碳纤维与 α-Fe_2O_3 复合材料在锂离子电池负极中的应用研究进展

孙长兵[1,2] 陈思浩[2*]

(1.上海工程技术大学化学化工学院,上海 201620;
2.上海工程技术大学先进材料跨学科中心,上海 201620)

摘 要 锂离子电池(LIBs)是目前存在的能量密度最高的二次储能电池,但是商业化的 LIBs 远远满足不了未来的电子能源设备需求,原因在于其负极材料石墨的理论容量只有 372mAh/g。α-Fe_2O_3 表现出很高的理论容量,能弥补石墨的不足。然而,其体积膨胀造成循环寿命和倍率性能差是当前面临的主要问题。碳纤维与 α-Fe_2O_3 复合,能够有效缓解体积膨胀,改善电化学性能。综合了碳纤维的制备方法及其在锂离子电池负极中的应用,讨论了 α-Fe_2O_3 在锂离子电池负极中应用面临的问题及解决方法,报道了碳纤维与 α-Fe_2O_3 复合材料在锂离子电池负极中应用的研究进展。

关键词 锂离子电池,α-Fe_2O_3,碳纤维,负极材料

Research progress of iron oxide-carbon fiber composite as cathode in lithium-ion battery

Sun Changbing[1,2] Chen Sihao[2]

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620; 2.Multidisciplinary Center for Advanced Materials, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620)

Abstract Lithium-ion batteries (LIBs) is the highest energy density of secondary energy storage batteries at present, but commercial lithium-ion batteries gradually cannot satisfy the future demand of electronic energy equipment due to low theoretical capacity of graphite cathode material (372mAh/g). α-Fe_2O_3 possesses high theoretical capacity compared with graphite, which can make up for the shortcoming of graphite. However, its poor cycle life and rate capability, resulting from volume expansion, are the main problems. α-Fe_2O_3-C fiber composites can buffer volume expansion during charge-discharge process, and improve the electrochemical performance. Carbon fiber, α-Fe_2O_3 and α-Fe_2O_3-C fiber composites as cathodes in lithium-ion batteries were reviewed in detail.

Key words lithium-ion battery, α-Fe_2O_3, carbon fiber, cathode material

锂离子电池(LIBs)具有能量密度高、倍率性能优异和循环寿命长等特点,是当前存在的二次电池中最重要的能量存储设备之一,主要应用于电动汽车、便携式电子设备和可再生能源储存[1-3]。石墨作为商业化锂离子电池的负极材料,具有较低的电化学电位、优异的循环稳定性和导电性。但是,石墨有限的理论容量(372mAh/g)和极差的倍率性能,不能满足人们快速增长的能源需求。因此,开发高容量锂离子电池负极材料是至关重要的。

α-Fe_2O_3 有很高的理论容量(1007mAh/g),具有绿色环保、低成本和来源广泛等优点,是理想的锂离子负极材料[4-6]。但是在研究过程中出现了一些问题,像体积膨胀等缺点,限制了实际应用。碳纤维与 α-Fe_2O_3 复合材料集合了 α-Fe_2O_3 的高理论容量和碳纤维的导电性能与特殊结构,表现出来的循环寿命和倍率性能远超于 α-Fe_2O_3 和碳纤维,是很好的锂离子电池负极材料。笔者综合了碳纤维的制备方法及其在锂离子电池负极中的应用,讨论了 α-Fe_2O_3 在锂离子电池负极中应用面临的问题及解决方法,报道了碳纤维与 α-Fe_2O_3 复合材料在锂离子

作者简介:孙长兵(1993),男,硕士研究生,主要从事锂离子负极材料的研究。
联 系 人:陈思浩(1962),男,硕士,教授,硕士研究生导师,主要从事功能性复合材料的研究。

电池负极中应用的研究进展。

1 碳纤维复合材料的制备方法

碳纳米纤维(CNFs)是由石墨层堆叠而成的一维结构,具有毫米级的长度和几百纳米的直径,展现出多种优异的特性[7],包括机械稳定性、拉伸强度、耐腐蚀性和导电性。因此,碳纤维及其复合材料被研究了很多年,也有很多文献报道。这里主要阐述碳纤维复合材料的 3 种制备方法。

1.1 静电纺丝法

静电纺丝[8]能够稳定地生产连续的、多功能的纳米纤维,是目前小规模制备纳米纤维的主要方法。一般来说,通过静电纺丝法制备碳纤维包括 3 个主要步骤[9]:用静电纺丝法把一种或多种聚合物组成的前驱体溶液纺成纳米纤维;通过低温热处理(在空气中,250～300℃)来稳定纺成的纤维,方便接下来的高温热处理;在惰性气体(氮气或氦气)保护下通过高温热处理(400～1400℃),将稳定过的纤维碳化成碳纤维。Peng 等[10]报道了静电纺丝法制备碳纤维的步骤以及综合了静电纺复合碳纤维材料在能量转换和存储方面的应用。Wu 等[11]以聚丙烯腈为前驱体,经过静电纺丝和热处理得到碳纤维,并研究了碳化温度对电化学性能的影响。实验结果发现,在 100mA/g 下,大约 330 次循环之前,600℃碳化的碳纤维表现出较高的比容量,而在 330 次循环之后,比容量最好的是 800℃碳化的碳纤维。在 600、800 和 1000℃下,1000℃碳化的碳纤维循环性能最差。Dufficy 等[12]将氧化石墨烯分散在聚丙烯腈前驱液中,制备了静电纺碳包覆石墨烯纤维,倍率性能比碳纤维有很大提高。石墨烯质量分数为 5%时,碳纤维的循环性能和倍率性能都是最好的。Nan 等[13]在静电纺多孔碳纳米纤维中掺杂了氮,极大提高了碳纤维的电化学性能。超高的比容量(在 50mA/g 下具有 1323mAh/g 的可逆比容量)、良好的循环性能和优异的倍率性能使得氮掺杂的多孔碳纤维成为锂离子电池负极中很好的替代材料。

1.2 离心纺丝法

离心纺丝[14]是一种能够大规模生产微纳米纤维的简便方法。离心纺丝用离心力取代静电力来克服纺丝液的表面张力,从而形成纤维,热处理过程和静电纺丝法相同。Badrossamay 等[15]使用旋转喷射纺丝法制造出均匀的三维纳米纤维结构材料。通过改变喷射头的形状、旋转速率和聚合物的性质,可以调控纺出纤维的形貌、直径和网格孔隙度。Yanilmaz 等[16]以聚甲基丙烯酸甲酯和聚丙烯腈混合溶液为原液,经过离心纺丝得到多孔纤维膜,并用作锂离子电池隔膜研究其性能。Dirican 等[17]利用离心纺丝法合成了碳微米纤维和多孔碳微米纤维,并用作钠离子电池负极材料。Jiang 等[18]采用离心纺丝分别以氯化亚锡和聚丙烯腈为锡源和碳源,制备了 Sn-C 复合纳米纤维。初始可逆容量为 607mAh/g,且 100 次充放电后有 430mAh/g 的比容量,表现出较好的循环性能。Nava 等[19]开发了能大规模生产的 Si-C 复合纳米纤维。将硅分散到聚乙烯醇溶液中,离心纺丝制得。作为锂离子电池负极,循环 50 次后,充放电比容量分别达到 862 和 952mAh/g,而库伦效率高达 99%。

1.3 气相生长法

气相生长[20]是一种制备短碳纤维的新型合成方法。相比传统的生产工艺,气相生长碳纤维(VGCF)[21]的工艺路线简单、成本低廉,且生产出的碳纤维各种力学性能优越,导热导电性良好。Zhang 等[22]在聚偏二氟乙烯熔体中通过自组装过程来建造气相生长碳纤维导电网络。Wang 等[23]采用一个简单的方法,包括液相碳酸盐沉淀和热分解两个过程,制备出 Co_3O_4/VGCF 复合材料。该复合材料具有分层的多孔结构,对比纯 Co_3O_4,电化学性能明显提高。电流密度为 0.1～0.2A/g,可逆充电容量为 1100～1150mAh/g,增加到 5A/g,也能稳定在 600mAh/g,显示出较好的倍率性能。且循环性能也不错,300 次循环后,得到 850mAh/g 的充电容量。

2 碳纤维与 α-Fe_2O_3 的复合材料在锂离子电池负极中的应用

在众多过渡金属中,α-Fe_2O_3 具有诸多优点,适合用作锂离子负极材料。Jiang 等[24]制备出一种无定型的 α-Fe_2O_3 材料,这种材料显现出优异的电化学性能和显著提高的储锂性能,在 1000mA/g 的电流密度下,循环 500 次后可逆容量达到 1600mAh/g,并且在 20000mA/g 电流密度下,比容量还能达到 460mAh/g。但是,它的缺点也很明显,动力学性能很弱,这是由较弱的导电性和锂离子嵌入/脱出过程中的滞后效应引起的。从而导致体积膨胀和形成不稳定的固体电解质膜(SEI 膜),破坏了材料结构,造成循环过程中容量快速和大量的损失,导致循环稳定性极差。充放电过程中的体积膨胀是 α-Fe_2O_3 在负极材料中应用面临的主要问题,是决定循环性能

和倍率性能的关键因素。

设计和合成各种纳米结构，比如纳米线、纳米棒和纳米管[25-27]，能减少体积膨胀。Zhang 等[28]使用一种新方法合成出了多孔 α-Fe_2O_3 颗粒，该颗粒的直径为 5nm。测试结果表明，这种材料拥有较好的循环性能和倍率性能。而合成碳包覆材料也可以缓解体积膨胀。Wang 等[29]通过水热法和高温热解制备了以石墨烯纳米片为载体的碳包覆亚微米 α-Fe_2O_3 颗粒。实验结果表明，循环性能得到极大改善，在 200mA/g 的电流密度下，50 次循环后可逆容量仍然达到 900mAh/g。

Hang 等[30]在 2007 年首次报道了 α-Fe_2O_3/CNFs 复合材料在锂离子负极中的应用。指出以硝酸铁和不同形态的碳为前驱体，通过煅烧得到纳米尺寸 α-Fe_2O_3 负载的不同碳纤维（VGCFs、纳米管型 CNFs 和板型 CNFs）。这些复合材料拥有很高的初始容量（1100～1250mAh/g），但是容量损失太多（在 0.2mA/cm^2 的电流密度下，100 次循环后只有 75～150mAh/g 的容量）。虽然提高容量保持率是必要的，但是纳米颗粒 α-Fe_2O_3 负载的纳米级碳材料能够成为高容量锂离子负极的潜在备选材料。为了缓解体积膨胀造成的容量损失，提高纳米复合材料的结构稳定性，目前有两种解决方案，分别是制备纳米 α-Fe_2O_3 包裹碳纤维和合成碳包覆 α-Fe_2O_3 复合纤维。

2.1　纳米 α-Fe_2O_3 包裹碳纤维

将 α-Fe_2O_3 生长到碳纤维表面形成 α-Fe_2O_3 包裹的碳纤维，能减少体积膨胀。首先，α-Fe_2O_3 在碳纤维表面形成纳米颗粒或纳米棒的纳米结构，缓解体积膨胀。然后，纳米结构 α-Fe_2O_3 附着在碳纤维表面，与电解液直接接触，使 α-Fe_2O_3 与锂离子充分反应，改善电化学性能。

电沉积法是一种可行的、经济的、低温可控的制备均匀涂层的方法。运用简单的电沉积法将 α-Fe_2O_3 生长到碳纤维表面，形成特殊结构的复合材料。Wu 等[31]通过电沉积法在 VGCFs 表面生长了径向间隔排列的 α-Fe_2O_3 纳米棒。表征结果显示 VGCFs 表面 α-Fe_2O_3 纳米棒的直径为 16～21nm（400℃煅烧后）。恒流充放电曲线表明在 10C 放电电流的条件下，α-Fe_2O_3/VGCF 复合材料（970mAh/g）的容量比纯 α-Fe_2O_3（680mAh/g）要更高。这种结果归功于 VGCF 支架（电子传导）和径向排列的 α-Fe_2O_3 纳米棒（方便锂离子迁移）。Park 等[32]运用电沉积法在三维网状结构的碳纤维表面生长 α-Fe_2O_3 纳米棒，导电性更好，能够单独作为负极材料使用。并在 α-Fe_2O_3 纳米棒上附着碳，进一步提高了导电性和倍率性能。

水热法是制备晶体最常见的方法之一，利用高温高压的水溶液通过溶解或反应生成该物质的溶解产物，并达到一定的过饱和度而进行结晶和生长的方法。以碳纤维为基体，通过水热法在碳纤维表面生长 α-Fe_2O_3 晶体，获得特别的结构。Liu 等[33]运用水热法在静电纺碳纤维表面附着一层 α-Fe_2O_3 纳米棒，首先用聚丙烯腈溶液进行静电纺丝，随后热处理得到碳纤维，再以 $FeCl_3$ 为前驱液通过水热反应在碳纤维表面生长一层 α-Fe_2O_3 纳米棒。α-Fe_2O_3 纳米棒直径为 20～40nm，长度在 100～150nm 之间。实验结果表明，α-Fe_2O_3/CNFs 复合材料具备良好的倍率性能和循环性能（在 0.2C 下，50 次循环后还有 758mAh/g 的容量）。Wu 等[34]通过简单的一步水热法制备出一种新的 α-Fe_2O_3/C 复合材料。这种复合材料是由碳纤维包围的长 1μm，直径 75nm 的 α-Fe_2O_3 纳米棒构成，表现出优异的充放电性能（相比于纯 α-Fe_2O_3），特别是在高倍率下。在 0.2C 下，初始放电容量达到 1278mAh/g，在 30 次循环后容量有 960mAh/g。而在 12C 时，初始放电容量达到 844mAh/g，在 30 次循环后容量还有 292mAh/g。

由此可见，在碳纤维表面生长 α-Fe_2O_3 纳米棒能够有效地提高复合材料的电化学性能。碳纤维骨架增加导电性，同时 α-Fe_2O_3 纳米棒与电解液更多的接触加快了锂离子的迁移。所以，这样特殊的结构明显提高了 α-Fe_2O_3 和锂离子之间的电化学反应质量，从而提高了电化学性能[32]。

2.2　碳包覆纳米 α-Fe_2O_3 复合纤维

合成碳包覆 α-Fe_2O_3 复合纤维也能缓解体积膨胀[35-38]。碳包覆 α-Fe_2O_3 复合纤维的结构稳定性得到很大改善的原因是：一体积膨胀大大减少。纳米级 α-Fe_2O_3 颗粒均匀地分散在碳纤维中，明显减少了 SEI 膜厚度，同时包覆在 α-Fe_2O_3 周围的无定型碳能有效缓解体积膨胀。二碳纤维本身具有较好的结构稳定性，为复合材料提供了有力的结构支撑。

Zhang 等[35]以不同的前驱液（乙酰丙酮铁和聚丙烯腈的混合溶液），采用相同的方法制备出相似的包裹 α-Fe_2O_3 纳米颗粒的碳纳米纤维。Ji 等[36]以 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 和聚丙烯腈的混合溶液作为前驱液，利用静电纺丝和热处理，获得了包裹 α-Fe_2O_3 纳米颗粒的碳纳米纤维。Cho 等[37]把柯肯达尔效应

(Kirkendall Effect)融入到静电纺丝中,创造出一种称作泡沫纳米棒结构的新颖 α-Fe_2O_3 复合纳米纤维。这种复合材料由纳米空心 α-Fe_2O_3 球和无定型碳基体组成,其中纳米空心 α-Fe_2O_3 球均匀地分散在无定型碳基体中。实验结果表明,泡沫纳米棒式 α-Fe_2O_3-C 复合纳米纤维的电化学性能非常突出,在电流密度 1.0A/g,长循环 300 次后,放电容量达到 812mAh/g,而且从第二次循环开始,容量保持率达到 84%。这得利于结构稳定性的大大提高。Zhu 等[38]用静电纺丝和热处理制备多孔碳包覆 α-Fe_2O_3 复合纤维。先以乙酰丙酮铁和聚乙烯吡咯烷酮为前驱体,合成 α-Fe_2O_3 纳米纤维,直径在 100～250nm 范围内。再以聚乙烯吡咯烷酮为碳源包覆 α-Fe_2O_3,热处理后得到碳包覆 α-Fe_2O_3 纳米纤维(碳的厚度 7～11nm)。实验发现,碳质量分数为 12.5%时,复合纳米纤维具有较好的循环性能和倍率性能,在 1000mA/g,200 次循环后还有 715mAh/g 的比容量,且库伦效率达到 99.2%。电化学性能的改善是由于材料独特的多孔纤维结构和碳包覆所增加的导电性。

3 结论

α-Fe_2O_3 的理论比容量远高于石墨材料,绿色环保,生产成本低,是高能量密度锂离子电池负极材料最有希望的替代材料之一。体积膨胀是 α-Fe_2O_3 在锂离子负极中应用所面临的主要问题。针对这个问题,通过与碳纤维复合,结合纳米化和碳包覆两种方法,制备纳米 α-Fe_2O_3-C 复合纤维。这样能够有效地克服体积膨胀引起的容量衰减快、倍率性能差等问题,全面提高电化学性能,使 α-Fe_2O_3 有可能成为未来的锂离子电池负极。目前,改进实验方法来进一步提高稳定性和简化工艺条件来降低生产成本是工业化生产的关键问题。随着科研水平和生产水平的提高,高能量密度的锂离子即将成为现实。

参考文献

[1] Gogotsi Y. What nano can do for energy storage[J]. ACS Nano, 2014, 8(6): 5369-5371.

[2] Wang L, Tang W, Jing Y, et al. Do transition metal carbonates have greater lithium storage capability than oxides? a case study of monodisperse $CoCO_3$ and CoO microspindles[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(15): 12346-12352.

[3] Chen Q, Lu F, Xia Y, et al. Interlayer expansion few-layered Mo-doped SnS_2 nanosheets grown on carbon cloth with excellent lithium storage performance for lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(8): 4075-4083.

[4] Qi X, Zhang H B, Xu J, et al. A highly efficient high-pressure homogenization approach for scalable production of high-quality graphene sheets and sandwich-structured α-Fe_2O_3/graphene hybrids for high-performance lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(12): 11025-11034.

[5] Hao S, Zhang B, Feng J, et al. Nanoscale ion intermixing induced activation of Fe_2O_3/MnO_2 composites for application in lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(18): 8510-8518.

[6] Yang Y, Liu Y, Pu K, et al. Batteries: highly stable cycling of amorphous Li_2CO_3-coated α-Fe_2O_3 nanocrystallines prepared via a new mechanochemical strategy for Li-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(3): 160511.

[7] Mordkovich V Z. Carbon nanofibers: a new ultrahigh-strength material for chemical technology[J]. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2003, 37(5): 429-438.

[8] Deitzel J M, Kleinmeyer J, Harris D E A, et al. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles[J]. Polymer, 2001, 42(1): 261-272.

[9] Lu X, Wang C, Wei Y. One-dimensional composite nanomaterials: synthesis by electrospinning and their applications[J]. Small, 2009, 5(21): 2349-2370.

[10] Peng S, Li L, Lee J K Y, et al. Electrospun carbon nanofibers and their hybrid composites as advanced materials for energy conversion and storage[J]. Nano Energy, 2016, 22: 361-395.

[11] Wu Y, Reddy M V, Chowdari B V R, et al. Long-term cycling studies on electrospun carbon nanofibers as anode material for lithium ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(22): 12175-12184.

[12] Dufficy M K, Khan S A, Fedkiw P S. Hierarchical graphene-containing carbon nanofibers for lithium-ion battery anodes [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(2): 1327-1336.

[13] Nan D, Huang Z H, Lv R, et al. Nitrogen-enriched electrospun porous carbon nanofiber networks as high-performance free-standing electrode materials[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(46): 19678-19684.

[14] Weitz R T, Harnau L, Rauschenbach S, et al. Polymer nanofibers via nozzle-free centrifugal spinning[J]. Nano Letters, 2008, 8(4): 1187.

[15] Badrossamay M R, McIlwee H A, Goss J A, et al. Nanofiber assembly by rotary jet-spinning[J]. Nano Letters, 2010, 10(6): 2257.

[16] Yanilmaz M, Zhang X. Polymethylmethacrylate/polyacrylonitrile membranes via centrifugal spinning as separator in Li-ion batteries[J]. Polymers, 2015, 7(4): 629-643.

[17] Dirican M, Zhang X. Centrifugally-spun carbon microfibers and porous carbon microfibers as anode materials for sodium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2016, 327: 333-

339.

[18] Jiang H, Ge Y, Fu K, et al. Centrifugally-spun tin-containing carbon nanofibers as anode material for lithium-ion batteries [J]. Journal of Materials Science, 2015, 50(3): 1094-1102.

[19] Nava R, Cremar L, Agubra V, et al. Centrifugal spinning: an alternative for large scale production of silicon-carbon composite nanofibers for lithium ion battery anodes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(43): 29365-29372.

[20] Amano H, Sawaki N, Akasaki I, et al. Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer[J]. Applied Physics Letters, 1986, 48(5): 353-355.

[21] Endo M, Kim Y A, Hayashi T, et al. Vapor-grown carbon fibers (VGCFs): basic properties and their battery applications [J]. Carbon, 2001, 39(9): 1287-1297.

[22] Zhang C, Wang L, Wang J, et al. Self-assembly and conductive network formation of vapor-grown carbon fiber in a poly (vinylidene fluoride) melt[J]. Carbon, 2008, 46(15): 2053-2058.

[23] Wang Y, Geng F, Yue X, et al. Enhanced lithium storage performance of a self-assembled hierarchical porous Co_3O_4/VGCF hybrid high-capacity anode material for lithium-ion batteries[J]. Ionics, 2017, 23(1): 69-76.

[24] Jiang Y, Zhang D, Li Y, et al. Amorphous Fe_2O_3 as a high-capacity, high-rate and long-life anode material for lithium ion batteries[J]. Nano Energy, 2014, 4(2): 23-30.

[25] Cao K, Jiao L, Liu Y, et al. Ultra-high capacity lithium-ion batteries with hierarchical CoO nanowire clusters as binder free electrodes[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(7): 1082-1089.

[26] Balogun M S, Wu Z, Luo Y, et al. High power density nitridated hematite (α-Fe_2O_3) nanorods as anode for high-performance flexible lithium ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2016, 308: 7-17.

[27] Chen M, Xia X, Yin J, et al. Construction of Co_3O_4 nanotubes as high-performance anode material for lithium ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2015, 160: 15-21.

[28] Zhang J, Huang T, Liu Z, et al. Mesoporous Fe_2O_3 nanoparticles as high performance anode materials for lithium-ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2013, 29: 17-20.

[29] Wang G, Wang H, Cai S, et al. Synthesis and evaluation of carbon-coated Fe_2O_3 loaded on graphene nanosheets as an anode material for high performance lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 239: 37-44.

[30] Hang B T, Doi T, Okada S, et al. Effect of carbonaceous materials on electrochemical properties of nano-sized Fe_2O_3-loaded carbon as a lithium battery negative electrode[J]. Journal of Power Sources, 2007, 174(2): 493-500.

[31] Wu M S, Ou Y H, Lin Y P. Electrodeposition of iron oxide nanorods on carbon nanofiber scaffolds as an anode material for lithium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(9): 3240-3244.

[32] Park Y, Oh M, Park J S, et al. Electrochemically deposited Fe_2O_3, nanorods on carbon nanofibers for free-standing anodes of lithium-ion batteries[J]. Carbon, 2015, 94: 9-17.

[33] Liu Z, Tay S W. Direct growth Fe_2O_3 nanorods on carbon fibers as anode materials for lithium ion batteries[J]. Materials Letters, 2012, 72: 74-77.

[34] Wu C, Li X, Li W, et al. Fe_2O_3 nanorods/carbon nanofibers composite: preparation and performance as anode of high rate lithium ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2014, 251: 85-91.

[35] Zhang X, Liu H, Petnikota S, et al. Electrospun Fe_2O_3-carbon composite nanofibers as durable anode materials for lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(28): 10835-10841.

[36] Ji L, Toprakci O, Alcoutlabi M, et al. α-Fe_2O_3 nanoparticle-loaded carbon nanofibers as stable and high-capacity anodes for rechargeable lithium-ion batteries[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(5): 2672.

[37] Cho J S, Hong Y J, Kang Y C. Design and synthesis of bubble-nanorod-structured Fe_2O_3-carbon nanofibers as advanced anode material for Li-ion batteries[J]. Acs Nano, 2015, 9(4): 4026.

[38] Zhu J, Lu Y, Chen C, et al. Porous one-dimensional carbon/iron oxide composite for rechargeable lithium-ion batteries with high and stable capacity[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2016, 672: 79-85.

收稿日期:2017-05-04

(上接第 48 页)

[34] Zhao C, Lin H, Cui Z, et al. Highly conductive, methanol resistant fuel cell membranes fabricated by layer-by-layer self-assembly of inorganic heteropolyacid [J]. Journal of Power Sources, 2009, 194(1): 168-174.

[35] Yu S K, Feng W, Hickner M, et al. Fabrication and characterization of heteropolyacid ($H_3PW_{12}O_{40}$)/directly polymerized sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for higher temperature fuel cell applications[J]. Journal of Membrane Science, 2003, 212(1/2): 263-282.

[36] Zhang Q, Liu H, Li X, et al. Synthesis and characterization of polybenzimidazole/α-zirconium phosphate composites as proton exchange membrane[J]. Polymer Engineering & Science, 2016, 56(6): 622-628.

[37] Qian W, Shang Y, Fang M, et al. Sulfonated polybenzimidazole/zirconium phosphate composite membranes for high temperature applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(17): 12919-12924.

[38] Wei Z H, Du C H, Yi X Y, et al. Hybrid proton exchange membranes based on sulfonated poly(phthalazinone ether ketone) and zirconium hydrogen phosphate[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2010, 18(5): 373-378.

收稿日期:2017-06-27

修稿日期:2018-08-11