

Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, І.П. Яремій, Л.С. Кайкан, С.А. Галігузова,
П.П. Якубовський, М.Я Січка

Структурні особливості гетеровалентно-заміщених $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ -шпінелей

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна,
E-mail: haliguzova@rambler.ru тел 8(0342)59-60-80*

Досліджено впровадження літію в $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, заміщений іонами магнію і цинку. Запропоновано можливий катіонний розподіл на основі рентгенівської та мессбауерівської методик. Гальваностатичні вимірювання показали, що заміщення Fe^{3+} на Mg^{2+} відповідає зростанню питомої ємності з 421.9 до 505.7А год/кг і зважаючи на свою низьку вартість/токсичність, матеріал викликає інтерес в якості катоду для перезаряджуваних джерел струму.

Ключові слова: впровадження літію, літій-залізний оксид, шпінель, літєві елементи струму.

Стаття поступила до редакції 07.02.2008; прийнята до друку 15.06.2008.

Вступ

Інтенсифікація розвитку приладної сфери вимагає розробок та виробництва новітніх високоемнісних автономних джерел струму. Перезаряджувані літєві джерела струму (ЛДС), або літій-іонні акумулятори, є перспективними для використання в найрізноманітніших областях: від відеокамер, персональних комп'ютерів та стільникових телефонів аж до автомобілів і космічної техніки [1].

Найбільш поширеними катодними матеріалами у виробництві літій-іонних акумуляторів в даний час є кобальтит літію LiCoO_2 [2] та літій-марганцева шпінель LiMn_2O_4 [3]. Система LiMn_2O_4 володіє структурою благородної шпінелі, причому іони літію, що входять у структуру, мають невелику енергію зв'язку і здатні покидати структуру під дією електростатичного поля, зумовленого зарядною напругою електрохімічної системи літєвий анод - органічний електроліт - катод на основі LiMn_2O_4 . Однак, незважаючи на високий електродний потенціал елемента комірки, дешевизну і екологічну безпечність, широкому використанню даної системи перешкоджають суттєві недоліки, серед яких можна відзначити незадовільні цикльованість та відтворюваність складів і структурних характеристик [4], що визначаються електронними властивостями компонентних елементів. Це зумовлено, в першу чергу, проблемою відтворення валентного стану марганцю і вмістом кисню у структурі при її

насиченні чи збідненні літєм [5].

Подібність структур літій-марганцевої та літій-залізної шпінелі і вміст іонів літію в них були причиною здійснення спроби використати останню полікристалічну систему як катодний матеріал. В роботі [6] показано, що, низька ступінь електрохімічної деінтеркаляції літію з матриці $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ зумовлена наявністю у структурі іонів Fe^{2+} , які відновлюють частину "гостьових" іонів Li^+ до атомарного стану і, таким чином, виключають останній з електрохімічного процесу.

В роботі проведено дослідження впливу нестехіометричного заміщення заліза дивалентними іонами Mg^{2+} і Zn^{2+} у матриці літій-залізної шпінелі. Метою такого заміщення було зменшення кількості дивалентного заліза у структурі і подавлення ефекту відновлення літію в процесах його інтеркаляції-деінтеркаляції.

I. Експериментальна частина

Синтез катодного матеріалу на основі літій-залізної шпінелі складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ та $\text{Li}_{0,5}\text{Zn}_y\text{Fe}_{2,5-y}\text{O}_4$ ($y = 0; 0,1; 0,3; 0,6; 0,8; 1,0$) здійснювався за традиційною керамічною технологією [7] із оксидів заліза, магнію і цинку та гідроксиду літію. Суміші порошків піддавалися помолу і гомогенізації у кульовому млині з додаванням дистильованої води. Після випаровування води формувалися брикети, які

просушувалися на повітрі при 120°C, а потім спікалися на повітрі при температурі 900°C протягом 5 год. Охолоджені разом з пічкою брикети розмелювалися, в результаті чого одержувався прес-порошок із розмірами частинок ~0,1-0,2мкм; 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 літій-залізної шпінелі завершальне спікання проводилось двома способами. Перша серія зразків синтезувалася при температурі 1000°C протягом 5 год з повільним охолодженням разом з пічкою. Другу серію зразків спікали при 1200°C протягом 3 год та швидко охолоджували шляхом їх гартування у воді від температури синтезу.

Фазовий аналіз та рентгеноструктурні дослідження проводились на дифрактометрі ДРОН-3 в Cu-K α випромінюванні в геометрії Бреґа-Брентано в діапазоні кутів 20° \leq 2 θ \leq 65°. Обробка рентгенограм здійснювалася за програмним пакетом FullProf.

При дослідженні літій-вмісних твердофазних систем рентгеноструктурним методом виникає

проблема правильного визначення кристалографічної локалізації атомів за вузлами структури і їх ближнього оточення [8]. Однією з переваг досліджуваних матеріалів є наявність у структурі великої кількості заліза і, відповідно можливості застосування для їх досліджень γ -резонансної спектроскопії на ядрах Fe⁵⁷. Мессбауерівські спектри заліза отримувалися в режимі постійних прискорень на спектрометрі ЯГРС-4М з використанням джерела γ -квантів Co⁵⁷ у хромовій матриці. Математична обробка вказаних спектрів проводилася з використанням універсальної мессбауерівської комп'ютерної програми MossWin.

II. Результати та обговорення

На рис.1 а, б представлені рентгенограми систем при заміщенні магнієм (а) та цинком (б). Як відомо, в незаміщеній літій-залізній шпінелі стехіометричного складу (Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄) всі атоми літію локалізовані у октапіддратці, в той час як іони заліза розміщуються в тетра- і окта позиціях (випадок оберненої шпінелі)

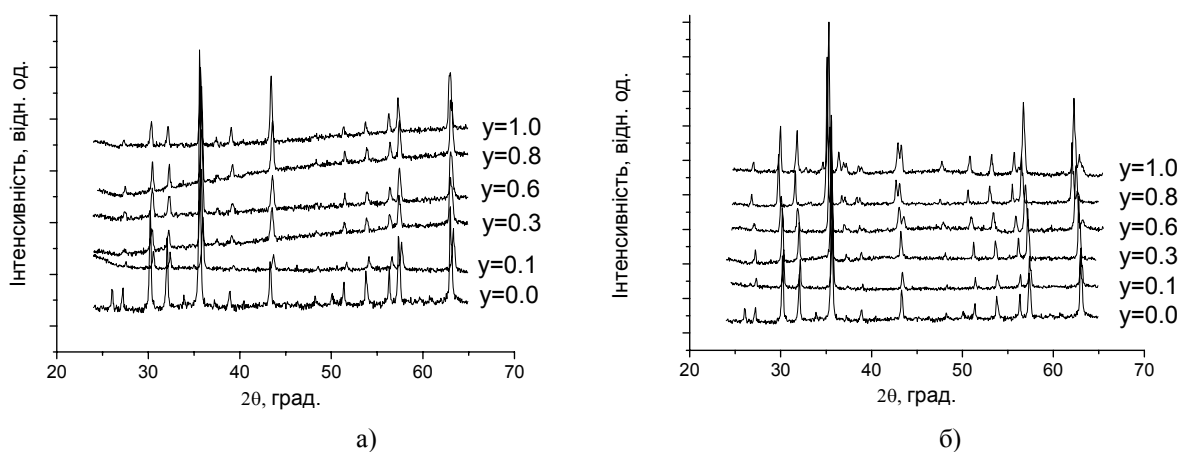


Рис.1. Рентгенограми LiFe-шпінелей, заміщених іонами магнію Li_{0.5}Fe_{2.5-y}Mg_yO₄ (а) та цинку Li_{0.5}Zn_yFe_{2.5-y}O₄ (б), синтезовані при T=1000°C, охолоджені разом з пічкою.

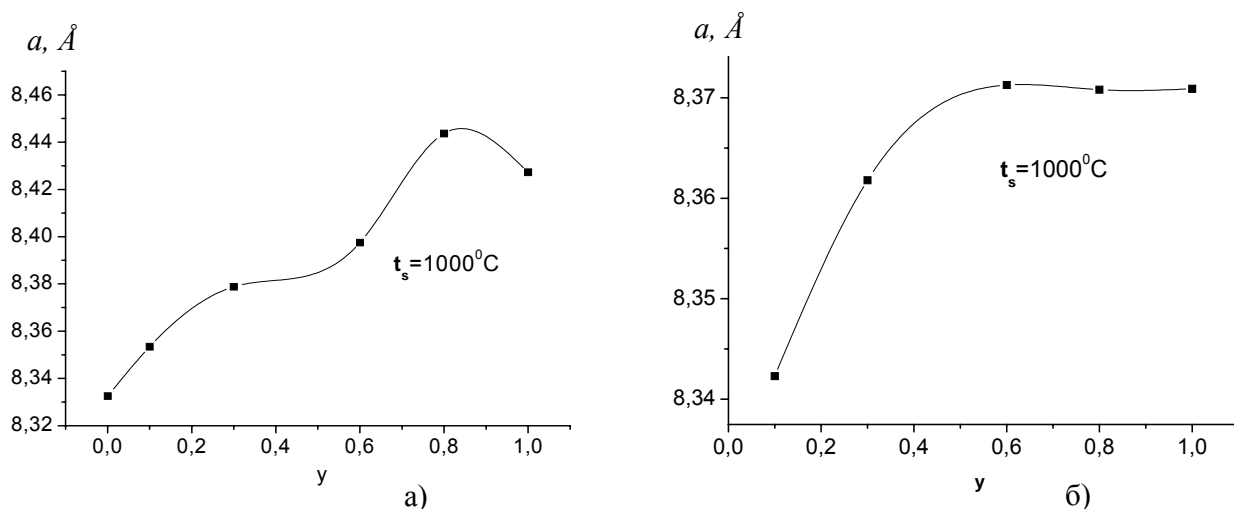


Рис. 2. Залежність сталої ґратки від складу системи Li_{0.5}Fe_{2.5-y}Me_yO₄: а) Me=Zn²⁺, б) Me=Mg²⁺.

Таблиця 1а

Структурні параметри досліджуваних літій-вмісних сполук шпінельного типу, заміщених іонами Mg^{2+}

Зразок	Катіонний розподіл та фазовий склад, %	Параметри ґратки шпінельної фази, нм
		A
y=0	$(\text{Li}_{0,045}\text{Fe}_{0,955})(\text{Fe}_{1,545}\text{Li}_{0,455})_{\text{аб}}\text{O}_{4-\delta}$	8.33475±0.0013
y=0,1	$(\text{Li}_{0,041}\text{Fe}_{0,926}\text{Mg}_{0,033})(\text{Fe}_{1,474}\text{Li}_{0,459-\delta}\text{Mg}_{0,067\text{кб}})\text{O}_4$	8.32724±0.0013
y=0,3	$(\text{Li}_{0,197-\delta}\text{Fe}_{0,748}\text{Mg}_{0,055\text{кб}})(\text{Fe}_{1,452}\text{Li}_{0,303}\text{Mg}_{0,245})\text{O}_4$	8.34960±0.0013
y=0,6	$(\text{Li}_{0,211-\delta}\text{Fe}_{0,645}\text{Mg}_{0,144\text{кб}})(\text{Fe}_{1,255}\text{Li}_{0,289}\text{Mg}_{0,456})\text{O}_4$	8.35849±0.0013
y=0,8	$(\text{Li}_{0,119}\text{Fe}_{0,561}\text{Mg}_{0,320})(\text{Fe}_{1,139}\text{Li}_{0,381-\delta}\text{Mg}_{0,480\text{кб}})\text{O}_4$	8.35819±0.0013
y=1,0	$(\text{Li}_{0,206-\delta}\text{Fe}_{0,413}\text{Mg}_{0,38\text{кб}})(\text{Fe}_{1,087}\text{Li}_{0,294}\text{Mg}_{0,620})\text{O}_4$	8.35868±0.0013

Таблиця 1б

Структурні параметри досліджуваних літій-вмісних сполук шпінельного типу, заміщених іонами Zn^{2+}

Зразок	Катіонний розподіл та фазовий склад, %		Параметри ґратки шпінельної фази, нм
			A
y=0	$(\text{Li}_{0,045}\text{Fe}_{0,955})(\text{Fe}_{1,545}\text{Li}_{0,455})_{\text{аб}}\text{O}_{4-\delta}$	—	8.33475±0.0008
y=0,1	$(\text{Li}_{0,13}\text{Zn}_{0,09}\text{Fe}_{0,78})[\text{Li}_{0,39}\text{Fe}_{1,61}]\text{O}_4$	—	8.33711±0.0008
y=0,3	$(\text{Li}_{0,12}\text{Zn}_{0,27}\text{Fe}_{0,61})[\text{Li}_{0,35}\text{Fe}_{1,65}]\text{O}_4$	—	8.36209±0.0008
y=0,6	$(\text{Li}_{0,18}\text{Zn}_{0,51}\text{Fe}_{0,31})[\text{Li}_{0,38}\text{Fe}_{1,62}]\text{O}_4$	сліди LiFeO_2 – 0.08	8.39844±0.0008
y=0,8	$(\text{Zn}_{0,66}\text{Fe}_{0,34})[\text{Li}_{0,22}\text{Fe}_{1,78}]\text{O}_4$	сліди LiFeO_2 – 0.17	8.42911±0.0008
y=1,0	$(\text{Zn})[\text{Li}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}]\text{O}_4$	сліди LiFeO_2 – 0.13 ZnO – 17.74	8.42729±0.0008

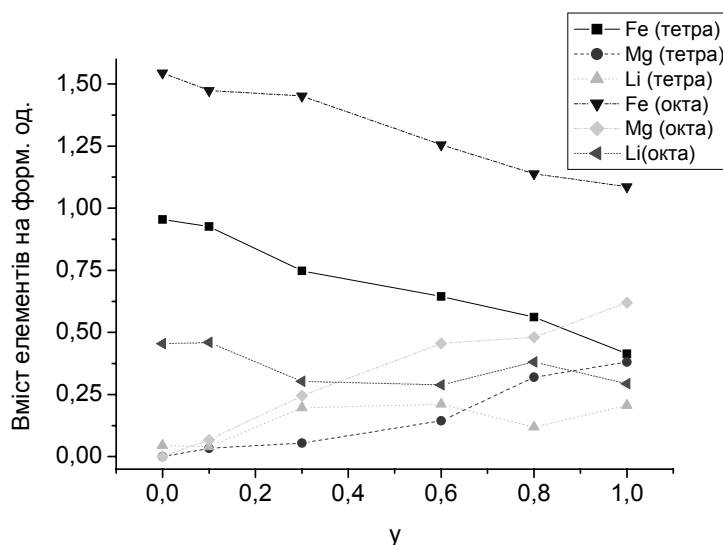


Рис. 3. Зміна розподілу компонентів за підґратками в залежності від вмісту іонів Mg^{2+} .

[4]. Структурна формула системи може бути представлена у вигляді $(\text{Fe}^{3+})_{\text{тетра}}[\text{Li}_{0,5}^+\text{Fe}_{1,5}^{3+}]_{\text{окта}}\text{O}_4$.

При частковому заміщенні заліза іонами цинку, які мають енергетичну перевагу до тетраоточення, літій залишається локалізованим в октапідґратці. На відміну від цинку, магній має дуже слабку перевагу до октаоточення і локалізується в обидвох підґратках, відповідно зумовлюючи перерозподіл літію за підґратками. За даними рентгенодифрактометричних досліджень, усі магній-заміщені шпінелі є

однофазними (табл. 1а), що пояснюється збільшенням термодинамічної стабільності шпінелі при наявності в її структурі магнію [8]. У зразках, заміщених іонами Zn^{2+} спостерігається утворення додаткових фаз при $y \geq 0,6$ (табл. 1б).

Спінання шпінелі при високих температурах і наступне її охолодження супроводжується наступними процесами: перерозподілом іонів між підґратками; упорядкуванням іонів в межах окремих підґраток, анігіляцією або асоціацією точкових дефектів з утворенням кластерів, фазовим розпадом

Таблиця 2а

Параметри мессбауерівських спектрів $Fe^{57}Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ заміщених іонами Mg

зразок		y=0,0	y=0,1	y=0,3	y=0,6	y=0,8	y=1,0
I шестірка	Імов,%	94,112	33,65	24,763	32,488	34,05	15,592
	H_{ef} , Т	50,89	49,66	46,66	47,13	45,92	46,267
	I_s , мм/с	0,754	0,7	0,669	0,697	0,677	0,485
	Q, мм/с	0,152	0,18	0,171	0,204	0,177	-0,052
	W, мм/с	0,457	0,41	0,497	0,507	0,577	0,489
II шестірка	Імов,%		54,85	54,52	46,01	42,75	54,237
	H_{ef} , Т		51,07	49,147	49,434	48,552	47,129
	I_s , мм/с		0,769	0,753	0,76	0,763	0,77
	Q, мм/с		0,191	0,187	0,195	0,172	0,28
	W, мм/с		0,409	0,527	0,495	0,56	0,712
I дублет	Імов,%		6,621	18,72	19,21	22,4	28,58
	I_s , мм/с		0,537	0,548	0,538	0,564	0,511
	Q, мм/с		0,563	0,56	0,566	0,547	0,535
	W, мм/с		0,299	0,391	0,389	0,423	0,403
II дублет	Імов,%	5,89	4,878	1,994	2,289	0,798	1,589
	I_s , мм/с	0,407	0,326	0,428	0,398	0,378	0,408
	Q, мм/с	2,568	2,68	2,426	2,44	2,506	2,413
	W, мм/с	0,418	0,299	0,391	0,389	0,423	0,403

шпінелі, а також втратою легких катіонів (Li^+ ; Zn^{2+}) та кисню [5]. Причому кисень, який вилітає в атмосферу при високих температурах, в процесі охолодження надходить з атмосфери і впроваджується в структуру, реставруючи аніонну підгратку. Вказаний кисень може займати як регулярні, так і нерегулярні положення, викликаючи цим незначні тетрагональні спотворення [9]. Нестача та надлишок кисню, а також його присутність в нерегулярних положеннях викликає суттєві зміни електричних та електрохімічних властивостей досліджуваних матеріалів.

Зміна параметра ґратки від складу і умов термообробки наведена на рис.2 а, б. У випадку Mg-заміщених шпінелей спостерігається зростання сталої ґратки при $y \leq 0,6$, що можна пояснити утворенням катіонних вакансій. Всі реакції в процесі синтезу і наступних термообробках шпінелей відбуваються при збереженні умови електронейтральності кристалічної системи, отже заміщення тривалентного заліза двовалентними іонами супроводжуються відхиленням від стехіометрії, що проявляється у виникненні катіонних і аніонних вакансій. З урахуванням даних фактів проводився розрахунок катіонного розподілу іонів шпінелі за підґратками. Результати розрахунків наведені в таблицях 1 а) та 1 б) для різних ступенів заміщення. Як видно з таблиці 1 б), нестехіометричні системи, заміщені

іонами цинку, залишаються однофазними тільки до $y \leq 0,6$. При подальшому заміщенні спостерігається випадання фаз $LiFeO^2$ та ZnO .

На рис.3 наведено зміну розподілу компонентів системи за підґратками. Для шпінелей, заміщених іонами магнію, спостерігається поступове зменшення вмісту заліза в обох підґратках і одночасне збільшення вмісту магнію, що говорить про рівномірне входження іонів Mg^{2+} в обидві підґратки у співвідношенні, близькому до 1:2. Іони літію також перерозподіляються за обома підґратками; із зміною ступеня заміщення Mg^{2+} їх концентрація практично не змінюється.

Для виявлення можливого характеру перерозподілу іонів проводились мессбауерівські дослідження шпінелей в залежності від умов синтезу та впливу заміщення магнієм і цинком.

Мессбауерівські спектри Fe^{57} від досліджуваних Mg-заміщених літій-залізних шпінелей показано на рис.4 (температура синтезу $1000^\circ C$). В усіх системах виявлені два підспектри у вигляді секстиплетів, що вказує на розподіл заліза в окта- і тетрапідґратках, та два парамагнітних дублети. Параметри мессбауерівських спектрів наведені в табл. 2 а).

Перерозподіл інтегральних інтенсивностей за підспектрами, ідентифікованими як компоненти від тетрапозиції (секстиплет №1) та октапозиції (секстиплет №2, дублети №1, №2) співпадає із

Таблиця 26

Параметри мессбауерівських спектрів Fe^{57} $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ заміщених іонами Zn

зразок		y=0,0	y=0,1	y=0,3	y=0,6	y=0,8	y=1,0
I шестірка	Імов, %	94,112	62,786	32,065			
	$H_{\text{эф}}$, Т	50,89	50,366	48,729			
	I_s , мм/с	0,754	0,739	0,688			
	Q, мм/с	0,152	0,159	0,22			
	W, мм/с	0,457	0,429	0,452			
II шестірка	Імов, %		33,122	36,446			
	$H_{\text{эф}}$, Т		48,546	46,76			
	I_s , мм/с		0,713	0,736			
	Q, мм/с		0,153	0,136			
	W, мм/с		0,468	0,491			
III шестірка	Імов, %			18,346			
	$H_{\text{эф}}$, Т			43,823			
	I_s , мм/с			0,696			
	Q, мм/с			0,17			
	W, мм/с			0,434			
IV шестірка	Імов, %			8,031			
	$H_{\text{эф}}$, Т			39,852			
	I_s , мм/с			0,664			
	Q, мм/с			0,144			
	W, мм/с			0,491			
I дублет	Імов, %	5,89	4,092	2,363			
	I_s , мм/с	0,407	0,389	0,437			
	Q, мм/с	2,567	2,532	2,652			
	W, мм/с	0,418	0,390	0,413			
II дублет	Імов, %			2,750	100	100	100
	I_s , мм/с			0,747	0,529	0,524	0,544
	Q, мм/с			0,478	0,975	0,578	0,397
	W, мм/с			0,452	0,305	0,242	0,369

Таблиця 3а

Катодні характеристики літій-іонних елементів на основі шпінелей допійованих іонами магнію та цинку

y	Час розряду комірки t, год.	Гостьове навантаження x (на формульну одиницю шпінелі)	Питома ємність C, А·год/кг	Питома енергія E, Вт·год/кг
0,1	145,0	2,5	329,5	692,0
0,3	123,5	2,1	280,7	589,4
0,6	150,5	2,4	342,0	718,3
0,8	222,5	3,4	505,7	1061,9
1,0	175,0	2,6	397,7	835,2

Таблиця 36

Катодні характеристики літій-іонних елементів на основі шпінелей допійованих іонами магнію та цинку

y	Час розряду комірки t, год	Гостьове навантаження x (на формульну одиницю шпінелі)	Питома ємність C, А·год/кг	Питома енергія E, Вт·год/кг
0.0	189,0	3.3	421.9	928.1
0.1	116.5	2.1	260.0	595.8
0.3	116.5	2.1	260.0	580.9
0.6	189,0	2.7	335.9	720.3
0.8	118.5	2.2	264.5	555.5
1.0	92.5	1.7	206.5	409.2

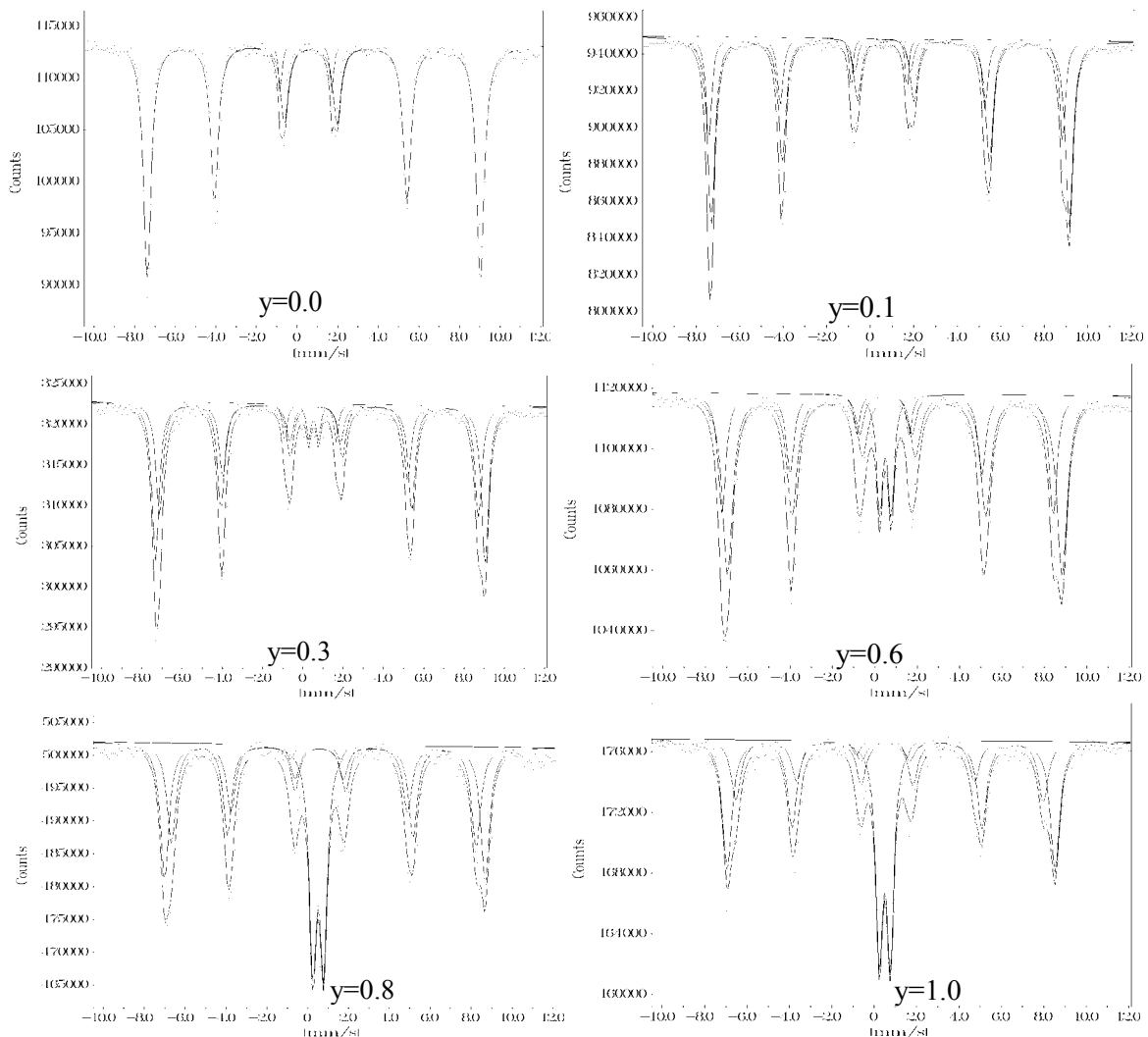


Рис. 4. Мессбауерівські спектри поглинання Fe^{57} від зразків літій-залізної шпінелі, заміщеної іонами магнію (температура синтезу $1000^{\circ}C$, охолоджені разом з пічкою).

знайденим за рентгенограмами розподілом катіонів заліза. Вміст двовалентного заліза, ідентифікований за дублетом з великим квадруполем ~ 2.5 мм/с, непропорційний вмісту магнію в системі, і, очевидно, залежить від катіонного розподілу іонів у підґратках. Так, мінімальний його вміст спостерігається в зразку з $y=0,8$, який має катіонні вакансії в октапідґратці (див. табл. 1,2).

Розрядні криві електрохімічних комірок, в яких у якості катодного матеріалу використані досліджувані системи, показали високі значення питомої ємності і енергії саме для зразка з $y=0,8$. На рис. 4 наведені розрядні криві досліджуваних систем, інтеркаляційні характеристики яких представлені в табл. 3.

Мессбауерівські спектри Fe^{57} від досліджуваних Zn-заміщених Li-Fe-шпінелей показано на рис. 5

Структурні особливості гетеровалентно-заміщених $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ -шпінелей

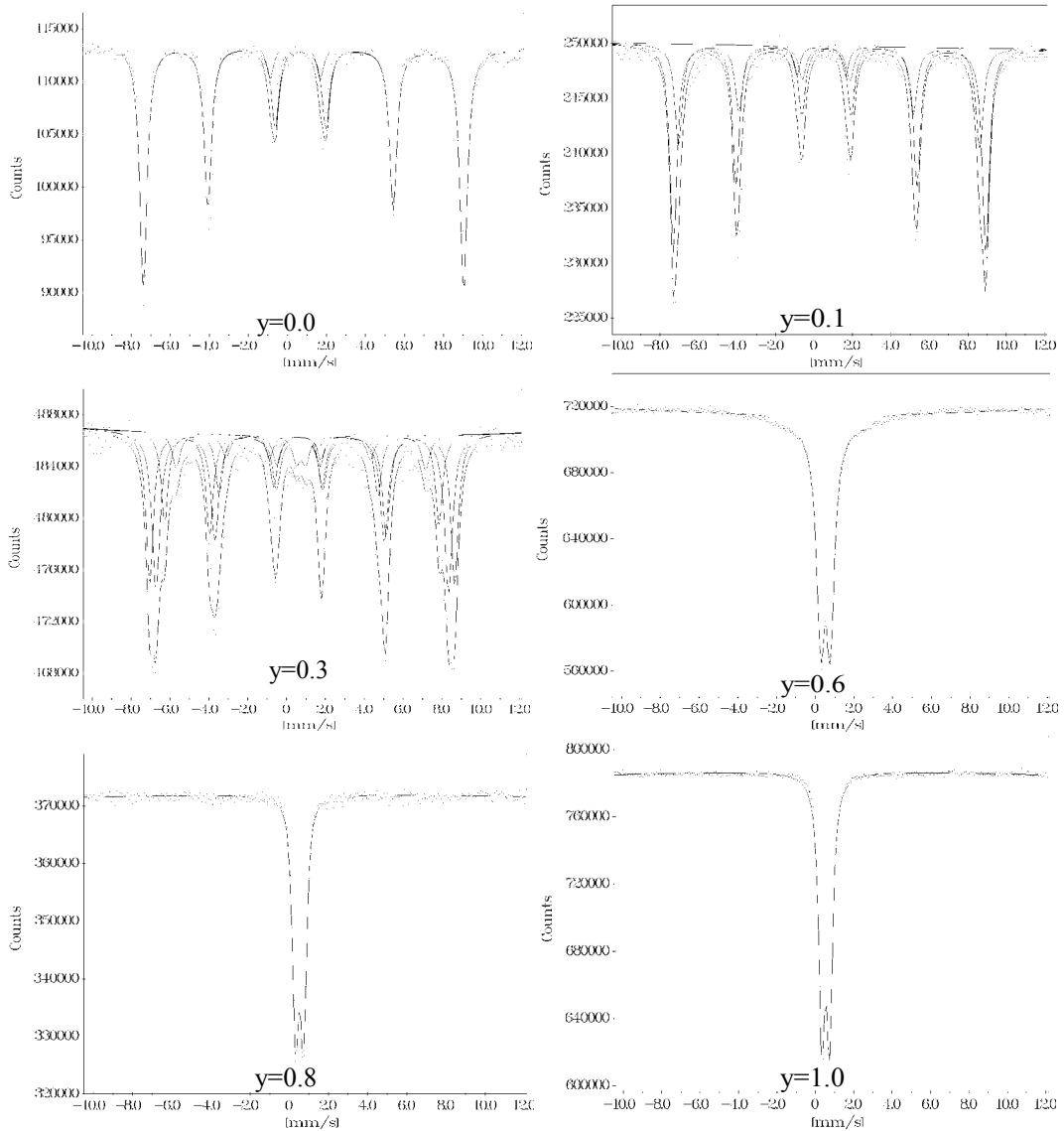


Рис. 5. Мессбауерівські спектри поглинання Fe^{57} від зразків літій-залізної шпінелі, заміщеної іонами цинку (температура синтезу 1000°C , охолоджені разом з пічкою).

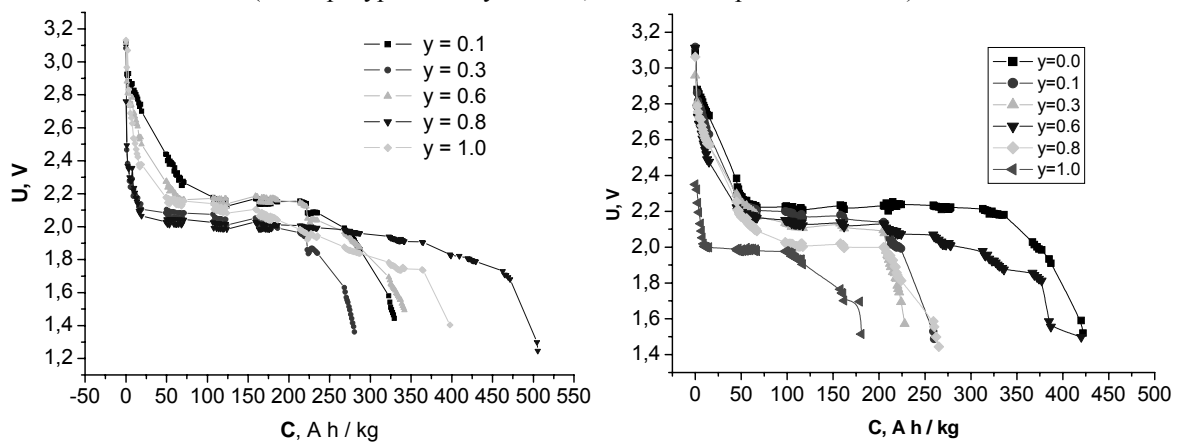


Рис. 6. Розрядні криві електрохімічної комірки з катодами на основі Li-Fe-шпінелі, заміщеної: а) іонами магнію, б) іонами цинку.

(температура синтезу 1000°C).

Із зростанням вмісту цинку спостерігається збільшення кількості парціальних компонент

розкладу мессбауерівського спектру аж до 5 при $y=0,3$.

В подальшому локальне оточення заліза із

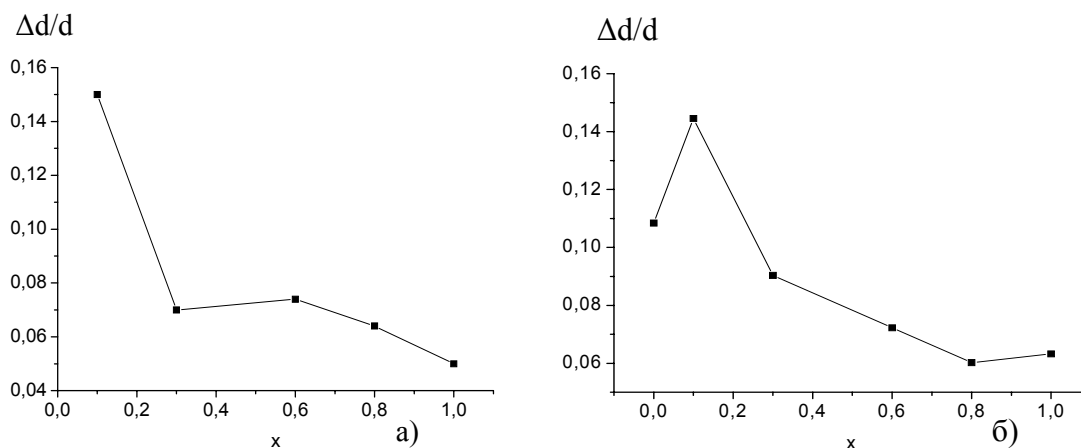


Рис. 7. Відносна усадка зразків Li-Fe-шпінелей заміщених а) іонами магнію, б) іонами цинку, d-діаметр дискового зразка.

октапозиції складають в основному немагнітні атоми цинку, імовірність оточення великою кількістю магнітних іонів зменшується, а це приводить як до зменшення кількості компонент розкладу, та до зміни їх виду, аж до перетворення у парамагнітні дублети. Характерним є факт, що ізомерний зсув всіх ліній спектру лежать в межах $0,21 \div 0,72$ мм/с при квадрупольному розщепленні $0,14-0,68$ мм/с. Такий розподіл параметрів характерний для заліза у тривалентному стані. Таким чином, киснева нестехіометрія компенсує гетеровалентне заміщення Fe^{3+} на Zn^{2+} , в результаті чого залізо при заміщенні не відновлюється.

Порівняння ступеня спікання (відношення $\frac{\Delta d}{d}$ лінійних розмірів зразків до і після спікання) в залежності від ступеня заміщення (рис. 7 а, б) із параметром ґратки шпінелевої структури підтверджує перевагу механізму заліковування пор при спіканні над механізмом твердофазної рекристалізації.

Висновки

Гетеровалентні заміщення цинком у літій-залізній шпінелі приводять до руйнування надвпорядкування у октапідґратці з одночасним зростанням дефектності структури. При цьому

локалізація іонів літію залишається октаедричною, що в результаті сприяє утворенню широких прямолінійних каналів для вільного входження літію при електрохімічній інтеркаляції.

Заміщення частини іонів заліза іонами магнію викликає відхилення від стехіометрії і зарядова компенсація забезпечується шляхом утворення катіонних та аніонних вакансій. Всі структурні зміни відбуваються в межах однофазності шпінелі, що дозволяє модифікувати систему в широких межах, не змінюючи її просторову групу симетрії. В той же час присутність заряджених катіонних вакансій значним чином впливає на електричні та електрохімічні властивості досліджуваного матеріалу, що дозволяє цілеспрямовано модифікувати матеріал і отримати електрохімічні літєві джерела струму з високими розрядними характеристиками.

Остафійчук Б.К. – проф.член.-кор НАН України;
Гасюк І.М. – канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Яремій І.П. – канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Кайкан Л.С. – ст.лаборант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Галігузова С.А. – ст. лаборант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Якубовський П.П. – аспірант;
Січка М.Я. – аспірант.

- [1] Е.А. Нижниковский Использование химических источников тока для электропитания миниатюрной радиоэлектронной аппаратуры // *Электрохимическая энергетика*, **2**(1), сс.35-45 (2002).
- [2] Н.В. Лапин, Н.Я. Дьянкова, и др. Сравнительное изучение синтеза и электрохимических свойств литированного оксида кобальта из различных исходных компонентов // *Электрохимическая энергетика*, **3**(3), сс.119-123 (2003).
- [3] И.Ю. Готлиб, И.В. Мурын, Е.М. Пиотровская. Молекулярно-динамическое моделирование твердых растворов $Li_xMn_2O_4$ со структурой шпинели с применением простых модельных потенциалов // *Неорганические материалы*, **39**(4), сс.489-494 (2003).

- [4] В.С. Дубасова, Е.В. Махонина, В.С. Первов Исследование поведения литий марганцевых шпинелей в качестве материала литий ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*, **2**(3), сс. 111-115 (2002).
- [5] Э.И. Качибая, Р.А. Имнадзе, Т.В. Паикидзе. Структура и электрические свойства допированных кобальтом литий-марганцевых шпинелей для перезаряжаемых литиевых источников тока // *Электрохимическая энергетика*, **2**(1), сс.12-17 (2002).
- [6] І.М. Гасюк, І.М. Будзуляк, С.А. Галігузова. Катодні матеріали літєвих акумуляторів струму на основі $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **4**(3), сс. 613-622 (2006).
- [7] Ю.Д.Третьяков, Н.Н.Олейников, В.А.Граник. *Кинетика процессов, происходящих при термической обработке ферритов. Гл.III.* в кн. Физико-химические основы термической обработки ферритов. Изд. Московского университета, сс.158-174 (1973).
- [8] Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, О.В. Копасв. Модель твердого розчину магній-цинкових феритів // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(2), сс.201-206 (2002).
- [9] S.Mandal, R.M.Rojas, J.M.Anarilla. High Temperature Co-doped LiMn_2O_4 -based Spineless. Structural, Electrical, and Electrochemical Characterization // *Chem. Mater.*, **14**, pp.1598-1605 (2002).

В.К. Ostafiychuk, I.M. Gasyuk I.P. Yaremiy, L.S. Kaykan, S.A. Galiguzova,
P.P. Yakubovskiy, M.Y. Sichka

Structural Features of Heterovalent -Doped $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ -Spinel

*Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

We have studied the lithium insertion into $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ dopped by Mg and Zn. Probable cationic distribution were proposed based on XRD and Messbauer techniques. The galvanostatic measurements indicate that by replacing Fe^{3+} by Mg^{2+} corresponding to an increase in the ability to store charge from 421.9 to 505.7 A·h/kg and rendering this low cost/toxicity material of potential interest as a positive electrode in rechargeable lithium current source.