

УДК 541.136

І.М. Гасюк

Синтез та фізико-хімічні властивості катодних матеріалів літійових джерел струму на основі складних ферумвмісних оксидів

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

У роботі здійснене комплексне дослідження фізико-хімічних характеристик катодних матеріалів літійових джерел струму на основі складних ферумвмісних оксидів. Вперше реалізовано системи експериментальних джерел струму з катодами на основі ферумвмісних шпінелей, модифікованих ізо- та гетеровалентними йонами.

Показано, що високі інтеркаляційні Li^+ параметри шпінелевмісних катодів ЛДС забезпечуються за рахунок існування у катоді просторово розділених об'ємів із різними типами провідності (йонної та електронної), формування яких забезпечується утворенням твердоколоїдної системи із досконалих зерен шпінельної матриці, що існує у розвиненій сітці меж зерен, утворень інших фаз та мезоструктурних внутрізеренних формувань, отриманих внаслідок заміщень і синтезної термообробки. Квазірівноваговими умовами синтезу забезпечується контакт об'ємів з високим значенням йонної провідності, а, отже, і електростимульована дифузія Li^+ у всьому об'ємі зерна.

Експериментально обґрунтовано кінетичну модель електрохімічної інтеркаляції літію у катодні системи. Встановлено, що блокування інтеркаляції літієм об'єму зерна шпінельної фази зумовлено невисокими значеннями коефіцієнта дифузії та його спадною залежністю від катод-анодної різниці потенціалів, а також пріоритетною перевагою першочергового заповнення літієм тетраедрично скоординованих гостьових позицій шпінелі і наступною фазовою трансформацією поверхневих ділянок інтеркаляту.

Доведено існування мезоскопічної структури в шпінельній фазі алюміній-заміщеного літій-залізного фериту, що проявляється в наявності в межах одного зерна просторово розділених об'ємів існування фериту, збагаченого або збідненого Ферумом і первнем заміщення.

Вперше показано, що формування йонно- та електронно-транспортної системи можливе в єдиному циклі керамічного синтезу матеріалу. Визначено експлуатаційні параметри лабораторних зразків ЛДС на синтезованих катодах.

Ключові слова: керамічний синтез, літійове джерело струму, катодна система, оксид, шпінель, електрохімічна інтеркаляція, питома ємність, провідність, мессбауерівська спектроскопія, електричний імпеданс.

І.М. Hasyuk

Synthesis and Physico-Chemical Properties of the Lithium Power Sources Cathode Material based on the Complex Iron-Containing Oxides

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

A comprehensive investigation of the physicochemical characteristics of the lithium power sources cathode material based on the complex iron-containing oxides is carried out in the thesis. For the first time systems of experimental current sources with cathodes based on iron-containing spinel modified by iso- and heterovalent ions have been implemented.

It is shown that high intercalation Li^+ parameters of LPS iron-containing cathodes are provided by the existence of spatially separated regions in the cathode with different types of conductivity (ionic and

electronic), forming of which is provided by the formation of hard-colloidal system from spinel matrix perfect grains, which exists in the developed grid of grains boundaries, formations of other phases and mesostructural intergrains units obtained from substitutions and synthesis treatment. Quasi-equilibrium synthesis conditions enhance the contact of high ionic conductivity areas, and hence Li⁺ electrostimulated diffusion in the whole volume of grain.

Kinetic model of lithium electrochemical intercalation in the cathode system is experimentally substantiated. It was found out that blocking of lithium intercalation the grain volume of spinel phase is caused by low values of diffusion coefficient and its decreasing dependence on the cathode-anode potential difference, and the benefit of priority lithium filling of tetrahedral coordinated guest positions in spinel with the following phase transformation of the surface areas of intercalation compounds.

The existence of mesoscopic structures in spinel phase of aluminum-substituted lithium iron ferrite, which is manifested in the presence within a single grain of spatially separated regions of the ferrite existence, enriched or depleted by iron and substitution element.

For the first time it was shown that the formation of ion-and electron-transport system is possible in a single proposed cycle of the material ceramic synthesis. Operating parameters of LPS laboratory samples on synthesized cathode are defined.

Key words: ceramic synthesis, lithium power source, cathodic system, oxide, spinel, electrochemical intercalation, the specific capacitance, conductivity, Mossbauer spectroscopy, electrical impedance.

Стаття постушла до редакції 14.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

1. Удосконалення хемічних джерел струму (ХДС), а особливо електрохемічних акумуляторів, в останні роки зумовило гігантський технологічний стрибок від виробництва батарей на основі водних розчинів електролітів і аж до сучасних елементів з апротонними літій-провідними електролітами та літєвим анодом. Реалізація таких пристроїв у великих промислових масштабах зумовлена широким попитом на всі типорозміри: від зовсім мініятурних акумуляторів для живлення компонент мікроелектроніки і аж до високоємнісних батарей для транспортних засобів різного призначення. Проте виробництво таких пристроїв вимагає все нових компонент елементів, особливо для електродів літєвих джерел струму (ЛДС), вдосконалення яких здійснюється як шляхом підбору нових функціональних матеріалів, так і модифікацією та вдосконаленням існуючих і використовуваних речовин. Таким чином, науково-обґрунтований пошук нових, доступних, дешевих та екологічно-безпечних катодних матеріалів для літєвих джерел струму, що зберігають стабільну структуру протягом тривалого часу роботи пристрою і забезпечують його прийнятні експлуатаційні характеристики, є однією з основних завдань технології літєвих акумуляторів струму. Зважаючи на поширеність у Природі та високу структурну стабільність оксидів металів, застосування їх у ролі електродів літєвих первинних елементів та акумуляторів струму набуло значного поширення, особливо за використання модифікації оксидів металів літєм і реалізації нового класу катодних матеріалів – літєваних оксидів.

2. У ролі анодних підсистем все частіше здійснюються спроби використання альтернативи вуглецевим інтеркалятам, наприклад, літєвого

оксиду-титанату із шпінельною структурою, що характеризується малою (до 1%) деформацією кристалічної ґратки під час інтеркаляційного вкорінення літію. Найбільш вивченими на сьогодні катодні системи реалізуються на основі кобальтиту літію LiCoO₂ та літєваної манганової шпінелі LiMn₂O₄. Попри високі експлуатаційно-технічні характеристики традиційний кобальтит літію LiCoO₂ залишається дорогим та високо-токсичним, а переваги простішого у виробництві та дешевшого шпінельного манганату літію нівелюються низькою стабільністю структури: втрата ємності під час циклювання елемента струму зумовлена протіканням бічних реакцій, причиною яких є як трансформація структури внаслідок зміни зарядового стану йонів Mn, так і розчинення матеріалу катоду в електроліті, що сильно залежить від природи і дисперсності електропровідної добавки у складі катодної речовини. Попри такі проблеми, перспективність застосування оксидних сполук шпінельного типу як інтеркаляційної матриці для йонів Li⁺ вже не викликає сумніву у науковців, в той же час необхідно знайти такий матеріал, який за великих значень «гостьового» навантаження Li⁺ одночасно характеризувався би стабільними значеннями розряд/зарядних характеристик за достатньо високих струмів обміну й великого числа циклів роботи елемента.

3. Літературний огляд основних наукових публікацій про сучасний стан вивчення фізико-хемічних аспектів застосування оксидних сполук у ролі катодних та анодних матриць літєвих джерел струму дозволив визначити основний понятійний апарат досліджень фізико-хемічних властивостей електродних матеріалів, акцентувати увагу на проблемах вибору електродно-активних речовин з оптимальними технологічними та експлуатаційними характеристиками, наголосити

на тому, що за своїми інтеркаляційними властивостями складні оксидні системи не поступаються більш дорогим, інколи токсичним та технологічно невідгідним стопам, інтерметалідам, сполукам вкорінення.

4. Окрема увага зосереджена на розгляді електродних властивостей складних оксидів зі структурою шпінелі. Розгорнута система незаповнених кристалографічних позицій цієї структури розглядається як тривимірна сітка каналів для інтеркаляційного вкорінення Li^+ , а практично необмежені можливості ізо- та гетеровалентних заміщень йонів металів у катйонній підґратці дають змогу організувати систему з необхідним електродним потенціалом відносно $\text{Li}^\circ/\text{Li}^+$ та, керуючи умовами синтезу, досягнути необхідних електронно- та йонно-транспортних характеристик за рахунок трансформації кристалічної, зонної структури та морфології матеріалу.

5. Велика кількість робіт, присвячених вивченню катодних характеристик літій-манганової шпінелі, зумовлена можливістю заміни такими системами поширеного у виробництві ЛДС дорогого і токсичного кобальтиту літію. В основному в цих роботах здійснено спроби позбутися негативних впливів Ян-Теллерівських збурень у структурі Li-Mn-шпінелі та досягти, з одного боку, зростання експлуатаційних характеристик до рівня теоретично розрахованих, а з другого – стабілізувати розрядний потенціал і підвищити циклічність роботи джерела. З точки зору концепції електронної стабілізації ефекти ізо- та гетеровалентного заміщення у літій-манганової шпінелі можна пояснити з наступних позицій. У високодефектній λ - MnO_2 зі структурою нормальної шпінелі $[\lambda][\text{Mn}_2]\text{O}_4$ катйони Mn^{4+} скоординовані октаедричними полем лігандів. Зона провідності включає три вироджені t_{2g} -орбіталі, кожна з яких заповнена одним незв'язуючим d-електроном, що робить цю шпінельну структуру оптимально електронно стабілізованою. При заповненні 8a-вакансій до ступеня «гостьового» навантаження літієм $x = 1$ на формульну одиницю шпінелі можливе Ян-Теллерівське збурення і незворотна трансформація структури із пониженням симетрії. Обернена шпінель передбачає існування мангану в тетрапозиціях, а інтеркаляція здійснюється при заповненні вищих електронних рівнів матриці, тому циклювання оберненої шпінельної структури з високим вмістом катйонів Mn^{3+} також супроводжуватиметься фазовим переходом. У проміжному типі шпінелі йони Mn^{3+} і Mn^{4+} неупорядковані за тетраедричними 8a- та октаедричними 16c-позиціями, процес інтеркаляції із лінеаризованою формою розрядної кривої може здійснюватись завдяки статистичному розподілу катйонів. Таким чином, ефекти лінеаризації спостерігаються для матеріалу з дефектною структурою оберненої шпінелі, в якій концентрація Mn^{4+} є максимальною. Аналогічні дослідження

для складних літійованих ферумвмісних оксидних шпінелей носять тільки фрагментарний апріорний характер.

В той же час, ферумвмісні шпінельні оксиди та тверді колоїди на їх основі, незважаючи на суттєво нижчий потенціал відносно $\text{Li}^\circ/\text{Li}^+$, за решту експлуатаційними характеристиками фактично не поступаються, а інколи і перевищують Li-Mn-шпінель. Незначна кількість робіт за темою дослідження електродних параметрів та механізмів інтеркаляції-деінтеркаляції літію у складні ферумвмісні оксиди, а також їх дешевизна, практично абсолютна нетоксичність, доступність сировинної бази та апробована гнучка технологія керамічної синтези дозволяють розглядати ці матеріали як об'єкти системного вивчення їх фізико-хімічних властивостей та механізмів поведінки у ролі первнів електрохімічних літєвих пристроїв.

6. Крім того, формування катодних підсистем електрохімічних пристроїв передбачає низку технологічних операцій, серед яких на особливу увагу заслуговує організація матрично-транспортної системи, різні компоненти якої покликані забезпечити як високу здатність накопичувати електрохімічно-інтеркальований літій, так і здійснювати ефективне транспортування електронів провідності до місця електрохімічної реакції. Розв'язання цієї проблеми у сучасних дослідженнях вбачається двома способами. Згідно з апробованою технологією, у ролі інтеркаляційної матриці – «господаря» використовується високодисперсний низькопровідний матеріал із шаруватою або каналною структурою, змішаний із високопровідним електронно-транспортним агентом та мінімальною кількістю зв'язуючої речовини. Це призводить до зменшення питомих експлуатаційних характеристик та ускладнення процесу виготовлення катодів. Другий, більш революційний шлях, 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. Чутливість фазового складу, параметрів кристалічної структури, морфології, а отже і властивостей складних оксидів зі структурою шпінелі до вмісту первнів та умов твердофазної синтези можуть дозволити підібрати найоптимальніші умови для формування активних речовин електродів електрохімічної системи літєвого джерела струму.

7. Ізоморфність структури із літій-мангановою шпінеллю (Li – Mn – шпінель), доступність і дешевизна сировини, висока екологічність компонент та апробованість керамічного способу синтезу дозволили запропонувати для використання у ролі інтеркаляційних матриць ЛДС шпінельних ферумвмісних оксидів. Тому, актуальним виявилося завдання дослідження зв'язку фізико-хімічних характеристик модифікаційних фаз літій-

ферумної шпінелі та електрохімічних параметрів катодів ЛДС, побудованої на її основі, що і стало причиною вибору теми дослідження.

8. Об'єктом дослідження були ферумвмісні шпінельні оксиди, що отримані шляхом модифікації магнетиту та літійового фериту як катодні інтеркаляційні матриці літійових джерел струму, а також твердоколоїдні системи із шпінельними складними оксидами у ролі катодноактивних підсистем.

9. Предметом дослідження була структура, фізико-хімічні властивості чистих ферумвмісних шпінельних оксидів, фазовий склад, морфологія і електричні властивості твердих колоїдних оксидних композитів з парціальним вмістом шпінельних фаз, а також електрохімічні характеристики літійових джерел струму з катодами на їх основі.

10. Мета дослідження полягала у тому, щоби знайти залежність кристалохімічних та морфологічних характеристик і електрофізичних властивостей катодних матеріалів літійових джерел струму на основі літійованих ферумвмісних оксидів зі шпінельною структурою від їх модифікації шляхом катйонних ізо- та гетеровалентних заміщень та вибору термочасових режимів керамічної синтези.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати такі конкретні наукові завдання:

1. Дослідити механізми електрохімічної інтеркаляції літію у структуру магнетиту та виявити основні кінетичні характеристики дифузії Літію в об'єм зерен шпінельної структури.
2. Виявити та оптимізувати технологічні умови синтези та отримати системи однофазних літійованих ферумвмісних шпінелей та синтезно-сформованих багатофазних твердих колоїдів на їх основі, вплив заміщення катйонів та термодинамічної рівноваговості умов синтези на фазовий склад, кристалічну структуру та морфологію отриманих систем.
3. Установити закономірності впливу заміщення йонами Zn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} на трансформацію фазового складу літійового фериту $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, структурної будови зерен і міжзеренних об'ємів зразків.
4. Знайти концентраційну залежність електрофізичних властивостей ферумвмісних складних оксидних систем, отриманих у різних температурних умовах завершального етапу синтези.
5. Виявити причинно-наслідковий зв'язок провідності, діелектричної проникності з фазовим складом, морфологією і структурою матеріалу у широкому температурному і частотному діапазонах дослідження електрофізичних параметрів.
6. Розкрити механізми літійової інтеркаляції-деінтеркаляції та процеси перенесення заряду в електрохімічних чарунках на основі розроблених систем, визначити кінетичні

коефіцієнти процесу струмотворчого вкорінення літію у структуру шпінелі, встановити роль додаткових фаз колоїдних утворень у процесах перенесення заряду та ізофазного інтеркалювання літієм.

7. Дослідити можливості та перспективи використання чистих високодефектних шпінелей та шпінелевмісних багатофазних комплексів на основі ферумвмісних літійованих оксидів для створення як первинних ЛДС, так і літійованих акумуляторів.

I. Технологія синтези та методи дослідження

1.1. Технологія синтези складних ферумвмісних літійованих оксидів із шпінельною фазою.

1. Твердофазна керамічна синтеза складних ферумвмісних шпінелей здійснюється відповідно до дифузійних законів, що передбачають виконання квадратично-часової залежності кількості утвореної речовини. Таким чином, короткотривалі процеси синтези із швидким охолодженням (гартуванням) від температури спікання передбачають заморожування термодинамічно нерівновагового стану, який відбивається на термочасовій кривій утворення шпінелі, а, отже, і фіксацію визначеного співвідношення вихідних компонент, проміжних продуктів твердофазної реакції, термодинамічно рівновагового кінцевого продукту та продуктів його розпаду, які в комплексі утворюють складну твердоколоїдну систему, кожен із елементів якої має певні електричні та транспортні (відносно Li^+) характеристики. Разом із катйонними заміщеннями такий спосіб формування катодної системи дає змогу в одному технологічному циклі отримати складну одно- чи багатофазну систему для використання її у ролі катодноактивного матеріалу без застосування додаткових струмопровідних чи зв'язуючих інгредієнтів. Крім того, значною перевагою керамічної синтези, у порівнянні, наприклад, із хемічним осадженням чи золь-гель методом, є утворення частинок мікрометричних розмірів із низькорозвинutoю поверхнею, що приводить в цілому до стабілізації структури, її нижчої хемічної активності у апротонному електроліті та зменшенні впливу синтезних гідроксильних груп і літійових пасиваційних шарів на поверхні мікрокристалів. У результаті експериментально підібраних режимів твердофазної синтези складних ферумвмісних оксидів дозволили отримати широкий спектр речовин із необхідними електрохімічними параметрами.

У роботі досліджувались зразки кристалічного магнетиту, вихідної та катйон-заміщеної Li-Fe-оксидної шпінелі, а також багатофазних систем складних ферумвмісних оксидів, отриманих за стандартною керамічною технологією із порошків

Ферум (III) оксиду, оксиду металу заміщення ($Me \equiv Mg, Zn, Al, Ti$) та гідрооксиду літію. Наважки прекурсорів у вихідному співвідношенні первнів згідно хемічних формул з очікуваною нестехіометрією $Li_{0,5}Fe_{2,5-y}Me_yO_4$ розмішувались і подрібнювались у кульовому млинку з додаванням дистильованої води до отримання гідрозолу, після чого воду випаровували, суміш брикетували і після просушування на повітрі за 393 K піддавали 5-ти годинному попередньому відпалу за температури 1173 K. Охолоджені разом з пічкою брикети ретельно розтиралися у ступці до отримання високодисперсного порошку і разом з пластифікатором (10% водний розчин полівінілового спирту) одержана пульпа протиралася через калібрувальну сітку з розміром отворів $0,6 \times 0,6$ мм для гомогенізації. У результаті був одержаний преспорошок із середнім розміром частинок $\sim 0,1-0,2$ мкм. З отриманої маси пресувалися циліндричні таблетки діаметром 17 мм і висотою 4 мм. Для видалення пластифікатора сформовані зразки просушувалися на повітрі за температури 393 K на протязі 8 год. Отримані таким способом вироби спікали в печі за температури 1273-1473 K (в залежності від складу) на протязі 5 год. З метою виявлення впливу швидкості охолодження на фізико-хемічні властивості керамік, зразки охолоджувалися двома способами: 1) зразки серії 1 охолоджувалися до кімнатної температури разом з пічкою (зразки негартовані, квазірівновагові); 2) зразки серії 2 охолоджувалися у воді за температури синтези (зразки гартовані).

1.2. Методи дослідження.

Для вирішення поставлених завдань використано низку взаємодоповнюючих та взаємоконтролюючих методів та методик, серед яких: X-проміневий, мессбауерівський та електроімпедансний методи дослідження, хронопотенціометрія, електрохемічні вимірювання, математична обробка результатів експерименту.

Обґрунтованість та достовірність результатів забезпечується застосуванням комплексу адекватних до поставлених завдань сучасних методів дослідження. Викладені в роботі завдання, наукові положення та висновки обґрунтовані з точки зору положень фізики твердого тіла, фізики та хемії колоїдних систем, теоретичних основ використаних методів дослідження. Достовірність запропонованих моделей підтверджується їх узгодженістю з експериментальними результатами.

Для дослідження фізико-хемічних властивостей синтезованих речовин і джерел струму на їх основі застосовано комплекс взаємодоповнюючих та контролюючих методів, зокрема:

1. X-проміневі дифрактограми отримували на дифрактометрі ДРОН-3 у геометрії Бреґґа-Брентано з використанням $CuK\alpha$ та $CrK\alpha$ – випромінювання. Реєстрація дифрактограми проводилася в автоматичному режимі на ПК з кроком $2\theta = 0,05 \dots^\circ$, час експозиції точки – 6 с. Аналітична

обробка дифрактограм здійснювалася за методом Рітвельда у програмному пакеті FullProff.

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

3. Мікроскопічні дослідження проводили 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.).

4. 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 та у температурному інтервалі 298-648 К.

5. Вимірювання інтеркаляційно-розрядних характеристик електрохемічної системи |катод| органічний електроліт | металічний літій | здійснювалося за двоелектродною схемою. Електрохемічна експериментальна чарунка збиралася у герметичному боксі з осушеним аргонним середовищем, електролітом служив 1-молярний розчин $LiBF_4$ в γ -бутиролактоні. Розрядні та зарядні характеристики знімалися за допомогою спеціально сконструйованого приладу, електрохемічна інтеркаляція проводилася у гальваностатичному режимі за умов високоточного контролю густини струму.

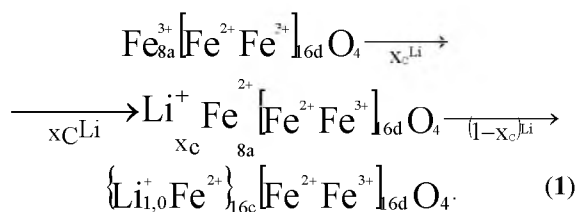
II. Результати та обговорення

2.1. Дифузія Літію у нанодисперсний магнетит.

1. У цьому розділі представлено результати дослідження електрохемічно стимульованої дифузії літію у нанодисперсний магнетит як модельну вихідну систему із шпінельною структурою та стехіометричний літійовий ферит, отриманий гетеровалентним синтезним заміщенням частини іонів Fe^{3+} на Li^+ .

2. Однофазний магнетит синтезувався хемічним осадженням із водних розчинів Ферум (III) сульфату та Ферум (III) хлориду з наступним спіканням в інертній атмосфері і характеризувався вираженою на X-проміневих дифрактограмах

досконалою кристалічною структурою, підтвердженою характерним для магнетиту мессбауерівським спектром поглинання Fe^{57} , який підтверджує існування $\sim 4\%$ частинок речовини у суперпарамагнітному стані. Виготовлені електрохімічні чарунки з катодом на основі Fe_3O_4 та літєвим анодом розряджались у гальваностатичному режимі за різних значень струму розряду. Експериментальні криві електрохімічної інтеркаляції (рис. 1), апроксимовані за структурними моделями акумулятора з урахуванням бертолітного типу перетворень, показали, що зростання струму розряду приводить до зменшення глибини проникнення електрохімічного процесу у катод, і, як наслідок, питома ємність зменшується через зниження маси ефективної робочої частини катоду, задіяної в процесі інтеркаляції. Найвність релаксаційної компоненти структурної моделі свідчить про перебіг електрохімічної релаксації паралельно з основною струмоутворюючою реакцією під час розряду чарунки. На користь такого механізму свідчать і визначені різними методами коефіцієнти електростимульованої дифузії D Літію у структуру магнетиту в процесі роботи джерела: за значень $D = (3-4) \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ швидкість перебігу струмотворчої реакції вища за швидкість міграції Літію вглиб структури магнетиту, що створює передумови для виникнення запірних шарів і зниження ємності джерела. Досягнення рівноважного стану в інтеркальованих Літєм ділянках магнетиту здійснювалося за рахунок структурних трансформацій шпінелі згідно рівняння (1) при насиченні Li^+ дозами, більшими за $x = 1$ на одну формульну одиницю шпінелі і, таким чином, виникнення у поверхневих об'ємах кристалітів блокуючої фази типу $NaCl$, якій не властива зворотня літєва деінтеркаляція:



Отже, створення джерела циклічного типу за (1) неможливо.

3. Формування стехіометричної системи літій-ферумної оксидної шпінелі і спроба застосування її у ролі катодної речовини ЛДС показали на можливість отримання первинного джерела струму високої питомої ємності та енергії, які для модельних зразків складають значення до 420 А·год./кг та 928 Вт·год./кг відповідно, за робочої напруги джерела $\sim 2,2$ В. Перебіг електрохімічно-стимульованих процесів визначається характером синтезу на його завершальному етапі, оскільки квазірівноваговий процес охолодження забезпечує надвпорядкування у октапідградці

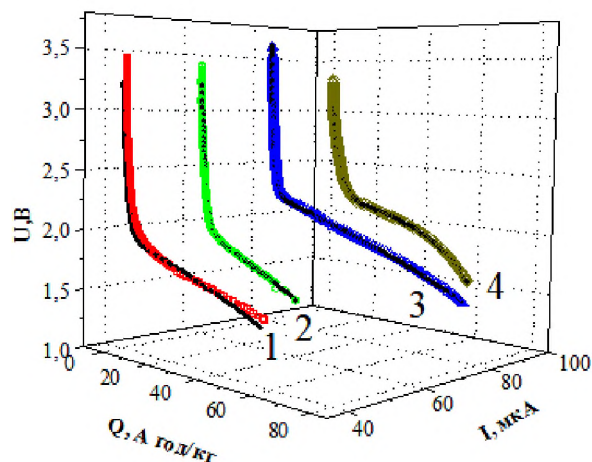


Рис. 1. Гальваностатичні інтеркаляційні криві магнетиту за різних значень струму розряду: 1, 2, 3, 4 – струми розряду.

шпінелі із визначеним чергуванням катіонів Li^+ та Fe^{2+} у кристалографічному напрямі $[110]$. Доведено, що у струмоутворюючих процесах на катодах електрохімічних чарунок беруть участь як процеси перенесення електронів завдяки перкаляції електронів між йонами змінної валентності, так і механізми перенесення заряду-маси за рахунок електростимульованої дифузії Li^+ .

4. Аналіза мессбауерівських спектрів поглинання Fe^{57} від речовини катоду до і після інтеркаляції (рис. 2) та спостережуване зростання числа нееквівалентних положень октакоординованих йонів Феруму у процесі насичення Li^+ підтверджує висновок про те, що вкорінення йонів Li^+ здійснюється у тетраедрично скоординовані незаповнені позиції з наступним витісненням йонів Феруму в октапідградку та формування у граничному випадку (доза інтеркаляції $x \geq 1$, аж до $x \approx 3$ на формульну одиницю шпінелі) стабільної кубічної фази типу $NaCl$. При цьому практично незмінним (1,6-2,0%) залишається парціальний вміст компоненти спектру від низько спінового стану Феруму (Fe^{2+}), що свідчить про відсутність локальних взаємодій електронів провідності, інжектованих із зовнішнього кола, з октаедрично скоординованими катіонами.

5. Результати дослідження електричного імпедансу літєвого фериту у широкому частотному інтервалі свідчать про можливість представлення синтезованої речовини як твердої колоїдної системи із різними значеннями провідностей та діелектричних проникностей окремих об'ємів, якими є системи зерен і міжзеренних меж з різним розподілом за розмірами. Таким чином, показано, що електричні та дифузійні параметри підсистем твердого колоїду, яким представлено катодну речовину, є визначальними критеріями придатності системи до літєвої інтеркаляції та визначають, в основному, експлуатаційні характеристики джерела струму з літєвим анодом.

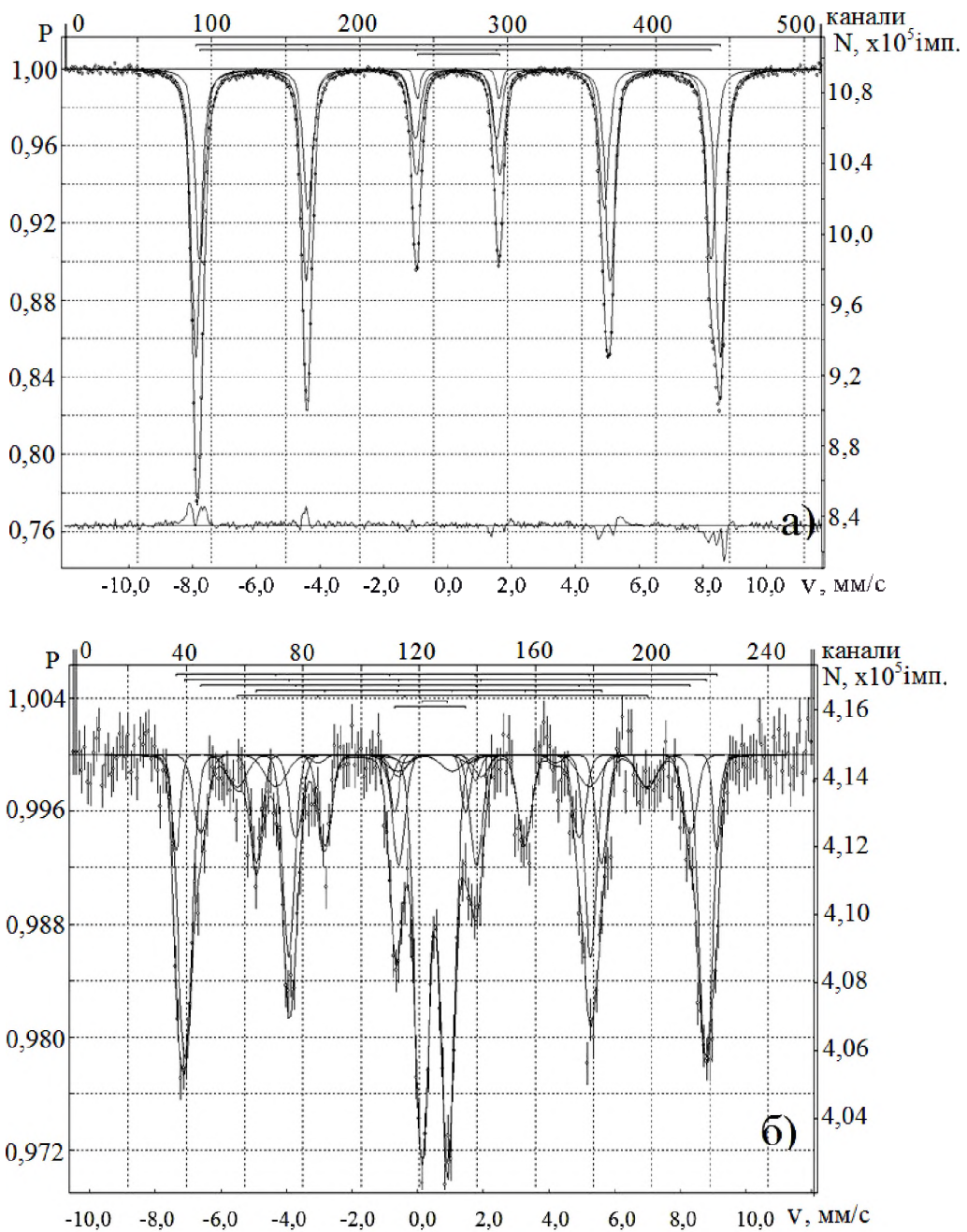


Рис. 2. Мессбауерівський спектр поглинання Fe^{57} від літійового фериту до (а) та після (б) інтеркаляції літію у гальваностатичному режимі.

6. У координатах Арреніуса $\ln\sigma_{dc} = f(10^3/T)$ (рис. 3) температурна залежність провідності літій-ферумної шпінелі добре апроксимується прямими в ділянці високих (523-773 K) і низьких (295-373 K) температур, що є свідченням прояву активаційного і стрибкового механізмів провідності, для яких характерне зростання провідності із збільшенням температури (від'ємний нахил апроксимуючої прямої). Різний кут нахилу апроксимуючих прямих у цих температурних діапазонах визначає різні значення енергії активації електропровідності: $\Delta E = 0,19$ eV (низькотемпературна ділянка) і $\Delta E = 0,71$ eV (високотемпературна

ділянка); в околі температур (295-373 K) домінуючим механізмом провідності є стрибковий, енергія активації якого не є високою.

7. На рис. 4 наведено температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності, яка в цьому ж температурному діапазоні має виражений максимум. Очевидно, таку поведінку дійсної частини діелектричної проникності можна пояснити утворенням і подальшою переорієнтацією в електричному полі об'ємних кластерів, подібно до сегнетоелектричних доменів, що є причиною зростання діелектричної сталості і, відповідно, зменшення провідності з температурою.

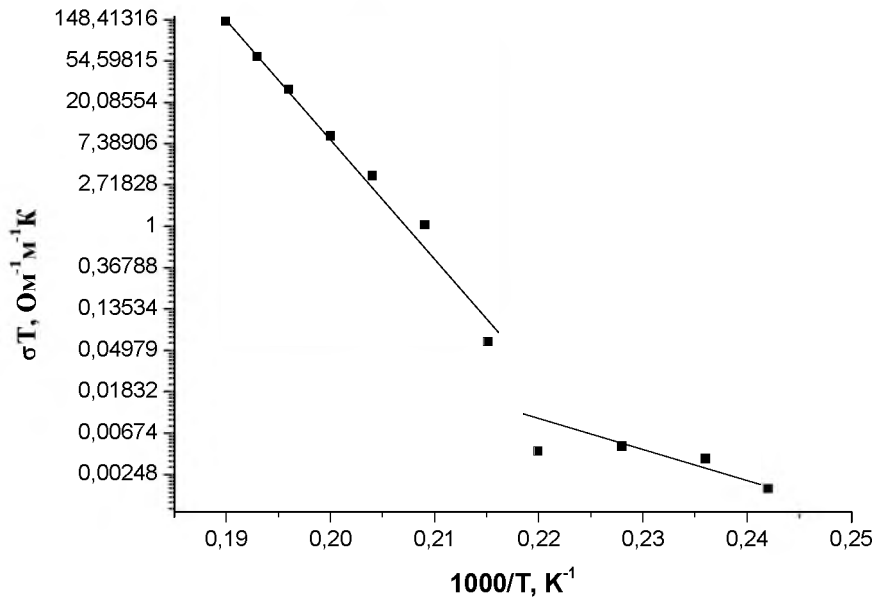


Рис. 3. Крива Арреніуса $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ системи 1.

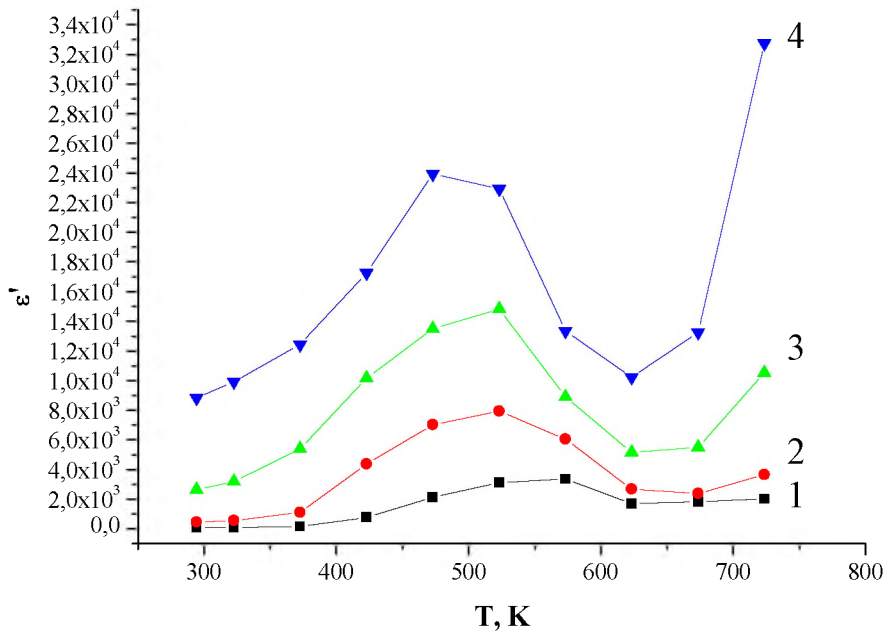


Рис. 4. Температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності при різних частотах: 1 – 10^5 Гц; 2 – 10^4 Гц; 3 – 10^3 Гц; 4 – 10^2 Гц.

8. Залежність провідності від температури в координатах Мотта:

$$\ln \sigma T^{1/2} = f(T^{-1/4})$$

також добре апроксимується прямою (рис. 5). У цьому випадку для провідності можна скористатись виразом:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T^2} \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^4 \right], \quad (2)$$

де параметр T_0 визначається за формулою:

$$T_0 = \frac{18(1/a)^3}{kN(E_F)}; \quad (3)$$

σ_0 – провідність матеріалу при $T \rightarrow \infty$ знаходиться з виразу:

$$\sigma_0 = e^2 a v_{fn} N(E_F),$$

де e – заряд електрона;

a – радіус локалізації носія заряду;

v_{fn} – частота коливань ґратки;

$N(E_F)$ – густина станів поблизу рівня Фермі.

Для визначення параметрів σ_0 , T_0 використовується екстраполяція лінійної функції $\ln \sigma T^{1/2} = f(T^{-1/4})$ до точки перетину з віссю ординат, що відповідає значенню T_0 (рис. 5).

9. Виконання даної залежності в інтервалі температур $T=295-373$ К свідчить про те, що

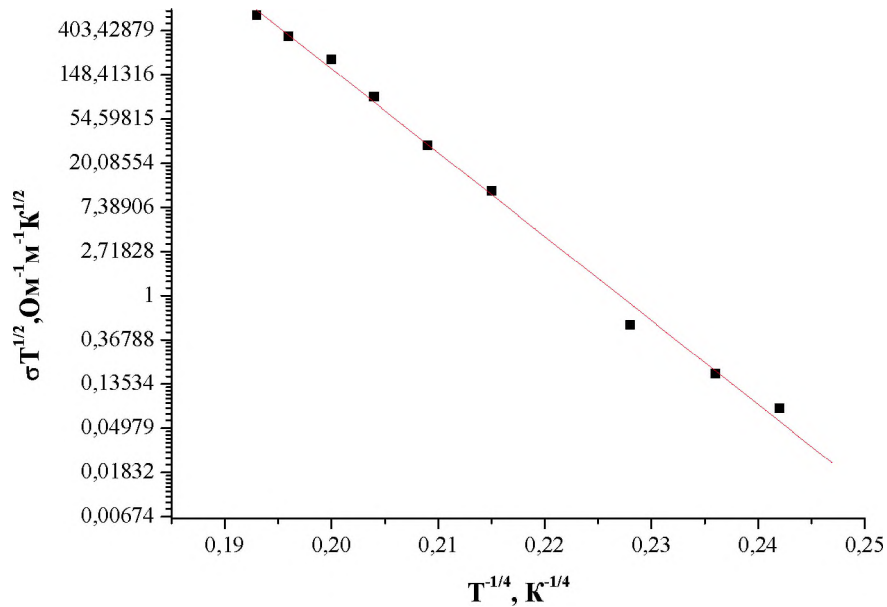


Рис. 5. Провідність системи $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ в координатах Мотта.

перенесення заряду в досліджуваних системах здійснюється шляхом стрибкової провідності електронів із змінною довжиною стрибка по локалізованих станах, які лежать у вузькій смузі енергій поблизу рівня Фермі. У феритах-шпінелях такі стани створюються наявністю у еквівалентних кристалографічних позиціях ґратки однойменних йонів з валентністю, що відрізняється на одиницю (в даному випадку це йони Fe^{2+} і Fe^{3+}). Відповідні валентні стани мігрують кристалом, і, при достатньо високій концентрації йонів із змінною валентністю, електропровідність має високе значення і характеризується низькою енергією активації.

10. У рамках моделі стрибкового механізму середня довжина стрибка носія заряду для певної температури знаходиться з виразу:

$$R = \frac{3}{8} a \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}}, \quad (4)$$

звідки випливає, що з пониженням температури величина параметра R зростає. При цьому відбувається швидке спустошення локальних станів у

забороненій зоні і помітну роль в процесах електропровідності починають відігравати перескоки носіїв по окремих домішкових рівнях без активації в зону провідності. У результаті зростає ймовірність стрибків носіїв заряду на просторово більш віддалені, але енергетично більш близькі центри локалізації (йони Fe^{2+} і Fe^{3+}), що є причиною зменшення енергії активації стрибка.

Величина дисперсії енергії локальних станів у цьому випадку визначається за формулою:

$$\Delta E = \frac{3}{2\pi R^3 N(E_F)}. \quad (5)$$

При цьому величина концентрації центрів захоплення знаходять із співвідношення:

$$N_t = N(E_F) \Delta E. \quad (6)$$

На основі визначеного катйонного розподілу розраховувалась середня відстань d локалізації йонів Fe^{2+} і Fe^{3+} у підґратках шпінелі. Значення параметрів, що характеризують процес стрибкового перенесення заряду в Li-Fe -шпінелях наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Параметри стрибкового перенесення заряду у літій-залізній шпінелі

$T_0 \cdot 10^8 \text{ K}$	Густина станів поблизу рівня Фермі $N(E_F) \cdot 10^{17} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$	Довжина стрибка R , нм		Середня відстань між йонами Fe^{2+} і Fe^{3+} d , нм	ΔE , eV	$N_t \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
		295 K	373 K			
0,2	205	4,80	4,56	6,04	0,21	43,2

Сильна кореляція між довжиною стрибка електрона R і середньою відстанню між дво- і тривалентними йонами Феруму d підтверджує той факт, що стрибок здійснюється шляхом обміну електроном між еквівалентними різновалентними йонами.

10. Модифікацію інтеркаляційних і електричних характеристик шпінельних оксидів найефективніше можна здійснити за рахунок створення додаткових "гостьових" позицій в йонних підсистемах структури.

2.2. Вплив незовалентного синтезного заміщення Феруму двовалентними йонами Zn^{2+} та Mg^{2+} на інтеркаляційні характеристики літій-ферумної шпінелі.

1. За результатами структурної аналізи, заміщення йонами Цинку створює суттєву нестехіометрію за високої концентрації точкових дефектів при збереженні однофазної шпінельної структури аж до $y < 0,6$ у системі $Li_{0,5}Fe_{2,5-y}Zn_yO_4$. Подальше зростання ступеня заміщення призводить до виокремлення незначної кількості фази $LiFeO_2$ (Fm3m), а при досягненні $y = 1,0$ залишається непрореагованою у процесі твердофазної синтезу велика кількість (до 15%) оксиду ZnO . При цьому катіони Zn^{2+} у шпінелі очікувано тетралокалізовані, маючи високу енергію переваги до тетраедричного оточення лігандами. Спостережуване для чистого літійового квазірівновагового фериту надвпорядкування руйнується вже за малих значень заміщення ($y = 0,1$), а стала ґратки шпінелі із заміщенням зростає, що створює передумови для розширення інтеркаляційних каналів. Зміна локального оточення октаїонів Феруму приводить до значної трансформації мессбауерівських спектрів поглинання Fe^{57} у результаті заміщення, що проявляється у появі декількох магнітвпорядкованих підспектрів. Заміщення йонів Феруму та тетралокалізація йонів

Zn^{2+} є бар'єром для трансформації шпінельної підґратки внаслідок інтеркаляції за механізмом дифузії Феруму в октапідґратку, визначеної для чистої літій-ферумної Li-Fe-шпінелі.

2. На рис. 6 зображено гальваностатичні криві першого процесу розряду електрохімічних чарунок на основі модифікованих цинком літій-ферумних шпінелей. При цьому високі експлуатаційні параметри мають катоди, що отримані в умовах ґартування від температури синтезу (питома ємність $C \approx 527$ А·год./кг та питома енергія $E \approx 1339$ Вт·год./кг) із ступенем заміщення $y = 0,8$, тобто у випадку сильно нерівновагової двофазної системи. Слід зазначити, що практично всі макети джерел показали широкі і пологі ділянки розрядної кривої з невеликими періодичними осциляціями напруги, що свідчать про практичну відсутність виражених фазових переходів у процесі інтеркаляції від інтеркаляту до впорядкованої стабільної фази. Аналогічні ефекти згладжування розрядної кривої та висока відтворюваність катоду у процесах заряду-розряду внаслідок незначних катіонних заміщень і порушень стехіометрії були підтверджені дослідниками і для Li-Mn-систем.

3. Аналіза спектрів електричного імпедансу, поряд з мессбауерівськими дослідженнями, дозволяє сформувати уявлення про цинк-заміщені нестехіометричні літій-ферумні оксидні кераміки як багаторівневу твердоколоїдну систему, елементами якої є зерна, межі зерен та мезоструктурні формування всередині кристалітів, що проявляються у різнопараметричних статистичних законах заповнення катіонами окта- та тетралокалізації шпінельної ґратки. Йонна провідність Li^+ квазірівновагових систем під час заміщення $Fe^{3+} \rightarrow Zn^{2+}$ зростає, про що свідчить кінетика зміни із заміщенням значення параметра елемента Варбурга (W) (рис. 7), обернено пропорційного до

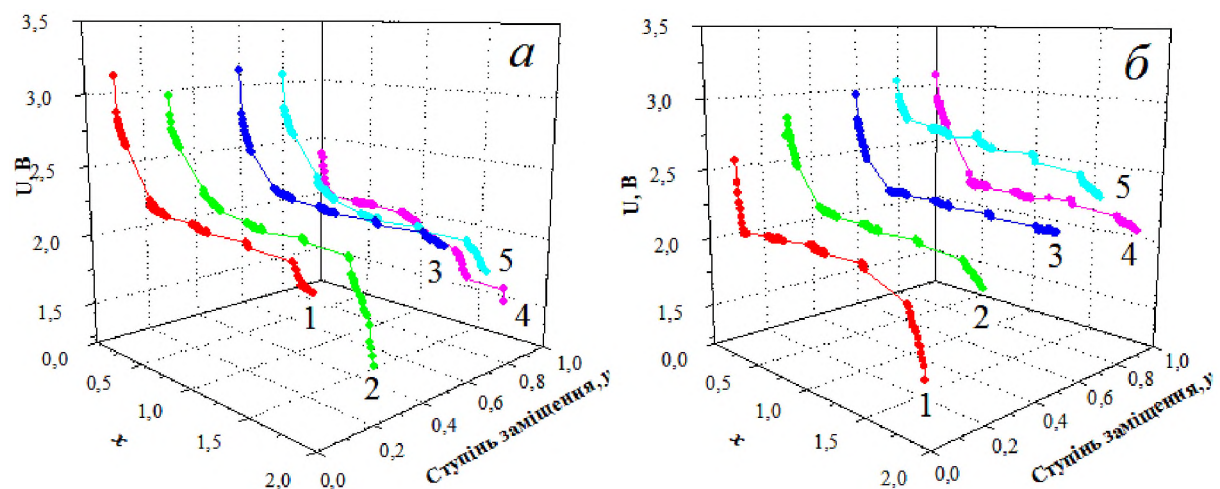


Рис. 6. Розрядні криві електрохімічної чарунки з катодами на основі Li-Fe-шпінелі, заміщеної йонами Цинку: а) система 1; б) система 2, x – «гостьове» навантаження йонами літію на формульну одиницю шпінелі (криві 1 – 5 – ступені заміщення).

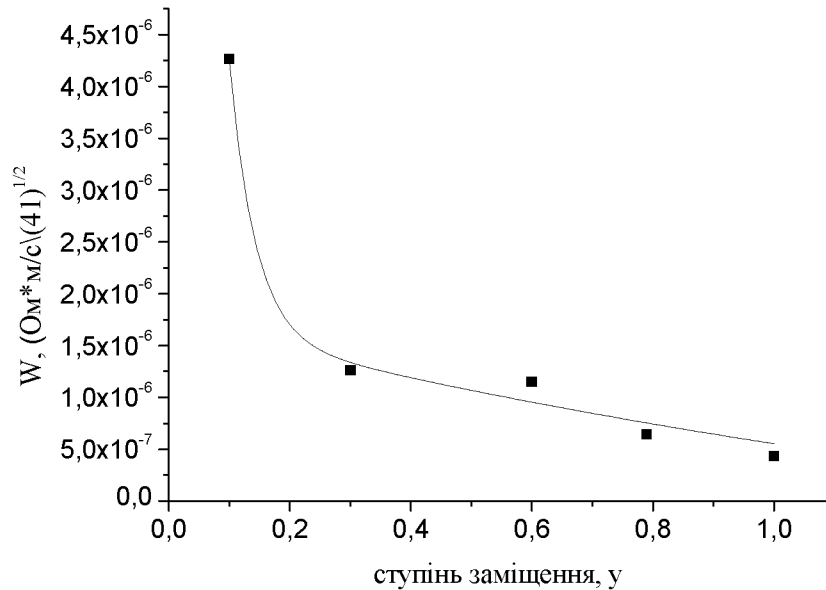


Рис. 7. Коефіцієнт Варбурга цинк-заміщених літій-ферумних шпінелей (система 1).

кореня квадратного із коефіцієнта дифузії D :

$$W = \frac{RT}{nF^2 c_{Li} \sqrt{2D}}, \quad (7)$$

де c_{Li} – об’ємна концентрація літію при заданому електродному потенціалі;

$n = 1$ для Li^+ ;

F – стала Фарадея.

4. Зменшення електродної провідності із заміщенням можна пов’язати із блокуванням руху електронів на межах перехідних об’ємів, утворених у наслідок заміщення. До того ж, еквівалентні схеми електричного імпедансу загартованих зразків не містять елементу W , що можна пов’язати із утворенням мікротріщин у результаті швидкого охолодження. Таким чином, легування літій-ферумної шпінелі схильними до тетралокалізації йонами Zn^{2+} блокує внутрішньозеренні дифузійні процеси; інтеркаляційно вкорінені йони Li^+ локалізуються у тетрапозиціях шпінельної ґратки і не спроможні деінтеркалюватися у процесі заряду джерела струму.

5. На противагу Zn^{2+} , йони Mg^{2+} не мають чітко вираженої енергії локалізаційної переваги до визначених кристалографічних позицій, мають співмірний з Fe^{3+} йонний радіус, а за поєднання у шпінелі із йонами Феруму спричиняють статистично-впорядкований перерозподіл катіонів за підґратками системи. Відносно малий йонний радіус йона Mg^{2+} дозволив отримати під час заміщення $Fe^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$, високодефектні нестехіометричні однофазні шпінелі в усьому діапазоні концентрацій заміщення $Li_{0,5}Fe_{2,5-y}Mg_yO_4$ ($0,1 \leq y \leq 1,0$). На рис. 8 наведено приклад розшифровки X-променевої дифрактограми зразка $y = 0,8$, що синтезувався у квазірівновагових умовах, а у табл. 2 показано перерозподіл первнів за підґратками шпінелі внаслідок заміщення.

Характерно, що зростання параметра ґратки супроводжується локалізацією значного числа літєвих йонів у нехарактерних для них тетраедричних позиціях шпінельного оксиду. Порушення електронейтральності синтезованих систем, пов’язане з високою нестехіометрією, забезпечується літєвими та вкоріненням катіонів у нерегулярні позиції, що приводить до формування F-центрів, наявність яких має пріоритетний характер у природі перенесення заряду.

6. Провідність Mg-заміщених літєвих феритів є суперпозицією двох механізмів – електронного та йонного, причому електронна складова реалізується на основі перкаляційних процесів, зумовлених наявністю підтверджених месбауерівськими спектрами поглинання Fe^{57} йонів Fe^{2+} у октапозиціях шпінелі. Цей тип провідності характерний для самих кристалітів, а наявність характерної вітки напівскінченної дифузії спектрів електричного імпедансу свідчать про високий коефіцієнт електростимульованої дифузії йонів Mg^{2+} у рамках міжзеренних меж та по каналах, створених незаповненими катіонними позиціями і вакансіями зерен. Зростання кількості йонів вкоріненого Mg^{2+} і квазірівновагові умови синтезу сприяють збереженню високих значень провідності на постійному струмі внаслідок участі у стрибковому механізмі стабільних комплексів $[Li^+_{тетра} Fe^{3+}_{окта}]$, утворених внаслідок тетралокалізації Li^+ . Аналіза кривих Ареніуса (рис. 9), отриманих на основі апроксимації параметрів комплексного імпедансу до постійної різниці потенціалів показала, що електропровідність магній-заміщених Li-Fe-шпінелей за кімнатної температури σ_{dc} складає величину порядку $\sigma_{dc} \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, що значно перевищує провідність чистої літєвої шпінелі, а температурна залежність

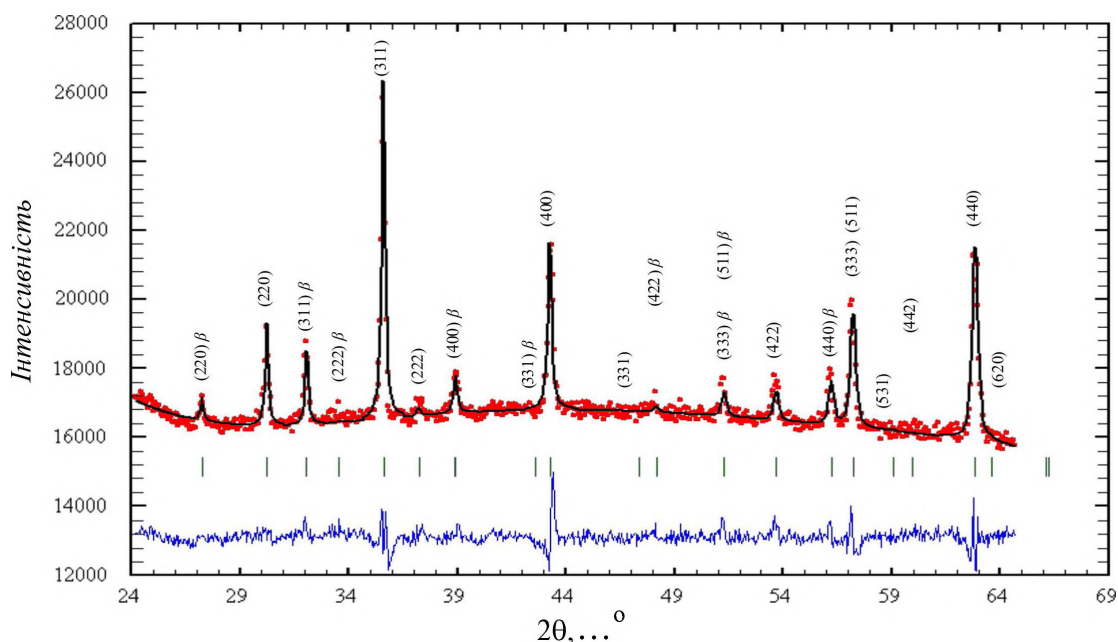


Рис. 8. X-промінева дифрактограма від зразка літій-ферумної шпінелі $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$, $y=0,8$, зразок отримано у квазірівновагових умовах (дані опрацювання пакета програм FullProf).

Таблиця 2
Розподіл первнів за підгратками дефектної шпінелі за різних режимів синтезної термообробки зразків (серія 1 – зразки повільно охолоджені разом з пічкою; серія 2 – зразки, що гартовані у воді) у залежності від температури синтези

	y	Катйонний розподіл та фазовий склад	Стала ґратки шпінельної фази, нм
Серія 1	0,0	$(\text{Fe}_{1.00})(\text{Fe}_{1.59}\text{Li}_{0.41})\text{O}_{4+\delta}$	$0,83197 \pm 0,0013$
	0,1	$(\text{Li}_{0.17}\text{Fe}_{0.76}\text{Mg}_{0.06})(\text{Fe}_{1.146}\text{Li}_{0.46}\text{Mg}_{0.08})\text{O}_{4+\delta}$	$0,83272 \pm 0,00013$
	0,3	$(\text{Li}_{0.16}\text{Fe}_{0.74}\text{Mg}_{0.09})(\text{Fe}_{1.57}\text{Li}_{0.33}\text{Mg}_{0.10})\text{O}_{4+\delta}$	$0,83490 \pm 0,00013$
	0,6	$(\text{Li}_{0.14}\text{Fe}_{0.66}\text{Mg}_{0.19})(\text{Fe}_{1.33}\text{Li}_{0.31}\text{Mg}_{0.36})\text{O}_{4+\delta}$	$0,83581 \pm 0,00013$
	0,8	$(\text{Li}_{0.19}\text{Fe}_{0.50}\text{Mg}_{0.31})(\text{Fe}_{0.94}\text{Li}_{0.41}\text{Mg}_{0.65})\text{O}_{4+\delta}$	$0,83564 \pm 0,00013$
	1,0	$(\text{Li}_{0.22}\text{Fe}_{0.35}\text{Mg}_{0.44})(\text{Fe}_{0.68}\text{Li}_{0.44}\text{Mg}_{0.88})\text{O}_{4+\delta}$	$0,83571 \pm 0,00013$
Серія 2	0,0	$(\text{Fe}_{1.00})(\text{Fe}_{1.62}\text{Li}_{0.38})\text{O}_{4+\delta}$	$0,83230 \pm 0,00013$
	0,1	$(\text{Li}_{0.12}\text{Fe}_{0.85}\text{Mg}_{0.03})(\text{Fe}_{1.66}\text{Li}_{0.31}\text{Mg}_{0.03})\text{O}_{4+\delta}$	$0,83320 \pm 0,00013$
	0,3	$(\text{Li}_{0.13}\text{Fe}_{0.80}\text{Mg}_{0.08})(\text{Fe}_{1.51}\text{Li}_{0.32}\text{Mg}_{0.16})\text{O}_{4+\delta}$	$0,83449 \pm 0,00013$
	0,6	$(\text{Li}_{0.14}\text{Fe}_{0.66}\text{Mg}_{0.19})(\text{Fe}_{1.34}\text{Li}_{0.31}\text{Mg}_{0.35})\text{O}_{4+\delta}$	$0,83572 \pm 0,0013$
	0,8	$(\text{Li}_{0.16}\text{Fe}_{0.58}\text{Mg}_{0.26})(\text{Fe}_{1.18}\text{Li}_{0.31}\text{Mg}_{0.51})\text{O}_{4+\delta}$	$0,83641 \pm 0,0013$
	1,0	$(\text{Li}_{0.21}\text{Fe}_{0.37}\text{Mg}_{0.47})(\text{Fe}_{0.73}\text{Li}_{0.42}\text{Mg}_{0.85})\text{O}_{4+\delta}$	$0,83588 \pm 0,0013$

σ_{dc} добре описується рівнянням активаційного характеру:

$$\sigma_{dc}(T) = \sigma_{dc}^0 e^{\frac{\Delta E_{dc}}{kT}}, \quad (8)$$

де σ_{dc}^0 – апроксимоване до абсолютного нуля значення провідності;

ΔE_{dc} – енергія активації провідності, обчислене значення якої складає 0,33 еВ для діапазону температур від кімнатної до ~ 500 К, та 0,38 еВ для високих температур.

Характерно, що у високотемпературній ділянці значення енергії активації провідності майже не залежить від частоти прикладеного

поля, тоді як у низькотемпературному діапазоні ΔE зменшується із зростанням частоти, що свідчить про зміну типу формування носіїв заряду та характеру їх руху у прикладеному полі.

При відносно низьких вмістах Mg^{2+} (до $y \leq 0,3$) спостерігається достатньо висока кореляція між довжиною стрибка електрона R і середньою відстанню між дво- і тривалентними йонами Fe^{3+} d (табл. 3).

Пояснення цьому факту слід шукати у значних відхиленнях від стехіометрії, яке має місце при високих значеннях y . З умови збереження електронейтральності випливає, що у разі заміщення Fe^{3+} на Mg^{2+} у структурі утворюються катйонні вакансії. У цьому випадку локалізовані стани поблизу рівня Фермі, по яких здійснюється перенесення заряду, можуть створюватись дефектами структури – зарядженими катйонними вакансіями. І хоча у сильно легованих системах середня відстань між відповідними йонами Fe^{3+} є достатньо великою (44,13 нм для $y=1,0$), довжина стрибка стає порівняно малою (8,04 нм), що і спостерігається і в наших дослідженнях.

7. На рис. 10 показані розрядні криві електрохімічних систем з катодами на основі $Li_{0,5}Fe_{2,5-y}Mg_yO_4$. За наявності широкої ділянки

пологої зміни напруги всі криві характеризуються напругою розімкнутого кола від 3,3 В до 3,8 В і робочою напругою 2,1 В. Квазірівновагово синтезовані системи забезпечують максимальну розрядну ємність у першому циклі $\sim 505,7$ А·год./кг для складу $(Li_{0,19}Fe_{0,50}Mg_{0,31})_x x[Fe_{0,94}Li_{0,41}Mg_{0,65}]VaO_4$. Питомі розрядні характеристики представлені у табл. 4.

Питома розрядна ємність залежить від розподілу йонів за підгратками і складає максимальне значення за умови, що відношення локалізацій катйонів $Mg_{окта}:Mg_{тетра} \approx 2$. Таке відношення передбачає пропорційну деформацію тетра- та октапідгратки і створює ланцюжки співмірних за розміром незаповнених тетра- та октапозицій для просторового перенесення дифундуючого літію. Для систем зразків, підданих гартуванню, найвищі експлуатаційні характеристики мають катода із ступінню заміщення $\sim 0,8$ ($C = 1820$ А·год./кг), проте багато-стадійна похила розрядна крива таких систем є наслідком більш широкого розподілу за енергіями позицій вкорінення – екстракції літію, чому сприяє зростаюча роль міжзеренних меж як можливих шляхів дифузійного проникнення літію.

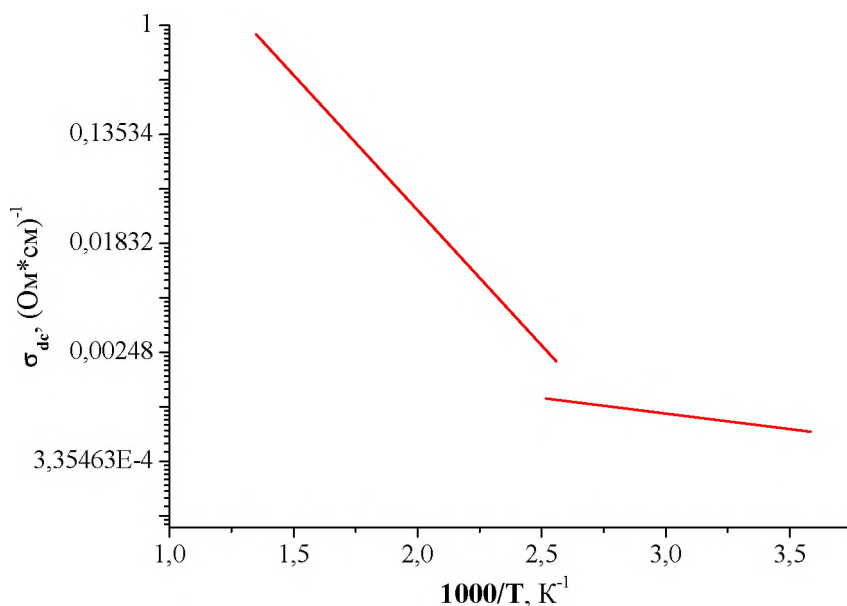


Рис. 9. Крива Арреніуса Li-Fe-Mg –шпінелі за постійного струму.

Таблиця 3

Параметри стрибкового перенесення заряду в залежності від вмісту йонів Mg^{2+} у Li-Fe-шпінелі

Вміст йонів Mg^{2+} , y	$T_0 \cdot 10^8$ К	Густина станів поблизу рівня Фермі $N(E_F) \cdot 10^{17}$ $eV^{-1}cm^{-3}$	Довжина стрибка R , нм		Середня відстань між йонами Fe^{2+} і Fe^{3+} d , нм	ΔE , eV	$N_t \cdot 10^{17}$ cm^{-3}
			295 К	373 К			
0,1	2,04	20,0	8,65	8,16	7,75	0,37	7,4
0,3	36,62	1,1	17,81	16,79	15,72	0,76	0,84
1,0	1,52	26,8	8,04	7,58	44,13	0,34	9,2

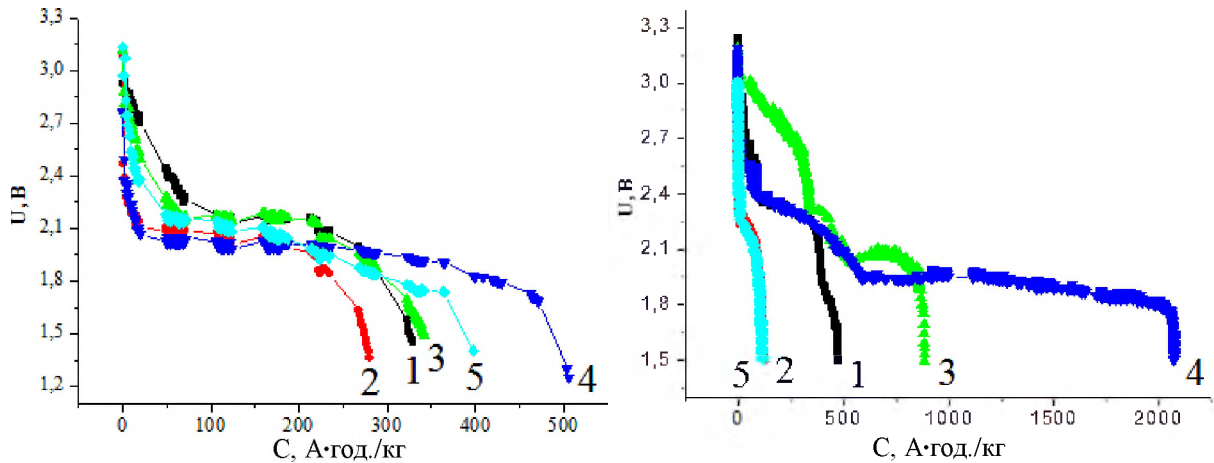


Рис. 10. Розрядні криві електрохімічних чарунок з катодами на основі шпінелі складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$:
1 – $y=0,1$; 2 – $y=0,3$; 3 – $y=0,6$; 4 – $y=0,8$; 5 – $y=1,0$.

Таблиця 4

Експлуатаційні параметри чарунок з катодом на основі Mg-заміщеної Li-Fe-шпінелі

	y	«Гостьове» навантаження x (на формульну одиницю шпінелі)	Питома ємність C, А·год./кг	Питома енергія E, Вт·год./кг
Серія 1	0,1	2,51	329,5	692,0
	0,3	2,07	280,7	589,4
	0,6	2,40	342,0	718,3
	0,8	3,43	505,7	1061,9
	1,0	2,60	397,7	835,2
Серія 2	0,1	3,62	475,3	1107,5
	0,3	0,94	127,5	269,0
	0,6	6,22	885,5	1868,3
	0,8	14,03	2067,7	4135,4
	1,0	0,76	116,3	245,3

8. На рис. 11 наведені гальваностатичні розрядні криві електрохімічної чарунки на основі Mg-заміщеної Li-Fe-шпінелі складу ($y=0,3$; система 1) для 1-15 циклів. Характерною особливістю даних кривих є те, що питома ємність зростає на другому циклі і стабілізується на наступних, досягаючи значення 400 А·год./кг. Очевидно, що такі закономірності зумовлені включенням у процеси інтеркаляції: деінтеркаляції синтезно вкоріненого Li^+ , який порівняно слабо зв'язаний з кристалічною ґраткою і здатен мігрувати під дією прикладеного потенціалу. Кулонівська ефективність процесу заряду-розряду до 15-го циклу стабілізується на значенні 95%.

2.3. Кристалічна структура, електричні та електрохімічні властивості складних оксидних керамік систем $\text{LiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ у широкому концентраційному діапазоні.

1. Співвідношення вихідних компонент та температурно-часові режими синтези зумовлюють

співіснування у матеріалі різних фаз однієї просторової групи, а також межі насичення та межі фазових переходів із впорядкованих станів і навпаки. Широкий спектр утворених при цьому гомо- та гетерогенних систем дозволяє виокремити цікаві (у плані електрохімічного застосування) композити, окремі первні яких мають необхідні дифузійні та електронно-транспортні характеристики.

2. Структурна X-промінева аналіза зразків, склад яких за шихтовими співвідношеннями компонент можна описати формулою $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$, вказує на наявність високого вмісту шпінельної фази ізовалентно заміщеного Al^{3+} Li-Fe-фериту, проте вже заміщення $y = 0,3$ зумовлюють появу непрореагованого $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, вміст якого зменшується за зростання параметра y , а при високих значеннях $y \geq 0,8$ з'являється високодефектна шпінельна фаза $\sigma\text{-Al}_{2,667}\text{O}_4$ (табл. 5).

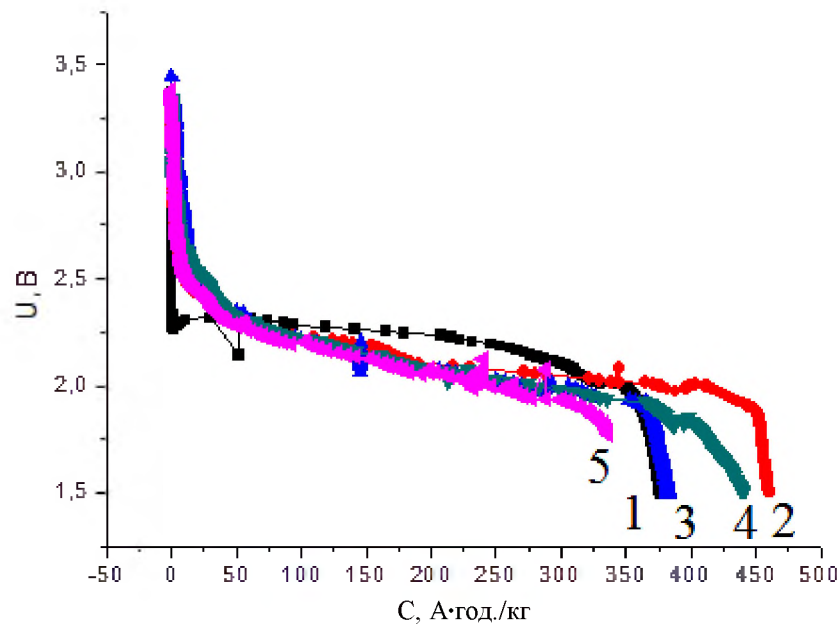


Рис. 11. Інтеркаляційні гальваностатичні криві чарунки з катодом на основі Mg-заміщеної шпінелі ($y=0,3$, система 1): 1 – 1 цикл; 2 – 3 цикл; 3 – 5 цикл; 4 – 10 цикл; 5 – 15 цикл.

Таблиця 5

Фазовий склад зразків системи $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$

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

3. Зразки серії 1 внаслідок ізовалентного заміщення у шпінельній фазі зберігають надвпорядкування катyonів (Al; Fe): Li = 3:1 в октаедричній підґратці. Порівняння зміни експериментального значення сталої ґратки шпінельної фази із обчисленим теоретично за правилом Вегарда свідчить про насичення твердого розчину літєвого фериту та літєвого алюмінату при $y \geq 0,6$; при цьому утворюється ряд збагачених чи збіднених алюмінієм шпінельних оксидів. Підтвердження існування цих шпінельних оксидів проявляється у розшифруванні мессбауерівських спектрів поглинання Fe^{57} , згідно якого кількість та парціальний вклад компонент розкладу підспектрів не відповідає простому біноміальному закону розподілу катyonів за окта- та тетралокалізаціями в оточенні лігандів O^{2-} . Кореляція таких результатів двох методів аналізу свідчить про адекватний результат дослідження фазових співвідношень у синтезованих системах. Полікристалічні зерна шпінелі

мають розміри 80-150 нм і є суперпозицією мезо-утвоень у вигляді просторово розділених ділянок, з різним ступенем збагачення первнем заміщення Al. Наявність у γ -спектрах Fe^{57} добре розділеної дублетної лінії з високим значенням квадрупольного розщеплення $\Delta Q = 2,26$ мм/с свідчить про присутність у структурі 1-2% йонів Fe^{3+} у низько-спіновому стані, що для катодного матеріалу забезпечує додатковий вклад в електронну провідність.

4. Характерні діаграми Нейквіста для питомих значень опорів від досліджуваних систем у діапазоні частот $10^{-2} - 10^5$ Гц, зняті у температурному діапазоні 290-400 К (рис. 12) свідчать про наявність вираженої поляризаційної вітки тільки у квазірівновагових зразків, що дає можливість стверджувати про блокування електростимульованої літєвої дифузії по всьому об'єму гартованих систем.

Залежності Ареніуса $\log \sigma_{dc} = f(1000/T)$ (рис. 13) вказують на домінування різних за фізичною природою механізмів провідності систем у визначених температурних діапазонах.

Розраховані енергії активації провідності у різних температурних діапазонах зразків серії 2 (табл. 6) свідчать про існування зміни пріоритетного механізму провідності із перекаліційного на стрибковий в околі температури 360 К. Додатний нахил кривої Ареніуса до осі обернених

температур вказує на існування в діапазоні 350-400 К сегнетоелектричних властивостей, що підтверджується і піковою залежністю дійсної частини діелектричної проникності в околі температури переходу параелектрик – сегнетоелектрик. Такий ефект пояснюється залишковою поляризацією виявлених мезоскопічних об'ємів під дією зовнішнього поля, а об'єми розшарування структури створюють локальні об'ємні ділянки з різними температурами фазових переходів.

Таблиця 6

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

y	0,1	0,3	0,6	0,8	1,0
$\Delta E1$, eB	0,14	0,33	0,30	0,33	0,43
$\Delta E2$, eB	0,09	0,14	0,09	0,13	0,12

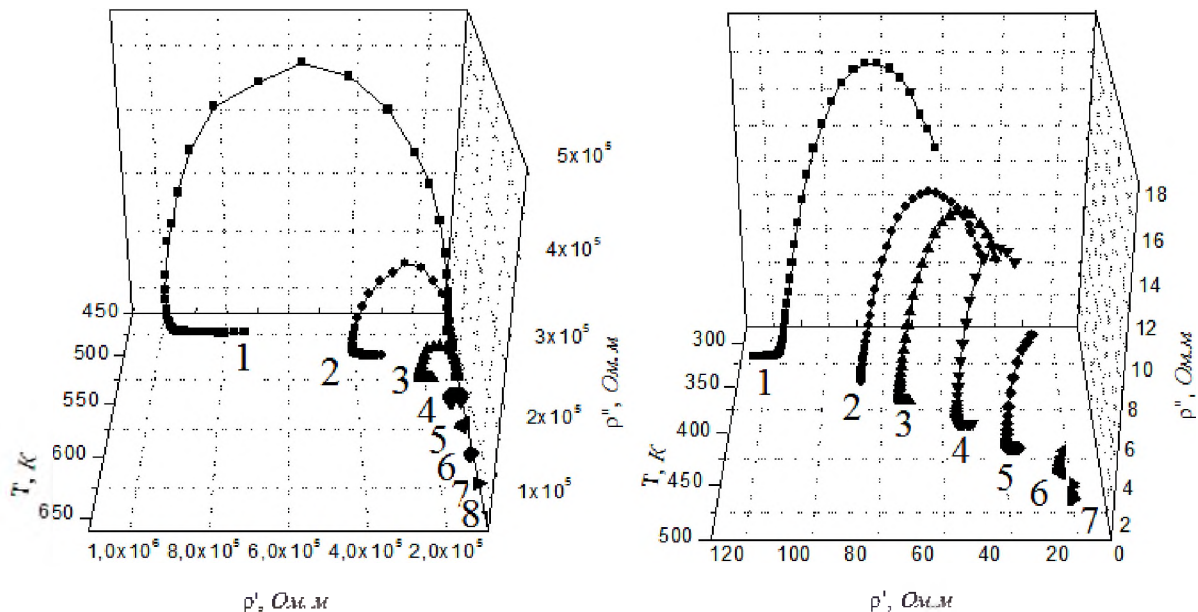


Рис. 12. Діаграми Нейквіста твердих розчинів Li-ферриту (а) та Li-алюмінату (б) за різних температур (К): а) 1 – 473; 2 – 498; 3 – 523; 4 – 548; 5 – 598; 6 – 573; 7 – 623; 8 – 648; б) 1 – 298; 2 – 328; 3 – 348; 4 – 373; 5 – 398; 6 – 423; 7 – 448.

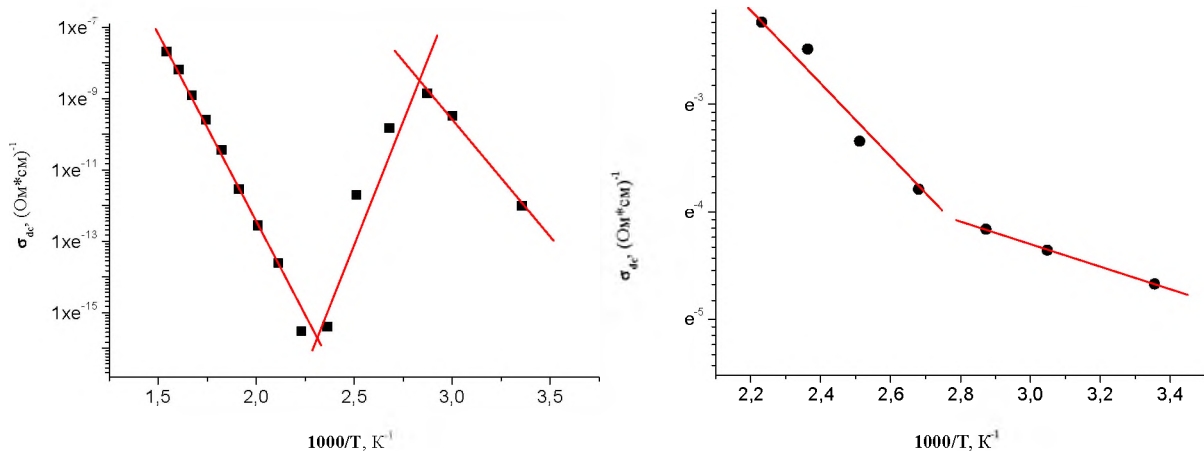


Рис. 13. Криві Ареніуса для систем зразків $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ $y = 0,6; 0,8; 1,0$.

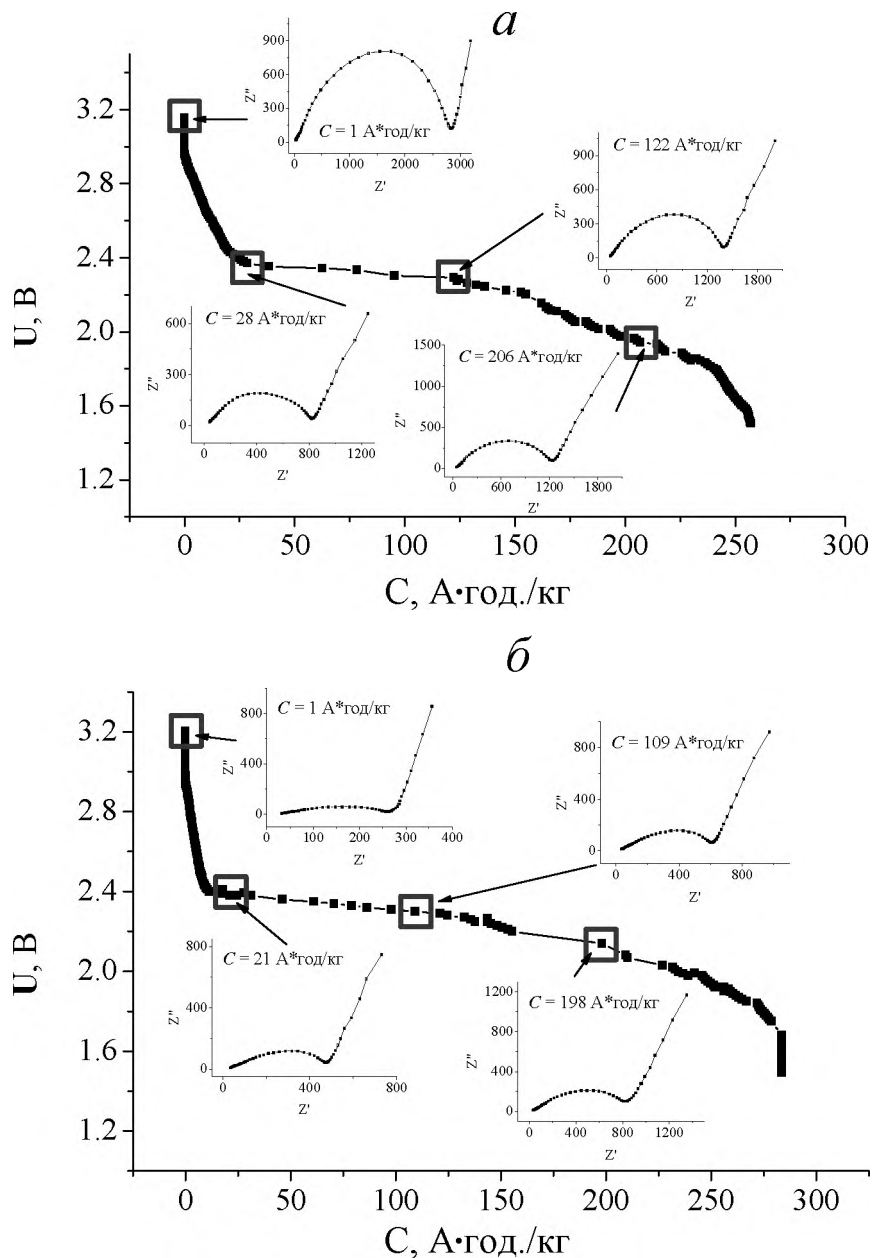


Рис. 14. Діаграми Найквіста від електрохімічної чарунки на різних стадіях насичення катоду Li^+ ($\nu = 0,8$; *a* – Серія №1; *б* – Серія №2).

5. Фазовий склад, кристалічна структура та мікроструктурні утворення твердих розчинів Li-фериту та Li-алюмінату на досліджуваних межах існування метастабільних станів за температури синтезу дозволили отримати сприятливу для літєвої електрохімічної інтеркаляції систему з необхідними дифузійними та електронно-транспортними параметрами, що дозволяє під час формування катоду відмовитися від застосування додаткових компонент – струмопровідних добавок та агрегуючого субстрату. Такий катод можна сформувати протягом одного технологічного процесу керамічного синтезу матеріалу. Діаграми Найквіста від електрохімічних чарунок на різних стадіях кривих розряду показані на рис. 14.

6. Монотонний характер зміни опору стадії перенесення заряду катоду серії 2 є прямим підтвердженням інтеркаляції Li^+ без зміни структури матриці. Навпроти, різке зменшення опору стадії перенесення заряду чарунки свідчить, що на початкових стадіях накопичення Li^+ відбувається генерація носіїв заряду на міжфазних та міжзеренних структурах (поляризаційна вітка різко піднімається), далі матриця стабілізується і процес інтеркаляції набуває традиційного характеру. Найбільш ймовірною причиною такої поведінки катоду може бути структурне розупорядкування у октапідратці шпінелі на початкових етапах інтеркаляції Li^+ .

2.4. Нестехіометричні керамічні оксидні композити системи $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{LiOH}$.

1. Зацікавленість до дослідження структур системи $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{LiOH}$ викликана, зокрема, можливістю заміщення у шпінельній фазі Li-фериту йонів Fe^{3+} на йони з високою ступінню йонізації для компенсації заряду електронів провідності. З іншого боку, як було показано на прикладі твердих розчинів Li-фериту та Li-алюмінату, раціональним є формування багатофазної твердоколоїдної системи, окремі складові якої мають різний тип провідності і забезпечують дифузію йонів Li^+ та транспорт електронів провідності без застосування струмопровідних добавок, при цьому матеріал із мікронними розмірами зерен і слабкорозвиненою вільною поверхнею забезпечує вищі параметри, ніж нанорозмірні порошки при застосуванні струмопровідних агентів. На фазовій діаграмі $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ існують ділянки негомогенності, що пов'язані із існуванням двох інтеркаляційно перспективних фаз – шпінелі та псевдобрукіту. Вибір системи зразків шихтового складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$ ($0,1 \leq y \leq 1,0$) передбачав формування колоїдів із високим вмістом цих фаз і вивчення їх оптимального співвідношення.

2. Комплекс проведених структурних X-проміневих та мессауерівських аналіз показав, що системи $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{LiOH}$ є багатофазовими кристалічними утвореннями, основними інтеркаляційними матрицями яких є високодефектний Ti-заміщений Li-ферит та псевдобрукітна Fe-заміщена модифікація TiFe_2O_5 (табл. 7). Основний вклад у йонну Li^+ -провідність вносить шпінельна фаза, в

той же час електронна провідність здійснюється межами зерен та межами фаз, що забезпечує якісний електричний контакт мікроб'ємів інтеркаляційної матриці. Характерна для такої системи електронна провідність, за рахунок високого вмісту Fe^{2+} , має перкаляційний характер, і описується фрактально-степеневною залежністю:

$$\sigma = \sigma_0 + A\omega^S. \quad (9)$$

Змодельовані значення залежностей $\sigma(T)$ на основі обчислених функцій $S(T)$ добре описують експеримент (рис. 15).

3. Розрядні криві з катодами на основі зразків показали, що максимальні ємнісні та енергетичні показники має композит, що містить 70% псевдобрукітної фази і отриманий у квазірівновагових умовах синтезу ($y = 0,8$). На рис. 16 показано розрядні криві 1-20-го циклів розряду. Починаючи з другого циклу, розрядні криві набувають більш монотонного спадного характеру, розрядна ємність зростає, а інтеркаляційні піки, які спостерігалися у перших циклах, зменшуються аж до повного їх зникнення. Внаслідок високого вмісту у цій структурі псевдобрукітної фази, що має вищий потенціал відносно Li^0/Li^+ , первинний процес інтеркаляції Li^+ відбувається саме в цю структуру, яка внаслідок заповнення Li^+ трансформується у структуру шпінельного типу. Наступний етап вкорінення Li^+ здійснюється вже у шпінельну фазу, із вузлів якої йони Li^+ деінтеркалюються в наступному процесі зарядження акумулятора. Всі наступні процеси інтеркаляції-деінтеркаляції проходять вже за участі шпінельної матриці, сильно збагаченої Li^+ .

Таблиця 7

Фазовий склад кераміки $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$

	y	Структурна формула та вміст (%) шпінельної фази	Інші фази, %	Става гратки шпінельної фази, нм
Система 1	0,1	$(\text{Li}_{0,14}\text{Fe}_{0,86})(\text{Li}_{0,33}\text{Fe}_{1,59}\text{Ti}_{0,09})\text{O}_{4\pm\delta} - 98$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2$	$0,8317\pm 0,0001$
	0,3	$(\text{Li}_{0,09}\text{Fe}_{0,91})(\text{Li}_{0,30}\text{Fe}_{1,40}\text{Ti}_{0,30})\text{O}_{4\pm\delta} - 58$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 42$	$0,8332\pm 0,0001$
	0,6	–	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 64$ $\text{Fe}_2\text{TiO}_5 - 36$	–
	0,8	–	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 29$ $\text{Fe}_2\text{TiO}_5 - 71$	–
	1,0	–	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 3$ $\text{Fe}_2\text{TiO}_5 - 97$	–
Система 2	0,1	$(\text{Li}_{0,12}\text{Fe}_{0,88})(\text{Li}_{0,32}\text{Fe}_{1,59}\text{Ti}_{0,10})\text{O}_{4\pm\delta} - 57$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 43$	$0,8327\pm 0,0001$
	0,3	$(\text{Li}_{0,17}\text{Fe}_{0,83})(\text{Li}_{0,38}\text{Fe}_{1,33}\text{Ti}_{0,28})\text{O}_{4\pm\delta} - 39$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 61$	$0,8340\pm 0,0001$
	0,6	$(\text{Li}_{0,19}\text{Fe}_{0,81})(\text{Li}_{0,36}\text{Fe}_{0,89}\text{Ti}_{0,60})\text{O}_{4\pm\delta} - 12$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 42$ $\text{Fe}_2\text{TiO}_5 - 46$	$0,8337\pm 0,0001$
	0,8	$(\text{Li}_{0,17}\text{Fe}_{0,83})(\text{Li}_{0,33}\text{Fe}_{0,72}\text{Ti}_{0,85})\text{O}_{4\pm\delta} - 24$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 6$ $\text{Fe}_2\text{TiO}_5 - 70$	$0,8340\pm 0,0001$
	1,0	$(\text{Li}_{0,20}\text{Fe}_{0,80})(\text{Li}_{0,28}\text{Fe}_{0,57}\text{Ti}_{0,97})\text{O}_{4\pm\delta} - 17$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 10$ $\text{Fe}_2\text{TiO}_5 - 73$	$0,8350\pm 0,0001$

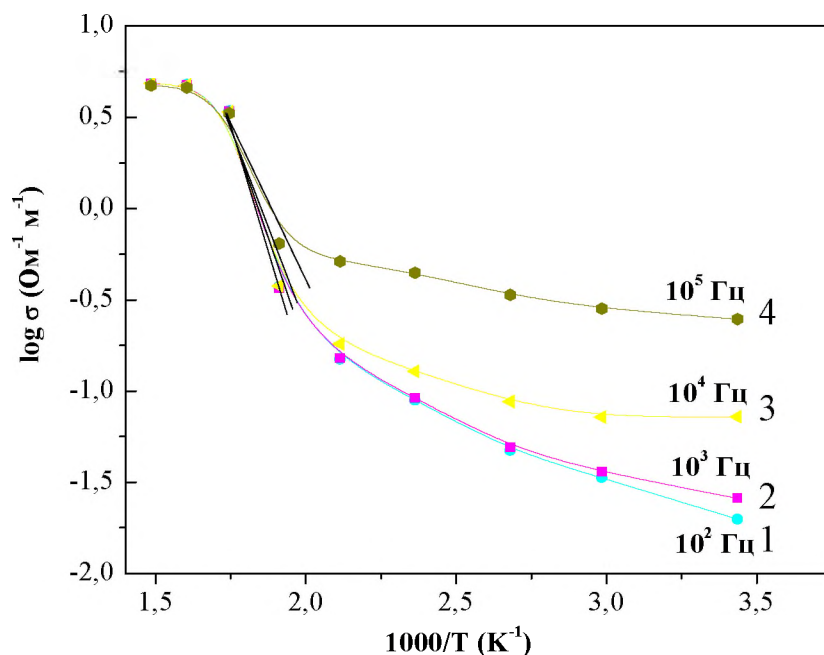


Рис. 15. Моделювання залежностей провідності від оберненої температури на різних частотах та порівняння з експериментом: 1 – 10^2 Гц; 2 – 10^3 Гц; 3 – 10^4 Гц; 4 – 10^5 Гц.

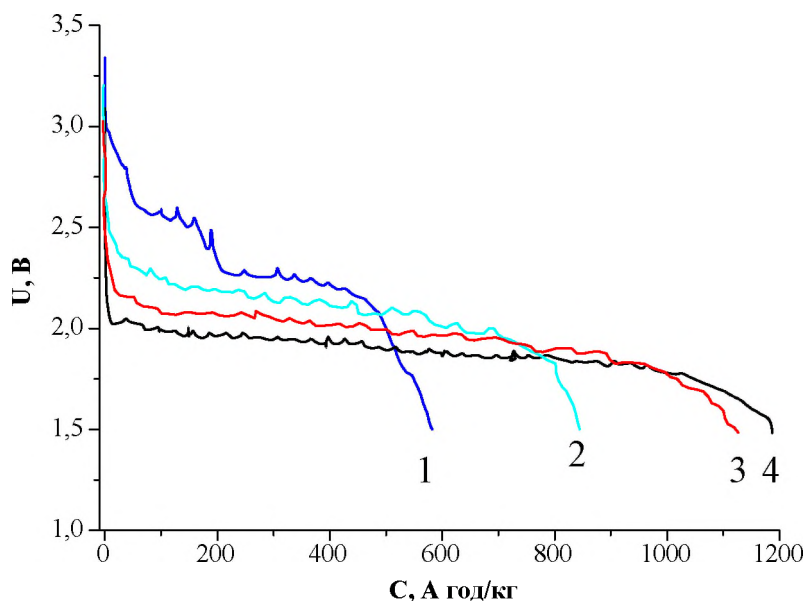


Рис. 16. Інтеркаляційні гальваностатичні криві чарунки з катодом на основі Li-Ti-Fe-кераміки ($y=0,6$; система 2): 1 – 1 цикл; 2 – 5 цикл; 3 – 10 цикл; 4 – 20 цикл.

Це свідчить про релаксаційний характер Літєвої інтеркаляції, стабілізацію структури та формування каналів у шпінельній фазі у процесі деінтеркаляції синтезно введеного у структуру Літію.

Висновки

1. Високі інтеркаляційні Li^+ параметри шпінелевмісних катодів літєвих джерел струму (ЛДС) забезпечуються за умови існування у катоді просторово-розділених об'ємів із різними типами провідності (йонної та електронної), формування яких забезпечується утворенням системи твердого колоїду із досконалих зерен шпінельної матриці,

що існує в розвиненій сітці меж зерен, утворень інших фаз та мезоструктурних внутрізеренних формувань, які проявляються при різних ізо- та гетеровалентних заміщеннях і сильно залежать від способу охолодження системи від температури керамічного синтезу.

2. Електрохімічна інтеркаляція йонів Li^+ у шпінельну структуру магнетиту є багаторічним процесом, що полягає у первинному заповненні енергетично сприятливих тетраедрично-скоординованих вільних позицій шпінелі з наступним перерозподілом йонів Fe^{3+} у октапіддратку та відновленням йонів Феруму до низькоспінового стану Fe^{2+} , фазової трансформації поверхневих

зеренних ділянок шпінельної структури до фази типу NaCl, непридатної для деінтеркаляції, при цьому у результаті пониження катодного потенціалу $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ відносно Li/Li^+ від 3,5 В до 2,0 В значення коефіцієнта електростимульованої дифузії Li^+ у структуру магнетиту знижується від $1,48 \cdot 10^{-13}$ до $1,32 \cdot 10^{-13}$ cm^2/s , що створює блокуючі ділянки поверхні зерна, та значно нижчі від теоретично спрогнозованих значень ємності катоду із Fe_3O_4 .

3. Дифузійно-вигідні надструктурні утворення октаедричної катіонної підсистеми літєвого оксофериту $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ та сприятливі енергетичні характеристики незаповнених катіонних позицій його шпінельної ґратки створюють можливість інтеркаляції Li^+ у ці структури з “гостьовим” навантаженням до $x=3,7$ на формульну одиницю шпінелі за потенціалу 2,0-2,2 В у широкому концентраційному інтервалі накопичення літію. При цьому фазові трансформації інтеркаляту перешкоджають деінтеркаляції літію і відновленню катодної системи літєвого джерела струму.

4. Неізовалентні катіонні заміщення літєвого фериту йонами Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ti^{4+} приводять до руйнувань надструктурних вкорінь у октапідґратці. Заміщення йонами Al^{3+} та квазірівновагові умови синтезу сприяють збереженню надвпорядкування у кристалографічному напрямі $\langle 110 \rangle$ у вигляді чергувань йонів (Fe^{3+} , Al^{3+}): $\text{Li}^+ = 3 : 1$, при цьому розміщення катіонів у межах тетраедричних позицій носить стохастичний характер з порушенням біноміального закону розподілу.

5. Електронна провідність шпінельних фаз літєвого фериту є суперпозицією перкаляційного $\text{Fe}^{2+}_{\text{окта}} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}_{\text{окта}}$ та активаційного процесів. За кімнатної температури переважають перкаляційні механізми струмоутворення, інтенсивність яких визначається вмістом йонів Феруму Fe^{2+} у октапідґратці. За температури $T > 500$ К домінуючим є вклад активаційної генерації носіїв заряду, що реалізується переважно на межах фазових утворень та межах зерен. Енергія активації провідності зразків залежить від виду та вмісту первня легування, а також режиму охолодження від температури синтезу і лежить у межах 0,12-1,0 еВ.

6. Квазірівновагові умови синтезу твердих розчинів літєвого фериту та літєвого алюмінату зумовлюють існування температурного діапазону $\sim 350 - 400$ К із сегнетоподібною поведінкою електричних параметрів, викликану механізмами поляризації міжзеренних меж та меж мезоскопічних утворень за рахунок електростимульованої міграції йонів Li^+ . Зі зростанням ступеня заміщення Феруму Магнієм у літєвому фериті значення провідності практично не змінюється внаслідок участі у стрибковому механізмі стабільних комплексів $[\text{Li}^+_{\text{тетра}} \text{Fe}^{3+}_{\text{окта}}]$, при цьому різке (10^2 разів) зростання провідності для гартованих зразків визначається підвищенням вмістом Fe^{2+} і, в залежності від ступеня легування

Mg^{2+} , монотонно спадає від $\sim 2,45 \cdot 10^{-4}$ $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ (для $y = 0,1$) до $4,35 \cdot 10^{-6}$ $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ (для $y = 1,0$).

7. Йонна Li^+ складова провідності літій-вмісних складних оксидів є характерною для квазірівновагово отриманих систем всіх складів. Електростимульоване перенесення Літію здійснюється в основному в об'ємі зерен шпінельної структури, а також за рахунок дифузії йонів Li^+ у зернах псевдобрукітної фази зразків, легуваних Титаном. Максимальне значення коефіцієнта дифузії характерне для сильнодефектних однофазних магній-заміщених літійованих феритів і складає $\sim 0,5 \cdot 10^{-12}$ cm^2/s . Дослідження процесу інтеркаляції літію у структуру показує зниження коефіцієнта дифузії вкорінення Li^+ під час зменшення катод-анодної різниці потенціалів.

8. Йонна Li^+ провідність керамічно синтезованих нестехіометричних оксидів системи $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ ($0,1 \leq y \leq 1,0$) зменшується у зв'язку з руйнуванням надвпорядкувань у октапідґратці шпінелі з одночасною деформацією ґратки через тетралокалізацію Zn^{2+} . Високі ступені легування Цинком ($y \geq 0,6$) сприяють утворенню $\sim 5\%$ фази LiFeO_2 з ромбодричною структурою, придатної до інтеркаляційного вкорінення літію), а при $y = 1,0$ залишається непрореагованого $\sim 15\%$ ZnO_2 .

9. Електрохімічне вкорінення Літію у матрицю з переважаючим вмістом літій-цинкового фериту та кристалічними включеннями LiFeO_2 носить ступінчастий характер завдяки вищому потенціалу (~ 4 В) останнього відносно Li/Li^+ і первинній інтеркаляції Літію у шарувату структуру з наступною трансформацією інтеркаляту у шпінельну фазу. Вкорінення йонів Li^+ у тетраедричну підґратку літій-цинкового фериту має незворотний характер через блокування дифузії літію тетраскоординованими йонами Zn^{2+} .

10. Розрядна ємність нестехіометричних літій-магнієвих феритів набуває максимального значення 505,7 А·год./кг для квазірівновагових систем, у яких співвідношення вмісту катіонів $\text{Mg}_{\text{окта}}/\text{Mg}_{\text{тетра}} \approx 2:1$ завдяки рівномірному розширенню обидвох катіонних підґраток шпінелі, що створює передумови для міграції Li^+ між вільними тетра- та октаскоординованими позиціями. Участь у процесі циклювання електрохімічних чарунок на основі цих систем. Зростання на $\sim 2\%$ накопичуваної питомої ємності електрохімічних чарунок на основі цих систем у перших циклах заряд-розряду зумовлено включенням у процеси деінтеркаляції синтезно вкоріненого Літію. Нестабільна розрядна характеристика загартованих зразків є наслідком зростання числа позицій вкорінення Літію, утворених у результаті нерівновагового стану системи.

11. Метастабільність станів твердих розчинів шпінельних літєвих феритів та алюмінатів дозволяє отримати катодну речовину в одному циклі керамічного синтезу без залучення додаткових

технологічних прийомів. Окремі структурні та мікроструктурні утворення такої системи, зумовлені існуванням твердого колоїду із зерен фаз, міжзерених та міжфазних меж, а також мезоструктурних формувань, забезпечують ефективну електростимульовану дифузію у зерна шпінелі та транспортування електронів провідності до місця електрохімічної реакції, що забезпечує питомі значення ємності та енергії катодів відповідно ~ 300 А·год./кг та ~ 625 Вт·год./кг.

12. Основними інтеркаляційними матрицями керамік $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-LiOH}$ є високодефектна літійована оксидна шпінель та псевдобрукітна фаза TiFe_2O_5 з каналованою структурою. Електронна провідність у таких композитах здійснюється через електронний обмін йонів Феруму в октапід-гратці шпінелі. Зростання кулонівської ефективності електрохімічних чарунок з катодом на основі літійованого ферум титанату після першого циклу розряду-заряду та стабілізація розрядної напруги наступних процесів розряду на рівні $\sim 2,0$ В зумовлена інтеркаляційною фазовою трансформацією псевдобрукіту до структури шпінелі і залученням у реінтеркаляційні процеси матричних йонів Літію.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Вперше реалізовано системи експериментальних пристроїв літійованих джерел струму із катодами на основі моно- та гетерофазних складних ферумвмісних літійованих оксидів.

2. Експериментально обґрунтовано кінетичну модель електрохімічної інтеркаляції літію у шпінельну структуру магнетиту, катіон-заміщеного літійованого оксофериту та тверді колоїдні системи на їх основі; визначено кінетичні коефіцієнти електростимульованої дифузії літію в оксидну шпінель. Вперше встановлено, що блокування інтеркаляції літієм об'єму зерна шпінельної фази зумовлено невисокими ($\sim 10^{-13}$ см²/с) значеннями коефіцієнта дифузії та його спадною залежністю від катод-анодної різниці потенціалів, а також пріоритетною перевагою першочергового заповнення літієм тетраедрично скоординованих «гостьових» позицій шпінелі і наступною фазовою трансформацією поверхневих об'ємів інтеркаляту.

3. Вперше запропоновано і показано адекватність еквівалентних електричних схем електрохімічних чарунок з літійованим анодом, катодом на основі досліджуваних шпінельних оксидів та органічним електролітом; змодельовано процес розряду літійованого джерела струму у гальваностатичному режимі. Показано вплив складу, способу синтезу матеріалу катоду та структурних утворень на характеристики компонент еквівалентної схеми. Виявлено зростання інтенсивності поляризаційної складової повного комплексного імпедансу електрохімічної системи у процесі

електрохімічної інтеркаляції літію у структуру модифікованої літій-ферумної шпінелі.

4. Вперше показано, що для застосування матеріалу з розвиненою системою гостьових позицій для використання його у ролі катоду літійованого джерела струму необхідне існування простороворозділених об'ємів з високими значеннями електронної та йонної Li^+ провідності.

5. З'ясовано, що вкорінення літію під час інтеркаляції здійснюється в об'єм катоду, а осідання його на поверхні є малим внаслідок мікророзмірності блочної структури речовини катоду. Виявлено існування мікронеоднорідності структури при фазовій гомогенності, що створює передумови накопичення на межах зерен дефектів, сприятливих для дифузійного проникнення йонів Літію вглиб структури.

6. Вперше X-промінево-структурним і мессбауерівським методами доведено існування мезоскопічної структури у шпінельній фазі алюміній-заміщеного літій-ферумного фериту, що проявляється у наявності в межах одного зерна просторово розділених об'ємів існування фериту, збагаченого або збідненого атомами Феруму та первнем заміщення. Підтверджено стохастичний характер розподілу первнів у октаедричній підгратці такої шпінелі.

7. Вперше виявлено, що синтезовані системи є рядом твердих колоїдних розчинів, де в матриці утворень із меж зерен, фаз та мезоструктурних формувань з високою електронною провідністю існують об'єми з високими значеннями йонної провідності. Квазірівноваговими умовами синтезу забезпечується контакт таких об'ємів, а отже, і електростимульовану дифузію Li^+ у всьому об'ємі зерна.

8. Вперше виявлено сегнетоелектричний фазовий перехід у синтезованих зразках під час легування магнієм та алюмінієм, встановлено температури Кюрі-Вейса фазового переходу у сегнетоелектричний стан та температурні діапазони існування сегнетоелектричної фази.

9. Вперше показано, що формування йонно-електронно-транспортної системи можливе в єдиному запропонованому циклі керамічної синтезу матеріалу.

Практичне значення отриманих результатів

1. Запропоновано метод отримання в одному технологічному циклі катодних матеріалів для первинних літійованих джерел струму. Ряд синтезованих матеріалів є здатними до зворотньої інтеркаляції Літію (Li^+) в структуру «господаря», стабільними в органічному розчині електроліту і можуть застосовуватися у ролі активної речовини в електрохімічних системах.

2. 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 густини струму 20 мкА/см^2 і високі питомі значення накопиченого заряду та енергії.

4. Визначено експлуатаційні параметри лабораторних зразків ЛДС на синтезованих катодах.

Література

1. **Гасюк І.М.** Складні шпінельні оксиди як перспективні матеріали електродів літєвих джерел струму / І.М. Гасюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 2. – С. 275–288.
2. **Гасюк І.М.** Визначення коефіцієнта дифузії іонів літію в Fe_3O_4 методами циклічної вольтамперометрії та спектроскопії електродного імпедансу / І.М. Гасюк, В.В. Угорчук, О.М. Угорчук, Л.С. Кайкан, М.Я. Січка, Т.В. Грабко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 1. – С. 244–252.
3. Остафійчук Б.К. Диэлектрические свойства магний-замещенной литий-железной шпинели на основе температурных импедансных исследований / Б.К. Остафійчук, **І.М. Гасюк**, Л.С. Кайкан, В.В. Угорчук, П.О. Сулим // Электрохимическая энергетика. – 2011. – Т. 11, № 1 – С. 47–55.
4. **Гасюк І.М.** Визначення коефіцієнта дифузії іонів літію в катодному матеріалі на основі Fe_3O_4 / І.М. Гасюк, В.В. Угорчук, О.М. Угорчук, Л.С. Кайкан, М.Я. Січка, Б.Я. Депутат // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – 1/8 (49). – С. 4–12.
5. **Гасюк І.М.** Дослідження дифузійних процесів при інтеркаляції літію у фторид магнію / І.М. Гасюк, І.М. Будзуляк, М.Я. Січка, В.В. Угорчук, Л.С. Кайкан // Вісник національного технічного університету «ХПИ». – 2010. – Т. 57. – С. 114–121.
6. Остафійчук Б.К. Стрибова провідність в магній-заміщених літій-залізних шпінелях / Б.К. Остафійчук, **І.М. Гасюк**, Л.С. Кайкан, В.В. Угорчук, П.О. Сулим, П.П. Якубовський // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2010. – 6/5 (48). – С. 18–22.
7. 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.
8. **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.
9. **Гасюк І.М.** Вплив частоти і складу на провідні і діелектричні властивості нестехіометричних шпінелей складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ / І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, В.В. Угорчук, П.П. Якубовський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 1. – С. 77–82.
10. **Гасюк І.М.** Фізико-хімічні процеси електрохімічної інтеркаляції Li^+ у Zn - заміщені літій – залізні шпінелі / І.М. Гасюк, С.А. Галігузова, В.В. Мокляк // Металлофізика и новейшие технологии. – 2009. – Т. 32, №12. – С. 1719–1729.
11. Остафійчук Б.К. Частотні залежності електрофізичних параметрів перехідних шарів катод-електроліт літєвих джерел струму / Б.К. Остафійчук, **І.М. Гасюк**, Л.С. Канкан, П.О. Сулим, О.В. Морушко, А.М. Гамарник // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Вип. 438: Фізика. Електроніка. – Чернівці: Рута, 2009. – Випуск 438. – С. 107–112.
12. **Гасюк І.М.** Мессбауерівське і рентгеноструктурне дослідження Mg -заміщених літій-залізних шпінелей / І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, С.А. Галігузова, П.П. Якубовський // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник праць. Фізика. Електроніка. – Чернівці: Рута. – 2009. – Випуск 438. – С. 100–106.
13. **Гасюк І.М.** Поляризаційний механізм електричних властивостей системи $\text{Li}_{0,5+0,5x}\text{Fe}_{2,5-1,5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0,1 \leq x \leq 1,67$) / І.М. Гасюк, Р.В. Ільницький, Т.В. Грабко, М.Я. Січка // Фізика і хімія твердого тіла – 2009. – Т.10, №1. – С. 62–67.
14. **Гасюк І.М.** Электрофизические свойства нестехиометрических литий-железных шпинелей, замещенных ионами магния / И.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, В.В. Угорчук, Т.В. Грабко // Электрохимическая энергетика. – 2008. – Т. 8, № 1. – С. 58–63.
15. Остафійчук Б.К. Температурно-частотні характеристики перенесення заряду у нестехіометричній системі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,4}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_4$ / Б.К. Остафійчук, **І.М. Гасюк**, В.В. Угорчук, М.Я. Січка // Металлофізика и новейшие технологии. – 2008. – Т.30, № 7. – С. 879–887.
16. Остафійчук Б.К. Структурні особливості гетеровалентно-заміщених $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ -шпінелей / Б.К. Остафійчук, **І.М. Гасюк**, І.П. Яремій, Л.С. Кайкан, С.А. Галігузова, П.П. Якубовський, М.Я. Січка // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, №3. – С. 479–487.

17. Остафійчук Б.К. Рентгеноструктурні дослідження літій-залізної шпінелі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ допованої іонами 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.
18. **Гасюк І.М.** Модифікація катодного матеріалу на основі літій-залізної шпінелі шляхом заміщення іонами магнію / І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, Б.Я. Депутат, П.П. Якубовський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9, № 3. – С. 613–621.
19. **Гасюк І.М.** Вариант разработки автоматизированной многоканальной установки циклирования электрохимических ячеек / И.М. Гасюк В.В. Угорчук, Ю.И. Стрелецкий, В.В. Бачук, Ю.Г. Матейшина // Датчики и системы. – 2007. – Т. 97, № 6. – С. 39–40.
20. **Гасюк І.М.** Автоматизированная многоканальная установка циклирования электрохимических ячеек / И.М. Гасюк, В.В. Угорчук, Ю.И. Стрелецкий, В.В. Бачук // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2007. – Т. 115, № 3. – С. 8–10.
21. Остафійчук Б.К. Низькочастотні температурні залежності провідних властивостей нестехіометричної Li-Fe-шпінелі, заміщеної йонами титану / Б.К. Остафійчук, **І.М. Гасюк**, І.М. Будзуляк, В.В. Угорчук, О.В. Морушко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2007. – Т. 5. – Вип. 3. – С. 845–855.
22. Остафійчук Б.К. Температурна залежність провідності нестехіометричних Li-Ti ферошпінелей / Б.К. Остафійчук, **І.М. Гасюк**, В.В. Угорчук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, № 3. – С. 486–493.
23. **Гасюк І.М.** Вплив заміщення магнієм та режимів термообробки на провідні властивості залізо-літійової шпінелі / І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, Т.В. Грабко // Фізика і хімія твердого тіла – 2007. – Т.8, №1. – С. 28–34.
24. 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.
25. **Гасюк І.М.** Интеркаляционные процессы в лазерно облученном рутиле, модифицированном α -Fe и Fe_3O_4 / И.М. Гасюк, И.М. Будзуляк, В.В. Угорчук, В.О. Коцюбинский, С.А. Галигузова // Электрохимическая энергетика. – 2006. – Т. 6, № 2. – С. 86–91.
26. **Гасюк І.М.** Катодні матеріали літійових джерел струму на основі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ / І.М. Гасюк, І.М. Будзуляк, С.А. Галігузова, В.В. Угорчук, Л.С. Кайкан // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2006. – Т. 4. – Вип. 3. – С. 613–622.
27. 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.
28. **Гасюк І.М.** Термічне допіювання α -Fe і Fe_3O_4 та лазерна модифікація нанодисперсного TiO_2 / І.М. Гасюк, В.В. Угорчук, В.В. Бачук, І.П. Яремій // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 1. – С. 161–166.
29. Остафійчук Б.К. Рентгенівські $K_{\beta 2,5}$ емісійні смуги Ti від нанокристалічного діоксиду титану, інтеркальованого іонами літію / Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, **І.М. Гасюк**, Р.В. Ільницький // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 2. – С. 271–276.
30. Остафійчук Б.К. Особливості елементного складу поверхні монокристалів In_4Se_3 , підданих лазерній обробці / Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, **І.М. Гасюк**, І.А. Косско // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 1. – С. 81–84.
31. Копаєв А.В. Эволюция ближнего, мезоскопического и дальнего порядков в структуре магний-цинковых ферритов / А.В. Копаев, **И.М. Гасюк**, Б.К. Остафийчук, З.А. Самойленко, Н.Н. Ивахненко, В.П. Пашенко // Журнал технической физики. – 2002. – Т. 72. – Вып. 3. – С. 83–87.
32. Копаєв О.В. Структурні дослідження нікель-цинкових феритів, отриманих методом до шихтування / О.В. Копаєв, Б.К. Остафійчук, М.О. Бакума, **І.М. Гасюк** // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 4. – С. 606–611.
33. Остафійчук Б.К. Вплив незначних катіонних заміщень на магнітну мікроструктуру магній-цинкових феритів / Б.К. Остафійчук, **І.М. Гасюк**, О.В. Копаєв, В.М. Надутов // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т.2, №3. – С. 387–394.
34. Ostafiychuk В.К. Study of magnetically ordered structure formation in magnesium-zinc ferrites using Mossbauer method / В.К. Ostafiychuk, О.В. Kopayev, **І.М. Gasyuk.**, V.P. Paschenko // Functional Materials. – 2001. – Vol.8. – No.3. – P. 502-507.
35. Пат. 24934 Україна, МПК Н 01 М 4/00. Катодний матеріал для літій-іонного електричного елемента струму / **Гасюк І.М.**, Кайкан Л.С., Угорчук В.В.; Прикарпатський нац. університет ім. В. Стефаника. – № у 2007 00036; заявл. 02.01.07; опубл. 25.07.07, Бюл. № 11.
36. Пат. 27493 Україна, МПК Н 01 М 4/00. Високопровідна катодна речовина літій-іонного електричного аккумулятора / **Гасюк І.М.**, Угорчук В.В., Депутат Б.Я.; Прикарпатський нац. університет ім. В. Стефаника. – № у 2007 00034; заявл. 02.01.07; опубл. 12.11.07, Бюл. № 11.

37. Пат. 81673 Україна, МПК Н 01 М 4/24, Н 01 М 4/36, Н 01 М 4/52, С 01 G 49/02. Літій-іонне джерело електричного струму / Остафійчук Б.К., **Гасюк І.М.**, Угорчук В.В., Галігузова С.А., Кайкан Л.С.; Прикарпатський нац. університет ім. В. Стефаника. – № а200511903; заявл. 12.12.05; опубл. 25.01.08, Бюл. № 9.
38. Пат. 32110 Україна, МПК Н 01 М 4/24, С 01 G 49/02, Н 01 М 4/52. Електрохімічне джерело струму / **Гасюк І.М.**, Угорчук В.В., Кайкан Л.С., Яремій І.П.; Прикарпатський нац. університет ім. В. Стефаника. – № u 2007 11938; заявл. 29.10.07; опубл. 12.05.08, Бюл. № 9.
39. Пат. 32111 Україна, МПК Н 01 М 4/24, С 01 G 49/02, Н 01 М 4/52. Високоємнісне джерело електричного струму / **Гасюк І.М.**, Кайкан Л.С., Угорчук В.В.; Прикарпатський нац. університет ім. В. Стефаника. – № u 2007 11939; заявл. 29.10.07; опубл. 12.05.08, Бюл. № 9.
40. Пат. 41704 Україна, МПК Н 01 М 6/14. Електрохімічне джерело струму / **Гасюк І.М.**, Грабко Т.В., Якубовський П.П.; Прикарпатський нац. університет ім. В. Стефаника. – № u 2008 09360; заявл. 17.07.08; опубл. 10.06.09, Бюл. № 11.
41. Пат. 45058 Україна, МПК Н 01 М 4/00. Катодний матеріал літійового джерела струму / **Гасюк І.М.**, Гамарник А.М., Січка М.Я. Грушевський Т.Б.; Прикарпатський нац. університет ім. В. Стефаника. – № u 2009 04834; заявл. 18.05.09; опубл. 26.10.09, Бюл. № 20.
42. **Гасюк І.М.** Літєві інтеркаляційні процеси високопористого діоксиду титану, легованого α -Fe та Fe_3O_4 до і після лазерного відпалу / І.М. Гасюк, В.В. Угорчук, О.В. Морушко // Фізика і технологія тонких плівок: Матеріали Ювілейної X Міжнародної конференції. Ів.-Франківськ, 16–21 травня. 2005 р. – Івано-Франківськ, 2005. – Т. 2. – С. 61–62.
43. **Гасюк І.М.** Про можливість застосування літій-залізної шпінелі в якості катодного матеріалу хімічного джерела струму / І.М. Гасюк, В.В. Угорчук, С.А. Галігузова // Фізика і технологія тонких плівок: Матеріали Ювілейної X Міжнародної конференції. Ів.-Франківськ, 16–21 травня. 2005 р. – Ів.-Франківськ, 2005. – Т.2. – С. 150-151.
44. Галігузова С.А. Нерівноважний синтез Zn-заміщених літій-залізних шпінелей / С.А. Галігузова, Л.С. Кайкан, І.П. Яремій, В.В. Бачук // Фізика і технологія тонких плівок: Матеріали Ювілейної X Міжнародної конференції. Ів.-Франківськ, 16–21 травня. 2005 р. – Ів.-Франківськ, 2005. – Т. 2. – С. 176-177.
45. **Гасюк І.М.** Интеркаляционные процессы в лазерно-облученном рутиле модифицированном α -Fe и Fe_3O_4 / И.М. Гасюк, В.В. Угорчук, Л.С. Кайкан, Р.В. Ильницкий // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы VI Международной конференции. Саратов, 5–9 сентября 2005 г. – Саратов. Россия, 2005. – С. 80–83.
46. **Гасюк І.М.** Диелектрические и интеркаляционные свойства цинкзамещенных шпинелидов / И.М. Гасюк, С.А. Галигузова, О.В. Морушко // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы IX Международной конференции. Уфа, 14–18 августа 2006 г. – Уфа. Россия, 2006. – С. 111–114.
47. **Гасюк І.М.** Использование модифицированной литий – железной шпинели в качестве катодных материалов ЛИТ / И.М. Гасюк, В.В. Угорчук, С.А. Галигузова // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы IX Международной конференции. Уфа, 14–18 августа 2006 г. – Уфа. Россия, 2006. – С. 98.
48. Стрилецький Ю.І. Варіант розробки автоматизованої багатоканалної установки циклювання електрохімічних ячеек / Ю.І. Стрилецький, **І.М. Гасюк**, В.В. Угорчук // Фундаментальні проблеми преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы IX Международной конференции. Уфа, 14–18 августа 2006 г. – Уфа. Россия, 2006. – С. 315.
49. **Гасюк І.М.** Імпедансні дослідження електропровідності нестехіометричних шпінелей складу $Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Ti_xO_4$ ($0 < x < 1$) / І.М. Гасюк, В.В. Угорчук // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: Матеріали XI Міжнародної конференції. Ів.-Франківськ, 7–12 травня. 2007 р. – Ів.-Франківськ, 2007. – Т.2. – С. 172–173.
50. **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: Матеріали XI Міжнародної конференції. Ів.-Франківськ, 7–12 травня. 2007 р. – Ів.-Франківськ, 2007. – Т.2. – С. 172–173.
51. **Гасюк І.М.** Вплив температури спікання на провідні властивості системи $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ / І.М. Гасюк, С.А. Галігузова // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем Матеріали XI Міжнародної конференції. Ів.-Франківськ, 7–12 травня. 2007 р. – Ів.-Франківськ, 2007. – Т.2. – С. 213-214.
52. **Гасюк І.М.** Вплив заміщення магнію на імпедансні та електрохімічні властивості $Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Mg_xO_4$ шпінелі / І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, О.В. Морушко, Т.В. Грабко // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем Матеріали XI Міжнародної конференції. Ів.-Франківськ, 7–12 травня. 2007 р. – Ів.-Франківськ, 2007. – Т.2. – С. 212-213.

53. **Gasyuk I.M.** Impedans of research of hard electrolytes on basis $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ / I. M. Gasyuk, V.V. Ugorchuk // New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation: 5th International Conference NEET-2007. Zakopane, 12-15 June 2007. – Zakopane. Poland, 2007. – P.47.
54. **Гасюк И.М.** Импедансные исследования температурной зависимости электропроводимости нестехиометрических шпинелей состава $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0 < x < 1$) / И.М. Гасюк, В.В. Угорчук // К 50-летию Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН // XIV Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием). Екатеринбург, 10–14 сентября 2007г. – Екатеринбург, Россия, 2007. – Т.2. – С. 41.
55. **Гасюк И.М.** Применение литий-железных шпинелей в качестве катодных материалов ЛИТ / И.М. Гасюк, С.А. Галигузова // XIV Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием). Екатеринбург, 10-14 сентября 2007г. – Екатеринбург, Россия, 2007. – Т.2. – С. 40.
56. **Гасюк И.М.** Частотні залежності провідності шпінелі складу $\text{Li}_{0.5+0.5x}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0,1 \leq x \leq 1,67$) / І.М. Гасюк, Т.В. Грабко // Всеукраїнська конференція молодих вчених “Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології” СММТ – 2008. Київ, 12-14 листопада 2008р. – Київ, Україна, 2008. – С. 262.
57. **Гасюк И.М.** Использование нестехиометрической керамики состава $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$ в качестве катода ЛИТ / И.М. Гасюк, В.В. Угорчук, И.П. Яремий, П.П. Якубовський // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы VII Международной конференции. Саратов, 23–27 июня 2008 г. – Саратов. Россия, 2008. – С. 47–49.
58. **Гасюк И.М.** Синтезное модифицирование катодного материала ЛИТ на основе литий-железной шпинели / И.М. Гасюк, С.А. Галигузова, О.В. Морущко // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы VII Международной конференции. Саратов, 23–27 июня 2008 г. – Саратов. Россия, 2008. – С. 44-46.
59. **Гасюк І.М.** Температурна залежність провідності нестехіометричних Li-Ti ферошпінелей / І.М. Гасюк, В.В. Угорчук, П.П. Якубовський // Харківська нанотехнологічна асамблея-2008. Харків, 26–30 травня 2008 р. – Харків, Україна, 2008. – С. 184–190.
60. **Гасюк І.М.** Фізико-хімічні процеси електрохімічної інтеркаляції Li^+ у Zn - заміщені літій – залізни шпінелі / І.М. Гасюк, С.А. Галігузова, В.В. Мокляк // Современные проблемы физики металлов: Международная конференция Национальная академия наук Украины, Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова. Украина, Киев 7-9 октября 2008 г. – Киев, 2008. – С. 172-173.
61. **Гасюк І.М.** Електрохімічні властивості катодного матеріалу на основі літій-залізної шпінелі допованої іонами титану / І.М. Гасюк, В.В. Угорчук, В.В. Мокляк // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: Матеріали XII Міжнародної конференції. Ів.-Франківськ, 18–23 травня 2009 р. – Ів.-Франківськ, 2009. – Т.2. – С. 150–152.
62. **Гасюк И.М.** Структура и мессбауэровские исследования литий-железной шпинели легированной алюминием / И.М. Гасюк, В.В. Мокляк, Б.Я. Депутат, И.П. Яремий // Мёссбауэровская Спектроскопия и ее Применения: XI Международная конференция, Россия, Екатеринбург, 2009г. – Екатеринбург, Россия, 2009. – С. 30.
63. **Гасюк И.М.** О возможности применил нанодисперсного фторида магния в качестве катодного материала химического источника тока / И.М. Гасюк, М.Я. Сичка, В.В. Угорчук, П.О. Сулим // Третья Всероссийская конференция по наноматериалам “НАНО 2009”, Екатеринбург, 20-24 апреля 2009 г. – Екатеринбург: Уральское издательство, 2009. – С. 871.
64. **Гасюк И.М.** Использование фторида магния в качестве положительного электрода литиевых источников тока / И.М. Гасюк, М.Я. Сичка, В.В. Угорчук, С.В. Войтків // Материалы XI международной конференции “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах”. Новочеркасск, 13-17 сентября 2010 г. – С. 37–40.
65. **Гасюк И.М.** Структурное моделирование потенциостатического разряда литий-ионных источников питания / И.М. Гасюк, В.В. Угорчук, Л.С. Кайкан, М.Я. Сичка // Материалы XI международной конференции “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах”. – Новочеркасск, 13-17 сентября 2010 г. – С. 298–302.
66. **Гасюк И.М.** Влияние частоты и состава на проводимость и диэлектрические свойства нестехиометрических шпинелей состава $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ / И.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, В.В. Угорчук // Материалы XI международной конференции “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах”. – Новочеркасск, 13-17 сентября 2010 г. – С. 7–11.
67. **Гасюк И.М.** Определение коэффициента диффузии ионов лития в Fe_3O_4 методом импедансной спектроскопии / И.М. Гасюк, В.В. Угорчук, Т.В. Грабко, Б.Я. Депутат // Материалы XI международной конференции “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах”. Новочеркасск, 13-17 сентября 2010 г. – С. 79–84.
68. **Гасюк И.М.** Литий-железная шпинель как перспективный катодный материал литий-ионных источников тока / И.М. Гасюк, С.А. Галигузова, Ю.В. Яворский // Материалы XI международной

конференции “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах”. – Новочеркасск, 13-17 сентября 2010 г. – С. 57–60.

69. **Гасюк И.М.** Импедансная спектроскопия шпинелей состава $\text{Li}_{0,5+0,5x}\text{Fe}_{2,5-1,5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0,1 \leq x \leq 1,67$) / И.М. Гасюк, Т.В. Грабко, Т.Б. Грушевский // Материалы XI международной конференции “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах”. – Новочеркасск, 13-17 сентября 2010 г. – С. 27–31.
70. Sulym P.O. Influence of doping by rare-earth elements on electrical properties of lithium-iron spinels / P.O. Sulym, **I.M. Gasuyk** // XIII International conference “Physics and technology of thin films and nanosystems”, Ivano-Frankivsk, 16-21 may 2011. – p. 216.
71. Grabko T.V. On the possibility of using lithium-iron spinels replaced by titanium as a cathode material of chemical power sources / T.V. Grabko, **I.M. Gasuyk** // XIII International conference “Physics and technology of thin films and nanosystems”, Ivano-Frankivsk, 16-21 may 2011. – p. 118.

Гасюк И.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент, декан Фізико-технічного факультету.

Рецензент

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