

# 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

姚金环<sup>1,2</sup>, 张玉芳<sup>1</sup>, 丘雪萍<sup>1</sup>, 尹周澜<sup>2</sup>, 李延伟<sup>1\*</sup>

(1. 桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004;  
2. 中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

**摘要:**综述了近年来国内外关于  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  作为锂离子电池负极材料的研究进展, 重点探讨了改善  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  电化学性能的几种方法, 分析了各种方法的优缺点, 并对以后要重点开展的研究工作进行了展望。

**关键词:** 铁酸锌; 负极材料; 锂离子电池; 尖晶石结构

中图分类号: TM911

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)12-0033-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.12.008

## Research progress of improving the electrochemical performance of zinc ferrite as anode materials for lithium ion batteries

YAO Jin-huan<sup>1,2</sup>, ZHANG Yu-fang<sup>1</sup>, QIU Xue-ping<sup>1</sup>, YIN Zhou-lan<sup>2</sup>, LI Yan-wei<sup>1\*</sup>

(1. College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China;  
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Research progress of zinc ferrite ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) as anode materials for lithium ion batteries in recent years are reviewed. The methods for improving the electrochemical performance of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  are discussed. Their advantages and disadvantages are analyzed. Finally, the possible development in the future is expected.

**Key words:** zinc ferrite; anode materials; lithium ion batteries; spinel structure

锂离子电池具有工作电压高、能量密度大、循环性能好、使用寿命长、自放电小、无记忆效应以及环境友好等众多突出优点, 被广泛应用于便携式电子设备(如移动电话、笔记本电脑、小型摄像机等)、电动汽车、植入式医疗设备、卫星、航天航空等领域<sup>[1]</sup>。锂离子电池的性能, 如工作电压、能量密度、容量、循环性能、倍率性能等, 与组成锂离子电池的正、负极材料的性能密切相关。因此, 高性能电极材料的研究仍然是目前研究的热点问题。目前在商品化锂离子电池中广泛采用石墨和各种碳材料作为负极活性物质, 但是碳负极材料的实际比容量已经接近其理论比容量(372 mAh/g), 基本无开发潜力。因此研发、制备新型高性能锂离子电池负极材料迫在眉睫。过渡金属氧化物因其具有较高的可逆容量而成为一种极具竞争性的锂离子负极材料。近年来, 铁基尖晶石型双过渡金属氧化物作为锂离子电池负极材料备受关注, 其中尖晶石型  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  被认

为是最有应用前景的新一代锂离子电池负极材料之一。与一般过渡金属氧化物负极材料相比, 尖晶石型  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  不仅具有相应的转化反应, 而且生成的金属 Zn 还能与 Li 进一步发生合金化反应, 因而增大了电池材料的嵌锂容量(其理论比容量高达 1 072 mAh/g), 使其具有独特优势<sup>[2]</sup>; 其次  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  作为双过渡金属氧化物, 其中的 2 种过渡金属具有协同作用, 故与铁的氧化物相比, 其工作电位(约 1.5 V)略有降低<sup>[3]</sup>; 此外,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  还具有原料来源广泛、结构稳定、安全性好、环境友好、价格低廉、制备容易等突出优点。然而,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  作为锂离子电池负极材料也存在一般过渡金属氧化物固有的缺陷, 即导电性差和嵌/脱锂过程中体积会发生明显的变化而使颗粒粉化, 从而导致其倍率性能较差以及循环衰减较快。为了改善  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  作为锂离子电池负极材料的电化学性能, 近几年来, 研究者做了大量的研究工作, 归纳起来主要集中在以下几个方面。

收稿日期: 2016-04-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(51464009, 21263003); 广西自然科学基金项目(2014GXNSFB118238); 广西教育厅基金项目(YB2014153); 桂林理工大学博士启动基金; 中国博士后科学基金项目(2016M590754)

作者简介: 姚金环(1980-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为能源化工, yaojinhuan@126.com; 李延伟(1978-), 男, 博士, 教授, 研究方向为电池电化学, 通讯联系人, 0773-2538354, lywhit@126.com。

## 1 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极材料的纳米化

纳米化是改善 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电化学性能的一种非常有效的方法。一方面,纳米颗粒尺寸小,比表面积大,与电解液接触面积大,从而可以降低电化学极化,增大活性位点,改善倍率性能;另一方面,纳米颗粒可以缩短锂离子的迁移路径,缓解锂离子在活性材料中嵌/脱产生的结构内应力,有望改善 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的循环稳定性,提高循环寿命。Ding 等<sup>[4]</sup>采用聚合物热解法制备了 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米晶颗粒(颗粒大小 30~70 nm),该材料在电流密度为 116 mA/g 的条件下,初始放电比容量达到 1 419.6 mAh/g,经过 50 圈充放电后,放电比容量仍保持在 800 mAh/g。同时,该电池材料也表现出良好的倍率性能,在电流密度为 928 mA/g 的条件下,可逆比容量可达到 400 mAh/g。Zhao 等<sup>[5]</sup>利用水热法成功制备了 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米类球形颗粒,颗粒大小约为 90 nm,在电流密度为 0.2 mA/cm<sup>2</sup> 的条件下,初始放电容量达到 1 287.5 mAh/g。Zhang 等<sup>[6]</sup>采用甘氨酸-硝酸盐燃烧法制备了 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒,颗粒大小为 30~40 nm。该材料在 100 mA/g 电流密度下充放电 100 圈,放电容量达到 873.8 mAh/g,平均每圈的容量衰减率为 0.06%。然而,由于纳米颗粒比表面积大,表面能也大,不可避免地发生颗粒之间的团聚;另外,ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在充放电过程中结构不稳定,颗粒容易粉化。为解决这些问题,人们尝试制备特殊形貌的纳米 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,以改善 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的嵌/脱锂能力,提高电化学性能。Teh 等<sup>[7]</sup>采用静电纺丝方法制备了纳米 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纤维,该材料用作锂离子电池负极材料表现出优异的循环稳定性。在电流密度为 60 mA/g 下,首次充电容量为 925 mAh/g,充放电循环 30 圈后,容量保持在 733 mAh/g,库伦效率高达 95%,甚至随着充放电的不断进行而缓慢增加。与纳米颗粒相比,纳米纤维结构的 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 可增强电极的电子传导性,同时由于锂离子的迁移路径已经缩短至纤维级,可更加有效地缓解锂离子在活性材料中嵌/脱锂产生的结构内应力。Guo 等<sup>[8]</sup>采用水热法制备了 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 空心微球,该材料在 65 mA/g 下充放电循环 50 次后放电比容量稳定在 900 mAh/g,表现出较好的循环稳定性。ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 空心微球是由大量纳米颗粒组合而成的,颗粒彼此之间的结合力强,结构相对更稳定;ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 空心微球具有大量的空穴,能够提供更多的储锂空间,有利于其比容量的提高;其次电解液可进入空心结构内部,使活性材料

的内外两侧都能与电解液充分接触,增大了电化学反应活性表面;空心结构还可以缓解活性物质充放电时的体积变化,降低颗粒之间的团聚和粉化,增强 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极材料的循环稳定性;由于锂离子在空心结构中的扩散距离缩短至壳壁的厚度,有利于 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极材料倍率性能的提高。图 1 为几种具有代表性的纳米结构 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的表面形貌图。

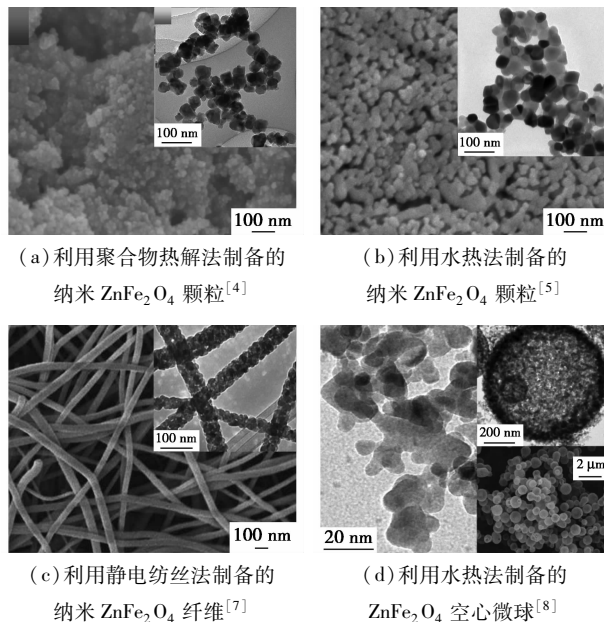


图 1 各种纳米结构 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的表面形貌图

## 2 表面包碳

在大量的有关锂离子电池电极材料研究中发现,电极材料表面结构是影响其性能的一个重要因素。表面改性往往可以提高电极材料的电导率,从而改善其倍率性能和循环稳定性。导电性能较好的碳材料经常被用于各种电极材料的表面改性中。Yue 等<sup>[9]</sup>采用燃烧法和独特的碳包覆技术合成了 N 掺杂碳包覆的 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极材料。该材料在 100 mA/g 下充放电循环 100 圈,放电比容量稳定在 1 477 mAh/g,在 1 A/g 下充放电循环 1 000 圈,放电比容量稳定在 705 mAh/g。碳包覆可以有效抑制 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 颗粒之间的团聚,同时碳包覆还可以大大提高 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料的电导率和锂离子扩散系数,从而提高 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在大电流下的循环能力。

## 3 与碳材料复合

碳材料具有明显提高复合电极材料的电子导电性、防止纳米颗粒团聚和对材料比容量影响小等优点,因此很多研究者将 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 与碳材料进行复合,

以提高  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  电极材料的倍率性能和循环性能。用于复合的碳材料主要有碳纳米管、石墨烯等。碳纳米管在复合材料中的作用主要体现在碳纳米管的典型的层状中空结构,使其具有比表面积大、孔隙率大、空穴充足等优点,能够有效地缩短锂离子迁移路径和提供更多的储锂空间;在合成过程中加入碳纳米管可以限制颗粒之间的团聚,并能形成有效的导电网络,从而提高材料的倍率性能和循环性能;碳纳米管在复合材料中还具有限定作用,能有效缓解碳纳米管空腔内  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  在反复嵌/脱锂过程中由于体积膨胀而产生的应力,有利于提高其循环性能。石墨烯是一种新兴的碳材料,由一层以蜂窝状有序排列的平面碳原子构成,石墨烯具有导电性能好、导热性能好、弹性好、比表面积大、机械强度高等优点,能够有效地提高电极的倍率容量和循环性能。Sui 等<sup>[10]</sup>通过高温分解法将  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  与碳纳米管复合获得循环稳定性及倍率性能较好的锂离子负极材料。该材料在电流密度为 60 mA/g 的条件下,初始放电比容量达到 1 792 mAh/g,经过 50 圈充放电循环后,放电比容量仍能达到 1 152 mAh/g。除此之外,在较高的电流密度 200、600、1 200 mA/g 的条件下,该材料的放电比容量分别为 840、580、270 mAh/g。Xia 等<sup>[11]</sup>研究了  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ /石墨烯复合材料的制备和电化学性能。与纯  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  相比,性能有了明显改善,在 100 mA/g 的电流密度下充放电循环 50 圈,纯  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的可逆容量仅为 237 mAh/g,是第一圈放电容量的 16.8%,而该复合材料的容量仍保持在 1 078 mAh/g。Shi 等<sup>[12]</sup>采用溶剂热法合成  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ /石墨烯纳米复合材料,该材料在电流密度为 100 mA/g 时,初始放电比容量为 1 400 mAh/g,充放电 50 圈后,其容量为 704.2 mAh/g。Dong 等<sup>[13]</sup>采用水热法合成了一种三维介孔  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ /石墨烯复合材料,在 100 mA/g 电流密度下,初始比容量为 1 182 mAh/g,该材料的倍率性能及循环稳定性也较纯  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  要好。Yao 等<sup>[14]</sup>采用共沉淀结合固相反应合成了介孔  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ /石墨烯复合材料并研究了其电化学性能。结果发现,该电极材料表现出优异的电化学性能,在 1.0 A/g 的电流密度下充放电 100 圈,放电比容量保持在 870 mAh/g,继续在 2.0 A/g 的电流密度下充放电 100 圈,放电比容量仍能达到 713 mAh/g。Yao 等<sup>[15]</sup>将  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  和片状石墨烯复合,该材料较纯  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的电化学性能有明显提高。当电流密度为 100 mA/g 时,其初始放电和充电容量分别为 848、744 mAh/g,库仑效率为

87.7%,充放电循环 100 圈后,充电容量保持在 730 mAh/g,容量保持率为 98%。Yao 等<sup>[16]</sup>以柠檬酸为碳源,采用水热法合成一种介孔  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ /C 复合材料。该材料在电流密度为 50 mA/g 的条件下,初始充、放电比容量分别为 1 169、1 551 mAh/g,库仑效率为 75.5%,充放电循环 100 圈后,可逆容量为 1 100 mAh/g。在大电流密度 0.2、1.1 A/g 的条件下充放电 100 圈,可逆容量仍可达到 900、600 mAh/g。Jin 等<sup>[17]</sup>以葡萄糖为碳源,采用溶盐技术结合碳化过程制备出  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ /C 复合材料,该复合材料由 100~200 nm 的纳米盘构成。在电流密度为 100 mA/g 的条件下,充放电 100 圈,其比容量达到 965 mAh/g,当电流密度为 2 000 mA/g 的条件下充放电 50 圈,比容量仍能达到 595 mAh/g。Deng 等<sup>[18]</sup>采用溶剂热法合成  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ /C 空心球,该空心球平均直径约 500 nm。电化学性能研究发现,该复合材料在电流密度为 65 mA/g 时,初始放电比容量为 911 mAh/g,充放电 30 圈后,其可逆容量为

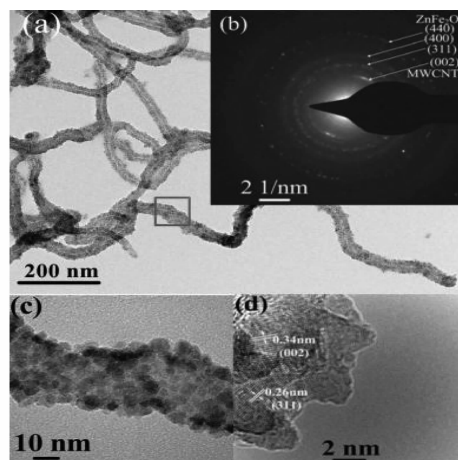
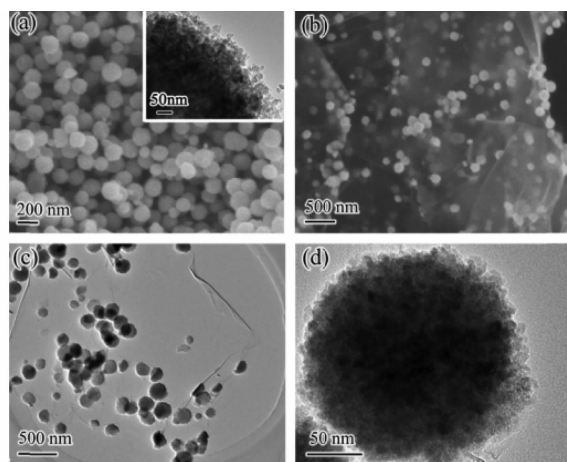
(1)  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ /碳纳米管<sup>[10]</sup>(2)  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ /石墨烯<sup>[11]</sup>

图2 纳米复合材料的表面形貌图

841 mAh/g。Thankachan 等<sup>[19]</sup>将溶胶-凝胶法合成的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米材料与 Super P Li<sup>TM</sup> 炭黑粉末混合,在低速球磨机中通过球磨合成  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$  纳米复合材料,该材料具有较高的倍率性能、循环稳定性和容量保持率。在不同倍率[0.1 C ( $\approx 71$  mA/g)、0.5 C、1 C、2 C、4 C]下充放电 5 圈,可逆容量分别为 720、648、582、547、469 mAh/g。经过 30 圈不同倍率下充放电后又回到 0.1 C 下,可逆容量达到 690 mAh/g,是其理论容量 (710 mAh/g) 的 97%。图 2 分别列出了具有代表性的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ /碳纳米管和  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ /石墨烯纳米复合电极材料的表面形貌图。

#### 4 与金属氧化物复合

前人<sup>[20-21]</sup>研究发现,将  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  与金属氧化物复合,通过 2 种氧化物的协同作用能明显提高  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  电极材料的性能。Zhao 等<sup>[20]</sup>采用溶剂热法合成了多孔  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  微八面体结构的复合电极材料。该材料在 200 mA/g 的电流密度下充放电循环 75 圈,容量高达 1 750 mAh/g。与  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  和  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  比较, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  复合材料不仅具有较高的放电比容量,而且具有很好的循环性能和倍率性能。Woo 等<sup>[21]</sup>通过焙烧 Zn、Fe 层状双氢氧化物制备出  $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  复合电极材料。与  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  和 ZnO 比较,该材料表现出较好的电化学性能。

#### 5 金属离子掺杂

正尖晶石型  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  属立方晶系,空间群为  $\text{Fd}3\text{m}$ ,在晶体结构中,32 个  $\text{O}^{2-}$  按立方紧密堆积排列,在立方晶格结构中共形成 96 个间隙,其中包括 64 个四面体(A)位和 32 个八面体(B)位,然而仅有 8 个 A 位被  $\text{Zn}^{2+}$  占据,16 个 B 位被  $\text{Fe}^{3+}$  占据,剩余的均为缺位,这些缺位易于用其他金属离子填充和替代,为  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的掺杂改性提供了结构基础。掺杂  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  性能的改善与掺杂金属离子的种类、掺杂的方式及掺杂后的不同处理条件等因素有关。近几年,有关通过金属离子掺杂改善  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  磁性能的研究非常多,主要集中在  $\text{Mo}^{[22]}$ 、 $\text{Mn}^{[23]}$ 、 $\text{Co}^{[24]}$ 、 $\text{Ni}^{[25-26]}$ 、 $\text{Cu}^{[27]}$  等掺杂的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,而有关金属离子掺杂改善  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  电化学性能的研究相对较少。Tang 等<sup>[28]</sup>采用水热法合成了一系列 Mn 掺杂  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  电极材料  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.02,$

0.04、0.06、0.08、0.10)。结果发现,当  $x = 0.04$  时,该材料表现出非常好的电化学性能。例如,在电流密度为 100 mA/g 的条件下,放电和充电比容量分别为 1 547、1 157 mAh/g,库伦效率为 74.8%,充放电循环 50 圈,放电比容量仍能达到 1 214 mAh/g。NuLi 等<sup>[29]</sup>首次研究了 Ag 掺杂  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  薄膜电极材料。结果发现,在电流密度为  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  的条件下, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  和  $\text{Ag}_{0.37}\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  薄膜电极材料的初始可逆容量分别为 556、700 mAh/g。除此之外, $\text{Ag}_{0.37}\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  表现出更好的循环稳定性,在相同的电流密度下充放电循环 100 圈以后,容量保持率为 91%,而  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  仅有 78%。

#### 6 结论与展望

从上述的研究来看,不管采用哪种方法,在一定程度上都可以改善  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的电化学性能。然而这些研究或多或少都存在一些不足,有的性能提高幅度较大,但制备方法复杂,有的制备方法相对简单一些,但性能却做不到全面的大幅度提升,特别是大倍率条件下的容量和循环稳定性。例如,包碳和制备特定形貌的铁酸锌电极材料在一定程度上可以改善铁酸锌的循环性能和倍率性能,但是复杂的制备过程以及高温碳包覆时间长阻碍了过程的放大。另外,碳包覆无法阻止  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒之间的团聚,而且由于缺乏导电网络,在大电流充放电下,颗粒体积会发生巨大变化导致粉化引起颗粒间电接触减弱,影响材料循环寿命及倍率性能。将  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  颗粒纳米化有时会出现随着充放电次数的增加容量迅速衰减的现象,可能原因来自于 2 方面:一方面是在嵌/脱锂过程中,纳米级的铁酸锌颗粒团聚成大颗粒,在机械应力作用下,材料容易粉化;另一方面在嵌/脱锂过程中,在颗粒的表面形成了绝缘层。碳材料复合虽然能起到导电连接作用并且在一定程度上增强了纳米粒子的分散性,但颗粒未与碳材料接触而裸露的部分在嵌/脱锂过程中由于发生体积变化而脱落,影响材料高容量的特性。从调研的文献来看,有关  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  与金属氧化物复合以及金属离子掺杂的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  研究报道相对较少,研究不够全面、深入,而从已报道的研究结果和已报道的其他的铁氧体电极材料的相关报道来看,从以上 2 个方面来改善  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  电极材料的性能切实可行,希望以后能够加强这 2 方面的研究工作。

#### 参考文献

[1] 孙学亮,秦秀娟,卜立敏,等.锂离子电池碳负极材料研究进展

- [J]. 有色金属, 2011, 63(2): 147–151.
- [2] Xu H, Chen X, Chen L, *et al.* A comparative study of nanoparticles and nanospheres  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  as anode material for lithium ion batteries [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, 7: 7976–7983.
- [3] Bresser D, Paillard E, Kloepsch R, *et al.* Carbon coated  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles for advanced Lithium-ion anodes [J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(4): 513–523.
- [4] Ding Y, Yang Y, Shao H. High capacity  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  anode material for lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56: 9433–9438.
- [5] Zhao H, Jia H, Wang S, *et al.* Fabrication and application of  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}$ ) nanoparticles as anodes for Li ion batteries [J]. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2011, 6(1): 75–83.
- [6] Zhang R, Yang X, Zhang D, *et al.* Water soluble styrene butadiene rubber and sodium carboxyl methyl cellulose binder for  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  anode electrodes in lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 285: 227–234.
- [7] Teh P F, Sharma Y, Pramana 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 [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 14999–15008.
- [8] Guo X, Lu X, Fang X, *et al.* Lithium storage in hollow spherical  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  as anode materials for lithium ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(6): 847–850.
- [9] Yue H, Wang Q, Shi Z, *et al.* Porous hierarchical nitrogen-doped carbon coated  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  composites as high performance anode materials for lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 180: 622–628.
- [10] Sui J, Zhang C, Hong D, *et al.* Facile synthesis of MWCNT- $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanocomposites as anode materials for lithium ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 13674–13681.
- [11] Xia H, Qian Y, Fu Y, *et al.* Graphene anchored with  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles as a high-capacity anode material for lithium-ion batteries [J]. *Solid State Sciences*, 2013, 17: 67–71.
- [12] Shi J, Zhou X, Liu Y, *et al.* One-pot solvothermal synthesis of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanospheres/graphene composites with improved lithium-storage performance [J]. *Materials Research Bulletin*, 2015, 65: 204–209.
- [13] Dong Y, Xia Y, Chui Y, *et al.* Self-assembled three-dimensional mesoporous  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ -graphene composites for lithium ion batteries with significantly enhanced rate capability and cycling stability [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 275: 769–776.
- [14] Yao X, Kong J, Zhou D, *et al.* Mesoporous zinc ferrite/graphene composites; Towards ultra-fast and stable anode for lithium-ion batteries [J]. *Carbon*, 2014, 79: 493–499.
- [15] Yao L, Hou X, Hu S, *et al.* An excellent performance anode of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ /flake graphite composite for lithium ion battery [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 585: 398–403.
- [16] Yao L, Hou X, Hu S, *et al.* Green synthesis of mesoporous  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$  composite microspheres as superior anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 258: 305–313.
- [17] Jin R, Liu H, Guan Y, *et al.*  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$  nanodiscs as high performance anode material for lithium-ion batteries [J]. *Materials Letters*, 2015, 158: 218–221.
- [18] Deng Y, Zhang Q, Tang S, *et al.* One-pot synthesis of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$  hollow spheres as superior anode materials for lithium ion batteries [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47: 6828–6830.
- [19] Thankachan R M, Rahman M M, Sultana I, *et al.* Enhanced lithium storage in  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ -C nanocomposite produced by a low-energy ball milling [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 282: 462–470.
- [20] Zhao D, Xiao Y, Wang X, *et al.* Ultra-high lithium storage capacity achieved by porous  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  micro-octahedrons [J]. *Nano Energy*, 2014, 7: 124–133.
- [21] Woo M A, Kim T W, Kim I Y, *et al.* Synthesis and lithium electrode application of  $\text{ZnO-ZnFe}_2\text{O}_4$  nanocomposites and porously assembled  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles [J]. *Nano Energy*, 2011, 182: 91–97.
- [22] Mohamed M B, Heiba Z K, Wahba A M. Effect of Mo substitution on structural and magnetic properties of Zinc ferrite nanoparticles [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2016, 1108: 347–351.
- [23] Thota S, Kashyap S C, Sharma S K, *et al.* Micro Raman, Mossbauer and magnetic studies of manganese substituted zinc ferrite nanoparticles; Role of Mn [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2016, 91: 136–144.
- [24] Wongprat U, Maensiri S, Swatsitang E. EXAFS study of cations distribution dependence of magnetic properties in  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared by hydrothermal method [J]. *Microelectronic Engineering*, 2015, 146: 68–75.
- [25] Kumbhar S S, Mahadik M A, Mohite V S, *et al.* Structural, dielectric and magnetic properties of Ni substituted zinc ferrite [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014, 363: 114–120.
- [26] Gabal M A, Kosa S, Mutairi T S A. Structural and magnetic properties of  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  nano-crystalline ferrites prepared via novel chitosan method [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2014, 1063: 269–273.
- [27] Chatterjee B K, Dey A, Ghosh C K, *et al.* Interplay of bulk and surface on the magnetic properties of low temperature synthesized nanocrystalline cubic  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.00, 0.02, 0.04$  and  $0.08$ ) [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014, 367: 19–32.
- [28] Tang X, Hou X, Yao L, *et al.* Mn doped  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles with enhanced performances as anode materials for lithium ion batteries [J]. *Materials-Research-Bulletin*, 2014, 57: 127–134.
- [29] 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 [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151(7): A1077–A1083. ■