

金属富磷化物储能研究进展与展望

陈 文¹, 胡克艳¹, 董武杰², 黄富强^{1,2}

(1. 景德镇陶瓷大学, 江西 景德镇 333403; 2. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷与超细微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 磷基负极材料具有较高的理论容量和中等的氧化还原电位, 且原料在储量和成本方面有极大的优势, 因此其在钠、锂离子电池负极材料方面具有重要的应用前景。但红磷由于极低的电子电导率和过大的体积膨胀导致电化学活性衰减速度快, 循环性能差, 而黑磷导电性可达 10^5 S/m, 结构致密导致其本征倍率性能较差, 两者的缺点限制了单质磷作为负极材料的实际应用。通过向单质磷中引入少量金属元素可以形成性质独特的金属富磷化物 MP_x ($x \geq 2$), 一方面可以通过金属元素电子注入实现金属富磷化物电子导电性的跨越式提升, 另一方面还可以形成较为空旷的晶体结构提供更快的反应动力学并有效地抑制体积膨胀, 因此兼具高容量和优异电子/离子输运特性的金属富磷化物 MP_x 是极具潜力的钠、锂离子电池负极材料。主要综述了金属富磷化物材料的组成结构特点, 重点阐述金属富磷化物在储能机理和改性策略方面的最新进展。

关键词: 金属富磷化物; 负极材料; 锂离子电池; 钠离子电池

中图分类号: TM912 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)06-1626-14

网络出版时间: 2023-05-15



Progress and Prospect of Energy Storage of Metal Phosphide-Rich

CHEN Wen¹, HU Keyan¹, DONG Wujie², HUANG Fuqiang^{1,2}

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China;

2. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Phosphorus-based anode materials have a high theoretical capacity and a medium redox potential, and the related raw materials have some advantages in reserves and costs, thus having promising application prospects in sodium and lithium-ion battery anode materials. However, red phosphorus has a fast decay rate of electrochemical activity and a poor cycling performance due to the extremely low electronic conductivity and excessive volume expansion, while black phosphorus conductivity can reach 10^5 S/m, and its dense structure leads to a poor intrinsic rate performance, thus restricting the practical application of elemental phosphorus as an anode material. A unique metal phosphorus-rich phosphides MP_x ($x \geq 2$) can be formed by introducing a small amount of metal elements into elemental phosphorus. The electronic conductivity of metal phosphorus-rich phosphides MP_x can be greatly improved via metal element electron injection, and a relatively empty crystal structure can be formed to provide faster reaction kinetics and effectively inhibit volume expansion. Therefore, metal phosphorus-rich phosphides MP_x with a high capacity and superior electron/ion transport characteristics is a potential sodium and lithium-ion battery anode material. This review mainly represented the composition and structural characteristics of metal phosphorus-rich phosphides, focusing on the latest progress in the energy storage mechanism and modification strategy of metal phosphorus-rich phosphides.

Keywords: metal phosphorus-rich phosphides; anode materials; lithium ion batteries; sodium ion batteries

收稿日期: 2022-12-17。 修订日期: 2023-01-10。

基金项目: 江西省自然科学基金(GJJ211320); 江西省自然科学基金(20224BAB204002); 上海市自然科学基金项目(22ZR1471300); 国家自然科学基金项目(52202327)。

第一作者: 陈 文(1999—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 董武杰(1991—), 男, 博士, 助理研究员。

黄富强(1968—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-12-17. Revised date: 2023-01-10.

First author: CHEN Wen (1999—), female, Master Candidate.

E-mail: chenwen19990216@126.com

Correspondent author: DONG Wujie(1991—), male, Ph.D., Assistant Research Fellow.

HUANG Fuqiang (1968—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: dongwujie@mail.sic.ac.cn; huangfq@mail.sic.ac.cn

以锂离子电池为代表的二次能源体系,在全球化石能源危机与环境污染的双重压力下,特别是在国家双碳战略背景下,已经成为科学研究与技术攻关的热点,各种新技术新应用层出不穷。目前已经从锂离子电池时代步入了后锂离子电池时代,越来越多的其他类型的二次离子电池^[1-2],比如说钠离子电池^[3]、镁离子电池^[4]、钾离子电池^[5]等,纷纷引起了科学家和工程师的极大兴趣。二次电池又被称为可充电电池,其电极反应一般具有可逆性高、正负极电极电位相差大等特性^[6]。可充电电池是通过一系列化学反应来存储电能,为能源体系提供了更环保的解决方案的高效工具,使我们的电子产品连续为我们服务,也逐渐在生活中得到了越来越多的应用。不同类型的电池各有各的优势特点,各有各的适用场景,由此可见,后锂离子电池时代会是一个百花齐放的时代。

负极材料作为二次电池的重要组成部分之一,按反应机理大致分为嵌入型^[7-8]、转换型^[9]、合金型^[10-11]和转换合金型^[12] 4 种。传统商用负极材料石墨的容量已经被开发到接近理论值,质量比容量已经不能满足市场的需求。通过比较在锂离子电池中 4 种不同的负极材料(磷基、硅基、锡基、碳基材料)的成本、理论容量、充放电过程中的体积变化、倍率能力和循环性能。其中,硅基负极具有最高的理论容量 4 200 (mA·h)/g,但是在所有这些负极材料中,循环性能最差、体积变化最大、电压低存在析锂风险。为了能够提升二次电池的容量,探索新型负极材料必不可少^[13-15]。金属氧化物是研究较为广泛的一种负极材料(M_xO_y , $M=\text{Cu}$ 、 Zn 、 Nb 、 Fe 、 Ni 、 Co 、 Si 和 Sn 等),具有理论比容量高(可逆容量为石墨的 2~3 倍)、安全性能好等优势,但是存在电子电导率低、体积变化大和电极粉化等导致的容量快速衰减等问题。研究者已采用各种方法来增强金属氧化物的导电性,阻止纳米粒子的聚集,提高其电化学性能,如与碳基材料复合、纳米化、缺陷调控以及具有互补性的双金属或多阴离子等改性策略,并获得显著的成果^[16-31]。然而由于这些材料本征电位较高、电压极化问题较大等问题,导致全电池能量密度和能量转换效率较低,难以实现实际生产中的应用^[32-35]。

单质磷负极具有恰当且平坦的锂化(1.0~0.5 V)/去锂化(0.75~1.1 V)电位^[36-37],理论比容量可达 2 596 (mA·h)/g,远优于硫化物和氧化物负极。然而红磷在离子脱嵌过程中存在严重体积效应以及导电

性较差(10^{-14} S/cm)等难题,比如单斜相红磷,在充放电过程中材料的体积膨胀达 490%,导致性能衰减快,循环性能不足^[36];而三方相黑磷作为半金属导电性可达 10^5 S/m,结构致密导致其本征倍率性能较差,需纳米化并复合后才能实现高倍率性能,这些问题都严重阻碍了单质磷的商业化应用^[38-40]。通过向磷元素中引入富电子的金属:一方面可以通过金属元素电子注入实现金属磷化物电子导电性的跨越式提升;另一方面还可以形成较为空旷的晶体结构提供更快的反应动力学并有效地抑制体积膨胀。根据磷与金属原子的比例可分为 3 类:富金属磷化物(MP_x , $x<1$)、金属单磷化物(MP_x , $x=1$)和金属富磷化物(MP_x , $x\geq 2$)^[41]。与纯磷相比,金属富磷化物(MP_x , $x\geq 2$)具有较高的质量和体积比容量,其中金属组分可以为体系注入电子提升材料导电性并调控材料的结构,提高晶体空旷度缓解磷的体积效应。随着富磷程度的增加,物质结构随着金属增加结构致密化程度增加,电子导电性逐渐提高但离子扩散速率可能降低,理论比容量随金属增加而降低。金属富磷化物(MP_x , $x\geq 2$)在嵌钠/脱钠过程中生成金属单质,在复合材料内部构建导电网络,从而提高材料的电子导电性并抑制磷的团聚,因此比纯磷材料具有更好的导电性和更优异的电化学稳定性。作为负极材料,金属富磷化物(MP_x , $x\geq 2$)的容量与磷的比含量呈正相关,并与磷具有类似的储放锂电位,容量最大可接近磷的理论容量。如 CoP 的理论比容量为 893 (mA·h)/g,而 CoP_2 的理论比容量却高达 1 330 (mA·h)/g^[42-43]。但目前对具有优异储锂储钠性能的金属富磷化物(MP_x , $x\geq 2$)的研究较少,电化学性能参差不齐,反应机理不尽相同。研究人员对金属富磷化物材料的物理化学性能尚缺乏深入而透彻的认识,因此针对金属富磷化物的研究具有重要的理论意义和现实意义。

本文主要综述了锂离子电池和钠离子电池金属富磷化物(MP_x , $x\geq 2$)负极材料从主要制备方法、储能机理和改性策略等方面的最新研究进展。通过结合相应的表征及电化学反应讨论了金属富磷化物 MP_x ($x\geq 2$)的储能机理、组成和性能,为金属富磷化物(MP_x , $x\geq 2$)的未来研究和应用提供指导。

1 金属富磷化物材料的制备方法

通常,金属富磷化物可以通过高能球磨、固相反应、溶剂热等方法合成(图 2)。目前,高能球磨和固相反应合成是制备锂离子电池和钠离子电池金属

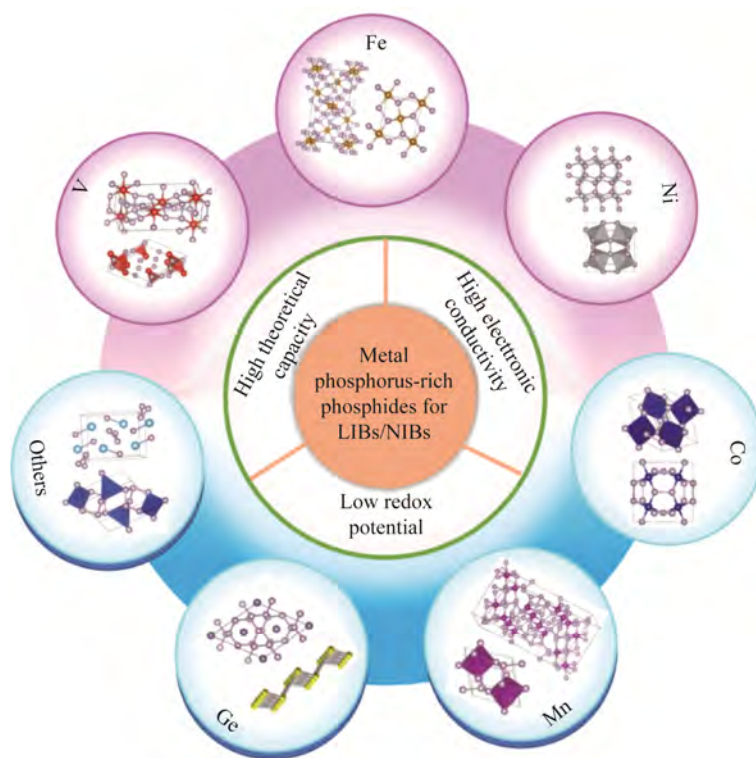


图1 各种金属富磷化物概述

Fig. 1 Overview of the various metal phosphorus-rich phosphides

表1 部分金属富磷化物负极材料电化学性能

Table 1 Electrochemical properties of some metal phosphorus-rich phosphides

Sample	Voltage range/V	Initial coulombic efficiency/%	Cycling stability/ $\left(\frac{\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}}{\text{A} \cdot \text{g}^{-1}}\right)$	Rate performance/ $\left(\frac{\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}}{\text{A} \cdot \text{g}^{-1}}\right)$	SIB/LIB	References
CHCS-CuP ₂	0.01–2.5	90	410/200 th /80	137/2.56	SIB	[44]
CuP ₂	0.0–1.3	61.5	360/10 th /–		LIB	[45]
MoP ₂	0.0–1.5	88	669/60 th /120		LIB	[46]
NiP ₃	0.0–2.5		1 079/15 th /176	720/1 720	LIB	[47]
NiP ₂ @C-CNTs	0.0–3.0	71	816/1 200 th /1 300	755/5 000	LIB	[48]
VP ₂	0.005–2.0	53%	207/500 th /500	131/8 000	LIB	[49]
P-TiP ₂ -C	0.0–2.0	86	983/100 th /800	919/3 200	LIB	[50]
SnP ₃ /C	0.0–2.0	71.2	810/150 th /150	400/2 560	SIB	[51]
GeP ₃ /C@rGO	0.01–2.5	57.8	823.3/400 th /0.2	435.4/5	SIB	[52]
FeP ₄	0.05–2.0	84.0	1 000/30 th /80	900/3 578	SIB	[53]
VP ₄	0.0–3.0	88.4	430/100 th /170		LIB	[54]
MnP ₄ /G20	0.01–2.0	83	446/250 th /500	1 234/50	SIB	[55]
GeP ₅	0.0–3.0	90	547/4 th /–		LIB	[56]
GeP ₅ @C-NF	0.0–3.0	70	1 000/200 th /	803/2 000	LIB	[56]
GeP ₅ /C	0.005–3.0	95	2 300/40 th /200	2 127/5	LIB	[57]

富磷化物负极材料最常用的方法，但也有采用溶剂热等其他方法来制备的报道。

1.1 固相反应法

固相反应法是一种传统的用于合成材料的粉末制备技术。依赖于原子或离子在固体内或颗粒间的

扩散速率，以生成所需的化合物，包括固体表面接触、反应、成核和高温晶体生长，基于加热固体混合物突破反应势垒获得具有一定计量比、颗粒度和理化性质均一的化合物样品，是一种广泛应用的制备金属磷化物负极材料的方法^[58]。如 Alcántara 等^[59]

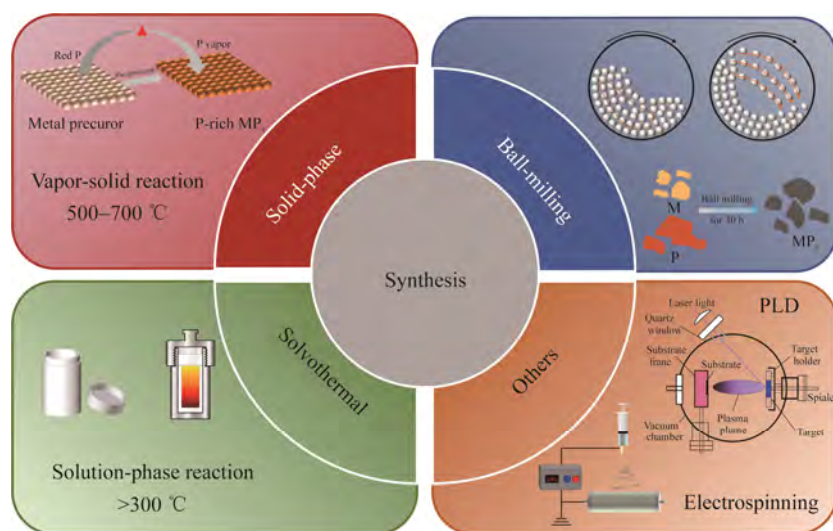


图 2 金属富磷化物的不同合成方法

Fig. 2 Different synthesis methods of metal phosphorus-rich phosphides

将高纯度的红磷和钴金属(摩尔比为 1:2)充分研磨后真空密封在钽管中,通过在 800 °C 保温 7 d 后并淬火至室温,生成了方钴矿型的 CoP_3 。利用 X 射线衍射仪(XRD)、固体核磁共振波谱仪和 X 射线光电子能谱仪探索了 CoP_3 的储锂机理,证明 CoP_3 在首次放电时在 0.40~0.25 V 处发生电化学反应转化为 Co 和 Li_3P 。在此过程中,通过 XAS 实验确定 Co 被还原,并发生了非晶化过程。而 Li_3P 中的 Li 大部分可以通过充电过程可逆提取,在第 2 次放电时达到 487 (mA·h)/g 的可逆容量。固相法虽然简单方便,但时间长、效率低以及材料颗粒度较大,在实验安全上有一定弊端,比如在高温下因磷蒸汽压力高而导致密封的玻璃管爆炸;红磷可能有一部分不能与金属源充分发生固相反应,并导致红磷升华成白磷,当材料暴露在空气中时可能会自燃等等,因此需要采取在磷升华温度区(850~900 K)附近缓慢加热、降低内部蒸汽压等预防措施^[60]。但这一策略仍常用于精确控制化学计量和获得高纯度化合物。同时还可以与球磨工艺相结合,为二次电池提供纳米级金属富磷化物负极材料^[38]。

1.2 球磨法

高能球磨是以金属元素和红磷为原料,合成高纯度金属富磷化物的简便方法。首先在氩气氛下通过混合单质磷和金属元素,使其在密闭、高速旋转的不锈钢球磨罐中受到强烈摩擦和碰撞,从而发生化学反应^[61]。在球磨过程中,大块磷被研磨成小颗粒,并很好与金属材料混合。几乎所有的金属磷化物都可以通过高能球磨合成,如 CoP_2 ^[62]、 NiP_3 ^[47]、

VP_4 ^[54]、 GeP_5 ^[57]等。不仅可以合成金属富磷化物,也可用于制备金属富磷化物与碳的复合材料,如 Fan 等^[51]用球磨法合成了 SnP_3/C ,并研究了 SnP_3/C 负极在钠离子电池中的应用。 SnP_3/C 在 0.15 A/g 电流密度下的容量高达 810 (mA·h)/g,且在 150 次循环后几乎没有容量衰减;在 2.56 A/g 的高电流密度下, SnP_3/C 的容量仍能保留在 400 (mA·h)/g。另外, Qi 等^[63]通过球磨制备了层状结构的 GeP_3/C 纳米复合材料。随着复合材料中形成 P—O—C 键, GeP_3/C 负极在 100 mA/g 电流密度下 130 次循环后表现出 1 109 (mA·h)/g 的循环容量。即使在 2 A/g 和 5 A/g 的高电流密度下,它仍然具有分别为 590 和 425 (mA·h)/g 的高可逆容量。

简单、高效、能精确控制复合结构中磷的比例和易于大规模生产是高能球磨技术的主要优点。但主要缺点有:在球磨过程中会产生较大的噪音,清理过程比较耗时,而且球磨后磷的粒径仍然不够小,容易团聚,难以控制材料的形貌,导致球磨法制备的金属富磷化物电极的倍率和循环性能相对较低。

1.3 水热/溶剂热法

水热法一般使用水作为溶剂,而在溶剂热法中,使用有机溶剂来生产金属富磷化物,是一种温和的、适合制备金属磷化物纳米粒子的方法^[64]。通常,将适量的金属源和磷源(白磷或红磷)溶解在适量的蒸馏水或其他溶剂中。随后,将混合物被转移到密封的不锈钢(聚四氟乙烯内衬)高压釜中,当温度高于溶剂的正常沸点时,会产生大于正常大气压的压强,产生一系列的化学反应以生成目标产物^[65]。水热和

溶剂热过程可选择以时间和温度为变量进行反应。反应完成后,让高压釜自然冷却,所得黑色沉淀物用无水乙醇和水清洗干净后在真空烘箱中干燥。

研究人员希望通过水热/溶剂热法改善金属富磷化物的形貌结构(如纳米线、球形、花状和纳米棒等),以提高材料作为锂电/钠电的在电化学储能性能^[66]。如 Tseng 等^[67]在 2018 年通过溶剂热法制备了直径为 0.5~1.5 μm 的多孔磷化锆(MGeP_x)微球,并将其用于钠离子电池。 MGeP_x 在 0.24 A/g、100 个循环后,具有高比容量为 704 ($\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$),在 1.2 A/g 时经过 200 次循环,容量仍保留在 278 ($\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$),即使在 12 A/g 时仍可以获得 117 ($\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$)的容量。在其它金属富磷化物的研究中, Li 等^[68]利用磷酸三辛酯(TOP)作为磷源,通过溶剂热法合成了直径约为 30 nm 的 CuP_2 纳米线。当 CuP_2 纳米线用作锂离子电池的负极时,第 1 次放电和充电容量分别达到 1 689 ($\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$)和 1 071 ($\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$),以及在 100 次循环后仍然保留 945 ($\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$)的高可逆容量。但是水热/溶剂热法反应温度相对较低,纳米颗粒呈现出不均匀形态,微晶尺寸分布在 1~200 nm 之间,更重要的是这种方法通常需要反应剧烈且有剧毒性的磷化物源。此外,通过溶剂热/水热法途径产生的纳米粒子不溶于水易聚集,因此很难评估其尺寸和物理性质。由于反应时间长、高压釜价格昂贵、生产成本高、反

应过程中存在潜在的安全问题,以及难以对反应过程进行直接观察等缺点,溶剂热/水热法很少用于制备锂离子电池和钠离子电池金属富磷化物负极材料。

1.4 其他方法

程序升温还原(TPR)是一种用于合成材料的固态气体技术(图 3),也是 1 种常用的制备金属富磷化物负极材料的方法。通过 TPR 合成金属磷化物时,主要有 3 种还原气体,包括磷蒸汽、氢气和磷化氢气体(PH_3)。当使用来源于红磷/白磷的磷蒸汽作为还原气体时,可通过在极高温下将化学计量比的金属和红磷固体在密封真空二氧化硅玻璃管中混合来制备金属富磷化物,通过长时间保温合成的(如对于 NiP_2 , 900 $^\circ\text{C}/5\text{ d}$ ^[69]; 对于 CoP_3 , 800 $^\circ\text{C}/7\text{ d}$ ^[59])。特别是磷元素单质可以合成高纯度的金属磷化物,因为它是磷化的独立磷源;然而,由于条件苛刻(极端高温和煅烧时间过长),磷元素单质作为磷源较少受到关注。

此外,还有很多其他合成金属富磷化物的方法^[70–72]。比如脉冲激光沉积(PLD)技术^[73],具有成本低,操作简单,周期短的优点,能直接在集流体上实现多元合金的沉积,制备好的电极只需干燥即可用作制备二次电池。除此之外,静电纺丝法^[56–74]、热分解法、薄膜汽液固法(TF-VLS)等合成策略都是高效、低要求的方法。

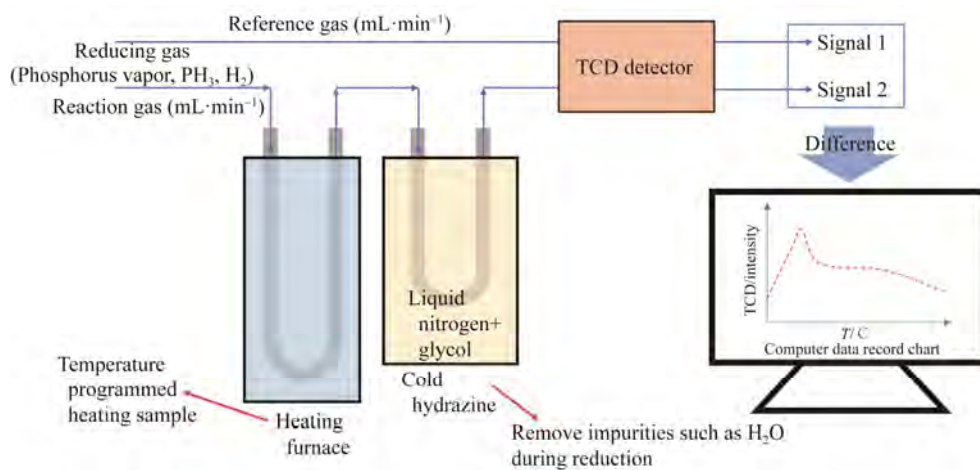


图 3 程序升温还原法过程示意图

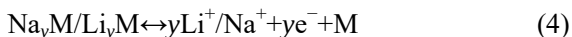
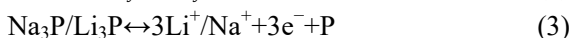
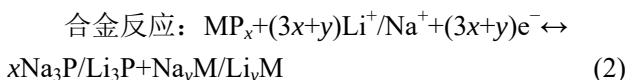
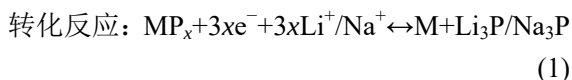
Fig. 3 Schematic diagram of the process of the program temperature rise reduction method

2 金属富磷化物的储能机理

金属富磷化物在锂化/钠化过程中,与 Li 和 Na 分别反应生成 Li_3P 和 Na_3P ,且转换机制和合金化过程都可能发生^[75]。鉴于 Na 和 Li 元素都具有相似的化学性质,钠离子电池磷化物负极的设计可参考

锂离子电池,从而实现磷化物用于 Na 存储的电化学性能的快速改善^[76]。

金属富磷化物 MP_x ($\text{M}=\text{Mn}, \text{V}, \text{Sn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ge}, \text{Mo}, \text{Ga}, \text{In}; 1 < x < 5$)的储锂储钠机制,根据金属的特性以及与 Li 和 Na 反应时 $\text{M}-\text{P}$ 键的稳定性,可分为以下 2 类^[77]。



遵循转化机制的磷化物(CuP_x 、 FeP_x 和 NiP_x 等金属磷化物为主)在嵌钠/脱钠和嵌锂/脱锂过程中表现出可逆性质。这些金属磷化物一般通过转化反应来进行 Li^+/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 Li^+/Na^+ 嵌入/脱出过程中, 除了转化反应, 亦会发生合金化反应。金属富磷化物的储钠机制主要有 2 种, 分别是转化型和转化-合金型, 根据金属元素与钠的反应活性又可以分为 2 大类。相应金属磷化物中金属对 Na^+ 的电化学活性不同, 可逆性会有所差别, 如图 4 所示^[77]。当金属磷化物的金属元素不与 Na 发生反应时, 在随后的循环中没有发生化学变化; 而当金属磷化物的金属元素对 Na^+ 有活性时, 大量的 Na^+ 以低电位插入, 形成了 Na_3P 相和 Na_yM 合金。在初始放电过程中, 插入的 Na^+ 不可逆地破坏 $\text{M}-\text{P}$ 键, 形成产物 Na_3P 。在此之后, 发生在 Na_3P 和 P 相之间的合金化/脱合金化过程决定了后续的循环寿命。因此, Na_3P 和 Na_yM 相逐渐成功地在初始的 MP_x 相中成为真正的电活性材料。由于最近才开始研究钠离子电池金属富磷化物负极材料, 相关的钠储存机制仍需进一步研究。

3 MP_x 研究进展

3.1 MP_2

目前研究的金属富磷化物中, 当 M/P 的物料比

为 1:2 时产物较为丰富; 如 CuP_2 、 CoP_2 、 MoP_2 、 FeP_2 等。 MP_2 的高 P 含量使其具有较大的 Li/Na 存储容量, 如 Park 等^[78]在常温常压下, 采用高能机械球磨 (HEMM) 法制备了四方型 ZnP_2 , 但其锂化过程中体积膨胀较大, 电导率相对较低。为了减小体积膨胀、提高电导率和改善电化学性能。研究人员开发了一些复杂结构调制策略, 主要包括设计不同尺寸的纳米结构, 以及形成碳复合结构。其中, 与碳复合是最常见的策略。为此研究者用导电碳 (Super P) 进行改性制备了 ZnP_2/C 复合材料, 并研究了 ZnP_2/C 纳米复合材料作为锂离子电池负极的电化学反应机理。电化学测试表明, 第 1 次放电和充电容量分别为 1 340 ($\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$) 和 1 107 ($\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$), 首次循环 Coulomb 效率 (ICE) 约为 83%。也有通过用碳壳包覆的方式制备复合材料, 如 Chen 等^[44]通过表面活性剂辅助的湿化学沉淀法、表面聚合法和原位磷化法制备交联空心碳片包覆 $\text{CuP}_2(\text{CHCS}-\text{CuP}_2)$ 纳米复合材料, 该复合材料内部缺陷减缓了循环过程中的体积膨胀, 通过交联的碳结构对 CuP_2 纳米颗粒的完全包覆, 之间的连通性有助于整体运输、提高结构稳定性以及消除内部抗应力 (图 5a)。当其作为钠离子电池的负极材料时, 在电流密度为 80 mA/g 下, 具有 451 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 的高充电容量, 200 次循环后仍保留在 410 ($\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$), 达到了 91% 的容量保留率 (图 5d), 并表现出优异的循环稳定性 (图 5e)。类似地, Duan 等^[79]报道了 $\text{CuCl}_2/\text{壳聚糖}$ 制备的 CuP_2/C 复合材料, 其中 CuP_2 纳米颗粒被均匀地嵌入碳基质中 (图 5f)。壳聚糖中富含电子的基团与金属离子 (Cu^{2+}) 之间的强化学键是能够均匀合成 CuP_2/C 复合材料的关键因素。得益于小颗粒尺寸和导电碳基体的协同效应, 以及包覆的碳抑制了 Cu 和 CuP_2 颗粒在磷化过程中

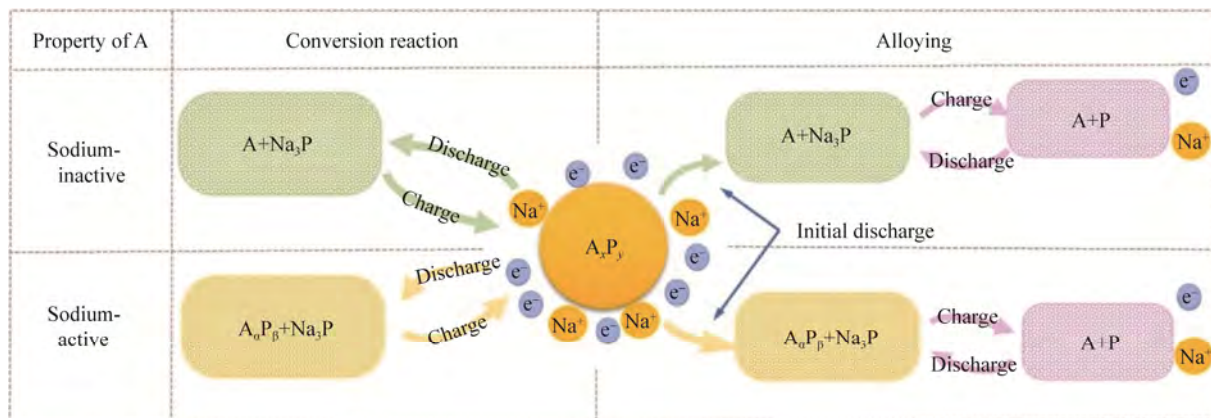


图 4 金属磷化物负极材料的嵌钠/脱钠机理示意图^[77]

Fig. 4 Schematic of the sodiation/desodiation mechanism of phosphide anode material^[77]

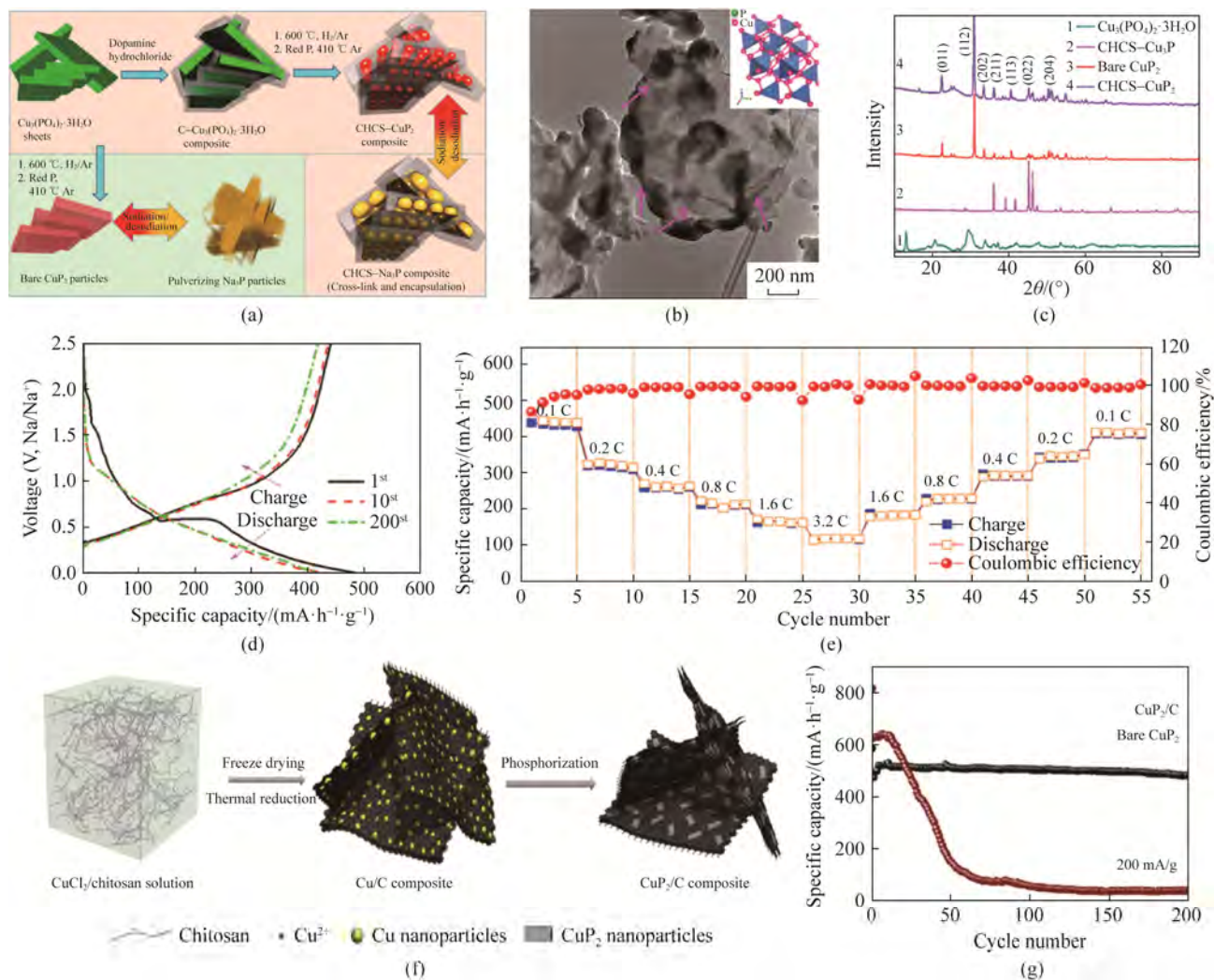


图 5 (a) CHCS-CuP₂ 复合材料的制备和 Na⁺ 的可逆反应以及 CuP₂ 颗粒的制备和循环后颗粒粉碎示意图, (b) CHCS-CuP₂ 纳米复合材料的 BF-TEM 图像, 显示交联空心碳片中分布均匀, 粉红色箭头表示的 CuP₂ 纳米颗粒, (c) CuP₂ 和 CuP₂ 材料前驱体的 X 射线衍射图, (d) CHCS-CuP₂ 复合材料在第 1、10 和 200 循环时的电化学性能, (e) CHCS-CuP₂ 复合材料在不同电流速率下的倍率性能和 Coulomb 效率, (f) CuP₂/C 复合材料的合成工艺示意图, (g) CuP₂/C 和纯 CuP₂ 电极在 200 mA/g 下的循环性能^[79]

Fig. 5 (a) Preparation of CHCS-CuP₂ composite, reversible reaction of Na⁺, preparation of CuP₂ particles and particle crushing after circulation, (b) BF-TEM image of CHCS-CuP₂ nanocomposites, showing the well-distributed CuP₂ nanoparticles in cross-linking hollow carbon sheets, indicated by pink arrows, (c) X-ray diffraction patterns of precursors of CuP₂ and CuP₂-based materials, (d) Electrochemical profiles of CHCS-CuP₂ composites at the first, 10th, and 200th cycle, (e) Rate capability and Coulombic efficiency of CHCS-CuP₂ composites at different current rates, (f) Schematic of the synthesis process of CuP₂/C composite, (g) Cycling performance of CuP₂/C and bare CuP₂ electrodes at 200 mA/g^[79]

的团聚, CuP₂/C 复合材料在 100 mA/g 的电流密度实现 630 (mA·h)/g 的高可逆储钠容量和 200 次循环后仍有 91% 的容量保留率(图 5g)。除此之外, 与导电碳纳米管复合也是一种非常优良的结构调制策略。文献[48]设计并制备出了 NiP₂ 和导电碳纳米管复合材料(NiP₂@C-CNTs)用于锂存储。电化学性能测试表明, NiP₂@C-CNTs 达到 1 034 (mA·h)/g 的高可逆容量, 而且在 1 500 次循环之后仍保留 654.5 (mA·h)/g 的可逆容量。由此可见, MP₂ 在经过改性和优化后,

容量和循环稳定性均可以得到大幅的提升。

3.2 MP₃

MP_x(x=3)的金属富磷化物主要有 CoP₃、SnP₃、NiP₃、GeP₃ 等, 用于二次电池负极材料方面的研究较多。如 Fullenwarth 等^[47]证实了 NiP₃ 是一种较理想的钠离子电池负极材料, 可在 15 次循环后保留 900 (mA·h)/g 的高比容量。此外, 通过原位 XRD 研究了 NiP₃ 负极的电化学反应机制。NiP₃ 在放电过程中与钠反应直接转化成 Na₃P, 在充电时又转化成

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, 更有利于提高钠离子电池的能量密度。除此之外, Kim 等^[80]也提出了由 NiP_3 颗粒与 CNT 化学结合而成的复合材料。 NiP_3/CNTs 复合负极在 200 mA/g 下提供了 853 (mA·h)/g 的高初始可逆容量, 120 次循环后容量保留率超过 80%, 并且在 1 600 mA/g 的电流密度下, 经过 200 次循环后, 其容量为 363.8 (mA·h)/g, 容量保留率超过 65%。由密度泛函计算(DFT)结合从开始算分子动力学(AIMD)的模拟结果表明: 在球磨过程中, NiP_3 与 CNT 上的官能团发生强烈作用, 通过球磨形成 P—C 和 P—O—C 键, 这是 NiP_3/CNTs 材料电化学性能比较优异的原因。Pralong 等^[81]通过结合 XRD、场发射扫描电子显微镜、动电位和恒流间歇测量(GITT)以及 XPS 揭示了 CoP_3 的反应机理, 提出在初始锂插入 CoP_3 相后, Co 形成纳米团簇并高度分散在 Li_3P 基体上; 而充电后, Li_3P 转化为 LiP 纳米粒子, 钴的氧化状态几乎没有变化。在另一项研究中, Zhao 等^[62]使用高能机械研磨方法合成了碳包覆的 CoP_3 ($\text{CoP}_3@\text{C}$)将纳米复合材料用作钠离子电池负极材料。TEM 观察发现, CoP_3 纳米颗

粒被约 20 nm 的导电碳基体完全包裹。对 $\text{CoP}_3@\text{C}$ 和普通 CoP_3 电极在 100 mA/g 下的循环稳定性进行了对比, 表明 $\text{CoP}_3@\text{C}$ 电极在 80 次循环后的放电容量为 212 (mA·h)/g, 是普通 CoP_3 电极的 5.3 倍。同时, $\text{CoP}_3@\text{C}$ 在 80 次循环后的容量保留率为 77.6%, 远高于 CoP_3 , 说明碳层的存在可以有效提高电子导电性, 抑制 CoP_3 的体积膨胀。此外, $\text{CoP}_3@\text{C}$ 电极在 100、150 mA/g 和 300 mA/g 的不同循环速率下, 320、205 和 260 次的循环后对应的放电容量为 144.1、166.3 mA/g 和 145.5 (mA·h)/g。Wang 等^[52]也通过高能球磨法合成了 GeP_3 和 GeP_3/C , 然后在 2 种材料的表面包裹石墨烯进行改性, 制备了 $\text{GeP}_3@\text{rGO}$ 和 $\text{GeP}_3/\text{C}@\text{rGO}$ (图 6a)。同时, 利用循环伏安曲线及非原位 XRD 分析了 GeP_3 的储钠机理(图 6b、图 6c), 结果表明, GeP_3 不仅发生了转化反应, 同时也发生了合金化反应, 即钠离子嵌入 GeP_3 中, 与其形成了 Na_3P 和 NaGe 。 $\text{GeP}_3/\text{C}@\text{rGO}$ 样品具有较高的电导率($5.89 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$)和最大的比表面积($167.85 \text{ m}^2/\text{g}$), 在 0.05 A/g 电流密度下具有 1 084 (mA·h)/g 的高可逆容量, 即使在 5 A/g 的高电流密度下, 容量仍高达 435.4 (mA·h)/g (图 6d), 均

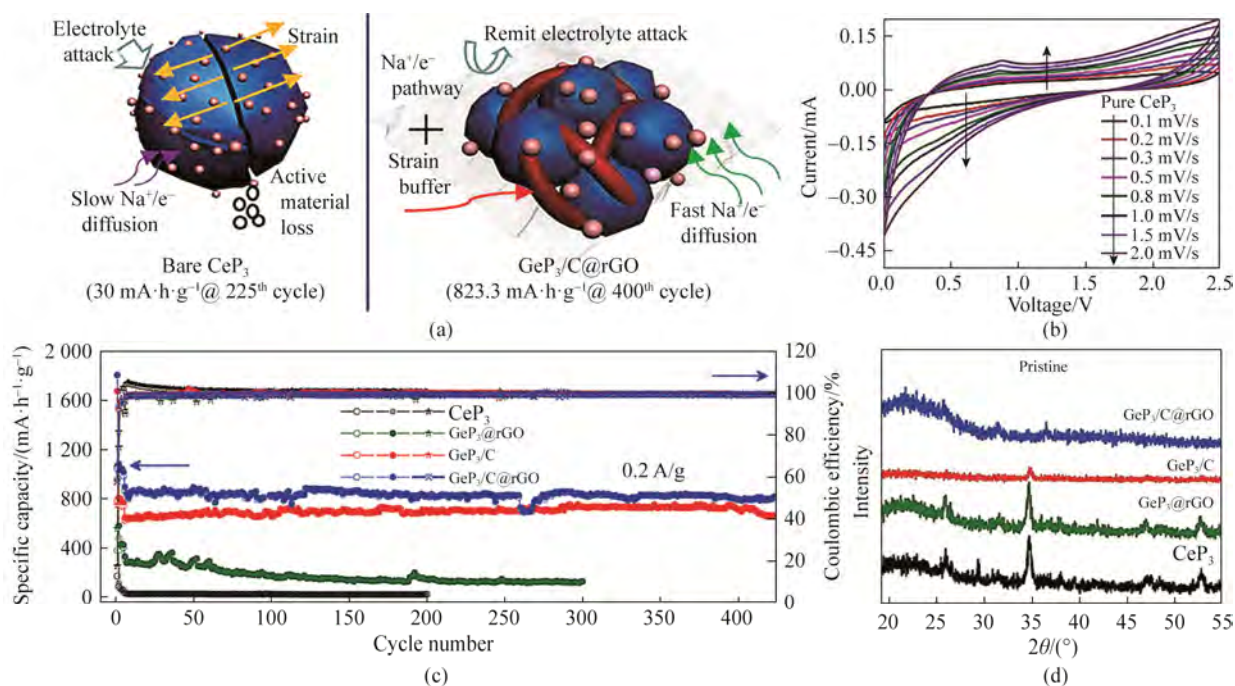


图 6 (a) GeP_3 与 $\text{GeP}_3/\text{C}@\text{rGO}$ 的 Na^+/e^- 扩散路径示意图, (b) GeP_3 的 CV 曲线, (c) 在 50 mA/g 的初始 5 个循环后, GeP_3 、 $\text{GeP}_3@\text{rGO}$ 、 GeP_3/C 和 $\text{GeP}_3/\text{C}@\text{rGO}$ 在电流密度为 0.2 A/g 时的长期循环性能, (d) GeP_3 、 $\text{GeP}_3@\text{rGO}$ 、 GeP_3/C 和 $\text{GeP}_3/\text{C}@\text{rGO}$ 电极处于不同状态的非原位 XRD^[52]

Fig. 6 (a) Schematic diagram of Na^+/e^- diffusion paths between bare GeP_3 and $\text{GeP}_3/\text{C}@\text{rGO}$, (b) CV curves of bare GeP_3 , (c) Long-term cyclability of bare GeP_3 , $\text{GeP}_3@\text{rGO}$, GeP_3/C , and $\text{GeP}_3/\text{C}@\text{rGO}$ electrodes at a current density of 0.2 A/g after the initial five cycles at 50 mA/g, (d) Ex-situ XRD patterns of bare GeP_3 , $\text{GeP}_3@\text{rGO}$, GeP_3/C and $\text{GeP}_3/\text{C}@\text{rGO}$ electrodes at different states^[52]

优于 GeP_3 样品、 GeP_3/C 样品和 $\text{GeP}_3@\text{rGO}$ 样品。此现象可归因于石墨烯层和碳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^[82]。

3.3 MP_4

金属富磷化物的理论容量随磷含量升高而增加，最大可接近磷的理论容量，目前已知的金属富磷化物 MP_x ($x=4$) 主要有 FeP_4 ^[53, 83–85]、 MnP_4 ^[55, 60]、 VP_4 ^[86]、 CoP_4 ^[41, 87]、 CrP_4 ^[88–90] 等，用作储能方面的研究较少。Zhang 等^[53]通过简单的球磨方法成功合成了 FeP_4 作为钠离子电池负极材料，其呈现单斜结构(图 7a)，并报道了首次放电容量和充电容量分别为 1 417 ($\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$) 和 1 145 ($\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$)，Coulomb 效率为 80.8% (图 7b)。在接下来的循环中，在稍高于 0.25 V 的电位下观察到钠化平台，表明在初始和后续循环中可能存在不同的反应机制。在前 30 次循环中， FeP_4 电极的容量稳定在 1 100 ($\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$) 以上，Coulomb 效率为 92.4% (图 7c)。此外， FeP_4 电极具

有良好的倍率性能，在 2 C (3.578 A/g) 时容量约为 920 ($\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$) (图 7d)。Boyanov 等^[84]发现 FeP_4 的储锂机理是嵌入型而非转化型，因此容量较低但相关机理尚不明确。虽然目前尚未完全了解 FeP_4 的储钠机制，但不可否认， FeP_4 是一种新的具有的高稳定性以及良好的速率能力的钠离子电池负极材料。Kim 等^[54]发现在低截止电压下 VP_4 可逆容量虽然超过了 1 000 ($\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$)，但稳定性差，当截止电压为 0.77 V 时稳定性好但容量仅为 400 ($\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$)。Seong-Hyeon Kim 等^[55]发现了三斜结构的 MnP_4 作为锂离子电池的负极， MnP_4 结构中的 P–P 键在锂插入时被劈裂，产生结晶 Li_7MnP_4 ，再氧化后重组为 MnP_4 其储锂比容量可达 1 600 ($\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$) 并具有较好的循环稳定性。另外还有一些特殊的金属富磷化物纳米结构。如 Sun 等^[87]通过水热和磷化工艺将介孔 CoP_4 纳米阵列生长到碳毡上，为钠离子电池制造了无黏合剂负极，并报道了独特的介孔结构在吸附/脱溶剂过程中适应巨大的体积膨胀，超小的初级粒径(约为 10 nm)提供更大的电极/电解质接触面积和更短的离子扩散距离，以及 3D 导电网络促进了电化学反应。使用 3D 碳

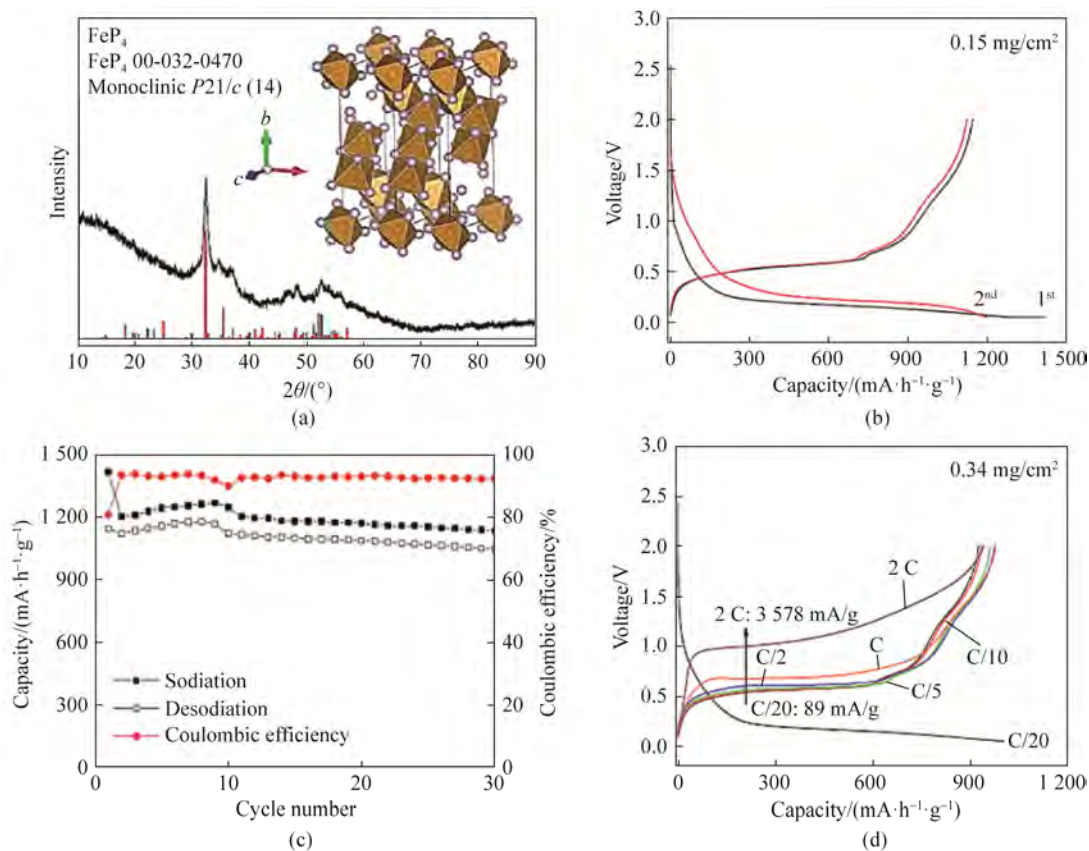


图 7 (a) FeP_4 晶体结构及其相应的 XRD 谱，(b) 初始放电/充电曲线，(c) FeP_4 前 30 次循环的容量保持，(d) $\text{FeP}_4/\text{AB}/\text{PANa}$ 的倍率能力(60:20:20)^[53]

Fig. 7 (a) XRD patterns of synthesized FeP_4 , (b) The initial three discharge/charge curves, (c) FeP_4 , capacity retention during 30 cycles, (d) Rate capability of $\text{FeP}_4/\text{AB}/\text{PANa}$ (60:20:20)^[53]

毡作为导电网络, 该纳米结构在 300 次循环后表现出 851 (mA·h)/g 的容量, 平均 Coulomb 效率超过 98%, 在经过高达 1 000 次循环的长循环寿命后仍能取得 >90% 的容量保留, 以及在 4 A/g 的电流密度下 535 (mA·h)/g 的高容量。

3.4 MP_5

目前可知的 MP_x ($x=5$) 的金属富磷化物用于储能的只有 GeP_5 。 GeP_5 具有的高达 1 888 (mA·h)/g 的理论比容量, 以及 6 891 (mA·h)/ cm^3 的高理论体积容量, 这是所有钠离子电池负极材料中最高的^[56]。此外, 菱形 GeP_5 具有与黑磷和石墨的相似的层状结构(图 8a)^[57], 电导率约 10^6 S/m, 导电性分别是黑 P 和石墨的 10 000 倍和 10 倍。于是研究人员开发了一些复杂的结构调制策略。如 Li 等^[91]通过球磨 GeP_5 和商用石墨合成了 GeP_5/C 复合材料, 并报告了作为钠离子电池负极的平均氧化还原电位较低, 为 0.4 V (vs. Na^+/Na), 具有平滑的充电/放电曲线(图 8b)。该 GeP_5/C 负极显示出优异的储钠性能, 提供了 1 250 (mA·h)/g 的高可逆容量, 初始 Coulomb 效率为 93%, 并且在 60 次循环后其容量保留率为 98% (图 8c), 循环稳定性良好, 同时该研究团队还研究了 GeP_5/C 在锂离子电池负极中的应用^[57], 结果

表明, GeP_5 和它的碳复合材料都提供了前所未有的高可逆容量, 约 2 300 (mA·h)/g, 以及约 95% 的高初始 Coulomb 效率。XRD 和 CV 测试表明, GeP_5 具有转化和合金化型储锂机制, 其容量由 Ge 和 P 元素共同贡献。此外, GeP_5/C 具有良好的循环稳定性和优异的高速率性能, 在 5 A/g 时容量可达 2 127 (mA·h)/g (图 8d)。除此之外, Liu 等^[92]还测试了在高电流密度下 GeP_5/C 复合材料及其它 2 种材料的循环性能(图 8e), 即使在 5 A/g 的超高电流密度下, 与纯 GeP_5 相比, 它在 30 次循环中仍能提供 839.6 (mA·h)/g 的高放电容量和 59.2% 的容量保留率。 GeP_5/C 复合材料性能的提高可能是由于 GeP_5 与碳层的有效结合, 这一结果进一步证实了碳基体可以减小活性材料的体积变化, 从而提高 GeP_5/C 复合电极的稳定性和强度的观点。碳层不仅提供了一个完整的连续导电网络, 还提供了良好的结构灵活性, 以缓冲 Na^+ 插入/提取过程中的体积变化, 提高了 Coulomb 效率。

3.5 其他 MP_x

金属富磷化物 MP_x ($x>5$) 也得到了人们的关注和研究, 但用于储能的少之又少。如 CuSnP_{14} ^[93]、 AgSbP_{14} ^[93]、 HgPbP_{14} ^[94] 等。其中, Sun 等^[74]研究了

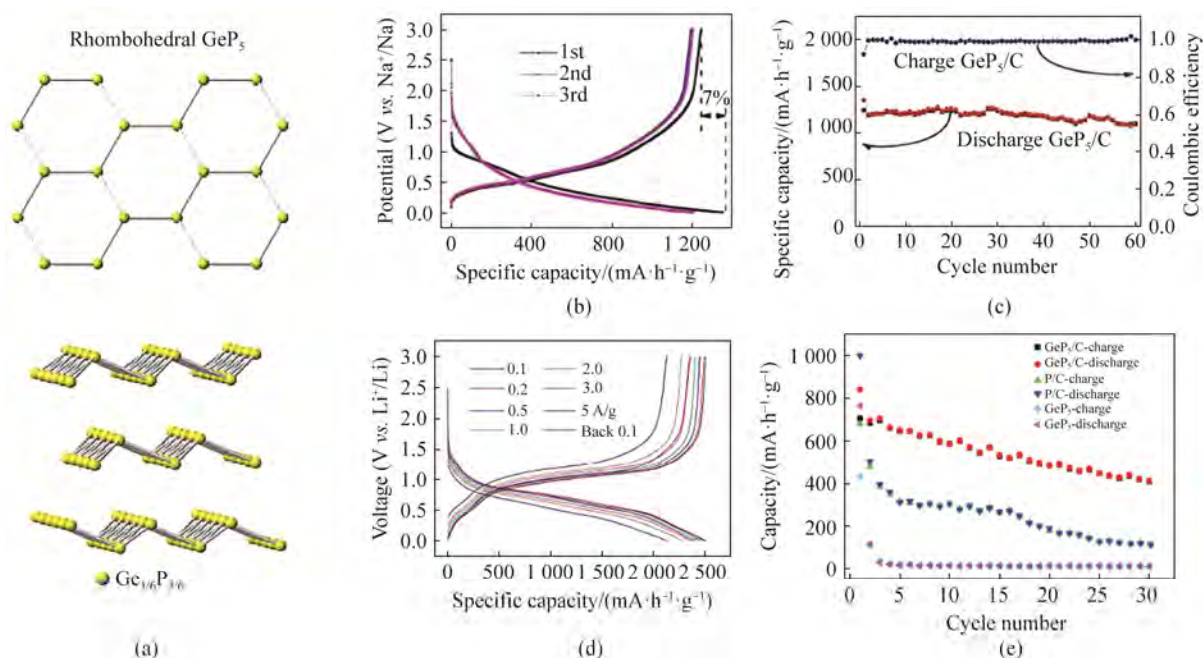


图 8 (a) 菱形 GeP_5 的晶体结构, (b) 100 mA/g 时的初始放电/充电曲线, (c) GeP_5/C 的循环性能及相应的 Coulomb 效率, (d) 在 0.005~3 V (vs. Li^+/Li) 的电压和不同电流速率下的 GeP_5/C 纳米复合材料, (e) 研究了 GeP_5/C 复合材料、P/C 复合材料和纯 GeP_5 在 5 000 mA/g 电流密度下的循环性能^[91]

Fig. 8 (a) Crystal structure of rhombohedral GeP_5 , (b) The initial three discharge/charge curves at 100 mA/g, (c) The cycle performance and corresponding coulombic efficiency, (d) GeP_5/C nanocomposite at different current rates between 0.005~3 V (vs. Li^+/Li), (e) The cycling performance of GeP_5/C composite, P/C composite and pure GeP_5 at a current density of 5 000 mA/g^[91]

一种新材料 $\text{Cu}_{0.75}\text{Sn}_{1.25}\text{P}_{14}$ 作为钠离子电池的负极材料(图 9a、图 9b), 采用静电纺丝法在自然条件下成功制备空心 $\text{Cu}_{0.75}\text{Sn}_{1.25}\text{P}_{14}@\text{C}$ 复合材料。此外, 根据密度泛函理论(DFT)计算表明^[95], $\text{Cu}_{0.75}\text{Sn}_{1.25}\text{P}_{14}$ 每层沿[010]方向由磷纳米管组成, 形成具有高度稳定性的不同于层状石墨或黑磷的层状管状结构(图 9c)且熔点比 Sn 和 P 高 1 000 K 以上。作为钠离子电池负极材料, $\text{Cu}_{0.75}\text{Sn}_{1.25}\text{P}_{14}$ 具有出乎意料的超

过 1 000 ($\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$) 的高可逆容量和 200 循环后容量保留率在 85% 的循环稳定性(图 9d)。经 DFT 计算证实, Cu 原子分散在磷化物中不仅有助于提高容量, 而且有利于提高电化学性能。这些结果证明了 $\text{Cu}_{0.75}\text{Sn}_{1.25}\text{P}_{14}$ 作为负极材料在下一代高比能钠离子电池中的潜在应用。还有一些富金属富磷化物, 比如 Nb_2P_5 ^[96–97]、 V_4P_7 ^[98–99]、 Cu_2P_7 ^[100]等, 这些新型材料的储能机理, 则需要科研人员进一步去研究。

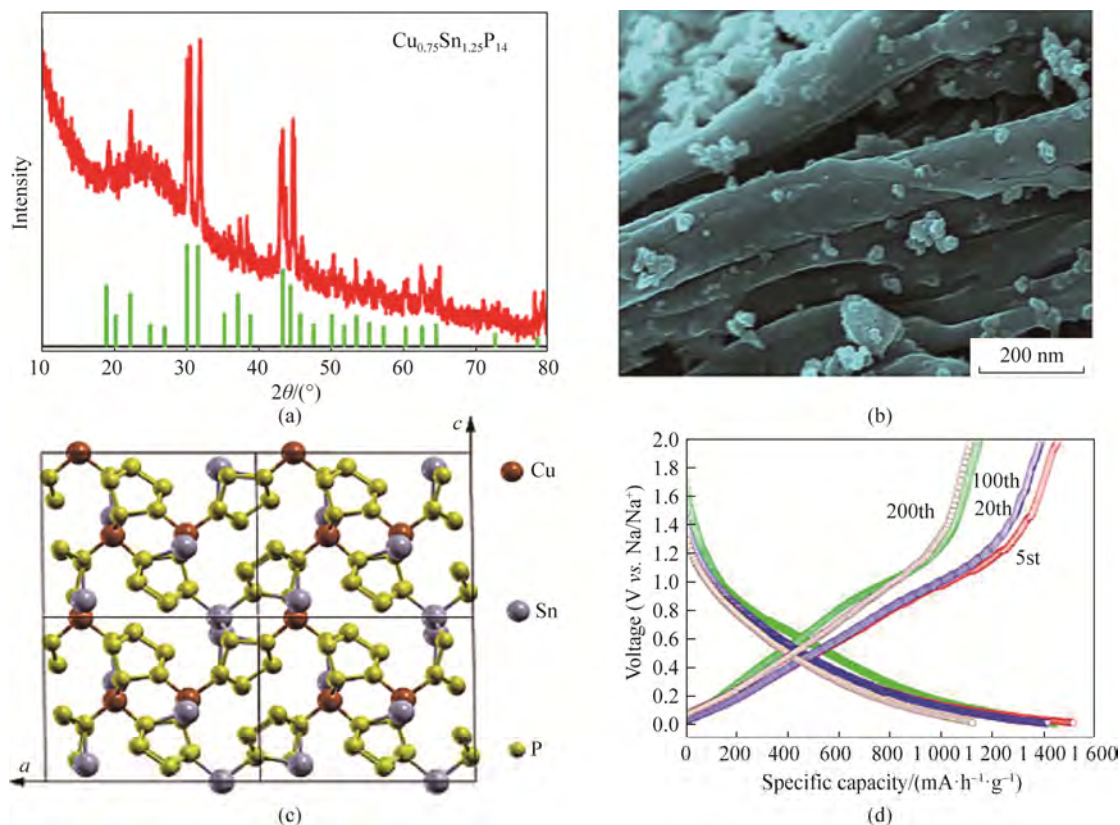


图 9 (a) $\text{Cu}_{0.75}\text{Sn}_{1.25}\text{P}_{14}$ 的 XRD 谱, (b) 合成的 $\text{Cu}_{0.75}\text{Sn}_{1.25}\text{P}_{14}$ 嵌入碳纳米纤维的扫描电镜图像, (c) $\text{Cu}_{0.75}\text{Sn}_{1.25}\text{P}_{14}$ 的(010)和(100)面晶体结构, (d) 在 30 mA/g 的电流密度下, $\text{Cu}_{0.75}\text{Sn}_{1.25}\text{P}_{14}@\text{C}/\text{Gra}$ 作为钠离子电池负极材料, 在最初的 200 个循环内的充放电曲线^[74]

Fig. 9 (a) XRD patterns of the synthesized $\text{Cu}_{0.75}\text{Sn}_{1.25}\text{P}_{14}$, (b) SEM image of the synthesized CSP embedded in carbon nanofibers, (c) (010) and the (100) crystalline planes of the $\text{Cu}_{0.75}\text{Sn}_{1.25}\text{P}_{14}$ crystal structure, (d) Charge-discharge curves at 30 mA/g for NIBs at the original 200th cycle for the $\text{Cu}_{0.75}\text{Sn}_{1.25}\text{P}_{14}@\text{C}/\text{Gra}$ anode^[74]

4 结论与展望

本综述主要介绍了金属富磷化物(MP_x , $x \geq 2$)用于锂离子电池和钠离子电池负极的最新研究进展。尽管基于金属富磷化物的可行储能装置的道路充满了重大挑战, 但在过去几年中已经取得了长足进步。为了提高其储能性能, 科研工作者采取了多种策略: 比如开发不同的金属富磷化物/碳复合材料; 金属富磷化物的形态设计和界面修饰等。这些

合理且具有创造性的设计有助于提高电子和离子传输性能, 缓解和消除体积膨胀难题, 从而提高材料的比容量、倍率性能和循环性能。

金属富磷化物负极相关研究虽已取得一定进展, 但仍存在诸多关键问题尚待研究: 1) 仍需要积极探索与验证如何发展更为有效的金属富磷化物材料设计方法, 发现新的金属富磷化物 MP_x ($x \geq 2$), 并协同优化金属富磷化物的电子-离子输运特性; 2) 如何明确金属富磷化物电化学性能的内在储能机理

和构效关系,近年来发展起来的原位表征方法,如原位 XRD 和原位 TEM,将有助于深入研究其反应机理,并进一步优化电化学性能,攻克循环寿命不足、倍率性能差和充放电电极化大等问题;3) 实验安全性和实际应用相关问题还有待解决,比如存在使用有毒磷源,给实验带来安全隐患,某些复杂的合成工艺仅限于实验室水平,无法满足大规模低成本的产业化需求;4) 电解液添加剂、黏结剂成分以及原材料本身在空气中是否稳定等因素亦会直接影响电池性能,作用机制需进一步研究;5) 金属富磷化物负极适用于双极性锂离子固态电池,但需突破金属富磷化物负极-固体电解质低阻抗界面设计构筑,目前仍缺乏相关研究。开展二次电池金属富磷化物负极材料的微观结构设计、可控合成研究,探讨材料结构与性能之间的关联机制与构效关系,对高性能储能材料和先进二次电池开发具有重要意义,应更多关注在温和与安全环境下开发新的制备方法,进一步探索性能优异、储量丰富、环境友好的磷基负极材料。

参考文献:

- PALACIN M R. Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, 38(9): 2565–2575.
- WALTER M, KOVALENKO M V, KRAVCHYK K V. Challenges and benefits of post-lithium-ion batteries[J]. *New J Chem*, 2020, 44(5): 1677–1683.
- YU S, KIM S O, KIM H S, et al. Computational screening of anode materials for sodium-ion batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2019, 166(10): A1915–A1919.
- JIN W, WANG Z, FU Y Q. Monolayer black phosphorus as potential anode materials for Mg-ion batteries[J]. *J Mater Sci*, 2016, 51(15): 7355–7360.
- PRAMUDITA J C, SEHRAWAT D, GOONETILLEKE D, et al. An initial review of the status of electrode materials for potassium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(24): 1602911.
- NISHI Y. The development of lithium ion secondary batteries[J]. *Chem Rec*, 2001, 1(5): 406–413.
- SHEN L, ZHANG X, UCHAKER E, et al. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanoparticles embedded in a mesoporous carbon matrix as a superior anode material for high rate lithium ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2012, 2(6): 691–698.
- DU Y, ZHU X, ZHOU X, et al. Co_3S_4 porous nanosheets embedded in graphene sheets as high-performance anode materials for lithium and sodium storage[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(13): 6787–6791.
- WEI X, WANG X, TAN X, et al. Nanostructured conversion-type negative electrode materials for low-cost and high-performance sodium-ion batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(46): 1804458.
- LAO M, ZHANG Y, LUO W, et al. Alloy-based anode materials toward advanced sodium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(48): 1700622.
- PARK C M, KIM J H, KIM H, et al. Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries[J]. *Chem Soc Rev*, 2010, 39(8): 3115–3141.
- KIM K H, KIM W S, HONG S H. Solid solution phosphide ($\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{P}$) as a tunable conversion/alloying hybrid anode for lithium-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(28): 13494–13501.
- 颜剑, 苏玉长, 苏继桃, 等. 锂离子电池负极材料的研究进展[J]. *电池工业*, 2006(4): 277–281.
YAN Jian, SU Yuchang, SU Jitao, et al. *Chin Battery Ind* (in Chinese), 2006(4): 277–281.
- 吴国良. 锂离子电池负极材料的现状与发展[J]. *电池*, 2001(2): 54–57.
WU Guoliang. *Battery Bimonthly* (in Chinese), 2001(2): 54–57.
- DONG W, ZHAO Y, WANG X, et al. Boron embedded in metal iron matrix as a novel anode material of excellent performance[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(35): 1801409.
- DONG C, DONG W, LIN X, et al. Recent progress and perspectives of defective oxide anode materials for advanced lithium ion battery[J]. *EnergyChem*, 2020, 2(6): 100045.
- DONG C, DONG W, ZHANG Q, et al. Sulfur-terminated tin oxides for durable, highly reversible storage of large-capacity lithium[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(2): 626–631.
- DONG C, ZHANG X, DONG W, et al. ZnO/ZnS heterostructure with enhanced interfacial lithium absorption for robust and large-capacity energy storage[J]. *Environ Sci Technol*, 2022, 15(11): 4738–4747.
- DONG H, DENG M, SUN D, et al. Amorphous lithium-phosphate-encapsulated Fe_2O_3 as a high-rate and long-life anode for lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2022, 5(3): 3463–3470.
- DONG W, LI R, XU J, et al. Long-life and high volumetric capacity $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ anode with interpenetrating Bi—O and Sn—O networks[J]. *Cell Rep Phys Sci*, 2022, 3(11): 101109.
- DONG W, XU J, WANG C, et al. A robust and conductive black Tin Oxide nanostructure makes efficient lithium-ion batteries Possible[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(24): 1700136.
- LI R, DONG W, PAN J, et al. Micrometer-sized, dual-conductive $\text{MoO}_2/\beta\text{-MoO}_{3-x}$ mosaics for high volumetric capacity Li/Na-Ion batteries[J]. *Small Methods*, 2021, 5(11): 2100765.
- LI R, XU J, LV Z, et al. Achieving highly stable Sn-based anode by a stiff encapsulation heterostructure[J]. *Sci China Mater*, 2022, 65(3): 695–703.
- LIU Z, DONG W, WANG J, et al. Orthorhombic Nb_2O_5 for durable high-rate anode of Li-ion batteries[J]. *iScience*, 2020, 23(1): 100767.
- LV Z, DONG W, JIA B, et al. Flexible yet robust framework of Tin(II) Oxide carbodiimide for reversible lithium storage[J]. *Chem Eur J*, 2021, 27(8): 2717–2723.
- POLZOT P, LARUELLE 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.
- REDDY M V, SUBBA RAO G V, CHOWDARI B V R. Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries[J]. *Chem Rev*, 2013, 113(7): 5364–5457.
- DONG W, NONG S, LIU Z, et al. A facile top-down method to fabricate transition metal compounds with fascinating structures from etching method[J]. *G C*, 2018, 4(1): 170022.
- XU J, DONG W, SONG C, et al. Black rutile (Sn, Ti) O_2 initializing electrochemically reversible Sn nanodots embedded in amorphous lithiated titania matrix for efficient lithium storage[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(40): 15698–15704.
- ZHAO Y, DONG W, RIAZ M S, et al. “Electron-sharing” mechanism

- promotes Co@Co₃O₄/CNTs composite as the high-capacity anode material of lithium-ion battery[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(50): 43641–43649.
- [31] ZHAO Y, RIAZ M S, DONG W, et al. Cu-dispersed cobalt oxides as high volumetric capacity anode materials for Li-ion storage[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 27: 453–458.
- [32] JIANG Y, ZHANG D, LI Y, et al. Amorphous Fe₂O₃ as a high-capacity, high-rate and long-life anode material for lithium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2014, 4: 23–30.
- [33] WANG J, YANG N, TANG H, et al. Accurate control of multishelled Co₃O₄ hollow microspheres as high-performance anode materials in lithium-ion batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(25): 6417–6420.
- [34] ZHANG H, WANG L, LI H, et al. Criterion for identifying anodes for practically accessible high-energy-density lithium-ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(10): 3719–3724.
- [35] ZHAO Y, DONG W, NONG S, et al. Assembling iron oxide nanoparticles into aggregates by Li₃PO₄: A universal strategy inspired by frogspawn for robust Li-storage[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(2): 2968–2977.
- [36] SUN Y, WANG L, LI Y, et al. Design of red phosphorus nanostructured electrode for fast-charging lithium-ion batteries with high energy density[J]. *Joule*, 2019, 3(4): 1080–1093.
- [37] LIU H, DU Y, DENG Y, et al. Semiconducting black phosphorus: Synthesis, transport properties and electronic applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(9): 2732–2743.
- [38] LI Z, ZHENG Y, LIU Q, et al. Recent advances in nanostructured metal phosphides as promising anode materials for rechargeable batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(37): 19113–19132.
- [39] WANG L, HE X, LI J, et al. Nano-structured phosphorus composite as high-capacity anode materials for lithium batteries[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2012, 51(36): 9034–9037.
- [40] YU Z, SONG J, WANG D, et al. Advanced anode for sodium-ion battery with promising long cycling stability achieved by tuning phosphorus-carbon nanostructures[J]. *Nano Energy*, 2017, 40: 550–558.
- [41] ZHAO X, KONG X, LIU Z, et al. The cutting-edge phosphorus-rich metal phosphides for energy storage and conversion[J]. *Nano Today*, 2021, 40: 101245.
- [42] HU Z, TEBYETEKERWA M, ELKHOLY A E, et al. Synthesis of carbon-modified cobalt diphosphide as anode for sodium-ion storage[J]. *Electrochim Acta*, 2022, 423: 140611.
- [43] LU A, ZHANG X, CHEN Y, et al. Synthesis of Co₂P/graphene nanocomposites and their enhanced properties as anode materials for lithium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2015, 295: 329–335.
- [44] CHEN S, WU F, SHEN L, et al. Cross-linking hollow carbon sheet encapsulated CuP₂ nanocomposites for high energy density sodium-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(7): 7018–7027.
- [45] WANG K, YANG J, XIE J, et al. Electrochemical reactions of lithium with CuP₂ and Li_{1.75}Cu_{1.25}P₂ synthesized by ballmilling[J]. *Electrochem Commun*, 2003, 5(6): 480–483.
- [46] KIM M G, LEE S, CHO J. Highly reversible Li-ion intercalating MoP₂ nanoparticle cluster anode for lithium rechargeable batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2009, 156(2): A89.
- [47] FULLENWARTH J, DARWICHE A, SOARES A, et al. NiP₃: A promising negative electrode for Li- and Na-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(7): 2050–2059.
- [48] LOU P, CUI Z, JIA Z, et al. Monodispersed carbon-coated cubic NiP₂ nanoparticles anchored on carbon nanotubes as ultra-long-life anodes for reversible lithium storage[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(4): 3705–3715.
- [49] GILLOT F, MÈNÈTRIER M, BEKAERT E, et al. Vanadium diphosphides as negative electrodes for secondary Li-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2007, 172(2): 877–885.
- [50] KIM S-O, MANTHIRAM A. High-performance red P-based P–TiP₂–C nanocomposite anode for lithium-ion and sodium-ion storage[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(16): 5935–5942.
- [51] FAN X, MAO J, ZHU Y, et al. Superior stable self-healing SnP₃ anode for sodium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(18): 1500174.
- [52] WANG T, ZHANG K, PARK M, et al. Highly reversible and rapid sodium storage in GeP₃ with synergistic effect from outside-in optimization[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(4): 4352–4365.
- [53] ZHANG W, DAHBI M, AMAGASA S, et al. Iron phosphide as negative electrode material for Na-ion batteries[J]. *Electrochem Commun*, 2016, 69: 11–14.
- [54] KIM Y U, CHO B W, SOHN H J. The reaction mechanism of lithium insertion in vanadium tetrphosphide[J]. *J Electrochem Soc*, 2005, 152(8): A1475.
- [55] KIM K H, HONG S H. Manganese tetrphosphide (MnP₄) as a high capacity anode for lithium-ion and sodium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(9): 2003609.
- [56] WEI Y, CHEN J, HE J, et al. Morphology processing by encapsulating GeP₅ nanoparticles into nanofibers toward enhanced thermo/electrochemical stability[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(38): 32162–32170.
- [57] LI W, LI H, LU Z, et al. Layered phosphorus-like GeP₅: A promising anode candidate with high initial coulombic efficiency and large capacity for lithium ion batteries[J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 8(12): 3629–3636.
- [58] RÜHL R, JEITSCHKO W. Stacking variants of MnP₄: preparation and structure of 6-MnP₄[J]. *Acta Crystallogr Sec B*, 1981, 37(1): 39–44.
- [59] ALCÁNTARA R, TIRADO J L, JUMAS J C, et al. Electrochemical reaction of lithium with CoP₃[J]. *J Power Sources*, 2002, 109(2): 308–312.
- [60] SOUZA D C S, PRALONG V, JACOBSON A J, et al. A reversible solid-state crystalline transformation in a metal phosphide induced by redox chemistry[J]. *Science*, 2002, 296(5575): 2012–2015.
- [61] WEEBER A W, BAKKER H. Amorphization by ball milling. A review[J]. *Physica B*, 1988, 153(1): 93–135.
- [62] ZHANG Z, YANG J, NULI Y, et al. CoP_x synthesis and lithiation by ball-milling for anode materials of lithium ion cells[J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176(7): 693–697.
- [63] QI W, ZHAO H, WU Y, et al. Facile synthesis of layer structured GeP₃/C with stable chemical bonding for enhanced lithium-ion storage[J]. *Sci Rep*, 2017, 7(1): 43582.
- [64] DEMAIZEAU G. Solvothermal processes: A route to the stabilization of new materials[J]. *J Mater Chem*, 1999, 9(1): 15–18.
- [65] DEMAIZEAU G. Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials[J]. *JMS*, 2008, 43(7): 2104–2114.
- [66] LIU S, ZHANG H, XU L, et al. Solvothermal preparation of tin phosphide as a long-life anode for advanced lithium and sodium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2016, 304: 346–353.
- [67] TSENG K W, HUANG S B, CHANG W C, et al. Synthesis of mesoporous germanium phosphide microspheres for high-performance lithium-ion and sodium-ion battery anodes[J]. *Chem Mater*, 2018,

- 30(13): 4440–4447.
- [68] LI G A, WANG C Y, CHANG W C, et al. Phosphorus-rich copper phosphide nanowires for field-effect transistors and lithium-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(9): 8632–8644.
- [69] BOYANOV S, BERNARDI J, BEKAERT E, et al. P-redox mechanism at the origin of the high lithium storage in NiP₂-based batteries[J]. *Chem Mater*, 2009, 21(2): 298–308.
- [70] SUGITANI M, KINOMURA N, KOIZUMI M, et al. Preparation and properties of a new iron phosphide FeP₄[J]. *J Solid State Chem*, 1978, 26(2): 195–201.
- [71] WU J J, FU Z W. Pulsed-Laser-Deposited Sn₄P₃ Electrodes for Lithium-Ion Batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2009, 156(1): A22.
- [72] YANG D, ZHU J, RUI X, et al. Synthesis of cobalt phosphides and their application as anodes for lithium ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(3): 1093–1099.
- [73] WU H, WEI K, TANG B, et al. A novel Li₃P-VP nanocomposite fabricated by pulsed laser deposition as anode material for high-capacity lithium ion batteries[J]. *J Electr Chem*, 2019, 841: 21–25.
- [74] DING X, SUN H. Layered phosphorus-rich phosphide composite as a stable, high-capacity anode for sodium ion batteries[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2(6): 4309–4315.
- [75] LIU W, ZHI H, YU X. Recent progress in phosphorus based anode materials for lithium/sodium ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 16: 290–322.
- [76] 史姗姗. 高性能磷基电极材料的结构设计与电化学储能机制研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2020.
SHI Shanshan. Structural design and electrochemical energy storage mechanism of high performance phosphorus-based electrode materials (in Chinese, dissertation). Qinhuangdao: Yanshan University, 2020.
- [77] ZHANG W, LIU T, WANG Y, et al. Strategies to improve the performance of phosphide anodes in sodium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2021, 90: 106475.
- [78] PARK C-M, SOHN H-J. Tetragonal zinc diphosphide and its nanocomposite as an anode for lithium secondary batteries[J]. *Chem Mater*, 2008, 20(20): 6319–6324.
- [79] DUAN J, DENG S, WU W, et al. Chitosan derived carbon matrix encapsulated CuP₂ nanoparticles for sodium-ion storage[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(13): 12415–12420.
- [80] KIM Y, KIM Y, CHOI A, et al. Tin phosphide as a promising anode material for Na-Ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(24): 4139–4144.
- [81] PRALONG V, SOUZA D C S, LEUNG K T, et al. Reversible lithium uptake by CoP₃ at low potential: role of the anion[J]. *Electrochem Commun*, 2002, 4(6): 516–520.
- [82] ZHANG S, ZHU L, SONG H, et al. How graphene is exfoliated from graphitic materials: synergistic effect of oxidation and intercalation processes in open, semi-closed, and closed carbon systems[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(41): 22150–22154.
- [83] BOYANOV S, BERNARDI J, GILLOT F, et al. FeP: another attractive anode for the Li-ion battery enlisting a reversible two-step insertion/conversion process[J]. *Chem Mater*, 2006, 18(15): 3531–3538.
- [84] BOYANOV S, ZITOUN D, Ménétrier M, et al. Comparison of the electrochemical lithiation/delithiation mechanisms of FeP_x (x=1, 2, 4) based electrodes in Li-ion batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(51): 21441–21452.
- [85] JEITSCHKO W, BRAUN D J. Synthesis and crystal structure of the iron polyphosphide FeP₄[J]. *Acta Crystallogr Sec B*, 1978, 34(11): 3196–3201.
- [86] JEITSCHKO W, FLÖRKE U, SCHOLZ U D. Ambient pressure synthesis, properties, and structure refinements of VP₄ and CoP₂[J]. *J Solid State Chem*, 1984, 52(3): 320–326.
- [87] SUN D, ZHU X, LUO B, et al. New binder-free metal phosphide-carbon felt composite anodes for sodium-ion battery[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(26): 1801197.
- [88] LI C, LIU X, YU Z, et al. The remarkable anisotropic compressibility and metallic Cr—Cr chains in topological semimetal CrP₄ under high pressure[J]. *Phys Status Solidi (b)*, 2021, 258(5): 2000544.
- [89] WU W, YU Z H, XU M, et al. Large magnetoresistance and unexpected low thermal conductivity in topological semimetal CrP₄ single crystal[J]. *Appl Phys A*, 2022, 128(3): 196.
- [90] JEITSCHKO W, DONOHUE P C. The high pressure synthesis, crystal structure, and properties of CrP₄ and MoP₄[J]. *Acta Crystallogr Sec B*, 1972, 28(6): 1893–1898.
- [91] LI W, KE L, WEI Y, et al. Highly reversible sodium storage in a GeP₃/C composite anode with large capacity and low voltage[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(9): 4413–4420.
- [92] LIU Y, XIAO X, FAN X, et al. GeP₃/C composite as anode material for high power sodium-ion batteries with exceptional capacity[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 744: 15–22.
- [93] NILGES T, LANGE S. CuSnP₁₄ und AgSbP₁₄: Struktur-chemische aspekte und betrachtungen zur chemischen bindung[J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2006, 632(12–13): 2097–2097.
- [94] LANGE S, SEBASTIAN C P, NILGES T. A new preparative approach to HgPbP₁₄ structure type materials: crystal structure of Cu_{0.73(1)}Sn_{1.27(1)}P₁₄ and characterization of M_{1-x}Sn_{1+x}P₁₄ (M: Cu, Ag) and AgSbP₁₄[J]. *ChemInform*, 2006, 37(12).
- [95] LI X, WANG R, YU Y, et al. MOF-derived multi-shelled NiP₂ microspheres as high-performance anodematerials for sodium-/potassium-Ion Batteries[J]. *Adv Energy Sustain Res*, 2022, 3(7): 2200010.
- [96] KANNO R, KINOMURA N, KOIZUMI M, et al. High-pressure synthesis and structure of the new niobium phosphide Nb₂P₅[J]. *Acta Crystallogr Sec B*, 1980, 36(10): 2206–2210.
- [97] LIU X, YU Z, LIANG Q, et al. High-Pressure Crystal Growth, Superconducting Properties, and Electronic Band Structure of Nb₂P₅[J]. *Chem Mater*, 2020, 32(20): 8781–8788.
- [98] KIM K H, CHOI J, HONG S H. Superior electrochemical sodium storage of V₄P₇ nanoparticles as an anode for rechargeable sodium-ion batteries[J]. *Chem Commun*, 2019, 55(22): 3207–3210.
- [99] KIM K H, JUNG C H, KIM W S, et al. V₄P₇@C nanocomposite as a high performance anode material for lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2018, 400: 204–211.
- [100] LI W, SHEN P, LIAO J, et al. Cu₂P₇-black P-MWCNTs (CuP₃/MWCNTs): An advanced hybrid anode for Li/Na-ion batteries[J]. *Mater Lett*, 2019, 253: 263–267.