

У роботі на основі рентгеноструктурних, електронно-мікроскопічних та електрохімічних досліджень здійснено комплексний аналіз твердих розчинів літійових феритів та літійових алюмінатів у широкому концентраційному діапазоні в залежності від умов охолодження на завершальному етапі твердофазного керамічного синтезу. Отримані джерела струму з робочою напругою ~2 В характеризується питомим зарядом ~300 А·год/кг та питомою енергією ~625 Вт·год/кг

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

В работе на основе рентгеноструктурных, электронно-микроскопических, а также электрохимических исследований проведен комплексный анализ твердых растворов литиевых ферритов и литиевых алюминатов в широком концентрационном диапазоне в зависимости от условий охлаждения на завершающем этапе твердофазного керамического синтеза. Полученные источники тока с рабочим напряжением ~2 В характеризуются удельным зарядом ~300 А·час/кг и удельной энергией ~625 Вт·час/кг

Ключевые слова: шпинель, катодное вещество, удельная емкость, проводимость, литиевые источники тока

ВПЛИВ ЗАМІЩЕННЯ ІОНАМИ АЛЮМІНІЮ ТА РЕЖИМІВ ТЕРМООБРОБКИ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІК СКЛАДУ $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$

Б. Я. Депутат

Кандидат фізико-математичних наук, доцент
Кафедра загальної та прикладної фізики
Івано-Франківський національний
технічний університету нафти і газу
вул. Карпатська, 15,
м. Івано-Франківськ, Україна, 76019
E-mail: bdeputat@rambler.ru

1. Вступ

Літійові ферити виражені загальною формулою $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ довший час досліджувався в ролі магнітних речовин, що володіють прямокутною петлею гістерезису. Однак, особливості кристалічної структури, зокрема, володіння високою електропровідністю, та наявність окта та тетра порожнин, створили всі передумови використання їх в ролі катодних матриць літійових джерел струму. Проте, широкого використання вони так і не знайшли через низьку відтворюваність матеріалу катоду в процесі багаторазового циклювання. В роботі вперше здійснено спробу покращення електрохімічних характеристик літій-залізної шпінелі шляхом допювання іонами Al та вибору оптимальних температурно-часових умов синтезу.

2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Удосконалення енергетичних і експлуатаційних характеристик літій-іонних джерел струму полягає у модифікації традиційних чи синтезі нових літійових метал-перехідних оксидів [1, 2].

Модифікування літій-метал-оксидних сполук шляхом їх допювання різними елементами покращує електрохімічні характеристики катодного матеріалу при циклювання за рахунок стабілізації його структури і зменшення тенденції до фазових переходів [3–7].

Формування катодних підсистем для літійових джерел живлення передбачає низку технологічних опера-

цій, серед яких на особливу увагу заслуговує організація матрично-транспортної системи, різні компоненти якої покликані забезпечити як високу здатність накопичувати електрохімічно-інтеркальований літій [2–7], так і ефективний транспорт електронів провідності до місця електрохімічної реакції [3, 4, 6].

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

Літійовий ферит та літійовий алюмінат мають складну термоконцентраційну діаграму існування фаз та їх стабільності [8, 9], що дозволяє отримати широкий діапазон функціональних матеріалів із наперед заданими властивостями, а отже, і забезпечити необхідні інтеркаляційні та електрофізичні властивості [9, 10] для використання цих речовин у ролі катодних систем літійових джерел струму.

3. Цілі і завдання дослідження

Метою роботи є з'ясувати вплив ізовалентного заміщення та режимів твердофазного синтезу на формування структурних фрагментів у літій-залізній шпінелі та показати ефективність використання син-

тезованих систем в якості катодів літєвих джерел струму.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися такі задачі:

- встановити концентраційні співвідношення системи $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ для забезпечення гетерофазності синтезованого матеріалу з домінуючим вмістом фероалюмінату літію та перебування шпінельної фази на межі метастабільних станів;

- визначити температурні режими синтезу зразків та методи їх охолодження для реалізації нерівноважних (гартування в воді) та квазірівноважних (повільне охолодження) форм існування системи;

- дослідити можливість застосування та окреслити перспективи використання отриманих матеріалів у ролі електродних систем літєвих джерел струму.

4. Методи синтезу та дослідження систем складу $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$

Вихідними матеріалами для приготування шихти зразків загального хімічного складу (за стехіометричними розрахунками) $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ ($y=0,1; 0,3; 0,6; 0,8; 1,0$) служили оксиди металів Fe_2O_3 , Al_2O_3 та гідроксид літію LiOH марки ОЧ.

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

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

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

Мікроскопічні дослідження проводилися за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-6490LV виробництва компанії JEOL Ltd (Японія), обладнаного енергодисперсійним спектрометром (ЕДС) INCA Energy 350 Premium з кремнієвим дрейфовим детектором, спектрометром із хви-

лювою 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 елементів за отриманими спектрами проводився методом матричних виправлень (XPP-метод, розроблений компанією OXFORD Instruments Analytical Ltd.).

Вимірювання інтеркаляційно-розрядних характеристик електрохімічної системи | катод на основі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ | органічний електроліт | металічний літій | здійснювалося за двоелектродною схемою. Електрохімічна комірка збиралася у герметичному боксі, електролітом служив 1-молярний розчин LiBF_4 в γ -бутиролактоні. Розрядні криві знімалися за допомогою спеціально сконструйованого приладу, електрохімічна інтеркаляція проводилася у гальваностатичному режимі за густини струму 20 мкА/см².

5. Обговорення результатів дослідження катодів електрохімічних джерел живлення сформованих на основі фероалюмініатів літію.

З метою встановлення фазового складу отриманих систем проводився рентгенофазовий аналіз. Характерні рентгенограми зразків представлені на рис. 1.

Аналіз рентгенограм вказує на наявність високого вмісту шпінельних фаз у всіх синтезованих системах (табл. 1).

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

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

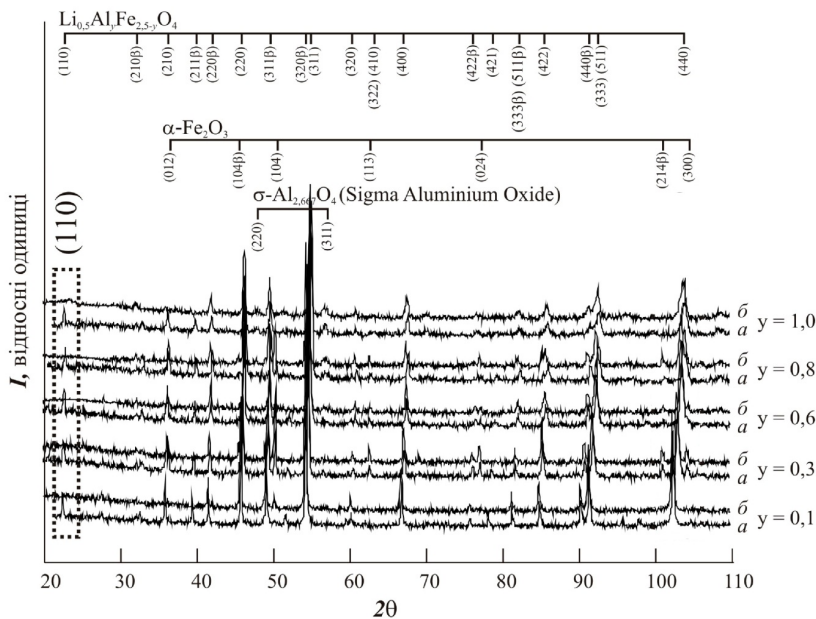


Рис. 1. Дифрактограми серій зразків

Зразки Серії №1 мають надструктурне впорядкування у шпінельній фазі, тобто іони $Me^{3+}(Al^{3+}, Fe^{3+})$ чергуються в октаедричній підґратці в напрямі $\langle 110 \rangle$ у співвідношенні $Me^{3+}:Li^+ = 3:1$, при цьому просторова група $Fd3m$ понижується до $P4_32/P4_332$. На дифрактограмах даний факт підтверджується наявністю додаткового рефлексу від площини (110), причому для цієї серії такий іонний порядок зберігається при всіх значеннях параметра y (рис. 1).

Таблиця 1

Фазовий склад синтезованих зразків

Фаза	Ступінь заміщення, y				
	0,1	0,3	0,6	0,8	1,0
Серія №1 (вміст фази, %)					
$Li_{0,5}Fe_{2,5-y}Al_yO_4$	100	78,45	93,17	94,54	92,08
$\alpha-Fe_2O_3$	0	21,55	6,83	5,06	0
$\sigma-Al_{2,667}O_4$	0	0	0	0,40	7,92
Серія №2 (вміст фази, %)					
$Li_{0,5}Fe_{2,5-y}Al_yO_4$	93,92	73,86	90,46	78,80	92,91
$\alpha-Fe_2O_3$	6,08	26,14	9,54	18,54	0
$\sigma-Al_{2,667}O_4$	0	0	0	2,66	7,09

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

Таблиця 2

Катіонний розподіл іонів за підґрадками у шпінелі синтезованих зразків

Ступінь заміщення, y	Серія №1 (P_413/P_433)	Серія №2 ($Fd3m$)
0,1	$(Fe)[Li_{0,2}Al_{0,1}Fe_{1,7}]O_4$	$(Al_{0,04}Fe_{0,96})[Li_{0,2}Al_{0,5}Fe_{1,75}]O_4$
0,3	$(Fe)[Al_{0,23}Fe_{1,77}]O_4$	$(Li_{0,05}Al_{0,02}Fe_{0,93})[Li_{0,06}Al_{0,15}Fe_{1,79}]O_4$
0,6	$(Fe)[Li_{0,12}Al_{0,53}Fe_{1,35}]O_4$	$(Li_{0,06}Al_{0,1}Fe_{0,85})[Li_{0,05}Al_{0,35}Fe_{1,6}]O_4$
0,8	$(Fe)[Li_{0,07}Al_{0,65}Fe_{1,27}]O_4$	$(Li_{0,05}Al_{0,04}Fe_{0,91})[Li_{0,06}Al_{0,26}Fe_{1,68}]O_4$
1,0	$(Fe)[Li_{0,26}Al_{0,74}Fe]O_4$	$(Li_{0,06}Al_{0,03}Fe_{0,91})[Li_{0,06}Al_{0,31}Fe_{1,63}]O_4$

Для зразків Серії №1 катіони Al^{3+} локалізовані тільки в октапорожнинах лігандів O^{2-} , тоді як у зразках Серії №2 розподіл катіонів характерний для високотемпературного стану системи (за температури синтезу), в якому фактор переваги іонів до певного типу кисневого оточення нівелюється високотемпературним статистичним розподілом катіонів. Відхилення відносного вмісту іонів Li^+ від закладених при формуванні шихти значень можна пояснити втратою атомів літію при синтезі, що зумовлене їх високою леткістю.

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

Порівняння зміни зі складом сталого ґратки, визначеної експериментально та обчисленої за правилом Вегарда свідчить, що для систем зразків при $y \geq 0,6$ настає насичення твердого розчину. При цьому утворюються ряд близьких за складом збагачених чи збіднених алюмінієм шпінельних фаз, параметр ґратки яких відрізняється в межах $\pm 0,0008$ нм. Граничним випадком такого розвпорядкування є поява ($y=0,8; 1,0$) шпінелеподібної фази $\sigma-Al_{2,667}O_4$ ($Fd3m$), частково заміщеної залізом.

Таблиця 3

Залежність значення сталого ґратки від ступеня заміщення і способу охолодження систем зразків $Li_{0,5}Fe_{2,5-y}Al_yO_4$ ($0,1 \leq y \leq 1,0$)

Системи зразків	Значення сталого ґратки для систем зразків a , нм				
	$y=0,1$	$y=0,3$	$y=0,6$	$y=0,8$	$y=1,0$
Серія №1	0,8312	0,8276	0,8243	0,8230	0,8225
Серія №2	0,8313	0,8276	0,8252	0,8244	0,8233
Похибка	$\pm 0,0004$				

Усереднені значення областей когерентного розсіювання і напруг другого роду, визначені за методом Вільямсона-Хола, становлять для Серії №1 110 нм та 150 нм для Серії №2, а відповідні напруги другого роду рівні 0,10 % та 0,15 %. В якості еталону застосовувався відпалений $\alpha-Al_2O_3$.

Дані електронної мікроскопії із поелементним аналізом ділянок поверхні для зразків з $y=0,8$ наведені на рис. 2, *a, б*. За умови дослідження для зразка Серії №1 ділянок поверхні порядку ~ 10 мкм спостерігається катіонна стехіометрія за основними елементами, закладена при формуванні шихти зразка. Розгляд невеликих ділянок ($\sim 0,1$ мкм), розмір яких складає порядок величини області когерентного розсіювання показує існування локальних значень концентрацій елементів, тобто існує слабо ідентифіковане на дифрактограмах просторове розділення ізоструктурних утворень, що мають різний елементний склад в межах однієї фази. Менш помітні такі мезоструктурні утворення у зразках Серії № 2, оскільки тут заморожується статистично рівноважний для цієї температури стан.

Результати досліджень гальваностатичного розряду електрохімічної комірки з катодом на основі сполуки $Li_{0,5}Fe_{2,5-y}Al_yO_4$ ($y=0,8$) наведено на рис. 3.

Розраховані питомі значення накопичуваного заряду та енергії становлять: для Серії №1 $C=257$ Ах год/кг та 563 Втх год/кг; для Серії №2 $C=283$ Ах год/кг та 624 Втх год/кг відповідно.

Напруга відкритого кола електрохімічної комірки становить 3,2 В, робоча розрядна напруга коливається у допустимих для практичного використання межах $- 2,0-2,2$ В у широкому діапазоні навантаження літієм, що робить можливим створення 2-х вольтового елемента струму з катодом на основі досліджуваної речовини. Діаграми Найквіста від електрохімічної комірки, які відповідають стану системи за певних значень залишкового заряду катоду (точки позначені на розрядній кривій), наведені на рис. 4, *a, б*.

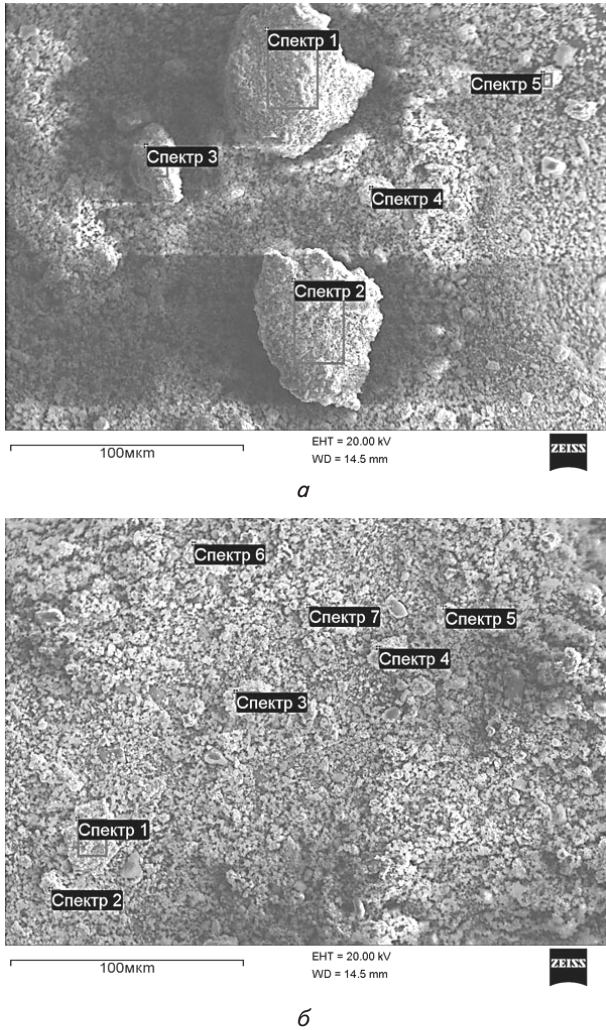


Рис. 2. Зображення поверхні синтезованих зразків отримані на скануючому електронному мікроскопі JSM-6490LV при $y=0,8$: а – Серія № 1; б – Серія № 2

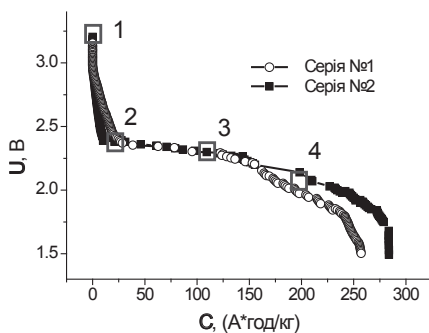


Рис. 3. Експериментальні розрядні криві електрохімічних комірок з катодами на основі синтезованих систем при $y=0,8$

Опір стадії перенесення заряду для Серії №2 змінюється монотонно, що є прямим підтвердженням інтеркаляції літію без зміни структури матриці. Поведінка імпедансних спектрів комірки на основі Серії №1 вказує на немонотонний характер зміни опору стадії перенесення заряду: на початкових стадіях накопичення літію опір різко зменшується, що свідчить про

генерацію носіїв заряду на міжфазних і міжзеренних утвореннях (поляризаційна вітка різко піднімається). Далі система стабілізується і процес інтеркаляції набуває традиційного характеру. Найвірогіднішою причиною такої поведінки може бути структурне розвпорядкування в октаедричній підґратці на початкових інтеркаляційних етапах.

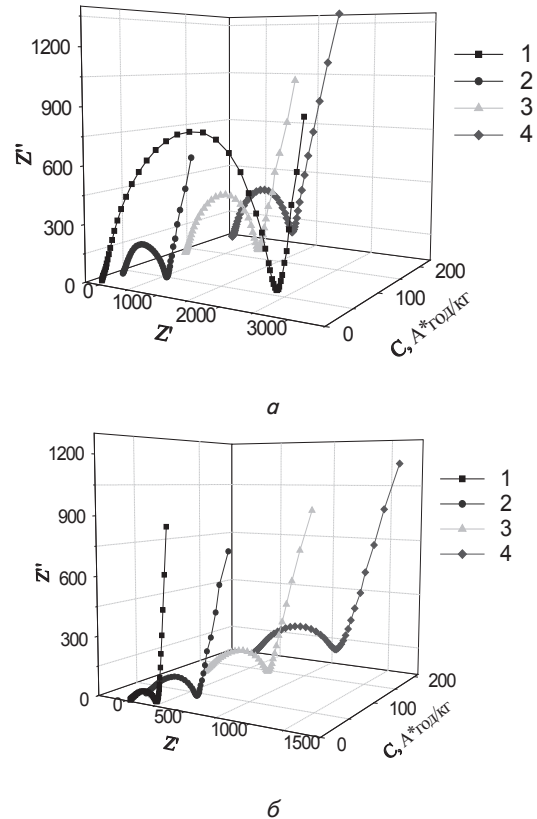


Рис. 4. Діаграми Найквіста від електрохімічної комірки при $y=0,8$: а – Серія № 1; б – Серія № 2

Таким чином, більш стабільною у практичному використанні можна вважати катодну систему на основі загартованих від температури синтезу речовин, у структурі яких спостерігається заморожений рівномірний розподіл фаз та внутріфазних утворень.

6. Висновки

1. Кераміки $Li_{0,5}Fe_{2,5-y}Al_yO_4$ ($0 \leq y \leq 1$) є багатофазними системами, співвідношення фаз яких залежить від складу та умов охолодження від температури твердофазного синтезу (1273 К). Основною у всіх зразках є шпінельна фаза, вміст якої змінюється в межах 78–100 % для повільно охолоджених та 74–94 % для гартованих зразків. У системах з області метастабільних високотемпературних станів наявні непрореагований α - Fe_2O_3 та високодефектна шпінель σ - $Al_{2,667}O_4$, частково заміщена залізом.

Шпінельна фаза зразків, синтезованих у квазірівноважних умовах, характеризується надвпорядкуванням іонів у октаедричній підґратці, за якого у кристалграфічному напрямі $\langle 110 \rangle$ іони Fe^{3+} або Al^{3+} чергуються з іонами Li^+ у співвідношенні 3:1. Вста-

новлено наявність у структурі шпінелі іонів заліза у низькоспіновому стані (Fe^{2+}), вміст яких змінюється із зростанням заміщення заліза алюмінієм в межах 0,9–4,5% для систем, що перебувають в квазірівноважному стані та 1,1–2,1% для швидко охолоджених систем зразків. Полікристалічні зерна шпінелі мають розміри ~ 80–150 нм і є суперпозицією мезоутворень, що проявляються як просторово розділені області, збагачені або збіднені елементом заміщення.

2. Кристалічна структура та мікроструктурні утворення твердих розчинів літієвих феритів та

літієвих алюмінатів на межі метастабільних станів дозволяють отримати сприятливу для літієвої електрохімічної інтеркаляції систему з необхідними інтеркаляційними та кластерно-транспортними характеристиками. Це робить можливим побудову літієвого хімічного джерела струму з катодом на основі отриманої системи без залучення додаткових технологічних прийомів. Отримане джерело струму з робочою напругою ~ 2 В має властивість до накопичення питомого заряду ~ 300 А год/кг та питомої енергії ~ 625 Вт год/кг.

Література

1. Machill, S. In situ electrochemical characterization of lithium-alloying materials for rechargeable anodes in lithium batteries [Text] / S. Machill, D. Rahner // *Journal of Power Sources*. – 1995. – Vol. 54, Issue 2. – P. 428–432. doi: 10.1016/0378-7753(94)02117-1
2. Gautier, J. L. Lithium insertion Li-Mn, Li-Fe and Li-Co oxides [Text] / J. L. Gautier, R. Ahumada, E. Meza, G. Poillerat // *Laboratorio de Electroquimica, Departamento de Quimica de los Materiales, Universidad de Santiago de Chile*. – 2001. – Vol. 46, Issue 3. – P. 1137–1148. doi: 10.4067/s0366-16442001000300016
3. Tang, S. B. Study on Li^+ -ion diffusion in nano-crystalline LiMn_2O_4 thin film cathode grown by pulsed laser deposition using CV, EIS and PITT techniques [Text] / S. B. Tang, M. O. Lai, L. Lu. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2008. – Vol. 111, Issue 1. – P. 149–153. doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.03.041
4. Kim, S.-W. Analysis of cell impedance measured on the LiMn_2O_4 film electrode by PITT and EIS with Monte Carlo simulation [Text] / S.-W. Kim, S.-I. Pyun // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2002. – Vol. 528, Issue 1-2. – P. 114–120. doi: 10.1016/s0022-0728(02)00900-2
5. Качибая, Э. И. Структура и электрохимические свойства допированных кобальтом литий-марганцевых шпинелей для перезаряжаемых литиевых источников тока [Текст] / Э. И. Качибая, Р. А. Имнадзе // *Электрохимическая энергетика*. – 2002. – Т. 2, № 1. – С. 12–17.
6. Islam, M. S. Lithium insertion into Fe_3O_4 [Text] / M. S. Islam // *Journal of solid state chemistry*. – 1988. – Vol. 77, Issue 1. – P. 180–189. doi: 10.1016/0022-4596(88)90106-5
7. De Picciotto, L. A. Lithium insertion into the spinel LiFe_5O_8 [Text] / L. A. Picciotto, M. M. Thackeray // *Materials Research Bulletin*. – 1986. – Vol. 21, Issue 5. – P. 583–592. doi: 10.1016/0025-5408(86)90113-3
8. Fu, Y.-P. Microwave-induced combustion synthesis of $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ powder and their characterization [Text] / Y.-P. Fu, Y.-D. Yao, C.-S. Hsu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – Vol. 421, Issue 1-2. – P. 136–140. doi: 10.1016/j.jallcom.2005.08.089
9. Dar, M. A. Synthesis and characterization of nano-sized pure and Al-doped lithium ferrite having high value of dielectric constant [Text] / M. A. Dar, K. M. Batoor, V. Verma, W. A. Siddiqui, R. K. Kotnala // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 493, Issue 1-2. – P. 553–560. doi: 10.1016/j.jallcom.2009.12.154
10. Мазур, М. П. Імпедансний метод дослідження впливу технологічних умов одержання на питому провідність алюміній-заміщеної літій-залізної шпінелі [Текст] / М. П. Мазур, І.М. Гасюк, Б.Я. Депутат, Л.С. Кайкан, В.В. Угорчук // *Методи та прилади контролю якості*. – 2011. – № 27. – С. 86–91.