综述

锂离子电池预锂化技术研究进展

张　蒙[1], 严　爽[1], 张　冉[2,*]

(1. 瑞浦兰钧能源股份有限公司, 温州 325000; 2. 浙江安防职业技术学院 新能源装备学院, 温州 325016)

摘要: 锂离子电池在首次充电过程中, 负极-电解质界面处固体电解质界面膜(SEI膜)的形成以及循环过程中不可逆副反应的发生会消耗活性锂, 导致不可逆容量损失, 甚至引发电极体积变化与结构坍塌, 这已成为制约长寿命电池性能的关键因素。通过预锂化技术补充活性锂是提升电池性能的重要途径。本文系统探讨了适用于不同电极结构(尤其是硅基、锡基等高比容量合金类负极)的各类预锂化方法及其作用机理, 分析了电解质预锂化、隔膜预锂化及粘结剂预锂化技术的优缺点, 评估了各策略在提升初始容量、改善循环稳定性、增强工艺兼容性以及减少潜在副作用方面的有效性, 总结了当前面临的主要挑战, 并提出了针对性的解决思路与发展方向, 以期为预锂化技术的进一步发展及规模化应用提供参考。

关键词: 锂离子电池; 预锂化技术; 电极; 循环稳定性; 不可逆容量损失

中图分类号: TM911　　**文献标志码:** A

DOI: 10.20027/jfmd.2603038　　CSTR: 32180.14.jfmd.2603038

Research progress on prelithiation technology for lithium-ion batteries

ZHANG Meng[1], YAN Shuang[1], ZHANG Ran[2,*]

(1. REPT BATTERO Energy Co., Ltd., Whenzhou 325000, China; 2. College of New Energy Equipment, Zhejiang College of Security Technology, Whenzhou 325016, China)

Abstract: The formation of a solid electrolyte interphase (SEI) film at the anode-electrolyte interface during the first charge process, along with irreversible side reactions in subsequent cycles, consumes active lithium, resulting in irreversible capacity loss. This phenomenon has become a primary factor restricting the performance of long-cycle-life batteries. It may also induce electrode volume changes and structural collapse. Supplementing active lithium through prelithiation technology is an important approach to enhance battery performance. This paper systematically explores various prelithiation methods tailored to different electrode structures (particularly specific electrode types) and their underlying mechanisms. Furthermore, it discusses the importance of developing effective electrolyte, separator, and binder prelithiation technologies. The effectiveness of each strategy is evaluated in terms of improving initial capacity, enhancing cycle stability, resolving compatibility issues, and minimizing

收稿日期: 2026−03−17;　　**修订日期:** 2026−04−28

基金项目: 温州市科技局项目(No. SC20250021)

作者简介: 张　蒙(1991—), 男, 中级工程师, 研究方向为锂离子电池材料(E-mail: zhangmeng@reptbattero.com)

通信作者: 张　冉(1992—), 女, 讲师, 研究方向为新能源储能材料与器件(E-mail: 13683061586@163.com)

potential side effects. Additionally, the paper analyzes current challenges and provides an outlook on future development, aiming to offer references for the advancement and large-scale application of prelithiation technology.

Key words: lithium-ion battery; prelithiation technology; electrode; cycle stability; irreversible capacity loss

0 引言

随着能源危机与环境污染带来的挑战日益加剧，开发可持续清洁能源至关重要[1-2]。锂离子电池（LIBs）凭借高能量密度、长循环寿命、无记忆效应及环境友好等优势，已成为最具代表性的储能器件[3]，并正大规模应用于各类“离网”场景。尽管过去三十多年中锂离子电池技术取得了显著进展，能量密度年均增长约 7%，但在新材料开发过程中仍面临诸多挑战，例如合金类负极因体积膨胀过大导致循环性能较差，以及电动汽车与电化学储能系统对超长寿命电池的刚性需求。因此，亟需发展一种能够补偿活性锂损失、从而缓解电池性能（尤其是循环性能）快速衰减的技术。在现有方案中，预锂化技术因其工业可操作性而备受关注[4-5]。该技术起源于 20 世纪 90 年代，最初旨在通过化学或电化学方法补偿首次循环中的锂损耗。进入 21 世纪后，在电动汽车与储能产业需求的推动下，预锂化技术已从实验室研究逐步走向产业化，衍生出化学、电化学及机械式等多种实施路径，成为突破高比能、长循环电池性能瓶颈的关键手段。如图 1 所示，预锂化技术是指在电池组装前，利用预锂化试剂将活性锂引入电极材料的一种方法，该过程不会改变原始电极材料的性质或电池的整体结构。通过预先向电极材料中引入锂离子（Li^+），可有效缓解电池在初期充放电循环中的不可逆容量损失，从而提升初始容量。此外，该技术还能增强电极材料的结构完整性，减轻循环过程中的容量衰减问题。

本文从电池的基本结构出发，基于电极、粘结剂、电解液及隔膜，系统阐述近年来预锂化领域的研究进展。其中，电极层面的锂源补充可划分为 4 种预锂化技术方法：负极化学预锂化、负极电化学预锂化、负极机械预锂化及正极添加剂预锂化[6-7]，并对这 4 种主流预锂化技术进行量化对比。

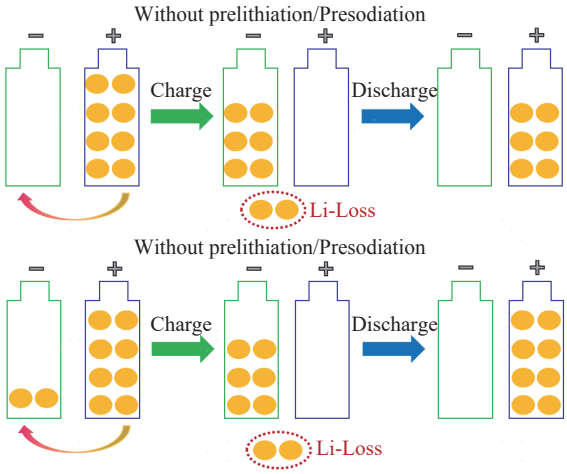

图 1 预锂化的工作原理

Fig. 1 Working principle of prelithiation

1 电极预锂化

1.1 负极化学预锂化

化学预锂化是补偿因固体电解质界面（SEI）形成而导致活性锂损失的有效手段，使首次库伦效率较低而难以应用的新型负极材料（如锡基合金、硅基合金）成为可能。该方法通过使负极材料与氧化还原试剂接触完成预锂化过程，其原理是利用两者之间的氧化还原电位差，将活性锂转移至负极[8]。

Li 等[9] 分别采用具有低氧化还原电位的锂-芳烃络合物——萘锂-2-甲基四氢呋喃（N-LAC）与联苯锂-2-甲基四氢呋喃（B-LAC）溶液，对 SiO_x 负极进行预锂化处理。结果表明，两种预锂化试剂均会在 SiO_x 材料表面形成 SEI 膜，且膜中富含氟化锂（LiF）、碳酸锂（Li_2CO_3）及碳酸酯锂（$ROCO_2Li$）等无机成分；相比之下，经 N-LAC 预锂化的电极 SEI 膜中 LiF 含量显著增加。此外，将预锂化的 SiO_x 负极与富锂层状氧化物正极材料配对组装的电池，其能量密度与首次库伦效率均显著提升。N-LAC 的高效率不仅体现在 SEI 膜成分优化上，更体现在其反应彻底性方面，最大限度地减少了因反应不完全

导致的活性锂损耗。

Shen 等[10-11]采用萘锂(Naph-Li)/乙二醇二甲醚(DME)作为预锂化溶液, 对硫-聚丙烯腈(S-PAN)、硅和硬碳进行部分预锂化。通过该方法组装的全电池兼具锂离子电池的长循环寿命特性, 且能量密度高达 710 Wh·kg^{-1}; 在 100 mA·g^{-1} 的电流密度下循环 250 次后, 容量保持率仍达 90.6%。Hu 等[12]将硅碳负极置于 1 mol·L^{-1} 菲锂/2-甲基四氢呋喃(Li-Phe/2-MTHF)溶液中进行预锂化处理(图 2(a)), 随后采用含二氟双草酸根磷酸锂(LiDFBOP)的商用电解液对预锂化后的硅碳负极进行后处理。Li_3P 与 LiF 产生的协同效应显著提升了 SEI 膜的 Li^+传输动力学性能。PSi/C-L0.5 样品的首次库伦效率达到 92.50%; 在 500 mA·g^{-1} 下循环 100 周后, 容量稳定且基本无衰减; 在 1 000 mA·g^{-1} 下循环近 500 周后, 容量保持率高达 97.8%(图 2(b)), 性能显著优于未处理的硅碳材料。

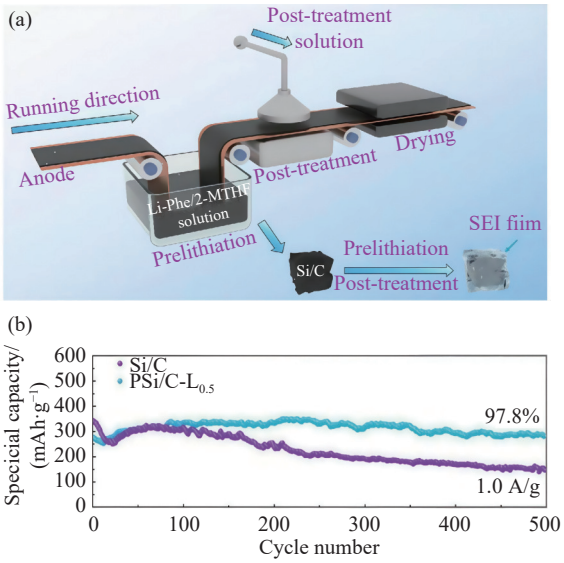

图 2　化学预锂化机理及其长循环性能[12]。(a) 化学预锂化方法的示意图; (b) 500 次循环内的长循环性能

Fig. 2 Schematic diagram of the chemical prelithiation mechanism and the corresponding long-cycle performance[12]. (a) Schematic illustration of the chemical prelithiation method; (b) long-cycle performance within 500 cycles

采用还原性化学溶液进行化学预锂化, 亦可抑制活性锂直接嵌入硅基负极。然而, 萘锂、联苯锂及其类似体系的还原性较低, 难以对硅、石墨、氧化硅等锂化电位较低的负极材料实现有效预锂化。在芳香烃分子中引入多种给电子官能团(如—CH_3、—CH_2CH_3、—$CH(CH_3)_2$、—OH), 可显著提升电子云密度, 降低其电子亲和能与还原电位, 从而进一步增强预锂化试剂的还原能力。在硅基负极的甲基丁基醚溶剂体系中, 氧化硅的预锂化电位为 0.21 V[13]。基于给电子基团理论, Jang 等[14]指出, 通过对联苯(BP)衍生物进行分子工程修饰, 可将含锂芳香族自由基化合物的还原电位调节至 0.2 V 以下, 借助均一且可规模化的化学反应, 实现硅基负极中活性锂的掺杂。在联苯苯环上引入甲基, 可提高联苯衍生物最低未占分子轨道(LUMO)能级; 相较于邻位甲基取代(2-Me), 间位甲基取代(3,3-2Me)和对位甲基取代(4,4-2Me)所引起的电位偏移更为显著。

尽管化学预锂化在实验室层面已被证实是提升锂离子电池性能与稳定性的有效策略, 且在硅等高比容量负极材料中的应用效果显著, 但受限于试剂还原能力不足、溶剂/表面副反应对锂的消耗以及锂嵌入不均匀等因素, 该技术仍存在锂源消耗量较大的问题。当前的解决思路主要集中于分子能级工程设计与干法工艺严控两个方向: 在分子设计方面, 开发“电位匹配”策略以实现自终止反应, 并通过引入吸电子基团优化试剂分子结构以降低 LUMO 能级; 在工艺方面, 摒弃溶剂体系, 采用干法机械融合或气相沉积技术, 以消除溶剂共还原导致的锂损耗, 同时严格控制反应环境与时间, 实现对锂源消耗的有效调控。未来, 研究人员可通过引入催化剂、开发环保型锂源以及设计更高效的反应路径, 进一步优化该技术, 以更好地适配大规模应用场景。

1.2　负极电化学预锂化

电化学预锂化是通过电化学反应将 Li^+引入电池负极, 以抵消首次充放电循环过程中的不可逆锂损失, 从而提升首次库伦效率。在该过程中, 锂源通常选用辅助电极(一般为金属锂片)。借助负极材料与金属锂之间的电化学反应, Li^+从辅助电极迁移至负极材料, 为后续 Li^+的嵌出创造条件。

Kim 等[15]通过简单调控外部短路电阻与时间, 实现了对碳-氧化硅负极预锂化程度的调节。在 100 Ω 的最优电阻下短路 30 min 后, C-SiO_x 的可逆容量由 1 157.4 mAh·g^{-1} 提升至 1 369.3 mAh·g^{-1}。借鉴该方法, 研究人员将硫化铅负极预锂化为铅/硫化锂(Pb/Li_2S), 首次循环中 1.3 V 处的 SEI 膜成膜峰

消失，库伦效率由 40% 提升至 97%；将其与镍钴锰酸锂组装成全电池后，初始库伦效率可达 82%[16]。Lee 等[17] 通过简便的含短路恒电阻预锂化（short-circuit constant resistance pre-lithiation, PLSC）工艺，优化了电极表面 SEI 层的形成，显著提升了 SiO_x 电极的电化学性能。通过调控 PLSC 工艺的反应时间，SEI 层不仅完整覆盖电极表面，还在电极内部形成了无空隙、无界面的致密结构。经 500 次循环后，PLSC 处理的 SiO_x 电极仍保持高度稳定的循环性能，容量保持率约为 88.6%；此外，在 500 $mA·g^{-1}$ 的电流密度下，其放电容量约为 876 $mAh·g^{-1}$，相当于 100 $mA·g^{-1}$ 下测得容量的 80% 左右。此外，Meng 等[18] 通过在氧化硅负极与锂箔之间引入电阻缓冲层（RBL），并优化负极与锂箔直接接触的预嵌锂技术，实现了对锂化速度与程度的有效调控。经预锂化处理的 SiO_x 负极在两种半电池体系中均展现出更高的首次库伦效率与比容量。

电化学预锂化可通过电化学反应实现锂的高效嵌入，并在短时间内精准控制锂反应量，从而提升电池的初始库仑效率与循环寿命。然而，其效率受限于界面阻抗与极化效应，易引发析锂风险：一方面，过厚或致密的 SEI 膜会加剧副反应，陷入“阻抗—极化”的恶性循环；另一方面，局部电流密度分布不均易形成不可逆的“死锂”，甚至刺穿隔膜。因此，必须对电化学参数进行精细调控，摒弃传统恒流模式，采用恒电位间歇滴定或脉冲预锂化技术，精确控制电位窗口并为 Li^+ 提供充足的扩散弛豫时间，从而在杜绝析锂的前提下实现高效、深度的预锂化。此外，额外的加工步骤、金属锂的成本及安全风险限制了其大规模应用。可推行“卷对卷”在线集成工艺，将预锂化作为极片制造的连续模块，消除独立的批处理工序；同时引入干法接触技术与电位自终止控制策略，避免电解液消耗并防止过充析锂，从而推动该技术向低成本、高效率的规模化落地发展。

1.3 负极机械预锂化

机械预锂化是通过金属锂与活性材料的直接固相反应将锂引入活性材料中，不仅可提高初始库伦效率，还能减少高电阻 SEI 膜界面的形成，从而确保更优异的充放电效率。该方法通常通过将锂金属箔或粉末直接接触负极表面完成预锂化过程[19]。

自支撑锡箔是一种极具潜力的高体积容量锂离子电池负极材料，但其首次库伦效率极低。为减轻损伤并制备更薄的自支撑预锂化电极，Xu 等[20] 选用 $Sn_{96.5}Ag_3Cu_{0.5}$ 合金箔（晶粒尺寸为 5~10 μm），而纯锡箔的晶粒尺寸为 50~100 μm。通过轧制工艺（图 3），经机械预锂化得到的 $Li_xSn_{96.5}Ag_3Cu_{0.5}$ 合金箔厚度可降至 50 μm，而此前研究中 Li_xSn（预锂化纯锡）的厚度为 100 μm。当该合金箔暴露于空气中时，生成的 Sn-Li-O(H) 产物稳定性远高于 Li-O(H) 产物，因此所制备的预锂化锡合金箔展现出优异的空气稳定性，即使在空气中暴露 48 h，容量保持率仍可达 90%。除首次 Li^+ 的不可逆损失外，长循环过程中的活性锂损失同样不容忽视。Chen 等[21] 开发了一种具有显著改善的机械性能与脱锂行为的超薄 Li-Mg-Al 合金箔。在预锂化过程中，Li-Mg-Al（96% Li）合金保持了具有大量微孔的完整薄膜结构，避免了随机分布的碎片；该结构确保了高锂利用率、畅通的电子通路以及高效的电解液渗透。通过采用 5 μm 厚的合金箔进行可持续预锂化，电池的能量密度得到实质性提升，循环寿命更延长了 3 倍。

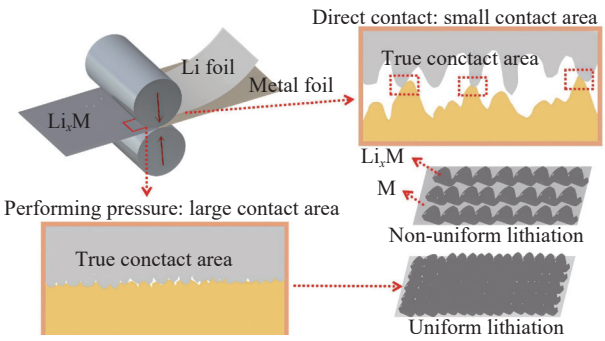

图 3 机械预锂化方法的示意图[20]

Fig. 3 Schematic diagram of the mechanical pre-lithiation method[20]

Stumper 等[22] 提出了一种适用于大尺寸、多层软包电芯负极的可规模化直接接触预锂化工艺。该工艺以压延技术为核心，将锂箔复合至负极表面，电芯的相关尺寸与堆叠结构如图 4 所示。与未预锂化电芯相比，采用硅-石墨复合负极的预锂化电芯在 0.1 C 下首次循环库伦效率最高可提升 8%，且循环过程中的库伦效率亦有所提高；同时，在 0.5 C 下，其循环寿命较未预锂化电芯最高可延长 170%。此外，该直接接触预锂化方法不会引发严重的锂沉

积问题。

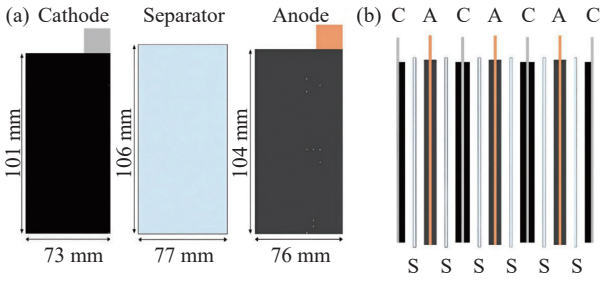

图 4　电芯尺寸参数及堆叠结构示意图[22]。(a)电极与隔膜尺寸; (b)多层软包电芯的正极(C)、隔膜(S)与负极(A)堆叠顺序

Fig. 4 Schematic illustration of cell dimensional parameters and stacking structure[22]. (a) Electrode and separator dimensions; (b) Stacking sequence of the cathode (C), separator (S), and anode (A) in a multi-layer pouch cell

Wang 等[23]通过温轧工艺使箔状及浆料涂覆型合金负极与金属锂发生反应, 实现预锂化。该方法成功制备出预锂化硅(Si)、铝(Al)和锡(Sn)电极; 同时, 这种基于轧压的预锂化工艺可形成厚度可控的均匀锂化层。其中, 预锂化硅颗粒电极呈现单一的 Li_xSi 合金层结构, 而预锂化铝箔与锡箔电极则具有反应区-未反应区的双层结构: 致密的锂合金层中含有过量锂, 有助于改善循环性能; 下方未反应的金属层则可维持电极的结构完整性。经该预锂化方式处理的所有电极, 其首次库伦效率、循环容量及稳定性均显著提升。

采用锂粉替代金属锂同样可实现均匀预锂化[24]。Li 等[25]通过高能球磨法将金属锂粉末与硅粉末合成了 3 种不同组分的 Li_xSi(x = 4.4、3.75 和 2.33)。与未改性硅相比, 这 3 种 Li_xSi 物相均表现出更优异的性能, 其中 $Li_{4.4}Si$ 的电化学性能最为突出: 在 0~1.0 V、358 mA·g^{-1} 的电流密度下, 其首次放电容量达 3306 mAh·g^{-1}, 循环 80 次后放电容量仍维持在 1200 mAh·g^{-1} 以上。此外, 所有 Li_xSi 电极的首次库伦效率均显著高于纯硅电极。然而, 无论是金属锂还是锂粉, 其反应活性和气氛敏感性均较高, 易引发安全风险。这要求生产环境必须达到露点低于−70 ℃ 的严苛标准, 远超常规干燥房(−40~−60 ℃)的能力, 大幅增加了设备成本与工艺复杂度。结合实际生产工艺, 除缩短预锂化至组装环节的耗时、开发表面包覆或合金化的稳定预锂化剂外, 对电极进行钝化处理亦具有重要意义。Esen 等[26]将钝化金属锂粉(passivated lithium metal powder, PLMP)压制于 SiC_x 负极表面进行预锂化处理, 并采用恒电流间歇滴定技术对比预锂化与非预锂化 SiC_x 电极的锂离子扩散系数。结果表明, 利用 PLMP 实施预锂化可显著提升 NMC-811||SiC_x 电池的电化学性能。同时, XPS 与 EDX 分析显示: 与非预锂化参比电池相比, 正极电解质界面(CEI)膜组成发生显著变化, $Li_xPF_yO_z$ 类物质含量有所降低, 这是由于经 PLMP 预锂化后负极表面形成的 SEI 膜中氟化锂与磷酸锂含量更高, 且有机组分更丰富; 这些特征亦是电池循环稳定性得以提升的重要原因。此外, Nguyen 等[27]设计出一种 SLMP(stabilized lithium metal powder)浆料: 以己烷作为相容性溶剂, 并以 Span 80 非离子表面活性剂作为稳定剂(添加质量分数为 1%), 以维持 SLMP 的均匀悬浮状态。随后, 将该浆料喷涂至预制的硅/聚丙烯腈(Si/PPAN)负极表面, 在负极表面形成一层分布均匀且附着力良好的 SLMP 层, 从而实现原位预锂化。在 2.4~4.0 V、750 mA·g^{-1} 条件下, 电池循环寿命分别延长 22%(低 SLMP 负载量)和 44%(高 SLMP 负载量)。

整体而言, 机械预锂化在提升锂离子电池负极材料性能方面具有显著优势。该方法通过将锂直接引入活性材料中, 可提高初始库伦效率, 同时减少高电阻固体电解质界面的形成, 从而确保更优异的充放电效率与循环稳定性。然而, 该工艺的优化仍面临挑战, 包括平衡锂含量与结构完整性、防止硅等活性材料失活, 以及解决预锂化层在长期循环过程中的稳定性问题。其根本原因在于金属锂的高活性易生成惰性层, 且固–固接触界面难以承受硅的体积膨胀。为突破这一瓶颈, 当前的解决思路集中于表面包覆改性与干法电极工艺, 以隔绝腐蚀、增强界面结合, 从而确保补锂的高效与稳定。通过原子层沉积构建超薄保护层, 可隔绝环境腐蚀并实现锂的按需释放; 结合干法工艺构建三维导电网络, 可增强界面机械结合力, 有效缓冲体积膨胀, 确保补锂的高效与稳定。未来, 借助智能制造与自动化生产线, 机械预锂化技术有望实现经济性的大规模应用。

1.4　正极添加剂预锂化

正极预锂化的主要目的是通过使用富锂添加剂缓解不可逆容量损失。此类添加剂具有更高的

Li^+供给能力，可在首次充放电循环过程中释放额外的 Li^+。为实现正极侧的锂补偿，碳氮氧化锂（Li_xX，其中 X 代表碳、氮、氧、磷等元素）、富锂三元化合物（$Li_xM_yO_z$，其中 M 代表镍、钴、铁等元素）以及金属/氧化锂纳米复合材料，均可在当前正极的充电截止电位窗口以下提供可观的锂离子容量[28–31]。

尽管活性锂损失主要源于负极，但真正损失的是正极中可逆循环的 Li^+，导致正极活性物质中 5%（对应石墨负极）至 20%（对应合金类等负极）的锂无法参与后续循环，从而降低电池能量密度。Li_8ZrO_6（简称 LZO）是一种富锂材料，其每个化学式单元含 8 个 Li^+，在相对较低的质量负载下有望提供大量 Li^+，以弥补首次循环中不可逆的容量损失。Kim 等[31] 将 LZO 作为预锂化添加剂加入到 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$（LNMO）正极中，结果显示，5% 为 LZO 的最优添加量，在 0.1 C 倍率下可使电池可逆比容量提升 10~11%；50 次充放电循环后，容量保持率提升 30%（图 5）。

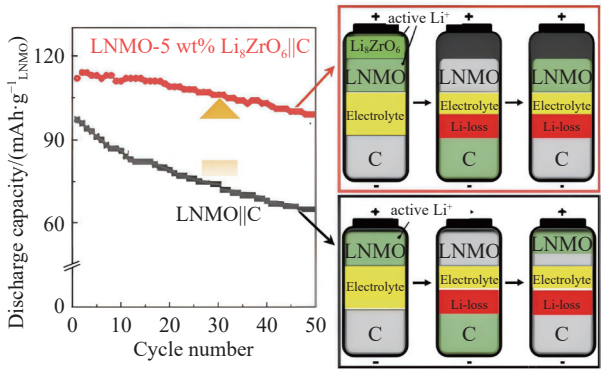

图 5　有无 Li_8ZrO_6（LZO）的循环性能[31]

Fig. 5　Cycle performance with and without Li8ZrO6 (LZO)[31]

Gu 等[32] 提出一种基于超轻、经济且不含 d 轨道的非金属元素硼的新型预锂化剂——硼酸锂（LBO）。该 LBO 具有核-壳结构，由结晶态 Li_3BO_3 内核与包覆其外的碳酸锂及无定形碳构成，在 0.1C 下其首次充电容量可达优异的 692 $mAh·g^{-1}$，且具备出色的空气稳定性。当 LBO 应用于 SiO_x||富锂层状氧化物 LRLO（Li-rich layered oxide）全电池时，在 1C 下首次放电容量提升了 66.1 $mAh·g^{-1}$，50 个循环后的容量保持率提高了 27.4%。预锂化有效减少了锂库存损失，抑制了因锂缺乏引发的 LRLO 不可逆降解。Song 等[33] 采用磷酸钒锂（$Li_5V_2(PO_4)_3$）作为正极，以解决硬碳负极初始库仑效率低的问题。在首次充电过程中，过锂化的 $Li_5V_2(PO_4)_3$ 会转变为常规化学计量比的 $Li_3V_2(PO_4)_3$。通过该方法组装软包电池，在 1C 下放电容量可达 103.4 $mAh·g^{-1}$，即使在 12C 的倍率下循环，其可逆比容量仍能保持在 60.2 $mAh·g^{-1}$，且在−40 ℃ 低温下，该电池依旧表现出优异的性能和良好的循环稳定性[34]。

铁酸锂（Li_5FeO_4）也是极具潜力的正极预锂化材料，不仅具有优异的理论比容量，还具备原料成本低、制备成本低等额外优势。Wang 等[35] 提出一种锰掺杂策略，并通过第一性原理计算预测可合成部分锰取代的 $Li_{5.125}Fe_{0.875}Mn_{0.125}O_4$（简称 LFMO）材料。将 LFMO 用于正极预锂化时，在 0.05C 下电池首次循环充电容量可达 213 $mAh·g^{-1}$；在 0.2C 下循环 100 次后，放电比容量仍高达 155.3 $mAh·g^{-1}$，且全电池展现出更高的容量保持率，循环性能优异。

Li_2NiO_2（LNO）被认为是较有竞争力的正极补锂富锂化合物，其理论容量＞300 $mAh·g^{-1}$，镍含量高且成本相对较低，从降低电池成本的角度来看具有显著优势。此外，LNO 的截止电压适用于高镍、钴酸锂及磷酸铁锂体系。Liu 等[36] 通过在 $LiCoO_2$（LCO）||SiO_x 基全电池中添加 LNO，显著提升了该全电池的容量和循环稳定性。在 0.1C 下，电池初始容量为 159.56 $mAh·g^{-1}$，添加质量分数 5% 的 LNO 后增至 165.47 $mAh·g^{-1}$，循环 200 次后容量保持率提高 8.5%；将截止电压提高至 4.7 V 后，容量保持率提升更为显著。

草酸锂（$Li_2C_2O_4$）具有 525 $mAh·g^{-1}$ 的高理论容量和良好的空气稳定性，相较于已报道的典型无机预锂化化合物（此类化合物对空气极为敏感），被认为是具有潜力的正极预锂化添加剂。然而，草酸锂的实际可逆容量远低于其理论值，且其脱锂电位（>4.7 V）过高，难以与大多数商用正极材料匹配，这极大地限制了其实际应用。Huang 等[37] 通过减小草酸锂的粒径，将其可逆容量从 436 $mAh·g^{-1}$ 提升至 525 $mAh·g^{-1}$；通过优化导电添加剂种类、引入纳米形貌的氧化镍和二氧化锰等催化剂，并创新性地设计双层电极结构，成功将草酸锂的脱锂电位从 4.778 V 降至 4.288 V。将改进后的草酸锂应用于硬碳负极，结果表明：在首次循环中，草酸锂可有效将全电池的容量从 79 $mAh·g^{-1}$ 提升至 140 $mAh·g^{-1}$。

富锂添加剂虽无法直接作为正极材料使用，但其单位质量与单位体积所能释放的比锂离子容量

远高于现有正极材料。将其与现有成熟体系混合，可显著提升电池的能量密度。Li_xY（Y=O、N、S）类材料被认为是商业化潜力最大的富锂添加剂，其补锂容量通常＞1 000 mAh·g^{-1}。Sun 等[38] 通过在氮化锂（Li_3N）表面形成氧化锂和碳酸锂钝化层，提升了其稳定性，使其可与四氢呋喃（THF）等低极性溶剂相容。Pan 等[30] 将 Li_2Se 用作锂离子电池高效预锂化添加剂，其脱锂过程不仅能提供较高的比容量，还可避免气体释放问题，且与碳酸酯类电解液具有良好相容性。在磷酸铁锂正极中添加质量分数 6% 的 Li_2Se 后，在 0.05C 下，锂||磷酸铁锂半电池的初始比容量提升了 9%，能量密度提升了 19.8%，且其他电化学性能未受损失。

此外，由金属与二元或三元材料融合而成的正极预锂化添加剂展现出更优异的预锂化效率和兼容性，既能提升锂离子电池容量，又能防止有害气体释放。Zhang 等[39] 报道了一种机械活化纳米氧化锂，该材料能在首次充电半周期内完全分解；在 4.3 V 上限截止电压下，其可提供高达 1 200 mAh·g^{-1} 的放电容量。将该纳米氧化锂预锂化添加剂应用于石墨‖磷酸铁锂全电池中，与未添加该添加剂的电池相比，其初始放电容量和容量保持率均得到提升，成功补偿了电池的不可逆容量损失。

综上所述，大多数正极预锂化添加剂具有理论比容量高、可延长循环寿命、与现有电池制造工艺兼容及使用便捷等优势；然而，多数预锂化添加剂的充电电位过高，与现有电池体系的电位窗口不兼容，且倍率性能较差，导致化成时间延长、生产效率降低。这一问题源于材料微观层面的“束缚力”过强：化学键能过高导致 Li^+ 难以脱出，电子被紧密束缚致使氧化困难。针对该瓶颈，现有解决思路聚焦于“电子结构剪裁”与“晶格弱键设计”。通过密度泛函理论指导下的元素掺杂或异质结构建，精准调控 d 带中心以削弱金属-氧键的共价性，降低脱锂能垒；同时辅以纳米化与碳包覆技术，提升电子导电性并缩短离子扩散路径。该策略成功将高电位的“硬骨头”转化为低电位易释放的活性锂源，实现了添加剂与高电压正极体系的高效兼容。随着研究的深入，上述问题有望逐步获得针对性的技术解决方案。

表 1 汇总并对比了近几年主流的正极预锂化添加剂。表 2 对上述 4 种主流预锂化技术进行了量化对比。

表 1　主流正极预锂化添加剂对比

Table 1　Comparison of mainstream cathode pre-lithiation additives

评价维度	富锂铁酸锂（LFO）	富锂镍酸锂（LNO）	二元锂氧化物（Li_2O等）
适用体系	磷酸铁锂（LFP）	三元（NCM/NCA）/磷酸铁锂（LFP）	通用
补锂容量/(mAh·g^{-1})	高（约600~700）	中高（＞300）	极高（＞800）
空气稳定性	优（易加工）	差（需包覆）	差(极敏感）
成本	低	中高	中
工艺难度	低（直接混粉）	中（需改性）	中（需特殊处理）
主要优势	稳定、便宜，适配LFP	电压匹配，适配三元	理论容量高
主要劣势	导电性较差	怕水怕氧	易产气，安全性低

2　其他预锂化方法

2.1　粘结剂预锂化

电极材料粘结剂是锂离子电池中的关键组成部分，通常由聚合物或无机化合物构成。由于粘结剂与活性物质直接接触，将其作为预锂化载体具有天然优势。在粘结剂预锂化工艺中，锂元素预先负载于粘结剂内部，可在电池组装过程或首次充放电阶段与活性材料及电解液发生反应，释放锂离子和电子，从而补偿由副反应引起的锂损失。该方法有助于提升电池的初始库伦效率、增加容量，并改善循环性能。

Zhang 等[42] 首次报道并采用一种水溶性刚性棒状聚合物——聚（2,2'-二磺酰基-4,4'-联苯胺对苯

表 2　基于不同预锂化技术的量化对比

Table 2　Quantitative evaluation of various pre-lithiation techniques

评价维度	化学预锂化	电化学预锂化	接触预锂化	正极预锂添加剂
锂利用率	中等	高	较低	中高
首效提升	硅基+7%~10%	硅基+10%~20%	硅基+5%~8%	LFP/NCM+3%~8%
循环稳定性	提升约10%~15%	提升约10%~20%	提升约5%~10%	提升约8%~20%(添加剂种类相关)
工艺复杂度	中高	高	中	低
成本	较高, 试剂成本高	高, 设备投资大	高, 锂箔昂贵	较低, 材料成本低, 无设备改造成本
安全性	中, 部分试剂易燃易爆	高, 过程可控, 副反应少	低, 锂金属活泼, 易引发热失控	中, 部分添加剂对空气敏感, 产气
规模化潜力	中	低	中	高
文献	[7, 9, 40-41]	[7, 15, 40-41]	[7, 23-25, 40-41]	[31-39]

二甲酰胺)(PBDT)作为硅基电极粘结剂。该向列相刚性 PBDT 通过氢键形成束状结构,包裹在硅纳米颗粒表面,既能有效抑制硅的体积膨胀,又能促进稳定 SEI 膜的形成。结果表明(图 6):采用 PBDT 粘结剂的硅基电极在循环稳定性和首次库伦效率方面均优于使用聚偏氟乙烯(PVDF)粘结剂的硅基电极。Zhu 等[43] 合成了一种兼具强粘结性与优异机械强度的精准预锂化聚丙烯酸(LiPAA)粘结剂。通过 LiPAA 引入额外锂源,可显著提升离子导电性,并有助于稳定固体电解质界面层。在 0.01~1.5 V 电压范围内,首圈电流密度为 100 mA·g^{-1},后续为 600 mA·g^{-1}。Si-LiPAA-3 电极实现了最高的可逆容量(3 200 mAh·g^{-1}),其性能已超越大多数已报道的微米级硅负极研究结果。此外,该 Si-LiPAA-3 电极还展现出优异的循环稳定性和倍率性能。

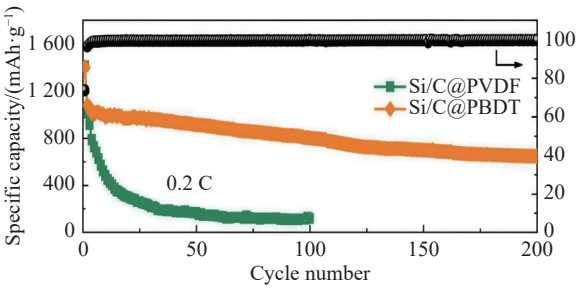

图 6　半电池中硅/碳@聚偏氟乙烯电极与硅/碳@2, 2'-二磺酰基-4, 4'-联苯胺对苯二甲酰胺电极的循环性能[43]

Fig. 6　Cycle performance of Si/C@PVDF and Si/C@PBDT electrodes in a half-cell[43]

粘结剂预锂化技术可有效提升锂离子电池的初始库仑效率与整体电化学性能,同时避免将额外预锂化材料直接引入电极所引发的工艺复杂性问题。然而,该技术仍面临若干关键挑战,例如需确保锂在粘结剂内部的化学稳定性及其可控释放。其主要原因在于高活性锂盐与高分子链段之间存在强配位作用,不仅限制了聚合物链段的运动能力,阻碍 Li^+的传输,还易因吸湿水解而破坏电极浆料的流变性能。当前的解决策略主要集中于分子结构设计与微胶囊化技术:一方面通过引入柔性侧链或交联剂,解耦锂离子与聚合物骨架的运动以提升离子电导率;另一方面利用微胶囊包裹锂盐,以增强其在浆料中的分散性与环境稳定性。因此,合理选择粘结剂类型、优化锂的引入工艺,并最大限度提升预锂化效率,是实现高效粘结剂预锂化的关键。

2.2　电解液预锂化

电解液预锂化可有效补偿因不可逆副反应造成的活性锂损失,从而提升电池的初始库仑效率与循环稳定性。该技术与电化学预锂化在原理上具有相似性,均可通过精确调控电压与电流参数实现对预锂化过程的精准控制。

Chen 等[44] 突破了锂离子电池依赖含锂电极材料的传统设计范式,提出一种外部供锂策略。通过机器学习筛选出理想的锂载体分子——三氟甲基亚磺酸锂($LiSO_2CF_3$)有机锂盐。该策略应用于匹配有机硫化聚丙烯腈正极的无负极电池体系,在 0.5C 倍率下循环 440 次后容量保持率达 80.1%;在商用石墨||磷酸铁锂电池体系中,1C 倍率下循环 11 818 次后容量仍保持在 96.0%。该外部供锂策略

不仅有效补偿了首周不可逆锂损失, 更关键的是可通过外部注入方式在电池循环寿命末期实施“二次补锂”, 相当于一种“动态库存补充”机制, 直接填补因 SEI 膜修复、析锂等副反应造成的活性锂空缺, 从而阻断因锂源枯竭引发的性能衰减, 成功将磷酸铁锂电池的循环寿命提升至 11 000 次以上, 显著突破了传统电池面临的缺锂瓶颈与寿命极限。

电解液预锂化所引发的“电解液过度消耗”问题, 本质上是以牺牲化成工艺的稳定性与电解液的有效利用率为代价换取首效提升。过量的预锂化添加剂在化成初期会发生剧烈的还原分解反应, 形成过厚且疏松多孔的界面层。除将预锂化剂与成膜添加剂(如 VC、FEC)复配外, 还可利用局部高浓度电解液独特的溶剂化结构, 不仅有效抵消预锂化过程中的局部电解液消耗, 还能诱导生成富含无机成分的致密 SEI 层。Yi 等[45] 采用先进的局部高浓度电解液对 SiO_x/石墨(SG)负极进行预锂化, 成功构建了机械性能稳定的人工 SEI 膜, 该膜可更好地耐受电极在循环过程中的体积膨胀(图 7)。经该策略改性的 SG 负极与高镍正极 $LiNi_{0.90}Mn_{0.05}Co_{0.05}O_2$ 组装成全电池后, 其初始容量与循环保持率均显著优于采用常规电解液的对照体系。

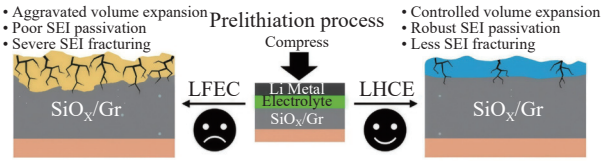

图 7　电解液预锂化方法的示意图[45]

Fig. 7　Schematic diagram of electrolyte pre-lithiation method[45]

电解液预锂化具有极强的适用性, 仅需对现有生产流程进行微小调整, 即可无缝整合至当前电池制造工艺中。然而, 电解过程中电解液的过度消耗会导致电池内阻升高、阻碍 Li^+迁移、破坏安全保护机制, 并缩短电池寿命。究其根本, 原因在于补锂剂的氧化还原电位与电解液的电化学稳定窗口重叠, 引发溶剂分子的非选择性共分解。现有解决思路主要聚焦于分子能级修饰与溶剂化结构调控: 一方面通过引入吸电子基团精准调控补锂剂的 HOMO/LUMO 能级, 使其定向避开溶剂分解区间; 另一方面结合高浓电解液策略抑制溶剂活性, 在保障补锂效率的同时, 最大程度维持界面稳定性。这对高效实施电解液预锂化、避免对电池循环性能及稳定性产生不利影响至关重要。

2.3　隔膜预锂化

隔膜预锂化技术是指在隔膜上预先沉积或涂覆锂源材料(如金属锂、含锂化合物等)。这些材料在充放电过程中释放锂离子和电子, 从而补偿首次充放电循环中因副反应导致的不可逆容量衰减, 以及长循环过程中因 SEI 膜反复修复与增厚、析锂引起的“死锂”积累所造成的活性锂损失。

Liu 等[46] 采用涂覆有方形酸二锂-碳纳米管($Li_2C_4O_4$-CNT)复合材料的补锂隔膜(LRS-Lithium Replenishment Separator)作为锂补偿试剂。在石墨||磷酸铁锂电池体系中应用该策略后, 0.5C 下首次循环容量提升幅度达 12.9%; 700 次循环后, 容量保持率仍高达 97.2%, 显著优于对照组。该策略不仅补偿了初始的不可逆锂损失, 还同步弥补了循环过程中的活性锂消耗, 从而在静态预锂化基础上, 构建了兼具“长效补给”能力的动态补偿机制, 通过精确的容量控制实现额外锂储备的系统性释放。Li 等[47] 通过可控电化学预锂化技术, 在铝箔表面形成锂补充层, 成功制备出高性能单质箔状负极, 其关键在于“动力学平衡机制”。以该商用铝箔为负极、搭配多种商用正极组装锂离子电池, 在 3~4.2 V、1C 倍率下充放电, 电化学性能均表现优异。其中, Al||$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 电池的比容量高达 180 mAh·g^{-1}, 400 次循环后容量保持率仍约为 90%。该研究通过精确调控预锂化参数(电流密度、放电截止电压), 促使锂在铝箔表面形成致密且稳定的合金层或沉积层, 而非疏松的枝晶结构。这种优化的微观结构不仅有效抑制了后续循环中锂枝晶的再生, 还促进了稳定 SEI 膜的形成, 从而在 Al||NCM811 全电池中实现了无枝晶的高稳定循环。

Zhao 等[48] 也开发了一种电化学预锂化策略, 对涂覆金红石相纳米二氧化钛(R-TiO_2)的隔膜进行电化学嵌锂, 获得具有氧空位的完全锂化 Li_xTiO_2-δ 涂层聚丙烯(PP)隔膜。Li_xTiO_2-δ 的致密最密堆积结构可减少锂金属与酯类电解液之间的接触面积及副反应, 从而稳定锂金属表面的 SEI 膜, 进而提升长循环性能。在 NMC811||Li 全电池中, 1C 倍率下循环 100 次后容量保持率达 90%, 平均库伦效率超过 99.85%; 无负极的 Cu||NMC811 电池在 1C

倍率下循环 60 次后，平均库伦效率亦达 98.36%。

与其他预锂化技术相比，隔膜预锂化操作相对简便，且可无缝整合至现有电池生产流程中。然而，该技术需经过精心设计与优化：一方面需确保锂源在隔膜上涂覆均匀且锂释放速率达标；另一方面需维持隔膜的机械完整性与稳定性，以在提升电池性能的同时保障整体安全性。此外，预锂化过程可能导致隔膜性能变化（如孔隙率改变），若预锂化颗粒与隔膜孔径不匹配或涂层过厚，则可能阻碍离子传输。现有解决思路包括采用纳米颗粒或中空结构以减少孔隙堵塞，或通过静电纺丝构建三维多孔骨架，在负载锂源的同时保持高孔隙率和优异的电解液浸润性。因此，如何通过优化预锂化工艺确保锂化层的稳定性及隔膜的长期效用，是实现该技术广泛应用的关键所在。

3 总结与展望

本综述依据电极结构对预锂化技术进行了系统梳理，重点探讨了电极、电解质、隔膜及粘结剂的预锂化研究。各类技术在提升锂离子电池性能方面均具有独特优势，但也面临相应挑战，这些均为优化电池性能的关键考量因素。文中对电极预锂化的四种主要技术进行了综述，分别为负极化学预锂化、负极电化学预锂化、负极机械预锂化及正极添加剂预锂化。其中，预锂化添加剂法在提升电池初始容量与循环稳定性方面展现出显著潜力，但其与不同电极材料的界面兼容性仍是当前研究的核心重点；化学预锂化法锂利用率较高，但存在材料兼容性难题，且可能引发副反应；电化学预锂化法可显著改善电池性能，但受限于工艺复杂性与成本；机械预锂化法虽操作简便，但在电极材料的结构稳定性方面仍存挑战。当前研究应着重改进预锂化方法，以提升离子电导率，并确保电解质与隔膜的稳定性。未来研究应构建“全生命周期”的锂补偿体系，具体聚焦于以下核心方向：

（1）针对预锂化添加剂与电极材料界面兼容性这一核心难题，建议通过表面包覆、体相掺杂及形貌精准调控等材料基因工程手段，对预锂化试剂进行精细化改性，从源头上抑制副反应，构建稳定的固态电解质界面（SEI）膜；

（2）亟需开发面向长循环的“动态维锂”技术，借鉴“修复补锂”理念，利用特定电解液添加剂或功能性隔膜在循环中持续释放锂离子，实现对活性锂的实时追踪与长效补偿；

（3）致力于开发适用于卷对卷生产的连续化工艺，以简化流程并降低制造成本，推动电化学及化学预锂化法的商业化落地；

（4）探索“电解液+隔膜”或“机械+正极添加剂”等混合预锂化策略，利用技术协同效应突破单一方法的性能瓶颈；

（5）积极拓展多尺度模拟与机器学习辅助设计，并布局面向无负极电池体系的专用预锂化技术，从而推动锂离子电池的下一代技术革新。

参考文献：

[1] Kebede A A, Kalogiannis T, Van Mierlo J, et al. A comprehensive review of stationary energy storage devices for large scale renewable energy sources grid integration[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 159: 112213.

[2] Liu Jun, Huang Zhenyu, Fan Ming, et al. Future energy infrastructure, energy platform and energy storage[J]. Nano Energy, 2022, 104: 107915.

[3] Li M, Lu Jun, Chen Zhongwei, et al. 30 years of lithium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2018, 30(33): 1800561.

[4] Li Feifei, Cao Yangyang, Wu Wenjing, et al. Prelithiation bridges the gap for developing next-generation lithium-ion batteries/capacitors[J]. Small Methods, 2022, 6(7): 2200411.

[5] Xin Chen, Gao Jian, Luo Rui, et al. Prelithiation reagents and strategies on high energy lithium-ion batteries[J]. Chemistry—A European Journal, 2022, 28(23): e202104282.

[6] Jin Liming, Shen Chao, Wu Qiang, et al. Pre-lithiation strategies for next-generation practical lithium-ion batteries[J]. Advanced Science, 2021, 8(12): 2005031.

[7] Zhan Renming, Wang Xiancheng, Chen Zihe, et al. Promises and challenges of the practical implementation of prelithiation in lithium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(35): 2101565.

[8] Zhang Hongqiang, Cheng Jun, Liu Hongbin, et al. Prelithiation: a critical strategy towards practical application of high-energy-density batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(27): 2300466.

[9] Li Xin, Bian Cancan, Zhang Jun, et al. Chemical pre-lithiation of SiO_x anodes with a weakly solvating solution of polycyclic

aromatic hydrocarbons for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2023, 6(17): 8919-8928.

[10] Shen Yifei, Zhang Jingmin, Pu Yongfeng, et al. Effective chemical prelithiation strategy for building a silicon/sulfur Li-ion battery[J]. ACS Energy Letters, 2019, 4(7): 1717-1724.

[11] Shen Yifei, Qian Jiangfeng, Yang Hanxi, et al. Chemically prelithiated hard-carbon anode for high power and high capacity Li-ion batteries[J]. Small, 2020, 16(7): 1907602.

[12] Hu Dan, Wu Caiyun, He Qiubo, et al. Novel strategies for constructing highly efficient silicon/carbon anodes: chemical prelithiation and electrolyte post-treatment[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, 688: 215-224.

[13] Tabuchi T, Yasuda H, Yamachi M. Li-doping process for Li_xSiO-negative active material synthesized by chemical method for lithium-ion cells[J]. Journal of Power Sources, 2005, 146(1-2): 507-509.

[14] 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.

[15] 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.

[16] Guo A, Chen E, Heller A, et al. Controlled prelithiation of PbS to Pb/Li_2S for high initial coulombic efficiency in lithium ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(10): A1939-A1943.

[17] Lee D I, Yang H W, Kang W S, et al. Optimal condition of solid-electrolyte-interphase prepared by controlled prelithiation for high performance Li-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(4): A787-A792.

[18] Meng Qinghai, Li Ge, Yue Junpei, et al. High-performance lithiated SiO_x anode obtained by a controllable and efficient prelithiation strategy[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(35): 32062-32068.

[19] Berhaut C L, Dominguez D Z, Tomasi D, et al. Prelithiation of silicon/graphite composite anodes: benefits and mechanisms for long-lasting Li-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2020, 29: 190-197.

[20] Xu Hui, Li Sa, Chen Xinlong, et al. Sn-alloy foil electrode with mechanical prelithiation: full-cell performance up to 200 cycles[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(42): 1902150.

[21] Chen Xinlong, Yang Fangzhou, Zhang Can, et al. Sustainable prelithiation strategy: enhancing energy density and lifespan with ultrathin Li-Mg-Al alloy foil[J]. Advanced Energy Materials, 2024, 14(29): 2304097.

[22] Stumper B, Wittmann O, Diller F, et al. Direct contact prelithiation of multi-layered lithium-ion battery pouch cells using a scalable prelithiation process[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2024, 171(12): 120510.

[23] Wang Congcheng, Jeong W J, Nelson D L, et al. Prelithiation of alloy anodes via roll pressing for solid-state batteries[J]. Advanced Materials, 2025, 37(44): e08973.

[24] Huang Ben, Huang Tao, Wan Lingyu, et al. Pre-lithiating SiO anodes for lithium-ion batteries by a simple, effective, and controllable strategy using stabilized lithium metal powder[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(2): 648-657.

[25] Li Xuemin, Kersey-Bronec F E, Ke J, et al. Study of lithium silicide nanoparticles as anode materials for advanced lithium ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(19): 16071-16080.

[26] Esen E, Mohrhardt M, Lennartz P, et al. Effect of prelithiation with passivated lithium metal powder on passivation films on high-energy NMC-811 and SiC_x electrodes[J]. Materials Today Chemistry, 2023, 30: 101587.

[27] Nguyen Q A, Haridas A K, Terlier T, et al. Prelithiation effects in enhancing silicon-based anodes for full-cell lithium-ion batteries using stabilized lithium metal particles[J]. ACS Applied Energy Materials, 2023, 6(10): 5567-5579.

[28] Guo Juanlang, Li Shihao, Zhu Bin, et al. Overlithiation lithium-rich Mn-based oxide as cathode pre-lithiation agent towards high-energy-density batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 471: 144744.

[29] Liu Yuzhao, Meng Xiangyu, Shi Yu, et al. Long-life quasi-solid-state anode-free batteries enabled by Li compensation coupled interface engineering[J]. Advanced Materials, 2023, 35(42): 2305386.

[30] Pan Yujun, Qi Xiaoqun, Du Haoran, et al. Li_2Se as a cathode prelithiation additive for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(15): 18763-18770.

[31] Kim M, Spindler B D, Dong Lifeng, et al. Li_8ZrO_6 as a pre-lithiation additive for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(11): 14433-14444.

[32] Gu Chaofan, Chang Xin, Xiao Shuhao, et al. Element-engineered lithium borate for high-efficiency prelithiation in

silicon-based lithium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2025, 37(40): e10189.

[33] Song Zihan, Feng Kai, Zhang Hongzhang, et al. “Giving comes before receiving”: high performance wide temperature range Li-ion battery with $Li_5V_2(PO_4)_3$ as both cathode material and extra Li donor[J]. Nano Energy, 2019, 66: 104175.

[34] Aravindan V, Satish R, Jayaraman S, et al. Electrochemical route to alleviate irreversible capacity loss from conversion type α-Fe_2O_3 anodes by $LiVPO_4F$ prelithiation[J]. ACS Applied Energy Materials, 2018, 1(10): 5198-5202.

[35] Wang Dezhi, Wang Jiasen, Li Xuebao, et al. Enhanced prelithiation performance of Li_5FeO_4 cathode additive and optimized solid electrolyte interface enabled by Mn substitution[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 992: 174607.

[36] Liu Jingwei, Zhong Shiqiang, Zhang Fangchang, et al. Stabilizing 4.6 V $LiCoO_2$ by lithium compensative additives[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17(9): 13872-13880.

[37] Huang Guxin, Liang Jianing, Zhong Xingguo, et al. Boosting the capability of $Li_2C_2O_4$ as cathode pre-lithiation additive for lithium-ion batteries[J]. Nano Research, 2023, 16(3): 3872-3878.

[38] Sun Yongming, Li Yanbin, Sun Jie, et al. Stabilized Li_3N for efficient battery cathode prelithiation[J]. Energy Storage Materials, 2017, 6: 119-124.

[39] Zhang Jingxi, Chen Xi, Shao Gang, et al. Activated nanolithia as an effective prelithiation additive for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(16): 8757-8765.

[40] Zhang Yiming, Shen Huyan, Li Yanyu, et al. Prelithiation strategies for enhancing the performance of lithium-ion batteries[J]. RSC Advances, 2025, 15(2): 1249-1274.

[41] Liu Xiaomei, Wu Ze, Xie Leqiong, et al. Prelithiation enhances cycling life of lithium-ion batteries: a mini review[J]. Energy & Environmental Materials, 2023, 6(6): e12501.

[42] Zhang Jiaying, Sun Jiaze, Zhao Yue, et al. Prelithiated rigid polymer with high ionic conductivity as silicon-based anode binder for lithium-ion battery[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 649: 977-985.

[43] Zhu Run, Liu Siyuan, Li Tongtao, et al. Precisely prelithiated polyacrylic acid binder improving electrochemical performance of micron-sized silicon anodes for lithium-ion batteries[J]. ChemElectroChem, 2024, 11(15): e202400326.

[44] Chen Shu, Wu Guanbin, Jiang Haibo, et al. External Li supply reshapes Li deficiency and lifetime limit of batteries[J]. Nature, 2025, 638(8051): 676-683.

[45] Yi M, Cui Zehao, Manthiram A. Impact of electrolyte on direct-contact prelithiation of silicon-graphite anodes in lithium-ion cells with high-nickel cathodes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(32): 42270-42282.

[46] Liu Ganxiong, Wan Wang, Nie Quan, et al. Controllable long-term lithium replenishment for enhancing energy density and cycle life of lithium-ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2024, 17(3): 1163-1174.

[47] Li Daqing, Chu Fulu, He Zhenjiang, et al. Single-material aluminum foil as anodes enabling high-performance lithium-ion batteries: the roles of prelithiation and working mechanism[J]. Materials Today, 2022, 58: 80-90.

[48] Zhao Baogang, Yodsin N, Ma Haoyu, et al. Fully lithiated $Li_xTiO_{2-\delta}$ layer coated separator for securing a lithium-less anode in an ester-based electrolyte[J]. ACS Nano, 2025, 19(23): 21525-21537.