ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 2 (2006) С. 202-206

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 2 (2006) P. 202-206

УДК 541.136.3:546.34

ISSN 1729-4428

Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, Б.Я. Депутат, О.В. Морушко

Mg-заміщені $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ шпінелі. Електричні та електрохімічні дослідження

Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 760000, Україна

Методом імпедансної спектороскопії досліджено провідні та діелектричні властивості синтезованих керамічним методом Mg-заміщених Li-Feшпінелей. Проведено вимірювання інтеркаляційно-розрядних характеристик електрохімічної системи /катод на основі $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$/електроліт/металічний літій/.

Показано зв'язок між інтеркаляційно-обумовленими характеристиками та співвідношенням між електронною та іонною компонентами провідності.

Ключові слова: шпінель, імпедансна спектроскопія, інтеркаляція, параметр Варбурга.

Стаття поступила до редакції 07.07.2005; прийнята до друку 15.03.2006

Вступ

Шпінельні системи з іонно-електронною провідністю є перспективними матеріалами при застосуванні їх у якості катодного матеріалу для електрохімічних джерел струму завдяки стійкості кристалічної структури при значних концентраціях впровадження літію [1]. Крім того, елементи на основі цих матеріалів характеризуються низькою швидкістю саморозряду та тривалим часом експлуатації [2].

Застосування літій-залізних шпінелей, на відміну від літій-марганцевих чи кобальтату літію, які традиційно використовуються у літієвих джерелах струму, має ряд переваг, зокрема, високу стабільність при електрохімічному циклюванні, слабку розчинність в органічному електроліті, простоту отримання, відносну дешевизну і екологічну безпечність практично на всіх стадіях виготовлення і експлуатації. В чистій літієвій шпінелі іони Li^+ цілком локалізовані в октаедричних вузлах, але при наявності магнію, який має слабку перевагу до октаоточення і може локалізуватись як в окта- так і в тетрапідгратках, іони літію також перерозподіляються за обома підгратками [3]. Крім того, в силу збереження електронейтральності, заміщеня іонів заліза іонами магнію супроводжується появою заряджених катіонних та аніонних вакансій, навколо яких, за наявності кулонівської взаємодії, групуються слабо зв'язані валентні електрони заліза. Вплив вакансій проявляється в тому, що енергетично більш вигідним є розміщення цих електронів на тих іонах заліза, які знаходяться ближче до таких вакансій. Ці кулонівські сили порівняно слабкі і, під впливом теплового руху, слабозв'язані електрони часто переходять на один із сусідніх іонів тривалентного заліза. Найбільш імовірним є перехід на іони, що знаходяться в першій координаційній сфері в районі такої вакансії. Однак не виключені випадки, при яких електрон переходить на іон заліза, що знаходиться на більш віддалених від вакансії координаційних сферах. Частота електронних переходів $Fe^{3+}+e \rightarrow Fe^{2+}$ залежить від складу гратки шпінелі, від концентрації вакансій і слабозв'язаних електронів, а також і від температури. Таким чином, існує два конкуруючих механізми провідності в даних системах – електронний та іонний. Ці механізми відіграють важливу роль в процесах переносу заряду, що дає можливість, шляхом модифікування структури, покращувати електрофізичні властивості джерел струму, в яких в якості катодного матеріалу використовуються залізо-літієві шпінелі. Для дослідження електричних властивостей таких матеріалів широко використовується метод імпедансної спектроскопії [4].

В даній роботі виконані дослідження діелектричних та провідних характеристик Mg-заміщених Li-Fe шпінелей.

I. Методика експерименту

Полікристалічні зразки загального складу Li0.5Fe2.5-yMgyO4 (y=0; 0,1; 0,3; 0,6; 0,8; 1,0) синтезовані керамічним методом з суміші порошків оксидів та гідроксидів металів марки ЧДА.

Попереднє спікання проводилось при температурі 9000С протягом 5 год. Отримані системи розмелювались і пресувались у вигляді таблеток з додаванням зв'язуючої речовини – 10% розчину полівінілового спирту. Після висушування таблетки спікалися в ізотермічному режимі на повітрі при температурі 10000С на протязі 5 год.

Фазовий аналіз та рентгеноструктурні дослідження проводилися на дифрактометрі ДРОН-3М в Cu-Kα випромінюванні за методом порошків в геометрії Брегга-Брентано.

Для проведення імпедансних досліджень було виготовлено конденсаторні системи графітовий електрод/зразок/графітовий електрод (рис.1) Вимірювання проводились на імпедансному спектрометрі Autolab PGSTAT 12/FRA-2 в діапазоні частот 0,01 Гц– 100 кГц.

Вимірювання інтеркаляційно-розрядних характеристик електрохімічної системи /катод на основі Li0.5Fe2.5O4/електроліт/металічний літій/

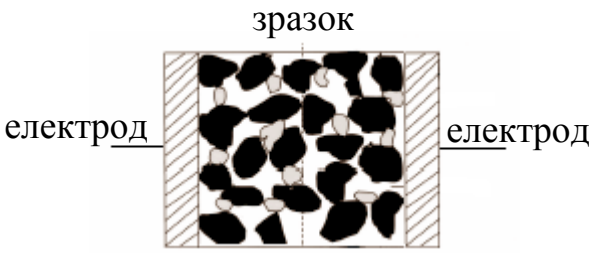


Рис. 1. Структурна будова пористого зразка

здійснювалося за триелектродною схемою. Електрохімічна комірка, зібрана у герметичному скляному боксі, містила катод, літієвий анод і аналогічний з анодом протиелектрод, або порівняльний електрод. Електрод і протиелектрод виготовляли із металічного літію, напресованого на очищену нікелеву сітку, заповнення комірок якої складало ~50%. До сітки попередньо приварювали молібденові стержні діаметром 0,5 мм, які служили як струмовиводами, так і для вимірювань. При виготовленні катоду використовували ту ж нікелеву сітку із молібденовим електродом, на яку наносили гомогенізовану пульпу із досліджуваної речовини з добавками 10% ацетиленової сажі як струмопровідної добавки і 1% ацетонової суспензії тефлону у якості зв'язуючої речовини. Електролітом був вибраний 1-молярний розчин LiBF4 в γ–бутиролактоні. Комірки герметизувалися гумовими притертими корками, через які назовні виводилися молібденові електроди. Всі технологічні операції з виготовлення комірок здійснювалися в осушеному рукавичному боксі з аргоновою атмосферою. Після герметизації джерела струму витримувались при кімнатній температурі протягом 24 год., а тоді розряджались в гальваностатичному режимі з густиною струму 20 мкА/см2 до мінімальної напруги 1,5 В з автоматичною реєстрацією напруги відкритої комірки.

II. Результати і обговорення

Рентгенофазовий аналіз показав однофазність шпінельної структури всіх отриманих нестехіометричних систем.

На рисунку 2 приведені годографи опорів (діаграми Нейквіста) зразків із різним вмістом Mg^{2+}. На їх основі обчислені частотні залежності дійсної ρ′ та уявної ρ″ частин питомого опору цих систем (рис. 3,а,б). Як видно з рисунка, значення ρ′ зменшується в допійованих системах порівняно з вихідним, причому для різних значень у довжина горизонтальної ділянки залежності змінюється. Зокрема, для зразка з y=0,8 характерне найменше значення ρ′ на горизонтальній ділянці і найбільша протяжність цієї ділянки, що характеризує високу провідність системи у досліджуваному діапазоні частот.

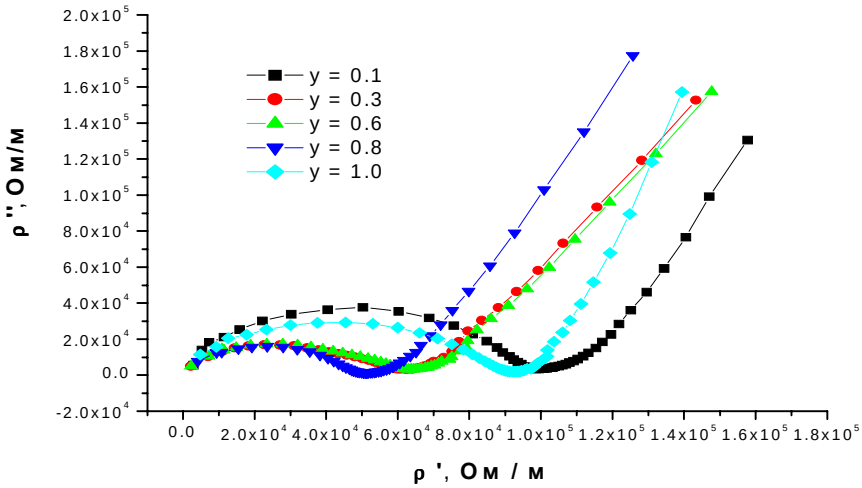
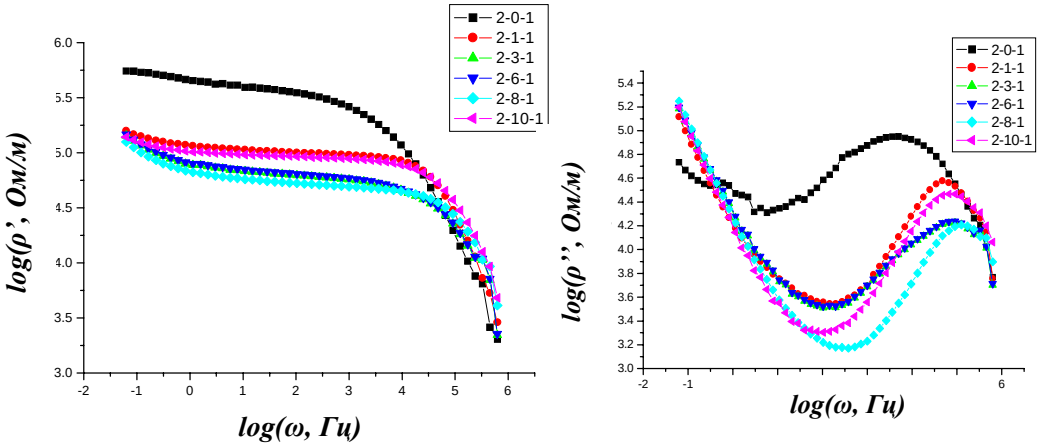


Рис. 2. Діаграми Нейквіста зразків з різним вмістом іонів магнію.



а) б)

Рис. 3. Залежність дійсної (а) та уявної (б) частини комплексного питомого опору від частоти для різних складів системи.

Магній-допійовані системи мають мінімум ρ″ (рис. 3б) в області частот 100-400 Гц, причому для зразка з y=0,8 цей мінімум зміщується в бік високих частот і досягає мінімального значення порівняно з іншими системами. Даний мінімум на залежності ρ″(ω) характеризує зменшення втрат в зразках, що найсильніше виражено саме в зразку з y=0,8. На рис. 4 наведені залежності ρ′ і ρ″ від складу в діапазоні частот 100-400 Гц.

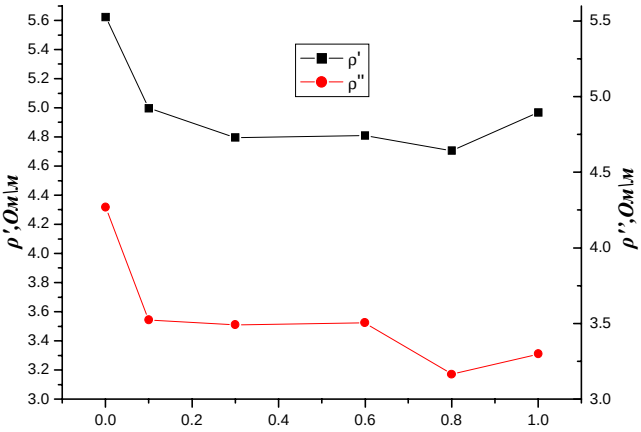


Рис. 4. Порівняння залежностей дійсних (1) та уявних (2) питомих опорів від складу для частоти 100-400 Гц.

Всі годографи системи мають наближену до колової частину у високочастотній області і чітко виражену поляризаційну вітку, яка характеризує процеси, пов'язані з іонною провідністю [5]. В першому наближенні комплексні імпедансні залежності були змодельовані еквівалентною схемою (рис. 5), яка являє собою паралельно з'єднані два RC кола і коло, що містить імпедансний елемент Варбурга

Оскільки, згідно з класичною теорією Вагнера Купса [7] ферити (зокрема шпінелі) складаються з

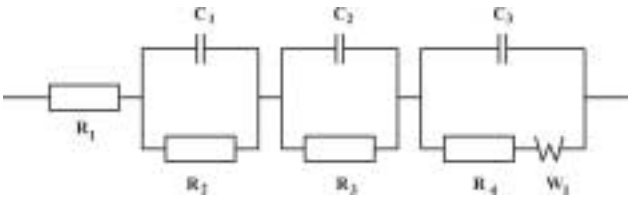


Рис. 5. Еквівалентна схема.

ділянок із високою електронною провідністю – кристалітів, оточених ділянками з низькою провідністю – міжкристалічних прошарків, то і два RC кола описують електричні властивості відповідно кристалітів і міжкристалічних областей. Опір R_1 ідентифікується як опір контактів конденсаторної системи, а коефіцієнт Варбурга описує іонну провідність матеріалу. У таблиці 1 наведено розраховані значення даних параметрів для різних складів системи.

Таблиця 1

Параметри модельного представлення імпедансних вимірювань.

y	R_1, кОм	R_2, кОм	C_1, пФ	R_3, кОм	C_2, мкФ	W
0,1	70,1	768	77,5	208,4	8,6	0,203
0,3	46,1	442	125,3	225,1	9,65	0,1767
0,6	34,6	484	113,9	294,1	1,765	0,2097
0,8	43,5	235	123,6	85,6	9,83	0,3046
1,0	21,73	327	85,3	79,4	19,11	0,8358

На рис. 6 наведено розрядні криві, які було отримано при розряджанні електрохімічних комірок із катодами на основі шпінелі складу $Li_{0.5}Fe_{2.5-y}Mg_yO_4$,(y=0; 0,1; 0,3; 0,6; 0,8; 1,0.), у таблиці 2 представлено результати обчислень розрядних характеристик.

Як видно з розрядних кривих, всі системи відзначаються широкою ділянкою із стабільним значенням робочої напруги.

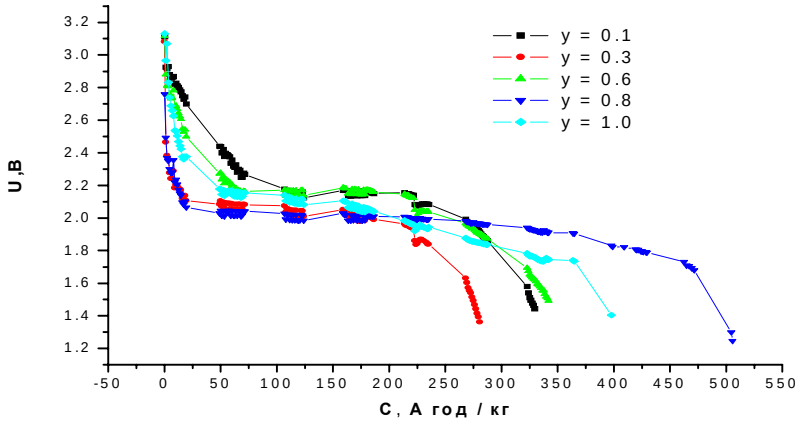


Рис. 6. Розрядні криві електрохімічних комірок з катодами на основі шпінелі складу $Li_{0.5}Fe_{2.5-y}Mg_yO_4$,(y=0; 0,1; 0,3; 0,6; 0,8; 1,0).

Таблиця 2

Питомі розрядні характеристики електрохімічних систем в залежності від складу.

y	Час розряду комірки t, год	Гостьове навантаження x (на формульну одиницю шпінелі)	Питома ємність C, А·год/кг	Питома енергія E, Вт·год/кг
0,1	145	2,51	329,5	692,0
0,3	123,5	2,07	280,7	589,4
0,6	150,5	2,4	342,0	718,3
0,8	222,5	3,43	505,7	1061,9
1,0	175,0	2,6	397,7	835,2

Система з ступенем заміщення y=0,8 володіє найкращими характеристиками, що пояснюється, очевидно, низькими значеннями активного та реактивного опорів (рис. 6, табл. 2).

На рис. 7 показано залежності провідності σ і ступеня гостьового навантаження x в залежності від складу.

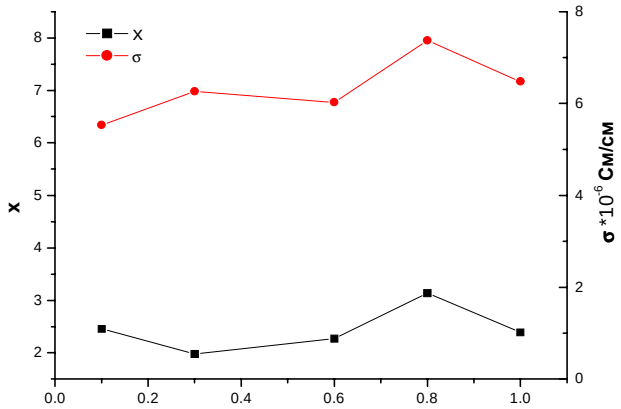


Рис. 7. Залежність провідності і гостьового навантаження літію від складу.

Очевидно, важливу роль в електрохімічних процесах відіграють і дифузійні процеси, зокрема дифузія літію, енергія активації якої понижується при наявності вакансій. Зміна сталої гратки a шпінелі, отриманої на основі рентгеноструктурних досліджень, та коефіцієнта Варбурга (рис. 8,9) підтверджують той факт, що із збільшенням вмісту магнію активуються дифузійні процеси, які відбуваються за вакансійним механізмом, що, в свою чергу, говорить про збільшення вкладу фарадеєвських процесів в даних системах.

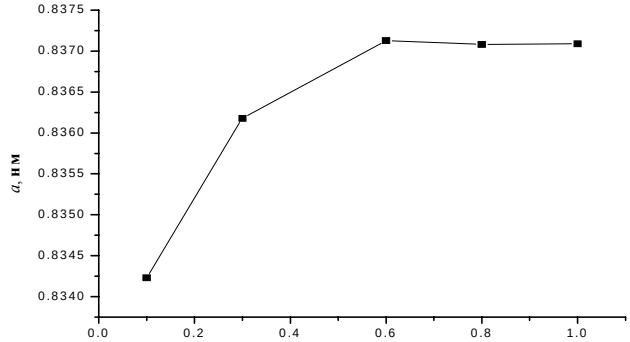


Рис. 8. Залежність сталої гратки від вмісту іонів магнію.

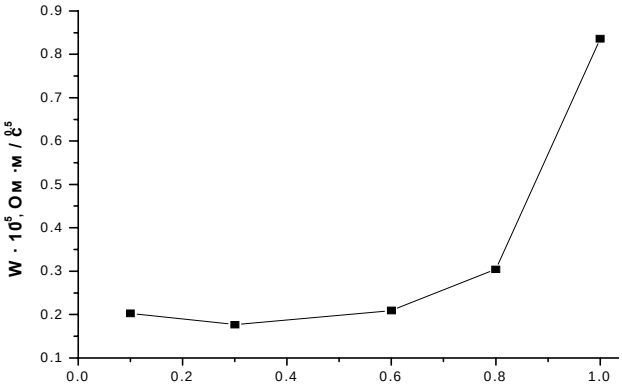


Рис. 9. Зміна коефіцієнта Варбурга від складу.

Зростання сталої гратки при y≤6 можна пояснити утворенням катіонних вакансій. Іони літію, а також

вакансії та інші дефекти кристалічної структури здатні мігрувати в шпінелі не тільки при високій, але й при кімнатній температурі [3]. Міграція іонів літію вносить вклад в процеси переносу заряду. Той факт, що збільшення вмісту іонів магнію від 0,6 до 1,0 спричиняє зростання коефіцієнта Варбурга, але не змінює сталої гратки (див. рис. 7,8) можна пояснити перерозподілом літію за обома підгратками.

Таким чином, магній-заміщені залізо-літієві шпінелі є придатними для використання їх у якості катодних матеріалів електрохімічних джерел струму. Для покращення електрохімічних властивостей слід забезпечити в даних системах достатньо високу провідність і концентрацію заряджених катіонних вакансій.

Остафійчук Б.К. **–** член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., професор, завідувач кафедри металофізики та новітніх технологій;
Гасюк І.М. **–** к.ф.-м.н., доцент кафедри металофізики та новітніх технологій;
Кайкан Л.С. **–** науковий співробітник кафедри металофізики та новітніх технологій;
Депутат Б.Я. **–** аспірант;
Морушко О.В. **–** аспірант.

[1] И.Ю. Готлиб, И.В. Мурин, Е.И. Пиотровская. Молекулярно-динамическое моделирование твердых растворов $Li_xMn_2O_4$ со структурой шпинели с применением простых модельных потенциалов // *Неорганические материалы*, **39**(4), сс. 489-494 (2003).
[2] M.M. Thackeray. Manganese Oxides for Lithium Batteries // *Prog. Solid State Chem*. **25**(1-2), pp. 1-71 (1997).
[3] Ю.Д. Третьяков, Н.Н. Олейников, В.А. Граник. Ферриты как фазы переменного состава. Глава II в кн. *Физико-химические основы термической обработки ферритов.* Изд. Московского университета, сс. 72-157 (1973).
[4] K. Srinivas, P. Sarah, S.V. Suryanarayana. Impedance spectroscopy study of polycrystalline $Bi_6Fe_2Ti_3O_{18}$ // *Bull. Mater. Sci*., **26**(2), pp. 247-253 (2003).
[5] Chen Liquan, J. Schoonman. Polycristaline, Glassy and Thin Films of $LiMnO_4$ // *Solid State Ionics*. **67**(1-2), pp. 17-23 (1993).
[6] Chen Liquan, Huang Xuejie, E. Koder, J. Schoonman. Diffusion Enhancement in $Li_xMn_2O_4$ // *Solid State Ionics*. **76**(1-2), pp. 91-96 (1995).
[7] H. Coops // *Phys.Rev*. **83**(18) (1951).

B.K. Ostafiychuk, I.M. Gasyuk, L.S. Kaykan, B.J. Deputat, O.V. Morushko

Mg-doped $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$-based Spinels. Electrical and Electrochemical Characterization

Precarpathian national university of name of Vasilij Stefanyk 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

By the method of impedance spectroscopy explored leading and dielectric properties of synthesized by the ceramic method of Mg-substituted for Li-Fe spineless. Measuring of descriptions of iintercalation-bits of the electrochemical system of /катод is conducted on the basis of Li0.5Fe2.5-x MgxO4/ electrolyte /metallically lithium/.

Connection is shown between the intercalation -conditioned descriptions and correlation between electronic and ion the components of conductivity.