

# ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 锂离子电池负极材料的制备及电化学性能研究

廖丽霞<sup>1</sup>, 王明<sup>1</sup>, 方涛<sup>1</sup>, 尹鸽平<sup>2</sup>, 周晓光<sup>1</sup>, 娄帅锋<sup>2</sup>

(1. 东北林业大学 理学院, 哈尔滨 150040; 2. 哈尔滨工业大学 化工学院, 哈尔滨 150001)

**摘要:** 以 ZnCl<sub>2</sub> 和 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 为原料, 通过溶剂热法制备了尖晶石型 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料, 通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、傅立叶红外光谱(FT-IR)和恒流充放电测试技术对材料的结构、形貌及电化学性能进行了表征。结果表明, 合成的材料为纳微多孔结构, 其颗粒粒径约为 250 nm, 以 50 mA/g 的电流密度充放电时, 可逆比容量为 933.1 mAh/g, 经过 100 次循环后, 比容量为 813.5 mAh/g, 比容量保持率高达 87.2%, 表现出优异的循环稳定性能。当电流密度增大到 400 mA/g 时, 其比容量约为 355 mAh/g, 表现出较高的倍率性能。采用该法制备得到的纳米 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 具有比容量高、循环稳定好等优点, 是一种具有较强应用前景的锂离子电池负极材料。

**关键词:** 铁酸锌; 锂离子电池; 纳米材料

中图分类号: TB332 文献标识码: A

## Synthesis and Characterization of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Anode for Lithium Ion Battery

LIAO Li-Xia<sup>1</sup>, WANG Ming<sup>1</sup>, FANG Tao<sup>1</sup>, YIN Ge-Ping<sup>2</sup>, ZHOU Xiao-Guang<sup>1</sup>, LOU Shuai-Feng<sup>2</sup>

(1. Northeast Forest University, Science College, Harbin 150040, China; 2. Harbin Institute of Technology, School of Chemical Engineering, Harbin 150001, China)

**Abstract:** ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> materials with spinel structure were synthesized from ZnCl<sub>2</sub> and FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O by solvothermal method. Crystal structure and surface morphology were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and fourier transform infrared spectrum (FT-IR). Electrochemical performance was analyzed by constant current charging-discharging technique and cyclic voltammetry. The results showed that the particle size was about 250 nm. As an active material for lithium-ion batteries, the nano ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> material delivered a reversible capacity of 933.1 mAh/g at a current density of 50 mA/g. The specific charge capacity slightly decreased to 813.5 mAh/g, with a retention of 87.2% after 100 cycles. Furthermore, the material was able to release a capacity of 355 mAh/g at a current density as high as 400 mA/g, which demonstrated reasonable rate performance and moderately fast charge/discharge capabilities. Data from this study indicated that ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano-material prepared by solvothermal method is a promising anode material for lithium-ion battery with high capacity and superior cycling stability.

**Key words:** zinc ferrite; lithium-ion battery; nano material

化石燃料能源的短缺, 迫切要求人们开发比能量高、绿色环保的锂离子电池电极材料。负极材料

对电池性能会产生重要影响, 目前商业化的锂离子电池负极材料多使用石墨类碳材料, 在充放电过程

收稿日期: 2015-06-08; 收到修改稿日期: 2015-07-30

基金项目: 中央高校基本科研业务费项目(2572015CB22); 黑龙江省青年科学基金(QC2015060); 黑龙江省教育厅科学技术研究项目(12533032)

Fundamental Research Funds for the Central Universities (2572015CB22); Natural Science Foundation of Heilongjiang Province for Youths (QC2015060); Science Foundation of Heilongjiang Educational Committee (12533032)

作者简介: 廖丽霞(1979-), 女, 博士, 讲师. E-mail: lxliao1024@126.com

中, 石墨层间距改变, 易造成石墨层剥落、粉化, 锂离子也易与有机溶剂分子共嵌入石墨层, 影响电池的循环稳定性能。此外, 石墨类碳材料的理论比容量仅  $372 \text{ mAh/g}$ , 不能满足高比能量锂离子电池的需求。因此寻找比容量更高、循环寿命更长的新型负极材料已成为锂离子电池研究的焦点。

过渡金属氧化物具有较高的可逆比容量( $400\sim 900 \text{ mAh/g}$ )<sup>[1-3]</sup>, 作为锂离子电池负极材料早有研究。复合过渡金属氧化物能综合运用各种单一过渡金属氧化物的电化学活性, 很有可能成为下一代高比能量、高比功率锂离子电池负极材料<sup>[4]</sup>。其中铁系复合过渡金属氧化物因其原料便宜易得, 受到研究者的重点关注。铁系二元过渡金属氧化物  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  除了能以转化反应机制( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}$  和  $\text{ZnO}/\text{Zn}$ )储锂外, 还可以以合金/去合金机制( $\text{Zn}/\text{LiZn}$ )储锂<sup>[5-6]</sup>, 显著提升比容量, 其理论比容量为  $1072 \text{ mAh/g}$ 。此外,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的工作电压(约为  $1.5 \text{ V}$ )<sup>[7]</sup>较  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米片(约为  $2.1 \text{ V}$ )<sup>[8]</sup>和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米管阵列(约为  $1.74 \text{ V}$ )<sup>[9]</sup>低, 以该材料作为负极, 可以提高以  $\text{LiCoO}_2$  作为正极的电池输出电压和能量密度。

$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  材料的制备方法很多, 将其制备成纳米粒径可以显著缩短锂离子在材料中的扩散路径, 提高材料的动力学性能。但纳米粒径具有较高的比表面积和高表面能, 在反复充放电过程中容易团聚, 从而使得电极活性降低<sup>[10-11]</sup>, 甚至在反复脱嵌锂过程中, 由于体积的膨胀, 致使材料粉化, 活性物质与导电剂的接触能力减弱, 最终电极的循环稳定性降低<sup>[12-13]</sup>。白莹等<sup>[14]</sup>以  $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$  和  $\text{NaOH}$  为原料, 采用混合固相研磨后烧结的方法制备了粒径约为  $500 \text{ nm}$  的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  材料, 在充放电过程中材料颗粒发生明显团聚, 以  $60 \text{ mA/g}$  电流密度进行充放电, 首次嵌锂及脱锂的比容量分别为  $1045 \text{ mAh/g}$  和  $601 \text{ mAh/g}$ , 库伦效率仅为  $57.5\%$ , 30 次循环后脱锂比容量仅为  $465 \text{ mAh/g}$ 。溶剂(水)热法具有低能耗、环境友好、反应条件温和、产物纯度高、分散性好以及形貌可控等优势, 成为近年来纳米材料合成的重要方法。钱逸泰课题组<sup>[15]</sup>采用水热法合成  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , 以  $60 \text{ mA/g}$  的电流循环 80 次后, 比容量依然能保持在  $910 \text{ mAh/g}$ , 但所采用的原料肼有毒。

本研究以  $\text{ZnCl}_2$  和  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为原料, 通过溶剂热法制备纳微分级多孔尖晶石型  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  材料, 并通过 XRD、SEM 和充放电测试技术研究该材料的结构、形貌和电化学性能, 以期制备出无毒、比容量高、倍率性能好、循环稳定性优良的负极材料。

## 1 实验方法

### 1.1 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 材料制备

将  $1 \text{ mmol}$  的  $\text{ZnCl}_2$  和  $2 \text{ mmol}$  的  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解于适量乙二醇中, 然后向其中加入  $10 \text{ mmol}$  尿素, 再添加乙二醇至总溶液为  $60 \text{ mL}$ , 将此溶液在磁力搅拌器中搅拌  $3 \text{ h}$  至溶液澄清。随后转移至  $100 \text{ mL}$  内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 密封后置于恒温鼓风烘箱中在  $200^\circ\text{C}$  恒温  $24 \text{ h}$ , 待自然冷却至室温后, 取出反应釜。倒去上层清液, 用去离子水和无水乙醇各清洗  $3$  遍, 在  $80^\circ\text{C}$  真空烘箱中干燥  $12 \text{ h}$ 。将得到的产物在  $700^\circ\text{C}$  的马弗炉中烧结  $3 \text{ h}$ , 即得到  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米材料。

### 1.2 结构和形貌表征

实验采用 X 射线衍射仪(D/max-rB, 日本理学电机株式会社)表征制备物质的结构, 采用扫描电镜(Hitachi S4700)和透射电镜(H-7650)表征材料的结构及形貌, 采用傅立叶变换红外光谱测试仪(Spectrum100, 铂金埃尔默公司)测试红外图谱。BET 比表面积测试使用 ASAP 2010 型吸附仪(Micromeritics, USA), 在液氮( $77 \text{ K}$ )条件下测定样品的  $\text{N}_2$  吸脱附等温曲线。

### 1.3 电化学性能测试

将活性物质  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 、乙炔黑和 PVDF 按  $8:1:1$  的质量比均匀混合, 再加入适量 NMP 调整粘稠度, 并在玛瑙研钵上均匀研磨  $1 \text{ h}$ , 至没有固体颗粒为止。将膏体均匀地涂布于洁净的铜箔上, 并在真空烘箱中  $120^\circ\text{C}$  烘干, 冷却至室温后取出。将上述电极片用钢制模具冲成圆形电极片并将其压实, 再置于真空干燥箱中  $80^\circ\text{C}$  烘干  $6 \text{ h}$ 。以  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  电极片为工作电极, 金属锂片作为对电极, 采用 Celgard2400 聚丙烯多孔膜为隔膜,  $1.0 \text{ mol/L LiPF}_6$  的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)(体积比为  $1:1$ )的混合溶液为电解液, 在充满氩气的手套箱中组装 2025 型模拟电池。采用计算机控制的新威 BTS-510A( $5 \text{ V}-3 \text{ mA}$ )测试系统对电池进行充放电性能测试, 电流密度为  $50 \text{ mA/g}$ , 电压范围为  $3.0\sim 0.01 \text{ V}$ 。采用三电极体系进行循环伏安测试, 以  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  电极作为工作电极, 金属锂片作为对电极和参比电极, 循环伏安的扫描范围  $3.0\sim 0.01 \text{ V}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的物相和形貌分析

图 1 给出了所制备  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  材料的 XRD 图谱,

其衍射峰与  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的标准谱(JCPDS 01-1109)完全吻合,说明制备的材料是立方尖晶石结构的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 。在  $2\theta=18.2^\circ$ 、 $29.9^\circ$ 、 $35.2^\circ$ 、 $36.8^\circ$ 、 $42.8^\circ$ 、 $53.2^\circ$ 、 $56.7^\circ$ 、 $62.2^\circ$ 、 $70.6^\circ$ 、 $73.6^\circ$ 、 $74.5^\circ$ 和  $78.5^\circ$  处的衍射峰分别对应于  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)、(440)、(620)、(533)、(622)和(444)晶面,衍射峰比较尖锐,说明所制备材料结晶度好。

图2为所制备材料的傅立叶红外图谱。581和  $482\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰为  $\text{Zn-O}$  和  $\text{Fe-O}$  的振动吸收峰,  $1400.8\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰为  $\text{C-H}$  的弯曲振动,  $1630.2\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰为  $\text{C=O}$  的伸缩振动<sup>[16-17]</sup>,推测来源于材料表面吸附的乙二醇及尿素分解产物。

为了进一步明晰材料的表面形貌,对所制备的材料进行了 SEM 和 TEM 观察,如图 3 所示。从图 3(a)可知,该纳米材料粒度分布均匀,平均粒径约为  $250\text{ nm}$ ,由高倍 SEM 照片(图 3(b))可看出,该材料是由一次  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米晶粒结合而成的二次颗粒,且内部有较多孔隙,即为纳微分级多孔结构。图 3(c)给出了  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  材料的 TEM 照片,从图中可以看出, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  材料内部为多孔,且材料具有较好的分散性。孔道的形成可有效增强电极与电解液间的接触面积,提高锂离子在  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  颗粒中的嵌入或者脱

出速率,同时也能有效提升材料体积膨胀收缩的应变能力,进而改善  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  材料的倍率充放电性能和循环稳定性能。

通过 BET 测试进一步确定了  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  材料的比表面积大小和孔径分布(图 4)。此曲线形状为 Langmuir IV 型曲线<sup>[18]</sup>,在相对压力为  $0.45\sim 1.0$  具有 H2 回滞环,证明存在介孔和大孔,材料的 BJH 吸附孔径为  $7.01\text{ nm}$ , BET 比表面积为  $7.22\text{ m}^2/\text{g}$ 。

## 2.2 电化学性能测试

图 5 为制备得到的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  电极前 10 次的恒流充放电曲线图,其充放电电压区间为  $3.0\sim 0.01\text{ V}$ ,充放电电流  $50\text{ mA/g}$ 。由充放电曲线可知,首次放电时比容量高达  $1391.4\text{ mAh/g}$ ,充电比容量为  $933.1\text{ mAh/g}$ ,效率为  $67.1\%$ ,这是因为首次嵌锂时生成为  $\text{Zn}$ 、 $\text{Fe}$  和  $\text{Li}_2\text{O}$  的反应为不可逆过程。首次脱嵌锂后,电极比容量基本稳定在  $850\text{ mAh/g}$ ,且库伦效率稳定在  $99.5\%$ ,说明在后续的循环过程中电极具有较强的稳定性和可逆性。

为了进一步研究其脱嵌锂反应机制,在  $3.0\sim 0.01\text{ V}$  间采用  $0.1\text{ mV/s}$  的速度进行循环伏安扫描,结果如图 6 所示。其中内插入图为首次循环伏安曲线。由图可知,首次扫描过程中在  $1.5$  和  $1.1\text{ V}$  附近出现了一肩峰,对应为  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  嵌锂形成  $\text{Li}_x\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

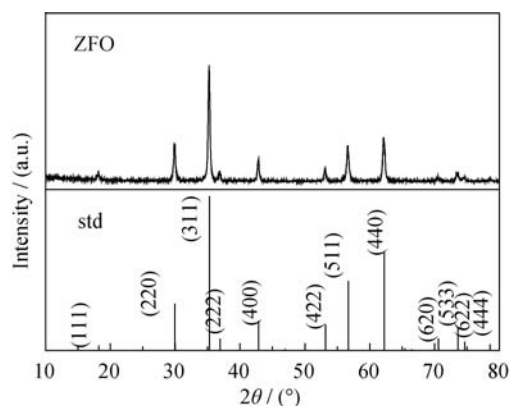


图 1  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

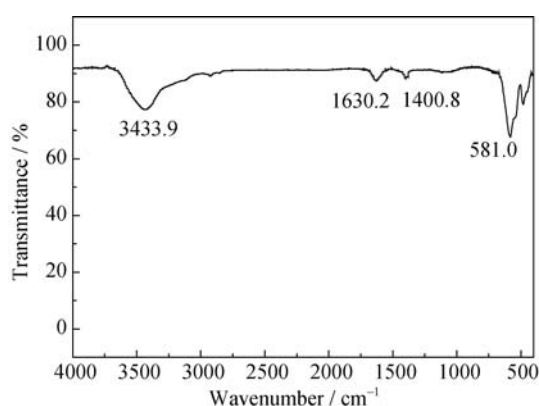


图 2  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  材料的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticle

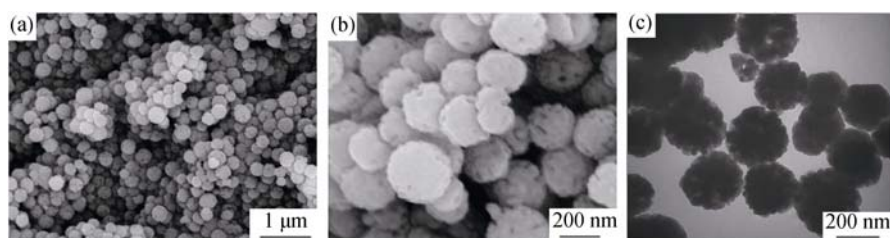


图 3  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的低倍 SEM 照片(a)及高倍 SEM 照片(b)和 TEM 照片(c)

Fig. 3 SEM images of low- (a) and high- (b) magnification and TEM image (c) of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

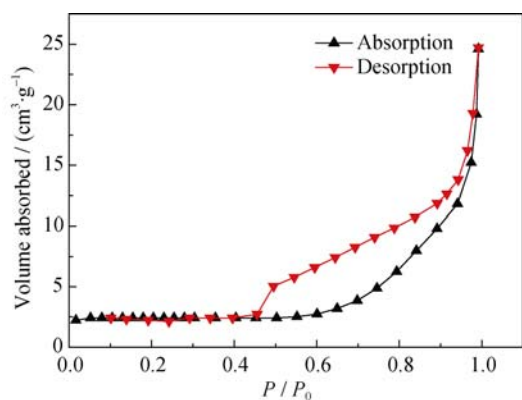
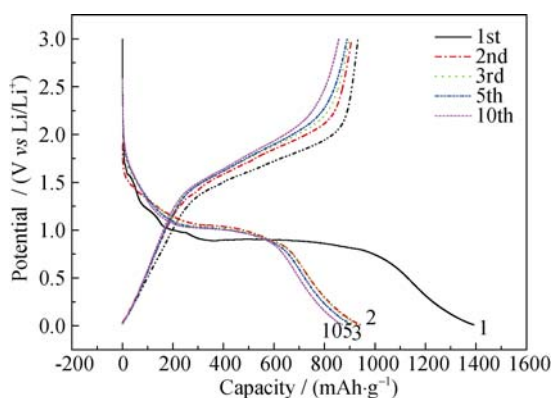
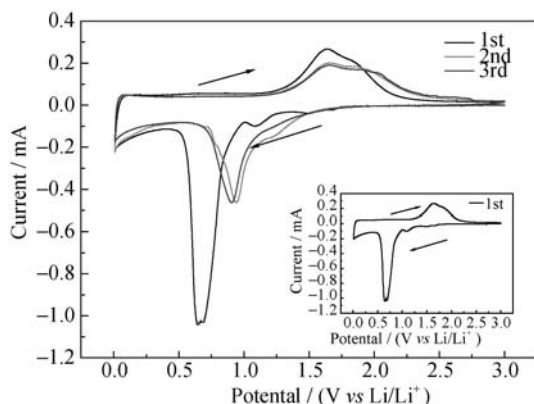
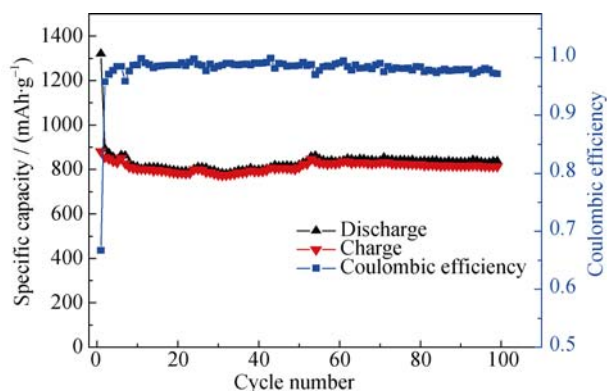
图4  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的  $\text{N}_2$  等温吸附脱附曲线Fig. 4  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherms of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 图5  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  电极的恒流充放电曲线

Fig. 5 Charge-discharge curve of the constant current

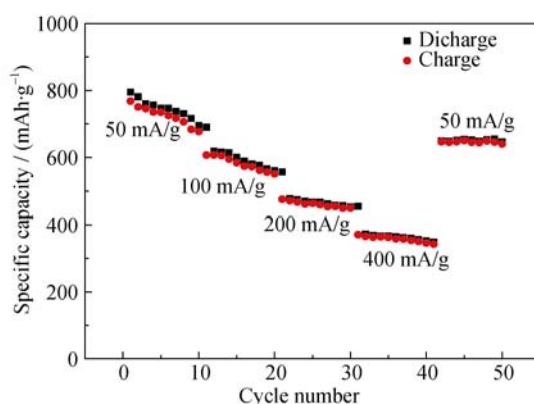
( $0 < x \leq 2$ ) 的峰, 随后进一步嵌锂在 0.7 V 附近出现一较大的还原峰, 还原成  $\text{LiZn}$ 、 $\text{Fe}$  和  $\text{Li}_2\text{O}$  [19-20]。在后续的二次扫描中, 1.5 和 1.1 V 处的峰逐渐消失, 电极基本完成了首次的不可逆转化过程, 后续以合金/去合金和氧化/还原的储锂机制进行脱嵌锂 [21]。

电池以 50 mA/g 的电流循环 100 次, 得到循环性能曲线如图 7 所示。循环 100 次后可逆比容量依旧能

图6  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  电极的循环伏安图Fig. 6 Cycling voltammogram of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  electrode图7  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  电极的循环性能图Fig. 7 Cycling performance of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  electrode

保持在 813.5 mAh/g, 其可逆比容量保持率为 87.2%, 说明所制备的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  具有优良的循环稳定性。较高的稳定性能归因于材料结构中存在的诸多孔隙很好地抑制了嵌锂过程中自身的体积膨胀 [22]。此外, 该材料表现出较高的可逆性, 除首次循环外, 100 次循环过程中, 电池的库伦效率均在 95%~100%。

将以 50 mA/g 电流进行 5 次循环后的电池依次采用 50、100、200、400 及 50 mA/g 的电流各循环 10 次, 得到倍率性能图 (图 8)。从图中可以看出, 电极放电倍率增大, 电极的可逆比容量降低, 这是因为较低的电流有利于更多的活性材料参与储能反应, 从而可以获得更高的放电比容量。当电流增大到 400 mA/g 时, 可逆比容量为 360 mAh/g, 表现出较好的倍率性能, 这是材料较小粒径、多孔结构的共同作用结果。较小的粒径, 使得反应过程中生成尺寸更小的金属  $\text{Zn}$  和  $\text{Fe}$  团簇, 在可逆循环过程中, 锂离子可以在更多的活性位点参与反应; 多孔结构可有效增强电解液与活性材料的接触能力, 显著缩短锂离子在  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  颗粒中的扩散路程, 从而使得该材料具有良好的动力学性质, 最终提高大倍率放电性能 [23]。当

图8  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  电极的倍率性能图Fig. 8 Rate performance of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  electrode

电流再次回到 50 mA/g 时, 可逆比容量可恢复到 650 mAh/g, 相比首次可逆比容量 933.1 mAh/g 有所降低。这可能由于大电流充放电对电极材料结构造成了一定程度的破坏, 使得其电化学性能变差, 但电极在较高倍率下仍然保持了较好的循环稳定性。

### 3 结论

利用溶剂热法, 制备了纳微分级多孔  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  锂离子电池负极材料, 该材料粒径均匀, 约为 250 nm, 且内部有较多孔道, 作为锂离子电池负极材料使用体现出较高的可逆比容量(约为传统石墨负极材料比容量的 2 倍以上)和循环稳定性。

### 参考文献:

- [1] KIM M G, CHO J. Reversible and high-capacity nanostructured electrode materials for Li-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**(10): 1497–1514.
- [2] LI HONG, WANG ZHAOXIANG, CHEN LIQUAN, *et al.* Research on advanced materials for Li-ion batteries. *Advanced Materials*, 2009, **21**(45): 4593–4607.
- [3] 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. *Advanced Materials*, 2010, **22**(35): E170–E192.
- [4] 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.
- [5] SHARMA Y, SHARMA N, SUBBA RAO G V, *et al.* Li-storage and cyclability of urea combustion derived  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  as anode for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2008, **53**: 2380–2385.
- [6] YAO L M, HOU X H, HU S J, *et al.* A facile bubble-assisted synthesis of porous Zn ferrite hollow microsphere and their excellent performance as an anode in lithium ion battery. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013, **17**: 2055–2060.
- [7] TEH P F, SHARMA Y, PRAMANAC S S, *et al.* Nanoweb anodes composed of one-dimensional, high aspect ratio, size tunable electrospun  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanofibers for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**: 14999–15008.
- [8] REDDY M V, YU T, SOW C H, *et al.*  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Nanoflakes as an anode material for Li-Ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 2007, **17**: 2792–2799.
- [9] LIU J, LI Y, FAN H, *et al.* Iron Oxide-Based Nanotube arrays derived from sacrificial template-accelerated hydrolysis: large-area design and reversible lithium storage. *Chemistry of Materials*, 2010, **22**: 212–217.
- [10] WANG Y G, LI H Q, HE P, *et al.* Nano active materials for lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 2010, **2**: 1294–1305.
- [11] Chen C C, Huang Y N, Zhang H, *et al.* Small amount of reduce graphene oxide modified  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  nanoparticles for ultrafast high-power lithium ion battery. *Journal of Power Sources*, 2015, **278**: 693–702.
- [12] LEE S H, CHONG S Y, KHALIL A, *et al.* Improvement of long-term cycling performance of  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$  by  $\text{AlF}_3$  coating. *Journal of Power Sources*, 2013, **234**: 201–207.
- [13] HU L, HUANG Y M, ZHANG F P, *et al.*  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  composite hollow polyhedrons fabricated from metal-organic framework templates for lithium-ion battery anodes with a long cycling life. *Nanoscale*, 2013, **5**: 4186–4190.
- [14] BAI Y, DING L H, ZHANG W F. Investigation of electrochemical performances of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  prepared by solid state and hydrothermal method. *Acta Physica Sinica*, 2011, **60**(5): 058201–1–5.
- [15] 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 Research*, 2012, **5**: 477–485.
- [16] HAMEED A S, BAHIRAEI H, REDDY M V, *et al.* Lithium storage properties of pristine and (Mg, Cu) codoped  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2014, **6**: 10744–10753.
- [17] 王建华. 自蔓延燃烧合成镍锌铁氧体及其机理研究. 太原: 中北大学硕士学位论文, 2009: 11–12.
- [18] YIN W, SHEN Y, ZOU F, *et al.* Metal-organic framework derived  $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$  nanocages as stable cathode material for reversible lithium–oxygen batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**: 4947–4954.
- [19] YAO L M, HOU X H, HU S J, *et al.* Green synthesis of mesoporous  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$  composite microspheres as superior anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2014, **258**: 305–313.
- [20] FERNANDO M J, ANTONIO G, MARTA H, *et al.* Probing lithiation kinetics of carbon-coated  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticle battery anodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**: 6069–6076.
- [21] NULI Y N, CHU Y Q, QIN Q Z. Nanocrystalline  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  and Ag-doped  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  films used as new anode materials for Li-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, **151**: A1077–A1083.
- [22] ZHENG Y, YANG J, TAO L, *et al.* Study of Nano-porous Si/Graphite/C Composite Anode Materials for Li-ion Batteries. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, **23**(11): 1882–1886.
- [23] GAO J, MU X, LI J J, *et al.* Preparation and characterization of porous spherical  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  anode material for lithium ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(3): 253–257.