

特约专栏

钠离子电池合金类负极材料的研究进展

刘 创, 卢海燕, 曹余良

(武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘 要: 钠离子电池由于具有钠资源丰富、价格低廉等特点, 逐渐成为大规模储能领域的研究热点。而负极材料作为钠离子电池的重要组成部分, 对电池性能有着直接的影响。在目前所研究的负极材料中, 合金类负极材料由于具有较高的理论比容量而受到了人们的广泛关注。但是在反应过程中, 合金类材料面临着严重的体积膨胀问题, 循环稳定性差, 这制约了其发展。研究者通过包覆、纳米化、与其他金属复合等方法大大改善了合金类材料的循环性能。简介了合金类储钠负极材料 Sn、Sb、P、Ge、Bi、Pb 和 Si 的反应机理及研究进展, 探讨了合金类负极材料所面临的问题和解决办法, 并对合金类负极材料的发展方向进行了展望。

关键词: 钠离子电池; 负极; 合金; 机理; 锑; 锡; 磷

中图分类号: TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)10-0718-10

Research Progress on Alloy Anode Materials for Sodium Ion Batteries

LIU Chuang, LU Haiyan, CAO Yuliang

(College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Sodium-ion batteries (SIBs) have attracted wide attention in the field of large-scale energy storage systems because of the extensive sources and low cost of sodium compounds. Anode materials have a great influence on the performance of batteries. Amongst various anode materials, alloy anode materials have caused extensive concern due to high capacity. However, the poor cycling stability resulting from severe volume expansion during charging and discharging hinders the development of alloy anode materials. Recently, the cycling stability of alloy materials has been greatly enhanced by coating, nanosizing or intermetallics. In this paper, we briefly review the reaction mechanism and research progress of Sn, Sb, P, Ge, Bi, Pb and Si materials alloying with sodium, discuss the problems of the alloy materials and the ways to solve them. Finally, we prospect the future development tendency of alloy anode materials for sodium-ion batteries.

Key words: sodium ion battery; anode; alloy; mechanism; antimony; tin; phosphorus

1 前 言

能源问题和环境问题严重威胁到了人类的生存和发展, 因此人类必须开发新的可再生清洁能源来代替不可再生的化石能源, 这样才能支撑人类文明的可持续发展。而各种可再生能源如太阳能、风能、水能和潮汐能等的使用需要相应的储能技术来保证能量的连续稳定输出, 因此发展先进的储能技术迫在眉睫。目前储能技术种类繁多, 包括物

理储能、化学储能、相变储能和电磁储能等^[1]。在这些储能技术当中, 化学储能系统具有高效、便捷、安全、清洁等优点, 在新能源技术发展中占据着重要的地位^[2]。在各种化学储能中, 锂离子电池能量密度高, 技术十分成熟。但是随着新能源汽车的兴起, 锂资源的需求量大大增加, 有限的锂资源使得锂离子电池无法应用于大规模储能领域^[3]。而与 Li 同主族的 Na 元素, 有着与 Li 十分相似的物理化学性质, 并且在地壳中储量丰富(2.74%), 价格低廉, 这使得钠离子电池十分适合大规模的储能领域。

目前钠离子电池所面临的主要问题是找到合适的电极材料^[4], 常见的正极材料有过渡金属氧化物类、普鲁士蓝类化合物和聚阴离子类化合物等^[5,6], 而常见的负极材料有碳基材料、合金类材料、钛基材料和有机化合物材料等^[3,5]。其中, 碳基材料具有来源广泛、制备简单、环境

收稿日期: 2017-08-09

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2016YFB0901500)和国家自然科学基金资助项目(21333007, 21673165)

第一作者: 刘 创, 男, 1993 年生, 硕士研究生

通讯作者: 曹余良, 男, 1974 年生, 教授, 博士生导师,
E-mail: ylcao@whu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.10.05

友好和价格低廉等优点, 是一种十分有应用前景的储钠负极材料。然而碳基材料比容量较低、首周不可逆容量大、倍率性能差, 这制约了其发展。而合金类负极拥有高的理论比容量和良好的倍率性能, 是一类非常有潜力的储钠负极材料。

本文简述了各类合金类负极材料合金化反应机理, 并针对目前的研究进展, 分析了所存在的问题和发展趋势。

2 合金类负极

目前, 研究过的合金类材料主要有 Sn、Sb、P、Ge、Bi、Pb 和 Si 等。这类材料与 Na 发生合金化反应的一般方程式为:



由于是具有多电子的合金化反应, 其理论比容量一般比较高, 然而高的合金化容量也造成循环过程中体积膨胀严重(其理论比容量和体积膨胀率如图 1 所示), 这会导致活性物质粉化脱离电接触, 进而引起容量快速衰减。解决上述问题的办法主要有以下几类: ①纳米化。纳米化能够减小颗粒表面的应力, 同时减小钠离子的扩散距离; ②包覆。将导电材料包覆在合金材料表面, 提高材料的电导率, 缓解其体积膨胀; ③与其他金属复合, 引入缓冲介质, 抑制体积膨胀, 增加导电性。从图 1 中可以发现, Bi、Ge 和 Pb 的理论比容量较低; Si 在常温电化学环境中几乎不能与钠形成合金, 仅表现出吸附行为; 而 Sb、Sn 和 P 三类合金材料具有较高的理论比容量(首周充放电曲线见图 2)。从图 3 可以看出, 当以 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 作正极时, Sb 与 C 能量密度相当, 但是 Sb 具有更高的嵌入电势(相对于金属钠电位), 更加安全。而 Sn 和 P 则拥有更高的理论比容量和能量密度, 因此, Sb、Sn 和 P 是三类十分有应用前景的合金类负极材料。本文将简介上述 7 种材料的研究进展, 并着重介绍 Sb、Sn 和 P3 种合金类负极材料的反应机理及研究进展。

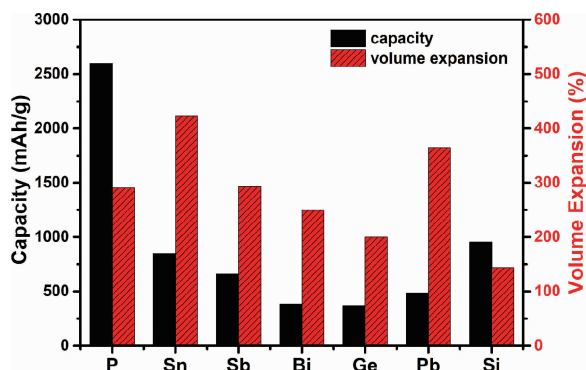


图 1 合金类负极材料的理论比容量与体积膨胀率对比

Fig. 1 Theoretical capacities and volume expansion rates of alloy anode materials

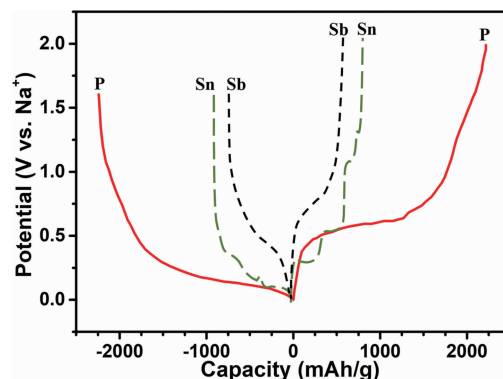


图 2 Sb、Sn 和 P3 种合金类负极材料的首周充放电曲线

Fig. 2 Profile of the first charge and discharge curve of Sb, Sn and P

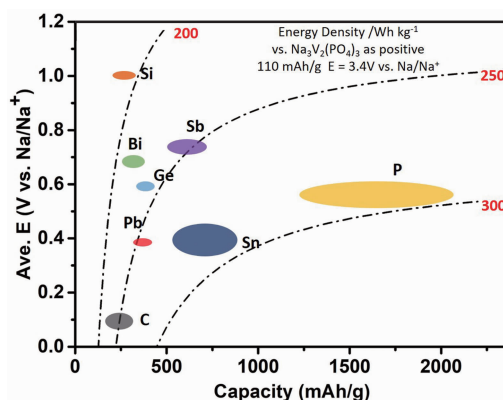


图 3 合金类负极材料与碳负极材料的能量密度

Fig. 3 Energy density of alloy anode materials and carbon-based materials

2.1 Sb 基材料

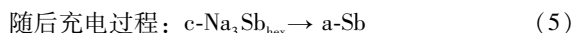
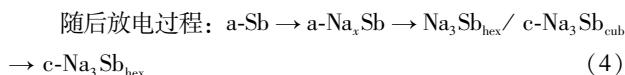
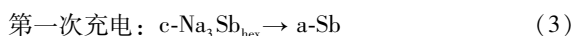
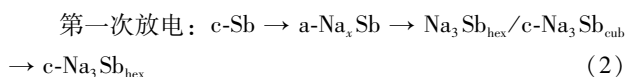
Sb 是一种非常有潜力的储钠负极材料, 受到了很多研究者的关注。Sb 可以和 Na 形成 NaSb 和 Na_3Sb 两种相^[7](如图 4a 所示), 理论比容量为 660 mAh/g, 完全嵌钠后体积膨胀率为 293%。金属 Sb 具有褶皱的层状结构, 原子堆积的空间利用率为 39%, 这有利于 Na 在层间的迁移^[8], 同时 Sb 有较好的导电性, 电导率为 $2.5 \times 10^4 \text{ S/cm}$, 有利于电子的转移, 这些性能都有利于 Sb 的合金化反应。

对于 Sb 基材料体积膨胀严重, 容量衰减快的问题, 研究者主要采用了 3 类办法来提高其循环性能: ① Sb-C 复合物。将 Sb 与导电性较好的 C 复合, C 还能提供结构支撑, 缓解体积膨胀问题; ② Sb-M 复合物。将 Sb 与其他金属复合, 缓解体积效应; ③ 通过特殊的结构设计(微纳结构), 同时保证其高的比容量和优异的循环稳定性。

2.1.1 Sb 基材料的机理

Qian 等^[9]认为在 Sb 基材料充放电过程中会形成 NaSb 和 Na_3Sb , 对应 CV 曲线上的两对氧化还原峰。但

是 Darwiche 等^[10]通过原位 XRD 分析并没有发现 NaSb 相,而是发现了亚稳态的立方 Na_3Sb 相的存在。Darwiche 等人认为 Sb 基材料合金化反应过程如下:



Darwiche 认为 Sb-Na 体系在循环过程中出现的无定型相起到了一个缓解材料内部应力的作用,有利于提高材料的循环性能。而 Baggetto 等^[11]认为 Sb-Na 体系的良好循环性能是由于形成了更薄更稳定的 SEI 膜,因此循环性能更好。同时 Baggetto 将 Sb-Na 体系较低的比容量归咎于 Sb-Na 体系较差的动力学性能和无定型相的存在。通过进一步研究, Baggetto 等^[12]认为没有形成 NaSb 相是由于 Na 原子迁移速率太慢,无法形成结构复杂的 NaSb 相。

Allan 等^[13]利用对分布函数分析(PDF)和固体核磁共振(ssNMR)等技术从另一个角度阐述了他们对 Sb-Na 反应机理的见解。通过对比分析,他们分离出了两个无定型中间相,分别为 $\text{a-Na}_{1.7}\text{Sb}$ 和 $\text{a-Na}_{3-x}\text{Sb}$ ($0.4 < x < 0.5$)。对于首周嵌钠过程,他们认为这主要是晶态 Sb 破裂的过程,这需要一个较大的过电位来克服晶格能,因此在 0.5 V 处出现了一个单一的平台。同时 PDF 分析表明即使放电结束,还有一部分无定型态的中间相没有转变为 Na_3Sb 。作者认为第二周嵌钠过程与第一周嵌钠过程反应机理不同,主要是由于无定型态和晶态参与反应的电位不同,经过第一周的脱嵌钠后, Sb 颗粒变小,结晶度下降,克服晶格能所需的过电位减小。

2.1.2 Sb-C 复合物

常见的 Sb-C 复合方法包括以下几种:①将 Sb 分散于一维碳纤维碳纳米棒之中^[14, 15];②将 Sb 分散于 C 微球内部^[16-18];③将 Sb 分散于 3 维碳网络^[19, 20];④将 Sb 与高导电性的石墨烯或碳纳米管复合^[21, 22];⑤制备核壳结构的 Sb-C 复合物^[23, 24]。

Qian 等^[9]利用高能球磨的方法得到了 Sb/C 复合物,该材料中的 Sb 的可逆比容量高达 610 mAh/g,首周库伦效率为 85%,循环 100 周后容量保持率为 94%。Wu 等^[25]利用静电纺丝制备的 Sb-C 纳米纤维在 40 mA/g 的电流密度下首周充电比容量为 631 mAh/g,在 200 mA/g 的电流密度下循环 400 周后容量保持率为 90%。Luo 等^[26]将 Sb 纳米颗粒嵌入三维碳网络中得到 $\text{SbNPs}@3\text{D-C}$ 材料,该材料首周库伦效率为 79.1%,可逆比容量为 456 mAh/g,在 100 mA/g 的电流密度下循环 500 周后容量保持率

为 94.3%。

2.1.3 Sb-M 复合物

Sb 和其他金属的复合物是研究的较早的一类材料,根据复合的金属是否有储钠能力分为电化学惰性金属和电化学活性金属。

电化学惰性金属有 Mo ^[27]、 Al ^[28]、 Fe ^[29-31]、 Ni ^[29, 32]、 Cu ^[33, 34] 和 Zn ^[35, 36] 等。Baggetto 等^[33]利用磁控溅射的方法制备了 Cu_2Sb 薄膜,该材料首周充电比容量为 250 mAh/g,循环 10 周后容量保持率为 70%。Darwiche 等^[37]通过球磨方法制备的 FeSb_2 材料首周充电比容量为 540 mAh/g,在 300 mA/g 的电流密度下循环 130 周后仍保持 440 mAh/g 的可逆比容量。

具有嵌钠电化学活性的金属有 Sn、Bi 和 Ge 等,目前研究过的有 SnSb ^[38-41]、 Sn-Ge-Sb ^[42]、 Bi-Sb ^[43]、 Sn-Sb-P ^[44] 和 Sn-Bi-Sb ^[45] 等。Xiao 等^[41]首次利用简单的球磨方法制备了 SnSb/C 复合材料,该材料在 100 mA/g 的电流密度下循环 50 周后仍然有 80% 的容量保持率。Xie 等^[45]制备了 Sn-Bi-Sb 材料,其中 Sn、Bi 和 Sb 含量分别为 10%、10% 和 80%。该材料在 200 mA/g 的电流密度下首周充电比容量为 592 mAh/g,循环 100 周后可逆比容量为 621 mAh/g。

2.1.4 Sb 金属微纳结构

对于纯 Sb 材料,可以通过微纳结构设计来缓解体积变化。目前已制备了单分散的纳米 Sb 颗粒^[46]、Sb 空心纳米球^[47]、Sb 多孔空心微球^[48]、柏树叶状的 Sb^[49]、Sb 纳米棒阵列^[50]、多孔 Sb^[51] 和金属 Sb 纳米薄片^[52] 等。

Liu 等^[51]利用 $\text{Al}_{30}\text{Sb}_{70}$ 制备的多孔 Sb 呈珊瑚状,该材料首周充电比容量高达 630 mAh/g,在 100 mA/g 的电流密度下循环 200 周仍然有 573.8 mAh/g 的可逆比容量,这种多孔结构能够减小钠离子的传输距离,同时还有足够的机械强度使得材料在循环过程中不会粉化脱落。由于 Sb 具有褶皱的层状结构,层间作用力较弱,因而可以像石墨烯一样作为一种二维层状材料。受此启发,Gu 等^[52]利用液相剥离法制备出了只有 4 nm 厚的金属 Sb 纳米薄片,并将其作为一种新型的储钠材料。在 0.1 mA/cm² 的电流密度下,该材料具有 1226 mAh/cm³ 的可逆比容量。在 4 mA/cm² 的电流密度还能有 112 mAh/cm³ 的可逆比容量,并能稳定循环 100 周。二维 Sb 材料的发现为 Sb 基材料的研究提供了新的思路。

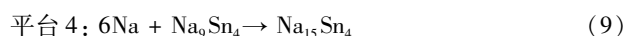
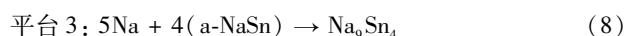
目前大部分 Sb 基材料循环稳定性还需要进一步提高,由于加入了其他惰性物质,电极材料的比容量只能到达 400 mAh/g 以上,纯 Sb 金属材料有比较好的循环稳定性以及高达 500 mAh/g 以上的比容量,但是制备过程较为复杂,成本较高。

2.2 Sn 基材料

金属 Sn 也是一种重要的储钠负极材料, 可以和 Na 形成多种合金相^[53] (如图 4b 所示)。Sn 完全钠化以后形成 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 相, 体积膨胀率为 423%, 理论比容量为 847 mAh/g, 远远高于储钠碳基材料的比容量。同时 Sn 安全无毒, 储量丰富, 应用前景十分广阔。Sn 基材料面临的问题与 Sb 基材料类似, 因而解决方法也类似。

2.2.1 Sn 基材料的机理

Chevrier 等^[54]根据密度泛函理论计算了 Sn 的嵌钠电势, 计算结果显示有 4 个平台, 作者认为分别对应 NaSn_5 、 NaSn 、 Na_9Sn_4 和 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 4 种晶相。Komaba 等^[55]通过 XRD 证明了 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 晶相的存在。而 Ellis 等^[53]也观察到了 4 个平台, 他们通过原位 XRD、DFT 计算和电量分析认为 4 个平台分别对应如下反应:



同时 Ellis 还证明了无定型相 NaSn 的存在, 并认为这是由于在材料内部原子流动性较差引起的。Wang 等^[56]通过原位 TEM 直接观察了纳米 Sn 在充放电过程中的变化。他们观察到 Sn 嵌钠过程分两步, 首先通过一个两相反应生成无定型 Na_xSn 合金 ($x \sim 0.5$), 无定型合金再经过一个单相反应进一步嵌钠形成晶态 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 。

Baggetto 等^[57]研究了不同厚度的 Sn 薄膜的反应机理, 并发现截止电压、电极厚度、电流密度和循环周数不同, 反应机理也不同。同时作者还发现了新的 $\text{Na}_{0.6}\text{Sn}$ 相、无定型 $\text{Na}_{1.2}\text{Sn}$ 相和六方 Na_5Sn_2 相的存在。通过进一步研究, Baggetto 等^[58]又发现了新相 Na_7Sn_3 , 但是并没有发现 Na_9Sn_4 相的存在, 作者认为这是因为形成 Na_9Sn_4 的反应动力学过慢。而在 Du 等^[59]的研究中, XRD 结果显示了 Na_9Sn_4 相的存在。最近, Stratford 等^[60]利用 XRD、固体核磁共振 (ssNMR)、穆斯堡尔谱和对分布函数分析等手段也对 Sn-Na 体系的反应机理进行了更加细致的研究, 并分离出了大量的中间态产物, 结果十分复杂。

对材料反应机理的研究能够为材料的设计提供理论支持, 但是由于 Sn-Na 合金相较多, 中间相为无定型相, 难以确定其组成和结构, 反应机理又会受到材料形貌、颗粒大小、微观结构和电流密度等众多因素的影响, 要探究其反应机理十分困难。研究者目前还没有得出较为一致的结论, 这还需要进一步研究。

2.2.2 Sn-C 复合物

Sn-C 复合的方法可分为制备一维纳米纤维或纳米棒^[61-63]、制备 C 微球^[64-66]和与石墨烯复合^[67, 68]等。

Zhu 等^[61]将 Sn 沉积在木质纤维基质的表面, 形成一层 Sn 薄膜, 木质纤维的多孔结构有利于钠离子扩散, 在嵌钠过程中, 柔性的木质纤维能够形成有褶皱的表面, 缓解材料内部的机械应力。这种材料在 84 mA/g 的电流密度下首周充电比容量达到 339 mAh/g, 400 周后还有 240 mAh/g 的可逆比容量。由于沉积上去的 Sn 较少, 因而其可逆比容量不高。Liu 等^[62]利用静电纺丝的方法, 合成了纳米 Sn 和氮掺杂多孔碳纤维的复合物。该材料理论容量为 645 mAh/g, 在 200 mA/g 的电流密度下首周充电容量高达 631.2 mAh/g, 在 2000 mA/g 的大电流下循环 1300 周后还有 483 mAh/g 的可逆比容量, 容量保持率 90%。在 10000 mA/g 的电流密度下仍然有 450 mAh/g 的可逆比容量, 显示出十分优异的循环性能和倍率性能。Mao 等^[63]利用静电纺丝和原子层沉积技术制备了 $\text{TiO}_2\text{-Sn@CNFs}$ 纳米纤维。在 Sn@CNFs 纳米纤维表面沉积上一层 TiO_2 后, TiO_2 能够限制纳米纤维的膨胀, 提供结构支撑, 提高库伦效率。该材料在 100 mA/g 的电流密度下首周充电比容量高达 610 mAh/g, 在循环 400 周后依然有 413 mAh/g 的可逆比容量, 显示出了较高的可逆比容量和较好的循环稳定性, 但是即使是在包覆了 TiO_2 层后, 其首周库伦效率依然只有 58.3%。

2.2.3 Sn-M 复合物

研究者也对 Sn 与其他金属形成的合金的电化学性能进行了研究。已经研究过的合金有 Sn-Co ^[69, 70]、 Sn-Cu ^[71-73]、 Sn-P ^[74-80]、 Sn-Ni ^[81]、 Sn-Ge ^[82]、 Sn-Fe ^[83-85]、 Sn-Mn ^[86] 和 Sn-Sb ^[38-41] 等。其中研究的较多的是 Sn-P 和 Sn-Sb 复合物。

Lin 等^[71]利用硼氢化钠在表面活性剂存在的情况下同时还原 Sn^{2+} 和 Cu^{2+} , 得到了 100 nm 左右的 $\text{Sn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}$ 纳米颗粒。该材料在 169 mA/g 的电流密度下循环 100 周后仍有 420 mAh/g 的可逆比容量, 容量几乎没有衰减。Cu 和 Sn 形成 Cu_6Sn_5 合金均匀地分布在 Sn 纳米颗粒中, 一方面 Cu 可以提高材料的导电性, 另外一方面作为惰性金属, Cu 可以缓解材料嵌钠过程中体积膨胀的问题, 使得材料的循环稳定性大大增强。Qian 等^[76]通过球磨法制备了 $\text{Sn}_4\text{P}_3/\text{C}$ 纳米颗粒, 该材料在 50 mA/g 的电流密度下首周充电比容量达到 850 mAh/g, 循环 150 周后容量保持率为 86%。均匀分布的 Sn 充当了导电网络, 使得 P 活化, 而 P 嵌钠以后的产物 Na_3P 又作为缓冲介质缓解 Sn 体积膨胀的问题, Sn 和 P 的协同效应使得材料的循环性能大大提高。Liu 等^[77]合成了复杂的蛋黄-壳结构的 $\text{Sn}_4\text{P}_3@\text{C}$ 纳米球, 这种材料在 100 mA/g 的电流密度下首周充电比容量为 790 mAh/g, 在 1500 mA/g (1.5 C) 的电流密度下可逆比容量为 505 mAh/g, 循环 400 周后可逆比容量

为 360 mAh/g。但是该材料的合成过程复杂, 蛋黄-壳结构具有较大的比表面积, 导致其首周库伦效率较低。

2.2.4 Sn 金属微纳结构

Nam 等^[87]利用电沉积的方法在水溶液中制备出了高纵横比的 Sn 纳米纤维。作者团队在水溶液中加入表面活性剂, 这种表面活性剂能吸附在 (200) 晶面上, 使得 Sn 定向生长形成一维的 Sn 纳米纤维。通过这种方法制备的 Sn 纳米纤维沿着相同的方向排列, 呈现出一种多孔的结构。在 0.001 ~ 0.65 V 电压范围内, 该材料在 0.1 C 的电流密度下循环 100 周后仍可输出 776.26 mAh/g 的可逆比容量, 容量保持率为 95.09%。首先, 纳米纤维结构具有优异的机械稳定性; 其次, 多孔结构能够缓解材料嵌钠过程中的体积膨胀问题。Kim 等^[88]以 PVDF 为粘结剂制备了多孔结构的 Sn 电极。在 0.001 ~ 1 V 电压范围内, 该材料在 0.5 C 的电流密度下首周充电比容量为 674 mAh/g, 首周库伦效率为 63%, 循环 500 周后仍然有 519 mAh/g 的可逆比容量。该材料制备方法简单, 比容量高, 循环性能稳定良好。但是由于该材料孔隙率过高 (86%), 远高于正常制备的电极材料的孔隙率 (37%), 因此其体积比容量较低。

Sn 具有高达 847 mAh/g 的理论比容量, 因此 Sn 基材料比容量容易达到 500 mAh/g 以上, 且在大电流情况下能稳定循环超过 1000 周, 是一种很有应用前景的储钠负极材料。

2.3 P 基材料

P 能与 Na 形成 Na_3P 合金, 理论容量为 2596 mAh/g, 体积膨胀率为 291%^[89]。P 有多种同素异形体, 常见的有白磷、红磷和黑磷。白磷活性较高, 有毒, 易燃, 不适合作为电极材料。红磷价格便宜、储量丰富、性质稳定, 是储钠负极的理想选择。红磷主要面临的问题有 3 点: ①电导率低 ($\sim 10^{-14}$ S/cm); ②钠离子在红磷中迁移速度慢; ③红磷嵌钠过程面临严重的体积膨胀问题。黑磷具有与石墨类似的二维层状结构, 电导率高 (~ 300 S/m)^[90], 离子在黑磷层间扩散快, 也是一种很好的储钠材料。同时还可以剥离黑磷形成与石墨烯类似的磷烯, 但是黑磷制备较为复杂。由于 P 的理论容量高达 2596 mAh/g, 因而受到了越来越多研究者的关注, 从 2013 年起, 研究者就开始研究将 P 作为储钠材料^[91-93]。

2.3.1 P 基材料的机理

由于黑磷具有层状结构, 因而其首先发生嵌入反应, 再发生合金化反应, 理论计算和实验都证实了这一点^[90, 94, 95]。黑磷 X 轴的通道大小为 0.308 nm, 足够容纳钠离子的嵌入。当钠嵌入黑磷层间后, 通过 XRD 分析发现其层间距增大, 这证明了 Na 的嵌入反应。由于 Na 的嵌入反应并没有对黑磷的结构造成重大影响, 因而这部

分容量可逆性较高, 嵌入反应发生的电压平台在 0.54 ~ 1.5 V 之间。在 0.54 V 以下发生的是合金化反应, P-P 键网络被打破, 形成单独的 P 原子或者哑铃状的 P_2 , 形成无定型的中间相, 直到最后生成 Na_3P 相。实验发现, 黑磷体积膨胀主要是在 Y 轴和 Z 轴方向上, X 轴并没有发生明显的变化。据此 Sun 等认为, 通过减小其层数将有利于缓解其体积膨胀, 提高其电化学性能^[90]。

2.3.2 红磷

与 Sn 和 Sb 相比, 红磷除了面临更大的体积膨胀问题外, 还有一个问题就是红磷电导率太低, 因而大多数研究者主要是将红磷与碳复合 (P-C) 或者与其他金属复合形成合金 (P-M) 以增强其循环稳定性。目前人们研究过的合金有 Zn-Ge-P ^[96]、 Ge-P ^[97]、 Fe-P ^[98, 99]、 Co-P ^[100, 101] 以及 Sn-P ^[74-80] 等。P-C 复合物主要将 P 与石墨烯^[102-104]、碳纳米管^[92, 105] 或者其他碳基质^[91, 93, 106, 107] 复合, 增强材料的导电性。

Qian 等^[93]首次利用高能球磨法合成了无定型 P/C 复合物, 该材料首周充电比容量高达 1764 mAh/g, 并且能稳定循环 140 周, 首周库伦效率为 87%。蒸发-冷凝法^[108]是一种常见的制备 P-C 复合物的方法, Liu 等^[109]通过该方法将红磷均匀地分布在还原氧化石墨烯上得到 P@RGO 材料, 该材料在 1593.9 mA/g 的电流密度下首周充电比容量为 1211 mAh/g, 循环 300 周后可逆比容量为 914 mAh/g, 在 31.8 A/g 的电流密度下可逆比容量仍然达到 510.6 mAh/g。之前对 Sn 和 Sb 的研究中, 通过微纳结构设计的纯金属材料表现出了优异的电化学性能, 但是在 P 基材料中还很少有相关报道。最近, Zhou 等^[110]在甲苯溶液中通过用 NaN_3 还原 PCl_5 得到了 P 的多孔空心纳米球。该材料在 520 mAh/g 的电流密度下首周充电比容量为 2274.5 mAh/g, 在 1 C 的电流密度下循环 600 周可逆比容量为 969.8 mAh/g。

2.3.3 磷烯

磷烯是只有一层或数层的黑磷, 具有褶皱的层状结构, 是一种新型的二维材料。常见的制备方法有机械剥离、液相剥离和化学气相沉积等^[111]。Sun 等^[90]首次将磷烯作为储钠负极材料, 三明治结构的磷烯和石墨烯复合材料在 50 mA/g 的电流密度下首周充电比容量高达 2440 mAh/g, 循环 100 周后容量保持率为 83%。作者认为减少黑磷层数形成磷烯后, 其层间距增大, 有利于钠离子在层间的扩散, 而石墨烯为电子的传输提供了快速通道, 这使得三明治结构的磷烯-石墨烯复合材料拥有良好的电化学性能。最近, Huang 等^[112]利用电化学阳离子嵌入的方法制备了磷烯并将其作为储钠负极材料, 该制备方法简单快速, 通过调节电压可以控制磷烯的层数。通过该

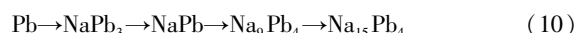
方法制得的磷烯在 100 mA/g 的电流密度下充电比容量为 1968 mAh/g, 50 周后容量保持率为 60.5%。目前磷烯在钠离子电池中的应用还不多, 需要进一步探索, 同时, 磷烯的应用也为发展新型高性能材料提供了新思路。

P 的比容量远高于 Sb 和 Sn 基材料, 在保持较高的比容量的同时能稳定循环超过 1000 周^[107, 113], 然而 P 具有一定的毒性和可燃性, 同时, 其还原产物 Na_3P 水解后会产生易燃且有毒的 PH_3 气体, 这限制了 P 在钠离子电池中的应用^[114]。

2.4 Pb 基材料

Pb 是最早研究的储钠合金负极材料, 理论比容量为 485 mAh/g, 完全嵌钠以后体积膨胀率为 365%^[115]。根

据 Jow 等^[116]的研究, Pb 在脱嵌钠的过程中充放电曲线有 4 个平台, 分别对应的是 NaPb_3 、 NaPb 、 Na_5Pb_2 和 $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ 相的形成, 与 Pb-Na 相图相一致(如图 4c 所示)。Ellis 等^[115]利用原位 XRD 对 Pb 的充放电行为进行研究。他们通过离子溅射方法制备的 Pb 薄膜首周放电比容量达到 484 mAh/g, 非常接近 Pb 的理论容量。XRD 结果显示第 3 个平台对应的是 Na_9Pb_4 相, 而不是之前的研究所认为的 Na_5Pb_2 相^[55, 117]。Pb 在钠化过程中的反应历程为:



由于 Pb 是重金属元素, 同时相对于 Sb、Sn 和 P 等材料, 其理论比容量较低, 这限制了其进一步发展。

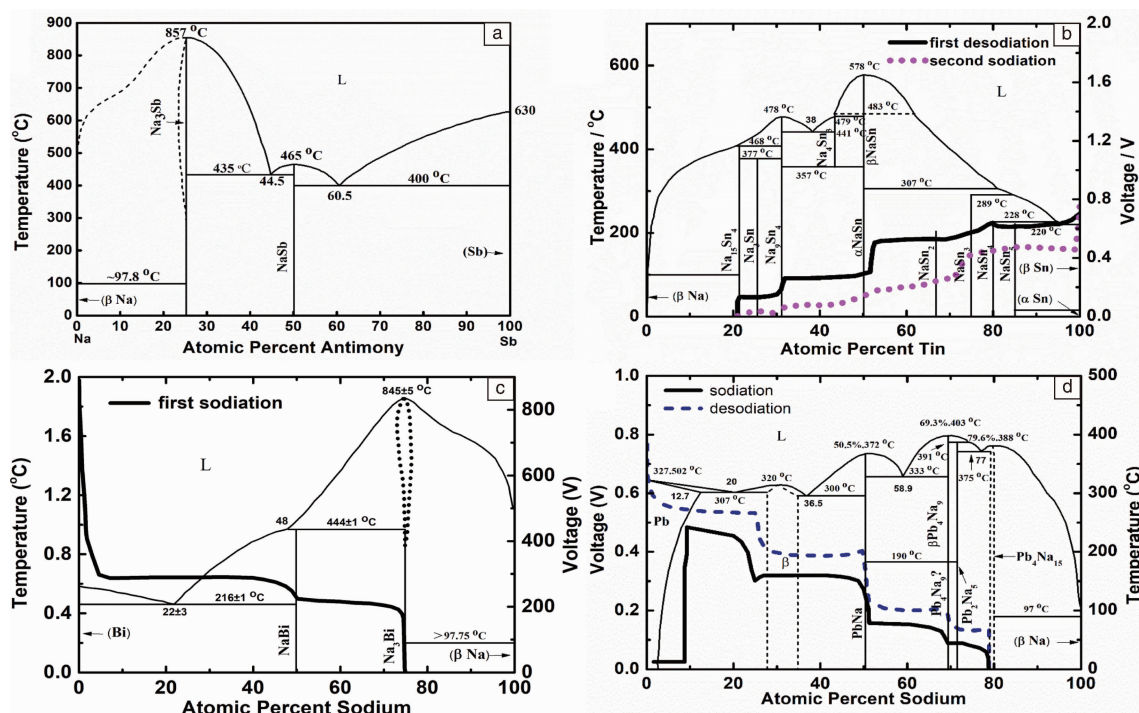


图 4 Sb-Na 相图^[7](a), Sn-Na 相图^[53](b), Pb-Na 相图^[115](c), Bi-Na 相图^[115](d)

Fig. 4 Sb-Na phase diagram^[7](a), Sn-Na phase diagram^[53](b), Pb-Na phase diagram^[115](c), Bi-Na phase diagram^[115](d)

2.5 Si 基材料

Si 在锂离子电池中有很高的比容量, 表现出优异的电化学性能, 并有望在将来实现商业化应用。根据 Na-Si 相图, 有 4 种 Na-Si 相被报道, 分别是 NaSi 、 NaSi_2 、 $\text{Na}_4\text{Si}_{23}$ 和 NaSi_{94} ^[118], 完全钠化以后形成的 NaSi 有高达 954 mAh/g 的嵌钠比容量, 体积膨胀率为 144%^[117], 因此研究者也把目光投向了储量丰富、环境友好和价格低廉的 Si 基材料。Komaba^[55]和 Ellis^[115]等人首先对钠离子电池 Si 材料进行了研究, 他们发现虽然 Si 有很高的理论比容量, 但是实际上 Si 并不具有嵌钠能力。Malyi 等^[119]通过计算发现 Na 在 Si 中迁移的势垒高达 1.14 eV, 而通过掺杂能有效降低其迁移势垒。此外, 根据 Chevrier

等^[54]的计算, Si 的嵌钠电势小于 0.1 V。过低的嵌入电位会导致 Na 在电极表面析出, 造成容量的衰减^[120]。Jung 等^[121]通过理论计算发现无定形硅可以和钠形成 $\text{Na}_{0.76}\text{Si}$ 合金, 比容量为 725 mAh/g。Xu 等^[122]制备了部分无定形的 Si 材料, 在 20 mA/g 的电流密度下循环 100 周后具有 248 mAh/g 的可逆比容量。同时 Lim 等^[123]也通过机械扩散的方法制备了无定型 Si-Sn 材料, 该材料中无定型 Si 具有 230 mAh/g 的可逆比容量。虽然无定型 Si 有一定储钠能力, 但是其实际比容量远远低于其理论比容量, 因此还需要从合金化机理入手, 寻找 Si 基材料与 Na 电化学合金化的途径, 以提升其实际比容量。

2.6 Bi 基材料

金属 Bi 也具有储钠能力, 室温下能稳定存在的是 NaBi 和 Na_3Bi (如图 4d 所示)。Bi 的理论比容量为 385 mAh/g, 体积膨胀率为 250%^[115]。

Ellis 等^[115]对 Bi 的嵌钠行为进行了研究。他们发现在 Bi 的充放电曲线上存在两对平台, 通过原位 XRD 分析可知两对平台对应的是 NaBi 相和 Na_3Bi 相的生成。Su 等^[124]将 Bi 与石墨烯复合, 在 0.3 ~ 0.9 V 电压范围内可逆比容量为 358 mAh/g, 在 40 mA/g 的电流密度下循环 50 周后, 仍能保持大约 200 mAh/g 的可逆比容量。有趣的是, Su 等通过 XRD 分析并没有发现 Ellis 等人所说的 NaBi 相和 Na_3Bi 相。同时作者也注意到 (012) 晶面的峰位置随嵌入钠离子向右偏移, 而脱出钠离子向左偏移, 这种情况在后续的研究中也被观察到^[125]。考虑到 Bi 是由褶皱的六元环组成的层状结构材料, 其层间距为 0.395 nm, 完全可以容纳钠离子嵌入, 因此作者认为 Bi 与 Na 反应不是发生合金化反应, 而是嵌入式反应。后来的研究者也主要是将 Bi 和 C 复合^[126, 127], 或者制备成金属铋纳米棒阵列^[125]以缓解 Bi 体积膨胀的问题。其中 Yin 等^[127]利用静电纺丝的方法制备的一维 Bi/C 纳米纤维在 100 mA/g 的电流密度下, 循环 500 周后仍然保持 273.2 mAh/g 的可逆比容量。最近, Wang 等^[128]直接以商业化的 Bi 作为电极, 该电极在溶有 1M NaPF_6 的二乙二醇二甲醚电解液中可逆比容量高达 400 mAh/g, 在 400 mA/g 的电流密度下循环 2000 周后容量保持率为 94.4%, 表现出高的储钠性能。虽然 Bi 有一定的储钠能力, 但是在地壳中的含量不大, 同时其理论嵌钠比容量只有 385 mAh/g, 与 C 基材料相比没有明显优势。但其具有较高的嵌入电势 (相对于金属钠电位), 可以考虑在高安全的储钠体系中使用。

2.7 Ge 基材料

根据计算, Ge 也可以和 Na 形成 NaGe 合金, 理论比容量为 369 mAh/g, 体积膨胀率为 200%^[129]。Baggetto 等^[130]制备的 Ge 薄膜可逆比容量为 350 mAh/g, 非常接近其理论容量, XRD 结果显示 Ge 薄膜在完全脱钠和完全嵌钠的情况下呈现无定型态。Abel 等^[131]制备的纳米柱状 Ge 材料首周可逆比容量高达 430 mAh/g, 循环 100 周后容量保持率为 88%, 这高于 Chevrier 等人计算的理论比容量。接着 Kohandehghan^[132]和 Lu^[133]等人制备的 Ge 基材料的可逆比容量均超过了 Chevrier 计算的理论比容量, 这说明 Ge 的理论比容量远远不止 369 mAh/g。目前大家对 Ge 基材料的了解还比较有限, 需要进一步的探讨研究。

3 结 语

合金类储钠负极拥有较高的比容量, 其中 Sn、Sb 和 P 这 3 种材料拥有较高的理论比容量, 是一类很有应用

前景的储钠负极材料。合金类储钠负极材料的主要问题是在循环过程中面临着严重的体积效应, 研究者们通过碳包覆、合金化和微纳结构设计等手段已经改进了合金类储钠负极的电化学性能。其中, 碳包覆能有效提高合金类材料的循环性能, 合成过程简单, 但是通常复合材料中碳所占比例较高, 会降低整个电极的比容量, 而失去合金负极高比容量的优势; 合金化也能在一定程度上改善合金类储钠负极的循环性能, 特别是与具有嵌钠电化学活性的金属形成的复合合金能够发挥各自储钠的优势, 然而目前合金化对材料循环性能的提升仍有限, 还需要结合碳包覆等方法进一步提升其电化学性能; 通过微纳结构设计得到的材料具有有效缓冲体积变化和高比表面的优势, 具有高的比容量和优异的循环与倍率性能, 但是这类材料的制备过程较为复杂, 成本较高, 难以工业化生产。另外, 微纳结构材料高的比表面也造成其首周充放电效率较低, 这也是应用中需要考虑的一个问题。虽然上述方法能够大大提高合金类储钠负极的电化学性能, 然而大部分材料的循环性能仍需改善, 同时很少有研究者关注材料的首周库伦效率, 而首周库伦效率低会过多消耗电池中有限的钠离子, 造成电池容量下降。因此, 更好的循环性能、更高的首周库伦效率以及更简单高效的合成方法是未来合金类储钠负极的发展方向。

参考文献 References

- [1] Zhang Yu (张 宇), Yu Guoqin (俞国勤), Shi Mingrong (施明融), et al. *East China Electric Power* (华东电力) [J], 2008, 36(4): 91-93.
- [2] Yu Enke (俞恩科), Chen Liangjin (陈梁金). *Zhejiang Electric Power* (浙江电力) [J], 2011, 12: 4-8.
- [3] Muñoz-Márquez M, Saurel D, Gómez-Cámer J L, et al. *Advanced Energy Materials* [J], 2017: 1700463.
- [4] Dahbi M, Yabuuchi N, Kubota K, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics* [J], 2014, 16(29): 15007-15028.
- [5] Slater M D, Kim D, Lee E, et al. *Advanced Functional Materials* [J], 2013, 23(8): 947-958.
- [6] Kim H, Kim H, Ding Z, et al. *Advanced Energy Materials* [J], 2016, 6(19): 1600943.
- [7] Sangster J, Pelton A D. *Journal of Phase Equilibria* [J], 1993, 14(2): 250-255.
- [8] Park C M, Kim J H, Kim H, et al. *Chemical Society Reviews* [J], 2010, 39(8): 3115-3141.
- [9] Qian J, Chen Y, Wu L, et al. *Chemical Communications* [J], 2012, 48(56): 7070-7072.
- [10] Darwiche A, Marino C, Sougrati M T, et al. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2012, 134(51): 20805-20811.
- [11] Baggetto L, Ganesh P, Sun C N, et al. *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2013, 1(27): 7985.

- [12] Baggetto L, Hah H Y, Jumas J C, et al. *Journal of Power Sources* [J], 2014, 267: 329–336.
- [13] Allan P K, Griffin J M, Darwiche A, et al. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2016, 138(7): 2352–2365.
- [14] Zhu Y, Han X, Xu Y, et al. *ACS Nano* [J], 2013, 7(7): 6378–6386.
- [15] Hou H, Jing M, Yang Y, et al. *Journal of Power Sources* [J], 2015, 284: 227–235.
- [16] Wu L, Lu H, Xiao L, et al. *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2015, 3(10): 5708–5713.
- [17] Zhang N, Liu Y, Lu Y, et al. *Nano Research* [J], 2015, 8(10): 3384–3393.
- [18] Qiu S, Wu X, Xiao L, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2016, 8(2): 1337–1343.
- [19] Ding Y L, Wu C, Kopold P, et al. *Small* [J], 2015, 11(45): 6026–6035.
- [20] Yang C, Li W, Yang Z, et al. *Nano Energy* [J], 2015, 18: 12–19.
- [21] Nithya C, Gopukumar S. *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2014, 2(27): 10516–10525.
- [22] Hu L, Zhu X, Du Y, et al. *Chemistry of Materials* [J], 2015, 27(23): 8138–8145.
- [23] Wu L, Pei F, Mao R, et al. *Electrochimica Acta* [J], 2013, 87: 41–45.
- [24] Liu J, Yu L, Wu C, et al. *Nano Letters* [J], 2017, 17(3): 2034–2042.
- [25] Wu L, Hu X, Qian J, et al. *Energy & Environmental Science* [J], 2014, 7(1): 323–328.
- [26] Luo W, Zhang P, Wang X, et al. *Journal of Power Sources* [J], 2016, 304: 340–345.
- [27] Baggetto L, Allcorn E, Unocic R R, et al. *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2013, 1(37): 11163.
- [28] Baggetto L, Marszewski M, Górka J, et al. *Journal of Power Sources* [J], 2013, 243: 699–705.
- [29] Kim I T, Allcorn E, Manthiram A. *Energy Technology* [J], 2013, 1(5–6): 319–326.
- [30] Allcorn E, Manthiram A. *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2014, 6(14): 10886–10891.
- [31] Baggetto L, Hah H Y, Johnson C E, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics* [J], 2014, 16(20): 9538–9545.
- [32] Liu J, Yang Z, Wang J, et al. *Nano Energy* [J], 2015, 16: 389–398.
- [33] Baggetto L, Allcorn E, Manthiram A, et al. *Electrochemistry Communications* [J], 2013, 27: 168–171.
- [34] Nam D H, Hong K S, Lim S J, et al. *Journal of Power Sources* [J], 2014, 247: 423–427.
- [35] Jackson E D, Green S, Prieto A L. *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2015, 7(14): 7447–7450.
- [36] Liao S, Sun Y, Wang J, et al. *Electrochimica Acta* [J], 2016, 211: 11–17.
- [37] Darwiche A, Toiron M, Sougrati M T, et al. *Journal of Power Sources* [J], 2015, 280: 588–592.
- [38] Darwiche A, Sougrati M T, Fraisse B, et al. *Electrochemistry Communications* [J], 2013, 32: 18–21.
- [39] Ji L, Zhou W, Chabot V, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2015, 7(44): 24895–24901.
- [40] Walter M, Doswald S, Kovalenko M V. *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2016, 4(18): 7053–7059.
- [41] Xiao L, Cao Y, Xiao J, et al. *Chemical Communications* [J], 2012, 48(27): 3321–3323.
- [42] Farbod B, Cui K, Kalisvaart W P, et al. *ACS Nano* [J], 2014, 8(5): 4415–4429.
- [43] Zhao Y, Manthiram A. *Chemistry of Materials* [J], 2015, 27(8): 3096–3101.
- [44] Zhang W, Mao J, Pang W K, et al. *Electrochimica Acta* [J], 2017, 235: 107–113.
- [45] Xie H, Kalisvaart W P, Olsen B C, et al. *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2017, 5(20): 9661–9670.
- [46] He M, Kravchyk K, Walter M, et al. *Nano Letters* [J], 2014, 14(3): 1255–1262.
- [47] Hou H, Jing M, Yang Y, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2014, 6(18): 16189–16196.
- [48] Hou H, Jing M, Yang Y, et al. *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2015, 3(6): 2971–2977.
- [49] Hou H, Jing M, Zhang Y, et al. *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2015, 3(34): 17549–17552.
- [50] Liang L, Xu Y, Wang C, et al. *Energy & Environmental Science* [J], 2015, 8(10): 2954–2962.
- [51] Liu S, Feng J, Bian X, et al. *Energy & Environmental Science* [J], 2016, 9(4): 1229–1236.
- [52] Gu J, Du Z, Zhang C, et al. *Advanced Energy Materials* [J], 2017: 1700447.
- [53] Ellis L D, Hatchard T D, Obrovac M N. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 2012, 159(11): A1801–A1805.
- [54] Chevrier V L, Ceder G. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 2011, 158(9): A1011–A1014.
- [55] Komaba S, Matsuura Y, Ishikawa T, et al. *Electrochemistry Communications* [J], 2012, 21: 65–68.
- [56] Wang J W, Liu X H, Mao S X, et al. *Nano Letters* [J], 2012, 12(11): 5897–5902.
- [57] Baggetto L, Ganesh P, Meisner R P, et al. *Journal of Power Sources* [J], 2013, 234: 48–59.
- [58] Baggetto L, Bridges C A, Jumas J C, et al. *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2014, 2(44): 18959–18973.
- [59] Du Z, Dunlap R A, Obrovac M N. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2014, 617: 271–276.
- [60] Stratford J M, Mayo M, Allan P K, et al. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2017, 139(21): 7273–7286.
- [61] Zhu H, Jia Z, Chen Y, et al. *Nano Letters* [J], 2013, 13(7): 3093–3100.

- [62] Liu Y, Zhang N, Jiao L, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2015, 27 (42): 6702–6707.
- [63] Mao M, Yan F, Cui C, *et al.* *Nano Letters* [J], 2017, 17(6): 3830–3836.
- [64] Chen W, Deng D. *Carbon* [J], 2015, 87: 70–77.
- [65] Liu Y, Zhang N, Jiao L, *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2015, 25(2): 214–220.
- [66] Li S, Wang Z, Liu J, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2016, 8(30): 19438–19445.
- [67] Luo B, Qiu T, Ye D, *et al.* *Nano Energy* [J], 2016, 22: 232–240.
- [68] Pan F, Zhang W, Ma J, *et al.* *Electrochimica Acta* [J], 2016, 196: 572–578.
- [69] Ellis L D, Ferguson P P, Obrovac M N. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 2013, 160(6): A869–A872.
- [70] Zhu J, Deng D. *The Journal of Physical Chemistry C* [J], 2015, 119 (37): 21323–21328.
- [71] Lin Y M, Abel P R, Gupta A, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2013, 5(17): 8273–8277.
- [72] Kim J C, Kim D W. *Chemistry – An Asian Journal* [J], 2014, 9(11): 3313–3318.
- [73] Kim I T, Allcorn E, Manthiram A. *Journal of Power Sources* [J], 2015, 281: 11–17.
- [74] Kim Y, Kim Y, Choi A, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2014, 26 (24): 4139–4144.
- [75] Li W, Chou S L, Wang J Z, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2014, 26 (24): 4037–4042.
- [76] Qian J, Xiong Y, Cao Y, *et al.* *Nano Letters* [J], 2014, 14(4): 1865–1869.
- [77] Liu J, Kopold P, Wu C, *et al.* *Energy & Environmental Science* [J], 2015, 8(12): 3531–3538.
- [78] Li Q, Li Z, Zhang Z, *et al.* *Advanced Energy Materials* [J], 2016, 6 (15): 1600376.
- [79] Shin H S, Jung K N, Jo Y N, *et al.* *Scientific Reports* [J], 2016, 6: 26195.
- [80] Lan D, Wang W, Shi L, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2017, 5(12): 5791–5796.
- [81] Liu J, Wen Y, Van Aken P A, *et al.* *Nano Letters* [J], 2014, 14 (11): 6387–6392.
- [82] Abel P R, Fields M G, Heller A, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2014, 6(18): 15860–15867.
- [83] Xin F X, Tian H J, Wang X L, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2015, 7(15): 7912–7919.
- [84] Vogt L O, Villevieille C. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 2016, 163(7): A1306–A1310.
- [85] Yamamoto T, Nohira T, Hagiwara R, *et al.* *Electrochimica Acta* [J], 2016, 211: 234–244.
- [86] Vogt L O, Villevieille C. *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2016, 4(48): 19116–19122.
- [87] Nam D H, Kim T H, Hong K S, *et al.* *ACS Nano* [J], 2014, 8(11): 11824–11835.
- [88] Kim C, Lee K Y, Kim I, *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2016, 317: 153–158.
- [89] Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, *et al.* *Chemical Reviews* [J], 2014, 114(23): 11636–11682.
- [90] Sun J, Lee H W, Pasta M, *et al.* *Nature Nanotechnology* [J], 2015, 10(11): 980–985.
- [91] Kim Y, Park Y, Choi A, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2013, 25 (22): 3045–3049.
- [92] Li W J, Chou S L, Wang J Z, *et al.* *Nano Letters* [J], 2013, 13(11): 5480–5484.
- [93] Qian J, Wu X, Cao Y, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2013, 52(17): 4633–4636.
- [94] Hembram K P S S, Jung H, Yeo B C, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C* [J], 2015, 119(27): 15041–15046.
- [95] Hembram K P, Jung H, Yeo B C, *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics* [J], 2016, 18(31): 21391–21397.
- [96] Zhang M, Hu R, Liu J, *et al.* *Electrochemistry Communications* [J], 2017, 77: 85–88.
- [97] Li W, Ke L, Wei Y, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2017, 5(9): 4413–4420.
- [98] Yang Q R, Li W J, Chou S L, *et al.* *RSC Advances* [J], 2015, 5 (98): 80536–80541.
- [99] Li W J, Chou S L, Wang J Z, *et al.* *Chemical Communications* [J], 2015, 51(17): 3682–3685.
- [100] Li W J, Yang Q R, Chou S L, *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2015, 294: 627–632.
- [101] Ge X, Li Z, Yin L. *Nano Energy* [J], 2017, 32: 117–124.
- [102] Pei L, Zhao Q, Chen C, *et al.* *ChemElectroChem* [J], 2015, 2(11): 1652–1655.
- [103] Ding X, Huang Y, Li G, *et al.* *Electrochimica Acta* [J], 2017, 235: 150–157.
- [104] Lee G H, Jo M R, Zhang K, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2017, 5(7): 3683–3690.
- [105] Zhu Y, Wen Y, Fan X, *et al.* *ACS Nano* [J], 2015, 9(3): 3254–3264.
- [106] Ruan B, Wang J, Shi D, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2015, 3(37): 19011–19017.
- [107] Li W, Hu S, Luo X, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2017, 29(16): 1605820.
- [108] Marino C, Debenedetti A, Fraise B, *et al.* *Electrochemistry Communications* [J], 2011, 13(4): 346–349.
- [109] Liu Y, Zhang A, Shen C, *et al.* *ACS Nano* [J], 2017, 11(6): 5530–5537.
- [110] Zhou J, Liu X, Cai W, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2017: 1700214.
- [111] Ren X, Lian P, Xie D, *et al.* *Journal of Materials Science* [J], 2017, 52(17): 10364–10386.
- [112] Huang Z, Hou H, Zhang Y, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2017: 1702372.

- [113] Liu S, Feng J, Bian X, *et al.* *Energy & Environmental Science* [J], 2017, 10(5): 1222–1233.
- [114] Yabuuchi N, Matsuura Y, Ishikawa T, *et al.* *ChemElectroChem* [J], 2014, 1(3): 580–589.
- [115] Ellis L D, Wilkes B N, Hatchard T D, *et al.* *Journal of the Electrochemical Society* [J], 2014, 161(3): A416–A421.
- [116] Jow T R, Shacklette L W, Maxfield M, *et al.* *Journal of the Electrochemical Society* [J], 1987, 134(7): 1730–1733.
- [117] Tran T T, Obrovac M N. *Journal of The Electrochemical Society* [J], 2011, 158(12): A1411–A1416.
- [118] Sangster J, Pelton A D. *Journal of Phase Equilibria* [J], 1992, 13(1): 67.
- [119] Malvi O I, Tan T L, Manzhos S. *Applied Physics Express* [J], 2013, 6(2): 027301.
- [120] Kim Y, Ha K H, Oh S M, *et al.* *Chemistry – A European Journal* [J], 2014, 20(38): 11980–11992.
- [121] Jung S C, Jung D S, Choi J W, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry Letters* [J], 2014, 5(7): 1283–1288.
- [122] Xu Y, Swaans E, Basak S, *et al.* *Advanced Energy Materials* [J], 2016, 6(2): 1501436.
- [123] Lim C H, Huang T Y, Shao P S, *et al.* *Electrochimica Acta* [J], 2016, 211: 265–272.
- [124] Su D, Dou S, Wang G. *Nano Energy* [J], 2015, 12: 88–95.
- [125] Liu S, Feng J, Bian X, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2016, 4(26): 10098–10104.
- [126] Yang F, Yu F, Zhang Z, *et al.* *Chemistry – A European Journal* [J], 2016, 22(7): 2333–2338.
- [127] Yin H, Li Q, Cao M, *et al.* *Nano Research* [J], 2017, 10(6): 2156–2167.
- [128] Wang C, Wang L, Li F, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2017, 29(35): 1702212.
- [129] Chou C Y, Lee M, Hwang G S. *The Journal of Physical Chemistry C* [J], 2015, 119(27): 14843–14850.
- [130] Baggetto L, Keum J K, Browning J F, *et al.* *Electrochemistry Communications* [J], 2013, 34: 41–44.
- [131] Abel P R, Lin Y M, De Souza T, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C* [J], 2013, 117(37): 18885–18890.
- [132] Kohandehghan A, Cui K, Kupsta M, *et al.* *Nano Letters* [J], 2014, 14(10): 5873–5882.
- [133] Lu X, Adkins E R, He Y, *et al.* *Chemistry of Materials* [J], 2016, 28(4): 1236–1242.

(编辑 惠 琼)

特约专栏



特约撰稿人陈 斐

陈 斐: 博士, 武汉理工大学研究员、博士生导师, Elsevier 期刊 *Materials Science and Engineering A* 编辑, 美国陶瓷学会、TMS 学会、ASM 学会会员。2004 年 6 月和 2009 年 6 月分别在武汉理工大学获得学士、工学博士学位, 2007 年 9 月~2008 年 9 月美国加州大学戴维斯分校化工与材料系博士联合培养, 2014 年 9 月~2015 年 9 月美国麻省



特约撰稿人谷 林

理工学院材料系访问学者。2009 年 7 月至今在武汉理工大学材料学院、材料复合新技术国家重点实验室工作, 2015 年 12 月至今担任武汉理工大学材料科学与工程国际化示范学院助理院长。主要研究工作: 多尺度、多功能先进复合材料的设计、制备技术与性能评价。已主持国家自然科学基金、军品配套、总装备部支撑计划等 10 项科研项目。已发表研



特约撰稿人曹余良

究论文 130 余篇 (SCI 收录 80 余篇), 获国家发明专利 13 项, 参加国际会议 20 余次。

谷 林: 男, 中国科学院物理研究所研究员, 博士生导师。2002 年清华大学本科毕业, 启蒙于我国电子显微学专家朱静院士。2005 年获得美国亚利桑那州立大学博士学位, 导师 David J. Smith 教授。2006~2009 年在德国斯图加特马普金属所与合

作导师 Manfred Rühle 教授工作期间, 首次实现了价电子能量过滤扫描透射电子显微术。2009~2010 在日本东北大学与合作导师幾原雄一教授工作期间, 发展了球差校正环形明场成像技术, 实现了原子分辨下电化学脱嵌锂离子的直接观测。从 2010 年底起在中科院物理所先进材料和结构分析实验室担任“百人计划”研究员。“优秀青年基金”(2015)获得者、“青年拔尖人才”计划(2015)和“青年长江学者”计划(2016)入选者。谷林研究员近年来从事量子材料、功能氧化物材料、储能材料、纳米催化剂的原子尺度结构和电子结构研究, 并取得了系列成果。发表 SCI 论文 300 余篇, 其中包括

Science 及 *Nature* 正刊 9 篇, 子刊 20 余篇, 影响因子 >10 的文章 100 余篇, 他引 10000 余次。

曹余良: 男, 博士, 武汉大学化学与分子科学学院教授, 博士生导师。近年来主要研究工作是电化学能量储能与转换新体系。曾主持了多项国家项目, 包括国家重点研发计划“新能源汽车”领域课题(1 项)、973 子课题项目(1 项)、国家自然科学基金课题(4 项)和军品配套项目(1 项)等。近年来在 *Energy Environ Sci*, *Adv Mater*, *Nano Lett* 等国际学术期刊上发表 SCI 论文 160 余篇, 引用超 9000 次, h 指数为 50, ESI 高被引论文 20 篇。获发明专利 5 项, 申请美国发明专利 4 项。