

Авторска справка за приносния характер на трудовете на доц. д-р Радостина Стоянова

Подходът за създаване на функционални материали с контролирани свойства, независимо от разнообразните им области на приложение, се подчинява на общи принципи, в основата на които е организацията на материята на атомно и молекулно ниво. Затова свързването на макроскопските свойства на веществата с локалната структура на изграждащите ги атоми, йони или молекули представлява централна тема в съвременната химия. В наши дни различни спектроскопски методи се предлагат и развиват, но поради комплексния характер на материалите изучаването на локалната структура все още остава научно предизвикателство.

В това се състои и основният принос от изследването на кандидата: изучаване на структурата на вещества в твърдо състояние на атомно и молекулно ниво с цел контролиране на свойствата им. Като метод на анализ ние въведохме електронния парамагнитен резонанс (ЕПР). Чрез съчетаване на високата чувствителност на конвенционалната ЕПР спектроскопия с високата разделителна способност на високочестотната ЕПР спектроскопия, локалната структура на веществата става достъпна. Високочестотната ЕПР спектроскопия е нов метод, който се развива през последните 10 години главно за изучаване на метал-протеини. Оригиналността на нашите изследвания е свързана с развитието на тази спектроскопия като метод за изследване на вещества в твърдо състояние.

Обект на изследвания са електродните материали за литиево-йонни батерии. Към тях спадат литиево-преходнометалните оксиди, графитизирани и неграфитизирани въглеродни материали, интерметалиди, оксиди на преходните метали и композитни съединения. Общото свойство между тези вещества е способността им да реагират с литий обратимо в широки концентрационни граници. Въз основа на получените резултати могат да се изтъкнат три основни научни приноса:

- Развитие на конвенционалната и високочестотна ЕПР спектроскопии като метод за анализ на локалната структура на електродни материали на основата на литиево-преходнометални оксиди със слоеста и шпинелна структури.
- Нови данни за влиянието на локалните ефекти върху електрохимичните свойства на литиево-преходнометални оксиди.
- Нов подход при изучаване на механизма на електрохимичната реакция на композити като анодни материали.

В този ред ще бъдат описани по-подробно приносите от изследванията на кандидата върху темата:

ЕПР като метод за изследване на локалната структура и нейното влияние върху свойствата на електродни материали за литиево-йонни батерии

Литиево-йонните батерии представляват едни от най-бързо развиващите се високотехнологични продукти в наши дни. Химическата същност на функциониране на тези батерии се състои в протичането на твърдофазна окислително-редукционна реакция на обмен на литиеви йони между катода и анода, като основното изискване е електрохимичната реакция да е обратима. В този смисъл разработването на литиево-йонните батерии може да се разглежда като израз на научните успехи, постигнати едновременно в областите на химията на твърдото тяло и на електрохимията. На фона на

тази световна научна активност, нашите изследвания имаха за цел въвеждането на нов подход за изследване на електродни материали. Той се състои в системното изучаване на взаимовръзките между локалните ефекти и електрохимичните свойства. Научните усилия бяха насочени към два класа съединения, които имат най-голям потенциал за приложение в практиката:

- катода на основата на литиево-кобалтово-никелово-манганови оксиди със слоеста и шпинелна структура;
- аноди на основата на въглеродни материали, преходнометални оксиди и интерметалиди на калая с приложение в електрониката.

Тъй като за всеки клас материали съществуват специфични особености, то бяха разработени оригинални подходи за тяхното изучаване.

A.1. Локална структура на катодни материали на основата на литиево-преходнометални оксиди

Литиево-преходно металните оксиди са основният клас от съединения, които се използват като катодни материали. При тях електрохимичната реакция протича на основата на интеркалация и деинтеркалация на литий, като едновременно с това се изменя и окислителното състояние на йоните изграждащи структурната матрица. За да се осигури обратимостта на електрохимичната реакция е необходимо да се стабилизира бездефектна структура. Характерна особеност при литиево-преходнометалните оксиди е наличието на структурни нехомогенности, които се развиват на близки разстояния. Този факт, както и наличието на парамагнитни йони, позволява да се използва ЕПР спектроскопията като локален метод за анализ. В това се състои и предложението от нас нов подход: системно изучаване на структурните свойства на оксидите на молекулно ниво с оглед подобряване на електрохимичните им характеристики. Обект на изследване са литиево-преходнометални оксиди със слоеста и шпинелна структури.

A.1.2. Литиево-преходно метални оксиди със слоеста структура

A.1.2.1. Спин-сонди в слоест LiCoO_2

Слоестият LiCoO_2 е все още един от най-разпространените катодни материали за литиево-йонни батерии. Без специално пречистване, кобалтовите соли използвани при синтеза на LiCoO_2 съдържат обикновено примеси от никел, манган и желязо в количества по-малки от 0.05%. Благодарение на високата си чувствителност и селективност ЕПР спектроскопията е най-подходящ метод за установяване на формата на включване на тези примеси. От друга страна, примесните йони могат да се използват като спин-сонди за изучаване на микро ниво на структурния безпорядък на слоестата матрица.

Ni^{3+} спин-сонди в слоест LiCoO_2 . Примесните никелови йони се вграждат в LiCoO_2 чрез изоморфно заместване на Co^{3+} йони от CoO_2 -слоеве под формата на Ni^{3+} в нискоспинова конфигурация [2,10]. Тази конфигурация в кристално поле с тригонална симетрия е нестабилна вследствие на ефекта на Ян-Телер, който определя и особеностите на ЕПР спектъра на Ni^{3+} йоните [2,34]. Изведените ЕПР-параметри позволяват Ni^{3+} йоните да се използват като спин-сонди за изучаване на дефектите в кобалтовия слой на LiCoO_2 , индуцирани в зависимост от условията на синтез. Показано бе, че структурните дефекти в слоестия LiCoO_2 зависят основно от температурата на синтез и по-слабо се влияят от вида на органичния прекурсор [9]. Тази информация е от значение за оптимизиране на условията на синтез на литиевия кобалтит [9].

Ni^{3+} спин-сонди в LiCoO_2 заместени с електрохимично неактивни йони. Слоестите твърди разтвори между LiCoO_2 , $\alpha\text{-LiAlO}_2$ и LiGaO_2 представляват интерес като катодни

материали за литиево-йонни батерии, тъй като те деинтеркалират/интеркалират литий при потенциали, по-високи от този на чистия LiCoO_2 , въпреки че и в двата случая редоксидвойката е $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ [14,27,33]. Влиянието на металните съседи върху електронната и геометрична структура на Ni^{3+} бе изучено чрез конвенционална и високочестотна ЕПР спектроскопия. Установено бе наличието на два типа Ni^{3+} йони в $\text{Co}_{1-x}\text{Al}(\text{Ga})_x\text{O}_2$ -слоеве: Ni^{3+} в кристални полета с тригонална симетрия и Ni^{3+} в кристални полета с тетрагонална симетрия [31,34]. Когато Ni^{3+} йоните имат за съседи само Co^{3+} йони, тригоналната симетрия на кристалографското място от слоя се запазва, докато локална тетрагонална деформация се наблюдава, когато Ni^{3+} йоните се намират в смесено кобалтово-алуминиево-галиево обкръжение. От стойностите на g -тензорите бе оценена степента на тетрагонална деформация на NiO_6 -октаедрите. Тя нараства дискретно при последователното заместване на Co с Al . Усилването на тетрагоналната деформация на NiO_6 при смесените $\text{LiAl}(\text{Ga})\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ оксиди в сравнение с незаместения LiCoO_2 оксид отразява различните структурни характеристики на металните слоеве. Влиянието на металните съседи бе проследено и чрез ядрено-магнитен резонанс на Al ядра (^{27}Al MAS NMR) на $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ оксиди [24]. Показано бе, че химическо отместване на ^{27}Al ядра нараства дискретно при последователното заместване на Al с Co в твърдия разтвор $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$.

Също така, ЕПР параметрите позволяват да се разграничат нискоспиновите Ni^{3+} йони в CoO_2 -слоеве по отношение на най-близките им метални съседи, включващи електрохимично неактивните Mg^{2+} и V^{3+} йони [28,11]. Показано бе, че наличието на Mg^{2+} йони води до създаване на значителни локални деформации в слоя [28], докато V^{3+} влияе върху решетъчната динамика [11]. За разлика от Al^{3+} и Ga^{3+} , вграждането на Mg^{2+} и V^{3+} в LiCoO_2 води до значително подобряване на електрохимичните му свойства. В заключение, получените резултати за влиянието на най-близките метални съседи разкриват нови възможности за създаване на електродни материали, при които електрохимичните свойства могат да се варират целенасочено.

Mn^{4+} и Fe^{3+} спин-сонди в $\text{LiCo}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$. Със средствата на високочестотната ЕПР спектроскопия бе изучена формата на включване на манганови и железни примесни йони в слоевите оксиди, както и локалната им структура [50,57]. Установено бе, мангана и желязото се стабилизират в $\text{Co}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ слоеве като Mn^{4+} и Fe^{3+} . Наличието на Fe^{3+} йони в слоевете води до локална ромбичната деформация на кристалографското място [50], докато локалната тригонална деформация на MnO_6 октаедрите е по-малка от тази на $\text{Co}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_6$ -октаедрите [57]. Локалната структура на тези йони бе определена чрез теоретично моделиране на параметъра на разцепване в нулево магнитно поле (ZFS) в рамките на метода на Neuman, теорията на функционала на плътността (DFT) и мултиконфигурационен модел [57]. Съответствието между експериментално определените и пресметнати стойности на ZFS се използва като критерий за сравняване възможностите на трите изчислителни метода. DFT и мултиконфигурационните пресмятания позволяват да се оцени още влиянието на най-близките съседи (O^{2-} , Al^{3+} и Li^+) върху локалната структура на преходнометалните йони [57]. Трябва да се отбележи, че това е един от първите подходи в литературата за оценка на локалната структура на преходнометални йони в твърдо тяло.

Влияние на примесни йони върху електрохимичните свойства на LiCoO_2 . Един от недостатъците на LiCoO_2 като катоден материал е, че електрохимичните му характеристики са силно чувствителни към условията на съхранение. Получената информация от ЕПР изследването върху локалното катионно разпределение на примесите дава възможност да се обясни влиянието условията на съхранение на търговски продукти

от LiCoO_2 върху електрохимичните му свойства [51]. Установено бе, че разпределението на примесните Fe^{3+} йоните е чувствително към термичната и механичната обработка на оксида, за разлика от това на Ni^{3+} йоните [51]. Добри електрохимични свойства показват електродите, при които Fe^{3+} йоните са изолирани в матрицата от LiCoO_2 . При механично третиране на LiCoO_2 , изолираните Fe^{3+} йони се сгрупират в клъстери, които блокират дифузията на лития. В резултат, електрохимичните характеристики на LiCoO_2 се влошават значително. Най-важният резултат от това изследване е, че образуването на клъстери от Fe^{3+} йони е обратим процес: при термично третиране на търговски продукт от LiCoO_2 при 850°C се осъществява преразпределение на Fe^{3+} йони така, че се разрушават железните клъстери и се стабилизират изолираните Fe^{3+} йони. Преразпределението на Fe^{3+} йони води до възстановяване на електрохимичните свойства на търговския продукт.

В заключение, получената информация позволява установяване на нови корелации между локалните ефекти и електрохимичните свойства на катодни материали на основата на слоести кобалтови оксиди. В това се състои и основният принос на изследванията на кандидата.

A.1.2.2. Образуване на твърди разтвори между LiCoO_2 и LiNiO_2

Високата цена и токсичност на кобалта налага разработването на електродни материали като алтернатива на LiCoO_2 . От тази гледна точка, най-привлекателни са електродните материали, при които кобалта се замества с никел чрез запазване на слоевата структура. За да се постигнат добри електрохимични свойства е необходимо да се осигури равномерно разпределение на кобалта и никела в преходнометалния слой. Ролята на ЕПР спектроскопията е в изследване на локалното катионно разпределение в смесените $\text{LiCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ оксиди. Тези моделни изследвания ни позволяват да приложим ЕПР на Ni^{3+} за изучаване на катионното обкръжение на никеловите йоните в хода на електрохимичната реакция. Основните постижения в тази област са както следва:

Нискоспинови Ni^{3+} йони в $\text{LiCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ твърди разтвори ($0.1 < y < 1$). Анализът на ширината на ЕПР линията на Ni^{3+} в богатите на кобалт $\text{LiCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ оксиди дава възможност да се изведе информация за локалното разпределение на Ni^{3+} и Co^{3+} в смесените $\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ -слоеве [3,10,22]. Установено бе, че Ni^{3+} и Co^{3+} се разпределят неравномерно, като това разпределение обхваща области с размери до 1 nm (т.е. до третата метална координационна сфера в слоя). Неравномерното разпределение на $\text{Ni}^{3+}/\text{Co}^{3+}$ в $\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ -слоеве зависи от температурата на получаване на твърдите разтвори и има съществено значение върху електрохимичните им свойства [22,25].

Структурни особености при LiNiO_2 . Магнитните свойства на слоевия LiNiO_2 и заместени с кобалт $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ оксиди се описват като резултат от двуразмерните феромагнитни $90^\circ \text{Ni}^{3+}\text{-O-Ni}^{3+}$ взаимодействия и Ян-Телеровия ефект на нискоспиновите Ni^{3+} [3]. Формирането на богатите на никел слоеве в почти стехиометричните $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ оксиди ($0 < x < 0.08$) се контролира от температурата на синтез - високите температури (800°C) благоприятствуват реакциите на вътрешен безпорядък, в резултат на което част от литиевите и никелови йони попадат в "чужди" за тях слоеве (LiO_2 и NiO_2 -слоеве, съответно) [12,22].

Структурни особености при $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ ($0.6 \leq x < 1$). Изучаването на магнитните свойства на твърдите разтвори $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ ($0.6 \leq x < 1$) ни позволи да опишем по-детайлно ефектите на близко катионно подреждане в тях [4,5]. Показано бе, че част от Li^+ , Ni^{3+} и Ni^{2+} йоните сагрегират в три последователни кубични равнини, изграждайки по този начин клъстери от "сандвичев" тип [4]. С увеличаване на количеството на лития от 0.7 до 1, клъстерите се

разрушават и Ni^{2+} йоните се разпределят статистически в новоформираните дискретни LiO_2 - и NiO_2 -слоеве [5].

Локално катионно подреждане и подвижността на Li^+ в $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$. С помощта на ЕПР на Ni^{3+} йони бе изследвано влиянието на ефектите на близко и далечно Li-Ni подреждане върху подвижността на Li^+ в $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ твърди разтвори [6,8]. Киселинното третиране на $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ протича с предпочитано извличане на лития и примесните никелови йони от богатите на литий слоеве, но Li йоните, участващи в състава на клъстерите от "сандвичев" тип, са устойчиви спрямо действието на киселината [6]. Киселинното делитиране на $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ подтиска структурния безпорядък по слоевете, което води до подобряване на електрохимичните им свойства [8]. Сравнението на киселинното делитиране на $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ и LiCoO_2 показва, че в допълнение на киселинното делитиране при кобалтовите образци протичат реакции на частичен обмен на литий с протони от разтвора [6,7]. В резултат, бе получена нова метастабилна фаза със състав $\text{Li}_{1-x}z\text{H}_2\text{CoO}_2$ и слоеста структура [7].

Катионна миграция при $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ електродни материали. Предимствата на ЕПР са илюстрирани най-добре при изследване на процесите на катионна миграция в $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ оксиди, използвани като катодни материали [13,15,22,25]. За идентифициране на различните преходнометални йони бе използван ЕПР стандарт за Co^{2+} йони в дотиран с литий Co_3O_4 [1]. Показано е, че бързото спадане на капацитета при електрохимично деинтеркалиране и реинтеркалиране на лития, наблюдавано при LiCoO_2 с псевдошпинелна структура, е резултат от миграцията на кобалтовите йони от октаедричните към тетраедрични кристалографски места [15]. Това е първото експериментално доказателство за появата на Co^{2+} йони в тетраедрични места. За слоестия LiCoO_2 обратимият процес на литиева интеркалация е свързан с индуциране на напрежения в кобалтовия слой [15]. Нанометричните размери на LiCoO_2 забавят появата на напреженията [15]. След пълно електрохимично изваждане на лития от LiNiO_2 , загубите в капацитета са свързани с пренасяне на част от никеловите йони от NiO_2 -слоеве към изпразнените LiO_2 -слоеве [13]. Установено е, че процесите на електрохимично делитиране и релитиране протичат с най-малки загуби при богатите на никел $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ оксиди [13].

Структурни особености при $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}]\text{O}_2$ ($0 < x < 1/3$). Съвместното използване на конвенционалната и високочестотна ЕПР спектроскопии дава възможност да се определят структурните особености на новите фази $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}]\text{O}_2$ ($0 < x < 1/3$) със слоеста структура от системата " LiNiO_2 - Li_2NiO_3 ". Основната разлика в структурата на $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}]\text{O}_2$ от тази на добре известния $\text{Li}_{1-\delta}\text{Ni}_{1+\delta}\text{O}_2$ е появата на литиеви йони в никеловия слой, без да се засяга при това литиевия слой [32]. Компенсацията на зарядите в този случай се постига чрез стабилизирането на Ni^{4+} йони в смесените литиево-никелови слоеве. Тези нови фази проявяват различни електрохимични характеристики в сравнение с $\text{Li}_{1-\delta}\text{Ni}_{1+\delta}\text{O}_2$ ($\delta \approx 0.02$) получен при атмосферно налягане. При първия процес на електрохимично делитиране се наблюдава (при потенциали над 4.5 V) необратимо структурно преобразуване на $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}]\text{O}_2$ до слоести състави от типа Li_xNiO_2 . Така получените по електрохимичен път слоести оксиди се характеризират с подобрени електрохимични характеристики в сравнение с аналогични слоести състави, получени по стандартните методи [32].

Нискоспинови Ni^{3+} йони в заместени с алуминий LiNiO_2 . Алуминиевите йони имат ограничена разтворимост в слоестата структура на LiNiO_2 : твърди разтвори от типа $\text{Li}[\text{Al}_y\text{Ni}_{1-y}]\text{O}_2$ се получават в концентрационните интервали $0 \leq y \leq 0.5$ и $0.75 \leq y \leq 1$ [43]. ЕПР на нискоспинови Ni^{3+} йони показва нарастване на степента на ковалентност на връзката $\text{Ni}^{3+}-\text{O}^{2-}$ в смесените $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ оксиди [19]. От анализа на ширината на ЕПР линията на Ni^{3+} йоните бе установено, че температурата на синтез влияе върху реакциите на катионно смесване на лития и никела между $\text{Al}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ и LiO_2 слоеве [43]. По-ниските температури

на синтез благоприятстват получаването на оксиди с минимално смесване на катиони между литиевите и никеловите слоеве, което е условие за получаването на катодни материали с добри електрохимични характеристики. Този резултат ни дава възможност да оптимизираме условията на синтез на $\text{Li}[\text{Al}_y\text{Ni}_{1-y}]\text{O}_2$ като катодни материали.

Нискоспинови Ni^{3+} йони в системата „ $\text{Li}_1\text{Al}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2\text{-Li}_2\text{NiO}_3$ ”. Под високо налягане в богата на кислород среда се получават слоести литиево-алуминиево-никелови оксиди от вида $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$, които се характеризират с едновременно присъствие на литиеви и алуминиеви йони в NiO_2 -слоеве. За разлика от чистите NiO_2 -слоеве, способността на $\text{Ni}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ -слоеве да приемат литиеви йони е ограничена: $\text{Li} < (1-y)/3$. ЕПР анализът на $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ показва, че в тези оксиди се образуват домени с различно съдържание на Ni^{3+} и (Li^+ , Ni^{4+}) йони [43].

Нискоспинови Ni^{3+} йони в слоести $\text{Li}[\text{Ga}_y\text{Ni}_{1-y}]\text{O}_2$. За разлика от алуминия, LiGaO_2 и LiNiO_2 образуват твърди разтвори $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ в целия концентрационен интервал $0 \leq y \leq 1$ [33,43]. Високочестотната ЕПР спектроскопия позволява да се разграничат Ni^{3+} йони в смесено $\text{Ni}_{1-y}\text{Ga}_y$ - и чисто Ga-обкръжение. Показано бе, че Ni^{3+} и Ga^{3+} йони се разпределят статистически в $\text{Ni}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ -слоеве [43]. Електрохимичното поведение на тези оксиди е различно от това на слоестите оксиди. Наличието на Ga в структурата на LiNiO_2 води до подтискане на образуването на различни фази в хода на процеса на деинтеркалация на литий [33]. За разлика от кобалтовите аналози $\text{LiCo}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$, образуването на твърди разтвори $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ не е съпроводено с изменение на потенциала на редоксид двойката $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$. При първия заряд на електрохимичната клетка се наблюдава необратима реакция на окисление при около 4.7 V [33]. След първия цикъл на заряд-разряд се постига обратима деинтеркалация/интеркалация на литий от заместените с Ga оксиди LiNiO_2 и $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$.

В заключение, получените резултати разкриват нови възможности за оптимизиране на електрохимичните свойства на слоести кобалтово-никелови оксиди.

1.2.3. Слоести $\text{LiCo}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$ оксиди ($0 < x \leq 0.5$)

През 2001 г. бе предложен нов клас катодни материали на основата на слоести оксиди със състав $\text{LiCo}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x=0.33$ и 0.5). Основното предимство на слоестите оксиди $\text{LiCo}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$ пред тези на сега използваните катодни материали на основата на слоестите LiCoO_2 и LiNiO_2 е, че електрохимичната реакция е двуелектронна и протича за сметка на окисление на Ni^{2+} до Ni^{4+} . Това позволява да се постигнат по-високи токови плътности. Затова в литературата тези оксиди се разглеждат още като ново поколение катодни материали. Изследванията ни по тази тема покриваха образуването на твърди разтвори $\text{LiCo}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$ в целия концентрационен интервал: от слабо дотиран с никел и манган литиев кобалтит ($\text{LiCo}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$, $0 < x \leq 0.1$) до междинните състави $\text{LiCo}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0.1 < x \leq 0.5$). Със средствата на ЕПР бяха изследвани оксидите както в изходно състояние, така и в процеса на интеркалация и деинтеркалация на литий (*ex-situ* експерименти).

$\text{LiCo}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0.1$): форми на включване на никел и манган. В твърдите разтвори $\text{LiCo}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$, никеловите и мангановите йони заместват кобалта от кобалтовите слоеве. При ниски концентрации на допантите ($x < 0.02$) никеловите и мангановите йони се стабилизират под формата на Ni^{3+} и Mn^{4+} , докато при концентрации над 5% се появяват и Ni^{2+} йони [52]. Локалната структура на Mn^{4+} йони бе определена от параметъра на разцепване в нулево магнитно поле, а тази на Ni^{3+} йоните – от стойностите на g-тензора. Показано бе, че локалната тригонална деформация на MnO_6 октаедрите в CoO_2 -слоя е по-малка отколкото тази на CoO_6 -октаедрите, докато при Ni^{3+} йони - тригоналната деформация се запазва. При концентрации над 10%, никеловите и

мангановите йони се стабилизират като Ni^{2+} и Mn^{4+} . Установените от ЕПР изследването форми на стабилизиране на преходнометалните йони ни позволява да припишем точно кои от редокси-двойките са отговорни за интеркалационните свойства на $LiCo_{1-2x}Ni_xMn_xO_2$ оксиди ($0 < x \leq 0.1$). Тази информация е от съществено значение за оптимизиране на електрохимичните характеристики на оксидите.

$LiCo_{1-2x}Ni_xMn_xO_2$ ($0.1 < x < 0.5$). При богатите на манган и никел оксиди, структурата се усложнява вследствие наличието на йони в различни степени на окисление и различни йонни радиуси (Co^{3+} , Ni^{2+} и Mn^{4+}). Високочестотната ЕПР спектроскопия позволява да се разграничат Mn^{4+} йоните по отношение на състава на първата им метална координационна сфера. За $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ получен при $850\text{ }^\circ\text{C}$ се регистрират два типа Mn^{2+} йони в приблизително еднакви количества: (i) Mn^{4+} в обкръжението на Mn^{4+}/Co^{3+} йони и (ii) Mn^{4+} в обкръжението на $3Ni^{2+}$ и $3(Mn^{4+}/Co^{3+})$ йона [47]. Повишаването на температурата на синтез води до преразпределение на Mn^{4+} йони, при което се минимизират контактите между Ni^{2+} и Co^{3+} йоните [47]. Разликите в локалното катионно разпределение на $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ оксиди в зависимост от температурата на синтез се отразява и върху електрохимичните им свойства. Най-добри електрохимични характеристики проявяват оксидите получени при $900\text{ }^\circ\text{C}$ [47].

$LiCo_{1-2x}Ni_xMn_xO_2$ ($x=0.5$). Структурните особености при слоестите $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ са свързани с частично смесване на Li^+ и Ni^{2+} между слоевете, както и с локално нехомогенно разпределение на Ni^{2+} и Mn^{4+} йоните в преходнометалния слой [48,49]. Независимо, че в $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ оксиди се стабилизират два вида парамагнитни йони (Mn^{4+} и Ni^{2+}), то само Mn^{4+} йоните се регистрират от тях [39,40]. Високочестотните ЕПР спектри позволяват да се разграничат Mn^{4+} йоните по отношение на броя на най-близките парамагнитни и диамагнитни съседи, докато анализът на ширината на линията в X-областта дава възможност да се оцени състава на първата метална координационна сфера [39]. В резултат бе установено, че Mn^{4+} йоните са разпределени неравномерно в преходнометалния слой, като това разпределение обхваща най-близките катионни съседи: част от Mn^{4+} са в обкръжението на Mn^{4+} и Li^+ , докато останалата част от Mn^{4+} са в никелово-манганово обкръжение [39].

Информацията от тези изследвания послужи за изясняване на влиянието на условията на синтез върху структурните характеристики на слоестите оксиди [48]. Установено е, че степента на смесване на литиевите и никелови йони между слоевете зависи основно от температурата на синтез, докато вида на използвания прекурсор определя локалното катионно подреждане в преходнометалния слой. Най-добри електрохимични характеристики проявяват слоести $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ оксиди, при които степента на локално катионно подреждане в преходнометалния слой е най-ниска [49]. Тези изследвания имат принос при целенасоченото получаване на слоести оксиди с подобрени електрохимични свойства.

ЕПР методът бе приложен за изследване на промените в локалното обкръжение на Mn/Ni при обратимата интеркалация/деинтеркалация на литий от слоести $LiMg_xNi_{0.5-x}Mn_{0.5}O_2$ с $0 \leq x \leq 0.1$ [40]. Получените резултати показаха, че електрохимичната реакция протича с окислението на Ni^{2+} йоните до Ni^{4+} , което се извършва при потенциали 3.5-4.0 V. При чистия $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ окислението на примесните Ni^{2+} йони от LiO_2 –слоя се извършва при потенциали по-високи от 4.5 V, а обратната им редукция протича между 2.5 и 1.45 V. Обкръжението на Mn^{4+} йоните в преходнометалния слой на $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ показва обратими изменения при електрохимично циклиране в обхвата от потенциали 5.0-2.5 V. При по-тесни граници на циклиране (2.7 – 4.6 V) се образуват нови структурни дефекти, които са стабилни в тази област от потенциали и обуславят наблюдаваните загуби в капацитета на електрохимичната клетка при циклиране. За „разрушаването” на

тези структурни дефекти е необходимо горната граница на потенциала при циклиране да достига 5.0 V, при което се наблюдава пълна обратимост на електрохимичната реакция. За съдържащите магнезий оксиди обратими изменения в локалното обкръжение Mn/Ni се наблюдават при понижаване на долната граница на циклиране под 2 V, докато стойностите на горната граница не са така критични по отношение на обратимостта на електрохимичната реакция.

Запазването на специфичния капацитет на слоести $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ оксиди при многократно циклиране на електрохимичната клетка се дължи на миграция на никеловите йони от литиевия към преходнометалния слой, водеща до нарастване на броя на най-близките никелови съседи на Mn^{4+} йоните [49]. Процесът на катионна миграция протича най-лесно при оксида, характеризиращ се с най-добри електрохимични характеристики.

В заключение, тези изследвания разкриват в най-голяма степен предимствата на съвместното използване на конвенционалната и високочестотната ЕПР спектроскопия за анализ на оксиди съдържащи повече от един парамагнитен йон и то в големи количества.

A.1.5. Литиево-преходно метални оксиди с шпинелна структура

Следващият клас материали, които представляват интерес от екологична гледна точка, са шпинелните оксиди на основата на манган. В сравнение със слоестите оксиди, литиево-мангановите шпинели предлагат много по-голямо разнообразие от състави по отношение на Li/Mn и (Li+Mn)/O, както и възможности за заместване на мангана с други метални йони. Различията в типа и силата на обменните взаимодействия между мангановите йони заемщи октаедричните шпинелни места, както и чувствителността на ЕПР метода към вида и броя на парамагнитните съседи от първата координационна сфера, прави ЕПР на Mn^{4+} йони подходящ метод за изучаване разпределението на Mn^{4+} и Mn^{3+} йоните в литиево-мангановите шпинели, както в изходно състояние, така и делитирано. Основните приноси са както следва:

Моделни ЕПР изследвания: ефект на едноименните и разноименните йони върху ЕПР спектъра на съдържащи Mn^{4+} литиево-манганови шпинели. Изследвано беше влиянието на едноименните и разноименните йони върху ЕПР спектъра на Mn^{4+} в три групи шпинелни оксиди: (а) съдържащи Mn^{4+} и диамагнитни йони в шпинелните 16d-места, $\text{Li}[\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$, $\text{Li}[\text{Mg}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{1.5-x}]\text{O}_4$ ($0 < x \leq 0.5$) и $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$; (б) заместени с Ni^{2+} аналози, $\text{Li}[\text{Mg}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$ и $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{Ni}_x\text{Mn}_{(5-x)/3}]\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$), и (в) заместени с Ti^{4+} аналози на $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-y}\text{Ti}_y]\text{O}_4$ [25,38]. Анализът на ширината на ЕПР линията дава възможност да се разграничи приноса на концентрацията на парамагнитните центрове от този на силата на обменните взаимодействия в магнитно-концентрираните системи [38]. Концентрацията на едноименните и разноименните парамагнитни центрове не влияя върху ширината на ЕПР линията в случая, когато антиферо- и феромагнитните обменни взаимодействия са близки по стойност. Обратно, когато преобладават антиферо- или феромагнитните обменни взаимодействия, ЕПР линията се разширява с увеличение на концентрацията на парамагнитните центрове. Наблюдаваната корелация между изменението на ширината на ЕПР линията и константата на Вайс като функция на разстоянието метал-метал за 16d-местата е доказателство, че ЕПР спектроскопията може да се използва за изучаване на локалната структура на парамагнитните центрове дори и в магнитно-концентрирани системи [18,21].

Моделни ЕПР изследвания: ЕПР на $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$. Независимо от наличието на парамагнитни йони в различни степени на окисление и в съизмерими количества (Mn^{3+} и Mn^{4+}), ЕПР на магнитно-концентрираната система $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.1$) може да се наблюдава поради развитието на силни електрон-фононни взаимодействия, така че

релаксацията на парамагнитните центрове към решетката се контролира от обмен на магнитна енергия между спиновите подсистеми (ефект на “тясното гърло”) [17].

Локално катионно разпределение в $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ и $\text{LiMn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_4$. Проведените моделни ЕПР изследвания ни дават възможност да приложим ЕПР спектроскопията като експериментален метод за контрол на качеството на катодните материали на основата на литиево-манганови $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.1$) и заместени с кобалт шпинели $\text{LiMn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_4$ [29,23]. Заместването на парамагнитните Mn^{3+} с диамагнитни Co^{3+} води до образуването на $\text{LiMn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_4$ твърди разтвори в целия концентрационен интервал [23]. Установено е, че катионното разпределение в октаедричната шпинелна подрешетка на $\text{LiMn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_4$ оксиди зависи от условията на синтез [23]. Заместените с кобалт шпинели получени чрез рязко охлаждане от 750°C се характеризират със статистическо разпределение на мангановите и кобалтовите йони по октаедричните шпинелни места и проявяват по-висок капацитет, но по-лоша стабилност при циклиране в сравнение с бавно охладените образци, при които се осъществява частично катионно подреждане [23].

Влияние на условията на синтез върху катионното разпределение на съдържащи Mn^{4+} шпинели от типа $\text{LiMg}_y\text{Ni}_{0.5-y}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ и LiCoMnO_4 и изследване на промените в локалната структура на Mn^{4+} при обратимата интеркалация на литий. При частичното заместване на мангановите йони в литиево-мангановите шпинели с преходнометални йони като Ni и Co или комбинация от тях може да се постигне работно напрежение около 5 V в литиево-йонните батерии, което прави тези оксиди перспективни високоволтови материали. В основата на тези изследвания е методичното развитие на ЕПР за описание на локалната структура на Mn^{4+} йоните в катионно заместени литиево-манганови оксиди с шпинелна структура. Получените резултати бяха използвани за проследяване на измененията, протичащи в структурата на тези сложни оксиди при деинтеркалацията/интеркалацията на литий

- Локалната структура на Mn^{4+} йоните в $\text{LiMg}_y\text{Ni}_{0.5-y}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ при деинтеркалация на Li^+ бе изследвана посредством ЕПР спектроскопия [35]. ЕПР спектърът на $\text{LiMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ се състои от единична линия с Лоренцова форма, дължаща се на феромагнитно свързаните Mn^{4+} йони. При заместването на диамагнитните Mg^{2+} с парамагнитните Ni^{2+} в $\text{LiMg}_y\text{Ni}_{0.5-y}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ се наблюдава резонансен сигнал, който се дължи не на локализираните йони, а на антиферомагнитно свързани Ni^{2+} и Mn^{4+} йони. При деинтеркалация на Li от оксида в 5-волтовата област се наблюдава само намаление на интензитета на ЕПР сигнала в сравнение с този на изходния образец, без да се променят параметрите му. Този резултат показва, че деинтеркалацията на Li^+ протича с окисление на парамагнитните Ni^{2+} йони до диамагнитните Ni^{4+} , като локалното обкръжение на Mn^{4+} йоните не се променя. Това означава, че електрохимичната реакция на деинтеркалация на литий от оксида протича като двуфазна между домени с различно съдържание на литий. Повторната интеркалация на литий води до получаването на състави, чиито ЕПР спектри наподобяват този на изходния образец. Получените резултати показват добра обратимост на процеса деинтеркалация/интеркалация в 5-волтовата област [35,44].

- С помощта на ЕПР бяха изследвани локалните промени, които настъпват в структурата на LiCoMnO_4 при електрохимичната деинтеркалация/интеркалация на Li^+ в областта от потенциали 3.7 – 5.25 V [41]. Деинтеркалацията на литий от LiCoMnO_4 протича по монофазен механизъм с участие на редокси двойката $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$. Освен това, кобалтово-мангановите клъстери от вида $[\text{Co}^{n+}\text{-Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}]$, които се дължат на кислородна нестехиометрия в LiCoMnO_4 , участват също в електрохимичната реакция, само че при потенциали над 4.7 V. Повторната интеркалация на Li^+ води до възстановяване на ЕПР сигналът от Mn^{4+} йони, намиращи се в обкръжението на Mn^{4+} и

Co³⁺ йони. Интензитетът на този сигнал обаче остава по-нисък в сравнение със сигнала на изходния състав, което се обяснява с частичната необратимост на процеса деинтеркалация/интеркалация.

В заключение, разработен е нов подход основаващ се на ЕПР спектроскопията за изучаване на връзката “състав-структура-свойство” при шпинелни оксиди на основата на манган.

1.2.6. Синтез и структурно охарактеризиране на Na_{2/3}MnO₂ и Na_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O₂

Независимо че литиево-йонните батерии се разглеждат днес като стандарт за приложение в електрониката, то тези батерии до голяма степен не са в съответствие с наложените строги екологични норми. Това налага разработването на алтернативни акумулаторни батерии, които да са толератни към околната среда. В това отношение, батериите на основата на натрий предлагат някои предимства пред литиево-йонните преди всичко по отношение на безопасност и ниска цена на изходните реагенти. За разлика от литиево-йонните батерии, натриево-йонните батерии са все още в начален стадий на изследване. Натрупаните познания върху литиево-йонните батерии ни дават възможност да се включим в това ново направление. Първоначалните ни изследвания бяха насочени към изучаване на натриево-манганови оксиди. Получените резултати са както следва:

Стабилизацията на свръхстехиометрични Mn⁴⁺ йони в Na_{2/3}MnO₂. Съставът на оксидите и степента на окисление на мангановите йони в тях са силно чувствителни към условията на синтез [54]. Установено бе, че кислородното съдържание в Na_{2/3}MnO₂ зависи от скоростта на охлаждане, което се отразява и върху структурата на оксидите. При рязко охлаждане от 1000 °C се стабилизира орторомбично деформираната структура на Na_{2/3}MnO₂. При бавно охлаждане се получават свръхстехиометрични по отношение на кислорода състави, които водят до стабилизацията на свръхстехиометрични Mn⁴⁺ йони. Разпределението на свръхстехиометричните Mn⁴⁺ йони в структурата на Na_{2/3}MnO₂ бе изследвана чрез ЕПР. Установено бе, че наличието на свръхстехиометричен кислород в Na_{2/3}MnO_{2+γ} е свързано с образуването на катионни ваканции, което води до фазово разслояване до орторомбична и хексагонална модификация. Орторомбичната модификация на Na_{2/3}MnO₂ е със стехиометрично съдържание на кислород, докато хексагоналната модификация съдържа в мангановия слой ваканции и свръхстехиометрични Mn⁴⁺ йони.

Структура и електрохимия на P2-Na_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O₂. Заместените с манган натриеви кобалтити се характеризират с двуслойна структура (P2-type) [56]. Компенсацията на зарядите се постига чрез стабилизиране на Co³⁺ and Mn⁴⁺ йони. В смесените Co_{2/3}Mn_{1/3}O₂-слоеве, Co³⁺ and Mn⁴⁺ йони се разпределят статичтически. Фазата със състав Na_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O₂ е способна да интеркалира обратимо натрий в големи количества (около 0.5 мол Na⁺ за формулна единица) без да се променя слоеста структура. Тези свойства на натриево-кобалтово-мангановите оксиди ги прави изключително интересни като катодни материали за натриеви батерии.

В заключение, проведените изследвания в областта на натриевите батерии представляват ново направление, което ще бъде развивано основно след конкурса.

A.2. Анодни материали

В зависимост от типа на електрохимичната реакция, анодните материали могат да се разделят на три групи: материали на основата на въглерод; метали и интерметалиди; оксиди и халкогениди на преходните метали. Само при материалите на основата на графит

електрохимичната реакция протича за сметка на интеркалация, докато останалите съединения са способни да акумулират литий в много по-големи количества по пътя на сплавяване или реакции на изместване. За разлика от катодните материали, електрохимичното взаимодействие на анодните материали с литий все още е обект на интензивни дискусии. В това отношение, съвременните изследвания са насочени основно към изясняване на механизма на електрохимичната реакция чрез прилагане на различни спектроскопски методи. Нашите усилия бяха съсредоточени върху развитието на ЕПР спектроскопията като нов подход за изследване на електрохимичното взаимодействие на анодни материали с литий. В основата на този подход е способността на ЕПР за изследване на широк кръг от парамагнитни частици, като радикали, електрони на проводимостта и суперпарамагнитни частици. Оригинален момент в нашите изследвания е приложението на ЕПР спектроскопията при композитни материали, където е възможно едновременно да се проследят промените в отделните компоненти. Основните постижения са както следва:

ЕПР на анодни материали на основата на въглерод: Показана бе връзката между микроструктурата на мезографитизирани въглеродни материали и интеркалационните им свойства по отношение на литий и натрий [16,20,26,30]. Установено бе, че наличието на повърхностни некарбонизирани съединения (включващи ароматни π -радикали) води до необратими реакции с лития и натрия, докато графитизирането на въглеродните ядра благоприятства реакциите на разлагане на електролита [20]. Намерени са условията на обработка на кокс от петролен произход с оглед получаването на мезографитизирани въглеродни материали с възможност за приложение като анодни материали в литиево-йонни батерии [16,26,30].

- Използван беше подходът на повърхностно модифициране за подобряване на капацитета спрямо литий и циклируемостта на неграфитизирани въглеродните материали [42,46]. Показано бе, че повърхностното модифициране с лимонена киселина е подходящ метод за подобряване на електрохимичните свойства на неграфитизирани въглеродни материали под форма на сфери, получени по хидротермалния метод от водни разтвори на глюкоза [42]. С помощта на ЕПР са установени местата, в които литият се внедрява във въглеродната матрица. Литият се интеркалира първоначално в графитовите слоеве, което кулминира в екслоиация и разрушаване на нанотръбичките [46]. Неочакван резултат е, че полученият продукт показва много добро запазване на капацитета при следващото циклиране.

ЕПР на композитни материали: Изследвани бяха съдържащи желязо въглеродни фибри от различни производители, различаващи се по степента на графитизация [36]. Всичките образци съдържат графитизирана и неграфитизирана част, които показват специфични особености. Установено бе, че основната част от желязните примеси (под 5 т. %) могат да се детектират с ЕПР, като при това се различават две форми на желязото: домени съдържащи желязо и кислород ($\text{Fe}^{3+}\text{-O}$) и желязни наночастици. При неграфитизираните фибри се наблюдават основно желязни наночастици, докато за частично графитизираните образци по-характерни са отлаганията от $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$. Електрохимичните изследвания показаха, че частично графитизираните фибри имат по-високи капацитети по отношение на лития от неграфитизираните. С ЕПР бе установено, че в процеса на литиране се образуват метални желязни частици. Полученият резултат е първото експериментално доказателство за участие на желязото в електрохимичната реакция при този тип композитни материали.

Получените резултати мотивираха провеждането на нови изследвания върху образуването на композити между нискотемпературен кокс (от нефтен произход) с

железни оксиди [37]. Показано бе, че електрохимичните свойства на композитните материали са много по-добри от тези на индивидуалните компоненти. Това се дължи на образуването на пасивиращ аморфен слой, формиран при редукцията на железния оксид с литий. По данни от ЕПР в обратимия окислително-редукционен процес на заряд/разряд участва и желязото.

ЕПР на суперпарамагнитни частици: нано- и микро-размерни FeSn_2 интерметалиди. Влиянието на размера на частиците върху електрохимичните свойства на интерметалида FeSn_2 бе изучено чрез ЕПР [53,55]. Показано бе, че нано-размерният FeSn_2 (с размер на частиците около 20 нм) има различни електрохимични свойства от микро-размерният. Така нано-размерният FeSn_2 се характеризира със стабилен обратим капацитет (над 500 mAhg^{-1}) при продължително циклиране, докато капацитетът на микро-размерният интерметалид спада драстично още през първите няколко цикъла. С помощта на ЕПР бе установено, че литирането на нано-размерния FeSn_2 протича с образуването на Li_ySn сплави и суперпарамагнитни наночастици от желязо. При това, размерите и съставът на суперпарамагнитните частици зависи от степента на разряд. Железните наночастици се запазват в хода на обратната реакция и възпрепятстват сагрегацията на калаените частици, получени при извличането на лития от Li_ySn сплав. Обратно, при микрокристалния FeSn_2 образуването при разряда калай реагира отново с желязото с образуването на железно-калаена сплав. Процесът на обратно сплавяване е свързан с възникване на механични напрежения и фрагментация на частиците, водещи до лоши омови контакти, а оттам и до загуба в капацитета. Тези резултати са в добро съгласие с данните от Мьосбауеровата спектроскопия.

Преходнометални оксиди като анодни материали от конверсионен тип: Наскоро бе показано, че оксиди на основата на кобалтови ферити показват добри електрохимични свойства като анодни материали. Със средствата на ЕПР бяха проследени реакциите на електрохимично взаимодействие на шпинелни оксиди със състав $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 1, 2$) с литий [45]. Показано бе, че електрохимичните свойства и реакции на окисление и редукция зависят от отношението Co/Fe . В допълнение на ЕПР спектроскопията, ИЧ спектроскопията позволява да се проследи взаимодействието на оксидите с електролита. Най-добро електрохимично поведение показва оксидът със състав Co_2FeO_4 по отношение на скоростта на разряд и заряд на електрохимичната клетка и стойностите на капацитета (над 630 mA h/g след 75 цикъла). Тези изследвания имат принос при разработването на анодни материали от конверсионен тип.

А.3. Заключение

В основата на предложените изследвания е системното изучаване на взаимовръзките между локалните ефекти и електрохимичните свойства на електродни материали за литиево-йонни батерии. Използването на ЕПР като локален метод за анализ разкрива нови възможности при изучаване механизма на електрохимичната реакция, което е от значение за контролиране на свойствата на електродните материали. Този подход дава нови насоки при разработването на електродни материали за литиево-йонни батерии. Не на последно място, проведените изследвания имат пряко отношение към значими съвременни проблеми, което определя добрите им перспективи за развитие както в средносрочен, така и в дългосрочен план.