

## 储能材料与器件

### 锂离子电池硅基负极比容量提升的研究进展

余晨露, 田晓华, 张哲娟, 孙 卓

(华东师范大学物理与电子科学学院, 上海 200214)

**摘要:** 优化锂离子电池负极材料的首次库仑效率和循环稳定性对提升电池的可逆比容量具有重要意义。硅碳复合材料是目前公认的下一代锂离子电池负极材料, 本文调研了硅碳二次粒子负极的工艺细节对电池性能的影响, 介绍了硅碳二次粒子结构设计、硅基负极材料的预锂化及硅基负极黏结剂等研究进展及存在的不足。在综合分析硅基负极材料的基础科学问题与提升比容量的关键技术的基础上, 对开发高性能、高稳定性硅基负极材料的结构、工艺、黏结材料体系方面提出明确要求。

**关键词:** 锂离子电池; 硅基负极材料; 首次库仑效率; 硅碳复合粒子结构; 预锂化; 硅基黏结剂

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2020.0163

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2020) 06-1614-15

### Research progress of specific capacity improvements of silicon-based anodes in lithium-ion batteries

YU Chenlu, TIAN Xiaohua, ZHANG Zhejuan, SUN Zhuo

(School of Physics and Electronic Science, East China Normal University, Shanghai 200214, China)

**Abstract:** Optimizing the initial coulombic efficiency and cycling stability of anode materials is important to improve the specific capacity of lithium-ion batteries. Acknowledgedly, silicon-carbon composite material has been regarded as the most promising candidate for the next generation of lithium-ion batteries. In this paper, to the point of higher specific capacity, the structure design of secondary particles of silicon-based carbon anode material is detailed. Meanwhile, the up-to-date achievements and bottlenecks in secondary particles design, pre-lithiation strategies and binder explorations of silicon-based anodes are systematically reviewed, given their importance in electrochemical performance promotion and specific capacity upliftment. Based on many basic scientific issues and critical technologies for specific capacity of silicon-based anodes, the suitable design of structure, process and selection of binder are recommended to the achieve in higher power and better stability of anodes on lithium-ion batteries.

**Key words:** lithium-ion batteries; silicon-based anodes; initial coulombic efficiency; structure of secondary particles; pre-lithiation; binder

锂离子电池是当今重要的能量存储器件, 具有能量密度高、功率密度高、使用寿命长、自放电率低、无记忆效应、安全低污染等优点。锂电池最早

在1992年由索尼公司投入市场使用, 如今已经在智能手机、便携电器、医疗电子、航空航天、电动工具、混合型动力汽车领域获得了广泛应用。近年

收稿日期: 2020-04-30; 修改稿日期: 2020-05-25。

基金项目: 上海市科委社发项目 (19DZ1205102); 企业横向项目 (2018KFR0125); 企业横向项目 (2020KFR0051)。

第一作者: 余晨露 (1996—), 女, 硕士研究生, 研究方向为锂离子电池

硅基负极, E-mail: 614724850@qq.com; 联系人: 张哲娟, 高级工程师, 研究方向为纳米材料的制备及光电子器件, E-mail: zjzhang@phy.ecnu.edu.cn。

来, 各个领域对电池能量密度的需求飞速提高, 迫切需要开发出更高能量密度的锂离子电池。

锂离子电池主要由正极、负极、电解液、隔膜等部分构成, 其中正负极为活性材料, 是能量存储的载体。电池的能量密度为

$$E_m = \frac{1}{\frac{1}{Q_c} + \frac{1}{Q_a}} \times (U_c - U_a)K \quad (1)$$

式中,  $E_m$ 、 $Q_c$ 、 $Q_a$ 、 $U_c$ 、 $U_a$ 、 $K$ 分别为电池的能量密度、正极比容量、负极比容量、正极平均电位、负极平均电位、正负极活性材料的质量比或体积比(对整个电池)<sup>[1]</sup>。基于电池的能量密度式(1)对全电池的比容量进行计算, 通过求导, 可以得到电池总比容量随负极比容量增加的变化率大小

$$\frac{dE_m}{dQ_a} = \frac{Q_c^2}{(Q_c + Q_a)^2} \times (U_c - U_a)K \quad (2)$$

式中, 正极比容量  $Q_c$  取为约 140 mA·h/g, 以负极比容量  $Q_a$  为变量(300 mA·h/g 以上的值)。可以看出, 随着负极比容量的增大, 全电池的比容量逐渐提高, 尤其在负极较小的比容量范围内(300~1500 mA·h/g)增加, 对全电池比容量的提升十分明显, 而当负极的比容量继续增加(10 倍于正极以上), 总的比容量则由较低的正极比容量所限制和决定<sup>[2]</sup>, 因此针对锂离子电池负极, 1500 mA·h/g 以内稳定的容量提升是非常重要也极具意义的。

目前, 硅是已知嵌锂比容量最高(3579~4200 mA·h/g)的材料。在自然界中硅的储量丰富, 成本低廉, 无毒无污染, 更重要的是它的嵌锂平台约为 0.4 V, 在提高电池的整体输出电压的同时还可以避免锂枝晶的产生。综合以上优势, 硅被认为是最有前景的锂离子电池负极材料, 成为当下研究的热点。然而, 硅的电导率( $10^{-5} \sim 10^{-3}$  S/cm)和锂离子扩散系数较低( $10^{-14} \sim 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/s), 在电化学循环时会产生巨大的体积膨胀(>300%), 使得电池内部电化学反应迅速恶化, 限制了其商业化的应用。

对此, 研究人员提出了以下策略。①减小硅的尺寸到纳米级别。减小材料的尺寸、制备纳米化结构的硅材料有利于减轻其体积效应带来的不利影响, 从而提高其循环寿命。纳米硅可以消除充放电过程的机械应力, 尺寸小于 150 nm 的硅负极颗粒在脱嵌锂时即使体积改变, 但不会开裂<sup>[3]</sup>。②把硅与碳复合, 二者优势互补。硅贡献比容量, 碳缓冲

硅在锂化时的体积变化, 并弥补硅的导电劣势。目前, 硅碳复合策略是业界针对负极能量密度提升问题的主流解决方案。已有的研究都表明, 硅碳复合负极比容量数值已经远优于现有的石墨, 但首次可逆比容量, 特别是比容量后续的循环稳定性均不及石墨, 这将导致电池内部空间浪费、整体的能量密度降低, 要将硅基负极推向商业化应用, 必须解决这些问题。

本文以锂离子电池硅基材料作为研究目标, 调研了近年来提升硅碳负极可逆比容量的研究工作, 围绕硅碳二次粒子负极材料的结构设计、硅基负极材料的预锂化研究、硅基黏结剂的研究等方面, 综合分析了负极结构、工艺对锂电性能提升的核心作用, 以期对硅碳复合负极的后续研究与应用提供重要依据。

## 1 硅碳二次粒子负极材料的结构设计对锂电性能的影响

首次库伦效率(initial coulombic efficiency, ICE)定义为充电容量比放电容量, 是负极材料的一个很重要的性能指标, 商业化石墨负极的ICE能达到90%。在锂离子电池硅基负极的全电池体系中, 硅基负极的首效一直是长期的技术挑战, 低的负极首效会浪费正极中宝贵的锂离子, 从而降低全电池的实际比容量。因此, 提升负极首效, 或者说增加负极的可逆比容量, 可以最大化降低电池内部空间浪费, 是提升电池体积能量密度的有效方案。

一直以来, 针对硅碳纳米负极材料方面的大量研究, 在缩短锂离子的传输路径、减小面电流密度、提升电池的动力学性能方面凸显优势, 对负极比容量有显著的提升, 但是作为负极而言, 较低的ICE(约60%)仍制约着其后续应用。

造成硅碳纳米负极材料ICE低的主要原因之一是比表面积较大( $\geq 100$  m<sup>2</sup>/g)。较大的比表面积会导致电极在首次嵌锂时, 负极表面与电解液界面之间形成大面积的钝化膜(solid electrolyte interface, SEI膜), 消耗电池中的活性锂离子。此外, 比表面积较大的纳米级别的硅碳材料还有两大缺陷: ①制备负极时, 电极的单位面积活性物质负载量较低, 达不到商业要求; ②纳米硅碳材料表面能较大易团聚, 增加了制备的工艺难度, 导致电池性能未达到理想值。针对以上纳米硅碳材料存在的ICE低的问题

题,改善硅碳复合材料比表面积的结构设计是一种出发点——硅碳二次粒子策略。

考虑到成本,从微米硅着手制备二次粒子是最简单的工艺。2015年 Tian 等<sup>[4]</sup>和 He 等<sup>[5]</sup>以 Al-Si 和 Fe-Si 为原料,通过简单工艺制备了微米硅碳二次粒子,如图 1 所示,制备的负极首效为 80%~88.1%, 0.5 A/g 的电流密度下循环 100 圈比容量为 1250 mA·h/g, 5 A/g 的大电流密度下比容量可达 558 mA·h/g。Cao 等<sup>[6]</sup>制备了以比表面积约为 50 m<sup>2</sup>/g 的多孔硅为支架复合碳的二次粒子,该类负极首效可达 83.5%,在 1 A/g 的电流密度下循环 200 圈比容量高达 1846.1 mA·h/g。Zhao 等<sup>[7]</sup>以硅粉(约 5 μm)、壳聚糖为源材料,通过 Ag 辅助酸蚀刻和退火等工序制备了如图 2 所示的 Si/Ag/C 结构复合材料比表面积仅有 6.154 m<sup>2</sup>/g,制备的负极首效可达 84.6%,在 2.1 A/g 的电流密度下循环 200 圈比容量达 782.1 mA·h/g。上述工作证明,微米硅、多孔硅制得的硅碳二次粒子初期循环比容量得到了大幅提高,表明对硅进行多孔处理和碳复合方案可以一定程度上缓解大尺寸硅的体积效应导致的负极稳定性问题,但是,由于这种方式制备的硅尺寸仍然较大<sup>[3]</sup>,内部的硅颗粒仍易在循环中开裂,使得材料间的电接触活性降低,导致电极在更长的循环周期后,比容量出现 10%~20% 的衰减。

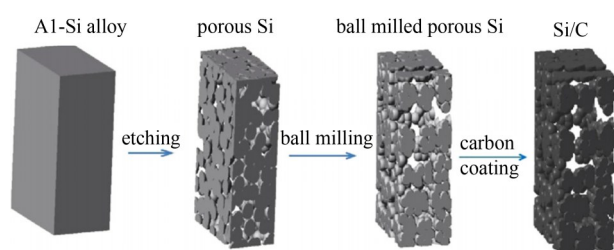


图 1 从 Al-Si 合金到 Si/C 复合材料的制备工艺

Fig.1 Schematic illustration of preparation process from Al-Si alloy to Si/C composite

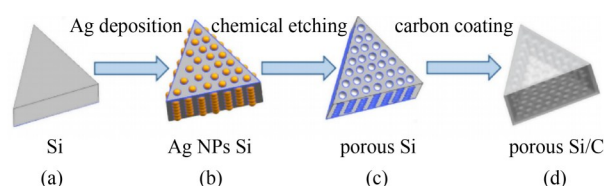


图 2 多孔硅/碳复合材料的制备原理

Fig.2 Schematic illustration of preparation of porous Si/C composite

相比之下,纳米级别的硅碳二次粒子相关的结构设计研究更多更细致。二次粒子方案是在纳米硅或硅碳一次粒子的基础上,对一次粒子团簇进行外部碳层包裹,理论上可以大幅降低复合材料的比表面积。Yi 等<sup>[8]</sup>以氧化硅和乙炔为源材料,制备了如图 3 所示的硅碳二次粒子结构,其中硅的一次粒子尺寸为纳米级别。该工艺制备的负极首次库仑效率达到 74%, 负极振实密度达 0.78 g/cm<sup>3</sup>,在 1 A/g 的电流密度下循环 200 圈后比容量达到 1459 mA·h/g,在 12.8 A/g 的大电流密度下比容量仍高达 700 mA·h/g。这种硅碳复合二次粒子结构的优点是:①硅颗粒小,在脱嵌锂时能释放内部应力,不易发生开裂;同时,较小的尺寸可以缩短电子和锂离子传输距离,有利于提升倍率性能;②碳的填充均匀,缓冲了硅体积变化、构成连续的导电通道、提高了体积利用率。

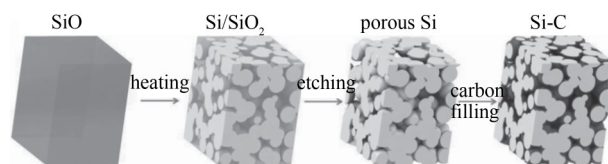


图 3 从 SiO 前体到 Si-C 复合材料的制备过程

Fig.3 Preparation process from SiO precursor to Si-C composite

同年, Yi 等<sup>[9]</sup>以相同的源材料制备微米硅碳二次粒子,进一步研究了二次粒子结构中内部“硅积木”的尺寸(10 nm、15 nm、30 nm、80nm)和最外层碳包裹工艺的温度(600 °C、800 °C)对电极性能的影响。研究发现“硅积木”的临界尺寸为 15 nm,小于等于 15 nm 的硅构成且经 800 °C 碳化的硅碳复合二次粒子,首次库仑效率提高到 86%,在 1.2 A/g 电流密度下循环 100 圈比容量高达 1600 mA·h/g,在 6.4 A/g 电流密度下比容量达 1000 mA·h/g。研究结果证明,“硅积木”的尺寸影响着表面的 SEI 膜的稳定性,尺寸大于 15 nm 的 Si 粒子表面 SEI 膜反复形成和破裂,导致电极内部电化学反应恶化,电池比容量衰减快。800 °C 高温碳化处理后,碳的有序度提高了,且可以将 SiO<sub>x</sub>(0<x<2)还原成 Si, 2SiO → Si+SiO<sub>2</sub>,从而增大了储锂比容量的同时二次粒子的首效和循环稳定性都有提升。

Song 等<sup>[10]</sup>选用相同的碳源,改变硅源为硅氧烷,通过溶胶凝胶、热处理二步工序制备了硅碳二



次粒子, 产物如图4所示, 内部由约10 nm的硅颗粒堆积而成。这种硅碳二次粒子的振实密度是 $0.68 \text{ g/cm}^3$ 。虽然硅颗粒的尺寸小于15 nm, 但是硅碳负极首次库仑效率为76.0%, 并没有提到更高。内部的硅颗粒尺寸足够小, 能释放脱嵌锂时的应力, 但是硅颗粒尺寸过小, 振实密度低且硅含量较低, 因此首效和比容量均低于Yi的研究成果。

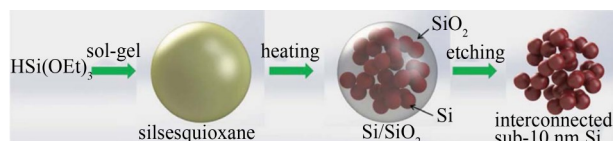


图4 相互交联的10 nm以下硅纳米颗粒的合成

Fig4 Schematic illustration of synthesis route of interconnected sub-10 nm silicon nanoparticles

从上述工艺比较可知, 热歧化氧化硅和酸蚀刻等都可以控制硅碳二次粒子中的硅颗粒尺寸不大于15 nm, 但是仅控制硅的粒径是不够的, 硅表面的碳包裹形式、成分、含量对硅碳二次粒子的性能都有重要的影响。

Li等<sup>[11]</sup>以纳米硅(约50 nm)、石墨(约10  $\mu\text{m}$ )、沥青为源材料(Si质量分数12%), 制备了硅碳二次粒子结构。由沥青碳包裹纳米硅/石墨二次粒子, 直径在15  $\mu\text{m}$ 左右, 该工艺下制备的负极振实密度达 $1.0 \text{ g/cm}^3$ , 首效达90.5%, 在0.2 A/g电流密度下可逆比容量约为 $640 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 在0.5 A/g电流密度下循环300圈比容量保持率为85%。硅与石墨片牢固结合, 并自组装成微球, 最后制备的负极中循环多次后能保持结构的稳定; 通过硅与碳比例优化, 极大提高复合结构的导电性, 有利于硅活性的释放; 石墨通过沥青与硅紧密连接, 该二次粒子比表面积低, 有利于首效的提高。Yi等<sup>[12]</sup>则在SiO和乙炔源材料中进一步增加了氧化石墨烯(GO), 通过热处理工艺分别制备了Si-C单碳源结构和G/Si-C双碳源硅碳二次粒子(图5), 石墨烯片为二次粒子提供了大面积的导电网络。与Si-C负极相比, G/Si-C负极的硅碳复合二次粒子之间有更多的电接触, 表现为在较高的单位负载量下阻抗更小, 活性材料利用率提高。GO的加入没有造成电极首效的损失, 循环100圈后库仑效率保持在99.57%。乙炔碳包裹硅的二次粒子的结构都是填充碳包裹的结构, 引入石墨类碳, 可以有效增强二次粒子之间的电接触, 降低二次粒子电子阻抗及电极极化, 提高负极后续的循环

稳定性。但是, 石墨类碳本身储锂比容量低, 存在较多的缺陷位, 其引入也可能会带来复合负极的比容量和首效的损失, 因此需要设计合理的比例和结构, 平衡电极比容量的大小和循环稳定性。

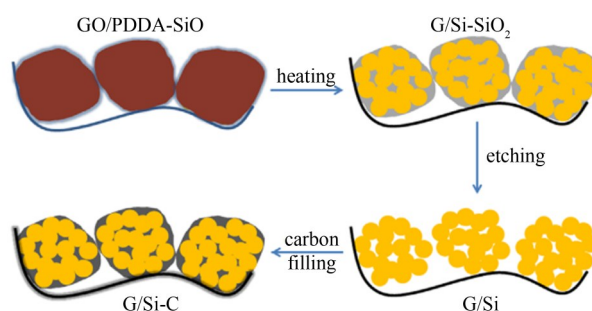


图5 G/Si-C的制备过程

Fig.5 Preparation process of G/Si-C

除了气相的乙炔碳源, 也可使用液态碳源, 成本优势更突出。2015年Lu等<sup>[13]</sup>以氧化硅(SiO)和间苯二酚-甲醛树脂为源材料, 制备了碳包裹多孔微米硅的结构(non-filling coating)。如图6所示, 在由SiO热还原得到的纳米多孔硅上分别以填充式、非填充式包裹树脂碳。与填充式碳包裹相比, 非填充式的碳包裹结构内部留有空隙, 以此制备的负极, 首效可以从68%提升至78%。同体系下, 非填充式结构中碳占比低, 在1.05 A/g的电流密度下循环1000圈比容量仍高达约 $1500 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。这主要是因为非填充式包裹结构中, 树脂热解碳层隔开了多孔硅与电解液, 提供了良好的机械性能同时大大减小了SEI成膜面积, 降低了比容量损失。内部设计合理的空心区域(表面硅: 空心区域体积比为3:7)为硅的体积变化预留出空间, 提供了较好的稳定性; 并且当负极完全嵌锂时, 硅和碳层之间紧密连接没有空隙, 最大程度地提高了体积比容量。

设计二次粒子结构时, 对二次硅颗粒进行外部碳包裹, 并进一步在内部一次硅颗粒的表面和硅颗粒之间引入碳, 可以对电极性能进行提升。

2016年Sohn等<sup>[14]</sup>以硅粉(约100 nm)和聚丙烯酸(PAA)为源材料, 制备了碳硅二次粒子, 如图7所示。二次粒子直径约1  $\mu\text{m}$ , 碳为链状结构、多空腔, 碳包裹层同时存在硅颗粒表面和硅颗粒之间。以此制备的负极首效达82.2%, 体积比容量为 $933 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^3$ , 在2 A/g的电流密度下循环100圈比容量达到约 $1500 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 在12 A/g的大电流密度下比容量可达 $906 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 表现出了较好的倍率性能。PAA碳

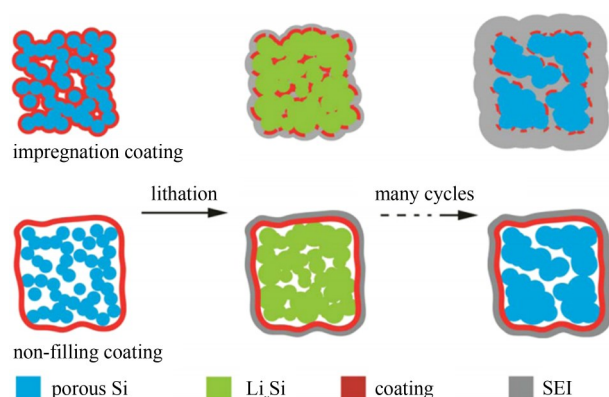


图6 介孔硅微粒子涂层设计原理及其循环过程中的结构演变

Fig.6 Schematic of coating design on mesoporous Si microparticles (pSiMPs) and their structural evolution during cycling

化得到的碳层疏松多孔,缓冲了硅核的体积变化,同时提供了较多的导电通道,所以电极的可逆比容量较高。然而,循环周期长,比容量衰减仍较明显,表明该结构中脱嵌锂时内部的应力分布不均匀,PAA热解后的碳长链使得硅碳区域分布不均匀。因此,链状的碳在与纳米硅复合时,能提供更加完整的电子传输通道,但存在一定的分散问题,利用材料之间的基团亲和并控制碳的比例对复合二次粒子的可逆比容量和后续循环稳定性提高具有积极作用。

2017年Li等<sup>[15]</sup>则选择CNTs(10 nm×1 μm)为碳源材料,通过旋转喷雾干燥方法制备了Si-CNT微球,如图8所示,二次微球的直径约1~10 μm,内部是CNT包裹着约20 nm的Si颗粒。该负极首效不

高,仅为76%,主要是由于硅含量低,但在1 A/g的电流密度下循环500圈后比容量超过2060 mA·h/g,表现出了较高比容量和良好稳定性能。旋转喷雾干燥方法使得基团之间快速脱水,形成了稳固的Si—O—C=O—CNT基团,材料之间的接触强。Si-CNT微球内部存在长度约为30~50 nm的空隙,能有效缓解硅颗粒的体积应变。疏松多孔的结构中硅和碳分布均匀,局域应力一致,电极在长时间的循环后能保持较好的形态。

综上所述,针对硅基负极首效的提升问题,可以通过改善硅碳复合负极的比表面积来实现:①从微米硅出发对硅进行多孔处理并与碳复合可以将负极ICE提升至约84%,但长期的循环存在10%~20%的衰减,相关的研究较少。②从纳米硅(约15nm)出发设计二次粒子结构可将制备的硅碳二次粒子负极首效从74%提高到90.5%,并且较长的循环后容量衰减较低(0.1%~10%),同时活性物质的单位负载量高出其他结构,具有提升全电池体能量密度的潜力。从结构、碳成分和碳含量方面设计硅碳二次粒子时应满足以下几点。

(1) 复合结构含一定孔隙结构用于缓冲电极体积的变化。结构的缓冲主要有以下几种方案:一是在硅纳米颗粒中加入适量的牺牲模板(如采用硅氧化物),随后包裹碳层,在热处理的过程中模板物质可自行反应转化,或者可通过后处理步骤去除,留下空间;二是加入碳纳米管、石墨烯等可嵌锂的弹性极佳的材料作为结构支撑剂,缓冲硅的体积变化;三是包裹的碳层处理成疏松多孔(例如采用

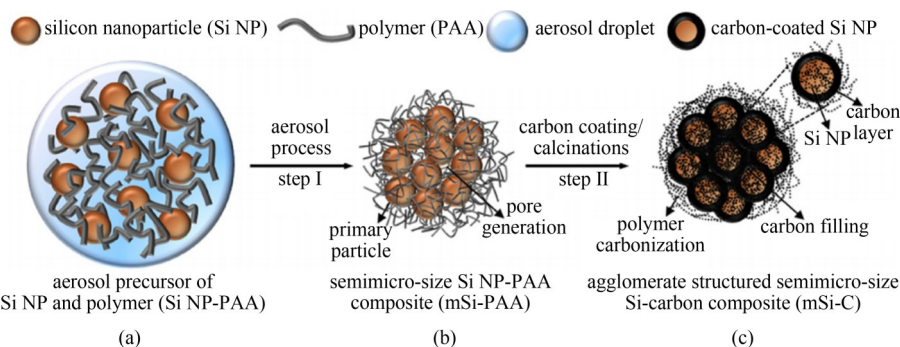


图7 微米级硅碳复合材料团聚结构的制备原理。(a) 用于气溶胶处理的硅纳米颗粒和聚合物(PAA)前体溶液;(b) 气溶胶诱导团聚形成的纳米硅与PAA(mSi-PAA)的超结构复合材料;(c) 碳涂层/煅烧后的团块结构硅碳复合材料(mSi-C)

Fig.7 Formation process of agglomerate structured semimicro-size silicon-carbon (mSi-C) composite. (a) precursor solution of silicon nanoparticles and polymer (PAA) for aerosol process, (b) super structured composite of silicon nanoparticle and PAA (mSi-PAA) constructed by aerosol process induced agglomeration, (c) agglomerate structured silicon carbon composite (mSi-C) after carbon coating/calcination





图8 喷雾干燥法制备一种硅碳纳米管(CSs)复合材料原理  
Fig.8 A Si-CNTs (CSs) composite material was prepared by spray drying

PAA链状结构)、均匀分布的结构,预留容胀空间。

(2)在预留合理容胀空间前提下,碳包裹层/碳多孔层要和二次硅颗粒外表面/二次硅碳颗粒外表面紧密结合,才能有效降低二次粒子比表面积、保证硅基材料之间的电接触、减少低效空间占用,同时应把控碳层的厚度,优化比容量和循环稳定性两个参数。

性能优越的硅碳二次粒子结构制备的负极应满足:①首效接近石墨(90%);②比容量对石墨有倍数提升(质量比容量约 $370\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 、体积比容量约 $370\text{ mA}\cdot\text{h/cm}^3$ );③循环稳定性达到石墨(99.99%)的90%;④单位面积活性负载对纯硅负极(约 $1\text{ mg/cm}^2$ )有倍数提升。

## 2 硅基负极材料的预锂化作用对首效的影响

硅基负极首次库仑效率低,会导致全电池中正极需要预负载过多的锂离子,造成全电池的能量密度降低。虽然通过结构设计可以改善SEI膜的形成量,提高硅基电极的首效,但硅基负极在第一次充放电过程中会不可避免地生成SEI膜,造成活性锂的不可逆损失,不利于其商业应用。因此,负极预锂化技术应运而生——通过预锂化技术对电极材料进行补锂,抵消SEI膜造成的不可逆锂损耗,从而提高电池的总容量和能量密度。

负极预锂化的原理是通过将负极材料或电极与低电位的金属锂或其他含锂化合物物理接触或短路,利用其间自发的电化学反应达到负极材料合适的预嵌锂程度,减少正极活性锂在首次充电过程中的不可逆消耗,从而提高电池容量。负极预锂化的方法大致有以下几种:负极喷涂锂粉法、负极提前化成法、负极三层电极法、超薄锂带辊压法。

### 2.1 负极喷涂锂粉法

负极喷涂锂粉法是最常见也是最好操作的方法:将制备好的稳定金属锂粉末(SLMP),通过喷涂、蒸发等方法添加到负极片上,从而对负极预锂。SLMP的平均粒径约 $10\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ ,由质量分数97%的SLMP和3%的 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (作为保护膜均匀包覆在锂颗粒表面)组成。当外界压力为 $6\text{ MPa}$ 时,SLMP表面的保护膜破碎,锂源释放与电极材料可充分接触,预锂化过程开始<sup>[16]</sup>。Jeong等<sup>[17]</sup>在硬碳/纳米硅/石墨复合物(HC-nSi/G)负极中加入质量分数8.3%的SLMP,对电极片预锂化处理。与没有预锂化的电极相比,预锂化后的电极,首次库仑效率达到了93.1%,电池的开路电压更低,从约 $2.6\text{ V}$ 下降为约 $0.37\text{ V}$ 。通过SLMP方法,Forney等<sup>[18]</sup>也将Si-CNT负极的首效由58%提升至 $68\%\sim 78\%$ 。Zhao等<sup>[19]</sup>则通过向硅基负极加入SLMP将负极首效从65.41%提升至84%。

除了直接将锂粉洒在负极表面,通过甲苯、己烷等挥发性溶液预分散锂粉,或者将SLMP放入负极浆料中,预锂化效果更佳。Pan等<sup>[20]</sup>把SLMP分散在己烷溶液中对 $\text{SiO}$ 、沥青、石墨为源材料制备的复合负极进行预锂化,将负极的首效由68.1%提升至98.5%。

SLMP在负极喷涂锂粉法中最常用,但其成本优势不明显,因此锂合金预锂化法越来越多。Han等<sup>[21]</sup>在硅粉中加入锂合金,用热合金化法对 $6\text{ nm}$ 、 $20\text{ nm}$ 、 $300\text{ nm}$ 和 $3\text{ }\mu\text{m}$ 四种尺寸的 $\text{SiO}_2$ 进行预锂化处理,负极首效率可控制在 $75\%\sim 87.5\%$ ,研究发现, $\text{SiO}_2$ 的粒子预锂化后形成 $\text{Li}_x\text{Si}$ 层,最外部氧化层 $\text{Li}_2\text{O}$ 能够包裹住整个微米粒子,隔开了内部的 $\text{Li}_x\text{Si/Si}$ 与电解液,有效减少了SEI膜的再形成,因此具有较高的首效和后续循环稳定性。2019年Zhu等<sup>[22]</sup>则以 $\text{LiBH}_4$ 为锂源,对 $\text{Si@SiO}_x$ 负极和 $\text{LiBH}_4$ 进行热合金处理,得到了预锂化的硅负极 $\text{Si@Li}_2\text{SiO}_3$ ,如图9所示,以此制备的半电池首效达89.1%。锂

合金( $\text{Li}_x\text{Si}$ 、 $\text{LiBH}_4$ 等)预锂化法,比金属锂粉末更具性价比优势,但是工艺中必须加入热处理的步骤,能耗较高,且有效材料种类有限,有待进一步的研究开发。

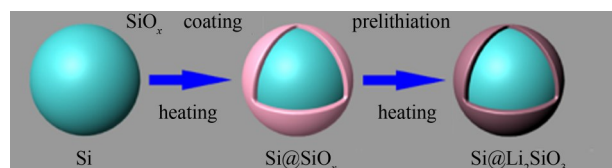


图9  $\text{Si@Li}_2\text{SiO}_3$ 制备原理  
Fig.9 Schematic diagram of  $\text{Si@Li}_2\text{SiO}_3$

## 2.2 负极提前化成法

负极提前化成法就是预先将负极单独和锂片在电解环境中化成,让负极消耗锂片中的锂形成SEI膜,进而再和对应的正极组装<sup>[23]</sup>。Meng等<sup>[24]</sup>用锂片提前化成法优化负极性能。如图10所示,先将 $\text{SiO}_x$ 负极浸润电解液,然后 $\text{SiO}_x$ 负极、电阻缓冲层、锂片层层叠放,滴入电解液,在2 kg的压力下反应0~20 min,最后将 $\text{SiO}_x$ 负极在1,3-环氧乙烷中清洗,去掉多余的电解液,完成负极的预理化。该条件下处理的 $\text{SiO}_x$ 负极装的半电池首效由79%提升至89%;以NCM622为正极的全电池首效也由68%提

升至87%,循环200圈后比容量稳定。

2020年Wu等<sup>[25]</sup>用负极提前化成方法对 $\text{Si/SiO}_2$ 复合负极预锂化,负极首次库仑效率达90%以上,在0.5 A/g的电流密度下循环400圈仍有1000 mA·h/g的比容量。Rodrigues等<sup>[26]</sup>以NMC532为对电极,通过负极提前化成法对石墨硅( $\text{Si-Gr}$ )负极预锂化,电池首效从77.1%提升至88.5%,且循环稳定性显著提高,在C/3的倍率下循环500圈后的比容量仍有初始比容量的80%。Kim等<sup>[27]</sup>用锂箔短路预锂方案提升了 $\text{SiO}_x$ 负极的首效,半电池的首效都达到90%以上,比化成前提高了25%以上。同时,电池的循环稳定性也优于未预锂化的电池。

硅基负极的活化周期长,通过预锂化的提前电化学反应形成SEI膜层,从而有效提高硅基负极材料的首效。预锂化后,负极存储的锂离子可以在电池循环过程中缓慢释放,从而改变了电极的固有衰退率。预锂化的硅碳复合负极循环时,由于预锂化改变了电池的有效负/正比容量比,硅的活性得到压制,因此比容量稳定性得保持。然而,负极提前化成法对实验装置条件要求较高,预锂化程度不易精确控制,实现大规模工业化生产还有较大困难。

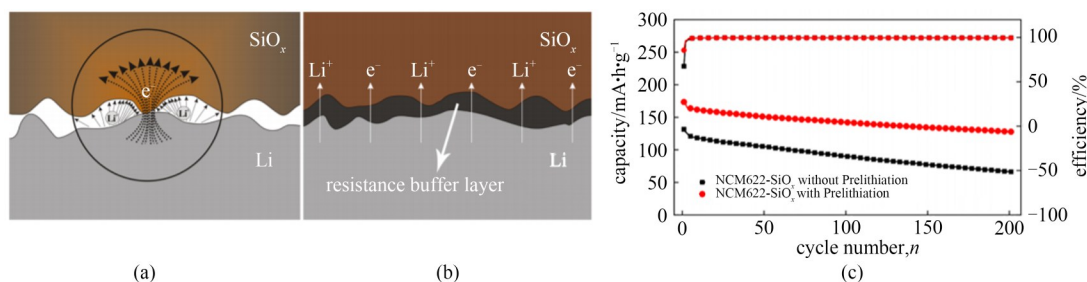


图10 锂离子和电子在(a)直接接触成锂前过程和(b) RBL调节的成锂前过程中的转移; (c)预锂化负极(红线)和未预锂化(黑线)比容量

Fig.10 Illustration of Li-ion and electron transfer in (a) direct contact pre-lithiation process and (b) RBL-regulated pre-lithiation process; (c) Specific capacity of anodes with pre-lithiation (red dots line) and without pre-lithiation (black dots line)

## 2.3 负极三层电极法

负极三层电极法核心在于负极集流体——铜箔的处理,如图11所示,铜箔外部加了一层金属锂粉和保护锂粉的保护层,使用时负极直接涂在保护层的一面,当电池注液时,这层保护层能溶于电解液中,金属锂层与负极接触,补充电池化成时负极形成SEI膜所消耗的锂离子。

负极三层电极法操作简单,可用于规模化生产,但是金属锂粉反应后电极的黏结性难以保证,



图11 负极三层电极法原理

Fig.11 Schematic diagram of three layers of anodes strategy

具有一定的工艺挑战。在锂层消耗完后,会造成集流体与活性材料层接触不稳定,影响负极体系稳定性。针对稳定性问题,杨梢等<sup>[28]</sup>发明了一种负极多



层电极方案, 制备的硅碳负极电池首次库仑效率高达89%, 并且在0.84 A/g的电流密度下循环800圈后比容量保持率约80%。补锂层设置在了两层负极主体功能层之间, 在下层负极主体功能层和铜箔之间增加了纳米黏结层, 在上层负极主体功能层的上表面还增加了导电涂层。该多层结构解决的问题包括: ①增加黏结层以增强负极主体功能层与集流体之间的黏结作用, 避免了材料易粉化的问题; ②在两层负极主体功能层之间插入补锂层, 解决了锂消耗导致的容量衰减问题, 同时能够缓解硅碳负极使用过程中的体积膨胀, 有利于提高电池的使用寿命; ③负极主体功能层上表面增加导电层, 有利于提高电池的整体导电性。

## 2.4 超薄锂带辊压法

超薄锂带辊压法是一种新型预锂化手段, 被认为有望成为未来主要的预锂化技术。该技术就是在外力作用下将金属锂带在电池极片表面摩擦, 完成电极的预锂化。与SLMP相比, 金属锂带的补锂效果更加突出, 预锂化后可以将硅碳负极的ICE提升至94.9%; 且金属锂带作为宏观体, 不存在共混难题, 预锂化时的方法工艺也更为简单。

超薄锂带补锂方案中, 通过辊压机构将金属锂带与负极片通过摩擦、压合等手段实现紧密接触<sup>[29]</sup>, 利用自放效应——负极材料与金属锂带接触时, 电势差的存在使得电子自发向负极移动, 伴随着 $\text{Li}^+$ 在负极的嵌入(金属锂的电位在所有电极材料中最低), 从而达到负极预锂目的。为提高锂源利用率, 将超薄锂带( $<100\text{ }\mu\text{m}$ )用于锂源。目前, 超薄金属锂带的制备工艺和生产线设计<sup>[30-35]</sup>、粘连问题<sup>[36]</sup>、稳定性和安全问题<sup>[37-41]</sup>等实际问题均有相应的实用专利和解决方案。

同时, 超薄锂带负极辊压复合方案也在不断完善, 锂源预存量、压力方案、工艺问题已有相关可行方案。预存锂源的质量可以通过折算锂提供的容量来控制, 为负极片总体容量的10%~40%<sup>[41]</sup>; 锂带与负极片紧密结合目标可通过控制压合的压力(3~8 MPa)实现<sup>[41]</sup>; 锂箔的剥离力大于活性物质层的黏结力导致的极片脱落可通过改进极片补锂的装置得以解决<sup>[42]</sup>。总之, 超薄锂带补锂方案的大规模应用十分确定。

综上所述可知, 负极预锂化处理可以有效提升硅基负极的首效, 甚至对后续循环容量的稳定性也

有所裨益, 是提高全电池的容量密度的有效手段。目前三大预锂化策略各有优点, 也存在一定的局限性, 需要更多的研究。①采用稳定的SLMP进行预锂化是目前商业化最有效、最直接的方法。但是, 其对环境的生产环境的要求非常之高, 需要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, 在制程上的风险极大。②负极提前化成法是简单有效的方式, 有效缓减了硅基负极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, 但对环境的要求高(如无氧、无水、干燥环境), 限制了其大规模应用。③负极三层电极法操作简单, 可用于规模化生产, 但是金属锂粉反应后电极的黏结性是一大挑战。④超薄锂带补锂法补锂效果好, 可将首效提升至94.9%, 工艺简单, 商业化成熟度相对较高。

总之, 考虑到负极预锂对电池ICE提升的有效性, 预锂技术具有重要意义。有效的预锂化方案应满足以下要求: ①能提高全电池的首效并且具有长期循环容量优势; ②安全稳定性高; ③预锂工序操作要简单; ④具有成本优势; ⑤与现有电池生产工艺兼容性好。

## 3 硅基高比容量负极黏结剂对电池性能的影响

就目前的硅基负极而言, 要提高电池整体的能量密度, 必须增加负极的活性物质负载量, 然而高负载量将导致电极在脱嵌锂时体积变化更大, 需要匹配黏结力更强的黏结剂, 才能保持电极的稳定, 实现负极可逆比容量的提升。

黏结剂对负极材料结构保持、负极材料之间的接触、电极的完整性具有重要影响。与传统的石墨负极不同, 比容量更高的硅基负极体积变化更大, 因此适用于低比容量碳体系的黏结剂并不一定适用于硅系负极材料。迄今为止, 硅基负极材料方面多用聚合物黏结剂, 常用的有聚偏二氟乙烯(PVDF)、羧甲基纤维素(钠)(CMC)、聚丙烯酸(PAA)、海藻酸钠(SA)等, 还有未大规模应用的生物胶聚合物黏结剂、交联黏结剂和导电聚合物黏结剂等。本节简要比较介绍了常用黏结剂的优劣势、生物胶黏结剂的种类、交联黏结剂和导电聚合物黏结剂的研究进展。



### 3.1 常用黏结剂

常用黏结剂中, PVDF和CMC的应用最早也最为广泛<sup>[43]</sup>。PVDF具有良好的电化学稳定性, 通过较弱的范德华力与硅颗粒连接, 研究表明以PVDF为黏结剂制备的硅电极在长时间循环下会出现活性物质之间电接触失效、硅负极的电导率下降、电池比容量与循环性能急剧下降等问题<sup>[44-45]</sup>。主要是因为PVDF黏结剂的抗变形能力较弱, 硅基负极的体积变化较大, 一旦变形, PVDF在随后的收缩过程中就无法保持硅颗粒的接触, 在硅基负极中表现较差<sup>[46]</sup>。

CMC、PAA和SA黏结剂弹性较高, 且具有的官能团(羧基或羟基)能与Si粒子表面带羟基的天然氧化物成氢键或者共价键, 这种结合比PVDF、SBR和硅基材料间的分子间作用力强, 可有效提高硅基负极的弹性性能和电极的循环稳定性<sup>[47]</sup>。Li等<sup>[48]</sup>、Mazouzi等<sup>[49]</sup>和Jeong等<sup>[17]</sup>研究工作中均以CMC为黏结剂, 制备了硅或硅碳复合电极, 研究结果表明, CMC黏结剂是良好的分散剂, 有利于形成均匀的负极薄膜。以CMC为黏结剂的硅负极中, CMC的羧基基团( $-\text{COOH}$ )和复合物表面的羟基基团( $-\text{OH}$ )产生脱水反应, 形成了较强的共价连接, 增强了电极结构的完整性。CMC中羧基基团的数量越多, 硅负极的循环稳定性越高。在酸性介质中, Si表面羟基和CMC中羧基酯化反应更充分, 电池的循环性能更好。但是, CMC刚性大、断裂伸长率低(5%~8%), 刚性聚合物黏结剂不能完全消除应力, 因此在重复的循环过程中往往会产生裂缝, 导致电池比容量衰减明显。

PAA是线性聚合物, 可溶于水和乙醇等有机溶剂, 是聚乙烯酸(PVA)中的一种。力学性能与CMC相似, 但具有更多的羧基官能团, 可进一步增强与硅基材料之间的结合。Magasinski等<sup>[46]</sup>首次以PAA为黏结剂, 制备的硅碳负极在2.4 A/g的电流密度下循环100圈后比容量约为2500 mA·h/g。研究证明, PAA所带的羧基可以和硅表面的羟基形成氢键, 结合力强, 且羧基形成离子导电的 $\text{COO-Li}$ 基团, 与SEI膜一起保护Si-C界面, 防止负极的电连接在溶剂插入时被降解。另外, PAA具有较低的杨氏模量(约650 MPa), 有较好的弹性和刚性(PAA的拉伸强度最高达90 MPa, 比CMC的30 MPa、PVDF的37 MPa都要高), 可有效降低硅基负极的裂缝问

题, 因此, PAA黏结剂制备的硅碳负极具有更好的循环稳定性和比容量保持率。

SA是一种带电的线性多糖, 与CMC中羧酸基团的随机分布相比, SA中羧酸基团分布更均匀, 因此制备形成的电极均匀性和稳定性更好。另外, SA聚合物链的极性比CMC更强, 与硅颗粒间的界面相互作用更强, 实现了电极材料和集流体间更强的黏附性, 因此使用SA时需要加入的黏结剂含量较低, 从而可以提高活性物质硅的负载, 进一步提升比容量。Liu等<sup>[50]</sup>以SA为黏结剂制备的硅基负极, 保证了负极的工作稳定性。

2019年陆越<sup>[2]</sup>系统研究了不同黏结剂对硅负极首次库仑效率的影响。结果表明, 不同黏结剂的黏结性或力学性能, 使得充电过程中, 膨胀后的电极材料恢复程度不同。较差的黏结剂将会使更多的活性物质脱离集流体, 造成不可逆比容量损失, 表现为较低的首次库仑效率。实验中, CMC的电极首效仅为60.4%, SA和PAA的电极首效分别达到了80.2%和82.5%, 说明SA与PAA更适合作为体积变化大的负极材料黏结剂。总之, CMC、PAA、SA等羧基、羟基等官能团可以与Si粒子表面的羟基形成氢键或共价键结合, 能有效抑制Si颗粒的膨胀, 从而提高了电极的稳定性, 极大提高硅基电极的可持续性。

### 3.2 生物胶黏结剂

其他生物胶聚合物黏结剂主要由多糖构成, 可用于硅基负极黏结剂的有瓜耳胶(GG)、阿拉伯胶(GA)、黄原胶(XG)、壳聚糖(CS)、卡拉亚胶(KG)、果胶、儿茶酚共聚物等。

GG中含有大量的极性羟基<sup>[51]</sup>, 能与硅形成较强的共价键, 提高电极内导电网络的稳定性。GG还可将锂离子有效转移到硅表面, 降低电极极化, 增强电极中硅的活性, 从而提高电池比容量的循环稳定性。2015年Liu等<sup>[52]</sup>以GG为黏结剂, 制备的硅负极在2.1 A/g的电流密度下循环300圈比容量达到1561 mA·h/g, 表现出了极佳的比容量稳定性。

GA由具有大量羟基的多糖与丰富多肽侧链的糖蛋白组成, 具有低模量、高伸长率的特点。Ling等<sup>[53]</sup>以GA为黏结剂, 制备的硅负极在4.2 A/g的电流密度下循环1000圈比容量达到2000 mA·h/g, 在4.2 A/g的电流密度下比容量达到1000 mA·h/g。KG和GA类似, 是一种具有多分支结构的多糖胶, 由

多糖和糖蛋白组成, 具有大量羧基和羟基, 溶解度差溶胀性强, 可在水中形成凝胶。2017年Bie等<sup>[54]</sup>以KG为黏结剂制备的硅基负极在4.0 A/g的电流密度下比容量达到了1336 mA·h/g。多糖含有羟基, 可以与硅产生较强的结合; 糖蛋白提供了机械弹性, 可以缓冲硅基粒子的体积变化。因此, 提高了硅基负极的循环稳定性。

XG是一种多糖, 具有大量带电荷的侧链, 提供了丰富的活性位点, 黏附性极强, 同时双螺旋的结构使得它的刚性更大。Jeong等<sup>[55]</sup>以XG为黏结剂, 制备的硅负极循环稳定性较高, 在3.5 A/g的电流密度下循环200圈后比容量可达2150 mA·h/g, 比容量保持率达到72.2%。XG是黏度值很高的带电黏结剂, 除了氢键结合, 还可以通过离子偶极相互作用加强与硅基负极的结合, 具有自愈功能, 有利于硅基电极的稳定性。果胶也是多糖, Yoon等<sup>[56]</sup>以果胶 $\alpha$ -linkages(pectin)为黏结剂, 制备的硅基负极首效达到88.2%~88.6%, 在4.2 A/g的电流密度下循环500圈比容量>1000 mA·h/g。与高刚性的CMC相比, 果胶的弹性更好, 更适合体积变化大的硅基负极体系。

除以上黏结剂外, 研究人员还制备出模仿贻贝螺旋连接的儿茶酚共聚物<sup>[19]</sup>等生物高分子黏结剂, 具有可再生性与多样性等优点, 并且大多从生物中提取, 资源量巨大, 大多为高弹性黏结剂, 带有比普通高分子黏结剂更多的羧基和羟基基团, 能与硅通过氢键和共价键结合, 适合体积变化大的硅基负极体系。但多数尚处于研究阶段, 无法获得批量化应用。

### 3.3 交联黏结剂

考虑到单一黏结剂的一维链结构在循环过程不足以缓冲硅的持续体积变化, 研究人员尝试将一些基团引入黏结剂或把几种黏结剂交联在一起, 制备新型的多维交联黏结剂, 如 $\text{Ca}^{2+}$ -SA、 $\text{Ca}^{2+}$ -Alg、ACC-PAA、Na-PAA、PAA-PVA、EDTA-PAA、c-CMC-CA、PAA-CMC、PNA-NaPAA-g-CMC、NaPAA-g-CMC、PAA-PANI、CS-GA、CS-TPP、CS-ENR等, 以提升硅基负极的循环稳定性能, 获得长期的高比容量。

将钙离子引入海藻酸钠、海藻酸盐, 可以将单链拓展为三维的结构, 被证明能有效提高硅基负极的稳定性。Zhang等<sup>[57]</sup>制备了钙离子交联的海藻酸

钠黏结剂 $\text{Ca}^{2+}$ -SA, 应用于硅基负极, 单位活性负载达1.0~1.1 mg/cm<sup>2</sup>, 在8.4 A/g的电流密度下循环500圈比容量达到2522 mA·h/g, 在84 A/g的电流密度下比容量达到1646 mA·h/g。通过将过渡金属阳离子钙离子引入海藻酸钠的水溶液中, 建立相邻的海藻酸链之间的桥梁, 使其交联形成黏稠的凝胶, 羟基化的Si表面和游离的藻酸盐羧基之间通过较强的氢键连接, 与单链相比, 这种三维网络结构制备的负极稳定性更佳。

PAA方面的交联研究最为丰富。将羟基、醚基团引入PAA链可以进一步增强其与硅的结合。Koo等<sup>[58]</sup>通过CMC-PAA交联黏结剂制备的硅基负极循环100圈比容量仍达到2000 mA·h/g。2014年Song等<sup>[59]</sup>通过PAA-PVA交联黏结剂制备的硅基负极单位负载达2.4 mg/cm<sup>2</sup>, 首效83.9%, 在4 A/g的电流密度下循环300圈比容量>1500 mA·h/g。较高的首效和循环稳定性说明交联黏结剂制备的负极中SEI膜更薄更稳定, 这主要是因为交联后的PAA-X黏结剂的聚合物网络具有可恢复的变形功能, 弹性性能更佳; 交联后的PAA-X有更多活性位点, 具有更多羧基和羟基基团, 能与Si颗粒强力结合, 在Si上表现出较高的黏附机械强度。

同样的, 其他交联黏结剂包括c-CMC-CA和c-PAA-CMC<sup>[60]</sup>、Na-PAA<sup>[61]</sup>、PNA-NaPAA-g-CMC<sup>[62]</sup>、EDTA-PAA<sup>[63]</sup>、PAA-PI-3<sup>[64]</sup>以及ACC-PAA<sup>[65]</sup>等, 应用于硅碳复合负极, 在保证70%以上的首效下, 百圈循环后负极容量均>1500 mA·h/g(1 A/g电流密度下)。分析发现100圈循环后的电极未出现明显开裂, 黏结性和弹性较好, 负极中多组分化学键组成的集成结构可以有效缓解循环过程的体积变化。另外, 交联黏结剂制备的硅基负极中锂离子扩散速率更高, 有利于倍率性能的提升。主要原因是: ①交联后的黏结剂由一维单链拓展为多维链, 引入更多羟基、羧基、胺基等一种或多种基团, 增加了更多活性位点, 形成氢键或共价键, 从而提高对硅的黏结力; ②交联黏结剂多为具有弹性和韧性的三维交联网络, 能够承受较大的变形而不破裂, 有利于硅基电极的完整性、电极表面SEI膜的完整性; ③交联剂杨氏模量达到单一黏结剂的2~3倍, 因此制备的硅基负极具有更高的循环稳定性; ④交联黏结剂更强的黏附力被认为是可以降低硅基负极中电解液的渗透, 因此首次库仑效率有一定提升; ⑤一些

聚合物黏结剂的羧基等官能团能与硅表面薄二氧化硅氧化层的羟基进行共价连接,并在结构局部破裂时进行重建,表现出自愈合效应。这种黏结剂的自愈合特性可持续修复在充放电过程中造成的损伤,使电池始终保持高比容量和稳定循环性能,延长复合材料在硅负极中的寿命。

### 3.4 导电聚合物黏结剂

一般而言,制备硅基负极时,需要添加质量分数5%~25%的导电剂来确保电极的导电性。与传统黏结剂相比,导电聚合物黏结剂具有黏结剂和导电添加剂的双重功能,在制备负极时可以减小导电剂的用量,从而降低电极材料中非活性物质占比,提高电极材料的体积比容量。此外,某些导电聚合物黏合剂具有易于成膜的特性,可在活性材料表面形成致密且导电的SEI膜,降低电极的极化,优化电池性能。主要的导电聚合物有聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)/聚-(苯乙烯-4-磺酸盐)(PEDOT:PSS)、聚氧乙烯(PEG)、导电聚吡咯(PPy)、聚(乙二醇)-聚(盐酸多巴胺)-聚(3,4-乙基二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)PVA-PDA-PEDOT:PSS、聚菲醌(PPQ)、聚苯胺(PANI)、过渡金属氮碳化合物(MXenes)等。

PEDOT:PSS黏结剂具有电化学稳定性高、机械强度高、制备成本低、水溶性的优点。2016年Higgins等<sup>[66]</sup>以PEDOT:PSS为黏结剂,制备的硅负极单位活性负载为 $1.5\text{ mg/cm}^2$ ,制得的硅基电极导电性达到 $4.2\text{ S/cm}$ 。在 $1\text{ A/g}$ 的电流密度下循环100圈比容量仍有 $1950\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。Liu等<sup>[67]</sup>用PEDOT:PSS-甘油黏结剂制备的硅负极在 $0.5\text{ A/g}$ 的电流密度下循环200圈比容量仍有 $1951\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,在 $8.0\text{ A/g}$ 的电流密度下比容量可达 $804\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。Tang等<sup>[68]</sup>用PVA-PDA-PEDOT:PSS制备的硅基负极首效达到93.2%,在 $0.84\text{ mA/g}$ 的电流密度下循环200圈比容量达到 $1600\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,在 $10\text{ A/g}$ 大电流密度下比容量 $1100\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。可见,使用PEDOT:PSS类导电聚合物黏结剂替换传统锂离子电池硅基负极材料中多种非活性电极添加剂(炭黑和不导电聚合物黏结剂),加强了硅基负极的导电性,硅负极消除了反复嵌/脱锂的过程中硅和传统无机导电添加剂之间的物理分离造成的比容量损失,显示出具有较高的放电比容量和倍率性能。

近年来,为进一步负极性能,以掺杂分子为交联剂制备多孔纳米结构的导电聚合物凝胶(CPGs)、

导电聚合物黏结剂PANI<sup>[69]</sup>、导电高分子材料PPyMADMA黏结剂<sup>[70]</sup>、聚菲醌(PPQ)导电黏结剂<sup>[71]</sup>以及多功能黏结剂过渡金属氮碳化合物(MXenes)<sup>[71]</sup>的研究都得到了飞速发展,制备硅碳柔性负极最优在 $4.2\text{ A/g}$ 电流密度下的比容量达到了 $1600\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,硅碳普通负极在 $10\text{ A/g}$ 大电流密度下比容量达到 $2000\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,倍率性能极佳。

总之,硅基材料的黏结剂是影响电极首效和后续循环稳定性的关键因素之一,黏结力弱的黏结剂无法保持硅活性材料之间的电接触活性,会导致电极首效偏低和后续比容量衰减,影响高能量密度电池性能的实现。

传统黏结剂中,PVDF刚性较大,通过较弱的范德华力与硅粒子结合,难以维持硅基负极长久循环下的体积变化,能与Si形成较强化学键连接和较均匀包覆的水性黏结剂,如CMC、PAA、SA等,较多地在硅基负极材料中得到应用。

生物质黏结剂存量巨大,带有较多的羧基和羟基基团,能与硅通过氢键和共价键结合,弹性性能好,适合体积变化大的硅基负极体系。其中,XG等带电的黏结剂带有离子偶极相互作用,对循环中产生的结构破坏有一定的自愈能力,有利于硅基负极循环性能的提升。

交联设计黏结剂可以提供更多活性结合位点、定向引入活性基团,增强黏结剂与硅基材料的界面亲和与结合;同时将一维链拓展为三维结构,具有更好缓冲性能。最大应变、模量和黏合力这3个参数对实现电极的循环稳定非常重要,也因活性材料的体积膨胀程度而存在显著差异。黏结剂的杨氏模量和最大应变力参数值越大,刚性越大,对传统的CMC、PAA、PVA、SA等黏结剂进行其他基团或黏结剂交联,可以进一步提升性能。

导电黏结剂兼有导电性和黏结性,在电极中使用可以降低导电剂的比例,提高电池能量密度,同时导电网络和缓冲结构三维一致性可以较好地保持电极内部的电接触有效性,这方面的研究具有重要意义。

用于硅基负极的黏结剂应具备以下优点:①高强度界面黏附力是最基本的要求,与Si的高结合力和与集流体的高黏附性直接决定了电池的比容量、倍率和稳定性;②高热稳定性和电化学稳定性决定了电池的稳定性;③拉伸力学性能优良,具有高的



弹性和刚性, 有利于硅基负极体积变化时应力的释放; ④良好导电性有效提高活性物质比例, 有助于电池比容量的提高; ⑤低成本低污染。

## 4 总结和展望

在硅基负极的实际应用中, 比容量的可逆程度严重影响电极的商业化应用, 对硅基负极锂离子电池可逆比容量的提升可以从以下三方面把关。

(1) 硅碳二次粒子结构设计。结合纳米材料的优势, 以纳米硅碳/硅颗粒作为结构单元, 通过设计比表面积更小的二次粒子来减小材料与电解液的接触面积, 减小SEI膜的形成量, 减少对电池内锂离子的消耗, 实现首效的提高。同时, 通过设计二次粒子结构内部的间隙和多孔结构, 为硅基材料提供缓冲空间, 以增强电极材料循环稳定性。进一步地, 通过优化碳的成分和含量, 结合石墨的稳定安全优势, 有望平衡电极的比容量和比容量的循环稳定性, 实现硅基负极材料方面的首效、比容量的稳定性、活性物质单位负载量指标的突破。

(2) 硅基负极预锂化策略。通过对负极或正极预锂处理, 减小首次充放电负极对全电池中锂离子的消耗, 从而提高全电池的首效。通过预锂化, 硅基负极全电池的首效可提升至85%以上, 接近石墨的91%, 实现硅基负极作为电池部件首效的改善。

(3) 硅基负极黏结剂方案。硅基负极材料比容量大, 脱嵌锂时体积变化大, 使用高性能黏结剂可以保持活性物质、导电添加剂和集流体间的接触完整性, 减少硅材料在充放电循环过程中体积变化引起的裂化和粉碎, 提升电池循环性能。能与硅材料通过共价结合、氢键结合的黏结剂更有利于硅基负极的循环稳定性, 传统黏结剂如SA、PAA、CMC等; 生物黏结剂如GG、XG、GA等适合硅基负极的应用, 交联黏结剂可以定向设计黏结剂的功能, 引入目标基团并拓展成三维结构, 进一步硅基负极的长期循环容量稳定性; 导电聚合物黏结剂可以减小甚至取消导电剂的加入, 进一步增大容量密度。多元复合功能型黏结剂如上述的交联黏结剂和导电聚合物黏结剂还有很大的研究空间, 其设计应遵循以下4个标准: ①高强度界面黏附力; ②高热稳定性和电化学稳定性; ③拉伸力学性能; ④低成本低污染。通过硅基体系黏结剂的选择, 可最大程度发挥硅基负极材料的储能优势, 实现硅基负极制备工

艺方面对首效、比容量的循环稳定性、单位负载量的提升。

通过二次结构设计、硅基负极预锂化和硅基体系黏结剂匹配, 可以有效突破锂离子电池硅基负极在比容量、首次库仑效率、比容量的循环稳定性、单位负载量几方面的技术瓶颈, 在提升锂离子电池整体能量密度、实现高容量硅碳复合负极的应用方面具有十分重要的研究意义。

## 参考文献

- [1] 周军华, 罗飞, 褚赓, 等. 锂离子电池纳米硅碳负极材料研究进展[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(2): 569-571.  
ZHOU Junhua, LUO Fei, CHU Geng, et al. Research progress of nano silicon-carbon anode materials for lithium ion battery[J]. Energy Storage Science and Technology, 2020, 9(2): 569-571.
- [2] 陆越. 锂离子电池硅基负极结构设计及其首次库仑效率研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019: 52-53, 56-58.  
LU Yue. Structural design and initial coulombic efficiency of silicon-based anode materials for lithium-ion batteries[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2019: 52-53, 56-58.
- [3] LIU Xiaohua, ZHONG Li, HUANG Shan, et al. Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation[J]. ACS Nano, 2012, 6(2): 1522-1531.
- [4] TIAN Huajun, TAN Xiaojian, XIN Fengxia, et al. Micro-sized nanoporous Si/C anodes for lithium ion batteries[J]. Nano Energy, 2015, 11: 490-499.
- [5] HE Wei, TIAN Huajun, XIN Fengxia, et al. Scalable fabrication of micro-sized bulk porous Si from Fe-Si alloy as a high performance anode for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(35): 17956-17962.
- [6] CAO Weiyi, HAN Kai, CHEN Mengxun, et al. Particle size optimization enabled high initial coulombic efficiency and cycling stability of micro-sized porous Si anode via AlSi alloy powder etching[J]. Electrochimica Acta, 2019, 320: 134613.
- [7] ZHAO Tianting, ZHU Delun, LI Wenrong, et al. Novel design and synthesis of carbon-coated porous silicon particles as high-performance lithium-ion battery anodes[J]. Journal of Power Sources, 2019, 439: doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227027.
- [8] YI Ran, DAI Fang, GORDIN M L, et al. Micro-sized Si-C composite with interconnected nanoscale building blocks as high-performance anodes for practical application in lithium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2013, 3(3): 295-300.
- [9] YI Ran, DAI Fang, GORDIN M L, et al. Influence of silicon nanoscale building blocks size and carbon coating on the performance of micro-sized Si-C composite Li-ion anodes[J]. Advanced Energy Materials, 2013, 3(11): 1507-1515.
- [10] SONG Jiangxuan, CHEN Shuru, ZHOU Mingjiong, et al. Micro-sized silicon-carbon composites composed of carbon-coated sub-10 nm Si primary particles as high-performance anode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(5): 1257-1262.

- [11] LI Jinyi, LI Ge, ZHANG Juan, et al. Rational design of robust Si/C microspheres for high-tap-density anode materials[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2019, 11(4): 4057-4064.
- [12] YI Ran, ZAI J, DAI Fang, et al. Dual conductive network-enabled graphene/Si-C composite anode with high areal capacity for lithium-ion batteries[J]. Nano Energy, 2014, 6: 211-218.
- [13] LU Zhenda, LIU Nian, LEE Hyun Wook, et al. Nonfilling carbon coating of porous silicon micrometer-sized particles for high-performance[J]. ACS Nano, 2015, 9(3): 2540-2547.
- [14] SOHN Hiesang, KIM Dong Hyeon, YI Ran, et al. Semimicro-size agglomerate structured silicon-carbon composite as an anode material for high performance lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2016, 334: 128-136.
- [15] LI Chao, JU Yuhang, QI Li, et al. A micro-sized Si-CNT anode for practical application: *Via* a one-step, low-cost and green method[J]. RSC Advances, 2017, 7(86): 54844-54851.
- [16] SUN Yanxian, GUAN Hongmin, JIANG Zhaohua, et al. Study on prelithiation technology of hard carbon electrode using stable metal lithium powder[J]. Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage, 2019, 16(2): 2018-2020.
- [17] JEONG Sookyoung, LI Xiaolin, ZHENG Jianming, et al. Hard carbon coated nano-Si/graphite composite as a high performance anode for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2016, 329: 323-329.
- [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] ZHAO Hui, WEI Yang, WANG Cheng, et al. Mussel-inspired conductive polymer binder for Si-alloy anode in lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2018, 10(6): 5440-5446.
- [20] PAN Qingrui, ZUO Pengjian, MU Tiansheng, et al. Improved electrochemical performance of micro-sized SiO<sub>2</sub>-based composite anode by prelithiation of stabilized lithium metal powder[J]. Journal of Power Sources, 2017, 347: 170-177.
- [21] HAN Yuyao, LIU Xinyi, LU Zhenda. Systematic investigation of prelithiated SiO<sub>2</sub> particles for high-performance anodes in lithium-ion battery[J]. Applied Sciences (Switzerland), 2018, 8(8): 1245. 2-9.
- [22] ZHU Yuanchao, HU Wei, ZHOU Jianbin, et al. Prelithiated surface oxide layer enabled high-performance Si anode for lithium storage[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2019, 11(20): 18305-18312.
- [23] 栗欢欢, 刘成洋, 陈彪, 等. 一种扣式及软包全电池的制作方法: CN108493439A [P]. 2018-09-04.  
LI Huanhuan, LIU Chengyang, CHEN Biao, et al. Button battery and flexible package all-battery production method: CN108493439A [P]. 2018-09-04.
- [24] MENG Qinghai, LI Ge, YUE Junpei, et al. High-performance lithiated SiO<sub>x</sub> anode obtained by a controllable and efficient prelithiation strategy [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2019, 11(35): 32062-32068.
- [25] WU Hao, ZHENG Lihua, ZHAN Jing, et al. Recycling silicon-based industrial waste as sustainable sources of Si/SiO<sub>2</sub> composites for high-performance Li-ion battery anodes[J]. Journal of Power Sources, 2020, 449: doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227513.
- [26] RODRIGUES M T F, GILBERT J A, KALAGA K, et al. Insights on the cycling behavior of a highly-prelithiated silicon-graphite electrode in lithium-ion cells[J]. Journal of Physics: Energy, 2020, 2(2): doi: 10.1088/2515-7655/AB6B3A.
- [27] KIM Hye Jin, CHOI Sunghun, LEE Seung Jong, et al. Controlled prelithiation of silicon monoxide for high performance lithium-ion rechargeable full cells[J]. Nano Letters, 2016, 16(1): 282-288.
- [28] 杨梢, 马卫. 预锂化硅碳负极材料及其制备方法与锂离子电池: CN109817953A [P]. 2019-05-28.  
YANG Shao, MA Wei. Pre-lithiated silicon-carbon negative electrode material and preparation method thereof and lithium ion battery: CN109817953A [P]. 2019-05-28.
- [29] 刘静, 高秀玲, 王驰伟. 一种采用三维箔材的锂离子电池负极单面预锂化方法: CN108550780A [P]. 2018-09-18.  
LIU Jing, GAO Xiuling, WANG Chiwei. Lithium ion battery negative electrode single-side pre-lithiation method using three-dimensional foil: CN108550780A [P]. 2018-09-18.
- [30] 杨玉洁. 金属锂带及其制备方法及使用该金属锂带的储能器件: CN104900841B [P]. 2018-03-30.  
YANG Yujie. Lithium metal strip, preparation method thereof, and energy storage device using lithium metal strip: CN104900841B [P]. 2018-03-30.
- [31] 李良彬, 熊训满, 李玉成, 等. 一种金属锂带生产装置及方法: CN104759478A [P]. 2015-07-08.  
LI Liangbin, XIONG Xunman, LI Yucheng, et al. Metal lithium belt manufacturing device and method: CN104759478A [P]. 2015-07-08.
- [32] 张杰. 金属锂带自动卷绕装置: CN207086594U [P]. 2018-03-13.  
ZHANG Jie. Automatic take-up device in lithium metal area: CN207086594U [P]. 2018-03-13.
- [33] 陈强, 牟瀚波, 程滋平, 等. 一种超薄金属锂带生产线: CN206911938U [P]. 2018-01-23.  
CHEN Qiang, MOU Hanbo, CHENG Ziping, et al. Super thin metal lithium area production line: CN206911938U [P]. 2018-01-23.
- [34] 曹乃珍, 邹威, 刘强, 等. 3D 打印制备金属锂带的方法: CN108145165A [P]. 2018-06-12.  
CAO Naizhen, ZOU Wai, LIU Qiang, et al. Method for preparing metallic lithium strip through 3D printing: CN108145165A [P]. 2018-06-12.
- [35] 杨杰, 谭谔, 李正, 等. 一种超薄金属锂带的制备方法: CN109346680A [P]. 2019-02-15.  
YANG Jie, TAN Mou, LI Zheng, et al. Preparation method of ultrathin metal lithium belt: CN109346680A [P]. 2019-02-15.
- [36] 李世玲. 一种金属锂带的生产方法: CN1644258A [P]. 2005-07-27.  
LI Shiling. Production for metal lithium bands: CN1644258A [P]. 2005-07-27.
- [37] 陈强, 牟瀚波. 复合型金属锂带: CN201017936Y [P]. 2008-02-06.  
CHEN Qiang, MOU Hanbo. Composite type metal lithium strip: CN201017936Y [P]. 2008-02-06.
- [38] 杨玉洁. 一种金属锂带及其制备方法及使用该金属锂带的储能器件: CN104868127A [P]. 2015-08-26.  
YANG Yujie. Metal lithium strip, preparation method thereof and energy storage device using metal lithium strip: CN104868127A [P]. 2015-08-26.
- [39] 聂阳, 邹威, 曹乃珍. 一种低品位锂源制备超薄金属锂带的系统:

- CN208949364U [P]. 2019-06-07.
- NIE Yang, ZOU Wai, CAO Naizhen. System for preparing ultrathin metal lithium strip from low-grade lithium source: CN208949364U [P]. 2019-06-07.
- [40] 张杰. 超宽金属锂带的生产方法及系统: CN106914503A [P]. 2017-07-04.
- ZHANG Jie. Production method and system for ultra-wide metallic lithium strip: CN106914503A [P]. 2017-07-04.
- [41] 唐胜利, 郑正坤, 刘右军. 一种锂离子电池负极材料补锂方法及电池的制备方法: CN110676427A [P]. 2020-01-10.
- TANG Shengli, ZHENG Zhengkun, LIU Youjun. Lithium ion battery negative electrode material lithium supplementing method and battery preparation method: CN110676427A [P]. 2020-01-10.
- [42] 龚志杰, 徐永强, 谢斌, 等. 用于极片补锂的装置: CN210136958U [P]. 2020-03-10.
- GONG Zhijie, XU Yongqiang, XIE Bin. A device for electrode prelithiation: CN210136958U [P]. 2020-03-10.
- [43] 王晓钰, 张渝, 马磊, 等. 锂离子电池硅基负极黏结剂发展现状[J]. 化学学报, 2019, 77(1): 25-26.
- WANG Xiaoyu, ZHANG Yu, MA Lei, et al. Recent development on binders for silicon-based anodes in lithium-ion batteries[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2019, 77(1): 25-26.
- [44] FENG Kun, LI M, LIU Wenwen, et al. Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: from fundamentals to practical applications[J]. *Small*, 2018, 14(8): doi: 10.1002/sml.201702737.
- [45] HOCHGATTERER N S, SCHWEIGER M R, KOLLER S, et al. Silicon/graphite composite electrodes for high-capacity anodes: influence of binder chemistry on cycling stability[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2008, 11(5): A76-A80.
- [46] MAGASINSKI A, ZDYRKO B, KOVALENKO I, et al. Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: polyacrylic acid[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(11): 3004-3010.
- [47] HERNANDEZ C R, ETIEMBLE A, DOUILLARD T, et al. A facile and very effective method to enhance the mechanical strength and the cyclability of Si-based electrodes for Li-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(6): doi: 10.1002/aenm.201701787.
- [48] LI Jing, LEWIS R B, DAHN J R. Sodium carboxymethyl cellulose[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2007, 10(2): 20-23.
- [49] MAZOUZI D, LESTRIEZ B, ROUÉ L, et al. Silicon composite electrode with high capacity and long cycle life[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2009, 12(11): A215-A218.
- [50] LIU Jie, ZHANG Qian, WU Zhanyu, et al. A high-performance alginate hydrogel binder for the Si/C anode of a Li-ion battery[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(48): 6386-6389.
- [51] KURUBA R, DATTA M K, DAMODARAN K, et al. Guar gum: Structural and electrochemical characterization of natural polymer based binder for silicon-carbon composite rechargeable Li-ion battery anodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 298: 331-340.
- [52] LIU Jie, ZHANG Qian, ZHANG Tao, et al. A robust ion-conductive biopolymer as a binder for Si anodes of lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(23): 3599-3605.
- [53] LING Min, XU Yanan, ZHAO Hui, et al. Dual-functional gum arabic binder for silicon anodes in lithium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2015, 12: 178-185.
- [54] BIE Yitian, YANG Jun, NULI Yanna, et al. Natural karaya gum as an excellent binder for silicon-based anodes in high-performance lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(5): 1919-1924.
- [55] JEONG You Kyeong, KWON Tae-woo, LEE Inhwa, et al. Millipede-inspired structural design principle for high performance polysaccharide binders in silicon anodes[J]. *Energy and Environmental Science*, 2015, 8(4): 1224-1230.
- [56] YOON Da Eun, HWANG Chihyun, KANG Na Ri, et al. Dependency of electrochemical performances of silicon lithium-ion batteries on glycosidic linkages of polysaccharide binders[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016, 8(6): 4042-4047.
- [57] ZHANG Li, ZHANG Liya, CHAI Lili, et al. A coordinatively cross-linked polymeric network as a functional binder for high-performance silicon submicro-particle anodes in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(44): 19036-19045.
- [58] KOO Bonjae, KIM Hyunjung, CHO Younghyun, et al. A highly cross-linked polymeric binder for high-performance silicon negative electrodes in lithium ion batteries[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2012, 51(35): 8762-8767.
- [59] SONG Jiangxuan, ZHOU Mingjiong, YI Ran, et al. Interpenetrated gel polymer binder for high-performance silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(37): 5904-5910.
- [60] LIU Yajie, TAI Zhixin, ZHOU Tengfei, et al. An all-integrated anode via interlinked chemical bonding between double-shelled-yolk-structured silicon and binder for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(44): 1-11.
- [61] LOVERIDGE M J, LAIN M J, HUANG Qianye, et al. Enhancing cycling durability of Li-ion batteries with hierarchical structured silicon-graphene hybrid anodes[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(44): 30677-30685.
- [62] WEI Liangming, HOU Zhongyu. High performance polymer binders inspired by chemical finishing of textiles for silicon anodes in lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(42): 22156-22162.
- [63] LEE Sun Young, CHOI Yunju, HONG Kyong Soo, et al. Influence of EDTA in poly(acrylic acid) binder for enhancing electrochemical performance and thermal stability of silicon anode[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 447: 442-451.
- [64] 何旻雁, 杨志伟, 王振宇, 等. 聚酰亚胺黏结剂对锂离子电池用硅碳复合材料循环性能的影响[J]. *绝缘材料*, 2019, 52: 21-24, 28.
- HE Minyan, YANG Zhiwei, WANG Zhenyu, et al. Effect of polyimide binder on cycling performance of Si/C composite for Li-ion battery[J]. *Insulating Materials*, 2019, 52: 21-24, 28.
- [65] TIAN Meng, CHEN Xiao, SUN Shengtong, et al. A bioinspired high-modulus mineral hydrogel binder for improving the cycling stability of micro-sized silicon particle-based lithium-ion battery[J]. *Nano Research*, 2019, 12(5): 1121-1127.
- [66] HIGGINS T M, PARK Sang Hoon, KING P J, et al. A commercial conducting polymer as both binder and conductive additive for silicon



- nanoparticle-based lithium-ion battery negative electrodes[J]. ACS Nano, 2016, 10(3): 3702-3713.
- [67] LIU Xuejiao, ZAI Jiantao, IQBAL A, et al. Glycerol-crosslinked PEDOT: PSS as bifunctional binder for Si anodes: Improved interfacial compatibility and conductivity[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 565: 270-277.
- [68] TANG Ruixian, MA Lei, ZHANG Yu, et al. A flexible and conductive binder with strong adhesion for high performance silicon-based lithium-ion battery anode[J]. ChemElectroChem, 2020, 7: 1-10.
- [69] WU Hui, YU Guihua, PAN Lijia, et al. Stable Li-ion battery anodes by *in-situ* polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles[J]. Nature Communications, 2013, 4: 1943-1946.
- [70] KIM Sang-Mo, KIM Myeong Hak, CHOI Sung Yeol, et al. Poly (phenanthrenequinone) as a conductive binder for nano-sized silicon negative electrodes[J]. Energy and Environmental Science, 2015, 8(5): 1538-1543.
- [71] ZHANG Peng, ZHU Qizhen, GUAN Zhaoruxin, et al. A flexible Si@C electrode with excellent stability employing an MXene as a multifunctional binder for lithium-ion batteries[J]. ChemSusChem, 2020, 13(6): 1621-1628.