

УДК 541-138:651.35

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ С ИЗБЫТКОМ ЛИТИЯ  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$**

**В. Д. Журавлев<sup>1</sup>, С. И. Щеколдин<sup>2</sup>, С. Е. Андриюшин<sup>2</sup>,  
Е. А. Шерстобитова<sup>1,3</sup>, К. В. Нефедова<sup>1</sup>, О. В. Бушкова<sup>1✉</sup>**

<sup>1</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого тела  
Уральского отделения Российской академии наук  
620990, Россия, Екатеринбург, Первомайская, 91*

<sup>2</sup>*ПАО «Сатурн»*

*350072, Россия, Краснодар, Солнечная, 6*

<sup>3</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени  
М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук  
620108, Россия, Екатеринбург, С. Ковалевской, 18*

✉ E-mail: zhvd@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию: 21.05.2020 / Принята: 21.07.2020 / Опубликовано: 30.09.2020

В работе представлены результаты исследования фазового состава и электрохимического поведения литий-марганцевой шпинели с избытком лития номинального состава  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , синтезированной твердофазным методом. Установлено, что образцы с  $x = 0.1$  и  $x = 0.2$  представляют собой композитные материалы с основной фазой  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , примесью  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (3 и 7 мас.% соответственно) и следовыми количествами  $\text{MnO}_2$ . Композитный материал с 3%-ной фазы  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ( $x = 0.1$ ) после 300 зарядно-разрядных циклов в режиме  $C/2$  сохранил 80–90% от начальной удельной ёмкости, тогда как однофазная стехиометрическая шпинель  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  – менее 70–75%.

*Ключевые слова:* литий-марганцевая шпинель, избыточный литий, твердофазный синтез, рентгеновская дифракция, электрохимическое поведение.

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

**Electrochemical Characteristics and Phase Composition of Lithium-Manganese Oxide Spinel with Excess Lithium  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$**

**Victor D. Zhuravlev<sup>1</sup>**, <https://orcid.org/0000-0001-5933-4310>, zhvd@ihim.uran.ru  
**Sergei I. Shchekoldin<sup>2</sup>**, <https://orcid.org/0000-0001-8801-683X>, sishch7@rambler.ru  
**Stanislav E. Andrijushin<sup>2</sup>**, <https://orcid.org/0000-0002-8617-2262>, fenwo@yandex.ru  
**Elena A. Sherstobitova<sup>1,3</sup>**, <https://orcid.org/0000-0002-4443-1318>, sherl@imp.uran.ru  
**Ksenia V. Nefedova<sup>1</sup>**, <https://orcid.org/0000-0002-5147-1414>, nefedova@ihim.uran.ru  
**Olga V. Bushkova<sup>1✉</sup>**, <https://orcid.org/0000-0003-2230-5705>, ovbushkova@rambler.ru

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences  
91 Pervomaiskaya St., Ekaterinburg 620990, Russia*

<sup>2</sup>*PJSC Saturn*

*6 Solnechnaya St., Krasnodar 350072, Russia*

<sup>3</sup>*M. N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences  
18 S. Kovalevskaya St., Ekaterinburg 620108, Russia*

Received: 21 May 2020 / Accepted: 21 July 2020 / Published: 30 September 2020

The paper presents the results of the study of phase composition and electrochemical performance of lithium-manganese oxide spinel with excess lithium of nominal composition of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  obtained by solid-phase method. It was established that samples with  $x = 0.1$  and  $0.2$  were composite materials with  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  being the basic phase and  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  being the impurity (3 and 7 mas.%, respectively) also comprising trace amounts of  $\text{MnO}_2$ . The composite material with 3% of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ( $x = 0.1$ ) retained 80–90% of the initial

specific capacity after 300 charge-discharge cycles at  $C/2$ , while single-phase stoichiometric spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  retained less than 70–75%.

*Keywords:* lithium-manganese oxide spinel, excess lithium, solid-phase method, X-ray diffraction, electrochemical performance.

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

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-157-170>

## ВВЕДЕНИЕ

Литий-марганцевая шпинель  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  является коммерчески востребованным материалом, нашедшим широкое применение в производстве аккумуляторных батарей для гибридных автомобилей и электромобилей [1–3]. Основными конкурентными преимуществами  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  являются низкая стоимость, экологичность, повышенный уровень безопасности (выше только у  $\text{LiFePO}_4$ ) и возможность использования в аккумуляторах высокой мощности [1–4]. Например, аккумуляторы серии SCiB, изготовленные компанией «Toshiba» на основе электрохимической системы  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и предназначенные в том числе для электротранспорта, способны зарядиться до 80% своей номинальной ёмкости за 1 мин [1]. По объёмам мирового производства литий-марганцевая шпинель занимает третье место среди активных материалов положительного электрода, уступая только сохраняющему лидирующие позиции  $\text{LiCoO}_2$  и  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}(\text{NMC})$  [2]. При этом потребление  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  имеет тенденцию к росту [2], несмотря на хорошо известные недостатки этого материала: низкую энергоёмкость (на практике  $100\text{--}120 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  [2, 5]) и ограниченный циклический ресурс (особенно при повышенных температурах). Деградация электродов на основе  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  связана с переходом ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в электролитный раствор, осаждением металлического Mn на аноде и увеличением сопротивления вследствие нарастания пассивирующего слоя на поверхности положительного электрода [3, 4, 6–8]. Решением проблемы стало использование литий-марганцевой шпинели в виде смеси с другим активным материалом – NMC,

NCA ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ) или одновременно NMC и NCA [2, 3]. Как оказалось, такой приём существенно снижает растворение компонентов  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  в электролите и улучшает циклируемость. Силовые аккумуляторы с положительным электродом на основе двойных и тройных смесей, содержащих значительную долю литий-марганцевой шпинели, в настоящее время выпускают LGChem, Samsung SDI, Li Energy Japan, AESC [3].

Шпинельная структура  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (рис. 1) может быть описана как кубическая плотно упакованная кислородная матрица с анионами кислорода в кристаллографических позициях  $32e$  пространственной группы  $Fd-3m$ . Катионы марганца занимают  $1/2$  октаэдрических междуузлий  $16d$ , а катионы лития –  $1/8$  тетраэдрических позиций  $8a$ . Промежуточное пространство в каркасе  $[\text{Mn}_2]\text{O}_4$  представляет собой сеть алмазного типа из тетраэдрических  $8a$  и октаэдрических  $16c$ -узлов. Эти пустые тетраэдры

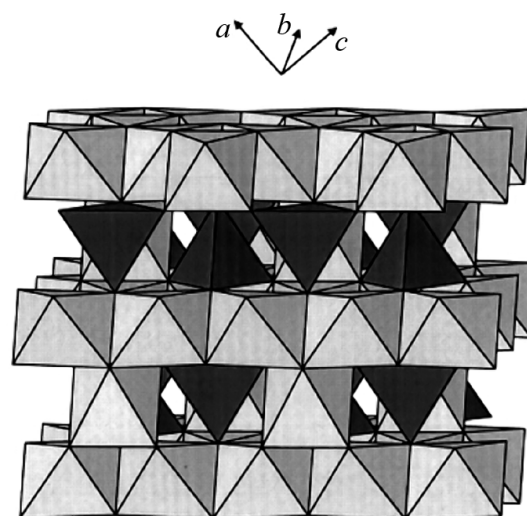


Рис. 1. Кристаллическая структура  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [9]

Fig. 1. Crystal structure of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [9]

и октаэдры связаны между собой общими гранями и рёбрами, образуя трехмерную сеть каналов для быстрой диффузии ионов  $\text{Li}^+$  [4, 9]. Именно наличием трёхмерной сети каналов миграции (в отличие от двумерных плоскостей в слоистых катодных материалах со структурой типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  и одномерных каналов миграции в  $\text{LiFePO}_4$ ) и объясняется выдающаяся способность  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  выдерживать форсированные режимы заряда-разряда [7, 9, 10].

Электрохимическая экстракция лития из тетраэдрических позиций структуры  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  является обратимой и происходит в области потенциалов  $\sim 4$  В (отн.  $\text{Li}^0/\text{Li}^+$ ). Этому процессу, протекающему в две стадии, разделенные только 150 мВ, соответствуют пики 2 и 3 на типичной циклической вольтамперограмме литий-марганцевой шпинели (рис. 2). Двухстадийность процесса экстракции лития вблизи 4 В обусловлена фазовым переходом при составе  $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , связанным с упорядочением ионов лития в половине тетраэдрических позиций  $8a$  [4, 9]. При полном извлечении лития должна получиться шпинель  $\lambda\text{-MnO}_2$ , что соответствует значению теоретической удельной ём-

кости  $148 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ . Однако реально достигаемая удельная ёмкость  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , как упомянуто выше, обычно не превышает  $120 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ , что соответствует извлечению только 0.8 атомов лития на формульную единицу при циклировании в диапазоне потенциалов, ограниченном 4.1 В (здесь и далее значения потенциала приведены относительно  $\text{Li}^0/\text{Li}^+$ ). Следует отметить, что даже при  $\leq 5$  В невозможно электрохимически извлечь из решётки весь литий и получить нелитированную шпинель  $\lambda\text{-MnO}_2$ . Поэтому получаемые значения удельной ёмкости для процесса, проводимого до потенциала 4 В, всегда меньше теоретического [4, 9, 11].

Кристаллическая структура  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  принципиально позволяет разместить дополнительные ионы  $\text{Li}^+$  в пустых октаэдрических позициях  $16c$ ; это дало бы возможность повысить удельную ёмкость литий-марганцевой шпинели за счёт избыточного лития до  $\sim 297 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  [4, 9, 11, 12]. Действительно, при потенциале  $\sim 3$  В можно реализовать обратимую электрохимическую интеркаляцию лития в структуру  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , при которой атомы  $\text{Li}$  занимают свободные октаэдрические позиции  $16c$  (этому процессу отвечает пик 1 на рис. 2) и расширить диапазон составов  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  до  $0 \leq x \leq 1$ . Поскольку октаэдры  $16c$  имеют общие грани с тетраэдрами  $8a$ , электростатическое отталкивание между ионами  $\text{Li}^+$  в этих двух позициях вызывает смещение ионов лития в тетраэдрическом окружении в соседние вакантные тетраэдрические позиции  $16c$ . Внедрение лития сопровождается значительным искажением структуры в результате эффекта Яна – Теллера, вызванным повышенной концентрацией ионов  $\text{Mn}^{3+} : d^4$  в решётке шпинели. Это понижает симметрию кристалла от кубической ( $c/a = 1.0$ ) до тетрагональной ( $c/a = 1.16$ ). В результате имеет место фазовый переход первого рода с образованием тетрагональной шпинельной фазы  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Таким образом, электрохимический процесс при  $\sim 3$  В отвечает двухфазному равновесию между кубической ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) и тетрагональ-

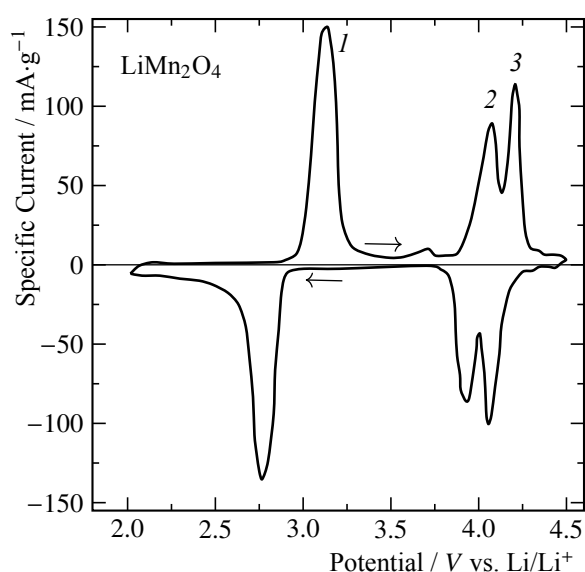


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [9]

Fig. 2. The cyclic voltammogram of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [9]

ной ( $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) шпинелями [4, 9]. Недавние работы [12, 13] по молекулярно-динамическому моделированию  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (где  $0 \leq x \leq 1$ ) указывают на то, что в интервале  $0 \leq x \leq 0.5$  структурные изменения происходят в пределах фазы кубической шпинели  $Fd-3m$ , состав  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  отвечает шпинели с тетрагональной симметрией  $I4_1/amd$ , а в интервале между ними ( $0.5 < x < 1$ ) формируется смесь разупорядоченных переходных гетероструктурных композитов.

Изменение отношения  $c/a$  на 16% в ходе литирования/делитирования вблизи 3 В отрицательно сказывается на устойчивости шпинели к циклированию в диапазоне  $0 \leq x \leq 1$  [4]. Поэтому обычно процесс проводят до потенциала 4 В, когда литий-марганцевая шпинель более стабильно циклируется за счёт того, что  $\text{Li}^+$  извлекается из кубической структуры с минимальным сжатием элементарной ячейки [9]. Однако даже в этих условиях устойчивость  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  к циклированию, особенно при повышенных температурах, оставляет желать лучшего.

Как отмечается в [14–17], избыток лития в литий-марганцевой шпинели  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  может служить дополнительным «резервуаром» ионов лития в литий-ионной ячейке, за счёт чего можно компенсировать необратимые потери ёмкости в ходе первого формирочного цикла. Это позволяет повысить удельную ёмкость электрода и замедлить его деградацию [15].

Литий-марганцевая шпинель с избытком лития  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  была получена в работах [15, 18] методом соосаждения ( $0.02 \leq x \leq 0.10$ ), в работе [16] – путём синтеза в реакциях горения ( $0.04 \leq x \leq 1.24$ ), а в работе [19] – гидротермальным методом ( $x = 0.02$  и  $0.04$ ). Согласно данным фазового анализа, во всех случаях были получены однофазные образцы со структурой кубической шпинели, что вполне согласуется с результатами молекулярно-динамического моделирования [12, 13]. Авторы отмечают, что разрядная ёмкость и устойчивость к циклированию у  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  выше, чем у сте-

хиометрической шпинели  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и варьируются с величиной  $x$ ; оптимальное значение избытка лития различно для разных методов синтеза. В работах [14, 17] синтез  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  в широкой области составов  $0 \leq x \leq 1$  осуществили путём химической интеркаляции из раствора  $\text{LiI}$  в ацетонитриле.

Целью данной работы было исследование возможности получения литий-марганцевой шпинели с избыточным содержанием лития  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  путём твердофазного синтеза и изучены её электрохимические характеристики в сравнении со стехиометрическим составом  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

## 1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы литий-марганцевой шпинели стехиометрического состава  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и с избыточным содержанием лития номинальных составов  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$  и  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$  были получены методом твердофазного синтеза. Исходными веществами служили литий углекислый  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  («хч», ООО «НПФ Невский химик», Россия) и марганец углекислый основной водный  $\text{MnCO}_3 \times n\text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  (NFP OPEN Company “Baltic Manufactory” scientific production firm, С.-Петербург, Россия) с предварительно установленным содержанием марганца. Синтез вели в расчете на получение 150 г каждого материала. Для этого навески исходных реактивов загружали в стержневую мельницу с барабаном из оргстекла и вели помол при нагрузке 3:1 в течение 1 ч. После помола смесь реактивов загружали в корундовые тигли и помещали в муфельную печь для отжига в течение 10 ч при  $500^\circ\text{C}$ . Отжиг всех трёх составов реакционных смесей вели одновременно. По окончании отжига полупродукты подвергали второму помолу в стержневых мельницах в течение 1 ч при нагрузке 3:1 и повторно отжигали 10 ч при  $600^\circ\text{C}$ . После помола в тех же условиях проводили отжиги при  $700$  и  $850^\circ\text{C}$  по 20 ч с промежуточным помолом, после чего медленно охлаждали вместе с печью ( $\sim 20^\circ\text{C}/\text{ч}$ ) до  $300-$

400°C и далее на воздухе до комнатной температуры. Полученные образцы подвергали помолу в лабораторной «пьяной мельнице».

Фазовый состав полученного продукта определяли при комнатной температуре методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра «ShimadzuXRD-7000» (Shimadzu, Япония) (Cu  $K_\alpha$ -излучение,  $2\theta = 5-70^\circ$ , шаг  $0.03^\circ$ ). Для идентификации фаз использовали базу порошковых стандартов PDF2 (ICDD, USA, Release 2016). Параметры кристаллической структуры продуктов определяли методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программы Fullprof [20]. Морфологию и микроструктуру полученных порошков исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью электронного микроскопа «JEOL JSM 6390 LA» (JEOL Ltd., Япония). Удельную поверхность продуктов определяли методом BET по десорбции азота при нагревании с использованием установки «TriStar 3000 V 6.03A» (Micromeritics, USA).

Для получения электродной дисперсии синтезированный активный материал смешивали с ацетиленовой сажей Timcal (MTI Corporation, USA) и 10%-ным раствором поливинилиденфторида в N-метил-2-пирролидоне (NMP); соотношение активного вещества (литий-марганцевой шпинели), сажи и полимерного связующего составляло 85 : 10 : 5. Готовую электродную дисперсию наносили на токовый коллектор – алюминиевую фольгу толщиной 20 мкм. Далее электроды сушили при 80°C до постоянной массы, а затем выдерживали 6–9 часов при 60–70°C и давлении не выше 5 Pa для полного удаления остаточного растворителя (NMP) и следов воды.

Сборку электрохимических ячеек проводили в боксе в сухой инертной атмосфере (содержание  $\text{H}_2\text{O}$  менее 0.5 ppm). Рабочий электрод из литий-марганцевой шпинели и противоэлектрод (Li), разделенные сепаратором Celgard (Celgard LLC, США), помещали в плоские корпуса из ламината. В качестве электролита использовали стан-

дартный 1 М раствор  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбонат (ЭК)/диметилкарбонат (ДМК) (1 : 1 по массе). Содержание воды в электролите, согласно данным титрования по Фишеру, не превышало 30 ppm. Для литий-марганцевой шпинели каждого состава собирали электрохимические ячейки в четырёх параллелях.

Зарядно-разрядные испытания собранных электрохимических ячеек выполнены на установке ПАО «Сатурн» (г. Краснодар, Россия) при 25°C. Сначала выполняли два формирочных цикла в режиме C/6 в диапазоне потенциалов 3.3–4.3 В относительно  $\text{Li}^0/\text{Li}^+$ . Затем проводили «нулевой» контрольный цикл с зарядом в режиме C/6 и разрядом в режиме C/2; полученные значения разрядной ёмкости использовали как «реперные» для оценки остаточной разрядной ёмкости в ходе длительного циклирования. Далее циклирование ячеек проводили сериями по 50 циклов с зарядным и разрядным токами C/2 в том же диапазоне потенциалов. По окончании каждых 50 циклов выполняли 2–3 контрольных цикла по схеме «заряд током C/10 – разряд током C/2 – доразряд током C/10» в этом же диапазоне потенциалов. Ёмкостью ячейки в контрольном цикле считали сумму отданного ею заряда в режимах C/2 и C/10. Циклирование сериями по 50 циклов режимом C/2 с промежуточными контрольными циклами повторяли до потери 30% от начальной ёмкости ячейки.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные образцы литий-марганцевой шпинели номинального состава  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$  и  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$  были исследованы методом рентгеновской дифракции. Рентгенограммы образцов и результаты анализа дифракционных картин методом Ритвельда с помощью программы Fullprof приведены на рис. 3. Моделью для анализа служила кубическая шпинель с пространственной группой  $Fd-3m$ , в которой ионы лития расположены в позиции  $8a$ , ионы

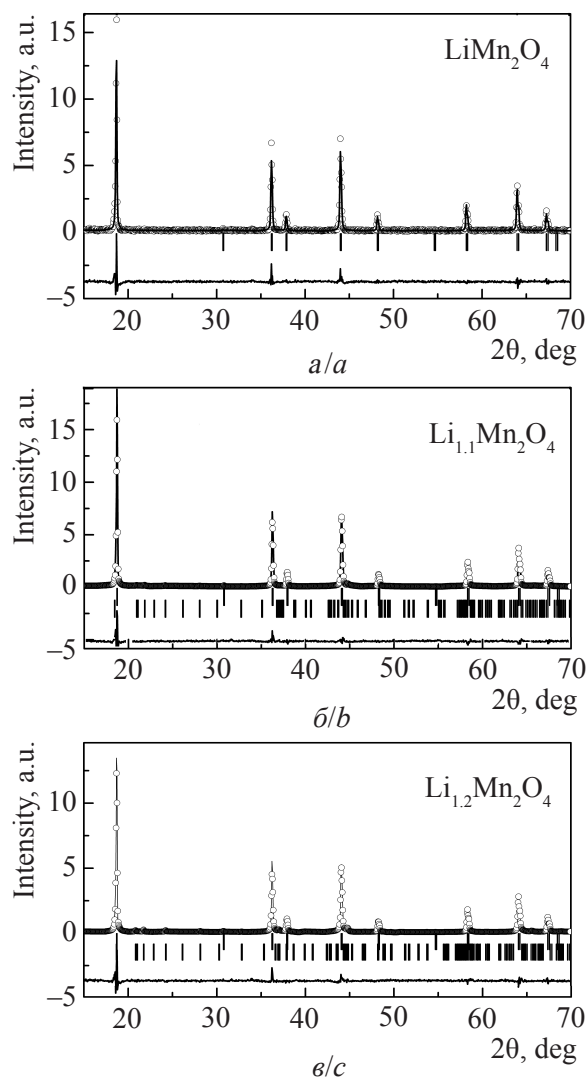


Рис. 3. Рентгенограммы образцов номинального состава  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (а),  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (б) и  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (в), обработанные по методу Ритвельда. Точки – полученные экспериментальные значения интенсивности, чёрная линия – рассчитанная модель кристаллической структуры, внизу – разностная кривая между экспериментом и моделью. Штрихи внизу соответствуют положению брэгговских рефлексов: верхние – для основной фазы  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , нижние – для примесной фазы  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$

Fig. 3. X-ray diffraction patterns for samples with nominal compositions of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (a),  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (b) and  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (c) after the Rietveld refinement. The symbols represent experimental values of the intensity while the black line represents the results of crystalline structure. The difference curve between calculated and observed profiles is shown at the bottom. The upper row of vertical marks below the patterns refers to the Bragg peaks of the main  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  phase, while the lower row refers to the  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  impurity phase

марганца – в позиции  $16d$ , ионы кислорода – в позиции  $32e$ .

Из результатов рентгеноструктурного анализа следует, что только образец  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  оказался близок к однофазному (присутствует один очень слабый рефлекс неидентифицированной примесной фазы, рис. 3, а). В порошках с избыточным содержанием лития обнаружили, помимо литий-марганцевой шпинели с кубической структурой  $Fd-3m$ , две других шпинельных фазы –  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  и  $\text{MnO}_2$  (следы). Результаты рентгеновской дифракции суммированы в табл. 1.

Таким образом, в отличие от синтеза в реакциях горения [16], гидротермального синтеза [19] или синтеза методом соосаждения [15, 18], твердофазный синтез в изученных условиях не позволяет получить кубическую шпинель с избыточным содержанием лития  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , а приводит к получению композитных шпинельных материалов.

Если исходить из того, что содержание лития в фазе кубической шпинели отвечает стехиометрическому составу  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (т. е.  $x = 0$ ), то теоретически фазовый состав исследуемых образцов с избытком лития можно представить в виде уравнений (1) и (2):

$$[\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4] = 0.9\text{LiMn}_2\text{O}_4 + 0.05\text{Li}_2\text{MnO}_3 + 0.05\text{MnO}_2, \quad (1)$$

$$[\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4] = 0.8\text{LiMn}_2\text{O}_4 + 0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3 + 0.1\text{MnO}_2. \quad (2)$$

При пересчёте в мас.% это даёт следующие результаты: для шпинели номинального состава  $[\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4]$  содержание  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  составляет 94.3%,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  – 3.3%,  $\text{MnO}_2$  – 2.4%, а для  $[\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4]$  – 87%  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 7.5%  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  и 5.5%  $\text{MnO}_2$ . Как видно, это очень хорошо совпадает с результатами рентгеновской дифракции, представленными в табл. 1; такое соответствие подтверждает отсутствие сверхстехиометрического лития в фазе кубической шпинели.

Удельная поверхность стехиометрической шпинели  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  оказалась более чем

Таблица 1 / Table 1

Характеристика синтезированных образцов литий-марганцевой шпинели  
 Characteristics of synthesized lithium-manganese spinel samples

Номинальный состав	Результаты РСА			Удельная поверхность (по методу ВЕТ), $\text{м}^2\text{г}^{-1}$	
	Фазовый состав		Группа симметрии		
	Соединение	Содержание, мас. %			
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	~100	$Fd-3m$	8.2272(6)	$1.53 \pm 0.05$
$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ $\text{MnO}_2$	97 3 Следы	$Fd-3m$ $C2/c$	8.2136(4)	$0.93 \pm 0.05$
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ $\text{MnO}_2$	93 7 Следы	$Fd-3m$ $C2/c$	8.2141(5)	$0.93 \pm 0.06$

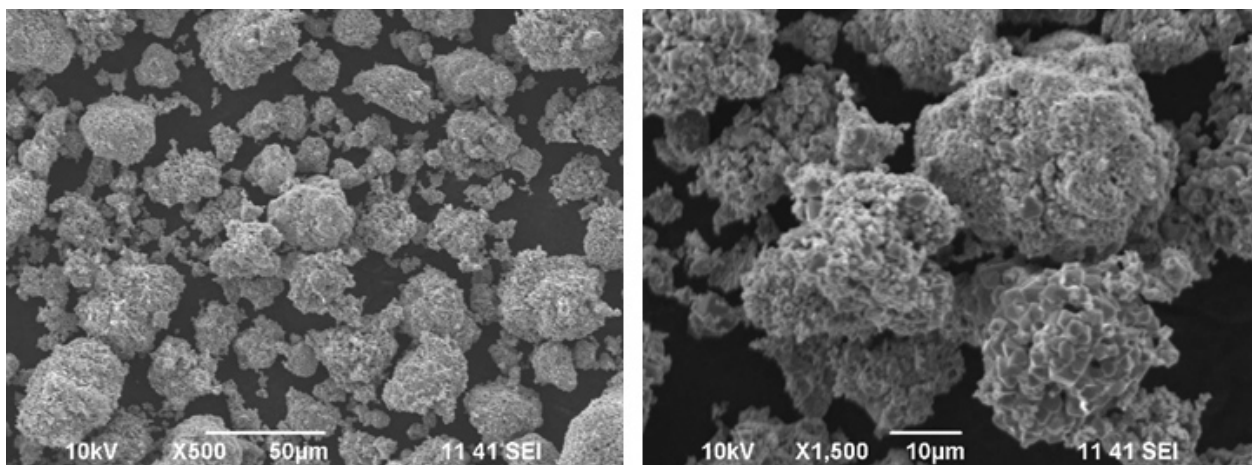
в полтора раза больше, чем у обоих образцов с избытком лития (см. табл. 1). Можно предположить, что это стало следствием более сильного спекания последних при формировании тройной системы  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ – $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ – $\text{MnO}_2$  под влиянием тройной эвтектики, чья температура должна быть ниже температуры плавления исходных оксидов.

Электронные микрофотографии синтезированных образцов приведены на рис. 4. Из рисунка видно, что все порошки представляют собой овальные агломераты с доминирующим размером менее 10–30 мкм, имеющие поры и каналы. При этом агломераты  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  представляются несколько более «рыхлыми», чем агломераты шпинелей с избыточным содержанием лития.

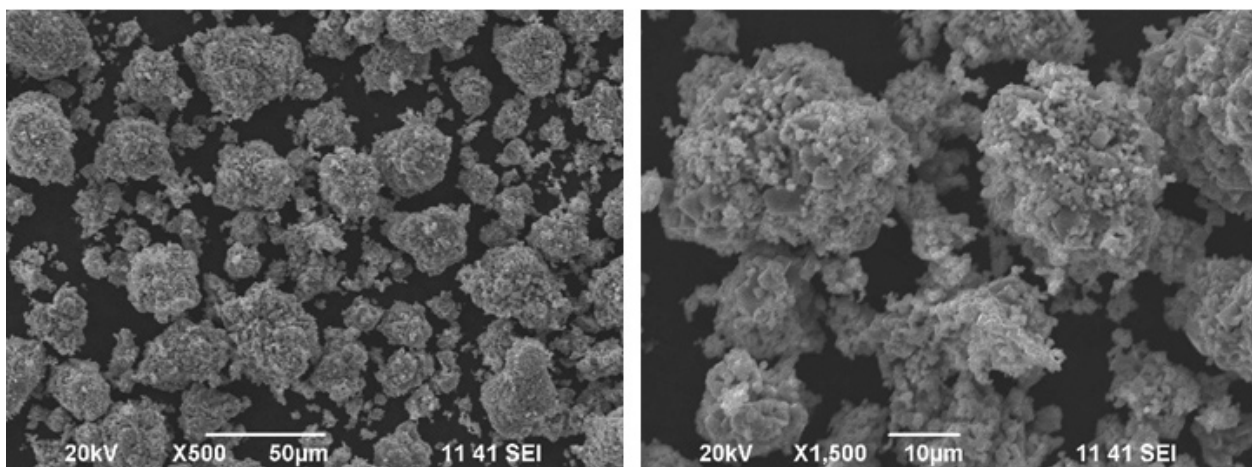
Циклирование электрохимических ячеек проводили при комнатной температуре по методике, описанной в разделе 1 данной статьи. На рис. 5 приведены примеры гальваностатических зарядно-разрядных кривых для ячеек  $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}/\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$  и  $\text{Li}/\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , полученных в первом и втором формировочных циклах и далее в 149-м и 299-м серийных циклах. Можно видеть, что форма зарядных и разрядных кривых у литий-марганцевой шпинели стехиометрического состава  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  типична для этого материала и сохраняется в ходе циклирования (рис. 5, а): на всех кри-

вых присутствуют два характерных участка с небольшим наклоном (плато), разделённые ступенькой ~150 мВ в области состава  $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Это отвечает двухстадийному процессу интеркаляции/деинтеркаляции лития, протекающему через фазовые переходы первого рода по схеме  $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \lambda\text{-Mn}_2\text{O}_3$  в соответствии с фазовой диаграммой [21]. В отличие от  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , зарядно-разрядные кривые образцов  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (рис. 5, б) и  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (рис. 5, в) имеют сглаженную форму с едва заметными перегибами, однако рабочий потенциал электрода при этом практически не изменяется. Сглаживание гальваностатических кривых, по-видимому, типично для литий-марганцевой шпинели с избыточным содержанием лития: аналогичные зависимости приведены в работах [15, 17, 22] без обсуждения возможных причин (их выяснение выходит за рамки данного исследования). Начальная удельная ёмкость образцов  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (табл. 2) укладывается в диапазон типичных для литий-марганцевой шпинели практических значений  $100\text{--}120 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  [2, 5] и хорошо согласуется с результатами работ [15, 16, 18, 19, 23, 24], тогда как у образца  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$  она заметно ниже.

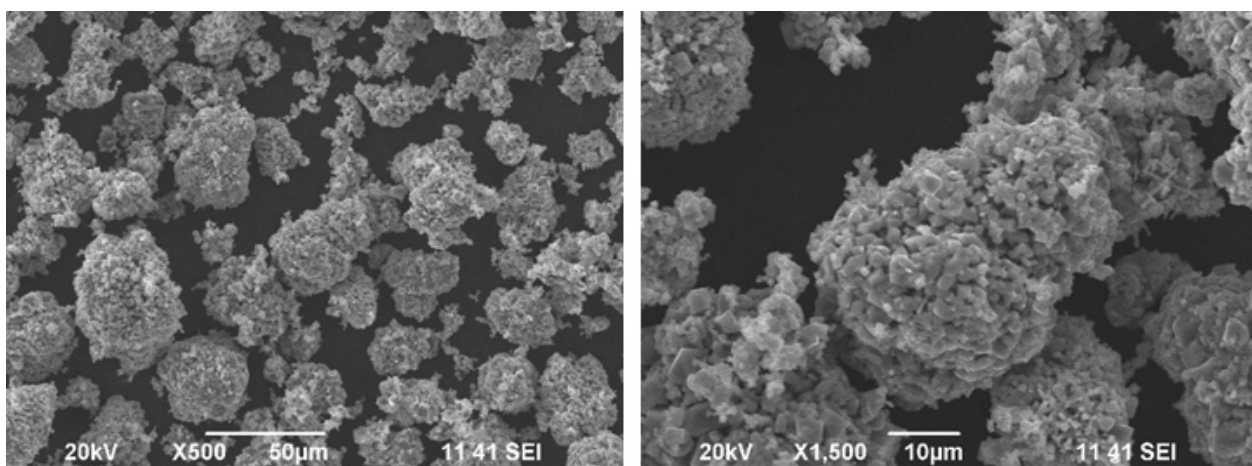
Результаты электрохимических испытаний суммированы в табл. 2 и на рис. 6, где



*a/a*



*б/б*



*в/в*

Рис. 4. Электронные микрофотографии порошков  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (а),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (97 : 3) (номинальный состав  $\text{Li}_{1,1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) (б) и  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (93 : 7) (номинальный состав  $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) (в)

Fig. 4. SEM images of the powders  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (a),  $\text{Li}_{1,1}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (b) and  $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (c)



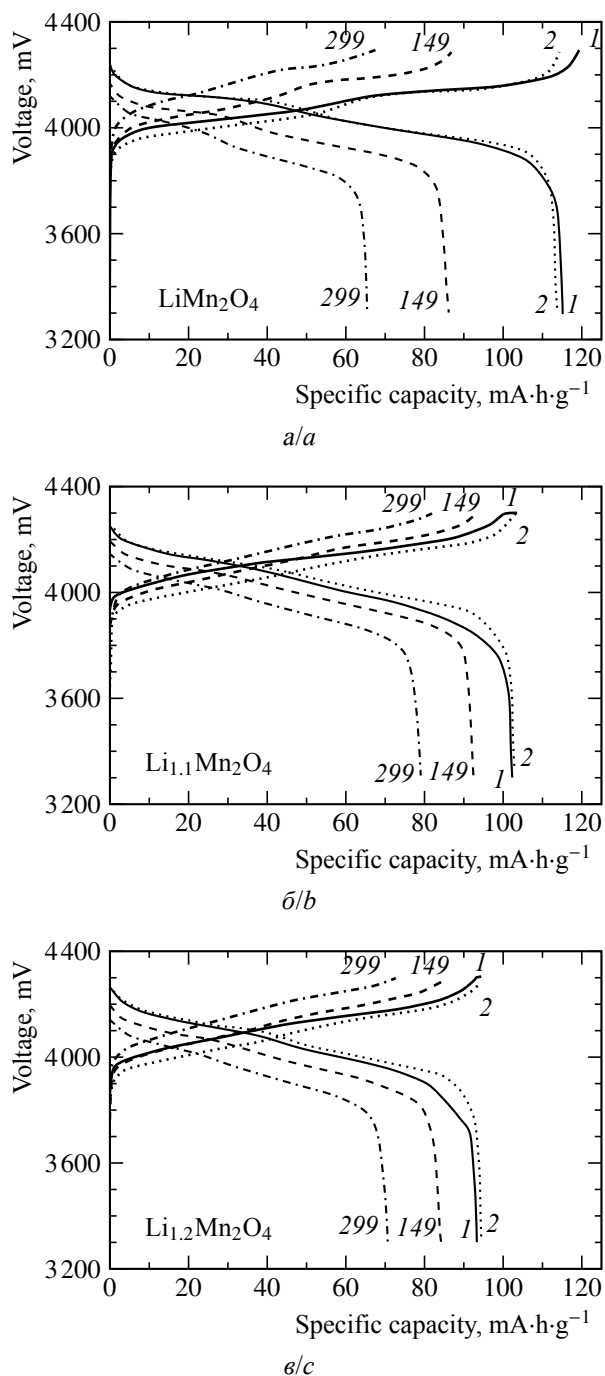


Рис. 5. Зарядно-разрядные кривые ячеек  $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (а),  $\text{Li}/\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (б) и  $\text{Li}/\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (в) для 1-го и 2-го формировочных циклов при нормированном токе  $C/6$  и 149-го и 299-го циклов при нормированном токе  $C/2$  в диапазоне потенциалов 3.3–4.3 В относительно  $\text{Li}^0/\text{Li}^+$

Fig. 5. Charge-discharge curves of the 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> formation cycles at the  $C/6$  rate and the 149<sup>th</sup> and 299<sup>th</sup> cycles at the  $C/2$  rate for the cells  $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (a),  $\text{Li}/\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (b) и  $\text{Li}/\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (c) in the voltage range of 3.3–4.3 V vs.  $\text{Li}^0/\text{Li}^+$

представлены значения для контрольных циклов. Как видно из приведенных данных, наименьшую устойчивость к циклированию показал образец литий-марганцевой шпинели стехиометрического состава: разрядная ёмкость двух ячеек из четырёх после 250 циклов упала ниже предела в 70%, и далее их не циклировали. Намного более стабильными оказались образцы литий-марганцевой шпинели, содержащие избыточный литий: заметные расхождения между кривыми зависимости разрядной ёмкости от номера цикла и одновременно заметное падение ёмкости проявились только после 200 (номинальный состав  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) и 250 (номинальный состав  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) зарядно-разрядных циклов (см. рис. 5). При этом на более коротком отрезке циклирования (150 циклов) сохранность разрядной ёмкости у обоих композитных

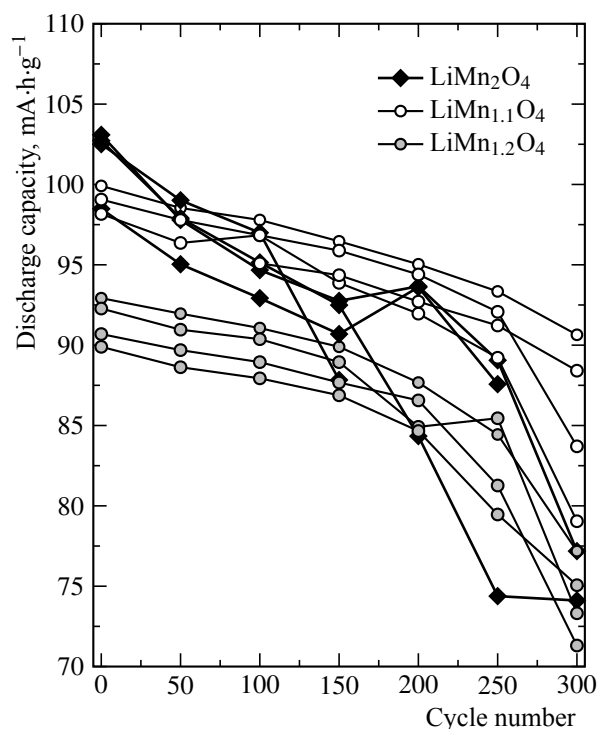


Рис. 6. Зависимость удельной разрядной ёмкости  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$  и  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$  от номера цикла (циклирование относительно металлического лития, измерения выполнены в четырех параллелях)

Fig. 6. Dependence of discharge capacity as a function of cycle number for  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$  and  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (cycled vs. lithium metal; the measurements were made in four parallels)

Таблица 2 / Table 2

Электрохимические характеристики ячеек с положительным электродом из литий-марганцевой шпинели (данные для контрольных циклов)

Electrochemical characteristics of the cells with a positive electrode made of lithium-manganese spinel (the data for control cycles)

Номинальный состав	Разрядная ёмкость, $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$				Кулоновская эффективность, %			Сохранность ёмкости, %	
	Формировочный цикл	0-й цикл	150-й цикл	300-й цикл	0-й цикл	150-й цикл	300-й цикл	150-й цикл	300-й цикл
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	113.7	103.0	92.4	77.3	98	95	90	90	75
	112.5	102.7	92.7	74.1	99	94	94	90	72
	109.7	98.5	90.7	–	97	96	–	92	–
	114.6	102.5	87.9	–	97	95	–	86	–
$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$	102.4	99.0	95.9	83.7	98	95	88	97	85
	101.0	97.6	93.9	79.0	98	94	89	96	81
	102.9	99.9	96.5	90.6	98	95	90	97	91
	102.8	98.2	94.3	88.4	98	95	88	96	90
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$	94.4	92.9	89.9	77.2	100	97	93	97	83
	93.4	92.3	89.0	73.4	100	96	92	96	80
	92.0	90.7	87.7	71.3	100	97	91	97	79
	90.8	89.9	86.9	75.0	96	88	90	97	83

образцов шпинели достигала 96–97%. Изменение кулоновской эффективности в ходе длительного циклирования не было катастрофическим: она плавно снизилась от 96–100% в «нулевом» контрольном цикле до 94–97% в 150-м и до 88–94% в 300-м циклах (табл. 2).

Таким образом, из трёх изученных образцов наибольшей электрохимической стабильностью обладает шпинель с избытком лития номинального состава  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , которая в действительности представляет собой композит  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (97 : 3) с примесью следовых количеств  $\text{MnO}_2$ . Присутствие небольшого количества электрохимически неактивных шпинелей несколько снижает начальную удельную ёмкость (см. рис. 5 и табл. 2), но обеспечивает более высокую сохранность ёмкости при длительном циклировании.

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными. Согласно [23–26] наличие в поверхностном слое гранул литий-марганцевой шпинели ионов  $\text{Mn}^{4+}$  в составе соединения  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  или

других неуставленных аморфизованных фаз подавляет диспропорционирование поверхностных ионов  $\text{Mn}^{3+}$ . Кроме того, поверхностный слой  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  уменьшает площадь прямого контакта между литий-марганцевой шпинелью и раствором электролита, снижая растворение ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и стабилизируя структуру  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Как результат, значительно улучшается циклируемость литий-марганцевой шпинели. Стабилизирующее действие на  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  оказывает и фаза  $\alpha\text{-MnO}_2$  в виде нанокompозита [27].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом рентгеновской дифракции установлено, что при твердофазном синтезе литий-марганцевой шпинели с избытком лития  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  были получены композиты состава  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (97 : 3, мас.%) для  $x = 0.1$  и  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (93 : 7, мас.%) для  $x = 0.2$ , содержащие также следовые количества  $\text{MnO}_2$ . Удельная поверхность этих образцов оказалась в 16 раз меньше, чем у синтезированной в тех же

условиях стехиометрической литий-марганцевой шпинели  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  при одинаковых размерах агломератов за счёт их более плотной структуры. Наилучшую устойчивость к циклированию продемонстриро-

вал композитный материал, содержащий 3 мас.%  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ( $x = 0.1$ ), сохранивший 80–90% от начальной удельной ёмкости после 300 циклов, а наихудшую – однофазный  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (менее 70–75%).

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твёрдого тела УрО РАН (№ АААА-А19-119031890026-6 и № АААА-А19-119102990044-6).

#### ACKNOWLEDGEMENTS

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 (No. АААА-А19-119031890026-6 and АААА-А19-119102990044-6).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добровольский Ю. А., Бушкова О. В., Астафьев Е. А., Евщик Е. Ю., Каюмов Р. Р., Корчун А. В., Дрожжин О. В. Литий-ионные аккумуляторы для электротранспорта. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2019. 110 с.
2. Blomgren G. E. The development and future of lithium ion batteries // J. Electrochem. Soc. 2017. Vol. 164, № 1. P. A5019–A5025. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0251701jes>
3. Schmich R., Wagner R., Hörpel G., Placke T., Winter M. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries // Nat. Energy. 2018. Vol. 3, № 4. P. 267–278. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0107-2>
4. Julien C. M., Mauger A., Zaghib K., Groult H. Comparative issues of cathode materials for Li-ion batteries // Inorganics. 2014. Vol. 20. P. 132–154. DOI: <https://doi.org/10.3390/inorganics2010132>
5. Mauger A., Julien C. M. Critical review on lithium-ion batteries: are they safe? Sustainable? // Ionics. 2017. Vol. 23, № 8. P. 1933–1947. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2177-8>
6. Whittingham M. S. Lithium batteries and cathode materials // Chem. Rev. 2004. Vol. 104, № 10. P. 4271–4302. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr020731c>
7. Bruce P. G. Energy storage beyond the horizon: Rechargeable lithium batteries // Solid State Ionics. 2008. Vol. 179, № 21–26. P. 752–760. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.01.095>
8. Nitta N., Wu F., Lee J. T., Yushin G. Li-ion battery materials: present and future // Mater. Today. 2015. Vol. 18, № 5. P. 252–264. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
9. Winter M., Besenhard J. O., Spahr M. E., Novák P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries // Adv. Mater. 1998. Vol. 10, № 10. P. 725–763. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199807\)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z)
10. Daniel C., Mohanty D., Li J., Wood D. L. Cathode materials review // AIP Conf. Proc. 2014. Vol. 1597. P. 26–43. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4878478>
11. Sheth J., Karan N. K., Abraham D. P., Nguyen C. C., Lucht B. L., Sheldon B. W., Guduru P. R. In situ stress evolution in  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  thin films during electrochemical cycling in Li-ion cells // J. Electrochem. Soc. 2016. Vol. 163, № 13. P. A2524–A2530. DOI: <https://doi.org/10.1492/0161613jes>
12. Ledwaba R. S., Sayle D. C., Ngoepe P. E. Atomistic simulation and characterisation of spinel  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) nanoparticles // ACS Appl. Energy Mater. 2020. Vol. 3, № 2. P. 1429–1438. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01870>
13. Shibiri B., Ledwaba R. S., Ngoepe P. E. Discharge induced structural variation of simulated bulk  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) // Opt. Mater. 2019. Vol. 92. P. 67–70. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.03.050>
14. Tarascon J. M., Guyomard D. Li Metal-free rechargeable batteries based on  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  cathodes ( $0 \leq x \leq 1$ ) and carbon anodes // J. Electrochem. Soc. 1991. Vol. 138, № 10. P. 2864–2868. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2085331>
15. Chan H. W., Duh J. G., Sheen S. R.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode doped with excess lithium and synthesized by co-precipitation for Li-ion batteries // J. Power Sources. 2003. Vol. 115. P. 110–118. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0378-7753\(02\)00616-x](https://doi.org/10.1016/s0378-7753(02)00616-x)
16. Li B., Chen M., Bai H., Huang X., Guo J. Synthesis, characterization and electrochemical properties of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  spinels prepared by solution combustion synthesis // Adv. Mater. Res. 2013. Vol. 652–654. P. 891–895. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AM-R.652-654.891>
17. Tarascon J. M., Guyomard D., Baker G. L. An update of the Li metal-free rechargeable battery based on  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  cathodes and carbon anodes // J. Power Sources. 1993. Vol. 44, № 1–3. P. 689–700. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)80220-J](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)80220-J)

18. 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 // *Electrochim. Acta*. 2006. Vol. 51. P. 3645–3651. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.10.018>
19. Wang Y., Nishiuchi S., Kuroki T., Yamasaki N., Takikawa S., Bignall G. Hydrothermal synthesis of spinel  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  as cathode material for rechargeable lithium battery // *Int. J. High Pressure Res.* 2001. Vol. 20. P. 299–305. DOI: <https://doi.org/10.1080/08957950108206177>
20. Rodriguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // *Physica B*. 1993. Vol. 192, № 1–2. P. 55–69. DOI: [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
21. Julien C., Mauger A., Vijn A., Zaghbi K. *Lithium Batteries: Science and Technology*. New York, etc.: Springer, 2016. P. 175–180.
22. Jiao F., Bao J., Hill A. H., Bruce P. G. Synthesis of ordered mesoporous Li–Mn–O spinel as a positive electrode for rechargeable lithium batteries // *Angew. Chem.* 2008. Vol. 120. P. 9857–9862. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.200803431>
23. Han C.-G., Zhu C., Saito G., Akiyama T. Improved electrochemical performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  surface-modified by a  $\text{Mn}^{4+}$ -rich phase for rechargeable lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2016. Vol. 209. P. 225–234. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.075>
24. Reddy K. S., Gangaja B., Nair S. V., Santhanagopalan D.  $\text{Mn}^{4+}$  rich surface enabled elevated temperature and full-cell cycling performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode material // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 250. P. 359–367. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.054>
25. Yu H., Dong X., Pang Y., Wang Y., Xia Y. High power lithium-ion battery based on spinel cathode and hard carbon anode // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 228. P. 251–258. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.096>
26. Xiong L., Xu Y., Tao T., Song J., Goodenough J. B. Excellent stability of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -based composites for lithium ion batteries // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. P. 24563–24568. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2JM34717B>
27. Komaba S., Sasaki T., Kumagai N. Preparation and electrochemical performance of composite oxide of alpha manganese dioxide and Li–Mn–O spinel // *Electrochim. Acta*. 2005. Vol. 50. P. 2297–2305. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.10.056>

## REFERENCES

1. Dobrovolsky Yu. A., Bushkova O. V., Astaf'ev E. A., Evshchik E. Yu., Kayumov R. R., Korchun A. V., Drozhzhin O. V. *Litij-ionnyye akkumuljatory dlja jelektrotransporta* [Li-ion batteries for electric vehicle]. Chernogolovka, IPKhF RAN, 2019. 110 p. (in Russian).
2. Blomgren G. E. The development and future of lithium ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 1. P. A5019–A5025. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0251701jes>
3. Schmich R., Wagner R., Hörpel G., Placke T., Winter M. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries. *Nat. Energy*, 2018, vol. 3, no. 4, pp. 267–278. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0107-2>
4. Julien C. M., Mauger A., Zaghbi K., Groult H. Comparative issues of cathode materials for Li-ion batteries. *Inorganics*, 2014, vol. 20, pp. 132–154. DOI: <https://doi.org/10.3390/inorganics2010132>
5. Mauger A., Julien C. M. Critical review on lithium-ion batteries: are they safe? Sustainable? *Ionics*, 2017, vol. 23, no. 8, pp. 1933–1947. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2177-8>
6. Whittingham M. S. Lithium batteries and cathode materials. *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, no. 10, pp. 4271–4302. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr020731c>
7. Bruce P. G. Energy storage beyond the horizon: Rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics*, 2008, vol. 179, no. 21–26, pp. 752–760. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.01.095>
8. Nitta N., Wu F., Lee J. T., Yushin G. Li-ion battery materials: present and future. *Mater. Today*, 2015, vol. 18, no. 5, pp. 252–264. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
9. Winter M., Besenhard J. O., Spahr M. E., Novák P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.*, 1998, vol. 10, no. 10, pp. 725–763. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199807\)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z)
10. Daniel C., Mohanty D., Li J., Wood D. L. Cathode materials review. *AIP Conf. Proc.*, 2014, vol. 1597, pp. 26–43. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4878478>
11. Sheth J., Karan N. K., Abraham D. P., Nguyen C. C., Lucht B. L., Sheldon B. W., Guduru P. R. *In situ* stress evolution in  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  thin films during electrochemical cycling in Li-ion cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, no. 13. P. A2524–A2530. DOI: <https://doi.org/10.1492/0161613jes>
12. Ledwaba R. S., Sayle D. C., Ngoepe P. E. Atomistic simulation and characterisation of spinel  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) nanoparticles. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, vol. 3, no. 2, pp. 1429–1438. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01870>
13. Shibiri B., Ledwaba R. S., Ngoepe P. E. Discharge induced structural variation of simulated bulk  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). *Opt. Mater.*, 2019, vol. 92,

pp. 67–70. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.03.050>

14. Tarascon J. M., Guyomard D. Li Metal-free rechargeable batteries based on  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  cathodes ( $0 \leq x \leq 1$ ) and carbon anodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, vol. 138, no. 10, pp. 2864–2868. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2085331>

15. Chan H. W., Duh J. G., Sheen S. R.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode doped with excess lithium and synthesized by co-precipitation for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2003, vol. 115, pp. 110–118. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0378-7753\(02\)00616-x](https://doi.org/10.1016/s0378-7753(02)00616-x)

16. Li B., Chen M., Bai H., Huang X., Guo J. Synthesis, characterization and electrochemical properties of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  spinels prepared by solution combustion synthesis. *Adv. Mater. Res.*, 2013, vol. 652–654, pp. 891–895. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AM~R.652-654.891>

17. Tarascon J. M., Guyomard D., Baker G. L. An update of the Li metal-free rechargeable battery based on  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  cathodes and carbon anodes. *J. Power Sources*, 1993, vol. 44, no. 1–3, pp. 689–700. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)80220-J](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)80220-J)

18. 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. *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, pp. 3645–3651. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.10.018>

19. Wang Y., Nishiuchi S., Kuroki T., Yamasaki N., Takikawa S., Bignall G. Hydrothermal synthesis of spinel  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  as cathode material for rechargeable lithium battery. *Int. J. High Pressure Res.*, 2001, vol. 20, pp. 299–305. DOI: <https://doi.org/10.1080/08957950108206177>

20. Rodríguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder

diffraction. *Physica B*, 1993, vol. 192, no. 1–2, pp. 55–69. DOI: [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)

21. Julien C., Mauger A., Vijn A., Zaghbi K. *Lithium Batteries: Science and Technology*. New York, etc., Springer, 2016, pp. 175–180.

22. Jiao F., Bao J., Hill A. H., Bruce P. G. Synthesis of ordered mesoporous Li–Mn–O spinel as a positive electrode for rechargeable lithium batteries. *Angew. Chem.*, 2008, vol. 120, pp. 9857–9862. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.200803431>

23. Han C.-G., Zhu C., Saito G., Akiyama T. Improved electrochemical performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  surface-modified by a  $\text{Mn}^{4+}$ -rich phase for rechargeable lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 209, pp. 225–234. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.075>

24. Reddy K. S., Gangaja B., Nair S. V., Santhanagopalan D.  $\text{Mn}^{4+}$  rich surface enabled elevated temperature and full-cell cycling performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode material. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 250, pp. 359–367. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.054>

25. Yu H., Dong X., Pang Y., Wang Y., Xia Y. High power lithium-ion battery based on spinel cathode and hard carbon anode. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 228, pp. 251–258. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.096>

26. Xiong L., Xu Y., Tao T., Song J., Goodenough J. B. Excellent stability of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -based composites for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, pp. 24563–24568. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2JM34717B>

27. Komaba S., Sasaki T., Kumagai N. Preparation and electrochemical performance of composite oxide of alpha manganese dioxide and Li–Mn–O spinel. *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, pp. 2297–2305. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.10.056>

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Журавлев Виктор Дмитриевич** – кандидат химических наук, заведующий лабораторией химии соединений редкоземельных элементов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург. Служебный тел.: 8(343) 374-50-05, e-mail: zhvd@ihim.uran.ru

**Щеколдин Сергей Иванович** – кандидат технических наук, начальник лаборатории технических и перспективных материалов, ПАО «Сатурн», Краснодар. Служебный тел. 8(861) 252-39-43, e-mail: sishch7@rambler.ru

**Андрюшин Станислав Евгеньевич** – инженер-технолог ПАО «Сатурн», Краснодар. Служебный тел. 8(861) 252-39-43, e-mail: fenwo@yandex.ru

**Шерстобитова Елена Александровна** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории нейтронных исследований вещества, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург. Служебный тел.: 8(343) 378-35-59, e-mail: sherl@imp.uran.ru

**Нефедова Ксения Валерьевна** – научный сотрудник лаборатории перспективных функциональных материалов для химических источников тока, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург. Служебный тел.: 8(343)362-30-79, e-mail: nefedova@ihim.uran.ru

**Бушкова Ольга Викторовна** – доктор химических наук, заведующий лабораторией перспективных функциональных материалов для химических источников тока, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург. Служебный тел.: 8(343)362-30-36, e-mail: ovbushkova@rambler.ru

**Библиографическое описание статьи**

*Журавлев В. Д., Щеколдин С. И., Андрюшин С. Е., Шерстобитова Е. А., Неведова 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. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-157-170>

**For citation**

Zhuravlev V. D., Shchekoldin S. I., Andrjushin 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 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-157-170>