



## 锂/钠离子电池纳米红磷负极结构调控与性能优化

周怡 苗文康 蔡岳玲 董余兵 欧斌 李倩倩

### Structural modification and performance optimization of red phosphorus nanomaterials as anodes for lithium/sodium-ion batteries

ZHOU Yi, MIAO Wenkang, CAI Yueling, DONG Yubing, OU Bin, LI Qianqian

引用本文:

周怡, 苗文康, 蔡岳玲, 董余兵, 欧斌, 李倩倩. 锂/钠离子电池纳米红磷负极结构调控与性能优化[J]. *工程科学学报*, 2023, 45(9): 1493–1508. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2022.07.18.002

ZHOU Yi, MIAO Wenkang, CAI Yueling, DONG Yubing, OU Bin, LI Qianqian. Structural modification and performance optimization of red phosphorus nanomaterials as anodes for lithium/sodium-ion batteries[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2023, 45(9): 1493–1508. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2022.07.18.002

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2022.07.18.002>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 低浓度拜耳赤泥充填材料制备及水化机理

Preparation and hydration mechanism of low concentration Bayer red mud filling materials

*工程科学学报*. 2020, 42(11): 1457 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.11.25.001>

#### 银包铝棒材立式连铸复合成形制备工艺

Preparation process of silver clad aluminum bars by vertical continuous casting composite forming

*工程科学学报*. 2019, 41(5): 633 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.05.010>

#### 石墨烯基超疏水材料制备及其应用研究进展

Research progress in the preparation and application of graphene-based superhydrophobic materials

*工程科学学报*. 2021, 43(3): 332 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.09.25.001>

#### 粉末冶金在高熵材料中的应用

Applications of powder metallurgy technology in high-entropy materials

*工程科学学报*. 2019, 41(12): 1501 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.07.04.035>

#### 无烟煤制备高性能锂离子电池负极材料的研究

High-performance anode materials based on anthracite for lithium-ion battery applications

*工程科学学报*. 2020, 42(7): 884 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.07.11.005>

#### 3D打印锂离子电池正极的制备及性能

Preparation and performance of 3D-printed positive electrode for lithium-ion battery

*工程科学学报*. 2020, 42(3): 358 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.10.09.006>

# 锂/钠离子电池纳米红磷负极结构调控与性能优化

周 怡<sup>1,2)</sup>, 苗文康<sup>2)</sup>, 蔡岳玲<sup>2)</sup>, 董余兵<sup>1)</sup>✉, 欧 斌<sup>3)</sup>✉, 李倩倩<sup>2)</sup>

1) 浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018 2) 上海大学材料基因组工程研究院, 上海 200444 3) 中铝智能科技发展有限公司, 杭州 311199

✉通信作者, 董余兵, E-mail: [dyb19831120@zstu.edu.cn](mailto:dyb19831120@zstu.edu.cn); 欧斌, E-mail: [bin\\_ou@chalco.com.cn](mailto:bin_ou@chalco.com.cn)

**摘 要** 开发高性能二次电池材料是缓解能源与环境危机的有效途径。商业锂离子电池石墨负极由于理论容量较低且在钠离子电池中几乎不显示容量, 无法满足人类日益增长的能量需求。红磷由于理论容量高 ( $2596 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ )、氧化/还原电位适宜、地球资源占比丰富以及价格低廉等优点成为碱金属离子电池研究中的热点, 有望成为商业化大规模储能系统中应用的负极材料。但是, 红磷在作为负极材料时具有导电性差、体积膨胀大等缺点, 导致活性材料利用率低, 电极粉化现象严重, 电极循环稳定性差, 严重限制了其在二次电池中的商业应用。最近研究表明, 通过合理的结构设计可以有效地提高红磷的电子导电率及结构稳定性, 进而改善红磷负极的循环稳定性和倍率性能, 促进红磷在商业锂/钠离子电池中的广泛应用。本文综述了近年来纳米红磷负极材料在可控合成方法、结构设计及改性以及性能优化机理上的研究进展。最后, 总结了目前红磷负极材料研究存在的问题, 并提出可能的应对策略, 对纳米红磷基负极材料未来在电池领域发展前景进行了展望, 旨在促进其商业应用。

**关键词** 红磷; 可充电电池; 结构调控; 性能优化机理; 制备

**分类号** TM912.9

## Structural modification and performance optimization of red phosphorus nanomaterials as anodes for lithium/sodium-ion batteries

ZHOU Yi<sup>1,2)</sup>, MIAO Wenkang<sup>2)</sup>, CAI Yueling<sup>2)</sup>, DONG Yubing<sup>1)</sup>✉, OU Bin<sup>3)</sup>✉, LI Qianqian<sup>2)</sup>

1) School of Materials Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China

2) Material Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 200444, China

3) Chinalco Intelligent Technology Development Co, Ltd, Hangzhou 311199, China

✉ Corresponding author, DONG Yubing, E-mail: [dyb19831120@zstu.edu.cn](mailto:dyb19831120@zstu.edu.cn); OU Bin, E-mail: [bin\\_ou@chalco.com.cn](mailto:bin_ou@chalco.com.cn)

**ABSTRACT** Developing electrode materials for high-performance secondary batteries is one of the most effective approaches to alleviate energy and environmental crises. Nowadays, graphite anodes, which are widely used in commercial lithium-ion batteries, cannot satisfy the ever-growing energy needs of humans owing to their relatively low theoretical capacities and nearly no capacity in sodium-ion batteries. Therefore, developing new anodes with high capacity and energy density is necessary for next-generation large-scale energy systems. Red phosphorus has become an interesting topic in alkali-ion battery research and is expected to be commercially used as anode material in the next generation of secondary batteries owing to their intrinsic properties, such as their high activity, high theoretical specific capacity ( $2596 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ), suitable oxidation–reduction potential, highly abundant earth resources, and low cost of lithium/sodium-ion batteries. However, red phosphorus exhibits poor electrical conductivity and large volume expansion when used as electrode material, resulting in low utilization of active material, serious electrode pulverization, and poor electrode cycling stability,

收稿日期: 2022–07–18

基金项目: 国家自然科学基金 NSAF 培养项目 (U2230102); 国家自然科学基金面上项目 (11972219)

which seriously hindered their commercial application in next-generation rechargeable batteries. Recent studies have shown that the cycle stability and electronic conductivity of red phosphorus can be improved by rational structural design, which promotes the electrochemical performance of red phosphorus anodes. For example, reducing the material size to the nanoscale can effectively shorten the diffusion path, enhancing the ion diffusion rate while alleviating the volume expansion and pulverization of the active substance. Additionally, the size reduction changes the band energy of the red phosphorus, which can transform indirect into direct bandgap semiconductors. Besides, the external characteristics of the active materials affect the performance by reducing the internal stress generated by the phase transformation in charging and discharging cycles. By modifying the morphology and structure of red phosphorus to form porous, layer, hollow, or composite structures, the cyclability and chargeability of batteries could be optimized because the internal stress generated by the volume change of the active material can be effectively released, and the generation probability of cracks or fractures in the electrode is drastically reduced. Therefore, these strategies help alleviate electrode pulverization and promote the commercial application of red phosphorus in lithium/sodium-ion batteries. Herein, we review the recent research progress in controllable synthesis, structural design, and performance optimization mechanisms of red phosphorus-based nanocomposites. Finally, we summarize the challenges in current research on red phosphorus anode materials, propose potential solutions, and provide an outlook on the future development of red phosphorus-based anode materials in the energy storage system.

**KEY WORDS** red phosphorus; rechargeable battery; structure design; performance optimization; preparation

随着社会发展,人类社会面临着严峻的能源危机.同时,传统化石燃料的过度开发和使用,导致二氧化碳大量排放,带来了全球变暖、冰川融化、动物灭绝等危害<sup>[1]</sup>,能源和环境问题近年来受到全球广泛关注.基于此,我国提出“碳达峰·碳中和”的战略目标,可再生清洁能源的开发以及有效存储可有效降减碳排放量和降低对不可再生资源的依赖,成为目前缓解能源短缺危机和环境污染的必要手段.其中可再生能源(如风力发电、潮汐发电、太阳能发电、水力发电等<sup>[2-3]</sup>)被认为是有前景的清洁能源.但这些可再生能源产能方式具有间歇性,常需配备储能设备<sup>[4]</sup>,故二次电池储能设施在配合其他产能方式使用中具有重要地位<sup>[5-9]</sup>.

以锂离子电池为代表的二次可充电电池自上世纪 90 年代被成功研发后,现已在人类社会普遍使用<sup>[10]</sup>.随着社会进步,人们对于可充电电池的储能密度也提出了更高需求.因此,高容量和高能量/功率密度电极材料仍是可充电电池大规模应用中亟待解决的难题.在众多二次电池负极材料中,红磷自然资源丰富,价格低廉,理论容量高达  $2596 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ,且氧化/还原电位适宜,在二次电池中有很大的商业化价值<sup>[11-12]</sup>,尤其在钠离子电池中,红磷表现出极高的电化学反应活性.遗憾的是红磷作为二次电池负极材料存在导电性差和体积膨胀大等问题<sup>[13]</sup>,导致使用过程中活性材料利用率低,粉化现象严重,电极循环稳定性差,电池使用寿命短<sup>[14-15]</sup>,极大地限制着红磷在商业可充电电池中的应用.

多年来的研究表明,对电极材料进行可控结

构设计与优化可以显著地改善其电化学稳定性和倍率性能,例如通过调控电极材料的微结构可以缓释体积膨胀<sup>[16-21]</sup>,通过掺杂、构建复合材料等方式可以增加其导电性<sup>[22-24]</sup>.红磷纳米材料的合成制备与结构调控引起了研究人员的广泛兴趣,近来张宇等<sup>[25]</sup>详细综述了纳米红磷的制备方法,并总结了各种纳米红磷制备方法的优势与不足,对纳米红磷制备有一定参考价值,但针对红磷负极材料的结构与性能之间关系的总结却很少.本文将综述纳米红磷及纳米红磷/碳复合材料在可控合成、结构与性能优化机理中的研究进展,并提出了关于红磷基负极材料的未来展望,以期对纳米红磷基电负极材料的发展做出贡献.

## 1 磷的性质

磷作为元素周期表中第 15 号元素,最早从尿液中发现,是第一个从有机体中取得的元素,广泛存在于自然界内甚至宇宙中,是生命体维持正常运转的必要元素之一,在生命健康以及化工材料领域都有重要作用.

### 1.1 磷的分类及性质

磷按照不同的结构常被分为白磷、红磷、蓝磷和黑磷,他们能够在一定条件下互相转化(如图 1 所示),且皆存在各自同素异构体,不同结构的磷在物理和化学性质上都存在差异<sup>[26-28]</sup>.白磷是由磷四面体(P<sub>4</sub>)组成的长程有序立方晶体,易溶于二硫化碳;根据热力学稳定条件,在室温下稳定存在的为  $\alpha$  相.白磷由于不稳定的弧形 P—P 键结构,其化学反应活性最高,在室温下可以自燃<sup>[29]</sup>,

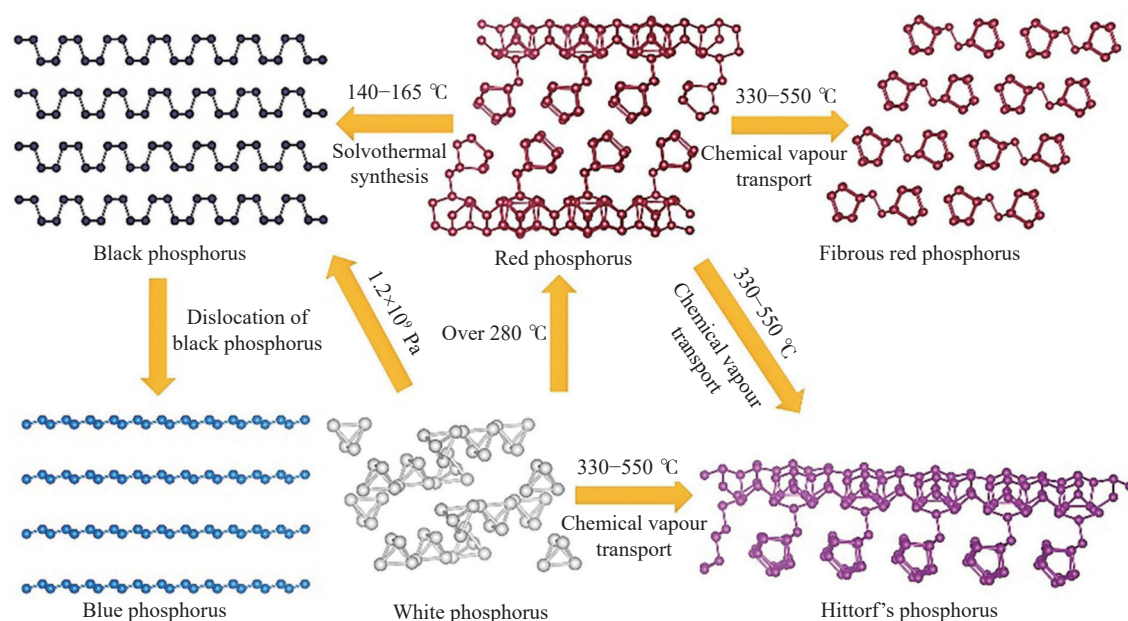


图 1 不同磷同素异形体的原子结构及相关合成条件<sup>[28]</sup>

Fig.1 Atomic structures and associated synthesis conditions of different P allotropes<sup>[28]</sup>

存在较大的安全隐患. 黑磷在磷的同素异形体中较为稳定<sup>[30]</sup>, 存在正交、菱方和立方三种晶体结构. 室温下稳定存在的黑磷为正交相, 沿 [001] 方向具有典型的层状结构, 层内为 P—P 共价键连接, 层间则以分子间作用力相连; 具有金属光泽, 表现出良好导电性<sup>[31]</sup>. 通过简易机械剥离方式可获得单层或少层磷烯结构, 进而改善黑磷的电学性质. 但黑磷表面存在孤对电子易被氧化, 并且制备条件苛刻, 需要高温高压环境<sup>[32]</sup>, 由于制备成本较高, 因此很少商业化使用. 红磷呈现暗红色, 为管状几何结构<sup>[33]</sup>, 可通过白磷加热制备, 并在空气中能够稳定存在.

## 1.2 红磷

红磷在 1845 年被首次发现, 因无毒、摩擦易起火、常温性能稳定被作为火柴沿用至今. 1947 年 Roth 等<sup>[34]</sup> 分析了由不同制备方法得到的红磷, 发现其存在五种同素异构体. 第一种 I 型<sup>[35]</sup> 为无定形红磷又称商业红磷, 但具体结构直到 2019 年才确立为线性无机聚合物结构<sup>[36]</sup>. 剩余四种为结晶型红磷, 分别为 II 型、III 型、IV 型、V 型, 其中 II 型为六方晶系; 而 III 型为比较少见的亚稳态; IV 型为三斜纤维晶型<sup>[32]</sup>; V 型为单斜晶体又被称为 Hittorf 磷<sup>[37]</sup>. 红磷属于半导体, 禁带宽度为 1.7~2.0 eV<sup>[38]</sup>, 其中 I 型、IV 型、V 型红磷因易于制造、成本适宜、稳定性好被应用于生物医药、光电催化、储能化学等领域. 商用锂离子电池负极材料—石墨, 钠离子电池常用电负极材料—硬碳均为经典插层化

合物, 在充放电过程中仅有较小的体积膨胀. 但插层化合物的储锂/钠机理导致其理论容量十分有限 (石墨:  $372 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 硬碳:  $>300 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ). 而基于合金化机理的红磷负极材料与锂/钠离子分别形成化合物  $\text{Li}_3\text{P}$  和  $\text{Na}_3\text{P}$ , 在锂离子电池中有仅次于硅的理论容量, 在钠离子电池中是除钠金属外, 理论容量最高的负极材料. 在这个亟待发展高容量电池的时代, 红磷负极材料展现出极大的应用优势.

## 2 红磷形貌结构调控

商业红磷多为形貌无规则的微米级颗粒, 尺寸较大且没有缓冲应力的空间, 直接应用于电极材料时粉末化严重, 电池循环性能极差. 但研究表明将材料尺寸缩减到纳米尺度能够缩短扩散路径, 增强离子扩散<sup>[39-41]</sup>. 尺寸的降低也会导致红磷价带结构的变化, 从间接禁带半导体转变为直接禁带半导体<sup>[37]</sup>, 同时还能缓解活性物质体积膨胀和断裂的问题<sup>[42-43]</sup>. 除此之外, 机械应力与材料的外在特征有关<sup>[44]</sup>, 调控材料的形貌结构 (如图 2), 例如多孔、少层、空心等结构能有效减小红磷体积膨胀<sup>[45]</sup>, 达到降低粉末化的目的. 同时, 红磷的带隙结构也可通过形貌变化、片层厚度的调整进行调控, 能有效地提高电化学性能<sup>[46]</sup>.

Zhu 等<sup>[47]</sup> 用水热方法制备蜂窝多孔红磷 (如图 3(a) 所示), 他们发现水中的氧气会破坏红磷中  $\text{P}_0$  笼结构, 使磷块体快速形成大量孔洞, 将商业红磷刻蚀成蜂窝多孔状结构. 蜂窝多孔红磷中的纳

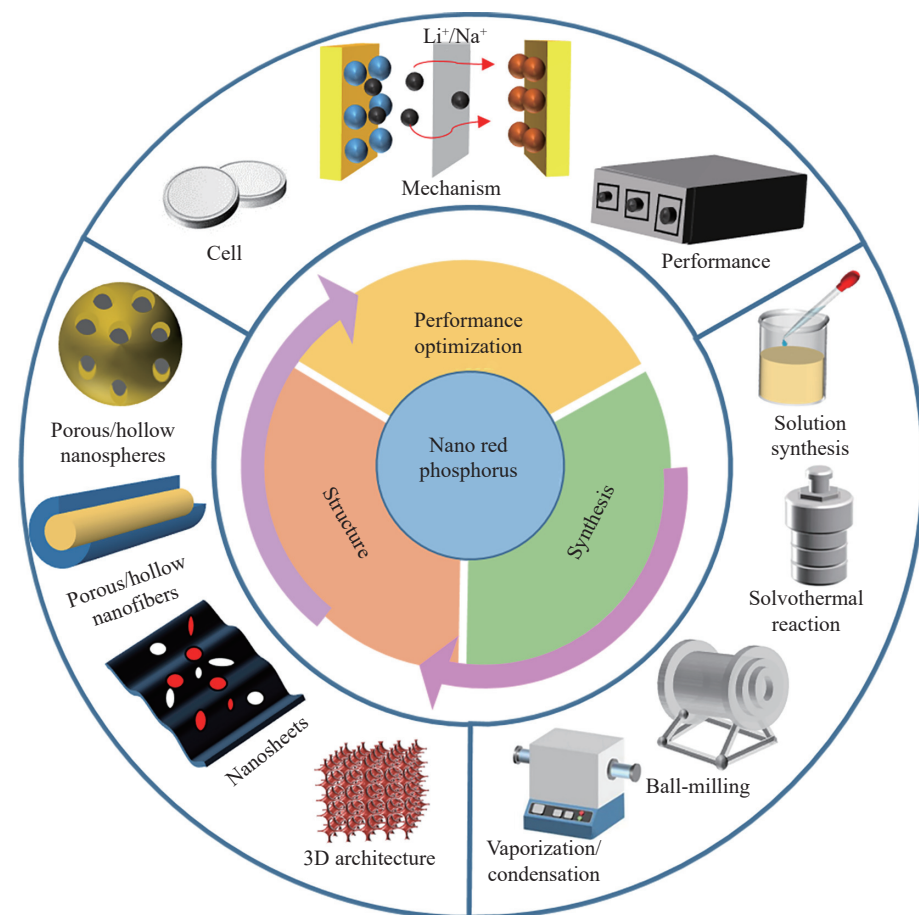


图 2 纳米红磷基负极的可控制备方法、多重纳米结构和性能优化机理

Fig.2 Overview of the synthesis techniques, various structures, and performance optimization mechanisms of red phosphorus-based nanocomposites

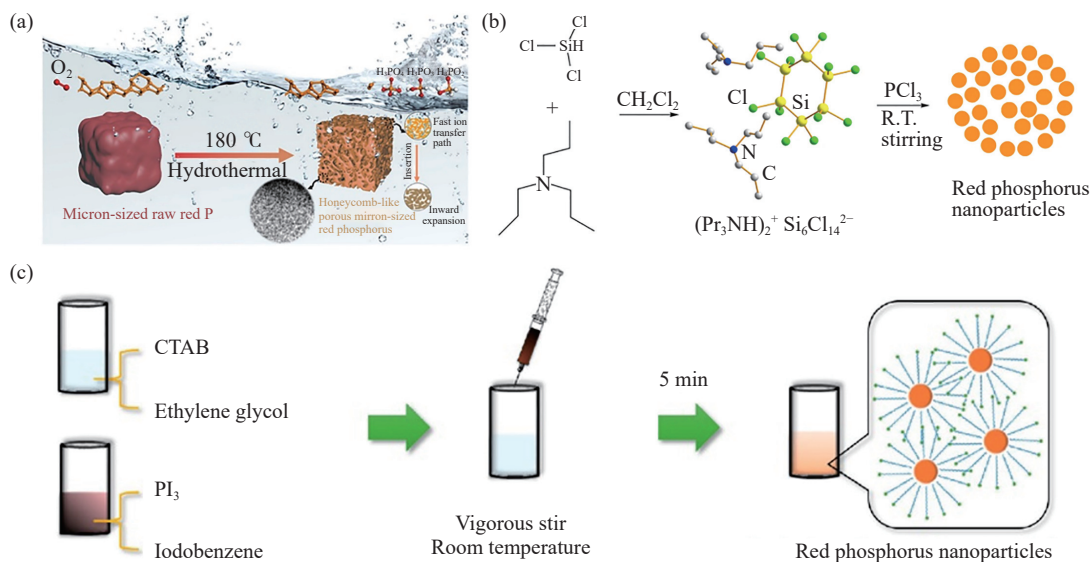


图 3 (a) 商业红磷水刻蚀原理图<sup>[47]</sup>; (b) 红磷纳米粒子合成设计示意图<sup>[6]</sup>; (c) RPNPs 合成过程示意图<sup>[53]</sup>

Fig.3 (a) Schematic of the water etching of commercial red phosphorus<sup>[47]</sup>; (b) schematic design of red phosphorus nanoparticles synthesis<sup>[6]</sup>; (c) schematic of the synthesis process of RPNPs<sup>[53]</sup>

米孔结构既能增强离子扩散速率又能有效缓冲充放电过程中红磷的体积膨胀<sup>[48-50]</sup>, 作为锂离子电池负极材料时在  $0.05 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下显示复合

材料放电比容量为  $1741 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  (本文中除了特别说明复合材料和 cp 是以复合材料质量计算比容量以外, 其他均以红磷质量计算比容量). 在  $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

的电流密度下循环超过 500 次复合材料可逆比容量仍保持  $841 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 显著地改善了红磷负极的循环性能。

层状材料因面内化学键和面间弱范德华力相连接的独特结构, 物理性质呈现出显著地各向异性<sup>[51]</sup>, 有着其他材料不能比拟的优势, 一直是电极材料中的研究热点. 与层状黑磷结构类似, 红磷也可以从块状剥离成二维片状以增大反应表/界面面积, 进一步促进化学反应. Zhang 等<sup>[52]</sup>利用升华诱导转换法制备红/黑磷复合纳米片, 将商业红磷和乙醇放入高压釜内反应, 超声后取上层溶液得到磷复合纳米片材料. 相对于商业红磷作为锂离子电池负极材料在  $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下循环 100 次仅有  $100 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的比容量, 磷复合纳米片在相同实验条件下比容量高达  $1683 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 即使在  $20 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  高电流密度下比容量仍保持在  $630 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ .

## 2.1 纳米红磷球

红磷尺寸的纳米化明显地增加了红磷的反应深度, 提高了循环中可逆容量, 延长了可充电电池的使用寿命. Wang 等<sup>[53]</sup>用一种湿化学法在室温环境、较低成本下制备了近球形纳米红磷颗粒. 他们以低硅烷氯化物前驱体还原  $\text{PCl}_3$  生成近球形纳米红磷颗粒(如图 3(b)所示). 以其制备的锂离子电池负极材料在 0.1、0.2、0.3、0.5 和  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下能够分别达到 1801、1430、1245、1227、1184 和  $871 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的比容量. Chang 等<sup>[6]</sup>利用乙二醇还原三碘化磷的方法制备了碘掺杂红磷纳米球(RPNPs), 得到的碘掺杂红磷球导电性远大于纯红磷, 促使其在锂离子电池中表现出低极化和良好的倍率性能(如图 3(c)所示). 在 0.2C 电流密度下

循环 100 次后可逆比容量为  $1700 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 1C 电流密度下循环 500 圈可逆比容量保持在  $900 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 甚至在 60C 超高电流密度下比容量仍有  $175 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ . 该方法能够在简单实验条件以及较短周期下实现纳米级红磷球的制备, 节约了大量能源和时间, 为纳米红磷球的制备提供了新思路. 微量的碘在纳米红磷球中掺杂, 显著增强了红磷的电子导电性<sup>[54]</sup>, 又能够避免过多的容量损失. 但遗憾的是利用表面活性剂控制纳米红磷的形貌, 会引入难以去除的杂质, 而且涉及的药品价格昂贵不适合商业化.

纳米红磷球具有比表面积大的优势, 为电化学反应提供了更多反应点, 使其能够与导电剂有更多接触; 同时纳米尺寸能有效缩短碱金属离子在反应中的扩散路径, 增强离子反应动力学, 也有利于释放活性材料体积变化产生的内应力, 减少了电极内裂纹或断裂的产生; 掺杂调控增强了电子输运, 使红磷负极在快充电池中展现了极大地应用潜力.

## 2.2 中空纳米红磷球

中空结构能够进一步增大材料比表面积、提供大空腔、降低材料密度, 在能源储存领域有着理想的应用前景<sup>[55-56]</sup>. Zhu 等<sup>[57]</sup>用热还原方法在  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  下将  $\text{PCl}_5$ 、Mg 和低温共熔盐混合反应, 利用柯肯达尔效应制备出具有中空结构的纳米红磷球(如图 4(a)所示). 中空纳米红磷球(HRPN)作为钠离子电池负极展现出了良好的循环稳定性, 在电流密度 1C 下循环 600 次后可逆比容量为  $737 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 在电流密度 4C 下仍能达到  $624 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的优异比容量.

此外, 利用气泡作为模板也能制备中空纳米

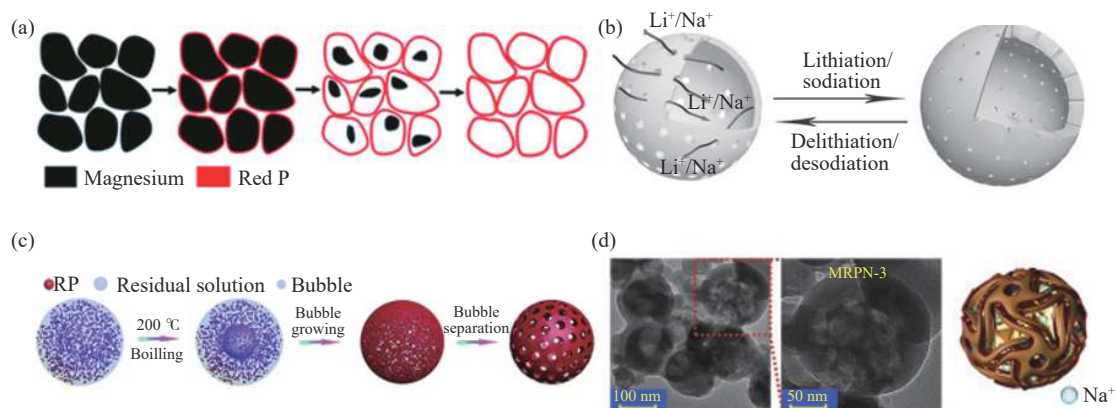


图 4 (a)HRPN 形成机制示意图<sup>[57]</sup>; (b)具有多孔壳的空心纳米球在锂化/钠化和体积变化过程中的示意图<sup>[58]</sup>; (c)碘掺杂 HNRP 合成示意图<sup>[59]</sup>; (d)多通道中空纳米红磷球<sup>[60]</sup>

Fig.4 (a) Schematic of the proposed formation mechanism of the HRPNs<sup>[57]</sup>; (b) schematic of hollow nanospheres with porous shells during lithiation/sodiation and volume variation<sup>[58]</sup>; (c) schematic of the iodine-doped HNRP synthesis<sup>[59]</sup>; (d) multichannel hollow nano-red phosphorus ball<sup>[60]</sup>

红磷球,且形貌更为规则,尺寸较为统一,还没有繁琐的去模板步骤.当反应过程中有气泡产生,红磷更倾向在大表面张力的气泡周围组装,最后气泡随压力减小而破裂消失,形成多孔中空纳米红磷球.Zhou等<sup>[58]</sup>利用 $\text{PCl}_5$ 与 $\text{NaN}_3$ 反应产生氮气来制备多孔中空结构的纳米红磷球(如图4(b)所示).该材料作为锂电负极材料时,充放电过程中体积膨胀约200%,明显小于商业红磷颗粒的体积变化,在0.2C电流密度下比容量为 $1285\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ .在相同电流密度下作为钠离子电池能够获得 $1364\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量.该方法可以说为纳米红磷形貌调控提供了新思路,且纳米红磷球的尺寸能够通过控制气泡压力调控,但此方法使用的药品易与水反应并且涉及易爆药品,对实验环境和操作安全都有很大的考验.Liu等<sup>[59]</sup>则利用三碘化磷与乙二醇之间的氧化还原反应,再辅以溶剂沸腾的方法制备少量碘掺杂的多孔中空纳米红磷球(HNPRP).溶剂沸腾产生的气泡使形成多孔中空结构(如图4(c)所示).其作为钠离子电池负极材料时,在 $260\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环100次后比容量高达 $1658\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ,且在 $2.6\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 较大电流密度下循环1000次后比容量仍保留 $857\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ,多孔中空结构的设计为红磷负极提供了长循环寿命.

溶剂沸腾方法制备多孔中空纳米红磷球的尺寸和空隙大小与结构可通过表面活性剂(如十六烷基三甲基溴化铵CTAB)、反应温度及反应时间

得到有效控制(如图4(d)所示).红磷的生长和形貌通过表面活性剂控制,加热过程有助于提高分子内能,加速表面活性剂的降解,促进中空和多孔结构的形成.处理时间越长,孔隙越大;当孔洞结构太大贯通后会导致比表面积降低,离子扩散活性位点减少,在(退)合金化过程中离子和电子的有效传输降低,电化学容量降低<sup>[60]</sup>.因此,多通道中空红磷纳米球的尺寸和孔径可通过实验条件进行调控与优化.其作为钠离子电池负极材料时,在 $200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下初始比容量能够高达 $2529\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ,循环100圈后比容量保持有 $1814\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ .多通道中空结构提供了多余空间以缓冲充放电过程中红磷的体积变化,改善活性材料粉末化效应,减少不可逆反应的产生;且中空结构促使离子的扩散速率加快,促进了电化学性能的改变.

总之,若忽略电池制备技术、浆料配比、粘结剂和电解液等工艺参数对电化学性能的影响,如表1所示,复杂中空多孔形貌结构的纳米红磷表现出更优异的循环寿命,且循环比容量更高.通过合理设计能够实现纳米红磷的形貌和结构进行可控调控,有效缓解红磷负极在电化学反应中体积膨胀大和电子导电性差等问题,使综合电化学性能显著提升.有趣的是,以上制备纳米红磷普遍使用湿化学法,表明湿化学法相较于机械球磨、升华-冷凝等方法更适合制备较为有规律的形貌结构,且制备周期短,操作简单,不足在于其制备

表1 红磷纳米材料的电化学性能对比

Table 1 Comparison of the electrochemical properties of red phosphorus nanomaterials

Sample	Preparation method	Battery type	Current density	Cycle number	Capacity/( $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ )
Honeycomb-like red phosphorus <sup>[47]</sup>	Template-less hydrothermal	Li	$0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	500	1201
Phosphorus composite nanosheets <sup>[52]</sup>	Sublimation-induced	Li	$0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	100	1683
Iodine-doped red phosphorus nanoparticles <sup>[6]</sup>	Solution synthesis	Li	$0.4\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	150	1562
			0.2C	100	1700
			1C	500	900
Red phosphorus nanoparticles <sup>[53]</sup>	Solution synthesis	Li	$0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	100	1380
Hollow red phosphorus nanospheres <sup>[57]</sup>	Molten-salt method	Na	0.5C	50	1500
			1C	600	737
Hollow red-phosphorus nanospheres <sup>[58]</sup>	Wet-chemical synthesis	Li	1C	600	1048
		Na	1C	600	970
Hollow nanoporous red phosphorus <sup>[59]</sup>	Solution synthesis	Na	$0.26\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	100	1658
			$2.6\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	1000	857
Multichannel nanoporous red phosphorus <sup>[60]</sup>	Solvothermal synthesis	Na	$200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$	100	1814
			$3200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$	400	735

成本昂贵, 产率较低。

### 3 红磷复合材料形貌与结构调控

红磷的电子导电率大约有  $10^{-12} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , 低导电率使得电子不能有效传输, 作为电负极材料时活性物质的利用率低。但研究发现通过与高导电性材料复合可以显著提高红磷的导电性, 从而改善其电化学性能。碳材料是一种发展比较成熟的材料, 具有良好的电子导电性, 并且价格便宜、资源丰富、化学性能稳定、无毒无害, 是复合材料的绝佳备选。与碳材料复合一方面可以增强红磷导电性; 另一方面碳材料对红磷膨胀有一定的限制作用, 可以缓解红磷体积膨胀问题。在前期工作中, 与红磷形成复合材料的碳基底结构种类主要有碳纳米管、碳纳米纤维<sup>[61]</sup>、碳纳米片、纳米多孔碳结构<sup>[62-65]</sup>等, 复合材料的形貌和结构可调节性强, 有利于建立复合材料中形貌结构与电化学性能的构效关系。

#### 3.1 红磷/零维碳球复合材料

零维纳米碳球比表面积大、有丰富的孔隙结构可用于储存碱金属离子, 且兼具孔径易控制、高电导率以及优异的机械性能等优点, 因此在二次电池中广泛应用<sup>[66]</sup>。Liu 等<sup>[67]</sup>用聚丙烯-钙纳米球在  $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$  的惰性气氛下碳化, 酸洗去氧化钙后, 在蜂窝状微介孔纳米碳球上以升华-冷凝方法负载红磷(如图 5(a)所示), 得到红磷/蜂窝状多级微介孔

碳纳米球复合材料(HHPCNS/P)。HHPCNS/P 作为锂/钠离子电池负极材料在  $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下循环 1000 次的比容量能够分别保持在  $1201.6 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $1269.4 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。升华-冷凝方法能够完整保持基底材料的形貌结构, 同时使红磷以纳米尺度均匀的限制在碳孔中, 充放电过程中纳米红磷所承受的应力也能在小尺寸效应和碳孔物理限制的双重作用下得到缓冲, 有效减少粉末化现象。

理论计算表明红磷的形貌、负载量受碳载体的孔径以及碳表面官能团重要影响, 研究发现  $1 \sim 2 \text{ nm}$  的微孔有助于红磷的负载, 能够最大限度增加磷的负载量, 还能促进纳米磷的组装; 而大碳孔中的纳米磷为达到最低能量而更倾向于贴附碳壁, 碳孔内腔不能很好的限制红磷的体积膨胀。Yao 等<sup>[68]</sup>以苯胺与吡咯的共聚物作为碳源, 辛基苯基聚氧乙烯醚(Triton X-100)作为软模板制备出中空多孔结构纳米碳球, 通过升华-冷凝(V-C)方法负载红磷形成红磷/中空多孔碳纳米球复合材料(如图 5(b)所示)。中空碳球表面具有氧化官能团, 能够与红磷形成化学键, 利于传送电子的同时增加了结构稳定性。原位透射电镜实验观测到红磷/中空多孔碳纳米球(HPCNS/RP)在充放电过程中体积膨胀仅为 67.3%, 远小于纯商业红磷的体积膨胀率。其作为钠离子电负极材料时, 在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下循环 1000 次后, 容量保持率为 76%, 显著提升了电极材料的循环稳定性。

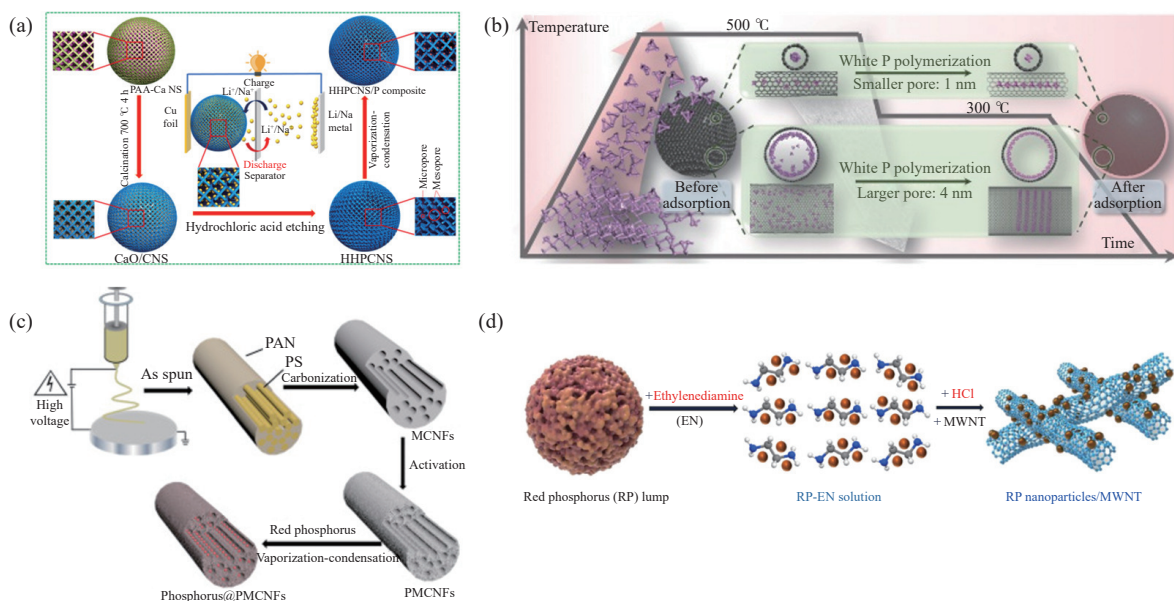


图 5 (a) HHPCNSs/P 复合材料合成过程的示意图<sup>[67]</sup>; (b) HPCNS/RP 的 V-C 过程示意图<sup>[68]</sup>; (c) P@PMCNFs 的制作工艺示意图<sup>[73]</sup>; (d) RPNP/MWNT 复合材料合成的示意图<sup>[75]</sup>

Fig.5 (a) Schematic of the synthesis process for the HHPCNSs/P composite<sup>[67]</sup>; (b) schematic of the V-C process<sup>[68]</sup>; (c) schematic of the fabrication process for P@PMCNFs<sup>[73]</sup>; (d) schematic of synthesis of RPNPs/MWNT composite<sup>[75]</sup>



升华-冷凝负载红磷不可避免会将红磷负载在材料的表面而缺乏物理限制, 导致电池循环稳定性差. 研究表明二次退火处理能除去碳球表面附着的红磷并将其重新排列进碳孔中, 使得复合材料电子传导率更好. Jin 等<sup>[69]</sup>以二氧化硅硬模板法制备中空多孔碳球, 以升华-冷凝技术负载红磷, 并进行二次退火处理合成了红磷/中空多孔碳纳米球复合材料. 该复合材料作为钠离子电池负极显示了显著倍率性能和长循环寿命. 复合材料电极在  $4 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $8 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下循环 2000 次分别具有  $1027 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $837 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的比容量.

纳米碳球的孔隙为活性物质提供了负载空间, 也限制了红磷的体积膨胀<sup>[64,70]</sup>, 并为离子转移提供更短的通道; 此外, 多孔结构为活性物质提供了多方位的导电接触位点, 使电子传输效率增强, 减少了‘死磷’现象, 提高了活性物质利用率, 降低了电化学阻抗, 从而拥有优异的电化学性能.

### 3.2 红磷/一维碳纳米纤维复合材料

碳纳米纤维、碳纳米管等一维碳材料由于长径比大、结构均匀、导电性良好、机械性能优异等优点常被用于电极材料<sup>[71]</sup>. 碳纳米纤维的多孔能够将纳米红磷均匀分散且提高离子的扩散速率, 相互交织的 3D 互连导电网络能够促进电子的传输, 增强导电性, 柔韧的机械性能在充放电过程中维持红磷的结构完整性. 碳纳米纤维多以高分子材料纺丝、碳化获得, 这是由于高分子材料易加工且能够获得掺杂和多种结构碳纤维. 以聚丙烯腈(PAN)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)制备的多孔碳纤维, 通过升华-吸附-转化(VAT)负载红磷得到红磷/多孔碳复合纳米纤维<sup>[72]</sup>, 有望应用在柔性电子产品中. 该复合材料作为锂离子电池负极材料在 0.1C 电流密度下循环 100 次后, 复合材料比容量能够稳定在  $850 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ . 在 0.1C、0.5C、1C、2C 和 5.5C 条件下分别显示出 1030、852、670、460 和  $325 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  (复合材料比容量) 的倍率性能. Sun 等<sup>[73]</sup> 则用 PAN 和聚苯乙烯(PS)制备碳纳米纤维, PS 碳化分解得到多通道结构, 再负载纳米红磷后形成红磷/多通道复合碳纤维(如图 5(c)所示), 该红磷/多通道复合碳纤维(P@PMCNFs)作为钠离子电池负极能够在  $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  高电流密度下复合材料比容量高达  $500 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 在  $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下循环 920 次时有  $700 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的复合材料可逆比容量. 多通道碳纤维更易负载高含量的红磷, 且外围有坚固的碳提供物理限制来抑制充放过程中红磷体积膨胀带来的应力.

聚吡咯纳米纤维碳化后形成氮掺杂碳纳米纤维网, 再利用升华-冷凝的方法将红磷负载在纳米纤维网上, 得到红磷/碳纳米纤维复合材料<sup>[18]</sup>, 作为钠离子电池负极材料在  $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下循环 55 次保持  $731 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的复合材料可逆容量. 氮掺杂碳是良好的导电材料, 具有大的比表面积, 可以很好缓解红磷粒子体积膨胀以及导电性差的问题.

碳纳米管相对于碳纤维有更少的缺陷, 具有更好的导电性和力学性能. Liu 等<sup>[74]</sup>在碳纳米管外围聚合正硅酸乙酯(TEOS)和间苯二酚-甲醛(RF)形成核壳复合材料, 刻蚀掉二氧化硅后得到多孔碳包裹的碳纳米管, 再将红磷负载进多孔碳. 制备的钠离子电池负极材料在  $0.25 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下循环 150 次复合材料比容量仍有  $756.8 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ . Zhang 等<sup>[75]</sup>利用稀盐酸与红磷-乙二胺溶液反应析出纳米红磷的方法将纳米红磷负载在碳纳米管上(如图 5(d)), 制备的纳米红磷/多壁碳纳米管复合材料(RPNP/MWNT)在锂离子电池中  $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下循环 100 次能保留 88.6% 的比容量.

纳米红磷/一维碳复合材料利用丰富的孔径约束纳米红磷, 一方面促进纳米红磷的分散, 同时增加了红磷与碳基底间的导电接触, 增强电子传输, 降低阻抗; 另一方面较为坚固的碳材料能够缓冲红磷的体积膨胀产生的内应力, 维持纳米红磷的结构完整性, 减少新界面与电解液间的不可逆反应. 纵横交错的 3D 连接结构利于电子更快传输, 中间的空隙又能够促进离子扩散, 这都利于电化学性能提高.

### 3.3 红磷/二维碳纳米片复合材料

二维纳米材料因为电子被限制在二维平面内而表现出优异的导电性, 并且由于面内存在强烈的共价键拥有突出的机械强度. 纳米红磷与片层结构碳材料进行复合有足够大的接触面积, 能够有效增强导电性和机械性能, 将有潜力应用到柔性电子器件中<sup>[76]</sup>.

石墨烯具有高比表面积、导电和机械性能好等优点是二维碳材料家族中典型代表, 其能以多种方式负载红磷. Liu 等<sup>[77]</sup>利用原位生长方法制备还原石墨烯负载多孔纳米红磷的复合材料(NPR@GRO). 其作为钠离子电池负极表现出优异的性能, 在电流密度  $173 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  下循环 150 次复合材料比容量为  $1249 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 在  $5.12 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  循环 1500 圈比容量保持为  $775 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  (如图 6(a)所示). Wang 等<sup>[78]</sup>利用喷涂方法将红磷与石墨烯形成独特的

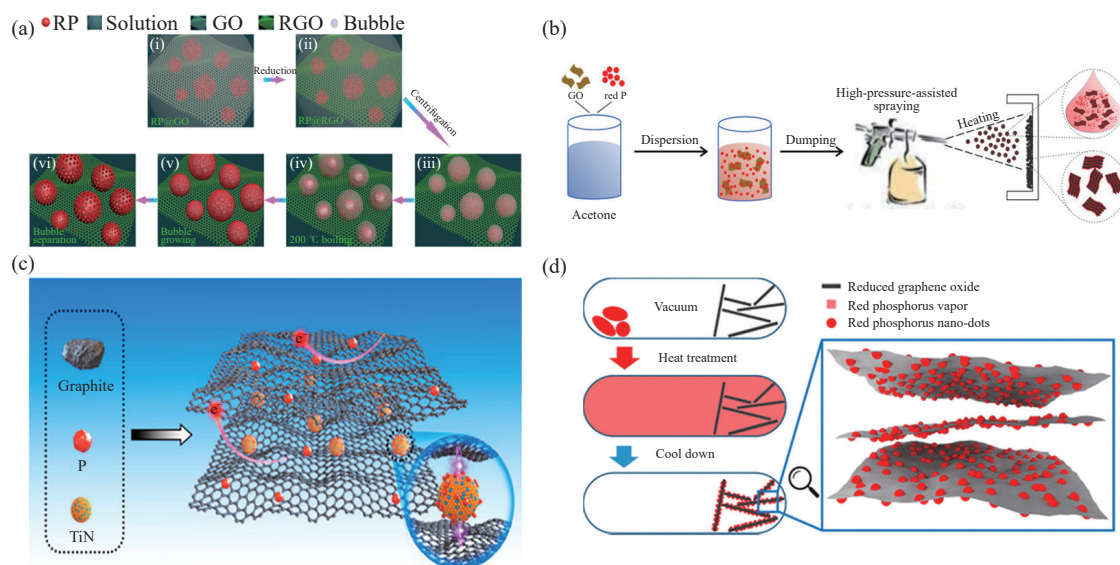


图 6 (a) NPR@GRO 合成过程示意图<sup>[77]</sup>; (b) P@GS 复合材料制备示意图<sup>[78]</sup>; (c) P/TiN/Gnps 合成示意图<sup>[14]</sup>; (d) P@RGO 合成示意图<sup>[79]</sup>

Fig.6 (a) Schematic of NPR@GRO synthesis process<sup>[77]</sup>; (b) schematic of preparation of P@GS composite<sup>[78]</sup>; (c) schematic of P/TiN/Gnps synthesis<sup>[14]</sup>; (d) synthesis diagram of P@RGO synthesis<sup>[79]</sup>

夹层三明治结构(如图 6(b)所示),该复合材料(P@GS)作为锂离子电池负极在  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下具有  $700 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的比容量,在低电流密度  $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  循环 50 次比容量稳定在  $990 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Li 等<sup>[14]</sup> 使用机械球磨的方法制备红磷/氮化钛/石墨烯的复合材料(P/TiN/Gnps),TiN 颗粒作为“柱子”连接在石墨烯纳米片间,使复合材料形成 3D 导电网络,可以防止石墨烯纳米片的重新堆叠(如图 6(c)所示)。除此之外,TiN 具有吸附红磷颗粒从而提高活性物质利用率的作用。其作为钠离子电池负极材料在  $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下循环 300 次仍然有 91.3% 的容量保持率。在 5C、10C 和 20C 条件下复合材料比容量分别为 593、462 和  $339 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。物理气相沉积法可用于制备尺寸分布均匀的纳米红磷/石墨烯复合材料(P@RGO)。在钠离子电池中  $1594 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下循环 300 次仍有  $914 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的复合材料比容量。在  $31.8 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  高电流密度下具有  $510 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的复合材料优异比容量<sup>[79]</sup>(如图 6(d))。石墨烯为红磷提供了良好的导电通道,同时石墨烯的层状结构与优异的机械性能限制了红磷在循环中的变形行为。值得一提的是,湿化学法比其他方法制备的红磷有着更精细规则的结构,红磷复合材料大多调控碳基底的形貌结构,少有能够调节负载物的形貌,Liu<sup>[77]</sup> 以原位生长和溶剂沸腾相结合的制备方法给红磷复合形貌结构提供了更多可能性。

此外, MXenes 具有优异电子和离子输运性质,在红磷负极改性中也得到广泛应用。Zhang 等<sup>[80]</sup>

用机械球磨的方法制备红磷/钛化碳(MXenes)复合材料,红磷纳米点均匀的分布在 MXenes 层上与 Ti 形成稳定的 P—O—Ti 键。该复合材料作为锂离子电池负极材料时能够有优异的循环稳定性,在  $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下 200 次循环后复合材料比容量能够稳定在  $818.2 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Zhang 等<sup>[81]</sup> 以球磨的方式,制备 MXenes/碳纳米管/红磷复合材料,其应用于锂离子电池中在 0.05C 的电流密度下循环 500 圈容量仍保持在  $2078 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。层状金属碳化物具有优异的导电性能够有效降低阻抗增强离子扩散速率,磷与基底间形成非常稳定的化学键利于结构的稳定,片层间的间距给红磷预留了充足的膨胀空间。

湿化学法能够在保持材料结构的同时负载更多的红磷。红磷可溶在乙二醇中,能在  $\text{H}^+$  作用下沉淀析出纳米红磷粒子<sup>[82]</sup>。Liu 等<sup>[83]</sup> 制备了具有多孔碳纳米笼的碳纳米片作为红磷的导电基底材料,将其浸润在红磷的乙二醇溶液中,加入水或稀盐酸使纳米红磷在碳纳米笼中负载。该复合材料在钠离子电池中以  $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度循环超过 150 次,也能够保持  $1363 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的复合材料高比容量。该复合材料以碳纳米笼的孔内腔作为纳米红磷体积膨胀的缓冲空间,减小了红磷体积膨胀,碳纳米片增强了导电接触和电子传输。早先 Li 等<sup>[84]</sup> 发现了一种胺诱导磷相变的方法,可以将白磷在化学溶剂中溶解转换为红磷或者黑磷。开辟了一种新的纳米红磷制备方法,但白磷作为磷源增加了实验风险。以商业红磷制备纳米级红

磷, 避免了以往化学合成纳米级红磷的操作步骤多、药品危险、成本高、环境要求高等问题。且相较于常用的升华-冷凝方法, 磷胺沉淀方法负载红磷的量高且可控, 避免了白磷残留问题。

二维片层结构为纳米红磷提供大比表面积负载平面, 促进纳米红磷均匀分散, 防止纳米红磷团聚。同时, 层状碳基底拥有优异的导电性能为红磷提供更多导电接触位点, 增强电子传输率; 层间距或堆垛孔隙为红磷提供变形空间, 故而红磷与片层碳材料复合能够获得良好的电化学性能。

### 3.4 红磷/三维碳结构复合材料

三维多孔碳结构也是常用的基底材料, 表面和孔隙内可沉积高含量负极材料, 有助于改善负载材料物理和力学性质, 提升电池的可靠性和可用性。红磷可以与不同来源的碳形成三维结构复合材料。Yuan 等<sup>[85]</sup> 设计了红磷/剪切碳纳米管海绵(P-SCNT)三维结构, 多壁碳纳米管通过预氧化使碳管表面和内壁产生丰富的氧化官能团和缺

陷, 有助于促进碳管在水中均匀分散, 在水热过程中自组装最终形成多孔三维海绵(如图 7(a)所示)。多孔结构利于红磷蒸汽的载入和碱金属离子的迅速运输, 三维框架结构利于电子传导, 纳米碳管可限制充放电过程中红磷的体积膨胀。故该复合材料作为锂离子电池负极在  $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下复合材料比容量有  $1600 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 在  $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下循环 3000 次复合材料可逆比容量维持在  $782 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。但高质量碳纳米管成本较高, 并不利于商业化, 故其他价格低廉的碳源相继被考虑。高聚物虽然导电性极差, 但包覆性好且能够在高温下碳化分解, 形成性质优异的碳纳米结构, 作为碳源更具备应有前景。Gao 等<sup>[86]</sup> 采用导电高聚物聚吡咯作为碳源, 包裹负载的红磷, 并在  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  下碳化, 聚吡咯由于具有碳化温度低, 优先在红磷表面形成碳包覆层, 抑制了碳化过程中红磷升华损失, 局部原位升华-冷凝将红磷再进一步均匀分布在三维多孔碳中。三维碳/红磷/石墨烯复合材料

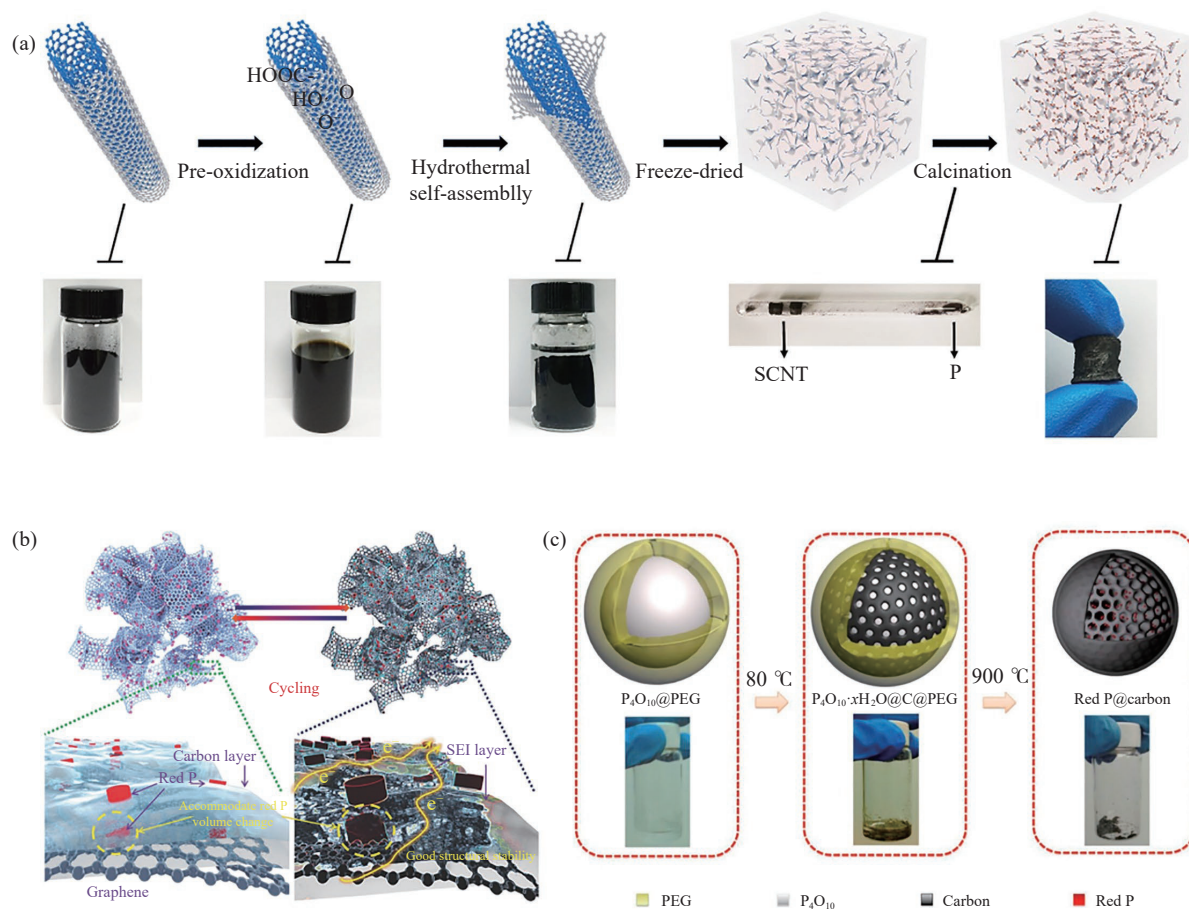


图 7 (a) P-SCNT 复合材料的合成路线示意图<sup>[85]</sup>; (b) SIB 系统中 C@P/GA 电极示意图<sup>[86]</sup>; (c) 三维碳骨架 (P/C 复合材料) 中超细红磷颗粒合成过程的示意图<sup>[87]</sup>

Fig.7 (a) Schematic and digital photographs of the synthetic route for P-SCNT composite<sup>[85]</sup>; (b) schematic of preparation of P@GS composite<sup>[86]</sup>; (c) schematic and digital photographs of the synthesis procedure for the ultrafine red phosphorus particles embedded in a 3D carbon framework (P/C composite)<sup>[87]</sup>

(C@P/GA)作为钠离子电池的负极,在0.1C电流密度下循环100次比容量为 $1867 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。即使在1C电流密度下循环200次也具有 $1095 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆比容量。由于3D多孔碳为红磷小颗粒提供了三维导电网络,电子能够有效快速的传输,增强了导电性,且在碳孔的物理限制下能够有效减小红磷颗粒在充放电过程中的应力破坏(如图7(b)所示)。

聚乙二醇碳化会产生许多纳米孔, Sun等<sup>[87]</sup>将 $\text{P}_4\text{O}_{10}$ 与熔融的聚乙二醇混合,利用 $\text{P}_4\text{O}_{10}$ 的高吸水性将聚乙二醇碳化,并在高温下煅烧, $\text{P}_4\text{O}_{10}$ 因碳热还原成红磷,制备了嵌入在3D碳基体的P/C复合材料(如图7(c)所示)。聚乙二醇碳化形成的3D多孔碳框架提高了纳米红磷颗粒的导电性, $\text{P}_4\text{O}_{10}$ 到P的体积收缩率与P到 $\text{Na}_3\text{P}$ 的体积膨胀率相似,同时为纳米红磷颗粒提供了足够的变形空间,且 $\text{P}_4\text{O}_{10}$ 利用作为磷源,避免了白磷作为磷源的危险性。该复合材料作为钠离子电池负极在0.2C条件下160循环后复合材料可逆比容量有 $920 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

三维碳结构比表面积大、体积大、密度低、内有大量空隙能够提供容纳高含量纳米红磷的空间,使红磷可以更加均匀地分散在三维网络中,与碳有更多接触位点,电子能有效的传输。内部大量的空隙能够促进离子的扩散,缓冲机械应力保持活性材料结构的完整性,故红磷/三维碳材料更能够表现出优异电化学性能。

综上所述,纳米红磷负极与零维、一维、二维、三维碳材料复合能有效改善电池的电化学性能,其共同点在于碳材料在增强电子和离子导电性的同时,对纳米红磷的体积变化有一定的空间限制。如表2所示,红磷/碳复合材料由于材料结构不同对纳米磷的负载量、分布均匀性、材料导电率以及空间限制度有所不同,故性能也存有差异。相比之下,红磷与三维碳复合材料在较大地电流密度下都能有较为良好的电化学性能,这得益于三维多孔结构更利于提高纳米红磷的负载率、分散性和整个电极的导电性,避免‘死磷’的形成。而且通过优化复合材料整体形貌结构能显著增强其电化学性能。值得注意的是,在结构较为复杂的碳基材料上负载红磷几乎都是通过升华-冷凝方法实现,这是由于通过升华-冷凝制备的纳米红磷,颗粒都比较细小,在空间上分布均匀,更容易负载进复杂结构材料中且不易破坏基底材料结构。但此方法有很大的局限性,例如必须依附于基底材

料、负载含量较低、有白磷残留问题等。

#### 4 性能优化机理

电极材料尺寸效应对电化学性能具有重要影响,小尺寸材料离子输运距离短,从体系应力变化角度,电极颗粒尺寸减小会增强表面应力的影响,利于增强离子扩散动力<sup>[88]</sup>。电化学反应中体系产生的缺陷和诱导的内应力也更容易移动到表面消散,抑制了活性材料在充放电过程中受径向应力和横向应力双重作用下的失效。径向应力在颗粒的中心表现为拉伸状态,而横向应力则会在表面呈现出压缩的状态(如图8所示)。而材料承受应力的能力除去材料的本征性质外,与形貌和结构有很大关系。球形纳米颗粒由于外部随着合金化反应膨胀而内部结构紧实,体积变化差异驱动界面向内移动。在合金化早期,压应力抑制了裂缝的萌生。但当径向膨胀将大于压应力时,表面承受张力产生塑性变形,各向异性应变累积,导致压应力转变为拉应力,活性材料在拉应力作用下开裂或塑性失效<sup>[89]</sup>。相对球形粒子而言连接粒子由于存在连接拐角会引发位错和缺陷,且粒子曲率越大,表面压应力越容易转换成拉应力,故粒子的曲率越大和连接处越多更容易发生断裂失效<sup>[90]</sup>。Liu等<sup>[91]</sup>通过原位透射电镜发现封装在纳米碳纤维中的红磷,在放电时会受到外壳纳米碳纤维的径向约束,从而红磷主要沿轴向膨胀。在循环中表现出类液体的变形行为。理论计算表明纳米碳纤维刚性外壳约束了红磷的横向变形,驱动红磷沿纤维纵向流动,径向应力在合金化过程中保持压缩,故能够防止红磷/碳纳米管复合材料中裂纹的产生。蜂窝结构是极具发展潜力的电极结构,能够以最少的材料构建规则形貌。Bhandakkar<sup>[92]</sup>模拟和分析了蜂窝结构电极材料在充放电过程中的应力演变。模拟的变形特征与Baggetto<sup>[93]</sup>的蜂窝电极实验中观测到的结果一致,蜂窝电极材料的管片长度与厚度都会随着离子的嵌入而增加,离子脱出后复原。蜂窝六边形的局部屈曲在管片中引入弯曲应变能够有效降低导致活性材料失效的机械应力。

通过调控结构对大膨胀率活性材料进行物理限制,能够有效抑制反应程度从而减小压应力。红磷在受到物理空间限制时,与钠反应程度也会受到影响,这是由于从磷到 $\text{Na}_3\text{P}$ 膨胀率高达490%<sup>[94]</sup>,有限的空间并不能容纳足够的钠离子,因此,反应最终相倾向于形成中间相 $\text{Na}_x\text{P}_y$ <sup>[20]</sup>。红磷作为钾离子电池负极时,原位透射电镜实验结果表明不同

表 2 红磷/碳复合材料电化学性能对比

Table 2 Comparison of the electrochemical properties of red phosphorus/carbon composites

Sample	Preparation method	Battery type	Current density	Cycle number	Capacity/(mA·h·g <sup>-1</sup> )
Red phosphorus/carbon nanocages <sup>[83]</sup>	Evacuation-filling	Na	100 mA·g <sup>-1</sup>	150	1363 <sub>cp</sub>
			5000 mA·g <sup>-1</sup>	1300	610 <sub>cp</sub>
Hollow porous carbon nanospheres/phosphorous <sup>[70]</sup>	Vaporization/condensation	Na	1 A·g <sup>-1</sup>	1000	548
Hollow carbon nanospheres to host phosphorus <sup>[71]</sup>	Vaporization/condensation (secondary annealing)	Na	4 A·g <sup>-1</sup>	2000	1027
			8 A·g <sup>-1</sup>	2000	837
Crystalline red phosphorus/porous carbon nanofibers <sup>[72]</sup>	Vaporization/adsorption	Li	0.1C	100	2030
			1C	100	1042
Red phosphorus/porous multichannel carbon nanofibers <sup>[73]</sup>	Vaporization/condensation	Na	500 mA·g <sup>-1</sup>	400	1123 <sub>cp</sub>
			1000 mA·g <sup>-1</sup>	400	918 <sub>cp</sub>
Phosphorus/N-doped carbon nanofiber composite <sup>[18]</sup>	Vaporization/condensation	Na	100 mA·g <sup>-1</sup>	55	731 <sub>cp</sub>
red Phosphorus/nanotube-backboned mesoporous carbon <sup>[74]</sup>	Vaporization/condensation	Na	0.25 A·g <sup>-1</sup>	150	756.8 <sub>cp</sub>
Red phosphorus nanoparticles/multi-walled carbon nanotube <sup>[75]</sup>	In-situ deposition	Li	200 mA·g <sup>-1</sup>	100	—
Red phosphorus/Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> <sup>[80]</sup>	Ball-milling	Li	200 mA·g <sup>-1</sup>	200	818.2 <sub>cp</sub>
Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> MXene/carbon nanotubes@red phosphorus <sup>[81]</sup>	Ball-milling	Li	0.05C	500	2078
Red phosphorus/hierarchical micro-mesoporous carbon nanospheres <sup>[67]</sup>	Vaporization/condensation	Li	2 A·g <sup>-1</sup>	1000	1201.6
			173.26 mA·g <sup>-1</sup>	150	1249 <sub>cp</sub>
Red phosphorus/reduced graphene Oxide <sup>[77]</sup>	Solution synthesis	Na	5.12 A·g <sup>-1</sup>	1500	775
			100 mA·g <sup>-1</sup>	50	990
Sandwich-like phosphorus/reduced graphene oxide composites <sup>[78]</sup>	Spraying strategy	Li	100 mA·g <sup>-1</sup>	50	990
Red phosphorus/TiN/graphene <sup>[14]</sup>	Ball-milling	Na	0.2C	300	—
Red phosphorus nanodots/reduced graphene oxide <sup>[79]</sup>	physical vapor deposition	Na	1594 mA·g <sup>-1</sup>	300	914 <sub>cp</sub>
3D red phosphorus/sheared CNT sponge <sup>[85]</sup>	Vaporization/condensation	Li	2 A·g <sup>-1</sup>	2000	807 <sub>cp</sub>
3D hierarchical integrated carbon/red phosphorus/graphene aerogel composite <sup>[86]</sup>	Vaporization/condensation	Na	1C	200	1095
			0.1C	100	1867
Red phosphorus-filled 3D carbon material <sup>[87]</sup>	Carbothermic reduction synthesis	Na	0.2C	160	920 <sub>cp</sub>

Note: cp denotes specific capacity calculated as the mass of the composite.

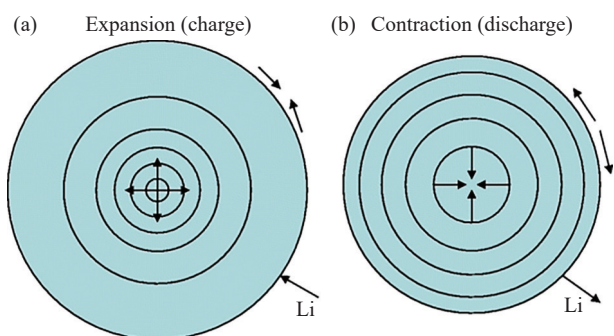


图 8 锂插入过程中(a)和锂提取期间(b)收缩的颗粒膨胀示意图<sup>[89]</sup>

Fig.8 Schematic of particle expansion during lithium insertion (a) and contraction during lithium extraction (b)<sup>[89]</sup>

钾化程度会产生不同程度的体积变化<sup>[95]</sup>, 理论计

算得出封装在碳纳米管中的红磷由于受到碳纳米管的压应力而显示出更小的位移、体积应变。

当然, 活性材料所受应力不仅仅与材料的尺寸大小以及形貌结构有关, 还与材料本身的力学性质、充放电电流密度、离子扩散速率等方面有关<sup>[96]</sup>。

## 5 结论与展望

本文介绍了磷的分类与性质, 从红磷负极材料的可控制备出发, 总结了纳米红磷以及红磷/碳基复合材料的结构调控与设计对其电化学性能的优化机理。虽然目前红磷基负极的电化学性能得到一定的提升, 但未来的工作仍然存在挑战:

(1) 红磷虽然资源丰富、成本低廉, 但红磷化学性质惰性, 少有能将其溶解的溶剂, 现多以机械球磨、升华冷凝等方法制备纳米红磷, 但上述方法难于有效控制形貌结构。因此, 需要发展更先进的纳米红磷制备技术, 例如基于湿化学方法开发控制性强、灵活性强、使用广泛的材料合成方法, 构建纳米红磷多重异质结构, 增强红磷负极在商业电池中的可用性和可靠性。

(2) 纯红磷材料必然面对导电性差的问题, 利用掺杂、合金化或与其他电导率高的材料复合又将产生能量密度下降的问题, 如何在保证良好导电性的同时保持能量密度仍需进一步研究。优化红磷掺杂或与导电材料的复合配比, 使红磷和导电材料或掺杂物质更均匀分布, 构建红磷与导电材料间的化学键连接, 从而尽量以较少的容量牺牲来提高导电率。

(3) 红磷与碱金属离子的合金化过程较为复杂, 有多种非平衡态相出现, 而这些对于红磷电化学反应的可逆性、库伦效率、极化、容量等具有重要影响。直观的原位表征观测电化学反应中的反应是最为有效的方法, 合理利用原位 TEM、原位 XRD 等表征方法将能更好的研究电化学反应机理, 利于设计更高性能的二次电池。

综上, 红磷作为锂/钠离子电池虽然还有许多的问题需要继续探索, 但未来更加符合实际的关于红磷基电负极材料的应力变化、充放电过程的反应动力学和反应热力学等方面的理论计算, 对磷基电化学反应机理以及活性电极材料失效机理的深入探索都是研发高性能磷基电池的重要方向。高性能磷基电池也将因其大容量和快充速率在能源储存和电力汽车领域得到广泛的应用。

## 参 考 文 献

- [1] Goodenough J B, Park K S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(4): 1167
- [2] Wang X, Kim H M, Xiao Y, et al. Nanostructured metal phosphide-based materials for electrochemical energy storage. *J Mater Chem A*, 2016, 4(39): 14915
- [3] Zhu G N, Wang Y G, Xia Y Y. Ti-based compounds as anode materials for Li-ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(5): 6652
- [4] Xu R H, Yao Y C, Liang F. Status and development trend of phosphorus-based materials applied in metal ion battery anode. *Chem Ind Eng Prog*, 2019, 38(9): 4142  
(徐汝辉, 姚耀春, 梁凤. 磷基负极材料在金属离子电池中的现状与趋势. *化工进展*, 2019, 38(9): 4142)
- [5] Noorden R V. The rechargeable revolution: A better battery. *Nature*, 2014, 507(7490): 26
- [6] Chang W C, Tseng K W, Tuan H Y. Solution synthesis of iodine-doped red phosphorus nanoparticles for lithium-ion battery anodes. *Nano Lett*, 2017, 17(2): 1240
- [7] Scrosati B, Hassoun J, Sun Y K. Lithium-ion batteries. A look into the future. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(9): 3287
- [8] Zhao Y, Li X F, Yan B, et al. Recent developments and understanding of novel mixed transition-metal oxides as anodes in lithium ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(8): 1502175
- [9] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, 414(6861): 359
- [10] Li M, Lu J, Chen Z W, et al. 30 years of lithium-ion batteries. *Adv Mater*, 2018, 30(33): 1800561
- [11] Sun J, Lee H W, Pasta M, et al. A phosphorene-graphene hybrid material as a high-capacity anode for sodium-ion batteries. *Nat Nanotechnol*, 2015, 10(11): 980
- [12] Kim S W, Seo D H, Ma X H, et al. Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: Potential alternatives to current lithium-ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2012, 2(7): 710
- [13] Wang L, He X M, Li J J, et al. Nano-structured phosphorus composite as high-capacity anode materials for lithium batteries. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2012, 51(36): 9034
- [14] Li W J, Han C, Gu Q F, et al. Three-dimensional electronic network assisted by TiN conductive Pillars and chemical adsorption to boost the electrochemical performance of red phosphorus. *ACS Nano*, 2020, 14(4): 4609
- [15] Li W H, Yang Z Z, Li M S, et al. Amorphous red phosphorus embedded in highly ordered mesoporous carbon with superior lithium and sodium storage capacity. *Nano Lett*, 2016, 16(3): 1546
- [16] Li W J, Chou S L, Wang J Z, et al. Simply mixed commercial red phosphorus and carbon nanotube composite with exceptionally reversible sodium-ion storage. *Nano Lett*, 2013, 13(11): 5480
- [17] Zhang C, Wang X, Liang Q F, et al. Amorphous phosphorus/nitrogen-doped graphene paper for ultrastable sodium-ion batteries. *Nano Lett*, 2016, 16(3): 2054
- [18] Ruan B Y, Wang J, Shi D Q, et al. A phosphorus/N-doped carbon nanofiber composite as an anode material for sodium-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2015, 3(37): 19011
- [19] Kim Y, Park Y, Choi A, et al. An amorphous red phosphorus/carbon composite as a promising anode material for sodium ion batteries. *Adv Mater*, 2013, 25(22): 3045
- [20] Wu N, Yao H R, Yin Y X, et al. Improving the electrochemical properties of the red P anode in Na-ion batteries via the space confinement of carbon nanopores. *J Mater Chem A*, 2015, 3(48): 24221
- [21] Lu J H, Xue S S, Lian F. Research progress of MOFs-derived materials as the electrode for lithium-ion batteries —A short review. *Chin J Eng*, 2020, 42(5): 527  
(鲁建豪, 薛杉杉, 连芳. 基于金属有机框架材料设计合成锂离子电池电极材料的研究进展. *工程科学学报*, 2020, 42(5): 527)

- [22] Ni J F, Li L, Lu J. Phosphorus: An anode of choice for sodium-ion batteries. *ACS Energy Lett*, 2018, 3(5): 1137
- [23] Xia Q B, Li W J, Miao Z C, et al. Phosphorus and phosphide nanomaterials for sodium-ion batteries. *Nano Res*, 2017, 10(12): 4055
- [24] Yang F H, Gao H, Chen J, et al. Phosphorus-based materials as the anode for sodium-ion batteries. *Small Methods*, 2017, 1(11): 1700216
- [25] Zhang Y, Bai J, Zhao H L. Preparation of nanosized red phosphorus and its application in sodium-ion batteries. *Chin J Eng*, 2022, 44(4): 590  
(张宇, 白金, 赵海雷. 红磷的纳米化及其在钠离子电池中的应用. *工程科学学报*, 2022, 44(4): 590)
- [26] Pang J B, Bachmatiuk A, Yin Y, et al. Applications of phosphorene and black phosphorus in energy conversion and storage devices. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(8): 1702093
- [27] Bachhuber F, von Appen J, Dronskowski R, et al. Van der Waals interactions in selected allotropes of phosphorus. *Zeitschrift Für Kristallographie Cryst Mater*, 2015, 230(2): 107
- [28] Fung C M, Er C C, Tan L L, et al. Red phosphorus: An up-and-coming photocatalyst on the horizon for sustainable energy development and environmental remediation. *Chem Rev*, 2022, 122(3): 3879
- [29] Hart R R, Robin M B, Kuebler N A. 3p orbitals, bent bonds, and the electronic spectrum of the P<sub>4</sub> molecule. *J Chem Phys*, 1965, 42(10): 3631
- [30] Sun L Q, Li M J, Sun K, et al. Electrochemical activity of black phosphorus as an anode material for lithium-ion batteries. *J Phys Chem C*, 2012, 116(28): 14772
- [31] Carvalho A, Wang M, Zhu X, et al. Phosphorene: From theory to applications. *Nat Rev Mater*, 2016, 1(11): 1
- [32] Ling X, Wang H, Huang S X, et al. The renaissance of black phosphorus. *Proc Natl Acad Sci*, 2015, 112(15): 4523
- [33] Ruck M, Hoppe D, Wahl B, et al. Fibrous red phosphorus. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2005, 44(46): 7616
- [34] Roth W L, DeWitt T W, Smith A J. Polymorphism of red phosphorus. *J Am Chem Soc*, 1947, 69(11): 2881
- [35] Winchester R A L, Whitby M, Shaffer M S P. Synthesis of pure phosphorus nanostructures. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2009, 48(20): 3616
- [36] Zhang S, Qian H J, Liu Z H, et al. Towards unveiling the exact molecular structure of amorphous red phosphorus by single-molecule studies. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2019, 58(6): 1659
- [37] Bachhuber F, von Appen J, Dronskowski R, et al. The extended stability range of phosphorus allotropes. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2014, 53(43): 11629
- [38] Ding K N, Wen L L, Huang S P, et al. Electronic properties of red and black phosphorous and their potential application as photocatalysts. *RSC Adv*, 2016, 6(84): 80872
- [39] Poizat P, Laruelle S, Grugeon S, et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature*, 2000, 407(6803): 496
- [40] Aricò A S, Bruce P, Scrosati B, et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nat Mater*, 2005, 4(5): 366
- [41] Wang N, Gao Y, Wang Y X, et al. Nanoengineering to achieve high sodium storage: A case study of carbon coated hierarchical nanoporous TiO<sub>2</sub> microfibers. *Adv Sci (Weinh)*, 2016, 3(8): 1600013
- [42] Wu H, Chan G, Choi J W, et al. Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7(5): 310
- [43] Deshpande R, Cheng Y T, Verbrugge M W. Modeling diffusion-induced stress in nanowire electrode structures. *J Power Sources*, 2010, 195(15): 5081
- [44] Zhao Y, Stein P, Bai Y, et al. A review on modeling of electrochemo-mechanics in lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2019, 413: 259
- [45] Oro S, Urita K, Moriguchi I. Nanospace-controlled SnO<sub>2</sub>/nanoporous carbon composite as a high-performance anode for sodium ion batteries. *Chem Lett*, 2017, 46(4): 502
- [46] Li W H, Hu S H, Luo X Y, et al. Confined amorphous red phosphorus in MOF-derived N-doped microporous carbon as a superior anode for sodium-ion battery. *Adv Mater*, 2017, 29(16): 1605820
- [47] Zhu J L, Liu Z G, Wang W, et al. Green, template-less synthesis of honeycomb-like porous micron-sized red phosphorus for high-performance lithium storage. *ACS Nano*, 2021, 15(1): 1880
- [48] Liu S, Feng J K, Bian X F, et al. The morphology-controlled synthesis of a nanoporous-antimony anode for high-performance sodium-ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(4): 1229
- [49] Yao Y, McDowell M T, Ryu I, et al. Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life. *Nano Lett*, 2011, 11(7): 2949
- [50] Raju V, Rains J, Gates C, et al. Superior cathode of sodium-ion batteries: Orthorhombic V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles generated in nanoporous carbon by ambient hydrolysis deposition. *Nano Lett*, 2014, 14(7): 4119
- [51] Guo Y P, Wei Y Q, Li H Q, et al. Layer structured materials for advanced energy storage and conversion. *Small*, 2017, 13(45): 1701649
- [52] Zhang Y Y, Rui X H, Tang Y X, et al. Wet-chemical processing of phosphorus composite nanosheets for high-rate and high-capacity lithium-ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(10): 1502409
- [53] Wang F, Zi W W, Zhao B X, et al. Facile solution synthesis of red phosphorus nanoparticles for lithium ion battery anodes. *Nanoscale Res Lett*, 2018, 13(1): 356
- [54] Jiang Z Z, Sen A. Iodine-doped poly(ethylenepyrrrolediy) derivatives: A new class of nonconjugated conducting polymers. *Macromolecules*, 1992, 25(2): 880
- [55] Lai X Y, Halpert J E, Wang D. Recent advances in micro-/nano-structured hollow spheres for energy applications: From simple to

- complex systems. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(2): 5604
- [56] Lou X, Wang Y, Yuan C, et al. Template-free synthesis of SnO<sub>2</sub> hollow nanostructures with high lithium storage capacity. *Adv Mater*, 2006, 18(17): 2325
- [57] Zhu L Q, Zhu Z X, Zhou J B, et al. Kirkendall effect modulated hollow red phosphorus nanospheres for high performance sodium-ion battery anodes. *Chem Commun (Camb)*, 2020, 56(79): 11795
- [58] Zhou J B, Liu X Y, Cai W L, et al. Wet-chemical synthesis of hollow red-phosphorus nanospheres with porous shells as anodes for high-performance lithium-ion and sodium-ion batteries. *Adv Mater*, 2017, 29(29): 1700214
- [59] Liu S, Xu H, Bian X F, et al. Hollow nanoporous red phosphorus as an advanced anode for sodium-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2018, 6(27): 12992
- [60] Santhoshkumar P, Shaji N, Nanthagopal M, et al. Multichannel red phosphorus with a nanoporous architecture: A novel anode material for sodium-ion batteries. *J Power Sources*, 2020, 470: 228459
- [61] Wang C H, Kaneti Y V, Bando Y, et al. Metal-organic framework-derived one-dimensional porous or hollow carbon-based nanofibers for energy storage and conversion. *Mater Horiz*, 2018, 5(3): 394
- [62] Li S J, Pasc A, Fierro V, et al. Hollow carbon spheres, synthesis and applications—A review. *J Mater Chem A*, 2016, 4(33): 12686
- [63] Luo J M, Sun Y G, Guo S J, et al. Hollow carbon nanospheres: Syntheses and applications for post lithium-ion batteries. *Mater Chem Front*, 2020, 4(8): 2283
- [64] Li Z, Wu H B, Lou X W. Rational designs and engineering of hollow micro-/nanostructures as sulfur hosts for advanced lithium-sulfur batteries. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(10): 3061
- [65] Liu T, Zhang L Y, Cheng B, et al. Hollow carbon spheres and their hybrid nanomaterials in electrochemical energy storage. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(17): 1803900
- [66] Jiang J M, Nie G D, Nie P, et al. Nanohollow carbon for rechargeable batteries: Ongoing progresses and challenges. *Nanomicro Lett*, 2020, 12(1): 183
- [67] Liu B Q, Zhang Q, Li L, et al. Encapsulating red phosphorus in ultralarge pore volume hierarchical porous carbon nanospheres for lithium/sodium-ion half/full batteries. *ACS Nano*, 2019, 13(11): 13513
- [68] Yao S S, Cui J, Huang J Q, et al. Rational assembly of hollow microporous carbon spheres as P hosts for long-life sodium-ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(7): 1702267
- [69] Jin H L, Lu H, Wu W Y, et al. Tailoring conductive networks within hollow carbon nanospheres to host phosphorus for advanced sodium ion batteries. *Nano Energy*, 2020, 70: 104569
- [70] Yu L, Hu H, Wu H B, et al. Complex hollow nanostructures: Synthesis and energy-related applications. *Adv Mater*, 2017, 29(15): 1604563
- [71] Jin T, Han Q Q, Wang Y J, et al. 1D nanomaterials: Design, synthesis, and applications in sodium-ion batteries. *Small*, 2018, 14(2): 1703086
- [72] Li W H, Yang Z Z, Jiang Y, et al. Crystalline red phosphorus incorporated with porous carbon nanofibers as flexible electrode for high performance lithium-ion batteries. *Carbon*, 2014, 78: 455
- [73] Sun X Z, Li W H, Zhong X W, et al. Superior sodium storage in phosphorus@porous multichannel flexible freestanding carbon nanofibers. *Energy Storage Mater*, 2017, 9: 112
- [74] Liu D, Huang X K, Qu D Y, et al. Confined phosphorus in carbon nanotube-backboned mesoporous carbon as superior anode material for sodium/potassium-ion batteries. *Nano Energy*, 2018, 52: 1
- [75] Zhang L, Yu H Y, Wang Y L. Scalable method for preparing multi-walled carbon nanotube supported red phosphorus nanoparticles as anode material in lithium-ion batteries. *Mater Lett*, 2022, 312: 131638
- [76] Lee C G, Wei X D, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008, 321(5887): 385
- [77] Liu S, Xu H, Bian X F, et al. Nanoporous red phosphorus on reduced graphene oxide as superior anode for sodium-ion batteries. *ACS Nano*, 2018, 12(7): 7380
- [78] Wang L Y, Guo H L, Wang W, et al. Preparation of sandwich-like phosphorus/reduced graphene oxide composites as anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2016, 211: 499
- [79] Liu Y H, Zhang A Y, Shen C F, et al. Red phosphorus nanodots on reduced graphene oxide as a flexible and ultra-fast anode for sodium-ion batteries. *ACS Nano*, 2017, 11(6): 5530
- [80] Zhang S L, Li X Y, Yang W T, et al. Novel synthesis of red phosphorus nanodot/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXenes from low-cost Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> MAX phases for superior lithium- and sodium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(45): 42086
- [81] Zhang S X, Liu H, Cao B, et al. An MXene/CNTs@P nanohybrid with stable Ti-O-P bonds for enhanced lithium ion storage. *J Mater Chem A*, 2019, 7(38): 21766
- [82] Liu W L, Ju S L, Yu X B. Phosphorus-amine-based synthesis of nanoscale red phosphorus for application to sodium-ion batteries. *ACS Nano*, 2020, 14(1): 974
- [83] Liu W L, Du L Y, Ju S L, et al. Encapsulation of red phosphorus in carbon nanocages with ultrahigh content for high-capacity and long cycle life sodium-ion batteries. *ACS Nano*, 2021, 15(3): 5679
- [84] Li Y, Jiang S, Qian Y, et al. Amine-induced phase transition from white phosphorus to red/black phosphorus for Li/K-ion storage. *Chem Commun (Camb)*, 2019, 55(47): 6751
- [85] Yuan T, Ruan J F, Peng C X, et al. 3D red phosphorus/sheared CNT sponge for high performance lithium-ion battery anodes. *Energy Storage Mater*, 2018, 13: 267
- [86] Gao H, Zhou T F, Zheng Y, et al. Integrated carbon/red phosphorus/graphene aerogel 3D architecture via advanced vapor-redistribution for high-energy sodium-ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(21): 1601037
- [87] Sun J, Lee H W, Pasta M, et al. Carbothermic reduction synthesis



- of red phosphorus-filled 3D carbon material as a high-capacity anode for sodium ion batteries. *Energy Storage Mater*, 2016, 4: 130
- [88] Wang J X, Huang Z P, Duan H L, et al. Surface stress effect in mechanics of nanostructured materials. *Acta Mech Solida Sin*, 2011, 24(1): 52
- [89] Christensen J, Newman J. Stress generation and fracture in lithium insertion materials. *J Solid State Electrochem*, 2006, 10(5): 293
- [90] Lu Y Y, Ni Y. Effects of particle shape and concurrent plasticity on stress generation during lithiation in particulate Li-ion battery electrodes. *Mech Mater*, 2015, 91: 372
- [91] Liu Y H, Liu Q Z, Jian C, et al. Red-phosphorus-impregnated carbon nanofibers for sodium-ion batteries and liquefaction of red phosphorus. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 2520
- [92] Bhandakkar T K, Johnson H T. Diffusion induced stresses in buckling battery electrodes. *J Mech Phys Solids*, 2012, 60(6): 1103
- [93] Baggetto L, Danilov D, Notten P H L. Honeycomb-structured silicon: Remarkable morphological changes induced by electrochemical (de)lithiation. *Adv Mater*, 2011, 23(13): 1563
- [94] Qian J F, Wu X Y, Cao Y L, et al. High capacity and rate capability of amorphous phosphorus for sodium ion batteries. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2013, 52(17): 4633
- [95] Feng W C, Wang H, Jiang Y L, et al. A strain-relaxation red phosphorus freestanding anode for non-aqueous potassium ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(7): 2103343
- [96] Capone I, Aspinall J, Dambrough E, et al. Electrochemo-mechanical properties of red phosphorus anodes in lithium, sodium, and potassium ion batteries. *Matter*, 2020, 3(6): 2012