

专家讲座

## 锂离子电池基础科学问题 ( ) —— 负极材料

罗 飞, 褚 赓, 黄 杰, 孙 洋, 李 泓  
(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

**摘 要:** 锂离子电池的成功商业化, 起始于石油焦负极材料。负极作为锂离子电池必不可少的关键材料, 目前主要集中在碳、钛酸锂以及硅基等合金类负极, 采用传统的碳负极可以基本满足消费电子、动力电池、储能电池的要求, 采用钛酸锂可以满足高功率密度、长循环寿命的要求, 采用合金类负极材料有望进一步提高能量密度。本文小结了目前广泛使用和正在研究的锂离子电池负极材料的性能特点, 讨论了下一代锂离子电池负极材料的研究和发展状况。

**关键词:** 锂离子电池; 负极材料

doi: 10.3969/j.issn.2095-4239.2014.02.010

中图分类号: O 646.21

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2014) 02-146-18

## Fundamental scientific aspects of lithium batteries ( ) —— Anode electrode materials

LUO Fei, CHU Geng, HUANG Jie, SUN Yang, LI Hong  
(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** Successful commercialization of lithium ion batteries originated from the development of petroleum coke based anode materials by SONY in 1991. Anode materials play a key role in the progress of lithium ion batteries. Up to now, carbon, lithium titanate and alloy anode materials have been commercialized. Li-ion batteries using conventional carbon anode materials can more or less meet the requirements of consumer electronics, electric vehicles and large scale energy storage applications. Lithium titanate anodes can meet high power density applications such as electric buses, whereas the use of alloy anodes can further improve the energy density of Li-ion batteries. In this paper, we summarize briefly the characteristics of anode materials that have been commercialized and widely used, and discuss developments of next generation anode materials.

**Key words:** lithium-ion batteries; anode materials

1972年, Armand等<sup>[1]</sup>提出了摇椅式电池(rocking chair battery)的概念, 正负极材料采用嵌入化合物(intercalation compounds), 在充放电过程中,  $\text{Li}^+$ 在正负极之间来回穿梭。寻找适合这一概念的正负极材料经历了较长的时间。1981年, Goodenough等

提出了  $\text{LiMO}_2$  ( $M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) 化合物用于正极材料, 这些材料均为层状结构化合物, 能够可逆地嵌入和脱出  $\text{Li}$ 。1981年后大部分有关负极材料的研究主要集中在含  $\text{Li}$  源负极, 如  $\text{LiAl}$  合金<sup>[2]</sup>、 $\text{LiC}$  合金<sup>[3]</sup>、 $\text{Li}_x\text{Mo}_6\text{Se}_6$ <sup>[4]</sup>、 $\text{LiWO}_2$ <sup>[5]</sup>、 $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[6]</sup>等, 这些材料价格高、能量密度低、循环性能不稳定、难以实用化。

石墨也具有层状结构, 早在 20 世纪 50 年代就已经合成  $\text{Li}$  的石墨嵌入化合物<sup>[7]</sup>。1970 年, Dey 等<sup>[8]</sup>发现  $\text{Li}$  可以通过电化学方法在有机电解质溶液

收稿日期: 2014-01-24; 修改稿日期: 2014-01-27。

基金项目: 国家自然科学基金杰出青年基金项目(51325206), 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2012CB932900)。

第一作者: 罗飞(1987—), 男, 博士研究生, 研究方向为锂离子电池硅负极材料, E-mail: feiluo1987@163.com; 通讯联系人: 李泓, 研究员, 研究方向为固体离子学与锂电池材料, E-mail: hli@iphy.ac.cn。

中嵌入石墨, 1983 年法国 INPG 实验室<sup>[3]</sup>第一次在电化学电池中成功地实现了 Li 在石墨中的可逆脱嵌。20 世纪 80 年代世界各地尤其在日本开展了碳负极材料的广泛研究。1989 年, 日本 SONY 公司的研究人员<sup>[9]</sup>终于寻找到了合适的正负极材料、电解质材料的组合, 申请了以  $\text{LiCoO}_2$  作 Li 源正极、石油焦作负极、 $\text{LiPF}_6$  溶于丙烯碳酸酯 (PC) 和乙烯碳酸酯 (EC) 作电解液的二次锂电池体系的专利, 并在 1991 年开始商业化生产<sup>[10]</sup>。1993 年后, 商品化的锂离子电池开始采用性能稳定的人造石墨 (如中间相炭微球 MCMB、改性天然石墨) 为负极材料<sup>[11-13]</sup>。

由于这一可充放锂电池体系不含金属 Li, 日本学者西美绪 (Nichi) 等就把此类摇椅式电池称之为锂离子电池 (lithium ion battery), 这种方便易懂的提法最终被学术界和产业界接受。自从 SONY 公司商业化锂离子电池以来<sup>[14]</sup>, 锂离子电池产业迅猛发展。目前, 主要应用于手机、笔记本电脑、摄像机等便携式设备<sup>[15]</sup>, 同时还涉及太阳能和风力发电储能<sup>[16]</sup>、航空航天、军事、医疗等方面。目前, 锂离子电池正向电动汽车领域以及大规模工业储能系统这两个重要的新兴领域发展<sup>[17-20]</sup>。

与正极材料一样, 负极材料在锂离子电池的发展中也起着关键的作用。近年来, 为了使锂离子电池具有较高的能量密度、功率密度, 较好的循环性能以及可靠的安全性能, 负极材料作为锂离子电池的关键组成部分受到了广泛地关注。对负极材料的选择应满足以下条件<sup>[21]</sup>: 嵌脱 Li 反应具有低的氧化还原电位, 以满足锂离子电池具有较高的输出电压; Li 嵌入脱出的过程中, 电极电位变化较小, 这样有利于电池获得稳定的工作电压; 可逆容量大, 以满足锂离子电池具有高的能量密度; 脱嵌 Li 过程中结构稳定性好, 以使电池具有较高的循环寿命; 嵌 Li 电位如果在 1.2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  以下, 负极表面应能生成致密稳定的固体电解质膜 (SEI), 从而防止电解质在负极表面持续还原, 不可逆消耗来自正极的 Li; 具有比较低的  $e^-$  和  $\text{Li}^+$  的输运阻抗, 以获得较高的充放电倍率和低温充放电性能; 充放电后材料的化学稳定性好, 以提高电池的安全性、循环性, 降低自放电率; 环境友好, 制造过程及电池废弃的过程不对环境造成严重污染和毒害; 制备工艺简单, 易于规模化, 制造和使

用成本低; 资源丰富。

迄今为止, 石墨类碳负极材料是能同时满足以上要求的综合性能最好的负极材料, 用途最为广泛。开发新型负极材料面临的最大挑战是需要根据应用需求寻找具有某项或多项突出优点, 同时还能兼顾其它综合性能的材料, 而材料能否在电池中获得应用取决于该材料最差的某项性能是否满足应用的最低要求, 这是典型的如图 1 所示的“木桶效应”。由于这些相互制约的要求, 过去 20 多年, 尽管数千种以上的负极材料获得了研究, 但能够最终获得商业应用的负极材料种类实际上非常少。

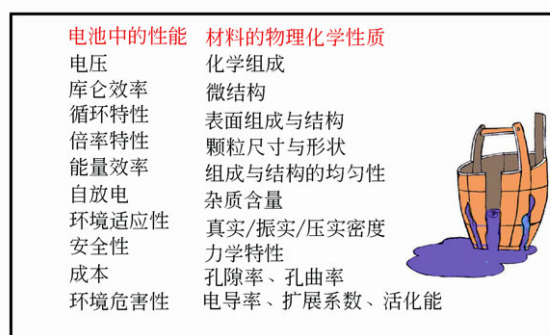


图 1 电极材料开发过程中需要考虑的因素

Fig.1 Factors of performances and properties of electrode materials

## 1 典型的锂离子电池负极材料

目前, 商业化广泛使用的锂离子电池负极材料主要分为以下两类: 六方或菱形层状结构的人造石墨和天然改性石墨; 立方尖晶石结构的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。其晶体结构如图 2 所示, 结构参数、Li 扩散系数及理论容量等见表 1。

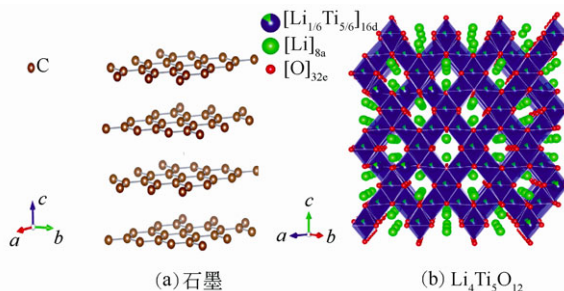


图 2 商业化广泛使用的锂离子电池负极材料的结构

Fig.2 Structure scheme of two commercialized negative electrode materials

表1 商业化锂离子电池负极材料及其性能

Table 1 The properties of commercial anode electrode materials

中文名称	石墨 <sup>[22]</sup>	钛酸锂 <sup>[23]</sup>
化学式	C	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>
结构	层状	尖晶石
空间点群	P6 <sub>3</sub> /mmc (或 R3m)	Fd-3m
晶胞参数	$a=b=0.2461\text{ nm}$ , $c=0.6708\text{ nm}$ ; $\alpha=\beta=90^\circ$ , $\gamma=120^\circ$ (或 $a=b=c$ , $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ )	$a=b=c=0.8359\text{ nm}$ ; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
理论密度/g·cm <sup>-3</sup>	2.25	3.5
振实密度/g·cm <sup>-3</sup>	1.2 ~ 1.4	1.1 ~ 1.6
压实密度/g·cm <sup>-3</sup>	1.5 ~ 1.8	1.7 ~ 3
理论容量/mA·h·g <sup>-1</sup>	372	175
实际容量/mA·h·g <sup>-1</sup>	290 ~ 360	~ 165
电压 (vs. Li/Li <sup>+</sup> ) /V	0.01 ~ 0.2	1.4 ~ 1.6
体积变化/%	12	1
表观化学扩散系数/cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	10 <sup>-10</sup> ~ 10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-8</sup> ~ 10 <sup>-9</sup>
完全嵌锂化合物	LiC <sub>6</sub>	Li <sub>7</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>
循环性/次	500~3000	10000 (10 C, 90%)
环保性	无毒	无毒
安全性能	好	很好
适用温度/	-20 ~ 55	-20 ~ 55
价格/万元·t <sup>-1</sup>	3 ~ 14	14 ~ 16
主要应用领域	便携式电子产品、动力电池、规模储能	动力电池及大规模储能

### 1.1 层状石墨类负极材料

石墨具有两种晶体构成,一种是**六方石墨**,空间点群为 P6<sub>3</sub>/mmc,  $a=b=0.2461\text{ nm}$ ,  $c=0.6708\text{ nm}$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ , 碳原子层以 **ABAB 方式排列**;另一种是**菱形石墨**,空间群为 R3m  $a=b=c$   $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , 碳原子层以 **ABCABC 方式排列**<sup>[22]</sup>。石墨中的碳原子是 **sp<sup>2</sup> 杂化**, 层与层之间通过范德华力结合, 层内原子通过共价键结合, 嵌入的 Li 插在石墨层间可以形成不同的“阶”结构。在这里,“阶”的定义为相邻的两个嵌入原子层之间所间隔的石墨层的个数,如“1 阶”,意味着相邻的两个 Li 嵌入层之间只有一个石墨层也即-Li-C-Li-的顺序,石墨“阶”结构示意图如图 3 所示。通过化学合成的方法, Li 与石墨可以形成一系列的插层化合物,如 LiC<sub>24</sub>、LiC<sub>18</sub>、LiC<sub>9</sub>、LiC<sub>6</sub>等<sup>[24]</sup>,通常称为**石墨层间化合物**(graphite intercalated compound, GIC)。1991 年, Dahn<sup>[25]</sup>研究了有机电解液体系 Li 在石墨中嵌入过程的碳结构变化,形成了一系列插层化合物,随着

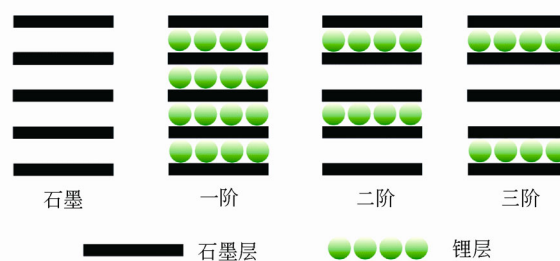


图3 石墨阶结构示意图

Fig.3 “Stage” structure of graphite intercalation compounds

Li 的嵌入量增加, Li-GIC 按 4 阶 3 阶 2 阶 1 阶的顺序发生相变最后形成了 1 阶的**插层化合物 LiC<sub>6</sub>**, 对应石墨的理论容量为 372 mA·h/g。“阶结构”之间转换的热力学、动力学及不同“阶结构”之间演化的原子尺度的图像目前仍然不是很清楚,值得深入研究。LiC<sub>6</sub>中的 Li 并不是石墨材料中含 Li 最高的,在高温和高压下 Li 与 HOPG 反应可以生成 LiC<sub>2</sub>,其中 Li 的体积浓度甚至超过了金属 Li<sup>[26]</sup>。

中间相碳微球 MCMB (mesophase carbon microbeads) 是一种重要的人造石墨材料。MCMB 最早出现可以追溯到 20 世纪 60 年代,研究人员在研究煤焦化沥青中发现一些光学各向异性的小球体<sup>[27]</sup>,实际上这些小球体就被认为是 MCMB 的雏形。1973 年, Yamada 等<sup>[28]</sup>从中间相沥青中制备出微米级球形碳材料,命名为中间相碳微球,之后引起了碳材料研究者极大的兴趣,进而进行了深入的研究<sup>[29]</sup>。1993 年,大阪煤气公司将 MCMB 用于锂离子电池的负极并且成功实现产业化。后来,我国上海杉杉和天津铁城等单位相继研发成功并产业化<sup>[30]</sup>。

MCMB 电化学性能优越的主要原因是颗粒的外表面均为石墨结构的边缘面,反应活性均匀,易于形成稳定的 SEI 膜,有利于 Li 的嵌入脱嵌。MCMB 的制造成本相对较高,研究人员尝试对天然石墨类材料进行改性以降低负极材料成本。天然石墨颗粒存在的主要问题是外表面反应活性不均匀,晶粒粒度较大,循环过程中表面晶体结构容易被破坏,表面 SEI 膜覆盖不均匀,初始库仑效率低,倍率性能不好。为了解决这一问题,采用了多种方法对天然石墨进行改性,包括颗粒球形化、表面氧化(包括氟化)表面包覆软碳和硬碳材料以及其它表面修饰等<sup>[31-36]</sup>。改性后天然石墨的电化学性能有了较大的



提高,首次效率可以达到 90%~93%,100%DOD 循环寿命达到 500 次,可以基本满足消费电子产品对电池性能的要求。

目前,电动汽车领域对下一代锂离子电池的能量密度、功率密度、寿命提出了更高的要求,人们对纳米孔、微米孔石墨和多面体石墨进一步开展了研究,以期解决锂离子电池高功率的需求<sup>[37]</sup>。

从储量上看,我国是世界上石墨储量最丰富的国家,晶质石墨储量 3068 万吨,石墨储量占世界的 70%以上<sup>[38]</sup>。从锂离子电池负极材料产量上看,人造石墨(38%)与天然石墨负极材料(59%)占据了锂离子电池负极材料全球市场的 97%。目前世界范围内,石墨负极材料产量最大的企业是日本日立化成有限公司(Hitachi Chemical)与贝特瑞新能源材料股份有限公司(BTR New Energy),较大的企业有上海杉杉科技有限公司、日本吴羽化工(Kureha)、日本炭黑(Nippon Carbon Co. Ltd.)、日本 JFE 化学、湖南摩根海容新材料股份有限公司等。采用石墨材料的锂离子电池主要应用领域为便携式电子产品,改性石墨已开始在动力电池与储能电池中应用。

### 1.2 立方尖晶石结构 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料

在锂离子电池负极材料研究中,另外一个受到重视并且已经进入市场的负极材料是 Jonker 等<sup>[39]</sup>于 1956 年提出具有尖晶石结构的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  负极材料。之后,1983 年 Murphy 等<sup>[40]</sup>首先对这种材料的嵌 Li 性能进行了报道,但是当时没有引起足够重视。1994 年 Ferg 等<sup>[41]</sup>研究了其作为锂离子电池的负极材料,Ohzuku 等<sup>[23]</sup>随后对  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  在锂离子电池中的应用进行了系统研究,强调其零应变的特点。

高纯  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  呈白色,密度为  $3.5\text{ g/cm}^3$ ,其空间群属于  $\text{Fd-}3\text{m}$ ,为半导体材料(能带宽度为  $2\text{ eV}$ ),室温下电子电导率为  $10^{-9}\text{ S/m}$ 。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的结构式可表示为  $(\text{Li})^{8a}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})^{16d}(\text{O}_4)^{32e}$ ,每个晶体单胞中含有 8 个  $(\text{Li})^{8a}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})^{16d}(\text{O}_4)^{32e}$  分子。 $(\text{Li})^{8a}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})^{16d}(\text{O}_4)^{32e}$  在共面的 8a 四面体位置和 16c 八面体位置的三维间隙空间为  $\text{Li}^+$  扩散提供了通道<sup>[42]</sup>。 $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$  晶体结构中的 16c 位置嵌入一个 Li,60%的  $\text{Ti}^{4+}$  还原成  $\text{Ti}^{3+}$ ,理论嵌 Li 容量为  $175\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ;如果全部的  $\text{Ti}^{4+}$  还原成  $\text{Ti}^{3+}$ ,理论容量可达到  $291.7\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ <sup>[43]</sup>。一般认为电解质在  $1.2\text{ V}$  以下发生分解,而材料的嵌 Li 相变电位在  $1.55\text{ V}$  附近,因而认为在此电位区间没有 SEI 膜的生长<sup>[44]</sup>。

其初次循环的库仑效率可达 98.8%。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  作为锂离子电池负极材料,Li 嵌入脱出前后材料的体积变化不到 1%,是较为罕见的零应变材料<sup>[23]</sup>,有利于电池以及电极材料结构的稳定,能够实现长的循环寿命。

$\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$  理论上能嵌入一个  $\text{Li}^+$ ,普遍认为  $\text{Li}^+$  嵌入晶格后晶体由尖晶石结构转变成岩盐结构<sup>[23]</sup>,这个过程可以表示为  $(\text{Li})^{8a}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})^{16d}(\text{O}_4)^{32e} + \text{e}^- + x\text{Li}^+ \longrightarrow (\text{Li}_{1+x})^{8a/16c}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})^{16d}(\text{O}_4)^{32e} \longrightarrow (\text{Li}_2)^{16c}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})^{16d}(\text{O}_4)^{32e}$ ,材料在嵌入一个单位  $\text{Li}^+$  后八面体位置就没有空余的空间了,这一机理被普遍接受。非原位 XRD、高角衍射 XRD<sup>[45]</sup>、Raman 光谱<sup>[44]</sup>也证实了这种机理。理论上完全嵌 Li 后的结构式为  $\text{Li}_2(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$ ,该化合物为淡紫色或深蓝色<sup>[44]</sup>。在  $\text{Li}_{1+x}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$  中只要有  $\text{Li}^+$  嵌入就会有钛离子从四价转变成三价,形成的  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  体系有利于电子传递,使材料的电子导电性变好。当  $x$  达到 1 时, $\text{Li}_{1+x}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$  电子导电性最好,可以达到  $10^{-2}\text{ S/m}$ 。

目前, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的合成方法主要有固相反应法<sup>[45-49]</sup>和溶胶-凝胶法<sup>[50-52]</sup>。溶胶-凝胶法所得到的材料粒径较小,但制备工艺较复杂。此外,还有微波化学法<sup>[53]</sup>、熔融浸渍法<sup>[54]</sup>、水热反应法<sup>[55-56]</sup>等也可以合成制备  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。针对  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  低的室温电子电导率,大倍率时容量衰减严重,离子掺杂<sup>[57-59]</sup>、减小颗粒尺寸<sup>[60]</sup>、金属纳米颗粒包覆<sup>[61]</sup>、碳包覆<sup>[62-63]</sup>等方法被用来改善  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的倍率性能。

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  在应用时面临的一个问题是使用时嵌锂态  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  与电解液发生化学反应导致胀气<sup>[64]</sup>,特别是在较高温度下。胀气会引起锂离子电池容量衰减、寿命缩短、安全性下降。为了解决  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的胀气问题和对材料的电化学性能进行改善,研究者先后提出多种方法对其进行改性:严格控制材料及电池中的水含量;控制  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  中的杂质、杂相含量;通过掺杂、表面修饰降低表面的反应活性、降低材料的电阻;优化电池化成工艺;控制  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的一次颗粒与二次颗粒大小。

虽然  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  工作电压较高,但是由于循环性能和倍率性能特别优异,相对于碳材料而言具有安全性方面的优势,因此这种材料在动力型和储能型锂离子电池方面存在着不可替代的应用需求。目前,世界范围内, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  产量较大的国外企业为日本富士钛工业公司(Fuji Titan)和美国阿尔泰纳米技

术公司 (Altair Nanomaterials), 国内产能较大的企业为贝特瑞新能源材料股份有限公司 (BTR New Energy)、珠海银通新能源有限公司以及四川兴能新材料有限公司。

## 2 小批量应用的负极材料

### 2.1 硬碳负极材料

除了石墨以外, 碳材料中的硬碳、软碳也是两类很重要的负极材料, 不同的是硬碳和软碳的结晶度低, 片层结构没有石墨规整有序, 如图 4 所示。其中硬碳是难以石墨化的碳, 是高分子聚合物的热解碳的无定形结构, 即使在 2500 °C 也不能完全石墨化。SONY 公司在 1991 年首次用聚糠醇 (PFA) 热解得到的硬碳作为负极材料使用<sup>[65]</sup>。硬碳表现在 1.5~0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  有比较高的容量 (200~600  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ), 电压平台曲线由两部分组成: 第一部分为斜坡, 电压范围位于 1.0~0.1 V, 容量约为 150~250  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ; 另一部分为平台, 这个平台表现的容量为 100~400  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。

常见的硬碳原料有树脂碳 (如酚醛树脂) 和有机聚合物热解碳 (如 PVDF) 等。其中, 以 PFA-C 作原料得到的硬碳容量可达 400  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ , 以聚苯酚为原料得到的硬碳容量为 580  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ <sup>[66]</sup>。Wang 等<sup>[67]</sup>通过蔗糖溶液的水热脱水成球以及碳化, 制备了具有完美的外观、光滑的表面和单分散颗粒分布的含微孔的硬碳球 (HCS) 材料。在 1000 °C 下处理得到的 HCS 材料的容量可达 500  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$  以上, 首次充电效率超过 80%, 循环性能优异, 且倍率特性优异。在 HCS 表面沉积一层石墨化程度较高的  $\text{C}_2\text{H}_2$  热解碳后再包覆一层  $\text{SiO}_x$  化合物, 材料的充放电效率可达到 83% 以上。将纳米 SnSb 合金颗粒钉扎在 HCS 的表面, 可以有效缓解充放电时合金颗粒之间的团聚, 循环性得到提高<sup>[68]</sup>。Hu 等<sup>[69]</sup>发现, 利用微乳液作为媒介, 通过晶体生长水热法制备的含微孔的硬碳球具有更小的微孔, 显示了很好的循环性能, 首周效率为 83.2%, 嵌 Li 容量为 566  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。



图 4 石墨、软碳和硬碳的结构模型

Fig.4 Structure model of graphite, soft carbon and hard carbon materials

Fey 等<sup>[70]</sup>用稻壳热裂的方法得到的硬碳负极材料具有迄今为止报道的硬碳负极材料中最高容量, 其可逆容量可达 1055  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。

针对无定形碳材料, 提出了多种储 Li 机理, 主要有锂分子机理、多层锂机理、晶格点阵机理、弹性球-弹性网模型、层-边缘-表面机理、纳米级石墨储锂机理、碳-锂-氢机理等<sup>[65]</sup>。虽然硬碳材料具有很多优点, 如循环性能好、比容量高等特点。但是首周效率过低、电位滞后、低电位储锂的倍率性能较差等缺点都影响了硬碳的应用。人们可以通过包覆掺杂的方法改善硬碳的电化学性能。SONY 公司<sup>[71]</sup>在聚糠醇树脂中掺杂磷化物从而提高了可逆容量。Schonfelder 等<sup>[72]</sup>发现磷掺杂可以降低硬碳中的微孔数目, 增加微孔的大小, 降低层间距离, 得到的硬碳首周充放电效率为 83%, 可逆容量为 550  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。Buiel 等<sup>[73]</sup>在硬碳表面沉积裂解的乙烯降低不可逆容量。

从目前的实际应用看, 硬碳中低电位储存的锂由于较差的倍率性能和锂析出问题基本不能利用, 硬碳材料斜坡段储锂的倍率性能较好, 因此硬碳材料更适合高功率的动力锂电池和混合动力汽车。本田 (Honda) 采用硬碳为负极材料推出 HEV。日产采用硬碳材料的 HEV, 输出密度为 3550~4000 W/kg, 比镍氢电池的 1200 W/kg 提高了 3 倍。目前, 日本吴羽化工和可乐丽 (Kuraray) 合资成立的硬碳制造公司 “Bio Carbotoron” 在 2013 年年产 1000 t。我国的杉杉科技等企业也在积极开发用于 HEV 的硬碳负极材料。

### 2.2 软碳负极材料

相比于硬碳的难石墨化, 软碳是易石墨化碳, 是指在高温 2500 °C 以下可以石墨化的无定形碳。常见的软碳主要有石油焦、碳纤维、针状焦等。1991 年 SONY 推出的第一代锂离子电池负极材料就是石油焦。软碳的晶面间距 ( $d_{002}$ ) 比硬碳小, 但与石墨相比仍较大。Rosamaria 等<sup>[74]</sup>认为由于焦炭是无定形碳, 结构是乱层排列, 首周具有较大的不可逆容量, 库仑效率比较低。Stevens 等<sup>[75]</sup>发现 Li 和 Na 可以嵌在无序的软碳结构中, 造成层间距变大, 产生一个电压斜坡, 没有平台产生。Bonino 等<sup>[76]</sup>用六苯基苯做前驱体制备软碳, 发现随着球磨时间的增长软碳的循环性和容量都衰减。Endo 等<sup>[11]</sup>发现球磨后的中间相沥青基碳纤维具有良好的充电容量和循环效率。Guo 等<sup>[77]</sup>发现用 2200 °C 石墨化处理的纳米碳

纤维材料作为负极的循环性能很好,但首周不可逆容量很大。

软碳对电解液的适应性较强,耐过充、过放性能良好,容量比较高并且循环性能比较好。但其充放电电位曲线上无平台,在 0~1.2 V 内呈斜坡式,造成平均对锂电位较高,为 1 V 左右,因此造成电池端电压较低,限制了电池的能量密度<sup>[65]</sup>,而且由于插 Li 时,碳质材料会发生体积膨胀,缩减电池寿命。因此需对其进行改性处理,如 Kawai 等<sup>[78]</sup>发现用中间相沥青碳修饰的针状焦具有较高的容量(400 mA·h/g)和很好的循环性,比没有修饰的针状焦的容量提高了 90 mA·h/g。

由于避免了石墨化处理,软碳负极材料成本较低,循环性能提升至 1500~3000 次后,预计可应用于储能电池、HEV、EV、电动工具电池等。

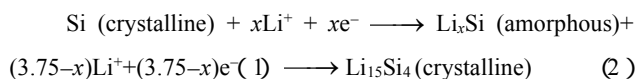
### 2.3 高容量硅负极材料

在目前的锂离子电池体系中,尽管商业化的石墨类材料容量是现有正极材料容量的两倍,通过模拟,在负极材料容量不超过 1200 mA·h/g 的情况下,提高现有负极材料的容量对整个电池的能量密度仍然有较大贡献<sup>[79]</sup>。在电池的生产和制造过程中,负极材料的成本占到总材料成本的 10%左右。制备成本低廉的同时兼具高容量的负极材料是目前锂离子电池研究的热点。硅材料因其高的理论容量(4200 mA·h/g)、环境友好、储量丰富等特点而被考虑作为下一代高能量密度锂离子电池的负极材料。

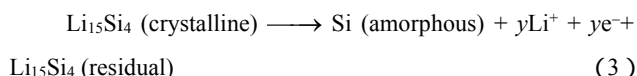
早在 20 世纪 70 年代发展 Li/FeS<sub>2</sub> 高温熔融盐锂热电池时,就开始采用 Li-Si 合金来替代金属 Li 作为负极材料来解决金属 Li 熔点较低、在电池中会与隔膜材料、电极材料发生反应的问题,Lai<sup>[80]</sup>和 Seefurth 等<sup>[81-83]</sup>以及 Wen 等<sup>[84]</sup>研究了一系列 Li-Si 化合物(Li<sub>22</sub>Si<sub>5</sub>、Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>、Li<sub>21</sub>Si<sub>8</sub>、Li<sub>2</sub>Si)作为其中的负极材料,在 650~780 °C 高温区间,这些 Li-Si 合金可以在 50~400 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下可逆地充放,利用率在 60%~90%。1981 年,Huggins 等<sup>[85]</sup>提出全固态复合微结构电极,即采用活性合金与非活性合金复合材料来提高活性物质的利用率,如将活性的 Li<sub>x</sub>Si (0<x<1.71) 与 Li<sub>2.6</sub>Sn 组成复合材料。1999 年,Huggins 等<sup>[86]</sup>和 Gao 等<sup>[87]</sup>对 Si 负极在室温下的电化学性能进行了报道,发现在首次放电过程中,并没有出现平台,在 0.1 V 区间内表现为两相曲线特点,同时发现可逆性非常差。同年,Li 等<sup>[88]</sup>

在国际上首次报导了采用纳米尺寸的 Si 颗粒可以有效地提高循环性能,首次效率可达 76%,第 10 周容量还能保持 1700 mA·h/g,同时利用 Si 纳米线研究了室温下 Li<sup>+</sup>嵌入 Si 中的反应机理。研究发现随着 Li<sup>+</sup>的嵌入, Si 的晶体结构逐渐被破坏形成非晶态的 Li-Si 合金<sup>[89]</sup>。2003 年, Limthongkul 等<sup>[90]</sup>再次证实了 Li 嵌入导致晶态 Si 形成非晶相,并称之为电化学驱动无定形化。2004 年,Dahn 等<sup>[91]</sup>通过原位和非原位的 XRD 手段对 Si 在充放电过程中的结构变化进行了定量研究,他们也发现了 Li 嵌入导致晶态 Si 非晶化的过程,进一步还发现,当放电到 50 mV 时原来长程无序的 Li-Si 合金相很快结晶形成了 Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> 的晶态相,具体反应机理表述如下。

#### 首次放电



#### 首次充电



该研究结果也被 Grey 等<sup>[92-93]</sup>和 Huang 等分别用核磁共振(NMR)和原位透射电子显微镜(TEM)的手段所证实。

Si 负极材料在储锂过程中存在较大的体积变化,导致活性物质从导电网络中脱落,并导致 Si 颗粒产生裂纹粉化,从而严重地影响了 Si 基负极的循环性能。表 2 为不同 Li-Si 合金化合物的晶胞参数,当 Li<sup>+</sup>完全嵌入生成 Li<sub>22</sub>Si<sub>5</sub> 时,其理论体积变化达到 320%<sup>[85]</sup>。

上述计算根据晶体结构计算,由于 Li 嵌入 Si 会导致无定形化,为了进一步定量了解 Si 在充放电过程中的体积变化,2003 年,Beaulieu 等<sup>[94]</sup>利用原

表 2 硅以及硅锂合金化合物的晶胞参数和对应的储锂比容量

Table 2 The lattice parameters and corresponding capacity of silicon and silicon lithium alloy

硅的不同嵌锂状态	体积/Å <sup>3</sup>	理论容量/mA·h·g <sup>-1</sup>
Si	19.6	0
LiSi	31.4	954
Li <sub>12</sub> Si <sub>7</sub>	43.5	1635
Li <sub>2</sub> Si	51.5	1900
Li <sub>13</sub> Si <sub>4</sub>	67.3	3100
Li <sub>15</sub> Si <sub>4</sub>	76.4	3590
Li <sub>22</sub> Si <sub>5</sub>	82.4	4200

注:1Å=0.1nm。



子力显微镜 (AFM) 对无定形 Si 微米柱子在充放电过程中的体积变化进行了原位研究。实验结果显示, Si 柱子在  $\text{Li}^+$  嵌入过程中在水平方向并没有明显的变化, 而在垂直方向上发生约 300% 的变化, 整体的体积变化也约为 300%, 并且其体积变化与嵌锂量呈线性关系。这种线性关系也被 Notten 等<sup>[95]</sup> 利用光学曝光和反应离子刻蚀的手段制备蜂窝状的 Si 薄膜电极所证实。2011 年, Choi 等<sup>[96]</sup> 和 Lee 等<sup>[97]</sup> 利用反应离子刻蚀的方法以  $\text{SiO}_2$  颗粒为掩膜对单晶 Si 衬底进行了刻蚀, 得到了具有 (100) (110) (111) 三种晶面取向的纳米柱子, 这 3 种不同取向纳米柱子在嵌 Li 之后其截面分别呈现出十字、椭圆、六角形的结构, 他们认为造成这种不规则体积膨胀的原因主要是由于晶态 Si 中  $\text{Li}^+$  沿 (110) 方向的扩散比较快, 导致了在该方向上优先膨胀。2011 年, He 等<sup>[98-100]</sup> 进一步定量地研究证实了 Li 嵌入 Si 的线性各向异性体积变化, 研究还发现, 图形化的薄膜电极可以在一定程度上抑制裂纹的产生, 同时通过氧化铝的包覆也有助于改善电极的循环性能。裂纹的出现一般发生在 Li 脱出的情况下, 并且这个过程伴随着材料的相变和 Li 的传输, 这导致材料在体积发生变化的同时, 其本身的力学性质也在发生变化。因此如何改进 Si 负极材料的抗裂强度, 抑制或缓解其在循环过程中的裂纹成为了目前 Si 负极材料的研究热点和难点。Wang 等<sup>[101]</sup> 通过对比非晶硅薄膜和 Ti-Si 复合薄膜断裂后的形貌, 统计了断裂后裂块的大小、角度和裂纹宽度等信息, 认为通过 Ti 的 1~2 nm 尺度的复合可以有效地改善 Si 材料的力学性质。

另一个阻碍 Si 负极材料商业化应用的主要原因是稳定的 SEI 膜。由于商用电解液电化学窗口的限制, 对于放电电压小于 1.2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  的负极材料, 材料表面在放电时能否形成稳定的 SEI 膜是这种材料能否被广泛应用的关键。对于 Si 基负极材料, 由于其放电电压低, 且在循环过程中伴随着巨大的体积膨胀而导致裂纹, 从而新鲜的 Si 表面暴露在电解液中将会持续产生 SEI, 因此如何在 Si 负极表面形成稳定有效、能适应硅负极充放电过程中体积膨胀收缩的 SEI 膜是 Si 负极研究的难点。2007 年, Notten 等<sup>[102-103]</sup> 观察到 Si 薄膜电极经过长时间循环后生成了很厚的 SEI 膜。2009 年, Chan 等<sup>[104]</sup> 用光电子能谱 (XPS) 的手段对 Si 纳米线在 1 mol/L 的  $\text{LiPF}_6$  (EC: DMC=1:1) 的电解液体系中对表

面 SEI 膜成分进行了仔细地研究。结果显示, Si 电极的 SEI 膜在靠近电解液的表面主要由碳氢化合物和有机物组成, 而在靠近电极表面主要是碳酸锂、氟化锂、氧化锂等无机物。2013 年, Zheng 等<sup>[105]</sup> 利用原子力显微镜力曲线模式研究了 Si 薄膜在含 VC 添加剂的电解液体系中首周循环过程不同状态的 SEI 膜的结构、厚度、杨氏模量以及覆盖度的情况。研究发现, Si 负极表面的 SEI 膜存在单层、双层及多层结构, SEI 膜厚度从几纳米至几十纳米不等, 在 Si 薄膜表面呈不均匀分布, 覆盖度随放电变大, 而充电过程覆盖度减小。SEI 膜的厚度、覆盖度与电解质添加剂密切相关。

值得关注的是 Si 负极材料的体积形变和不稳定的 SEI 膜是 Si 的本征问题, 因此要进一步提高 Si 基负极材料的循环性能、库仑效率等就必须解决 Si 负极材料在体积变化过程中产生的与导电网络脱离、裂纹和不能与现有电解液体系形成稳定 SEI 膜以及 SEI 膜持续生长等问题。目前, 很多研究小组努力尝试从减小颗粒尺寸<sup>[88,106-113]</sup>、表面修饰<sup>[111,114-115]</sup>、形貌和结构设计<sup>[116-118]</sup>、SEI 膜调控<sup>[119]</sup>、电解液和添加剂<sup>[120-125]</sup>、黏结剂 (Alg<sup>[126]</sup>、Alg-C<sup>[127]</sup>、CMC<sup>[128-131]</sup>、CMC-SBR<sup>[132]</sup>、PVA<sup>[133]</sup>、PAA<sup>[134]</sup>、PAA-BP<sup>[135]</sup>、PAA-PCD<sup>[136]</sup>、PAA-CMC<sup>[137]</sup>、PEI<sup>[138-139]</sup>、PEO<sup>[140]</sup>、PI<sup>[141]</sup>、PVDF<sup>[142]</sup>等) 集流体<sup>[143-148]</sup>等方面来改善 Si 负极材料的性能。

研究发现减小 Si 颗粒尺寸在电极中发挥着重要的作用, 相对于微米 Si 颗粒能够有效地改善循环性<sup>[88]</sup>; Si 颗粒中空隙等微孔的存在<sup>[149-150]</sup>, 可以缓解充放电过程中 Si 体积变化所带来的负效应; Si-M (M=C、Ni、Fe、Ti、Cu) 等复合材料以及  $\text{SiO}_x$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  等材料被认为有助于缓解体积膨胀<sup>[151-152]</sup>; 包覆固态电解质作为人工 SEI 膜可以稳定存在并且有效提高了 Si 电极的循环性能<sup>[102-103]</sup>; 黏结剂会直接影响 Si 负极材料的性能, 尤其是多功能黏结剂, 这种影响更为明显, 特别是含有羧基基团和具有导电性能的黏结剂<sup>[127-128,134]</sup>, 如海藻酸钠<sup>[126]</sup> 作为锂离子电池负极材料的黏结剂, 纳米 Si 材料表面有大量羟基, 而这类黏结剂聚合物链上的羧基团可以和羟基发生酯化作用, 进而增加黏结性能, 稳定电极结构, 同时海藻酸钠在电解液中溶胀小, 这就意味着除了直接暴露在电解液中极片表面层的 Si 之外, 只有极少电解液才能到达 Si 颗粒的表面生成 SEI 膜, 在一

定程度上能够调控 SEI 膜, 循环过程中有效地提高了库伦效率; 导电的黏结剂(如 PFFOMB 聚合物<sup>[153]</sup>)可以缓解 Si 负极材料体积形变带来的应力, 同时可以提高整个电极的电子电导率, 提高循环性能。

目前, 尽管 Si 负极因其高容量而引起了广泛的关注, 研究人员也从多个方面对其进行改性, 尤其纳米材料(纳米颗粒<sup>[88]</sup>、纳米线<sup>[154]</sup>)对循环的改善有明显的作用, 但是纳米材料的性能测试多数是在半电池、大倍率(0.5 C 或 1 C)、单位活性物质负载量低( $<1 \text{ mg/cm}^2$ )的情况下获得的。在小倍率(0.1 C 或 0.2 C)充放电下, 因为纳米材料比表面积大, 容易生成大量 SEI 膜, 消耗电池正极中有限的 Li 源, 导致实际应用中全电池的能量密度和循环寿命严重衰减, 同时纳米材料的振实密度不高, 体积能量密度低, 因此今后 Si 负极研究还需要继续围绕缓解体积形变和稳定 SEI 膜两个方面展开。

目前, 世界范围内, 日本大阪钛业科技公司(Osaka Titanium Technologies Co.)生产的 SiO 在工业中能够小批量应用, 为了解决 SiO 首周效率不高的问题还需要开发首次充放电过程中的预补锂技术。无定形硅合金和纳米硅碳复合材料也开始了小批量的试制和评价。预计在未来两年, 硅基负极材料将开始批量进入市场。与锂离子电池中多数材料不同, 我国在纳米硅及硅碳负极材料方向上拥有核心材料的专利, 具备一定的优势。

## 2.4 SnMC 合金负极材料

1995 年, Fuji Photo Film 公司提出了无定形 Sn 基复合负极材料, 并于 1997 年发表在 *Science* 上<sup>[155]</sup>。该材料显示了较好的循环性, 后期的研究发现相对于直接的 Sn 合金, 循环性改善的主要原因是纳米尺寸的  $\text{Li}_x\text{Sn}$  产物分散在无定形的惰性氧化物物质中<sup>[156-158]</sup>。虽然无定形 Sn 基合金因为循环性、倍率特性离实际应用还有差距而没有获得实际应用<sup>[159]</sup>, 但这一发现实际上对后期高容量合金负极材料的结构设计提供了重要的参考依据, 并显著促进了合金负极材料的研究。

直到 2005 年, 日本 SONY 公司首次实现了具有高比容量 SnCoC 合金负极材料的产业化, 也是合金类负极材料中首个产业化的材料, 基于 SnCoC 材料的“Nexelion”电池与石墨负极相比体积容量可以获得 50% 的提升, 和锂离子全电池相比可以获得 30% 的提升<sup>[160]</sup>, SnCoC 是一种将 Sn、Co、C 三

元素复合在一起无定形的合金负极材料, 是将 Sn、Co、C 在原子水平上均匀混合并进行非晶化处理的材料<sup>[161]</sup>, 这种负极材料能够有效抑制充放电时电极材料的体积变化, 可以提高循环周次, 到 2011 年, SONY 公司再次宣布开发了使用 Sn 系非晶材料做电池负极的 3.5 A·h 高容量锂离子电池“Nexelion”。这种电池为直径 18 mm、长 65 mm 的圆柱形电池(18650 型), 主要用途为笔记本电脑。利用新开发的负极材料的锂离子电池性能更为优异, 充电性能好, 可以实现快速充电, 同时新材料在低温环境下( $-10\sim 0$ )也可以保持高容量, 低温性能良好<sup>[162]</sup>。

有关这类材料的基础研究有代表性的是在 2006 年, Dahn 等<sup>[163-164]</sup>采用磁控溅射法合成了多种 Sn-M-C ( $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Co}$ ) 三元材料, 通过高通量分析法建立了材料组分、结构与性能的关系。相比其它金属而言, Co 与 Sn 能在较宽区域形成非晶态的合金, 此外 Co 不容易与 C 形成金属碳化物从而不会诱发 Sn 晶粒的结构重排, 找到了 SnCoC 三元材料性能最优的原因, 之后 Dahn 等<sup>[165-167]</sup>采用高能球磨法来规模制备 SnCoC 合金负极材料。通过制备不同配比的 SnCoC 材料, 得出了最优化学组成为  $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{30}\text{C}_{40}$ , 该化合物具有优异的电化学性能, 容量为  $470 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 能够循环 100 周。

此后, 世界各国研究小组对 SnCoC 合金负极材料进行了大量的研究<sup>[168-171]</sup>, 包括在 SnCoC 体系中加入 Fe<sup>[172]</sup>、Zn<sup>[173]</sup>、Cu<sup>[174]</sup>等金属的固溶作用和形成多相的共存, 起到了稳定材料结构和提高循环性能的效果。SnCoC 合金负极材料可以通过模板法<sup>[175]</sup>、溶剂热法<sup>[176]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[177]</sup>、固相烧结法<sup>[177]</sup>、喷雾干燥法<sup>[177]</sup>、高能球磨法<sup>[178]</sup>等方法合成制备, 在众多合成方法中, 高能球磨法制备的 SnCoC 合金材料电化学性能稳定且工艺简单, 具有成本上的优势, 有利于规模化生产。SnMC 负极最终能否获得商业化应用还要看其综合性能、成本能否在与 Si 基负极材料的竞争中取得优势。

## 3 其它负极材料

### 3.1 其它合金类负极材料

除了上文提到的 Si 以及 SnMC 负极材料, 还有其它众多的合金负极材料。其中, 合金类负极材料包括含锂合金和不含锂合金负极材料。含锂合金的研究出现在 Li 离子电池早期时候, 为了寻找新的取代金属 Li 的负极材料, 在以锂源作为负极时, 主要



对多种体系的锂合金进行了研究。相对于金属 Li, 锂合金负极可以在一定程度上避免枝晶的生长, 提高了安全性。然而, 在反复循环过程中, 锂合金将经历较大的体积变化, 电极材料逐渐粉化失效, 合金结构遭到破坏<sup>[179-180]</sup>, 为了缓解上述问题, 一般采用多种复合体系: Ranher<sup>[180]</sup>提出将锂合金与相应金属的金属间化合物混合, 如将  $\text{Li}_x\text{Al}$  合金与  $\text{Al}_3\text{Ni}$  混合; Bensenhard 等<sup>[181]</sup>提出将小颗粒的锂合金嵌入到一个稳定的网络支撑体中; Maxfield 等<sup>[182]</sup>提出将锂合金分散在导电聚合物中, 如将  $\text{Li}_x\text{Al}$ 、 $\text{Li}_x\text{Pb}$  分散在聚乙炔 (polyacetylene) 或聚丙苯 (polyphenylene) 中, 其中导电聚合物提供了一个弹性、多孔、具有较高电子和离子电导率的支撑体。这些措施在一定程度上缓解了锂合金体积形变的问题, 但离实用化的程度仍然还有一段距离, 而且该类材料的其它综合性能没有得到全面的研究。今后随着可充放金属锂电池的发展可能需要再次系统深入的研究。

20 世纪 90 年代以后, 锂离子电池正极提供 Li 源, 负极材料可以不含金属 Li。因而在合金类材料的制备上有了更多的选择, 比如 Li 能与许多金属 M ( $\text{M} = \text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Hg}$ ) 在室温下形成金属间化合物<sup>[183]</sup>, 因此这些能够和 Li 形成合金的金属理论上都能够作为锂电池的负极材料。其中, Sn 基合金是目前得到广泛研究的合金负极材料, 单质 Sn 理论容量为  $994 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 对应  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ , 最大体积形变可达 260%, 平均电位 0.6 V。Sn 基合金的种类偏多, 包括单质 Sn、Sn 的氧化物 ( $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}$ )<sup>[184-185]</sup>、非晶态 Sn 基复合氧化物 (TCO, 分子式为  $\text{SnM}_x\text{O}_y$ )<sup>[155]</sup>, Sn 与其它金属形成的金属间化合物 ( $\text{SnSb}$ 、 $\text{SnCu/SnAgCu}$ 、 $\text{SnFe/SnFeC}$ 、 $\text{SnNi}$ 、 $\text{SnCa}$ 、 $\text{SnCo/SnCoC}$ 、 $\text{SnMg}$ 、 $\text{SnAg}$ 、 $\text{SnMn}$ )<sup>[186-194]</sup> 以及 Sn 与其它非金属元素形成的复合物 ( $\text{SiSn}$ <sup>[195]</sup> 等), 其中除了  $\text{SnCoC}$  被 SONY 公司商业化之外<sup>[160]</sup>, 其它 Sn 基合金材料也得到了广泛的研究, 如 1996 年, Yang 等<sup>[196-197]</sup>采用电沉积的方法制备了纳米级的 Sn 及  $\text{SnSb}$ 、 $\text{SnAg}$  金属间化合物, 发现其循环性得到明显改善。Mukaibo 等<sup>[198]</sup>用电沉积法制备了  $\text{SnNi}$  合金, 其中 Sn 原子比为 62% 的材料循环性能最好, 70 次循环后可逆容量可达  $650 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。此外, 之前提到的 Fuji Photo Film 公司的非晶态 Sn 基复合氧化物也是一类合金负极材料。该材料通过

向 Sn 的氧化物中掺入 B、P、Al 及金属元素的方法, 制备出非晶态 (无定形) 结构的 Sn 基复合氧化物, 如  $\text{SnSi}_{0.4}\text{Al}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{O}_{3.6}$ , 其可逆容量为  $557 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 循环寿命为 383 次<sup>[199-200]</sup>, 1997 年在 *Science* 杂志发表后, 引起了人们的广泛关注<sup>[155]</sup>。

除了  $\text{SnCoC}$  和  $\text{SiO}$  小批量应用之外, 大多数高比容量合金负极材料并未实现产业化, 这是因为电极材料在脱嵌 Li 过程中其巨大的体积变化导致裂纹、粉化甚至活性物质从集流体上剥离, 从而导致电极性能迅速失效, 同时不断暴露的新鲜表面与电解液接触将会持续产生不稳定的 SEI 膜, 这是合金负极材料的普遍现象。因此, 从体积形变上考虑, 纳米合金复合材料在充放电过程中容忍体积变化的能力强, 电极结构具有较高的稳定性。但是纳米材料的比表面积很大, 需要更多的非活性黏结剂, 充放电过程容易发生团聚进而影响电化学性能, 振实密度和体积能量密度低, SEI 膜会大量产生, 在空气中不易存放。实际材料的设计需要兼顾优缺点, 在动力学与稳定性之间找到平衡点。可以预见, 纳米复合结构材料可能是今后合金类负极材料在结构设计上的重要考虑。

### 3.2 $\text{LiVO}_2$ 层状负极材料

1988 年 MRS 会议, Goodenough 等<sup>[201]</sup>在其综述中提到了层状结构的  $\text{LiVO}_2$ , 1997 年 Ceder 等<sup>[202]</sup>计算了其作为正极的理论电位。 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  作为负极材料最早在 2002 年由日本住友金属工业株式会社提出, 韩国三星公司在 2005 年也申请了专利<sup>[203]</sup>。 $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$  作为负极材料电位在 0.1 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  左右<sup>[204]</sup>, 理论容量为  $313.6 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 可逆容量为  $200\sim 250 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。具有与  $\text{LiCoO}_2$  相同的层状结构, 空间群为  $R\bar{3}m$ , 立方密堆积的 O 原子在 6c 位置, Li 和 V 原子分别在八面体位置的交替层上。 $\text{LiVO}_2$  是由中间夹着 V 原子的两组 O 原子面组成的一个夹心层, 层与层间靠范德华力结合<sup>[205]</sup>。层与层间嵌入 Li 后可以转化为  $\text{Li}_2\text{VO}_2$ , V 原子占据八面体位, Li 占据四面体位, 空间群为  $P\bar{3}m1$ <sup>[206]</sup>。 $\text{LiVO}_2$  的真实密度 ( $4.3 \text{ g/cm}^3$ ) 约是石墨密度 ( $2.25 \text{ g/cm}^3$ ) 的两倍, 可以获得高的体积能量密度 (理论体积密度为  $1360 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^3$ ), 因此自三星公司发表文章后引起了一定的关注<sup>[207]</sup>。目前,  $\text{LiVO}_2$  主要通过固相法合成和制备<sup>[204]</sup>,  $\text{LiVO}_2$  商业化需要克服: 首周效率低 (主要是因为结晶度和纯度不高); 长循环容量保持不如石墨等缺点<sup>[208]</sup>。此外 V 的成本不低, 从

一定程度上也限制了  $\text{LiVO}_2$  的应用。

### 3.3 过渡金属氧化物负极材料

从 20 世纪 70 年代初到 80 年代中期,二次锂电池均以负极作为 Li 源。如金属 Li 或 Li 合金作为负极,  $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  等作为正极材料。在摇椅式体系刚提出时, Li 源负极的观念仍未转变。负极材料曾考虑用  $\text{Li}_x\text{MoO}_2$ 、 $\text{LiWO}_2$ 、 $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiNb}_2\text{O}_5$  等过渡金属氧化物<sup>[209-211]</sup>。然而这些材料价格昂贵、能量密度低、 $\text{Li}^+$  的扩散速率慢、无法高倍率充放电,没有得到继续发展,这些化合物渐渐被淘汰。后来,正极作为 Li 源, C 作为负极材料逐渐发展起来,成为主流方向。之后出现了不含 Li 源的过渡金属氧化物作为负极材料。

不含 Li 的过渡金属氧化物分为两类,一类是 Li 的嵌入只有材料结构的改变,没有  $\text{Li}_2\text{O}$  的形成,如  $\text{MoO}_2$ 、 $\text{WO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  等材料;第二类是  $\text{M}_x\text{O}_y$  ( $\text{M}=\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}$ ) 为代表的过渡金属氧化物,材料嵌 Li 时有  $\text{Li}_2\text{O}$  的形成。如 2000 年, Tarascon 等<sup>[212]</sup>在 *Nature* 上报了具有高可逆容量(400~1000 mA·h/g)、高倍率性能、优异循环性能的锂离子电池纳米尺寸的 3d 过渡金属氧化物负极材料。该小组系统地研究了  $\text{CoO}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$  以及  $\text{CuO}$  的电化学性能,他们通过 TEM (SAED) 和 XANES 手段研究,提出了新的锂离子电池反应机理,即金属氧化物  $\text{M}_x\text{O}_y$  ( $\text{M}$  为  $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$  等过渡金属)与金属 Li 发生反应,生成过渡金属和  $\text{Li}_2\text{O}$  的纳米弥散相,可逆的储锂机理如下:  $\text{M}_x\text{O}_y + 2y\text{Li} = x\text{M} + y\text{Li}_2\text{O}$ 。由于这些氧化物晶体为岩盐结构,没有额外的空位供给  $\text{Li}^+$  嵌入和脱出,所以很难发生嵌入反应,此外,这些 3d 过渡金属不可能与 Li 反应形成合金,所以也就不能发生氧化还原和生成合金的二步反应。尽管体相  $\text{Li}_2\text{O}$  既不是电子导体,也不是离子导体,不能在室温下参与电化学反应,但是 Li 插入到过渡金属氧化物后,形成了纳米尺度的复合物,过渡金属 M 和  $\text{Li}_2\text{O}$  的颗粒尺寸在 5 nm 以下,这样微小的尺度从动力学考虑是非常有利的,它是导致  $\text{Li}_2\text{O}$  室温显示高电化学活性的主要原因<sup>[213-215]</sup>。后来发现,这一反应体系也适用于过渡金属氟化物<sup>[216-217]</sup>、硫化物<sup>[218]</sup>、磷化物<sup>[219]</sup>、氮化物<sup>[220]</sup>等,是一个普遍现象;另外一个有意思的现象是在  $\text{M}=\text{Sn}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Zn}$  的氧化物里面类似的可逆反应不是很明显<sup>[156]</sup>,这些材料中可逆储锂的机制主要是 Li 与其中金属的合金化反应。

从基础研究方面考虑,由于该类材料储锂展示的尺寸效应而引起了广泛的关注。从应用考虑,与碳负极材料相比,尽管过渡金属氧化物  $\text{M}_x\text{O}_y$  的可逆容量比较高,但是限制其实际应用的缺点包括:

较高的平均脱 Li 电压 (1.0~2.5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ); 较大的极化 (1 V 左右); 低的首次库仑效率 (< 80%); 充放电过程中体积变化较大; SEI 膜较厚; 较差的循环性。目前,大量的研究是通过材料设计,改善其循环性和倍率特性,如掺杂包覆,提高过渡金属氧化物的电导率、抑制纳米颗粒的团聚、改善其电化学性能<sup>[221-225]</sup>; 对过渡金属氧化物负极材料进行形貌和结构设计(空心、核壳、多孔等),发挥微米、纳米多孔等多级结构的优势,做成微/纳米复合材料<sup>[226-229]</sup>; 将过渡金属氧化物与其它功能材料复合<sup>[230-232]</sup>。前 5 个问题在大量的研究中并没有解决,特别是极化偏大的问题。目前看这是相变过程中室温下骨架原子扩散较慢导致的,不太可能改善,因此此类材料室温下没有实际应用价值。

## 4 结 语

目前,负极材料的主要发展思路是朝高功率密度(如含孔石墨、软碳、硬碳、钛酸锂)、高能量密度、高循环性能和低成本的方向发展。高容量的合金类负极(如硅负极材料)将会在下一代锂离子电池中逐渐获得应用,然而合金类负极材料面临的问题是其高容量伴随的体积变化。即便解决了循环性、倍率特性等问题,由于实际应用时电池电芯体积不允许发生较大的变化(一般<5%,最大允许 30%),而合金类材料的容量与体积变化成正比,因此合金类负极材料在实际电池中的容量发挥中受到了限制,其使用能在一定程度上提高现有锂离子电池的能量密度(如 20%~30%,与高能量正极材料匹配达到 300 W·h/kg),但达不到理论预期。特别是体积能量密度相对于石墨负极的优势远不如理论计算结果。相对而言,金属锂负极的体积膨胀限制不突出。目前,金属锂可充放锂电池、全固态锂电池、锂硫电池以及锂空电池等新型电池正在被大量研究。可以预见,尽管已经研究了近 50 年,金属锂很可能在不久的将来成为高能量密度可充放锂电池负极材料的最终选择方案。

## 参 考 文 献

- [1] Armand M, Murphy D, Broadhead J, et al. Materials for Advanced Batteries[M]. New York: Plenum Press, 1980: 145.

- [2] Garreau M ,Thevenin J ,Fekir M. On the processes responsible for the degradation of the aluminum lithium electrode used as anode material in lithium aprotic electrolyte batteries[J]. *Journal of Power Sources* , 1983 , 9 ( 3-4 ) : 235-238.
- [3] Yazami R ,Touzain P. A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators[J]. *Journal of Power Sources* , 1983 , 9 ( 3 ) : 365-371.
- [4] Tarascon J.  $\text{Mo}_6\text{Se}_6$  : A new solid-state electrode for secondary lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society* , 1985 , 132 ( 9 ) : 2089-2093.
- [5] Scrosati B. Non aqueous lithium cells[J]. *Electrochimica Acta* , 1981 , 26 ( 11 ) : 1559-1567.
- [6] Abraham K. Ambient temperature secondary lithium batteries using  $\text{LiAl}$  lithium insertion anodes[R]. California : California University Berkeley Lawrence Berkeley Lab , 1987.
- [7] Hrold A. Recherches sur les composés d'insertion du graphite[J]. *Bull. Soc. Chim. Fr.* , 1955 , 187 ( 7-8 ) : 999-1012.
- [8] Dey A , Sullivan B. The electrochemical decomposition of propylene carbonate on graphite[J]. *Journal of the Electrochemical Society* , 1970 , 117 ( 2 ) : 222-224.
- [9] SONY. Non-aqueous electrolyte secondary cell : EP , EP0391281[P]. 1989-04-03.
- [10] Nagaura T , Tozawa K. Lithium ion rechargeable battery[J]. *Prog Batteries Solar Cells* , 1990 , 9 : 209.
- [11] Endo M ,Kim C ,Nishimura K ,et al. Recent development of carbon materials for Li ion batteries[J]. *Carbon* , 2000 , 38 ( 2 ) : 183-197.
- [12] Mabuchi A. A survey on the carbon anode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Tanso* , 1994 , 165 : 298-306
- [13] Yamaura J , Ozaki Y , Morita A , et al. High voltage, rechargeable lithium batteries using newly-developed carbon for negative electrode material[J]. *Journal of Power Sources* , 1993 , 43 ( 1 ) : 233-239.
- [14] Tarascon J M ,Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature* , 2001 , 414 ( 6861 ) : 359-367.
- [15] Van S W , Scrosati B. Advances in Lithium-Ion Batteries[M]. Springer : Springer-Verlag , 2002.
- [16] Kang B , Ceder G. Battery materials for ultrafast charging and discharging[J]. *Nature* , 2009 , 458 ( 7235 ) : 190-193.
- [17] Armand M , Tarascon J M. Building better batteries[J]. *Nature* , 2008 , 451 ( 7179 ) : 652-657.
- [18] Jansen A ,Kahaian A ,Kepler K ,et al. Development of a high-power lithium-ion battery[J]. *Journal of Power Sources* , 1999 , 81 : 902-905.
- [19] Smith K , Wang C Y. Power and thermal characterization of a lithium-ion battery pack for hybrid-electric vehicles[J]. *Journal of Power Sources* , 2006 , 160 ( 1 ) : 662-673.
- [20] Zhang X , Ross P , Kostecki R , et al. Diagnostic characterization of high power lithium-ion batteries for use in hybrid electric vehicles[J]. *Journal of the Electrochemical Society* , 2001 , 148 ( 5 ) : A463-A470.
- [21] Zhou H H , Ci L C , Liu C Y. Progress in studies of the electrode materials for Li ion batteries[J]. *Progress in Chemistry* , 1998 , 10 ( 1 ) : 85-92.
- [22] Hao R R , Fang X Y , Niu S C. Chemistry of the Elements ( ) [M]. Beijing : Science Press , 1998 , 404-425.
- [23] Ohzuku T , Ueda A , Yamamoto N. Zero-strain insertion material of  $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_4$  for rechargeable lithium cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society* , 1995 , 142 ( 5 ) : 1431-1435.
- [24] Woo K C ,Mertwoy H ,Fischer J ,et al. Experimental phase diagram of lithium-intercalated graphite[J]. *Physical Review B* , 1983 , 27 ( 12 ) : 7831.
- [25] Dahn J. Phase diagram of  $\text{Li}_x\text{C}_6$ [J]. *Physical Review B* , 1991 , 44 ( 17 ) : 9170.
- [26] Nalamova V ,Guerard D ,Lelaurain M ,et al. X-ray investigation of highly saturated Li-graphite intercalation compound[J]. *Carbon* , 1995 , 33 ( 2 ) : 177-181.
- [27] Feng Z Z , Song S Q. Preparation and application of mesophase pitch[J]. *Carbon* , 2013 , 2 : 42-45.
- [28] Honda H , Yamada Y. Meso-carbon microbeads[J]. *J. Japan Petrol Inst.* , 1973 , 16 : 392-397.
- [29] Xu B , Chen P. Intermediate development phase carbon microbeads (MCMB), properties and applications[J]. *New Carbon Materials* , 1996 , 11 ( 3 ) : 4-8.
- [30] Niu Y J ,Zhang H G ,Zhou A M ,et al. Non-Ferrous Progress :1996—2005[M]. Changsha : Central South University Press , 2007.
- [31] Choi W C , Byun D , Lee J K. Electrochemical characteristics of silver-and nickel-coated synthetic graphite prepared by a gas suspension spray coating method for the anode of lithium secondary batteries[J]. *Electrochimica Acta* , 2004 , 50 ( 2 ) : 523-529.
- [32] Lee H Y , Baek J K , Lee S M , et al. Effect of carbon coating on elevated temperature performance of graphite as lithium-ion battery anode material[J]. *Journal of Power Sources* , 2004 , 128 ( 1 ) : 61-66.
- [33] Tanaka H ,Osawa T ,Moriyoshi Y ,et al. Improvement of the anode performance of graphite particles through surface modification in RF thermal plasma[J]. *Thin Solid Films* , 2004 , 457 ( 1 ) : 209-216.
- [34] Guoping W ,Bolan Z ,Min Y ,et al. A modified graphite anode with



- high initial efficiency and excellent cycle life expectation[J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176 (9): 905-909.
- [35] Lee J H, Lee S, Paik U, et al. Aqueous processing of natural graphite particulates for lithium-ion battery anodes and their electrochemical performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 147 (1): 249-255.
- [36] Yamauchi Y, Hino T, Ohzeki K, et al. Gas desorption behavior of graphite anodes used for lithium ion secondary batteries[J]. *Carbon*, 2005, 43 (6): 1334-1336.
- [37] Zhao X, Hayner C M, Kung M C, et al. In-plane vacancy-enabled high-power Si-graphene composite electrode for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1 (6): 1079-1084.
- [38] 王广驹. 世界石墨生产, 消费及国际贸易[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2006, 27 (1): 61-65.
- [39] Jonker G H. Magnetic compounds with perovskite structure conducting and non-conducting compounds[C]//Madrid: Proceedings 3rd Symposium on Reactivity of Solids, 1956: 707-722.
- [40] Murphy D, Cava R, Zahurak S, et al. Ternary  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  phases from insertion reactions[J]. *Solid State Ionics*, 1983, 9: 413-417.
- [41] Ferg E, Gummow R, De K A, et al. Spinel anodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1994, 141 (11): L147-L150.
- [42] Robertson A, Trevino L, Tukamoto H, et al. New inorganic spinel oxides for use as negative electrode materials in future lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81: 352-357.
- [43] Peramunage D, Abraham K. Preparation of micron-sized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and its electrochemistry in polyacrylonitrile electrolyte-based lithium cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145 (8): 2609-2615.
- [44] Julien C, Massot M, Zaghib K. Structural studies of  $\text{Li}_{4/3}\text{Me}_{5/3}\text{O}_4$  (Me= Ti, Mn) electrode materials: Local structure and electrochemical aspects[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 136 (1): 72-79.
- [45] Scharner S, Weppner W, Schmid B P. Evidence of two-phase formation upon lithium insertion into the  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$  spinel[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146 (3): 857-861.
- [46] Zaghib K, Simoneau M, Armand M, et al. Electrochemical study of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as negative electrode for Li-ion polymer rechargeable batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81: 300-305.
- [47] Pecharroman C, Amarilla J. Thermal evolution of infrared vibrational properties of  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  measured by specular reflectance[J]. *Physical Review B*, 2000, 62 (18): 12062.
- [48] Guerfi A, Charest P, Kinoshita K, et al. Nano electronically conductive titanium-spinel as lithium ion storage negative electrode[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 126 (1): 163-168.
- [49] Gao L, Qiu W, Zhao H L. Lithiated titanium complex oxide as negative electrode[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2005, 27 (1): 82-85.
- [50] Bach S, Pereira R J, Baffier N. Electrochemical properties of sol-gel  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ [J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81: 273-276.
- [51] Kavan L, Grtzel M. Facile synthesis of nanocrystalline  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (spinel) exhibiting fast Li insertion[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2002, 5 (2): A39-A42.
- [52] Hao Y, Lai Q Y, Liu D, et al. Synthesis by citric acid sol-gel method and electrochemical properties of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material for lithium-ion battery[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 94 (2-3): 382-387.
- [53] 王虹. 微波法制备钛酸锂的方法: 中国, 101333001A[P]. 2008-07-18.
- [54] 白莹. 一种用于锂二次电池负极材料尖晶石钛酸锂的制备方法: 中国, 1919736A[P]. 2006-08-17.
- [55] Li J, Tang Z, Zhang Z. Controllable formation and electrochemical properties of one-dimensional nanostructured spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7 (9): 894-899.
- [56] 杨立. 一种应用于锂离子电池的钛酸锂负极材料的制备方法: 中国: 101409341A[P]. 2008-11-20.
- [57] Huang S, Wen Z, Zhu X, et al. Effects of dopant on the electrochemical performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as electrode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 165 (1): 408-412.
- [58] Tian B, Xiang H, Zhang L, et al. Niobium doped lithium titanate as a high rate anode material for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55 (19): 5453-5458.
- [59] Huang Y, Qi Y, Jia D, et al. Synthesis and electrochemical properties of spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{Cl}_x$  anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, 16 (5): 2011-2016.
- [60] Venkateswarlu M, Chen C, Do J, et al. Electrochemical properties of nano-sized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  powders synthesized by a sol-gel process and characterized by X-ray absorption spectroscopy[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146 (1): 204-208.
- [61] Cai R, Yu X, Liu X, et al.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Sn}$  composite anodes for lithium-ion batteries: Synthesis and electrochemical performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195 (24): 8244-8250.
- [62] Yuan T, Yu X, Cai R, et al. Synthesis of pristine and carbon-coated  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and their low-temperature electrochemical performance[J].

- Journal of Power Sources*, 2010, 195 ( 15 ): 4997-5004.
- [63] Hu X, Lin Z, Yang K, *et al.* Effects of carbon source and carbon content on electrochemical performances of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  prepared by one-step solid-state reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56 (14): 5046-5053.
- [64] Martha S K, Haik O, Borgel V, *et al.*  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMnPO}_4$  lithium-ion battery systems for load leveling application[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158 ( 7 ): A790-A797.
- [65] Huang K L, Wang Z X, Liu S Q. Lithium-Ion Battery Technology and Key Principles[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [66] Xu K, Wang X Y, Xiao L X. Lithium Ion Battery[M]. Changsha: Central South University Press, 2002.
- [67] Wang Q, Li H, Chen L, *et al.* Novel spherical microporous carbon as anode material for Li-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 152: 43-50.
- [68] Li H, Wang Q, Shi L, *et al.* Nanosized SnSb alloy pinning on hard non-graphitic carbon spherules as anode materials for a Li ion battery[J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14 ( 1 ): 103-108.
- [69] Hu J, Li H, Huang X. Influence of micropore structure on Li-storage capacity in hard carbon spherules[J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176 ( 11 ): 1151-1159.
- [70] Fey G T K, Chen C L. High-capacity carbons for lithium-ion batteries prepared from rice husk[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97: 47-51.
- [71] Yin G P, Zhou D R, Xia B J, *et al.* Preparation of phosphorus-doped carbon and its performance Lithium intercalation[J]. *Battery Bimonthly*, 2000, 30 ( 4 ): 147-149.
- [72] Schnfeldt H H, Kitch K, Nemoto H. Nanostructure criteria for lithium intercalation in non-doped and phosphorus-doped hard carbons[J]. *Journal of Power Sources*, 1997, 68 ( 2 ): 258-262.
- [73] Buiel E, Dahn J. Li-insertion in hard carbon anode materials for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 45 ( 1 ): 121-130.
- [74] Rosamaria F, Ulrich V S, Dahn J R. Studies of lithium intercalation into carbons using nonaqueous electrochemical-cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137 ( 7 ): 2009-2013.
- [75] Stevens D, Dahn J. The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148 ( 8 ): A803-A811.
- [76] Bonino F, Brutti S, Piana M, *et al.* Structural and electrochemical studies of a hexaphenylbenzene pyrolysed soft carbon as anode material in lithium batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51 (17): 3407-3412.
- [77] Guo M, Wang J C, Wu L B, *et al.* Study of carbon nanofibers as negative materials for Li-ion batteries[J]. *Battery Bimonthly*, 2004, 34 ( 5 ): 384-385.
- [78] Sato Y, Kikuchi Y, Kawai T, *et al.* Characteristics of coke carbon modified with mesophase-pitch as a negative electrode for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81: 182-186.
- [79] Yoshio M, Tsumura T, Dimov N. Electrochemical behaviors of silicon based anode material[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146 ( 1 ): 10-14.
- [80] Lai S C. Solid lithium-silicon electrode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1976, 123: 1196.
- [81] Sharma R A, Seefurth R N. Thermodynamic properties of the lithium-silicon system[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1976, 123 ( 12 ): 1763-1768.
- [82] Seefurth R N, Sharma R A. Investigation of lithium utilization from a lithium-silicon electrode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1977, 124 ( 8 ): 1207-1214.
- [83] Seefurth R N, Sharma R A. Dependence of lithium-silicon electrode potential and lithium utilization on reference electrode location[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1980, 127 ( 5 ): 1101-1104.
- [84] Wen C J, Huggins R A. Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1981, 37 ( 3 ): 271-278.
- [85] Boukamp B A, Lesh G C, Huggins R A. All-solid lithium electrodes with mixed-conductor matrix[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1981, 128 ( 4 ): 725-729.
- [86] Weydanz W J, Wohlfahrt M M, Huggins R A. A room temperature study of the binary lithium-silicon and the ternary lithium-chromium-silicon system for use in rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81: 237-242.
- [87] Gao B, Sinha S, Fleming L, *et al.* Alloy formation in nanostructured silicon[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13 ( 11 ): 816-819.
- [88] Li H, Huang X J, Chen L Q, *et al.* A high capacity nano-Si composite anode material for lithium rechargeable batteries[J]. *Electrochim Solid State*, 1999, 2 ( 11 ): 547-549.
- [89] Li H, Huang X J, Chen L Q, *et al.* The crystal structural evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 135 ( 1-4 ): 181-191.
- [90] Limthongkul P, Jang Y I, Dudney N J, *et al.* Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-silicon alloys and implications for lithium storage[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51 ( 4 ): 1103-1113.
- [91] Hatchard T D, Dahn J R. In situ XRD and electrochemical study of the reaction of lithium with amorphous silicon[J]. *Journal of the*

- Electrochemical Society*, 2004, 151 (6): A838-A842.
- [92] Key B, Bhattacharyya R, Grey C P, et al. Real-time NMR investigations of structural changes in silicon electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131 (26): 9239-9249.
- [93] Key B, Morcrette M, Grey C P, et al. Pair distribution function analysis and solid State NMR studies of silicon electrodes for lithium ion batteries: Understanding the (De) lithiation mechanisms[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133 (3): 503-512.
- [94] Beaulieu L Y, Hatchard T D, Bonakdarpour A, et al. Reaction of Li with alloy thin films studied by in situ AFM [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150 (11): A1457-A1464.
- [95] Baggetto L, Danilov D, Notten P H L. Honeycomb-structured silicon: Remarkable morphological changes induced by electrochemical (De) lithiation[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23 (13): 1563-1566.
- [96] Lee S W, McDowell M T, Choi J W, et al. Anomalous shape changes of silicon nanopillars by electrochemical lithiation[J]. *Nano Letters*, 2011, 11 (7): 3034-3039.
- [97] Lee S W, McDowell M T, Berla L A, et al. Fracture of crystalline silicon nanopillars during electrochemical lithium insertion[J]. *Proceedings of the National Academy Sciences of the USA*, 2012, 109 (11): 4080-4085.
- [98] He Y, Yu X Q, Wang Y H, et al. Alumina-coated patterned amorphous silicon as the anode for a lithium-ion battery with high coulombic efficiency[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23 (42): 4938-4941.
- [99] He Y, Wang Y H, Yu X Q, et al. Si-Cu thin film electrode with kirkendall voids structure for lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159 (12): A2076-A2081.
- [100] He Y, Yu X Q, Li G, et al. Shape evolution of patterned amorphous and polycrystalline silicon microarray thin film electrodes caused by lithium insertion and extraction[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 216: 131-138.
- [101] Wang Y, He Y, Xiao R, et al. Investigation of crack patterns and cyclic performance of Ti-Si nanocomposite thin film anodes for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 202: 236-245.
- [102] Notten P H L, Roozeboom F, Niessen R A H, et al. 3-D integrated all-solid-state rechargeable batteries[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19 (24): 4564-4567.
- [103] Baggetto L, Oudenhoven J F M, Van D T, et al. On the electrochemistry of an anode stack for all-solid-state 3D-integrated batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189 (1): 402-410.
- [104] Chan C K, Ruffo R, Hong S S, et al. Surface chemistry and morphology of the solid electrolyte interphase on silicon nanowire lithium-ion battery anodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189 (2): 1132-1140.
- [105] Zheng J Y, Zheng H, Wang R, et al. An investigation on the solid electrolyte interphase of silicon anode for Li-ion batteries through force curve method[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013, 19 (6): 530-536.
- [106] Zhang X W, Patil P K, Wang C S, et al. Electrochemical performance of lithium ion battery, nano-silicon-based, disordered carbon composite anodes with different microstructures[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 125 (2): 206-213.
- [107] Chan C K, Ruffo R, Hong S S, et al. Structural and electrochemical study of the reaction of lithium with silicon nanowires [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189 (1): 34-39.
- [108] Cui L F, Ruffo R, Chan C K, et al. Crystalline-amorphous core-shell silicon nanowires for high capacity and high current battery electrodes[J]. *Nano Letters*, 2009, 9 (1): 491-495.
- [109] McDowell M T, Lee S W, Ryu I, et al. Novel size and surface oxide effects in silicon nanowires as lithium battery anodes[J]. *Nano Letters*, 2011, 11 (9): 4018-4025.
- [110] Ryu I, Choi J W, Cui Y, et al. Size-dependent fracture of Si nanowire battery anodes[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solid*, 2011, 59 (9): 1717-1730.
- [111] Xu W L, Vegunta S S S, Flake J C. Surface-modified silicon nanowire anodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196 (20): 8583-8539.
- [112] Yue L, Wang S Q, Zhao X Y, et al. Nano-silicon composites using poly (3,4-ethylenedioxythiophene): Poly (styrenesulfonate) as elastic polymer matrix and carbon source for lithium-ion battery anode[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22 (3): 1094-1099.
- [113] Zang J L, Zhao Y P. Silicon nanowire reinforced by single-walled carbon nanotube and its applications to anti-pulverization electrode in lithium ion battery[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2012, 43 (1): 76-82.
- [114] Yoshio M, Wang H Y, Fukuda K, et al. Carbon-coated Si as a lithium-ion battery anode material[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149 (12): A1598-A1603.
- [115] Qu J, Li H Q, Henry J J, et al. Self-aligned Cu-Si core-shell nanowire array as a high-performance anode for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 198: 312-317.
- [116] Jia H P, Gao P F, Yang J, et al. Novel three-dimensional mesoporous silicon for high power lithium-ion battery anode material[J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1 (6): 1036-1039.
- [117] Yao Y, McDowell M T, Ryu I, et al. Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life[J]. *Nano Letters*, 2011, 11 (7): 2949-2954.
- [118] Fu K, Yildiz O, Bhanushali H, et al. Aligned carbon nanotube-silicon sheets: A novel nano-architecture for flexible lithium ion battery electrodes[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25



- (36): 5109-5114.
- [119] Min J H , Bae Y S , Kim J Y , *et al.* Self-organized artificial SEI for improving the cycling ability of silicon-based battery anode materials[J]. *B. Korean. Chem. Soc.* , 2013 , 34 ( 4 ) : 1296-1299.
- [120] Choi N S , Yew K H , Lww K Y , *et al.* Effect of fluoroethylene carbonate additive on interfacial properties of silicon thin-film electrode[J]. *Journal of Power Sources* , 2006 , 161 ( 2 ) : 1254-1259.
- [121] Chakrapani V , Rusli F , Filler M A , *et al.* Quaternary ammonium ionic liquid electrolyte for a silicon nanowire-based lithium ion battery[J]. *J. Phys. Chem. C* , 2011 , 115 ( 44 ) : 22048-22053.
- [122] Etacheri V , Haik O , Goffer Y , *et al.* Effect of fluoroethylene carbonate (FEC) on the performance and surface chemistry of Si-nanowire Li-ion battery anodes[J]. *Langmuir* , 2011 , 28 ( 1 ) : 965-976.
- [123] Buddie M C. High performance silicon nanoparticle anode in fluoroethylene carbonate-based electrolyte for Li-ion batteries[J]. *Chemical Communications* , 2012 , 48 ( 58 ) : 7268-7270.
- [124] Profatilova I A , Stock C , Schmitz A , *et al.* Enhanced thermal stability of a lithiated nano-silicon electrode by fluoroethylene carbonate and vinylene carbonate[J]. *Journal of Power Sources* , 2013 , 222 : 140-149.
- [125] Leung K , Rempe S B , Foster M E , *et al.* Modeling electrochemical decomposition of fluoroethylene carbonate on silicon anode surfaces in lithium ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society* , 2014 , 161 ( 3 ) : A213-A221.
- [126] Kovalenko I , Zdyrko B , Magasinski A , *et al.* A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries[J]. *Science* , 2011 , 334 ( 6052 ) : 75-79.
- [127] Ryou M H , Kim J , Lee I , *et al.* Mussel-inspired adhesive binders for high-performance silicon nanoparticle anodes in lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials* , 2012 , 25 ( 11 ) : 1571-1576.
- [128] Li J , Lewis R , Dahn J. Sodium carboxymethyl cellulose a potential binder for Si negative electrodes for Li-ion batteries[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters* , 2007 , 10 ( 2 ) : A17-A20.
- [129] Bridel J S , Azais T , Morcrette M , *et al.* Key parameters governing the reversibility of Si/carbon/CMC electrodes for Li-ion batteries[J]. *Chem. Mater.* , 2009 , 22 ( 3 ) : 1229-1241.
- [130] Mazouzi D , Lestriez B , Roue L , *et al.* Silicon composite electrode with high capacity and long cycle life[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters* , 2009 , 12 ( 11 ) : A215-A218.
- [131] Guo J C , Wang C S. A polymer scaffold binder structure for high capacity silicon anode of lithium-ion battery[J]. *Chemical Communications* , 2010 , 46 ( 9 ) : 1428-1430.
- [132] Liu W R , Yang M H , Wu H C , *et al.* Enhanced cycle life of Si anode for Li-ion batteries by using modified elastomeric binder[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters* , 2005 , 8 ( 2 ) : A100-A103.
- [133] Park H K , Kong B S , Oh E S. Effect of high adhesive polyvinyl alcohol binder on the anodes of lithium ion batteries[J]. *Electrochem. Commun.* , 2011 , 13 ( 10 ) : 1051-1053.
- [134] Magasinski A , Zdyrko B , Kovalenko I , *et al.* Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes : Polyacrylic acid[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* , 2010 , 2 ( 11 ) : 3004-3010.
- [135] Yun J B , Soo K J , Tae L K. A photo-cross-linkable polymeric binder for silicon anodes in lithium ion batteries[J]. *RSC Advances* , 2013 , 3 ( 31 ) : 12625-12630.
- [136] Han Z J , Yabuuchi N , Hashimoto S , *et al.* Cross-linked poly (acrylic acid) with polycarbodiimide as advanced binder for Si/graphite composite negative electrodes in Li-ion batteries[J]. *ECS Electrochemistry Letters* , 2013 , 2 ( 2 ) : A17-A20.
- [137] Koo B , Kim H , Cho Y , *et al.* A highly cross-linked polymeric binder for high-performance silicon negative electrodes in lithium ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition* , 2012 , 51 ( 35 ) : 8762-8767.
- [138] Bae J , Cha S H , Park J. A new polymeric binder for silicon-carbon nanotube composites in lithium ion battery[J]. *Macromol. Res.* , 2013 , 21 ( 7 ) : 826-831.
- [139] Yim C H , Abu L Y , Courtel F M. High capacity silicon/graphite composite as anode for lithium-ion batteries using low content amorphous silicon and compatible binders[J]. *Journal of Materials Chemistry A* , 2013 , 1 ( 28 ) : 8234-8243.
- [140] Erk C , Brezesinski T , Sommer H , *et al.* Toward silicon anodes for next-generation lithium ion batteries : A comparative performance study of various polymer binders and silicon nanopowders[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* , 2013 , 5 ( 15 ) : 7299-7307.
- [141] Kim J S , Choi W , Cho K Y , *et al.* Effect of polyimide binder on electrochemical characteristics of surface-modified silicon anode for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources* , 2013 , 244 : 521-526.
- [142] Li J , Christensen L , Obrovac M , *et al.* Effect of heat treatment on Si electrodes using polyvinylidene fluoride binder[J]. *Journal of the Electrochemical Society* , 2008 , 155 ( 3 ) : A234-A238.
- [143] Kim Y L , Sun Y K , Lee S M. Enhanced electrochemical performance of silicon-based anode material by using current collector with modified surface morphology[J]. *Electrochimica Acta* , 2008 , 53 ( 13 ) : 4500-4504.
- [144] Guo J C , Sun A , Wang C S. A porous silicon-carbon anode with high overall capacity on carbon fiber current collector[J]. *Electrochem. Commun.* , 2010 , 12 ( 7 ) : 981-984.
- [145] Choi J Y , Lee D J , Lee Y M , *et al.* Silicon nanofibrils on a flexible current collector for bendable lithium-ion battery anodes[J]. *Adv. Funct. Mater.* , 2013 , 23 ( 17 ) : 2108-2114.
- [146] Hang T , Nara H , Yokoshima T , *et al.* Silicon composite thick film electrode deposited on a nickel micro-nanocones hierarchical structured current collector for lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources* , 2013 , 222 : 503-509.
- [147] Luais E , Sakai J , Desplaban S , *et al.* Thin and flexible silicon anode

- based on integrated macroporous silicon film onto electrodeposited copper current collector[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 242: 166-170.
- [148] Tang X X, Liu W, Ye B Y, et al. Preparation of current collector with blind holes and enhanced cycle performance of silicon-based anode[J]. *T. Nonferr. Metal Soc.*, 2013, 23 ( 6 ): 1723-1727.
- [149] Kim H, Han B, Choo J, et al. Three-dimensional porous silicon particles for use in high-performance lithium secondary batteries[J]. *Angewandte Chemie*, 2008, 120 ( 52 ): 10305-10308.
- [150] Bang B M, Kim H, Song H K, et al. Scalable approach to multi-dimensional bulk Si anodes via metal-assisted chemical etching[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4 ( 12 ): 5013-5019.
- [151] Kasavajjula U, Wang C, Appleby A J. Nano-and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 163 ( 2 ): 1003-1039.
- [152] Magasinski A, Dixon P, Hertzberg B, et al. High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach[J]. *Nature Materials*, 2010, 9 ( 4 ): 353-358.
- [153] Liu G, Xun S, Vukmirovic N, et al. Polymers with tailored electronic structure for high capacity lithium battery electrodes[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23 ( 40 ): 4679-4683.
- [154] Chan C K, Peng H, Liu G, et al. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires[J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 3 ( 1 ): 31-35.
- [155] Idota Y, Kubota T, Matsufuji A, et al. Tin-based amorphous oxide: A high-capacity lithium-ion-storage material[J]. *Science*, 1997, 276 ( 5317 ): 1395-1397.
- [156] Courtney I A, Dahn J. Key factors controlling the reversibility of the reaction of lithium with  $\text{SnO}_2$  and  $\text{Sn}_2\text{BPO}_6$  glass[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144 ( 9 ): 2943-2948.
- [157] Li H, Huang X J, Chen L Q. Direct imaging of the passivating film and microstructure of nanometer-scale  $\text{SnO}$  anodes in lithium rechargeable batteries[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1998, 1 ( 6 ): 241-243.
- [158] Liu W, Huang X J, Wang Z, et al. Studies of stannic oxide as an anode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145 ( 1 ): 59-62.
- [159] Li H, Wang Z, Chen L, et al. Research on advanced materials for Li-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21 ( 45 ): 4593-4607.
- [160] David M. New materials extend Li-ion performance[J]. *Power Electronics Technology*, 2006, 1 ( 5 ): 50.
- [161] Ogisu K. R&D activities & results for sony batteries [C]//San Francisco: Portable Power 2005 Conference, 2005.
- [162] 索尼公司. 索尼成功开发 3.5 A·h 高容量锂离子电池 “Nexelion”[EB/OL].[2011-07-15]. [http://www.sony.com.cn/news\\_center/press\\_release/technology/1955\\_3787.htm](http://www.sony.com.cn/news_center/press_release/technology/1955_3787.htm).
- [163] Dahn J, Mar R, Abouzeid A. Combinatorial study of  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x$  ( $0 < x < 0.6$ ) and  $(\text{Sn}_{0.55}\text{Co}_{0.45})_{1-y}\text{C}_y$  ( $0 < y < 0.5$ ) alloy negative electrode materials for Li-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153 ( 2 ): A361-A365.
- [164] Todd A, Mar R, Dahn J. Tin-transition metal-carbon systems for lithium-ion battery negative electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154 ( 6 ): A597-A604.
- [165] Ferguson P, Martine M, Dunlap R, et al. Structural and electrochemical studies of  $(\text{Sn}_x\text{Co}_{1-x})_{60}\text{C}_{40}$  alloys prepared by mechanical attriting[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54 ( 19 ): 4534-4539.
- [166] Ferguson P, Rajora M, Dunlap R, et al.  $(\text{Sn}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{1-y}\text{C}_y$  alloy negative electrode materials prepared by mechanical attriting[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156 ( 3 ): A204-A208.
- [167] Ferguson P, Todd A, Dahn J. Comparison of mechanically alloyed and sputtered tin-cobalt-carbon as an anode material for lithium-ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10 ( 1 ): 25-31.
- [168] Hassoun J, Mulas G, Panero S, et al. Ternary Sn-Co-C Li-ion battery electrode material prepared by high energy ball milling[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9 ( 8 ): 2075-2081.
- [169] Lavela P, Nacimiento F, Ortiz G F, et al. Sn-Co-C composites obtained from resorcinol-formaldehyde gel as anodes in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2010, 14 ( 1 ): 139-148.
- [170] Liu B, Abouimrane A, Ren Y, et al. New anode material based on  $\text{SiO-Sn}_x\text{Co}_y\text{C}_z$  for lithium batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24 ( 24 ): 4653-4661.
- [171] Zhong X C, Jiang F Q, Xin P A, et al. Preparation and electrochemical performance of Sn-Co-C composite as anode material for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189 ( 1 ): 730-732.
- [172] Yang S, Li Q, Shen D. Influence of Fe on electrochemical performance of  $\text{Sn}_x\text{Co}_y\text{C}$  anode materials[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2011, 35 ( 2 ): 148-152.
- [173] Shaobin Y, Ding S, Qiang L. Synthesis and electrochemical properties of  $\text{Sn}_{0.35-0.5x}\text{Co}_{0.35-0.5x}\text{Zn}_xC_{0.30}$  composite[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2010, 46 ( 1 ): 6-12.
- [174] Yang S B, Shen D, Wu X G, et al. Effects of Cu on structures and electrochemical properties of Sn-Co/C composite[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22 ( 4 ): 1163-1168.
- [175] Cui W, Wang F, Wang J, et al. Nanostructural  $\text{CoSnC}$  anode prepared by  $\text{CoSnO}_3$  with improved cyclability for high-performance Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56 ( 13 ): 4812-4818.
- [176] Li M Y, Liu C L, Shi M R, et al. Nanostructure Sn-Co-C composite lithium ion battery electrode with unique stability and high electrochemical performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56 ( 8 ): 3023-3028.
- [177] Xin L, Jing Y X, Hai L Z, et al. Synthesis and properties of

- Sn<sub>30</sub>Co<sub>30</sub>C<sub>40</sub> ternary alloy anode material for lithium ion battery[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2013, 71 (7): 1011-1016.
- [178] Lee S I, Yoon S, Park C M, et al. Reaction mechanism and electrochemical characterization of a Sn-Co-C composite anode for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 54 (2): 364-369.
- [179] Fauteux D, Koksang R. Rechargeable lithium battery anodes: Alternatives to metallic lithium[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1993, 23 (1): 1-10.
- [180] Rahner D, Machill S, Schlörb H, et al. Intercalation materials for lithium rechargeable batteries[J]. *Solid State Ionics*, 1996, 86: 891-896.
- [181] Besenhard J, Hess M, Komenda P. Dimensionally stable Li-alloy electrodes for secondary batteries[J]. *Solid State Ionics*, 1990, 40: 525-529.
- [182] Maxfield M, Jow T, Gould S, et al. Composite electrodes containing conducting polymers and Li alloys[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1988, 135 (2): 299-305.
- [183] Winter M, Besenhard J O. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites[J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 45 (1): 31-50.
- [184] Du C W, Chen Y B, Wu M S, et al. Advances in lithium-ion battery anode materials for non-carbon[C]//Tianjin: Proceedings of the 24th Chinese Chemistry and Physical Power Source Academic Conferences, 2000.
- [185] Wu Y P, Wan C R. Study on materials for lithium-ion batteries tin-based negative[J]. *Chinese Journal of Power Source*, 1999, 23 (3): 191-193.
- [186] Kepler K D, Vaughey J T, Thackeray M M. Li<sub>x</sub>Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (0 < x < 13): An intermetallic insertion electrode for rechargeable lithium batteries[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1999, 2 (7): 307-309.
- [187] Mao O, Dunlap R, Dahn J. Mechanically alloyed Sn-Fe(-C) powders as anode materials for Li-ion batteries: I. The Sn<sub>2</sub>Fe-C system[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146 (2): 405-413.
- [188] Larcher D, Beaulieu L, Macneil D, et al. In situ X-ray study of the electrochemical reaction of Li with η'-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147 (5): 1658-1662.
- [189] Li H, Zhu G, Huang X, et al. Synthesis and electrochemical performance of dendrite-like nanosized SnSb alloy prepared by co-precipitation in alcohol solution at low temperature[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, 10 (3): 693-696.
- [190] Kim H, Kim Y J, Kim D, et al. Mechanochemical synthesis and electrochemical characteristics of Mg<sub>2</sub>Sn as an anode material for Li-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2001, 144 (1): 41-49.
- [191] Wang L, Kitamura S, Sonoda T, et al. Electroplated Sn-Zn alloy electrode for Li secondary batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150 (10): A1346-A1350.
- [192] Yin J, Wada M, Yoshida S, et al. New Ag-Sn alloy anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150 (8): A1129-A1135.
- [193] Tamura N, Fujimoto M, Kamino M, et al. Mechanical stability of Sn-Co alloy anodes for lithium secondary batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49 (12): 1949-1956.
- [194] Wang L, Kitamura S, Obata K, et al. Multilayered Sn-Zn-Cu alloy thin-film as negative electrodes for advanced lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 141 (2): 286-292.
- [195] Beaulieu L, Hewitt K, Turner R, et al. The electrochemical reaction of Li with amorphous Si-Sn alloys[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150 (2): A149-A156.
- [196] Besenhard J, Yang J, Winter M. Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries?[J]. *Journal of Power Sources*, 1997, 68 (1): 87-90.
- [197] Yang J, Winter M, Besenhard J. Small particle size multiphase Li-alloy anodes for lithium-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 1996, 90 (1): 281-287.
- [198] Mukaibo H, Sumi T, Yokoshima T, et al. Electrodeposited Sn-Ni alloy film as a high capacity anode material for lithium-ion secondary batteries[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, 6 (10): A218-A220.
- [199] Photo F. Nonaqueous secondary battery: EP, 651450A1[P]. 1995-03-03.
- [200] Photo F. Nonaqueous secondary battery: US, 5478671[P]. 1995-12-26.
- [201] Goodenough J, Manthiram A, James A, et al. Lithium insertion compounds[C]//Proceedings of the MRS, 1988.
- [202] Aydinol M, Kohan A, Ceder G. Abinitio calculation of the intercalation voltage of lithium-transition-metal oxide electrodes for rechargeable batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 1997, 68 (2): 664-668.
- [203] 三星 SDI 株式会社. 用于非水电解液电池的负极活性材料, 其制备方法和非水电解液电池: 中国, 1783551A[P]. 2005-10-27.
- [204] Song J H, Park H J, Kim K J, et al. Electrochemical characteristics of lithium vanadate, Li<sub>1+x</sub>VO<sub>2</sub>, new anode materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195 (18): 6157-6161.
- [205] Chang J J. Synthesis and electrochemical: Properties of lithium-ion battery anode material Li<sub>1+x</sub>VO<sub>2</sub>[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012.
- [206] Armstrong A R, Lyness C, Panchmatia P M, et al. The lithium intercalation process in the low-voltage lithium battery anode Li<sub>1+x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>[J]. *Nature Materials*, 2011, 10 (3): 223-229.
- [207] Chen H, Xiang K X, Hu Z L, et al. Synthesis and electrochemical performance of new anode materials Li<sub>1.1</sub>V<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub> for lithium ion batteries[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2012, 33 (5): 34-38.
- [208] Choi N S, Kim J S, Yin R Z, et al. Electrochemical properties of



- lithium vanadium oxide as an anode material for lithium-ion battery[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 116 ( 2 ): 603-606.
- [209] Lazzari M, Scrosati B. A cyclable lithium organic electrolyte cell based on two intercalation electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1980, 127 ( 3 ): 773-774.
- [210] Dipietro B, Patriarco M, Scrosati B. On the use of rocking chair configurations for cyclable lithium organic electrolyte batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 1982, 8 ( 2 ): 289-299.
- [211] Katakata H O, Mori T, Koshita N. Procedures of the symposium on primary and secondary lithium batteries[J]. *Electrochem. Soc. Inc.*, 1988, 347: 91-93.
- [212] Poizot P, Laurelle S, Grugeon S, et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries[J]. *Nature*, 2000, 407 ( 6803 ): 496-499.
- [213] Debart A, Dupont L, Poizot P, et al. A transmission electron microscopy study of the reactivity mechanism of tailor-made CuO particles toward lithium[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148 ( 11 ): A1266-A1274.
- [214] Dedryvere R, Laruelle S, Grugeon S, et al. Contribution of X-ray photoelectron spectroscopy to the study of the electrochemical reactivity of CoO toward lithium[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16 ( 6 ): 1056-1061.
- [215] Xin C, Naiqing Z, Kening S. 3d transition-metal oxides as anode micro/nano-materials for lithium ion batteries[J]. *Progress in Chemistry*, 2011, 23 ( 10 ): 2045-2054.
- [216] Li H, Richter G, Maier J. Reversible formation and decomposition of LiF clusters using transition metal fluorides as precursors and their application in rechargeable Li batteries[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15 ( 9 ): 736-739.
- [217] Badway F, Mansour A, Pereira N, et al. Structure and electrochemistry of copper fluoride nanocomposites utilizing mixed conducting matrices[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19 ( 17 ): 4129-4141.
- [218] Dbart A, Dupont L, Patrice R, et al. Reactivity of transition metal (Co, Ni, Cu) sulphides versus lithium: The intriguing case of the copper sulphide[J]. *Solid State Sciences*, 2006, 8 ( 6 ): 640-651.
- [219] Gillot F, Boyanov S, Dupont L, et al. Electrochemical reactivity and design of NiP<sub>2</sub> negative electrodes for secondary Li-ion batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17 ( 25 ): 6327-6337.
- [220] Pereira N, Dupont L, Tarascon J, et al. Electrochemistry of Cu<sub>3</sub>N with lithium a complex system with parallel processes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150 ( 9 ): A1273-A1280.
- [221] Zhang W M, Wu X L, Hu J S, et al. Carbon coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanospindles as a superior anode material for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18 ( 24 ): 3941-3946.
- [222] Rahman M, Chou S L, Zhong C, et al. Spray pyrolyzed NiO-C nanocomposite as an anode material for the lithium-ion battery with enhanced capacity retention[J]. *Solid State Ionics*, 2010, 180 ( 40 ): 1646-1651.
- [223] Wang Y, Zhang H J, Lu L, et al. Designed functional systems from peapod-like Co@carbon to Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@carbon nanocomposites[J]. *ACS Nano*, 2010, 4 ( 8 ): 4753-4761.
- [224] Zhou G, Wang D W, Li F, et al. Graphene-wrapped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> anode material with improved reversible capacity and cyclic stability for lithium ion batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22 ( 18 ): 5306-5313.
- [225] Wang Y, Zhang L. Simple synthesis of CoO-NiO-C anode materials for lithium-ion batteries and investigation on its electrochemical performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 209: 20-29.
- [226] Zhang P, Guo Z, Kang S, et al. Three-dimensional Li<sub>2</sub>O-NiO-CoO composite thin-film anode with network structure for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189 ( 1 ): 566-570.
- [227] Zhu X J, Guo Z P, Zhang P, et al. Highly porous reticular tin-cobalt oxide composite thin film anodes for lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19 ( 44 ): 8360-8365.
- [228] Wang C, Wang D, Wang Q, et al. Fabrication and lithium storage performance of three-dimensional porous NiO as anode for lithium-ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195 ( 21 ): 7432-7437.
- [229] Xia Y, Zhang W, Xiao Z, et al. Biotemplated fabrication of hierarchically porous NiO/C composite from lotus pollen grains for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22 ( 18 ): 9209-9215.
- [230] Yu Y, Chen C H, Shi Y. A tin-based amorphous oxide composite with a porous, spherical, multideck-cage morphology as a highly reversible anode material for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19 ( 7 ): 993-997.
- [231] Li F, Zou Q Q, Xia Y Y. Co-loaded graphitizable carbon hollow spheres as anode materials for lithium-ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 177 ( 2 ): 546-552.
- [232] Wu Z S, Ren W, Wen L, et al. Graphene anchored with Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance[J]. *ACS Nano*, 2010, 4 ( 6 ): 3187-3194.