

---

# АЖУРНА ЛІТІЙ-МАНГАНОВА ШПІНЕЛЬ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ КВАЗІСФЕРИЧНОЇ МОРФОЛОГІЇ, ОДЕРЖАНА ГІДРОЛІЗОМ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК, ЯК КАТОДНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ ВИСОКОЇ ПОТУЖНОСТІ

*С.О. Кириллов, Г.В. Потапенко, Т.В. Лісничка*

---

<https://doi.org/10.15407/akademperiodyka.444.108>

Літій-іонні акумулятори (ЛІА) широко використовують у виробничій, соціальної та споживацькій сфері [1]. Одним з індустріальних методів одержання електродних матеріалів для ЛІА є лужний або карбонатний гідроліз розчинів солей перехідних металів, насамперед нікелю, кобальту та мангану, які містять певну кількість комплексоутворювача, в реакторі неперервного змішування [2]. Цей метод дозволяє одержати літійовані оксиди, які містять щільні частинки розміром близько 20 мкм, характеризуються мікросферичною морфологією та мають високу насипну масу на відміну від порошковатих матеріалів. Утворення частинок такої морфології пов'язують з розчиненням і перекристалізацією осадів завдяки присутності стійких комплексних сполук [3].

Серед комплексоутворювачів, використовуваних для регулювання процесів осадження, найпоширенішим є аміак. Встановлено, що для отримання зразків з найкращими характеристиками в разі лужного гідролізу аміачних комплексних сполук кислотність середовища необхідно підтримувати близькою до рН  $\sim 12$ , а в разі карбонатного гідролізу — близькою до рН  $\sim 8$ . З іншого боку, виявляється, що внаслідок різної стійкості комплексів тривкі аміачні сполуки нікелю добре утримуються в розчині, а тому нікельвмісні осади характеризуються дефіцитом нікелю [4]. Навпаки, аміачні сполуки мангану є нестійкими і присутні в розчинах у дуже незначній концентрації, а тому їх наявність навряд чи здатна впливати на розчинення та перекристалізацію осадів [5]. Отже, пошук інших комплексоутворювачів і детальне вивчення впливу комплексоутворення на осадження є актуальними завданнями подальшого розвитку процесів отримання електродних матеріалів регульованої морфології шляхом гідролізу.

У багатьох випадках, особливо на транспорті та у військових галузях, ЛІА мають володіти великою потужністю, тобто здатністю витримувати навантаження значним струмом [1, 6]. Проте, як свідчать літературні джерела, електродні матеріали мікросферичної морфології з цієї точки зору практично не досліджувалися [2], хоча роботи в цьому напрямі мали б велику перспективу.

У цій статті ми проаналізуємо процеси комплексоутворення і осадження в системах, що містять іони перехідних металів, комплексоутворюючий агент і осаджувач, причому як комплексоутворювач пропонуємо цитратну кислоту. Виявляється, що карбонатний гідроліз цитратних розчинів солей мангану дозволяє одержати частинки карбонату від мікроеліптичної до мікросферичної морфології, які, на відміну від отриманих з аміачних комплексів, є не щільними, а ажурними, мають розмір, менший за 5 мкм, і складаються зі сполучених один з одним нанокристалів, менших за 100 нм. При їх подальшій реакції з карбонатом літію вигляд частинок не змінюється. Таким чином було синтезовано зразки літійманганової шпінелі  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

Ажурна морфологія частинок завдяки їх доступності для електролізу є передумовою здатності витримувати навантаження значним струмом. Попередні визначення електрохімічних властивостей одержаних матеріалів свідчать, що вони витримують струмові навантаження до 2920 мА/г (20 С), тобто є порівнянними з відомими лабораторними та промисловими зразками, придатними для ЛІА високої потужності.

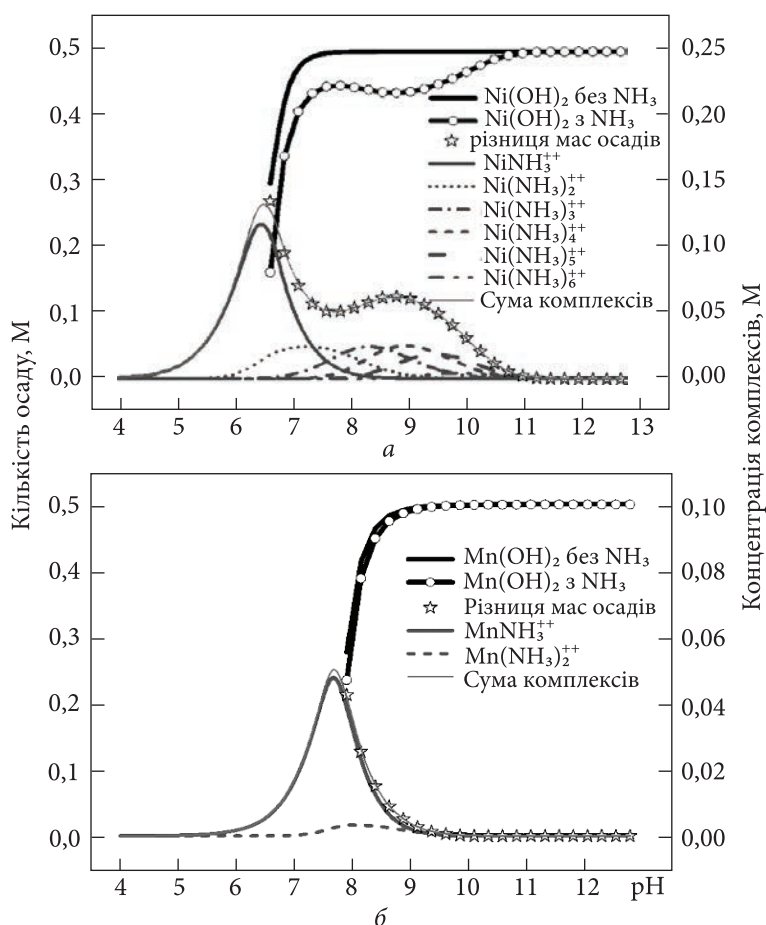
### Теоретичні передумови

Як було зазначено вище, аміачні комплекси мангану нестійкі, а тому їх вплив на розчинення та перекристалізацію осадів є незначним. У табл. 1 наведено значення констант утворення цих комплексів з нікелем, кобальтом та манганом [7]. З цих даних випливає, що в разі карбонатного гідролізу, за

Таблиця 1

**Рівноваги в розчинах, що містять іони перехідних металів і два комплексоутворюючі агенти (аміак і цитратну кислоту), впорядковані за зростанням рН**

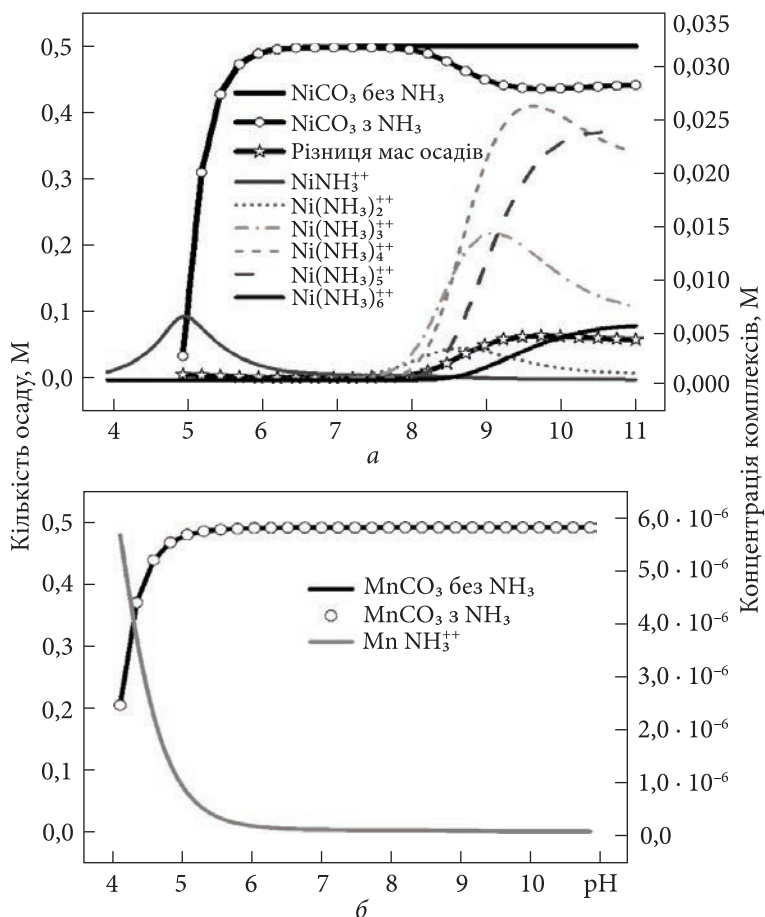
Рівняння реакції	logK		
	Ni	Co	Mn
Комплекси аміаку			
$\text{M}^{++} + \text{NH}_3 = \text{M}(\text{NH}_3)^{++}$	2,72	1,99	1,00
$\text{M}^{++} + 2\text{NH}_3 = \text{M}(\text{NH}_3)_2^{++}$	4,89	3,50	1,54
$\text{M}^{++} + 3\text{NH}_3 = \text{M}(\text{NH}_3)_3^{++}$	6,55	4,43	1,70
$\text{M}^{++} + 4\text{NH}_3 = \text{M}(\text{NH}_3)_4^{++}$	7,67	5,07	1,30
$\text{M}^{++} + 5\text{NH}_3 = \text{M}(\text{NH}_3)_5^{++}$	8,34	5,13	—
$\text{M}^{++} + 6\text{NH}_3 = \text{M}(\text{NH}_3)_6^{++}$	8,31	4,39	—
Цитратні комплекси			
$\text{M}^{++} + \text{H}_3\text{Citr} = \text{H}^+ + \text{M}(\text{H}_2\text{Citr})^+$	2,23	1,73	—
$\text{M}^{++} + \text{H}_3\text{Citr} = 2\text{H}^+ + \text{M}(\text{HCitr})$	4,19	3,89	2,99
$\text{M}^{++} + \text{H}_3\text{Citr} = 3\text{H}^+ + \text{M}(\text{Citr})^-$	6,69	6,29	5,49



**Рис. 1.** Залежності рівноваг від рН у розчинах солей Ni<sup>2+</sup> (а) і Mn<sup>2+</sup> (б) за відсутності та в присутності аміаку. Вихідні концентрації M<sup>2+</sup> і NH<sub>3</sub> становлять 0,5 М

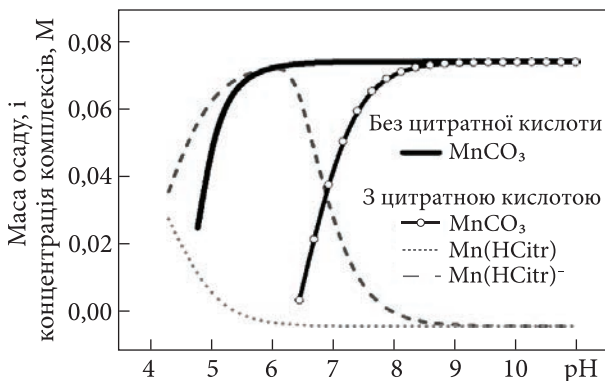
рН ~8, коли в розчині домінують сполуки з найнижчими координаційними числами M(NH<sub>3</sub>)<sup>++</sup>, константи стійкості *K* різняться приблизно на 2 порядки. У разі лужного гідролізу, за рН ~12, коли в розчині домінують сполуки M(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>++</sup>, різниця між константами сягає ~7 порядків.

Подібні різниці констант стійкості також було отримано в обчисленнях, виконаних за допомогою комп'ютерної програми ChemEQL, призначеної для розрахунку рівноваг у розчинах [8]. Так, на рис. 1 і 2 зіставлено кількість осаду, утворюваного в системах M<sup>2+</sup>-OH<sup>-</sup> і M<sup>2+</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> за відсутності та в присутності аміаку і наведено розподіл концентрацій комплексів M(NH<sub>3</sub>)<sub>*n*</sub><sup>2+</sup> залежно від рН. Як можна бачити, в разі лужного (рН ~12) або карбонатного (рН ~8) гідролізу розчинів солей мангану аміак практично не впливає на розчинення та перекристалізацію осадів. Отже, для одержання



**Рис. 2.** Залежності рівноваг від рН у розчинах солей Ni<sup>2+</sup> (а) і Mn<sup>2+</sup> (б) з додаванням карбонату за відсутності (а) та в присутності аміаку. Вихідні концентрації M<sup>2+</sup>, NH<sub>3</sub> і CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> становлять 0,5; 0,5 і 1,5 М відповідно

**Рис. 3.** Залежності рівноваг від рН у розчинах солей Mn<sup>2+</sup> з додаванням карбонату за відсутності та в присутності цитратної кислоти



сполук мангану регульованої морфології методом осадження потрібно шукати інший, відмінний від аміаку, комплексоутворювач.

Серед відомих комплексоутворювачів привертає увагу цитратна кислота, комплекси якої не лише досить стабільні, а й мало різняться за стійкістю для різних перехідних металів (табл. 1) [9]. Дійсно, як свідчать результати наших розрахунків (рис. 3), у разі карбонатного гідролізу комплекси складу  $\text{MnCit}^-$  домінують, критично впливаючи на утворення осаду  $\text{MnCO}_3$  за кислотностей аж до  $\text{pH} \sim 9$ .

З огляду на ці дані, ми використали цитратну кислоту як комплексоутворювач для одержання карбонату мангану, який надалі було піддано літіюванню та отримано електродний матеріал для ЛІА — літій-манганову шпінель  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

### Методики експериментів

Вихідними матеріалами слугували водні розчини нітрату мангану ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ), лимонної кислоти ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), карбонату натрію ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), а також безводний карбонат літію ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) (хімічно чисті, Aladdin, Китай). Вміст мангану в розчинах контролювали комплексометричним титруванням. Вміст лимонної кислоти та карбонату натрію в розчинах визначали кислотно-основним титруванням.

Для дослідження було виготовлено серії розчинів з постійними співвідношеннями концентрацій нітрату мангану та лимонної кислоти (1:0,5; 1:1; 1:2) та зі змінною концентрацією осаджувача. Розчини змішували в мірних пробірках і залишали на добу для досягнення рівноваги. Після цього вимірювали уявний об'єм утвореного осаду та  $\text{pH}$  розчину. Щоб переконатися в досягненні рівноваги, ті самі вимірювання проводили після ще однієї доби. Потім розчини відфільтровували, осади висушували на повітрі протягом двох діб, зважували, аналізували методом рентгенофазового аналізу і відпалювали на повітрі в муфельній печі.

Відпалені осади досліджували за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА) (дифрактометр DX-2700 ВН, Dandong Haoyuan Instrument Co., Ltd., Китай,  $\text{Cu-K}_\alpha$ ,  $\lambda = 0,15418$  нм) та оцінювали їх морфологію методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) (EVA SEM, Carl Zeiss, Німеччина). За результатами цих досліджень відбирали зразки для одержання цільового продукту, літійованого оксиду мангану (літій-манганової шпінелі) складу  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Для синтезу цього матеріалу відпалені осади змішували з розрахованою кількістю безводного карбонату літію, ретельно перетирали в агатовій ступці та прожарювали в алундових тиглях на повітрі в муфельній печі. Під час прожарювання відбирали зразки для дослідження методами РФА та СЕМ.

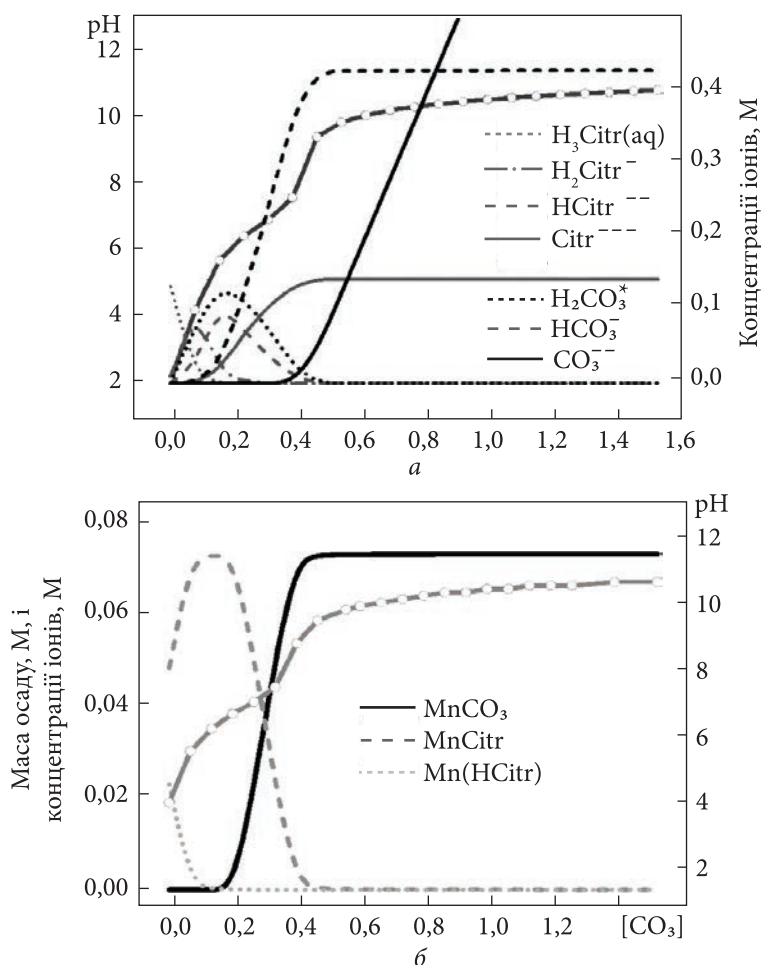
Електрохімічні дослідження проводили на робочій станції МТІ (USA), яка працювала в гальваностатичному, потенціодинамічному та комбіно-

ваному (CCCV) режимах у комірках гудзикого типу 2016 з металічним літєм як допоміжним електродом. Струм вимірювали в одиницях «С» ( $1 \text{ C} = 146 \text{ mAh/g}$ ). Робочі електроди готували з порошку  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , графіту SFG-6, сажі, полі(вініліденфториду) як зв'язуючого та N-метилпіролідону як розчинника. Компоненти брали в масовому співвідношенні 80:6:6:8. Суспензії, виготовлені з використанням високошвидкісної мішалки та ультразвукового диспергатора, наносили на алюмінієвий струмовий колектор за допомогою аплікатора із зазором 100 мкм. Після видалення розчинника випаровуванням під ІЧ-нагрівачем кількість речовини в електродній масі становила близько  $4,5 \text{ mg/cm}^2$ , товщина електродного шару —  $\sim 25 \text{ мкм}$ . Напівелементи з робочими електродами сушили під вакуумом при  $120^\circ \text{C}$  протягом 17 год перед збиранням. Використовували сепаратори Celgard завтовшки 12 мкм і електроліт, який являв собою 1 М розчин  $\text{LiPF}_6$  у суміші етиленкарбонату та диметилкарбонату у співвідношенні 1:1 за масою.

### Результати та обговорення

Зазвичай лужний або карбонатний гідроліз розчинів солей перехідних металів здійснюють у реакторах неперервного змішування за динамічних умов, додаючи розчин осаджувача до розчину суміші солі металу та комплексоутворювача й ретельно контролюючи рН реакційної суміші. Маючи на меті детальне дослідження умов осадження карбонатів, ми вважали за необхідне вивчити процес осадження за статичних умов, тобто в серіях розчинів з постійною концентрацією солі мангану та цитратної кислоти і зі змінною концентрацією осаджувача, розчина соди. За допомогою програми ChemEQL було отримано модель цього процесу (рис. 4). Так, ступені нейтралізації цитратної кислоти содою очікувано не розрізняються, після повної нейтралізації (стрибок рН від 7,5 до 9,5) в системі присутні іони  $\text{Citr}^{3-}$  та  $\text{HCO}_3^-$  і починає накопичуватися іон  $\text{CO}_3^{2-}$  (рис. 4a). За наявності мангану в системі до рН = 9,5 домінує комплекс  $\text{MnCitr}^-$ , а осадження  $\text{MnCO}_3$  починається при рН  $\approx 6,5$ , саме в області домінування цього комплексу, ще за рахунок бікарбонат-іона, і закінчується після точки еквівалентності взаємодії кислота—сода за рН  $\approx 9,5$  (рис. 4б).

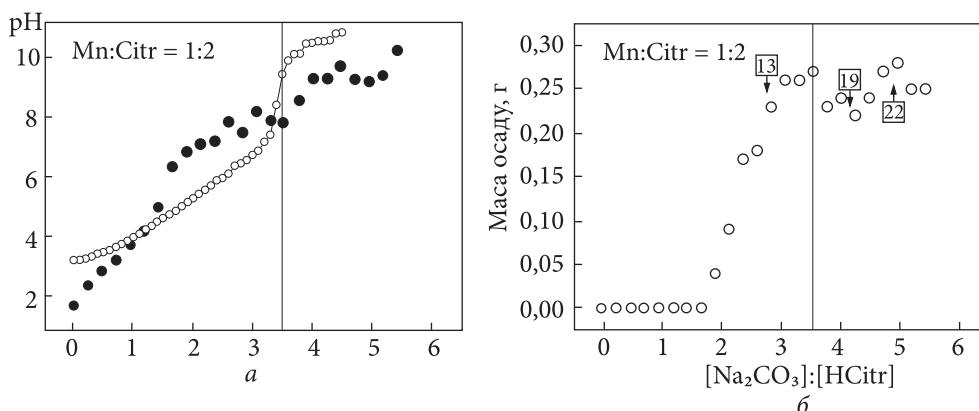
Ці передбачення досить добре підтверджуються в експериментах. Як приклад на рис. 5 наведено дані щодо рН розчинів над осадами  $\text{MnCO}_3$  та мас відфільтрованих і висушених осадів у системі  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\text{—}2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{—}\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Аналогічні залежності було отримано для систем з іншим співвідношенням іонів мангану і цитратної кислоти (1:0,5 та 1:1). З огляду на великий обсяг даних ці результати тут ми не наводимо. Крім цього, для економії місця подальше обговорення обмежено зразками, що відповідають номерам 13, 19 і 22 на рис. 5б, які було одержано з системи  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\text{—}2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{—}\text{Na}_2\text{CO}_3$  за співвідношення  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2:\text{Na}_2\text{CO}_3$ , що дорівнює 1:2,75; 1:4,25 і 1:5 відповідно.



**Рис. 4.** Нейтралізація цитратної кислоти содою (а) і осадження  $MnCO_3$  карбонатом у присутності двократного надлишку цитратної кислоти (б)

Як свідчать дані рентгенівської дифрактометрії, після термічного оброблення на повітрі карбонат мангану перетворюється на суміш фаз, головним компонентом яких є оксид мангану-3 ( $Mn_2O_3$ , біксбіт). Розміри кристалітів у зразках  $MnCO_3$  і  $Mn_2O_3$ , визначені за методом Шерера, наведено в табл. 2.

Значних зусиль було докладено для визначення природи продукту термічного оброблення карбонату мангану на повітрі. Крім згаданого вище біксбіту, він містить певну кількість домішок, серед яких — оксиди мангану інших ступенів окиснення. Виявлення та кількісна ідентифікація цих домішок є окремими завданням. Його вирішення, на якому ми тут не зу-



**Рис. 5.** рН розчинів над осадами в системі  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 - 2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{CO}_3$  залежно від кількості доданого карбонату натрію (а); окремо нанесено експериментальну криву титрування цитратної кислоти карбонатом. Маса висушених осадів залежно від кількості доданого карбонату натрію (б)

Т а б л и ц я 2

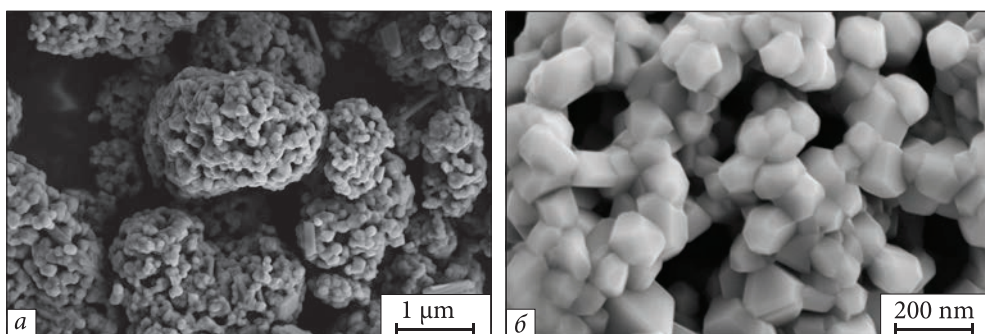
**Розміри кристалітів у продуктах синтезу та термічного оброблення**

Номер зразка	Склад	Розмір кристаліта, нм (у дужках наведено кут відбиття)
13 19 22	$\text{MnCO}_3$	20 (31°) 60 (31°) 60 (31°)
13 19 22	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	48 (33°) 56 (33°) 49 (33°)
13 19 22	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	83 (18°), 70 (44°) 83 (18°), 70 (44°) 83 (18°), 70 (44°)

пиняємося, дозволило розрахувати кількість карбонату літію, потрібного для утворення літій-манганової шпінелі, та підібрати температурний режим прожарювання. Кінцевим результатом прожарювання суміші біксбіїту з карбонатом літію на повітрі за температури 730 °С протягом 8 год була літій-манганова шпінель  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  кубічної структури *Fd-3m* з кристалітами, розмір яких, визначений за методом Шерера, не перевищує 90 нм (табл. 2).

Найцікавішою виявилася морфологія отриманого продукту. Вже на стадії термічної обробки карбонату мангану на повітрі було помічено, що біксбіїт являє собою ажурні квазісферичні агрегати, які виглядають подібно до різьблених китайських головоломок, причому розмір агрегатів

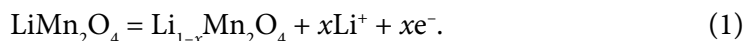




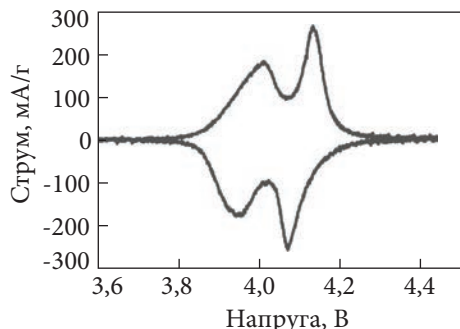
**Рис. 6.** Мікрофотографії з різною роздільною здатністю літій-манганової шпінелі  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  після прожарювання на повітрі за температури  $730^\circ\text{C}$  протягом 8 год (зразок 13): *a* —  $\times 10000$ , *б* —  $\times 50000$

не залежить від складу розчину, з якого було добуто  $\text{MnCO}_3$ . Їх форма не змінюється під час прожарювання з карбонатом літію. Мікрофотографії  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  наведено на рис. 6, з якого видно, що одержані агрегати мають перетин, менший за 4 мкм. Це значно менше, ніж для щільного сферичного  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , отриманого реакцією осадження з аміачних розчинів у реакторі неперервного змішування (20 мкм) [10]. Нарешті, з мікрофотографій випливає, що частинки, з яких складаються агрегати, за розміром не перевищують 100 нм, тобто є нанорозмірними. Зіставляючи це з даними щодо розміру кристалітів  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (90 нм), можна дійти висновку, що одержані ажурні агрегати складено з одиничних нанокристалів.

Електрохімічне інтеркалювання/деінтеркалювання іонів літію в  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  відбувається в діапазоні потенціалів 3,0—4,5 В відповідно до рівняння:

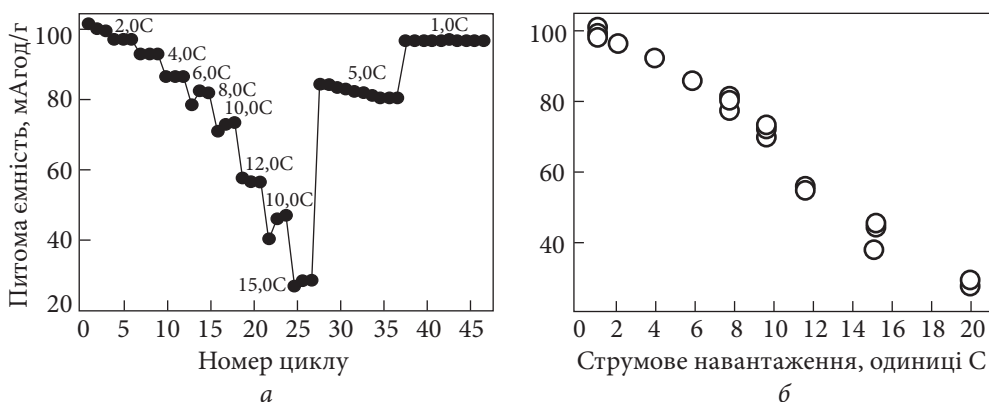


За значень  $0 \leq x \leq 0,5$  і  $0,5 \leq x \leq 1,0$  реакція (1) перебігає в дві стадії, які відповідають утворенню проміжної сполуки складу  $\text{Li}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  і добре розрізняються на потенціодинамічних кривих у вигляді двох піків. Найкраще розрізнені піки властиві зразку 13 (рис. 7), що є запорукою його найбільшої придатності для використання в літій-іонних джерелах струму високої потужності.



**Рис. 7.** Вольт-амперна крива для зразка 13

Циклування в гальваностатичному режимі (рис. 8) свідчить, що для зразка 13 за струму 1 С питома ємність становить 103 мАг/г, тобто є нижчою за теоретичну (146 мАг/г). Цей факт є характерним для літій-



**Рис. 8.** Результати циклування зразка 13 за різних струмів розрядження залежно від номера циклу (а) і від струмового навантаження (б)

манганових шпінелей і пояснюється недосконалістю їх структури та спричиненою цим недоступністю всіх можливих позицій для іонів літію [6, 11, 12]. За струму 20 С зразок віддає ємність  $\sim 25$  мАг/г. Після достатньо жорстких випробувань він демонструє досить добру схоронність заряду, повертаючи в контрольних циклах струмом 1 С до 98 % вихідної ємності. Такий результат є порівняним з найкращими результатами, відомими для нанорозмірних порошковуватих літій-манганових шпінелей [11, 12].

Отже, осадження гідроксидів та карбонатів з розчинів комплексних сполук є важливим технологічним процесом, який дозволяє синтезувати електродні матеріали зі щільними частинками мікросферичної морфології та високою насипною масою. Як комплексоутворювач у цьому процесі широко використовують аміак.

Маючи на меті пошук інших комплексоутворювачів і детальне вивчення процесів комплексоутворення під час осадження, ми вперше вивчили гідроліз розчинів, у яких роль комплексоутворювача відіграє цитратна кислота. Детально досліджено рівноваги в розчинах, що містять цитратні комплекси мангану і карбонати. Виявлено, що в системах  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 - x\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} - y\text{Na}_2\text{CO}_3$  до рН = 9,5 домінує нейтральний комплекс  $\text{M}(\text{HCitr})$ , а осадження  $\text{MnCO}_3$  з карбонатних розчинів починається за рН  $\approx 6,5$ . Експеримент показав, що з цих систем осаджується  $\text{MnCO}_3$  у вигляді ажурних квазісферичних агрегатів, складених з нанорозмірних кристалів. Синтез літій-манганової шпінелі  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  з цього прекурсорів не впливає на морфологію матеріалу, і кінцевий продукт характеризується розміром агрегатів, меншим за 4 мкм, а нанокристалів — близько 90 нм.

Електрохімічні випробування за умов послідовно зростаючих навантажень свідчать, що для найкращих зразків  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  за струму 1 С вдається досягти питомої ємності 103 мАг/г, а за струму 20 С вони віддають ємність  $\sim 25$  мАг/г.

У контрольних циклах зі струмом 1 С після випробувань зразки демонструють високу схоронність заряду, повертаючи до 98 % вихідної ємності. Це свідчить про їх перспективність для використання в ЛІА високої потужності.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кириллов С.А. Электродные материалы и электролиты для высокомоощных устройств электрохимической энергетики (обзор). *Теоретическая и экспериментальная химия*. 2019. Т. 55, № 2. С. 69—87.
2. Dong H., Koenig G.M. A review on synthesis and engineering of crystal precursors produced via coprecipitation for multicomponent lithium-ion battery cathode materials. *Cryst. Eng. Comm.* 2020. Vol. 22, No. 9. P. 1514—1530.
3. van Bommel A., Dahn J.R. Analysis of the growth mechanism of coprecipitated spherical and dense nickel, manganese, and cobalt-containing hydroxides in the presence of aqueous ammonia. *Chem. Mater.* 2009. Vol. 21, No. 8. P. 1500—1503.
4. Zhu Z., Zhang D., Yan H., Li W., Qilu. Precise preparation of high performance spherical hierarchical  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  for 5 V lithium ion secondary batteries. *J. Mater. Chem. A*. 2013. Vol. 1, No. 18. P. 5492—5496.
5. Robinson J.P., Koenig G.M. Tuning solution chemistry for morphology control of lithium-ion battery precursor particles. *Powder Technol.* 2015. Vol. 284. P. 225—230.
6. Potapenko A.V., Kirillov S.A. Lithium manganese spinel materials for high-rate electrochemical applications. *J. Energy Chem.* 2014. Vol. 23, No. 5. P. 543—558.
7. Smith R.M., Martell A.E. *Critical Stability Constants. Vol. 4. Inorganic Complexes*. New York and London: Plenum Press, 1976. 257 p.
8. Müller B. *ChemEQL (V 3.2). Manual*. Eawag: Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology. Kastanienbaum, Switzerland, 2015. 95 p.
9. Morel F.M.M. *Principles of Aquatic Chemistry*. Somerset: Wiley, 1983. 446 p.
10. He X.M., Li J.J., Cai Y., Wang Y., Ying J., Jiang C., Wan C. Preparation of spherical spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode material for lithium ion batteries. *J. Solid State Electrochem.* 2005. Vol. 9. P. 438—444.
11. Potapenko A.V. Chernukhin S.I., Kirillov S.A. A new method of pretreatment of lithium manganese spinels and high-rate electrochemical performance of  $\text{Li}[\text{Li}_{0.033}\text{Mn}_{1.967}]_2\text{O}_4$ . *Mater. Renew. Sustain. Energy*. 2014. Vol. 3. P. 40—48.
12. Potapenko A.V., Kirillov S.A. Enhancing high-rate electrochemical properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  in a  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  core/shell composite. *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 258. P. 9—16.