



钠离子电池磷基负极材料：储钠机制、研究进展与改进策略

常启明¹, 郑小霞¹, 高 艳¹, 赵宇泽¹, 朱正伟¹, 斯庆苏都¹, 邓建学¹, 刘德新¹, 问研良¹,
洪明子¹, 魏 飞²

(¹鄂尔多斯实验室, 内蒙古 鄂尔多斯 017010; ²清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘 要: 本文系统综述了钠离子电池磷基负极材料的研究进展, 重点围绕红磷、金属磷化物及红磷/碳复合材料三类体系, 深入探讨了其储钠机制、合成方法与结构调控策略。磷基材料凭借高达 2596 mAh/g 的理论比容量和约 0.4 V (vs. Na⁺/Na) 的低工作电位, 展现出极具潜力的应用前景。然而, 其本征电子电导率极低 (约 10⁻¹⁴ S/cm), 且在充放电过程中体积膨胀率高达约 300%, 易引发电极结构的粉化与循环寿命的快速衰减, 严重制约了其实际应用。其中, 红磷因其资源丰富、成本低廉且储钠活性优异而成为研究热点。通过纳米尺度设计、多孔结构构建、碳材料复合及界面工程修饰等策略, 可有效提升材料的导电性, 缓解体积膨胀效应, 并促进稳定的固态电解质界面膜的形成, 从而显著改善其循环稳定性与倍率性能。本文系统梳理了各类改性策略的作用机制与优缺点, 对比分析了不同磷基材料的电化学性能差异与应用短板。最后, 结合储能行业发展态势与前沿研究方向, 从结构设计、工艺优化、界面调控及协同改性的角度展望了磷基材料的发展趋势, 着重指出红磷/碳复合材料是现阶段最具产业化潜力的研究方向, 为突破其商业化应用难题提供理论参考与技术路径。

关键词: 红磷/碳复合材料; 钠离子电池负极材料; 储钠机理; 改性

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0314

中图分类号: TB 332

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 08-3086-24

Sodium-ion batteries with phosphorus-based anode materials: Sodium storage mechanisms, research progress, and improvement strategies

CHANG Qiming¹, ZHENG Xiaoxia¹, GAO Yan¹, ZHAO Yuze¹, ZHU Zhengwei¹, SI Qingsudu¹,
DENG Jianxue¹, LIU Dexin¹, WEN Yanliang¹, HONG Mingzi¹, WEI Fei²

(¹Ordos Laboratory, Ordos 017010, Inner Mongolia, China; ²Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: This review systematically assesses recent progress in phosphorus-based anode materials for sodium-ion batteries, focusing on sodium storage mechanisms, synthetic routes, and structural tuning strategies for red phosphorus, metal phosphides, and red phosphorus/carbon composite systems. Phosphorus-based materials show significant application potential

收稿日期: 2026-04-10; 修改稿日期: 2026-05-20。

基金项目: 内蒙古自治区科技支撑项目 (Ordoslab-kjzc-202504), 内蒙古自治区重点研发计划项目 (ordoslabpt202501)。

第一作者: 常启明 (1998—), 男, 硕士, 助理工程师, 研究方向为钠离子电池磷碳复合负极材料, E-mail: changqiming@ordoslab.cn; 共同第一作者: 郑小霞 (1992—), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为电池储能材料, E-mail: zhengxiaoxia@ordoslab.cn; 高艳 (1997—), 女, 硕士, 助理工程师, 研究方向为钠离子电池负极材料, E-mail: gaoyan970204@163.com; 通信作者: 问研良, 副教授, 主要从事锂/钠电正负极材料的宏量制备技术开发与工程化应用, E-mail: wenyanliang@ordoslab.cn; 洪明子, 教授, 研究方向为面向下一代电化学储能系统的高性能材料的先进设计与实际应用, E-mail: hongmingzi@ordoslab.cn; 魏飞, 教授, 主要从事流态化多相反应工程、碳纳米管宏量制备与应用、能源化工、绿色催化及原位表征技术相关研究, E-mail: wf-dce@tsinghua.edu.cn。

引用本文: 常启明, 郑小霞, 高艳, 等. 钠离子电池磷基负极材料: 储钠机制、研究进展与改进策略[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(8): 3086-3109.

Citation: CHANG Qiming, ZHENG Xiaoxia, GAO Yan, et al. Sodium-ion batteries with phosphorus-based anode materials: Sodium storage mechanisms, research progress, and improvement strategies[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(8): 3086-3109.

because of their high theoretical specific capacities (up to 2596 mAh/g) and low operating potential (0.4 V vs. Na^+/Na). However, their intrinsically poor conductivity (10^{-14} S/cm) and severe volume expansion (300%) during charge and discharge can lead to electrode pulverization and rapid capacity fading, thereby hindering practical application. Among these materials, red phosphorus has become a research hotspot because of its natural abundance, low cost, and excellent sodium-storage capability. Through strategies such as nanoscale engineering, pore structure control, carbon material compositing, and interfacial modification, conductivity can be effectively enhanced, volume expansion can be mitigated, and a stable solid electrolyte interphase can be promoted, thereby significantly improving the cycling stability and rate. The mechanisms, advantages, and disadvantages of various modification strategies are also reviewed, providing a comparative analysis of the electrochemical performance and application limitations among different phosphorus-based materials. Finally, in light of current energy storage trends and emerging research directions, future development paths for phosphorus-based materials are outlined from the perspectives of structural design, process optimization, interfacial regulation, and synergistic modification. Red phosphorus/carbon composites are emphasized as the most promising route for industrialization, providing theoretical reference and technical guidance for overcoming the challenges of commercial application.

Keywords: red-P/carbon composites; sodium-ion battery anode materials; sodium storage mechanism; modification

随着全球能源转型的快速推进，锂离子电池已在便携式电子设备、电动汽车及大规模储能系统等领域占据主导地位。然而，其可持续发展也正面临一系列根本性挑战。数据显示，随着电动汽车和储能市场的迅速发展，锂资源的需求量持续增长，若保持当前消费增速，全球锂资源预计将在 2040—2050 年间趋于枯竭^[1-2]。这一严峻的资源危机促使科研界将研究方向转向钠离子电池体系。由于钠与锂同属碱金属元素，具备相似的电化学特性，而钠的地壳丰度高达 2.3%（锂仅为 0.0017%），原料成本不足锂的 1/20^[3]。此外，钠离子电池不仅具有优异的低温性能，还拥有更高的安全性，热失控风险也显著低于锂离子电池。

钠离子电池通常由正极、负极、电解质和隔膜等部分组成。其中，负极材料作为储钠的主体，其性能直接决定了整个钠离子电池体系的能量密度、循环寿命和倍率性能。目前，负极材料在电池总成本中占比较大，是制约钠离子电池商业化发展的关键影响因素之一。尽管钠离子电池整体结构设计借鉴了锂离子电池，但负极材料的选择已成为制约其综合性能提升的瓶颈。当前广泛研究的负极材料包

括硬碳、钛基化合物、合金类材料以及转化型负极材料（如金属氧化物）等。其中，硬碳材料虽已初步应用，但比容量普遍偏低（约 300 mAh/g），难以满足市场对高能量密度电池日益增长的需求；而部分金属氧化物材料则存在反应动力学缓慢、体积膨胀显著等问题，制约了其实际应用。

在众多候选的负极材料中，磷基负极材料因其约 0.4 V (vs. Na^+/Na) 的低工作电位，以及每个磷原子可结合三个钠离子 (Na^+) 形成 Na_3P 合金相的特性，表现出高达 2596 mAh/g 的理论比容量，被认为是极具应用潜力的高容量钠离子电池负极材料^[4]。磷元素主要有白磷、红磷和黑磷三种同素异形体，其结构与性质存在明显差异。白磷受固有理化特性制约，在钠离子电池负极应用中存在根本性缺陷，无法满足产业化需求。首先，其常温下反应活性极高，暴露于空气易自燃，给电池生产和使用全过程带来严重安全隐患，不符合行业安全基本要求。其次，它会与醚类、碳酸酯类等非水电解液发生剧烈副反应，导致电解液持续分解、电极/电解液界面不稳定，无法形成有效固体电解质界面 (SEI) 膜，影响其循环稳定性。此外，白磷绝缘性

极强, 离子与电子电导率极低, 即使与导电材料复合, 也难以构建高效导电网络, 阻碍电化学反应的进行。虽有文献进行了改性探索, 但从商业化的角度来看, 其工业化应用可行性极低; 黑磷虽为白磷同素异形体且具有更高的稳定性, 但受其结构与电化学特性限制, 同样不适用于钠离子电池负极。首先, 其晶体结构各向异性强、层间作用力弱, Na^+ 嵌入/脱嵌过程中易引起体积膨胀与层间剥离, 导致电极结构坍塌, 循环寿命大幅衰减。其次, 黑磷在空气中易氧化生成绝缘氧化层, 损害电化学性能, 且在部分电解液中存在溶解倾向, 加剧界面副反应。此外, 黑磷制备成本高、量产困难, 本征电导率低, 需大量导电剂改性, 进一步推高成本并降低能量密度。可见, 这些固有缺陷相互制约, 使黑磷暂不具备产业化实用价值^[9]; 而红磷则凭借成本低、来源广、化学性质稳定以及易于加工等优势, 成为当前最具应用前景的磷基负极材料^[9]。

然而, 红磷基负极材料在钠离子电池体系中的实际应用仍面临两大技术难题: 其一, 原始无定形红磷的本征导电性极差 (约 10^{-14} S/cm), 导致电极极化现象严重、活性物质利用率低; 其二, 在合金化/去合金化过程中, 红磷发生约 300% 的巨大体积变化, 易引发电极材料粉化、活性物质与集流体或导电剂之间电接触失效, 进而造成容量快速衰减。

为改善红磷导电性差、体积膨胀显著及 SEI 不稳定等问题, 研究人员已提出了多种改进策略: 通过尺寸调控与纳米结构设计, 增加电极/电解液之间的接触面积, 优化离子与电子的传输路径; 将红磷与高导电性多孔碳材料复合, 构建三维导电网络, 提升电子传导效率并缓冲循环过程中的体积变化; 在电解液中加入功能性添加剂, 抑制电解液分解, 构建稳定的 SEI 膜, 从而显著提升红磷基复合材料的电化学性能^[7]。

本文聚焦于钠离子电池磷基负极材料体系, 系统综述了红磷负极、金属磷化物 (TMPs) 负极以及红磷/碳复合负极的研究现状, 涵盖制备方法、储钠性能、存在的优缺点以及最新改进策略。重点梳理了磷/碳复合负极材料的结构调控、界面工程及其电化学性能。最后, 结合当前技术瓶颈与产业化需求, 对磷基负极 (尤其是磷/碳复合材料) 未来的研究方向与技术路线进行了展望, 以期对开发高性能、可商业化的钠离子电池负极材料提供理论

参考。

1 磷基材料的储钠机理

近年来, 对红磷基钠离子电池负极储钠机制的研究取得了重要进展, 其本质被证实为以非晶中间相为主导的多步合金化反应 ($\text{P} \rightarrow \text{NaP}_3 \rightarrow \text{Na}_3\text{P}$)^[7-8]。研究表明, 在放电过程中, 结晶性较差的红磷首先转变为非晶态的 NaP 相, 继而转化为非晶态的 Na_3P_{11} 或 Na_3P_2 相, 深度放电时最终形成结晶性的 Na_3P ^[9]。充电时, 该过程并非完全可逆, Na_3P 先脱钠形成非晶态的中间相, 而非直接回到晶态红磷。这表明非晶态中间相在反应过程中占据主导地位。Morita 等^[10]通过第一性原理计算结合固态核磁共振技术表明, 嵌钠过程中 Na^+ 在低电压下 ($<0.20 \text{ V}$) 与红磷反应, 依次形成非晶态的中间相 ($\text{Na}_{1-\alpha}\text{P}$ 、 $\text{Na}_{2-\beta}\text{P}$ 和 $\text{Na}_{3-\gamma}\text{P}$, 其中 $0 < \alpha, \beta, \gamma < 1$), 并最终生成晶态 Na_3P 。脱钠时该过程高度可逆, 晶态 Na_3P 在约 0.58 V 以下重新经过上述非晶中间相逐步脱钠, 最终恢复至非晶态磷。整个循环以非晶态中间相为主导, 这些中间相在 0.20 V (嵌钠) 至 0.58 V (脱钠) 的电压范围内共存并相互转化, 构成了核心的可逆反应过程。

基于上述机理, 研究者们通过结构与反应路径调控来提升红磷负极的电化学性能。Zhang 等^[11]通过构建红磷-碳纳米限域复合结构, 成功合成了一种高红磷负载量 (质量分数 $>50\%$) 的 P@NMC 复合材料。该电极在 0.5 A/g 的电流密度下, 首次放电比容量为 2146.4 mAh/g , 可逆比容量为 1210.4 mAh/g , 初始库仑效率 (ICE) 为 56.4% 。在循环 1000 次后仍保持 923.7 mAh/g 的可逆容量。为了解嵌钠和脱钠的过程, 采用 X 射线衍射分析研究了不同充电 (放电) 状态下电极的结构演变。如图 1(a) 所示, 当放电至 0.75 V 电压时, 发现了与 Na_3P 对应的特征峰, 表明嵌入的 Na^+ 与磷发生合金化反应并初步形成 Na_3P 。随着放电深度逐渐增加, Na_3P 衍射峰强度逐渐锐化, 在电位降至 0.01 V 时达到最强。随后在充电过程中, 其峰强随充电深度的增加而逐渐减弱, 当电位回升至 0.75 V 时, Na_3P 晶面衍射峰消失。归属于 NaP 中间相的衍射峰的强度变化趋势与 Na_3P 类似, 从实验上清晰地验证了红磷负极的合金化和去合金化反应路径。

Clark 等^[12]通过固态核磁共振进一步揭示了磷复合材料的储钠机制。研究发现, 在首次合金化过程中, 材料中初始存在的白磷 (P_4) 被不可逆地消耗, 生成非晶态的 Na_xP 化合物。随后在去合金化的过程中, Na_xP 分解并生成了一种结构类似于红磷的非晶态磷, 而并非原始的白磷。在后续循环中, 正是这种类红磷相与 Na_xP 之间发生可逆的转化, 承担了主要的储钠功能。与锂离子电池体系不同, 钠无法有效嵌入石墨化区域, 这是造成其容量较低的主要原因。该研究展示了类红磷相是循环过程中真正具有可逆作用的活性物相, 为优化钠离子电池磷基负极材料的性能提供了关键的机理依据。

针对深度放电形成的晶态 Na_3P 脱钠不完全可逆的问题, Wu 等^[13]通过控制钠化反应形成可逆 Na_xP_y 中间体, 避免形成稳定性较差的终态 Na_3P 产物。不同充放电状态下 HPC@P 复合电极的 X 射线衍射谱如图 1(b) 所示, 证实了这一可控相转变。所制备的磷碳负极在 25 mA/g 电流密度下, 表现出 1290 mAh/g (基于磷质量) 和 387 mAh/g (基于复合材料质量) 的储钠容量。虽然牺牲了一部分容量, 但有效提高了磷复合材料的循环稳定性, 200 次循环后容量保持率超过 88%。

为提高反应可逆性, Liu 等^[14]通过碘掺杂, 引起晶格畸变与磷的电子离域, 促使钠化时形成低结晶度的 I-P-Na 相, 而非传统的高结晶度 Na_3P 相, 从而实现了钠化/脱钠反应的近完全可逆。该结构显著削弱了 Na—P 键的相互作用, 大幅降低了脱钠能垒, 有效提升了 Na^+ 脱嵌动力学与反应可逆性。所得电极在 0.1 A/g 条件下, 首次放电比容量为 1817 mAh/g, 首次充电比容量为 1786 mAh/g, ICE 高达 98.3%。

除化学改性外, 纳米结构工程也可对红磷的储钠行为产生显著的影响。Yan 等^[15]通过液相剥离法制备了原子级厚度 (0.9 nm) 的超小尺寸非晶红磷。当厚度减小至接近 2 nm 时, Na^+ 结合能力明显提高。商业红磷 (CRP) 与平均横向尺寸为 2 nm 的红磷 (RP2) 储钠机制示意如图 1(c) 所示。前期研究表明, 红磷在嵌钠过程中会发生以纵向为主的显著体积膨胀并在管状骨架中产生应力累积, 进而引发结构严重畸变甚至材料粉化, 最终造成循环过程中不可逆的容量衰减。然而, 超薄红磷得益于其独特的几何结构, 表现出更强的应力容纳能力, 几

乎不产生体积膨胀, 从而显著提升了循环稳定性。这些研究从机理认知到结构设计, 为高性能磷基负极的开发提供了多维度的理性指导。

综上所述, 研究人员通过 XRD、第一性原理计算等表征手段, 已基本揭示了磷基材料基于合金化/去合金化反应的储钠机制。目前虽已明确该机制为多步合金化过程 ($P \rightarrow NaP_3 \rightarrow Na_3P$), 且非晶中间相主导反应过程, 但对这些中间相的精确结构、生成条件、稳定性及其与循环性能构效关系的认识仍很有限, 相关动态演变多依赖离线表征推测, 尚未能直观、系统地阐明从初始态 P 到最终态 Na_3P 之间的逐步反应路径。由此可见, 当前研究已形成了多步合金化和非晶中间相主导的核心共识, 主要认知缺口集中于中间相的结构、生成条件及其与电化学性能的构效关系。这一认知缺口对于深入理解材料的容量衰减、体积膨胀等关键问题至关重要, 因此, 为进一步揭示上述动态过程, 可采用原位 XRD、原位 TEM 等原位表征技术实时追踪相变, 结合第一性原理计算、分子动力学模拟从原子层面阐释中间相的稳定化机制, 并辅以电化学动力学方法关联中间相与循环性能, 从而为优化磷基负极性能提供支撑。当前研究受限于离线静态的分析方式, 难以捕捉中间相的非平衡动态演化。未来研究应重点突破三个方向: 一是基于原位表征实现中间相动态过程的可视化, 二是通过多尺度模拟解析其稳定化机制, 三是建立中间相特征与电化学性能的定量关联。基于上述理解与认识, 并结合本团队对磷基负极材料电化学行为的系统研究, 本文进一步提炼并绘制了红磷储钠的分步合金化/去合金化反应机制示意图 (图 2), 旨在更清晰地描绘这一过程。该示意图在凝结现有共识的同时, 着重强调了中间相的可逆性这一关键特征。如图 2 所示, 左侧为合金化 (储钠) 过程: Na^+ 嵌入红磷基体并与磷原子发生反应, 首先生成可逆的中间相, 随后逐步生成最终产物 Na_3P 。右侧为去合金化 (脱钠) 过程: Na^+ 从 Na_3P 中脱出, 经过电解液返回正极, 磷基体则恢复到近似初始的状态。

2 磷基材料的研究进展

磷基负极材料因其高理论比容量和适宜的工作电位, 被视为极具潜力的钠离子电池负极体系。目前主要研究方向涵盖红磷、TMPs 以及红磷/碳复合

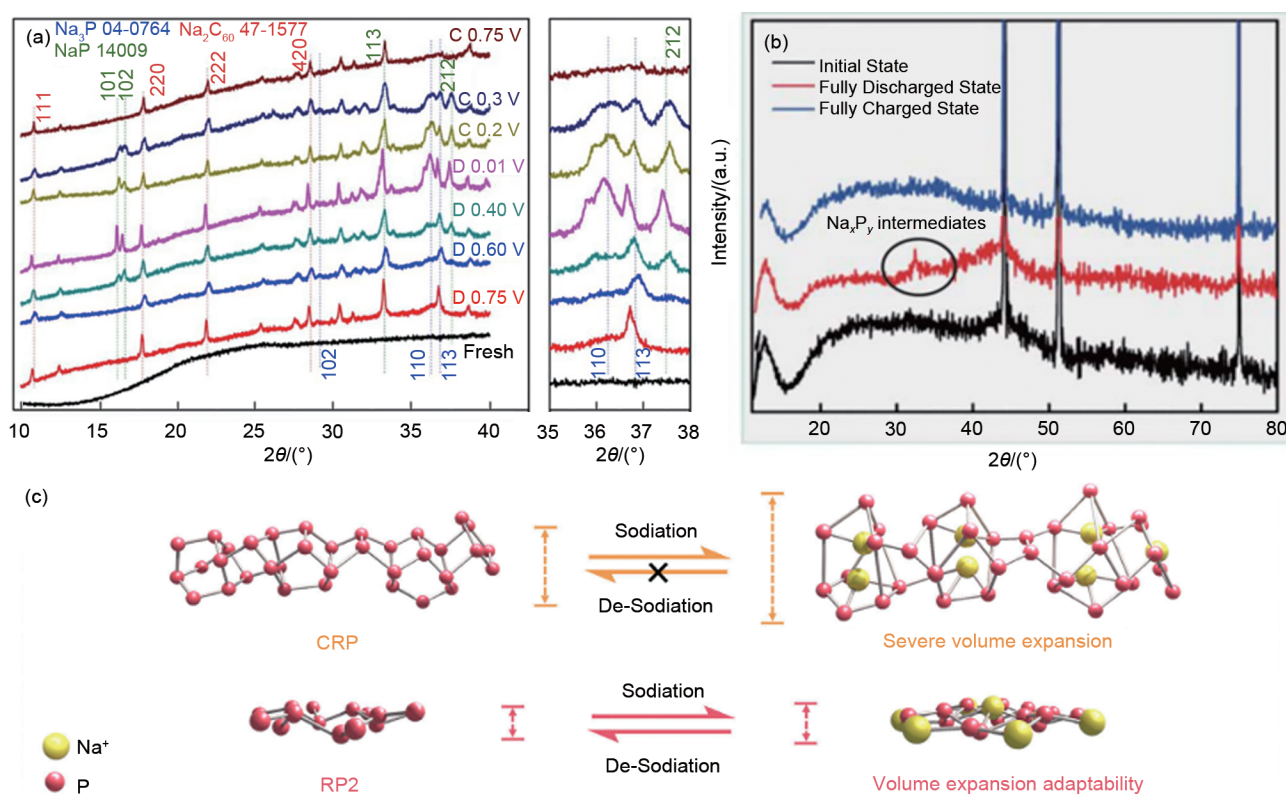


图1 (a) 0.5 A/g 电流密度下 P@NMP 电极首次循环中不同电位的 X 射线衍射图^[11]; (b) HPC@P 复合电极第 5 次循环在不同充放电状态的 X 射线衍射图^[13]; (c) CRP 和平均横向尺寸 2 nm 红磷的储钠机制示意图^[15]

Fig. 1 (a) XRD patterns of P@NMP electrode at selected potentials during the first cycle under 0.5 A/g^[11]; (b) XRD patterns of the HPC@P composite electrode at different state-of-charge during the fifth cycle^[13]; (c) Schematic diagram of sodium storage mechanisms in CRP and RP2^[15]

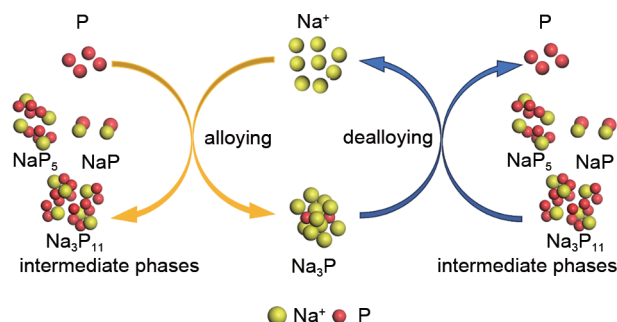


图2 红磷合金化/去合金化的反应机制示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the reaction mechanism for red phosphorus alloying/dealloying

材料等。红磷具有约 2596 mAh/g 的高理论比容量和低工作电位约 0.4 V (vs. Na⁺/Na)，但其极低的本征电子电导率 (约 10⁻¹⁴ S/cm) 和循环中高达 300% 的体积膨胀导致容量迅速衰减，严重制约实际应用。TMPs 同样具有较高的理论容量和合适的氧化还原电位，但亦面临导电性差和体积变化剧烈等问题，循环稳定性有待提升。针对上述挑战，近年来的研究致力于通过结构和组成设计以改善其反

应动力学与循环性能。其中，将活性物质与高导电多孔碳材料复合以构建三维导电网络，是同时提升电子传导效率和有效缓冲循环过程中的体积应变的主流策略，进而提高材料的 ICE 和长循环稳定性。

2.1 红磷负极

2.1.1 制备方法

目前，红磷材料的改性策略主要围绕纳米化、复合化及多孔化等结构设计展开，主流合成方法包括水热/溶剂热法、磷-胺法、高能机械球磨以及化学气相传输法 (CVT) 等。Zhang 等^[16]采用溶剂热法，在 400℃ 约 50 bar (1 bar=100 kPa) 的条件下，以红磷为前驱体、乙醇为反应溶剂，通过连续的固-气-固相变诱导磷纳米晶核形成，并进一步自组装为厚度小于 5 nm、具有面内纳米孔洞的二维多孔磷基纳米片，为二维多孔磷材料的可控合成提供了新思路。Zhu 等^[17]通过水热法合成了具有蜂窝状多孔结构的微米级红磷。研究表明，溶液中溶解的氧气可破坏红磷的 P9 笼结构，形成具有较高反

应活性的缺陷位点, 从而在腐蚀过程中构建出孔径为 10~50 nm、壁厚约为 20 nm 的相互连通的多孔结构。该结构利用内部自由空间与连通孔道的协同作用, 有效缓冲体积膨胀, 并提升电解质渗透浸润与离子传输效率。通过精确控制水热反应时间(如优化后的 36 h)与溶液中的氧气浓度, 可以对多孔结构的形成与演化进行有效调控。Liu 等^[18]以 CRP 为前驱体, 基于磷-胺法实现了纳米红磷(NRP)的可规模化制备: 将 CRP 溶于乙二胺溶液中形成 RP-EN 络合物溶液, 并通过调控盐酸浓度来控制成核, 从而在还原氧化石墨烯(rGO)表面原位沉积生成粒径为 5~10 nm 的均匀 NRP。Liu 等^[19]采用 CVT, 在碘的催化作用下于 500℃ 使红磷结晶生长为一维纤维状结构(FP), 并经液相剥离得到 FP 纳米带。

2.1.2 结构调控

CRP 通常为微米级无规则颗粒, 尺寸较大且缺乏有效的应力缓冲空间, 若直接用作电极材料, 易发生严重粉化, 导致电池的循环性能急剧下降。研究表明, 将材料尺寸减小至纳米尺度可有效缩短离子扩散路径, 提升离子传输效率^[20], 并有助于缓解充放电过程中活性物质的体积膨胀与结构断裂问题^[21-23]。此外, 材料的机械应力行为与其宏观形貌密切相关, 通过合理构建多孔、少层或空心等特殊结构, 能够显著抑制其体积变化, 从而有效减轻材料粉化程度。Santhoshkumar 等^[24]采用溶剂热法合成了具有中空结构的多通道红磷纳米材料(MRPN)。如图 3(a)所示, MRPN 具有表面光滑的球形形貌, 粒径为 50~100 nm。随着反应时间的延长, 颗粒表面明显发展为具有多通道纳米孔结构的中空球形形貌。MRPN-3 电极在 200 mA/g 条件下首次放电比容量为 2529 mAh/g, ICE 为 78%, 循环 100 次后可逆比容量仍达 1814 mAh/g, 容量保持率为 78%。该研究通过巧妙的表面活性剂调控, 构建了独特的中空多通道结构, 显著提升了磷基材料的储钠性能与循环稳定性。Liu 等^[25]结合氧化还原反应与沸腾工艺, 在 CTAB 调控下制备了碘掺杂的空心纳米多孔红磷(HNPRP)。材料粒径为 50~200 nm, 空心多孔结构有效抑制了磷的过度生长, 其 TEM 图如图 3(b)所示。该电极在 260 mA/g 条件下循环 100 次后的可逆比容量为 1658.2 mAh/g, 表明碘掺杂与表面活性剂的协同作用能构建稳定结

构, 显著提升红磷负极的储钠性能与循环寿命。

Zhu 等^[26]基于柯肯达尔效应, 采用一种温和的熔盐法(NaCl-KCl-AlCl₃体系)成功制备了空心 MRPN。所得电极在 0.2 C 条件下首次放电比容量为 2660.0 mAh/g, 可逆比容量为 2118.2 mAh/g, ICE 为 79.6%。Yan 等^[15]通过液相剥离法制备了原子厚度(0.9 nm)的超小尺寸非晶红磷。当原子厚度接近 2 nm 时, Na⁺结合能力明显提高。该超薄结构充分利用了红磷的非晶特性, 其表面丰富的拓扑缺陷和悬空键提供了大量 Na⁺存储活性位点, 同时几乎无纵向体积膨胀, 表现出优异的体积膨胀耐受性。与 MXene 复合后, 由于 RP 的超小非晶态特征增强了 RP/MXene 异质界面的内置电场, 显著促进了 Na⁺的转移和吸附。该电极在 5 A/g 的条件下, 循环 1000 次后的可逆比容量为 1447 mAh/g。Kaur 等^[27]同样采用液相剥离法, 以 *N*-甲基-2-吡咯烷酮作为溶剂对块体红磷进行超声处理, 然后离心进行尺寸分级, 成功将块状红磷转化为二维无定形纳米片[图 3(c)]。其横向尺寸为数百纳米, 厚度为数十纳米, 平均长度约 516 nm, 平均厚度约 22 nm。Liu 等^[18]基于磷-胺法, 通过调控所添加的 H⁺浓度来控制反应速率与 NRP 的粒径, 从而将 CRP 转化为粒径 5~10 nm 的 NRP, 并原位均匀沉积于 rGO 表面[图 3(d)]。所制电极在 100 mA/g 电流密度下, 首次放电比容量和可逆比容量分别为 3561 mAh/g 和 2178.7 mAh/g, ICE 为 61.2%。在 2000 mA/g 的大电流密度下经过 1400 次循环后依然能保持 662 mAh/g 的高可逆放电比容量, 容量保持率为 85.5%。该磷-胺法实现了 NRP 在 rGO 上的可控负载, 构建了高效导电网络, 为高容量、长循环磷基负极提供了可行策略。Zeng 等^[28]提出了以 CRP 为原料, 通过水热过程中的连续蒸发-冷凝, 在密闭的水热体系中使 CRP 转化为红磷量子点[RPQDs, 平均尺寸(4.0±0.5) nm]和红磷纳米线(RPNWs)两种纳米结构。其中, RPQDs 的结晶性在水热处理过程中增强, 并因高表面能而倾向于吸附在 RPNWs 表面, 但可通过离心过程分离出纯化的 RPQDs。Zhu 等^[29]采用硒诱导法制备了一维纤维状 NRP[图 3(e)]。硒掺杂不仅稳定了磷的化学状态, 还使其在循环过程中保持结构稳定。优化后的纤维状 NRP 负极材料具有 0.53 nm 的大晶面间距, 有利于 Na⁺的嵌入/脱出。所制电极在 0.02 C 条件下可逆比容量为 2277 mAh/g,

ICE 为 89.7%。在 25 °C 高倍率下循环 100 次后仍保持 1027.9 mAh/g 的高可逆容量，容量保持率为 85.5%。该研究通过结构设计与硒掺杂协同优化了红磷的几何构型与电子结构，从而有效改善其储钠性能。Zhou 等^[30]采用湿化学溶剂热法制备了具有多孔壳结构的中空红磷纳米球[图 3(f)]。该纳米球结构不仅能有效缓冲体积膨胀，避免活性材料粉化，还能通过多孔通道促进 Na^+ 迁移，改善循环稳定性。所得电极在 0.02 C 条件下，ICE 为 77.3%。在 1 C 下循环 600 次后的可逆比容量为 969.8 mAh/g。

Khatta 等^[31]基于密度泛函理论 (DFT) 和从头算

分子动力学模拟，探索了从体相纤维状红磷剥离出的剥离型二维纤维红磷 (FRP) 作为钠离子电池负极的可行性。结果表明，FRP 单层的半导体能隙为 1.66 eV，钠吸附后能隙消失，电子电导率增强。Na 在 R1 位点的最佳吸附能为 -1.70 eV，从而抑制钠枝晶的生长。此外，其较低钠活化能 (0.22 eV) 和室温扩散系数 ($4.67 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) 确保了高倍率性能。该材料在 0.45 V 的工作电压下可逆理论容量为 535.72 mAh/g，从原子层面指明了 FRP 的储钠潜力，为材料设计提供指导，但模型偏理想化，与实际材料的团聚、缺陷情况存在一定差异。

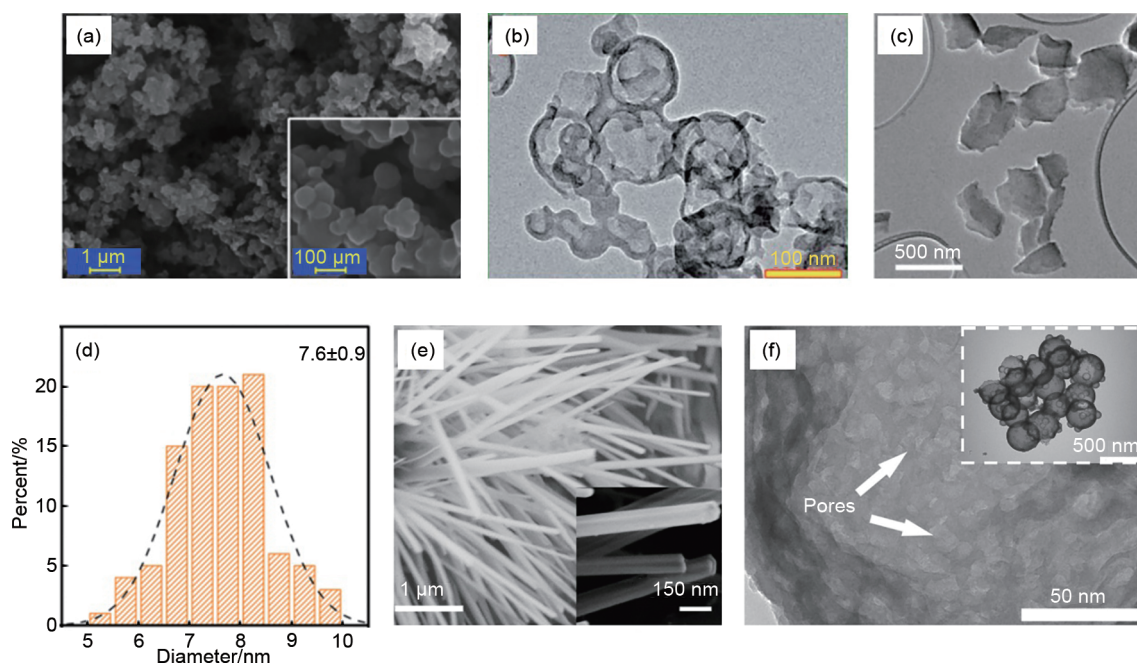


图3 (a) MRPN-3的SEM图^[24]; (b) HNRP的TEM图^[25]; (c) 纳米片层的TEM图像^[27]; (d) 红磷纳米粒子在rGO上的尺寸分布^[18]; (e) vf2-P的SEM图像^[29]; (f) HPNs的TEM图像^[30]

Fig. 3 (a) SEM image of MRPN-3^[24]; (b) TEM image of HNRP^[25]; (c) TEM image of a nanolayer^[27]; (d) Size distribution of red phosphorus nanoparticles on rGO^[18]; (e) SEM image of vf2-P^[29]; (f) TEM images of HPNs^[30]

通过纳米尺度的精细调控，红磷基负极材料的电化学性能得到显著提升，循环过程中的体积膨胀与结构不稳定性问题得到有效缓解。纳米化确实提升了红磷的导电性和结构稳定性，但仍需关注纳米材料在实际电极制备中可能带来的浆料团聚、分散性问题。已有研究表明，引入表面活性剂、合适溶剂，以及设计中空、多孔结构不仅不会损害电化学性能，反而能协同抑制浆料团聚并优化储钠性能。由此可见，纳米化虽然有效，但必须兼顾制备工艺的兼容性，这已成为核心共识。当前的主要挑战在于浆料分散与规模化制备。然而，现有研究普遍存

在重视性能轻视工艺的倾向，这是实验室成果难以走向商业化应用的根本所在。为此，未来研究应致力于开发低成本替代策略，在优化制备工艺参数的基础上实现性能与能效的协同平衡，并积极探索兼具经济性与环境友好特性的可规模化制备路径，推动红磷基负极走向实际应用。

2.2 金属磷化物负极

过渡TMPs因高理论比容量和合适的工作电位而受到广泛关注。但低电导率和巨大的体积膨胀效应严重限制了其商业化应用。近年来，研究人员通过纳米化设计、碳材料复合、异质结构建及元素掺

杂等策略, 明显提升了 TMPs 的电化学性能^[32]。

Liu 等^[33]采用液态磷化策略在碳纤维上构建了氮掺杂碳量子点修饰的磷化亚铜纳米颗粒 (CF@Cu₃P-CQDs)。相较于其他 TMPs, Cu₃P 展现出更高的电导率 (9.6×10^{-6} S/m) 和适宜的 Na⁺ 嵌入电位 (0.15~0.35 V vs. Na⁺/Na)。该电极在 0.1 C 下首次放电比容量为 391 mAh/g, ICE 为 93%。循环 200 次后的可逆比容量为 322 mAh/g (容量保持率为 89.7%)。该研究通过复合导电网络构建与界面修饰, 协同提升了电极的电导率、结构稳定性和振实密度。Chin 等^[34]通过高能球磨法将红磷与铁粉复合, 得到了铁-红磷复合材料。XPS 分析表明铁主要以其氧化物形态均匀分布于红磷表面 [图 4(a)], 构建了高效导电网络, 将电荷转移电阻从

400 Ω 降至 187 Ω 。含铁 9.1% 的复合材料在 0.4 A/g 条件下首次放电比容量约 1900 mAh/g (按复合材料计算), ICE 为 78.8%, 循环 30 次后可逆比容量仍保持 1270 mAh/g, 表明铁的引入可有效构筑导电网络并提升红磷负极的储钠容量与反应动力学。Shen 等^[35]通过机械球磨与超声分散协同方法, 制备了单壁碳纳米管 (SWCNT) 复合的层状磷化锗复合材料 (GeP/SWCNT)。如图 4(b)、(c) 所示, SWCNT 形成的三维导电网络有效抑制了 GeP 在首次合金化过程中的体积膨胀 (约 128%), 并将 ICE 从约 49% 提升至 90%。该电极首次放电/充电比容量分别为 793/719 mAh/g, 在 0.1 A/g 电流密度下循环 200 次后可逆比容量为 397 mAh/g。凸显了一维 CNTs 对电极的机械稳定性与储钠性能的重要作用。

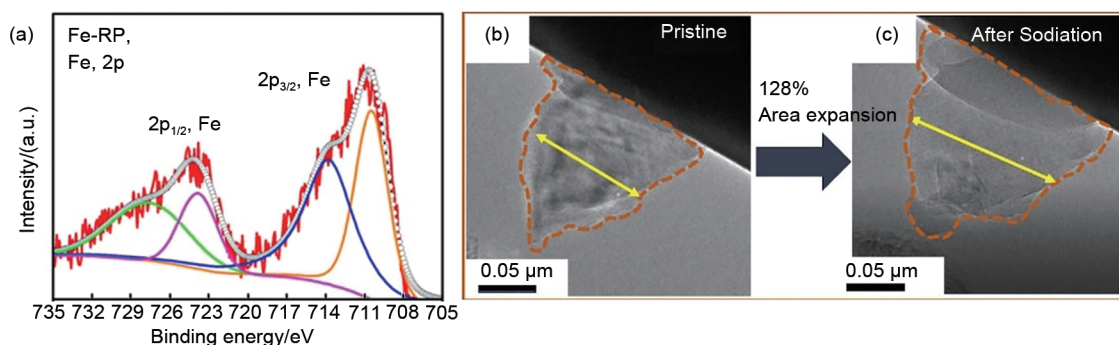


图 4 (a) Fe-RP 复合材料的 Fe 2p 谱^[34]; (b), (c) 单个 GeP 颗粒在钠化过程中的原位透射电镜形貌演变^[35]
Fig. 4 (a) Fe 2p spectrum of Fe-RP composite^[34]; (b), (c) In situ TEM observation of the morphological evolution of individual GeP particles during sodiation^[35]

Liu 等^[36]通过水凝胶辅助合成与磷化策略制备了氮掺杂碳网络封装的双相 Ni₂P/CoP₂ 异质结构 (Ni₂P/CoP₂-NC)。该异质结构通过内建电场有效改善了电子传导能力与 Na⁺ 扩散动力学 [图 5(a)], 优化后的 NPCP-2 电极在 0.2 A/g 电流密度下首次充电比容量为 876 mAh/g, ICE 为 59.5%, 循环 200 次后仍保持 490 mAh/g 的可逆比容量。该研究通过构建双金属磷化物 (B-TMPs) 异质结并耦合氮掺杂碳封装层协同优化了电子/离子传输与结构稳定性。但目前该内建电场的研究仅局限于半电池与理论模拟, 其电场强度、分布及长循环稳定性未得到充分验证, 且在全电池复杂电化学环境下, 电场是否会因电极体积形变、界面副反应而衰减失效, 能否持续促进离子迁移仍有待深入探究。Liu 等^[37]以 Cu(BTC)₃ 为前驱体, 经离子交换与高温磷化构建了具有多通道八面体结构的 Cu₃P/CoP₂ 异质结并封装于氮掺杂碳层中

(Cu₃P/CoP₂@NC)。该异质结的内置电场可促进 Na⁺ 传输并提供丰富活性位点, 氮掺杂碳层则增强导电性并缓冲体积膨胀。Cu₃P/CoP₂@NC-2 电极在 0.2 A/g 条件下首次放电和充电比容量分别为 1144.8 mAh/g 和 626.3 mAh/g, ICE 为 54.7%, 循环 200 次后可逆比容量为 491.5 mAh/g, 容量保持率达 77.0%。Liu 等^[38]通过一步溶剂热法制备了锚定在多孔碳骨架中的锡铜 B-TMPs 纳米颗粒 (SnCuP/PC)。该结构中多孔碳有效缓冲了充放电过程中的体积膨胀, 而铜掺杂不仅提升了 Sn₄P₃ 的电导率, 还促进了 Na⁺ 迁移。如图 5(b) 所示, SnCuP/PC-2 电极在 0.2 A/g 下循环 300 次后可逆比容量为 443.8 mAh/g; 在 1.0 A/g 和 2.0 A/g 高电流密度下可逆比容量分别为 365.4 mAh/g 和 268.9 mAh/g, 表现出优异的倍率性能和循环稳定性。该研究通过双金属调控与多孔碳限域协同作用, 同时解决了磷化物负极的体积膨

胀、电导率低和离子迁移慢三大难题。Liu等^[39]通过高温煅烧与溶剂热磷化相结合的方法制备了多孔碳骨架锚定的锡钴 B-TMPs 纳米球 (SnCoP/C)。钴掺杂不仅稳定了磷化锡的导电基质,还促进了Na⁺的扩散动力学[图5(c)]。SnCoP/C-2 电极在 0.5 A/g 电流密度下循环 150 次后可逆比容量为 415.6 mAh/g; 在 1.0 A/g 和 2.0 A/g 高电流密度下仍保持 345.9 mAh/g 和 315.6 mAh/g。XRD 与 GITT 测试表明,其储钠机制为 Sn₄P₃ 通过转化反应生成 Na₃P 和 Na₁₅Sn₄, 且 SnCoP/C-2 具有较高的 Na⁺ 扩散系数 ($9.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$), 再次证明双金属掺杂与碳复合的协同策略可有效提升磷化物负极的导电性、离子扩散能力和结构稳定性。

Cheng 等^[40]采用球磨法制备了石墨烯封装的 B-TMPs 异质结构 (Sn₄P₃/MP_x@G, M=Mn, Fe, Cu)。其中, Sn₄P₃/CuP₂@G 在钠化过程中原位形成的 Cu⁰ 对 Sn⁰ 表现出强吸附能 (-1.28 eV), 并施加空间限域效应,有效抑制了 Sn⁰ 颗粒的团聚和体积膨胀。该电极在 0.2 A/g 电流密度下可逆比容量为 595.6 mAh/g, ICE 为 90.9%。在 1 A/g 的高电流密度下循环 3500 次后仍保持 429.5 mAh/g 的可逆比容量,容量保持率 96.3%[图5(d)]。Xie 等^[41]通过自牺牲模板法结合磷化工艺制备了由 Ni₅P₄ 和 FeP 构成的 Ni-Fe-P 纳米棒 (Ni-Fe-P NRs)。其独特的纳米棒结构有效缩短了 Na⁺ 扩散路径,提升了电子传导与离子传输效率。Ni-Fe-P NRs 电极在 0.1 A/g 条件下首次可逆比容量为 678.8 mAh/g,即使在 10 A/g 下仍能保持 108.0 mAh/g 的可逆比容量。在 1 A/g 电流密度下循环 125 次后容量保持率为 80% [图5(e)]。Qin 等^[42]通过碳化与磷化相结合的方法合成了锚定于三维氮掺杂碳壳中的超细双金属锰铁磷化物 (Mn_{0.11}Fe_{0.89}P@NC)。该结构利用碳壳缓冲体积膨胀,锰掺杂扩大晶格间距以增强储钠能力。该电极在 1 A/g 电流密度下首次可逆比容量为 401.3 mAh/g,在 2 A/g 下循环 1000 次后仍保持 247.1 mAh/g。DFT 计算表明[图5(f)],双金属间的电子相互作用促进了电荷转移,提高了材料的导电性和 Na⁺ 吸附能力。Shao 等^[43]通过金属有机框架衍生的碳化与磷化方法制备了花状分级氮掺杂碳纳米片负载的锰-锌 B-TMPs 复合材料 (MZP@FC),如图 5(g) 所示。该材料结合了异质界面协同效应与分级多孔碳结构,显著提升导电性并缓解体积膨胀。MZP@FC 电极在 0.1 A/g 下首次放电比容量为

1445.8 mAh/g, ICE 为 65.35%, 循环 100 次后可逆比容量为 781.3 mAh/g; 在 2 A/g 下循环 1000 次后可逆比容量为 403.3 mAh/g, 表现出优异的长循环稳定性。Liu 等^[44]通过水热法结合原位磷化和氟掺杂方法制备了具有磷空位的氟掺杂纳米颗粒 (NiCoP) 嵌入氮掺杂碳片的复合材料 (F-NiCoP@NC)。氟掺杂诱导产生磷空位有效提升了电子电导率和储钠性能。F-NiCoP@NC 电极在 0.1 A/g 下循环 200 次后可逆比容量为 430.9 mAh/g, 容量保持率高达 88.8%; 在 1.0 A/g 下循环 1000 次后可逆比容量为 267.2 mAh/g。DFT 计算表明[图5(h)],磷空位增强了材料的本征电导率并降低了 Na⁺ 吸附能,从而促进了 Na⁺ 的快速存储与扩散,但该计算仅假设了空位均匀分布,没有考虑实际缺陷和界面阻抗情况。Wang 等^[45]通过水热-磷化法在泡沫镍上制备了碳包覆铁掺杂磷化镍自支撑纳米片阵列 (Fe-Ni₂P@C)。Fe 掺杂引入的磷空位提升了电导率,碳包覆层则有效抑制体积膨胀。Fe-Ni₂P@C 电极在 0.5 A/g 下,首次放电、充电比容量分别为 1144.9 mAh/g、677.8 mAh/g, ICE 为 59.2%, 循环 500 次后可逆比容量为 418.9 mAh/g。

综上所述,采用将 TMPs 与碳材料复合、构建双金属异质结等策略,能够综合解决其电导率低和体积膨胀大的核心问题。这些策略通过增强电子/离子传导能力、提供缓冲空间、增加活性位点和稳定电极/电解质界面,协同改善了 TMPs 负极材料的比容量、倍率性能和循环寿命。未来,利用理论计算(如 DFT)进行材料的准确设计,并结合先进的原位表征技术深入理解储能机制,缩小理论计算与实验之间的偏差,将是推动 TMPs 负极走向实际应用的关键方向。

2.3 磷/碳复合负极

2.3.1 红磷/碳复合材料的结构工程与制备策略

碳材料因其优异的导电性、化学稳定性以及良好的机械柔韧性,能够有效缓解红磷在储钠过程中因导电性差和剧烈的体积膨胀 (>300%) 而导致的颗粒粉化,是构建高性能磷基负极的理想载体。目前,常用于与红磷复合的碳材料包括多孔碳、CNTs、石墨烯、石墨化碳等,复合结构主要通过机械球磨法和蒸发冷凝法等策略构建。然而,以往研究主要关注多孔碳的限域效应,对不同碳材料导电性差异带来的影响关注不足。碳基体导电网络的

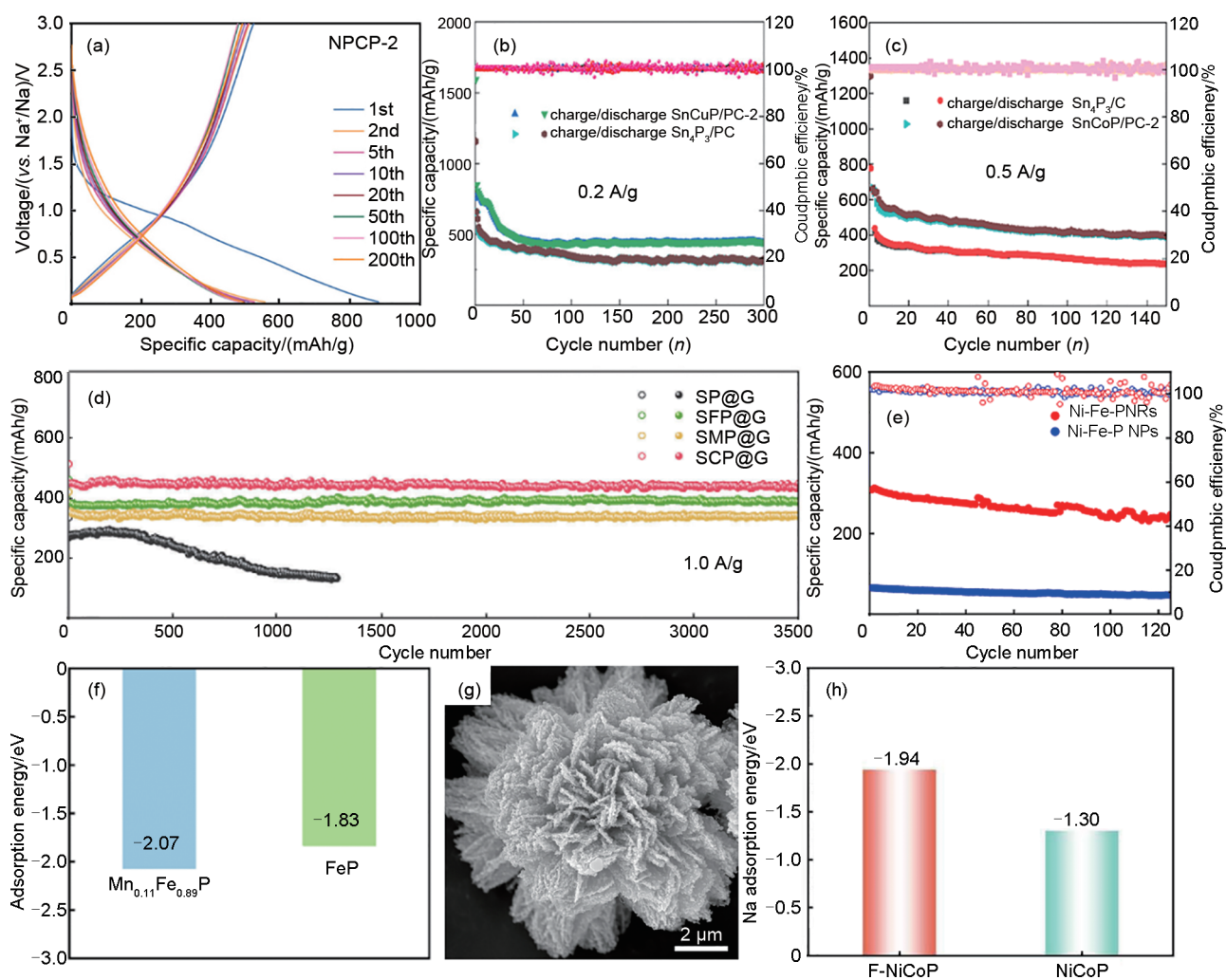


图 5 (a) NPCP-2 电极的充放电曲线^[36]; (b) 0.2 A/g 下 SnCuP/PC-2 和 Sn₄P₃/PC 的循环性能^[38]; (c) 0.5 A/g 下的循环性能^[39]; (d) SP@G、SMP@G、SFP@G 和 SCP@G 的长循环性能^[40]; (e) Ni-Fe-P NRs、Ni-Fe-P NPs 的循环性能^[41]; (f) Mn_{0.11}Fe_{0.89}P 和 FeP 的吸附能^[42]; (g) MZP@FC 的 SEM 图^[43]; (h) F-NiCoP 和 NiCoP 的钠吸附能^[44]

Fig. 5 (a) Charge-discharge curves of the NPCP-2 electrode^[36]; (b) Cycling performance of SnCuP/PC-2 and Sn₄P₃/PC at 0.2 A/g^[38]; (c) Cycling performance at 0.5 A/g^[39]; (d) Long-term cycling performance of SP@G, SMP@G, SFP@G, and SCP@G^[40]; (e) Cycling performance of Ni-Fe-P NRs and Ni-Fe-P NPs^[41]; (f) Adsorption energies of Mn_{0.11}Fe_{0.89}P and FeP^[42]; (g) SEM image of MZP@FC^[43]; (h) Sodium adsorption energies of F-NiCoP and NiCoP^[44]

质量直接决定了电子传输效率：石墨烯、CNTs 等具有优异的导电性，而无定形碳则相对较差，这种差异会显著影响 Na⁺ 扩散动力学，进而制约电极倍率与循环性能。红磷/碳复合材料结合了红磷的高容量和碳材料的结构稳定性，在保持高比容量的同时，可显著提升钠离子电池负极的循环寿命和倍率性能，已成为当前高性能钠离子电池负极材料研究的重要方向。

红磷/碳复合材料作为钠离子电池负极时，其磷负载量、电解液种类与电化学性能间的关系如表 1 所示。总体而言，这类材料的磷负载量通常保

持在 30%~70%，其中 40%~65% 被视为理想区间，可在保证高容量的同时维持结构稳定性。其首次放电比容量主要处于 800~2500 mAh/g 范围内，可逆比容量多集中在 500~1000 mAh/g 范围内，明显高于传统硬碳负极。ICE 分布在 42%~89%，通过合理的材料设计可提升至 85% 以上。所用电解液体系高度相似，普遍采用 1 mol/L NaClO₄ 或 NaPF₆ 溶于碳酸酯基溶剂（如 EC、DEC），并添加 5%~10% 的 FEC 以促进形成稳定的 SEI 膜。优异的循环性能（如 1000 次循环后容量保持率 >80%）主要得益于红磷的纳米化设计、碳材料（如 CNTs、石

墨烯、多孔碳)与FEC添加剂的协同作用,它们不仅有效缓冲了合金化和去合金化过程中的体积膨胀,还有利于可逆中间相的形成。其中,碳材料导电网络的稳定性是协同作用的核心:导电网络完整且导电性优异可减少电接触失效、抑制容量衰减,反之则易引发容量快速下降。高性能磷碳复合负极需在合适磷负载量下实现高首效、高可逆比容量与长循环寿命的平衡,核心在于通过精细的纳米结构设计及界面工程调控合金化反应路径。尤其值得注意的是,ICE的提升和长循环稳定性的实现是该材料走向实际应用的关键:高ICE意味着活性钠的损失少、能量效率高,而优异的循环性能则直接决定了电池的使用寿命,二者共同决定了磷碳负极的商业化潜力。

Zhang等^[46]通过球磨法制备了红磷/CNTs复合材料(P/CNTs)。P/CNTs电极在143 mA/g电流密度下经过70次循环后可逆比容量为771.6 mAh/g,容量保持率为68%。球磨中物理破碎与复合作用强化了CNTs对磷的体积膨胀抑制,同时CNTs的高导电性构建了连续电子传输网络,其高机械强度也减少了循环过程中导电网络的断裂,从而有效改善了容量保持率。Zhang等^[47]以无烟煤作为碳源,通过机械球磨法制备了钼修饰的磷/碳(P-Mo-C)复合材料。P-Mo-C电极在0.1 A/g下可逆比容量为843 mAh/g,ICE为81.8%,循环60次后可逆比容量为763 mAh/g,容量保持率高达90.5%[图6(a)]。钼修饰提升了无烟煤衍生碳的导电性与网络稳定性,证明了材料导电性与循环性能的正相关性。Lee等^[48]通过喷雾干燥法将rGO包覆在球磨法制备的红磷/碳复合样品表面,得到了P/C@rGO样品。rGO外壳兼具机械支撑与电子传导功能,有效抑制了体积膨胀、减少了副反应并提升了电导率。P/C@rGO电极在0.1 A/g下首次放电比容量为2445 mAh/g,明显高于P/C电极(2148 mAh/g)。循环100次后容量保持率为95%[图6(b)],而P/C仅为56%。这表明rGO包覆层通过空间限域与表面协同作用,在增强导电性与机械稳定性的同时有效稳定了电极界面。

与球磨法相似,通过蒸发-冷凝法在减小红磷粒径的同时亦可改善复合材料的导电性。该法常用的碳材料为碳纤维、石墨烯和多孔碳等。碳纤维、石墨烯等一维或二维材料都有着巨大的比表面积,

可以吸附大量的红磷。然而吸附在其表面的红磷在充放电过程中常因反复的体积变化而脱落,导致电接触丧失和不可逆容量损失。相比之下,三维多孔碳可通过毛细作用吸附白磷气体并最终将红磷沉积在其三维孔道内,从而对红磷起到物理限域的作用,避免其在充放电过程中从多孔碳中脱落而失去电接触。需要指出的是,不同多孔碳导电性差异影响显著,石墨化多孔碳导电网络更为稳定,无定形多孔碳则易因导电网络断裂而加剧容量衰减。此外,这种物理限域并非绝对的“抑制体积膨胀”,而更多是一种“体积缓冲”与“空间约束”。当钠化过程中体积膨胀应力超过三维碳骨架的机械强度极限时,限域结构仍可能会发生破裂或坍塌。一旦碳骨架失效,内部活性物质会瞬间暴露于电解液中并快速团聚,往往导致复合材料出现比纯红磷样品更为严重的断崖式性能衰减。

生物质多孔硬碳作为钠离子电池的负极具有低成本和可持续性等优点。但传统硬碳材料的比容量(约300 mAh/g)难以满足当前对高能量密度的需求。Tian等^[49]通过蒸发-冷凝法将红磷纳米颗粒填充至椰壳衍生的氮掺杂碳纳米孔中制备了rP@N-BC复合材料。该电极在500 mA/g下循环100次后的可逆比容量为1857 mAh/g,当电流密度增加至1000 mA/g时仍可获得855 mAh/g的可逆比容量。该研究通过生物质碳的纳米孔道实现对磷的精准限域,并借助氮掺杂提升了多孔硬碳导电性,优化了界面电子传输。Cheng等^[50]以食用菌菌渣为原料制备了高比表面积(2743 m²/g)多孔碳,并通过蒸发-冷凝法将其与红磷复合。PC@RP电极在0.1 A/g条件下的首次放电比容量为995.6 mAh/g,可逆比容量为655.1 mAh/g,ICE为67.3%。100次循环后的可逆比容量为578 mAh/g,容量保持率为87%。该工作将废弃生物质转化为高比表面积的多孔碳载体,其多级孔道结构为红磷提供了理想的限域空间,有效缓冲了磷的体积膨胀并显著提升了循环性能。但由于该生物质多孔碳导电性不及CNTs、石墨烯基材料,导致其可逆比容量和容量保持率略低。

清华大学魏飞课题组^[51]采用蒸发-冷凝法制备了红磷/SWCNT和红磷/多壁碳纳米管(MWCNT)复合材料,并对二者的电化学性能进行了系统对比。与MWCNT相比,SWCNT复合电极形成的SEI膜更

表 1 磷碳复合负极的电化学性能							
Table 1 Electrochemical performance of phosphorus-carbon composite anodes							
材料	磷含量 (质量分数)	电解液	首次放电比容量	首次充电比容量	ICE	循环性能	参考文献
P@NMC	约 50%	1 mol/L NaClO ₄ in EC : DEC=1 : 1+5%FEC	2146.4 mAh/g at 0.5 A/g	1210.4 mAh/g at 0.5 A/g	56.4%	923.7 mAh/g at 0.5 A/g after 1000 cycles	[11]
P/CNTs		1 mol/L NaClO ₄ in EC : DEC=1 : 1+5%FEC	2410 mAh/g at 143 mA/g	1650 mAh/g at 143 mA/g	68.5%	771.6 mAh/g at 143 mA/g after 70 cycles	[46]
P-Mo-C		1 mol/L NaClO ₄ in DMC : EC : EMC=1 : 1 : 1+2%FEC	—	843 mAh/g at 0.1 A/g	81.8%	763 mAh/g at 0.1 A/g after 60 cycles	[47]
P/C@rGO	23.2%	1 mol/L NaPF ₆ in EC : DEC=1 : 1+5%FEC	2445 mAh/g at 0.1 A/g	—	—	Capacity retention rate remains 95% at 0.1 A/g after 100 cycles	[48]
rP@N-BC	约 53%	1 mol/L NaClO ₄ in EC : DEC=1 : 1+5%FEC	—	2481 mAh/g at 50 mA/g	89%	1857 mAh/g at 500 mA/g after 100 cycles	[49]
PC@RP	43%	1 mol/L NaPF ₆ in EC : DEC=1 : 1+5%FEC	995.6 mAh/g at 0.1 A/g	655.1 mAh/g at 0.1 A/g	67.3%	Capacity retention rate remains 89% at 0.5 A/g after 300 cycles	[50]
red P SWCNT	约 40%	1 mol/L NaClO ₄ in FEC : DMC=1 : 1	670 mAh/g at 50 mA/g	—	68%	700 mAh/g at 50 mA/g after 50 cycles	[51]
P/C45	28%	1 mol/L NaPF ₆ in EC : DMC=1 : 1	—	2445 mAh/g at 100 mA/g	—	Capacity retention rate remains >80% at 100 mA/g after 30 cycles	[52]
HPCNS/P	31.8%	1 mol/L NaClO ₄ in EC : DEC=1 : 1+5%FEC	3953 mAh/g at 0.1 A/g	1682 mAh/g at 0.1 A/g	42.5%	548 mAh/g at 1 A/g after 1000 cycles	[53]
RP@CNC s	约 85.3%	—	1414 mAh/g at 100 mA/g	—	67.5%	610 mAh/g at 5000 mA/g after 1300 cycles	[54]
P@rGO	61.4%	1 mol/L NaClO ₄ in DMC+10%FEC	1611 mAh/g at 1593.9 mA/g	1074.5 mAh/g at 1593.9 mA/g	75.2%	914 mAh/g at 1593.9 mA/g after 300 cycles	[55]
pNa-P/ C@S	—	1 mol/L NaClO ₄ in EC : PC=1 : 1+5%FEC	—	—	—	853.6 mAh/g at 0.2 A/g after 100 cycles	[56]
PC48	70%	—	—	1153 mAh/g at 1 C	81.1%	—	[57]
P/C	70%	1 mol/L NaClO ₄ in EC : DEC=1 : 1+ 10%FEC	1572 mAh/g at 400 mA/g	1373 mAh/g at 400 mA/g	89.3%	1070 mAh/g at 400 mA/g after 200 cycles	[58]
SP/ CNT@Ti O ₂	—	1 mol/L NaPH ₆ in EC : DEC=1 : 1+5%FEC	1786 mAh/g at 0.1 A/g	—	71.8%	585 mAh/g at 2 A/g after 1000 cycles	[59]
P@AC@ PPy	52%	1 mol/L NaClO ₄ in EC : PC=1 : 1+5%FEC	—	813 mAh/g at 0.05 A/g	—	484 mAh/g at 0.2 A/g after 200 cycles	[60]
P- CNT@PD	66.04%	1 mol/L NaClO ₄ in EC : DEC=1 : 1+ 10%FEC	2900 mAh/g at 0.52 A/g	—	约 71.8%	470 mAh/g at 5.2 A/g after 5000 cycles	[61]
P/C@S	52.3%	1 mol/L NaClO ₄ in EC : PC=1 : 1+5%FEC	—	836 mAh/g at 0.2 A/g	74.7%	510 mAh/g at 5 A/g after 1000 cycles	[62]
S-P/C	30%	1 mol/L NaClO ₄ in EC : PC=1 : 1+5%FEC	—	639 mAh/g at 0.2 A/g	—	365 mAh/g at 5 A/g after 1000 cycles	[63]
Sb ₇ -RP ₆₃ / C ₃₀	63%	—	2801.3 mAh/g at C/3	2456.1 mAh/g at C/3	约 88%	2356.3 mAh/g at C/3 after 70 cycles	[64]

薄、更稳定（约 20 nm），有利于 Na⁺快速传输并减少副反应，并且其较低的应力会减少电极表面开裂和不可逆 Na₃P 的形成，从而提高电化学性能，其钠化/脱钠示意图如图 6(c)所示。Red P/SWCNT 在 0.05 A/g 下经过 100 次循环后可逆比容量为 1512.6 mAh/g。在 0.5 A/g 下循环 300 次后可逆比容量为 1120.6 mAh/g。

该研究再次印证了碳材料导电性差异的影响：SWCNT导电性优于MWCNT，因而其导电网络更加稳定，循环与倍率性能更优。Zhu等^[61]通过蒸发-冷凝法制备了红磷-SWCNT复合材料（磷负载量约40%），红磷均匀分布在缠绕的SWCNT束之间[图6(d)]。该电极在50 mA/g下首次放电比容量为670 mAh/g（按复合材料总重量计算），经50次循环后可逆比容量为700 mAh/g。在2000 mA/g下循环2000次后容量保持率为80%，表现出优异的循环稳定性。该研究利用SWCNT的优异导电与力学支撑作用，显著提升了电极的结构与界面稳定性，从而实现了高倍率长循环下的优异容量保持。Xu等^[66]通过蒸发-冷凝法将红磷限域于AC@CNT（活性炭包覆CNTs）中制得了P@AC@CNT复合材料。AC@CNT具有分级孔结构，其微孔和介孔分别高效用于磷的限域和离子传输。P@AC@CNT-3电极在158 mA/g（0.1 C）下可逆比容量为1487 mAh/g，ICE为87.3%，在6 C高倍率条件下循环500次后可逆比容量为554 mAh/g。该复合材料中，CNTs提高了复合材料导电性，活性炭则承担限域功能，二者协同构建高效导电网络，提升电化学性能。

然而，通过蒸发-冷凝法制备磷碳复合材料时，并非所有的孔径都适合红磷的沉积，孔径分布对红磷的沉积形态也有很大的影响。Komine等^[52]对比了微孔、介孔和大孔碳对磷碳复合材料电化学性能的影响。当以较大介孔或大孔碳与磷复合时，所制备电极首次充电可逆比容量可达2445 mAh/g，而微孔或小介孔复合材料的可逆比容量不超过1100 mAh/g，且循环性能较差。据此，作者认为孔径接近或大于50 nm的碳孔隙是稳定磷与Na⁺合金化-脱合金化反应的有效空间。Yao等^[53]通过模拟发现，白磷P₄分子无法进入小于0.9 nm的孔道，而1~2 nm的微孔可提升磷负载量并提供有效的物理限域作用[图6(e)]。基于此设计的微孔碳球（HPCNS）与磷复合所得HPCNS/P电极，在0.1 A/g下首次放电比容量为3953 mAh/g，可逆比容量为1682 mAh/g，经过300次循环后可逆比容量仍保持1590 mAh/g，容量保持率超过80%，表现出了良好的循环稳定性。该研究通过模拟与实验相结合，确定了1~2 nm微孔对磷的最优限域效应，实现了磷的高效负载与体积膨胀限制，显著提升了负极的储钠容量与循环稳

定性。但即便如此，HPCNS自身导电性仍可能成为制约电极综合性能的瓶颈，唯有实现限域效应与导电性能的协同优化才能最大化发挥碳载体与红磷的优势。

尽管上述研究从模拟与实验结合的角度揭示了孔径对磷沉积与储钠性能的关键作用，并提出了相应的最优孔径区间，但目前基于理论模拟与实验调控相结合的孔径设计策略仍难以实现磷在碳基载体内部的绝对精准分布。一方面，多孔碳材料在实际合成中往往存在孔径分布不均、孔道连通性差等问题，使得理论上的最优孔径难以在材料宏量制备中实现；另一方面，红磷在蒸发-冷凝过程中的迁移、团聚与再结晶行为复杂，仅依靠孔径尺寸设计难以完全约束其沉积位置与形貌演化。因此，理论最优孔径与实际可稳定制备的多孔结构之间仍存在一定差距，如何缩小这一差距、实现磷的精准负载与均匀分散，仍是磷碳负极实用化过程中需要重点关注的问题。

Liu等^[54]结合磷-胺法和真空填充工艺将纳米级红磷封装到导电碳纳米笼（CNCs）中，所得RP@CNCs复合材料中红磷的含量通过热重分析测定为85.3%，高于目前报道的其他磷碳复合负极。基于复合材料的质量计算，RP@CNC电极在100 mA/g下首次可逆比容量为1414 mAh/g，ICE为67.5%。在150次循环后RP@CNC复合材料仍然保持1363 mAh/g的高可逆比容量，表明了其出色的循环稳定性。CNCs的高导电性与稳定结构解决了高磷负载下的电子传输问题，再次表明了导电网络稳定性与循环性能的关联性。

多孔碳凭借其内部空腔与纳米孔道能有效限制红磷的体积膨胀，其高比表面积和可调电子结构不仅有利于提高磷负载量与分散性，还便于杂原子掺杂。这些优势是磷碳材料获得优异电化学性能的关键。然而，碳材料的限域效应需与导电性、导电网络稳定性协同：高导电性可加速Na⁺扩散、抑制容量衰减，反之则加剧极化。现有合成工艺仍面临诸多挑战：机械球磨易导致粒径不均并诱发红磷向黑磷转变；蒸发冷凝法则能耗高、成本大，且高温下可能生成剧毒、易自燃的白磷，存在安全风险，制约了规模化应用。未来研究应聚焦于优化碳基质的多级孔结构：过度追求限域效果可能因过窄的微孔阻碍Na⁺传输，增加离子扩散阻力，尤其在

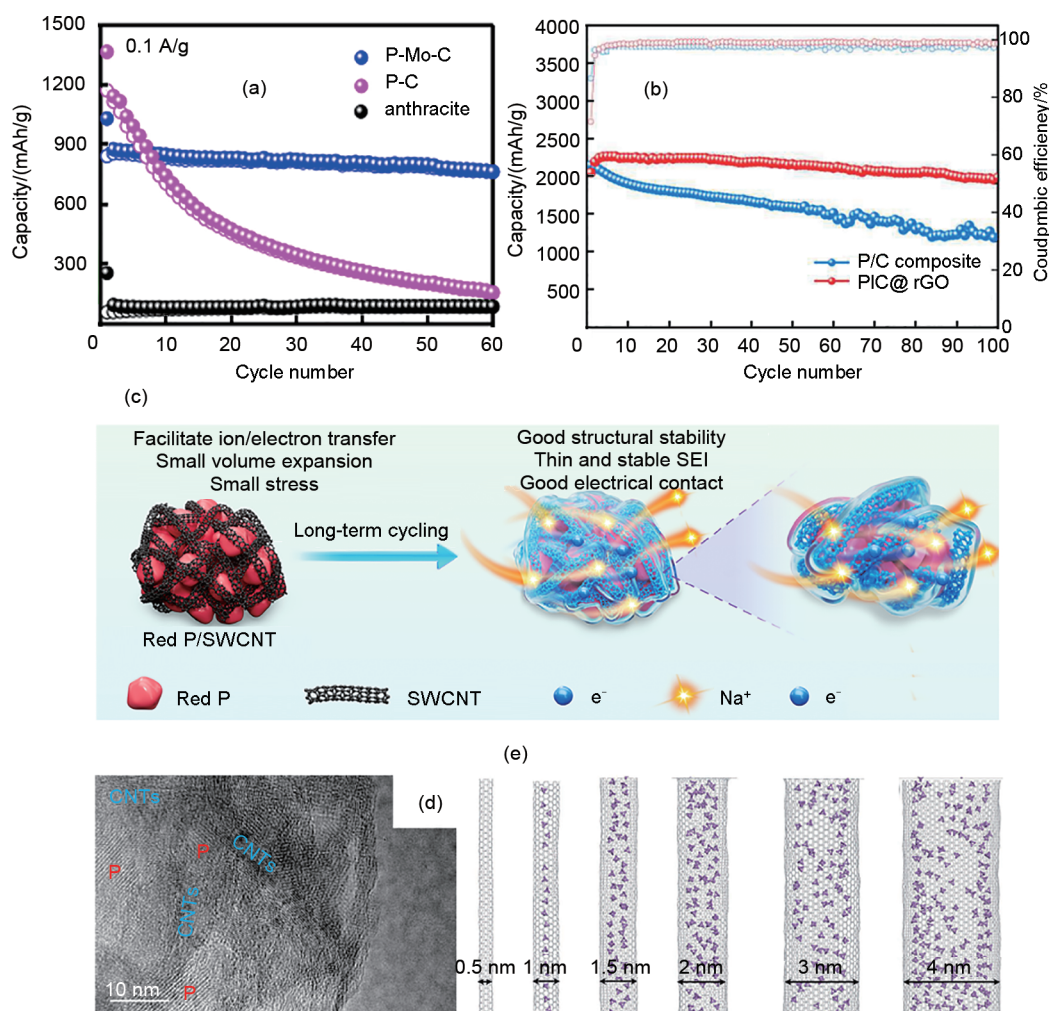


图6 (a) P-Mo-C和P-C在0.1 A/g下的循环性能^[47]; (b) P/C@rGO在100 mAh/g电流密度下的循环性能^[48]; (c) 红磷/SWCNT的钠化/脱钠示意图^[65]; (d) P-SWCNT的TEM图像^[51]; (e) 分子动力学模拟P₄分子吸附进入不同直径纳米管后的典型平衡形态^[53]

Fig. 6 (a) Cycling performance of P-Mo-C and P-C at 0.1 A/g^[47]; (b) Cycling performance of P/C@rGO at 100 mAh/g^[48]; (c) Sodiation/desodiation processes of Red P/SWCNT^[65]; (d) TEM image of P-SWCNT^[51]; (e) Typical equilibrium morphology of P₄ molecule adsorption into nanotubes of different diameters as simulated by molecular dynamics^[53]

高倍率下导致极化加剧; 单纯为了提升离子传输速率而扩大孔径, 又会削弱物理限域效果, 无法有效锚定红磷。因此, 如何设计具有“自适应缓冲能力”的碳骨架, 构建兼顾快速离子通道与高强度机械支撑的分级限域结构, 是改善当前磷碳负极循环稳定性与倍率性能的关键。一方面, 还需重点关注碳材料导电性的调控与多类型碳材料的协同搭配, 通过实现限域效应与导电性能的协同优化, 深化对碳骨架与红磷活性物质之间协同作用机制的理解。另一方面, 亟需发展低成本、适合工业化宏量制备的合成路线, 推动该材料体系的实用化进程。

2.3.2 红磷纳米结构调控及其对复合材料性能的影响

使用传统球磨法制备NRP/碳复合材料时难以独立表征红磷颗粒的原始尺寸分布。为了探究红磷颗粒原始尺寸对磷碳负极性能的影响, Capone等^[67]将研磨过程分为两个步骤: 首先将红磷湿磨以减小粒度, 再通过干法球磨进行磷碳复合。当红磷颗粒 D_{90} 降低至1.26 μm 时, 复合材料的循环寿命得到有效改善, 在C/15倍率下100次循环后容量保持率为67%。这说明红磷颗粒的充分破碎对缓解钠化过程中体积膨胀导致的粉化及容量衰减具有决定性作用。该研究通过优化分步研磨工艺实现了红

磷颗粒的精细尺寸调控,利用小尺寸活性颗粒有效分散了合金化反应应力,从而显著提升了复合材料的机械稳定性与循环寿命。

Liu等^[69]通过蒸发-冷凝法在rGO薄膜上沉积了尺寸可控(数十至数百纳米)的红磷纳米点(磷负载量约61.4%),其合成过程示意图如图7(a)所示。该结构利用rGO网络的导电与机械支撑作用,有效缩短离子扩散路径并缓解了体积膨胀。P@rGO电极在1593.9 mA/g下首次放电比容量为1611 mAh/g,可逆比容量为1075.4 mAh/g,ICE为75.2%。循环100圈后可逆比容量为930.3 mAh/g,容量保持率达86.6%。该研究将红磷纳米化并原位沉积于柔性rGO网络上,所得复合材料表现出优异的长循环稳定性和倍率性能。Liu等^[69]通过典型的氧化还原反应和沸腾工艺制备了纳米多孔红磷/rGO复合材料(NPRP@rGO)。具有纳米孔结构的红磷均匀分布在rGO薄膜上,rGO构建的高电子导电性网络不仅促进了离子和电子的迁移,而且可以缓冲体积膨胀,其钠化示意图如图7(b)所示。该电极在256.3 mA/g(基于红磷质量)下可逆比容量为2109.5 mAh/g,ICE为78.5%,循环100圈后可逆比容量为1848.67 mAh/g。Wang等^[69]制备了超组装红磷纳米棒/还原氧化石墨烯微花(RPN/rGF)复合材料,合成示意图如图7(c)所示。当红磷的加入量达到80%时,红磷在rGF上以纳米棒的形式生长,纳米棒状的RPN具有大长径比,既能适应充放电过程中的巨大体积膨胀,又能缩短离子传输距离并提供更多导电接触点;而rGF则作为电子传输通道和柔性支撑体,进一步缓解体积膨胀并提升电子导电性,且两者通过P—C键结合。Pei等^[70]通过浮选法得到了粒径为100~150 nm的红磷纳米颗粒,并采用液氮快速冷冻结合还原工艺制备了红磷纳米颗粒封装于石墨烯卷轴中的复合材料(P-G),合成示意图如图7(d)所示。当红磷负载量为52.2%时,纳米颗粒被石墨烯卷轴完全封装且无团聚。石墨烯卷轴不仅构建了互联的导电网络以提升电子传输效率,还能通过自身柔性缓冲红磷在循环过程中的体积变化,同时抑制颗粒团聚与粉化,维持电极结构完整性。该电极在250 mA/g下可逆比容量为2355 mAh/g,150次循环后容量为2172 mAh/g,容量保持率为92.3%。

综上所述,红磷纳米结构的精准调控是提升磷

碳复合材料储钠性能的关键。不同制备工艺通过优化红磷的尺寸、形貌、结构及与碳基质的复合方式,有效改善了红磷体积膨胀大、导电性差、循环稳定性不足等关键难题。纳米化改性可从微观层面弥补红磷自身缺陷,更好发挥碳复合结构的协同增效作用。尺寸调控上,各类工艺通过精准控制红磷粒径并结合碳基质的负载与封装,分散反应应力并抑制颗粒团聚和粉化;结构形貌优化中,特殊形貌与多孔结构可缓冲体积膨胀、增加导电位点,显著改善材料电化学性能。这些研究明确了红磷纳米结构与复合材料性能的构效关系,可为后续复合材料结构设计 with 工艺优化提供直接参考,为红磷基负极材料优化提供理论支撑,也为高性能钠离子电池负极开发开辟多元路径。

2.3.3 磷/碳复合负极界面调控策略

红磷基负极材料在循环中形成的SEI膜与其性能密切相关,该膜的结构与稳定性直接影响Na⁺迁移、合金化动力学及界面电子传输。理想的SEI膜应致密、离子导电且电子绝缘,从而高效传导离子并抑制副反应。然而,红磷在循环过程中显著的体积变化易导致SEI膜破裂,尤其当红磷大量暴露于碳载体外表面时,反复钠化/脱钠会持续破坏SEI膜并增厚界面层,增加阻抗、降低ICE并加速容量衰减。因此,构建机械稳定性强、结构稳定的SEI膜是提升红磷负极性能的关键。当前改性策略主要包括优化电解液(如添加剂)、表面包覆保护层及开发新型黏结剂,以形成柔韧、自修复且高离子电导率的界面层,从而缓解体积应力、维持界面稳定。

ICE受电解液体系、材料结构及SEI成膜过程共同影响。其中,预钠化可直接补偿不可逆钠损失,显著提高ICE,但存在工艺复杂及空气稳定性问题;界面修饰(如人工保护层)可抑制副反应,一定程度上提升ICE,并显著改善循环寿命;孔结构优化通过限域红磷减少电解液接触,可有效提高ICE,但在高负载量下填充均匀性受限。针对磷基材料,预钠化需与其他方法协同使用以应对体积膨胀效应,界面修饰应避免包覆层过厚阻碍Na⁺传输,孔结构优化需确保磷的均匀负载。

传统的电解液添加剂,如氟代碳酸乙烯酯(FEC)^[71],在首次充放电过程中会优先分解,形成富含氟化物和有机物的稳定SEI膜。该膜在循环初期能有效钝化电极表面,抑制溶剂副反应,减少

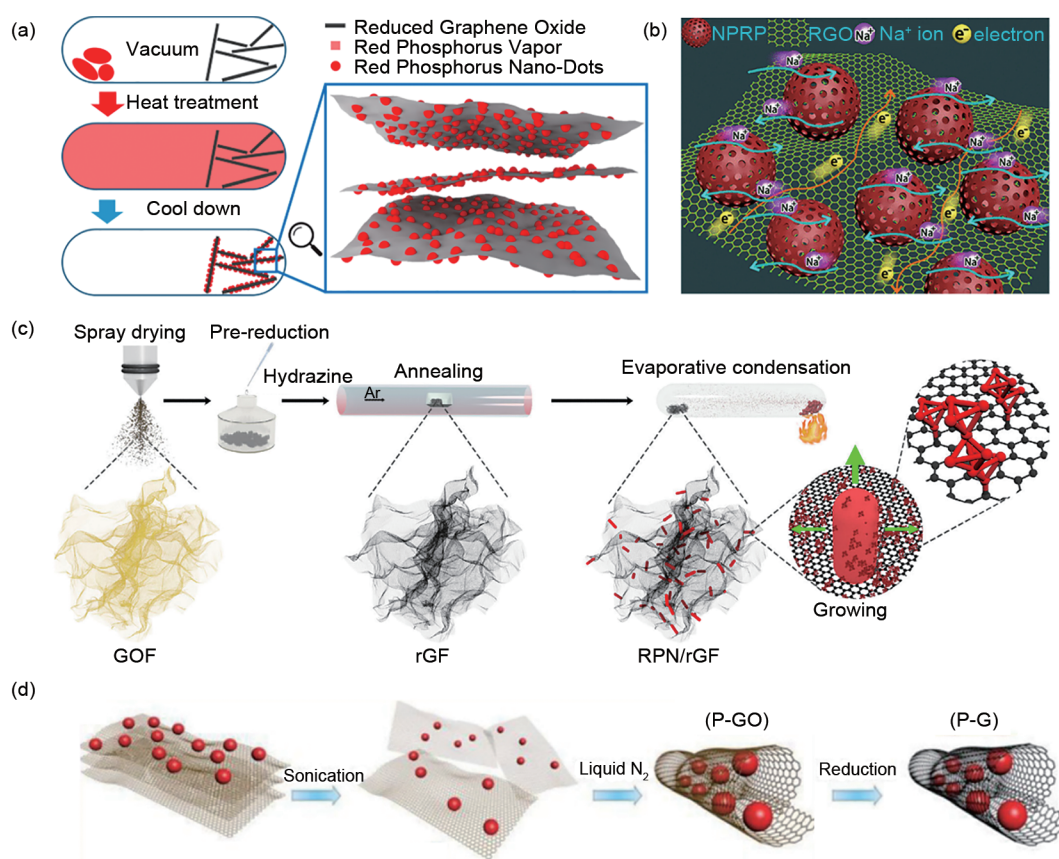


图 7 (a) P@rGO 合成过程示意图^[55]; (b) NPRP@rGO 的钠化示意图^[68]; (c) RPN/rGF 复合材料合成示意图^[69]; (d) P-G 复合材料制备示意图^[70]

Fig. 7 (a) Schematic diagram of the P@rGO synthesis process^[55]; (b) Schematic diagram of the sodiation of NPRP@rGO^[68]; (c) Schematic diagram of RPN/rGF composite synthesis^[69]; (d) Schematic diagram of P-G composite preparation^[70]

不可逆容量损失。尽管其分解会略微降低 ICE，但所形成的 SEI 膜机械强度高、离子电导率高，能适应红磷的体积变化，促进 Na^+ 均匀传输，从而显著提升循环稳定性与倍率性能。但在长循环、高倍率充放电过程中，如果 FEC 的分解持续发生，就会导致 SEI 层不断增厚，尤其是红磷反复体积膨胀导致 SEI 局部破裂后，FEC 会持续二次分解，大幅增大界面电荷转移阻抗，反而制约 Na^+ 快速迁移，导致后期容量衰减加快、倍率性能受限。尽管如此，FEC 目前仍是磷基负极电解液设计中的关键添加剂，但研发适配磷基负极体积效应的新型单一或复合添加剂体系，以逐步替代传统 FEC，已成为当前磷碳负极电解液优化的核心研究方向。

Song 等^[56]开发了一种预钠化方法来补偿 S 掺杂 P/C(P/C@S) 负极的不可逆钠损失，并促进 FEC 分解形成富含氟化钠 (NaF) 的薄层 SEI 膜。该电极在半电池中 ICE 达 98.7%，在 0.2 A/g 下循

环 100 次后仍保持 853.6 mAh/g 的可逆比容量。研究表明，针对红磷负极 ICE 偏低的问题，预钠化可直接补偿不可逆钠损失，是提升 ICE 的最有效手段，且预钠化与 FEC 的协同策略可显著提升界面动力学及电极稳定性。但红磷对空气敏感，预钠化后的电极在空气中容易自燃或失活，与现有电池生产线兼容性差，且工艺复杂、成本高，难以规模化应用。Zhou 等^[57]通过实验证明，与不含 FEC 的电解液相比，含 FEC 电解液中的磷碳复合电极表现出略高的起始电位，这源于 FEC 分子的优先分解。如图 8(a) 所示，由于 FEC 通过不可逆分解促进了 SEI 膜的形成，首次库仑效率 (80.4%) 略低于无 FEC 体系 (81.7%)，但不含 FEC 的 P/C 复合材料在充电时会出现充电失败的情况，尤其在高倍率下更为明显，表明无 FEC 时 SEI 膜很脆弱。该研究证实，含 FEC 电解液优先分解形成稳定 SEI 膜，可显著增强磷碳电极在高

倍率下的结构稳定性和循环可逆性。Xiao等^[58]研究同样表明，FEC添加剂能促进电解液分解，形成坚固的SEI膜并抑制副反应。使用FEC的磷碳负极在400 mA/g下循环200次后可逆容量为

1070 mAh/g，而未添加FEC的电极则因SEI不稳定而容量衰减严重[图8(b)]，进一步证明FEC能有效构建稳定SEI膜，从而显著提升磷碳负极的长循环稳定性。

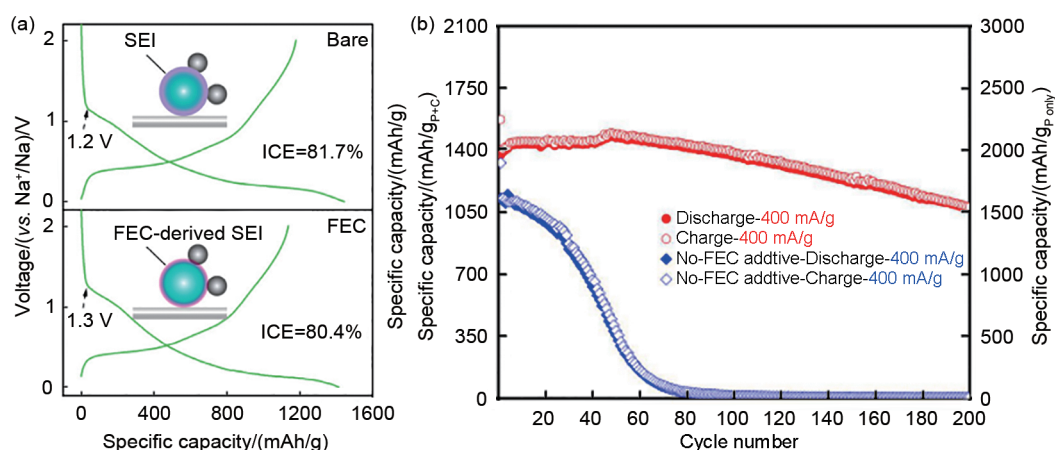


图8 (a) 在0.1 C下PC48电极在无添加和含FEC电解液中的首次充放电曲线^[57]; (b) 含/不含FEC添加剂的电解液中原始磷碳电极的循环性能对比^[58]

Fig. 8 (a) First charge-discharge curves of the PC48 electrode in bare electrolyte and FEC-containing electrolyte at 0.1 C^[57]; (b) Comparison of cycling performance between pristine phosphorous-carbon electrodes in electrolytes with and without FEC additive^[58]

Dahbi等^[72]研究发现，在双氟磺酰亚胺钠/*N*-甲基-*N*-丙基吡啶双氟磺酰亚胺离子液体电解液中，红磷电极可形成有效钝化表面的稳定SEI膜。该电极在125 mA/g条件下可逆比容量为1480 mAh/g，循环80次后容量保持率为93%，性能显著优于传统电解液体系。该研究表明，离子液体电解液通过构建稳定界面，大幅提升了红磷负极的储钠容量和循环稳定性。

为应对红磷负极在循环过程中巨大体积变化所引发的不稳定SEI问题，可在其表面构建人工保护层。该保护层能够通过弹性形变有效缓冲活性物质的体积变化，并阻隔红磷与电解液的直接接触。同时，保护层内部的无序结构与丰富缺陷有利于促进Na⁺的快速扩散，并适度调控电子传导行为，从而协同提升SEI膜的界面稳定性与结构完整性。

Zhang等^[73]通过红磷升华及冷却沉积工艺在竹质硬碳表面构建了磷化物层。该层诱导形成了富含Na₃P的SEI膜及低溶剂化Na⁺鞘层，从而显著促进了Na⁺去溶剂化与界面传输，Na⁺穿过不同SEI膜的示意图如图9(a)所示。HC-3%P负极在300 mA/g条件下循环450次后仍保持223 mAh/g的可逆比容量和87.9%的容量保持率。该研究通过构建磷化物

层从化学组分上优化了SEI的组成结构，但红磷体积膨胀可能会破坏磷化物层的完整性，长期循环稳定性仍需验证。Zhang等^[59]在红磷/CNTs样品表面沉积了一层无定形TiO₂保护层，其表面羟基与FEC分解产物NaF之间形成的强氢键显著增强了SEI膜与电极材料的附着力，且有效抑制了循环过程中SEI膜的脱落，作用示意图如图9(b)所示。该电极在0.1 A/g下首次放电比容量为1786 mAh/g，初始库仑效率为71.8%，循环100次后可逆比容量为972 mAh/g。该研究表明，TiO₂保护层通过氢键作用有效强化了SEI膜与电极的附着力，显著提升了电极的结构稳定性与容量保持率。但TiO₂离子电导率较低，若包覆层过厚会增加Na⁺扩散阻力，减慢Na⁺迁移速率，尤其在高倍率条件下更为明显。Fang等^[60]在P@AC复合材料表面包覆聚吡咯(PPy)得到了具有双重保护结构的P@AC@PPy(磷负载量约52%)，其SEM图如图9(c)所示。PPy层不仅提升了电导率，还限制了红磷与电解液的直接接触，有利于形成稳定的SEI膜。该电极在0.05 A/g下可逆容量为813 mAh/g，在0.2 A/g下循环200次后可逆比容量为484 mAh/g。该研究通过在磷碳复合材料表面包覆PPy层，构建双重保护结

构, 有效提升了电极导电性并促进稳定 SEI 膜的形成, 从而显著增强循环稳定性。相较于无机 TiO_2 层, 导电聚合物 PPY 包覆层更有利于离子的传导, 但包覆层过厚依旧会延长 Na^+ 扩散路径。Liu 等^[61] 通过多巴胺自聚反应在磷-CNTs 材料表面原位包覆聚多巴胺层 (P-CNT@PD), 该弹性涂层缓冲了体积变化并避免其与电解液的直接接触。如图 9 (d)~(e) 所示, P-CNT@PD 电极在 2.6 A/g 下 2000 次

循环后可逆比容量为 730 mAh/g, 在 5.2 A/g 下循环 5000 次后可逆容量为 470 mAh/g, 表现出优异的循环稳定性。该研究通过原位包覆聚多巴胺层构筑了弹性缓冲界面, 显著提升了电极在高倍率下的超长循环稳定性。总而言之, 人工 SEI 保护层普遍存在“结构保护”与“离子传输”的固有矛盾, 后续需精准调控包覆层厚度与孔隙率, 平衡界面稳定与高效离子传输。

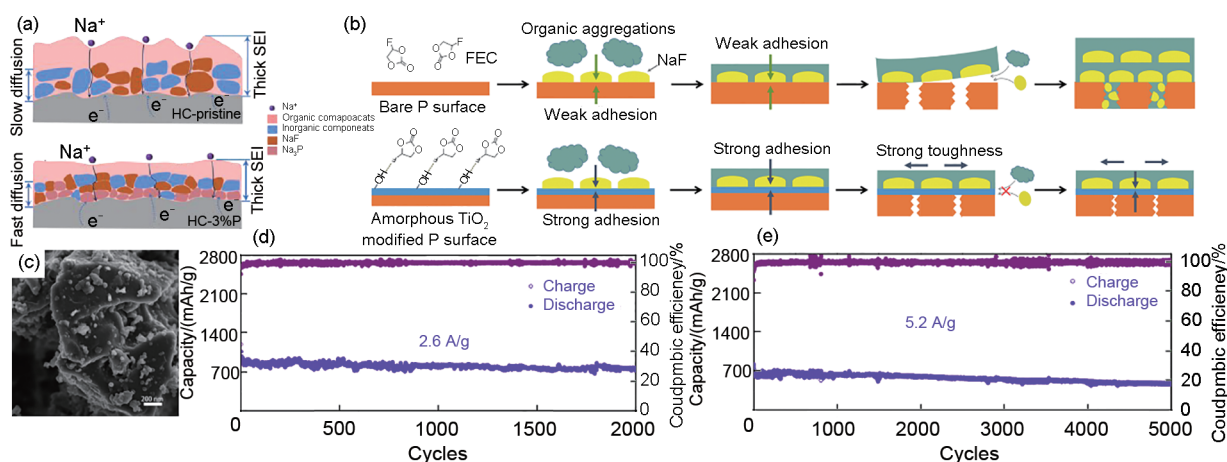


图 9 (a) Na^+ 穿过不同 SEI 膜的示意图^[73]; (b) 有/无无定形 TiO_2 包覆的 SP/CNT 电极在巨大的体积膨胀过程中的 SEI 膜演变示意图^[73]; (c) P@AC@PPy 的 SEM 图像^[60]; (d) 2.6 A/g 下的长循环性能^[61]; (e) 5.2 A/g 下的长循环性能^[61]

Fig. 9 (a) Schematic illustration of Na^+ transport through different SEI films^[73]; (b) Schematic evolution of the SEI film on SP/CNT electrodes during massive volume expansion with and without amorphous TiO_2 coating^[73]; (c) SEM image of P@AC@PPy^[60]; (d) Long-term cycling performance at 2.6 A/g^[61]; (e) Long-term cycling performance at 5.2 A/g^[61]

在红磷/碳复合材料中引入杂原子掺杂, 可在其表面构建固态电解质离子传导层。该功能层既能有效抑制红磷在循环中的体积膨胀, 又可作为稳定、快速 Na^+ 传输的人工 SEI 界面。其中, 杂原子掺杂的主要作用是改善材料的导电性, 从而间接促进稳定 SEI 的形成与界面离子传输。Song 等^[62] 将红磷/多孔碳复合材料 (磷负载量约 52.3%) 与单质硫进行球磨处理, 利用界面反应生成 P_4S_n , 其在首次钠化过程中转化为 Na_3PS_4 层。该层作为人工 SEI 膜, 可以有效缓冲体积膨胀并促进 Na^+ 传导。P/C@S (硫添加量 11.1%) 电极在 0.2 A/g 下可逆比容量为 836 mAh/g, ICE 为 74.7%, 循环 100 次后容量保持率为 99.3%。该研究通过磷硫界面反应构建了 Na_3PS_4 人工 SEI 膜, 有效缓冲体积膨胀, 促进了 Na^+ 传导, 显著提升了磷碳负极的循环稳定性与倍率性能。Song 等^[63] 将红磷、活性炭和硫通过球磨法复合促进了多硫化磷 (P_4S_n) 的生成, P_4S_n 在初始钠化时会原位转化为 Na_3PS_4 离

子导电网, 促进 Na^+ 快速传输。在 5.0 A/g 下 1000 次循环后可逆比容量为 365 mAh/g, 容量保持率为 86.9%, 表现出优异的循环稳定性。该研究表明, 磷硫化合物衍生的 Na_3PS_4 导电网络可显著提升电极的离子传输动力学与高倍率循环性能。Liu 等^[64] 通过高能球磨法制备了锑掺杂红磷/导电炭黑-MWCNT 复合材料 ($\text{Sb}_7\text{-RP}_{63}/\text{C}_{30}$)。其分级微纳米结构结合锑掺杂 (电导率达 $2.5 \times 10^4 \text{ S/cm}$) 显著提升了电子传输能力并促进形成稳定 SEI 膜。该电极在 C/3 倍率下的 ICE 约为 90%, 循环 70 次后可逆容量保持 2356.3 mAh/g (基于复合材料容量为 1650 mAh/g), 容量保持率高达 96%。该研究通过高能球磨结合锑掺杂构建了具有分级导电网络与稳定界面的磷基复合材料, 显著提升了电子电导率并抑制了副反应, 从而实现了高可逆比容量与优异的循环稳定性。

黏结剂在钠离子电池负极中不仅是机械支撑组

分,更是SEI膜形成的关键调控者。聚偏氟乙烯(PVDF)虽力学性能良好,但其断裂伸长率不足,难以适应合金负极的大体积变化。相比之下,羧甲基纤维素钠(CMC)可与活性物质形成强氢键,抑制体积膨胀与粉化,其三维网络结构可以提供缓冲并促进电解液浸润^[74]。而海藻酸钠(SA)是一种从褐藻类提取出的多糖,含有丰富的含氧官能团(羧基、羟基、醚等),这些含氧官能团的存在会促使黏结剂与活性物质之间产生化学作用力,可有效地增强电极的稳定性,降低阻抗与极化并提升电化性能^[75]。值得注意的是,单一黏结剂对性能的改善存在一定局限性,不同黏结剂复配体系[如CMC与丁苯橡胶(SBR)复合]则展现出更优异的协同优化潜力——CMC的强氢键作用可增强电极机械强度,SBR的高弹性则能更好地缓冲红磷充放电过程中的体积膨胀,二者协同可进一步优化电极界面均匀性,提升电极整体稳定性。因此,黏结剂虽然主要作用于电极的结构稳定性,但其通过优化电极机械强度、缓解体积变化以及促进均匀界面反应,间接改善了SEI膜的稳定性与长循环性能。

Song等^[76]通过球磨制备了红磷/CNTs(P/CNTs)杂化材料,并使用羧甲基纤维素-柠檬酸(CMC-CA)黏结剂构建坚固电极。柠檬酸作为交联剂在高温下形成三维网络,显著增强电极机械强度与结构完整性。采用CMC-CA和CMC黏结剂的P-CNTs电极在260 mA/g的下首次放电比容量分别为2134.7 mAh/g和2113.3 mAh/g,ICE分别为84.7%和81.7%。在520 mA/g循环100次后可逆比容量分别为1586.2 mAh/g和1046 mAh/g。该研究采用CA交联的CMC黏结剂在电极内构建了三维交联网络,显著增强了机械强度与结构完整性,从而有效缓冲体积膨胀并提升容量保持率。赵林静等^[77]对比了SA与PVDF黏结剂对磷碳负极性能的影响。红外光谱证实了SA与活性物质之间存在化学作用力,而PVDF则无此作用。使用SA的电极在0.1 A/g下首次放电比容量为3222 mAh/g,循环20次后放电比容量为2126 mAh/g,容量保持率为70.1%。该研究表明,SA可以有效增强电极的结构稳定性与界面结合力,从而显著提升磷碳负极的初始容量和容量保持率。Zhou等^[57]研究同样表明,与PVDF相比,SA中的羟基促进了强化氢键的形成,从而避免了材料从集流体上脱落,进而提高了可逆比容

量。PC48在0.1 C下可逆比容量为1153 mAh/g,ICE为81.1%。Xu等^[78]设计了一种自组装多孔磷/碳复合材料,该样品采用了SA黏结剂。其多孔结构与强界面相互作用共同维持了结构完整性并增强电接触。APC电极在100 mA/g条件下初始库仑效率为86.2%,循环300次后基于红磷质量的可逆比容量为1408 mAh/g(基于复合材料为704 mAh/g),容量保持率高达82.6%。该研究通过构建多孔磷/碳结构并结合SA黏结剂,协同增强了电极的结构完整性与电接触稳定性,从而显著提升了首效和长循环性能。

Zhang等^[79]将聚丙烯酸(PAA)与直链淀粉共价交联构建PAA-Am黏结剂,应用于黑磷/石墨烯电极。该体系兼具高弹性和高拉伸性(可拉伸至400%),在200 mA/g下循环300次后仍保持1280 mAh/g的可逆比容量,远优于单一PVDF(280 mAh/g)或PAA(587 mAh/g)。PAA-Am交联型黏结剂有效地缓解了钠化/脱钠过程中黑磷的体积变化,从而保持了电极的结构完整性,改善了循环稳定性。Callegari等^[80]将含脲基嘧啶酮(UPy)端基的自修复聚合物UPyPEG₇₉₅UPy与聚氧化乙烯(PEO)共混,利用动态氢键网络增强电极结构完整性,电极在0.185 A/g下循环25次后容量保持率约70%,而传统CMC-PAA黏结剂仅约10%。上述研究表明,通过共价交联、物理共混等策略构建的多组分黏结剂体系,能综合各组分优势,更有效缓冲磷负极的体积膨胀、维持电极结构完整并抑制副反应,展现出显著优于单一黏结剂的协同优化潜力。

综上所述,针对红磷/碳复合材料因体积膨胀导致的SEI膜不稳定问题,现有策略主要包括:优化电解液以改善SEI化学组成与结构;构建表面人工保护层以缓冲膨胀并提供稳定界面;进行界面杂原子改性以促进原位生成高离子电导率SEI;采用功能性黏结剂增强电极完整性并间接稳定SEI。上述各类界面调控方式各有侧重,仅依靠单一方案无法从根本上解决界面失效的综合性问题。未来应注重多策略协同,通过融合人工保护层、功能性黏结剂与优化电解液,系统调控界面化学、结构与力学性质,依托多手段协同的界面调控模式可互补各类技术短板,切实解决SEI膜易破损、界面稳定性差等核心痛点,对加快磷基负极实用化发展具有重要意义,以推动高性能磷基负极的实用化进程。

3 总结与展望

综上所述, 通过纳米化、碳复合与界面工程相结合的协同改进策略, 可全面改善红磷基负极材料在钠离子电池中的电化学性能。总而言之, 通过球磨法或蒸发-冷凝法来实现红磷的纳米化, 能够有效缩短 Na^+ 扩散路径并缓解充放电过程中的体积膨胀效应; 进而通过引入一维CNTs、二维石墨烯或三维碳纳米笼等多维碳材料框架, 构建连续导电网络与物理限域空间, 可同步提升电极的电子传输能力与机械结构稳定性, 从而有效改善其长循环寿命; 在此基础上, 于红磷样品表面构建具有弹性缓冲功能的人工电解质界面层, 可有效适应活性物质的体积变化并阻隔其与电解液的直接接触, 同时该界面层兼具理想固态电解质界面的特性。此外, 采用SA、CMC等多功能水性黏结剂, 可借助其分子链间形成的三维氢键网络, 有效缓冲电极在充放电过程中的体积变化, 防止电极结构开裂; 当与含氟代碳酸乙烯酯的电解液体系配合使用时, 更能够在电极界面原位形成稳定的富 NaF 界面相, 有效抑制副反应发生, 提升首次库仑效率。由此可见, 各类改性手段优势互补、协同增效, 多维度协同调控是现阶段攻克红磷负极固有缺陷、改善综合电化学性能的最优方案。

然而, 尽管在实验室规模下已表现出高可逆比容量和优异的循环性能, 但红磷/碳复合材料作为最具应用前景的磷基负极材料体系, 在其大规模制备及实用化钠离子电池研发过程中仍面临着诸多挑战:

首先, 通过球磨的方式容易导致红磷颗粒粒径分布不均, 且在高机械应力的作用下可能会诱发红磷向黑磷的晶体转变。该问题直接增加后续性能调控难度, 也意味着球磨工艺难以实现红磷复合材料的标准化、批量化制备。

其次, 蒸发-冷凝法虽然可实现红磷的有效纳米化结构调控, 但存在能耗高、成本大的问题, 并且在高温反应条件下部分红磷可能会转化为剧毒且易自燃的白磷, 即便纯化后仍有微量残留, 长期存储时容易复现活性, 引发自燃、中毒风险, 带来安全隐患, 严重制约其规模化应用前景。高昂制备成本与潜在安全风险, 是该工艺从实验室小样制备转向工业化量产最主要的阻碍因素。

第三, 为实现最优性能, 需对磷碳复合材料中多孔碳载体进行精细结构设计, 即通过微孔结构实现对红磷纳米颗粒的精准空间限域以防止其脱落与团聚, 借助适量介孔构筑高效的离子传输通道以提升反应动力学性能, 同时保障足够的孔容积以支持具有实际意义的高活性物质负载量。但孔结构参数与磷负载比例很难做到双向兼顾, 现阶段载体结构设计仍依赖反复试错, 尚未形成统一的设计标准。

第四, 红磷本征导电性差仍是制约其电化学性能的核心因素之一, 系统提高碳基材料的电子电导率将直接改善复合电极的倍率性能和反应动力学。因此如何合理匹配碳材料复合比例与磷分布形态, 是进一步挖掘红磷负极储钠潜能的关键所在。

第五, 应当进一步加强对前瞻性技术融合与新反应机制的深入探索。特别是, 需要系统开展磷基负极与固态电解质的兼容性研究, 深入推动人工SEI膜的设计与构筑, 以提升电极的循环稳定性。同时, 应积极引入人工智能与机器学习辅助的材料研发模式, 通过高通量计算、数据驱动建模与智能优化算法, 实现材料组分、微观结构及制备工艺(如热处理温度、碳源选择等)的精准设计, 加速新材料体系开发与性能预测, 从而推动磷基负极向更高性能、更智能化的方向发展。

第六, 当前研究不应局限于半电池性能优化, 还需推进全电池层面的系统适配性研究, 涵盖与正/负极材料、电解液的兼容性, 以及电极浆料制备工艺、极片加工等实际问题。同时还需考虑成本、寿命与安全的平衡。半电池测试环境较为理想化, 只有立足于全电池体系开展适配研究, 所得结论才具备实际参考与量产价值。

最后, 在连续化与规模化制备方面, 隧道窑等连续烧结技术已展现出能耗低、产量高的潜力, 是推动材料从实验室走向产线的重要装备基础。进一步地, 若能结合磷碳复合材料在气固两相反应中的研究突破, 未来有望采用流化床工艺实现磷碳复合材料的动态、宏量制备。该工艺通过分子级碳包覆和磷均匀沉积, 经过气固两相均匀反应, 形成有序规则且致密的碳基体网络支撑与包覆, 在保证磷碳材料综合性能的同时, 大幅度降低固定资产投资和产品的生产成本, 加速钠离子电池的商业化, 有力促进我国新能源产业的健康蓬勃发展。尽管上述制备工艺在量产层面优势突出, 但实际应用过程中仍

存在诸多工程化短板。比如红磷易升华、纳米颗粒易团聚等工程难题尚未解决,导致批次一致性差;未来需重点突破密闭控压烧结设备、流化床均匀沉积工艺等关键技术。由此可见,精准攻克各类工程化瓶颈并优化配套量产工艺,能够有效补齐生产短板,为红磷基负极材料早日实现商业化落地提供有力保障。

参考文献

- [1] LIU Y B, MA B Z, LÜ Y W, et al. A review of lithium extraction from natural resources[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2023, 30(2): 209-224. DOI: 10.1007/s12613-022-2544-y.
- [2] SVERDRUP H U. Modelling global extraction, supply, price and depletion of the extractable geological resources with the LITHIUM model[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2016, 114: 112-129. DOI:10.1016/j.resconrec.2016.07.002.
- [3] HWANG J Y, MYUNG S T, SUN Y K. Sodium-ion batteries: Present and future[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(12): 3529-3614. DOI:10.1039/c6cs00776g.
- [4] 刘倩楠, 胡伟平, 舒喆. 钠离子电池磷基负极材料研究进展[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(4): 1201-1210.
LIU Q N, HU W P, HU Z. Research progress of phosphorus-based anode materials for sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(4): 1201-1210.
- [5] 张倩, 赵震霆, 刘岚君, 等. 黑磷基储钠负极材料的研究进展[J]. 磷肥与复肥, 2019, 34(9): 34-39. DOI:10.3969/j.issn.1007-6220.2019.09.000.
- [6] 周朝辉, 王莉, 李建刚, 等. 单质磷复合材料在二次电池中的应用研究进展[J]. 储能科学与技术, 2016, 5(4): 430-435. DOI:10.12028/j.issn.2095-4239.2016.04.005.
ZHOU Z H, WANG L, LI J G, et al. Recent advances of elemental phosphorus composite as anode materials for secondary batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2016, 5(4): 430-435. DOI:10.12028/j.issn.2095-4239.2016.04.005.
- [7] 王刘彬, 赵东东, 李俊礼, 等. 钠离子电池合金化负极材料研究及应用进展[J]. 中国科学(化学), 2021, 51(9): 1124-1136. DOI:10.1360/SSC-2021-0127.
WANG L B, ZHAO D D, LI J L, et al. Research and application of alloying-type anode materials for sodium-ion batteries[J]. SCIENTIA SINICA Chimica, 2021, 51(9): 1124-1136. DOI: 10.1360/SSC-2021-0127.
- [8] 韩诚, 武少杰, 吴朝阳, 等. 钠离子电池负极材料的储钠机制及性能研究进展[J]. 过程工程学报, 2023, 23(2): 173-187. DOI:10.12034/j.issn.1009-606X.222083.
HAN C, WU S J, WU Z Y, et al. Research progress on sodium storage mechanism and performance of anode materials for sodium-ion batteries[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2023, 23(2): 173-187. DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.222083.
- [9] LU J N, ZHANG Z, ZHENG Y F, et al. *In situ* transmission electron microscopy for sodium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2023, 35(38): 2300359. DOI: 10.1002/adma.202300359.
- [10] MORITA R, GOTOH K, DAHBI M, et al. States of thermochemically or electrochemically synthesized Na_xP_y compounds analyzed by solid state ^{23}Na and ^{31}P nuclear magnetic resonance with theoretical calculation[J]. Journal of Power Sources, 2019, 413: 418-424. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.12.070.
- [11] ZHANG Y H, LIU B H, BORJIGIN T, et al. Red phosphorus confined in N-doped multi-cavity mesoporous carbon for ultrahigh-performance sodium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2020, 450: 227696. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227696.
- [12] CLARK C, O'KEEFE C A, WRIGHT D S, et al. Solid-state nuclear magnetic resonance investigations of the lithium- and sodium-storage mechanisms of pyrolytic phosphorus-carbon composites [J]. ChemSusChem, 2025, 18(12): e202500103. DOI: 10.1002/cssc.202500103.
- [13] 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]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(48): 24221-24225. DOI: 10.1039/c5ta08367b.
- [14] LIU T, MA G Z, QIU Q J, et al. Iodine weakened phosphorus-sodium interaction enables near-complete reversible sodium-ion storage[J]. Advanced Functional Materials, 2026, 36(24): e17460. DOI:10.1002/adfm.202517460.
- [15] YAN P X, YU D W, ZHANG Y H, et al. Two nm atomic thickness amorphous red phosphorus enables ultrafast and ultrastable sodium-ion storage[J]. Advanced Materials, 2026, 38(10): e18768. DOI:10.1002/adma.202518768.
- [16] 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[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(10): 1502409. DOI:10.1002/aenm.201502409.
- [17] 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[J]. ACS Nano, 2021, 15(1): 1880-1892.
- [18] LIU W L, JU S L, YU X B. Phosphorus-amine-based synthesis of nanoscale red phosphorus for application to sodium-ion batteries [J]. ACS Nano, 2020, 14(1): 974-984.
- [19] LIU L, GAO X, CUI X M, et al. Chemical vapor transport synthesis of fibrous red phosphorus crystal as anodes for lithium-ion batteries[J]. Nanomaterials, 2023, 13(6): 1060. DOI:10.3390/nano13061060.
- [20] 王思岚, 杨国锐, NASIR M, 等. 磷基钠离子电池负极材料研究进展 [J]. 物理化学学报, 2021, 37(12): 152-179. DOI: 10.3866/PKU.WHXB202001003.
WANG S L, YANG G R, NASIR M, et al. Research progress on

- phosphorus-based anode materials for sodium-ion batteries[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2021, 37(12): 152-179. DOI: 10.3866/PKU.WHXB202001003.
- [21] 周怡, 苗文康, 蔡岳玲, 等. 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.
- ZHOU Y, MIAO W K, CAI Y L, et al. 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.
- [22] 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[J]. *工程科学学报*, 2022, 44(4): 590-600.
- ZHANG Y, BAI J, ZHAO H L. Preparation of nanosized red phosphorus and its application in sodium-ion batteries[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2022, 44(4): 590-600.
- [23] 常伟, 高健, 翟婧如, 等. 红磷负极材料在钠离子电池中的研究及应用进展[J]. *化工科技*, 2023, 31(4): 58-65.
- CHANG W, GAO J, ZHAI J R, et al. Research progress in red phosphate-based anode materials for sodium-ion batteries[J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2023, 31(4): 58-65.
- [24] SANTHOSHKUMAR P, SHAJI N, NANTHAGOPAL M, et al. Multichannel red phosphorus with a nanoporous architecture: A novel anode material for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 470: 228459. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228459.
- [25] LIU S, XU H, BIAN X F, et al. Hollow nanoporous red phosphorus as an advanced anode for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(27): 12992-12998. DOI: 10.1039/c8ta03301c.
- [26] 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[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(79): 11795-11798. DOI: 10.1039/d0cc05087c.
- [27] KAUR H, KONKENA B, GABBETT C, et al. Amorphous 2D-nanoplatelets of red phosphorus obtained by liquid-phase exfoliation yield high areal capacity Na-ion battery anodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(6): 2203013. DOI: 10.1002/aenm.202203013.
- [28] ZENG G, HU X, ZHOU B L, et al. Engineering graphene with red phosphorus quantum dots for superior hybrid anodes of sodium-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(38): 14722-14729. DOI: 10.1039/c7nr05470j.
- [29] ZHU L Q, XU K L, FANG Y Y, et al. Se-induced fibrous nano red P with superior conductivity for sodium batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(33): 2302444. DOI: 10.1002/adfm.202302444.
- [30] 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 [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(29): 1700214. DOI: 10.1002/adma.201700214.
- [31] KHATTA F E, MANSOURI Z, KADDAR Y, et al. Computational prediction of fibrous red phosphorene as an emerging potential anode for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 114: 115860. DOI: 10.1016/j.est.2025.115860.
- [32] 王海花, 金倩倩, 舒珂维. 金属磷化物钠离子电池负极材料研究进展 [J]. *复合材料学报*, 2022, 39(6): 2586-2598. DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220120.009.
- WANG H H, JIN Q Q, SHU K W. Research progress on metal phosphides anode materials for sodium ion batteries[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(6): 2586-2598. DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220120.009.
- [33] LIU Y M, HU Q M, SHI Q H, et al. Green synthesis of Cu_3P to achieve low-temperature and high initial coulombic efficiency sodium ion storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(28): 2500723. DOI: 10.1002/aenm.202500723.
- [34] CHIN L C, YI Y H, CHANG W C, et al. Significantly improved performance of red phosphorus sodium-ion anodes with the addition of iron[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 266: 178-184. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.12.105.
- [35] SHEN H L, SHI Y T, BIAN W B, et al. Revisiting the failure mechanism of layered germanium phosphide anode for lithium/sodium-ion batteries: Decisive role of mechanical robustness[J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 630: 236171. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2025.236171.
- [36] LIU S L, SHI Q Q, LIU X Y, et al. Rational tailoring the hetero-architectures of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{CoP}_2$ for stable and high-power sodium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 126: 117026. DOI: 10.1016/j.est.2025.117026.
- [37] LIU S L, LIN F, SHI Q Q, et al. Controllable synthesis of $\text{Cu}_3\text{P}/\text{CoP}_2$ heterostructures with N-doped carbon coatings: A novel anode material for high-performance sodium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1032: 181200. DOI: 10.1016/j.jallcom.2025.181200.
- [38] LIU S L, FENG K, XU W X, et al. Research on tin-copper bimetallic phosphide nanoparticles as anode for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2024, 12(24): 8737-8746. DOI: 10.1039/d4tc01332h.
- [39] LIU S L, FENG K, XU W X, et al. Study on tin-cobalt bimetallic phosphide nanoparticles as a negative electrode of sodium-ion batteries[J]. *Langmuir*, 2024, 40(19): 10270-10280. DOI: 10.1021/acs.langmuir.4c00794.
- [40] CHENG D L, ZHANG K, YE L Y, et al. Spatial confinement induced by bimetallic phosphides heterostructure toward stable sodium storage materials[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(42): e04025. DOI: 10.1002/aenm.202504025.
- [41] XIE H, PANG B, ZHENG F P, et al. Ni-Fe-P nanorods *via* self-sacrificial template as high-performance anodes for sodium-ion batteries[J]. *Nanotechnology*, 2025, 36(38): 385401. DOI: 10.1088/1361-6528/ae03c7.
- [42] QIN Z P, LIU S L, DU X X, et al. Construction of ultrafine bimetallic Mn-Fe phosphide embedded in nitrogen-doped 3D carbon shells and the excellent Na-ion storage performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17(30): 43089-43100.
- [43] SHAO J J, WANG X D, SHEN G B, et al. MOF-derived flower-like

- hierarchically N-doped carbon nanoflakes incorporated with manganese-zinc bimetallic phosphides as high rate-performance and durable anode for lithium-ion and sodium-ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2025, 703: 163423. DOI: 10.1016/j.apsusc.2025.163423.
- [44] LIU X Y, LIU S L, SHI Q Q, et al. Fluorine-doping-induced phosphorus vacancy engineering in NiCoP@NC for enhanced sodium storage performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(32): 26467-26477. DOI:10.1039/d5ta04370k.
- [45] WANG C, MURUGESAN B, LI W W, et al. Fe-doped Ni₂P nanosheet arrays as self-supported anodes for sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2025, 8(1): 702-711.
- [46] ZHANG Z J, LI W J, CHOU S L, et al. Effects of carbon on electrochemical performance of red phosphorus (P) and carbon composite as anode for sodium ion batteries[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 68: 140-146. DOI: 10.1016/j.jmst.2020.08.034.
- [47] ZHANG Y K, DUAN Y S, TAO H C, et al. Mo-modified P/C composite as anode for high-performance sodium ion batteries [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 877: 114536. DOI:10.1016/j.jelechem.2020.114536.
- [48] LEE G H, JO M R, ZHANG K, et al. A reduced graphene oxide-encapsulated phosphorus/carbon composite as a promising anode material for high-performance sodium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(7): 3683-3690. DOI:10.1039/c6ta09967j.
- [49] TIAN W F, WANG L, HUO K F, et al. Red phosphorus filled biomass carbon as high-capacity and long-life anode for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 430: 60-66. DOI:10.1016/j.jpowsour.2019.04.086.
- [50] CHENG J, ZHANG G, WANG P, et al. Confined red phosphorus in edible fungus slag-derived porous carbon as an improved anode material in sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(51): 47948-47955. DOI: 10.1021/acsami.9b17123.
- [51] ZHU Y J, WEN Y, FAN X L, et al. Red phosphorus-single-walled carbon nanotube composite as a superior anode for sodium ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(3): 3254-3264. DOI: 10.1021/acsnano.5b00376.
- [52] KOMINE Y, URITA K, NOTOHARA H, et al. Effective carbon pores to improve the electrochemical performance of phosphorus as an anode for sodium ion batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(12): 13841-13846.
- [53] 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[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(7): 1702267. DOI:10.1002/aenm.201702267.
- [54] 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[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(3): 5679-5688.
- [55] 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[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(6): 5530-5537. DOI:10.1021/acsnano.7b00557.
- [56] SONG J P, WU M J, FANG K, et al. NaF-rich interphase and high initial coulombic efficiency of red phosphorus anode for sodium-ion batteries by chemical presodiation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 630: 443-452. DOI: 10.1016/j.jcis.2022.08.096.
- [57] ZHOU J H, YE W B, LIAN X Y, et al. Advanced red phosphorus/carbon composites with practical application potential for sodium ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 46: 20-28. DOI: 10.1016/j.ensm.2021.12.042.
- [58] XIAO W, SUN Q, BANIS M N, et al. Unveiling the interfacial instability of the phosphorus/carbon anode for sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(34): 30763-30773.
- [59] ZHANG J, ZHANG K, YANG J, et al. Engineering solid electrolyte interphase on red phosphorus for long-term and high-capacity sodium storage[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(1): 448-458.
- [60] FANG K, LIU D, XIANG X Y, et al. Air-stable red phosphorus anode for potassium/sodium-ion batteries enabled through dual-protection design[J]. *Nano Energy*, 2020, 69: 104451. DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.104451.
- [61] LIU W L, YUAN X X, YU X B. A core-shell structure of polydopamine-coated phosphorus-carbon nanotube composite for high-performance sodium-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(35): 16675-16682. DOI:10.1039/c8nr04290j.
- [62] SONG J P, PENG X, LIU D, et al. On-site conversion reaction enables ion-conducting surface on red phosphorus/carbon anode for durable and fast sodium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 80: 381-391. DOI: 10.1016/j.jechem.2023.01.027.
- [63] SONG J P, GUO W, TIAN T, et al. Sulfur co-milling enables white phosphorus-free and high-loading red phosphorus/carbon anode for high performance sodium-ion batteries[J]. *Nano Research*, 2025, 18(12): 94907771. DOI:10.26599/nr.2025.94907771.
- [64] LIU X, XIAO B W, DAALI A, et al. Stress- and interface-compatible red phosphorus anode for high-energy and durable sodium-ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(2): 547-556.
- [65] WEI Y B, ZHANG C X, ZHU Y K, et al. Insights into the carbon nanotube effect on the electrochemical performance of red phosphorus anode[J]. *Carbon Future*, 2025, 2(4): 9200061. DOI: 10.26599/cf.2025.9200061.
- [66] XU J, DING J N, ZHU W J, et al. Nano-structured red phosphorus/porous carbon as a superior anode for lithium and sodium-ion batteries[J]. *Science China Materials*, 2018, 61(3): 371-381. DOI:10.1007/s40843-017-9152-9.
- [67] CAPONE I, HURLBUTT K, NAYLOR A J, et al. Effect of the particle-size distribution on the electrochemical performance of a red phosphorus-carbon composite anode for sodium-ion batteries [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(5): 4651-4658.
- [68] LIU S, XU H, BIAN X F, et al. Nanoporous red phosphorus on

- reduced graphene oxide as superior anode for sodium-ion batteries[J]. ACS Nano, 2018, 12(7): 7380-7387.
- [69] WANG T, CHENG F L, ZHANG N, et al. Superassembled red phosphorus nanorod-reduced graphene oxide microflowers as high-performance lithium-ion battery anodes[J]. Advanced Engineering Materials, 2021, 23(7): 2001507. DOI: 10.1002/adem.202001507.
- [70] PEI L K, ZHAO Q, CHEN C C, et al. Phosphorus nanoparticles encapsulated in graphene scrolls as a high-performance anode for sodium-ion batteries[J]. ChemElectroChem, 2015, 2(11): 1652-1655. DOI:10.1002/celec.201500251.
- [71] 谭捷. 电解液添加剂氟代碳酸乙烯酯合成技术研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2024, 32(5): 27-30. DOI: 10.19482/j.cn11-3237.2024.05.06.
- TAN J. Synthesis technology research progress of electrolyte additive fluoroethylene carbonate[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2024, 32(5): 27-30. DOI: 10.19482/j.cn11-3237.2024.05.06.
- [72] DAHBI M, FUKUNISHI M, HORIBA T, et al. High performance red phosphorus electrode in ionic liquid-based electrolyte for Na-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2017, 363: 404-412. DOI:10.1016/j.jpowsour.2017.07.089.
- [73] ZHANG H H, HUANG Z X, LIN S Y, et al. Rational phosphating layer design in biomass-derived hard carbons toward fast charging capability of sodium ion battery anodes[J]. Chemical Science, 2025, 16(36): 16678-16689. DOI:10.1039/d5sc04575d.
- [74] DAHBI M, NAKANO T, YABUUCHI N, et al. Sodium carboxymethyl cellulose as a potential binder for hard-carbon negative electrodes in sodium-ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2014, 44: 66-69. DOI: 10.1016/j.elecom.2014.04.014.
- [75] FENG J M, WANG L Q, LI D J, et al. Enhanced electrochemical stability of carbon-coated antimony nanoparticles with sodium alginate binder for sodium-ion batteries[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2018, 28(2): 205-211. DOI: 10.1016/j.pnsc.2018.01.018.
- [76] SONG J X, YU Z X, GORDIN M L, et al. Advanced sodium ion battery anode constructed via chemical bonding between phosphorus, carbon nanotube, and cross-linked polymer binder [J]. ACS Nano, 2015, 9(12): 11933-11941.
- [77] 赵林静, 赵庆, 牛志强, 等. 海藻酸钠黏结剂用于钠离子电池红磷-碳负极[J]. 无机化学学报, 2016, 32(6): 929-934. DOI: 10.11862/CJIC.2016.142.
- ZHAO L J, ZHAO Q, NIU Z Q, et al. Sodium alginate binder for red phosphorus-carbon anode of sodium ion batteries[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2016, 32(6): 929-934. DOI:10.11862/CJIC.2016.142.
- [78] XU Q, SUN J K, YUE F S, et al. Stable sodium storage of red phosphorus anode enabled by a dual-protection strategy[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(36): 30479-30486.
- [79] ZHANG H W, LV Z S, LIANG Q H, et al. Highly elastic binders incorporated with helical molecules to improve the electrochemical stability of black phosphorous anodes for sodium-ion batteries[J]. Batteries & Supercaps, 2020, 3(1): 101-107. DOI: 10.1002/batt.201900136.
- [80] CALLEGARI D, COLOMBI S, NITTI A, et al. Autonomous self-healing strategy for stable sodium-ion battery: A case study of black phosphorus anodes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(11): 13170-13182. DOI:10.1021/acsami.0c22464.