

І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, Т.В. Грабко

## Вплив заміщення магнієм та режимів термообробки на провідні властивості залізо-літієвої шпінелі

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

Методом імпедансної спектроскопії досліджено провідні та діелектричні властивості синтезованих керамічним методом Mg-заміщених Li-Fe-шпінелей при різних умовах. Імпедансні характеристики були отримані для конденсаторної системи графіт/досліджуваний матеріал/графіт. В роботі показано, що швидке охолодження сприяє високій хімічній стабільності і високій провідності досліджуваної системи.

**Ключові слова:** імпедансна спектроскопія; Li-Fe-шпінель; провідність.

*Стаття поступила до редакції 19.07.2006; прийнята до друку 10.10.2006.*

### Вступ

Підбір катодного матеріалу для літієвих джерел струму циклічного типу роботи в значній мірі пов'язаний з особливостями процесів інтеркалювання-деінтеркалювання літію в кристалічній структурі матриці (окислювача) в електрохімічній комірці. Як відомо [1,2], в якості неорганічних матриць у твердих катодах застосовуються оксидні композиції, що володіють шаруватими чи канальними структурами. Оптимальні варіанти катодних речовин повинні мати таку структуру і таку електронну будову, які могли б забезпечити інтеркалювання без дестабілізації зон провідності і виключали б можливість утворення інших, більш термодинамічно вигідних структурних комбінацій.

Досить привабливою в цьому плані є шпінельна структура, в якій внутрішні порожнини є „алмазоподібною” сіткою з суміщених граней тетраєдрів і октаєдрів, що дозволяє літію переміщатись в усіх трьох напрямках кристалічної структури.

В найбільш вивченій  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  шпінелі літій інтеркалюється в матрицю шляхом двоступінчастого процесу, де розрядна крива має дві сходинки: при  $\approx 4$  і  $\approx 3$  В, і, як було показано в роботах [3,4], веде до необоротного зменшення ємності катода при циклюванні.

Аналіз літературних даних [5-8] показав, що модифікація вихідної стехіометричної шпінелі шляхом допіювання іншими елементами, такими як Ni, Co, Mg, Zn та інших, а також зміною умов синтезу дозволяє зменшити необоротну ємність і,

таким чином, покращити заряд-розрядні характеристики джерела струму.

В роботі [9] показано, що використання літій-залісної шпінелі загального складу  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  у якості катодного матеріалу є перспективним у побудові перезаряджуваних літій-іонних джерел струму, так як при нижчому, ніж у  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  катодному потенціалі відносно літію, вона показує практично однакові зарядні і розрядні ємності, відношення яких характеризує ступінь відтворюваності електрохімічного акумулятора в кожному циклі.

Ефективним методом дослідження відтворюваності катодної речовини та особливостей процесів перенесення заряду в ній є імпедансна спектроскопія. Експериментальні дослідження комплексного імпедансу використовувались для вивчення властивостей твердих електролітів [10] та керамічних оксидів [11], причому аналіз даних базується на можливості модельного представлення досліджуваної речовини еквівалентною схемою, а визначені параметри такої схеми співставляються із відповідними величинами, які характеризують провідні і діелектричні властивості компоненти досліджуваної системи.

В даній роботі методами імпедансної спектроскопії досліджено вплив умов синтезу та нестехіометричного заміщення заліза в матриці  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  двовалентними іонами магнію, на частотну поведінку провідних та діелектричних властивостей матеріалу.

## I. Експериментальна частина

Синтез катодного матеріалу на основі літій-залізної шпінелі складу  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$  ( $y = 0; 0,1; 0,3; 0,6; 0,8; 1,0$ ) здійснювався за традиційною керамічною технологією із оксидів заліза і магнію та гідроксиду літію. Суміші порошків піддавалися помолу і гомогенізації у кульовому млині з додаванням дистильованої води. Після випарювання води формувалися брикети, які просушувалися при  $120^\circ\text{C}$ , а потім спікалися на повітрі при температурі  $900^\circ\text{C}$  протягом 5 годин. Охолоджені разом з пічкою брикети розмелювалися, в результаті чого одержувався порошок із розмірами частинок  $0,1\text{--}0,2$  мкм; в якості зв'язуючої речовини додавався 10 % розчин полівінілового спирту. Спресовані таблетки діаметром  $17,0$  мм і висотою  $4$  мм спікалися на повітрі. Для забезпечення різних структурних форм заміщеної магнієм літій-залізної шпінелі завершальне спікання при температурі  $1000^\circ\text{C}$  проводилось двома способами. Першу серію зразків повільно охолоджували разом з пічкою, а другу швидко охолоджували шляхом гартування у воді від температури синтезу.

Фазовий аналіз та рентгеноструктурні дослідження проводилися на дифрактометрі ДРОН-3 в  $\text{Cu-K}\alpha$ -випромінюванні за методом порошків в геометрії Бреґга-Брентано.

Для проведення імпедансних досліджень було виготовлено конденсаторні системи графітовий електрод/зразок/графітовий електрод (рис. 1). Діаграми Нейквіста від системи із Mg-заміщеними літій-залізними зразками отримували на універсальному імпедансному спектрометрі AUTOLAB 12 +FRA-2 в частотному діапазоні  $0,01$  Гц –  $100$  МГц.

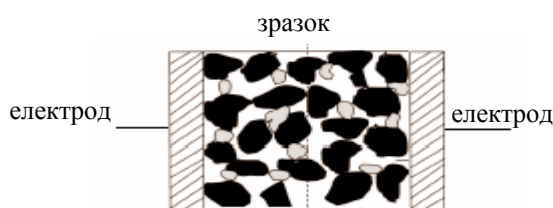


Рис. 1. Конденсаторні системи для імпедансних досліджень.

## II. Результати і обговорення

Рентгенофазовий аналіз показав однофазність шпінельної структури всіх досліджуваних систем, що говорить про високу стабільність даної структури як по відношенню до кількості введеного магнію, так і до умов спікання.

Порівняльні діаграми Нейквіста (рис. 2) приведені для питомих значень дійсної та уявної частини опору з різним вмістом  $\text{Mg}^{2+}$  та при різних режимах термообробки.

Для систем, що спікалися при температурах  $900$  і  $1000^\circ\text{C}$  і охолоджувалися разом з пічкою, характерна

наявність іонної складової провідності, про що свідчать годографи (рис. 2а, 2б) у формі півкола і чітко вираженої поляризаційної вітки, яка прямує до нескінченності при пониженні частоти [12]. Системи, які гартувалися у воді від температури синтезу, мають різний характер частотних залежностей імпедансу і визначаються вмістом іонів магнію. Так, в системах з  $y = 0,1$ ;  $y = 0,3$  поляризаційна вітка відсутня (рис. 2в,г) і наявність двох циркуляційних областей може, очевидно, пояснюватись вкладом у провідність двох складових – полікристалічних зерен та міжзеренних границь [10].

Із збільшенням вмісту магнію характер діаграм Нейквіста ускладнюється (рис. 2д,е), де кількість циркулярних областей збільшується і при  $y = 1,0$  (рис. 2е) з'являється поляризаційна вітка, як у негартованих системах. Оскільки в процесі перенесення заряду в даних системах зразків беруть участь два механізми – електронне перенесення і дифузійне (перенесення маси), то у випадку гартованої серії при збільшенні кількості допуючого елемента (в даному випадку іонів магнію) спостерігається переважання другого механізму над першим.

На рис. 3,4 представлені електричні еквівалентні схеми, що моделюють спектр імпедансу катодного матеріалу на основі Mg-заміщеної залізо-літійової шпінелі. Даними схемами вдалося задовільно

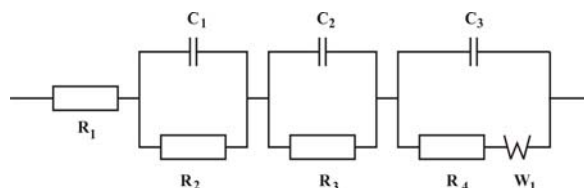


Рис.3. Модель еквівалентної схеми для систем, що містять іонну складову провідності.

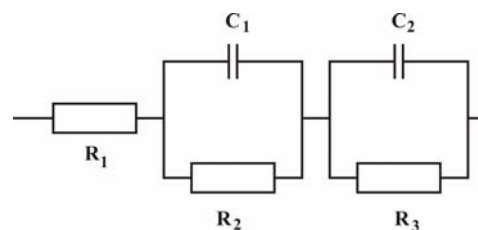


Рис.4 Модель еквівалентної схеми систем, що містять електронну складову провідності.

описати спектри імпедансу в усьому досліджуваному діапазоні частот і потенціалів, що показано на рис. 2.

Еквівалентна схема (рис. 3) являє собою послідовно включені два RC-елементи, опір та ємність яких характеризують зеренну та міжзеренну області та ділянку кола, що містить елемент Варбурга. Величина елемента Варбурга  $W$  зумовлена дифузійним перенесенням літію в структурі:

$$W = \frac{RT}{n^2 F^2 c_{Li} \sqrt{2D}}$$

де  $c_{Li}$  – об'ємна концентрація літію при заданому електродному потенціалі;  $D$  – коефіцієнт дифузії;  $F$  – стала Фарадея;  $T$  – абсолютна температура.

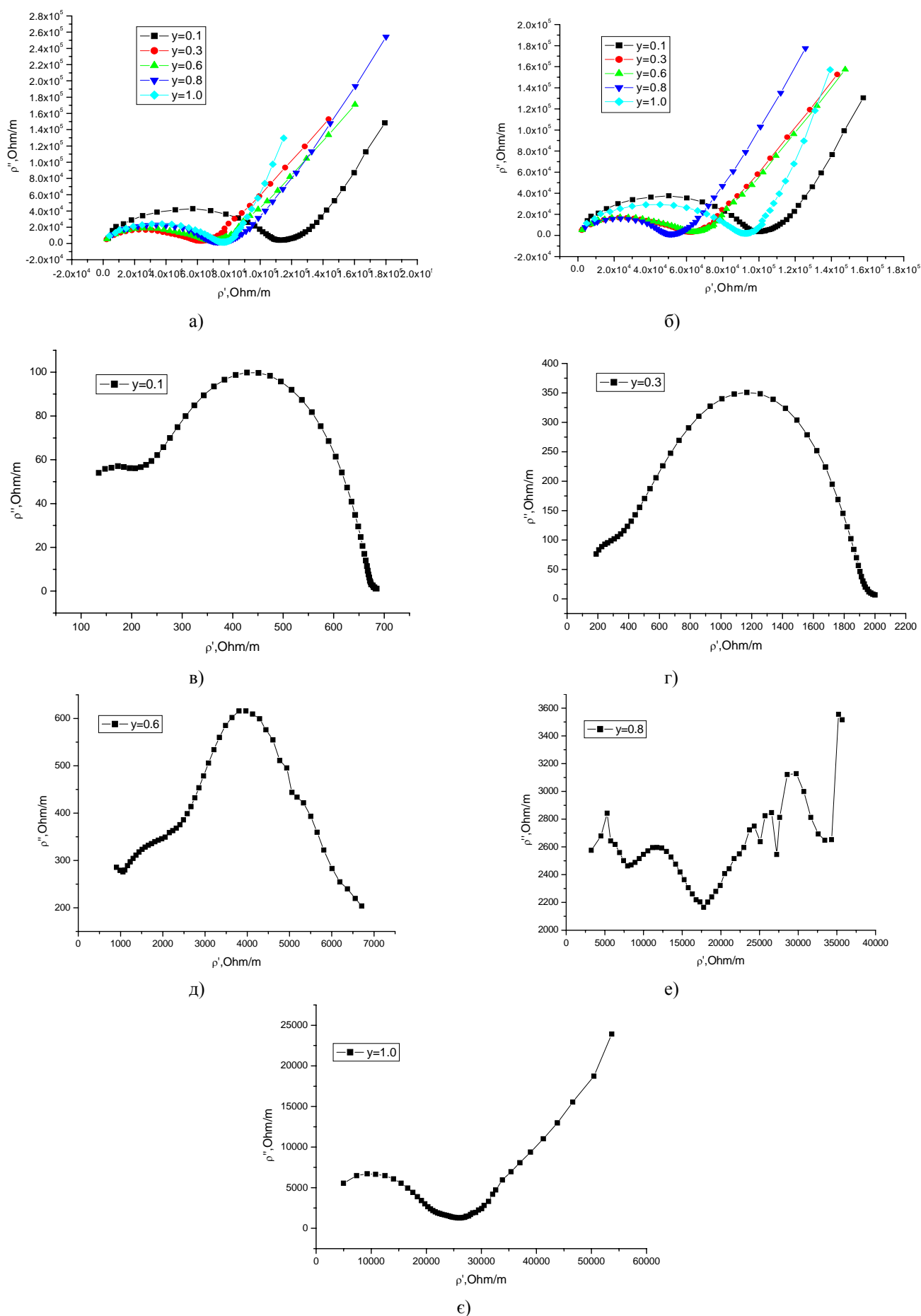


Рис. 2. Діаграми Нейквіста для питомих значень дійсної та уявної частини опору. а) спечені при температурі 900°C, охолоджені разом з пічкою; б) спечені при температурі 1000°C, охолоджені разом з пічкою; охолоджені у воді від температури спікання: в)  $y = 0,1$ ; г)  $y = 0,3$ ; д)  $y = 0,6$ ; е)  $y = 0,8$ ; є)  $y = 1,0$ .

Залежність  $W$  від складу представлена на рис. 5.

Проте у нестехіометричній системі  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$  ступінь заміщення у заліза магнієм визначає різні вклади у питому провідність іонної та електронної складової, а криві годографа неможливо змодельювати півколами навіть для вкладів з низьким значенням  $y$ . Отже моделювання слід проводити із врахуванням деформації кіл по осі  $Z''$ , що виражається у заміні ємності на елемент постійної фази, фізичний зміст якої полягає у тому, що частотна дисперсія імпедансу стає аналогічною до неоднорідної лінії електропередачі [13]. Таким чином, моделювання імпедансних годографів слід проводити із врахуванням як багатокаскадної RC-системи, так і системи перенесення маси-заряду.

Зростання коефіцієнта Варбурга із збільшенням  $y$  для негатованих зразків свідчить про збільшення вкладу дифузійної компоненти в процесах електропереносу.

Для зразків гатованої серії з низьким ступенем заміщення ( $y = 0,1; 0,3$ ) переважаючою є електронна компонента перенесення заряду, котра, очевидно, пов'язана з вмістом іонів  $\text{Fe}^{2+}$ , так як цей механізм реалізується за окисно-відновною схемою  $\text{Fe}^{2+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ . Модельне представлення таких систем являє собою два послідовно з'єднаних RC кола (рис. 4), які описують поведінку діаграм Нейквіста (рис. 2в). Із зростанням  $y$  вклад дифузійної

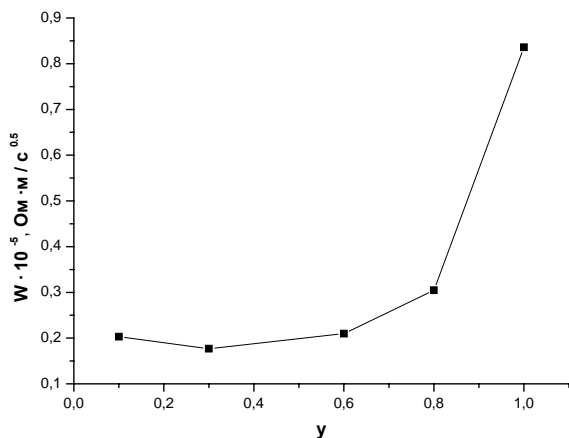
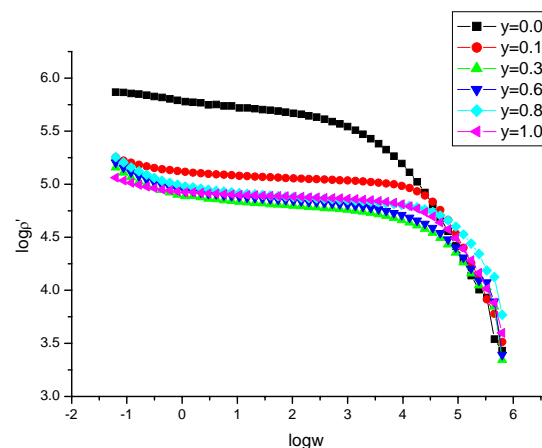


Рис. 5. Зміна коефіцієнта Варбурга від складу.

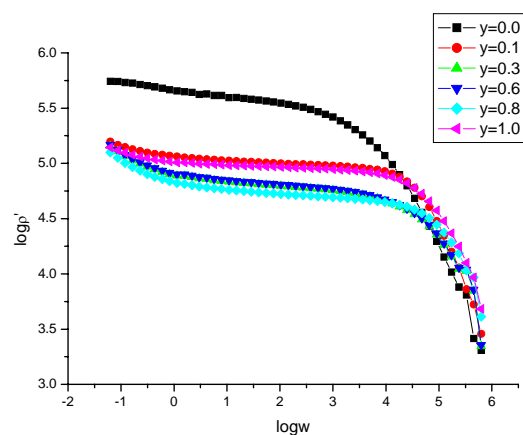
компоненти зростає і при  $y = 1,0$  вона стає переважаючою, що можна пояснити зменшенням вмісту двовалентного заліза внаслідок гетеровалентного заміщення а також значним відхиленням від стехіометрії, яка супроводжується збільшенням кількості нерівноважних вакансій.

За даними частотних залежностей  $R' = R'(\omega)$  і  $R'' = R''(\omega)$ , де  $\omega$  – частота вхідного сигналу, отримувались частотні залежності дійсної  $\rho'$  та уявної  $\rho''$  частини комплексного питомого опору  $\rho^* = \rho' + i\rho''$ . Логарифмічні залежності  $\rho'$  і  $\rho''$  від частоти для різних значень  $y$  та режимів спікання

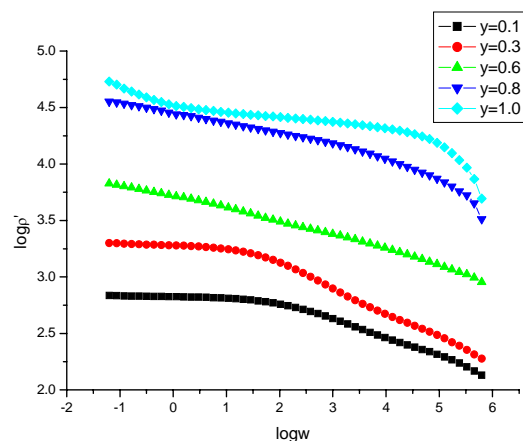
наведені на рис. 6.



а)

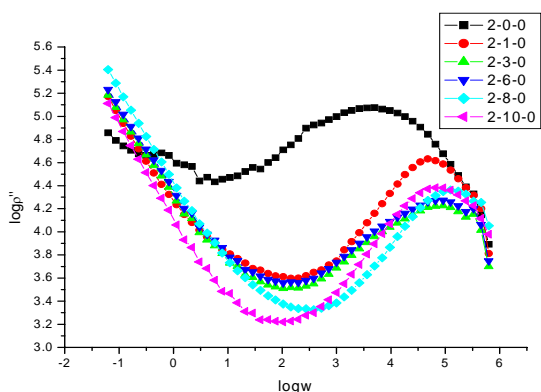


б)

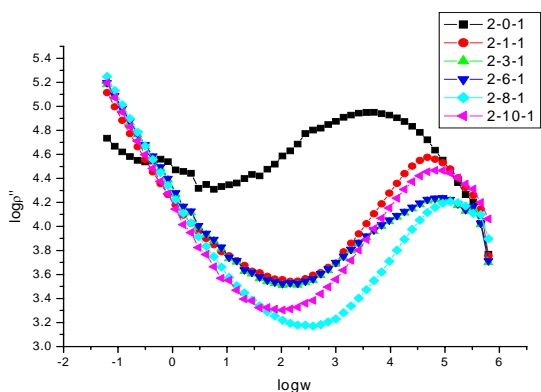


в)

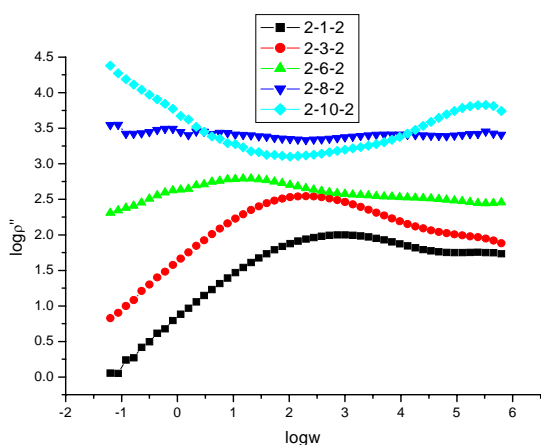
Рис. 6. Залежність дійсної частини питомого опору від частоти: а) зразки спечені при 900°C, охолоджені разом з пічкою; б) зразки спечені при 1000°C, охолоджені разом з пічкою; в) зразки спечені при 1000°C, гатовані у воді.



а)



б)



в)

**Рис.7.** Залежність уявної частини питомого опору від частоти: а) зразки спечені при 900°C, охолоджені разом з пічкою; б) зразки спечені при 1000°C, охолоджені разом з пічкою; в) зразки спечені при 1000°C, гартовані у воді.

Горизонтальна ділянка на частотних залежностях дійсної частини питомого опору є характерною для всіх систем, однак для гартованих зразків спостерігається її сильна залежність від складу (рис. 6в).

В таблиці 2 наведені значення  $\rho'$  для фіксованої

частоти  $\omega \approx 1800$  Гц, яка відповідає приблизно середині горизонтальної ділянки частотних залежностей і за порядком співпадає із частотою власних теплових коливань іонів літію.

Як видно з даних таблиці, гартовані зразки мають значення  $\rho'$ , яке майже на три порядки менше, ніж для систем, що охолоджувалися повільно. Це значення є найменшим для зразка з  $y=0,1$ , поступово зростає, і для зразка з  $y=1,0$  набуває значення співмірного з негартованими системами. Це явище, очевидно, можна пояснити тим, що при заміщенні іонів  $Fe^{3+}$  на іони  $Mg^{2+}$  зменшується електронна складова переносу заряду і переважаючим стають дифузійні процеси.

Частотні залежності уявної частини питомого опору  $\rho''(\omega)$  для гартованих і негартованих зразків також відрізняються (рис. 7). Як було показано нами раніше [12] мінімум  $\rho''(\omega)$  в області частот 100-400 Гц (див. також рис. 7а,б) характеризує зменшення втрат у повільно охолоджених зразках. Що стосується гартованих зразків, то поведінка  $\rho''(\omega)$  залежить від складу.

Так, системи з  $y=0,1; 0,3$  характеризуються збільшенням втрат у вказаному околі частот, про що свідчить максимум на залежностях; система з  $y=0,8$  практично горизонтальна, а зразок з  $y=1,0$  має мінімум. Дану поведінку залежностей можна пояснити тим, що частоти вказаного діапазону гальмують електронний механізм перенесення заряду (переважаючий вплив якого має місце для зразків з  $y=0,1; 0,3$ ) і, навпаки, інтенсифікують дифузійні процеси (які є переважаючими для негартованих зразків і для гартованого зразка з  $y=1,0$ ).

Таким чином, проведені дослідження показали, що провідні та діелектричні властивості літій-залізних шпінелей, допійованих іонами  $Mg^{2+}$  в значній мірі залежать від умов синтезу, подальшої термообробки та вмісту допійованої компоненти. Наявність інтенсивної складової іонної провідності забезпечує більш щільне заповнення матриці-господаря при літєвій інтеркаляції. З іншого боку, потужність джерела забезпечується низьким опором катод-електролітної системи, а отже і високою електронною провідністю катода.

Модифікуючи залізо-літєву шпінель магнієвим заміщенням, можна досягнути високих і стабільних значень заряд-розрядних характеристик, а отже, отримати джерело струму з високими енергетичними показниками.

Таблиця 1

Параметри модельного представлення імпедансних вимірювань

y	R <sub>1</sub> , кОм	R <sub>2</sub> , кОм	R <sub>3</sub> , кОм	C1, пФ	C2 мкФ	W
0,1	70,1	768	208,4	77,5	8,6	0,203
0,3	46,1	442	225,1	125,3	9,65	0,177
0,6	34,6	484	294,1	113,9	1,765	0,210
0,8	43,5	235	85,6	123,6	9,83	0,305
1,0	21,73	327	79,4	85,3	19,11	0,836

Таблиця 2

Значення дійсної частини питомого опору при частоті 1896 Гц.

y	$\rho'$ (900°C) кОм/м <sup>2</sup> охлажденні разом з пічкою	$\rho'$ (1000°C) кОм/м <sup>2</sup> охлажденні разом з пічкою	$\rho'$ (1000°C) кОм/м <sup>2</sup> гартовані у воді
0,1	106,3	93,5	0,4
0,3	55,0	54,9	0,7
0,6	61,5	56,6	2,2
0,8	69,2	48,3	14,1
1,0	71,4	86,6	22,9

**Гасюк І.М.** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
**Кайкан Л.С.** – науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
**Габко Т.В.** – аспірант.

- [1] Л.Н. Ольшанская. Положительные электроды для литиевых аккумуляторов: проблемы, направления выбора // *Электрохимическая энергетика*, **2(2)**, сс. 66-78 (2002).
- [2] В.С. Первов, И.В. Кедринский, Е.В. Махонина. Принципы подбора катодных материалов для циклируемых литиевых батарей // *Неорганические материалы*, **33(9)**, сс. 1031-1039.
- [3] А.М. Скундин. Литий-ионные аккумуляторы: последние достижения и проблемы // *Электрохимическая энергетика*, **5(2)**, сс. 65-73 (2005).
- [4] S. Mandal, R.M. Rojas, J.M. Amarilla. High Temperature Co-doped LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Based Spinel. Structural, Electrical, and Electrochemical Characterization // *Chem. Mater.*, **14**, сс. 1598-1605 (2002).
- [5] В.С. Дубасова, Е.В. Махонина, В.С. Первов и др. Исследование поведения литий-ионных марганцевых шпинелей в качестве материала литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*, **2(3)**, сс. 111-115 (2002).
- [6] В.М. Таланов, Г.П. Ерейская, В.С. Федин, Г.А. Бергер. Фазовые переходы и процессы обратимой интеркаляции лития в марганцевой шпинели // *Фундаментальные проблемы электрохимической энергетике*. VI Международная конференция, 5-9 сентября 2005 года, Саратов, Россия, сс. 375-379.
- [7] A. Robert Armstrong, Robert Gitzendanner, Alastair D. Robertson and Peter G. Bruce. The Intercalation compound Li(Mn<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>)O<sub>2</sub> as a positive electrode for rechargeable lithium batteries // *Chem. Commun.*, pp. 1833-1834 (1998).
- [8] Liqian Chen, Schoonman J. Polycrystalline, Glassy and Thin Films of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> // *Solid State Ionics*, **67(1-2)**, pp. 17-23 (1993).
- [9] І.М. Гасюк, І.М. Будзуляк, С.А. Галігузова. Катодні матеріали літєвих акумуляторів струму на основі Li<sub>0,5</sub>Fe<sub>2,5</sub>O<sub>4</sub>. (подано до друку).
- [10] D.S. McLachlan, M. Blaszkiewicz. Electrical Resistivity of Composites // *J. Am. Ceram. Soc.* **73(8)**, pp. 2187-2203 (1990).
- [11] M.N. Abdullah, A.N. Yusoff. Complex impedance and dielectric properties of an Mg-Zn Ferrite // *J. of Alloys and Compounds*, **233**, pp. 129-135 (1996).
- [12] Juan Bisquert, Vyacheslav S. Vikhrenko. Analysis of the kinetics of ion intercalation. Two state model describing the coupling of solid state ion diffusion and ion binding processes // *Electrochimica Acta*, **47**, pp. 3977-3988 (2002).

- [13] І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, Б.Я. Депутат та ін. Дослідження методом імпедансної спектроскопії літій-залізних шпінелей заміщених іонами магнію // *Фізика і хімія твердого тіла*, 7(2), сс. 202-206 (2006).
- [14] R.A. Latham. *Algorithm Development for Electrochemical Impedance Diagnostics in PEM Fuel Cell*. University of Victoria, 2004.

I.M. Gasyk, L.S. Kaykan, T.V. Grabko

## **Influence of Mg-Substitution and Condition of Thermal Treatment on Conductivity Property of Iron-Lithium Spineless**

By the method of impedance spectroscopy the conducting and dielectric properties of synthesized by the ceramic method of Mg-substituted for Li-Fe spineless were explored under the different conditions. Preliminary impedance characterization was carried out for capacitors system graphite/investigation materials/graphite. In the paper a higher chemical stability and higher conductivity was achieved by rapid cooling was showed.

**Keywords:** impedance spectroscopy; Li-Fe spineless; conductivity.