

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

李辉阳¹, 朱思颖¹, 李莎¹, 张桥保², 赵金保¹, 张力¹

(1. 厦门大学化学化工学院, 2. 材料学院, 厦门 361005)

摘要 硅氧化物(SiO_x , $0 < x \leq 2$)具有高的比容量和低的嵌锂电位, 且体积膨胀率显著低于纯硅负极, 因而被认为是替代传统石墨负极材料的理想选择之一. 然而 SiO_x 负极在首次嵌锂过程中表面形成的固体电解质界面膜(SEI)以及大量的不可逆产物, 造成其首次库伦效率偏低, 严重阻碍了 SiO_x 负极的实际应用. 本文从 SiO_x 的结构模型出发, 系统阐述了 SiO_x 负极的嵌锂机理以及首次库伦效率低的原因; 归纳了 SiO_x 负极首次库伦效率的提升策略及其研究进展; 并对提升 SiO_x 负极首次库伦效率的未来发展方向进行了展望.

关键词 锂离子电池; 硅氧化物; 首次库伦效率; 结构设计; 预锂化

中图分类号 O646

文献标志码 A

随着全球环境问题和能源危机的日益严重, 交通电动化是未来发展的必然方向. 锂离子电池具有能量密度高、成本低及使用寿命长等优点, 是电动汽车和各类便携式电子产品的理想选择^[1,2]. 2017年国家工信部、发改委、科技部联合发布的《汽车产业中长期发展规划》中指出, 到2025年, 动力电池系统比能量应达到 $350 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{kg}$; 2019年国家发改委在《产业结构调整指导目录(2019年本)》中, 明确鼓励发展能量密度 $\geq 300 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ 的高安全、能量型动力电池单体和比容量 $\geq 500 \text{ mA}/\text{h}$ 的电池负极材料. 目前, 商业化锂离子电池主要采用石墨负极, 然而传统石墨负极几乎已经达到其理论容量上限 ($372 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{g}$), 单体动力电池能量无法达到 $300 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{kg}$, 其在高倍率下还可能会发生析锂现象而引发安全事故^[3,4], 难以满足现今先进设备对于电池高能量密度和高安全性的需求, 因此探索发展下一代高比容量负极材料来替代传统石墨负极已成为研究的热点^[5-7]. 硅因具有超高的理论比容量 ($4200 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{g}$) 和较低的脱锂电位 ($< 0.5 \text{ V}$) 以及储量丰富等优点而脱颖而出^[8-14], 然而, 硅作为负极材料在电池充放电过程中具有巨大的体积膨胀效应 ($> 300\%$), 易导致颗粒粉化、活性材料脱落、固体电解质界面膜(SEI)不稳定等一系列问题, 严重影响电池的循环和安全性能^[15-20]. 相比而言, 硅氧化物 (SiO_x , $0 < x \leq 2$) 材料可在首次嵌锂过程形成非活性的 Li_2O 和 Li_4SiO_4 等惰性物质作为缓冲层, 因此在嵌锂过程中的体积膨胀要明显小于纯硅负极, 从而大大提高电池的循环性能; 另外其比容量远高于石墨类负极材料^[12,21,22], 因而受到了广泛关注.

然而, SiO_x 负极在首次循环过程中形成的 Li_2O 和 Li_4SiO_4 等不可逆相以及表面SEI生成消耗了大量的锂, 导致其首次库伦效率(简称首效)通常在 60% 以下, 远远低于石墨负极, 造成电池的实际比能量显著下降, 严重制约了 SiO_x 负极的大规模商业化应用. 因此开发先进策略提高 SiO_x 负极的首效, 从而充分发挥其高比容量的优势极为重要. 近年来, 研究者围绕这一瓶颈问题提出许多新颖的策略, 本文首先介绍 SiO_x 的结构以及嵌锂机制, 并对其作为负极时首效低的原因进行分析; 随后, 分别从结构

收稿日期: 2021-03-16. 网络出版日期: 2021-05-27.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21875155, 52072323, 21703185, 51675275)资助.

联系人简介: 张桥保, 男, 博士, 副教授, 主要从事负极材料研发和原位表征研究. E-mail: zhangqiaobao@xmu.edu.cn

张力, 男, 博士, 教授级高工, 主要从事新型负极材料和电池非活性材料研发和性能优化研究.

E-mail: zhangli81@xmu.edu.cn

设计、负极预锂化以及其它电池组分优化3个角度详细介绍了 SiO_x 负极首效的提升策略；最后，对不同策略进行了对比和总结，并展望了其未来的发展趋势，为后续的相关研究提供了借鉴和参考。

1 SiO_x 的结构

SiO_x 是一种无定形结构，其体相中存在着多种价态的硅(Si^0 , Si^{2+} , Si^{4+} 等)，常规的X射线光电子能谱(XPS)和X射线衍射(XRD)技术难以对其结构进行分析，所以 SiO_x 材料的结构自发现以来一直存在较大争议^[23,24]。早期，研究者对于 SiO_x 结构提出了两个经典的模型：一种是由Philip提出的随机键合模型(Random-bonding, RB模型)，该模型认为 SiO_x 是具有连续 $\text{Si}-(\text{O}_x\text{Si}_{4-x})$ 网络的均匀单相材料，并提出 $\text{Si}-(\text{O}_x\text{Si}_{4-x})$ 网络是由随机分布的 $\text{Si}-\text{Si}$ 和 $\text{Si}-\text{O}$ 键组成的^[25,26]。而Brady^[27]和Temkin^[28]提出了另外一种“随机混合”模型(Random-mixture, RM模型)，该模型认为 SiO_x 是双相材料，其是由超小粒径($<1\text{ nm}$)的无定形 Si 和 SiO_2 的混合物。随着科学表征技术的不断提升，研究者利用各种表征手段对 SiO_x 进行了研究。2003年，Fuglein等^[29]和Hohl等^[30]在两种模型的基础上，利用高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)、能量损失近边结构(ELNES)、XPS、核磁共振(NMR)和电子自旋共振(ESR)等手段对 SiO_x 进行表征，提出了界面团簇新模型(Interface Clusters Mixture, ICM模型)。如图1(A)所示，该模型提出了 SiO_x 是由纳米尺寸的 Si 团簇(图中黑色部分)、 SiO_2 团簇(图中亮灰色部分)和以 $\text{Si}-\text{O}$ 键结合的多种界面亚氧化物 SiO_x (图中灰色部分)共同组成的非平衡态。随后，Schulmeister等^[31]通过透射电子显微镜(TEM)验证了上述观点，确认了在 Si 团簇和 SiO_2 团簇之间确实存在界面亚氧化物 SiO_x ，而且亚氧化物 SiO_x 区域约占整体的20%~25%。

近年来，Hirata等^[32]利用同步高能X射线衍射(HEXRD)对无定形 SiO 进行了表征，不仅发现了非晶 Si 团簇和非晶 SiO_2 的存在，而且表明了 Si 相和 SiO_2 相的过渡区域的确存在 $\text{SiO}[n(\text{Si}):n(\text{O})\approx 1:1]$ 相间边界层。此外，他们基于埃束电子衍射技术(ABED)的结果结合计算模拟，提出了异质结构模型[图1(B)~(E)]，该模型提出 SiO 内部主要由非晶态的 Si 团簇组成，外部主要由非晶态 SiO_2 基体组合。图中绿色圆球代表 Si 团簇中的 Si ，蓝色、红色圆球分别代表非晶态 SiO_2 中的 Si 和 O ，此模型很好地揭示了 SiO 材料非晶结构的原因及其组成。

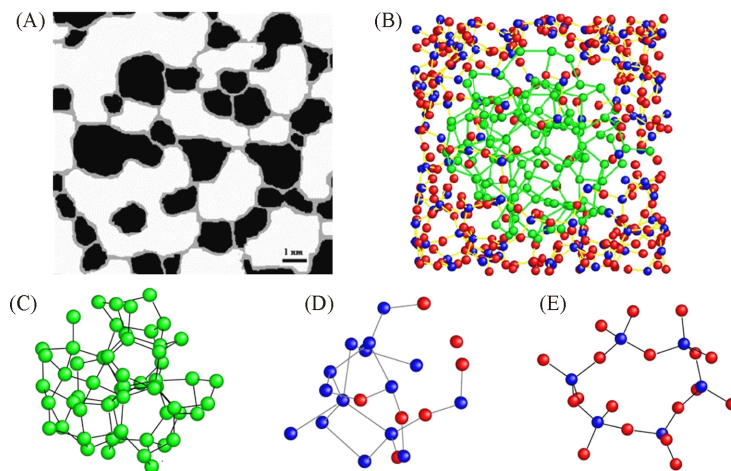


Fig. 1 Schematic of the interface clusters mixture model of amorphous SiO (A)^[30], schematic illustration of the reconstructed heterostructure model of amorphous SiO (B), atomic models of amorphous Si (C), the model of interfacial silicon suboxide(D) and the model of amorphous SiO (E)^[32]

(A) Copyright 2003, Elsevier; (B—E) Copyright 2016, Springer Nature.

2 SiO_x 的嵌锂机制和低首效的原因

2.1 SiO_x 的嵌锂机制

SiO_x 的结构并非由单一相组成，在其锂化过程中能够观察到各种锂硅酸盐，因此其嵌锂机制高度

复杂. 早期, Miyachi 等^[33]通过气相沉积法在铜箔表面沉积一层 SiO, 利用 XPS 对 SiO 脱嵌锂前后的成分进行表征, 嵌锂产物中含有 Li_xSi、锂硅酸盐(Li₂SiO₃, Li₄SiO₄, Li₂Si₂O₅)和 Li₂O, 其中只有部分锂硅酸盐(Li₂Si₂O₅, Li₂SiO₃)和 Li_xSi 具有可逆性[图 2(A)~(C)]. Yamada 等^[34]通过 NMR、扫描透射电子显微镜(STEM)等表征证明 SiO 在首次锂化过程中形成 Li_xSi 和 Li₄SiO₄, 并表明部分 SiO₂ 不参与锂化反应. Yamamura 等^[35]根据 XRD 以及第一性原理计算结果, 指出 SiO 中的非晶态 SiO₂ 能够和 Li 反应生成不可逆的 Li₄SiO₄; 而结晶相的 SiO₂ 不具备嵌锂电化学活性. Yu 等^[36,37]在 SiO 的放电产物中发现了 Li₂Si₂O₅, Li₄SiO₄ 和 Li₆Si₂O₇ 3 种硅酸盐, 并证明其中 Li₄SiO₄ 和 Li₆Si₂O₇ 在循环过程中是不可逆的, 仅 Li₂Si₂O₅ 具有可逆性. Han 等^[38]利用分子动力学第一性原理模拟 SiO 的锂化过程, 发现 Li₂O 相比锂硅酸盐在 SiO 的锂化产物中占的比重较小, 但 Li₂O 中的锂离子传导速率几乎高出硅酸盐中两个数量级, Li₂O 相当于围绕 Li_xSi 核的快速锂离子扩散通道[图 2(D)和(E)]. 基于此, 他们认为, 若 SiO 锂化产物能够形成更高比例的 Li₂O, 便可大大提高 SiO 的比容量和倍率性能. 综上, 可以将 SiO 在首次嵌锂的过程分为两个部分: (1) SiO 和锂离子之间的转化反应; (2) Si 和锂离子之间合金/脱合金化反应, 化学方程式如下:

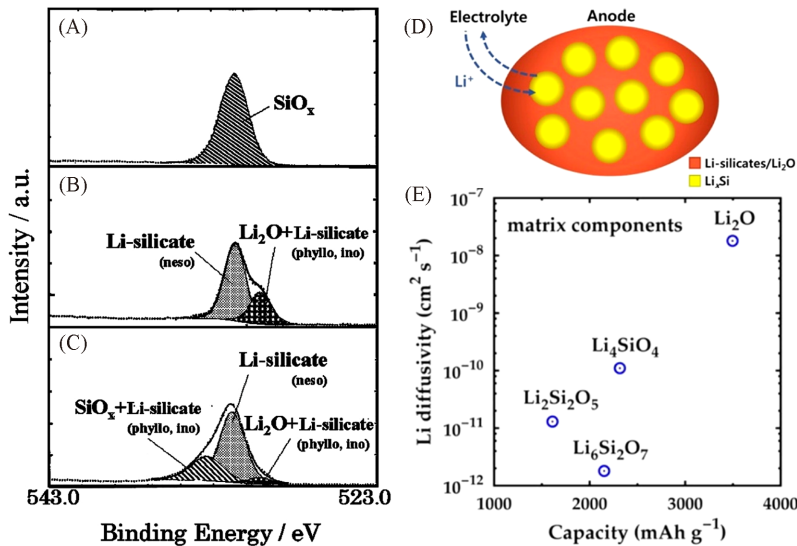


Fig. 2 O_{1s} spectra for SiO anodes in as-deposited state(A), charged state(B), and discharged state(C)^[33], schematic diagram of SiO anode during lithiation-delithiation cycles(D), the diffusivity of Li₂O and lithium silicate(E)^[38]

(A—C) Copyright 2005, Electrochemical Society, Inc; (D—E) Copyright 2015, American Chemical Society.

基于对 SiO 嵌锂产物的认知和理解, 2016 年, Yasuda 等^[39]通过理论计算得出 Li-Si-O 三元相图, 从热力学角度给出了 SiO 的嵌锂路线[图 3(A)和(B)], 指出 SiO 的嵌锂过程可分为以下几个阶段: (1) 对应点①~⑦, 在反应初始阶段, SiO 中的 SiO₂ 连续锂化形成锂硅酸盐(Li₂Si₂O₅, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄)并与 Si 共存; (2) 对应点⑦~⑬, Si 和 Li 形成一系列 Li_xSi 合金(Li₁₂Si₇, Li₇Si₃, Li₁₃Si₄)且与 Li₄SiO₄ 共存; (3) 对应点⑬~⑮, Li₄SiO₄ 分解形成 Li₁₃Si₄ 和 Li₂O; (4) 对应点⑮~⑰, Li₁₃Si₄ 进一步锂化形成与 Li₂O 共存的 Li₂₂Si₅; (5) 对应点⑰, 金属锂的沉积. 因此, SiO_x 材料在嵌锂时, 内部不同成分对应的嵌锂产物和电位均不同, 这就导致在不同的平衡条件下其首次容量和首次充放电效率也各有差异.

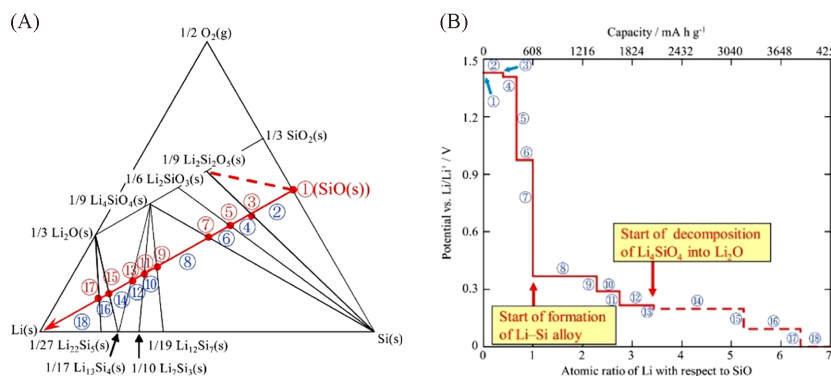


Fig. 3 Ternary phase diagram showing transition of formed phases during the Li insertion for a SiO anode (A), and transition of equilibrium electrode potential during the Li insertion (B)^[39]

Copyright 2016, Elsevier.

2.2 SiO_x低首效的原因

SiO_x负极首效低的原因和其嵌锂机制密切相关。作为合金型负极，其在首次循环过程中主要有3种原因导致其首效低。

(1) 首次循环不可逆相的形成：如前所述，SiO_x首次嵌锂过程生成的Li₄SiO₄和Li₂O是不可逆的，一方面，它们作为惰性物质可减缓锂反复嵌入/脱出时材料的体积膨胀效应，提高SiO_x的循环性能。但另一方面，这些不可逆相的形成消耗了大量的锂，导致了其首效低。Jang等^[40]探究了SiO_x材料不同氧含量(*x*的值)与电化学性能间的关联，结果表明，随着*x*值的增大，材料的首效随之降低，循环稳定性有所提升。这是由于SiO_x材料的氧含量越高，所产生的不可逆反应产物Li₄SiO₄和Li₂O越多，导致不可逆锂的大量消耗。

(2) SEI的形成和界面副反应：在电池第一次循环过程中，电解液会发生分解并在负极材料表面形成SEI膜^[9,10,41-43]，不可逆地消耗电解液以及正极脱出的锂离子，从而降低了材料的首效。

(3) 材料体积膨胀效应大和固有电导率低^[21,44-47]：SiO_x材料嵌锂时的体积膨胀效应导致材料尺寸的增大，另外材料本身电导率不理想，电化学反应不能快速、充分地进行，导致SiO_x活性成分无法充分利用，使材料的可逆容量降低。

3 SiO_x首效的提高策略

SiO_x的低首效严重制约其实际应用。近年来，研究者提出了多种策略来降低初始锂化过程中的不可逆锂消耗，从而提升SiO_x首效。主要包括结构设计、负极预锂化以及其它电池组分优化等。

3.1 结构设计

结构设计是改善电极反应动力学和保持电极结构完整性的重要策略^[48-50]。SiO_x负极的离子扩散路径和速率、电极/电解质界面特性、锂离子嵌入/脱出可逆性很大程度上取决于SiO_x材料的微观结构，因此通过合理的结构设计能够有效提高SiO_x负极的首效。目前，主要的结构设计策略包括与碳材料进行复合，与金属进行复合，与金属氧化物进行复合，以及多相复合结构设计4类。

3.1.1 与碳材料复合 碳材料具有导电性好、化学性质稳定、体积变化小及成本低等优点^[51-54]。将碳材料引入SiO_x负极可以提高材料的导电性，碳包覆的SiO_x负极可以减少电极和电解液之间的直接接触，从而抑制副反应的发生^[55]。

通过将SiO_x和各种碳前驱体进行球磨、煅烧是制备SiO_x/C的常用方法。2007年，Kim等^[56]将球磨后的SiO_x粉末和聚乙烯醇混合，在氩气氛围900℃下煅烧合成出SiO_x/C复合材料。由于聚乙烯醇煅烧后形成的碳涂层提供了良好的电接触，电极的初始充电容量和放电容量分别达到1050和800 mA·h/g，首效为76%。Wu等^[57]将葡萄糖作为廉价碳源，通过向SiO材料中添加5%（质量分数）的葡萄糖，经800℃煅烧制备出具有高容量和良好稳定性的SiO/C复合材料。表面碳涂层的存在提高了导电性并抑制了

SiO 的体积膨胀, 将首效提高到 71.9%. Zhuang 等^[58]通过硫酸蚀刻 $\text{Al}_{60}\text{Si}_{40}$ 并在表面生长碳层的方法, 制造了类珊瑚状的纳米结构硅复合材料 $\text{c-nSi/SiO}_x@C_y$ [图 4(A)]. 由于碳层的高导电性和致密性, 可有效防止硅颗粒破碎后的团聚行为以及副反应, 材料的首效达到了 85.53%. Xu 等^[59]通过 SiO_x 微球的破乳化作用合成了 SiO_x /沥青复合材料 [图 4(B)]. 首先采用球磨和喷雾干燥相结合的方法制备了多孔 SiO_x 颗粒, 利用廉价的乳化沥青对其进行分散, 经过热压和煅烧后, SiO_x /沥青被泡沫镍锚固从而实现无黏结剂复合负极 ($\text{SiO}_x/\text{C}@Ni$), 碳涂层的包覆和多孔结构设计的协同作用使材料具有 85.2% 的高首效以及良好的循环性能.

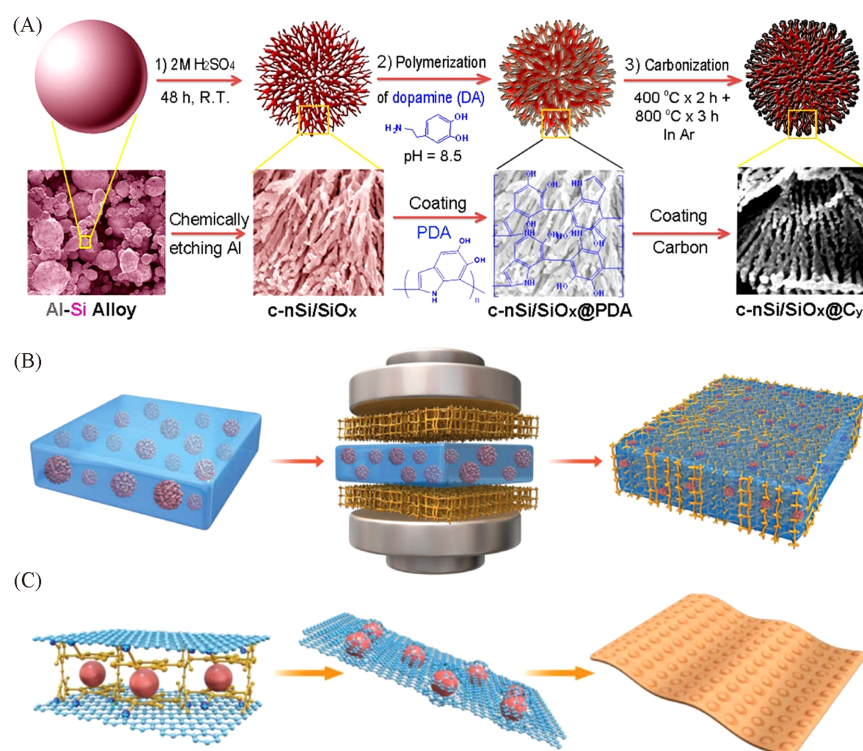


Fig. 4 Schematic showing the fabrication process of the coral-like nanostructured Si/SiO_x@carbon composites, $\text{c-nSi/SiO}_x@C_y$ (A)^[58], schematic of the fabrication process of the SiO_x/asphalt membrane and binder-free anode materials(B)^[59], schematic of the encapsulation of SiO_x nanoparticles into a conductive graphene bubble film(C)^[60]

(A) Copyright 2017, American Chemical Society; (B) Copyright 2017, The Royal Society of Chemistry; (C) Copyright 2018, Wiley-VCH.

新型碳材料(如石墨烯、碳纳米管等)具有多导电网络和更大的比表面积, 对 SiO_x 的电化学性能提升也十分显著. Xu 等^[60]通过质子化壳聚糖辅助的自组合法, 将 SiO_x 纳米颗粒封装到高导电性气泡膜中 [图 4(C)]. 由于质子化壳聚糖的分散作用, SiO_x 纳米颗粒均匀地分散在石墨烯片层中并被紧紧地包裹, 降低了材料整体的比表面积, 同时提供了快速的电子传输通道, 所制备的 SiO_x@G 负极材料首效为 69%, 相比原始 SiO_x 材料(首效约为 50%)有明显提高, 并且具备优异的循环性能和倍率性能. Li 等^[61]通过化学气相沉积(CVD)方法, 在 SiO 外包覆了一层碳纳米管(CNT), 将 SiO@CNT 和沥青在甲基苯中混合进行热解, 制备出无定形碳和碳纳米管双层包覆的 SiO@CNTs/C 材料. 碳包覆避免了 SiO 直接暴露于电解质中, 还可作为导电框架极大促进了电子的传输, 材料的首效从 52.1% 提高到 60.6%. 近期, Tian 等^[62]通过以金属有机框架为前驱体原位生长 CNTs, 并采用 CVD 工艺制备了中空结构的 SiO_x@CNTs/C 复合材料, 中空结构有效缓冲了体积膨胀效应, CVD 包覆的碳层以及原位生长的 CNTs 显著提高了材料的电接触和导电性, 并且 Co 原子的存在促使富锂 SEI 的形成, 材料首效高达 88%.

碳涂层可改善 SiO_x 负极的离子传输动力学, 还可作为柔性骨架缓冲 SiO_x 的体积膨胀, 通过进一步

降低制造成本可实现大规模商业化。但是制备过程中难以获得完全均匀的碳层,且碳层在1.0 V以下也会与电解液发生副反应,因此许多SiO/C复合材料的首效低于60%。

3.1.2 与金属进行复合 金属材料具有优异的导电性,与SiO_x材料复合后,不仅能够有效缓冲嵌锂时产生的应力,还可提高复合材料的导电性。SiO_x中SiO₂相是其不可逆反应的原因之一,部分金属可将其还原从而提高材料的首效。Kim等^[63]将Al和SiO进行球磨制备了纳米SiAl_{0.2}O负极材料,由于SiO中SiO₂相和Al反应部分转化为氧化铝和硅纳米相,提高了可逆容量,将首效提高了10.1%。

金属的掺杂对于SiO_x材料的反应动力学也能有明显的改善。Miyachi等^[64]利用共沉积技术研究了3种金属(Fe, Ni, Ti)掺杂的SiO_x负极的电化学性能。由于金属的掺杂大大提高了材料的导电性,掺杂金属后的负极首效都得到了提高,其中Fe掺杂的SiO_x表现出最高的首效(85.6%)。Zhang等^[65]通过球磨制备的新型Sn₂Fe@SiO_x复合材料,大幅度提高了SiO_x中转化反应的可逆性[图5(A)~(C)]。首先将Sn和Fe颗粒进行混合球磨,由于其相互在各自表面形成Sn₂Fe金属间化合物,阻碍了合金化反应的进一步进行,加入SiO_x后,脆性的SiO_x可以起到一个研磨助剂的作用,使Sn₂Fe轻易地从Sn和Fe表面剥离下来,从而推动合金化反应的进一步进行,原位形成的Sn₂Fe牢固地附着在SiO_x表面上形成导电网络,增强了SiO_x的电子/离子传输动力学和结构稳定性。将材料的首效提高到78%。

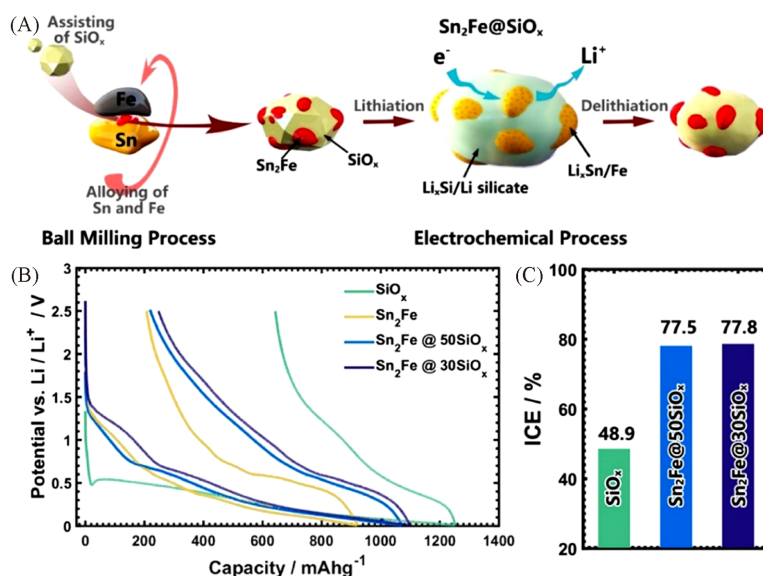


Fig. 5 Schematic of fabrication process of the Sn₂Fe@SiO_x composites(A), the initial discharge/charge profiles of the SiO_x, Sn₂Fe, and Sn₂Fe@SiO_x hybrid electrodes(B), and initial Coulombic efficiency(ICE) values of various SiO_x-based anode(C)^[65]

Copyright 2018, Elsevier.

3.1.3 与金属氧化物复合 利用金属氧化物的储锂特性或者在锂化过程中还原成金属,从而提高SiO_x的导电性,能够有效地提高SiO_x材料的可逆容量和循环性能。Jeong等^[66]首次将TiO₂作为涂层引入SiO。通过使用简单的溶胶-凝胶法制备了TiO₂包覆的SiO。TiO₂的高电导率可以像碳包覆层一样提供SiO负极的导电路径,此外还能作为物理界面层抑制锂硅合金相和电解液溶液之间的放热反应,TiO₂包覆后的SiO负极首效达到72%。

金属氧化物和SiO_x的反应可以生成金属单质或金属硅酸盐,从而提升材料的电化学性能。Zhou等^[67]通过简易球磨制备了Fe₂O₃包覆的SiO_x复合材料。Fe₂O₃在材料嵌锂过程中原位还原形成了Fe单质,增加了复合材料的电导率,促进了可逆反应的进行,改性后材料的首效从59%提升到68%。此外,Yamamura等^[68]将SiO和Fe₂O₃以摩尔比1:0.2混合,在800℃下,SiO材料表面形成了橄榄石结构的Fe₂SiO₄,减少SiO材料中氧缺陷的同时提高了结晶度,从而有效降低了不可逆容量,将材料首效提高至90%。Kim等^[69]通过Mo—O—Si键将二氧化钼(MoO₂)纳米颗粒化学锚定在2D-SiO_x纳米片的表面上,由于MoO₂纳米颗粒优异的锂存储性能以及高的反应可逆性,弥补了2D-SiO_x首效(28.2%)低的缺点,当

2D-SiO_x掺杂量为40%(质量分数)时, 2D-SiO_x/0D-MoO₂的首效可提高到55.7%[图6(A)~(C)].

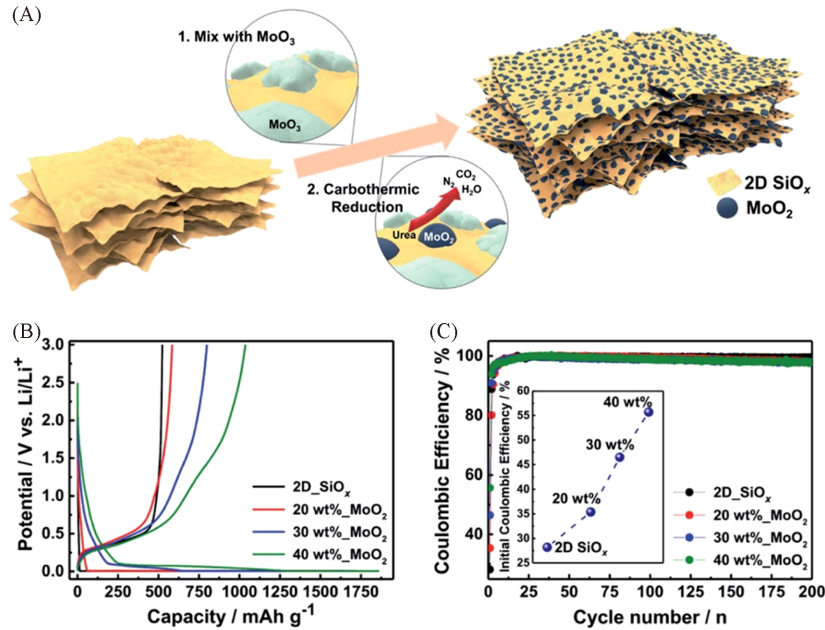


Fig. 6 Schematic of fabrication process of the 2D-SiO_x/0D-MoO₂ nanocomposites(A), galvanostatic charge/discharge profiles(B) and Coulombic efficiency(C) of the 2D-SiO_x/0D-MoO₂ nanocomposites with the different amount of MoO₂ [69]

Copyright 2020, The Royal Society of Chemistry.

3.1.4 多相复合结构设计 多相复合材料能够结合多种改性策略的优势, 从而大幅度提升材料的电化学性能. 通常是在SiO_x/C复合材料的基础上再进行金属复合或金属氧化物复合, 既可利用碳材料的柔韧性优点. 又能结合金属或金属氧化物良好的导电性及优异的机械性能优势, 从而进一步提高材料的

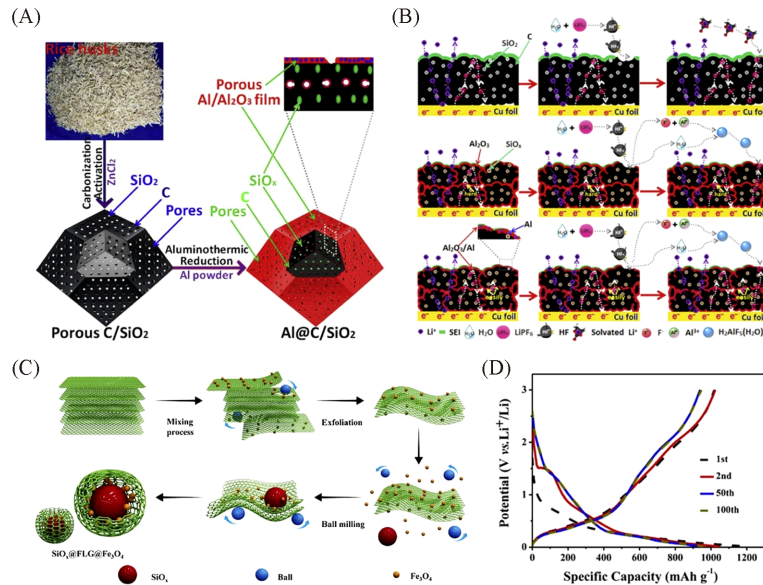


Fig. 7 Schematic of the process to prepare Al@C/SiO₂ composites(A), schematic illustration of the surface repair method for bare, Al₂O₃-coated, and porous Al/Al₂O₃-coated porous C/SiO₂ composites during the charge/discharge process(B) [70], schematic diagram showing the process to synthesize FLG(few-layered graphene)-wrapped and Fe₃O₄-pillared SiO_x composites(C), and the charge/discharge curves of SiO_x@Fe₃O₄@FLG composite electrode with different cycles(D) [71]

(A, B) Copyright 2019, Elsevier; (C, D) Copyright 2019, Elsevier.

性能. Cui 等^[70]使用高温固相法制备了 Al/Al₂O₃ 两相纳米网络覆盖的 C/SiO₂ 复合材料[图 7(A)和(B)]. Al/Al₂O₃ 两相纳米网络分布在多孔 C/SiO₂ 的表面以及孔内壁上, 能够有效地阻止过厚 SEI 的形成和循环过程中 HF 对电极材料的溶解, 从而显著提高多孔 C/SiO₂ 电极的初始效率和循环稳定性, 在 0.1 A/g 的电流密度下具有约 1385 mA·h/g 的可逆比容量和 80.47% 的高首效. Liao 等^[71]通过两步球磨法合成了蛋状的 SiO_x@Fe₃O₄@FLG 复合材料[图 7(C)和(D)]. SiO_x 颗粒被高柔性的石墨烯片层包裹, 原位形成的 Fe₃O₄ 纳米颗粒分布在 SiO_x 颗粒表面, 起到连接 SiO_x 材料和支撑石墨烯网络的作用, 并形成了大量中孔结构, 可有效缓冲活性材料的体积膨胀, 提高了整个电极的结构稳定性和导电性, 在 0.5 A/g 电流密度下, SiO_x@Fe₃O₄@FLG 具有 833.4 mA·h/g 的可逆容量, 首效可达到 84.9%.

利用金属氧化物在高温下与 SiO_x 预先形成硅酸盐可减少首次循环不可逆锂的损失. Zhang 等^[72]通过机械研磨、喷雾干燥、热处理和碳涂层制备了新型的碳包覆 C-SiO-MgSiO₃-Si 二次粒子[图 8(A)~(C)]. MgO 和 SiO 形成的 MgSiO₃ 消耗了 SiO 材料中的非晶 SiO₂, 有效地减少了锂和 SiO₂ 之间的副反应, 同时惰性 MgSiO₃ 的缓冲作用和材料超微粒的介孔结构可以有效地容纳 SiO 的体积膨胀, 从而提高循环稳定性, 所制备的 C-SiO-MgSiO₃-Si 复合材料具有 78.3% 的高首效.

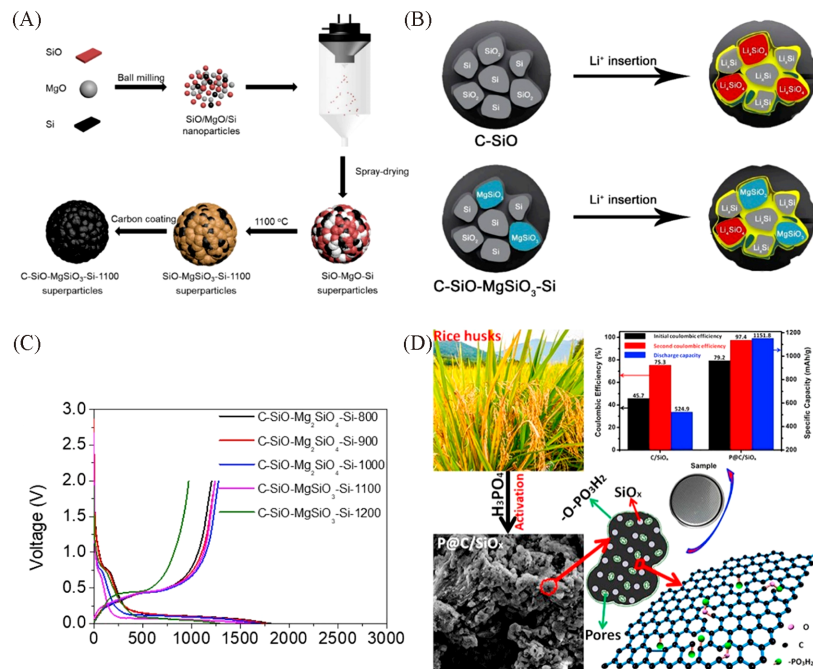


Fig. 8 Schematic of the synthesis process of C-SiO-MgSiO₃-Si superparticles(A), schematic showing the lithiation of C-SiO and C-SiO-MgSiO₃-Si superparticles(B), the charge/discharge profiles of C-SiO-Mg₂SiO₄-Si and C-SiO-MgSiO₃-Si superparticles for the first cycle(C)^[72], schematic illustration for the preparation process of P@C/SiO_x composites and the electrochemical properties(D)^[73]

(A—C) Copyright 2019, Elsevier. (D) Copyright 2020, Elsevier.

此外, 在 C/SiO_x 的碳骨架外引入化学基团可形成杂原子掺杂的 C/SiO_x, 进一步提高材料的首效. Zhang 等^[73]通过简单的磷酸活化工艺将—CO—PO₃H₂ 基团引入到 C/SiO_x 材料[图 8(D)]. 所制备的 P@C/SiO_x 复合材料上的—CO—PO₃H₂ 基团在首次循环中与电解液反应生成—CO—PO₃H₂, 形成类 SEI 薄层, 从而有效防止后期形成更厚的 SEI, 减少不可逆锂的消耗. P@C/SiO_x 复合材料表现出优异的电化学性能, 在电流密度为 0.1 A/g 时具有 79.2% 的高首效.

将 SiO_x 与其它材料进行复合能够弥补其固有电导率低的缺点, 且能够改善 SiO_x 的体积膨胀效应, 从而提高 SiO_x 负极的首效和长循环性能. 但是材料在首次锂化过程中 SEI 的形成和副反应的发生造成不可逆锂的消耗问题无法完全避免. 如表 1 所示, 通过结构设计对电池的首效提高程度十分有限.

Table 1 Methods for structural design to improve ICE of SiO_x anode

Year	Material	ICE (%)	Reversible capacity/ (mA·h·g ⁻¹)	Current density/ (A·g ⁻¹)	Electrolyte system	Binder	Ref.
2007	SiO _x -C	76	800	0.1	1 mol/L LiPF ₆ in EC/ DEC	PVDF	[57]
2017	cnSi/SiO _x @C _y	85.53	2200	1	1 mol/L LiPF ₆ in EC/DEC/DMC+15%FEC	Sodium alginate	[58]
2017	SiO _x /C/ Ni	76.3	1200	0.2	1 mol/L LiPF ₆ in EC/DEC/DMC+5%FEC	No	[59]
2018	SiO _x @G	69	1275	0.1	1 mol/L LiPF ₆ in EC/DEC/DMC+5%FEC	CMC/SBR	[60]
2019	SiO@CNTs/C	60.6	821.7	1	1 mol/L LiPF ₆ in EC/DEC+5%FEC	CMC	[61]
2021	SiO _x @CNTs/C	88	902	1	1 mol/L LiPF ₆ in EC/DEC/EMC+FEC	CMC	[62]
2010	SiAl _{0.2} O	67.4	1510	0.06	1 mol/L LiPF ₆ in EC/DEC/EMC	PAI	[63]
2018	Sn ₂ Fe@SiO _x	78	849	0.2	1 mol/L LiPF ₆ in EC/DEC+5%FEC	CMC	[65]
2012	TiO ₂ -coated SiO	72	1000	0.2	1 mol/L LiPF ₆ in EC/DEC/EMC+10%FEC	PAI	[66]
2013	SiO/Fe ₂ O ₃	68	1893	0.16	1 mol/L LiPF ₆ in EC/DEC/DMC	CMC	[67]
2020	2DSiO _x /OD-MoO ₂	55.7	1051.6	0.2	1 mol/L LiPF ₆ in EC/EMC+2%FEC	PAA	[69]
2019	Al@C/SiO ₂	80.47	1385	0.1	1 mol/L LiPF ₆ in EC/DMC	PVDF	[70]
2019	SiO _x @Fe ₃ O ₄ @FLG	84.90	833.4	0.5	1 mol/L LiPF ₆ in EC/DEC/DMC+10%FEC	PVDF	[71]
2019	C-SiO-MgSiO ₃ -Si	78.3	1608	0.15	1 mol/L LiPF ₆ in EC/DEC	PVDF	[72]
2020	P@C/SiO	79.2	1151.8	0.1	1 mol/L LiPF ₆ in EC/DEC/EMC	PVDF	[73]

EC: ethylene carbonate; DMC: dimethyl carbonate; DEC: diethyl carbonate; FEC: fluoroethylene carbonate; EMC: ethyl methyl carbonate; PVDF: poly(vinylidene fluoride); CMC/SBR: carboxyl methyl cellulose/styrene butadiene rubber; PAI: polyamide-imide; PAA: polyacrylic acid.

3.2 SiO_x负极预锂化

预锂化就是在电池组装之前对材料进行补锂,以弥补首次充放电的不可逆损耗.对于SiO_x负极,目前的预锂化方式主要包含锂化添加剂法、自放电预锂化法、电化学预锂化法和化学预锂化法(表2).

Table 2 Various prelithiation methods

Method	Material	Introduction	ICE of full cell (%)	Matched cathode	Ref.
Prelithiation additive	SiO	SLMP was directly sprayed on the surface of the electrode	89.77	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	[77]
	SiO	SLMP was dispersed in xylene solvent and then coated on the surface of the electrode	88.12	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	[80]
	SiO _x	SiO _x and molten lithium are thermally alloyed to form Li _x Si/Li ₂ O composite for prelithiation	94	LiFePO ₄	[82]
Self-discharge prelithiation	SiO _x	Inserting a resistance buffer layer (RBL) between SiO _x anode and Li foil to regulate the rate and degree of prelithiation	87	NCM622	[84]
Electrochemical prelithiation	c-SiO _x	Assembling a temporary battery and introduce a rheostat in the external circuit to control the prelithiation rate	85.34	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	[85]
Chemical prelithiation	SiO _x	Employing molecularly engineered BP derivatives to adjust the reduction potential of Li-arene (LAC) below 0.2 V drives active Li accommodation in SiO _x anodes	86	NCM523	[88]
	SiO _x /C	Controllable LiBp complex solution prelithiation and high-temperature calcination process were combined to pregenerate Li _x SiO _y in the interior of SiO _x /C	86	NCM811	[89]

3.2.1 预锂化添加剂法 稳定的锂金属粉末(Stable lithium metal powder, SLMP)、Li_xSi粉、Li_xGe粉都是常用的负极预锂化添加剂.通过将预锂化添加剂对负极表面进行涂覆或在负极浆料制备过程中添加都能够实现SiO_x负极预锂化.其中,美国FMC公司生产的SLMP近年来被广泛应用于SiO_x负极的预锂化,得益于SLMP外层碳酸锂的包覆,使SLMP能够在空气中稳定;碳酸锂外壳含量仅占整体2%~5%

(质量分数), 意味着几乎全部粉末都能用来补偿首次循环中不可逆的锂消耗, 提升了锂离子电池的电化学性能^[74,75].

Xiang等^[76]采用喷涂的方法将SLMP喷到铂板上, 利用TEM实时观测单个SLMP对机械和电信号的响应, 最终测得SLMP核壳结构的破裂平均压力为15 MPa; Li_2CO_3 壳的电导率为 10^{-6} S/cm. 此后, Zhao等^[77]将压力活化的方法引入SiO负极[图9(A)~(E)]. 通过计算将一定量的SLMP直接喷涂在极片上, 辊压过程破碎了SLMP的碳酸锂外壳, 使内层活性锂和SiO电接触, 在电解液的环境下, SiO表面预先形成SEI, SEM照片显示SLMP在电解液加入到活化的SiO材料12 h后消失, 表明预锂化的成功. 使用预锂化后的SiO负极与NMC正极($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)组装全电池, 结果显示, NMC/SiO全电池的首效从48.45%增加到89.77%, 大幅提升了SiO/NMC全电池的能量密度.

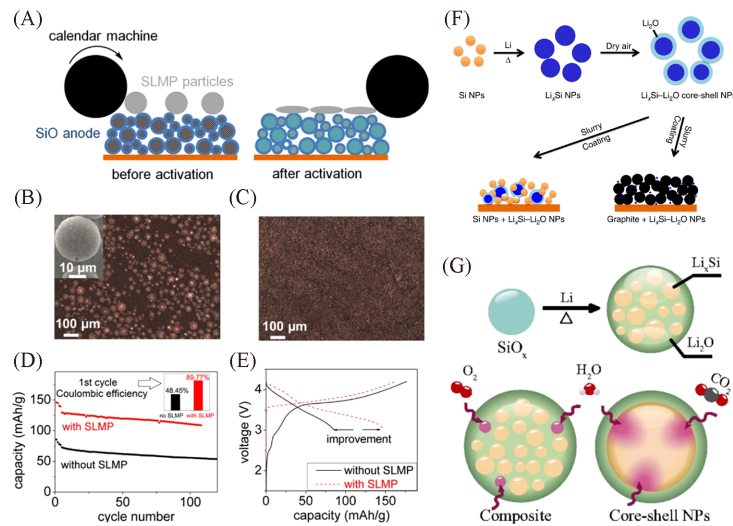


Fig. 9 Schematics illustration showing SLMP particles loaded on the SiO anode(A), SEM image of SLMP particles loaded on the SiO electrode before activation(B), SEM image of SiO electrode surface after adding the electrolyte to the SiO electrode with activated SLMP for 12 h(C), cycle performance(D) and first cycle voltage curves(E) of SiO/NMC full cell with or without the SLMP^[77], schematic of Si NPs react with melted Li to form Li_3Si NPs(F)^[81], comparison of different behaviors of $\text{Li}_3\text{Si}/\text{Li}_2\text{O}$ core shell NPs and $\text{Li}_3\text{Si}/\text{Li}_2\text{O}$ composite at the ambient condition(G)^[82]

(A—E) Copyright 2014, American Chemical Society; (F) Copyright 2014, Springer Nature; (G) Copyright 2016, National Academy of Science.

采用喷涂法时常需要添加表面活性剂来改善SLMP的分散性, 可能会发生副反应影响电池的性能^[78], 所以可将SLMP预先分散在溶液中, 再进行对极片的涂覆从而进行预锂化. 但由于SLMP不易分散于二甲基甲酰胺(DMF)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)等常规溶剂中, 而易分散在己烷和甲苯等^[79]非极性溶剂中, 这就需要使用与非极性溶剂兼容的黏结剂. Ai等^[80]发现二甲苯黏度相比甲苯更高, 将二甲苯作为溶剂更有利于SLMP的均匀分散; 此外, 还对比了丁苯橡胶和聚苯乙烯两种黏结剂的分散性能, 发现采用含0.5%(质量分数)丁苯橡胶和0.5%(质量分数)聚苯乙烯的二甲苯溶液对SLMP的分散效果最佳. 利用该方案采用刮涂法在SiO极片表面可形成均匀的SLMP涂层, 所组成的SiO/NMC全电池的首效从56.78%提升至88.12%.

Li_3Si 粉也是一种常用预锂化添加剂, 可以采用球磨手段或将Si粉和熔融Li反应获得. Zhao等^[81]在氩气气氛手套箱中, 将摩尔比为1:4.4的Si纳米颗粒和锂箔在200 °C下加热搅拌6 h形成 Li_3Si 合金[图9(F)]. 由于手套箱中微量氧气的存在, Li_3Si 表面会形成致密的 Li_2O 钝化层, 获得核-壳结构的 $\text{Li}_3\text{Si}-\text{Li}_2\text{O}$ 颗粒, 可防止 Li_3Si 进一步被氧化. 但是 Li_3Si 和NMP、碳酸二乙酯不兼容, 两者匹配时仅表现出300 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的容量; 而在1, 3-二氧戊环以及甲苯中能够释放1200~1400 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的高比容量. 将质量比为50:15:20:15的硅纳米颗粒、 $\text{Li}_3\text{Si}-\text{Li}_2\text{O}$ 颗粒、炭黑、PVDF混合制备负极, 首效可以从76%提高到94%.

由于 Li_2O 包覆层仅能保护 Li_xSi 合金不被氧化,而不能在潮湿空气中保持稳定. Zhao等^[82]又采用 SiO_x 和熔融Li进行热合金化,制备了 $\text{Li}_x\text{Si}/\text{Li}_2\text{O}$ 复合物[图9(G)]. Li_xSi 可均匀嵌入到稳定的 Li_2O 基体中,相比之前核-壳结构的 $\text{Li}_x\text{Si}-\text{Li}_2\text{O}$ 颗粒,该方法在高温下形成的 Li_2O 的结晶度更高;并且 Li_xSi 和 Li_2O 的接触面积增大,因而能够在环境空气(相对湿度为40%)中稳定存在. 采用 $\text{Li}_x\text{Si}/\text{Li}_2\text{O}$ 复合物对 SiO_x 进行预锂化,其首效可提高至接近100%.

3.2.2 自放电预锂化法 SLMP预锂化方法具有简单易操作的优点,但是SLMP昂贵的价格限制了其商业化应用,而锂箔价格相对SLMP造价便宜. 自放电预锂化通过在电解液环境下将制备好的电极和锂箔接触形成短路,进而使电解液在电极发生还原表面预先形成SEI.

Liu等^[83]提出一种简易的通过自放电机制预锂化硅纳米线(SiNW)负极的方法[图10(A)~(C)]. 将生长在不锈钢基底上的硅纳米线附着到一块锂金属箔上,并向层间滴加电解液,施加压力使硅纳米线和锂箔之间电短路,硅纳米线和锂在电解液中自发进行热力学反应开始预锂化. 经过20 min的预锂化,硅纳米线取得了 $2000 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量. 对比预锂化前后硅纳米线的SEM照片,结果显示,预锂化后硅纳米线尺寸有所增大,但结构依然保持完整. 这种直接接触进行短路预锂化的方法具有操作效率高和简单等优点,但这种方法缺乏对锂化速率和程度的精确控制. Meng等^[84]通过在 SiO_x 和锂箔间插入电阻缓冲层来调节锂化速率和程度,电阻缓冲层的多孔结构和高电导率有利于 Li^+ 的转移和电子的传递,且缓冲层的柔软特性使锂箔和负极能够非常紧密地接触,从而使 SiO_x 锂化能够均匀可控[图10(D)~(G)]. 预锂化后的 SiO_x 负极半电池中首效从79%提高至89%, NCM622// SiO_x 全电池首效从68%提高至87%.

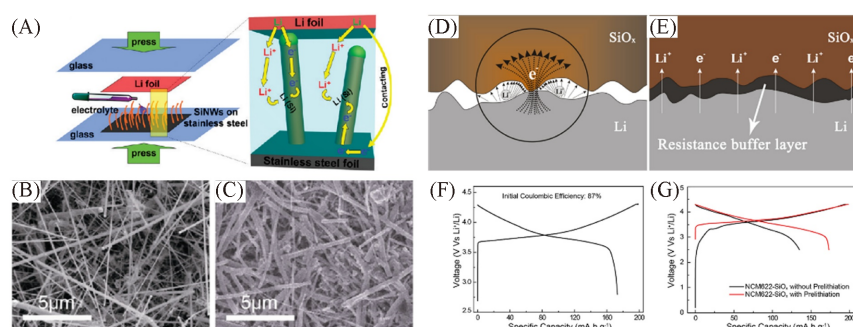


Fig. 10 Schematic illustration of the prelithiation of SiNWs on stainless steel(SS) foil and the Li^+ and internal electron pathways during the prelithiation(A), SEM images of SiNWs before(B) and after 10 min(C) prelithiation^[83], schematic of Li^+ and electron transfer in the direct contact prelithiation process(D) and resistance buffer layer regulated prelithiation process(E), the initial discharge/charge profiles of the NCM622-Li half-cell(F), and the initial discharge/charge profiles of NCM622- SiO_x full cell with and without prelithiation(G)^[84]

(A—C) Copyright 2011, American Chemical Society; (D—G) Copyright 2019, American Chemical Society.

3.2.3 电化学预锂化法 电化学预锂化是将锂片和负组组装成临时半电池,通过控制电流和截止电压对预锂化速率和终点进行精准控制. Kim等^[85]将碳包覆的 SiO_x (c- SiO_x)负极和锂箔组装成半电池,在外部电路中引入一个变阻器控制电流从而控制预锂化的速率,通过监控预锂化过程中的电池电压来控制预锂化的终点[图11(A)~(F)]. 在保持电路外部电阻为 100Ω 的情况下,40 min后电池的开路电压降低为 0.31 V ,略低于Li-Si合金($\text{Li}_{0.71}\text{Si}$)的形成电压(0.34 V),此时首效由73.6%增加至107.9%,说明短路时间过长不仅预先形成了SEI,还发生了 SiO_x 主体嵌锂现象;当将预锂化时间调整为30 min,此时电池开路电压为 0.38 V ,说明30 min的预锂化时间可以保证SEI膜的形成,也不会过度预锂化导致锂枝晶生长的可能. 预锂化30 min后的 SiO_x 负极的首效提高至94.9%,并且和高镍正极匹配的全电池也具有十分优异的电化学性能.

3.2.4 化学预锂化法 化学预锂化是一种在电池组装步骤之前采用含锂有机溶液对负极材料预处理的方法. 有机锂氧化还原电位较低,可以和负极材料反应形成含锂负极材料,从而提高负极材料的首

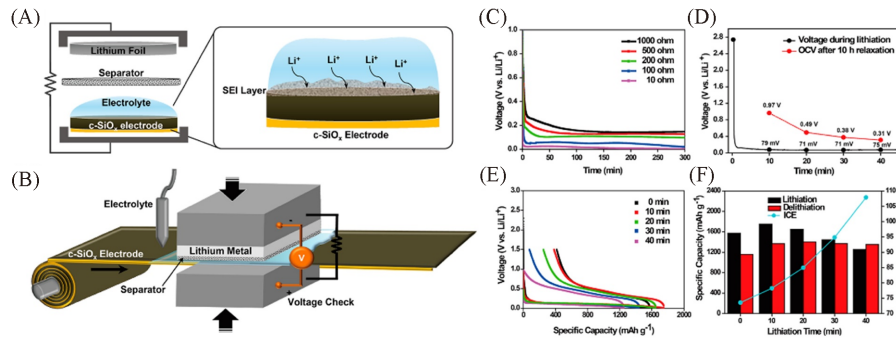


Fig. 11 Schematic diagrams showing the prelithiation process of c-SiO_x electrode(A) and its scalable roll-to-roll process scheme(B), lithiation voltage profiles of the external circuit containing different resistances(C), voltage profile during the external shorting with 100 Ω incorporated in the external circuit and open circuit voltages(OCVs) after 10 h of relaxation at different prelithiation points(D), the initial discharge/charge profiles of c-SiO_x with different prelithiation durations(E), the specific capacity and ICE after different prelithiation times(F)^[85]

Copyright 2016, American Chemical Society.

效. Scott 等^[86]首次利用正丁基锂对炭黑电极进行化学预处理. 通过 SEM 发现炭黑表面形成了类 SEI 膜, 处理后的炭黑电极不可逆容量有所降低, 材料首效有所提升. Tabuchi 等^[87]利用萘的亲电子性质, 将其和金属锂溶于丁基甲醚中配制成有机锂的混合溶液, 将 SiO_x 电极在有机锂溶液中进行反应, 通过控制预锂化的时间得到预锂化程度不同的电极, 反应时间为 48 h, 首次脱锂容量可以达到材料的理论值.

由于常见的联苯衍生物(LAC)的氧化还原电位高于 Si 基负极 (~0.2 V), 只能预先形成 SEI 膜但不能锂化 Si/SiO_x 负极. 近期, Jang 等^[88]利用分子定制的锂-芳烃配合物对 SiO_x 进行预锂化[图 12(A)和

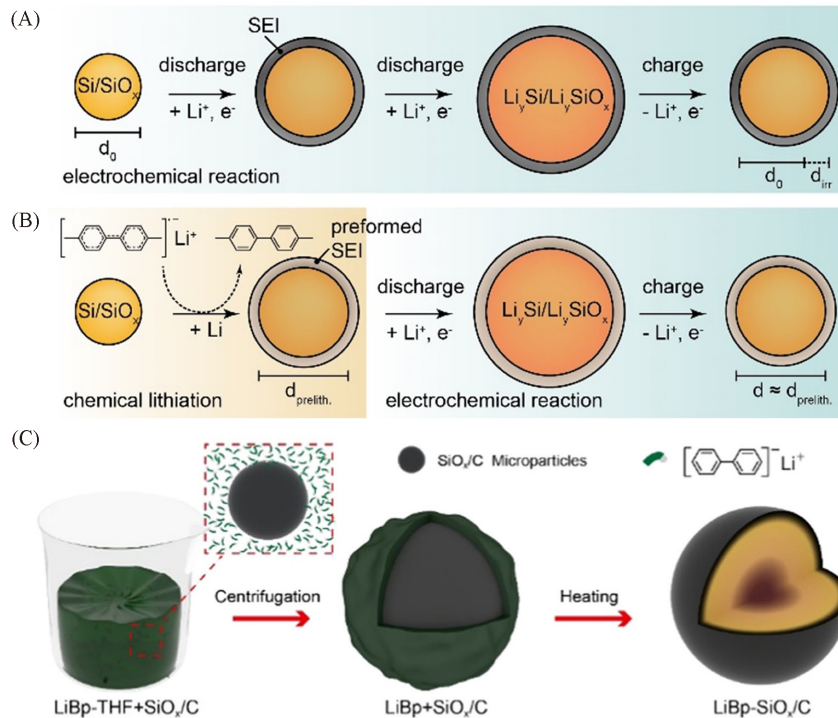


Fig. 12 Lithiation/delithiation of pristine Si/SiO_x during the initial electrochemical cycle accompanied with SEI formation and irreversible lithium trapping(A), lithiation/delithiation of pre-lithiated Si/SiO_x using Li-arene complex beforehand with volume expansion and active lithium loss prior to cell assembly(B)^[88], schematic of the prelithiation of LiBp-SiO_x/C(C)^[89]

(A, B) Copyright 2020, Wiley-VCH. (C) Copyright 2020, American Chemical Society.

(B)]. 通过向苯环中引入给电子的甲基, 升高的最低未占据分子轨道能将LAC的氧化还原电势降低至0.13 V, 使其低于 SiO_x 的氧化还原电势, 从而可触发活性Li嵌入 SiO_x , 使初始CE提高到100%以上.

化学预锂化还可和高温煅烧手段相结合进一步提高预锂化的均匀性, Yang等^[89]开发了预生成 Li_xSiO_y 的化学预锂化策略, 提高了 SiO_x/C 的首效[图12(C)]. 通过锂-联苯(Li-Bp)溶液可控预锂化和高温煅烧工艺相结合, 实现了 Li_xSiO_y 在 SiO_x 材料中的均匀分布, 保持了材料结构的完整性并减少了锂的不可逆消耗. 预锂化后LiBp- SiO_x/C 负极在半电池中的首效为90%, 与NCM811正极匹配的全电池首效为86%, 能量密度达到301 W·h/kg, 并且具有出色的循环稳定性, 展示出十分广阔的实际应用前景.

3.3 其它电池组分的改性

除了对 SiO_x 材料本身进行复合改性和预锂化外, 也可通过对电池的其它组分进行改性, 如通过黏结剂、导电剂、电解液、正极等改性, 均能有效提高 SiO_x 负极的首效. 此处重点对黏结剂和电解液改性这两个策略进行论述.

3.3.1 黏结剂改性 黏结剂虽然占电极的比例很小, 却起着十分重要的作用^[90,91]. SiO_x 负极的体积膨胀效应易导致活性物质粉碎, 甚至从集流体脱落失去电接触, 造成电极结构坍塌, 合适的黏结剂可以有效保持电极结构的完整性. 对于 SiO_x 电极而言, 常用的黏结剂包括羧甲基纤维素(CMC)^[92,93]、聚丙烯酸(PAA)^[94,95]、聚酰胺酰亚胺^[36,96]、海藻酸盐^[97]、聚偏氟乙烯(PVDF)^[82,98,99]. Komaba等^[100]研究了PAA、羧甲基纤维素钠(CMCNa)、聚乙烯醇(PVA)和PVDF黏合剂对 SiO_x 长循环稳定性的影响. PAA黏合剂表现出最优的循环稳定性, 这是由于—COOH基团与 SiO_x 表面的Si—OH存在强相互连接, 在SiO表面形成均匀的无定性PAA涂层, 有效地抑制了SiO颗粒的破裂, 并抑制了电接触的损失. Guerfi等^[101]研究了PVDF、CMC/SBR、聚酰胺对于 SiO_x/C 负极的影响, 发现在改善首效方面: CMC/SBR > 聚酰胺 > PVDF; 而首次可逆容量方面聚酰胺 > CMC/SBR > PVDF. Zhao等^[102]研究了CMC/CG(瓜尔胶)二元复合黏结剂, 发现单独使用CMC作为黏结剂时, SiO_x /石墨电极具有最高的首效和倍率性能, 而CMC和CG以摩尔比9:1混合时, 电极表现出最佳的循环性能.

3.3.2 电解液改性 作为电池的重要组成部分, 电解液起着在正、负极间传输离子以及传导电流的作用^[103]. 在 SiO_x 负极的首次充电过程中电解质溶液的还原分解会导致SEI膜的生长, 不同的电解液以及添加剂将决定SEI层的成分、致密性、SEI膜和稳定性等性质.

Choi等^[104]探究了氟代碳酸亚乙酯(FEC)对Li/Si薄膜电池电化学性能的影响. 在1.3 mol/L LiPF_6 的EC/DEC(体积比3:7)的基础电解液中添加3%(质量分数)FEC添加剂, 电池的首效从87.8%提高到88.7%. 经过80次循环, 放电容量保持率从67.9%显著提高到88.5%. 这是由于添加FEC添加剂后产生的SEI相对未添加的更为光滑且致密, 减少了暴露于电解质中的总表面积, 从而有效抑制了副反应. 通过XPS分析, 可确定具有FEC添加剂的电极形成了如LiF和—Si—F化合物等更稳定的SEI成分. 此外, Chen等^[105]将常用在石墨电极的电解液添加剂碳酸亚乙酯(VC)用于硅负极, 发现添加VC的 SiO_x 的XPS峰强度更高, 说明了其对 SiO_x 具有稳定作用. SiO_x 实际上是被 SiO_x 基质包围的硅纳米晶, 所以, 近年来, FEC, VC或FEC和VC的组合也常用于 SiO_x 负极的研究工作中. Nguyen等^[106]研究了三(2-甲氧基乙氧基)乙烯基硅烷(TMVS)作为电解液添加剂, 在电极表面构建了硅氧烷网络, 保护了 SiO_x 免受HF的腐蚀, 并增加了电极的机械强度, 提高了 SiO_x 的电化学性能.

目前, 针对 SiO_x 的黏结剂和电解液的研究依然较少, 虽然有少量新型电解液和黏结剂的报道, 但更多研究仍采用传统电解液和黏结剂也有良好的性能表现, 可能是因为 SiO_x 的多相结构较为复杂, 并且新型电解液以及黏结剂是否优越也取决于 SiO_x 的歧化程度、纳米结构以及表面修饰, 改善机理难以清楚地阐释. 但对于 SiO_x 负极, 通过黏结剂和电解液改性对于薄而致密的SEI的形成以及活性材料的充分利用都十分重要, 需要进一步关注.

4 总结与展望

作为下一代锂离子电池负极的重要候选材料, SiO_x 因其高比容量、低嵌锂电位, 以及相对Si负极

的低体积膨胀效应而备受关注,但低首效的缺点极大地制约了其大规模商业应用.过去几十年,对于 SiO_x 结构和嵌锂机理的认识不断加深;在这些模型和理论的基础上, SiO_x 首效低的原因也逐渐明晰,主要包括电池首次循环中不可逆氧化物和硅酸盐的形成、SEI膜的形成以及体积膨胀和固有电导率低导致的不完全可逆反应.为提高 SiO_x 的首效,研究者提出了多种有成效的策略.

从 SiO_x 材料结构设计出发,设计新型的结构从而提高材料本身导电性、降低材料的比表面积以及抑制副反应的发生,减少不可逆的锂消耗.通过结构的设计改性能够改善 SiO_x 自身固有电导率低、体积膨胀效应的问题,碳包覆、金属掺杂等策略都能为 SiO_x 提供良好的锂离子传输路径,促进可逆反应的进行,有助于提高 SiO_x 材料的首效,但是距离商业化标准还有一定距离.

向 SiO_x 材料引入额外的锂源对其进行预锂化操作,弥补首次不可逆锂的损失.预锂化能够让 SiO_x 负极的首效得到进一步的提高.预锂化添加剂法具有简单有效的优点,但是SLMP的成本较高,而且在碳酸锂外壳破裂后,会原位造成体积塌陷,一定程度上影响电池的长循环性能;直接接触法和电化学预锂化成本相对较低,锂箔的高反应活性决定其必须在无水、无氧环境下进行,限制了其大规模应用;化学预锂化采用简单的液相反应进行预锂化是一种操作简单且可扩展的过程,但同样对环境有较高的要求,规模化仍需解决相关工程问题.考虑到上述方法的优缺点,所以应该根据实际生产的需求来选择正确的预锂化技术.

可通过优化其它电池组分,如黏结剂或电解液成分进行优化,从而提供良好的电化学反应环境以及形成薄而致密的SEI,以提高 SiO_x 材料的首效.

综上所述,未来 SiO_x 负极的探索应集中于结构和电池系统设计上,为确保全电池能表现出足够高的库伦效率,可以下方面开展进一步研究.

寻找低成本的 SiO_x 复合材料制备方法.具有纳米结构的 SiO_x 展现出较好的电化学性能,但纳米结构 SiO_x 的制备成本较高,不适合工业生产,所以未来可集中于低成本制备微米尺寸的 SiO_x 复合材料.第二相的加入可以改善 SiO_x 材料的低电子导电性,同时减缓体积膨胀效应产生的负面效应.由于碳材料成本低廉、导电性好、化学性质稳定,将 SiO_x 和碳材料进行复合是目前研究和应用最广泛的方法.碳包覆可减小材料比表面积进而提高首效,但是通常会牺牲大量的活性位点,损失一定的锂存储容量,因此,优化改性方法是提高 SiO_x 性能的关键.此外,由于不同材料的协同作用,将 SiO_x 和其它材料进行复合或者多种改性方法的组合具有很好的效果.但随着额外改性步骤的引入,不可避免会增加材料的制造成本,研究人员需要在先进方法与低成本间寻找最佳的平衡点.

研究简单有效且与工业化生产相兼容的预锂化技术. SiO_x 负极在实际应用时预锂化操作是必不可少的, SiO_x 的补锂方法众多,但大多存在复杂的工艺过程,如电化学法需要额外组装 SiO_x 负极和临时半电池、化学预锂化也需要额外的溶剂清洗过程,实现工业化规模有很大的难度.预锂化添加剂法可以在负极材料涂覆或在负极浆料制备中直接加入,不需要大幅度更改电池的制造工艺,相比其它方法更适合量产.如果能够解决预锂化添加剂的成本和环境稳定性问题将具有很大的商业潜力.除直接针对负极的预锂化,正极补锂也是提高 SiO_x 首效的重要策略.正极补锂添加剂(一般具有首次充电容量高、但可逆容量低的特点)可在制作电极时可以直接加入浆料中,补偿 SiO_x 负极在首次充放电过程中不可逆锂损失,其具有工艺简单、安全性高的优点,因此探索可以实际应用的正极补锂添加剂是提高硅氧负极首效的另一种关键策略,具有重要的研究意义.

开发与 SiO_x 负极匹配的电解液和黏结剂等.循环过程中 SiO_x 材料体积膨胀效应会导致电极结构坍塌和SEI膜破裂,探索新型的黏结剂和电解液添加剂对于保持电极结构和形成良好的SEI膜具有重要价值,也是提高 SiO_x 负极首效不可忽视的重要辅助策略.作为下一代高能量密度负极材料, SiO_x 负极得到了学术界和产业界的广泛关注,在当前科学理论和表征技术日益成熟的推动下, SiO_x 负极的改性研究取得了重大突破. SiO_x 负极将会在锂电池市场中扮演越来越重要的角色.

参 考 文 献

- [1] Cano Z. P., Banham D., Ye S., Hintennach A., Lu J., Fowler M., Chen Z., *Nat. Energy*, 2018, 3(4), 279—289

- [2] Lu J., Chen Z. H., Ma Z. F., Pan F., Curtiss L. A., Amine K., *Nat. Nanotechnol.*, **2016**, *11*(12), 1031—1038
- [3] Janek J., Zeier W. G., *Nat. Energy*, **2016**, *1*(9), 16141—16144
- [4] Li P., Hwang J. Y., Sun Y. K., *ACS Nano*, **2019**, *13*(2), 2624—2633
- [5] Cheng X. B., Zhang R., Zhao C. Z., Zhang Q., *Chem. Rev.*, **2017**, *117*(15), 10403—10473
- [6] Maier J., *Nat. Mater.*, **2005**, *4*(11), 805—815
- [7] Dimov N., Kugino S., Yoshio M., *Electrochim. Acta*, **2003**, *48*(11), 1579—1587
- [8] Chae S., Choi S. H., Kim N., Sung J., Cho J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*(1), 110—135
- [9] Ashuri M., He Q., Shaw L. L., *Nanoscale*, **2016**, *8*(1), 74—103
- [10] Casimir A., Zhang H., Ogoke O., Amine J. C., Lu J., Wu G., *Nano Energy*, **2016**, *27*, 359—376
- [11] Cao C., Abate I. I., Sivonxay E., Shyam B., Jia C., Moritz B., Devereaux T. P., Persson K. A., Steinrück H. G., Toney M. F., *Joule*, **2019**, *3*(3), 762—781
- [12] Liu Z., Zhao Y., He R., Luo W., Meng J., Yu Q., Zhao D., Zhou L., Mai L., *Energy Storage Mater.*, **2019**, *19*, 299—305
- [13] Zhang L., Zhang L., Zhang J., Hao W., Zheng H., *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*(30), 15432—15443
- [14] Zhang Q., Chen H., Luo L., Zhao B., Luo H., Han X., Wang J., Wang C., Yang Y., Zhu T., Liu M., *Energy Environ. Sci.*, **2018**, *11*(3), 669—681
- [15] Yoshio M., Tsumura T., Dimov N., *J. Power Sources*, **2005**, *146*(1/2), 10—14
- [16] Wu H., Cui Y., *Nano Today*, **2012**, *7*(5), 414—429
- [17] Szezech J. R., Jin S., *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*(1), 56—72
- [18] Lee J. K., Oh C., Kim N., Hwang J. Y., Sun Y. K., *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*(15), 5366—5384
- [19] Li J. Y., Xu Q., Li G., Yin Y. X., Wan L. J., Guo Y. G., *Mater. Chem. Front.*, **2017**, *1*(9), 1691—1708
- [20] Kwon T. W., Choi J. W., Coskun A., *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*(6), 2145—2164
- [21] Chen T., Wu J., Zhang Q., Su X., *J. Power Sources*, **2017**, *363*, 126—144
- [22] Liu Z., Yu Q., Zhao Y., He R., Xu M., Feng S., Li S., Zhou L., Mai L., *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, *48*(1), 285—309
- [23] Schnurre S. M., Gröbner J., Schmid-Fetzer R., *J. Non-Cryst. Solids*, **2004**, *336*(1), 1—25
- [24] AlKaabi K., Prasad D. L., Kroll P., Asheroft N. W., Hoffmann R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*(9), 3410—3423
- [25] Philipp H. R., *J. Phys. Chem. Solids*, **1971**, *32*(8), 1935—1945
- [26] Philipp H. R., *J. Non-Cryst. Solids*, **1972**, *8—10*, 627—632
- [27] Brady G. W., *J. Phys. Chem.*, **1959**, *63*(7), 1119—1120
- [28] Temkin R. J., *J. Non-Cryst. Solids*, **1975**, *17*(2), 215—230
- [29] Fuglein E., Schubert U., *Chem. Mater.*, **1999**, *11*(4), 865—866
- [30] Hohl A., Wieder T., van Aken P. A., Weirich T. E., Denninger G., Vidal M., Oswald S., Deneke C., Mayer J., Fuess H., *J. Non-Cryst. Solids*, **2003**, *320*(1—3), 255—280
- [31] Schulmeister K., Mader W., *J. Non-Cryst. Solids*, **2003**, *320*(1—3), 143—150
- [32] Hirata A., Kohara S., Asada T., Arao M., Yogi C., Imai H., Tan Y., Fujita T., Chen M., *Nat. Commun.*, **2016**, *7*, 11591
- [33] Miyachi M., Yamamoto H., Kawai H., Ohta T., Shirakata M., *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, *152*(10), A2089—A2091
- [34] Yamada M., Inaba A., Ueda A., Matsumoto K., Iwasaki T., Ohzuku T., *J. Electrochem. Soc.*, **2012**, *159*(10), A1630—A1635
- [35] Yamamura H., Nobuhara K., Nakanishi S., Iba H., Okada S., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2011**, *119*(1395), 855—860
- [36] Yu B. C., Hwa Y., Park C. M., Sohn H. J., *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*(15), 4820—4825
- [37] Yu B. C., Hwa Y., Kim J. H., Sohn H. J., *Electrochim. Acta*, **2014**, *117*, 426—430
- [38] Jung S. C., Kim H. J., Kim J. H., Han Y. K., *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *120*(2), 886—892
- [39] Yasuda K., Kashitani Y., Kizaki S., Takeshita K., Fujita T., Shimosaki S., *J. Power Sources*, **2016**, *329*, 462—472
- [40] Kim M. K., Jang B. Y., Lee J. S., Kim J. S., Nahm S., *J. Power Sources*, **2013**, *244*, 115—121
- [41] Xu K., *Chem. Rev.*, **2014**, *114*(23), 11503—11618
- [42] Philippe B., Dedryvère R., Allouche J., Lindgren F., Gorgoi M., Rensmo H., Gonbeau D., Edström K., *Chem. Mater.*, **2012**, *24*(6), 1107—1115
- [43] Radvanyi E., Porcher W., de Vito E., Montani A., Franger S., Jouanneau Si Larbi S., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*(32), 17142—17153
- [44] Han J., Chen G., Yan T., Liu H., Shi L., An Z., Zhang J., Zhang D., *Chem. Eng. J.*, **2018**, *347*, 273—279
- [45] Zhang F., Yang J., *Emergent Mater.*, **2020**, *3*(3), 369—380
- [46] Jiao M., Wang Y., Ye C., Wang C., Zhang W., Liang C., *J. Alloys Compd.*, **2020**, *842*, 155774
- [47] Li X., Sun X., Hu X., Fan F., Cai S., Zheng C., Stucky G. D., *Nano Energy*, **2020**, *77*, 105143
- [48] Zhang L., Hao W., Wang H., Zhang L., Feng X., Zhang Y., Chen W., Pang H., Zheng H., *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*(26), 7601—7611
- [49] Zhang J., Zhang L., Xue P., Zhang L., Zhang X., Hao W., Tian J., Shen M., Zheng H., *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*(15), 7810—7821
- [50] Zeng Y., Huang Y., Liu N., Wang X., Zhang Y., Guo Y., Wu H. H., Chen H., Tang X., Zhang Q., *J. Energy. Chem.*, **2021**, *54*, 727—735
- [51] Li Q., Chen D., Li K., Wang J., Zhao J., *Electrochim. Acta*, **2016**, *202*, 140—146
- [52] Yang Y., Li J., Chen D., Fu T., Sun D., Zhao J., *ChemElectroChem*, **2016**, *3*(5), 757—763

- [53] Zhang Y., Li K., Ji P., Chen D., Zeng J., Sun Y., Zhang P., Zhao J., *J. Mater. Sci.*, **2017**, 52(7), 3630—3641
- [54] Cao Z., Xia B., Xie X., Zhao J., *Electrochim. Acta*, **2019**, 313, 311—320
- [55] Xu Q., Sun J. K., Yin Y. X., Guo Y. G., *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28(8), 1705235
- [56] Kim J. H., Sohn H. J., Kim H., Jeong G., Choi W., *J. Power Sources*, **2007**, 170(2), 456—459
- [57] Wu Z. L., Ji S. B., Liu L. K., Xie T., Tan L., Tang H., Sun R. G., *Rare Met.*, **2021**, 40(5), 1110—1117
- [58] Zhuang X., Song P., Chen G., Shi L., Wu Y., Tao X., Liu H., Zhang D., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(34), 28464—28472
- [59] Xu Q., Sun J. K., Li G., Li J. Y., Yin Y. X., Guo Y. G., *Chem. Commun.*, **2017**, 53(89), 12080—12083
- [60] Xu Q., Sun J. K., Yu Z. L., Yin Y. X., Xin S., Yu S. H., Guo Y. G., *Adv. Mater.*, **2018**, 30(25), 1707430
- [61] Li J., Wang L., Liu F., Liu W., Luo C., Liao Y., Li X., Qu M., Wan Q., Peng G., *ChemistrySelect*, **2019**, 4(10), 2918—2925
- [62] Tian H., Tian H., Yang W., Zhang F., Yang W., Zhang Q., Wang Y., Liu J., Silva S. R. P., Liu H., Wang G., *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 2101796
- [63] Jeong G., Kim Y. U., Krachkovskiy S. A., Lee C. K., *Chem. Mater.*, **2010**, 22(19), 5570—5579
- [64] Miyachi M., Yamamoto H., Kawai H., *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, 154(4), A376—A380
- [65] Zhang H., Hu R., Liu Y., Cheng X., Liu J., Lu Z., Zeng M., Yang L., Liu J., Zhu M., *Energy Storage Mater.*, **2018**, 13, 257—266
- [66] Jeong G., Kim J. H., Kim Y. U., Kim Y. J., *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22(16), 7999—8004
- [67] Zhou M., Gordin M. L., Chen S., Xu T., Song J., Lv D., Wang D., *Electrochem. Commun.*, **2013**, 28, 79—82
- [68] Yamamura H., Nakanishi S., Iba H., *J. Power Sources*, **2013**, 232, 264—269
- [69] Kim S., Yoo H., Kim H., *RSC Adv.*, **2020**, 10(36), 21375—21381
- [70] Cui J., Yang J., Man J., Li S., Yin J., Ma L., He W., Sun J., Hu J., *Electrochim. Acta*, **2019**, 300, 470—481
- [71] Liao C., Wu S., *Chem. Eng. J.*, **2019**, 355, 805—814
- [72] Zhang Y., Guo G., Chen C., Jiao Y., Li T., Chen X., Yang Y., Yang D., Dong A., *J. Power Sources*, **2019**, 426, 116—123
- [73] Zhang H., Liu K., Liu Y., Lang Z., He W., Ma L., Man J., Jia G., Cui J., Sun J., *J. Power Sources*, **2020**, 447, 227400
- [74] Vaughney J. T., Liu G., Zhang J. G., *MRS Bull.*, **2014**, 39(5), 429—435
- [75] Jarvis C. R., Lain M. J., Yakovleva M. V., Gao Y., *J. Power Sources*, **2006**, 162(2), 800—802
- [76] Xiang B., Wang L., Liu G., Minor A. M., *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, 160(3), A415—A419
- [77] Zhao H., Wang Z., Lu P., Jiang M., Shi F., Song X., Zheng Z., Zhou X., Fu Y., Abdelbast G., Xiao X., Liu Z., Battaglia V. S., Zaghlib K., Liu G., *Nano Lett.*, **2014**, 14(11), 6704—6710
- [78] Cassel F., Chua D., Lane M., Yakovleva M., Gao Y., Au G., *ECS Trans.*, **2008**, 11, 157—166
- [79] Jarvis C. R., Lain M. J., Gao Y., Yakovleva M., *J. Power Sources*, **2005**, 146(1/2), 331—334
- [80] Ai G., Wang Z., Zhao H., Mao W., Fu Y., Yi R., Gao Y., Battaglia V., Wang D., Lopatin S., Liu G., *J. Power Sources*, **2016**, 309, 33—41
- [81] Zhao J., Lu Z., Liu N., Lee H. W., McDowell M. T., Cui Y., *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 5088
- [82] Zhao J., Lee H. W., Sun J., Yan K., Liu Y., Liu W., Lu Z., Lin D., Zhou G., Cui Y., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2016**, 113(27), 7408—7413
- [83] Liu N., Hu L., McDowell M. T., Jackson A., Cui Y., *ACS Nano*, **2011**, 5(8), 6487—6493
- [84] Meng Q., Li G., Yue J., Xu Q., Yin Y. X., Guo Y. G., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(35), 32062—32068
- [85] Kim H. J., Choi S., Lee S. J., Seo M. W., Lee J. G., Deniz E., Lee Y. J., Kim E. K., Choi J. W., *Nano Lett.*, **2016**, 16(1), 282—288
- [86] Scott M. G., Whitehead A. H., Owen J. R., *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, 145(5), 1506—1510
- [87] Tabuchi T., Yasuda H., Yamachi M., *J. Power Sources*, **2005**, 146(1/2), 507—509
- [88] Jang J., Kang I., Choi J., Jeong H., Yi K. W., Hong J., Lee M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(34), 14473—14480
- [89] Yang M. Y., Li G., Zhang J., Tian Y. F., Yin Y. X., Zhang C. J., Jiang K. C., Xu Q., Li H. L., Guo Y. G., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(24), 27202—27209
- [90] Zhang L., Zhang L., Chai L., Xue P., Hao W., Zheng H., *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2(44), 19036—19045
- [91] Zhu X., Zhang F., Zhang L., Zhang L., Song Y., Jiang T., Sayed S., Lu C., Wang X., Sun J., Liu Z., *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28(11), 1705015
- [92] Yom J. H., Hwang S. W., Cho S. M., Yoon W. Y., *J. Power Sources*, **2016**, 311, 159—166
- [93] Guo C., Wang D., Liu T., Zhu J., Lang X., *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2(10), 3521—3527
- [94] Park E., Park M. S., Lee J., Kim K. J., Jeong G., Kim J. H., Kim Y. J., Kim H., *ChemSusChem*, **2015**, 8(4), 688—694
- [95] Zhang J., Zhang C., Liu Z., Zheng J., Zuo Y., Xue C., Li C., Cheng B., *J. Power Sources*, **2017**, 339, 86—92
- [96] Yuge R., Toda A., Fukatsu K., Tamura N., Manako T., Nakahara K., Nakano K., *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, 160(10), A1789—A1793
- [97] Ren Y., Li M., *J. Power Sources*, **2016**, 306, 459—466
- [98] Li Z., He Q., He L., Hu P., Li W., Yan H., Peng X., Huang C., Mai L., *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5(8), 4183—4189
- [99] Cui J., Cui Y., Li S., Sun H., Wen Z., Sun J., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(44), 30239—30247
- [100] Komaba S., Shimomura K., Yabuuchi N., Ozeki T., Yui H., Konno K., *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115(27), 13487—13495
- [101] Guerfi A., Charest P., Dontigny M., Trottier J., Lagacé M., Hovington P., Vijh A., Zaghlib K., *J. Power Sources*, **2011**, 196(13), 5667—5673
- [102] Zhao T., Meng Y., Yin H., Guo K., Ji R., Zhang G., Zhang Y., *Chem. Phys. Lett.*, **2020**, 742, 137145
- [103] Hu Z., Zhao L., Jiang T., Liu J., Rashid A., Sun P., Wang G., Yan C., Zhang L., *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, 29(45), 1906548

[104] Choi N. S., Yew K. H., Lee K. Y., Sung M., Kim H., Kim S. S., *J. Power Sources*, **2006**, *161*(2), 1254—1259

[105] Chen L., Wang K., Xie X., Xie J., *J. Power Sources*, **2007**, *174*(2), 538—543

[106] Nguyen C. C., Choi H., Song S. W., *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, *160*(6), A906—A914

Influencing Factors and Promotion Strategies of the First-cycle Coulombic Efficiency of Silicon Suboxide Anodes in Lithium-ion Batteries[†]

LI Huiyang¹, ZHU Siying¹, LI Sha¹, ZHANG Qiaobao^{2*},
ZHAO Jinbao¹, ZHANG Li^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering,

2. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract The popularity of electric vehicles and various portable electronic devices has led to higher demands on battery energy density. Silicon suboxide (SiO_x , $0 < x \leq 2$) shows high specific capacity and low Li-ion insertion potential, and the volume expansion effect is significantly lower than that of pure silicon anode, and therefore is considered to be one of the ideal alternatives to traditional graphite anode materials. However, the solid electrolyte interphase (SEI) and a large number of irreversible products are formed during the first lithiation/delithiation cycle, resulting in low Coulombic efficiency, which seriously hinders the practical application of SiO_x anodes. On the basis of SiO_x structure, this review systematically explained the lithium storage mechanism of SiO_x anode and the reason for the low first-cycle efficiency. Further, strategies of improving the first Coulombic efficiency of SiO_x anode in recent years is summarized in detail. Finally, the future direction of improving the first-cycle efficiency of SiO_x anode is also forecasted.

Keywords Lithium ion battery; Silicon suboxide; Initial Coulombic efficiency; Structural design; Prelithiation

(Ed.: Y, K, S)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21875155, 52072323, 21703185, 51675275).