

Авторска справка за приносния характер на трудовете на доц. д-р Екатерина Жечева

Химията на материалите спада към една от най-бързо развиващите се области на химическите науки в наши дни. Това е следствие от наложилите се технологични и обществени изисквания за разработване на нови по-ефективни, екологично-съобразени и енергоспестяващи материали. В отговор на тези изисквания химията на материалите ще играе все по-значима роля при създаването на следващо поколение материали, характеризирани с нови и подобрени свойства. Контролирането на свойствата на материалите може да бъде постигнато само при детайлно познаване на фундаменталните взаимовръзки между синтеза, структурата и свойствата им. През последните години все по-голямо внимание се отделя на микроструктурата и морфологията на материалите, както и нейното влияние върху свойствата им.

Приносът на кандидатката се състои в аналитичното изследване на взаимовръзките между синтез, структура, морфология и свойства с цел разработването на нов подход за контролиране на свойствата на специфичен клас от материали. Това са материали за съхранение и преобразуване на енергия. Към тях спадат литиевите интеркалационни съединения като електродни материали за литиево-йонни батерии и литиево-кобалтовите и лантан-кобалтовите оксиди с приложение като електрокатализатори за кислородни електроди. Изследванията са проведени в рамките на 5 проекта към Националния фонд „Научни изследвания” и 2 проекта към Четвърта рамкова програма на Европейската комисия, на които кандидатката е била ръководител.

Основните приноси са в следните области:

А. Литиеви интеркалационни съединения като електродни материали за литиево-йонни батерии:

- Въвеждане на нови системи с интеркалационни свойства;
- Разработване на нови методи на синтез;
- Нови корелации между метод на синтез, структурни особености и интеркалационни свойства;

Б. Литиево-кобалтови и лантан-кобалтови оксиди като електрокатализатори за кислороден електрод

- Разработване на нови методи на синтез;
- Нови корелации „състав-структура-свойства”.

Въз основа на проведените изследвания са изведени нови закономерности, които позволяват да се контролират свойствата на специфичните материали. Този подход на изследване е намерил широк отзвук в литературата (приложения и списък на цитати)

А. ЛИТИЕВИ ИНТЕРКАЛАЦИОННИ СЪЕДИНЕНИЯ КАТО ЕЛЕКТРОДНИ МАТЕРИАЛИ ЗА ЛИТИЕВО-ЙОННИ БАТЕРИИ

А.1. ВЪВЕЖДАНЕ НА НОВИ СИСТЕМИ С ИНТЕРКАЛАЦИОННИ СВОЙСТВА:

В отговор на съвременните изисквания за разработване на ново поколение материали, способни ефективно да акумулират и преобразуват "чиста" енергия, ние

проведохме системни изследвания в областта на химията на литиево-преходнометалните оксиди. Интересът към този клас оксиди се обуславя от способността им да интеркалират литий обратимо в широки концентрационни граници. Това тяхно свойство е използвано при създаването на нов клас батерии от акумулаторен тип, известни като литиево-йонни батерии. Първата литиево-йонна батерия е въведена на пазара през 1990 г. от фирмата Сони, като използва за анод графит и за катод – слоест литиев кобалтит. От тогава до днес се провеждат интензивни научни изследвания в световен мащаб върху дизайна на нови по-ефективни електродни материали, което превърна химията на електродните материали в приоритетна тема на съвременните изследвания.

В този период основните наши постижения са свързани с въвеждането на нови системи като електродни материали. В основата на получаването на нови катодни материали е залегнала идеята ни за модифициране на структурните и електрохимични свойства на оксидите по пътя на:

- частично заместване с два типа йони: (а) електрохимично активни йони (като Co^{3+} , $\text{Ni}^{2+/3+}$ и Mn^{4+}) и (б) електрохимично неактивни йони (като Mg^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} и Ga^{3+});
- повърхностно модифициране;
- киселинно третиране.

В резултат на тези изследвания бяха предложени нови литиево-кобалтово-манганови оксидни фази със слоеста и шпинелна структура, характеризиращи се с подобрени електрохимични характеристики. Резултатите, които имат най-значим приносен характер, са както следва:

A.1.1. Заместване с електрохимично активни йони

A.1.1.1. Нови системи на основата на слоести литиево никелово-кобалтови оксиди [6, 11, 19, 22, 30]: В търсене на екологично безвредни катодни материали алтернативни на литиевия кобалтит, ние предложихме нов подход състоящ се в заместване на кобалта от оксида с никел. Литиево-кобалтовите и литиево-никеловите оксиди със състав LiCoO_2 и LiNiO_2 са изоструктурни, като структурата им е изградена от последователно редуващи се слоеве от Li^+ и $\text{Co}^{3+}/\text{Ni}^{3+}$ йони. Изграждането на тези слоеве е от съществено значение за транспорта на лития в тях, а от там и върху електрохимичните им свойства. В това се състои и приносът на проведените от нас изследвания: (а) описание на структурните особености при образуване на твърди разтвори между LiNiO_2 и LiCoO_2 ; (б) изследване влиянието на метода на синтез върху структурата и електрохимичните свойства на твърдите разтвори $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y})_{1+x}\text{O}_2$; (в) подобряване на електро-химичните свойства на оксидите $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y})_{1+x}\text{O}_2$ чрез предварителна химическа обработка.

Стабилизиран с кобалт LiNiO_2 : Критичният параметър при образуването на слоестата структура на LiNiO_2 е стабилизирането на никеловите йони в степен на окисление $3+$ (Ni^{3+} йони). Показано е, че независимо от условията на синтез литиевият никелат се получава като нестехиометрично по отношение на лития съединение, $\text{Li}_{1-\delta}\text{Ni}_{1+\delta}\text{O}_2$, където недостигът на литий се компенсира чрез появата на Ni^{2+} йони в литиевите слоеве. В този случай катионното разпределение е следното: $(\text{Li}^+_{1-\delta}\text{Ni}^{2+\delta})_{3b}(\text{Ni}^{3+}_{1-\delta}\text{Ni}^{2+\delta})_{3a}\text{O}_2$. Появата на никелови йони в литиевия слой води до влошаване на интеркалационните свойства на литиево-никеловите оксиди. В резултат на изследванията ни върху образуването на твърди разтвори между нестехиометричния $\text{Li}_{1-\delta}\text{Ni}_{1+\delta}\text{O}_2$ и стехиометричния LiCoO_2 бе показано за първи път, че малки количества от кобалт стабилизират едновременно нискоспиновите Ni^{3+} йони и слоестата структура

на литиевия никелат. Това от своя страна води до промяна на интеркалационните свойства на стабилизирания с кобалт LiNiO_2 , което се изразява в подобрене на електрохимичните му свойства. Тази идея бе оценена от световната научна общност и впоследствие бе предложен нов катоден материал на основата на смесен литиево-никелово-кобалтов оксид.

Влияние на температурата на синтез върху структурата и електрохимичните свойства на смесени $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y})_{1+x}\text{O}_2$: Синтезът на твърдите разтвори $\text{Li}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y})\text{O}_2$ за катодни материали е свързан с редица трудности. В зависимост от температурата на синтез се образуват две кристални модификации: високотемпературни фази със слоеста структура (при $T > 700$ °C) и нискотемпературни фази с псевдошпинелна структура (при $T = 450$ °C). Високотемпературните модификации образуват твърди разтвори $\text{Li}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y})\text{O}_2$ в целия концентрационен интервал, докато разтворимостта на никела в нискотемпературната модификация на LiCoO_2 е ограничена до 40%.

При смесените литиево-кобалтов-никелови оксиди, така както при чистия литиево-никелов оксид, се осъществява частично смесване на катионите между слоевете вследствие на образуване на нестехиометрични по отношение на лития състави, $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y})_{1+x}\text{O}_2$. При това количеството на нестехиометричния литий нараства с увеличаване на съдържанието на никел в оксидите. Магнитохимичните изследвания показват, че компенсацията на зарядите в смесените оксиди, $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y})_{1+x}\text{O}_2$, се постига с предпочитаното вграждане на Ni^{2+} йони в литиевите слоеве, докато кобалтовите йони заемат само преходнометалния слой. Този извод бе потвърден по-късно от други учени с използването на най-съвременни методи за анализ като EXAFS и XAFS.

Електрохимичните свойства на смесените $\text{Li}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y})\text{O}_2$ оксиди се определят от количеството на никела и кобалта и от условията на синтез. Реакциите на деинтеркалация/интеркалация на литий протичат по различен начин при ниско- и високотемпературните оксиди: извличането на литий се извършва за сметка на последователно окисление на Ni^{3+} и Co^{3+} йони, като при нискотемпературните оксиди протичат и реакции на структурно преобразуване. Електрохимичните свойства на богатите на никел образци се определят от способността за формиране на дискретни LiO_2 и Ni/CoO_2 -слоеве: намалението на степента на тригоналната деформация на решетката води до силно затрудняване на реакциите на деинтеркалация/интеркалация на литий и съответно до влошаване на електрохимичните свойства.

A.1.1.2. Нови системи на основата на LiCoO_2 - LiMnO_2 [10]: За разлика от никела, вграждането на манган в LiCoO_2 протича с изменение на кристалната структура (а) слоестата структура се запазва при наличието на малки количества манган ($0 < y < 0.2$); (б) с увеличаване на количеството на мангана се извършва разподредане на мангана и кобалта по октаедричните позиции водещо до стабилизиране на кубична структура тип NaCl ($0.2 < y < 0.7$); (в) при богатите на манган оксиди е стабилна шпинелна структура с тетрагонална деформация. Деинтеркалацията на литий от тези оксиди може да се извършва не само по електрохимичен, но и по химичен път чрез киселинното третиране. Реакцията на химическа деинтеркалация на литий от $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ протича по различен механизъм в зависимост от вида на изходната кристална структура: при слоестите оксиди литият се извлича чрез запазване на структурната матрица, докато извличането на литий от кубичните и тетрагонално деформирани шпинелни фази води до преобразуване на изходната структура в кубична шпинелна структура. Най-лесно и в най-големи количества се извлича литий от тетрагонално

деформираната шпинелна фаза. При използването на този оксид като катоден материал могат да се достигнат високи стойности на обратимия капацитет (около 210 mAh/g). Получените нови шпинелни фази $\text{Li}_2\text{Mn}_{2-y}\text{Co}_{2-2y}\text{O}_4$ са обещаващи катодни материали поради високото съдържание на литий в тях в сравнение с другите литиево-манганови шпинели.

A.1.2. Заместване с електрохимично неактивни йони

Постиженията ни в тази област са свързани с получаването на нови фази от системата „ $\text{LiNi}/\text{CoO}_2\text{-Li}_2\text{Ni}/\text{CoO}_3$ ”, както и с модифицирането на електрохимичните свойства на слоестите LiNi/CoO_2 оксиди с магнезий, бор, алуминий и галий. По своята същност това са едни от първите в литературата проведени изследвания в тази област. Използването на магнезий и бор като добавки е нов подход, който дава възможност да се подобрят значително стабилността на капацитета на LiCoO_2 при многократно циклиране. Заместването на кобалт с алуминий позволява да се варира потенциала на интеркалация и деинтеркалация на литий в LiCoO_2 .

A.1.2.1. Нови слоести фази $\text{Li}[\text{Ni}/\text{Co}_{1-x}\text{Li}_x]\text{O}_2$ съдържащи литий в преходнометалния слой [37, 57, 59]: За първи път бяха синтезирани и охарактеризирани нови фази $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}]\text{O}_2$ ($0 < x < 0.2$) със слоеста структура от системата “ $\text{LiNiO}_2\text{-Li}_2\text{NiO}_3$ ”. Това бе постигнато благодарение на разработения от нас нов метод на синтез, а именно синтез под високо налягане в кислородна среда. Кристалната структура на така получените нови съединения се променя от тригонална $R\text{-}\bar{3}m$ в моноклинна $C2/m$ при съотношение $\text{Li}/\text{Ni}=2$ (или $x=1/3$). 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. Компенсацията на зарядите в този случай се постига чрез стабилизирането на никелови йони във високи степени на окисление (Ni^{4+}) в смесените литиево-никелови слоеве. Литиевите и никеловите йони проявяват тенденция за подреждане на близки разстояния в смесените $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_2$ -слоеве по начин, наподобяващ подреждането в крайния състав $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ni}_{2/3}]\text{O}_2$.

По аналогия на литиево-никеловата система бе изследвана възможността за образуване на кобалтови аналози: $\text{Li}_{1+x}\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 0.2$). Установено бе, че вграждането на литий в литиево кобалтит води до преобразуване на слоестата структура в шпинелна структура тип $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$. В резултат бе изолирана нова фаза със състав $\text{Li}_{2+y}\text{Co}_{2-y}\text{O}_{4-\delta}$. За разлика от никеловата система максималното количество литий, което се включва в преходнометалния слой, е ограничено до 12%. Компенсацията на литиевите зарядите се постига основно чрез създаване на кислородни ваканции. Образуването на $\text{Li}_{2+y}\text{Co}_{2-y}\text{O}_{4-\delta}$ шпинели е специфично свойство на литиевите кобалтити. За да проверим този факт бе проведен и механохимичен синтез. При нагриване на механохимично третираната смес от CoOOH и LiOH при 400 °C се образуват нанокристални LiCoO_2 със слоеста структура и $\text{Li}_{2+y}\text{Co}_{2-y}\text{O}_{4-\delta}$ с шпинелна структура тип $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$. Този резултат показва, че само шпинелната модификация е способна да приеме по-големи количества литий, така че $\text{Li}/\text{Co} > 1$.

A.1.2.2. Нови слоести LiCo/NiO_2 оксиди заместени с алуминий [21, 38, 42]: За първи път бяха получени твърди разтвори между слоест LiCoO_2 и LiAlO_2 в широк концентрационен интервал - до 80%. Показано бе, че заместването на Co^{3+} от кобалтовите слоеве с Al^{3+} води до нарастване на потенциала на деинтеркалация на литий и до намаление на стабилността на структурната матрица при циклиране.

С цел да се стабилизируют едновременно алуминиеви йони в октаедрична координация и никелови йони в степен на окисление $3+$, за получаването на твърдите разтвори $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ бяха приложени три метода на синтез: метал-цитратни прекурсори, нискотемпературното взаимодействие на алуминиево-никелови хидроксида с Li_2CO_3 и синтез под високо кислородно налягане. Установено бе, че 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 $0.75 \leq y \leq 1$. При заместването на Ni^{3+} йоните от NiO_2 -слоеве с Al^{3+} дължината на връзката $\text{Al}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$ намалява, а дебелината на слоя LiO_2 нараства, което кулминира в разслояване на оксидите в концентрационния интервал $0.50 < y < 0.75$. Важно е да се отбележи, че за всичките изследвани оксиди $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ количеството на нестехиометрични никелови йони в литиевите слоеве е по-малко от 4%.

Познанията върху структурата и електрохимията на крайните състави $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ и $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ ни позволи да разработим нов катоден състав на основата на дотиран с алуминий смесен литиево-никелов-кобалтов оксид: $\text{LiAl}_{0.16}\text{Ni}_{0.71}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$. Той се характеризира с отлична стабилност на капацитета при многократно циклиране. Трябва да се отбележи, че в наши дни фирмата SAFT използва подобен състав като катоден материал в търговски продукти на литиево-йонни батерии.

Под високо налягане в богата на кислород среда се получават слоести литиево-алуминиево-никелови оксиди от вида $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$, в които се стабилизируют едновременно 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: $\text{Li} < (1-y)/3$. В тези оксиди се образуват домени с различно съдържание на Ni^{3+} и (Li^+ , Ni^{4+}) йони, така че структурата им се описва не като хомогенен твърд разтвор, а по-скоро като $(1-a)\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2 \cdot a\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ni}_{2/3}]\text{O}$, $0 \leq a < 0.4$.

A.1.2.3. Нови слоести LiCo/NiO_2 оксиди заместени с галий [29, 35]: За разлика от кобалта и никела, галият предпочитано заема тетра-координирани позиции в кристалните структури. Затова заместените с Ga оксиди бяха получени само под високо налягане (между 2 и 4 GPa). Дори при тези условия разтворимостта на галия в слоестия LiCoO_2 достига до 50%, докато LiNiO_2 и LiGaO_2 образуват твърди разтвори в целия концентрационен интервал. Според анализа на рентгеновите дифракционни линии по метода на Ритвелд Ga замества изоморфно Ni от NiO_2 -слоеве (3a места), а Li и O остават в нормалните си позиции (3b и 6c места, съответно). За разлика от чистия LiNiO_2 , не бяха установени примесни никелови йони в литиевите места. Силно нарастване на степента на тригонална деформация на $\text{Ga}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ -слой се наблюдава при оксидите, съдържащи малки количества Ga (около 10%). Подобен ефект беше наблюдаван и при едновременно заместените с Co и Ga литиево-никелови оксиди.

Електрохимичното поведение на тези оксиди бе изследвано в литиево-йонни клетки в галваностатичен и потенциостатичен режим. Показано бе, че при първия заряд се наблюдава необратим пик на окисление при около 4.7 V, който може да се обясни с частично необратимото отделяне на кислород. След първия цикъл на заряд-разряд се наблюдава обратима деинтеркалация/интеркалация на литий от заместените с галий оксиди LiNiO_2 и $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$. Наличието на Ga в LiNiO_2 елиминира образуването на различни фази в хода на процеса на деинтеркалация на литий. За разлика от системата LiCoO_2 - Ga, образуването на твърди разтвори $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ не води до изменение на потенциала на редокс двойката $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$.

A.1.2.4. Слоести LiCoO_2 оксиди заместени с бор [17]: За разлика от алуминий и галий, разтворимостта на бор в литиев кобалтит достига до 5 атомни %. В LiCoO_2

борът заема тетраедрично деформирано обкръжение, без да се засяга структурата на CoO_2 -слоя. Наличието на бор, дори в малки количества, подобрява значително електрохимичните характеристики на LiCoO_2 . Ролята на добавките от бор е свързана най-вероятно със стабилизиране на слоестата структура в реакцията на подреждане на литиеви йони в частично делитираните $\text{Li}_{1-x}\text{O}_2$ -слоеве.

А.1.2.5. Слоести LiCoO_2 оксиди заместени с магнезий [28, 31]: Докато В, Al и Ga йони са изовалентни на Co^{3+} йоните, то добавките от Mg са алиовалентни и дават възможност за модифициране на степента на окисление на кобалтожите йони. Установено бе, че вграждането на магнезий в структурата LiCoO_2 е силно чувствително към условията на синтез и протича чрез заместване едновременно на литиевите и кобалтовите йони: $[\text{Li}_{1-y}\text{Mg}_y]_{3b}[\text{Co}_{1-x-y}\text{Mg}_{x+y}]_{3a}\text{O}_2$, $x > 0$, като компенсацията на зарядите се постига чрез Co^{4+} йони. Разпределението на Mg^{2+} в LiO_2 - и CoO_2 -слоеве влияе върху интеркалационните свойства на LiCoO_2 . Значително подобряване на стабилността на капацитета при многократно деинтеркалиране и интеркалиране на литий се наблюдава в случаите, когато Mg^{2+} йоните заместват преимуществено Co^{3+} йоните от CoO_2 -слоеве. Наличието на Mg йони в структурата на LiCoO_2 води до подтискане на реакциите на подреждане на литиеви йони в частично делитираните $\text{Li}_{1-x}\text{O}_2$ -слоеве, извършващи се над 4 V.

А.1.2.6 Модифициране на литиево никелово-манганови оксиди с шпинелна и слоеста структура с магнезий [36, 40]: Нови електродни материали в системата Li-Mg-Ni-Mn-O със шпинелна и слоеста структура бяха получени чрез разработване на препаративни методи, основаващи се на реакции на “меката химия”. Показано бе, че твърди разтвори $\text{LiMg}_y\text{Ni}_{0.5-y}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ с шпинелна структура се образуват в целия концентрационен интервал $0 \leq y \leq 0.5$. Наблюдаван е структурен преход от $Fd\bar{3}m$ до $P4_32$ вследствие на подреждането на $\text{Ni}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ и Mn^{4+} йоните в октаедричните шпинелни места [36, 40]. Катионното подреждане зависи от температурата на синтез и от съотношението между никела и магнезия. Разликите в условията на получаване на подредени и не подредени фази в системата $\text{LiMg}_y\text{Ni}_{0.5-y}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ се обяснява с различната термична стабилност на съставите в зависимост от съотношението Ni/Mg.

Нови слоести фази със състав $\text{LiMg}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, в които никелът е заместен с магнезий ($0 \leq x \leq 0.1$), са получени за първи път. За разлика от шпинелите $\text{LiMg}_y\text{Ni}_{0.5-y}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, катионното разпределение в слоестите оксиди е неравномерно, но се развива на близки разстояния в нано-размерната област, без да се засяга слоестата структура.

Електрохимичната деинтеркалация на литий от шпинелните оксиди $\text{LiMg}_y\text{Ni}_{0.5-y}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ протича във високоволтовата област (при около 4.8 V) и е съпроводена с окисление на Ni^{2+} йоните до Ni^{4+} . Освен това шпинелната структура може да интеркалира още един мол Li^+ при потенциали около 3 V спрямо Li^+/Li , където се осъществява интеркалация/деинтеркалация на Li^+ в $16c$ шпинелни места и редукция/окисление на $\text{Mn}^{4+/3+}$ до $\text{Mn}^{3+/4+}$. Установено бе, че нискотемпературната модификация на $\text{LiMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, характеризираща се със статистическо разпределение на катионите, показва по-лоша обратимост при продължително циклиране в сравнение с тази на високотемпературните образци, в които се осъществява катионно подреждане в октаедричните шпинелни места. Електрохимичната реакция при слоестите $\text{LiMg}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ оксиди протича също с окислението на Ni^{2+} йоните до Ni^{4+} , но се извършва при по-ниски потенциали (между 3.7-4.0 V) в сравнение с шпинелните оксиди.

A.1.3. Повърхностно модифициране като нов подход за подобряване свойствата на вече известни материали [28, 31, 33, 34, 39]

Един от недостатъците на литиево-йонните батерии е свързан със загубата на капацитета при по-високи температури на работа на батерията. В тази връзка ние предложихме нов подход за преодоляване на този недостатък. Подходът се състои в модифициране на химичните свойства на повърхността на катодния материал, което се отразява върху взаимодействието на електрода с електролита, а от там и върху стабилността на капацитета при многократно циклиране на електрохимичната клетка. Разработеният от нас подход е един от първите съобщени в литературата.

Предложен е метод за подобряване на електрохимичните характеристики на слоести LiCoO_2 и $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ чрез повърхностното им модифициране с електрохимично неактивни (MgO) и електрохимично активни (LiCoO_2) оксиди. Предимствата на метода са демонстрирани и по отношение на търговски продукт на основата на $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$. Резултатите показваха, че повърхностното модифициране на $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ с LiCoO_2 е по-ефективно по отношение на запазване на капацитета при циклиране при повишена температура и високи скорости на циклиране в сравнение с модифицирането с MgO . Установено бе, че при обработката на $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ с прекурсорната литиево-ацетатна смес се образуват две повърхностни фази - богат на кобалт оксид със състав близък до чистия LiCoO_2 ($\text{LiNi}_{0.01}\text{Co}_{0.99}\text{O}_2$) и дотиран с Ni LiCoO_2 ($\text{LiNi}_{\approx 0.1}\text{Co}_{\approx 0.9}\text{O}_2$), а обемът на частиците остава непроменен. Ефектът на повърхностното модифициране на $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ с LiCoO_2 при циклиране е обяснен с по-слабо взаимодействие на електродния материал с електролита, водещо до повишена структурна стабилност на материала.

A.1.4. Киселинно делитиране на $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y})_{1+x}\text{O}_2$ като подход за подобряване на електрохимичните свойства [8, 9, 11, 12, 22].

Основен проблем при богатите на никел оксиди от системата $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y})_{1+x}\text{O}_2$ е наличието на никелови йони в литиевите слоеве. Затова ние предложихме нов метод за целенасочено извличане на никеловите йони от литиевите слоеве – предварително киселинно третиране на $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y})_{1+x}\text{O}_2$ оксидите. Показано бе, че киселинно третиране води до едновременно извличане на литий и „примесните“ никелови йони от LiO_2 -слоевите. Киселинно делитираните оксиди се характеризират със слоеста структура и с висока степен на окисление на металните катиони.

Процесът на киселинно делитиране е съпроводен още с частично вграждане на малки количества протони от разтвора. Сравнителното изследване на киселинното делитиране на $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ и LiCoO_2 показва, че при кобалтовите образци протичат допълнителни реакции на обмен на литий с протони от разтвора. В резултат, бе изолирана нова метастабилна фаза със състав $\text{Li}_{1-x-y}\text{H}_y\text{CoO}_2$ и със слоеста структура. Установеният от нас резултат за способността на LiCoO_2 да обменя литий с протони от разтвора е използван от други автори за обяснение на механизма на взаимодействие на слоести електроди с електролит в хода на електрохимичната реакция.

В резултат на повишената степен на окисление на металните йони, електрохимичните клетки използващи киселинно делитирани оксиди като електродни материали, показват по-високо начално напрежение и могат да се разреждат директно, без предварително зареждане. При това реакцията на обратима интеркалация на литий протича при същите потенциали, както при изходните оксиди. Стабилността на капацитета на предварително делитираните оксиди е значително по-добра в сравнение

с тази на изходните оксиди. Най-добри електрохимични характеристики се наблюдават при киселинно третираните литиево-никелово-кобалтови оксиди, при които не протичат реакции на протонен обмен.

В заключение, подходът на киселинното третиране на слоести литиево-никелово-кобалтови оксиди представлява нов подход за подобряване на електрохимичните им свойства.

A.2. РАЗРАБОТВАНЕ НА НОВИ МЕТОДИ НА СИНТЕЗ

Получаването на материали с желани свойства е тясно свързано с разработването на специфични методи на синтез, които да позволяват да се влияе върху степента на кристалност, химическата хомогенност и морфологията на частиците. По отношение на електродните материали за литиево-йонни батерии са разработени разнообразни методи на синтез. Оригиналноста на предложените от нас методи на синтез се състои във възможността да се осъществи смесване на лития и преходнометалните йони на атомно ниво. Най-значимите ни постижения са свързани с разработването на два метода на синтез: първият метод се основава на използването на метал-органични прекурсори, а вторият е синтез под високо налягане. Въвеждането на метал-органични прекурсори се счита в литературата като един от първите нискотемпературни методи за синтез на наноразмерни електродни материали за три, четири- и петволтовата област от потенциали.

A.2.1. Метал-органични прекурсори

За получаването на вече известни катодни материали бе разработен нов метод на основата на метал-органични прекурсори, който позволява да се контролира състава, структурата и морфологията им. Методът на синтез е подходящ за получаването както на слоести LiCoO_2 и LiNiO_2 оксиди, така и на шпинели $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.33$). Той се състои в термично разлагане на хомогенни Li-Co/Ni/Mn-карбоксилатни прекурсори. Смесването на Li/Co,Ni,Mn на атомно ниво в прекурсора се постига чрез използването на α -хидрокси и α -амино органични киселини, действащи като хелатни агенти. Чрез лиофилизация на разтворите съдържащи Li-Co/Ni/Mn и органични киселини бяха получени хомогенни прекурсори, където Co^{2+} , Ni^{2+} и Mn^{2+} образуват комплекси с органичните киселини (чрез хидрокси- и карбоксилните групи), а Li^+ йоните служат като противойони. Методът на лиофилизация е избран, тъй като той позволява да се контролира строго съотношението между йоните, както и да се запази смесването на атомно ниво на йоните от разтвора в твърдия прекурсор.

LiCoO_2 [14, 15, 26]: От литиево-кобалтови α -хидрокси(амино)карбоксилатните прекурсори може да се синтезира слойст LiCoO_2 още при 400°C . Чрез вариране на концентрацията на изходния разтвор, скоростта и температурата на разлагане се получат прахове с размери на частиците в порядъка от 50 nm до 5 μm и тясно разпределение на частиците по размер. В това отношение най-големи възможности предлагат цитратните прекурсори, които са и икономически най-изгодни.

LiNiO_2 [18]: За разлика от кобалтовите соли, литиево-никеловите цитратни прекурсори се разлагат при температури над 400°C до хомогенна смес от съдържащ литий никелов оксид и литиев карбонат. Следващата термична обработка между 700 и 800°C в кислородна среда води до образуването на слоести литиево-никелови оксиди. Най-подходящи за получаване на слоести литиево-никелови оксиди със състав близък до стехиометричния са прекурсорите, при които отношението на никел към лимонена киселина е 1:1. При това предложеният цитратен метод позволява да се образуват почти стехиометрични оксиди без да се използва излишък от литий при синтеза.

Катионното разпределение по литиевите и никеловите слоеве зависи и от температурата на синтез. По-ниските температури на синтез (700 °C) благоприятстват получаването на оксиди, при които се осъществява минимално смесване на катиони между литиевите и никеловите слоеве, което е условие за получаването на катодни материали с добри електрохимични характеристики.

LiMn₂O₄ и заместени шпинели [23, 24, 25, 27, 30, 32, 41]: Показано е, че при термичното разлагане на литиево-манганови α -хидроксикарбоксилати се образуват свръхстехиометрични по отношение на съдържанието на кислород шпинели от типа Li[Li_yMn_{2-y- δ}] _{δ} O₄, в които свръхстехиометричните Mn⁴⁺ йони и съответните катионни ваканции се разпределени равномерно. Накаляването при високи температури (750 °C) води до формирането на литиево-манганови шпинели с кислороден дефицит. В процеса на охлаждане настъпва реокисление, при което се наблюдава неравномерно разпределение на свръхстехиометричните Mn⁴⁺ йони. От изследваните α -хидроксикарбоксилатни състави, лактатните прекурсори са най-подходящите за получаване на Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ с 0 ≤ x ≤ 0.1, отличаващи се с липса на микронехомогенности.

Метал-органичните прекурсори са много подходящи за получаването заместени кобалтови шпинели. Така от лактатни прекурсори са получени твърди разтвори LiMn_{2-x}Co_xO₄ с шпинелна структура в целия концентрационен интервал 0 ≤ x ≤ 1. В тези състави кобалтът е в +3 степен на окисление, докато манганът е +3 и +4. Разпределението на кобалта и мангана в 16d шпинелни позиции зависи от температурата на синтез и от скоростта на охлаждане: статистическо разпределение на Co и Mn се постига при прилагане на бързи скорости на охлаждане. Шпинелните оксиди са използвани като катодни материали в 3- и 4-волтовата област. Най-висок капацитет показват шпинелите характеризиращи се със статистическо разпределение на Co и Mn, докато шпинелите с подредено разпределение на Co и Mn проявяват по-добра стабилност на капацитета при многократно циклиране.

Най-голямото предимство на предложението от нас метод е, че той позволява да се получават възпроизводимо смесени литиево-кобалтово-никелово-манганови оксиди. Също така, методът е ефективен за получаване на оксиди заместени с електрохимично неактивни йони, които са равномерно разпределени.

A.2.2. Катодни материали на основата на литиево-метални фосфати със структура тип оливин

Литиевите полианионни съединения с общ състав LiMPO₄ (M = Fe, Co, Ni, Mn) и основен представител LiFePO₄ имат структурата тип оливин и са предложени като катодни материали през 1997 г. Те се отличават с изключително добра стабилност на капацитета при многократно циклиране, имат ниска цена и са екологично безвредни. Целта на изследванията ни по тази тема бе да се разработи един универсален метод на синтез на всички представители на фосфооливините, който да позволява да се влияе върху размера на частиците и количеството на остатъчния въглерод като опроводяващата добавка. Затова за получаването на фосфооливините ние модифицирахме метода на метал-органичните прекурсори, като запазахме основните стъпки включващи комплексобразуване и лиофилизация.

Синтез на LiFePO₄ [50, 55, 60]: Разработен е нов метод за синтез на нанокompatитни материали на основата на LiFePO₄ и въглерод. Методът се състои в получаване на хомогенни фосфатно-формиатни прекурсори чрез лиофилизиране на смесени фосфатно-формиатни разтвори на литий и желязо. Концентрацията на лиофилизирания разтвор влияе върху морфологията на прекурсора, а от там и върху морфологията на крайния продукт. Бездефектен LiFePO₄, несъдържащ примесни фази

на Fe^{3+} йони се образува веднага след отделянето на формиатните групи при температура около $350\text{ }^\circ\text{C}$. Морфологията на LiFePO_4 се състои от изометрични частици с размери в нано-областта. Характерна особеност на LiFePO_4 е наличието на *in situ* формиран въглерод, който е локализиран предимно на повърхността на частиците. Структурата на отложения въглерод включва графитизирана и неподредена въглеродна фаза, като съотношението между тях зависи от количеството на формиата в прекурсора. Чрез вариране на експерименталните условия (температура на нагряване и концентрация на лиофилизирани разтвори) е възможно да се осъществи контрол върху количеството му.

Проведени бяха електрохимични изследвания на нанокompatитните материали на основата на LiFePO_4 и въглерод. Установено бе, че специфичният капацитет зависи от количеството отложен въглерод на повърхността на частиците LiFePO_4 . От друга страна, разпределението на частиците по размер влияе върху профила на кривите заряд-разряд.

Синтез на манганови, кобалтови и никелови фосфо-оливини [52, 53, 56]: Разработеният от нас метод е подходящ за синтеза на мангановия, кобалтовия и никелов аналози. Смесените прекурсори със състав $\text{LiMn}_x(\text{PO}_4)(\text{HCOO})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) бяха получени чрез лиофилизация на водни разтвори на съответните метални формиати и LiH_2PO_4 . Термичното разлагане на фосфатно-формиатните прекурсори води до получаването на съответните фосфо-оливини, като температурата на образуване е различна за различните аналози: $450\text{ }^\circ\text{C}$ за LiMnPO_4 и LiCoPO_4 , а за LiNiPO_4 - $700\text{ }^\circ\text{C}$. Специфична особеност при синтеза на LiNiPO_4 от фосфатно-формиатния прекурсор е, че при ниски температури ($500\text{ }^\circ\text{C}$) се получава ортофосфатът от структурен тип Na_2CrO_4 . Ще отбележим, че тази модификация на LiNiPO_4 е получена за първи път при нормално налягане от нас. При $700\text{ }^\circ\text{C}$ модификацията на LiNiPO_4 тип- Na_2CrO_4 се превръща в оливиновата модификация.

Синтез на твърди разтвори между LiFePO_4 и LiMnPO_4 [60]: Методът на синтез на основата на фосфатно-формиатни прекурсори бе адаптиран за получаването на твърди разтвори между LiFePO_4 и LiMnPO_4 в целия концентрационен интервал. Получените прахове $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ са с нанометрични размери на частиците, които образуват агрегати покрити с въглерод. Интеркалационните свойства на $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ бяха изследвани в моделни електрохимични клетки. Показано бе, че наличието на желязо в структурата води до намаление на поляризацията в областта на потенциала на $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ редокси-двойката, което от своя страна спомага да се достигнат по-високи стойности на обратимия капацитет на смесените $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ фосфооливини в сравнение с чистия LiMnPO_4 аналог. От практическа гледна точка смесените $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ фосфооливини дават възможности да се постигнат по-големи енергетични плътности. В този аспект е основното предимство на разработения от нас метод на синтез, а именно той е подходящ за образуването както на единичните аналози, така и на смесените състави. Трябва да отбележим, че в литературата няма описан универсален метод за синтез на всички представители от оливиновата серия.

A.2.3. Синтез под високо налягане

За разлика от метода на метал-органичните прекурсори, който би имал потенциално практическо приложение, синтезът под високо налягане е насочен за получаване на нови структурни модификации на литиево-преходнометални оксиди и дава възможност да се изведат нови корелации между синтез, структура и свойства. Някои от получените резултати бяха разгледани в А.1.2.1. и А.1.2.2., а тук ще се спрем на системата $\text{LiNiO}_2\text{-LiMnO}_2$.

Нови системи на основата на $\text{LiNiO}_2\text{-LiMnO}_2$ [44]: Синтезът под високо налягане бе използван като метод за модифициране на катионното разпределение при литиево-никелово-мангановите оксиди. Получена бе нова структурна разновидност на $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, характеризираща се неподредена структура тип NaCl. При неподредената модификация деинтеркалацията на литий е необратима поради настъпващо фазово разслояване.

А.3. Ново поколение електродни материали за литиево-йонни батерии

Отличителна черта на всички класове електродни материали е зависимостта на електрохимичните им свойства от методите на синтез. Натрупаният ни опит върху синтеза и структурата на интеркалационните литиево-преходно метални съединения ни позволи да се изследват системно електрохимичните им свойства от нов аспект. Той е свързан с въвеждането на нанотехнологиите в областта на материалознанието на електродните материали за литиево-йонни батерии. В тази област основните ни постижения са свързани с моделирането на структурните свойства на електродните материали на нано-ниво с оглед подобряване на електрохимичните им характеристики.

А.3.1. Слоести $\text{LiCo}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$ оксиди ($x=1/3$ и $1/2$) с приложение в 4-волтовата област [45, 47, 48, 49]

Като най-перспективни катодни материали след 2002 г. се считат слоестите оксиди $\text{LiCo}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$ с $0.5 \geq x \geq 0.33$ и шпинелите $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$. Основното предимство на тези състави е, че електрохимичната реакция е двуелектронна и протича за сметка на окисление на Ni^{2+} до Ni^{4+} , което позволява да се постигнат по-високи токови плътности. Ние разработихме нов подход за подобряване на електрохимичните свойства на слоести $\text{LiCo}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$ оксиди като катодни материали за литиево-йонни батерии. Подходът се състои в контрол на катионно разпределение и морфологията на оксидите. В тази връзка основният момент при синтеза на слоестите оксиди е образуването на хомогенни никелово-манганови прекурсори. Подбрахме два метода за формиране на смесени кобалтово-никелово-манганови прекурсори: чрез лиофилизация на цитратни разтвори и чрез съутаяване. Структурните особености при слоестите $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ са свързани с частично смесване на Li и Ni между слоевете, като степента на смесване зависи основно от температурата на синтез. Твърдофазна реакция между хомогенните кобалтово-никелово-манганови прекурсори и литиев хидроксид в температурния интервал 800 – 950 °C води до образуване на слоести $\text{LiCo}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$ оксиди, чиято морфология е унаследява от тази на изходните прекурсори. Показано бе, че електрохимичните свойства на слоестите $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ и $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ оксиди зависят силно от температурата на синтез. Най-добри електрохимични характеристики проявяват оксидите получени при 900 °C и чиято морфология се състои от наночастици сгрупирани в сферични агрегати с микрометрични размери. Установените корелации дават възможност да се получат слоести оксиди с подобри електрохимични свойства.

А.3.2. Нанодоменна структура на $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ шпинели с приложение в 3-волтовата област [58]

Чисти шпинелни фази със състав $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ бяха получени от ацетатно-оксалатни прекурсори. Методът на синтез позволява да се образуват още при 400 °C $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ шпинели с нанометрични частици и тясно разпределение на частиците по размер. Според досегашните представи, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ оксидът има шпинелна структура, в която Li^+ и $[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]^+$ йони са равномерно разпределени по тетраедричните и октаедричните шпинелни места. Изследванията ни с трансмисионна електронна

микроскопия с висока разделителна способност и ЕПР на Mn^{4+} показаха, че структурата на $Li_4Mn_5O_{12}$ се състои по-скоро от нанодомени от слоест Li-Mn оксид стабилизирани в матрица от литиево-манганов шпинел, т.е. структурата на $Li_4Mn_5O_{12}$ може да се опише като нанодоменна от вида $aLi_2MnO_3 \cdot (1-a)Li_{4/3-x}Mn_{5/3+x}O_4$.

А.3.3 Литиево-никелово-манганови шпинели с приложение в 5-волтовата област [62]

Както при чистите литиево-манганови шпинели, ние използвахме метода на оксалатните и ацетатни прекурсори за синтеза на $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$. Този метод позволява да се получат шпинелните оксиди в широк температурен интервал: от 400 до 800 °C. При ниски температури се стабилизира $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ фазата с кубична шпинелна структура (*Fd-3m*) и нестехиометрично съдържание на кислород. Компенсацията на зарядите в тази фаза се постига чрез появата на Mn^{3+} йони. Показано бе, че никела и мангана се разпределят нехомогенно в октаедричните шпинелни позиции с образуване на области съдържащи предимно Mn^{3+} и такива съдържащи никел и манган. С увеличаване на температурата на синтез нестехиометричната кубична фаза се трансформира в шпинелна фаза с пространствена група $P4_332$, в която никела и манган се подреждат последователно в отношение 1:3.

Проведените систематични изследвания върху структурата и морфологията на шпинелите ни позволи да изучим електрохимичните свойства на шпинелите. Установено бе, че подреждането на никела и мангана в октаедричните шпинелни позиции влияе върху механизма на електрохимичната реакция, докато разпределението на частиците по размер – върху стабилността на капацитета при високи скорости на заряд и разряд на електрохимичната клетка и при многократно циклиране. Въз основа на тези резултати, създадохме образец от $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ шпинел с подрена шпинелна структура и тридисперсно разпределение на частиците по размер (с максимуми при около 20, 100 и 300 nm), който се характеризира с отлични електрохимични характеристики.

А.3.4 Наноструктурирани фосфоолвини [61]

Разработен е метод за получаване на наноструктурирани манганови фосфоолвини при ниски температури (200 °C) и кратко реакционно време (3 часа). Същността на метода представлява взаимодействие на прекурсора $KMnPO_4 \cdot H_2O$ с дитмаритов тип структура с литиеви соли $LiCl - LiNO_3$. Механизмът на реакцията включва бърз йонен обмен между калиевите и литиевите йони в рамките на дитмаритовата структура, последвано от отделяне на вода, при което се образува $LiMnPO_4$ с оливинова структура. При тези условия се образуват частици са с размери около 10 nm, които се групират в плочи с размер в равнината около 3 μm и дебелина около 200 nm. От своя страна, частиците представляват монокристалчета ориентирани по направление [100], което се запазва в процеса на групирането им в плочите. Плочкообразната морфология е стабилна и се запазва при нагряването на образца до 500 °C. За описание на подреждането на наночастиците бе приложен ЕПР методът. Тези резултати са едни от първите съобщени в литературата за получаването на наноразмерни и наноструктурирани фосфоолвини при изключително меки условия на синтез.

Б. Литиево-кобалтови и лантан-кобалтови оксиди като електрокатализатори за кислороден електрод

Разработването на обратим кислороден електрод представлява едно от научните предизвикателства в електрохимията. В горивните клетки на кислородния електрод се извършва редукция на кислород до вода, докато при електролизните клетки протича обратната реакция на окисление на вода до кислород. Мотивацията на изследванията ни в тази област произтича от възможността за използването на оксидите на преходните метали, и по-специално тези на кобалта и никела, като електрокатализатори в обратими кислородни електроди. Критичен момент при подбора на оксидните катализатори е те да бъдат химически стабилни при условията на електрохимичната реакция.

Б.1. Синтез и охарактеризиране на литиево-кобалтови шпинели за електрокатализатори за отделяне на кислород в алкални разтвори [1, 2, 3, 4, 5, 7, 13, 16, 20]

В литературата значителен брой изследвания са посветени на търсенето на оксидни материали, които проявяват електрокаталитична активност спрямо реакцията $\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2$ в алкални разтвори. Счита се, че оксидите на преходните метали, в които са стабилизирани йони в различни степени на окисление, проявяват най-висока електрокаталитична активност, като едновременно с това са и химически стабилни в алкалния електролит. Нашите изследвания в тази област имаха за обект литиево-кобалтовите и литиево-никеловите оксиди с различен тип кристални структури и бяха насочени както към разработването на подходящи методи на синтез, така и към търсенето на взаимоовръзките между структурните особености на оксидните електрокатализатори и тяхната електрокаталитична активност. По-важните резултати са:

Разработен бе нов метод на синтез на дотирани с литий кобалтови шпинели. Методът се състои в термичното разлагане на CoOOH в стопилка от $\text{Li}(\text{NO}_3)_2$, при което се образува литиево-кобалтов шпинел със състав $\text{Li}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$. Механизмът на реакцията включва частичен обмен на протони от оксид-хидроксида с литиеви йони от стопилката, последван от топотактичното му разлагане до съдържащ литий кобалтов шпинел. В така получените шпинели литиевите йони са разпределени статистически по шпинелните $8a$ - и $16d$ -места. Най-важното предимство на метода е, че протича при ниски температури (300°C), което осигурява равномерното разпределение на лития по тетраедричните и октаедрични шпинелни позиции.

В сравнение с нискотемпературния метод, дотирани с литий шпинели могат да се получат чрез твърдофазна реакция само в температурния интервал $500 - 700^\circ\text{C}$. При това се формират оксиди със състав $\text{Li}_y\text{Li}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$, при които литиевите йони заемат едновременно тетраедричните $8a$ места и междувъзлия, а компенсацията на зарядите се извършва чрез Co^{4+} в $16d$ места. Изведената структурна формула съответства на $\text{Co}^{2+}_{1-x}\text{Li}^+_x\{\text{Li}^+_y\}[\text{Co}^{3+}_{2-x+y}\text{Co}^{4+}_{x-y}]\text{O}_4$. Максималното количество на литиевите йони е $(x+y) < 0.3$, а $\text{Co}^{4+} < 0.08$. При твърдофазния синтез литиевите йони се разпределят неравномерно в кристалитите: обемът на частиците съдържа до 2 молни % литий, а останалата част от лития е концентрирана в области, които съдържат основно Li^+ и Co^{3+} йони. Разпределението на лития в кобалтовия шпинел бе изучено със средствата на електронният парамагнитен резонанс (ЕПР). Установено е, че ширината на ЕПР линията от Co^{2+} йоните в Co_3O_4 е чувствителна към наличието на литиеви йони и компенсиращите заряда Co^{4+} йони в шпинелната структура поради силното им

влиянието върху константата на фина структура. Показано е, че ЕПР може да се използва като фин метод за детектиране на малки количества Li в Co_3O_4 .

В търсена на подходящи прекурсори за синтез на дотирани с литий кобалтови шпинели за първи път бе синтезиран кобалтовият представител на металните хидроксид-нитрати със структура тип „двойна верига”: $\text{Co}(\text{OH})(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$. Този прекурсор е подходящ, тъй като дава възможност да се образуват твърди разтвори между кобалтовите и никелови аналози в целия концентрационен интервал: $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{OH})(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$. Чрез термичното разлагане на смесените никелово-кобалтови хидроксид-нитрати $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{OH})(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ в стопилка от LiNO_3 бе получен за първи път съдържащи литий смесени никелово-кобалтови шпинели $\text{Li}_y(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})_{3-y}\text{O}_4$. Трябва да се отбелжи, че дотирането на смесените никелово-кобалтови шпинели с литий не може да се осъществи с твърдофазна реакция поради ниската им термичната стабилност.

Сравнително бе изследвана електрокаталитичната активност на чисти и заместени с никел, мед и литий кобалтови шпинели в реакцията на отделяне на кислород в алкална среда. Установен е следният ред на електрокаталитичната активност: $\text{Co}_3\text{O}_4 < \text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4 < \text{Cu}_x\text{Ni}_{3-x}\text{O}_4 < \text{Li}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$, която е корелирана с катионното разпределение в тях. Високата електрокаталитична активност на дотирания с литий Co_3O_4 е обяснена с увеличение на броя на активните центрове, дължащо се на стабилизирането на Co^{4+} йони в шпинелната структура.

Изучени бяха измененията, настъпващи в структурата на съдържащите електрокатализатори в процеса на отделяне на кислород в алкална среда на примера на моделни съединения – съдържащи литий никелови оксиди. Синтезирани бяха твърди разтвори $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, $0 \leq x \leq 0.5$, с кубична и слоеста структура и бе изследвана тяхната електрокаталитична активност. Проследено бе образуването на хидроксидни филми на повърхността на електрокатализаторите в хода на електрохимичната реакция и отражението на техния състав и структура върху електрокаталитичната активност. Повърхностните хидроксидни филми се образуват благодарение на йоннообменни реакции.

Б2.2. Микроструктура и редуцируемост на кобалтови перовскити [43, 46, 51, 54]

През последните години интензивно се изследва електрокаталитичната активност на лантанови кобалтити с перовскитова структура като катодни материали за твърдотелни горивни елементи. Това приложение на перовскитите се обуславя основно от химическата им стабилност в окислителна и редукиционна среда при високи температури. Тази химическа стабилност от своя страна се влияе значително от начина, по който е синтезиран перовскитът. В това се състои и приносът на изследванията ни в тази област: получени са нови данни върху зависимостите „състав-структура-свойства” на кобалтови перовскити, което позволява да се създадат материали с желани свойства. Обект на изследване са лантанов кобалтит и заместен с никел и желязо лантанови кобалтити с перовскитова структура: LaCoO_3 , $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$. По-конкретно получените резултати са:

За получаването на перовскитите бе адаптиран методът на синтез на основата на метал-органични прекурсори, който бе разработен за образуване на катодни материали за литиево-йонни батерии. За да се изтъкнат особеностите на метода на лиофилизация, ние приложихме метода на Печини като един от най-широко използваните методи за синтез на перовскити. Показано е, че цитратните прекурсори са подходящи за синтеза на заместени с никел и желязо кобалтови перовскити. Установено е, че добре изкристилизиран LaCoO_3 може да се синтезира още при $600\text{ }^\circ\text{C}$ от лиофилизирани цитратни прекурсори и от прекурсори получени по метода на Печини. Термичното

разлагане на цитратните прекурсори води до образуването на лантаново-кобалтов шпинел и лантанов оксикарбонат, чиито нанометрични размери благоприятстват взаимодействието помежду им с образуване на лантанов кобалтит още при ниски температури. Морфологията и средната степен на окисление на кобалтовите йони в така получения оксид зависи от вида на използвания цитратен прекурсор. Параметрите на елементарната клетка на LaCoO_3 зависят от температурата на синтез и по-слабо от вида на използвания цитратен прекурсор. Чрез ЕПР спектроскопски изследвания е установено, че в LaCoO_3 получени от лиофилизирани цитратни прекурсори се образуват структурни дефекти, в които са стабилизирани Co^{4+} йони. образуването на дефекти зависи от отношението метал/лимонена киселина в изходния прекурсор. Такива дефекти не се стабилизират в оксидите получени по метода на Печини.

Цитратните прекурсори получени чрез лиофилизация и по метода на Печини са подходящи още за синтеза на заместени с никел и желязо кобалтови перовскити в целия концентрационен интервал. Параметрите на елементарната клетка на твърдите разтвори $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ и $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ не следват закона на Vegard, основно поради изменение в спиновото състояние на кобалта. Статистическо разпределение на Co/Ni и Co/Fe в заместените перовскити се постига при наляването им при $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Механизмът на редукция на LaCoO_3 зависи от условията на синтез. LaCoO_3 получен при $600\text{ }^\circ\text{C}$ по метода на Печини се редуцира до La_2O_3 и метален Co по двустадийен механизъм с междинното образуване на оксиди от браунмилеритовата серия. При редукцията на LaCoO_3 накалиени при $900\text{ }^\circ\text{C}$ или получени от лиофилизирани цитрати се наблюдават отклонения от двустадийния механизъм на редукция, като се образуват и оксиди от Ръдлесден-Попър серията. Наличието на никел в кобалтовите перовскити понижава редукционната им стабилност и стабилизира оксидите от браунмилеритов тип. Независимо от температурите на синтез, при $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ се наблюдават отклонения от двустадийния механизъм на редукция, като едновременно с образуването на оксидите от браунмилеритов тип се образува и метал. Наличието на желязо в кобалтовите перовскити повишава редукционната им стабилност. Редукцията на $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ при ниски температури засяга само кобалтовите йони, като се извършва само редукция на Co^{3+} до Co^{2+} , но не и редукция на Fe^{3+} йоните. Браунмилеритовата фаза се стабилизира само при образците с ниско съдържание на желязо.

Заклучение

Изучаването на взаимовръзките между синтеза, структурата на повърхността и обема и функционалните свойства представлява изследователска тема със значителен принос при разработването на нови материали за съхранение и преобразуване на контролирани свойства. Поради свързването на екологичните и технологичните изисквания, това се очертава като едно перспективно научно направление, което има потенциал да се развива през следващите години в Института по обща и неорганична химия.