

特约专栏

锂合金电极材料的研究进展分析

牟 粤¹, 邱景义¹, 杨晓飞², 张婷婷², 张松通¹, 明 海¹

(1. 军事科学院防化研究院 先进化学蓄电技术与材料北京市重点实验室, 北京 100191)

(2. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘 要: 随着固态电池、无负极高比能电池、锂基新型电池如锂-氧/锂-硫电池体系、高比能量锂一次电池的发展, 锂金属电极材料的研究已经从将其单纯作为液态电池的参比或对电极材料, 慢慢地转变为作为更重要的高比容量负极材料, 但考虑到锂的安全性以及其自身的体积效应, 安全性更高的锂合金电极材料的研究逐渐成为高性能储能器件构筑设计与研究关注的重点。主要基于锂合金电极材料, 对近期相关电极材料在锂离子电池、锂空气电池、锂-硫等液/聚合物/固态电池领域的研究进展进行了梳理, 比较了各类锂合金材料的优、劣势, 以期对相关电极材料的下一步发展提供参考, 也为新型高比能量、长循环寿命的储能体系的原理探索与设计提供科学借鉴。

关键词: 锂金属; 合金材料; 负极; 锂电池; 高比容量

中图分类号: O646; TM912.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)08-0573-14

Research Development of Lithium Alloy Anode Materials

MU Yue¹, QIU Jingyi¹, YANG Xiaofei², ZHANG Tingting²,
ZHANG Songtong¹, MING Hai¹

(1. Beijing Key Laboratory of Advanced Chemical Energy Storage Technology and Materials, Research Institute of Chemical Defence, Beijing 100191, China)

(2. The College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: With the development of solid-state battery, without-negative-anode based high specific energy battery, new lithium-based high energy (Li-O₂/Li-S) batteries and the high specific energy primary lithium battery, lithium metal electrode materials have been gradually converted from the simple reference and counter electrodes materials to an important negative electrode material within a liquid battery. However, considering the safety of lithium metal and its intrinsic volume effect, the researches of lithium alloy electrode materials have become an efficient strategy to design a new energy storage system with high specific density and cycle stability. Herein, based on lithium alloy electrode materials, this review mainly discussed the development of these electrodes materials in lithium-ion, lithium-air, lithium-sulfur batteries whatever in liquid, gel-polymer or solid-state. Various types of lithium alloy materials were systematically compared and their advantages and disadvantages were summarized, which will provide a superior electrode towards the demand of the ideal storage system with high specific energy and long cycle life.

Key words: lithium metal; alloy materials; anode; lithium battery; high specific capacity

1 前 言

在 21 世纪, 人类生活和生产的各方面发展都和能源的获取与供应密切相关。移动电子设备的飞速发展和电力储能及输送时域/空域调配的客观使役条件, 对化学电源的性能提出了更高的要求^[1-3]。众所周知, 负极材料对电池的输出比能量和比功率有重要的影响, 是决定电池电化学性能的关键因素。经过几代发展, 负极材料经历了从金属到碳材料、氧化物、锡合金、碳硅复合物等, 再回归到锂金属的演变过程^[2]。为了进一步提高锂金属

收稿日期: 2021-02-19 修回日期: 2021-06-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(21703285)

第一作者: 牟 粤, 男, 1997 年生, 硕士研究生

通讯作者: 邱景义, 男, 1981 年生, 研究员,

Email: qiu Jingyi1202@163.com

明 海, 男, 1986 年生, 助理研究员,

Email: hai. mingenergy@hotmail.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202102012

电极的循环稳定性和安全性, 满足固态电池、锂空气电池和锂硫电池等的发展需要, 锂合金的研究受到了广泛的关注。锂合金材料具有理论储锂容量大、储锂电位低和环境友好等特性^[3], 近几年来, 随着人们对锂合金材料的研究不断深入, 其在液态/固态锂电池、新型锂-非

金属(CF_x 、 SF_x 、 S 、 O_2 、 CO_2 、 FeS_x , 金属氧化物、金属氮化物、金属氟化物等)电池体系中的性能取得了较大突破, 也使相应电池的比能量和循环稳定性等得到了大幅度提升^[4]。图 1 列举了一些在储能领域常见的锂合金材料^[5-25]。

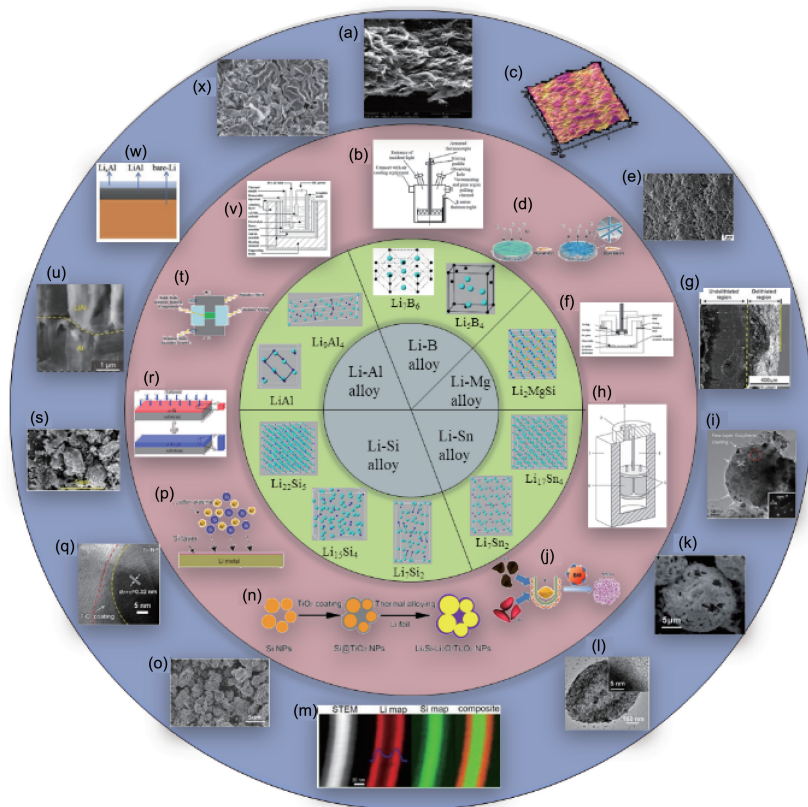


图 1 不同锂合金电极材料的晶体结构、制备装置或方法示意图以及 SEM 照片

Fig. 1 Schematics of crystal structure, production device/method and SEM images of different lithium alloys materials: (a~d) Li-B alloy^[5-7], (e~g) Li-Mg alloy^[8-10], (h~j) Li-Sn alloy^[11, 12], (k) Li-Sb alloy^[13], (l) Li-Ge alloy^[14], (m~s) Li-Si alloy^[15-20], (t~x) Li-Al alloy^[21-25]

锂合金往往作为安全性更高的电极材料取代纯锂金属的使用。比如, 热电池采用熔融盐作为电解质, 工作温度在 $400\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 远高于锂熔点, 导致锂金属无法正常使用。可通过使用合金负极材料解决此问题, 常用合金材料主要有 Li-Al、Li-Mg、Li-Si 以及 Li-B 合金。锂合金作为负极材料可减少锂枝晶的生成和粉化膨胀, 但同时也带来了 3 个不可避免的缺点。首先, 锂合金相比纯锂金属活性更低, 这会降低电池的工作电压平台; 其次, 其它非活性物质的引入往往会造成一些不可预期的副反应, 加速电解液的分解; 最后, 非活性物质的加入使得活性物质——锂的占比下降, 导致电池的总能量密度不可避免地会有所降低。

相比于以纯锂为负极材料的电极, 以锂合金为负极材料的电极的最高理论比容量和电池能量密度均有所降

低。此外, 锂合金还会增加电极活性物质之间的界面接触, 导致活性物质与集流体之间、以及活性物质与活性物质彼此之间的电子紧密接触弱化, 由此造成电池内阻升高(工作电压降低)而影响电池的放电容量, 高内阻的热效应也会影响电池的宏观结构, 如胀气等。有别于传统的 Li- MnO_2 、Li- CF_x 、Li- FeS_2 、Li- SO_2 和 Li- SOCl_2 等锂一次电池, 锂二次电池中与锂金属组合形成合金的材料通常包括硅(Si)、锡(Sn)、锗(Ge)、铝(Al)和硼(B)等, 并且随着纳米材料结构设计和电化学原位表征技术的发展, 锂合金负极材料的电化学反应机理也已基本明确。实际生产中, 为补偿高比容量负极材料的首次不可逆容量或者与无锂源正极材料如 MnO_2 、 S 、 V_2O_5 等相匹配, 一般会向负极材料中掺入 Li。锂合金作负极一方面可以解决电池体系中因为固体电解质相界面(solid elec-

trolyte interface, SEI) 膜的形成或者电极材料结构改变而造成的锂缺失问题, 另一方面也可对一些需要锂参与的新型电化学体系, 如锂离子电容器等进行载流子补偿^[26]。已报道的锂合金有 Li-Si、Li-Mg、Li-Al、Li-In、Li-Cd、Li-B、Li-Pb、Li-Sn、Li-Ga、Li-Sb、Li-Bi 等^[27]。已知锂合金负极的体积比容量可以达到 $3200 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$, 是常规碳基负极体积比容量的 4 倍; 质量比容量可以达到 $800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 是常规碳基负极体积比容量的 2 倍。结合近几年国内外对锂合金负极材料的研究, 本文将重点介绍锂-金属与锂-非金属两大类合金负极材料的发展现状和最新研究进展, 比较各种锂合金负极材料在各电池体系中的应用及其电化学性能, 分析其物理化学特性, 梳理目前其面临的主要问题及现有的解决方案, 展望其未来的发展趋势。

2 锂-非金属合金电极材料

2.1 锂-硼(Li-B)合金

1978 年, 美国海军武器中心实验室最早以 Li-B 合金作为热电池电极材料, 之后 Li-B 合金得到持续关注。受限于技术条件, Li-B 合金的合成机制和材料性质之前未得到深入研究, 且因其稳定性不太理想, 导致 Li-B 合金未得到广泛推广。随着技术的进步, 学界对 Li-B 合金的结构特性、物化性质以及合成方法等有了深入了解, 比

如锂含量的影响^[28, 29]、电化学性能^[30-32]、力学性能^[33]、结构形貌^[7, 34]、合成方法^[6, 35]等。

常见的 Li-B 合金是锂硼化合物(Li_7B_6)与填充在其孔隙之中的金属锂构成的复合材料, 众多研究人员^[34-40]表征了 Li-B 合金的各种性质, 发现该材料锂含量高($\sim 70\%$, 质量分数, 下同), 色泽银白, 柔韧性良好, 易轧制成薄带, 熔点大于 600°C , 导电性能以及电化学性能与纯锂接近, 且在热电池工作温度下不会因液态锂流动而发生短路或产生电噪声。如图 2a 所示, 当填充在孔隙间的金属锂溶出后, Li-B 合金表面展露出骨架化合物 Li_7B_6 的形貌, 呈现为团簇的丝状物, 与图 2b 的金属电极形貌形成对比。Sanchez 等^[41]以含氮的四氢呋喃清除 Li-B 合金中的自由锂, 测出该合金骨架孔洞的平均直径为 $1.5 \mu\text{m}$ 。相比于金属锂, Li-B 合金具有更好的热稳定性, 稍大的传荷电阻, 稍低的反应活性。放电时, Li-B 合金中的自由锂可完全脱出, 合金骨架中的结构锂也有约 30% 参与放电, 如图 2c 和 2d 所示, 自由 Li 溶出后, Li-B 合金骨架依旧保持着初始形貌, 因此该合金电化学性能优良。鉴于 B 和 Li 拥有相近原子尺度, 并且合金化后的骨架结构能明显降低有效电流密度^[7], 因此, Li-B 合金可以有效抑制锂枝晶的产生和生长, 提升电池稳定性。电池对电极材料的均匀性和一致性要求较高, 而 Li-B 合金熔炼后难以避免缺陷的存在, Huang 等^[42]使

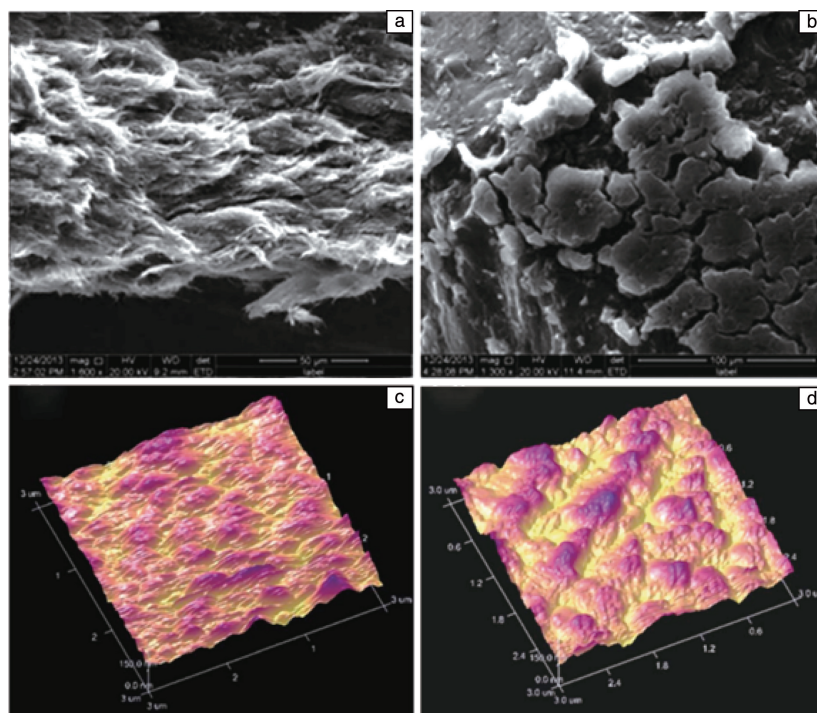


图2 B质量分数为30%的Li-B合金(a)和金属锂(b)在Li溶解后的SEM照片; 原始的(c)和经过Li溶解后的(d)B质量分数为30%的Li-B合金的AFM照片^[7]

Fig. 2 SEM images of Li dissolved Li-B alloy with 30wt% B (a) and metal Li (b); AFM images of pristine Li-B alloy (c) and Li dissolved Li-B alloy with 30wt% B (d)^[7]

用电子计算机断层扫描 (computed tomography, CT) 技术对商用 Li-B 合金进行了无损检测, 研究了 Li-B 合金中锂元素的含量和空间分布。并根据朗伯-比尔 (Lambert-Beer) 定律, 在 CT 值、锂含量和密度之间建立了定量关系, 使锂含量测定误差小于 0.5%, 优于通过电感耦合原子发射光谱 (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, ICP-AES) 测定的锂含量的准确度, 实现了区域分析。

Li-B 合金作热电池负极材料, 可显著简化材料制备步骤, 提高热电池综合性能, 使相同容量的热电池体积和重量减小 10%~30%, 最大放电电流提升 3 倍, 比容量提高近 2 倍, 相比于传统的 Li-Si 合金, Li-B 合金容量衰减更低^[31]。以 Li-B 合金负极组装 Li/亚硫酸氯 (SOCl₂) 电池, 可拓宽 Li/SOCl₂ 电池的工作温度范围 (150~250 °C), 以 0.1C 电流工作时, 其电压平台大于 3.6 V^[43]。此外, 该电池工作温度超过 Li 熔点时, 液态的自由 Li 吸附在骨架化合物中, 提高了电池的安全性^[29]。

Li-B 合金可通过不同方法制备得到, 北京有色金属研究总院的张浩等^[44]将 Li 金属和无定型 B 粉按比例混合, 在受控气氛 (氮气、氢气混合气) 下熔炼制备出 Li 含量为 70% 的 Li-B 合金, 方法相对简单。Ding 等^[45]在镀膜玻璃基板上以脉冲激光沉积法 (pulsed laser deposition, PLD) 制备出正方结构的硼 (B50) 薄膜, 并在之后的电化学过程中转变成 Li-B 合金。该材料组装的电池室温下工作电压为 0.01~3.0 V, 采用非水电解质时其放电容量仅为 44 mAh·g⁻¹, 而在 85 °C 温度下工作时, 其 Li 放电容量提高至 268 mAh·g⁻¹。近年来, Li-B 合金在锂离子电池以及锂金属电池中有了更多的应用^[46]。当 B 形成 Li₅B 并作为电极材料时, 该电池的理论容量可达 12 395 mAh·g⁻¹, 因此 Li₅B 理论上是非常理想的负极材料。但是 Li₅B 只存在于原子隔离/分散形式的 B 中。Dong 等^[47]尝试将惰性 B 分散到 Fe 基体中激活, 对前驱体 Fe₂B/Fe 和 B₂O₃/

Fe 进行电化学活化, 使 B 与 Li 结合为 Li₅B。以其为电极材料组装的电池初始比容量为 800 mAh·g⁻¹, 250 次充放电后比容量增长至 1500 mAh·g⁻¹, 其中有一个较长的活化过程。这种方法对研发新的锂电池负极有重要的借鉴意义。中南大学陈立宝课题组分别将三维的 Li-B 合金^[48]以及 Mg 掺杂 Li-B 合金^[5]作为负极与 LiCoO₂ 正极组成电池, 该电池均表现出了非常优秀的电化学性能。且研究表明 B 含量对 Li-B 合金的电化学性能有显著影响, B 含量为 15% 时该电池表现出最佳的循环性能; 当 B 含量低于 15% 时, 该电池负极材料骨架趋于松散而无法有效抑制循环过程中的体积变化; 当 B 含量高于 15% 时, 该电池过电位增大且电极材料界面阻抗上升。

普通 Li-B 合金在锂离子电池中应用也有许多优点, 其重量轻、易制取、成本低、无毒, 是理想的负极材料。图 3a 比较了 Li/LiFePO₄ 电池和 LiB/LiFePO₄ 电池的充放电曲线^[46], 可见 Li-B 合金和 Li 电化学性能非常接近。相比于锂金属负极, Li-B 合金负极在抑制锂枝晶、降低界面阻抗和改善电池循环性能上有明显优势。Duan 等^[49]以 Li-B 合金作锂硫电池负极, 电池中 SEI 形成快且稳定, 容量衰减明显小于以纯锂金属作负极组装的锂硫电池。同时在合适的 Li-B 比例下, 以 Li-B 合金为负极的电池的放电容量与以金属锂为负极的电池接近, 说明 Li-B 合金在容量上没有劣势。此外, B 含量高的合金, 其纤维网络结构更发达, 游离锂有更大的比表面积, 因此其性能更好, 目前已发表的以 Li-B 合金为负极的文章中 B 含量最高为 30%。Zhang 等^[7]将 Li-B 合金应用于锂硫电池中, 并对 50 周充放电后的 LiB-S 和 Li-S 全电池进行对比, 发现锂金属表面出现锂枝晶, 而 Li-B 合金表面未出现, 可见 Li-B 合金可以使电流分布更均匀, 且抑制枝晶锂和改善循环性能的效果显著。图 3b 对比了 Li 金属和 Li-B 合金作为锂硫电池负极的充放电性能, 可以明显看到 Li-B 合金作负极时电池的库伦效率更高, 并且放电时平台电压高, 极化趋势小。

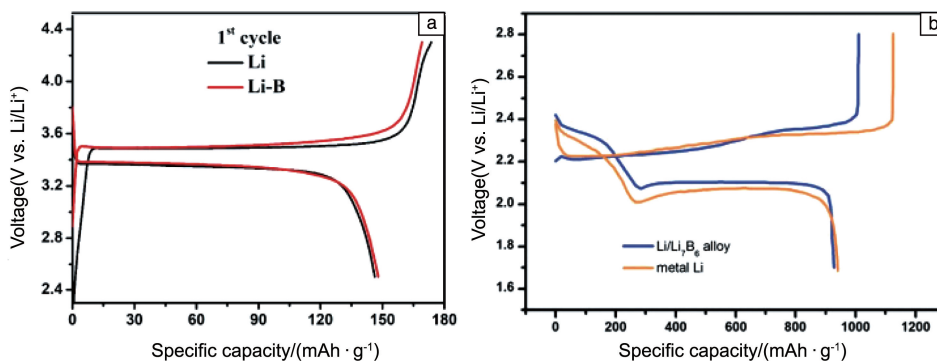


图 3 Li/LiFePO₄ 电池和 LiB/LiFePO₄ 电池首次充放电曲线 (a)^[46], Li/S 电池和 LiB/S 电池首次充放电曲线 (b)^[7]

Fig. 3 First charge/discharge profiles of Li/LiFePO₄ cell and LiB/LiFePO₄ cell (a)^[46], first charge/discharge profiles of Li/S cell and LiB/S cell (b)^[7]

总体来说, Li-B 合金目前主要作为热电池负极使用, 放电时, 其电化学性能优秀, 容量可媲美金属锂且更加稳定。而在可充电电池中, Li-B 合金可以有效抑制锂枝晶的产生和生长, 降低电极/电解质的界面电阻。同时 B 有助于形成稳定的 SEI, 在锂离子、锂金属、锂氧气和锂硫电池上均有良好的应用前景。关于 Li-B 合金电极材料的发展, 通过改性等手段稳定电池工作过程中电极的体积, 并采用规模化方法制备致密均匀的合金材料, 将大大提升 Li-B 合金材料的循环性能, 这也会是未来 Li-B 合金材料研究和发展的重点。

2.2 锂-硅(Li-Si)合金

Si 在地壳中的含量丰富, 是典型的锂离子电池负极材料, 且放电电位低, 理论比容量可达到 $4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Si 与 Li 化合可生成 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 、 Li_7Si_3 、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 和 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 等, 其中 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 对应的贮锂容量为 $4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。然而, Si 基材料充放电时体积变化大、电导率低、循环性能差, 设计开发结构稳定的 Si 基材料或对 Si 基材料进行改性是当前 Si 基负极研究的重点。

为得到循环稳定、性能优异的 Si 基材料, 可将 Si 预嵌 Li 变为 Li-Si 合金, 从而缓解体积效应, 弥补形成 SEI 膜的 Li 损失。目前, 已有很多研究工作致力于合成性能更优异的 Li-Si 合金, 主要包括 Li-Si 合金的元素组成调节^[50-53]、物化性质优化^[54-58]以及合成策略设计^[21, 59, 60]。

如果合金中 Li 含量够高, Li-Si 合金化的混合焓就为负值, 表明了该合金的稳定性^[61]。为了分析 Li-Si 间的合金化行为, Wang 等^[18]结合原位锂化实验和分子动力学模型探索电化学驱动的固态非晶化机制。通过原位扫描透射电子显微镜(scanning transmission electron microscopy, STEM)观察 Si 纳米线的锂化过程, 发现其存在晶态 Si 核和非晶态 Li_xSi 壳(如图 4a 所示)。界面处的 Li 分布曲线表明, Li-Si 合金反应的前沿区域处于富电子状态。为适应富电子环境, Si-Si 键断裂, 形成孤立 Si。当 x 达到临界值 3.75 时, 非晶态 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ 转变为晶体。Wang 等^[62]采用第一性原理计算研究了应变方式对 LiSi、 Li_2Si 和 Li_7Si_2 合金中锂离子扩散的影响, 3 种 Li-Si 相分别对应锂化过程中锂离子浓度由低到高的变化。在上述 3 种 Li-Si 合金中, 拉伸应变可导致锂离子迁移能垒减小, 而压缩应变则可导致锂离子迁移能垒增大。

Li-Si 合金作为高比能电池负极材料时, 可以显著提升电池容量。然而, Li-Si 合金负极在电池运行中的循环稳定性很差, 因此必须针对其缺陷进行改性^[63]。Wang 等^[15]制备了预锂化 TiO_2 保护的 Li_xSi 纳米颗粒(如图 4b 所示)。高稳定性的锂化 TiO_2 提供电子快速传输通道, 提高了 $\text{Li}_x\text{Si}/\text{Si}$ 间的电导率, 使 SEI 难以在 $\text{Li}_x\text{Si}/\text{Si}$ 上形成, 同时包覆层能抑制 Si 的膨胀与粉碎, 并保护 Li_xSi 核心免受腐蚀, 提高该电极材料在干燥空气中的稳定性。

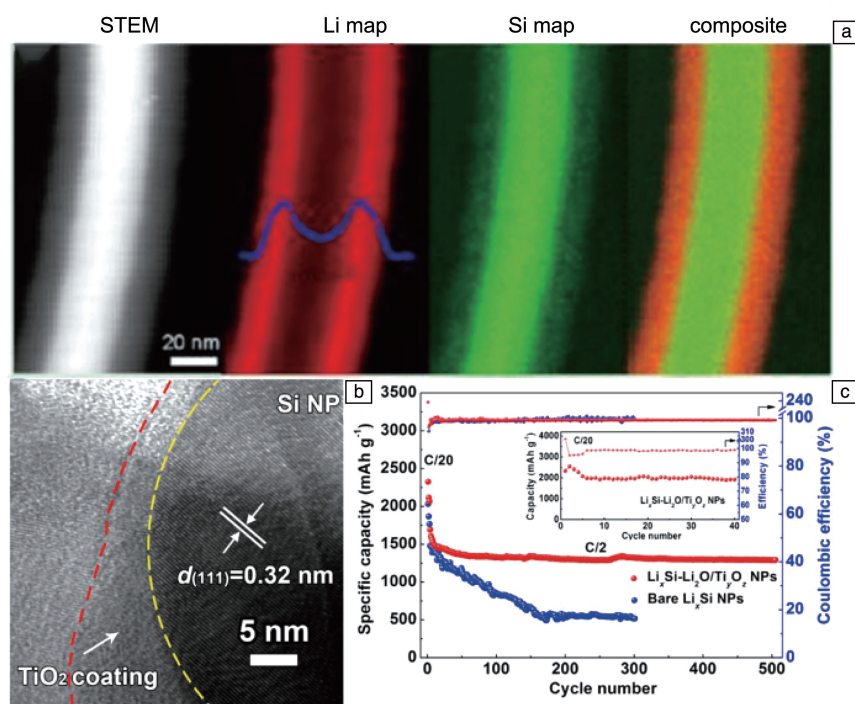


图4 锂化的 Si 纳米线的 STEM 和元素分布照片(a)^[18]; $\text{Li}_x\text{Si-Li}_2\text{O/Ti}_y\text{O}_z$ 核壳纳米颗粒的 HRTEM 照片(b), TiO_2 包覆的纳米 Li_xSi 颗粒为电极的半电池的循环性能(c)^[15]

Fig. 4 STEM image and element mappings of lithiated Si nanowires (a)^[18]; HRTEM image of core-shell NPs of $\text{Li}_x\text{Si-Li}_2\text{O/Ti}_y\text{O}_z$ (b), cycling performance of Li_xSi nanoparticle coated by TiO_2 in half cell (c)^[15]

如图 4c 所示, 电池在 0.5 C 电流下经 500 次循环后, 容量保持在 $1300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右, 保持率为 77%^[15]。Kwon 等^[64]将非晶 Si 薄膜与 Li 金属短接进行电化学锂化, 将 Li-Si 合金成分的变化作为温度的函数进行考察, 在 100~120 °C、0.0 V 下生成了 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ (容量 $4008 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。脱锂时, $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 转化为非晶态 Si, 只有在 100~120 °C、0.0 V 下通过长期锂化才能恢复, 并且恢复能力很差, 同时会粉碎形成不连通的 Si 颗粒。

对 Li-Si 合金的力学性能研究也极为关键。第一性原理计算表明, 结晶和非晶态 Li-Si 合金的弹性模量与 Li 浓度紧密相关^[65]。此外, 考虑合金的电子结构, 弹性软化可能是因为 Li-Si 键的增加, 而 Li-Si 键比共价 Si-Si 键弱, 所以预计 Li-Si 合金断裂能会随 Li 浓度的增加而降低。

锂空气/锂硫电池中常使用金属锂作为负极, 因为 Li 拥有超高的能量密度。但 Li 过于活泼, 直接作负极往往带来安全隐患, 因此使用化学活性相对安全稳定的锂合

金作为负极是不错的选择, Li-Si 合金可提升电池安全性而不太影响电池容量。Deng 等^[19]通过高能球磨制备了 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 颗粒, 颗粒尺寸分布在 1~5 μm (如图 5a)。其在大电流 ($\sim 400 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$) 下充放电 50 次 (图 5b), 保持了 $571 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量, 库伦效率在 98.5% 左右^[19]。Zhang 等^[20]将预负载的 Li_3N 在负极上分解, 原位形成 Li-Si 合金负极, 该负极经历 100 多次充放电后依旧稳定, 且没有明显的锂枝晶生长, 稳定性远胜于锂负极。其开发的 $\text{Li}_x\text{Si}-\text{O}_2$ 电池在 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 比能量达到 $500 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库伦效率接近 100%。

Li-Si 合金的常用的制备方法有预锂化方法、电化学方法以及热熔法等, 但 Li 和 Si 的熔点相差巨大, 结合方式多样, 原子半径相差也较大, 因此如何通过有效手段获得稳定的 Li-Si 合金材料, 将是未来研究的一个重点。同时, Li-Si 合金稳定性较 Li-B 合金差, 后续通过预氧化处理或者压实熟化促进 Li-Si 合金稳定性提升的设计也是该材料推广使用的关键。

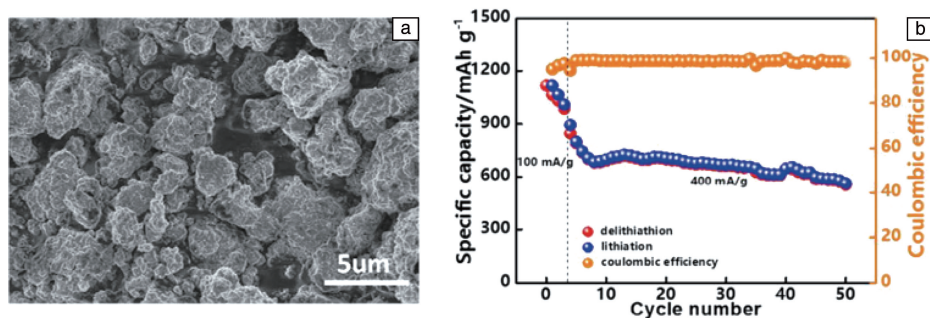


图 5 球磨法获得的 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 的 SEM 照片 (a), $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 为电极的半电池的循环性能 (b)^[19]

Fig. 5 SEM image of $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ obtained by milling (a), cycling performance of $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ electrode in half cell (b)^[19]

3 锂-金属合金电极材料

3.1 锂-锡 (Li-Sn) 合金

Sn 与 Li 合金化时表现出优异的储锂性能, 理论容量达 $994 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 体积比容量达 $7200 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$, 且 Sn 价格低廉、无毒环保、资源丰富。但 Sn 基材料在充放电过程中体积膨胀严重、易粉化、循环性能很差, 尤其是 Sn 与 Li 形成的 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 在充放电过程中体积膨胀率高达 676% (图 6a)^[67]。为抑制其体积膨胀, 目前对 Sn 基材料的研究集中在合金化方面, 以期获得稳定的 Sn 基负极材料^[68]。Li-Sn 合金工作电压远高于 Li 的析出电位, 因此不必担心 Li 的沉积问题; 在充放电过程中不存在溶剂的共嵌入问题, 因此对溶剂的选择性友好, 应用前景可观。目前, 对 Li-Sn 合金的研究涵盖多方面, 包括相平衡^[11, 69, 70]、离子扩散^[71]、电化学性能^[72]、机械性能^[73-76]、嵌脱锂机制^[77]等。

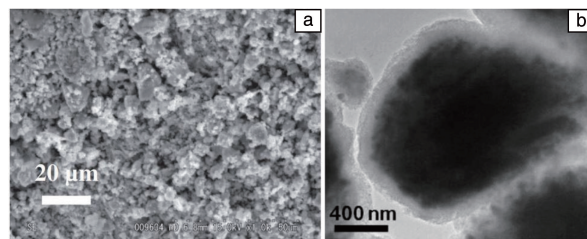


图 6 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 粉末的 SEM 照片 (a)^[67], $\text{SnLi}_{4.4}@\text{C}$ 复合材料的 TEM 照片 (b)^[12]

Fig. 6 SEM image of $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ powders (a)^[67], TEM image of $\text{SnLi}_{4.4}@\text{C}$ composite material (b)^[12]

Li-Sn 合金的主要合成方法有感应热熔法、电化学锂化法和锂金属颗粒掺杂法^[78]。感应热熔法最常用, 是将 Li 和 Sn 于真空或惰性气体 (通常是氩气) 保护下感应加热, 充分合金化后粉碎得合金粉末。感应热熔法对原材料和环境要求较高, 但制备快捷, 原子比可控, 因此多

用于合成比例确定的合金的制备, 如 $\text{SnLi}_{4.4}$ 、 Li_8Sn_3 等^[11, 12]。电化学锂化法是将电极与锂金属短接, 或组成半电池得到 Li-Sn 合金。电化学锂化法锂化过程长、难以控制合金的原子比, 但反应较温和, 条件简单。锂金属颗粒掺杂法制备过程简单快捷, 但锂粉难以保存, 掺杂后也需要辊压并经合金化反应才能获得合金, 且合金中锂分布也不太均匀。

Li-Sn 合金化时会产生巨大的体积膨胀, 所以 Sn 基负极往往通过加入惰性相来缓冲其体积变化, 以提高其循环稳定性, 再配合一定的结构设计和优化处理更好地发挥合金材料的优势^[12, 72, 79, 80]。碳是常用的添加元素, Fan 等^[12]合成了层状复合的核壳结构材料 $\text{SnLi}_{4.4}@\text{C}$ (如图 6b 所示)。该材料在 200 次充放电后的容量为 $680 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流下拥有 $310 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量。 $\text{SnLi}_{4.4}@\text{C}$ 复合材料电化学性能改善是由于: ① 碳基体中分布纳米级 $\text{SnLi}_{4.4}$ 颗粒, 可以得到高效的电子和离子传输通道, 并抑制 Sn 纳米颗粒在长时间循环中被粉碎或聚集; ② $\text{SnLi}_{4.4}$ 已预处理, 因此其体积膨胀所引起的粉化会得到缓解, 增强复合材料的稳定性。Elia 等^[81]以 $\text{Li}_x\text{Sn-C}$ 合金作负极制备锂空气全电池, 使用聚偏二氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF) 基凝胶聚合物作隔膜。通过分析锂离子导电率及其电化学性能, 可知该凝胶聚合物薄膜可抑制正极到负极的氧交叉, 增强电池的循环性能, 显著提高锂空气全电池的性能与安全性。此外, 其团队^[82]以 Li-Sn-C 锂化合金为负极, 采用三氟甲磺酰亚胺锂 (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide, LiTFSI)/甘醇二甲醚为电解液, 获得了性能良好的锂空气全电池。这说明使用安全性高的锂合金负极, 并引入特殊定制的电解质, 是提高锂空气电池安全性和电化学稳定性的有效策略。

除碳外, 研究人员也会添加一些金属元素改进 Sn 电极的性能。Fürtauer 等^[83]熔炼合成 CuLi_2Sn 和 Cu_2LiSn , 在 CuSn 和 Cu_2Sn 中基于有序晶格形成通道, Cu 和 Li 原子部分混合占据的位置上有大量空位。 CuLi_2Sn 空间群为 $F-43m$, 理论容量为 $273 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; Cu_2LiSn 空间群为 $P63/mmc$, 理论容量为 $106 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。之后, 其团队^[84]还发现了 2 种新的合金相—— Li_3CuSn 和 $\text{Li}_6\text{Cu}_2\text{Sn}_3$, 其中 Li_3CuSn 和 CuLi_2Sn 在结构与性能上有一些相似之处, 其差异主要是在原子堆叠顺序上; $\text{Li}_6\text{Cu}_2\text{Sn}_3$ 和 $\text{Li}_{13}\text{Ag}_5\text{Si}_6$ 拥有相近的结构, $\text{Li}_{13}\text{Ag}_5\text{Si}_6$ 作为锂离子电池负极, 其容量可达到 $800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 因此 $\text{Li}_6\text{Cu}_2\text{Sn}_3$ 也有望作为一种优秀的负极材料。总之, Li-Cu-Sn 三相合金的空间群结构对离子传导很有帮助, 并且其结构和 Cu 骨架的支撑作用可使材料体积膨胀得到有效的控制。

Sn 的氧化物也可作负极, 在充放电过程中可还原生成 Li-Sn 合金。Zhang 等^[72]以溶胶-凝胶反应制备 Li_2SnO_3 , 并将其作负极装入电池, Li_2SnO_3 在电化学反应过程中被还原为 Sn 金属和 Li_2O , 随后在 Li_2O 基体中形成 Li-Sn 合金, Li_2O 基体的缓冲保证了 Li-Sn 合金电极的可逆性, 因此通过该方法制备的材料稳定性优于常规固相反应得到的材料。Wang 等^[85]以石墨作为分散剂, 以 SnO/SiO 和 Li 的混合物作为反应物, 制备出在石墨中均匀分散的纳米 Sn/Si 复合材料, 200 次充放电后, 以该材料为电极的电池可逆容量保持在 $574.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 单次循环的容量衰减小于 0.2%, 性能优于纯 SnO 或 SiO 等负极材料。

Sn 金属价格低廉、比容量高、导电性好, 自身及其氧化物均是具有潜在应用价值的负极材料。Sn 和 Li 的合金化与 Si 和 Li 合金化类似, 可缓解体积效应、提高电池的首次库伦效率和电极表面 SEI 的稳定性。为缓解体积膨胀, 也可将 Li-Sn 合金与 C 材料复合, 获得和 Si-C 材料类似的效果。Li-Sn 合金在储能领域的发展, 最重要的还是需进一步抑制其体积膨胀, 探索适配的惰性电解液体系, 以及稳定材料的表面性能。此外, Li-Sn 合金材料的大规模合成, 兼顾其一致性、均匀性和高振实密度, 是其现阶段迈向实用化的一个关键问题。

3.2 锂-铝 (Li-Al) 合金

Li 与 Al 可化合生成 LiAl 、 Li_3Al_2 和 Li_9Al_4 等。 Li_9Al_4 的理论容量可达到 $2234 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 是石墨负极理论容量的 7 倍左右。采用 LiAl 作为负极, 其理论容量可达 $993 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 且充放电时体积膨胀率只有 97%, 高容量和低体积膨胀率的优点使得 Li-Al 合金成为当前负极材料的研究热点。但是 Li-Al 合金作负极材料时, 其表面 SEI 难以稳定, 会导致活性材料失活, 并且在 10 次充放电循环后仍可以观察到腐蚀现象, 存在容量衰减非常明显等问题^[86-88]。

目前, 合成 Li-Al 合金电极材料的方法主要有感应热熔法、电化学法、反应法。感应热熔法在真空或气氛保护下进行, 条件苛刻但重现性好, 原子比例易控制。电化学法通过将 Li 向 Al 电极沉积, 获得合金电极。反应法将 Li 和 Al 直接辊压, 可通过控制固化温度和时间获得不同原子比的 Li-Al 合金 (图 7a)^[25]。此外, 将原料混合反应也可制取合金, 如将 LiH 和 Al, Si 在氩气环境中混合, 并进行球磨, 加热去氢后即可获得 LiAlSi 合金^[89, 90]。

研究表明, 将 Li-Al 合金应用于锂硫电池时, 电池性能较稳定, 恒电流充放电 500 次后, 仍可保持 $500 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上的比容量^[23]。而且将薄 Li-Al 合金保护的锂金属应用在锂硫电池体系中可减少多硫化物穿梭的不利影响^[25], Li-Al 合金改性后的锂电池具有良好的

倍率性能、更低的电荷转移电阻、更好的循环稳定性和更高的库仑效率。Ding 等^[91]在凝胶电池中采用 Al 含量为 0.1% 的 Li-Al 合金作为负极, 该电池表现出优异的表-界面稳定性, 且相比于以纯金属锂为电极的电池, 该电池阻抗更低, 室温静置 5 d 后, 纯锂电极的界面阻抗为 150~650 Ω , 该锂合金电极的界面阻抗为 100~250 Ω 。Zhong 等^[24]以 Li-Al 合金修饰 Li-B 电极的表面, 并将其应用于全固态电池中, 发现该方法可改善电极/电解质间的界面性能, 防止 Li 的局部偏析, 抑制锂枝晶生长(如图 7b)。

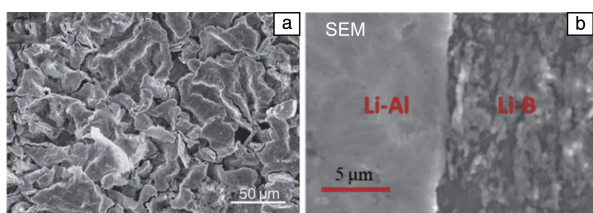


图 7 Li 负极上包覆 Li-Al 合金的 SEM 照片(a)^[25], Li-Al 合金原位修饰后 Li-B 负极的 SEM 照片(b)^[24]

Fig. 7 SEM image of Li anode coated by Li-Al alloy (a)^[25], SEM image of Li-B anode *in-situ* modified by Li-Al alloy (b)^[24]

在 Li-Al 合金体系中加入其他元素, 可以提升材料的性能^[92]。Zn 是常用掺杂元素, Chumak 等^[87, 93]组装并研究了以 $\text{Li}(\text{Al}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})$ 为负极和以 V_2O_5 为正极的电池。Al 和 Zn 在室温下几乎不混溶, 因此 Li 脱出时 $\text{Li}(\text{Al}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})$ 在局部发生分解生成 Al 和 Zn, 且通过 XRD 证实了连续 LiAl-LiZn 固溶体的存在。研究认为, 用 Zn 取代 Al 对提高电性能有裨益, 其在提高电极对体积膨胀适应性的同时, 还能保护电极免受裂纹和接触损失。除此之外 Li-Al-Si 合金也常被用作锂电池的负极材料^[89, 94]。

此外, Mg-Li-Al-Zn ^[22, 95]、 Mg-Li-Al-Ce-Y-Zn ^[96] 以及 Mg-14Li-1Al-0.1Ce ^[97] 等合金也可作为 Mg 电池的负极。

上述研究表明, Li-Al 合金容量较大, 但不能形成稳定的 SEI, 往往需要加入相对惰性的元素提升其循环性能, 或寻找和电极体系相适应的电解液, 改善 SEI 稳定性。除去将 Al 作为活性物质外, 还可以利用 Li-Al 合金对锂金属的亲性和 Al 元素在电极体系中的稳定性进行改善, 将 Li-Al 合金作为负极表面改性材料, 引导金属锂沉积, 甚至减轻多硫化物穿梭^[25]。

3.3 锂-镁(Li-Mg)合金

Li-Mg 二元合金显示出较大的固溶度比例, 并且不发生相变, 这表明 Mg 可以和大量 Li 合金化。在 Li-Mg 合金化过程中, 首先形成贫锂 α 相, 然后转变为富锂 BCC- β 相。合金中 Mg 主要起骨架作用, 保持材料结构完整性, 同时降低电极对电解质的催化活性, 提高锂离子扩散速度(扩散系数: $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), 从而快速调节 Li

分布, 抑制锂枝晶形成^[98]。Li-Mg 合金孔隙率高^[99]、比表面积较大, 且其开路电压接近纯锂的负电位($\sim 20 \text{ mV vs. Li/Li}^+$), 为形成高能量密度电池提供了基本条件。

Li-Mg 合金的制备主要通过热熔法、电化学锂化法和化学合成法实现。热熔法一般将金属锂熔化, 后逐渐加入 Mg 金属条或颗粒至合适的比例。电化学锂化法是通过电化学方法向 Mg 中沉积 Li, 得到相应的 Li-Mg 合金。该方法合成条件简单, 但反应深度较浅, 化学计量比也难以控制。化学方法合成 Li-Mg 合金的途径主要是通过机械球磨粉末原材料后烧结, 或通过氢驱动化学反应^[100], 该方法制得的 Li-Mg 合金原子比例可控, 并且反应程度比热熔法更彻底、成分更均匀。

Li-Mg 合金在热电池中已有应用, 为抑制 Li-B 合金氧化, 会向其中加入 Mg, 形成 Li-Mg-B 三元合金。Li-Mg-B 合金在为石油/天然气和地热钻孔设备供电方面显示出巨大的应用潜力。Niu 等^[101-104]以 Li-Mg-B 合金为负极制成热电池, 该热电池工作温度为 150~300 $^{\circ}\text{C}$, 开路电压为 3.1~3.4 V, 电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 初始工作电压超过 2.90 V, 容量达到 $1356.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Wang 等^[105]制备了 Li-Mg-B 三元合金箔, 并研究其相结构和放电行为, 在共晶电解质的辅助下, 该 Li-Mg-B 三元合金负极与 MnO_2 正极匹配组装电池, 电池表现出极高的性能: 200 $^{\circ}\text{C}$ 下, Li-Mg-B 合金电极的 Li 容量为 $1507.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 高于 Li-B 合金电极(70%Li)。很显然, 在 LiB 合金中加入 Mg 可以降低制造成本且不会造成容量损失。

Li-Mg 合金在锂电池中有广阔的应用前景, 众多工作聚焦于优化 Li-Mg 合金、改善电池性能^[106]。Jaganathan 等^[107]发现 Li-Mg 合金电极在脱锂时, Li 从富锂的 β 相迁移到贫锂 α 相, 且放电后电极结构完好, 说明 Mg 可以作为 Li 合金化和脱出的本体骨架, 但与平稳的脱 Li 过程相比, Li 的合金化程度有限。Liu 等^[9]研究了 $\text{Li}_{2.6}\text{BMg}_{0.05}$ 合金负极的电化学性能。该电极循环寿命长, 与电解液的副反应少, 可形成稳定的 SEI。该合金主要由 Li_3B_4 、Li 和 Li_3Mg_7 组成, 锂溶解后显示出多孔骨架结构, 比容量达到 $1181.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 电极表面锂枝晶的形成也被显著抑制(如图 8a 和 8b)。Yoon 等^[8]研究了 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 和 HF 作为电解液添加剂在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 六氟磷酸锂/碳酸乙烯酯+碳酸二乙酯+乙二醇二甲醚($\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+\text{DME}$, $\text{EC}:\text{DEC}:\text{DME}=10:9:1$)电解液中对锂金属电极的影响。SEM 照片显示, 电化学反应后电极表面沉积了密集的半球形 Li-Mg 合金颗粒。研究结果表明, 电极表面在 Li-Mg 共沉积作用下形成 Li-Mg 合金, 并在 HF 作用下形成 LiF, 二者的协同效应抑制了锂枝晶生成。Zhang 等^[10]通过层析中子成像技术分析了电化学脱锂过程中 Li-

Mg 合金中的 Li 的空间分布, 具体说是确定了 Li 浓度沿厚度方向的分布。如图 8c 所示, 脱锂区域与未脱锂区域的合金形貌差异巨大。图 8d 展示了脱锂过程中锂合金的层析中子成像解析图, 表达了锂在脱出时的分布情况(绿色表示 Li 浓度低, 红色表示 Li 浓度高), 并以此建立分析模

型, 科学表达、量化扩散控制的脱锂过程。Liu 等^[100]通过氢驱动化学反应制备了六方晶系的 Li_2MgSi , 与 Mg_2Si 相比, 其稳定性显著提高。球磨后, Li_2MgSi 从六方结构转变为立方结构, 最大比容量为 $807.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 远高于原始材料, 且 100 次循环后容量保留率达到 50%。

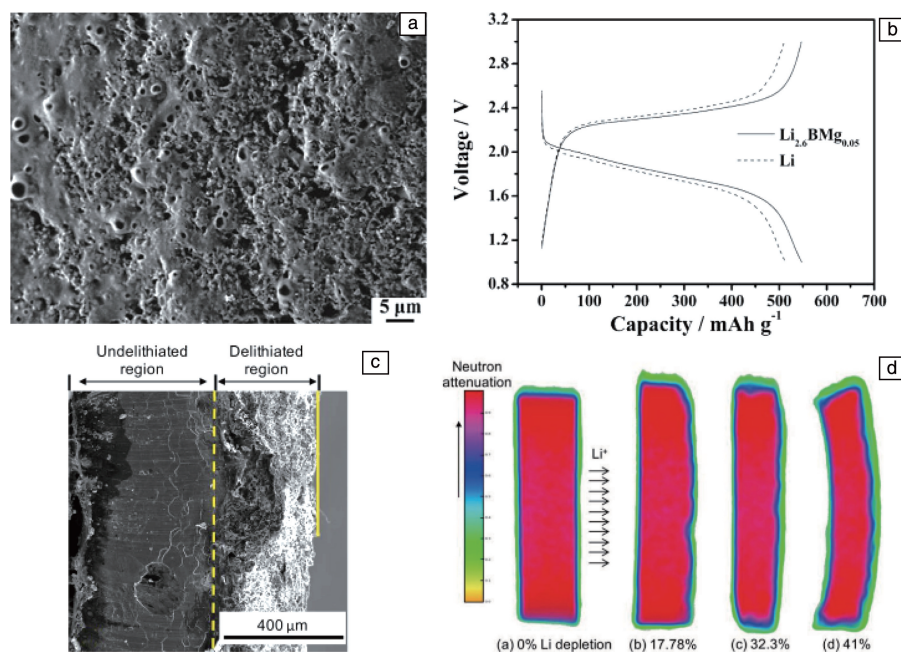


图 8 循环 70 次后的 $\text{Li}_{2.6}\text{BMg}_{0.05}$ 表面 SEM 照片(a), $\text{Li}_{2.6}\text{BMg}_{0.05}/\text{S}$ 与 Li/S 的充放电曲线对比(b)^[9]; Li 脱嵌与未脱嵌的 Li-Mg 合金形貌对比照片(c), 锂损耗不同水平下的中子衰减示意图(d)^[10]

Fig. 8 SEM image of surface morphology of $\text{Li}_{2.6}\text{BMg}_{0.05}$ after 70 cycles (a), charge-discharge curves of $\text{Li}_{2.6}\text{BMg}_{0.05}/\text{S}$ and Li/S (b)^[9]; SEM cross-sectional view of undelithiated and delithiated region (c), pseudo-color images of different Li depletion level for neutron attenuation (d)^[10]

Li-Mg 合金在工业上已有成熟应用, 主要作为轻质结构合金应用在航空航天领域。Li-Mg 合金主要以固溶体方式存在, 混合比例范围相当大。在 Li 脱出以后, Mg 作为骨架能维持材料结构稳定。类似 Li 与 B 合金化可得到高孔隙率合金的效果, Li-Mg 合金也可作为热电池的负极, 将 Mg 掺入 Li-B 合金体系, 使电池拥有优良的性能。用于二次电池时, Li-Mg 合金凭借高锂离子扩散系数和亲锂性, 可抑制锂枝晶的生长。由于其固溶度高, 因此寻找合适的 Li-Mg 元素比例非常重要, 而 Mg 作为高电化学活性的物质, 也需要注意 Mg 在电极体系中的溶解。此外, 考虑到 Mg 对 Li 的亲和对材料骨架的维持能力, 其作为掺杂元素添加到其它 Li 金属体系中也有一定的前景。

3.4 其他锂-金属合金

锂具有较小的原子半径和极高的化学活性, 能与众多金属形成合金材料, 除了以上列举的常见合金材料外, 还可形成 Li-Cu、Li-Sb、Li-Ge、Li-Zn 和 Li-Ti 等合金, 但由于原子半径差异过大或外层电子轨道结构匹配性差

等问题, 这些合金的制备较此前介绍的合金更有难度, 尤其是在获得结构稳定、组分均匀的合金电极上。

Ge 具有高电导率(Si 电导率的 100 倍)和优良的锂离子扩散系数(Si 离子扩散系数的 400 倍), 理论比容量为 $1600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 体积容量为 $7366 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$, 在所有负极材料中仅次于 Si(Si 体积容量为 $8334 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$)^[108]。然而, Ge 与 Li 的原子半径相差较大, 在脱出的过程中不可避免地有巨大的体积膨胀, 膨胀率可达到 272%, 严重阻碍了 Li-Ge 合金的实际应用。目前主要以特殊结构的单质 Ge 缓解体积膨胀。Chiang 等^[109]计算了不同配比的液态 Li-Si 和 Li-Ge 合金的结构和电子性质, 证明了将 Si 和 Ge 分别与 Li 混合, 其产物呈现出截然不同的局部键合特性。Sinho 等^[14]通过还原金属置换反应, 制取了介孔 Ge 颗粒, 该介孔颗粒容量达到 $1550 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 且在 0.5 C 下非常稳定(如图 9a)。

Cu 具有良好的导电能力和稳定性, 以 Li-Cu 合金作为锂电池的负极, 放电过程中锂溶解后得到的 Cu 框架可

以抑制锂离子枝晶的形成。中科院长春应用化学研究所明军团队^[110]制作了一种 Cu-Cu₂O 三维纳米棒阵列, Cu₂O 在锂化过程中会生成 Li₂O 覆盖在 Cu 上。当 Li⁺-溶剂分子-阴离子络合物从 Cu 上接受一个电子时,特别是当 Cu 电极的供电子能力较高时,很容易使溶剂分子或双三氟甲磺酰亚胺基(TFSI⁻)受诱导发生分解(即还原),而生成的 Li₂O 在 Cu 表面就能很好地防止这一现象发生,同时 Li₂O 的亲锂性也能减缓锂枝晶生成,延长电池寿命。以 Li-Cu 合金作为负极,不仅可以兼顾高的 Li 存储容量,也能依托 Cu 骨架实现高的结构稳定性^[111],这对提升锂电池的性能和稳定性等非常有帮助。Matsuno 等^[112]研究 Cu₂Sb 电化学嵌锂的反应动力学问题,指出其首次充放电存在较大的不可逆容量,在 0.7 V 左右出现平缓的电压平台,之后的循环则表现出良好的可逆性。因此可得出结论, Cu₂Sb 首次充放电和之后充放电的锂沉积机制不同,伴随明显的电化学极化,并绘出了 Li-Cu-Sb 的三元相图^[113]。Henriques 等^[114]通过 Knudsen 隙透质谱法(Knudsen effusion mass spectrometry, KEMS)研究了 Cu-Li-Sn 合金的固相、固液相和液相区域的热力学数据,计算了其在 350~660 °C 温度范围内各组分的热力学活度、混合焓和熵值,并用 XRD 获得了该材料相应的晶体学参数。

Zn 具有良好的锂亲和性,其合金可作为三维骨架引导金属锂均匀沉积,并抑制电极体积膨胀和锂枝晶的产生^[115, 116]。三维骨架构筑了负极离子通道,使锂可以更好地均匀沉积^[117]。Ye 等^[118]在泡沫 Cu 上沉积 Zn 后进行锂化,得到三维的 Li-Zn 合金和泡沫 Cu 的复合材料 Li-Zn 合金@泡沫 Cu,该复合材料作负极时,在 1 mA·cm⁻² 电流密度下循环 260 次,库伦效率为 97.8%,在 10 mA·cm⁻² 电流密度下,无明显枝晶产生,在对称电池中的寿命 2 倍于普通的锂沉积泡沫 Cu 电极。此外, Li-Zn 合金@泡沫 Cu 材料作负极与 LiFePO₄ 或硫正极匹配,获得的全电池具有非常优异的电化学性能。Li-Zn 合金在全固态电池中也有相当不错的表现,可明显改善锂负极和固态电解质之间的接触界面性能,改善锂负极与固体电解质间的界面润湿性,并引导金属锂的均匀、有序沉积^[119]。Alexander 等^[120]通过熔融方法制备 Li-Zn 合金,基于 Li_{6.28}Al_{0.24}La₃Zr₂O₁₂(LLZA)固态电解质组成对称电池, Li-Zn 合金和 LLZA 接触紧密且界面电阻较低,仅为 7.5 Ω·cm⁻²,其组成的电池在不同电流下均表现出良好的循环性能。军事科学院防化研究院张浩团队^[121]通过烧结法实现在 Cu-Zn 合金网上均匀包覆 ZnO 材料,依靠 Cu-Zn 合金的低层错能,实现由化学能驱动表层原子扩散,而表面的 ZnO 使该材料拥有更好的亲锂性,实现调控

锂沉积、抑制锂枝晶生成,在 2 mA·cm⁻² 电流密度下稳定循环 500 次以上。该方法的有效性和易操作性在 1 m² 的黄铜网和其他 Cu 合金(锡青铜)网上均得到了验证。

Sb 由于其独特的褶皱层状结构,对锂离子表现出较高的导电性和反应活性,形成 Li₃Sb 时,能提供 660 mAh·g⁻¹ 的理论容量。相比于 Si, Ge 和 Sn, Sb 在 Li 合金化/脱出时的体积膨胀较小,但也有 147%。类似于 Sn 基合金, Sb 基合金也可通过添加非活性物质抑制其体积膨胀。Hassoun 等^[122]在碳基体中将 Li 与 Sb 合金化,反应后合金的容量为 250 mAh·g⁻¹,充放电 100 次后仍保持稳定结构。研究人员针对 Li-Sb 合金的电子结构和相图也开展了系统的研究^[123], Zhuang 等^[124]采用 XPS 研究 Li-Sb 合金的形成及电子结构,价带结构表现出明显的非刚性能带特征,表明合金中 Li 与 Sb 间有很强的共价键倾向,并且 Li-Sb 电极的合金化反应存在相变滞后现象^[125]。Hou 等^[13]以 Zn 微球为模板,置换生成 Sb 后去除 Zn,可得到多孔空心 Sb 微球(如图 9b),该材料做电极的电池在 100 次循环后容量稳定在 660 mAh·g⁻¹。

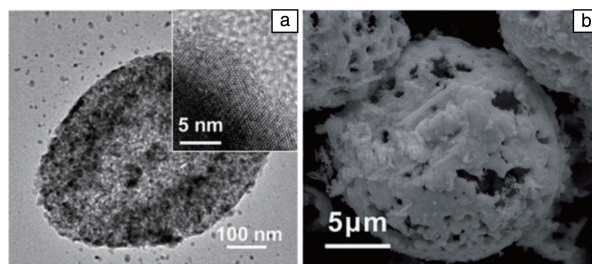


图 9 介孔 Ge 颗粒的 TEM 照片(a)^[14], 多孔空心 Sb 微球的 SEM 照片(b)^[13]

Fig. 9 TEM image of Ge mesopores particles (a)^[14], SEM image of Sb porous hollow microspheres (b)^[13]

对锂-金属类合金来说,一个重要的问题是锂合金化/脱出时巨大的体积膨胀,因此必须持续提升电极循环过程中的稳定性。与 Si 同族的 Ge, Sn 等在性质上有许多相似之处,比如比容量高、体积膨胀大、首次循环效率低等。此外,其与 Li 合金化的难易度有差别,根据混合焓计算, Li-Sn 最易合金化,之后是 Li-Ge 和 Li-Si^[109]。而容量则按照 Li-Si、Li-Ge、Li-Sn 排序,体积膨胀率排序也如此。Si 和 Sn 作为负极材料时常掺入碳等其他元素,而 Ge 在研究时常使用纯 Ge,通常通过改变 Ge 的微观结构来改善其电化学性能,目前研究的重点方向仍然聚焦在纯 Ge 负极。Cu 在合金电极中则主要起骨架和引导锂离子的作用, Li-Cu 合金在锂金属电池中的研究较多。Zn 在做合金骨架的同时,还能表现出良好的锂亲和性,引导控制锂沉积,同时改善界面性能。

4 结 语

目前,文献报道的锂合金负极材料种类较少,已被报道的典型锂合金材料及其所应用的电池体系和性能比较如表 1 所示,且绝大部分合金负极都存在着首次不可逆容量大、循环性能不理想等问题。造成锂合金负极首次不可逆容量大的原因主要是:电解液在电极表面分解形成固体电解质相界面(SEI)膜,特别是纳米合金的尺寸效应造成电极催化活性较高,易形成过厚 SEI 膜导致锂损失,选择合适的电解液可以减少这一部分损失。明军团队^[126]对电解液与合金电极的亲和性以及其在电池中的溶剂化作用进行了研究,重点阐述了电解液调控溶剂化结构对电池的重要性;合金化材料体积膨胀产生的机械应力使部分活性物质与集流体的电子紧密接触弱化,甚至活性物质从集流体上脱落,这部分的 Li 在脱锂反应中无法脱出,形成“死锂”,使电池内阻升高并加剧枝晶的生长。此外,锂合金负极不同原子间存在较大的尺寸差异,导致电极材料在 Li 脱出时产生剧烈的体积形变,使结构不稳定,由此诱发循环性能退化^[127, 128]。

针对上述问题,为了更好地将锂合金类负极材料推向实用化,可以考虑采用以下 4 类典型改性方法:

第一,多元锂合金的优化设计。向锂合金中加入半径合适的原子,以梯度半径排列的形式增加堆积密度,提高材料的微观空间利用率。该方法可有效改善电极在循环过程中的稳定性,减小电池的容量损失^[89, 103, 129]。比如 Lu 等^[130]以 Li-Cu-Ni 合金为基础结合核壳结构的纳米线设计获得电池负极材料,极好地提升了材料的循环

稳定性和倍率性能。此外,一些元素有助于构建稳定的骨架或者形成介于电子云重叠与共价键结合之间的紧密耦合(如 B 和 Mg)^[5],在合金化/脱出的时候保护材料结构不受破坏,引导 Li 有序沉积并提供空位。

第二,电解液的优化控制。电解液及其添加剂的调控对电池性能的影响尤其显著,特别是表界面性能。锂合金电极往往存在体积膨胀问题,因此稳定的、不易脱落的 SEI 就非常重要,向电解液中添加 SEI 稳定剂对电极性能的改善非常明显^[82],找到和电极体系匹配的电解液也可大幅改善合金化/脱出时的表界面性能。而针对锂合金化学性质活泼、易燃的特性,可向电解液中添加阻燃剂或者使用凝胶态或固态电解质等提升电池的安全性^[81, 131]。而锂合金电极因为亲锂性好、沉积电位低以及润湿性好等优势,在全固态电池中有着比金属锂更好的应用效果^[119, 120, 132]。

第三,锂合金表面的稳定化处理。电极表面对电池体系的重要性不言而喻。而锂合金电极的体积效应显著,因此可考虑在锂合金表面涂覆一层刚性或弹性的材料,避免电极/电解液或电极/电极的直接接触^[15, 20, 133]。同时,还可通过涂覆支持离子选择性快速通过的高分子膜来改善电极的浸润性,以提高电池电化学性能。

第四,复合材料的构建。复合材料能为锂合金在电化学循环中提供稳定存在的骨架^[134],也能带来一些其他的结构设计,比如核壳结构以及蛋黄壳结构等^[135],这些结构能引导 Li 沉积在势垒较低的空位,为电极膨胀提供缓冲空间,同时也可抑制锂枝晶的形成、增加离子迁移通道等。在 Si 和 Sn 的使用中,与碳复合的材料已非常常见。

表 1 各合金电极材料性能汇总
Table 1 Properties of various alloy electrodes

Alloys	Composition	Battery system	Security	Coulombic efficiency/%	Specific capacity / (mAh · g ⁻¹)	Cycling stability/times
Li-B	Li+Li ₇ B ₆ , Li ₅ B	Thermal battery, Li-ion battery, Li-S battery	Stable	>85% usually	600~800	>100
Li-Si	Li ₁₅ Si ₄ , Li ₂₂ Si ₅	Li-ion battery	Relatively stable	<80% usually	1000~2000	<100 usually
Li-Sn	Li ₂₂ Sn ₅ , Li ₈ Sn ₃	Li-ion battery	Relatively stable	<80% usually	800	<100 usually
Li-Al	Li ₉ Al ₄ , LiAl	Li-ion battery, Li-S battery, Mg battery	Stable	>80%	800	<100
Li-Mg	Solid solution	Li-ion battery, Li-S battery, Thermal battery	Relatively stable	>80%	800~1000	<100 usually

综上所述,锂合金负极材料具有高比容量、低成本等优点,通过纳米结构设计和制备均匀组分材料缓解合金电极材料的体积效应和锂枝晶生长,将会是下一代锂离子

电池电极材料最具潜力的研发思路之一。在未来的应用研究中,尚有一些问题需要克服:① 调控锂合金负极表面 SEI 的形成以提高其库伦效率;② 研究高效的锂合金负极

材料工业化制备工艺以加速其商业化进程。锂合金负极材料有望为下一代高比能固态锂离子电池以及锂-氧气、锂-硫、锂-二氧化碳、锂-氟化硫等新电池体系提供稳定的负极材料,对未来的新能源产业有着重要的意义。

参考文献 References

- [1] GOODENOUGH J B, PARK K S. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2013, 135(4): 1167-1176.
- [2] 雷永泉. 新能源材料[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000.
LEI Y Q. *New Energy Materials* [M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2000.
- [3] MAROM R, AMALRAJ S F, LEIFER N, *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21(27): 9938-9954.
- [4] LIANG C, GAO M X, PAN H G, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 575: 246-256.
- [5] WU C, HUANG H F, LU W Y, *et al.* *Advanced Science (Weinh)* [J], 2020, 7(6): 1902643.
- [6] XU X J, QU X H, LUO Y H. *Rare Metal Materials and Engineering* [J], 2016, 45(12): 3074-3079.
- [7] ZHANG X, WANG W, WANG A, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(30): 11660-11665.
- [8] YOON S, LEE J, KIM S O, *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2008, 53(5): 2501-2506.
- [9] LIU S S, YANG J, YIN L C, *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2011, 56(24): 8900-8905.
- [10] ZHANG Y, CHANDRAN K S R, JAGANNATHAN M, *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2017, 164(2): A28-A38.
- [11] GIEL H, HENRIQUES D, MARKUS T. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2017, 164(4): A907-A911.
- [12] FAN X L, SHAO J, XIAO X Z, *et al.* *Nano Energy*[J], 2014, 9: 196-203.
- [13] HOU H, JING M, YANG Y, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2015, 3(6): 2971-2977.
- [14] CHOI S, KIM J, CHOI N S, *et al.* *ACS Nano*[J], 2015, 9(2): 2203-2212.
- [15] WANG C, HAN Y, LI S, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2018, 10(15): 12750-12758.
- [16] TANG W, YIN X S, KANG S J, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2018, 30(34): e1801745.
- [17] FAN F F, HUANG S, YANG H, *et al.* *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*[J], 2013, 21(7): 074002.
- [18] WANG Z G, GU M, ZHOU Y, *et al.* *Nano Letters*[J], 2013, 13(9): 4511-4516.
- [19] DENG H, QIU F, LI X, *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2017, 78: 11-15.
- [20] ZHANG T, YANG J, ZHU J, *et al.* *Chemical Communications*[J], 2018, 54(9): 1069-1072.
- [21] PARK H W, SONG J H, CHOI H, *et al.* *Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2014, 53(8S3): 08NK02.
- [22] LIN M C, UAN J Y. *Electrochemistry*[J], 2009(8): 604-607.
- [23] HUANG Y M, LIU C, WEI F Y, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2020, 8(36): 18715-18720.
- [24] ZHONG H, SANG L, DING F, *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2018, 277: 268-275.
- [25] KIM H, LEE J T, LEE D C, *et al.* *Electrochemistry Communications* [J], 2013, 36: 38-41.
- [26] HUGGINS R A. *Journal of Power Sources*[J], 1999, 81: 13-19.
- [27] SUN Y K, MYUNG S T, KIM M H, *et al.* *Electrochemical and Solid State Letters*[J], 2006, 9(3): A171-A174.
- [28] 谭志玮, 谢欣, 任斌, 等. *电源技术*[J], 2013, 37(6): 987-989.
TAN Z W, XIE X, REN B, *et al.* *Chinese Journal of Power Sources* [J], 2013, 37(6): 987-989.
- [29] 王润博, 许晓鸥, 李志林, 等. *应用化工*[J], 2015, 44(5): 947-950.
WANG R B, XU X O, LI Z L, *et al.* *Applied Chemical Industry*[J], 2015, 44(5): 947-950.
- [30] 刘超, 刘志坚, 黄海锋, 等. *电源技术*[J], 2014, 38(4): 717-720.
LIU C, LIU Z J, HUANG H F, *et al.* *Chinese Journal of Power Sources*[J], 2014, 38(4): 717-720.
- [31] 袁光明, 高文秀, 李成, 等. *中国有色金属学报*[J], 2015, 25(01): 119-124.
YUAN G M, GAO W X, LI C, *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*[J], 2015, 25(01): 119-124.
- [32] 种晋, 马越军, 郝津臣, 等. *电源技术*[J], 2007, 31(3): 220-224.
CHONG J, MA Y J, HAO J C, *et al.* *Chinese Journal of Power Sources*[J], 2007, 31(3): 220-224.
- [33] 黄海锋, 刘志坚, 杨晓亮, 等. *材料研究学报*[J], 2010, 24(2): 187-190.
HAUNG H F, LIU Z J, YANG X L, *et al.* *Chinese Journal of Materials Research*[J], 2010, 24(2): 187-190.
- [34] LIU Z, QU X, HUANG B, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2000, 311: 256-264.
- [35] LIU Z J. *Science in China Series E*[J], 2003, 46(4): 391-400.
- [36] DEVRIES L E, JACKSON L D, JAMES S D. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1979, 126(6): 993-996.
- [37] LIU Z, DUAN W, LI Z, *et al.* *Journal of Railway Science and Engineering*[J], 1999, 9(3): 530-534.
- [38] DALLEK S. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1979, 126(5): 866-870.
- [39] HARCAC T, BUKOVEC P, BUKOVEC N. *Thermochimica Acta*[J], 1988, 133: 305-310.
- [40] 刘志坚, 李志友, 曲选辉, 等. *材料科学与工程*[J], 2002, 20(2): 263-267.
LIU Z J, LI Z Y, QU X H, *et al.* *Materials Science & Engineering* [J], 2002, 20(2): 263-267.
- [41] SANCHEZ P, BELIN C, CREPY G, *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 1992, 27: 240-246.
- [42] HUANG H, WU C, LIU Z, *et al.* *Frontiers in Chemistry*[J], 2020, 8: 781.

- [43] 魏俊华, 谭思平, 戴长松, 等. 电池[J], 2017, 47(1): 4-7.
WEN J H, TAN S P, DAI C S, *et al.* Battery Bimonthly[J], 2017, 47(1): 4-7.
- [44] 张浩, 王力军, 罗远辉, 等. 稀有金属[J], 2008, 32(2): 140-143.
ZHANG H, WANG L J, LUO Y H, *et al.* Chinese Journal of Rare Metals[J], 2008, 32(2): 140-143.
- [45] DING X, LU X, FU Z, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2013, 87: 230-235.
- [46] LIU Q, ZHOU S, TANG C, *et al.* Energies[J], 2018, 11(10): 2512.
- [47] DONG W, ZHAO Y, WANG X, *et al.* Advanced Materials[J], 2018, 30(35): e1801409.
- [48] HUANG H F, GUI Y N, SUN F, *et al.* Rare Metals[J], 2021, 40(12): 3494-3500.
- [49] DUAN B, WANG W, ZHAO H, *et al.* ECS Electrochemistry Letters[J], 2013, 2(6): A47-A51.
- [50] LIANG S M, DRÛE M, KOZLOV A, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 698: 743-753.
- [51] VALENCIA-JAIME I, SARMIENTO-PÉREZ R, BOTTI S, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2016, 655: 147-154.
- [52] DRÛE M, LIANG S M, SEYRING M, *et al.* International Journal of Materials Research[J], 2017, 108(11): 933-941.
- [53] LIANG S M, TAUBERT F, KOZLOV A, *et al.* Intermetallics[J], 2017, 81: 32-46.
- [54] CHEVRIER V L, ZWANZIGER J W, DAHN J R. Journal of Alloys and Compounds[J], 2010, 496(1/2): 25-36.
- [55] LI K, XIE H, LIU J, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics[J], 2013, 15(40): 17658-17663.
- [56] ONAT B, CUBUK E D, MALONE B D, *et al.* Physical Review B[J], 2018, 97(9): 094106.
- [57] XIA J, CARTER E A. Journal of Power Sources[J], 2014, 254: 62-72.
- [58] CUI Z, GAO F, CUI Z, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2012, 207: 150-159.
- [59] 宋晓艳, 贺将韬, 周媛媛, 等. 北京工业大学学报[J], 2014, 40(9): 1432-1435.
SONG X Y, HE J T, ZHOU Y Y, *et al.* Journal of Beijing University of Technology[J], 2014, 40(9): 1432-1435.
- [60] DOI K, HINO S, MIYAOKA H, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2011, 196(1): 504-507.
- [61] KIM H, CHOU C Y, EKERDT J G, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C[J], 2011, 115(5): 2514-2521.
- [62] WANG G, SHI J, WU M, *et al.* Solid State Communications[J], 2016, 247: 47-52.
- [63] 杨军, 吕荣冠, 王久林, 等. 一种锂离子电池用锂硅合金薄膜电极的制备: CN101667638B[P]. 2009-09-04.
YANG J, LV R G, WANG J L, *et al.* A Method to Prepare Lithium Silicon Alloy Film Electrode for Lithium Ion Battery: CN101667638B[P]. 2009-09-04.
- [64] KWON J Y, RYU J H, OH S M. Electrochimica Acta[J], 2010, 55(27): 8051-8055.
- [65] SHENOY V B, JOHARI P, QI Y. Journal of Power Sources[J], 2010, 195(19): 6825-6830.
- [66] MAO O, DUNLAP R A, DAHN J R. Journal of the Electrochemical Society[J], 1999, 146(2): 405-413.
- [67] IKEDA K, TERADA S, MANDAI T, *et al.* Electrochemistry[J], 2015, 83(10): 914-917.
- [68] 王娜, 林鸿鹏, 方新荣, 等. 电池工业[J], 2017, 21(3): 33-37.
WANG N, LIN H P, FANG X R, *et al.* Chinese Battery Industry[J], 2017, 21(3): 33-37.
- [69] MAYO M, MORRIS A J. Chemistry of Materials[J], 2017, 29(14): 5787-5795.
- [70] SEN R, JOHARI P. ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2017, 9(46): 40197-40206.
- [71] SHI J J, WANG Z G, FU Y Q. Journal of Materials Science[J], 2015, 51(6): 3271-3276.
- [72] ZHANG D W, ZHANG S Q, JIN Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2006, 415(1/2): 229-233.
- [73] HIRAI K, ICHITSUBO T, UDA T, *et al.* Acta Materialia[J], 2008, 56(7): 1539-1545.
- [74] STOURNARA M E, GUDURU P R, SHENOY V B. Journal of Power Sources[J], 2012, 208: 165-169.
- [75] ZHANG P P, MA Z S, WANG Y, *et al.* RSC Advances[J], 2015, 5(45): 36022-36029.
- [76] ZHANG P, MA Z, JIANG W, *et al.* AIP Advances[J], 2016, 6(1): 015107.
- [77] 侯贤华, 胡社军, 李伟善, 等. 物理学报[J], 2008, 57(4): 2374-2378.
HOU X H, HU S J, LI W S, *et al.* Acta Physica Sinica[J], 2008, 57(4): 2374-2378.
- [78] 李世恒. 预锂化锡基负极材料的制备与性能研究[D]. 南京: 南京大学, 2019.
LI S H. Preparation and Properties of Prelithiation of Tin-based Anode Materials[D]. Nanjing: Nanjing University, 2019.
- [79] EHINON K K D, NAILLE S, DEDRYVÈRE R, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2008(20): 5388-5398.
- [80] TAVASSOL H, CASON M W, NUZZO R G, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2015, 5(1): 1400317.
- [81] ELIA G A, HASSOUN J. Solid State Ionics[J], 2016, 287: 22-27.
- [82] ELIA G A, BERNHARD R, HASSOUN J. RSC Advances[J], 2015, 5(27): 21360-21365.
- [83] FÜRTAUER S, EFFENBERGER H S, FLANDORFER H. Journal of Solid State Chemistry[J], 2014, 220: 198-205.
- [84] FÜRTAUER S, EFFENBERGER H S, FLANDORFER H. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials[J], 2016, 231(2): 198-205.
- [85] WANG X, WEN Z, LIU Y, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2009, 54(20): 4662-4667.
- [86] TRÓCOLI R, FRANGER S, MORALES J, *et al.* Journal of Electroanalytical Chemistry[J], 2014, 732: 53-60.
- [87] CHUMAK I, HINTERSTEIN M, EHRENBERG H. Progress in Solid State Chemistry[J], 2014, 42(4): 149-156.

- [88] MORALES J, TRÓCOLI R, FRANGER S, *et al.* *Electrochimica Acta* [J], 2010, 55(9): 3075–3082.
- [89] LIU Y F, YAN P, MA R J, *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2015, 283: 54–60.
- [90] 燕平, 刘永锋, 马瑞军, 等. *材料科学与工程学报* [J], 2015, 33(5): 635–340.
- YAN P, LIU Y F, MA R J, *et al.* *Journal of Materials Science and Engineering* [J], 2015, 33(5): 635–340.
- [91] DING F, LIU Y, HU X. *Electrochemical and Solid-State Letters* [J], 2006, 9(2): A72–A75.
- [92] NOHMA T, YOSHIMURA S, NISHIO K, *et al.* *Journal of Power Source* [J], 1996, 58: 205–207.
- [93] CHUMAK I, DMYTRIV G, PAVLYUK V, *et al.* *Journal of Materials Research* [J], 2011, 25(8): 1492–1499.
- [94] ZHOU Y N, WANG X J, LEE H S, *et al.* *Journal of Applied Electrochemistry* [J], 2010, 41(3): 271–275.
- [95] LIN M C, TSAI C Y, UAN J Y. *Corrosion Science* [J], 2009, 51(10): 2463–2472.
- [96] WANG N, WANG R, FENG Y, *et al.* *Corrosion Science* [J], 2016, 112: 13–24.
- [97] MA Y B, LI N, LI D, *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2011, 196(4): 2346–2350.
- [98] SHI Z, LIU M L, NAIK D, *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2001, 92: 70–80.
- [99] GOLE J L, SHI Z, LIU M. *Philosophical Magazine B* [J], 2009, 81(2): 119–131.
- [100] LIU Y F, MA R J, HE Y P, *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2014, 24(25): 3944–3952.
- [101] NIU Y Q, WU Z, DU J L. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 2013, 160(9): A1375–A1379.
- [102] NIU Y Q, WU Z, DU J L, *et al.* *Electrochimica Acta* [J], 2014, 115: 607–611.
- [103] NIU Y Q, WU Z, DU J L, *et al.* *Solid State Ionics* [J], 2014, 255: 80–83.
- [104] NIU Y Q, WU Z, DU J L, *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2014, 245: 537–542.
- [105] WANG Z J, NIU Y Q, DU J L, *et al.* *Advanced Materials Research* [J], 2011, 287–290: 1553–1558.
- [106] MORALES J, TRÓCOLI R, SANTOS-PEN A J. *Electrochemical and Solid-State Letters* [J], 2009, 12(7): A145–A149.
- [107] JAGANNATHAN M, CHANDRAN K S R. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 2013, 160(10): A1922–A1926.
- [108] MORACHEVSKII A G. *Russian Journal of Applied Chemistry* [J], 2017, 89(10): 1561–1572.
- [109] CHIANG H H, KUO C L. *The Journal of Chemical Physics* [J], 2017, 146(6): 064502.
- [110] LI Q, CAO Z, LIU G, *et al.* *Journal of Physical Chemistry Letters* [J], 2021, 12(20): 4857–4866.
- [111] 燕波, 崔莹, 安茂忠, 等. *材料化学前沿* [J], 2014, 02(02): 5–12.
- YAN B, CUI Y, AN M Z, *et al.* *Advances in Material Chemistry* [J], 2014, 02(02): 5–12.
- [112] MATSUNO S, NOJI M, NAKAYAMA M, *et al.* *Journal of the Electrochemical Society* [J], 2008, 155(2): A151–A157.
- [113] MATSUNO S, NOJI M, KASHIWAGI T, *et al.* *Journal of Physical Chemistry C* [J], 2007, 111: 7548–7553.
- [114] HENRIQUES D, MOTALOV V, BENCZE L, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2016, 687: 306–311.
- [115] OUYANG Y, CUI C, GUO Y, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2020, 12(23): 25818–25825.
- [116] ZHANG N, YU S H, ABRUÑA H D. *Nano Research* [J], 2019, 13(1): 45–51.
- [117] YAO Z, JIA W, WANG Z, *et al.* *Journal of Energy Chemistry* [J], 2020, 51: 285–292.
- [118] YE Y, LIU Y, WU J, *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2020, 472: 228520.
- [119] LIU M, WANG C, CHENG Z, *et al.* *ACS Materials Letters* [J], 2020, 2(7): 665–670.
- [120] ALEXANDER G V, SREEJITH O V, INDU M S, *et al.* *ACS Applied Energy Materials* [J], 2020, 3(9): 9010–9017.
- [121] HUANG S, ZHANG W, MING H, *et al.* *Nano Letters* [J], 2019, 19(3): 1832–1837.
- [122] HASSOUN J, PANERO S, SCROSATI B. *Fuel Cells* [J], 2009, 9(3): 277–283.
- [123] ZHANG F, LIU S, WANG J, *et al.* *Calphad* [J], 2017, 57: 28–36.
- [124] ZHUANG G V, MUN B S, ROSS P N, *et al.* *The Journal of Chemical Physics* [J], 2009, 131(8): 084502.
- [125] CHANG D, HUO H, JOHNSTON K E, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2015, 3(37): 18928–18943.
- [126] ZHOU L, CAO Z, WAHYUDI W, *et al.* *ACS Energy Letters* [J], 2020, 5(3): 766–776.
- [127] CHOU C Y, KIM H, HWANG G S. *The Journal of Physical Chemistry C* [J], 2011, 115(40): 20018–20026.
- [128] JI L, LIN Z, ALCOUTLABI M, *et al.* *Energy & Environmental Science* [J], 2011, 4(8): 2682–2699.
- [129] TAMIRAT A G, HOU M, LIU Y, *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2018, 384: 10–17.
- [130] LU L L, ZHANG Y, PAN Z, *et al.* *Energy Storage Materials* [J], 2017, 9: 31–38.
- [131] HASSOUN J, LEE D J, SUN Y K, *et al.* *Solid State Ionics* [J], 2011, 202(1): 36–39.
- [132] KRAUSKOPF T, MOGWITZ B, ROSENBAACH C, *et al.* *Advanced Energy Materials* [J], 2019, 9(44): 1902568.
- [133] HUNG N T, BAE J, KIM J H, *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2018, 429: 210–217.
- [134] LIU Z, ZEIN E A S, GHAAZVINI M S, *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics* [J], 2013, 15(27): 11362–11367.
- [135] LIU J, YU L, WU C, *et al.* *Nano Letters* [J], 2017, 17(3): 2034–2042.