

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 2. С. 88–102

Electrochemical Energetics, 2024, vol. 24, no. 2, pp. 88–102

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-2-88-102>, EDN: BXJTPZ

Научная статья

УДК 544.636+544.638

БОРАТЫ ЛИТИЯ КАК ПОВЕРХНОСТНЫЙ ЗАЩИТНЫЙ СЛОЙ ДЛЯ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ

А. А. Кошкина^{1✉}, Т. В. Ярославцева^{1✉}, Н. В. Урусова¹, О. Г. Резницких¹, М. А. Хрусталеv²,
К. В. Нефедова¹, В. Д. Журавлев¹, О. В. Бушкова¹

¹Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
Россия, 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29

Кошкина Анастасия Александровна, младший научный сотрудник лаборатории перспективных функциональных материалов для химических источников тока, 4_anastasiakoshkina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8418-9298>

Ярославцева Татьяна Владимировна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории перспективных функциональных материалов для химических источников тока, tanya_yaroslavtseva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1010-7621>

Урусова Наталья Вадимовна, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории перспективных функциональных материалов для химических источников тока, natali.urusova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5591-4991>

Резницких Ольга Григорьевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории перспективных функциональных материалов для химических источников тока, olga_rezn@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8036-890X>

Хрусталеv Михаил Александрович, студент магистратуры института биомедицинских систем и биотехнологий, michaelkhrustalev@mail.ru

Нефедова Ксения Валерьевна, научный сотрудник лаборатории перспективных функциональных материалов для химических источников тока, nefedova@ihim.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5147-1414>

Журавлев Виктор Дмитриевич, кандидат химических наук, заведующий лабораторией химии соединений редкоземельных элементов, zhvd@ihim.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5933-4310>

Бушкова Ольга Викторовна, доктор химических наук, заведующий лабораторией перспективных функциональных материалов для химических источников тока, ovbushkova@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2230-5705>

Аннотация. Исследованы защитные свойства покрытия, нанесенного на поверхность литий-марганцевой шпинели LiMn_2O_4 с использованием эвтектического расплава состава $\text{Li}_2\text{O}:\text{V}_2\text{O}_5 = 47:53$ (мас.) с температурой плавления 650°C ; содержание эвтектической смеси боратов лития варьировали от 1 до 10 мас.%. Изучено электрохимическое поведение полученных материалов в макетах катодного полуэлемента литий-ионного аккумулятора при комнатной температуре и показано, что одновременно со стабилизирующим эффектом наблюдается аномально большое падение емкости литий-марганцевой шпинели. Проанализированы побочные химические реакции, протекающие между LiMn_2O_4 и эвтектическим расплавом боратов лития в процессе отжига при нанесении защитного слоя. Сопоставлена химическая устойчивость литий-марганцевой шпинели LiMn_2O_4 и марганец-содержащего твердого раствора со слоистой структурой $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ по отношению к обогащенным литием боратам.

Ключевые слова: материалы положительного электрода, защитные покрытия, литий-марганцевая шпинель, литий-боратное покрытие, химические взаимодействия

Благодарности. Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (Рег. № НИОКТР 124020600047-4 и 124020600004-7).

Для цитирования: Кошкина А. А., Ярославцева Т. В., Урусова Н. В., Резницких О. Г., Хрусталеv М. А., Нефедова К. В., Журавлев В. Д., Бушкова О. В. Бораты лития как поверхностный защитный

слой для литий-марганцевой шпинели // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 2. С. 88–102. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-2-88-102>, EDN: BXJTPZ

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Lithium borates as a surface protective layer for lithium-manganese spinel

A. A. Koshkina^{1✉}, T. V. Yaroslavtseva^{1✉}, N. V. Urusova¹, O. G. Reznitskikh¹, M. A. Khrustalev²,
K. V. Nefedova¹, V. D. Zhuravlev¹, O. V. Bushkova¹

¹Institute of Solid State Chemistry

91 Pervomayskaya St., Ekaterinburg 620990, Russia

²Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Polytechnicheskaya St., St. Petersburg 195251, Russia

Anastasia A. Koshkina, 4_anastasiakoshkina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8418-9298>

Tatiana V. Yaroslavtseva, tanya_yaroslavtseva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1010-7621>

Natalia V. Urusova, natali.urusova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5591-4991>

Olga G. Reznitskikh, olga_rezn@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8036-890X>

Mikhail A. Khrustalev, michaelkhrustalev@mail.ru

Ksenia V. Nefedova, nefedova@ihim.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5147-1414>

Viktor D. Zhuravlev, zhvd@ihim.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5933-4310>

Olga V. Bushkova, ovbushkova@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2230-5705>

Abstract. The protective properties of the coating applied to the surface of lithium-manganese spinel (LiMn_2O_4), using the eutectic composition of $\text{Li}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3 = 47:53$ (wt.) with the melting point of 650°C , were studied. The content of the eutectic lithium borate varied from 1% to 10%. The electrochemical behavior of the obtained materials in the cathode half-cells of lithium-ion battery was studied at room temperature. It was shown that an abnormally large decrease in the specific capacity of lithium-manganese spinel took place simultaneously with the stabilizing effect. The side chemical reactions that occur between LiMn_2O_4 and the eutectic lithium borate during annealing while applying a protective layer were analyzed. The chemical stability of lithium-manganese spinel (LiMn_2O_4) and the manganese-containing solid solution with the layered structure, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, with respect to enriched lithium borates, was compared.

Keywords: cathode materials, protective coatings, lithium-manganese spinel, lithium borate coating, chemical interactions

Acknowledgement. The work was carried out in accordance with the state assignment for the Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (registration no. NIOKTR 124020600047-4 and 124020600004-7).

For citation: Koshkina A. A., Yaroslavtseva T. V., Urusova N. V., Reznitskikh O. G., Khrustalev M. A., Nefedova K. V., Zhuravlev V. D., Bushkova O. V. Lithium borates as a surface protective layer for lithium-manganese spinel. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 2, pp. 88–102 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-2-88-102>, EDN: BXJTPZ

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на интенсивные исследования и разработки в области пост-литий-ионных электрохимических систем (натрий-ионных, литий-серных, литий-кислородных), в ближайшие годы прогнозируется продолжение экспоненциального роста

объема производства литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) [1]. При этом ЛИА непрерывно совершенствуются с целью повышения удельной мощности и удельной энергии, расширения рабочего диапазона температур, улучшения циклического ресурса, повышения безопасности и снижения стоимости [1].

Литий-марганцевая шпинель LiMn_2O_4 (LMO), впервые использованная в массовом производстве ЛИА в 1996 г. [2], привлекает внимание как материал положительного электрода для силовых литий-ионных аккумуляторов благодаря своей дешевизне, экологичности, повышенной безопасности и способности работать в форсированных режимах при отрицательных температурах (до -20°C) [2–9]. Однако LMO недопустимо быстро теряет разрядную емкость в ходе циклирования [10, 11], особенно при повышенной температуре ($\geq 40^\circ\text{C}$) [12]. Поэтому не прекращается поиск причин быстрой деградации и способов стабилизации электрохимического поведения литий-марганцевой шпинели. Было установлено, что указанная проблема отчасти связана со структурными перестройками в ходе внедрения/экстракции лития, а отчасти – с активным протеканием побочных химических и электрохимических процессов на межфазной границе [4, 12–14]. В работе [15] показано, что деградация электрода на основе литий-марганцевой шпинели начинается еще в бестоковых условиях при первом контакте LiMn_2O_4 со стандартным (базовым) электролитным раствором, содержащим LiPF_6 .

Эффективным способом подавления нежелательных побочных процессов в катодном полуэлементе ЛИА является нанесение защитного слоя на поверхность гранул активного материала [3, 5, 16, 17]. В этом качестве были использованы простые оксиды металлов (MgO , ZnO , Al_2O_3 и др.), твердые литий-проводящие электролиты (бораты лития, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, LiNbO_3), иные электродные материалы (LiCoO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и др. [3]). Среди предложенных вариантов наибольший интерес вызывают бораты лития, так как кристаллические фазы и стекла системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (рис. 1) являются хорошими литий-ионными проводниками (особенно в виде тонких пленок [18]), а их нанесение значительно облегчается тем, что расплавы боратов лития обладают сравнительно невысокой вязкостью и хорошо смачивают порошки активных материалов, прочно за-

крепляясь на их поверхности при остывании [3, 18]. Такие покрытия показали свою эффективность для широкого круга материалов положительного электрода ЛИА [19–31]: LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO), $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111) и др. Авторами работ [19–22, 27–31] было показано, что нанесение небольшого количества боратов лития оказывает позитивное влияние на сохранность емкости электродов на основе шпинелей LMO и LNMO. Так, стекло состава $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ было использовано в количестве до 0.5 мас.% [27, 28], 1 мас.% [21] и 5 мас.% [31], стекло состава $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ – до 1 мас.% [30], а твердый электролит Li_3BO_3 – до 0.6 мас.% [19] и 3 мас.% [22]. Авторы [19, 31] отмечают, что защитное действие сохранялось даже в условиях циклирования при повышенных температурах. Тем не менее, несмотря на достигнутый положительный эффект, проблему стабилизации электрохимического поведения литий-марганцевой шпинели в стандартном электролите, содержащем LiPF_6 , с помощью боратов лития полностью решить не удалось (в отличие от NMC111 [26]).

В настоящей работе исследованы защитные свойства покрытия, нанесенного на поверхность литий-марганцевой шпинели с использованием эвтектического расплава состава $\text{Li}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3 = 47:53$ (мас.%) с температурой плавления 650°C (LBO_{evt}); содержание LBO_{evt} варьировали от 1 до 10 мас.%. Изучено электрохимическое поведение полученных материалов в макетах катодного полуэлемента ЛИА при комнатной температуре и исследованы побочные химические реакции, протекающие между LMO и LBO_{evt} в процессе нанесения защитного слоя. Сопоставлена химическая устойчивость LMO и NMC111 по отношению к обогащенным литием боратам состава LBO_{evt} и Li_3BO_3 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Литий-марганцевую шпинель получали методом твердофазного синтеза из карбона-

та лития Li_2CO_3 (99.5%, ООО «НПФ Невский химик», Россия) и карбоната марганца основного водного $\text{MnCO}_3 \cdot n\text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (99.5%, Baltic Co., Россия) с предварительно установленным содержанием марганца. Реакционную смесь стехиометрического состава подвергали ступенчатым отжигам с промежуточной гомогенизацией при 400, 500, 600 и 700°C; продолжительность отжига на каждой ступени составляла 8 ч.

Смесь боратов лития эвтектического состава ($\text{Li}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 = 47 : 53$, мас.%) [32, 33] была получена из карбоната лития Li_2CO_3 (99.5%, ООО «НПФ Невский химик», Россия) и борной кислоты H_3BO_3 (99.5%, ООО «НПФ Невский химик», Россия), взятых в соотношении 55.2 и 44.8 мас.%, соответственно. Гомогенизированную смесь реагентов отжигали при температуре 675°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха. Полученный продукт закаливали путем выливания расплава на массивную пластину из нержавеющей стали комнатной температуры, а затем тщательно перетирали в ступке. Кон-

троль состава полученного продукта выполняли методом синхронного термического анализа (СТА) с помощью термоанализатора STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH, Германия) (интервал температур 30–700°C, атмосфера воздуха, платиновые тигли, режим нагрева со скоростью 10°C/мин). Результаты СТА подтвердили соответствие продукта эвтектическому составу: на кривой нагрева присутствовал единственный эндотермический пик с началом при 651.7°C, что отвечает температуре эвтектики [32, 33]. По данным РФА, продукт в основном состоял из $\beta\text{-Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$ с небольшой примесью Li_3BO_3 в полном соответствии с фазовой диаграммой системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (см. рис. 1).

Борат лития стехиометрического состава Li_3BO_3 (LBO) получали твердофазным методом из борной кислоты H_3BO_3 (99.5%, УНИХИМ, Россия) и лития углекислого Li_2CO_3 (99.5%, ООО «НПФ Невский химик», Россия) по методике, детально описанной в работе [26].

Твердый раствор $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111) был получен методом синтеза

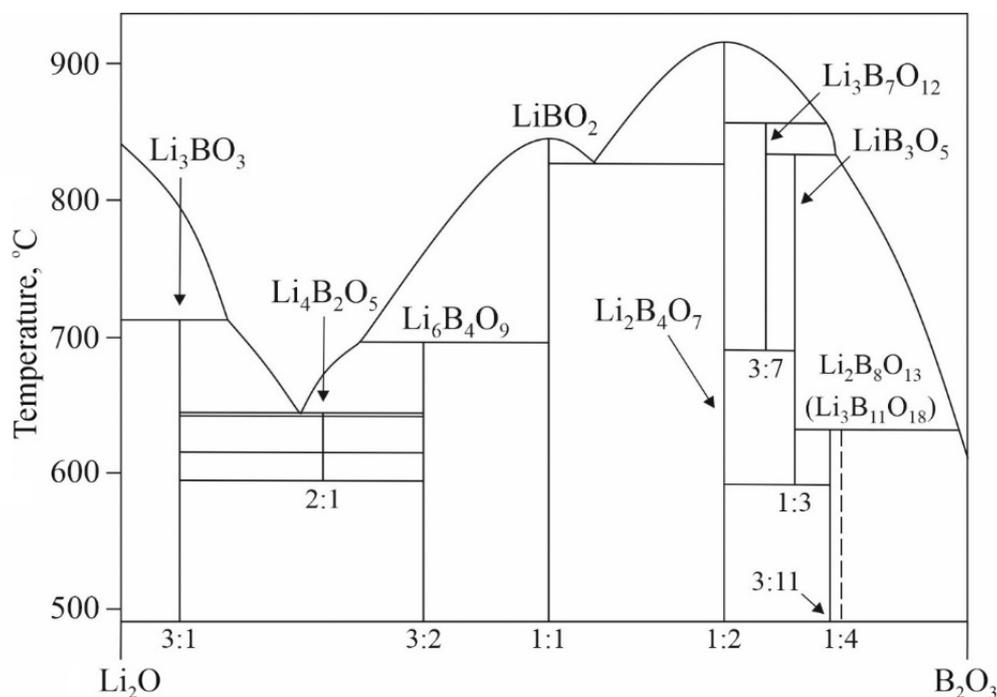


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (по данным [32, 33])

Fig. 1. Phase diagram of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ system (according to the data of [32, 33])

в реакциях горения по методике, описанной в [34].

Порошки литий-марганцевой шпинели с защитным слоем из боратов лития (композиты LMO/LBO_{evt}) с содержанием LBO_{evt} от 1 до 10 мас.% получали следующим образом. В целях обеспечения максимальной однородности распределения компонентов и минимальной погрешности по составу сначала готовили и тщательно гомогенизировали смесь компонентов с наибольшим содержанием LBO_{evt} (10 мас.%). Остальные составы (5, 4, 3, 2 и 1 мас.%) получали путем последовательного разбавления литий-марганцевой шпинелью и гомогенизации. Отжиг приготовленных смесей для получения композитов LMO/LBO_{evt} проводили в течение 5 ч при 700°C. Температура отжига на 50°C выше температуры плавления LBO_{evt} (см. рис. 1) была выбрана для уменьшения вязкости эвтектического расплава.

Фазовый состав всех синтезированных материалов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) при комнатной температуре с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (Shimadzu, Япония) (CuK α -излучение, $2\theta = 10\text{--}70^\circ$ с шагом 0.05° , время экспозиции 3 с). Для идентификации фаз использовали базу данных порошковых стандартов PDF2 (ICDD, США, Release 2016). Структурные параметры продуктов рассчитывали методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программы Fullprof [35].

Для получения электродных дисперсий порошки LMO/LBO_{evt} смешивали с ацетиленовой сажей Timcal (MTI Corporation, США) и 5%-ным раствором поливинилиденфторида (PVdF) (Gelon, КНР) в N-метил-2-пирролидоне (NMP) (Sigma-Aldrich, США) в соотношении 8 : 1 : 1 по массе. Полученную дисперсию наносили на алюминиевую фольгу толщиной 20 мкм с помощью аппликатора Doctor Blade (Gelon, КНР) и сушили 12 ч в вакуумном шкафу при 100°C. Готовые электроды в виде дисков диаметром 19 мм подвергали горячему прессованию при температуре 100°C; непо-

средственно перед сборкой ячеек их повторно сушили в вакуумном сушильном шкафу (100°C, 12 ч) для полного удаления остаточного растворителя и следов воды. Итоговая загрузка активного вещества (LMO) составляла 6-7 мг/см².

Для электрохимических исследований собирали ячейки Li|Li⁺|LMO в герметичных корпусах монетного типа CR2032 с полипропиленовым сепаратором толщиной 30 мкм (Gelon, КНР) и электролитом состава 1 молярный LiPF₆ в смеси этиленкарбонат (EC) / диметилкарбонат (DMC) (1 : 1, мас.). Противоеlectродом служил металлический литий (99.9 %, Alfa Aesar, Германия). Все операции по сборке ячеек проводили в перчаточном боксе MBraun Unilab с контролируемой аргонной атмосферой (содержание воды и кислорода не превышало 1 ppm).

Гальваностатическое циклирование ячеек Li|Li⁺|LMO проводили в диапазоне напряжений 3.3–4.3 В (отн. Li⁰/Li⁺) при нормированном токе разряда 0.2C (100 циклов), а затем в диапазоне от 0.2 до 5C (по 20 циклов); нормированный ток заряда составлял 0.2C. Измерения вели в трех параллелях с помощью многоканального потенциостата-гальваностата P-2X8 (Electrochemical Instruments, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Среди твердых литий-проводящих электролитов, пригодных для создания защитного слоя на поверхности активных материалов положительного электрода ЛИА, особое внимание привлекают кристаллические бораты лития (см. рис. 1) и литий-боратные стекла Li₂O×nB₂O₃ благодаря хорошим транспортным свойствам и невысоким температурам нанесения. Электрохимическая устойчивость боратов лития позволяет использовать такие покрытия для 4 В материалов положительного электрода [30], к которым относится и литий-марганцевая шпинель. Дополнительным достоинством литий-боратных покрытий является неболь-

шая молярная масса (M_w) соединений системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3$, не превышающая M_w активного материала, что делает минимальным снижение удельной емкости.

Нагревание LMO выше 850°C нежелательно, так как приводит к потере кислорода и формированию дефектов [36, 37] (по нашим данным, эти процессы имеют место при температуре выше 780°C). Поэтому в качестве защитного покрытия нами был выбран эвтектический состав системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3$ (47 и 53 мас.% соответственно) с температурой плавления 650°C (см. рис. 1). Согласно фазовой диаграмме эту эвтектику образуют соединения $\beta\text{-Li}_4\text{V}_2\text{O}_5$ и Li_3VO_3 . Термообработку смесей при нанесении покрытия проводили при 700°C , предполагая равномерное растекание эвтектического расплава по поверхности LMO.

Результаты гальваностатического циклирования композитов $\text{LMO}/\text{LBO}_{\text{evt}}$ представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2, а, добавление 1 и 2 мас.% LBO_{evt} существенно замедляет скорость падения разрядной емкости при циклировании по сравнению с LMO без защитного покрытия. Это хорошо согласуется с литературными данными

ми о влиянии небольшого количества боратов лития на стабильность циклирования LMO [19, 21, 27, 28, 30]. При содержании LBO_{evt} от 3 мас.% и выше влияние защитного слоя становится качественно иным: зависимости приобретают почти горизонтальный вид вследствие незначительного снижения емкости при циклировании. Так, при добавлении 10 мас.% LBO_{evt} разрядная емкость за 100 циклов снижается лишь на 1% по сравнению с первоначальной, тогда как для незащищенной шпинели падение емкости в тех же условиях составляет 15%. Интересной особенностью влияния LBO_{evt} является заметное увеличение разрядной емкости в ходе нескольких (от 4 до 10) начальных циклов. Максимальный рост (от 90 до 94 мА·ч/г) наблюдался для образца с 4 мас.% LBO_{evt} (см. рис. 2, а). Все составы с защитным покрытием продемонстрировали намного лучшие динамические характеристики, чем незащищенная литий-марганцевая шпинель (рис. 2, б). Разница особенно заметна при нормированном токе разряда 5C, когда электрод на основе незащищенного LiMn_2O_4 уже не разряжается, а композиты любого состава сохраняют ем-

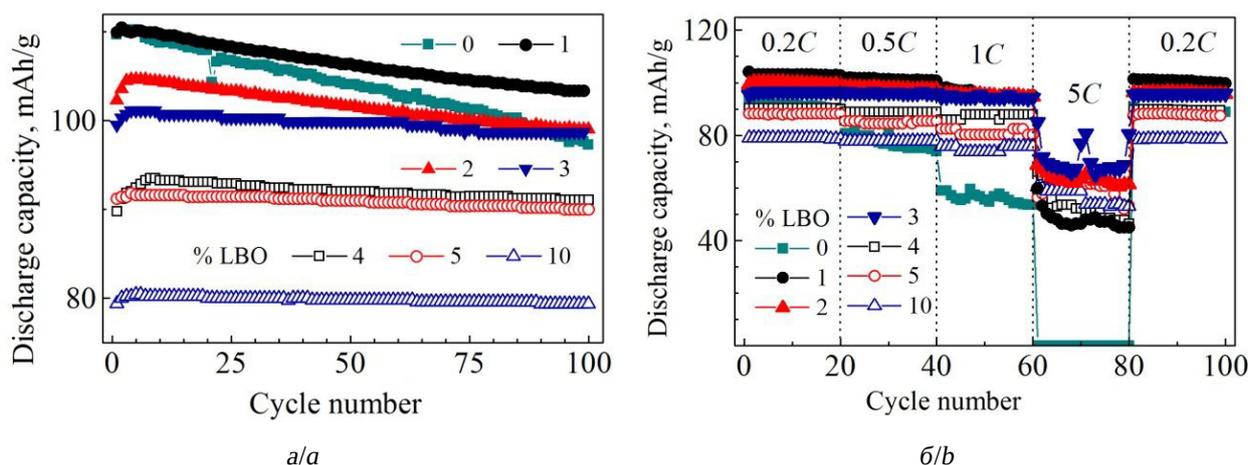


Рис. 2. Зависимость разрядной емкости от номера цикла при нормированном токе заряда/разряда 0.2C для серии композитов $\text{LMO}/\text{LBO}_{\text{evt}}$ с разным содержанием эвтектической смеси боратов лития (а); зависимость разрядной емкости тех же материалов от величины нормированного тока разряда (нормированный ток заряда 0.2C) (б) (цвет онлайн)

Fig. 2. Dependence of the discharge capacity on the cycle number at the charge/discharge rate of 0.2C for a series of LBO_{evt} composites with different contents of LBO_{evt} (a); dependence of the discharge capacity of the same materials on the discharge rate (the charge rate being 0.2C) (b) (color online)

кость 50–70 мА·ч/г. При переходе от форсированного режима снова к 0.2С разрядная емкость всех образцов, за исключением незащищенной шпинели, возвращается к первоначальному значению (см. рис. 2, б). Таким образом, можно констатировать, что нанесение защитного слоя из LBO_{evt} на поверхность литий-марганцевой шпинели эффективно стабилизирует ее электрохимическое поведение, особенно при содержании LBO_{evt} от 3 мас.% и выше.

Однако одновременно со стабилизацией разрядной емкости и улучшением динамических характеристик нанесение защитного слоя из LBO_{evt} вызывает неожиданно большое снижение первоначальной разрядной емкости материалов, величина которого быстро растет по мере увеличения содержания LBO_{evt} . Так, например, первоначальная разрядная емкость образца, содержащего 10 мас.% LBO_{evt} , составляет всего 80 мА·ч/г, тогда как для незащищенной шпинели это 110 мА·ч/г (т. е. первоначальная разрядная емкость уменьшилась на 28%).

Для установления причин неоправданно высоких потерь первоначальной емкости были выполнены детальные исследования фазового состава композитов $\text{LMO}/\text{LBO}_{\text{evt}}$ методом рентгеновской дифракции. Результаты приведены на рис. 3 и в таблице. Было установлено, что вплоть до содержания LBO_{evt} 3 мас.% образцы представляли собой однофазную литий-марганцевую шпинель; более высокие количества LBO_{evt} привели к появлению двух примесных фаз – Li_2MnO_3 и LiBO_2 . При сопоставлении с данными гальваностатического циклирования (см. рис. 2, а) можно заметить, что появление продуктов Li_2MnO_3 и LiBO_2 коррелирует с переходом к стабильной разрядной емкости композитов (почти горизонтальные зависимости), тогда как однофазные образцы характеризуются линейным падением разрядной емкости. Для пограничного состава с содержанием LBO_{evt} 3 мас.% можно предположить наличие очень тонкого сплошного поверхностного слоя из тех же

фаз (Li_2MnO_3 и LiBO_2) в количествах, не обнаруживаемых рентгенографически.

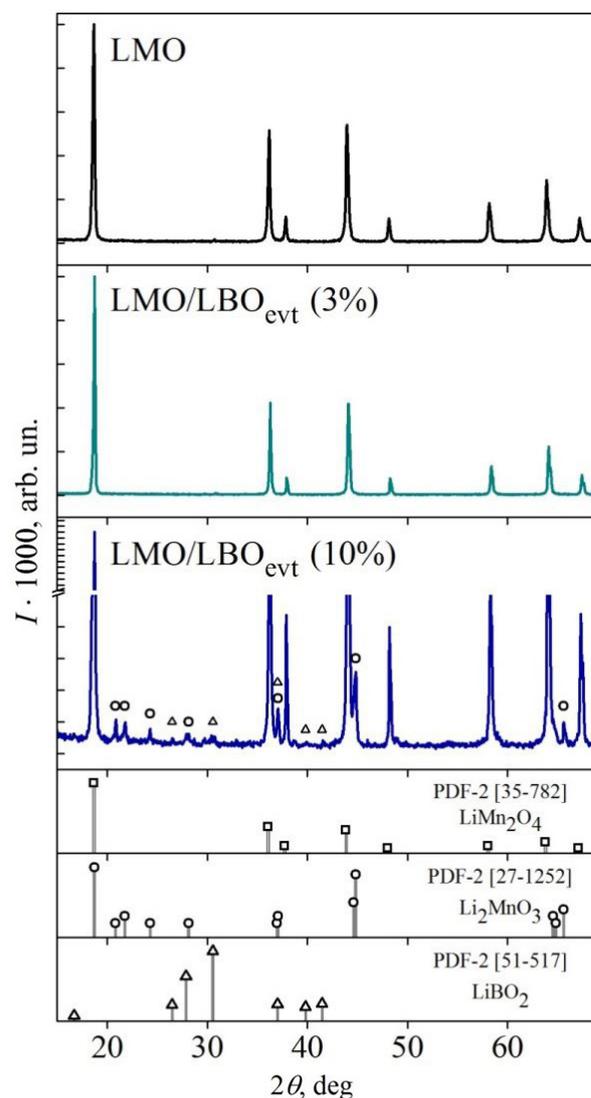


Рис. 3. Дифрактограммы литий-марганцевой шпинели, композитов $\text{LMO}/\text{LBO}_{\text{evt}}$ (3 мас.%) и $\text{LMO}/\text{LBO}_{\text{evt}}$ (10 мас.%)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of lithium-manganese spinel, $\text{LMO}/\text{LBO}_{\text{evt}}$ composites (3 wt.%) and $\text{LMO}/\text{LBO}_{\text{evt}}$ composites (10 wt.%)

Полнопрофильный анализ рентгеновских дифрактограмм композитов показал, что по мере роста содержания LBO_{evt} в интервале от 0 до 3 мас.% имеет место линейное уменьшение параметра кубической решетки LMO (рис. 4, кривая 1). Это может свидетельствовать о допировании шпинели бором. Гипотеза о возможном вхождении атомов бора в кристаллическую решетку

ку LMO на позиции марганца была высказана в работах [22, 29, 30, 38], авторы которых также наблюдали уменьшение параметра решетки литий-марганцевой шпинели в результате нанесения боратных покрытий. Действительно, ионный радиус В по Шеннону [39] равен 0.23 \AA , а для ионов марганца он составляет 0.66 \AA (Mn^{3+}) и 0.60 \AA (Mn^{4+}). Поэтому при внедрении бора в структуру литий-марганцевой шпинели на позиции ионов марганца параметр решетки должен снижаться.

Фазовый состав образцов композитов LMO/LBO_{evt} (по данным рентгеновской дифракции)

Phase composition of LMO/LBO_{evt} samples (according to X-ray diffraction data)

Содержание LBO _{evt} , мас.%	После синтеза композитов (700°C, 5 ч)	После дополнительного отжига композитов (700°C, 20 ч)
1	Однофазный LiMn ₂ O ₄	Однофазный LiMn ₂ O ₄
2		
3		
4	LiMn ₂ O ₄ с примесью Li ₂ MnO ₃ и LiBO ₂	LiMn ₂ O ₄ с примесью Li ₂ MnO ₃ и LiBO ₂
5		
10		

На основании данных рентгеновской дифракции можно предположить, что в процессе отжига в ходе приготовления композитов LMO/LBO_{evt} между литий-марганцевой шпинелью и эвтектическим литий-боратным расплавом происходит химическое взаимодействие, которое приводит не только к формированию продуктов Li₂MnO₃ и LiBO₂, но и, вероятно, к внедрению бора в структуру литий-марганцевой шпинели. Для проверки этого предположения были выполнены дополнительные отжижки композитов всех исследуемых составов при той же температуре 700°C в течение 20 ч. Результаты РСА этих образцов приведены на рис. 4, кривая 2. Можно видеть, что область линейного снижения параметра решетки расширилась до 4 мас.% содержания LBO_{evt} в композите. Возможно, и это значение не является окончательным; для более точного уста-

новления предела замещения ионов марганца на бор требуются дополнительные исследования, выходящие за рамки данной работы.

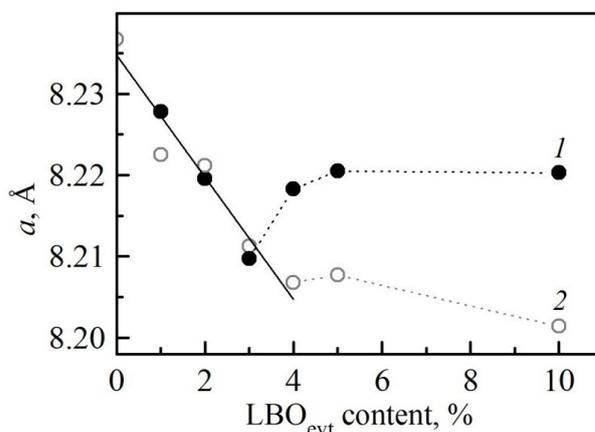


Рис. 4. Зависимость параметра кубической решетки литий-марганцевой шпинели в композитах LMO/LBO_{evt} от содержания бората лития (данные приведены для композитов после синтеза в режиме 5 ч при 700°C (1) и для тех же образцов после дополнительного отжига при 700°C в течение 20 ч (2))

Fig. 4. Dependence of the cubic lattice parameter of lithium-manganese spinel in LMO/LBO_{evt} composites on the lithium borate content (data are given for the composites after 5 h of synthesis at 700°C (1) and for the same samples after 20 h of additional annealing at 700°C (2))

Для подтверждения химического взаимодействия между литий-марганцевой шпинелью и эвтектическим литий-боратным расплавом была приготовлена смесь LMO и LBO_{evt}, взятых в соотношении 1 : 1 (мас.). После отжига при 700°C в течение 5 ч реакционная смесь изменила свой цвет с темно-синего на ярко-оранжевый (рис. 5, а, б). Это напрямую указывает на химические превращения в ходе синтеза композитов LMO/LBO_{evt}. Дифрактограммы исходных порошков LMO и LBO_{evt} представлены на рис. 5, в, их смеси после отжига — на рис. 5, г. Анализ дифрактограммы отожженной смеси подтвердил, что продуктами химической реакции между компонентами являются фазы LiBO₂ и Li₂MnO₃ (см. рис. 5, г); оранжевую окраску продукту придает Li₂MnO₃.

По-видимому, именно химическое взаимодействие с наносимым боратным покры-

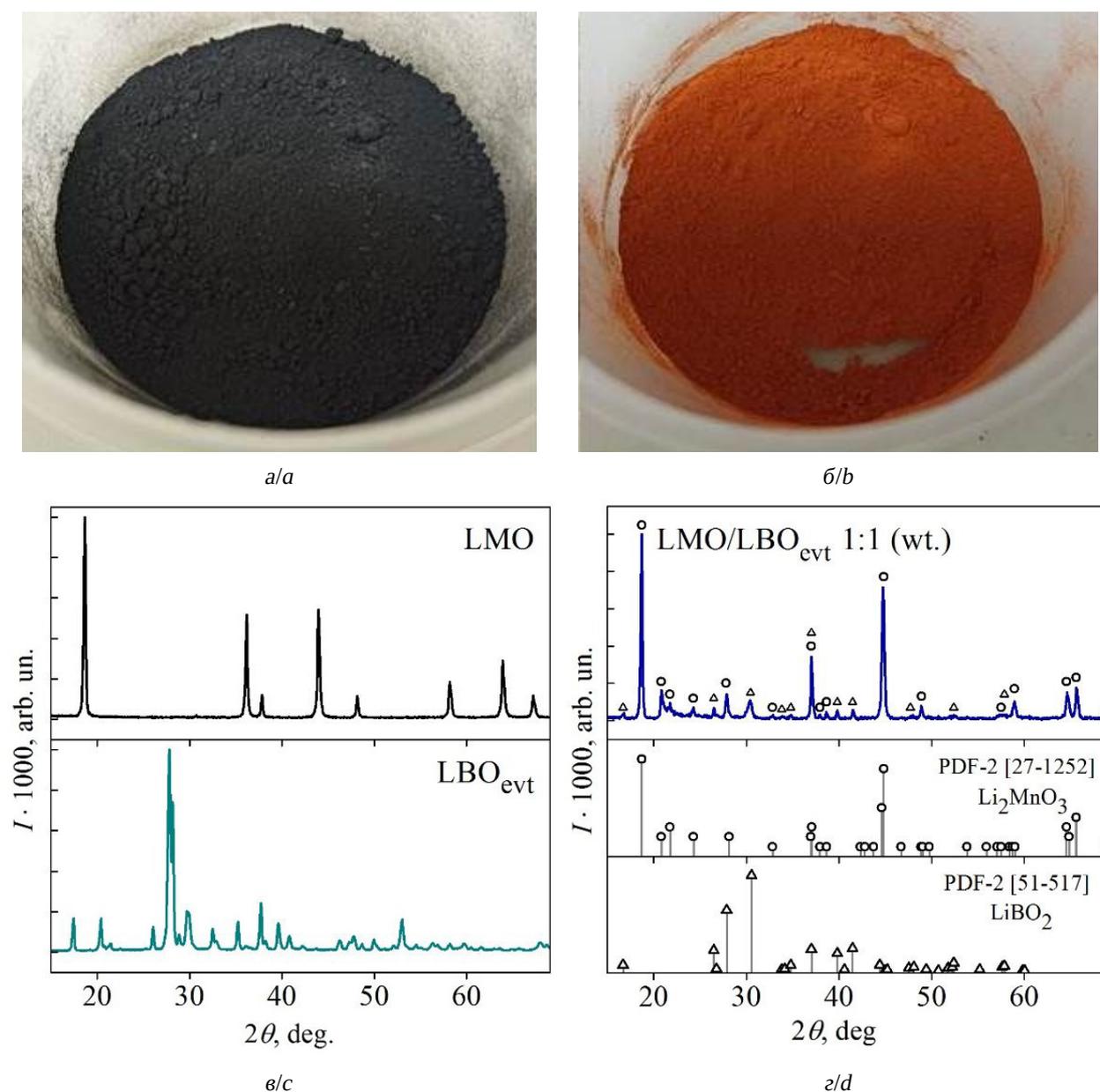
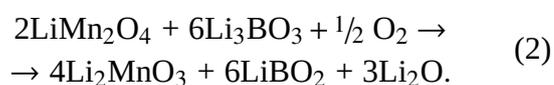
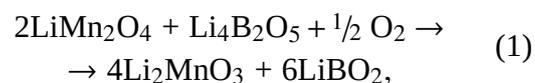


Рис. 5. Фотографии смеси LMO и LBO_{evt} (1 : 1, мас.) до (а) и после (б) отжига при 700°C (5 ч); дифрактограммы исходных порошков LMO и LBO_{evt} (в); дифрактограмма смеси LMO и LBO_{evt} (1 : 1, мас.) после отжига при 700°C в течение 5 ч (г) (цвет онлайн)

Fig. 5. Photos of the LMO and LBO_{evt} mixture (1 : 1, wt.) before (a) and after (b) annealing at 700°C (for 5 h); X-ray diffraction patterns of pure powders LMO and LBO_{evt} (c); X-ray diffraction pattern of the LMO and LBO_{evt} mixture (1 : 1, wt.) after 5 h of annealing at 700°C (d) (color online)

тием и является причиной необычно значительного снижения первоначальной разрядной емкости: часть LMO расходуется на протекание побочных химических реакций с эвтектическим расплавом. С учетом состава эвтектики (смесь β -Li₄B₂O₅ и Li₃BO₃) уравнения реакций можно пред-

ставить следующим образом:



Следует отметить, что один из продуктов химического взаимодействия – LiBO_2 , является литий-ионным проводником и обладает защитными свойствами по отношению к LMO [40, 41]; второй продукт – соединение Li_2MnO_3 , электрохимически неактивное до 4.5 В, также обладает стабилизирующим воздействием на LMO [11, 42, 43].

Чрезмерно заниженная первоначальная разрядная емкость в сочетании с положительным влиянием боратного покрытия на стабильность циклирования литий-марганцевой шпинели в стандартных электролитах наблюдалась и в работах других авторов, также наносивших различные бораты лития на поверхность LMO и изучавших их защитные свойства [19, 27, 28], однако возможность химического взаимодействия между литий-марганцевой шпинелью и боратами лития в этих работах не рассматривалась.

Представляет интерес выяснить, влияет ли фазовое состояние боратного покрытия (в условиях нанесения) на его химическую активность по отношению к литий-марганцевой шпинели. С этой целью был использован борат лития стехиометрического состава Li_3BO_3 ; согласно [44] и фазовой диаграмме системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (см. рис. 1), это соединение инконгруэнтно плавится при $715 \pm 15^\circ\text{C}$. Соответственно, при той же температуре термообработки 700°C оно будет оставаться в кристаллическом состоянии. Аналогично описанному выше эксперименту с эвтектическим расплавом боратов лития и LMO была приготовлена смесь LMO и Li_3BO_3 , взятых в соотношении 1 : 1 (мас.). Термообработку этой смеси вели при тех же условиях: 700°C , 5 ч. Как оказалось, и в этом случае цвет реакционной смеси поменялся с темно-синего на оранжевый. Согласно данным рентгеновской дифракции продуктами снова оказались Li_2MnO_3 , LiBO_2 и еще одна фаза, которую не удалось идентифицировать из-за небольшого содержания. Таким образом, кристаллический борат лития Li_3BO_3 оказался таким же химически неустойчивым по отношению к литий-мар-

ганцевой шпинели, как и эвтектический расплав.

Борат лития состава Li_3BO_3 был ранее успешно использован нами в качестве защитного слоя для NMC111 [26]. При этом не наблюдалось никаких аномалий, а оптимальное содержание Li_3BO_3 , позволившее добиться стабильного циклирования NMC111, составило всего 1 мас.%. Поэтому для сопоставления с LMO по той же методике была выполнена проверка химической совместимости NMC111 с боратами лития. Были приготовлены смеси NMC111 с LBO_{evt} (1 : 1, мас.) и NMC111 с Li_3BO_3 (1 : 1, мас.), которые далее подвергли термической обработке при 750°C (5 ч) (условия нанесения защитного слоя приведены в работе [26]). После отжига никаких

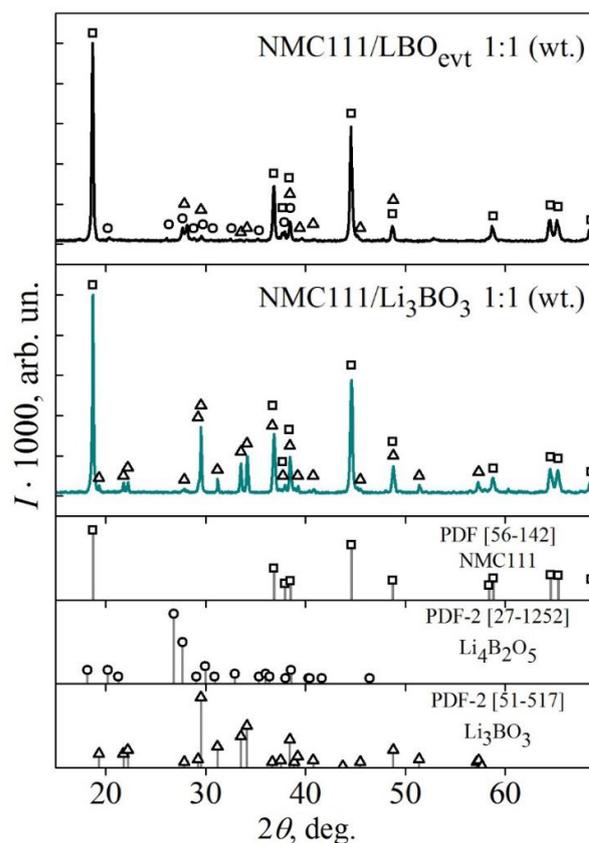


Рис. 6. Рентгенограммы смесей NMC111 и LBO_{evt} (1 : 1, мас.) и NMC111 и Li_3BO_3 (1 : 1, мас.) после отжига при 750°C в течение 5 ч

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the NMC111/ LBO_{evt} mixture (1 : 1, wt.) and LMO/ Li_3BO_3 (1 : 1, wt.) samples after 5 h of annealing at 750°C

изменений цвета обнаружено не было. Дифрактограммы смесей приведены на рис. 6. Можно видеть, что, в отличие от литий-марганцевой шпинели, никакого химического взаимодействия между твердым раствором NMC111 (также содержащим в своем составе Mn) и расплавленными боратами лития LiBO_{evt} и Li_3BO_3 не произошло: фазовый состав продуктов после отжига соответствует первоначальному составу смесей. Согласно литературным данным инертность по отношению к Li_3BO_3 проявляет и обогащенный никелем NMC811 [45].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование защитных свойств боратного покрытия, нанесенного на поверхность литий-марганцевой шпинели при 700°C с использованием эвтектического расплава состава $\text{Li}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3 = 47:53$ (мас.%) ($T_{\text{пл}} = 650^\circ\text{C}$), показало, что отчетливо выраженный эффект стабилизации электрохимического поведения сочетается со значительным падением начальной разрядной емкости композитов LMO/ LiBO_{evt} . Это объясня-

ется расходом LMO в побочных химических реакциях, протекающих между компонентами в процессе отжига при 700°C . Продуктами этих химических взаимодействий являются твердый раствор на основе литий-марганцевой шпинели, в котором часть марганца, вероятно, замещена на бор, и соединения Li_2MnO_3 и LiBO_2 , обладающие защитными свойствами. Практически полная стабилизация электрохимического поведения LMO при циклировании наблюдалась в композите с содержанием эвтектической смеси боратов лития 10 мас.% (сохранность емкости 99% после 100 циклов). Однако начальная разрядная емкость такого материала составила всего 80 мА·ч/г, или 54% от теоретически возможной (148 мА·ч/г) и 73% от практически достигнутой (110 мА·ч/г).

Обнаруженная авторами статьи высокая реакционная способность литий-марганцевой шпинели по отношению к боратам лития заставляет особенно тщательно подходить к выбору материалов защитного покрытия для LMO.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулова Т. Л., Скундин А. М. Проблемы развития литий-ионных аккумуляторов в мире и России // *Электрохимическая энергетика*. 2023. Т. 23, № 3. С. 111–120. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-111-120>
2. Zubi G., Dufo-López R., Carvalho M., Pasaoglu G. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2018. Vol. 989. P. 292–308. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.002>
3. Yi T.-F., Zhu Y.-R., Zhu X.-D., Shu J., Yue C.-B., Zhou A.-N. A review of recent developments in the surface modification of LiMn_2O_4 as cathode material of power lithium-ion battery // *Ionics*. 2009. Vol. 915. P. 779–784. <https://doi.org/10.1007/s11581-009-0373-x>
4. Huang Y., Dong Y., Li S., Lee J., Wang C., Zhu Z., Xue W., Li Y., Li J. Lithium manganese spinel cathodes for lithium-ion batteries // *Adv. Energy Mater.* 2020. Vol. 911, iss. 2. Article number 2000997. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000997>
5. Zuo D., Tian G., Li X., Chen D., Shu K. Recent progress in surface coating of cathode materials for lithium ion secondary batteries // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 9706. P. 24–40. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.230>
6. Кулова Т. Л., Скундин А. М. Влияние температуры на характеристики литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов // *Электрохимия*. 2021. Т. 57, № 7. С. 700–705. <https://doi.org/10.1134/S1023193521070089>
7. Hettesheimer T., Neef C., Rosellón Inclán I., Link S., Schmaltz T., Schuckert F., Stephan A., Stephan M., Thielmann A., Weymann L., Wicke T. Lithium-ion battery roadmap – industrialization perspectives towards 2030. Karlsruhe, Germany, Fraunhofer Institute for systems and innovation research Publ., 2023. 105 p. <https://doi.org/10.24406/publica-2153>
8. Zhang L., Yabu T., Taniguchi I. Synthesis of spherical nanostructured $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}$, Co^{3+} and Ti^{4+} ; $0 < x < 0.2$) via a single-step ultrasonic spray pyrolysis method and their high rate charge–discharge performances // *Mat. Res. Bull.* 2009. Vol. 944. P. 707–713. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.06.017>
9. Park O. K., Cho Y., Lee S., Yoo H.-Ch., Cho J. Who will drive electric vehicles, olivine or spinel? //

Energy Environ. Sci. 2011. Vol. 94. P. 1621–1633. <https://doi.org/10.1039/C0EE00559B>

10. Cho J., Thackeray M. M. Structural changes of LiMn_2O_4 spinel electrodes during electrochemical cycling // J. Electrochem. Soc. 1999. Vol. 9146, iss. 10. P. 3577–3581. <https://doi.org/10.1149/1.1392517>

11. Журавлев В. Д., Щеколдин С. И., Андрюшин С. Е., Шерстобитова Е. А., Нефедова К. В., Бушкова О. В. Электрохимические характеристики и фазовый состав литий-марганцевой шпинели с избытком лития $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 3. С. 157–170. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-157-170>

12. Xia Y., Zhou Y., Yoshio M. Capacity fading on cycling of 4 V $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cells // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 9144, iss. 8. P. 2593–2600. <https://doi.org/10.1149/1.1837870>

13. Bhandari A., Bhattacharya J. Manganese dissolution from spinel cathode: Few unanswered questions // J. Electrochem. Soc. 2016. Vol. 9164. P. A106–A127. <https://doi.org/10.1149/2.0101614jes>

14. Сычева В. О., Чуриков А. В. Литий-марганцевые шпинели: пути повышения стабильности и энергоемкости // Электрохимическая энергетика. 2009. Т. 9, № 4. С. 175–187.

15. Koshkina A. A., Yaroslavtseva T. V., Ukshe A., Kuznetsov M. V., Surikov V. T., Bushkova O. V. Surface degradation of lithium–manganese spinel in contact with lithium-hexafluorophosphate-containing electrolyte solution // Russ. J. Electrochem. 2024. Vol. 960, iss. 4. P. 263–282. <https://doi.org/10.1134/S1023193524040049>

16. Li C., Zhang H. P., Fu L. J., Liu H., Wu Y. P., Rahm E., Holze R., Wu H. Q. Cathode materials modified by surface coating for lithium ion batteries // Electrochimica Acta. 2006. Vol. 951, iss. 19. P. 3872–3883. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.015>

17. Nisar U., Muralidharan N., Essehli R., Amin R., Belharouak I. Valuation of surface coatings in high-energy density lithium-ion battery cathode materials // Energy Storage Mater. 2021. Vol. 938. P. 309–328. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.03.015>

18. Ito Y., Miyauchi K., Oi T. Ionic conductivity of $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ thin films // J. Non-Cryst. Solids. 1983. Vol. 957. P. 389–400. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(83\)90426-X](https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90426-X)

19. Jinlian L., Xianming W., Shang C. H. Enhanced high temperature performance of LiMn_2O_4 coated with Li_3BO_3 solid electrolyte // Bull. Mater. Sci. 2013. Vol. 936, iss. 4. P. 687–691. <https://doi.org/10.1007/s12034-013-0513-9>

20. Chan H.-W., Duh J.-G., Sheen S.-R. Electrochemical performance of LBO-coated spinel lithium manganese oxide as cathode material for Li-ion battery // Surface and Coatings Technology. 2004. Vol. 9188–189. P. 116–119. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.065>

21. Şahan H., Göktepe H., Patat Ş., Ülgen A. The effect of LBO coating method on electrochemical performance of LiMn_2O_4 cathode material // Solid State Ionics. 2008. Vol. 9178. P. 1837–1842. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.11.024>

22. Zhu R., Zhang S., Guo Q., Zhou Y., Li J., Wang P., Gong Z. More than just a protection layer: Inducing chemical interaction between Li_3BO_3 and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ to achieve stable high-rate cycling cathode materials // Electrochimica Acta. 2020. Vol. 9324. Article number 136074. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136074>

23. Ying J., Wan C., Jiang C. Surface treatment of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material for lithium secondary batteries // J. Power Sources. 2001. Vol. 9102, iss. 1–2. P. 162–166. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00795-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00795-9)

24. Chen S., Chen L., Li Y., Su Y., Lu Y., Bao L., Wang J., Wang M., Wu F. Synergistic effects of stabilizing the surface structure and lowering the interface resistance in improving the low-temperature performances of layered lithium-rich materials // ACS Appl. Materials and Interfaces. 2017. Vol. 99, iss. 10. P. 8641–8648. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13995>

25. Zhuravlev V. D., Nefedova K. V., Evshchik E. Yu., Sherstobitova E. A., Kolmakov V. G., Dobrovolsky Yu. A., Porotnikova N. M., Korchun A. V., Shikhovtseva A. V. Effect of lithium borate coating on the electrochemical properties of LiCoO_2 electrode for lithium-ion batteries // Chimica Techno Acta. 2021. Vol. 98, iss. 1. Article number 20218101. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2021.8.1.01>

26. Нефедова К. В., Журавлев В. Д., Мурзакаев А. М., Ягодин В. В., Кузнецов М. В., Евщик Е. Ю., Скачков В. М., Бушкова О. В. Влияние поверхностного слоя бората лития на электрохимические свойства $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ как материала положительного электрода литий-ионного аккумулятора // Электрохимия. 2021. Т. 57, № 11. С. 654–669. <https://doi.org/10.31857/S0424857021100108>

27. Chan H. W., Duh J. G., Sheen S. R. Microstructure and electrochemical properties of LBO-coated Li-excess $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ cathode material at elevated temperature for Li-ion battery // Electrochimica Acta. 2006. Vol. 951, iss. 18. P. 3645–3651. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.10.018>

28. Chan H. W., Duh J. G., Sheen S. R. Surface treatment of the lithium boron oxide coated LiMn_2O_4 cathode material in Li-ion battery // Key Eng. Mater. 2007. Vol. 280–283. P. 671–676. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.280-283.671>

29. Choi S. H., Kim J. H., Ko Y. N., Kang Y. Ch. Electrochemical properties of boron-doped LiMn_2O_4 nanoparticles covered with glass material prepared by high temperature flame spray pyrolysis // Int. J. Electrochem. Sci. 2013. Vol. 98. P. 1146–1162. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)14087-9](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)14087-9)

30. Amatucci G., Blyr A., Sigala C., Alfonse P., Tarascon J. Surface treatments of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ spinels

for improved elevated temperature performance // *Solid State Ionics*. 1997. Vol. 9104, iss. 1–2. P. 13–25. [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(97\)00407-4](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(97)00407-4)

31. Choi S. H., Kim J. H., Ko Y. N., Hong Y. J., Kang Y. C. Electrochemical properties of $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ glass-modified LiMn_2O_4 powders prepared by spray pyrolysis process // *J. Power Sources*. 2012. Vol. 9210. P. 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.016>

32. Галахов Ф. Я. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов : справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. I. Л. : Наука, 1985. 284 с.

33. Rousse G., Baptiste B., Lelong G. Crystal Structures of $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ and $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$ and application of the dimensional reduction formalism to lithium doped // *Inorg. Chem*. 2014. Vol. 953, iss. 12. P. 6034–6041. <https://doi.org/10.1021/ic500331u>

34. Zhuravlev V. D., Pachuev A. V., Nefedova K. V., Ermakova L. V. Solution-combustion synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as a cathode material for lithium-ion batteries // *Int. J. Self-Propagating High-Temp. Synth*. 2018. Vol. 927, iss. 3. P. 154–161. <https://doi.org/10.3103/S1061386218030147>

35. Rodriguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // *Physica B*. 1993. Vol. 9192, iss. 1–2. P. 55–69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)

36. Ma S., Noguchi H., Yoshio M. An observation of peak split in high temperature CV studies on Li-stoichiometric spinel LiMn_2O_4 electrode // *J. Power Sources*. 2004. Vol. 9125, iss. 2. P. 228–235. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.08.010>

37. Lee Y. S., Hideshima Y., Sun Y. K., Yoshio M. The effects of lithium and oxygen contents inducing capacity loss of the LiMn_2O_4 obtained at high synthetic temperature // *J. Electroceramics*. 2002. Vol. 99. P. 209–214. <https://doi.org/10.1023/a:1023221410721>

38. Veluchamy A. Boron-substituted manganese spinel oxide cathode for lithium ion battery // *Solid State Ionics*. 2001. Vol. 9143, iss. 2. P. 161–171. [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(01\)00856-6](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(01)00856-6)

39. Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // *Acta Crystallographica Section B*. 1969. Vol. 925, iss. 5. P. 925–946. <https://doi.org/10.1107/s0567740869003220>

40. Gao S., Shi B., Liu J., Wang L., Zhou C., Guo C., Zhang J., Li W. Boron doping and LiBO_2 coating synergistically enhance the high-rate performance of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials // *ACS Sustain. Chem. Eng*. 2021. Vol. 99, iss. 15. P. 5322–5333. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c09265>

41. Zhang X.-D., Shi J.-L., Liang J.-Y., Wang L.-P., Yin Y.-X., Jiang K.-C., Guo Y.-G. An effective LiBO_2 coating to ameliorate the cathode/electrolyte interfacial issues of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ in solid-state Li batteries // *J. Power Sources*. 2019. Vol. 9426. P. 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.017>

42. Han C.-G., Zhu C., Saito G., Akiyama T. Improved electrochemical performance of LiMn_2O_4 surface-modified by a Mn^{4+} -rich phase for rechargeable lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 9209. P. 225–234. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.075>

43. Xiong L., Xu Y., Tao T., Song J., Goodenough J. B. Excellent stability of spinel LiMn_2O_4 -based composites for lithium ion batteries // *J. Mater. Chem*. 2012. Vol. 922. P. 24563–24568. <https://doi.org/10.1039/C2JM34717B>

44. Ferreira E., Lima M., Zanotto E. DSC method for determining the liquidus temperature of glass-forming systems // *J. Am. Ceram. Soc*. 2010. Vol. 993. P. 3757–3763. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03976.x>

45. Skvortsova I. A., Orlova E. D., Boev A. O., Aksyonov D. A., Moiseev I., Pazhetnov E. M., Savina A. A., Abakumov A. M. Comprehensive analysis of boron-induced modification in $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ positive electrode material for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2023. Vol. 9583. Article number 233571. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233571>

REFERENCES

1. Kulova T. L., Skundin A. M. Problems of development of lithium-ion batteries all over the world and in Russia. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 3, pp. 111–120. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-111-120> (in Russian).

2. Zubi G., Dufo-López R., Carvalho M., Pasaoglu G. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2018, vol. 89, pp. 292–308. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.002>

3. Yi T.-F., Zhu Y.-R., Zhu X.-D., Shu J., Yue C.-B., Zhou A.-N. A review of recent developments in the surface modification of LiMn_2O_4 as cathode material of

power lithium-ion battery. *Ionics*, 2009, vol. 15, pp. 779–784. <https://doi.org/10.1007/s11581-009-0373-x>

4. Huang Y., Dong Y., Li S., Lee J., Wang C., Zhu Z., Xue W., Li Y., Li J. Lithium manganese spinel cathodes for lithium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2020, vol. 11, iss. 2, article no. 2000997. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000997>

5. Zuo D., Tian G., Li X., Chen D., Shu K. Recent progress in surface coating of cathode materials for lithium ion secondary batteries. *J. Alloys Compd.*, 2017, vol. 706, pp. 24–40. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.230>

6. Kulova T. L., Skundin A. M. Temperature effects on the performance of lithium-ion and sodium-ion batteries. *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, iss. 7, pp. 700–705. <https://doi.org/10.1134/S1023193521070089>
7. Hettesheimer T., Neef C., Rosellón Inclán I., Link S., Schmaltz T., Schuckert F., Stephan A., Stephan M., Thielmann A., Weymann L., Wicke T. *Lithium-ion battery roadmap – industrialization perspectives towards 2030*. Karlsruhe, Germany, Fraunhofer Institute for systems and innovation research, 2023. 105 p. <https://doi.org/10.24406/publica-2153>
8. Zhang L., Yabu T., Taniguchi I. Synthesis of spherical nanostructured $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($M = \text{Ni}^{2+}$, Co^{3+} and Ti^{4+} ; $0 < x < 0.2$) via a single-step ultrasonic spray pyrolysis method and their high rate charge–discharge performances. *Mat. Res. Bull.*, 2009, vol. 44, pp. 707–713. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.06.017>
9. Park O. K., Cho Y., Lee S., Yoo H.-Ch., Cho J. Who will drive electric vehicles, olivine or spinel? *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, pp. 1621–1633. <https://doi.org/10.1039/C0EE00559B>
10. Cho J., Thackeray M. M. Structural changes of LiMn_2O_4 spinel electrodes during electrochemical cycling. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, iss. 10, pp. 3577–3581. <https://doi.org/10.1149/1.1392517>
11. Zhuravlev V. D., Shchekoldin S. I., Andryushin S. E., Sherstobitova E. A., Nefedova K. V., Bushkova O. V. Electrochemical characteristics and phase composition of lithium-manganese oxide spinel with excess lithium $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 3, pp. 157–170. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-157-170> (in Russian).
12. Xia Y., Zhou Y., Yoshio M. Capacity fading on cycling of 4 V $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, iss. 8, pp. 2593–2600. <https://doi.org/10.1149/1.1837870>
13. Bhandari A., Bhattacharya J. Manganese dissolution from spinel cathode: Few unanswered questions. *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 164, pp. A106–A127. <https://doi.org/10.1149/2.0101614jes>
14. Sycheva V. O., Churikov A. V. The lithium-manganese spinels: The methods of enhancement of their stability and power intensity. *Electrochemical Energetics*, 2009, vol. 9, no. 4, pp. 175–187. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2009-9-4-175-187> (in Russian).
15. Koshkina A. A., Yaroslavtseva T. V., Ukshe A. Kuznetsov M. V., Surikov V. T., Bushkova O. V. Surface degradation of lithium–manganese spinel in contact with lithium-hexafluorophosphate-containing electrolyte solution. *Russ. J. Electrochem.*, 2024, vol. 60, iss. 4, pp. 263–282. <https://doi.org/10.1134/S1023193524040049>
16. Li C., Zhang H. P., Fu L. J., Liu H., Wu Y. P., Rahm E., Holze R., Wu H. Q. Cathode materials modified by surface coating for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 51, iss. 19, pp. 3872–3883. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.015>
17. Nisar U., Muralidharan N., Essehli R., Amin R., Belharouak I. Valuation of surface coatings in high-energy density lithium-ion battery cathode materials. *Energy Storage Mater.*, 2021, vol. 38, pp. 309–328. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.03.015>
18. Ito Y., Miyauchi K., Oi T. Ionic conductivity of $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ thin films. *J. Non-Cryst. Solids*, 1983, vol. 57, pp. 389–400.
19. Jinlian L., Xianming W., Shang C. H. Enhanced high temperature performance of LiMn_2O_4 coated with Li_3BO_3 solid electrolyte. *Bull. Mater. Sci.*, 2013, vol. 36, iss. 4, pp. 687–691. <https://doi.org/10.1007/s12034-013-0513-9>
20. Chan H.-W., Duh J.-G., Sheen S.-R. Electrochemical performance of LBO-coated spinel lithium manganese oxide as cathode material for Li-ion battery. *Surface and Coatings Technology*, 2004, vol. 188–189, pp. 116–119. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.065>
21. Şahan H., Göktepe H., Patat Ş., Ülgen A. The effect of LBO coating method on electrochemical performance of LiMn_2O_4 cathode material. *Solid State Ionics*, 2008, vol. 178, pp. 1837–1842. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.11.024>
22. Zhu R., Zhang S., Guo Q., Zhou Y., Li J., Wang P., Gong Z. More than just a protection layer: Inducing chemical interaction between Li_3BO_3 and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ to achieve stable high-rate cycling cathode materials. *Electrochimica Acta*, 2020, vol. 324, article no. 136074. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136074>
23. Ying J., Wan C., Jiang C. Surface treatment of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material for lithium secondary batteries. *J. Power Sources*, 2001, vol. 102, iss. 1–2, pp. 162–166. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00795-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00795-9)
24. Chen S., Chen L., Li Y., Su Y., Lu Y., Bao L., Wang J., Wang M., Wu F. Synergistic effects of stabilizing the surface structure and lowering the interface resistance in improving the low-temperature performances of layered lithium-rich materials. *ACS Appl. Materials and Interfaces*, 2017, vol. 9, iss. 10, pp. 8641–8648. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13995>
25. Zhuravlev V. D., Nefedova K. V., Evshchik E. Yu., Sherstobitova E. A., Kolmakov V. G., Dobrovolsky Yu. A., Porotnikova N. M., Korchun A. V., Shikhovtseva A. V. Effect of lithium borate coating on the electrochemical properties of LiCoO_2 electrode for lithium-ion batteries. *Chimica Techno Acta*, 2021, vol. 8, iss. 1, article no. 20218101. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2021.8.1.01>
26. Nefedova K. V., Zhuravlev V. D., Yagodin V. V., Kuznetsov M. V., Skachkov V. M., Bushkova O. V., Murzakaev A. M., Evshchik E. Y. The effect of the lithium borate surface layer on the electrochemical properties of the lithium-ion battery positive electrode material $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. *Russ. J. Electrochemistry*, 2021, vol. 57, iss. 11, pp. 1055–1069. <https://doi.org/10.1134/S1023193521100104>

27. Chan H. W., Duh J. G., Sheen S. R. Microstructure and electrochemical properties of LBO-coated Li-excess $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ cathode material at elevated temperature for Li-ion battery. *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 51, iss. 18, pp. 3645–3651. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.10.018>
28. Chan H. W., Duh J. G., Sheen S. R. Surface treatment of the lithium boron oxide coated LiMn_2O_4 cathode material in Li-ion battery. *Key Eng. Mater.*, 2007, vol. 280–283, pp. 671–676. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.280-283.671>
29. Choi S. H., Kim J. H., Ko Y. N., Kang Y. Ch. Electrochemical properties of boron-doped LiMn_2O_4 nanoparticles covered with glass material prepared by high temperature flame spray pyrolysis. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, vol. 8, pp. 1146–1162. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)14087-9](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)14087-9)
30. Amatucci G., Blyr A., Sigala C., Alfonse P., Tarascon J. Surface treatments of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ spinels for improved elevated temperature performance. *Solid State Ionics*, 1997, vol. 104, iss. 1–2, pp. 13–25. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00407-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00407-4)
31. Choi S. H., Kim J. H., Ko Y. N., Hong Y. J., Kang Y. C. Electrochemical properties of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ glass-modified LiMn_2O_4 powders prepared by spray pyrolysis process. *J. Power Sources*, 2012, vol. 210, pp. 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.016>
32. Galakhov F. Ya. *Diagrammy sostojanija sistem tugoplavkikh oksidov: spravochnik. Vyp. 5. Dvojnye sistemy. Ch. I* [State diagrams of refractory oxide systems: Handbook. Vol. 5. Dual systems. Part I]. Leningrad, Nauka, 1985. 284 p. (in Russian).
33. Rouse G., Baptiste B., Lelong G. Crystal Structures of $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ and $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$ and application of the dimensional reduction formalism to lithium dorates. *Inorg. Chem.*, 2014, vol. 53, iss. 12, pp. 6034–6041. <https://doi.org/10.1021/ic500331u>
34. Zhuravlev V. D., Pachuev A. V., Nefedova K. V., Ermakova L. V. Solution-combustion synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as a cathode material for lithium-ion batteries. *Int. J. Self-Propagating High-Temp. Synth.*, 2018, vol. 27, iss. 3, pp. 154–161. <https://doi.org/10.3103/S1061386218030147>
35. Rodríguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B*, 1993, vol. 192, iss. 1–2, pp. 55–69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
36. Ma S., Noguchi H., Yoshio M. An observation of peak split in high temperature CV studies on Li-stoichiometric spinel LiMn_2O_4 electrode. *J. Power Sources*, 2004, vol. 125, iss. 2, pp. 228–235. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.08.010>
37. Lee Y. S., Hideshima Y., Sun Y. K., Yoshio M. The effects of lithium and oxygen contents inducing capacity loss of the LiMn_2O_4 obtained at high synthetic temperature. *J. Electroceramics*, 2002, vol. 9, pp. 209–214. <https://doi.org/10.1023/a:1023221410721>
38. Veluchamy A. Boron-substituted manganese spinel oxide cathode for lithium ion battery. *Solid State Ionics*, 2001, vol. 143, iss. 2, pp. 161–171. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00856-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00856-6)
39. Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica Section B*, 1969, vol. 25, iss. 5, pp. 925–946. <https://doi.org/10.1107/s0567740869003220>
40. Gao S., Shi B., Liu J., Wang L., Zhou C., Guo C., Zhang J., Li W. Boron doping and LiBO_2 coating synergistically enhance the high-rate performance of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2021, vol. 9, iss. 15, pp. 5322–5333. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c09265>
41. Zhang X.-D., Shi J.-L., Liang J.-Y., Wang L.-P., Yin Y.-X., Jiang K.-C., Guo Y.-G. An effective LiBO_2 coating to ameliorate the cathode/electrolyte interfacial issues of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ in solid-state Li batteries. *J. Power Sources*, 2019, vol. 426, pp. 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.017>
42. Han C.-G., Zhu C., Saito G., Akiyama T. Improved electrochemical performance of LiMn_2O_4 surface-modified by a Mn^{4+} -rich phase for rechargeable lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2016, vol. 209, pp. 225–234. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.075>
43. Xiong L., Xu Y., Tao T., Song J., Goodenough J. B. Excellent stability of spinel LiMn_2O_4 -based composites for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, pp. 24563–24568. <https://doi.org/10.1039/C2JM34717B>
44. Ferreira E., Lima M., Zannotto E. DSC method for determining the liquidus temperature of glass-forming systems. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, vol. 93, pp. 3757–3763. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03976.x/>
45. Skvortsova I. A., Orlova E. D., Boev A. O., Aksyonov D. A., Moiseev I., Pazhetnov E. M., Savina A. A., Abakumov A. M. Comprehensive analysis of boron-induced modification in $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ positive electrode material for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2023, vol. 583, article no. 233571. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233571>

Поступила в редакцию 29.03.2024; одобрена после рецензирования 13.05.2024; принята к публикации 03.06.2024
The article was submitted 29.03.2024; approved after reviewing 13.05.2024; accepted for publication 03.06.2024