中空微/纳米结构材料应用于 锂离子电池负极的研究进展

李海凤'王 婵'段正龙'张 旭'杨正龙'车 锐'徐雅琪'孙文娟'姜 玮'

(1.鲁东大学 化学与材料科学学院 山东 烟台 264039;2.中国科学院 山东综合技术转化中心烟台中心 山东 烟台 264003)

摘要: 金属基电极材料相对于传统石墨负极具有更高的容量,有望成为新一代锂离子电池负极材料. 但是在 长期的充放电循环过程中,金属基电极材料的体积变化较大,导致电池循环稳定性下降、库仑效率降低等问 题. 中空微/纳米级材料具有表面积大、密度低、承载能力强等特点,最重要的是这类材料可以缓冲电极材料 的体积膨胀. 本文重点综述了近年来中空微/纳米过渡金属基材料作为锂离子电池负极材料的研究进展,并 对该材料的锂储存性能进行了总结.

关键词: 锂离子电池; 负极材料; 中空微/纳米材料; 倍率性能; 比容量 中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1673-8020(2020) 03-0244-08

环保可靠的能源供应被认为是 21 世纪的重 要问题之一.将可再生能源与有效的能量转换和 存储技术相结合将是最有价值的实际应用途 径^[1-2]. 锂离子电池有较高的能量密度、清洁环保 等特点 因此被普遍应用于可充电储能设备中 泡 括便携式电子产品、电动汽车等^[3-4]. 传统的负极 碳基材料比容量约为 370 mAh• g^{-1} ,较低的比容 量不利于其在能源需求设备中的深层次应 用^[5-7] 因此设计具有更好循环稳定性和更高可 逆容量的电极材料显得尤为重要. 过渡金属化合 物 例如过渡金属硫化物、氧化物(TMOs)等可以 提供比传统石墨高 2~3 倍的可逆容量,并且具有 环境友好、耐腐蚀、成本低等优点 因而被广泛研 究^[8-9]. 虽然新型材料理论容量高 但在长期反复 的循环过程中体积扩张大 导致材料结构坍塌 循 环效率低,永久容量损失大^[10-11]等问题,除了电 极材料的选择及其组成优化外,设计微/纳米结构 材料能够显著改善材料的电化学性能.中空微/纳 米结构的设计与合成在过去几年中已成为研究热 点^[12]. 与本体材料相比 拥有可渗透、多孔壳结构 的中空微/纳米结构具有表面积大、承载能力强、 密度低等特点,在生物医学工程、化学催化、能源 储存和转化等领域显示出巨大的潜力^[13-14].应用 于锂离子电池时,空心结构中的空隙可以缓解结 构应变缓冲电极材料在长期反复循环过程中的 体积膨胀,从而提高循环稳定性.拥有巨大表面积 的多孔壳有利于增大电极与电解质的接触面积, 进而可以提高锂离子的界面通量并且提供更大的 锂储存空间^[13,15].本文对过渡金属氧化物、硫化 物等材料应用于锂离子电池负极的研究进行概 述,并对它们的综合性能进行总结和分析.

1 过渡金属氧化物

过渡金属氧化物(TMOs)理论容量高,有希 望成为传统碳基负极的替换材料^[9,16]. 尽管 TMOs 相比于碳基材料具有较高的理论容量但在长期循 环过程中存在较大的体积膨胀,导致材料的不可 逆容量损失和粉体化.为了缓解以上问题,近年来 出现了一些新技术,如特殊纳米结构和碳杂化等. 将 TMOs 尺寸减小到纳米级是提高电极材料电化 学性能的关键策略. 特别是 TMOs 空心纳米结构, 例如空心纳米管、空心纳米盒子等,由于空心结构 能有效地抵抗体积的周期性变化,因此得到了广 泛的研究.

纳米级的 ZnO 空心球具有较短的扩散路径

收稿日期:2020-04-15;修回日期:2020-04-30

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51673090)

第一作者简介: 李海凤(1995—), 女,山东潍坊人,硕士研究生,研究方向为有机—无机复合材料. E – mail: 2577267248 @ qq. com 通信作者简介: 姜玮(1980—), 女,山东日照人,讲师,硕士,研究方向为无机功能材料. E – mail: jweicn@ 163. com

和较大的接触面积,有利于提升功率密度,从而增强储锂动力学.Wu等^[17]成功制备了刺猬状的ZnO空心球,应用于锂离子电池的负极时,该材料在电流密度为0.1 A·g⁻¹并且充放电100个周期后比容量达109 mAh·g⁻¹,即便电流密度高达1000 mA·g⁻¹,比容量仍可以维持在98.8 mAh·g⁻¹.材料在高电流密度下表现的良好电化学性能,原因在于组成刺猬状ZnO空心球的平行纳米棒增加了电极与电解液的接触面积,能够减小锂离子的扩散路径和电子的转移路径,并且机械强度好,能够缓冲体积膨胀.

SnO₂具有理论容量大、成本低等优点,因而 被广泛关注. 但是 Sn 与 Li 会发生合金化反应产 生 Li44Sn 物质而导致 SnO2 体积膨胀率大. 为了 解决以上问题,可以采取以下三种方法:1) 构建 SnO₂ 基空心多孔纳米缓冲结构以缓冲体积变化. 2) 在 SnO₂ 表面涂覆碳或硅可以防止其在长时间 的反应过程中发生坍塌 并且增强循环稳定性和可 逆容量^[18].3) 将金属氧化物涂覆在 SnO₂ 基电极 材料表面形成物理化学缓冲层 例如 SnO₂@ Fe₂O₃ 和 SnO₂@ Co₃O₄^[19],可大大提高结构稳定性,同 时提高储存能力. Zhang 等^[20]利用金属有机骨架 (MOFs) 制备了异质中空多壳结构(HoMSs) 这种 结构可以同时结合以上三种优点从而提高电池的 性能.由于金属和有机配体在 MOFs 内具有高度 有序的周期性分布,其衍生出的多孔碳或金属氧 化物可以延续 MOFs 的结构,在电化学和储能方 面对材料性能有明显的促进作用^[21].作为锂离子

电池的电极材料 这些异质 HoMSs 具有以下几种 优势:1) HoMSs 能够很好地缓冲材料在长期循环 过程中体积变化产生的应力; 2) MOFs 不仅可以 衍生出保护碳层(物理缓冲层) 还可以衍生非均 相金属氧化物层(物理和化学缓冲层),从而提高 锂离子电池的循环稳定性和比容量. 另外 利用不 同的 HoMSs 和 MOFs,可以设计出各种异质 HoMSs. Zhang 等^[20]将 MIL - 100(Fe) 涂覆在三层 壳的 SnO₂(TS - SnO₂) 表面经二次煅烧后形成异 质结构的 TS - SnO, @ Fe, O₃(MOF). 作为锂离子 电池的负极 ,TS - SnO, @ Fe, O₃ (MOF) 表现出优 异的存储容量和循环性能:经测试,含有12.5 wt% 氧化铁的 TS - SnO₂@ Fe₂O₃(MOF) 其初始放 电容量为 1908 mAh•g⁻¹ 在电流密度为 0.1 A•g⁻¹ 且充放电 100 次后,电极材料的可逆容量超过 750 mAh•g⁻¹.结构稳定和循环寿命长得益于 MOF 衍 生的 Fe₂O₃ 可以保护内部的 SnO₂. 高的存储容量 得益于材料拥有巨大的表面积,因此能够提供更 多的锂存储场所.如图1所示,在电流密度为2A •g⁻¹时,TS - SnO₂@Fe₂O₃(MOF)的容量可以维持 在 540 mAh•g⁻¹ ,几乎是 TS - SnO₂ - HoMSs 容量 的三倍.在TS-SnO,-HoMSs的壳层上由 MOF 演 化的多孔氧化铁壳有利于离子/电荷的快速转移 保 持了 HoMSs 的稳定性. 此外,当电流密度回到 100 mA•g⁻¹时,TS - SnO,@Fe,O₃(MOF)的放电容量 仍保持 64%.优异的循环性能和显著的结构稳定 性表明 TS - SnO₂@ Fe₂O₃(MOF) 是高性能锂离子 电池的理想候选材料.





2 硫化物

相比于金属氧化物,过渡金属硫化物具有更 高的机械稳定性,并且金属硫化物具有良好的氧 化还原化学性质和较高容量^[22].然而,过渡金属 硫化物在锂离子嵌入和脱出的长期循环中会发生 体积膨胀^[23]这也是引起锂离子电池容量衰减的 重要因素.目前设计和制备的空心结构可以承受 锂化应变从而保持结构的完整性^[22 24] 特别是具 有多层内部结构的复杂空心结构,如多层外壳或 多腔/通道,在增强填充密度的同时保留了空心结 构的所有优点,被证明是锂存储的理想选择^[14].

层状半导体二硫化钼具有开放的二维离子传 输通道,理论容量高[25].研究表明核壳和空心 MoS_2 微/纳米结构有助于缩短锂离子扩散路径并 且提高比容量^[26].但是,因为结构坍塌而导致容 量稳定性差的问题仍需要解决. 使用刚性结构的 衬底可以缓解结构坍塌的问题.细菌纤维素(BC) 是一种具有互联网络结构的天然纳米纤维材料. BC 可以作为生物聚合物 接收其他各种客体分子 或无机颗粒,并将其整合到基质中[27],同时也是 制备微/纳米纤维复合材料的理想碳源. Zhou 等^[28]将含有空心 C@ MoS。纳米胶囊的棉绒球加 入营养液中 培养细菌纤维素. 随着培养液的逐渐 积累,形成凝胶状 BC 膜,为连接棉绒纤维提供了 三维骨架. 与没有衬底支撑和保护的纳米纤维相 比,有衬底保护的复合材料具有完整的纤维结构, 能够承受较大的体积膨胀和收缩. 纤维膜作为锂 离子电池的负极 疣放电 100 个周期后 其容量保 留率为 82%.

在长期的充放电循环过程中,颗粒断裂和电接触损耗被认为是金属氧化物/硫化物基负极容量衰减的重要原因^[24].空心结构的微/纳米材料可以缓解上述问题并且能够承受明显的锂化应变来保持电极的完整性.Yu等^[29]报道了由醋酸钴氢氧化物前驱体合成沸石型咪唑盐框架 - 67 (ZIF - 67)柱状空心结构的方法.这些ZIF - 67 空心棱柱可以通过与硫代乙酰胺(TAA)在乙醇中的硫化反应,进一步转化为由纳米级CoS₄泡状单元组成的空心纳米棱柱,在惰性气体下热处理后得到分级的CoS₂空心棱柱.图2(a)表示在不同电流密度下电极的倍率性能,能够看出 随着电流

密度和循环次数的增加 ,CoS, 空心棱柱的比容量 呈梯度下降,当电流密度还原为最初的0.2 A•g⁻¹ 时 容量迅速恢复到 864 mAh•g⁻¹,证明电极材料 的稳定性好.图 2(b) 表示在电流密度为 1000 mA $\cdot g^{-1}$ 时 CoS₂ 空心棱柱的长期循环性能及库仑效 率. 从图中可以看出 ,CoS2 空心棱柱在 200 次循 环后可维持 737 mAh•g⁻¹的可逆容量,约为第二 次循环容量的 85% 库仑效率在前几个循环过程 中迅速提高 后来几乎达到 100%. 具有超薄壳层 的纳米气泡可以显著缩短锂离子的扩散距离 改 善电化学动力学 因此 CoS, 空心棱柱具有优越的 电化学性能 由这些泡状单元组成的分层次棱柱 体提供了多层中空的内部结构,有效地适应了重 复充放电过程中的结构应力,电极材料的结构完 整性也因此得到了很好的保护,保证了电极材料 的循环稳定性.

3 多元金属氧化物

在 TMOs 中 混合金属氧化物(MTMOs) 具有 良好的可逆性和机械稳定性,这与金属阳离子的 混合价、界面效应以及多种金属的协同效应密切 相关.这里的混合金属氧化物是由几种不同金属 阳离子组成的单相金属氧化物,不是几种二元金 属氧化物的混合物.作为负极材料时,这类金属氧 化物的比容量比石墨/碳基电极材料高2~ 3 倍^[30].

 $CoMoO_4$ 的理论容量为 980 mAh•g⁻¹,合成复 合材料是提高其锂储存性能的常用方法. Co-MoO₄/石墨烯复合材料^[31]、CoMoO₄/导电高分子 复合材料^[32]等已经被报道.虽然这些复合材料在 一定程度上提高了 CoMoO₄ 锂储存性能,但活性 物质的含量难以控制,合成过程复杂.更重要的 是 非活性物质的加入大大降低了电极的能量密 度.因此 需要找到一种简便可靠的方法来调节和 控制微观结构 从而提高 CoMoO₄ 的性能. 设计合 成具有纳米级结构单元、大比表面积、可调内腔和 理想的分级孔隙结构的三维中空金属氧化物 ,是 提高锂离子电池负极材料锂储存性能的重要策略 之一. 这些结构特征可以缩短锂离子的输运路径, 增加反应位点 有效地适应体积变化 从而提高循 环性能.目前,许多具有中空分级结构的 MTMOs 已经被合成,并且表现出了优异的性能^[33-34].

Dong 等^[35] 通过控制反应体系的 pH 值,采用简单 的溶剂热法制备了两种三维分级的中空 CoMoO₄ 微/纳米结构,包括中空的绣球状 CoMoO₄ 和中空 的球形 CoMoO₄.测试发现,绣球状的中空电极材 料和球形的中空电极材料初始可逆比容量分别为 1628.6 和 1545.9 mAh•g⁻¹ 循环 50 个周期后,可 逆容量分别为 997.8 和 925.4 mAh•g⁻¹.优异的 锂储存性能可以归因于其独特的三维中空分级 微/纳米级结构单元、较大的比表面积、合理的内 腔和理想的孔隙率.





优良的电极材料既要有较高的理论容量,也 要有良好的结构稳定性. 钒酸盐金属材料在循环 过程中的锂储存能力和容量保持率之间达到了平 衡^[36]. 一方面,钒酸盐的比容量高于石墨的比容 量,另一方面,钒酸盐不像硅合金负极在容纳大量 锂离子的同时伴随着巨大的体积变化,而且具有 较弱的晶格应力且不容易破碎^[37]. 钴钒酸盐具有 较高的容量和较好的循环性能,引起了许多研究 人员的注意. 例如,Yang 等^[38] 合成了多层 Co₃V₂O₈ 纳米片,电流密度为1000 mA•g⁻¹且充放 电 100 次后其容量可以维持在 1114 mAh•g⁻¹. Xiang 等^[39]合成了 Co₃V₂O₈ 空心纳米纤维 在电流密 度为1 A•g⁻¹循环 2000 次后 比容量为 900 mAh•g⁻¹. Gong 等^[36]通过简单的水热法合成了中空铅笔状 的 Co₃V₂O₈ 材料(HMPs) 和 实 心 铅 笔 状 的 Co₃V₂O₈ 材料(SMPs),并对两者进行了对比.发 现 HMPs 具有优越的储锂容量(1200 mAh•g⁻¹,电 流密度为 1000 mA•g⁻¹)和循环稳定性(循环 300 次后容量维持在 650 mAh•g⁻¹),而 SMPs 的电化 学性能较差(第一次循环容量只有 680 mAh•g⁻¹, 300 个周期后容量维持在 450 mAh•g⁻¹).空心结 构不仅有利于电解质渗入到粒子内部,而且可以 为锂离子提供较短的传输通道,有利于锂离子的快速活化和加速锂离子的嵌入脱出过程.因此, HMPs 的性能优于 SMPs 的性能.

纳米级的空心结构和两种不同金属元素的协同作用可以提高电极在锂离子电池中的电化学性能. Park 等^[40] 以 ZIF – 67/CNT 微球为原料,制备了由中空 NiCo₂O₄ 多面体(H – NCO) 修饰的三维互连碳纳米管微球. H – NCO/CNT 微球的独特性质为离子/电子的快速传输提供了大量的传导通路和空隙,并且可以缓解循环过程中的体积扩张. 实验对 H – NCO/CNT 和 H – NCO 这两种不同的电极材料进行了比较,从图 3(a) 表明随着循环的进行,H – NCO/CNT 微球的比容量逐渐增大,这一现象是因为电解质分解而可逆地形成聚合物凝胶网络以及锂离子在深度循环时 NCO 颗粒被激活. 即使在循环 200 次之后,H – NCO/CNT 微球 的比容量仍旧达到 1673 mAh•g⁻¹,并且在循环过 程中库仑效率保持稳定. 与 H - NCO/CNT 微球相 比 H-NCO 多面体的比容量在 130 个周期中由 于多面体的粉碎而迅速下降.图 3(b)表示在不同 的电流密度下两种电极的倍率性能. 可以看出 用 - NCO/CNT 微球在 20.0 A•g⁻¹的高电流密度下 的可逆放电容量可以维持在 639 mAh•g⁻¹,当电 流密度降低到 0.5 A·g⁻¹时,放电容量为 1288 $mAh \cdot g^{-1}$, 证明即使在高电流密度下, 电极的锂 离子存储性能也没有遭到破坏.而 H - NCO 多 面体的比容量从电流密度为 $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 开始迅 速下降,最终在15.0 A•g⁻¹和20.0 A•g⁻¹时接 近于零,说明H-NCO多面体的机械性能较差. 复合微球具有多面体空心内层和大孔碳纳米管 骨架等独特的结构,可以明显改善锂离子电池 的电化学性能.



Fig. 3 Cycling performance and coulombic efficiency (a) rate capability (b) of H – NCO/CNT microspheres and H – NCO polyhedron^[39]

4 其他中空纳米材料

除了上述类型的中空材料外 还有其他类型的 中空纳米材料,例如碳酸盐材料、MXene等.Zhao 等^[41]利用水热法合成了纯相互联 Ni(HCO₃)。空 心球.作为锂离子电池负极时,在电流密度为100, 200 1000 mA•g⁻¹的条件下 充放电 80 次后其可逆 容量分别为 1442,1295 和 1055 mAh • g⁻¹. $Ni(HCO_3)$,空心球的超高容量可归因于 Ni^{2+} 深度 氧化成 Ni³⁺和 HCO₃⁻的可逆反应 而优异的循环 稳定性则是由于相对于实心结构而言,内部连接 的空心结构较为稳定. Zhao 等^[42] 通过一种简单 可控的方法构建了 MXene 基空心框架,该框架是 由带负电的 MXene 和带正电的层状双氢氧化物 (LDH)的纳米片静电组装而成的,经过热处理得 到过渡金属氧化物的空心骨架,并用作锂离子电 池的负极材料. 其中 MXene 纳米片提供了 3D 导 电网络和机械稳定性,以促进界面上电荷快速转 移,同时缓冲内部 TMOs@ MXene 的体积膨胀 (CoO/Co₂Mo₃O₈);另外 由 CoO/Co₂Mo₃O₈ 纳米片 组装的空心多面体阻止了 MXene 的聚集. 测试发 现 CoO/Co₂Mo₃O₈@ MXene 框架在 2 A•g⁻¹电流密 度下充放电 1200 次后 比容量为 545 mAh•g⁻¹ 表 明材料的稳定性好.碳基可以缓解锂离子嵌入/脱 出过程中体积变化产生的应力,从而抵制材料的 粉化^[43]. 此外 杂原子(N, B, S, P) 的掺杂可以改 善碳基的电导率 改变其表面特性. Hong 等^[44]通 过对 Bi₂S₃@ PPy 纳米棒进行原位热还原碳化,设 计了一种 N 掺杂的 Bi@ C 核壳(Bi@ C - N) 结构. 在均匀分布的一维 Bi 纳米棒中 ,Bi@ C - N 由于 其稳定的核壳结构 ,可以缩短锂离子扩散距离 ,因 此具有良好的锂离子存储性能. 作为锂离子电池 的负极 在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下 其初始充电 容量为 3715 mAh•cm⁻³ ,当电流密度增加到 1 A• g⁻¹并且在 500 个周期后 容量为 1700 mAh•cm⁻³.

5 结语和展望

本文主要介绍了中空微/纳米结构过渡金属 基材料应用于锂离子电池负极的研究进展.目前 锂离子电池负极容量衰减的重要因素是锂离子嵌 入和脱出的长期循环过程中负极材料体积的巨大 变化,使材料颗粒粉化从而循环稳定性降低.纳米 结构,特别是空心结构的微/纳米材料可以承受锂 化应变从而保持电极的完整性.与实心结构相比, 空心结构拥有表面积大、密度低、承载能力强等特 点,并且可以缓冲锂离子电池在长期循环过程中 的体积膨胀,显著降低电极粉化,增强电极材料的 稳定性.此外,空心结构的微/纳米材料可以缩短 锂离子的传输路径,而使锂离子电池有良好的倍 率性能.在今后的工作中,以更加优化的合成策略 制备空心微/纳米结构,将推动科研人员利用这些 空心结构作为构筑单元设计和制造新功能材料和 设备.相信通过进一步研究,微/纳米空心结构材 料将会应用到更多领域.

参考文献:

- WANG H ,XU S ,TSAI C ,et al. Direct and continuous strain control of catalysts with tunable battery electrode materials [J]. Science , 2016 , 354 (6315): 1031 1036.
- [2] LIN M C ,GONG M ,LU B ,et al. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery [J]. Nature ,2015 ,520 (7547): 324 - 328.
- [3] 陈豪登 徐建兴 籍少敏 等. MOFs 衍生金属氧化物 及其复合材料在锂离子电池负极材料中的应用 [J].化学进展 2020 32(Z1):298-308.
- [4] GOODENOUGH J B PARK K S. The Li-ion rechargeable battery: a perspective [J]. Journal of the American Chemical Society 2013 ,135(4): 1167 - 1176.
- [5] 王子匀,涨佩琪,任旭强,等.3DOM SnO₂ SiO₂ 锂 离子电池负极材料的制备及电化学性能[J].功能 材料 2020 51(4):4215 - 4220.
- [6] ZHANG Q ,GAO Q ,QIAN W ,et al. Graphene-based carbon coated tin oxide as a lithium ion battery anode material with high performance [J]. Journal of Materials Chemistry A 2017 5(36):19136 - 19142.
- [7] PHULPOTO S SUN J QI S et al. Tuning the morphologies of fluorine-doped tin oxides in the three-dimensional architecture of graphene for high-performance lithium-ion batteries [J]. Nanotechnology , 2017 , 28 (39) : 395404.
- [8] WANG Z , WANG Z , MADHAVI S , et al. α Fe₂O₃ mediated growth and carbon nanocoating of ultrafine SnO₂ nanorods as anode materials for Li-ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry ,2012 ,22 (6): 2526 2531.
- [9] 曹宇光,肖煌,周佳盈,等.三维网络结构氧化铜纳

米线锂离子电池负极材料的制备和性能研究[J]. 功能材料 2020 51(4):4142-4147.

- [10] SU X ,WU Q ,LI J ,et al. Silicon-based nanomaterials for lithium-ion batteries: a review [J]. Advanced Energy Materials 2014 A(1): 1300882.
- [11] 段正龙 涨旭 杨正龙 ,等. 二氧化钼/碳基锂离子电 池负极材料的研究进展 [J]. 鲁东大学学报(自然科 学版) 2019 35(4): 322 - 326 + 381 - 382.
- [12] YU L ,YU X Y ,LOU X W. The design and synthesis of hollow micro - /nanostructures: present and future trends [J]. Advanced Materials , 2018 , 30 (38):1800939.
- [13] WANG X ,FENG J ,BAI Y et al. Synthesis properties , and applications of hollow micro – /nanostructures [J]. Chemical Reviews , 2016 , 116 (18): 10983 – 11060.
- [14] QI J ,LAI X ,WANG J et al. Multi-shelled hollow micro - /nanostructures [J]. Chemical Society Reviews, 2015 44(19):6749-6773.
- [15] WANG Z ,ZHOU L ,LOU X W. Metal oxide hollow nanostructures for lithium-ion batteries [J]. Advanced Materials 2012 24(14): 1903 – 1911.
- [16] YAN C ,CHEN Z ,PENG Y ,et al. Stable lithium-ion cathodes from nanocomposites of VO₂ nanowires and CNTs [J]. Nanotechnology 2012 23(47):475701.
- [17] WU G ,JIA Z ,CHENG Y ,et al. Easy synthesis of multi-shelled ZnO hollow spheres and their conversion into hedgehog-like ZnO hollow spheres with superior rate performance for lithium ion batteries [J]. Applied Surface Science 2019 A64: 472 – 478.
- [18] HUANG J Y ZHONG L ,WANG C M ,et al. In situ observation of the electrochemical lithiation of a single SnO₂ nanowire electrode [J]. Science, 2010, 330 (6010):1515-1520.
- [19] ZHOU W ,TAY Y Y ,JIA X et al. Controlled growth of SnO₂ @ Fe₂O₃ double-sided nanocombs as anodes for lithium-ion batteries [J]. Nanoscale ,2012 ,4 (15): 4459 - 4463.
- [20] ZHANG J ,WAN J ,WANG J ,et al. Hollow multishelled structure with metal-organic-framework-derived coatings for enhanced lithium storage [J]. Angewandte Chemie International Edition ,2019 ,58 (16): 5266 - 5271.
- [21] HUANG Z D ,GONG Z ,KANG Q ,et al. High rate Liion storage properties of MOF-carbonized derivatives coated on MnO nanowires [J]. Materials Chemistry Frontiers 2017 ,1(10):1975-1981.
- [22] YU X Y ,YU L ,LOU X W. Metal sulfide hollow nano-

structures for electrochemical energy storage [J]. Advanced Energy Materials 2016 β (3):1501333.

- [23] 李宗峰,董桂霞, 六静锐, 等. 一步水热法合成 3D 花状 CoS 锂离子电池负极材料的组织及电化学性能研究[J]. 粉末冶金技术, 2020, 38(02):98 103 + 112.
- [24] LIU C ,LI F ,MA L P ,et al. Advanced materials for energy storage [J]. Advanced Materials ,2010 ,22 (8): E28 - E62.
- [25] ZHOU X ,LIU Q ,JIANG C ,et al. Beyond conventional batteries: strategies towards low-cost dual-ion batteries with high performance [J]. Angewandte Chemie International Edition 2019 59(10): 3802 – 3832.
- [26] ZHUO S XU Y ZHAO W et al. Hierarchical nanosheetbased MoS₂ nanotubes fabricated by an anion-exchange reaction of MoO₃ – amine hybrid nanowires [J]. Angewandte Chemie International Edition ,2013 ,52 (33) : 8602 – 8606.
- [27] WANG B ,LI X ,LUO B ,et al. Pyrolyzed bacterial cellulose: a versatile support for lithium ion battery anode materials [J]. Small 2013 9(14):2399 – 2404.
- [28] ZHOU H ,LV P ,LU X ,et al. Fibrous network of C@ MoS₂ nanocapsules decorated cotton linters interconnected by bacterial cellulose for lithium and sodium ion batteries [J]. ChemSusChem ,2019 ,12 (23): 5075 - 5080.
- [29] YU L, YANG J F, LOU X W. Formation of CoS₂ nanobubble hollow prisms for highly reversible lithium storage [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016 55(43):13422 - 13426.
- [30] YUAN C ,WU H B ,XIE Y et al. Mixed transition-metal oxides: design synthesis and energy-related applications [J]. Angewandte Chemie International Edition , 2014 53(6): 1488 - 1504.
- [31] YAO J GONG Y YANG S et al. CoMoO₄ nanoparticles anchored on reduced graphene oxide nanocomposites as anodes for long-life lithium-ion batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces , 2014 , 6 (22): 20414 - 20422.
- [32] CHEN Y KANG G XU H et al. Two composites based on CoMoO₄ nanorods and PPy nanoparticles: fabrication structure and electrochemical properties [J]. Synthetic Metals 2016 215: 50 – 55.
- [33] ZHANG G ,LOU X W. General Synthesis of multishelled mixed metal oxide hollow spheres with superior lithium storage properties [J]. Angewandte Chemie International Edition 2014 53(34):9041-9044.
- [34] WANG Y ,SUN Y ,ZHANG X ,et al. Sacrificial tem-

plate formation of $CoMoO_4$ hollow nanostructures constructed by ultrathin nanosheets for robust lithium storage [J]. RSC Advances 2016 6(57):51710-51715.

- [35] DONG G ,ZHAO H ,XU Y ,et al. Hollow hydrangealike and hollow spherical CoMoO₄ micro/nano-structures: pH – dependent synthesis formation mechanism , and enhanced lithium storage performance [J]. Journal of Alloys and Compounds 2019 ,785: 563 – 572.
- [36] GONG F XIA D BI C et al. Systematic comparison of hollow and solid Co₃V₂O₈ micro-pencils as advanced anode materials for lithium ion batteries [J]. Electrochimica Acta 2018 264: 358 – 66.
- [37] LI H ,LIU X ,ZHAI T ,et al. Li₃VO₄: A promising insertion anode material for lithium-ion batteries [J]. Advanced Energy Materials 2013 3(4):428-432.
- [38] YANG G , CUI H , YANG G , et al. Self-assembly of Co₃V₂O₈ multilayered nanosheets: controllable synthesis , excellent Li-storage properties , and investigation of electrochemical mechanism [J]. ACS Nano 2014 8(5): 4474 -4487.
- [39] XIANG J ,YU X Y ,PAIK U. General synthesis of vanadium-based mixed metal oxides hollow nanofibers for high performance lithium-ion batteries [J]. Journal of

Power Sources 2016 329: 190 - 196.

- [40] PARK S K ,YANG S H ,KANG Y C. Rational design of metal-organic framework-templated hollow NiCo₂O₄ polyhedrons decorated on macroporous CNT microspheres for improved lithium-ion storage properties [J]. Chemical Engineering Journal 2018 349: 214 – 222.
- [41] ZHAO S ,WANG Z ,HE Y ,et al. Interconnected Ni (HCO₃)₂ hollow spheres enabled by self-sacrificial templating with enhanced lithium storage properties [J]. ACS Energy Letters 2016 2(1):111-116.
- [42] ZHAO X XU H ,HUI Z et al. Electrostatically assembling 2D nanosheets of MXene and MOF-derivatives into 3D hollow frameworks for enhanced lithium storage [J]. Small 2019 ,15(47): 1904255.
- [43] ZHAO Y ,GAO D ,NI J ,et al. One-pot facile fabrication of carbon-coated Bi₂S₃ nanomeshes with efficient Listorage capability [J]. Nano Research ,2014 ,7 (5): 765 – 773.
- [44] HONG W ,GE P ,JIANG Y ,et al. Yolk-shell-structured bismuth@ N - doped carbon anode for lithium-ion battery with high volumetric capacity [J]. ACS Applied Materials & Interfaces 2019 ,11(11): 10829 - 10840.

Research Progress of Hollow Micro/Nanomaterials as Anode for Lithium Ion Batteries

LI Haifeng¹ ,WANG Chan² ,DUAN Zhenglong¹ ZHANG Xu¹ ,YANG Zhenglong¹ , CHE Rui¹ ,XU Yaqi¹ ,SUN Wenjuan¹ ,JIANG Wei¹

(1. School of Chemistry and Materials Science "Ludong University "Yantai 264039 "China;

2. Yantai Center of Shandong Integrated Technology Transfer Center Chinese Academy of Sciences Xantai 264003 China)

Abstract: Compared with the traditional graphite anode ,metal based materials have higher capacity and are expected to become a new generation of anode materials for lithium ion battery. Nevertheless ,during the long-term charge-discharge cycle ,the volume of the metal based electrode material changes greatly ,which leads to the decrease of the cycling stability of the battery and the decrease of the coulomb efficiency. Hollow micro/nano materials have the advantages of large surface area ,low density and strong bearing capacity. The most important is that they can buffer the volume expansion of electrode materials. In this paper ,the recent development of hollow micro/nano transition metal based materials for lithium ion batteries is reviewed ,and the electrochemical properties of the materials are summarized.

Keywords: lithium ion battery; anode material; hollow micro/nanomaterials; rate performance; specific capacity

(责任编辑 刘军深)