

Co_3O_4 与膨胀石墨自组装的多面体复合物作为锂离子电池阳极材料

欧云 唐智勇 黄登峰 赵腾飞 刘龙飞 成娟娟

Co_3O_4 and expanded graphite self-assembled polyhedron composites used as anode materials for lithium ion batteries

OU Yun, TANG Zhiyong, HUANG Dengfeng, ZHAO Tengfei, LIU Longfei, CHENG Juanjuan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220727.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

多孔 Co_3O_4 纳米纤维用于锂-空气电池高性能正极催化剂

Porous Co_3O_4 nanofibers applied as an efficient cathode catalyst for Li-air batteries

复合材料学报. 2021, 38(7): 2305–2312 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201030.006>

SnO_2 - Fe_2O_3 复合材料应用于碳纳米管集流体对锂离子电池性能的影响

Effect of SnO_2 - Fe_2O_3 composites on performance of carbon nanotubes current collectors for lithium-ion batteries

复合材料学报. 2019, 36(7): 1753–1760 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180927.001>

锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的制备与性能

Preparation and performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material of lithium ion battery

复合材料学报. 2018, 35(4): 946–956 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170714.001>

新型 Co_3O_4 和WC共沉积 β - PbO_2 电极用于锌电解沉积及电化学性能研究

A novel Co_3O_4 and WC co-doped β - PbO_2 electrode for zinc electrowinning: Deposition behavior and electrochemical properties

复合材料学报. 2021, 38(2): 557–571 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200610.006>

Li-Ni共掺尖晶石型 LiMn_2O_4 单晶多面体材料的制备及电化学性能

Preparation and electrochemical properties of Li-Ni co-doping spinel LiMn_2O_4 single crystal polyhedron material

复合材料学报. 2021, 38(10): 3402–3411 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201215.002>

竹基碳纤维/ MoS_2 锂离子电池负极材料

Bamboo-based carbon fibers/ MoS_2 composite as an anode material for lithium ion batteries

复合材料学报. 2021, 38(11): 3578–3585 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210129.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220727.003

Co₃O₄ 与膨胀石墨自组装的多面体复合物
作为锂离子电池阳极材料



分享本文

欧云^{1,2}, 唐智勇¹, 黄登峰¹, 赵腾飞¹, 刘龙飞¹, 成娟娟^{*1}

(1. 湖南科技大学 材料科学与工程学院, 湘潭 411201; 2. 湖南科技大学 机械设备健康维护湖南省重点实验室, 湘潭 411201)

摘要: 作为锂离子电池的负极材料, Co₃O₄ 因其具有 890 mA·h/g 的高理论比容量而备受关注。本文通过简单的化学溶液法和热处理制备了 Co₃O₄ 与膨胀石墨 (EG) 自组装的多面体复合材料 (Co₃O₄-EG)。当用作锂离子电池的负极材料时, EG 与 Co₃O₄ 质量比为 1 : 3 的 Co₃O₄-EG 复合材料电极在 0.1 C 的电流倍率下经过 400 次循环后的可逆容量仍高达 418 mA·h/g, 高于其他 Co₃O₄-EG 复合材料 (质量比 1 : 4 循环 190 圈后容量为 273 mA·h/g, 质量比 1 : 5 循环 135 圈后的容量为 329 mA·h/g), 且所有 Co₃O₄-EG 复合材料的放电容量均高于纯 Co₃O₄ (400 圈循环后容量为 40 mA·h/g)。Co₃O₄ 的纳米结构、EG 的优良导电性及自组装后的多面体结构的协同作用使 Co₃O₄-EG 复合材料具有优异的储锂性能。

关键词: Co₃O₄ 阳极; 膨胀石墨; Co₃O₄-EG 复合材料; 锂离子电池; 自组装

中图分类号: TB333; TQ152 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2023)05-2741-08

Co₃O₄ and expanded graphite self-assembled polyhedron composites
used as anode materials for lithium ion batteries

OU Yun^{1,2}, TANG Zhiyong¹, HUANG Dengfeng¹, ZHAO Tengfei¹, LIU Longfei¹, CHENG Juanjuan^{*1}

(1. School of Materials Science and Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

2. Hunan Provincial Key Laboratory of Health Maintenance for Mechanical Equipment,
Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: As a cathode material for lithium ion batteries, Co₃O₄ has attracted much attention due to its high theoretical specific capacity of 890 mA·h/g. In this paper, Co₃O₄ and expanded graphite self-assembled polyhedral composites (Co₃O₄-EG) were prepared by simple chemical solution method and heat treatment. When used as the anode material of lithium ion battery, the reversible capacity of Co₃O₄-EG composite electrode with the mass ratio of EG to Co₃O₄ of 1 : 3 after 400 cycles at the current rate of 0.1 C is still as high as 418 mA·h/g, which is higher than that of other Co₃O₄-EG composite materials (The capacity is 273 mA·h/g after 190 cycles with a mass ratio of 1 : 4 and 329 mA·h/g after 135 cycles with a mass ratio of 1 : 5). And the discharge capacity of all Co₃O₄-EG composites is higher than that of pure Co₃O₄ (The capacity is 40 mA·h/g after 400 cycles). The nanostructure of Co₃O₄, the excellent electrical conductivity of expanded graphite and the synergistic effect of self-assembled polyhedron structure make Co₃O₄-EG composites have excellent lithium storage properties.

Keywords: Co₃O₄ anode; expanded graphite; Co₃O₄-EG composite; Li-ion batteries; self-assembled

收稿日期: 2022-05-05; 修回日期: 2022-06-27; 录用日期: 2022-07-11; 网络首发时间: 2022-07-28 08:57:55

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220727.003>

基金项目: 国家自然科学基金 (11702092); 湖南省自然科学基金 (2020JJ5182; 2020JJ4288); 湖南省教育厅项目 (20B225); 湖南省光电惯性工程技术研究中心开放基金 (HN-NUDT1904)

National Natural Science Foundation of China (11702092); Natural Science Foundation of Hunan Province (2020JJ5182; 2020JJ4288); Hunan Provincial Education Department Project (20B225); Hunan Engineering Research Center of Optoelectronic Inertial Technology (HN-NUDT1904)

通信作者: 成娟娟, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为锂二次电池 E-mail: jjcheng@hnust.edu.cn

引用格式: 欧云, 唐智勇, 黄登峰, 等. Co₃O₄ 与膨胀石墨自组装的多面体复合物作为锂离子电池阳极材料 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(5): 2741-2748.

OU Yun, TANG Zhiyong, HUANG Dengfeng, et al. Co₃O₄ and expanded graphite self-assembled polyhedron composites used as anode materials for lithium ion batteries[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(5): 2741-2748(in Chinese).

随着便携式电子设备、电动汽车和可再生能源的快速发展，锂离子电池要求具备能量密度高、循环稳定性好、成本低等优点^[1]。在锂离子电池中，商业上使用低容量 (372 mA·h/g) 的碳质材料作为阳极^[2]。为了提高阳极容量，人们提出并研究了各种候选材料，其中 Co_3O_4 作为一种过渡金属氧化物阳极，因其具有 890 mA·h/g 的理论比容量，吸引了众多学者的研究兴趣^[3]。然而，由于 Co_3O_4 阳极在充放电过程中电导率低、体积膨胀大，导致其循环性能、倍率性能较差^[4]。

为了克服上述缺点， Co_3O_4 被设计成各种纳米结构^[5-11] 或与碳材料复合来构建复合材料^[12]，如 Co_3O_4 /碳纳米线^[13]、 Co_3O_4 /石墨烯^[14-16]、 Co_3O_4 /碳纳米管^[17]、 Co_3O_4 /石墨烯气凝胶^[18] 等。在这些复合材料中，由于碳的良好导电性和精心设计的结构，减缓了 Co_3O_4 在反应过程中的体积膨胀问题，使循环和倍率稳定性得到了改善。然而，循环中 Co_3O_4 纳米粒子的聚集和暴露于电解液中在一定程度上抑制了其容量和循环寿命^[19]。因此设计独立的 Co_3O_4 纳米结构，并用纳米碳对其进行良好的包覆，是一种有效的方法。由于膨胀石墨 (EG) 具有合成简单、成本低、片材大、缺陷少、导电性好、孔隙率大等优点^[20]，在本工作中，通过简便的抽滤和水热法，然后进行热处理，合成

了 Co_3O_4 与 EG 自组装的多面体复合物并且已成功地将其用作锂离子电池的负极材料。

1 实验材料及方法

1.1 材料的制备

图 1 为纯 Co_3O_4 和 Co_3O_4 -EG 组分的制备示意图，通过抽滤、水热法及随后的热处理来合成 Co_3O_4 -EG 复合材料。首先，将 4 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 50 mL 去离子水中并搅拌 10 min。然后，将 0.6 g NH_4F 和 1.2 g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 溶解在 20 mL 去离子水中，并逐滴添加到上述溶液中，从而得到了 Co_3O_4 前驱体溶液。然后将 Co_3O_4 前驱体溶液加入分液漏斗中，将 EG 加入抽滤瓶中， Co_3O_4 与 EG 的质量比分别保持在 3 : 1、4 : 1 和 5 : 1。抽真空 30 min 后，控制 Co_3O_4 前驱体溶液以每分钟约 100 滴的速度滴入抽滤瓶 EG 中，从而保证 Co_3O_4 前驱体溶液与 EG 均匀混合。第三，将 Co_3O_4 溶液和 EG 的混合物转移到干燥的聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中。然后，反应釜在 200℃ 下处理 4 h 并自然冷却。通过离心收集产生的 Co_3O_4 -EG 沉淀物，用去离子水和乙醇洗涤几次，并在 60℃ 下真空干燥 12 h。最后， Co_3O_4 -EG 复合材料在 800℃ 空气气氛中热处理 3 h，形成多孔 Co_3O_4 -EG 多面体。作为对比，在不添加 EG 的情况下，采用上述方法制备了纯 Co_3O_4 材料。

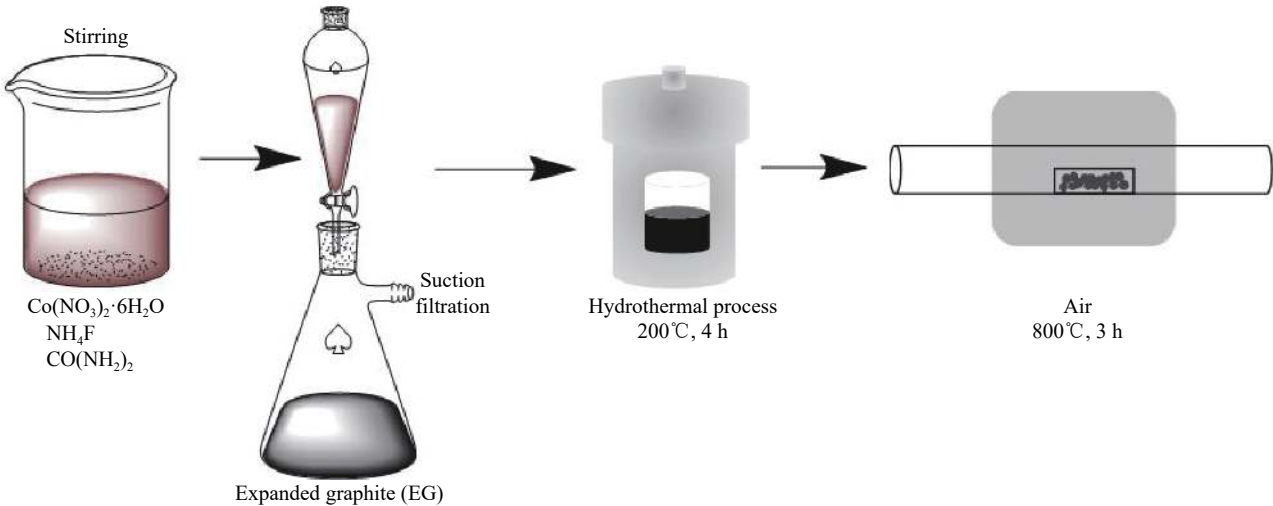


图 1 纯 Co_3O_4 和 Co_3O_4 -EG 组分的制备示意图

Fig. 1 Illustration of preparation for pure Co_3O_4 and Co_3O_4 -EG composition

1.2 材料表征

利用 Bruker D8 ADVANCE 衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$) 对所制备的 Co_3O_4 -EG 复合材料进行了 X 射线粉末衍射 (XRD) 表征。用扫描电子显微镜 (SEM，加速度

电压 20 kV，TESCAN MIRA3) 观察其微观结构。

1.3 电化学性能测试

使用 2025 型号纽扣电池进行恒流放电/充电试验，测试 Co_3O_4 -EG 复合材料的放电/充电容量

和循环性能。在充满氩气的手套箱(氧气含量小于 0.1×10^{-6} , 水含量小于 0.1×10^{-6})中组装电池, 以制备的产品为阳极材料, 纯锂箔为对电极, Celgard 2400 膜为隔膜。将 Co_3O_4 -EG 复合材料(70wt%)、乙炔黑(20wt%)、粘结剂(PVDF, 10wt%)和 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂组成的均匀浆料涂覆在铜箔上制备阳极。然后在 60°C 的真空中干燥 12 h, 随后切成直径 16 mm 的圆片使用。活性材料在铜箔上的负载质量约为 $1\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。电解液为 1 mol/L LiPF_6 溶解在由碳酸乙酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)组成的混合溶液中(按体积 1 : 1)。循环伏安(CV)测量采用辰华电化学工作站(CHI760E), 扫描速度为 $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。采用 NEWARE 电池测试仪, 在 0.1~3.0 V 范围内进行恒流放电/充电试验。使用辰华电化学工作站(CHI760E), 设置频率为 100 kHz~100 MHz、振幅为 5 mV 进行电化

学阻抗谱(EIS)测量。

2 结果与讨论

Co_3O_4 -EG 复合材料、纯 Co_3O_4 和购买的 EG 的表面形貌 SEM 图像如图 2 所示。从图 2(a)~2(c)可以看出, Co_3O_4 -EG 复合材料是由边长约 $14\text{ }\mu\text{m}$ 的五边形组成的单分散多面体。从图 2(d)~2(f)可以看出, 单分散多面体由纳米棒(直径 170~400 nm)组成, 而 EG : Co_3O_4 质量为 1 : 5 的复合材料中的纳米棒更加均匀和分散。如图 2(g)所示, 制备的纯 Co_3O_4 明显为纳米片状(厚度为 20 nm, 宽度为 250 nm), 这与 Co_3O_4 -EG 多面体表面的纳米颗粒形貌不同。从图 2(h)可以看出, EG 是层状的, 长度为 10~20 μm 。可以推断, 层状 EG(图 2(h)和图 2(i))促使 Co_3O_4 纳米片生长成纳米棒, 并使 Co_3O_4 纳米片组装成单分散的多面体。

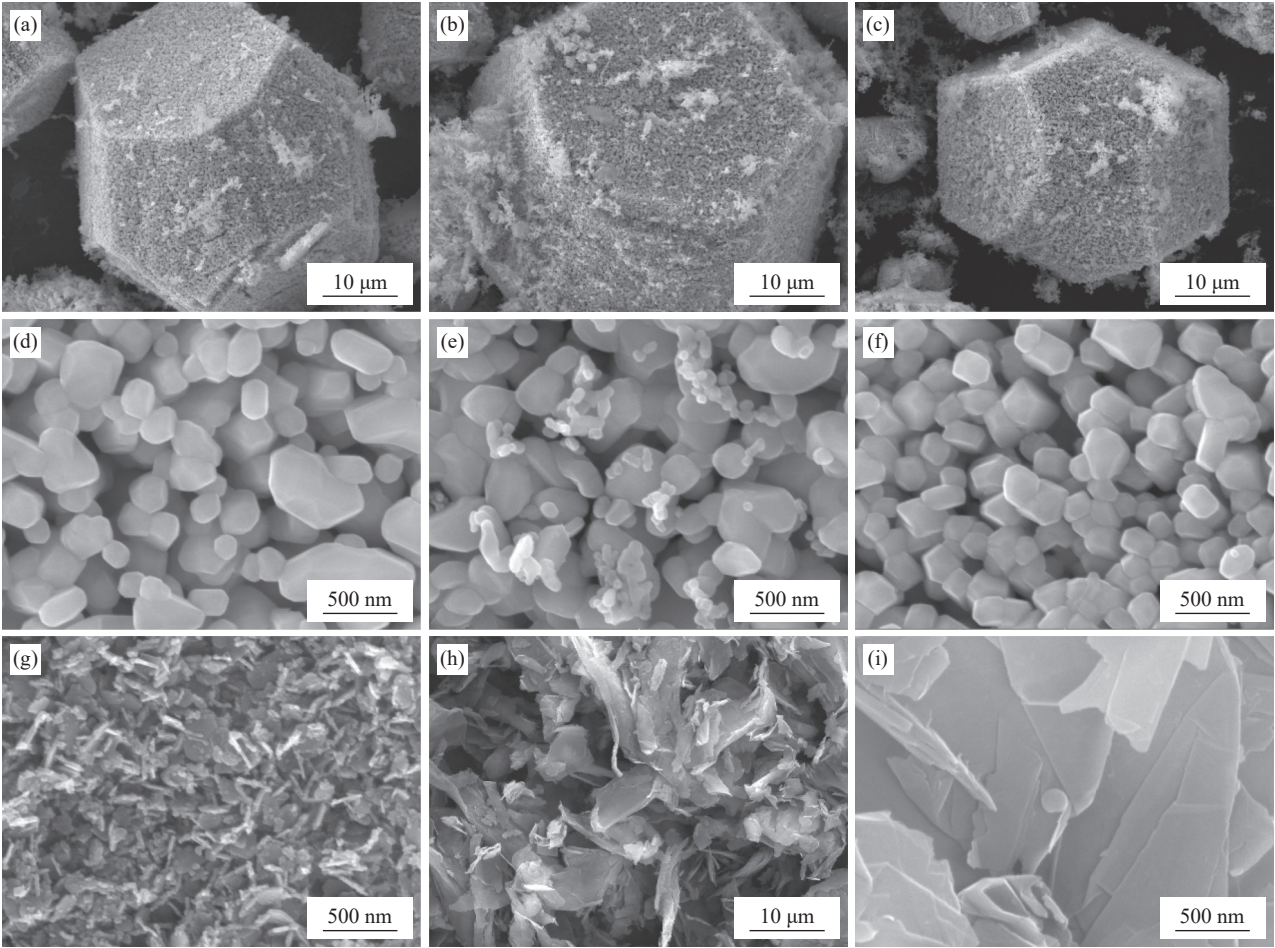


图2 制备的 Co_3O_4 -EG 复合材料、纯 Co_3O_4 样品和 EG 的 SEM 图像: ((a), (d)) EG : Co_3O_4 =1 : 3; ((b), (e)) EG : Co_3O_4 =1 : 4; ((c), (f)) EG : Co_3O_4 =1 : 5; (g) Co_3O_4 ; ((h), (i)) EG

Fig. 2 SEM images of the as-prepared Co_3O_4 -EG composites, Co_3O_4 samples and EG: ((a), (d)) EG : Co_3O_4 =1 : 3; ((b), (e)) EG : Co_3O_4 =1 : 4; ((c), (f)) EG : Co_3O_4 =1 : 5; (g) Co_3O_4 ; ((h), (i)) EG

所制备的 Co_3O_4 -EG 复合材料、纯 Co_3O_4 和购买的 EG 的 XRD 图谱如图 3 所示。EG 在 26.4° 、 54.5° 和 77.2° 处显示出衍射峰，对应于 2H-石墨。所制备的 Co_3O_4 -EG 复合材料和纯 Co_3O_4 在 31.3° 、 36.8° 、 38.5° 、 44.8° 、 55.7° 、 59.4° 和 65.2° 处的衍射峰应分别表示为 Co_3O_4 (JCPDS: No.43-1003) 的 (220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶格面。与纯 Co_3O_4 相比， Co_3O_4 -EG 复合材料显示出良好的结晶度，这与图 2 中所示的形态一致。

图 4 显示了所制备的 Co_3O_4 -EG 复合材料和纯 Co_3O_4 的前两个循环的循环伏安曲线，测试电压范围为 $0.01\sim 3.0\text{ V}$ ，扫描速率为 $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。可以观察到，在纯 Co_3O_4 的第一次阴极扫描中(图 4(a))， 0.87 V 附近有一个强峰，其对应于 Co_3O_4 还原分散在非晶态 Li_2O 基质中的金属 $\text{Co}^{[21]}$ ，此外还观察到另一个不显眼的峰在 1.28 V 左右；在第一次阴极扫描中观察到的两个还原峰可能与 Co 在 Co_3O_4 中的氧化态为 Co^{3+} 和 Co^{2+} 有关，对应于多步反应行为^[22]； 2.0 V 处的主氧化峰是由于 Co 逐渐氧化成 Co_3O_4 所致， 2.5 V 处的另一个很小的氧化峰表明氧化过程是多步进行的^[23]。对于 EG 与 Co_3O_4 比为 $1:3$ 、 $1:4$ 和 $1:5$ 的 Co_3O_4 -EG 复合材料，在第一次阴极扫描中，只有一个明确的还原峰分别位于 1.0 V 、 0.87 V 和 0.93 V 处，对应于 Co_3O_4 还原为 Co ；在第一次阳极扫描中，分别记录到

1.96 V 、 2.06 V 和 2.05 V 处的氧化峰，这归因于金属 Co 可逆氧化为氧化钴。在图 4(b) 所示的第二次扫描中，对于 EG 与 Co_3O_4 质量比为 $1:3$ 、 $1:4$ 和 $1:5$ 的 Co_3O_4 和 Co_3O_4 -EG 复合材料，还原峰值分别移动到 0.91 V 、 1.07 V 和 1.09 V ，表明这是由很小的极化引起的^[24]。氧化峰位置基本不变，但呈双峰分离，表明该反应为多步反应^[25]。对于 EG 与 Co_3O_4 质量比为 $1:3$ 的 Co_3O_4 -EG 复合材料，在第二次扫描中，还原峰值移至 0.91 V 以下，氧化峰值也降至 1.95 V ，表现出其氧化还原反应的高可逆性^[26]。

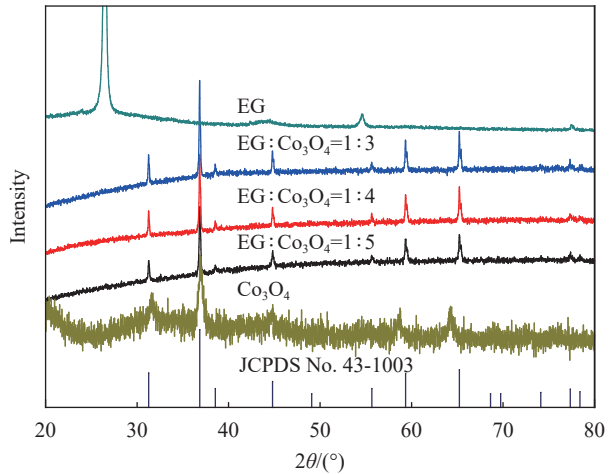


图 3 制备的 Co_3O_4 -EG 复合材料、纯 Co_3O_4 样品和 EG 的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of the as-prepared Co_3O_4 -EG composites, pure Co_3O_4 sample and EG

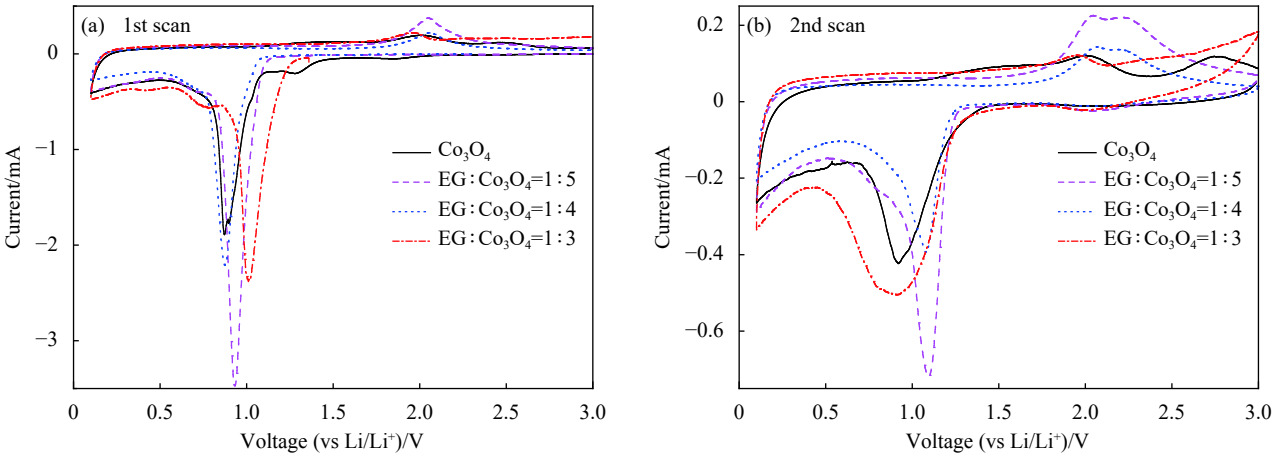


图 4 Co_3O_4 -EG 复合材料和纯 Co_3O_4 电极在初始两个循环中的 CV 曲线

Fig. 4 CV curves of Co_3O_4 -EG composites and pure Co_3O_4 electrodes during the initial two cycles

图 5(a)~5(e) 显示了由 Co_3O_4 -EG 复合材料、纯 Co_3O_4 和纯 EG 制成的电极在 0.1 C 倍率 ($1\text{ C}=890\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 的电流密度下，在 $0.01\sim 3.00\text{ V}$ (vs

Li^+/Li) 范围内的前 3 个恒电流充放电曲线。观察到放电-充电平台与图 4 中的阴极和阳极峰很好地对应。对于纯 Co_3O_4 、EG 与 Co_3O_4 质量比为 $1:3$ 、

1 : 4 和 1 : 5 的 Co_3O_4 -EG 复合材料, 观察到初始放电和充电容量分别为 2 042 和 594 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 、4 649 和 1 492 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 、1 367 和 555 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 、1 782 和 706 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 首次放电比容量均超过理论比容量在于所制备的复合材料由众多纳米颗粒组成, 同时存在很多孔洞, 这些会为锂离子的嵌入提供额外的通道且在首次放电时为生成稳定的固体电解质界面 (SEI) 膜而消耗过多锂离子放出额外容量^[27-28]。在第一个循环中, 相应的不可逆容量损

失分别为 70.9%、67.9%、59.4% 和 60.4%, 这主要归因于 SEI 膜的形成和部分非晶态 Li_2O 的形成导致的锂的不可逆损失^[29]。在第二个循环中, 这些电极的可逆放电比容量分别为 609 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 、1 499 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 、565 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 716 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。有趣的是, EG 与 Co_3O_4 质量比为 1 : 3 的 Co_3O_4 -EG 复合材料的可逆容量高于块状 Co_3O_4 的理论比容量 (890 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$), 这种现象可能是由于纳米 Co_3O_4 与 EG 组装成多孔多面体所致^[30]。图 5(f) 为对应的各

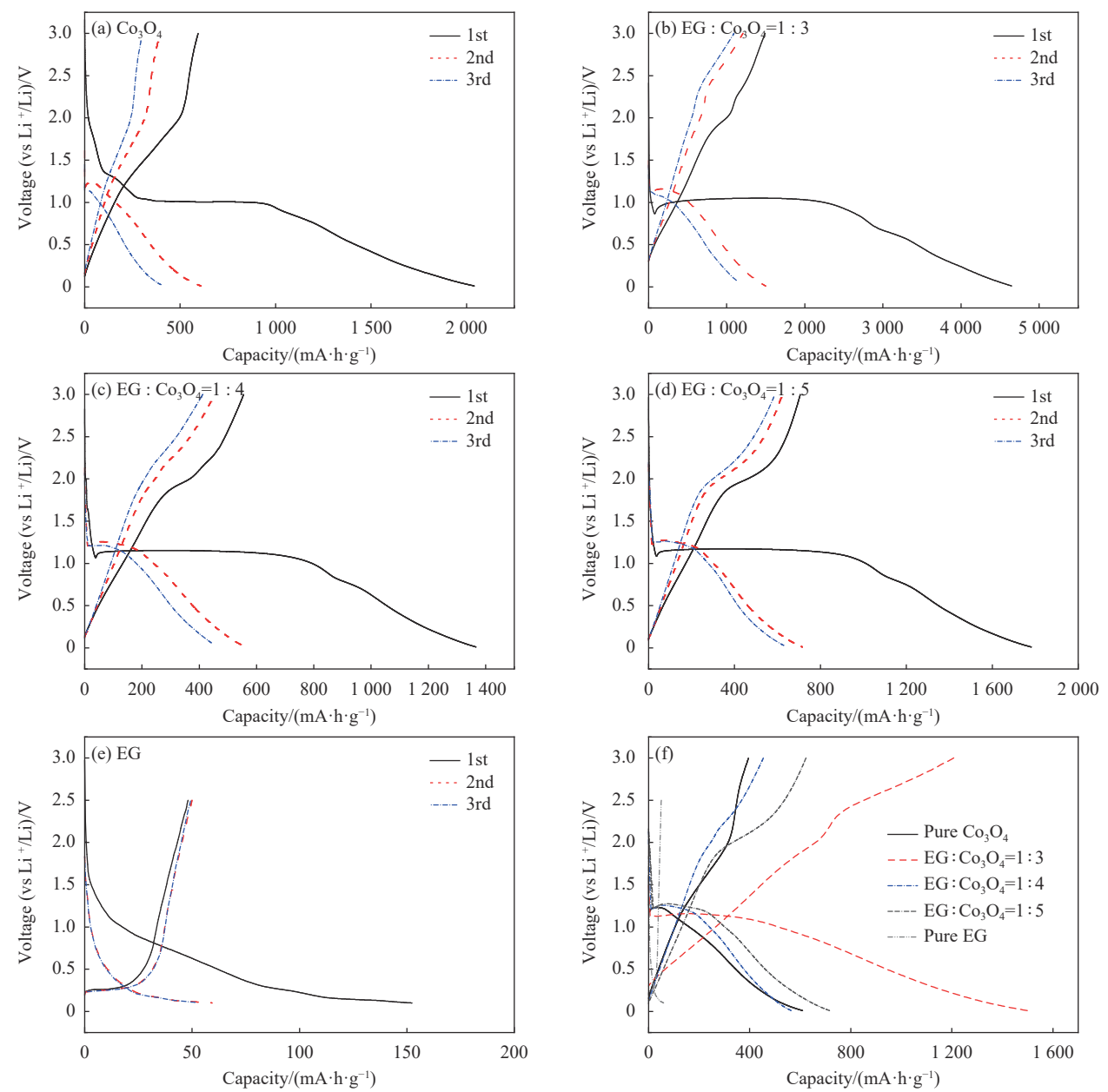


图 5 Co_3O_4 -EG 复合电极、 Co_3O_4 电极和 EG 电极在 0.1 C 倍率下的初始三圈恒流充放电曲线 ((a)-(e)) 及对应的交流阻抗图谱 (f)

Fig. 5 Initial three-cycle constant current charge-discharge curves ((a)-(e)) and corresponding AC impedance spectra (f) of Co_3O_4 -EG composite electrode, Co_3O_4 electrode and EG electrode at 0.1 C

电极第二次充放电曲线图,可以看出适量 EG 的加入使充放电平台更加平缓,同时降低了材料循环中的充放电平台,这对于负极材料而言是有利的;在反应过程中, Co_3O_4 体积膨胀使部分活性物质失效最后导致容量损失, Co_3O_4 与石墨复合后改善了循环稳定性,减少容量损失。依据图 5(f),第二次放电比容量对比中 EG : Co_3O_4 = 1 : 3 的电极相较于纯 Co_3O_4 电极比容量提升了 146%。

Co_3O_4 和 Co_3O_4 -EG 复合材料的循环性能如图 6 所示。在 0.1 C 电流倍率下, EG 和 Co_3O_4 质量比为 1 : 3 的 Co_3O_4 -EG 复合电极在 400 次循环后的放电容量仍有 418 mA·h/g, 远高于纯 Co_3O_4 电极 (400 次循环后放电 40 mA·h/g)、EG 与 Co_3O_4 质量比为 1 : 4 的 Co_3O_4 -EG 复合电极 (190 次循环后为

273 mA·h/g) 和 EG 与 Co_3O_4 质量比为 1 : 5 的 Co_3O_4 -EG 复合电极 (135 次循环后为 329 mA·h/g)。在 0.5 C 的较高电流倍率下, EG 与 Co_3O_4 质量比为 1 : 3 和 1 : 4 的 Co_3O_4 -EG 复合电极在 160 次循环后的放电容量分别为 217 mA·h/g 和 156 mA·h/g, 远高于纯 Co_3O_4 和 EG 与 Co_3O_4 质量比为 1 : 5 的 Co_3O_4 -EG 复合电极 (放电容量分别为 24 mA·h/g 和 45 mA·h/g)。比较了 Co_3O_4 -EG 复合电极在 0.1 C 倍率 (图 6(a)) 和 0.5 C 倍率 (图 6(c)) 下的循环性能,发现 EG 与 Co_3O_4 的质量比为 1 : 5 的 Co_3O_4 -EG 复合电极在较高的倍率下表现出较快的衰减现象。由此可见, EG 对 Co_3O_4 的容量保持起着重要的作用,特别是在较高的电流倍率下。EG 可以为电子的传输提供路径,多面体结构可以减少反应中 Co_3O_4 体积变化而引起的应力。

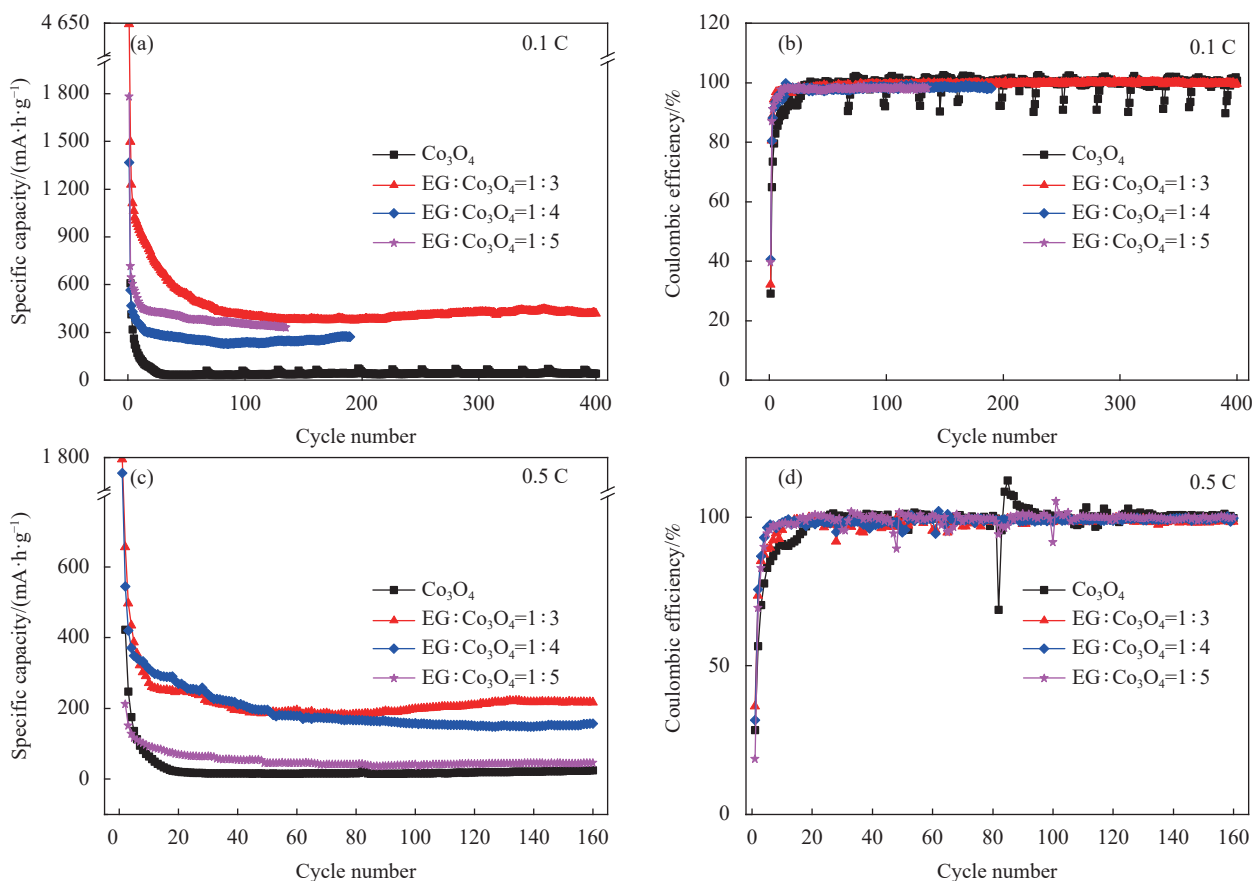


图 6 Co_3O_4 -EG 复合材料和纯 Co_3O_4 电极的循环性能: 电流倍率为 0.1 C 时的循环稳定性 (a) 和库仑效率 (b); 电流倍率为 0.5 C 时的循环稳定性 (c) 和库仑效率 (d)

Fig. 6 Cycling performance of the Co_3O_4 -EG composites and pure Co_3O_4 electrodes: Cycling stability (a) and coulombic efficiency (b) at current rate of 0.1 C; Cycling stability (c) and coulombic efficiency (d) at current rate of 0.5 C

3 结论

Co_3O_4 与膨胀石墨 (EG) 自组装的多面体复合

物通过简单的化学溶液法进行自组装, 随后进行热处理而制备得到; EG 可以为电子的传输提供较

短的路径, 在较高的电流倍率下, EG 对 Co_3O_4 的容量保持起着重要的作用; 多面体的独特结构可以减缓反应中 Co_3O_4 的体积变化, 从而提高储锂性能。得益于这些独特的特征, EG 与 Co_3O_4 质量比为 1 : 3 的 Co_3O_4 -EG 复合电极在 0.1 C 倍率下循环 400 次后显示出 418 mA·h/g 的高可逆容量; 在 0.5 C 的倍率下循环 160 次后相对可逆容量为 217 mA·h/g。

参考文献:

- [1] 刘琦, 郝思雨, 冯东, 等. 锂离子电池负极材料研究进展[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(4): 1446-1456.
LIU Qi, HAO Siyu, FENG Dong, et al. Research progress of anode materials for lithium ion battery[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(4): 1446-1456(in Chinese).
- [2] 赵婷婷, 李小明, 张亚梅, 等. CoFe_2O_4 @C 复合纳米纤维膜作为自支撑锂离子电池负极[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(9): 4431-4440.
ZHAO Tingting, LI Xiaoqiang, ZHANG Yamei, et al. CoFe_2O_4 @C composite nanofiber films as self-standing anodes for lithium-ion batteries[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(9): 4431-4440(in Chinese).
- [3] HAN J S, DUAN L Q, HE L Y, et al. Template-assisted synthesis of porous Co_3O_4 nanosheet with excellent electrochemical performance for rechargeable lithium-ion batteries[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2021, 23(11): 1-10.
- [4] ZHAO Y C, LIU C G, YI R W, et al. Facile preparation of Co_3O_4 nanoparticles incorporating with highly conductive MXene nanosheets as high-performance anodes for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 345: 136203.
- [5] SUN J, WANG H, LI Y, et al. Porous Co_3O_4 column as a high-performance lithium anode material[J]. *Journal of Porous Materials*, 2021, 28(3): 889-894.
- [6] DAI Y, FANG X, YANG T, et al. Construction of the peanut-like Co_3O_4 as anode materials for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2020, 26(3): 1261-1265.
- [7] ZHANG C, WANG H, NIE Y, et al. MOF-derived Co_3O_4 microspheres with pagoda cauliflower shape as anode materials for stable life Li-ion battery[J]. *Functional Materials Letters*, 2020, 13(6): 2050029.
- [8] WEN J, XU L, WANG J, et al. Lithium and potassium storage behavior comparison for porous nanoflaked Co_3O_4 anode in lithium-ion and potassium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 474: 228491.
- [9] HOU C, WANG B, MURUGADOSS V, et al. Recent advances in Co_3O_4 as anode materials for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Engineered Science*, 2020, 11(5): 19-30.
- [10] ZHANG X T, CHEN X Z, LUO G, et al. Co_3O_4 -based fluffy tubes structure used as anode material for lithium-ion battery[J]. *Materials Letters*, 2022, 309: 131427.
- [11] MULE A R, NARSIMULU D, KAKARLA A K, et al. Three-dimensional porous Co_3O_4 hexagonal plates grown on nickel foam as a high-capacity anode material for lithium-ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 551: 148924.
- [12] XIE H, YANG G, CAI Z, et al. High performance of Co_3O_4 @carbon composites as anodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2022, 97: 2109-2113.
- [13] AYALA J, RAMIREZ D, MYERS J C, et al. Performance and morphology of centrifugally spun Co_3O_4 /C composite fibers for anode materials in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(28): 16010-16027.
- [14] TAN L, LAN X, HU R, et al. Stable lithium storage at sub-zero temperatures for high-capacity Co_3O_4 @graphene composite anodes[J]. *Chemnanomat*, 2021, 7(1): 61-70.
- [15] WANG Y, ZHANG X, MENG F, et al. Stabilizing Co_3O_4 nanorods/N-doped graphene as advanced anode for lithium-ion batteries[J]. *Frontiers of Materials Science*, 2021, 15(2): 216-226.
- [16] WU D, WANG C, WU H, et al. Synthesis of hollow Co_3O_4 nanocrystals in situ anchored on holey graphene for high rate lithium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2020, 163: 137-144.
- [17] GUAN R, DONG G, LI Z, et al. MOFs-derived Co_3O_4 /MW-CNTs composite as high-performance anode materials for Li-ion batteries[J]. *Materials Letters*, 2022, 307: 13099.
- [18] SHAO J, XIAO J, WANG Y, et al. Cobalt oxide nanocubes encapsulated in graphene aerogel as integrated anodes for lithium-ion batteries[J]. *ChemistrySelect*, 2020, 5(17): 5323-5329.
- [19] HUANG Y, FANG Y, LU X F, et al. Co_3O_4 hollow nanoparticles embedded in mesoporous walls of carbon nanoboxes for efficient lithium storage[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2020, 59(45): 19914-19918.
- [20] LUO P, ZHENG C, HE J W, et al. Structural engineering in graphite-based metal-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(9): 2107277.
- [21] OU J, WU S, WANG H. Hydrothermal preparation of homogeneous cobalt oxide nanomaterials as stable anodes for superior lithium ion batteries[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2021, 34(3): 383-389.
- [22] MULE A R, NARSIMULU D, KAKARLA A K, et al. Three-di-

- mensional porous Co_3O_4 hexagonal plates grown on nickel foam as a high-capacity anode material for lithium-ion batteries[J]. [Applied Surface Science](#), 2021, 551: 148942.
- [23] TANG F, SUN Y G, DAI G X, et al. Template-free synthesis of Co-based oxides nanotubes as potential anodes for lithium-ion batteries[J]. [Journal of Alloys and Compounds](#), 2022, 895: 162611.
- [24] ZHU J, TU W, PAN H, et al. Self-templating synthesis of hollow Co_3O_4 nanoparticles embedded in N, S-dual-doped reduced graphene oxide for lithium ion batteries[J]. [ACS Nano](#), 2020, 14(5): 5780-5787.
- [25] DWIVEDI P K, PARTE G, THRIPURANTHAKA M, et al. High efficiency lithium storage in 3D composite foam of Co_3O_4 nanoparticles integrated carbon nanohorns[J]. [Materials Science and Engineering: B](#), 2021, 263: 114839.
- [26] ZHONG W, HUANG X, LIN Y, et al. Compact $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}$ in-situ nanocomposites prepared by pulsed laser sintering as anode materials for lithium-ion batteries[J]. [Journal of Energy Chemistry](#), 2021, 58: 386-390.
- [27] WU Z S, REN W, WEN L, et al. Graphene anchored with Co_3O_4 nanoparticles as anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance[J]. [ACS Nano](#), 2010, 4(6): 3187-3194.
- [28] JING M, ZHOU M, LI G, et al. Graphene-embedded Co_3O_4 rose-spheres for enhanced performance in lithium ion batteries[J]. [ACS Applied Materials & Interfaces](#), 2017, 9(11): 9662-9668.
- [29] CHEN K X, HUANG R, GU F L, et al. A novel hollow $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N}$ -doped carbon nanobubble film composite for high-performance anode of lithium-ion batteries[J]. [Composites Part B: Engineering](#), 2021, 224: 109247.
- [30] ZHAO Y, MA C, LI Y, et al. Self-adhesive Co_3O_4 /expanded graphite paper as high-performance flexible anode for Li-ion batteries[J]. [Carbon](#), 2015, 95: 494-496.