

УДК 541.136+546.34+544.463

ВЫСОКОЭНЕРГОЕМКИЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С РАЗУПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРОЙ КАМЕННОЙ СОЛИ¹

© 2022 г. Н. В. Косова^а, *, К. В. Мищенко^а, О. А. Подгорнова^а, Д. О. Семькина^а, А. А. Шиндров^а^аИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, Россия

*e-mail: kosova@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 20.11.2021 г.

После доработки 13.01.2022 г.

Принята к публикации 15.02.2022 г.

В настоящей работе исследовано влияние состава литий-избыточных оксидов *d*-металлов с разупорядоченной структурой каменной соли, образующихся в системах $\text{Li}_{1+0.5y}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-1.5y}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$, на природу окислительно-восстановительных пар. Указанные образцы получены механохимически стимулированным твердофазным синтезом с температурой отжига 950°C. Кристаллическая структура, морфология и электрохимические свойства изучены с применением рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и гальваностатического циклирования. Установлено, что размеры частиц образцов $\text{Li}_{1+0.5y}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-1.5y}\text{O}_2$ 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 размеры частиц уменьшаются до 0.3–0.5 мкм. На зарядно-разрядных кривых циклирования образцов наблюдается два плато в области напряжений 3.5–3.7 и 4.0–4.4 В, отнесенные к многоэлектронному процессу с участием двух редокс-пар $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и O^{2-}/O^- . Показано, что для составов $\text{Li}_{1+0.5y}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-1.5y}\text{O}_2$ основной вклад в разрядную емкость вносит редокс-пара $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, в то время как для $\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$ реализуется работа обеих пар: $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и O^{2-}/O^- .

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, DRX-оксиды, разупорядоченная структура каменной соли, многоэлектронные редокс-процессы

DOI: 10.31857/S0424857022070088

ВВЕДЕНИЕ

Почти все известные катоды для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) с высокой плотностью энергии имеют хорошо упорядоченную кристаллическую структуру, в которой ионы лития и *d*-металлов занимают собственные структурные позиции и разделяются на соответствующие подрешетки. К ним относится LiCoO_2 , который имеет слоистую структуру типа структуры каменной соли и 2D-каналы для диффузии ионов Li [1]; LiMn_2O_4 со структурой шпинели и 3D-диффузионными каналами [2]; LiFePO_4 со структурой оливина и 1D-диффузионными каналами [3]. Материалы с разупорядоченной структурой ранее не рассматривались как кандидаты для катодов ЛИА из-за отсутствия диффузионных каналов, а также из-за метастабильной природы многих разупорядоченных фаз.

В последние годы повышенный интерес вызывает новый класс литий-избыточных катодных материалов с разупорядоченной структурой каменной соли (disordered rock salt, DRX) состава $\text{Li}_y(\text{M}_1\text{M}_2)_{2-y}\text{O}_2$, в которой ионы Li и переходного металла (transition metal, TM) с одинаковой вероятностью занимают одни и те же октаэдрические позиции в решетке, а диффузия Li происходит путем перехода от одного октаэдра к другому октаэдру через промежуточную тетрапустоту (O–T–O диффузия) [4]. Для поддержания макроскопической миграции ионов Li диффузионные каналы O–M должны образовывать перколяционную сеть. Необходимым условием транспорта Li в DRX является превышение содержания Li над M не менее чем на 10% (порог перколяции) [4]. Показано, что при повышении содержания Li до 1.22 на формульную единицу (ф. ед.) становится возможным извлечение 1Li, несмотря на катионное разупорядочение. Ионы TM, 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-окси-

¹ Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на Первой школе молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 18–20 октября 2021 г.).

Таблица 1. Участие анионной редокс-пары O^{2-}/O^- в процессах циклирования соединений $Li_y(M_1M_2)_{2-y}O_2$ со структурой DRX

M_1	Ti^{4+}	Zr^{4+}	Nb^{5+}	Mo^{6+}	V^{5+}
M_2					
Mn^{3+}	Обратимо	Потеря O_2 на первом цикле	Обратимо	—	Потеря O_2 на первом цикле
V^{3+}	Не работает	—	Не работает	—	—
Fe^{3+}	Потеря O_2 на первом цикле	—	Потеря O_2 на первом цикле	Потеря O_2 на первом цикле	—
Ni^{2+}	Потеря O_2 на первом цикле	—	Обратимо	Обратимо	—

дов, в то время как остальные ТМ-ионы являются электрохимически активными и увеличивают электропроводность [5]. Комбинирование ионов ТМ с высокозарядными d^0 -ионами способствует обогащению DRX ионами Li и, соответственно, повышению их удельной емкости.

Преимуществом DRX перед классическими упорядоченными катодными материалами является их высокая обратимая емкость (более 300 мА ч/г при повышенных температурах), которая достигается за счет многоэлектронных процессов с участием катионной $TM^{(n+1)+}/TM^{n+}$ (ТМ = Mn^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Mo^{3+} и др.) и анионной O^{2-}/O^- редокс-пар. Обогащение ионами лития приводит к менее ковалентному характеру связи ионов O^{2-} , что способствует их более легкому окислению при циклировании, чем в случае простых оксидов [6].

Исходя из теоретических и экспериментальных данных, представленных в литературе [4, 7–11], практически для всех DRX процесс циклирования протекает с участием кислородной редокс-пары O^{2-}/O^- . Однако не для всех соединений процесс является обратимым (табл. 1).

Для соединений, содержащих ионы V^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , характерно выделение кислорода из решетки в процессе циклирования, что, в свою очередь, приводит к постепенному разрушению материала. Особое внимание привлекают составы, в которых в качестве d^0 -ионов используют Ti^{4+} и Nb^{5+} , а в качестве электрохимически активного иона — Mn^{3+} (d^4), поскольку считается, что в этом случае в области более высоких напряжений реализуется также активность второй редокс-пары O^{2-}/O^- . Это дает возможность повысить рабочее напряжение и емкость катодного материала. Основным требованием для обеспечения перколяции лития в структуре DRX-оксидов является его избыточность (не менее 10%), при этом отношение Li/TM в октаэдре кислорода должно быть равно или больше 2 [4–6]. Исходя из анализа литературных

данных [5, 11], представленных на рис. 1 в виде зависимостей теоретической емкости от состава DRX, для рассматриваемых в работе оксидов $Li_{1+0.5y}Ti_yMn_{1-1.5y}O_2$ и $Li_{1+y}Nb_yMn_{1-2y}O_2$ были выбраны составы с $y = 0.40, 0.47, 0.53$ и $y = 0.20, 0.25, 0.30$ соответственно. Использование Nb^{5+} в качестве d^0 -металла, имеющего более высокий заряд по сравнению с Ti^{4+} , позволяет достигнуть большего избытка лития в DRX при сохранении довольно высокого содержания Mn. За счет этого появляется возможность увеличить емкость, происходящую как на пару Mn^{3+}/Mn^{4+} , так и на кислородную редокс-пару.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование условий синтеза, кристаллической структуры, морфологии, электрохимических свойств и протекающих редокс-процессов в DRX-оксидах $Li_{1+0.5y}Ti_yMn_{1-1.5y}O_2$ и $Li_{1+y}Nb_yMn_{1-2y}O_2$.

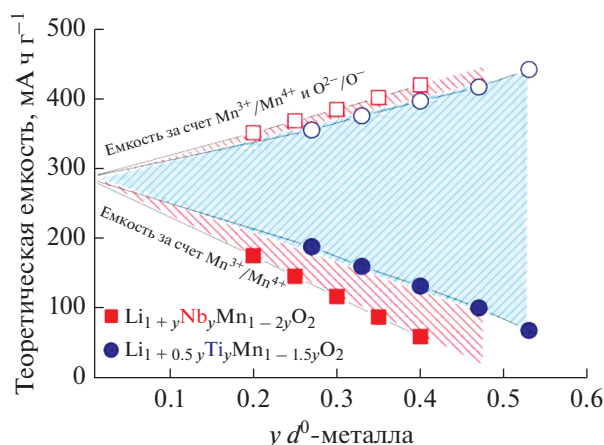


Рис. 1. Зависимости теоретической емкости за счет катионной и анионной редокс пар от содержания d^0 -металла (y) в DRX-оксидах $Li_{1+0.5y}Ti_y^{4+}Mn_{1-1.5y}O_2$ и $Li_{1+y}Nb_y^{5+}Mn_{1-2y}O_2$. Точками обозначены выбранные составы.

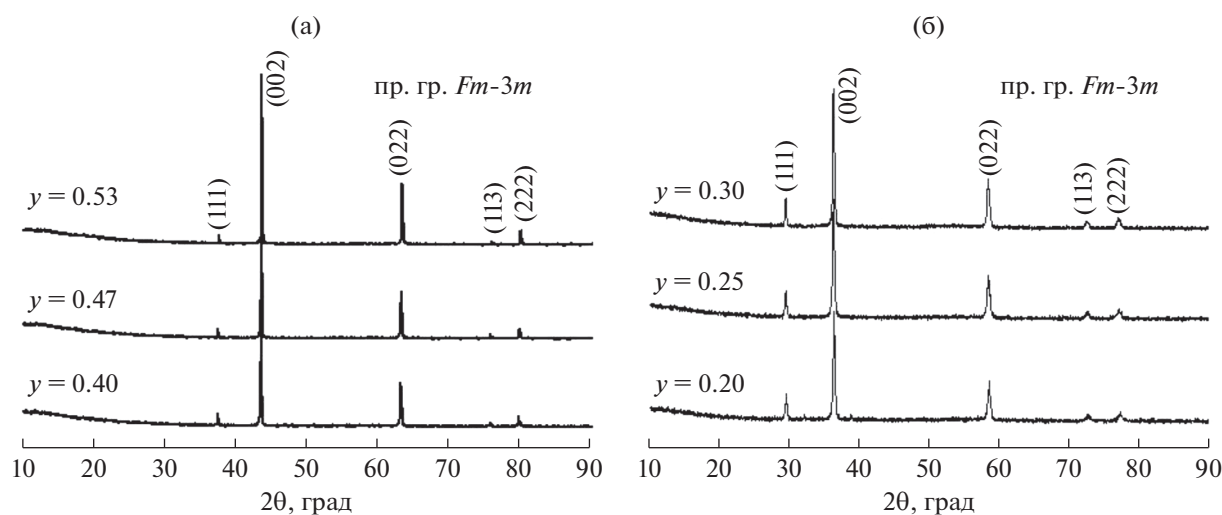


Рис. 2. Рентгенограммы синтезированных $\text{Li}_{1+0.5y}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-1.5y}\text{O}_2$ ($y = 0.40, 0.47, 0.53$) (а) и $\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$ ($y = 0.20, 0.25, 0.30$) (б).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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 $\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$ ($y = 0.20, 0.25, 0.30$) были получены из смеси оксидов Li_2O (97%, Sigma-Aldrich), 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 механохимическую активацию (МА) проводили в планетарной мельнице АГО-2 (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 температуре 950°C в течение 2 ч. Композиционные материалы с углеродом были получены путем механической обработки синтезированных оксидов с углеродом в тех же условиях в течение 2.5 мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проводили с помощью дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием CuK_α -излучения ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.5445 \text{ \AA}$). Уточнение параметров решетки проводили методом Ритвельда с использованием пакетов программного обеспечения GSAS и TOPAS. Размер и морфологию частиц исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа Hitachi TM-1000 (Япония).

Для электрохимического тестирования готовили катодные смеси, состоящие из 75 мас. % активной составляющей, 20 мас. % проводящего углерода Super P и 5 мас. % связующего PVDF/NMP. Рабочие электроды получали путем нанесения суспензии на алюминиевую фольгу, высушивания при

90°C в вакууме и прокатки. Плотность приготовленных образцов составляла $2-3 \text{ мг/см}^2$, диаметр электрода 10 мм. В качестве анода использовали литиевую фольгу, в качестве электролита – раствор 1 М LiPF_6 в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната (1 : 1) (Alfa Aesar, 99%), а в качестве сепаратора – стекловолоконный фильтр Grade GF/C, Whatman. Электрохимические ячейки собирали в аргоновом боксе VBOX-SS 950, Vilitек, Россия. Циклирование образцов проводили на установке Biologic BCS 805 в гальваностатическом режиме при комнатной температуре и скорости C/40.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены рентгенограммы продуктов реакции $\text{Li}_{1+0.5y}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-1.5y}\text{O}_2$ ($y = 0.40, 0.47, 0.53$) и $\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$ ($y = 0.20, 0.25, 0.30$). На всех рентгенограммах наблюдаются рефлексы, относящиеся к хорошо окристаллизованным кубическим фазам с пр. гр. $Fm-3m$.

В табл. 2 представлены значения параметров решеток, уточненные методом Ритвельда. Параметры элементарной ячейки соответствуют литературным данным для титаносодержащих [7, 11] и ниобийсодержащих составов [12, 13]. Как следует из таблицы, параметр решетки для Ti-содержащих оксидов уменьшается с увеличением в образце y , т.е. с увеличением Ti и Li и уменьшением Mn. Несмотря на то, что ионный радиус $r\text{Li}^+ = 0.76 \text{ \AA}$ больше, чем $r\text{Ti}^{4+} = 0.605 \text{ \AA}$, атомная доля последнего увеличивается быстрее с увеличением y , что и приводит к уменьшению параметра решетки. Напротив, для Nb-содержащих образцов с большим ионным радиусом $r\text{Nb}^{5+} = 0.64 \text{ \AA}$ изме-

нение объема решетки не столь заметно при одинаковом изменении атомной доли d^0 .

Средние значения размеров ОКР, определенные из данных РФА с использованием формулы Шеррера с лоренцевой компонентой уширения рефлексов, намного больше для семейства Ti-замещенных DRX-оксидов и лежат в диапазоне 109–146 нм по сравнению с Nb-замещенными, для которых ОКР составляет 29–57 нм (табл. 2).

Согласно СЭМ, конечные продукты имеют частицы микронных размеров неправильной формы (рис. 3а, 3б). Для Ti-содержащего DRX-оксида с $y = 0.40$ средний размер первичных частиц составляет 1–5 мкм, тогда как размер частиц Nb-содержащего оксида с аналогичным содержанием Mn ($y = 0.30$) равен 0.5–3.0 мкм. Данные СЭМ согласуются с данными расчетов размеров ОКР.

С целью снижения размеров частиц и увеличения электронной проводимости синтезированные катодные материалы подвергали МА с 5 мас. % углерода в течение 2.5 мин. На микрофотографиях СЭМ Ti- и Nb-содержащих образцов, механически активированных с углеродом, наблюдается заметное уменьшение размера частиц. Так, для

Таблица 2. Уточненные параметры решетки исследуемых образцов Ti- и Nb-содержащих DRX-оксидов и средние значения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР)

y	$a, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	R_{wp}	χ^2	ОКР, нм
$\text{Li}_{1+0.5y}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-1.5y}\text{O}_2$					
0.40	4.170(2)	72.5(2)	4.8	1.12	109
0.47	4.167(1)	72.4(1)	5.1	1.10	131
0.53	4.162(1)	72.1(1)	5.7	1.13	146
$\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$					
0.20	4.202(2)	74.2(1)	4.4	1.20	30
0.25	4.203(2)	74.2(1)	3.9	1.06	29
0.30	4.203(2)	74.3(1)	4.3	1.09	57

композиата $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ с углеродом размер первичных частиц составляет 0.2–0.5 мкм, в то время как размер вторичных частиц (агломератов) равен 3 мкм (рис. 3в). При измельчении $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ с углеродом размер первичных частиц составляет 0.2–0.5 мкм, а вторичных частиц 3–8 мкм. Наблюдаемое изменение размеров

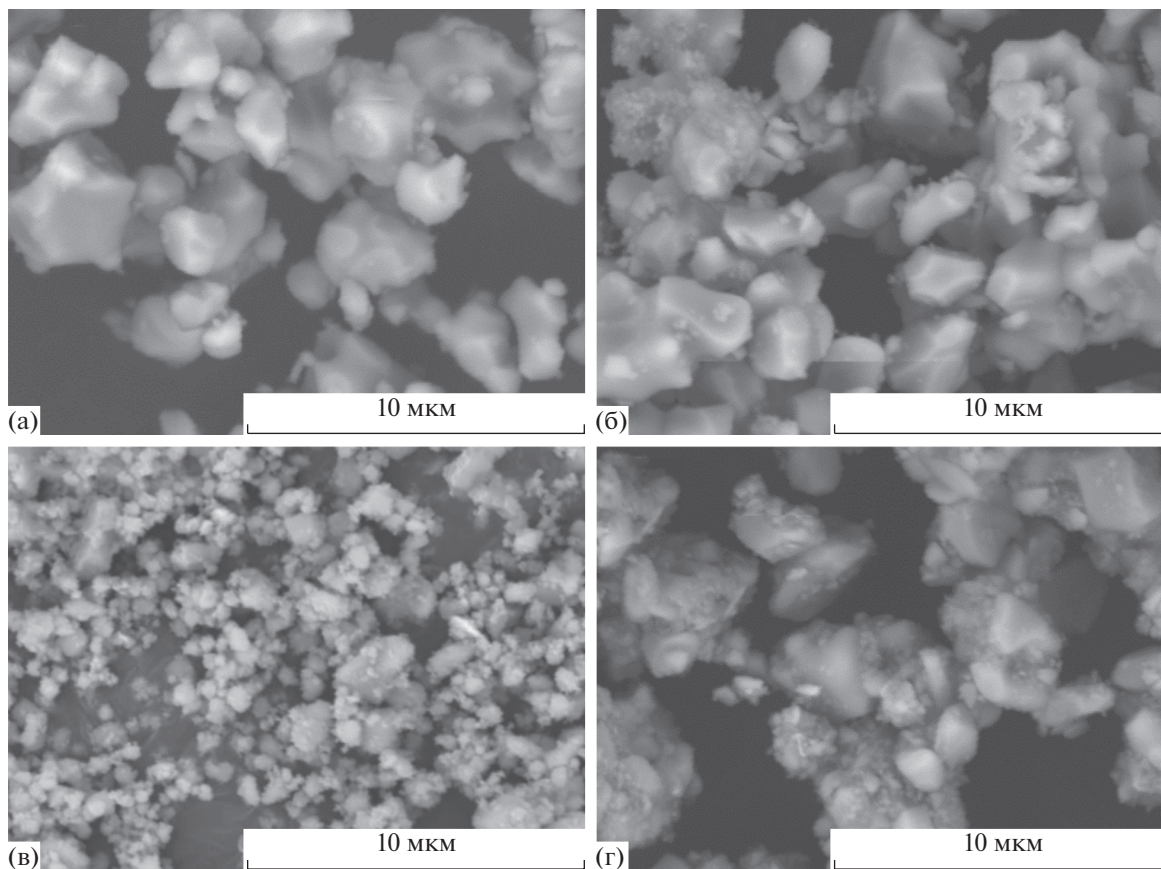


Рис. 3. Микрофотографии СЭМ исходных образцов $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (а, в) и $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (б, г) до (а, б) и после их МА с углеродом (в, г).

Таблица 3. Значения теоретической и практической емкости (Q) для Ti- и Nb-содержащих DRX-оксидов с участием двух редокс-пар Mn^{3+}/Mn^{4+} и O^{2-}/O^{-}

y	Состав	$Q_{\text{теор}}(Mn^{3+}/Mn^{4+})$	$Q_{\text{теор}}(O^{2-}/O^{-})$	$Q_{\text{теор. общ}}$	$Q_{\text{практ}}^*$
0.40	$Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O_2$	132	263	395	156
0.47	$Li_{1.23}Ti_{0.47}Mn_{0.3}O_2$	101	314	415	110
0.53	$Li_{1.27}Ti_{0.53}Mn_{0.2}O_2$	69	371	440	105
0.20	$Li_{1.2}Nb_{0.2}Mn_{0.6}O_2$	175	175	350	150
0.25	$Li_{1.25}Nb_{0.25}Mn_{0.5}O_2$	146	221	367	189
0.30	$Li_{1.3}Nb_{0.3}Mn_{0.4}O_2$	117	266	383	186

* Практическая разрядная емкость на первом цикле.

частиц подтверждается результатами расчета размеров ОКР.

Электрохимическое поведение Ti- и Nb-содержащих образцов изучали методом гальваностатического циклирования со скоростью $C/40$ в диапазоне напряжений 1.5–4.8 В при комнатной температуре. Из литературы известно, что $Li_{1+0.5y}Ti_yMn_{1-1.5y}O_2$ и $Li_{1+y}Nb_yMn_{1-2y}O_2$ обладают высокой теоретической емкостью Q , поскольку способны извлекать более одного иона лития на ф.ед. при участии двух редокс-пар Mn^{3+}/Mn^{4+} и O^{2-}/O^{-} [4, 7, 13]. В табл. 3 приведены значения теоретической и практической разрядной емкости первого цикла для всех синтезированных составов. Видно, что практические значения разрядной емкости для всех составов превышают теоретические значения, рассчитанные исходя из количества электрохимически активного ТМ (Mn^{3+}/Mn^{4+}) на ф. ед. Это указывает на то, что при повышении напряжения до 4.8 В в процесс начинает включаться и анионная подрешетка. Так, для Ti-содержащих оксидов с $y = 0.40, 0.47, 0.53$ разрядная емкость составляет 39, 26, 24% от теоретической при условии участия двух редокс-пар и интеркаляции всех ионов лития, а для Nb-содержащих оксидов с $y = 0.20, 0.25, 0.30$ составляет 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 катода при циклировании вследствие отсутствия механических напряжений. Несмотря на отсутствие в структуре исследуемых материалов диффузионных каналов, транспорт ионов лития реализуется за счет образования перколяционной сети, что способствует протеканию обратимой интеркаляции даже при комнатной температуре. На рис. 4 приведены зарядно-разрядные кривые первых двух циклов для образцов $Li_{1+0.5y}Ti_yMn_{1-1.5y}O_2$ ($y =$

$= 0.40, 0.47, 0.53$) и $Li_{1+y}Nb_yMn_{1-2y}O_2$ ($y = 0.20, 0.25, 0.30$).

Согласно анализу данных по циклированию $Li_{1+0.5y}Ti_yMn_{1-1.5y}O_2$ ($y = 0.40, 0.47, 0.53$) и $Li_{1+y}Nb_yMn_{1-2y}O_2$ ($y = 0.20, 0.25, 0.30$), уменьшение разрядной емкости пропорционально уменьшению содержания Mn в структуре $Li_{1+0.5y}Ti_yMn_{1-1.5y}O_2$, в то время как для $Li_{1+y}Nb_yMn_{1-2y}O_2$ такой тенденции не наблюдается.

Анализируя данные циклирования для образцов с одинаковым содержанием марганца в составе DRX-оксидов ($y(Ti) = 0.40$ и $y(Nb) = 0.30$), видно, что после второго разряда, значение удельной емкости для титансодержащего образца равно 126 мА ч г^{-1} , что не превышает значение теоретической емкости за счет редокс-пары $Mn^{3+}/Mn^{4+} - 132 \text{ мА ч г}^{-1}$, в то время как для ниобийсодержащего образца разрядная емкость, равная 150 мА ч г^{-1} , больше теоретической емкости за счет редокс-пары $Mn^{3+}/Mn^{4+} - 117 \text{ мА ч г}^{-1}$ (рис. 4, табл. 3), что указывает на дополнительный вклад O^{2-}/O^{-} пары в разрядную емкость.

Таким образом, вклад анионной редокс-пары для титансодержащих составов менее выражен, чем для ниобийсодержащих, и становится заметным только для состава $y(Ti) = 0.53$, где содержание марганца крайне мало (рис. 4в). Ожидается, что наблюдаемые эффекты будут более заметными с повышением температуры циклирования.

На основании теоретических расчетов [14] было показано, что в DRX-оксидах доступность окислительно-восстановительной реакции с участием ионов кислорода связана с его локальным окружением. В первой координационной сфере кислорода, находящегося в литий избыточном окружении, присутствуют связи Li–O–Li. В такой конфигурации гибридизация $2p$ -орбиталей кислорода и $2s$ -орбиталей лития не происходит. Электроны кислорода остаются подвижными и способны участвовать в редокс-процессах, внося вклад в практическую емкость катода [14]. При условии одинаковой мольной доли Mn на ф. ед. в

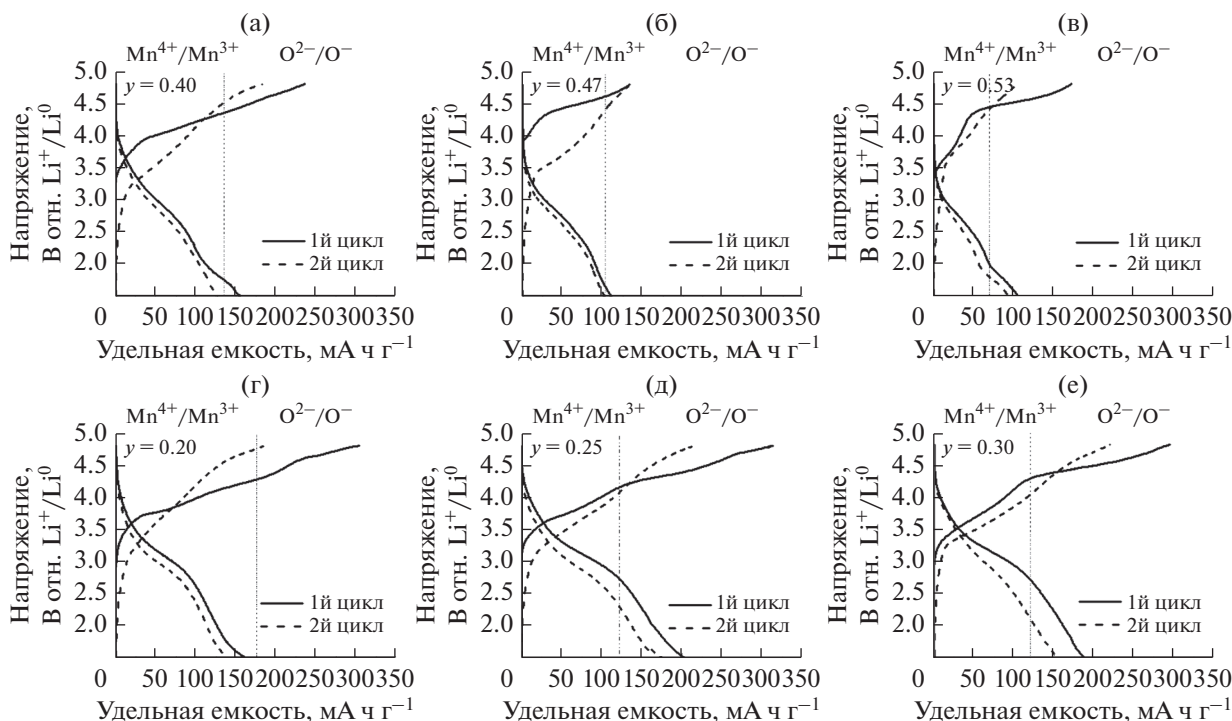


Рис. 4. Зарядно-разрядные кривые образцов $\text{Li}_{1+0.5y}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-1.5y}\text{O}_2$ ($y = 0.40, 0.47, 0.53$) (а–в) и $\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$ ($y = 0.20, 0.25, 0.30$) (г–е) DRX-оксидов для первых двух циклов. Вертикальной пунктирной линией обозначено значение $Q_{\text{теор}}$ ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$).

изученных DRX-оксидах с $y(\text{Ti}) = 0.40$ и $y(\text{Nb}) = 0.30$, общее содержание Li в случае ниобийсодержащего оксида значительно больше, что приводит к увеличению количества связей Li–O–Li, а следовательно, более выраженному вкладу анионной редокс-пары в их удельную емкость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведен синтез и сравнительное исследование структуры и электрохимических свойств нового семейства оксидов с разупорядоченной структурой каменной соли, содержащих Mn^{3+} в качестве электрохимически активного катиона и высокозарядные d^0 -ионы Ti^{4+} или Nb^{5+} , стабилизирующие структуру. Изучено влияние состава DRX на параметр решетки и размеры частиц. Методом механической обработки с углеродом получены углеродсодержащие композиционные материалы. Циклирование полученных образцов при комнатной температуре указывает на участие двух окислительно-восстановительных пар: $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ при 3.6–3.7 В и O^{2-}/O^- при 4.15–4.46 В. Показано, что для составов $\text{Li}_{1+0.5y}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-1.5y}\text{O}_2$ основной вклад в разрядную емкость осуществляется за счет работы редокс-пары $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, в то время как для $\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$ заметно реализуется работа обеих пар: $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и

O^{2-}/O^- . Причиной может являться более высокая концентрация в ниобийсодержащих оксидах связей Li–O–Li, необходимых для активации анионной редокс-пары.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-20064.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goodenough, J.B. and Park, K.S., The Li-ion rechargeable battery: a perspective, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, vol. 135, p. 1167.
2. Hosono, E., Kudo, T., Honma, I., Matsuda, H., and Zhou, H., Synthesis of single crystalline spinel LiMn_2O_4 nanowires for a lithium ion battery with high power density, *Nano Lett.*, 2009, vol. 9(3), p. 1045.
3. Huang, H., Yin, S.C., and Nazar, L.F., Approaching Theoretical Capacity of LiFePO_4 at Room Temperature at High Rates, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2001, vol. 4(10), p. A170.

4. Lee, J., Urban, A., Li, X., Dong, S., Hautier, G., and Ceder, G., Unlicking the potential of cation disordered oxides for rechargeable lithium batteries, *Science*, 2014, vol. 343, p. 519.
5. 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., and Ohta, T., Origin of stabilization and destabilization in solid-state redox reaction of oxide ions for lithium-ion batteries, *Nature Commun.*, 2016, vol. 7, p. 13814.
6. Yabuuchi, N., Material Design Concept of Lithium-Excess Electrode Materials with Rocksalt-Related Structures for Rechargeable Non-Aqueous Batteries, *Chem. Rec.*, 2019, vol. 19, p. 690.
7. Geng, F., Hu, B., Li, C., Zhao, C., Lafon, O., Trébosc, J., Amoureux, J.P., Shen M., and Hu, B., Anionic redox reactions and structural degradation in a cation-disordered rock-salt $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ cathode material revealed by solid-state NMR and EPR, *J. Mater. Chem. A*, 2020, vol. 8(32), p. 16515.
8. Lin, H., Moreno, B., Kucuk, K., Zhang, S., Aryal, S., Li, Z., Segre, C.U., Rodriguez, J., Puthusseri, D., Cai, L., Jiao, X., and Pol, V.G., Fundamental understanding of high-capacity lithium-excess cathodes with disordered rock salt structure, *J. Mater. Sci. Tech.*, 2021, vol. 74, p. 60.
9. Wang, R., Huang, B., Qu, Z., Gong, Y., He, B., and Wang, H., Research on the kinetic properties of the cation disordered rock-salt Li-excess $\text{Li}_{1.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ material, *Solid State Ionics*, 2019, vol. 339, p. 114999.
10. Fan, X., Qin, Q., Liu, D., Dou, A., Su, M., Liu, Y., and Pan, J., Synthesis and electrochemical performance of Li_3NbO_4 -based cation-disordered rock-salt cathode materials for Li-ion batteries, *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 797, p. 961.
11. Kobayashi, Y., Sawamura, M., Kondo, S., Harada, M., Noda, Y., Nakayama, M., Kobayakawa, S., Zhao, W., Nakao, A., and Yasui, A., Activation and stabilization mechanisms of anionic redox for Li storage applications: Joint experimental and theoretical study on Li_2TiO_3 - LiMnO_2 binary system, *Mater. Today*, 2020, vol. 37, p. 43.
12. Yabuuchi, N., Takeuchi, M., Nakayama, M., Shiiba, H., Ogawa, M., Nakayama, K., Ohta, T., Endo, D., Ozaki, T., Inamasu, T., Sato, K., and Komaba, S., High-capacity electrode materials for rechargeable lithium batteries: Li_3NbO_4 -based system with cation-disordered rocksalt structure, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2015, vol. 112(25), p. 7650.
13. Chen, D., Kan, W.H., and Chen, G., Understanding performance degradation in cation-disordered rock-salt oxide cathodes, *Adv. Energy Mater.*, 2019, vol. 9, p. 1901255.
14. Seo, D.H., Lee, J., Urban, A., Malik, R., Kang, S., and Ceder, G., The structural and chemical origin of the oxygen redox activity in layered and cation-disordered Li-excess cathode materials, *Nature Chem.*, 2016, vol. 8(7), p. 692.