

Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, Б.Я. Депутат, І.П. Яремій, Л.С. Кайкан, Т.В. Грабко  
**Рентгеноструктурні дослідження літій-залізної шпінелі**  
 **$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ , допованої іонами алюмінію**

*Фізико-технічний факультет Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, E-mail: [bdeputat@rambler.ru](mailto:bdeputat@rambler.ru)*

Досліджено структурні особливості і фазовий склад твердих розчинів заміщення  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ , виготовлених за керамічною технологією. Показано вплив способу охолодження на структурні властивості, катіонний розподіл і фазовий склад. Виявлено фазовий перехід типу «порядок-розупорядкування», існування областей насичення шпінелі, зменшення сталої ґратки зі збільшенням ступеня заміщення.

**Ключові слова:** шпінель, рентгеноструктурний аналіз, керамічна технологія, допування алюмінієм.

*Стаття постуила до редакції 12.06.2007; прийнята до друку 15.12.2007.*

## Вступ

Залізовмісні шпінелі-ферити завдяки своїм магнітним властивостям широко застосовуються в радіотехніці, радіолокації, радіорелейних системах зв'язку, системах пам'яті. Водночас, здатність таких матеріалів до процесів зворотної інтеркаляції-деінтеркаляції іонів літію в їхню структуру [1] дозволяє розглядати їх як активні катодні системи для перезаряджувальних літійових джерел струму. Проте існує ряд недоліків, що пов'язані з незадовільною цикльованістю, відтворюваністю складів та структурних характеристик, які можна уникнути шляхом модифікації цих матеріалів [1]. Метод допування є одним з найпоширеніших в хімії і технології способом спрямованого керування структурою складних оксидів і створення нових функціональних матеріалів, який реалізується твердофазним синтезом. Визначальним фактором при цьому є здатність іона-допанта утворювати ізоморфне заміщення в матриці структури господаря. Умовою ізоморфного заміщення елементів є виконання так званого правила Гольдшмідта, за яким ізоморфізм можливий тільки між іонами, розмір яких відрізняється не більш, ніж на 10-15 %, а різниця електронегативностей менша 0,4 [2].

Доповані алюмінієм літій-залізнi шпінелі-ферити із загальною формулою  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  привернули увагу дослідників як стабільні феритові матеріали, що широко використовуються в сучасних технологічних системах [4]. Особливої уваги заслуговують залежні від умов синтезу структурні характеристики твердих розчинів. Хімічний склад

вихідних матеріалів, температурні режими і час синтезу в таких системах заміщення зумовлюють межі співіснування різних фаз шпінелі, межі насичення та межі фазових переходів із впорядкованого в розупорядкований стан і, навпаки. В роботах [4-7] описано системи, синтезовані з  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  за керамічною технологією.

Показано існування меж, за яких, залежно від температури синтезу, ступеня заміщення та часу термообробки існують область однофазності системи, область збагачення при заміщенні заліза алюмінієм та область нерівноважних станів.

У роботах [3-8] показано існування для систем зразків, повільно охолоджених від температури синтезу, фазового переходу від впорядкованої (P4<sub>3</sub>/P4<sub>3</sub>) до розупорядкованої (Fd3m) форми при критичній температурі 750 °С – 775 °С та надвпорядкування катіонів  $\text{Li}^+ : (\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+})$  в октаедричкій підґратці у співвідношенні 1:3 в кристалографічному напрямку (110).

В даній роботі проведено рентгеноструктурні дослідження систем зразків  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ , керамічно синтезованих з  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  за різних ступенів заміщення заліза алюмінієм та способів охолодження.

## І. Результати та обговорення

Стехіометричні за шихтою системи зразків алюміній-заміщеної літій-залізної шпінелі складу

$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  ( $0,1 \leq x \leq 1,0$ ) синтезувалися за стандартною керамічною технологією. Вихідним матеріалом служили високодисперсні порошки  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  марки ЧДА.

Розмелювання і одночасна гомогенізація суміші порошоків проводилася у кульовому млині з дистильованою водою. Після випаровування води формувалися брикети, які просушувалися при  $T = 120^\circ\text{C}$ . Брикети всіх складів попередньо спікалися на повітрі  $T_{\text{сп}} = 900^\circ\text{C}$  протягом 5 год. Після охолодження разом з пічкою брикети розмелювалися у агатовій ступці. До одержаного матеріалу добавляли 10%-й розчин полівінілового спирту (як зв'язуючу речовину) і шляхом пресування формували таблетки діаметром 20 мм та товщиною  $\approx 1,2$  мм. Таблетки спікалися на повітрі ( $T_{\text{сп}} = 1000^\circ\text{C}$ ) протягом 5 год. Для забезпечення різних структурних форм заміщеної літій-залізної шпінелі охолодження зразків проводилось двома способами:

- повільне охолодження разом з пічкою;
- швидке охолодження шляхом гартування у воді.

Рентгеноструктурні дослідження реалізовані на дифрактометрі ДРОН-3 в хромовому випромінюванні за методом порошоків у геометрії Бреґга-Брентано в діапазоні кутів сканування  $20^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ . Обробка рентгенограм проводилась методом Рітвелда за допомогою програмного пакету

FullProf. Дифрактограми синтезованих систем зразків зображено на рис. 1.

Результати кількісного рентгеноструктурного аналізу зразків показано на рис 2.

Залежно від ступеня заміщення заліза алюмінієм та способу охолодження систем від температури синтезу виявлено ряд особливостей як у фазовому складі, так і в параметрах кристалічної структури.

При повільному охолодженні системи зразки з різним ступенем заміщення можна представити як твердий розчин ізоструктурних шпінельних компонент  $\text{Li}_{0,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_4$  і  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$  [8,9]. Лінійна залежність параметра ґратки  $a$  твердого розчину від параметрів ґраток  $a_i$  компонент визначається співвідношенням Вегарда, аналітична форма якого має вигляд:

$$a = \sum_i a_i k_i,$$

де  $k_i$  – концентрація  $i$ -ї компоненти;  $\sum k_i = 1$ .

Відхилення від даного співвідношення часто трактується як наслідок дефектності структури твердого розчину. Згідно [8], геометрична модель відхилень від правила Вегарда для кубічної структури показує лінійну залежність об'єму її елементарної комірки від концентрації компонент твердого розчину [9], тобто

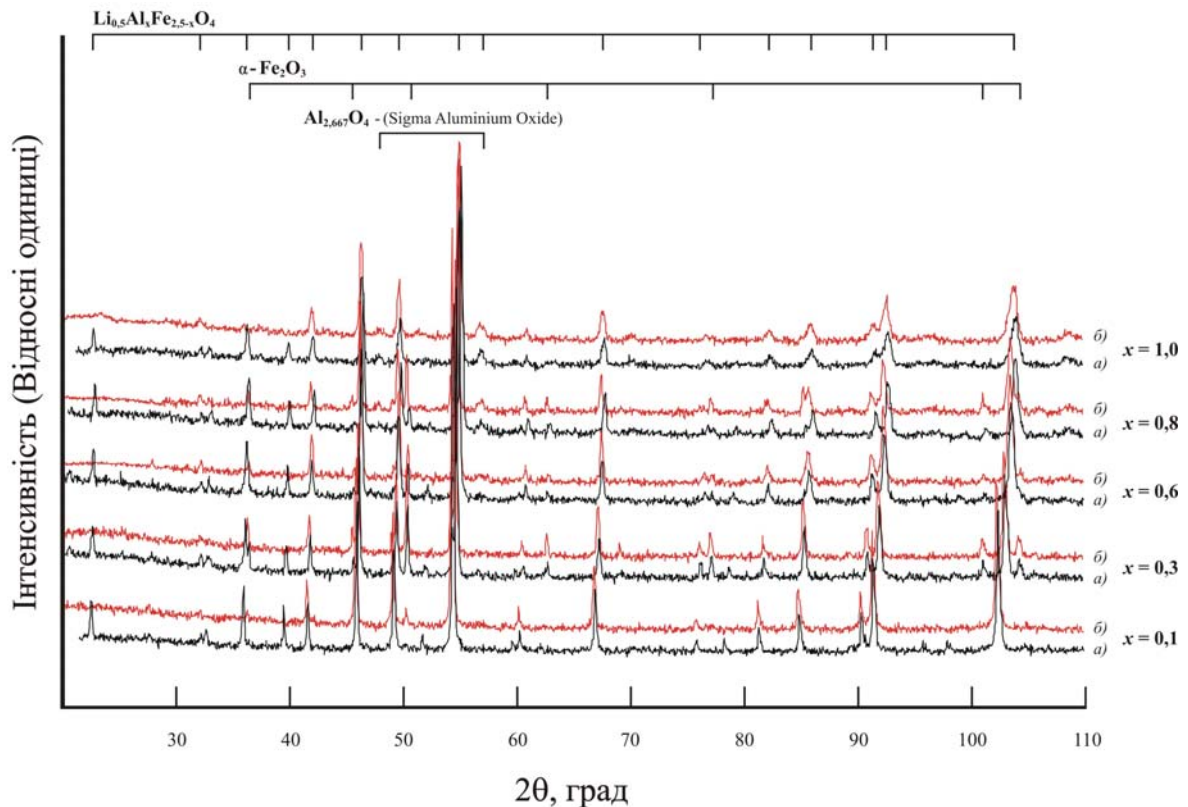


Рис. 1. Дифрактограми систем зразків  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ , при  $0,1 \leq x \leq 1,0$ : а) - для зразків, повільно охолоджених з пічкою; б)- для зразків, гартованих у воді від температури синтезу  $1000^\circ\text{C}$ ).

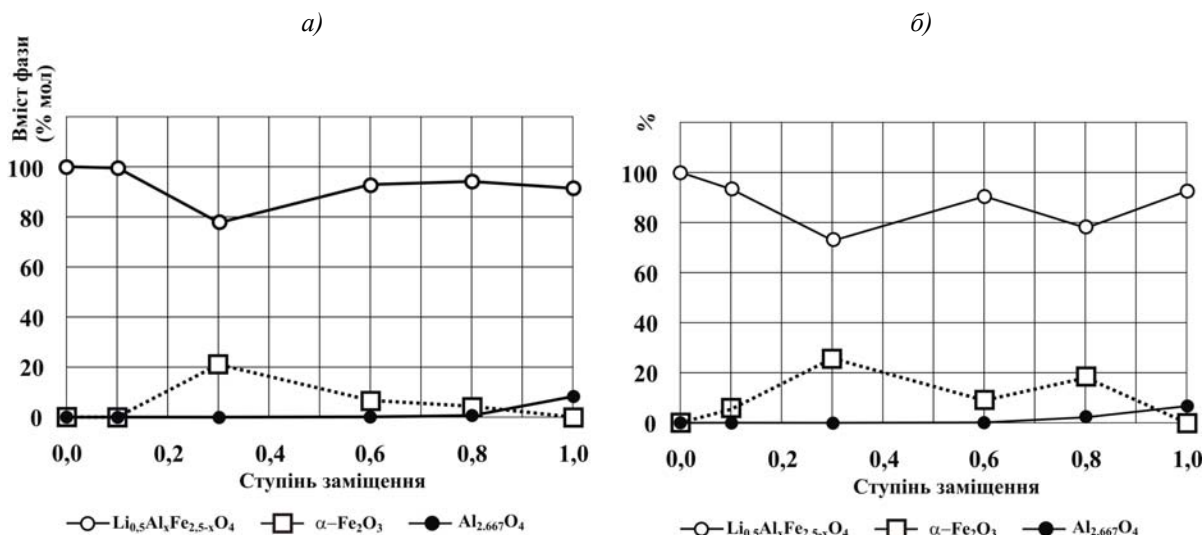


Рис. 2. Кількісний рентгеноструктурний аналіз зразків  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  ( $0,1 \leq x \leq 1,0$ ): а) для зрізків повільно охолоджених з пічкою; б) для зразків гартуваних у воді при температурі синтезу 1000 °С.

$$a^3 = \sum_i a_i^3 k_i$$

На рис 3. зображено залежності сталої ґратки від ступеня заміщення, визначені експериментальним способом і за уточненим правилом Вегарда.

Розбіжності між значеннями параметрів решітки, визначених експериментально і розрахованих за уточненим правилом Вегарда, можна пояснити наступними процесами, що відбулися при синтезі матеріалів. Для систем зразків  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  ( $x \geq 0,6$ ) настає насичення твердого розчину, при якому утворюються ряд близьких за складом шпінельних фаз, збагачених алюмінієм, стала ґратки яких змінюється в межах  $\pm 0,008 \text{ \AA}$ . При збільшенні ступеня заміщення заліза алюмінієм ( $x = 0,8$  і  $x = 1,0$ ) в досліджуваних речовинах поряд з шпінельними фазами  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  утворюється

шпінелеподібна фаза  $\sigma\text{-Al}_{2.667}\text{O}_4$  (Fd 3 m).

Наявність фази оксиду заліза  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (R-3c), при  $x = 0,3$  для повільно охолоджених зразків з термодинамічної точки зору пояснити не вдалося.

Для зразків із різним ступенем заміщення, що гартувалися у воді, спостерігається співіснування різних фаз шпінелі і вихідних оксидів. Даний факт можна пояснити наявністю областей фазових переходів, які залежать від мольного співвідношення твердих розчинів  $\text{LiAlO}_5$  -  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  та температури синтезу. Діаграма співіснування різних фаз шпінелі залежно від ступеня заміщення і температури (за Стіклером і Роєм [10]), зображених на (рис. 4). Точками позначені розраховані концентрації синтезованих систем.

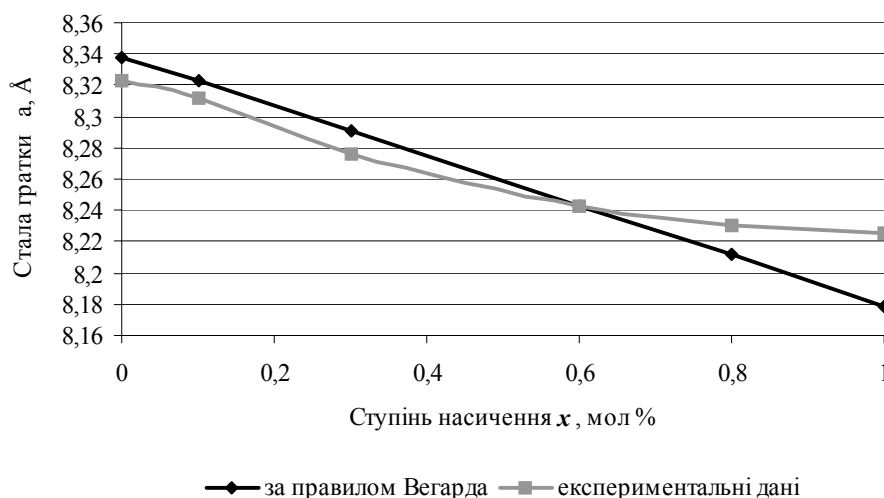


Рис. 3. Зміна сталої ґратки за уточненим правилом Вегарда і з експериментальних даних.

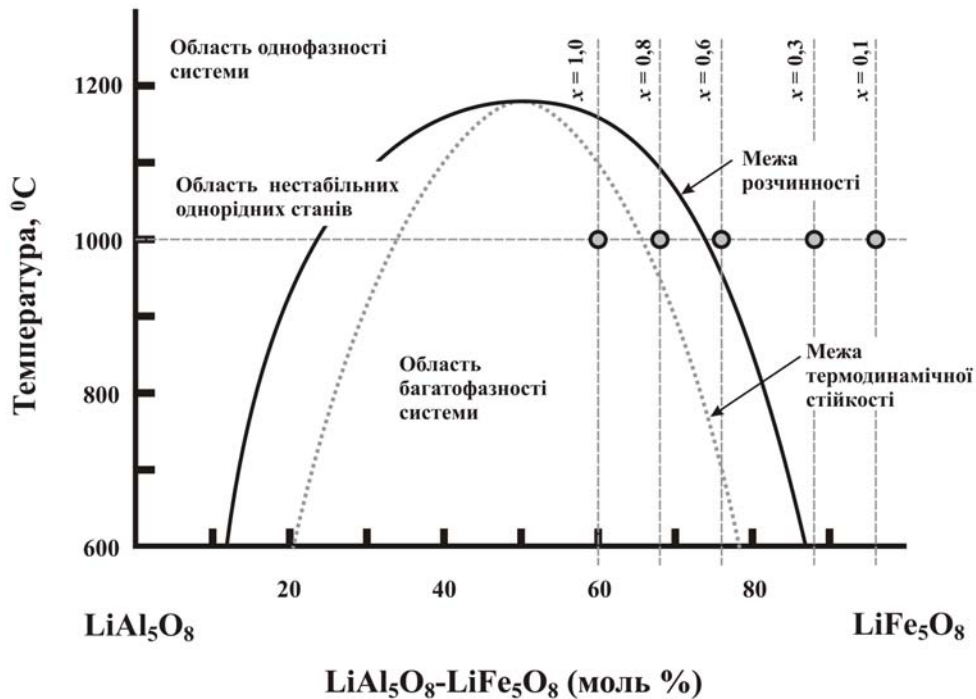


Рис. 4. Діаграма співіснування різних фаз шпінелі  $LiAl_5O_8 - LiFe_5O_8$  залежно від ступеня заміщення і температури [10]

Із збільшенням вмісту алюмінію у структурі шпінелі стала ґратки зменшується від 8,312 Å при  $x = 0,1$  до 8,225 Å при  $x = 1,0$  для повільно охолоджених зразків. Для гартованих зразків 8,312 Å при  $x = 0,1$  до 8,233 Å при  $x = 1,0$  (таб. 1).

Кожну з підґраток шпінелі, якщо вона зайнята катіонами двох чи більше сортів, можна розглядати як твердий розчин заміщення, в якому при певному співвідношенні катіонів можливий перехід від впорядкованої до розуорядкованої форми при певній критичній температурі 750 °C - 775 °C. [6,9]

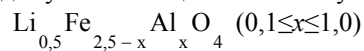
Враховуючи те, що іонні радіуси  $Fe^{3+}$  і  $Al^{3+}$  відрізняються менш, ніж на 15%, а катіони алюмінію більш схильні до октаоточення лігандами  $O^{2-}$ , отримано розподіл катіонів за тетра- і октапідґратками шпінельних фаз (рис. 5).

Розподіл катіонів за підґратками для повільно

охолоджених зразків 0448шпінелі  $Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Al_xO_4$  наступний: у тетрапозиціях знаходяться тільки іони  $Fe^{3+}$ , в октапозиції знаходяться всі іони  $Li^+$ , іони заліза  $Fe^{3+}$  та іони алюмінію  $Al^{3+}$ , які ізовалентно заміщують іони заліза. Крім того квазірівноважні умови синтезу призводять до того, що в октапідґратці у кристалографічному напрямку (110) спостерігається надвпорядкування катіонів  $Li^+ : (Fe^{3+}, Al^{3+})$  у співвідношенні 1:3, тобто в результаті фазового переходу типу «порядок-розвпорядкування» просторова група  $Fd\bar{3}m$  знижується до  $(P4_13/P\bar{4}3_2)$ . Для розупорядкованого стану (просторова група  $Fd\bar{3}m$ ) іони  $Fe^{3+}$  і  $Li^+$  займають як окта-, так і тетрапозиції.

Таблиця 1

Залежність сталої ґратки від ступеня заміщення і способу охолодження систем зразків



| Системи зразків     | Стала ґратки для систем зразків, Å |         |         |         |         |
|---------------------|------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
|                     | $x=0,1$                            | $x=0,3$ | $x=0,6$ | $x=0,8$ | $x=1,0$ |
| Повільно охолоджені | 8,312                              | 8,27649 | 8,24261 | 8,22992 | 8,22515 |
| Гартовані у воді    | 8,31273                            | 8,27605 | 8,25218 | 8,24429 | 8,23266 |

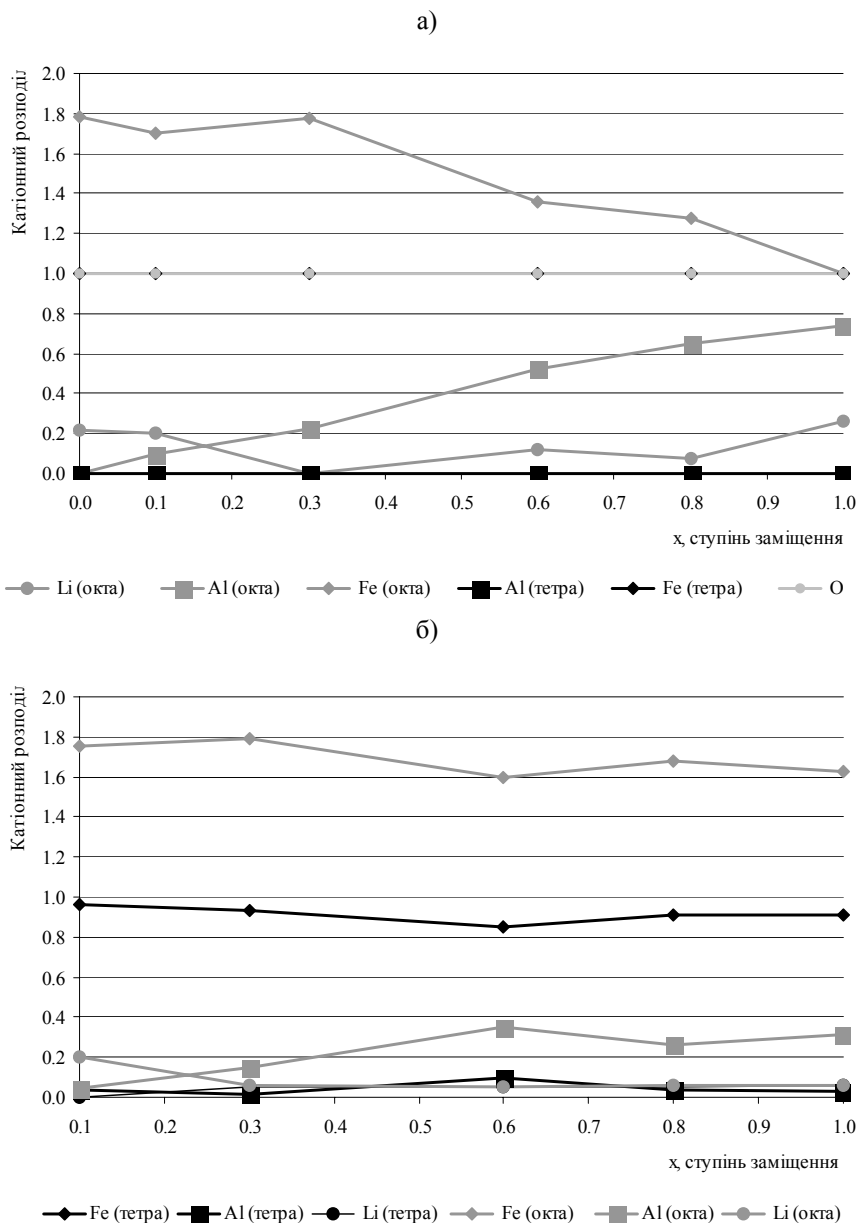


Рис. 5. Катіонний розподіл іонів в кристалічній структурі  $Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Al_xO_4$ : а) – повільно охолоджені зразки, б) – зразки, гартовані у воді від температури синтезу.

## Висновки

Проведений рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз алюміній-заміщених літій-залізних шпінелей загальної формули  $Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Al_xO_4$  ( $0,1 \leq x \leq 1,0$ ), отриманих за різних умов синтезу показав, що заміщення іонів заліза іонами алюмінію в структурі  $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$  призводить до утворення надструктурного впорядкування 1:3 іонів  $Li^+ : (Fe^{3+}, Al^{3+})$  (що відповідає просторовій групі (P4<sub>1</sub>3/P4<sub>3</sub>3)) для повільно охолоджених зразків і відсутності впорядкування для гартованих зразків (просторова група Fd3m).

При повільному охолодженні зразків алюміній

ізовалентно заміщує залізо в октаедричній підґратці шпінелі. Іони літію локалізуються в октапідґратці. При високотемпературному стані (гартування у воді) іони як алюмінію, так і літію, перерозподіляються за обома підґратками.

В обох системах зі збільшенням ступеня заміщення заліза на алюміній спостерігається зменшення сталої ґратки, що корелює із структурними параметрами.

Виявлено певне насичення системи, при якому для зразків зі ступенем заміщення  $x \geq 0,8$  спостерігається наявність в синтезованому матеріалі фази  $Al_{2,667}O_4$ , що пов'язано із фазовими границями взаємної розчинності літій-залізної та літій-алюмінієвої шпінелей.

**Остафійчук Б.К.** – чл.-кор. НАН, доктор фізико-математичних наук, професор;  
**Гасюк І.М.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент;  
**Деputат Б.Я.** – аспірант;

**Яремій І.П.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент;  
**Кайкан Л.С.** – науковий співробітник кафедри МІНТУ;  
**Грaбко Т.В.** – аспірант.

- [1] І.М. Гасюк, І.М. Будзуляк, С.А. Галігузова, В.В. Угорчук, Л.С. Кайкан. Катодні матеріали літійових джерел струму на основі  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$  // *Наносистеми, Наноматеріали, Нанотехнології*, **4**(3), сс. 613-622 (2006).
- [2] Г.В. Сокольський, Н.Д. Іванова, С.В. Іванов, Є.І. Болдирев. Електрохімічне допування як метод направленої синтезу електродних матеріалів для хімічних джерел струму // *Вістник Харківського Національного університету*, **12**(648), сс 58-61 (2005).
- [3] Sung Yong An, In-Bo Shim, Chul Sung Kim. Synthesis and magnetic properties of  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  powders by a sol-gel process // *Journal of magnetism and magnetic materials*, **290-291**, pp. 1551-1554 (2005).
- [4] Н.Г. Лежава, Н.Ш. Дзагнідзе, В.Л. Дмитриади. Энергия смешения твердых растворов фероалюминатов лития  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  // *Неорганические материалы*, **28**(5), сс. 1031-1033 (1992).
- [5] Н.М. Widatallah, С. Jonson, F.J. Berry, Е.А. Moore, Е. Jartych. Synthesis, structural and magnetic characterization of aluminium-substituted  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$  spinel lithium ferrite // *United Nations Educational Scientific and Cultural Organization and International Atomic Energy Agency. IC*. p. 159 (2002).
- [6] E. Wolska, J. Darul, W. Nowicki, P. Piszora, С. Baehtz, М. Knapp. Order-disorder phase transition in the spinel lithium ferrite // *HASYLAB Jahresbericht*, pp. 317-318 (2004).
- [7] E. Wolska, J. Darul, W. Nowicki, P. Piszora, С. Baehtz, М. Knapp. High temperature X-ray powder diffraction studies on the  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ - $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  spinel solid solutions // *HASYLAB Jahresbericht*, pp. 357-358 (2005).
- [8] Ю.Д. Третьяков. *Термодинамика ферритов*. Ленинград: Химия, 304 с. (1967).
- [9] В.К. Ostafiychuk, О.В. Корпачев, І.М. Gasyuk. Calculation of cation distribution in non-stoichiometric magnesium-zinc ferrites using X-ray diffraction method // *Functional Materials*, **6**(4) pp.686-690 (1999).
- [10] Shuichi Arakawa, Seiji Toinaga and Shinsuke Hayashi. Phase separation behavior and magnetic properties of  $\text{Li}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_5\text{O}_8$  solid solutions // *J.Mater.Chem.*, **8**(7), pp. 1589-1592 (1998).

В.К. Ostafiychuk, I. M. Gasyuk, B. Y. Deputat, I.P. Yaremiy,  
L.S. Kaykan, T.V. Grabko

## X-ray Powder Diffraction Studies of Aluminium-Substituted $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ Spinel Lithium Ferrite

*Physical-Technical Department at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: bdeputat@rambler.ru*

Structural characteristics and phase composition of aluminium-substituted  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$  spinel lithium ferrite synthesized by ceramic technology are explored. The cooling method influence on structural properties, cationic distributing and phase composition of the spinel material is shown. The phase transitions of «order-disorder» type, existence of spinel saturation areas, decreasing of unit cell parameters with increasing of the substitution degree are fixed.