

# 锗基锂离子电池负极材料的制备及研究进展

迟彩霞<sup>1,2</sup>, 杨宇<sup>1</sup>, 乔秀丽<sup>2</sup>, 赵九蓬<sup>1</sup>, 李 垚<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 绥化学院, 黑龙江 绥化 152061)

**摘要:** 随着便携式电子产品及电动汽车的快速发展, 提高锂离子电池能量密度和功率密度的研究日益增多, 其中负极材料作为锂离子电池必备部件之一已成为重要的研究方向。商用的石墨负极因理论容量较低限制了其应用, 锗具有较高的理论比容量和优异的物理化学性质, 成为锂离子电池负极材料的研究热点。本文介绍了不同形貌和组成的锗基纳米负极材料的制备方法以及国内外的研究进展, 并对未来的发展方向进行了展望。

**关键词:** 锗; 锂离子电池; 负极

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)05-1810-09

随着便携式电子设备及电动汽车的快速发展, 人们对具有高能量密度和功率密度的能量存储器件的需求日益增加。安全、高效、环境友好的二次电池受到越来越多研究者的关注。锂离子电池由于具有比能量高、循环寿命好、工作电压高、自放电率低及无记忆效应等优点成为潜在的首选电源。然而目前商用的锂离子电池负极材料石墨的理论容量仅为  $372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 难以满足航天、军工、电动车等发展的需求, 因此寻找具有高比容量的锂离子电池负极材料成为锂离子电池的研究热点。

锗具有较高的理论比容量 ( $1600 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 和较低的工作电压, 被认为是锂离子电池负极材料的理想选择之一。与硅基负极材料相比, 锗的禁带宽度小, 具有更高的导电率和锂离子扩散系数, 更适合应用在大功率、大电流设备中, 在动力汽车方向具有较好的应用前景<sup>[1]</sup>。

然而, 作为合金型负极材料, 锗在嵌脱锂过程中存在较大的体积变化, 在活性材料颗粒间产生较大的机械应力, 降低了活性材料间、活性材料与集流体间的电接触, 破裂/粉化后的电极材料不再参与电化学反应, 电池容量衰减严重。为了缓解循环中锗的体积膨胀, 提高材料的循环寿命, 降低材料的颗粒尺寸、制备一维锗纳米线/棒、制成多孔锗材料、与其他材料复合等都是锗负极材料制备和改性的研究热点。论文对近年来锗基锂离子电池纳米负极材料的制备及研究进展进行综述, 以期给开展此类研究的工作者一些参考。

## 1 锗基负极材料的储锂机理

锗是合金型负极材料, 能与锂离子发生合金化反应来可逆地存储锂。在嵌锂的过程中, 锗可以与锂形成一系列富锂化合物, 如下所示:



每个锗原子最多可以容纳 4.4 个  $\text{Li}^+$ , 相比于石墨电极中每个碳原子可以容纳  $1/6$  个  $\text{Li}^+$  来说, 锗具有较高的比容量。

一般来说, 在放电/充电过程中, 非晶态锂-锗合金的形成对提供良好的锂储存能力起着至关重要的作用<sup>[2,3]</sup>。第一密度泛函理论 (DFT) 表明, 锗的锂化起始电压无方向依赖性<sup>[4]</sup>。在晶态锗电极中,  $\text{Li-Ge}$  的相互作用决定锂的迁移率 ( $D_{\text{Li}} = 10^{-11} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ), 随着锂化的进行, 迁移率随之增加 ( $D_{\text{Li}} = 10^{-7} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )。锂在非晶态锂-锗合金中的快速扩散, 即使在锂化的早期阶段, 也与锗原子的重排直接相关<sup>[5]</sup>。在电池循环过程中, 晶态和非晶态  $\text{Ge}$  之间的转换是通过  $\text{Li}_9\text{Ge}_4$  和  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$  之间的非晶态到晶态的相互转换完成的。电极的高容量可能与结构中存在的电驱动、亚稳态、过锂化的锂-锗合金有关<sup>[6]</sup>。

在合金化过程中, 形成富锂的锗合金有利于电极的质量容量, 但大量的锂离子进入会使锗电极出现较大的体积膨胀; 在去合金化过程中, 大量的锂离子脱出, 会造成锗电极较大的体积收缩。在嵌脱锂过程中, 锗电极的体积变化约为 370% (形成  $\text{Li}_{4.4}\text{Ge}$  合金)<sup>[7]</sup>,

收稿日期: 2019-07-30

基金项目: 黑龙江省属高校基本科研业务费项目 (2016-KYYWF-0924, KYYWF10236180302); 黑龙江省自然科学基金(B2016010)

作者简介: 迟彩霞, 女, 1981 年生, 博士生, 哈尔滨工业大学化学与化工学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, E-mail: chicaoiaxia617@163.com

如此大的体积变化会产生较大的应力，引起活性材料粉化/破裂，使得活性材料与集流体间的结合力减弱，活性材料无法继续参与电化学反应，导致电池容量迅速衰减；另外，负极材料严重的体积变化不利于形成稳定的固体电解质界面（SEI）膜，导致不可逆容量过高，循环效率较差。

## 2 锗纳米负极材料的研究进展

电极结构的稳定性对维持锗电极的高可逆比容量至关重要，将锗材料纳米化可以有效改善锗负极材料的电化学性能。锗纳米材料的粒径小、比表面积大，可以增加锂离子存储的活性位点，增大与电解液接触的面积，有利于减少嵌脱锂过程材料内部的应力 and 体积变化；纳米材料有更高的电子传输速率，能够缩短锂离子的扩散距离，有利于提高电池的功率密度<sup>[8]</sup>。

由于不同维度的尺寸差异，不同结构的纳米锗材料在循环过程中的体积变化是不同的；另外，电子和离子在不同维度纳米材料的传输路径不同，具有不同的离子和电子传导性。因此，合成不同结构和形貌的锗纳米材料是提高电极电化学性能的简便方法。目前合成的锗纳米负极材料主要包括锗纳米颗粒、纳米薄膜、纳米线、纳米带、纳米管和多孔锗等。

### 2.1 锗纳米颗粒

采用化学法还原四氯化锗或二氧化锗是制备锗纳米颗粒常用的方法。锗纳米颗粒可以提供较大的表面积、较多的活性位点，减小锂离子的扩散路径，促进电极材料和电解液之间的接触，减小体积应变。锗的

循环性能与其颗粒尺寸密切相关，粒径大于几微米的锗颗粒循环过程中会有破裂现象，而小粒径的锗会先于大颗粒发生体积膨胀和破裂，并迅速导致颗粒间和颗粒内部连接面减少，导电网络失效<sup>[9]</sup>。

Jaephil Cho 课题组<sup>[10]</sup>以钠萘盐为还原剂、正丁基锂为表面修饰剂，得到烷基修饰的锗纳米粒子，并将制备的纳米粒子与不同比例的二氧化硅模板共混、退火，获得从零维的空心粒子变换到三维、有序多孔纳米结构等不同形貌的锗纳米粒子。通过测试，三维有序多孔锗纳米电极在 100 次循环后的容量损失仅为 2%。Han 等人<sup>[11]</sup>将氧化锗溶于氨水中，以硼氢化钠为还原剂制备出粒径约 3.7 nm、部分被氧化的锗颗粒，该纳米电极在 600 次循环后仍能保持 1250 mAh·g<sup>-1</sup> 的容量。

Wang 等<sup>[12]</sup>采用镁热还原法，在 400 °C 还原 GeO<sub>2</sub> 获得粒径约为 30 nm 的 Ge 颗粒（见图 1）。将制备的锗用作锂离子电池负极材料，0.8 A·g<sup>-1</sup>（0.5 C）电流密度下循环，起始放电比容量为 1546 mAh·g<sup>-1</sup>，首次库伦效率为 79.1%。3.2 A·g<sup>-1</sup>（2 C）倍率下循环，首次库伦效率为 66.1%，循环 250 次后，可逆比容量为 909 mAh·g<sup>-1</sup>。

Kim 课题组<sup>[13]</sup>采用激光裂解 GeH<sub>4</sub> 制备锗纳米颗粒。通过调节敏化剂气体流速，就可以很容易地控制纳米颗粒的粒径。实验结果表明，随着锗颗粒的粒径不断减小，电池的性能得到改善，粒径为 10 nm 的锗电极具有最优异的锂离子和钠离子电池性能。可见，锗纳米颗粒较小的物理尺寸以及小尺寸效应增强的机械性能增加了反复脱嵌锂过程材料的循环稳定性。

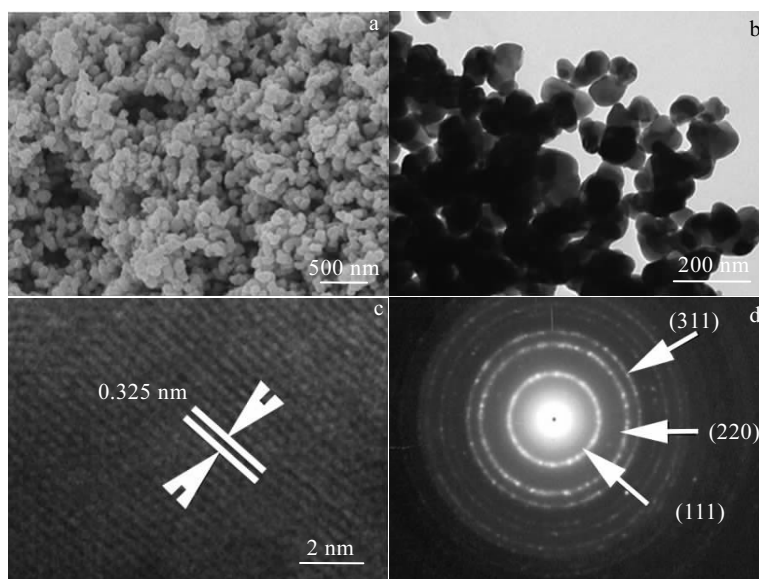


图 1 Ge 纳米颗粒的 FE-SEM 照片、TEM 照片、HRTEM 照片和 SAED 花样

Fig.1 FE-SEM image (a), TEM image (b), HRTEM image (c) and SAED pattern (d)<sup>[12]</sup> of Ge nanoparticles

## 2.2 锆纳米薄膜

采用磁控溅射 (magnetron sputtering)、电子束蒸镀 (electron beam evaporation) 和电沉积 (electrodeposition) 等方法可以直接将锆薄膜沉积在集流体上, 不需要粘合剂, 可以使电极的有效成分含量提高, 比容量增加。另外, 锂离子嵌入和脱出倾向于沿垂直于平面的方向进行, 使锆薄膜的体积膨胀/收缩受限, 材料内部的挤压程度变小, 粉化程度降低, 锆的循环性能会有一定程度的提升。

Susantyoko 课题组<sup>[14]</sup>采用磁控溅射法在不锈钢基底沉积 Ge 后, 空气中退火处理, 考察退火条件对材料电化学性能的影响。研究发现, 退火后的锆与不锈钢基底的相互扩散增强, 锆膜在基底上的粘附力提高。退火后的 Ge 电极材料在  $812 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  循环 50 次后, 比容量为  $1186 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 体积容量为  $5887.4 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 面积容量为  $0.15 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。Sun 课题组<sup>[15]</sup>在大气环境下, 采用电子束蒸镀法, 以铜箔为基底, 原位形成无定型、含氧的锆负极材料。氧分子的引入有效阻止了锆颗粒的聚集, 缓解了锆的体积膨胀, 降低了脱嵌锂过程中的压力, 使得材料具有较高的比容量 (约  $1200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )、优异的循环性能和倍率性能。Liu 课题组<sup>[16]</sup>通过聚苯乙烯微球自组装成模板, 以铜箔为基底, 离子液体电沉积出三维有序大孔 (3DOM) 锆薄膜。由于 3DOM 结构中的联通孔道有利于锂离子的传输, 该薄膜在 0.2 C 下循环 50 次, 容量保持在  $844 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

## 2.3 锆纳米线

气-液-固 (vapor-liquid-solid, VLS) 生长机制是目前制备一维纳米材料最为广泛的生长机制, 利用该机制及相关的技术已经成功地制备出锆的纳米线/棒/管结构。以金、铜、锡、镓等纳米粒子作为催化剂 (溶剂)<sup>[17-19]</sup>, 将锆的前驱体通过蒸发、升华、分解等过程转化为蒸气, 锆蒸气与这些纳米粒子会在高于共熔点的温度形成合金液滴; 液滴表面的粘滞系数大, 会继续吸收锆蒸气, 使其达到过饱和状态并析出、形成晶核; 随着锆在液滴与晶核 (液/固) 界面的析出, 锆晶核逐渐定向生长形成纳米线。

根据 VLS 的生长原理, 可以预先选择合适的催化剂及反应条件, 实现纳米线的可控生长。锆蒸气的产生既可以使用热蒸发、激光烧蚀、电弧放电等物理方法, 也可以使用化学气相沉积 (CVD)、气相运输等化学方法。

2008 年, Y. Cui 课题组<sup>[20]</sup>首次在不锈钢基底上, 以  $\text{GeH}_4$  为前驱体, 采用 CVD 技术沉积出锆单晶纳米线, 该材料在 C/20 下, 首次充电容量为  $2967 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 库伦效率为 39%, 循环 20 次后, 容量基本

稳定。中国科学院固态物理研究所 G. Meng 课题组<sup>[21]</sup>以阳极氧化铝 (AAO) 为模板, 采用 CVD 方法制备出不同形态、晶态的锆纳米线和锆纳米管。通过调控前驱体  $\text{GeH}_4$  的浓度和选择不同的金属催化剂 (Au、Ni、Cu、Co) 就可实现对锆纳米线、纳米管结构的调控。

Kennedy 课题组<sup>[18]</sup>利用 VLS 机理, 以 Sn 为晶核, 在不锈钢集流体上, 加热锆的前驱体 ( $430 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 形成锆的纳米线 (见图 2a)。该纳米线负极材料在 0.5 C 放电循环 1100 次后, 比容量仍能保持  $<900 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。对循环后电极形貌的观察发现, 纳米线在循环后重新组建成相互交联的孔状骨架, 特别是添加 VC 后有助于形成稳定的 SEI 膜, 促进了骨架结构的形成, 对电极的高比容量起着关键作用 (见图 2b)。

Lee 课题组<sup>[22]</sup>首先以  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  粉末为前驱体, 采用 CVD 制备出 Cu 纳米线网络基底, 而后再将 Ge 热蒸发到 Cu 纳米网络基底上得到锆纳米线电极 (见图 3)。延长沉积时间可以增加 Ge 纳米线的长度, 得到圆顶状的纳米线电极。负载量为  $1.96 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  的 Ge 纳米线循环 140 次容量保持率为 86%; 在三维 Cu 纳米网上生长 Ge 纳米线可以缓冲体积膨胀, 具有良好的导电性和结构稳定性。Flynn 等人<sup>[23]</sup>在角鲨烷体系的气液两相, 以蒸发的 Pb 纳米颗粒和 Pb 层为催化剂, 在不锈钢基底上获得了锆纳米线。将获得的 Pb-Ge 纳米线作为锂离子电池负极材料, 比容量为  $1072 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。铅作为催化剂可以加速反应进行, 也可以参与嵌/脱锂反应, 优于金和银作催化剂。

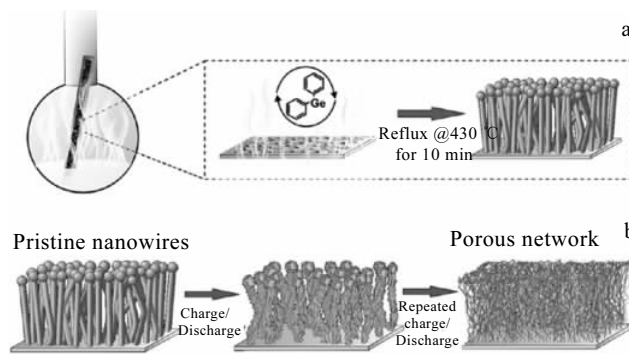


图 2 锆纳米线形成示意图和循环后锆纳米线结构变化示意图  
Fig.2 Schematic illustrating: (a) the synthetic method used for NW growth and (b) the cumulative effect of cycling on the NW architecture<sup>[18]</sup>

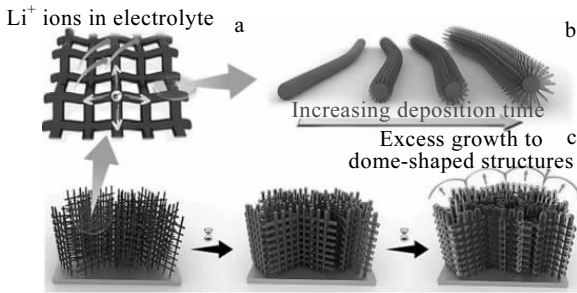


图 3 三维 Cu 纳米网上生长 Ge 纳米线示意图

Fig.3 Schematic of the processes used to fabricate the Ge-na/Cu NNs<sup>[22]</sup>

除上述方法外，离子液体电沉积也可以获得锆纳米线/管结构。本课题组<sup>[24]</sup>采用模板辅助电沉积法获得的锆纳米管阵列电极，该电极在 0.2 C 下循环 250 次容量保持率为第 50 次的 98%。模板辅助电沉积可以获得锆纳米线/管，但是该方法需要在沉积前，在工作电极上镀一层金属以利于模板生长；电沉积后需要去除模板，为了避免纳米线/管的结构破坏，此过程需要较高的操作水平；作为锂离子电池负极材料时，锆纳米线/管与集流体的电接触不太理想。因此，无模板沉积锆纳米线成为新的研究方向。

2017 年，课题组<sup>[25]</sup>将离子液体电沉积与退火处理相结合，实现了无模板、无催化剂制备锆纳米线（见图 4）。该锆纳米线电极在 0.1 C 下循环 200 次后，可逆容量为 1200 mAh·g<sup>-1</sup>，5 C 下的放电比容量为 620 mAh·g<sup>-1</sup>，具有优异的循环性能和倍率性能。

同年课题组<sup>[26]</sup>采用紫外照射辅助离子液体电沉积法，无模板制备出锆的纳米线簇电极，该电极在 0.2 C 下循环 200 次后，可逆容量为 740 mAh·g<sup>-1</sup>，在 0.1 C~2 C 下具有良好的倍率性能，在 2 C 的放电比容量为 959 mAh·g<sup>-1</sup>，恢复到 0.1 C 时放电比容量为 998 mAh·g<sup>-1</sup>。

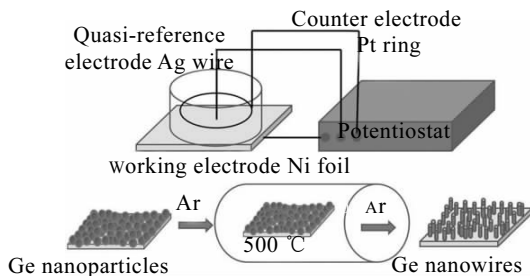


图 4 无模板、无催化剂制备锆纳米线的示意图

Fig.4 Schematic representation for the template-free and catalyst-free fabrication of Ge nanowires<sup>[25]</sup>

### 2.4 多孔锆

相比块状粉体材料，不同孔尺寸的多孔锆负极材料具有更大的比表面积，能够提供更多的反应活性位点；多孔结构也可以提供更多的空间，用来缓冲反复嵌脱锂过程中的活性材料的体积变化；低温条件下，多孔结构可以提高锂离子的扩散速率，使更多的 Li<sup>+</sup> 到达 Ge 表面的活性位点，提高材料的电化学性能<sup>[27]</sup>。

Liang 等人<sup>[28]</sup>以 GeO<sub>2</sub> 为锆源，镁粉为还原剂，水热反应 5 h 制备锆后，用盐酸除去杂质形成蜂窝状大孔的锆负极材料。该材料具有优异的热稳定性，在高温环境（55 °C）下，1 C 的循环 300 次，容量保持在 1000 mAh·g<sup>-1</sup> 左右。

Choi 课题组<sup>[29]</sup>采用锌热还原 GeO<sub>2</sub>，获得介孔锆负极材料（见图 5）。该材料在 -20~60 °C 范围内均具有优异的循环稳定性（分别在 25 和 60 °C 下循环 100 次后，容量保持率为 99% 和 84%；在 -20 °C 循环 50 次后，容量保持率为 50%）。

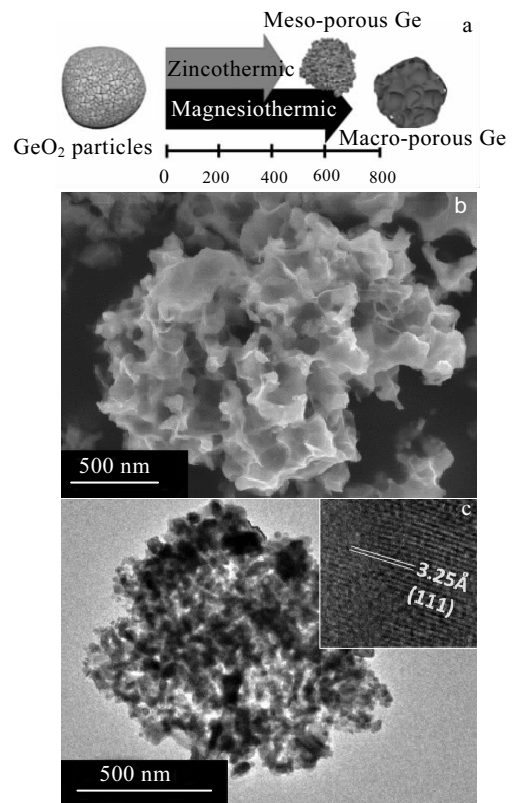


图 5 金属热还原介孔和大孔锆的示意图，介孔结构 Ge 颗粒的 SEM 照片和 TEM 照片

Fig.5 Schematic illustration for synthesizing meso- and macro-porous Ge materials via metallothermic reduction processes (a), SEM image (b) and TEM image (c) of mesoporous Ge particles (inset HRTEM image of Ge particle showing a crystal lattice)<sup>[29]</sup>

Zhang 课题组<sup>[30]</sup>以  $\text{GeO}_2$  粉末为原料, 通过简单的液相沉积, 先在钛箔上获得  $\text{GeO}_2$  微立方体, 而后在氢气气氛中还原、刻蚀立方体  $\text{GeO}_2$ , 形成微/纳米尺寸、分级孔结构的锗立方体 (见图 6)。该立方体独特的分级孔结构, 有利于电解液浸润和锗充分参与电化学反应, 提高储锂量; 高结晶度的锗有利于锂的可逆脱嵌; 在整个电极中不含电化学惰性添加剂, 没有表面氧化层的污染, 其具有非常优异的循环和倍率性能, 在 0.1 C 下循环的首次库仑效率达到 91.8%, 经过 100 次循环后,

比容量仍超过  $1200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

Liu 课题组<sup>[31]</sup>在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  的高压釜中, 利用锗化镁 ( $\text{Mg}_2\text{Ge}$ ) 和氯化锌 ( $\text{ZnCl}_2$ ) 的“复分解”反应制备介孔锗纳米粒子。将该材料用于锂离子半电池, 在 1 C 下循环 1000 次后容量为  $1048 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 在 10 C 下的容量为  $727.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 具有优异的循环性能和倍率性能。此外, 组成 3.4 V 的锂离子全电池 ( $\text{Ge-LiCoO}_2$ ) 循环 100 次后能量保持率为 85% ( $\sim 268.8 \text{ Wh}\cdot\text{g}^{-1}$ )。

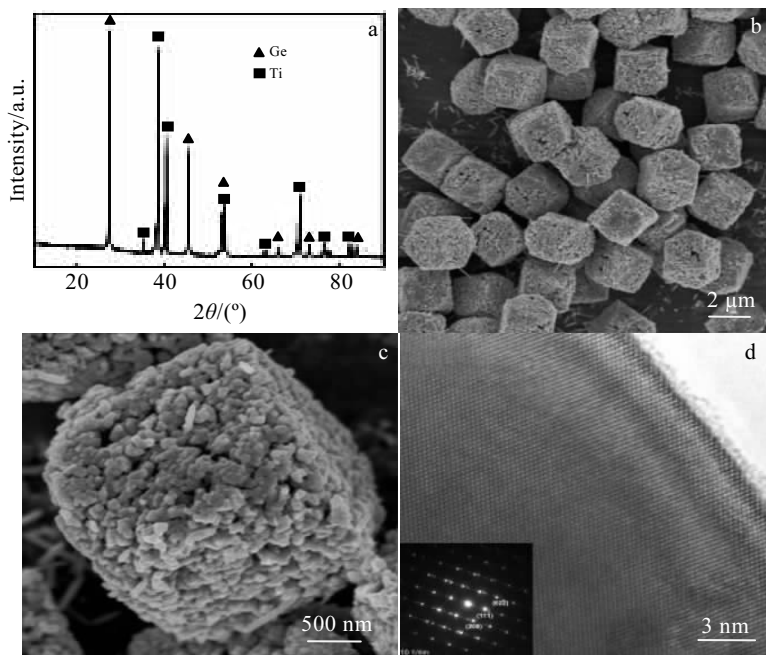


图 6 锗微立方体的 XRD 图谱、SEM 照片、HRTEM 照片和 SAED 花样

Fig.6 Typical XRD pattern (a), SEM images (b, c) and high-resolution TEM image (d) of Ge microcubes (inset in Fig.6d is the corresponding SAED pattern)<sup>[30]</sup>

Lin 课题组<sup>[32]</sup>以  $\text{GeO}_2$  为原料, 在不同的熔盐体系, 镁热还原获得不同结构的纳米锗负极材料: 在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  的  $\text{ZnCl}_2$  熔盐 (m.p.  $292\text{ }^\circ\text{C}$ ) 体系中制备出介孔中空 Ge 微球; 在  $250\text{ }^\circ\text{C}$  的熔融  $\text{AlCl}_3$  (m.p.  $192\text{ }^\circ\text{C}$ ) 体系中获得单分散的 Ge 纳米粒子 (见图 7)。介孔 Ge 电极在 0.2 C 下经 150 次循环后, 具有  $1291 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的可逆容量, 容量保持率为 97.3%; 在 0.8 C 下经 400 次循环后, 在  $0.8\text{ }^\circ\text{C}$  下可保持 97.3%, 具有  $1217 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的可逆容量, 容量保持率为 91.9%; 即使在 10 C 下, 仍具有  $673 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的可逆容量。

Park 课题组<sup>[33]</sup>采用共沉淀和选择性化学还原两步法, 合成了双多孔纳米结构的锗材料。与以往的通过改变硬模板剂尺寸获得不同孔径的孔的方法不同, 该方法将成孔剂  $\text{SiO}_2$  和前驱体  $\text{GeO}_2$  同时在凝固浴中沉

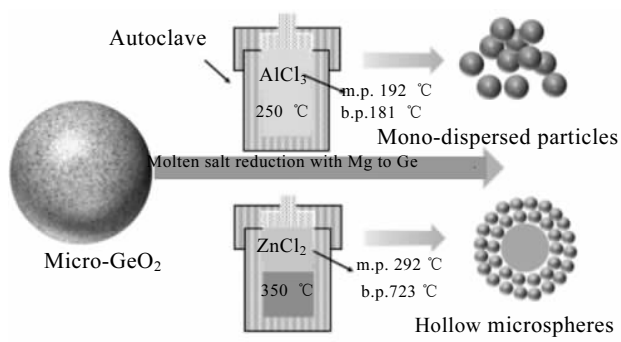


图 7 不同的熔盐体系合成锗纳米颗粒和中空的 Ge 纳米微球  
Fig.7 Illustration of synthesis of Ge particles and hollow Ge microspheres in different molten salts<sup>[32]</sup>

淀, 形成纳米范围内非晶态  $\text{SiO}_x/\text{GeO}_x$  的均匀分散, 通过调节前驱体  $\text{SiO}_2$  与  $\text{GeO}_2$  的比例就可获得不同类型的孔。当混合物进行锌热还原时,  $\text{GeO}_2$  与锌蒸气预先反应生成多孔 Ge (大于 50 nm), 再用氢氟酸处理未反应的  $\text{SiO}_2$ , 形成二次孔 (微/介孔) 以获得双孔结构的 Ge。与无孔纳米锗电极相比, 制备的多孔锗电极以 0.5 C 循环 300 次后仍具有约  $1200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的高比容量, 并改善了倍率性能。

### 3 锗纳米复合负极材料的研究进展

由于独特的结构优势, 纳米尺寸的锗电极比块体锗电极表现出更好的电化学性能。然而, 单一组分的纳米锗电极很难同时兼顾高比容量、高倍率性能以及稳定的循环性能。将锗与导电性好、机械性能好的材料复合, 可以增加活性材料与集流体间的接触, 有效缓解嵌脱锂过程中锗的体积变化, 降低电极材料的粉化, 提高电池的循环稳定性, 从而改善锗电极材料的电化学性能。目前锗基复合物包括碳复合材料、金属复合材料、氧化物复合材料和合金型复合材料等, 相对而言, 锗/碳复合材料与合金锗复合材料的研究较多。

#### 3.1 锗/碳复合材料

由于具有成本低、比表面积大、导电性好等优点, 碳材料可以作为锗纳米材料稳定的基体或包覆剂。在嵌脱锂过程中, 碳材料自身的体积变化小, 其结构内部的孔隙可以有效缓冲锗负极的膨胀, 防止锗的团聚和粉化。同时, 碳还可以成为锗与集流体之间的导电通道, 起到增加导电性和稳定结构的作用。锗与碳不会形成碳化物, 加入碳材料不仅可以提高复合材料的均匀程度, 还为设计不同结构的 Ge/C 复合材料提供了可能。目前, 用于与锗电极复合的碳材料主要包括无定形碳、碳纳米管和石墨烯等。

Yoon 课题组<sup>[34]</sup>以石墨和锗粉为原料, 通过机械球磨法将 Ge/GeO<sub>2</sub> 复合物嵌入碳基体, 合成 Ge/GeO<sub>2</sub>/C 电池负极材料。在  $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  (0.2 C) 电流密度下循环, 材料首次放电比容量为  $1623 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 库伦效率为 60%。循环 50 次后, 比容量为  $915 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保持率为 93.6%。

Chen 课题组<sup>[35]</sup>成功地合成了含氮掺杂的碳包覆的层状结构 Ge 复合材料。层次结构的 Ge 与氮掺杂碳壳的协同作用使复合材料显示出优异的电化学性能。在  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下循环 300 次后, 可逆容量为  $1067 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 在 0.1 和  $20 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下的比容量分别为 605 和  $1270 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 在  $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下循环 600 次后, 比容量稳定在  $912 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。分层结构电极可以促进电解质向锗粒子的扩散, 而掺氮碳可以增强

结构的稳定性和复合材料的导电性。

Bangrun 课题组<sup>[36]</sup>以  $\text{GeO}_2$  为原料, 采用工业可拓展的喷雾干燥技术和热还原法, 制备出分级多孔结构的锗/还原石墨烯 (Ge/rGO) 微球 (见图 8)。Ge 纳米粒子均匀嵌在三维(3D)相互连接的导电石墨烯网络中、形成的分级孔结构完整, 使得 Ge/RGO 微球具有较高的可逆比容量 (1000 次循环后, 容量为  $811 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )、超长的循环寿命 (在 1 C 下从第 6 次循环到第 1000 次循环的容量保持率超过 80%) 和高倍率性能 (在 20 C 下为  $380 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )。三维导电的石墨烯网络为电子传输提供了快速通道, 促进了固体电解质界面层 (SEI 膜) 的形成; 多孔结构间的空隙能有效地缓冲活性材料的体积变化, 增强 Ge/RGO 微球的结构完整性。这种简便、可扩展的合成策略有利于大规模生产可应用于高能量、高功率密度的锂离子电池锗基电极材料。Guo 课题组<sup>[37]</sup>通过静电纺丝法将直径为 4~7 nm 的 Ge 量子点 (QD) 分散在多孔的 (孔径 10~150 nm) 的碳纳米纤维 (CNF) 中, 形成 Ge QD/CNF 复合材料。由于 Ge 量子点与碳纳米纤维的协同作用, 防止了 Ge 的团聚, 促进了锂离子的扩散, 有效缓解体积膨胀问题, 保持了复合材料的结构稳定性。Ge QD/CNF 复合电极具有较高的可逆比容量 (电流密度  $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  时容量为  $1204 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 高容量保持率 (100 次循环后容量保持率为 87.1%) 和优异的倍率性能 (电流密度  $3000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  时容量为  $760 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )。

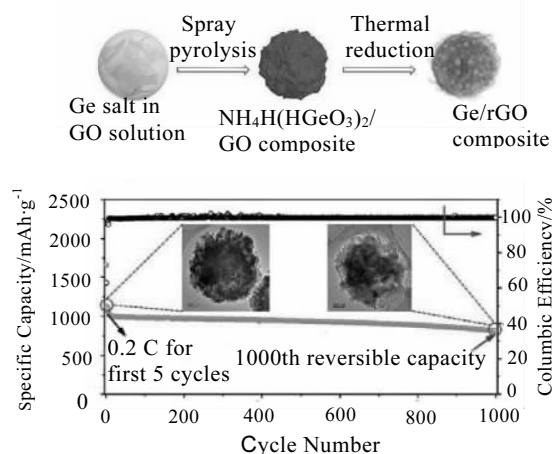


图 8 分级孔结构 Ge/RGO 微球的制备示意图和电池循环性能  
Fig.8 Schematic illustration of the method for synthesizing Ge/RGO microspheres; charge/discharge capacity and columbic efficiency of the Ge/RGO<sup>[36]</sup>

连小兵课题组<sup>[38]</sup>以  $\text{GeO}_2$  为锗源,  $\text{NaBH}_4$  为还原剂, 水热法制备  $\text{Ge}/\text{GeO}_2$ /多层石墨复合物并将其作为 LIB 负极材料进行电化学性能研究。该电极的首次放电容量是  $2045 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 库仑效率为 56.0%。循环 50 次后, 容量保持在  $1008 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。倍率实验表明, 该电极在 1000 和  $2000 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  下, 虽然容量略有衰减, 但仍保持 790 和  $710 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的高容量。

### 3.2 合金锗复合材料

硅锗合金负极材料由于结合了锗的高电导率和硅的高比容量和价廉的优点而显示出优异的电化学性能。Yu 等人<sup>[39]</sup>通过磁控溅射法制备出 Si-Ge 核壳纳米线阵列电极, 并研究了结构对电极电化学性能的影响。Yue 课题组<sup>[40]</sup>以聚苯乙烯微球 (PS) 为模板, 利用化学气相沉积获得三维六角瓶状硅/锗纳米棒阵列复合电极材料。独特的结构和增强的导电性有利于提高电极的电化学性能, 该电极材料在  $300 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下循环 100 次后比容量为  $0.1 \text{ mA h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。Song 课题组<sup>[41]</sup>以  $\text{SiH}_4$  和  $\text{GeH}_4$  为原料, 利用化学气相沉积获得 Si-Ge 和 Ge-Si 核壳结构的纳米线。通过理论分析和详细的实验结果, 系统地研究了硅锗异质纳米结构对电化学性能的影响(图9)。发现 Si-Ge 核壳纳米线电极的循环性能和倍率性能均好于 Ge-Si 核壳纳米线电极, 其在 0.2 C 下的首次充电比容量为  $1276 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 50 次循环后容量保持率为 72.4%。结果表明, 硅锗异质结构对锂的应变分布、扩散率和/或扩散路径有显著影响, 从而导致与锂有关的不同力学和动力学行为。

Stokes 课题组<sup>[42]</sup>以锡为晶核, 合成硅、锗交替的、轴向异质结纳米线锂离子电池负极。在反复的锂化和去锂化过程中, 异质结构完全重排成均匀的  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

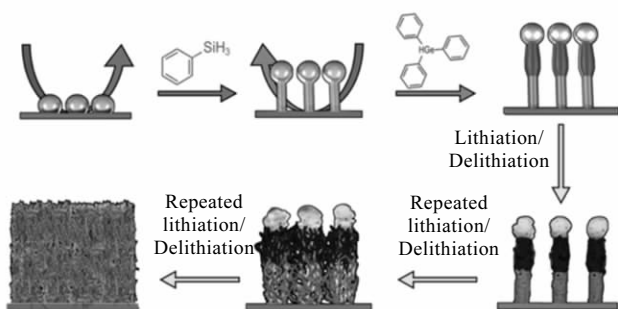


图9 Sn 为晶核的 Si-Ge 纳米线的合成路线图和循环 50 次后电极形貌变化示意图

Fig.9 Overview of the synthetic protocol used to prepare Sn-seeded Si-Ge hNWs and the changes in morphology due to repeated cycling with Li after 50 cycles<sup>[41]</sup>

合金带的多孔网络。在循环 400 次 (0.2 C) 后, 电极的放电比容量超过  $1180 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 在 10 C 的速率下具有高达  $613 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的容量。

锗也易于锡形成合金。Cho 课题组<sup>[43]</sup>采用气相激光光解获得 Ge-Sn( $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ) 合金。Sn 的加入明显增加了电极的容量 (循环 50 次容量为  $1010 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 和倍率性能。Bodnarchuk 课题组<sup>[44]</sup>利用溶液-液体-固体 (SLS) 生长机理, 采用胶体合成法制备了 Sn-Ge 合金纳米棒。由于结合了锗和锡的协同效应, 合金纳米棒具有优异的电化学性能: 在  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下比容量超过  $1000 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

## 4 结论与展望

锗具有较高的理论比容量和较低的工作电压, 可以用作潜在的锂离子电池的负极材料而备受关注。然而, 作为合金型负极材料, 在嵌脱锂过程中巨大的体积变化, 电极材料开裂、粉化以及形成不稳定的 SEI 层等一些关键问题仍有待解决。为了克服这些问题, 研究者设计了一系列新的锗基纳米材料, 像纳米颗粒、纳米薄膜、纳米线、多孔锗、锗/碳复合材料、锗合金材料等。不同结构纳米材料的粒径和电子/离子导电性之间存在差异, 从而影响锗负极材料的电化学性能<sup>[45]</sup>。

经过合理设计的纳米结构锗负极材料具有优良的结构稳定性和容量保持率, 在锂离子电池中具有良好的应用前景。为了进一步开发锗纳米负极的应用潜力, 可以从以下几个方向开展更深入的研究: (1) 采用原位和非原位表征技术研究锗负极和整个制备电极开裂和粉化的原理, 研究 SEI 膜的组成和形成机制, 了解循环过程中的微观过程; (2) 研发适用于锗基负极的粘合剂和电解质; (3) 继续设计不同结构和形貌的锗材料, 利用掺杂、包覆等技术将锗与其他材料复合, 研究材料结构、组成对锂储存机制的影响, 进一步改善所得电池的电化学性能; (4) 开发可工业化的制备锗纳米电极的方法和技术, 以促进商用锂离子电池的实际应用。

### 参考文献 References

- [1] Wu S, Han C, Iocozzia J *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2016, 55(28): 7898
- [2] Lim L Y, Liu N, Cui Y *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2014, 26(12): 3739
- [3] Zeilinger M, Fässler T F. *Dalton Transactions*[J], 2014, 43(40): 14 959
- [4] De Haeck J, Tai T B, Bhattacharyya S *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2013, 15(14): 5151



- [5] Chou C Y, Hwang G S. *Journal of Power Sources*[J], 2014, 263: 252
- [6] Tang W, Liu Y, Peng C *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2015, 137(7): 2600
- [7] Wu X L, Guo Y G, Wan L J. *Chem Asian J* [J], 2014, 44(48): 1948
- [8] Wang Y, Li H, He P *et al. Nanoscale*[J], 2010, 2(8): 1294
- [9] Weker J N, Liu N, Misra S *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2014, 7(8): 2771
- [10] Park M H, Kim K, Kim J *et al. Advanced Materials*[J], 2010, 22(3): 415
- [11] Wang X L, Han W Q, Chen H *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2011, 133(51): 20 692
- [12] Wang L, Bao K, Lou Z *et al. Dalton Transactions*[J], 2016, 45: 2814
- [13] Kim T H, Song H K, Kim S. *Nanotechnology*[J], 2019, 30: 275 603
- [14] Susantyoko R A, Wang X, Sun L *et al. Nano Energy*[J], 2015, 12: 521
- [15] Sun X, Si W, Xi L *et al. ChemElectro Chem*[J], 2015, 2(5): 737
- [16] Liu X, Zhao J, Hao J *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(47): 15 076
- [17] Ko Y D, Kang J G, Lee G H *et al. Nanoscale*[J], 2011, 3(8): 3371
- [18] Kennedy T, Mullane E, Geaney H *et al. Nano letters*[J], 2014, 14(2): 716
- [19] Gu J, Collins S M, Carim A I *et al. Nano Letters*[J], 2012, 12(9): 4617
- [20] Chan C K, Zhang X F, Cui Y. *Nano Letters*[J], 2008, 8(1): 307
- [21] Li X, Meng G, Xu Q *et al. Nano Letters*[J], 2011, 11(4): 1704
- [22] Lee G H, Lee S, Chan W L *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 4(3): 1060
- [23] Flynn G, Palaniappan K, Sheehan M *et al. Nanotechnology*[J], 2017, 28(25): 255 603
- [24] Liu X, Hao J, Liu X *et al. Chem Commun*[J], 2015, 51(11): 2064
- [25] Hao J, Yang Y, Zhao J *et al. Nanoscale*[J], 2017, 9(24): 8481
- [26] Chi C, Hao J, Liu X *et al. New Journal of Chemistry*[J], 2017, 41: 15 210
- [27] Geier S, Jung R, Peters K. *Sustainable Energy & Fuels*[J], 2018, 2(1): 85
- [28] Liang J, Li X, Hou Z *et al. Chemistry of Materials*[J], 2015, 27(11): 4156
- [29] Choi S, Cho Y G, Kim J *et al. Small*[J], 2017, 13: 1 603 045
- [30] Zhang C, Lin Z, Yang Z *et al. Chemistry of Materials*[J], 2015, 27(6): 2189
- [31] Liu X, Lin N, Cai W *et al. Dalton Transactions*[J], 2018, 47(22): 7402
- [32] Lin N, Li T, Han Y *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(10) : 8399
- [33] Kwon D, Ryu J, Shin M *et al. Journal of Power Sources*[J], 2018, 374: 217
- [34] Yoon S, Jung S H, Jung K N *et al. Electrochimica Acta*[J], 2015, 188: 120
- [35] Chen C, Xiao T, Zhang W *et al. Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2019, 832: 182
- [36] Bangrun W, Jun J, Kun R *et al. Journal of Power Sources*[J], 2018, 396: 124
- [37] Wei W, Wang H, Tian A *et al. Nanoscale*[J], 2018, 10: 6872
- [38] Lian Xiaobing(连小兵), Yang Yang(杨阳), Xiao Chunmei(肖春妹) *et al. Sci Sin Chim(中国科学:化学)*[J], 2017, 47(5): 132
- [39] Yu Y, Yue C, Sun S *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2014, 6(8): 5884
- [40] Yue C, Yu Y, Wu Z *et al. Nanoscale*[J], 2014, 6(3): 1817
- [41] Song T, Cheng H, Kaitlin T *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2014, 24(10): 1458
- [42] Stokes K, Flynn G, Geaney H *et al. Nano Letters*[J], 2018, 18(9): 5569
- [43] Cho Y J, Kim C H, Im H S *et al. Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2013, 15(28): 11 691
- [44] Bodnarchuk M I, Kravchyk K V, Krumeich F *et al. Acs Nano*[J], 2014, 8(3): 2360
- [45] Li W, Sun X, Yu Y. *Small Methods*[J], 2017, 1: 1 600 037



## Process in the Preparation of Ge-based Anode Materials for Lithium-ion Battery

Chi Caixia<sup>1,2</sup>, Yang Yu<sup>1</sup>, Qiao Xiuli<sup>2</sup>, Zhao Jiupeng<sup>1</sup>, Li Yao<sup>1</sup>

(1. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(2. Suihua University, Suihua 152061, China)

**Abstract:** Along with the rapid development of portable electronic products and electric vehicles, the research on lithium-ion batteries (LIBs) with high energy density and power density has attracted more and more attention. Anode material as a necessary component of electronic device has become an important research direction. Commercial graphite anode is limited by its low theoretical capacity. Germanium-based nanomaterials have emerged as important candidates for lithium-ion battery anode materials owing to their high theoretical specific capacity and unique chemical and physical properties. This review will focus on preparation methods, current applications and future development of germanium nano materials with different morphologies and composition in LIBs.

**Key words:** germanium; lithium-ion battery; anode material

---

Corresponding author: Zhao Jiupeng, Ph. D., Professor, School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, E-mail: zhaojiupeng1@126.com