

# 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\*

白莹 丁玲红 张伟风<sup>†</sup>

(河南省光伏材料重点实验室, 河南大学物理与电子学院, 开封 475004)

(2010年12月31日收到; 2011年1月11日收到修改稿)

本文用固相反应法和水热法制备了 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料, X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 表明制备出来的 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 为尖晶石结构, 表面形貌测试 (scanning electron microscopy, SEM) 显示两种方法制备的材料平均粒径分别为 500 nm 和 200 nm. 比表面积测试结果表明, 两种方法制备的样品的比表面积分别为 136.7 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> 和 382.5 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. 充放电测试结果显示, 所制备的 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 有较高的储锂容量和良好的可逆性; 且用水热法制得的 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料比用固相法制得的样品具有更加优良的电化学性能; 经过三十周的循环, 其充电容量从 750 mAh g<sup>-1</sup> 衰减到 702 mAh g<sup>-1</sup>, 容量保持率为 93.6%. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料的制备方法简单, 成本低, 可逆容量大, 有望作为一种新型锂离子电池的负极材料.

**关键词:** ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 尖晶石结构, 电化学性能, 锂离子电池

**PACS:** 82.47. Aa, 82.45.-h, 52.25. Fj

## 1. 引言

自从 1990 年 Sony 公司成功开发锂离子电池并实现商业化以来, 锂离子电池因具有能量密度高、循环寿命长、安全性能好、无污染等突出优点, 成为摄像机、移动电话、笔记本电脑以及便携式测量仪器等电子装置小型轻量化的理想电源<sup>[1-3]</sup>, 并正在向电动车、混合动力车和大中型储能电站等方向发展<sup>[4,5]</sup>. 在商品化锂离子电池材料中, 大多数采用石墨和各种碳材料作为负极材料, 但是碳负极材料自身存在着一些无法克服的缺点<sup>[6-12]</sup>. 近年来, 为寻求更高性能的负极材料, 在价格低廉和不污染环境的基础上, 具有不同形貌和晶体结构的铁的二元和三元氧化物, 如纳米颗粒的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[13,14]</sup> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[15]</sup>, FePO<sub>4</sub><sup>[16]</sup>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[17,18]</sup>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[19]</sup> 和 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[20]</sup> 等, 都不同程度的得到研究, 并被提出作为锂离子电池负极材料的候选. 其中, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 作为一种功能材料, 其磁性、光催化性能以及气敏性近年来得到了深入

的研究, 但是在作为锂离子电池负极材料方面却少有报道. NuLi 等人采用脉冲激光沉积法制备了尖晶石结构的纳米 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜, 经过 100 周的循环, 容量仍保持在 432 mAh g<sup>-1</sup>, 该薄膜电极有望用在全固态锂离子电池中<sup>[17]</sup>. Chowdari 等人用尿素燃烧法制备了纳米 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉体, 研究表明该材料具有较好的电化学性能, 循环 50 周, 容量仍可保持在约 615 mAh g<sup>-1</sup><sup>[18]</sup>.

在本文中, 我们分别用固相法和水热法制备了尖晶石结构的 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉体, 并对其形貌、结构和电化学性能进行了研究. 结果发现, 水热法制备的 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品具有更小的粒径和更大的比表面积, 并表现出更高的容量和更佳的循环稳定性. 此外, 由于制备方法简单, 成本低廉, 有望替代常规碳材料作为一种新型的锂离子电池负极材料.

## 2. 实验

ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉体的固相制备以 ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub> ·

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50902044, 60976016), 河南省教育厅自然科学基金 (批准号: 2010B480004) 和河南大学自然科学基金 (批准号: 2008YBZR018) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: wfzhang@henu.edu.cn; wfzhang6@163.com

$6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NaOH}$  为原料,以 1:2:8 的摩尔比称取合适质量,在玛瑙研钵中均匀研磨 2 h,并把所得的混合粉末溶解在烧杯中并常温磁力搅拌 24 h,然后用离心机将下层沉淀过滤出来,在  $120\text{ }^\circ\text{C}$  下烘干 12 h,研磨压片,最后置于马弗炉中  $900\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧 6 h,便得最终产物.

$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  粉体的水热制备以  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和聚乙烯醇为原料,将  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  以 1:2 的摩尔比称取合适质量并分别溶解于去离子水中,然后将硝酸锌溶液缓慢倒入硝酸铁溶液中,并将此混合液磁力搅拌 2 h,然后称取聚乙烯醇并加到混合溶液中,  $80\text{ }^\circ\text{C}$  环境下磁力搅拌 5 h 后,将此悬浮液倒入含聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中(填充度约 80%),密封后置于恒温烘箱中在  $260\text{ }^\circ\text{C}$  保温 24 h,待冷却至室温后,取出反应釜,倒出上层清液. 用去离子水将黑色沉淀物洗至  $\text{pH} = 7-8$ ,然后在  $120\text{ }^\circ\text{C}$  下烘干 12 h,最后置于马弗炉中  $700\text{ }^\circ\text{C}$  热处理 6 h,得到最终产物.

采用粉末 X 射线衍射仪(XRD, DX-2500, Fangyuan)表征所制备物质的结构. 采用扫描电镜(SEM, JSM-5600LV, JEOL)表征样品形貌. 采用美国康塔 Nova 4200e 比表面积分析仪测定所得材料的比表面积.

将固相法和水热法制得的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (活性材料),乙炔黑(导电剂)和聚四氟乙烯(黏合剂)按照 60:25:15 的质量比例混合均匀,加入溶剂 N-甲基-2-吡咯烷酮调至适当黏度,将此浆料均匀地涂覆在铜箔上. 晾干后在烘箱中加热充分干燥,然后用冲具冲出一个直径为 15 mm 的电极片. 以  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  为工作电极,金属锂片为对电极,制作模拟电池. 采用 Celgard 2400 聚丙烯多孔膜为隔膜,  $1.0\text{ M LiPF}_6$  的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)的混合溶液( $V:V = 1:1$ )为电解液. 电池充放电测试采用 Land-CT 2001A 充放电测试仪,电流密度为  $60\text{ mA g}^{-1}$ ,电压范围为  $3-0.05\text{ V}$ (versus  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). 所有电池的组装及测试均在厌氧手套箱(Super1220/750, Mikrouna 公司)中进行,水含量和氧含量均小于 1 ppm,温度控制在室温.

### 3. 结果与讨论

图 1 为固相法和水热法制得的样品的 XRD 图

谱. 图中没有发现任何杂相,所有的衍射峰都可以归属于立方尖晶石结构的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , 对应于 JCPDS 卡片号 22-1012. 由图 1 可见,水热法较之固相法可以在较低的温度合成纯相立方尖晶石结构的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . 谢乐公式计算结果表明,固相法和水热法制备的样品的平均晶粒尺寸为 17.8 nm 和 14.9 nm.

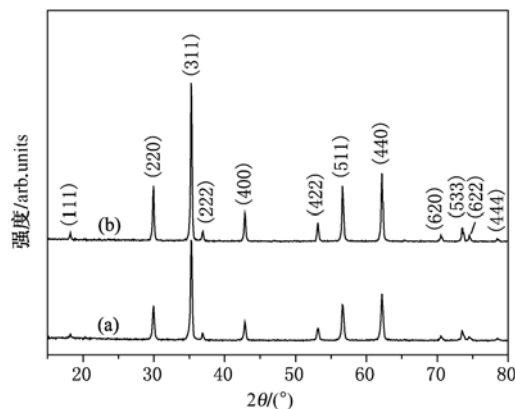


图 1 固相法(a)和水热法(b)制得的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的 XRD 图谱

图 2 为固相法和水热法制得的尖晶石结构  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的表面形貌. 从图 2(a)中可以看出,固相法制得的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  颗粒比较大,而且尺寸分布不均匀,有一定程度的团聚现象,一次颗粒的平均尺寸约为 500 nm. 而水热法制备的样品粒径分布非常均匀,颗粒尺寸较小,平均粒径为 200 nm,而且表面分布着很多蜂窝状的小孔(图 2(b)). 比表面积测试结果表明,固相法和水热法制备的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  材料的比表面积分别为  $136.7\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  和  $382.5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ .

图 3(a)和(b)分别为固相法和水热法生成的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  在  $3-0.05\text{ V}$  电位区间前四周和前三周的充放电曲线,电流密度设定为  $60\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ . 参考前人对  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  材料电化学测试的结果,首次放电时  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  电极发生了如下反应<sup>[17,18]</sup>:

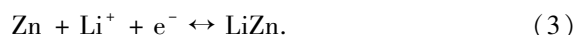
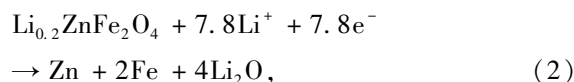
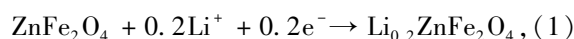


图 3(a)和(b)中首周放电曲线中自开路电压到  $\sim 0.8\text{ V}$  的斜坡对应于(1)式所描述的锂离子嵌入  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  晶格生成  $\text{Li}_{0.2}\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的不可逆的单相反应<sup>[18]</sup>. 随着电位的进一步降低和锂离子的进一步嵌入,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的晶格结构被完全破坏,生成了 Zn 和 Fe 的金属纳米颗粒,如(2)式所示. Chowdari 等人通

过高分辨透射电镜发现,这一电化学过程中生成的金属纳米颗粒被埋覆于无定形的  $\text{Li}_2\text{O}$  基质中<sup>[18]</sup>. 该过程理论上将消耗 7.8 mol 的锂离子,对应于图 3 中  $\sim 0.8$  V 的平台. 后续的嵌锂过程对应于金属 Zn 团簇的合金化,每摩尔 Zn 消耗 1 mol 锂离子<sup>[21]</sup>,如(3)式所示,表现为图 3 中首周放电曲线中  $\sim 0.4$  V 的小斜坡. 因此,对于  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  材料,理论上首周放电过程将会消耗 9 mol 锂离子. 然而,实验中我们发现,对应于固相法(图 3(a))和水热法(图 3(a))制备的材料,首周的放电容量( $1045$  和  $1286 \text{ mAh g}^{-1}$ )

实际上对应于消耗了 9.4 和 11.6 mol 锂离子. 相对于理论值,多余消耗的锂离子一方面来自于固体电解质中间相(solid electrolyte interphase, SEI)的贡献<sup>[13,17,21,22]</sup>. 由于水热法制备的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  材料具有更小的粒径和更大的比表面积,存在大量的晶界和晶格缺陷,反应活性点多,因此反应副产物多,所以消耗了更多的锂离子,造成了更多不可逆的容量损失. 另一方面有可能是由于深度放电态下  $\text{LiZn}$  和  $\text{Fe}$  纳米颗粒表面上生成的聚合凝胶层消耗了部分锂离子<sup>[13]</sup>.

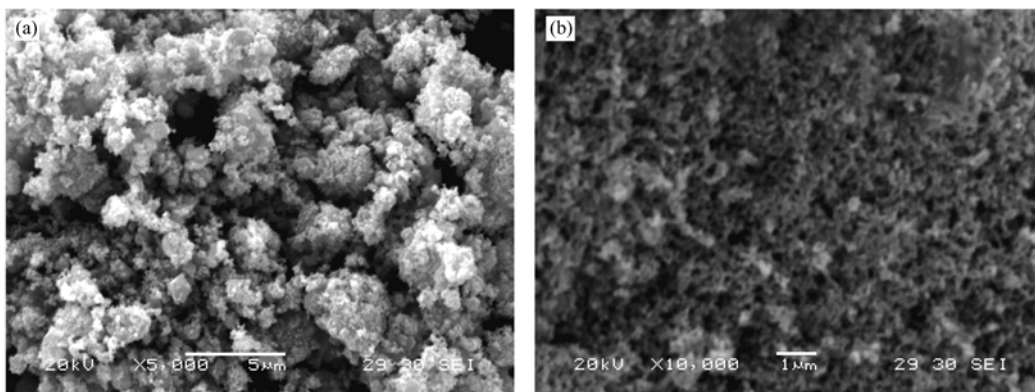


图 2 固相法(a)和水热法(b)制得的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的表面形貌

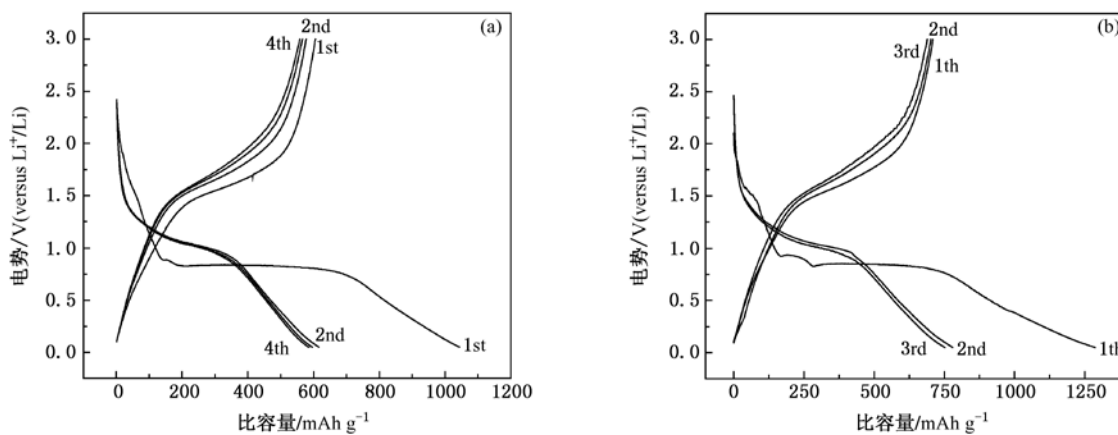
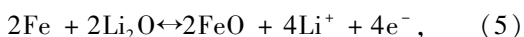
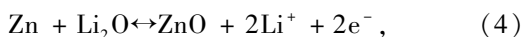


图 3 固相法(a)和水热法(b)制得的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的充放电曲线,电压范围 3—0.05 V,电流密度  $60 \text{ mA g}^{-1}$

充电反应将首先是  $\text{LiZn}$  合金的去合金化反应,随着 Li 的脱出,生成金属 Zn 团簇,如(3)式的逆过程所示. 随后,Zn 和 Fe 发生了氧化,生成了  $\text{ZnO}$  和  $\text{FeO}$ ,如下两式所示:



这两个反应对应于图 3 中  $\sim 1.5$  V 的充电平台. 由(3)—(5)式可以看到,在充电时,理论可逆的容量

应为  $778 \text{ mAh g}^{-1}$ ,对应于 7 个锂离子的脱嵌. 而在图 3 中所示的固相法和水热法制备的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  电极中,首周的充电仅有  $601$  和  $750 \text{ mAh g}^{-1}$  的容量可逆,对应于 5.4 和 6.7 mol 锂离子可逆. 充电容量理论值与实验值的差异主要可能源于在金属-氧化物- $\text{Li}_2\text{O}$  复合相中,一些 Zn 和 Fe 的金属纳米颗粒没有完全与  $\text{Li}_2\text{O}$  反应<sup>[18]</sup>. 两个样品第二周的放电容量分别为  $610$  和  $780 \text{ mAh g}^{-1}$ ,与首周的充电容量已比

较相近,显示出了良好的可逆性.由此可以推断,自第二周开始,可逆的电极反应如(3)—(5)式所示.由图3可以看出,从第二周开始,在1.2 V和1.5 V附近分别形成了比较稳定的放电平台和充电平台,表明从第二周开始,两种方法制备的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 电极的充放电循环性能已经开始稳定.

图4比较了固相法和水热法得到的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 的循环稳定性,电流密度为 $60 \text{ mA g}^{-1}$ .从第一周期到第三十周期,图4(a)中所示固相法制备的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 电极的充电容量从 $601 \text{ mAh g}^{-1}$ 衰减到 $465 \text{ mAh g}^{-1}$ ,容量保持率为77.4%;图4(b)中水热法制备的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 电极的充电容量从 $750 \text{ mAh g}^{-1}$ 衰减到

$702 \text{ mAh g}^{-1}$ ,容量保持率为93.6%.

图4显示了水热法制备的样品较之固相法制备的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 具有更高的可逆容量和更为优越的循环性能.我们认为主要原因在于水热法生成的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 纳米材料具有蜂窝状的孔洞和较小的粒子半径,因而具有较大的比表面积和大量的晶界.因此会生成尺寸更小的金属Zn和Fe团簇.在可逆循环过程中,锂离子可以在更多的位置参与反应,向内部扩散的反应路径大大缩短.这些因素必然使水热法制备的样品具有良好的动力学性质.而且纳米活性粒子与纳米导电添加剂可以更充分的接触,使得极化电阻大大降低.

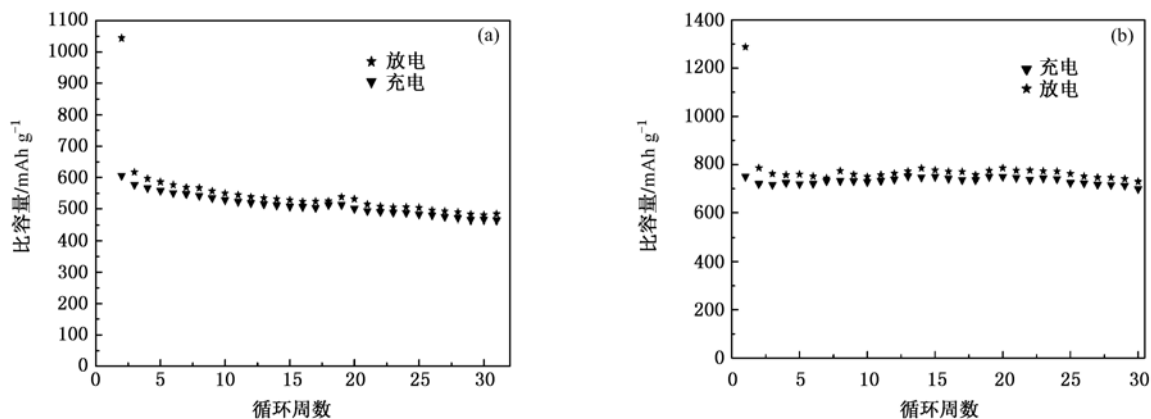


图4 固相法(a)和水热法(b)制得的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 的循环稳定性,电压范围3—0.05 V,电流密度 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

## 4. 结 论

分别用固相法和水热法制备了尖晶石结构的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 材料.较之固相法,水热法制备的样品具有更小的粒径和更大的比表面积.电化学测试表明, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 有较高的储锂容量和良好的可逆性;且用水热法制得的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 电极材料比用固相法制得的样品具有更高的充放电容量和更加优良的循环稳定性.经过三十周的循环, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 电极的充电容量

从 $750 \text{ mAh g}^{-1}$ 衰减到 $702 \text{ mAh g}^{-1}$ ,容量保持率为93.6%.我们认为,这是由于水热法制备的具有更小的粒径、更大的比表面积和更多的晶界,因此会生成尺寸更小的金属Zn和Fe团簇.在可逆循环过程中,降低了反应电阻,改善了锂离子扩散动力学性能.与之前报道的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 材料相比,本文中两种方法制备的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 显示出优良的储锂容量和循环性能,并且水热法制备的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 材料,由于制备方法简单,成本低,可逆容量大,循环性能佳,有希望作为新型锂离子电池的负极材料.

- [1] Sato K, Noguchi M, Demachi A, Oki N, Endo M 1994 *Science* **264** 556  
 [2] Kang K, Meng Y S, Breger J, Grey C P, Ceder G 2006 *Science* **311** 977  
 [3] Lee J H, Lee H Y, Ohb S M, Lee S J, Lee K Y, Lee S M 2007 *J. Power Sources* **166** 250  
 [4] Tollefson J 2008 *Nature* **456** 436

- [5] Armand M, Tarascon J M 2008 *Nature* **451** 652  
 [6] Qiu W H, Zhang G, Lu S G, Liu Q G 1999 *Solid State Ionics* **121** 73  
 [7] Zhou Y K, Cao L, Zhang F B, He B L, Li H L 2003 *J. Electrochem. Soc.* **150** A1246  
 [8] Hou X H, Du S J, Li W S, Zhao L Z, Yu H W, Tan C L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2374 (in Chinese) [侯贤华、杜社军、李伟

- 善、赵灵智、余洪文、谭春林 2008 物理学报 **57** 2374]
- [9] Hou Z F, Liu H Y, Zhu Z Z, Huang M C, Yang Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2209 (in Chinese) [侯柱锋、刘慧英、朱梓忠、黄美纯、杨 勇 2003 物理学报 **52** 2209]
- [10] Chen L B, Yu H C, Xu C M, Wang T H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5029 (in Chinese) [陈立宝、虞红春、许春梅、王太宏 2009 物理学报 **58** 5029]
- [11] Hou X H, Yu H W, Hu S J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8226 (in Chinese) [侯贤华、余洪文、胡社军 2010 物理学报 **59** 8226]
- [12] Liu H Y, Zhu Z Z, Yang Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5182 (in Chinese) [刘慧英、朱梓忠、杨 勇 2008 物理学报 **57** 5182]
- [13] Larcher D, Masquelier C, Bonnin D, Chabre Y, Masson V, Leriche J B, Tarascon J M 2003 *J. Electrochem. Soc.* **150** A133
- [14] Chen J, Xu L, Li W, Gou X 2005 *Adv. Mater.* **17** 582
- [15] Taberna P L, Mitra S, Poizat P, Simon P, Tarascon J M 2006 *Nat. Mater.* **5** 567
- [16] Son D, Kim E, Kim T G, Kim M G, Cho J, Park B 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5875
- [17] NuLi Y N, Chu Y Q, Qin Q Z 2004 *J. Electrochem. Soc.* **151** A1077
- [18] Sharma Y, Sharma N, Subba Rao G V, Chowdari B V R 2008 *Electrochim. Acta* **53** 2380
- [19] Chu Y Q, Fu Z W, Qin Q Z 2004 *Electrochim. Acta* **49** 4915
- [20] Alcántara R, Jaraba M, Lavela P, Tirado J L, Jumas J C, Fourcade J O 2003 *Electrochem. Commun.* **5** 16
- [21] Sharma Y, Sharma N, Subba Rao G V, Chowdari B V R 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 2855
- [22] Reddy M V, Yu T, Sow C H, Shen Z X, Lim C T, Subba Rao G V, Chowdari B V R 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 2792

## Investigation of electrochemical performances of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ prepared by solid state and hydrothermal method\*

Bai Ying Ding Ling-Hong Zhang Wei-Feng<sup>†</sup>

(Key Laboratory of Photovoltaic Materials of Henan Province and School of Physics & Electronics, Henan University, Kaifeng 475004, China)

(Received 31 December 2010; revised manuscript received 11 January 2011)

### Abstract

Spinel structure  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  were prepared by solid state reaction and hydrothermal method. Investigations on X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and specific area measurements indicate that the samples are well-crystallized cubic spinel structure with average particle sizes of 500 nm and 200 nm and specific areas of  $136.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and  $382.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  for solid state reaction and hydrothermal method, respectively. The  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  samples show high lithium-storage capacity and good reversibility. Compared with the sample prepared by solid state reaction,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  prepared by hydrothermal method demonstrate better electrochemical performances. Its specific charge capacity decays from  $750 \text{ mAh g}^{-1}$  to  $702 \text{ mAh g}^{-1}$  after 30 cycles, with capacity retention of 93.6%.  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  is a very promising anode material for lithium ion battery for its easy preparation, low cost and good electrochemical performances.

**Keywords:**  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , spinel structure, electrochemical performances, lithium ion battery

**PACS:** 82.47.Aa, 82.45.-h, 52.25.Fj

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50902044 and 60976016), the Natural Science Foundation of Henan Province Department of Education (Grant No. 2010B480004) and the Natural Science Foundation of Henan University (Grant No. 2008YBZR018).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: wfzhang@henu.edu.cn; wfzhang6@163.com