@Li}_4\text{SiO}_4$ 结构的复合材料。半电池 ICE 可达 81%，比容量为 $770.4\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ，ICE 远高于裸 SiO_x (58.52%)。正硅酸锂 (Li_4SiO_4) 的生成可有有效的

吸收硅颗粒的体积变化，为 Li^+ 嵌入/脱出硅颗粒提供有利的环境^[26]；在此基础之上，Yang 等^[27]探究了 SiO_x/Li 摩尔比 (SLG 表示) 为 5/6、5/7 和 1/2 对 SiO_x 固相预锂化的影响。随着锂粉量的增加，比容量从 $1\,027\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (SLG56) 下降到 $853\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (SLG12)，ICE 从 74.9% 增加到 81.3%；且在第 50 次循环时的可逆容量分别为 622.4、614.2 和 $570.1\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ，容量保持率分别为 80.9%、81.2% 和 82.1% (图 3(a))。循环稳定性的提升主要由于锂

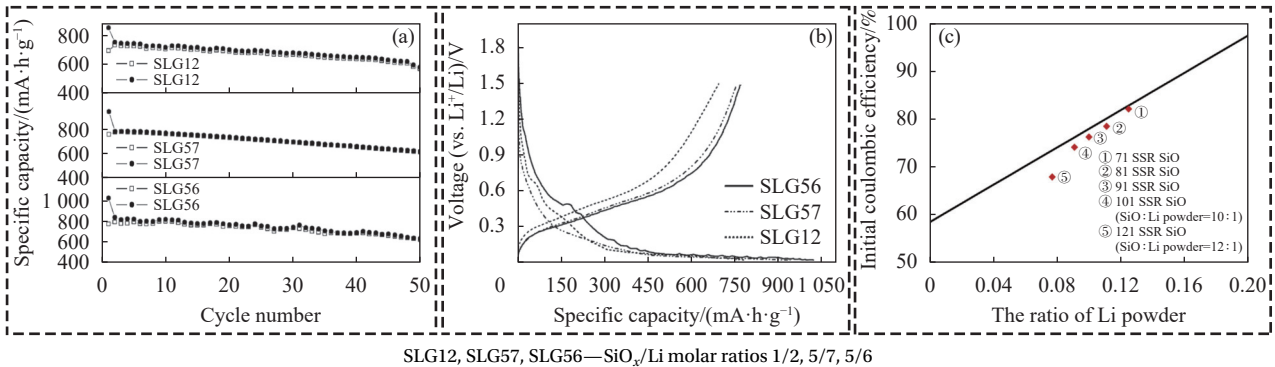


图 3 不同 SiO_x/Li 摩尔比 (SLG) 的循环性能 (a) 和首次充放电曲线 (b)^[27]; (c) 首次库仑效率 (ICE) 与锂粉比例的函数关系图^[8]

Fig. 3 Cycling performance (a) and initial charge-discharge curves (b) of SiO_x with different SiO_x/Li molar ratios (SLG)^[27]; (c) Function relationship of the proportion of initial coulombic efficiency (ICE) and the ratio of lithium powder^[8]

粉量增加, 生成了更多的 Li₄SiO₄ 相。此外, SLG56 在 0.6 V 以上的不可逆容量损失大于 SLG12 和 SLG57 (图 3(b)), 过量的锂粉可以补偿固态电解质界面 (SEI) 形成引起的活性锂离子的消耗。

Yom 等^[8] 同样探究了 SiO_x/Li 质量比为 7 : 1、8 : 1、9 : 1 (统称 71 SSR SiO、81 SSR SiO、91 SSR SiO) 对锂金属预锂化 SiO_x 的影响, 解释了锂粉量的增加导致电池比容量降低、ICE 提升的原因。随着锂粉的比例减少, ICE 逐渐下降 (图 3(c))。造成该现象的原因可能与锂化反应有关, 在 81 SSR SiO_x 和 91 SSR SiO_x 电极的情况下, 锂粉的量不足以完全消耗 SiO₂ 形成更多的不可逆相。因此, 在首次嵌锂过程中, 剩余的 SiO₂ 和锂离子之间的电化学反应产生了额外的不可逆相, 消耗了更多的活性锂离子, 降低了 ICE。而 71 SSR SiO_x 的锂含量较高, 消耗了更多的 SiO₂, 减少了活性锂离子的损失, 提高了 ICE。且残锂的存留会使得硅含量降低, 导致可逆容量的损失。由于锂金属没有容量, 当与活性物质混在一起时, 会导致活性物质质量的占比量偏小。比容量的公式为容量 (mA·h)/质量 (g), 而预锂化后比容量的公式变为容量 (mA·h)/[活性物质质量 (g)+残锂质量 (g)], 由于活性物质的比例不变, 因此预锂化后材料的实际比容量偏低。

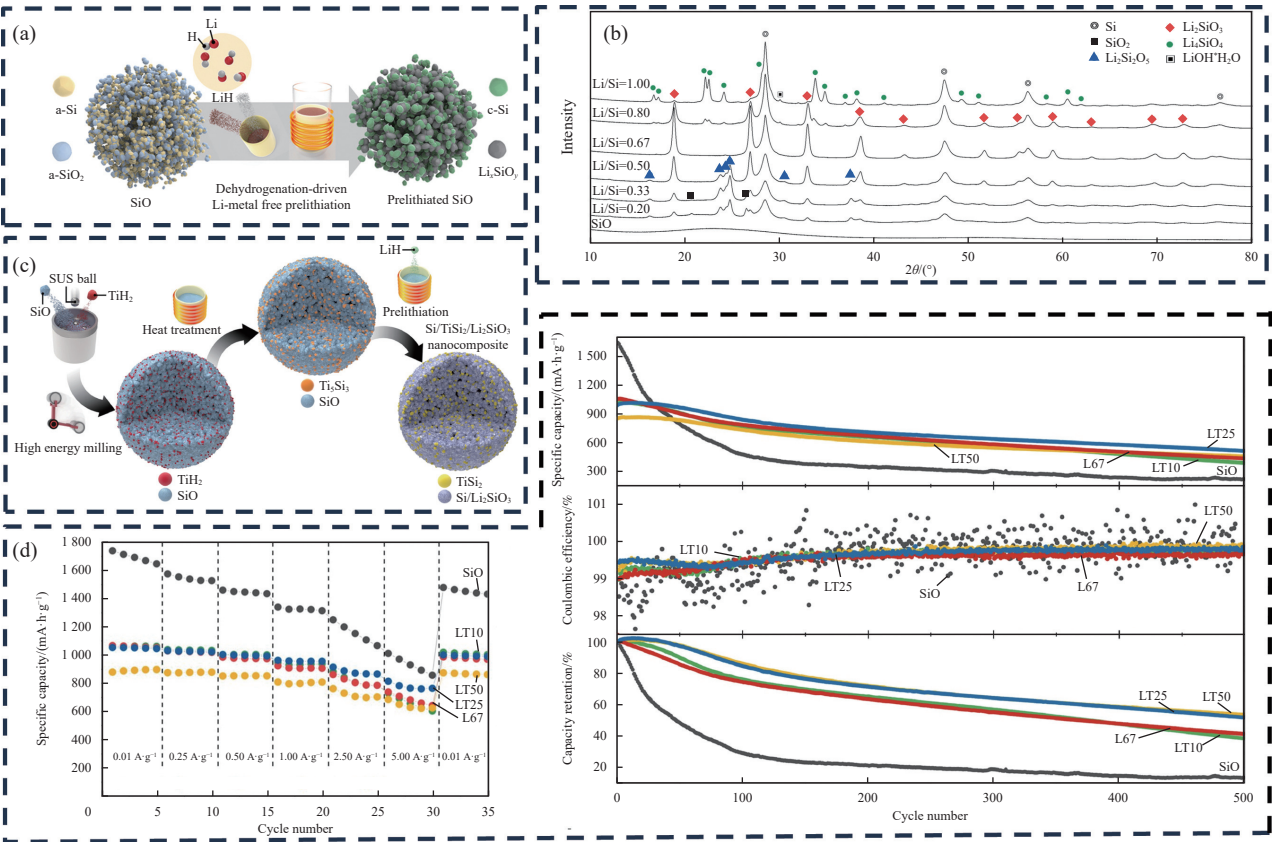
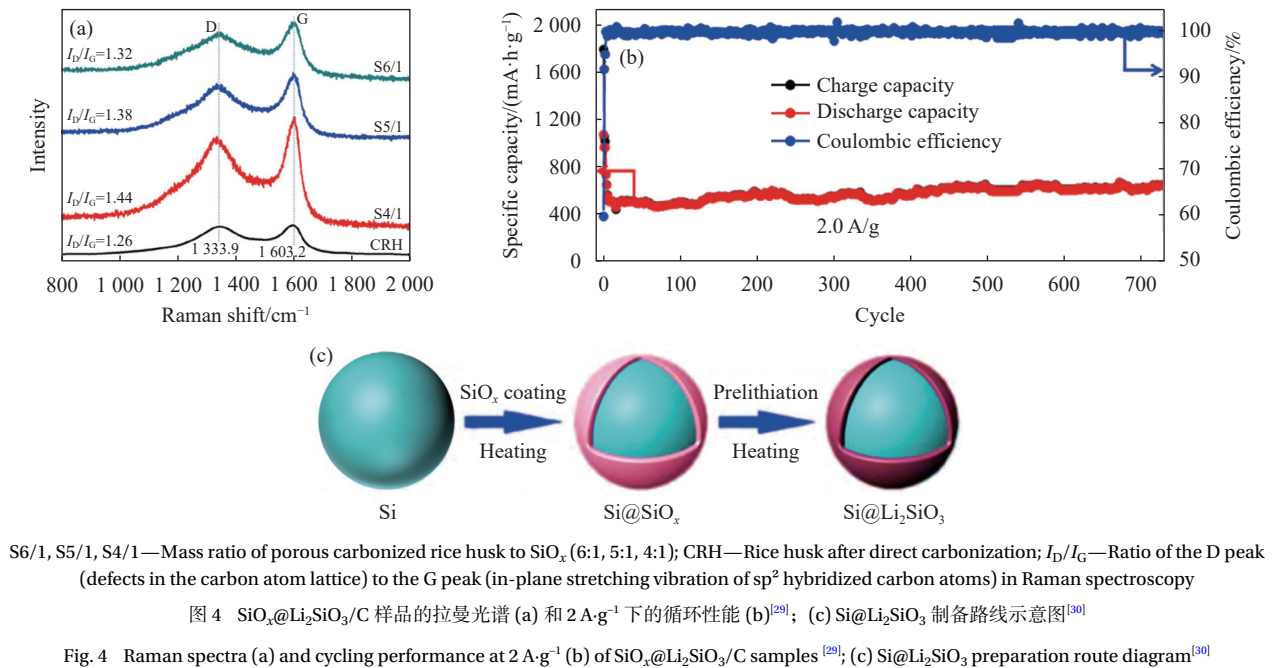
锂金属固相预锂化 SiO_x 能够带来明显的 ICE 提升效果, 但其锂含量高, 预锂化后较多的残锂存留量使得电池的比容量损失较大。除此之外, 锂金属在空气中的高反应活性限制了其实际应用, 存在较大的安全隐患, 难以大规模化生产。

2.2 锂化合物固相预锂化

在此情况下, LiOH·H₂O、Li₂CO₃、LiBH₄、LiH

等具备还原性的锂源成为了固相预锂化的重要研究对象。Veluchamy 等^[28] 以 LiOH·H₂O 作为锂源, 在 550℃ 下对裸 SiO_x 进行固相预锂化。但预锂化后的 ICE 相对于裸 SiO_x 无明显提升, 可逆容量仅有 387 mA·h·g⁻¹, 但循环稳定性提升明显。较好的循环稳定性主要是由于预锂化后 Li₄SiO₄ 的生成。Yi 等^[29] 使用 Li₂CO₃ 作为锂源, 与多孔碳化稻壳的 SiO_x 颗粒按照 4 : 1、5 : 1 和 6 : 1 质量比进行混合热处理 (分别命名为 S4/1、S5/1 和 S6/1), 获得了多孔 SiO_x@Li₂SiO₃/C 复合结构材料。随着 Li₂CO₃ 掺杂量的提高, I_D/I_G 比值 (拉曼光谱中 D 峰 (C 原子晶格的缺陷) 与 G 峰 (C 原子 sp² 杂化的面内伸缩振动) 的比值) 逐渐增大, 表明掺杂 Li₂CO₃ 会降低材料的石墨化程度, 增加缺陷程度, 可为材料提供更多的 Li⁺ 储存位点 (图 4(a))。在后续的半电池性能测试中, 所获得的 SiO_x@Li₂SiO₃/C 复合材料 (S5/1) 在 0.1 A·g⁻¹ 下具有 825 mA·h·g⁻¹ 的可逆容量, ICE 提升到约 80%; 在 2 A·g⁻¹ 的电流密度下, 其比容量在 720 次循环后可保持在约 620 mA·h·g⁻¹ (图 4(b))。为了进一步提高预锂化后的 ICE, Zhu 等^[30] 用熔点 (268℃) 较低的硼氢化锂 (LiBH₄) 作为锂源, 图 4(c) 为 Si@Li₂SiO₃ 制备路线示意图。半电池表现出高达 89.1% 的 ICE, 在 3 A·g⁻¹ 的电流密度下, 循环 1 000 圈后仍有 959 mA·h·g⁻¹。但其预锂化工艺复杂度较高, 且 LiBH₄ 化学性质较为活泼, 遇潮湿空气和水易发生反应放出易燃的氢气, 存在较大的安全隐患, 限制了其实际应用。

为了简化 SiO_x 固相预锂化的工艺, 提高 ICE。Chung 等^[9] 选用热稳定性较高的 LiH 作为锂源, 通过最简单的混合热处理的固相预锂化方法得到了较高 ICE 的 SiO_x, 工艺步骤如图 5(a) 所示。Li/Si=



0.67(摩尔比) 预锂化后的 SiO_x 电性能最为优异, ICE 从 59.3% 提升至 90.5%, 可逆容量为 $1\,203 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 其预锂化提升效果比上述预锂化方法更为明显。全电池 ($37 \text{ mA}\cdot\text{h}$) 的能量密度提高了 50%, 并具有

超过 800 圈的优异循环性能。目前为止，通过 LiH 固相预锂化 SiO_x ，其 ICE 提升效果是最为显著的。Li/Si=0.67 时， Li_2SiO_3 相生成的衍射峰是最为明显的 (图 5(b))，且 Si 活性相和 Li_2SiO_3 非活性缓冲相的拓扑排列是增强预锂化后的 SiO_x 长期循环稳定性和体积变化的关键^[31]，这也是 Li/Si=0.67 预锂化 SiO_x 性能优异的原因。

为了进一步提升 LiH 预锂化 SiO_x 负极材料的电化学性能；Jeong 等^[32]提出了一种通过 SiO_x 与金属氢化物相反应制备双缓冲相嵌入 $\text{Si@TiSi}_2\text{@Li}_2\text{SiO}_3\text{@C}$ 纳米复合材料结构的方法。 TiSi_2 对 Si 颗粒的体积膨胀具有较好的缓冲性能，可以增强硅基负极材料的循环稳定性，提升材料的倍率性能^[33-37]。 $\text{Si@TiSi}_2\text{@Li}_2\text{SiO}_3$ 纳米复合材料及其制备示意图如图 5(c) 所示。相对于 $\text{Si@Li}_2\text{SiO}_3\text{@C}$ ， $\text{Si@TiSi}_2\text{@Li}_2\text{SiO}_3\text{@C}$ 复合材料循环性能、倍率性能有明显提升 (图 5(d))，ICE 无明显降低，但比容量下降了近 100~200 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ，主要是由于 TiH_2 的加入导致活性物质的比例降低，使得比容量下降。虽然新引入的 TiSi_2 缓冲相可明显提升 LiH 预锂化 SiO_x 的循环、倍率等各方面性能，但也增加了工艺流程复杂度。

$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2CO_3 、 LiBH_4 、LiH 固相预锂化效果差异分析：(1) $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 对 SiO_x 的固相预锂化效果无明显提升。主要归咎于其低反应活性和高分解温度，导致与 SiO_x 反应速率缓慢。且其锂含量较低，难以在预锂化过程中产生显著效果。此外，其生成水的副反应也会影响预锂化的反应进程；(2) 使用 Li_2CO_3 作为锂源，ICE 可提升至 80% 左右。相比其他锂源， Li_2CO_3 的制备成本相对较低，在实际的中已得到广泛的应用。但与 SiO_x 之间的反应速率适中，且固相颗粒间本身混合的均匀性差，难以使其预锂化的效果有进一步的提升；(3) LiBH_4 预锂化后的 ICE 优异，主要归咎于其较高的反应活性^[38-39]，在较低的温度下便能与 SiO_x 发生反应。且锂含量高^[40]，能够为 SiO_2 的消耗，提供更多的反应物来源。但反应过程中可能会生

成一些副产物^[41]，如：乙硼烷/六氢化二硼 (B_2H_6)，且会有更多的残锂存留，需要对预锂化后的杂质进行处理，增加了工艺流程的复杂度，同样存在预锂化不均匀的问题。除此之外， LiBH_4 化学性质活泼，存在较大的安全隐患。尽管如此，其高 ICE 和优异的循环性能仍具一定应用价值；(4) LiH 预锂化 SiO_x 的效果最为优异，相对于 LiBH_4 具有更高的热稳定性，在室温下能够相对稳定存在。优异的预锂化效果主要由于其可提供高纯度的锂，与 SiO_x 之间的反应活性高，副产物相对较少，减少了对预锂化过程的影响。反应产物中的 Si 活性相和 Li_2SiO_3 非活性缓冲相的拓扑排列结构也增强了 SiO_x 的循环稳定性。此外，LiH 脱氢反应释放的氢气以及产生的能量有利于驱动相关的化学反应^[42-44]，提升了预锂化的效率，这也是 LiH 固相预锂化不同于其他锂化合物的地方。但 LiH 具有较高的键能，放出的热量更多，相对于其他锂源对硅晶粒尺寸的影响也更大 (图 6、表 1)，同样的热处理参数条件下， LiOH 预锂化 $\text{SiO}_x\text{@C}$ 后的硅晶粒尺寸为 5.4 nm，LiH 预锂化后的硅晶粒尺寸为 7.35 nm。且 LiH 的含量纯度高，预锂化后残锂更多，碱性更高，产气现象更严重，对电池工艺生产造成一定阻碍。虽然 LiH 预锂化 SiO_x

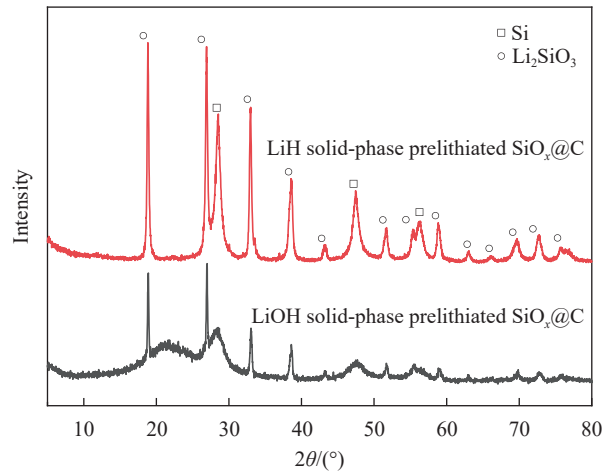


图 6 LiH 与 LiOH 固相预锂化 $\text{SiO}_x\text{@C}$ 后的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns after LiH and LiOH solid-phase prelithiated $\text{SiO}_x\text{@C}$

表 1 LiH 与 LiOH 固相预锂化 $\text{SiO}_x\text{@C}$ 后的硅晶粒尺寸与热处理参数

Table 1 Silicon grain sizes and heat treatment parameters after solid-phase prelithiation of $\text{SiO}_x\text{@C}$ with LiH and LiOH				
Heating rate/($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	Heating temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Heat-up time/h	Silicon grain size/nm	
3	750	8	LiH solid-phase prelithiated $\text{SiO}_x\text{@C}$	LiOH solid-phase prelithiated $\text{SiO}_x\text{@C}$
			7.35	5.4

存在上述问题,但其工艺简单、对环境友好、预锂化效果优异等,更具有产业化的潜力。

3 固相预锂化效果优化研究

3.1 锂源湿法包覆 SiO_x 处理

以锂化合物 (Li_2CO_3 、 LiBH_4 、 LiH) 作为 SiO_x 固相预锂化的锂源,有着较为优异的预锂化效果

($\text{ICE} > 80\%$)。但固相预锂化中颗粒间混合的均匀性差,接触位点小^[45](图 7),存在预锂化不均匀的问题,难以使其 ICE 得到进一步的提升。为解决预锂化不均匀的问题,研究者们通过将锂源湿法处理,以此实现对 SiO_x 的均匀包覆,从而提升预锂化的均匀性。

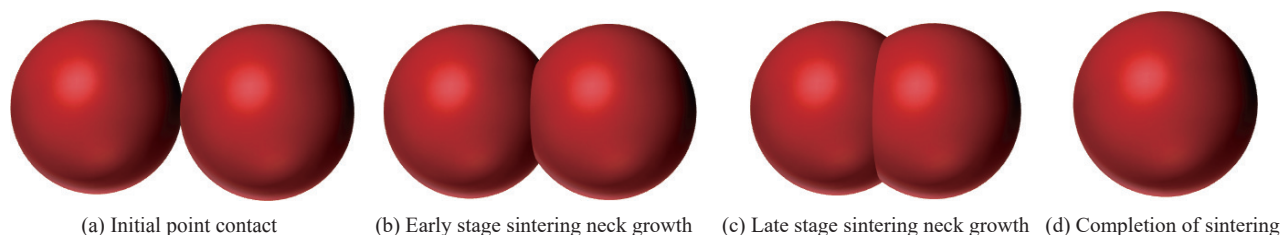


图 7 固相颗粒热处理的 4 个过程

Fig. 7 Four processes of thermal treatment of solid-phase particles

Xie 等^[46]将锂金属与碳酸盐溶解在聚乙烯醇(PVA)溶液中,后将 SiO_x 与沥青粉与 Li_2CO_3 /PVA 溶液混合,提高了 Li_2CO_3 对 SiO_x 的包覆均匀性;热处理、酸洗后,制备得到了 $\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{Li}_2\text{SiO}_3/\text{C}$ 多孔复合材料(图 8(a))。半电池在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下具有 $1\,645.47 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量,但 ICE 仅为 69.05%。为了提升 ICE, Li 等^[47]以液态的氨基锂 (LiNH_2) 作为锂源,用商业的 SiO_x 、Li 箔、 NH_3 制备了 $\text{Li}-\text{SiO}_x$ ($\text{SiO}_x@ \text{LiNH}_2$),与无水 LiCl 在 Ar 气氛下研磨均匀并放入 Al_2O_3 舟中,最后热处理、洗涤后便得到了 $\text{M}-\text{Li}-\text{SiO}_x$ 粉末(图 8(b))。 SiO_x 表面涂覆的 LiNH_2 在加热过程中会先分解产生 NH_3 和 Li_3N ^[48-49]。而生成的 Li_3N 可以溶解在熔融 LiCl 中,在界面交界处会与 SiO_x 反应生成 $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 和 Si ;随着反应的持续进行,最终形成其核心为 SiO_x ,外部由 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 SiO_2 和 Si 组成的纳米尺寸团聚体,图 8(c) 为反应机制图。 $\text{M}-\text{Li}-\text{SiO}_x$ 半电池的 ICE 为 88.2%,相对于裸 SiO_x (58.73%) 提升明显,可逆容量为 $1\,013.3 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。该预锂化方法相对于传统的固相预锂化其均匀性程度更高,但工艺复杂度也较高。除此之外,高温下生成 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 时,容易发生硅的过度生长^[50],使得硅晶粒增大,影响电池的长循环性能。该预锂化方法结合了低温液相涂层包覆、高温熔盐反应、固相热处理于一体的机制,可为 SiO_x 预锂化方法的发展提供新的思路。

Yan 等^[51]将锂片溶入到联苯的 THF 溶液中制备了锂联苯 (LiBp) 络合物溶液,通过加热搅拌等工艺获得了 LiBp 均匀吸附的 SiO_x/C ,最后热处理

得到了 $\text{Si}@ \text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 材料。该方法也极大地提高了预锂化的均匀性(图 8(d)),从飞行时间二次离子质谱 (ToF-SIMS) 元素分布图像亦可看出(图 8(e)), $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 呈现了均匀分布的状态。该工艺方法预锂化后的材料半电池的 ICE 高达 90%,可逆容量为 $1\,349 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,预锂化后的 SiO_x/C 材料效果优异;相对于上述的液态氨基锂均匀预锂化,该工艺方法简单,预锂化效果更为优异。但有机溶液的加入,增加了后处理工艺的成本。且高温下生成 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 时,容易发生硅的过度生长的问题依旧没有解决。

通过对 SiO_x 进行湿法包覆,可在一定程度上实现对 SiO_x 的均匀预锂化,提升预锂化效果。但其 ICE 的提升效果依旧难以超越 LiH 预锂化 SiO_x 的干法混合热处理的方法。此外,大多数的锂化合物只能溶于有机溶液,对环境不友好,且增加了工艺复杂度,难以适应如今新能源材料行业低成本、环保的发展方向。相比之下,干法混合热处理的固相预锂化方法更具有产业化研究的价值。

3.2 偏硅酸锂相调控

Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 都是锂离子的好导体,具有较好的缓冲效应,可抑制硅晶粒的体积膨胀,提高循环稳定性等特点,是固相预锂化中锂源 (LiH 、 LiOH 、 Li_2CO_3 等) 与 SiO_x 中 SiO_2 的锂化反应生成的重要产物。但 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 在化学性质上以及生成所需的热处理参数条件上,均有着不同的差异,对预锂化后材料性能的提升效果也不同。

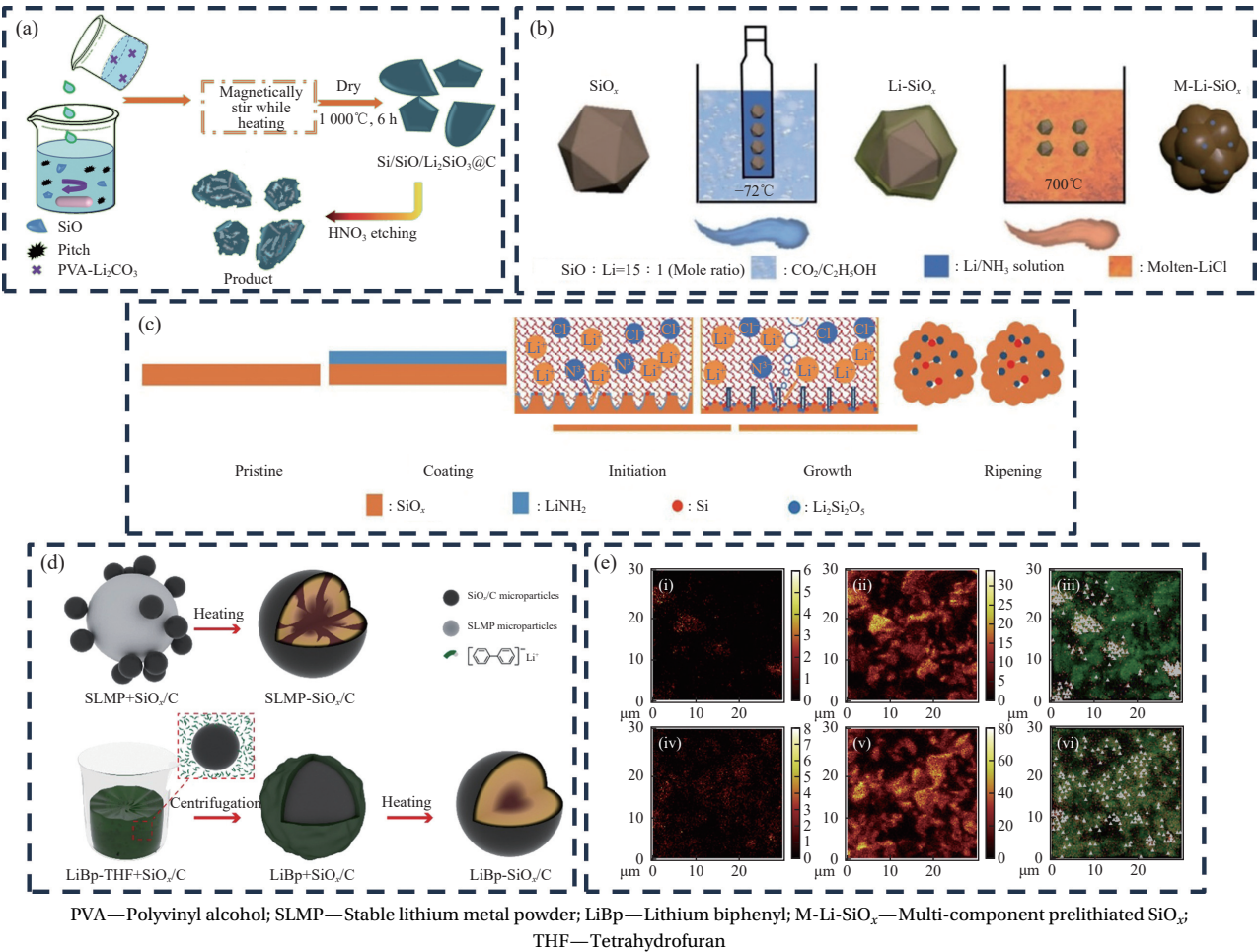


图 8 (a) $\text{Si/SiO}_x/\text{Li}_2\text{SiO}_3@\text{C}$ 制备示意图^[46]; M-Li-SiO_x 的制备示意图 (b) 以及反应过程原理图 (c)^[47]; (d) $\text{SLMP-SiO}_x/\text{C}$ 、 $\text{LiBp-SiO}_x/\text{C}$ 的合成过程示意图^[51]; (e) 飞行时间二次离子质谱 (ToF-SIMS) 元素分布图像 (Li^+ ((i), (iv)), Si^- ((ii), (v)) 和 Li^+ (白色三角形部分) 和 Si^- (其余暗灰色部分) 物质叠加 ((iii), (vi)); ((i)-(iii)) $\text{SLMP-SiO}_x/\text{C}$; ((iv)-(vi)) $\text{LiBp-SiO}_x/\text{C}$)^[51]

Fig. 8 (a) Schematic diagram of $\text{Si/SiO}_x/\text{Li}_2\text{SiO}_3@\text{C}$ preparation^[46]; Preparation schematic (b) and schematic of the reaction process (c) of M-Li-SiO_x ^[47]; (d) Schematic synthesis process of $\text{SLMP-SiO}_x/\text{C}$, $\text{LiBp-SiO}_x/\text{C}$ ^[51]; (e) Time of flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) elemental distribution images (Li^+ ((i), (iv)), Si^- ((ii), (v)), and overlaid images of Li^+ (The white triangular part) and Si^- (The remaining dark gray part) ((iii), (vi)); ((i)-(iii)) $\text{SLMP-SiO}_x/\text{C}$; ((iv)-(vi)) $\text{LiBp-SiO}_x/\text{C}$)^[51]

为了探究 Li_4SiO_4 与 Li_2SiO_3 的差异, Doh 等^[52] 使用维也纳从头算模拟 (VASP)^[53-54] 软件包用第一性原理计算分析了由起始材料 SiO_x 和 Li_2O 形成的 Li_4SiO_4 和 Li_2SiO_3 等相。如图 9(a) 所示, Li_2SiO_3 的形成能 (-0.68 eV) 小于 Li_4SiO_4 的形成能 (-0.64 eV), 说明在 SiO_x 与 Li_2O 的反应中, Li_2SiO_3 更容易生成; Li_2SiO_3 (2.529 g/mL) 的密度高于 Li_4SiO_4 (2.42 g/mL) 的密度, Li_2SiO_3 的缓冲性能优于 Li_4SiO_4 , 缓冲矩阵可以更好地缓解 Si 晶粒的体积膨胀。且 Li_2SiO_3 同样具有较好的锂离子传输的三维通道, 为 Li^+ 嵌入/脱出硅颗粒提供有利的环境^[30, 55]; Li_2SiO_3 还具有比 Li_4SiO_4 更高的热稳定性, 能够在电池循环过程中保持更加完整的结构, 减少电池材料的衰减

和损耗^[56]。除此之外, Li_2SiO_3 在水中的溶解度比 Li_4SiO_4 更小 (微溶于水), 与电池的制浆工艺的兼容性更高。从电子电导率看, Li_2SiO_3 为 $1.72\times 10^{-9}\text{ S/cm}$, Li_4SiO_4 为 $1.66\times 10^{-9}\text{ S/cm}$, Li_2SiO_3 的高电导率可以提供更优异的倍率性能^[57]。 Li_2SiO_3 相对水分和 CO_2 气体的化学反应性而言也是最为稳定的^[58], 能够提高预锂化后的材料在空气中的稳定性。因此, 在大多数的 SiO_x 固相预锂化的反应中也主要以调控生成 Li_2SiO_3 相为主, 以此带来更好的预锂化效果^[30, 58-59]。

Yom 等^[60] 使用锂金属与 SiO_x 反应, 探究了在不同加热温度及升温速率条件下对 Li_2SiO_3 与 Li_4SiO_4 生成的影响。发现在 $300\sim 600^\circ\text{C}$ 的温度范

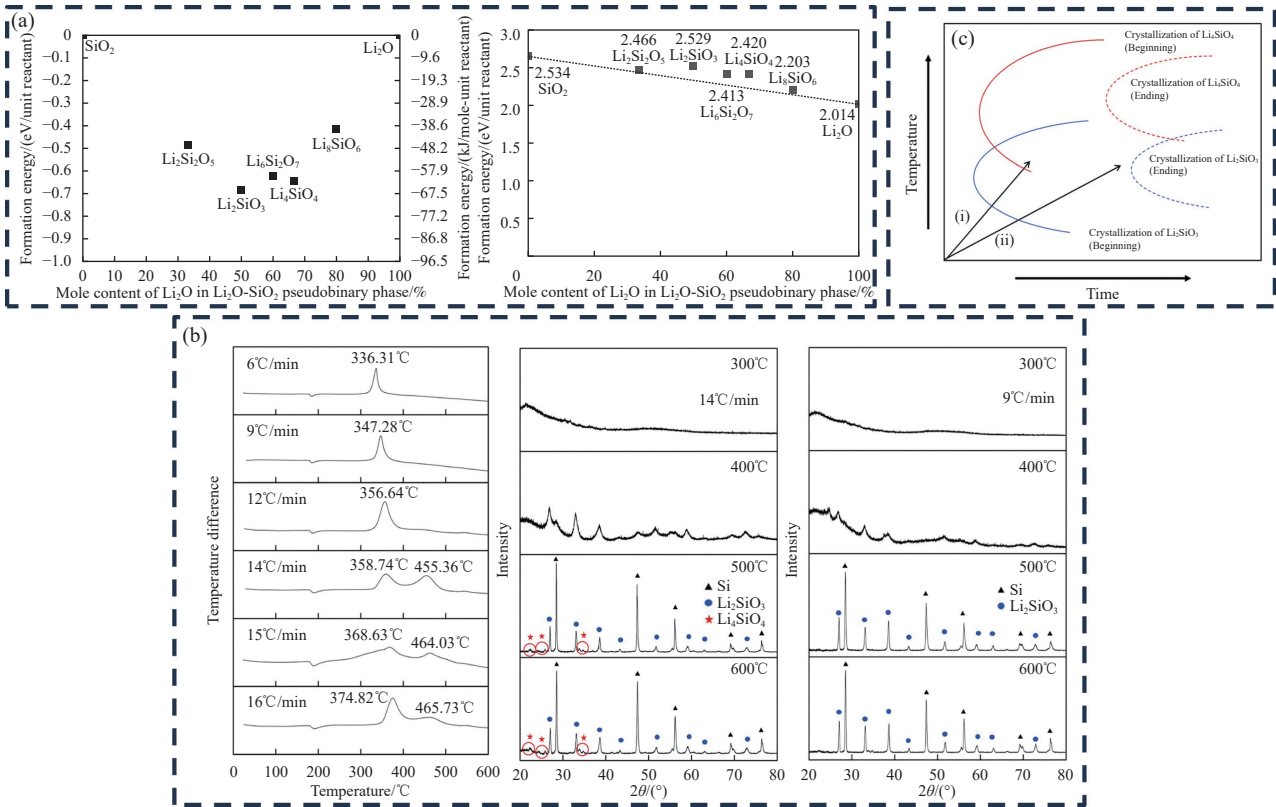


图9 (a) Li-Si-O 三元材料的形成能与密度^[52]; (b) 不同加热速率下热反应 SiO_x 的 TG 曲线与 XRD 图谱^[60]; (c) SiO_x/锂粉末混合物的时间-温度-变换图 and 线性加热曲线 ((i), (ii))^[60]

Fig. 9 (a) Formation energy and density of Li-Si-O ternary materials^[52]; (b) TG curves and XRD patterns of thermally reacted SiO_x at different heating rates^[60]; (c) Time-temperature-transformation diagram and linear heating curves ((i), (ii)) of SiO_x/lithium powder mixtures^[60]

围内，无论升温速率如何，Li₂SiO₃ 均在 350℃ 左右开始形成 (图 9(b))。相反，Li₄SiO₄ 只能在 450℃ 以上，升温速率在 14℃/min 或以上的条件下产生。Li₂SiO₃、Li₄SiO₄ 反应机制如下 (< 750℃)^[56, 60-61]：



从时间-温度-变换 (TTT) 曲线亦可看出 (图 9(c))，在缓慢升温速率下有 Li₂SiO₃ 的生成，但无法观察到 Li₄SiO₄ 的形成。然而，在较高的升温速率下，有 Li₂SiO₃ 和 Li₄SiO₄ 的生成。Li₂SiO₃ 形成的温度比 Li₄SiO₄ 更低，且在较低的升温速率下更容易调控 Li₂SiO₃ 相的生成。此外，在 SiO_x 固相预锂化中，过高的升温速率容易导致硅晶粒尺寸的快速增大以及加剧预锂化过程的反应不完全性以及预锂化不均匀性，而较低的升温速率能够带来更好的预锂化效果。因此，在缓慢升温速率下生成的 Li₂SiO₃ 相更符合 SiO_x 固相预锂化热处理工艺参数条件下的产物。

Bhat 等^[62] 使用 SLMP 预锂化 SiO_x，探究了预锂化后 Si 和 Li₂SiO₃ 的晶粒尺寸对电池容量与 ICE 的影响 (图 10(a))。当 Si 和 Li₂SiO₃ 的晶粒尺寸增大时，呈现相似的趋势，容量随着尺寸的增加而减小。另一方面，ICE 与 Si 和 Li₂SiO₃ 的晶粒尺寸无关。Si 和 Li₂SiO₃ 的晶粒增大会使电子和锂离子的迁移路径更长，电阻和离子电阻会显著增大，会导致电池的循环稳定性变差。因此，在调控 Li₂SiO₃ 相的生成需要注意其晶粒尺寸的变化，避免过大的晶粒对电池的性能造成影响。

Chung 等^[31] 研究了 LiH 固相预锂化 SiO_x(Li/Si 比为 0.67) 的拓扑排列结构，发现可通过不同的加热温度优化预锂化 SiO_x 中 Li₂SiO₃ 缓冲相与 Si 活性相的排列结构、降低晶粒尺寸，从而提升其电化学性能。图 10(b) 为不同温度下 SiO_x 预锂化后不同相的相变和微观结构演化示意图。550~850℃ 呈现了不同温度下 Li₂SiO₃ 缓冲相与 Si 活性相的拓扑排列结构。随着加热温度的升高，晶界不断发生迁移^[63]，相邻的 Si、Li₂SiO₃ 晶粒彼此相互吞并，逐渐长大；拓扑结构不断发生改变，Si 与 Li₂SiO₃

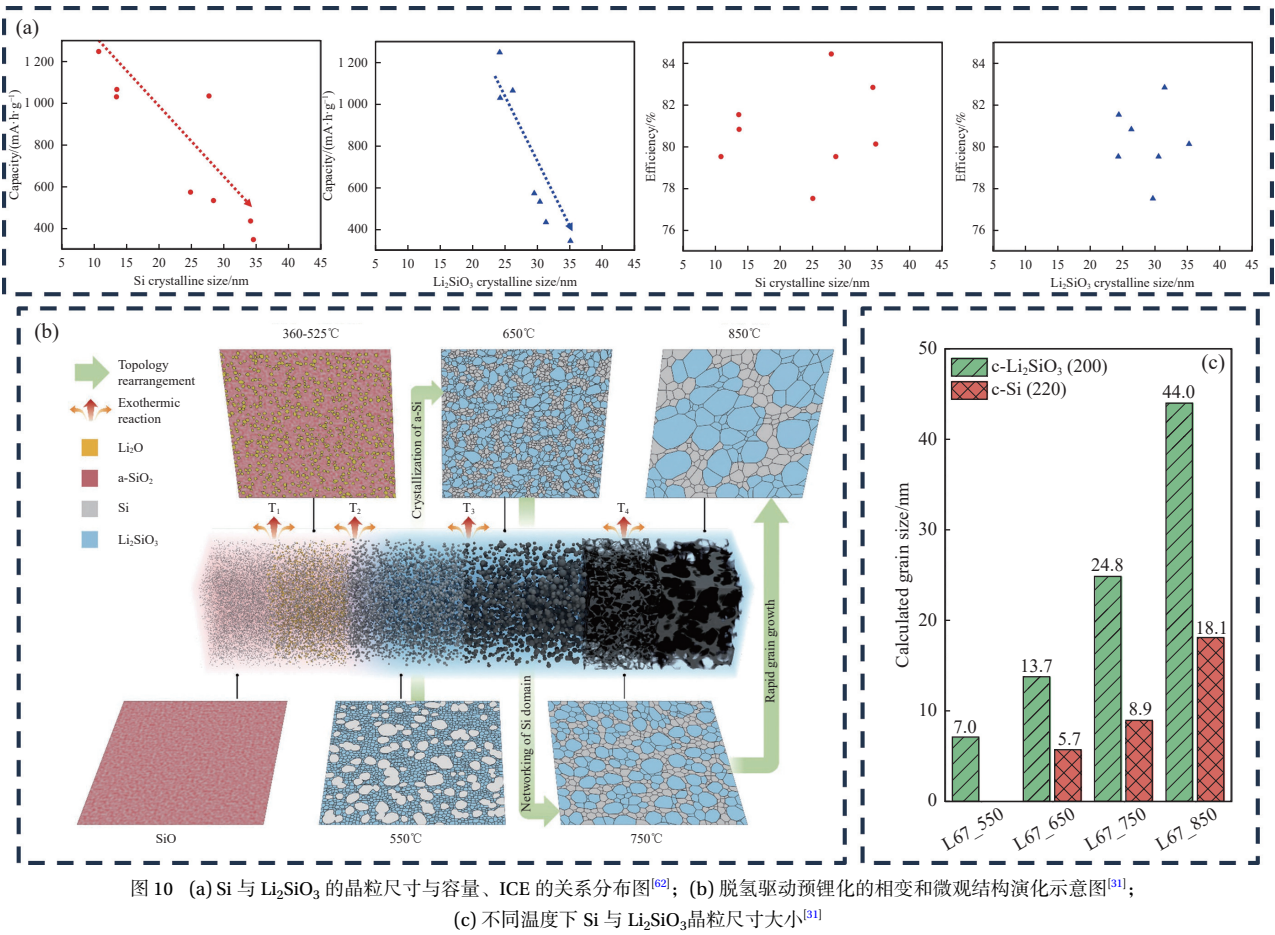


图 10 (a) Si 与 Li₂SiO₃ 的晶粒尺寸与容量、ICE 的关系分布图^[62]; (b) 脱氢驱动预锂化的相变和微观结构演化示意图^[31]; (c) 不同温度下 Si 与 Li₂SiO₃ 晶粒尺寸大小^[31]

Fig. 10 (a) Graph showing the relationship distribution between the grain size of Si and Li₂SiO₃ and their capacity, as well as ICE^[62]; (b) Schematic illustration of phase transition and microstructure evolution driven by dehydrogenation-induced prelithiation^[31]; (c) Dimensions of Si and Li₂SiO₃ at different temperatures^[31]

的相间排列性不断减弱。850℃ 时，Si 与 Li₂SiO₃ 的晶粒尺寸最大，分别为 18.1 nm、44 nm (图 10(c))，其预锂化后的循环稳定性最差，主要归咎于固相热处理中硅晶粒增大的问题^[64]，使得循环性能恶化^[65]。且 Si 与 Li₂SiO₃ 的相间排列性减弱，Li₂SiO₃ 对 Si 晶粒的体积膨胀的抑制效果降低。650℃ 时循环稳定性最好，Si 与 Li₂SiO₃ 的相间排列性均匀，晶粒尺寸相对较小 (图 10(b))，Li₂SiO₃ 对 Si 晶粒的体积膨胀也起到了一定的抑制效果。但 650℃ 的热处理温度预锂化 SiO_x 不完全，ICE(89.6%) 相对 750℃(92.7%)、850℃(91.2%) 略有下降。

通过设置合理的热处理参数可以调控 SiO_x 固相预锂化中 Li₂SiO₃ 相的生成以及进一步优化 Si 活性相与 Li₂SiO₃ 缓冲相的相间排列结构的均匀性。降低热处理温度以及升温速率可以避免晶粒的过度生长，从而提高固相预锂化后 SiO_x 的循环稳定性。但在保证预锂化 SiO_x 高 ICE 的前提，优化热

处理参数，依旧难以避免硅晶粒在热处理过程中增大的趋势。因此，如何更大程度的优化 SiO_x 固相预锂化的效果，仍然需要进一步的探索研究。

4 固相预锂化的问题及解决方法

固相预锂化技术目前在产业化中主要存在 3 个问题：(1) 固相热处理过程中硅晶粒尺寸的增大，降低其循环性能；(2) 固相预锂化后，表面残锂、裸露的锂硅酸盐 (Li₂SiO₃、Li₂Si₂O₅、Li₂SiO₄) 导致的强碱性环境，在材料电池制浆时明显的产气现象；(3) 固相预锂化后，浆料的强碱性对粘结剂的粘结力变弱的影响^[66-69]。

产生上述问题主要有以下原因：(1) 硅晶粒尺寸的增大，主要由于在过高的热驱动力下晶界不断发生迁移，相邻的 Si 晶粒尺寸相互吞并，不断长大 (表 2、图 11(a) 为预锂化前后的硅晶粒尺寸)；(2) 浆料的产气现象是由于碱性溶液会与硅晶粒发生反应产生氢气^[70-71]，导致浆料产气现象。在全

表 2 LiH 预锂化 SiO_x@C 前后硅晶粒尺寸对比

Scherrer formula (D_c)	Calculated crystal face	Silicon grain size/nm	
		SiO _x @C	Prelithiated-SiO _x @C
		3.60	7.35

Notes: k —Scherrer constant (0.89); λ —X-ray wavelength (0.154 nm); θ —Bragg diffraction angle; FWHM—Half-width of the diffraction peak.

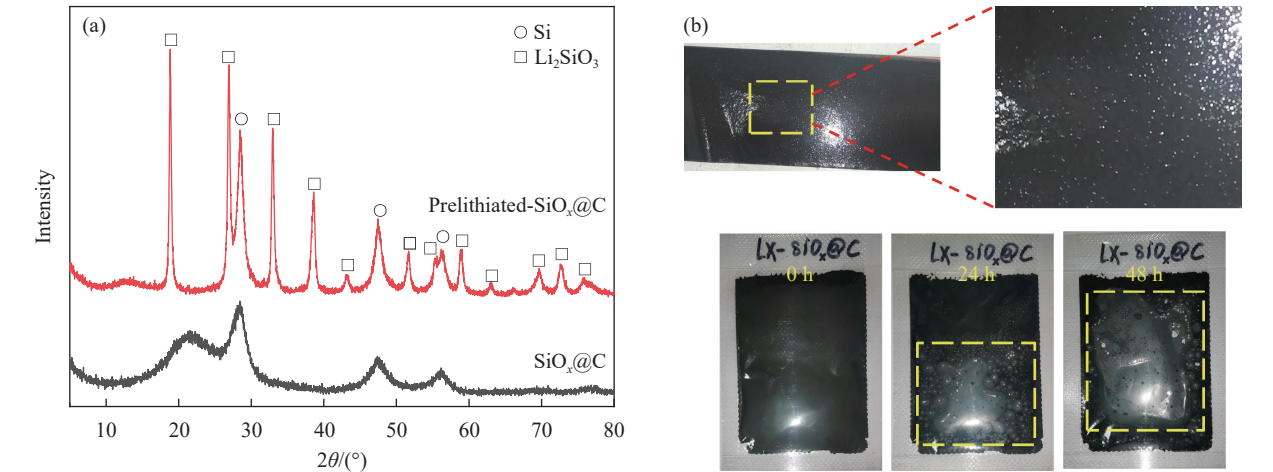


图 11 LiH 预锂化 SiO_x 前后 XRD 图谱 (a) 和全电池浆料产气评价 (b)

Fig. 11 XRD patterns of SiO_x before and after LiH prelithiation (a) and gas evolution evaluation of the full-cell slurry (b)

电池的制作过程中，SiO_x 较大的产气量，使得涂布完后极片会有较多的气孔产生，导致浆料与铜箔的粘着性差，难以使浆料较为均匀且紧密的分布在铜箔上 (图 11(b))；(3) 粘结剂的粘结力变弱是由于固相预锂化后 SiO_x 表面残锂，以及裸露的锂硅酸盐 (Li₂SiO₃、Li₂Si₂O₅、Li₂SiO₄) 微溶于水的性质，使得浆料 pH 值上升；而在负极材料的制浆工艺中，使用的大部分粘结剂受碱性的影响较大，如：聚丙烯酸 (PAA)、羧甲基纤维素 (CMC)、聚乙烯醇 (PVA)、丁苯橡胶 (SBR) 和海藻酸盐 (SA) 等 [72-74]；如果浆料处于较大的 pH 值内 (pH > 11)，高碱性浆料会在匀浆过程破坏粘结剂的基团，使得粘结力变弱；导致活性物质难以被粘结剂束缚于铜箔上，使电池在循环过程中发生脱落等现象，大大降低了电池的循环性能。

针对上述问题，产业界主要通过优化热处理的工艺参数来减小硅晶粒尺寸，以及建立包覆层来解决浆料的产气、强碱性等问题。通过优化热处理的工艺参数，如：降低热处理温度、减小升温速率可在一定的程度上抑制热处理过程中硅晶粒尺寸的增长，但由于 SiO₂ 与锂化合物的反应需要在 750℃ 左右才能反应完全 [31]，因此低于此热处理温度会导致预锂化不充分，残余一定量的

SiO₂，使得 ICE 提升效果不足；且过低的升温速率也增加了工艺的生产成本。对预锂化后的 SiO_x 进行多层包覆，可以降低浆料 pH 值、抑制浆料产气、保证涂布均匀。如：杜宁等 [75] 通过将预锂化后的 SiO_x 置于含硅源的混合气氛中，经高温焙烧后得到表面包覆硅的预锂化 SiO_x，再与有机碳源共混，高温煅烧进行了碳包覆处理，最后得到了由硅、碳双层包覆的预锂化 SiO_x。双层包覆后的预锂化 SiO_x 的 pH 值可控制在 10 以下，解决了传统高碱性预锂化硅氧材料的产气问题、与粘结剂不适用等问题，同时极大地提高了首次库伦效率与电池容量。李波等 [76] 将预锂化后的 SiO_x 先后进行了 TiO₂ 包覆、碳包覆。包覆后的预锂化 SiO_x 可以将硅酸锂盐与水完全隔绝，使得材料即使长时间匀浆，其浆料的 pH 值也几乎没有变化，同样解决了高碱性的预锂化的材料带来的一系列问题。张健等 [77] 将预锂化后的 SiO_x 先后包覆了聚合物层 (含氟聚合物、聚苯乙烯和聚异戊二烯中的一种或多种)、碳层。使得内核中的锂硅酸盐被严密包覆，防止了水的渗入，解决了浆料 pH 升高、浆料产气等问题，保证了涂布的均匀性。虽然上述的多层包覆方法，可以较好地解决预锂化 SiO_x 高碱性带来的一系列问题，但该项技术极大的增

加了工艺的复杂度,提高了生产成本。

除上述研究之外,工业界也在开发与固相预锂化工艺相兼容的粘结剂,降低浆料的强碱性对其的影响;针对性的对热处理设备进行优化改造,使其具有散热功能好、密封性优良的特点,以降低热处理温度对硅晶粒长大的影响、提升预锂化效率等,以此提高固相预锂化方法的实用性。然而,实现高 ICE 的 SiO_x 产业化生产仍需科研人员不断努力的探索。

5 结语与展望

总体来看,固相预锂化由于其简单的生产工艺、对环境友好的特点以及对首次库仑效率 (ICE) 提升明显的效果,使其具备规模化生产的巨大潜力;其中用 LiH 作为固相预锂化锂源,干法混合热处理,对 SiO_x 的 ICE 提升最为明显,循环寿命、倍率型方面的表现也十分优异。但固相预锂化需要在高温下才能促使锂源与 SiO_2 发生反应,因此在热处理过程中容易使晶界发生迁移,硅晶粒尺寸增大,导致循环稳定性变差;预锂化后 SiO_x 的残锂、裸露的锂硅酸盐,会导致浆料产气、pH 值上升等问题,使其难以与制浆工艺完全兼容,对电池的生产造成了较大的阻碍。当前,主要通过降低热处理温度和建立包覆层等方法来解决硅晶粒尺寸增大、浆料产气和 pH 值升高等问题,但这会牺牲 SiO_x 部分 ICE 并增加预锂化工艺的复杂度。对于固相预锂化热处理过程、浆料产气等反应机制仍然了解不足,需要进一步深入系统的研究。但随着研究的深入和技术的进步,固相预锂化的制备工艺流程将逐渐成熟完善,为锂离子电池的商业化发展做出更大贡献。

参考文献:

[1] KIM T H, PARK J S, CHANG S K, et al. The current move of lithium-ion batteries towards the next phase[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(7): 860-872.

[2] 刘琦,郝思雨,冯东,等. 锂离子电池负极材料研究进展 [J]. *复合材料学报*, 2022, 39(4): 1446-1456.

LIU Qi, HAO Siyu, FENG Dong, et al. The research progress of the negative material of lithium-ion batteries[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(4): 1446-1456 (in Chinese).

[3] ZHAO W, ZHAO C, WU H, et al. Progress, challenge and perspective of graphite-based anode materials for lithium batteries: A review[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 81:

110409.

[4] SUH S, YOON W Y, KIM D H, et al. Electrochemical behavior of SiO_x anodes with variation of oxygen ratio for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 148: 111-117.

[5] 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]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(16): 6097-6104.

[6] LIU W R, YEN Y C, WU H C, et al. Nano-porous SiO /carbon composite anode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, 39(9): 1643-1649.

[7] ZHANG H, LIU K, LIU Y, et al. Observably improving initial coulombic efficiency of C/SiO_x anode using- $\text{CO-PO}_3\text{Li}_2$ groups in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 447: 227400.

[8] YOM J H, HWANG S W, CHO S M, et al. Improvement of irreversible behavior of SiO anodes for lithium-ion batteries by a solid-phase reaction at high temperature[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 311: 159-166.

[9] 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.

[10] DING B, DING M, MA Y, et al. Effect of MgO on electrochemical properties of silicon-based anode composite material[J]. *Solid State Sciences*, 2022, 131: 106940.

[11] TIAN Y F, LI G, XU D X, et al. Micrometer-sized SiMg_xO_x with stable internal structure evolution for high-performance Li-ion battery anodes[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(15): 2200672.

[12] RAZA A, JUNG J Y, LEE C H, et al. Swelling-controlled double-layered $\text{SiO}_x/\text{Mg}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_x$ composite with enhanced initial coulombic efficiency for lithium-ion battery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(6): 7161-7170.

[13] 宗菲菲,李世友,东红,等. 锂离子电池预锂化补锂策略研究进展 [J]. *化学通报*, 2023, 86(4): 397-404.

ZONG Feifei, LI Shiyu, DONG Hong, et al. Research on the research progress of lithium-ion battery pre-lithium nourishing strategy[J]. *Chemical Report*, 2023, 86(4): 397-404(in Chinese).

[14] 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.

[15] 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.

[16] 刘志宽. 硅氧负极材料电化学性能改善方法研究 [D]. 长沙:

- 长沙矿冶研究院, 2021.
- LIU Zhikuan. Research on improvement methods of electrochemical performance of silicon-oxygen negative electrode materials[D]. Changsha: Changsha Institute of Mining and Metallurgy, 2021(in Chinese).
- [17] LI Y, FITCH B. Effective enhancement of lithium-ion battery performance using SLMP[J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(7): 664-667.
- [18] 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 Letters*, 2013, 13(9): 4158-4163.
- [19] WU J, CAO Y, ZHAO H, et al. The critical role of carbon in marrying silicon and graphite anodes for high-energy lithium-ion batteries[J]. *Carbon Energy*, 2019, 1(1): 57-76.
- [20] LI P, KIM H, MYUNG S T, et al. Diverting exploration of silicon anode into practical way: A review focused on silicon-graphite composite for lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 35: 550-576.
- [21] KIM J H, SOHN H J, KIM H, et al. Enhanced cycle performance of SiO-C composite anode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 170(2): 456-459.
- [22] LYU P, ZHAO H, GAO C, et al. Highly efficient and scalable synthesis of SiO_x/C composite with core-shell nanostructure as high-performance anode material for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 152: 345-351.
- [23] LEE J I, LEE K T, CHO J, et al. Chemical-assisted thermal disproportionation of porous silicon monoxide into silicon-based multicomponent systems[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(11): 2767-2771.
- [24] PARK C M, CHOI W, HWA Y, et al. Characterizations and electrochemical behaviors of disproportionated SiO and its composite for rechargeable Li-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(23): 4854-4860.
- [25] YANG X, WEN Z, XU X, et al. Nanosized silicon-based composite derived by in situ mechanochemical reduction for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power sources*, 2007, 164(2): 880-884.
- [26] MIYAZAKI R, OHTA N, OHNISHI T, et al. Anode properties of silicon-rich amorphous silicon suboxide films in all-solid-phase lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 329: 41-49.
- [27] YANG X, WEN Z, ZHANG L, et al. Synthesis and electrochemical properties of novel silicon-based composite anode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 464(1-2): 265-269.
- [28] VELUCHAMY A, DOH C H, KIM D H, et al. Improvement of cycle behaviour of SiO/C anode composite by thermally generated Li₄SiO₄ inert phase for lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 188(2): 574-577.
- [29] YI X, CAI C, HAO G, et al. Facile one-pot preparation of porous SiO_x/Li₂SiO₃/C composite from rice husks for high initial coulomb efficiency lithium-ion battery anodes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, 912: 116265.
- [30] ZHU Y, HU W, ZHOU J, et al. Prelithiated surface oxide layer enabled high-performance Si anode for lithium storage[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(20): 18305-18312.
- [31] CHUNG D J, YOUN D, KIM J Y, et al. Topology optimized prelithiated SiO anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Small*, 2022, 18(27): 2202209.
- [32] 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 Materials*, 2022, 50: 740-750.
- [33] ZHANG Y, CHEN M, CHEN Z, et al. Constructing cycle-stable Si/TiSi₂ composites as anode materials for lithium-ion batteries through direct utilization of low-purity Si and Ti-bearing blast furnace slag[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 876: 160125.
- [34] ZHANG Y, CHEN M, CHEN Z, et al. A novel Si/TiSi₂/G@C composite as anode material with excellent lithium storage performances[J]. *Materials Letters*, 2021, 299: 130078.
- [35] PARK O, LEE J I, CHUN M J, et al. High-performance Si anodes with a highly conductive and thermally stable titanium silicide coating layer[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(8): 2538-2542.
- [36] CHOI S, LEE J C, PARK O, et al. Synthesis of micro-assembled Si/titanium silicide nanotube anodes for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(36): 10617-10621.
- [37] ZHOU S, LIU X, WANG D. Si/TiSi₂ heteronanostructures as high-capacity anode material for Li-ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(3): 860-863.
- [38] LI C, PENG P, ZHOU D W, et al. Research progress in LiBH₄ for hydrogen storage: A review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(22): 14512-14526.
- [39] ORIMO S I, NAKAMORI Y, KITAHARA G, et al. Dehydrogenation and rehydrogenation reactions of LiBH₄[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 404: 427-430.
- [40] ZÜTTEL A, WENGER P, RENTSCH S, et al. LiBH₄ a new hydrogen storage material[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 118(1-2): 1-7.
- [41] XU J, MENG R, CAO J, et al. Enhanced dehydrogenation and rehydrogenation properties of LiBH₄ catalyzed by graphene[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(6): 2796-2803.

- [42] COMANESCU C. Recent development in nanoconfined hydrides for energy storage[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(13): 7111.
- [43] LIN W, ZHANG X, CAI Q, et al. Dehydrogenation-driven assembly of transparent and durable superhydrophobic ORMOSIL coatings on cellulose-based substrates[J]. *Cellulose*, 2020, 27: 7805-7821.
- [44] YOUNG D, KIM N G, JEONG W J, et al. Endothermic dehydrogenation-driven preventive magnesiation of SiO for high-performance lithium storage materials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(40): 45333-45341.
- [45] 黄培云. 粉末冶金原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997: 246-257.
HUANG Peiyun. Principle of powder metallurgical[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997: 246-257(in Chinese).
- [46] XIE L, LIU H, LIN S, et al. Modified SiO hierarchical structure materials with improved initial coulombic efficiency for advanced lithium-ion battery anodes[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(20): 11369-11376.
- [47] LI Y, QIAN Y, ZHOU J, et al. Molten-LiCl induced thermochemical prelithiation of SiO_x: Regulating the active Si/O ratio for high initial Coulombic efficiency[J]. *Nano Research*, 2022, 15(1): 230-237.
- [48] ZHOU D Y, ZU F S, ZHANG Y J, et al. Highly stable and efficient tandem organic light-emitting devices with intermediate connectors using lithium amide as n-type dopant[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(8): 083301.
- [49] GREGORY D H. Lithium nitrides, imides and amides as lightweight, reversible hydrogen stores[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(20): 2321-2330.
- [50] COYLE J, APBLET C, BRUMBACH M, et al. Structural and compositional characterization of RF magnetron cosputtered lithium silicate films: From Li₂Si₂O₅ to lithium-rich Li₈SiO₆[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2017, 35(6): 061509.
- [51] YAN 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 Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(24): 27202-27209.
- [52] DOH C H, VELUCHAMY A, OH M W, et al. Analysis on the formation of Li₄SiO₄ and Li₂SiO₃ through first principle calculations and comparing with experimental data related to lithium battery[J]. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 2011, 2(3): 146-151.
- [53] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1999, 59(3): 1758.
- [54] KRESSE G. Ab initio molecular dynamics: Recent progresses and limitations[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2002, 312: 52-59.
- [55] ZHU H, ZHANG M, LI B, et al. Enabling improved lithium storage properties of novel LiNbMoO₆ anode through co-modification by uniform Li₂SiO₃ thin film and oxygen vacancies[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 360: 136989.
- [56] CRUZ D, BULBULIAN S, LIMA E, et al. Kinetic analysis of the thermal stability of lithium silicates (Li₄SiO₄ and Li₂SiO₃) [J]. *Journal of Solid-phase Chemistry*, 2006, 179(3): 909-916.
- [57] SUN Y, ZHANG K, CHAI R, et al. In situ artificial hybrid SEI layer enabled high-performance prelithiated SiO_x anode for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(36): 2303020.
- [58] 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]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(32): 13538-13558.
- [59] 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.
- [60] YOM J H, SEONG I W, CHO S M, et al. Optimization of heat treatment conditions for fabricating prelithiated silicon monoxide as an anode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165(3): A603.
- [61] CLAUS S, KLEYKAMP H, SMYKATZ-KLOSS W. Phase equilibria in the Li₄SiO₄-Li₂SiO₃ region of the pseudobinary Li₂O-SiO₂ system[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1996, 230(1): 8-11.
- [62] BHAT A, SIREESHA P, CHEN Y S, et al. Phase control of lithium silicates for process-friendly prelithiated SiO anode materials[J]. *ChemElectroChem*, 2022, 9(19): e202200772.
- [63] 赵杰. 材料科学基础 [M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2021: 234-239.
ZHAO Jie. Materials science basis[M]. 3rd edition. Beijing: Higher Education Press, 2021: 234-239(in Chinese).
- [64] XU D X, ZHAO Y M, CHEN H X, et al. Reduced volume expansion of micron-sized SiO_x via closed-nanopore structure constructed by Mg-induced elemental segregation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(21): e202401973.
- [65] LIU B, LU H, CHU G, et al. Size effect of Si particles on the electrochemical performances of Si/C composite anodes[J]. *Chinese Physics B*, 2018, 27(8): 088201.
- [66] RISDANARENI P, EKAPUTRI J J, AL BAKRI ABDULLAH M

- M. Effect of alkaline activator ratio to mechanical properties of geopolymer concrete with trass as filler[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2015, 754: 406-412.
- [67] HU B, JIANG S, SHKROB I A, et al. Understanding of prelithiation of poly (acrylic acid) binder: Striking the balances between the cycling performance and slurry stability for silicon-graphite composite electrodes in Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 416: 125-131.
- [68] ZOU Y, AMIRKHANIAN S, XU S, et al. Effect of different aqueous solutions on physicochemical properties of asphalt binder[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 286: 122810.
- [69] WU Z, CHEN S, LIANG J, et al. Plasma treatment induced chemical changes of alkali lignin to enhance the performances of lignin-phenol-formaldehyde resin adhesive[J]. *Journal of Renewable Materials*, 2021, 9(11): 1959-1972.
- [70] XIAO Z X, LIN X Q, ZHANG C X, et al. Insights into the coating integrity and its effect on the electrochemical performance of core-shell structure SiO_x/C composite anodes[J]. *Small Methods*, 2023, 7(6): 2201623.
- [71] CATTARIN S, MUSIANI M M. Electrodissolution and passivation of silicon in aqueous alkaline media: A voltammetric and impedance investigation[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(16): 3162-3169.
- [72] PARK E, PARK M S, LEE J, et al. A highly resilient mesoporous SiO_x lithium storage material engineered by oil-water templating[J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(4): 688-694.
- [73] ZHANG J Y, ZHANG C Q, LIU Z, et al. High-performance ball-milled SiO_x anodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 339: 86-92.
- [74] REN Y R, LI M Q. Facile synthesis of SiO_x composite nanorods as anodes for lithium-ion batteries with excellent electrochemical performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 306: 459-466.
- [75] 杜宁, 闫允涛, 王振, 等. 一种改性预锂化硅氧复合材料及其制备方法 和应用: CN202111163940.9[P]. 2022-01-18.
- DU Ning, YAN Yuntao, WANG Zhen, et al. A modified prelithiation silicone composite material and its preparation method and application: CN202111163940.9[P]. 2022-01-18(in Chinese).
- [76] 李波, 马飞, 童磊. 预锂化硅氧复合材料、前驱体及其制备方法和应用: CN202110442399.9[P]. 2021-07-30.
- LI Bo, MA Fei, TONG Lei. Prelithiation silicone oxygen composite material, front drive and preparation methods and applications: CN202110442399.9[P]. 2021-07-30(in Chinese).
- [77] 张健, 李波, 马飞. 一种预锂化硅氧复合材料及其制备方法、负极极片、电池和应用: CN202210761936.0[P]. 2022-08-30.
- ZHANG Jian, LI Bo, MA Fei. A prelithiation silicon oxygen composite material and its preparation methods, negative poles, batteries and applications: CN202210761936.0[P]. 2022-08-30(in Chinese).