

锂离子电池铁基二元复合金属 氧化物负极材料研究进展

连 林¹, 李骄阳¹, 张龙海¹, 侯林瑞¹, 原长洲¹, 张校刚²

(1. 安徽工业大学, 安徽 马鞍山 243002)

(2. 南京航空航天大学, 江苏 南京 211106)

摘 要: 铁基二元复合金属氧化物 ($M\text{Fe}_2\text{O}_4$, $M = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}\cdots$) 是一种极具应用前景的新型锂离子电池负极材料, 具有价格低廉、无毒、理论比容量高, 环境友好等优点。本文对 ZnFe_2O_4 、 CoFe_2O_4 、 NiFe_2O_4 等铁基二元复合金属氧化物锂离子电池负极材料的制备方法、微结构和电化学储锂性能的研究现状进行了综述, 针对其实际应用中所存在的主要问题, 提出了相应的改善方法和应对策略, 并展望了其广阔的应用前景。

关键词: 锂离子电池; 铁基二元复合金属氧化物; 负极材料

中图分类号: TM912.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)09-2334-07

随着市场经济的发展和社会对环境保护的重视, 人们更加迫切地需要清洁能源材料及器件以克服对传统能源的依赖, 减轻对环境的污染。在诸多新型储能器件中, 锂离子电池显示了其优异的性能和强大的生命力, 它具有能量密度高、输出电压高、污染低、自放电小和无记忆效应等优势, 使得它在笔记本电脑、手机等电子产品上得到了广泛应用。人们渴望进一步拓展锂离子电池的应用领域, 使其能够应用在混合动力以及动力电车上, 但是现在商业化的锂离子电池由于其自身材料的限制, 其性能还达不到混合动力电车对比能量密度和比功率的要求。为此, 研究者在锂离子电池正极材料、负极材料、电解质、隔膜等各个方面都面临着诸多急需克服的难题。

负极材料作为锂离子电池的关键材料之一, 其性能的好坏制约着整个锂离子电池的综合性能。作为商业化锂离子电池负极材料, 传统碳材料的理论比容量相对较低 (约 372 mAh/g), 制约了其在动力电车上应用, 因此, 开发一种高性能负极材料来提高电池整体性能迫在眉睫。自从 Poizot 等^[1]报道过渡金属氧化物可以作为锂离子电池负极材料这一研究后, 金属氧化物负极材料由于它超群的性能优势便逐渐引起了重视。人们最初研究的是单一金属氧化物, 虽然一些金属氧化物具有很高的比容量, 但是其相对于金属锂的电压差却很低, 有些单一金属氧化物的性质却相反, 这就使得以一元金属氧化物为负极的锂离子电池的性能大打折扣。因此, 构建综

合性能最优的二元甚至多元复合金属氧化物体系, 解决工作电压与容量密度间的矛盾, 是金属氧化物作为锂离子电池负极材料研究领域的难点和热点之一。

铁元素以其丰富的储量, 低廉的价格而受到人们的青睐。铁基二元复合金属氧化物相对于其它单一金属氧化物更有市场竞争力, 因此, 人们对铁基二元金属氧化物做了大量的研究。铁基二元复合金属氧化物 ($M\text{Fe}_2\text{O}_4$, $M = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}\cdots$) 有很多方面的应用, 如作为药物输送的载体^[2], 高能磁性^[3-6]以及气敏性传感器材料^[7]等都表现出了优异的性能。 $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ 作为锂离子电池负极材料能比传统碳材料提供更多的嵌锂位置, 具有较高的理论比容量 (1000 mAh/g 左右, 约为碳材料的 3 倍), 具有很高的商业应用前景。而且, $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ 相对于碳基材料而言, 能够与电解液更好润湿, 提高电解液在其表面的扩散系数和电化学反应速率等动力学参数, 使其在高倍率工作时仍能保持出色的电化学储锂性能。然而, $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ 本身也具有先天缺陷, 如导电性差; 充放电过程中易发生材料的粉化和团聚, 使材料的循环稳定性变差; 并且在首次放电过程中材料与电解液发生不可逆反应, 导致首次充放电效率低等^[8]。因此, 寻求能有效解决以上难题的方法是当前锂离子电池负极材料研究领域的重点和热点之一。本文总结了近年来研究者在铁基二元复合金属氧化物作为锂电池负极材料研究领域所取得的一系列研究成果, 并展望了铁基二元复合金属氧化物将来

收稿日期: 2014-09-15

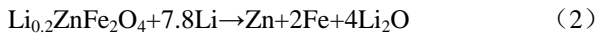
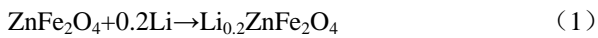
基金项目: 国家自然科学基金 (51202004)

作者简介: 连 林, 男, 1989 年, 硕士生, 安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002, 电话: 0555-2311570, E-mail: houlr629@163.com

在锂离子电池领域的应用前景。

1 铁酸锌 (ZnFe₂O₄)

Sharma 等人^[9]首次利用充放电循环曲线进行研究并提出了尖晶石结构 ZnFe₂O₄ 的储能机理：首次放电时锂离子嵌入 ZnFe₂O₄ 中形成 Li_{0.2}ZnFe₂O₄。随着放电的进行，在 0.8 V 处有 1 个很宽的放电平台。在这个过程中 Li_{0.2}ZnFe₂O₄ 发生相变，生成金属单质 Zn、Fe 和 Li₂O。Fe 和 Zn 均匀分散在 Li₂O 的新相中，这个过程是不可逆的。随后 Li 与一部分 Zn 形成 LiZn 合金，剩余的金属 Zn 和 Fe 与 Li₂O 发生氧化还原反应。XPS、XRD、TEM 等测试都证明了该反应机理的合理性。其具体的电化学反应如下式所示：



整个过程的相变化可用图 1 来形象地描述。

近年来，人们对 ZnFe₂O₄ 的合成方法进行了很多探索，克服了传统方法中复杂的合成步骤等缺点。Teh 等人^[10]采用静电纺丝技术及后续热解方法制备了直径约为 80 nm 的介孔 ZnFe₂O₄ 纳米纤维。该介孔纳米纤维是由尺寸约为 11 nm 的 ZnFe₂O₄ 球形纳米颗粒自组装而成。

在 60 mA/g 的电流密度下，经过连续充放电 30 次循环后，其可逆比容量保持在 733 mAh/g，这比尿素自燃烧方法合成的 ZnFe₂O₄^[8] 具有更好的电化学储锂性能。并且静电纺丝技术操作简单、快速，具有很高的商业应用价值。水热法也是一种普遍且有效的合成方法，水是最常见且易得的溶剂，对环境无污染，实验过程中操作方便安全。Xing 等人^[11]利用一步水热法合成了粒径约为 200 nm 的八面体 ZnFe₂O₄ (如图 2a)。由图 2b 和 2c 可以看出，其首次放电容量达到了 1350 mAh/g，经过 80 次连续充放电后，其比容量仍能保持在 910 mAh/g 左右，而且循环库伦效率基本保持在 100%，充分显示了其良好的电化学稳定性和可逆性。当经过不同倍率充放电循环后，如图 2d 所示，其比容量保持良好，表明了其优异的倍率特性。焦清介等^[12]利用溶胶凝胶法，以可膨胀石墨作为模版，利用热处理过程中石墨膨胀的同时生成

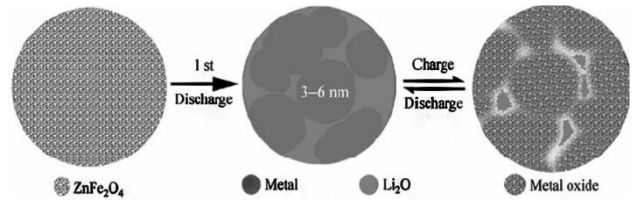


图 1 ZnFe₂O₄ 充放电过程中的储能机理图

Fig.1 Schematic for the energy storage mechanism of ZnFe₂O₄ during the charge-discharge process^[9]

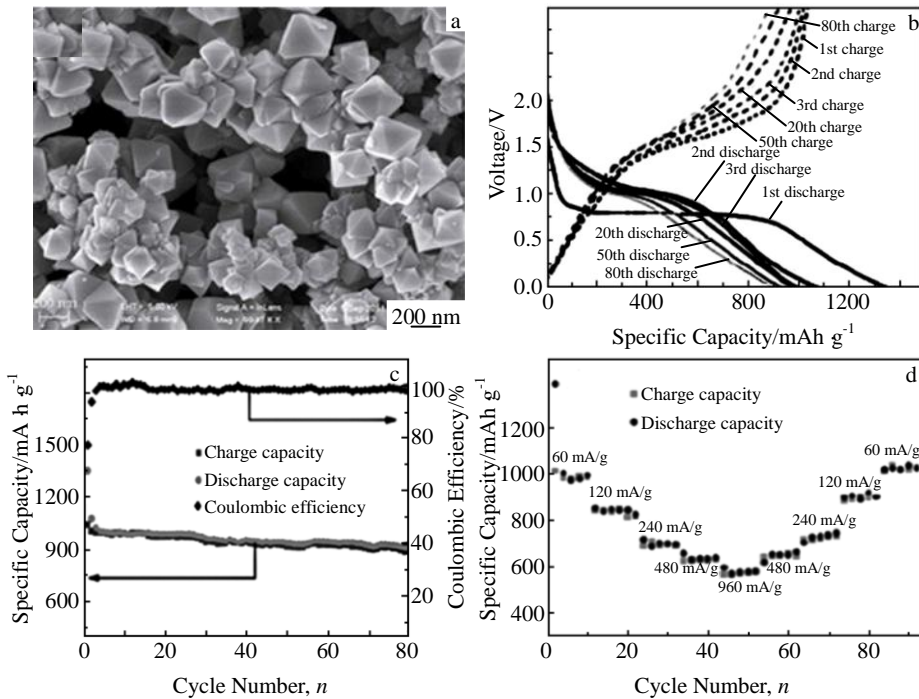


图 2 八面体 ZnFe₂O₄ 的扫描电镜照片、充放电曲线、循环寿命和库伦效率曲线及其倍率性能

Fig.2 SEM image (a), discharge/charge profiles for the selected cycles (b), discharge/charge capacity and Coulombic efficiency as a function of cycle number (c), and the rate performance (d) of the ZnFe₂O₄ octahedron electrode^[11]

ZnFe₂O₄, 制备得到纳米颗粒的铁酸锌。

M. Wang 课题组^[13]以硫酸亚铁、硫酸锌和草酸钠为前驱体, 采用热分解法制备出了具有丰富介孔结构的 ZnFe₂O₄ 纳米晶。其典型的介孔结构和纳米尺寸显著增加了电极材料的电活性位并缩短了锂离子的扩散路径, 提高了电极的动力学、比容量和倍率性能。Cao 等^[14]在室温下, 以乙酸锌为锌源, 氯化铁为铁源, 氢氧化钠为沉淀剂, 聚乙二醇为溶剂, 一步合成了纳米尺寸的 ZnFe₂O₄, 这种合成方法简单、环保且快速, 克服了前人合成 ZnFe₂O₄ 需要的复杂步骤和反应温度高等缺点。Song 等^[15]以乙二醇为溶剂, 尿素为沉淀剂, 采用溶剂热法, 使 100~200 nm 的 ZnFe₂O₄ 均匀沉积在石墨烯表面, 形成了 ZnFe₂O₄ 与石墨烯的复合材料(ZnFe₂O₄-G)。电化学测试表明, 在 800 mA/g 的电流密度下, 其比容量为 400 mAh/g, 而纯相的 ZnFe₂O₄ 在同样条件下其比容量已小于 100 mAh/g。具有优良导电性能和高比表面积的石墨烯在改善 ZnFe₂O₄ 电子导电性的同时, 可以有效地抑制纳米尺度 ZnFe₂O₄ 在充放电过程中的团聚。总之, ZnFe₂O₄ 材料的微结构决定了它作为锂离子电池负极材料时电化学性能的优劣。利用简单、安全的制备方法与改性工艺得到具有分散性好、比表面积高、丰富介孔孔道、优异电子导电性以及结构稳定的 ZnFe₂O₄ 材料是今后研究的方向。

2 铁酸钴 (CoFe₂O₄)

CoFe₂O₄ 也是一种尖晶石型结构的复合金属氧化物, 其理论比容量达到 916 mAh/g。Y. Wang 等^[16]发现 CoFe₂O₄ 具有与 ZnFe₂O₄ 大致相同的储能机理, 其充放电反应方程式表述如下:



人们用各种不同的方法合成得到形貌各异的 CoFe₂O₄, 其性能也千差万别。Li^[17]用溶胶辅助的自燃烧方法合成得到直径为 40 nm 且分散性很好的 CoFe₂O₄ 纳米颗粒。这种合成方法简单快捷, 过程易操作, 得到的产物的分散性也很好。在 0.1 mA/cm² 的电流密度下, 经过连续充放电循环 50 次后, 其比容量仍保持在 854 mAh/g。此外, 鉴于空洞结构有助于缓解电极材料在嵌锂/脱锂过程的内应力, 缩短锂离子扩散路径并提高其电活性位, 所以中空和纳米结构常被联合起来用于改善电极材料的电化学储锂特性。Y. Wang 等人^[16]采用水热法以尿素为沉淀剂, 在 200 °C 下合成中空结构的 CoFe₂O₄ 纳米球。由图 3a 可知, 所制备中空 CoFe₂O₄ 粒径为 200~300 nm。从图 3b~3d 可知, 中空 CoFe₂O₄ 纳米球具有优

异的电化学储锂性能, 其首次放电容量达到了 2264 mAh/g, 经过 50 个周期循环充放电后, 其可逆比容量仍保持在 1200 mAh/g 左右, 库伦效率达到了 97% 以上, 其倍率特性、可逆容量和循环稳定性均远高于实心结构的 CoFe₂O₄。众所周知, 将纳米尺度的 CoFe₂O₄ 高度分散在碳基体中也是一种提高其储锂特性的有效途径。这样, 即使颗粒在充放电过程中粉化, 仍可以保持相互之间的连接性和一定的分散性, 从而在有效地提高电极电子导电性的同时, 可以提高纳米电极材料表/界面稳定性和有效分散并抑制充放电过程中纳米颗粒的团聚和长大等。Wu 等^[18]采用简单静电纺丝法可控制备了 CoFe₂O₄-C 纳米纤维复合电极材料, 尺寸约 42 nm 的 CoFe₂O₄ 颗粒高度分散在导电性良好的碳基质中。电化学测试表明, 在 2 C 充放电制度下, 经过 700 次连续充放电循环后其可逆比容量仍有 490 mAh/g, 循环性能及比容量得到了明显提高。Zhang 等^[19]以碳纳米管(CNT)为碳基材料, 水热合成时在溶剂中加入一定量 CNT, 制备得到了由 CNT 连接着很多 CoFe₂O₄ 颗粒的三维网状结构形貌的 CoFe₂O₄。电化学测试发现, 在 200 mA/g 的电流密度下循环 100 次后其可逆容量仍然可以达到 1054 mAh/g。Liu 等^[20]利用溶剂热法成功制备了一种新型类三明治夹心结构的 CoFe₂O₄ 和石墨烯复合材料 (CoFe₂O₄-G), 其中石墨烯起到了骨架支撑并增加 CoFe₂O₄ 电子导电性的作用。由于石墨烯纳米片的存在, 在充放电过程中可以有效避免纳米 CoFe₂O₄ 的团聚, 而且提供了丰富的 Li⁺ 扩散通道, 大大提高了 CoFe₂O₄ 电极材料的储锂性能。电化学测试表明, 在 200 mA/g 的电流密度下, CoFe₂O₄-G 的首次放电比容量达到了 1174 mAh/g, 经过 160 次循环后, 其比容量仍保持在 1047 mAh/g, 比容量衰减仅为 10.8%。当电流密度提高到 800 mA/g 时, 经过 300 次循环后, 其比容量仍可保持为 735 mAh/g。与上述两类材料相比, 三明治夹心结构的 CoFe₂O₄-G 复合材料显示出了更高的可逆比容量、更优异的倍率性能和电化学稳定性。显然, CoFe₂O₄-G 有望成为一种应用前景更加广阔的锂离子电池负极材料。

3 铁酸镍(NiFe₂O₄)

NiFe₂O₄ 的结构不同于前文所述的 ZnFe₂O₄ 和 CoFe₂O₄, 它是一种反尖晶石结构晶体, 氧原子在(111)晶面上以立方紧密堆积排列, 正二价的 Ni 位于氧原子构成的四面体空隙, 正三价的 Fe 一半位于四面体位置, 一半位于八面体位置, 形成反尖晶石结构。Fu 课题组^[21]研究了 NiFe₂O₄ 电极材料充放电循环的储能机理, 与上文提到的 ZnFe₂O₄ 的机理相似。在首次充放电过程中 NiFe₂O₄ 晶体中的 Ni²⁺/Fe³⁺ 被还原为零价的 Ni/Fe 纳米颗

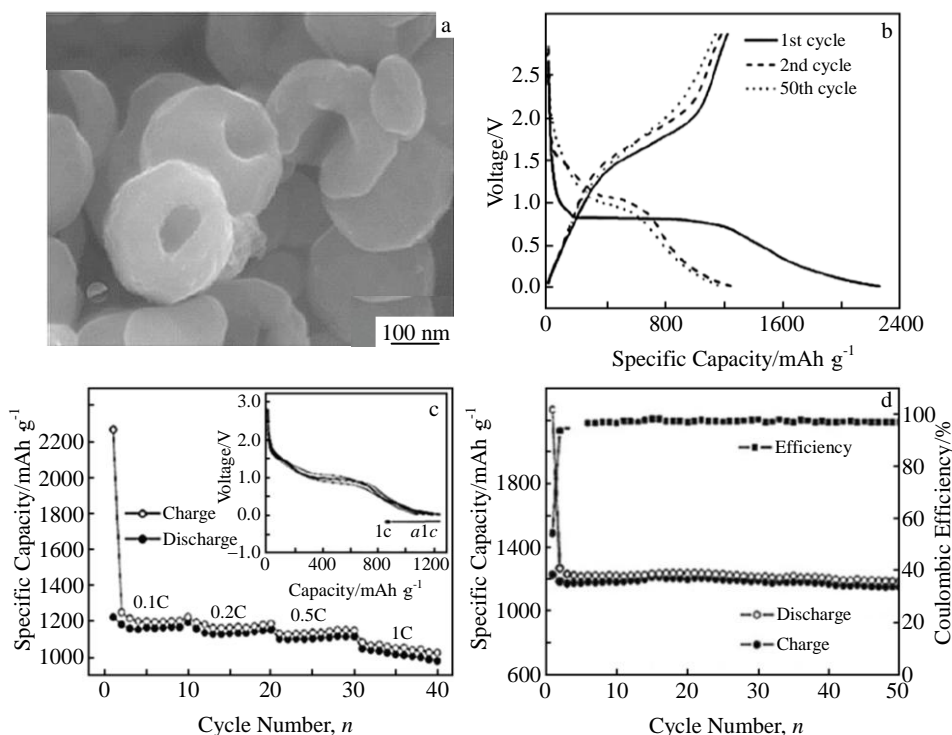
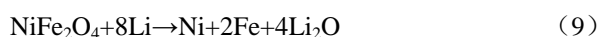


图 3 CoFe_2O_4 中空纳米球的场发射扫描电镜照片; 第 1 次、第 2 次和第 50 次充放电曲线; 在 0.1、0.2、0.5、1 C 下的循环寿命曲线及各自首次放电曲线(插图); 在 0.01~3 V、0.1 C 时的前 50 次循环寿命曲线及库伦效率曲线

Fig.3 FESEM image of the as-prepared CoFe_2O_4 hollow nanospheres (a); charge-discharge profiles of the CoFe_2O_4 nanosphere electrode in the 1st, 2nd and 50th cycles (b); cyclability and discharge profiles in the 1st cycle at each C rate (the inset) of the CoFe_2O_4 electrode at various C rates (c); cycling performance of the electrode between 0.01~3 V at 0.1 C (d)^[16]

粒并均匀分散在反应生成的 Li_2O 的介质中, 该过程是不可逆的。随后的充电过程中, Ni/Fe 分别被 Li_2O 氧化为 $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, 同时 Li_2O 被还原为金属 Li, 放电过程是充电过程的逆过程。整个过程有 8 mol 的 Li 脱嵌, 所以其理论容量与 NiFe_2O_4 同为 916 mAh/g。方程式如下:



人们对 NiFe_2O_4 的电化学方面的研究相对较少。最初的研究主要集中在其磁性方面。研究者通过多种方法制备了不同形貌结构和尺寸的 NiFe_2O_4 及其复合材料, 为将来优化其电化学储能提供了很多新颖且方便的合成方法。微波辅助合成是近几年兴起的一种合成方法, 物质在微波条件下的相互作用不同于一般水热条件, 在这种反应条件下能得到很多意想不到的形貌结构的物质, 并且其反应迅速, 周期短, 是一种很有前景的合成方法。Gu 等^[22]在微波辅助低温环境下制备出介孔结构的 NiFe_2O_4 。Zhang 等人^[23]利用固相反应法, 通过控制反应条件得到了不同形貌和结构的 NiFe_2O_4 纳米材料。固相反应相对于液相反应而言, 其反应条件易于设计控制, 成本低, 周期快且工艺简单, 是最有商业应用价值的合

成方法之一。Maensiri 等^[24]以蛋白质作为凝胶剂, 通过溶胶凝胶法制备得到 NiFe_2O_4 , 方法简单易行。Yen 等^[25]利用介孔二氧化硅作为硬模板合成出具有很高比表面积的介孔结构 NiFe_2O_4 。介孔结构提高了材料的比表面积和更多的嵌锂位置, 并且降低了电解液在其表面的扩散阻力, 其电化学储锂性能将会得到很大提高。Zhang 等^[26]通过静电纺丝法制备了 NiFe_2O_4 前驱体, 然后在 600 °C 煅烧 2 h, 得到了由直径为 12~24 nm 的 NiFe_2O_4 颗粒组装而成的纳米纤维。Fu 等^[21]用水热法合成出 NiFe_2O_4 与石墨烯的复合材料($\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-G}$), 并研究了它的电化学性能。如图 4a 所示, 石墨烯含量为 20% (质量分数) 的复合材料 ($\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-G}(0.2)$) 的首次放电容量达到了 1350 mAh/g, 比单一相 NiFe_2O_4 要高出 100 mAh/g 左右。从图 4b 中的循环伏安曲线可以看出, 相比于单一的 NiFe_2O_4 , $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-G}$ 复合材料在 1~10 次循环过程中的循环伏安曲线基本重合, 这表明 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-G}$ 有更优的循环稳定性。这主要归因于石墨烯降低了材料在充放电过程中的团聚与粉化。图 4c 和 4d 进一步证明了石墨烯含量为 20% 时, $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-G}(0.2)$ 的循环稳定性和倍率性能远优于石墨烯含量 10% 的材料($\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-G}(0.1)$) 和单一相的 NiFe_2O_4 。经过 40 次连续充放电, $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-G}(0.2)$ 复合

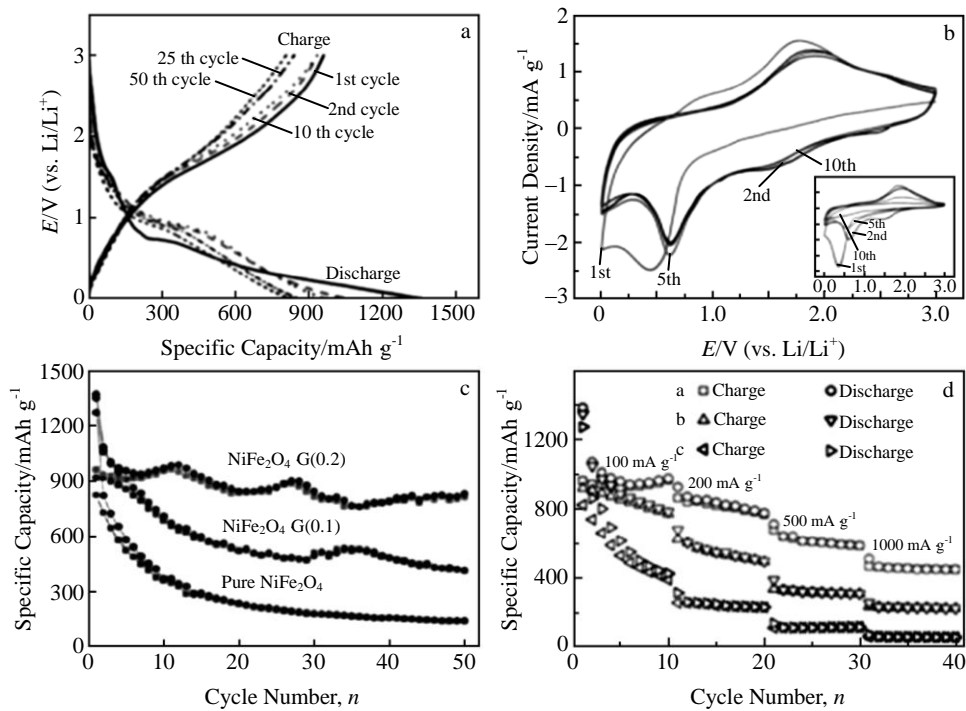


图 4 NiFe₂O₄-G(0.2)在电流密度为 100 mA/g 时的充放电曲线；NiFe₂O₄-G(0.2)和 NiFe₂O₄(插图)在 1 mV/s 扫描速率下的循环伏安曲线；NiFe₂O₄、NiFe₂O₄-G(0.1)和 NiFe₂O₄-G(0.2)的循环性能曲线；NiFe₂O₄、NiFe₂O₄-G(0.1)和 NiFe₂O₄-G(0.2)的倍率性能曲线

Fig.4 Charge/discharge curves of NiFe₂O₄-G(0.2) at 100 mA/g (a); cyclic voltammograms of the NiFe₂O₄-G(0.2) and pure NiFe₂O₄ (the inset) at 1 mV/s (b); cycling performance of pure NiFe₂O₄, NiFe₂O₄-G(0.1) and NiFe₂O₄-G(0.2) (c); rate performance of NiFe₂O₄-G(0.2), NiFe₂O₄-G(0.1) and NiFe₂O₄ (d)^[20]

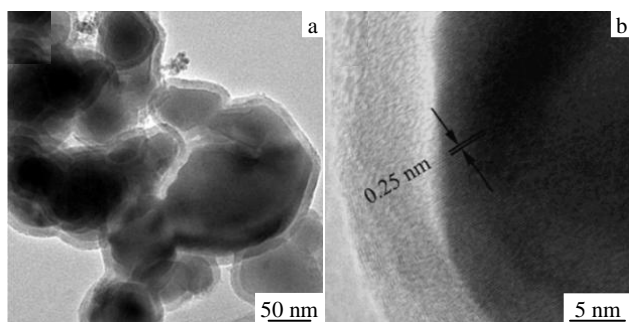
电极的比容量仍可保持在 445 mAh/g，而单一相的 NiFe₂O₄ 容量几乎已衰减殆尽。NiFe₂O₄-G 复合材料显示了其优异的储锂性能及潜在的广阔应用前景。

4 其他铁基二元复合金属氧化物

除了上述的 3 种铁基二元复合金属氧化物外，人们对如铁酸铜(CuFe₂O₄)^[27-30]、铁酸镁(MgFe₂O₄)^[31-35]、铁酸锰(MnFe₂O₄)^[36,37]等材料以及它们之间的复合材料等做了大量研究工作。Xing 等人^[28]利用一步固相反应法制备得到立方体形貌的 CuFe₂O₄。在经过 60 次电化学循环后，其电化学性能基本能稳定在 951 mAh/g，显示了良好的电化学性能。并且固相法简单易行无副产物，具有很高的应用前景。Yu 等^[30]通过聚合物热解的方法合成了尺寸为 20~40 nm 的 CuFe₂O₄ 纳米粒子。遗憾的是，在 4 C 充放电制度下连续循环 100 次后，其可逆容量仅为 200 mAh/g，容量低且循环稳定性较差。对其电化学储锂性能的改善仍有待进一步研究。Sivakumar 等^[32]首次研究了 MgFe₂O₄ 在锂电池负极材料上的应用，并进一步研究了它的充放电储能机理。Yin 等^[35]通过溶胶凝胶法制备了纯相 MgFe₂O₄ 并系统研究了导电剂对其储锂特性

的影响规律。研究发现，当 MgFe₂O₄ 和导电剂质量比为 2:3 时，其电化学储锂性能最优。这主要归因于适量导电剂在提高电极材料的导电性的同时，也有利于降低材料由于粉化造成的团聚。众所周知，碳包覆不但可以非常有效地提高电极材料的电子导电性，而且还可以改善纳米 MgFe₂O₄ 电极材料表/界面稳定性、有效缓解了充放电过程中体积变化、分散并抑制充放电过程中纳米颗粒的团聚和长大等。所以，通过有效碳包覆 MgFe₂O₄ 纳米颗粒合成 MgFe₂O₄-C 复合材料也是提高其循环稳定性和比容量的有效途径之一。基于此，Gong 等^[34]通过对纯相 MgFe₂O₄ 进行均匀包覆碳，得到了核/壳结构的 MgFe₂O₄-C 复合材料，如图 5 所示。MgFe₂O₄ 的外层均匀地包覆了一层导电碳材料。电化学测试表明，在 100 mA/g 的电流密度下连续充放电 160 次循环后，其可逆容量仍保持在 744 mAh/g。由于碳包覆，MgFe₂O₄ 的比容量、循环寿命及倍率性能都得到了很大的提高。

人们对 MnFe₂O₄ 也做了大量的研究，Xiao 等^[37]用物理和化学相结合的方法将纳米尺度的 MnFe₂O₄ 均匀地分散到石墨烯表面，制备了 MnFe₂O₄-石墨烯复合材料。研究发现，在 100 mA/g 电流密度下，经过 90 次循环后，

图5 碳包覆 MgFe_2O_4 的透射电镜照片Fig.5 TEM images of carbon coated MgFe_2O_4 ^[34]

其可逆容量仍有 1017 mAh/g, 甚至在 1 A/g 放电电流密度下循环 90 次后, 其可逆容量仍能保持在 767 mAh/g。Zhang 等^[38]利用溶剂热法, 合成了不同颗粒尺寸的 MnFe_2O_4 微球。研究发现, 400 °C 煅烧得到的 MnFe_2O_4 微球具有很多介孔孔道结构, 在 0.8 C 充放电条件下, 经过 50 次循环后, 其可逆容量仍保持在 552 mAh/g。而 600 °C 煅烧合成的 MnFe_2O_4 微球的比容量却迅速衰减, 甚至低于 200 mAh/g。由于不同的热处理温度对材料结构的生长与重构有很大影响, 所以, 通过探索热处理工艺使电极获得合适的孔道结构和晶化度也是提高电极材料电化学储锂性能的有力途径之一。

5 结 语

锂离子电池铁基二元复合金属氧化物负极材料具有价格低廉、无毒、理论比容量高, 环境友好等优点。但在其实际应用中面临着很多有待解决的难题, 如: 导电性能差、充放电过程中材料易团聚、粉化和首次充放电效率低等。基于此, 可以通过对电极微结构和组分的设计与调控来增大材料与电解液的润湿程度, 提高电极传荷动力学, 改善材料的导电性和电子在电极中传输效率, 缓解嵌锂/脱锂过程的内应力以及电极表/界面的稳定性, 有效解决以上难题, 最终实现储锂性能最优化。此外, 寻求简单、低成本且易宏量制备的合成方法对其实际产业化应用也是极为重要的, 这也是今后开发高性能二元铁基复合金属氧化物锂离子电池负极材料的研究重点之一。相信在不久的将来, 价格低廉且具有高储锂特性的二元铁基复合金属氧化物将会在锂离子电池应用领域大放异彩。

参考文献 References

[1] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S *et al.* *Nature*[J], 2000, 407(9): 496
 [2] Shekoufeh B, Azhar L, Lotfipour F. *Die Pharm Int J Phar*[J], 2012, 67(10): 817

[3] Pereira C, Pereira C, Andr e M. *Chem Mater*[J], 2012, 24(8): 1496
 [4] Mohapatra J, Mitra A, Bahadur D *et al.* *Cryst Eng Comm*[J], 2013, 15(3): 524
 [5] Lokhande C D, Kulkarni S S, Mane R S *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2007, 313(1): 69
 [6] Ren Hui(任 慧), Kang Feiyu(康飞宇), Shen Wanci(沈万慈) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(1): 108
 [7] Jeseentharani V, George M, Jeyaraj B *et al.* *J Exp Nanosci*[J], 2012, 8(3): 358
 [8] Chen X, Unruh K M, Ni C Y *et al.* *J Phys Chem C*[J], 2011, 115(2): 373
 [9] Sharma Y, Sharma N, Rao G V S. *Electrochim Acta*[J], 2008, 53(5): 2380
 [10] Teh P F, Sharma Y, Srinivasan M. *J Mater Chem*[J], 2011, 21 (38): 14 999
 [11] Xing Z, Ju Z, Yang J *et al.* *Nano Res*[J], 2012, 5 (7): 477
 [12] Jiao Qingjie(焦清介), Ren Hui(任 慧), Fu Xiaofen(付小芬) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S2): 963
 [13] Wang M, Ai Z H, Zhang L Z. *J Phys Chem*[J], 2008, 122(34): 13 163
 [14] Cao Y, Jia D, Hu P *et al.* *Ceram Int*[J], 2013, 39(3): 2989
 [15] Song W, Xie J, Liu S *et al.* *New J Chem*[J], 2012, 36(11): 2236
 [16] Wang Y, Su D, Ung A *et al.* *Nanotechnology*[J], 2012, 23(5): 1
 [17] Li L. *J Sol-Gel Sci Techn*[J], 2011, 58(3): 677
 [18] Wu L. *Solid State Ionics*[J], 2012, 215(5): 24
 [19] Zhang Z, Wang Y, Zhang M *et al.* *J Mater Chem A*[J], 2013, 1(25): 7444
 [20] Liu S, Xie J, Fang C *et al.* *J Mater Chem*[J], 2012, 22(37): 19 738
 [21] Fu Y S, Wan Y H, Xia H *et al.* *J Power Sources*[J], 2012, 213(9): 338
 [22] Gu X, Zhu W, Jia C *et al.* *Chem Commun*[J], 2011, 47(18): 5337
 [23] Zhang Z, Liu Y, Yao G *et al.* *Int J Appl Ceram Tec*[J], 2013, 10(1): 142
 [24] Maensiri S, Masingboon C, Boonchom B *et al.* *Scripta Mater*[J], 2007, 56(9): 797
 [25] Yen H, Seo Y, Guillet-Nicolas R *et al.* *Chem Commun*[J], 2011, 47(37): 10 473
 [26] Zhang J, Fu J, Tan G *et al.* *Nanoscale*[J], 2012, 4 (8): 2754
 [27] Bomio M, Lavela P, Tirado J L. *J Solid State Electrochem*[J], 2008, 12(6): 729
 [28] Xing Z, Ju Z, Yang J *et al.* *Electrochim Acta*[J], 2013, 102(15): 51
 [29] Jin L M, Qiu Y C, Deng H *et al.* *Electrochim Acta*[J], 2011,

- 56(25): 9127
- [30] Yu D, Yang Y F, Shao H X. *Solid State Ionics*[J], 2012, 217: 27
- [31] Shen Y, Wu Y B, Li X Y *et al. Mater Lett*[J], 2013, 96: 85
- [32] Sivakumar N, Gnanakan S, Karthikeyan K *et al. J Alloy Compd* [J], 2011, 509(25): 7038
- [33] Holec P, Plocek J, Niznansky D *et al. J Sol-Gel Sci Techn*[J], 2009, 51(3): 301
- [34] Gong C, Bai Y J, Qi Y X *et al. Electrochim Acta*[J], 2013, 90: 119
- [35] Yin Y H, Zhang B, Zhang X T *et al. J Sol-Gel Sci Techn*[J], 2013, 66(3): 540
- [36] Chen G, Wang J, Zhou L *et al. J Am Ceram Soc*[J], 2012, 95(11): 3569
- [37] Xiao Y L, Zai J T, Tao L Q *et al. Phys Chem Chem Phys*[J], 2013, 15(11): 3939
- [38] Zhang Z L, Wang Y H, Tan Q Q *et al. J Colloid Interf Sci*[J], 2013, 398: 185

Research Progress of Fe-based Binary Mixed Metal Oxides as Anode Materials for Lithium-ion Batteries

Lian Lin¹, Li Jiaoyang¹, Zhang Longhai¹, Hou Linrui¹, Yuan Changzhou¹, Zhang Xiaogang²

(1. Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

(2. Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 211106, China)

Abstract: Fe-based binary mixed metal oxides (MFe_2O_4 , $M=Co, Zn, Ni, \dots$) has attracted prominent interest as advanced anode materials for high-performance lithium-ion batteries (LIBs), thanks to their appealing advantages including low cost, non-toxicity, high theoretical specific capacity, environment friendly properties, and so on. In this review, we mainly introduced synthetic methods, micro-structures and electrochemical Li-storage performance of the MFe_2O_4 electrodes as striking anodes for next-generation LIBs. Also efficient strategies were proposed to well address lots of issues that the MFe_2O_4 anodes faced in their commercial application. Furthermore, the future trends and prospects were highlighted herein.

Key words: Li-ion batteries; Fe-based binary mixed metal oxides; anode materials

Corresponding author: Hou Linrui, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science & Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, P. R. China, Tel: 0086-555-2311570, E-mail: houlr629@163.com