

One-Step Synthesis and Lithium Storage Performance of Sub-5-nm MoO₂-Graphene Nanocomposites

Weijun Ye¹, Pinjie Zhang², Liwei Su^{1*}, Lianbang Wang¹

¹College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou Zhejiang

²ZheJiang Juhua Novel Materials Research Institute Co., Ltd., Hangzhou Zhejiang

Email: *suliwei@zjut.edu.cn

Received: Sep. 19th, 2019; accepted: Oct. 4th, 2019; published: Oct. 11th, 2019

Abstract

With rapid development of portable electronic devices and new energy vehicles, advanced lithium-ion batteries are required. MoO₂ has high theoretical capacity and low resistivity, and is expected to replace commercialized graphite anodes. Herein sub-5 nm MoO₂/graphene composites were prepared by one-step hydrothermal method. The phase and structure were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy and energy dispersive spectrometer, showing that ascorbic acid could reduce molybdate ions to MoO₂, while graphene could prevent the agglomeration of nanocrystals. The electrochemical performance was tested by galvanostatic charge-discharge cycling, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The initial reversible specific capacity was 1072.8 mAh·g⁻¹ with coulombic efficiency of 65.4% and remained 579.6 mAh·g⁻¹ after 100 cycles. The combination of sub-5 nm MoO₂ particles and graphene effectively improved the electron/ion transport and buffered the volume expansion of electrodes.

Keywords

MoO₂ Nanoparticles, Graphene, Anode Materials, Li Ion Batteries, Nanocomposites

亚5纳米二氧化钼/石墨烯复合材料的一步法制备及储锂性能研究

叶伟俊¹, 张品杰², 苏利伟^{1*}, 王连邦¹

¹浙江工业大学 化学工程学院, 浙江 杭州

*通讯作者。

²浙江巨化新材料研究院有限公司, 浙江 杭州
Email: suliwei@zjut.edu.cn

收稿日期: 2019年9月19日; 录用日期: 2019年10月4日; 发布日期: 2019年10月11日

摘要

便携式电子设备和新能源汽车的快速发展对锂离子电池提出了更高的要求。 MoO_2 拥有高理论容量和低电阻率, 有望取代商业化的石墨负极材料。本工作采用一步水热法制备了亚5纳米 MoO_2 /石墨烯复合材料。采用XRD、TEM和EDS对其物相和结构进行了表征。结果表明, 抗坏血酸可将钼酸根还原为 MoO_2 , 石墨烯可有效阻止晶粒团聚。采用恒流充放电、CV和EIS对其电化学性能进行了测试。首周可逆容量达 $1072.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 库仑效率为65.4%, 循环100周后容量保持在 $579.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。 MoO_2 颗粒的超小尺寸和石墨烯明显改善了电极的电子/离子传输并有效缓冲了体积膨胀。

关键词

MoO_2 纳米颗粒, 石墨烯, 负极材料, 锂离子电池, 纳米复合材料

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

目前商品化的化学储能设备有数十种之多, 以锂离子电池、铅酸电池、镍镉电池和超级电容器最具代表性, 其中锂离子电池因其能量密度高、循环寿命长、环境友好和维护方便等优点被广泛运用于便携式电子设备和新能源汽车[1] [2]。当前商用锂离子电池负极材料仍以石墨为主, 理论容量低($372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、密度低($\sim 2.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、 Li^+ 离子传输慢且存在溶剂共嵌入等问题, 已经无法满足市场的需求[3] [4]。2000年Tarascon课题组提出用高容量的 CoO 、 NiO 和 FeO 来替代石墨基负极材料[5], 并逐渐拓展至其它过渡金属氧化物(MOs, $M = \text{Cu}$ 、 Mn 、 V 、 W 、 Mo 等)。其中, MoO_2 具有理论容量高($838 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、密度高($6.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、电阻率低($8.8 \times 10^{-5} \Omega\cdot\text{cm}$)、化学稳定性高和电化学活性高等特点[6] [7]。 MoO_2 的八面体结构间隙可先嵌入少量 Li^+ 离子形成 Li_xMoO_2 , 在后续循环过程中进一步结合更多 Li^+ 离子生成 Mo^0 和 Li_2O [8] [9], 因此拥有容纳四个 Li^+ 离子的能力。然而其较低的电子和离子传输速率限制了转化反应的发生, 导致实际容量比理论容量低得多[10] [11]。另外, MoO_2 在循环过程中会发生严重的体积膨胀、裂纹和粉化脱落, 导致容量迅速下降[12]。

通常可通过纳米化和复合化来提高 MoO_2 的循环性能和倍率性能。纳米结构能够极大提高 MoO_2 的比表面积, 减少电子和离子在体相内的传输距离[13]; 与具有高电导率和高柔韧性的碳材料进行复合能提高活性物质的电子传输并缓冲体积膨胀带来的应力, 防止粉化和脱落[14]。许多 MoO_2 纳米结构(如纳米颗粒[15]、纳米棒[16]、纳米球[17]、核壳结构[18]和介孔结构[12])和 MoO_2 /碳复合材料(如碳包覆 MoO_2 [13]、 MoO_2 /碳纳米管[19]和 MoO_2 /介孔碳复合材料[7])都被深入地研究。石墨烯(GNS)是由无限延展的六边形碳环组成的二维结构, 具有超高的比表面积、优良的导电/导热和机械性能, 近15年来受到广泛研究。与 MoO_2 复合时, 石墨烯既能为 MoO_2 颗粒提供良好的电子传输网络, 也能作为缓冲层承受体积膨胀带

来的巨大应力[20]。MoO₂/GNS 复合材料的合成方法有很多, 比如肼基还原[6]、溶剂热[21]、水热法[22]、化学气相沉积[23]和热处理[20]等方法, 但是制备过程多存在反应时间过长、步骤复杂、颗粒尺寸过大、分布不均匀、需要额外煅烧或使用有毒试剂等问题。因此, 急需寻找一种简单高效且绿色环保的方法来制备粒径超小(<5 nm)且分布均匀的 MoO₂/GNS 复合材料。

本研究提出以抗坏血酸为还原剂, 钼酸铵为钼源, 通过一步水热法来制备亚 5 纳米 MoO₂/GNS 复合材料。采用 X 射线衍射、透射电子显微镜和能量分散光谱对其物相和结构进行了表征并确定了抗坏血酸和石墨烯在其中的作用。采用恒流充放电、循环伏安法和电化学阻抗法对其电化学储锂性能进行了测试并对改性机理进行了研究。首周可逆容量达 1072.8 mAh·g⁻¹, 库仑效率为 65.4%。MoO₂ 颗粒的超小尺寸和石墨烯明显改善了电极的电子/离子传输并有效缓冲了体积膨胀。

2. 实验部分

2.1. 试剂

钼酸铵((NH₄)₆Mo₇O₂₄·xH₂O, 99%, 上海麦克林生化科技有限公司), 抗坏血酸(≥99.7%, 广东光华化学厂有限公司), 石墨烯(分析纯, 宁波莫西科技有限公司), N-甲基吡咯烷酮(NMP, >99.0%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司), 聚偏二氟乙烯(PVDF, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司), 乙醇(分析纯, 安徽安特生物化学有限公司), 电解液(1 mol·L⁻¹ LiPF₆, 溶剂为碳酸乙酯:碳酸二甲酯:碳酸乙烯甲酯 = 1:1:1 (体积比), 购买于宜春市金辉新能源有限公司)。所有试剂都没有经过进一步的处理。

2.2. 材料制备

分别将 0.278 g 钼酸铵、0.2 g 抗坏血酸、100 mg 石墨烯、40 mL 去离子水和 20 mL 无水乙醇依次加入聚四氟乙烯反应内胆中, 室温下搅拌 30 min 后超声 30 min, 置入不锈钢反应釜在 180°C 下反应 6 h 立即取出, 自然冷却。得到的产物经过 3 次水洗离心之后, 放入 80°C 烘箱中干燥 12 h, 即得到 MoO₂/GNS 复合材料。通过改变反应物用量(表 1), 分别制得纯 MoO₂、MoO₂-GNS-1 和 MoO₂-GNS-2。

Table 1. The amounts of reactants for the three samples
表 1. 制备三种样品的反应物用量

样品名称	石墨烯/mg	抗坏血酸/g
Pure MoO ₂	/	0.2
MoO ₂ -GNS-1	100	0.2
MoO ₂ -GNS-2	100	/

2.3. 样品表征

X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析在荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪上进行, 采用 Cu K α 射线源($\lambda = 0.1541$ nm), 工作电压 60 kV, 电流 60 mA, 扫描范围 10°~80°。透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)和能量分散光谱(energy dispersive spectrometer, EDS)在荷兰 FEI 公司 Tecnai G2 F30 高分辨电镜仪器上分析, 操作电压为 300 kV。

2.4. 电化学测量

通过将样品组装成 CR2032 型扣式电池来测试电化学性能。工作电极的制作过程: 按 8:1:1 质量比分别称取活性物质、导电剂炭黑和粘结剂 PVDF; 先将导电剂与粘结剂称好并转移到玻璃瓶中, 缓慢滴加

适量的 NMP，在磁力搅拌器上搅拌 30 min；搅拌均匀后再加入按比例配好的活性物质和炭黑，继续滴加 NMP 来调节浆料至合适粘度；将混合好的浆料均匀涂在直径 12 mm 的铜箔集流体上，真空干燥 12 h，得到工作电极。对电极和参比电极均为金属锂片，隔膜为 Glass Microfiber，电解液为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 (溶剂为体积比 1:1:1 的碳酸乙酯、碳酸二甲酯和碳酸乙烯甲酯)，在手套箱 (Ar 气氛, O_2 和 H_2O 均小于 $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 中组装成完整电池。在 Land-CT2001A 型二次电池测试仪上进行恒电流充放电测试，电压范围 0.01~3.0 V。在 CHI660b 型电化学工作站进行了循环伏安测试(cyclic voltammetry, CV)，电压范围 0.01~3.0 V，扫速 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。CV 测试后将电压稳定在 3.0 V 进行电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测试，频率范围 0.01 Hz~100 kHz，扰动电压 10 mV。

3. 结果与讨论

3.1. 样品表征

图 1 为纯 MoO_2 ， $\text{MoO}_2\text{-GNS-1}$ 和 $\text{MoO}_2\text{-GNS-2}$ 的 XRD 图谱。三个衍射谱均在 $2\theta = 36.52^\circ$ ， 41.37° ， 53.80° 和 65.73° 有明显衍射峰，分别对应 MoO_2 (PDF. 50-0739) 的 (100)，(101)，(102) 和 (110) 晶面，说明在不加石墨烯(纯 MoO_2) 或不加抗坏血酸($\text{MoO}_2\text{-GNS-2}$) 的情况下均有 MoO_2 生成。不同的是，在样品纯 MoO_2 和 $\text{MoO}_2\text{-GNS-1}$ 的图谱中没有看到杂峰，而 $\text{MoO}_2\text{-GNS-2}$ 出现了 MoO_3 的杂峰，说明抗坏血酸促进了钼酸根离子的还原。 $\text{MoO}_2\text{-GNS-2}$ 中的 MoO_2 可能是被石墨烯表面的官能团还原而成。XRD 图谱中纯 MoO_2 衍射峰的半峰宽明显小于 $\text{MoO}_2\text{-GNS-1}$ 和 $\text{MoO}_2\text{-GNS-2}$ ，说明其颗粒尺寸较大，结晶程度较高。

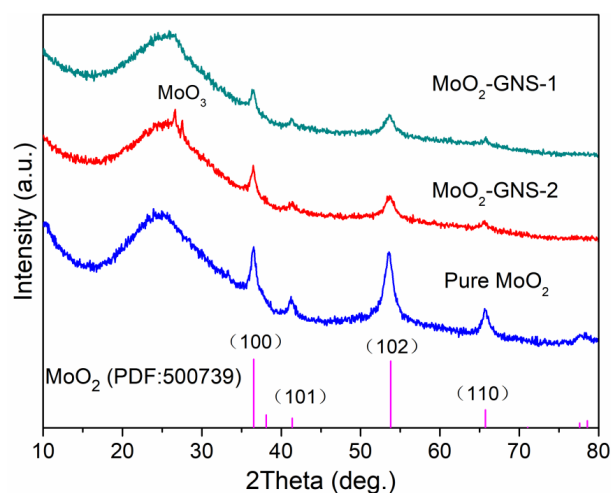


Figure 1. XRD patterns of the three samples

图 1. 三种样品的 X 射线衍射图谱

样品的形貌结构如图 2 所示。从图 2(a)~(c) 可以看出，纯 MoO_2 是由大量的超小一次颗粒堆积而成的大尺寸二次颗粒；一次颗粒的粒径在 5 nm 以下，但团聚非常严重。相比之下， $\text{MoO}_2\text{-GNS-1}$ 能清楚地看到石墨烯上负载着粒径极小 (<5 nm) 且分布均匀的颗粒(图 2(d)~(f))； $\text{MoO}_2\text{-GNS-2}$ 除小颗粒外也存在直径为 50~100 nm 的大颗粒(图 2(g)~(i))。粒径大小顺序为： $\text{MoO}_2\text{-GNS-1} < \text{MoO}_2\text{-GNS-2} < \text{纯 MoO}_2$ ，与 XRD 结果一致。在抗坏血酸辅助下，纯 MoO_2 的一次颗粒和 $\text{MoO}_2\text{-GNS-1}$ 的均匀颗粒其粒径都很小，说明抗坏血酸的加入有助于粒径的控制。在石墨烯辅助下， $\text{MoO}_2\text{-GNS-1}$ 和 $\text{MoO}_2\text{-GNS-2}$ 中 MoO_2 小颗粒的分散程度更好，说明石墨烯的巨大比表面积为 MoO_2 小颗粒的附着提供了很好的载体，限制了小颗粒的相互碰撞和团聚。

3.2. 电化学测试

通过循环伏安和恒流充放电对样品的储锂性能进行测试。图 3(a)~(c)为三种样品的 CV 曲线。第一周 1.54 V 和 1.60 V 处的氧化还原峰分别对应锂的插入和脱出(公式(1)), 在后续循环中该氧化还原峰稳定在 1.26 V 和 1.44 V。峰位置偏移的原因是部分 Li_xMoO_2 在循环过程中发生了单斜相与正交相之间的可逆相变[24]。首周放电曲线在 <1.0 V 处的巨大斜坡对应 SEI 膜生成和 Li_xMoO_2 转化为 Mo 和 Li_2O (公式(2))。后续循环中在 0.5 V 处出现了还原峰, 主要对应转化反应[19] [20]。 $\text{MoO}_2\text{-GNS-1}$ 的氧化还原峰位置基本重叠, 说明可逆性良好。

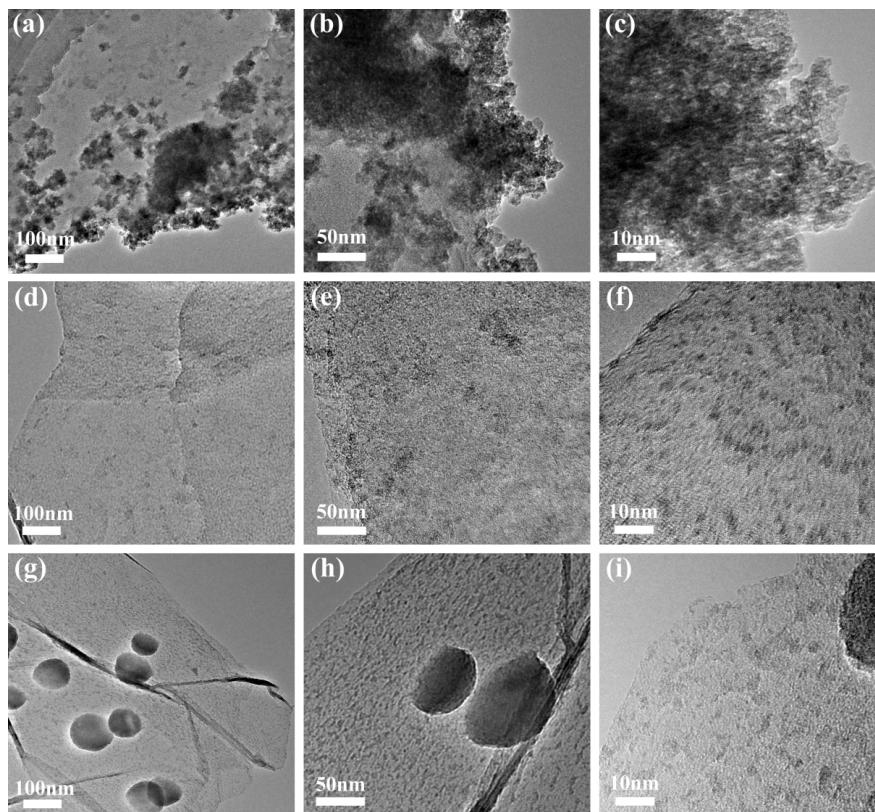


Figure 2. TEM images with different magnifications: (a)-(c) pure MoO_2 , (d)-(f) $\text{MoO}_2\text{-GNS-1}$ and (g)-(i) $\text{MoO}_2\text{-GNS-2}$

图 2. 不同倍率的 TEM 图:(a)-(c) 纯 MoO_2 , (d)-(f) $\text{MoO}_2\text{-GNS-1}$ 和 (g)-(i) $\text{MoO}_2\text{-GNS-2}$

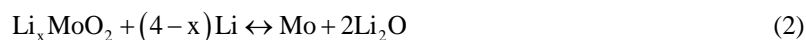


图 3(d)~(f)为三种样品前四周的恒流充放电性能。在首周放电过程中 1.6 V 处存在一个较小的电压平台, 对应图 3(a)~(c)中首周 CV 曲线中的还原峰位。放电曲线在 0.5 V 之下都呈现出比较长的电压尾巴, 说明发生了从 MoO_2 到 Mo 和 Li_2O 的转化反应。充电过程中在 1.2 V 和 1.5 V 有两个电压平台, 说明充放电过程中 Li_xMoO_2 发生了相变。纯 MoO_2 的首周充/放电比容量分别为 580.3 和 1059.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 库仑效率为 54.8% (图 3(d))。 $\text{MoO}_2\text{-GNS-2}$ 的首周充/放电比容量分别为 837.6 和 1319.2 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 库仑效率为 63.5% (图 3(e))。 $\text{MoO}_2\text{-GNS-1}$ 的首周充/放电比容量分别为 1078.2 和 1648.7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 库仑效率为 65.4% (图 3(f))。首周容量的损失主要来源于 SEI 膜的形成、电解质的分解及 Li^+ 离子在 MoO_2 的不可逆嵌入[7] [19]。

图 3(g)为纯 MoO_2 , $\text{MoO}_2\text{-GNS-1}$ 和 $\text{MoO}_2\text{-GNS-2}$ 前 100 周的循环性能。 $\text{MoO}_2\text{-GNS-1}$ 在第三周库仑效率达到 96.7%并在后续循环中保持在 97%以上,循环 40 周后容量趋于平稳,100 周后保持在 $579.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而纯 MoO_2 和 $\text{MoO}_2\text{-GNS-2}$ 在 100 周后容量分别为 438.6 和 $276.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 表明 $\text{MoO}_2\text{-GNS-1}$ 具有较高的可逆容量及化学稳定性。三种样品的倍率性能如图 3(h)所示。在 $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 10 周后,纯 MoO_2 , $\text{MoO}_2\text{-GNS-1}$ 和 $\text{MoO}_2\text{-GNS-2}$ 的可逆容量分别为 408.9 、 749.9 和 $656.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。随着电流密度的不断上升($50\sim 1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$), 三种样品的容量都不断下降, 下降速度为 $\text{MoO}_2\text{-GNS-1} < \text{MoO}_2\text{-GNS-2} < \text{纯 MoO}_2$ 。当电流密度回到 $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 三种样品的可逆容量分别恢复到 310.3 、 524.4 和 $416.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。与图 3(g)中相同循环次数的容量相比, $\text{MoO}_2\text{-GNS-1}$ 和 $\text{MoO}_2\text{-GNS-2}$ 的容量损失均小于 5%。

为了探究性能差异的原因, 对三种样品进行了 EIS 测试。如图 3(i)所示, Nyquist 曲线被分成高频区的半圆和低频区的斜线两部分, 分别对应电极表面的电荷转移和 Li^+ 离子扩散。纯 MoO_2 在高频区半圆的半径要远大于 $\text{MoO}_2\text{-GNS-1}$ 和 $\text{MoO}_2\text{-GNS-2}$ 。采用等效电路模型, 以电解质电阻(R_e)、电荷转移电阻(R_{ct})和 Li^+ 离子向活性物质相(Z_w)的扩散为基础, 对奈奎斯特图数据进行了拟合分析, 所得数据如表 2 所示。结果表明, R_{ct} 大小顺序为: 纯 $\text{MoO}_2 > \text{MoO}_2\text{-GNS-2} > \text{MoO}_2\text{-GNS-1}$ 。 $\text{MoO}_2\text{-GNS-1}$ 和 $\text{MoO}_2\text{-GNS-2}$ 的直线斜率要稍大于纯 MoO_2 , 说明纯 MoO_2 中 Li^+ 离子的扩散速率较低。 $\text{MoO}_2\text{-GNS-1}$ 在电荷转移和 Li^+ 离子扩散方面的优势主要归因于 MoO_2 颗粒的超小粒径和在石墨烯表面的均匀分布。

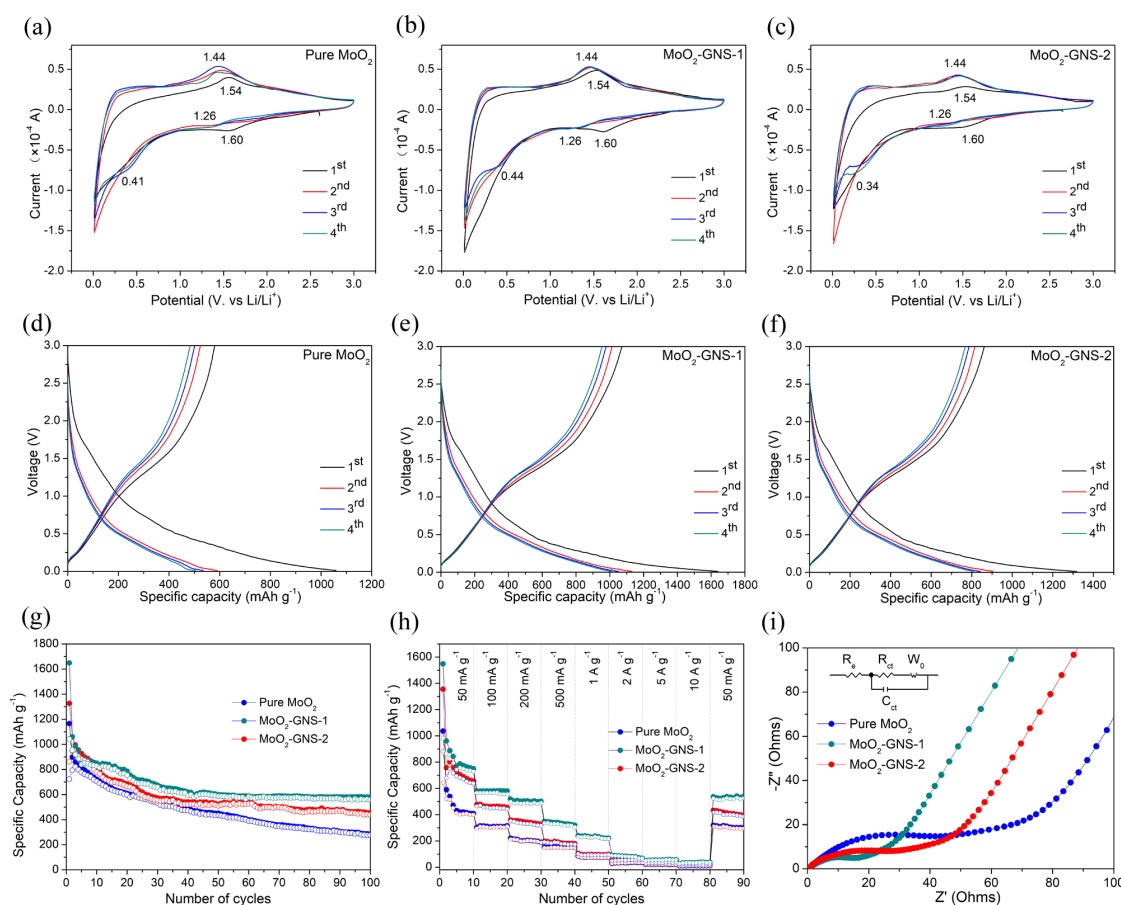


Figure 3. Electrochemical performances of the three samples: (a)-(c) CV curves, (d)-(f) galvanostatic charge/discharge profiles, (g) cycling performance at $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, (h) high-rate performance and (i) Nyquist plots

图 3. 三种样品的电化学性能: (a)~(c) CV 曲线, (d)~(f) 恒流充放电曲线, (g) 循环性能($100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$), (h) 倍率性能和(i) Nyquist 图谱

Table 2. Impedance parameters of the three samples
表 2. 三种样品的阻抗参数

Samples	R_e/Ω	R_{ct}/Ω
Pure MoO ₂	4.69	143.7
MoO ₂ -GNS-1	3.55	84.7
MoO ₂ -GNS-2	3.38	113.4

4. 结论

本工作借助于抗坏血酸和石墨烯的共同作用, 通过简单高效且绿色环保的一步水热法实现了超小尺寸(<5 nm)的 MoO₂ 颗粒在石墨烯表面的均匀负载。抗坏血酸促进了钼酸根离子的还原, 石墨烯的加入为 MoO₂ 小颗粒提供了很好的载体, 限制了颗粒的相互碰撞和团聚。MoO₂ 颗粒的超小尺寸和石墨烯明显改善材料的电子/离子传输并有效缓冲了体积膨胀, 因此表现出优异的可逆容量、循环寿命和倍率性能。本工作为超小纳米颗粒/碳复合材料的制备和储能应用提供了参考。

基金项目

浙江省科技计划 (KYY-ZX-20180006) (Science and Technology Plan of Zhejiang Province (KYY-ZX-20180006))。

浙江省自然科学基金 (LGG18B030001) (Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LGG18B030001))。

参考文献

- [1] Gan, Q., Zhao, X., Xiao, Y., Zhao, D. and Cao, M. (2014) A Mild Route to Mesoporous Mo₂C-C Hybrid Nanospheres for High Performance Lithium-Ion Batteries. *Nanoscale*, **6**, 6151-6157. <https://doi.org/10.1039/c3nr06678a>
- [2] Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G. and Aurbach, D. (2011) Challenges in the Development of Advanced Li-Ion Batteries: A Review. *Energy & Environmental Science*, **4**, 3243-3262. <https://doi.org/10.1039/c1ee01598b>
- [3] Lu, L., Han, X., Li, J., Hua, J. and Ouyang, M. (2013) A Review on the Key Issues for Lithium-Ion Battery Management in Electric Vehicles. *Journal of Power Sources*, **226**, 272-288. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.060>
- [4] Armand, M. and Tarascon, J.M. (2008) Building Better Batteries. *Nature*, **451**, 652. <https://doi.org/10.1038/451652a>
- [5] Polzot, P., Laruelle, S., Grugeon, S., Dupont, L. and Tarascon, J.-M. (2000) Nano-Sized Transition-Metal Oxides as Negative-Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Nature*, **407**, 496-499. <https://doi.org/10.1038/35035045>
- [6] Luo, W., Hu, X., Sun, Y. and Huang, Y. (2011) Electrospinning of Carbon-Coated MoO₂ Nanofibers with Enhanced Lithium-Storage Properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**, 16735-16740. <https://doi.org/10.1039/c1cp22184a>
- [7] Zeng, L., Zheng, C., Deng, C., Ding, X. and Wei, M. (2013) MoO₂-Ordered Mesoporous Carbon Nanocomposite as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 2182-2187. <https://doi.org/10.1021/am303286n>
- [8] Hu, X., Zhang, W., Liu, X., Mei, Y. and Huang, Y. (2015) Nanostructured Mo-Based Electrode Materials for Electrochemical Energy Storage. *Chemical Society Reviews*, **44**, 2376-2404. <https://doi.org/10.1039/C4CS00350K>
- [9] Ying, W., Huang, Z. and Wang, Y. (2015) A New Approach to Synthesize MoO₂@C for High-Rate Lithium Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 21314-21320. <https://doi.org/10.1039/C5TA05345E>
- [10] Sun, Y., Hu, X., Luo, W. and Huang, Y. (2011) Self-Assembled Hierarchical MoO₂/Graphene Nanoarchitectures and Their Application as a High-Performance Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *ACS Nano*, **5**, 7100-7107. <https://doi.org/10.1021/nn201802c>
- [11] Bruce, P.G., Scrosati, B. and Tarascon, J.M. (2008) Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 2930-2946. <https://doi.org/10.1002/anie.200702505>
- [12] Hwang, J., Min, D., Yoon, D., Chang, W. and Kim, J. (2016) Liquid Carbon Dioxide-Based Coating of a Uniform

- Carbon Layer on Hierarchical Porous MoO₂ Microspheres and Assessment of Their Electrochemical Performance. *Chemical Engineering Journal*, **290**, 335-345. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.058>
- [13] Zhou, L., Wu, H.B., Wang, Z. and Lou, X.W. (2011) Interconnected MoO₂ Nanocrystals with Carbon Nanocoating as High-Capacity Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **3**, 4853-4857. <https://doi.org/10.1021/am201351z>
- [14] Liu, Y., Zhang, H., Ouyang, P. and Li, Z. (2013) One-Pot Hydrothermal Synthesized MoO₂ with High Reversible Capacity for Anode Application in Lithium Ion Battery. *Electrochimica Acta*, **102**, 429-435. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.195>
- [15] Sun, Y., Hu, X., Luo, W. and Huang, Y. (2012) Ultrafine MoO₂ Nanoparticles Embedded in a Carbon Matrix as a High-Capacity and Long-Life Anode for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 425-431. <https://doi.org/10.1039/C1JM14701C>
- [16] Guo, B., Fang, X., Li, B., *et al.* (2012) Synthesis and Lithium Storage Mechanism of Ultrafine MoO₂ Nanorods. *Chemistry of Materials*, **24**, 457-463. <https://doi.org/10.1021/cm202459r>
- [17] Guo, C., Sun, X., Kuang, X., *et al.* (2019) Amorphous Co-Doped MoO_x Nanospheres with a Core-Shell Structure toward an Effective Oxygen Evolution Reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 1005-1012. <https://doi.org/10.1039/C8TA05552A>
- [18] Zhao, X., Cao, M., Liu, B., Tian, Y. and Hu, C. (2012) Interconnected Core-Shell MoO₂ Microcapsules with Nanorod-Assembled Shells as High-Performance Lithium-Ion Battery Anodes. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 13334-13340. <https://doi.org/10.1039/c2jm30862b>
- [19] Bhaskar, A., Deepa, M. and Narasinga Rao, T. (2013) MoO₂/Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNT) Hybrid for Use as a Li-Ion Battery Anode. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 2555-2566. <https://doi.org/10.1021/am3031536>
- [20] Guo, L. and Wang, Y. (2015) Standing Carbon-Coated Molybdenum Dioxide Nanosheets on Graphene: Morphology Evolution and Lithium Ion Storage Properties. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 4706-4715. <https://doi.org/10.1039/C4TA05520A>
- [21] Xu, Y., Yi, R., Yuan, B., *et al.* (2012) High Capacity MoO₂/Graphite Oxide Composite Anode for Lithium-Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **3**, 309-314. <https://doi.org/10.1021/jz201619r>
- [22] Tang, Q., Shan, Z., Wang, L. and Qin, X. (2012) MoO₂-Graphene Nanocomposite as Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, **79**, 148-153. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.093>
- [23] Huang, Z.X., Wang, Y., Zhu, Y.G., *et al.* (2014) 3D Graphene Supported MoO₂ for High Performance Binder-Free Lithium Ion Battery. *Nanoscale*, **6**, 9839-9845. <https://doi.org/10.1039/C4NR01744G>
- [24] Dahn, J.R. and Mckinnon, W.R. (1987) Structure and Electrochemistry of Li_xMoO₂. *Solid State Ionics*, **23**, 1-7. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(87\)90074-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(87)90074-9)