

## ПОРИСТЫЕ НАНОСФЕРЫ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КАТОДОВ С ДЛИТЕЛЬНЫМ СРОКОМ СЛУЖБЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ВЫСОКОЙ МОЩНОСТИ

© 2019 г. Сяолин Цуй<sup>a, b, c</sup>, Хуися Фен<sup>a, b, c, \*</sup>, Цзинлянь Лю<sup>c</sup>, Фенцзюнь Тан<sup>c</sup>, Хонлянь Ли<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Государственная ключевая лаборатория перспективных технологий и повторного использования цветных металлов, Технологический университет Ланчжоу, Ланчжоу, 730050 Китай

<sup>b</sup>Школа материаловедения и инженерного дела, Технологический университет Ланчжоу, Ланчжоу, 730050 Китай

<sup>c</sup>Колледж нефтехимической технологии, Технологический университет Ланчжоу, Ланчжоу, 730050 Китай

\*e-mail: judylut@gmail.com

Поступила в редакцию 21.04.2017 г.

После доработки 09.11.2017 г.

Принята к публикации 09.11.2017 г.

Пористые сферы  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  легко изготавливали из прекурсоров – сфер  $\text{MnCO}_3$  и  $\text{MnO}_2$  – и охарактеризовывали их структуру и эффективность в качестве катода в литий-ионном аккумуляторе. Наличие пор со средним размером около 50 нм во всех микросферах  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  было подтверждено при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и измерений адсорбции–десорбции  $\text{N}_2$ . Электрохимические исследования показывают, что синтезированный продукт отличается меньшей электрохимической поляризацией, более быстрой кинетикой интеркаляции иона  $\text{Li}$  и более высокой электрохимической стабильностью. Для него характерны отличная максимальная скорость заряда/разряда и циклируемость: обратимая разрядная емкость составляет  $71 \text{ mA h g}^{-1}$  в режиме 5 С при сохранении емкости более 92% в режиме 0.5 С после 100 циклов. Отличные характеристики синтезированного продукта связаны с его особой структурой: это пористые вторичные сферические частицы, состоящие из первичных монокристаллических наночастиц. Наночастицы снижают диффузионный путь иона  $\text{Li}$  и повышают количество мест для внедрения/извлечения лития; поры обеспечивают пространство для амортизации изменения объема в процессе заряда–разряда, а монокристаллические наночастицы обеспечивают наилучшую стабильность шпинели. С учетом отличных электрохимических характеристик и легкого синтеза предлагаемые пористые сферы  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  могут быть конкурентоспособным перспективным катодным материалом для высокоэффективных литий-ионных аккумуляторов.

*Ключевые слова:* оксид лития–марганца, катод, пористая структура сфер, литий-ионный аккумулятор

DOI: 10.1134/S0424857019040030

### ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы широко применяются в электронных устройствах, таких как мобильные телефоны, цифровые камеры и ноутбуки, благодаря своей высокой удельной энергии и отличной циклируемости, однако они слишком дороги для широкомасштабного применения, например, в качестве источников питания электроустройств, по сравнению со свинцово-кислотными аккумуляторами [1, 2]. Шпинель  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , благодаря низкой стоимости и экологичности, рассматривается как один из наиболее перспективных материалов катодов следующего поколения литий-ионных аккумуляторов [3–5]. Однако для  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  характерно снижение емкости и низкая циклируемость вследствие растворения марганца и Ян–Теллеровского искажения [6–9].

Для улучшения стабильности  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  использовали допирование [10–12] и нанесение покрытий [13–15], но эти стратегии приводили к потере емкости.

Другие подходы к улучшению характеристик катодов  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  недавно были сосредоточены на снижении размера частиц до наноразмера [16–18]. Наночастицы обеспечивали меньший путь диффузии ионов  $\text{Li}^+$  в объеме  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и повышенную площадь контакта с электролитом для переноса электронов, что приводило к улучшенным максимальным скоростям заряда–разряда. Однако менее плотная упаковка наночастиц должна приводить к меньшей удельной объемной энергии, если не применять особые методы уплотнения [19].

Недавно был использован метод контролируемой кристаллизации для синтеза микросфер шпинели  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [20]. Вообще говоря, порошок  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , состоящий из сферических частиц, может обеспечивать более высокую насыпную плотность благодаря плотной упаковке, которая позволяет улучшить удельную объемную энергию по сравнению с наночастицами нерегулярной формы [21]. Однако твердые сферы отличаются очень длинными путями транспорта ионов и электронов по сравнению с наночастицами, поскольку электролит не может свободно проникать во внутреннее пространство твердых сфер. Таким образом, катодный материал из пористых микросфер, представляющих собой плотноупакованные нанокристаллиты, образующие трехмерные электронные и ионные каналы, должен обладать идеальной структурой [22]. Поры обеспечивают пространство для компенсации структурных напряжений вследствие процессов внедрения/извлечения ионов  $\text{Li}^+$  и снижают напряжение в решетке, вызванной Ян–Теллеровским искажением при циклировании, что приводит к улучшенной циклируемости.

Гуо и соавторы использовали новый подход с применением самостоятельных шаблонов для изготовления твердосферной шпинели  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  с насыпной плотностью до  $2.67 \text{ г см}^{-3}$ . Однако прекурсор  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  изготавливали при помощи гидротермического метода и прокаливали при более высокой температуре,  $1100^\circ\text{C}$ . Этот процесс неудобен для промышленного применения [23]. В этой работе мы сообщаем о пористых сферах  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , состоящих из нанокристаллитов, полученных методом простого осаждения, для применения в качестве материала катода для перезаряжаемых литиевых аккумуляторов. Для характеристики их структуры применяли рентгенодифракционный анализ, СЭМ и измерения адсорбции–десорбции  $\text{N}_2$ . Важно, что, как ожидается, синтезированный продукт  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  без допирования катионами или нанесения покрытия на поверхность, будет благодаря пористой структуре демонстрировать более высокие электрохимические характеристики, такие как отличная максимальная скорость заряда–разряда и долгосрочная циклируемость. Поэтому мы использовали электрохимические измерения для объяснения этих характеристик.

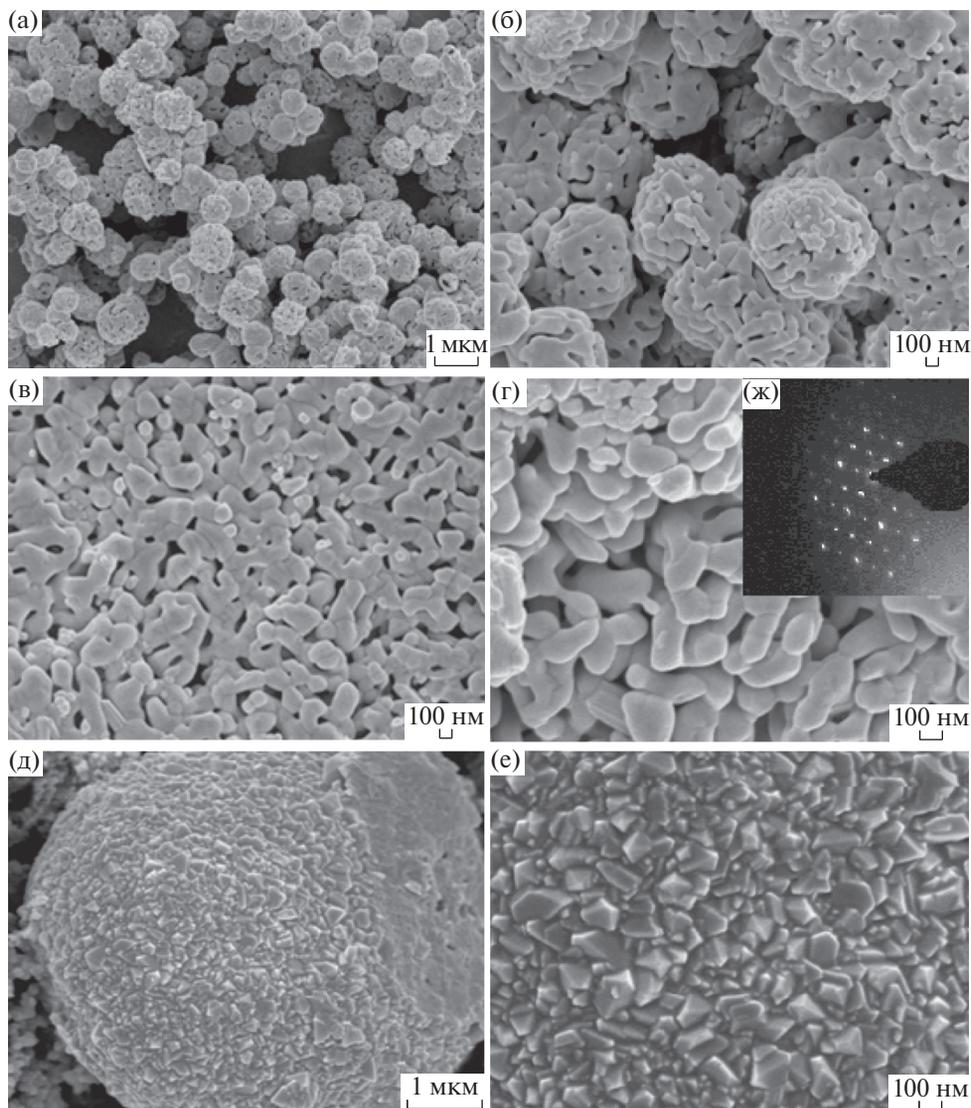
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление пористых сфер  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  включает три стадии. Во-первых, были изготовлены сферические  $\text{MnCO}_3$  и  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  путем простого метода осаждения с применением  $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (квалификация для анализа) в качестве источника марганца и  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--NaOH}$  (8 : 1 по молярной

массе) в качестве осадителей.  $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.04 М) и  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--NaOH}$  (0.045 М) по отдельности растворяли в дистиллированной воде. Затем оба раствора нагревали при перемешивании до  $90^\circ\text{C}$ . После полного растворения  $\text{Mn}(\text{Ac})_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--NaOH}$  к раствору  $\text{Mn}(\text{Ac})_2$  добавляли раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--NaOH}$ . При этом раствор становится молочно-белым, что указывало на первичное формирование сфер  $\text{MnCO}_3$  и  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ . Во-вторых, добавляли 20 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 вес. %) к этому молочно-белому раствору, получая черный раствор с ионами марганца в высокой степени окисления. Смесь выдерживали в течение 3 ч, затем полученные порошки отделяли, промывали несколько раз дистиллированной водой и сушили на воздухе при  $120^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. В-третьих, смеси  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  и  $\text{LiNO}_3$  в молярном отношении 2 : 1.05 (Mn : Li) соответствующим образом измельчали в агатовой ступке с применением этанола в качестве диспергатора и сушили при  $80^\circ\text{C}$  и окончательно прокаливали при  $700^\circ\text{C}$  в течение 10 ч при скорости нагрева  $5^\circ\text{C мин}^{-1}$  на воздухе, получая пористые сферы  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (обозначаемые как ПС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ). Для сравнения синтезировали агрегированные сферы  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (обозначаемые как АС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) путем прокаливания смеси электролитического диоксида марганца и  $\text{LiNO}_3$  при  $700^\circ\text{C}$  в течение 10 ч.

Морфологию материалов изучали при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, JSM-5600, Япония) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, FEI Tecnai G2 F20). Кристаллическую структуру образцов анализировали при помощи рентгенодифракционного анализа (Rigaku, D/Max-2400) с излучением  $\text{CuK}_\alpha$  (40 кВ, 150 мА, шаг  $0.02^\circ/\text{с}$ ). Распределение размеров пор определяли при помощи метода Брунауэра–Эмметта–Теллера (БЕТ, Micromeritics ASAP 2020 M) при температуре жидкого азота ( $77 \text{ К}$ ).

Электрод для электрохимических измерений изготавливали путем смешивания 84 вес. % активного вещества с 8 вес. % ацетиленовой сажи и 8 вес. % поливинилидендифторида (PVDF) в качестве связующего. Эти материалы диспергировали в 1-метил-2-пирролидиноне (NMP) и полученную суспензию наносили на алюминиевую фольгу, которую использовали в качестве противоэлектрода во время электрохимических измерений. Использовали плоский круглый аккумулятор CR2032, который собирали в наполненном аргонном перчаточном боксе; изготовленный электрод применяли в качестве катода, литиевую фольгу – в качестве анода, Celgard 2400 – в качестве сепаратора и 1.0 М  $\text{LiPF}_6$  в этиленкарбонате (EC)/диметилкарбонате (DMC) (1 : 1 по объему) – в качестве электролита.



**Рис. 1.** Фотографии СЭМ (а–г) и электронной дифракции на отдельных участках (SAED), (ж) ПС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и фотографии СЭМ (д, е) АС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

Тест на заряд–разряд осуществляли при помощи системы Landt (Landt СТ2001А, Ухань, Китай). Элементы циклировали между 3.5 и 4.3 В (отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) при 25°C. Годографы электрохимического импеданса для положительного электрода измеряли при помощи трехэлектродных ячеек (отрицательный и положительный электроды, соответственно, использовали в качестве рабочих электродов, а пластины лития использовали и как противоэлектроды, и как электрод сравнения) при помощи электрохимического анализатора CHI660С (Шанхай, Китай). Измерения импеданса, соответственно, проводили для полностью делитированного состояния при 4.3 В для полуэлементов  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ . На каждый электрод накладывали синусоидальное возмущение потенциала

амплитудой 5 мВ в диапазоне частот от 100 кГц до 10 мГц.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а–1г приведены изображения СЭМ и дифрактограмма электронной дифракции на отдельных участках (SAED) (рис. 1ж) образца ПС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , а также для сравнения изображения СЭМ АС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (рис. 1д, 1е). Изображение СЭМ в низком разрешении (рис. 1а) показывает, что продукт состоит из однородных сфер со средним диаметром 750 нм (рис. 1б), которые очевидно получены из прекурсора  $\text{MnCO}_3$ . На рис. 1в показано, что сферы  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  пористые и состоят из первичных наночастиц размером 200 нм. В то же время, дифрактограмма SAED для ПС

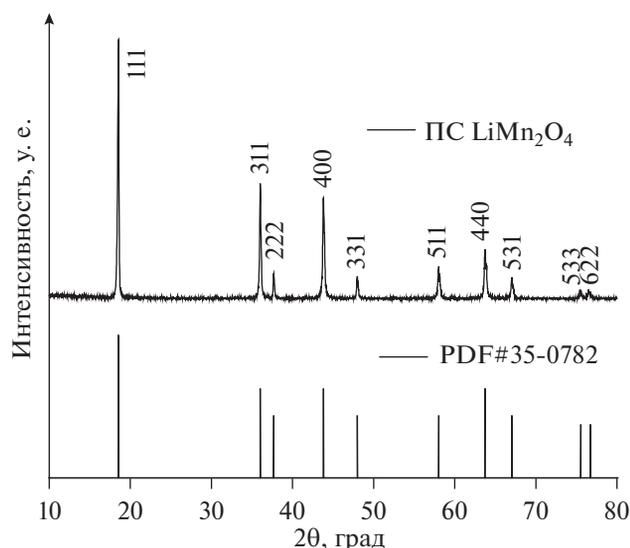


Рис. 2. Дифрактограмма PC LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> указывает, что все точки дифракции centrosимметричны, что является убедительным доказательством монокристалличности наноматериалов. Сечение разломанной сферы на рис. 1г также показывает, что по всему объему сферы LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> распределено значительно количество пор, образующих соединенные между собой трехмерные каналы. Как показано на рис. 1д и 1е порошки AC LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> состоят из нерегулярных агрегатов с размером частиц около 250 нм.

Дифрактограммы свежеприготовленного катода показаны на рис. 2. Дифракционные пики соответствуют структуре кубической шпинели LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS № 35-0782, *Fd3m*, пространственная группа 227). В соответствии с дифракционными данными был рассчитан параметр решетки для пористого LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  $a = 8.25124 \text{ \AA}$ ; насыпная плотность составляет около  $1.79 \text{ г см}^{-3}$ . Результаты хорошо согласуются с относительными значениями из литературы [24, 25]. Острые и интенсивные дифракционные пики также говорят о высокой степени кристалличности и высокой чистоте продуктов. Это свидетельствует об успешном приготовлении чистой фазы порошков LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> из таких прекурсоров, как сферы MnCO<sub>3</sub> и MnO<sub>2</sub>, при помощи обычной твердофазной реакции. Из рис. 2 также можно видеть, что преобладающие плоскости *hkl*, такие как 111, 311, 400, — это плоскости, обладающие наиболее высокой термодинамической стабильностью, что ясно указывает на то, что приготовленная при помощи данного метода кристаллическая структура LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> более устойчива [26].

Для определения распределения размеров пор и площади поверхности по методу БЭТ измеряли изотермы адсорбции и десорбции на образце PC

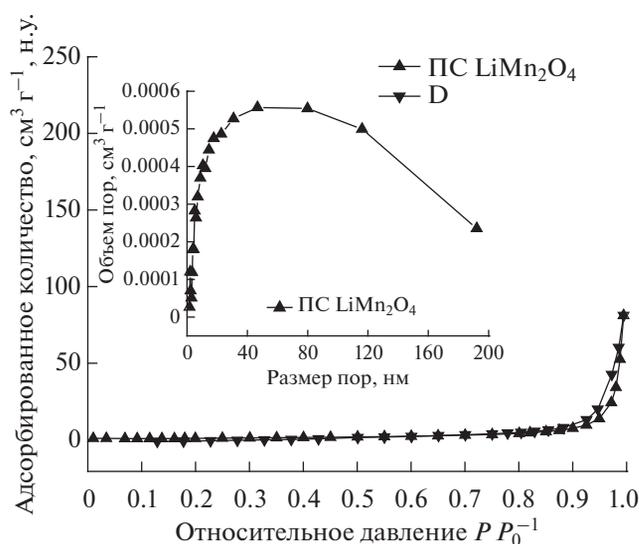
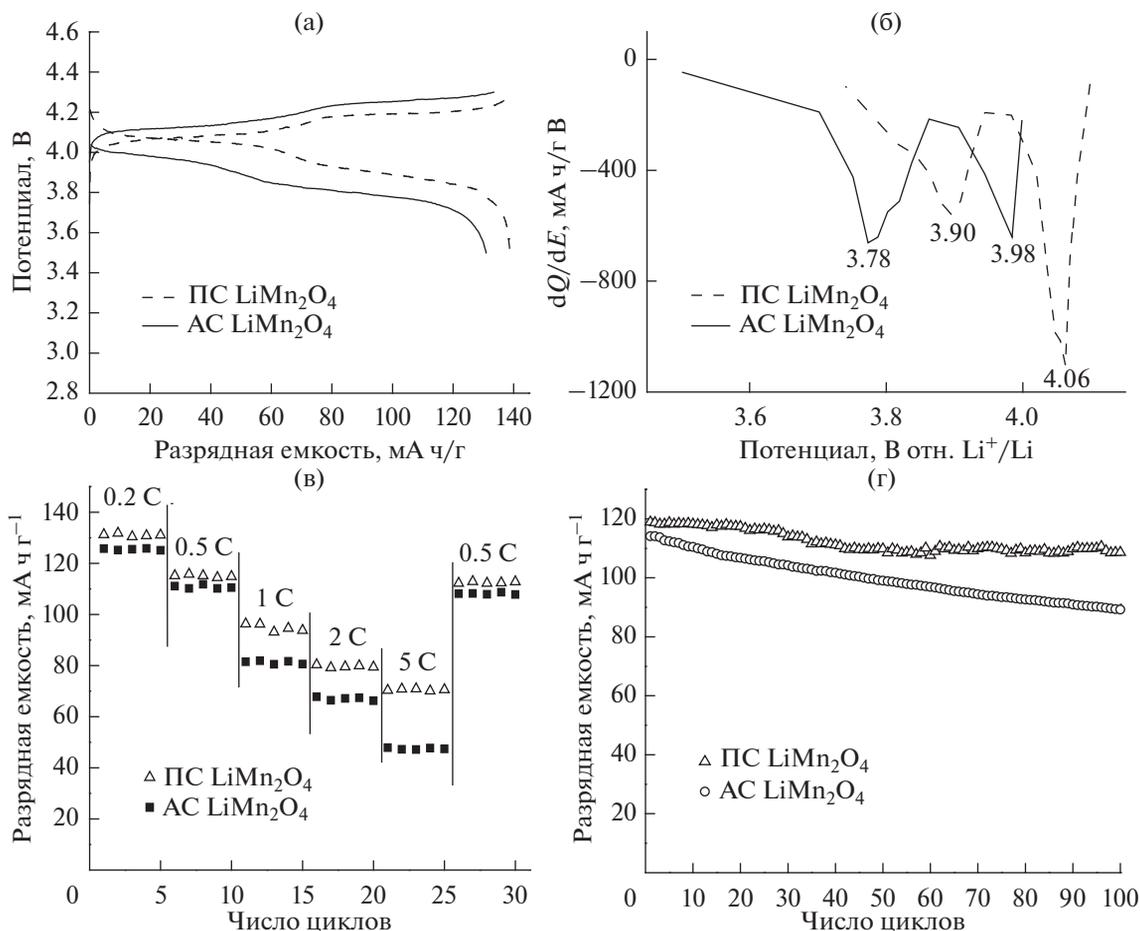


Рис. 3. Изотерма адсорбции/десорбции азота и график распределения Барретта–Джойнера–Халенда (ВЖН) размеров пор (вставка) для PC LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. На рис. 3 показана изотерма адсорбции–десорбции N<sub>2</sub> и кривая распределения размеров пор (вставка). Для пористых PC LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> площадь поверхности по БЭТ равна примерно  $5.46 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ , а средний диаметр пор по ВЖН составляет около 50 нм. Кроме того, кривые свидетельствуют об обилии мезопор в пористых PC LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, что хорошо согласуется с данными изображений СЭМ. Данные говорят о том, что пористые сферы LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> обладают большой площадью контакта с электролитом и, таким образом, могут обеспечить интенсивный поток ионов лития через границу раздела [27].

Были изучены электрохимические характеристики пористых сфер LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в качестве катодного материала для литий-ионного перезаряжаемого аккумулятора. На рис. 4а показана типичная зарядно-разрядная кривая для PC LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и AC LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в режиме 0.1 С между 3.5 и 4.3 В. Как зарядные, так и разрядные кривые явно демонстрируют по два плато напряжения, отвечающие двум различным процессам внедрения (или извлечения) иона лития [28]. Один из них соответствует извлечению ионов лития из половины тетраэдрических центров с взаимодействием Li–Li, а другой — извлечению из другой половины тетраэдрических центров без взаимодействия Li–Li [29–32]. Разность потенциалов около 100 мВ между этими двумя процессами извлечения связана с отталкиванием между ионами лития [32, 33]. При 0.1 С ( $1 \text{ С} = 148 \text{ мА ч г}^{-1}$ ) между 3.5 и 4.3 В исходная удельная разрядная емкость катода PC LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и AC LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> составляет 138.7 и 130.9  $\text{мА ч г}^{-1}$ , соответственно.



**Рис. 4.** Электрохимические характеристики ПС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и АС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ : (а) исходные кривые заряда–разряда при 0.1 С; (б) дифференциальная емкость при 0.1 С; (в) максимальная скорость заряда–разряда; (г) циклируемость при комнатной температуре при 0.5 С.

Для дальнейшего анализа разрядных потенциалов на рис. 4б показана дифференциальная емкость ( $dQ/dV$  отн. потенциала элемента), полученная из гальваностатической разрядной кривой. Можно видеть, что эти два пика соответствуют плато на разрядных кривых на рис. 4а. Потенциалы разряда для элемента ПС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  составляют 3.90 и 4.06 В, соответственно, а в случае элемента АС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  – 3.78 и 3.98 В для 0.1 С, соответственно. Из рис. 4б очевидно, что средние плато разряда элемента ПС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  выше, чем в случае элемента АС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ . Кроме того, доля емкости на плато разряда при 4.06 В для элемента ПС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  равна 69.5%, а доля емкости на плато разряда при 3.98 В для элемента ПС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  равна 29.6%. Можно заключить, что для элемента ПС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  характерна более низкая электрохимическая поляризация. Иначе говоря, по сравнению с АС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ПС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  обеспечивают более высокое рабочее напряжение и более привлекательны для приме-

нения в больших накопителях энергии, требующих более высокой удельной мощности, как в случае электромобилей и гибридных электромобилей.

На рис. 4в проведено сравнение максимальной скорости заряда–разряда ПС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и АС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  при режиме заряда/разряда от 0.2 до 5 С. ПС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  очевидно демонстрируют более медленный спад емкости с увеличением скорости разряда. Наблюдается медленно спадающая зависимость вплоть до 5 С достиганием разрядной емкости 71 мА ч  $\text{г}^{-1}$ . Напротив, было найдено, что емкость АС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  быстро снижалась при высокой скорости разряда, она составляла только 47 мА ч  $\text{г}^{-1}$  при 5 С. После 20 циклов с постоянно меняющейся скоростью разряда разрядная емкость ПС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  все еще составляет 113 мА ч  $\text{г}^{-1}$  при возвращении в режим 0.5 С; однако АС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  в том же режиме демонстрируют емкость, равную всего лишь 108 мА ч  $\text{г}^{-1}$ . Хорошее сохранение емкости в случае ПС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  после

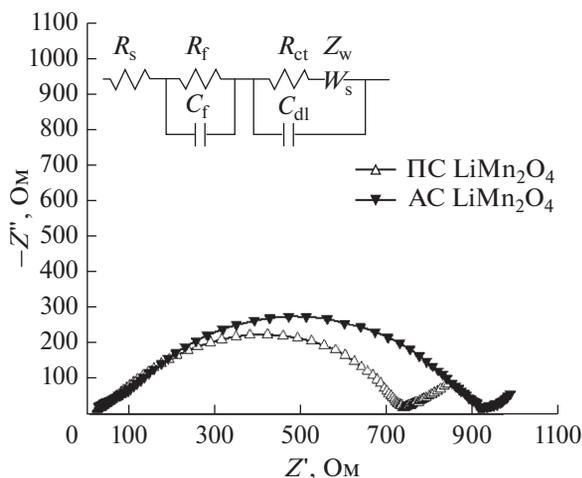


Рис. 5. Годографы ПС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и АС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  в диапазоне частот от 0.01 Гц до 100 кГц.

циклирования при постоянно меняющейся скорости разряда говорит о том, что их структура стабильна. Очевидно, отличная максимальная скорость заряда/разряда связана с высокопористой структурой и большой активной площадью поверхности. Поры позволяют электролиту попадать внутрь и повышать площадь контакта между наночастицами и электролитом при внедрении/извлечении лития, а наноразмер частиц снижает диффузионный путь иона лития внутри частиц. Такое поведение совпадает с данными анализа СЭМ и БЭТ.

На рис. 4г показана циклируемость ПС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и АС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  в режиме 0.5 С. После 100 циклов в режиме 0.5 С разрядная емкость ПС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  все еще сохранялась на уровне 92% от первого цикла, что гораздо больше, чем 78% сохраняемой емкости в случае АС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Отличная циклируемость ПС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  связана с их особой архитектурой. Внутреннее пространство сфер может компенсировать изменения объема во время процессов внедрения/извлечения лития и может снижать напряжение в решетке, вызванное Ян–Теллеровским искажением при циклировании, тогда как монокристалличность обеспечивает наилучшую стабильность структуры.

На рис. 5 показаны годографы электрохимического импеданса аккумуляторов для различных образцов электродов в полностью делиитированном состоянии при 4.3 В (запирающее напряжение процесса разряда для элементов  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ ). На графике по горизонтальной оси отложена действительная компонента импеданса ( $Z'$ ), а по вертикальной оси — мнимая компонента импеданса ( $Z''$ ). Годографы представляют собой сочетание депрессированной полуокружности в области высоких и средних частот и наклонной линии в

низкочастотной области. Отсечка на оси  $Z'$  соответствует омическому сопротивлению ( $R_s$ ); из полуокружности можно определить сопротивление миграции иона лития ( $R_f$ ) через многослойные поверхностные пленки и сопротивление переноса заряда ( $R_{ct}$ ) в области высоких и средних частот. Как следует из рис. 5,  $R_{ct}$  для ПС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  очевидно ниже, чем в случае образца АС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Более высокое сопротивление переноса заряда ( $R_{ct}$ ) элемента АС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  означает большую потерю емкости в режимах высокой скорости заряда/разряда, что хорошо согласуется с емкостными данными различных режимов разряда. Кроме того, наклонная линия в низкочастотной области, связанная с диффузией иона лития в частицах  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , отвечает импедансу Варбурга ( $\sigma_w$ ) [34]. Для вычисления коэффициента диффузии иона лития  $D_{\text{Li}^+}$  использовали следующее упрощенное уравнение [35]:

$$D_{\text{Li}^+} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C_{\text{Li}}^2 \sigma^2},$$

где  $R$  — газовая постоянная ( $R = 8.314 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ ),  $T$  — абсолютная температура экспериментальной среды,  $A$  — площадь материала катода,  $n$  — число электронов электрохимической реакции ( $n = 2$  для  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ),  $F$  — постоянная Фарадея ( $F = 96500 \text{ Кл моль}^{-1}$ ),  $C_{\text{Li}}$  — молярная концентрация иона лития ( $2.43 \times 10^{-2} \text{ моль/см}^3$  для шпинели), а  $\sigma$  — коэффициент сопротивления Варбурга, который можно определить из измеренного наклона действительной или мнимой части в низкочастотной области модельного графика импеданса от  $\omega^{-0.5}$ :  $Z_{\text{Re}} = \sigma \omega^{-0.5}$ ,  $\omega$  ( $\omega = 2\pi f$ ) — угловая частота.

Значения  $D_{\text{Li}^+}$  в ПС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и АС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , рассчитанные согласно приведенному выше уравнению и рис. 5, равны  $1.948 \times 10^{-9}$  и  $1.068 \times 10^{-9} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ , соответственно. Таким образом, пористый  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  обеспечивает более быструю кинетику интеркаляции ионов  $\text{Li}$ .

Вычислены параметры импедансных спектров и определены параметры эквивалентной схемы при помощи программного пакета Z View, как показано на рис. 5.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной статье представлены пористые сферы  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  с отличной максимальной скоростью заряда/разряда и циклируемостью при использовании в качестве катода литий-ионного аккумулятора. Пористые сферы  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , состоящие из монокристаллических сфер, были успешно синтезированы с применением в качестве прекурсоров сфер  $\text{MnCO}_3$  и  $\text{MnO}_2$ . Наличие пор со сред-

ним размером около 50 нм во всех микросферах  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и распределение размеров пор было подтверждено при помощи СЭМ и измерений адсорбции–десорбции  $\text{N}_2$ . Исследование заряда–разряда показало, что для элемента ПС  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  характерна более низкая электрохимическая поляризация, и он может обеспечить большее рабочее напряжение. Он обладает обратимой разрядной емкостью  $71 \text{ mA h g}^{-1}$  в режиме 5 С при сохранении емкости более 92% в режиме 0.5 С после 100 циклов. Отличные характеристики связаны с особой архитектурой синтезированного  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Наночастицы снижают диффузионный путь иона Li и повышают количество мест для внедрения/извлечения лития; поры обеспечивают пространство для амортизации изменения объема в процессе заряда–разряда, а монокристалличность обеспечивает наилучшую стабильность шпинели. С учетом отличных электрохимических характеристик и легкого синтеза предлагаемые пористые сферы  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  могут быть конкурентоспособным перспективным катодным материалом для высокоэффективных литий-ионных аккумуляторов для применения в ближайшем будущем в электромобилях и гибридных электромобилях.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была профинансирована Фондом естественных наук Китая (№№ 21406100 и 21566021) и Проектом поддержки наук и технологии Провинции Гансу (№ 144GKCB029).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Farmann, A. and Sauer, D.U., A comprehensive review of on-board State-of-Available-Power prediction techniques for lithium-ion batteries in electric vehicles, *J. Power Sources*, 2016, vol. 329, p. 123.
2. Lin, D., Liu, Y., and Cui, Y., Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries, *Nature Nanotech.*, 2017, vol. 12, p. 194.
3. Mao, F.X., Guo, W., and Ma, J.M., Research progress on design strategies, synthesis and performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -based cathodes, *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, p. 105248.
4. Xu, G., Liu J., Zhang, C., Cui, G., and Chen, L., Strategies for improving the cyclability and thermo-stability of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -based batteries at elevated temperatures, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 4092.
5. Liu, Q.L., Wang, S.P., Tan, H.B., Yang, Z.G., Zeng, J., et al., Preparation and doping mode of doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for Li-ion batteries, *Energies*, 2013, vol. 6, p. 1718.
6. Li, B., Wang, Y., Rong, H., Wang, Y., Liu, J., Xing, L., Xu, M., and Li, W., A novel electrolyte with the ability to form a solid electrolyte interface on the anode and cathode of a  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /graphite battery, *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, p. 12954.
7. Yang, L.D., Xie, J., Cao, G.S., and Zhao, X.B., Single-crystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanotubes synthesized via template-engaged reaction as cathodes for high-power lithium ion batteries, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, vol. 21, p. 348.
8. Wang, J.G., Jin, D.D., Liu, H.Y., Zhang, C.B., Zhou, R., Shen, C., Xie, K.Y., and Wei, B.Q., All-manganese-based Li-ion batteries with high rate capability and ultralong cycle life, *Nano Energy*, 2016, vol. 22, p. 524.
9. Lee, S., Cho, Y., Song, H.K., Lee, K.T., and Cho, J., Carbon-coated single-crystal  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanoparticle clusters as cathode material for high-energy and high-power lithium-ion batteries, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2012, vol. 51, p. 8748.
10. Xiong, L., Xu, Y., Tao, T., and Goodenough, J.B., Synthesis and electrochemical characterization of multication doped spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  used for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 2012, vol. 199, p. 214.
11. Dai, K., Mao, J., Li, Z., Zhai, Y.C., Wang, Z.H., Song, X.Y., Battaglia, V., and Liu, G., Microsized single-crystal spinel LAMO for high-power lithium ion batteries synthesized via polyvinylpyrrolidone combustion method, *J. Power Sources*, 2014, vol. 248, p. 22.
12. Jiang, Q.Q., Liu, D.D., Zhang, H., and Wang, S., Plasma-assisted sulfur doping of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for high-performance lithium-ion batteries, *J. Phys. Chem. C*, 2015, vol. 119, p. 28776.
13. Zhao, J., Qu, G., Flake, J.C., et al., Low temperature preparation of crystalline  $\text{ZrO}_2$  coatings for improved elevated-temperature performances of Li-ion battery cathodes, *Chem. Commun.*, 2012, vol. 48, p. 8108.
14. Zhang, C.C., Liu, X.Y., Su, Q.L., Wu, J.H., Huang, T., and Yu, A.S., Enhancing electrochemical performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode material at elevated temperature by uniform nanosized  $\text{TiO}_2$  coating, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2017, vol. 5, p. 640.
15. Patel, R.L., Park, J., and Liang, X.H., Ionic and electronic conductivities of atomic layer deposition thin film coated lithium ion battery cathode particles, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 98768.
16. Yang, G.R., Wang, L., Wang, J.N., and Yan, W., Tailoring the morphology of one-dimensional hollow  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanostructures by single-spinneret electrospinning, *Mater. Lett.*, 2016, vol. 177, p. 13.
17. Hung, I.M., Yang, Y.C., Su, H.J., and Zhang, J., Influences of the surfactant on the performance of nano- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode material for lithium-ion battery, *Ceram. Int.*, 2015, vol. 41, p. S779.
18. Jiang, H., Fu, Y., Hu, Y.J., Yan, C.Y., Zhang, L., Lee, P. S., and Li, C.Z., Hollow  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Nanocones as superior cathode materials for lithium-ion batteries with enhanced power and cycle performances, *Small*, 2014, vol. 10, p. 1096.
19. Wang, F.X., Xiao, S.Y., Zhu, Y.S., Chang, Z., Hu, C.L., Wu, Y.P., and Holze, R., Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanohybrid as high capacitance positive electrode material for supercapacitors, *J. Power Sources*, 2014, vol. 246, p. 19.
20. Li, J., Zhang, X., Peng, R.F., Huang, Y.J., Guo, L., and Qi, Y.C.,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /graphene composites as cathodes

- with enhanced electrochemical performance for lithium-ion capacitors, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 54866.
21. Li, S., Wei, X.G., Chang, Z.R., Chen, X.N., Yuan, X.Z., and Wang, H.J., Facile fabrication of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  microspheres from multi-shell  $\text{MnO}_2$  for high-performance lithium-ion batteries, *Mater. Lett.*, 2014, vol. 135, p. 75.
  22. Deng, J.Q., Pan, J., Yao, Q.R., Wang, Z.M., Zhou, H.Y., and Rao, G.H., Porous core-shell  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  microellipsoids as high-performance cathode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 2015, vol. 278, p. 370.
  23. Guo, D.L., Chang, Z.R., Tang, H.W., Li, B., Xu, X.H., Yuan, X.Z., and Wang, H.J., Electrochemical performance of solid sphere spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  with high tap density synthesized by porous spherical  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 123, p. 254.
  24. Zhou, Y.B., Deng, Y.F., Yuan, W.H., and Chen, G.H., Synthesis of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  microspheres with durable high rate capability, *Trans. Nonferrous Met. Soc.*, 2012, vol. 22, p. 2541.
  25. Tang, H., Chang, Z., Zhao, H., Yuan, X.Z., Wang, H.J., and Gao, S.Y., Effects of precursor treatment on the structure and electrochemical properties of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode, *J. Alloy. Compd.*, 2013, vol. 566, p. 16.
  26. Ragavendran, K., Chou, H.L., Lu, L., Lai, M.O., Hwang, B.J., Ravi Kumar, R., Gopukumar, S., Emmanuel, B., Vasudevan, D., and Sherwood, D., Crystal habits of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and their influence on the electrochemical performance, *Mater. Sci. Eng. B*, 2011, vol. 176, p. 1257.
  27. Arico, A.S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J.M., and Van, S.W., Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices, *Nat. Mater.*, 2005, vol. 4, p. 366.
  28. Ouyang, C., Shi, S., Wang, Z., Huang, X., and Chen, L., Experimental and theoretical studies on dynamic properties of Li ions in  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ , *Solid State Commun.*, 2004, vol. 130, p. 501.
  29. Sun, W., Cao, F., Liu, Y., Zhao, X., Liu, X., and Yuan, J., Nanoporous  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanosheets with exposed {111} facets as cathodes for highly reversible lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, p. 20962.
  30. Goodenough, J.B. and Kim, Y., Challenges for Rechargeable Li Batteries, *Chem. Mater.*, 2010, vol. 22, p. 587.
  31. Hosono, E., Kudo, T., Honma, I., Matsuda, H., and Zhou, H., Synthesis of single crystalline spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanowires for a lithium ion battery with high power density, *Nano Lett.*, 2009, vol. 9, p. 1045.
  32. Goodenough, J.B. and Park, K.S., The Li-ion rechargeable battery: a perspective, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, vol. 135, p. 1167.
  33. Ellis, B.L., Lee, K.T., and Nazar, L.F., Positive electrode materials for Li-ion and Li-batteries, *Chem. Mater.*, 2010, vol. 22, p. 691.
  34. Striebel, K.A., Sakai, E., and Carins, E.J., Impedance studies of the thin film  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /electrolyte interface, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, p. A 61.
  35. Jin, Y.C. and Duh, J.G., Kinetic study of high voltage spinel cathode material in a wide temperature range for lithium ion battery, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. A735.