

中空核壳结构 α - MoO_3 - SnO_2 复合电极可控制备及 储锂性能研究

王亚朋, 刘佳佳, 刘春晓, 陈伟伟, 李婷婷, 郭 洪

(云南大学 化学科学与工程学院, 昆明 650031)

摘 要: 采用醇热技术可控制备了中空核壳结构 α - MoO_3 - SnO_2 二次锂离子电池复合负极材料。通过 XRD、SEM、TEM、CV 和恒流充放电等测试手段对材料结构、形貌和电化学性能进行了表征。结果表明: 构建的多元金属氧化物既具有电化学活性成分, 又含有骨架支撑部分, 独特的中空结构有效地缩短了电子和锂离子传输路径。电化学测试表明: 该材料在电流密度 50 mA/g 时循环 100 次后放电比容量仍高达 865 mAh/g。在电流密度为 1000 mA/g 时循环 100 次后放电比容量仍达到 545 mAh/g, 表现出优异的循环性能和倍率性能。该合成方法简单、成本低, 产量高, 可为制备其它中空核壳结构先进功能材料提供借鉴。

关 键 词: 二氧化锡; 三氧化钼; 中空核壳材料; 纳米结构; 电化学

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Morphology-controlled Synthesis of Hollow Core-shell Structural α - MoO_3 - SnO_2 with Superior Lithium Storage

WANG Ya-Peng, LIU Jia-Jia, LIU Chun-Xiao, CHEN Wei-Wei, LI Ting-Ting, GUO Hong

(School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: An effective approach of alcoholysis was employed to prepare hollow core-shell MoO_3 - SnO_2 hybrid nanoparticle aggregates as anode materials for Li-ion batteries. The as-prepared samples were characterized by XRD, SEM, TEM, CV, and galvanostatical method. The results show that the unique hollow structures can shorten the distance Li-ion diffusion, and the hollow structure offers a sufficient void space, which sufficiently alleviates the mechanical stress caused by volume change. The as-obtained hollow core-shell MoO_3 - SnO_2 hybrid electrodes can retain a discharge capacity of 865 mAh/g at current density of 50 mA/g after 100 charge-discharge cycles. Even at the current density of 1000 mA/g, the MoO_3 - SnO_2 hybrid electrodes can still deliver a high reversible discharge capacity of 545 mAh/g. Therefore, the hollow MoO_3 - SnO_2 hybrid electrode exhibits stable cyclability and good rate capability. This method is simple, low cost and mass-productive, and may also be used to prepare other advanced functional materials.

Key words: SnO_2 ; MoO_3 ; hollow core-shell materials; nanostructures; electrochemistry

2008 年, Tarascon 小组研究发现纳米过渡金属氧化物(Mo、Ni、Co、Mo、Cu)具有较高的质量比

容量(700~900 mAh/g)和较好的倍率性能, 远高于目前商用石墨的比容量(372 mAh/g), 其体积比容量高

收稿日期: 2014-11-25; 收到修改稿日期: 2015-04-01

基金项目: 国家自然科学基金(51474191); 国家重点基础研究发展规划(973 计划)(2014CB643406)

National Natural Science Foundation of China (51474191); National Basic Research Program of China (2014CB643406)

作者简介: 王亚朋(1990-), 女, 硕士研究生. E-mail: wangyapeng18@hotmail.com

通讯作者: 郭 洪, 教授. E-mail: guohongcom@126.com

达 3500~4500 mAh/mL^[1]。同时, 它们的电位高于金属锂, 可以防止锂枝晶的产生, 提高了电池的安全性能。并且, 它们的来源广泛, 成本较低, 为工业化生产提供了基本保障。另外, 该类氧化物存在可变的化合价和多样的物相结构, 不同条件下可以合成形貌独特、成分各异的纳微结构^[2-4]。但是, 该类材料依然存在脱嵌锂过程缓慢、体积效应大、倍率性能差、首次充放电库仑效率低等问题^[5], 主要原因在于 3d 过渡金属电极材料反应机理不同于传统的插层机理和合金机理, 而是在放电过程中氧化物与金属锂反应, 生成氧化锂和金属单质; 在充电过程中氧化锂与金属单质反应重新生成过渡金属氧化物和金属锂。过渡金属氧化物多数是导电性较差的半导体材料, 在反应过程中生成的 Li₂O 进一步恶化了材料的导电性^[4]。同时, 过渡金属氧化物颗粒首次嵌锂后, 往往会发生较大的体积膨胀, 会导致颗粒间及颗粒与集流体间在循环过程中逐渐失去电接触^[6]。此外, 锂离子嵌入后, 纳米颗粒表面的原子相互成键而使近邻的纳米颗粒逐渐融合, 从而引发严重的电化学团聚, 丧失电化学活性^[7-8]。因此, 开发比容量高、循环性能和倍率性能好的过渡金属基负极材料面临很大挑战。

构建多元复合过渡金属氧化物是提高其循环性能的一个重要手段^[9-11]。多元复合电极材料既有电化学活性成分, 又具有骨架支撑, 可以有效提高锂离子电池的循环性能和倍率性能。同时, 辅助物在复合材料中可以提高活性物质的电子导电性。另外, 不同组分的嵌锂电位略有不同, 一相参与反应时, 另外一相可充当惰性介质的作用, 也可缓冲充放电过程中电极的体积膨胀^[12-14]。

设计合理的纳米结构是改善过渡金属氧化电极材料电化学性能的另一重要手段^[15-18]。而传统的纳米颗粒虽然在一定程度上对电极的循环性能有所改善, 但在制备中易带入大量的表面杂质, 导致首次充放电效率较低, 特别是循环过程中的剧烈团聚, 限制了其循环性能的进一步提高^[19]。因此, 仅仅减小材料的粒度并不能完全改善多元过渡金属类电极的循环性能。文献[20-21]研究显示, 分级中空及中空核壳结构表现出更为优异的结构稳定性和电化学活性。本课题组前期制备的空心核壳结构 SnO₂@C 材料具有高储锂性能^[22]。Lou 课题组^[23]合成的 Fe、V 中空氧化物; Hou 等^[3]合成的 Co、Mn 空心氧化物; SUN 等^[24]合成的 Mo 中空氧化物和 Wang 等^[25]合成的 IVA 族元素中空材料的电化学性能都明显优于普通纳米颗粒。因此, 本研究结合多元复合材料

和中空纳米结构的优势, 以 Mo-Sn-O 为对象, 探索分级中空纳米结构混合过渡金属氧化物可控制备, 并分析合成材料的储锂性能。

1 实验方法

1.1 中空核壳结构 MoO₃-SnO₂ 纳米材料的制备

实心、中空核壳及空心结构电极材料均由改性的醇热反应得到。将 SnCl₂·2H₂O (0.54 g), (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (2.76 g) 和葡萄糖(1.0 g), 溶于乙醇(35 mL)和甘油(15 mL)的混合物中, 180℃下反应 6~48 h, 将反应所得沉淀离心分离, 用去离子水和无水乙醇反复洗涤, 所得产品在 60℃下真空干燥 24 h。最后在马弗炉中 400℃加热 2 h, 除去水和杂质, 可得到深绿色 α-MoO₃-SnO₂ 粉末。

1.2 样品的表征

采用 D/Max-3B 型 X 射线衍射仪(日本)进行物相分析, S-360 型扫描电子显微镜(日本)观察样品的颗粒形貌, JEM-2100 型透射电子显微镜(日本)进一步观察样品的微观结构, ASAP-2000 型氮气吸附测量仪(美国)测定样品的比表面积。

1.3 电化学测试

按质量比将 75%的活性材料、15%的导电剂乙炔黑和 10%粘结剂 PVDF 的混合物溶于 N-甲基吡咯烷酮, 然后在玛瑙研钵中将混合物研磨成均匀的浆料, 涂在干净的铜箔上制成电极片。将电极片置于干燥箱中 50℃预干燥, 待 N-甲基吡咯烷酮完全挥发后, 在压机上轻压, 用打孔器将完全干燥的膜卡成 $\phi 1.5\text{ cm} \times 50\text{ }\mu\text{m}$ 的电极片, 在 120℃条件下真空干燥 24 h 备用。用锂片作对电极, 1 mol/L LiPF₆/EC+DMC(体积比 1:1)作为电解液, 在充满氩气的手套箱内组装成实验电池。采用上海辰华公司生产的 CHI660D 电化学工作站进行循环伏安测试。采用武汉蓝电电池测试系统 LAND2100, 对组装的电池进行恒电流充放电实验, 电压范围 0.01~1.5 V。

2 结果与讨论

2.1 物性结构及合成机制分析

图 1(A)为产品及其前驱体的 X 射线衍射图谱, 表明合成材料为 α-MoO₃(JCPDS 65-2421)和 SnO₂(JCPDS 41-1445)复合物。相对较高的背底显示存在无定形结构。根据热重(TG)分析显示产品中仍含有 2.5wt%的碳。通过谢乐公式计算 MoO₃ 的平均晶粒度约为 8 nm, 表明产品由纳米晶体单元组成。图 1(B)

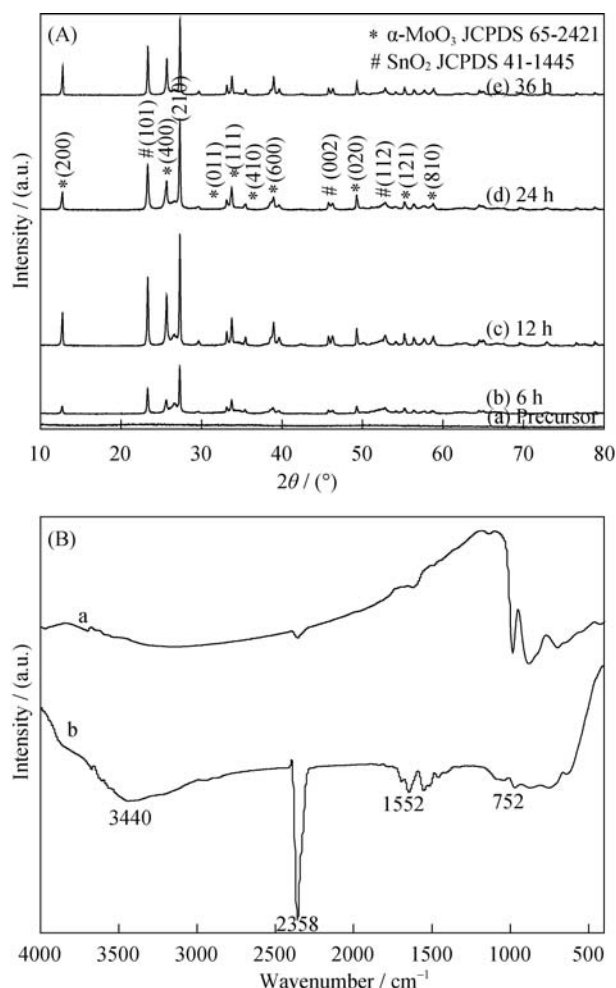


图1 不同醇热反应时间(6~36 h)合成 Mo-Sn-O 产品及前驱体的 XRD 图谱(A)和醇热反应的前驱体及 400°C 煅烧后样品的红外光谱图(B)(其中, 曲线 a 为醇热反应 24 h 的样品, 曲线 b 为其前驱体)

Fig. 1 (A) XRD pattern of Mo-Sn-O samples prepared by alcoholysis synthesis process and subsequent calcination at 400°C , (B) FTIR spectra of the sample and its precursor, and the curve a and b corresponding to the Mo-Sn-O sample alcoholysis synthesis for 24 h and calcined at 400°C and the precursor, respectively

为中空核壳 MoO_3 - SnO_2 材料及其前驱体的红外光谱图。集中在 3440 cm^{-1} 和 2358 cm^{-1} 的峰位对应吸收水分子的 $-\text{OH}$ 非对称和对称伸缩振动; 1552 cm^{-1} 峰对应 MoO_3 - SnO_2 粒子表面氢氧根的水分子的弯曲振动峰。 $500\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 之间的宽吸收峰对应金属 $-\text{O}$ 键, 其峰值强度不同于前驱体, 表明所制备的样品的结构与前驱体有差异。

图 2(a)~(c)为合成样品(醇热反应 24 h, 400°C 煅烧)在不同放大倍数下的 SEM 照片。合成样品为平均粒径约 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的中空核壳结构均匀球体, 如图 2(a)和(b)所示。根据图 2(c), 壳层的厚度大约 80 nm 。根据 TEM 和 HRTEM 分析(图 3(d)~(f)), 表面由 4 nm 的薄膜

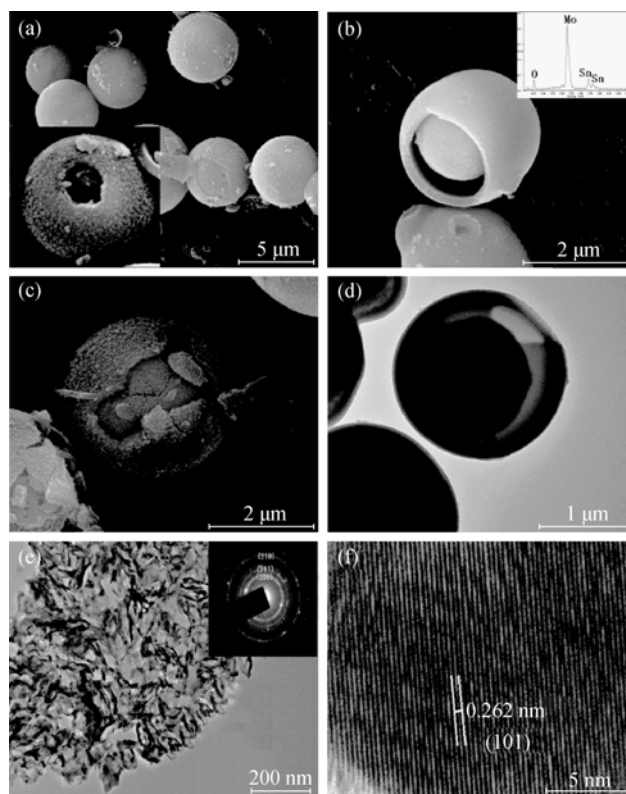


图2 醇热反应 24 h, 并经 400°C 煅烧样品的 SEM(a~c), TEM (d~e)和 HRTEM(f)照片

Fig. 2 SEM (a-c), TEM (d-e) and HRTEM (f) images of Mo-Sn-O sample prepared by alcoholysis syntheses for 24 h and subsequent calcination at 400°C

组装而成。根据选定区域的电子衍射(SAED)花样分析, 衍射环分别与 α - MoO_3 的(200)、(211)和(210)晶面匹配。样品的 HRTEM 图片显示晶格间距(0.26 nm), 与 SnO_2 (101)晶面间距相吻合, 这与 XRD 和 EDX 的分析结果一致。图 3 是中空核壳 MoO_3 - SnO_2 纳米材料的

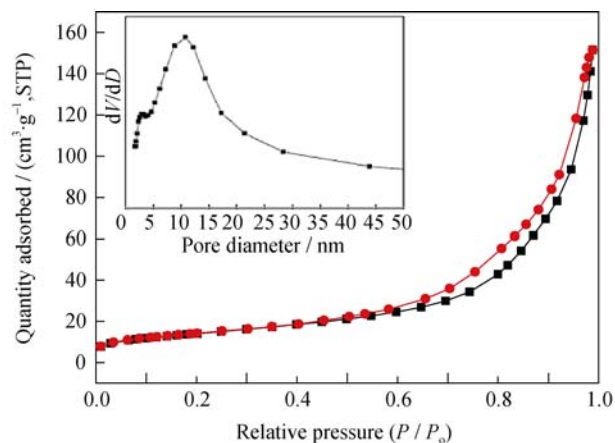


图3 醇热反应 24 h, 并经 400°C 煅烧样品的氮气吸附/脱附等温线和 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)孔径分布图

Fig. 3 Nitrogen adsorption/desorption isotherm and Barrett-Joyner-Halenda (BJH) pore size distribution plot (inset) of the Mo-Sn-O samples prepared by alcoholysis syntheses for 24 h and subsequent calcination at 400°C

N_2 吸附/脱附等温线和孔径分布图。样品的比表面积为 $95.25 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这种介孔结构不仅能保持活性成分的纳米效应,也可缓冲 $\text{MoO}_3\text{-SnO}_2$ 电极在充放电过程中的体积变化,从而改善电极材料的电化学性能。

图 4 为 180°C 下,醇热反应 6、12、18、30、36 和 48 h 所得样品的 SEM 照片。与图 2 相比,醇热反应得到的产品接近于煅烧后生成的最终产品。醇热反应 6 h,样品为实心结构(图 4(a))。醇热反应 12 h (图 4(b)),样品表面逐渐粗糙,并形成中空核壳结构。随着醇热反应时间的延长(图 4(c), 18 h),核壳结构更加明显。进一步延长醇热反应时间,球的内部逐渐变空(图 4(d), 30 h)。最后,中空核壳结构破裂,如图 4(e)(36 h)和 4(f) (48 h)。根据上述分析, $\text{MoO}_3\text{-SnO}_2$ 中空核壳的生成是基于奥斯特瓦尔德熟化理论(如示意图 1),醇热过程中生成的少量水促使 Mo^{6+} 和 Sn^{2+} 水解,导致 $\text{MoO}_3\text{-SnO}_2$ 生成和晶化。但如果向乙醇和甘油体系中加入一定量的水只能得到固体球,这实际上是由于 Mo^{6+} 和 Sn^{2+} 的水解速度较快,与葡萄糖的碳化不同步,因此,

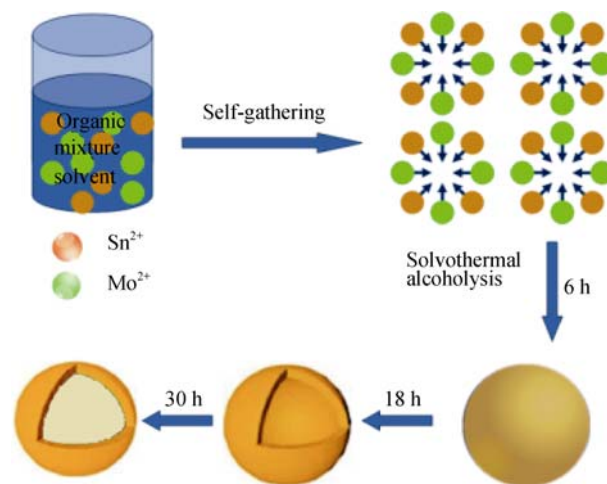


示意图 1 中空核壳结构 Mo-Sn-O 混合纳米材料形成过程
Scheme 1 Illustration of core-shell Mo-Sn-O@C hybrid nanoparticle aggregates synthesized by solvothermal alcoholysis

$\text{MoO}_3\text{-SnO}_2$ 纳米颗粒只能包覆上无定形碳。与 Lou 课题组^[4]报道的方法相比,我们采用的新颖醇热制备方法所得产品产量大,且成本低,便于规模化生产。

2.2 电化学性能研究

对所制备的 $\text{MoO}_3\text{-SnO}_2$ 锂电池负极材料进行电化学性能研究。图 5(a)显示电极的性能与合成样品的醇热反应时间有密切关系,醇热反应时间从 6 h 增加到 24 h,所制备电极的循环稳定性和容量也相应增高。但是醇热反应时间 48 h 合成电极的性能明显衰减。主要原因在于随着醇热反应时间的延长,样品的中空核壳结构逐渐被破坏。图 5(b)为 $\text{MoO}_3\text{-SnO}_2$ 纳米颗粒(醇热反应 24 h)的充放电循环曲线。从图中可以看出,阴极峰集中在 0.73 V ,这与 SEI 膜的形成有关,阳极峰值集中在 1.42 V 可以认为是锂离子从氧化物中脱出的过程。这些结果与其他课题组的结果相一致^[26-27]。图 5(c)是在恒定电流密度分别为 50、500 和 1000 mA/g 时, $\text{MoO}_3\text{-SnO}_2$ 电极(2 h)的电化学循环性能。电极的稳定可逆容量为 865 mAh/g (50 mA/g 的电流密度下),100 次循环后仍可保持在 807 mAh/g ,可循环率达 93.1%。除了首次充放电,库伦效率一直保持在 99.4% 以上。初始容量损失仅为 120 mAh/g ,这可归结于 SEI 膜的形成以及 $\text{MoO}_3\text{-SnO}_2$ 还原为 Sn 、 Mo 和 Li_2O 。初始库伦效率为 87.7%,高于大多数报道的 MoO_3 和 SnO_2 电极的效率^[26-27]。为了研究电极的高倍率性能,在 500 和 1000 mA/g 电流密度下进行恒电流充放电测试。电流密度为 500 mA/g 时,电极材料的放电容量在 $717\sim 660 \text{ mAh/g}$,表现出良好的稳定性,库伦效率保持在 99.2% 以上;电流密度为 1000 mA/g 时,放电

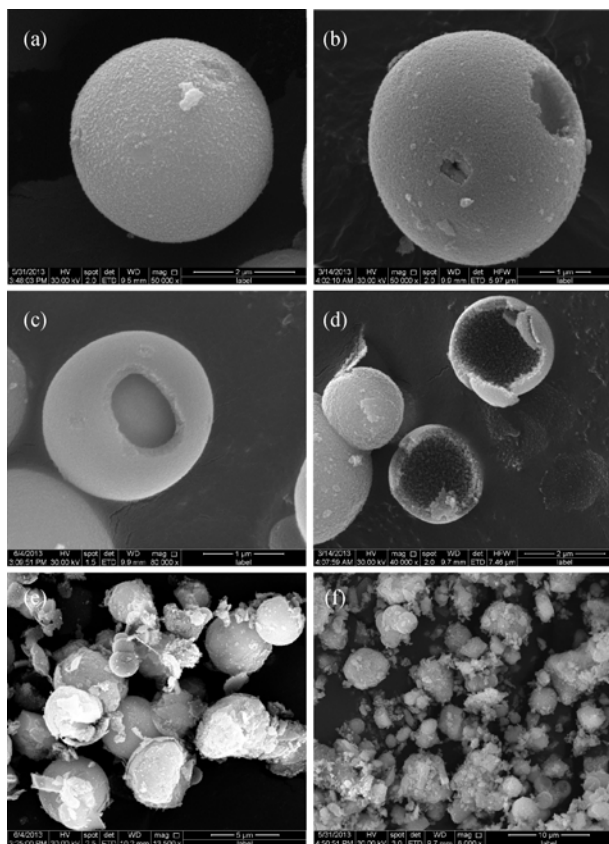


图 4 醇热(180°C)反应 6 h(a)、12 h(b)、18 h(c)、30 h(d)、36 h(e)和 48 h(f)所得 Mo-Sn-O 样品的 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of Mo-Sn-O samples after solvothermal alcoholysis at 180°C for 6 h (a), 12 h (b), 18 h (c), 30 h (d), 36 h (e) and 48 h (f)

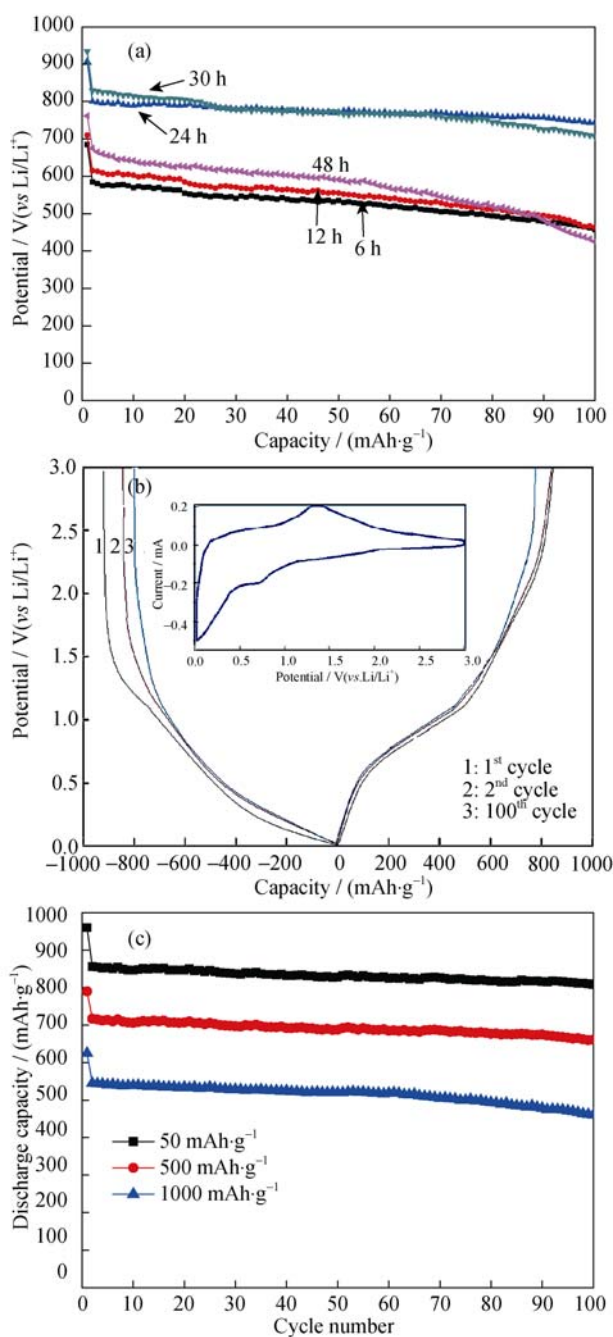


图5 Mo-Sn-O 材料电极的电化学性能

Fig. 5 Electrochemical performance of the prepared Mo-Sn-O materials electrode

(a) Cycling performance of Mo-Sn-O materials prepared with different solvothermal alcoholysis time from 6 h to 48 h at constant current density of 200 mA/g; (b) charge/discharge curves of Mo-Sn-O (24 h) electrode for the 1st, 2nd, and 100th cycle at current density of 200 mA/g. The inset in (b) is the first cycle CV curve of Mo-Sn-O (24 h) electrode with a scan rate of 0.05 mV/s; (c) Cycling performance of Mo-Sn-O (24 h) electrode at different current densities. Electrode potential range of 0.01-3.0 V (vs Li/Li⁺)

容量为 545~468 mAh/g, 库伦效率超过 98.7%。尽管在高电流密度下比容量有所降低, 但产品的循环性能仍然保持稳定。图 6 是混合中空 Mo-Sn-O 电极在恒定电流密度为 500 mA/g 下循环 100 次后的 TEM

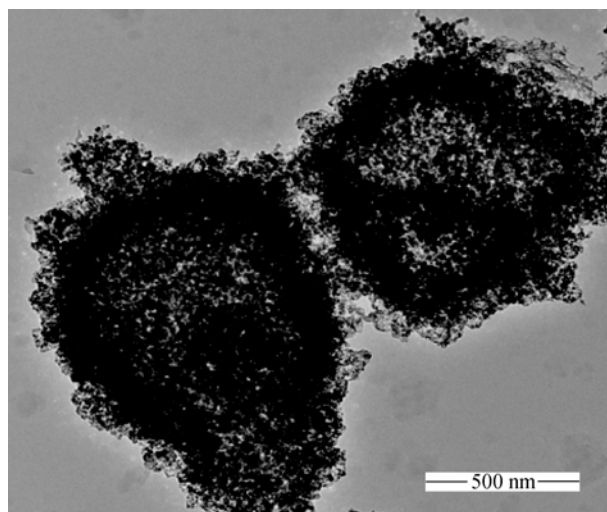


图6 恒定电流密度为 500 mA/g, 充放电循环 100 次后中空核壳结构 Mo-Sn-O 电极的 TEM 照片

Fig. 6 TEM image of hybrid hollow Mo-Sn-O hybrid electrodes after 100 charge-discharge cycles at current density of 500 mA/g

形貌, 表明材料的中空结构在充放电的过程仍保持良好, 无明显破损。与之前合成 MoO_x 和核壳结构 SnO_2 材料的报道相比^[4, 28], 该合成方法简单经济、环境友好, 并且电化学性得到明显改善。

3 结论

本研究以改性的醇热技术制备出中空核壳结构 α - MoO_3 - SnO_2 复合纳米材料。复合材料在电流密度 50 mA/g 时进行循环, 放电容量一直能够维持在 850 mAh/g 左右, 初始容量损失仅为 120 mAh/g。除了首次充放电, 库仑效率保持在 99.4% 以上。当倍率提高到 500 mA/g 和 1000 mA/g 时, 材料的稳定放电容量分别可达 714 和 545 mAh/g, 表现出极好的容量保持率和倍率性能。 MoO_3 - SnO_2 的优异电化学性能与其特殊的结构密不可分。一方面, 多元金属氧化物既具有电化学活性成分, 又含有骨架作用部分, 改善了锂离子电池的循环稳定性。另一方面, 独特的中空核壳结构为脱、嵌锂过程中的体积膨胀提供了足够的空间, 并且缩短了锂离子扩散路径, 使电极具有高比容量和良好的倍率性能。

参考文献:

- [1] BRUCE P G, SCROSATI B, TARASCON J M, *et al.* Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47**(16): 2930-2946.
- [2] WANG B, CHEN J S, WU H B, *et al.* Quasiemulsion-templated formation of α - Fe_2O_3 hollow spheres with enhanced lithium stor-

- age properties. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(43): 17146–17148.
- [3] YUAN C, ZHANG L, HOU L, *et al.* Green template-free synthesis of mesoporous ternary CoNi-Mn oxide nanowires towards high-performance electrochemical capacitors. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2014, **31**(7): 778–787.
- [4] LOU X W, LI C M, ARCHER L A. Designed synthesis of coaxial SnO₂@carbon hollow nanospheres for highly reversible lithium storage. *Advanced Materials*, 2009, **21**(24): 2536–2539.
- [5] NITTA N, YUSHIN G. High-capacity anode materials for lithium-ion batteries: choice of elements and structures for active particles. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2014, **31**(3): 317–336.
- [6] YIN Y, RIOUX R M, ERDONMEZ C K, *et al.* Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale Kirkendall effect. *Science*, 2004, **304**(5671): 711–714.
- [7] ANUMOL E, NETHRAVATHI C, RAVISHANKAR N. Mechanistic insights into a non-classical diffusion pathway for the formation of hollow intermetallics: a route to multicomponent hollow structures. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2013, **30**(7): 590–598.
- [8] LIU L, GUO Y, WANG Y, *et al.* Hollow NiO nanotubes synthesized by bio-templates as the high performance anode materials of lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2013, **114**: 42–47.
- [9] YUAN C, LI J, HOU L, *et al.* Template-free fabrication of mesoporous hollow ZnMn₂O₄ sub-microspheres with enhanced lithium storage capability towards high-performance Li-ion batteries. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2014, **31**(6): 613.
- [10] AZIZI A, KHOSLA T, MITCHELL B S, *et al.* Tuning carbon content and morphology of FeCo/graphitic carbon core-shell nanoparticles using a sal-matrix-assisted CVD process. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2014, **31**(4): 474–480.
- [11] GAO J, MU X, LI J J, *et al.* Preparation and characterization of porous spherical Li₄Ti₅O₁₂/C anode material for lithium batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(3): 253–257.
- [12] GUO H, WANG Y, WANG W, *et al.* Template-free fabrication of hollow NiO-carbon hybrid nanoparticle aggregates with improved lithium storage. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2014, **31**(3): 374–381.
- [13] LIU L, YUAN Z Z, QIU C X, *et al.* Synthesis and electrochemical characteristics of the novel FeS₂/VGCF material for lithium-ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(12): 1291–1295.
- [14] LIU S, ZHANG N, XU Y. Core-shell structured nanocomposites for photocatalytic selective organic transformations. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2014, **31**(5): 540–556.
- [15] BAO Y, YANG Y Q, MA J Z. Research progress of hollow structural materials prepared via templating method. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(5): 459–468.
- [16] GUO H, HE Y, WANG Y, *et al.* Morphology-controlled synthesis of cage-bell Pd@CeO₂ structured nanoparticle aggregates as catalysts for the low-temperature oxidation of CO. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(25): 7494–7499.
- [17] GUO H, WANG W, LIU L, *et al.* Shape-controlled synthesis of Ag@TiO₂ cage-bell hybrid structure with enhanced photocatalytic activity and superior lithium storage. *Green Chemistry*, 2013, **15**(10): 2810–2816.
- [18] DENG J, YAN C, YANG L, *et al.* Sandwich-stacked SnO₂/Cu hybrid nanosheets as multichannel anodes for lithium ion batteries. *ACS Nano*, 2013, **7**(8): 6948–6954.
- [19] SCHILLING C, THEISSMANN R, NOTTHOFF C, *et al.* Synthesis of small hollow ZnO nanospheres from the gas phase. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2013, **30**(5): 434–437.
- [20] XIN S, YIN Y, WAN L, *et al.* Batteries: encapsulation of sulfur in a hollow porous carbon substrate for superior Li-S batteries with long lifespan. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2013, **30**(4): 392.
- [21] GUO H, LIU L, LI T, *et al.* Accurate hierarchical control of hollow crossed NiCo₂O₄ nanocubes for superior lithium storage. *Nanoscale*, 2014, **6**: 5491–5497.
- [22] GUO H, MAO R, YANG X, *et al.* Hollow nanotubular SnO₂ with improved lithium storage. *Journal of Power Sources*, 2012, **219**: 280–284.
- [23] LOU X W, ARCHER L A. A general route to nonspherical anatase TiO₂ hollow colloids and magnetic multifunctional particles. *Advanced Materials*, 2008, **20**(10): 1853–1858.
- [24] SUN Y, HU X, YU J, *et al.* Morphosynthesis of hierarchical MoO₃ nanoarchitectures as a binder-free anode for lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**: 2870–2877.
- [25] WANG X, CHEN Z, LIU D, *et al.* Solar cells: triple-yolked ZnO/CdS hollow spheres for semiconductor-sensitized solar cells. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2014, **31**(7): 757–762.
- [26] MAO R, GUO H, TIAN D X, *et al.* Hollow nanotubular SnO₂ templated by cellulose fibers for lithium ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(11): 1213–1216.
- [27] CAI L, RAO P M, ZHENG X. Morphology-controlled flame synthesis of single, branched, and flower-like α -MoO₃ nanobelt arrays. *Nano Letters*, 2011, **11**(2): 872–877.
- [28] RILEY L A, LEE S H, GEDVILIAS L, *et al.* Optimization of MoO₃ nanoparticles as negative-electrode material in high-energy lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(2): 588–592.