

# 锂离子电池负极材料用纳米铁酸锌的 制备及研究进展

马悦鹏<sup>1)</sup>, 李慧<sup>2)✉</sup>, 郝百川<sup>2)</sup>, 严红燕<sup>2)</sup>, 王乐<sup>2)</sup>

1) 华北理工大学电气工程学院, 唐山 063210 2) 华北理工大学冶金与能源学院, 唐山 063210

✉通信作者, E-mail: [lh@ncst.edu.cn](mailto:lh@ncst.edu.cn)

**摘要** 铁酸锌 ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) 因其优良的性能被用作锂离子电池新型负极材料, 但  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  导电性差, 充放电过程中的体积效应严重, 导致其循环稳定性低、容量衰减快、倍率性能差, 限制了其的应用。本文介绍了几种制备纳米铁酸锌及铁酸锌复合材料的方法, 通过扫描电子显微镜对纳米级铁酸锌的形貌结构进行了研究, 总结了水热法、溶剂热法、静电纺丝技术、共沉淀法、固相反应法等工艺制备铁酸锌, 并对制备产物的电化学性能进行了分析, 得出了限制其发展的真正原因。

**关键词** 纳米铁酸锌; 负极材料; 锂离子电池; 制备工艺; 电化学性能

**分类号** TB34

## Research progress and preparation of nanometer zinc ferrite used in anode materials of lithium ion batteries

MA Yue-peng<sup>1)</sup>, LI Hui<sup>2)✉</sup>, HAO Bai-chuan<sup>2)</sup>, YAN Hong-yan<sup>2)</sup>, WANG Le<sup>2)</sup>

1) College of Electrical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China

2) College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China

✉Corresponding author, E-mail: [lh@ncst.edu.cn](mailto:lh@ncst.edu.cn)

**ABSTRACT** Zinc ferrite ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) is used as a new anode material for the lithium ion batteries due to its excellent performance. However,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  has the poor electrical conductivity and the serious volume effects during the charging and discharging, which results in the low cycle stability, fast capacity decay, and poor rate performance, limiting its application. Several methods for preparing the nano- $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  composites were introduced in this paper. The morphology and microstructure of the nano-scale  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  were studied by scanning electron microscope (SEM). The electrochemical performance of the products produced by the hydrothermal method, solvothermal method, electrospinning technology, co-precipitation method, and solid-phase reaction method were analyzed, and the real reasons that limited the  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  development were summarized.

**KEY WORDS** nano zinc ferrite; anode materials; lithium ion batteries; preparation technology; electrochemical property

锂离子电池因具有循环性能好等优良性能而被广泛应用<sup>[1]</sup>。目前, 金属硫/氧化物、合金材料、硅/

锡基材料以及各种碳材料等新型高性能负极材料成为研究热点<sup>[2-3]</sup>。以石墨为负极材料的传统锂离子电池

收稿日期: 2019-08-19

DOI: 10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2019080004; <http://pmt.ustb.edu.cn>

池在充放电过程中层间距易发生改变, 引起石墨粉化和剥落<sup>[4]</sup>, 且在石墨表面会产生锂枝晶<sup>[5]</sup>, 缩短锂离子电池的使用寿命, 降低循环稳定性能。此外, 碳负极材料比容量的实际值与理论值 ( $372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 接近, 无法满足在某些领域的应用。

新型锂离子电池的开发研究在当今时代愈发重要。锂离子电池的负极材料常采用过渡金属氧化物<sup>[6]</sup>, 其理论比容量高、电化学性能活跃、环保性能优良<sup>[7-8]</sup>, 具有很大的发展空间和研究价值。纳米材料因具备表面效应、体积效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等<sup>[9]</sup>独特性质, 在实际应用与理论研究上有极大的价值, 逐渐成为当今科技发展的前沿。传统铁酸锌具有较高的比容量、工作安全以及环保等特点, 在充当电池的负极材料方面有着很大的发展空间, 可作为新型锂离子电池的备选材料之一。本文综述了水热法、溶剂热法、静电纺丝技术、共沉淀法等  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  制备工艺, 并研究了不同工艺制备的纳米  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  形貌结构和电化学性能。

## 1 水热法

水热法<sup>[10]</sup>是通过特定的设计装置进行加热, 在高温高压下将一般无法溶解或难以溶解的物质进行重组。水热法所制得的粒子粉末分散性好、粒径分布较窄、形貌可控<sup>[11]</sup>。Xing 等<sup>[12]</sup>将  $\text{Zn}(\text{OAc})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $0.35 \text{ g}$ ) 和  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $1 \text{ g}$ ) 溶于离子水后搅拌, 并加入  $\text{N}_2\text{H}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ , 在高压釜、 $180^\circ\text{C}$  下加热一定时间, 随后冷却到室温, 经过滤、洗涤、干燥, 制

得如图 1 所示粒径约为  $200 \text{ nm}$  的八面体结构  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 。图 2 所示为该  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  电极材料的电化学性能。如图所示, 当电流密度为  $60 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  时, 循环 80 圈后,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  电极材料的可逆比容量为  $910 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 当电流密度增大到  $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  时, 循环 300 圈后, 其可逆比容量达到  $730 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 证明八面体结构的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  具有优良的电化学性能。

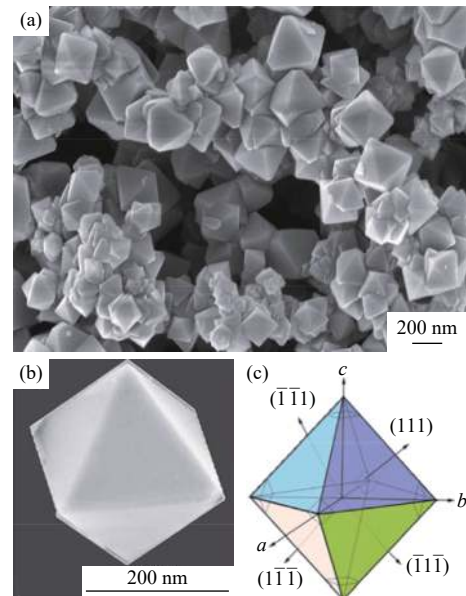


图 1 典型  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  八面体显微形貌 (a), 单个  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  晶粒显微形貌 (b) 和  $\{111\}$  面封闭  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  八面体结构模型 (c)<sup>[12]</sup>  
Fig.1 Representative scanning electron microscope (SEM) image of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  octahedrons (a), SEM image of the individual  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  particle (b), and the structure model of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  octahedrons enclosed by  $\{111\}$  face (c)<sup>[12]</sup>

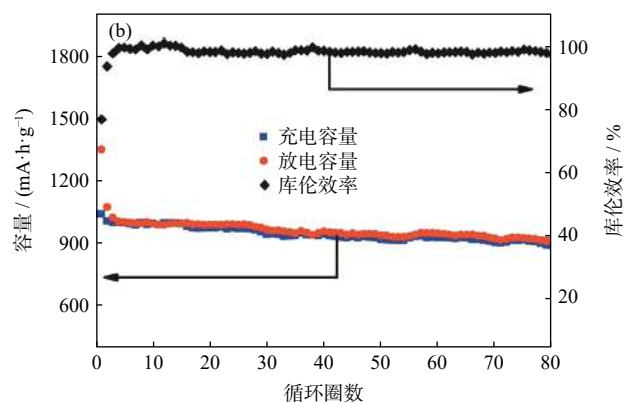
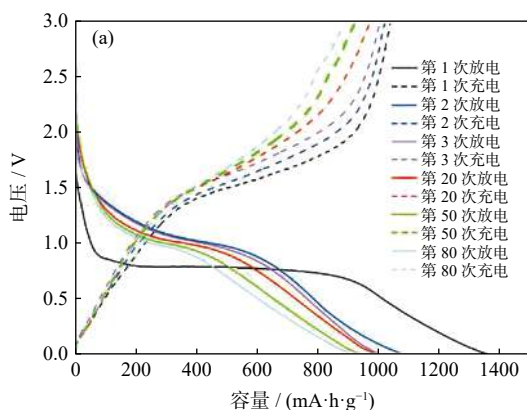


图 2  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  电极材料电化学性能: (a) 选定循环的放电/充电曲线; (b) 放电/充电容量和库伦效率与循环次数的关系曲线<sup>[12]</sup>  
Fig.2 Electrochemical performance of the  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  electrode materials: (a) the discharge/charge profiles for the selected cycles; (b) the discharge/charge capacity and coulombic efficiency as a function of cycle number<sup>[12]</sup>

Xie 等<sup>[13]</sup>将石墨置于去离子水中, 经超声波处理后, 缓慢加入  $1 \text{ mmol Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $2 \text{ mmol Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 搅拌后加入  $\text{KOH}$  并倒入高压釜, 置

于电炉中加热, 所得产物经分离、洗涤、干燥后得到  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{G}$ 。实验结果表明, 在首次充电过程中, 当电流密度为  $400 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  时,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  可逆比容量达

到  $763 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，循环 300 次后，可逆比容量降低到  $549 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，容量保持率为 72%；当电流密度增大一倍后，首次充电后容量基本稳定在  $464 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，保持率为 66%。该工艺很大程度上提高了  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  结构的稳定性和导电性能，其自身的电化学性能和稳定性得到提升。此外，石墨的导电性和孔隙结构使其自身的电化学性能和稳定性得到进一步提升<sup>[14]</sup>。

Guo 等<sup>[15]</sup> 将  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和葡萄糖在  $180^\circ\text{C}$  进行水热反应 24 h，然后将漂洗产物在  $600^\circ\text{C}$  的空气中退火 2 h，合成  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  中空微球。实验结果表明，在首次充放电过程中， $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  总容量达到  $1200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ；在随后的循环中，当电流密度为  $65 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  时，循环 50 圈，其可逆容量稳定在  $900 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ；当电流密度提升到  $650 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  时，其容量仍可达到  $500 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，说明合成的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  中空微球具有优良的电化学性能及稳定性。此外，该方法制备的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  特有中空结构提升了材料的容量，同时也增强了材料的稳定性。

## 2 溶剂热法

溶剂热法是在密闭体系内以及一定温度和溶液的自生压力下，以有机物或非水溶媒为溶剂的合成

方法。有机溶剂相较于其他溶剂沸点较高，因此溶剂热法可以在更高的温度下进行反应，所得产物的形貌、结晶度、尺寸更加容易控制<sup>[16]</sup>。

廖丽霞等<sup>[4]</sup> 将  $\text{ZnCl}_2$  和  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于乙二醇，加入适量尿素，搅拌后置于反应釜中得到纳米  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ，对所制备的材料进行了扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 和透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 观察，结果如图 3 所示，该材料为纳微分级多孔晶石状，粒径约 250 nm。该  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  材料的循环性能曲线如图 4 所示，电解液与活性材料的接触能力因特有的多孔结构而增强， $\text{Li}^+$  扩散路径明显缩短，大倍率放电性能显著提高<sup>[17]</sup>。首次脱嵌锂后，比容量为  $850 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，库伦效率稳定在 99.5%；电流密度为  $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  时，循环 100 次后，可逆比容量保持率为 87.2% ( $813.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )，库伦效率仍高于 95%；当电流密度增大到  $400 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  时，其比容量约为  $355 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，表现出较高的倍率性能。采用该法制备得到的纳米  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  具有比容量高、循环稳定好等优点，其循环稳定性、电化学性及可逆性远优于传统商业化石墨，是一种具有较强应用前景的锂离子电池负极材料。

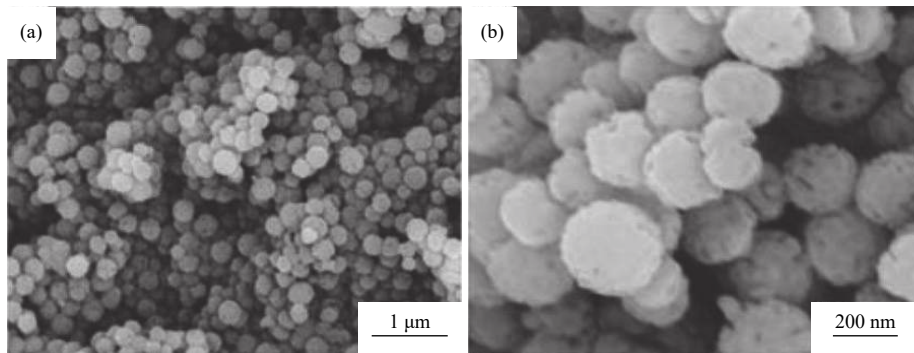


图 3  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  扫描电子显微形貌 (a) 及透射电子显微形貌 (b)<sup>[4]</sup>

Fig.3 SEM (a) and TEM (b) images of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ <sup>[4]</sup>

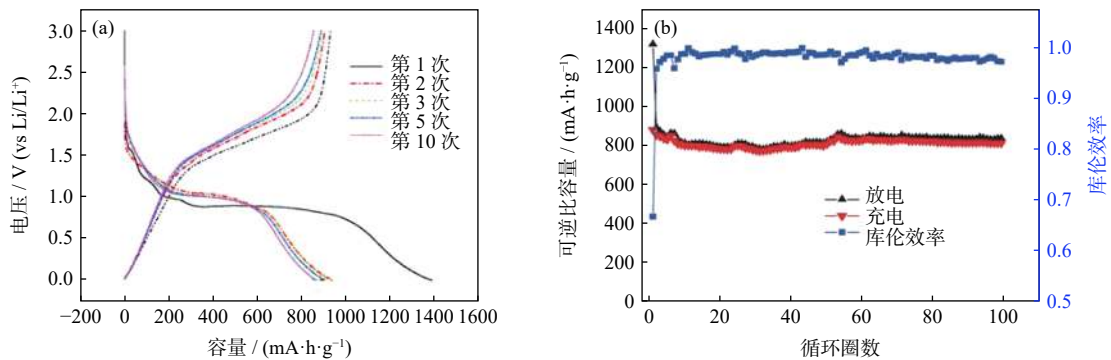


图 4  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  电极的恒流充放电曲线 (a) 和循环性能 (b)<sup>[4]</sup>

Fig.4 Charge-discharge curve (a) at the constant current and the cycling performance (b) of the  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  electrode<sup>[4]</sup>



韩臻臻等<sup>[18]</sup>将  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnCl}_2$  和无水醋酸钠溶于乙二醇, 加入通过改进 Hummer 法制备的石墨烯, 震荡后置于高压釜中, 制备得到纳米  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ -石墨烯复合材料。当电流密度为  $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ -石墨烯复合材料的比电容为  $180.9 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ , 比表面积为  $180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。该方法使电极材料表面的活性位点数量有效增加, 为锂离子参与反应提供更多位置。此外, 石墨烯的导电作用提高了电子传输效率, 使该复合材料具有比纯铁酸锌电极更加优异的电化学性能<sup>[19]</sup>。

### 3 静电纺丝技术

静电纺丝技术<sup>[20]</sup>是在高压静电场力作用下, 聚合物溶液或熔体发生喷射拉伸, 经溶剂挥发或熔体固化, 得到超细纤维的一种方法。该工艺制备所得的纳米纤维膜具有超大比表面积和极高的孔隙率, 且其结构、尺寸以及形貌可控性强。

费雅倩<sup>[21]</sup>采用静电纺丝-高温煅烧的方法制备出  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米纤维, 其形貌结构如图 5 所示。室温下对该材料进行电位区间  $0.01 \sim 3 \text{ V}$ 、电流密度  $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的充放电测试, 结果如图 6 所示。在首周的充放电过程中, 该材料具有  $877 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和

$1248 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量, 库伦效率为 70.2%; 容量在前 10 周的循环中衰减较快, 充电容量从  $877 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  下降到  $600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  左右; 在随后的循环过程中, 容量慢慢上升至  $625 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 并趋于稳定, 库伦效率为 99.2%。该材料因其连续的纤维形貌、丰富的孔隙构成和较大的比表面积, 为锂离子的传输提供了良好的通道, 加快了反应的进行, 且纳米颗粒不易团聚, 使材料的电化学性能显著提升。此外, 孔隙结构的增加可提供更多活性位点和可用通道, 促进离子和电解质输送<sup>[22]</sup>。

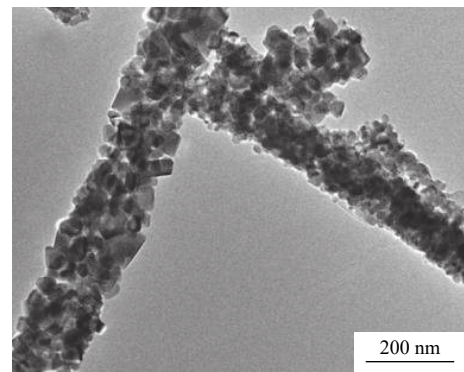


图 5  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米纤维透射电镜形貌<sup>[21]</sup>  
Fig.5 TEM image of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanofibers<sup>[21]</sup>

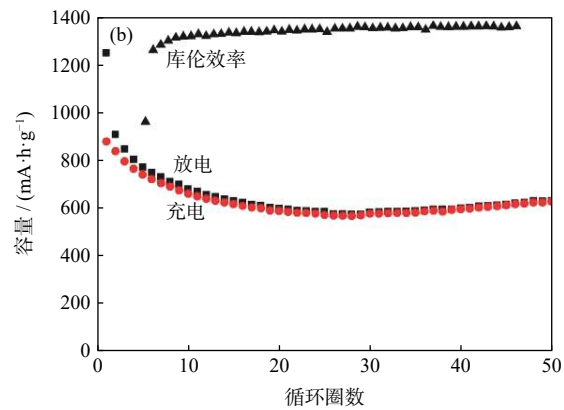
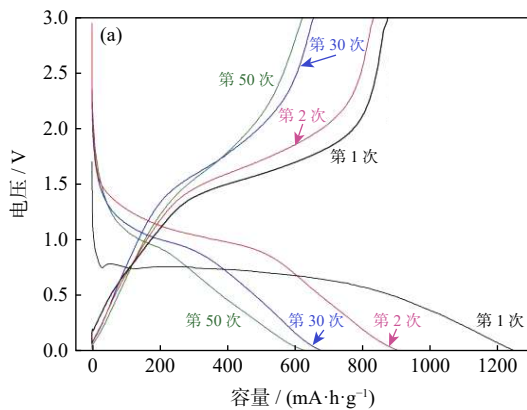


图 6  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米纤维的充放电曲线 (a) 和循环能图 (b)<sup>[21]</sup>

Fig.6 Galvanostatic charge-discharge curve (a) and the cyclic performance curve (b) of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanofibers<sup>[21]</sup>

曹慧<sup>[7]</sup>利用静电纺丝-多巴胺水解进行碳包覆制备了  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米纤维 ( $\text{ZFO}@\text{C-NF}$ ) 和纳米管 ( $\text{ZFO}@\text{C-NT}$ ) 两种材料。当电流密度从  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  增大到  $3200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时,  $\text{ZFO}@\text{C-NF}$  的可逆容量从  $920 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  衰减到  $678 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\text{ZFO}@\text{C-NT}$  的可逆容量从  $979 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  衰减到  $539 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 当电流密度恢复到  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时,  $\text{ZFO}@\text{C-NF}$  和  $\text{ZFO}@\text{C-NT}$

的可逆比容量分别为  $1064 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $1047 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在较高的电流密度下, 两种材料仍具有可观的可逆比容量, 同时在测试中两种材料呈现出了良好的倍率性能和循环性能,  $\text{ZFO}@\text{C-NT}$  的管状结构为  $\text{Li}^+$  提供了良好的传输路径, 使锂离子的传输效率加快。碳层的包覆不仅提升了材料的导电性, 而且增强了材料结构的稳定性, 有效阻止了充放电过程中团聚

现象的发生<sup>[23]</sup>。

Teh 等<sup>[24]</sup>将聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 溶解在无乙醇中, 在剧烈搅拌下, 将  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  混合在去离子水和乙酸中, 添加适量的 PVP/乙醇溶液, 在室温下剧烈搅拌, 获得均匀溶液; 将前体溶液装入注射器中, 针头连接到高压电源, 通过注射泵以恒定流速喷射溶液, 将初纺纤维加热, 制得深棕色  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米纤维网。研究表明,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米纤维首次充放电容量为  $925 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 当电流密度达到  $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ , 循环 30 圈,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米纤维仍具有  $733 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的稳定容量, 库仑效率高于 95%, 甚至随着循环的进行略有增加。实验发现, 当金属前体的质量保持恒定, 增大 PVP 的用量达到一定比例时, 在热解过程中, 前体中金属离子会因为 PVP 的增多, 发生部分聚集而造成纤维的断裂, 从而得  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米棒, 在相同电流密度下循环相同圈数, 纳米棒只有  $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  左右的可逆比容量。

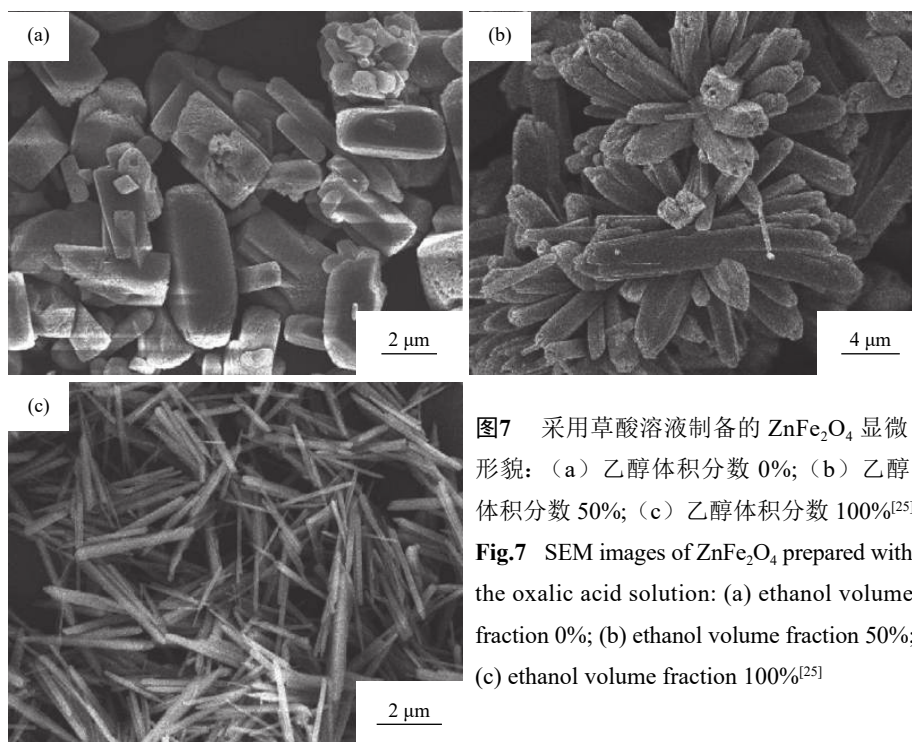


图7 采用草酸溶液制备的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  显微形貌: (a) 乙醇体积分数 0%; (b) 乙醇体积分数 50%; (c) 乙醇体积分数 100%<sup>[25]</sup>  
**Fig.7** SEM images of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  prepared with the oxalic acid solution: (a) ethanol volume fraction 0%; (b) ethanol volume fraction 50%; (c) ethanol volume fraction 100%<sup>[25]</sup>

#### 4.2 液相辅助合成法

Jia 等<sup>[27]</sup>将  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  在氩气气氛下加热, 除去结晶水, 得到  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ; 将 1-氟-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐 (BMIMBF<sub>4</sub>) 和乙烯醇的混合物作溶剂介质, 将  $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶解在上述溶剂中, 转移至聚四氟乙烯浸渍高压釜中, 经离心、去离子水和乙醇交替洗涤、真空干燥, 将所得

## 4 其他方法

### 4.1 化学共沉淀法

Zhong 等<sup>[25]</sup>将  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{ZnCl}_2$  水溶液注入  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  中, 经离心、去离子水和无水乙醇洗涤、真空干燥, 将沉淀物转移到管式炉中, 并在 773 K 空气中退火制得纳米棒状  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , 其形貌如图 7 所示, 其充放电测试结果如图 8 所示。在电流密度达到  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ , 循环 50 圈后, 材料的可逆比容量仍可达到  $983 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 当电流密度从  $2000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  逐渐下降到  $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时, 其可逆比容量容量从  $483 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  上升到  $750 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 随后保持稳定。纳米棒是由一个个  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  小颗粒堆积而成, 其独特的纳米结构不仅可以提供高孔隙率, 有效地承受充电/放电过程中的体积变化, 而且可以有效地缩短  $\text{Li}^+$  扩散的路径, 有助于改善电化学性能。此外, 化学共沉淀法制备的纳米  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  具有颗粒均匀、粒径小、活性好、分散性好等特点<sup>[26]</sup>。

固体产物在氩气氛下煅烧, 制备得到纳米颗粒状  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$  复合材料, 其形貌如图 9 所示, 其充放电测试结果如图 10 所示。当电流密度达到  $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  时, 纳米颗粒状  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$  复合材料容量依然能够维持在  $216 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  左右; 在  $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下, 循环充放电 190 次之后, 复合材料容量依然能保持在  $1091 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。因为纳米颗粒状  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$

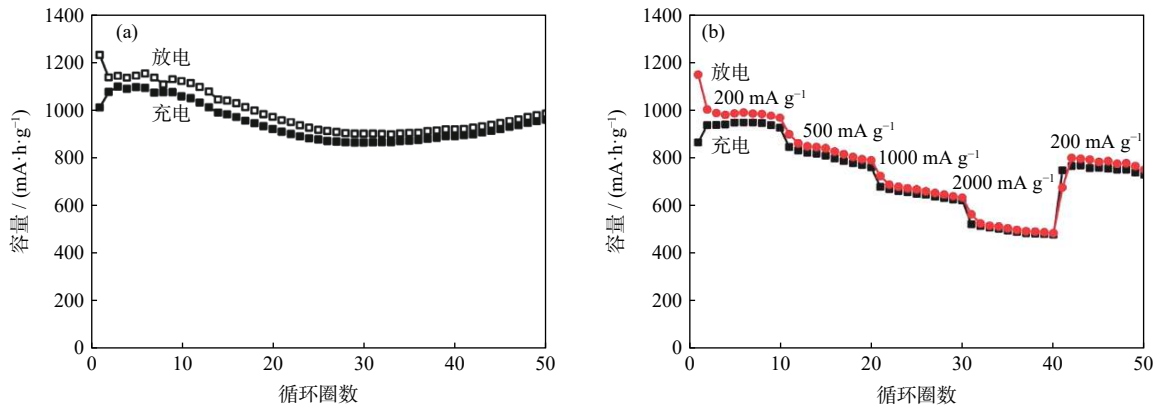


图 8 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 循环性能 (a) 和速率性能 (b) [25]

Fig.8 Cycling performance (a) and rate performance (b) of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [25]

复合材料的粒径仅有 40~80 nm, 在脱嵌锂的过程中, 纳米颗粒状复合材料的体积效应得到了很好地遏制, 具有良好的循环稳定性能。此外, 碳层的包覆增加了材料的比表面积, 增加活性位点的数目, 缩短了锂离子的传输路径, 使材料的导电性能提高 [28]。

### 4.3 固相反应法

Bai 等 [29] 将 ZnCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 NaOH 在玛瑙研钵中均匀研磨 2 h, 取混合粉末溶解在烧杯中, 常温磁力搅拌 24 h, 将产物离心、过滤, 在 120 °C 下烘干 12 h, 研磨压片, 最后置于马弗炉中煅烧, 制得尖晶石结构 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉体材料 (粒径约为 500 nm), 比表面积为 136.7 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 显微形貌如图 11 所示。电

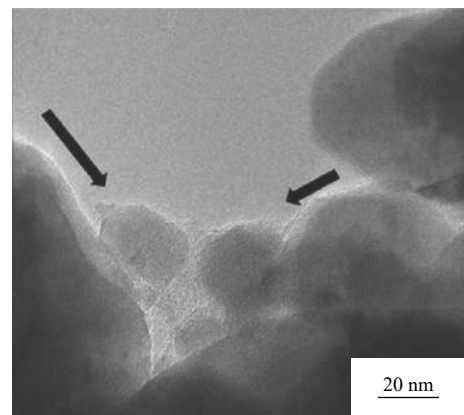


图 9 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C 复合材料高分辨显微形貌 [27]

Fig.9 High resolution TEM images of the ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C composites [27]

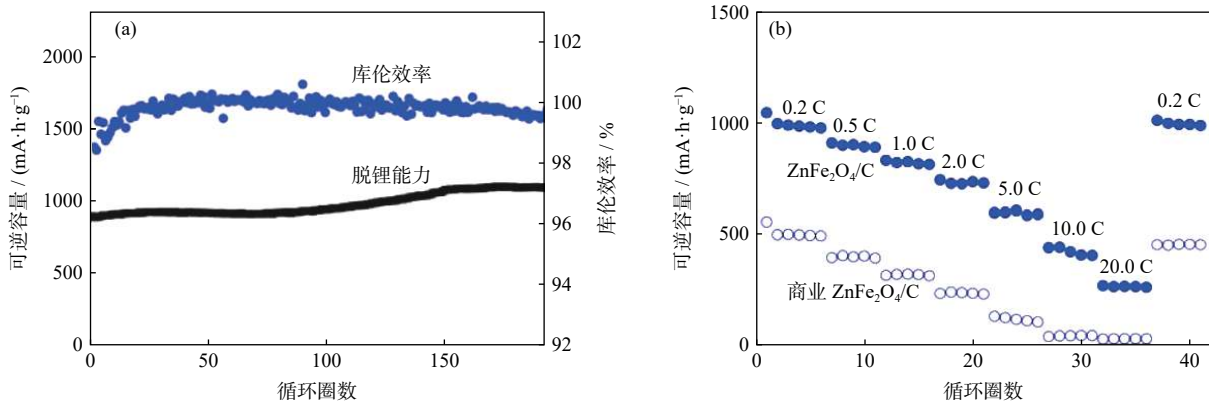


图 10 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C 复合材料恒定电流循环的脱锂能力和库伦效率 (a) 及可逆容量曲线 (截止电压: 0.01 V 和 3.00 V) (b) [27]

Fig.10 De-lithiation capacity and coulombic efficiency at the constant current cycling (a) and the reversible capacity curves of the ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C composite materials at the different specific currents (cut-off voltages: 0.01 V and 3.00 V) (b) [27]

化学测试结果如图 12 所示, 当电流密度为 60 mA·g<sup>-1</sup> 时, 从第 1 周期到第 30 周期, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极的充电容量从 601 mA·h·g<sup>-1</sup> 衰减到 465 mA·h·g<sup>-1</sup>, 容量保持率为 77.4%, 显示出了较好的储锂容量和循环性能。

## 5 结语与展望

运用水热法制备的纳米铁酸锌产物分散性好, 采用溶剂热法制备纳米铁酸锌的生产成本低并且制作过程较简便, 利用静电纺丝技术制备纳米铁酸锌



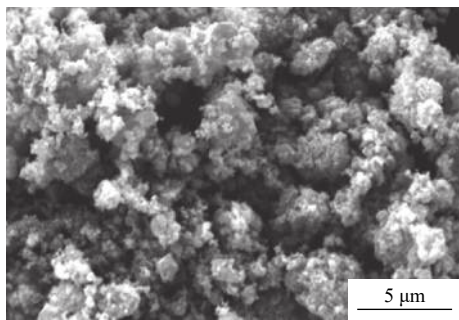


图 11 固相法制得的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  显微形貌<sup>[29]</sup>

Fig.11 SEM image of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  prepared by solid-state method<sup>[29]</sup>

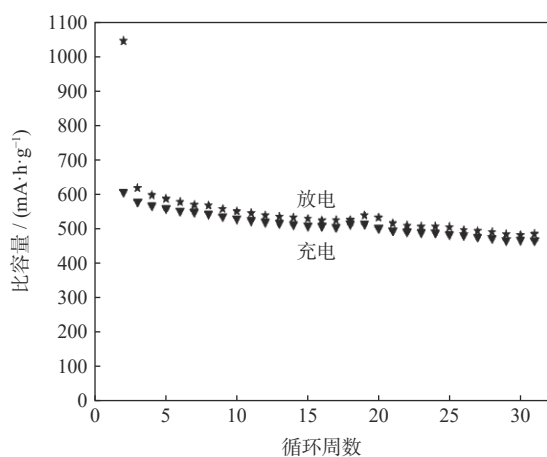


图 12 固相法制得的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  循环稳定性 (电压 3.00~0.05 V、电流密度  $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>[29]</sup>

Fig.12 Cyclic stability of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  prepared by solid phase method at the voltage range of 3.00~0.05 V and the current density of  $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[29]</sup>

实现了对产物尺寸、形貌的可控,通过共沉淀法制备纳米铁酸锌可以使原料细化和混合均匀。尽管各种制备方法对铁酸锌性能均有所提升,但仍存在缺陷:水热法对原料的纯度要求高,复杂的制作过程限制了其在工业上的大规模生产;共沉淀法中沉淀剂的加入可能会使局部产物浓度过高,引起团聚或组织不均匀;静电纺丝技术在纤维结构调控方面还存在不足。铁酸锌的开发与研究处于起步阶段,为实现其大规模的工业化生产,对于铁酸锌性能的改进有待进一步地研究与探讨。

(1) 铁酸锌基锂离子电池在充放电过程中,由于自身导电性差以及体积效应限制了该材料电化学性能的发挥。通过改变材料本身的形貌结构,控制孔径大小,或与碳复合等方法都能在一定程度上提升  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的电化学性能,将材料制备成纳米尺度颗粒可以显著缩短锂离子的扩散路径。

(2) 在反复充放电过程中,铁酸锌纳米材料会因为较高的比表面积和高表面能发生团聚,导致电极的活性降低。材料本身的转换反应带来的体积膨胀所导致的粉化以及脱落会影响电极的循环稳定性,成为限制其发展的真正原因。

(3) 利用材料结构设计、复合化等手段来提高材料的稳定性,以阻止由于反复充放电所带来的体积效应。

## 参考文献

- [1] Yao J H, Zhang Y F, Qiu X P, et al. Research progress in improving electrochemical performance of zinc ferrite as anode material for lithium ion batteries. *Mod Chem Ind*, 2016, 36(12): 33 (姚金环, 张玉芳, 丘雪萍, 等. 改进锂离子电池负极材料  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  电化学性能的研究进展. *现代化工*, 2016, 36(12): 33)
- [2] Landi B J, Ganter M J, Cress C D, et al. Carbon nanotubes for lithium ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2009, 2(6): 638
- [3] Yan J, Xia B J, Su Y C, et al. Phenomenologically modeling the formation and evolution of the solid electrolyte interface on the graphite electrode for lithium-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2008, 53(24): 7069
- [4] Liao L X, Wang M, Fang T, et al. Synthesis and characterization of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  anode for lithium ion battery. *J Inorg Mater*, 2016, 31(1): 34 (廖丽霞, 王明, 方涛, 等.  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  锂离子电池负极材料的制备及电化学性能研究. *无机材料学报*, 2016, 31(1): 34)
- [5] Yang T B. *Synthesis and Modification of  $\text{ZnM}_2\text{O}_4$  ( $M=\text{Mn}, \text{Fe}$ ) as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries* [Dissertation]. Changchun: Jilin University, 2017 (杨天博. 锂离子电池负极材料  $\text{ZnM}_2\text{O}_4$  ( $M=\text{Mn}, \text{Fe}$ ) 的合成、改性与电化学性能研究[学位论文]. 长春: 吉林大学, 2017)
- [6] Poizot P, Baudrin E, Laruelle S, et al. Low temperature synthesis and electrochemical performance of crystallized  $\text{FeVO}_4 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$ . *Solid State Ionics*, 2000, 138(1-2): 31
- [7] Cao H. *Synthesis, Characterization and Li-Storage Performance of Carbon-Coated  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ -Based Anode Materials for Li-Ion Batteries* [Dissertation]. Ma'anshan: Anhui University of Technology, 2017 (曹慧. 碳包覆  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  基锂离子电池负极材料的制备、表征及其储锂性能[学位论文]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2017)
- [8] Cabana J, Monconduit L, Larcher D, et al. Beyond intercalation-based Li-ion batteries: the state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions. *Adv Mater*, 2010, 22(35): E170
- [9] Wang J C, Chen Y H, Chen Q Y. Latest development of nanometer particles in chemical fibers. *China Dyeing Finish*, 2004, 30(7): 45 (王锦成, 陈月辉, 陈琼云. 纳米材料在化学纤维中的应用现状. *印染*, 2004, 30(7): 45)
- [10] Han L J. *Synthesis of Nano-Zinc Ferrite via Hydrothermal Synthesis Route and Study on their Photocatalytic Properties* [Dissertation]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012 (韩黎君. 水热法合成纳米铁酸锌及其光催化性能研究[学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2012)
- [11] Yan X, Hu X L, Yue H, et al. Hydrothermal synthesis of nano zinc ferrite. *Chemistry*, 2002, 65(9): 623 (阎鑫, 胡小玲, 岳红, 等. 纳米铁酸锌的水热合成. *化学通报*, 2002, 65(9): 623)
- [12] Xing Z, Ju Z C, Yang J, et al. One-step hydrothermal synthesis of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nano-octahedrons as a high capacity anode material for Li-ion batteries. *Nano Res*, 2012, 5(7): 477
- [13] Xie J, Song W T, Cao G S, et al. One-pot synthesis of ultrafine  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanocrystals anchored on graphene for high-performance Li and Li-ion batteries. *RSC Adv*, 2014, 4(15): 7703
- [14] Xu J, Gu S, Fan L, et al. Electrospun lotus root-like  $\text{CoMoO}_4$ @graphene nanofibers as high-performance anode for lithium ion batteries. *Electrochim Acta*, 2016, 196: 125
- [15] Guo X, Lu X, Fang X, et al. Lithium storage in hollow spherical

- ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as anode materials for lithium ion batteries. *Electrochem Commun.*, 2010, 12(6): 847
- [16] Sun X. *Preparation of Three-Dimensional TiO<sub>2</sub> Microspheres by Solvothermal Method and the Photocatalytic Activities* [Dissertation]. Jinan: Shandong University, 2018  
(孙翔. 溶剂热法制备三维分级TiO<sub>2</sub>纳米棒微球及其光催化性能研究[学位论文]. 济南: 山东大学, 2018)
- [17] Gao J, Mu X, Li J J, et al. Preparation and characterization of porous spherical Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/C anode material for lithium ion batteries. *J Inorg Mater.*, 2012, 27(3): 253
- [18] Han Z Z, Jia H M, Yang S H, et al. Synthesis and supercapacitor properties of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles-graphene composites. *China Powder Sci Technol.*, 2018, 24(1): 86  
(韩臻臻, 贾慧敏, 杨树华, 等. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>纳米粒子-石墨烯复合材料制备和超级电容器性能. 中国粉体技术, 2018, 24(1): 86)
- [19] Xia H, Qian Y, Fu Y, et al. Graphene anchored with ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as a high-capacity anode material for lithium-ion batteries. *Solid State Sci.*, 2013, 17: 67
- [20] Wang Y Z. A brief history of electrospinning technology development and application. *China Synth Fiber Ind.*, 2018, 41(4): 52  
(王艳芝. 静电纺丝技术发展简史及应用. 合成纤维工业, 2018, 41(4): 52)
- [21] Fei Y Q. *Preparation and Electrochemical Properties of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Composite Nanofibers* [Dissertation]. Wuxi: Jiangnan University, 2017  
(费雅倩. 铁酸锌复合纳米纤维材料的制备和电化学性能研究[学位论文]. 无锡: 江南大学, 2017)
- [22] Zhang M, Sun Z H, Zhang T F, et al. Excellent cycling stability with high SnO<sub>2</sub> loading on a three-dimensional graphene network for lithium ion batteries. *Carbon.*, 2016, 102: 32
- [23] Xiao Y L, Zai J T, Tao L Q, et al. MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-graphene nanocomposites with enhanced performances as anode materials for Li-ion batteries. *Phys Chem Chem Phys.*, 2013, 15(11): 3939
- [24] Teh P F, Sharma Y, Pramana S S, et al. Nanoweb anodes composed of one-dimensional, high aspect ratio, size tunable electrospun ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanofibers for lithium ion batteries. *J Mater Chem.*, 2011, 21(38): 14999
- [25] Zhong X B, Yang Z Z, Wang H Y, et al. A novel approach to facilely synthesize mesoporous ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanorods for lithium ion batteries. *J Power Sources.*, 2016, 306: 718
- [26] Ye L, Duan Y Q, Yuan Z H. Preparation of nanosized zinc ferrite by co-precipitation and crystallization behavior. *J Tianjin Univ Technol.*, 2007, 23(6): 36  
(叶琳, 段月琴, 袁志好. 共沉淀法制备的铁酸锌纳米材料的晶化与晶粒生长行为. 天津理工大学学报, 2007, 23(6): 36)
- [27] Jia H, Kloepsch R, He X, et al. Nanostructured ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as anode material for lithium ion batteries: Ionic liquid-assisted synthesis and performance evaluation with special emphasis on comparative metal dissolution. *Acta Chim Slov.*, 2016, 63(3): 470
- [28] Ding Y, Yang Y, Shao H. High capacity ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> anode material for lithium ion batteries. *Electrochim Acta.*, 2011, 56(25): 9433
- [29] Bai Y, Ding L H, Zhang W F. Investigation of electrochemical performances of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by solid state and hydrothermal method. *Acta Phys Sin.*, 2011, 60(5): 778  
(白莹, 丁玲红, 张伟风. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的固相法和水热法制备及其电化学性能研究. 物理学报, 2011, 60(5): 778)

### (上接第 344 页)

- [3] Sun G D, Zhang G H, Jiao S Q, et al. Shape-controlled synthesis of ultrafine molybdenum crystals via salt-assisted reduction of MoO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>. *J Phys Chem C.*, 2018, 122(18): 10231
- [4] Ku J G, Oh J M, Kwon H, et al. High-temperature hydrogen-reduction process for the preparation of low-oxygen Mo powder from MoO<sub>3</sub>. *Int J Hydrogen Energy.*, 2017, 42(4): 2139
- [5] Zhang G J, Sun Y J, Niu R M, et al. Microstructure and strengthening mechanism of oxide lanthanum dispersion strengthened molybdenum alloy. *Adv Eng Mater.*, 2004, 6(12): 943
- [6] Kang J, Sun X, Deng K, et al. High strength Mg-9Al serial alloy processed by slow extrusion. *Mater Sci Eng A.*, 2017, 697: 211
- [7] Kim G S, Lee Y J, Kim D G, et al. Consolidation behavior of Mo powder fabricated from milled Mo oxide by hydrogen-reduction. *J Alloys Compd.*, 2008, 454(1-2): 327
- [8] Dang J, Zhang G H, Chou K C. Study on kinetics of hydrogen reduction of MoO<sub>2</sub>. *Int J Refract Met Hard Mater.*, 2013, 41: 356
- [9] Bolitschek J, Luidold S, O'Sullivan M. A study of the impact of reduction conditions on molybdenum morphology. *Int J Refract Met Hard Mater.*, 2018, 71: 325
- [10] Millner T, Neugebauer J. Volatility of the oxides of tungsten and molybdenum in the presence of water vapour. *Nature.*, 1949, 163(4146): 601
- [11] Lenz M, Gruehn R. Developments in measuring and calculating chemical vapor transport phenomena demonstrated on Cr, Mo, W, and their compounds. *Chem Rev.*, 1997, 97(8): 2967
- [12] Schulmeyer W V, Ortner H M. Mechanisms of the hydrogen reduction of molybdenum oxides. *Int J Refract Met Hard Mater.*, 2002, 20(4): 261
- [13] Sun G D, Zhang G H. Novel pathway to prepare Mo nanopowder via hydrogen reduction of MoO<sub>2</sub> containing Mo nanoseeds produced by reducing MoO<sub>3</sub> with carbon black. *JOM.*, 2020, 72: 347
- [14] Lassner E, Schubert W D. *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds.* Vienna: Vienna University of Technology, 1999
- [15] L'vov B V. Mechanism of carbothermal reduction of iron, cobalt, nickel and copper oxides. *Thermochim Acta.*, 2000, 360(2): 109
- [16] Venables D S, Brown M E. Reduction of tungsten oxides with carbon. Part 1: Thermal analyses. *Thermochim Acta.*, 1996, 282-283: 251
- [17] Wang L, Zhang G H, Sun Y J, et al. Preparation of ultrafine β-MoO<sub>3</sub> from industrial grade MoO<sub>3</sub> powder by the method of sublimation. *J Phys Chem C.*, 2016, 120(35): 19821
- [18] Wang L, Zhang G H, Chou K C. Mechanism and kinetic study of hydrogen reduction of ultra-fine spherical MoO<sub>3</sub> to MoO<sub>2</sub>. *Int J Refract Met Hard Mater.*, 2016, 54: 342
- [19] Wang L, Zhang G H, Chou K C. Synthesis of nanocrystalline molybdenum powder by hydrogen reduction of industrial grade MoO<sub>3</sub>. *Int J Refract Met Hard Mater.*, 2016, 59: 100
- [20] Zhang G H, Li J J, Wang L, et al. Effects of R<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (R= Li, Na and K) on the reduction of MoO<sub>2</sub> to Mo by hydrogen. *Int J Refract Met Hard Mater.*, 2017, 69: 180
- [21] Sun G D, Wang K F, Ji X P, et al. Preparation of ultrafine/nano Mo particles via NaCl-assisted hydrogen reduction of different-sized MoO<sub>2</sub> powders. *Int J Refract Met Hard Mater.*, 2019, 80: 243
- [22] Sun G D, Zhang G H, Chou K C. Preparation of Mo nanoparticles through hydrogen reduction of commercial MoO<sub>2</sub> with the assistance of molten salt. *Int J Refract Met Hard Mater.*, 2019, 78: 68
- [23] Zhang Y, Jiao S Q, Chou K C, et al. Size-controlled synthesis of Mo powders via hydrogen reduction of MoO<sub>2</sub> powders with the assistance of Mo nuclei. *Int J Hydrogen Energy.*, 2020, 45(3): 1435
- [24] Wang D H, Sun G D, Zhang G H. Preparation of ultrafine Mo powders via carbothermic pre-reduction of molybdenum oxide and deep reduction by hydrogen. *Int J Refract Met Hard Mater.*, 2018, 75: 70
- [25] Sun G D, Zhang G H, Ji X P, et al. Size-controlled synthesis of nano Mo powders via reduction of commercial MoO<sub>3</sub> with carbon black and hydrogen. *Int J Refract Met Hard Mater.*, 2019, 80: 11