

# Si 基锂离子电池负极材料的纳米化和合金化

曲晓雷, 蒲凯超, 高明霞, 刘永锋, 潘洪革

(浙江大学材料科学与工程学院 硅材料国家重点实验室 浙江省电池新材料与应用技术研究重点实验室, 浙江 杭州 310027)

**摘要:** Si 作为一种新型锂离子电池负极材料, 具有理论比容量高、来源丰富、成本低廉、安全性能好等优点, 近年来备受关注。但其在充放电过程中会产生巨大的体积变化而使得材料粉化严重, 导致循环过程中容量迅速衰退, 难以满足实用化的需求。纳米化和合金化是改善 Si 负极材料的有效途径, 纳米化能够有效缓解材料嵌脱锂过程中体积变化造成的机械应力、缩短锂离子的迁移距离, 从而明显改善 Si 基材料的电化学循环稳定性能; 合金化可以减小材料在脱嵌锂过程的体积变化率、提高材料的电导率, 也可以延长 Si 基材料的循环寿命。此外, Si 合金的振实密度高、制备工艺简单, 有利于规模化应用。在简要综述最近 5 年在 Si 基锂离子电池负极材料的纳米化和合金化方面的研究进展的同时, 重点关注了不同纳米结构和合金化方法对其电化学储锂容量、倍率性能和循环稳定性能的影响。

**关键词:** 锂离子电池; 负极材料; Si 基材料; 纳米化; 合金化

**中图分类号:** TM911 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)04-0254-10

## Nanostructuring and Alloying of Si-Based Anode Materials

QU Xiaolei, PU Kaichao, GAO Mingxia, LIU Yongfeng, PAN Hongge

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Key Laboratory of Advanced Materials and Applications for Batteries of Zhejiang Province, College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** As a new-type anode material of Lithium-ion batteries, silicon (Si) has attracted much attention in recent years, due to its high theoretical capacity, abundance on earth, low cost and good safety. However, the huge volume change during charge/discharge process induces severe pulverization and fast capacity fading, which prevents Si-based anode from practical applications. Nanostructuring and alloying are effective approaches to improve the electrochemical performance of Si-based anode materials. Nanostructure can help release the mechanical stress caused by volume expansion, and shorten migration distance of Li-ion, consequently improve the electrochemical stability of Si. Alloying can reduce the volume change rate of Si-based materials during charge/discharge, enhance the conductivity, and also extends the lifetime of Si anode. Furthermore, the preparation process of Si-based alloys with high tap density is simple and scalable for mass production. In this paper, the development of Si nanostructures and alloys in recent 5 years is briefly summarized by focusing on their effects on electrochemical capacity, rate performance and cycling stability.

**Key words:** Li-ion battery; anode; Si-based materials; nanostructuring; alloying

## 1 前言

锂离子电池具有无记忆效应、自放电小、电压高、循环寿命长、环境友好等优点, 是目前消费类电子产品

的主要电源, 正逐步向混合动力汽车、纯电动汽车和大规模储能领域扩展。现有的商业化锂离子电池大多采用石墨作为负极材料, 但其理论电化学储锂容量仅为 372 mAh/g<sup>[1]</sup>, 远不能满足锂离子电池进一步提高能量密度的需求。因此, 发展新型高容量锂离子电池负极材料迫在眉睫。

Si 作为锂离子电池负极材料, 具有以下优点<sup>[2-4]</sup>:

- ① 储量丰富, 在自然界中, Si 占地壳总质量的四分之一以上。
- ② 原料成本低, 且提炼 Si 的工艺相当成熟。
- ③ 电化学储锂容量高。根据 Li-Si 合金相图, Li 最多可与 Si 形成化学计量比为 Li<sub>22</sub>Si<sub>5</sub> 的合金, 最高的理论电化学容量可达 4199 mAh/g。实验结果显示, 在室温下, Si

收稿日期: 2017-12-21

基金项目: 国家自然科学基金(51471152, 51571178); 国家材料基因组计划(2016YFB0700600); 国家青年拔尖人才支持计划

第一作者: 曲晓雷, 男, 1992 年生, 博士研究生

通讯作者: 刘永锋, 男, 1977 年生, 教授, 博士生导师, Email: mselyf@zju.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.04.02

的电化学嵌锂产物是化学计量比为  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  的合金, 相应的理论电化学容量为 3579 mAh/g, 接近石墨负极材料的 10 倍。④ 充放电电压平台较低, 对锂电位为  $\sim 0.5$  V, 表面析锂可能性小, 安全性要优于石墨材料。基于以上优点, Si 被认为是最具发展潜力的一种新型高容量锂离子电池负极材料。然而, 在电化学储锂过程中, Si 与 Li 结合形成合金相过程的体积变化高达 400%<sup>[5]</sup>, 巨大的体积效应会造成严重的机械应力, 导致硅颗粒出现粉化, 降低电极活性材料颗粒之间以及活性材料与集流体之间的电接触性能, 使充放电过程中不能进行完全的脱嵌锂, 电极的循环可逆容量迅速下降。同时, 颗粒粉化使得 Si 负极材料不断暴露出新鲜表面, 其与电解质反应形成 SEI 膜<sup>[6]</sup>, 导致合金的本征容量下降和电解质损失。此外, Si 的导电性能较差, 电导率仅为  $6.7 \times 10^{-4}$  S/cm<sup>[7]</sup>, 严重影响其动力学性能。这些缺点大大阻碍了 Si 基锂离子电池负极材料的实用化进程。

为了改善 Si 负极材料的电化学储锂性能, 研究人员开展了大量的研究工作<sup>[8]</sup>, 其中, 纳米化和合金化被证明是改善 Si 基锂离子电池负极材料的两种重要途径。一方面, 通过制备纳米结构的 Si, 可以有效缓解体积膨胀所导致的颗粒粉化、有效缩短锂离子的扩散距离, 从而改善电极的循环稳定性能。另一方面, 通过与其它金属形成 Si 基合金, 可以缓解材料在嵌脱锂过程中的内应力、提高材料的电导率。又因为 Si 合金的振实密度较高、成本较低、易于规模化制备, 故而可以大幅度改善 Si 基负极材料的综合电化学性能。本文重点总结了近 5 年在纳米化和合金化改善 Si 基锂离子电池负极材料方面的研究进展。

## 2 纳米结构 Si 基锂离子电池负极材料

纳米化是目前改善 Si 基锂离子电池负极材料的最有效方法。利用不同的制备方法, 可以获得不同维度、形态各异的纳米 Si 材料, 利用其特殊的纳米结构和形貌, 可以减小嵌脱锂过程的体积膨胀, 缓冲内应力, 从而改善负极材料的电化学循环稳定性能。同时, 纳米结构内部的孔洞可以促进电解液的渗透, 缩短锂离子的扩散距离, 也有利于提高 Si 基负极材料的嵌脱锂动力学性能<sup>[8]</sup>。广泛研究的纳米 Si 基锂离子电池负极材料主要包括零维的 Si 纳米颗粒、一维的 Si 纳米线和纳米管、二维的 Si 纳米薄膜以及三维的多孔纳米 Si 等。近年来, 基于纳米化方法, Si 基复合材料的研究取得了一些重要进展。

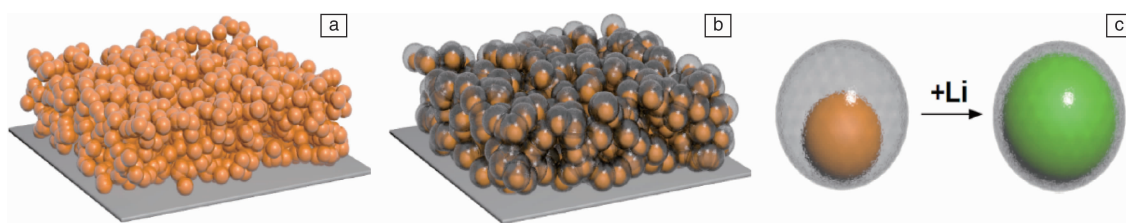
### 2.1 Si 基零维纳米结构及其复合材料

Si 纳米颗粒的自身应力小、机械强度高, 进一步与能够起到缓冲作用的基体复合, 可以很好地缓解体积膨

胀、释放内应力, 从而大幅度提高其电化学性能<sup>[9]</sup>。为了改善空心核-壳结构的电化学性能, Liu 等<sup>[10]</sup>合成了一种蛋黄-蛋壳式结构的纳米颗粒 Si/C 复合电极材料(如图 1)。这种结构是由一层很薄、稳定、自支撑的碳壳保护着内部的 Si 颗粒。中空结构能够很好地缓冲体积膨胀效应, 表现出很好的循环稳定性(400 mA/g 下首次容量为 2833 mAh/g, 1000 次循环后的容量保持率为 74%)和很高的库伦效率(99.84%)。Xu 等<sup>[11]</sup>设计并合成了“西瓜型”的纳米 Si/C 复合材料, 其具有较高的振实密度, 且能很好地缓解体积膨胀带来的机械应力, 因此呈现出显著改善的电化学性能。在 2.45 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下, 500 个循环后的可逆容量为 620 mAh/g, 平均库伦效率为 99.8%。Laik 等<sup>[12]</sup>通过两步 CVD 的方法制备了 Si 纳米颗粒与碳纳米管复合材料, 碳纳米管能连接 Si 和金属集流体, 这有利于电子和锂离子的传输, 使其表现出优异的电化学性能。结果显示, 在 1.3 C 条件下, 其放电容量为 3000 mAh/g, 在 5 C 和 15 C 时, 其放电容量分别为 1900 mAh/g 和 760 mAh/g。Chen 等<sup>[13]</sup>用选择性腐蚀和镁热还原的方法制备了中空纳米球, 在 200 mA/g 的电流密度下, 首次放电充电容量分别为 2215.8 mAh/g 和 1615 mAh/g, 首次库伦效率为 72%。在 100 次循环后可逆容量还有 1534.5 mAh/g, 相对于第二次循环容量的保持率为 88%。

除了与碳材料复合外, Si 纳米颗粒也常常与金属和金属氧化物复合。Jeong 等<sup>[14]</sup>通过静电纺丝法合成了 Si@TiO<sub>2-x</sub>/C 的核-壳结构的介孔微纤维材料, 其以多孔的 Si 纳米颗粒为核, 以 TiO<sub>2-x</sub>/C 为外壳, 首次库伦效率为 74%, 首次放电容量为 1710 mAh/g, 50 次循环后容量保持率为 90%。Sunny 等<sup>[15]</sup>在电解液中添加一定量的碳酸亚乙烯酯(VC), 利用原子层沉积技术(ALD)在 Si 纳米颗粒表面包覆 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。电化学结果表明, 20 个 ALD 循环包覆后的 Si 纳米颗粒在 200 mA/g 电流密度下, 200 次循环后的放电容量达 630 mAh/g, 容量保持率为 57.7%。通过导电高分子聚 3,4-乙烯二氧噻吩(PEDOT)对 Si 颗粒包覆, 在 840 mA/g 的电流密度下 100 个循环后容量还有 2510 mAh/g<sup>[16]</sup>。此外, 金属 Cu, Ag, Sn<sup>[17-19]</sup>对 Si 纳米颗粒进行包覆, 也会提高其电化学性能。

尽管 Si 纳米颗粒及其复合材料有着显著提升的电化学性能, 但由于充放电过程中的体积膨胀导致应力在复合材料界面上的分配不均匀, 使其在高倍率下循环性能较差。此外, 纳米颗粒及其复合物的制备工艺相对复杂, 成本高, 工业上大规模生产很难实现。因此, 进一步强化纳米 Si 基复合材料的界面结构, 开发高效、低能、环保的制备技术, 是 Si 纳米颗粒负极材料亟待解决的重要问题。

图1 蛋黄-蛋壳结构 Si/C 纳米颗粒设计示意图<sup>[10]</sup>Fig. 1 Schematic of the yolk-shell Si/C hierarchical structure design<sup>[10]</sup>

## 2.2 Si 基一维纳米结构及其复合材料

一维纳米 Si 结构主要有纳米管和纳米线。Klankowski 等<sup>[20]</sup>用 Si 对垂直生长的碳纳米纤维进行同轴包覆,这种独特的“杯垛”结构材料的比容量高达 3000 ~ 3650 mAh/g,在 1 C 下充放电循环 100 次的容量保持率高达 89%。经过多次循环后,其结构变得更加稳定,倍率从 0.1 C 到 2 C 变化时,放电容量几乎保持不变。Deng 等<sup>[21]</sup>报道了一种自然卷曲的 C/Si/C 纳米管结构,其在 50 mA/g 电流密度下的可逆容量高达 2000 mAh/g,且几乎不衰减。在 500 mA/g 电流密度下充放电,其可逆容量依然能保持在 1000 mAh/g,300 次循环后的容量保持率接近 100%。Gohier 等<sup>[22]</sup>在垂直生长的直径为 5 nm 的碳纳米管上沉积了直径为 10 nm 的 Si 纳米颗粒,得到了一种纳米阵列。该纳米结构在 1.3 C 倍率下的可逆储锂容量高达 3000 mAh/g,在 5 C 和 15 C 下的容量分别为 1900 mAh/g 和 760 mAh/g,10 C 下循环 100 次(前 3 个循环在 1.3 C 下进行)后的可逆容量为 800 mAh/g。具有类似 C/Si 纳米阵列结构的超薄薄膜电极体系<sup>[23]</sup>,电导率高达 20 S/cm 以上,其在 C/5 和 C/2 的充放电倍率下平均容量分别为 ~3300 mAh/g 和 ~2000 mAh/g,且表现出良好的循环稳定性。

Wu 等<sup>[24]</sup>提出了 Si 纳米管在循环过程中容量衰减的失效模型,并设计在 Si 纳米管结构外包覆一层硅氧化物作为 Si 纳米管的固定层(如图 2)。这种结构阻隔了 Si 纳米管和电解液的直接接触,但锂离子依然可以通过固定层和 Si 纳米管接触。此设计有助于防止 Si 纳米管充放电过程中体积膨胀导致 SEI 膜反复形成,能够提高负极材料的循环稳定性。循环测试结果表明,固定层保护的 Si 纳米管在 10 C 倍率下充放电循环 4000 次以后,容量保持率达 88%,而 6000 次循环的容量保持率达 93%。

Liu 等<sup>[25]</sup>构建了 C@Si@C 纳米管的“三明治”结构,在 0.07 C 的电流密度下,首次充放电容量达 2545 mAh/g 和 4130 mAh/g,15 次循环后放电容量达 2246 mAh/g。原

位 TEM 观察发现, Si 纳米管嵌锂过程中的体积膨胀会在向内、向外和向上 3 个方向同时进行,这种内外包覆的“三明治”结构比仅包覆一层碳缓冲 Si 纳米管嵌锂的体积膨胀的效果更明显。Wang 等<sup>[26]</sup>制备了碳包覆并掺杂 Al/Na 的高缺陷率 Si 纳米线,电流密度 100 mA/g 下可逆容量达约 2200 mAh/g,1000 mA/g 下 1000 次循环后容量仍达 700 mAh/g,平均每次循环的容量衰减率只有 0.02%。Hwang 等<sup>[27]</sup>通过双喷嘴静电纺丝法成功制备出 Si/C 复合的核-壳结构的纳米丝,在电流密度为 2750 mA/g、300 个循环后仍然有 721 mAh/g 的可逆容量,容量保持率为 99%。其良好的循环稳定性主要源于这种一维核-壳结构能释放由体积膨胀引起的机械应力,强化 C 与 Si 之间的连接,稳定了 SEI 膜。Wang 等<sup>[28]</sup>将 Si 纳米棒填充到中空石墨管中,使 Si 和 C 之间产生很强的线-线连接,增加了电子和锂离子的传输通道,且连接处的空隙可以缓解体积膨胀,使其具有良好的倍率性能和电化学稳定性。在 4200 mA/g 的电流密度下,1000 个循环后的可逆容量保持在 1100 mAh/g。Jung 等<sup>[29]</sup>通过溶胶-凝胶和镁热还原法制备出了碳包覆的 Si 纳米管,在 400 mA/g 的电流密度下,其可逆容量为 1900 mAh/g,循环过程中的库伦效率接近 100%。Zhou 等<sup>[30]</sup>通过直接刻蚀硼掺杂的 Si 圆片的方法制备出了多孔硅纳米线。纳米线表面多孔,内部中空,厚度约为 8 nm。多孔纳米线结构为体积膨胀提供了额外的空间。在 2000, 4000, 18000 mA/g 的电流密度下循环 250 次,容量分别稳定在 2000, 1600 和 1100 mAh/g。

一维 Si 基纳米线负极材料能够舒缓各向异性体积膨胀产生的应力作用,实现电子在一维方向上的传输,不必添加额外的导电剂。此外,碳包覆既可以增加导电性又有利于抑制副反应,因此可以显著改善 Si 负极材料的电化学性能。但形貌调控导致的比表面积增加也会促进 Si 电极表面与电解液发生反应,使得稳定 SEI 膜的形成困难,这是一维 Si 负极材料面临的主要问题。

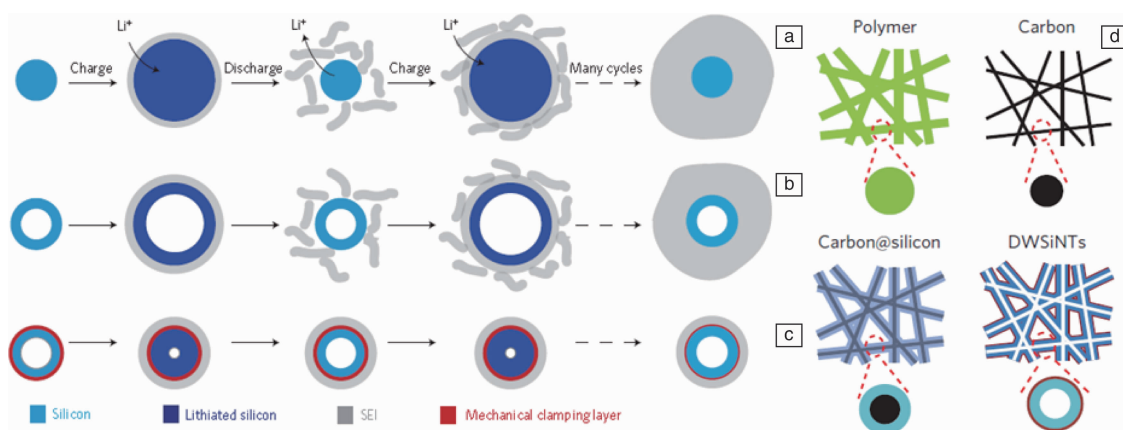


图2 Si 表面 SEI 膜形成过程及双层 Si-SiO<sub>x</sub> 合成示意图<sup>[24]</sup>: (a) Si 纳米线在嵌锂后体积明显膨胀, (b) 无机机械固定层的 Si 纳米管外形成类似的较厚 SEI 膜, (c) 在中空的 Si 纳米管外设计机械固定层以防止 Si 嵌锂后向外扩张, 形成较薄且稳定的 SEI 膜, (d) Si-SiO<sub>x</sub> 合成示意图

Fig. 2 Schematic of SEI formation on silicon surfaces<sup>[24]</sup>: (a) a solid silicon nanowire expands upon lithiation, (b) a thick SEI grows outside the silicon nanotube without a mechanical constraining layer, (c) designing a mechanical constraining layer on the hollow silicon nanotubes can prevent silicon from expanding outside towards the electrolyte during lithiation and build a thin stable SEI, (d) schematic of the fabrication process for double-walled Si-SiO<sub>x</sub> nanotube

### 2.3 Si 基二维纳米结构及其复合材料

二维纳米材料主要包括纳米片和纳米涂层。Xue 等<sup>[31]</sup>使用直流电弧放电等离子体法合成了超薄二维 Si 纳米片, 纳米片的长度约为 20 nm, 厚度为 2.4 nm, 约为 8 个原子层厚度。首次充放电容量分别为 2553 mAh/g 和 1242 mAh/g, 库伦效率为 49%。在 100 mA/g 的电流密度下, 40 个循环后充电容量为 442 mAh/g。Jimenez 等<sup>[32]</sup>通过磁控溅射法制备了 Si 基薄膜, 并用非晶碳对其进行表面设计及结构改性(如图 3), 包括在 Si 薄膜上沉积碳层(Si/C)和在两层 Si 之间沉积碳层(Si/C/Si)。碳层能够缓解体积膨胀, 减小机械应力, 且能够阻碍 Si 与固态电解质之间的反应, 从而提高材料的容量保持率和库伦效率。

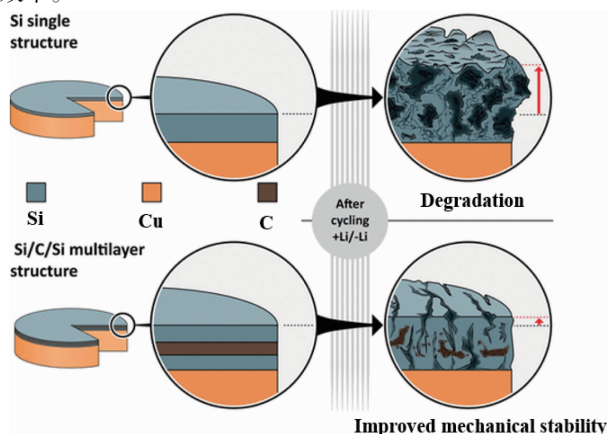


图3 非晶碳层沉积 Si 基薄膜设计示意图<sup>[32]</sup>

Fig. 3 Schematic illustrating design of amorphous carbon layer deposited on Si-based thin film<sup>[32]</sup>

作为二维纳米材料的研究热点, 石墨烯具有独特的片层结构, 与 Si 复合可以形成特殊的封包和三明治结构, 产生很好的结构支撑, 缓解机械应力, 从而大幅度提高导电性, 减少反应阻抗<sup>[33]</sup>。Wang 等<sup>[34]</sup>合成了 Si-石墨烯复合材料, 其中 Si 与石墨烯以共价键连接, 表现出优良的电化学性能。在 100 mA/g 的电流密度下, 充电容量可达 2250 mAh/g, 120 个循环后的容量保持率为 85%。Cho 等<sup>[35]</sup>制备出了石墨烯骨架支撑的纳米 Si 颗粒复合材料, 由于小的 Si 颗粒尺寸(颗粒尺寸小于 10 nm)以及部分石墨烯的暴露, 电极的首次库伦效率高达 92.5%, 首次放电容量为 2858 mAh/g, 在 1000 个循环后, 容量稳定在 1103 mAh/g 左右。Ren 等<sup>[36]</sup>以液态氯硅烷为 Si 源制备的 Si/石墨烯复合体系, 平均库伦效率高达 99.5%, 经 500 次循环后的容量保持率高达 90%。Zhou 等<sup>[37]</sup>将冷冻干燥与热还原技术结合制备了 Si/石墨纳米复合物, 显著改善了纳米 Si 颗粒的电化学储锂性能, 经 100 次循环后, 其可逆容量保持在 1153 mAh/g。Luo 等<sup>[38]</sup>制备了一种用褶皱石墨烯包覆纳米 Si 的复合体系, 其呈现出明显高于纳米 Si 的电化学储锂容量、库伦效率和容量保持率, 250 次循环后的可逆容量为 940 mAh/g。

二维纳米 Si 薄膜的电化学性能主要取决于薄膜的厚度。薄膜厚度越薄, 越有利于体积膨胀应力的释放<sup>[39]</sup>, 但同时会造成电极材料的比容量降低。高容量与长循环性能难以兼得是二维材料研究的难点。

### 2.4 Si 基三维纳米结构及其复合材料

三维 Si 纳米材料主要是指具有纳米多孔结构的 Si。Qu 等<sup>[40]</sup>将 Al-Si 共熔的液滴滴入 Al 基底的无定型硅内,

然后快速冷却, 再进行选择性刻蚀, 得到纳米级三维多孔 Si 骨架。这种三维多孔 Si 在 0.1 C 倍率下 400 次循环后容量保持在 1780 mAh/g, 容量保持率达 87%。Tang 等<sup>[41]</sup>用水热法制备了多孔纳米 Si/氧化石墨烯结构, 其高比表面积有助于降低锂离子传输阻力, 进而改善纳米 Si 的电化学性能。在 50 mA/g 和 200 mA/g 的电流密度下 100 次充放电循环以后, 多孔纳米 Si/氧化石墨烯负极材料的放电容量分别达 1004 mAh/g 和 849 mAh/g。

具有核壳结构或胶囊式的 Si 基多孔纳米结构具有如下特点<sup>[42, 43]</sup>: ① 胶囊中的空隙为 Si 的膨胀提供空间; ② 包覆层可以将活性物质限制在一定空间, 保持材料的电接触性能; ③ 包覆层有助于维持 SEI 膜的稳定存在。因此, 这种结构的 Si 基复合材料表现出十分优异的电化学储锂性能。Wen 等<sup>[44]</sup>以表面改性的 Si 和氧化石墨烯悬浊液为原料, 采用气相喷雾干燥法制备 Si/石墨烯复合材料, 其中石墨烯与 Si 成键并对其进行包裹。该复合材料在 0.1 C 和 10 C 下的放电容量分别为 2250 和 1000 mAh/g, 经 120 次循环后的容量保持率高达 85%。Hwang 等<sup>[42]</sup>用静电纺丝法制备的 Si/C 核壳纤维结构材料, 比容量高达 1384 mAh/g, 在 5 min 完成放电(相当于 12 C)的电流条件下, 容量仍保持在 721 mAh/g, 300 次循环后的容量几乎无损失。类似地, Wu 等<sup>[45]</sup>采用静电纺丝制备的空心碳纳米管包覆 Si 纳米颗粒结构, 比容量高达 ~1000 mAh/g, 200 次循环后容量保持率高达 90%。Li 等<sup>[46]</sup>将纳米 Si 颗粒封入无定型碳球内部, Si 颗粒周围是空体积, 给纳米 Si 颗粒嵌锂过程的体积膨胀留下了空间(图 4), 提升了材料的循环稳定性, 100 次循环后的容量保持率达 86%。Park 等<sup>[47]</sup>用硅热还原在 Si 纳米颗粒表面包覆一层  $Ti_xSi_y$ , 提高了电极的导电性和表面 SEI 膜的稳定性, 改善了 Si 负极材料的电化学性能。此外, 他们用金属沉积辅助化学刻蚀的方法制备了内部是微孔 Si 颗粒、外层是多孔纳米线的多维 Si 材料<sup>[48]</sup>。在 0.1 C 下库伦效率为 91%, 可逆容量为 2410 mAh/g, 在 0.2 C 下 70 个循环后也有 95% 的可逆容量。但由于存在中孔, 几个循环之后 Si 颗粒就会发生形貌上的变化。在此基础上, 他们又用电位移反应和金属辅助刻蚀的方法制备了大孔 Si 颗粒<sup>[49]</sup>。大孔 Si 具有更高的容量, 在 0.2 C 下, 容量为 2050 mAh/g, 库伦效率为 94.4%, 50 个循环后容量保持率为 87%。

多孔纳米 Si 及其复合物能有效抑制体积膨胀和不可逆的副反应, 而包覆层有利于稳定 SEI 的形成。多孔 Si 的孔径、孔隙率、孔深和添加剂都会对其电化学性能产生影响。分级的三维结构如多孔线、多孔膜同时具备三维材料和其他维度材料的优点, 有望成为 Si 负极材料未来发展的一个重点方向。

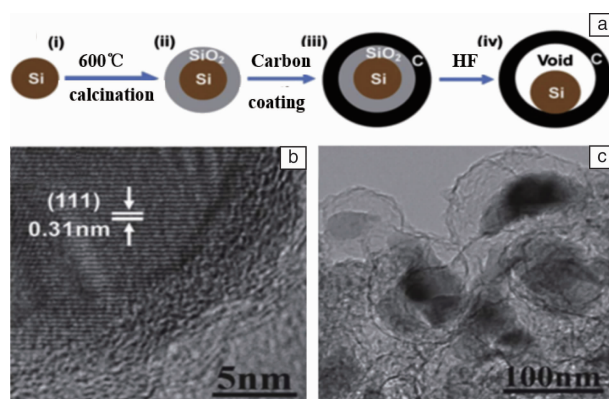


图 4 核壳结构的多孔纳米 Si-C 结构<sup>[46]</sup>: 合成过程示意图(a), 碳包覆的 Si/SiO<sub>2</sub>/C 纳米结构 TEM 照片(b), HF 刻蚀除去层间 SiO<sub>2</sub>后的 Si/SiO<sub>2</sub>/C 纳米结构 TEM 照片(c)

Fig. 4 The hollow core-shell structured porous Si-C nanocomposite<sup>[46]</sup>: schematic diagram of the synthesis process (a), TEM image of Si/SiO<sub>2</sub>/C nanostructure (b), TEM image of Si/SiO<sub>2</sub>/C nanostructure after SiO<sub>2</sub> was removed by HF (c)

### 3 Si 基锂离子电池负极材料的合金化

硅可以和很多金属元素形成金属硅化物, 这些化合物作为锂离子电池负极材料时, 储锂容量普遍低于单质 Si, 但体积变化更小, 有利于材料在脱嵌锂过程中保持结构稳定, 从而获得优于单质 Si 的循环稳定性能。另外, Si 合金往往具有更高的电导率, 有利于改善 Si 基负极材料的电化学性能。硅与金属复合形成的金属硅化物存在两种情况: 一是金属元素在整个充放电过程中不具备脱嵌锂活性, 仅起支撑结构、缓解体积膨胀和提高材料电导率的作用, 此类金属称之为惰性金属; 二是金属本身具有脱嵌锂活性, 但是与硅充放电电位不同, 因此它们的复合使得材料的体积膨胀在不同电位下进行, 缓解由此产生的机械内应力, 从而提高整个材料的循环稳定性, 此类金属称之为活性金属<sup>[50]</sup>。另外, 还有一些多元金属-Si 合金负极材料, 其中部分金属可以分别与 Si 形成合金, 部分金属元素之间也可以形成合金, 作为缓冲基底。

#### 3.1 Si-惰性金属合金

##### 3.1.1 Fe, Co 和 Ni 的硅化物

尽管 Fe, Co, Ni 等本身在低电位下不能进行电化学嵌锂反应, 但 Fe-Si、Co-Si 和 Ni-Si 合金均能在电化学环境下发生置换嵌锂反应, 析出惰性金属, 形成 Li-Si 合金<sup>[50]</sup>。Wei 等<sup>[51]</sup>报道了一种利用廉价的硅铁合金和聚丙烯腈球磨后再高温碳化的方式制备的 FeSi<sub>x</sub>相强化碳包覆 Si 基纳米颗粒。球磨过程中, 铁硅合金颗粒减小到亚微

米尺寸,聚丙烯腈作为碳源均匀包覆在铁硅合金的表面。高温下,聚丙烯腈碳化,硅铁合金中的部分  $\text{FeSi}_2$  发生相转变,生成  $\text{FeSi}$ 。碳包覆以及  $\text{FeSi}_2$  的存在均会提高 Si 材料的导电性,且存在于 Si 颗粒内部的  $\text{FeSi}_x$  能为体积膨胀提供更有效的缓冲。使其在  $500 \text{ mA/g}$  的电流密度下,首次容量为  $1489 \text{ mAh/g}$ , 100 次循环后的容量保持率仍有 86%。在  $10 \text{ A/g}$  的高电流密度下,可逆容量为  $450 \text{ mAh/g}$ 。

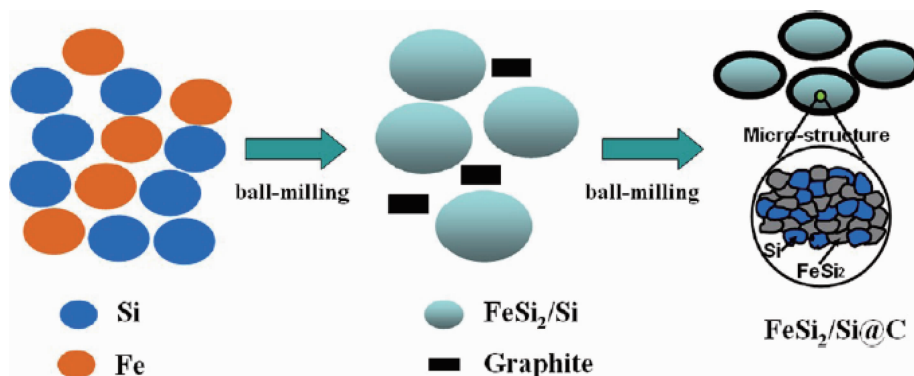


图5 核-壳结构  $\text{FeSi}_2/\text{Si}@C$  的纳米复合材料的合成示意图<sup>[52]</sup>

Fig. 5 Schematic illustration of preparing  $\text{FeSi}_2/\text{Si}@C$  composites<sup>[52]</sup>

为了解决 Si 材料的本征导电性低的问题, Park 等<sup>[53]</sup> 利用机械混合和热碳还原的方法制备出  $\text{Si}/\text{Co-CoSi}_2$ /还原氧化石墨烯的三元复合结构, 还原氧化石墨烯具有良好的导电性和结构完整性, 能作为 Si 中形成  $\text{Co-CoSi}_2$  相的还原剂。由该材料制备的电极材料在  $100 \text{ mAh/g}$  的条件下, 80 个循环后仍有  $952 \text{ mAh/g}$  的容量, 容量保持率为 79.3%。Du 等<sup>[54]</sup> 系统地探究了 Ni 含量对  $\text{Ni}_x\text{Si}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) 结构和电化学性能的影响。结果表明, 当  $x \leq 0.25$  时, 会形成  $\text{Si}/\text{NiSi}_2$  相, 当  $x > 0.25$  时, 会形成  $\text{NiSi}$  相。 $\text{NiSi}_2$  相有一定的嵌锂活性, 但是  $\text{NiSi}$  没有嵌锂活性。当  $x = 0.2$  时,  $\text{Ni}_x\text{Si}_{1-x}$  合金的循环性能较好, 50 个循环后的容量保持率为 94%。碳包覆可以有效改善 Ni 的硅化物的循环稳定性。Jia 等<sup>[55]</sup> 利用高能球磨和 CVD 的方法合成了碳包覆的  $\text{NiSi}_2/\text{Si}$  核-壳结构, 且  $\text{NiSi}_2$  材料为多孔结构。这种多孔的核-壳结构能有效的缓冲体积膨胀。在  $1C$  的电流密度下, 20 个循环容量为  $1272 \text{ mAh/g}$ , 即使在  $5C$  下, 其可逆容量保持在  $740 \text{ mAh/g}$ 。

### 3.1.2 Cu 的硅化物

Lee 等<sup>[56]</sup> 将 Si 和 Cu 粉末加热到  $2000^\circ\text{C}$  汽化, 将  $\text{Si}/\text{Cu}$  混合蒸汽凝结在  $100^\circ\text{C}$  的 Cu 基底上, 形成微米级厚度的  $\text{Si-Cu}$  薄膜, 在薄膜内存在 Cu 的浓度梯度, 靠近基底的一侧 Cu 浓度较高。结果显示, 制备的  $\text{Si-Cu}$  薄膜 100 次循环以后容量仍有  $1250 \text{ mAh/g}$ , 相应的容量保持率为 60%。

Si 惰性金属合金的存在能够缓冲 Si 基负极材料的体

Chen 等<sup>[52]</sup> 通过对 Si 和 Fe 粉末简单高能球磨再进行碳包覆, 成功合成了核-壳结构的  $\text{FeSi}_2/\text{Si}@C$  的纳米复合材料(图 5), 这种由惰性  $\text{FeSi}_2$  和活性 Si 为内核的结构能有效地缓冲充放电过程中的体积膨胀, 最外层的碳能防止 Si 再循环过程中的团聚, 使其在 200 次循环后, 容量保持在  $1010 \text{ mAh/g}$ , 容量保持率为 94%。

积膨胀, 提高机械稳定性, 有利于释放 Si 在充放电过程中的机械应力, 碳包覆可以进一步提高导电性, 且有利于形成稳定的 SEI 膜。但是, 惰性金属的添加会造成活性 Si 的损耗, 加之合金的嵌锂活性很低, 质量相对较重, 不可避免地导致材料本身质量比容量的下降。

## 3.2 Si-活性金属合金

### 3.2.1 Li 的硅化物

近年来, 不含锂的高容量正极材料(如 S 等)受到广泛关注, 这就迫切需要开发含锂的负极材料, 特别是 Li-Si 合金。Li-Si 合金的初始体积较大, 可以降低 Si 负极材料脱嵌锂过程的体积变化率, 从而提高其循环稳定性。但由于 Si 和 Li 的熔点差异巨大, 传统熔炼法难以制备高纯的 Li-Si 合金, 作者课题组提出了一种氢驱动的化学反应制备方法, 成功制备了高纯度的  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ , 进一步通过高能球磨, 得到了非晶的  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ <sup>[57]</sup>。研究表明, 该非晶  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  的循环稳定性和充放电动力学较 Si 明显改善, 在 20 次循环后的容量保持率为 70.7%, 明显高于相同亚微米尺寸的 Si 材料。Iwamura 等<sup>[58]</sup> 通过将含有  $\text{Li}_{21}\text{Si}_7$  的 Li 和 Si 的固态熔融混合物冷却, 制备得到富锂的 Li-Si 合金, 其在充放电循环过程中, 逐渐形成多孔结构, 大幅改善了循环性能。由于 Li-Si 合金太活泼, 很容易与有机粘结剂反应, 将 Li-Si 合金与炭黑球磨, 能够有效阻碍副反应的发生, 为实际应用奠定了基础。

### 3.2.2 Ag 的硅化物

尽管 Ca, Mg, Al, Zn 和 Ag 等金属单质可嵌锂形成

相应的锂合金,但这些金属单质嵌锂活性较低,本身不适宜单独作为电极材料。相反地,这些金属与 Si 形成金属-Si 合金,表现出较好的嵌锂活性。Hao 等<sup>[59]</sup>将三元合金 SiAgAl 在 HCl 溶液中浸泡不同的时间,使 Al 溶解得到多孔纳米 SiAg 合金。在 200 mA/g 的电流密度下,其首次充放电容量分别达到 2343 mAh/g 和 1860 mAh/g,150 次循环以后容量保持在 1656 mAh/g,容量保持率达到 70.7%。当电流密度达到 1000 mA/g 时,SiAg 合金的放电容量仍然有 960 mAh/g。分析认为,多孔纳米 Si-Ag 合金有良好的循环稳定性和倍率性能的原因主要与 Si-Ag 合金颗粒能够在集流体上紧密排列从而提升材料电子传输效率、多孔结构能够缓冲 Li 的脱嵌带来的机械应力以及 Ag 的引入使得体系的电导率上升这 3 方面的因素有关。

### 3.2.3 Mg 的硅化物

Mg 可以与 Si 形成  $Mg_2Si$ 。研究发现, $Mg_2Si$  的最大放电容量可达 1370 mAh/g,工作电压较低,仅为  $\sim 0.5$  V,是一种具有良好发展潜力的锂离子电池负极材料。但  $Mg_2Si$  在充放电循环过程中容量迅速衰退,远达不到商业化应用的要求。通过 Si 与  $MgH_2$  之间的热化学反应,本课题组成功得到了纯度接近 99% 的  $Mg_2Si$ <sup>[60]</sup>,其嵌锂活性明显高于商业化的  $Mg_2Si$ 。在 0.01 ~ 3.0 V 电压范围内,商业化  $Mg_2Si$  的最大放电容量为 922 mAh/g,首次库仑效率仅为 62%,而氢驱动的化学反应制备的  $Mg_2Si$  的首次放电容量为 1040 mAh/g,首次库仑效率为 84%。Yang 等<sup>[61]</sup>等通过  $C_2H_2$  还原的方法在  $Mg_2Si$  表面原位生成 C 包覆层,形成复合的  $Mg_2Si/C$  结构。碳包覆量为 1.19% 时,在 100 mA 的电流密度下,首次放电容量为 1405 mAh/g,100 个循环后容量剩余 340 mAh/g,第一个循环后库仑效率超过 95%,比单纯的  $Mg_2Si$  好。为了提高  $Mg_2Si$  的容量,Nazer 等<sup>[62]</sup>通过“氢化反应”制备了富 Si 相的  $Mg_{47}Si_{53}$ ,富 Si 相的首次放电容量为 1283 mAh/g。

分析显示, $Mg_2Si$  的放电过程分 3 步进行<sup>[63]</sup>:首先, $Mg_2Si$  嵌锂形成固溶体  $Li_xMg_2Si$  ( $0 < x \leq 1$ );然后, $Li_xMg_2Si$  进一步嵌锂生成一种新的三元合金:立方相  $Li_2MgSi$ ,同时析出 Mg;最后,Mg 嵌锂形成 Li-Mg 合金,部分  $Li_2MgSi$  在低电压下进一步嵌锂生成 Li-Si 和 Li-Mg 合金。通常认为, $Mg_2Si$  的容量衰退与嵌锂过程中的体积变化密切相关<sup>[64]</sup>,因此,研究者试图通过减小颗粒尺寸以及与碳进行复合等方法,改善  $Mg_2Si$  负极材料的循环稳定性能<sup>[60]</sup>。但实验结果显示,减小颗粒尺寸和碳包覆并未改变  $Mg_2Si$  在前 20 次循环过程中容量急剧衰减的行为。通过对  $Mg_2Si$  充放电过程中结构演变的研究发现<sup>[65]</sup>,放电过程中 Mg 的析出是导致  $Mg_2Si$  循环容量迅速衰减的

主要原因。在放电过程中,析出低嵌锂活性的 Mg,随着循环的进行,析出的 Mg 含量发生累积,导致活性物质的量大幅度减少。因此,提高  $Mg_2Si$  循环稳定性能的关键是抑制放电过程中 Mg 的析出。在此基础上,作者课题组通过 LiH、 $MgH_2$  和 Si 之间的化学反应,制备了  $Li_2MgSi$  并对其相转变和电化学储锂性能进行了研究<sup>[66]</sup>。发现氢驱动的化学反应直接制备的产物为六方相的  $Li_2MgSi$ ,高能球磨处理可使六方相  $Li_2MgSi$  转变为立方相  $Li_2MgSi$ ,24 h 球磨的样品在 0.01 ~ 3.0 V 电压区间进行恒流充放电循环时,最大放电容量为 808 mAh/g,脱锂过程中没有发现单质 Mg 的形成,经过 100 次循环后的容量保持率为 50%,较  $Mg_2Si$  明显改善。

### 3.2.4 Al 的硅化物

Fleischauer 等<sup>[67]</sup>在研究  $Al_{1-x}Si_x$  ( $0 < x < 1$ ) 薄膜负极材料时发现,当  $x$  的值接近 0 或者 1 时,材料的可逆循环容量与嵌锂产物为 LiAl 和  $Li_{15}Si_4$  时计算得到的理论容量很接近,但当  $0.4 < x < 0.7$  时,实验容量与理论容量相差较大。随着循环次数的增加,这一情形愈发明显。分析认为,这是放电过程中形成三元 Li-Si-Al 相所导致的。Li, Al 和 Si 之间可以形成  $LiAlSi$ 、 $Li_5AlSi_2$ 、 $Li_7Al_3Si_4$ 、 $Li_9AlSi_3$  等多种三元化合物<sup>[67]</sup>,这些三元化合物的结构不同,因而电化学性能各异。Tillard 等<sup>[68]</sup>对  $LiAlSi$ 、 $Li_5AlSi_2$  和  $Li_9AlSi_3$  的电化学储锂性能研究表明,尽管理论上  $LiAlSi$  嵌锂时 Li 可以占据  $LiAlSi$  中的四面体间隙形成  $Li_2AlSi$ ,但由于  $Li_2AlSi$  在热力学上不稳定,其实际产物是  $Li_7Al_3Si_4$ ,充电后重新形成  $LiAlSi$ <sup>[69]</sup>,这说明  $LiAlSi$  中的 Li 可能是电化学不可逆的。 $Li_5AlSi_2$  体系中所有的 Li 原子脱出对应的理论容量为 900 mAh/g,但实际充电容量仅为 300 mAh/g。由于强的极化作用,即使在 C/100 的低电流密度下,电极的容量衰退也很严重。与  $LiAlSi$  和  $Li_5AlSi_2$  容量低,衰减快的特点不同, $Li_9AlSi_3$  表现出了相对较好的循环稳定性。 $Li_9AlSi_3$  脱嵌锂的产物分别为  $Li_{8.5}Al_2Si_6$  和  $Li_{22}Al_2Si_6$ ,相应的首次放电比容量能达到 1040 mAh/g,而且极化比  $LiAlSi$  和  $Li_5AlSi_2$  小得多。其较好的电化学性能主要来自于两方面:首先, $Li_9AlSi_3$  晶体结构中存在空位,有利于锂离子的扩散;其次, $Li_9AlSi_3$  中 Al 和 Si 在原子级别的错排,使其具有类似金属的高导电性。近来,作者课题组以 LiH、Al 和 Si 为原料,采用氢驱动的化学反应,制备了高纯度的  $Li_5AlSi_2$ ,对其电化学储锂性能进行了研究<sup>[70]</sup>。结果表明,在 100 mA/g 电流密度,所得  $Li_5AlSi_2$  的首次嵌锂容量为 849 mAh/g,首次脱锂容量高达 1303 mAh/g,说明部分化学预嵌的锂能够在电化学过程中可逆脱出。经过 25 次循环,其容量保持率为 59%。该研究得到的  $Li_5AlSi_2$  的电化学储锂性能

明显优于 Tillard 等的结果<sup>[67]</sup>, 说明与制备过程相关的样品形貌和纯度可能对 Li-Al-Si 合金的电化学性能有很大影响。

### 3.2.5 Ge 的硅化物

与 Si 相比, Ge 的储锂容量偏低, 但 Ge-Si 合金能获得更高的容量密度。Stokes 等<sup>[71]</sup>在高沸点溶剂中通过一步湿化学反应的方法, 在不锈钢集电器中生成  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  合金纳米线。这种纳米线作为锂离子电池负极材料, 兼具 Si 材料的高容量性能和 Ge 材料较好的倍率性能和循环性能。以  $\text{Si}_{0.67}\text{Ge}_{0.33}$  为电极材料, 在半电池测试中, 250 个循环后容量为 1360 mAh/g; 在以商业化正极为对电极的全电池测试中, 100 个循环后容量仍有 1364 mAh/g。

一般情况下, Si 基活性金属合金的化学性质活泼, 在空气中较易氧化, 且会与水发生剧烈的化学反应而失活, 这是限制 Si 基活性金属合金研究和应用的主要原因。此外, 很多 Si 基活性金属合金也存在体积膨胀效应, 造成循环过程中的容量衰减。表面包覆(如碳包覆)和制备纳米形貌应该是改善其电化学性能的主要途径。

### 3.3 Si-多元金属合金

Jung 等<sup>[72]</sup>制备了 Si-Ti-Ni 纳米材料, 其中 Ti-Ni 合金作为非嵌锂活性的弹性缓冲基底, 能够显著缓解 Si 充嵌锂过程中引起的体积变化, 改善 Si 负极材料的循环稳定性。Loka 等<sup>[73]</sup>利用高能机械球磨的方法将 Si 掺入 NiTi 的结构中, 这种复合结构在 2.5 mA/cm<sup>2</sup> 下, 52 个循环后的容量为 553 mAh/g。Son 等<sup>[74]</sup>制备了 Si/Ti<sub>4</sub>Ni<sub>4</sub>Si<sub>7</sub> 纳米负极材料, 其 10 次循环以后容量达到 1160 mAh/g, 相应的库伦效率为 99.7%。Ladam 等<sup>[75]</sup>制备了富 Si 的 Ni<sub>0.12</sub>Ti<sub>0.12</sub>Si<sub>0.76</sub> 相, 细小的 Si 颗粒嵌入 Ni-Ti-Si 和 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>Si<sub>7</sub> 的晶格中, 在嵌锂过程中, Si 生成 Li<sub>x</sub>Si 非晶相, 而非活性的金属间化合物保持 Si 的均匀分布, 缓冲体积膨胀。该材料在 50 个循环后, 容量为 700 mAh/g, 库伦效率为

99.8%。Jo 等<sup>[76]</sup>采用熔融纺丝技术制备了纳米 Si/FeSi<sub>2</sub>Ti 异质结构, 呈现出特殊的核壳结构, FeSi<sub>2</sub>Ti 相不仅可以增强电极材料骨架的机械性能, 还能改善 Si 与集流体之间的粘着性, 提高电接触性能, 从而改善材料的循环稳定性和高倍率性能。Han 等<sup>[77]</sup>利用高能球磨法制备了化学计量比为 Si<sub>80</sub>Fe<sub>16</sub>Cr<sub>4</sub> 的合金, 研究表明, 球磨 8 h 后的合金首次放电容量为 1112 mAh/g, 100 次循环以后, 容量保持在 841 mAh/g, 其较高的容量保持率主要得益于材料较高的弹性应变能有效缓解了 Si 脱嵌锂过程中的体积效应。Ryu 等<sup>[78]</sup>通过同轴静电纺丝和金属热还原法制备了包含 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ti<sub>x</sub>Si<sub>y</sub> 的 Si 基纳米棒, 很好地抑制了体积膨胀效应, 电极膨胀仅有 14%, 使其具有较好的循环稳定性(在 0.5 C 下 280 个循环容量为 765 mAh/g)和倍率性能(10 C 下容量为 483 mAh/g)。Chae 等<sup>[79]</sup>利用喷雾干燥和热处理的方式制备了高振实密度 Fe-Cu-Si 三元复合材料。FeCuSi 中包含有多孔 Si 的次生结构, 在空隙中嵌入了大量纳米尺寸的硅酸盐(图 6)。这些次生结构能有效地缓解体积膨胀, 释放内部应力。FeCuSi 的首次库伦效率高达 91%, 在 210 mA/g 的电流密度下, 50 个循环后容量仍有 1287 mAh/g, 容量保持率为 94%。Bae 等<sup>[80]</sup>使用电弧熔融法制备了 Si-Cu-Ti-Zr-Ni 五元合金, 其主要由 Cu<sub>3</sub>Si、TiSi<sub>2</sub> 和 NiSi<sub>2</sub> 等相组成, 起到缓冲 Si 体积膨胀的作用, 其中化学计量比为 Si<sub>68</sub>(Cu<sub>47</sub>Ti<sub>34</sub>Zr<sub>11</sub>Ni<sub>8</sub>)<sub>32</sub> 的合金首次放电容量达 1054 mAh/g, 50 次循环后容量保持率 56.1%。

多元 Si 基金属能兼顾惰性金属和活性金属合金的优点, 既能为 Si 的体积膨胀提供缓冲层, 又能降低非嵌锂活性相的相对含量。但是, 此类材料同时存在惰性相不能嵌锂, 部分合金性质活泼, 以及制备工艺相对复杂, 多元物相难以控制等缺点。

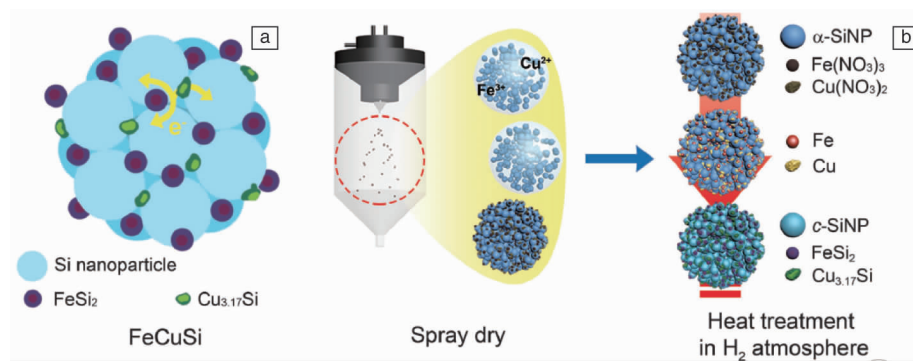


图 6 FeCuSi 及其合成<sup>[79]</sup>: FeCuSi 的简化版二维剖视图(a), FeCuSi 合成过程(b)

Fig. 6 Schematic illustrations of FeCuSi and its synthesis<sup>[79]</sup>: simplified two-dimensional cross-sectional view of FeCuSi (a), fabrication process of FeCuSi (b)

## 4 结 语

Si 基材料是一类极具发展前景的锂离子电池负极材料。纳米化和合金化是改善 Si 基负极材料电化学性能的有效途径。构筑不同的纳米结构能够缓解 Si 的体积效应,提升锂离子和电子的传输效率,从而显著提升 Si 基负极材料的电化学性能。Si 基合金材料具有充嵌锂体积变化小、振实密度高、制备简单等优势,特别是通过氢化物与 Si 之间的热化学反应,可控地合成高纯度的 Li-Si、Li-Mg-Si 和 Li-Al-Si 合金。目前,纳米化方面的研究取得了很多重要的进展,纳米 Si 基负极的电化学性能也得到了显著改善,但纳米化也导致了材料的体积能量密度降低、大规模制备困难。未来 Si 基负极材料的发展主要集中在以下几点:① 形貌多样性:形貌决定性能,制备特定的材料形貌必定会带来性能的提高。② 包覆层的选择:Si 由于较易与电解液在界面处发生副反应,不利于形成稳定的 SEI,对 Si 材料包覆是未来研究的重点,包覆材料的选择、包覆工艺等会对材料的性能产生很大的影响。③ 制备工艺:Si 基材料纳米化的制备方法复杂,工艺参数对其性能产生影响,纳米 Si 材料大规模制备技术(如球磨、热解等)亟待发展。从实用化的角度出发,粉体 Si 合金材料具有特殊的优势,但 Si 的合金化也伴随着有效容量低、循环性能相对较差、部分合金水氧敏感等缺点。就目前的研究进展而言,Si 基材料还不能完全满足大规模商业化的需求。开发工艺简单、成本低廉、综合电化学性能优良的 Si 基负极材料仍然是新型高容量锂离子电池研究面临的主要挑战。

## 参考文献 References

- [1] Fong R, Vonsacken U, Dahn J R, *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1990, 137(7): 2009–2013.
- [2] Hatchard T D, Dahn J R. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2004, 151(6): A838–A842.
- [3] Li J, Dahn J R. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2007, 154(3): A156–A161.
- [4] Maranchi J P, Hepp A F, Kumta P N. *Electrochemical and Solid State Letters*[J], 2004, 7(5): A93–A96.
- [5] Szczech J R, Jin S. *Energy & Environment Science*[J], 2011, 4(1): 56–72.
- [6] Chen J, Cheng F Y. *Accounts of Chemical Research*[J], 2009, 42(6): 713–723.
- [7] Ryu J H, Kim J W, Sung Y E, *et al.* *Electrochemical Solid–State Letter*[J], 2004, 7(10): 306–309.
- [8] Jin Y L, Quan X, Ge L, *et al.* *Materials Chemistry Frontiers*[J], 2017, 1(1691): 1691–1708.
- [9] Zhang R, Du Y, Li D, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2014, 26(39): 6749–6755.
- [10] Liu N, Wu H, McDowell M T, *et al.* *Nano Letters*[J], 2012, 12(6): 3315–3321.
- [11] Xu Q, Li J, Sun J, *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2017, 7(3): 1601481.
- [12] Gohier A, Laik B, Kim K H, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2012, 24(19): 2592–2597.
- [13] Chen S, Chen Z, Luo Y, *et al.* *Nanotechnology*[J], 2017, 28(16): 165404.
- [14] Jeong G, Kim J G, Park M S, *et al.* *ACS Nano*[J], 2014, 8(3): 2977–2985.
- [15] Hy S, Chen Y H, Cheng H M, *et al.* *Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(25): 13801–13807.
- [16] Yao Y, Liu N, McDowell M T, *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2012, 5(7): 7927–7930.
- [17] Chen H, Xiao Y, Wang L, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2011, 169(16): 6657–6662.
- [18] Baek S H, Park J S, Jeong Y M, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 660(5): 387–391.
- [19] Kohandehghan A, Cui K, Kupsta M, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(29): 11261–11279.
- [20] Klankowski S A, Rojeski R A, Cruden B A, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(4): 1055–1064.
- [21] Deng J, Ji H, Yan C. *Angewandte Chemie – International Edition*[J], 2013, 125(8): 2382–2386.
- [22] Gohier A, Laik B, Kim K H, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2012, 24(19): 2592–2597.
- [23] Evanoff K, Khan J, Balandin A A, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2012, 24(4): 533–537.
- [24] Wu H, Chan G, Choi J W, *et al.* *Nature Nanotechnology*[J], 2012, 7(35): 310–315.
- [25] Liu J, Li N, Goodman M D, *et al.* *ACS Nano*[J], 2015, 9(2): 1985–1994.
- [26] Wang J, Meng X, Fan X, *et al.* *ACS Nano*[J], 2015, 9(6): 6576–6586.
- [27] Hwang T H, Lee Y M, Kong B S, *et al.* *Nano Letters*[J], 2012, 12(2): 802–807.
- [28] Wang B, Li X, Zhang X, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2013, 25(26): 3560–3565.
- [29] Yoo J K, Kim J, Jung Y S, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2012, 24(40): 5452–5456.
- [30] Ge M Y, Rong J P, Fang X, *et al.* *Nano Letters*[J], 2012, 12(5): 2318–2323.
- [31] Yu X, Xue F, Huang H, *et al.* *Nanoscale*[J], 2014, 6(12): 6860–6865.
- [32] Jimenez A R, Klopsch R, Wagner R, *et al.* *ACS Nano*[J], 2017, 11(5): 4731–4744.
- [33] Wang Z L, Xu D, Huang Y, *et al.* *Chemical Communication*[J], 2012, 48(6): 916–918.

- [34] Wen Y, Zhu Y, Langrock A, *et al.* *Small*[J], 2013, 9(16): 2810–2816.
- [35] Ko M, Chae S, Jeong S, *et al.* *ACS Nano*[J], 2014, 8(8): 591–8599.
- [36] Ren J G, Wu Q H, Hong G, *et al.* *Energy Technologys*[J], 2013, 1(1): 77–84.
- [37] Zhou X, Yin Y, Wan L, *et al.* *Chemical Communications*[J], 2012, 48(16): 2198–2200.
- [38] Luo J, Zhao X, Wu J, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry Letters*[J], 2012, 3(13): 1824–1829.
- [39] Obrovac M N, Chevrier V L. *Chemical Reviews*[J], 2014, 114(23): 11444–1150.
- [40] Qu F, Li C, Wang Z, *et al.* *Scientific Reports*[J], 2015, (5): 10381–10391.
- [41] Tang H, Zhang J, Zhang Y J, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2015, (286): 431–437.
- [42] Hwang T H, Lee Y M, Kong B S, *et al.* *Nano Letters*[J], 2012, 12(2): 802–807.
- [43] Wu H, Zheng G Y, Liu N A, *et al.* *Nano Letters*[J], 2012, 12(2): 904–909.
- [44] Wen Y, Zhu Y, Langrock A, *et al.* *Small*[J], 2013, 9(16): 2810–2816.
- [45] Wu H, Zheng G Y, Liu N A, *et al.* *Nano Letters*[J], 2012, 12(2): 904–909.
- [46] Li X, Meduri P, Chen X, *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(22): 11014–11017.
- [47] Park O, Lee J, Chun M, *et al.* *RSC Advances*[J], 2013, 3(8): 2538–2542.
- [48] Bang B M, Kim H, Song H K, *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2011, 4(12): 5013–5019.
- [49] Bang B M, Lee J I, Kim H, *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2012, 2(7): 878–883.
- [50] Park C M, Kim J H, Kim H, *et al.* *Chemical Society Reviews*[J], 2010, 39(8): 3115–3141.
- [51] He W, Tian H, Zhang S, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2017, (353): 270–276.
- [52] Chen Y, Qian J F, Cao Y L, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2012, 7(7): 3753–3758.
- [53] Park A R, Nam M G, Kim A Y, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, (747): 1134–1142.
- [54] Du Z, Ellis S N, Dunla R A, *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2016, 163(2): A13–A18.
- [55] Jia H P, Stock C, Kloeppsch R, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(3): 1508–1515.
- [56] Lee J, Hasegawa K, Mommab T, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2015, (286): 540–550.
- [57] Ma R, Liu Y, He Y, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry Letters*[J], 2012, 3(23): 3555–3558.
- [58] Iwamura S, Nishihara H, Ono Y. *Scientific Reports*[J], 2015(5): 8085.
- [59] Hao Q, Zhao D, Duan H, *et al.* *Nanoscale*[J], 2015, 7(12): 5320–5327.
- [60] Liu Y, He Y, Ma R, *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2012, (25): 15–18.
- [61] Xiao C, Du N, Zhang H, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, (587): 807–811.
- [62] Nazer N S, Denys R V, Andersen H F. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, (718): 478–491.
- [63] Roberts G A, Cairns E J, Reimer J A. *Journal of Power Sources*[J], 2002, 110(2): 424–429.
- [64] Song S, Striebel K A, Reade R P, *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2003, 150(1): A121–A127.
- [65] Ma R, Liu Y, Yang Y, *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2014, 105(21): 213901.
- [66] Liu Y, Ma R, He Y, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2014, 24(25): 3944–3952.
- [67] Fleischauer M D, Obrovac M N, Dahn J R, *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2008, 155(11): A851–A854.
- [68] Tillard M, Belin C, Spina L, *et al.* *Solid State Sciences*[J], 2005, 7(9): 1125–1134.
- [69] Liu L, Obrovac M N. *ECS Electrochemistry Letters*[J], 2012, 1(1): A10–A12.
- [70] Liu Y, Yan P, Ma R, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2015, (283): 54–60.
- [71] Stokes K, Geaney H, Flynn G, *et al.* *ACS Nano*[J], 2017, 11(10): 10088–10096.
- [72] Jung H, Kim Y U, Sung M S, *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 24(30): 11213–11216.
- [73] Loka C, Yu H, Lee K S, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2013, (244): 259–265.
- [74] Son S B, Kim S C, Kang C S, *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2012, 2(10): 1226–1231.
- [75] Ladama A, Bibenta N, Morthe C C, *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2017, (245): 497–504.
- [76] Jo M R, Heo Y, Lee Y C, *et al.* *Nanoscale*[J], 2014, 6(2): 1005–1010.
- [77] Han H K, Loka C, Yang Y M, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2015, (281): 293–300.
- [78] Ryu J, Choi S, Bok T, *et al.* *Nanoscale*[J], 2015, 14(14): 6126–6135.
- [79] Chae S, Ko M, Park S, *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2016, 9(4): 1251–1257.
- [80] Bae S M, Sohn K Y, Park W W. *Electronic Materials Letters*[J], 2014, 10(4): 795–800.

(编辑 张雨明 惠 琼)