

# Особенности электрохимического преобразования композиции $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ с углеродным наполнителем Norit в модельном литиевом аккумуляторе

Р. Д. Апостолова, Р. П. Песков, Е. М. Шембель

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,  
пр. Гагарина, 8, г. Днепрпетровск, 49005, Украина, e-mail: [shembel@onil.dp.ua](mailto:shembel@onil.dp.ua)

В эффективности электрохимического преобразования полупроводниковой шпинели  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  в литиевом аккумуляторе существенную роль играет электропроводная добавка. В данной работе для улучшения разрядных характеристик шпинели  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  в тонкослойных электродах использована углеродная добавка Norit с частицами субмикронного размера. Композиции шпинели с этой добавкой обеспечивают в редокс-реакции с литием в электролите ЭК, ДМК,  $1\text{M LiClO}_4$  разрядную емкость более  $100 \text{ мАч/г}$  при высокой скорости разряда (более  $10 \text{ С}$ ). Падение емкости происходит после достижения 200 циклов. Причины падения емкости при циклировании, а также при пониженной температуре анализировали с помощью импедансной спектроскопии. Выявлена ключевая роль переноса зарядов через границу раздела поверхностная пленка SEI/шпинельный композит и диффузии ионов лития в объеме электрода в падении разрядной емкости при интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в шпинельный композит/из шпинельного композита.

*Ключевые слова:* литий-марганцевая шпинель, литиевый аккумулятор, разрядная емкость, тонкослойный электрод, углеродный наполнитель Norit.

УДК 541.136

С развитием различных сфер человеческой деятельности непрерывно нарастает потребность в энергоемких, мощных автономных источниках электрической энергии. Частично ее удовлетворяют за счет литиевых аккумуляторных батарей. К сожалению, коммерческие литий-ионные батареи, основанные на  $\text{LiCoO}_2$  или  $\text{LiFePO}_4$  в положительных электродах, не в полной мере соответствуют предъявляемым требованиям по мощности, безопасности и стоимости для масштабного использования в электромобилях и других мощных технических устройствах. К числу перспективных электродных материалов для мощных литий-ионных батарей относится литий-марганцевая шпинель  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Однако наряду с достоинствами (высокое разрядное напряжение, низкая стоимость, незначительная токсичность) эта шпинель не лишена недостатков (недостаточная электропроводность, невысокая разрядная скорость в редокс-реакции с литием). Для их устранения используют две стратегии – развитие технологии нанометровых частиц шпинели и повышение проводимости электродного материала с помощью электропроводного нанометрового углеродного наполнителя.

Ключевая роль углеродного наполнителя в обеспечении эффективного преобразования тонкослойных образцов шпинели  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  в литиевом аккумуляторе показана нами при сопоставлении электрохимических характеристик композиций шпинели с природным графитом марки

ЭУЗ-М и таковых с углеродными нанотрубками [1, 2]. Положительный эффект многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) намного превышает эффект, оказываемый природным графитом. Разрядная скорость макетного аккумулятора на основе  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  повышена до  $20\text{--}40 \text{ С}$  с помощью МУНТ. Величина  $C$  – характеристика скорости разряджения с размерностью  $1/\text{час}$  (время, за которое электрод при данном токе отдает полный заряд (емкость)).

В данной работе в продолжение исследований по влиянию углеродных наполнителей на разрядные характеристики  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  в литиевом аккумуляторе роль электропроводного наполнителя возложена на углеродный материал Norit; проанализированы особенности редокс-реакции с литием композиций ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Norit) с целью улучшения разрядных характеристик литиевого аккумулятора.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходная шпинель  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  производства фирмы Merck состоит из частиц микрометрового размера ( $\leq 20 \text{ мкм}$ ). По данным рентгенофазового анализа, она характеризуется кристаллической модификацией с параметрами: постоянная кристаллической решетки  $a = 8,23712 \text{ \AA}$ ; размер кристаллитов  $L = 68\text{--}80 \text{ нм}$  и механическая напряженность кристаллитов  $M = 6,25 \cdot 10^{-4}$  [2].

Углеродный материал NORIT A SUPRA USP 30 с удельной поверхностью  $1900 \text{ м}^2/\text{г}$  использовали как электропроводный наполнитель.

При получении композиции смесь  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  с Norit в заданном соотношении перетирала в ступке. Тонкослойные электроды с массой шпинельной композиции  $0,20\text{--}0,35$  мг/см<sup>2</sup> получали по методу [3] механическим втиранием шпинельной композиции в мягкую отожженную алюминиевую фольгу для конденсаторов, соответствующую ГОСТу 25905–83.

Электрохимические характеристики определяли в модельных источниках тока 2325 с литиевым противоэлектродом и в изолированной 3-электродной ячейке с литиевым противоэлектродом и  $\text{Li/Li}^+$ -электродом сравнения. Модельный аккумулятор и ячейку заполняли электролитом, содержащим этиленкарбонат (ЭК, Merck), диметилкарбонат (ДМК, Merck), 1М  $\text{LiClO}_4$  (Иодобром, Саки). Содержание воды в электролите не превышало 0,006% по методу К. Фишера. Сборку ячеек и аккумулятора проводили в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона.

Микрофотографии поверхности образцов получены с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-106 И. Зарядно-разрядные характеристики – в гальваностатическом режиме на испытательном стенде с программным обеспечением. Для получения импедансных спектров и циклических вольтамперограмм использовали аналитический радиометр VoltaLab PGZ301. Импедансные спектры снимали в частотном ряду 100 кГц–0,01 Гц с помощью программ ZView, ZPlot (Scribner Associates).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходный порошок Norit состоит из частиц неопределенной формы, размер которых варьирует от 0,1 до более 10 мкм (рис. 1а). На микрофотографии поверхности шпинельной композиции с Norit, внедренной в алюминиевую матрицу, в электронном микроскопе видно, что размеры частиц не превышают субмикронного уровня (рис. 1б).

Зарядно-разрядные кривые ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Norit)-электрода в литиевом макетном аккумуляторе (рис. 2) типичны для процесса интеркаляция/экстракция лития в/из  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  в 4-вольтовой области. Этот процесс происходит обычно ступенчато, и на зарядно-разрядной кривой различаются два плато, разделенные в 100–150 мВ [4–7]. Величина “ $x$ ” в  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  при этом изменяется от 0 до 1 с обеспечением теоретической удельной емкости 148 мАч/г. Область около 4 В, включающая две субплощадки вблизи 3,95 и 4,10 В, используется в коммерческих литий-ионных батареях. Фактическая емкость зависит от способа изготовления шпинели, условий ее эксплуатации в литий-ионной системе и снижается при длительном циклировании с раз-

витиём деградационных процессов в исследуемой электродной системе.

Большинство производителей гарантируют обеспечение шпинелью емкости порядка 100 мАч/г при скорости разряда 1 С на протяжении 100 циклов.

Разрядная емкость шпинельной композиции с Norit в первых 32 циклах при скорости разряда 1 С и температуре 298 К держится на стабильном уровне 112–115 мАч/г (рис. 2).

Существует мнение о побочных эффектах углеродной добавки на разрядные характеристики электродов включения в литиевом аккумуляторе. Поэтому (Norit)-электрод с массой Norit  $0,12$  мг/см<sup>2</sup>, механически внедренной в алюминиевую матрицу, был испытан в макетном литиевом аккумуляторе (рис. 3). Его разрядная емкость  $Q$  составила 18 мАч/г в рабочем интервале напряжения шпинельной композиции 4,3–3,0 В. Указанная величина емкости не изменяется на протяжении проведенных 100 циклов. Это свидетельствует в пользу отсутствия отрицательного влияния Norit на разрядные характеристики шпинельной композиции и его участия в обеспечении разрядной емкости в композиции со шпинелью.

Устойчивые разрядные характеристики поддерживаются при циклировании шпинельной композиции с Norit при низкой температуре (273 К), как показано в 46–56-м циклах (рис. 4).

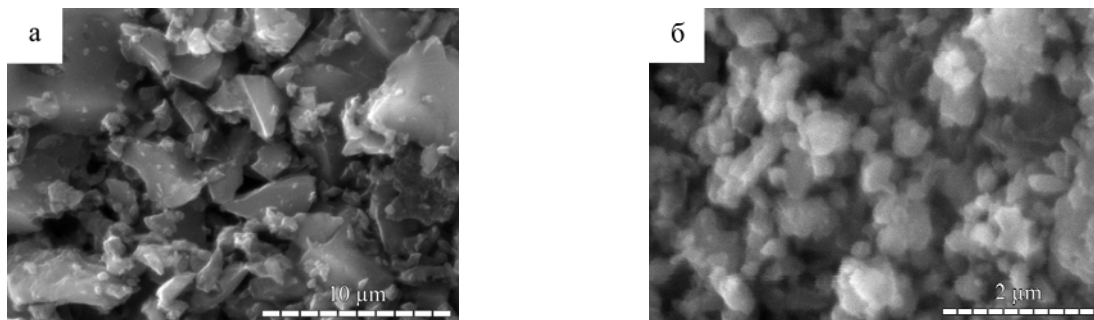
Скоростные разрядные характеристики шпинельной композиции с Norit, представленные на рис. 5, можно считать достаточно высокими. При скорости 10 С разрядная емкость превышает 100 мАч/г. Не исключено, что скоростные ресурсы композиции исчерпываются не в полной мере.

Кулоновская эффективность циклирования тонкослойной композиции шпинели с Norit в редокс-реакции с литием поддерживается на высоком уровне до 150-го цикла. В 100-м цикле разрядная емкость составляет 100 мАч/г, в 150-м – 80% от емкости в первом цикле. Существенное падение разрядной емкости наступает после 550-го цикла.

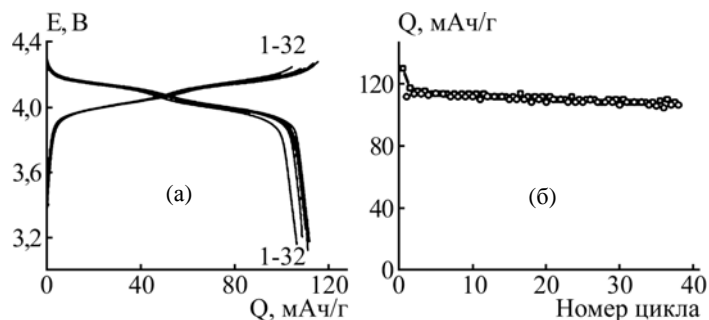
Причины падения разрядной емкости при циклировании выясняли, анализируя импедансные спектры системы ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Norit)/электролит в максимумах электрохимической активности композиции.

Максимумы электрохимической активности определяются наличием двух редокс-пар (I, II) при потенциалах 4,03/3,98 (I) и 4,15/4,12 (II) В, которые соответствуют пиковым значениям тока на циклической вольтамперограмме (рис. 6).

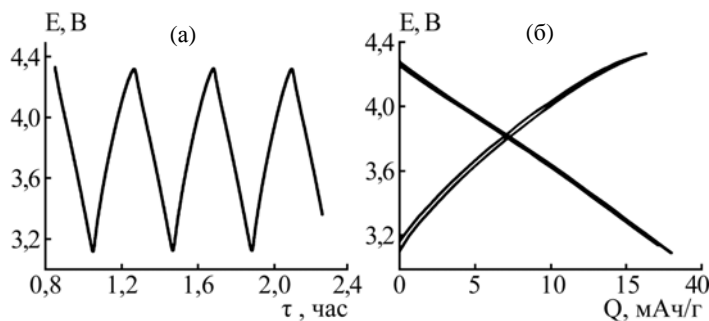
Годографы импеданса исследуемой системы в пиковых позициях электрохимической активно-



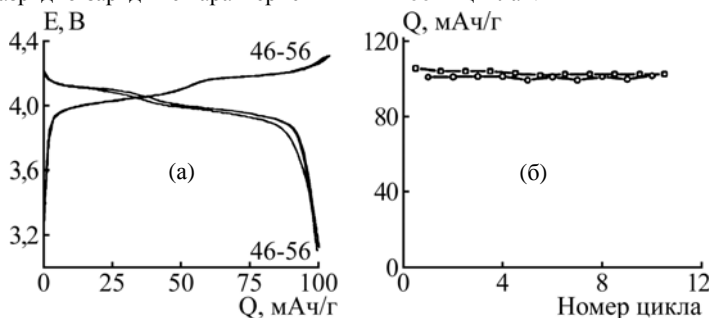
**Рис. 1.** Микрофотографии, сделанные в РЭМ: (а) – исходного порошка Norit; (б) – поверхности композиции (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Norit) в алюминиевой матрице.



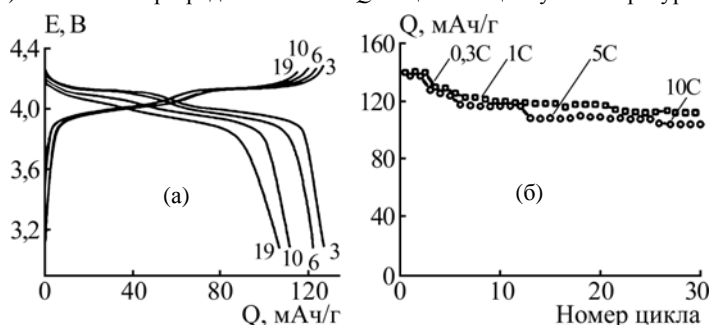
**Рис. 2.** Электрохимические характеристики композиции (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Norit) в макетном аккумуляторе: (а) – зарядно-разрядные кривые в 1–32-м циклах; (б) – емкость от номера цикла. Температура 298 К. Скорость разряда, заряда 1 С.  $E$  – напряжение;  $Q$  – емкость.



**Рис. 3.** Электрохимические характеристики (Norit)-электрода в литиевом аккумуляторе: (а) – изменение напряжения  $E$  во времени  $\tau$ ; (б) – удельные разрядно-зарядные характеристики в 1–100-м циклах.



**Рис. 4.** Электрохимические характеристики композиции (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Norit) в макетном аккумуляторе: (а) – зарядно-разрядные кривые в 46–56-м циклах; (б) – изменение разрядной емкости  $Q$  от цикла к циклу. Температура 273 К.



**Рис. 5.** Электрохимические характеристики (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Norit)-электрода в макетном аккумуляторе: (а) – зарядно-разрядные кривые в 3, 6, 10, 19-м циклах при скорости разряда 0,3; 1; 5; 10 С соответственно; (б) – зарядно-разрядная емкость  $Q$  в зависимости от скорости разряда. Температура 298 К.

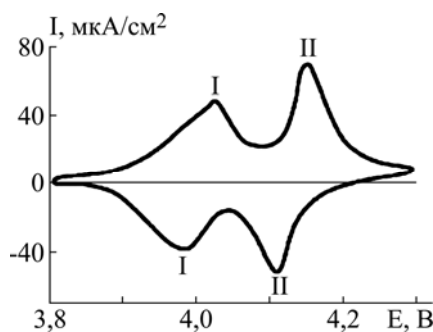


Рис. 6. Циклическая вольтамперограмма ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Norit)-электрода при скорости развертки потенциала  $1 \cdot 10^{-4}$  В/с.

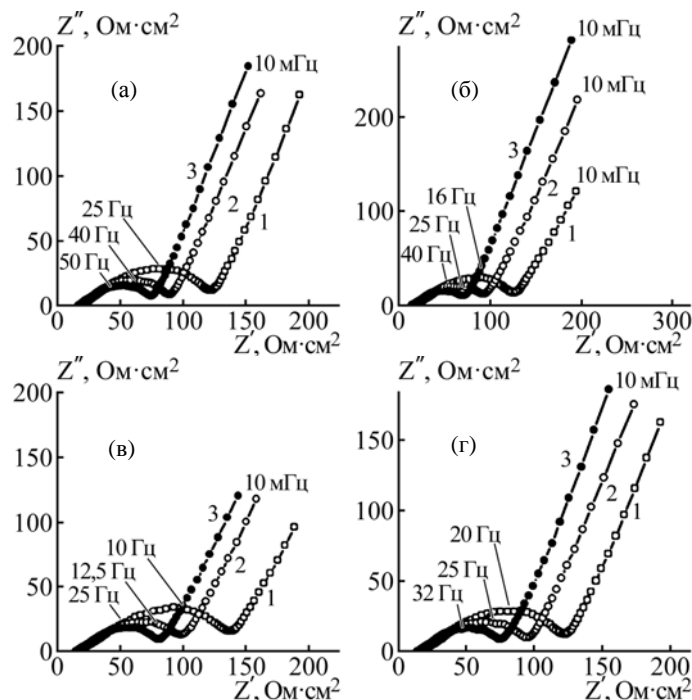


Рис. 7. Годографы импеданса системы ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Norit)/электролит при разрядной емкости композита 100–111 мАч/г при потенциалах максимальной электрохимической активности, В: (а) – 4,03; (б) – 4,14; (в) – 4,12; (г) – 3,98. Температура, К: 1 – 298; 2 – 308; 3 – 318.

сти состоит из искаженной полуокружности (дуги) и линейного участка (рис. 7).

При анализе импедансных спектров с помощью программного обеспечения в дуге четко выделены две составляющие. Одна дуга в более высокочастотной области импедансного спектра отнесена к элементу эквивалентной схемы импеданса электрода в контакте с электролитом, который характеризует сопротивление миграции зарядов в поверхностной пленке на композите (SEI), шунтированное геометрической емкостью поверхностной пленки, представленной элементом постоянной фазы  $\text{CPE}_{\text{SEI}}$ ; вторая дуга, прилегающая к первой, отнесена к сопротивлению переноса зарядов через поверхность раздела пленка/композит  $R_{ct}$ , шунтированному емкостью двойного электрического слоя, представленной элементом постоянной фазы  $\text{CPE}_{ct}$ ; линейный шлейф в области более низких частот – импеданс Варбурга  $W$ , характеризующий диффузию ионов лития в объеме электрода [2]. Отличительной

особенностью годографов шпинельной композиции с Norit в контакте с электролитом является довольно высокая величина сопротивления поверхностной пленки  $R_{\text{SEI}}$ , превышающая таковые значения для композиций шпинели с МУНТ и с природным графитом ЭУЗ-М [2]. Это объясняется высокой удельной поверхностью Norit ( $1900 \text{ м}^2/\text{г}$ ), увеличивающей площадь контакта шпинельной композиции с электролитом, что способствует возрастанию доли побочных процессов, связанных с разложением электролита и образованием пленки SEI. Твердоэлектролитная пленка SEI формируется в результате взаимодействия электродных материалов с электролитом [8], в частности с апротонным алкилкарбонатным  $\text{Li}^+$ -содержащим электролитом [9, 10].

На основании исследований импеданса композитных электродов в контакте с электролитом в зависимости от температуры (рис. 7) определено сопротивление переноса зарядов  $R_{ct}$  при температурах 298, 308, 318 К для случая компози-

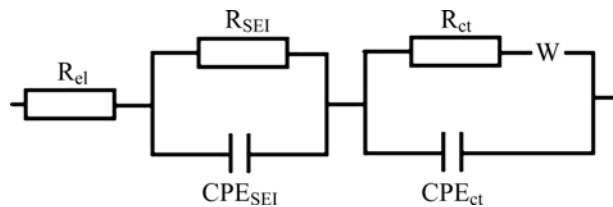


Рис. 8. Эквивалентная электрическая схема импеданса системы (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Norit)/электролит.

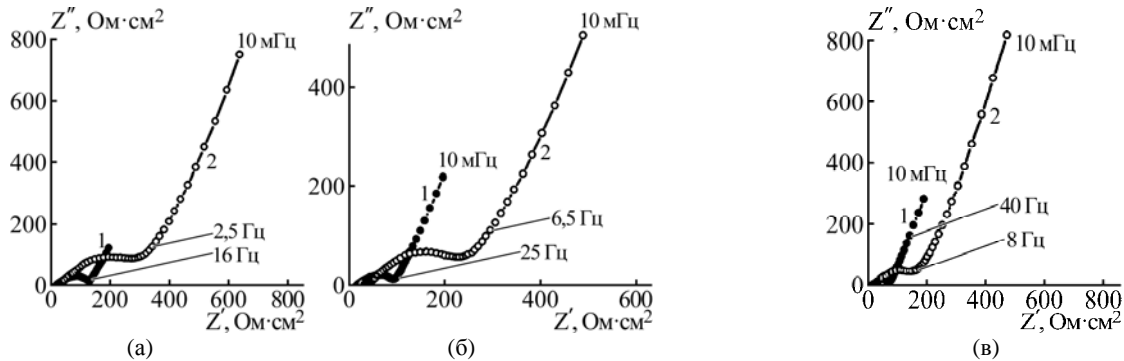


Рис. 9. Годографы импеданса системы (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Norit)/электролит при потенциале 4,14 В в процессе деинтеркаляции при разрядной емкости, мАч/г: 1 – 111; 2 – 35. Температура, К: (а) – 298; (б) – 308; (в) – 318.

Таблица 1. Температурная зависимость  $D_{Li}$  и энергия активации диффузии Li<sup>+</sup>  $U_{diff}$  в пиковой позиции  $E_{заряд2} = 4,14$  В шпинельной композиции с Norit от разрядной емкости

Т, К	$D_{Li} \cdot 10^{12}, \text{см}^2/\text{с}$		$U_{diff}, \text{кДж/моль}$	
	$Q = 111 \text{ мАч/г}$	$Q = 35 \text{ мАч/г}$	$Q = 111 \text{ мАч/г}$	$Q = 35 \text{ мАч/г}$
298	1,40	2,15	33,40	63,84
308	1,93	2,47		
318	3,26	5,83		

Таблица 2. Величины сопротивления переноса зарядов  $R_{ct}$  и тока обмена  $i_0$  в максимумах электрохимической активности при температурах 298 и 271 К композитного электрода с  $Q = 35 \text{ мАч/г}$

T, К	E, В	$R_{ct}, \text{Ом} \cdot \text{см}^2$	$i_0 \cdot 10^5, \text{А/см}^2$
271	$E_{зар1} = 4,03$	840,1	2,78
	$E_{зар2} = 4,13$	989,0	2,36
	$E_{раз2} = 4,12$	1147,0	2,03
	$E_{раз1} = 3,98$	945,0	2,47
298	$E_{зар1} = 4,03$	299,2	8,58
	$E_{зар2} = 4,13$	330,9	7,76
	$E_{раз2} = 4,12$	366,1	7,01
	$E_{раз1} = 3,98$	352,1	7,29

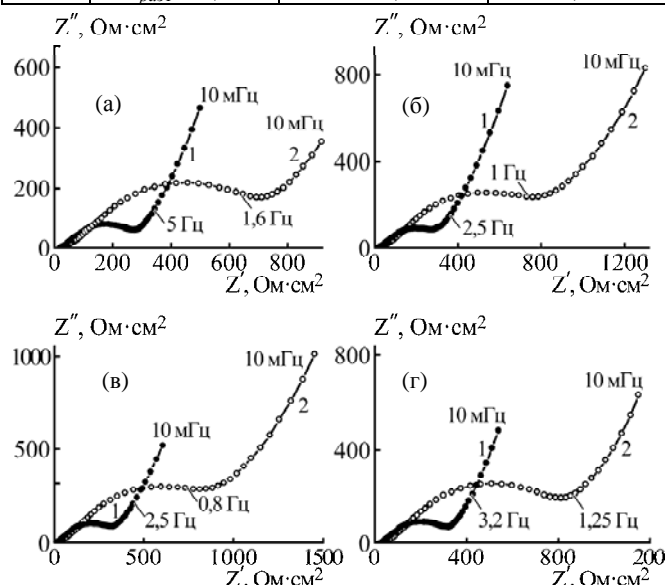


Рис. 10. Годографы импеданса системы (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Norit)/электролит с разрядной емкостью 35 мАч/г при потенциалах максимальной электрохимической активности, В: (а) –  $E_{зар1} = 4,03$ ; (б) –  $E_{зар2} = 4,13$ ; (в) –  $E_{раз2} = 4,12$ ; (г) –  $E_{раз1} = 3,98$ . Температура, К: 1 – 298; 2 – 271.

ции с обратимой емкостью 110–107 мАч/г. Речь идет об эффективном сопротивлении переноса зарядов (электронов и ионов) в системе  $\{\text{LiMn}_2\text{O}_4, \text{Norit}\}$ -электрод/электролит. В соответствии с известной закономерностью  $R_{ct} = RT/nFSi_0$  рассчитан эффективный ток обмена  $i_0$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>;  $F$  – число Фарадея, 96487 Кл·моль<sup>-1</sup>;  $n$  – число молей, участвующих в электрохимической реакции;  $S$  – геометрическая площадь электрода (1 см<sup>2</sup>). Величина  $i_0$  в максимумах электрохимической активности находится в пределах  $(2,03\text{--}4,04) \cdot 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup> в указанном ряду температур, где соблюдается Аррениусовская зависимость  $(\lg i_0 - 1/T)$ . По наклону  $\frac{d \ln i_0}{d \cdot 1/T}$ , согласно уравнению (1), рассчитана эффективная энергия активации процесса переноса зарядов  $U_{ct}$  в пиках электрохимической активности (I, II):

$$\left( \frac{d \ln i_0}{dT} \right)_E = \frac{U_{ct}}{RT^2}. \quad (1)$$

Полученные величины  $U_{ct}$  находятся в ряду одного порядка – в интеркаляции:  $U_{ct}(I) = 17,70$  кДж/моль при 3,98 В;  $U_{ct}(II) = 21,62$  кДж/моль при 4,12 В; в деинтеркаляции:  $U_{ct}(I) = 21,00$  кДж/моль при 4,03 В,  $U_{ct}(II) = 17,79$  кДж/моль при 4,13 В. Они рассчитаны на 1 см<sup>2</sup> поверхности, поскольку истинную электрохимически активную поверхность трудно установить, и способствуют сравнительной оценке происходящего снижения разрядной емкости.

Анализ годографов импеданса композиции шпинель/Norit в контакте с электролитом с обратимой емкостью 111 мАч/г и 35 мАч/г для процесса деинтеркаляции (рис. 9) показывает существенную разницу в значениях эффективного сопротивления переноса зарядов  $R_{ct}$ . Его величина возрастает в среднем в 3,0–3,5 раза,  $i_0$  снижается в 3,0–3,5 раза при падении емкости. В ряду сопротивлений ( $R_{\text{electrolyte}}, R_{\text{SEI}}, R_{ct}$ ) максимальный вклад в падение емкости вносит  $R_{ct}$ .

Энергия активации переноса ( $U_{ct}$ ) зарядов через поверхность раздела пленка SEI/композит после длительного циклирования возрастает в среднем в 3,0–3,5 раза по сравнению с таковой в начале циклирования и составляет 58,0–63,2 кДж/моль в пиках электрохимической активности.

Анализ изменений параметров линейного шлейфа в импедансном спектре системы (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Norit)-электролит, характеризующего диффузию ионов лития в объеме электрода, приводит к заключению, что величина энергии активации диффузионного процесса соизмерима с

таковой процесса переноса зарядов через поверхность пленка/композит.

При анализе исходили из того, что диффузионная постоянная времени  $\tau = l^2/D$  зависит от постоянной Варбурга  $A_w = \Delta R_e / \Delta w^{-1/2} = \Delta l m / \Delta w^{-1/2}$  и дифференциальной интеркаляционной/деинтеркаляционной емкости  $Q_t \cdot dx/dt$  [11]:

$$\tau = 2[Q_t A_w dx / dE]^2. \quad (2)$$

При известных  $\tau$  и  $l$  (диффузионная длина) установлены значения коэффициента химической диффузии ионов лития  $D_{\text{Li}}$  в пике электрохимической активности при  $E_{\text{zap}} = 4,14$  В в зависимости от температуры. Они приведены в табл. 1 при условии  $l = 200$  нм, принятом в соответствии с рис. 1. По линейному наклону  $\lg D - 1/T$  в соответствии с уравнением Аррениуса определены значения энергии активации диффузии ионов лития ( $U_{\text{diff}}$ ) в объеме композитного электрода в пике тока при  $E_{\text{zap}} = 4,14$  В в начале циклирования (111 мАч/г) и после падения емкости (35 мАч/г).

Энергия активации диффузии ( $U_{\text{diff}}$ ) ионов лития в объеме композитного шпинельного электрода с Norit при падении емкости возрастает вдвое вследствие возрастания диффузионного сопротивления, и она сопоставима с энергией переноса ( $U_{ct}$ ) зарядов.

Об отклике композиции шпинели с Norit ( $Q = 35$  мАч/г) в контакте с электролитом на понижение температуры свидетельствуют результаты табл. 2, полученные при анализе импедансных спектров (рис. 10).

В исследованиях зависимости импедансных спектров от температуры установлено, что значения омического сопротивления при снижении температуры от 298 до 271 К возрастают в ряду параметров  $R_{\text{electrolyte}}$  (в 1,7 раза)  $\ll R_{\text{SEI}}$  (в 1,8 раза)  $\ll R_{ct}$  (в 3,0–4,0 раза). Увеличение  $R_{\text{SEI}}$  со снижением температуры коррелирует с температурным снижением электропроводности объемного электролита 1М LiClO<sub>4</sub>, ЭК, ДМК  $R_{el}$  (в 1,7 раза). Существенная роль в снижении разрядных характеристик шпинельной композиции с Norit при понижении температуры отводится сопротивлению переноса зарядов через поверхность раздела пленка SEI/шпинельный композит ( $R_{ct}$ ), которое возрастает с понижением температуры наиболее значительно в сравнении с долей изменений с температурой  $R_{\text{electrolyte}}$  и  $R_{\text{SEI}}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование в данной работе углеродной добавки NORIT SUPRA USP 30 для улучшения характеристик тонкослойных (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Norit)-электродов в редокс-реакции с литием показало

высокие потенциальные возможности композиции. ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Norit)-электроды способны обеспечить на протяжении длительного циклирования разрядную емкость 100 мАч/г при высокой разрядной скорости (1–10 С) при комнатной температуре (298 К) и понижении ее до 271 К. Эти характеристики уступают таковым композиций шпинели с многостенными углеродными нанотрубками, но показывают преимущество над характеристиками шпинельных композиций с традиционной электропроводной добавкой – природным графитом ЭУЗ-М [2]. По результатам импедансной спектроскопии, призванной выяснить причины падения разрядной емкости исследуемых шпинельных композиций с Norit при длительном циклировании и понижении температуры, на данном начальном этапе исследования установлено, что ключевая роль в снижении разрядной емкости отведена переносу зарядов через поверхность раздела пленка SEI/композит и диффузии ионов лития в объеме электрода. Авторы продолжают более детально рассматривать причины снижения разрядной емкости, вызванной транспортными процессами через фазовые границы и в твердой фазе шпинельной композиции, с намерением представить в дальнейшем результаты исследования в печать.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Peskov R., Apostolova R., Shembel E., Danilov M. Comparison Study of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Composites with Graphite and Carbon Nanotubes in the Electrodes for Li-ion Batteries. *Abstr. of 14<sup>th</sup> Int. Conf. Advanced batteries (ABAF-13): Accumulators and Fuel Cells*. Brno, 2013, 48–51.
2. Apostolova R., Peskov R., Shembel E. Comparative Performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Spinel Compositions with Carbon Nanotubes and Graphite in Li Prototype Battery. *Solid State Electrochem.* 2014, **18**(8), 2315–2324. DOI 10.1007/s 10008–013–2350–6.
3. Kovacheva Daniela, Markovsky Boris, Salitra Gregory, Talyosef Yosef, Gorova Mila, Levi Elena, Riboch Michal, Kim Hyeong-Jin, Aurbach Doron. Electrochemical behavior of Electrodes Comprising Micro- and Nano-sized Particles of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ : A Comparative Study. *Electrochim Acta.* 2006, **50**(28), 5553–5560.
4. Hwang B.J., Santhanam R., Liu D.G. Characterization of Nanoparticles of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Synthesized by Citric Acid Sol-gel Method. *J Power Sources.* 2001, **97–98**, 443–446.
5. Thackeray M.M., David W.I.F., Bruce P.G., Goodenough J.B. Lithium Insertion into Manganese Spinels. *Mater Res Bull.* 1983, **18**(4), 461–472.
6. Hwang K.H., Lee S.H., Joo S. Characterization of Sputter Deposited  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin Films for Rechargeable Microbatteries. *J Electrochem Soc.* 1994, **141**(12), 3296–3299.
7. Shokoohi F.K., Tarascon J.-M., Wilkens B.J. Fabrication of thin Film  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Cathodes for Rechargeable Microbatteries. *J Appl Phys Lett.* 1991, **59**, 1260–1263.
8. Peled E. The Electrochemical behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems – The Solid Electrolyte Interphase Model. *J Electrochem Soc.* 1979, **126**(12) 2047–2051.
9. Aurbach D., Markovsky B., Levi M.D., Levi E., Schechter A., Moshkovich M., Cohen Y. New Insights into Interaction between Electrode Materials and Electrolyte Solutions for Advanced Nonaqueous Batteries. *J Power Sources.* 1999, **81–82**, 95–111.
10. Апостолова Р.Д., Шембель Е.М., Талиосиф И., Гринблат Ю., Марковский Б., Орбах Д. Исследование электролитического сульфида кобальта  $\text{Co}_9\text{S}_8$  как электродного материала в макетах литиевого аккумулятора. *Электрохимия.* 2009, **45**(3), 330–339.
11. Ho C., Raistrick I.D., Huggins R.A. Application of A-C Techniques to the Study of Lithium in Tungsten Trioxide thin Films. *J Electrochem Soc.* 1980, **127**(2), 343–350.

Поступила 15.08.14

После доработки 03.01.15

#### Summary

Conductive fillers play the essential role in the efficiency of the electrochemical performance of the semi-conducting  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel in a lithium accumulator. In this research, to improve the discharge characteristics of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel in a thin-layer electrode, Norit with sub-micron size of the particles was used as a filler. The compositions of the spinel with that filler ensure a discharge capacity more than 100 mAh/g at a high discharge rate (more than 10 C) in the redox reaction with lithium in electrolytes of EC, DMC, 1M  $\text{LiClO}_4$ . The lowering of the capacity takes place after the 200th cycle. The causes of that lowering at cycling and at the dropping of temperature were analyzed via the impedance spectroscopy. The efficient resistance of the charge transfer through the interface spinel composite electrode/electrolyte surface and the diffusion of  $\text{Li}^+$  play the key role in degradation processes at intercalation/deintercalation of Li ions in/from the spinel composite.

*Keywords: lithium-manganese spinel, lithium accumulator, discharge capacity, thin-layer electrode, carbon filler Norit.*