[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201612222

www.whxb.pku.edu.cn

三维介孔钴酸锌立方体的制备及其优异的储锂性能

甄 绪² 郭雪静^{1,*}(¹南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071; ²61413 部队, 湖北 襄阳 441003)

摘要: 采用简易、温和、实际耐用的水热方法制备了新型三维介孔立方体结构的钴酸锌纳米材料。每个钴酸锌立方体的边长大约在 3–4 μm 之间, 并由大量的纳米粒子和密集的孔隙所构成。通过氮吸附/脱附手段测试发现所制备的钴酸锌纳米材料具有较大的比表面积($41.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和介孔(6.32 nm)特性。使用钴酸锌纳米材料作为锂离子电池负极, 金属锂作为正极组装锂电池并测试了材料的储锂性能。研究发现该电极材料在较高的电流密度下循环 100 周后, 仍能呈现较高的可逆容量和超强的循环稳定性。这种优异的储锂性能主要归因于钴酸锌纳米材料的新型结构, 这种介孔立方体结构能够加速锂离子的扩散, 增加电极与电解液的接触面积并缓解锂离子嵌入/嵌出期间产生的体积膨胀。

关键词: 钴酸锌纳米材料; 介孔结构; 三维立方体; 锂离子电池; 负极材料

中图分类号: O646

Synthesis and Lithium Storage Performance of Three-Dimensional Mesostructured ZnCo_2O_4 Cubes

ZHEN Xu² GUO Xue-Jing^{1,*}(¹College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China;
²61413 Troops, Xiangyang 441003, Hubei Province, P. R. China)

Abstract: Novel three-dimensional (3D) mesostructured ZnCo_2O_4 cubes are prepared through a convenient and practical hydrothermal route combined with an annealing treatment. The as-prepared ZnCo_2O_4 cubes range from 3–4 μm in size, and are composed of a large number of nanoparticles and pores. According to N_2 adsorption-desorption measurements, the as-synthesized ZnCo_2O_4 cubes have a high BET surface area ($41.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) and mesoporous (6.32 nm) nature. Lithium ion batteries (LIBs) are assembled using the as-prepared ZnCo_2O_4 nanomaterial and metallic lithium as the anode and the cathode, respectively, and their lithium storage performance is investigated. The electrode material exhibits highly reversible lithium storage capacity and strong cycling stability at high current density for 100 cycles. More importantly, the ZnCo_2O_4 cube electrode still presents a relatively high specific capacity at high rate. The excellent lithium storage performance is attributed to the novel structure of the 3D mesostructured cubes, which can facilitate Li^+ diffusion, increase electrode/electrolyte contact area, and endure volume changes during the Li^+ insertion/extraction process.

Key Words: ZnCo_2O_4 nanomaterial; Mesostructure; Three-dimensional cube; Lithium ion battery; Anode material

1 引 言

过渡金属氧化物由于其具有较高的理论容量

受到了广泛的关注, 使其成为锂离子电池负极材料的有力候选^{1,2}。在过渡金属氧化物中, 根据储锂

Received: October 10, 2017; Revised: December 22, 2016; Published online: December 22, 2016.

*Corresponding author. Email: 1120130162@mail.nankai.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (12HZGJHZ01100).

国家自然科学基金(12HZGJHZ01100)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

性质的不同, 主要分为三种类型的氧化物: 第一种类型的氧化物(例如铜, 钴, 铁, 镍基氧化物)作为锂离子电池负极材料时, 在锂离子嵌入/嵌出期间, 通过还原反应形成氧化锂和纳米晶体状的金属纳米颗粒³; 第二种类型的氧化物(例如钛和锰基氧化物)属于嵌入型, 作为锂离子电池负极材料时, 能够容纳一定量的锂离子, 相变成新的含锂化合物, 并在之后的充电过程中脱出外来锂离子, 并恢复到初始结构; 第三种类型氧化物(如锡, 铟和锌基氧化物)作为锂离子电池负极材料时, 在锂离子嵌入/嵌出期间, 会与金属锂发生反应形成合金相, 进而提供额外的放电容量⁴⁻⁶。而 AB_2O_4 尖晶石型(类尖晶石型)结构的氧化物同时包含第一种和第三种两种类型氧化物, 在能源存储领域受到越来越多的关注⁷。在 AB_2O_4 尖晶石型(类尖晶石型)结构的氧化物中, 钴酸锌由于其具有低毒性, 低耗费性, 高可逆容量以及较强的循环稳定性的优点, 吸引了广泛的关注^{8,9}。例如: Lou 课题组¹⁰使用单口喷嘴静电纺丝的方法制备出了多孔钴酸锌纳米棒具有优异的电化学性能(在 $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 30 周, 容量能够保持在 $790\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。然而, 在循环过程中较差的电子传导性, 电极的粉化以及较大的体积变化, 使其具有较短的循环寿命, 阻碍了钴酸锌作为锂离子负极材料的发展与应用。

近年来, 为了解决上述问题, 研究者们做了诸多努力。第一种方法是构筑具有新型纳米结构(例如层状结构, 中空结构或是介孔结构)的电极材料¹¹。例如 Giri 课题组¹¹通过高温煅烧的方法制备了多孔钴酸锌纳米片, 该材料作为锂离子电池负极材料时展现了较为优异的电化学性能; 而 Hao 等¹²使用溶剂热方法合成的介孔钴酸锌材料也具有较好的储锂性能。这主要是由于介孔结构具有较高容量, 较大的比表面积以及较低的密度使其在锂离子电池中应用较为广泛。重要的是, 介孔结构能够有效缓解在锂离子的嵌入/嵌出期间产生的体积膨胀; 能够增强面积-体积的比值, 能够缩小锂离子的扩散长度^{13,14}。第二种方法是制备三维电极材料。Guo 等¹³通过简易的水热方法结合高温煅烧合成了介孔钴酸锌微米球, 该材料作为锂离子电池电极材料时具有较高的比容量。在纳米结构中, 三维立方体结构拥有稳定的结构框架, 较多的反应活性电位和大量的电子传输通道, 能够成

为具有良好发展前景的电极材料³。三维立方体纳米结构由于其在活性材料内较短的扩散长度和增加的电极/电解液接触面积, 使其能够加速锂离子的扩散¹⁵。第三种方法是添加一些导电材料, 提高电极材料的导电率。例如 Gao 课题组⁸通过添加石墨烯制备出了超薄钴酸锌纳米片/石墨烯复合材料。由于添加了石墨烯, 其导电性增强, 使其作为锂离子电池负极材料时展现出了良好的循环特性。值得注意的是三维介孔立方体结构同时拥有介孔结构和三维立方体两种结构共同的优点, 不需要添加任何导电性材料就能够有效地减轻纳米材料的团聚, 缓解体积膨胀, 并提供令人满意的电化学特性^{16,17}。因此, 发展三维介孔立方体新型结构的纳米材料对于提升锂离子电池的性能是至关重要的。

在本文中, 报道了一种合理的设计方案, 通过方便、简易的水热方法及之后的高温煅烧方法成功合成出了三维介孔立方体结构的钴酸锌纳米材料。本文所合成的三维介孔立方体具有较大的比表面积($41.4\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)以及密集的介孔孔隙(6.32 nm)。该钴酸锌纳米材料作为锂离子电池负极材料时具有较高的可逆循环容量和杰出的倍率性能, 其在大充放电流密度下($2000\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$), 其容量($428\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)都要高于石墨的理论容量。而该纳米材料展现出的优异电化学性能主要归功于这种新型的三维介孔立方体结构, 该结构能够加速锂离子的扩散和电子的传输。并且, 这种有效地合成策略能够拓展制备多元氧化物的合成空间。

2 实验部分

2.1 主要试剂与仪器

乙酸锌($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Aladdin 公司, 99.9%), 乙酸钴($\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Aladdin 公司, 99.9%), 碳酸氢钠(NaHCO_3 , Aladdin 公司, 99.9%), 尿素($\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_4\text{H}_4$, Aladdin 公司, 99.9%), 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, AR(沪试), 99.7%)。以上试剂均为分析纯。

2.2 钴酸锌纳米材料的制备

将 0.66 g 乙酸锌、 1.5 g 乙酸钴, 0.45 g 碳酸氢钠, 0.63 g 尿素溶于 15 mL 乙醇和 15 mL 蒸馏水中, 得到混合溶液。将混合溶液放入 50 mL 聚四氟乙烯反应釜中磁力搅拌 30 min , 之后将反应釜放入 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中, 放置 24 h 之后取出, 待室温冷却后将底部沉淀取出, 用乙醇和蒸馏水分别洗涤 3 次并

收集沉淀, 再在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 8 h , 得到 ZnCo_2O_4 前驱体。将前驱体置于管式炉, 并在空气中以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 恒温煅烧 2 h , 制得黑色 ZnCo_2O_4 粉末。

2.3 材料分析

所获得的样品使用 X 射线粉末衍射分析 (XRD, 所使用的测试设备为 Rigaku D/Max III, 德国生产, 测试所采用 Cu 的 K_{α} 辐射(波长为 0.154 nm), 以连续的扫描方式测试, 范围为 $2\theta = 3^{\circ} - 80^{\circ}$, 扫描速率为 $2(^{\circ})\cdot\text{min}^{-1}$); 扫描电子显微镜 (SEM, 测试样品的扫描电镜图采用的扫描电镜设备为 FEI Nanosem 430、HITACHI S-3500N 和 JEOL-7500F 型, 日本生产); 透射电镜 (TEM, 所使用的透射电镜图由 FEI Tecnai G2F-20 和 JEM 3010 透射电镜测试得到, 日本生产); 比表面与孔径分析 (BET; 比表面分析采用 Quantachrome NOVA 2000e 比表面分析仪, 英国生产。比表面数据根据 BET 方程计算得出, 孔径分布由 BJH 方法计算得到)。

2.4 电池制作和测试

工作电极是由活性物质、乙炔黑和聚四氟乙烯构成, 三种物质组成的质量比为 $75:15:10$ 。平均每个极片的重量约为 $\sim 2\text{ mg}$ 。在超级净化真空手套箱 (Super (1220/750/900)) 米开罗那 (中国) 有限公司) 中组装模拟电池。在电池测试过程中, 金属锂作为对电极和参比电极。隔膜多采用多孔的聚丙烯隔膜 (Celgard 2400), 电解液为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{EMC} + \text{DMC}$ ($1:1:1$ (体积分数)) (JN908), 铜片作为集流体。电池组装好后封蜡, 室温静置 12 h 后进行电化学性能测试。所制备的模拟电池在 Land 2001A 电池测试系统 (武汉金诺电子有限公司制造) 上进行充放电测试, 其充放电电压范围为 $0.001 - 3.00\text{ V}$ 。测试均在室温下进行。电

化学阻抗 (EIS) 测试在本实验中采用 Zahner-Elektrik IM6e 型电化学工作站进行电化学阻抗测试。其扫描频率范围为 $100\text{ kHz} - 10\text{ mHz}$, 电位波幅 5 mV 。测试温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

3 结果与讨论

3.1 材料物相及形貌分析

图 1 展现了所制备样品的 X 射线衍射 (XRD) 图, 从图中可以清晰地观察到所合成材料的所有衍射峰都能够很好地与尖晶石型钴酸锌的标准卡片 (JCPDS 23-1390) 所对应, 并没有其它任何杂峰, 这就说明所制备的材料是纯相的尖晶石型钴酸锌材料, 并且在衍射图中可以看出所合成的材料呈现出良好的结晶度。从钴酸锌的晶体结构中 (图 1B) 可以看出, Zn^{2+} 占据了四面体格位, Co^{3+} 占据了八面体格位。

扫描电镜图 (SEM, 图 2) 显示出了所制备的钴酸锌纳米材料的形貌和微观结构。从 SEM 图 2A 中可以看出, 所制备的钴酸锌材料是十分均匀的立方体, 每个立方体的大小在 $3 - 4\text{ }\mu\text{m}$ 之间。图 2B 展示了单个立方体的形态, 可以从中看出每个钴酸锌立方体是由众多的纳米粒子构成的, 并且这些纳米粒子之间形成了密集的孔隙。

为了进一步观察所制备样品的形貌和结构, 本文测试了所制备钴酸锌纳米材料的透射电镜图 (TEM, 图 3)。从图 3A 中可以明显的观察到钴酸锌纳米材料呈立方体状, 这也与 SEM 图是相符合的。而在图 3B 中立方体的边缘显现出了较为模糊的纳米粒子, 而图 3C 则是清晰的展现了立方体的边缘, 这也就进一步证明了钴酸锌立方体是由众多纳米粒子组成的, 并且这些纳米粒子之间具有密集的孔隙。在超高倍数下的 TEM 图 (图 3D) 中,

图 1 所制备钴酸锌纳米材料的 X 射线衍射图谱 (A) 和晶体结构图 (B)
Fig.1 XRD patterns (A) and crystal structure (B) of as-prepared ZnCo_2O_4 nanomaterials

图2 所制备钴酸锌纳米材料的低倍(A)和高倍(B)扫描电镜图

Fig.2 Low magnification (A) and high magnification (B) scanning electron microscopy images (SEM) of as-prepared ZnCo_2O_4 nanomaterials

图3 所制备钴酸锌纳米材料的低倍(A–C)和高倍(D)透射电镜图

Fig.3 Low-resolution transmission electron microscopy (TEM) (A–C) and high-resolution TEM (D) images of the as-prepared ZnCo_2O_4 materials

可以观察到0.25和0.29 nm距离的晶格,其相对应的是尖晶石型钴酸锌的(311)面和(220)面,这与XRD的结果也是相符合的。

为了进一步确定所制备的钴酸锌立方体的比表面积大小以及多孔结构,本文使用了氮吸附-脱附手段进行测试。从图4A中可以看出,所制备的钴酸锌纳米材料的等温线呈现出典型的IV型,这就证明了该材料具有介孔结构^{18,19}。而孔径分布曲线(图4B)表明了所制备的材料孔径大约在5–7 nm,又进一步证明了所制备的钴酸锌纳米材料具有介孔结构。根据测试结果该材料的比表面积,

孔体积和平均孔径分别为 $41.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $0.135 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和6.32 nm。值得注意的是,具有较大的比表面积的介孔结构能够提供较高的电极/电解液的接触面积^{20,21},能够增加锂离子嵌入/嵌出反应的活性位点,进而在持续充放电期间提供高循环容量^{22,23}。

3.2 材料电化学性能分析

为了进一步分析复合材料的电化学性能,本文将所制备的样品应用在了锂离子电池的负极材料中。图5展现了钴酸锌电极在0.001–3 V, $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速下,从第一圈到第六圈的循环伏安(CV)曲线。在第一循环中,钴酸锌电极在~0.6 V的

图4 所制备的钴酸锌纳米材料的氮吸附/脱附曲线(A)和孔径分布曲线(B)

Fig.4 N_2 absorption-desorption isotherm (A) of the as-prepared ZnCo_2O_4 microspheres and the pore distribution (B)

图5 在0.001–3.0 V电压下0.5 mV·s⁻¹扫描速率时的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammetry (CV) curves at a scan rate of 0.5 mV·s⁻¹ in the voltage window of 0.001–3.0 V

位置出现了明显的、不可逆的还原峰,这主要是因为钴酸锌被还原成金属Co与Zn,其中还伴随着一些与有机电解质分解为固体电解质界面(SEI膜)相关的不可逆反应;在~1.7和~2.1 V处出现了两个氧化峰,分别对应于Zn氧化成Zn²⁺和Co氧化成Co³⁺,并伴随Li⁺脱出的过程²⁴。与第一次循环相比,第二到第六次循环之后的CV曲线中的还原峰转移到了~1.1 V位置,且强度减弱,这主要是因为之后的循环中较少形成SEI膜。第二到第六次的CV循环曲线基本重叠,这说明了Li⁺在电极材料中的嵌脱电化学反应可逆性良好,且电极材料的结构十分稳定。根据上述分析,钴酸锌做锂离子电池负极材料时的充放电反应分别为^{25,26}:

放电反应:

充电反应:

图6A显示了钴酸锌电极在0.001–3 V电压范围,500 mA·g⁻¹电流密度下,循环第1周,第2周,第10周,第100周的充放电曲线。该电极在初始周呈现出较高的充放电容量(676/1041 mAh·g⁻¹),相对应的不可逆容量损失大约为35%,这主要是固体电解质界面(SEI)膜和金属的锌、钴

图6 所制备的钴酸锌纳米材料电极在500 mA·g⁻¹电流密度下的充放电曲线

Fig.6 Specific discharge/charge capacities of as-prepared ZnCo₂O₄ nanomaterials at the current density of 500 mA·g⁻¹

到初始氧化物的不完全的恢复。在第一次循环之后放电平台(~1 V)的消失表明了稳定的SEI膜在第一周循环之后形成。从第二周循环之后,较长的充放电平台有一个较大的倾斜在1.35和0.72 V之间。第一周循环之后(第2周,第10周,第100周)产生的这种充放电曲线的较好的重叠也证明了在锂离子嵌入/嵌出期间,材料具有优异的电化学可逆性和稳定性。

更重要的是,钴酸锌纳米材料电极在500 mA·g⁻¹充放电电流密度下,循环100周之后,仍能保持较高的容量~600 mAh·g⁻¹,这也就展现出了电极材料的高可逆容量以及杰出的循环特性(图7A)。图7B展示了钴酸锌纳米材料在不同的电流倍率下的充放电倍率性能。分别在500、1000、2000、3000、5000 mA·g⁻¹的电流密度下,该纳米材料的可逆放电容量分别为775、627、428、253和120 mAh·g⁻¹。值得注意的是,该电极在2000 mA·g⁻¹的电流倍率下的容量都要高于商业石墨的理论容量(372 mAh·g⁻¹)。更重要的是,当电流密度突然转回1000 mA·g⁻¹时,原始的容量仍然能够保持,这就证明了钴酸锌纳米材料具有超强的稳定性和可逆性^{25,27}。通过比较已报道的钴酸锌纳米材料的电化学性能^{28–30},发现本文中的三维介孔钴酸锌立方体在大电流密度下,循环100周之后保持的比容量仍然高于文献中报道的不同形貌钴酸锌纳米材料在小电流密度下的循环容量。

为了进一步确定三维立方体钴酸锌电极材料的形貌和结构稳定性,本文测试了钴酸锌电极材料在充放电100圈之后的扫描电镜图(图8)。从图8A中可以观察到,基本的三维立方体形貌仍然存

图7 所制备的钴酸锌纳米材料电极在 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环性能(A); 电极在不同电流密度下的充放电比容量(B)
Fig.7 Cyclic performance (A) of as-prepared ZnCo_2O_4 nanomaterials at the current density of $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; rate performances (B) at different current densities

表1 已报道不同形貌的钴酸锌纳米材料的电化学性能的比较

Table 1 Compared electrochemical performance of reported ZnCo_2O_4 nanostructures with different morphologies

Sample	Current density/($\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cycles	Capacity/($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	Reference
3D mesostructure ZnCo_2O_4 cubes	500	100	600	this work
ZnCo_2O_4 polypyrrole	100	100	600	28
ZnCo_2O_4 nanoparticles	100	70	300	29
mesostructured ZnCo_2O_4	100	100	300	30

在, 而从图8B中可以清晰地看出钴酸锌的三维立方体结构, 这也就证明了三维介孔立方体结构能够缓解锂离子嵌入/嵌出引起的体积膨胀, 能够保

持结构的稳定性, 进而保持较长的循环寿命。

为了进一步分析钴酸锌纳米材料的电化学性能, 本文测试了钴酸锌纳米材料做工作电极时的交流阻抗并模拟了相对应的电路图(图9)。样品在高频区显示出一个半圆, 在低频区显示出一条斜线。其中高频区的半圆对应电极/电解液表面的电荷转移阻抗⁹, 低频区的直线对应的电化学过程中

图8 所制备的钴酸锌电极材料循环100圈之后的扫描电镜图

Fig.8 SEM images of as-prepared ZnCo_2O_4 electrode materials after 100 cycles

图9 所制备的钴酸锌纳米材料电极的交流阻抗图以及相对应的模拟电路图

Fig.9 Nyquist plots for the EIS of as-prepared ZnCo_2O_4 nanomaterials and the corresponding equivalent circuit mode

ZCO represents ZnCo_2O_4 ; R_s is the total resistance of the electrolyte; R_{ct} is the charge-transfer resistance; C_{dl} represents the double-layer resistance; and Z_w is the Warburg impedance.

表2 从电化学阻抗图中得到和计算的相关物理化学特性
Table 2 Physicochemical properties measured and calculated from EIS spectra (in Fig.9)

Sample	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	Reference
3D mesostructure ZnCo_2O_4 cubes	3.82	157.03	this work
ZnCo_2O_4 nanorods	5.14	192.00	33
ordered mesostructure ZnCo_2O_4	3.98	190.60	23
ZnCo_2O_4 polyhedron	12.03	1284.73	34

Li^+ 的扩散速率^{31,32}。钴酸锌电极的EIS图在高频区呈现出一个较小的半圆,在低频区显示出一条具有较大斜率的直线。在模拟的电路图中, R_s 和 R_{ct} 分别代表电解质阻抗和电荷转移阻抗,相应的值在表1中列出。通过与已报道的文章对比^{23,33,34},三维立方体钴酸锌的 R_s 和 R_{ct} 值最小,这表明了本文所制备的纳米材料作电极时具有较小的阻抗值和较大的锂离子扩散率^{27,35},这也就进一步证明了介孔立方体结构能够有效地提高电子的传输和锂离子的扩散,这就使得介孔钴酸锌立方体具有较高的充放电容量³⁶。

4 结 论

本文使用简易、温和的方法构筑了介孔钴酸锌立方体纳米材料。所制备的钴酸锌纳米材料作为锂离子电池负极时,展现了较高的可逆容量,优异的循环性能以及高倍率性能。这种杰出的电化学性能主要归因于钴酸锌纳米材料的新型结构,这种介孔立方体结构能够加速锂离子的扩散,增加电极与电解液的接触面积,缓解锂离子嵌入/嵌出期间产生的体积膨胀。这种温和的合成策略能够适用于具有较高锂离子存储性能的过渡金属纳米材料的制造和优化。

References

- (1) Tang, Y. P.; Yuan, S.; Guo, Y. Z.; Huang, R. A.; Wang, J. H.; Yang, B.; Dai, Y. N. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2016**, *32*, 2280. [唐艳平, 元莎, 郭玉忠, 黄瑞安, 王剑华, 杨斌, 戴永年. 物理化学学报, **2016**, *32*, 2280.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201605124
- (2) Tang, Z. Y.; Feng, J. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2003**, *19*, 1025. [唐致远, 冯季军. 物理化学学报, **2003**, *19*, 1025.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20031108
- (3) Gao, G. X.; Wu, H. B.; Ding, S. J.; Lou, X. W. *Small* **2015**, *11*, 432. doi: 10.1002/sml.201400152
- (4) Bai, J.; Li, X.; Liu, G.; Qian, Y.; Xiong, S. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3012. doi: 10.1002/adfm.201303442
- (5) Wang, M.; Cheng, L. M.; Li, Q. B.; Chen, Z. W.; Wang, S. L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 21742. doi: 10.1039/c4cp03407d
- (6) Woo, M. A.; Kim, T. W.; Kim, I. Y.; Hwang, S. *J. Solid State Ionics* **2011**, *182*, 91. doi: 10.1016/j.ssi.2010.10.025
- (7) Bresser, D.; Paillard, E.; Kloepsch, R.; Krueger, S.; Fiedler, M.; Schmitz, R.; Baither, D.; Winter, M.; Passerini, S. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 513. doi: 10.1002/aenm.201200735
- (8) Gao, G. X.; Wu, H. B.; Dong, B. T.; Ding, S. J.; Lou, X. W. *Adv. Sci.* **2015**, *2*, 1400014. doi: 10.1002/advs.201400014
- (9) Zhou, L.; Wu, H. B.; Zhu, T.; Lou, X. W. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 827. doi: 10.1039/c1jm15054e
- (10) Luo, W.; Hu, X. L.; Sun, Y. M.; Huang, Y. H. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 8916. doi: 10.1039/c2jm00094f
- (11) Giri, A. K.; Pal, P.; Ananthakumar, R.; Jayachandran, M.; Mahanty, S.; Panda, A. B. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 3352. doi: 10.1021/cg500282n
- (12) Hao, S. J.; Zhang, B. W.; Ball, S.; Copley, M.; Xu, Z. C.; Srinivasan, M.; Zhou, K.; Mhaisalkar S.; Huang, Y. Z. *J. Power Sources* **2015**, *294*, 112. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.048
- (13) Guo, L. Y.; Ru, Q.; Song, X.; Hu, S. J.; Mo, Y. D. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 19241. doi: 10.1039/c4ra15553j
- (14) Hung, T. F.; Mohamed, S. G.; Shen, C. C.; Tsai, Y. Q.; Chang, W. S.; Liu, R. S. *Nanoscale* **2013**, *5*, 12115. doi: 10.1039/c3nr04271e
- (15) Liu, X. H.; Zhang, J.; Wang, L. W.; Yang, T. L.; Guo, X. Z.; Wu, S. H.; Wang, S. R. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 349. doi: 10.1039/c0jm01800g
- (16) Hou, L.; Lian, L.; Zhang, L.; Pang, G.; Yuan, C.; Zhang, X. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 238. doi: 10.1002/adfm.201402827
- (17) Li, J.; Xiong, S.; Li, X.; Qian, Y. *Nanoscale* **2013**, *5*, 2045. doi: 10.1039/c2nr33576j
- (18) Zhang, C.; Huang, B.; Qian, L. H.; Yuan, S. L.; Wang, S.; Chen, R. *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 98. doi: 10.1002/cphc.201500854
- (19) Sun, L.; Zhao, Z.; Zhou, Y.; Liu, L. *Nanoscale* **2012**, *4*, 613. doi: 10.1039/c1nr11411e
- (20) Qu, Q. T.; Fu, L. J.; Zhan, X. Y.; Samuelis, D.; Maier, J.; Li, L.; Tian, S.; Li, Z. H.; Wu, Y. P. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3985. doi: 10.1039/c0ee00673d
- (21) Yang, X. H.; Li, Z.; Sun, C. H.; Yang, H. G.; Li, C. Z. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3486. doi: 10.1021/cm2008768
- (22) Huang, Y. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2016**, *32*, 816. [黄云辉. 物理化学学报, **2016**, *32*, 816.] doi: 10.1021/cm2008768
- (23) Zhao, R. Z.; Li, Q.; Wang, C. X.; Yin, L. W. *Electrochim. Acta* **2016**, *197*, 58. doi: 10.1016/j.electacta.2016.03.047
- (24) Mo, Y. D.; Ru, Q.; Chen, J. F.; Song, X.; Guo, L. Y.; Hu, S. J.; Peng, S. M. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 19765. doi: 10.1039/C5TA05931C
- (25) Wang, Y. J.; Zhang, Y. Z.; Ou, J. K.; Zhao, Q.; Liao, M.; Xiao, D. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 547. doi: 10.1039/c5ra21916g
- (26) Song, X.; Ru, Q.; Zhang, B.; Hu, S.; An, B. *J. Alloy. Compd.*

- 2014**, 585, 518. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.03.190
- (27) Xu, J. M.; He, L.; Wang, Y. J.; Zhang, C. J.; Zhang, Y. H. *Electrochim. Acta* **2016**, 191, 417. doi: 10.1016/j.electacta.2016.01.023
- (28) Huang, L.; Waller, G. H.; Ding, Y.; Chen, D.; Ding, D.; Xi, P.; Wang, Z. L.; Liu, M. *Nano Energy* **2015**, 11, 64. doi: 10.1016/j.nanoen.2014.09.027
- (29) Rai, A. K.; Thi, T. V.; Paul, B. J.; Kim, J. *Electrochim. Acta* **2014**, 146, 577. doi: 10.1016/j.electacta.2014.09.079
- (30) Zhong, X. B.; Wang, H. Y.; Yang, Z. Z.; Jin, B.; Jiang, Q. C. *J. Power Sources* **2015**, 296, 298. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.07.047
- (31) Zhang, Z. C.; Chen, Y. F.; He, S.; Zhang, J. C.; Xu, X. B.; Yang, Y.; Nosheen, F.; Saleem, F.; He, W.; Wang, X. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2014**, 53, 12517. doi: 10.1002/anie.201406484
- (32) Luo, W.; Huang, L.; Guan, D. D.; He, R. H.; Li, F.; Mai, L. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2016**, 32, 1999. [罗 雯, 黄 磊, 关豆, 贺汝涵, 李 枫, 麦立强. 物理化学学报, **2016**, 32, 1999.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20160532
- (33) Liu, H. W.; Wang, J. *Electrochim. Acta* **2013**, 92, 371. doi: 10.1016/j.electacta.2014.09.079
- (34) Ru, Q.; Song, X.; Mo, Y. D.; Guo, L. Y.; Hu, S. J. *J. Alloy. Compd.* **2016**, 654, 586. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.09.105
- (35) Varzi, A.; Bresser, D.; Zamory, J.; Müller, F.; Passerini, S. *Adv. Energy Mater.* **2014**, 4, 1400054. doi: 10.1002/aenm.201400054
- (36) Zou, F.; Hu, X.; Li, Z.; Qie, L.; Hu, C.; Zeng, R.; Jiang, Y.; Huang, Y. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 6622. doi: 10.1002/adma.201402322