

УДК 541.136

ЦИКЛИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ LiMn_2O_4 С ДОБАВКАМИ ПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИМЕРА В ВОДНЫХ И НЕВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

К. А. Воробьева, С. Н. Елисева ✉, Р. В. Апраксин, В. В. Кондратьев

*Санкт-Петербургский государственный университет
199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9*

✉ E-mail: svetlana.eliseeva@spbu.ru

Поступила в редакцию 03.03.16 г.

Методом циклической вольтамперометрии в водном и пропиленкарбонатном растворах перхлората лития проведено исследование электрохимических свойств электродов на основе литий-марганцевой шпинели (LiMn_2O_4), для изготовления которых в качестве электропроводящей добавки и связующего использовали проводящий полимер поли-3,4-этилендиокситиофен/полистиролсульфонат (PEDOT:PSS) и карбоксиметилцеллюлоза (СМС). Получены величины удельной ёмкости катодного материала и их зависимости от скорости развёртки потенциала. Проведено сравнение полученных функциональных характеристик материалов стандартного состава с использованием традиционного связующего поливинилиденфторида (PVDF) и состава с использованием проводящей полимерной дисперсии. Показано, что введение в состав катодного материала проводящего полимера приводит к увеличению удельной ёмкости (до 10%) и улучшению стабильности материала при циклировании потенциала.

Ключевые слова: литий-марганцевая шпинель, PEDOT:PSS, циклическая вольтамперометрия, литий-ионные аккумуляторы.

DOI: 10.18500/1608-4039-2016-16-1-34-41

CYCLIC VOLTAMMETRY OF ELECTRODES BASED ON LiMn_2O_4 WITH ADDITIVE CONDUCTING POLYMER IN WATER AND ORGANIC ELECTROLYTES

K. A. Vorobeve, S. N. Eliseeva ✉, R. V. Apraksin, V. V. Kondratiev

*St. Petersburg State University
7/9, Universitetskaya emb., St. Petersburg, 199034, Russia*

✉ E-mail: svetlana.eliseeva@spbu.ru

Received 03.03.16

Electrochemical properties of the electrode based on lithium-manganese spinel (LiMn_2O_4), which were produced with conducting and binder additives using a conductive polymer poly-3,4-ethylenedioxythiophene/polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) with carboxymethylcellulose (CMC) were investigated by cyclic voltammetry in aqueous and organic solutions of lithium perchlorate. Values of specific capacitance of the cathode material and their dependence on potential sweep rate were obtained. A comparison of the functional characteristics of a standard composition of materials using the traditional binder of polyvinylidene fluoride (PVDF) and the modification composition using the conductive polymer dispersion was conducted. It is shown that the introduction of the conductive polymer into the cathode material lead to an increase of specific capacity (up to 10%) and improved stability of the material during the cycling.

Key words: lithium-manganese spinel, PEDOT:PSS, cyclic voltammetry, Li-ion batteries.

DOI: 10.18500/1608-4039-2016-16-1-34-41

ВВЕДЕНИЕ

Литий-марганцевая шпинель LiMn_2O_4 давно привлекает внимание исследователей как доступный и нетоксичный материал, обладающий достаточно высокой ёмкостью (теоретическое значение $148 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ [1]) и высоким потенциалом разрядного процесса (4.0–4.2 В относительно Li/Li^+) [2].

В последнее время наряду с традиционным использованием этого материала в составе батарей с алкилкарбонатными электролитами рассматриваются возможности его применения в водных электролитах [3–5]. Вместе с тем этот материал имеет ряд

недостатков, преодоление которых важно для его широкого практического использования в литий-ионных источниках тока. К числу таких недостатков относятся относительно низкая проводимость литий-марганцевой шпинели и быстрое падение разрядной ёмкости при циклировании заряд-разряда [6]. Одним из основных факторов, определяющих такое поведение материала, является структурная нестабильность шпинели, её электрохимическое растворение при перезарядке части ионов марганца до состояния марганца (III) и последующего диспропорционирования, ведущего к ослаблению связи иона марганца в решётке и его частичному выходу в раствор

электролита. Особенно заметными эти процессы становятся при переходе к субмикронным размерам частиц, когда процессы растворения ускоряются за счёт увеличения площади поверхности [7].

В настоящей работе нами проведено сравнительное исследование электрохимических характеристик литий-марганцевой шпинели в составе катодного материала с традиционным связующим PVDF и со связующим на основе полимерной дисперсии PEDOT:PSS. Проведено сравнение электрохимического поведения этих материалов в водном и неводном (пропиленкарбонатном) электролитах.

Подход, основанный на введении в состав катодного материала в качестве связующего проводящего полимера в виде полимерной дисперсии PEDOT:PSS/СМС, ранее использовался нами в материалах со структурой оливина на основе фосфатов железа и марганца [8, 9]. Включение в состав катодного материала полимерной проводящей добавки PEDOT:PSS преследовало цель увеличения электронной и ионной проводимости материала при одновременной замене неактивных компонентов (углеродной добавки и традиционного связующего) на электроактивную добавку. Ожидалось, что обволакивание зёрен активного материала проводящим полимером позволит замедлить процессы растворения катодного материала и соответственно снизить падение ёмкости при продолжительном циклировании.

С целью оценки перспективности разработок катодных материалов для водных электролитов проведено также сравнение электрохимического поведения этих материалов в водном и неводном (пропиленкарбонатном) электролитах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изготовления электродов использовали порошок LiMn_2O_4 (Aldrich, размер частиц $<0.5 \mu\text{m}$), углеродную сажу «Super P» (Timcal, Бельгия), водную дисперсию PEDOT:PSS (Aldrich), карбоксиметилцеллюлозу (MTI, США).

Порошок LiMn_2O_4 – 86 мас.%, углеродную сажу (С) – 10 мас.% и водную дисперсию PEDOT:PSS – 2 мас.%, в которой предварительно была растворена СМС – 2 мас.%, смешивали в агатовой ступке в течение 1 часа до гомогенного состояния смеси (образец LMO-2). Полученную однородную активную массу наносили на никелевую сетку с помощью аппликатора слоем толщиной 150 мкм. Электроды сушили 5 часов под вакуумом при температуре 80°C . После сушки электроды калибровали на прокатном станке до толщины 70 мкм. Для сопоставления электрохимических характери-

стик полученного электродного материала готовили катоды $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}/\text{PVDF}$ со стандартным составом активной массы: LiMn_2O_4 – 80 мас.%, углеродная сажа – 10 мас.%, связующее поливинилиденфторид (PVDF), растворённый в N-метилпирролидоне (NMP) – 10 мас.% (образец LMO-1).

Электрохимические исследования катодных материалов проводились в трёхэлектродной ячейке, в которой в качестве рабочих электродов выступали полученные катодные материалы. Платиновая фольга и стандартный хлорид-серебряный электрод (х.с.э.) были использованы как вспомогательный электрод и электрод сравнения соответственно. Исследования проводились в 0.5 М водных и пропиленкарбонатных растворах LiClO_4 . Циклические вольтамперограммы катодных материалов были получены с использованием потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT30 (ECO CHEMIE, Голландия) в диапазоне потенциалов от 0.5 до 1.5 В (относительно х.с.э.) для электрохимических испытаний в пропиленкарбонатном растворе и в диапазоне потенциалов от 0.3 до 1.0 В (относительно х.с.э.) при исследовании в водном растворе.

Электрохимические исследования катодных материалов проводились в составе макетов литий-ионных аккумуляторов в стандартных двухэлектродных дисковых корпусах типа CR2032. Металлический литий был использован как противоэлектрод и электрод сравнения. Сборка макетов аккумуляторов проводилась в сухом перчаточном боксе (VAC, США) в атмосфере аргона при температуре точки росы -40°C . Использовались сепаратор Celgard 2325 (США), электролит LiPF_6 в смеси этилкарбоната и диметилкарбоната в соотношении 1:1. Макеты ЛИА циклировались на зарядно-разрядных стендах (Neware Battery Testing Instruments, Китай) в интервале потенциалов от 3.0 до 4.3 В (относительно Li^+/Li) током 1 С. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии проводили с помощью электронного микроскопа SUPRA 40VP (Carl Zeiss, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование морфологии полученных материалов проводили с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 1 приведены СЭМ-изображения образцов LMO-1 и LMO-2. Как видно из рис. 1, *a*, исходный порошок LiMn_2O_4 представляет собой сферические частицы, диаметр которых варьируется в пределах от 100 до 800 нм. Форма таких сферических частиц частично сохраняется при формировании образцов катодного материала LMO-1 со стандартным неводным связующим

PVDF, как это видно из рис. 1, б, где наряду с отдельными частицами шпинели также видны крупные агрегаты, состоящие из LiMn_2O_4 , углеродной сажи. В случае образца LMO-2 с использованием в качестве связующего водной дисперсии PEDOT:PSS

и СМС на СЭМ-изображении полученного катодного материала (рис. 1, з) частицы LiMn_2O_4 распределены более однородно и компактно по сравнению с образцом LMO-1, образование крупных агрегатов не наблюдается.

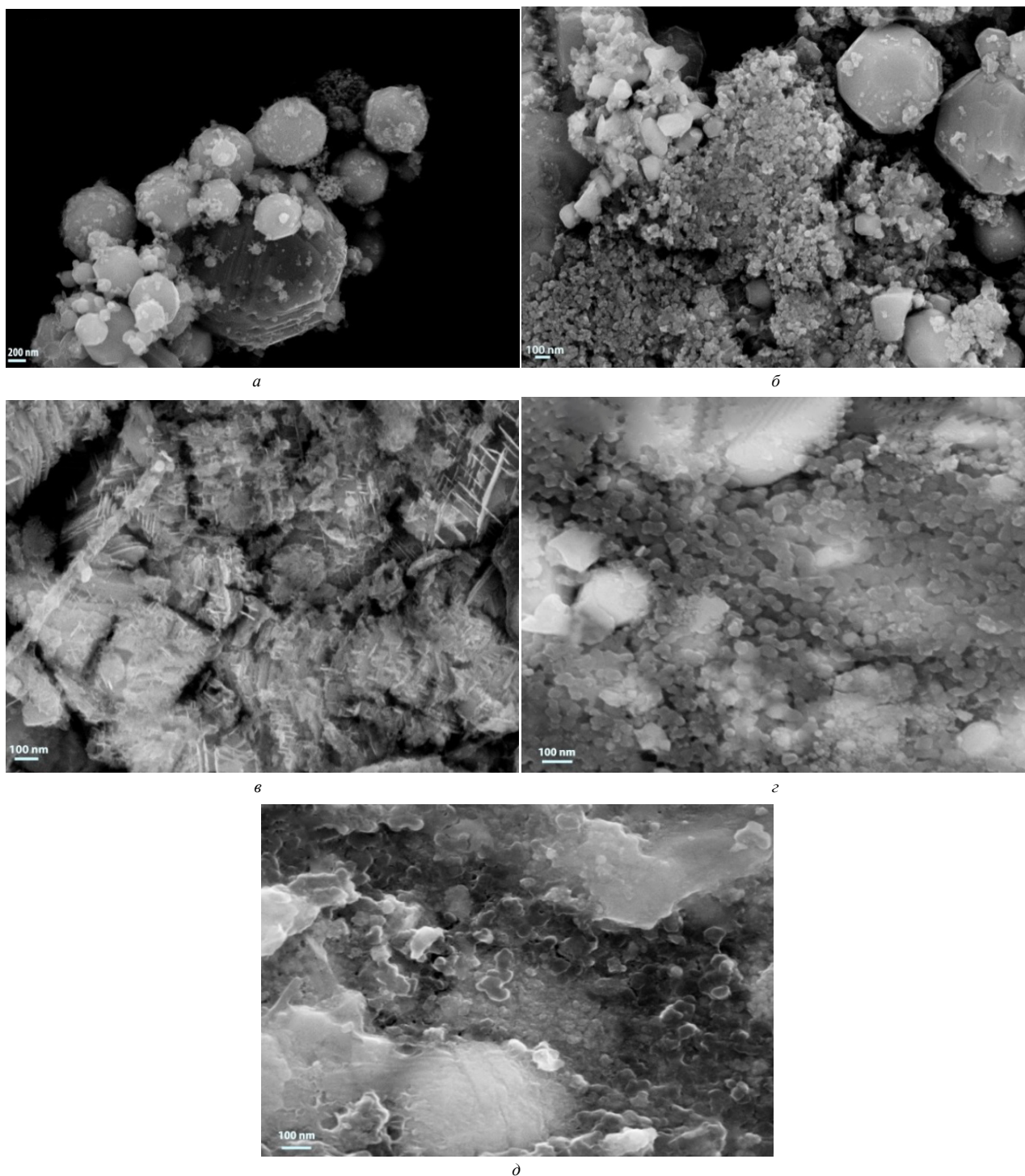
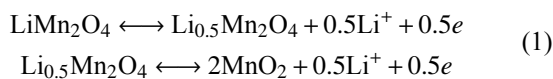


Рис. 1. СЭМ-изображения электродов до и после циклирования потенциала электрода в 0.5M пропиленкарбонатном растворе LiClO_4 : а – LMO исходный порошок (Aldrich <0.5 мкм); б – LMO-1 (до); в – LMO-1 (после); г – LMO-2 (до); д – LMO-2 (после)

СЭМ-изображения тех же образцов после их циклирования в 0.5M растворе LiClO_4 в пропиленкарбонате в пределах потенциалов 0.5–1.5В (х.с.э.) приведены на рис. 1, в, д. Видно, что морфология поверхности образцов LMO-2 изменяется незначительно (см. рис. 1, д), в то время как на поверхности частиц образца LMO-1 (см. рис. 1, в) наблюдается образование тонких игольчатых структур.

На рис. 2 представлены циклические вольтамперограммы, полученные для LiMn_2O_4 электродов стандартного состава LMO-1 (рис. 2, а) и модифицированного проводящим полимером состава LMO-2 (рис. 2, б) в диапазоне потенциалов 0.5–1.5 В (х.с.э) в 0.5 М пропиленкарбонатном растворе LiClO_4 .

На всех представленных на рис. 2 циклических вольтамперограммах (ЦВА) LMO-1 и LMO-2 наблюдалось две пары катодных и анодных пиков, которые были наиболее чётко выражены и полностью регистрировались в указанном диапазоне потенциалов при наиболее низких скоростях развёртки потенциала (0.4 мВ/с). Наблюдаемые на ЦВА две пары пиков тока относятся к последовательно протекающим процессам электрохимической интеркаляции лития при перезарядке ионов марганца в структуре шпинели. Эти реакции перезарядки и интеркаляции ионов лития в структуру материала можно записать следующим образом [10, 11]:



Таким образом, имеет место двухстадийный механизм перезарядки LiMn_2O_4 , типичный для ли-

тий-марганцевой шпинели [12]. Анодные пики при потенциалах около 1.1 и 1.2 В соответствуют дегитированию шпинели, в то время как катодные пики при потенциалах 0.9 и 1.0 В соответствуют включению ионов лития в оксид марганца. С увеличением скорости развёртки потенциала (от 0.4 до 1мВ/с) анодные пики смещаются в сторону положительных потенциалов, и при наиболее высоких скоростях развёртки потенциала оба пика практически сливаются в один пик (см. рис 2, б). В то же время положение катодных пиков с ростом скорости развёртки потенциала в указанном диапазоне потенциалов изменяется не так значительно.

В водном растворе перхлората лития на ЦВА электродов с LMO-1 и LMO-2 наблюдались, так же как и в пропиленкарбонате, две пары катодных и анодных пиков (рис. 3, а, б). Однако следует отметить, что пики на ЦВА в водном растворе были заметно более выраженные, острые, с меньшим разделением по потенциалам пиков катодного и анодного процессов [5].

Потенциалы как катодных, так и анодных пиков слабо зависят от скорости развёртки потенциала, что особенно хорошо видно при представлении циклических вольтамперограмм в приведённых координатах (ток нормирован на скорость развёртки). На рис. 4 приведён пример нормированной ЦВА, из которого видно, что отнесённые к скорости развёртки потенциала циклические вольтамперограммы практически совпадают. Это указывает на существенное различие электрохимического поведения изучаемых образцов материалов LMO-1 и LMO-2 в водном и пропиленкарбонатном электролитах.

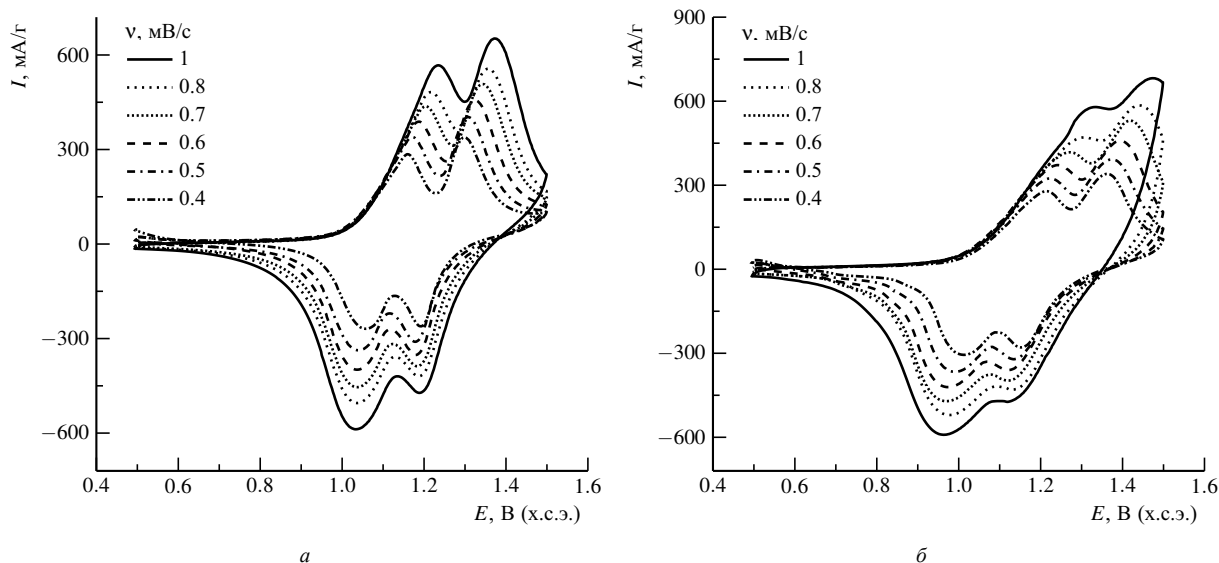


Рис. 2. ЦВА электродов при различных скоростях развёртки в 0.5M пропиленкарбонатном растворе LiClO_4 : а – LMO-1, б – LMO-2

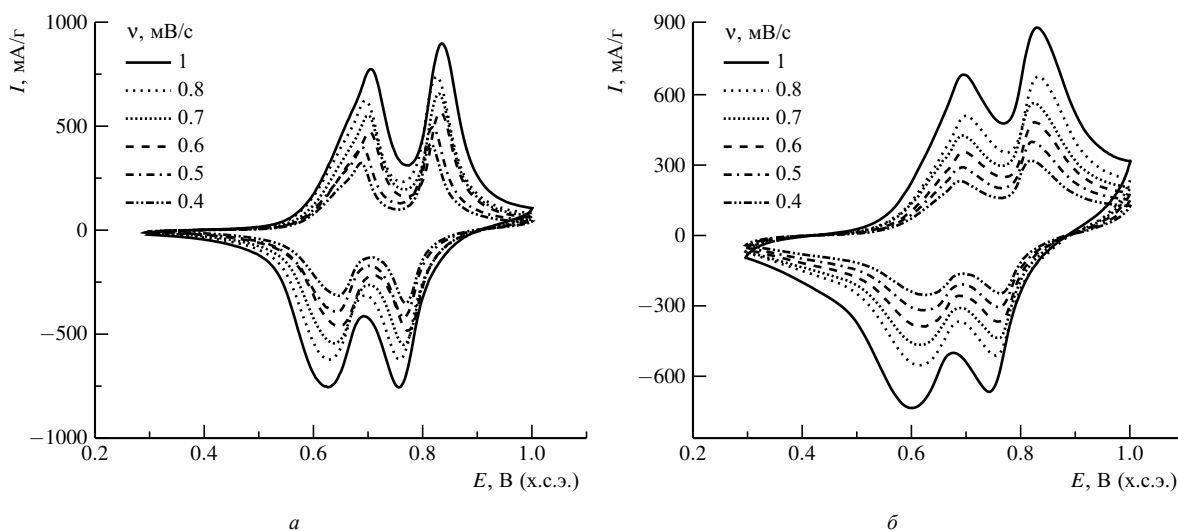


Рис. 3. ЦВА электродов при различных скоростях развёртки потенциала в водном растворе 0.5 M LiClO₄: а – LMO-1, б – LMO-2

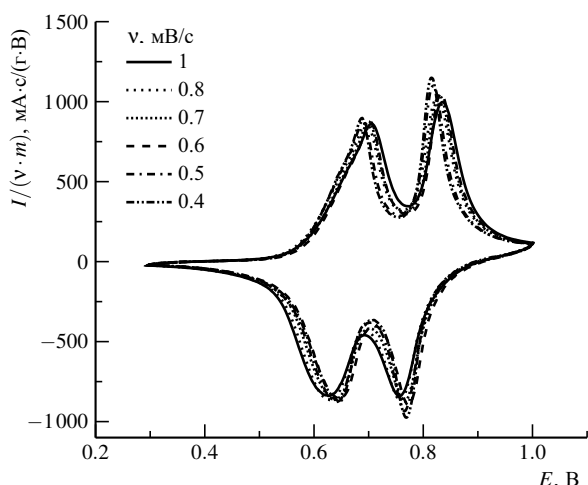


Рис. 4. ЦВА LMO-1 при различных скоростях развёртки потенциала в водном растворе 0.5 M LiClO₄ в приведённых координатах

Это различие также наблюдается в зависимости токов пиков от скорости развёртки потенциала. Совпадение вольтамперограмм для водных растворов в приведённых координатах указывает на прямо пропорциональную зависимость токов пиков от скорости развёртки потенциала. Это соответствует диагностическим критериям для обратимого процесса с адсорбированным (или иммобилизованным) на поверхности электрода веществом и говорит об отсутствии диффузионных ограничений по переносу заряда в указанных системах в водных растворах электролита.

Был проведён дополнительный анализ токов катодного и анодного пиков от скорости развёртки потенциала в логарифмических координатах. Для всех пиков в первом приближении наблюдался близкий

прямолинейный ход зависимостей $\lg I_p$ от $\lg v$. Установлено, что наклон зависимости токов пиков от скорости развёртки потенциала в логарифмических координатах близок к 1 (рис. 5) или выше в случае водных растворов, что подтверждает обратимое протекание электрохимического процесса перезарядки марганца в образцах LMO-1 и LMO-2 без заметных диффузионных ограничений в условиях используемой, достаточно медленной, скорости развёртки потенциала.

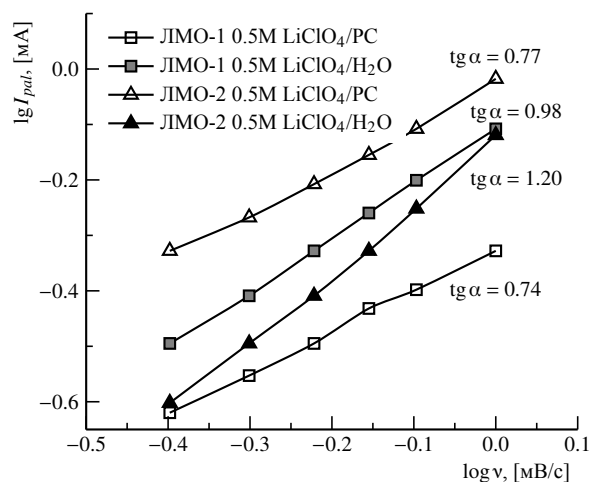


Рис. 5. Зависимость токов первых анодных пиков от скорости развёртки потенциала в логарифмических координатах для материалов на основе LMO в водном и пропиленкарбонатном растворе

В случае пропиленкарбонатных растворов электролита для изучаемых электродов LMO-1 и LMO-2 подобный анализ зависимостей токов пиков от скорости развёртки потенциала в логарифмических координатах показал, что величина угла наклона

на линейных участках заметно меньше 1 и составляет 0.74 и 0.77 для LMO-1 и LMO-2 соответственно.

Полученная величина угла наклона является промежуточной между двумя известными критериями: 1.0 – для токов поверхностных электрохимических процессов с участием адсорбированных веществ в отсутствие диффузионных ограничений и 0.5 – для диффузионно-контролируемых токов.

Наблюдаемое различие в электрохимическом поведении образцов катодного материала на основе шпинели в водных и неводных растворах электролитов хорошо согласуется с данными работы [13] и может быть объяснено большей проводимостью водного электролита по сравнению с пропиленкарбонатным, что приводит к уменьшению омического сопротивления в электролите, особенно в порах материалах. Соответственно из-за большего омического сопротивления материала разность потенциалов пиков катодного и анодного процессов и смещение пиков с ростом скорости развёртки заметно больше в случае пропиленкарбонатного электролита.

Появление вклада диффузионных ограничений по переносу заряда в пропиленкарбонатных растворах электролита может быть связано с формированием дополнительных твердоэлектролитных слоёв на поверхности зёрен шпинели, которые приводят к замедлению процессов интеркаляции ионов лития и могут в итоге быть причиной смешанной кинетики. Это предположение подкрепляется также выводами работы [13] о формировании твердоэлектролитного слоя (SEI – обычно принятое обозначение в англоязычной литературе) на поверхности литий-марганцевой шпинели в алкилкарбонатных растворах электролита и появлении связанного с ним варбурговского участка импедансного спектра, указывающего на диффузионно-контролируемый перенос заряда. В случае водных растворов заметного формирования слоя SEI не происходит [13].

Из циклических вольтамперограмм катодных материалов LMO-1 и LMO-2 путём интегрирования анодных ветвей тока были получены величины заряда Q для анодных процессов, и в соответствии с уравнением (2) рассчитаны величины удельной ёмкости (C_s) материалов:

$$C_s = \frac{Q}{3.6 \cdot m}, \quad (2)$$

где C_s приведена в $\text{мА} \cdot \text{ч} / \text{г}$, Q – заряд (Кл), 3.6 – коэффициент для расчета ёмкости ($\text{Кл} / \text{мА} \cdot \text{ч}$), m – масса материала (г).

В таблице приведены полученные значения удельной ёмкости, оценённые из ЦВА как в расчёте на массу всего материала электрода, так и на массу шпинели. Как видно, из сравнения данных по ёмко-

сти в расчёте на массу электрода (с учётом массы углеродной добавки и связующего) величины ёмкости для образцов LMO-2 на 8–10% превышают соответствующие величины для образцов LMO-1, что можно связывать с большей долей активного материала (на 6%) LiMn_2O_4 в этих образцах. Расчёты ёмкости на единицу массы LiMn_2O_4 также обнаруживают небольшое увеличение удельной ёмкости, что говорит об улучшении заряд-разрядных процессов в образцах с добавкой проводящего полимера.

Данные по ёмкости катодных материалов для растворов 0.5M LiClO_4 в пропиленкарбонате

v , мВ/с	$C_{\text{анодн}}$, $\text{мА} \cdot \text{ч} / \text{г}(\text{электрод})$		$C_{\text{анодн}}$, $\text{мА} \cdot \text{ч} / \text{г}(\text{LiMn}_2\text{O}_4)$	
	LMO-1	LMO-2	LMO-1	LMO-2
1.0	56	59	70	69
0.8	59	65	74	76
0.7	61	68	76	79
0.6	63	71	79	83
0.5	65	73	81	85
0.4	67	75	84	87

С целью оценки перспективности изучения получаемых композитных материалов нами были проведены предварительные исследования стабильности работы материалов. Для этого были получены данные по зависимости ёмкости батареи с образцами катодных материалов LMO-1 и LMO-2 от числа заряд-разрядных циклов для стандартного батарейного электролита на основе алкил-карбонатов.

На рис. 6 приведены зависимости удельной ёмкости от числа заряд-разрядных циклов для образцов состава LMO-1 и LMO-2. Как видно из полученных данных, за пятьдесят циклов заряд-разряда для катодного материала со связующим

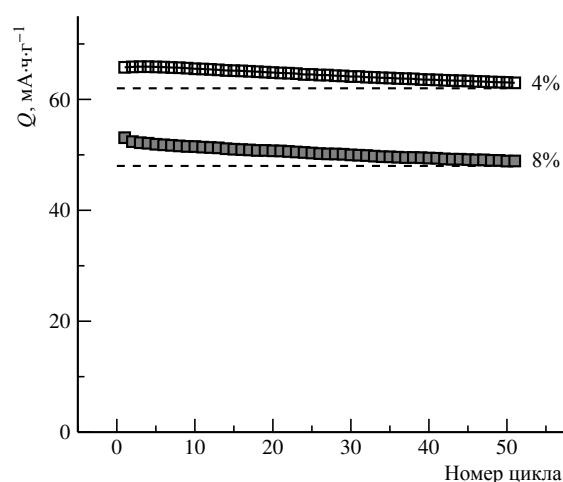


Рис. 6. Зависимость удельной ёмкости от числа циклов при токе 1C ($1\text{C}=148 \text{ мА} \cdot \text{ч} \text{ г}^{-1}$) для 50 циклов заряда-разряда для LMO-1 (■) и LMO-2 (□)

PEDOT:PSS/CMC наблюдалось уменьшение ёмкости на 4 %, что примерно в два раза меньше аналогичной характеристики, полученной для катодного материала с традиционным связующим PVDF.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Полученные результаты показывают, что использование проводящего полимера в составе полиэлектролитной композиции PEDOT:PSS/CMC в качестве связующего и проводящего компонента позволяет увеличить практическую удельную ёмкость катодного материала на основе литий-марганцевой шпинели. Увеличение удельной ёмкости по сравнению с традиционным приготовлением материала с использованием связующего PVDF составило около 10% (по данным ЦВА, при самой низкой скорости развёртки потенциала).

2. Наряду с небольшим увеличением удельной ёмкости для модифицированных полимером катод-

ных материалов наблюдалось меньшее снижение ёмкости при циклировании. Это можно связать с блокирующим защитным действием полимерных оболочек активных зёрен материала.

3. При сопоставлении электрохимического поведения образцов катодных материалов LMO-1 и LMO-2 в водных и пропиленкарбонатных растворах электролитов наблюдается различие в кинетике процессов перезарядки, что может быть объяснено большей проводимостью водного электролита по сравнению с пропиленкарбонатным поскольку в водном электролите омическое сопротивление меньше и отсутствует дополнительный твердоэлектролитный слой, тормозящий транспорт лития.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00457). Структурные исследования образцов выполнены при поддержке РФФИ (проект № 14-29-04043) в Междисциплинарном ресурсном Центре по направлению «Нанотехнологии» СПбГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сычева В. О., Чуриков А. В. Литий-марганцевые шпинели: пути повышения стабильности и энергоёмкости // *Электрохим. энергетика*. 2009. Т. 9, № 4. С. 175–187.
2. Махонина Е. В., Первов В. С., Дубасова В. С. Оксидные материалы положительного электрода литий-ионных аккумуляторов // *Успехи химии*. 2004. Т. 73, № 10. С. 1075–1086. DOI: 10.1070/RC2004v073n10ABEH000896.
3. Tian L., Yuan A. Electrochemical performance of nanostructured spinel LiMn_2O_4 in different aqueous electrolytes // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 192. P. 693–697. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.03.002.
4. Li Z., Wang L., Li K., Xue D. LiMn_2O_4 rods as cathode materials with high rate capability and good cycling performance in aqueous electrolyte // *J. Alloys Compd.* 2013. Vol. 580. P. 592–597. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.07.116.
5. Zhu Q., Zheng S., Lu X., Wan Y., Chen Q., Yang J., Zhang L., Lu Z. Improved cycle performance of LiMn_2O_4 cathode material for aqueous rechargeable lithium battery by LaF_3 coating // *Alloys J. Compd.* 2016. Vol. 654. P. 384–391. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.09.085.
6. Шунтер Ф., Аурбах Д. Прошлое, настоящее и будущее литий-ионных аккумуляторов: краткий обзор // *Электрохимия*. 2016. Т. 52. № 12. С. 1229–1258. DOI: 10.7868/S0424857016120124
7. Luan X., Guan D., Wang Y. Enhancing High-Rate and Elevated-Temperature Performances of Nano-Sized and Micron-Sized LiMn_2O_4 in Lithium-Ion Batteries with Ultrathin Surface Coatings // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2012. Vol. 12. P. 7113–7120. DOI: 10.1166/jnn.2012.6577.

8. Eliseeva S. N., Levin O. V., Tolstopjatova E. G., E. V. Alekseeva, R. V. Apraksin, Kondratiev V. V. New functional conducting poly-3,4-ethylenedioxythiophene: polystyrene sulfonate/carboxymethylcellulose binder for improvement of capacity of LiFePO_4 -based cathode materials // *Mater. Lett.* 2015. Vol. 161. P. 117–119. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.08.078.
9. Apraksin R. V., Eliseeva S. N., Tolstopjatova E. G., Romyantsev A. M., Zhdanov V. V. High-rate performance of $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ cathode materials with poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)/carboxymethylcellulose // *Mater. Lett.* 2016. Vol. 176. P. 248–252. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.04.106.
10. Bao S. J., Liang Y. Y., Li H. L. Synthesis and electrochemical properties of LiMn_2O_4 by microwave-assisted sol-gel method // *Mater. Lett.* 2005. Vol. 59. P. 3761–3765. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.07.012
11. B. M. Hwang, Kim S. J., Lee Y. W., Park H. C., Kim D. M., Park K. W. Truncated octahedral LiMn_2O_4 cathode for high-performance lithium-ion batteries // *Mater. Chem. Phys.* 2015. Vol. 158. P. 138–143. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.03.052.
12. Wu X. M., Li X. H., Xiao Z. B., Liu J., Bin Yan W., Ma M. Y. Synthesis and characterization of LiMn_2O_4 powders by the combustion-assisted sol-gel technique // *Mater. Chem. Phys.* 2004. Vol. 84. P. 182–186. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2003.11.020.
13. Lee J. W., Il Pyun S. Investigation of lithium transport through LiMn_2O_4 film electrode in aqueous LiNO_3 solution // *Electrochim. Acta*. 2004. Vol. 49. P. 753–761. DOI: 10.1016/j.electacta.2003.09.029.

REFERENCES

1. Sycheva V. O., Churikov A. V. Litij-margancevyje špineli: puti povyšeniya stabil'nosti i jenergoemkosti [Lithium-manganese spinels: ways of increase of stability and capacity]. *Elektrokhimicheskaya Energetika [Electrochemical energetics]*, 2009, T. 9, no 4. pp. 175–187 (in Russian).
2. Makhonina E. V., Pervov V. S., Dubasova V. S. Oxide materials as positive electrodes of lithium-ion batteries. *Russian*

Chemical Review, 2004, vol. 73, pp. 1075–1086. DOI: 10.1070/RC2004v073n10ABEH000896 (in Russian).

3. Tian L., Yuan A. Electrochemical performance of nanostructured spinel LiMn_2O_4 in different aqueous electrolytes. *J. Power Sources*, 2009, vol. 192, pp. 693–697. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.03.002.

4. Li Z., Wang L., Li K., Xue D. LiMn_2O_4 rods as cathode materials with high rate capability and good cycling performance in

aqueous electrolyte. *J. Alloys Compd.*, 2013, vol. 580, pp. 592–597. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.07.116.

5. Zhu Q., Zheng S., Lu X., Wan Y., Chen Q., Yang J., Zhang L., Lu Z. Improved cycle performance of LiMn_2O_4 cathode material for aqueous rechargeable lithium battery by LaF_3 coating. *J. Alloys Compd.*, 2016, vol. 654, pp. 384–391. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.09.085.

6. Shipper F., Aurbach D. Proshloe, Nastoishchee I Budushchee Litii-Ionnykh Akkumulatorov: Kratkii Obzor [Past, Present and Future of Li-ion batteries: a short review]. *Elektrokhimiia [Electrochemistry]*, 2016, T. 52, no. 12, pp. 1229–1258. DOI: 10.7868/S0424857016120124 (in Russian).

7. Luan X., Guan D., Wang Y. Enhancing High-Rate and Elevated-Temperature Performances of Nano-Sized and Micron-Sized LiMn_2O_4 in Lithium-Ion Batteries with Ultrathin Surface Coatings. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2012, vol. 12, pp. 7113–7120. DOI: 10.1166/jnn.2012.6577.

8. Eliseeva S. N., Levin O. V., Tolstopjatova E. G., Alekseeva E. V., Apraksin R. V., Kondratiev V. V. New functional conducting poly-3, 4-ethylenedioxythiophene: polystyrene sulfonate/carboxymethylcellulose binder for improvement of capacity of LiFePO_4 -based cathode materials. *Mater. Lett.*, 2015, vol. 161, pp. 117–119. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.08.078.

9. Apraksin R. V., Eliseeva S. N., Tolstopjatova E. G., Rummyantsev A. M., Zhdanov V. V. High-rate performance of $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ cathode materials with poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate)/carboxymethylcellulose. *Mater. Lett.*, 2016, vol. 176, pp. 248–252. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.04.106.

10. Bao S. J., Liang Y. Y., Li H. L. Synthesis and electrochemical properties of LiMn_2O_4 by microwave-assisted sol-gel method. *Mater. Lett.*, 2005, vol. 59, pp. 3761–3765. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.07.012

11. Hwang B. M., Kim S. J., Lee Y. W., Park H. C., Kim D. M., Park K. W. Truncated octahedral LiMn_2O_4 cathode for high-performance lithium-ion batteries. *Mater. Chem. Phys.*, 2015, vol. 158, pp. 138–143. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.03.052.

12. Wu X. M., Li X. H., Xiao Z. B., J. Liu, Bin Yan W., Ma M. Y. Synthesis and characterization of LiMn_2O_4 powders by the combustion-assisted sol-gel technique. *Mater. Chem. Phys.*, 2004, vol. 84, pp. 182–186. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2003.11.020.

13. Lee J. W., Pyun S. I. Investigation of lithium transport through LiMn_2O_4 film electrode in aqueous LiNO_3 solution. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, pp. 753–761. DOI: 10.1016/j.electacta.2003.09.029.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Воробьева Ксения Александровна – магистрант, Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета. Служебный тел.: +7(812) 428-69-00, e-mail: kbrody2413@gmail.com

Елисеева Светлана Николаевна – кандидат хим. наук, старший преподаватель, Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета. Служебный тел.: +7 (812) 428-69-00, e-mail: svetlana.eliseeva@spbu.ru

Апраксин Ростислав Валерьевич – аспирант Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета. Служебный тел.: +7 (812) 428-69-00, +7-904-643-4186, e-mail: kanmiir@mail.ru

Кондратьев Вениамин Владимирович – д-р хим. наук, профессор, Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург. Служебный тел.: +7 (812) 428-69-00, e-mail: vkondratiev@mail.ru