

Літєвий ферит у ролі катоду хімічних джерел струму: перспективи застосування золь-гель методу синтезу

О.М. Угорчук¹, В.В. Угорчук^{2,*}, М.В. Карпець³, Л.С. Кайкан², Б.Я. Депутат⁴,
А.М. Бойчук¹, М.І. Гасюк¹

¹ ДВНЗ «Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57, 76025 Івано-Франківськ, Україна

² Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України,
бульвар Академіка Вернадського, 36, 03680 Київ, Україна

³ Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Академіка Кржижановського, 3, 03680 Київ, Україна

⁴ Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
вул. Карпатська, 15, 76018 Івано-Франківськ, Україна

(Одержано 14.12.2014; опубліковано online 10.06.2015)

В роботі проведено синтез високодисперсних систем літій-залізної оксидної шпінелі низькотемпературним золь-гель методом з наступним автозгоранням та порівняння властивостей цих систем з аналогічними, отриманими традиційним керамічним методом. Показано, що системи, синтезовані твердофазним і золь-гель методами, є однофазними структурами просторової групи $R\bar{4}32$. Методом золь-гель автогоріння вдалось збільшити розміри кристалітів у понад 4 рази та питому площу поверхні у 20 разів. В роботі запропоновано використання пентафериту літію, отриманого золь-гель методом, у ролі катоду літєвих джерел струму.

Ключові слова: Наночастинки, Шпінель, Золь-гель метод, Мессбауерська спектроскопія, Дифузія іонів літію.

PACS numbers: 65.40.Gk, 82.45. – h

1. ВСТУП

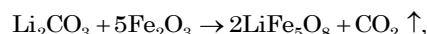
Літєвий ферит-шпінелід LiFe_5O_8 завжди розглядався як своєрідний модельний об'єкт для вивчення фундаментальних фізичних явищ, що спостерігаються у групі оксидних матеріалів із шпінельною структурою. Досліджувалися, в першу чергу, унікальні магнітні властивості таких систем, хоча в останні кілька років відновлення наукової зацікавленості до літєвого фериту та отриманих на його основі заміщених гомо- та гетерогенних структур пов'язане із можливими нетрадиційними застосуваннями цих речовин, наприклад, у ролі катодно-активної компоненти літєвих акумуляторів [1-5]. Технологічно це вигідно як з точки зору високих контрольованих параметрів акумуляторів, так із позицій екологічності та економічної доцільності. Проте застосування традиційного керамічного синтезу для отримання LiFe_5O_8 не забезпечує прогнозованої стехіометрії та необхідної морфології матеріалу [6-7], що у свою чергу, серйозно впливає на електричні та інтеркаляційні (Li^+) параметри систем. Бажаним є отримання високодисперсної стехіометричної речовини з високими значеннями питомої поверхні для забезпечення оптимальної площі контакту між активним матеріалом, електропровідною добавкою та розчином електроліту у системі хімічного акумулятора струму [8].

У роботі здійснено синтез високодисперсних ма-лоагломерованих систем літій-залізної оксидної шпінелі низькотемпературним золь-гель методом з

наступним автозгоранням та проведено порівняння властивостей цих систем з аналогічними, отриманими традиційним керамічним методом.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

У ролі вихідних реагентів для керамічного синтезу зразків літєвого фериту (серія 1) вибирали порошки Fe_2O_3 та Li_2CO_3 (марки ЧДА). Порошок перед зважуванням просушують протягом трьох годин при температурі ~ 473 К у сушильній шафі. Співвідношення вихідних компонентів реакційної суміші розраховували відповідно до рівняння твердофазної реакції:



Змішування реагентів здійснювалось в пропорції 91,5 мас. % оксиду заліза і 8,5 мас. % карбонату літію. Наступним етапом була гомогенізація та механічна активація суміші у кульовому млині з використанням сталевих розмельних кульок (протягом 120 хвилин при кімнатній температурі). Вагове співвідношення матеріалу і куль становило 1:10.

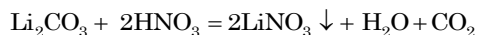
Зразки формувалися холодним одностороннім пресуванням у вигляді таблеток діаметром 15 мм і товщиною 2 мм на гідравлічному пресі ПГР-10 при постійному тиску 200 МПа протягом трьох хвилин.

Феритизуючий відпал механоактивованої реакційної суміші здійснювався в ізотермічному режимі в лабораторній печі СНОЛ 7.2 з програмованим тер-

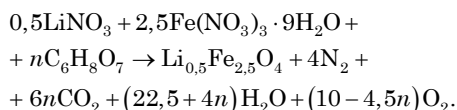
* uhorchuk@rambler.ru

морегулятором при температурі 1473 К протягом 8 годин, охолодження повільне, разом з пічкою.

Зразки серії 2 отримувались із прекурсорів: нітрат заліза $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та нітрат літію LiNO_3 , який отримували хімічним осадженням відповідно до реакції:



Введення кислоти відбувалось покрпельно з інтенсивним перемішуванням у магнітній мішалці протягом 20 хвилин. Отриманий розчин висушували протягом тижня до повного випаровування води. Утворений таким способом нітрат літію добавляли до нітрату заліза у стехіометричному співвідношенні атомів $\text{Li} : \text{Fe} = 1 : 5$, попередньо солі розчиняли у дистильованій воді з подальшим перемішуванням у водному розчині лимонної кислоти, кількість якої визначалась з міркувань, що при синтезі методом автогоріння нітрата металів виступають як окисник, а органічне паливо— відновник. Зміна співвідношення вмісту лимонної кислоти дозволяє регулювати швидкість перебігу реакції, а отже, і пропонувати керувати морфологією продуктів реакції. Відношення палива до оксиданту вибрано рівним одиниці, тобто $1 = O / (-n) F$, де n є молярна частка палива, F – валентність відновлювача і O – валентність окислювача. Швидке збільшення концентрації нітратіонів при низькому рівні рН веде до зменшення ентальпії екзотермічної реакції внаслідок зменшення вмісту палива по відношенню до вмісту окислювача [9] і, таким чином, швидкість реакції автогоріння зменшується, частинки агломеруються. Оптимальне значення рН розчину для попередження агломерації і забезпечення стехіометрії складає 7-8 [10,11]. В цілому реакція для формування LiFe_5O_8 має вигляд:



В результаті у процесі автогоріння утворюються CO_2 , H_2O і N_2 без необхідності додавання кисню ззовні. Розчин аміаку додавали покрпельно при постійному помішуванні до отримання прозорого розчину, потім нагрівали до 363 К і залишали при цій температурі протягом 5-6 годин для завершення реакції. Отриманий колоїд дуже повільно випаровували до отримання літій-залізного цитрату. Висушений прекурсор був розкладений і відпалений при 473 К протягом 3 годин. Оптимальне відношення палива в результаті забезпечує ефективний процес автогоріння і формування малих кристалітів. Блок схема синтезу представлена на рис. 1.

Рентгенографічне дослідження проведене в монохроматичному $\text{Cu} - \text{Ka}$ випромінюванні на дифрактометрі ДРОН - УМ1. Як монохроматор використовували монокристал графіту встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів 2θ 20-65°. Крок сканування становив 0.05°, час експозиції в точці 3-7 секунди. Обробку даних дифрактометричного експерименту здійснювали з використанням програми для повнопрофільного аналізу рентгенів-

ських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових PowderCell 2.4.

Аналіз дифракційних профілів і виділення істинного фізичного розширення піків проводили методом апроксимацій. Поділ ефектів розширення дифракційних максимумів пов'язаних з розмірами областей когерентного розсіювання (ОКР) і напругами II роду здійснювали в наближенні Хола-Вільямса (Hall-Williamson). Крім того, при повнопрофільному аналізі дифракційних картин проводили врахування текстури в зразках з використанням моделі March-Dollase [12, 13]. Поправка в інтенсивність любого максимуму hkl в цій моделі здійснюється введенням ефективного множника повторюваності M_{hkl} :

$$M_{hkl} = \sum_{i=1}^m (\tau^2 \cos^2 \varphi_i + \tau^{-1} \sin^2 \varphi_i)^{-3/2}, \quad (1)$$

де τ – уточнюваний коефіцієнт текстури, m – кристалографічний множник повторюваності даного

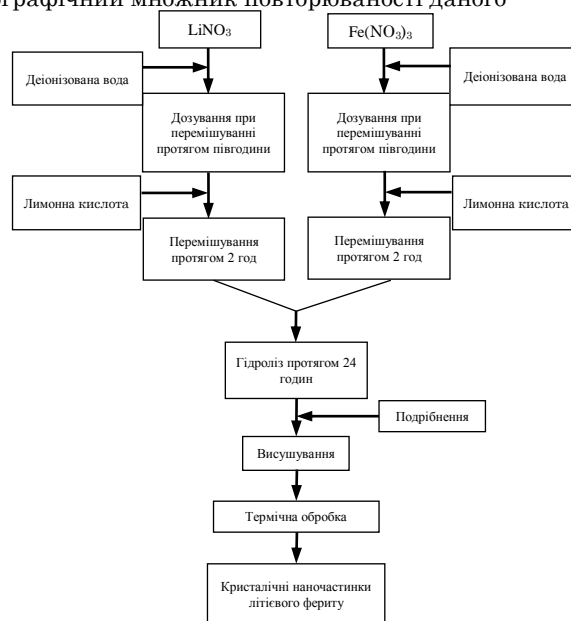


Рис. 1 – Приготування матеріалу

сімейства еквівалентних площин $\{hkl\}$, φ – найменше значення кута між нормаллю до даної площини $(hkl)_i$ і заданим вектором текстури. Згідно виразу (1) при відсутності текстури $\tau = 1$, при $0 < \tau < 1$ значення $M_{hkl} > 1$ і інтенсивність максимуму hkl стає більшою в порівнянні з нетекстурованим зразком, а при $\tau > 1$ – значення $M_{hkl} < 1$.

Термогравіметричні дослідження проведені на синхронному термічному аналізаторі STA 449 F3 Jupiter.

Визначення структурно-адсорбційних характеристик досліджуваних матеріалів проводили методом ізотермічної адсорбції / десорбції азоту при температурі кипіння азоту ($T = 77$ К) на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Перед зйомкою зразки заздалегідь дегазували у вакуумі при температурі 180 К впродовж 20 годин.

Мессбауерівські спектри поглинання Fe^{57} отримували на спектрометрі MS1104-Em при температурі 300 К з використанням джерела γ -квантів Co^{57} у матриці Cr. Значення ізомерного зсуву визначались

відносно α -Fe. Математична процедура розділення спектрів та обчислення їх параметрів проводилася з використанням спеціалізованої месбауерівської комп'ютерної програми Univem MS-2,07.

Вимірювання інтеркаляційно-розрядних характеристик електрохімічної системи катоду на основі LiFe_5O_8 /електроліт/металічний літій здійснювався за двоелектродною схемою. Електрохімічна комірка, сформована у герметичному скляному боксі, містила літєвий анод і катод. Анод виготовляли із металічного літію, напресованого на очищену нікелеву сітку розмірами 10×10 мм. До сітки попередньо приварювали молібденові стержні діаметром 0,5 мм, які служили струмовиводами. При виготовленні катоду використовували ту ж нікелеву сітку із молібденовим електродом, на яку наносили гомогенізовану пульпу із досліджуваної речовини з додаванням ацетиленової сажі (10 мас. %) як струмопровідної добавки і 2 мас. % ацетиленової суспензії тefлону у ролі зв'язуючої речовини. Для довготривалих досліджень процесу циклювання отриманого матеріалу був вибраний електроліт – 1 М розчин LiBF_4 в γ -бутиролактоні, завдяки високій оборотності заряд-розрядного процесу в цьому електроліті [14]. Комірки герметизувалися гумовими притертими корками, через які назвні виводилися молібденові електроди. Всі технологічні операції з виготовлення комірок здійснювалися в осушеному рукавичному боксі з аргоною атмосферою. Після герметизації джерела струму витримувалися за кімнатної температури протягом 24 годин, а тоді розряджалися в гальваностатичному режимі при значенні густини струму 10 мкА/см^2 . Гальваностатичні заряд-розрядні криві автоматично реєстрували за допомогою спеціально сконструйованої багатоканальної комп'ютеризованої установки для циклювання джерел струму [15, 16].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 2а, б наведені рентгенівські дифрактограми зразків, синтезованих твердофазним методом (а) і методом золь-гель авто горіння (б).

Аналіз дифрактограм обох систем за методом Рітвельда показав однофазність отриманих сполук і їх приналежність до просторової групи $P4_332$ [JCPDS No 76-1591], так званої надвпорядкованої шпінельної структури, про що свідчить присутність надструктурних піків (110), (210) та (211). Така надструктура виникає внаслідок впорядкованого розташування іонів літію і заліза у співвідношенні 1:3 в кристаллографічному напрямку [110].

Значення сталей ґратки структур представлено у таблиці 1. Вищі значення сталої ґратки системи 2, очевидно, викликані малим розміром частинок і значним впливом поверхні, який у випадку нанодисперсної морфології суттєво впливає як на структуру, так і на властивості синтезованого матеріалу. Катіонний розподіл елементів за підґратками обох систем наведено у таблиці 1.

Іони літію зосереджені у октапідґратці, а іони заліза розподіляються між окта- і тетрапідґраткою у співвідношенні $\sim 3:2$, що зазвичай властиво для об'єднаної структури шпінелі.

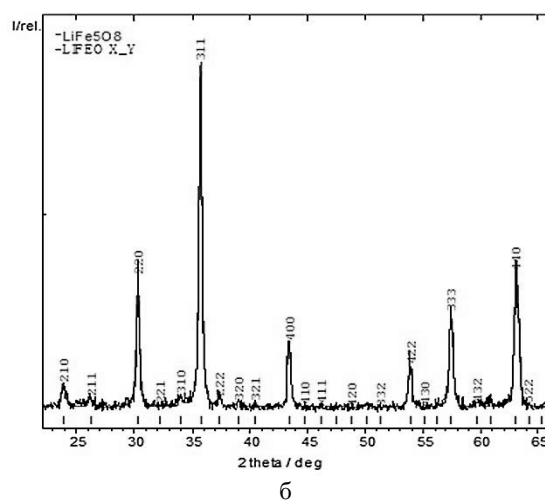
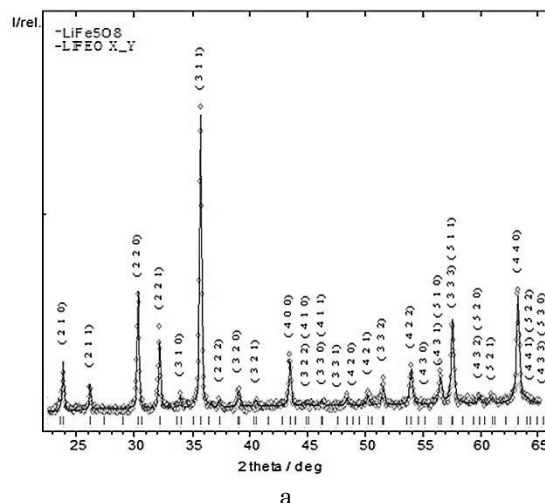


Рис. 2 – Дифрактограми зразків, серія 1 (а) та серії 2 (б)

Таблиця 1 – Структурні параметри літій-залізної шпінелі

Зразок	Катіонний розподіл	Стала ґратки (?)	
		експериментальна	теоретична [17]
Система 1	$\text{Fe}_{1,0}[\text{Li}_{0,35}\text{Fe}_{1,54}]\text{O}_{4+6}$	8.3197 ± 0.0013	8.3230
Система 2	$\text{Fe}_{1,0}[\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{1,41}]\text{O}_{4+6}$	8.3304 ± 0.0013	

Сумарний вміст літію у зразках серії 1 дещо нижчий, ніж у серії 2, що, пояснюється з різними режимами термічної обробки обох систем: при твердофазному синтезі ($T \sim 1200$ °C), частина літію перейшла в атмосферу в процесі термічної обробки, що і стало причиною деякого відхилення від стехіометрії в цих зразках. Навпаки, синтез хімічним способом з нітратних прекурсорів потребує значно нижчих температур; ймовірність втрати літію значно менша.

Для визначення середнього розміру областей когерентного розсіювання в досліджувальних матеріалах та величин інтегральних відносних напруг між монокристалічними областями було застосовано метод Вільямсона-Хола для випадку лоренцівської форми апроксимуючого профілю кривої. Експериментально визначалися значення повної ширини на

піввисоті β -дифракційних рефлексів за допомогою програми *Powder Cell*. У ширину дифракційної лінії вносить також вклад інструментальна ширина лінії b , яка обумовлена шириною діафрагм, що обмежують пучок рентгенівських променів, розходженням пучка, неточністю встановлення зразка в його тримач. Цю ширину можна визначити, знімаючи еталон. В якості еталону вибрано відпалений полікристалічний Si. За визначеною неперервною кутовою залежністю $\beta(\theta)$ розраховувалася інструментальна ширина для відповідних кутів значень кутів Брега. Отримані величини підставлялися в рівняння:

$$\beta = \frac{\lambda}{D_V \cos \theta} + 4\epsilon_{strain} \cdot \text{tg} \theta \quad (2)$$

де, $\beta = B - b$, B – інструментальна загальна ширина лінії досліджуваного зразка, b – ширина лінії еталонного зразка.

Залежність Вільямсона-Хола в координатах $\beta \cos(\theta)$ ($4 \sin(\theta)$) апроксимувалася лінійною функцією $y = A + Bx$ (рис. 3). З параметрів апроксимації визначалися середній розмір області когерентного розсіювання $\langle D_V \rangle$ та середньозважене за об'ємом зразка значення мікронапруг $\langle \epsilon \rangle$.

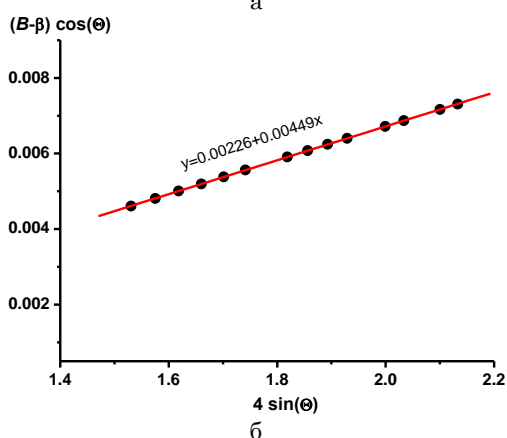
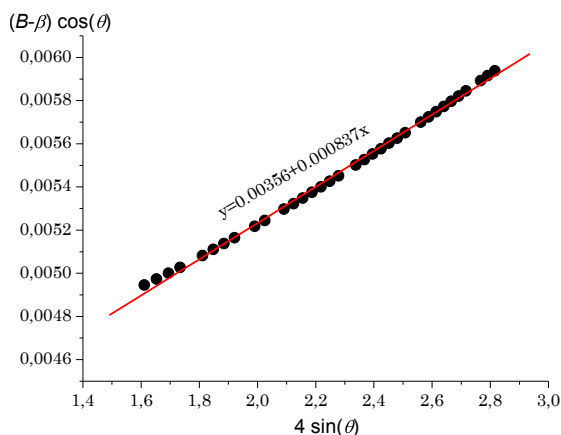


Рис. 3 – Криві Вільямсона-Холла (а) система 1, та (б) система 2

Для апроксимації дифракційної профілів використовувалася функція Лоренца.

Рентгенівська густина (d_x) розраховувалась за наступним співвідношенням

$$d_x = \frac{8M}{N_A a^3}, \quad (3)$$

де, M – молекулярна маса, N_A – число Авогадро і a – стала ґратки.

Густина матеріалу зразків серії 1 розраховувалась з врахуванням циліндричної форми зразків за співвідношення:

$$d = \frac{m}{V} = \frac{m}{\pi r^2 h}, \quad (4)$$

де m – маса, r – радіус і h – товщина зразка.

Питому площу поверхні синтезованих систем визначали методом адсорбції-десорбції азоту.

У випадку системи 2 розраховувалась насипна густина. Виходячи з останніх двох співвідношень, розраховано пористість матеріалів:

$$P = \left(1 - \frac{d}{d_x}\right) \times 100\% \quad (5)$$

Таким чином, золь-гель синтез веде до отримання нанодисперсних частинок з більшою пористістю, вищим значенням сталої ґратки та ступенем стехіометрії по літію і при цьому залишаючись однофазними системами як і при керамічному синтезі (Таблиці 2).

Таблиця 2 – Структ Параметри пористості структури зразків систем 1,2

Зразок	d_x , г/см ³	ОКР, нм	$\Delta d/d$ × 10 ⁻³	P , %	S , м ²
Система 1	4.78	173	4.7	50,8	2
Система 2	4.76	40	0.8	70,2	45

З метою отримання інформації про завершення перебігу протікання всіх хімічних реакцій утворення системи Li-фериту методом авто горіння проведено термогравіметричні дослідження; крива втрати маси наведена на рис. 4. У діапазоні температур від кімнатної до ~ 493 К не спостерігається суттєвої зміни маси висушеного гелю, що свідчить про низькій вміст абсорбованої води. Наступною особливою ділянкою кривої ТГ є значна втрата маси ~ 84 %, за температури ~ 493 К, що слід пов'язувати з початком процесу автогоріння, який супроводжується інтенсивним виділенням газів CO₂, і N₂.

Подальше нагрівання не виявляє майже ніякої втрати маси системи 2 аж до температури 800 °С (не більше як 1,5 %), що, очевидно, свідчить про стійкість утвореної сполуки.

Подальше нагрівання не виявляє майже ніякої втрати маси системи 2 аж до температури 800 °С (не більше як 1,5 %), що, очевидно, свідчить про стійкість утвореної сполуки.

Ілюстрація перетворення гелю від цитрату (а) до утворення готового літійового фериту дендритоподібної морфології (б) наведено на фотографії рис. 5. Спостережуване розділення дендритних лусочок фериту вуглецевими включеннями, сприятиме формуванню провідного середовища для транспорту електронів при застосуванні системи у ролі катоду ЛДС.

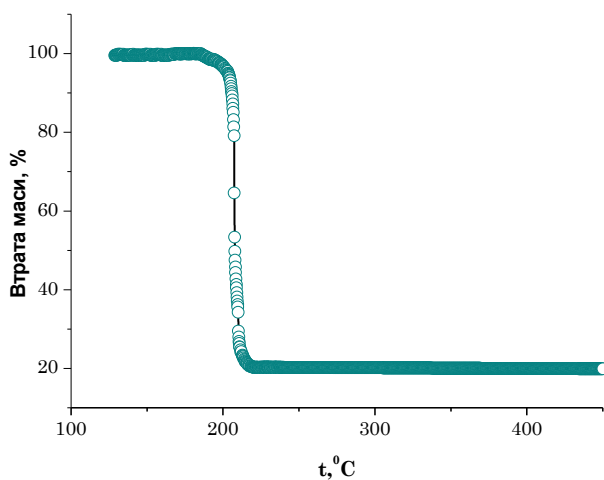


Рис. 4 – Термограма висушеного геля

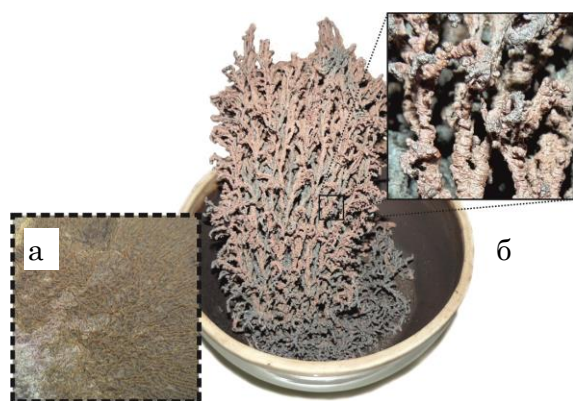
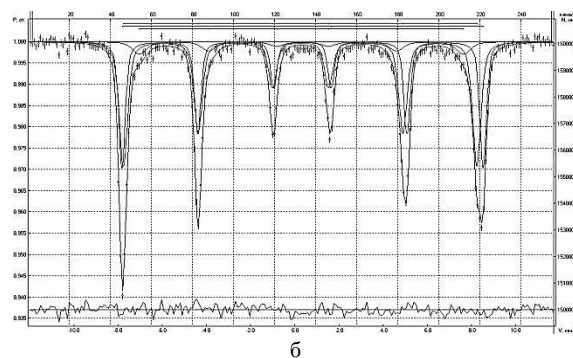
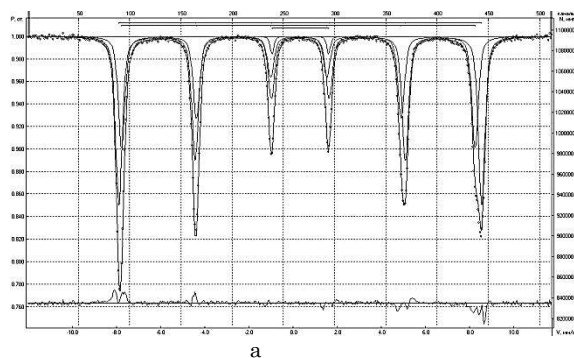


Рис. 5 –Літійовий ферит, отриманий термічним розкладання сполуку нітратів

Рис. 6 – Мессбауерівські спектри поглинання Fe^{57} від зразків літій-залізної шпінелі, (а) – системи 1; (б) – системи 2

Таблиця 3 – Структ Параметри пористості структури зразків систем 1,2

	Назва	I_s , мм/с	Q_s , мм/с	$H_{\text{ефф}}$, кЕ	S відн.,%	G ,мм/с
Система 2	Sextet_1	0.77	0.15	511.9	69.3	0.41
	Sextet_2	0.69	0.11	498.8	26	0.35
	Doublet_1	0.42	2.57	–	4.7	0.21
Система 2	Sextet_1	0.3557	0.0080	507.76	40.29	0.3500
	Sextet_2	0.2606	– 0.0189	496.87	51.04	0.4525
	Sextet_3	0.3356	– 0.0504	455.53	8.67	0.7760

Мессбауерівські спектри поглинання Fe^{57} , зняті при кімнатній температурі, наведені на рис. 6. Спектри системи 1 (а) були розділені на два магнітвпорядковані секстиплети, один з яких можна віднести до заліза в тетраедричному оточенні киснем, а інше – в октаедричному. Мессбауерівські спектри системи 2 (б) виявились дещо складнішими. Їх вдалося наблизити трьома секстиплетами. Розділення внеску Fe^{57} з октаїдратки на два підспектри зумовлене просторовою неоднорідною локалізацією літію відносно заліза, що особливо яскраво проявляється для зразків з нанометричним розміром частинок. Параметри розшифровки мессбауерівських спектрів наведено в таблиці 3. Різницевий спектр (рис. 6) виявляє неоднаковий знак відхилення експерименту для додатної і від'ємної швидкостей. Очевидно, пояснення цього слід шукати у прояві ефекту Гольданського-Карягіна [18], згідно якого за умови анізотропії систем в ефекті Мессбауера спостерігається асиметрія ліній квадрупольного розщеплення, характерна для оксиду заліза та інших неорганічних сполук заліза.

Характерними відмінностями досліджувальних систем є відсутність двовалентного заліза у системі 2, та зменшення $H_{\text{ефф}}$ відповідних секстетів (Sextet_1), де останнє слід пов'язувати зі зменшенням розмірів частинок.

Майже однакова імовірність мессбауерівського виходу γ -квантів від катіонів заліза у окта- та тетраїдратках дає змогу оцінити розподіл катіонів заліза за піддратками і порівняти його з рентгенівськими даними. В таблиці 4 представлено розраховане із мессбауерівських спектрів порівняння відношень кількостей іонів заліза у окта (В) та тетра (А) позиціях та порівняння цих відношень із даними структурних формул, отриманих на підставі рентгенодифракційного аналізу за методом Рітвельда.

Таблиця 4 – Відношення кількості заліза у окта (В) до кількості заліза у тетра (А)

Зразок	Відношення Feокта / Fetetra	
	Рентгеноструктурний метод	Мессбауерівський метод
Система 1	1,55	1,55
Система 2	1,41	1,48

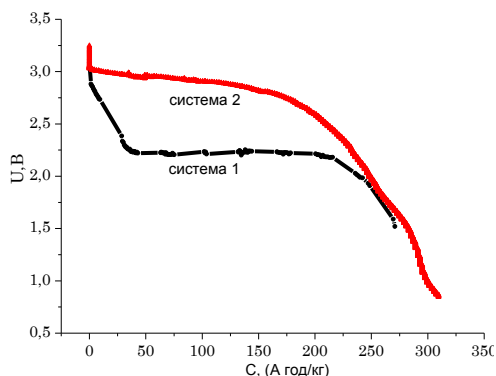


Рис. 7 – Розрядна крива літєвого джерела струму з катодом на основі $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ синтезованої керамічним та золь-гель методами

Співпадання результатів у межах похибок експерименту свідчить як про достовірність отриманих структурних формул, так і про правильність вибраної інтерпретації мессбауерівських спектрів.

На рис. 7. представлено розрядні криві електрохімічних комірок на основі досліджувальних систем. Напряга розімкнутого кола знаходиться в межах від 3,0 до 3,3 для обох серій зразків, при цьому робоча напруга для системи 1 складає 2,1-2,2 В та близько 3 В для системи 2. Різкий спад напруги на джерелі

струму (система 1) при малих ступенях інтеркаляції іонів літію свідчить про значно вищий внутрішній опір матриці катоду в порівнянні з системою 2. Багатоступінчастий характер розрядної кривої викликаний міграцією іонів літію по границях зерен з подальшою інтеркаляцією в полікристалічні зерна катодного композиту.

Таблиця 5 – Розраховані питомі значення при розряді до 1,5 В

Метод синтезу	Гостьове навантаження	Питома ємність C, А·год/кг	Питома енергія E, Вт·год/кг	Коефіцієнт дифузії D
Керамічний	2,1	271	592	$1.7 \cdot 10^{-13}$
Золь-гель	2,5	310	960	$2.8 \cdot 10^{-12}$

4. ВИСНОВКИ

Отримані системи синтезовані твердофазним і золь-гель методами є однофазними системами просторової групи $R\bar{4}32$, однак зразки отримані золь-гель методом, мають більш досконалу структуру, нижче значенням сталої ґратки та є високостехіометричними.

Золь-гель метод дозволив зменшити близько у 4 рази розміри кристалітів, що говорить про високу дисперсність системи Li-фериту та збільшену у 20 разів питому поверхню речовини.

Вищі значення коефіцієнта дифузії іонів літію у ґратку системи 2, екологічна і економічна доцільність вибору методу синтезу цієї системи дає можливість з успіхом використовувати пентаферит літію, отриманий золь-методом, у ролі катоду літєвих джерел струму.

Литиевый феррит в качестве катода химических источников тока: перспективы использования золь-гель метода синтеза

О.М. Угорчук¹, В.В. Угорчук², М.В. Карпец³, Л.С. Кайкан², Б.Я. Депутат⁴,
А. М. Бойчук¹, М.И. Гасюк¹

¹ ДВНЗ «Прикарпатский национальный университет им. Василия Стефаника, ул. Шевченко, 57, 76025 Ивано-Франковск», Украина

² Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, бульвар Академика Вернадского, 36, 03680 Киев, Украина

³ Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, ул. Академика Кржижановского, 3, 03680 Киев, Украина.

⁴ Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа, ул. Карпатская, 15, 76018 Ивано-Франковск, Украина

В работе проведен синтез высокодисперсных систем литий-железной оксидной шпинели низкотемпературным золь-гель методом с последующим автозгоранием и сравнения свойств этих систем с аналогичными, полученными традиционным керамическим методом. Показано, что системы, синтезированные твердофазным и золь-гель методами, являются однофазными структурами пространственной группы $R\bar{4}32$. Методом золь-гель автозгорания удалось увеличить размеры кристаллитов более чем в 4 раза и удельную площадь поверхности в 20 раз. В работе предложено использование пентаферита лития, полученного золь-гель методом, в роли катода литиевых источников тока.

Ключевые слова: Наночастицы, Шпинель, Золь-гель метод, Мессбауэровская Спектроскопия, Диффузия ионов лития.

Lithium Ferrite as the Cathode of the Electrochemical Power Sources: the Perspectives of Sol-gel Synthesis Method

O.M. Uhorchuk¹, V.V. Uhorchuk², M.V. Karpets³, L.S. Kaykan², B.Ja. Deputat⁴,
A.M. Boychuk¹, M.I. Hasyuk¹

¹ *The Prycarpathian National University after Vasyl Stefanyk,
57, Shevchenko Str., 76025 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

² *The Institute of Metal and Physics after H.V. Kurdyumov NAS of Ukraine,
36, Academician Vernadsky Boulevard, 03680 Kyiv, Ukraine*

³ *The Institute of materials after I.M. Franchevych NAS of Ukraine,
3, Academician Krzhyzhanovsky Str., 03680 Kyiv, Ukraine*

⁴ *Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,
15, Karpatska Str., 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

Synthesis of highly dispersed systems of lithium-ferrite oxide spinel, obtained by the low-temperature sol-gel method, with the subsequent auto combustion and the comparison of these systems' characteristics with the analogous ones of the conventional ceramic method are performed. It is shown that the systems synthesized by solid-phase and sol-gel methods are the single phase structures with the space group P4₃32. The sol-gel method of auto combustion made it possible to increase the size of crystallites in more than 4 times and the specific area of the surface in 20 times. Obtained by sol-gel method lithium pentaferriit is suggested to be used as the cathode of lithium power sources.

Keywords: Nanoparticles, Spinel, Sol-gel method, Mössbauer spectroscopy, Diffusion of lithium ions.

ЛІТЕРАТУРА

1. P.D. Baba, G.M. Argentina, *IEEE T. Magn.* **8**, 83 (1972).
2. H.M. Widatallah, C. Johnson, F.J. Berry, M. Pekala, *Solid State Commun.* **120**, 171 (2001).
3. І.М. Гасюк, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології* **4** № 3, 616 (2006) (І.М. Hasyuk, *Nanosystemy, nanomaterialy, nanotekhnolohiyi* **4** No 3, 616 (2006)).
4. И.М. Гасюк, *Вопросы химии и химической технологии* **1** № 4, 121 (2011) (І.М. Gasyuk, *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii* **1** No 4, 121 (2011)).
5. X. Wang, I. Gao, L. Li, H. Zheng, Z. Zhang, W. Yu, Y. Qian, *Nanotechnology* **16**, 2677 (2005).
6. Е.Г. Ледовская, С.В. Габелков, Л.М. Литвиненко, Д.С. Логвинков, А.Г. Миронова, М.А. Одейчук, Н.С. Полтавцев, Р.В. Тарасов, *Вопросы атомной науки и техники* № 1 (15), 160 (2006) (E.G. Ledovskaya, S.V. Gabelkov, L.M. Litvinenko, D.S. Logvinkov, A.G. Mironova, M.A. Odeychuk, N.S. Poltavtsev, R.V. Tarasov, *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki* No 1 (15), 160 (2006)).
7. А.Е. Чеканова, А.Л. Дубов, Е.А. Гудилин, Е.А. Ерёмина, А.В. Кнотько, А.Г. Вересов, Д.Д. Зайцев, Ю.Д. Третьяков, *Альтернативная энергетика и экология* **8**, 31 (2007) (A.Ye. Chekanova, A.L. Dubov, Ye.A. Gudilin, Ye.A. Yeromina, A.V. Knot'ko, A.G. Veresov, D.D. Zaytsev, Yu.D. Tret'yakov, *Al'ternativnaya energetika i ekologiya* **8**, 31 (2007)).
8. В.С. Первов, И.В. Кедринский, Е.В. Манохина, *Неорганические материалы* **33** № 9, 1031 (1997) (V.S. Pervov, I.V. Kedrinskiy, Ye.V. Manokhina, *Neorganicheskiye materialy* **33** No 9, 1031 (1997)).
9. Rajesh Cheruku, Lakshmi Vijayan, G. Govindaraj, *Mater. Sci. Eng. B* **177**, 771 (2012).
10. J. Liu, W. Zhang, C. Guo, et al. *J. Alloy. Compnd.* **479**, 863 (2009).
11. H. Waqas, A.H. Qureshi, *J. Thermal Analysis Calorimetry* **98** No 2, 355 (2009).
12. A. March, *Z. Kristallogr.* **81**, 285 (1932).
13. W.A. Dollase, *J. Appl. Cryst.* **19**, 267 (1986).
14. В.С. Дубасова, Е.В. Махонина, В.С. Первов и др., *Электрохимическая энергетика* **2** № 3, 111 (2002) (V.S. Dubasova, Ye.V. Makhonina, V.S. Pervov i dr., *Elektrokhimicheskaya energetika* **2** No 3, 111 (2002)).
15. И.М. Гасюк, В.В. Угорчук, Ю.И. Стрелецкий и др., *Технология и конструирование в электронной аппаратуре* **115** № 3, 8 (2007) (І.М. Gasyuk, V.V. Ugorchuk, Yu.I. Streletskiy i dr., *Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature* **115** No 3, 8 (2007)).
16. И.М. Гасюк В.В. Угорчук, Ю.И. Стрелецкий и др., *Датчики и системы* **97** № 6, 39 (2007) (І.М. Gasyuk V.V. Ugorchuk, Yu.I. Streletskiy i dr., *Datchiki i sistemy* **97** No 6, 39 (2007)).
17. Ж. Бляссе, *Кристаллохимия феррошпинелей*. (Пер. с англ.) (М: Металлургия: 1968) (Zh. Blyasse, *Kristal-lokhimiya ferroshtpineley*. (Per. s angl.) (M: Metallurgiya: 1968)).
18. *Химические применения мёссбауэровской спектроскопии* (Ред. В.И. Гольданского) (Москва: Мир: 1970) (*Khimicheskkiye primeneniya mossbauerovskoy spektroskopii* (Red. V.I. Gol'danskogo) (Moskva: Mir: 1970)).
19. В.Н. Николаев, В.С. Русаков, *Мессбауэровские исследования ферритов* (Москва: Изд-во Моск. Ун-та: 1985) (V.N. Nikolayev, V.S. Rusakov, *Messbauerovskiye issledovaniya ferritov* (Moskva: Izd-vo Mosk. Un-ta: 1985)).