

Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 2. С. 100–106

Electrochemical Energetics, 2022, vol. 22, no. 2, pp. 100–106

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-2-100-106>, EDN: SLIBHX

Научная статья

УДК 544.6:621.355

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАТИМОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВНЕДРЕНИЯ ЛИТИЯ В БОР

Д. Ю. Грызлов, Т. Л. Кулова, А. М. Скундин[✉]

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
Россия, 119071, г. Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4*

Грызлов Дмитрий Юрьевич, кандидат химических наук, научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0002-7728-9581>, w6u2008@yandex.ru

Кулова Татьяна Львовна, доктор химических наук, заведующий лабораторией, <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>, tkulova@mail.ru

Скундин Александр Мордухаевич, доктор химических наук, главный научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>, askundin@mail.ru

Аннотация. Изучено внедрение лития в электроды на основе аморфного бора. Установлено, что обратимая емкость при внедрении лития составляет около 750 мА·ч/г. Наиболее эффективными с точки зрения удельной емкости являются электроды, содержащие графен в качестве электропроводящей добавки.

Ключевые слова: бор, внедрение лития, литий-ионные аккумуляторы

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

Для цитирования: Грызлов Д. Ю., Кулова Т. Л., Скундин А. М. Исследование обратимого электрохимического внедрения лития в бор // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 2. С. 100–106. <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-2-100-106>, EDN: SLIBHX

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

Article

Study of the reversible electrochemical insertion of lithium into boron

D. Yu. Gryzlov, T. L. Kulova, A. M. Skundin[✉]

*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS
31 Leninsky prosp., 119071 Moscow, Russia*

Dmitrii Yu. Gryzlov, <https://orcid.org/0000-0002-7728-9581>, w6u2008@yandex.ru

Tatiana L. Kulova, <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>, tkulova@mail.ru

Alexander M. Skundin, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>, askundin@mail.ru

Abstract. The reversible insertion of lithium into electrodes based on amorphous boron has been studied. The reversible capacity upon the lithium insertion has been found to be about 750 mA·h/g. The most efficient in terms of specific capacity are the electrodes containing graphene as a conductive additive.

Keywords: boron, lithium insertion, lithium-ion batteries

Acknowledgments. This work was carried out with financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

For citation: Gryzlov D. Yu., Kulova T. L., Skundin A. M. Study of the reversible electrochemical insertion of lithium into boron. *Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 2, pp.100–106 (in Russian). <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-2-100-106>, EDN: SLIBHX

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

ВВЕДЕНИЕ

Привлекательность бора как функционального материала для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов определяется его потенциально высокой теоретической ёмкостью по внедрению лития. В литературе упоминается возможность получения таких соединений бора с литием, как Li_7B_6 (что соответствует теоретической удельной ёмкости 2846 мА·ч/г [1]), Li_5B_4 (3046 мА·ч/г [2]), Li_2B (4873 мА·ч/г [3]) и даже Li_3B (7309 мА·ч/г [4]). Возможность внедрения лития в 2D материалы на основе бора была показана расчётами из первых принципов в работах [5, 6]. В первой из этих работ предсказывается возможность достижения удельной ёмкости 1720 мА·ч/г, во второй – 1653 мА·ч/г. Напомним, что теоретическая удельная ёмкость графита, используемого в литий-ионных аккумуляторах в настоящее время, составляет 372 мА·ч/г. Из экспериментальных работ, посвящённых исследованиям внедрения лития в элементарный бор, следует упомянуть [7]. В этой работе на плёнках бора толщиной 80 нм, полученных импульсным лазерным осаждением, были зарегистрированы ёмкости по внедрению лития 44, 192 и 26 мА·ч/г при температурах 20, 60 и 85°C.

В литературе имеется достаточно много публикаций по использованию бора в качестве допанта для различных функциональных материалов отрицательных электродов литий-ионного аккумулятора, чаще всего углерода. Например, в [8] было установлено, что бор, применяемый при синтезе графитовых пен, влияет на степень их графитизации. Каталитический эффект бора заключается в стимулировании получения легкой графитоподобной углеродной пены. При этом бор в этом соединении присутствует в виде кар-

бида (B_4C). (Бор рассматривается как катализатор графитизации, а кроме того, будучи акцептором электронов, бор в виде допанта может ускорять интеркаляцию лития). Обратимая ёмкость при внедрении лития в такой материал составляет около 310 мА·ч/г. Аналогичные результаты были доложены авторами [9] для легированного бором угольного порошка.

В статье [10] сообщается о синтезе пористых углеродных нанотрубок с высоким содержанием бора (15.05 ат.%) и одновременно легированных азотом (6.71 ат.%) в качестве потенциального материала для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов. Авторы делают общий вывод, что благодаря преимуществам структуры пористых нанотрубок и высокого уровня совместного содержания бора и азота углеродные нанотрубки обладают высокой обратимой ёмкостью (~900 мА·ч/г при плотности тока 200 мА/г) с хорошими показателями циклирования и мощности. Однако авторы не делают попытки объяснить столь высокую обратимую ёмкость углеродного композита внедрением лития в бор.

В общем при допировании углеродного материала бором атомы бора могут внедряться в межслоевые пространства, а могут частично образовать фазу уже упоминавшегося карбида бора. Как правило, уровень допирования составляет единицы процентов [11–22], но в некоторых случаях приходится говорить об исследованиях карбида бора [23]. Кроме того, были исследованы трёхкомпонентные системы C–B–N [24, 25]. Во всех цитированных работах отмечается некоторое увеличение разрядной ёмкости при допировании углерода бором, однако приведенные значения ёмкости для не допированных сравнительных образцов доволь-

но низки по сравнению с обычными значениями для углерода.

Исходя из вышеизложенного, представлялось интересным и полезным оценить возможность электрохимического внедрения лития в элементарный бор, поскольку такие результаты в литературе отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления активной массы исследуемых электродов 70 мас. % аморфного бора (ТУ 113-12-132-83, AntrazoXrom) смешивали с 20 мас. % электропроводящей добавки и 10 мас. % связующего компонента (поливинилиденфторид, Aldrich), предварительно растворенного в N-метилпирролидоне. В качестве электропроводящей добавки использовали два вида углеродных материалов: ацетиленовую сажу (Timcal, Бельгия) или графен. После тщательного смешения на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-А (НПП «Академприбор», Россия) активную массу наносили на подложку из нержавеющей сетки с помощью скальпеля. Электроды сушили при температуре 90°C, прессовали давлением 2 т/см², повторно сушили под вакуумом при температуре 120°C в течение 8 часов. Количество бора на электродах составляло около 3 мг/см². Электрохимические испытания проводили в трехэлектродных ячейках. Вспомогательный электрод и электрод сравнения изготавливали из литиевой фольги. Нетканый полипропилен (НПО «Уфим», Россия) использовали в качестве сепаратора. Электролит состава 1 М LiPF₆ в смеси элентенкарбонат – диэтилкарбонат – диметилкарбонат (1:1:1) с содержанием воды не более 15 ppm ((917 Ti-Touch, Metrohm, Switzerland) использовали в качестве электролита. Электрохимические ячейки собирали в герметичном перчаточном боксе (ЗАО «Спектроскопические системы», Россия) с содержанием воды и кислорода не более 1 ppm. Циклические вольтамперограммы регистрировали с помощью потенциостата (Р20-Х8, «Элинс», Россия) при развертке потенциала со скоростями от 0.025

до 0.1 мВ/с. Морфологию исходного порошка бора, а также электродов до и после циклирования исследовали с помощью двухлучевого электронного микроскопа Helios NanoLab 650 (FEI, Netherlands) при ускоряющем напряжении 2 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены изображения морфологии исходного порошка бора. Средний размер частиц бора составлял около 500 нм. По данным электронно-дисперсионного анализа, порошок бора содержал примеси С, О, Al, Mg, Si, P, Fe. Общее содержание примесей не превышало 4 мас. %, что соответствует сертификату.

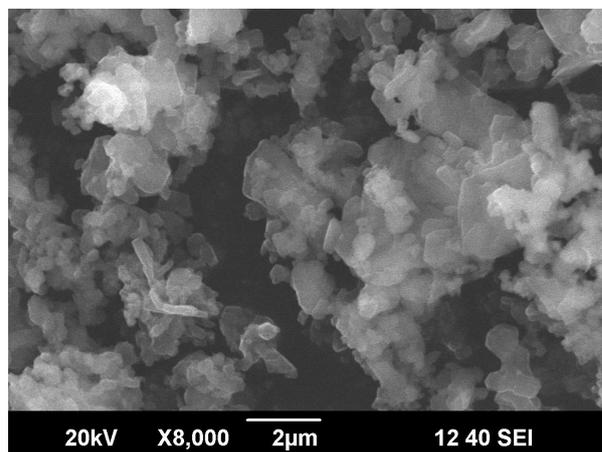


Рис. 1. Изображение исходного порошка бора в сканирующем электронном микроскопе

Fig. 1. The SEM-image of the initial boron powder

На рис. 2 представлены циклические вольтамперограммы электродов из бора с использованием графена в качестве электропроводящей добавки при различных скоростях развертки потенциала.

Форма вольтамперограммы для первого цикла свидетельствует о протекании необратимых процессов при первой катодной поляризации. Для всех последующих циклов вольтамперные кривые характерны для протекания обратимого процесса внедрения-экстракции лития в бор и имеют характерную форму. На катодных ветвях кривых выделяются два четких максимума в интервалах потенциалов 0.68–0.84 и 1.48–1.58 В.

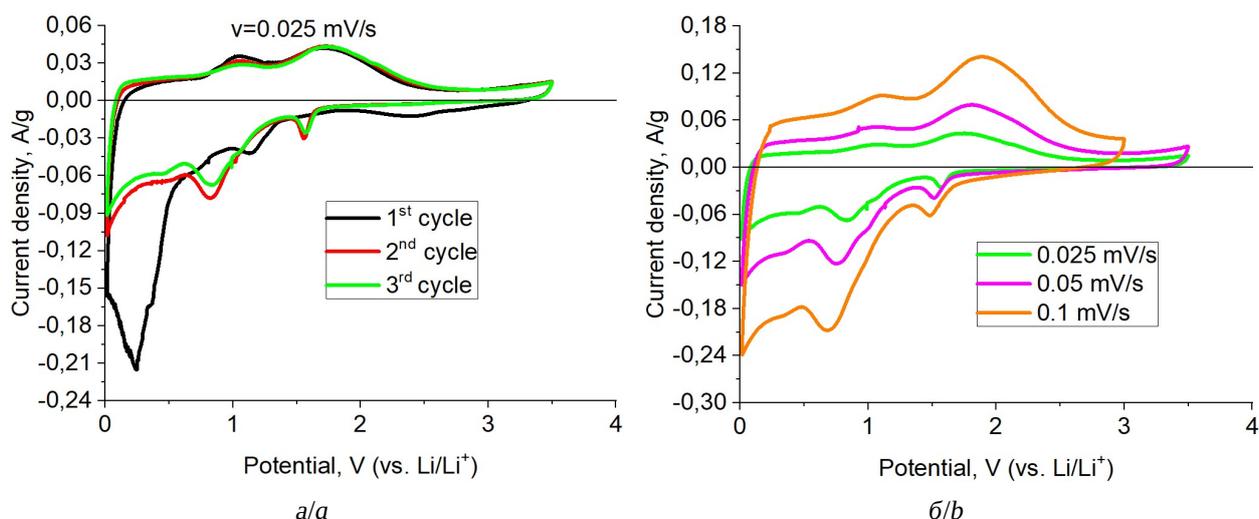


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы электродов из элементарного бора для первых трех циклов при $v = 0.025$ мВ/с (а) и при $v = 0.025, 0.05$ и 0.1 мВ/с (б) (цвет online)

Fig. 2. CVA of the boron-based electrodes for the initial three cycles with $v = 0.025$ mV/s (a) and with $v = 0.025, 0.05$, and 0.1 mV/s (b) (color online)

На анодных ветвях кривых можно проследить слабовыраженный максимум при потенциалах 1.0–1.1 В и чёткий максимум в интервале потенциалов 1.75–1.88 В. Изменение положения максимумов с изменением скорости развёртки потенциала свидетельствует о значительной замедленности катодных и анодных процессов: все максимумы смещаются пропорционально логарифму скорости развёртки потенциала (рис. 3).

Причина появления двух максимумов на вольтамперограммах остаётся неясной, но можно предполагать, что литий внедряется в бор в двух структурных или энергетических позициях.

Зависимость токов максимумов от скорости развёртки потенциала не линеаризуется ни в натуральных, ни в корневых координатах. Для наиболее выраженного катодного максимума $d \lg I_c / d \lg v = 0.820$, а для наиболее выраженного анодного максимума $d \lg I_a / d \lg v = 0.864$. Обычно такую ситуацию связывают с протеканием как объёмных процессов внедрения лития, так и некоторых поверхностных процессов. В данном случае трудно предполагать какой-либо поверхностный процесс с достаточно большой ёмкостью, так что вопрос о природе зависимости токов максимума от скорости

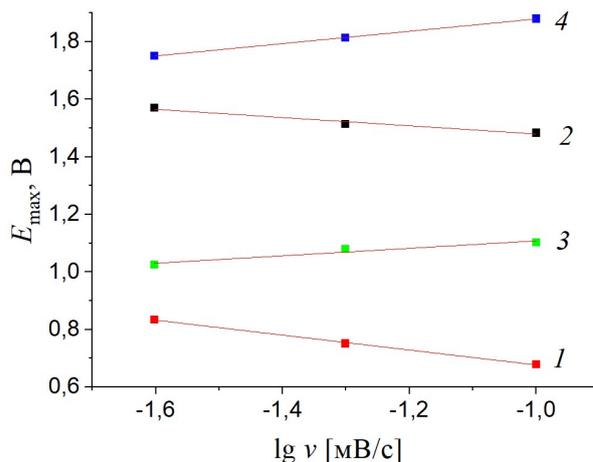


Рис. 3. Изменения положения катодных (1, 2) и анодных (3, 4) максимумов на вольтамперограммах с изменением логарифма скорости развёртки потенциала

Fig. 3. The potentials of cathodic (1, 2) and anodic (3, 4) maxima in voltammograms vs. potential scan rate

развёртки потенциала остаётся открытым. Теоретическая удельная емкость бора при внедрении 1 моля лития составляет около 2680 мА·ч/г. Удельная емкость, рассчитанная из данных рис. 2, б, составила 778, 763, 656 мА·ч/г при скоростях развёртки потенциала 0.025, 0.05 и 0.1 мВ/с соответственно, что свидетельствует о внедрении около 0.3 моля лития.

Рис. 1 позволяет оценить удельную площадь поверхности порошка бора с характерным размером частиц $a = 500$ нм. С учётом плотности бора $\rho = 2.34$ г/см³ удельная площадь поверхности

$$S = 6a^2/\rho a^3 \sim 5 \text{ м}^2/\text{г}.$$

Удельная ёмкость 800 мА·ч/г, отнесённая к площади поверхности, составляет нереальную величину – около $6 \cdot 10^{-7}$ моль/см².

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые экспериментально показана возможность обратимого внедрения лития в электроды из элементарного бора. С учётом низкой электронной проводимости бора реализуемая ёмкость зависит от природы электропроводящей добавки. При использовании графена можно получить удельную ёмкость до 750 мА·ч/г, что соответствует составу интеркалята Li_{0.3}B.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dallek S., Ernst D. W., Larrick F. B. Thermal Analysis of Lithium-Boron Alloys // *J. Electrochem. Soc.* 1979. Vol. 126. P. 866–870. <https://doi.org/10.1149/1.2129157>
2. Wang F. E., Mitchell M. A., Sutula R. A., Holden J. R., Bennet L.H. Crystal-structure study of a new compound Li₅B₄ // *J. Less-Common Met.* 1978. Vol. 57. P. 237–251. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(78\)90219-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(78)90219-9)
3. James S. D., DeVries L. E. Structure and Anodic Discharge Behavior of Lithium-Boron Alloys in the LiCl-KCl Eutectic Melt // *J. Electrochem. Soc.* 1976. Vol. 123. P. 321–327. <https://doi.org/10.1149/1.2132818>
4. Meden A., Mavri J., Bele M., Pejovnik S. Dissolution of Boron in Lithium Melt // *J. Phys. Chem.* 1995. Vol. 99. P. 4252–4260. <https://doi.org/10.1021/j100012a055>
5. Mortazavi B., Dianat A., Rahaman O., Cuniberti G., Rabczuk T. Borophene as an anode material for Ca, Mg, Na or Li ion storage: A first-principle study // *J. Power Sources.* 2016. Vol. 329. P. 456–461. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.109>
6. Jiang N., Li B., Ning F., Xia D. All boron-based 2D material as anode material in Li-ion batteries // *J. Energy Chem.* 2018. Vol. 27. P. 1651–1654. <https://doi.org/10.1016/j.ijechem.2018.01.026>
7. Ding X., Lu X., Fu Z., Li H. Temperature-dependent lithium storage behavior in tetragonal boron (B50) thin film anode for Li-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2013. Vol. 87. P. 230–235. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.078>
8. Rodríguez E., Cameán I., García R., García A. B. Graphitized boron-doped carbon foams: Performance as anodes in lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2011. Vol. 56. P. 5090–5094. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.078>
9. Zhou X., Ma L., Yang J., Huang B., Zou Y., Tang J., Xie J., Wang S., Chen G. Properties of graphitized boron-doped coal-based coke powders as anode for lithium-ion batteries // *J. Electroanal. Chem.* 2013. Vol. 698. P. 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.03.019>
10. Zhang L., Xia G., Guo Z., Li X., Sun D., Yu X. Boron and nitrogen co-doped porous carbon nanotubes webs as a high-performance anode material for lithium ion batteries // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. Vol. 41. P. 14252–14260. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.016>
11. Way B. M., Dahn J. R. The Effect of Boron Substitution in Carbon on the Intercalation of Lithium in Li_x(B_zC_{1-z})₆ // *J. Electrochem. Soc.* 1995. Vol. 141. P. 907–912. <https://doi.org/10.1149/1.2054856>
12. Tanaka U., Sogabe T., Sakagoshi H., Ito M., Tojo T. Anode property of boron-doped graphite materials for rechargeable lithium-ion batteries // *Carbon.* 2001. Vol. 39. P. 931–936. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00211-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00211-6)
13. Liu T., Luo R., Yoon S.-H., Mochida I. Anode performance of boron-doped graphites prepared from shot and sponge cokes // *J. Power Sources.* 2010. Vol. 195. P. 1714–1719. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.104>
14. Yin G., Gao Y., Shi P., Cheng X., Aramata A. The effect of boron doping on lithium intercalation performance of boron-doped carbon materials // *Mater. Chem. Phys.* 2003. Vol. 80. P. 94–101. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00337-1](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00337-1)
15. Kim C., Fujino T., Miyashita K., Hayashi T., Endo M., Dresselhaus M. S. Microstructure and Electrochemical Properties of Boron-Doped Mesocarbon Microbeads // *J. Electrochem. Soc.* 2000. Vol. 147. P. 1257–1264. <https://doi.org/10.1149/1.1393346>
16. Kim C., Fujino T., Hayashi T., Endo M., Dresselhaus M. S. Structural and Electrochemical Properties of Pristine and B-Doped Materials for the Anode of Li-Ion Secondary Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2000. Vol. 147. P. 1265–1270. <https://doi.org/10.1149/1.1393347>

17. Morita T., Takami N. Characterization of oxidized boron-doped carbon fiber anodes for Li-ion batteries by analysis of heat of immersion // *Electrochim. Acta*. 2004. Vol. 49. P. 2591–2599. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.02.010>
18. Endo M., Kim C., Karaki T., Nishimura Y., Matthews M. J., Brown S. D. M., Dresselhaus M. S. Anode performance of a Li in battery based on graphitized and B-doped milled mesophase pitch-based carbon fibers // *Carbon*. 1999. Vol. 37. P. 561–568. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00222-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00222-X)
19. Fujimoto H., Mabuchi A., Natarajan C., Kasuh T. Properties of graphite prepared from boron-doped pitch as an anode for a rechargeable Li ion battery // *Carbon*. 2002. Vol. 40. P. 567–574. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00152-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00152-X)
20. Hamada T., Suzuki K., Kohno T., Sugiura T. Coke powder heat-treated with boron oxide using an Acheson furnace for lithium battery anodes // *Carbon*. 2002. Vol. 40. P. 2317–2322. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00122-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00122-7)
21. Chen M.-H., Wu G.-T., Zhu G.-M., You J.-K., Lin Z.-G. Characterization and electrochemical investigation of boron-doped mesocarbon microbead anode materials for lithium ion batteries // *J. Solid State Electrochem.* 2002. Vol. 6. P. 420–427. <https://doi.org/10.1007/s100080100244>
22. Xiang H.-Q., Fang S.-B., Jiang Y.-Y. Carbons prepared from boron-containing polymers as host materials for lithium insertion // *Solid State Ionics*. 2002. Vol. 148. P. 35–43. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00108-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00108-X)
23. Zhao X., Sanderson R.J., Dunlap R.A., Obrovac M.N. The Electrochemistry of Sputtered and Ball Milled $C_{1-x}B_x$ ($0 < y < 0.60$) Alloys in Li and Na Cells // *Electrochim. Acta*. 2016. Vol. 209. P. 285–292. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.188>
24. Morita M., Hanada T., Tsutsumi H., Matsuda Y., Kawaguchi M. Layered-Structure BC_2N as a Negative Electrode Matrix for Rechargeable Lithium Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 1992. Vol. 139. P. 1227–1230. <https://doi.org/10.1149/1.2069387>
25. Ishikawa M., Nakamura T., Morita M., Matsuda Y., Tsujioka S., Kawashima T. Boron-carbon-nitrogen compounds as negative electrode matrices for rechargeable lithium battery systems // *J. Power Sources*. 1995. Vol. 55. P. 127–130. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02173-Z](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02173-Z)

REFERENCES

1. Dallek S., Ernst D. W., Larrick F. B. Thermal Analysis of Lithium-Boron Alloys. *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, pp. 866–870. <https://doi.org/10.1149/1.2129157>
2. Wang F. E., Mitchell M. A., Sutula R. A., Holden J. R., Bennet L. H. Crystal-structure study of a new compound Li_5B_4 . *J. Less-Common Met.*, 1978, vol. 57, pp. 237–251. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(78\)90219-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(78)90219-9)
3. James S. D., DeVries L. E. Structure and Anodic Discharge Behavior of Lithium-Boron Alloys in the LiCl-KCl Eutectic Melt. *J. Electrochem. Soc.*, 1976, vol. 123, pp. 321–327. <https://doi.org/10.1149/1.2132818>
4. Meden A., Mavri J., Bele M., Pejovnik S. Dissolution of Boron in Lithium Melt. *J. Phys. Chem.*, 1995, vol. 99, pp. 4252–4260. <https://doi.org/10.1021/j100012a055>
5. Mortazavi B., Dianat A., Rahaman O., Cuniberti G., Rabczuk T. Borophene as an anode material for Ca, Mg, Na or Li ion storage: A first-principle study. *J. Power Sources*, 2016, vol. 329, pp. 456–461. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.109>
6. Jiang N., Li B., Ning F., Xia D. All boron-based 2D material as anode material in Li-ion batteries. *J. Energy Chem.*, 2018, vol. 27, pp. 1651–1654. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.01.026>
7. Ding X., Lu X., Fu Z., Li H. Temperature-dependent lithium storage behavior in tetragonal boron (B50) thin film anode for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 87, pp. 230–235. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.078>
8. Rodríguez E., Cameán I., García R., García A. B. Graphitized boron-doped carbon foams: Performance as anodes in lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, pp. 5090–5094. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.078>
9. Zhou X., Ma L., Yang J., Huang B., Zou Y., Tang J., Xie J., Wang S., Chen G. Properties of graphitized boron-doped coal-based coke powders as anode for lithium-ion batteries. *J. Electroanal. Chem.*, 2013, vol. 698, pp. 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.03.019>
10. Zhang L., Xia G., Guo Z., Li X., Sun D., Yu X. Boron and nitrogen co-doped porous carbon nanotubes webs as a high-performance anode material for lithium ion batteries. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, pp. 14252–14260. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.016>
11. Way B. M., Dahn J. R. The Effect of Boron Substitution in Carbon on the Intercalation of Lithium in $Li_x(B_2C_{1-z})_6$. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 141, pp. 907–912. <https://doi.org/10.1149/1.2054856>
12. Tanaka U., Sogabe T., Sakagoshi H., Ito M., Tojo T. Anode property of boron-doped graphite materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Carbon*, 2001, vol. 39, pp. 931–936. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00211-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00211-6)
13. Liu T., Luo R., Yoon S.-H., Mochida I. Anode performance of boron-doped graphites prepared from shot and sponge cokes. *J. Power Sources*,

2010, vol. 195, pp. 1714–1719. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.104>

14. Yin G., Gao Y., Shi P., Cheng X., Aramata A. The effect of boron doping on lithium intercalation performance of boron-doped carbon materials. *Mater. Chem. Phys.*, 2003, vol. 80, pp. 94–101. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00337-1](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00337-1)

15. Kim C., Fujino T., Miyashita K., Hayashi T., Endo M., Dresselhaus M. S. Microstructure and Electrochemical Properties of Boron-Doped Mesocarbon Microbeads. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, pp. 1257–1264. <https://doi.org/10.1149/1.1393346>

16. Kim C., Fujino T., Hayashi T., Endo M., Dresselhaus M. S. Structural and Electrochemical Properties of Pristine and B-Doped Materials for the Anode of Li-Ion Secondary Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, pp. 1265–1270. <https://doi.org/10.1149/1.1393347>

17. Morita T., Takami N. Characterization of oxidized boron-doped carbon fiber anodes for Li-ion batteries by analysis of heat of immersion. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, pp. 2591–2599. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.02.010>

18. Endo M., Kim C., Karaki T., Nishimura Y., Matthews M. J., Brown S. D. M., Dresselhaus M. S. Anode performance of a Li in battery based on graphitized and B-doped milled mesophase pitch-based carbon fibers. *Carbon*, 1999, vol. 37, pp. 561–568. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00222-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00222-X)

19. Fujimoto H., Mabuchi A., Natarajan C., Kasuh T. Properties of graphite prepared from boron-doped pitch as an anode for a rechargeable Li ion

battery. *Carbon*, 2002, vol. 40, pp. 567–574. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00152-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00152-X)

20. Hamada T., Suzuki K., Kohno T., Sugiura T. Coke powder heat-treated with boron oxide using an Acheson furnace for lithium battery anodes. *Carbon*, 2002, vol. 40, pp. 2317–2322. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00122-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00122-7)

21. Chen M.-H., Wu G.-T., Zhu G.-M., You J.-K., Lin Z.-G. Characterization and electrochemical investigation of boron-doped mesocarbon microbead anode materials for lithium ion batteries. *J. Solid State Electrochem.*, 2002, vol. 6, pp. 420–427. <https://doi.org/10.1007/s100080100244>

22. Xiang H.-Q., Fang S.-B., Jiang Y.-Y. Carbons prepared from boron-containing polymers as host materials for lithium insertion. *Solid State Ionics*, 2002, vol. 148, pp. 35–43. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00108-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00108-X)

23. Zhao X., Sanderson R. J., Dunlap R. A., Obrovac M. N. The Electrochemistry of Sputtered and Ball Milled $C_{1-x}B_x$ ($0 < x < 0.60$) Alloys in Li and Na Cells. *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 209, pp. 285–292. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.188>

24. Morita M., Hanada T., Tsutsumi H., Matsuda Y. and Kawaguchi M. Layered-Structure BC_2N as a Negative Electrode Matrix for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, vol. 139, pp. 1227–1230. <https://doi.org/10.1149/1.2069387>

25. Ishikawa M., Nakamura T., Morita M., Matsuda Y., Tsujioka S., Kawashima T. Boron-carbon-nitrogen compounds as negative electrode matrices for rechargeable lithium battery systems. *J. Power Sources*, 1995, vol. 55, pp. 127–130. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02173-Z](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02173-Z)

Поступила в редакцию 23.05.2022; одобрена после рецензирования 06.06.2022; принята к публикации 23.06.2022
The article was submitted 23.05.2022; approved after reviewing 06.06.2022; accepted for publication 23.06.2022