

# 过渡金属氧化物负极材料的研究进展

卢 璐 李 军\* 蓝利芳 许帅军 黄 思

(广东工业大学轻工化工学院, 广州 510006)

**摘 要** 过渡金属氧化物作为一种有前景的负极材料已被广泛研究,它具有成本低、耐腐蚀性和环境友好等优点,并且资源丰富。综述了过渡金属氧化物的微纳结构,金属氧化物/碳基复合材料及二元金属氧化物的制备并对其性能进行了研究,总结了过渡金属氧化物作为负极材料的优缺点,展望了未来的发展趋势。

**关键词** 过渡金属氧化物, 负极材料, 锂离子电池

## Research progress of transition metal oxide cathode material

Lu Lu Li Jun Lan Lifang Xu Shuaijun Huang Si

(School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology,  
Guangzhou 510006)

**Abstract** Transition metal oxides have received widely investigated as very promising cathode materials due to their low cost, corrosion resistance, environmental benignity and rich in resources. The micro-nanostructure of transition metal oxides, preparation of metal oxides/carbon composite materials and binary metallic oxides were reviewed and researched their properties. The advantages and disadvantages of transition metal oxides as cathode materials were summarized and predicted the future development trend.

**Key words** transition metal oxide, cathode material, lithium ionic battery

随着燃料价格的上涨,能源危机和环境问题日益突出,探寻可替代的清洁能源成为全球首要问题,不同的可再生能源已被开发并应用于日常生活的诸多方面,如风能、地热能 and 太阳能等<sup>[1-3]</sup>。锂离子电池因其功率密度高、循环寿命长、记忆效应低而成为重要的储能系统,为满足新应用的需求,电池需要具备更高的性能,尤其在能量密度和稳定性方面,目前锂离子电池的负极材料主要是石墨,其理论比容量很低,只有 372mAh/g,不能满足高能量密度电池负极材料的需要<sup>[4-5]</sup>。因此,对具备高比容量负极材料的研究具有实际意义。过渡金属氧化物因其比容量高和安全性好而被广泛研究,而大部分过渡金属氧化物在循环过程中有明显的体积改变,不可避免地导致电极材料粉化,引起电化学性能降低<sup>[6]</sup>。过渡金属氧化物的可逆容量比石墨高约 2~3 倍,但其在循环过程中存在导电能力差、能量衰退快和体积膨胀等缺点,无法实现实际生产中的应用<sup>[7-8]</sup>。研究者致力于制备出不同结构或形貌的金属氧化物或与其

他材料进行复合来弥补金属氧化物作为锂离子电池负极材料的缺陷,从而增强材料的性能。笔者综述了过渡金属氧化物的微纳结构,碳基复合材料以及二元金属氧化物的合成及性能。

## 1 微纳结构过渡金属氧化物

### 1.1 多孔结构

合成纳米材料被认为是提高过渡金属氧化物电化学性能的一种可行途径,纳米结构的负极材料能缩短  $\text{Li}^+$  和电极间的传输途径,还可以提供更大的表面积以促进电解液和电极的接触使反应加快。多孔性对电极电化学性能有很大影响,它不仅能够缩短离子的扩散路径,还能有效促进电解液渗入多孔结构中,从而确保电池内部离子的快速传输。叶猛超等<sup>[9]</sup> 制备了纳米多孔  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni}$  复合材料,测试结果表明,在 0.5mA 电流下,首次放电比容量高于 900mAh/g,从第二次循环开始,放电比容量基本保持不变,库仑效率在 95% 以上;倍率性能

基金项目:国家自然科学基金(20672023);广东省科技计划项目(2015A050502046)

作者简介:卢璐(1992-),女,硕士研究生,主要研究方向为锂离子电池电极材料。

联系人:李军(1975-),男,博士,副教授。

测试结果表明,在 0.2、0.4、1.0 和 2.0mA 电流下,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni}$  电极随电流增大,比容量降低,而当电流返回至 0.2mA 时,可恢复至高倍率循环前的比容量,说明该材料的倍率性能良好。多孔结构增强了材料在循环过程中的可逆性和结构的稳定性,减小了充放电过程中体积的改变,提升了材料的循环性能和倍率性能。

Zhang 等<sup>[10]</sup>采用模板法合成了多孔管状  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米粒子,电化学数据显示,0.1A/g 下电极的首次放电和充电比容量分别为 2058 和 1293mAh/g,循环 100 次后的可逆容量高达 1053mAh/g,说明多孔管状  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米粒子具有出色的循环稳定性。Hwang 等<sup>[11]</sup>合成了分层多孔  $\text{TiO}_2$  纳米材料,该电极材料在 0.2C 倍率下的可逆容量为 215mAh/g,随着倍率的增加展现出良好的倍率性能,在 20C 下电极的可逆容量仍可达 113mAh/g,该电极表现的出色性能是因为多孔材料的大孔隙作为电解液的贮存体,促进了离子的传输,加快了电极反应。Wang 等<sup>[12]</sup>采用溶剂热法合成了多孔花状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,在 100mA/g 下的初始充/放电容量分别为 1084.1 和 1365.4mAh/g,不可逆容量损失为 20.6%。多孔结构减少了充放电循环过程中的体积变化,使电极和电解液能够完全接触,加快了反应的进行,有利于比容量的增加。

## 1.2 中空结构

中空结构的过渡金属氧化物在储能方面的应用被广泛研究,中空结构具有极强的结构韧性,其孔隙间距可以有效调节嵌/脱锂过程中的体积变化,缩短了  $\text{Li}^+$  的扩散距离,从而获得更好的电化学性能。王亚朋等<sup>[13]</sup>采用醇热法合成了中空核壳结构  $\alpha\text{-MoO}_3\text{-SnO}_2$  复合材料,电化学数据表明:醇热反应时间为 24h 的电极材料在 0.05A/g 下的稳定可逆容量为 865mAh/g,经 100 次循环后可保持在 800mAh/g 左右。透射电镜结果显示该材料在 0.5A/g 下循环 100 次后的中空结构在充放电过程中仍维持良好,没有损坏。说明独特的中空结构增强了材料的结构韧性,使电极具有良好的性能。

Lim 等<sup>[14]</sup>合成了中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  材料,实验结果表明:中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  电极在 0.2C 下的放电容量从第 3 次循环的 856mAh/g 逐渐增加到第 42 次循环的 912mAh/g,材料的独特结构增强了它的循环性能。中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  电极有着出色的倍率性能,在 0.1、0.2 和 0.5C 倍率下的平均放电容量分别为 810、791 和 760mAh/g,在不同倍率下循环 60 次后电极表面没

有粉化现象,表明所制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  材料在稳定性和可逆容量方面表现出色。Su 等<sup>[15]</sup>通过溶剂热法合成了直径约 6~10 $\mu\text{m}$  的分层  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  中空微球,在 500mA/g 时的放电容量为 1210mAh/g,充电容量为 760mAh/g,首次库仑效率仅为 62.8%,同时对其循环性能进行了考察,结果表明在 500mA/g 下循环 140 次后的可逆容量为 580mAh/g,库仑效率高达 99.7%。Liu 等<sup>[16]</sup>采用生物模板法合成了中空  $\text{NiO}$  纳米管,通过对其电化学性能的研究,发现在 200mA/g 时,其初始放电和充电容量分别为 1072 和 623mAh/g,不可逆容量损失为 41.8%;除首次循环外,库仑效率保持稳定,数值均高于 99.1%,说明中空  $\text{NiO}$  纳米管有着良好的稳定性。中空结构有利于离子的扩散,提供充足的孔隙空间,有效减少因体积变化而引起的机械压力。

## 2 金属氧化物/碳基复合材料

过渡金属氧化物和碳基材料复合的纳米材料在比容量、稳定性等方面是理想的选择。过渡金属氧化物具有优秀的嵌/脱锂能力,可以提供较高的比容量;而碳基材料导电性能好,可以减少金属氧化物的团聚,从而引起更好的性能。不同的含碳材料作为过渡金属氧化物的复合物已被合成,如碳包覆的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中空粒子<sup>[17]</sup>、石墨烯包裹的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米球<sup>[18]</sup>和  $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ <sup>[19]</sup>。

碳包覆可以提升过渡金属氧化物的电化学性能,复合物中的碳层不仅可以提高循环过程中的电接触和结构稳定性,还可以减少电极和电解液间的副反应及粒子团聚的问题。孙杰等<sup>[20]</sup>成功制备了碳包覆空心  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子,发现在 200mA/g 时,初始放电和充电比容量分别为 1294.1 和 688.2mAh/g,30 次循环后的放电和充电比容量分别为 392.1 和 386.3mAh/g,库仑效率约为 100%,说明所制备的纳米粒子具有优秀的循环可逆性。Sun 等<sup>[21]</sup>采用水热法合成核壳纳米环结构的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$  复合物,在 0.5A/g 下首次放电和充电容量分别为 1570 和 1220mAh/g,循环 200 次后仍可分别达到 920 和 897mAh/g,2A/g 下循环 200 次后放电和充电容量分别为 630 和 610mAh/g,表现出优秀的储锂性能,说明碳的加入增强了电极材料的导电性并且加速了  $\text{Li}^+$  的传输。将纳米粒子包覆在碳层内,防止了纳米粒子之间的聚集,有利于电化学性能的提高。

Xu 等<sup>[22]</sup>通过静电吸引自组装的方式制备了

$\text{Cu}_2\text{O}$ /氧化石墨烯( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GO}$ )复合物,其可逆容量经首次循环后开始降低,在  $100\text{mA/g}$  的低电流密度下循环 50 次后的可逆容量为  $458\text{mAh/g}$ ,这与纯  $\text{Cu}_2\text{O}$  的  $151\text{mAh/g}$  和 GO 纳米片的  $133\text{mAh/g}$  相比有明显的提高。Weng 等<sup>[23]</sup>在低温下通过简单的化学溶解反应合成了  $\text{MnO}_2$ /还原氧化石墨烯( $\text{MnO}_2/\text{rGO}$ )纳米复合物,在  $123\text{mA/g}$  下的放电和充电容量分别为  $1100.4$  和  $855.2\text{mAh/g}$ ,首次库仑效率约为  $77.7\%$ ,循环 20 次后,该复合物没有明显的容量衰退。Zhang 等<sup>[24]</sup>合成了  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  复合物,初始放/充电容量分别为  $1113$  和  $964\text{mAh/g}$ ,与纯  $\text{MoO}_2$  和  $\text{rGO}$  负极材料比较, $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  复合物表现出更好的电化学性能,循环 120 次后, $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  的放电容量可达  $800\text{mAh/g}$ ,而  $\text{MoO}_2$  和  $\text{rGO}$  分别为  $150$  和  $490\text{mAh/g}$ 。这些复合物良好的电化学性能可归结于  $\text{M}_x\text{O}_y$  ( $\text{M}=\text{Cu}, \text{Mn}, \text{Mo}$ ) 涂布于导电的石墨烯上,石墨烯提供良好的导电基质并且减小了充放电循环过程中的体积变化,展现出较好的循环性能。

### 3 二元金属氧化物

二元金属氧化物(如  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ <sup>[25]</sup>、 $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ <sup>[26]</sup>、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ <sup>[27]</sup>等)作为电池负极材料已被广泛研究,与单一成分的氧化物材料相比,具有优良的性能,其导电性高、成本低和经济环保。李刚等<sup>[28]</sup>采用水热法合成了  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -聚乙二醇(PEG)/ $\text{rGO}$  复合材料,电化学实验结果表明: $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -PEG/ $\text{rGO}$  复合材料的首次放电容量为  $1700\text{mAh/g}$ ,比  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{rGO}$  复合材料( $1550\text{mAh/g}$ )有所提高。同时对材料的循环性能进行了研究,在  $0.1\text{A/g}$  下循环 80 次后, $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  纳米颗粒的放电容量只有  $131.5\text{mAh/g}$ , $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{rGO}$  复合材料的可逆比容量为  $550\text{mAh/g}$ ,而  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -PEG/ $\text{rGO}$  复合材料仍可达  $810\text{mAh/g}$ ,电化学性能有了很大的提高。 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ -PEG/ $\text{rGO}$  复合材料电化学性能的提高可能是由于 PEG 的分散作用使  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  纳米粒子较为均一地分布在石墨烯片层上,石墨烯增强了电极的导电性能,也有效控制了循环过程中体积的改变。

Zhang 等<sup>[29]</sup>通过溶剂热法合成了  $\text{MnCoO}_4$  纳米片材料,实验数据显示,在  $50\text{mA/g}$  下,该材料的首次放电容量为  $1795\text{mAh/g}$ ,充电容量为  $1094\text{mAh/g}$ ,首次库仑效率约为  $60.9\%$ 。而在  $100$  和  $400\text{mA/g}$  下分别循环 50 次后,其可逆容量分别为  $925$  和  $719\text{mAh/g}$ ,明显高于理论值( $681\text{mAh/g}$ )。

Du 等<sup>[30]</sup>以 MOF-74(金属有机骨架材料)为前驱体合成了多孔纳米结构的  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ , $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  电极首次放电和充电容量分别为  $2665.6$  和  $2022.7\text{mAh/g}$ ,首次不可逆容量损失为  $24.1\%$ ,循环 20 次后,该电极的放电容量为  $2012.3\text{mAh/g}$ ,表明  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  材料有着良好的结构稳定性。Xue 等<sup>[31]</sup>采用水热法合成了  $\text{ZnMoO}_4/\text{rGO}$  和  $\text{ZnMoO}_4$ ,测试结果表明,其最大放电容量分别为循环 26 次的  $454.4\text{mAh/g}$  和循环 19 次的  $638.2\text{mAh/g}$ ,在低电流密度时,活性材料不能完全浸入电解液中,只有部分活性材料完全浸入,经过数次循环后,活性材料的体积膨胀,电极内部逐渐被电解液浸入,更多的活性材料参与电极反应,使得容量更高。

### 4 结语与展望

过渡金属氧化物因其理论比容量高、安全性好成为锂离子电池最理想的负极材料,但其在循环过程中表现出的首次库仑效率低且有明显的体积变化导致容量衰退快,阻碍了它的实际应用。研究者已采用各种方法来增强过渡金属氧化物的导电性,阻止纳米粒子的聚集,提高其电化学性能,并获得显著的成果。若将过渡金属氧化物作为电池的负极材料,还需对其进行改性以尽早实现其作为高性能电池负极材料的商品化与产业化,随着研究的进一步深入,一定会有更好的应用前景。

### 参考文献

- [1] Quan Z, Ni E F, Ogasawara Y S, et al. Electrochemical properties of nano-sized binary metal oxides as anode electrode materials for lithium battery synthesized from layered double hydroxides[J]. Solid State Ionics, 2014, 262: 128-132.
- [2] Wang S F, Zhu Y P, Xu X M, et al. Adsorption-based synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$  composite anode for high performance lithium-ion batteries[J]. Energy, 2017, 125: 569-575.
- [3] Li J, Zhao T H, Shangguan E B, et al. Enhancing the rate and cycling performance of spherical  $\text{ZnO}$  anode material for advanced zinc-nickel secondary batteries by combined in-situ doping and coating with carbon[J]. Electrochimica Acta, 2017, 236: 180-189.
- [4] Zhao Z W, Wen T, Liang K, et al. Carbon-coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{VO}_x$  hollow microboxes derived from metal-organic frameworks as a high-performance anode material for lithium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9: 3757-3765.
- [5] Hsieh C T, Lin J S, Chen Y F, et al. Pulse microwave deposition of cobalt oxide nanoparticles on graphene nanosheets as anode materials for lithium ion batteries[J]. J Phys Chem C, 2012, 116: 15251-15258.

- [6] Jung D W, Jeong J H, Oh E S. Characteristics of potassium iron oxide for high-powered anode materials for lithium-ion batteries[J]. *J Alloy Compd*, 2017, 690: 42-50.
- [7] Huang G, Zhang F F, Du X C, et al. Metal organic frameworks route to *in situ* insertion of multiwalled carbon nanotubes in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  polyhedra as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(2): 1592-1599.
- [8] Fang Y C, Huang Y D, Zhang S, et al. Synthesis of unique hierarchical mesoporous layered-cube  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  by dual-solvent for high-capacity anode material of lithium-ion batteries[J]. *Chem Eng J*, 2017, 315: 583-590.
- [9] 叶猛超, 杨伟, 苏长伟, 等. 纳米多孔  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /Ni 复合材料作为锂离子电池负极材料的电化学性能[J]. *电镀与涂饰*, 2015, 34(8): 415-421.
- [10] Zhang X, Yang Z, Li C, et al. A novel porous tubular  $\text{Co}_3\text{O}_4$ : self-assembly and excellent electrochemical performance as anode for lithium-ion batteries[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 403: 294-301.
- [11] Hwang J K, Jo C S, Hur K Y, et al. Direct access to hierarchically porous inorganic oxide materials with three-dimensionally interconnected networks[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 16066-16072.
- [12] Wang X L, Liu Y G, Yang H P, et al. Uniform  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  microflowers hierarchical structures assembled with porous nanoplates as superior anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 389: 240-246.
- [13] 王亚朋, 刘佳佳, 刘春晓, 等. 中空核壳结构  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ - $\text{SnO}_2$  复合电极可控制备及储锂性能研究[J]. *无机材料学报*, 2015, 30(9): 919-924.
- [14] Lim H S, Jung B Y, Sun Y K, et al. Hollow  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  microspheres as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2012, 75: 123-130.
- [15] Su H, Xu Y F, Feng S C, et al. Hierarchical  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  hollow microspheres as anode material of lithium ion battery and its conversion reaction mechanism investigated by XANES[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 8488-8494.
- [16] Liu L X, Guo Y Y, Wang Y P, et al. Hollow NiO nanotubes synthesized by bio-templates as the high performance anode materials of lithium-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2013, 114: 42-47.
- [17] Lei C, Han F, Sun Q, et al. Confined nanospace pyrolysis for the fabrication of coaxial  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @C hollow particles with a penetrated mesochannel as a superior anode for Li-ion batteries[J]. *Chem-Eur J*, 2014, 20: 139-145.
- [18] Sun H T, Sun X, Hu T, et al. Graphene-wrapped mesoporous cobalt oxide hollow spheres anode for high-rate and long-life lithium ion batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 2263-2272.
- [19] Kim H K, Mhamane D K, Kim M S, et al.  $\text{TiO}_2$ -reduced graphene oxide nanocomposites by microwave-assisted forced hydrolysis as excellent insertion anode for Li-ion battery and capacitor[J]. *J Power Sources*, 2016, 327: 171-177.
- [20] 孙杰, 赵东林, 刘辉, 等. 碳包覆空心  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子作为锂离子电池负极材料的电化学性能研究[J]. *功能材料*, 2012, 43(15): 2027-2030.
- [21] Sun Y H, Liu S, Zhou F C, et al. Electrochemical performance and structure evolution of core-shell nano-ring  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ @carbon anodes for lithium-ion batteries[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 390: 175-184.
- [22] Xu Y T, Guo Y, Li C, et al. Graphene oxide nano-sheets wrapped  $\text{Cu}_2\text{O}$  microspheres as improved performance anode materials for lithium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 38-47.
- [23] Weng S C, Brahma S, Chang C C, et al. Synthesis of  $\text{MnO}_x$ /reduced graphene oxide nanocomposite as an anode electrode for lithium-ion batteries[J]. *Ceram Int*, 2017, 43: 4873-4879.
- [24] Zhang C Y, Dai J, Xie A J, et al. Facile synthesis and electrochemical properties of  $\text{MoO}_2$ /reduced graphene oxide hybrid for efficient anode of lithium-ion battery[J]. *Ceram Int*, 2016, 42: 3618-3624.
- [25] Shen L F, Che Q, Li H S, et al. Mesoporous  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanowire arrays grown on carbon textiles as binder-free flexible electrodes for energy storage[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 2630-2637.
- [26] Li J F, Xiong S L, Li X W, et al. A facile route to synthesize multiporous  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  spinel quasi-hollow spheres with improved lithium storage properties [J]. *Nanoscale*, 2013, 5: 2045-2054.
- [27] Liu L, Sun L M, Liu J, et al. Enhancing the electrochemical properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  anode for lithium ion battery through a simple hydrogenation modification[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2014, 39: 11258-11266.
- [28] 李刚, 彭军, 左永涛, 等.  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ /RGO 锂离子电池负极材料的制备及其电化学性能的研究[J]. *石河子大学学报*, 2016, 34(6): 674-678.
- [29] Zhang Y W, Wang X Y, Zhao Q L, et al. Facile preparation and performance of hierarchical self-assembly  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  nanoflakes as anode active material for lithium ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 180: 866-872.
- [30] Du M J, He D, Lou Y B, et al. Porous nanostructured  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  derived from MOF-74: high-performance anode materials for lithium ion batteries[J]. *J Energ Chem*, 2017, 000: 1-8.
- [31] Xue R N, Hong W, Pan Z, et al. Enhanced electrochemical performance of  $\text{ZnMoO}_4$ /reduced graphene oxide composites as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 222: 838-844.