

Fe₂O₃ 纳米纤维锂离子电池负极材料的 制备及其电化学性能研究

蔡建信¹, 李志鹏¹, 李 巍¹, 赵鹏飞¹, 杨震宇², 吁 霁²

(南昌大学 1. 资源环境与化工学院; 2. 化学学院, 南昌 330031)

摘 要: Fe₂O₃ 具有理论比容量高和价格低廉等特点, 已成为锂离子电池负极材料的研究热点之一。实验以不同质量比 PVP/FeCl₃ 溶液为前驱体, 静电纺丝技术制备 PVP/FeCl₃ 纳米纤维并热处理, 得到不同直径的 Fe₂O₃ 纳米纤维负极材料, 并以水热合成法制备了 Fe₂O₃ 纳米颗粒。利用 X 射线衍射、热重、红外光谱、扫描电镜、透射电镜和恒流充放电等测试手段对材料的物相、微观形貌和电化学性能进行表征。结果表明, Fe₂O₃ 纳米纤维比 Fe₂O₃ 纳米颗粒表现出更优的电化学性能, 直径为 160 nm 的 Fe₂O₃ 纳米纤维负极材料的倍率性能和循环性能最佳, 材料在 0.1 A/g 电流密度下的可逆容量为 827.3 mAh/g; 在 2 A/g 电流密度下 70 次循环放电比容量有 439.1 mAh/g。

关 键 词: 三氧化二铁; 静电纺丝; 纳米纤维; 负极材料; 锂离子电池

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Synthesis and Electrochemical Performance of Fe₂O₃ Nanofibers as Anode Materials for LIBs

CAI Jian-Xin¹, LI Zhi-Peng¹, LI Wei¹, ZHAO Peng-Fei¹, YANG Zhen-Yu², YU Ji²

(1. College of Resources Environmental & Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China; 2. College of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: Due to high theoretical specific capacity and low cost, Fe₂O₃ has become an attractive research field in anode materials for lithium-ion batteries (LIBs). In this study, by using PVP/FeCl₃ solutions with different concentrations as precursors, Fe₂O₃ nanofibers with different diameters were prepared by electrospinning technology and anneal treatment. In addition, Fe₂O₃ nanoparticles were prepared by hydrothermal synthesis method. The crystalline structure, morphology and electrochemical performances of the composites were investigated by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, infrared spectrum, scanning electron microscope, transmission electron microscope, and charge-discharge tests. Results showed that Fe₂O₃ nanofibers has better electrochemical performance than Fe₂O₃ nanoparticles. Fe₂O₃ nanofibers with diameter of 160 nm exhibited the highest rate and cycle performance as anode material in LIBs. It was found that the Fe₂O₃ electrode could deliver a discharge capacity of 827.3 mAh/g at 0.1 A/g current density and 439.1 mAh/g at 2 A/g after 70 cycles.

Key words: Fe₂O₃; nanofiber; electrospinning; anode material; lithium ion battery

锂离子电池(LIBs)相对于传统蓄电池有电压高、比能量高、循环寿命长和环境友好等优点, 引起了广泛关注^[1-6]。但应用于大型的动力设备上的锂离子电池, 必须比容量更大和循环性能更好。锂离子

收稿日期: 2017-02-27; 收到修改稿日期: 2017-05-18

基金项目: 国家自然科学基金(21263016, 21363015, 51662029)

National Natural Science Foundation of China (21263016, 21363015, 51662029)

作者简介: 蔡建信(1973-), 男, 博士, 副教授. E-mail: cjx@ncu.edu.cn

子电池负极材料是影响 LIBs 电化学性能的关键因素之一。目前商业化的 LIBs 主要以石墨为负极材料,但是其理论比容量较低,仅有 372 mAh/g,限制了 LIBs 电化学性能的进一步提高^[7-8]。 Fe_2O_3 由于具有高比容量(1007 mAh/g)、储量丰富和无毒害性等特点,是当前负极材料研究热点之一^[9-10]。但是, Fe_2O_3 作为锂离子电池负极材料在锂脱嵌过程中体积会发生剧烈变化,导致材料结构崩塌,继而在集流体上粉化并脱落,降低其电化学性能^[11-13]。

静电纺丝技术原理简单,能够生产出纳米纤维和无纺布^[14-18]。与纳米颗粒相比,由静电纺丝制备的纳米纤维的比表面积较小,但在径向上又是纳米尺度,可以减缓充放电过程中体积变化,同时锂离子的迁移距离短,极化小,有利于电极材料比容量的发挥。

本工作以不同质量比的 PVP/ FeCl_3 溶液为前驱体,静电纺丝技术制备 PVP/ FeCl_3 纳米纤维并热处理,得到不同直径的 Fe_2O_3 纳米纤维负极材料,并以水热合成法制备了 Fe_2O_3 纳米颗粒,并对材料的电化学性能做一系列对比研究。

1 实验方法

1.1 Fe_2O_3 纳米纤维和 Fe_2O_3 纳米颗粒的制备

静电纺丝法并结合热处理技术制备 Fe_2O_3 纳米纤维。配制不同质量比 PVP/ FeCl_3 溶液为前驱体, FeCl_3 浓度分别为 6wt%、12wt% 和 18wt%,制备得到 Fe_2O_3 纳米纤维,具体制备过程见文献[18],样品分别标记为纳米纤维 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{I})$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{II})$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{III})$ 。

以水热合成法制备 Fe_2O_3 纳米颗粒。取 4.8 g 的无水 FeCl_3 溶于 10 mL 无水乙醇,加入 5 mL 环氧甲烷,搅拌至凝胶状,移至高压反应釜内,170℃ 下反应 11 h,冷却至室温,离心分离,80℃ 真空干燥箱中干燥 10 h,得到 Fe_2O_3 纳米颗粒,样品标记为 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Ps}$ 。

1.2 材料结构与电化学性能表征

对制备得到的纳米纤维进行 XRD 分析,仪器测试采用步进扫描方式,步进宽度 0.02°,步进 1 s,2 θ 范围为 5°~80°,条件为 Cu K α 射线(石墨单色器过滤, $\lambda=0.15406$ nm),管流 30 mA,管压 40 kV。在型号为 TGA/DSC 3+热重差热分析仪(Mettler Toledo 公司)中进行热重分析,内部气氛为 Air,流速为 20 mL/h,温度范围为 25~800℃。在型号为 NICOLET-380 傅里叶红外光谱分析仪(NICOLET 公司)中进行样品的傅里叶红外光谱分析。在 XL30 ESEM-FEG 扫描电镜(美国 FEI 公司)和 Tecnai G2 20 透射电镜(美国 FEI 公司)观察样品的微观形貌。

按质量比 20:5:1:1 称取 Fe_2O_3 纳米纤维、导电炭黑(Super-P)、羧甲基纤维素钠(CMC)与丁苯橡胶(SBR),再加入一定量的去离子水做溶剂,搅拌混合 24 h 后得到调制好的涂布浆料。将浆料均匀涂布在铜箔上,放入烘箱中 60℃ 烘干半小时,去除样品表面溶剂,再放入真空干燥箱中 100℃ 真空干燥 8 h,除去样品内部溶剂和水分。将干燥处理好的样品切成直径为 16 mm 的小圆片,称重并计算活性物质质量[活性物质质量=(极片总质量-铜箔质量) \times 0.74]。在型号 MC-10-Compact 手套箱(德国布劳恩公司)中组装扣式电池(CR2025)。在 NEWARE 电池性能测试系统上进行扣式电池充放电测试,充放电电压区间为 0.02~3.00 V。在电化学工作站 Princeton PARSTAT 2273 上测试样品的循环伏安和交流阻抗性能。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

为了研究 PVP/ FeCl_3 纳米纤维在不同温度下的变化,在 300~700℃ 温度下空气煅烧上述纳米纤维,并对产物进行 FT-IR 分析。如图 1(a)所示,未煅烧的 PVP/ FeCl_3 纳米纤维在图谱中出现明显的 3369 cm^{-1} 吸收特征峰,对应于 H_2O 中 -OH 的伸缩振动;明显的 1621 cm^{-1} 吸收特征峰,对应于 PVP 中 -N-C(=O)- 的伸缩振动,说明了 PVP 的存在。当温度从 300℃ 升到 500℃ 时,1621 cm^{-1} 吸收特征峰强度逐渐减弱至消失,说明 PVP 在热处理过程逐渐分解了。500℃ 煅烧产物中出现的 463 和 551 cm^{-1} 吸收峰为 Fe-O 伸缩振动峰,证明产物中存在 FeO_x 。随着热处理温度升高,Fe-O 伸缩振动峰逐渐增强,说明 FeO_x 的结晶程度变好,物质结构趋于稳定。

图 1(b)为在 300~700℃ 温度下 PVP/ FeCl_3 纳米纤维空气煅烧产物和 Fe_2O_3 纳米颗粒的 XRD 图谱。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 XRD 谱图均可归属对应的 PDF 卡片 33-0664^[19-20]。如图所示,当煅烧温度从 300℃ 升至 500℃,明显出现 Fe_2O_3 的衍射特征峰,当煅烧温度升至 700℃ 时, Fe_2O_3 的特征峰强度变强, Fe_2O_3 特征峰 2 θ 没有明显变化,与图中 Fe_2O_3 纳米颗粒的特征峰完全吻合。

2.2 热重分析

为了探讨纳米纤维不同温度的质量损失,在空气气氛,温度范围为 25~800℃,升温速度 10℃/min,分别热重分析 PVP 纳米纤维和 PVP/ FeCl_3 纳米纤维。从图 2 中 PVP 纳米纤维热失重曲线可以看出,114℃ 以前的质量损失主要是样品中溶剂和水分损

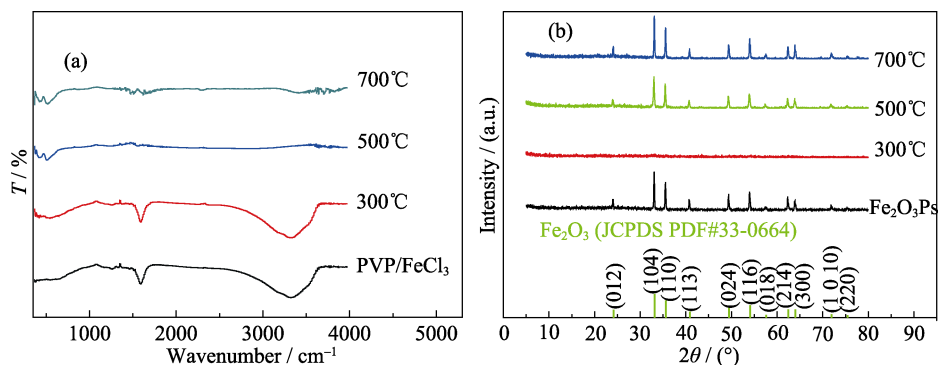


图1 (a)未煅烧的 PVP/ FeCl_3 纳米纤维及其在 300~700℃ 温度下煅烧产物的 FT-IR 图谱和(b)PVP/ FeCl_3 纳米纤维在 300~700℃ 温度下煅烧产物和 Fe_2O_3 纳米颗粒的 XRD 图谱

Fig. 1 (a) FT-IR spectra of PVP/ FeCl_3 (II) nanofibers and the products calcined from PVP/ FeCl_3 (II) nanofibers at 300–700℃ and (b) XRD patterns of the products calcined from PVP/ FeCl_3 (II) nanofibers and Fe_2O_3 nanoparticles at 300–700℃

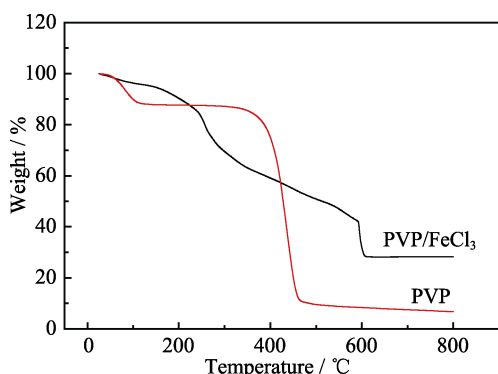


图2 PVP 纳米纤维和 PVP/ FeCl_3 纳米纤维的热失重曲线
Fig. 2 Thermogravimetric curves of PVP nanofibers and PVP/ FeCl_3 nanofibers

失引起的。温度在 323℃~478℃ 区间的质量损失来自于 PVP 的热分解。温度从 478℃ 上升到 600℃, 材料质量不再有明显损失, 说明在 478℃ 以后 PVP 已被分解完全。从 PVP/ FeCl_3 纳米纤维的热失重曲线可

以看出, 114℃ 以前的质量损失主要是样品中溶剂和水分损失引起的。125~248℃ 之间的质量损失可能是水解产生的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 脱水形成了 $\text{FeO}(\text{OH})$, 248~590℃ 的质量损失主要是 $\text{FeO}(\text{OH})$ 继续脱水生成 Fe_2O_3 导致^[21-22]; 在 590~600℃ 之间有个急剧的质量损失主要是 PVP 的热分解引起。对比两种纳米纤维的热失重曲线发现, PVP/ FeCl_3 纳米纤维中的 PVP 热分解温度比纯 PVP 热解温度高 100℃ 以上, 这是由于 PVP/ FeCl_3 纳米纤维在 300~400℃ 开始热解成的 Fe_2O_3 与 PVP 之间相互作用, 使得 PVP 的热稳定显著提高^[23]。

综上所述, 当煅烧温度升至 600℃ 时, PVP/ FeCl_3 纳米纤维不再发生变化, 制备得到纯 Fe_2O_3 纳米纤维样品。

2.3 扫描和透射电镜测试

图 3 是三种 Fe_2O_3 纳米纤维和 Fe_2O_3 纳米颗粒的 SEM 和 TEM 照片。如图所示, Fe_2O_3 纳米纤维形

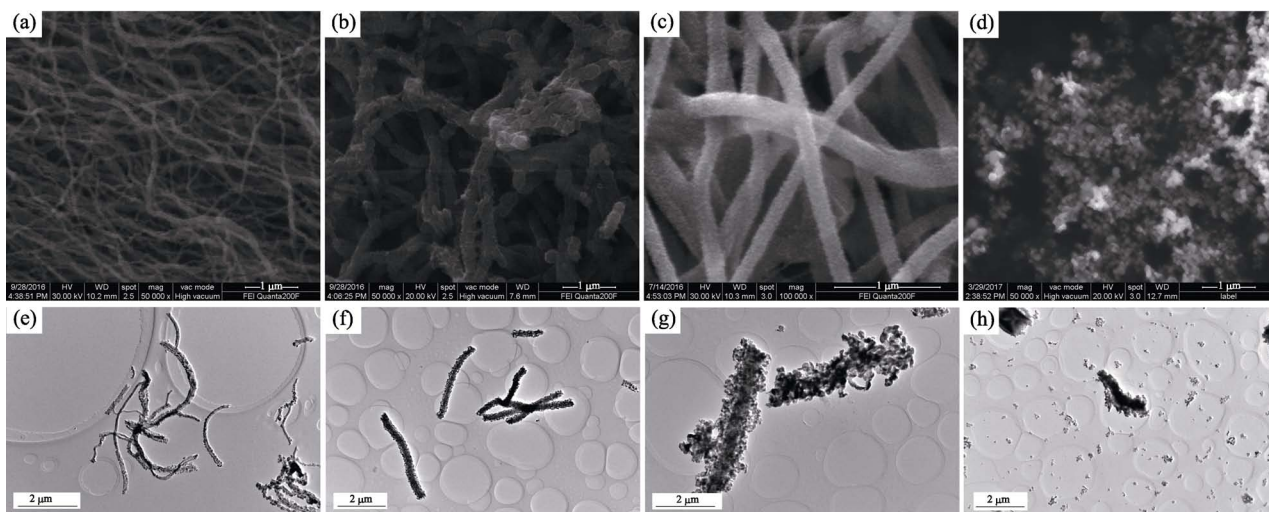


图3 (a, e) Fe_2O_3 (I), (b, f) Fe_2O_3 (II), (c, g) Fe_2O_3 (III) 纳米纤维和(d, h) Fe_2O_3 纳米颗粒的 SEM 和 TEM 照片

Fig. 3 SEM and TEM images of (a, e) Fe_2O_3 (I), (b, f) Fe_2O_3 (II), (c, g) Fe_2O_3 (III) nanofibers and (d, h) Fe_2O_3 nanoparticles

状弯曲, 表面粗糙, Fe_2O_3 纳米纤维由许多纳米小颗粒组成, 而且 FeCl_3 浓度越大, 制备得到的 Fe_2O_3 纳米纤维越粗糙; FeCl_3 浓度越小, 纤维形状越完好。 Fe_2O_3 纳米纤维直径分别为 160、560 和 1200 nm, Fe_2O_3 纳米颗粒的直径为 80 nm。

2.4 恒流充放电测试

图 4 是在 0~3.00 V 电压范围内, 不同电流密度下 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{I})$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{II})$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{III})$ 纳米纤维和 Fe_2O_3 纳米颗粒的倍率性能图, 其中在 0.05 A/g 电流密度下测定前三个循环, 其余是在 0.1、0.2、0.5、2 和 0.1 A/g 电流密度下分别循环 10 次测定得到倍率放电图。从图 4 很明显可看出, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{I})$ 纳米纤维在 0.1、0.2、0.5、2 和 0.1 A/g 电流密度下的放电比容量分别为 827.3、766.6、655.8、494.5 和 817.1 mAh/g。与纤维直径更大的 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{II})$ 纳米纤维、 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{III})$ 纳米纤维和 Fe_2O_3 纳米颗粒相比, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{I})$ 纳米纤维的电化学性能相对更优异。

选取电化学性能最好的 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{I})$ 纳米纤维进一步研究。图 5 为在 2 A/g 的电流密度下 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{I})$ 纳米

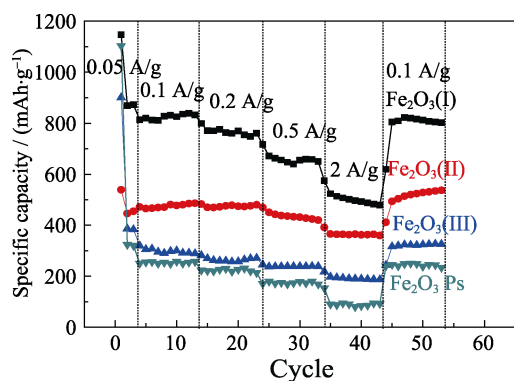


图 4 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{I})$ 纳米纤维、 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{II})$ 纳米纤维和 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{III})$ 纳米纤维及 Fe_2O_3 纳米颗粒的倍率性能图

Fig. 4 Rate performance of $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{I})$ nanofibers, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{II})$ nanofibers, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{III})$ nanofibers, and Fe_2O_3 nanoparticles

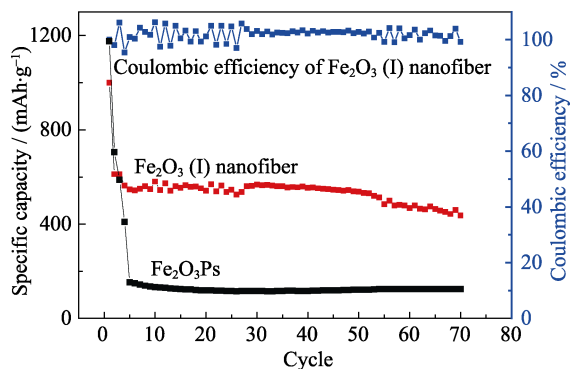


图 5 在 2 A/g 的电流密度下 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{I})$ 纳米纤维和 Fe_2O_3 颗粒的循环曲线以及 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{I})$ 纳米纤维的库伦效率图

Fig. 5 Cycling performance and coulombic efficiency of $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{I})$ nanofibers and Fe_2O_3 particles at 2 A/g

纤维和 Fe_2O_3 颗粒的循环曲线及 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{I})$ 纳米纤维的库伦效率, 从图中可以看出, 负极材料 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{I})$ 纳米纤维的首次放电比容量为 998.2 mAh/g, 第二次循环的放电比容量衰减为 613.0 mAh/g, 这是由于 SEI 膜的形成使得容量急剧减小, 70 次循环容量仍然保持在 439.1 mAh/g, 相对于第二次循环的容量保持率为 71.6%。而负极材料 Fe_2O_3 颗粒首次放电比容量, 1178.6 mAh/g, 比 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{I})$ 纳米纤维的首次放电比容量高, 但 70 次循环后放电比容量只有 124.6 mAh/g, 远小于 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{I})$ 纳米纤维。这可能是静电纺丝制备 Fe_2O_3 纳米纤维与 Fe_2O_3 纳米颗粒相比, 比表面积较小, 一维纳米结构材料在径向上能够有效减缓材料的体积效应, 也缩短了锂嵌入的迁移距离, 极化减少, 显著提高了电池的循环性能和倍率性能。

图 6 是 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{I})$ 纳米纤维在 0~3.00 V 电压范围内, 0.1 A/g 电流密度下的充放电曲线图, 如图所示, 材料首次放电出现三个放电平台^[24-26], 第一个出现的 1.62 V 较短平台是由于锂嵌入 Fe_2O_3 中形成 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$, 这是一个不可逆的反应, 所以在第二次循环中此平台消失; 第二个出现的 0.96 V 稍微比较长的平台代表 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ 嵌锂相变成立方相的 $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$, 这也是一个不可逆的反应, 所以在第二次循环中此平台消失; 第三个最长的 0.65 V 的平台表示 Fe^{3+} 逐渐被还原成 Fe^0 , 在下一个循环中 0.65 V 平台宽度减小, 说明有 SEI 膜形成, 使容量减小。材料的首次充电比容量为 937.0, 放电比容量为 1229.8 mAh/g, 库伦效率为 76.2%, 容量损失为 292.8 mAh/g, 这是由于不可逆反应形成的。第二次循环的充电比容量为 924.0, 放电比容量为 945.9 mAh/g, 库伦效率为 97.68%, 容量损失很小, 说明电解液与负极材料之间具有良好的电化学动力学兼容性^[27]。循环 70 次

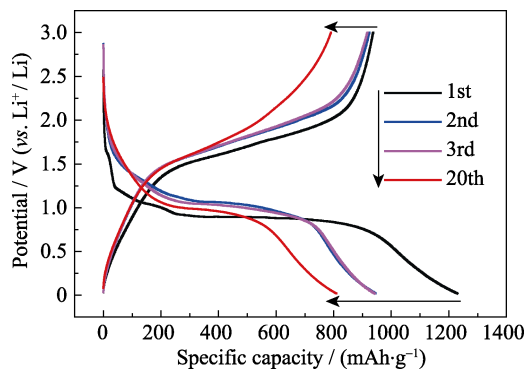


图 6 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{I})$ 纳米纤维在 0~3.00 V 电压范围内, 0.1 A/g 电流密度下的充放电曲线图

Fig. 6 Discharge-charge curves of $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{I})$ nanofibers at 0.1 A/g in the potential range of 0–3.00 V

后仍然有 809.2 mAh/g 的放电比容量, 表现出良好电化学性能。

2.5 电化学阻抗测试

图 7 为 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{I})$ 纳米纤维、 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{II})$ 纳米纤维和 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{III})$ 纳米纤维和 Fe_2O_3 颗粒负极材料的交流阻抗谱图, 如图所示, 四种材料的阻抗值分别为 109.4、145.1、249.5 和 353.7 Ω 。 Fe_2O_3 纳米纤维直径越小, 阻抗越小, 这是由于一维纳米结构材料在径向上尺寸达到纳米级, 锂离子脱嵌距离变短, 锂离子迁移速率变快, 故而阻抗值变小。

2.6 循环伏安测试

通过前五个循环的循环伏安测试研究 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{I})$ 纳米纤维的充放电机理。在 0~3 V 电压范围内, 扫描速率为 0.1 mV/s 对材料进行了 CV 测试, 结果如图 8 所示, 第一个循环曲线在 0.65 V 出现了一个较强的还原峰, 在 0.96 和 1.62 V 出现两个较弱的还原峰。如图 6 所述, 1.62 V 的还原峰对应于 Fe_2O_3 嵌锂形成的 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$, 而 0.96 V 的还原峰对应于 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ 嵌锂相变成立方相 $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$, 最强峰位 0.65 V 主要是由于 Fe^{3+} 被逐渐还原成 Fe^0 引起。在脱锂过程中, 1.64 V

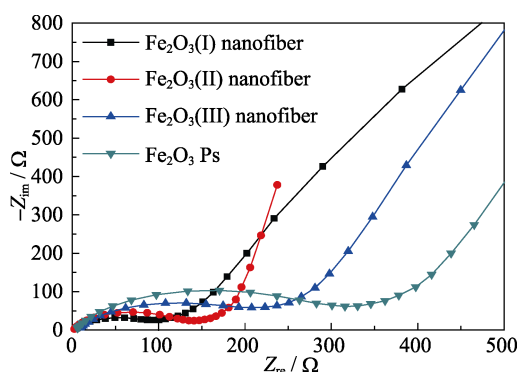


图 7 样品的电化学阻抗谱图

Fig. 7 Electrochemical impedance spectra of the samples

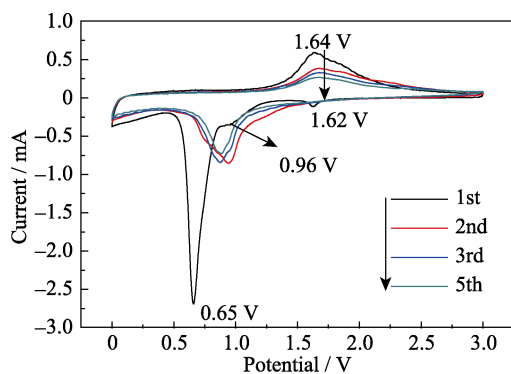


图 8 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{I})$ 纳米纤维材料在 0~3.00 V 电压范围内, 0.1 mV/s 的扫描速率下前五个循环伏安曲线

Fig. 8 CV curves of $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{I})$ nanofibers at 0.1 mV/s rate in the potential range of 0–3.00 V

氧化峰主要是由于 Fe^0 被逐渐氧化成 Fe^{3+} 引起。在第 2, 3, 4, 5 个循环中, 0.65 V 还原峰强度降低且偏移, 主要原因时是负极材料与电解液反应, 形成了 SEI 膜^[28-30], 但这个还原峰强度变化不大, 说明 Fe_2O_3 纳米纤维具有稳定的脱嵌锂性能。

3 结论

采用静电纺丝技术, 以三种不同 FeCl_3 浓度的 PVP/ FeCl_3 混合溶液为前驱体, 制备不同直径的 Fe_2O_3 纳米纤维; 并以水热合成法制备了 Fe_2O_3 纳米颗粒, 结果表明, Fe_2O_3 纳米纤维比 Fe_2O_3 纳米颗粒表现出更优的电化学性能, 纤维直径对 Fe_2O_3 纳米纤维负极材料电化学性能有较大影响。在 0.1、0.2、0.5、2 和 0.1 A/g 电流密度下, 直径为 160 nm 的 Fe_2O_3 纳米纤维的放电比容量分别为 827.3、766.6、655.8、494.5 和 817.1 mAh/g; 2 A/g 电流密度下, 70 次循环容量还能保持 439.1mAh/g, 容量保持率为 71.6%, 比 Fe_2O_3 纳米颗粒和直径大的 Fe_2O_3 纳米纤维和具有更好的可逆比容量和更高循环稳定性, 这表明一维结构的 Fe_2O_3 能够提供更短的锂离子迁移距离, 减少电极极化, 缓解径向体积变化, 因此 Fe_2O_3 纳米纤维作为锂离子负极材料表现出较好的电化学性能。

参考文献:

- [1] ARICO A S, BRUCE P, SCROSATI B, *et al.* Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials*, 2005, **4**(5): 366–377.
- [2] CHOCKLA A M, HARRIS J T, AKHAVAN V A, *et al.* Silicon nanowire fabric as a lithium ion battery electrode material. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(51): 20914–20921.
- [3] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, **414**: 359–367.
- [4] LI HUIQIAO, ZHOU HAOSHEN. Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon-coating: present and future. *Chemical Communications*, 2012, **48**(9): 1201–1217.
- [5] LIU GAO, XUN SHIDI, SONG XIANGYUN, *et al.* Polymers with tailored electronic structure for high capacity lithium battery electrodes. *Advanced Materials*, 2011, **23**(40): 4679–4683.
- [6] TERRANOVA M L, ORLANDUCCI S, TAMBURRI E, *et al.* Si/C hybrid nanostructures for Li-ion anodes: an overview. *Journal of Power Sources*, 2014, **246**: 167–177.
- [7] JI LIWEN, TOPRAKCI OZAN, ALCOUTLABI MATAZ, *et al.* $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle-loaded carbon nanofibers as stable and high-capacity anodes for rechargeable lithium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, **4**(5): 2672–2679.
- [8] CHEN J, XU L, LI W, *et al.* $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications. *Advanced Materials*, 2005, **17**(5): 582–586.
- [9] LEI DANNI, ZHANG MING, QU BAIHUA, *et al.* $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanowall arrays: hydrothermal preparation, growth mechanism and

- excellent rate performances for lithium ion batteries. *Nanoscale*, 2012, **4**(11): 3422–3426.
- [10] LI JIAXIN, ZHAO YI, DING YUNHAI, *et al.* Fe₂O₃ nanoparticles coated on ferrocene-encapsulated single-walled carbon nanotubes as stable anode materials for long-term cycling. *RSC Advance*, 2012, **2**(10): 4205–4208.
- [11] LIU ZHAOLIN, SIOK WEI TAY. Direct growth Fe₂O₃ nanorods on carbon fibers as anode materials for lithium ion batteries. *Materials Letters*, 2012, **72**: 74–77.
- [12] LIU JING, HE FANG, CHEN LIXIA, *et al.* Novel hexagonal-YFeO₃/α-Fe₂O₃ heterojunction composite nanowires with enhanced visible light photocatalytic activity. *Materials Letters*, 2016, **165**: 263–266.
- [13] QIAO HUI, LUO LEI, CHEN KE, *et al.* Electrospun synthesis and lithium storage properties of magnesium ferrite nanofibers. *Electrochimica Acta*, 2015, **160**: 43–49.
- [14] GAO Q, TAKIZAWA J, KIMURA M, *et al.* Hydrophilic non-wovens made of cross-linked fully-hydrolyzed poly(vinyl alcohol) electrospun nanofibers. *Polymer*, 2013, **54**(1): 120–126.
- [15] GAO QIANG, MEGURO HIKARU, OKAMOTO SHUJI, *et al.* Flexible tactile sensor using the reversible deformation of poly(3-hexylthiophene) nanofiber assemblies. *Langmuir*, 2012, **28**(51): 17593–17596.
- [16] GAO CHUNXIA, RAHAMAN MN, GAO QIANG, *et al.* Robotic deposition and *in vitro* characterization of 3D gelatin-bioactive glass hybrid scaffolds for biomedical applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2013, **101**(7): 2027–2037.
- [17] ZHOU JIAN, GAO QIANG, FUKAWA T, *et al.* Macroporous conductive polymer films fabricated by electrospun nanofiber templates and their electromechanical properties. *Nanotechnology*, 2011, **22**(27): 275501.
- [18] CAI JIANXIN, ZHAO PENGFEI, LI ZHIPENG, *et al.* A corn-inspired structure design for an iron oxide fiber/reduced graphene oxide composite as a high performance anode material for Li-ion batteries. *RSC Advance*, 2017, **7**: 44874–44883.
- [19] ZHU YING, ZHANG JINGCHANG, ZHAI JIN, *et al.* Preparation of superhydrophilic α-Fe₂O₃ nanofibers with tunable magnetic properties. *Thin solid films*, 2006, **510**: 271–274.
- [20] KIM HAE-RIM, KIM BYOUNG-SUHK, KIM ICK-SOO. Fabrication and EMI shielding effectiveness of Ag-decorated highly porous poly(vinylalcohol)/Fe₂O₃ nanofibrous composites. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, **135**: 1024–1029.
- [21] ZHAN SIHUI, CHEN DAIRONG, JIAO XIULING, *et al.* Facile fabrication of long α-Fe₂O₃, α-Fe and γ-Fe₂O₃ hollow fibers using Sol-Gel combined co-electrospinning technology. *J. Colloid Interfaces Sci.*, 2007, **308**: 265–270.
- [22] PARK CHAN-HEE, KANG SEUNG-JI, LEONARD D TIJING, *et al.* Inductive heating of electrospun Fe₂O₃/polyurethane composite mat under high-frequency magnetic field. *Ceramics International*, 2013, **39**: 9785–9790.
- [23] CHENG S, SHEN D, ZHU X, *et al.* Preparation of nonwoven polyimide/silica hybrid nanofibrous fabrics by combining electrospinning and controlled *in situ* Sol-Gel techniques. *European Polymer Journal*, 2009, **45**(10): 2767–2778.
- [24] ZOU MINGZHONG, LI JIAXIN, WEN WEIWEI, *et al.* Silver-incorporated composites of Fe₂O₃ carbon nanofibers as anodes for high-performance lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 2014, **270**: 468–474.
- [25] ZHU JIADENG, LU YAO, CHEN CHEN, *et al.* Porous one-dimensional carbon/iron oxide composite for rechargeable lithium-ion batteries with high and stable capacity. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **672**: 79–85.
- [26] CHO JUNG-SANG, HONG YOUNG-JUN, KANG YUN-CHAN, *et al.* Design and synthesis of bubble-nanorod-structured Fe₂O₃-carbon nanofibers as advanced anode material for Li-ion batteries. *ACS Nano*, 2015, **4**(9): 4025–4035.
- [27] YANG X L, ZHANG P C, WEN Z Y, *et al.* High performance silicon/carbon composite prepared by *in situ* carbon-thermal reduction for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **496**(1/2): 403–406.
- [28] LIU LONG, YANG XIANGFENG, LV CHUNXIAO, *et al.* Seaweed-derived route to Fe₂O₃ hollow nanoparticles/n-doped graphene aerogels with high lithium ion storage performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(11): 7047–7053.
- [29] CHENG YONGLIANG, ZOU BINGLIN, WANG CHUNJIE, *et al.* Formation mechanism of Fe₂O₃ hollow fibers by direct annealing of the electrospun composite fibers and their magnetic, electrochemical properties. *CrystEngComm*, 2011, **13**: 2863–2870.
- [30] CHERIAN C T, SUNDARAMURTHY J, KALAIVANI M, *et al.* Electrospun α-Fe₂O₃ nanorods as a stable, high capacity anode material for Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**: 12198–12204.