

钠离子电池铁氧化物负极材料研究进展

张益海¹, 王昱元¹, 邓丽杰¹, 李 梦¹, 贾晨曦¹, 李思南¹, 罗崇辉², 于君娜²

¹辽宁科技学院冶金工程学院, 辽宁 本溪

²锦州市检验检测认证中心, 锦州市产品质量监督检验所, 辽宁 锦州

Email: lisinan1987@qq.com

收稿日期: 2021年5月20日; 录用日期: 2021年6月23日; 发布日期: 2021年6月30日

摘 要

钠与锂具有相似的物理化学性质, 且资源丰富, 钠离子电池作为最有前途的锂离子电池替代品之一, 越来越受到人们的关注。基于转化反应的铁氧化物 FeO_x ($\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4)具有成本低、比容量大等优点, 是一种很有发展前途的钠离子电池负极材料。综述了 FeO_x 材料的合成工艺、电化学性能等方面的最新研究进展。最后, 对 FeO_x 材料作为钠离子电池负极存在的问题及其未来发展方向进行了阐述。

关键词

钠离子电池, 铁氧化物, 电化学性能

Research Progress of Performance of Iron Oxides as Anodes for Sodium-Ion Batteries

Yihai Zhang¹, Yuyuan Wang¹, Lijie Deng¹, Meng Li¹, Chenxi Jia¹, Sinan Li¹, Chonghui Luo², Junna Yu²

¹School of Metallurgy Engineering, Liaoning Institute of Science and Technology, Benxi Liaoning

²Jinzhou Product Quality Supervision and Inspection Institute, Jinzhou Inspection and Testing Certification Center, Jinzhou Liaoning

Email: lisinan1987@qq.com

Received: May 20th, 2021; accepted: Jun. 23rd, 2021; published: Jun. 30th, 2021

文章引用: 张益海, 王昱元, 邓丽杰, 李梦, 贾晨曦, 李思南, 罗崇辉, 于君娜. 钠离子电池铁氧化物负极材料研究进展[J]. 自然科学, 2021, 9(4): 398-404. DOI: 10.12677/ojns.2021.94045

Abstract

Sodium exhibits similar physicochemical properties as lithium and abundant resources on earth. Sodium-ion batteries, one of the most promising alternatives for lithium-ion batteries, have been gaining more and more attention attracted. Iron oxides (FeO_x : $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4) based on conversion reaction are promising anodes for sodium-ion batteries because of its low cost and high theoretical capacity. The research progress in FeO_x anodes for sodium-ion batteries was reviewed. The synthesis and electrochemical performance of FeO_x were summarized. Finally, the problems and future development of FeO_x as anodes for sodium-ion batteries were discussed.

Keywords

Sodium-Ion Batteries, Iron Oxides, Electrochemical Performance

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

社会经济的不断发展增大了能源的需求量,也增加了对不可再生化石燃料的开采和使用,随之产生的环境污染、能源枯竭、温室效应等问题将严重威胁可持续发展。可再生能源的开发和利用、新能源汽车的推广应用和普及是解决上述问题和实现可持续发展的重要措施。然而,可再生能源受限于自身的随机性、间歇性和地域条件等因素,转化的电能融入电网困难,因此,发展大规模储能技术已经成为提高可再生能源利用率的必然途径。

钠具有与锂相似的电化学性质,且资源丰度高,易于开采。因此,钠离子电池(SIBs)在大规模储能设备和动力电池中更具市场优势,随着全球能源需求的增加,SIBs作为锂离子电池的潜在替代品成为新能源领域的研究热点[1]。铁氧化物 FeO_x (Fe_2O_3 和 Fe_3O_4) 具有储量丰富、成本低、理论容量高(Fe_2O_3 为 $1007 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, Fe_3O_4 为 $926 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 和无毒性等特点,是 SIBs 负极材料的理想选择。但是在钠离子嵌入/脱出过程中 FeO_x 体积变化较大,易导致电极材料的粉化失效,造成比容量严重衰减,影响循环和倍率性能。以往研究表明制备纳米/亚微米材料是解决这些问题的有效途径之一,可以缩短钠离子的扩散距离,增加电解质与电极的接触面积。还可以通过调控铁氧化物材料的维度和构建不形态的微纳米结构(多孔、中空、核壳等),减少体积变化,增加活性反应位点,改善锂/钠离子扩散动力学条件。此外,电压滞后是过渡金属氧化物负极材料普遍存在的另一重要问题,限制了电池的能量效率。近年来,国内外学者对改善 FeO_x 的导电性以及抑制体积膨胀的方法,钠离子的扩散机制,以及电压滞后形成机理和改善方法进行了探讨。本文从 FeO_x 的尺寸和形貌(三维空间尺度)出发,详细分析了 FeO_x 的结构特征和电化学性能,为 FeO_x 电极材料的结构优化研究做参考。

2. FeO_x 尺寸和形貌的影响

采用化学沉淀法、水/溶剂热法、溶胶-凝胶法和模板法等,能够合成出零维(0D)纳米粒子(图 1(a))、一维(1D)纳米线(图 1(b))、二维(2D)薄膜/纳米片(图 1(c))和三维(3D)微/纳米(多孔/中空/核壳,图 1(d))结构的 FeO_x [2],具有可控尺寸和形貌的材料在锂/钠离子电池中表现出优异的电化学性能。

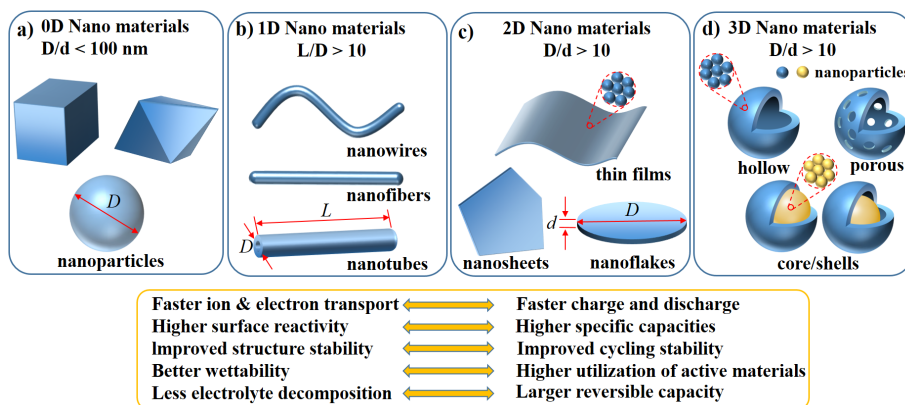


Figure 1. Structure illustration of nanomaterials with different dimensions and properties of the electrode materials

图 1. 不同维度纳米材料的结构示意图及相应电极材料的性质

2.1. 0D 纳米粒子

0D 纳米材料是指三维空间中每个维度(x/y/z)的尺寸都小于 100 nm 的材料, 具有较大的比表面积, 显著的表面效应和量子效应, 能够缩短阳离子/电子传输距离, 是一种良好的 SIBs 电极材料。铁氧化物的粒径大小是影响复合材料性能的重要因素。Komaba 等[3]指出 Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子随着平均粒径的减小(400、100 和 10 nm)电化学活性提高, SIBs 的可逆容量增加。他们认为 Na^+ 与 Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子之间的反应属于嵌入机制, 随着 Na^+ 嵌入, 其体积线性增加, 在 1.2~4.0 V, 表现出良好的容量保持率 (170~180 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 20 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 在 30 次循环), 这主要归因于纳米粒子的高表面活性和抗应变能力。

Valvo [4]等采用热分解法合成出 8~30 nm 近球型 α 和 γ 型 Fe_2O_3 混合的纳米材料, 作为 SIBs 负极, 以 130 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度充放电, 循环 60 次后比容量约为 250 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。与 LIBs 相比, SIBs 没有明显的电压平台, 平均工作电压约为 1.1 V (vs. Na^+/Na)。然而, 对于 LIBs (~1.0 V)和 SIBs (~1.1 V)的转化和逆转化过程中都存在明显的电压滞后性, 限制了电池的能量效率(~63%)和总能量密度。

Kumar 等[5]采用水热法制备了一种粒径小于 10 nm 的 Fe_3O_4 纳米晶材料作为 SIBs 负极。以 83 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度放电, 采用海藻酸钠粘合剂的 Fe_3O_4 在 50 次循环后可逆容量为 248 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 是采用传统 PVDF 作为粘结剂时的 3 倍。主要由于纳米级的 Fe_3O_4 和海藻酸钠粘合剂具有较好的结合能力, 能够缓冲大体积变化。

由于 0D 纳米材料 3 个维度的尺寸都较小, 有利于增大活性表面的比表面积, 增加首次放电容量, 但是, 由于较大的比表面积将会使 SEI 膜形成增多, 增大电解液分解, 导致比容量迅速衰减, 循环性能和倍率性能不佳。

2.2. 1D 纳米线

纤维结构能够减轻转化反应中的活性材料粉化问题, Michele 等[6]采用静电纺丝方法制备了一种 Si 掺杂 1D 氧化铁($\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 混合)纳米线电极, 该方法只需在溶胶-凝胶起始溶液中加入正硅酸乙酯即可实现 Si 掺杂。在前 10 次充放电循环中, Si 掺杂的 Fe_2O_3 纳米线的比容量约为 400 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (~100 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$), 比未掺杂的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 高近 4 倍, 当电流密增加至~2 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 仍能保持 129 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量, 研究还指出 Si 掺杂能够改善 Na^+ 在 Fe_2O_3 纳米线中输运性质, 使其具有优异的扩散动力学条件。由于 1D 纳米材料具有一定的柔韧性以及大量孔隙, 有利于 FeO_x 在充放电过程中减缓体积变化, 并增强活性材料与电解液的润湿性, 使 Na^+ 能够快速传导, 因此表现出较好的倍率性能。

2.3. 2D 薄膜/纳米片

目前制备 FeO_x 薄膜通常采用脉冲激光沉积(PLD)、静电喷雾沉积(ESD)法和射频磁控溅射法(RFMS)法,该薄膜材料是由 FeO_x 纳米粒子构成。

Nayak 等[7]采用 PLD 法在不锈钢基板上制备了 α 型和 γ 型 Fe_2O_3 薄膜,该电极材料分别由 32 nm 和 63 nm 的 Fe_2O_3 晶粒构成,研究发现 α - Fe_2O_3 充电过程的转化反应不完全,充电过程(脱 Na 反应)形成 Fe_3O_4 ,导致初始不可逆容量较大,而对于 γ - Fe_2O_3 电极充电后仍能回复到 Fe_2O_3 结构,反应路径具有较好的可逆性,因此,与 α - Fe_2O_3 ($78.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, $475 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, 80 次循环)相比,相同条件下 γ - Fe_2O_3 薄膜材料表现出更高的电化学性能($198.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。

Sun 等[8]采用 RFMS 法在铜片上制备了晶态 γ - Fe_2O_3 薄膜(图 2(a)),研究发现 γ - Fe_2O_3 薄膜经 200°C ~ 600°C 热处理 1 h 后,表面形成直径 $0.1\sim 1.0 \mu\text{m}$ 的微孔,且孔径和孔密度随热处理温度升高而增大,比表面积增大。如图 2(b)所示, γ - Fe_2O_3 薄膜电极经过 100 次充放电循环之后,在 $250 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下可逆容量为 $450 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率接近 100%,在相同条件下,明显优于 γ - Fe_2O_3 纳米粒子($70 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和热处理前的薄膜电极材料($\sim 150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$),这主要归因于加热过程形成的纳米孔及 γ - Fe_2O_3 颗粒与铜片之间的结合性强,能够改善 Na^+ 的传输和结构稳定性。

与晶体材料相比,非晶材料的微观结构具有短程有序和长程无序的特点,具有较多的缺陷和空位,有利于降低体积膨胀和提高离子扩散速率[9]。Jiang 等[10]利用 ESD 技术制备了一个多孔的三维网状结构 Fe_2O_3 薄膜,其厚度 $\sim 500 \text{ nm}$,该结构是由直径 $\sim 100 \text{ nm}$ 的非晶态 Fe_2O_3 纳米球交联构成(图 2(c))。非晶态 Fe_2O_3 薄膜经 200 次循环后,在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下可逆容量为 $386 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 2(d));在 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的大电流密度下,比容量仍能保持 $233 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。尽管多孔的三维网状结构能够改善电子和阳离子的传导能力,但仍存在较大的电压滞后($0.7\sim 1.0 \text{ V}$)。

与薄膜材料相似,2D 非晶态纳米片具有原子间距大和松散堆积的特征结构,能够增强电池的循环稳定性和倍率性能。Sun 等[11]采用热分解法,制备了一种厚度约为 10 nm 的 2D 非晶态 FeO_x 纳米片(图 2(e))。以 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度 100 次循环后,比容量为 $263.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$;以 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 大电流密度,可逆容量为 $122.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 2(f))。研究指出转化和逆转化反应属于可逆的非晶(FeO_x) \leftrightarrow 非晶(Fe^0 和 Na_2O)结构转变机制。

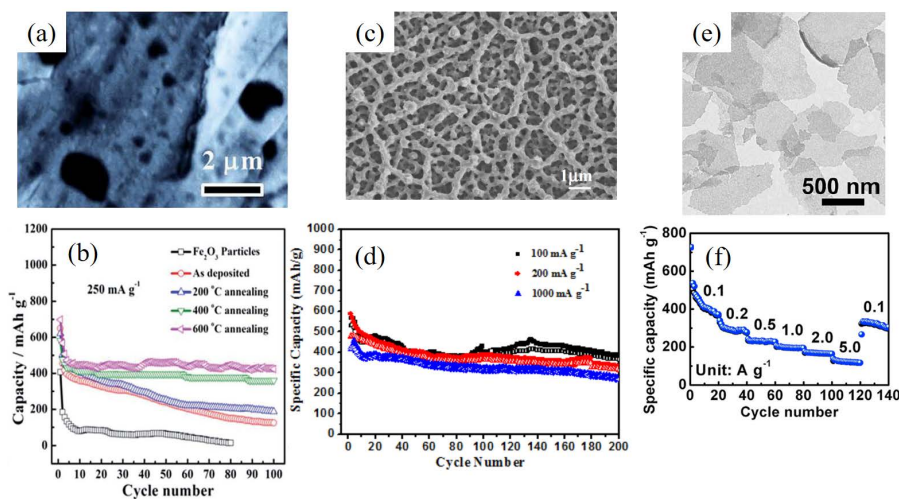


Figure 2. SEM images and cycling performance of (a and b) crystal porous γ - Fe_2O_3 film [8], (c and d) amorphous porous Fe_2O_3 thin films [10]. SEM images and rate curves of (e and f) amorphous FeO_x nanosheets [11]

图 2. 晶态的 γ - Fe_2O_3 多孔薄膜(a 和 b) [8]、非晶态的 Fe_2O_3 多孔薄膜(c 和 d) [10]的扫描电镜图和循环性能;非晶态的 FeO_x 纳米片(e 和 f) [11]的扫描电镜图和倍率曲线

2.4. 3D 微/纳米结构

尽管纳米尺度的电极材料具有优异的动力学性能和较高的反应活性，但在实际应用中表现出热力学稳定性低、易团聚等缺点，且易形成大量不稳定 SEI 膜，使得初始库伦效率较低。通常微/纳米结构(包括多孔、中空、核壳等)设计能够改善上述问题[12]。

Rao 等[13]采用微波辅助水热法，快速合成(<1 h)一种由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子相互连接构成的多孔纳米结构材料，经 100 次循环，比容量为 $300 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (0.1 C, 图 3(a))；随着放电过程进行，当电压降至~1.1 V, Na^+ 嵌入 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 基体形成 $\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物，约 0.8 V 形成 SEI 膜，造成~50%的容量损失。转化反应经过多次充/放电循环后，由于材料微观结构重构并逐渐趋于稳定，表现出良好的循环稳定性。

Zhu 和 Deng 等[14]首先通过溶剂热法合成由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子构成的具有贯穿孔结构的微球前驱体，经过热处理后采用离心辅助制备方法，在 Cu 膜表面直接获得无黏结剂的电极。 $20 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 循环 40 次可逆容量仅 $50 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 3(b))。

传统的电极制造通常使用成本高的 PVDF 作为粘结剂，并且溶剂 NMP 有毒。Xu 等[15]利用一种无毒可生物降解的天然聚合物阿拉伯胶(gum Arabic, GA)作为粘合剂，采用离子液体辅助溶剂热法制备了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心微球。以 GA 为粘结剂的电极($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @GA)与以 PVDF、PAA 和 NaCMC 为粘结剂的电极相比， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @GA 具有更好的机械强度和结合能力，循环和倍率性能优异。以大电流密度 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 循环 500 次之后，可逆容量高达 $492 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 3(c))。

Wang 等[16]采用碳模板法制备了由晶态的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒(~10 nm)组成的空心球材料，初始放电比容量达 $837.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)，较高的比容量主要源于 Na^+ 在空心球表面的钉扎作用，且具有较高的首次库伦效率(约 84%)。

Wu 等[17]采用水/溶剂热+高温热处理工艺，合成了两种直径~3 μm 的核壳结构 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球，其中 E- Fe_2O_3 由直径~150 nm 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒构成微球的壳与核，微球表面光滑。W- Fe_2O_3 微球的核壳间无明显间隙，体积密度较大，其壳是由有序排列的多孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米棒阵列构成，厚度~600 nm，在 $400 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时比容量为 $75.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，是 E- Fe_2O_3 ($15.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 的 5 倍(图 3(d))。

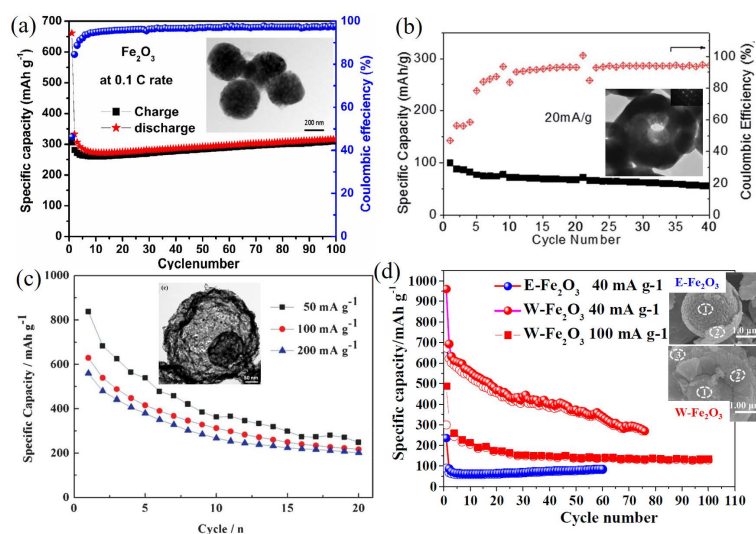


Figure 3. SEM images and cycling performance of (a) porous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanostructures [13], (b) single-crystalline $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ void@frame microframes [14], (c) hollow $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ spheres [16] and (d) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ multi-shelled core-shell microspheres [17] (E- Fe_2O_3 and W- Fe_2O_3 were obtained by ethanol and deionized water as solvent, respectively)

图 3. (a) 多孔纳米结构 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [13]、(b) 贯穿孔结构的单晶 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球[14]、(c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心微球[16]和(d) 核壳结构 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微球[17] (E- Fe_2O_3 和 W- Fe_2O_3 分别以乙醇和去离子水为溶剂合成)的扫描电镜图和循环性能

多孔结构材料尽管颗粒尺寸较大(>600 nm), 但比表面低, 有利于提高材料的首次库伦效率, 此外, 空心 and 穿孔等孔隙结构有利于缓冲体积膨胀, 提高钠离子的扩散率, 能够改善铁氧化物的循环稳定性。

3. 结语与展望

铁氧化物材料由于具有容量大、成本低、无毒和环境友好等优点, 作为极具潜力的钠离子电池负极材料之一获得了研究人员的青睐。尽管通过优化纳米结构(减小尺寸, 制备多孔、空心、核壳结构)能够发挥微/纳米结构的优势, 一定程度上改善铁氧化物的电化学性能; 然而, 仅通过优化结构很难完全解决铁氧化物的本征电导率低、纳米颗粒容易团聚、结构稳定性差和电压滞后等问题, 因此制备高性能碳基铁氧化物复合材料是其发展趋势。此外, 粘结剂是影响铁氧化物材料电化学性能的重要因素, 开发具有低电阻、高电化学稳定性和强结合强度的粘结剂是改善铁氧化物性能的另一发展方向。通过已有研究可知, 铁氧化物材料中钠离子扩散机制仍处于探索阶段, 设计和制备结构合理的纳米材料, 提高钠离子扩散性, 是钠离子电池铁氧化物负极材料发展的关键。

基金项目

本工作由辽宁省科技厅博士启动基金(2020-BS-230)、辽宁省教育厅自然科学类项目(L2019lkyqn-03)和辽宁科技学院大学生创新创业项目(202111430073)支持。

参考文献

- [1] Li, Y., Lu, Y., Zhao, C., Hu, Y.S., Titirici, M.M., Li, H., Huang X.J. and Chen, L.Q. (2017) Recent Advances of Electrode Materials for Low-Cost Sodium-Ion Batteries towards Practical Application for Grid Energy Storage. *Energy Storage Materials*, **7**, 130-151. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.01.002>
- [2] Wang, W., Zhu, X., Zhang, Y., Liu, Y., Zhang, Q. and Lei, F. (2018) Structural Designs for Accommodating Volume Expansion in Sodium Ion Batteries. *Chinese Journal of Chemistry*, **36**, 866-874. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201800216>
- [3] Komaba, S., Mikumo, T., Yabuuchi, N., Ogata, A., Yoshida, H. and Yamada, Y. (2010) Electrochemical Insertion of Li and Na Ions into Nanocrystalline Fe₃O₄ and α -Fe₂O₃ for Rechargeable Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, **157**, 2806-2810. <https://doi.org/10.1149/1.3254160>
- [4] Valvo, M., Lindgren, F., Lafont, U., Björefors, F. and Edström, K. (2014) Towards More Sustainable Negative Electrodes in Na-Ion Batteries via Nanostructured Iron Oxide. *Journal of Power Sources*, **245**, 967-978. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.159>
- [5] Kumar, P.R., Jung, Y.H., Bharathi, K.K., Lim, C.H. and Kim, D.K. (2014) High Capacity and Low Cost Spinel Fe₃O₄ for the Na-Ion Battery Negative Electrode Materials. *Electrochimica Acta*, **146**, 503-510. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.09.081>
- [6] Fiore, M., Longoni, G., Santangelo, S., Panto, F., Stelitano, S., Frontera, P., Antonucci, P. and Ruffo, R. (2018) Electrochemical Characterization of Highly Abundant, Low Cost Iron (III) Oxide as Anode Material for Sodium-Ion Rechargeable Batteries. *Electrochimica Acta*, **269**, 367-377. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.161>
- [7] Nayak, D., Puravankar, S., Ghosh, S. and Adyam, V. (2019) Asymmetric Reaction Pathway of Na⁺-Ion during Fast Cycling in α - and γ -Fe₂O₃ Thin Film Anode for Sodium-Ion Battery. *Ionics*, **25**, 5857-5868. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03112-3>
- [8] Sun, B., Bao, S., Lexie, J. and Li, C. (2014) Vacuum-Annealing-Tailored Robust and Flexible Nanopore-Structured γ -Fe₂O₃ Film Anodes for High Capacity and Long Life Na-Ion Batteries. *RSC Advances*, **4**, 36815-36820. <https://doi.org/10.1039/C4RA04686B>
- [9] Huang, H., Wang, X., Tervoort, E., Zeng, G., Liu, T., Chen, X., Sologubenko, A. and Niederberger, M. (2018) Nano-Sized Structurally Disordered Metal Oxide Composite Aerogels as High-Power Anodes in Hybrid Supercapacitors. *ACS Nano*, **12**, 2753-2763. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b09062>
- [10] Jiang, Y., Hu, M., Zhang, D., Yuan, T., Sun, W., Xu, B. and Yan, M. (2014) Transition Metal Oxides for High Performance Sodium Ion Battery Anodes. *Nano Energy*, **5**, 60-66. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.02.002>
- [11] Sun, R., Gao, J., Wu, G., Liu, P., Guo, W., Zhou, H., Ge, J., Hu, Y., Xue, Z., Li, H., Cui, P., Zheng, X., Wu, Y., Zhang,

- G. and Hong, X. (2020) Amorphous Metal Oxide Nanosheets Featuring Reversible Structure Transformations as Sodium-Ion Battery Anodes. *Cell Reports Physical Science*, **1**, Article ID: 100118. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100118>
- [12] Li, F. and Zhou, Z. (2018) Micro/Nanostructured Materials for Sodium Ion Batteries and Capacitors. *Small*, **14**, Article ID: 1702961. <https://doi.org/10.1002/sml.201702961>
- [13] Rao, B.N., Kumar, P.R., Padmaraj, O., Venkateswarlu, M. and Satyanarayana, N. (2015) Rapid Microwave Assisted Hydrothermal Synthesis of Porous α -Fe₂O₃ Nanostructures as Stable and High Capacity Negative Electrode for Lithium and Sodium Ion Batteries. *RSC Advances*, **5**, 34761-34768. <https://doi.org/10.1039/C5RA03238E>
- [14] Zhu, J. and Deng, D. (2016) Single-Crystalline α -Fe₂O₃ Void@ Frame Microframes for Rechargeable Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 4425-4432. <https://doi.org/10.1039/C6TA00870D>
- [15] Xu, L., Sitinamaluwa, H., Li, H., Qiu, J., Wang, Y., Yan, C., Li, H., Yuan, S. and Zhang, S. (2017) Low Cost and Green Preparation Process for α -Fe₂O₃@Gum Arabic Electrode for High Performance Sodium ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 2102-2109. <https://doi.org/10.1039/C6TA08918F>
- [16] Wang, S., Wang, W., Zhan, P. and Jiao, S. (2014) Hollow α -Fe₂O₃ Nanospheres Synthesized Using a Carbon Template as Novel Anode Materials for Na-Ion Batteries. *ChemElectroChem*, **1**, 1636-1639. <https://doi.org/10.1002/celec.201402208>
- [17] Wu, Z.G., Zhong, Y.J., Liu, J., Wu, J.H., Guo, X.D., Zhong, B.H. and Zhang, Z.Y. (2015) Subunits Controlled Synthesis of α -Fe₂O₃ Multi-Shelled Core-Shell Microspheres and Their Effects on Lithium/Sodium Ion Battery Performances. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 10092-10099. <https://doi.org/10.1039/C5TA01334H>