

УДК 546.06

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Li–Mn–Eu–O

© 2023 г. Г. А. Бузанов<sup>1,\*</sup>, Г. Д. Нипан<sup>1</sup>

Представлено академиком РАН Н.Т. Кузнецовым 02.02.2023 г.

Поступило 05.03.2023 г.

После доработки 03.05.2023 г.

Принято к публикации 17.05.2023 г.

Впервые исследованы фазовые равновесия в системе Li–Mn–Eu–O в интервале температур 700–1000°C, и в рамках треугольника Li–Mn–Eu построена концентрационная диаграмма при парциальном давлении кислорода 21 кПа. Разрез LiEuO<sub>2</sub>–Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> можно представить как квазибинарный, в отличие от разрезов LiEuO<sub>2</sub>–LiMnO<sub>2</sub> и LiEuO<sub>2</sub>–LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Установлено, что для шпинели LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (*Fd3m*) изоморфное замещение Eu не превышает 2 мол. %, а в случае Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> (*C2/m*) происходит разрушение однофазности.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, литий-ионные аккумуляторы, манганиты, оксидные шпинели, твердофазный синтез

**DOI:** 10.31857/S2686953523700279, **EDN:** BUUIEO

## ВВЕДЕНИЕ

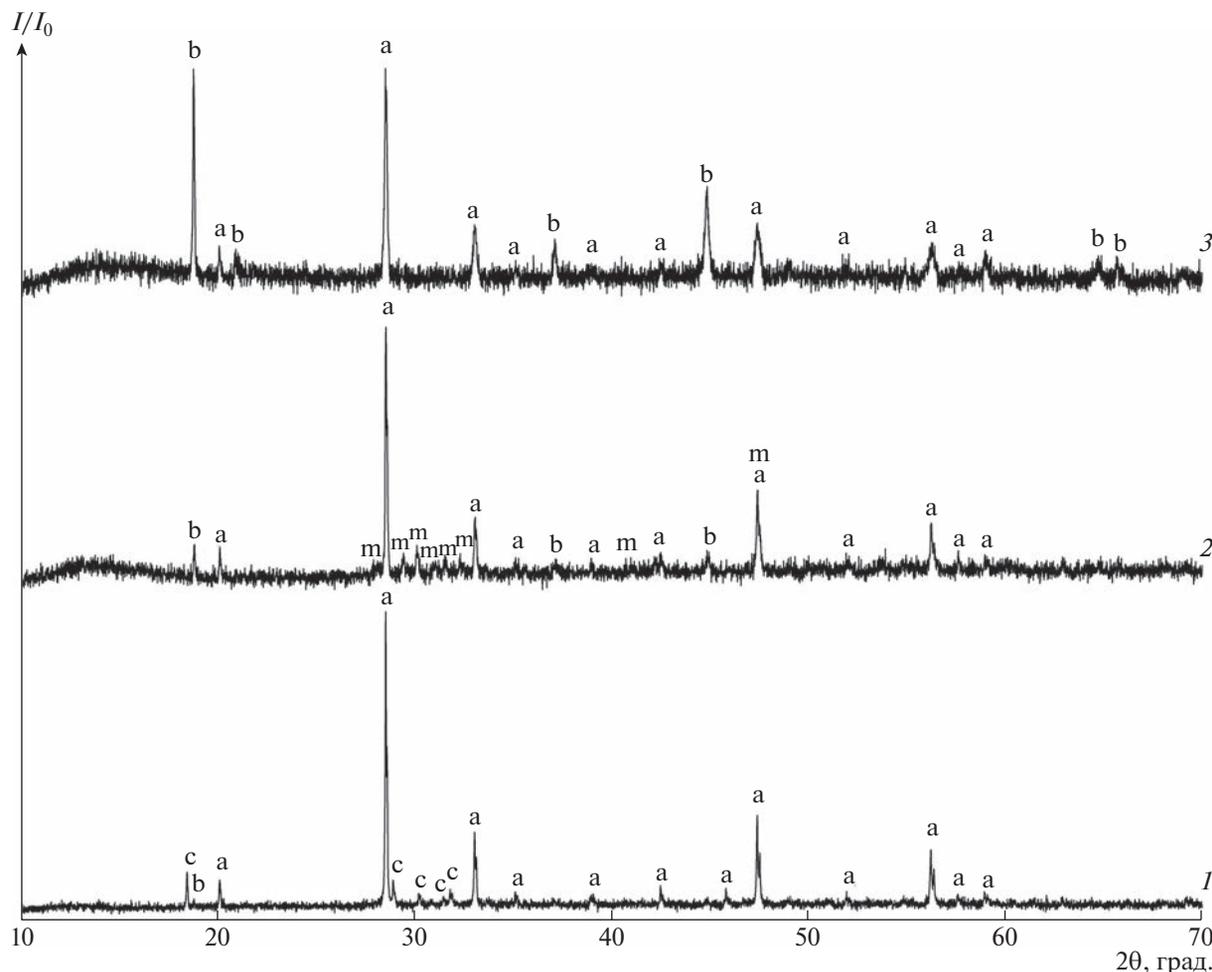
Стремление избавиться от токсичных и дорогостоящих кобальта и никеля в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) привело материаловедов к нестехиометрическим фазам на основе LiMnO<sub>2</sub> (*Pmnm*), LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (*Fd3m*) и Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> (*C2/m*), кристаллические структуры которых позволяют обратимо интеркалировать и деинтеркалировать литий [1].

Однако для системы Li–Mn–O характерно разрушение однофазности при незначительных изменениях температуры и парциального давления кислорода, а также склонность к образованию метастабильных состояний [2]. Сохранить гомогенность оксидных фаз, в ряде случаев, позволяют ограниченные твердые растворы, образующиеся при введении добавок, и при использовании оксидов редкоземельных металлов замещение 1–2% марганца не только стабилизирует фазу, но и улучшает характеристики материалов ЛИА. При синтезе образцов LiMn<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$ ) гидротермальным методом изоморфное замещение Mn на Y со стабилизацией ромбической модификации манганита происходит до Li<sub>1.02</sub>Mn<sub>0.969</sub>Y<sub>0.031</sub>O<sub>2</sub> [3], и, например, после 60 циклов заряд-разряд удельная емкость  $Q_{60}$

для Li<sub>0.99</sub>Mn<sub>0.979</sub>Y<sub>0.021</sub>O<sub>2</sub> составляет 226.3 мА ч г<sup>-1</sup> (ток разряда  $I = 50$  мА г<sup>-1</sup>), что в 3 раза превышает  $Q_{60}$  для LiMnO<sub>2</sub> [3]. Применение золь-гель метода для синтеза LiMn<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ ) не позволяет получить однофазный материал даже при введении 2% La [4], однако, композит с 4% La обеспечивает стабильную циклируемость, и  $Q_{20}$  находится на уровне 100 мА ч г<sup>-1</sup> [4]. В результате темплатного синтеза LiMn<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ ) образуются композиты, и LiMn<sub>0.98</sub>Se<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub> имеет наилучшие характеристики после 30 циклов заряд-разряд [5]. Как и в случае LiMnO<sub>2</sub>, для шпинели LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> возможно замещение около 1 ат. % Mn на Y. Образцы Li<sub>0.97</sub>Mn<sub>1.93</sub>Y<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub> и Li<sub>0.97</sub>Mn<sub>1.91</sub>Y<sub>0.04</sub>O<sub>4</sub>, приготовленные с помощью реологической фазовой реакции (90–100, 580 и 750°C), продемонстрировали стабильную циклируемость ( $I = 1$  мА см<sup>-2</sup>) с  $Q_{65} \sim 94\%$  от  $Q_1$  ( $Q_1 \sim 126$  мА ч г<sup>-1</sup>) для Li<sub>0.97</sub>Mn<sub>1.93</sub>Y<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub> [6]. Твердофазный синтез с использованием в качестве прекурсоров LiMnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>COO) и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (80–100 и 780°C) позволил получить однофазную шпинель LiMn<sub>1.975</sub>Y<sub>0.025</sub>O<sub>4</sub>, для которой емкость снизилась на 34.37% после 60 циклов заряд-разряд ( $Q_1 = 128$  мА ч г<sup>-1</sup>,  $I = C/20$ ), а для композита LiMn<sub>1.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub> разрядная емкость  $Q_1$  составила 91 мА ч г<sup>-1</sup> [7]. Поликристаллы Li<sub>1.05</sub>Mn<sub>2-x</sub>Sc<sub>x</sub>O<sub>4</sub> ( $x = 0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10$ ), образовавшиеся после выпаривания солей (100°C) с последующим разложением (400°C) и отжигом (650–950°C), оставались однофазными до Li<sub>1.05</sub>Mn<sub>1.97</sub>Sc<sub>0.03</sub>O<sub>4</sub>.

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119071 Москва, Россия

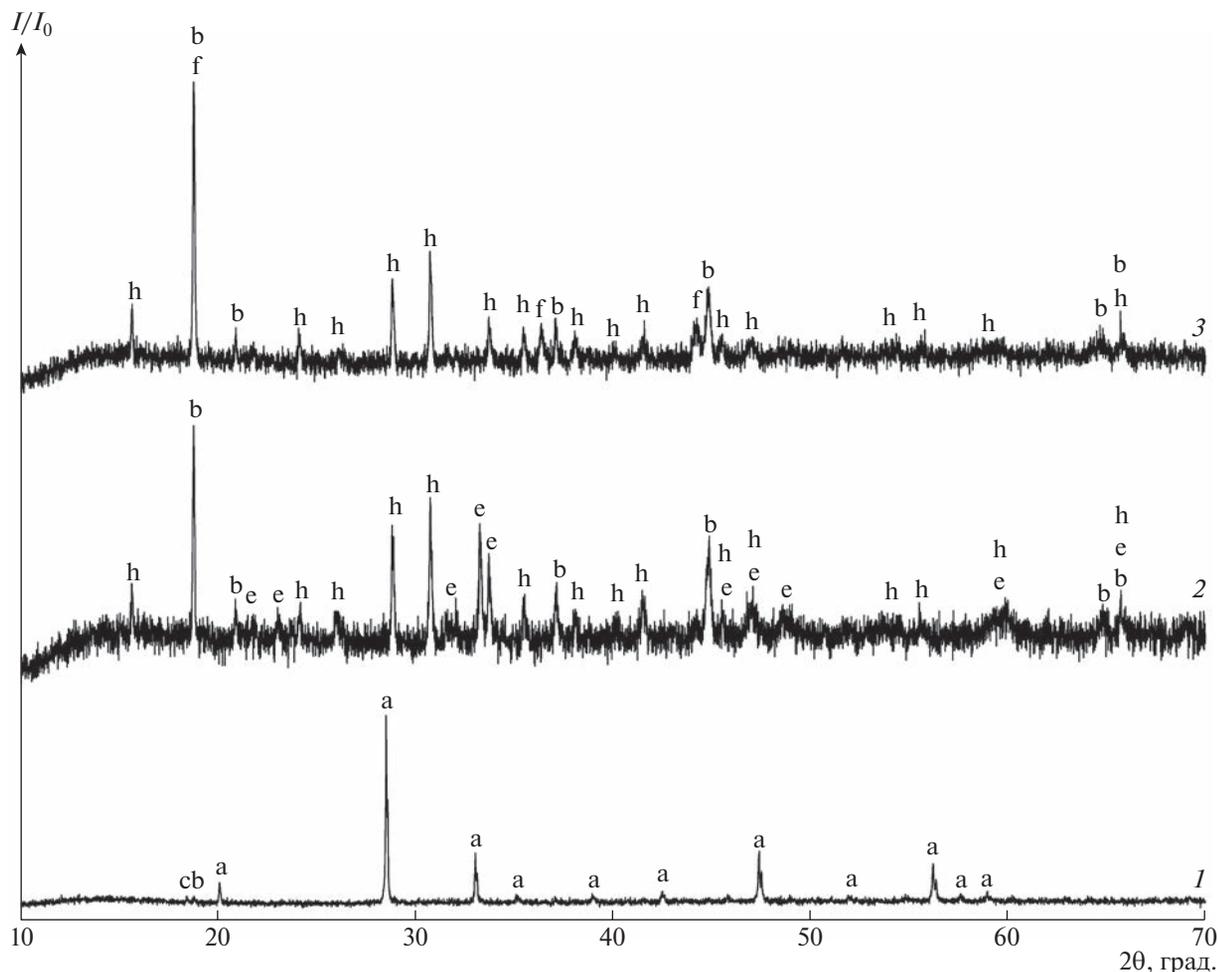
\*E-mail: gbuzanov@yandex.ru



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов, принадлежащих разрезу  $\text{LiEuO}_2\text{--Li}_2\text{MnO}_3$ , синтезированные на воздухе. Брутто-состав по компонентам-металлам (Li : Mn : Eu соответственно): 1.1 : 0.9 : 0.1 ( $800^\circ\text{C}$ , 2 ч) (1), 1.3 : 0.7 : 0.3 ( $1100^\circ\text{C}$ , 2 ч) (2), 1.8 : 0.8 : 0.2 ( $1000^\circ\text{C}$ , 2 ч) (3). Обозначения: a –  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , b –  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , c –  $\text{LiEuO}_2$ , m – моноклинная модификация  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Наилучшую разрядную емкость  $Q_{30} = 101.2 \text{ mA ч г}^{-1}$  ( $Q_1 = 122.7 \text{ mA ч г}^{-1}$ ,  $I = 1 \text{ mA см}^{-2}$ ) показал образец  $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.9}\text{Sc}_{0.01}\text{O}_4$ , отожженный при  $850^\circ\text{C}$  [8], и при использовании другого редкоземельного металла в  $\text{LiMn}_{1.9}\text{RE}_{0.01}\text{O}_4$  (RE = Y, La, Gd) электрохимические показатели снизились в случае Y или резко упали в случае La, Gd [8]. При твердофазном синтезе с предварительной механоактивацией и последующим отжигом ( $450$  и  $950^\circ\text{C}$ ) образцов  $\text{LiMn}_{2-x}\text{RE}_x\text{O}_4$  (RE = La, Ce, Nd, Sm;  $x = 0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10$ ) однофазность сохраняется до  $x = 0.05$ , но не исключено, что область гомогенности может быть большей, так как параметр кубической решетки  $a$  ( $x = 0.1$ )  $<$   $a$  ( $x = 0.05$ ), при общей тенденции снижения  $a$  и улучшения циклируемости с ростом содержания RE [9]. Величины  $Q_{100}$  ( $I = 0.5\text{C}$ ) для  $\text{LiMn}_{1.9}\text{RE}_{0.1}\text{O}_4$  сохраняют от начальных значений  $Q_1$  ( $99\text{--}100 \text{ mA ч г}^{-1}$ ): 97% (La), 93% (Ce), 96% (Nd) и 94% (Sm), что значительно превосходит  $Q_{100} = 77.8\%$  от  $Q_1$  ( $Q_1 \sim 120 \text{ mA ч г}^{-1}$ )

для  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [9]. Снижение конечной температуры отжига ( $450, 650$  и  $750^\circ\text{C}$ ) при твердофазном синтезе заметно ограничивает возможность изоморфного замещения до  $x < 0.01$  для серии  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$  ( $x = 0\text{--}0.03$ ), однако наилучшими электрохимическими характеристиками обладает композит  $\text{LiMn}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_4$  ( $Q_1 = 119.6 \text{ mA ч г}^{-1}$  и  $Q_{50} = 108.5 \text{ mA ч г}^{-1}$ ,  $I = 0.55 \text{ mA см}^{-2}$ ) [10]. Использование золь-гель методики синтеза с отжигом на воздухе или в азоте, а затем на воздухе ( $150, 300$  и  $700^\circ\text{C}$ ) не приводит к гомогенному замещению в образцах  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.03$ ), но после 150 циклов заряд-разряд ( $I = 1\text{C}$ ) потеря емкости составляет 4–8% [11]. Метод соосаждения с последующим синтезом при  $600$  и  $850^\circ\text{C}$  для  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Sm}_x\text{O}_4$  ( $x = 0.02$  и  $0.05$ ) позволил получить гомогенный образец  $\text{LiMn}_{1.98}\text{Sm}_{0.02}\text{O}_4$ , который не обладал заметным электрохимическим преимуществом по сравнению с  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [12]. Элементарная ячейка шпинели  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Tb}_x\text{O}_4$



**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов разреза  $\text{LiEuO}_2$ –“ $\text{LiMnO}_2$ ”. Брутто-состав (Li : Mn : Eu соответственно): 1 : 0.1 : 0.9 ( $1000^\circ\text{C}$ , 2 ч) (1), 1 : 0.8 : 0.2 ( $1000^\circ\text{C}$ , 2 ч) (2), 1 : 0.9 : 0.1 ( $1000^\circ\text{C}$ , 2 ч) (3). Обозначения: a –  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , b –  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , c –  $\text{LiEuO}_2$ , e –  $\text{EuMnO}_3$ , f –  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , h –  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$ .

( $x = 0.01$  и  $0.02$ ) увеличилась в результате твердофазного синтеза [13]. По методике, описанной в работе [6], синтезированы ограниченные твердые растворы  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Er}_x\text{O}_4$  ( $x \leq 0.02$ ), и шпинель  $\text{LiMn}_{1.98}\text{Er}_{0.02}\text{O}_4$  показала лучшую циклируемость ( $Q_1 = 126.1 \text{ мА ч г}^{-1}$  и  $Q_{50} = 118.03 \text{ мА ч г}^{-1}$ ,  $I = 0.2\text{C}$ ) [14]. Попытка замещения в  $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.2, 0.5, 0.8$ ; RE = Nd, Yb, Ce) при твердофазном синтезе ( $550$  и  $950^\circ\text{C}$ ) привела к изменению исходной структуры  $C2/m$  и, начиная с  $x = 0.2$ , к значительной потере Li в полученных образцах:  $\text{Li}_3\text{Mn}_3\text{Nd}(\text{Yb})_2\text{O}_9$  и  $\text{LiMn}_2\text{CeO}_5$  [15].

В настоящей работе исследованы фазовые равновесия в системе Li–Mn–Eu–O и оценена возможность изоморфного замещения Mn на Eu в фазах, образующихся на разрезах, соединяющих идеализированные стехиометрические соединения  $\text{LiEuO}_2$  ( $Pbnm$ ),  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ( $C2/m$ ),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $Fd3m$ ) и  $\text{LiMnO}_2$  ( $Pmnm$ ).

### ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве прекурсоров для получения поликристаллов системы Li–Mn–Eu–O использовались  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  с содержанием основного компонента не ниже 99.98%. Перед отжигом исходные смеси с заданным соотношением компонентов подвергали механохимической активации (МХА) в течение 30 мин при частоте колебаний размольных стаканов 30 Гц в вибрационной мельнице Retsch MM-400 (материалы размольных стаканов и шаров – нержавеющая сталь, объем размольных стаканов 25 мл, диаметр размольных шаров  $d = 5$  мм, соотношение масс шаров и прекурсоров  $\sim 20 : 1$ ). Содержание компонентов материала размольного сосуда и мелющих тел в получаемых механокompозитах не превышало экспериментальной ошибки используемых методов химического анализа [2]. Отжиг проводили в течение 2–3 ч, увеличение продолжительности синтеза не приводило к изменению фазового со-

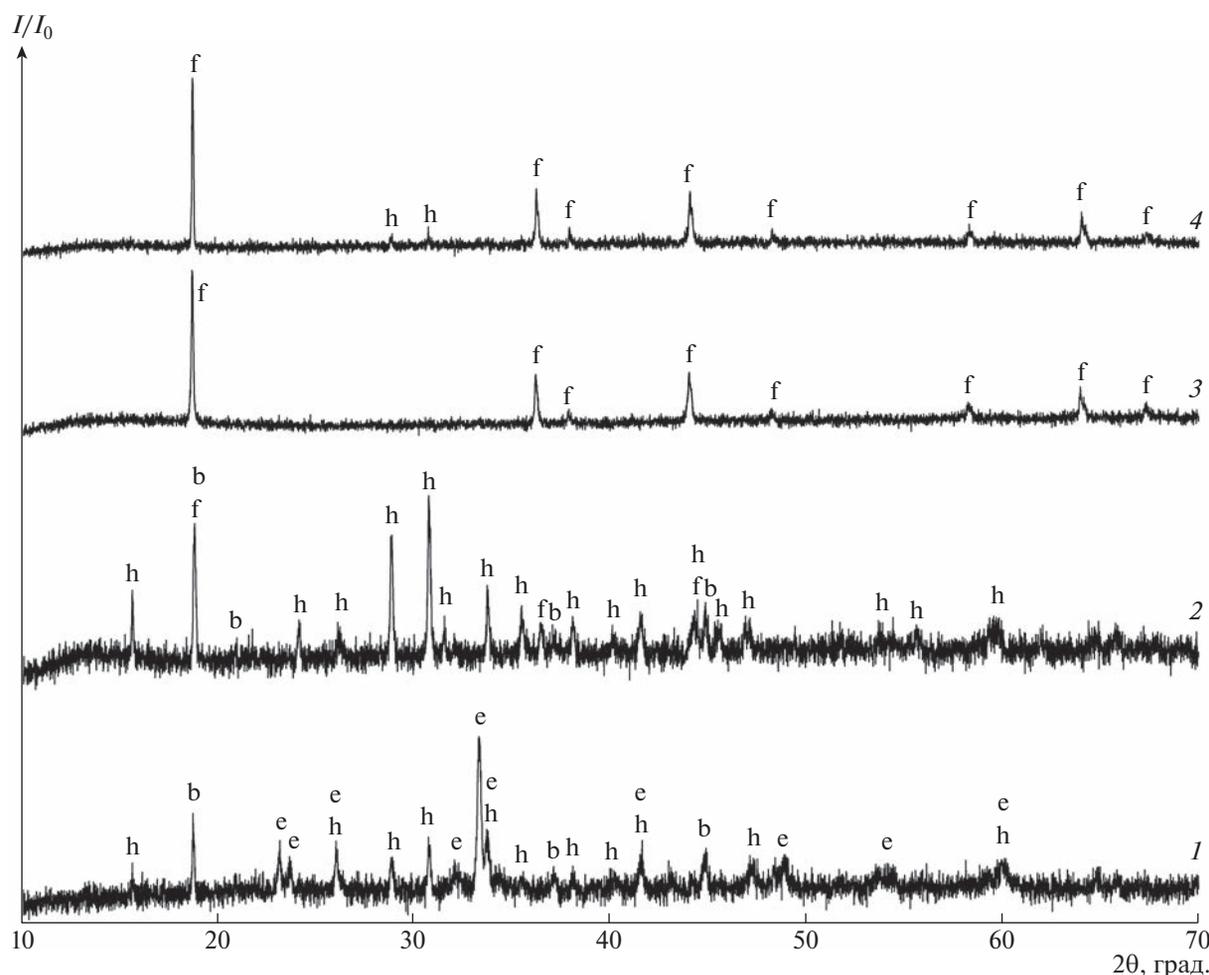


Рис. 3. Дифрактограммы образцов разреза  $\text{LiEuO}_2\text{--LiMn}_2\text{O}_4$ . Брутто-состав (Li : Mn : Eu соответственно): 1 : 1 : 0.5 ( $900^\circ\text{C}$ , 2 ч) (1), 1 : 1.4 : 0.3 ( $900^\circ\text{C}$ , 2 ч) (2), 1 : 0.98 : 0.02 ( $1000^\circ\text{C}$ , 2 ч) (3), 1 : 0.95 : 0.05 ( $1000^\circ\text{C}$ , 2 ч) (4). Обозначения: a –  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , b –  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , e –  $\text{EuMnO}_3$ , f –  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , h –  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$ .

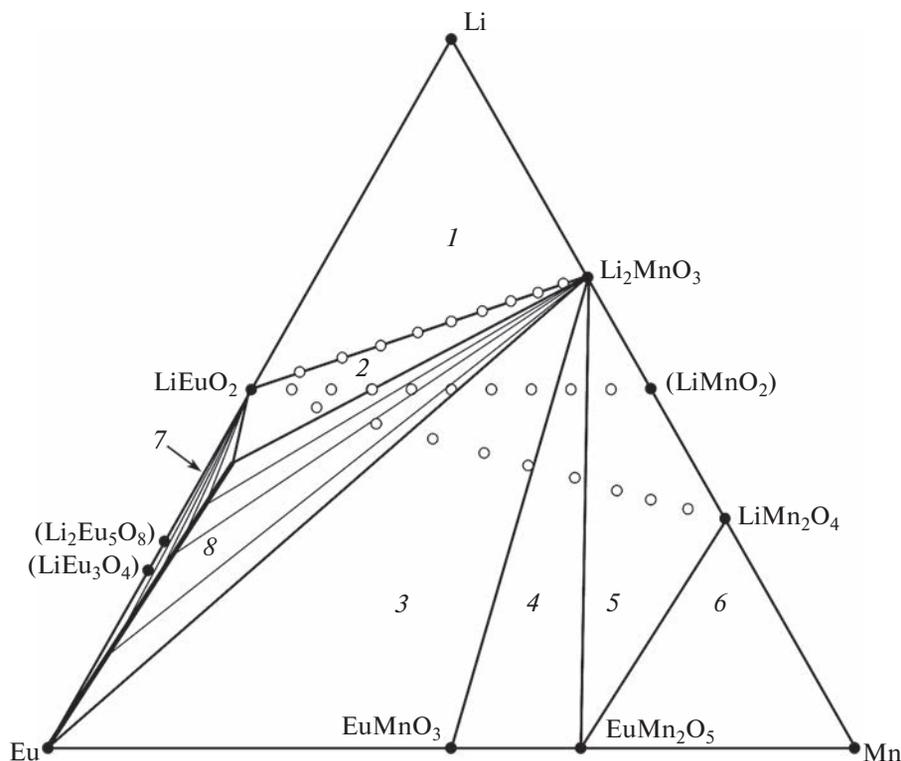
става. Для синтеза на воздухе использовали муфельную печь Nabertherm L5/11. В качестве реакционных сосудов использовали алундовые тигли, предварительно прокаленные с  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  при  $600\text{--}650^\circ\text{C}$ . РФА продуктов осуществляли на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE ( $\text{CuK}\alpha$ , Ni-фильтр, детектор LYNXEYE, геометрия на отражение) в интервале углов  $2\theta = 10\text{--}80^\circ$  и шагом не более  $0.01023^\circ$  в низкофоновых кюветах с подложкой из ориентированного монокристаллического кремния. Определение содержания металлов проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo. Пробоподготовку осуществляли растворением исследуемого образца в соляной кислоте особой чистоты.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дифрактограммы образцов серии  $x\text{LiEuO}_2\text{--}(1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ , шаг  $x = 0.1$ ) синтезиро-

ванных при парциальном давлении кислорода 21 кПа из  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , а также сесквиоксидов Mn и Eu представлены на рис. 1. На этом разрезе основными кристаллическими фазами являются твердый раствор на основе кубического  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Для состава с  $x = 0.1$  при  $800^\circ\text{C}$ , наряду с  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , в равновесии обнаружена фаза  $\text{LiEuO}_2$ . Нагревание выше  $1100^\circ\text{C}$  приводит к образованию твердого раствора на основе моноклинной модификации  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

На рис. 2 представлены дифрактограммы для разреза  $x\text{LiEuO}_2\text{--}(1-x)\text{LiMnO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ , шаг  $x$  равен 0.1), полученные при отжиге на воздухе. Твердый раствор  $\text{Li}_2\text{O}$  в  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  находится в равновесии с  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  вплоть до брутто-состава Li : Mn : Eu = 1 : 0.6 : 0.4 ( $800\text{--}1100^\circ\text{C}$ ). Далее с ростом содержания Mn, наряду с  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , последовательно кристаллизуются  $\text{EuMnO}_3$ ,  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$ , а затем твердый раствор на основе шпинели  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$ .  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  в образцах, полученных выше  $1000^\circ\text{C}$ , не обнаружен.



**Рис. 4.**  $x$ - $y$ -Проекция субсолидусных фазовых равновесий системы Li–Mn–Eu–O. Знаки “о” отображают экспериментальные составы на соответствующих разрезах.

Картина фазовых равновесий для серии образцов  $x\text{LiEuO}_2-(1-x)\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ , шаг  $x$  равен 0.1), сходна с равновесиями для разреза  $\text{LiEuO}_2$ –“ $\text{LiMnO}_2$ ”, а основные отличия связаны с изменением соотношения Mn : Eu (рис. 3). В частности, образование фазы  $\text{EuMnO}_3$  происходит уже при  $700^\circ\text{C}$  по достижению брутто состава Li : Mn : Eu = 1 : 0.8 : 0.6 ( $x = 0.3$ ), а при  $x = 0.4$  ( $\geq 900^\circ\text{C}$ ) твердый раствор на основе  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  отсутствует. Увеличение содержания марганца ( $x = 0.5$ ,  $800^\circ\text{C}$ ) приводит к образованию фазы  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$ , которая существует до  $x = 0.9$ . С ростом температуры до  $1100^\circ\text{C}$  область существования фазы сужается до  $x = 0.7$ – $0.9$ . Рефлексы, соответствующие  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , присутствуют на дифракционных картинах до  $x = 0.8$  ( $700$ – $900^\circ\text{C}$ ),  $0.7$  ( $900^\circ\text{C}$ ) и  $0.6$  ( $1100^\circ\text{C}$ ). Было установлено, что изоморфное замещение Mn на Eu в шпинельной фазе не превышает 2 мол. % ( $900^\circ\text{C}$ ), а при более высоком содержании европия наблюдается образование примесной фазы  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  (рис. 3, дифрактограммы 3, 4).

На основе проведенных экспериментов построена концентрационная диаграмма системы Li–Mn–Eu–O в рамках изобарно-изотермического ( $700^\circ\text{C} \leq T \leq 1100^\circ\text{C}$ ,  $P(\text{O}_2) \sim 21$  кПа) треугольника Li–Mn–Eu (рис. 4). В данных условиях синтеза не образуются  $\text{LiMnO}_2$  [2],  $\text{Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$  и

$\text{LiEu}_3\text{O}_4$ . Цифрами на рис. 4 отмечены области трехфазных равновесий:  $\text{Li}_2\text{O}$ – $\text{LiEuO}_2$ – $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (1),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ – $\text{LiEuO}_2$ – $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (2),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ – $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ – $\text{EuMnO}_3$  (3),  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ – $\text{EuMnO}_3$ – $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  (4),  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ – $\text{EuMn}_2\text{O}_5$ – $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (5),  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$ – $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ – $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (6) и двухфазных равновесий с участием твердого раствора на основе  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ :  $\text{LiEuO}_2$ – $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (7) и  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ – $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (8).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые построена изобарно-изотермическая фазовая диаграмма системы Li–Mn–Eu–O. Установлена возможность замещения 2% Mn на Eu в  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $900^\circ\text{C}$ ), дальнейшее увеличение содержания европия приводит к образованию примесной фазы. Показано, что только разрез  $\text{LiEuO}_2$ – $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  может быть представлен как квазибинарный, в отличие от разрезов  $\text{LiEuO}_2$ – $\text{LiMnO}_2$  и  $\text{LiEuO}_2$ – $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

### БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ методом ИСП-МС проводился с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования “Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ “Курчатовский институт”. Рентгенофазовый анализ выполнен в Центре

коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00576).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mosa J., Aparacio M.* Handbook of sol-gel science and technology. Cham. Springer. 2017. 36 p. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7\\_108-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7_108-1)
2. *Buzanov G.A., Nipan G.D., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 551–557. <https://doi.org/10.1134/s0036023617050059>
3. *Su Z., Xu M.-W., Ye S.-H., Wang Y.-L.* // Acta Phys.-Chim. Sin. 2009. V. 25. № 6. P. 1232–1238. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB20090629>
4. *Zhao G., He J., Zhang C., Pan K., Zhou J.* // Rare Metal Mat. Eng. 2008. V. 37. № 4. P. 709–712. (in Chin.)
5. *Zhou Z.-H., Mei T.-Q.* // Modern Chem. Ind. 2009. V. 29. P. № 9. 246–248. (in Chin.)
6. *Feng C., Tang H., Zhang K., Sun J.* // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 80. № 3. P. 573–576. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(03\)00115-9](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(03)00115-9)
7. *Elsabawy K.M., Abou-Sekkina M.M., Elmetwaly E.C.* // Solid State Sci. 2011. V. 13. № 3. P. 601–606. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.12.033>
8. *Xie Y., Xu Y., Yan L., Yang Z., Yang R.* // Solid State Ion. 2005. V. 176. № 35–36. P. 2563–2569. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.06.022>
9. *Sun H., Chen Y., Xu C., Zhu D., Huang L.* // J. Solid State Electrochem. 2012. V. 16. № 3. P. 1247–1254. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1514-5>
10. *Zhang H.-L., Ren R., An J.* // Mater. Sci. Forum. 2011. V. 686. P. 716–719. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.686.716>
11. *Michalska M., Ziokowska D.A., Jasiński J.B., Lee P.-H., Ławniczak P., Andrzejewski B., Ostrowski A., Bednarski W., Wu S.-H., Lin J.-Y.* // Electrochim. Acta. 2018. V. 276. P. 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.165>
12. *Khedr A.M., Abou-Sekkina M.M., El-Metwaly F.G.* // J. Electronic. Mater. 2013. V. 42. № 6. 1275–1281. <https://doi.org/10.1007/s11664-013-2588-x>
13. *Abou-Sekkina M.M., Khedr A.M., El-Metwaly F.G.* // Chem. Mater. Res. 2013. V. 3. № 4. P. 15–25.
14. *Liu H.W., Zhang K.L.* // Mater. Lett. 2004. V. 58. P. 3049–3051. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.05.040>
15. *Yuzer A., Ozkendir O.M.* // J. Electronic Mater. 2016. V. 45. № 2. P. 989–998. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-4256-9>

## PHASE EQUILIBRIA IN THE Li–Mn–Eu–O SYSTEM

G. A. Buzanov<sup>a,#</sup> and G. D. Nipan<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 119071 Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: gbuzanov@yandex.ru*

Represented by Academician of the RAS N.T. Kuznetsov on 02.02.2023

Phase equilibria in the Li–Mn–Eu–O system were studied for the first time in the temperature range 700–1000°C, and a concentration diagram was plotted within the Li–Mn–Eu triangle at an oxygen partial pressure of 21 kPa. It is shown that the LiEuO<sub>2</sub>–Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> system is quasi-binary, unlike the sections LiEuO<sub>2</sub>–LiMnO<sub>2</sub> and LiEuO<sub>2</sub>–LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. It has been established that, for spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (*Fd3̄m*), a homogeneous introduction of 2 mol % Eu is possible, while in the case of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> (*C2/m*), the single-phase state decays.

*Keywords:* phase equilibria, lithium-ion batteries, manganites, oxide spinels, solid-phase synthesis