

Mechanism Analysis of Preparation of Anode Materials for Lithium-Ion Batteries

Min He, Nanping Guo, Juntong Huang, Xibao Li, Zhijun Feng*

School of Material Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang Jiangxi
Email: ysufzj@126.com

Received: Apr. 21st, 2020; accepted: May 6th, 2020; published: May 13th, 2020

Abstract

Although the proportion of lithium-ion batteries in new energy batteries continues to rise, there are many problems to be solved. At present, anode material is the main component of lithium-ion battery and one of the research hotspots. Increasing the specific capacity of the anode can effectively increase the overall specific capacity of the battery, so as to be content with the objective requirements of the specific capacity of the lithium-ion battery under the policy background. Nowadays, the main way to improve the performance of anode materials is to adjust the material structure, thereby reducing the capacity attenuation and improving the high current charge and discharge capability. In this paper, the synthesis mechanism and properties of various kinds of cathode materials with typical morphology for lithium-ion batteries are introduced in detail, and the corresponding relationship between the method and the structure is described. This paper focuses on the reliability and basis of the research hotspot in the field of anode materials for lithium-ion batteries, and puts forward the development direction of anode materials in the future.

Keywords

Lithium-Ion Battery Anode Material, Complex Microstructure, Specific Capacity, Cycle Performance, Nanostructures

锂离子电池负极材料制备机理分析

贺敏, 郭南平, 黄军同, 李喜宝, 冯志军*

南昌航空大学, 材料科学与工程学院, 江西 南昌
Email: ysufzj@126.com

收稿日期: 2020年4月21日; 录用日期: 2020年5月6日; 发布日期: 2020年5月13日

*通讯作者。

摘要

尽管在新能源电池中锂离子电池的占比持续上升,但是有许多问题需要解决。负极材料是锂离子电池的主要组成部分也是当前重点研究的对象之一。提高负极比容量能够有效地增加电池总体的比容量,从而满足政策背景下对锂离子电池比容量的客观要求。现阶段,提高负极材料性能的方法主要是通过调节材料结构,降低容量的衰减,提高大电流充放电能力。本文详细介绍了当今各种具有典型形貌的锂离子电池负极材料的合成机理及性能,并阐述了方法与结构之间的对应关系。重点讨论了锂离子电池负极材料领域研究热点的可靠性与基本依据,并提出未来负极材料的发展方向。

关键词

锂离子电池负极材料, 复杂微观结构, 比容量, 循环性能, 纳米结构

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

对于市面上的 18650 电池讲, 负极材料约占电池总质量的 15%, 提高其比容量可有效提高电池总的能量密度。同时, 充电时锂离子嵌入负极材料中, 负极材料与快充性能也密切相关, 负极材料的形貌对电池性能有巨大影响, 因为锂离子是通过固相扩散从电解液迁移到负极材料的, 很多大容量的负极材料不像常用的正极材料如 LiFeO_4 具有一维锂离子通道或者石墨具有插层结构, 往往是合金型和转化型[1]。其固相扩散相对缓慢的过程, 当锂离子不能及时扩散到负极内部时, 锂离子就会在负极表面堆积形成锂枝晶; 同时伴随着较大的体积膨胀, 常常会引发活性材料破裂, 破裂后 SEI 膜会在界面上生长[2]。SEI 膜是一层几纳米到几十纳米的电子绝缘, 离子导通的薄膜, 这将使活性材料脱离导电网络, 致使不可逆容量产生。因此要避免材料的粉化。同时, 电子可通过隧道效应到达电极材料表面电解液溶剂分子, 使 SEI 膜生长, 直到不满足隧道效应的厚度。SEI 膜的反复生长会消耗大量电解液及活性锂, 导致电池容量下降。为了降低 SEI 膜的量, 工业上通常采用极小电流的放电, 从而形成又薄又致密的几个纳米的 SEI 膜。

为了加快扩散, 减小体积膨胀带来的影响, 材料应当具有较小的粒径或壁厚, 即较高的比表面积。高比表面积往往体现为不同尺度的孔, 这些孔一部分来源于颗粒之间的不完全黏连或者表面凹坑, 另外一部分来自于材料单元间的堆叠。材料不同孔径的孔具有不同的作用。电化学不可及的微孔($\Phi < 2 \text{ nm}$)可提供负极材料体积膨胀所需要的空间, 连通的介孔($2 < \Phi < 50 \text{ nm}$)可供电解液进入[3]。一般很少地制备大孔($\Phi > 50 \text{ nm}$), 这会极大地降低振实密度同时降低负极材料的比容量。从 SEI 膜厚度的角度来讲, 材料之间的缝隙介孔尺度也是非常合适的。在理想的情况下, 所有的孔都是连通的(毕竟电极材料的厚度也只是十几到几十微米的级别, 将浆料蒸发完毕后应当形成连通的孔), 但是实际上, 大量孔都是与外界不连通的“死孔”。这些“死孔”降低了振实密度, 同时电解质无法进入。原因可能是纳米材料表面能高, 易团聚; 导电剂, 粘结剂堵塞空隙; SEI 膜的堆积; 材料单元太大, 将空隙埋入内部。随着循环次数的增加, 这个问题将进一步加重, 使电池容量逐渐降低。

对于这个问题,有几种常用的策略[4]: 1) 将材料单元制备成具有高凸起和深凹坑的形态,这种形态的材料单元,通过凹坑凸起维持彼此的间隙,从而使电解液充分浸润,如图 1(a)所示。这种策略可通过模板法,结晶合成法,原位合成法,合成核壳结构实现。2) 利用具有相对固定的三维空间位点的负载将材料单元相互隔离开,负载材料往往是以有机物为前驱体的碳材料,这样既可以提供电子通道又可以空出电解液的流动空间,如图 1(b)所示。这种策略可通过添加石墨烯类材料,高压静电纺丝,镍网负载,在电极上定向生长来实现。3) 降低粘结剂,导电剂使用量,防止空隙堵塞,减少材料粉化以及 SEI 膜的反复形成。粘结剂方面,负极采用 SBR + CMC 只要 1%就能使负极正常工作,可选择适度分子量的粘结剂;导电剂可使用高比表面积高导电性能的石墨烯类(石墨烯,碳纳米管)实现用量降低;SEI 膜的稳定性则需要添加适当的添加剂来实现[5],这在本文不做讨论;降低材料粉化可通过碳包覆结构实现,碳是锂离子的好浸润体,在碳中锂离子的扩散速率是 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$,这一数值近似于锂离子在液相中的扩散系数,材料粉化在碳材料内部可不脱离导电网络。

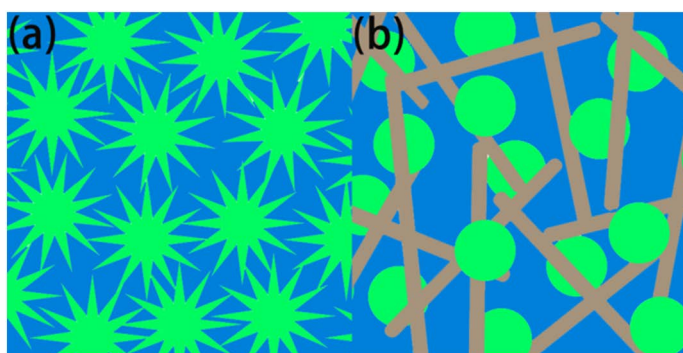


Figure 1. Schematic diagram of common strategies for reducing dead holes. Green is the active material, brown is the load material, Blue is the space where the SEI film, the binder, and the electrolyte accumulate. (a) Using of their own pits and bulges to form voids; (b) Using load to form space gap formed by potential resistance

图 1. 降低死孔的常用策略示意图,绿色的是活性物质,棕色的是负载材料,蓝色的是 SEI 膜、粘结剂以及电解液堆积的空间。(a) 利用自身的凹坑凸起形成的空隙;(b) 利用负载形成空间位阻形成的空隙

近年来,大量相关领域的科研人员关注于具有新颖结构及复合性能的负极材料,希望能够获得高倍率性能、高循环寿命、低不可逆容量的材料。本文就此热点根据材料合成的主要特征,介绍了各种负极材料的制备、结构与性能。

2. 结晶生长形成具有复杂三维结构的晶体

制备具有复杂三维结构的晶体的原理是根据晶体的各向异性、不同的晶面生长速度不同,制备出具有特定生长方向的晶体。晶体的形成一般来讲分为两个阶段,一个阶段是形核阶段,一个阶段是生长阶段。这些阶段的发展都与表面能相关。通过水热法往往能得到具有特定形貌的晶体[6] [7] [8] [9]: 因为分散很均匀,在形核阶段,晶核爆炸式产生[10],迅速消耗溶液溶质,所以在生长阶段,晶核缓慢长大,溶质优先吸附在某些晶面上形成特定的形貌的纳米微米级晶体,同时降低晶体缺陷。有很多科研人员在溶液中加入添加剂(封端剂,表面活性剂,前段化合物,无机盐),从而对晶体形貌进行控制。表面活性剂作用的机理[11],是通过表面活性剂对各个晶面的吸附能力不同而对不同晶面生长产生不同程度的抑制作用,从而形成特定晶体形貌[12],另外许多研究表明活性剂对晶体生长普遍具有抑制作用,这会使得晶体尺寸减小至纳米级或微米级。晶体成长到一定大小后,会发生聚集生长以进一步降低能量。图 2 是分散晶体聚集生长的模式示意图。图 2(d)是晶体纳米花形成的原因。晶体生长的动力是表面能的下降。利用这个特性,可以得到多种形态各异的晶体。有的晶体进一步作为模板剂从而使不易生成特定形貌的材料展现出特定的形态[13]。

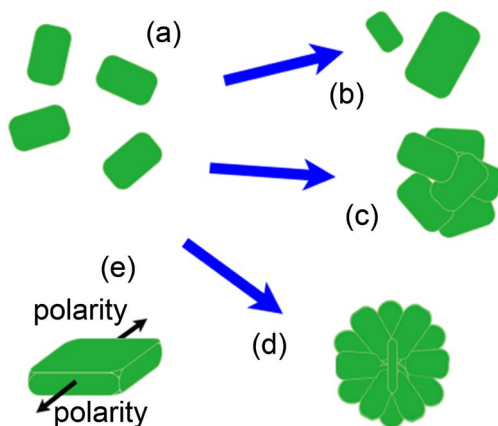


Figure 2. Crystal growth mode. (a) Dispersed crystal; (b) Large crystals continue to grow with some small crystals dissolve away; (c) Irregular agglomeration of crystals; (d) Crystals grow in regular aggregates by the action of crystal polarity, and the subsequent growth process will result in morphology such as nano-flowers; (e) Directional growth of polar crystals

图 2. 晶体的几种生长方式。(a) 分散的晶体；(b) 大晶体继续长大，部分小晶体溶解消失；(c) 晶体无规则团聚；(d) 晶体依靠晶体极性等作用有规律的聚集生长，随后的继续长大过程会形成纳米花等形貌；(e) 极性晶体定向生长

电池行业研究人员已经注意到某些晶体结构具有较大的比表面积以及特殊的形貌[14]，并将其视为有前景的负极材料。为了获得形态较好的晶体，研究人员往往采用在溶液中结晶的方式来制备。

Liu 等[15]采用油浴的手段，在乙二醇溶液中结晶生成 Bi_2S_3 晶体负极材料。该实验，对比了添加 PVP (聚乙烯吡咯烷酮) 和不添加 PVP 的试样，发现没有添加 PVP 的试样中，没有形成规则的外形；添加了 PVP 的试样中形成了规则的菊花状晶体，菊花状晶体的叶片可以长达 200 nm。这充分说明，PVP 在整个过程中起着结构调节作用。同时，测试显示菊花状的 Bi_2S_3 晶体具有高达 480 mA·h/g 的稳定比容量，(在 0.5 A/g 的电流密度下经过 300 次循环测得的)。

Xie 等[16]采用水热法制备了棒状的氧氯化铈材料。棒状材料的平均直径在 300~500 nm 之间，长度大约在几个微米的范围内。在 50 mA/g 的电流密度下经过 100 次循环仍然保持了 402 mA·h/g 的比容量；在 5000 mA/g 的大电流下，保持着 102 mA·h/g 的比容量。

Wang 等[17]通过先用添加 PVP, NaOH 的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的溶液水热法制备得到由平均厚度为 20 nm、边长为 140 nm 的随机交叉的六边形纳米含氯物质晶粒组成的微球。退火后得到的片层由纳米八面体 NiO 组成。0.2 C 放电 200 次可逆容量 792 mA·h/g, 1 C 放电 40 次可逆容量 474 mA·h/g。研究还表明暴露的 [111] 面可以有效提高锂离子扩散和电荷传输动力学。

Jung 等[18]用四氟硼酸铵作为表面活性剂，用蔗糖作为络合剂以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料水热法合成了 ZnO 纳米线构成的 ZnO/C 垫，并用原子沉积法沉积了一层几个纳米厚的 HfO 层，这种垫具有织物的形貌，能够适应充放电时的体积膨胀。

常使用的结晶方法是水热法或溶剂热法，高温下溶质完全溶解，分散较均匀，只需控制降温速率，浓度和成分就可获得目标产物。结晶法制备纳米材料的研究已有数十年，相关技术非常成熟。但是在锂离子电池负极材料的实际生产中还缺少合适的晶体负极材料，需要广大科研工作者进一步探究。

3. 基于模板形成多孔负极材料

模板法是以模板为主体构型去控制、影响和修饰材料的形貌，控制尺寸进而决定材料性质的一种合成方法。模板法的制备机理是基于模板结构的有序性和导向性，通过改变内部孔隙空间的形状和尺寸来控制材料内部结构，从而获得理想的材料性能。模板法的最大优点就是材料尺寸结构的可调控性，特别有利于合成多孔负极材料。对于锂离子电池而言，模板法制备出的多孔孔道转变为电解液浸入的通道，

大大增加了电解液和负极材料之间的接触面积，从而提高了锂离子的扩散速率。与在电解液中的扩散速度相比，锂离子在孔壁中的扩散速度相对较小，因此孔壁厚度也成为影响锂离子扩散的重要因素。用模板法制备多孔负极材料时，可以通过控制模板的结构、形状以及厚度来制备出锂离子电池负极材料需要的结构。

模板法的分类方法很多，这里依据其模板和成品的关系分为三种(见图 3)：一是去模型模板法[19] [20]，指的是在基体成型前，在前驱体中加入模板，在成形以后去除模板，得到目标产物。二是替换型模板法，指的是将多孔材料例如天然生物材料作为模板或者先合成模板，然后通过置换或反应的手段得到最终产物。三是引导型模板法，指的是用模板或籽晶做为材料生长的基准，从而控制材料的间隙。

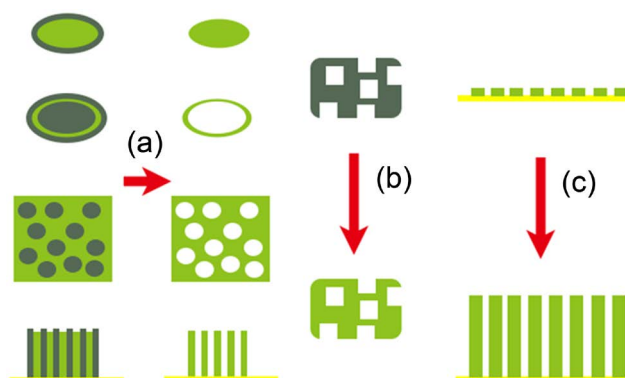


Figure 3. (a) Template removal method; (b) Replacement template method; (c) Guided template method
图 3. (a) 去模型模板法; (b) 替换型模板法; (c) 引导型模板法

这里按照上述分类方法分别介绍其在锂离子电池材料制备中的运用。

3.1. 去模型模板法

Wei 等[21]先在含有水中滴加 PVP、NaOH 和 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，然后用超声辅助的情况下，用 PVP 作为软模板，在 SnO 形成的时进入层间，使 SnO 形成层片状后空气中氧化形成 SnO_2 ，同时去除模板。在 0.2 A/g 的电流密度下，具有 668 mA/g 的比容量，在 4 A/g 的电流密度下，具有 387 mA/g 的比容量。

Li 等[22]以含铁有机金属化合物作为基质，加入 SiO_2 单分散微球，然后在氩气保护下进行碳化，最后用 NaOH 进行刻蚀，得到了 3D 蜂窝状碳负载的 Fe_3O_4 量子点材料。测试表明，在 5 A/g 的电流密度下具有 724 mA·h/g 的比容量。Notohara [23]等也利用 PS 微球制备了多孔碳，后将 SnCl_2 蒸汽引入多孔炭中，煅烧得到有 SnO_2 嵌入的多孔炭阳极材料。

去模型模板法优点是移除模板后材料的孔隙结构仍能跟存在原模板时的结构保持一致。但是其缺点是在去除模板时，也常常损失目标产物的结构和性能。因此，去模板一般不直接制备负极材料，而是常用来制备核壳结构(第七节详述)。

3.2. 替换型模板法

Zheng 等[24]将棉絮浸入 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中，干燥后加热得到多孔 NiO 微管，微管由尺寸在 62.4 nm 左右的晶体组成。1 A/g 的电流密度下循环 500 次，保留有 926 mA·h/g 的比容量，在 3 A/g 的电流密度下，循环 1100 次，仍能提供 574 mA·h/g 的比容量。

Guo 等[25]先用水合肼还原法制备了 Ni 纳米微球，然后用 SnSO_4 进行氧化，因 Ni^{2+} 与 Sn^{2+} 扩散速度不同，进而置换得到 Sn 核壳结构。为预防充放电时壳体破裂，外层另外包覆了一层聚氧化乙烯(PEO)。测试表明，500 mA/g 的电流密度下有 500 mA·h/g 的比容量。

替换型模板法经过粒子扩散和替换形成中空结构,避免了去模板法中模板的去除问题,但是替换模板法制备中空结构的影响因素多且复杂,同时目标产物结构单一、种类范围较窄。

3.3. 引导型模板法

Cho 等[26]采用铝阳极模板[27] [28]来形成最初的纳米级多孔基底,然后在上面依次用溅射镀膜器沉积纳米银层和纳米硅层,再用旋涂法涂一层 PMMA,用王水去银,将 Si 膜转移到水面,最后压印到电化学抛光的铜箔上,900℃退火得到印花纳米硅网。这种网在锂离子嵌入时孔会缩小,能缓冲体积膨胀。同时不需要粘结剂,属于无支撑电极。获得的效果非常好,0.1 C 放电容量为 3531 mA·h/g,4 C 放电容量为 869 mA·h/g。循环 200 次仍然能够保持 95.4%以上的容量。文章将其良好的性能归结于,多孔导致的电极与极片之间的良好接触而产生的高电子电导率以及其独特的应力调节能力。特别注明这种硅是一种无定型硅。

Chen 等人[29]先用盐酸处理泡沫铜表面的氧化铜,然后以暴露出来的铜为晶核在 PVP 存在的条件下,用水热法制备出 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 阵列,然后在氩气气氛 450℃下烧结 2 h 得到原位合成的 Cu_2O 纳米棒,这些阵列具有从三维泡沫铜基板向电解液中生长的朝向。实验测试显示该负极材料可以在 5 C 放电 200 次以后仍然能够保持 223.7 mAh/g,的比容量,将其归结于整齐排列的 Cu_2O 阵列以及良好的导电铜基底,这提供了缓冲空间以及短的锂离子扩散路径。

Liu 等[30]通过电化学沉积法制备了在镍网上定向排布的片状 Ni-Co 氢氧化物,同时在外面包覆了一层石墨烯。在 1 A/g 的电流密度下循环 500 次有 373 mA·h/g 的可逆容量,显示了高倍率放电能力。

引导模板法能获得在电极上定向排布的电极材料。这些材料具有均匀的空隙,嵌锂时,不易发生应力集中具有良好的高倍率放电性能。同时不需要粘结剂粘结,即所谓的自支撑材料。降低粘结剂的使用可以提高活性物质所占的比例,提高比能量密度。均匀的孔径可以降低锂离子嵌入脱出时产生的体积变化所带来的危害,从而提高循环寿命。同时,锂离子顺着电场方向扩散,定向排布可以减小锂离子扩散路径以及减小路径上阻力。同时提高 Li^+ 和电子的迁移速率[31]。

模板法是实验室常用的方法,但工业上可能会遇到分散不均,浓度不均,以及成本的问题。但这种方法能通过模板形成特定形貌的材料,对于那些本身形状不适合应用的材料,可以用这种方法来间接成形。

4. 纺丝型的纳米负极材料

近年来,高压静电纺丝技术被广泛应用在能源领域[32]中。高压静电纺丝制备纳米负极材料的原理是将前驱体溶液在数万伏的静电场作用下,通过喷头高速喷出,液体在喷射过程中,溶剂会迅速蒸发,剩下的丝状纤维表面带有很多电荷,使纤维相互分离,在接收装置上得到大量纳米到微米级纤维(如图 4 所示)。通过控制浓度,材料种类,接收距离,流量等因素可制的几十到几百纳米直径的纤维(图 4(c))。特别是控制高分子材料浓度可以制备得到颗粒状(图 4(a))和念珠状材料(图 4(b)) [33] [34]。材料用高分子材料作为分散液,很方便后续的碳包覆。同时,纤维和纤维之间是点接触留有空隙,这有利于电解质进入,纤维本身在烧结后会留有一些微孔,能缓解体积膨胀。用纤维进行材料复合,能提高体积膨胀率高材料的寿命。

Li 等[35]在硅层和隔膜之间加入了一层碳化后导电的静电纺丝,这层纺丝同时抑制了硅负极脱离导电网络。测试表明,在 4 A/g 的电流密度下,仍具有 870 mA·h/g 的比容量。在 1500 mA/g 的电流密度下,循环 430 次仍具有 1250 mA·h/g 的比容量。

高压静电纺丝法是一种非常方便的制备纳米材料的方法。能够制备纤维状的材料,同时参数控制方便,适合商业化大批量生产。这种方法得到的材料具有充足的孔隙,纤维的交叠可以束缚易粉化材料脱离导电网络,而且有足够的结构强度保证材料的循环稳定性。不足之处是材料的利用需要进行转移,碳化和涂布等工艺。如果能直接在集流体上纺丝,同时克服碳化时膨胀导致的集流体断裂,这种方法就可进行工业化了。

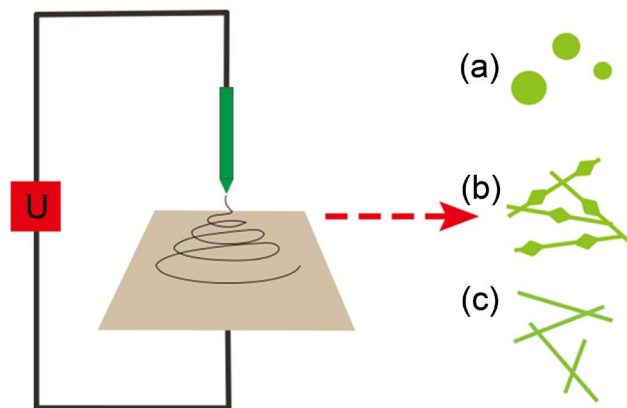


Figure 4. Three basic morphologies prepared by high-voltage electrospinning. (a) Spherical; (b) Rosary; (c) Fibrous
图 4. 高压静电纺丝法制备的三种基本形貌。(a) 球状; (b) 念珠状; (c) 纤维状

5. 原位形成高比表面积碳负极材料

原位形成高比表面积碳负极材料的基本原理是在一定条件下, 经过碳基高分子材料之间的相互化学反应以及碳化, 原位反应生成具有高比表面积的碳, 进而获得高性能的碳负极材料。

碳材料的最大优势就在于它化合物极大的多样性。就负极材料来讲, 一方面石墨结构可以保持嵌锂时, 结构的稳定性同时提供了良好的导电性, 另一方面众多的有机物分子结构成分多种多样(包括天然的及人工合成), 前驱体与其它元素如硅, 具有很好的相容性, 同时, 方便很掺杂其他元素, 碳化后会原位形成表面积很大的材料。此外, 碳化时, 如 H_2O 等气体小分子逸散会形成微孔增加比容量。图 5 是高比表面积碳材料的嵌锂示意图。

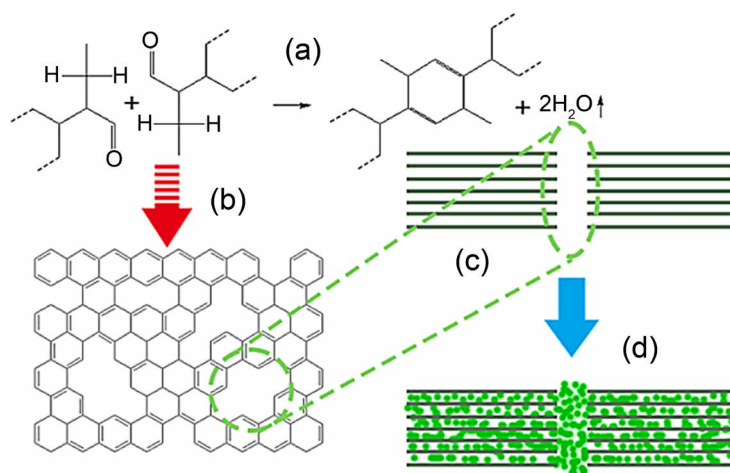


Figure 5. Low graphitized carbon material has a specific capacity higher than the theoretical specific capacity of graphite. (a) Unsaturated bonds remain in the graphitization process; (b) Low graphitized sheets; (c) Micropores in the sheet can store more lithium ion; (d) Lithium intercalation process

图 5. 低石墨化碳材料具有高于石墨理论比容量的比容量。(a) 石墨化过程中剩余了不饱和键; (b) 低石墨化片层; (c) 片层中的微孔能够储存更多的锂离子; (d) 嵌锂过程

Ju 等[36]采用烧结方法制备了以 PVDF (聚偏二氟乙烯)为原料的锂离子电池负极材料 FFGF (氟掺杂石墨烯泡沫)。这种 FFGF 材料具有 $874 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积, 在 100 mAh 下放电有 $700 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量, 而在 $5000 \text{ mA}\cdot\text{h}$ 的电流密度下仍然有 $220 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量。文章把优异的性能归因于 F 的掺杂、高比表

面积、局部石墨化以及独特的多孔膜结构。这种多孔膜的结构源自于 PVDF 中的 H、F 基团在高温下形成 H_2 、HF、 F_2 气体。大量气体使得材料内部形成大量的气泡，同时拉薄了碳层的厚度，使其形成了石墨烯泡沫结构。

Wu 等[37]先将均苯四甲酸二酐(PMDA)和乙二胺(EDA)进行预聚合得到聚酰胺酸(PAA)然后在溶胶热处理下脱水缩合得到牡丹状的三维花，最后在 N_2 惰性气氛下高温热解得到分层牡丹花状的掺氮碳负极材料。这种负极材料的厚度约为 82 nm，在高温下保持原貌，具有高 N 含量。其中 550℃ 高温热解的材料在 0.1 A/g 的电流密度下具有 705.4 mA·h/g 的比容量，循环性能非常稳定。

Ramakrishna 等[38]通过金属有机复合物原位碳化得到了一种三维蜂窝状的多孔炭负极材料。这种材料以 FeS 作为核，框架为碳的复合材料。其中 700℃ 保温的实验组具有 1116.4 mA·h/g 的比容量，50 次循环后，仍能保持 90% 的容量。

采用原位法制备的碳基负极材料具有大的比表面积，缺点是形成 SEI 膜时会消耗大量锂离子，造成高的不可逆容量。优点是巨大的表面积可供锂离子快速扩散。另外，采取合适的电解液添加剂后，可控制 SEI 膜厚度。碳是锂离子的良好浸润体，在碳的石墨层内锂离子迁移速率快。高温热解碳的嵌锂电压较低，大多在 1 V 以下，所以多孔碳是提高负极容量的好方法。

6. 石墨烯包覆的负极材料

自 2004 年石墨烯被 Geim 等发现以来，就成为各领域研究人员关注的热点。在锂离子电池领域也得到了广泛应用[39]-[48]。石墨烯具有离域大 π 键，因此具有良好的导电性能(对于碳纳米管[49] [50]也一样，因此碳纳米管也常被用于锂离子电池领域)。因为电子被束缚在二维平面，所以在能带结构上具有狄拉克锥。狄拉克锥上的电子能量和波矢呈线性色散关系，具有零有效质量，理论上在室温的载流子迁移率 μ 可达 $15,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ (Si 为 $2000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ ，Ge 为 $5600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$)，且基本不受温度影响。因为能带在狄拉克点处对称，所以空穴和电子等价。载流子浓度 n 达 10^{13} cm^{-2} (Si 为 $1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ，Ge 为 $2.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ，注意这里单位不同，比较时石墨烯载流子浓度应该除以电子作用的密度，其极限范围为石墨的层间距 0.335 nm)，按照本征半导体导电率公式：

$$\sigma = n_e e \mu_e + n_h e \mu_h \quad (1)$$

式中 μ_e 、 μ_h 分别为电子、空穴的迁移率， n_e 、 n_h 分别为电子与空穴的浓度，因为石墨烯空穴和电子等价，所以它们的值都相等)石墨烯理论导电率为 $1.36 \times 10^8 \text{ S/m}$ 即 10^8 量级，而铜的导电率为 $5.9 \times 10^7 \text{ S/m}$ (20℃。但实际上理论模拟石墨烯纳米带表现出半导体特性。制备得到的石墨烯往往厚度不是单层，且有大量缺陷或还原氧化石墨烯[51]带的官能团，这些都影响了其导电率。不同方法制备的商业石墨烯电导率能达到 10^2 到 10^6 S/m 。同时单层石墨烯具有巨大的理论比表面积 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ 。因为杂质，缺陷，无序，石墨烯达不到理论值(很多文献也直接制备带有众多缺陷的薄层碳作为类石墨烯)。但综上，石墨烯仍是一种很好的导电添加剂，从电化学角度来讲，电子电导是电池循环过程中的重要一环，而很多材料如，硅材料电子电导较差[52]，所以其在电池负极材料领域具有应用价值。石墨烯包覆的基本模式如图 6 所示。

Qin 等[53]先将 GO、Si、泡沫镍混合，然后通过冷冻干燥法使 GO，包覆 Si 负载在泡沫镍上，在氮气气氛下还原得到 rGO 包覆的 Si 负极材料。研究发现：rGO 增强了材料的导电性。在 2 A/g 的电流密度下，循环 2500 次后仍然保持了 1500 mAh/g 的比容量，在 16 A/g 的电流密度下仍然有 500 mAh/g 的比容量。

Wang 等[54]先通过 Mg 粉和 GeO 获得 Ge 粉，然后用对 Ge 粉进行了碳包覆，然后通过冷冻干燥法用 rGO，再次包覆碳包覆的 Ge 负极材料，在 2 C 放电倍率下循环 600 次具有 1074.4 mAh/g 的可逆比容量；

Shi 等[55]先将层状 CoNi 双氢氧化物(CoNi-LDHs)分散在石墨烯(GNs)去离子水溶液中,然后在 80℃ 离心干燥制备了石墨烯包覆的 CoNi-LDHs, GNs:LDHs = 2.5 的实验组在 10 A/g 的电流密度下具有 328.1 mAh/g 的比容量,循环 10,000 次有 75%的剩余容量。

Pan 等人[56]采用超声辅助的方法将蔗糖、硅粉、氧化石墨烯混合在一起,再在 180℃ 喷雾干燥得到前驱体,最后在 H₂/Ar₂ 气氛下得到 Si@C@RGO 复合材料。装好半电池后,测得:在 0.1 A/g 的电流密度下循环 50 次电池具有 1599 mAh/g,无容量损失;在 2 A/g 的电流密度下仍有 951 mAh/g 的比容量。此外还提到这种方法适合工业大规模生产。

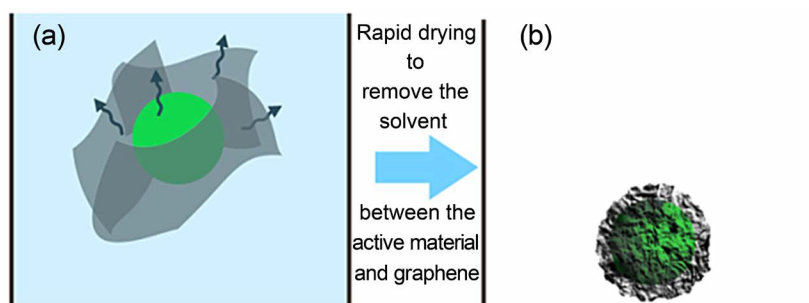


Figure 6. Basic pattern of graphene coating. (a) The active material is dispersed in solution together with graphene; (b) After lyophilization or other drying method, the solution is rapidly volatilized, thereby forming a negative pressure between the graphene sheet and the active material, graphene also tightly coats the active material

图 6. 石墨烯包覆的基本模式。(a) 活性物质与石墨烯一同在溶液中分散;(b) 经过冷冻干燥或其他干燥方式,溶液快速挥发,从而在石墨烯片层与活性物质间形成负压,石墨烯也因此把活性物质紧紧包覆

石墨烯包覆是当今的热点,在提高导电率和防止材料失效方面功效很强。负极材料的脱锂和嵌锂过程是一个物质反复转化形成的过程,在这个过程中,同种物质会黏连在一起形成大颗粒,最终脱离电网。石墨烯厚度薄硬度高的特性,可以阻断这一过程,同时降低导电剂的使用含量。但其缺点也很明显,一是包覆时的原料采用物理法制备的石墨烯,其产品性能最好,但是成本太高,并不适合工业化生产;二是包覆时的原料采用氧化石墨烯,通过氧化石墨烯还原形成石墨烯包覆,这种方法成本较低,但是较难控制最终形成石墨烯的厚度;三是石墨烯包覆大多需要提供一个快速干燥脱水的条件,其中冷冻干燥的方法效果最好,但成本最高。便宜的喷雾干燥法得到的包覆并不完全。具体的工业化工工艺需要进一步研究。

7. 核壳结构负极材料

核壳材料是当今负极结构优化中的热点。核壳结构的概念非常广,只要是符合多层复合并且外层套里层就可以算是核壳结构,包括无核的壳结构、壳套球、多核包覆型、多壳层型等,本节前介绍的多种制备结果中很多也可以称之为核壳结构,但并非侧重点。本节专门介绍核壳结构这一结构在锂离子电池领域实施方法的常见策略。这里按照制备策略进行分类。大致可以分为下面四种:1) 形核同时包覆;2) 先形核再包覆;3) 无刻蚀直接成壳;4) 经刻蚀得到壳套球或空壳结构。图 7 是形成核壳结构的四种策略示意图。

7.1. 形核同时包覆

形核同时包覆的特点是碳包覆与形核同时进行。晶体的原料和碳前驱体原料一同加热,高温下有机原料碳化;降温时,晶体形成,同时因为碳的存在降低了晶体成分的扩散,晶体只能由晶核附近小范围的原料组成,无法继续长大,从而得到小尺寸晶体。这个方法和水热法的机理相似。要注意原材料浓度和烧结温度的选择。

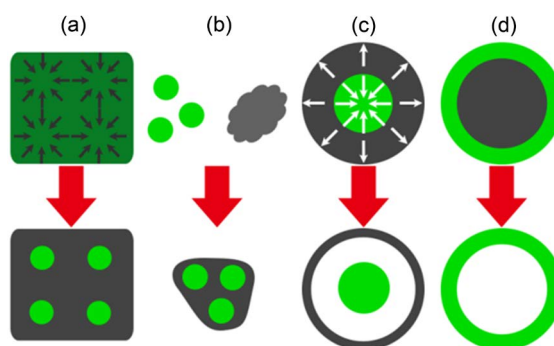


Figure 7. Four strategies for core-shell structure formation. (a) Nucleation accompanied by coating; (b) Nucleation then coated; (c) Directly shelled without etching; (d) Shelled or hollow shell structure obtained by etching

图 7. 核壳结构形成的四种策略。(a) 形核同时包覆；(b) 先形核再包覆；(c) 无刻蚀直接成壳；(d) 经刻蚀得到壳套球或空壳结构

Chu 等[57]将 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、苯甲酸溶解到 $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_3\text{OH}$ 和三乙胺的混合溶剂中，经过滤蒸发得到 Mn 有机团簇，经过在氩气中煅烧，得到 N 掺杂的碳框架中的 MnO 和 Mn_3O_4 纳米颗粒的复合材料。研究表明， 500°C 煅烧得到的尺寸最小，提高温度，颗粒尺寸会增大到 200 nm 以上。在 0.2 A/g 的电流密度下，循环 270 次具有 1500 mAh/g 的比容量。

Yong Cheng 等[58]先用间苯二酚，十六烷基三甲基溴化胺作为分散剂，乙醇为溶液， 85°C 制成凝胶。在 800°C 氩气环境碳化， 200°C 空气环境氧化形成 SnO 中间层。分别展示了加入 6、8、10 g SnCl_2 而得到的产物的形貌。TEM 显示 6 g 的有较大团聚，8 g 和 10 g 反而分布均匀，这里分析其可能是低浓度混合不均。其中 8 g 的颗粒太稀，以 10 g 的进行进一步实验，发现在空气中氧化时间越长材料的比容量越高。1 A/g 的电流密度下循环 1000 次有 300 mAh/g 的比容量。

通过上述两个例子可以看到，形核同时包覆制备时的要点是提高活性材料原料的分散性。

7.2. 先形核再包覆

先形核后包覆的特点是先制备核，再进行包覆。许多活性材料不易在实验室或者生产条件不足的工厂制备，所以会采用商业购买的方式得到，比如硅粉。先形核后包覆就是针对这种情况制定的。当然材料是有选择性的，正如前面所述，要控制粒径大小和保持材料间隙。

Hui Wu 等[59]将纳米硅颗粒与交联剂植酸和单体苯胺混合，使得硅颗粒表面的 -OH 基团和植酸的 -OH 相互结合，并加入过硫酸铵进行交联得到凝胶，随后，未添加粘结剂涂布在铜箔上。形貌测试显示，硅颗粒被完全包覆，同时，具有充分的空隙。另外，该涂层具有导电性，在 6 A/g 的电流密度下循环 1000 次有 550 mAh/g 的比容量，5000 次循环，保持率为 91%。

先形核后包覆的应用较少，有研究表明，活性物质外部包覆的碳层，比较硬，材料会在体积膨胀时一同破裂，同时分散性也不好。少数材料应用柔性有机物质包覆，可适应循环时的体积膨胀，还有一些多次包覆，并退火得到多层壳的结构。其余的都转向空壳包覆结构，或蛋黄结构[60]。

7.3. 无刻蚀直接成壳

无刻蚀直接成壳的特点是不经过去除刻蚀来制备具有空壳结构材料。无刻蚀直接成壳常采用乳液法形核[61]，金属有机骨架塑形，自组装形壳，喷雾热解法以及沉淀法结合退火处理等方法。

Yang Wang 等[62]将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和富马酸溶于二甲基甲酰胺，溶剂热法制备得到空心纺锤形的有机金属框架材料，而后在 450°C 空气条件下，得到空心碳包覆 Fe_2O_3 的核壳结构。1 C 放电 500 次有 961.5 mAh/g 的比容量。在充放电过程中，保持了结构的完整性。

Ren 等[63]将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 以及 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解到二甲基甲酰胺(DMF)中, 在高压釜中加热, 随着反应时间的延长, 材料从颗粒逐渐自组装为半球壳型, 再到球壳形, 最后经过煅烧, Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 结晶形成颗粒, 组成多孔空壳结构。

Wei 等[64]将 SnSO_4 加入 H_2O_2 中氧化沉淀, 干燥并在 400°C 煅烧得到空心结构, 测试结果并不理想, 0.2 A/g 的电流密度下, 初始容量有 1082 mAh/g , 但 60 次循环后仅剩 226 mAh/g 的比容量。Hu L L 等[65]也采用了与之类似退火的步骤, 但另外进行了碳包覆。先用异丙醇锡滴入盐酸中油浴, 得到结晶程度地的凝胶, 干燥过滤后再加入尿素调节 PH, 最后加入丙酮, 氩气下 500°C 加热, 得到空心结构。这种空心结构是由于 SnO_2 从表面开始结晶, 直到内部的原料消耗完毕。由于包覆了碳层, 性能较未包覆的有大幅提升。在 5 A/g 的电流密度下测试, 仍有 160 mAh/g 的放电容量。Qi Y 等[66]详细介绍了退火工艺的机理。并且制备了多层空壳结构。先用聚丙烯酸与氨水合成多孔微球, 再加入 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 在氧气气氛下, 外部的氢氧化物变成坚硬的氧化物外壳, 在加热过程中, 聚丙烯酸向内收缩, Fe^{3+} 、 Co^{2+} 离子也向外壳吸附。升温速率较低时, 向内收缩的快, 使壳层分离, 这个过程反复进行得到了多层核壳结构。测试分析显示, 多层核壳结构的 CoFe_2O_4 空心球, 在 0.5 A/g 的电流密度下循环 500 次, 具有 1354 mAh/g 的比容量, 远高于单层核壳结构以及壳层结构不明显的球状材料。

Kim J H 等[67]通过喷雾热解法制备了获得了掺氮碳包覆 Fe_2O_3 晶体的壳套球结构。先混合 DCDA($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$)、蔗糖、硝酸亚铁, 并溶入水中, 再通过喷雾干燥热解法得到壳套球结构。这种结构外部是碳和铁的混合分布, 内部为 Fe_2O_3 晶体形成的球, 壳与球之间有间隙存在。这种结构的形成是由于高温时, 晶体聚集, 而产生了相分离。在 1 A/g 的电流密度下, 具有 1423 mAh/g 的比容量。

无刻蚀直接成壳的制备要点是要选用合适的温度制度。因为无刻蚀直接成壳主要是活性物质和碳材料混合, 利用升温降温时的相分离得到壳层。也有一部分利用了科肯达尔效应, 即两种成分扩散速度不同使得扩散速度较快的物质内部形成孔洞。上述举例中 Wei W [64]的方法是典型的科肯达尔效应制备纳米空心结构的应用。

7.4. 经刻蚀得到壳套球或空壳结构

经刻蚀得到空壳结构是用去除模板材料的方法制备核壳结构。其核心是外壳不反应, 内核反应, 如此可得核壳结构。

Yang 等[68]制备了碳负载的 NiO 的头盔状负极材料。先制备了二氧化硅微球, 然后添加阳离子表面活性剂并用甲醇和间苯二酚聚合成树脂层, 最后在树脂层上采用水热法生长 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 煅烧后得到 NiO, 再经过 NaOH 刻蚀就得到了头盔状复合材料。形成头盔状的关键在于, 煅烧碳化的过程中, 树脂释放大量的气体使碳层多孔化, 降低了碳壳强度; 在降温过程中, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 收缩, 使 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 开裂或者形成孔洞, 而碳层无力维持球壳。刻蚀之后便得到了头盔状材料。在 15 C 的放电倍率下有 450 mAh/g 的比容量。

Kang 等[69]先用将商业 Sn 空气中氧化成 SnO, 然后加入到硫酸和 TiOSO_4 的混合液中, 由于硫酸与 SnO 新产生的水使 PH 上升, TiOSO_4 溶胶化包覆在 Sn 上, 同时硫酸和 Sn 反应刻蚀出一定的空间。加热煅烧后得到 TiO 外壳以及 Sn 内核。在 10 C 的放电倍率下, 有 662 mAh/g 的比容量。

Shen 等[70]利用废硅晶废料球磨后的硅粉, 作为核心下, 先被氧化得到 SiO_2 层, 再包覆一层树脂材料。经碳化处理, 形成薄层碳, 最后用 HF 刻蚀掉 SiO_2 。由于 SiO_2 较 Si 易被 HF 腐蚀, 因此能够较好的控制硅核, 与壳层间的空隙。接着又用 CVD 法制备了石墨化的碳纤维, 并将材料进行了混合, 得到分级碳包覆的硅。不加铜箔制成独立式电极。以 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 为阴极, 仅计算电极质量, 其全电池能量密度达 547 Wh/kg 。

经刻蚀得到空壳结构的方法较无刻蚀直接成壳, 简单可控, 常用 HF、NaOH 作为刻蚀剂。但是 HF 会破坏 SEI 膜, 因此要避免用 HF 作为刻蚀剂, 或者要严格控制 HF 的残留。

对于纳米材料, 采用核壳结构可大大提高其循环性能和倍率性能。对本节之前所述的制备方法也可进行核壳化后处理。

8. 结论与展望

锂离子负极材料是交叉学科知识的应用领域, 很多领域的研究人员都可以参与进来。其内容大多包含纳米材料或粉体材料的制备。负极材料性能主要由材料的组成和结构决定, 从文献中可以看出, 在锂离子负极材料领域, 材料微观结构尤为重要。

今后的改进应从下面几方面着手:

1) 硅碳材料具有巨大的比容量优势, 尤其应当关注非晶态的碳硅材料, 实际厂家测试发现充电导致的膨胀粉化失效现象非常严重, 所以研发规模化生产的硅碳负极材料应当是研发的重点之一, 但不能只关注碳硅材料, 同时也要注意到其他具有优秀性能的材料;

2) 未来的负极材料应当具有自支撑结构, 以提高活性物质的比例, 也可采用镍网, 铜网或静电纺丝结构与活性物质进行交叠不使用铜箔铝箔, 提高极片负载量;

3) 在诸多核壳结构中, 有机导电薄膜是一种较好实现的包覆手段, 其价格在石墨烯之下, 又可以限制粉化;

4) 对于电池材料的设计需要更精确的数据, 比如不同充放电深度下材料的体积膨胀率以及力学性质。

5) 应当具有比较均匀的结构, 以避免应力集中导致的粉化, 在选择材料时应当注意平衡材料体积变化率和材料的理论比容量。

6) 碳材料作为前驱体可提供丰富的比表面积, 在碳材料的基础上制备负极材料是明智的策略。

7) 大部分负极材料的测试都是基于锂片, 作为对电极的半电池体系。这脱离了实际应用, 应当进行全电池的规范性测试, 这样才能加快商业化。

8) 尽量不采用复杂的难以控制的工艺进行制备, 因为一些良好的形貌常经过离心, 腐蚀等筛选才能得到, 商业化可能性较低。

基金项目

本文由国家自然科学基金项目(No. 51302131)和南昌航空大学研究生创新专项资金(YC2016022)联合资助。

参考文献

- [1] Lu, Y., Yu, L. and Lou, X.W.D. (2018) Nanostructured Conversion-Type Anode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries. *Chem*, **4**, 972-996. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.01.003>
- [2] Liu, Z.H., Yu, Q., Zhao, Y.L., *et al.* (2019) Silicon Oxides: A Promising Family of Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Chemical Society Reviews*, **48**, 285-309. <https://doi.org/10.1039/C8CS00441B>
- [3] Eftekhari, A. (2017) Ordered Mesoporous Materials for Lithium-Ion Batteries. *Microporous and Mesoporous Materials*, **243**, 355-369. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.055>
- [4] Winter, M., Barnett, B. and Xu, K. (2018) Before Li Ion Batteries. *Chemical Reviews*, **118**, 11433-11456. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00422>
- [5] Ren, Q.Q., Yu, F.D., Zhang, S.W., *et al.* (2019) Enhanced Electrochemical Performance by Size-Dependent SEI Layer Reactivation of NiCo₂O₄ Anodes for Lithium Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, **297**, 1011-1017. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.061>
- [6] Wang, L.L., Gu, X.L., Zhao, L.Y., *et al.* (2019) ZnO@TiO₂ Heterostructure Arrays/Carbon Cloth by Charge Redistri-

- bution Enhances Performance in Flexible Anode for Li Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, **295**, 107-112. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.146>
- [7] Meng T, Zheng L, Qin J, *et al.* (2017) A Three-Dimensional Hierarchically Porous Mo₂C Architecture: Salt-Template Synthesis of a Robust Electrocatalyst and Anode Material towards the Hydrogen Evolution Reaction and Lithium Storage. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 20228-20238. <https://doi.org/10.1039/C7TA05946A>
- [8] Dong, Y.F., Wang, B.L., Zhao, K.N., *et al.* (2017) Air-Stable Porous Fe₂N Encapsulated in Carbon Microboxes with High Volumetric Lithium Storage Capacity and a Long Cycle Life. *Nano Letters*, **17**, 5740-5746. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b02698>
- [9] Sun, K., Li, H.Q., Ye, H.J., *et al.* (2018) 3D Structured Polyoxometalate Microcrystals with Enhanced Rate Capability and Cycle Stability for Lithium Ion Storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 18657-18664. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b03071>
- [10] Wang, S., McGuirk, C.M., d'Aquino, A., *et al.* (2018) Metal-Organic Framework Nanoparticles. *Advanced Materials*, **30**, 1800202. <https://doi.org/10.1002/adma.201800202>
- [11] Zhang, Y.M., Lim, Y.V., Huang, S.Z., *et al.* (2018) Tailoring NiO Nanostructured Arrays by Sulfate Anions for Sodium-Ion Batteries. *Small*, **14**, 1800898. <https://doi.org/10.1002/smll.201800898>
- [12] Zhang, Z., Zhao, H., Du, Z., *et al.* (2017) Plane-Oriented SnS₂ Nanoplates with Carbon Coating: A High-Rate and Cycle-Stable Anode Material for Lithium Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 35880-35887. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b11113>
- [13] Lu, J., Xia, G.L., Gong, S.P., *et al.* (2018) Metallic 1T Phase MoS₂ Nanosheets Decorated Hollow Cobalt Sulfide Polyhedra for High-Performance Lithium Storage. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 12613-12622. <https://doi.org/10.1039/C8TA02716A>
- [14] Qin, B., Zhang, H., Diemant, T., *et al.* (2017) Ultrafast Ionic Liquid-Assisted Microwave Synthesis of SnO Microflowers and Their Superior Sodium-Ion Storage Performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 26797-26804. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b06230>
- [15] Liu, S., Cai, Z., Zhou, J., *et al.* (2017) Chrysanthemum-Like Bi₂S₃ Nanostructures: A Promising Anode Material for Lithium-Ion Batteries and Sodium-Ion Batteries. *Journal of Alloys & Compounds*, **715**, 432-437. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.008>
- [16] Xie, J., Pei, Y., Liu, L., *et al.* (2017) Hydrothermal Synthesis of Antimony Oxychlorides Submicron Rods as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries and Sodium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, **254**, 246-254. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.136>
- [17] Wang, C., Zhao, Y., Su, D., *et al.* (2017) Synthesis of NiO Nano Octahedron Aggregates as High-Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, **231**, 272-278. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.061>
- [18] Jung, M.H. (2017) Carbon-coated ZnO mat Passivation by Atomic-Layer-Deposited HfO₂ as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*, **505**, 631-641. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.06.069>
- [19] Liu, H., Wang, G., Liu, J., *et al.* (2011) Highly Ordered Mesoporous NiO Anode Material for Lithium ion Batteries with an Excellent Electrochemical Performance. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 3046-3052. <https://doi.org/10.1039/c0jm03132a>
- [20] Bhanja, P., Senthil, C., Patra, A.K., *et al.* (2017) Nasicon Type Ordered Mesoporous Lithium-Aluminum-Titanium-Phosphate as Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Microporous & Mesoporous Materials*, **240**, 57-64. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.11.005>
- [21] Wei, W.L., Du, P.C., Liu, D., *et al.* (2017) Facile Mass Production of Nanoporous SnO₂ Nanosheets as Anode Materials for High Performance Lithium-Ion Batteries. *Journal of Colloid & Interface Science*, **503**, 205-213. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.05.017>
- [22] Li, C.F., Li, L.Q., Li, Z.P., *et al.* (2017) Fabrication of Fe₃O₄ Dots Embedded in 3D Honeycomb-Like Carbon Based on Metallo-Organic Molecule with Superior Lithium Storage Performance. *Small*, **13**, 1701351. <https://doi.org/10.1002/smll.201701351>
- [23] Notohara, H., Urita, K., Yamamura, H., *et al.* (2018) High Capacity and Stable All-Solid-State Li Ion Battery Using SnO₂ Embedded Nanoporous Carbon. *Scientific Reports*, **8**, 8747. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27040-w>
- [24] Zheng, Y., Li, Y., Yao, J., *et al.* (2018) Facile Synthesis of Porous Tubular NiO with Considerable Pseudocapacitance as High Capacity and Long Life Anode for Lithium-Ion Batteries. *Ceramics International*, **44**, 2568-2577. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.017>
- [25] Guo, M.Q., Zhang, X.G., Bai, Z.C., *et al.* (2017) Hollow SnNi@ PEO Nanospheres as Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**, 15290-15298. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.015>

- [26] Cho, S., Jang, H.Y., Jung, I., *et al.* (2017) Synthesis of Embossing Si Nanomesh and Its Application as an Anode for Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **362**, 270-277. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.048>
- [27] Li, S.Y., Liu, Y.Y., Guo, P.S., *et al.* (2017) Self-Climbed Amorphous Carbon Nanotubes Filled with Transition Metal Oxide Nanoparticles for Large Rate and Long Lifespan Anode Materials in Lithium Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 26818-26825. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b06394>
- [28] Jiao, Y.C., Mukhopadhyay, A., Ma, Y., *et al.* (2018) Ion Transport Nanotube Assembled with Vertically Aligned Metallic MoS₂ for High Rate Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, **8**, 1702779. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702779>
- [29] Chen, W.Q., Zhang, W.F., Chen, L., *et al.* (2017) Facile Synthesis of Cu₂O Nanorod Arrays on Cu Foam as a Self-Supporting Anode Material for Lithium Ion Batteries. *Journal of Alloys & Compounds*, **723**, 172-178. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.153>
- [30] Liu, Y., Yan, X.D., Xu, B.Q., *et al.* (2018) Self-Reconstructed Formation of One-Dimensional Hierarchical Porous Nanostructure Assembled by Ultrathin TiO₂ Nanobelts for Fast and Stable Lithium Storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 19047-19058. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04322>
- [31] Kong, X.Z., Pan, A.Q., Wang, Y.P., *et al.* (2018) *In Situ* Formation of Porous Graphitic Carbon Wrapped MnO/Ni Microspheres Network as Binder-Free Anodes for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 12316-12322. <https://doi.org/10.1039/C8TA02546K>
- [32] Zhang, L.H., Wei, T., Jiang, Z.M., *et al.* (2018) Electrostatic Interaction in Electrospun Nanofibers: Double-Layer Carbon Protection of CoFe₂O₄ Nanosheets Enabling Ultralong-Life and Ultrahigh-Rate Lithium ion Storage. *Nano Energy*, **48**, 238-247. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.03.053>
- [33] Han, Y., Zou, J.D., Li, Z., *et al.* (2018) Si@void@C Nanofibers Fabricated Using a Self-Powered Electrospinning System for Lithium-Ion Batteries. *ACS Nano*, **12**, 4835-4843. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.8b01558>
- [34] Yang, C., Zhang, Y.L., Lv, F., *et al.* (2017) Porous ZrNb₂₄O₆₂ Nanowires with Pseudocapacitive Behavior Achieve High-Performance Lithium-Ion Storage. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 22297-22304. <https://doi.org/10.1039/C7TA07347J>
- [35] Li, W., Li, M., Shi, J.A., *et al.* (2018) Carbon Nanofiber Interlayer: A Highly Effective Strategy to Stabilize Silicon Anodes for Use in Lithium-Ion Batteries. *Nanoscale*, **10**, 12430-12435. <https://doi.org/10.1039/C8NR03623C>
- [36] Ju, Z.C., Zhang, S., Xing, Z., *et al.* (2016) Direct Synthesis of Few-Layer F-Doped Graphene Foam and Its Lithium/Potassium Storage Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 20682-20690. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b04763>
- [37] Wu, Q., Liu, J.Q., Yuan, C.P., *et al.* (2017) Nitrogen-Doped 3D Flower-Like Carbon Materials Derived from Polyimide as High-Performance anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Applied Surface Science*, **425**, 1082-1088. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.118>
- [38] Ramakrishnan, P., Baek, S., Park, Y., *et al.* (2017) Nitrogen and Sulfur Co-Doped Metal Monochalcogen Encapsulated Honeycomb Like Carbon Nanostructure as a High Performance Lithium-Ion Battery Anode Material. *Carbon*, **115**, 249-260. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.011>
- [39] Zhou, M., Xu, Y. and Lei, Y. (2018) Heterogeneous Nanostructure Array for Electrochemical Energy Conversion and Storage. *Nano Today*, **20**, 33-57. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2018.04.002>
- [40] Sengupta, S., Mitra, A., Dahiya, P.P., *et al.* (2017) Investigation on Lithium Conversion Behavior and Degradation Mechanisms in Tin Based Ternary Component Alloy Anodes for Lithium Ion Batteries. *Journal of Alloys & Compounds*, **721**, 236-248. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.005>
- [41] Idrees, M., Batool, S., Kong, J., *et al.* (2019) Achieving Carbon-Rich Silicon-Containing Ceramic Anode for Advanced Lithium ion Battery. *Ceramics International*, **45**, 10572-10580. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.123>
- [42] Zhang, Y.Q., Ma, Q., Wang, S.L., *et al.* (2018) Poly(vinyl alcohol)-Assisted Fabrication of Hollow Carbon Spheres/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites for High-Performance Lithium-Ion Battery Anodes. *ACS Nano*, **12**, 4824-4834. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.8b01549>
- [43] Huang, J., Ma, Y., Xie, Q.S., *et al.* (2018) 3D Graphene Encapsulated Hollow CoSnO₃ Nanoboxes as a High Initial Coulombic Efficiency and Lithium Storage Capacity Anode. *Small*, **14**, 1703513. <https://doi.org/10.1002/sml.201703513>
- [44] Han, J., Kong, D., Lv, W., *et al.* (2018) Caging Tin Oxide in Three-Dimensional Graphene Networks for Superior Volumetric Lithium Storage. *Nature Communications*, **9**, 402. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02808-2>
- [45] Huang, Y., Li, K., Yang, G., *et al.* (2018) Ultrathin Nitrogen-Doped Carbon Layer Uniformly Supported on Graphene Frameworks as Ultrahigh-Capacity Anode for Lithium-Ion Full Battery. *Small*, **14**, 1703969. <https://doi.org/10.1002/sml.201703969>

- [46] Zhou, X.Z., Zhang, Z.F., Lu, X.F., *et al.* (2017) Sb₂O₃ nanoparticles Anchored on Graphene Sheets via Alcohol Dissolution-Reciprecipitation Method for Excellent Lithium-Storage Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 34927-34936. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b10107>
- [47] Chang, P., Liu, X.X., Zhao, Q.J., *et al.* (2017) Constructing Three-Dimensional Honeycombed Graphene/Silicon Skeletons for High-Performance Li-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 31879-31886. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b09169>
- [48] Kim, J.M., Guccini, V., Kim, D., *et al.* (2018) A Novel Textile-Like Carbon Wrapping for Highperformance Silicon Anodes in Lithium-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 12475-12483. <https://doi.org/10.1039/C8TA01414K>
- [49] Bhattacharya, P., Suh, D.H., Nakhanivej, P., *et al.* (2018) Iron Oxide Nanoparticle-Encapsulated CNT Branches Grown on 3D Ozonated CNT Internetworks for Lithium-Ion Battery Anodes. *Advanced Functional Materials*, **28**, 1801746. <https://doi.org/10.1002/adfm.201801746>
- [50] Jin, S., Sun, Z.W., Guo, Y.L., *et al.* (2017) High Areal Capacity and Lithium Utilization in Anodes Made of Covalently Connected Graphite Microtubes. *Advanced Materials*, **29**, 1700783. <https://doi.org/10.1002/adma.201700783>
- [51] Park, J.S., Jo, J.H., Yashiro, H.S., *et al.* (2017) Synthesis and Electrochemical Reaction of Tin Oxalate-Reduced Graphene Oxide Composite Anode for Rechargeable Lithium Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 25941-25951. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03325>
- [52] Wang, X.F., Feng, Z.J., Huang, J.T., *et al.* (2018) Graphene-Decorated Carbon-Coated LiFePO₄ Nanospheres as a High-Performance Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Carbon*, **127**, 149-157. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.101>
- [53] Qin, J.G., Wu, M.Q., Feng, T.T., *et al.* (2017) High Rate Capability and Long Cycling Life of Graphene-Coated Silicon Composite Anodes for Lithium Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, **256**, 259-266. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.022>
- [54] Wang, B.R., Wen, Z.Y., Jin, J., *et al.* (2017) A Novel Strategy to Prepare Ge@C/rGO Hybrids as High-Rate Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **342**, 521-528. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.091>
- [55] Shi, L.L., Chen, Y.X., He, R.Y., *et al.* (2018) Graphene-Wrapped CoNi-Layered Double Hydroxide Microspheres as a New Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **20**, 16437-16443. <https://doi.org/10.1039/C8CP01681J>
- [56] Pan, Q.R., Zuo, P.J., Lou, S.F., *et al.* (2017) Micro-Sized Spherical Silicon@Carbon@Graphene Prepared by Spray Drying as Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Alloys & Compounds*, **723**, 434-440. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.217>
- [57] Chu, Y., Guo, L., Xi, B., *et al.* (2018) Embedding MnO@Mn₃O₄ Nanoparticles in an n-Doped-Carbon Framework Derived from Mn-Organic Clusters for Efficient Lithium Storage. *Advanced Materials*, **30**, 1704244. <https://doi.org/10.1002/adma.201704244>
- [58] Cheng, Y., Yi, Z., Wang, C.L., *et al.* (2017) Controllable Fabrication of C/Sn and C/SnO/Sn Composites as Anode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Chemical Engineering Journal*, **330**, 1035-1043. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.066>
- [59] Wu, H., Yu, G.H., Pan, L.J., *et al.* (2013) Stable Li-Ion Battery Anodes by *In-Situ* Polymerization of Conducting Hydrogel to Conformally Coat Silicon Nanoparticles. *Nature Communications*, **4**, 1943. <https://doi.org/10.1038/ncomms2941>
- [60] Zheng, Z.M., Li, P., Huang, J.S., *et al.* (2020) High Performance Columnar-Like Fe₂O₃@Carbon Composite Anode via Yolk@Shell Structural Design. *Journal of Energy Chemistry*, **41**, 126-134. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.05.009>
- [61] Ding, C., Jiang, X.S., Huang, X.H., *et al.* (2018) Hierarchically Porous Zn-Co-O NCs-in-Carbon Hollow Microspheres with High Rate-Capacity and Cycle Stability as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **736**, 186-189. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.073>
- [62] Wang, Y., Guo, X.M., Wang, Z.K., *et al.* (2017) Controlled Pyrolysis of MIL-88A to Fe₂O₃@C Nanocomposites with Varied Morphologies and Phases for Advanced Lithium Storage. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 25562-25573. <https://doi.org/10.1039/C7TA08314A>
- [63] Ren, W., Liu, D., Sun, C., *et al.* (2018) Nonhierarchical Heterostructured Fe₂O₃/Mn₂O₃ Porous Hollow Spheres for Enhanced Lithium Storage. *Small*, **14**, 1800659. <https://doi.org/10.1002/smll.201800659>
- [64] Wei, W., Du, P., Liu, D., *et al.* (2017) Facile Mass Production of Porous SnO₂, Hollow Nanospheres as High Performance Anode Material in Lithium-Ion Batteries. *Materials Letters*, **196**, 191-193. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.043>

-
- [65] Hu, L.L., Yang, L.P., Zhang, D., *et al.* (2017) Designed Synthesis of SnO₂-C Hollow Microspheres as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Chemical Communications*, **53**, 11189-11192. <https://doi.org/10.1039/C7CC05747D>
- [66] Qi, Y., Liu, B., Zhang, L., *et al.* (2017) One-Pot Controllable Synthesis of CoFe₂O₄ Solid, Hollow and Multi-Shell Hollow Nanospheres as Superior Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 21994-22003. <https://doi.org/10.1039/C7TA07272D>
- [67] Kim, J.H. and Kang, Y.C. (2017) Synthesis of Uniquely Structured Yolk-Shell Metal Oxide Microspheres Filled with Nitrogen-Doped Graphitic Carbon with Excellent Li-Ion Storage Performance. *Small*, **13**, 1701585. <https://doi.org/10.1002/sml.201701585>
- [68] Yang, C.C., Jing, W.T., Li, C., *et al.* (2018) Synthesis of Open Helmet-Like Carbon Skeletons for Application in Lithium-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 3877-3883. <https://doi.org/10.1039/C7TA10277A>
- [69] Kang, S., Chen, X. and Niu, J. (2017) Sn Wears Super Skin: A New Design for Long Cycling Batteries. *Nano Letters*, **18**, 467-474. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04416>
- [70] Shen, C., Fang, X., Ge, M., *et al.* (2018) Hierarchical Carbon-Coated Ball-Milled Silicon: Synthesis and Applications in Free-Standing Electrodes and High-Voltage Full Lithium-Ion Batteries. *ACS Nano*, **12**, 6280-629. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.8b03312>