

УДК 541.136

Б.Я. Депутат

Синтез, кристалічна структура та електричні властивості керамік $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ на межі метастабільних станів

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

На основі X-проміневоєструктурних, мессбауєрівських, імпедансних, електронно-мікроскопічних та електрохімічних досліджень здійснено комплексну аналізу твердих розчинів літєвих феритів та літєвих алюмінатів у широкому концентраційному діапазоні в залежності від умов охолодження на завершальному етапі твердофазного керамічного синтезу. Встановлено зв'язок між модифікацією фазового складу, кристалічної структури та електричними властивостями. Досліджено концентраційні межі існування гетерофазности системи $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ у ділянках метастабільних станів, фазовий склад, особливості будови зерен отриманих зразків. Вивчено залежність електрофізичних властивостей керамік від складу та умов аналізу.

Показано, що зразки, які отримані у квазірівновагових умовах, мають високі значення йонної складової провідності з коефіцієнтом дифузії літію $0,5 \cdot 10^{-12}$ см/с. Йонна провідність реалізується у зернах шпінельної фази, що є основною. Існування сегнетоелектричного температурного діапазону зразків визначається поляризацією межі зерен за рахунок міграції йонів Li^+ . Йонна провідність загартованих шпінелей блокується на межі мезоструктурних утворень, які є ділянками, збагаченими або збідненими йонами Al^{3+} .

Електронна провідність зразків є суперпозицією електронно-стрибкового та активаційного процесів, які проявляються у різних температурних діапазонах.

Показано, що кристалічна структура та мікроструктурні утворення твердих розчинів літєвих феритів та літєвих алюмінатів на межі метастабільних станів дозволяють отримати придатну для літєвої електрохімічної інтеркаляції систему з необхідними інтеркаляційними та електрон-транспортними характеристиками. Це робить можливим побудову літєвих хемічних джерел струму із катодами на основі отриманих систем без залучення додаткових технологічних прийомів.

Отримані джерела струму з робочою напругою ~ 2 В характеризується питомим зарядом ~ 300 А·год./кг та питомою енергією ~ 625 Вт·год./кг.

Ключові слова: шпінель, катодна речовина, питома ємність, провідність, літєві джерела струму.

В. Ya. Deputat

Synthesis, Crystal Structure and Electric Properties of Ceramics $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ on Transition to Metastable Condition

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The thesis offers a comprehensive analysis of solid solutions of lithium ferrite and lithium aluminates in a wide concentration range, depending on the cooling conditions at the final stage of solid ceramic synthesis. The analysis was made on the basis of X-ray structural research, Mossbauer and impedance study, electron microscopy and electrochemical research. The interaction between modification of the phase composition, crystal structure and electrical properties has been defined. Thesis investigates the concentration frames of the hetero phase system $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ within metastable states, phase composition and grain structure characteristics of the samples. The impact of conditions and procedure of the analysis on ceramics electrophysical properties has been studied.

The research has proved that the samples obtained under quasiequilibrium conditions have high rate of ionic conductivity with the diffusion coefficient of lithium $0,5 \cdot 10^{-12}$ cm/sec. Ionic conductivity of the heat-

treated spinel is blocked on the edge of mesostructural formations which are areas enriched or depleted by Al^{3+} ions.

Electronic conductivity of samples is the superposition of electron-jumped and activation processes that occur in different temperature ranges.

The thesis proves that the crystal structure and microstructural units of solid solutions of lithium ferrite and lithium aluminates on transition to metastable states allows obtaining system suitable for electrochemical lithium intercalation with the necessary intercalation and electron-transport properties. This makes it possible to build a lithium chemical power sources with the cathode on the basis of the obtained system without additional technological methods.

The obtained power source with the voltage ~ 2 is characterized by the specific charge of ~ 300 A·h/kg and energy density of ~ 625 W·h/kg.

Key words: spinel, cathode material, specific capacity, conductivity, lithium current sources.

Стаття постуила до редакції 25.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

Вступ

Стрімкий розвиток автономних джерел електричної енергії стимулює дослідження в напрямку пошуку нових та модифікації існуючих функціональних матеріалів хемічних джерел струму, особливо літій-йонних акумуляторів. Формування катодних підсистем таких пристроїв передбачає низку технологічних операцій, серед яких на особливу увагу заслугове організація матрично-транспортної системи, різні компоненти якої покликані забезпечити як високу здатність накопичувати електрохімічно-інтеркальований літій, так і ефективний транспорт електронів провідності до місця електрохімічної реакції. Розв'язання цієї проблеми у сучасних дослідженнях вбачається двома способами. У першому способі, згідно з апробованою технологією, у ролі інтеркаляційної матриці – «господаря» використовується високодисперсний слабопровідний матеріал із шаруватою або каналною структурою, змішаний із високопровідним транспортним агентом та мінімальною кількістю зв'язуючої речовини. Це призводить до зменшення питомих експлуатаційних характеристик та ускладнення процесу виготовлення катодів. Другий, більш оптимальний спосіб, передбачає організацію твердої провідно-матричної колоїдної системи в одному технологічному циклі. При цьому різні структурні фрагменти такої системи виконують ту чи іншу роль у електрохімічному пристрої. У цьому способі заслуговують на увагу складні оксиди зі структурою шпінелі, в яких чутливість фазового складу, параметрів кристалічної структури, мікроструктури, а отже і властивостей, до вмісту первнів та умов твердофазного синтезу дозволяють підібрати найоптимальніші умови для формування активних речовин електродів електрохімічної системи.

У ряді робіт було показано перспективність заміни в літій-йонних акумуляторах традиційної літій-манганової шпінелі на стабільну літій-феритну оксидну шпінель, більш досліджену як

магнітний матеріал. Проте, при застосуванні стехіометричного літійового фериту у ролі катоду літійових джерел струму суттєвим недоліком є його низька електронна провідність за умови високих значень інтеркаляційних характеристик. Тому, актуальним є дослідження впливу модифікації літій-феритної шпінелі шляхом ізовалентного заміщення йонами алюмінію та різних термочасових умов синтезу на її електрофізичні та електрохімічні характеристики.

Літійовий ферит та літійовий алюмінат мають складну термоконцентраційну діаграму існування фаз та їх стабільності, що дозволяє отримати широкий діапазон функціональних матеріалів із наперед заданими властивостями, а отже, і забезпечити необхідні інтеркаляційні та електрофізичні властивості для використання цих речовин у ролі катодних систем літійових джерел струму.

Критичний огляд літературних джерел інформації дозволив розглянути проблему формування структури оксидних шпінелей та висвітлити основні підходи до опису цих структур як фаз змінного складу.

Особлива увага звертається на аналіз фазової діаграми стану літій-феритної та літій-алюмінієвої оксидних шпінелей. На даній фазовій діаграмі виокремлено існування різних термоконцентраційних ділянок, де термодинамічно рівноваговий стан передбачає наявність ділянок однофазності шпінелі, ділянок метастабільних станів (нестійкої термодинамічної рівноваги твердого розчину) та ділянки багатофазності системи (розпаду твердого розчину). Проаналізовано особливості кристалічної структури твердих розчинів фероалюмінатів літію у широкому концентраційному діапазоні, результати дослідження розподілу катіонів за підґратками у шпінелі та дефектність структури.

Проведено аналізу теорії електричної провідності літій-феритної шпінелі та вплив на неї ізо- та гетеровалентних йонних замішень. Зазначено недостатню репрезентованість у наявній літературі інформації про електрофізичні властивості оксидних літій-фероалюмінатів,

оскільки більшість проведених у попередні роки досліджень пов'язані із вивченням магнітних властивостей цих матеріалів і практично не висвітлені питання про їх інтеркаляційні параметри.

Мета дослідження полягала у з'ясуванні впливу ізовалентного заміщення та режимів твердофазного синтезу на формування структурних фрагментів у літій-феритній шпінелі, які визначають процеси перенесення заряду.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися такі завдання:

1. Встановити концентраційні співвідношення системи $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ для забезпечення гетерофазності синтезованого матеріалу з домінуючим вмістом фероалюмінату літію та перебування шпінельної фази на межі метастабільних станів. Визначити температурні режими синтезу зразків та методи їх охолодження для реалізації нерівновагових (гартування у воді) та квазірівновагових (повільне охолодження) форм існування системи.

2. Дослідити закономірності зміни фазового складу та особливостей структурної будови зерен і міжзеренних ділянок отриманих зразків.

3. У широкому концентраційному діапазоні вивчити залежність електрофізичних властивостей керамік $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ від складу та температурних умов на завершальному етапі твердофазного синтезу.

4. Встановити причинно-наслідковий зв'язок між провідністю, діелектричною проникністю та кристалічною структурою матеріалу в широкому температурному та частотному діапазонах вимірювання електрофізичних параметрів.

5. Дослідити можливість застосування та окреслити перспективи використання отриманих матеріалів у ролі електродних систем літійових джерел струму.

I. Експериментальна частина

Об'єктом дослідження є закономірності формування твердих розчинів літійових феритів та літійових алюмінатів на межі існування фаз з метою забезпечення оптимальних структурних та електрофізичних параметрів, необхідних для створення електрохімічних джерел струму.

Предметом дослідження є особливості структурних перетворень та зміна електричних властивостей керамік $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ в умовах метастабільності.

Технологія отримання зразків. Запропонована та реалізована методика отримання низки зразків системи $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ на основі традиційної керамічної технології. Мотивовано вибір концентраційних точок фазової діаграми та температури ізотермічного спікання. Описано особливості застосування вибраних методів дослідження до синтезованих зразків.

Вихідними матеріалами для приготування шихти зразків загального хемічного складу (за стехіометричними розрахунками) $\text{Li}_{1-y}\text{Fe}_{2.5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ ($y = 0, 1; 0, 3; 0, 6; 0, 8; 1, 0$) служили оксиди металів Fe_2O_3 , Al_2O_3 та гідроксид літію LiOH марки «о.ч.».

Шихта піддавалася сухому помелу, змішувалась із пластифікатором (10%-й розчин полівінілового спирту) і протиралася крізь калібрувальну сітку з отворами розміром 40 – 60 мкм до отримання однорідного прес-порошку. З отриманої маси пресуванням під тиском 50 МПа формувалися зразки у вигляді пігулок діаметром 20 мм і висотою $\approx 1,2$ мм. З метою видалення пластифікатора сформовані пігулки просушувалися на повітрі за температури 390 К протягом 8 год.

Завершальне спікання розмелених, після попередньої феритизації ($T=1220$ К, $t=5$ год.), і спресованих у пігулки зразків здійснювалося протягом $t=5$ год. за температури $T=1273$ К. Для забезпечення різних структурних форм зразки **серії №1** охолоджувалися повільно разом з пічкою, а зразки **серії №2** – швидким гартуванням у воді до кімнатної температури.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань застосовувався ряд взаємодоповнюючих та взаємоконтролюючих методів, таких як X-променево-структурна аналіза, мессбауерівська спектроскопія, електронна скануюча мікроскопія з поелементною аналізою ділянок поверхні, спектроскопія електричного імпедансу, електрохімічні дослідження, а також використано адекватні методи математичної статистики для обробки результатів експериментів, які реалізовані у відповідних програмних середовищах.

1. X-проміневі дифрактограми отримували на дифрактометрі ДРОН-3 у геометрії Брега-Брентано з використанням $\text{CrK}\alpha$ -випромінювання. Реєстрація дифрактограми проводилася автоматично на ПК з кроком $2\theta = 0,05^\circ$, час експозиції точки становив 6 с. Аналітична обробка дифрактограм здійснювалася за методом Рітвельда у програмному пакеті FullProff.

2. Мессбауерівські спектри поглинання Fe^{57} отримувалися на спектрометрі MS 1104EM. Джерелом γ -квантів служив Co^{57} у матриці хрому, активність якого складала 100 мКю, діаметр активної плями становив 8 мм. Розділення спектрів на парціальні компоненти здійснювалися програмою “UnivemMS” (версія 2.07).

Мікроскопічні дослідження проводилися за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-6490LV виробництва компанії JEOL Ltd (Японія), обладнаного енергодисперсійним спектрометром (ЕДС) INCA Energy 350 Premium з кремнієвим дрейфовим детектором, спектрометром із хвильовою дисперсією INCA Wave 500 та детектором дифракції зворотно відбитих електронів HKL Channel 5 EBSD виробництва

OXFORD Instruments Analytical Ltd (Великобританія). Прискорююча напруга становила 20 кВ, струм пучка-7 нА. Розрахунок концентрацій первнів за отриманими спектрами проводився методом матричних виправлень (XPP-метод, розроблений компанією OXFORD Instruments Analytical Ltd).

Дослідження провідних та діелектричних параметрів зразків реалізовано за конденсаторною схемою на імпедансному спектрометрі Autolab PGSTAT 12/FRA-2 у діапазоні частот 0,01 Гц – 100 кГц у температурному інтервалі 298 – 648 К.

Вимірювання інтеркаляційно-розрядних характеристик електрохімічної системи |катод на основі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ | органічний електроліт | металічний літій | здійснювалося за двоелектродною схемою. Електрохімічна комірка збиралася у герметичному боксі, електролітом служив 1-молярний розчин LiBF_4 в γ -бутиролактоні. Розрядні криві знімалися за допомогою спеціально сконструйованого приладу. Електро-

хімічна інтеркаляція проводилася у гальваностатичному режимі за щільности струму 20 мкА/см^2 .

II. Результати та обговорення

1. Результати комплексного X-променевого структурного, мессбауерівського та мікρο-структурного досліджень синтезованих керамік системи $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Характерні дифрактограми зразків представлені на рис. 1.

1.1. Аналіза дифрактограм вказує на наявність високого вмісту шпінельних фаз у всіх синтезованих системах (табл. 1).

Поряд із шпінельними фазами, за $y = 0,3$ спостерігається наявність у зразках $\sim 25\%$ непрореагованого $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, кількість якого зменшується із збільшенням параметра y . При $y = 0,8$ з'являється нова високодефектна шпінельна фаза $\sigma\text{-Al}_{2,667}\text{O}_4$, вміст якої зростає при переході до зразка з $y = 1,0$.

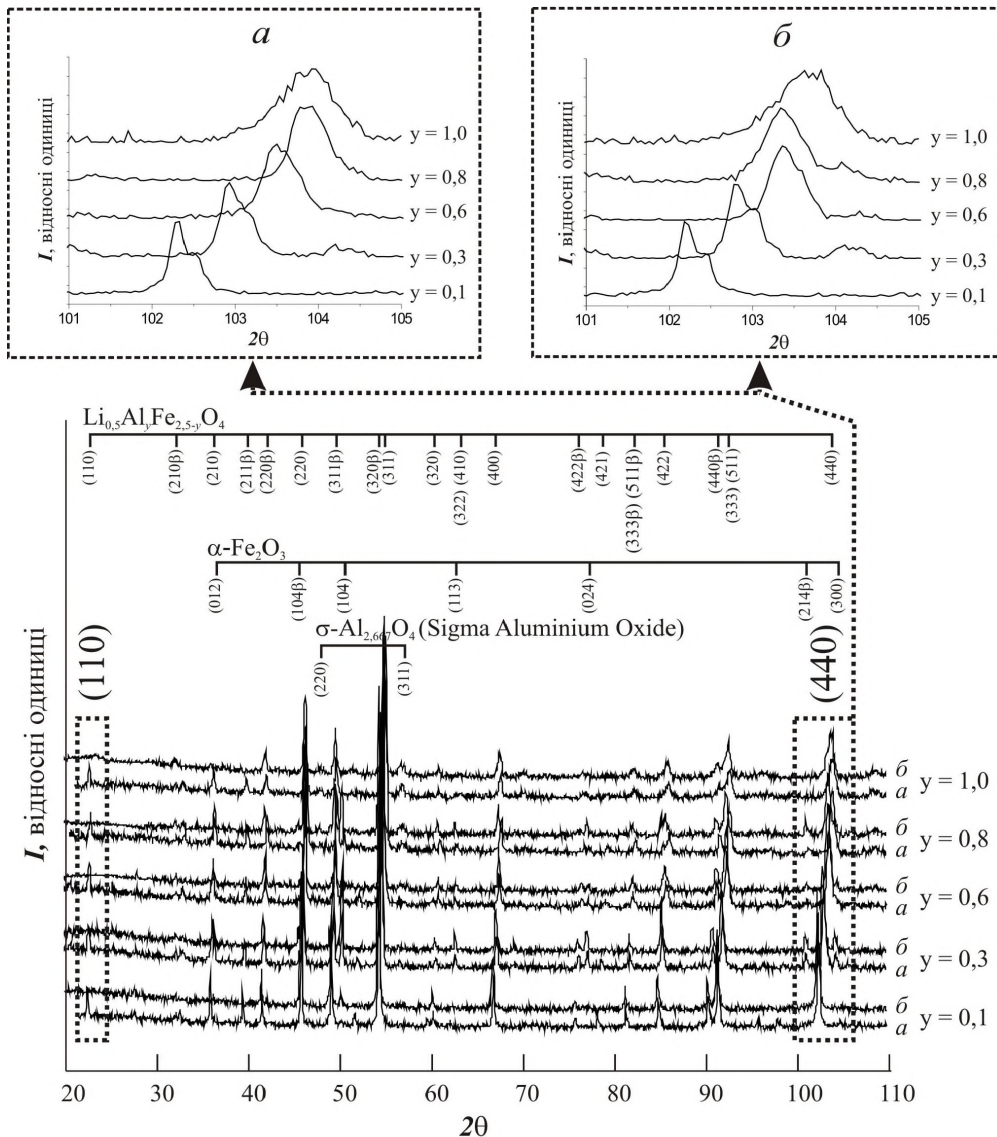


Рис. 1. Дифрактограми серій зразків. На вставках – рефлекс (440) для зразків: *a* – серія №1; *б* – серія №2.

Таблиця 1

Фазовий склад синтезованих зразків

Фаза	Ступінь заміщення, y				
	0,1	0,3	0,6	0,8	1,0
серія №1 (вміст фази, %)					
$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$	100	78,45	93,17	94,54	92,08
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0	21,55	6,83	5,06	0
$\sigma\text{-Al}_{2,667}\text{O}_4$	0	0	0	0,40	7,92
серія №2 (вміст фази, %)					
$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$	93,92	73,86	90,46	78,80	92,91
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	6,08	26,14	9,54	18,54	0
$\sigma\text{-Al}_{2,667}\text{O}_4$	0	0	0	2,66	7,09

Таблиця 2

Катйонний розподіл йонів у шпінелі синтезованих зразків

Ступінь заміщення, y	Серія №1 (P_413/P_433)	Серія №2 ($Fd3m$)
0,1	(Fe)[Li _{0,2} Al _{0,1} Fe _{1,7}]O ₄	(Al _{0,04} Fe _{0,96})[Li _{0,2} Al _{0,5} Fe _{1,75}]O ₄
0,3	(Fe)[Al _{0,23} Fe _{1,77}]O ₄	(Li _{0,05} Al _{0,02} Fe _{0,93})[Li _{0,06} Al _{0,15} Fe _{1,79}]O ₄
0,6	(Fe)[Li _{0,12} Al _{0,53} Fe _{1,35}]O ₄	(Li _{0,06} Al _{0,1} Fe _{0,85})[Li _{0,05} Al _{0,35} Fe _{1,6}]O ₄
0,8	(Fe)[Li _{0,07} Al _{0,65} Fe _{1,27}]O ₄	(Li _{0,05} Al _{0,04} Fe _{0,91})[Li _{0,06} Al _{0,26} Fe _{1,68}]O ₄
1,0	(Fe)[Li _{0,26} Al _{0,74} Fe]O ₄	(Li _{0,06} Al _{0,03} Fe _{0,91})[Li _{0,06} Al _{0,31} Fe _{1,63}]O ₄

Таблиця 3

Залежність значення сталої ґратки від ступеня заміщення і способу охолодження систем зразків $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ ($0,1 \leq y \leq 1,0$)

Системи зразків	Значення сталої ґратки для систем зразків a , нм				
	$y = 0,1$	$y = 0,3$	$y = 0,6$	$y = 0,8$	$y = 1,0$
серія №1	0,8312	0,8276	0,8243	0,8230	0,8225
серія №2	0,8313	0,8276	0,8252	0,8244	0,8233
Абсолютна похибка	±0,0004				

У загартованих у воді зразках спостерігається багатофазність вже за значень вмісту первня заміщення $y = 0,1$.

Зразки **серії №1** мають надструктурне впорядкування у шпінельній фазі, тобто йони Me^{3+} (Al^{3+} , Fe^{3+}) чергуються в октаедричній підґратці в напрямі $\langle 110 \rangle$ у співвідношенні $\text{Me}^{3+} : \text{Li}^+ = 3 : 1$, при цьому просторова група $Fd3m$ понижується до $P4_132/P4_332$. На дифрактограмах даний факт підтверджується наявністю додаткового рефлексу від площини (110), причому для цієї серії такий йонний порядок зберігається при всіх значеннях параметра y .

Тенденцію зміни катйонного розподілу у тетра- та октаедрично скоординованих підґратках шпінельної фази наведено в табл. 2.

Для зразків **серії №1** катйони Al^{3+} локалізовані тільки в октапорожнинах лігандів O^{2-} , тоді як у зразках **серії №2** розподіл катйонів характерний для високотемпературного стану системи (за температури синтезу), в якому фактор переваги йонів до певного типу кисневого оточення нівелюється високотемпературним статистичним розподілом катйонів. Відхилення

відносного вмісту йонів Li^+ від закладених при формуванні шихти значень можна пояснити втратою атомів літію при синтезі, що зумовлене їх високою леткістю.

Параметр кубічної ґратки шпінелі a для всіх систем зменшується зі збільшенням y зразках вмісту алюмінію (табл. 3). Для загартованих зразків параметр a є дещо вищим, що спричинено, найвірогідніше, наявністю локальних, заморожених від температури синтезу кластерів.

Порівняння зміни зі складом сталої ґратки, визначеної експериментально та обчисленої за правилом Вегарда свідчить, що для систем зразків при $y \geq 0,6$ настає насичення твердого розчину. При цьому утворюються ряд близьких за складом збагачених чи збіднених алюмінієм шпінельних фаз, параметр ґратки яких відрізняється в межах $\pm 0,0008$ нм. Граничним випадком такого розвпорядкування є поява ($y = 0,8; 1,0$) фази близької до шпінелі $\sigma\text{-Al}_{2,667}\text{O}_4$ ($Fd3m$), частково заміщеної ферумом.

Усереднені значення ділянки когерентного розсіювання і напруг другого роду, визначені за методом Вільямсона-Хола, становлять 110 нм для

зразків **серії №1** та 150 нм для зразків **серії №2**, а відповідні напруги другого роду приблизно рівні 0,10% та 0,15%. В якості еталону застосовувався відпалений $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

1.2. Дані електронної мікроскопії із аналізою ділянок поверхні для зразків з $y = 0,8$ за первнями наведені на рис. 2. За умовами дослідження для зразка **серії №1** ділянок поверхні порядку ~ 10 мкм спостерігається катйонна стехіометрія за основними первнями, яка закладена при формуванні шихти зразка. Розгляд невеликих ділянок ($\sim 0,1$ мкм), розмір яких має порядок величин ділянок когерентного розсіювання показує на існування локальних значень концентрацій первнів, тобто існує слабо ідентифіковане на дифрактограмах просторове розділення ізоструктурних утворень, що мають різний склад первнів у межах однієї фази. Менш помітні такі мезоструктурні утворення спостерігаються у зразках **серії №2**, оскільки тут заморожений статистично рівноваговий для цієї температури стан.

1.3. На рис. 3 приведені характерні приклади мессбауерівських спектрів поглинання Fe^{57} при $y = 0,8$. Параметри їх компонент наведені в табл. 4.

Сpektри для обох серій зразків є складними

Зеєманівськими секстиплетами, утвореними в результаті накладання секстиплетів із різними значеннями параметрів від нееквівалентних положень Fe^{57} у ґратках шпінелі, а також $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, причому ширина лінії цієї компоненти близька до природної ширини лінії ($\omega \approx 0,20$ мм/с). Це свідчить про структурну досконалість фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і вказує на той факт, що відповідна кількість вихідного оксиду феруму ($2,5 \pm 13\%$ у різних системах) не бере участі в реакції синтезу.

Аналіза параметрів магнітних компонент мессбауерівських спектрів дала змогу ідентифікувати їх за локалізацією йонів феруму в межах окремих фаз та підґратках шпінелі. Так, підспектри з параметром наведеного поля на ядрі $H_{\text{ef}} \approx 51,4$ Тл і невисоким від'ємним значенням квадрупольного розщеплення ΔQ характерні для Fe^{57} у $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, виявленого за допомогою X-променевої фазової аналізи.

Крім того, у вигляді дублетної компоненти встановлено наявність вкладу частково заміщеної ферумом фази $\sigma\text{-Al}_{2,667}\text{O}_4$ у зразках з $y \geq 0,8$. Слід відзначити кореляцію отриманих двома методами (X-променевим та γ -резонансним) тенденцій зміни зі складом кількісного вмісту фаз (рис. 4).

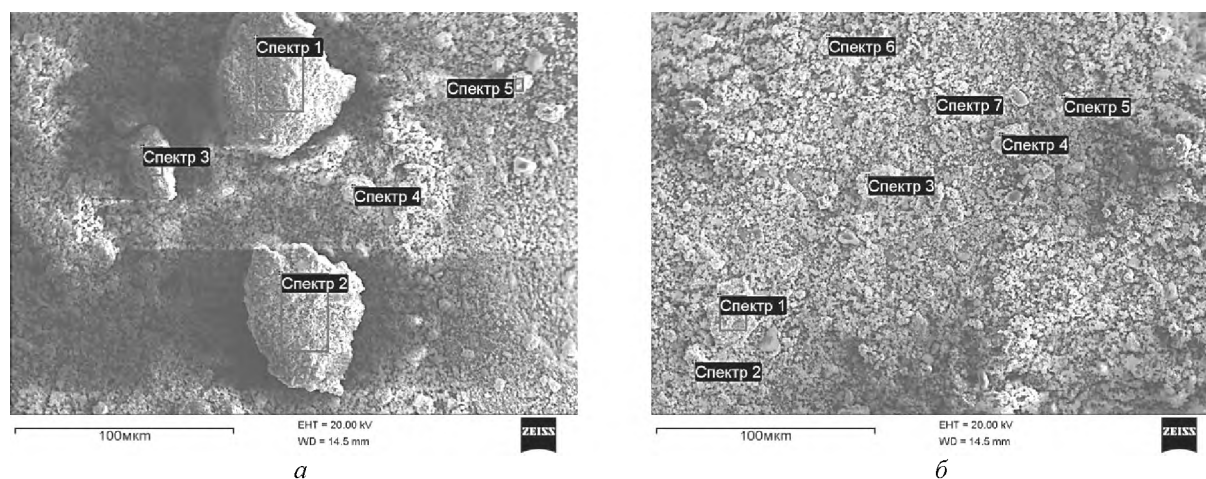


Рис. 2. Зображення поверхні синтезованих зразків, що отримані на скануючому електронному мікроскопі JSM-6490LV при $y = 0,8$ для зразків: *a* – **серія №1**; *б* – **серія №2**.

Таблиця 4
Параметри мессбауерівських спектрів знятих за кімнатної температури для обох систем зразків складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ ($0,1 \leq y \leq 1,0$)

Матеріал	Параметри парціальних компонент розкладу									
	серія №1					серія №2				
	I_s , мм/с	ΔQ_s , мм/с	H , Тл	S , %	G , мм/с	I_s , мм/с	ΔQ_s , мм/с	H , Тл	S , %	G , мм/с
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,358	-0,227	51,40	4,7	0,21	0,366	-0,226	51,41	9,3	0,23
Шпінель (В)	0,340	-0,009	48,89	31,6	0,50	0,334	-0,013	49,15	34,2	0,46
Шпінель (А)	0,271	-0,011	46,64	33,5	0,57	0,275	0,003	47,14	29,0	0,47
Шпінель (В)	0,243	0,004	43,43	22,2	0,77	0,268	-0,010	44,85	16,1	0,51
Шпінель (В)	-	-	-	-	-	0,291	-0,002	41,56	6,4	0,66
Fe^{2+}	0,276	2,264	-	4,5	0,41	0,331	2,452	-	1,1	0,20
$\sigma\text{-Al}_{2,667}\text{O}_4 + \text{Fe}$	0,189	0,614	-	3,7	0,29	0,187	0,618	-	4,0	0,29

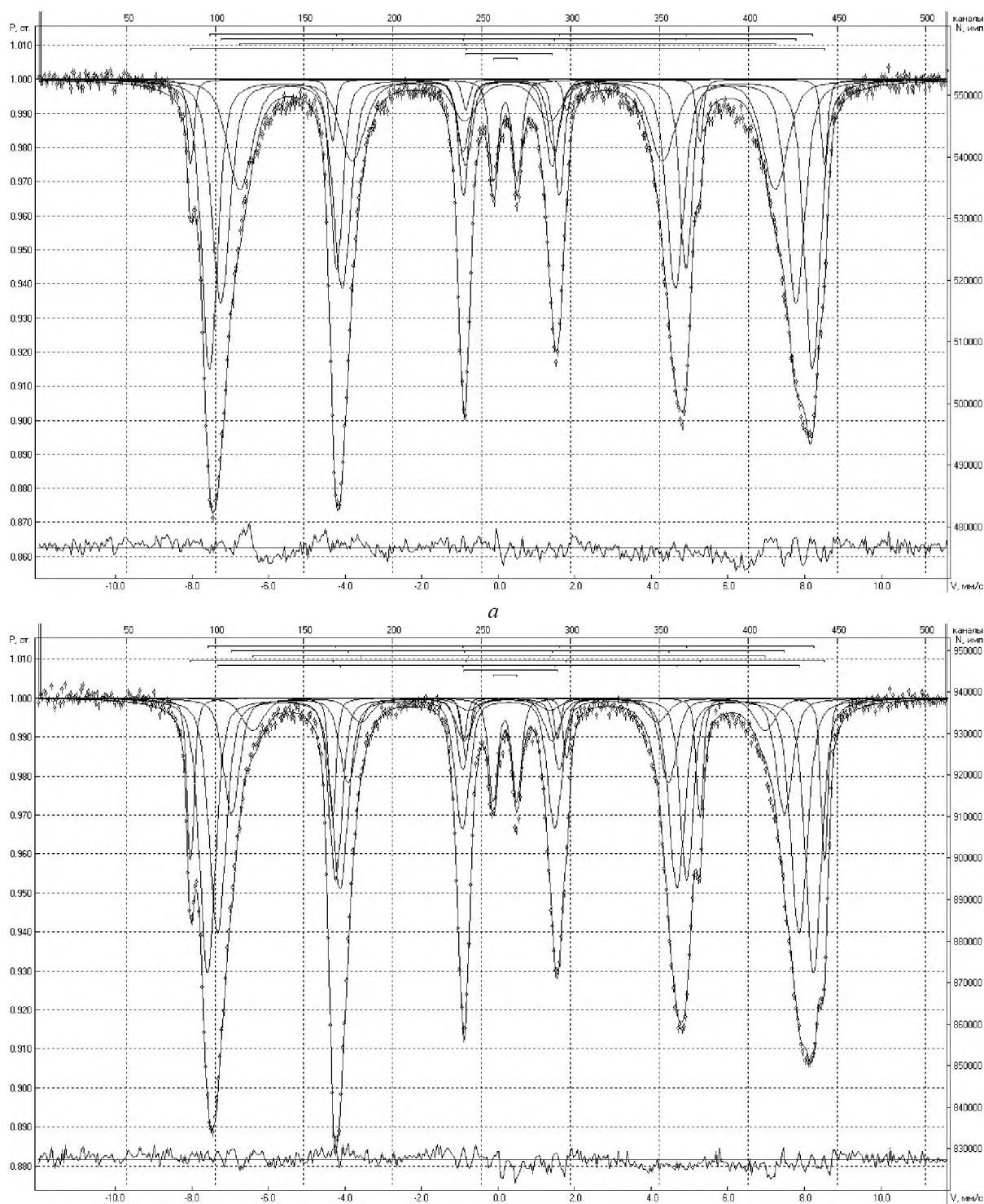


Рис. 3. Мессбауерівські спектри поглинання Fe^{57} від досліджуваних зразків при $y = 0,8$ для зразків: а – серія №1; б – серія №2.

1.4. Компоненту γ -спектру поглинання, отриману від Fe^{57} в тетраоточенні, можна ідентифікувати за її парціальним вмістом, тому решта компонент відповідають йонам феруму в різних нееквівалентних октаедрично скоординованих позиціях шпінелі. Визначений тип оточення октаїона, а отже, і розподіл катіонів за кристалографічними позиціями, формується як суперпозиція стохастично

впорядкованих станів.

Динаміка зміни середньозважених значень $N_{\text{еф}}$ шпінельної фази для обох систем зразків із $0,1 \leq y \leq 1,0$ узгоджується із даними структурної аналізи щодо реального вмісту йонів Al^{3+} . Відмінність параметрів хемічного зсуву I_S та квадрупольного розщеплення ΔQ пов'язана із різним локальним оточенням ядер Fe^{57} , що вказує на високу дефектність матеріалу.

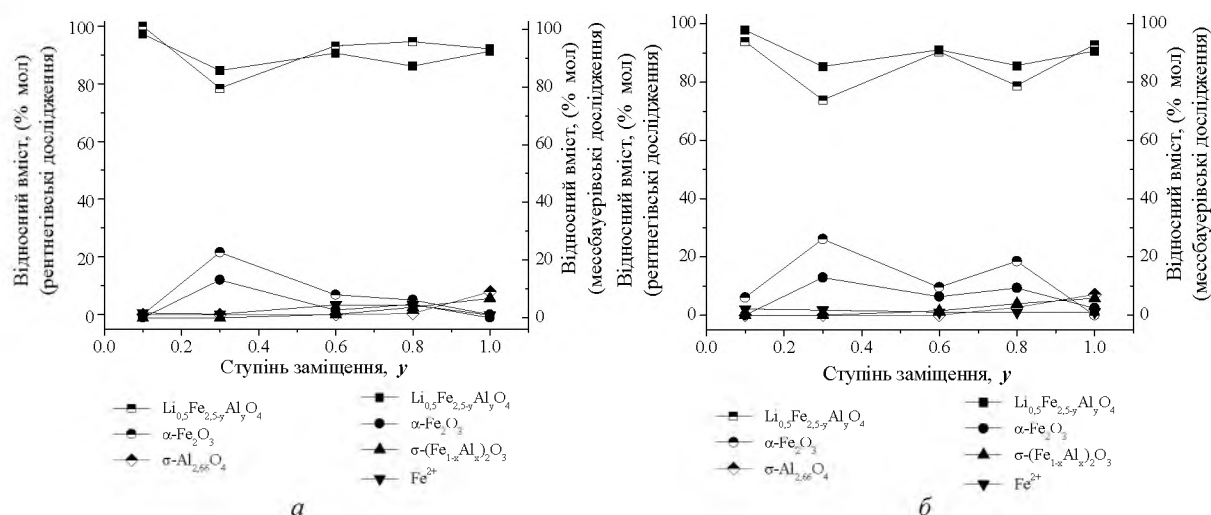


Рис. 4. Фазовий склад синтезованих зразків, визначений X-проміневим та мессбауєрівським методами для зразків: *а* – серія №1; *б* – серія №2.

На всіх отриманих від системи зразків γ -спектрах присутній квадрупольний дублет ($1 \div 2\%$) від йонів Fe^{2+} в октаедричних комплексах. Наявність в катодному матеріалі йонів Fe^{2+} забезпечує додатковий вклад в електронну провідність за рахунок обміну електронами в октапідгратці шпінелі.

2. Результати досліджень електрофізичних властивостей сполук $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ та можливості їх використання як активних катодних речовин літєвих джерел струму.

2.1. На рис. 5 наведено характерні приклади діаграм Найквіста синтезованих систем, що приведені до питомих значень дійсної та уявної частин опору в діапазоні частот 0,01 Гц-100 кГц.

Імпедансні спектри зразків **серії №1** є суперпозицією дугових арок, кількість і радіус яких змінюється зі зміною складу і температури, та яскраво вираженої поляризаційної вітки, що є свідченням наявності в зразках **серії №1** йонної складової провідності.

Відсутність поляризаційної вітки у спектрах від зразків **серії №2** свідчить про блокування йонів провідності Li^+ внаслідок «замороження» високотемпературного стану. Підняття високо-частотної ділянки спектрів даної серії пояснюється домінуючим вкладом електронного типу провідності, зумовленого відносно високим вмістом йонів Fe^{2+} .

2.2. Проведені температурні дослідження електричного імпедансу систем показали, що в загальному зі зростанням температури провідність збільшується, однак залежності Ареніуса для систем зразків **серії №1** і **серії №2** (рис. 6) вказують на домінування різних механізмів провідності в певних температурних діапазонах. Так, для системи зразків **серії №2** всі криві Ареніуса характеризуються зміною нахилу апроксимуючої прямої за температури $T_k \approx 360$ К. При $T > T_k$ переважаючим є активаційний механізм провідності, а при $T < T_k$ – стрибковий.

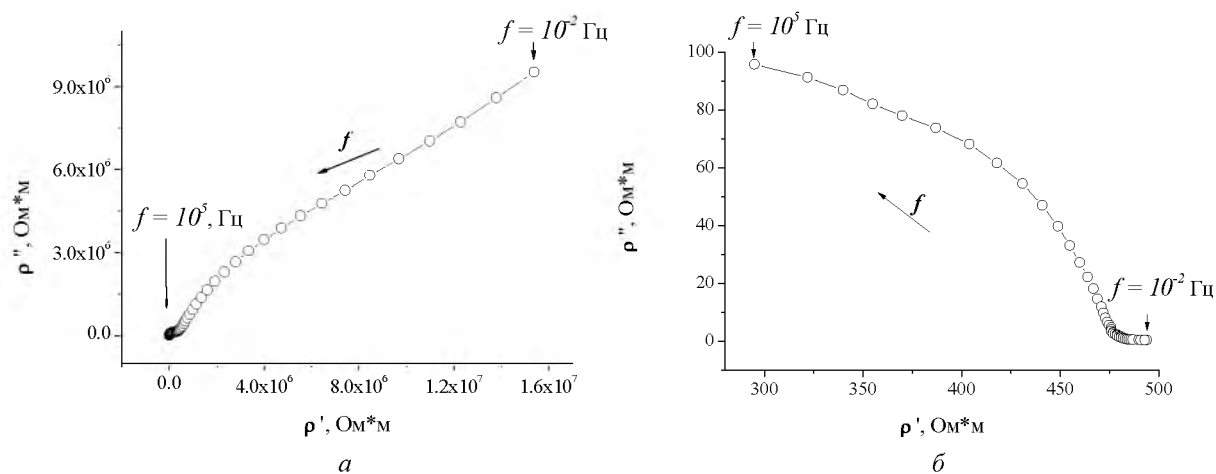


Рис. 5. Діаграми Найквіста для питомих значень комплексного імпедансу досліджуваних зразків при $y = 0,8$ для зразків: *а* – серія №1; *б* – серія №2.

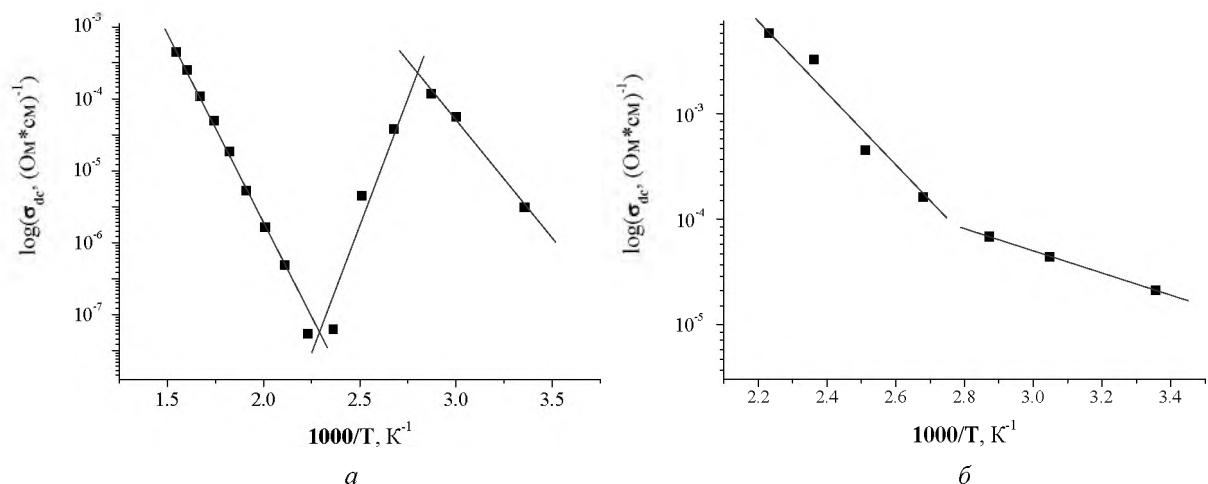


Рис. 6. Криві Ареніуса для систем зразків $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ при $y=0,6$ для зразків: *a* – серія №1; *б* – серія №2.

Таблиця 5

Залежність енергії активації провідності ΔE від вмісту алюмінію y (серія №2)

y	0,1	0,3	0,6	0,8	1,0
ΔE_1 , eB	0,14	0,33	0,30	0,33	0,43
ΔE_2 , eB	0,09	0,14	0,09	0,13	0,12

Зі збільшенням вмісту алюмінію в системах значення температури зміни механізму провідності зміщується в бік вищих температур за рахунок зростання ширини забороненої зони при збільшенні вмісту алюмінію.

Значення величин енергії активації провідності, розраховані з температурних залежностей провідності, наведено в табл. 5.

Для зразків серії №1 на кривих Ареніуса спостерігається ділянка апроксимуючої кривої з додатним нахилом до осі температур (рис. 6*a*), подібної до металічної, що вказує на існування в температурному діапазоні (350-400 K) сегнетоелектричних властивостей, які підтверджені температурними залежностями дійсної частини діелектричної проникності (рис. 7) з яскраво вираженим піком при температурі переходу до сегнетоелектричного стану.

2.4. Для зразків серії №1 (рис. 7) температурна ділянка існування сегнетоелектричного стану обмежується двома точками фазового переходу. Додатний нахил залежності кривих Ареніуса зразків серії №1 ($y = 0,6; 0,8; 1,0$) у ділянці температур, що відповідають сегнетоелектричному стану, пояснюється залишковою поляризацією мікроділянок під дією зовнішнього поля. Оскільки в структурному відношенні зразки із вмістом Al ($y = 0,6; 0,8; 1,0$) мають ділянки розшарування, то в певній локальній ділянці відрізняються і температури фазового переходу.

2.5. Частотні залежності дійсної частини діелектричної проникності за кімнатної температури наведено на рис. 8.

Високі значення діелектричної сталості ($\epsilon' \cdot 10^4\text{-}10^8$) в усіх системах викликані, головним

чином, механізмом поляризації міжзеренних меж, що є домінуючим у гетерогенних структурах. У діапазоні частот $\omega \geq 10^4$ Гц $\epsilon'(\omega)$ не залежить від частоти, що є наслідком домінування дипольного вкладу в процеси поляризації.

Зразки Серії №2 характеризуються високим значенням діелектричної сталості при низьких частотах завдяки впливу дефектів, оксигенових вакансій та вищої кількості йонів Fe^{2+} у порівнянні з квазірівноваговим станом. У гартованій системі, внаслідок нерівноважних умов синтезу, мезоструктурні утворення, які здатні спонтанно поляризуватися, практично не формуються. Механізм поляризації зводиться до суперпозиції дипольно-релаксаційної, міграційної, а також міжзеренної поляризації, вклад яких виокремити неможливо.

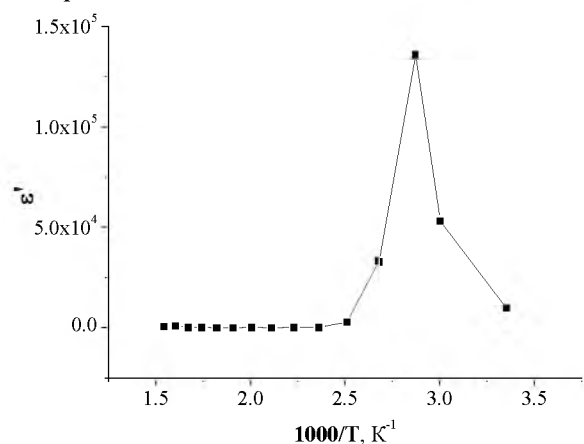


Рис. 7. Температурна залежність дійсної частини діелектричної проникності ϵ' для зразка $y = 0,6$ серії №1.

Визначені з положення максимумів на кривих залежностей $tg\delta$ від частоти (рис. 9) часи релаксації приведені в табл. 6.

Так, зразки **серії №1** характеризуються двома значеннями часу релаксації поляризації, що зумовлено вкладом дипольно-релаксаційної (τ_1) та міграційної (τ_2) поляризації.

Великі значення часу релаксації (8 с) зразків **серії №2** свідчать на користь міграційного механізму поляризації.

Наявність мезоструктури визначає складну поведінку частотної залежності провідності зразків (**серія №1**, рис. 10, а), що зумовлено відмінностями в механізмах електропереносу в

різних частотних діапазонах та, можливо, більшим проявом літєвої йонної провідності у кристаліті. Так, наявність такої поведінки пояснюється існуванням кластерних зон з різною провідністю на сталому струмі: низькочастотний діапазон ($\omega \leq 10$ Гц) можна віднести до слабководної алюмінійзбагаченої шпінелі; високочастотний ($\omega \geq 10^2$ Гц) – до заліозбагаченого літєвого фероалюмінату з вищими провідними характеристиками, що добре узгоджується з результатами, отриманими з X-променевої та мессбауерівської аналізи. Водночас, зростання провідності з частотою в низькочастотній ділянці свідчить про літєву йонну провідність матеріалу.

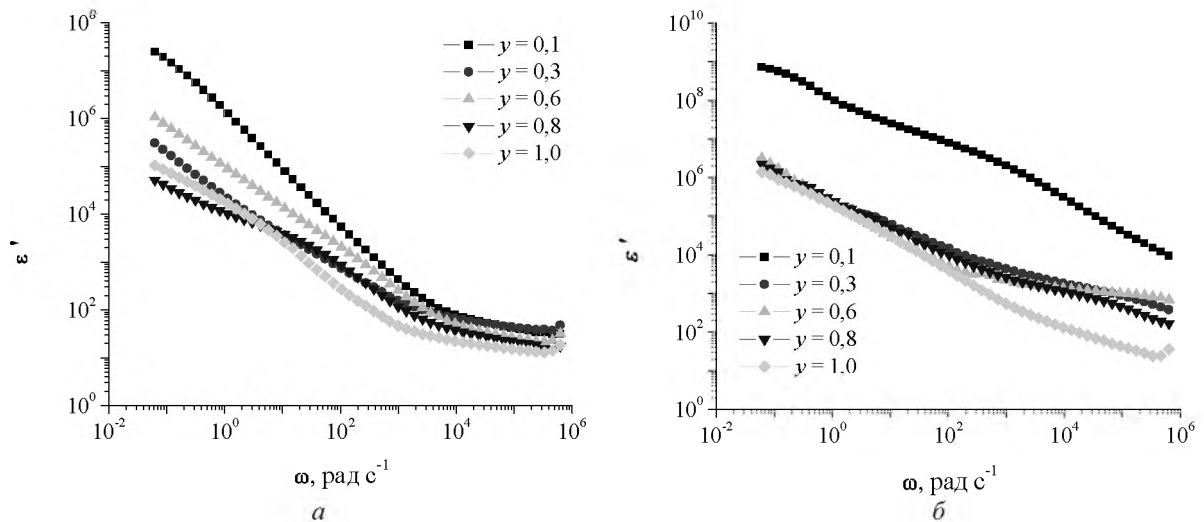


Рис. 8. Частотні залежності дійсної ϵ' частини діелектричної проникності для зразків: а – **серія №1**; б – **серія №2**.

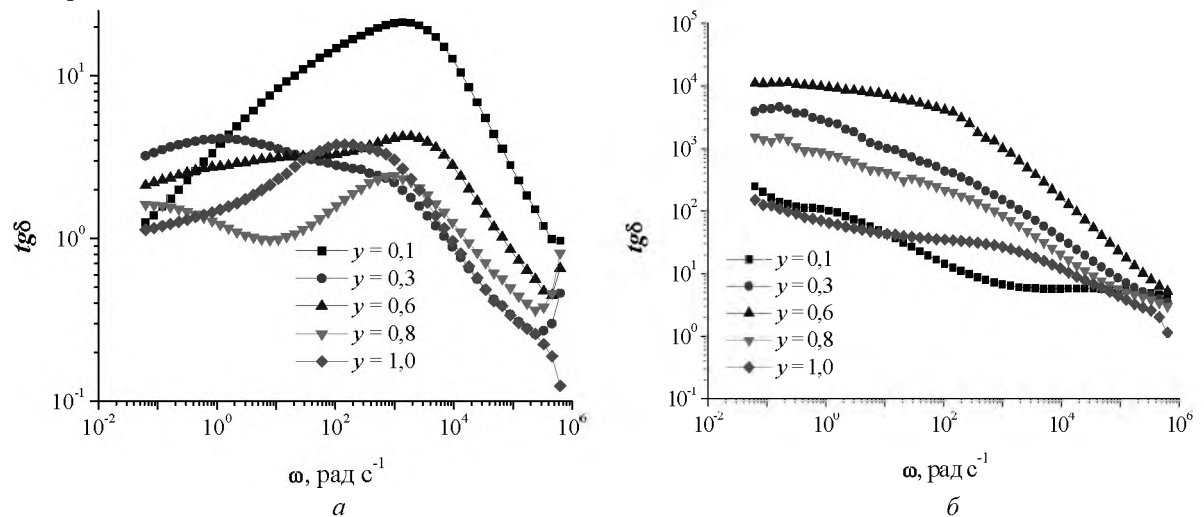


Рис. 9. Частотні залежності діелектричних втрат $tg\delta$ системи для зразків: а – **серія №1**; б – **серія №2**.

Таблиця 6

Час релаксації поляризації зразків досліджуваних систем

γ	Серія №1		Серія №2
	$\tau_1, \text{с}$	$\tau_2, \text{с}$	$\tau_1, \text{с}$
0,1	0,0007		1,667
0,3	0,0026	0,634	8,359
0,6	0,0010	0,066	4,385
0,8	0,0014	11,547	2,302
1,0	0,0096		1,210

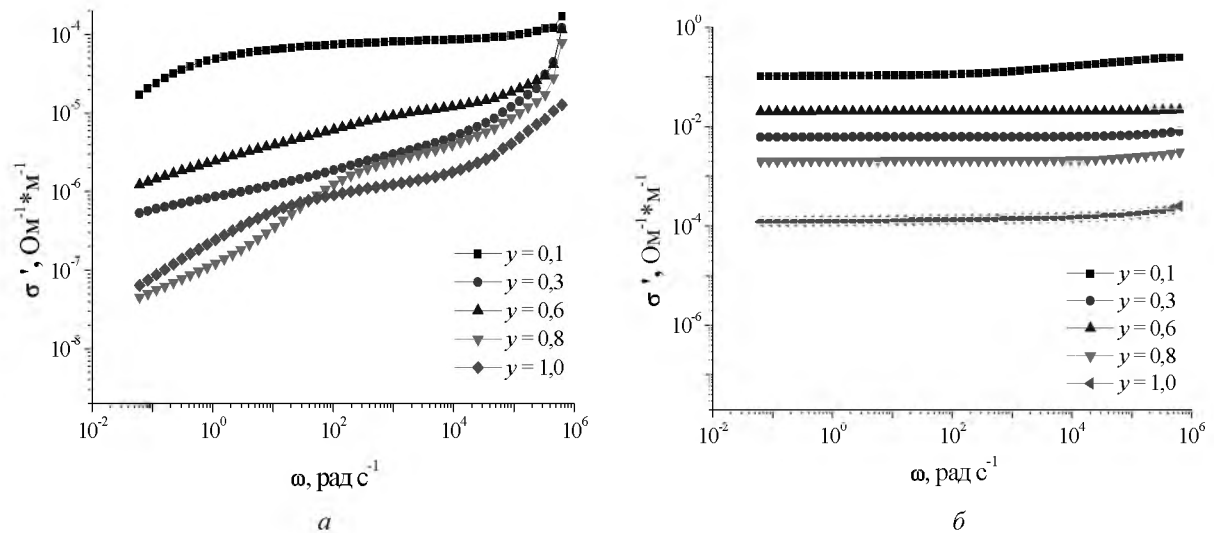


Рис. 10. Частотні залежності провідності σ' системи зразків: *a* – серія №1; *б* – серія №2.

Дещо інший характер частотної залежності провідності проявляється для системи зразків серії №2 (рис. 10, б), де статистичний характер розподілу катіонів Al^{3+} та Fe^{3+} за підкатками не дозволяє виділити вклад у загальну провідність окремих її складових. Частотна залежність провідності має той самий характер, що й для однофазного полікристалічного матеріалу. Величина значення $\sigma(\omega)$ на постійному струмі для різних зразків серії №2 залежить від кількості допійованого алюмінію в літій-ферумну шпінель.

2.6. Результати досліджень гальваностатичного розряду електрохімічної комірки з катодом на основі сполуки $Li_{0,5}Fe_{2,5-y}Al_yO_4$ ($y = 0,8$) наведено на рис. 11.

Розраховані питомі значення накопичуваного заряду та енергії становлять: для зразків серії №1 $C = 257$ А·год./кг та 563 Вт·год./кг; для зразків серії №2 $C = 283$ А·год./кг та 624 Вт·год./кг відповідно.

Напруга відкритого кола електрохімічної комірки становить $3,2$ В, робоча розрядна напруга коливається у допустимих для практичного

використання межах – $2,0-2,2$ В у широкому діапазоні навантаження літєм, що робить можливим створення 2-х вольтового елемента струму з катодом на основі досліджуваної речовини. Діаграми Найквіста від електрохімічної комірки, які відповідають стану системи за певних значень залишкового заряду катоду (точки позначені на розрядній кривій), наведені на рис. 12.

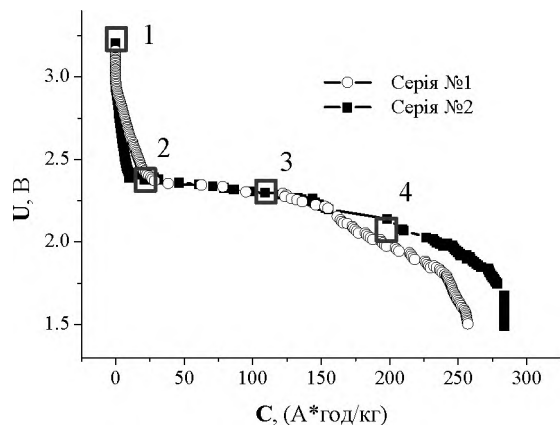
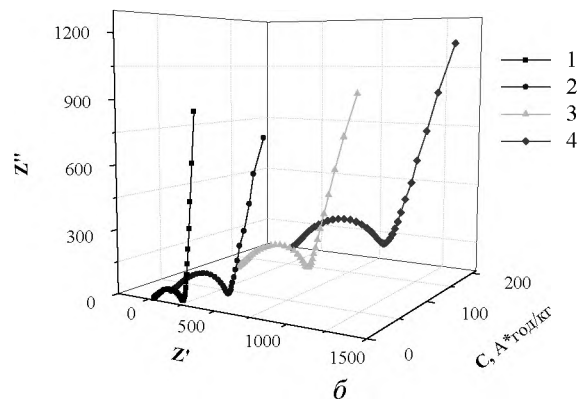
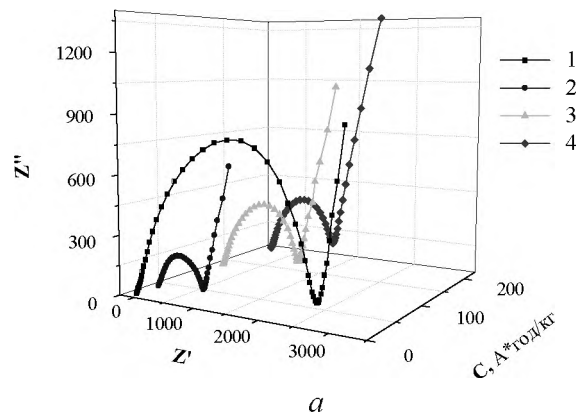


Рис. 11. Експериментальні розрядні криві електрохімічних комірок з катодами на основі синтезованих систем при $y = 0,8$.

Рис. 12. Діаграми Найквіста від електрохімічної комірки при $y = 0,8$ для зразків: *a* – серія №1; *б* – серія №2.

Опір стадії перенесення заряду для зразків **серії №2** змінюється монотонно, що є прямим підтвердженням інтеркаляції літію без зміни структури матриці. Поведінка імпедансних спектрів комірки на основі зразків **серії №1** вказує на немонотонний характер зміни опору стадії перенесення заряду: на початкових стадіях накопичення літію опір різко зменшується, що свідчить про генерацію носіїв заряду на міжфазних і міжзеренних утвореннях (поляризаційна вітка різко піднімається). Далі система стабілізується і процес інтеркаляції набуває традиційного характеру. Найвірогіднішою причиною такої поведінки може бути структурне розпорядкування в октаедричній підґратці на початкових інтеркаляційних етапах. Таким чином, більш стабільною у практичному використанні можна вважати катодну систему на основі загартованих від температури синтезу речовин, у структурі яких спостерігається заморожений рівномірний розподіл фаз та внутріфазних утворень.

Висновки

1. Кераміки $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) є багатофазними системами, співвідношення фаз яких залежить від складу та умов охолодження від температури твердофазного синтезу (1273 К). Основною у всіх зразках є шпінельна фаза, вміст якої змінюється в межах 78 – 100 % для повільно охолоджених та 74 – 94 % для загартованих зразків. У системах з ділянок метастабільних високотемпературних станів наявні непрореагований $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та високодефектна шпінель $\sigma\text{-Al}_{2,667}\text{O}_4$, яка частково заміщена йонами феруму.

2. Шпінельна фаза зразків, синтезованих у квазірівновагових умовах, характеризується надвпорядкуванням йонів у октаедричній підґратці, за якого у кристалографічному напрямі $\langle 110 \rangle$ йони Fe^{3+} або Al^{3+} чергуються з йонами Li^+ у співвідношенні 3:1. Встановлено наявність у структурі шпінелі йонів феруму в низько-спіновому стані (Fe^{2+}), вміст яких змінюється із зростанням заміщення феруму алюмінієм у межах 0,9 – 4,5 % для систем, що перебувають в квазірівноваговому стані та 1,1 – 2,1 % для швидко охолоджених зразків. Полікристалічні зерна шпінелі мають розміри $\sim 80 - 150$ нм і є суперпозицією мезоутворень, що проявляються як просторово розділені ділянки, що збагачені або збіднені первнем заміщення.

3. Йонна Li^+ складова провідності є характерною для квазірівновагових систем. Коефіцієнт електростимульованої дифузії літію у зразках складає $0,5 \cdot 10^{-12}$ см/с. Блокування йонів провідності у загартованих зразках здійснюється у межах зерен та на межі внутрізеренних мезоскопічних утворень. До того ж, відсутність

надупорядкування в октапідґратці шпінелі є однією з причин зменшення кількості можливих транспортних каналів літію.

4. Провідність твердих розчинів літєвих феритів та літєвого алюмінату є термозалежною суперпозицією стрибкового та активаційного механізмів. Енергії активації високотемпературного (345 – 400 К) та низькотемпературного (300 – 340 К) діапазонів складають значення $\sim 0,43$ еВ і $0,12$ еВ відповідно. Для зразків **серії №1** в околі температур $\sim 350 - 400$ К виявлено прояв сегнетоелектричних властивостей, викликаних механізмами поляризації міжзеренних меж та між внутрізеренних утворень за рахунок електро-стимульованої міграції йонів Li^+ .

5. Кристалічна структура та мікроструктурні утворення твердих розчинів літєвих феритів та літєвих алюмінатів на межі метастабільних станів дозволяють отримати сприятливу для літєвої електрохімічної інтеркаляції систему з необхідними інтеркаляційними та кластерно-транспортними характеристиками. Це робить можливим побудову літєвого хемічного джерела струму з катодом на основі отриманої системи без залучення додаткових технологічних прийомів. Отримане джерело струму з робочою напругою ~ 2 В має властивість до накопичення питомого заряду ~ 300 А год./кг та питомої енергії ~ 625 Вт год./кг.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Досліджено синтезовані кераміки $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) на межі метастабільних станів існування систем, отриманих у різних термочасових режимах, причому при формуванні шихти використано замість карбонату літію більш активний гідроксид літію, що дозволило зменшити час ізотермічного спікання до 5 год. Виявлено, що спосіб синтезу на його завершальному етапі суттєво впливає як на особливості структурної будови, так і на частотну поведінку електрофізичних параметрів системи. Підтверджено збереження надупорядкування ($\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$): $\text{Li}^+ = 3 : 1$ в октаедричній підґратці шпінельної фази у випадку квазірівновагових умов синтезу.

2. Показано, що у ділянці концентрацій твердих розчинів літєвого фериту та літєвого алюмінату $(1-y)\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4 - y\text{Li}_{0,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_4$ на межі метастабільних станів $y = 0,6$, незалежно від способу охолодження, залишається непрореагованою частина оксиду феруму $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а за концентрацій алюмінію $y > 0,8$ з'являється високодефектна шпінельна фаза $\sigma\text{-Al}_{2,667}\text{O}_4$, частково заміщена ферумом.

3. Вперше X-промінево-структурним і мессбауерівським методами доведено існування мезоскопічної структури в шпінельній фазі

алюміній-заміщеного літєвого фериту, що проявляється в наявності в межах одного кластера просторово розділених ділянок існування фериту, збагаченого або збідненого ферумом; таким чином, підтверджено стохастичний розподіл первнів у октаедричній підґратці шпінелі.

4. Вперше досліджено електрофізичні властивості твердих розчинів на основі керамік $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ у широкому концентраційному, температурному та частотному діапазонах. Виявлено існування активаційного та стрибкового механізмів електронної провідності у досліджуваних системах. Показано наявність високих значень йонної складової провідності йонами Li^+ у системах, синтезованих за квазірівновагових умов, та блокування цієї провідності у загартованих зразках внаслідок утворення запірних поляризаційних шарів як на межах зерен, так і утворення додаткових меж розділу внаслідок розтріскування зерен у процесі швидкого охолодження. Обчислені коефіцієнти електростимульованої дифузії Li^+ у зразках складають величини $0,5 \cdot 10^{-12}$ см/с.

5. Показано, що у електрофізичному відношенні синтезовані системи є рядом твердих колоїдних розчинів, де в матриці утворень із межі зерен, фаз та мезоструктурних формувань з високою електронною провідністю існують ділянки з високими значеннями йонної провідності. Квазірівновагові умови синтезу забезпечують контакт таких ділянок, а отже, і електростимульовану дифузію Li^+ у всьому об'ємі зерна.

6. Вперше на основі аналізу температурних залежностей провідності доведено існування сегнетоелектричного ефекту у синтезованих зразках, встановлено температури Кюрі-Вейса

фазового переходу у сегнетоелектричний стан та температурні діапазони існування сегнетоелектричної фази.

7. Вперше показано можливість застосування складної кераміки $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ у ролі катоду літєвого елемента струму з робочою напругою 2,3 В, що працює в широкому діапазоні концентрації інтеркальованого Li^+ . При цьому доведено, що формування йонно- та електронно-транспортної системи можливе в запропонованому циклі керамічного синтезу матеріалу.

Практичне значення отриманих результатів

1. Запропоновано метод отримання в одному технологічному циклі катодного матеріалу для первинних літєвих джерел струму. Даний синтезований матеріал здатний до інтеркаляції літію в структуру «господаря», є стабільним в органічному розчині електроліту і може застосовуватися у ролі активної речовини в електрохімічних системах.

2. У процесі дослідження розроблено ряд експериментальних методик, які можна використовувати для діагностики електрохімічних властивостей катодних матеріалів на основі аналізу їх провідних та діелектричних властивостей.

3. Отримано лабораторні макети первинних літєвих хемічних джерел струму, які мають стабільну розрядну напругу протягом тривалого часу розряду ($t \approx 585$ год.) за щільності струму 20 мкА/см^2 і володіють питомими значеннями накопиченого заряду та енергії $C \approx 280 \text{ А} \cdot \text{год./кг}$ та $E \approx 620 \text{ Вт} \cdot \text{год./кг}$ відповідно.

Література

1. Остафійчук Б.К. Mg - заміщені $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ шпінелі. Електричні та електрохімічні дослідження / Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, Б.Я. Депутат, О.М. Морушко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 2. – С. 202-206.
2. Остафійчук Б.К. Провідні та діелектричні властивості Mg-заміщених літій-залізних шпінелей / Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, Б.Я. Депутат // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, №3. – С. 471-476.
3. Пат. 27493 (Україна), МПК Н 01 М 4/00. Високопровідна катодна речовина літій-іонного електричного акумулятора / І.М. Гасюк, В.В. Угорчук, Б.Я. Депутат; Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника. Опубл. 12.11.07. – № u 200700034.
4. Остафійчук Б.К. Рентгеноструктурні дослідження літій-залізної шпінелі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ допованої йонами алюмінію / Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, Б.Я. Депутат, І.П. Яремій, Л.С. Кайкан, Т.В. Грабко / Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9, №1. – С. 24-29.
5. Остафійчук Б.К. Розвпорядкування структури твердих розчинів літій-залізної та літій-алюмінієвої шпінелі / Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, В.В. Мокляк, Б.Я. Депутат, І.П. Яремій // Металлофізика и новейшие технологии. – 2010. – Т.32, №2. – С. 209-224.
6. Гасюк І.М. Структурне моделювання процесу розряду в літій-іонних джерелах живлення / І.М. Гасюк, В.В. Угорчук, Л.С. Кайкан, Б.Я. Депутат // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т.11, №2. – С. 493-498.

7. **Угорчук В.В.** Особенности импедансных исследований катодных систем, полученных с использованием керамически синтезированных Li-Ti-Fe шпинелей / В.В. Угорчук, Б.Я. Депутат, Л.С. Кайкан // *Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы IX Международной конференции.* – Россия, Уфа: Реактив, 2006. – С. 104-106.
8. **Гасюк І.М.** Структурні особливості заміщення літій-залізної шпінелі алюмінієм / І.М. Гасюк, Б.Я. Депутат, І.П. Яремій // *Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XI Міжнародна конференція (МКФТТПН-XI).* – м. Івано-Франківськ, 2007. – Т. 2. – С. 172–173.
9. **Кайкан Л.С.** Влияние концентрации ионов магния и скорости охлаждения на проводимость Mg-замещенной литий-железной шпинели / Л.С. Кайкан, В.В. Угорчук, Б.Я. Депутат // *New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation (NEET-2007): 5th International Conference.* – Zakopane, Poland, 2007. – P. 48.
10. **Гасюк И.М.** Структура и мессбаэровские исследования литий-железной шпинели легированной алюминием / И.М. Гасюк, В.В. Мокляк, Б.Я. Депутат, И.П. Яремий // *Мёссбаэровская Спектроскопия и ее Применения: XI Международная конференция, Россия, Екатеринбург, 2009.* – С. 30.

Депутат Б.Я. – викладач катедри фундаментальних дисциплін Івано-Франківського інституту менеджменту Тернопільського національного університету.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.