

纳米金属氧化物基锂离子电池负极材料研究进展

郑时有, 董飞, 庞越鹏, 韩盼, 杨俊和

(上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093)

摘要: 负极材料是锂离子电池的重要组成部分, 目前商用锂离子电池的负极材料石墨的理论比容量仅为 372 mAh/g, 严重制约了锂离子电池的进一步发展。在众多的锂离子电池负极材料新体系中, 金属氧化物具有理论比容量高、价格低廉、环境相容性好等优点, 受到广泛关注, 但是其存在导电性差、充放电体积变化大等缺点。研究发现, 纳米化可以在保持金属氧化物优点的同时克服其缺点, 因此成为金属氧化物基负极材料的研究热点。本文对近期纳米金属氧化物基锂离子电池负极材料研究的主要成果进行综述, 着重关注几种具有代表性的金属氧化物及其复合物的纳米结构设计及性能优化, 并为后续相关研究提出建议。

关键词: 金属氧化物; 纳米化; 锂离子电池; 负极材料; 综述

中图分类号: O646 文献标识码: A

Research Progress on Nanostructured Metal Oxides as Anode Materials for Li-ion Battery

ZHENG Shiyu, DONG Fei, PANG Yuepeng, HAN Pan, YANG Junhe

(School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Anode material is an important component for Li-ion battery. The current anode materials are mainly based on graphite, which possesses low theoretical specific capacity of 372 mAh/g, and thus hinder the further development of Li-ion battery. Among the newly developed anode materials, metal oxides have recently attracted intense attention due to their high theoretical specific capacity, low cost and environmental friendliness. However, metal oxides own poor electrical conductivity and large volume changes during cycling. Nanosizing can overcome these disadvantages while maintaining the advantages for metal oxide based anode materials, and thus becomes a research hot spot. Herein, we review the recent research advances of the nanostructured metal oxides as anode materials, mainly focusing on the microstructure design and performance optimization of representative metal oxides and their composites. In addition, some suggestions are presented for further explorations in relative fields.

Key words: metal oxides; nanosizing; Li-ion batteries; anode materials; review

由于能源消耗量的迅猛增加, 传统化石能源将不能满足经济高速发展的需求, 因此世界各国把关注的目标移向新能源的开发和利用^[1]。其中, 以锂离子电池为代表的新型储能电池由于在日常生活和先

进信息处理终端设备等的应用, 一直受到人们的青睐^[2]。但是, 当前便携式电子设备、电动汽车和通讯技术等发展迅猛, 对电池的性能提出了越来越高的要求^[3]。

收稿日期: 2020-03-16; 收到修改稿日期: 2020-04-22

基金项目: 上海市优秀学术带头人计划(17XD1403000); 上海市教育委员会科研创新重大项目(2019-01-07-00-07-E00015) Program of Shanghai Subject Chief Scientist (17XD1403000); Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission (2019-01-07-00-07-E00015)

作者简介: 郑时有(1974-), 男, 教授. E-mail: syzheng@usst.edu.cn
ZHENG Shiyu(1974-), male, professor. E-mail: syzheng@usst.edu.cn

在锂离子电池体系中,通常采用钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂等含金属氧化物^[4-5]作为正极,石墨等碳基材料^[6]作为负极,利用锂离子在正、负极之间的“摇椅效应”进行充电和放电,实现能量的存储和释放^[7]。商用锂离子电池经过二十多年的发展,正、负极材料的性能均已接近理论极限,为满足当今社会对储能电池更高的要求,研究和开发新型能量密度高、价格低廉和环境友好的电极材料成为锂离子电池发展的主要方向^[8]。

1 锂离子电池负极材料面临的挑战与解决之道

负极材料作为锂离子电池的重要组成部分,直接制约着锂离子电池的电化学性能。理想的负极材料应当具有适合的对锂电位、较高的理论比容量、良好的电子传导性能、优异的结构稳定性,以及清洁环保、资源丰富等特点^[9]。目前锂离子电池的负极大多采用中间相碳微球和改性石墨作为电极材料,具有放电平台低、循环性能稳定等优点,自锂离子电池商业化以来,实际比容量已经接近 372 mAh/g 的理论值,很难再有提升的空间,因此寻找替代碳的高容量负极材料成为了重要的发展方向^[10]。

在众多可作为锂离子电池负极材料的体系中,目前研究较多的负极材料有硅^[11]、锗^[12]、锡^[13]、锑^[14]及其氧化物^[15-17],以及过渡金属氧化物材料^[18]。上述材料虽然储锂机理并不相同,但均面临如下共性技术问题:嵌/脱锂过程伴随着负极材料体积的剧烈变化,引起材料粉化,造成电极材料涂层从集流体表面剥落,导致循环稳定性不断下降^[19];材料的导电性不佳(尤其是氧化物及硅、锗等半导体材料),电化学反应动力学差,倍率性能不佳^[15]。

针对上述诸多问题,研究者围绕材料微观结构设计及纳米复合两方面展开了大量的研究。通过将材料的尺寸减小到纳米尺度来缩短充放电循环中 Li^+ 迁移距离及减小材料的相对膨胀率,是一种有效提升锂离子电池性能的手段。但是,纳米化亦会导致整体导电率降低、表面副反应活性增大、易于团聚等缺点。而采用材料复合在一定程度上有望解决上述矛盾,如用碳材料、导电聚合物与金属氧化物形成复合材料以提高导电性,以及合成纳米尺寸的金属氧化物与导电材料复合来增加粒子间的接触等手段^[19]。本文将介绍近年金属氧化物及其复合物作为锂离子电池负极材料的代表性研究成果。

2 锡氧化物及其复合物

锡氧化物是代表性的金属氧化物(其他如硅氧化物、锗氧化物等),能够通过置换反应和合金化反应储锂,理论比容量较高,是当前锂离子电池负极材料的研究热点。早在 1997 年 Idota 等^[20]就已报道锡基化合物具有高容量储锂功能,其容量达到 600 mAh/g,并且具有较好的循环性能。 SnO_2 在起始锂化时, Li 将 SnO_2 还原,生成 Sn 和 LiO_2 ,在接下来的嵌锂过程中, Li 和活性 Sn 继续形成 Li-Sn 合金^[21]。第一步反应的理论容量为 710 mAh/g,第二步反应的理论容量为 783 mAh/g。但是, SnO_2 作为负极材料也存在几个关键问题,严重阻碍了其实用化进程:一是第一步反应的可逆性很差,导致其实际容量偏低;二是在 SnO_2 充放电过程中,由于锂离子的嵌入脱出,会发生严重的体积变化($\sim 250\%$),导致材料粉化及容量迅速衰减;三是 SnO_2 导电性差,无法实现高倍率充放电。针对这些问题,研究者在结构调控和纳米复合方面进行了大量而深入的研究,显著改善了 SnO_2 的综合电化学性能。

SnO_2 纳米化研究的第一个方向是纳米结构的调控,通过一系列物理、化学方法,制备出形态各异、尺寸不一的纳米 SnO_2 ,如零维纳米颗粒^[22]、一维纳米棒或纳米线^[23]、二维纳米片^[24]、高维多级纳米材料^[25]等。Wang 等^[22]利用激光辅助热解法制备 SnO_2 纳米颗粒,使得粉末颗粒拥有大的比表面积,可增强离子扩散速率,同时减少循环过程中的粉化/聚结,使用这种方法还可以将 N 直接掺杂到 SnO_2 的结构中,从而提高电导率和倍率性能。Zhou 等^[23]通过多步法合成了被多孔碳层包裹的 SnO_2 纳米管(图 1(a, b))。该结构一方面可以缓解循环中的体积变化,另一方面可以缩短锂离子的扩散距离,增大电极/电解液接触面积。图 1(c)的性能测试表明,在 500 mA/g 的电流密度下,200 圈循环后可逆比容量仍保持在 596 mAh/g;倍率性能测试(图 1(d))中,随着电流密度降为 500 mA/g,放电容量可恢复到 690 mAh/g,相当于初始值的 76%。Zhang 等^[24]采用溶剂蒸发诱导自组装法制备了一种介孔 SnO_2 纳米片,其结构不仅有利于缓解嵌/脱锂过程中电极的体积变化,防止 SnO_2 粉化和结构坍塌,同时也缩短了 Li^+ 和电子的传输距离,增加了活性材料与电解质之间接触面积。而 Bhaskar 等^[26]通过模板法合成了中空 SnO_2 球,由于中空结构具有大的表面积,可以在充放电过程中通过为锂离子提供大量附着位点来改善电池的循环性能,同时该结构能够很好地缓解体

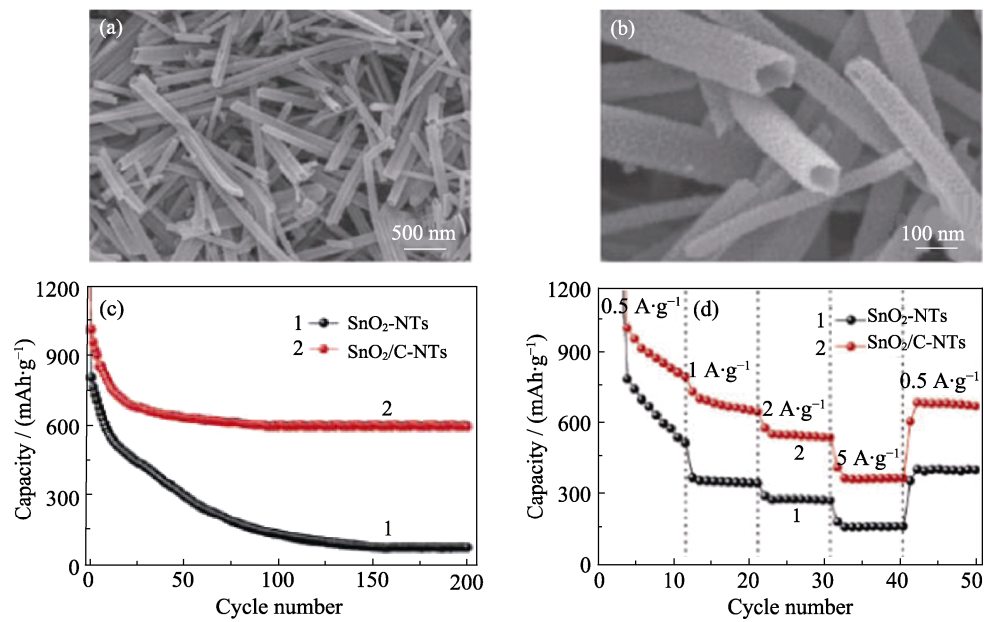


图 1 (a, b) SnO₂/C-NTs 的 SEM 照片; (c) 循环稳定性曲线以及 (d) 倍率性能曲线^[23]

Fig. 1 (a, b) SEM images of SnO₂/C-NTs; (c) Cycling performance at 500 mA/g, and (d) rate capabilities of SnO₂-NTs and SnO₂/C-NTs^[23]

积变化导致的粉化问题。以上研究结果表明, 通过纳米结构调控, 一方面可以有效缓解 SnO₂ 嵌/脱锂时体积膨胀/收缩, 抑制 Sn 颗粒在充放电过程中的团聚和粉化, 另一方面可以显著缩短锂离子的扩散距离, 从而有效地提高 SnO₂ 材料的电化学性能。

纳米结构的 SnO₂ 具有更优的性能, 但是存在易团聚、导电性差等问题, 导致循环性能、倍率性能等仍然无法达到实用化需求。因此, 研究者在 SnO₂ 纳米化基础上, 又引入了其他优化策略^[27], 如掺杂、非晶化、复合等。其中最成功的策略是与高比表面积、高导电的碳材料进行复合, 如碳纳米管、石墨烯、多孔碳等^[28]。

碳管和碳纤维都是一维材料, 能够组成连着氧化物颗粒的网状结构, 有利于电荷传输, 起到提升活性物质电导率的作用。Ma 等^[29]使用水热法在碳纳米管上生长 SnO₂ 纳米颗粒(C-SnO₂/CNT)。该复合材料的可逆容量在 0.2 A/g 的电流密度下达到 1572 mAh/g, 1 A/g 下循环 100 圈后仍有 1000 mAh/g。Wang 等^[30]同时使用碳纳米管和石墨烯作为 SnO₂ 纳米颗粒的载体, 通过水热复合法自组装形成多孔的三维导电网络材料(SnO₂@G-SWCNT)。一方面有利于负载 SnO₂ 纳米颗粒, 防止其团聚; 另一方面也可以缓解体积变化, 增强整体的电子导电性。该复合材料在 0.1 A/g 的电流密度下可以实现 758 mAh/g 的可逆比容量。Zhou 等^[28]通过同轴纺丝法制备出核壳结构的中空 SnO₂/C 纤维复合材料, 由于中空的碳纤维具有大量的空穴位点, 有利于纳米 SnO₂ 颗

粒附着在内部的壳中。这种结构独特的 SnO₂/C 复合材料作为负极材料表现出优异的电化学性能, 在电流密度为 600 mA/g 时, 经 500 次循环后, 电极容量仍达 833 mAh/g, 具有较好的循环稳定性能。

将氧化物颗粒复合在多孔碳中, 既增强了颗粒间的电接触, 又能有效地缓冲颗粒的体积膨胀并抑制其粉化, 使复合后材料的循环稳定性和倍率性能均得到提高。Han 等^[31]通过原位水解法制备了一种 SnO₂/介孔碳复合材料(SnO₂@CMK-5), 将 SnO₂ 纳米颗粒限制在有序介孔碳中(图 2(a))。如图 2(b)所示, 在 200 mA/g 电流密度下, 该复合材料具有 978 mAh/g 的可逆容量, 经 100 次循环后, 可逆容量升为 1039 mAh/g; 在 1500 mA/g 的大电流密度下, 亦表现出优异的倍率性能(图 2(c))。这种优异的电化学性能主要归因于介孔碳结构提供的密闭空间锚定了大量的 SnO₂ 纳米颗粒, 提高了活性物质 SnO₂ 的导电性, 同时 SnO₂/介孔碳复合材料可适应锂离子在 SnO₂ 中的嵌入/脱出, 有效地缓冲 SnO₂ 体积膨胀。Jahel 等^[32]采用软模板法合成了一种微孔和介孔的有序六角碳包覆的 SnO₂/C 复合材料, 其分布在碳孔道结构中的 SnO₂ 纳米颗粒非常细小(<5 nm), 有利于缓解脱锂/嵌锂时体积膨胀带来的影响。

锡氧化物及其复合物作为锂离子电池负极材料的特性总结如下: (1)锡氧化物独特的置换反应加合金化反应的储锂机制, 一方面提高了其理论比容量, 另一方面加剧了其充放电过程中的体积变化, 易于粉化失活; (2)锡及锂锡合金熔点较低, 极易团聚长

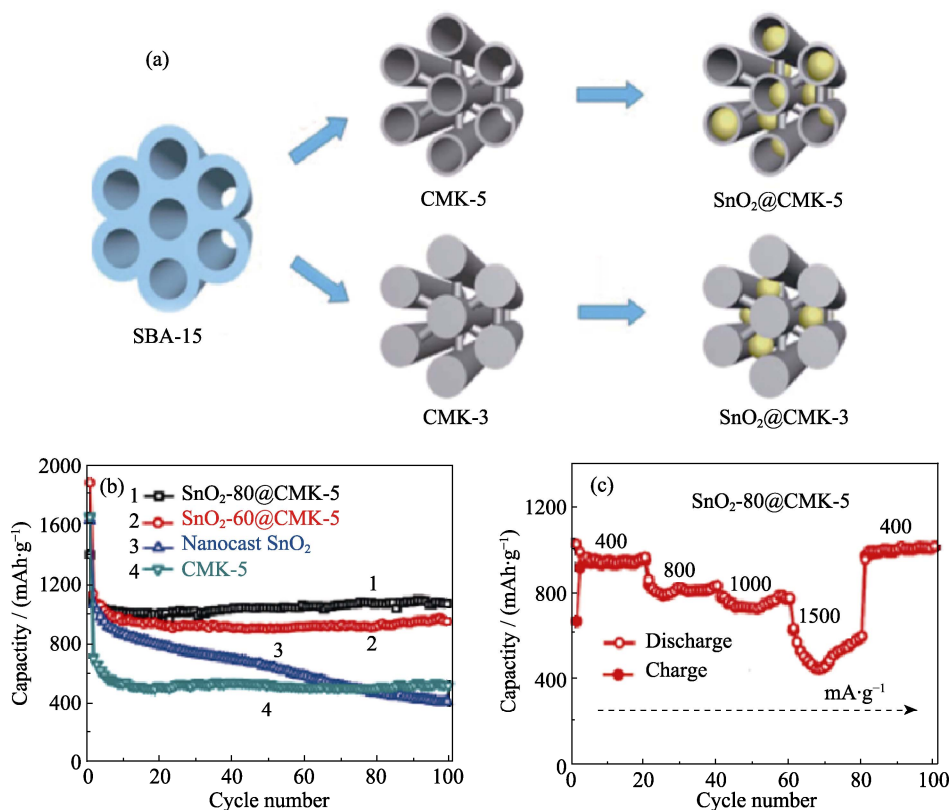


图 2 (a)超细 SnO₂ 纳米颗粒固定在介孔碳的孔道中的合成原理示意图;
SnO₂/介孔碳复合电极材料的(b)循环稳定性曲线和(c)倍率性能曲线^[31]

Fig. 2 (a) Illustration of the synthesis principles of ultrafine SnO₂ NPs immobilized in the mesopore channels of mesoporous carbon; (b) Cycle performance at 200 mA/g between 0.005 and 3 V, and (c) rate performance of electrodes based on different SnO₂ content^[31]

大, 难以在循环中保持纳米结构。针对这些特性, 目前最成功的改性策略有: (1) 纳米结构设计, 即制备纳米线、纳米管、纳米片、多级纳米结构的锡氧化物, 这样有助于在缓解体积变化的同时避免过快团聚和长大; (2) 缺陷工程, 即掺杂、非晶化等, 这样可以破坏长程有序性和各向异性, 有助于提升整体的电子电导率和抑制取向性团聚; (3) 碳材料空间限域, 即采用纳米多孔碳负载锡氧化物, 有效提高导电性并避免团聚长大。

3 铜氧化物及其复合物

铜氧化物是有色金属氧化物的代表, 该类氧化物储锂能力主要依靠置换反应, 这导致其理论比容量相对锡氧化物较低, 但有色金属氧化物一般具有稳定性好、制备工艺简单的优点。CuO 作为锂离子电池负极材料的理论比容量为 672 mAh/g, 约为石墨负极材料的 2 倍, 且价格低廉、环境友好、易于制备。在初次放电过程中, 与 Li⁺/Li 电位相比, CuO 在 2.2~1.9、1.1~1.0 和 1.0~0.02 V 显示出三个不同的平台电位。在后续的充电过程中, 该电极亦显示

出三个平台电位的特性, 但在第一次充放电过程中, CuO 的首次放电和充电容量分别为 700 和 400 mAh/g, 电化学反应具有不可逆性。研究机理表明, 嵌锂过程中, 锂与氧键合形成锂氧化物 Li₂O, CuO 则被还原成金属铜嵌入到 Li₂O 中, 而在脱锂过程中, 金属铜在转变成 CuO 期间形成 Cu₂O, 从而产生不可逆容量^[33]。CuO 作为锂离子电池负极材料的主要问题是循环稳定性差, 因此, 克服循环时部分 Cu 粒子转化为 Cu₂O 的不可逆反应才是关键。经过长时间的探索, 研究者发现, 通过调控微结构, 可在一定程度上减少 CuO 的不可逆容量。到目前为止, 已设计和制备了大量不同微结构的纳米 CuO, 例如蒲公英球状^[34]、毛线团状^[35]、枕头状^[36]、纳米管状^[37]、纳米线状^[38]、纳米纤维状^[39]等。

He 等^[34]采用水热法成功合成了分层的 CuO 中空微球体。这种独特的分层结构可以缓解 CuO 在充放电过程中的体积变化, 防止其粉化失效。Ma 等^[40]使用自模板法制备的纳米 CuO 空心八面体, 表现出优良的储锂性能。该材料在 1 A/g 的电流密度下, 循环 300 圈后可逆比容量还有 624 mAh/g。Jia 等^[41]使用湿化学法在 Cu 箔上原位生长了 CuO 迷宫样纳

米片。其特殊的微观结构使电极材料与集流体接触良好, 同时避免使用粘结剂, 提高了电化活性。Yin 等^[42]使用金属有机框架材料为前驱体, 在 Cu 箔上原位生长了 CuO 纳米棒阵列(CuO NRAs), 如图 3(a)所示。这种纳米结构与 Cu 箔基底有较好的相互作用, 一方面极大地避免了 CuO 纳米棒的团聚, 另一方面也增强了电子的传递。如图 3(b)所示, 该材料在 0.1 A/g 的电流密度下, 可逆容量达到 700 mAh/g, 并在 100 圈循环后仍能保持 671 mAh/g。这种廉价的策略可以很容易扩大生产规模并应用于商业化的电极材料。

以上研究表明, 纳米化可以显著提升 CuO 的综合电化学性能。除了纳米材料具有的电化学活性高、缓解体积变化等共性优势, 纳米 CuO 还较易形成特殊结构, 再加上自组装, 形成了多样、复杂的纳米结构, 可以深入挖掘、进一步优化。研究者在纳米化的基础上, 又引入复合策略, 研究主要集中在与碳材料的复合上。

Xu 等^[43]运用气溶胶喷雾热解法合成了一种碳包覆的 CuO 空心球。该材料中的薄层氧化铜纳米粒子被限制在碳层内部, 既防止了团聚现象, 也提高了导电性。Jung 等^[39]通过静电纺丝法, 将 $Cu_xO(x=1, 2)$ 均匀地封装在碳纳米纤维中(Cu_xO/CNF)。纳米碳

纤维在防止 Cu_xO 粒子团聚方面起到了重要作用。Ko 等^[44]提出了一种新颖的制备 CuO/MWCNT 纳米复合材料的方法, 其中, 每个椭圆形的 CuO 粒子螺旋式地连接在 CNT 长轴方向。一方面, CuO 颗粒的高孔隙率使得锂离子很容易嵌入和脱出, 并且能有效缓解在脱/嵌锂过程中的体积变化; 另一方面, 碳纳米管增强了纳米复合材料的电子导电性和负极活性物质的稳定性, 故电极材料表现出优异的电化学性能, 如: 高的可逆容量(在 67 mA/g 下, 容量为 650 mAh/g)、较高的容量保持率(100 次循环后效率接近 100%)以及较好的倍率性能(在 3350 mA/g 下, 容量为 580 mAh/g)。Wu 等^[45]通过水热法在石墨烯上生长 CuO 和 Cu_2O 纳米颗粒, 形成具有三维多级结构的复合物($Cu_2O/CuO/rGO$), 石墨烯的超高导电能力和巨大的比表面积能够提供电子传输通道, 起到分散 CuO 的作用。Tan 等^[46]采用化学气相沉积的方法制备了负载于 N 掺杂碳纳米片的 CuO 纳米空心球($CuO@NCSs$), 如图 4(a)所示。N 掺杂碳纳米片具有更高的负载位点, 可以进行可逆储锂, 同时也具有强的机械性能, 防止电极材料的粉化; 其次, 碳纳米片的高导电性可以强化电极整体的电子导电能力, 稳定固态电解质界面膜; 最后, CuO 空心纳米球易于电解液渗透, 也能缓解体积的膨胀和收缩, 因此该材料展现出了优异的综合电化学性能。如图 4(b)所示, 在 2 A/g 的电流密度下循环 1000 圈后可逆比容量还保持 688 mAh/g。

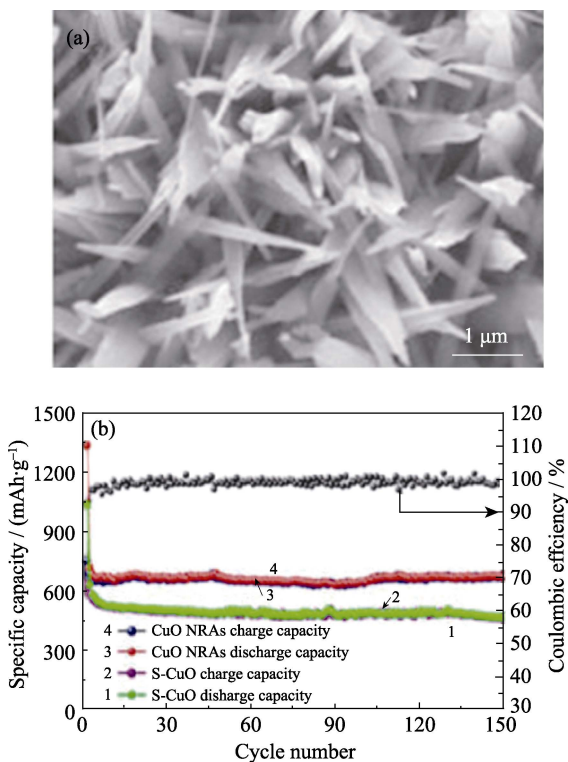


图 3 (a)CuO 纳米棒阵列的 SEM 照片, 以及(b)在 100 mA/g 下的循环稳定性曲线^[42]
Fig. 3 (a) SEM image, and (b) cycle performance at 100 mA/g of CuO NRAs^[42]

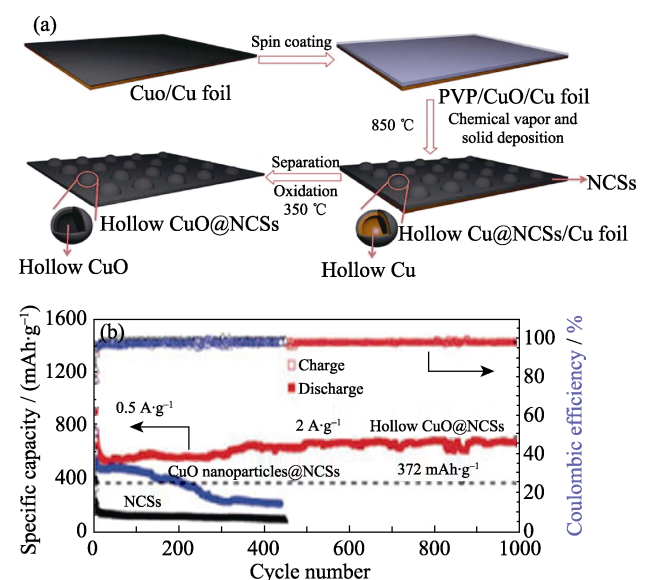


图 4 (a)空心 $CuO@NCS$ 复合材料的合成示意图, (b)在 100 mA/g 下的循环稳定性曲线^[46]
Fig. 4 (a) Schematic illustration of the synthesis of hollow $CuO@NCS$ composites; (b) Cycle performance of $CuO@NCS$ at 100 mA/g^[46]

铜氧化物及其复合物作为锂离子电池负极材料的特性可以总结如下: (1)最高化合价+2 价, 且无合金化反应储锂机制, 理论比容量较低; (2)铜的电负性适中, 易于制备精细的纳米结构。针对以上特征, 目前最成功的改性策略是: 设计精巧的纳米结构, 除了常见的纳米颗粒、纳米线、纳米管、纳米片, 还有空心纳米球、纳米线阵列、迷宫样纳米片等复杂的多级纳米结构, 以及与碳的复合纳米结构。将铜氧化物的理论比容量充分利用起来, 在学术和技术上都有重要的意义和价值。

4 铁氧化物及其复合物

铁氧化物是黑色金属氧化物的代表, 由于黑色金属在地壳中的储量较高、冶炼难度不大, 因此该类氧化物的最主要优点是成本低廉, 但是, 作为过渡金属氧化物, 其储锂主要依靠置换反应, 理论比容量相对锡氧化物略低。铁氧化物中较稳定的主要有 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 , 具有低成本和无毒性等特点, 且理论储锂容量较高, 是非常有吸引力的锂离子电池负极材料^[47-49]。锂离子嵌入到铁氧化物中时, Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 转变成 Fe , 理论容量为 924 至 1007 mAh/g ^[50]。大量研究表明, 纳米铁氧化物负极材料的电化学性能较好, 且性能与铁氧化物颗粒的形态和尺寸密切相关。近些年制备合成了各种不同形态的铁氧化物, 如纳米颗粒状^[51]、纳米管状^[52]、纳米片状^[53]、纳米棒状^[54]、纳米盘状^[55]、纳米米粒状^[56]等, 这些形态各异的氧化铁通过碳包覆, 以及与导电聚合物、金属、碳材料复合, 在锂离子电池中均表现出优异的电化学循环稳定性。

Fe_2O_3 的铁都以正三价态存在, 在铁氧化物中理论容量最高、最稳定, 制备过程易于控制, 吸引了大量研究者的注意。Kan 等^[57]运用一种简单的溶剂热/水热法在石墨烯上生长 Fe_2O_3 纳米片和纳米粒子, 使之均匀分散在石墨烯片层之间, 形成了独特的片与片/粒子与片的复合结构, 如图 5 所示。由于两种类型的二维纳米结构之间的亲和作用, Fe_2O_3 纳米片易于被石墨烯纳米片隔离, 可很大程度上避免颗粒间的团聚。在 1000 mA/g 的电流密度下充放电, 循环 100 次后容量依然可达 662.4 mAh/g 。Liu 等^[58]通过简单的溶胶-凝胶法制备得到 Fe_2O_3 纳米颗粒/碳气凝胶复合材料($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CA}$)。该材料中氧化铁纳米粒子均匀地分散在碳气凝胶的纳米多孔网络骨架中, 相比纯粹的 Fe_2O_3 , 循环性能得到很大提升。石墨烯因具有单层片状结构、高比表面积、优异的导电性等特点, 亦常被用作铁氧化物的载体。Zhu 等^[59]

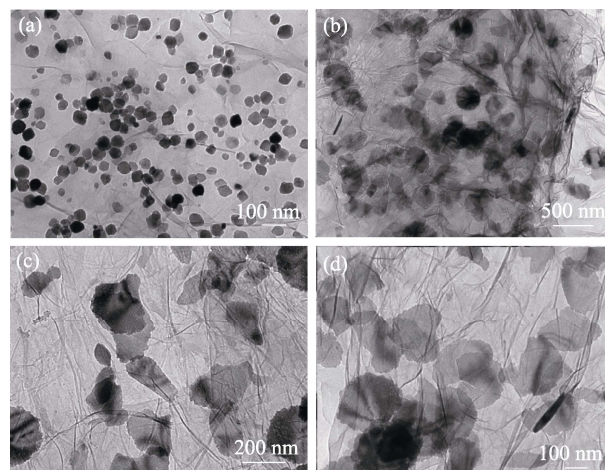


图 5 (a)颗粒与片上以及(b~d)片与片上的 Fe_2O_3 -石墨烯复合材料的 TEM 照片^[57]

Fig. 5 TEM images of (a) Fe_2O_3 -graphene particle-on-sheet composite, and (b-d) Fe_2O_3 -graphene sheet-on-sheet composite^[57]

通过两步法制备了 $\text{RG-O}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料。该材料中 Fe_2O_3 纳米颗粒均匀地分布在 RG-O 片层的表面, 使得 $\text{RG-O}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料首次放电和充电容量分别为 1693 和 1227 mAh/g 。

但是, Fe_2O_3 本身导电性的问题导致其电化学动力学性能不佳, 而 Fe_3O_4 中同时存在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} , 可以在一定程度上进行电荷转移, 具有较高的电子导电能力。因此, 关于 Fe_3O_4 的纳米结构设计和复合研究也是该领域的研究热点之一^[60]。

Qin 等^[51]通过单轴静电纺丝法和热处理法合成了纳米 Fe_3O_4 /多孔碳纤维($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PCFs}$)负极材料。该材料由碳壳和 Fe_3O_4 嵌入的蜂窝状碳核组成, 多孔的碳结构不仅能缓冲封装在纤维内部的 Fe_3O_4 纳米颗粒的体积变化, 而且该多孔碳纤维网络结构能够有效地缩短离子和电子的传输路径; 此外, 紧凑的碳壳能促进纤维表面形成稳定的固体电解质界面膜, 从而提高电池的循环稳定性。Zhao 等^[61]通过水热法并辅助超声聚合制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PPy}$ (聚吡咯)复合纳米球, 该复合材料中的聚吡咯基体在充放电过程中能缓解 Fe_3O_4 纳米颗粒的体积变化, 防止 Fe_3O_4 颗粒团聚, 且避免 Fe_3O_4 纳米颗粒与电解液直接接触。Guo 等^[62]采用水热法合成了 Fe_3O_4 -CNTs 复合材料, 其首次放电比容量为 1097 mAh/g , 在电流密度为 50 mA/g 时, 经 50 次循环后电极容量为 702 mAh/g , 而单纯微米尺度的 Fe_3O_4 循环 50 次后的容量仅为 171 mAh/g 。Mao 等^[63]开发出一种改进的“软模板”法, 通过将 Fe_3O_4 纳米粒子限制在 N 掺杂的多孔碳纳米球中构造出复合负极材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{N-HPCNs}$, 其具有独特的双中孔核和微孔壳分层多孔结构, 如图 6(a)所示, Fe_3O_4 纳米颗粒被

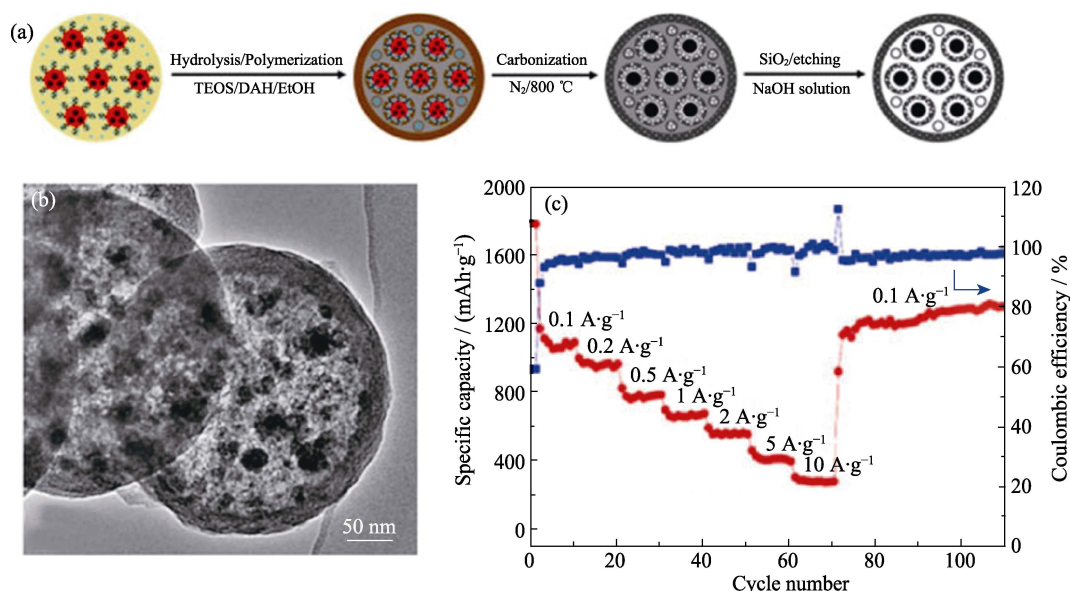


图 6 $\text{Fe}_3\text{O}_4@N\text{-HPCNs}$ 的(a)合成过程示意图, (b)TEM 照片, 以及(c)循环稳定性曲线^[63]

Fig. 6 (a) Illustration for the synthetic procedure, (b) TEM image, and (c) rate capabilities of $\text{Fe}_3\text{O}_4@N\text{-HPCNs}$ ^[63]

限制在双中孔碳核的大孔道中(图 6(b))。与其他基于 Fe_3O_4 的负极相比, $\text{Fe}_3\text{O}_4@N\text{-HPCNs}$ 负极具有几个明显的优势: (1)微孔和介孔都提供了连续有效的通道来缩短锂离子的传输距离; (2)核心的介孔可以改善 Fe_3O_4 纳米粒子的不良电导率, 维持由锂离子嵌入/脱嵌引起的巨大体积效应, 从而在长循环过程中抑制 Fe_3O_4 纳米粒子的二次聚集; (3)超低的 Fe_3O_4 含量(约 20.12wt%)有利于降低成本和提高锂离子电池的功率密度, 以及更精确地控制其纳米结构。在 0.1 A/g 下循环 100 次和 1 A/g 下循环 400 次, 其比容量分别为 1240 和 581 mAh/g。即使在 10 A/g 的情况下, 其比容量仍有 290 mAh/g, 呈现出出色的倍率性能(图 6(c))。

铁氧化物及其复合物作为锂离子电池负极材料的特性总结如下: (1)成本低, 易于大规模应用; (2)最高化合价+3 价, 且无合金化反应储锂机制, 理论比容量介于锡氧化物和铜氧化物之间; (3)在充放电过程中, 铁易于形成一些有机金属化合物, 如二茂铁、各种含铁金属有机框架化合物等。针对以上特征, 目前最成功的改性策略是: 利用湿化学法制备含铁前驱体, 如铁无机盐和铁有机化合物等, 再经过氧化气氛的煅烧, 得到特殊纳米结构的铁氧化物及其含碳复合物。

5 混合金属氧化物

上述研究表明, 纳米化可以显著提升金属氧化物负极材料的综合电化学性能, 但是, 上述金属氧化物都只含有单一金属元素, 导致其成分调控空间

有限, 无法最大化发掘金属氧化物的潜力。

混合金属氧化物是含有多个金属元素的氧化物, 如锡基混合金属氧化物(Li_2SnO_3 ^[64]、 CoSnO_3 ^[65]、 ZnSnO_3 ^[66]等)、钴基混合金属氧化物(ZnCo_2O_4 ^[67]、 NiCo_2O_4 ^[68]、 FeCo_2O_4 ^[69]等)、铁基混合金属氧化物(NiFe_2O_4 ^[70]、 ZnFe_2O_4 ^[71]、 CuFe_2O_4 ^[72]等)。相比于单金属氧化物, 混合金属氧化物作为锂离子电池负极材料具有以下几个优势: (1)多种金属元素拥有不同的膨胀系数, 可以通过协同变化来缓解充放电过程中的体积变化, 防止电极材料粉化^[64]; (2)混合金属氧化物可以与更多的锂反应, 且各金属都具有电化学活性, 大大提升了可逆储锂能力^[73]; (3)混合金属氧化物具有多个金属元素, 使电子跃迁势垒降低, 导致其本征电子导电能力普遍较高^[74]; (4)混合金属氧化物一般对环境较为友好^[66]; (5)混合金属氧化物中的金属种类、比例可变, 存在多种混合金属氧化物, 使其成分、结构、形貌调控空间大^[75-76]。因此, 混合金属氧化物作为锂离子电池负极材料在近年得到了较大发展, 特别是在纳米化及复合方面涌现出大量研究成果。

Ette 等^[77]使用 MoS_2 纳米花为前驱体, 加入 Co 源制备了 CoMoO_4 纳米颗粒。该材料在 0.2 A/g 电流密度下的可逆比容量为 1100 mAh/g, 5 A/g 下 500 圈后比容量也有 600 mAh/g, 证明其具有较好的循环稳定性和倍率性能。该材料是多孔、相互连接的纳米结构, 在锂离子扩散距离变短的同时提高整体的电子导电率和电极的机械强度, 最终协同优化 CoMoO_4 的综合电化学性能。He 等^[65]以 CoSn(OH)_6 纳米立方为前驱体, 通过金修饰、煅烧等物理化学

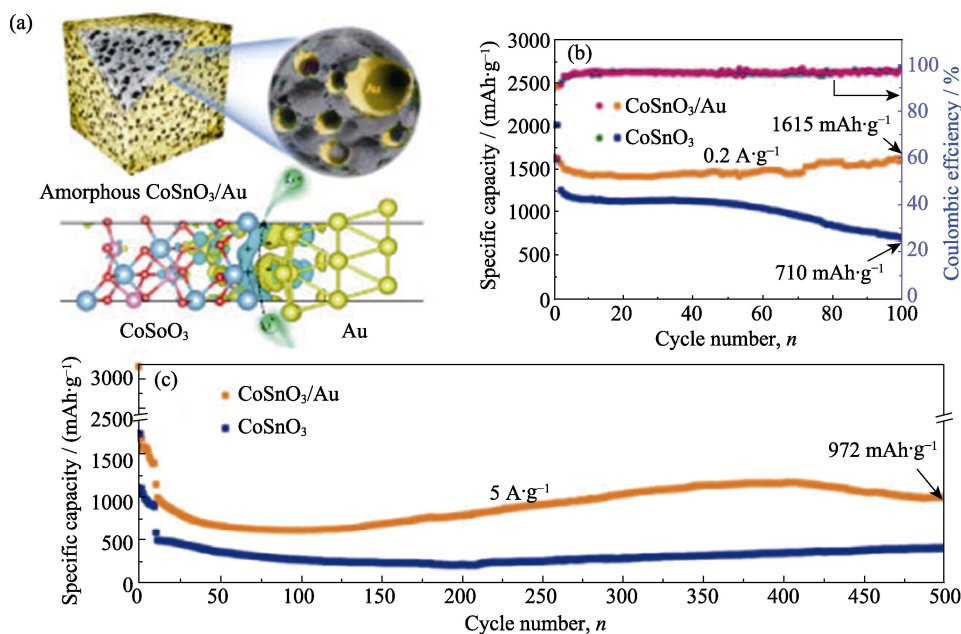


图 7 (a)非晶多孔 CoSnO_3/Au 复合纳米立方的结构示意图; 在(b) 0.2 和(c) 5 A/g 电流密度下的循环稳定性曲线^[65]

Fig. 7 (a) Structure diagrams of the amorphous porous CoSnO_3/Au composite nanocubes; Cycle performance of the amorphous porous CoSnO_3/Au composite nanocubes at (b) 0.2 and (c) 5 A/g^[65]

过程, 制备出了非晶多孔 CoSnO_3/Au 复合纳米立方, 如图 7(a)所示。该材料(图 7(b, c))具有超高的可逆比容量(0.2 A/g, 1615 mAh/g)、良好的倍率性能(5 A/g, 1059 mAh/g)以及优异的循环稳定性(500 圈循环无明显容量衰退)。非晶态、互连的介孔和 Au 团簇的修饰不仅能够提高材料的电子传导和锂离子扩散速率, 还能缓解充放电过程中体积变化所导致的应力。另外, 第一性原理计算的结果表明, Au 和 CoSnO_3 的异质结可以降低锂离子扩散的势垒。Islam 等^[70]使用柠檬酸辅助的溶胶-凝胶法制备的 NiFe_2O_4 纳米颗粒, 在 0.5 A/g 电流密度下循环 100 圈后, 可逆比容量保持在 786 mAh/g, 当电流提高至 10 A/g 时, 容量也能达到 365 mAh/g。

最近, 金属有机框架材料(MOF)由于独特的特性(如高表面积和高孔隙率)受到了广泛关注^[78]。据报道, MOF 可以用作前驱体模板, 构建可调金属成分比例的混合金属氧化物。Wu 等^[79]以 Zn-Co 双金属有机框架材料为前驱体制备了尖晶石 $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 空心多面体, 如图 8(a)所示。该材料很好地继承了前驱体的高对称结构, 如图 8(b)所示。该材料展现了优异的循环稳定性和倍率性能, 在电流密度 0.1 A/g 下, 可逆比容量可达到 1020 mAh/g 并稳定循环 50 圈, 在 10 A/g 的电流下也可达到 575 mAh/g (图 8(c))。该方法简单易行, 且具有非常好的普适性, 可推广至其他金属有机框架材料中, 以寻找更优的混合金属氧化负极材料。Wu 等^[80]以 Ni-Co 双金属有机框架材料为前驱体, 成功制备了 $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 多

层空心球。该材料在 0.1 A/g 的电流密度下经 100 圈循环后还有 1110 mAh/g 的可逆比容量, 同时也展现出良好的倍率性能, 1 A/g 下可达 832 mAh/g, 2 A/g 下可达 673 mAh/g。该材料独特的多层空心球结构的层厚达到纳米尺度, 既拥有较高的电化活性, 也具有大量的空间来缓解充放电过程中的体积变化。

混合金属氧化物的特性总结如下: (1)来自混合金属氧化物的其他金属或金属氧化物除了形成 Li_2O 基体外, 彼此之间也起到“自基质”的作用; (2)具有额外电化活性的金属或金属氧化物可通过合金化/脱合金或转化反应与锂离子相互作用, 进一步形成合金, 以提供更高的可逆容量; (3)混合金属氧化物的两种金属元素具有不同的膨胀系数, 从而产生协同效应。针对以上特征, 目前最成功的改性策略是: 综合各金属氧化物的制备策略, 设计并可控制备具有不同成分、不同尺寸、不同形貌的纳米结构, 探索成分与结构的最佳组合, 设计合成出综合性能最好的金属氧化物负极材料。

6 总结与展望

综上所述, 金属氧化物作为锂离子电池负极材料在近十年得到了长足的发展, 研究者通过纳米结构设计, 辅之以掺杂、非晶化、复合等手段, 从缩短锂离子扩散距离、缓冲充放电过程中的体积变化、提高电子导电能力等方面极大改进了金属氧化物的综合电化性能, 详见表 1。但是, 目前金属氧化物

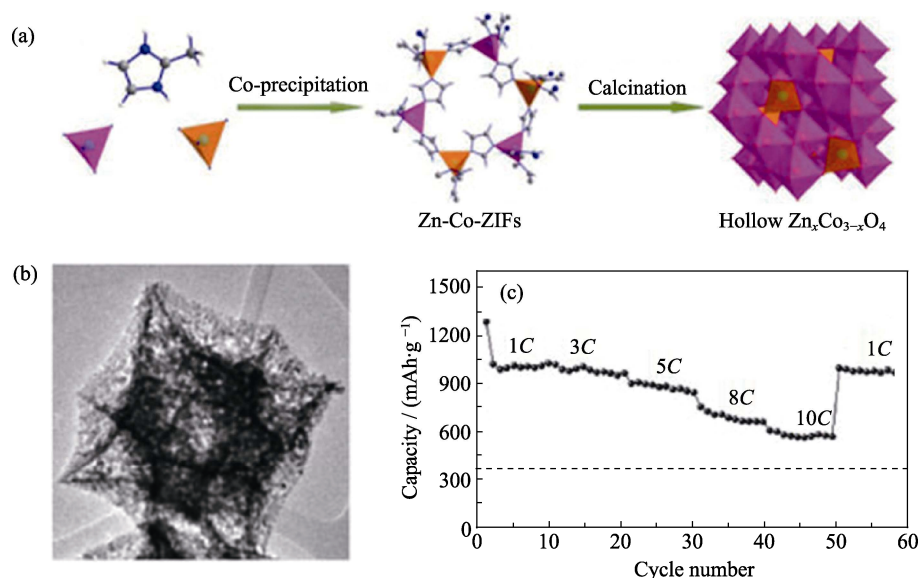


图 8 尖晶石 $Zn_xCo_{3-x}O_4$ 空心多面体的(a)合成过程示意图, (b)TEM 照片, 以及(c)倍率性能曲线^[79]

Fig. 8 (a) Schematic illustration for the synthetic procedure, (b) TEM image, and (c) rate capabilities of spinel $Zn_xCo_{3-x}O_4$ hollow polyhedron^[79]

表 1 不同金属氧化物负极材料的结构与综合电化学性能

Table 1 Structures and comprehensive electrochemical performances of different metal oxide anode materials

Materials structure	First cyclic capacity/(mAh·g ⁻¹) (Current density/(A·g ⁻¹))	Coulombic efficiency	Cycling performance/ (mAh·g ⁻¹) (Current density/ (A·g ⁻¹), cycle number)	Rate performance/(mAh·g ⁻¹) (Current density/(A·g ⁻¹))	Ref.
SnO ₂ NPs (5~20 nm)	1310 (0.1)	69%	800 (0.1, 100)	850 (1); 800 (2)	[22]
SnO ₂ /C-NT (15 nm)	483 (0.5)	51%	596 (0.5, 200)	683 (1); 550 (2)	[23]
SnO ₂ nanosheets (7.4 nm)	1338 (0.1)	55%	763 (0.1, 300)	460 (1); 280 (2)	[24]
SnO ₂ HS (50 nm)	736 (0.1)	47%	540 (0.1, 50)	550 (1); 422 (2)	[26]
SnO ₂ /C (50~100 nm)	998 (0.1)	69%	750 (0.1, 100)	413 (1); 325 (2)	[28]
C-SnO ₂ /CNT (7 nm)	1373 (1)	52%	950 (1, 100)	1100 (1); 950 (2)	[29]
SnO ₂ @G-SWCNT (7 nm)	1007 (0.1)	53%	785 (0.1, 100)	510 (1); 426 (2)	[30]
SnO ₂ @CMK-5 (4~5 nm)	694 (0.2)	71%	1039 (0.1, 100)	770 (1)	[31]
SnO ₂ /C (2.8 nm)	899 (1.4)	44%	560 (1.4, 100)	700 (1.4); 538 (2.8)	[32]
CuO spheres (400 nm)	590 (0.45)	66%	400 (0.45, 50)	-	[34]
CuO octahedra (5 nm)	506 (0.5)	70%	785 (0.5, 50)	488 (1); 370 (2)	[40]
CuO labyrinths (20 nm)	645 (0.1)	66%	330 (1, 100)	340 (1.3); 255 (3.4)	[41]
CuO NRAs (2~3 μm)	751 (0.1)	56%	671 (0.1, 150)	367 (1); 300 (2)	[42]
CuO spheres (10 nm)	552 (0.67)	55%	750 (0.67, 350)	650 (1.3); 600 (3.4)	[43]
CuO/MWCNT (10 nm)	462 (0.07)	69%	650 (0.07, 100)	590 (1.3); 590 (2)	[44]
Cu ₂ O/CuO/rGO (500 nm)	375 (0.3)	75%	570 (0.3, 100)	350 (1.3); 250 (2.7)	[45]
Cu@NCSs (45 nm)	909 (0.5)	62%	602 (0.5, 200)	760 (1); 570 (2)	[46]
Graphene/Fe ₂ O ₃ (40 nm)	1074 (0.1)	65%	800 (0.1, 50)	-	[57]
Fe ₂ O ₃ /CA (5~50 nm)	836 (0.1)	55%	635 (0.1, 100)	652 (0.4); 546 (0.8)	[58]
RG-O/Fe ₂ O ₃ (60 nm)	1219 (0.1)	72%	1027 (0.1, 50)	970 (0.4); 760 (0.8)	[59]
Fe ₃ O ₄ @PCFs (10~60 nm)	1014 (0.2)	72%	920 (0.2, 80)	677 (1); 523 (2)	[51]
Fe ₃ O ₄ /PPy (200 nm)	493 (1)	89%	554 (1, 100)	500 (1); 330 (2)	[61]
Fe ₃ O ₄ -CNTs (50~100 nm)	845 (0.05)	77%	702 (0.05, 50)	-	[62]
Fe ₃ O ₄ @N-HPCNs (6 nm)	521 (0.1)	54%	1240 (0.1, 100)	700 (1); 600 (2)	[63]
CoMoO ₄ NPs (2~10 nm)	1051 (0.2)	72%	1185 (0.2, 100)	900 (1); 850 (2)	[77]
CoSnO ₃ /Au cube (70 nm)	1693 (0.2)	68%	1615 (0.2, 100)	1425 (1); 1289 (2)	[65]
NiFe ₂ O ₄ NPs (20 nm)	1177 (0.1)	79%	1390 (0.1, 20)	823 (1); 725 (3)	[70]
Zn _x Co _{3-x} O ₄ (10 nm)	967 (0.1)	76%	990 (0.1, 50)	1020 (0.9); 988 (2.7)	[79]
Ni _x Co _{3-x} O ₄ (40 nm)	1133 (0.1)	70%	1109 (0.1, 100)	864 (1); 728 (2)	[80]

仍然无法用作商用锂离子电池负极材料。究其根本,主要缺点如下:(1)库仑效率不高,特别是首圈库仑效率低,主要原因是纳米金属氧化物比表面积大,会与电解液发生副反应,生成厚且不稳定的固体电解质界面膜;(2)充放电平台较高且倾斜,导致组装的全电池电压较低且变化大、能量密度不高,主要原因是电化学置换反应的动力学较差,存在较高的势垒;(3)振实密度低,电极片的面积负载量难以进一步提高,主要原因是纳米金属氧化物存在大量空隙,无法充分利用空间;(4)规模化制备困难,主要原因是纳米金属氧化物制备工艺复杂、一致性较差。因此,还需要研究者们进一步开发出更多先进的金属氧化物负极材料。

基于文献的总结和分析,我们认为以下几个方向有希望实现金属氧化物作为锂离子电池负极材料的进一步突破:(1)设计并制备锂离子扩散距离为纳米尺度,且比表面积低、空隙率可控的纳米结构金属氧化物;(2)引入电化学催化作用,优化电化学置换反应的动力学性能;(3)结合先进的原位电化学结构表征,进一步揭示金属氧化物充放电过程中的结构演变,寻找影响性能的关键因素;(4)通过表面改性在不显著提高电子和离子的传输速率的前提下抑制金属氧化物与电解液之间的副反应;(5)开发与金属氧化物负极材料更加匹配的电解液体系。

参考文献:

- [1] CHEN H, LING M, HENCZ L, *et al.* Exploring chemical, mechanical, and electrical functionalities of binders for advanced energy-storage devices. *Chemical Reviews*, 2018, **118**(18): 8936–8982.
- [2] XIONG Q Q, JI Z G. Controllable growth of MoS₂/C flower-like microspheres with enhanced electrochemical performance for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **673**: 215–219.
- [3] ZHANG Y, XIA X, LIU B, *et al.* Multiscale graphene-based materials for applications in sodium ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2019, **9**(8): 1803342.
- [4] LIN Y, GAO M X, ZHU D, *et al.* Effects of carbon coating and iron phosphides on the electrochemical properties of LiFePO₄/C. *Journal of Power Sources*, 2008, **184**(2): 444–448.
- [5] ZHANG S, GU H, PAN H, *et al.* A novel strategy to suppress capacity and voltage fading of Li- and Mn-rich layered oxide cathode material for lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7**(6): 1601066.
- [6] GENG K M, WU J J, GENG H B, *et al.* N-doped carbon-encapsulated cobalt nanoparticles on N-doped graphene nanosheets as a high-capacity anode material for lithium-ion storage. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, **32**(9): 1495–1502.
- [7] ZHANG X F, ZHAO Y, PATEL Y, *et al.* Potentiometric measurement of entropy change for lithium batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, **19**(15): 9833–9842.
- [8] DONG H, KOENIG G M. A review on synthesis and engineering of crystal precursors produced *via* coprecipitation for multicomponent lithium-ion battery cathode materials. *CrystEngComm*, 2020, **22**(9): 1514–1530.
- [9] SHEN S, ZHANG S, DENG S, *et al.* Bioinspired large-scale production of multidimensional high-rate anodes for both liquid & solid-state lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7**(40): 22958–22966.
- [10] AN W, GAO B, MEI S, *et al.* Scalable synthesis of ant-nest-like bulk porous silicon for high-performance lithium-ion battery anodes. *Nature Communications*, 2019, **10**(1): 1447.
- [11] WANG J, CHENG Z N, GUO Y Z, *et al.* Preparation and electrochemical performance of ordered mesoporous Si/C composite for anode material. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(3): 313–319.
- [12] GUO S L, KANG S, LU W Q. Ge nanoparticles in MXene sheets: one-step synthesis and highly improved electrochemical property in lithium-ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**(1): 105–111.
- [13] YE X, LIN Z, LIANG S, *et al.* Upcycling of electroplating sludge into ultrafine Sn@C nanorods with highly stable lithium storage performance. *Nano Letters*, 2019, **19**(3): 1860–1866.
- [14] SCHULZE M C, BELSON R M, KRAYNAK L A, *et al.* Electrodeposition of Sb/CNT composite films as anodes for Li- and Na-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2020, **25**: 572–584.
- [15] MCNULTY D, GEANEY H, BUCKLEY D, *et al.* High capacity binder-free nanocrystalline GeO₂ inverse opal anodes for Li-ion batteries with long cycle life and stable cell voltage. *Nano Energy*, 2018, **43**: 11–21.
- [16] LI W, WANG K, CHENG S, *et al.* A two-dimensional hybrid of SbO_x nanoplates encapsulated by carbon flakes as a high performance sodium storage anode. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(3): 1160–1167.
- [17] WANG D, GAO M, PAN H, *et al.* High performance amorphous-Si@SiO_x/C composite anode materials for Li-ion batteries derived from ball-milling and *in situ* carbonization. *Journal of Power Sources*, 2014, **256**: 190–199.
- [18] XIA X, ZHANG Y, CHAO D, *et al.* Solution synthesis of metal oxides for electrochemical energy storage applications. *Nanoscale*, 2014, **6**(10): 5008–5048.
- [19] LIANG C, GAO M, PAN H, *et al.* Lithium alloys and metal oxides as high-capacity anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **575**: 246–256.
- [20] IDOTA Y, KUBOTA T, MATSUFUJI A, *et al.* Tin-based amorphous oxide: a high-capacity lithium-ion-storage material. *Science*, 1997, **276**(5317): 1395.
- [21] WANG R, XU C, SUN J, *et al.* Solvothermal-induced 3D macroscopic SnO₂/nitrogen-doped graphene aerogels for high capacity and long-life lithium storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**(5): 3427–3436.
- [22] WANG L P, LECONTE Y, FENG Z, *et al.* Novel preparation of N-doped SnO₂ nanoparticles *via* laser-assisted pyrolysis: demonstration of exceptional lithium storage properties. *Advanced Materials*, 2017, **29**(6): 1603286.
- [23] ZHOU X, YU L, LOU X W. Nanowire-templated formation of SnO₂/carbon nanotubes with enhanced lithium storage properties. *Nanoscale*, 2016, **8**(15): 8384–8389.
- [24] ZHANG X, JIANG B, GUO J, *et al.* Large and stable reversible lithium-ion storages from mesoporous SnO₂ nanosheets with ultralong lifespan over 1000 cycles. *Journal of Power Sources*, 2014, **268**: 365–371.
- [25] LIU S, WANG R, LIU M, *et al.* Fe₂O₃@SnO₂ nanoparticle decorated graphene flexible films as high-performance anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014,

- 2(13):** 4598–4604.
- [26] BHASKAR A, DEEPA M, RAO T N. Size-controlled SnO₂ hollow spheres *via* a template free approach as anodes for lithium ion batteries. *Nanoscale*, 2014, **6(18)**: 10762–10771.
- [27] PANG Y, WANG J, YANG J, *et al.* Fully reversible lithium storage of tin oxide enabled by self-doping and partial amorphization. *Nanoscale*, 2019, **11(27)**: 12915–12923.
- [28] ZHOU D, SONG W L, FAN L Z. Hollow core-shell SnO₂/C fibers as highly stable anodes for lithium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7(38)**: 21472–21478.
- [29] MA C, ZHANG W, HE Y S, *et al.* Carbon coated SnO₂ nanoparticles anchored on CNT as a superior anode material for lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 2016, **8(7)**: 4121–4126.
- [30] WANG J, FANG F, YUAN T, *et al.* Three-dimensional graphene/single-walled carbon nanotube aerogel anchored with SnO₂ nanoparticles for high performance lithium storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9(4)**: 3544–3553.
- [31] HAN F, LI W C, LI M R, *et al.* Fabrication of superior performance SnO₂@C composites for lithium-ion anodes using tubular mesoporous carbon with thin carbon walls and high pore volume. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22(19)**: 9645–9651.
- [32] JAHEL A, GHIMBEU C M, MONCONDUIT L, *et al.* Confined ultrasmall SnO₂ particles in micro/mesoporous carbon as an extremely long cycle-life anode material for Li-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2014, **4(11)**: 1400025.
- [33] NAGPURE S C, BHUSHAN B, BABU S S. Multi-scale characterization studies of aged Li-ion large format cells for improved performance: an overview. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013, **160(11)**: A2111–A2154.
- [34] HE S, LI J, WANG J, *et al.* Facile synthesis and lithium storage performance of hollow CuO microspheres. *Materials Letters*, 2014, **129**: 5–7.
- [35] XIANG J Y, TU J P, ZHANG L, *et al.* Self-assembled synthesis of hierarchical nanostructured CuO with various morphologies and their application as anodes for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2010, **195(1)**: 313–319.
- [36] WAN M, JIN D, FENG R, *et al.* Pillow-shaped porous CuO as anode material for lithium-ion batteries. *Inorganic Chemistry Communications*, 2011, **14(1)**: 38–41.
- [37] HU Y, HUANG X, WANG K, *et al.* Kirkendall-effect-based growth of dendrite-shaped CuO hollow micro/nanostructures for lithium-ion battery anodes. *Journal of Solid State Chemistry*, 2010, **183(3)**: 662–667.
- [38] CHEN K, XUE D. Room-temperature chemical transformation route to CuO nanowires toward high-performance electrode materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117(44)**: 22576–22583.
- [39] JUNG H R, CHO S J, KIM K N, *et al.* Electrochemical properties of electrospun Cu_xO (*x*=1, 2)-embedded carbon nanofiber with EXAFS analysis. *Electrochimica Acta*, 2011, **56(19)**: 6722–6731.
- [40] MA Z, RUI K, ZHANG Q, *et al.* Self-templated formation of uniform F-CuO hollow octahedra for lithium ion batteries. *Small*, 2017, **13(10)**: 1603500.
- [41] JIA S, WANG Y, LIU X, *et al.* Hierarchically porous CuO nanolabyrinths as binder-free anodes for long-life and high-rate lithium ion batteries. *Nano Energy*, 2019, **59**: 229–236.
- [42] YIN D, HUANG G, NA Z, *et al.* CuO nanorod arrays formed directly on Cu foil from MOFs as superior binder-free anode material for lithium-ion batteries. *ACS Energy Letters*, 2017, **2(7)**: 1564–1570.
- [43] XU Y, JIAN G, ZACHARIAH M R, *et al.* Nano-structured carbon-coated CuO hollow spheres as stable and high rate anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1(48)**: 15486–15490.
- [44] KO S, LEE J I, YANG H S, *et al.* Mesoporous CuO particles threaded with CNTs for high-performance lithium-ion battery anodes. *Advanced Materials*, 2012, **24(32)**: 4451–4456.
- [45] WU S, FU G, LYU W, *et al.* A single-step hydrothermal route to 3D hierarchical Cu₂O/CuO/rGo nanosheets as high-performance anode of lithium-ion batteries. *Small*, 2018, **14(5)**: 1702667.
- [46] TAN Y, JIA Z, SUN J, *et al.* Controllable synthesis of hollow copper oxide encapsulated into N-doped carbon nanosheets as high-stability anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5(46)**: 24139–24144.
- [47] LU X, WANG R, BAI Y, *et al.* Facile preparation of a three-dimensional Fe₃O₄/macroporous graphene composite for high-performance Li storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3(22)**: 12031–12037.
- [48] WANG R, XU C, SUN J, *et al.* Three-dimensional Fe₂O₃ nanocubes/nitrogen-doped graphene aerogels: nucleation mechanism and lithium storage properties. *Scientific Reports*, 2014, **4(1)**: 7171.
- [49] CAI J X, LI Z P, LI W, *et al.* Synthesis and electrochemical performance of Fe₂O₃ nanofibers as anode materials for LIBs. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33(3)**: 301–306.
- [50] WANG P, GAO M, PAN H, *et al.* A facile synthesis of Fe₃O₄/C composite with high cycle stability as anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2013, **239**: 466–474.
- [51] QIN X, ZHANG H, WU J, *et al.* Fe₃O₄ nanoparticles encapsulated in electrospun porous carbon fibers with a compact shell as high-performance anode for lithium ion batteries. *Carbon*, 2015, **87**: 347–356.
- [52] ZHONG Y, FAN H, CHANG L, *et al.* Novel iron oxide nanotube arrays as high-performance anodes for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2015, **296**: 255–260.
- [53] ZHAO B, ZHENG Y, YE F, *et al.* Multifunctional iron oxide nanoflake/graphene composites derived from mechanochemical synthesis for enhanced lithium storage and electrocatalysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7(26)**: 14446–14455.
- [54] PARK Y, OH M, PARK J S, *et al.* Electrochemically deposited Fe₂O₃ nanorods on carbon nanofibers for free-standing anodes of lithium-ion batteries. *Carbon*, 2015, **94**: 9–17.
- [55] QU J, YIN Y X, WANG Y Q, *et al.* Layer structured α -Fe₂O₃ nanodisk/reduced graphene oxide composites as high-performance anode materials for lithium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, **5(9)**: 3932–3936.
- [56] ZOU Y, KAN J, WANG Y. Fe₂O₃-graphene rice-on-sheet nanocomposite for high and fast lithium ion storage. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115(42)**: 20747–20753.
- [57] KAN J, WANG Y. Large and fast reversible Li-ion storages in Fe₂O₃-graphene sheet-on-sheet sandwich-like nanocomposites. *Scientific Reports*, 2013, **3(1)**: 3502.
- [58] LIU N, SHEN J, LIU D. A Fe₂O₃ nanoparticle/carbon aerogel composite for use as an anode material for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2013, **97**: 271–277.
- [59] ZHU X, ZHU Y, MURALI S, *et al.* Nanostructured reduced graphene oxide/Fe₂O₃ composite as a high-performance anode material for lithium ion batteries. *ACS Nano*, 2011, **5(4)**: 3333–3338.
- [60] PANG Y, WANG J, ZHOU Z, *et al.* Core-shell Fe₃O₄@Fe ultrafine nanoparticles as advanced anodes for Li-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **735**: 833–839.
- [61] ZHAO J, ZHANG S, LIU W, *et al.* Fe₃O₄/ppy composite nanospheres as anode for lithium-ion batteries with superior cycling performance. *Electrochimica Acta*, 2014, **121**: 428–433.
- [62] GUO Q, GUO P, LI J, *et al.* Fe₃O₄-CNTs nanocomposites: inor-

- ganic dispersant assisted hydrothermal synthesis and application in lithium ion batteries. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, **213**: 104–109.
- [63] MAO J, NIU D, ZHENG N, *et al.* Fe₃O₄-embedded and N-doped hierarchically porous carbon nanospheres as high-performance lithium ion battery anodes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7(3)**: 3424–3433.
- [64] MUSA N, WOO H J, TEO L P, *et al.* Optimization of Li₂SnO₃ synthesis for anode material application in Li-ion batteries. *Materials Today: Proceedings*, 2017, **4(4, Part C)**: 5169–5177.
- [65] HE T, FENG J, RU J, *et al.* Constructing heterointerface of metal atomic layer and amorphous anode material for high-capacity and fast lithium storage. *ACS Nano*, 2019, **13(1)**: 830–838.
- [66] TAN H, CHO H W, WU J J. Binder-free ZnO@ZnSnO₃ quantum dots core-shell nanorod array anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2018, **388**: 11–18.
- [67] GE X, LI Z, WANG C, *et al.* Metal-organic frameworks derived porous core/shell structured ZnO/ZnCo₂O₄/C hybrids as anodes for high-performance lithium-ion battery. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7(48)**: 26633–26642.
- [68] LI G, LI W, XU K, *et al.* Sponge-like NiCo₂O₄/MnO₂ ultrathin nanoflakes for supercapacitor with high-rate performance and ultra-long cycle life. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2(21)**: 7738–7741.
- [69] RAI A K, GIM J, THI T V, *et al.* High rate capability and long cycle stability of Co₃O₄/CoFe₂O₄ nanocomposite as an anode material for high-performance secondary lithium ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118(21)**: 11234–11243.
- [70] ISLAM M, ALI G, JEONG M G, *et al.* Study on the electrochemical reaction mechanism of NiFe₂O₄ as a high-performance anode for Li-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9(17)**: 14833–14843.
- [71] LIAO L X, WANG M, FANG T, *et al.* Synthesis and characterization of ZnFe₂O₄ anode for lithium ion battery. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(1)**: 34–38.
- [72] WANG L, BOCK D C, LI J, *et al.* Synthesis and characterization of CuFe₂O₄ nano/submicron wire-carbon nanotube composites as binder-free anodes for Li-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(10)**: 8770–8785.
- [73] DENG S, ZHU H, WANG G, *et al.* Boosting fast energy storage by synergistic engineering of carbon and deficiency. *Nature Communications*, 2020, **11(1)**: 132.
- [74] SHEN S, GUO W, XIE D, *et al.* A synergistic vertical graphene skeleton and S-C shell to construct high-performance TiNb₂O₇-based core/shell arrays. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(41)**: 20195–20204.
- [75] YAO Z, XIA X, ZHANG Y, *et al.* Superior high-rate lithium-ion storage on Ti₂Nb₁₀O₂₉ arrays via synergistic TiC/C skeleton and N-doped carbon shell. *Nano Energy*, 2018, **54**: 304–312.
- [76] WU J, PAN G, ZHONG W, *et al.* Rational synthesis of Cr_{0.5}Nb_{24.5}O₆₂ microspheres as high-rate electrodes for lithium ion batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, **562**: 511–517.
- [77] ETTE P M, CHITHAMBARARAJ A, PRAKASH A S, *et al.* MoS₂ nanoflower-derived interconnected CoMoO₄ nanoarchitectures as a stable and high rate performing anode for lithium-ion battery applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12(10)**: 11511–11521.
- [78] YU Z, BAI Y, ZHANG S, *et al.* Metal-organic framework-derived Zn_{0.975}Co_{0.025}S/CoS₂ embedded in N, S-codoped carbon nanotube/nanopolyhedra as an efficient electrocatalyst for overall water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(22)**: 10441–10446.
- [79] WU R, QIAN X, ZHOU K, *et al.* Porous spinel Zn_xCo_{3-x}O₄ hollow polyhedra templated for high-rate lithium-ion batteries. *ACS Nano*, 2014, **8(6)**: 6297–6303.
- [80] WU L L, WANG Z, LONG Y, *et al.* Multishelled Ni_xCo_{3-x}O₄ hollow microspheres derived from bimetal-organic frameworks as anode materials for high-performance lithium-ion batteries. *Small*, 2017, **13(17)**: 1604270.