

不同结构的 Fe_3O_4 -碳复合材料作为锂离子电池 负极材料的研究进展

方 华 孟凡腾*

(郑州轻工业大学材料与化学工程学院, 郑州 450001)

摘 要 不同结构的 Fe_3O_4 -碳复合材料是锂离子电池负极材料领域的研究热点之一。合理设计复合材料的纳米结构有助于电池性能的提升。综述了核壳结构、中空球结构、1D 线形结构、2D 片状结构、3D 多孔结构等不同结构的 Fe_3O_4 -碳复合材料的制备方法及其电化学性能, 分析了不同形貌结构对复合材料性能的影响, 并对将来进一步的开发利用进行了展望。

关键词 Fe_3O_4 , 碳, 不同结构, 锂离子电池, 负极材料

Research progress of Fe_3O_4 -carbon composite with different structure as cathode material for lithium-ion battery

Fang Hua Meng Fanteng

(College of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry,
Zhengzhou 450001)

Abstract Fe_3O_4 -carbon composites with different structures as cathode materials for lithium-ion batteries have become a focus of research. Rational design of composite structure is helpful to improve the performance of batteries. The preparation methods and electrochemical performance of Fe_3O_4 -carbon composites with different structures such as core-shell structure, hollow sphere structure, 1D linear structure, 2D sheet structure and 3D porous structure were reviewed. The effects of different morphologies and structures on the properties of composites were analyzed, and the future development and utilization of the composites were prospected.

Key words Fe_3O_4 , carbon, different structure, lithium-ion battery, cathode material

锂离子电池作为新一代储能器件, 具有能量密度高、循环寿命长、环境友好等优点, 在便携式电子器件和电动汽车等领域得到了广泛使用。在锂离子电池的负极材料中, 由于商业化石墨的理论比容量较低(372mAh/g), 难以满足市场需求^[1-4]。因此具有高理论容量的硅、过渡金属氧化物等锂离子电池负极材料成为近年来人们研究的热点。其中, Fe_3O_4 因具有较高的理论比容量(926mAh/g)、资源丰富和环境友好等优点, 被认为是具有应用前景的锂离子电池负极材料之一^[5-6]。电池充放电时, Fe_3O_4 通过可逆的转换反应储存锂离子: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{e}^- + 8\text{Li}^+ \rightleftharpoons 3\text{Fe}^0 + 4\text{Li}_2\text{O}$ ^[7]。然而, 由于 Fe_3O_4 本身电导率低, 充放电循环时存在较大的体积变化,

导致其功率性能低和循环稳定性差等缺点, 阻碍了实际应用^[8-10]。大量的研究工作致力于制备纳米结构的 Fe_3O_4 材料, 以缩短锂离子扩散距离, 并加快锂离子的迁移。然而纳米颗粒易团聚, 导致容量衰减, 进而影响电池的循环性能。为此, 科研人员提出了很多有效的策略, 例如构筑 Fe_3O_4 和石墨烯^[11]、多孔碳^[12]、碳纳米管^[13]等碳材料的复合材料来提高电池的电化学性能。其中包括调控复合材料的形貌结构、粒径和杂原子的掺杂^[14]等方法, 用来研制高效、有经济价值的锂离子电池负极材料。

刘婷婷等^[15]根据不同的制备方法综述了 Fe_3O_4 及其复合材料在锂离子电池中的研究。鲍艳等^[16]综述了不同结构 Fe_3O_4 纳米粒子的制备及在

基金项目: 国家自然科学基金(U1504204)

作者简介: 方华(1979-), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为新能源材料与电化学。

联系人: 孟凡腾(1995-), 硕士研究生。

电磁屏蔽领域的应用。至今还没有研究者对不同结构的 Fe_3O_4 和碳的复合材料及其在锂离子电池中的应用进行综述。笔者总结了具有不同形貌结构的 Fe_3O_4 -碳复合材料的合成方法及其电化学性能,如核壳结构、中空球结构、1D 线形结构、2D 片状结构以及 3D 多孔结构等。这些不同结构的 Fe_3O_4 -碳复合材料对锂离子电池的电化学性能产生了重要影响。

1 核壳结构

通过制备核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合材料,碳壳具有较好的机械强度,能有效的缓冲金属氧化物纳米颗粒的体积膨胀,增加电导率,进而提高电化学性能,很多合成方法制备了核壳结构,如溶剂热法、水热法和原位热解法等^[17]。Xia 等^[18]采用两步水热法制备了具有核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 纳米管。先以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料 200℃ 水热处理 96h 得到 Fe_2O_3 纳米管,然后将 Fe_2O_3 纳米管超声分散到水中形成悬浮液,以葡萄糖作为碳前驱体 180℃ 水热处理 12h,得到碳前驱体包覆的 Fe_2O_3 纳米管后再高温煅烧,经过碳热还原得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合材料。测试表明,没有经过碳包覆的 Fe_3O_4 纳米管首次放电容量和充电容量分别达到了 1250mAh/g 和 912mAh/g,首次库伦效率为 73%。而经过碳包覆后的核壳结构充放电容量分别达到了 1213mAh/g 和 938mAh/g,首次库伦效率提高到了 77%。碳包覆的 Fe_3O_4 纳米管的可逆容量得到提高可以归因于碳包覆不仅可以抑制固态电解质膜(SEI)膜的生成,还可以使已经生成的 SEI 膜更加稳定,从而提高首次库伦效率和循环稳定性。

Zhang 等^[19]采用一步原位热解法制备了具有蛋黄-壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{C}$ -C 纳米探针形复合材料。将 FeCl_3 和 NaH_2PO_4 的混合溶液在 105℃ 下热处理 48h 得到纳米探针形的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,之后将 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超声分散在乙醇和水的混合溶液中,依次加入氨水、间苯二酚、甲醛溶液后 100℃ 水热处理 24h 得到具有核壳结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{RF}$ 纳米探针,最后通过 N_2 氛围中 550℃ 下煅烧 4h 得到产物。根据透射电镜(TEM)图可看出这种核壳结构拥有较大的内部空间,直径为 15~20nm 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{C}$ 核被限制在中空的探针形碳壳内,内部空隙体积比达到了 75%。结果表明,拥有较大内部空隙的核壳结构更能缓冲 Fe_3O_4 锂化时巨大的体积膨胀,保持结构的完整性。其中, Fe_3C 壳层能够防止 Fe_3O_4 纳米颗

粒在长期循环过程中溶解。多孔的碳壳可以提供三维的锂离子传输通道,加快离子的扩散速率。这种复合材料在 500mA/g 时,可逆容量高达 1128.3mAh/g,2000mA/g 时,可逆容量仍可达到 604.8mAh/g,充分展现了优异的倍率性能和良好的循环稳定性。

2 中空球结构

由于中空球形结构复合材料具有较高的振实密度、结构整体性和稳定性好,有利于电解液离子的储存和扩散等优点,适合在锂离子电池负极材料中的应用,因此得到了广泛研究^[20]。制备方法有自组装法结合原位还原法、溶剂热法和静电自组装法。

最近,Duan 等^[21]采用自组装法并结合原位还原制备了含有 Fe_3O_4 纳米颗粒的中空石墨烯微球。该复合材料以氧化石墨烯和 FeCl_3 为原料,均匀分散至去离子水中,加入氨水调节 $\text{pH}=12$,将上述溶液缓慢加入到 90℃ 橄榄油中,搅拌形成微乳液,等到微乳液自然冷却后,离心后可得到中空的氧化石墨烯微球,在氩氢混合气中高温还原可得到中空石墨烯微球(HGSs)。将 HGSs 分散到 FeCl_3 溶液中经过 80℃ 水解 24h 后在氮气中煅烧即可得到最终产物 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HGSs}$ 复合材料。在 50mA/g 时,首次放电容量达到了 1670.8mAh/g,在 1A/g 时,可保持容量到 617.1mAh/g,具有柔性且导电的石墨烯组成的中空微球提供了交联的三维导电网络并阻止了 Fe_3O_4 颗粒的团聚,有利于电化学性能的提高。

Pan 等^[22]首先采用一步溶剂热法制备了 Fe_3O_4 纳米空心球,然后在表面活性剂的辅助下均匀包覆了 5nm 的碳层。通过将 FeCl_3 、尿素、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)加入到乙二醇中,完全溶解后,转移至反应釜中 200℃ 处理 12h 后得到 Fe_3O_4 纳米空心球,然后分散在葡萄糖溶液中 180℃ 热处理 2h,最后经过煅烧得到了中空 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 纳米球。该复合材料在充放电电流密度为 4000mA/g 时仍有 300mAh/g 的容量,展示了良好的倍率性能。

Li 等^[23]通过静电自组装制备了石墨烯包覆的中空微球 $\text{C}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。该复合材料以磺化聚苯乙烯微球(SPS)作为前驱体,由于磺酰基和 Fe^{3+} 的结合,在 80℃ 水解后生成带有正电的 SPS/FeOOH 微球,进一步和带负电的 GO 静电自组装后煅烧生成。由于柯肯达尔效应的存在,煅烧后生成的大部分 Fe_3O_4 纳米颗粒镶嵌在 SPS 衍生的中空碳壳内。中空的碳壳能够作为电解液储存容器,缩短离子扩

叠途径。独特的中空结构和石墨烯导电网络的机械强度协同构筑了具有良好电化学性能的锂离子电池负极材料。

3 1D 线形结构

纳米线、纳米管、纳米棒、纳米带、纳米纤维等 1D 线形纳米复合材料因具有较大的纵横比,有利于增大与电解液的接触面积,优化离子传输通道,加快 Li^+ 的扩散速率。另外,1D 纳米结构还可组装成交联的网络,用于制备无需粘结剂的柔性电极。常用的制备方法有静电纺丝法、液相合成法、模板辅助法、化学沉积法、化学刻蚀法和自组装法等^[24]。

Wu 等^[25]通过静电纺丝法制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 纳米纤维,首先采用水热法合成棒状的 $\alpha\text{-FeOOH}$,然后分散到溶解聚苯胺的 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,通过静电纺丝得到聚苯胺(PAN)/ $\alpha\text{-FeOOH}$ 复合材料,然后在 N_2 中高温煅烧得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 纳米纤维状复合材料。该复合材料可以制备成无粘结剂和导电剂的柔性电极。在 0.5A/g 电流密度下,循环 300 圈后,容量保持在 762mAh/g 。

Ma 等^[26]制备了一种自组装束状 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 微米棒。以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和葡萄糖作为前驱体溶于乙二醇中,一步溶剂热法得到 Fe -乙醇酸盐前驱物,经过洗涤、干燥和煅烧后就生成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 微米棒。束状的形貌可以通过改变反应物的量得到调控,用来研究形貌变化对电化学性能产生的影响。经过充放电测试,在 500mA/g 时,充放电循环 200 次时,容量依旧保持在 849mAh/g 。

Im 等^[27]同样利用静电纺丝法制备了碳包覆的 Fe_3O_4 中空纳米纤维。以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作为铁源,同时加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和二甲基甲酰胺(DMF),静电纺丝后在空气中热处理 4h 得到 Fe_2O_3 中空纳米纤维(hNFs),然后用葡萄糖作为碳源进行水处理,最后高温煅烧得到最终产物 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ hNFs。在充放电电流密度为 1000mAh/g 时,第 1 次和第 150 次循环的容量分别达到 963mAh/g 和 978mAh/g ; 2000mA/g 时,容量仍保持在 70mAh/g 。良好的倍率性能可归因于中空的 Fe_3O_4 纳米纤维及碳包覆层,碳层不仅可以缓冲内部 Fe_3O_4 的体积膨胀,还可作为导电通道提高电导率。

4 2D 片状结构

石墨烯因其优异的电导率、柔韧性高、较大的比表面积、热稳定性及化学稳定性好等特点,成为了最

受欢迎的碳基质之一^[28]。石墨烯常被用来作为基体制备 2D 片状结构复合材料,合成方法有一步热解法、原位水解和原位聚合法、静电自组装法^[29]等。

Su 等^[30]利用原位水解和原位聚合法制备了片状结构 $\text{G}@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 。通过水解聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDDA)修饰氧化石墨烯上的 Fe^{3+} ,再原位聚合包覆酚醛树脂,然后在 500°C N_2 氛围中热处理得到最终产物。研究发现, Fe_3O_4 颗粒均匀分布在石墨烯片上, 200mA/g 时, $\text{G}@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 在 100 次循环后可逆容量高达 920mAh/g ,远高于无碳层包覆的 $\text{G}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。此外,相比于 $\text{G}@\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{G}@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 还展现了优异的倍率性能。这些可归因于碳壳有助于 Fe_3O_4 颗粒固定在石墨烯上,并提高了电极电导率,使电子和离子快速转移。另外,导电碳层还有助于生成均匀的 SEI 膜,减少容量损失。

Zhang 等^[31]通过简单的一步热解三乙酰丙酮铁法制备了大量的超细 Fe_3O_4 颗粒镶嵌的 2D 碳纳米片。这种制备方法简便、成本低、绿色无污染,因为导电碳网络为超细 Fe_3O_4 颗粒提供了较大的接触面积和有效的保护,使电极材料拥有较高的可逆容量和较长的循环寿命, 1A/g 时,循环 500 圈后,容量可保持在 1534mAh/g 。在 5A/g 时,容量为 845mAh/g ; 10A/g 时,容量为 647mAh/g ,表现出了较好的倍率性能。

5 3D 多孔结构

3D 导电网络,包括碳/石墨烯基和碳/金属基复合材料通常用于锂离子电池中,能够有效加快离子和电子的传递^[32]。电解液填充 3D 多孔导电框架大量的开孔,能够缩短 Li^+ 在活性物质间的扩散通道,有助于 Li^+ 的扩散并缓冲电极材料的体积膨胀。此外,较大的比表面积还可以提供更多的活性位点^[33]。

Lu 等^[34]以聚苯乙烯球作为模板,利用 $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{氧化石墨烯}$ 和聚苯乙烯球之间的静电自组装,之后通过煅烧移除模板,制备了 Fe_3O_4 纳米颗粒镶嵌的大孔石墨烯复合物(FPG)。结果发现 FPG 材料表面有序排列着很多直径为 300nm 的大孔,连续的三维石墨烯骨架上分散着 Fe_3O_4 纳米颗粒,有助于电子在活性物质间的转移。该复合材料在电流密度分别为 200mA/g 、 400mA/g 、 800mA/g 、 2000mA/g 和 4000mA/g 时,容量分别达到了 1057mAh/g 、 843mAh/g 、 709mAh/g 、 569mAh/g 和 500mAh/g ,并且在 2A/g 时循环 1000 圈后,容量仍可高达 859mAh/g ,充分展现了其优异的长期循环稳定性。

Yang 等^[35]通过两步法制备了海绵状碳内嵌 Fe_3O_4 中空球的 3D 多孔结构纳米复合材料。碳酸钙和酚醛树脂的混合物经过在氩气中 800°C 煅烧 2h 后,再用盐酸洗涤干燥可以得到海绵状多孔碳。然后将多孔碳、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、尿素溶于乙烯二酮溶液中在 200°C 条件下溶剂热处理 24h 得到样品。 Fe_3O_4 中空球能够均匀分布在多孔碳的表面,有助于电化学性能稳定, 0.1A/g 时,首次可逆容量达到了 1450.1mAh/g , 循环 100 次后,只有 10% 的容量损失。

6 结语

Fe_3O_4 因其较高的理论比容量、低成本、无污染等优点而被用于锂离子电池负极材料,但是由于电导率差,首次库仑效率低,充放电时和锂发生转换反应导致的体积变化较大等问题使其进一步的应用受到限制。为了缓解上述的关键问题,制备 Fe_3O_4 和碳的纳米复合材料成为研究热点。利用碳层的包覆可以有效缓冲 Fe_3O_4 纳米颗粒的体积变化,防止纳米粒子的团聚,缩短离子扩散路径,提高电子和离子的转移速率以及电导率。此外,由于碳层的机械强度好及其表面可以形成均匀稳定的 SEI 膜,极大改善了电池材料的循环稳定性。通过综述不同形貌的 Fe_3O_4 -碳复合材料的合成方法及其电化学性能,发现设计合理的形貌结构有助于电极材料性能的提升,从核壳结构、中空球结构、1D 线形结构、2D 片状结构到 3D 多孔结构,这些不同结构的复合材料均展现了良好的电化学性能。希望今后能够继续探索出更多简便、绿色、低耗能、低成本的制备方法,深入研究电化学反应机理,合理调控复合材料的形貌和结构,进一步提高电极材料的倍率性能和循环性能。

参考文献

- [1] Hassoun J, Bonaccorso F, Agostini M, et al. An advanced lithium-ion battery based on a graphene anode and a lithium iron phosphate cathode[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(8): 4901-4906.
- [2] Zhao R, Shen X, Wu Q, et al. Heterogeneous double-shelled constructed Fe_3O_4 yolk-shell magnetite nanoboxes with superior lithium storage performances[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(29): 24662-24670.
- [3] Jang B, Park M, Chae O B, et al. Direct synthesis of self-assembled ferrite/carbon hybrid nanosheets for high performance lithium-ion battery anodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(36): 15010-15015.
- [4] Dong Y, Yung K, Ma R C, et al. Graphene/acid assisted facile synthesis of structure-tuned Fe_3O_4 and graphene composites as anode materials for lithium ion batteries[J]. *Carbon*, 2015, 86: 310-317.
- [5] Chen Q, Zhong W, Zhang J, et al. Fe_3O_4 nanorods in N-doped carbon matrix with pseudo-capacitive behaviors as an excellent anode for subzero lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 772: 557-564.
- [6] 朱果. 溶胶-凝胶法制备 Fe_3O_4 /石墨烯复合材料及其在锂离子电池负极材料中的应用[J]. *湖南有色金属*, 2018, 34(6): 40-45.
- [7] Chen Y, Xia H, Lu L, et al. Synthesis of porous hollow Fe_3O_4 beads and their applications in lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(11): 5006-5012.
- [8] Mao J, Niu D, Zheng N, et al. Fe_3O_4 -embedded and N-doped hierarchically porous carbon nanospheres as high-performance lithium ion battery anodes[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(3): 3424-3433.
- [9] He C, Wu S, Zhao N, et al. Carbon-encapsulated Fe_3O_4 nanoparticles as a high-rate lithium ion battery anode material[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(5): 4459-4469.
- [10] 方泽炜, 乔志军, 马倩倩, 等. 锂离子电池用 Fe_3O_4 /纳米碳复合材料的制备及性能[J]. *化学工业与工程*, 2014, 31(3): 56-60.
- [11] Wang Y, Jin Y, Zhao C, et al. 3D graphene aerogel wrapped 3D flower-like Fe_3O_4 as a long stable and high rate anode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 830-831: 106-115.
- [12] Bao S, Li J, Xiao Y, et al. In-situ porous nano- Fe_3O_4 /C composites derived from citrate precursor as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 225: 379-383.
- [13] 方泽炜, 乔志军, 王成扬, 等. Fe_3O_4 /碳纳米管“核-壳”结构的制备及其电化学性能[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(9): 98-100.
- [14] Guo M, Balamurugan J, Li X, et al. Hierarchical 3D cobalt-doped Fe_3O_4 nanospheres@NG hybrid as an advanced anode material for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. *Small*, 2017, 13(33): 1701275.
- [15] 刘婷婷, 陈林, 倪敏, 等. 四氧化三铁及其复合材料在锂离子电池中的研究进展[J]. *电池工业*, 2017, 21(6): 44-50.
- [16] 鲍艳, 李帅, 刘超, 等. 不同结构 Fe_3O_4 纳米粒子的制备及在电磁屏蔽领域的应用[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(10): 44-48.
- [17] Zhou L, Zhang K, Hu Z, et al. Recent developments on and prospects for electrode materials with hierarchical structures for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(6): 1701415.
- [18] Xia H, Wan Y, Yuan G, et al. Fe_3O_4 /carbon core-shell nanotubes as promising anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 241: 486-493.
- [19] Zhang J, Wang K, Xu Q, et al. Beyond yolk-shell nanoparticles: Fe_3O_4 @ Fe_3C core@shell nanoparticles as yolks and carbon nanospindles as shells for efficient lithium ion storage[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(3): 3369-3376.
- [20] Yun S, Bak S M, Kim S, et al. Rational design of hierarchically

- open-porous spherical hybrid architectures for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(6): 1802816.
- [21] Duan Y J, Zhao D L, Liu X H, et al. Novel design of Fe_3O_4 /hollow graphene spheres composite for high performance lithium-ion battery anodes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 779: 466-473.
- [22] Pan Y, Zeng W, Li L, et al. Surfactant assisted one-step synthesis of Fe_3O_4 nanospheres and further modified $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ with excellent lithium storage performance[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 810: 248-254.
- [23] Li X, Zheng X, Shao J, et al. Synergistic ternary composite (carbon/ Fe_3O_4 @graphene) with hollow microspherical and robust structure for Li-ion storage[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2016, 22(1): 376-381.
- [24] Wei Q, Xiong F, Tan S, et al. Porous one-dimensional nanomaterials: design, fabrication and applications in electrochemical energy storage[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(20): 1602300.
- [25] Wu Q, Zhao R, Zhang X, et al. Synthesis of flexible $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ nanofibers with buffering volume expansion performance and their application in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 359: 7-16.
- [26] Ma F X, Wu H B, Xu C Y, et al. Self-organized sheaf-like $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ hierarchical microrods with superior lithium storage properties[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(10): 4411-4414.
- [27] Im M E, Pham-Cong D, Kim J Y, et al. Enhanced electrochemical performance of template-free carbon-coated iron(II, III) oxide hollow nanofibers as anode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 284: 392-399.
- [28] Huang X, Zeng Z, Fan Z, et al. Graphene-based electrodes[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(45): 5979-6004.
- [29] 方华, 王力臻, 吴仕德, 等. 一种 Fe_3O_4 /石墨烯复合材料及其制备方法: 中国, 201610785271.1[P]. 2016-08-30.
- [30] Su Y, Li S, Wu D, et al. Two-dimensional carbon-coated graphene/metal oxide hybrids for enhanced lithium storage[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(9): 8349-8356.
- [31] Zhang W, Li X, Liang J, et al. One-step thermolysis synthesis of two-dimensional ultrafine Fe_3O_4 particles/carbon nanonetworks for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(8): 4733-4741.
- [32] Choi B G, Yang M, Hong W H, et al. 3D macroporous graphene frameworks for supercapacitors with high energy and power densities[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(5): 4020-4028.
- [33] Zhang H, Yu X, Braun P V. Three-dimensional bicontinuous ultrafast-charge and-discharge bulk battery electrodes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6: 277.
- [34] Lu X, Wang R, Bai Y, et al. Facile preparation of a three-dimensional Fe_3O_4 /macroporous graphene composite for high-performance Li storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(22): 12031-12037.
- [35] Yang Z, Su D, Yang J, et al. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ composite with hollow spheres in porous 3D-nanostructure as anode material for the lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 363: 161-167.

收稿日期: 2019-04-13

(上接第 61 页)

- [23] Wong Y J, Hassan J, Hashim M. Dielectric properties, impedance analysis and modulus behavior of CaTiO_3 , ceramic prepared by solid state reaction[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2013, 571(18): 138-144.
- [24] Khorasani-Motlagh M, Noroozifar M, Jahani S. Preparation and characterization of nano-sized magnetic particles LaCoO_3 by ultrasonic-assisted coprecipitation method[J]. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 2015, 45(10): 1591-1595.
- [25] 张瑞浩, 代建清, 李亚, 等. 共沉淀法制备多铁性体 BiMn_2O_5 及其性能表征[J]. *人工晶体学报*, 2016, 45(2): 529-534.
- [26] Suntivich J, Gasteiger H A, Yabuuchi N, et al. Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries[J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(8): 647.
- [27] Ma J, Theingi M, Chen Q, et al. Influence of synthesis methods and calcination temperature on electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.33$ and 0.28) ceramics[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(7): 7839-7843.
- [28] Zhong Z, Chen K, Ji Y, et al. Methane combustion over B-site partially substituted perovskite-type LaFeO_3 , prepared by sol-gel method[J]. *Applied Catalysis A General*, 1997, 156(1): 29-41.
- [29] Hermann V, Dutriat D, Müller S, et al. Mechanistic studies of oxygen reduction at $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ -activated carbon electrodes in a channel flow cell[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 46(2): 365-372.
- [30] Chen J, Shen M, Wang X, et al. Catalytic performance of NO oxidation over LaMeO_3 , ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) perovskite prepared by the sol-gel method[J]. *Catalysis Communications*, 2013, 37(13): 105-108.
- [31] Toro R D, Hernández P, Díaz Y, et al. Synthesis of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ perovskites nanocrystals by Pechini sol-gel method[J]. *Materials Letters*, 2013, 107(3): 231-234.

收稿日期: 2018-05-07

修稿日期: 2019-07-27