

А.М. Бойчук, М.Я. Січка, П.О. Сулим, В.А. Цап, М.І. Гасюк

Температурно-частотні залежності електричних властивостей гетеровалентно заміщеної літій-марганцевої шпінелі

*Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м.Івано-Франківськ, email: boichukam@rambler.ru*

Проведено температурно-частотні дослідження електричних властивостей модифікованої залізом літій-марганцевої шпінелі. Встановлено, що на електропровідність складних марганцевих оксидів великий вплив має розподіл катіонів та наявність дефектів, які утворюються внаслідок гетеровалентного заміщення. Показано, що провідність при низьких температурах здійснюється внаслідок стрибків електронів між атомами різної валентності в межах октапідгратки.

Ключові слова: гетеровалентне заміщення, катіонний розподіл, імпеданс, електропровідність.

Стаття поступила до редакції 23.09.2011; прийнята до друку 15.03.2012.

Вступ

Стрімкий розвиток хімічних джерел струму (ХДС) в останні десятиліття та необхідність покращення їх робочих параметрів стимулювали проведення величезної кількості прикладних досліджень тих матеріалів, які потенційно можуть бути використані як катодно - активна матриця в парі з літійовим чи літійовим анодом. Серед промислово впроваджених катодних матеріалів особливе місце посідають достатньо вивчені на сьогодні складні оксиди, що мають структуру благородної шпінелі. Найпоширенішими з них є залізна, кобальтова, титанова та марганцева шпінелі. Незважаючи на деградацію структури $LiMn_2O_4$ в процесі інтеркаляції - деінтеркаляції літію, ця сполука не зникає з поля зору науковців за рахунок високих енергетичних характеристик, а також далеко не вичерпаних можливостей катіонного та аніонного заміщень, частково описаних в огляді [1].

Як відомо, на процеси оборотного впровадження літію суттєво впливає тип електропровідності та порядок її величини [2]. В найкращому випадку, матеріал – “господар” повинен володіти достатньою як електронною, так і йонною провідністю. Матеріали з шпінельною структурою відносять до класу напівпровідників з доволі низькими значеннями провідних характеристик, які можна підвищити, в тому числі, шляхом катіонної модифікації. Так, гетеровалентне заміщення в оксошпінелях викликає локальну перебудову лігандного оточення літію та зміни в дефектній підсистемі [4], що, очевидно, має

визначальний вплив на провідність. Велика кількість публікацій присвячена заміщенню марганцевих шпінелей перехідними елементами, зокрема залізом.

Оскільки йони Fe^{3+} з наполовину заповненою $3d$ -оболонкою та сферичним розподілом заряду можуть з однаковою ймовірністю займати як окта- так і тетрапозиції шпінелі [3], то вибором термочасових режимів синтезу можна легко керувати розподілом катіонів за підгратками. За рахунок цього досягається не тільки оптимізація електропровідності, а й додатково стабілізується структура, що особливо важливо для нестійкої до процесів інтеркаляції – деінтеркаляції марганцевої шпінелі. Крім того, підвищення електронної складової провідності дозволить уникнути використання струмопровідної добавки при формуванні катоду. Цим можна усунути поверхневе окислення вуглецю, що є однією з причин втрати ємності джерела струму при циклюванні, а також збільшити питому масову частку активного матеріалу у катодній суміші.

В зв'язку з цим, важливо знати, яким чином заміщення залізом впливає на електричні властивості марганцевих оксошпінелей. В роботі методом комплексної імпедансної спектроскопії досліджено температурно – частотні залежності електричних властивостей залізо- заміщених літій- марганцевих шпінелей.

I. Методика експерименту

Нестехіометричні катіон - заміщені марганцеві оксошпінелі загального складу $LiMn_{2-y}Fe_yO_4$ ($y = 0,1; 0,5; 1,0$) синтезувалися за стандартною керамічною технологією. Вихідними матеріалами вибиралися оксиди Fe_2O_3 , MnO_2 та гідроксид $LiOH$ марки ЧДА. Після помолу протягом 2 год в кульовому млині формувалась шихта, яка попередньо відпалювалась прогом 5 годин за температури 1173 K . Частково феритизовані брикети знову піддавалися помолу (сухому), отриманий порошок змішувався з пластифікатором (10%-й розчин полівінілового спирту). Далі суміш проходила додаткову гомогенізацію в процесі перетирання через калібровочну сітку з діаметром 0,5 мм. З отриманої маси пресувались зразки у вигляді таблеток діаметром 16 мм і висотою 2 мм при тиску 50 МПа. Отримані таким способом вироби остаточно спікались в печі при температурі 1473 K протягом 6 годин.

Для визначення структури та фазового складу отримані зразки досліджувались рентгенівським дифракційним методом при кімнатній температурі з допомогою дифрактометра ДРОН 3.0 ($Si_{K\alpha}$ випромінювання) в діапазоні кутів $20 < 2\theta < 110$. Обробка рентгенівських дифракційних спектрів здійснювалась за допомогою комп'ютерної програми FullProf

Вимірювання електропровідності σ проводили методом імпедансної спектроскопії (аналізатор Autolab PGSTAT 12/FRA- 2) в діапазоні частот 0.01-100кГц. Схема вимірювань представлена на рис. 1.

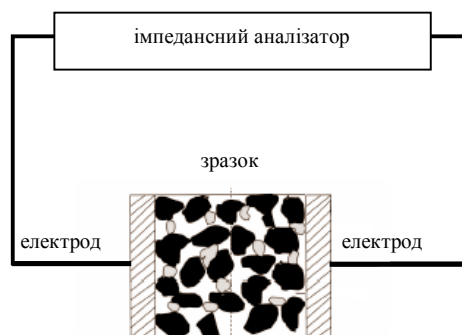


Рис.1. Схема вимірювання імпедансної комірки.

Елементи еквівалентної схеми електричної комірки знаходили шляхом мінімізації середньоквадратичного відхилення модуля вимірюваного імпедансу від модуля імпедансу, обчисленого для запропонованої еквівалентної схеми, з використанням комп'ютерної програми Zview 2.2 (Scribner Associates Inc., USA). Вимірювання здійснювались в діапазоні температур від кімнатної до 723 K з кроком 50 K . Значення енергії активації електропровідності W розраховували за нахилом залежності $\lg \sigma$ від $1/T$. Температурний процес вимірювання провідності здійснювався за допомогою електричної печі марки SNOL 7.2/1100, що забезпечує точність стабілізації та вимірювання температури $\sim 2^\circ\text{C}$.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Рентгенівські дифрактограми отриманих матеріалів представлені на рис. 2. За всіх ступеней заміщення залізом зразки ідентифіковані як однофазна кубічна структура просторової групи $Fd3m$, характерної для оксидної шпінелі.

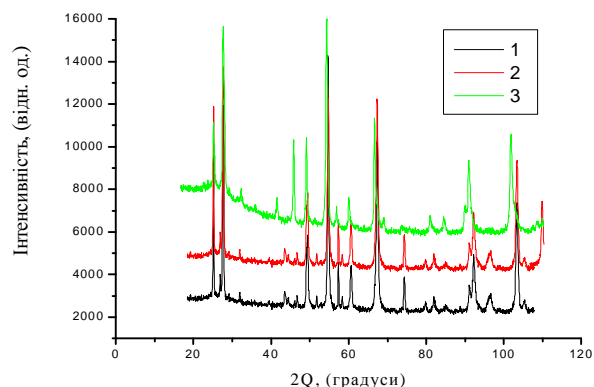


Рис. 2 Дифрактограми отриманих зразків: 1- $y=0,1$; 2- $y=0,5$; 3- $y=1$.

Розраховані за повнопрофільним аналізом Рітвелда значення сталої ґратки наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Стала ґратки синтезованих зразків

Склад зразка	Стала ґратки, нм
1 - $LiMn_{1,9}Fe_{0,1}O_4$	0,8246
2- $LiMn_{1,5}Fe_{0,5}O_4$	0,8266
3- $LiMnFeO_4$	0,8302
Похибка	0,0001

При збільшенні вмісту заліза стала ґратки зростає за рахунок збільшення як тетра (зразки 1,3), так і октапустот (зразки 1, 2, 3). Про це свідчить обчислений найбільш ймовірний розподіл атомів за підґратками, представлений в таблиці 2.

Таблиця 2

Розподіл атомів за підґратками
(А – тетрапозиції, В – октапозиції)

Зразок	Розподіл за підґратками
1 - $LiMn_{1,9}Fe_{0,1}O_4$	$(Li_{0,95}Fe_{0,05})_A(Li_{0,05}Fe_{0,05}Mn_{1,9})_BO_4$
2- $LiMn_{1,5}Fe_{0,5}O_4$	$(Li)_A(Fe_{0,5}Mn_{1,5})_BO_4$
3- $LiMnFeO_4$	$(Li_{0,7}Fe_{0,3})_A(Li_{0,3}Fe_{0,7}Mn)_BO_4$

Навіть за однакових умов синтезу елемент заміщення (Fe) при різних значеннях параметра y не має чіткого і строго визначеного місця власної локалізації і займає обидва види кристалографічних позицій. Крім того, збільшення дози заміщення (зразок 3) приводить до суттєвого перерозподілу літію та його витіснення в октапідґратку, що є несприятливим для іонного переносу.

Діаграми Нейквіста досліджуваних матеріалів, зняті при кімнатній температурі, зображені на рис. 3. Всі вони мають вигляд дуги півкола, проте різняться абсолютними значеннями як активного, так і реактивного опорів.

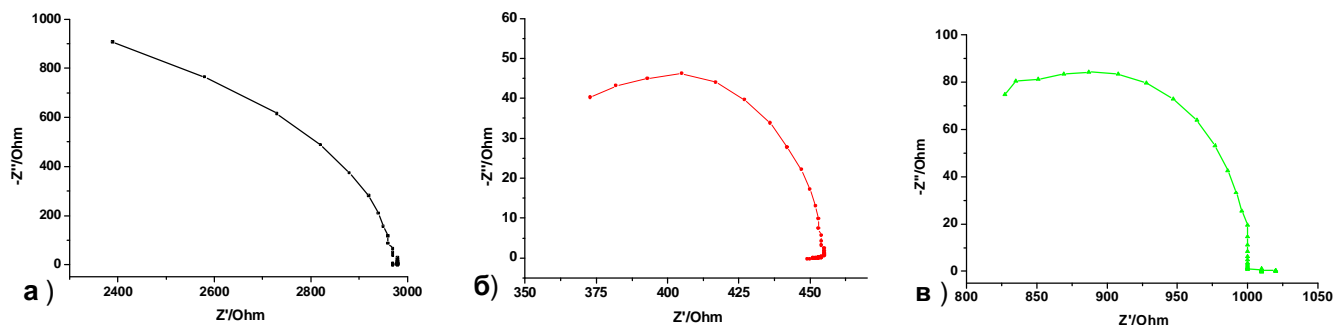


Рис. 3. Діаграми Нейквіста сполук $LiMn_{2-y}Fe_yO_4$ ($y = 0,1$ - а; $y = 0,5$ -б; $y = 1,0$ - в).

Кожен з годографів з достатньою точністю моделюється двома послідовними ланками, одна з яких є паралельною комбінацією омичного опору та елемента ємності, а інша – омичного опору і елемента зсуву фази (рис. 4).

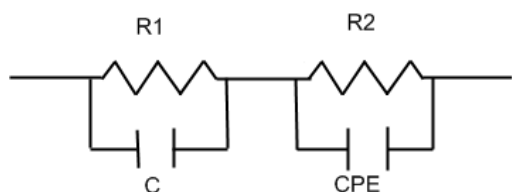


Рис.4. Електрична еквівалентна схема, яка моделює імпедансні спектри досліджуваних матеріалів

В таблиці (3) представлені числові значення кожного з елементів електричної еквівалентної схеми для всіх досліджуваних систем. Враховуючи, що значення параметра n близьке до 1, елемент CPE можна вважати деякою сталою ємністю.

Таблиця 3

Зразок	Числові значення елементів електричної еквівалентної схеми				
	R_1 , Ом	C, Ф	R_2 , Ом	CPE, Ф	n
$LiMn_{1.9}Fe_{0.1}O_4$	606	$2,61 \cdot 10^{-9}$	269	$7,75 \cdot 10^{-10}$	0,9
$LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O_4$	362	$1,51 \cdot 10^{-10}$	92	$1,1 \cdot 10^{-7}$	0,94
$LiMnFeO_4$	800	$7,85 \cdot 10^{-11}$	207	$2,9 \cdot 10^{-7}$	0,82

Величини опорів R_1 суттєво вищі, ніж R_2 для всіх зразків. У випадку шпінельних матеріалів такі результати можна пояснити на основі теорії Вагнера – Купса [10]. Згідно цієї теорії, полікристалічна шпінель складається з великих, порівняно високопровідних областей, які розділені тонкими шарами відносно слабопровідної речовини, тобто з низькоомних зерен і високоомних границь зерен, яким у випадку змодельованої схеми відповідають друга і перша ланка схеми відповідно.

Низькі значення омичних опорів зразка $LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O_4$ можна пояснити сприятливим для літєвої провідності катіонним розподілом, при якому він повністю локалізований в тетрапідградці. Зменшення провідності систем 1 та 3 найімовірніше, пов'язане з погіршенням умов стрибкового руху при переході значної частини заліза в тетрапідградку, оскільки реакція типу $Fe^{2+} + Fe^{3+} = Fe^{3+} + Fe^{2+}$ в такому випадку

супроводжується більш високою енергією активації. Доведено [7-9], що електронний обмін між октаедричними позиціями проходить набагато легше, ніж між катіонами тетраедричних позицій чи катіонами, розміщеними в октаї тетрапорах.

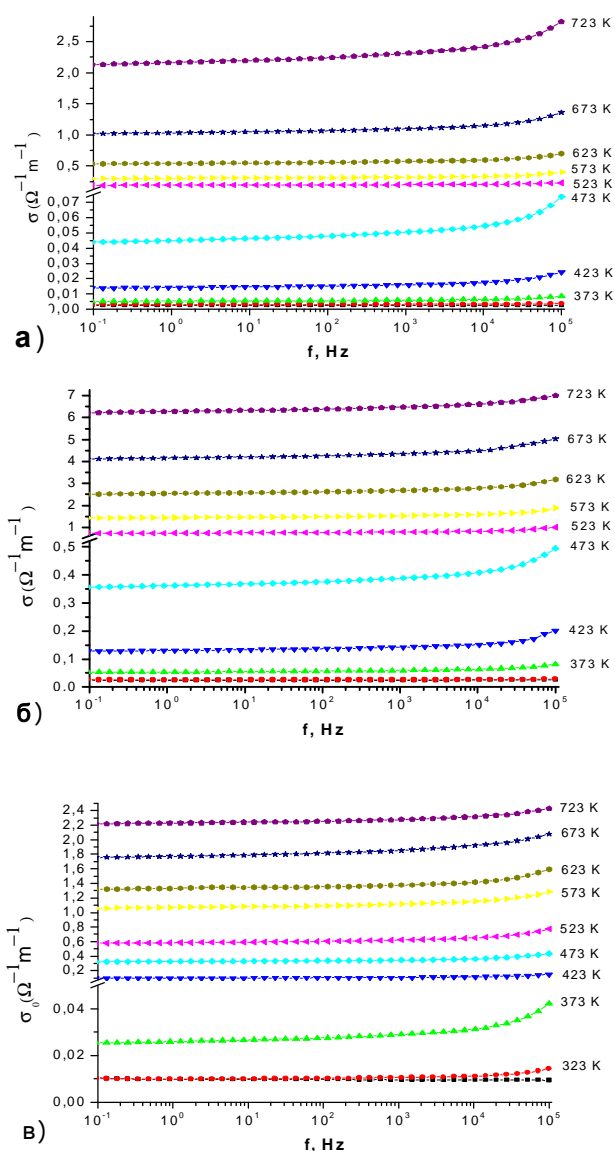


Рис. 5. Криві залежності σ від частоти і температури для: $LiMn_{1.9}Fe_{0.1}O_4$ - а); $LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O_4$ - б) та $LiMnFeO_4$ - в).

Для з'ясування механізму електропровідності кожної із синтезованих систем було проведено дослідження залежності провідності від частоти зовнішнього електричного поля за різних температур. Залежність провідності від температури для напівпровідникових матеріалів описується виразом виду:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (1)$$

В цьому виразі σ_0 – передекспоненційний множник, який не залежить від температури і визначається властивостями напівпровідника, W – енергія активації провідності, T – абсолютна температура, k – стала Больцмана ($k = 8.62 \cdot 10^{-5} \text{eV} \cdot \text{K}^{-1}$). На рис. 5 в логарифмічному масштабі представлені залежності дійсної частини електропровідності від частоти при різних температурах.

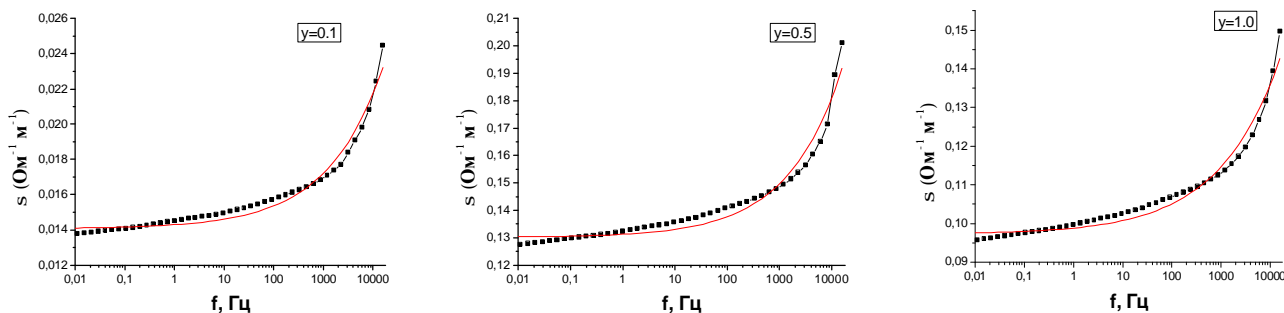


Рис. 6. Криві залежності σ від частоти для $y = 0.1, 0.5$ та 1.0 .

Всі температурні залежності $S(f)$ мають практично однаковий вигляд: горизонтальна ділянка в області низьких та середніх частот, яка переходить у експоненційно зростаючу криву в діапазоні частот 10^4 – 10^5 Гц. Зростання провідності при збільшенні частоти зовнішнього поля свідчить про переважання стрибкового

механізму провідності. В нашому випадку електронні стрибки відбуваються в межах октапідгратки між атомами різної валентності, якими можуть бути як атоми марганцю, так і заліза у стані Fe^{2+} . Наявність останніх зумовлена високою температурою спікання та втратою літію при цьому.

Таблиця 4

Значення параметрів σ_0 , A , s при різних температурах

T, K	y=0.1			y=0.5			y=1.0		
	σ_0	A	s	σ_0	A	s	σ_0	A	s
293	0.0025	$5.45 \cdot 10^{-8}$	0.8158	0.0245	$2.20 \cdot 10^{-4}$	0.1532	0.0084	$1.18 \cdot 10^{-5}$	0.5667
323	0.0031	$9.74 \cdot 10^{-6}$	0.4223	0.0389	$4.65 \cdot 10^{-4}$	0.3654	0.0101	$3.24 \cdot 10^{-5}$	0.5187
373	0.0053	$3.12 \cdot 10^{-5}$	0.3831	0.0543	$6.75 \cdot 10^{-4}$	0.3712	0.0262	$2.81 \cdot 10^{-4}$	0.4059
423	0.0141	$2.26 \cdot 10^{-4}$	0.3858	0.1301	$1.14 \cdot 10^{-3}$	0.4161	0.0973	$1.57 \cdot 10^{-3}$	0.3475
473	0.0444	$9.31 \cdot 10^{-4}$	0.3405	0.3575	$5.36 \cdot 10^{-3}$	0.3217	0.3248	$2.64 \cdot 10^{-3}$	0.3787
523	0.1897	$2.75 \cdot 10^{-3}$	0.2667	0.7315	$7.14 \cdot 10^{-3}$	0.3601	0.5777	$8.15 \cdot 10^{-3}$	0.3149
573	0.3018	$1.82 \cdot 10^{-3}$	0.3989	1.4273	$1.58 \cdot 10^{-2}$	0.3264	1.0572	$1.34 \cdot 10^{-2}$	0.2796
623	0.5357	$8.89 \cdot 10^{-3}$	0.2847	2.5124	$3.69 \cdot 10^{-2}$	0.2853	1.3261	$1.62 \cdot 10^{-2}$	0.3781
673	1.0236	$1.29 \cdot 10^{-2}$	0.3243	4.1485	$4.06 \cdot 10^{-2}$	0.3411	1.7407	$3.63 \cdot 10^{-2}$	0.2212
723	2.1194	$5.03 \cdot 10^{-2}$	0.2581	6.2027	$8.59 \cdot 10^{-2}$	0.2215	2.2080	$2.11 \cdot 10^{-2}$	0.2309
Δ	$\pm 10^{-5}$	$\pm 10^{-9}$	$\pm 10^{-5}$	$\pm 10^{-5}$	$\pm 10^{-5}$	$\pm 10^{-5}$	$\pm 10^{-5}$	$\pm 10^{-6}$	$\pm 10^{-5}$

Зростання провідності з частотою стає зрозумілим, якщо врахувати, що в змінному електричному полі при певній частоті вимірювального сигналу відбувається "шунтування" високоомних міжзеренних границь полікристалу [6]. В області достатньо високих частот ємнісний (реактивний) опір стає набагато меншим від активного. Внаслідок цього електропровідність всього полікристалу буде визначатися властивостями зерен, а впливом міжзеренного потенціального бар'єру на межі "зерно-границя" можна знехтувати. За умови стрибкового механізму провідності в шпінелях виконується наступне співвідношення [7,8]:

$$\sigma(\omega)_{\text{пов}} = \sigma(0) + \sigma(\omega), \quad (2)$$

де $\sigma(\omega)_{\text{пов}}$ – повна провідність ($\omega = 2\pi f$), $\sigma(0)$ – провідність на постійному струмі. Крім того, частотна залежність для провідності $\sigma(\omega)$ визначається із співвідношення (фрактально-степеневому закону) [8]:

$$\sigma(\omega) = A\omega^s \quad (3)$$

де A – малозалежна від температури величина, ω – частота в $\sigma(\omega)$, а параметр s – нахил кривої високочастотної дисперсії (його значення змінюється від 0 до 1). На рис. 6 представлено криві залежності $\sigma(f)$ для складу $LiMn_{2-y}Fe_yO_4$ (де $y = 0.1, 0.5, 1.0$) при

температурі 423 K та їх апроксимація відповідно до (2) і (3).

В табл. 4 наведені значення σ_0 , A , s при різних температурах, отримані в результаті чисельного наближення рівнянням (2). Для всіх складів отриманих матеріалів з підвищенням температури спостерігається зростання параметра σ_0 , який відповідає провідності системи при постійному струмі, що, очевидно, є наслідком зростання рухливості вільних носіїв. Значення параметра s знаходиться в широких межах і практично не залежить від вмісту Fe в системах. Коефіцієнт пропорційності A дорівнює [5]:

$$A = \frac{nq^2 \delta^2 v}{6k_B}$$

де n, q і d – відповідно концентрація, заряд і довжина вільного пробігу носіїв; ν – частота коливань іонів у вузлах ґратки; k_B – стала Больцмана. Величина A закономірно зростає з температурою і досягає значень порядку 10^{-2} , проте при кімнатній температурі залежить від вмісту іонів заліза і максимальна для системи $LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O_4$. Це пов'язано, найімовірніше, з найвищою серед усіх досліджуваних матеріалів концентрацією вільних носіїв.

На рис. 7 в координатах Ареніуса представлений графік залежності провідності від оберненої температури всіх трьох зразків при частоті 10^{-2} Гц, що фактично відповідає постійному струму.

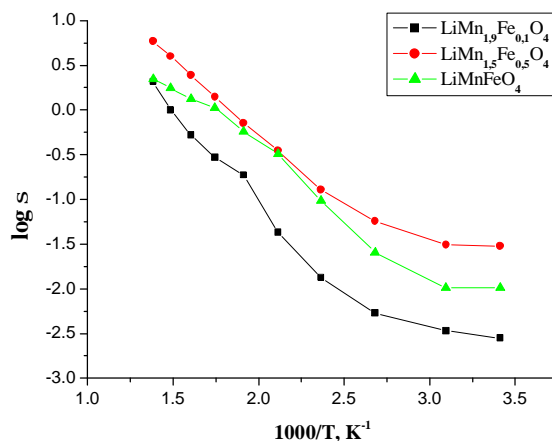


Рис. 7. Температурні залежності провідності при частоті 10^{-2} Гц.

Для інших частот залежності мають практично такий самий вигляд. Апроксимувачи ці залежності лінійно, можемо розрахувати енергію активації провідності, яка в цьому випадку буде пропорційна тангенсу кута нахилу прямолінійної ділянки. В таблиці (5) представлені значення W в двох температурних діапазонах при різних частотах та складах зразків. Енергія активації володіє невисокими значеннями як при низьких, так і при високих температурах. Це приводить до високих значень електронної провідності.

Таблиця 5

Енергія активації досліджуваних систем

f (Hz)	W (eV)					
	293 K > T > 423 K			573 K > T > 723 K		
	$LiMn_{1.9}Fe_{0.1}O_4$	$LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O_4$	$LiMnFeO_4$	$LiMn_{1.9}Fe_{0.1}O_4$	$LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O_4$	$LiMnFeO_4$
10^{-2}	0.053	0.052	0.085	0.199	0.148	0.167
10^{-1}	0.059	0.059	0.085	0.202	0.153	0.167
10^0	0.059	0.060	0.084	0.201	0.152	0.167
10^1	0.060	0.061	0.082	0.201	0.152	0.166
10^2	0.061	0.061	0.078	0.202	0.151	0.165
10^3	0.063	0.062	0.075	0.202	0.150	0.163
10^4	0.064	0.064	0.068	0.203	0.149	0.161
10^5	0.071	0.069	0.057	0.204	0.142	0.154

Висновки

Для шпінелі $LiMn_{2-y}Fe_yO_4$ (де $y = 0.1, 0.5$ та 1.0) встановлено температурно-частотні залежності питомої електропровідності на змінному струмі. Еквівалентна електрична схема годографів імпедансу складається з двох ланок RC, що відповідають вкладу в провідність зерен та міжзеренних границь. Зменшення опору зразків при високих частотах вказує на домінуючий вклад у перенесення заряду зерен, що володіють відносно високими значеннями провідності. Узагальнення експериментальних результатів дало можливість зробити висновок, що визначальний вплив на електричні властивості досліджуваних матеріалів чинить розподіл катіонів та дефектність структури, зумовлена

гетеровалентним заміщенням. Показано, що провідність при низьких температурах здійснюється внаслідок стрибків електронів між атомами різної валентності в межах октапідґратки. Встановлено існування фрактально-ступеневої залежності питомої провідності і отримана залежність величини питомої провідності на постійному струмі від температури та складу досліджуваного зразка. За результатами вимірювань провідних властивостей синтезованих керамічним способом шпінелей складу $LiMn_{2-y}Fe_yO_4$ встановлено, що величина провідності істотно залежить від температури і частоти (у високочастотній області) та володіє відносно високими значеннями, що дозволяє уникнути використання струмопровідної добавки при формуванні катоду літєвих джерел струму, і, відповідно

підвищити робочі характеристики ЛДС з катодом на основі досліджуваних матеріалів.

Бойчук А.М. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Січка М.Я. – старший лаборант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Сулим П.О. – науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Цап В.А. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Гасюк М.І. – студент фізико-технічного факультету

- [1] Гасюк І. М. Складні шпінельні оксиди як перспективні матеріали електродів літєвих джерел струму / І. М. Гасюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 2. – С. 275–288.
- [2] Mansour S. F. Frequency and Composition Dependence on the Dielectric Properties for Mg- Zn Ferrite/ S. F. Mansour// Egypt. J. Solids. – 2005. –Vol. 28, №.–P. 263–273
- [3] Сычева В.О., Чуриков А.В., Качибая Э.И., Иванищев А.В. Модифицированные литий-марганцевые шпинели как катодные материалы для литий-ионного аккумулятора // Тезисы докладов I Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», Плес, 23 – 27 июня 2008. – С. 150.
- [4] Остафійчук Б.К., Кайкан Л.С., Гасюк І.М., Депутат Б.Я. Провідні та діелектричні властивості Mg-заміщених літій-залізних шпінелей/ Фізика і хімія твердого тіла, т.7, №2,(2006), с.202-206.
- [5] Малышев А. В. Электрическая релаксационная поляризация литий-титановой ферритовой керамики: дис. канд. физ.-мат. наук: 0.104.07 / Малышев Андрей Владимирович. – Томск, 2006. – 170
- [6] Е.П. Свирина, Изв. АН СССР. Сер. Физическая, 34 №6: 1162 (1970).
- [7] Mansour S. F. Frequency and Composition Dependence on the Dielectric Properties for Mg-Zn Ferrite. // Egypt. J. Solids. – 2005. – V.28. – No. 2. – pp. 263-273.
- [8] Mohammed M.I., Abd-rabo A.S. and Mahmoud E.A. A.C. Conductivity and Dielectric Behaviour of Chalcogenide $\text{Ge}_x\text{Fe}_x\text{Se}_{100-2x}$ Thin Films. // Egypt. J. Solids. – 2002. – V.25. – No. 1. – pp. 49-56.
- [9] Rahman Samy A. Temperature, Frequency and Composition Dependence of Dielectric Properties of Nb Substituted Li-ferrites. // Egypt. J. Solids. – 2006. – V.29. – No. 1. – pp. 131-140.
- [10] C.G. Koops, *Phys. Rev.*, 33 №1: 121 (1951).

A.M. Boychuk, M.J. Sichka, P.O. Sulym, V.A. Tsap, M.I. Gasyuk

Temperature and Frequency Dependences of Electrical Properties of Heterovalent Replaced Lithium - Manganese Spinel

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine
email: boychukam@rambler.ru

Investigated temperature – frequency of electrical properties of modified by iron lithium manganese spinel. Found out, that the distribution of cations and defects which are formed due to heterovalent substitution influence on electrical conductivity of complex manganese oxides. It is shown, that the conductivity at low temperatures is resulting of electron's jumps between atoms of different valence within octahedral sublattice.

Key words: heterovalent replacement, impedance, electrical conductivity.