



海胆状 α - Fe_2O_3 纳米材料的制备与电化学性能

童国秀^{①②*}, 官建国^②, 吴文华^①, 李良超^①, 关瑶^②, 华桥^①

① 浙江师范大学化学与生命科学学院, 金华 321004;

② 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070

* E-mail: tonggx@zjnu.cn

收稿日期: 2009-12-22; 接受日期: 2010-05-07

国家高技术研究发展计划(“863”计划)(批准号: 2006AA03A209)、教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-05-0660)、浙江省自然科学基金(批准号: Y4080417, Y4090636)、浙江省新苗人才计划、浙江师范大学博士启动基金(批准号: ZC304009094)和浙江师范大学实验室开放项目资助

摘要 采用葡萄糖引导水解-热处理工艺, 通过调节热处理温度制备了不同形貌和结构的海胆状 α - Fe_2O_3 , 并研究了其电化学特性. 结果表明, 改变热处理温度可有效地调节产物的结构和电化学性能. 在 300°C 热处理获得由梭形纤维束组成的海胆状 α - Fe_2O_3 电极材料具有高的初始放电容量(1475.0 mAhg⁻¹), 这明显高于 700°C 热处理获得由高结晶度的纳米棒组成的低比表面积的海胆状 α - Fe_2O_3 电极材料的 931.2 mAhg⁻¹. 这是由于低结晶度、高比表面积和有序的双模式孔有益于电解液的吸附和锂离子的传输, 使电化学反应活性提高.

关键词

海胆状结构

α - Fe_2O_3

电化学性能

葡萄糖引导水解-热处理工艺

近年来, 磁性金属氧化物(如 Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO 等), 特别是由简单的建筑模块(如颗粒、棒/管、片等)构筑成一维、二维和三维纳米材料, 在锂离子电池中的应用备受关注^[1,2]. 一方面是由于这些金属氧化物作为锂离子电池负极材料的容量远高于石墨材料, 同时具有原料丰富、价格便宜、无毒等优点; 另一方面, 这种复杂的纳米结构不仅保持原有建筑模块的基本特征, 而且会带来一些新的物理化学特性, 同时其高的比表面积和可调的形状参数有利于随后的电化学性能的调节.

氧化铁(Fe_2O_3), 一种 n 型半导体材料, 具有良好的耐候性、耐光性、无毒性和对紫外线具有良好的吸收和屏蔽作用, 可广泛应用于涂料、油墨、吸附、催化、气敏和湿敏材料、电化学、生物医学工程等领域^[3,4]. 由于纳米氧化铁具有诸多的优点和广泛的应用前景,

近年来国内外研究者对其投入了大量的研究. 结果表明, 氧化铁电极材料的电化学性能与其尺寸、孔结构、形貌等因素密切相关. 通过选取制备条件, 改变电极材料的微观结构可以调控其电化学性能. 如梁霍秀等人^[5]以水热反应合成的 α - Fe_2O_3 准立方体为电极材料, 发现尺寸为 500 nm 的氧化铁具有比较好的循环特性. Reddy 等人^[6]采用热处理法在 Cu 基板上形成 α - Fe_2O_3 纳米片, 在未添加活性物质碳和黏结剂的情况下, 直接作电极材料, 测得首次放电比容量为 1235±20 mAhg⁻¹. 而 Chen 等人^[7]以模板法制备的 α - Fe_2O_3 纳米管为电极材料, 测试结果表明该中空结构具有优异的电化学性能, 第 1, 10, 20, 100 圈放电容量分别为 1415, 1115, 890, 510 mAhg⁻¹. Larcher 等人^[8]通过 α - Fe_2O_3 锂电池电化学反应的原位观察以及其电化学性能研究, 发现仔细地控制活性氧化物的质构

和粒子尺寸可以调节其电化学性能. 尽管目前有许多合成工艺(如溶胶-凝胶、水热、模板、氧化和热分解等方法)已被用来制备不同维度、形貌和结构的氧化铁^[9-13], 而有关复杂 3D 结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的制备, 特别是其电化学特性的报道较少^[14-17], 这些复杂结构的控制主要是利用高温水热条件或特殊的金属有机盐, 且所获得的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复杂纳米结构的比表面积较低或结晶度不易调控, 难以满足实际应用的要求.

为此, 我们以葡萄糖, 一种绿色的化学试剂, 为结构指导剂, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为铁源, 通过简易的葡萄糖引导水解-热处理工艺得到不同形态、结晶度的海胆状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 并探讨了其电化学特性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硫酸亚铁和葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)购自上海国药集团, 且均为分析纯试剂, 实验用水为二次水.

Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM), Hitachi H-8100 型场发射透射电镜(FE-TEM), D/MAX-RB 型转靶 X 射线衍射仪(XRD), 德国 NETZSCH 公司的 STA-449C 型综合热分析仪(DSC-TG), ASAP 2020 比表面积和孔分析仪(BET), LAND 充放电测试仪.

1.2 实验过程

根据文献[18]中报道的葡萄糖引导水解-热处理工艺, 将适量的葡萄糖、硫酸亚铁以及去离子水加入到三口烧瓶中, 在一定的温度(如 80°C)与搅拌速度下通入 1.0 L/min 空气, 并搅拌回流反应一定时间, 洗涤、过滤后在 90°C 真空干燥 12 h , 得到黄绿色的

$\alpha\text{-FeOOH}$. 再将上述前驱物在一定温度(如 $300\sim 700^\circ\text{C}$)热处理 5 h , 最后得到红色的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 并用 SEM, TEM, XRD, BET 分析所得产物的形貌、结构、物相和比表面积. 以锂金属为参考电极, 采用两电极电池来测量电化学性能. 将不同温度热处理获得的产物分别与乙炔黑、聚四氟乙烯按 $60:30:10$ 的质量比混合, 并经压制、干燥和切割得到直径为 1.0 cm 的薄膜电极. 再在充满 Ar 气的手套箱中, 将薄膜负极极片、Celgard2400 隔膜和金属锂片按照三明治式叠压在电池壳中, 加入适量的电解液, 然后封口. 新装的电池搁置 4 h 后在武汉 LAND 电池测试仪上进行充放电测试, 充放电电压范围为 $0\sim 3.0\text{ V}$.

2 结果与讨论

2.1 SEM 和 TEM

从图 1(a)可见, 前驱物是由放射状分布的梭形纤维束(直径 $40\sim 100\text{ nm}$, 长约 200 nm)组成的海胆状团聚体(直径 $0.5\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$). 图 1(b)显示, 片状纳米粒子(尺寸约 $1\sim 10\text{ nm}$)沿纤维束的轴向有序堆积成纤维束, 片状粒子之间以及纤维束之间存在大量不同尺寸的孔隙. 当该反应体系中未添加葡萄糖试剂时, 仅获得更大的纳米片(长 $100\sim 200\text{ nm}$, 宽 $10\sim 30\text{ nm}$, 厚约 10 nm). 因而这种海胆结构的形成可解释为: 具有 5 个羟基群的葡萄糖分子通过氢键相互作用, 并形成线形结构, 而均匀地分散在该网络中的 Fe^{2+} 通过水解、氧化形成 $\alpha\text{-FeOOH}$ 片状纳米粒子. 同时葡萄糖分子因氢键作用选择性地吸附在上述纳米粒子的某些面上, 一方面将相邻的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 粒子串起来, 形成纤维束, 另一方面抑制片状纳米粒子的生长, 并在纤维束中留

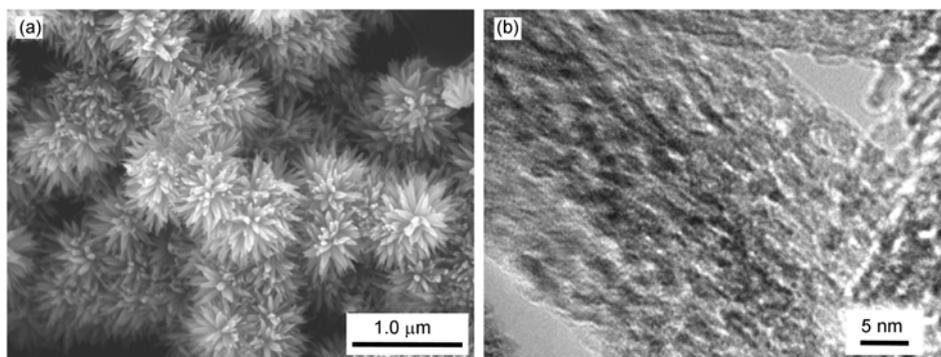


图 1 前驱物的 SEM(a)和 TEM(b)像

下大量的孔隙, 导致比表面积提高. 为了降低其表面能, 梭形纤维束在极性分子和剩余磁矩的相互作用下组装成放射状的海胆结构^[18].

为研究 α - FeOOH 前驱物在随后的热处理过程中的结晶和相转变行为, 对其作 TG-DSC 分析. 从图 2 可知: 在 25~400 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, 存在 2 个吸热峰. 其中, 在低温 83.0 $^{\circ}\text{C}$ 处形成的弱吸热峰是由样品中物理吸附水的蒸发所致, 该过程伴随 2.18% 的质量损失. 而在 253.2 $^{\circ}\text{C}$ 的强的吸热峰主要是由于从 α - FeOOH 到 α - Fe_2O_3 转变过程中化学结构水脱去所致, 此过程伴随 9.87% 的质量损失.

根据上述的结果, 选取 300 和 700 $^{\circ}\text{C}$ 为前驱物的热处理温度. 形貌观察显示, 在 300 $^{\circ}\text{C}$ 热处理获得的产物保持原有前驱体的形状, 即由大量梭形纤维束(直径 20~50 nm)放射状分布而形成海胆状结构(直径 0.5~1.0 μm)(图 3(a)). 仔细观察发现纤维束具有粗糙的表面(图 3(b)), 其短程有序的晶格条纹暗示纤维束为低结晶度的多晶结构(图 3(c)). 沿纤维束轴向分布的粒子之间存在大量的有序孔隙(图 3(c)). 这种微观结构暗示该纳米材料可能具有高的比表面积和有序的多孔网络. 这将有利于化学试剂的吸附与传输. 而在 700 $^{\circ}\text{C}$ 热处理获得的产物仍保持海胆状结构, 但其组成单元为纳米棒(直径 20~50 nm, 长 50~200 nm)(图 3(d)~(e)). 这是由于在高温热处理过程中, 纤维束中的片状纳米粒子经相转变、成核、熔并相邻的粒子而迅速长大所致. 图 3(f) 中 长程有序的晶格条纹暗示纳米棒为高结晶度的单晶结构^[18]. 这表明改变热处理温度是控制产物形貌和微观结构的一种有效手段.

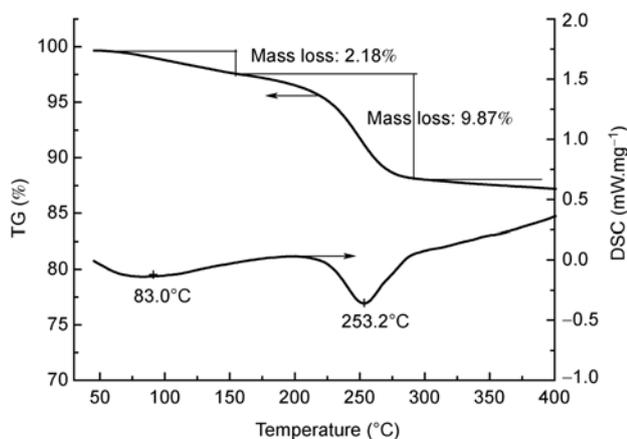


图 2 前驱物的 TG-DSC 曲线

2.2 XRD 和织构分析

由 JCPDS 卡片(29-0713 和 24-0072)可知, 图 4(a) 中 XRD 数据显示的前驱物为 α - FeOOH , 在 300 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后相转变为 α - Fe_2O_3 . 300 $^{\circ}\text{C}$ 热处理获得的产物具有宽而弱的衍射峰, 这表明该产物晶粒尺寸小、结晶度低. 而 700 $^{\circ}\text{C}$ 热处理获得的产物的衍射峰显著增强, 峰宽变窄. 这暗示产物的结晶度和晶粒尺寸随热处理温度的升高而增大. 根据 Scherrer 公式计算 α - Fe_2O_3 的(110)晶面的晶体尺寸, 随样品热处理温度在 300 $^{\circ}\text{C}$ 到 700 $^{\circ}\text{C}$ 范围内升高, α - Fe_2O_3 的平均微晶尺寸从 9.2 nm 增大到 41.1 nm. 这表明热处理不仅诱导结构和相转变, 而且促进纳米晶的生长, 降低纳米晶结构缺陷, 使纳米晶结晶更完整.

进一步研究了热处理温度对产物比表面积和孔结构的影响. 海胆状前驱物具有双模式孔, 其 BET 比表面积、孔容和平均孔径分别为 61.12 m^2g^{-1} , 0.11 cm^3g^{-1} , 6.94 nm. 在 300 $^{\circ}\text{C}$ 热处理所获产物的 BET 比表面积、孔容和平均孔径均增大, 分别为 151.2 m^2g^{-1} , 0.26 cm^3g^{-1} , 6.97 nm, 其孔尺寸分布曲线(图 4(b))也显示了双模式孔, 包含小介孔(孔峰位于 3.2 nm), 大介孔(孔峰位于 26.9 nm 处), 且小介孔的孔峰强, 大介孔的孔峰弱. 结合前面的 SEM 分析, 这种双孔分布模式与海胆结构息息相关, 小介孔与纤维束内片状纳米粒子之间的孔隙有关, 而大介孔与纤维束之间以及海胆结构之间的间隙有关. 显然, 此处比表面积 151.19 m^2g^{-1} 高于文献中报道的多晶海胆结构的 86.8 m^2g^{-1} ^[14], 分级结构的空心球的 12.2 m^2g^{-1} ^[19], 花状结构的 40 m^2g^{-1} ^[20], 介孔纳米花的 71.9 m^2g^{-1} ^[21], 以及多孔纳米棒的 143 m^2g^{-1} ^[22]. 这暗示该方法合成的海胆状结构具有更高的比表面积. 而在较高温度(如 700 $^{\circ}\text{C}$)下热处理获得的产物, 其 BET 比表面积和孔容显著减小分别为 19.4 m^2g^{-1} , 0.084 cm^3g^{-1} , 而平均孔径明显增大为 17.26 nm. 从其孔尺寸分布曲线(图 4(b))可见, 小介孔的孔峰消失, 而大介孔的孔峰增强, 此时双孔模式变为单孔分布模式. 这是由于在低温热处理过程中, 相转变、成核与生长速率均较小, 前驱物脱水、 α - Fe_2O_3 成核与生长而形成大量的孔隙, 导致比表面积显著增大; 而在高温热处理过程中, 前驱物的脱水、 α - Fe_2O_3 成核与生长速率急剧增大, α - Fe_2O_3 纳米晶通过熔并相邻的粒子而迅速长大, 导致小的介孔结构被破坏, 新的孔结构形成^[23]. 这表明改变热处理温度不仅可以控制产物的形态、晶粒

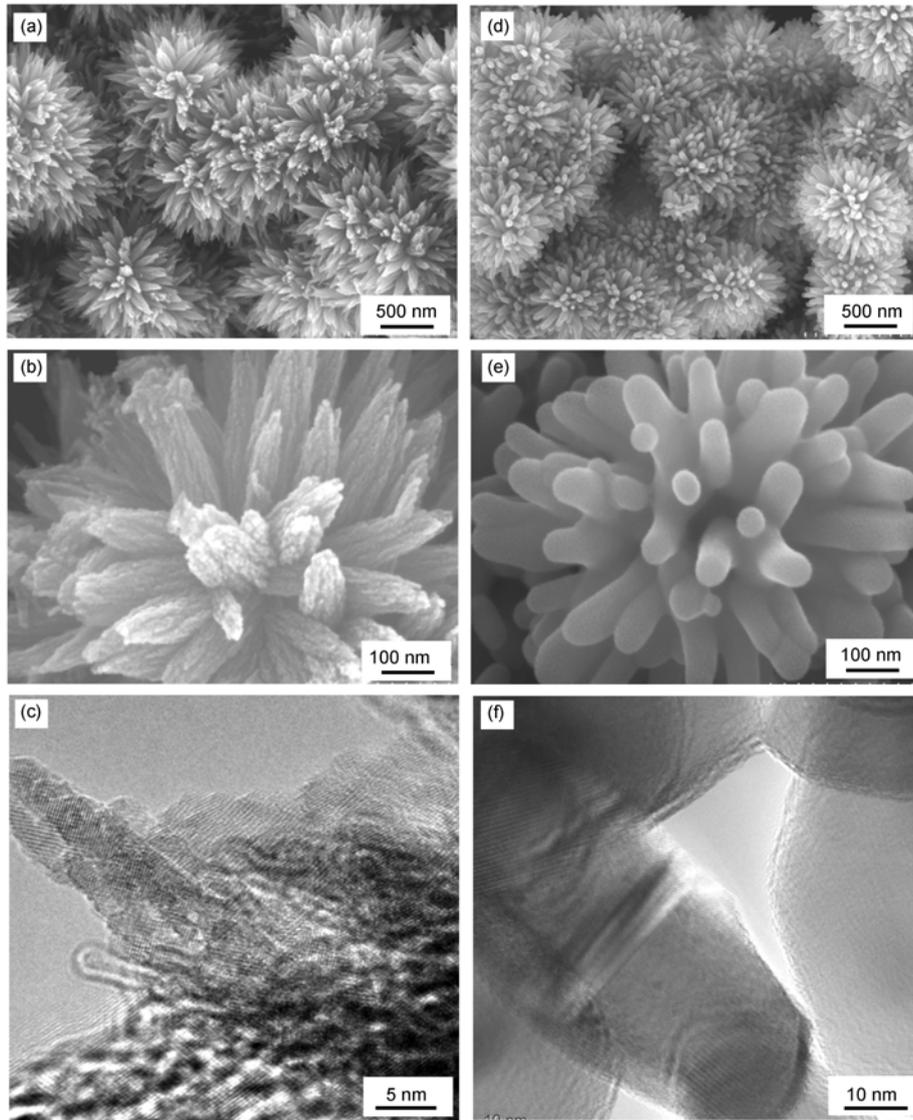


图3 分别在 300°C(a)-(c)和 700°C(d)-(f)热处理获得的样品的 SEM(a)-(b), (d)-(e)和 TEM(c), (f)图片

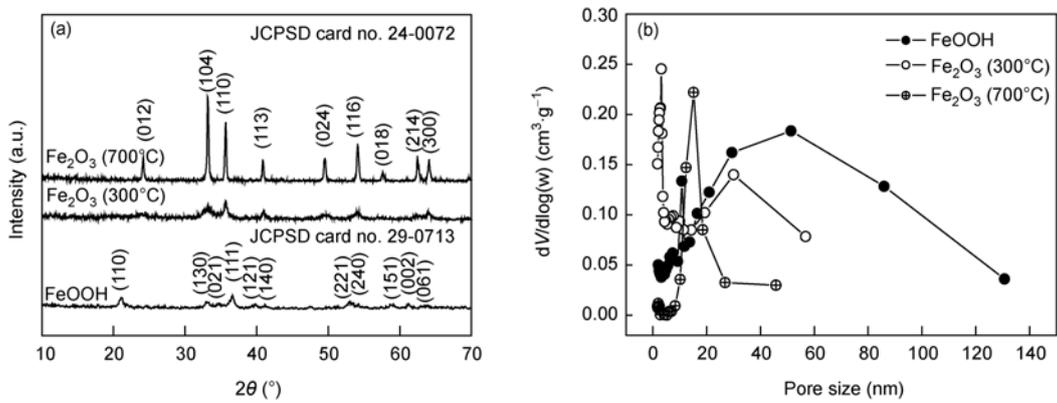


图4 先驱物和在不同温度下热处理获得的产物的 XRD 图谱和孔尺寸分布曲线

尺寸、结晶度,而且可以控制其比表面积和孔结构.低温下热处理易于获得小晶粒尺寸、低结晶度、高比表面积和孔容的产物,而高温下热处理有利于获得大晶粒尺寸、高结晶度、低比表面积和孔容的产物.

2.3 电化学性能测试

按常规的工艺将海胆状 α - Fe_2O_3 、乙炔黑、聚四氟乙烯按 60:30:10 的质量比混合制成正极材料,选锂片为负极材料,一起组装成扣式电池,并在 0.01~3 V 范围内循环测其充放电曲线.图 5(a)为不同温度热处理获得的海胆状 α - Fe_2O_3 电极材料在电流密度为 200 mA g^{-1} 下的首次充放电曲线.可见,在 300 $^\circ\text{C}$ 热处理获得的海胆状 α - Fe_2O_3 电极材料在首次放电过程中,电压急剧下降至 1.4 V,并形成稳定的电压平台直至容量为 250 mAh g^{-1} ,随后电压又快速下跌到 0.75 V 的电压平台,并维持较长一段时间,直到最大容量 1475 mAh g^{-1} 放电结束.此处的两电压平台对应为锂离子的嵌入和 Fe^{3+} 的还原(即 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0$)^[7].而充电曲线特征不明显,在 1.8 V 左右仅有一个放电平台,这对应于锂离子的脱出和 α - Fe_2O_3 的形成^[7].而在 700 $^\circ\text{C}$ 热处理获得的海胆状 α - Fe_2O_3 电极材料在首次放电和充电过程中均只出现一电压平台.这可能是由于该纳米结构比表面积较小或结晶化程度高所致.

该充放电过程对应如下化学反应^[7]

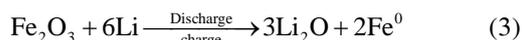
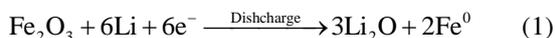


图 5(b)给出了不同温度热处理所获得的海胆状

α - Fe_2O_3 电极材料的循环特性.其中,300 $^\circ\text{C}$ 热处理获得的海胆状 α - Fe_2O_3 电极材料在电流密度为 200 mA g^{-1} 时的初始放电容量为 1475 mAh g^{-1} ,在第一次循环后仍保持 1158.8 mAh g^{-1} 的高容量,同时存在大量不可逆的损耗(约 13%~22%).这种不可避免的损耗通常是由于团聚^[24],或钝化层的形成^[25],或电解液的降解,或活性物质在第一次放电后溶解在有机电解质中^[26],或在还原粒子表面分解产生的污染物所致^[27].当产物还原到单质铁,其结构会发生明显变化,这也是影响其电化学稳定性的一个原因.且容量在循环 10 次后仍保持 908 mAh g^{-1} ,对应每次衰减 2.4%.此处 1475 mAh g^{-1} 的容量高于文献中报道 α - Fe_2O_3 纳米管的 1415 mAh g^{-1} ^[17]和 α - Fe_2O_3 纳米片的 1235 mAh g^{-1} ^[6].而当电流密度为 400 mA g^{-1} 时电极材料的初始放电容量为 783 mAh g^{-1} ,且容量在循环 2, 10 次后仍保持 676.1, 460 mAh g^{-1} 的容量,这表明该电极材料具有较高的充电速率.此处优异的电化学性能可归结为:其一,该海胆状结构具有高的比表面积和有序孔结构,这有利于电解液的吸附和锂粒子的传输;其二,对于片状纳米颗粒,由于小尺寸效应、表面及界面效应,表面层附近原子密度减小、原子配位不足,使纳米颗粒具有极高的表面能,很容易与其他原子结合,导致电化学反应活性的提高.

在 700 $^\circ\text{C}$ 热处理获得的海胆状 α - Fe_2O_3 电极材料初始放电容量为 931.2 mAh g^{-1} ,循环 2, 10 次后容量分别下降至 673.9, 522.6 mAh g^{-1} (图 5(b)).对比可知,高温热处理获得的海胆状 α - Fe_2O_3 电极材料的电化学性能明显降低.这可解释为:1)高温下热处理获得的海胆状 Fe_2O_3 材料具有较大晶粒尺寸和高结晶度,这使其纳米效应及电化学反应活性降低;2)其低的比

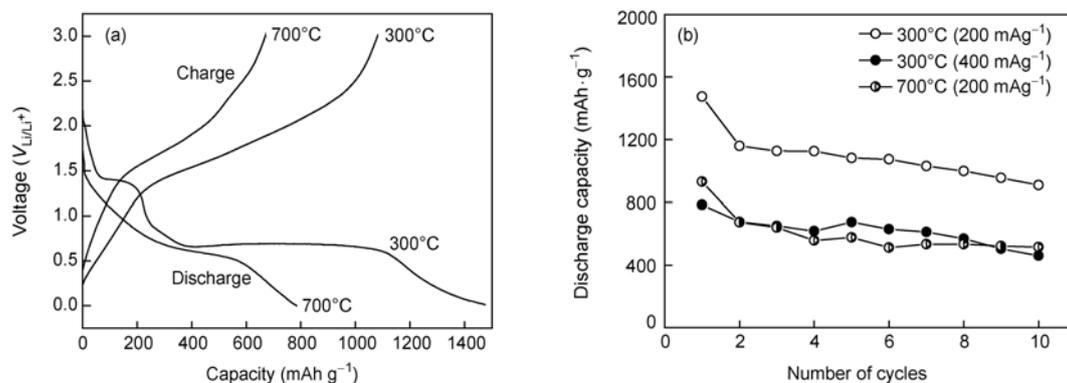


图 5 在不同温度下热处理获得的样品的(a)首次充-放电曲线和(b)循环曲线

表面积和单一模式孔不利于电解液的吸附和锂粒子的传输,而使电化学活性降低.这表明通过改变热处理温度来调节产物的形貌、微观结构、结晶度、BET、孔容及孔的分布,可调节其电化学性能.尽管在循环多次后电容量稍有下降,但我们相信采用预先加锂补偿或活性物质修饰^[28,29]等措施可以实现100%电容量保持力.而在我们后续工作中将进一步深入探索葡萄糖的诱导作用、海胆结构的形成机理、以及其光催化性能和磁特性.

3 结论

采用简易的葡萄糖引导水解-热处理工艺制备了

海胆状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,并通过改变热处理温度来调节所得产物的形貌、比表面积、孔结构、结晶特性.在 300°C 热处理获得由梭形纤维束组成的海胆状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,具有低的晶化度、高的比表面积($151.19\text{ m}^2\text{g}^{-1}$)以及有序的双模式孔,这有益于电解液的吸附和锂粒子的传输,使电化学反应活性更高,因而具有高的容量.其中,在电流密度为 200 mA g^{-1} ,其组成的电极的初始放电容量分别为 1475 mAh g^{-1} ,这明显高于 700°C 获得的高结晶度的纳米棒组成的低比表面积海胆结构的 931.2 mAh g^{-1} .这为合成高性能锂电池负极材料提供了新的指导思路,同时表明用该法获得的海胆状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料在催化、磁记录、锂电池负极材料等领域将具有良好的应用前景.

参考文献

- 1 Li W Y, Xu L N, Chen J. Co_3O_4 nanomaterials in lithium-ion batteries and gas sensors. *Adv Funct Mater*, 2005, 15: 851—857
- 2 Luo X W, Deng D, Lee J Y, et al. Self-supported formation of needlelike Co_3O_4 nanotubes and their application as lithium-ion battery electrodes. *Adv Mater*, 2008, 20: 258—262
- 3 Tong G X, Guan J G, Xiao Z D, et al. In-situ generated gas bubble-assisted modulation of the morphologies, photocatalytic and magnetic properties of ferric oxide nanostructures synthesized by thermal decomposition of iron nitrate. *J Nanopart Res*, 2010, DOI: 10.1007/s11051-010-9897-2
- 4 Zhu Y W, Yu T, Sow C H, et al. Efficient field emission from $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoflakes on an atomic force microscope tip. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 023103—023105
- 5 梁霍秀, 边玉珍, 叶世海, 等. 氧化铁的制备及其电化学性能研究. *南开大学学报(自然科学版)*, 2006, 39: 43—46
- 6 Reddy M V, Yu T, Sow C H, et al. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoflakes as an anode materials for Li-ion batteries. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 2792—2799
- 7 Chen J, Xu L N, Li W Y, et al. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications. *Adv Mater*, 2005, 17: 582—585
- 8 Larcher D, Masquelier C, Bonnin D, et al. Effect of particle size on lithium intercalation into $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: A133—A139
- 9 Hu X, Yu J C, Gong J, et al. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorings prepared by a microwave-assisted hydrothermal process and their sensing properties. *Adv Mater*, 2007, 19: 2324—2329
- 10 Tartaj P, González-Carreño T, Serna C J. From hollow to dense spheres: Control of dipolar interactions by tailoring the architecture in colloidal aggregates of superparamagnetic iron oxide nanocrystals. *Adv Mater*, 2004, 16: 529—533
- 11 Zheng Y, Cheng Y, Wang Y, et al. Quasicubic Fe_2O_3 nanoparticles with excellent catalytic performance. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 3093—3097
- 12 Tang B, Wang G, Zhuo L, et al. Facile route to $\alpha\text{-FeOOH}$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorods and magnetic property of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorods. *Inorg Chem*, 2006, 45: 5196—5200
- 13 Liu L, Kou H Z, Mo W, et al. Surfactant-assisted synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanotubes and nanorods with shape-dependent magnetic properties. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 15218—15223
- 14 Zhu L P, Xiao H M, Liu X M, et al. Template-free synthesis and characterization of novel 3D urchin-like $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ superstructures. *J Mater Chem*, 2006, 16: 1794—1797
- 15 Zhang Y P, Chu Y, Dong L H. One-step synthesis and properties of urchin-like PS/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ composite hollow microspheres. *Nanotech*, 2007, 18: 435608—435612
- 16 Du D J, Cao M H. Ligand-assisted hydrothermal synthesis of hollow Fe_2O_3 urchin-like microstructures and their magnetic properties. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 10754—107584
- 17 Zhang X, Sui C, Gong J, et al. Preparation and formation mechanism of different $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ morphologies from snowflake to paired

- microplate, dumbbell, and spindle microstructures. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 9049—9054
- 18 童国秀. 气流/气泡诱导自组装技术与磁性纳米结构的研究. 博士学位论文. 武汉: 武汉理工大学, 2009. 119—120
- 19 Cao S W, Zhu Y J. Hierarchically nanostructured α - Fe_2O_3 hollow spheres: Preparation, growth mechanism, photocatalytic property, and application in water treatment. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 6253—6257
- 20 Zhong L S, Hu J S, Liang H P, et al. Self-assembled 3D flowerlike iron oxide nanostructures and their application in water treatment. *Adv Mater*, 2006, 18: 2426—2431
- 21 Zeng S, Tang K, Li T, et al. Facile route for the fabrication of porous hematite nanoflowers: Its synthesis, growth mechanism, application in the lithium ion battery, and magnetic and photocatalytic properties. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 4836—4843
- 22 Zhong Z Y, Ho J, Teo J, et al. Synthesis of porous α - Fe_2O_3 nanorods and deposition of very small gold particles in the pores for catalytic oxidation of CO. *Chem Mater*, 2007, 19: 4776—4782
- 23 Yu J G, Zhou M H. Effects of calcination temperature on microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotube films prepared by an EPD method. *Nanotech*, 2008, 19: 045606—045612
- 24 Courtney I A, McKinnon W R, Dahn J R. On the aggregation of Tin in SnO composite glasses caused by the reversible reaction with lithium. *J Electrochem Soc*, 1999, 146: 59—68
- 25 Denis S, Baudrin E, Touboul M, et al. Synthesis and electrochemical properties of amorphous vanadates of general formula RVO_4 (R=In, Cr, Fe, Al, Y) vs. Li. *J Electrochem Soc*, 1997, 144: 4099—4109
- 26 Binotto G, Larcher D, Prakash A S, et al. Synthesis, characterization, and Li-Electrochemical performance of highly porous Co_3O_4 powders. *Chem Mater*, 2007, 19: 3032—3040
- 27 Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. Nano-sized transition metal oxides as negative-electrode materials for Lithium-Ion batteries. *Nature*, 2000, 407: 496—499
- 28 Park M S, Wang G X, Kang Y M, et al. Preparation and electrochemical properties of SnO. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 750—753
- 29 Wang Y, Zeng H C, Lee J Y. Highly reversible lithium storages in porous SnO_2 nanotubes with coaxially grown carbon nanotube overlayers. *Adv Mater*, 2006, 18: 645—649