

# 半空心/实心 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 微球: 合成及锂离子电池性能

李 波, 郝 文, 文晓刚

(四川大学 材料科学与工程学院, 成都 610065)

**摘 要:** 采用模板、溶剂热法分别制备出半空心及实心  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  微球。采用 XRD、SEM、TEM 等对制备的纳米材料的晶体结构和形貌等进行了表征。结果表明, 不同的溶剂比对产物的形貌和结构有一定的影响。当乙二醇和水的体积比为 3:1 时, 可以得到  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  多孔实心微球。采用模板-溶剂热法及后续焙烧可得到  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  半空心微球, 这种半空心结构包含双层的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  壳及一个小的碳核。比较研究了  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  空心微球与多孔实心微球的电化学性能, 结果显示, 半空心结构的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  材料比实心的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  微球具有更高的初始放电容量、更好的倍率性能及循环性能。

**关 键 词:**  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ ; 空心微球; 多孔材料; 锂离子电池

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Semi-hollow/Solid $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ Microspheres: Synthesis and Performance in Li Ion Battery

LI Bo, HAO Wen, WEN Xiao-Gang

(School of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** Porous semi-hollow/solid  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  microspheres were controllably synthesized *via* template and solvothermal methods respectively. The as-synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). It is found that the solvent ratio exerts a crucial effect on the morphology and microstructure of solid  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  microspheres. The porous solid  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  microspheres could be obtained when the volume ratio of ethylene glycol to deionized water was 3:1. The semi-hollow  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  microspheres with a double-layer  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  shell and a small C core could be synthesized *via* a template-solvothermal method and post-calcination process. The electrochemical properties of as-prepared semi-hollow/solid  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  microspheres as anode materials of lithium-ion batteries were investigated. Semi-hollow  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  microspheres exhibit higher initial discharge capacity, better rate capacity and cycling performance than solid  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  microspheres.

**Key words:**  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ ; hollow microsphere; porous materials; lithium-ion battery

锂离子电池作为一种储能和转换装置, 具有质量轻、体积小、循环寿命长及能量密度高等诸多优点, 受到广泛关注<sup>[1-3]</sup>。目前, 商业化的锂离子电池用石墨负极材料的理论比容量只有 372 mAh/g, 不

能满足对高容量储能装置的要求<sup>[4-5]</sup>。因此, 开发更高容量的新型负极材料成为当前锂离子电池研究的一个重要方向。

尖晶石型的过渡金属氧化物( $\text{AB}_2\text{O}_4$ )的比容量

收稿日期: 2017-04-12; 收到修改稿日期: 2017-05-31

基金项目: 国家自然科学基金(50872084, 51072124) National Natural Science Foundation of China (50872084, 51072124)

作者简介: 李 波(1991-), 女, 硕士. E-mail: liboblieve@163.com

通讯作者: 文晓刚, 教授. E-mail: wenxg@scu.edu.cn

高<sup>[6-8]</sup>, 其中,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  的可逆容量可达  $784 \text{ mAh/g}$ <sup>[2-9]</sup>, 而且具有低成本、资源丰富、无污染、低工作电势和高能量密度等优点, 是极具发展前景的新一代锂离子电池负极材料<sup>[10-13]</sup>。 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  的锂电性能与其尺寸、形貌及微观结构等密切相关。目前不同形貌的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  材料, 包括纳米棒<sup>[10,12]</sup>、纳米管<sup>[14]</sup>、纳米线<sup>[15]</sup>、纳米颗粒<sup>[16]</sup>、纳米花<sup>[17]</sup>、纳米片<sup>[18]</sup>、微球<sup>[19]</sup>等被广泛研究。与实心微球相比, 空心结构的微球更利于缓解锂离子嵌入和脱嵌过程中体积变化产生的应力, 保持结构的稳定。本工作采用简单的溶剂热和模板-溶剂热法分别制备出实心 and 半空心结构的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  多孔微球, 研究了其微观结构, 并比较了它们的电化学性能。

## 1 实验方法

### 1.1 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 多孔微球的制备

将  $3 \text{ mmol}$  二水乙酸锌、 $6 \text{ mmol}$  四水乙酸锰加入到乙二醇和去离子水组成的混合溶剂中, 搅拌使其充分溶解后, 加入  $0.5 \text{ mol}$  尿素, 继续搅拌, 然后将溶液倒入  $100 \text{ mL}$  聚四氟乙烯反应釜中, 密封后在  $180^\circ\text{C}$  反应  $24 \text{ h}$ 。自然冷却至室温, 用去离子水和乙醇分别洗涤  $3$  次, 在  $80^\circ\text{C}$  干燥  $6 \text{ h}$ 。最后将样品放入管式炉中, 在空气中  $500^\circ\text{C}$  焙烧  $3 \text{ h}$ , 收集得到的深棕色粉末用于后续表征及性能测试。其中, 混合溶剂比例分别为  $1:1$  和  $3:1$  (乙二醇和去离子水的体积比) 得到的样品分别记为 ZMO-1, ZMO-2。

### 1.2 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 半空心微球的制备

**C 微球模板的制备:** 将  $70 \text{ mL}$   $1 \text{ mol/L}$  的葡萄糖溶液放入  $100 \text{ mL}$  聚四氟乙烯反应釜中,  $180^\circ\text{C}$  反应  $7 \text{ h}$  后沉淀用蒸馏水和乙醇洗涤数次, 得到黑色的粉末即为 C 微球, 在  $80^\circ\text{C}$  下干燥  $6 \text{ h}$  后备用。

将  $3 \text{ mmol}$  二水乙酸锌、 $6 \text{ mmol}$  四水乙酸锰加入到乙二醇中, 搅拌使其充分溶解, 加入  $0.6 \text{ g}$  制备的碳微球, 超声分散  $30 \text{ min}$ , 将溶液倒入  $100 \text{ mL}$  聚四氟乙烯反应釜中, 密封后加热到  $180^\circ\text{C}$  反应  $24 \text{ h}$ , 自然冷却后分别用蒸馏水和酒精洗涤  $3$  次, 然后在  $80^\circ\text{C}$  干燥  $6 \text{ h}$ 。得到的深褐色粉末分别在  $500^\circ\text{C}$  和  $600^\circ\text{C}$  焙烧  $3 \text{ h}$ , 得到深棕色粉末, 分别记为 ZMO-3 和 ZMO-4。

### 1.3 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 材料的表征

采用 DX-1000 X 射线衍射仪对样品进行物相分析, 放射源为 Cu 靶 ( $K\alpha$   $\lambda=0.15418 \text{ nm}$ ), 管电压为  $40 \text{ kV}$ , 管电流为  $30 \text{ mA}$ ; 采用 JEOLS-4800N 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察产物形貌; 采用 JEOL 2100-F 型场发射透射电子显微镜 (TEM) 研究其微观结构并

进行元素分析。材料的电化学性能使用新威尔 BTS-5 V/500 mA 电池性能测试系统进行测试, 测试电压范围为  $0.01\sim3 \text{ V}$ 。

## 1.4 电化学性能测试

将活性物质 ( $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ )、导电剂 (乙炔黑)、粘结剂 (PVDF) 以  $8:1:1$  的质量比混合, 在球磨机中充分研磨  $2 \text{ h}$ , 随后转移至烧杯中, 加入适量的 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP), 超声分散得到具有一定粘度的浆料, 将其均匀涂布在铜箔上, 在真空干燥箱中  $80^\circ\text{C}$  下干燥  $12 \text{ h}$  后裁成圆片, 称重并记录质量后在手套箱中组装成 CR2032 纽扣式电池。对电极为锂片, 电解液采用  $1 \text{ mol/L}$  的  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  (体积比  $1:1$ ), 隔膜采用聚丙烯微孔膜 (Celgard 2400)。室温下, 在新威尔 BTS-5 V/500 mA 电池性能测试系统上以不同电流密度进行充放电测试。

## 2 结果与讨论

图 1 是四种样品的 XRD 图谱, 可以看出衍射峰与  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  的标准卡片 (JCPDS 24-1133) 匹配很好, 没有出现多余的杂质峰, 说明四种样品均为纯  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 。

图 2 为 ZMO-1 和 ZMO-2 焙烧前后的 SEM 照片, 其中图 2(a) 为 ZMO-1 焙烧前的 SEM 照片, 可以看出当混合溶剂中乙二醇与水的比例为  $1:1$  时, 得到的产物为实心微球, 其平均直径约为  $5 \mu\text{m}$ , 微球的表面较为光滑, 但是由很多细小的纳米颗粒组成, 纳米颗粒的平均直径约为  $80 \text{ nm}$ , 纳米颗粒堆积较为紧密, 颗粒间的缝隙很小 (图 2(a) 插图)。焙烧后 ZMO-1 微球基本上没有变化 (图 2(b)), 图 2(b) 插图是单个微球的 TEM 照片, 显示微球是实心结构, 从边缘还可以看出微球表面是由纳米颗粒组成, 与

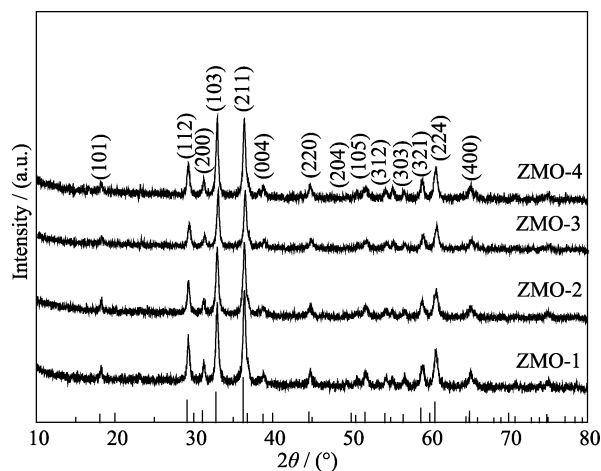


图 1 不同样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of different samples

SEM 观察一致。图 2(c)和(d)分别为 ZMO-2 样品焙烧前后的 SEM 照片,从中可以看出,3:1 乙二醇/水体系中制得的样品也呈微球形,但是形貌和尺寸与样品 ZMO-1 均差异较大。ZMO-2 样品中微球尺寸明显减小,平均尺寸为  $2\ \mu\text{m}$  左右,微球表面则是由纳米棒状结构组成,结构较为疏松,纳米棒间有较多的空隙,整个微球表面十分粗糙(图 2(c)插图)。焙烧后产物形貌也没有较大的变化,说明产物结构比较稳定。

图 3(a)是 C 微球模板的 SEM 照片,可以看出,碳球大小较为均匀,平均直径约为  $800\ \text{nm}$ 。图 3(b)为未焙烧 C/ $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  微球的 SEM 照片,可以看出,产物仍呈球状,与纯 C 微球相比,表面变粗糙,平

均尺寸稍有增大,约为  $1\ \mu\text{m}$ 。图 3(c)及插图均为  $500^\circ\text{C}$  焙烧产物(ZMO-3)的 SEM 照片,可以看出,经过焙烧后,微球表面变得更为粗糙,出现一些孔隙,从一些破裂的微球可以看到这些微球具有空心结构(图 3(c)黑色箭头处),且经  $500^\circ\text{C}$  焙烧后微球平均尺寸约为  $1\ \mu\text{m}$ ,与焙烧前没有明显尺寸改变。当焙烧温度升高到  $600^\circ\text{C}$ ,由图 3(d)可以看出微球表面上出现一些较大的孔洞(图 3(d)中黑色箭头处),孔的直径约为  $50\sim 150\ \text{nm}$ 。

利用 TEM 对  $600^\circ\text{C}$  焙烧产物(ZMO-4)进行观察并进行相应的元素分析。从图 4(a)和(b)所示的 TEM 明场和暗场像,均可以看出  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  有着明显的半空心结构,所有的微球均是部分空心,在其内部仍存在一个小的实心核,该实心核直径约为  $400\ \text{nm}$ ,小于 C 微球模板。通过元素分布图(图 4(c)~(f))可以看出,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  空心微球外壳上 Zn、Mn、O 元素分布较均匀,基本没有 C 元素,而且 Zn、Mn、O 元素的分布十分一致,表明空心微球外壳层为纯的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 。C 元素则主要分布在内核上,在内核上 C 元素分布均匀,表明内核主要应为缩小的 C 微球,这是由于在空气焙烧过程中, C 微球逐渐被氧化生成  $\text{CO}_2$  气体逸出,使 C 微球尺寸逐步减小,并在外壳层上形成孔洞,这与 SEM 的观察结果一致。值得注意的是,在内核

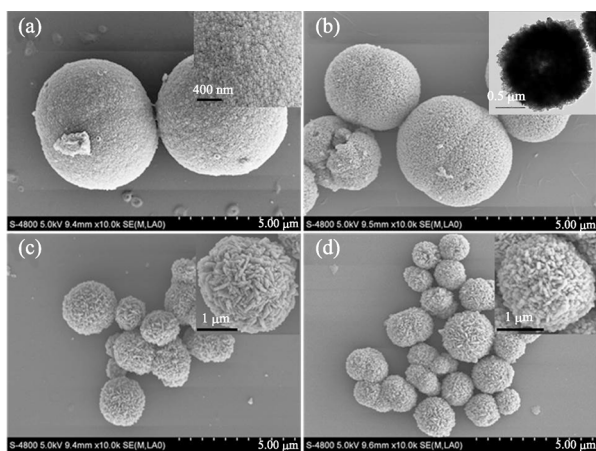


图 2 ZMO-1 焙烧前(a)和焙烧后(b), ZMO-2 焙烧前(c)和焙烧后(d)的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of uncalcined ZMO-1 (a), calcined ZMO-1 (b), uncalcined ZMO-2 (c), and calcined ZMO-2 (d)

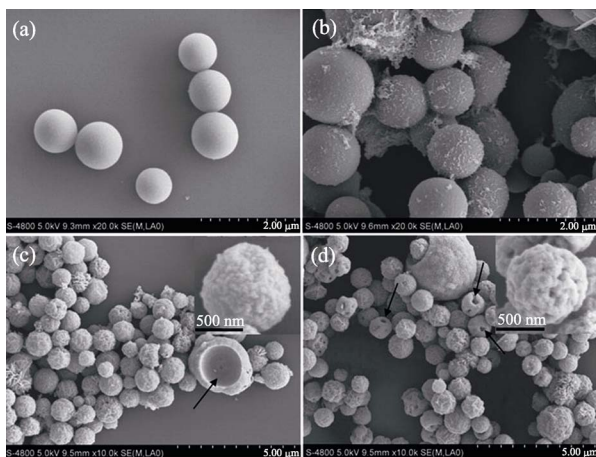


图 3 C 微球(a)、未焙烧 C/ $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  微球(b)、 $500^\circ\text{C}$  焙烧 C/ $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  微球(c)和  $600^\circ\text{C}$  焙烧 C/ $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  微球(d)的 SEM 图片

Fig. 3 SEM images of carbon microspheres (a), uncalcined C/ $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  core/shell microspheres (b), hollow  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  calcined at  $500^\circ\text{C}$  (c) and  $600^\circ\text{C}$  (d)

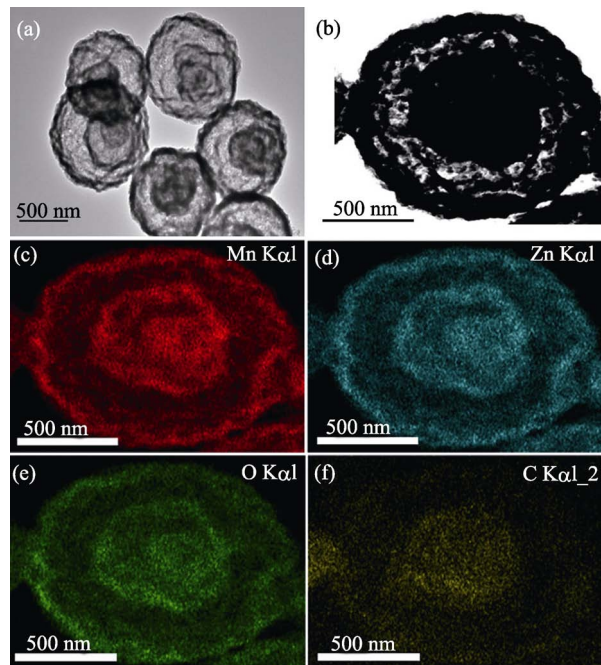


图 4  $600^\circ\text{C}$  焙烧产物(ZMO-4)的 TEM 照片及元素分布图

Fig. 4 TEM images and element mappings of the samples calcined at  $600^\circ\text{C}$

(a) Bright-field TEM image of  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  hollow microspheres, (b) Dark-field TEM image of a single  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  hollow microsphere, (c-f) elements mapping of (c) Mn, (d) Zn, (e) O and (f) C in a single  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  microsphere



表面上也存在 Zn、Mn、O 元素,且三种元素的分布也十分一致,表明内核表面也存在一层  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 。这是由于在形成  $\text{C}/\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  核/壳结构微球时,内层的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  与 C 结合较为紧密,但整体结构较为疏松,在 C 微球收缩过程中也会不断坍塌和收缩,从而最后在内核上形成  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  层。

基于前述讨论,本课题组提出半空心结构的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  微球的生长机理,如图 5 所示。在适宜的条件下,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  在 C 微球表面成核,并进一步生长,得到  $\text{C}/\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  核/壳结构微球,在焙烧过程中,内层的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  随着 C 微球一起收缩变小,最后形成一个小的  $\text{C}/\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  核/壳结构内核,而整个微球变为半空心结构,同时释放出的  $\text{CO}_2$  气体在逸出过程中形成外壳层上的孔洞。

图 6 为不同  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  微球在 100 mA/g 电流密度下的第 1 次和第 2 次的充放电曲线,从图中可以看出, ZMO-1、ZMO-2 和 ZMO-4 的首次放电容量分别为 1236、1289 和 1871 mAh/g,均远高于  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  的首次放电理论容量,这是由于电解质分解造成电极/电解质界面形成 SEI 膜与  $\text{Li}_2\text{O}$ <sup>[20]</sup>,而半空心的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  微球(ZMO-4)由于表面积更大,使这种现象更为突出。三个样品的首次充电容量分别为 722、837 和 1159 mAh/g,首次循环的库伦效率分别为 58%、65%和 62%。不可逆容量大主要是由于 SEI 膜及  $\text{Li}_2\text{O}$  的不完全分解以及  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  的不可逆分解造成的<sup>[20]</sup>。多孔实心  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  微球(ZMO-2)与半空心的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  微球(ZMO-4)首次库伦效率稍高于报道的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  纳米线<sup>[15]</sup>、纳米棒<sup>[10,12]</sup>、纳米颗粒<sup>[11]</sup>及纳米花<sup>[17]</sup>材料。在第二次循环后三个样品的库伦效率迅速分别增加到 85%、96%和 90%。

图 7 是三个样品的倍率性能。如图 7(a)所示,在 100、200、500、1000 mA/g 电流密度下, ZMO-1 的放电容量分别为 680、548、426、277 mAh/g,而 ZMO-2 的放电容量分别为 805、701、553、449 mAh/g。当电流密度从 1000 mA/g 恢复到 100 mA/g, ZMO-2 仍有 773 mAh/g 的容量,容量保持率在 96%;而 ZMO-1 只有 463 mAh/g 的容量,容量保持率只有 68%。因此,相对于 ZMO-1 来说, ZMO-2 具有较好的倍率性能。半空心的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  微球(ZMO-4)则表现出更好的倍率性能,从图 7(b)可以看出,在 100、200、500、1000 mA/g 电流密度下, ZMO-4 的放电容

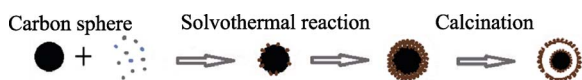


图 5 半空心结构  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  微球的生长机理示意图  
Fig. 5 Schematic diagram showing the growth process of semi-hollow  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  microspheres

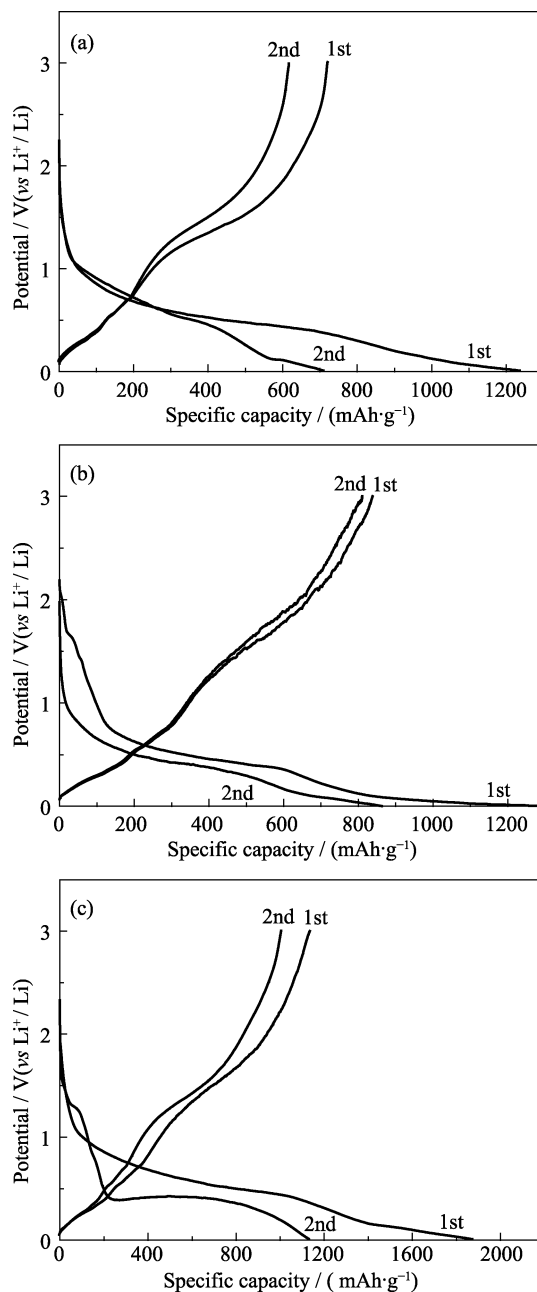


图 6 ZMO-1(a)、ZMO-2(b)和 ZMO-4(c)的充放电曲线  
Fig. 6 Discharge-charge curves of ZMO-1 (a), ZMO-2 (b) and ZMO-4 (c)

量分别为 905、821、615、515 mAh/g。当电流密度高达 2000 mA/g 时,其放电容量仍有 417 mAh/g。当电流密度从 2000 mA/g 恢复到 100 mA/g, ZMO-4 仍有 869 mAh/g 的容量,容量保持率为 96%。

图 8(a)、(b)分别显示了 ZMO-1 和 ZMO-2 两种材料在 100 和 500 mA/g 电流密度下的循环性能。在 100 mA/g 电流密度下循环 50 次后, ZMO-2 和 ZMO-1 的容量分别为 734 和 594 mAh/g;在 500 mA/g 的电流密度下循环 50 次后, ZMO-2 和 ZMO-1 的容量分别为 531 mAh/g 和 378 mAh/g。在较大电流密度下, ZMO-2 表现出较好的循环性能,表明纳米多

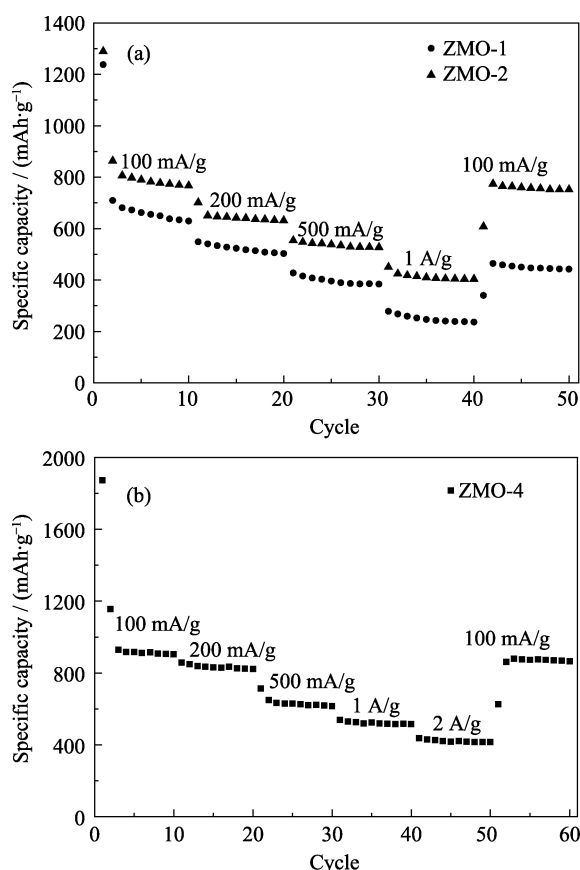


图7 ZMO-1、ZMO-2(a)和 ZMO-4(b)的倍率性能  
Fig. 7 Rate performance of ZMO-1, ZMO-2 (a) and ZMO-4 (b)

孔结构有利于改善材料的电池性能。图 8(c)展示了 ZMO-4 的循环性能,在 200 mA/g 电流密度下循环 50 次后, ZMO-4 的容量变为 822 mAh/g; 在 500 mA/g 的电流密度下循环 50 次后,容量变为 610 mAh/g,容量保持率分别为 93.8%和 91.5%,表现出良好的循环性能。 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  的半空心结构一方面有利于电解液的容留,并很大程度上增加了活性材料与电解液的接触,改善了  $\text{Li}^+$  离子的输运;另一方面也有利于释放充放电过程中  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  体积变化造成的应力,防止  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  结构的坍塌和破坏。另外,薄的壳层结构缩短了锂离子的扩散路径,有效提高了材料的倍率性能。

### 3 结论

采用溶剂热法可控合成了半空心和实心的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  多孔微球。实验结果表明,反应溶剂对产物的形貌有着重要影响。半空心  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  微球具有双层的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  壳层,显示出更好的锂离子电池性能:在 100、2000 mA/g 电流密度下,其放电容量分别为 905、417 mAh/g;当电流密度从 2000 mA/g 恢复到 100 mA/g,仍有 869 mAh/g 的容量,容量保持

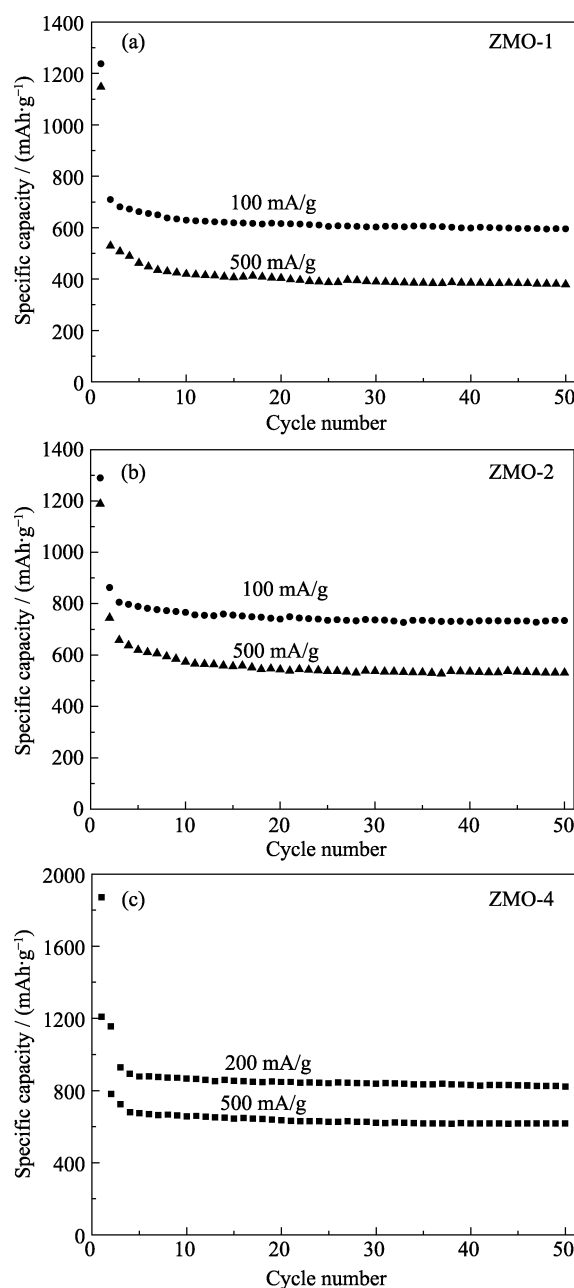


图8 ZMO-1(a)、ZMO-2(b)及 ZMO-4(c)的循环性能  
Fig. 8 Cycling performances of ZMO-1 (a), ZMO-2 (b) and ZMO-4 (c)

率为 96%;在 200 mA/g 电流密度下循环 50 次后,容量为 822 mAh/g;在 500 mA/g 的电流密度下循环 50 次后,容量仍有 610 mAh/g,表现出良好的循环性能。

### 参考文献:

- [1] BRUCE P G, SCROSATI B, TARASCON J M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47**(16): 2930–2946.
- [2] YUVARAJ S, SELVAN R K, LEE Y S. An overview of  $\text{AB}_2\text{O}_4$ - and  $\text{A}_2\text{BO}_4$ -structured negative electrodes for advanced Li-ion batteries. *RSC Advances*, 2016, **6**(26): 21448–21474.
- [3] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing

- rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, **414**(6861): 359–367.
- [4] GUO B K, WANG X Q, FULVIO P F, *et al.* Soft-templated mesoporous carbon-carbon nanotube composites for high performance lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, 2011, **23**(40): 4661–4666.
- [5] LAI J, GUO H J, WANG Z X, *et al.* Preparation and characterization of flake graphite/silicon/carbon spherical composite as anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, **530**: 30–35.
- [6] LI H, WANG Z X, CHEN L Q, *et al.* Research on advanced materials for Li-ion batteries. *Advanced Materials*, 2009, **21**(45): 4593–4607.
- [7] WANG L, LIU B, RAN S H, *et al.* Facile synthesis and electrochemical properties of  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  anodes for high capacity lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(6): 2139–2143.
- [8] HU L F, WU L M, LIAO M Y, *et al.* Electrical transport properties of large, individual  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanoplates. *Advanced Functional Materials*, 2012, **22**(5): 998–1004.
- [9] ZHANG G Q, YU L, WU H B, *et al.* Formation of  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  ball-in-ball hollow microspheres as a high-performance anode for lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, 2012, **24**(34): 4609–4613.
- [10] BAI Z C, FAN N, CHANG C H, *et al.* Facile synthesis of loaf-like  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  nanorods and their excellent performance in Li-ion batteries. *Nanoscale*, 2013, **5**(6): 2442–2447.
- [11] DENG Y F, TANG S D, ZHANG Q M, *et al.* Controllable synthesis of spinel nano- $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  via a single source precursor route and its high capacity retention as anode material for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(32): 11987–11995.
- [12] ZHENG Z M, CHENG Y L, YAN X B, *et al.* Enhanced electrochemical properties of graphene-wrapped  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  nanorods for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(1): 149–154.
- [13] ZHANG L H, ZHU S Q, CAO H, *et al.* Ultrafast spray pyrolysis fabrication of a nanophase  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  anode towards high-performance Li-ion batteries. *RSC Advances*, 2015, **5**(18): 13667–13673.
- [14] ZHANG L H, ZHU S Q, CAO H, *et al.* Hierarchical porous  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  hollow nanotubes with enhanced lithium storage toward lithium-ion batteries. *Chemistry-A European Journal*, 2015, **21**(30): 10771–10777.
- [15] ZHANG Y H, ZHANG Y W, GUO C L, *et al.* Porous  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  nanowires as an advanced anode material for lithium ion battery. *Electrochimica Acta*, 2015, **182**: 1140–1144.
- [16] LOBO L S, KUMAR A R. Investigation of structural and electrical properties of  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  synthesized by Sol-Gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, **27**(7): 7398–7406.
- [17] ZENG X Y, SHI L X, LI L J, *et al.* The preparation of flowerlike  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  microspheres assembled with porous nanosheets and their lithium battery performance as anode materials. *RSC Advances*, 2015, **5**(86): 70379–70386.
- [18] ZHU S Q, SHI Y Y, CHEN Q L, *et al.* Self-sacrificial template formation of ultrathin single-crystalline  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  nanoplates with enhanced Li-storage behaviors for Li-ion batteries. *RSC Advances*, 2016, **6**(3): 2024–2027.
- [19] GUO N, WEI X Q, DENG X L, *et al.* Synthesis and property of spinel porous  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  microspheres. *Applied Surface Science*, 2015, **356**: 1127–1134.
- [20] LUO L, QIAO H, CHEN K, *et al.* Fabrication of electrospun  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  nanofibers as anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2015, **177**: 283–289.