

# 原子力显微镜在锂离子电池负极材料研究中的应用

高翔<sup>1</sup>, 朱紫瑞<sup>2</sup>, 崔红波<sup>1</sup>

(1. 西北大学化学与材料科学学院, 陕西 西安 710127)

(2. 西北大学文化遗产学院, 陕西 西安 710127)

**摘要:** 原子力显微镜 (AFM) 是表面成像技术中最重要的进展之一, 它能够在纳米尺度上提供材料的局域形态、化学和物理信息。近十几年来, 在 AFM 的原有模式上已经衍生出了调幅-调频成像模式、开尔文探针力显微术、电化学应变显微术、扫描扩展电阻显微术等多种成像模式, 能够提供更多的力学、电学和电化学信息。目前这些先进的显微技术已经被广泛用于储能系统, 特别是锂离子电池的研究中, 在纳米尺度上提供电极表面的物理化学信息, 并为深入了解锂离子电池内部的电化学反应过程、降解机制及动态性能等提供了可靠的实验依据。综述了 AFM 的工作原理和工作模式, 介绍了 AFM 在锂离子电池负极材料研究中的最新应用进展, 最后展望了 AFM 在锂离子电池负极材料领域研究的应用前景。

**关键词:** 原子力显微镜 (AFM); 锂离子电池; 锂金属负极材料; 碳负极材料; 硅基负极材料

**中图分类号:** TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)05-0411-10

## Applications of Atomic Force Microscopy in Negative Electrode Materials of Lithium Ion Batteries Research

GAO Xiang<sup>1</sup>, ZHU Zirui<sup>2</sup>, CUI Hongbo<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry & Material Science, Northwest University, Xi'an 710127, China)

(2. School of Cultural Heritage, Northwest University, Xi'an 710127, China)

**Abstract:** Atomic force microscope (AFM) is one of the most important advances in surface imaging technology. It can provide local morphology, chemical and physical information of materials on the nanometer scale. In recent years, amplitude modulation-frequency modulation, Kelvin probe force microscopy, electrochemical strain microscopy, scanning spreading resistance microscopy and other imaging modes have been derived from the original mode of AFM, which can provide more mechanical, electrical and electrochemical information. At present, these state-of-the-art AFM methods have been applied to energy storage systems, specifically lithium-ion batteries. The physical and chemical information of the electrode surface is provided on the nanometer scale, which provides a reliable experimental basis for further understanding the electrochemical process, degradation mechanism and dynamic performance of lithium-ion batteries. This paper reviews the working principle and working mode of AFM, introduces the latest application of AFM in the research of the negative materials of lithium-ion batteries. Finally, the application of AFM in the field of negative materials of lithium-ion batteries is prospected.

**Key words:** atomic force microscope (AFM); lithium ion batteries; lithium metal anode material; carbon anode material; silicon-based anode materials

## 1 前言

扫描探针显微镜 (scanning probe microscope, SPM) 是扫描隧道显微镜 (scanning tunnel microscope, STM)<sup>[1-3]</sup> 及其基础上发展起来的各种新型探针显微镜的统称。

1986 年, Binnig 等在 STM 的基础上发明了原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM)<sup>[4]</sup>。作为 SPM 的一种, AFM 能够实时检测电极材料表面的微观形貌, 提供电极表面纳米尺度上的物理化学信息, 并且能够通过其针尖原子与电极表面原子之间的相互作用, 在电化学反应条件下实时检测到电极材料的高度变化、裂纹形成、电极材料相变等信息。因此, AFM 已成为锂离子电池 (lithium-ion batteries, LIBs) 研究的得力助手, 为电极老化机制和电极-电解液界面反应等方面的研究提供了可靠的实验依据<sup>[5, 6]</sup>。

收稿日期: 2019-06-08 修回日期: 2019-08-18

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划一般项目 (2019JQ-080)

第一作者: 高翔, 女, 1984 年生, 工程师, Email:

xianggao1984@aliyun.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201906012

## 2 AFM 在 LIBs 负极材料不同研究方向中的应用

AFM 的工作原理是:由激光源发出的一束激光直接照射到探针弹性悬臂梁的背面,当探针针尖在样品表面进行扫描时,针尖与样品间的相互作用力会造成悬臂梁的形变,此时激光束经悬臂梁反射后会较初始状态发生改变,通过光电检测器接收反射的激光束,再经软件和硬件处理后即可获得样品的相关物理化学信息<sup>[7]</sup>。

### 2.1 LIBs 负极材料及其电极结构的表征

AFM 有 3 种基本成像模式<sup>[8]</sup>可以对 LIBs 电极材料表面进行表征:① 接触模式。在该模式的整个扫描成像过程中,探针悬臂梁受力保持恒定,探针针尖与样品表面实时接触,通过记录保持恒定力所需的电压进行成像。② 轻敲模式。该模式中探针针尖与样品表面间歇性接触,压电陶瓷元件驱动悬臂梁在其共振频率附近振荡,当探针接近样品表面时,两者之间产生的引力会使得针尖的振幅减小。通过记录振幅的变化即可获得样品表面形貌照片。③ 非接触模式。在使用该模式成像时,探针在距离样品表面几纳米到十几纳米的地方进行光栅式扫描,针尖始终不与样品表面接触。通过检测针尖与样品之间的范德华力和静电力等长程力来获得样品表面的形貌信息。

另外,AFM 的高度检测方法可用于固体电解质界面膜(solid electrolyte interface, SEI)的分析表征,如通过加大探针和样品间作用力的方法刮去部分 SEI 后,能够准确测定其厚度<sup>[9]</sup>。再者,通过原位 AFM 分析还可以对 LIBs 负极材料 SEI 膜的形成、演变,以及锂沉积过程进行研究。

### 2.2 电极界面稳定性研究

基于 AFM 的纳米压痕技术、胶体探针技术和调幅-调频(AM-FM)成像技术都能够用于电极界面的稳定性研究。

(1) 基于 AFM 的纳米压痕技术。以 AFM 系统作为一种纳米压痕仪,除了可以施加微小的载荷,还能够精确测定电极材料表面的局域硬度。该方法是通过将 AFM 测试获得的力曲线转化为载荷压痕曲线来计算材料的硬度和弹性模量,因此其测试结果是包含了材料弹性、韧性、强度、塑性、形变强化等多方面的综合性能指标<sup>[10]</sup>。

(2) 基于 AFM 胶体探针技术。将特定材料的微球粘结到 AFM 的探针悬臂梁末端,以此作为传感器来检测探针与样品间的相互作用力。Weadock<sup>[11]</sup>等首次通过该技术对 SEI 膜的力学性能进行了定量研究。

(3) 基于 AFM 的调幅-调频成像模式(AM-FM 模式)。AM-FM 模式具有较纳米压痕技术更高的分辨率,并且可

以同时获得与表面力学性能有关的表面形貌和信息<sup>[12]</sup>。Yang 等就用 AM-FM 模式研究了富锂阴极薄膜在第一次循环中充放电前后的刚度变化<sup>[13]</sup>。

### 2.3 电化学反应的研究

(1) 原位电化学 AFM(EC-AFM)。EC-AFM 是在 AFM 的样品台上安装电化学池,一般采用接触模式,可以在电解质溶液中研究样品纳米尺度的电化学性质,并在电化学反应发生的同时进行样品表面的形貌测试<sup>[14]</sup>。

(2) 电化学应变显微术(ESM)。ESM 是用导电探针电极材料施加交变电场,从而诱导电极局部的离子扰动,进而引发材料表面的局部应变,引起探针振动,再通过激光精确测量,即可获得电化学过程所引起的应力变化和表面位移。在 LIBs 的研究中,ESM 一般被用来在纳米尺度上分析锂离子的运动<sup>[15]</sup>、电极材料的电化学反应活性<sup>[16]</sup>等等。

### 2.4 电学性能的研究

(1) 导电 AFM(c-AFM) 模式。c-AFM 在探针悬臂梁保持恒定力的同时,通过导电的探针尖端与样品进行纳米尺度的电接触<sup>[17]</sup>,因而能够对材料的特定点进行电压-电流曲线测试,或对不同点的局域导电性进行测量和对比,通常被用来测量电极材料的表面电子电导率<sup>[18]</sup>。

(2) 基于 AFM 的开尔文探针力显微术(KPFM)。KPFM 是在探针和样品之间施加直流偏压和交流电压,通过检测探针在静电力作用下的振动信号,来获得样品表面的局域电势、电势分布、电子传导性等信息,目前已经成功应用于测量各种材料中的微尺度和纳米级的表面电位的变化,例如半导体<sup>[19]</sup>、有机材料<sup>[20]</sup>、电池电极等<sup>[21]</sup>。

(3) 扫描扩展电阻显微术(SSRM)。SSRM 是在 AFM 接触模式的基础上衍生出的一种成像模式,其工作模式与 c-AFM 相似。在探针和样品之间施加直流偏压的同时以接触的方式扫描样品横截面,并以 10 pA 到 0.1 mA 的对数电流放大器来测量针尖和样品之间所产生的电流,即可以在样品的纵向剖面上获得二维载流子的浓度分布<sup>[22]</sup>。SSRM 在 LIBs 的研究中通常被用来研究老化机制,电极表面的电阻会随着电池循环次数的增加而增大,而表面电阻的增加是物理变化(如纳米粒子的粗糙化)和化学反应(在电极表面形成纳米晶粒沉积)的综合效应所致,因此利用 SSRM 可以对电池不同老化阶段的电极表面电阻进行量化研究<sup>[23]</sup>。

## 3 AFM 在锂金属负极材料研究中的应用

锂金属负极由于具有超高的理论比容量( $3860 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )和极低的氧化还原电位( $-3.04 \text{ V vs. 标准氢电极}$ ),是一种理想的 LIBs 负极材料<sup>[24-26]</sup>。然而,在充放电循环过程

中锂枝晶的生长,以及由于锂枝晶沉积、生长而造成的库仑效率低、循环性能差、有安全隐患等问题,严重阻碍了锂金属负极在 LIBs 中的实际应用<sup>[27]</sup>。

一般来说,锂枝晶不可控生长的主要诱因是在锂沉积过程中,锂金属负极上形成了不均匀、不稳定的 SEI 膜。Kitta 等<sup>[28]</sup>通过原位 AFM 观察了锂金属表面的锂初始沉积及其相应的突起生长过程,并通过对锂金属表面的粘附力分析研究了 SEI 膜的力学性能,结果发现突起状的锂金属沉积物与其弱的附着力有关,且均匀分布的 SEI 膜能够诱导锂的沉积反应在锂金属表面的均匀进行(图 1)。为了解决锂枝晶的生长问题,研究者们利用 AFM 研究了不同电解液改性方案对 SEI 膜及锂金属负极性能的影响。Mogi 等<sup>[29]</sup>通过原位 AFM 观察后发现,碳酸氟乙烯(FEC)添加剂能够促使均匀致密的 SEI 膜在锂负极表面生成,而碳酸亚乙烯酯(VC)或硫酸乙烯(ES)添加剂则没有类似的效果。这是因为 FEC 所含的氟原子增加了锂负极 SEI 膜的 LiF 含量,由此形成的 SEI 膜能抑制锂枝晶的形成。Peng 等<sup>[30]</sup>也发现锂负极在有六亚甲基二异氰酸酯(HDI)添加剂的碳酸亚乙酯(EC)电解液中形成的 SEI 膜是由松散的沉淀物组成的,在 AFM 接触模式中很容易被探针针尖刮下,而在有 FEC 和 VC 添加剂的电解液中形成的 SEI 膜则是由棒状结构组成的,稳定性

明显优于前者(AFM 接触模式扫描第 5 次才被刮掉)。Wang 等<sup>[31]</sup>在电解液中添加了双氟磺酰亚胺锂盐(lithium bis(fluorosulfonyl) imide, LiFSI),通过控制 LiFSI 浓度的能够显著改变 SEI 层的厚度和模量,从而控制锂金属阳极循环性能的变化。原位 AFM 观察结果显示,在 LiFSI 浓度为 2 mol/L 的电解液中形成的 SEI 膜最厚(~70 nm)。

除了电解液优化和改性,克服锂枝晶问题的另一个方法就是锂金属负极的优化和改性<sup>[32]</sup>。Melissa 等<sup>[33]</sup>通过 AFM 结合飞行时间二次离子质谱测试发现,有机物质在锂负极表面的不均匀分布导致出现不均匀分散的富 LiF 的 SEI 膜区,该区域有利于枝晶成核。基于这一发现,该工作通过均匀化锂负极的初始表面成分,增加了枝晶成核位点的数目,从而减小了枝晶尺寸,显著延长了电极寿命。Li 等<sup>[34]</sup>通过设计并用滴铸法在锂金属表面制备了聚丙烯酸锂(LiPAA)“智能”膜,在与金属锂结合形成电极材料之后能够作为保护层对电极进行保护。AFM 图像表明,在进行人工 SEI 膜保护之后,电极表面的高度和形貌在循环前后变化较小,且 LiPAA-Li 界面在锂沉积/剥离过程中保持了平滑和均匀。该人工 SEI 膜能够与金属锂产生良好的粘结性,且其独特的柔性能够使保护层适应金属电极在循环过程中的体积变化,最终达到了锂金属电池稳定长循环的目标。

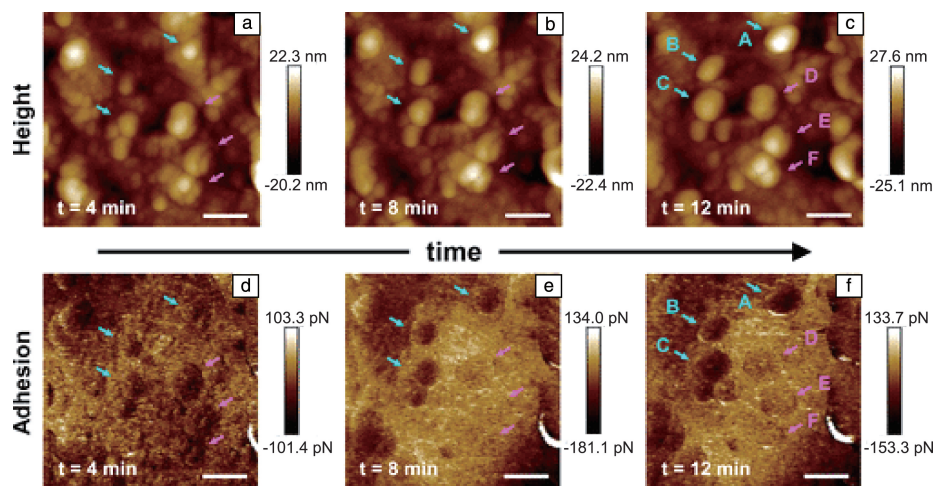


图 1 锂电极电化学沉积实验中,锂沉积过程中在不同时间锂电极表面的 AFM 形貌照片(a~c)和与之对应的粘附力映射图(d~f)(图像采集开始于锂沉积过程的开始( $t=0$  min),标度为 100 nm)<sup>[28]</sup>

Fig. 1 AFM topographic height images of the Li electrode surface acquired at various time during the Li deposition (a~c) and corresponding adhesion mapping images (d~f) (the image acquisition was started at the beginning of the Li deposition process ( $t=0$  min), the scale bars are 100 nm)<sup>[28]</sup>

## 4 AFM 在碳负极材料研究中的应用

### 4.1 在石墨负极材料研究中的应用

为了克服锂枝晶的生长问题,索尼公司使用石墨材

料取代锂金属负极。这类电极具有很高的锂插层电位、较长的循环寿命、低成本、低毒性等诸多优点,是迄今为止用途最为广泛的负极材料<sup>[35]</sup>。然而,石墨负极在理论比容量(只有  $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )和功率方面远远落后于锂



金属和硅负极材料,低的工作电位会导致大部分 LIBs 电解质溶液因分解而减少,其分解后的产物沉淀后形成 SEI 膜。并且在快速充电和过充条件下,石墨电极表面依然能够形成锂枝晶<sup>[36]</sup>。AFM 被用于评价通过电解质添加剂和界面改性等方法的石墨电极表面优化。Shen 等<sup>[37]</sup>利用 EC-AFM 实时研究了 EC 基和 FEC 基电解液在石墨阳极上的首次锂沉积,结果表明 FEC 电解液形成的 SEI 中含有较多的 LiF 无机盐。由于 LiF 具有较好的硬度和稳定性,使 FEC 电解液形成的 SEI 比 EC 电解液的更为坚硬和致密,具有更为优异的力学性能和较大的电阻,减缓了锂离子的插层,因而能够有效抑制锂枝晶生长(图 2)。Huang 等<sup>[38]</sup>采用原位 AFM 与 XPS 相结合的方法研究了二氟草酸硼酸锂(lithium difluoro(oxalato)borate, LiDFOB)和二草酸硼酸锂(lithium bis(oxalate)borate, LiBOB)电解质添加剂对高定向热解石墨(HOPG)电极上 SEI 膜形貌演变、厚度和力学性能的影响,结果表明 LiDFOB 会导致石墨电极表面生成一层薄而硬的 SEI,其中含有更多的无机物种(LiF 和  $\text{LiCO}_3$ ),而 LiBOB 则促进了含有较多有机物(如  $\text{ROCO}_2\text{Li}$ )的厚而软的 SEI 的形成。四乙醇二甲醚(tetraglyme)可作为 PC 基电解质的共溶剂,用于辅助锂离子的插层和脱嵌过程。Song 等<sup>[39]</sup>通过 AFM 观察了 SEI 膜在 LiFSA/PC/tetraglyme 和 LiOTf/PC/tetraglyme 电解质中的原位形成过程及其厚度(LiFSA(lithium bis(fluorosulfonyl)amide), LiOTf(lithium trifluoromethanesulfonate)),提出 SEI 膜的形成过程受抗衡阴离子和共溶剂 Lewis 碱度的影响很大,这是由于锂离子在不同 Lewis 碱度中的反应活性不同所导致。

另外,AFM 为研究石墨负极在锂离子插层和脱嵌过程中的形态和尺寸演化<sup>[40]</sup>、老化和剥离<sup>[41]</sup>以及衰退机理<sup>[42]</sup>等方面提供了诸多帮助。例如,Campana 等<sup>[43]</sup>在循环伏安实验中对 HOPG 电极表面的形貌变化进行了原位 AFM 观测,结果发现剥离发生在 HOPG 的边缘及基面上。该工作在基面上首先观察到了网状结构的细裂纹形成,细纹最终演变成了水泡状。Jeong 等<sup>[44]</sup>用原位 AFM 研究发现,当锂离子嵌入石墨层间时,溶剂分子的共嵌入会对石墨负极结构造成不可逆破坏。例如在含 1 mol/L  $\text{LiClO}_4$  的 PC 电解液中进行充放电循环时,石墨负极的片层之间发生明显的剥离,使其随后的电化学性能下降,但只需向其中添加少量 VC 或 FEC 或 ES 添加剂,就能改变溶剂化锂离子的结构,形成更致密的 SEI 膜以避免石墨负极的剥层。

含 Mn, Fe, Co 和 Ni 的过渡金属锂氧化物活性材料已被应用于商业 LIBs 中。过渡金属离子溶解后(特别是 Mn),会在石墨电极上沉积,影响锂离子的插层和脱嵌。Ochida 等<sup>[45]</sup>用 AFM 对石墨表面形貌和晶体结构进行表征,很好地解释了 Mn 在石墨表面沉积的机理。电化学 AFM 观察表明,在 Mn 离子浓度为 0.01% 的电解液中,在初始电位循环中, HOPG 表面边缘处形成了粒径小于 100 nm 的细小颗粒(研究者认为这些颗粒为 Mn 金属),这些细小颗粒会在进一步电位循环中逐渐生长变大。最初在这些颗粒表面覆盖有一层 SEI 膜,随着颗粒的增大,SEI 膜被逐步破坏至消失。Domi 等<sup>[46]</sup>后来的工作表明,在电解液中加入环醚可以抑制 Mn 在石墨负极上的沉积。

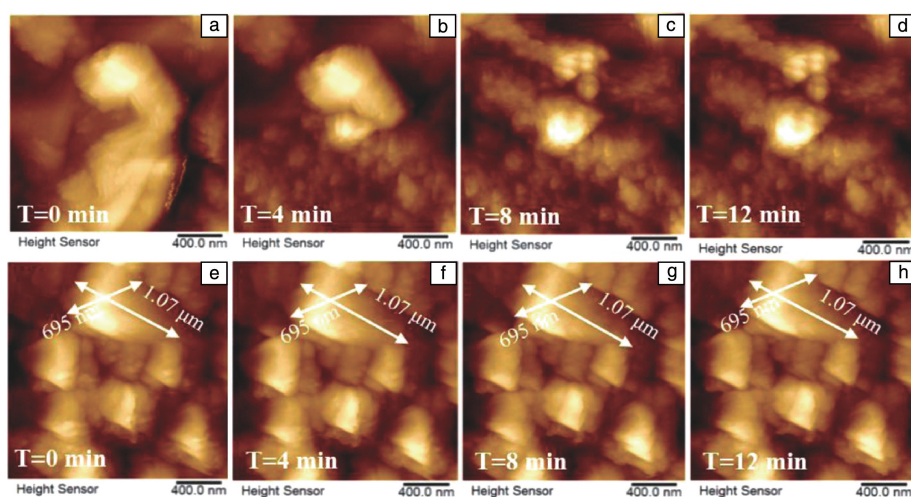


图 2 锂沉积过程不同时间点获得的 AFM 形貌照片<sup>[37]</sup>: (a~d) 在 EC/DMC 电解液中, (e~h) 在 FEC/DMC 电解液中

Fig. 2 AFM images acquired at various time during Li deposition<sup>[37]</sup>: (a~d) in EC/DMC electrolyte, (e~h) in FEC/DMC electrolyte

## 4.2 在石墨烯基负极材料研究中的应用

石墨烯用作 LIBs 的负极材料时,虽然首次可逆比容

量较高,但在循环中的稳定性很差,充放电曲线滞后严重<sup>[47]</sup>。且由于片层间强的范德华力相互作用,使得石墨



烯很容易聚集,导致锂离子的利用率降低<sup>[48]</sup>,因此很难单独作为 LIBs 的负极材料来使用。但是石墨烯高强度、高模量的力学性能,以及独特的二维网状结构,使其可以对其他纳米材料进行负载和包覆,防止这些材料在充放电过程中体积膨胀或者团聚,并抑制锂枝晶生长和“死锂”的产生<sup>[49, 50]</sup>。因此,石墨烯一般多作为复合负极材料被应用于 LIBs 中。

Zhang 等<sup>[51]</sup>利用 AFM 测试证明,其团队用 Hummers 法成功制备出了单层还原氧化石墨烯(rGO),并在此基础上进一步合成了石墨/rGO 复合负极材料。电化学测试表明,该复合材料不仅具有较高的可逆比容量( $690 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ),同时具有良好的循环性能和倍率性能。Kim 等<sup>[52]</sup>采用简单的两步 CVD 法合成了碳纳米纤维(CNF)/高支化石墨烯纳米片(HBGN)新型复合型材料,并将其用作 LIBs 负极材料。CNF 具有良好的导电性和坚固的支撑结构,而 HBGN 则为锂离子提供了更多的储存空间。该工作通过 AFM 测试证明 CNF 的粒径与催化剂颗粒的尺寸密切相关。Ma<sup>[53]</sup>等制备了  $\text{rGO}/M(\text{HPO}_4)_2$  ( $M=\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti}$ ) 复合材料,与单独的  $M(\text{HPO}_4)_2$  相比,该复合材料具有更大的比容量、更高的倍率性能、更好的循环稳定性、较低的锂离子插层和脱嵌电位,且库仑效率也有所提高。该工作提出,这种复合材料之所以电化学性能优良,是由于  $M(\text{HPO}_4)_2$  的层间空间较大,且在  $M(\text{HPO}_4)_2$  表面添加了 rGO。添加的 rGO 将  $M(\text{HPO}_4)_2$  各层连接在一起,形成一个有利于电子和离子扩散的网络结构,从而提高了复合材料的放电/充电能力。此外,附加的 rGO 为锂离子提供了额外的储存空间,从而提高了复合材料的比容量。Zhong 等<sup>[54]</sup>采用模板法由下而上地合成了富氮石墨烯(GCNS),并将 Sn 纳米颗粒引入反应体系,最终得到了一种富氮(质量分数约为 13%) Sn@ GCNS 二维负极材料。与传统的 Sn-C 复合材料相比,该材料中的 GCNS 产生了额外的锂离子储存位点,较大地提高了材料的储锂容量(在  $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  下超过  $1000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )。AFM 测试发现,该材料在充放电中仍保持二维的纳米片结构,说明 GCNS 对 Sn 纳米颗粒的包裹提高了材料在循环过程中的结构稳定性。最后,由于 GCNS 有效地缓解了材料的体积膨胀,较好地保持了材料结构和界面的完整性,使得该材料具有良好的循环稳定性。

## 5 AFM 在硅基负极材料研究中的应用

硅的初始比容量为  $4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 约为传统石墨负极的 10 倍<sup>[55]</sup>。但它在充放电过程中的体积变化率很大(高达 400%),容易导致结构的开裂和粉碎,从而出现严重的容量衰减<sup>[56]</sup>。且硅的导电性能差,这也阻碍了硅

材料的长期循环性能。用原位 AFM 观测硅负极在充放电过程中的体积和形貌变化,能够提供硅负极的失效机制信息,并能为评估硅负极的改性效果提供实验依据。

Becker 等<sup>[57]</sup>利用原位 AFM 检测了无定形硅纳米柱的体积和高度随电压的变化情况。结果发现,在第一次循环中,直径  $200 \sim 1000 \text{ nm}$  硅纳米柱的体积膨胀约为 300%,而直径  $100 \text{ nm}$  硅纳米柱的体积变化则小于 200%。在随后的循环中,硅纳米柱的初始形态开始改变,在经过 27 次循环后,直径为  $300 \text{ nm}$  和大于  $300 \text{ nm}$  的硅纳米柱开始产生裂纹,而  $200$  和  $100 \text{ nm}$  的硅纳米柱则保持了完整的形貌。这项研究揭示了 LIBs 的退化与硅负极的尺寸有关。在随后的工作中,McAllister 等<sup>[58]</sup>基于 AFM 的纳米压痕测试结果表明,三种具有不同直径的无定形硅纳米柱在经历锂化后,直径为  $1000$  和  $200 \text{ nm}$  的硅纳米柱表面硬度均出现了不可逆下降,而直径  $500 \text{ nm}$  的硅纳米柱在脱锂过程中硬度能恢复到一定水平,说明该尺寸的硅纳米柱在锂化-脱锂循环中,其力学性能具有一定的可逆性。在对单根硅纳米线负极进行原位 AFM 表征后,Liu<sup>[9]</sup>等将其 SEI 膜的形成过程分为 3 个阶段:①在  $0.4 \text{ V}$  时阳极表面首先形成一层薄的初始膜;②当电位下降到  $0.33 \text{ V}$  时,该初始膜逐渐被一层厚的、颗粒状的 SEI 膜所覆盖;③该 SEI 膜在  $0.1 \text{ V}$  下持续生长,当第一次循环结束后,在硅纳米线电极表面最终形成粗糙且不均匀的 SEI 膜,厚度为  $(28 \pm 10) \text{ nm}$ 。Liu 等<sup>[59]</sup>用 EC-AFM 原位观察了在第一次充放电循环中单晶硅负极界面的形貌变化,发现在  $1.5 \text{ V}$  时,硅电极表面开始形成层状结构的 SEI 膜,该膜下层呈颗粒状,机械稳定性优于柔软的表层结构。Kumar 等<sup>[60]</sup>用 AFM 研究了硅负极表面 SEI 膜裂缝开启和闭合的全部过程,并对 SEI 膜力学性质及裂纹产生情况进行了测试。研究表明,硅负极在锂化过程中的体积膨胀(300%)导致了 SEI 膜的破裂。剪切滞后带的 SEI 膜与岛心区的 SEI 膜的形貌有显著差异,剪力滞后区拉伸应力导致并加剧了 SEI 膜上产生大量裂纹,这些裂纹不会因填充新的分解产物而闭合,在脱锂后裂纹仍然保持打开,说明硅负极的横向膨胀对 SEI 膜有显著影响。

为了获得良好的 SEI 膜,减少电极容量损失,获得高度可逆的硅负极材料,近年来研究者们提出了许多设计理念,AFM 在这些研究中同样起着重要作用。Huang 等<sup>[61]</sup>利用两步球磨法制备了一种纳米 P-doped Si/graphite (PSG)复合硅负极材料,并通过原位 AFM 对该复合硅电极表面进行表征。结果表明,该电极表面的石墨层可以通过形成稳定的 SEI 膜来抑制硅的体积膨胀。Becker 等<sup>[62]</sup>利用 AFM 比较了几种不同几何形状的硅负极性能。

结果显示,具有一定凹坑结构的硅电极表现出高的循环效率。为了进一步提高硅电极性能,该工作通过原子层沉积(ALD)的方法在凹坑结构的硅电极表面制备了一层 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层。c-AFM 分析结果表明,ALD 涂层能够阻碍电极开裂和材料侵蚀,且大部分涂层电极在循环后仍保持低电导性,表明涂层具有良好的稳定性(图 3)。Lahiri 等<sup>[63]</sup>在不含氢氟酸的离子溶液中将 Sb 和 Ag 沉积在硅电

极表面,AFM 结果显示,Sb 修饰后的硅材料具有更好的锂存储性能。Zhao 等<sup>[64]</sup>合成了一种含有贻贝蛋白的仿生侧链导电聚合物。AFM 单分子力谱检测表明,该聚合物是硅负极材料的有效结合剂,且能够增加电极的电导率。该工作通过仿生导电聚合物粘结剂实现了硅负极的稳定循环,制备了具有高负载率的硅负极。

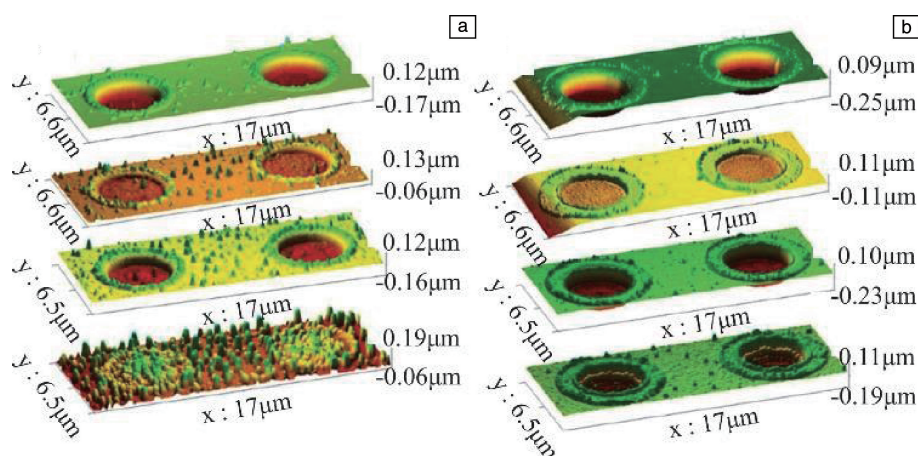


图 3 有 3 nm ALD 涂层(a)和没有涂层(b)的凹坑硅电极在  $m_{\text{EC}}:m_{\text{EMC}}$  为 3:7 的 1.2 mol/L  $\text{LiPF}_6$  电解液中循环后的 AFM 照片<sup>[62]</sup>

Fig. 3 AFM images of a-Si pits cycled in 1.2 mol/L  $\text{LiPF}_6$  solution which  $m_{\text{EC}}:m_{\text{EMC}}=3:7$  with (a) and without (b) ALD coating of 3 nm thickness<sup>[62]</sup>

## 6 AFM 在锡基负极材料研究中的应用

自 Idota 等<sup>[65]</sup>和 Stefan 等<sup>[66]</sup>发现无定形锡基氧化物具有比容量高、锂插层电压低、循环寿命长等诸多优点以来,锡基负极材料受到了 LIBs 领域研究者的广泛关注。目前用于 LIBs 负极的锡基材料有锡金属、锡氧化物、锡基复合氧化物、锡合金等。

单质锡材料具有低电压、高电导率、无毒、储容量丰富、价格便宜等诸多优点,其理论体积容量高达  $7313 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,理论比容量为  $994 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,远高于商业化的石墨材料,是较为理想的负极材料<sup>[67,68]</sup>。Lucas 等<sup>[69]</sup>通过原位 AFM 研究了 EC 基电解液中锡箔电极上 SEI 膜形成的早期阶段。结果表明,当电位在 0.7~2.5 V 时,电极表面逐渐开始形成膜结构,电位约 2.8 V 时 SEI 膜完全形成(图 4)。但该膜不能有效避免电解液还原,在电解液中溶解了大量的反应产物。因此,为了避免由于 SEI 膜不稳定而导致锡负极材料无法应用于 EC 基电解液的 LIBs,必须要对电极和/或电解液的界面进行改性。Polat 等<sup>[70]</sup>通过斜角沉积法(OAD)制备出了两种具有纳米柱结构的 Cu-Sn 多孔薄膜,并通过 AFM 对这两种薄膜进行了表征。电化学结果表明,纳米柱均匀分布的富 Cu 薄膜具有良好的循环性能和高容量稳定性,而形貌不均匀的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  多孔厚膜则循环寿命较短(小于 25 次)。Jena

等<sup>[71]</sup>利用 Sn-SnSb 合金纳米粒子和氮掺杂 rGO 制备出了一种复合负极材料,通过 AFM 测试发现,N-rGO 能够有效地包裹在 Sn-SnSb 纳米颗粒上,形成三明治结构的合金复合纳米材料。N-rGO 含量较高(40% vs. 10%,质量分数)的材料被证明具有更高的比容量和更稳定的循环性能。

锡负极材料在锂化和脱锂过程中会因为体积膨胀而导致 LIBs 的循环性能显著降低<sup>[72]</sup>。研究  $\text{Li}_x\text{Sn}$  合金的力学性能,特别是它们的应力-应变关系,有助于提高锡负极材料的性能。Gao 等<sup>[73]</sup>利用 AFM 测试了不同电荷态的  $\text{Li}_x\text{Sn}$  合金的硬度和弹性模量,并在此基础上通过荷载-位移曲线逆向分析获得了屈服强度和硬化指数,再结合 Finite Element Model 和尺寸分析,获得了  $\text{Li}_x\text{Sn}$  合金的应力-应变关系。

## 7 AFM 在其他负极材料研究中的应用

### 7.1 在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料研究中的应用

尖晶石钛酸锂( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , LTO)是一种极具前景的锂离子电池负极材料,它具有高倍率充放电能力、循环寿命长、稳定性好等优良性能<sup>[74]</sup>。作为了解电化学反应机制的一个重要切入点,Kitta 等<sup>[75]</sup>研究了 LTO 表面锂离子插层和脱嵌的具体过程。该工作利用 AFM 研究了 LTO 表面在充放电过程中的原子和电子结构的变化,结



果表明, LTO 表面在第一次锂离子插入过程的初期发生了不可逆的结构变化, 表面粗糙度的增加导致了电解液/LTO 界面电荷迁移电阻的降低。Verde 等<sup>[76]</sup> 用 c-AFM 原位研究了 LTO 负极在锂化和脱锂过程中的相变机制, 如图 5 所示, AFM 照片显示了电极表面在不

同荷电状态下形貌和电流强度的变化, 反映了 LTO 负极在  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  和  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  两相之间发生可逆相变的过程。结合原位 c-AFM 与 XPS 的测试结果, 发现 LTO 负极的相变通过渗流通道在晶内发生, 而晶界处也发生了相应的界面化学过程。

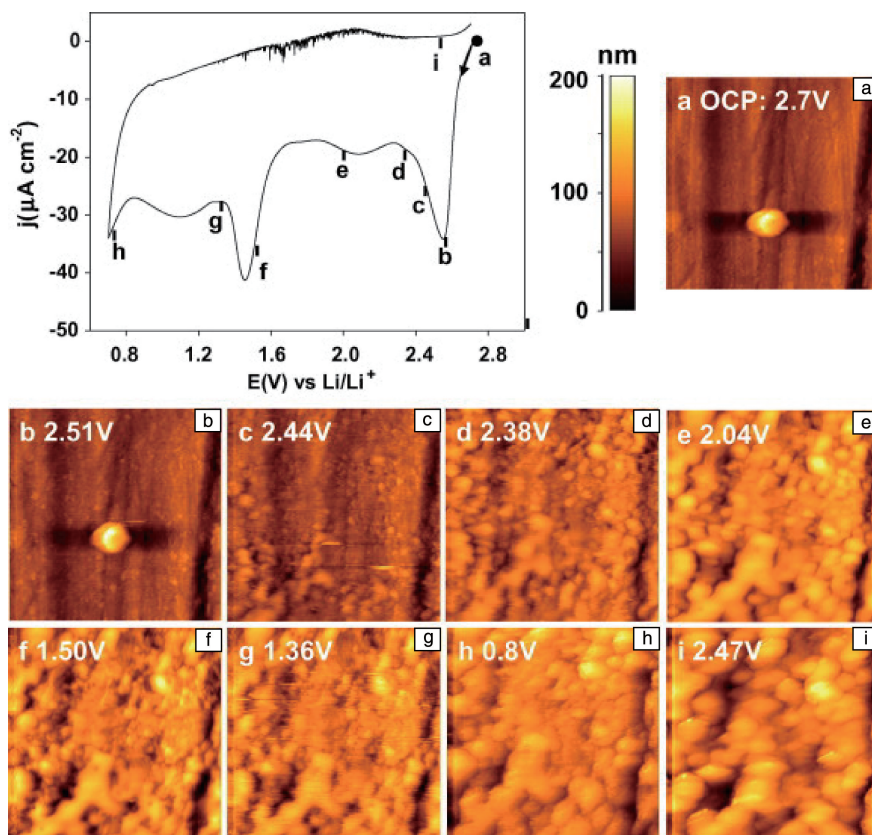


图4 Sn-foil 负极在  $m_{\text{EC}} : m_{\text{EMC}} = 1:2$  的  $1 \text{ mol/L}$  的  $\text{LiPF}_6$  中, 在不同电位下的原位 AFM 照片和伏安曲线, 当电位达到  $\sim 2.5 \text{ V}$  时, Sn 电极表面出现了明显的膜结构<sup>[69]</sup>

Fig. 4 *In-situ* AFM images of a Sn-foil anode in  $m_{\text{EC}} : m_{\text{EMC}} = 1:2$ ,  $1 \text{ mol/L}$   $\text{LiPF}_6$  solution, recorded at different potentials and the corresponding voltammogram, some features of SEI can be observed at the Sn electrode at potentials as high as  $2.5 \text{ V}$ <sup>[69]</sup>

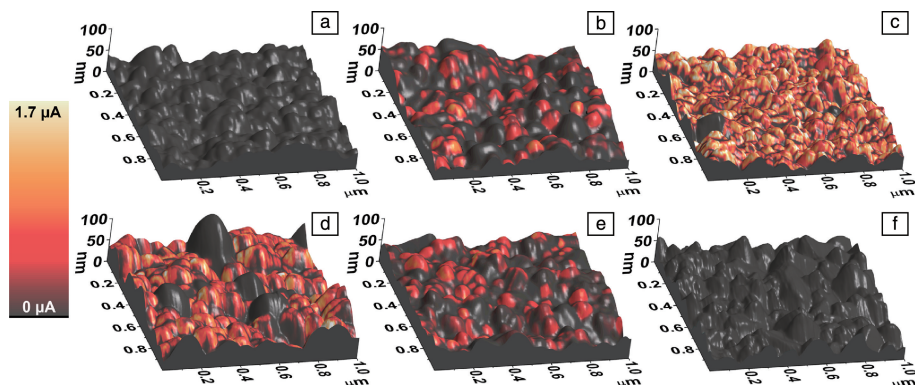


图5  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  电极不同电荷状态下的 AFM 三维形貌照片<sup>[76]</sup>: (a) 原始态, (b) 放电 50%, (c) 放电至  $1.5 \text{ V}$ , (d) 放电至  $1.0 \text{ V}$ , (e) 充电 50%, (f) 充电  $2.0 \text{ V}$

Fig. 5 AFM images of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrode cycled to different states of charge<sup>[76]</sup>: (a) pristine, (b) discharged by 50%, (c) discharged to  $1.5 \text{ V}$ , (d) discharged to  $1.0 \text{ V}$ , (e) charged by 50%, and (f) charged to  $2.0 \text{ V}$



LTO 在 LIBs 中尚未得到广泛应用,除了由于其电子结构中 Ti 的 3d 空轨道具有 2 eV 带隙能量而导致其导电率低( $10^{-9}$  S/m)<sup>[77]</sup>,还因为 LTO 负极表面催化活性太高,使其在充放电过程中极易产生气体,从而影响 LIBs 的安全性<sup>[78]</sup>。通过优化电解液能够促进 LTO 电极表面形成稳定的 SEI 膜,到达防止气体产生的目的。例如 Wang 等<sup>[79]</sup>在 EC/DMC 电解液中分别加入了 VC、ES、FEC 添加剂,用 AFM 原位观察了 LTO 电极表面在含有不同添加剂的电解液中 SEI 膜的形成过程,发现 ES 和 FEC 添加剂能够有效诱导形成稳定的 SEI 膜,从而防止气体产生,保持良好的电池性能。

## 7.2 在其他过渡金属氧化物负极材料研究中的应用

不含锂的过渡金属氧化物分为两类,一类是嵌锂型,即在锂离子的嵌入和脱嵌过程中发生材料结构的改变,不会形成  $\text{Li}_2\text{O}$ ,如  $\text{MoO}_2$ 、 $\text{WO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  等材料;另一类为反应转化型( $\text{M}_x\text{O}_y$ ,  $\text{M}=\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ),该类氧化物在锂离子嵌入时会形成  $\text{Li}_2\text{O}$ ,代表物有钴基氧化物( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )、铁基氧化物( $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、铜基氧化物( $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO}$ )、镍基氧化物( $\text{NiO}$ )、锰基氧化物( $\text{MnO}$ )等<sup>[80]</sup>。

Zhang 等<sup>[81]</sup>结合 AFM 成像技术和力谱技术对  $\text{MnO}$  负极上的 SEI 膜进行了研究,采用 Sneddon 模型分析定量地从力曲线中获得了 SEI 膜的杨氏模量及厚度。其形貌和力学性能反映出  $\text{MnO}$  电极上的 SEI 膜是不均匀的,单层和双层结构共存。在随后的工作中,Zhang 等<sup>[82]</sup>采用相同的研究方法发现,当电解液中仅含 VC 添加剂时, $\text{MnO}$  负极表面形成了较厚的 SEI 膜,该膜在充电过程中随荷电状态的变化而发生结构改变。而当电解液中仅含 LiBOB 添加剂时, $\text{MnO}$  负极表面形成了硬而薄的 SEI 膜。采用由 VC 和 LiBOB 组成的二元添加剂则能促使  $\text{MnO}$  负极表面生成稳定、致密的 SEI 膜,从而起到保护  $\text{MnO}$  负极的作用。

AFM 技术也被用于研究  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  负极在 LIBs 中的老化机理。TIAN 等<sup>[83]</sup>通过对  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜表面形貌进行 AFM 测试后发现,该负极材料的不可逆膨胀导致了 LIBs 性能的恶化。Wang 等<sup>[84]</sup>利用 EC-AFM 原位观察了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  负极在充放电过程中 SEI 膜的形成过程。AFM 照片显示, $\text{Fe}_3\text{O}_4$  电极在 FEC 基电解液中形成的 SEI 膜比 EC 基电解液中形成的 SEI 膜更稳定、更致密。此外,在 FEC 基和 EC 基电解液中的 LIBs 均观察到电极表面存在裂纹,表明未形成完整的 SEI 膜,且这种现象在 EC 基电解液中更为明显。由于缺乏完整的 SEI 层,电解液在循环中发生了分解(主要表现为电极上产生较大的气泡和枝晶)。FEC 基电解液虽然对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  负极性能有所改善,但效果

并不理想。研究者建议,为了加速  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  或其它金属氧化物负极材料在 LIBs 中的应用,需要进一步优化电解液或/和采用碳涂层技术。Wan 等<sup>[85]</sup>在对超平单层  $\text{MoS}_2$  电极上 SEI 膜的形成以及锂离子的嵌入和脱嵌过程进行原位 EC-AFM 研究后同样发现,FEC 能够诱导电极表面形成超薄且致密的 SEI 膜,从而有效地保护  $\text{MoS}_2$  电极。该工作还定量分析了 FEC 诱导的 SEI 膜在循环过程中的演化过程,并在此基础上对嵌锂过程中皱纹结构网络的形成进行了详细分析,提出了相应的结构反应活性关联式。

Martin 等<sup>[86]</sup>利用 AFM 研究了  $\text{CuO}$  电极在电化学循环不同阶段中表面的形貌变化和组成变化。研究认为,由于循环过程中 SEI 膜沉积物降解或 SEI 膜与电解质包覆,在电极表面出现了大颗粒的球形结点,该结点造成  $\text{CuO}$  电极出现体积膨胀,并最终影响了锂离子的嵌入和脱嵌过程,导致电极电容量的快速衰减,循环稳定性下降。

## 8 结 语

AFM 自 1986 年诞生以来,至今已有 30 余年的历史,它的出现对材料样品的表征和操控有着重大的影响。本文综述了 AFM 在研究 LIBs 负极材料方面的应用,AFM 的不同模式能够对负极的形貌、力学性能和电学性能进行测定,还可以实时监控电极/电解液界面的演变过程,获得的相关结果可用于失效机理、离子运输机制、电极材料相变等方面的研究,对电极材料的结构改性以及电解液的优化具有一定的指导意义。

LIBs 材料的研究是 AFM 发挥其重要作用的一个重大领域,AFM 的多种扫描模式可以为 LIBs 提供力学、电学、电化学以及实时形态演化等多方面的信息。目前,LIBs 的研究已向着原位分析和性能操控的方向发展,而先进的 AFM 由于具有高的时间和空间分辨率,是最理想的原位表征手段之一。此外,在对电极的结构和组成进行优化设计时,为获得更准确的信息,需要避免导电剂或粘结剂等干扰,而 AFM 是在各种复杂环境中对操作设备干扰最小的,因此该技术有助于监测 LIBs 的安全状况,提供失效机制方面的相关信息,这对优化和开发更好的电极材料和电解液至关重要。最后,与其它检测技术联用以及更多扫描模式的研发为 AFM 开辟了新的应用前景,也将为 LIBs、钠离子及其他金属离子电池的研究开辟更多的方向,提供更深入的理解。

## 参考文献 References

- [1] BINNIG G, ROHRER H. Helvetica[J], 1982, 55(4): 726-729.
- [2] BINNIG G, ROHRER H, GERBER C, *et al.* Physical Review Letters [J], 1982, 49(1): 57-61.
- [3] BINNIG G, ROHRER H, GERBER C, *et al.* Physical Review Letters

- [J], 1983, 50(2): 120–123.
- [4] BINNIG G, QUATE C F, GERBER C. *Physical Review Letters*[J], 1986, 56(9): 930–933.
- [5] DANIS L, GATEMAN S M, KUSS C, *et al.* *Chem Electro Chem*[J], 2017, 4: 6–19.
- [6] LIU X, WANG D, WAN L. *Science Bulletin*[J], 2016, 60(9): 839–849.
- [7] 葛林. *力学进展*[J], 2018, 48(11): 461–540.  
GE L. *Advances in Mechanics*[J], 2018, 48(11): 461–540.
- [8] ALESSANDRINI A, FACCI P. *Measurement Science and Technology* [J], 2005, 16(6): 65–92.
- [9] LIU X R, DENG X, LIU R R, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2014, 6(22): 20317–20323.
- [10] GARCÍA R, PÉREZ R. *Surface Science Reports*[J], 2002, 47(6–8): 197–301.
- [11] WEADOCK N, VARONGCHAYAKUL N, WAN J. *Nano Energy*[J], 2013, 2(5): 713–719.
- [12] GARCIA R, PROKSCH R. *European Polymer Journal*[J], 2013, 49(8): 1897–1906.
- [13] YANG S, WU J, YAN B, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2017, 352(1): 9–17.
- [14] MANNE S, HANSMA P K, MASSHENSIE J, *et al.* *Science* [J], 1991, 251(4990): 183–186.
- [15] BALKE N, JESSE S, MOROZOVSKA A N, *et al.* *Nature Nanotechnology*[J], 2010, 174(5): 749–754.
- [16] JESSE S, BALKE N, ELISEEV E, *et al.* *ACS Nano*[J], 2011, 5(12): 9682–9695.
- [17] LIPSON A L, HERSAM M C. *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2013, 117(16): 7953–7963.
- [18] ZHU X, ONG C S, XU X, *et al.* *Scientific Reports*[J], 2013, 563: 350–352.
- [19] MELITZ W, SHEN J, KUMMEL A C, *et al.* *Surface Science Reports* [J], 2011, 66(1): 1–27.
- [20] LIU L, LI G. *Applied Physics Letters*[J], 2010, 96(8): 3302–3304.
- [21] MASUDA H, ISHIDA N, OGATA Y, *et al.* *Nanoscale* [J], 2017, 9(2): 893–898.
- [22] BENSTETTER G, BIBERGER R, LIU D. *Thin Solid Films*[J], 2009, 517(17): 5100–5105.
- [23] NAGPURE S C, BHUSHAN B, BABU S G, *et al.* *Scripta Materialia* [J], 2009, 60(11): 933–936.
- [24] TARASCON J M, ARMAND M. *Nature*[J], 2001, 414(6861): 359–367.
- [25] LIN D, LIU Y, PEI A, *et al.* *Nano Research*[J], 2017, 10(12): 4003–4026.
- [26] LU Q, HE Y B, YU Q, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2017, 29(13): 1604460.
- [27] XU W, WANG J, DING F, *et al.* *Energy & Environmental Science* [J], 2014, 7(2): 513–537.
- [28] KITTA M, SANO H. *Langmuir*[J], 2017, 33(8): 1861–1866.
- [29] MOGI R, INABA M, JEONG S K, *et al.* *Journal of The Electrochemical Society*[J], 2002, 149(12): A1578–A1583.
- [30] PENG Z, WANG S, ZHOU J. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 4(7): 2427–2432.
- [31] WANG M, HUAI L, HU G, *et al.* *Journal of Physical Chemistry C* [J], 2018, 122(18): 9825–9834.
- [32] LIN D, LIU Y, CUI Y, *Nature Nanotechnology*[J], 2017, 12(3): 194–206.
- [33] MEYERSON M L, SHEAVLY J K, DOLOCAN A, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2019, 7(24): 14882–14894.
- [34] LI N W, SHI Y, YIN Y X, *et al.* *Angewandte Chemie*[J], 2018, 57(6): 1505–1509.
- [35] GORIPARTI S, MIELE E, DE ANGELIS F, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2014, 257: 421–443.
- [36] TANG Y, ZHANG Y, RUI X, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2016, 28(8): 1567–1576.
- [37] SHEN C, HU G, CHEONG L Z, *et al.* *Small Methods*[J], 2018, 2: 1700298.
- [38] HUANG S, WANG S, HU G, *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2018, 441(1): 265–271.
- [39] SONG H Y, FUKUTSUKA T, MIYAZAKI K, *et al.* *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 2016, 46(11): 1099–1107.
- [40] DENG X, LIU X R, YAN H J, *et al.* *Science China Chemistry*[J], 2014, 57(1): 178–183.
- [41] CAMPANA F P, KÖTZ R, VETTER J, *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2005, 7(1): 107–112.
- [42] AURBACH D, KOLTYPIN M, TELLER H. *Langmuir*[J], 2002, 18(23): 9000–9009.
- [43] CAMPANA F P, BUQA H, NOVÁK P, *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2008, 10(10): 1590–1593.
- [44] JEONG S K, INABA M, ABE T, *et al.* *Journal of The Electrochemical Society*[J], 2001, 148(9): A989–A993.
- [45] OCHIDA M, DOMI Y, DOI T, *et al.* *Journal of The Electrochemical Society*[J], 2012, 159(7): A961–A966.
- [46] DOMI Y, DOI T, OCHIDA M, *et al.* *Journal of The Electrochemical Society*[J], 2016, 163(8): A1607–A1611.
- [47] YOO E J, KIM J, HOSONO E, *et al.* *Nano Letters*[J], 2008, 8(8): 2277–2282.
- [48] 崔超婕, 田佳瑞, 杨周飞, 等. *材料工程*[J], 2019, 47(5): 1–9.  
CUI C J, TIAN J R, YANG Z F, *et al.* *Journal of Materials Engineering*[J], 2019, 47(5): 1–9.
- [49] SATHISH M, TOMAI T, HONMA I. *Journal of Power Sources*[J], 2012, 217(11): 85–91.
- [50] YU B, TAO T, MATETI S, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2018, 28(36): 1803023.
- [51] ZHANG J, CAO H, TANG X, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2013, 241: 619–626.
- [52] KIM H, HUANG X, GUO X, *et al.* *ACS Applied Materials & Inter-*

- faces[J], 2014, 6(2): 118590–118596.
- [53] MA M, GUO S, SHEN W. ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 10(3): 2612–2618.
- [54] ZHONG Y, YANG M, ZHOU X, *et al.* Particle & Particle Systems Characterization[J], 2015, 32(1): 104–111.
- [55] DANIS L, GATEMAN S M, KUSS C, *et al.* Chem Electro Chem[J], 2017, 4(1): 6–19.
- [56] KASAVAJJULA U, WANG C, APPLEBY A J. Journal of Power Sources[J], 2007, 163(2): 1003–1039.
- [57] BECKER C R, STRAWHECKER K E, MCALLISTER Q P, *et al.* ACS Nano[J], 2013, 7(10): 9173–9182.
- [58] MCALLISTER Q P, STRAWHECKER K E, BECKER C R, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2014, 257: 380–387.
- [59] LIU X R, YAN H J, WANG D, *et al.* Acta Physica Sinica[J], 2016, 32(1): 283–289.
- [60] KUMAR R, TOKRANOV A, SHELDON B W, *et al.* ACS Energy Letters[J], 2016, 1(4): 689–697.
- [61] HUANG S, CHEONG L Z, WANG D, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2017, 9(28): 23672–23678.
- [62] BECKER C R, PROKES S M, LOVE C T. ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2016, 8(1): 530–537.
- [63] LAHIRI A, LU T, BEHRENS N, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2017, 9(13): 11350–11355.
- [64] ZHAO H, WEI Y, WANG C, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 10(6): 5440–5446.
- [65] IDOTA Y, KUBOTA T, MATSUFUJI A, *et al.* Science[J], 1997, 276: 1395.
- [66] STEFAN M, TAKAHISA S. Journal of Power Sources[J], 1998, 73(2): 216–223.
- [67] SCROSATI B, HASSOUN J, SUN Y K. Energy & Environmental Science[J], 2011, 4(9): 3287–3295.
- [68] KRAVCHYK K, PROTESCU L, BODNARCHUK M I, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2013, 135(11): 4199–4202.
- [69] LUCAS I T, POLLAK E, KOSTECKI R. Electrochemistry Communications [J], 2009, 11(11): 2157–2160.
- [70] POLAT D B, LU J, ABOUIMRANE A, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2014, 6(14): 10877–10885.
- [71] JENA S, MITRA A, PATRA A, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2018, 401: 165–174.
- [72] HIRAI K, ICHITSUBO T, UDA T, *et al.* Acta Materialia[J], 2008, 56(7): 1539–1545.
- [73] GAO X, MA Z, JIANG W, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2016, 311: 21–28.
- [74] QIAN K, TANG L, WAGEMAKER M, *et al.* Advanced Science[J], 2017, 4(11): 1700205.
- [75] KITTA M, AKITA T, MAEDA Y, *et al.* Langmuir [J], 2012, 28(33): 12384–12392.
- [76] VERDE M G, BAGGETTO L, BALKE N, *et al.* ACS Nano [J], 2016, 10(4): 4312–4321.
- [77] OUYANG C Y, ZHONG Z Y, LEI M S. Electrochemistry Communications[J], 2007, 9(5): 1107–1112.
- [78] HAN C P, HE Y B, LIU M, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2017, 5(14): 6368–6381.
- [79] WANG S, YANG K, GAO F, *et al.* RSC Advances [J], 2016, 6(81): 77105–77110.
- [80] 喻嘉. 基于过渡金属氧化物的微纳多级复合材料的设计制备及储锂性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2018.
- YU J. Design and Preparation of Micro-Nano Hierarchical Composite Materials Based on Transition Metal Oxides and Their Li Storage Performance[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Process Engineering), 2018.
- [81] ZHANG J, WANG R, YANG X, *et al.* Nano Letters[J], 2012, 12(4): 2153–2157.
- [82] ZHANG J, YANG X, WANG R, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C[J], 2014, 118(36): 20756–20762.
- [83] TIAN B, ŚWIATOWSKA J, MAURICE V, *et al.* Langmuir[J], 2014, 30(12): 3538–3547.
- [84] WANG S, ZHANG W, CHEN Y, *et al.* Applied Surface Science[J], 2017, 426: 217–223.
- [85] WAN J, HAO Y, SHI Y, *et al.* Nature Communications[J], 2019, 10: 3265.
- [86] MARTIN L, MARTINEZ H, POINOT D, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2014, 248(248): 861–873.

(编辑 张雨明)