

锆基锂离子电池负极材料研究进展

刘 饶¹, 高 标¹, 汤和扬¹, 郭鑫博¹, 罗 实¹, 沙 磊¹, 张 徽¹, 刘 宇¹, 张桥保²

(1. 武汉科技大学冶金与能源学院, 武汉 430081; 2. 厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005)

摘 要: 锆因其高理论比容量($1624 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)、快速的离子/电子传输速率等特性, 在锂离子电池领域的应用引起了广泛关注。然而, 锆在循环中的大幅体积膨胀(完全锂化时达 370%)会产生剧烈内应力, 造成电极材料开裂和集流体剥离, 同时, 固体电解质界面(SEI)的反复破裂/再生过程会持续消耗电解液中的锂离子, 共同引发容量快速衰减。此外, 较高的应用成本阻碍了锆基锂离子电池的发展。近年来, 以锆纳米化、锆基复合化、锆合金化为主的锆基负极材料改性策略的研究取得一定突破, 在锂离子电池领域中的应用方面取得了良好进展。本文首先介绍了锆基负极的特点和失效机制, 接着梳理了锆基负极材料的研究和应用进展, 最后展望了锆基材料在锂离子电池领域的发展趋势。

关键词: 锂离子电池; 负极材料; 锆; 纳米结构设计; 复合材料; 锆合金

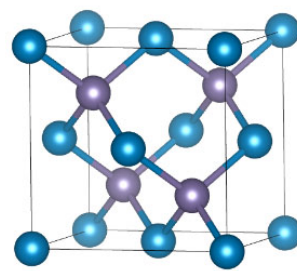
中图分类号: TM912; TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)07-2481-27

网络出版时间: 2026-04-07



得益于充/放电速度快、循环寿命长、环境友好等特点, 锂离子电池被广泛应用于便携式电子设备电源及汽车电源中。石墨负极具有储量丰富、价格低廉、电子电导率高和环境友好等优点, 但因其理论比容量较低($372 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$), 锂离子嵌入/脱出速度缓慢, 已难以满足下一代锂离子电池在高能量密度上的要求^[1-2]。锡(Sn)、硅(Si)、锆(Ge)与铟(Sb)因具有较高理论比容量而被认为是有前景的锂离子电池负极候选元素^[3-5]。

1886 年, 克莱门斯·温克勒在德国弗莱堡发现了锆。锆的原子序数为 32, 原子量为 72.64 , 属第 4 周期的第 IV A 族, 锆的密度为 $5.35 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 图 1a 展示了晶体锆(c-Ge)的金刚石立方晶体结构。高纯锆锭表面呈银灰色光泽(图 1b), 质地较硬且具脆性。锆无毒, 不溶于水、盐酸与稀苛性碱溶液, 溶于王水、浓硝酸和硫酸, 在空气中较稳定。锆被广泛应用于太阳能电池、红外设备、光纤等领域^[6-7]。



(a) Crystalline structure of c-Ge



(b) Photograph of germanium ingots

图 1 c-Ge 的晶体结构及锆锭的外观

Fig. 1 Crystal structure of c-Ge and appearance of germanium ingots

收稿日期: 2025-06-05。 修订日期: 2025-08-30。

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划培育项目(92575110)。

第一作者: 刘 饶(2000—), 男, 硕士研究生;

高 标(1986—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 张桥保(1983—), 男, 博士, 教授;

高 标(1986—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-06-05. Revised date: 2025-08-30.

First author: LIU Rao (2000—), male, Master candidate;

GAO Biao (1986—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: 3041204412@qq.com; gaobiao@wust.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Qiaobao (1983—), male, Ph.D., Professor.

GAO Biao (1986—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhangqiaobao@xmu.edu.cn; gaobiao@wust.edu.cn

锗在高功率、高能量密度电池领域具有独特优势。在容量方面,锗是 IV A 族中体积比容量最接近硅的元素(锗的体积比容量为 $8640 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-3}$, 硅为 $9786 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-3}$)。在导电性方面,锗的电导率为硅的 10^3 倍以上。在结构稳定性方面,纳米硅(160 nm)锂化时的内部应力呈各向同性分布^[8]; 纳米锡(100~200 nm)在首次循环后就发生了粉化^[9]; 粒径小

于 30 nm 的纳米锑在脱锂阶段可与其氧化层形成内部空隙,缓冲再次嵌锂时的体积变化,从而缓解电极内部的应力累积,相比之下,较大粒径的锑颗粒则不具备此类特性^[10]; 纳米锗(160 nm)锂化时的内部应力呈各向同性分布,且微米锗(20~30 μm)以 0.1 C 的倍率循环时依然能维持整体结构完整^[8, 11]。表 1 综合对比了以上元素的电化学特性。

表 1 作为锂离子电池负极材料的元素比较

Table 1 Comparison of elements as anode materials for lithium-ion batteries

Element	Lithiated phase	Density/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Theoretical specific capacity/($\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)	Theoretical volumetric capacity/($\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Potential (vs. Li/Li^+)/V	Volume variation/%	Conductivity/($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)
C(graphite)	LiC_6	2.240	372	850	0.01	10	10^5
Si	$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$	2.330	4200	9786	0.20	420	4.5×10^{-4}
Ge	$\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$	5.350	1624	8640	0.50	370	2.5
Sn	$\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$	7.260	994	7216	0.60	260	8.7×10^6
Sb	Li_3Sb	6.697	660	4420	0.80	147	2.5×10^6

锗在锂离子电池领域的应用瓶颈主要有以下 3 点: 1) 锗在嵌锂/脱锂过程中将经历 370% 的体积变化,产生的巨大内应力使内部裂纹扩展并最终导致锗颗粒破裂和电极剥落^[12–14]; 2) 固体电解质界面(SEI)反复破裂和生长持续消耗电解液中的活性锂离子,造成不可逆的容量衰减^[15–17]; 3) 锗作为稀散金属,自然界条件下独立成矿困难,多以煤或金属矿床的共伴生矿形式存在,开采量与储量都不及硅,高昂的提纯成本阻碍了其在锂离子电池领域的商业化^[18–19]。

针对锗的体积膨胀问题,研究人员开发了多种纳米结构(如纳米颗粒、纳米管、纳米线及纳米多孔颗粒等)进行缓解^[20–28]。同时,为缓解纳米材料高表面能引发的团聚现象和剧烈副反应,研究人员设计了兼顾结构稳定性和振实密度的纳米/微米复合结构^[29–31],并通过使用锗氧化物作为前驱体或多组元复合策略降低材料制备成本^[32–34]。

现有综述文献在电化学性能、锂化机理和合成策略的角度上对锗基负极进行了总结^[35–40],然而,从缓解应力集中的角度对材料的结构设计进行系统性总结的综述较少,对材料循环前后的结构变化也缺乏关注,近年来,伴随着表征手段的进步,材料循环前后的结构变化愈发受到重视;同时,锗作为稀缺金属,其经济效应理应得到额外关注。但目前综述多聚焦于性能优化,存在技术发展与经济考量之间的不协调。基于上述思考,本文将结合国内外文献,首先对锗基负极材料的经济效用进行阐述,其次根据结构与组成特点,将锗基材料分为不同类别,系统回顾其研究进展,并结合制备方法对各类

结构中的应力缓解策略进行简要分析,评估其优缺点及技术路线的可行性,综述范围从纳米颗粒、纳米线过渡到以多孔锗(P-Ge)为代表的纳米/微米复合结构的锗基负极,再到锗/碳、锗/过渡金属氧化物复合负极;其次介绍锗基合金负极,最后对锗在高熵合金负极领域的应用进行一定扩展。

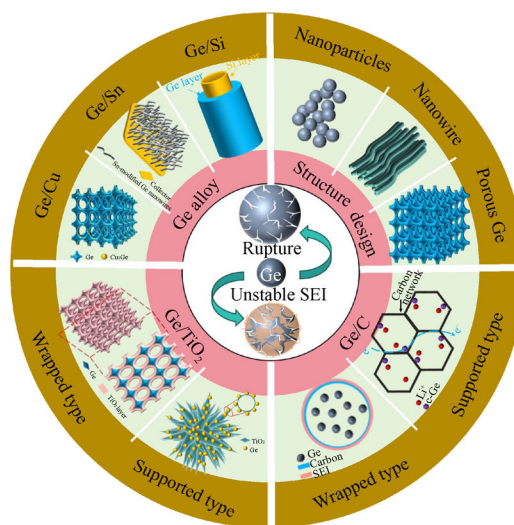


图 2 锗基负极面临的挑战与代表性的改性策略

Fig. 2 Challenges of germanium-based anodes and representative modification strategies

1 锗基负极材料的经济效用

1.1 锗原材料的供应布局与价格走势

锗是制造半导体、光纤、光伏材料及先进传感器的关键元素,其供应受上游资源稀缺性和下游高端需求的双重制约。作为锌矿和褐煤的副产物,锗产能高度集中,中国长期主导全球供应,于 2022

年生产了全球约 60% 的锆, 主要出口至德国、日本、比利时和美国^[41]。2023 年 8 月起, 中国实施出口许可制度, 出口量骤降^[42]。以欧洲市场为例, 2024 年 1 月至 9 月, 锆金属($\geq 99.999\%$)价格由每公斤 1550 美元涨至 2950 美元, 二氧化锆($\geq 99.999\%$)由每公斤 940 美元涨至每公斤 2125 美元^[43], 反映了供应收缩与需求旺盛的复合影响。

与许多其他工业金属相比, 锆供应链易受短期局势变动和政策影响, 价格波动风险大, 市场规模较小且不透明, 生产和消费的详细信息有限, 这为供应链分析带来挑战, 而通过数学模型, 有利于建立对锆价值的科学认识。据 Sverdrup 等^[44]的模型估算, 全球的潜在可开采锆约有 34.2 万吨, 地质储量约 550 万吨, 最大生产率约 1250 吨/年, 2023 年实际产量约 210 吨; 人均供应量预计将在 2053 年达到顶峰, 并于 2200 年回落至 2020 年水平, 未来面临供应紧张与价格上行风险。尽管比利时、德国、加拿大和美国对锆的提炼与回收能力提升, 锆的供应集中度有所下降, 但全球产量短期增幅有限, 价格波动与供应风险依然较高^[45]。因此, 研究人员在选取用于制备锆基负极材料的原料时, 需在采购成本、供应稳定性与政策环境间进行权衡。

1.2 锆基负极材料的主要应用方向

与石墨、硅等材料相比, 锆原材料成本高昂, 难以在消费电子电池、大众电动车电池等对成本极为敏感的中低端电池市场实现规模化渗透, 然而, 锆基负极材料具有低温适应性强、充/放电速率快等方面的优势, 使其在极端工况下的特种应用中具备战略意义。

在低温环境下, 石墨反应迟缓且副反应加剧, 其低锂化电位易形成电阻型 SEI, 严重恶化电池低温性能^[46-47]; 硅因其低本征电导率与显著升高的原子重排能垒而难以在低温下有效嵌锂; 锡在低温 ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) 时的动力学过电势约为室温条件下的 3 倍, 并易在低电位区引发锂沉积; 锑在低温 ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下的首次锂化需要更高的平衡电位 ($\sim 0.9\text{ V}$) 来实现较高的初始容量, 且在循环过程中结构退化明显^[48]。这些材料普遍受限于嵌锂过程中的过电势畸变效应及界面动力学障碍。从锆的本征性质来看, 其拥有先天的机制优势支持。例如, 锆纳米线的径向锂化速率达 3.7 nm/s , 在硅纳米线中仅约 0.015 nm/s ^[49]。此外, 锆的 Li^+ 扩散系数为 $6.14 \times 10^{-12}\text{ cm}^2/\text{s}$, 而硅为 $3 \times 10^{-14}\text{ cm}^2/\text{s}$; 锆的电导率也更高^[50]。这些本征优势使得锆纳米结构材料即使在 $-20\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境

下, 也能保持较高的充放电效率与容量保持率, 显著优于其他负极材料^[51-52]。

在快充应用中, 石墨容量有限且易析锂, 界面脱溶过程需要克服高达 75 kJ/mol 的能垒, 造成的迁移迟滞加剧了局部析锂与热失控, 使安全电压窗口受限^[53-54]。硅虽容量高, 但其低导电性与巨大体积膨胀使高倍率循环衰减严重, 商业化方案多采用低硅含量复合体系, 高硅/纯硅体系的大规模应用仍在探索阶段^[55-56]。相比之下, 锆基负极材料在高锆含量占比的前提下, 依然能维持高速率下的高容量保持率^[57]。例如, 多孔锆在低负载量 (0.56 mg/cm^2) 下以 $8\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 循环 1800 次后仍保持 73% 的高容量保持率, 在高负载量 (4.45 mg/cm^2) 下, 以 1 mA/cm^2 循环 100 次后仍能表现出高比表面积容量 ($>3\text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$)^[58], 兼顾功率密度与活性物质利用效率。

综上所述, 锆基负极材料难以在大众市场普及, 但在极地勘探、航空航天、高寒军事装备、电网应急电源以及快速响应微型设备 etc 对环境适应性和功率响应要求极高的场景中, 具有不可替代的工程潜力与战略价值。

2 锆的嵌锂/脱锂机理及失效机制

理解锆的嵌锂/脱锂机理及失效机制是提升其应用效率的关键。研究人员通过各种表征技术研究了锆基负极的放/充电过程, 对循环过程中的相变、锂离子扩散动力学有了基本了解^[12]。下文将介绍锆的嵌锂/脱锂机制及失效行为的前沿研究, 并据此提出改性策略。

2.1 锆的嵌锂/脱锂机理

锆作为典型的合金反应型材料, 可通过与锂的可逆合金化反应来实现嵌锂/脱锂, 从而使外电路实现电荷转移, 完成充/放电过程。锆的嵌锂/脱锂机理与材料的初始形态及放电/充电速率密切相关。

针对微米尺度的锆颗粒 ($1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$), Jung 等^[59]使用了原位核磁共振(NMR)表征发现锆负极嵌锂时经历了多步相变(图 3a): 电压降至 300 mV 以下时, 首先生成 Li_7Ge_3 , 随后连续转变为 Li_7Ge_2 ; 约 150 mV 时 $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ 开始形成; 完全放电至 0 mV 则出现过锂化相 $\text{Li}_{15+\delta}\text{Ge}_4$ 的生成迹象。如图 3b 所示, Lim 等^[60]观察到, c-Ge ($1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$) 以 $1/15\text{ C}$ 的速率嵌锂时, c-Ge 先部分非晶化为 a- Li_9Ge_4 , 再经无序相变转为 c- $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$, 在锂化进程中未观察到 $\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$ 相; 而以相同速率脱锂时, 产物依次为 a- Li_xGe 与 a-Ge。Loaiza 等^[61]发现放电速率影响微米锆 ($1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$) 的最

终锂化产物组成：以 1/5 C 放电时最终锂化相为 $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ ，而以 1/14 C 放电时则为 $\text{Li}_{17}\text{Ge}_4$ ；Loaiza 等进一步指出， $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ 的脱锂路径相对简单

($\text{c-Li}_{15}\text{Ge}_4 \rightarrow \text{LiGe} \rightarrow \text{Li}_7\text{Ge}_3 \rightarrow \text{a-Ge}$)，而 $\text{Li}_{17}\text{Ge}_4$ 的脱锂伴随更复杂的相变($\text{c-Li}_{17}\text{Ge}_4 \rightarrow \text{a-Li}_x\text{Ge} \rightarrow \text{a-Ge}$)及结构崩解。

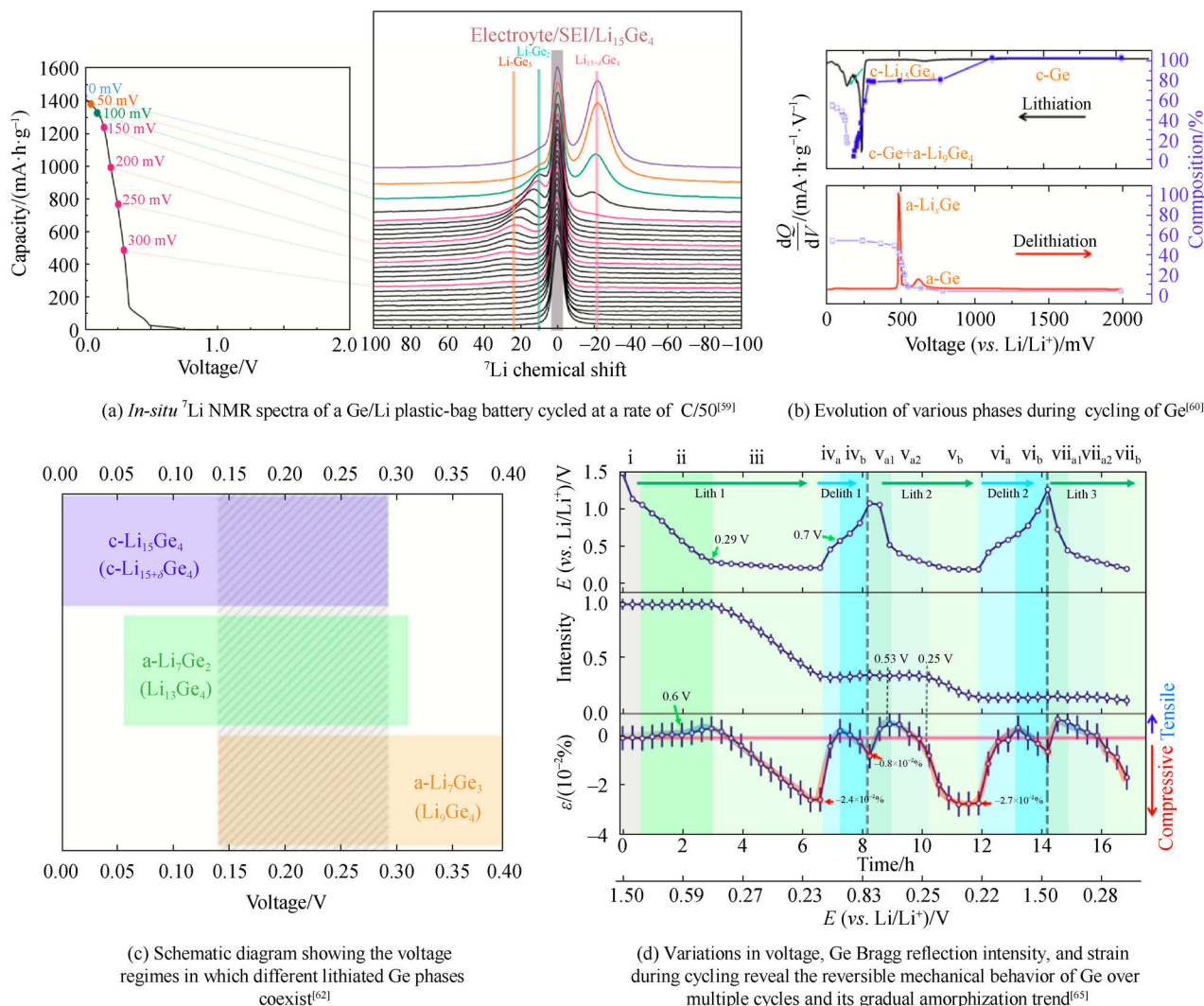


图3 锗的嵌锂/脱锂机理
Fig. 3 Mechanism of lithium insertion/extraction in germanium

采用溅射法制备的锗薄膜，因其可控性与结构均一性，适合作为研究纳米尺度下的嵌锂/脱锂机理的优良平台。Miao 等^[62]研究了非晶锗薄膜在 0.06~0.32 V 的锂化机制，如图 3c 所示，锗锂化时存在同步进行的非晶-非晶与非晶-晶态转变， $\text{a-Li}_7\text{Ge}_3$ 、 $\text{a-Li}_7\text{Ge}_2$ 与 $\text{c-Li}_{15}\text{Ge}_4$ 在 0.14~0.29 V 区间内可三相共存， $\text{c-Li}_{15}\text{Ge}_4$ 在深度放电时转变为亚稳态的 $\text{Li}_{15+\delta}\text{Ge}_4$ 相。Baggetto 等^[63]指出锗薄膜的最终锂化相为 $\text{c-Li}_{15}\text{Ge}_4$ ，而在脱锂阶段， $\text{c-Li}_{15}\text{Ge}_4$ 快速分解为非晶 Ge，未观测到中间相。可观测的锂化相在不同实验条件下可能存在差异，这与部分锂化相的亚稳态特征有关；实验中，由于部分亚稳态相在脱锂过程中的存续时间较短，常观察到 $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ 直接

转变为非晶 Ge，而缺乏明显的中间锂化相衍射信号。Morris 等^[64]的密度泛函理论(DFT)计算表明， $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ 在热力学上是稳定的；而 Li_5Ge_2 、 Li_8Ge_3 、 $\text{Li}_{13}\text{Ge}_5$ 和 $\text{Li}_{13}\text{Ge}_4$ 等则为亚稳态； $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ 、 $\text{Li}_{11}\text{Ge}_6$ 、 $\text{Li}_{12}\text{Ge}_7$ 和 Li_7Ge_3 等锂化相的稳定性尚处于争议中，需要通过实验或计算进一步验证。

循环过程中的应力水平显著影响材料的结构稳定性，而应力水平的大小与颗粒的尺寸密切相关。如图 3d 所示，Dominguez 等^[65]对纳米锗(80~320 nm)循环过程中的原位研究显示，c-Ge 的布拉格反射信号持续降低，非晶化进程不可逆；锂化时，合金相外壳急剧压缩晶核并达到最大压缩量，脱锂时，应变恢复至原始水平，应变响应机制高度可逆；在第

二次锂化阶段结束时算得非晶壳层对 c-Ge 核心的各向同性压应力约 60 MPa。而 Cortes 等^[66]在微米锗(2 μm)的晶核中测得最高达 490 MPa 的应力,这可能是纳米锗的电化学性能优于微米锗的原因之一。

2.2 锗的储锂失效机制

在循环过程中,锗基负极的结构与界面会发生显著变化,而其失效过程往往同时涉及多种反应机理。图 4a 从微观及宏观角度出发,概括了典型的锗基负极失效路径:微观上,锗负极材料在锂离子嵌入/脱出过程中发生体积膨胀/收缩,导致内部裂纹萌生与扩展,材料发生不可逆的结构劣化;宏观上,体积剧烈变化所产生的应力促使电极膜开裂及局部剥落,电极容量快速降低。为揭示锗基负极从微观失效到宏观容量衰减的内在关联机制,本节将梳理基于薄膜与简化颗粒模型的关键研究,建立应力、界面及结构演化与电极容量衰减的内在关联。

在受限几何条件下,纳米级厚度的薄膜能将化

学膨胀转化为易于测量的平均应力场,便于分析本征力学。Nadimpalli 等^[67]测量了 Ge 薄膜(厚度约为 100 nm)在循环过程中产生的应力峰值,如图 4b 和图 4c 所示,锂化过程中的 Ge 薄膜的峰值压缩应力可达 0.76 GPa,压应力随锂化程度加深而快速降低,并于锂化阶段末期恢复至约 0.3 GPa;脱锂开始时则迅速进入拉应力状态,峰值可达 0.83 GPa,展现出了显著的应力-时间敏感性,响应机制高度可逆。基于应力变化和 SEM 观测,Nadimpalli 等^[67]估算出锗锂化后的最低断裂能约为 5.3 J/m²,并指出应力大小受充/放电速率影响。Pharr 等^[68]通过监测裂纹形成的临界条件,计算出对应锂化相的断裂能,a-Li_{0.3}Ge 的断裂能为 8.0 J/m²,而 a-Li_{1.6}Ge 为 5.6 J/m²,符合脆性断裂的典型特征。这与 Zhang 等^[69]的研究结果相符,即随着锂化的进行,坚韧的 Ge—Ge 共价键转变为脆弱的 Li—Ge 离子键和 Li—Li 金属键,Li—Ge 合金的体积、剪切和杨氏模量几乎呈线性降低。这种锂化—脆性增强机制使电极材料容易在循环

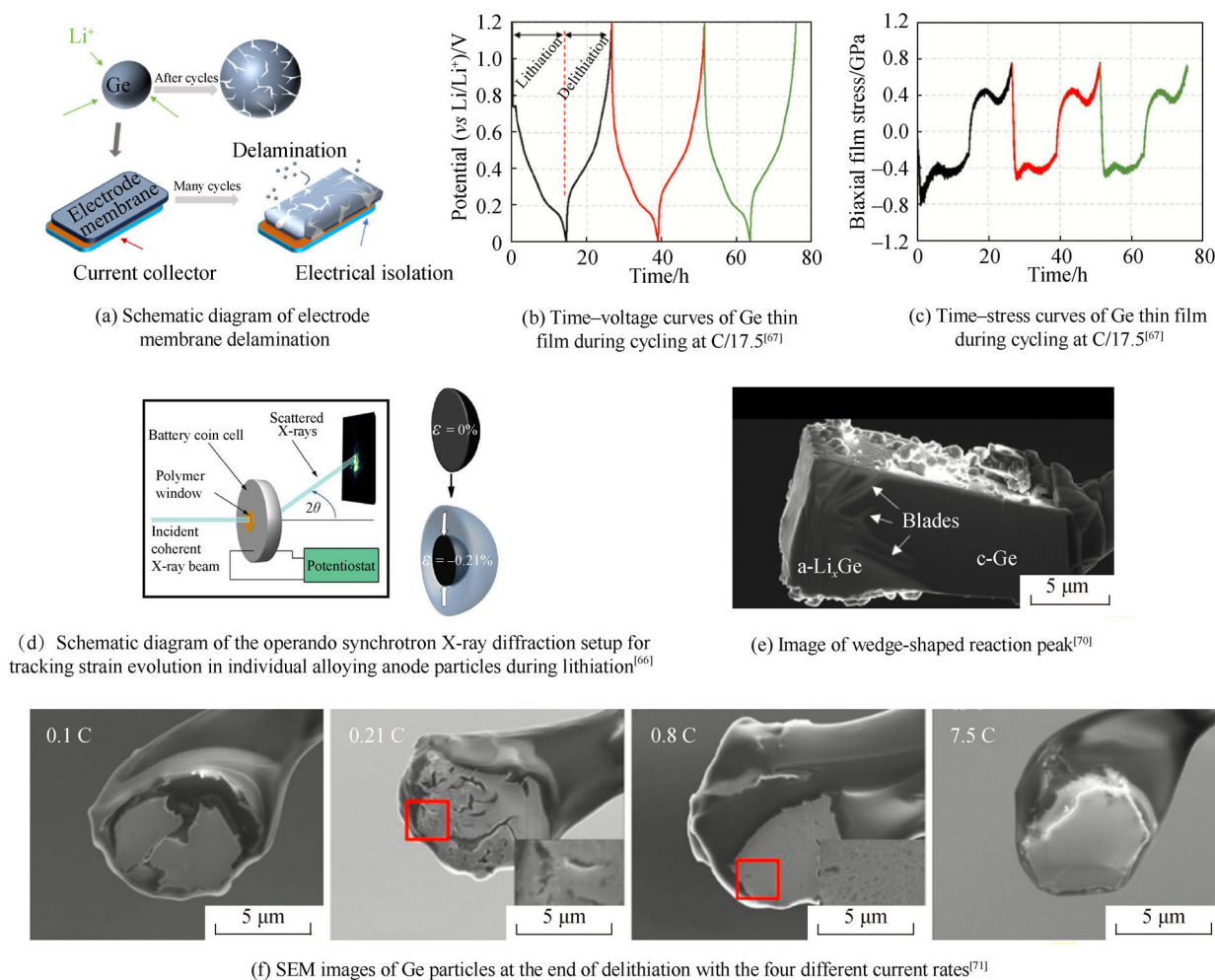


图 4 锗的储锂失效机理

Fig. 4 Mechanism of lithium storage failure in germanium

过程中出现裂纹。Pharr 等^[68]进一步指出,在锂化过程中, $a\text{-Li}_x\text{Ge}$ 能在相对较小的应力下塑性流动,这使得 Ge 电极在电化学循环过程中具有一定抗断裂能力。

溅射沉积的锗薄膜能准确测量应力变化,然而,单个颗粒的应力-锂化响应机制的研究更适配实际情况。如图 4d 所示, Cortes 等^[66]的原位同步辐射测试结果表明,锗颗粒(2 μm)在锂化时整体体积膨胀,晶态核心沿[111]晶向呈现持续增加的压缩应变,峰值达-0.21%(对应晶面间距从 3.266 Å 收缩至 3.259 Å)。该现象源于反应滞后机制:膨胀的非晶态 $\text{Li}_{2.25}\text{Ge}$ 外壳对未反应的晶态核心施加挤压作用,导致核心承受约 490 MPa 的各向同性压力(将 Ge 的体积模量定为 77.2 GPa)。力学模型进一步揭示,结晶塑性流动(屈服应力约 450 MPa)是驱动压缩应变的关键因素,这种“整体膨胀-局部压缩”的现象凸显了合金负极内部应力的复杂性。Zhou 等^[70]采用原位聚焦离子束扫描电子显微镜监测锂化过程中单个锗颗粒的结构演变。如图 4e 所示,在锗的锂化过程中,由于颗粒表面与内部的锂化反应及锂离子传输速率存在差异, Li_xGe 与 Ge 之间形成了楔形界面;楔形尖端处于拉应力集中状态,与楔形边缘的压应力共同促进了长纵横比的增大,导致微米锗内部产生结构损伤。除此之外,微米锗在循环过程中会演化为更复杂的失效形式(裂纹与纳米孔),其类型和严重程度高度依赖于循环倍率;如图 4f 所示,在低倍率(0.1 C)下,颗粒完全锂化伴随的大体积膨胀引发表面裂纹,但脱锂后无纳米孔生成;中等倍率(0.2 C)下,非均匀相变导致内部裂纹与纳米孔共存;在较高倍率(0.8 C)下脱锂后仅观察到纳米孔;而在高倍率(7.5 C)下,颗粒部分锂化且保持结构完好^[71]。裂纹与孔洞还可能形成锂的“捕获”区域,使活性锂转换为“死锂”,进一步降低电极的可逆容量^[72]。Chen 等^[11]对微米尺寸锗颗粒(20~30 μm)的失效原因进行了研究,其研究结果表明,失效负极中的大多数锗颗粒仍然保持完整,没有出现严重粉化,而是呈现裂纹扩展迹象;Chen 等^[11]进一步指出,锗与氢化锂(LiH)反应生成的绝缘物质 $\text{Li}_4\text{Ge}_2\text{H}$ 严重阻碍了电荷传输,加速负极失效。此外,当锗颗粒发生破裂时,新暴露的表面与电解液直接接触会形成新的 SEI 层,使活性锂离子持续损耗,造成不可逆的容量衰减。

综上所述,锗基负极的储锂失效是多种机制共同作用的结果。在微观层面,锂化过程使坚韧的 Ge—Ge 键转变为脆弱的 Li—Ge/Li—Li 键,材料脆

性显著增强,加剧材料断裂风险。在宏观层面,颗粒内部复杂的应力分布及非均匀相变导致内部裂纹和纳米孔的形成;进一步的,体积变化导致的应力累积造成电极膜开裂、剥落。此外,颗粒破裂暴露的新表面持续消耗活性锂离子形成 SEI 层,其中的绝缘副产物严重阻碍电荷传输。

3 锗的储锂改性策略

研究人员在纳米化、复合化和合金化 3 个方面开展了研究。在纳米化方面分为纳米颗粒、纳米线和纳米/微米复合结构材料(多孔锗);在复合化方面,锗/碳复合、锗/过渡金属氧化物复合被广泛研究,其中锗/碳复合可分为碳包覆型复合和碳支撑型复合,过渡金属氧化物复合的研究主要集中于 Ge/ TiO_2 体系;在合金化方面, Ge/Sn、Si/Ge、Ge/Cu 体系的研究较多,而其他过渡金属,如 Ge/Fe、Ge/Ni 等体系亦被研究。此外,Ge 在高熵合金负极领域的应用研究也取得了一定进展。简而言之,锗基负极材料的改性策略应从 2 个方向考虑:1) 通过结构设计与元素复合来缓解体积膨胀;2) 通过减少锗与电解液的直接接触,以减少副反应来减缓活性锂的快速消耗。经由适当调控,2 个方向的策略亦可结合使用。

3.1 纳米化

近年来,具有纳米结构特征的锗基负极材料展现了优异的电化学性能。其中,锗的纳米颗粒、纳米线、纳米/微米复合结构材料受到了广泛关注。

3.1.1 锗纳米颗粒 与微米锗相比,锗纳米颗粒在循环后具有更小的体积膨胀(图 5a),与此同时,纳米锗具有优良的韧性。如图 5b 所示, Liang 等^[8]运用原位透射技术,研究了初始粒径为 160 nm 的锗纳米颗粒在锂化/去锂化过程中的结构演变。结果显示,颗粒在循环过程中保持结构稳定,且去锂化后体积可恢复至初始水平。

纳米材料合成成本较为高昂,针对这一问题, Wang 等^[73]在高压釜中以镁粉还原氧化锗,开发出一种简便的锗纳米颗粒合成方法,制得的颗粒平均直径为 30 nm。测试结果表明,电流密度为 $0.8 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,锗负极循环 250 次后保持 $1098 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量;在 $3.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 250 次后的比容量保持在 $909.20 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Liu 等^[74]利用 Mg_2Ge 与 ZnCl_2 熔盐,开发了在低温下合成锗纳米颗粒的方法,合成的锗纳米颗粒直径小于 200 nm,颗粒自然堆积并形成具有内部孔隙的介孔锗纳米颗粒(mp-Ge NPs),该材料以 1 C 循环 1000 次后保有

1048 mA·h·g⁻¹ 的比容量, 以 10 C 进行倍率测试时 具有 727.1 mA·h·g⁻¹ 的比容量。

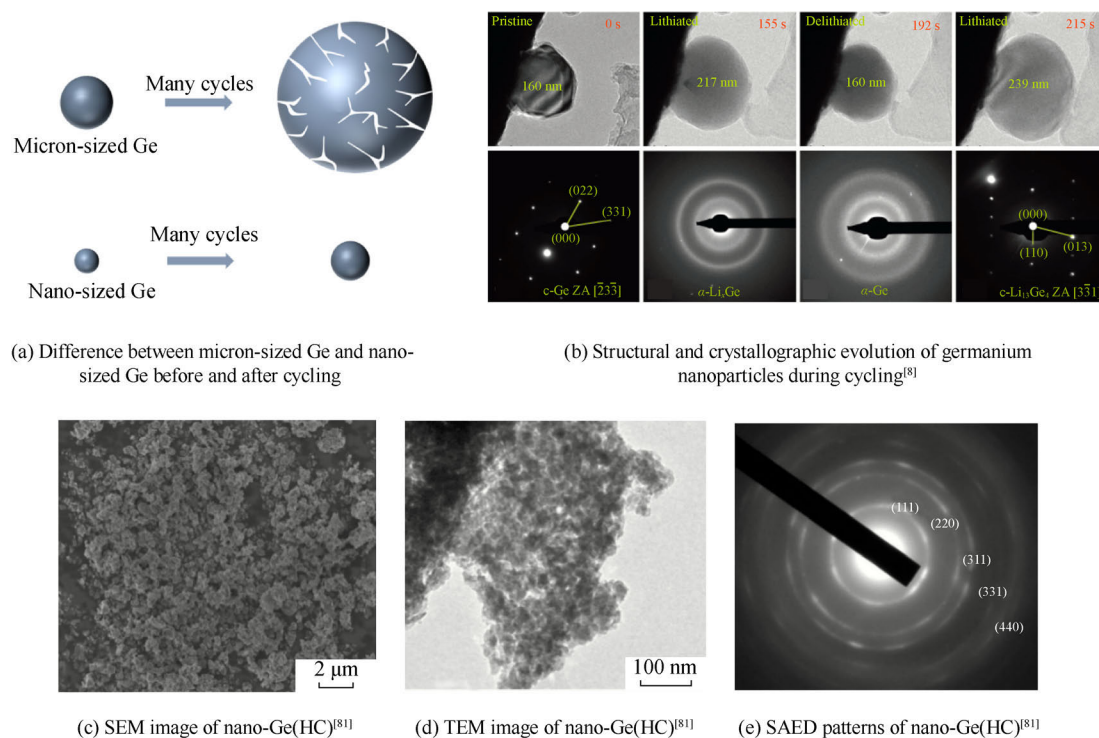


图 5 锆纳米颗粒的结构稳定性与形貌
Fig. 5 Structural stability and morphology of germanium nanoparticles

锆纳米结构的合成策略主要包括氢/金属还原锆氧化物(如 GeO_2)以及金属间化合物脱合金法, 这些方法普遍依赖高活性还原剂(如氢气、金属)或严苛的脱合金工艺(涉及酸性腐蚀、高温处理等)^[75-80], 存在反应条件苛刻、工艺参数复杂等问题。针对上述问题, Liu 等^[81]通过球磨来分解金属间化合物 LiZnGe , 制得高结晶度的锆纳米粒子(nano-Ge(HC)), 收率高达 85%, 所得锆纳米颗粒的形貌如图 5c~图 5e 所示。 LiZnGe 是一种三元极性金属间化合物, 其结构可描述为由共用角的 ZnGe_4 四面体组成的双层板, 这些平板通过 Ge—Ge 键连接, 键沿着 C 轴延伸并形成一开放的框架, 其中填充了 Li^+ 和 Zn^{2+} 。 LiZnGe 等许多金属间化合物活性很高, 这意味着在空气中就有可能发生分解反应。nano-Ge(HC)在 $0.6 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 170 次后仍保持 $1280 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量。可以预期, 随着三元或多金属间化合物体系的构建, 该技术可以得到充分扩展, 突破复杂设备或高成本、有毒和易爆试剂的限制。

锆纳米颗粒具有高比表面积和快速离子传输的优势, 并能有效缓解体积膨胀, 但其高表面能易导致颗粒团聚, 降低活性位点利用率, 这种特性制约了其应用, 亟须通过进一步的结构设计(如复合载

体、表面包覆)加以解决。

3.1.2 锆纳米线 相比纳米颗粒, 锆纳米线的阵列结构除了减少膨胀外, 还能抑制材料团聚; 此外, 通过表面工程(如氧化层修饰)可提升纳米线的杨氏模量, 增强结构稳定性^[82]。在锂化动力学方面, 锆纳米线对 Li^+ 表现出强吸附能($-2.96 \sim -2.13 \text{ eV}$)和低扩散能垒(0.65 eV)^[83]。得益于优异的应变松弛能力和电化学性能, 锆纳米线得到了广泛的关注^[84]。

Liu 等^[85]采用熔融盐电解法制备了锆纳米线。该材料以 $0.3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度循环 300 次后仍有 $1058.9 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 以 $3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度循环 900 次后仍有 $602.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量。如图 6a 所示, Liu 等^[85]使用原位 TEM 表征, 阐明了锆纳米线在嵌锂/脱锂过程中各锂化相对应的膨胀/收缩行为, 证明其具有良好的结构可逆性。然而, 锆纳米线电解质接触面积大, 首次循环时存在较大不可逆容量损失, 使其实际应用受到限制^[86]。为此, 研究者提出在具备微米级轴向长度的纤维上构建纳米孔洞, 保留离子扩散路径优势的同时, 减少副反应^[87-88]。Kim 等^[89]采用静电纺丝及锌的热还原反应合成了多孔锆纤维(NPGeNFs), 在所得微米级纤维内部刻蚀出直径小于 200 nm 的纳米孔。

该材料展现出 $1373 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高初始可逆比容量, 3.0 C 倍率下循环 500 次后容量保持率达 80%(单次衰减仅 0.039%), 其长循环与倍率性能均显著优于无孔锗纤维; 如图 6b 所示, 孔隙结构可在嵌锂时提供额外空间容纳膨胀, 在脱锂时得到恢复。

Kennedy 等^[25]的研究表明, 锗纳米阵列在多次循环后重构为多孔互连网络, 并在长循环中保持结构稳定(图 6c~图 6e), 这种自适应特性为体积膨胀提供了空间, 有利于锂离子快速扩散, 从而维持电极容量稳定。

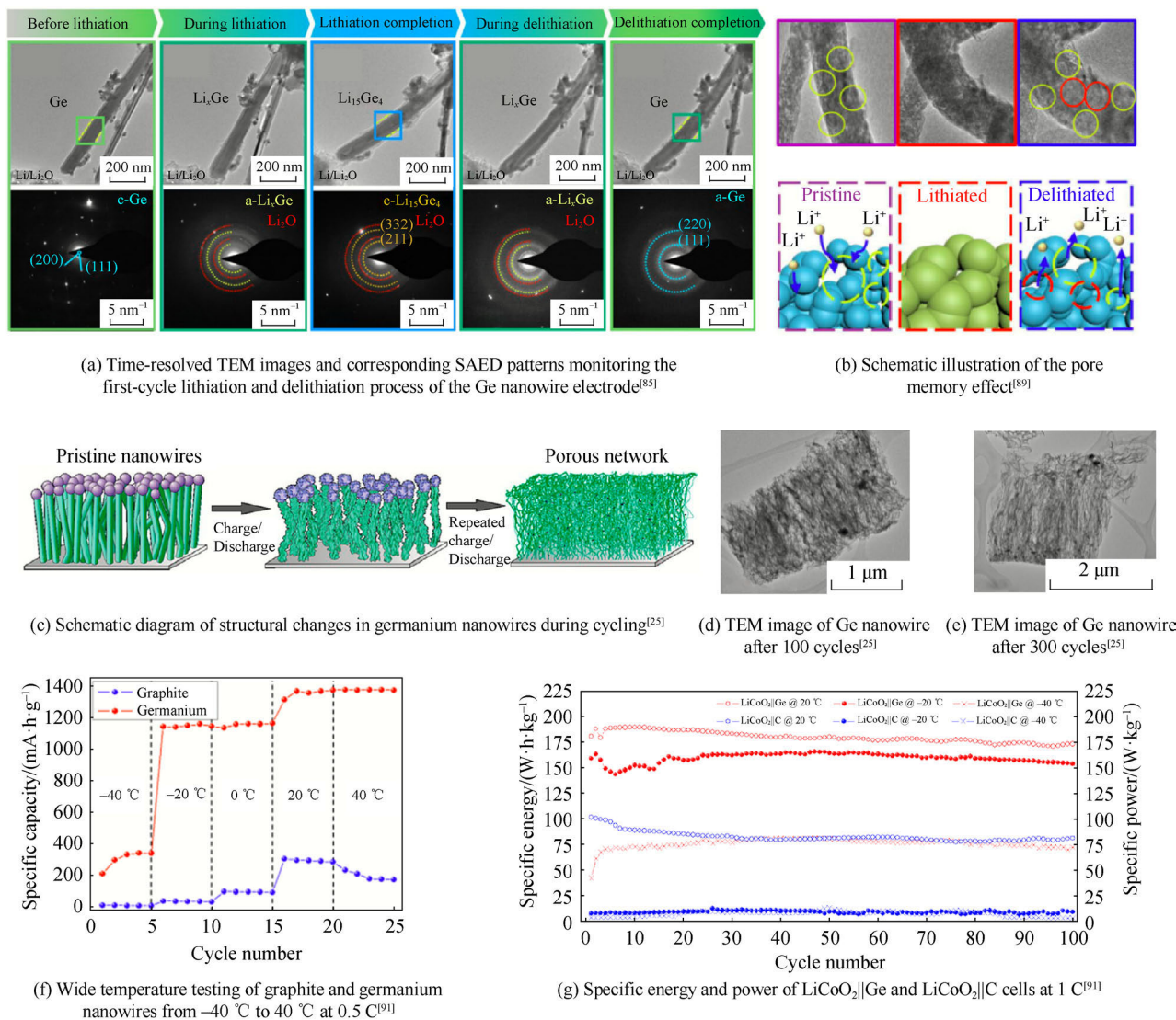


图 6 锗纳米线的结构自适应性及其宽温领域的测试

Fig. 6 Structural adaptability of germanium nanowires and their testing in wide temperature domains

Chi 等^[90]采用紫外光辅助的无模板电沉积工艺, 在泡沫镍上生长出锗纳米线阵列(Ge NWCA)。作为一种无黏结剂负极, Ge NWCA 在 0.2 C 的电流密度下循环 200 次后可保持 $740 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量; 在 2 C 的倍率测试中仍可保持达 $959 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量。Collins 等^[91]在 $-40 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 范围内测试了以锗纳米线为负极的全电池电化学性能(图 6f)。在 1 C 的电流密度下, $\text{LiCoO}_2||\text{Ge}$ 电池显著优于 $\text{LiCoO}_2||\text{C}$ 电池, 且在长循环测试中显示出高容量和优异稳定

性(图 6g)。

综上所述, 纳米线一维结构使其具备轴向传输与应力缓冲优势, 但首次库仑效率较低; 多孔纤维借助纳米孔隙缓冲膨胀并降低副反应, 实现低衰减率, 但工艺较复杂; 自支撑阵列的无黏结剂工艺较简便, 但负载量受限。锗纳米线负极材料具有结构自适应和宽温领域的应用潜力, 研究人员需针对不同应用场景, 在锗纳米线体系内优选适配结构与合成手段, 持续优化界面(减少副反应)、一维结构的

纵横比与成本。

3.1.3 多孔锗 纳米结构材料虽具备离子扩散路径短等特性,但其低振实密度导致的体积比容量不足成为实际应用瓶颈。考虑到商用锂离子电池在电极面积容量上的核心需求,理想的负极需协同优化体积能量密度与活性物质利用率^[92]。在此背景下,在微米颗粒内部构建纳米孔洞,将纳米效应与微米特性(高振实密度)深度融合的策略展现出突破潜力,而多孔锗是满足上述设想的理想材料。

氧化锗是制备多孔锗的高效、低成本前驱体,具备形貌可控性与工艺兼容性,结合模板法或定向还原技术,能进一步实现孔径的调控,满足不同应用场景需求。Jia 等^[93]以自制的六边形氧化锗为锗源与模板,经镁热还原和酸洗除杂,制备了具有纳米孔径的多孔锗。多孔锗负极在 1 C 电流密度下循环 200 次后具有 $1131 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高可逆比容量,容量保持率超过 96%,以 5 C 进行倍率测试时具有 $717 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比容量。如图 7a 和图 7b 所示,材料经 200 次循环后,孔隙结构得以保留。Liang 等^[94]以 GeO_2 为锗源,在 200 °C 的不锈钢热压

釜中,用镁和水进行水热还原反应,制备了具有蜂窝状孔洞分布的微米锗(macro-Ge),该材料的振实密度高达 $2.19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,以 1 C 循环 300 次后具有 $1040 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量,循环至 3500 次后,仍具有 $755 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量。此外,该材料可以在 3 min 内(20 °C)快速充电到 $1130 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,在 90 s (40 °C)内快速充电到 $890 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,并在高温(55 °C)中以 1 C 循环 300 次后仍保持超过 $1020 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量。如图 7c~图 7e 所示,Guo 等^[95]在镁热还原 GeO_2 制备多孔锗的基础合成路径上加以改良,使用过量 Mg 将 GeO_2 充分转换为金属中间相 Mg_2Ge 及 MgO ,提高了锗源的利用率,并使用氮化反应将 Mg_2Ge 转化为 Ge 及 Mg_3N_2 ,酸洗除杂后得到多孔锗的孔隙率达 71.7%。该方法制得的多孔锗负极提供了创纪录的 92.5% 的首次库伦效率,以 $500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 循环 200 次后的可逆比容量为 $1345 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,以 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 循环 1000 次后仍保有超过 $800 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高可逆比容量。针对锗锂化过程中应力分布状态不明晰的问题,该工作利用有限元模拟明晰了孔隙率与应力的关系,结果表明:孔隙率越高,应力的分散效果越好(图 7f)。

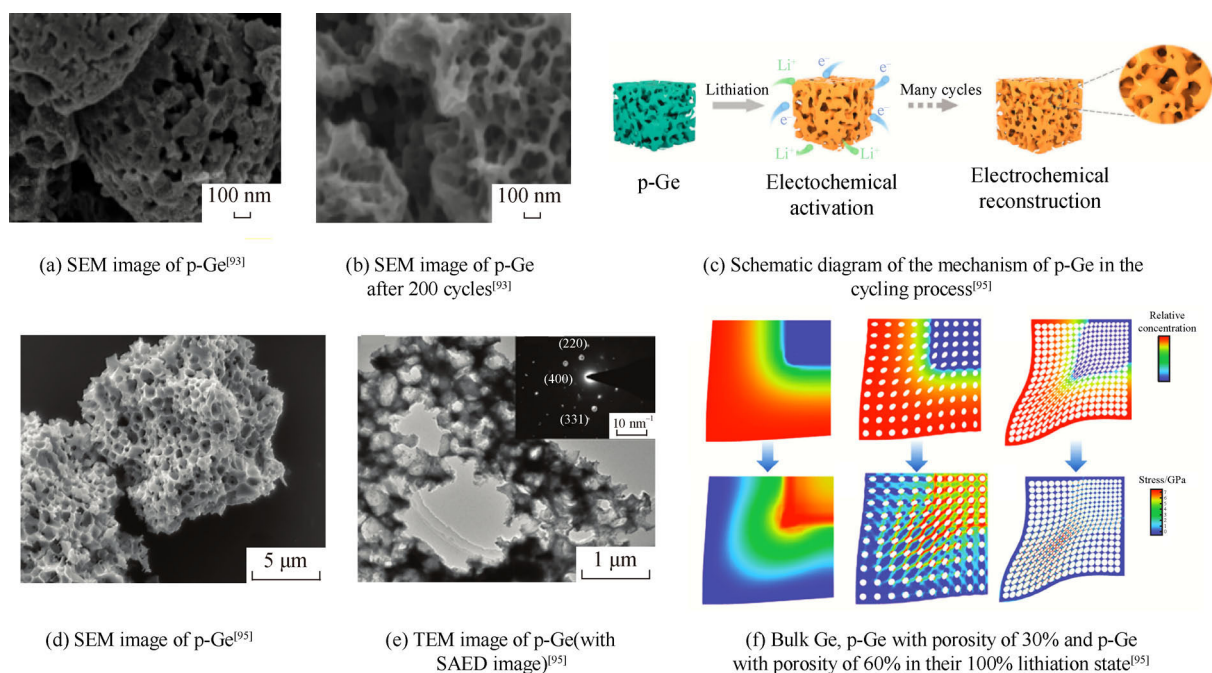


图 7 多孔锗的形貌及应力缓解机制

Fig. 7 Morphology and stress relief mechanism of porous germanium

以高活性金属(如镁)还原模板,不利于大批量制备的安全生产,为此,Yoon 等^[96]开发了以人工合成富锗沸石为前驱体、经热处理及氢还原制备三维多孔锗(3D-pGe)的工艺,副产物只需用温水而不是

蚀刻剂(如氢氟酸)去除。该材料在 1 C 下循环 250 次后保有 $770 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量;以 1、5、10 C 和 15 C 进行倍率测试时,比容量分别为 895、570、342 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 255 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

多孔锗的高容量、长寿命和快充特性极具吸引力,而以氧化锗为前驱体,通过还原-除杂工艺制备多孔锗负极的技术路径在实验室层面已被充分证明具有优异的技术可行性,核心挑战在于如何将实验室制备成功转化为安全、低成本、环保的大规模生产工艺。解决高活性还原剂的安全性问题和提高锗资源利用效率,是该技术能否走向实际应用的关键。

3.2 复合化

当前锗基复合材料的研究主要通过将锗与高导电性、高稳定性的材料复合来提升结构稳定性。复合后可实现以下优化:1) 构建稳固的导电网络,缓冲材料体积变化;2) 减少活性物质与电解液的直接接触,抑制副反应并充分发挥锗的高比容量优势。典型的复合体系包括锗/碳复合(碳包覆型、碳支撑型)及锗/过渡金属化合物复合等^[97–104]。

3.2.1 碳包覆型复合 如图 8a 所示,碳包覆复合策略通过碳层来将锗的体积变化限制于碳基导电网络内,从而使材料的整体结构保持稳定,同时阻碍电解液的直接接触、抑制副反应,提升循环寿命。

目前的前沿研究在碳层包覆的基础上发展出了氮掺杂碳层包覆、多层包覆等技术。

Wang 等^[105]报道了氮掺杂介孔碳包覆锗纳米颗粒(Ge@N-C)的制备方法。该方法以三氯化锗金属有机骨架(MOF),即 MET-6,和 GeO₂ 为原料,经热处理后,随着 MET-6 的热分解和 GeO₂ 的还原,得到将锗纳米颗粒封装在高导电性的氮掺杂介孔碳中的 Ge@N-C 复合材料(图 8b)。该材料在 0.1 A·g⁻¹ 下循环 150 次后具有 1012.8 mA·h·g⁻¹ 的可逆比容量。此外,该复合材料以 5 A·g⁻¹ 循环 1000 次后保持 521.1 mA·h·g⁻¹ 的可逆比容量。Zhao 等^[106]通过多巴胺包覆前驱体和碳热还原过程设计了双层保护结构:将立方空心 Ge@C 杂化物均匀分散在氧化石墨烯薄片上。在 Ge@C-rGO 杂化物中,大面积的氧化石墨烯薄片与非晶碳层发挥协同作用,最大限度地保证了锗纳米颗粒处于分离状态,容纳和缓冲了锗颗粒的体积膨胀。Ge@C-rGO 复合材料在 0.1 A·g⁻¹ 电流密度下的可逆比容量为 1183 mA·h·g⁻¹,在 1 A·g⁻¹ 电流密度下循环 200 次后的可逆比容量为 710 mA·h·g⁻¹。

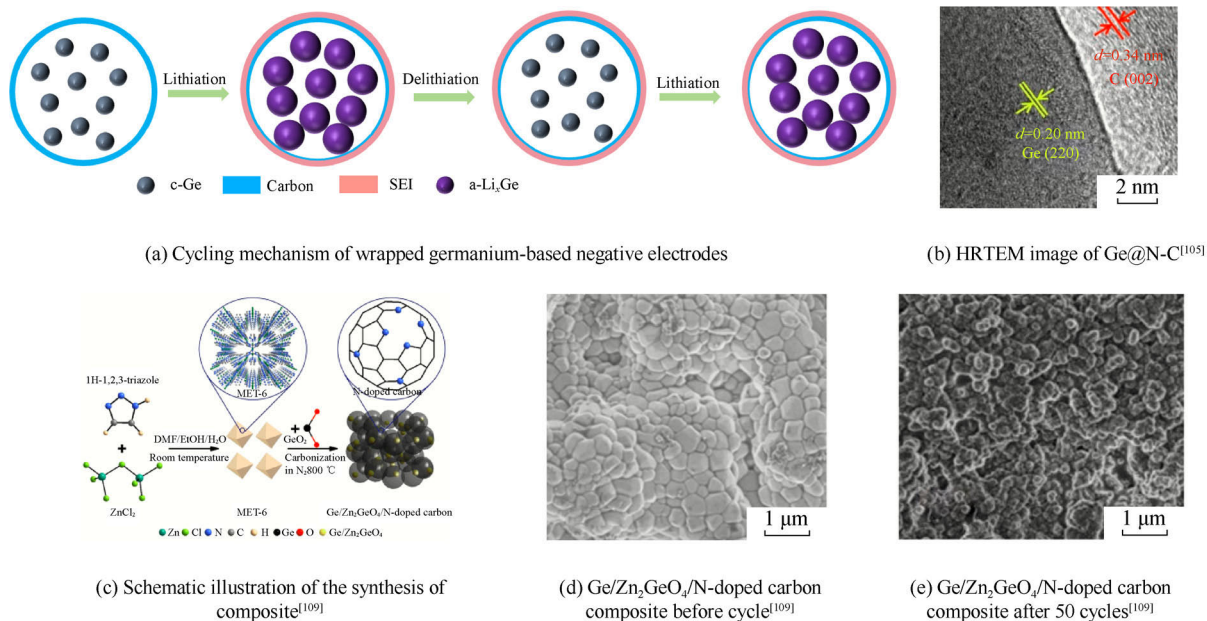


图 8 包覆型锗基负极的循环机制示意图及 Ge@N-C 和 Ge/Zn₂GeO₄/N-doped carbon 复合材料的结构表征

Fig. 8 Schematic of cycling mechanism of wrapped germanium-based anode with structural characterization of Ge@N-C and Ge/Zn₂GeO₄/N-doped carbon composites

Zhang 等^[107]报道了 ZnS 外壳和氮掺杂碳层双包覆锗纳米粒子的纳米棒复合材料(Ge-ZnS@N-C),其棒状结构由 Zn₂GeO₄ 还原得到。ZnS 保护层与氮掺杂碳层通过抑制副反应来显著提升界面稳定性,并可有效缓解锗体积膨胀的不利影响,

且 Ge-ZnS 异质界面处的内部电场及晶格缺陷能增强 Li⁺/e⁻ 的传输动力学。该材料具有优异的长循环性能(在 0.5 A·g⁻¹ 电流密度下,循环 450 次后保有 1389.7 mA·h·g⁻¹ 的比容量)和倍率性能(以 8.0 A·g⁻¹ 进行倍率测试时可达 397.8 mA·h·g⁻¹)。考虑到 Zn₂GeO₄

也是具备应用潜力的负极材料,其理论比容量高达 $1443 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ [108], Wang 等 [109] 提出一步原位策略,以 MOF 衍生碳源与 GeO_2 协同反应,构建了氮掺杂碳包覆的 $\text{Ge}/\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ 复合材料(图 8c)。该设计在碳化过程中同时生成 N 掺杂碳层(厚度约 3 nm)、还原 Ge 颗粒及 Zn_2GeO_4 晶体,形成双活性相均匀嵌入碳基质的球形结构。材料在 $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 1000 次仍保持 $624 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量(衰减率仅 0.028%/圈),在 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下仍具备 $108 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量,展现出优异的循环稳定性与倍率性能;如图 8d 和图 8e 所示,该复合材料以 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 循环 50 次后,球形结构得以保持。

综上所述,基于 GeO_2 前驱体的碳热还原策略在构筑碳包覆型复合材料中展现出高度灵活性。氮掺杂介孔碳、氧化石墨烯以及异质双层包覆分别通过导电网络构建、颗粒隔离与界面稳定实现了对体积效应的有效缓冲。其中, Zn_2GeO_4 既能贡献容量,又能作为棒状前驱体被巧妙利用,其独特晶体学特征与转化路径可为复合结构提供形貌模板与力学缓冲功能,这提示研究者应关注类似材料,并通过扩大锆源选用范围降低材料制备成本。

3.2.2 碳支撑型复合 如图 9a 所示,碳支撑型锆基负极通过将连续碳骨架(如石墨烯、碳纳米管、多孔碳)与纳米锆复合,突破了传统包覆策略的局限。碳网络不仅提供高导电通路,还能缓冲活性物质的体积膨胀,阻碍颗粒在循环中的团聚 [110–111]; 此外,纳米锆的高分散性结合短离子传输路径,能确保合金化反应完全。这种设计思路有利于实现高容量、低应变与长循环寿命的协同优化,为锆基负极的实用化提供革新路径 [112–113]。

Chen 等 [114] 通过模板辅助还原法将 Ge 纳米颗粒($\sim 50 \text{ nm}$)锚定于三维互连多孔石墨烯骨架上,合成了 $\text{Ge}/3\text{DPG}$ 复合材料。在循环过程中,纳米级锆的体积变化相对较小,并与导电碳骨架保持良好的电接触,同时,导电碳骨架在循环过程中结构稳定,复合材料得以维持整体完整。 $\text{Ge}/3\text{DPG}$ 复合材料以 0.2 C 循环 100 次后具有 $1102 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量,在 5 C 倍率测试下仍达 $494 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,以 0.5 C 循环 250 次后的比容量为 $931 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率达 85.3%,该工作为碳支撑型复合材料设计策略提供了启发。Gu 等 [115] 利用 F127 共聚物辅助分散 GeO_2 纳米颗粒($\sim 100 \text{ nm}$)并将其吸附在 GO/CNTs 表面上,再经氢还原制得 $\text{Ge}/\text{rGO}/\text{CNTs}$ 复合材料。结构中的 CNTs 抑制 GO 片层堆叠,而 rGO

提供导电网络;该材料以 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 循环 300 次后比容量为 $614.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,以 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 进行倍率测试时达 $363 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

Pham 等 [116] 采用电泳沉积(EPD)技术在铜箔上直接构建 Ge/CNT 复合材料,碳纳米管薄膜作为导电基底实现 Ge 纳米颗粒均匀负载,该无黏结剂电极以 0.2 C 循环 1000 次后比容量达 $819 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,以 1 C 循环 350 次后保持 $686 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$;如图 9b 和图 9c 所示, Ge/CNT 在循环后,结构保持完整,Ge 未从碳导电网络上大量脱附。Wang 等 [117] 通过微球模板法构建三维有序多孔氮掺杂碳框架,将质量分数达 82.9% 的 Ge 量子点锚定于碳网络上,制成了 3DOP $\text{Ge}@N\text{-C}$ 复合材料。如图 9d 所示, Ge 量子点的直径约为 2~5 nm 且分散良好,从而避免了团聚并促进反应完全,该材料以 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 循环 200 次后比容量为 $1160 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,以 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 1200 次后保有比容量 $1000 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率大于 90%,且导电框架未坍塌(图 9e 和图 9f);该材料面载 $8 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时面积容量高达 $3980 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$,展现了锆基负极在实用化上的巨大潜力。

综上所述,碳支撑型复合策略通过碳基三维导电骨架或低维结构组建稳定骨架,有效抑制了锆的体积效应并维持颗粒-网络的电接触连续性。该体系在活性位点利用率上优于包覆型体系,为兼顾高面容量与循环寿命提供了有效路径。然而,其规模化应用仍面临挑战:模板法(如硬模板蚀刻)存在材料浪费、碳基网络在极片加工过程中面临破裂风险、电泳沉积在大规模生产中的结构均一性难以保障。未来需着力开发非消耗性模板技术及原位固化工艺,同步优化碳骨架机械强度与电极加工适应性,以推动锆基负极实用化进程。

3.2.3 锆/过渡金属氧化物复合 在锂离子电池领域,过渡金属氧化物(TMOs)凭借多样化的反应机制成为关键电极材料。转化型 TMOs(如 Fe_3O_4 、 Co_3O_4 、 NiO 、 MnO_2 等)通过可逆转化反应提供高理论比容量,但其剧烈体积膨胀易导致结构坍塌。相比之下,嵌入/脱出型 TMOs(如 TiO_2 、 V_2O_5 等)通过锂离子嵌入晶格($\text{M}_x\text{O}_y + n\text{Li}^+ + ne^- = \text{Li}_n\text{M}_x\text{O}_y$)实现稳定循环,其中 TiO_2 因极小的体积膨胀($< 4\%$)、长循环寿命及低成本备受关注,但其低理论比容量($335 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)与宽禁带半导体特性限制了其应用 [118–120]。研究者将 TiO_2 与 Ge 复合,可充分发挥 Ge 的高储锂能力,弥补 TiO_2 容量短板,并借助 TiO_2 缓解 Ge 体积膨胀的不利影响,提升复合材料的机

械强度和能量密度^[121–122]。

以氧化钛作为支撑网络, 可以显著增强材料的整体强度。Liu 等^[123]将 Ge 负载在 TiO₂ 锥形中空阵列上, 开发了 Ge/海胆状 TiO₂ 中空纳米管复

合材料(Ge-THC)。该材料的 TiO₂ 骨架维持了电极完整性, 使电极在 0.1 C 下循环 130 次后比容量达 1060 mA·h·g⁻¹, 在 -5 °C 环境, 电极以 5.0 C 进行倍率测试时的比容量为 438 mA·h·g⁻¹。

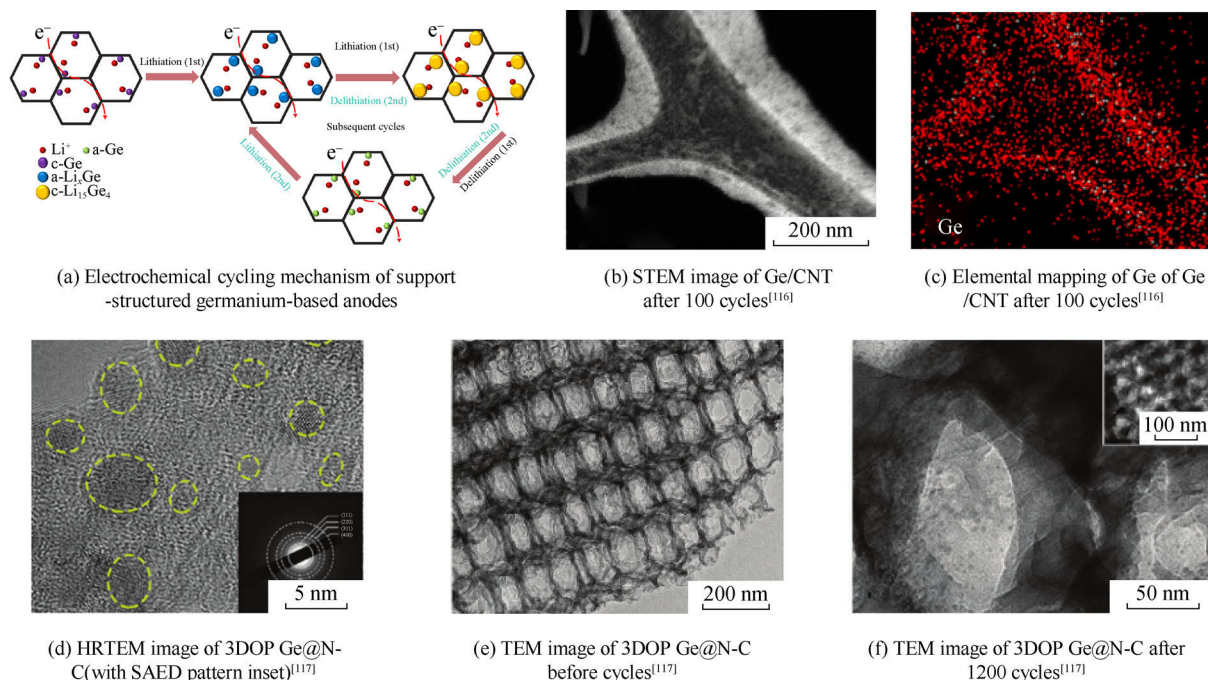


图 9 支撑型锗基负极材料的循环机制及 Ge/CNT、3DOP Ge@N-C 的结构表征

Fig. 9 Electrochemical cycling mechanism of support-structured germanium-based anodes and the structural characterization of Ge/CNT, 3DOP Ge@N-C

以 TiO₂ 壳层修饰 Ge 表面, 可阻碍 Ge 与电解液直接接触, 并利用 TiO₂ 缓冲壁的韧性维持结构稳定。Liu 等^[124]对 GeTiAl 合金的 Al 进行选择性的刻蚀, 得到由 3D 多孔锗内骨架及 TiO₂ 保护壳组成的复合材料 MP Ge@TiO₂。该材料以 0.4 A·g⁻¹ 循环 100 次后的可逆比容量为 963 mA·h·g⁻¹; 以 3.2 A·g⁻¹ 的高倍率循环 300 圈后, 比容量仍然高达 717 mA·h·g⁻¹。钛氧化物作为壳层, 除了能减少副反应, 还能通过带隙及能垒来调节反应动力学。如图 10a 和图 10b 所示, Song 等^[125]采用镁热还原法制备了以锗为核、以多组元钛氧化物(主要为 Ti₂O₃、TiO)为壳层的复合材料(HCG), 其核壳界面生成了 Ti₆Ge₅。该材料以 1 C 循环 200 次后的可逆比容量为 807 mA·h·g⁻¹; 以 3 C 接续, 循环 800 次后仍具有超过 500 mA·h·g⁻¹ 的比容量。如图 10c 所示, DFT 计算揭示了壳层的导电机理: 壳层中的 r-TiO(立方晶系)与 m-TiO(单斜晶系)有效增强了电子导电性, 而 Ti₂O₃ 相则通过低迁移能垒提供优异的锂离子通道。具体而言, Li⁺在 Ti₂O₃ 中存在 2 条迁移路径, 纵向迁移能垒为 1.69 eV, 垂直方向仅为 0.25 eV, 明显低于 Ge(0.5 eV)

和 TiO₂(0.6 eV), 显示出优异的离子传输能力。此外, TiO 中 Li⁺迁移势垒较高(r-TiO 为 1.75 eV, m-TiO 达 5.0 eV), 主要承担电子传导功能。

如图 10d 所示, Han 等^[126]提出在碳包覆型锗基负极自然形成的孔隙内添加 TiO₂, 以此提高材料的能量密度, 其制备的 TiO₂/Ge/C-HP 负极在 0.1 A·g⁻¹ 和 20 A·g⁻¹ 下展现了 3559.8 mA·h·cm⁻³ 和 2628.2 mA·h·cm⁻³ 的高体积比容量, 在 10 A·g⁻¹ 的电流密度下具有超过 5000 次循环的优异循环寿命, 该电极的面积容量(4.76 mA·h·cm⁻²)与非活性材料的质量分数(≤4%)满足商业电极指标。如图 10e 所示, 研究人员利用有限元模型模拟了材料完全锂化时的应力 and 应变状态, 锗纳米颗粒分散在碳壳内的模型被标记为 Ge/C, 锗纳米颗粒和 TiO₂ 纳米颗粒分散在碳壳内的模型被标记为 TiO₂/Ge/C。结果表明, 完全锂化后, TiO₂/Ge/C 模型的应力和应变远小于 Ge/C 模型, 验证了设计思路的有效性。

3.3 合金化

合金化策略通过多组分协同效应, 有效解决了纯锗负极的体积膨胀难题, 显著提升电化学与机械性

能。合金化策略主要分为以下 2 点: 1) 活性组分协同。如 Ge/Sn 体系中, 锡的多步锂化反应与锗的高电位储锂特性形成互补, 拓宽反应窗口; 而 Ge/Si 体系则利用硅与锗相近的晶格常数(Si: 5.657 54 Å, Ge: 5.430 89 Å)及锂化相兼容性($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 与 $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ 的

晶格尺寸差距小), 构建纳米复合结构以抑制体积膨胀; 2) 导电网络强化。Ge/Cu、Ge/Fe 等体系中, Ge 与高导电金属形成合金相, 优化电子传输路径, 同时, 合金相又作为机械骨架缓解循环过程中的体积膨胀。

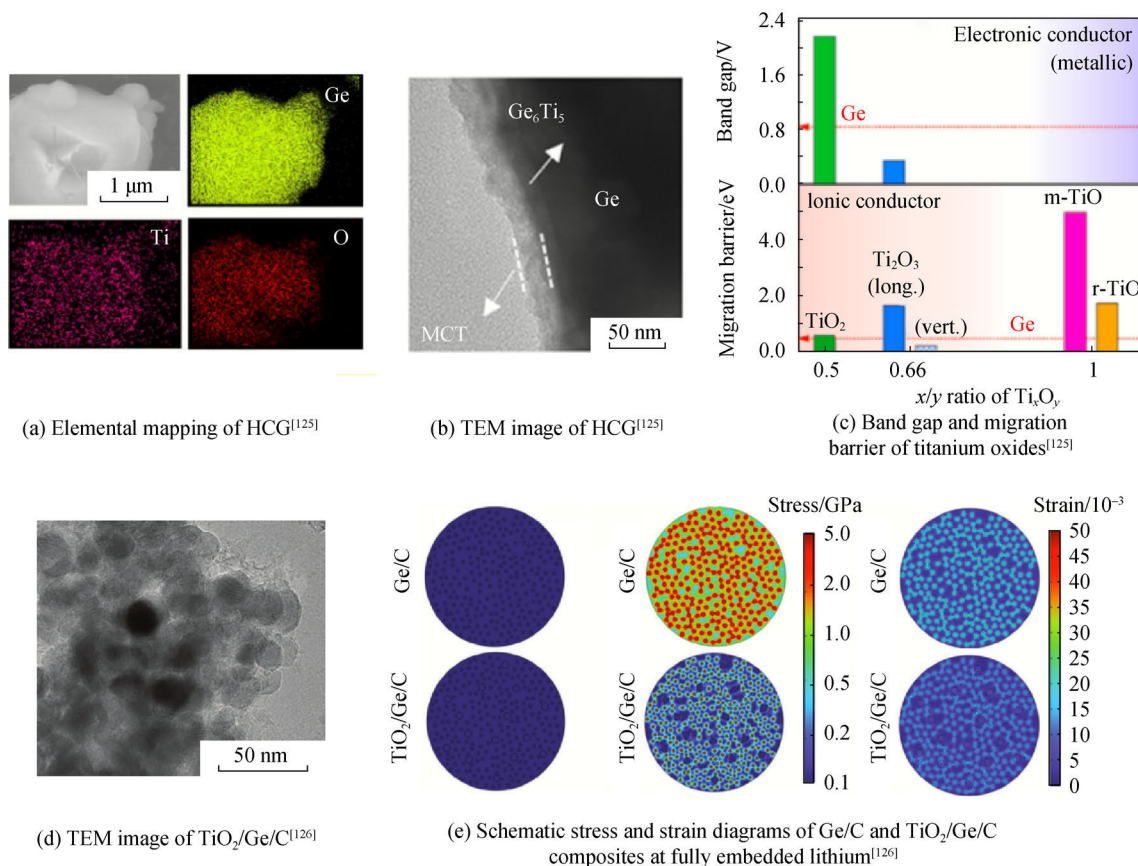


图 10 HCG 和 $\text{TiO}_2/\text{Ge}/\text{C}$ 的结构表征以及 Ge/C 和 $\text{TiO}_2/\text{Ge}/\text{C}$ 的力学分析
Fig. 10 Structural characterization of HCG and $\text{TiO}_2/\text{Ge}/\text{C}$, and the mechanical analysis of Ge/C and $\text{TiO}_2/\text{Ge}/\text{C}$

3.3.1 Ge/Sn 合金体系 Sn 和 Ge 同属 IV A 族, Sn 的理论比容量为 $994 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Bodnarchuk 等^[127]指出, 锗与锡复合时, 锡可以提高导电性, 而锗可以提高整体容量。如图 11a 所示, Sn 纳米颗粒具有逐步锂化的特性, 结合其他研究对 Ge 纳米颗粒的 CV 测试结果(图 11b)^[95], 可见 Bodnarchuk 等^[127]合成的 Ge-Sn 颗粒具有 Sn 的分步锂化特性, 当 Ge 与 Sn 在不同电压处进行嵌锂时(图 11c), 结果显示这种电化学特征有助于缓解循环过程中的机械应力。根据模拟计算的结果, Ge 中掺入 5.81%~8.75%(摩尔分数)的 Sn, 可将 Ge 由间接带隙材料转为直接带隙材料^[128], 这种特性可使材料具有更快的电子传导速率和更低的电荷转移阻抗。

Yan 等^[129]采用熔融纺丝和脱合金化策略, 合成了不同 Sn 含量修饰的纳米多孔 Ge 基材料, 其中, Ge 与 Sn 原子比为 3:1 的 Sn 修饰纳米多孔 Ge 表现

出最佳的储锂性能(命名为 np-GeSn₅), 以 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 循环 500 次后可提供 $974 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆比容量, Garcia-Gil 等^[130]开发了基于二苯基锗/四乙基锡溶液的 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x \approx 0.03 \sim 0.10$) 合金纳米线的合成策略, 纳米线生长于钛箔集流体上, 不需催化剂、模板或黏结剂。其中 $\text{Ge}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$ 纳米线以 0.2 C 循环 150 次后仍保持 $1127 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆比容量。Khabazian 等^[131]运用焦耳热诱导生长理论, 通过电泳沉积法在集流器上直接生长 Ge/Sn 复合纳米线、Ge/Sn 亚微米线、Ge/Sn 三维分层结构(图 11d)。其中, Ge/Sn 三维分层结构(GeSn(h))展现了最佳的电化学性能: 该材料以 1 C 循环 400 次后具有 $938 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 相当于 $4.95 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的面容量。如图 11e 所示, 该材料以 1 C 循环 400 次后仍维持其分层结构。

Ge/Sn 合金负极材料通过 Ge 与 Sn 的协同效应,

兼具高容量、良好导电性和分步锂化行为,能有效缓解嵌锂过程中的体积应力。研究采用多种制备方法构建纳米多孔、纳米线及三维分级结构,显著增强了离子/电子传输与结构稳定性,实现了优异的循

环性能与容量保持。尽管在成分调控(合金相需在非平衡条件下制备)、规模制备与成本方面存在挑战,但总体来看,Ge/Sn 合金负极材料仍是一条清晰可行的技术路线。

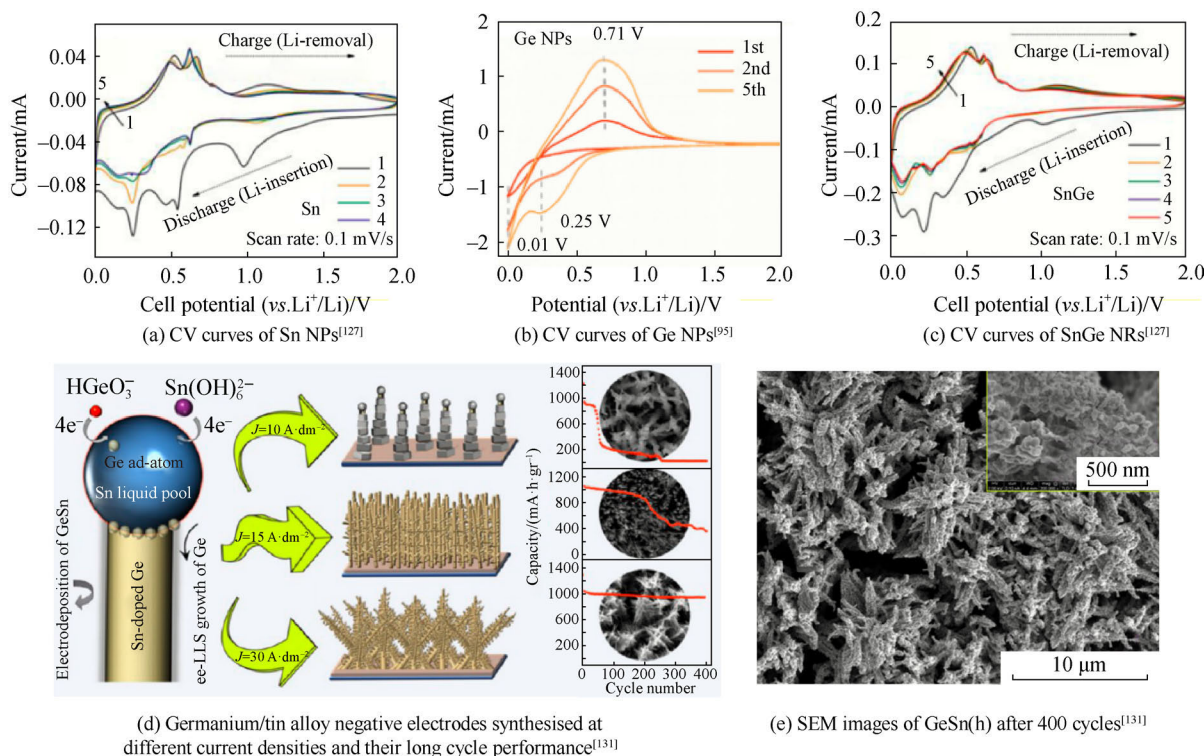


图 11 Ge-Sn 复合材料的嵌锂/脱锂特性及 GeSn(h)的结构表征
Fig. 11 Embedded/de-embedded lithium properties of Ge-Sn composite, and the structural characterization of GeSn(h)

3.3.2 Si/Ge 合金体系 典型的 Si/Ge 合金负极包括三维纳米多孔 Si/Ge 合金^[132]、Si/Ge 核壳纳米阵列^[133]、Si/Ge 异质结构纳米线^[134]等。需要指出的是,部分文献中报道的“Si/Ge 合金”并非严格意义上的单一合金相,而是 Si 与 Ge 在纳米尺度形成异质结构或与导电网络共同构筑的复合体系。在这类材料中,Ge 的快速动力学特性与 Si 的高容量通过结构设计实现了高效协同,因此,本节探讨的体系更适理解解为 Si/Ge 基合金及其复合材料。

从锂化路径、锗/硅含量占比与应力演化的角度来看,Si/Ge 体系的优越性源于 Ge 对 Si 的初始屈服应力的改善及锂化行为的调控。Ge 作为较大的溶质原子,与 Si 合金化可以限制位错的移动,提升整体的拉伸强度和屈服强度。Yonenaga^[135]指出, Si/Ge 合金中, Si_{0.5}Ge_{0.5} 显示出最大的屈服应力。Mishra 等^[136]研究了 0.3~0.5 μm 的 Si/Ge 固溶体的电化学性能、锂化机制,并模拟计算了 Si/Ge 固溶体的残余应变(原子尺寸差异引发晶格畸变与内部预应力,可阻碍材料在循环时发生破坏性变形)。结果表明,

Si_{0.5}Ge_{0.5} 以 0.5 A·g⁻¹ 循环 80 次后容量保持率达 84.6%,高于纯 Si 的 16.0%,以 1.6 A·g⁻¹ 循环 300 次后保有 895 mA·h·g⁻¹ 的比容量,优于其他比例的 Si/Ge 固溶体。Si_{0.5}Ge_{0.5} 固溶体的锂化行为继承了 Ge 的特点,在 Ge 和 Si/Ge 合金中,高指数晶面[如(220)和(311)]的衍射峰强度在锂化初期迅速减弱(锂离子优先从原子排列更开放、反应活性更高的高指数晶面嵌入并破坏晶体结构),而低指数晶面[如(111)]的衍射峰强度衰减滞后。这种反应活性差异说明 Si/Ge 锂化过程具有显著的取向依赖性。相比之下,纯硅电极的所有晶面衍射峰强度同步下降,未观察到这种状况,表明亚微米级硅的锂化行为是相对各向同性的,而 Si-Ge 的迟滞锂化行为有助于缓解同时锂化所产生的巨大应力。同时, Si_{0.5}Ge_{0.5} 具有的 Si/Ge 键密度最大,固溶强化效果最佳,从而模拟得到最大的残余应变,这为 Si_{0.5}Ge_{0.5} 提供了有利的力学性能支撑。

需要指出的是,Si/Ge 体系的锂化反应并非为完全的分步反应。Loaiza 等^[137]的研究通过多种原位技

术对 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 的锂化机制进行了更精细的解析, 研究发现, 在锂化过程中, Ge 原子表现出优先反应性, Ge-Ge 键的断裂早于 Ge-Si 键, 这为体系引入了更快的离子迁移通道, 优化了反应动力学。研究证实去锂化后材料保持非晶态(a-SiGe)而非恢复初始晶态, 且在整个循环中 Si 与 Ge 始终均匀分布, 未发生相分离。Si/Ge 固溶体在循环中是一个协同作用的整体, 其形成的单一三元锂化物相(而非 Si 和 Ge 各自锂化物的混合)是维持结构稳定性和长循环寿命的关键。

Zhou 等^[138]提出了一种低温硅热还原策略, 核心策略是以 ZnCl_2 熔盐(熔点 $283\sim 293\text{ }^\circ\text{C}$)为反应介质来显著降低反应温度、提升反应物接触效率。通过调控 Si 与 GeO_2 的摩尔比, 成功制备出 Si 和 Ge 纳米晶紧密互连的三维导电骨架, 其中过量 Si 既作为还原剂又作为硅源。优化的样品 SG-1 [$n(\text{Si}):n(\text{Ge})=1:1$] 展现出优异的倍率性能(在 $20\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的比容量为 $866.8\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)和循环稳定性(以 $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 循环

500 次后比容量为 $1046\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)。

Gao 等^[139]开发了多孔碳包覆的中空 SiGe 纳米球(H-SiGe/pC), Ge 纳米点($< 0.5\text{ nm}$)均匀嵌入 Si 壳层, 并由多孔碳夹层分隔壳体, 其中碳层能提升导电性与机械稳定性, 而 Si/Ge 界面能降低 Li^+ 扩散能垒。含 10%(质量分数)Ge 的 H-SiGe/pC 负极(SiGe-10%)表现出高初始比容量(在 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下为 $2922.2\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)和卓越倍率性能(在 $8\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下为 $1264\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), 且在 $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 700 次后的容量保持率高达 81%, 即使在 $3.2\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高负载下, SiGe-10%电极在 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下仍有 $2014.3\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的初始比容量, 以 $4\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 500 次后仍保持 $429.1\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆比容量。Gu 等^[140]制备了碳纤维(CNFs)包覆 Ge/Si 纳米颗粒的复合负极(Ge-Si/CNFs)。如图 12a~图 12c 所示, Ge/Si 颗粒被包裹于碳纤维网络内。Ge-Si/CNFs 以 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 循环 1000 次后的比容量为 $764.1\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (容量保持率为 72.1%), 并在 $2.0\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 倍率下仍能提供 $813.9\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量。

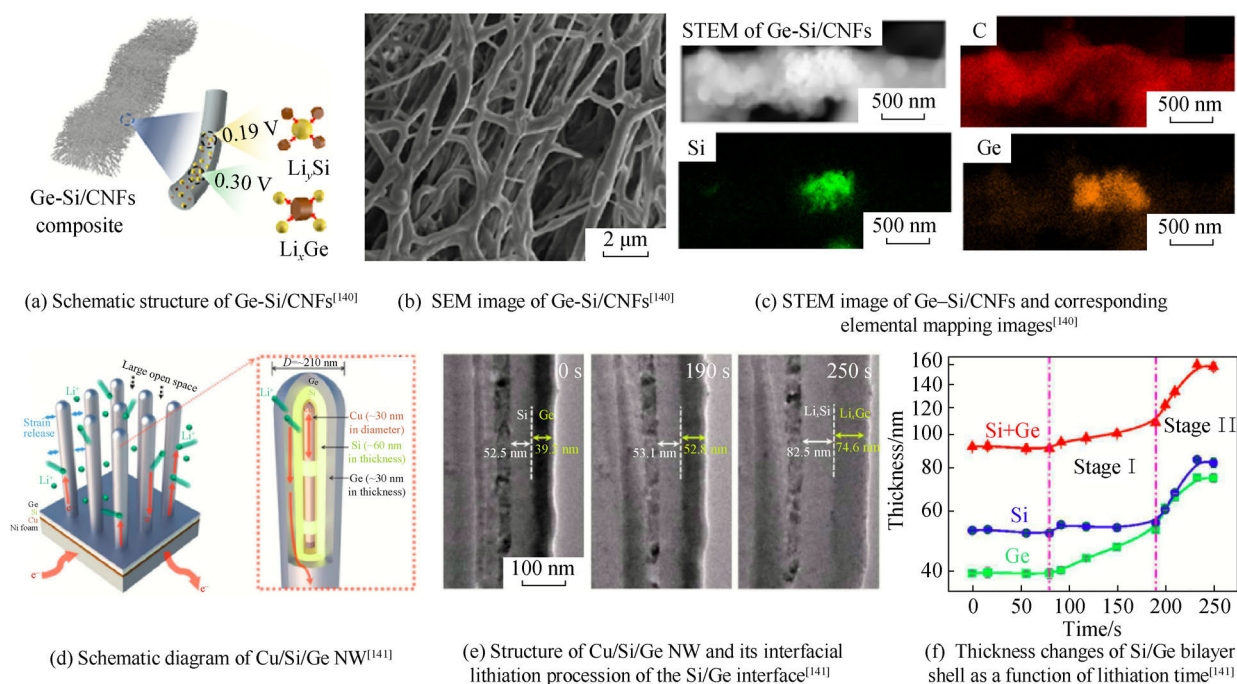


图 12 Ge-Si/CNFs 的结构表征与 Cu/Si/Ge NW 的 Si/Ge 界面锂化过程

Fig. 12 Structural characterization of Ge-Si/CNFs, and the interfacial lithiation process of the Si/Ge in Cu/Si/Ge NW

Zhang 等^[141]以生长在泡沫镍基底上的氧化铜纳米线阵列作为模板, 通过溅射结合后续氢氟气氛还原的策略构建了中空 Cu 核/Si-Ge 壳纳米线阵列(Cu/Si/Ge NWs), 如图 12d 所示, 该纳米线核壳结构通过中空核芯与壳层材料的协同作用, 展现出多维度优势: 铜金属(高导电核)大幅提升电子传输效率, 而功能性壳层能有效抑制活性材料的体积膨胀,

并通过界面工程优化了离子传输动力学(降低 Li^+ 扩散能垒)。如图 12e 和图 12f 所示, 该工作首次通过原位透射表征手段揭示了 Si/Ge 复合纳米线的外层 Ge 先嵌锂/脱锂, 随后 Si 和 Ge 界面呈现“共嵌锂/共脱锂”的特殊微观新机制, 且电极整体结构在嵌锂过程中保持稳定, 直接证明了 Si、Ge 间协同作用可有效缓解 Si 的体积膨胀, 成为保持电极结

构完整性、获得优异循环稳定性的本质原因。得益于以上协同效应, 该材料以 2 C ($1\text{ C} = 2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$) 的速率循环 3000 次后保有 $1523\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量(容量保持率达 81%), 以 16 C 进行倍率测试时的比容量为 $1010\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

Si/Ge 基复合负极材料通过独特的结构设计, 成功解决了硅基负极体积膨胀严重和导电性差的核心难题, 展现出极高的实际应用潜力。其技术可行性体现在多种可扩展的制备策略上, 如构建三维互连骨架、中空纳米球及核壳纳米线等, 这些设计能有效缓冲应力、抑制颗粒破碎, 并显著提升离子和电子的传输效率。材料自身的优势在于结合了硅的高容量和锗的快速动力学特性, 使得电池在具备高能

量密度的同时, 也拥有优异的快充性能和超长的循环寿命。该体系材料结构稳定, 与现有电池工艺兼容性较好, 为开发下一代高性能锂离子电池提供了有竞争力的解决方案。

3.3.3 Ge/Cu 合金体系 铜为低廉的高导电金属, 与锗形成的单斜相 Cu_3Ge 在室温下表现出 $5.5\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 的超低电阻率^[142], 而锗的电阻率约为 $64\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ ^[143]; 如图 13a 和图 13b 所示, 非原位 XRD 的测试结果显示, Cu_3Ge 的衍射峰强度在循环过程中基本不变, 而 DFT 的计算表明, Cu_3Ge 中的 Cu—Ge 金属键为电子从 Cu 向 Ge 的转移构建了高效导电网络^[144]。得益于以上特性, 引入 Cu_3Ge 的 Ge 基复合材料展现了实用潜力^[145–146]。

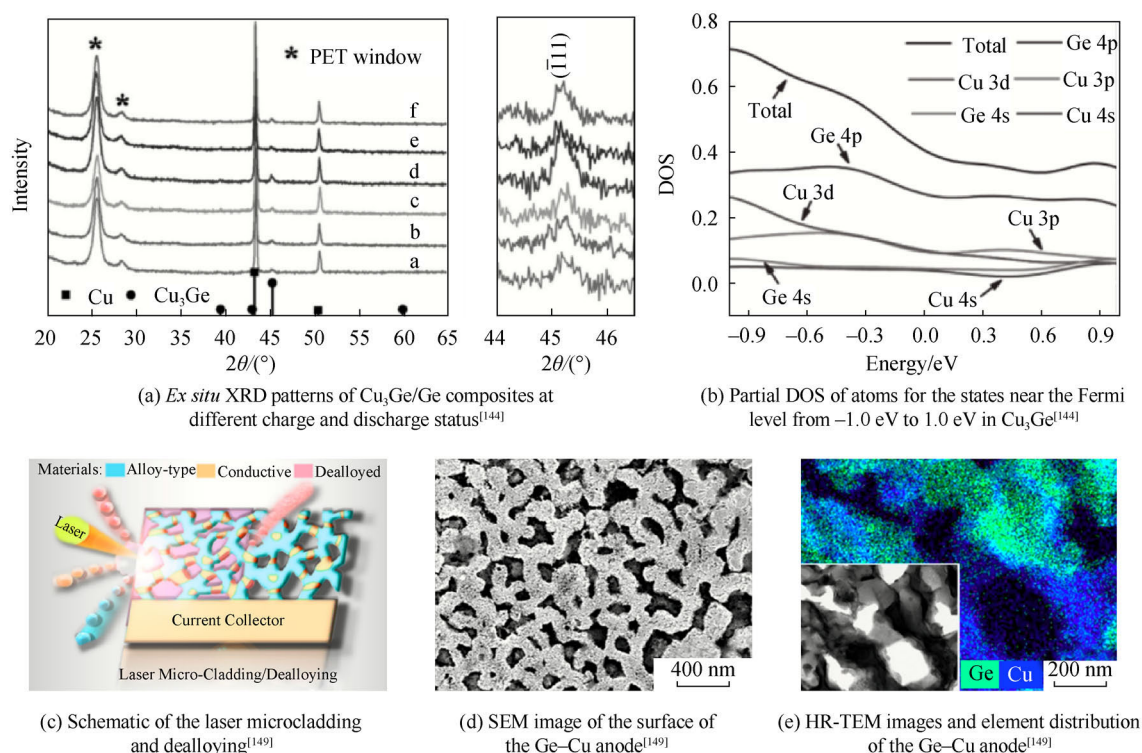


图 13 Cu_3Ge 的服役机制及激光熔覆-脱合金制备的 Ge-Cu 负极的结构表征

Fig. 13 Operational mechanism of Cu_3Ge and structural characterization of Ge-Cu anode prepared by laser cladding and dealloying

Liu 等^[147]将 Ge 粉与 CuCl 混合并在 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$ 气氛中热处理, 制备了碳纳米管包覆的 $\text{Cu}_3\text{Ge}/\text{Ge}$ 纳米颗粒($\text{CNTs-Cu}_3\text{Ge}/\text{Ge}@C$), $\text{Cu}_3\text{Ge}/\text{Ge}$ 被交联的碳纳米管三维网络均匀包裹。得益于 Cu_3Ge 对导电性的增强和碳网络的机械束缚(阻碍锗颗粒团聚), 该材料以 0.5 C 循环 1000 次后的可逆比容量为 $1013.4\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 以 10 C 进行倍率测试时仍达 $931.7\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

Hao 等^[148]使用高温熔炼法制备了 Ge/Cu/Al 合金, 并以此合金为前驱体在碱性溶液中选择性脱合

金制备了纳米多孔 $\text{Ge}/\text{Cu}_3\text{Ge}$ 复合材料(Nanoporous $\text{Ge}/\text{Cu}_3\text{Ge}$)。该材料具有由大量纳米孔隙和韧带组成的三维连续网状结构, Cu 元素均匀负载在 Ge 骨架上。纳米多孔 $\text{Ge}/\text{Cu}_3\text{Ge}$ 以 $0.4\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 70 次后具有超过 $1000\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量, 以 $3.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 循环 300 次后保有约 $850\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量, 容量保持率高达 99.3%, 其多孔结构的设计思路与制备方法有一定的扩展性。

Cao 等^[149]利用 Ge/Cu/Al 合金的选择性脱合金特点, 通过激光熔覆-去合金化工艺, 在铜集流体上

成功制备了具有三维连续网状结构的 Ge/Cu 合金负极(图 13c~图 13e)。该工艺使用激光微熔覆技术和 Al/Cu/Ge 混合粉末,在 Cu 集流体上形成前驱体层,随后通过盐酸去除 Al 组分,获得由纳米韧带构成的多孔 Ge/Cu 网络结构,其中 Ge 与导电 Cu 相均匀分布并通过 Cu_3Ge 相稳固结合,以此方法制备的活性表面即使在弯曲时也能与铜集流体保持黏附而不分离。该负极在 5 C 下循环 1000 次后,比容量仍保持在 $606 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,展现了优异的循环稳定性,并在 10 C 的高倍率下仍能保持 $577 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量;在 $2.13 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高面积负载下,其面积容量仍可达 $2.68 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。这项工作巧妙利用了合金体系的内在特性及其与集流体的高度适配特性,为设计下一代高性能合金负极提供了新思路。

在锗中引入金属铜,形成作为导电增强相的 Cu_3Ge ,被证实是提升锗基负极性能的有效策略。无论是固相热处理还是激光熔覆-去合金法,均成功构建了以 Cu_3Ge 与碳网络或纳米多孔结构协同的复合材料,造就了卓越的倍率性能和循环稳定性,大幅提升了锗的利用效率。然而,作为惰性组分的 Cu 会降低材料整体能量密度,且目前研究多集中于材料制备,其最佳应用形式、含量调控及 Cu_3Ge 相的服役机制仍有待深入研究,未来需通过更精细的设计和原位表征手段来充分挖掘 Ge/Cu 体系的应用潜力。

3.3.4 其他二元锗基合金体系 除锑、锡等主流合金体系外,研究者还积极探索了镍、铁、硒等其他元素与锗构成的二元合金体系,旨在通过多元化的结构设计与性能调控策略,进一步提升锗基负极材料的综合电化学性能。这些体系通过形成高导电金属间化合物、引入缓冲组分,有效改善了纯锗体积膨胀引发的系列问题。本节将讨论 Ge/Ni、Ge/Fe 及 Ge/Se 二元合金体系的相关研究。

Chang 等^[150]制备了具有精细分级结构的 $\text{Ge}_{12}\text{Ni}_{19}$ @氮掺杂碳微米花($\text{Ge}_{12}\text{Ni}_{19}$ @NCFs)复合材料。Ge/Ni 合金具有比 Ge 更高的电子电导率和锂离子扩散速率。 $\text{Ge}_{12}\text{Ni}_{19}$ @NCFs 复合材料以 $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 循环 1000 次后保有 $541 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量,保持率为 90%。在此工作中,研究人员首次采用 DFT 计算了 Ni 组分在 $\text{Ge}_{12}\text{Ni}_{19}$ 合金中的态密度(DOS)和 Li 嵌入能。对于纯 Ge,价带和导带之间存在明显的带隙,Ge 不具有快速传导电子的能力;与 Ni 形成合金后,得益于 Ni 的 d 轨道贡献,带隙消失,费米能级附近的 DOS 转变为连续态,电子电导率得到提高。此外,DFT 的计算结果表明:当一个 Li 迁

移到 Ge 或 Ni 空位时,对应的 Li 嵌入能分别为 -1.966 eV 或 -0.753 eV ,均大于在立方锗上的嵌入能(-2.06 eV)。这表明 $\text{Ge}_{12}\text{Ni}_{19}$ 与 Li 的相互作用比 Ge 弱, Li^+ 扩散更快。

Kaewraung 等^[151]使用两步球磨合成了锗铁合金/碳纳米管复合材料(Ge-Fe/MWCNT)。在该复合材料中,碳纳米管发挥了高导电保护层的作用,而 Fe 在 Ge 基体内形成 Ge-Fe 合金,缓解 Ge 的体积变化。作为锂离子电池的负极材料,Ge-Fe/MWCNT 复合材料以 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高电流密度循环 1000 次后,保有 $491 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量,容量保持率为 79%。得益于 MWCNTs 与 Ge-Fe 合金的协同作用,经过 50 次循环,Ge-Fe 纳米颗粒仍能牢固附着在碳纳米管上,且没有出现团聚。

Klavetter 等^[152]通过熔炼与气流粉碎制备了微米级($2\sim 3 \mu\text{m}$)硒(Se)掺杂锗颗粒($\text{Ge}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$)。该制备工艺易于放大、污染少,能获得高振实密度($1.8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)且均匀的微米颗粒,适于商业化生产。以此材料制备的负极以 1 C 速率循环 900 次后的比容量约 $800 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,平均库仑效率达 99.9%,在 5 C 的倍率测试中可保有将近 $500 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量。Klavetter 等^[152]进一步指出,Ge/Se 合金在首次充电后,不可逆地转化为无定形的、具有高离子电导率的 Li-Se-Ge 非活性相,该产物不贡献容量,但可为材料提供原位生成的结构缓冲网络和快速离子传输通道。Li 等^[153]将同步辐射透射 X 射线显微镜(TXM)与计算机断层扫描测量技术结合,设计了单颗粒电池测试设备,并对 $\text{Ge}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ 颗粒循环过程中的结构变化进行原位研究(图 14a)。该方法的先进性在于排除了黏结剂、导电剂和颗粒间相互作用的干扰,能直接揭示材料的本征特性;此外,避免了 X 射线对黏结剂的损伤,消除了由此导致的假性失效。如图 14b 所示(从上到下依次为颗粒锂化前、锂化完成后、脱锂完成后的照片), $\text{Ge}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ 颗粒在锂化时体积膨胀约 293%,接近 Ge 的理论值,去锂化后几乎完全恢复,仅比初始体积大约 4%。在此过程中观察到的裂纹源于制样引入的缺陷,去锂化后仍然存在。与各阶段对应的 X 射线吸收近边结构(XANES)光谱表明(图 14c),锂化时吸收谱的特征峰向高能移动,反映了 Ge 与 Li 合金化过程;去锂化后该峰位置与初始状态几乎重合,说明电子结构基本可逆。这一结果表明在单颗粒水平, $\text{Ge}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ 的锂存储过程高度可逆。

当前对锗基二元合金体系的研究仍集中于材料

制备与宏观性能表征, 对关键合金相在循环过程中的作用机制缺乏系统解析, 例如, 类似 Li-Se-Ge 非活性相的形成条件、结构特征与离子传输机制, 在其他合金体系中仍未被清晰界定。现有研究多依赖于非原位或静态表征手段, 缺乏实时的原位动态

观测与多尺度模拟相结合的系统分析。未来需重点采用先进原位技术揭示合金相在循环中的结构演变, 从而推动高性能锗基合金负极的科学设计, 减少对单一活性物质(锗)的依赖, 提升整体材料的应用潜力。

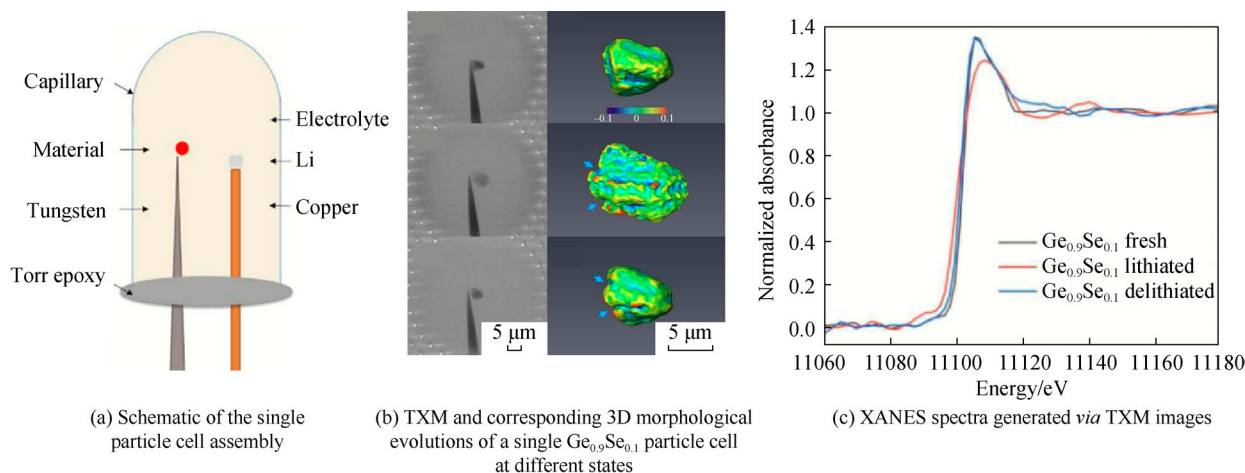


图 14 单颗粒电池装配示意、 $\text{Ge}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ 单颗粒电池的 TXM/3D 形貌演化及其对应的 XANES 光谱^[153]

Fig. 14 Schematic of single-particle cell assembly, TXM/3D morphological evolution of a $\text{Ge}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ particle cell, and the corresponding XANES spectra^[153]

3.3.5 高熵合金负极 具有复杂化学计量比的高熵材料(HEMs)因其潜在功能特性而在锂离子电池领域引起了广泛的关注^[154]。HEMs 中的组元可调性及其协同效应使其具有突破传统电极材料和电解质瓶颈的潜能, 为高性能锂离子电池的发展提供了新的机遇。高熵合金的卓越性能源于四大效应的协同作用: 高构型熵通过多元素等摩尔混合降低体系自由能, 显著提升热稳定性并抑制相分离; 晶格畸变与原子尺寸、电负性差异结合, 其复杂的原子环境在增强材料抗变形能力的同时降低锂离子扩散能垒; 迟滞扩散效应通过组分元素的缓慢迁移来抑制晶粒过度生长, 避免结构粉化; 鸡尾酒效应则依托元素间的协同作用, 形成本征电子-离子混合导电网络和大量界面, 优化电化学循环稳定性^[155–156]。

近年来, 研究人员发现 Ge/P 二元合金可提供超过 $1800 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的理论比容量^[157], 这为先进储能电极材料设计提供了新的策略。Wei 等^[158]受高熵概念和构型熵演化的启发, 创新性地引入 Li 活性元素(Si、Ge、P 和 Zn)而不是过渡金属来设计 HEM 负极, 成功合成了由 $\text{Zn}_x\text{Ge}_y\text{Cu}_z\text{Si}_w\text{P}_2$ 组成的新型 HEM。与传统 HEM 不同, $\text{Zn}_x\text{Ge}_y\text{Cu}_z\text{Si}_w\text{P}_2$ 用于锂离子电池时的可逆比容量超过 $1500 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 打破了 HEM 因无锂化活性而不适用于合金负极的限制。如图 15a 所示,

Si、Ge、P 和 Zn 具有相似的半径($R = 1.10 \sim 1.37 \text{ \AA}$)和接近的电负性($\chi_p = 1.65 \sim 2.19$)。根据休姆-罗瑟里定则($\Delta R = 20\% < 30\%$, $\Delta\chi_p = 25\% < 0.4$), 这些元素共享原子位点。除了锂活性成分外, HEM 设计还需要包含高导电性元素, 以保持其高导电性。因此, Cu 元素也被推荐用于新的 HEM 设计。如图 15b 所示, 各组分单独进行嵌锂反应, 其中 $\text{Li}_3\text{P}(\approx 0.7 \text{ V})$ 、 $\text{Li}_x\text{Ge}(\approx 0.35 \text{ V})$ 、 $\text{Li}_x\text{Si}(\approx 0.4 \text{ V})$ 、 $\text{LiZn}(\approx 0.15 \text{ V})$ 的生成处于不同但相近的平台, 避免了组分同时膨胀。此外, HEM 中的 Cu 成分虽然对锂存储没有直接贡献, 但有效促进了快速电子传输。 $\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_2$ 在 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高面载状态表现出最高的首次库仑效率(93%)、最小的体积膨胀(34.5%)、最快的锂扩散系数(1.11×10^{-10})和最佳电化学性能(以 $3.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 循环 100 次后保有比容量 $701 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 以 $6.4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 进行倍率测试时为 $551 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)。

Li 等^[159]使用第一性原理计算筛选元素, 并结合实验证实了储锂性能随着原子序数的增加而提高: 储锂性能由低到高依次为 BZnGeP_3 、 AlZnGeP_3 、 GaZnGeP_3 、 InZnGeP_3 , InZnGeP_3 电极表现出最佳的电化学性能, 该材料在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 1500 次后提供 $904 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 并且在 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下表现出 $453 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量。图 15c 展示了这 4 种闪

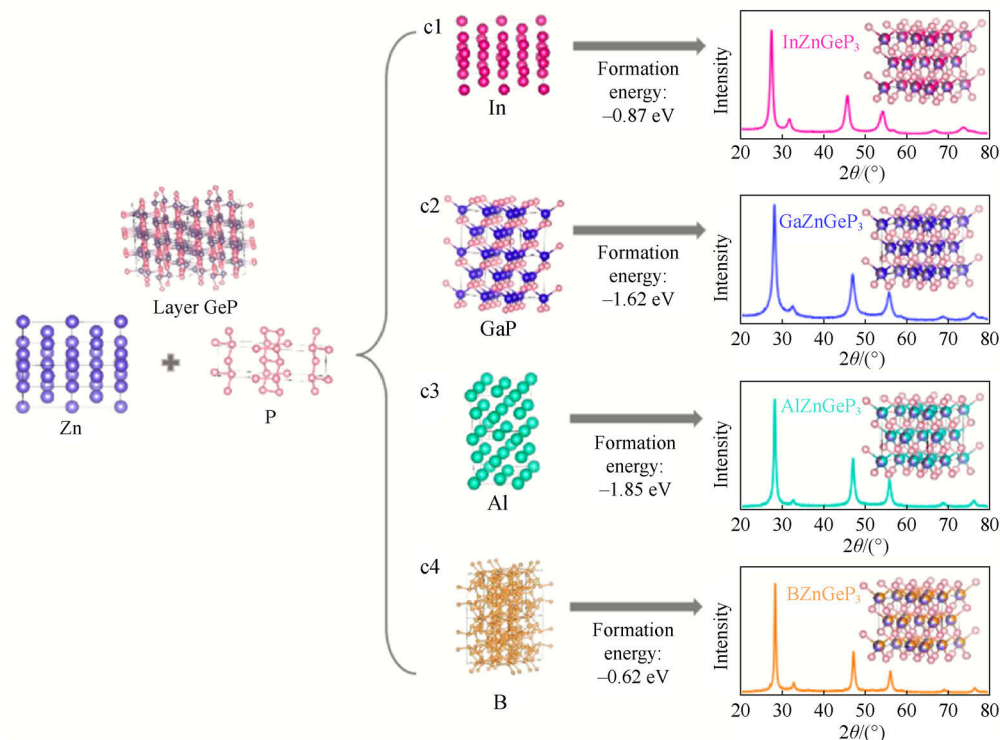
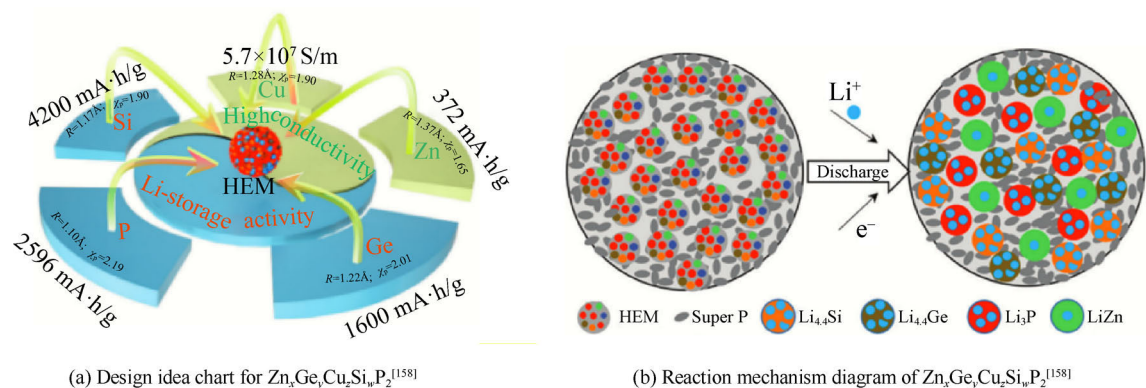


图 15 $\text{Zn}_x\text{Ge}_y\text{Cu}_z\text{Si}_w\text{P}_2$ 的元素筛选示意图及锂化机制图, 以及基于 DFT 计算的闪锌矿结构三元无序阳离子合金的相形成能
Fig. 15 Elemental screening schematic and lithiation mechanism diagram of $\text{Zn}_x\text{Ge}_y\text{Cu}_z\text{Si}_w\text{P}_2$ and phase formation energy of ternary disordered cationic alloys with sphalerite structure based on DFT calculations

表 2 锗基负极材料的电化学数据

Table 2 Electrochemical performance data of germanium-based anode materials

Materials design	Mass loading/ ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Capacity after cycling/($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	Rate capacity/ ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	Initial coulombic efficiency/%	Ref.
3D Ge/C	1.410	740.5 after 650 cycles at $1.0\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	685.0 at $6.4\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	52.90	[20]
CuGeSiP_3 @graphene	1.500–1.800	861 after 1450 cycles at $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	448 at $20\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	91.35	[33]
mp-Ge NPs	0.80–1.20	1048 after 1000 cycles at 1 C	727.1 at 10 C	80.40	[74]
$\text{Ge}/\text{Cu}_3\text{Ge}/\text{GeO}_2$	1.850	875.7 after 500 cycles at $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	395 at $3\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	67.30	[75]
Meso-porous Ge	0.800–1.500	1217 after 400 cycles at 0.8 C	673 at 10 C	65.50	[78]
Nano-Ge	1.100–1.600	1280 after 170 cycles at $0.6\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	1200 at $1.6\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	58.18	[81]
Ge nanowires	2.000	602.5 after 900 cycles at $3\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	615.0 at $3\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	81.40	[85]
NPGeNFs	1.000	678 after 500 cycles at 3 C		81.80	[89]

(Continued Table 2)

Materials design	Mass loading ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Capacity after cycling/($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	Rate capacity ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	Initial coulombic efficiency/%	Ref.
Ge NWCA (binder free)	0.300	740 after 200 cycles at 0.2 C	959 at 2 C	64.64	[90]
Honeycomb-like macro-Germanium	0.800–1.400	755 after 3500 cycles at 1 C	420 at 20 C	84.00	[94]
p-Ge	0.900–3.500	1325 after 200 cycles at $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	806 at $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	92.50	[95]
Ge@CNTs	1.500	276 after 1000 cycles at $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	438 at $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	66.00	[99]
Ge/C nanowires		770 after 500 cycles at 10 C	792 at 10 C	82.00	[100]
Ge (10 nm) uniformly confined in carbon	2.500	760 after 900 cycles at 2 C	432 at 5 C	68.70	[101]
Peapod-like Ge/N-doped carbon	1.500	1080 after 1200 cycles at $0.8\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	874 at $12.8\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	50.00	[102]
Ge@G@TiO ₂ NFs	0.800	1050 after 100 cycles at $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	550 at $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	74.00	[103]
Ge@N-C	1.500–2.500	521.1 after 1000 cycles at $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	299.7 at $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	85.80	[105]
Ge-ZnS@N-C		1389.7 after 450 cycles at $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	548.5 at $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	79.50	[107]
Ge-QD@NG/NGF/PDMS	1.800	1220 after 1000 cycles at 1 C	801 at 40 C	76.39	[113]
Ge/3DPG		931 after 250 cycles at 0.5 C	494 at 5 C	61.00	[114]
Ge/rGO/CNTs	1.000–1.200	614.5 after 300 cycles at $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	363 at $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	73.00	[115]
Ge/CNT(binder-free)	0.100–0.130	819 after 1000 cycles at 0.2 C	210 at 10 C	29.00	[116]
3DOP Ge@N-C	1.000	1160 after 200 cycles at $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	508.2 at $40\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	32.70	[117]
3D sea urchin-like Ge-THC(binder-free)	2.140	1060 after 130 cycles at 0.1 C	438 at 5 C($-5\text{ }^{\circ}\text{C}$)		[123]
MP Ge@TiO ₂		717 after 300 cycles at $3.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	774.8 at $3.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	70.40	[124]
TiO ₂ /Ge/C-HP	3.890	1112.8 after 2000 cycles at $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	918.9 at $20\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	92.40	[126]
Sn modified nanoporous Ge	0.980–1.150	974 after 500 cycles at $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	778 at $1.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$		[129]
Ge _{0.97} Sn _{0.03} nanowires (binder-free)	0.345	1127 after 150 cycles at 0.2 C		47.80	[130]
3D hierarchical Ge-Sn (binder-free)	5.300	938 after 400 cycles at 1 C		82.00	[131]
Axial Si-Ge heterostructure nanowires	0.085–0.100	1180 after 400 cycles at 0.2 C	613 at 10 C	74.70	[134]
Interconnected Si-Ge nanocrystals	0.600–1.000	1046 after 500 cycles at $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	866.8 at $20\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	84.00	[138]
H-SiGe/pC	1.000–1.200	706 after 700 cycles at $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	1255.4 at $8\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	83.10	[139]
Ge-Si/CNFs	0.800–1.000	764.1 after 1000 cycles at $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	813.9 at $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	66.70	[140]
Cu/Si/Ge NW		1523 after 3000 cycles at 2 C	1010 at 16 C	72.50	[141]
Cu ₃ Ge/Ge/C	1.000	1345 after 500 cycles at 0.5 C	598 at 60 C	75.75	[144]
Cu ₃ Ge/Ge@G aerogel		790 after 100 cycles at 1 C	684 at 2 C	71.00	[145]
Ge/Cu wire mesh (binder-free)		633 after 100 cycles at 0.1 C	660 at 5 C	55.80	[146]
CNTs-Cu ₃ Ge/Ge@C	0.800–1.200	1013.4 after 1000 cycles at 0.5 C	931.7 at 10 C	71.70	[147]
Nanoporous Ge/Cu ₃ Ge		853.6 after 300 cycles at $3.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	900 at $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	67.30	[148]
Ge ₁₂ Ni ₁₉ @NCFs	1.200	541 after 1000 cycles at $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	498 at $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	80.00	[150]
Ge-Fe/MWCNT	0.290	491 after 1000 cycles at $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	435 at $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	95.00	[151]
Ge ₂₀ P ₄₀	1.800–2.200		474 at $8\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	91.00	[157]
Zn _{0.5} Ge _{0.5} Cu _{0.5} Si _{0.5} P ₂	2.500	701 after 100 cycles at $3.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	551 at $6.4\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	93.00	[158]
InZnGeP ₃	1.300–1.600	904 after 1500 cycles at $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	453 at $20\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	92.20	[159]

锌矿结构材料的形成能，这种从层状晶格到闪锌矿结构的转变是通过球磨诱导的，晶格结构中的阳离

子位点被 Zn 或 Ge 以等摩尔比例占据，而阴离子位点则完全被 P 取代，原子以与金刚石晶格结构相似

的四面体结构进行配位,提高了这些材料在实际应用中的稳定性。基于上述标准进一步筛选的高熵合金,如 GaCuSnInZnGeP_6 、 GaCuInZnGeP_5 亦表现出优异的储锂性能。

高熵材料在锂离子电池中的应用尚处探索初期,其电化学性能与内在机制仍需优化和深化研究。当前的挑战包括导电性不足、电压滞后及合成成本高的问题。未来在理论研究上需借助高通量计算筛选适配元素、揭示熵稳定机制与原子尺度动力学,从数学角度探索电池的微观结构、外部条件、宏观性质的构效关系^[160]。实验上应开发简易可控的制备工艺以平衡多元素的相态。

4 结论和展望

锆基负极材料在锂离子电池领域取得很多进展,主要体现在:1) 针对锆原料的高成本瓶颈,研究者采取了多元化锆源、构建多组元复合体系以及开发一体化制备工艺等多种策略,有效降低了成本。其中,锆与铜、镍等导电金属复合可提升材料导电性与结构稳定性,与硅、锡等活性元素复合则通过锂化阶段差异缓解体积膨胀;在高熵合金体系中,锆作为非主元组分调节锂化窗口,缓解体积膨胀。2) 锆在循环过程中的体积膨胀引发电极材料粉化、脱附等问题,致使电池容量快速衰减。针对体积膨胀引发的一系列不利影响,研究人员开发了锆纳米颗粒、锆纳米线、多孔锆等功能结构设计方法。其中,锆纳米颗粒因纳米尺寸而在循环过程中具有低体积膨胀率和高反应动力学优势,但需结合人工 SEI 层与导电网络锚定技术来抑制副反应与团聚;锆纳米线具有自适应能力,其体积膨胀在径向上因纳米效应优势而较小,在轴向上可通过延展和收缩得到缓解;直接生长在导电集流体上的锆纳米线阵列可作为无黏结剂负极,并在宽温领域具有应用潜力。多孔锆将纳米效应(低膨胀率和高反应活性)与微米特性(高振实密度)深度融合,避免了纳米材料的团聚现象,实现了能量密度的突破。3) 在界面稳定性方面,锆表面活性高,易与电解液反应生成不稳定的 SEI 层,同时,锆存在在大电流条件下电子/离子传导性能不足的问题。为此,研究者开发了多种人工 SEI 层,如氮掺杂碳层、异质结-碳层及氧化钛层,碳层中的氮元素、异质结可加速电子/离子传输,而碳层和氧化钛可提升材料的机械强度并抑制副反应;此外,通过将尺寸充分缩小的锆均匀分散在导电网络上,亦能改善锆基负极的快速充/

放电能力。

基于以上总结,本文对锆基负极材料的未来方向做出如下展望:

1) 锆基负极材料大规模应用的核心瓶颈在于其高昂的原料成本,未来的研究需致力于发展成分与结构的一体化设计。一方面,应结合高通量计算与机器学习,快速筛选和优化锆与廉价元素(如碳、硅、锡及其他金属元素)的复合配比,减少对单一锆元素的过度依赖,重点开发锆基高熵合金等新型多元体系,在保证容量的同时显著降低材料成本。另一方面,在制备工艺上,需开发一步合成、室温制备等低能耗、短流程技术。在结构上,需聚焦于精准调控,如设计孔径与层间距梯度分布的复合结构,以实现应力缓冲和离子传输的优化,最终通过多组元复合与多级结构调控的协同作用,最大限度地发挥锆的性能优势,实现“降本”与“增效”的统一。

2) 目前对锆基负极服役机制的理解多基于非原位测试,难以实时捕捉动态变化过程。未来必须大力发展高效的原位检测平台(如原位透射电镜、原位 X 射线衍射等),为解析锂离子嵌入/脱出过程中的相变、界面演化及失效机制提供直接实验证据。此外,尽管有多种策略用于缓解循环应力,但利用模拟计算手段对其定量分析和预测的研究尚不充分。未来需构建多尺度仿真模型(从原子尺度到宏观尺度),定量模拟锂化过程中的应力分布、裂纹萌生与扩展,从而为材料的微观结构设计(如界面工程、孔隙率控制)提供精准的理论指导和预测,推动锆基负极从实验室走向产业化。

3) 锆基负极材料的市场应用预计将遵循从高端到普及的渗透路径,其广阔前景与中国的全球产业优势深度绑定。短期内,鉴于其成本因素,锆基负极将优先应用于对成本敏感度较低、但对能量密度和快充性能有极端要求的高端细分市场,如航空航天设备、军用特种装备、高端医疗器件以及长航时无人机和微型机器人的动力电源。中长期来看,随着制备成本的持续下降和工艺的成熟,锆有望以掺杂或合金化修饰的形式,为硅、锡等主流负极材料提供反应动力学和结构稳定性上的优化,从而间接推动高端电动汽车电池在续航和快充性能上的提升。

4) 中国在全球锆产业链中占据着独一无二的战略优势。一方面,中国已在锆的冶炼、提纯和深加工环节形成了完备的技术体系,能够高效、相对低成本地制备高纯度 GeO_2 、 GeCl_4 等关键前驱体,

从源头压制成本。另一方面,国内庞大的光纤、红外光学、卫星太阳能电池等产业产生了丰富的含锗废料与副产物,为构建锗资源的循环回收利用体系提供了巨大空间。这不仅能够进一步降低锗材料的边际使用成本,更打造了“资源–产品–再生资源”的绿色循环产业链,极大程度地提高了资源利用效率和战略安全性。因此,相较于其他国家,中国在发展锗基负极方面兼具原材料保障、成本控制和规模化制造的综合竞争优势,为突破其成本瓶颈并最终扩大应用场景提供了现实可行且极具竞争力的发展环境。

参考文献:

- [1] WANG C Y, LIU T, YANG X G, et al. Fast charging of energy-dense lithium-ion batteries[J]. *Nature*, 2022, 611(7936): 485–490.
- [2] ESHETU G G, ZHANG H, JUDEZ X, et al. Production of high-energy Li-ion batteries comprising silicon-containing anodes and insertion-type cathodes[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 5459.
- [3] 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.
- [4] LI D, WANG H Q, ZHOU T F, et al. Unique structural design and strategies for germanium-based anode materials toward enhanced lithium storage[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(23): 1700488.
- [5] WU X, HE G, DING Y. Dealloyed nanoporous materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Electrochem Energy Rev*, 2020, 3(3): 541–580.
- [6] WANG G H, SHI C Y, ZHAO L, et al. Fabrication of amorphous silicon–germanium thin film solar cell toward broadening long wavelength response[J]. *J Alloys Compd*, 2016, 658: 543–547.
- [7] ORDU M, BASU S N. Recent progress in germanium-core optical fibers for mid-infrared optics[J]. *Infrared Phys Technol*, 2020, 111: 103507.
- [8] LIANG W T, YANG H, FAN F F, et al. Tough germanium nanoparticles under electrochemical cycling[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(4): 3427–3433.
- [9] EOM K, JUNG J, LEE J T, et al. Improved stability of nano-Sn electrode with high-quality nano-SEI formation for lithium ion battery[J]. *Nano Energy*, 2015, 12: 314–321.
- [10] BOEBINGER M G, YAREMA O, YAREMA M, et al. Spontaneous and reversible hollowing of alloy anode nanocrystals for stable battery cycling[J]. *Nat Nanotechnol*, 2020, 15(6): 475–481.
- [11] CHEN G D, SUN J R, LI J D, et al. Revealing capacity degradation of Ge anodes in lithium-ion batteries triggered by interfacial LiH[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(31): e202306141.
- [12] LIU X, WU X Y, CHANG B B, et al. Recent progress on germanium-based anodes for lithium ion batteries: Efficient lithiation strategies and mechanisms[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 30: 146–169.
- [13] WU S P, HAN C P, IOCOZZIA J, et al. Germanium-based nanomaterials for rechargeable batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(28): 7898–7922.
- [14] XIAO X, LI X R, ZHENG S S, et al. Nanostructured germanium anode materials for advanced rechargeable batteries[J]. *Adv Materials Inter*, 2017, 4(6): 1600798.
- [15] LIANG S Z, CHENG Y J, ZHU J, et al. A chronicle review of nonsilicon (Sn, Sb, Ge)-based lithium/sodium-ion battery alloying anodes[J]. *Small Meth*, 2020, 4(8): 2000218.
- [16] PETLA R K, LINDSEY I, LI J L, et al. Interface modifications of lithium metal anode for lithium metal batteries[J]. *ChemSusChem*, 2024, 17(17): e202400281.
- [17] HUANG J Q, GUO X Y, HUANG J Q, et al. Critical roles of microstructure and interphase on the stability of micro-sized germanium anode[J]. *J Power Sources*, 2021, 481: 228916.
- [18] 张苏江, 张新智, 邓文兵. 全球锗资源分布供需与产业链发展现状思考[J]. *矿产综合利用*, 2024, 45(4): 11–20.
- [19] ZHANG Sujiang, ZHANG Xinzhì, DENG Wenbing. Multipurp Util Miner Resour, 2024, 45(4): 11–20.
- [19] NGUYEN T H, LEE M S. A review on germanium resources and its extraction by hydrometallurgical method[J]. *Miner Process Extr Metall Rev*, 2021, 42(6): 406–426.
- [20] ZHANG Y, ZHOU N G, LIU X, et al. Three-dimensional porous structured germanium anode materials for high-performance lithium-ion full-cells[J]. *Dalton Trans*, 2022, 51(38): 14767–14774.
- [21] ZHENG Y, LI X C, LIU J, et al. Honeycomb-like micro-/nano-hierarchical porous germanium for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. *New J Chem*, 2024, 48(13): 5627–5635.
- [22] ZHAO M, ZHAO D L, HAN X Y, et al. Ge nanoparticles embedded in spherical ordered mesoporous carbon as anode material for high performance lithium ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 287: 21–28.
- [23] KIM T H, SONG H K, KIM S. Production of germanium nanoparticles via laser pyrolysis for anode materials of lithium-ion batteries and sodium-ion batteries[J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(27): 275603.
- [24] PARK M H, CHO Y, KIM K, et al. Germanium nanotubes prepared by using the Kirkendall effect as anodes for high-rate lithium batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(41): 9647–9650.
- [25] KENNEDY T, MULLANE E, GEANEY H, et al. High-performance germanium nanowire-based lithium-ion battery anodes extending over 1000 cycles through *in situ* formation of a continuous porous network[J]. *Nano Lett*, 2014, 14(2): 716–723.
- [26] GU J S, COLLINS S M, CARIM A I, et al. Template-free preparation of crystalline Ge nanowire film electrodes via an electrochemical liquid-liquid-solid process in water at ambient pressure and temperature for energy storage[J]. *Nano Lett*, 2012, 12(9): 4617–4623.
- [27] HAO J, YANG Y, ZHAO J P, et al. Ionic liquid electrodeposition of strain-released Germanium nanowires as stable anodes for lithium ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(24): 8481–8488.
- [28] CHOI S, KIM J, CHOI N S, et al. Cost-effective scalable synthesis of mesoporous germanium particles via a redox-transmetalation reaction for high-performance energy storage devices[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(2): 2203–2212.
- [29] SUN Y M, LIU N, CUI Y. Promises and challenges of nanomaterials for lithium-based rechargeable batteries[J]. *Nat Energy*, 2016, 1: 16071.
- [30] SONG T, JEON Y, SAMAL M, et al. A Ge inverse opal with porous walls as an anode for lithium ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(10): 9028–9033.
- [31] WANG S Z, MA W S, YANG W F, et al. Formation, lithium storage properties, and mechanism of nanoporous germanium fabricated by dealloying[J]. *J Chem Phys*, 2021, 155(18): 184702.
- [32] WEI W, XU J L, XU M T, et al. Recent progress on Ge oxide anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Sci China Chem*, 2018, 61(5): 515–525.

- [33] LI W W, WANG J H, YEN H Y, et al. Enhancing rate capability, capacity, and durability of Co-doped germanium phosphide anodes for Li-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(30): 2302735.
- [34] XIAO W, ZHOU J, YU L, et al. Electrolytic formation of crystalline silicon/germanium alloy nanotubes and hollow particles with enhanced lithium-storage properties[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(26): 7427–7431.
- [35] LIU Y, ZHANG S L, ZHU T. Germanium-based electrode materials for lithium-ion batteries[J]. *ChemElectroChem*, 2014, 1(4): 706–713.
- [36] BOGART T D, CHOCKLA A M, KORGEL B A. High capacity lithium ion battery anodes of silicon and germanium[J]. *Curr Opin Chem Eng*, 2013, 2(3): 286–293.
- [37] WU X L, GUO Y G, WAN L J. Rational design of anode materials based on Group IVA elements (Si, Ge, and Sn) for lithium-ion batteries[J]. *Chem Asian J*, 2013, 8(9): 1948–1958.
- [38] ZHAO F L, FENG Y Y, FENG W. Germanium-based monoelemental and binary two-dimensional materials: Theoretical and experimental investigations and promising applications[J]. *InfoMat*, 2022, 4(11): e12365.
- [39] GOU Q Y, LIAO H, CHEN F Y, et al. Construction and modification of germanium-based anode materials in lithium-ion batteries[J]. *J Alloys Compd*, 2025, 1013: 178520.
- [40] HU Z L, ZHANG S, ZHANG C J, et al. High performance germanium-based anode materials[J]. *Coord Chem Rev*, 2016, 326: 34–85.
- [41] MATTHEW B, CATHERINE D. Germanium and gallium: U.S. trade and Chinese export controls[EB/OL]. United States International Trade Commission, (2024–05–29) [2025–07–21]. https://www.usitc.gov/publications/332/germanium_and_gallium_us_trade_and_chinese_export.htm.
- [42] ZHANG C F. Do export controls pay off in the long term? a study of trade bans in great power crises[J]. *China Q Int' L Strategic Stud*, 2024, 10(1): 83–104.
- [43] Mineral commodity summaries 2025: germanium[EB/OL]. Reston, VA: U.S. Geological Survey, (2025–03–03) [2025–07–25]. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2025/mcs2025.pdf>.
- [44] SVERDRUP H U, HARALDSSON H V. Assessing the long-term sustainability of germanium supply and price using the WORLD7 integrated assessment model[J]. *Biophys Econ Resour Qual*, 2024, 9(4): 1–33.
- [45] WONG M, LI J H, ZENG X L. Uncovering the germanium sustainability up to 2050 in China[J]. *Front Environ Sci Eng*, 2024, 19(2): 25.
- [46] YAO Y X, YAN C, ZHANG Q. Emerging interfacial chemistry of graphite anodes in lithium-ion batteries[J]. *Chem Commun*, 2020, 56(93): 14570–14584.
- [47] FAN J, TAN S. Studies on charging lithium-ion cells at low temperatures[J]. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(6): A1081.
- [48] CAVALLARO K A, SANDOVAL S E, YOON S G, et al. Low-temperature behavior of alloy anodes for lithium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(43): 2201584.
- [49] LIU Y, VISHNIAKOU S, YOO J, et al. Engineering heteromaterials to control lithium ion transport pathways[J]. *Sci Rep*, 2016, 5: 18482.
- [50] WANG K, JOSHI Y, KOHLER T, et al. Reversible interfacial Li-oxide formation on germanium and silicon anodes revealed by time-resolved microgravimetry[J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12(8): 4610–4622.
- [51] SELINIS P, FARMAKIS F. Review: A review on the anode and cathode materials for lithium-ion batteries with improved subzero temperature performance[J]. *J Electrochem Soc*, 2022, 169(1): 010526.
- [52] GAVRILIN I M, KUDRYASHOVA Y O, KUZ'MINA A A, et al. High-rate and low-temperature performance of germanium nanowires anode for lithium-ion batteries[J]. *J Electroanal Chem*, 2021, 888: 115209.
- [53] WENG S T, YANG G J, ZHANG S M, et al. Kinetic limits of graphite anode for fast-charging lithium-ion batteries[J]. *Nanomicro Lett*, 2023, 15(1): 215.
- [54] ZHONG C, WENG S T, WANG Z X, et al. Kinetic limits and enhancement of graphite anode for fast-charging lithium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2023, 117: 108894.
- [55] SINGH P K, KEPLER K D, KUMAR A, et al. Evaluation and screening of Si-based anode materials in commercial Li-ion cells for electric vehicle applications[J]. *J Appl Electrochem*, 2022, 52(12): 1691–1700.
- [56] LE PHAM P N, KRAFT M A, ZEIER W G. Si/graphite anodes for solid-state batteries: Composition selection *via* electrochemical and chemo-mechanical properties[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2025, 17(8): 12261–12270.
- [57] VERDIANTO A, JUNG H, KIM S O. Surface modification of electrospun nitrogen-doped Ge@C fiber with highly porous NiCo₂O₄ layer as high-performance lithium-ion battery anode[J]. *Mater Today Adv*, 2024, 21: 100472.
- [58] MISHRA K, LIU X C, KE F S, et al. Porous germanium enabled high areal capacity anode for lithium-ion batteries[J]. *Compos Part B Eng*, 2019, 163: 158–164.
- [59] JUNG H, ALLAN P K, HU Y Y, et al. Elucidation of the local and long-range structural changes that occur in germanium anodes in lithium-ion batteries[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(3): 1031–1041.
- [60] LIM L Y, LIU N, CUI Y, et al. Understanding phase transformation in crystalline Ge anodes for Li-ion batteries[J]. *Chem Mater*, 2014, 26(12): 3739–3746.
- [61] LOAIZA L C, LOUVAIN N, FRAISSE B, et al. Electrochemical lithiation of Ge: New insights by operando spectroscopy and diffraction[J]. *J Phys Chem C*, 2018, 122(7): 3709–3718.
- [62] MIAO J H, WANG B M, THOMPSON C V. Kinetic study of lithiation-induced phase transitions in amorphous germanium thin films[J]. *J Electrochem Soc*, 2020, 167(9): 090557.
- [63] BAGGETTO L, NOTTEN P H L. Lithium-ion (de)insertion reaction of germanium thin-film electrodes: An electrochemical and *in situ* XRD study[J]. *J Electrochem Soc*, 2009, 156(3): A169.
- [64] MORRIS A J, GREY C P, PICKARD C J. Thermodynamically stable lithium silicides and germanides from density functional theory calculations[J]. *Phys Rev B*, 2014, 90(5): 054111.
- [65] ZAPATA DOMINGUEZ, BERHAUT C L, BUZLUKOV A, et al. (De)lithiation and strain mechanism in crystalline Ge nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(6): 9819–9829.
- [66] CORTES F J Q, BOEBINGER M G, XU M, et al. operando synchrotron measurement of strain evolution in individual alloying anode particles within lithium batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2018, 3(2): 349–355.
- [67] NADIMPALLI S P V, TRIPURANENI R, SETHURAMAN V A. Real-time stress measurements in germanium thin film electrodes during electrochemical lithiation/delithiation cycling[J]. *J Electrochem Soc*, 2015, 162(14): A2840–A2846.
- [68] PHARR M, CHOI Y S, LEE D, et al. Measurements of stress and

- fracture in germanium electrodes of lithium-ion batteries during electrochemical lithiation and delithiation[J]. *J Power Sources*, 2016, 304: 164–169.
- [69] ZHANG P P, JIA M L, MA Z S. Elastic properties of crystalline Li–Ge phases with increasing Li concentration: A first-principles study[J]. *AIP Adv*, 2018, 8(7): 075331.
- [70] ZHOU X W, LI T Y, CUI Y, et al. Blade-type reaction front in micrometer-sized germanium particles during lithiation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(42): 47574–47579.
- [71] ZHOU X W, LI T Y, CUI Y, et al. *In situ* focused ion beam-scanning electron microscope study of crack and nanopore formation in germanium particle during (de)lithiation[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2(4): 2441–2446.
- [72] ZHOU X W, LI T Y, CUI Y, et al. Lithium trapping in germanium nanopores during delithiation process[J]. *Appl Mater Today*, 2021, 24: 101140.
- [73] WANG L B, BAO K Y, LOU Z S, et al. Chemical synthesis of germanium nanoparticles with uniform size as anode materials for lithium ion batteries[J]. *Dalton Trans*, 2016, 45(7): 2814–2817.
- [74] LIU X Y, LIN N, CAI W L, et al. Mesoporous germanium nanoparticles synthesized in molten zinc chloride at low temperature as a high-performance anode for lithium-ion batteries[J]. *Dalton Trans*, 2018, 47(22): 7402–7406.
- [75] ZHANG Z J, SUN K, CHEN Y F, et al. High conductivity Cu_3Ge and high-capacity GeO_2 synergistically enhance a continuous channel Ge-based anode for lithium-ion batteries with long-life and scalable preparation[J]. *Energy Fuels*, 2022, 36(21): 13390–13397.
- [76] LUIDOLD S, ANTREKOWITSCH H. Hydrogen as a reducing agent: State-of-the-art science and technology[J]. *JOM*, 2007, 59(6): 20–26.
- [77] LOAIZA L C, MONCONDUIT L, SEZNEC V. Towards germanium layered materials as superior negative electrodes for Li-, Na-, and K-ion batteries[J]. *Batter Supercaps*, 2020, 3(5): 417–426.
- [78] LIN N, LI T Q, HAN Y, et al. Mesoporous hollow Ge microspheres prepared *via* molten-salt metallothermic reaction for high-performance Li-storage anode[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(10): 8399–8404.
- [79] KUNDURACI M. Dealloying technique in the synthesis of lithium-ion battery anode materials[J]. *J Solid State Electrochem*, 2016, 20(8): 2105–2111.
- [80] LIU S, FENG J K, BIAN X F, et al. Nanoporous germanium as high-capacity lithium-ion battery anode[J]. *Nano Energy*, 2015, 13: 651–657.
- [81] LIU C, HE Y Q, DENG L, et al. Germanium crystalline nanomaterials for Li-ion storage prepared by decomposing LiZnGe in air[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(45): 50756–50762.
- [82] MAKSUD M, YOO J, HARRIS C T, et al. Young's modulus of [111] germanium nanowires[J]. *APL Mater*, 2015, 3(11): 116101.
- [83] GAO S S, ZHAO T Y, WANG D X, et al. Ge nanowires on top of a Ge substrate for applications in anodes of Li and Na ion batteries: A first-principles study[J]. *RSC Adv*, 2022, 12(15): 9163–9169.
- [84] KENNEDY T, BRANDON M, RYAN K M. Advances in the application of silicon and germanium nanowires for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(27): 5696–5704.
- [85] LIU H, WU T H, ZHANG L Q, et al. Germanium nanowires *via* molten-salt electrolysis for lithium battery anode[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(9): 14402–14411.
- [86] CHAN C K, ZHANG X F, CUI Y. High capacity Li ion battery anodes using Ge nanowires[J]. *Nano Lett*, 2008, 8(1): 307–309.
- [87] TAN L P, LU Z Y, TAN H T, et al. Germanium nanowires-based carbon composite as anodes for lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2012, 206: 253–258.
- [88] ZHONG X M, HUAN H J, LIU X W, et al. Facile synthesis of porous germanium-iron bimetal oxide nanowires as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Nano Res*, 2018, 11(7): 3702–3709.
- [89] KIM C, SONG G, LUO L L, et al. Stress-tolerant nanoporous germanium nanofibers for long cycle life lithium storage with high structural stability[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(8): 8169–8176.
- [90] CHI C X, HAO J, LIU X S, et al. UV-assisted, template-free electrodeposition of germanium nanowire cluster arrays from an ionic liquid for anodes in lithium-ion batteries[J]. *New J Chem*, 2017, 41(24): 15210–15215.
- [91] COLLINS G A, MCNAMARA K, KILIAN S, et al. Alloying germanium nanowire anodes dramatically outperform graphite anodes in full-cell chemistries over a wide temperature range[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4(2): 1793–1804.
- [92] FU K, LI X Y, SUN K, et al. Clarifying the limiting factor of material utilization in thick electrodes of lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2024, 591: 233880.
- [93] JIA H P, KLOEPSCH R, HE X, et al. Reversible storage of lithium in three-dimensional macroporous germanium[J]. *Chem Mater*, 2014, 26(19): 5683–5688.
- [94] LIANG J W, LI X N, HOU Z G, et al. Honeycomb-like macro-germanium as high-capacity anodes for lithium-ion batteries with good cycling and rate performance[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(11): 4156–4164.
- [95] GUO S G, SUN Z F, LIU Y, et al. Multiscale micro-nano hierarchical porous germanium with self-adaptive stress dispersion for highly robust lithium-ion batteries anode[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(13): 2303876.
- [96] YOON T, SONG G, HARZANDI A, et al. Intramolecular deformation of zeotype-borogermanate toward a three-dimensional porous germanium anode for high-rate lithium storage[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(33): 15961–15967.
- [97] GARCIA A, BISWAS S, MCNULTY D, et al. One-step grown carbonaceous germanium nanowires and their application as highly efficient lithium-ion battery anodes[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2022, 5(2): 1922–1932.
- [98] NGO D T, KALUBARME R S, LE H T T, et al. Carbon-interconnected Ge nanocrystals as an anode with ultra-long-term cyclability for lithium ion batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(33): 5291–5298.
- [99] WENG W, JIANG B M, WANG Z, et al. *In situ* electrochemical conversion of CO_2 in molten salts to advanced energy materials with reduced carbon emissions[J]. *Sci Adv*, 2020, 6(9): eaay9278.
- [100] LIU J, SONG K P, ZHU C B, et al. Ge/C nanowires as high-capacity and long-life anode materials for Li-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(7): 7051–7059.
- [101] FANG S, SHEN L F, LI S P, et al. Alloying reaction confinement enables high-capacity and stable anodes for lithium-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(8): 9511–9519.
- [102] HUO K F, WANG L, PENG C J, et al. Crumpled N-doped carbon nanotubes encapsulated with peapod-like Ge nanoparticles for high-rate and long-life Li-ion battery anodes[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(20): 7585–7590.
- [103] WANG X Y, FAN L, GONG D C, et al. Core-shell

- Ge@Graphene@TiO₂ nanofibers as a high-capacity and cycle-stable anode for lithium and sodium ion battery[J]. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(7): 1104–1111.
- [104] YAO T H, WANG H K, WANG J K, et al. Metal-organic framework derived Ge/TiO₂@C nanotables as high-performance anode for lithium-ion batteries[J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4(35): 10576–10580.
- [105] WANG Z, BAI X, DONG J B, et al. Zinc-triazolate metal-organic framework assisted synthesis of germanium nanoparticles encapsulated in nitrogen-doped carbon as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Batter Supercaps*, 2024, 7(12): e202400442.
- [106] ZHAO M, ZHAO D L, YANG H X, et al. Graphene-supported cubic hollow carbon shell-coated germanium particles as high-performance anode for lithium-ion batteries[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(10): 13210–13218.
- [107] ZHANG Z H, LI L J, LIU J, et al. Alleviated volume changes of germanium anode *via* facile chemical confinement strategy[J]. *Chem Eng J*, 2024, 497: 154741.
- [108] LIU W, ZHOU T F, ZHENG Y, et al. Hierarchical structural evolution of Zn₂GeO₄ in binary solvent and its effect on Li-ion storage performance[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(11): 9778–9784.
- [109] WANG Z, DONG X L, ZHAO B, et al. *In situ* one-step synthesis of a Ge/Zn₂GeO₄/N-doped carbon composite as an anode material for lithium-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2023, 11(36): 13333–13341.
- [110] HUANG H B, SHI H D, DAS P, et al. The chemistry and promising applications of graphene and porous graphene materials[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(41): 1909035.
- [111] CHOI S H, LEE J K, KANG Y C. Three-dimensional porous graphene-metal oxide composite microspheres: Preparation and application in Li-ion batteries[J]. *Nano Res*, 2015, 8(5): 1584–1594.
- [112] LIU C, JIANG Y M, MENG C, et al. Amorphous germanium nanomaterials as high-performance anode for lithium and sodium-ion batteries[J]. *Adv Mater Technol*, 2023, 8(11): 2201817.
- [113] MO R W, ROONEY D, SUN K N, et al. 3D nitrogen-doped graphene foam with encapsulated germanium/nitrogen-doped graphene yolk-shell nanoarchitecture for high-performance flexible Li-ion battery[J]. *Nat Commun*, 2017, 8: 13949.
- [114] CHEN Y, ZOU Y M, SHEN X P, et al. Ge nanoparticles uniformly immobilized on 3D interconnected porous graphene frameworks as anodes for high-performance lithium-ion batteries[J]. *J Energy Chem*, 2022, 69: 161–173.
- [115] GU H, GAO M Y, SHEN K, et al. F127 assisted fabrication of Ge/rGO/CNTs nanocomposites with three-dimensional network structure for efficient lithium storage[J]. *Chin Chem Lett*, 2024, 35(9): 109273.
- [116] PHAM X M, ABDUL AHAD S, PATIL N N, et al. Binder-free germanium nanoparticle decorated multi-wall carbon nanotube anodes prepared *via* two-step electrophoretic deposition for high capacity Li-ion batteries[J]. *Nanoscale Horiz*, 2024, 9(4): 637–645.
- [117] WANG Y, LUO S N, CHEN M, et al. Uniformly confined germanium quantum dots in 3D ordered porous carbon framework for high-performance Li-ion battery[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(16): 2000373.
- [118] TIAN Y X, XU Y H, WANG Y, et al. Fabrication of anatase TiO₂/amorphous carbon nanoparticles as anode materials for enhanced lithium ion storage[J]. *J Phys Chem Solids*, 2020, 143: 109524.
- [119] ZHANG W, TIAN Y, HE H L, et al. Recent advances in the synthesis of hierarchically mesoporous TiO₂ materials for energy and environmental applications[J]. *Natl Sci Rev*, 2020, 7(11): 1702–1725.
- [120] ZHENG M B, TANG H, LI L L, et al. Hierarchically nanostructured transition metal oxides for lithium-ion batteries[J]. *Adv Sci*, 2018, 5(3): 1700592.
- [121] WANG Z, LEI H Z, WANG G Z, et al. A high performance TiO₂ anode modified by germanium and oxygen vacancies for lithium-ion batteries[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 968: 172217.
- [122] NEMAGA A W, MICHEL J, MORCRETTE M, et al. Facile synthesis of Ge@TiO₂ nanotube hybrid nanostructure anode materials for Li-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(39): 45790–45798.
- [123] LIU J Y, LIN X R, HAN T L, et al. An artificial sea urchin with hollow spines: Improved mechanical and electrochemical stability in high-capacity Li–Ge batteries[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(10): 5812–5816.
- [124] LIU Q, HOU J G, XU C X, et al. TiO₂ particles wrapped onto macroporous germanium skeleton as high performance anode for lithium-ion batteries[J]. *Chem Eng J*, 2020, 381: 122649.
- [125] SONG G, LEE J H, LEE S, et al. Highly stable germanium microparticle anodes with a hybrid conductive shell for high volumetric and fast lithium storage[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(1): 750–760.
- [126] HAN M S, LIU J, ZHENG K X, et al. Pressure-induced dense and robust Ge architecture for superior volumetric lithium storage[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(31): 2401065.
- [127] BODNARCHUK M I, KRAVCHYK K V, KRUMEICH F, et al. Colloidal tin–germanium nanorods and their Li-ion storage properties[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(3): 2360–2368.
- [128] XIAO Z, GOLDSMAN N, DHAR N K. Effects of volumetric and potential energy change on indirect to direct bandgap transition of Ge/Sn alloy[J]. *J Appl Phys*, 2019, 125(13): 135705.
- [129] YAN Y H, LIU Y, ZHANG Y G, et al. Sn modified nanoporous Ge for improved lithium storage performance[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 602: 563–572.
- [130] GARCIA-GIL A, BISWAS S, MCNULTY D, et al. High aspect-ratio germanium-tin alloy nanowires: Potential as highly efficient Li-ion battery anodes[J]. *Adv Materials Inter*, 2022, 9(29): 2201170.
- [131] KHABAZIAN S, SANJABI S, DEL CAMPO F J, et al. Single-step electrochemical liquid–liquid–solid-assisted growth of Ge–Sn nanostructures as a long-life anode material with boosted areal capacity[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2022, 5(5): 5589–5602.
- [132] YANG Y H, LIU S, BIAN X F, et al. Morphology- and porosity-tunable synthesis of 3D nanoporous SiGe alloy as a high-performance lithium-ion battery anode[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(3): 2900–2908.
- [133] LI J, YUE C, YU Y J, et al. Si/Ge core–shell nanoarrays as the anode material for 3D lithium ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(45): 14344.
- [134] STOKES K, FLYNN G, GEANEY H, et al. Axial Si–Ge heterostructure nanowires as lithium-ion battery anodes[J]. *Nano Lett*, 2018, 18(9): 5569–5575.
- [135] YONENAGA I. Dislocation dynamics in SiGe alloys[J]. *J Phys: Conf Ser*, 2013, 471: 012002.
- [136] MISHRA K, LIU X C, GEPPERT M, et al. Submicro-sized Si–Ge solid solutions with high capacity and long cyclability for lithium-ion batteries[J]. *J Mater Res*, 2018, 33(11): 1553–1564.
- [137] LOAIZA L C, SALAGER E, LOUVAIN N, et al. Understanding the lithiation/delithiation mechanism of Si_{1-x}Ge_x alloys[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(24): 12462–12473.

- [138] ZHOU J, ZHAO H Y, LIN N, et al. Silicothermic reduction reaction for fabricating interconnected Si–Ge nanocrystals with fast and stable Li-storage[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(14): 6597–6606.
- [139] GAO P B, WU H M, LIU W H, et al. Heterogeneous isomorphism hollow SiGe nanospheres with porous carbon reinforcing for superior electrochemical lithium storage[J]. *J Energy Chem*, 2023, 79: 222–231.
- [140] GU H, ZHU Z P, GAO Z Y, et al. Ge–Si/C nanofiber composite with enhanced cyclic stability and rate capability for lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2025, 8(5): 2196–2204.
- [141] ZHANG Q B, CHEN H X, LUO L L, et al. Harnessing the concurrent reaction dynamics in active Si and Ge to achieve high performance lithium-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(3): 669–681.
- [142] KRUSIN-ELBAUM L, ABOELFOTOH M O. Unusually low resistivity of copper germanide thin films formed at low temperatures[J]. *Appl Phys Lett*, 1991, 58(12): 1341–1343.
- [143] IKOMA Y, YOSHIDA K, KOHNO M. Changes in crystal structure and resistivity of deformed germanium by high-pressure torsion[J]. *Solid State Commun*, 2025, 397: 115804.
- [144] LIANG J W, LI X N, HOU Z G, et al. A composite structure of $\text{Cu}_3\text{Ge}/\text{Ge}/\text{C}$ anode promise better rate property for lithium battery[J]. *Small*, 2016, 12(43): 6024–6032.
- [145] ZHANG C J, CHAI F L, FU L, et al. Lithium storage in a highly conductive Cu_3Ge boosted Ge/graphene aerogel[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(45): 22552–22556.
- [146] LIU L L, WANG X Y, ZHANG X H, et al. Ionic liquid electrodeposition of Ge nano-film on Cu wire mesh as stable anodes for lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2020, 26(5): 2225–2231.
- [147] LIU X Y, LIN N, XU K L, et al. $\text{Cu}_3\text{Ge}/\text{Ge}/\text{C}$ nanocomposites crosslinked by the *in situ* formed carbon nanotubes for high-rate lithium storage[J]. *Chem Eng J*, 2018, 352: 206–213.
- [148] HAO Q, LIU Q, ZHANG Y Y, et al. Easy preparation of nanoporous Ge/ Cu_3Ge composite and its high performances towards lithium storage[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 539: 665–671.
- [149] CAO L, ZHENG M, WANG J B, et al. Alloy-type lithium anode prepared by laser microcladding and dealloying for improved cycling/rate performance[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(10): 17220–17228.
- [150] CHANG L, ZHOU Y H, CHEN S A, et al. Synergistic effects of carbon framework confinement and transition-metal alloy strategies on promoting lithium storage performances of germanium anode[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 962: 171187.
- [151] KAEWRAUNG W, HASIN P. Germanium-iron alloy particle/multiwalled carbon nanotube composite anode by milling-assisted covalent-bonding for high-performance and stable-cycling lithium-ion batteries[J]. *J Energy Storage*, 2024, 82: 110517.
- [152] KLAVERTER K C, PEDRO DE SOUZA J, HELLER A, et al. High tap density microparticles of selenium-doped germanium as a high efficiency, stable cycling lithium-ion battery anode material[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(11): 5829–5834.
- [153] LI T Y, ZHOU X W, CUI Y, et al. *In-situ* characterization of dynamic morphological and phase changes of selenium-doped germanium using a single particle cell and synchrotron transmission X-ray microscopy[J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(5): 1370–1376.
- [154] XU T Y, FENG H W, LIU W, et al. Opportunities and challenges of high-entropy materials in lithium-ion batteries[J]. *Rare Met*, 2024, 43(10): 4884–4902.
- [155] WANG K, HUA W B, HUANG X H, et al. Synergy of cations in high entropy oxide lithium ion battery anode[J]. *Nat Commun*, 2023, 14: 1487.
- [156] WANG Q S, SARKAR A, WANG D, et al. Multi-anionic and-cationic compounds: New high entropy materials for advanced Li-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(8): 2433–2442.
- [157] WEI Y Q, WEN Y W, OU M Y, et al. Fusing semiconductor and nonmetal into a high conductive wide-range solid solution alloy for Li-ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 42: 502–512.
- [158] WEI Y Q, YAO R Z, LIU X H, et al. Understanding the configurational entropy evolution in metal-phosphorus solid solution for highly reversible Li-ion batteries[J]. *Adv Sci*, 2023, 10(9): 2300271.
- [159] LI X W, WANG J H, YANG L F, et al. Element screening engineering for high-entropy alloy anodes: Achieving fast and robust Li-storage with optimal working potential[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(48): 2409278.
- [160] 李金金, 蔡俊飞, 韩彦强, 等. 基于机器学习的电化学能源电池宏观设计[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(2): 438–451.
- LI Jinjin, CAI Junfei, HAN Yanqiang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(2): 438–451.

作者贡献声明:

刘 饶: 撰写论文、绘制图表

高 标: 提出综述调研方向及论文整体框架, 完善论文框架, 修订论文

汤和扬、郭鑫博、罗 实、沙 磊、张 徽、刘 宇: 完善论文框架, 修订论文

张桥保: 提出综述调研方向及论文整体框架, 完善论文框架, 修订论文

Progress on Germanium-based Anode Materials for Lithium-ion Batteries

LIU Rao¹, GAO Biao¹, TANG Heyang¹, GUO Xinbo¹, LUO Shi¹, SHA Lei¹, ZHANG Hui¹, LIU Yu¹, ZHANG Qiaobao²

(1. School of Metallurgy and Energy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Extended Abstract

Germanium (Ge) anode materials emerge as promising candidates for high-power, high-energy-density lithium-ion batteries due to their high theoretical specific capacity (*i.e.*, $1600 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) and exceptional electrical conductivity (*i.e.*, $>10^3$ times higher than silicon). However, their practical implementation faces critical challenges, *i.e.*, the substantial volume expansion (up to 370%) during lithiation/delithiation generates extreme internal stress, causing electrode pulverization. The concurrent volume fluctuations induce repeated rupture/reformation of the solid electrolyte interphase (SEI) layer, continuously depleting active lithium ions from the

electrolyte and accelerating capacity fading. Also, commercialization is hindered due to the germanium scarcity and high purification costs.

To address the core challenge of volume expansion, the existing research focuses on material structural design and compositional optimization. Nanostructuring strategies (*e.g.*, nanoparticles, nanowires/nanotubes, and porous frameworks) effectively shorten ion transport pathways and alleviate stress concentration (nano-sized Ge demonstrates the superior anti-pulverization properties). Compositing approaches integrate small-sized Ge (*i.e.*, nanoparticles or quantum dots) with carbon-based matrices or metal oxide frameworks, leveraging buffering networks and conductive scaffolds to maintain structural integrity, suppress particle fragmentation, minimize side reactions, and stabilize the SEI. Alloying tactics (*e.g.*, forming alloys with Cu/Sn/Si or developing Ge-based high-entropy alloys) utilize a multi-component synergy to distribute stress, enhance mechanical stability and conductivity. Furthermore, employing germanium oxide precursors or multi-phase composites offers viable routes to reduce costs.

This review systematically represents recent advances about Ge-based anode materials. First, this review comprehensively analyzes their intrinsic properties, lithiation mechanisms, and failure modes. Subsequently, this review classifies key modification strategies, *i.e.*, ranging from low-dimensional nanostructures (particles, wires) to nano-/micro-sized composite architectures, from Ge/carbon, Ge/transition metal oxide composites to multi-element alloys and emerging high-entropy alloy systems. Stress-buffering mechanisms are elucidated in conjunction with synthesis methodologies, with particular attention to structural evolution during cycling. Finally, this review outlines future research directions, emphasizing the need to synergistically resolve volume expansion, interfacial instability, and cost constraints through structural engineering and low-cost processes, thereby paving an effective way for their practical deployment in high-performance lithium-ion batteries.

Summary and Prospects Germanium-based anode materials have achieved significant progress in lithium-ion batteries, primarily in cost reduction, structural optimization, and interface engineering. High material costs restrict large-scale application, thus prompting the development of diverse Ge sources (*e.g.*, GeO₂, organic precursors), Ge/metal and Ge/metalloid composites, and Ge-based high-entropy alloys. Ge combined with conductive metals like Cu or Ni improves electrical conductivity and structural stability, while pairing with active elements like Si or Sn mitigates volume expansion. In high-entropy systems, Ge can regulate lithiation behavior, effectively controlling volume change.

To address severe volume expansion during cycling that leads to material pulverization and capacity decay, various nanostructural materials including Ge nanoparticles, nanowires, and porous frameworks are designed. Nanoparticles have low expansion and fast kinetics, requiring artificial SEI layers and conductive matrices for stability. Ge nanowires exhibit radial resilience and axial flexibility, especially when directly grown on current collectors, offering a practical potential. Porous Ge integrates nanoscale activity with a high tap density, improving energy density, while avoiding particle agglomeration.

Interface instability and poor conductivity at a high current are also challenges for Ge-based anodes. The reactive surface of Ge can form unstable SEI layers, limiting performance. To address this, some engineered artificial SEI coatings such as N-doped carbon, heterojunction-carbon, and TiO₂ are developed to enhance ion/electron transport and mechanical integrity. In addition, a uniform dispersion of nanoscale Ge within conductive networks also improves fast-charging capabilities and cycling stability. Integrating structure and composition design through high-throughput element screening, one-step synthesis, and precise structural tuning is a key to reducing Ge dependency and enhancing performance. Further advancement requires *in-situ* characterization and multiscale simulations to uncover lithiation-induced phase transitions and stress evolution, facilitating the transition of Ge-based anodes from lab-scale research to industrial application.

The market adoption of germanium-based anodes is expected to follow a trajectory starting from high-end applications and gradually expanding to broader markets. In the short term, their use focuses on niche sectors with extreme requirements for energy density and fast charging but low sensitivity to cost, such as aerospace, military equipment, advanced medical devices, and long endurance drones. In the medium to long term, as manufacturing costs decrease and processing techniques become mature, germanium is expected to serve as a dopant or an alloying modifier for mainstream anode materials like silicon and tin, enhancing their kinetics and structural stability, and thereby indirectly improving the range and fast-charging performance of electric vehicle batteries. China has a unique strategic advantage in the global germanium supply chain. China develops a complete technological system covering refining, purification, and deep processing, enabling efficient production of high-purity precursors such as GeO₂ and GeCl₄. In parallel, the extensive recycling of germanium-containing by-products from industries like optical fibers, infrared optics, and solar cells creates a sustainable “resource-product-recycling” loop. These advantages significantly lower the marginal cost of use and ensure resource security, offering a practical and competitive environment to overcome cost barriers and scale up applications.

Keywords lithium-ion batteries; anode materials; germanium; nanostructure design; composite material; germanium alloys