

金属磷化物钠离子电池负极材料研究进展

王海花 金倩倩 舒珂维

Research progress on metal phosphides anode materials for sodium ion batteries

WANG Haihua, JIN Qianqian, SHU Kewei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220120.009>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

尿素改性对钠离子电池负极材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 电化学性能的影响

Effect on the electrochemical performance of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ modified by $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ as anode materials for rechargeable Na-ion batteries

复合材料学报. 2017, 34(6): 1293–1299 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161101.001>

疏松多孔 CoFe_2O_4 -还原石墨烯电极复合材料的制备与性能

Preparation and properties of loose porous CoFe_2O_4 -reduced graphene electrode composites

复合材料学报. 2019, 36(3): 646–653 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180726.003>

基于金属-有机骨架的锂离子电池硅负极的研究进展

Progress of silicon-based anode for lithium-ion batteries with metal-organic frameworks

复合材料学报. 2021, 38(1): 45–54 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200921.005>

竹基碳纤维/ MoS_2 锂离子电池负极材料

Bamboo-based carbon fibers/ MoS_2 composite as an anode material for lithium ion batteries

复合材料学报. 2021, 38(11): 3578–3585 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210129.003>

Ti基MXene及其复合材料在金属离子电池中的进展

Research progress of Ti-based MXene and its composites in metal-ion batteries

复合材料学报. 2020, 37(12): 2984–3003 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200717.001>

静电纺PMMA/EVOH- SO_3Li 锂离子电池隔膜复合材料的制备及性能

Preparation and properties of PMMA/EVOH- SO_3Li Li-ion battery separator composite by electrospinning

复合材料学报. 2018, 35(3): 477–484 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170608.004>

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220120.009

金属磷化物钠离子电池负极材料研究进展

王海花*, 金倩倩, 舒珂维

(陕西科技大学 化学与化工学院, 西安 710021)



分享本文

摘要: 钠离子电池 (SIBs) 因其成本低、安全性高等优势引起了愈加广泛的关注与研究。在已报道的 SIBs 负极材料中, 磷由于理论容量极高被认为是最具应用前景的负极材料之一。然而磷的电导率低, 且在充放电过程中会发生体积膨胀, 极大地影响了其倍率性能和循环稳定性。将磷与锗、锡、铜等金属结合形成金属磷化物可有效提高其导电性, 并显著改善磷基负极材料的倍率性能和循环性能。本文主要综述了金属磷化物及其与碳纳米管、石墨烯等复合材料作为 SIBs 负极的最新研究进展, 总结了目前金属磷化物 SIBs 负极材料存在的问题, 比如实际容量偏低、储钠机制研究不够深入等; 提出了相应的解决方法和手段, 例如复合材料设计和构筑、表面修饰、尺寸形貌调控和先进原位表征手段等; 并对金属磷化物 SIBs 负极材料的发展前景进行了展望。

关键词: 钠离子电池; 金属磷化物; 负极材料; 复合材料; 电化学性能

中图分类号: O646 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)06-2586-13

Research progress on metal phosphides anode materials for sodium ion batteries

WANG Haihua*, JIN Qianqian, SHU Kewei

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Sodium ion batteries (SIBs) have attracted more and more attention because of their low cost and high safety. Due to the extremely high theoretical capacity, phosphorus-based material has been considered as one of the most promising anode materials for SIBs. However, phosphorus has shortcomings such as low conductivity and large volume expansion during sodiation-desodiation cycles, which significantly deteriorate its rate performance and cycle stability. Constructing metal phosphides by combining P with germanium, tin, copper or other metals can not only enhance their conductivity, but also significantly improve the reversibility and cycle performance of phosphorus-based anode materials. In this review, recent progress on metal phosphides and their composites with carbon nanotubes and graphene for SIBs anode materials were summarized. Furthermore, the current issues of metal phosphides anodes for SIBs were discussed, such as low practical capacity, poor cycle performance and so on. Meanwhile, various approaches and techniques to address these issues were proposed, including design and construction of composite materials, surface modification, regulation of size and morphology, advanced *in-situ* characterizations, etc. Finally, future perspectives of metal phosphides anode materials for SIBs were also presented.

Keywords: sodium-ion batteries; metal phosphides; anode materials; composite; electrochemical performance

作为新一代高性能储能装置, 锂离子电池 (Lithium ion batteries, LIBs) 已在便携式电子产品和电动汽车等领域中得到了广泛的应用^[1-4], 给人们的生活带来了极大的便利。然而, 科技的高速发展对 LIBs 也提出了更高的要求, 即更高的功率/

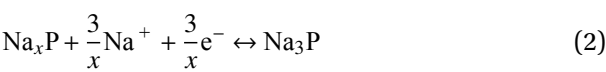
能量密度、更长的使用寿命和更快的充电速度等。另一方面, 由于地壳中锂资源相对比较匮乏 (约 0.0065%), LIBs 成本居高不下, 难以满足大规模储能的需求。相比于锂, 钠在地壳中的含量要高 3~4 个数量级 (2.74%), 开发成本低, 且钠与锂为

收稿日期: 2021-11-22; 修回日期: 2021-12-24; 录用日期: 2022-01-11; 网络首发时间: 2022-01-20 20:43:17
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220120.009>
基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (21978164; 22078189); 陕西省创新团队项目 (2018TD-015); 陕西省杰出青年基金项目 (2021JC-46)
通信作者: 王海花, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为高性能及功能复合材料等 E-mail: whh@sust.edu.cn
引用格式: 王海花, 金倩倩, 舒珂维. 金属磷化物钠离子电池负极材料研究进展 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(6): 2586-2598.
WANG Haihua, JIN Qianqian, SHU Kewei. Research progress on metal phosphides anode materials for sodium ion batteries[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(6): 2586-2598(in Chinese).

同主族元素，具有相似的嵌入机制。因此，钠离子电池 (Sodium ion batteries, SIBs) 在全世界范围内引起了越来越多的关注与研究^[5-8]，有成为大规模电化学储能设备的巨大潜力。

除此之外，钠离子电池亦具有以下优点：(1) 与 Li⁺不同，Na⁺不与铝形成合金，因此 SIBs 的负极可采用铝箔作为集流体，使成本进一步降低；(2) SIBs 在高充电速率下出现枝晶和爆炸的可能性比 LIBs 要低，可避免出现类似锂金属二次电池中因枝晶生长导致效率降低、甚至刺破隔膜的情况；(3) SIBs 亦具有优良的环境友好性、功率特性、宽温度范围适应性等优势。然而，Na⁺半径 (0.102 nm) 比 Li⁺半径 (0.076 nm) 要大，这使很多 LIBs 的电极材料并不适合储钠，导致 SIBs 的能量密度远低于 LIBs，缺乏合适的储钠材料极大地限制了 SIBs 的发展。因此，开发低成本、高容量、长寿命的电极材料对实现 SIBs 的规模化应用至关重要。

2013 年 Kim 等^[18] 和 Qian 等^[19] 首先报道了具有优异电化学性能的磷的储钠行为，人们对磷基复合材料的研究越来越多^[20]。研究发现磷通过合金化反应与 Na⁺形成 Na₃P，可以获得 2 596 mA·h·g⁻¹ 的理论容量，显著超过了目前的其他任何 SIBs 负极材料。关于磷的储钠机制，研究者普遍认为，磷和钠首先反应生成中间产物 Na_xP，然后基于三电子转移反应得到 Na₃P，即 P + Na ↔ Na_xP ↔ Na₃P，具体反应过程见下式：

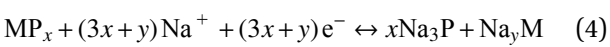
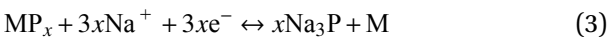


目前已报道的 SIBs 负极材料，基于储钠的反应机制，可分为三种，分别是嵌入型、合金型和转化型。嵌入型负极材料在钠嵌入/脱出过程中体积变化小，因此循环稳定性较好，其中，最具代表性的是石墨^[9-10]、硬碳^[11-12] 等碳质材料^[13-15]。虽然碳质材料来源丰富，制备简单，但它们的理论容量有限且效率低，这限制了 SIBs 性能的进一步提高。合金型负极材料主要包含一些单质材料，如磷、硅、锡、锑等^[16-17]。虽然这些单质应用于钠离子电池时理论容量较大，但在钠嵌入/脱出过程中易发生较大的体积变化，从而导致活性物质迅速粉化甚至从集流体上脱落，最终致使循环性能较差。转化型负极材料主要是金属氧化物、金属硫化物、金属硒化物和金属磷化物。这些材料一般理论比容量较大，但导电性较差，初始库伦

效率 (Initial coulombic efficiency, ICE) 较低，且在充放电过程中易发生体积膨胀。

此外，磷储量丰富 (地壳中含量为 0.118%)，较低的氧化还原电位 (0.4 V vs. Na⁺/Na) 使其充放电过程中形成钠枝晶引起安全隐患的风险进一步降低^[21-22]。然而，磷的电导率低，离子扩散动力学差，在储钠过程中体积膨胀较大，导致材料倍率性能与循环稳定性均较差，从而限制了磷基负极材料进一步的商业应用。大量的研究表明，将磷与锑、锡、铜等金属结合形成金属磷化物可在一定程度上改善磷基负极材料的可逆性和导电性。这是由于在脱钠过程中部分金属磷化物可以转化为纯金属元素，从而防止体积膨胀引起的材料粉末化，并同时提高电极的导电性^[23-24]。与金属氧 (硫) 化物 (>1.5 V vs. Na⁺/Na) 相比，金属磷化物的充放电电位 (0.1~0.9 V vs. Na⁺/Na) 较低，因此，金属磷化物作为负极的 SIBs 的能量密度相对较高，有利于金属磷化物在 SIBs 中的应用。在目前已经报道的金属磷化物中，GeP_x 理论容量较高，SnP_x、CuP_x 和 NiP_x 及其复合材料研究最广泛且较成熟，因此，本文主要介绍了 GeP_x、SnP_x、CuP_x、NiP_x 等金属磷化物复合材料的储钠机制及其电化学性能。

金属磷化物的储钠机制主要有两种，分别是转化型和转化-合金型。转化型以 CuP_x、FeP_x 和 NiP_x 等金属磷化物为主，这些金属磷化物一般通过转化反应来进行 Na⁺ 的嵌入或脱出。转化-合金型主要包括 GeP_x、SnP_x 和 ZnP_x 等金属磷化物，这些金属磷化物在钠离子嵌入/脱出过程中，除了转化反应，亦会发生合金化反应。具体反应如下：



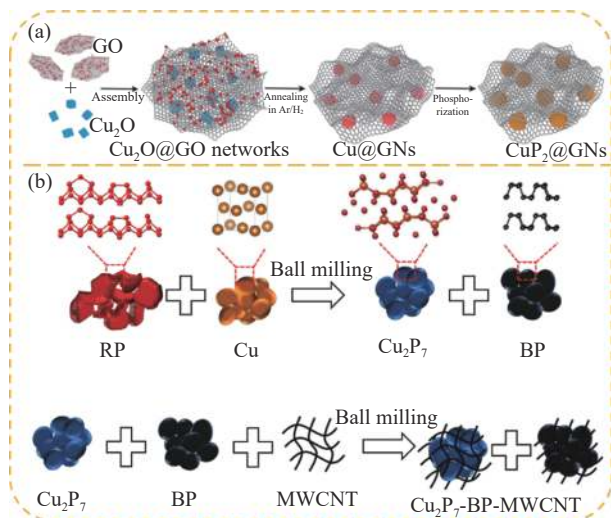
转化型金属磷化物中，以 CuP₂ 为例，钠离子嵌入后，会和 CuP₂ 反应生成 Na₃P 和 Cu；当钠离子脱出时，Na₃P 和 Cu 反应生成 CuP₂；并依次进行循环反应。转化-合金型金属磷化物中，以 GeP₃ 为例，钠离子嵌入后，会和 GeP₃ 反应生成 Na₃P 和 Na_yGe，当钠离子脱出时，Na₃P 和 Na_yGe 又会重新生成 GeP₃，并依次进行循环反应，脱钠再储钠后回到原相。

1 转化型金属磷化物

1.1 磷化铜 CuP_x

Cu 和 P 反应可以形成 Cu₃P、CuP₂ 和 Cu₂P₇ 三种磷化物，其中，Cu₃P 由于具有良好的空气稳

定性, 常被用于钠离子电池 (SIBs) 负极材料。Brehm 等^[25] 采用球磨法制备了 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{C}$, 并研究了其在不同类型电解质中的电化学性能。当电解质为二乙二醇二甲醚时, $\text{Cu}_3\text{P}/\text{C}$ 在 120 次循环后容量为 $120 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此外, CuP_2 和 Cu_2P_7 作为 SIBs 的负极材料亦得到了广泛的研究^[26]。Zhang 等^[27] 系统地比较了多种过渡金属磷化物, 包括 FeP_2 、 NiP_2 、 CuP_2 和 CoP_3 的电化学行为, 发现 CuP_2 在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时具有较高的可逆容量 ($416 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) 和初始库伦效率 (74%), 远高于其他三种磷化物, 这一结果可归因于 CuP_2 独特的层状晶体结构。基于这一发现, 通过将 CuP_2 纳米粒子封装到三维石墨烯网络中, 进一步优化了 CuP_2 电极, 从而提高了 CuP_2 电极的电化学性能 (图 1(a))。 CuP_2 @石墨烯 (GNs) 复合电极在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的可逆容量为 $738 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 初始库伦效率为 83%, 而且可以在 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 处提供高达 $508 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量。此外, 该电极还具有良好的循环稳定性 (50 次循环后无容量衰减)。



RP—Red phosphorus

图 1 CuP_2 @石墨烯 (GNs) 合成过程示意图^[27](a) 和 Cu_2P_7 -黑磷 (BP)(CuP_5) 和 CuP_5 /多壁碳纳米管 (MWCNTs) 合成过程示意图^[28](b)
Fig. 1 Schematic of synthesis process of CuP_2 @graphene (GNs)^[27] (a) and Cu_2P_7 -balck phosphorus (BP) (CuP_5) and CuP_5 /multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs)^[28] (b)

Li 等^[28] 首次采用简单的球磨方法, 以 Cu_2P_7 、黑磷 (BP) 和多壁碳纳米管 (MWCNTs) 为原料, 制备了 Cu_2P_7 -BP-MWCNT(CuP_5 /MWCNTs) 三元复合材料 (图 1(b))。该三元复合材料用作 SIBs 负极时具有较高的电化学性能: 初始库伦效率 (ICE) 可达 84%, 循环 200 次仍保持 $1170 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆

容量, 在 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下容量亦可达到 $580 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。其优异的性能可归因于 Cu_2P_7 和 BP 的二维层状结构与一维 MWCNTs 的复合策略, 前者为 Na^+ 提供了快速的传输通道, 后者则提供了快速的电子转移, 并缓解了循环过程中的体积变化。此外, 不同阶段之间的协同效应也使得性能得以显著提高。更重要的是, 一维和二维优势结合的策略也可以推广到 K/Zn/Mg/Al 离子电池中, 在储能领域激发更多的研究兴趣。

针对 CuP_x 循环性能差的问题, 研究者将其与三维石墨烯或者一维 MWCNTs 和二维 BP 等材料结合, 有效地改善了 CuP_x 的循环性能, 同时为其他高性能复合材料的合成提供了一种新思路。

1.2 磷化镍 NiP_x

用于 SIBs 负极的 NiP_x 主要有 NiP_3 、 Ni_2P 、 Ni_5P_4 和 Ni_{12}P_5 四种, 其中, NiP_3 由于磷含量较高而具有较高的理论容量, 而 Ni_2P 、 Ni_5P_4 和 Ni_{12}P_5 由于其中 Ni—Ni 键的比例较高而具有较强的金属特性, 从而具有相对稳定的循环性能。为抑制 NiP_x 的团聚, 同时使其获得更高的性能, 研究者主要提出了两种策略: (1) 将其与碳材料复合; (2) 制备具有多孔结构的复合材料。

Fullenwarth 等^[29] 证实了 NiP_3 是一种很好的 SIBs 负极材料, 可在 15 次循环后保持 $900 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比容量。此外, 研究者通过原位 XRD 研究了 NiP_3 负极的电化学机制。如图 2(a) 所示, NiP_3 在放电过程中直接转化成 Na_3P , 在充电时又恢复成 NiP_3 。而且 NiP_3 表现出相对较低的氧化还原电位 0.2 V (vs. Na^+/Na), 这有助于防止安全隐患的发生, 更有利于提高 SIBs 的能量密度。Zhang 等^[30] 采用阳离子表面活性剂 (CTAB) 辅助水热合成的方法, 制备了 Ni_2P @酸处理的碳纳米管 (ACNT)(CTAB) 复合负极材料 (图 2(b))。柔性碳纳米管可减少循环过程中体积变化引起的机械应力, 从而保持电极结构的完整性; 碳纳米管的多孔结构有利于电子/离子传输; CTAB 辅助水热反应的方法有助于抑制 Ni_2P 的团聚, 而且 CTAB 的引入可促进 Ni_2P 和 ACNT 的均相分布, 从而形成高度均匀的复合微观结构。因此, Ni_2P @ACNT 电极无论是用于超级电容器还是 LIBs/SIBs, 均显示出良好的性能。当其用作 SIBs 负极时, 在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时可获得 $150.1 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量, 在 $4 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时仍可达到 $104.8 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高容量。图 2(c) 为 Ni_2P @ACNT 电极储钠机制示意图。

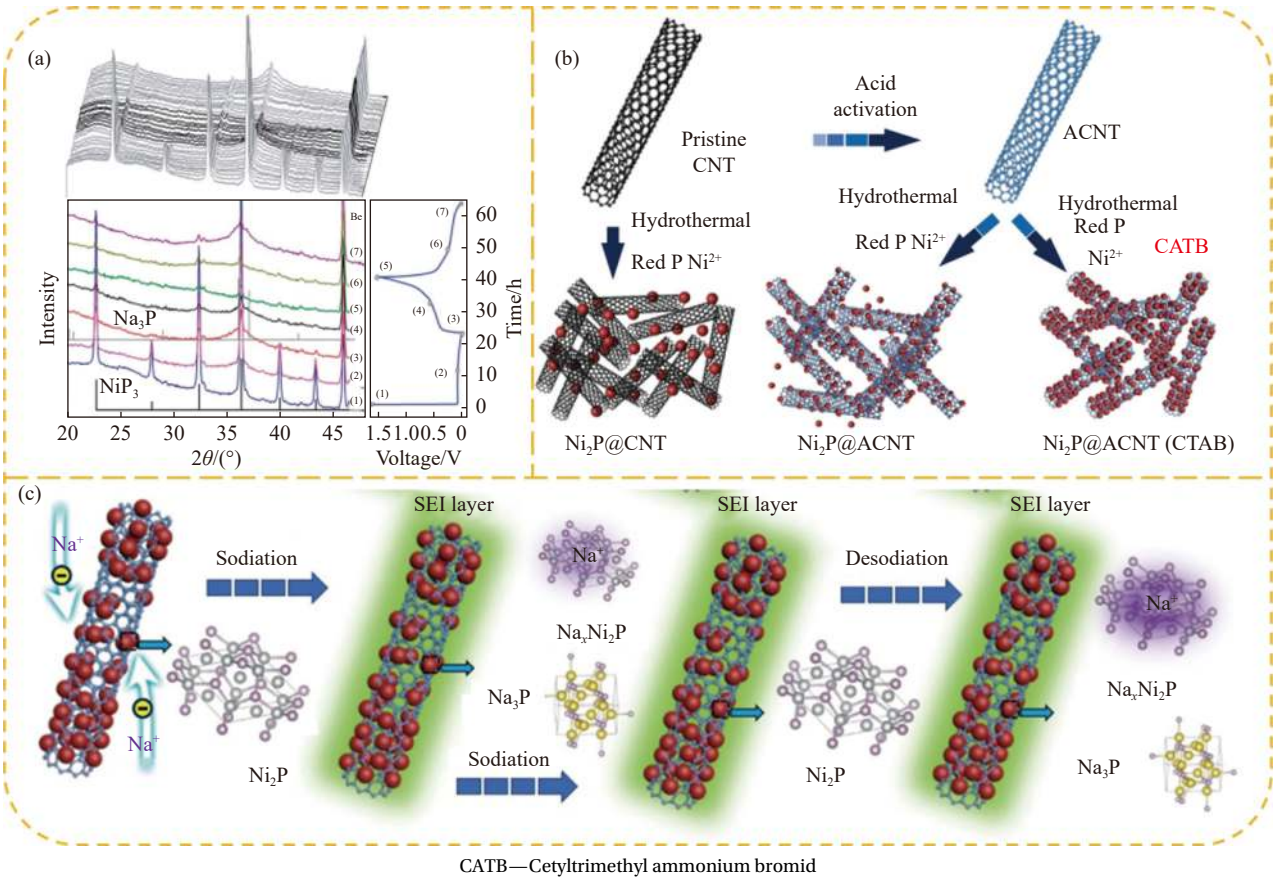


图 2 (a) NiP_3/Na 电池在 0.0–2.5 V 的电压范围内以 C/3 的倍率第一次放电时的不同阶段的原位 XRD 图谱^[29]; (b) $\text{Ni}_2\text{P}@ \text{CNT}$ 、 $\text{Ni}_2\text{P}@$ 酸处理的碳纳米管 (ACNT) 和 $\text{Ni}_2\text{P}@ \text{ACNT}(\text{CTAB})$ 合成过程示意图; (c) $\text{Ni}_2\text{P}@ \text{ACNT}(\text{CTAB})$ 储钠机制示意图^[30]

Fig. 2 (a) XRD patterns collected at various stages of the first discharge of a NiP_3/Na cell cycled between 0.0 and 2.5 V at a C/3 rate^[29]; (b) Schematic illustration of the synthesis process of $\text{Ni}_2\text{P}@ \text{CNT}$, $\text{Ni}_2\text{P}@$ acid treated carbon nanotubes (ACNT) and $\text{Ni}_2\text{P}@ \text{ACNT}(\text{CTAB})$; (c) Sodiation schematics of $\text{Ni}_2\text{P}@ \text{ACNT}(\text{CTAB})$ ^[30]

Zhang 等^[31] 通过水热法合成了一种新型的具有高比表面积和典型介孔结构的多孔纳米片组装花状 $\text{Ni}_5\text{P}_4(\text{PNAF-NP})$ 复合材料 (图 3(a)、图 3(b)), 并将其用作 SIBs 的负极材料。由于其独特的结构, PANF-NP 电极在 $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 处具有超高的初始放电容量 ($748.03 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), 即使经过 300 次循环后, 容量亦高达 $456.34 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均库仑效率为 99.19%, 呈现出良好的循环稳定性。此外, PNAF-NP 复合电极在 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 仍可获得 $432.23 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高容量, 具有优异的倍率性能。Guo 等^[32] 通过一种简单回流的方法, 合成了新型空心结构的 $\text{Ni}_{12}\text{P}_5@\text{C}/\text{GNs}$ 复合材料 (图 3(c))。空心结构和碳壳可高效抑制体积膨胀, 缩短离子传输距离; GNs 可有效地防止 Ni_{12}P_5 团聚并提高电子电导率。因此, 这种空心 $\text{Ni}_{12}\text{P}_5@\text{C}/\text{GNs}$ 复合材料具有优异的电化学性能, 当其用作 SIBs 负极时, 在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 可逆容量为 $234.9 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$; 当电流密度为

$2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 可逆容量可达到 $105.6 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

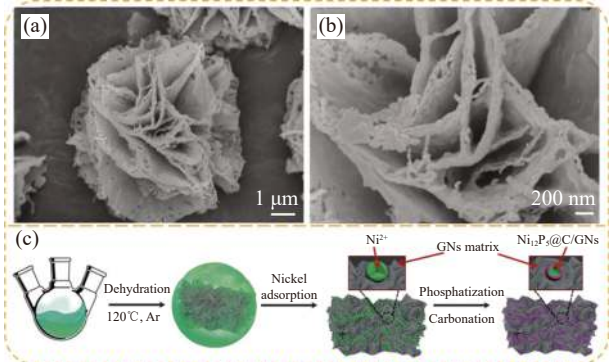


图 3 多孔纳米片组装花状 $\text{Ni}_5\text{P}_4(\text{PNAF-NP})$ 颗粒的 SEM 图像^[31]((a)、(b))、 $\text{Ni}_{12}\text{P}_5@\text{C}/\text{GNs}$ 复合材料合成过程示意图^[32](c)

Fig. 3 SEM images of Porous nanosheets assemble flower-like $\text{Ni}_5\text{P}_4(\text{PNAF-NP})$ particle^[31]((a), (b)), schematic illustration of the synthesis process of $\text{Ni}_{12}\text{P}_5@\text{C}/\text{GNs}$ ^[32](c)

1.3 磷化铁 FeP_x

FeP_x 中用于 SIBs 负极材料的有 FeP 和 FeP_4 两

种。 FeP_4 是一种新兴的SIBs负极材料,因此研究较少。对于 FeP 而言,一般通过与碳材料结合来提高其循环性能。Shi等^[33]用静电纺丝法首次研制了一种用于柔性SIBs的无粘结剂的 FeP@N 、 P 掺杂的碳纳米纤维(NPC)膜。 FeP@NPC 薄膜不仅具有良好的导电性和机械柔韧性,还表现出较高的循环稳定性。Zhang等^[34]采用球磨法合成了 FeP_2 和 FeP_4 ,并对其在SIBs中的应用进行了研究。结果表明, FeP_2 在SIBs中没有明显的电化学活性,然而, FeP_4 电极在电流密度为 $0.089\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的情况下具有 $1\,137\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高初始容量和84.0%的初始库仑效率,30次循环后,容量可保持在 $1\,000\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此外, FeP_4 电极具有良好的倍率性能,在 $3.578\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时容量约为 $920\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。虽然目前尚未完全了解 FeP_4 的储钠机制,但不可否认的是, FeP_4 是一种新的具有高功率密度和高能量密度的SIBs负极材料。

2 转化-合金型金属磷化物

2.1 磷化锗 GeP_x

和大多数金属磷化物一样,磷化锗也存在循环性能低的问题,研究者通过将其与BP或者GNs等碳材料复合以改善其循环稳定性,同时提高容量。此外,因磷化锗具有层状结构,通过将其剥离制备二维磷化物以提高其实际容量与循环性能亦是磷化锗改性的途径之一。

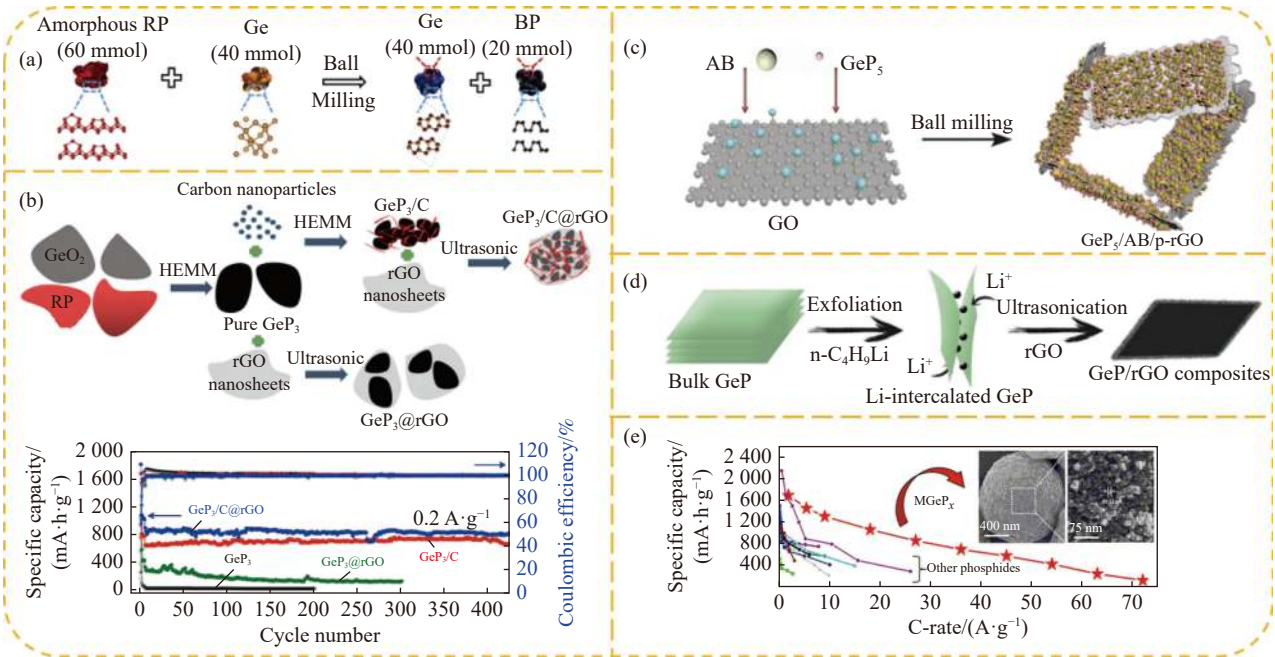
Li等^[35]利用球磨法将层状 GeP 和BP混合,合成了二元 Ge_2P_3 复合材料(图4(a))。当其作为SIBs负极时,初始库仑效率为88%,且100次循环后容量仍保持在 $890\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。其优异性能可以归因于每个相的固有特性和复合策略。 Ge_2P_3 的层状结构提高了储钠能力且有利于 Na^+ 的快速传输。同时,层状 GeP 和黑磷之间的异质界面增加了 Na^+ 存储位点的数量,并提高了钠离子和电子的传输能力。

GeP_3 和 GeP_5 的磷含量高于 GeP ,理论容量也较高,因此 GeP_3 和 GeP_5 作为SIBs负极材料得到了更广泛的关注与研究^[36,39-40]。例如,Wang等^[36]通过高能球磨法合成了 GeP_3 和 GeP_3/C ,然后在 GeP_3 和 GeP_3/C 表面进行石墨烯包裹改性,制备了 $\text{GeP}_3@$ 还原氧化石墨烯(rGO)和 $\text{GeP}_3/\text{C}@$ rGO(图4(b))。同时,利用循环伏安曲线及非原位X射线衍射技术进一步分析了 GeP_3 的储钠机制,结果表明, GeP_3 不仅发生了转化反应,同时亦发生

了合金化反应,即钠离子嵌入 GeP_3 中,与其形成了 Na_3P 和 NaGe 。当 GeP_3 完全放电至 0.01 V 时, GeP_3 的峰并未完全消失,这说明在钠化过程结束后仍有部分 GeP_3 未反应,这是由 GeP_3 电极的反应动力学迟缓及导电性低所导致的。而且,这些未反应的 GeP_3 发生了极大的体积膨胀,甚至造成电极材料粉碎,严重影响了 GeP_3 的循环稳定性。 GeP_3 与碳基质及rGO复合得到的 $\text{GeP}_3/\text{C}@$ rGO样品具有较高的电导率($5.89\times 10^{-1}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)和最大的比表面积($167.85\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$);且 $\text{GeP}_3/\text{C}@$ rGO在 $0.05\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下具有 $1\,084\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高可逆容量,在 $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下经过400次循环后,亦具有 $823\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高可逆容量,即使在高电流密度 $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下,容量仍高达 $435.4\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,均优于 GeP_3 、 GeP_3/C 和 $\text{GeP}_3@$ rGO样品。此现象可归因于石墨烯层和碳基质材料之间的协同效应,这种协同效应为钠离子提供了更多的存储位点以提高容量;并改善其结构稳定性,防止由于电解质侵蚀和体积膨胀导致的磷损失;同时还加速电子和离子扩散以提高倍率性能。

由于 GeP_3 剥离能较低^[37],Deng等基于密度泛函理论计算,研究了层状 GeP_3 衍生的二维 GeP_3 在非LIBs(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+})中的理论电化学性质,包括离子嵌入机制、扩散行为和理论容量。结果表明,单层 GeP_3 应用于SIBs和钙离子电池都显示出 $1\,295.42\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高理论容量。与其他离子相比, Na^+ 具有较低的扩散势垒,这可以提供较高的离子迁移率和良好的倍率性能;而且在钠嵌入过程中, GeP_3 的结构保持完整,未显示出任何键断裂^[38]。这些结论为进一步开发和利用二维 GeP_3 作为非LIBs,特别是SIBs的负极材料奠定了基础。

GeP_5 是目前已知 GeP_x 中磷元素含量最高的磷化物。与元素P相比, GeP_5 容量与其相当,但具有更高的初始库仑效率、更高的热稳定性和电导率($1\times 10^6\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)^[39]。Ning等^[40]采用球磨法将 GeP_5 和乙炔黑(AB)纳米粒子均匀分散在氧化石墨烯层上,形成双碳导电网络结构,制备了一种 GeP_5/AB /部分还原氧化石墨烯($\text{GeP}_5/\text{AB}/\text{p-rGO}$)复合材料(图4(c))。双碳网络结构不仅提供了更多的电子传输途径,而且缓冲了电极材料在充放电过程中的体积变化。与只有AB或GO改性的 GeP_5 复合材料相比, $\text{GeP}_5/\text{AB}/\text{p-rGO}$ 复合材料具



HEMM—High-energy mechanical ball milling; p-rGO—Partially reduced graphene oxide
图4 GeP₃ 复合材料合成过程示意图^[35](a); GeP₃、GeP₃/C和GeP₃/C@rGO合成路线示意图(GeP₃/C和GeP₃/C@rGO中的线表示碳基体)及循环性能和相应的库伦效率^[36](b); GeP₅/乙炔黑(AB)/部分还原氧化石墨烯(p-rGO)复合材料合成过程示意图^[40](c); FL-GP/rGO合成过程示意图^[41](d); 多孔磷化锗(MGeP_x)的SEM图像及其与其他磷化物在不同电流密度下的比容量比较^[42](e)

Fig. 4 Illustrated preparation process of the GeP₃ composite^[35] (a); Schematic illustration of the synthesis routes for bare GeP₃, GeP₃@reduced graphene oxide (rGO), GeP₃/C, and GeP₃/C@rGO (Lines in GeP₃/C and GeP₃/C@rGO represent the carbon matrix) and their long-term cyclability and corresponding coulombic efficiency^[36] (b); Schematic illustration of the synthesis process for the GeP₅/acetylene black (AB)/partially reduced graphene oxide (p-rGO) composite^[40] (c); Synthesis process for FL-GP/rGO^[41] (d); SEM images for porous germanium phosphide (MGeP_x) and comparison of the specific capacities at various current densities for MGeP_x with other phosphides^[42] (e)

有优异的储钠性能。在电流密度分别为0.1和5 A·g⁻¹的情况下，可逆容量分别为597.5和175 mA·h·g⁻¹。此外，在0.5 A·g⁻¹的电流密度下，GeP₅/AB/p-rGO在50次循环后容量衰减较小，可逆容量为400 mA·h·g⁻¹。

大量研究表明，二维GeP_x可解决体相中存在的体积膨胀等问题且有助于其性能提升^[41]。Yang等^[41]采用丁基锂插层增加层间距，通过超声剥离制备了少层GeP(FL-GP)，并将FL-GP与rGO复合，制备了FL-GP/rGO复合材料(图4(d))。其中，具有二维结构的FL-GP可缩短离子传输途径，抑制钠化过程中的体积变化，rGO则可提高整个电极材料的电导率，从而显著提高材料的电化学性能。FL-GP/rGO复合电极在电流密度为0.1 A·g⁻¹时，70次循环后具有504.2 mA·h·g⁻¹的高可逆容量；在电流密度为1 A·g⁻¹时，250次循环后仍可保持230 mA·h·g⁻¹的可逆容量，具有良好的循环稳定性；而且该电极在高电流密度2 A·g⁻¹下，亦可获得250 mA·h·g⁻¹的容量，具有显著改善的倍率性能。此外，将GeP_x纳米化亦有利于其电化学性能的提升。

例如，Tseng等^[42]在2018年首次通过简单的溶剂热法制备了直径为0.5~1.5 μm的多孔磷化锗(MGeP_x)微球，并将其用于SIBs。MGeP_x在0.24 A·g⁻¹的条件下，100个循环后，具有高比容量为704 mA·h·g⁻¹，在1.2 A·g⁻¹时经过200次循环，容量仍保持在278 mA·h·g⁻¹，即使在12 A·g⁻¹时仍可以获得117 mA·h·g⁻¹的容量。MGeP_x材料的高容量、优异的循环稳定性和高倍率性能可归因于其特殊的中空结构，其不仅可以有效地缓解体积变化，而且还可以通过多孔结构缩短离子扩散距离(图4(e))。

2.2 磷化锡SnP_x

由于Sn的高电导率和P的高容量，SnP_x被认为是SIBs中很有前途的磷化物基负极材料之一^[43-44]。但在钠离子嵌入/脱出过程中，SnP_x不仅会发生较大的体积变化，而且还会发生团聚，导致性能较差。因此，通常将其与GNs等碳材料复合或者通过调控其纳米尺寸来改善其电化学性能。

Sn₄P₃的理论容量高达1 132 mA·h·g⁻¹，因此在SnP_x中研究最广泛^[45]。2017年，Xu等^[46]通过

简单的球磨法合成了 $\text{SnP}_3\text{-GNs(SPG)}$ ，并在其基础上进一步合成了 $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-P(Sn:P=1:3)@GNs(SPPG)}$ 纳米复合材料 (图 5(a))。如图 5(b) 所示，该复合材料具有超稳定的循环性能 (在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时 1 000 次循环后，容量 $>550\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) 和优异的倍率性能 ($0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时容量 $>815\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ，在 $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时容量 $\approx 585\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ， $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时容量 $\approx 315\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)。SPPG 复合材料的超高循环稳定性主要源于以下几个因素：GNs 的引入可有效抑制钠离子嵌入时的大体积变化，从而促使电极材料在充放电过程中保持结构完整性；Sn 和 Na_3P 的协同效应可提高循环稳定性；活性材料与 GNs 之间的强相互作用 (例如 P-O-C 键的形成) 在循环过程中促进了 GNs 与活性材料之间的电子传输；在第一个循环中形成的致密的以 NaF 为主的 SEI 膜可保护活性物质免于粉化 (图 5(c))。

Sn_4P_3 除了和 GNs 复合，还可和硬碳^[47]、碳纳米管^[48] 等复合来提高其电化学性能。

除了 Sn_4P_3 之外，SnP 和 SnP_3 亦可作为 SIBs 的负极材料^[49-50]。例如，Liu 等^[49] 设计并合成了 SnP 纳米晶 (SnP NCs)，并且进一步测试了 SnP

NCs 作为 SIBs 负极材料的循环稳定性。在电流密度为 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时 SnP NCs 表现出约 $600\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量，并且具有稳定的循环性能。其优异的循环性能与晶体畴的小尺寸、SnP NCs 的特殊组成有关。此外，Fan 等用球磨法合成了 SnP_3/C ，并研究了 SnP_3/C 负极在 SIBs 中的应用。 SnP_3/C 在 $0.15\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的容量高达 $810\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ，且在 150 次循环后没有明显的容量衰减；在 $2.56\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高电流密度下， SnP_3/C 的容量亦能保持在 $400\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。 SnP_3/C 显著的电化学性能主要是由于 Sn 和 P 之间的强键合相互作用而产生的高度可逆的转化反应有效抑制了 Sn 和 P 的粉碎和团聚，从而使 SnP_3/C 复合材料的结构实现自我修复，提高了循环稳定性 (图 6)^[50]。

由表 1 可知， SnP_x 的理论比容量随 Sn/P 比例的减小而增大，这是由于 P 的理论比容量 ($2\,596\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) 比 Sn($847\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) 高， SnP_x 中 P 含量越高，理论比容量则越高。 SnP_x 基负极材料的实际容量和理论容量相差较大，且与 Sn/P 比例没有太大关系。同时， SnP_x 基负极材料的导电性

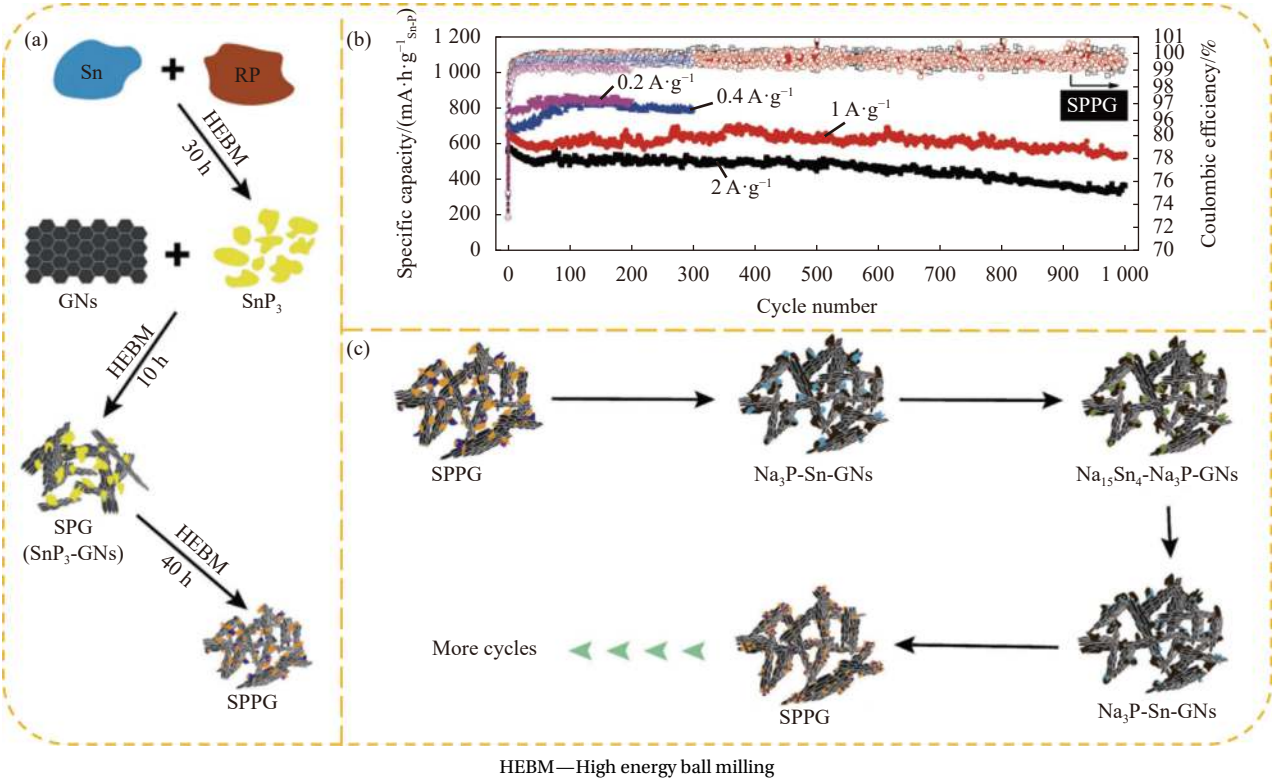


图 5 (a) $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-P(Sn:P=1:3)@GNs(SPPG)}$ 的机械化学合成过程原理图; (b) 不同的电流密度下, SPPG 的循环性能和相应的库伦效率; (c) SPPG 中的钠嵌入/脱出机制示意图^[46]

Fig. 5 (a) Schematic of the mechanochemical synthesis process of $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-P(Sn:P=1:3)@GNs(SPPG)}$; (b) Long-term cyclability and corresponding coulombic efficiencies of SPPG at different current rates; (c) Schematic illustration on the de-/sodiation mechanism in SPPG^[46]

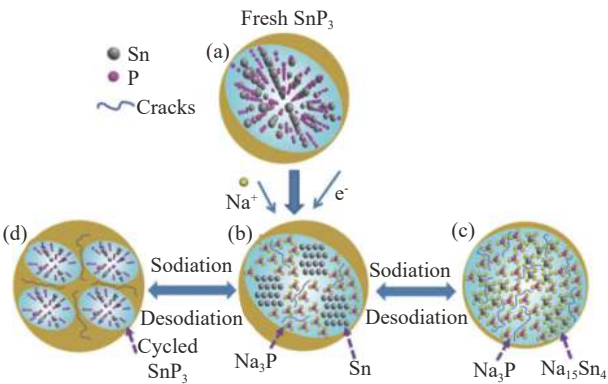


图6 SnP₃/C复合材料的钠化和脱钠过程示意图(外层表示碳)^[50]
Fig. 6 Schematic illustration for the sodiation and desodiation of SnP₃/C composite (Outer layer denotes carbon)^[50]

普遍较低，初始库伦效率亦较低，且与 Sn/P 比例无关。

2.3 磷化锌 ZnP_x

除了 GeP_x 和 SnP_x，ZnP_x 亦属于转化-合金型

金属磷化物，目前 ZnP_x 用于钠离子电池负极材料的主要包含 ZnP₂ 和 Zn₃P₂ 两种^[51-52]。与碳材料结合以获得更高性能的策略同样适用于 ZnP₂ 和 Zn₃P₂。例如，Nam 等^[52] 采用简单的固态热处理工艺合成了两种二元锌磷化物 (ZnP₂ 和 Zn₃P₂)，并对其储钠特性进行了研究。结果表明 ZnP₂ 的储钠性能优于 Zn₃P₂(图 7(a)、图 7(b))。因此研究者进一步制备了 Super P 改性 ZnP₂ 基复合材料 (ZnP₂-C)；并采用原位 XRD、XANES 和 EXAFS 等多种原位分析技术，研究了 ZnP₂-C 的电化学反应机制。ZnP₂-C 复合材料中的 ZnP₂ 在储钠/脱钠过程中表现出一步转化/重组机制 (图 7(c))。由于 ZnP₂ 特殊的反应机制，ZnP₂-C 表现出较高的电化学性能，在 130 次循环后具有 883 mA·h·g⁻¹ 的高可逆容量，且无容量衰减。此外，ZnP₂-C 还具有优异的倍率性能 (0.9 A·g⁻¹ 时为 500 mA·h·g⁻¹，2.7 A·g⁻¹ 时为 350 mA·h·g⁻¹)。

表 1 SnP_x 的性能比较

Table 1 Comparison of properties of SnP_x

Sample	Sn/P	Theoretical specific capacity/(mA·h·g ⁻¹)	Composite	ICE/%	Cycling stability/(mA·h·g ⁻¹ /cycles/A·g ⁻¹)	Ref.
Sn ₄ P ₃	1.33	1 132	SPPG	75.1	>550/1 000/1	[46]
			Sn ₄ P ₃ @HC	69.5	430/100/0.1	[47]
			Sn ₄ P ₃ @CNF	31.0	297.6/1 750/1	[48]
SnP	1	1 209	SnP NCs	>60	600/200/0.1	[49]
SnP ₃	0.33	1 616	SnP ₃ /C	71.2	810/150/0.15	[50]

Notes: ICE—Initial coulombic efficiency; HC—Hard carbon; CNF—Carbon nanofibers; NCs—Nanocrystallines.

3 金属磷化物负极材料电化学性能对比

表 2 总结了金属磷化物负极材料的电化学性能。可以看出，转化型金属磷化物 CuP_x、NiP_x 和 FeP_x 中，CuP₂@GNS、CuP₅/MWCNTs、PNAF-NP 和 FeP₄ 的 ICE 较高，普遍在 80% 以上；Ni₂P@ACNT(CTAB)、Ni₁₂P₅@C/GNs 和 FeP@NPC 的 ICE 则较低，均低于 50%。转化型金属磷化物的 ICE 整体较低，有的甚至仅有 35.2%。这可能是由于固体电解质界面膜的形成需要消耗一定量的钠离子，甚至有些复合材料的表面官能团和缺陷也能捕获大量的钠离子^[53]，从而在循环过程中造成较大的初始容量损失。但在多次循环以后库伦效率一般都会接近 100%，使其具有良好的循环稳定性。比如，CuP₅/MWCNTs 电极经过 200 次循环后容量仍高达 1 170 mA·h·g⁻¹，FeP@NPC 在 0.1 A·g⁻¹ 的电流密度下，即使经过 1 000 次循环后仍可以获得 391 mA·h·g⁻¹ 的容量。如果电极材料在多次

充放电过程中的库伦效率没有接近 100%，说明钠离子嵌入/脱出过程并不完全可逆，从而导致一定的容量损失，因此容量衰减就较快，循环性能较差。充放电过程中的库伦效率越低，容量损失就越大，循环稳定性就越差。如 ICE 过低，损失的钠离子过多，后续循环的容量也不会太高，比如，Ni₁₂P₅@C/GNs 电极的 ICE 只有 45.5%，在 0.1 A·g⁻¹ 的电流密度下循环 500 次后容量只能达到 164.8 mA·h·g⁻¹；而 Ni₂P@ACNT(CTAB) 的 ICE 更低，仅有 35.2%，在 0.1 A·g⁻¹ 的电流密度下，循环 100 次后容量也仅有 150.1 mA·h·g⁻¹。

同时，转化型金属磷化物 CuP_x、NiP_x 和 FeP_x 的充电电位差别也较大。Ni₁₂P₅@C/GNs 复合材料的充电电位相对较高，为 0.8 V；FeP@NPC 的充电电位适中，为 0.5 V；NiP₃ 和 PNAF-NP 的充电电位相对较低，为 0.2 V。相对较低的充电电位，比如 NiP₃ 和 PNAF-NP，可以避免高充电速率时金

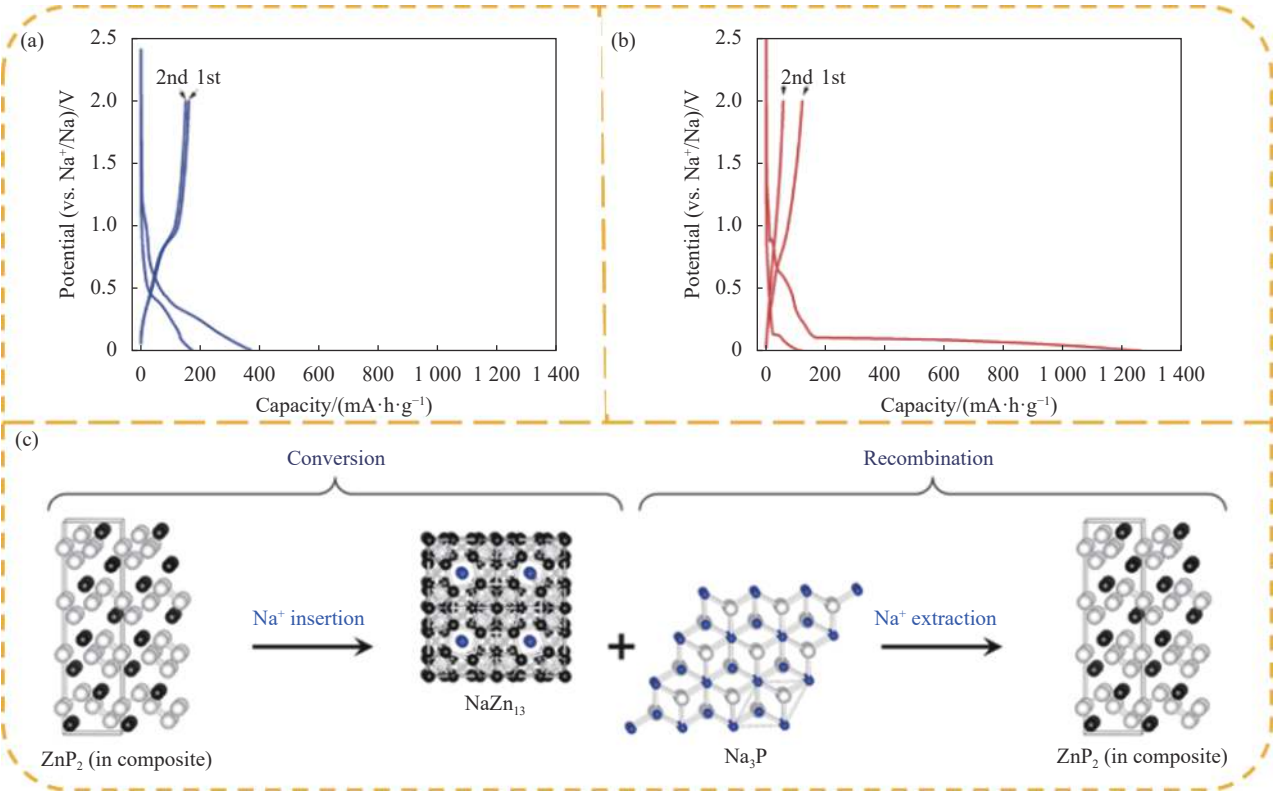


图 7 Zn_3P_2 (a) 和 ZnP_2 (b) 的充放电曲线 (电流密度: $0.05\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$);
(c) $\text{ZnP}_2\text{-C}$ 在钠嵌入/脱出过程中的结晶相变反应机制示意图^[51]

Fig. 7 Discharge-charge curves of Zn_3P_2 (a) and ZnP_2 (b) (Current density: $0.05\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$); (c) Crystallographic phase-change reaction mechanism of $\text{ZnP}_2\text{-C}$ during sodiation/desodiation^[51]

表 2 金属磷化物负极材料电化学性能

Table 2 Electrochemical performance of metal phosphides for SIBs

Sample	Voltage range/V	ICE/%	Charging potential/V	Cycling Stability/ ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)/cycles/($\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$)	Rate performance/ ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)/($\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ref.
$\text{Cu}_3\text{P/C}$	0.01-2.5	50	0.4	120/120/0.0366	130/0.363	[25]
$\text{CuP}_2\text{@GNs}$	—	83	0.5-0.9	640/50/0.5	508/5	[27]
$\text{CuP}_5\text{/MWCNTs}$	—	84	0.4	1 170/200/-	580/5	[28]
NiP_3	0.0-2.5	—	0.2	900/15/0.1C	—	[29]
$\text{Ni}_2\text{P@ACNT(CTAB)}$	0.01-3	35.2	0.6	150.1/100/0.1	104.8/4	[30]
PNAF-NP	0.01-3	88.49	0.2	456.34/300/0.2	432.23/5	[31]
$\text{Ni}_{12}\text{P}_5\text{@C/GNs}$	0.1-3	45.5	0.8	164.8/500/0.1	105.6/2	[32]
FeP@NPC	0.01-3	49	0.5	391/1 000/0.1	250.2/5	[33]
FeP_4	0.05-2.0	84.0	0.6	1 000/30/0.089	~920/3.578	[34]
Ge_2P_3	—	88	0.6	890/100/-	275/5	[35]
$\text{GeP}_3\text{/C@rGO}$	0.01-2.5	57.8	0.7	823/400/0.2	435.4/5	[36]
Monolayer GeP_3	—	—	—	1 295.42(theoretical)	—	[38]
$\text{GeP}_5\text{/AB/p-rGO}$	0.01-2.8	~60	0.5	400/50/0.5	175/5	[40]
FL-GP/rGO	0.01-2.5	57	0.5	504.2/70/0.1 230/250/1	250/2	[41]
MGeP_x	0.01-2	65.28	0.4	704/100/0.24 278/200/1.2	117/12	[42]
SPPG	0.005-2	75.1	0.5	>550/1 000/1	315/10	[46]
SnP NCs	0.005-1.5	>60	0.46	600/200/0.1	396/2.5	[49]
$\text{SnP}_3\text{/C}$	0-2.0	71.2	0.5	810/150/0.15	400/2.56	[50]
$\text{ZnP}_2\text{-C}$	0-2.0	65.8	0.6	883/130/0.05	350/2.7	[51]

Notes: PNAF-NP—Porous nanosheets assemble flower-like Ni_5P_4 ; NPC—N, P-codoped carbon nanofiber; FL-GP—Few-layer GeP.

属钠沉积产生枝晶,防止安全隐患的发生,同时有利于金属磷化物及其复合材料与正极材料结合组成全电池时实现高电压输出,使SIBs的能量密度得以提高。如果负极材料的充电电位过高,比如 $\text{Ni}_{12}\text{P}_5\text{/C/GNs}$,那SIBs放电时的电位就会过低,电池的能量密度就相应较低。

综合转化型金属磷化物的库伦效率和充电电位及循环性能分析, $\text{Ni}_{12}\text{P}_5\text{/C/GNs}$ 电极的ICE较低,只有45.5%,可逆容量也较低,且充电电位高达0.8 V,因此可能不太适合作为负极材料应用于SIBs。 $\text{CuP}_5\text{/MWCNTs}$ 电极的ICE高达84%,经过200次循环后仍可以获得高达 $1\,170\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量,其充电电位适中,为0.4 V;PNAF-NP具有较低的充电电位为0.2 V,而且ICE高达88.49%,在 $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时经过300次循环后容量可以达到 $456.34\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,因此这两种材料实际应用于SIBs时,有望得到较高的能量密度。

转化-合金型金属磷化物 GeP_x 、 SnP_x 和 ZnP_x 的ICE整体偏低,只有 Ge_2P_3 的ICE较高,为88%,其他的普遍在55%~75%之间。虽然初始库伦效率较低,但其第二圈的库伦效率一般会升高至90%以上,比如, $\text{GeP}_3\text{/C@rGO}$ ^[36]、 SPPG ^[46]在第二圈的库伦效率分别为93.2%和96.3%,多次循环以后库伦效率接近100%,这说明了转化-合金型金属磷化物有着良好的循环可逆性。 $\text{GeP}_3\text{/C@rGO}$ 电极在 $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时经过400次循环后容量仍高达 $823\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$;SPPG即使在高电流密度下,经过1 000次循环后仍然可以获得大于 $550\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量。转化-合金型金属磷化物 GeP_x 、 SnP_x 和 ZnP_x 的充电电位适中,在0.4~0.7 V之间,因此,SIBs放电时的电位不至于太低,电池的能量密度同样不会太低。

综合库伦效率和充电电位及循环性能分析, Ge_2P_3 电极的ICE较高,为88%,经过100次循环后容量仍高达 $890\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,且充电电位为0.6 V;SPPG电极的ICE为75.1%,1 000次循环后的容量仍然大于 $550\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,且充电电位适中,为0.5 V, $\text{SnP}_3\text{/C}$ 电极的ICE为71.2%,且在150次循环后仍可以获得 $810\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量,充电电位也适中,为0.5 V。虽然转化-合金型金属磷化物的ICE普遍较低,但并未出现 $\text{Ni}_2\text{P@ACNT(CTAB)}$ 电极ICE过低的情况,且充电电位适中,使SIBs的能量密度不至于过低。因此,转化-合金型金属磷

化物及其复合材料,特别是 Ge_2P_3 、SPPG和 $\text{SnP}_3\text{/C}$,有望成为最具应用前景的高性能的SIBs负极材料之一。

综上,要发展应用型SIBs负极材料,最大比容量并非唯一的衡量标准,充电电位与库伦效率也是两个非常重要的参数。而降低充电电位与提高库伦效率是未来应用型SIBs研究的重要发展方向之一。提高库伦效率,尤其是初始库伦效率,有利于改善其循环性能,提高初始库伦效率的方法一般有以下几种:复合材料设计、表面修饰和粒子尺寸形貌调控。

4 结论与展望

总结了金属磷化物钠离子电池负极及其复合材料的研究进展。磷储量丰富且理论容量极高,但其离子传输性差,且充放电过程中会发生体积膨胀。磷和各种金属材料复合形成的金属磷化物虽然提高了其电导率,但在反复的钠嵌入/脱出过程中仍会发生体积膨胀,且有些金属磷化物颗粒容易发生团聚。为了解决这些问题,提高金属磷化物的容量和循环性能,研究者们采取了以下几种策略:

(1)将金属磷化物和碳纳米管、石墨烯等各种碳材料复合,形成金属磷化物-碳复合材料。碳材料可以加速离子和电子传输,同时可以有效地抑制体积膨胀和粒子团聚;

(2)将体相金属磷化物剥离成二维材料。二维结构可以缩短离子传输途径,并抑制充放电过程中的体积变化;

(3)调控金属磷化物的粒子尺寸。通过缩小粒子尺寸至纳米级别,不仅可以提高金属磷化物的电化学活性,而且可以缩短钠离子的扩散距离,从而提高金属磷化物的电化学性能。

迄今为止,以上策略都已应用于金属磷化物复合材料的构建与合成,且金属磷化物的容量和循环性能也都已经得到了提高,金属磷化物钠离子电池负极材料的研究取得了巨大的进展。但是金属磷化物钠离子电池负极材料仍然存在以下问题与挑战:

(1)实际容量偏低。虽然磷的理论容量高达 $2\,596\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,但是金属磷化物并不能将磷理论容量高的优势完全发挥出来;

(2)储钠机制研究不足。虽然大部分金属磷化物的储钠机制已经基本完善,但仍有部分储钠机

制不是很明确, 比如 FeP_4 等;

(3) 其他成分的协同作用研究机制缺乏。除电极材料外, 电解质添加剂、黏合剂等电池其他成分的作用机制亦需要进一步研究。这些成分在电池性能中也起着重要的作用, 比如电解质添加剂 FEC 可有效抑制电解质分解, 从而提高电池的容量及循环性能, 但目前对它们的研究很少。

鉴于此, 金属磷化物钠离子电池负极材料的未来发展方向可总结为以下几个方面:

(1) 将金属磷化物与其他金属/非金属复合, 或者将其尺寸细化为纳米级(纳米粒子、二维片层等), 可以使金属磷化物的实际容量更接近理论容量;

(2) 通过原位 X 射线衍射、原位电镜等先进原位表征技术进一步分析并完善金属磷化物的储钠机制;

(3) 电解质添加剂、黏合剂等成分亦会直接影响电池性能, 因此这些成分在金属磷化物负极材料体系中的作用机制需进行进一步的研究。

总之, 对金属磷化物钠离子电池负极材料的研究将会继续进行, 相信随着研究者们不断地努力与创新, 这些问题在不久的将来也会得到妥善的解决。因此, 磷基高容量负极材料的成功研制可显著地推动钠离子电池的规模化应用。

参考文献:

- [1] TANG Yakun, WANG Hairong, ZHANG Yue, et al. In-situ reduction synthesis of one dimensional hybrid porous TiO_2/C anode for high-performance Li-ion storage[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(4): 5832-5836.
- [2] XIA Yang, QUE Lanfang, YU Fuda, et al. Boosting ion/ e^- transfer of Ti_3C_2 via interlayered and interfacial co-modification for high-performance Li-ion capacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 127116.
- [3] YANG Zhaofeng, YU Haifeng, HU Yanjie, et al. Pomegranate-like Ti-doped $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 5 V-class cathode with superior high-voltage cycle and rate performance for Li-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 231: 116297.
- [4] 薛俊鹏, 夏笑虹, 刘洪波. MXene@ Sn_4P_3 复合材料的制备及在锂离子电池负极材料中的应用研究[J]. *陶瓷学报*, 2020, 41(3): 364-370.
XUE Junpeng, XIA Xiaohong, LIU Hongbo. Preparation and application of MXene@ Sn_4P_3 composite as anode for lithium ion batteries[J]. *Journal of Ceramics*, 2020, 41(3): 364-370(in Chinese).
- [5] ZENG Cheng, XIE Fangxi, YANG Xianfeng, et al. Ultrathin titanate nanosheets/graphene films derived from confined transformation for excellent Na/K ion storage[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(28): 8540-8544.
- [6] ZHANG Jian, LIU Yongchang, ZHAO Xudong, et al. A novel NASICON-type $\text{Na}_4\text{MnCr}(\text{PO}_4)_3$ demonstrating the energy density record of phosphate cathodes for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(11): 1906348.
- [7] 夏广辉, 王丁, 李雪豹, 等. 钠离子电池金属硫化物负极材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2021, 35(13): 13041-13051.
XIA Guanghui, WANG Ding, LI Xuebao, et al. Recent research progress of metal sulfides as anode materials for sodium ion batteries[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(13): 13041-13051(in Chinese).
- [8] 王思岚, 杨国锐, NASIR Muhammad salman, 等. 磷基钠离子电池负极材料研究进展[J]. *物理化学学报*, 2021, 37(12): 155, 156-182.
WANG Silan, YANG Guorui, NASIR Muhammad salman, et al. Research progress on phosphorus-based anode materials for sodium-ion batteries[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2021, 37(12): 155, 156-182(in Chinese).
- [9] SUN Dan, YE Delai, LIU Ping, et al. MoS_2 /graphene nanosheets from commercial bulky MoS_2 and graphite as anode materials for high rate sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(10): 1702383.
- [10] XU Zhenglong, YOON Gabin, PARK Kyuyoung, et al. Tailoring sodium intercalation in graphite for high energy and power sodium ion batteries[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 2598.
- [11] CONG Lin, TIAN Guorong, LUO Dongyue, et al. Hydrothermally assisted transformation of corn stalk wastes into high-performance hard carbon anode for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 871: 114249.
- [12] BOBYLEVA Z V, DROZHZHIN O A, DOSAEV K A, et al. Unveiling pseudocapacitive behavior of hard carbon anode materials for sodium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 354: 136647.
- [13] LI Changhao, SUN Yi, WU Qiuji, et al. A novel design strategy of a practical carbon anode material from a single lignin-based surfactant source for sodium-ion batteries[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(45): 6078-6081.
- [14] PEI Zengxia, MENG Qiangqiang, WEI Li, et al. Toward efficient and high rate sodium-ion storage: A new insight from dopant-defect interplay in textured carbon anode materials[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 28: 55-63.
- [15] YU Peng, TANG Wei, WU Fangfang, et al. Recent progress in plant-derived hard carbon anode materials for sodium-ion batteries: A review[J]. *Rare Metals*, 2020, 39(9): 1019-1033.

- [16] ZHANG Wu, LIU Tiefeng, WANG Yao, et al. Strategies to improve the performance of phosphide anodes in sodium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2021, 90: 106475.
- [17] YANG Ze, SONG Yuwei, ZHANG Chunfang, et al. Porous 3D silicon-diamondyne blooms excellent storage and diffusion properties for Li, Na, and K ions[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(33): 2101197.
- [18] KIM Youngjin, PARK Yuwon, CHOI Aram, et al. An amorphous red phosphorus/carbon composite as a promising anode material for sodium ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(22): 3045-3049.
- [19] QIAN Jiangfeng, WU Xianyong, CAO Yuliang, et al. High capacity and rate capability of amorphous phosphorus for sodium ion batteries[J]. *Angewandte Chemie*, 2013, 125(17): 4731-4734.
- [20] 徐汝辉, 姚耀春, 梁凤. 磷基负极材料在金属离子电池中的现状与趋势[J]. *化工进展*, 2019, 38(9): 4142-4154.
- XU Ruhui, YAO Yaochun, LIANG Feng. Status and development trend of phosphorus-based materials applied in metal ion battery anode[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(9): 4142-4154(in Chinese).
- [21] SUN Jie, ZHENG Guangyuan, LEE Hyun Wook, et al. Formation of stable phosphorus-carbon bond for enhanced performance in black phosphorus nanoparticle-graphite composite battery anodes[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(8): 4573-4580.
- [22] FENG Ligang, XUE Huaiguo. Advances in transition-metal phosphide applications in electrochemical energy storage and catalysis[J]. *ChemElectroChem*, 2016, 4(1): 20-34.
- [23] LI Weijie, YANG Qiuran, CHOU Shulei, et al. Cobalt phosphide as a new anode material for sodium storage[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 294: 627-632.
- [24] LI Weijie, CHOU Shulei, WANG Jiazhao, et al. A new, cheap, and productive FeP anode material for sodium-ion batteries[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(17): 3682-3685.
- [25] BREHM W, SANTHOSHA A L, ZHANG Z G, et al. Mechanochemically synthesized $\text{Cu}_3\text{P}/\text{C}$ composites as a conversion electrode for Li-ion and Na-ion batteries in different electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 6: 100031.
- [26] 张芑, 汝强, 郭庆, 等. 高能球磨制备钠离子电池负极材料 CuP_2/C [J]. *电池*, 2017, 47(6): 319-322.
- ZHANG Peng, RU Qiang, GUO Qing, et al. Preparing anode material CuP_2/C for sodium ion battery via high-energy ball-milling[J]. *Battery Bimonthly*, 2017, 47(6): 319-322(in Chinese).
- [27] ZHANG Yuanjun, WANG Guanyao, WANG Liang, et al. Graphene-encapsulated CuP_2 : A promising anode material with high reversible capacity and superior rate-performance for sodium-ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(4): 2575-2582.
- [28] LI Wenwu, SHEN Pengfei, LIAO Jun, et al. Cu_2P_7 -black P-MWCNTs ($\text{CuP}_5/\text{MWCNTs}$): An advanced hybrid anode for Li/Na-ion batteries[J]. *Materials Letters*, 2019, 253: 263-267.
- [29] FULLENWARTH J, DARWICHE A, SOARES A, et al. NiP_3 : A promising negative electrode for Li-and Na-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(7): 2050-2059.
- [30] ZHANG Yuanxing, SUN Li, LI Yitao, et al. CTAB-modified $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ACNT}$ composite with enhanced supercapacitive and lithium/sodium storage performance[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 873: 114441.
- [31] ZHANG Ruihan, RAVEENDRAN Vidhur, HE Yining, et al. A porous nanoflake-assembled flower-like Ni_5P_4 anode for high-performance sodium-ion batteries[J]. *Energy Material Advances*, 2021(1): 333-341.
- [32] GUO Huinan, CHEN Chengcheng, CHEN Kai, et al. High performance carbon-coated hollow Ni_{12}P_5 nanocrystals decorated on GNS as advanced anodes for lithium and sodium storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(42): 22316-22324.
- [33] SHI Shanshan, LI Zhen, SHEN Liying, et al. Electrospun free-standing FeP/NPC film for flexible sodium ion batteries with remarkable cycling stability[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 29: 78-83.
- [34] ZHANG Wanjie, DAHBI Mouad, AMAGASA Shota, et al. Iron phosphide as negative electrode material for Na-ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2016, 69: 11-14.
- [35] LI Xinwei, LI Wenwu, SHEN Pengfei, et al. Layered GeP -black P (Ge_2P_3): An advanced binary-phase anode for Li/Na-storage[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(12): 15711-15714.
- [36] WANG Ting, ZHANG Kai, PARK Mihui, et al. Highly reversible and rapid sodium storage in GeP_3 with synergistic effect from outside-in optimization[J]. *ACS nano*, 2020, 14(4): 4352-4365.
- [37] JING Yu, MA Yandong, LI Yafei, et al. GeP_3 : A small indirect band gap 2D crystal with high carrier mobility and strong interlayer quantum confinement[J]. *Nano Letters*, 2016, 17(3): 1833-1838.
- [38] DENG Xiaoyu, CHEN Xianfei, HUANG Yi, et al. Two-dimensional GeP_3 as a high capacity anode material for non-lithium-ion batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(8): 4721-4728.
- [39] WEI Yaqing, CHEN Jiajun, HE Jun, et al. Morphology processing by encapsulating GeP_5 nanoparticles into nanofibers toward enhanced thermo/electrochemical stability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10: 32162-32170.

- [40] NING Qiuli, HOU Baohua, WANG Yingying, et al. Hierarchical GeP_5 /carbon nanocomposite with dual-carbon conductive network as promising anode material for sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(43): 36902-36909.
- [41] YANG Fuhua, HONG Jian, HAO Junnan, et al. Ultrathin few-layer GeP nanosheets via lithiation-assisted chemical exfoliation and their application in sodium storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(14): 1903826.
- [42] TSENG Kuanwei, HUANG Shengbor, CHANG Weichung, et al. Synthesis of mesoporous germanium phosphide microspheres for high-performance lithium-ion and sodium-ion battery anodes[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(13): 4440-4447.
- [43] LI Nan, WANG Ying, LIU Liangsen, et al. "Self-doping" defect engineering in SnP_3 @gamma-irradiated hard carbon anode for rechargeable sodium storage[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 592(4): 279-290.
- [44] ZENG Tianbiao, FENG Dong, XIE Yuhui, et al. Nano Sn_4P_3 embedded in nitrogenous carbon matrix as the anode of sodium ion battery for enhanced cyclability[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 874(8): 159944.
- [45] 杨皖皖, 孙硕, 王健, 等. 机械球磨法制备 Sn_4P_3 /RGO钠离子电池负极材料及其电化学性能研究[J]. *常熟理工学院学报*, 2019, 33(2): 6-10.
- YANG Wanwan, SUN Shuo, WANG Jian, et al. Electrochemical properties for Sn_4P_3 /RGO by mechanical ball milling method as anode materials for sodium ion batteries[J]. *Journal of Changshu Institute of Technology*, 2019, 33(2): 6-10(in Chinese).
- [46] XU Y L, PENG B, MULDER F M. A high-rate and ultrastable sodium ion anode based on a novel Sn_4P_3 -P@graphene nanocomposite[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(3): 1701847.
- [47] WANG Ying, SHI Haiting, NIU Jiarong, et al. Self-healing Sn_4P_3 @Hard carbon Co-storage anode for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 851: 156746.
- [48] ZHAO Wenxi, MA Xiaoqing, GAO Lixia, et al. Engineering carbon-nanochain concatenated hollow Sn_4P_3 nanospheres architectures as ultrastable and high-rate anode materials for sodium ion batteries[J]. *Carbon*, 2020, 167: 736-745.
- [49] LIU Junfeng, WANG Shutao, KRAVCHYK Kostiantyn, et al. SnP nanocrystals as anode material for Na-ion battery[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(23): 10958-10966.
- [50] FAN Xiulin, MAO Jianfeng, ZHU Yujie, et al. Superior stable self-healing SnP_3 anode for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(18): 2314-2316.
- [51] LI Xinwei, LI Wenwu, YU Jiale, et al. Self-supported Zn_3P_2 nanowires-assembly bundles grafted on Ti foil as an advanced integrated electrodes for lithium/sodium ion batteries with high performances[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 724: 932-939.
- [52] NAM K H, HWA Y, PARK C M. Zinc phosphides as outstanding sodium-ion battery anodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(13): 15053-15062.
- [53] XIAO Lifen, LU Haiyan, FANG Yongjin, et al. Low-defect and low-porosity hard carbon with high coulombic efficiency and high capacity for practical sodium ion battery anode[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(20): 1703238.