

УДК 541.136+546.34+544.463

DOI: 10.15372/KhUR2024594

EDN: PKRDII

Катион-разупорядоченные и высокоэнтропийные оксиды/оксифториды в качестве электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов

Н. В. КОСОВА

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск (Россия)**E-mail: kosova@solid.nsc.ru*

(Поступила 25.04.2024; принята к печати 30.08.2024)

Аннотация

В последние годы повышенный интерес вызывают новые классы литий-избыточных катодных и анодных материалов с разупорядоченной структурой каменной соли (disordered rock salt, **DRX**), в которых отсутствуют каналы для диффузии ионов Li^+ . В DRX катодных материалах состава $\text{Li}_y(\text{Me}_1\text{Me}_2)_{2-y}\text{O}_2$ ионы Li^+ и переходного металла (Me) с одинаковой вероятностью занимают одни и те же октаэдрические позиции в решетке, а диффузия ионов Li^+ происходит путем перескока от одного октаэдра к другому через промежуточный тетраэдр (o-t-o диффузия). Наличие фтора в оксифторидах **DRX-F** ($\text{Li}_{1+x}(\text{MeMn}^{3+})_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$, где $\text{Me} = \text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$) влияет на локальное упорядочение ионов Mn^{3+} , а также на стабильность окислительно-восстановительной пары O^{2-}/O^- и ее вклад в удельную емкость.

С другой стороны, путем смешения пяти оксидов CoO , CuO , MgO , NiO и ZnO в эквимольном соотношении с последующей термической обработкой при 1000°C были синтезированы высокоэнтропийные оксиды (**HEO**) – однофазные оксидные системы, содержащие пять и более катионов. Стабилизация однофазных твердых растворов $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ и $\text{Li}_x(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_{2-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) с кристаллической структурой каменной соли оказалась возможной за счет большого вклада энтропии смешения в свободную энергию Гиббса. Отдельной группой анодных материалов являются высокоэнтропийные оксиды со структурой шпинели (**HES**), например $(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$, полученные методом твердофазного синтеза при $500\text{--}1000^\circ\text{C}$ на воздухе. После шарового измельчения размер частиц такого материала уменьшается до 20 нм. Начальная удельная емкость при циклировании в области 0.01–3.0 В составляет $1333.6 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ и уменьшается до $329.9 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ после 20 циклов. В работе проведено сравнительное исследование условий синтеза, кристаллической структуры, морфологии и электрохимических свойств четырех классов высокоэнтропийных оксидов: 1) $\text{Li}_y(\text{MeMn}^{3+})_{2-y}\text{O}_2$, где $\text{Me} = \text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$; 2) $\text{Li}_{1+x}(\text{MeMn}^{3+})_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$, где $\text{Me} = \text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$; 3) $\text{Li}_x(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_{2-x}\text{O}_{1-x}\text{F}_x$; 4) $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni})_3\text{O}_4$.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, катион-разупорядоченные оксиды, высокоэнтропийные оксиды/оксифториды

ВВЕДЕНИЕ

Почти все известные катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов с высокой плотностью энергии имеют хорошо упорядоченную кристаллическую структуру, в которой ионы лития и d-металлов занимают собственные структурные

позиции и разделяются на соответствующие под-решетки. Материалы с разупорядоченной структурой ранее не рассматривались для применения в литий-ионных аккумуляторах из-за отсутствия в них диффузионных каналов, а также вследствие метастабильной природы многих разупорядоченных фаз.

В последние годы повышенный интерес вызывают новые классы литий-избыточных катодных и анодных материалов с разупорядоченной структурой каменной соли (disordered rock salt, **DRX**) [1]. В DRX катодных материалах состава $\text{Li}_y(\text{Me}_1\text{Me}_2)_{2-y}\text{O}_2$ ионы Li^+ и переходного металла (Me) с одинаковой вероятностью занимают одни и те же октаэдрические позиции в решетке, а диффузия ионов Li^+ происходит путем перехода от одного октаэдра к другому через промежуточный тетраэдр (o-t-о диффузия). Необходимым условием транспорта ионов Li^+ в DRX является превышение содержания Li над Me не менее чем на 10 % (порог перколяции). Сочетание ионов Me с высокозарядными d^0 -ионами способствует обогащению DRX ионами Li^+ и, соответственно, повышению их удельной емкости до ~ 300 мА · ч/г, которая достигается за счет многоэлектронных процессов с участием катионной $\text{Me}^{(n+1)+}/\text{Me}^{n+}$ (где Me = Mn^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Mo^{3+} и др.) и анионной O^{2-}/O^- окислительно-восстановительных (редокс) пар.

Наличие фтора в оксифторидах **DRX-F** ($\text{Li}_{1+x}(\text{MeMn}^{3+})_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$, где Me = Ti^{4+} , Nb^{5+}) влияет на локальное упорядочение ионов Mn^{3+} , а также на стабильность окислительно-восстановительной пары O^{2-}/O^- и ее вклад в удельную емкость. Ионы Me, у которых электронная конфигурация валентного уровня может быть записана как d^0 , такие как Ti^{4+} , Nb^{5+} и Mo^{6+} , повышают структурную устойчивость DRX-оксидов, в то время как остальные ионы Me являются электрохимически активными и увеличивают электропроводность [2].

Концепция высокоэнтروпийных материалов появилась в 1995 г. после разработки высокоэнтропийных сплавов, состоящих из пяти элементов с почти эквимольным составом. В 2015 г. впервые путем смешения пяти оксидов CoO, CuO, MgO, NiO, и ZnO в эквимольном соотношении с последующей термической обработкой при 1000 °C были синтезированы высокоэнтропийные оксиды (high-entropy oxides, **HEO**) – однофазные оксидные системы, содержащие пять и более катионов [3]. Стабилизация однофазного твердого раствора $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ с кристаллической структурой каменной соли оказалась возможной за счет большого вклада энтропии смешения в свободную энергию Гиббса. Высокоэнтропийные оксиды представляют повышенный интерес в качестве анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Подобно бинарным оксидам переходных металлов, та-

ким как CoO, CuO и NiO, НЕО являются материалами для конверсионных электродов, в которых процесс литирования/делитирования включает образование и разложение Li_2O наряду с восстановлением ионов Me^{2+} до Me^0 и окислением металлических наночастиц [4], в то время как другие катионы, подобные Mg^{2+} , не участвуют в этом процессе, а действуют как матрица, стабилизирующая исходную структуру каменной соли в процессе литирования/делитирования [5]. Однако НЕО лишены главного недостатка традиционных конверсионных оксидов – разрушения их исходной структуры во время циклирования, что приводит к низкой кулоновской эффективности и быстрому падению удельной емкости [6]. Кроме того, стабилизация структуры электродных материалов НЕО и их циклическая стабильность происходят благодаря высокой конфигурационной энтропии ($1.61R$) пятикатионной оксидной системы.

Помимо класса высокоэнтропийных оксидов удалось синтезировать **оксифториды** – твердые растворы состава $\text{Li}_x(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_{2-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) со структурой каменной соли (пр. гр. *Fm-3m*) [7]. Установлено, что однофазными являются только образцы с $x \leq 0.5$, а наилучшими электрохимическими характеристиками и стабильностью при циклировании обладает образец состава $\text{Li}_{0.5}(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_{1.5}\text{O}_{1.5}\text{F}_{0.5}$, обеспечивающий высокие емкости (562.2 (мА · ч)/г) и кулоновскую эффективность (99.5 %) при длительном циклировании.

Другой группой анодных материалов являются высокоэнтропийные оксиды со структурой шпинели $(\text{Me})_3\text{O}_4$, где Me – переходный металл). Поскольку взаимодействие НЕО с литием идет по механизму превращения, то для устойчивого циклирования требуются частицы в наноразмерном состоянии. Среди них следует отметить высокоэнтропийные шпинели (high-entropy spinels, **HES**, пр. гр. *Fd-3m*) с высокой удельной поверхностью, такие как $(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_3\text{O}_4$, полученные методом твердофазного синтеза на воздухе [8].

Возможность образования стабильных однофазных НЕО зависит от условий синтеза. На данный момент НЕО со структурой каменной соли были успешно получены различными методами, позволяющими добиться равномерного распределения катионов металлов в структуре. Однако наиболее распространенными подходами являются твердофазный синтез и метод соосаждения. Для успешного синтеза материалов требуется последующая термообработка при высоких температурах.

Модификация НЕО-материалов приводит к изменению их свойств. Так, НЕО, легированные Li^+ , обладают очень высокой ионной подвижностью и электронной проводимостью [9, 10], что благоприятно сказывается на их электрохимических характеристиках [11]. Добавление ионов Li^+ в энтропийно-стабилизированную структуру каменной соли открывает дополнительные пути диффузии через кристаллическую решетку [12], а материалы с углеродным покрытием проявляют повышенную электропроводность.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование условий синтеза, кристаллической структуры, морфологии и электрохимических свойств четырех классов высокоэнтропийных оксидов: 1) $\text{Li}_y(\text{MeMn}^{3+})_{2-y}\text{O}_2$, где $\text{Me} = \text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$; 2) $\text{Li}_{1+x}(\text{MeMn}^{3+})_{1-z}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$, где $\text{Me} = \text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$; 3) $\text{Li}_x(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_{2-x}\text{O}_{1-x}\text{F}_x$; 4) $(\text{Cr,Fe,Mn,Co,Ni})_3\text{O}_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез материалов

Синтез катодных материалов осуществляли механохимически стимулированным твердофазным способом с использованием реагентов компаний Sigma Aldrich, Alfa Aesar и Реахим. Механическую активацию (МА) смесей реагентов проводили в планетарной мельнице АГО-2 (Россия, 450 или 600 об/мин) в стальных барабанах со стальными шарами в течение 5 мин. Массовое соотношение порошка к шарам составляло 1 : 40. Отжиг активированных смесей осуществляли в токе аргона при температурах 700–1000 °С в течение 2–6 ч. Композиционные материалы с углеродом получали путем механической обработки синтезированных оксидов с углеродом.

Методы исследования

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проводили с помощью дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 1.54181 \text{ \AA}$). Уточнение параметров решетки выполняли методом Ритвельда с использованием пакетов программного обеспечения GSAS и TOPAS. Размер и морфологию частиц исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) совместно с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС) с помощью электронного микроскопа ТМ-1000 (Hitachi, Япония). Исследования методом просвечивающей электронной

микроскопии (ПЭМ) проводили на микроскопе Titan Themis Z (Thermo Fisher Scientific, США), работающем при напряжении 200 кВ. Были получены изображения: ПЭМ высокого разрешения (HRTEM), дифракции электронов в выбранной области (SAED), ПЭМ с кольцевым сканированием в темном поле под высоким углом (HAADF-STEM).

Для электрохимического тестирования готовили катодные смеси, состоящие из 75 мас. % активной составляющей, 20 мас. % проводящего углерода Super P и 5 мас. % связующего PVDF/NMP (где PVDF – поливинилиден фторид, NMP – N-метил-2-пирролидон). Рабочие электроды получали путем нанесения суспензии на алюминированную фольгу, последующего высушивания при 90 °С в вакууме и прокатки. Плотность приготовленных образцов составляла 2–3 мг/см², диаметр электрода 10 мм. В качестве анода использовали литиевую фольгу, в качестве электролита – раствор 1 М LiPF_6 (Sigma Aldrich, 98 %) в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната (1 : 1) (Alfa Aesar, 99 %), а в качестве сепаратора – стекловолоконный фильтр Grade GF/C (Whatman). Электрохимические ячейки собирали в аргонном боксе VBOX-SS 950 (Vilitek, Россия). Циклирование образцов проводили на установке BCS 805 (BioLogic, Франция) в гальваностатическом режиме при комнатной температуре и скорости

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оксиды с разупорядоченной структурой каменной соли $\text{Li}_y(\text{MeMn}^{3+})_{2-y}\text{O}_2$

Образцы составов $\text{Li}_y(\text{MeMn}^{3+})_{2-y}\text{O}_2$, где $\text{Me} = \text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$, получали из смеси оксидов Li_2O (97 %, Sigma Aldrich) или LiOH (>98 %, Реахим), TiO_2 (анатаз, 99.8 %, Sigma Aldrich), Nb_2O_5 (99.5 %, Реахим) и Mn_2O_3 (98 %, Alfa Aesar). Отжиг механически активированных смесей осуществляли при температурах 900, 950 и 1000 °С в течение 2 ч.

На рентгенограммах смесей исходных реагентов, подвергнутых МА и последующему отжигу, наблюдаются рефлексы, относящиеся к хорошо окристаллизованному кубическому фазам $\text{Li}_y(\text{MeMn}^{3+})_{2-y}\text{O}_2$ ($\text{Me} = \text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$) с пр. гр. $Fm-3m$ (рис. 1). Параметр решетки a для Ti^{4+} -содержащих материалов ниже, чем у LiMnO_2 , поскольку ионный радиус Ti^{4+} ($r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.605 \text{ \AA}$) меньше, чем у ионов Mn^{3+} ($r_{\text{Mn}^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$). С дру-

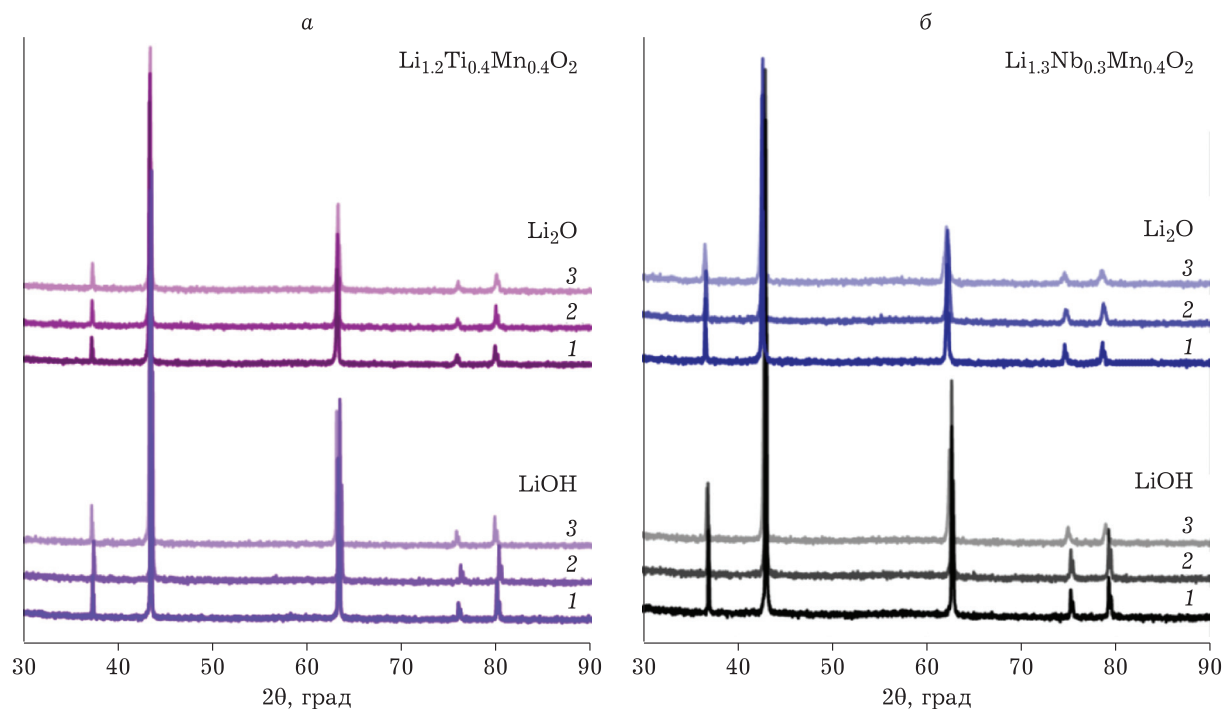


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (а) и $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (б), полученных из Li_2O и LiOH при разных температурах: 900 (1), 950 (2) и 1000 °С (3).

гой стороны, ионный радиус Nb^{5+} ($r_{\text{Nb}^{5+}} = 0.64 \text{ \AA}$) совпадает с радиусом Mn^{3+} , а увеличение r связано с более высокой концентрацией больших ионов Li^+ ($r_{\text{Li}^+} = 0.76 \text{ \AA}$).

Согласно данным СЭМ, конечные продукты имеют частицы микронных размеров неправильной формы (рис. 2). Средний размер первичных частиц Ti -содержащего DRX-оксида составляет 1–5 мкм, тогда как размер частиц Nb -содержащего оксида с аналогичным содержанием Mn (0.40 на формульную единицу) равен 0.5–3.0 мкм. С целью снижения размеров частиц и увеличения электронной проводимости, синтезированные катодные материалы подвергали МА в течение 2.5 мин с добавлением 5 мас. % углерода (C). На СЭМ-микрофотографиях Ti - и Nb -содержащих образцов, механически активированных с углеродом, наблюдается заметное уменьшение размера частиц. Так, для композита $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (LTMO) с углеродом – LTMO-C – размер первичных частиц составляет 0.2–0.5 мкм, в то время как размер вторичных частиц (агломератов) равен 3 мкм. При измельчении $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (LNMO) с углеродом размер первичных частиц композита – LNMO-C – также равен 0.2–0.5 мкм, а вторичных частиц – 3–8 мкм.

С помощью методов РФА, ^7Li ЯМР- и ЭПР-спектроскопии и ПЭМ было показано, что ионы

Mn^{3+} в этих соединениях склонны к образованию кластеров, в то время как ионы металла с конфигурацией d^0 равномерно распределены в кристаллической решетке [13]. Присутствие ионов Nb^{5+} способствует образованию заметно более крупных кластеров марганца и больших пробелов в миграционных картах Li^+ по сравнению с Ti^{4+} . В результате кажущийся коэффициент диффузии Li^+ в LTMO на два порядка выше, чем в LNMO.

Дифракция электронов в выбранной области (SAED) для образцов LTMO- Li_2O , LTMO- LiOH , LNMO- Li_2O и LNMO- LiOH , полученных при 950 °С с использованием различных источников лития: Li_2O и LiOH (рис. 3), типична для соединений DRX с F-центрированной кубической структурой. Изображения [001] SAED демонстрируют картины кругового диффузного рассеяния, в то время как на изображениях [011] SAED наблюдаются синусоидальные узоры. Оба вида узоров указывают на наличие ближнего упорядочения (short-range ordering, SRO) и октаэдрических кластеров переходных металлов во всех образцах [14]. Как свидетельствуют изображения [011] SAED, количество шпинельной фазы больше в материале LTMO- Li_2O . Изображения [001] и [011] SAED индексируются в пространственной группе шпинелей $Fd\text{-}3m$ с удвоенным параметром решетки $a_{\text{spinel}} = 2a_{\text{DRX}}$. Более

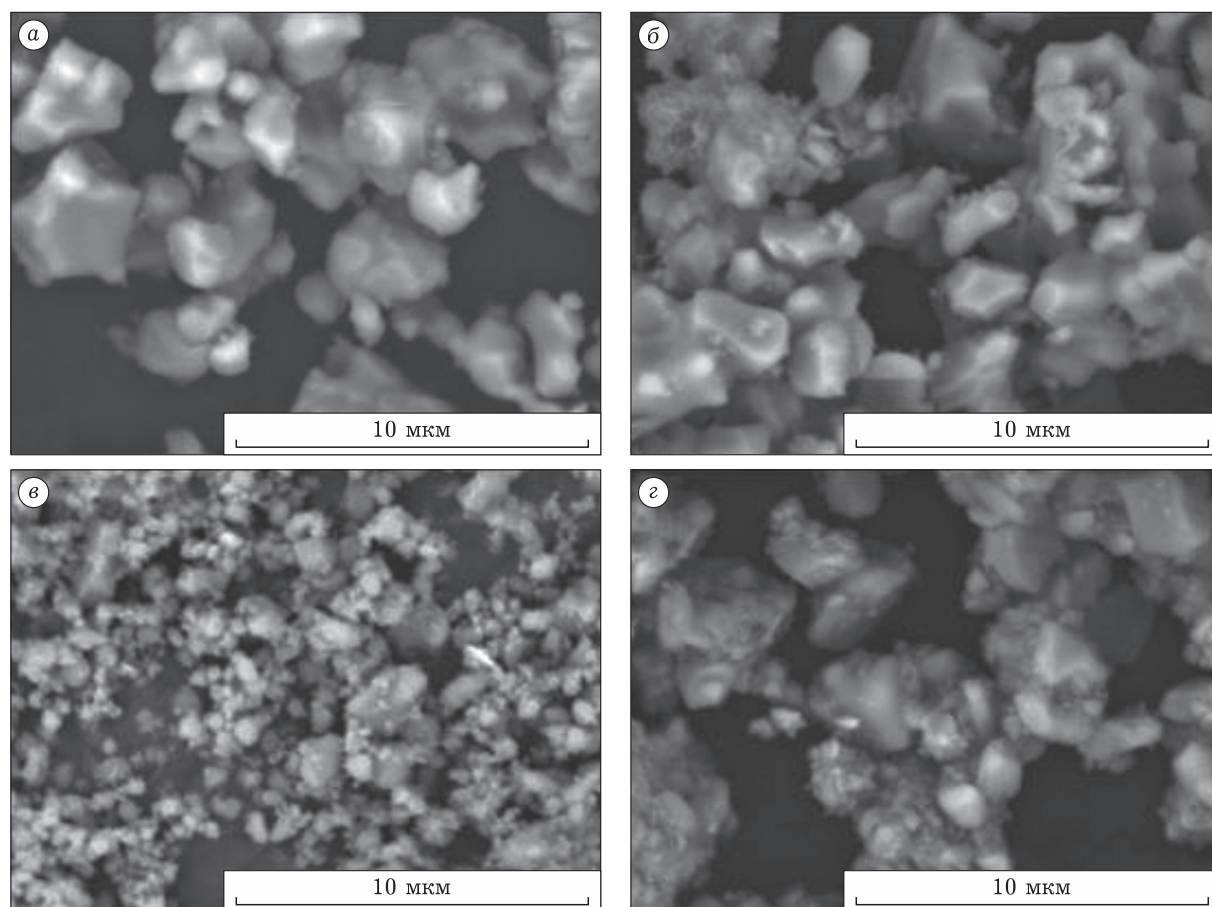


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии исходных образцов $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (а, в) и $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (б, з) до (а, б) и после их механической активации с углеродом (в, з).

низкая температура прокаливания препятствует образованию разупорядоченной структуры DRX со случайным распределением катионов Li и Me и способствует образованию упорядоченных нанодоменов шпинели. Из-за небольшого количества шпинельной фазы в объеме материала рефлексы шпинели не наблюдаются на рентгенограммах.

Рентгенограммы образцов, приготовленных при 950 °C и повторно нагретых (re-heated, **RH**) при 600 °C в течение 2 ч, обозначенных как LTMO- Li_2O -RH, LTMO-LiOH-RH, LNMO- Li_2O -RH и LNMO-LiOH-RH, аналогичны рентгенограммам материалов, полученным при температуре 950 °C и не содержат каких-либо дополнительных пиков, т. е. кристаллическая структура DRX остается стабильной. Однако образец LNMO- Li_2O -RH частично разлагается на кубическую фазу Li_3NbO_4 (пр. гр. $I-43m$) и тетрагональную фазу $[\text{Li}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}][\text{Li}_{0.30}\text{Nb}_{0.25}\text{Mn}_{0.45}]\text{O}_2$ (пр. гр. $I41/amd$) со структурным типом $\gamma\text{-LiFeO}_2$ [15]. Можно предположить, что использование Li_2O в качестве источника лития приводит к получению

$\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ с более низкой термостабильностью.

Параметры решетки образцов, приготовленных при 950 °C и повторно нагретых при 600 °C, приведенные в табл. 1, показывают, что параметр a уменьшается с 4.1700(2) до 4.1570(1) Å для LTMO- Li_2O -RH, с 4.1500(1) до 4.1423(1) Å для LTMO-LiOH-RH и с 4.1880(1) до 4.1818(1) Å для LNMO-LiOH-RH. Такое уменьшение параметра решетки может быть связано с уменьшением количества структурных дефектов и/или микронапряжений.

Электрохимические свойства катодных материалов LTMO-LiOH и LNMO-LiOH, полученных при 950 °C и повторно нагретых при 600 °C, были исследованы в интервале 1.5–4.8 В при скорости циклирования С/40. На рис. 4 приведены профили первых 5 циклов. Первичная зарядная кривая состоит из двух областей: наклонной кривой при 3.3–4.3 В и плато при 4.3–4.5 В отн. Li, соответствующих двум окислительно-восстановительным парам: $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и O^{2-}/O^- . Однако следующие зарядные кривые имеют

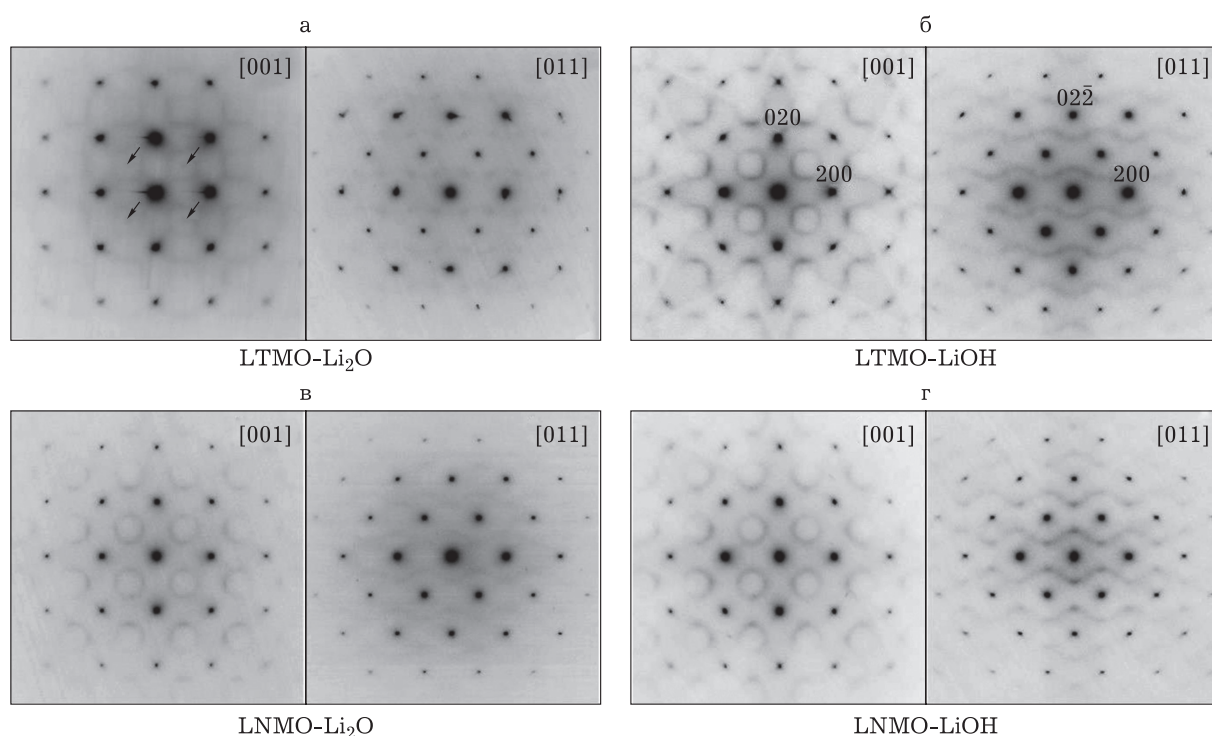


Рис. 3. SAED-изображения образцов $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (LTMO) и $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (LNMO), полученных из Li_2O (a, c) и LiOH (b, d) при 950 °С. Черные стрелки соответствуют слабым рефлексам шпинели.

S-тип линии. Теоретическая емкость составляет 394.8 мА · ч/г для LTMO и 383.4 мА · ч/г для LNMO, из которых 131.6 и 117.9 мА · ч/г соответственно относятся к паре $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Теоре-

тическая емкость этой пары обозначена вертикальной линией (см. рис. 4). Как видно, практическая удельная емкость выше теоретической, что указывает на участие ионов кислорода в

ТАБЛИЦА 1

Параметры решетки образцов* $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, синтезированных с использованием Li_2O и LiOH

Параметр решетки	$\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$			
	LTMO- Li_2O	LTMO- Li_2O -RH	LTMO-LiOH	LTMO-LiOH-RH
a , Å	4.1700(2)	4.1570(1)	4.1500(1)	4.1423(1)
V , Å ³	72.51	71.84	71.46	71.08
R_{wp} , %	4.8	4.9	4.69	5.36
GOF	1.12	1.26	1.26	1.43
Wt%	100.0	100.0	100.0	100.0
Параметр решетки	$\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$			
	LNMO- Li_2O	LNMO- Li_2O -RH	LNMO-LiOH	LNMO-LiOH-RH
a , Å	4.2030(2)	4.1816(1)	4.1880(1)	4.1818(1)
V , Å ³	74.25	73.12	73.45	73.13
R_{wp} , %	4.27	7.15	4.05	4.92
GOF	1.09	3.64	1.28	1.58
Wt%	100.0	73.0	100.0	100.0

Примечание. a – параметр элементарной ячейки; V – объем элементарной ячейки; R_{wp} – взвешенный остаток профиля; GOF – показатель гомогенности (Goodness of Fit); Wt% – содержание основной фазы, %.

* Все образцы синтезированы при 950 °С, повторно нагреты до 600 °С и охлаждены до комнатной температуры.

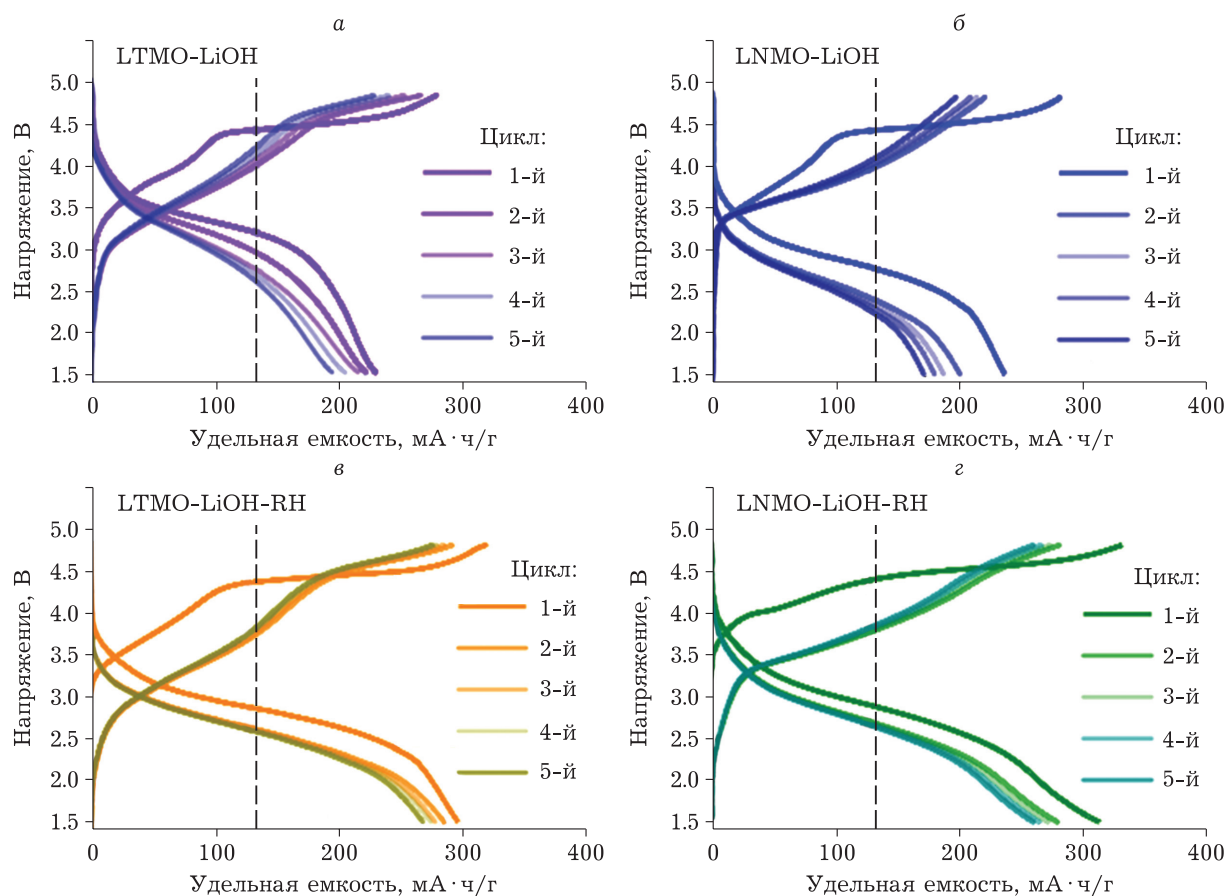


Рис. 4. Зарядно-разрядные профили образцов $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (LTMO) (а, в) и $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (LNMO) (б, д), приготовленных при 950 °С из LiOH и повторно отожженных (RH) при 600 °С.

процессе циклирования. Вклад пары O^{2-}/O^- на первом цикле для LTMO-LiOH менее значимый, чем для LNMO-LiOH, и исчезает на последующих циклах. Для образцов, полученных при повторном нагреве до 600 °С, вклад пары O^{2-}/O^- становится более заметным, что ведет к значительно более высокой практической удельной емкости. Это можно объяснить увеличением удельной поверхности образца в результате образования пор, которые действуют как транспортная система для электролита и увеличивают ионную проводимость путем уменьшения расстояния для диффузии ионов лития.

Таким образом, представленные данные показывают, что использование LiOH в качестве источника лития приводит к формированию более стабильной структуры DRX. Вероятно, легкоплавкий LiOH ($T_{\text{пл}} = 462$ °С) приводит к образованию конечного продукта в результате плавления, что способствует более равномерному перемешиванию катионов. При использовании Li_2O ($T_{\text{пл}} = 1438$ °С) при повторном нагреве до 600 °С наблюдается фазовое разложение обоих полученных оксидов LTMO и LNMO. В случае

LNMO оно носит более интенсивный характер. Причина, вероятно, состоит в менее равномерном распределении катионов в LNMO, что приводит к более сильной сегрегации ионов Mn^{3+} , как было показано ранее [16].

В дальнейшем были исследованы образцы составов $\text{Li}_{1+0.5y}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-1.5y}\text{O}_2$ ($y = 0.40, 0.47, 0.53$) и $\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$ ($y = 0.20, 0.25, 0.30$), синтезированные аналогичным способом с использованием Li_2O , TiO_2 , Nb_2O_5 и Mn_2O_3 при различном соотношении реагентов [17]. Установлено, что размеры частиц в образцах $\text{Li}_{1+0.5y}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-1.5y}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$ составляют 1–5 и 0.5–3 мкм соответственно. При последующем измельчении с углеродом происходит их уменьшение до 0.3–0.5 мкм. На зарядных кривых также наблюдается два плато, отнесенных к многоэлектронным процессам с участием двух редокс-пар $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и O^{2-}/O^- . Согласно данным гальваностатического циклирования, значения практической разрядной емкости для всех составов превышают теоретические значения, рассчитанные исходя из количества электрохимически активного Mn^{3+} на формульную единицу. Это указывает на то, что

при повышении напряжения до 4.8 В в процессе начинает принимать участие и анионная подрешетка. Так, для Ti-содержащих оксидов с $y = 0.40, 0.47, 0.53$ разрядная емкость составляет соответственно 39, 26, 24 % от теоретической при условии участия двух редокс-пар и интеркаляции всех ионов лития, а для Nb-содержащих оксидов с $y = 0.20, 0.25, 0.30$ она равна 42, 51, 49 % соответственно.

Стоит отметить, что оксиды с разупорядоченной структурой каменной соли и электрохимически неактивными d^0 -ионами характеризуются небольшим изменением объема элементарной ячейки при заряде-разряде, что положительно сказывается на устойчивости катодов при циклировании вследствие отсутствия механических напряжений. Несмотря на отсутствие в структуре исследуемых материалов диффузионных каналов, транспорт ионов Li^+ реализуется за счет образования перколяционной сети, способствующей протеканию обратимой интеркаляции даже при комнатной температуре. Согласно анализу данных по циклированию этих образцов, уменьшение разрядной емкости пропорционально уменьшению содержания марганца в структуре $\text{Li}_{1+0.5y}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-1.5y}\text{O}_2$, в то время как для $\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$ такой тенденции не наблюдается.

Анализируя данные по циклированию образцов с одинаковым содержанием марганца в составе указанных DRX-оксидов ($y(\text{Ti}) = 0.40$ и $y(\text{Nb}) = 0.30$), видно, что после второго разряда значение удельной емкости для титансодержащего образца равно $126 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$, что не превышает значения теоретической емкости за счет редокс-пары $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, равной $132 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$, в то время как для ниобийсодержащего образца разрядная емкость равна $150 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$, т. е. больше теоретической емкости редокс-пары $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ (удельная емкость $117 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$), что указывает на дополнительный вклад пары O^{2-}/O^- в разрядную емкость.

Таким образом, вклад анионной редокс-пары для титансодержащих составов менее выражен, чем для ниобийсодержащих, и становится заметным только для $\text{Li}_{1+0.5y}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-1.5y}\text{O}_2$ с $y(\text{Ti}) = 0.53$, где содержание марганца крайне мало. Ожидается, что наблюдаемые эффекты будут более заметны с повышением температуры циклирования.

Оксифториды

Эффективной стратегией повышения устойчивости электродных материалов на основе

DRX-оксидов стало включение в их кристаллическую решетку анионов с высокой электроотрицательностью, таких как фтор, с образованием соединений DRX-F с общей формулой $\text{Li}_{1+x}(\text{Me}_1\text{Me}_2)_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$. Ранее предпринимались попытки по фторированию термодинамически стабильных хорошо упорядоченных оксидов лития [18]. Помимо чрезвычайно малой растворимости в них фтора, оказалось, что большинство введенных ионов F^- находится на поверхности, образуя слой LiF. Включение анионов фтора в кислородную подрешетку на уровне, намного превышающем степень замещения для упорядоченных оксидов, было достигнуто в DRX-соединениях благодаря их локальной химической неоднородности с участками, обогащенными ионами лития [19–21]. Показано, что частичное замещение кислорода фтором в анионной подрешетке приводит к повышению доли марганца и удельной емкости, приходящейся на электрохимически активный Me (Mn^{3+}), а также к стабилизации редокс-пары O^{2-}/O^- при циклировании. Экспериментально показано, что для DRX-F с общей формулой $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6+0.5x}^{3+}\text{Nb}_{0.2-0.5x}^{5+}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ (далее LMNOF) наблюдается снижение количества выделяемого кислорода из решетки в процессе заряда по сравнению с соответствующими DRX-оксидами.

В настоящей работе методом механохимически стимулированного твердофазного синтеза получены литий-избыточные (на 20–30 мол. %) оксифториды DRX-F с общей формулой $\text{Li}_{1+x}(\text{MeMn}^{3+})_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$, где $\text{Me} = \text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$, $0.2 \leq x \leq 0.288$ и $0.05 \leq y \leq 0.15$ [22]. Проведены исследования структурных характеристик и электрохимических свойств полученных DRX-F с целью изучения влияния Me (d^0) на окислительно-восстановительную активность пары O^{2-}/O^- и на диффузию ионов лития.

Образцы исследуемых Ti- и Nb-содержащих F-DRX состава $\text{Li}_{1+x}(\text{MeMn}^{3+})_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ получали из смеси LiOH (98 %, Реахим), LiF (98 %, ООО “Завод редких металлов”), TiO_2 (анатаз, 99.8 %, Sigma Aldrich), Nb_2O_5 (99.5 %, Реахим) и Mn_2O_3 (98 %, Alfa Aesar). Синтез катодных материалов осуществляли механохимически стимулированным твердофазным способом. Предварительную МА проводили в планетарной мельнице АГО-2 (600 об/мин, 5 мин) в стальных барабанах с шарами из ZrO_2 , стабилизированного иттрием. Отжиг активированных смесей осуществляли в токе аргона при температуре 950°C в течение 2 ч. Композиционные материалы с углеродом были получены путем МА син-

тезированных материалов с 5 мас. % сажи в мельнице SPEX-800. Для Nb-содержащих DRX-F с ростом содержания фтора отмечено значительное изменение положения рефлекса (111) в сторону больших значений 2θ по сравнению с Ti-содержащими образцами. Параметр решетки a для Ti-содержащих DRX-F при повышении содержания фтора возрастает. С увеличением содержания фтора увеличивается содержание ионов Mn^{3+} и уменьшается содержание ионов Ti^{4+} . Поскольку ионный радиус Mn^{3+} (0.645 Å) больше ионного радиуса Ti^{4+} (0.605 Å), то соответственно увеличивается и среднее расстояние между ионами металла и кислорода. Напротив, для Nb-содержащих DRX-F с увеличением молярной доли фтора параметр a уменьшается вследствие уменьшения содержания лития ($r_{\text{Li}^+} = 0.76$ Å).

Согласно полученным данным СЭМ, образцы Ti-содержащих оксифторидов DRX-F(y): LTMOF5, LTMOF10, LTMOF15 (цифры указывают на содержание ионов F^- , равное 0.05, 0.10 и 0.15 мас. долей) состоят из частиц полигональной формы размером 4–7 мкм, 6–10 мкм и 7–15 мкм соответственно. Увеличение размера частиц, вероятно, связано с плавлением LiF ($T_{\text{пл}} = 850$ °C), что приводит к спеканию частиц DRX-F. Для Nb-содержащих DRX-F наблюдается неоднородное распределение частиц со средним размером мелких частиц 1–3 мкм и крупных частиц 10–20 мкм.

Согласно анализу данных по циклированию, ступенчатый характер кривых при деинтеркаляции ионов лития указывает на реализацию многоэлектронных процессов с участием двух редокс-пар $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и O^{2-}/O^- . Практические значения разрядной емкости превышают теоретические значения, рассчитанные на основе содержания Mn^{3+} на формульную единицу. При дальнейшем повышении напряжения до 4.8 В в окислительно-восстановительный процесс включается и анионная подрешетка. Стоит отметить, что вклад редокс-пары O^{2-}/O^- в разрядную емкость для Ti- и Nb-содержащих DRX-F различен. Сравнительные исследования DRX-оксидов показали, что более выраженным вкладом редокс-пары O^{2-}/O^- в удельную емкость обладают Nb-содержащие соединения [22], однако в ходе их циклирования происходит падение емкости из-за выделения газообразного кислорода из решетки. Присутствие в структуре ионов F^- оказывает стабилизирующий эффект, уменьшая количество выделяющегося из решетки кислорода. Чем больше ионов F^- в структуре, тем больше

образуется соединенных между собой диамагнитных кластеров лития, которые состоят из тетрапустот 0Me и 1Me, создающих непрерывную перколяционную сеть [23]. Для всех Nb-содержащих образцов, независимо от содержания марганца, наблюдаются близкие значения электрохимической емкости. Максимальный вклад редокс-пары O^{2-}/O^- (123 мА · ч/г) в общую удельную разрядную емкость на первом цикле наблюдается для образца LNMOF5. Для Ti-содержащих составов вклад редокс-пары O^{2-}/O^- на первом цикле менее выражен и имеет максимальное значение 52 мА · ч/г для образца LTMOF10. Показано, что закалка положительно влияет на свойства получаемых продуктов. Так, обратимая емкость $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.65}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_{0.90}\text{F}_{0.10}$, полученного закалкой, равна 150 мА · ч/г [24].

Таким образом, электрохимически активной парой в Ti-содержащих оксифторидах является преимущественно редокс-пара $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Напротив, для Nb-содержащих оксифторидов реализуется работа двух пар: $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ при 3.3–3.4 В и O^{2-}/O^- при 4.1–4.3 В. Показано, что как для Ti-, так и для Nb-содержащих образцов с ростом содержания ионов F^- степень необратимого анионного окисления кислорода уменьшается. Высказано предположение, что кинетика диффузионных процессов в Ti-содержащих оксифторидах определяется количеством в них диамагнитных кластеров лития, число которых возрастает с увеличением содержания фтора, в то время как в Nb-содержащих оксифторидах значительный рост числа парамагнитных кластеров $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ затрудняет диффузию ионов Li^+ .

Мультианионные и мультикатионные анодные материалы

Серия высокоэнтропийных мультианионных и мультикатионных анодных материалов $\text{Li}_x(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_{2-x}\text{O}_{1-x}\text{F}_x$ (далее $\text{Li}_x\text{NEO}_{2-x}\text{F}_x$, $0 \leq x \leq 1$) и структурой каменной соли была успешно получена с использованием метода твердофазного синтеза с применением МА. Синтез осуществляли с использованием Co_3O_4 (99.7 %, Реахим), CuO (98.0 %), MgO (97.0 %, Реахим), NiO (98.0 %, Реахим), ZnO (99.0 %, Реахим) и LiF (99.0 %, Реахим) в качестве исходных реагентов. Оксид CuO был получен из CuCO_3 (98.0 %, Реахим) путем термообработки при 290 °C в течение 4 ч на воздухе. Материалы $\text{Li}_x\text{NEO}_{2-x}\text{F}_x$ ($0 < x \leq 1$) синтезировали с использованием МА (450 об/мин) указанных оксидов с LiF и даль-

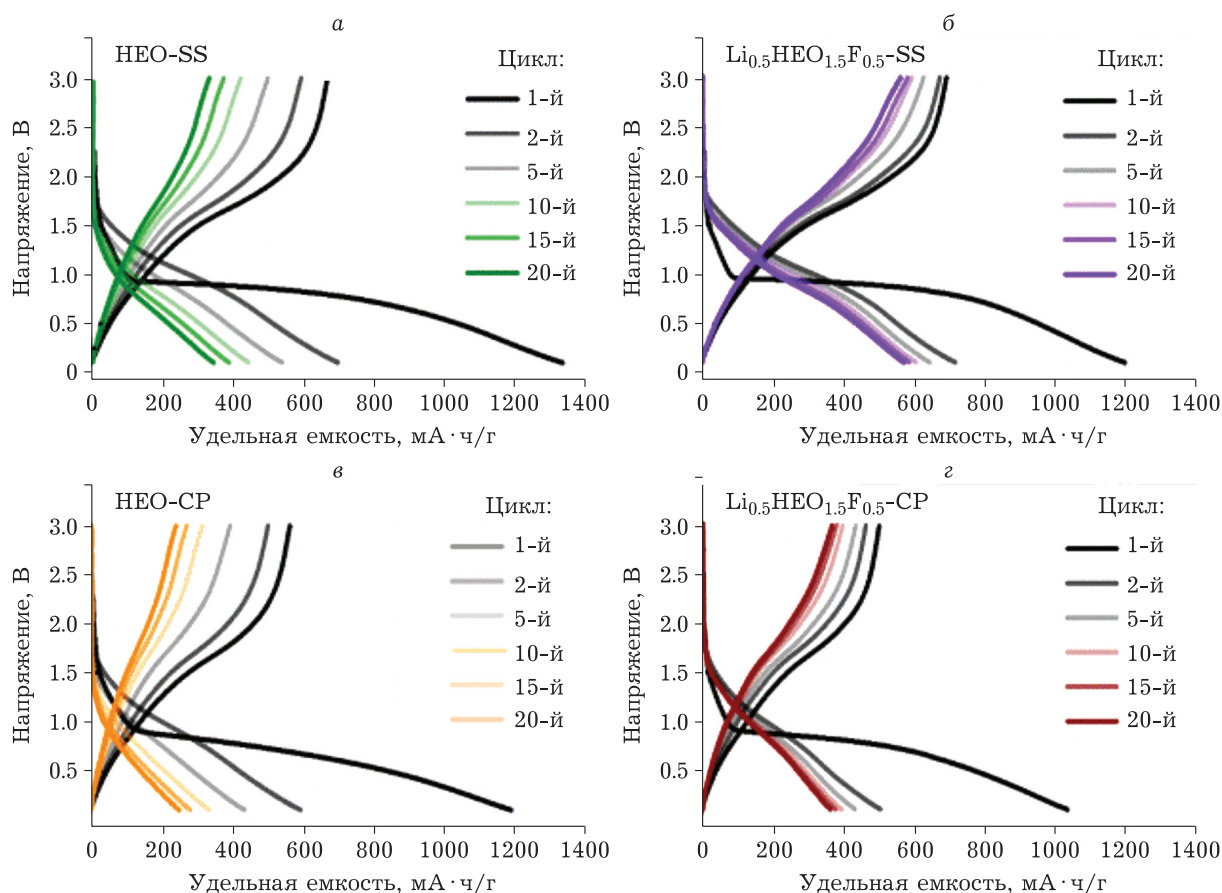


Рис. 5. Гальваностатические разрядно-зарядные кривые образцов HEO-SS (а), $\text{Li}_{0.5}\text{HEO}_{1.5}\text{F}_{0.5}$ -SS (б), HEO-CP (в) и $\text{Li}_{0.5}\text{HEO}_{1.5}\text{F}_{0.5}$ -CP (г) при скорости разряда-заряда $C/10$.

нейшего отжига при температуре 1000 °С в течение 6 ч. Дифрактограммы всех образцов характеризуются наличием пяти пиков, относящихся к плоскостям (111), (200), (220), (311) и (222) кубической структуры каменной соли (пр. гр. $Fm-3m$).

Согласно данным РФА, однофазными оказались только материалы HEO ($x = 0$) и $\text{Li}_{0.5}\text{HEO}_{1.5}\text{F}_{0.5}$ ($x = 0.5$). Таким образом, максимальное значение x , при котором материалы $\text{Li}_x\text{HEO}_{2-x}\text{F}_x$ являются однофазными, равно 0.5, в то время как при $x > 0.5$ конечные материалы содержат примесную фазу LiF. Материалы $\text{Li}_x\text{HEO}_{2-x}\text{F}_x$ с $0.5 < x \leq 1$ имеют дополнительные пики при $2\theta = 38.7$, 44.9 и 65.5° , которые соответствуют не полностью провзаимодействовавшей фазе LiF (пр. гр. $Fm-3m$), содержание которой увеличивается с увеличением x . При этом параметры кристаллической решетки полученных материалов не меняются. В структуре $\text{Li}_x\text{HEO}_{2-x}\text{F}_x$ ионы Co^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и Li^+ занимают позиции (0, 0, 0) (положение Вайкоффа 4а) с октаэдрической координацией кислорода, а ионы

O^{2-} и F^- расположены в положениях (1/2, 1/2, 1/2) (позиция Вайкоффа 4б).

На рис. 5 представлены разрядно-зарядные профили анодов без LiF и с LiF, полученных твердофазным синтезом (solid-state, SS) и методом соосаждения (co-precipitation, CP): HEO-SS, HEO-CP, $\text{Li}_{0.5}\text{HEO}_{1.5}\text{F}_{0.5}$ -SS и $\text{Li}_{0.5}\text{HEO}_{1.5}\text{F}_{0.5}$ -CP в диапазоне напряжений 0.01–3.00 В при скорости разряда/заряда $C/10$. Для всех перечисленных материалов гальваностатические профили являются типичными для конверсионных анодов с оксидами из переходных металлов [25]. В течение первого разряда напряжение быстро падает до 0.9 В, а затем постепенно снижается до 0.01 В, что соответствует реакции превращения и образования сплавов Li–Zn. Первый зарядный профиль демонстрирует только один непрерывно увеличивающийся наклон с напряжением до ~1.7 В, соответствующим разложению сплавов Li–Zn и обратимому окислению Co^0 , Ni^0 , Cu^0 и Zn^0 . На последующих циклах все полученные аноды в процессе разряда-заряда демонстрируют наклонные кривые, а не плато.

Начальные разрядно-зарядные емкости анодов HEO-SS, HEO-CP, $\text{Li}_{0.5}\text{HEO}_{1.5}\text{F}_{0.5}$ -SS и $\text{Li}_{0.5}\text{HEO}_{1.5}\text{F}_{0.5}$ -CP равны 1333.6/665.6, 1190.0/561.3, 1198.5/692.5 и 1036.3/500.8 мА · ч/г соответственно. Начальная кулоновская эффективность равна 49.9, 47.2, 57.8 и 48.3 % соответственно. Первоначальная потеря емкости связана с образованием межфазного электролита (SEI, solid electrolyte interphase) вследствие разложения электролита и структурной перестройки [26]. После 20 циклов зарядные емкости HEO-SS, HEO-CP, $\text{Li}_{0.5}\text{HEO}_{1.5}\text{F}_{0.5}$ -SS и $\text{Li}_{0.5}\text{HEO}_{1.5}\text{F}_{0.5}$ -CP равны 329.9, 238.7, 562.5 и 366.9 мА · ч/г соответственно. Кулоновская эффективность возрастает почти до 99.5 %. Таким образом, образец $\text{Li}_{0.5}\text{HEO}_{1.5}\text{F}_{0.5}$ -SS демонстрирует хорошую обратимость и стабильность при циклировании по сравнению с другими материалами, что делает его перспективным анодным материалом для использования в литий-ионных аккумуляторах.

Высокоэнтропийные шпинели

Высокоэнтропийные шпинели (HES) состава $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni})_3\text{O}_4$ были получены путем МА смеси соответствующих оксидов и отжига при 500, 700 и 900 °С в течение 2 ч. На дифрактограммах образцов $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni})_3\text{O}_4$ присутствует набор рефлексов, относящихся к структуре кубической шпинели с пр. гр. $Fd-3m$ (пр. гр. # 227). Химический анализ с использованием СЭМ-ЭДС для образцов, полученных при 900 °С, свидетельствует о небольшом отклонении от номинального распределения ионов ТМ, что соответствует следующему составу $(\text{Cr}_{0.20}\text{Fe}_{0.18}\text{Mn}_{0.22}\text{Co}_{0.18}\text{Ni}_{0.22})_3\text{O}_4$. Частицы образца, полученного при температуре 500 °С, имеют субмикронный размер, который увеличивается с повышением температуры. Согласно данным ЭДС, распределение элементов в образце HES является равномерным; однако в нем присутствует и некоторое количество наноразмерных частиц, обогащенных никелем.

Электрохимические свойства анодных образцов HES исследовали в гальваностатическом режиме в диапазоне напряжения 0.01–3.0 В при плотности тока 500 мА/г и комнатной температуре (см. рис. 5). Первая кривая литирования характеризуется плато при 0.5 В, что связано с восстановлением оксида металла и образованием межфазного электролита (SEI, solid electrolyte interphase). Снижение удельной емкости образца HES при последующем циклировании может быть связано с присутствием большого количества никеля, который имеет тенденцию заме-

щать участки ионов Li^+ и блокировать пути их диффузии. Интересно, что образец HES изначально демонстрирует высокую удельную емкость разряда-заряда – 1333.6/665.6 мА · ч/г, однако характеризуется быстрым ее снижением. Уменьшение емкости при высоком токе происходит из-за кинетических ограничений процессов диффузии при делитировании. После 20 циклов емкость составляет 329.9 мА · ч/г. После добавочного измельчения образцов HES, доля субмикронных частиц значительно увеличивается. Размер кристаллитов HES, рассчитанный по уравнению Шеррера, уменьшается до 20 нм. Однако в образцах остается небольшое количество частиц размером 50–70 мкм. При последующем циклировании вместо плато появляется наклонная кривая, что связано со структурной перестройкой и различием в протекающих реакциях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной статье приведены условия синтеза, описаны структурные и электрохимические свойства четырех новых классов катодных и анодных материалов с разупорядоченной структурой каменной соли, в которых отсутствуют каналы для диффузии ионов лития и ионы лития и переходного металла с одинаковой вероятностью занимают одни и те же октаэдрические позиции в решетке. К первой группе относятся оксиды $\text{Li}_y(\text{Me}_1\text{Me}_2)_{2-y}\text{O}_2$, в которых диффузия ионов Li^+ происходит путем перехода от одного октаэдра к другому через промежуточный тетраэдр (o-t-o диффузия). Ко второй группе – оксифториды с разупорядоченной структурой каменной соли (например, $\text{Li}_{1+x}(\text{MeMn}^{3+})_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$, $\text{Me} = \text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$), наличие фтора в которых влияет на локальное упорядочение ионов Mn^{3+} , а также на стабильность окислительно-восстановительной пары O^{2-}/O^- и ее вклад в удельную емкость. Третья группа материалов, стабилизация которых оказалась возможной за счет большого вклада энтропии смешения в свободную энергию Гиббса, включает высокоэнтропийные оксиды, такие как $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ и $\text{Li}_x(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})_{2-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 1$). Эти материалы были получены путем смешения пяти оксидов, например CoO, CuO, MgO, NiO и ZnO, в эквимольном соотношении с последующей термической обработкой при 1000 °С. Наконец, четвертой группой материалов являются высокоэнтропийные оксиды

(аноды) со структурой шпинели, например $(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$, синтезированные путем механической активации и отжига при температуре 500–900 °C на воздухе.

Все перечисленные материалы получали с применением механохимического синтеза. Показано, что метод синтеза оказывает существенное влияние на электрохимические свойства материалов.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 21-73-20064.

Автор выражает благодарность О. А. Подгорновой, К. В. Мищенко и М. А. Кирсановой за участие в данной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lee J., Urban A., Li X., Su D., Hautier G., Ceder G. Unlicking the potential of cation-disordered oxides for rechargeable lithium batteries // *Science*. 2014. Vol. 343, No. 6170. P. 519–522.
- Yabuuchi N., Nakayama M., Takeuchi M., Komaba S., Hashimoto Y., Mukai T., Shiiba H., Sato K., Kobayashi Y., Nakao A., Yonemura M., Yamanaka K., Mitsuhashi K., Ohta T. Origin of stabilization and destabilization in solid-state redox reaction of oxide ions for lithium-ion batteries // *Nat. Commun.* 2016. Vol. 7. Art. 13814.
- Rost C. M., Sachet E., Borman T., Moballegh A., Dickey E. C., Hou D., Jones J. L., Curtarolo S., Maria J.-P. Entropy-stabilized oxides // *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6. Art. 8485.
- Reddy M. V., Subba Rao G. V., Chowdari B. V. R. Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries // *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113, No. 7. P. 5364–5457.
- Qiu N., Chen H., Yang Z., Sun S., Wang Y., Cui Y. A high entropy oxide $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O})$ with superior lithium storage performance // *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 777. P. 767–774.
- Yu S.-H., Lee S. H., Lee D. J., Sung Y.-E., Hyeon T. Conversion reaction-based oxide nanomaterials for lithium ion battery anodes // *Small*. 2016. Vol. 12, No. 16. P. 2146–2172.
- Wang Q., Sarkar A., Wang D., Velasco L., Azmi R., Bhat-tacharya S. S., Bergfeldt T., Düvel A., Heitjans P., Brezesinski T., Hahn H., Breitung B. Multi-anionic and -cationic compounds: new high entropy materials for advanced Li-ion batteries // *Energy Environ. Sci.* 2019. Vol. 12, No. 8. P. 2433–2442.
- Sun Z., Zhao Y., Sun C., Ni Q., Wang C., Jin H. High entropy spinel-structure oxide for electrochemical application // *Chem. Eng. J.* 2022. Vol. 431. Art. 133448.
- Bérardan D., Franger S., Meena A. K., Dragoe N. Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides // *J. Mater. Chem. A*. 2016. Vol. 4, No. 24. P. 9536–9541.
- Moździerz M., Dąbrowa J., Stępień A., Zajusz M., Stygar M., Zajac W., Danielewski M., Świerczek K. Mixed ionic-electronic transport in the high-entropy $(\text{Co,Cu,Mg,Ni,Zn})_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ oxides // *Acta Mater.* 2021. Vol. 208. Art. 116735.
- Liu X., Xing Y., Xu K., Zhang H., Gong M., Jia Q., Zhang S., Lei W. Kinetically accelerated lithium storage in high-entropy $(\text{LiMgCoNiCuZn})\text{O}$ enabled by oxygen vacancies // *Small*. 2022. Vol. 18, No. 18. Art. 2200524.
- Spiridigliozzi L., Dell'Agli G., Callone E., Dirè S., Campos-trini R., Bettotti P., Bortolotti M., Speranza G., Sglavo V. M., Biesuz M. A structural and thermal investigation of Li-doped high entropy $(\text{Mg,Co,Ni,Cu,Zn})\text{O}$ obtained by co-precipitation // *J. Alloys Compd.* 2022. Vol. 927. Art. 166933.
- Podgornova O. A., Mishchenko K. V., Kirsanova M. A., Semykina D. O., Morkhova Ye. A., Kosova N. V. The effect of lithium sources and thermal treatment on the structure and electrochemistry of $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ and $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ cathodes // *J. Solid State Electrochem.* 2024. Vol. 28, No. 7. P. 2351–2362.
- Ouyang B., Artrith N., Lun Z., Jadidi Z., Kitchaev D. A., Ji H., Urban A., Ceder G. Effect of fluorination on lithium transport and short-range order in disordered-rocksalt-type lithium-ion battery cathodes // *Adv. Energy Mater.* 2020. Vol. 10, No. 10. Art. 1903240.
- Jones M. A., Reeves P. J., Seymour I. D., Cliffe M. J., Dutton S. E., Grey C. P. Short-range ordering in a battery electrode, the “cation-disordered” rocksalt $\text{Li}_{1.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ // *Chem. Commun.* 2019. Vol. 55, No. 61. P. 9027–9030.
- Semykina D. O., Morkhova Ye. A., Kabanov A. A., Mishchenko K. V., Slobodyuk A. B., Kirsanova M. A., Podgornova O. A., Shindrov A. A., Okhotnikov K. S., Kosova N. V. Effect of transition metal cations on the local structure and lithium transport in disordered rock-salt oxides // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022. Vol. 24, No. 10. P. 5823–5832.
- Косова Н. В., Мищенко К. В., Подгорнова О. А., Семькина Д. О., Шиндров А. А. Высокоэнергетические электродные материалы с разупорядоченной структурой каменной соли // *Электрохимия*. 2022. Т. 58, № 7. С. 366–372.
- Croguennec L., Bains J., Ménétrier M., Flambard A., Be-kaert E., Jordy C., Biensan P., Delmas C. Synthesis of “ $\text{Li}_{1.1}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.9}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ ” materials by different routes: is there fluorine substitution for oxygen? // *J. Electrochem. Soc.* 2009. Vol. 156, No. 5. Art. A349.
- Li L., Lun Z., Chen D., Yue Y., Tong W., Chen G., Ceder G., Wang C. Fluorination-enhanced surface stability of cation-disordered rocksalt cathodes for Li-ion batteries // *Adv. Funct. Mater.* 2021. Vol. 31, No. 25. Art. 2101888.
- Lun Z., Ouyang B., Kitchaev D. A., Clément R. J., Papp J. K., Balasubramanian M., Tian Y., Lei T., Shi T., McCloskey B. D., Lee J., Ceder G. Improved cycling performance of Li-excess cation-disordered cathode materials upon fluorine substitution // *Adv. Energy Mater.* 2019. Vol. 9, No. 2. Art. 1802959.
- Ahn J., Chen D., Chen G. A fluorination method for improving cation-disordered rocksalt cathode performance // *Adv. Energy Mater.* 2020. Vol. 10, No. 35. Art. 2001671.
- Мищенко К. В., Подгорнова О. А., Косова Н. В. Влияние природы ионов d^0 на электрохимическую активность редокс пары O^{2-}/O^- в оксифторидах с разупорядоченной структурой каменной соли // *Электрохимия*. 2023. Т. 59, № 3. С. 158–166.
- Clément R. J., Lun Z., Ceder G. Cation-disordered rocksalt transition metal oxides and oxyfluorides for high energy lithium-ion cathodes // *Energy Environ. Sci.* 2020. Vol. 13, No. 2. P. 345–373.
- Mishchenko K. V., Kirsanova M. A., Slobodyuk A. B., Krinitsyna A. A., Kosova N. V. Effect of cooling rate on the structure and electrochemical properties of Mn-based oxyfluorides with cation-disordered rock-salt structure // *Chim. Techno Acta*. 2022. Vol. 9, No. 3. Art. 20229310.
- Poizat P., Laruelle S., Grugeon S., Dupont L., Tarascon J.-M. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries // *Nature*. 2000. Vol. 407, No. 6803. P. 496–499.
- Berardan D., Meena A. K., Franger S., Herrero C., Dragoe N. Controlled Jahn–Teller distortion in $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ -based high entropy oxides // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 704. P. 693–700.