

І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, Б.Я. Депутат, П.П. Якубовський

Модифікація катодного матеріалу на основі літій-залізної шпінелі шляхом заміщення іонами магнію

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

В роботі досліджено вплив нестехіометричних заміщень Mg^{2+} у літій-залізній шпінелі та швидкості охолодження на її катодні властивості. Показано, що електрохімічні комірки, які в якості катодного матеріалу містять речовину складу $[Li_{0,19}Fe_{0,50}Mg_{0,31}](Fe_{0,94}Li_{0,41}Mg_{0,65})O_4$ володіють високими значеннями питомої ємності та енергії. У гартованих зразках інтеркаляція іонів літію здійснюється переважно по міжзеренних границях. Значення питомої ємності та енергії знаходяться в прямій залежності від катіонного розподілу елементів за підгратками і режимів синтезної термообробки.

Ключові слова: електрохімічна комірка, катіонний розподіл, шпінель.

Стаття постуила до редакції 22.01.2008; прийнята до друку 15.06.2008.

Вступ

Розвиток мікромініатюрної техніки як в Україні, так і за кордоном, вимагає розробки малих за розміром, але високоемнісних і стабільних хімічних джерел струму.

Найбільш поширеними гальванічними елементами даного класу є елементи на основі Li/MnO_2 та Li/V_2O_5 , що володіють питомою енергією порядку 200 Вт·год/кг, і елементи типу $Li/SOCl_2$ [1], що володіють питомою енергією 650-800 Вт·год/кг. Основними недоліками таких елементів є їх висока вартість, шкідливість для навколишнього середовища, значна енергозатратність при їх виготовленні та проблеми при утилізації відходів. Можливості покращенні їх параметрів практично вичерпані із-за відносно невеликих значень максимального «гостьового» навантаження матеріалів – «господарів», які використовуються при їх формуванні. Як варіанти вирішення цих проблем, є застосування природних і штучних мінералів, що володіють шаруватою, каналною чи шпінельною структурою (наприклад у $LiMn_2O_4$ [2], $LiNd_{0,01}Mn_{1,99}O_4$ [3] та $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ [4]), внутрішні порожнини якої дозволяють літію переміщуватись в різних напрямках. Перспективним в цьому плані є використання в якості матеріалу катоду літій-залізних шпінелей, так як вони є екологічно безпечними на всіх етапах виготовлення та експлуатації, володіють стабільними

характеристиками та легко піддаються модифікації шляхом заміщення ізо- та гетеровалентними іонами.

Метою даної роботи є підвищення енергоемнісних характеристик гальванічних елементів шляхом заміщення літій-залізної шпінелі $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ іонами магнію та синтезної термообробки.

І. Методика експерименту

Досліджуваний катодний матеріал отримували твердофазним синтезом із шихти, що містить 71,52% мас. Fe_2O_3 , 17,13% мас. MgO і 11,35% мас. $LiOH$.

Попереднє спікання розмеленої, гомогенізованої у кульовому млині та збрикетованої при допомозі 10% розчину полівінілового спирту суміші проводилось у муфельній печі на повітрі при температурі 900°C протягом 5 год. Охолоджені разом з пічкою брикети розмелювались в агатовій ступці, отриманий порошок піддавався гомогенізації із полівініловим спиртом шляхом перетирання через калібрувальну металеву сітку. Із отриманого порошку пресувалися таблетки діаметром 16,6 і висотою 4,0мм. Завершальний твердофазний синтез здійснювався на повітрі при температурі 1000 °C протягом 5 годин. Охолоджувались зразки двома способами: повільно, разом з пічкою (серія 1) та гартуванням у воді від температури синтезу (серія 2).

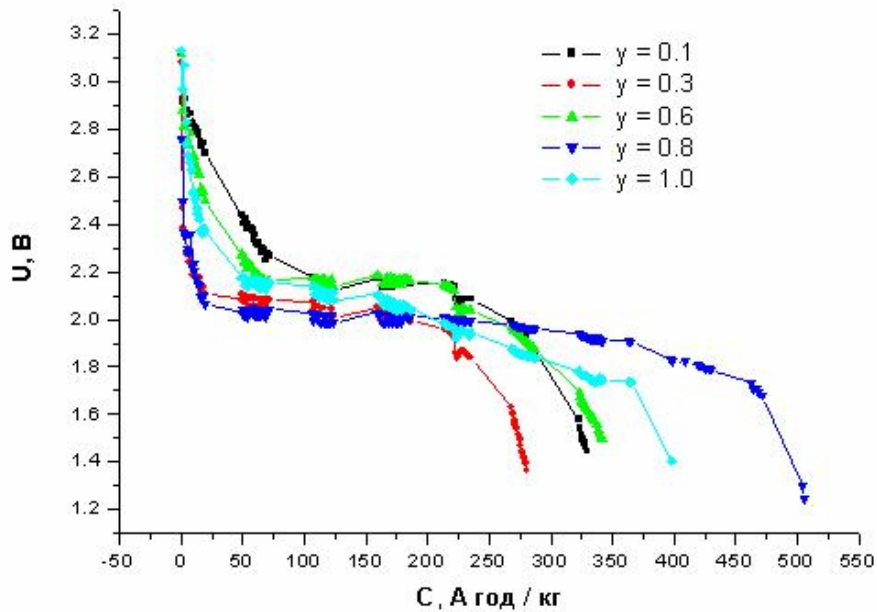


Рис. 1. Розрядні криві електрохімічних комірок з катодами на основі шпінелі складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ ($y=0; 0,1; 0,3; 0,6; 0,8; 1,0$). Зразки охолоджувалися разом з пічкою (серія 1).

Фазовий аналіз та рентгеноструктурні дослідження проводились на дифрактометрі ДРОН-3 в $\text{Cu-K}\alpha$ -випромінюванні за методом порошків в геометрії Брегга-Брентано [8].

На основі отриманого матеріалу формувалася катод для електрохімічної комірки.

Намазний електрод на нікелевій сітці (катод) формували із суміші одержаного матеріалу з додаванням струмопровідної добавки (сажі) і зв'язуючої речовини – розчиненим в ацетоні тефлоновим порошком у співвідношенні 88:10:2%мас. Анод виготовлявся із металічного літію. Розчин електроліту готувався із висушеної протягом 2 год при температурі $\sim 130^\circ\text{C}$ і тиску ~ 3 мм.рт.ст солі $\text{Li}_{0,5}\text{BF}_4$ і попередньо ректифікованого при пониженому тиску (4 мм.рт.ст) в атмосфері аргону γ -бутиролактону. Літійевий анод і катод розміщувались в герметичному бюксі з електролітом. Операції проводили в рукавичному боксі з аргоновою атмосферою. Після герметизації гальванічний елемент витримувався при кімнатній температурі протягом 24 год.

II. Результати досліджень та обговорення

Розрядні криві електрохімічних комірок із катодами з робочою речовиною серії 1 представлені на рис. 1. Напряга розімкнутого кола таких комірок складала приблизно 3,3 -3,8 В, а робоча напруга 2,1 В. Всі розрядні криві характеризуються широкою ділянкою із стабільним значенням напруги. Для систем зразків, підданих повільному охолодженню тривалість розряду залежить від вмісту іонів магнію і набуває максимального значення 505,7 А·год/кг для комірки, в якій в якості катода був використаний зразок

складу $(\text{Li}_{0,19}\text{Fe}_{0,50}\text{Mg}_{0,31})_{\text{T}}[\text{Fe}_{0,94}\text{Li}_{0,41}\text{Mg}_{0,65}]_{\text{O}}\text{VaO}_4$. (де в круглих дужках позначені іони тетраедричної, а в квадратних – октаедричної позицій)

Питомі розрядні характеристики комірок з катодами на основі повільно охолоджених шпінельних систем, представлені у таблиці 1.

Системи, які охолоджувалися повільно разом з

Таблиця 1

Питомі розрядні характеристики електрохімічних систем в залежності від складу катодної речовини. Зразки охолоджувалися разом з пічкою.

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	2,51	329,5	692,0
0,3	123,5	2,07	280,7	589,4
0,6	150,5	2,4	342,0	718,3
0,8	222,5	3,43	505,7	1061,9
1,0	175,0	2,6	397,7	835,2

Таблиця 2

Вміст елементів у підгратках (у відсотках) в залежності від кількості іонів магнію [8]

<i>Fe</i>			<i>Mg</i>			Питома ємність <i>C</i> , А·год/кг
<i>Fe</i> _{окт} , %	<i>Fe</i> _{тетр} , %	<i>Fe</i> _{окт} / <i>Fe</i> _{тетр}	<i>Mg</i> _{окт} , %	<i>Mg</i> _{тетр} , %	<i>Mg</i> _{окт} / <i>Mg</i> _{тетр}	
62,51	37,49	1,67	53,23	46,77	1,14	329,5
65,93	34,07	1,93	50	50	1	280,7
66,04	33,96	1,94	64,44	35,56	1,81	342,0
66,12	33,88	1,95	68,29	31,7	2,15	505,7
69,36	30,64	2,26	70,01	29,99	2,33	397,7

підкою, характеризуються рівномірним розподілом кристалітів за об'ємом, оскільки повільне охолодження забезпечує термодинамічно рівноважні умови розподілу елементів по підгратках. В таких релаксованих системах питома розрядна ємність залежить значним чином від розподілу іонів магнію за підгратками. Так, при розподілі, коли позиційне відношення магнію $Mg_{окт}/Mg_{тетр}$ найближче до 2 (табл. 2), електрохімічна комірка володіє максимальним значенням інтеркаляційних характеристик.

В міру відхилення відношення від 2 в один чи інший бік значення розрядних характеристик падає.

Можна припустити, що процес інтеркаляції іонів літію в термодинамічно рівноважних системах здійснюється в основному по каналах шпінельної структури і меншою мірою по міжзеренних границях. Із співставлення результатів електрохімічних та структурних досліджень [8], видно, що на процеси літійової інтеркаляції значною мірою впливає характер заповнення катіонами тетра- і октапідграток. Так, заміщення іонами магнію призводить до сильної

нестехіометрії досліджуваних систем. Забезпечення електронейтральності зразків реалізується за рахунок утворення аніонних та катіонних вакансій в обох підгратках, однак, в залежності від вмісту іонів магнію, співвідношення таких вакансій в тетра- і октапідгратках змінюється від зразка до зразка. Так як магній має слабку перевагу до октаоточення, він здатен заміщувати залізо в обох підгратках, однак, на відміну від вихідної стехіометричної системи $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$, в якій літій повністю локалізується в октапідгратці, в заміщених системах, як це видно із розрахованого катіонного розподілу [8], літій також перерозподіляється за обома підгратками. Наявність літію в тетрапідгратці сприяє утворенню комплексів типу $[Li_{тетра}^+ Fe_{окта}^{3+}]$, які приймають участь в процесах електропровідності матеріалу за стрибковим механізмом [5]. Кращими розрядними характеристиками володіє така система, в якій катіонні вакансії в основному зосереджені в октапідгратці. Для шпінельної структури властива наявність каналів як в тетра-, так і в октапідгратці,

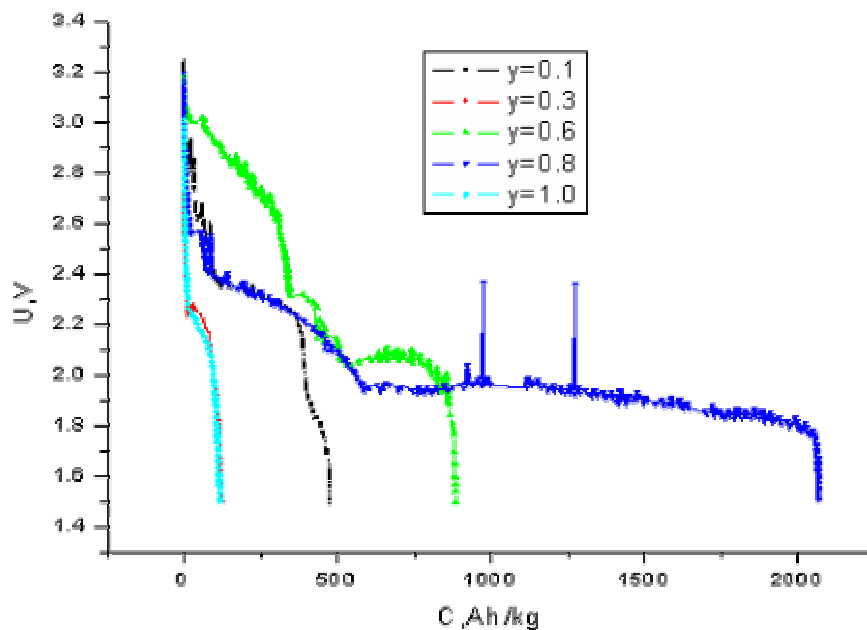


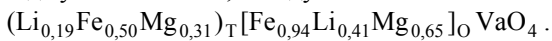
Рис. 2. Розрядні криві електрохімічних комірок з катодами на основі шпінелі складу $Li_{0,5}Fe_{2,5-y}Mg_yO_4$, ($y = 0; 0,1; 0,3; 0,6; 0,8; 1,0$). Зразки охолоджувалися шляхом гартування у воді від температури синтезу (серія 2).

Таблиця 3

Питомі розрядні характеристики електрохімічних систем в залежності від складу катодної речовини. Зразки охолоджувалися шляхом гартування у воді від температури синтезу

у	Час розряду комірки t, год	Гостьове навантаження х (на формульну одиницю шпінелі)	Питома ємність С, А·год/кг	Питома енергія Е, Вт·год/кг
0,1	418,27	3,617	475,31	1107,46
0,3	112,197	0,940	127,50	269,02
0,6	779,20	6,215	885,45	1868,31
0,8	1819,59	14,031	2067,72	4135,43
1,0	102,32	0,762	116,27	245,34

однак, для процесу інтеркаляції літію більш привабливими є канали у октапідгратках. На основі імпедансних досліджень [5] нами було показано, що переважаючим механізмом провідності в таких структурах є електронний, який реалізується шляхом перескоку електронів між іонами змінної валентності (в нашому випадку Fe^{2+} і Fe^{3+}), а присутність двовалентного заліза можливе тільки в октапідгратці, то для забезпечення високих значень провідності і високих електрохімічних показників досліджуваного матеріалу необхідно підібрати таку кількість впровадженого магнію, яка дозволила б забезпечити в октапідгратці достатньо високу концентрацію вакансій, не виходячи при цьому за межі однофазності системи. Такі умови мають місце в досліджуваній системі, складу



Умови синтезу і термообробки також значною мірою впливають на розрядні характеристики досліджуваних елементів струму. Так, для систем, підданих швидкому охолодженню шляхом гартування їх у воді від температури синтезу, характерна незначна ступінчастість розрядної кривої (рис.2), викликана, очевидно, відмінностями у розмірах зерен і розмірів і властивостях міжзеренних границь, що підтверджується результатами моделювання імпедансних спектрів та мікрофотографіями [6]. В таких системах інтеркаляція літію проходить як по каналах, так і по міжзеренних границях, що і зумовлює незначну ступінчастість розрядних кривих.

У табл. 3 наведені питомі розрядні характеристики електрохімічних комірок, які піддавалися гартуванню у воді від температури синтезу. Як видно з таблиці, достатньо високими розрядними характеристиками володіють системи, у яких кількість заміщеного магнію складає 0,6 – 0,8 на формульну одиницю, а речовина має наступний катіонний розподіл: для $u = 0,6$ - $(Li_{0,14}Fe_{0,66}Mg_{0,19})_T[Fe_{1,34}Li_{0,31}Mg_{0,35}]_O O_{4\pm\delta}$, а для $u = 0,8$ - $(Li_6Fe_{0,58}Mg_{0,26})_T[Fe_{1,18}Li_{0,31}Mg_{0,51}]_O O_{4\pm\delta}$.

Похила розрядна крива може бути наслідком більш широкого розподілу позицій для впровадження-екстракції іонів літію по енергіях порівняно з більш стехіометрично досконалими структурами. Такий розподіл позицій викликаний тим, що в гартованих зразках внаслідок нерівноважного стану зростає роль міжзеренних границь як можливих шляхів для дифузійного проникнення літію в структуру в процесі інтеркаляції іонів літію.

В процесі гартування в структурі «заморожується» нерівноважний стан, який характеризується наявністю значної кількості вакансій, імовірно за все, на границях зерен. Такі «гартовані» системи являють собою сильно нерівноважну термодинамічну систему, в якій має місце значне відхилення від статистичного розподілу розмірів і розташування кристалітів, а також зосередження на міжзеренних границях різного роду дефектів структури. Асоціації таких дефектів понижують енергію активації дифузії.

Таблиця 4

Вміст елементів по підгратках (у відсотках) в залежності від кількості іонів магнію. Системи гартовані у воді від температури синтезу

Fe			Mg			Питома ємність С, А·год/кг
Fe _{окт} , %	Fe _{тетр} , %	Fe _{окт} /Fe _{тетр}	Mg _{окт} , %	Mg _{тетр} , %	Mg _{окт} /Mg _{тетр}	
64,05	35,95	1,78	42,42	57,58	0,74	312,4
63,54	36,64	1,73	65,84	34,16	1,93	276,4
68,05	31,95	2,13	65,41	34,59	1,89	885,45
68,59	31,41	2,18	67,36	32,64	2,06	2067,72
68,84	31,16	2,21	69,67	30,33	2,30	116,27

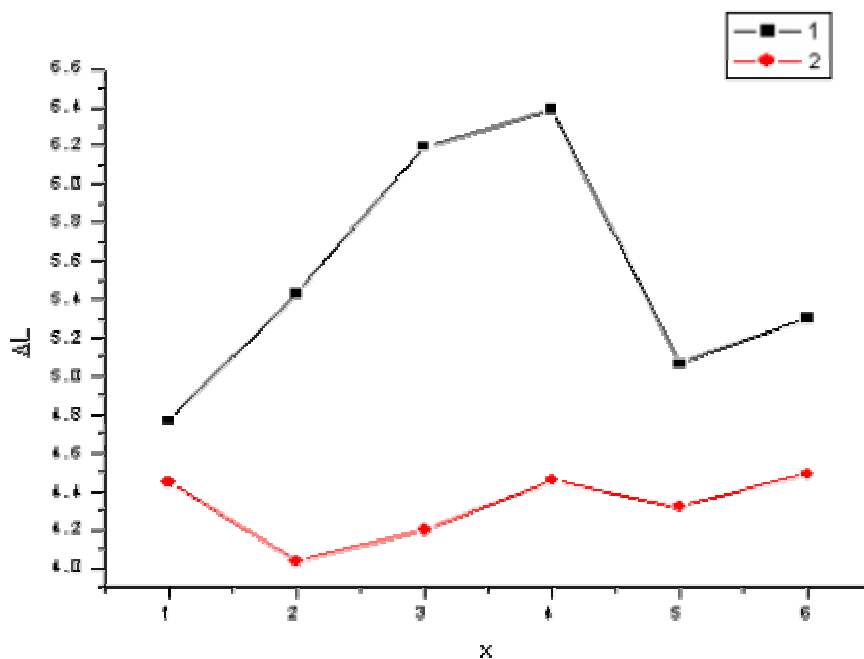


Рис. 3. Залежність відносної зміни ширини рентгенівських дифракційних ліній від складу системи. 1 – зразки охолоджувалися повільно разом з пічкою; 2 – зразки гартувалися у воді від температури синтезу.

Моделювання імпедансних спектрів [7] пропонує для гатованих систем велику кількість (6) RC кіл, що є підтвердженням складної структури гатованих систем. Слабкі розрядні характеристики для зразків з $y = 0,1$ і $y = 1,0$, очевидно, можна пояснити як заблокуванням каналів, так і формування на окремих міжзеренних границях так званих

«запірних» шарів, викликаних асоціаціями дефектів, які в силу кулонівської взаємодії також чинять перепони для інтеркаляції літію вглиб структури, хоча для гатованих систем (як видно з табл. 4) також існує подібно до негатованих систем кореляція між розподілом іонів магнію та заліза за підґратками і питомими характеристиками

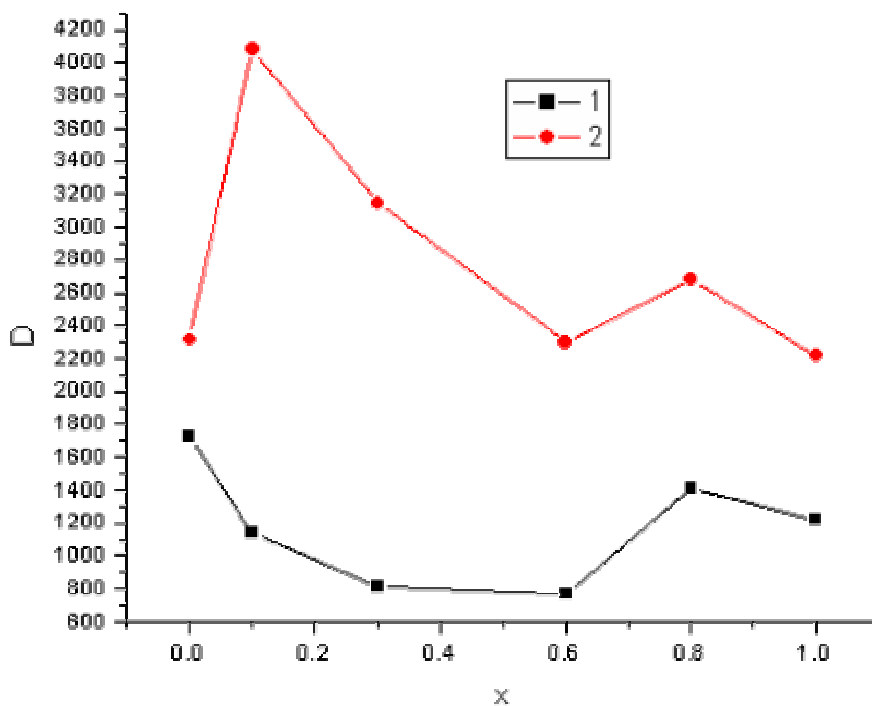


Рис. 4. Залежність середніх розмірів ОКР від вмісту іонів магнію. 1 – зразки охолоджувалися повільно разом з пічкою; 2 – зразки гартувалися у воді від температури синтезу.

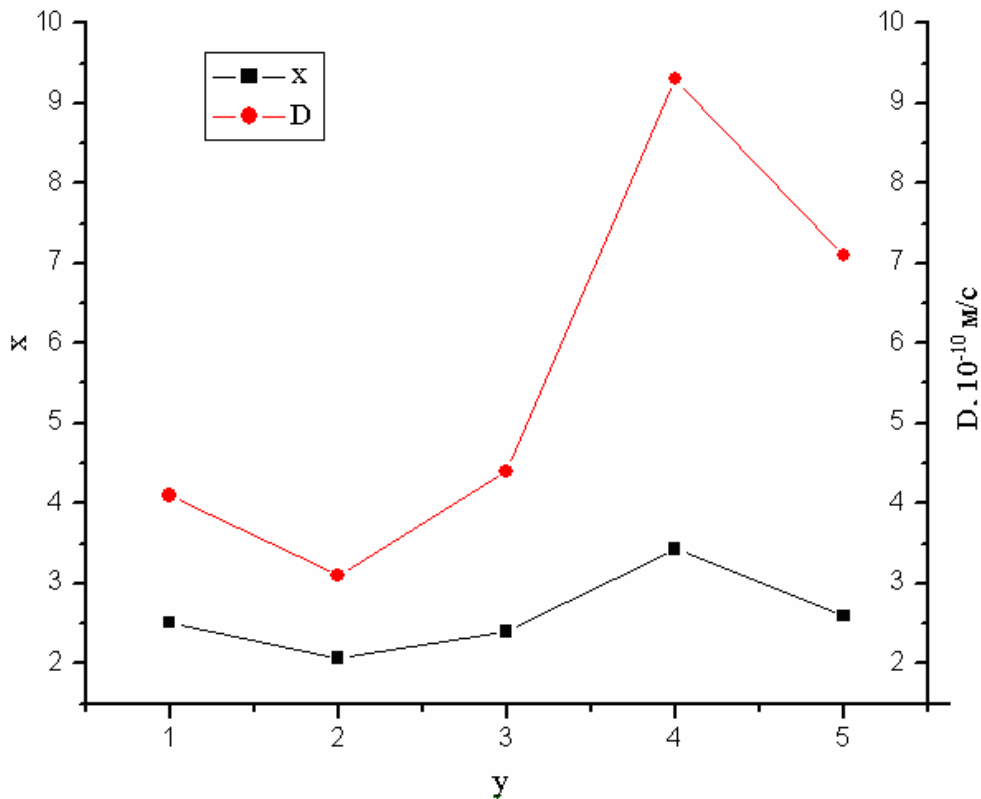


Рис. 5. Залежність коефіцієнта дифузії літію $D(y)$ і гостьового навантаження $x(y)$ від вмісту іонів Mg^{2+} на формульну одиницю (серія 1).

електрохімічної комірки, хоча останні виражені більш слабо, у порівнянні з негатованою серією. У гатованих системах переважає дифузія по границях зерен, яка слабо залежить від катіонного розподілу, а визначається, в основному, мікроструктурою.

На основі рентгенівських досліджень [8] нами були оцінені відносна зміна ширин ліній та відносний розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) для гатованої та негатованої серій. На рис.3. наведено залежності цих величин від вмісту іонів магнію в зразках. Як видно з рис.3, зразки, повільно охолоджені разом з пічкою, виявляють сильну залежність відносної зміни ширини ліній (ΔL) від складу. Так, для зразків з $y = 0,3$ і $y = 0,6$ відносна зміна ΔL є максимальною. При збільшенні y спостерігається зростання ΔL до значення $y = 0,6$, а потім її спад, що, очевидно, можна пояснити релаксацією напруг внаслідок утворення планарних дефектів і виходу їх на границю зерен. Для гатованих зразків характерна слабка залежність ΔL від складу, що коливається в межах 4,0 – 4,5. Даний факт пояснюється тим, що в процесі швидкого охолодження в системі «заморожується» нерівноважний стан з великою кількістю дефектів, на яких релаксують мікронапруги.

На рис. 4 наведена залежність розмірів ОКР від складу. Як видно з рисунку, для системи зразків серії 1 середній розмір ОКР знаходиться в межах 80 – 120 нм, що свідчить про достатньо високу дисперсність системи. У випадку гатованих зразків спостерігається сильна залежність розміру кристалітів від вмісту іонів магнію. Максимальний

розмір ОКР спостерігається при $y = 0,3$ і становить 450 нм. Відзначимо, що всі зразки цієї серії мають розміри кристалітів вдвічі більші, ніж для негатованих. Очевидно, що швидкість охолодження впливає на розміри і розподіл частинок за об'ємом.

Розмірний ефект включає комплекс явищ, пов'язаних із зміною властивостей речовини внаслідок власне зміни розмірів частинок і одночасно зростанні ролі атомів, що знаходяться на поверхні і володіють інакшою електронною конфігурацією порівняно з атомами, що знаходяться всередині частинок.

Зменшення розмірів частинок сприяє зменшенню дифузійних шляхів для іонів літію порівняно з матеріалами мікронних розмірів і збільшенню контакту поверхні катоду і електроліту, що повинно призводити до прискорення іонного транспорту, а отже, до прискорення процесів заряду-розряду в літійових джерелах струму. Можливими негативними наслідками зменшення розмірів частинок може бути підсилення каталітичного розкладу електроліту на поверхні катодного матеріалу і погіршення електричних контактів між частинками, тобто електронного переносу.

В літійових джерелах струму механізм обротної дифузії літію в оксидні системи являє собою твердофазне впровадження іонів літію у вакантні кристалографічні позиції структури оксидів. Коефіцієнти дифузії літію в монокристали оксидів складає величину порядку $1 \cdot 10^{-9} - 10^{-16}$ см²/с. Тому швидкість дифузії літію, а отже і швидкість електрохімічних процесів в монолітних і

крупнокристалічних зразках оксидних матеріалів не може бути великою. Ось чому для систем зразків з порівняно високим значенням ОКР коефіцієнти впровадження іонів літію в електрохімічних дослідженнях є відносно малими, а саме 0,94 на формульну одиницю. Аномально високі значення x в гартованих зразках з $y = 0,6$ і $y = 0,8$ швидше за все можна пояснити дифузійною літійом по границях зерен і протяженими дефектами, які закономірно утворюються в системах, підданих гартуванню. Відомо, що енергія активації дифузії металів у напрямі протяжених дефектів другого роду (поверхнева однофазна, поверхнева міжфазна і поверхнева внутрішньфазна дифузія по внутрішніх порах, тріщинах і дислокаціях) значно менша, ніж енергія активації дифузії в досконалих кристалах чи по дефектах першого роду (по вакансіях і міжвузлях).

Методом імпедансної спектроскопії конденсаторних систем електрод/зразок/електрод, де в якості зразків були використані системи, охолоджені повільно разом з пічкою від температури синтезу, було оцінено значення коефіцієнту дифузії літію в таких системах під дією прикладеного зовнішнього змінного електричного поля.

На рис. 5 наведено залежність коефіцієнта дифузії D та ступінь гостьового навантаження x від вмісту іонів магнію в зразках.

Коефіцієнт дифузії залежить від кількості впроваджених іонів магнію в структуру і має порядок

10^{-10} м²/с, що в цілому знаходиться в межах, властивих значенням для коефіцієнта дифузії в оксидних матеріалах. Цікаво відзначити, що максимальне значення коефіцієнта дифузії D має зразок з вмістом магнію 0,8, який відзначається максимальним значенням питомої ємності, а мінімальне – з вмістом магнію 0,3, що характеризується мінімальним значенням питомої ємності для даної серії. Отже, дифузія власних іонів літію, що є в шпінельній структурі, також вносить свій вклад в процеси переносу заряду при електрохімічній інтеркаляції.

Таким чином, на підставі проведених досліджень можна сказати, що механізм електрохімічного впровадження іонів літію в катодний матеріал на основі магній-заміщеної літій-залізної шпінелі визначається рядом факторів, а саме: наявністю в октаедричній підґратці іонів двовалентного заліза, що сприятливим чином впливає на процеси переносу заряду і поляризації у системах з переважаючим електронним механізмом провідності; наявністю вільних каналів в октапідґратці, як можливих шляхів для транспорту іонів літію з електроліту; рівномірним розподілом і порівняно невеликим розміром кристалітів у складі катодного матеріалу; наявністю великої кількості границь розділу та інших дефектів другого роду, що понижує енергію активації дифузії і створює додаткові шляхи для електрохімічного впровадження літію в структуру.

Гасюк І.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Кайкан Л.С. – науковий співробітник кафедри МіНТу;

Депутат Б.Я. – аспірант кафедри МіНТу;

Якубовський П.П. – аспірант кафедри МіНТ.

- [1] А.Л. Львов. Литиевые химические источники тока // *Соросовский образовательный журнал*, 7(3), сс.45-51 (2001).
- [2] А.М.Скундин, О.Н.Ефимов, О.В.Ярмоленко. Современное состояние и перспективы развития исследованый литиевых аккумуляторов // *Успехи химии*, 71(4) (2002).
- [3] S.T. Yang, J.H. Jia, L. Ding, M.C. Zhang. Studies of structure and cycleability of LiMn_2O_4 and $\text{LiNd}_{0.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$ as cathode for Li-ion batteries // *Electrochimica Acta*, 48, сс. 569-573 (2003).
- [4] Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, В.В. Угорчук, С.А. Галігузова, Л.С. Кайкан. Патент № а200511903 “Літій-іонний електричний акумулятор”, 27.01.2006.
- [5] Б.К. Остафійчук, Л.С. Кайкан, І.М. Гасюк, Б.Я. Депутат. Провідні та діелектричні властивості Mg-заміщених літій-залізних шпінелей // *Фізика і хімія твердого тіла*, 8(3), сс. 471-476 (2007).
- [6] І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, Т.В. Грабко. Вплив заміщення магнієм та режимів термообробки на провідні властивості залізо-літійової шпінелі // *Фізика і хімія твердого тіла*, 8(1), сс. 28-34 (2007).
- [7] Б.Л. Остафійчук, І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан та ін. Mg-заміщені $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ шпінелі. Електричні та електрохімічні дослідження // *Фізика і хімія твердого тіла*, 7(2), сс.202-206 (2006).
- [8] І.М. Гасюк, І.П. Яремій, Л.С. Кайкан та ін. Структурні особливості гетеровалентно-заміщених $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ -шпінелей. // Наносист еми, наномат еріали, нанот ехнології, (в друці).

I.M. Gasyuk, L.S. Kaykan, V.Y. Deputat, P.P. Yakubovskiy

Modification of Cathode Material on the Basis of Lithium-Iron Spinel by the Substitution of Magnesium Ions

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

In work explored influencing of nonstoichiometric substitutions in lithium-iron spinels and cooling rates on its properties of cathode material. It is shown that electrochemical barns which in quality cathode material contain the matter of composition $[\text{Li}_{0.19}\text{Fe}_{0.50}\text{Mg}_{0.31}](\text{Fe}_{0.94}\text{Li}_{0.41}\text{Mg}_{0.65})\text{O}_4$ have high capacities and energies behavior. In the tempered specimens intercalation of ions of lithium is carried out mainly on interstitials. Values of specific capacity and energy are in direct dependence on the cationic division of elements and modes of heat treatment.