

УДК 541.136

С.А. Галігузова

Фізико-хімічні процеси електрохімічної інтеркаляції Li^+ у Zn-заміщені літій-залізні шпінелі

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

На основі X-проміневих, мессбауерівських, імпедансних та електрохімічних досліджень здійснена комплексна аналіза чистих та цинк-заміщених літій-залізних шпінелей як катодів літєвих джерел струму. Встановлено зв'язок між модифікацією кристалічної структури і фазового складу шляхом синтезного легування Zn^{2+} та заданням електрохімічних властивостей нестехіометричних оксидів $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$. Показано, що надпорядкування в октаедрично скоординованій катйонній підсистемі зразків літєвого фериту сприяє зростанню максимального інтеркаляційного вкорінення Li^+ у незаповнені тетраедричні порожнини шпінелі, але унеможливує процес наступної деінтеркаляції літію через формування у процесі інтеркаляції нової фази.

Вихідні та цинк-заміщені літій-залізні шпінелі мають як йонні, так і електронні типи провідності, гартування зразків від температури синтезу сприяє зростанню електронної складової провідності. В електричному відношенні отримані матеріали представлені як мезоструктурне утворення сполучених між собою ділянок різного типу і значень провідності, а процес перенесення заряду є суперпозицією процесів перенесення заряду і маси в окремих ділянках і перехідних процесів на їх межах.

У результаті проведеного комплексу досліджень показано, що отримані літій-залізні шпінелі можуть бути застосовані у ролі катодних матеріалів первинних джерел струму з робочою напругою $\sim 2,0$ В високої питомої ємності та енергії.

Ключові слова: шпінель, катодний матеріал, провідність, літєві джерела струму.

S.A. Halihuzova

Physical and Chemical Processes of Electrochemical Intercalation of Li^+ in Zn-Deputized Lithium-Ferrous Spinel

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

The complex analysis of pure and Zn-substituted lithium-iron spinels as cathodes of lithium power sources is carried out in thesis on the basis of X-ray structural, mossbauer, impedance and electrochemical researches. The connection is set between modification of crystalline structure and phase composition due to the synthesis alloying of Zn^{2+} and electrochemical properties of $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ nonstoichiometric oxides. It is shown that superequipping in the octahedral co-ordinated cation subsystem of lithium ferrit standards is instrumental in growth of maximal Li^+ intercalation introduction in unfilled tetraedral emptinesses of spinel, but does impossible the process of next deintercalation of lithium through the forming of new phase in the intercalation process.

Initial and Zn-substituted lithium-iron spinels own as ionic so electronic type of conductivity; the temper of standards from the temperature of synthesis is instrumental in growth of electronic component of conductivity. Materials obtained are presented in electrical ratio as mesostructural formation of the areas of different type and values of conductivity connected between itself, and a process of charge transference is superposition of processes of charge and mass transference in separate areas and transients processes at their boundaries.

It is shown as a result of the realised complex researches, that lithium-iron spinels obtained can be applied as cathode materials of primary current sources with working voltage $\sim 2,0$ V and high specific capacity and energy.

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

Стаття поступила до редакції 23.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

Технологія хемічних джерел струму, а особливо акумуляторів, в останні роки здійснила гігантський стрибок від елементарних батарей на основі водних електролітів до сучасних мініатюрних елементів з літєвим анодом і органічними розчинами електролітів. Проте, виробництво таких джерел, що зумовлене всезростаючим попитом на них, вимагає все нових і нових компонент елементів для забезпечення всіх можливих типорозмірів та експлуатаційних параметрів цих пристроїв. Основна увага приділяється вдосконаленню параметрів позитивного електроду – катоду, яке здійснюється як шляхом підбору нових функціональних матеріалів, так і модифікацією та вдосконаленням існуючих і використовуваних речовин. Таким чином, пошук нових, дешевих та економічно безпечних катодних матеріалів, що мають стабільну структуру і характеристики протягом значного числа циклів «зарядки-розрядки» пристрою, є одним з основних завдань технології літєвих акумуляторів струму. Це завдання, зокрема, вдається вирішити шляхом модифікації оксидів металів літєм і реалізацією нового класу катодних матеріалів – літійованих оксидів. Найбільш вивченими під сучасну пору є літійований оксид кобальту LiCoO_2 та порівняно дешеві літій-марганцеві шпінелі $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, основним недоліком яких є необоротна втрата ємності при циклічних процесах внаслідок протікання бічних реакцій, а саме: розчинення катоду, що супроводжується збільшенням концентрації катіонів Mn^{2+} у розчині електроліту, яка зростає зі збільшенням числа циклів і залежить від природи і дисперсності електропровідної добавки – графіту – у складі активної маси позитивного електроду. Необхідно знайти такий катодний матеріал, який, за високого ступеня «гостьового» навантаження Li^+ , одночасно характеризувався стабільними значеннями розряд – зарядних характеристик за достатньо високих значень струмів обміну та значного числа циклів роботи.

Аналогічність структурної будови до літій-марганцевої шпінелі, доступність і дешевизна сировини та апробованість керамічної технології отримання дозволили запропонувати для використання у ролі катодно-активної інтеркаляційної матриці літій-залізну шпінель. Пілотажні дослідження показали достатньо високі експлуатаційні параметри елементів струму з літєвим анодом, органічним розчином електроліту та катодом на основі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$. Тому актуальним виявилось завдання дослідження зв'язку фізико-хемічних характеристик синтезно-модифікованих літій-залізних шпінелей та електрохемічних параметрів катодів літєвих джерел струму (ЛДС), що і стало причиною вибору теми дослідження.

Аналітичний огляд наявної наукової літератури, яка стосується принципів побудови фізико-хемічних джерел електричного струму, вибору елементів електрохемічної системи катод-електроліт-анод, містить основні контрольовані параметри роботи такої системи.

Особливу увагу приділено класифікації та характеристикам матеріалів позитивного електроду літєвих джерел струму – катоду, з'ясовано роль вибору катодно-активних речовин у формуванні надійного літєвого джерела струму з високими експлуатаційними характеристиками.

Найбільш поширений у сучасній промисловості катод літєвого джерела струму на основі літійованого оксиду кобальту, незважаючи на високу надійність, відтворюваність параметрів та поширеність, має цілу низку недоліків, серед яких найбільш вагомими є висока вартість, складна технологія синтезу та токсичність матеріалу, що створює передумови для пошуку більш придатних систем. В останні роки з'явилися публікації, де активно обговорюється можливість та техніко-наукові аспекти застосування у ролі катоду ЛДС літійованого оксиду марганцю із структурою шпінелі. Тим не менше, структура літій-марганцевої оксидної шпінелі містить значну частину йонів змінної валентності, що приводить до формування інших фаз у процесі інтеркаляції літію, а отже, і до нестабільності розрядної кривої ЛДС на основі катоду з LiMn_2O_4 .

Подібність структурної будови та попередні дослідження показали можливість побудови ЛДС з катодом на основі літій-залізної шпінелі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, а також необхідність вивчення процесів, що проходять у цій системі при літєвій електрохемічній інтеркаляції. Мотивовано можливість легування системи $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ йонами цинку для стабілізації заряд-розрядних процесів.

Об'єктом дослідження є чисті та Zn-замінені літій-залізні шпінелі як катодні матеріали літєвих джерел струму.

Предметом дослідження є структура, фізико-хемічні властивості чистих та Zn-легованих літій-залізних шпінелей, а також електрохемічні характеристики літєвих джерел струму з катодами на їх основі.

Мета дослідження: з'ясувати роль відхилень від катіонної стехіометрії та режимів синтезу у формуванні кристалічної структури, діелектричних властивостей літій-залізної шпінелі складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) як катодно-активних речовин літєвих джерел струму.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

1. Синтезувати системи чистої літій-залізної шпінелі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ та цинк-заміщеної літій-залізної шпінелі нестехіометричного складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ у квазірівновагових та нерівновагових умовах, дослідити вплив

катионного заміщення на фазовий склад та структуру отриманих систем.

2. Встановити механізми провідності нестехіометричних цинк-заміщених літій-залізних шпінельних оксидів та дослідити характер реалізації провідності у залежності від умов синтезної термообробки.
3. Вивчити основні фізико-хімічні та технологічні фактори, що впливають на контрольовані параметри первинних літійових хімічних джерел струму.
4. Встановити зв'язок електрохімічних та інтеркаляційних параметрів ЛДС із катодами на основі модифікованих систем з особливостями структури та мікроструктури катодно-активних шпінельних оксидів.
5. Дослідити вплив заміщення та умов термообробки на процеси перенесення заряду в електрохімічних чарунках системи $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ – органічний електроліт – металічний літій та процеси інтеркаляції-деінтеркаляції літію у катодну речовину.

I. Експериментальна частина

1.1. Для розв'язання вказаних завдань дослідження застосовувався ряд взаємодоповнюючих та взаємоконтролюючих методів і методик, таких як технологічні прийоми синтезу та модифікації, електрохімічні дослідження, X-проміневий фазовий та X-проміневий структурний аналізи, мессбауерівська спектроскопія, спектроскопія електричного імпедансу, а також використано адекватні методи математичної обробки результатів експериментів, що дозволило забезпечити високу достовірність отриманих даних.

1.2. Зразки загального хімічного складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$, де $y = 0, 0.1, 0.3, 0.6, 0.8, 1.0$ були синтезовані за керамічною технологією. Вихідними матеріалами для приготування шихти служили оксиди металів Fe_2O_3 , ZnO та гідроксид літію LiOH марки о.ч. Для забезпечення різних структурних форм літій-залізної шпінелі завершальне спікання проводилось двома способами. Зразки синтезувалися за температури 1473 К протягом 5 год., охолодження повільне, разом з пічкою (система 1) та гартування у воді (система 2).

1.3. Деталізовано методіку проведення аналізу синтезованих речовин X-проміневим та мессбауерівським методами. X-проміневі дифрактограми отримані на приладі ДРОН-3 у геометрії Брегга-Брентано з використанням $\text{Cu}(K\alpha)$ випромінювання. Аналітична обробка X-проміневих структурних даних здійснювалась за методом Рітвельда.

1.4. Мессбауерівські спектри поглинання Fe^{57} отримані на спектрометрі MS 1104EM. У ролі джерела γ -квантів застосовували Co^{57} у матриці хрому із активністю 100 мКю і діаметром активної плями 8 мм.

1.5. Розглянуто основні принципи математичної обробки експериментальних дифрактограм і мессбауерівських спектрів за допомогою універсальних пакетів програм FullProf та MossWin.

1.6. Вимірювання інтеркаляційно-розрядних характеристик електрохімічної системи катод на основі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ – органічний розчин електроліту – металічний літій здійснювалося за двоелектродною схемою. Електрохімічна чарунка збиралася у герметичному боксі, електролітом був обраний 1-молярний розчин LiBF_4 у γ -бутиролактоні. Розрядні криві зняті за допомогою спеціально сконструйованого приладу, електрохімічна інтеркаляція проводилася у гальваностатичному режимі за густини струму 20 mA/cm^2 .

1.7. Дослідження провідних та діелектричних властивостей зразків реалізовувались на імпедансному спектрометрі Autolab PGSTAT 12/FRA-2 у діапазоні частот 0,01 Гц – 100 кГц; при моделюванні використовували програмний пакет FRA-2.

II. Результати та обговорення

2.1. Результати комплексного дослідження чистої літій-залізної шпінелі як катодно-активної речовини.

На рис. 1 наведено розрядні гальваностатичні криві електрохімічних чарунок з катодами на основі синтезованих шпінелей. Напруга відкритого кола становила 3,1-3,2 В, робоча розрядна напруга коливалася у допустимих для практичного використання межах 2,0-2,2 В у широкому діапазоні навантаження літєм, що робило можливим створення 2-х-вольтового елемента струму з катодом на основі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$.

Питомі значення ємності та енергії при розряді чарунки до 1,5 В приведені у табл. 1. Значно вищі характеристики властиві для системи (1), гальваностатична крива чарунки з катодом на її основі має стабільний стан у ділянці робочих напруг.

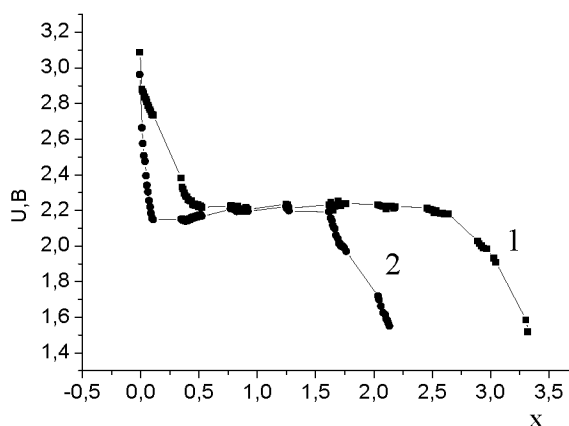


Рис. 1. Розрядні криві електрохімічної чарунки із катодами на основі: 1 – системи (1) (—■—); 2 – системи (2) (—●—).

X-промінева фазова аналіза показала на однофазність шпінельної структури отриманих систем (рис. 2). Структурні параметри зразків у залежності від умов синтезу приведені у табл. 2. У дужках вказані катіони, що займають октаедричні (В) позиції.

Розрахунок структурної будови підтверджує спостережуваний рядом дослідників розподіл катіонів літій-залізної шпінелі за підґратками: у тетрапозиціях знаходяться тільки катіони заліза (випадок так званої оберненої шпінелі), а всі йони літію розміщені у октапозиціях. На X-проміневій спектограмі системи (1) (рис. 2) спостерігається наявність додаткових інтенсивних піків у ділянці малих кутів дифракції. Ці рефлекси можна віднести до так званого надвпорядкування, а саме: вздовж кристалографічного напрямку (110) в октапідґратці катіони, валентність яких відріз-

няється більш, як на 2, закономірно розташовуються у співвідношенні 1:3 і просторова група O_h^4 -Fd3m понижується до O^4 -P4₃.

Порівняльні діаграми Нейквіста (рис. 3) приведені для питомих значень дійсної та уявної частини опору зразків за різних режимів термообробки, мають особливості, характерні для обидвох зразків. Так, височастотну ділянку залежностей $\rho' \sim \rho''$ можна представити як суперпозицію дуг кількох півкіл. На цих частотах еквівалентною електричною схемою зразка є ряд послідовно включених RC-кіл, при цьому величина питомого опору ρ_i визначається як хорда дуги, що лежить на дійсній осі ρ' . Фізичними об'єктами, які формують такі компоненти розкладу твердотільної системи, можуть бути зерна мікрокристалічної структури та межі зерен полікристалу.

Таблиця 1

Розраховані питомі значення зразків двох систем під час розряду до 1,5 В

Зразок	Час розряду чарунки t, год.	«Гостьове» навантаження x (на формульну одиницю шпінелі)	Питома ємність C, А·год./кг	Питома енергія E, Вт·год./кг
Система (1)	189,0	3,31	421,88	928,13
Система (2)	121,0	2,13	271,0	598,60

Таблиця 2

Структурні параметри літій-залізної шпінелі

Зразок	Катйонний розподіл $A_{тетра}[B]_{окта}O_4$	Стала ґратки (нм)	
		експериментальна	теоретична
Система (1)	$Fe_{1,0}[Li_{0,45}Fe_{1,54}]O_{4+\delta}$	0,8320±0,0013	0,8323
Система (2)	$Fe_{1,0}[Li_{0,44}Fe_{1,56}]O_{4+\delta}$	0,8323±0,0013	

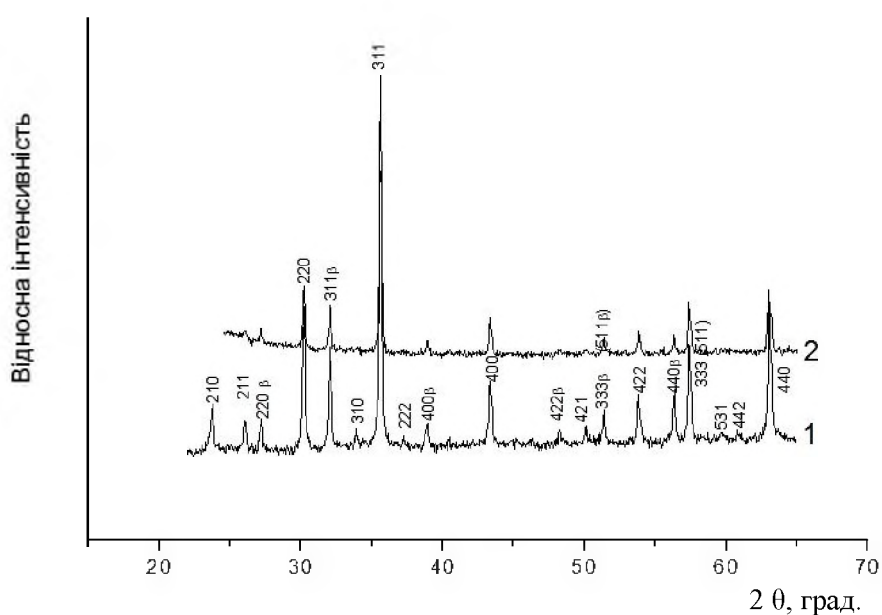


Рис. 2. Дифрактограми шпінелей типу $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$, отриманих різними способами: 1 – повільне охолодження (система (1)); 2 – гартування у воді [система (2)].

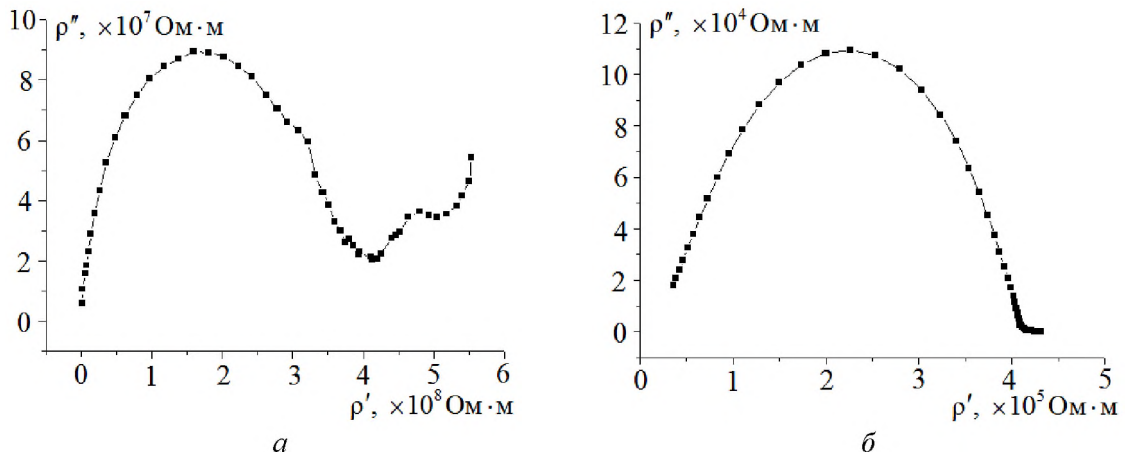


Рис. 3. Діаграми Нейквіста для питомих значень дійсної та уявної частини опору: *a* – система (1); *б* – система (2).

Таблиця 3

Питомі значення електричних параметрів компонент системи на постійному струмі

Компоненти	Система (1)		Система (2)	
	σ_i (Ом ⁻¹ ·м ⁻¹)	ϵ_i	σ_i (Ом ⁻¹ ·м ⁻¹)	ϵ_i
1	$5,35 \cdot 10^{-4}$		$4,52 \cdot 10^{-2}$	
2	$3,43 \cdot 10^{-5}$	1,4	$6,07 \cdot 10^{-2}$	$2,20 \cdot 10^2$
3	$7,22 \cdot 10^{-6}$	11,7	$7,92 \cdot 10^{-3}$	$3,51 \cdot 10^3$
4	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$1,85 \cdot 10^2$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$9,72 \cdot 10^2$
5	$9,79 \cdot 10^{-6}$	2,16	$1,79 \cdot 10^{-2}$	$1,96 \cdot 10^3$
6	-	-	$7,88 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^4$

Для елементів розкладу височастотної частини імпедансних спектрів обчислено питомі значення провідності σ_i та діелектричних проникностей ϵ_i компонент електричної системи на постійному струмі (табл. 3). Перша компонента розкладу відповідає омичній частині опору (незалежній від частоти). Вище значення питомої електропровідності цієї компоненти зразка системи (2) свідчить про існування включень структури, між якими сформовано добрий електричний контакт і які мають провідність, подібну до металічної. Таким типом провідності можуть володіти певні ділянки на межі зерен, а при загартуванні від температури синтезу у цій ділянці формується порівняно високодисперсний стан, сформований за рахунок розтріскування кристалітів і зростання паралельної участі межі зерен у перенесенні заряду.

Для всіх систем характерна наявність йонної складової провідності, про що свідчать годографи у формі чітко вираженої поляризаційної вітки у низькочастотній ділянці діаграм, більш вираженої у зразку системи (1).

Мессбауерівські спектри поглинання Fe^{57} зразка системи (1), до і після електрохімічної інтеркаляції, отримані за кімнатної температури, наведено на рис. 4 (результати розшифровки приведені в табл. 4).

За структурою спектр вихідного зразка складається із двох магнітних зееманівських секстиплетів від йонів феруму у тетра- та октапозиціях та парамагнітного дублету ($S \sim 1,7\%$), із високим значенням $Q_s = 2,55-2,56$ мм/с утвореного від йонів Fe^{57} у низькоспіновому стані (Fe^{2+}) у октапозиціях.

Параметри розшифровки спектрів (табл. 4) свідчать про розподіл феруму за підгратками у співвідношенні $Fe_{окта} : Fe_{тетра} = 3:2$, що підтверджує катйонний розподіл, отриманий із даних Х-променевої дифракції. Проведено порівняння спектру від інтеркальованої катодної речовини (рис. 4, б; табл. 4) із вихідним спектром (рис. 4, а; табл. 4). Секстиплет №2 з $H_{эфф} = 49,30$ Тл, та інтегральною інтенсивністю $\sim 32\%$ за параметрами добре відповідає підспектру вихідного зразка, зумовленого атомами Fe^{3+} у тетрапозиціях. У порівнянні з вихідним зразком $H_{эфф}$ незначно зменшилось, зросли значення ізомерного зсуву ($I_s = 0,75$ мм/с), що, очевидно, спричинено зростанням долі ковалентної складової хемічного зв'язку. Секстиплетна лінія підспектру від йонів феруму в октапозиціях інтеркальованого зразка розщеплюється на 5 магнітних підспектрів, решту інтенсивності ($\sim 28,3\%$) перерозподілено на появу лінії квадрупольного дублету з параметрами $I_s = 0,52$ мм/с, $Q = 0,78$ мм/с. Оскільки інтенсивність

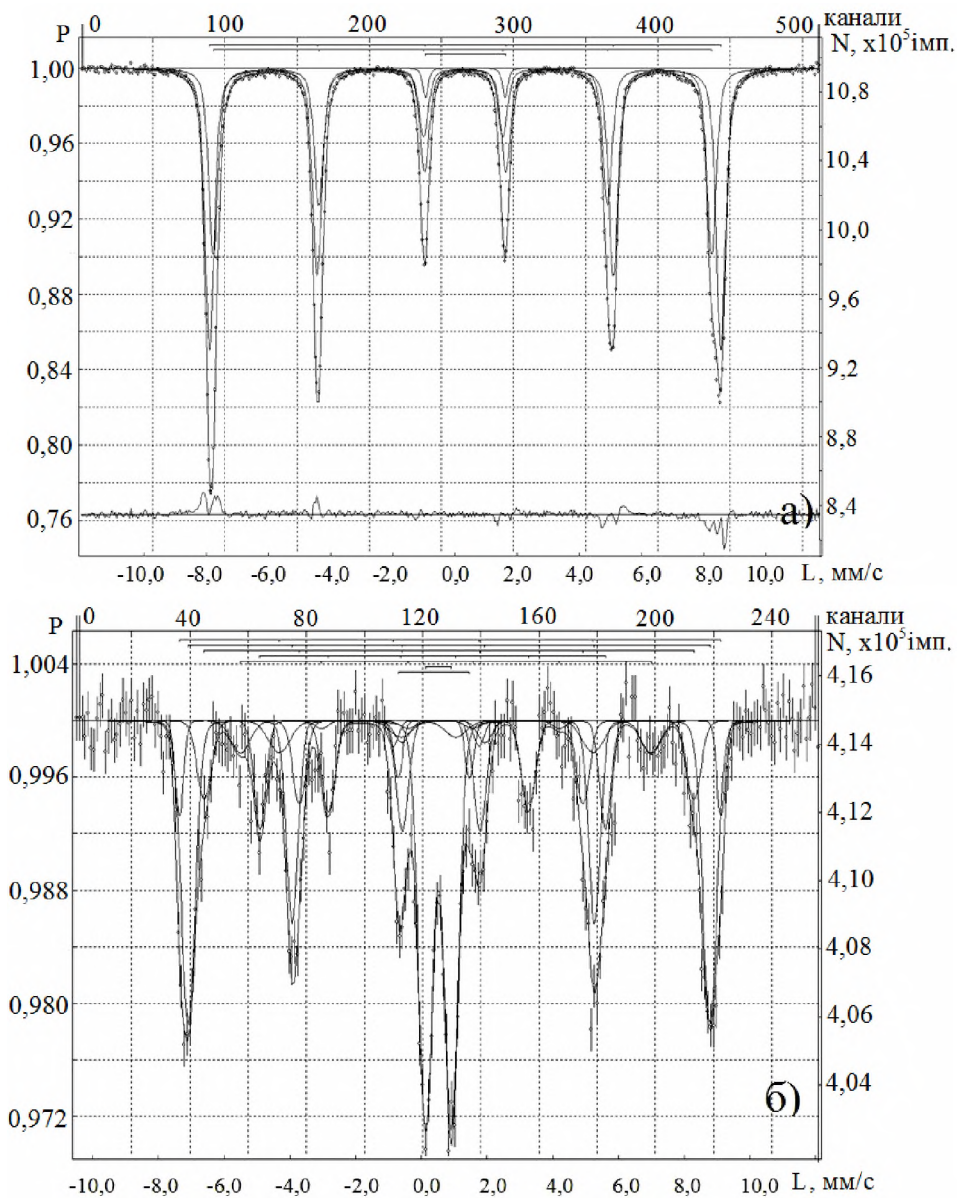


Рис. 4. Мессбауерівські спектри поглинання Fe^{57} від зразків літій-залізної шпінелі: а – системи (1); б – відпрацьованого катодного матеріалу.

Таблиця 4

Параметри розшифровки мессбауерівських спектрів систем (1) і (2): $H_{\text{ефф}}$ (Тл) – напруженість магнітного поля на ядрах Fe^{57} ; IS (мм/с) – хемічний зсув відносно $\alpha\text{-Fe}$; Q (мм/с) – квадрупольне розщеплення; W (мм/с) – ширина лінії

№ підспектра	1	2 (тетра)	3	4	5	6	7	Похибка
Система (1)								
S, %	59,21	39,12	1,68	-	-	-	-	$\pm 0,01$
$H_{\text{ефф}}$, Тл	51,04	49,74	-	-	-	-	-	$\pm 0,05$
IS, мм/с	0,34	0,26	0,34	-	-	-	-	$\pm 0,01$
Q, мм/с	0,001	-0,02	2,56	-	-	-	-	$\pm 0,01$
W, мм/с	0,36	0,36	0,20	-	-	-	-	$\pm 0,01$
Система (1) після інтеркаляції Li^+								
S, %	8,33	32,15	15,75	2,75	12,82	26,34	2,04	$\pm 0,01$
$H_{\text{ефф}}$, Тл	51,19	49,30	46,26	38,78	32,64	-	-	$\pm 0,05$
IS, мм/с	0,66	0,75	0,72	0,66	0,28	0,52	0,38	$\pm 0,01$
Q, мм/с	0,43	0,17	0,24	0,16	0,13	0,78	2,17	$\pm 0,01$
W, мм/с	0,29	0,51	0,51	0,68	0,41	0,51	0,31	$\pm 0,01$

квадрупольного дублету, ідентифікованого як підспектр Fe^{2+} , залишається незмінним, то це може служити підтвердженням інтеркаляції Li^+ тільки у тетрапідратку з наступним витісненням йонів Fe^{3+} (тетра) в октаедричну підсистему, а саме у незаповнені 16 с октаедричні позиції.

Незначне підсилення в інтеркальованому зразку низькоспінової дублетної лінії слід пов'язати з перехідними електронними процесами $Fe_{окта}^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe_{окта}^{2+}$, у ході яких йон $Fe_{окта}^{3+}$ частково відновлюється.

2.2. Результати комплексного дослідження цинк-заміщеної літій-залізної шпінелі як катодно-активної речовини ЛДС. Заміщення цинком дозволяє створити значну нестехіометрію і високу концентрацію дефектів при збереженні однофазності структури (до $y < 0,6$).

На рис. 5 представлено зміну сталої ґратки шпінелі у залежності від вмісту йонів Zn^{2+} . Зростання ступеня заміщення ($y > 0,3$) приводить до руйнування однофазної системи і випадання у процесі синтезу незначної кількості (до 6 %) фази $LiFeO_2$ з кубічною структурою (просторова група $Fm\bar{3}m$). Високий ступінь нестехіометрії у складі шихти ($y = 1,0$) веде до випадання вільного оксиду ZnO у великій кількості (до 15 %). Зміна параметра ґратки шпінелі від вмісту цинку в речовині приводить до майже лінійної залежності. Розрахована за співвідношенням Пуа теоретична залежність $a(y)$ теж є майже лінійною і добре співпадає із експериментом, що може свідчити про адекватні моделі розподілу катйонів за окта- та тетраедричними порожнинами гранецентрованої кубічної ґратки шпінелі, отримані X-проміневим методом.

Зростання параметра ґратки a зумовлене входженням більших за розміром йонів Zn^{2+}

(0,074 нм) у тетрапорожнини, тобто за рахунок деформації тетраедрів із оксигенних лігандів (йонний радіус Fe^{3+} становить 0,042 нм).

γ -спектри поглинання Fe^{57} обох серій режимів синтезу змінюються від упорядкованої магнітної структури з незначним парамагнітним дублетом при $y=0,0$ до структури з немагнітним впорядкуванням уже при $y=0,6$. Гартування веде до зменшення парціального вмісту парамагнітної фази. При ступені заміщення $y=0,6$ у системі (1) спостерігаються релаксаційні мессауерівські спектри із практично неперервним розподілом надобмінних взаємодій. Прийнятний результат розшифровки (табл. 4) було отримано у припущенні неперервного розподілу величини квадрупольного розщеплення і відсутністю магнітовпорядкованої фази, що пояснюється додатковим руйнуванням оксигенних поліедрів при повільному охолодженні для забезпечення умови електронейтральності. Виділено три дублети із значеннями $Q_1=0,53$ мм/с $Q_2=1,24$ мм/с, $Q_3=2,12$ мм/с та відповідними ймовірностями $P_{Q1} = 79\%$, $P_{Q2} = 15\%$ $P_{Q3} = 6\%$, які відповідають існуванню феруму із проміжною валентністю $Fe^{2...+3}$ до чітко Fe^{+3} .

Для системи (2) зберігаються залишки магнітовпорядкованої фази у порівнянні з негартованими значеннями магнітних ефективних полів на резонансних ядрах $H_{ef1}=11,5$ Тл, $H_{ef2}=15,0$ Тл, $H_{ef3}=17,0$ Тл, $H_{ef4}=21,5$ Тл, $H_{ef5}=26,0$ Тл, $H_{ef6}=30,0$ Тл із відповідними ймовірностями $P_{ef1}=11\%$, $P_{ef2}=9\%$, $P_{ef3}=12\%$, $P_{ef4}=26\%$, $P_{ef5}=15\%$, $P_{ef6}=27\%$. Це свідчить про порушення умови електронейтральності у результаті гетеро-валентного заміщення Zn^{2+} і наступного гартування.

Таким чином, із збільшенням кількості вкоріненого цинку з'являється декілька магнітовпорядкованих підспектрів, таких як в окта-, так і

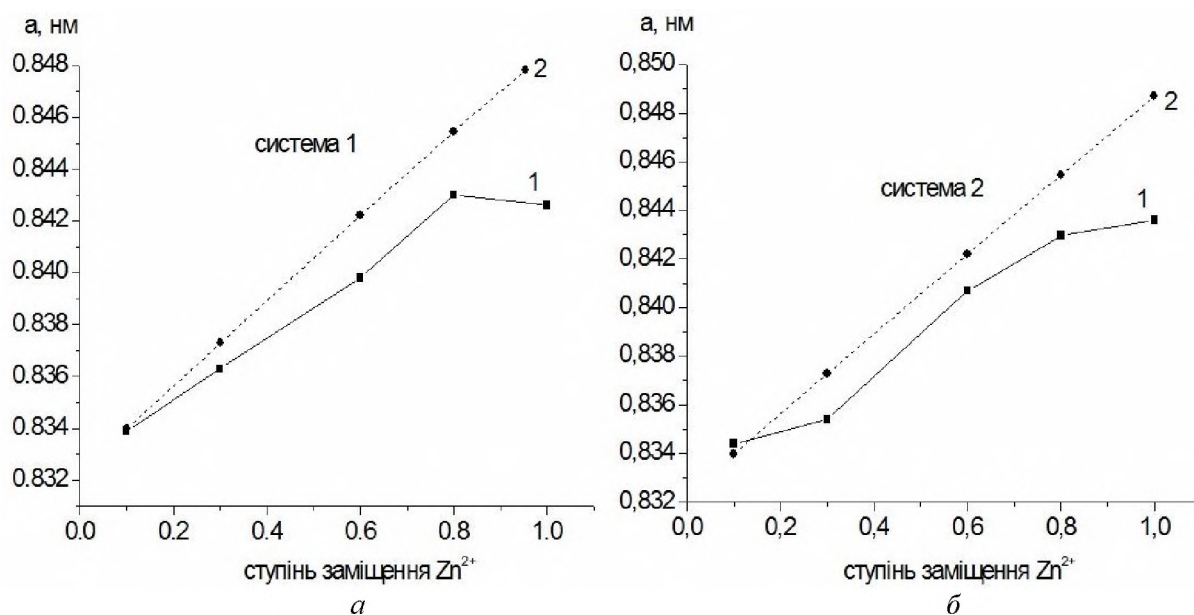


Рис. 5. Залежність сталої ґратки a шпінельної фази від вмісту йонів Zn^{2+} зразків системи (1) (а) та системи (2) (б): 1 – експеримент; 2 – теорія.

в тетрапідсистемах, викликаних різним оточенням феруму. Гартування приводить до зростання ступеня магнітного впорядкування. Така закономірність зберігається за високих ступенів вкорінення йонів цинку, які локалізуються у тетрапозиціях.

Розрядні криві, що отримані під час розряду електрохімічних чарунк з катодами на основі шпінелі складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$, у залежності від ступеня заміщення цинком приведені на рис. 6. У табл. 5 приведені результати обчислення розрядних характеристик відповідних електрохімічних систем.

Усі системи відзначаються широкою розрядною ділянкою розрядної кривої із стабільним значенням робочої напруги. Аналіза розрядних кривих і їх співставлення з катйонним розподілом у шпінелі для цинк-заміщених літій-залізних оксидних систем показали на те, що

найвищими показниками властивостей характеризуються шпінелі, у яких, внаслідок заміщення, йони феруму витісняються із тетрапозицій, а забудова тетраедрично скоординованої підґратки здійснюється за рахунок катйонів цинку.

Діаграми Нейквіста від конденсаторних систем графітовий електрод – $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ – графітовий електрод показали, що для усіх зразків системи (1) характерна наявність йонної складової провідності, про що свідчать годографи у формі півкола і чітко вираженої поляризаційної вітки, яка прямує до нескінченности за низьких частот. Як приклад, приведено імпедансний спектр зразка $y=0,3$. Для системи (2) характерна сильна залежність вигляду діаграм Нейквіста від складу зразка. Для зразків серії (2) ($y=0,3$ та $y=1,0$) характерна омична провідність, про що свідчать годографи у формі одного чи декількох півкіл (рис. 7).

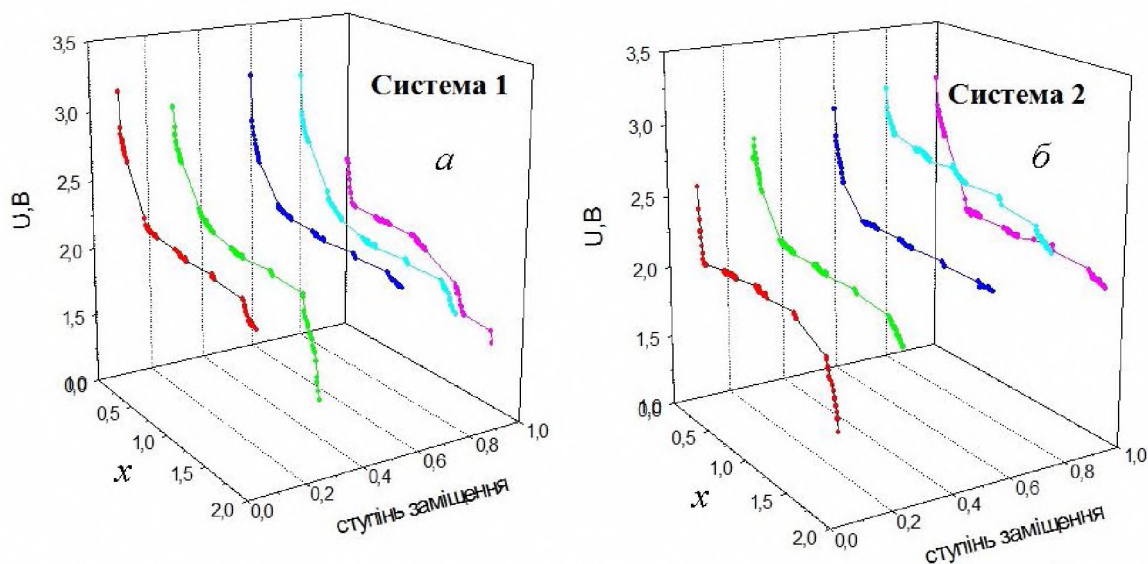


Рис. 6. Розрядні криві електрохімічної чарунки з катодами на основі $\text{Li} - \text{Fe}$ -шпінелі, заміщеної йонами цинку: а – система (1); б – система (2) [x – «гостьове» навантаження йонами літію на формульну одиницю шпінелі].

Таблиця 5

Розрядні параметри електрохімічних чарунк на основі цинк-заміщеної літій-залізної шпінелі

Зразок	Час розрядки t , год.	«Гостьове» навантаження x (на формульну одиницю шпінелі)	Питома ємність C , А·год./кг	Питома енергія E , Вт·год./кг
Система (1)				
$y=0.1$	116,5	2,1	260,0	595,8
$y=0.3$	116,5	2,1	260,0	580,9
$y=0.6$	170,5	3,1	380,6	815,9
$y=0.8$	118,5	2,2	264,5	555,5
$y=1.0$	92,5	1,7	206,5	409,2
Система (2)				
$y=0.1$	99,5	1,8	222,1	447,5
$y=0.3$	121,0	2,2	270,1	603,4
$y=0.6$	189,5	3,4	422,9	938,2
$y=0.8$	236,0	4,3	526,8	1335,9
$y=1.0$	146,5	2,6	327,0	714,5

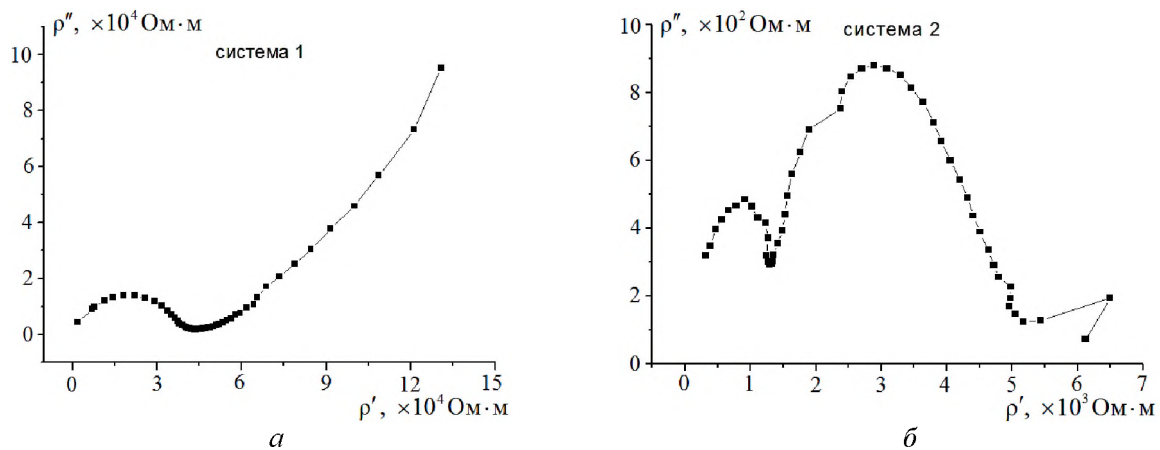


Рис. 7. Діаграми Нейквіста для питомих значень дійсної та уявної частини опору зразків $y=0,3$: а – система (1); б – система (2).

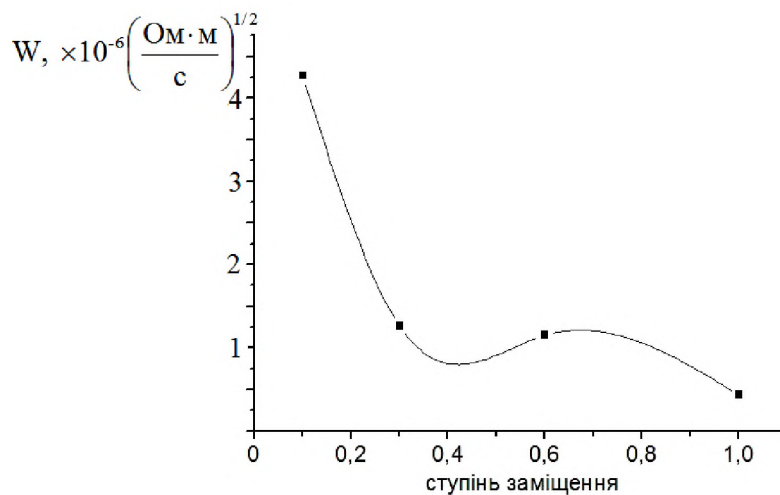


Рис. 8. Залежність коефіцієнта Варбурга від вмісту йонів Zn^{2+} (система 1).

На рис. 8 приведені значення параметра електрохімічної дифузії (елемента Варбурга) у залежності від складу зразка системи (1). В еквівалентній схемі зразків системи (2) елемент Варбурга присутній тільки у зразку із заміщенням $y = 0,1$. Можливо, у решти зразків йонна літєва провідність блокується за рахунок утворення перехідних ділянок та мікротріщин на межі фаз, утворених у процесі швидкого охолодження.

Значення параметра елемента Варбурга (W), пропорційного до коефіцієнта електрично стимульованої дифузії W , зменшується із зростанням вмісту цинку у зразках від $0,4 \cdot 10^{-5}$ до $0,410^{-6} (\text{Ом} \cdot \text{м} / \text{с})^{1/2}$ при зростанні вмісту цинку на формульну одиницю шпінелі від $y = 0,1$ до $y = 1,0$.

При цьому також спостерігається зростання питомих опорів на стадії електронного перенесення заряду практично у всіх виділених елементах еквівалентної схеми, якими, як було зазначено вище, можуть служити зерна фаз, межі зерен, міжфазні ділянки перехідного складу.

Таким чином, в електричному відношенні отриману речовину можна уявити як мезоструктурне утворення сполучених між собою ділянок різного типу і значень провідності, а процес перенесення заряду у цьому випадку є

суперпозицією процесів перенесення заряду і маси в окремих ділянках і перехідних процесів на їх межах.

Висновки

Комплексні структурні, електрофізичні та електрохімічні дослідження літій-залізних шпінелей показали, що:

1. Кристалічна структура та сприятливі енергетичні характеристики незаповнених катйонних позицій шпінельних оксидів стехіометричного ($Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$) та нестехіометричного ($Li_{0,5}Fe_{2,5-y}Zn_yO_4$) складів відкриває можливість до електрохімічної літєвої інтеркаляції у цю структуру з “гостьовим” навантаженням Li^+ до $x = 3,1$ на формульну одиницю матриці “господаря”. Значна рухливість йонів літію у таких структурах визначає їх високі електрохімічні параметри, що створює передумови для виготовлення літєвого електрохімічного джерела струму з високими експлуатаційними характеристиками.

2. Структура ґратки літій-залізної шпінелі, синтезованої за керамічною технологією, визначається способом охолодження від температури синтезу. У повільно охолоджених зразках

спостерігається поява надструктурних впорядкувань катіонів в октаедрично-скоординованій підґратці шпінелі, яка проявляється у чергуванні катіонів у напрямку $\langle 110 \rangle$ кубічної ґратки у співвідношенні $\text{Fe}^{3+}:\text{Li}^+ = 3:1$.

3. Синтезне неізовалентне заміщення катіонів Fe^{3+} на Zn^{2+} повністю ліквідує надструктурне впорядкування і приводить до формування високодефектної шпінелі із локалізацією йонів Zn^{2+} у тетрапідґратці, причому стала ґратки, а отже і розмір незаповнених катіонних позицій, зростає із ступенем заміщення. У випадку квазірівновагового синтезу зразків ступінь інтеркаляції Li^+ зростає із заміщенням Zn^{2+} у межах існування однофазної шпінельної структури.

4. Синтезовані шпінельні структури можна представити як колоїдну систему просторових ділянок із різним значенням провідності та діелектричних параметрів, існування яких забезпечують системи зерен, меж зерен, а також мезоструктурні утворення у середині кристалітів, що проявляються у різних статистичних закономірностях заповнення катіонами окта- та тетрапозицій. Йонна провідність Li^+ під час заміщення $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ зменшується у зв'язку з утворенням додаткових меж розділу фаз під час гартування зразків, що створює перешкоди для напрямленої дифузії літію.

5. Літій-залізнi шпінелі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ є перспективними катодними матеріалами первинних літєвих джерел струму з робочою напругою $\sim 2,0-2,2$ В, здатними віддавати заряд 421 А-год./кг для системи (1) та 271 А-год./кг для системи (2) і накопиченою енергією 928 Вт-год./кг та 598 Вт-год./кг для системи (1) і (2) відповідно.

6. Високий ступінь синтезного легування катодної матриці цинком веде до збільшення питомих параметрів розрядних характеристик, проте утворення при цьому фази LiFeO_2 викликає двоступінчастий характер гальваностатичного режиму розряду джерела струму.

7. Електрохімічна інтеркаляція Li^+ здійснюється за таким механізмом: вкорінюючись у тетрапозиції, йони Li^+ витісняють з них йони Fe^{3+} у незайняті октаедричні позиції з утворенням стабільної фази типу кам'яної солі при граничному навантаженні $x \sim 1$. Подальша інтеркаляція здійснюється у новоутворену фазу та на межі розділу. Утворення нової інтеркаляційної стабільної фази унеможливає процес деінтеркаляції літію, а отже, і створення джерела зворотної дії.

8. Легування літій-залізнi шпінелі йонами Zn^{2+} , енергетично схильних тільки до тетраоточення лігандами, перешкоджає дифузійним процесам; вкорінені йони літію локалізуються у незаповнених вузлах тетрапідґратки і можуть бути деінтеркальовані із структури шпінелі у процесі заряду джерела струму.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Вперше експериментально показано, що кристалічна будова та фізико-хімічні властивості стехіометричних керамічно-синтезованих літій-залізних оксидних шпінелей дозволяють ефективно використовувати їх у ролі катодного матеріалу літєвих джерел струму з робочою напругою $\sim 2,2$ В та питомою ємністю до 421 А-год./кг.

2. Вперше виявлено, що спосіб синтезу на його завершальному етапі суттєво впливає як на електричні властивості системи $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, так і на інтеркаляційні характеристики матеріалу по відношенню до електрохімічного вкорінення Li^+ . Гартування зразків від температури синтезу сприяє зростанню йонної складової провідності, але зменшує максимальне значення вкоріненого електрохімічним способом літію приблизно у 2 рази.

3. Вперше показано, що електропровідність систем $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$, синтезованих за керамічною технологією і охолоджених від температури синтезу за двома програмами, реалізується як за електронним обмінним, так і йонним механізми. Переважання того чи іншого механізму залежить від ступеня заміщення Zn і режиму синтезної термообробки.

4. Вперше запропоновано і показано адекватність еквівалентної електричної схеми електрохімічних чарунок з літєвим анодом, катодом на основі досліджуваних шпінельних оксидів та органічним електролітом. Змодельовано процес розряду літєвого 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 у процесі електрохімічної інтеркаляції літію у структуру модифікованої літій-залізнi шпінелі.

5. Вперше експериментально доведено, що електрохімічна інтеркаляція літію у шпінельний оксид здійснюється шляхом заповнення йонами літію кристалографічних порожнин з тетраедричним лігандним оточенням з наступним витісненням тетраедрично локалізованих йонів Fe^{3+} у незаповнені октаедричні позиції.

Практичне значення отриманих результатів

1. Запропоновано метод отримання катодного матеріалу для літій-йонних хімічних джерел струму, який має високі енергетичні та ємнісні характеристики.

2. Розроблено методику діагностики електрохімічних властивостей катодного матеріалу на основі аналізу їх провідних та діелектричних властивостей.

3. Отримано лабораторні зразки літєвих розрядну напругу, тривалий час розряду і високі хемічних джерел струму, які мають сталу експлуатаційні характеристики.

Література

1. **Гасюк І.М.** Катодні матеріали літєвих 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, №3. – С. 613-622.
2. **Гасюк І.М.** Фізико-хімічні процеси електрохімічної інтеркаляції Li^+ у Zn - заміщені літій – залізни шпінелі / І.М. Гасюк, С.А. Галігузова, В.В. Мокляк // Металлофізика и новейшие технологи. – 2009. – Т. 32, №12. – С. 1719-1729.
3. **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.
4. **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.
5. **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. – Вип. 438. – С. 100-106.
6. **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-іонний електричний акумулятор / Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., Угорчук В.В., Галігузова С.А., Кайкан Л.С.; Прикарпатський національний у-т ім. В. Стефаника. Опубл. 25.01.08 – № а200511903.
7. **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 та наносистем: X міжнародна конференція МКФТТПН-Х. – Івано-Франківськ, 2005. – Т. 2. – С. 150-151.
8. **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 та наносистем: X міжнародна конференція МКФТТПН-Х. – Івано-Франківськ, 2005. – Т. 2. – С. 176-177.
9. **Гасюк І.М.** Диэлектрические и интеркаляционные свойства цинкзамещенных шпинелидов / И.М. Гасюк, С.А. Галигузова, О.В. Морущко // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: IX международная конференция (Россия, Уфа 14-18 августа 2006). – Уфа, 2006. – С. 111-114.
10. **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: IX международная конференция (Россия, Уфа 14-18 августа 2006). – Уфа, 2006. – С. 98.
11. **Гасюк І.М.** Вплив температури спікання на провідні властивості системи $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ / І.М. Гасюк, С.А. Галігузова // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XI міжнародна конференція МКФТТПН – XI. – Івано-Франківськ, 2007. – С. 213-214.
12. **Гасюк І.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; Россия, Екатеринбург 10-14 сентября 2007). – Екатеринбург, 2007. – Т. 2. – С. 40.
13. **Гасюк І.М.** Синтезное модифицирование катодного материала ЛИТ на основе литий-железной шпинели / И.М. Гасюк, С.А. Галигузова, О.В. Морущко // VII Международная конференция “Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики” и X международная конференция “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах” (Россия, Саратов 23–27 июня 2008). – Саратов, 2008. – С. 44-46.
14. **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). – Киев, 2008. – С. 172-173.

Галігузова С.А. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри будівництва Університету права імені Короля Данила Галицького.

Рецензент

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