



БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ

ИНСТИТУТ ПО ОБЩА И НЕОРГАНИЧНА ХИМИЯ

Светлана Георгиева Иванова

**НАНОРАЗМЕРНИ ЛИТИЕВО-МАНГАНОВИ
ШПИНЕЛНИ ОКСИДИ КАТО КАТОДНИ МАТЕРИАЛИ
ЗА ЛИТИЕВО-ЙОННИ БАТЕРИИ**

А в т о р е ф е р а т

на дисертация за присъждане на образователната и научна степен
“доктор”

Професионално направление 4.2 Химически науки (неорганична химия)

СОФИЯ, 2013 г.

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ



ИНСТИТУТ ПО БЩА И НЕОРГАНИЧНА ХИМИЯ

Светлана Георгиева Иванова

**НАНОРАЗМЕРНИ ЛИТИЕВО-МАНГАНОВИ
ШПИНЕЛНИ ОКСИДИ КАТО КАТОДНИ МАТЕРИАЛИ
ЗА ЛИТИЕВО-ЙОННИ БАТЕРИИ**

А в т о р е ф е р а т

на дисертация за присъждане на образователната и научна степен “доктор”

Професионално направление 4.2 Химически науки (неорганична химия)

Научни ръководители: проф. д-р. Екатерина Жечева
проф. д-р. Радостина Стоянова

СОФИЯ, 2013 г.

Дисертацията е написана на 119 страници, съдържа 51 фигури, 4 таблици и 311 цитирани литературни източника.

Докторантката е зачислена като задочен докторант по професионално направление 4.2 Химически науки (неорганична химия) на 01. 01. 2009 г. и отчислена с право на за защита до 2 години, считано от 01. 01. 2013 г.

Научно жури:

1. проф. дхн Р. Райчев – ИЕЕС – БАН
2. проф. дхн М. Божинов – ХТМУ
3. доц. д – р Б. Рангелов – ИФХ – БАН
4. доц. д – р Р. Йорданова – ИОНХ – БАН
5. проф. Е. Жечева – ИОНХ – БАН (научен ръководител на докторантката)

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на ИОНХ – БАН, ул. “Акад. Георги Бончев”, бл. 11, стая 302.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на от часа в аудиторията на химическите институти на БАН, ул. “акад. Георги Бончев”, бл. 11, стая 225.

УВОД

Едно от предизвикателствата на 21-ви век несъмнено е необходимостта от съхранение на енергия. Поради бързото изчерпване на природните енергоресурси и в съгласие с екологичните норми е от изключително значение разработването на енергоизточници, които да са с ниска цена, висока плътност на енергията и на мощността и безопасни за околната среда. Литиево-йонните батерии отговарят на тези изисквания, като при тях се постига по-висока плътност на енергията в сравнение с никел-кадмиевите и никел-метал-хидридните батерии. Електрохимичните характеристики на батерията зависят от структурните и морфологичните особености на електродните материали, които от своя страна се определят от метода на синтез, температура на наляване, степен на кристалинност и размер на частиците. През последните години въвеждането на нанотехнологиите в областта на електродните материали дава възможност за значително подобряване на електрохимични им характеристики. Трябва да се отбележи обаче, че използването на наноразмерни материали в литиево-йонните батерии може да окаже както положително така и отрицателно влияние върху електрохимичните характеристики на материалите:

Предимства на наноразмерни материали: Редуцираният размер на частиците съществено ускорява скоростта на интеркалация/деинтеркалация на Li^+ , тъй като разстоянието в частиците за придвижване на литиевите йони са значително по-къси. Транспортът на електрони в електродния материал също се благоприятства от малките размери на частиците. Това подобрява работата на материали с ниска електронна проводимост. Наноразмерните прахове са с по-висока повърхност, което води до по-добър контакт с електролита и дава възможност за преминаването на по-голямо количество литиеви йони през фазовата граница електрод/електролит. В много случаи при наноразмерните електродни материали се получават твърди разтвори Li_xMO с по-широки концентрационни граници по отношение на лития, в които по-лесно се акомодират възникващите в структурата им напреженията в хода на процеса на интеркалация/ деинтеркалация на литиеви йони.

Недостатъци на наноразмерните материали: Необходимо е да се използват специфични методи на синтез, чрез които е възможно контролирането на размерите на наночастиците, които да са и с

равномерно разпределение по размер. Голямата повърхност на фазовата граница електрод/електролит може да доведе до протичането на нежелани странични реакции с електролита и влошаване на контакта между частиците. Плътността на нанопраховете е значително по-ниска, което съответно означава по-голям обем на материала и по-ниска обемна плътност на енергията.

Предвид тези предимства и недостатъци през последните години усилията на изследователите са насочени към разработването на нови наноразмерни материали. Въпреки перспективността на наноразмерните електродни материали, техните електрохимични характеристики са все още недобре изучени и често в литературата има противоречиви данни. Не на последно място, използването на наноразмерни електродни материали е тясно свързано с изучаване на стабилността им в електролитните разтвори.

Катодните материали за литиево-йонни батерии представляват литиево-преходнометални съединения, способни да интеркалират обратимо литий в широки концентрационни граници. От структурна гледна точка преобладаващите оксидни катодни материали се разделят на слоести, шпинелни и с оливинов тип структура. Научният интерес е насочен основно към оптимизиране на химията на материалите и модифициране на тяхната морфологията (повърхност, размер на частиците и др.). Целта е да са намерят материали с по-добри характеристики по отношение плътност на енергията, капацитет, работа на батерията при високи скорости, безопасност и не на последно място цена.

Обект на нашите изследвания са два от представителите на литиево-мангановите шпинели: $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ и $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$, които произлизат от LiMn_2O_4 , в който литиевите и съответно никеловите йони заместват Mn^{3+} йоните в октаедричните шпинелни позиции. Характерно за тези два шпинелни състава е, че в тях мангановите йони се стабилизират само в четвърта степен на окисление (Mn^{4+}), което ги прави особено подходящи за изследване чрез електронен парамагнитен резонанс (ЕПР). В предишни изследвания на $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ с метода ЕПР е установено нехомогенно разпределение на литиевите йони в октаедричните шпинелни позиции. Ето защо изясняването на структурата на този материал и връзката ѝ с електрохимичните характеристики представлява интерес. В зависимост от подреждането

на никеловите и мангановите йони в октаедричните шпинелни позиции съществуват две възможни структурни модификации на шпинела $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$: неподреден шпинел с пространствена група $\text{Fd}\text{-}3\text{m}$ и подреден с 1:3 подреждане на Ni/Mn (пространствена група $\text{P4}_3\text{32}$). В литературата няма еднозначно мнение кой от двата шпинелни оксида има по-добри електрохимични характеристики. Електрохимичната реакция на интеркалация на литий при двата вида шпинелни оксида протича при различни потенциали: при 3 V за $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ и 4.7 V спрямо Li/Li^+ за $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$. От практическа гледна точка високоволтовият материал $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ е най-атраکتивен, тъй като се характеризира с най-висока специфична плътност на енергията.

Въз основа на направените разглеждания беше определена целта на настоящия дисертационен труд:

Цел:

Да се изследват наноразмерните ефекти върху електрохимичната интеркалация на литий в литиево-манганови и литиево-никелово-манганови шпинелни оксиди.

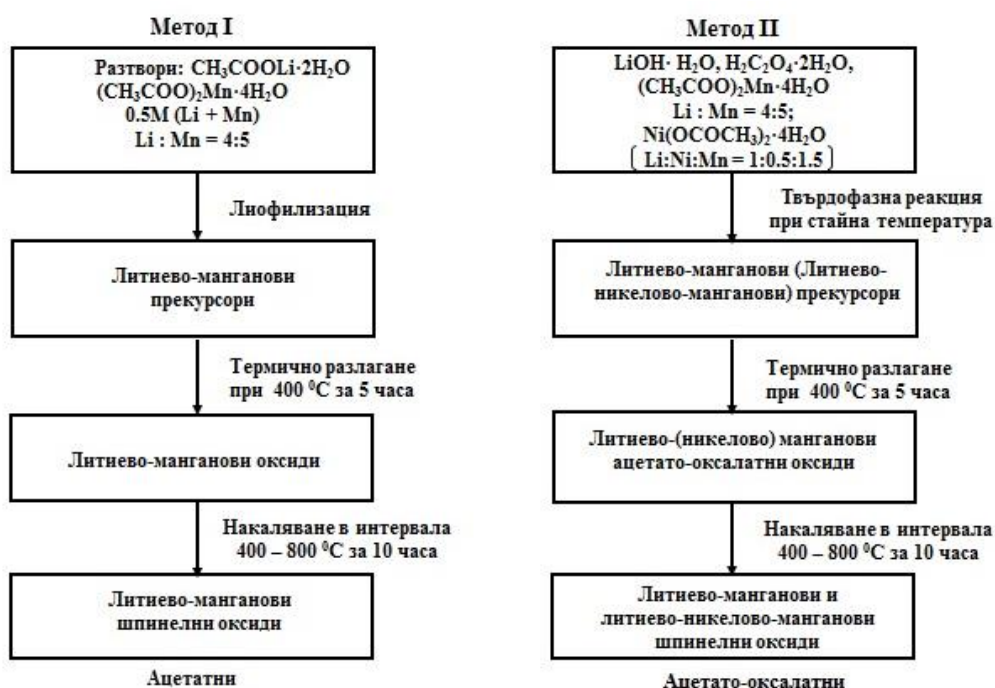
За постигането на тази цел бяха поставени следните задачи:

- 1. Получаване на наноразмерни литиево–манганови и литиево–никелово–манганови шпинелни оксиди при различни условия.*
- 2. Структурно и морфологично охарактеризиране на литиево–преходнометалните шпинелни оксиди.*
- 3. Изследване на електрохимичните свойства на наноразмерните литиево–манганови и литиево–никелово–манганови шпинелни оксиди.*
- 4. Изследване на взаимодействието на катодните материали с електролита.*

Изследванията в дисертационния труд могат да се причислят в областта на материалознанието на литиево–преходнометалните оксиди. Също така, от технологичен аспект тези изследвания могат да допринесат за подобряването на свойствата на литиево–мангановите шпинелни оксиди като катодни материали.

Методи за синтез на шпинелни литиево-манганови оксиди. Основен момент при синтеза на шпинелните $\text{Li}[\text{Li}_{1/3-x}\text{Mn}_{5/3+x}]\text{O}_4$ и $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_4$ оксиди е получаването на хомогенни литиево–

манганови (литиево–никелово–манганови) прекурсори. За получаването на наноразмерни шпинелни оксиди $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ бяха подбрани два вида прекурсори: ацетатни и ацетато–оксалатни. Ацетатните прекурсори бяха получени чрез лиофилизация, а ацетато–оксалатните–механохимично в ахатов хапан при стайна температура (фиг.1). Първият метод се състои в лиофилизиране на водни разтвори на литиев ацетат и манганов ацетат в определено съотношение. Разтворите се замразяват с течен азот и поставят в лиофилизатор. Така получените твърди прекурсори се разлагат и наляват до получаване на $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$. За удобство, в изложението получените по този метод шпинели ще бъдат наричани получени от ацетатни прекурсори.



Фигура 1. Схематично представяне на методите на синтез.

Вторият метод се базира на използване на смесени ацетато–оксалатни прекурсори, при разлагането на които се получават литиево–преходнометални оксиди. Ацетато–оксалатните прекурсори са синтезирани при стайна температура чрез твърдофазна реакция по процедура описана от Ye и сътр. За тази цел $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{COOH})_2$ се смесват в ахатов хапан в молно съотношение 1:1 до пълно хомогенизиране, след което се добавя $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, при спазване на съотношението $\text{Li}:\text{Mn}=4:5$, респ. $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}=1:0.5:1.5$, и сместа отново се хомогенизира. При тези условия се получават смесени ацетато–оксалатни прекурсори. Разлагането на литиево–мангановите и литиево–никелово–манганови

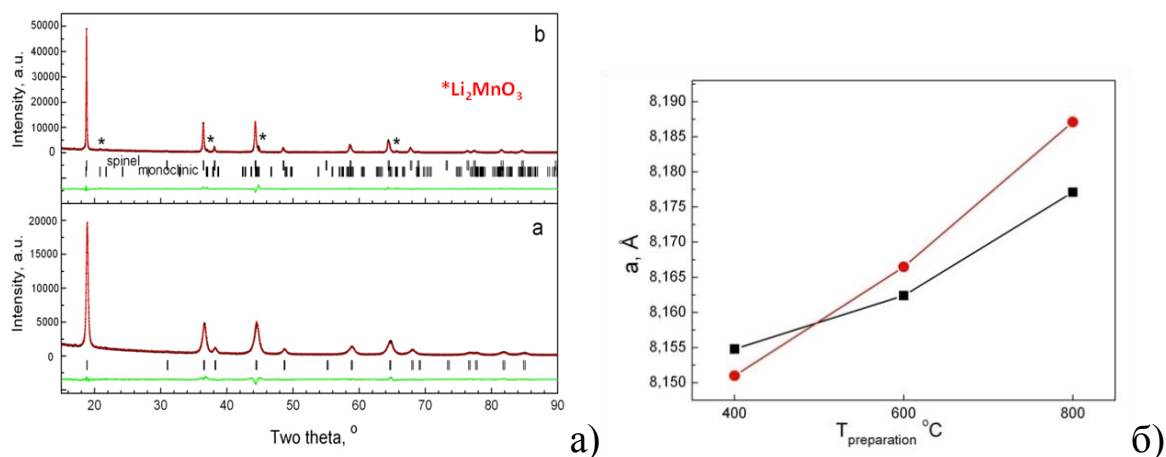
ацетато–оксалати бе осъществено при 400 °С на въздух със скорост на нагриване 5°/min, след което продуктът се наляваще при температури 400, 600 и 800 °С в продължение на 10 часа.

Последователно ще бъдат разгледани охарактеризирането на литиево–мангановите и на литиево–никелово–мангановите шпинелни оксиди.

Структурно и морфологично охарактеризиране на шпинелни литиево–манганови оксиди. На фигура 2а са представени рентгеновите спектри на получените при 400 °С и 800°С оксиди. При 400 °С е получена чиста фаза $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ както чрез лиофилизация, така и от ацетато–оксалатни прекурсори. Степен на окисление на мангановите йони е малко под четири (табл.1). Праховите рентгенограми на шпинелните оксиди са анализирани по метода на Ритвелд на базата на модел на шпинелната структура, при който литиевите йони се намират в тетраедрични $8a$ и част от октаедрични шпинелни $16d$ позиции, а мангановите йони в октаедричните $16d$ места (фиг.2а и табл.1). Този модел се използва за интерпретация на шпинелен оксид $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$. Изчисленото количество литиеви йони в $16d$ позиции е близо 1/3 (табл.1), с което се потвърждава че е получен шпинел със състав $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$. След нагриване до 600 °С шпинелната фаза се запазва като параметърът на елементарната клетка слабо се повишава. Степента на окисление на мангановите йони слабо нараства. Над 600 °С в рентгенограмите се забелязват рефлексии от примеси от слоестия оксид Li_2MnO_3 , като параметъра на елементарната клетка рязко се повишава (фиг. 2б). Това се обяснява с термичната нестабилност на Mn^{4+} йоните при високи температури. Редукцията на Mn^{4+} до Mn^{3+} в шпинелната структура е съпроводена с извличането на литиевите йони от $16d$ позициите като едновременно с това се отделя фаза Li_2MnO_3 при 800 °С. По-големият йонен радиус на Mn^{3+} йоните в сравнение с този на Mn^{4+} обяснява изменението на параметъра на елементарната клетка.

Морфологията на получените шпинелни оксиди е изследвана чрез сканираща електронна микроскопия (СЕМ) и трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ). Независимо от вида на използвания прекурсор СЕМ анализът показва, че при ниски температури се образуват плътни агрегати. (фиг. 3). Характерно и за двата вида прекурсори е, че агрегатите, получени при ниските температури (т.е. при 400 °С), са съставени от добре изкристализирани

хексагонални частици (фиг. 4 и фиг. 5). Поликристалната електронна дифракция показва, че тези частици представляват шпинелна фаза с решетъчен параметър близък до този определен от рентгеново-дифракционните изследвания (фиг. 4 и фиг. 5). За образеца получен от ацетато-оксалатни прекурсори съответните стойности са 8.1490 Å (от TEM) спрямо 8.1548 Å (рентгенова дифракция), а за образеца получен от ацетатни прекурсори, параметърът на елементарната клетка има стойност 8.1480 Å (от TEM) спрямо 8.1450 Å (рентгенова дифракция).



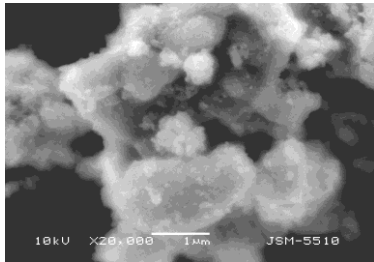
Фигура 2. а) Прахови рентгенограми на $Li_4Mn_5O_{12}$ шпинелни оксиди, получени при 400 °C (а) и при 800 °C (б). Със звезда са отбелязани най-интензивните пикове за моноклинен Li_2MnO_3 . Отбелязани са Бреговите рефлексии за шпинела и слоестия оксиди; б) Промяна в параметъра на елементарната клетка с повишаване на температурата на синтез за получените по ацетато-оксалатен (■) и по ацетатен (●) метод.

Таблица 1 Степен на окисление на мангановите йони и структурни параметри на шпинела $Li_4Mn_5O_{12}$, накален при 400, 600 и 800 °C.

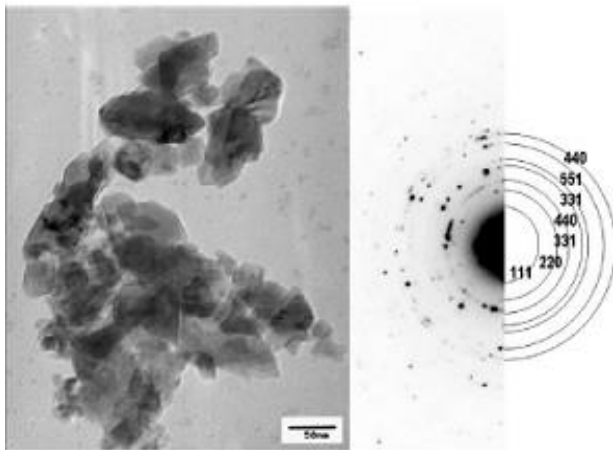
T, °C	Ст.о.	a(Å)(±0.03)	Кислороден параметър, z	Li в [16d]	B_{8a} , Å ²	B_{16d} , Å ²	B_{32e} , Å ²	RB	Rf	Fraction (%)
400	3.98	8.15	0.2628(2)	0.132(4)	0.65	0.54	0.92	3.54	2.64	
600	3.99	8.16	0.2629(1)	0.130(4)	0.65	0.47	1.37	3.15	1.94	
800	3.92	8.18	0.2632(2)	0.126(4)	0.59	0.50	1.26	3.48	2.62	2.08(1)

Размерите на частиците за получените по двата метода оксиди попадат в наноразмерната област. Ефектът на прекурсора се проявява върху разпределението на частиците по размер. Образецът получен от ацетато-оксалатни прекурсори е с тясно разпределение на частиците по размер: около 70 % от частиците имат размери между 15 и 30 nm (фиг. 8). За $Li_4Mn_5O_{12}$ получен от ацетатни прекурсори размерът на частиците варира в по-широки граници – между 15 и 225 nm. Трябва

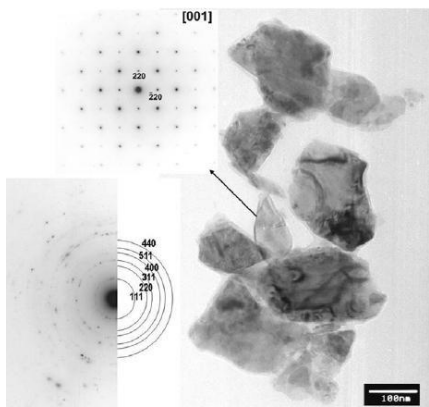
да се отбележи, че за получения от ацетатни прекурсори оксид по-големите частици с размер около 100 nm са монокристални (електронна дифракция от избрана област, SAED (фиг. 5).



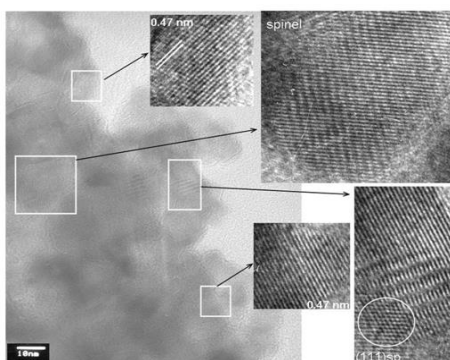
Фигура 3. СЕМ изображение на литиево–манганов шпинел, синтезиран от ацетато–оксалатни прекурсори при 400 °С.



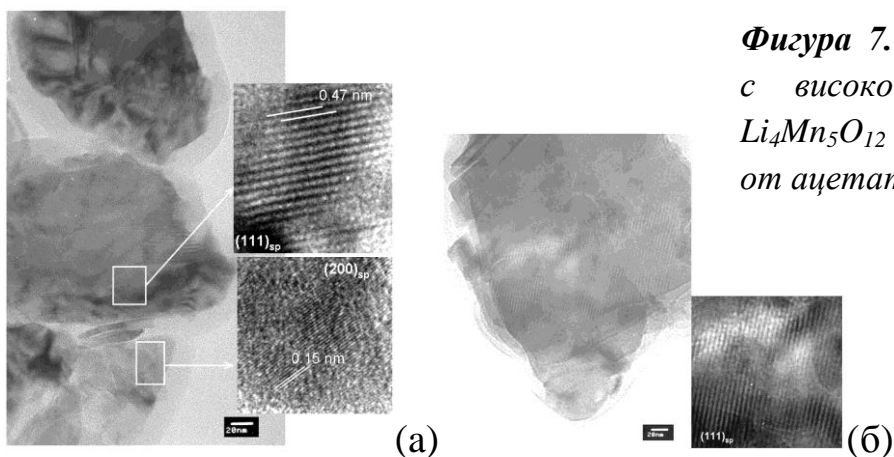
Фигура 4. ТЕМ изображение и поликристална електронна дифракция на $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, синтезиран при 400 °С, от ацетато–оксалатни прекурсори.



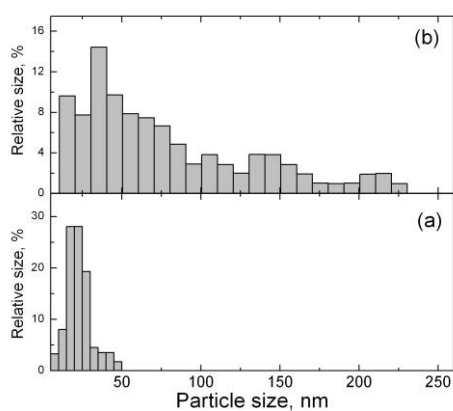
Фигура 5. ТЕМ изображение на $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, синтезиран при 400 °С и поликристална електронна дифракция, съответстваща на шпинелна фаза ($a=8.148 \text{ \AA}$). Показана е и дифракция от частица ориентирана по направление [001] на шпинелната структура. Образецът е получен от ацетатни прекурсори.



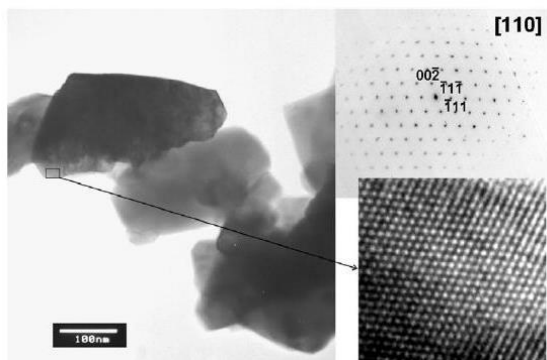
Фигура 6. ТЕМ изображение с високо разделяне на шпинелен оксид получен при 400 °С от ацетато–оксалатни прекурсори.



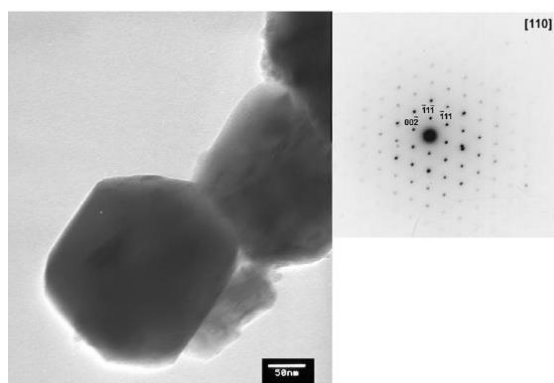
Фигура 7. ТЕМ изображение с високо разделяне на $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ получен при $400\text{ }^\circ\text{C}$ от ацетатни прекурсори.



Фигура 8. Разпределение на частиците по размер на получените от ацетато–оксалатни и от ацетатни прекурсори при $400\text{ }^\circ\text{C}$



Фигура 9. Светлополево ТЕМ изображение на $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, получен от ацетатни прекурсори при $600\text{ }^\circ\text{C}$. Дясно: дифракция от избрана област от частица и високо разделяне.



Фигура 10. ТЕМ изображение на $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, получен от ацетато–оксалатни прекурсори, синтезиран при $800\text{ }^\circ\text{C}$. Дясно: дифракция от избрана област от частица.

На фигура 6 са показани ТЕМ изображения с високо разделяне. Виждат се добре двумерните изображения, съответстващи на шпинелната равнина (111). Едномерните изображения съответстват на решетъчни ивици с междуплоскостно разстояние $d=4.7 \text{ \AA}$. Тази стойност съвпада с междуплоскостното разстояние на равнините (111) в кубичната шпинелна структура (4.71 \AA). Трябва да се отбележи, че междуплоскостното разстояние за равнините (001) в моноклинния Li_2MnO_3 има близка стойност: $d=4.74 \text{ \AA}$. Това означава, че на базата на ТЕМ изследването не можем да отхвърлим присъствието на нанодомени от Li_2MnO_3 . Следователно, изследванията с трансмисионна електронна микроскопия с високо разделяне не показват еднозначно дали полученият $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ представлява чиста шпинелна фаза или има сложна структура, състояща се от два вида нанодомени: домени със структура близка по състав до Li_2MnO_3 и нанодомени съответстващи на шпинелните състави $\text{Li}_{4/3-x}\text{Mn}_{5/3+x}\text{O}_4$. Подобни изображения от трансмисионната електронна микроскопия с високо разделяне са били получени от Thackeray и сътр. от катоден материал със състав $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.3\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ и са били интерпретирани като композитен продукт, съдържащ структурно интегрирани слоеста и шпинелна фаза.

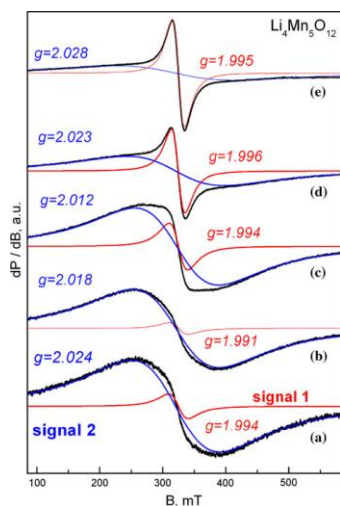
ТЕМ изображенията с високо разделяне на $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_2$ получен от ацетатни прекурсори при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ са подобни на тези получени от ацетато–оксалатни прекурсори (фиг.7). Едномерни изображения съответстват на решетъчни ивици с $d=1.5 \text{ \AA}$ и 4.7 \AA , които съвпадат с равнините (200) и (111) на шпинелната структура, респективно с равнината (001) на слоестата структура (фиг. 7а). Особеност на $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ получен от ацетатни прекурсори е, че частиците са много тънки. По тази причина при експериментите с високо разделяне частиците се разрушават под въздействие на високоенергийния електронен лъч и в резултат се виждат дефекти в частиците (фиг. 7б). Образуването на наноразмерни частици с различна форма и разпределение по размер може да бъде свързано с метода на получаване на шпинелните оксиди. Ще припомним, че смесеният литиево–манганов ацетато–оксалатен прекурсор се получаваше чрез твърдофазна реакция при стайна температура между литиев хидроксид, оксалова киселина и манганов ацетат. Този смесен прекурсор не може да бъде получен от разтвор. Чрез метода на лиофилизация от литиево–манганово–ацетатен разтвор се получават смесени литиево–манганово–ацетатни прекурсори. От литературата

е известно, че термичното разлагане на ацетатни соли обикновено се предшества от стапяне в кристалната им вода, а при стопилка се благоприятстват процесите на кристален растеж. Това може да обясни различията в морфологията на частиците на $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ получени по тези два метода. Обобщавайки, както ацетатния, така и ацетато–оксалатния метод позволяват да се получат добре изкристализирани шпинели $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ още при $400\text{ }^\circ\text{C}$.

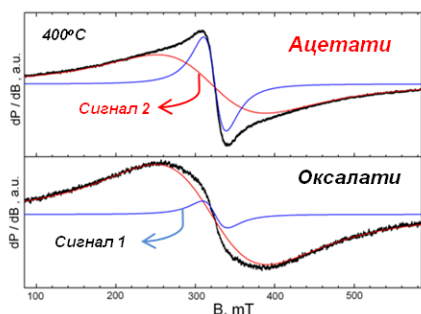
С повишаване на температурата на синтез частиците увеличават своя размер. При $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, получен от ацетатни прекурсори при $600\text{ }^\circ\text{C}$, малките частици изчезват за сметка на частиците с размери между 50 и 250 nm (фиг. 9). Освен това частиците са по-плътни и се виждат по-малко дефекти. За $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ получен от ацетато–оксалатни прекурсори при $800\text{ }^\circ\text{C}$ частиците са с размери между 150 и 350 nm (фиг. 10). За разлика от нискотемпературните $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, морфологията на образците получени при $800\text{ }^\circ\text{C}$ не се влияе от използвания метод на синтез.

От морфологичното изследване може да се заключи, че получените шпинелни оксиди $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ се характеризират с добре изкристализирани наноразмерни частици при ниска температура на синтез. За получените по двата метода шпинелни оксиди с повишаване на температурата на синтез размерът на частиците се увеличава. От нискотемпературните образци с по–добра еднородност се отличават получените от ацетато–оксалатни прекурсори шпинели, докато получените чрез лиофилизация оксиди съдържат големи и малки частици. Като се има предвид сходството в структурите на слоестия оксид и шпинела е необходима по–детайлна информация за локалното обкръжение на Mn^{4+} йоните, което е от значение за електрохимичните характеристики на този оксид. Електронният парамагнитен резонанс е метод, който дава възможност да се наблюдава локалната структура в оксидни системи. Затова ние използвахме този метод при шпинелния състав.

Анализ на локалното катионно разпределение при $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ оксиди. Спектрите на получените по двата метода шпинелни оксиди се състоят от два сигнала – тесен (сигнал 1) и широк (сигнал 2) (фиг. 11; 12). Отношението между интензитетите на двата сигнала зависи от метода на синтез. При $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, получен при $400\text{ }^\circ\text{C}$ от ацетато–оксалатни прекурсори, преобладава по-широкият сигнал с $g=2.02$ в сравнение с този, получен от ацетатни прекурсори (фиг. 12).



Фигура 11. ЕПР спектри при 413 К на шпинелни оксиди $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ получени от ацетато–оксалатни прекурсори при 400 (a), 500 (b), 600 (c), 700 (d) и 800 °C (e). Спектрите са разложени на два сигнала: тесен (сигнал 1) и широк (сигнал 2).

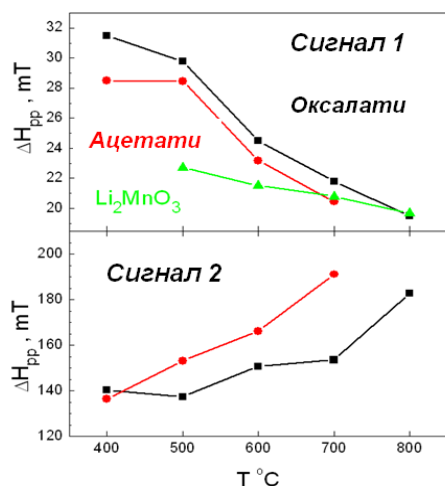


Фигура 12. ЕПР сигнал за получените при 400 °C шпинелни оксиди от ацетато–оксалатни и от ацетатни прекурсори.

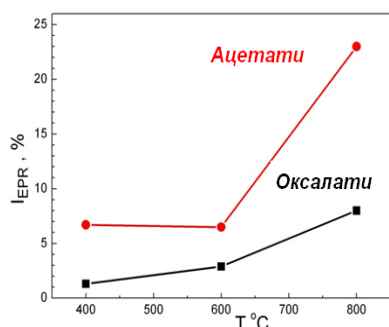
Ширините на линиите на двата сигнала зависят по различен начин от температурата на синтез: ширината на линията на тесния сигнал намалява, докато на широкия сигнал нараства с повишаване на температурата на синтез (фиг. 11). Тези сигнали се дължат на Mn^{4+} йони с различно обкръжение: тесният сигнал се дължи на Mn^{4+} намиращи се в смесено $\text{Li}^+/\text{Mn}^{4+}$ обкръжение, докато широкият сигнал се дължи на Mn^{4+} намиращи се в среда от Mn^{4+} йони. Наличието на два типа координации на мангановите йони в литиево-мангановите шпинели подсказва за локално неравномерно разпределение, което е чувствително както към температурата на синтез, така и към вида на използвания прекурсор. Експерименталният израз на тези зависимости е ширината на ЕПР сигналите.

За да бъде определено точно локалното обкръжение на Mn^{4+} йоните в $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ синтезирани при различни температури, беше взет предвид ЕПР спектър на Li_2MnO_3 . От предишни изследвания на лабораторията е установено, че спектърът на Li_2MnO_3 представлява единична линия с Лоренцова форма и g-фактор 1.99. Сигналят се дължи на Mn^{4+} йони намиращи се в обкръжение на парамагнитни Mn^{4+} и диамагнитни Li^+ йони. Сравняването на ЕПР спектрите на Li_2MnO_3 и на получените шпинелни оксиди $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, потвърждава

още веднъж, че тесният сигнал в $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ се дължи на Mn^{4+} йони в обкръжение на парамагнитните Mn^{4+} и диамагнитните Li^+ йони. Тесният сигнал за получените до $600\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ оксиди е по-широк в сравнение с ширината на линията за сигнала на Li_2MnO_3 (фиг. 13). Това означава, че мангановите йони се намират в обкръжение на Li^+ и Mn^{4+} йони в съотношение, което наподобява това в слоестия Li_2MnO_3 оксид.



Фигура 13. Промяна ширината на ЕПР линията H_{pp} с температурата на синтез на тесния (сигнал 1) и на широкия сигнал (сигнал 2) за получените по двата метода шпинелни оксиди.



Фигура 14. Промяна на съотношението на интензитетите на тесния и широкия ЕПР сигнал в зависимост от температурата на синтез за получените по двата метода шпинелни оксиди.

При температури на синтез над $600\text{ }^\circ\text{C}$ ширината на линията на тесния ЕПР сигнал в $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ съвпада с тази на Li_2MnO_3 (фиг. 13), което може да се обясни с получаването на отделна фаза Li_2MnO_3 . Този резултат е в съгласие с данните от рентгеново-дифракционния анализ, съгласно които в структурата на получените при високи температури литиево-манганови шпинели, Li_2MnO_3 присъства като отделна фаза. За получените над $600\text{ }^\circ\text{C}$ шпинели, вторият ЕПР сигнал се разширява значително с повишаване на температурата на синтез (фиг. 13). Това е индикация за промени в обкръжението на Mn^{4+} йоните: с повишаване на температурата на синтез все повече Mn^{4+} йони се включват в първата метална координационна сфера, което е причина за по-широката линия. Като се има предвид, че степента на окисление на мангановите йони при високотемпературните шпинели е малко по-

ниска от четири (табл. 1), може да се каже, че допълнителна причина за по-широката линия може да е още и наличието на Mn^{3+} йони в структурата на оксидите. От предишни изследвания в лабораторията е установено, че плътността на едноименни и разноименни парамагнитни йони в структурата на литиево–мангановите шпинели е причина за допълнително разширение на линията.

	Ацетато-оксалатни прекурсори			Ацетатни прекурсори			Li_2MnO_3
	400°C	600°C	800°C	400°C	600°C	800°C	500°C
$a, \text{Å}$	8.1548	8.1624	8.1771	8.1510	8.1665	8.1871	-
$I_{EPR}, \%$	1.30	2.90	8.00	6.70	6.50	23.0	100
$\Delta H_{pp}, \text{mT (Si1)}$	31.50	24.50	19.50	28.50	21.80	20.4	22.7
$\Delta H_{pp}, \text{mT (Si2)}$	140.30	150.70	182.80	136.40	155.30	191.2	-
Capacity(3.6-2.4 V, mAh/g)	98.40	91.30	74.70	36.70	62.20	32.8	-
Capacity(2.4-1.6 V, mAh/g)	84.40	89.60	106.50	98.50	135.50	102.4	-

Таблица 2. Представени са параметър на елементарната клетка, интензитет и ширина на ЕПР линията, както и капацитет на получените по ацетато–оксалатен и ацетатен метод. За сравнение са представени параметрите на слоестия Li_2MnO_3 .

От друга страна, когато силата на феро– и антиферомагнитните взаимодействия са близки, ЕПР ширината на линията престава да бъде зависима от плътността на парамагнитните частици. По данни от магнитната възприемчивост за шпинели, в които разстоянието Mn–Mn е по-голямо от 2.86 Å, преобладават свръхфини феромагнитни взаимодействия, докато при разстояние по-малко от 2.85 Å преобладават антиферомагнитни взаимодействия. За шпинела $Li_4Mn_5O_{12}$ разстоянието Mn–Mn варира между 2.88 Å и 2.89 Å ($a\sqrt{2}/4$). Тези стойности се намират на границата феро–антиферомагнитен преход, което прави трудно определянето количеството на Mn^{4+} и Mn^{3+} йоните, които оказват влияние върху ширината на линията на Mn^{4+} в шпинелния състав. Все пак може да се каже, че присъствието на два ЕПР сигнала е указание за наличието на два вида Mn^{4+} йони с различно метално обкръжение.

На базата на направените разглеждания може да се направи следния извод: по данни от рентгеново–дифракционния анализ, до 600 °C структурата на $Li_4Mn_5O_{12}$ представлява чиста фаза шпинел. Чрез ЕПР и ТЕМ доказахме, че при температура под 600°C, структурата на оксида е нанодоменна: съществуват два вида

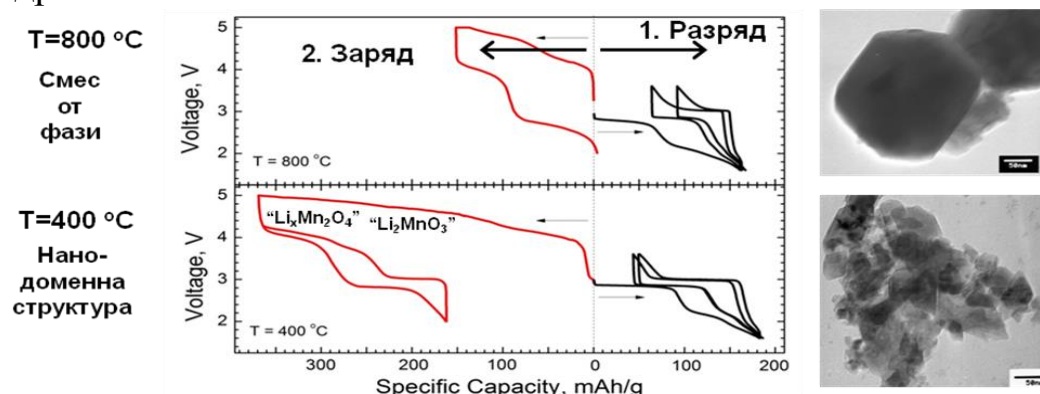
нанодомени, съответно със състав $\text{Li}_{4/3-x}\text{Mn}_{5/3-x}\text{O}_4$ и със състав близък до този на Li_2MnO_3 . Над $600\text{ }^\circ\text{C}$ Li_2MnO_3 присъства като отделна фаза.

За да определим какво е влиянието на прекурсора и температурата на синтез върху нанодоменната структура, бяха сравнени изменението на ширините на линиите за получените по двата метода оксиди (фиг. 14). В таблица 2 са сравнени ширините на линиите на получените от ацетато–оксалатни и от ацетатни прекурсори шпинели. Въпреки, че ширините на линиите за сигнал 1 и сигнал 2 за получените по двата метода оксиди малко се различават, то тяхната зависимост от температурата на синтез се изменя по сходен начин. Това показва, че нанодоменната структура на шпинела зависи преди всичко от температурата на синтез на $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$. Относителното количество на слоестоподобните и на шпинелните нанодомени също зависи от условията на синтез. В таблица 2 е показано и отношението на интензитетите ($I_{\text{EPR}}\%$) на сигнал 1 и сигнал 2. Изменението на отношението на интензитетите за получените по двата метода оксиди в зависимост от температурата на синтез е показано на фигура 14. Това отношение може да бъде използвано като мярка за относителната част на нанодомените със състав близък до Li_2MnO_3 в оксидите синтезирани при различни температури и от различни прекурсори. И при двата използвани прекурсора относителната част на нанодомените, които са близки по състав до Li_2MnO_3 , е много по-ниска от тази на шпинелоподобните домени. С повишаване на температурата на синтез количеството на слоестоподобните домени се увеличава и при $800\text{ }^\circ\text{C}$ се получава отделна фаза Li_2MnO_3 . За всички температури на синтез количеството на слоестоподобните домени е по-високо за оксидите получени от ацетатен прекурсор в сравнение с получените от ацетато–оксалатни прекурсори. Следователно типът на използвания прекурсор оказва влияние върху количеството на слоестоподобните домени в шпинелните оксиди. В състава на получените от ацетато–оксалатни прекурсори шпинели $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ степента на нехомогенно разпределение на мангановите йони е по-ниска. По тази причина количеството на домени, които са близки по състав до Li_2MnO_3 , е по-ниско в получените от ацетато–оксалатни прекурсори в сравнение с $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ получени от ацетатни прекурсори.

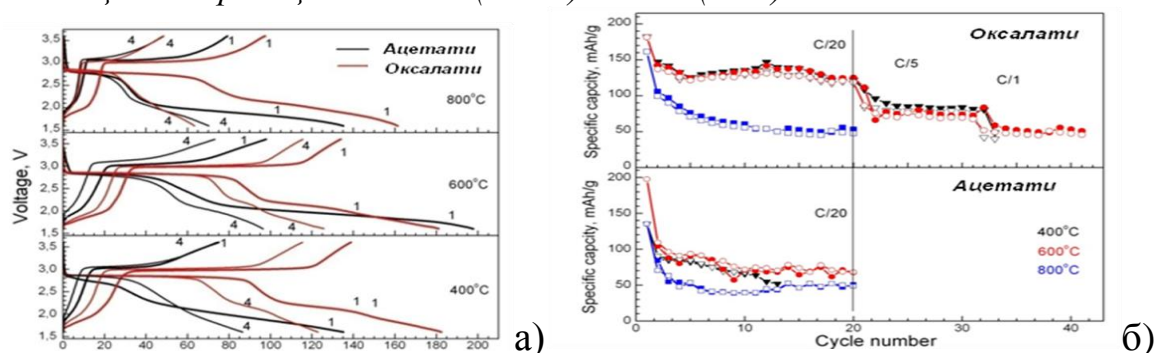
Електрохимично охарактеризиране на $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ като катодни материали в литиево–йонни батерии. Електрохимичните изследвания на литиево–мангановите шпинели бе осъществено в

моделни двуелектродни клетки с литиев анод и катод – изследваното вещество: $\text{Li} \mid \text{LiPF}_6 \text{ (EC:DMC)} \mid \text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$. Клетките работиха в галваностатичен режим в потенциални граници 1.6 – 3.6V. На фигура 15 са показани електрохимичните криви на интеркалация на Li^+ в $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ получени при 400 и 800 °C от ацетато–оксалатни прекурсори. При първоначален разряд на клетката до 1.6 V за шпинела получен при 400 °C се получава специфичен капацитет 185 mAh/g. Разрядът протича при два потенциала: наблюдават се две плата, съответно при 2.85 V (капацитет 98 mAh/g) и при 2.17 V (капацитет 87 mAh/g). Температурата на синтез оказва влияние върху стойностите на разрядните капацитети при тези два потенциала. За образеца получен при 800 °C капацитетът при 2.85 V е 75 mA/g, докато капацитетът при 2.17 V е 106 mAh/g (табл. 3). При заряд до 3.6 V обратимост се наблюдава само за реакцията при 2.85 V: за шпинела получен при 400°C зарядният капацитет при 2.99 V е 114 mAh/g. В зарядната крива не се наблюдава платото при 2.17 V, а капацитетът е само 28 mAh/g. При по–нататъшното циклиране електрохимичната реакция на интеркалация/ деинтеркалация на Li^+ протича обратимо при 2.99/2.85V. След първоначален спад, при по–нататъшно циклиране капацитетът под 2.2 V остава постоянен. Като цяло, капацитетът в триволтовата област за $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ получен при 800 °C е по-нисък от този на шпинела получен при 400 °C. Когато работата на електрохимичната клетка започва със заряд до 5 V, първият заряден капацитет значително се увеличава, като достига 365 mAh/g за получения при 400 °C $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_4$. В кривата на заряд се очертават две области: до 4.4 V зарядният капацитет е 97 mAh/g, а над 4.4 V капацитетът е 268 mAh/g с две плата, съответно при 4.65 V и 4.9 V. При разряд до 2.0 V капацитетът е значително по-нисък - 205 mAh/g. В разрядната крива се очертават ясно две плата: при 4.04 V и 2.81 V, за които капацитетите са съответно 74 mAh/g и 131 mAh/g. При вторият заряд електрохимичната крива се променя: освен основните плата в четири- и триволтовата област се очертава трето плато при 3.73 V. Интересно е да се отбележи, че в този случай не се наблюдава електрохимична реакция под 2.2 V. Тези резултати показват зависимостта на електрохимичните криви от потенциалните граници на интеркалация/деинтеркалация на литий. Електрохимичните свойства на нанодоменния $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ могат бъдат обяснени като се вземат предвид данни от литературата за интеркалацията на Li^+ в шпинелите $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ и в слоестия Li_2MnO_3 . Протичането на електрохимична реакция при 3 V е характерно за шпинелите $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$

($1 < x \leq 2$), в структурата на които литиевите йони се интеркалират в октаедричните $16c$ шпинелни места.



Фигура 15. Електрохимични криви на интеркалация/деинтеркалация в потенциални граници 1.6–3.6 V (дясно) и 2–5V (ляво).



Фигура 16. (а) Електрохимични заряд-разрядни криви на получените от ацетато-оксалатни и ацетатни прекурсори $Li_4Mn_5O_{12}$. (б) Стабилност на капацитета при различни скорости на заряд-разряд за получените от ацетато-оксалатни и ацетатни прекурсори $Li_4Mn_5O_{12}$.

В литературата съществуват данни, според които плато под 2.2 V се наблюдава при дефектни шпинели $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$, както и при заместени Mn^{4+} -съдържащи шпинели. Предполага се, че реакцията при потенциал по-нисък от 2.2 V се дължи на размерни ефекти: интеркалацията на Li^+ в шпинелните $16c$ места се съпровожда с преход от кубичен към тетрагонален шпинел, като този преход е чувствителен по отношение на размера на частиците и към температурата на синтез. Според други автори в тази потенциална област протича електрохимична редукция на Li_2MnO_3 с образуването на метастабилен Li_2MnO_2 . Тъй като шпинелните оксиди получени при 400 °C и 800 °C са с различен размер на частиците, можем да кажем, че платото при 2 V е свързано с интеркалация на Li^+ в Li_2MnO_3 . Друга особеност на шпинелите със състав $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ е способността им да деинтеркалират Li^+ от шпинелните $8a$ места при 4 V, което се съпровожда от окисление на Mn^{3+} до Mn^{4+} . Шпинелите $Li_4Mn_5O_{12}$ са

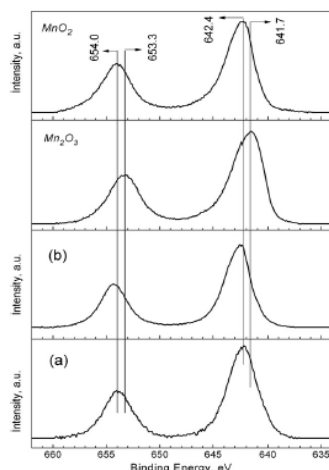
неактивни в четириволтовата област от потенциали, тъй като в тях са стабилизирани единствено Mn^{4+} йони. Въпреки това тези оксиди могат да бъдат електрохимично активирани чрез премахване на Li_2O от структурата при 4.7 V. Този процес потича по-лесно при слоестия Li_2MnO_3 – при потенциал около 4.5 V. Характерна особеност при електрохимичната екстракция на Li_2O е нейната необратимост – при извличане на два Li^+ от структурата на Li_2MnO_3 , обратно може да бъде внедрен само един Li^+ . При по-внимателен поглед на зарядната крива на $Li_4Mn_5O_{12}$ получен при 400 °C се вижда последователното активиране на домените със слоеста и шпинелна структура при 4.65 и 4.9 V, съответно. По време на разряд обратимостта достига едва 56 %. Резултатите показват, че в електрохимичното активиране участват домени със слоестоподобна и с шпинелна структура. След протичането на електрохимичното активиране както при ниско-, така и при високотемпературния оксид се наблюдават плато при 3 V и при 4 V, но капацитетът свързан с реакцията при 3 V е по-висок в сравнение с капацитета при 4V. Това е доказателство за електрохимичното образуване на шпинелни състави $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$, в които част от Li^+ йони остават в октаедричните *16d* места ($0 < x < 1/3$). Цикличната стабилност при 3V потвърждава ролята на нанодоменната структура.

На фигура 16а са сравнени електрохимични криви капацитет–потенциал за шпинелни оксиди получени по двата метода в потенциални граници 1.6-3.6 V. Профилът на кривите за получените по двата метода оксиди има сходен характер. Стабилността на капацитета зависи както от типа на използвания прекурсор, така и от температурата на синтез (фиг. 16б). С по-висок капацитет са получените при ниска температура оксиди – 145 mAh/g спрямо 55 mAh/g (за високотемпературните) след 20 цикъла при скорост на разреждане/зареждане C/20. Като се има предвид, че нискотемпературните шпинелни оксиди са с наноразмерни частици, може да се каже, че причина за по-високия капацитет при тези оксиди е по-лесното акомодиране на напреженията в структурата по време на разряд/зарядния процес. Такъв резултат е бил публикуван и за $Li_4Mn_5O_{12}$ с наноразмерни частици. Новото в проведените от нас изследвания е, че образците с наноразмерни частици имат различни електрохимични свойства. След 20-тия цикъл при скорост C/20 шпинелите получени от ацетато–оксалатни прекурсори имат капацитет около 120-140 mAh/g, докато шпинелите получени от ацетатни прекурсори – 60-70 mAh/g. Тези резултати показват, че

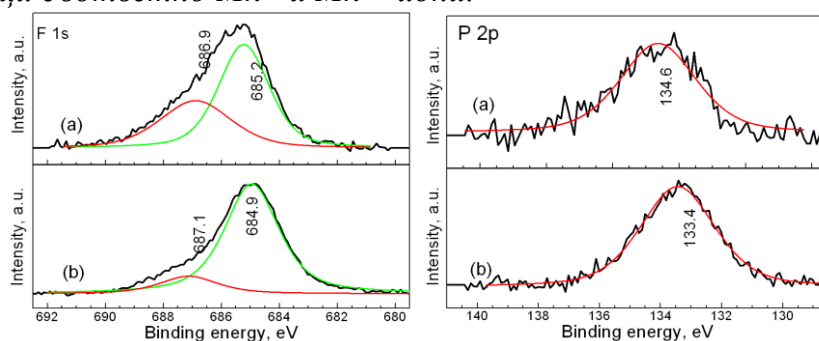
електрохимичните характеристики на наноразмерните оксиди зависят от количеството на слоестоподобните Li_2MnO_3 домени в структурата на шпинелите. Количеството на слоестоподобните домени се определя от метода на синтез и температурата на наляване. По-добрите електрохимични свойства на наноразмерните оксиди получени от ацетато-оксалатни прекурсори се проявяват и при различни скорости на заряд и разряд на електрохимичните клетки. Получаването на нанодоменна структура е причина за по-лесното акомодиране на анизотропните промени при структурния преход, като по този начин се подобрява цикличната стабилност на капацитета на шпинела при многократна интеркалация/деинтеркалация в сравнение с конвенционалния LiMn_2O_4 . Нашите резултати дават връзка между размер на частиците и нанодоменна структура с цел постигане на по-добри електрохимични характеристики на шпинелни оксиди в триволтовата област от потенциали.

Взаимодействие на $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ с електролита. Важен елемент при използването на наноразмерни електродни материали е тяхната стабилност в електролитните разтвори. За да обясним електрохимичните свойства на наноразмерните шпинели $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, имащи различна доменна структура, беше изследвана стабилността им в органичния електролит. За тази цел проследихме взаимодействието електрод-електроли, като анализирахме праховете $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ след престоя им в електролита в продължение на един месец при стайна температура под аргонова атмосфера. При тези условия върху повърхността на частиците се образува стабилен филм. Химичният състав на този филм беше определен чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS). Фотоелектронните спектри на Mn представляват два пика дължащи се на Mn 2p_{3/2} and Mn 2p_{1/2} (фиг. 17). За престоялите в електролит оксиди получени от ацетато-оксалатни и от ацетатни прекурсори положенията на тези пикове имат близки стойности: 642.4/653.9 eV и 642.5/654.4 eV, съответно. Степента на окисление на мангановите йони върху повърхността на оксидите беше определена, като беше сравнена енергията на свързване на мангана в получените оксиди и стандарти (MnO_2 и Mn_2O_3 , съдържащи съответно Mn^{4+} и Mn^{3+}). Сравнение на спектрите показва, че върху повърхността на получените и по двата метода оксиди $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ мангановите йони са в четвърта степен на окисление, която се запазва след престоя на шпинелите в електролит.

На фигура 18 са сравнени фотоелектронните спектри в областта на енергиите на свързване за F 1s. Независимо от типа на използвания прекурсор спектрите могат да се разложат на два сигнала: 684.9/687.1 eV за получения от ацетатни прекурсори $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ и 685.2/686.9 eV за получения от ацетато–оксалатни прекурсори оксид. Нискоенергетичната ивица има по-голяма относителна част в спектъра на флуора. За да се определи състава на съдържащите флуор частици бяха взети предвид литературни данни за енергиите на свързване на флуорсъдържащи съединения като LiF, MnF_2 , $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ и Li_xPF_y . Въз основа на литературните данни сигналът при 684.3–685.0 eV се свързва с флуориди (LiF и MnF_2), докато този при 686.5–687.5 eV се дължи на флуорсъдържащи съединения като $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ и Li_xPF_y . От тези резултати можем да направим извода, че върху повърхността на $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ се отлагат основно флуорсъдържащи съединения.



Фигура 17. Mn 2p_{3/2} и Mn 2p_{1/2} фотоелектронни спектри на $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ синтезирани при 400 °C от ацетато–оксалатни (a) и ацетатни прекурсори; (b) престояли в електролит. За сравнение са показани спектрите на MnO_2 и Mn_2O_3 , като съдържащи съответно Mn^{4+} и Mn^{3+} йони.



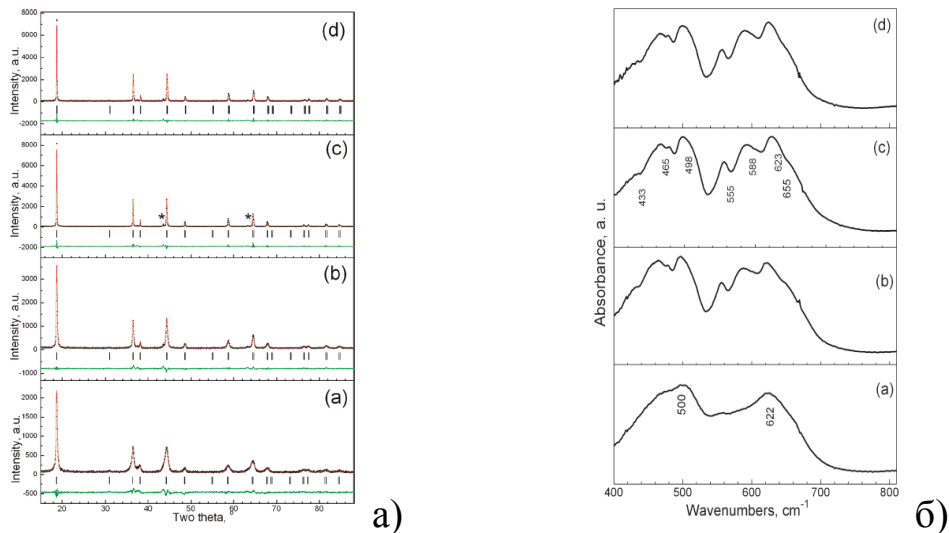
Фигура 18. F 1s и P 2p спектри на литиево–манганови шпинели, синтезиран при 400 °C от ацетатни (a) и ацетато–оксалатни прекурсори (b).

Фотоелектронният спектър на фосфора Р 2р представлява широк пик, чиито център се отмества от 133.4 до 134.6 eV при преход от ацетато-оксалатен към ацетатен прекурсор (фиг. 18). По литературни данни енергия на свързване, по-ниска от 134.5 eV се свързва с P₂O₅ и/или с Li_xPF_yO_z, а енергия по-висока от 134.5 eV се дължи на Li_xPF_y. Следователно, може да се направи извод, че върху повърхността на Li₄Mn₅O₁₂ получени от ацетато-оксалатни и от ацетатни прекурсори се отлагат предимно P₂O₅ и/или Li_xPF_yO_z, като в допълнение при получения от ацетатни прекурсори оксид се отлага и Li_xPF_y.

Сходните съединения върху повърхността на Li₄Mn₅O₁₂ получени от ацетато – оксалатни и ацетатни прекурсори показват, че размерът на частиците оказва влияние върху механизма на взаимодействие между електролита и шпинела. В сравнение с частиците с размери 150- 300 nm, наноразмерните частици (15-30 nm) инициират по-лесно разлагането на LiPF₆ до оксо–фосфо–флуориди. Различията в електрохимичните отнасяния на Li₄Mn₅O₁₂ получени от различни прекурсори се определят от нанодоменната структура и от наноразмерните частици, а не от състава на повърхностния слой на границата електрод/електролит.

Структурно и морфологично охарактеризиране на шпинелни LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O₄. Проведените изследвания върху Li₄Mn₅O₁₂ показват, че най-добри електрохимични свойства проявяват шпинелите получени от ацетато–оксалатни прекурсори. Затова заместените с никел шпинели бяха получени по този метод. За LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O₄ е характерно 1:3 подреждане на Ni²⁺ и Mn⁴⁺ йоните в октаедричните 16d позиции. На фигура 19а са представени са рентгеновите спектри на получените при 400 °C, 600 °C и 800 °C LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O₄. Всички са индексирани с пространствена група Fd-3m, т.е. структурата на получените шпинели е неподредена, в която литиевите йони заемат тетраедричните позиции, а никеловите и мангановите – октаедричните шпинелни позиции. За шпинелните оксиди получен при по-високи температури се наблюдава наличието на известно количество примес от NiO. Параметърът на елементарната клетка зависи от температурата на синтез. За образеца получен при 400 °C стойността на параметъра на елементарната клетка е 8.1851 Å, като с повишение на температурата на синтез намалява до 8.170 Å. По данни от химичния анализ в синтезираните

образци съотношението Ni:Mn е 0.31(1), което е малко по-ниско в сравнение с теоретичната стойност (0.33) за идеално подреден шпинел $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$. При това, съотношението Ni:Mn за изследваните от нас образци не зависи от температурата на синтез. По-ниската от теоретичната стойност на съотношението Ni:Mn означава, че освен Mn^{4+} йоните в шпинелите присъстват и малки количества Mn^{3+} йони.



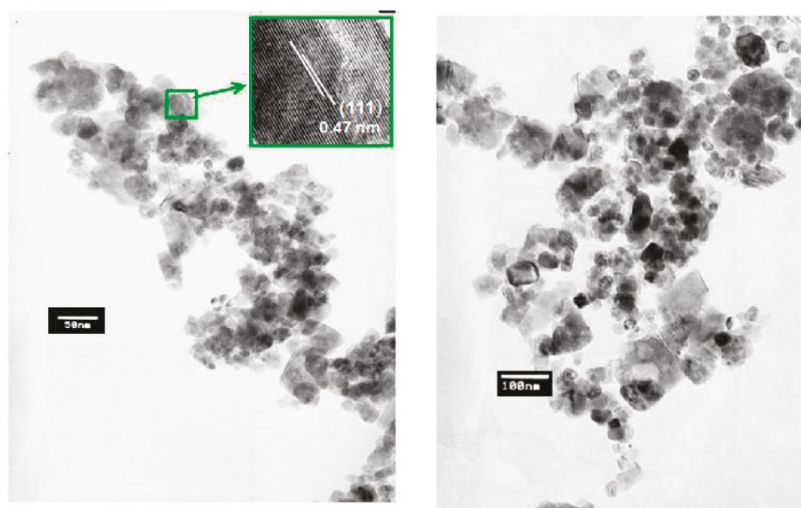
Фигула 19. Прахови рентгенограми и ИЧ спектри на $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ получени от оксалатни прекулсори, синтезирани при 400 °C (a), 600 °C (b) и 800 °C (c) и на третиран с киселина образец (d). Със звезда са отбелязани примесите от NiO.

Йонният радиус на Mn^{3+} йоните е значително по-голям в сравнение с този на Mn^{4+} (0.65\AA спрямо 0.54\AA), което е причина за по-високия параметър на елементарната клетка за образца получен при 400 °C. Това показва, че при 400 °C се образува нестехиометричен по отношение на кислорода шпинелен оксид със състав $\text{LiNi}_{0.48}\text{Mn}_{1.52}\text{O}_{4-\delta}$, като компенсация на зарядите се осъществява посредством Mn^{3+} йони. При повишаване на температурата на синтез кислородните ваканции и свързаните с тях Mn^{3+} йони изчезват, т.е. $\text{LiNi}_{0.48}\text{Mn}_{1.52}\text{O}_{4-\delta}$ се трансформира в $\text{LiNi}_{0.48}\text{Mn}_{1.52}\text{O}_4$. Тъй като факторите на разсейване на никела и мангана имат близки стойности, с рентгеново-дифракционен анализ не могат да се разграничат двете кубични шпинелни модификации с пространствени групи Fd-3m и P4₃32. Инфрачервената спектроскопия е подходящ метод за количествено изследване на катионното подреждане в $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$. За образца получен при 400 °C се виждат две типични шпинелни ивици при 500 и 622 cm^{-1} (фиг. 19б). С повишаване на температурата на синтез тези

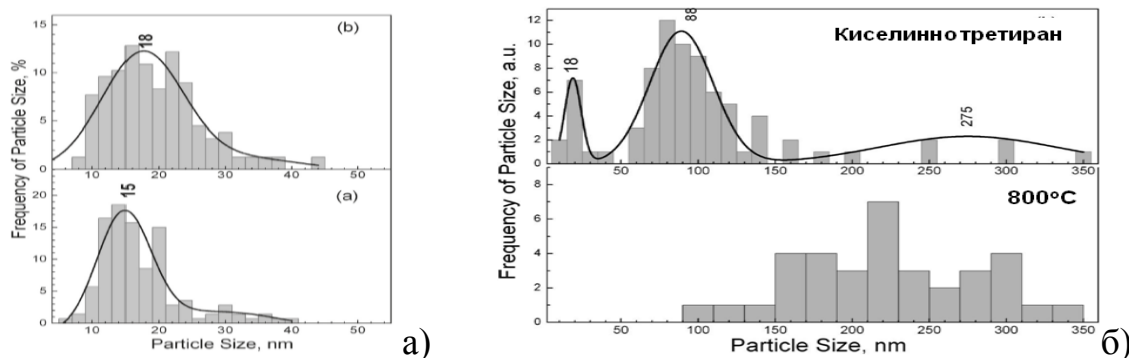
ивици се разцепват на няколко компонента, което показва понижение на симетрията поради подреждане на катионите.

Морфология и третиране с киселина на $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$. Параметър, който може да се контролира чрез начина на синтез, е морфологията на образеца. На фиг. 20 са сравнени светлополеви ТЕМ изображения на образците, получени при 400 и 600 °С. Виждат се добре изкристализирани хексагонални частици.

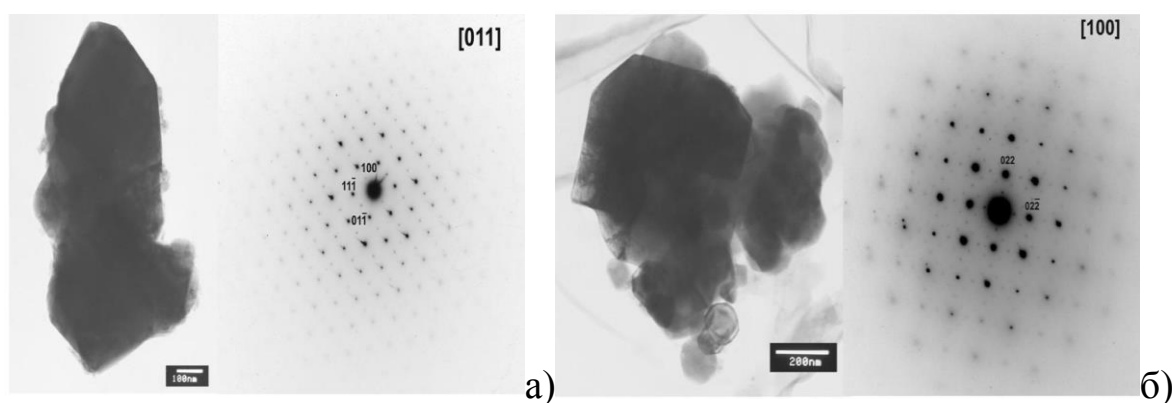
Едномерните изображения от трансмисионна електронна микроскопия с високо разделяне показват решетъчни ивици с $d=4.7\text{\AA}$, което съответства на разстоянието между равнините (111) в кубичната шпинелна структура (4.71 Å). Частиците са наноразмерни, с тясно разпределение по размер: повече от 50 % от тях са с размер между 10 и 20 nm за $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ получен при 400 °С, а за шпинела получен при 600 °С те са основно между 15 и 30 nm (фиг. 21а). За да определим по-прецизно кристалната структура на шпинела получен при 800 °С беше използвана електронна дифракция от избрана област (SAED). На фигура 22а са показани светлополево изображение и съответната електронната дифракция от частица на този шпинел. Образецът се състои от добре остенени хексагонални частици. Електронната дифрактограма показва наличие на интензивни дифракционни петна дължащи се на кубична шпинелна структура (Fd-3m). В допълнение на основните петна могат да се разграничат слабо дифракционни интензивни петна. Наличието на интензивни и слабо интензивни дифракционни петна позволява да се индексирани електронограмата с пространствена група $R\bar{4}_32$ в направление [011]. Тази пространствена група отразява подреждането на Ni^{2+} и Mn^{4+} йони в октаедричните шпинелни позиции (1:3 катионно подреждане). При температура на синтез 800 °С размерът на частиците нараства, като достига 150-300 nm (фиг.21 б). С цел да повлияем върху разпределението на частиците по размер ние третирахме образеца получен при 800 °С с 0.1 M HNO_3 киселина. Важен резултат е, че след третирането с киселина на шпинела получен при 800 °С подреждането на Ni^{2+} и Mn^{4+} йони се запазва, което се вижда от данните от изследванията с инфрачервена спектроскопия, трансмисионна електронна микроскопия, ЕПР и твърдотелен ЯМР спрямо ^7Li . Единственият параметър, който се променя след третирането с киселина, е разпределение на частиците по размер.



Фигура 20. ТЕМ изображения с високо разделяне на образците, получени при 400 (ляво) и 600°C (дясно). Показани са решетъчни ивици за равнината (111).



Фигура 21. а) Разпределение на частиците по размер за $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ получени при 400(а) и 600 °C(б); б) Разпределение на частиците по размер на получен при 800°C и третиран с киселина шпинел $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$.

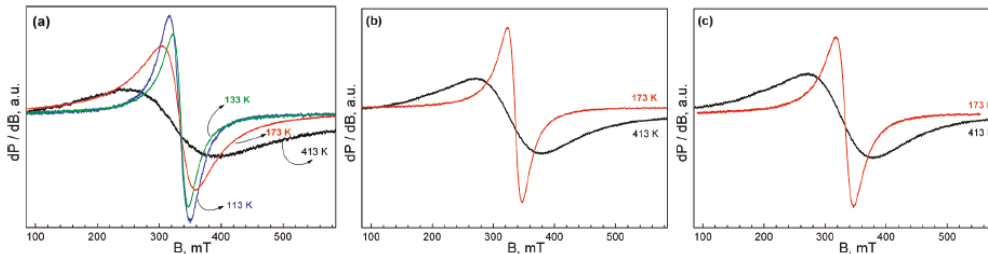


Фигура 22. ТЕМ изображения на получени при 800 °C (а) и на третиран с киселина шпинел (б) получен при 800 °C $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$.

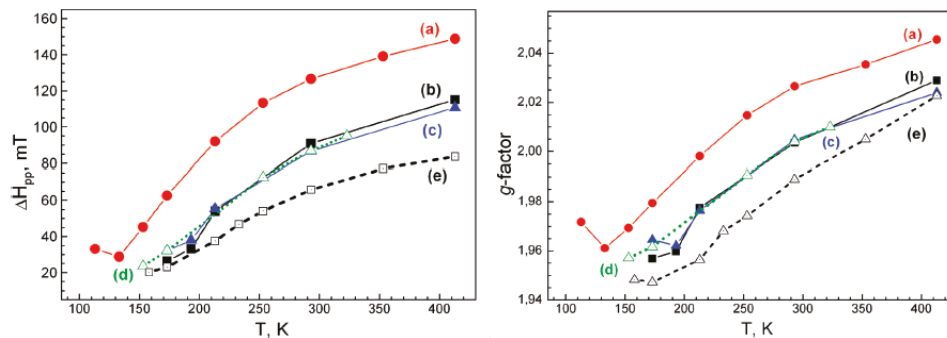
За третирания с киселина образец получен при 800 °С се наблюдават тримодална крива на разпределение на частиците по размер с максимуми съответно при 18, 88 и 275 nm (фиг. 21 б). Следователно, третирането на шпинела с киселина ни позволява да модифицираме разпределението на частиците по размер при запазване на подредането на никеловите и мангановите йони в октаедричните шпинелни позиции. Това модифициране на размера на частиците е следствие от частичното разтваряне на образца.

Локално катионно разпределение на никеловите и мангановите йони в $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$. За да изследваме локалното разпределение на никеловите и манганови йони в $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ ние използвахме ЕПР на Mn^{4+} йони и твърдотелен ЯМР спрямо ${}^7\text{Li}$. За подреденият шпинел температурата на феримагнитен преход е $T_N = 130$ К. Феримагнитната структура е резултат от 90° феромагнитни взаимодействия между $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ и $\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Ni}^{2+}$ и по – силните антиферомагнитни взаимодействия $\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$. Над T_N все още действат част от антиферомагнитните взаимодействия и при $T > 450\text{K}$ се наблюдава преход в парамагнитно състояние. За $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ шпинел, в който са стабилизирани само Ni^{2+} и Mn^{4+} , по литературни данни ЕПР спектъра се дължи на силна резонансна абсорбция в резултат на цялата спинова система $\text{Mn}^{4+} - \text{Ni}^{2+}$, а не на отделните Mn^{4+} и Ni^{2+} йони. На фиг. 23 са представени ЕПР спектрите на $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ синтезирани при 400, 600 и 800 °С. В интервала 150 – 410 К се наблюдава симетрична линия с Лоренцова форма. При охлаждане настъпва силно резонансно отместване – ефективният g-фактор намалява от 2.02 до 1.94, като намалява и ширината на ЕПР линията. Обменните взаимодействия в спиновата система $\text{Mn}^{4+}-\text{Ni}^{2+}$ обуславят наблюдаваното изменение в ефективния g-фактор и ширината на линията. Зависимостите на ефективния g-фактор и на ширината на ЕПР линията от температурата на регистрация на сигнала позволяват да се разграничат $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ в зависимост от катионното им разпределение. В температурния интервал 150-410 К при нискотемпературния шпинел ЕПР линията е по–широка и стойността на g-фактора е по – голяма за разлика от същите параметри при високотемпературните шпинели. За тях и при двете температури на синтез (600 и 800 °С) стойностите на g-фактора и на ширината на линията са близки (фиг 24). При високотемпературните оксиди ЕПР сигналът изчезва под 150 К. За нискотемпературния неподреден шпинел ЕПР сигнал се регистрира дори при 100 К. Разликите в стойностите на ЕПР параметрите за неподредения оксид

и подредените шпинели може да се обясни с различното количество Mn^{3+} йони в шпинелната структура. Тези йони участват в магнитни взаимодействия с Ni^{2+} и Mn^{4+} , като по този начин оказват влияние върху спиновата система $Ni^{2+} - Mn^{4+}$.



Фигура 23. ЕПР спектри на $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ шпинелни оксиди получени при 400 (a), 600 (b) и 800 °C (c), регистрирани при различни температури.



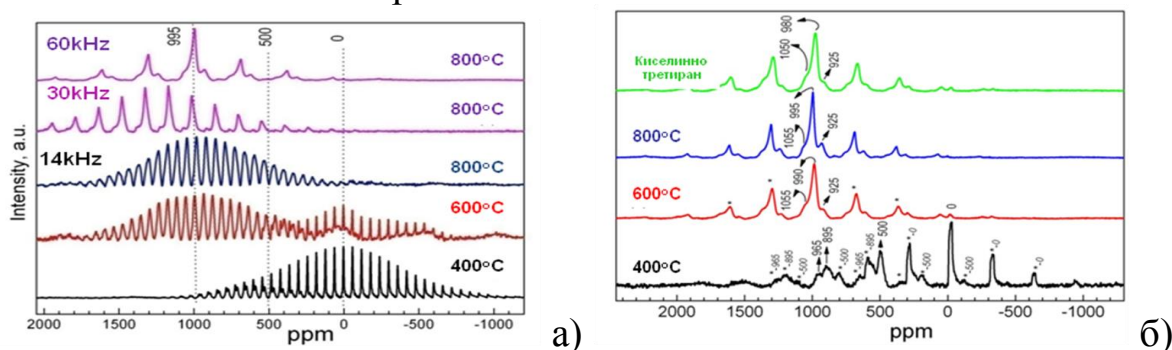
Фигура 24. Температурна зависимост на ширината на ЕПР линията (ΔH_{pp}) и g -фактора за $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ получени при 400 (a), 600 (b), 800 °C (c) и на третиран с киселина образец получен при 800 °C (d). За сравнение са показани и съответните стойности за стехиометричен подреден шпинел с „идеалното“ съотношение 1:3 (e).

За илюстрация на чувствителността на ЕПР метода към наличието на малки количества Mn^{3+} йони бяха сравнени параметрите на стехиометричен подреден шпинел с „идеално“ съотношение $Ni:Mn=1:3$ с тези на изследваните шпинели, получени при 400, 600 и 800 °C. Както се вижда на фигурата, ходът на зависимостите на ширина на ЕПР линията и на g -фактора от температурата на регистрация за всички образци е един и същ, но ЕПР параметрите на стандарта са с по-ниски стойности в сравнение с тези на изследваните образци за целия температурен интервал 150-410 K. По данни от химичния анализ шпинелите, получени при 600 и 800 °C, съдържат малки количества Mn^{3+} йони, които компенсират отклонението в съотношението между $Ni:Mn$ от „идеалната“ стойност 1:3. Промяна в ЕПР параметрите показва, че дори малки количества Mn^{3+} водят до промяна в стойностите на ЕПР параметрите. Това отклонение е най-

голямо за образеца получен при 400 °С, за който количеството на Mn^{3+} йоните е най-голямо. Наличието на по-големи количества Mn^{3+} йони в $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ получен при 400 °С може да обясни липсата на ясно очертан феримагнитен преход за този образец при 150 К.

Освен чрез ЕПР, информация за разпределението на никеловите и на мангановите йони в $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ беше получена и от данните за локалното обкръжение на литиевите йони, определено с твърдотелен ядрено – магнитен резонанс спрямо 7Li с въртене на ротора под магически ъгъл. В $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ с подреждане $Ni^{2+}/Mn^{4+} = 1:3$, всеки литиев йон попада в тетраедрична позиция и е заобиколен от 9 Mn^{4+} и 3 Ni^{2+} йони. Присъствието на парамагнитните Ni^{2+} и Mn^{4+} в непосредствена близост до Li води до значително химично отместване поради свръхфини взаимодействия между несдвоените електрони на парамагнитните йони и литиевото ядро. По литературни данни в зависимост от условията на получаване, химичното отместване в спектъра за $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ спрямо 6Li е при 925 и 948 ppm. За $LiMn_2O_4$, при който литиевото ядро е заобиколено само от Mn^{3+} и Mn^{4+} , химичното отместване е при около 500 ppm. Тези литературни данни показват, че химичното отместване се влияе от състава на първата координационна сфера на лития. На фигура 25а и 25б са сравнени 7Li ЯМР спектри на $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ получени при 400, 600 и 800 °С. При ниска скорост на въртене на ротора (14 kHz) профилът на ЯМР сигнала е сложен поради наслагване на сигнали и сателити. Съществено подобрение във вида на ЯМР спектъра се постига при прилагане на по-високи скорости на въртене на ротора. При скорост на въртене 60 kHz се регистрира спектър с добро разделяне, от който може да се извлече информация. За подредените $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ шпинелни оксиди получени при 600 и 800 °С се регистрира интензивен резонанс при 995 ppm и по-слаби резонанси при 920 и при 1055 ppm. По литературни данни сигналът при 995 ppm при високотемпературните образци може да се припише на 7Li в тетраедрична позиция, намиращ се в обкръжение на 3 Ni^{2+} и 9 Mn^{4+} . По-слабият сигнал при 920 ppm показва, че 7Li има в първата си координационна сфера не само Ni^{2+} и Mn^{4+} , но и от Mn^{3+} . Сигналът в най-слабото поле (при около 1055 ppm) може да се дължи на 7Li , който има по-голям брой Ni^{2+} като първи метални съседи в обкръжението си. За разлика от подредените $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ оксиди, при неподредения шпинел ЯМР спектърът на 7Li е много сложен дори при много високи скорости на въртене на ротора (фиг. 25б). При неподредения $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ получен при 400 °С могат да се различат

три основни ЯМР резонанса на ${}^7\text{Li}$: при 900, 500 и около 0 ppm. Резонансът при 0 ppm показва, че литий се намира в диамагнитно обкръжение. Най-вероятно, това са онечиствания от литиеви соли (като нереагирани литиеви съединения – карбонати, хидроксида). Трябва да се отбележи, че при шпинелите получени при високи температури също се наблюдава резонанс с нисък интензитет при около 0 ppm. Резонансът при около 900 ppm може да се разложи на поне два компонента, съответно при 965 и 895 ppm и със съотношение на интензитетите 1:4. Резонансът при 500 ppm е близък до този наблюдаван за ${}^6\text{Li}$ в LiMn_2O_4 . Регистрирането на няколко резонанса при $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ получен при 400 °C е указание за наличието на три типа литиеви йони, различаващи се по състава на първата координационна сфера (съотношение Ni/Mn и съдържанието на Mn^{3+} йони). Резонансът при 960 ppm показва, че литий се намира в обкръжение на Ni^{2+} и Mn^{4+} , подобно на това в подредения $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ оксид. Малката разлика в химичното отместване на ${}^7\text{Li}$ при подредения и неподредения шпинел (съответно 995 и 965 ppm) може да се свърже с техните различни магнитни свойства, които бяха демонстрирани при ЕПР експериментите (при неподредения шпинел се регистрира ЕПР сигнал под 150 К). Резонансът при 895 ppm показва, че в първата координационна сфера на лития, в допълнение към Ni^{2+} и Mn^{4+} йоните присъстват и Mn^{3+} йони.

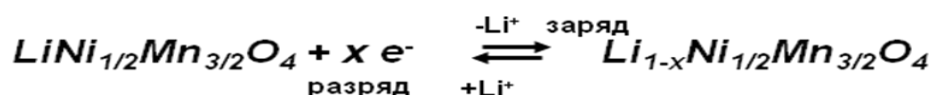


Фигура 25. а) ЯМР спектри спрямо ${}^7\text{Li}$ при скорост на въртене на ротора 14, 30 и 60 kHz за образците получени при 400, 600 и 800 °C; б) ЯМР спектри спрямо ${}^7\text{Li}$ при скорост на въртене на ротора 60 kHz за образците получени при 400, 600 и 800 °C.

Резонанс при 500 ppm може да бъде приписан на Li, който се намира в обкръжение на Mn^{3+} и Mn^{4+} , така както при шпинела LiMn_2O_4 . Наличието на три резонанса в неподредения шпинел $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ е указание за нехомогенно разпределение на Mn^{3+} йоните в състава му. Този резултат е в съгласие с по-високото съдържание на Mn^{3+} йони в неподредения шпинел в сравнение с подредените оксиди. ЯМР

результатите за нехомогенното разпределение на мангановите и никеловите катиони са в съответствие и с данните от ЕПР изследванията на $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ получен при $400\text{ }^\circ\text{C}$. Ето защо може да се предположи, че Ni^{2+} , Mn^{4+} и Mn^{3+} сегрегират в структурата на октаедричния шпинел по такъв начин, че се образуват домени с различен състав: $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ или $\text{Ni}^{2+}/\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$. Сегрегацията на Ni^{2+} , Mn^{4+} и Mn^{3+} , се осъществява на нано-ниво и не нарушава кубичната Fd-3m шпинелна структура. С повишение на температурата на синтез количеството на Mn^{3+} намалява, нано – доменната структура изчезва, а Ni^{2+} и Mn^{4+} йоните се подреждат в далечен порядък. Въпреки това, дори за образца получен при $800\text{ }^\circ\text{C}$, с ЯМР се регистрира известен безпорядък на мангановите и никеловите йони.

Електрохимична интеркалация на литий в шпинела $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$. Електрохимичните изследвания на литиево-никелово-мангановите оксиди бе осъществено също в двуелектродни клетки с литиев анод и катод – изследваното вещество. Клетките работиха в галваностатичен режим в потенциални граници $3.5\text{--}4.95\text{V}$. С цел по-добро сравнение на електрохимичните характеристики на образците на фигурата е представена първата производна на тези криви (фиг. 26). Във високоволтовата област на всички криви се вижда интензивен пик на окисление/редукция при 4.7 V . Тези пикове отговарят на деинтеркалация на литиеви йони от $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ посредством редокси-двойката $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$:

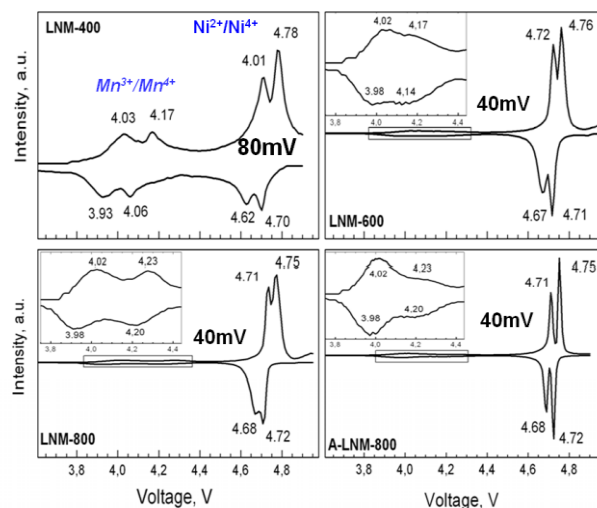


Специфичният разряден капацитет за двата подредени шпинели с нано- и субмикронни размери на частиците има еднаква стойност - 110 mAh/g . За неподредения наноразмерен шпинелен оксид стойността на капацитета е по-ниска – 80 mAh/g . Пиковете на окисление и редукция са разцепени, като стойността на това разцепване е по-голямо за неподредения оксид (80 mV) и има една и съща стойност за подредените шпинели получени при 600 и $800\text{ }^\circ\text{C}$ и за третирания с киселина образец (около 40 mV). Трябва да се отбележи, че въпреки разликата в размера на частиците за подредените образци (15 и 250 nm съответно), стойността на разцепването не се променя. Този резултат означава, че размерът на частиците не е определящ за стойността на разцепването на пика при 4.7 V . Като се имат предвид данните от ЕПР и твърдотелен ЯМР на

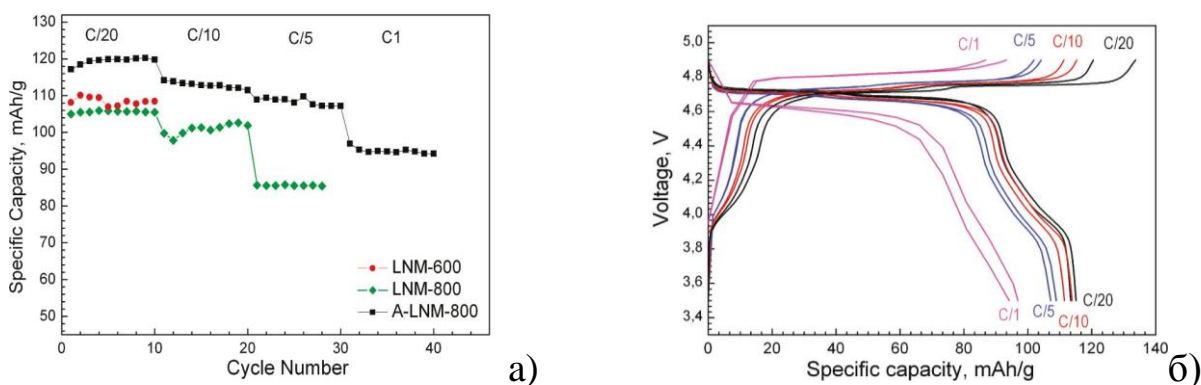
${}^7\text{Li}$ можем да изкажем предположение, че доменната структура на неподредения оксид, получен при $400\text{ }^\circ\text{C}$, оказва влияние върху механизма на електрохимичната реакция. Катионното подреждане влияе върху механизма на електрохимичната реакция, и по – конкретно има ефект върху стойностите на потенциала, при който се извършва деинтеркалацията/интеркалация на литиевите йони. Близките стойности на разцепването на високоволтовия пик за $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ получен при $800\text{ }^\circ\text{C}$ и след третирането му с киселина доказва още веднъж, че третирането с киселина не е нарушило далечния порядък на подреждане на никеловите и манганови йони в шпинелните $16d$ места. Освен основния интензивен пик в петволтовата област, се наблюдават допълнителни слабо интензивни пикове в четириволтовата област, чието положение зависи от условията на синтез. И тук се наблюдава разцепване на пиковете на окисление и редукция. Капацитетът свързан с тази реакция е по-голям за неподредения шпинел: 30 mAh/g и е 15 mAh/g и 18 mAh/g за образците получени при $600\text{ }^\circ\text{C}$ и $800\text{ }^\circ\text{C}$, съответно. Двустадийният електрохимичен процес в четириволтовата област от потенциали наподобява окислително-редукционна реакция в незаместения шпинел LiMn_2O_4 с участието на редокси – двойката $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Електрохимичната реакция при LiMn_2O_4 се описва като двуфазен процес свързан с подреждането на литиевите йони в тетраедричните позиции. Ето защо и при $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ можем да свържем пика в четириволтовата област с участието на редокси – двойката $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. По-високият капацитет в тази потенциална област на получения при $400\text{ }^\circ\text{C}$ образец е в съгласие с по-голямото количество на Mn^{3+} йони в неговата структура. Следователно, електрохимичната реакция в четириволтовата област се дължи на участието на Mn^{3+} йоните от домените $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Регистрирането на пикове в четириволтовата област и при подредените шпинели е указание за съществуването на следи от Mn^{3+} и известна разподреденост на Ni/Mn йоните в тях. Трябва да се отбележи, че редокси – процесите свързани с $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ са обратими, както и основния редокси процес $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$.

Разпределението на частиците по размер оказва влияние върху стабилността на капацитета при продължително циклиране. При ниска скорост на циклиране ($\text{C}/20$) нискотемпературният неподреден шпинел е с най-нисък капацитет – 65 mAh/g , докато капацитетът на подредения шпинел с наноразмерни частици е със значително по – висока стойност – 105 mAh/g (фиг. 27). С увеличаване на размера на частиците капацитетът слабо намалява. Интересен резултат е, че с

най-добри електрохимични характеристики е третирания с киселина подреден шпинел, чиито размери на частиците са в нано- и микро-областта: разряден капацитет е около 120 mAh/g при скорост на циклиране на клетката C/20 и около 90 mAh/g при скорост C/1.



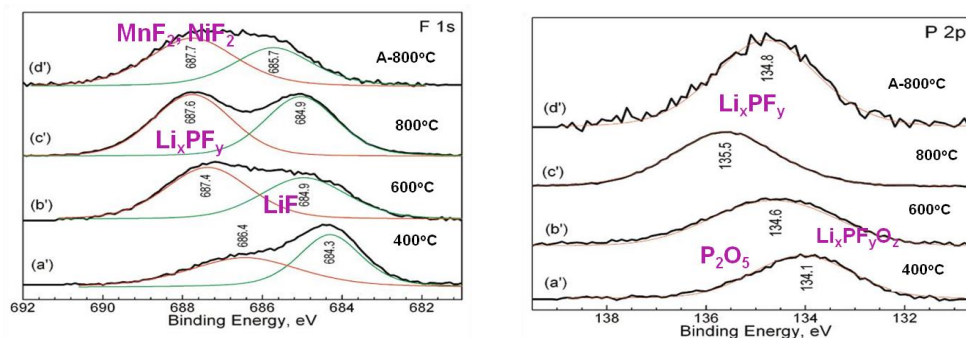
Фигура 26. Представени са електрохимични криви като първа производна на зависимостта капацитет- потенциал.



Фигура 27. а) Стабилност на капацитета при различни скорости на заряд/разряд на електрохимичната клетка за образците получени при 600 °C (LNM-600), при 800 °C (LNM-800) и на третирания с киселина образец A-LNM-800; б) Заряд/разрядни криви при различни скорости на работа за третирания с киселина образец A-LNM-800.

Взаимодействие на $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ с електролита. За да изясним електрохимичните свойства на шпинела ние изследвахме стабилността на този материал в органичен електролит. Анализ на възможните реакции на взаимодействие на материала с електролита е направен след престояване на образците в електролитния разтвор в продължение на един месец при стайна температура под аргонова атмосфера. Съставът на получения при тези условия филм върху повърхността на образците бе изследван чрез рентгенова

фотоелектронна спектроскопия. Бяха сравнени фотоелектронните спектри на чистите шпинели и на престоялите в електролит образци в областта на свързващите енергии на въглерода, кислорода, флуора, фосфор, никел и манган. На фигури 34 са представени фотоелектронните спектри на престоялите в електролит образци в зависимост от енергия на свързване на флуор и фосфор.



Фигура 34. Фотоелектронни спектри на $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ на престояли в електролит образци: при $400\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$ и $800\text{ }^\circ\text{C}$, както и на третиран с киселина оксид.

Изчисленото по данни от рентгеновата фотоелектронна спектроскопия съотношение Ni/Mn за шпинелните оксиди с подредена структура е близо 0.3, което съвпада с това изчислено от химичния анализ (0.31). За неподредения шпинел стойността на съотношението е малко по-високо—0.35. Това предполага, че повърхността на получения при $400\text{ }^\circ\text{C}$ оксид е по – богата на никел. Този факт може да бъде обяснен с нехомогенното разпределение на никеловите и мангановите йони, както беше установено чрез твърдотелен ЯМР. Спектрите F 1s и P 1p показват разлики в състава на повърхността на изследваните шпинели в зависимост от начина на получаването им. Спектърът F 1s се състои от два припокриващи се пика, които слабо се отместват при прехода от неподредена към подредена структура: 684.3/686.4; 684.9/687.4 и 684.9/687.9 eV за образците получени съответно при 400, 600 и 800 °C (фиг. 34). В спектъра на F 1s за третираният с киселина оксид се наблюдава пик при 685.7/687.7 eV. По литературни данни пикът с по – ниска енергия (684.3 eV) се дължи на LiF. Сравняването на фотоелектронните спектри разкрива, че LiF се отлага предимно върху повърхността на неподредения шпинелен оксид. Свързващата енергия на F 1s, която варира между 684.3 и 685.0 eV, се дължи на NiF_2 и MnF_2 . Покриването на подредените оксиди с флуорсъдържащи съединения е в съответствие с Ni 2p_{3/2} спектрите за изходния и третирания с киселина образец. Пикът F 1s между 686.5 – 687.6 eV се дължи на

флуорсъдържащи съединения от типа на $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ и Li_xPF_y . Тези съединения се наблюдават върху повърхността на третирания с киселина образец.

P 2p спектърът на фосфора е представлява широк пик, който се отмества към по – висока енергия на свързване при преход от неподредена към подредена шпинелна структура: 131.1, 134.6 и 135.5 eV съответно за синтезираните при 400, 600 и 800 °C шпинели. P 2p спектърът на третирания с киселина шпинел е при 134.8 eV. По литературни данни пикът с по – ниска свързваща енергия (< 134.5 eV) се дължи на P_2O_5 и/или $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ в, а този с по – висока свързваща енергия (> 134,5 eV) – с Li_xPF_y . Следователно Li_xPF_y се отлага на повърхността на подредения и върху третирания с киселина шпинелен оксид, а върху повърхността на неподредения шпинел се отлагат предимно P_2O_5 и/или $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$. Присъствието на флуорсъдържащи съединения върху шпинелната повърхност се дължи на термичната нестабилност на литиевата сол LiPF_6 сол. Известно е, че LiPF_6 се разлага до LiF and PF_5 дори при стайна температура. Реакционният продукт PF_5 е силна Люисова киселина, която може да инициира реакции с електролита и с шпинелния електрод. В литературата има данни, че PF_5 играе съществена роля при изграждането на твърд филм върху повърхността на електрода (SEI) съдържащ смес от органични и неорганични съединения.

Основният резултат от изследванията с рентгенова фотоелектронна спектроскопия е, че $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ взаимодейства с LiPF_6 от електролита. Реакцията протича в зависимост от размера на частиците. Върху наноразмерните частици се отлагат предимно $\text{LiF}/\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z/\text{P}_2\text{O}_5$, докато върху частиците със субмикронни размери $\text{Li}_x\text{PF}_y/\text{Ni},\text{MnF}_2$. Следователно, наноразмерните частици иницират разлагане на LiPF_6 до окси – фосфо – флуориди по – лесно в сравнение с по – големите частици. Аналогичен резултат бе получен и при изследване на взаимодействието на $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ с електролита. Стабилността на третирания с киселина шпинел в електролита е по – висока в сравнение с наноразмерния нискотемпературен оксид. Нискотемпературният неподреден шпинел съдържа, освен Mn^{4+} , и Mn^{3+} йони. По тази причина не е изключено взаимодействие на Mn^{3+} йоните с литиевата сол. Това води до различен състав на повърхността на подредените и неподредения шпинелен оксиди.

ИЗВОДИ:

1. Разработени са два прекурсорни метода за синтез на нискотемпературен $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ шпинелен оксид: ацетатен и ацетато-оксалатен. Установено е, че структурата на $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ се състои от нанодомени със състав подобен съответно на шпинелния оксид $\text{Li}_{4/3-x}\text{Mn}_{5/3+x}\text{O}_4$ и на слоестия оксид Li_2MnO_3 . Количеството на слоестоподобните нанодомени се определя от типа на използвания прекурсор.
2. Показано е, че нанодоменната структура и размерите на частиците влияят върху електрохимичните характеристики на $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$. С по-висок капацитет и по-добра циклична стабилност са получените наноразмерни $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, в които количеството на слоестоподобните домени е по-малко.
3. Взаимодействието на $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ шпинелни оксиди с органичния електролит протича с образуването на P_2O_5 и/или $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ върху повърхността им, независимо от типа на използвания прекурсор.
4. По ацетато-оксалатния метод при ниски температури е синтезиран нестехиометричен наноразмерен $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_{4-\delta}$ шпинел, в който разпределението на катионите се осъществява с образуването на нанодомени със състави ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$), ($\text{Ni}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$) и ($\text{Ni}^{2+}/\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$). С повишаване на температурата на синтез се наблюдава подреждане на Ni^{2+} и Mn^{4+} йоните в съотношение 1:3 в октаедричните позиции на $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$, а количеството на Mn^{3+} намалява.
5. Катионното подреждане в $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ влияе върху стойностите на потенциала, при който се извършва обратима интеркалация на литиеви йони. Наноразмерните $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ имат по-стабилен капацитет при циклиране от микроразмерните шпинели.
6. Реакцията на взаимодействие на $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ с електролита протича в зависимост от размера на частиците. Върху наноразмерните частици се отлагат предимно $\text{LiF}/\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z/\text{P}_2\text{O}_5$, докато върху частиците със субмикронни размери - $\text{Li}_x\text{PF}_y/\text{Ni}$, MnF_2 .
7. Установено е, че с най-добри електрохимични свойства в 5-волтовата област от потенциали е третиран с киселина подреден $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ шпинел, съдържащ едновременно нано- и субмикроразмерни частици.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработени са прекурсорни два метода – ацетатен и ацетатно–оксалатен – подходящи за получаване на наноразмерни литиево-манганови и литиево–никелово–манганови шпинелни оксиди като катодни материали. Предимствата на тези два метода произтичат от възможността да се контролират едновременно морфологията и катионното разпределение в структурата на шпинелните оксиди. Електрохимичните свойства на шпинелните оксиди могат да се подобрят чрез подходящо оптимизиране на размера на частиците и на нанодоменната структура.

Списък на научните публикации, включени в дисертацията:

1. Sv. Ivanova, E. Zhecheva, D. Nihtianova, R. Stoyanova, “*Nanodomain structure of $Li_4Mn_5O_{12}$ spinel*”, **Journal of Materials Science**, 46 (2011) 7098–7105.
2. Sv. Ivanova, E. Zhecheva, R. Stoyanova, D. Nihtianova, S. Wegner, P. Tzvetkova, S. Simova, “*High-Voltage $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ Spinel: Cationic Order and Particle Size Distribution*”, **J. Phys. Chem. C**, 115 (2011) 25170–25182.
3. Sv. Ivanova, E. Zhecheva, D. Nihtianova, Ml. Mladenov and R. Stoyanova, “*Electrochemical Intercalation of Li^+ into nanodomains $Li_4Mn_5O_{12}$* ”, **Journal of Alloys and Compounds**, 561 (2013) 252–261.

**Цитати на научните публикации, включени
в дисертацията:**

1. Sv. Ivanova, E. Zhecheva, D. Nihtianova, R. Stoyanova, “*Nanodomain structure of $Li_4Mn_5O_{12}$ spinel*”, **Journal of Materials Science**, 46 (2011) 7098–7105:
 - 1.1. D. V. Kostova, K. I. Aleksieva, D. R. Mehandjiev, **Comptes Rendus de L'Academie Bulgare des Sciences**, 65 (2012) 765-770.
 - 1.2. Jianmin Ma, Jun Zhang, Shurong Wang, et al., **J. Phys. Chem. C**, 115 (2011) 25183-25183 DOI: 10.1021/jp210651 Published: DEC 22.
 - 1.3. Y. Dong, Z. Wang, H. Qin, X Sui, **RSC Advances**, 2 (2012) 11988-11992.

2. Sv. Ivanova, E. Zhecheva, R. Stoyanova, D. Nihtianova, S. Wegner, P. Tzvetkova, S. Simova, “*High-Voltage $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ Spinel: Cationic Order and Particle Size Distribution*, **J. Phys. Chem. C**, 115 (2011) 25170–25182:
 - 2.1. S. J. R. Prabakar, S. C. Han, S. P. Singh, D. Lee, K.- S. Sohn, M. Pyo, **J. Power Sources**, 209 (2012) 57-64, doi:10.1016/j.jpowsour.2012.02.053.
 - 2.2. Jordi Cabana, Montserrat Casas-Cabanas, Fredrick O. Omenya, Natasha A. Chernova, Dongli Zeng, M. Stanley Whittingham, Clare P. Grey, **Chem. Mater.** , 24 (2012) 2952-2964.
 - 2.3. H. Xu, B. Cheng, E. Xu, L. Xu, J. Yang, Y. Qian, **Int. J. Electrochem. Sci.** , 7 (2012) 11917-11929.
 - 2.4. Katharine R. Chemelewski , Dong Wook Shin , Wei Li and Arumugam Manthiram, **J. Mater. Chem. A** 1, (2013) 3347-3354.
 - 2.5. Bin Hai, Alpesh K. Shukla , Hugues Duncan and Guoying Chen, **J. Mater. Chem. A**1, (2013) 759-769.
 - 2.6. Wei, Qiliang; Wang, Xianyou; Yang, Xiukang; et al., **J. Mater. Chem. A**, 1 (2013) 4010-4016 .
 - 2.7. Po Gao, Lu Wang, Lin Chen, Xuefan Jiang, João Pinto, Gang Yang, **Electrochim. Acta**, (2013) in press.

3. Sv. Ivanova, E. Zhecheva, D. Nihtianova, Ml. Mladenov and R. Stoyanova, “*Electrochemical Intercalation of Li^+ into nanodomains $Li_4Mn_5O_{12}$* ”, **Journal of Alloys and Compounds** 561, (2013) 252–261:

4. B. Hu, X. Wang, Q. Wei, H. Shu, X. Yang, Y. Bai, H. Wu, Y. Song, L. Liu, J. Alloys Comp. (2013), doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.049>.

УЧАСТИЯ В КОНФЕРЕНЦИИ:

УСТНИ ДОКЛАДИ:

1. Светлана Иванова, Екатерина Жечева, Радостина Стоянова, „Синтез и структура на нанокompозити на основата на манганови шпинели за литиево-йонни батерии”, III-ти Пролетен семинар на младите учени и докторанти от БАН “Интердисциплинарна химия”, 23-25 април 2010, Творчески дом на БАН – Витоша.
2. Светлана Иванова, Екатерина Жечева, Радостина Стоянова, Диана Нихтянова, „Синтез и охарактеризиране на нанодоменна структура на $Li_4Mn_5O_{12}$ шпинел”, IV-ти Пролетен семинар на младите учени и докторанти от БАН “Интердисциплинарна химия”, 15-17 април 2011, Творчески дом на БАН – Витоша.
3. Светлана Иванова, Екатерина Жечева, Радостина Стоянова, Диана Нихтянова, Младен Младенов, „Синтез и структура на нанокompозити на основата на манганови шпинели за литиево-йонни батерии”, V-ти Пролетен семинар на докторантите и младите учени “Интердисциплинарна химия”, 20-22 април 2012, Творчески дом на БАН – Витоша.
4. Светлана Иванова, Екатерина Жечева, Радостина Стоянова, Диана Нихтянова, Младен Младенов, „Нанодоменна структура и влиянието ѝ върху електрохимична интеркалация на Li^+ в $Li_4Mn_5O_{12}$ ”, VI-ти Пролетен семинар на младите учени и докторанти от БАН “Интердисциплинарна химия”, 17-19 април 2013, Творчески дом на БАН – Витоша.

ПОСТЕРНИ СЪОБЩЕНИЯ:

1. Svetlana Ivanova, Radostina Stoyanova and Ekaterina Zhecheva, “*Structural Characterization of Manganese-based Composite Electrode Materials for Lithium-ion Batteries*”, Workshop on Size-Dependent Effects in Materials for Environmental Protection and Energy Application SizeMat, May 25 - 27, 2006, Varna, Bulgaria.
2. Svetlana Ivanova, Ekaterina Zhecheva, Radostina Stoyanova, “*Manganese-based Composite Electrode Materials for Lithium-ion Batteries*”, 8th International Conference Advanced batteries and accumulators A.B.A.-8, 3-7 June, 2007, University of Technology, Brno, Czech Republic.
3. Svetlana Ivanova, Radostina Stoyanova, Ekaterina Zhecheva, “*Manganese-based Composite Electrode Materials for Lithium-ion Batteries*”, Mission Closing Conference, April 3-5, 2008, Bankya, Bulgaria.
4. Sv. Ivanova, E. Zhecheva, R. Stoyanova, “*Mn⁴⁺-Based Nanosized Spinels: HRTEM, EPR and Electrochemical Studies*”, Seventh International Conference “Inorganic Materials”, 12-14 September 2010, Biarritz, France.
5. Svetlana Ivanova, Ekaterina Zhecheva and Radostina Stoyanova, “*Local Structure, Morphology and Electrochemistry of Mn⁴⁺-Based Nanosized Spinels*”, Second Workshop on Size-Dependent Effects in Materials for Environmental Protection and Energy Application SizeMat2, 19-21 September 2010, Nessebar, Bulgaria.
6. Sv. Ivanova, E. Zhecheva, D. Nihtianova, R. Stoyanova “*Nickel-Manganese Cationic Order, Particle Size Distribution and Lithium Intercalation in Ni_{1/2}Mn_{3/2}O₄ High Voltage Electrodes*”, Seventh National Conference on Chemistry and International Conference of Green Technologies and Protection, 26-29 May 2011, Sofia, Bulgaria.

7. Sv. Ivanova, E. Zhecheva, D. Nihtianova, Ml. Mladenov and R. Stoyanova, “*High-Voltage $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ Spinel: Cationic Order and Particle Size Distribution*”, Lithium Batteries Discussion LiBD-2011, 12-17 June 2011, Arcachon, France.

8. Sv. Ivanova, E. Zhecheva, D. Nihtianova, Ml. Mladenov and R. Stoyanova, “*Effect of the Cationic Order and Morphology on the Lithium Extraction in High-Voltage $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ Spinel*”, University of Pardubice, 10 - 14 June 2012, Pardubice, Czech Republic.

9. Sv. Ivanova, E. Zhecheva, R. Stoyanova, “*Acid treatment to control Li^+ intercalation properties of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$* ”, Anniversary Scientific Conference with International Participation, 4-5 June, 2013, Sofia, Bulgaria.

10. Sv. Ivanova, E. Zhecheva, R. Stoyanova, “*Intercalation Properties of Nanosized Manganese-based Oxides as Electrodes for Lithium-ion*”, 15th Symposium “Materials, Methods and Technologies”, 10-14 June 2013, Bulgaria.

