

В.О. Коцюбинський¹, Л.В. Регуш¹, В.В. Мокляк², А.Б. Груб'як¹, Н.І. Іванічок¹

Структурні, магнітні та електричні властивості ультрадисперсної літій-залізної шпінелі, синтезованої методом іонного обміну

¹ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» вул. Шевченка, 57,
Івано-Франківськ, 76025, Україна, v.kotsuybynsky@mail.ru

²Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна, mvvmcv@mail.ru

Ультрадисперсну літій-залізну шпінель β -LiFe₅O₈ синтезовано методом іонно-обмінної реакції при температурах до 120⁰С. Досліджено і проаналізовано зміни магнітної мікроструктури та питомої площі поверхні синтезованих матеріалів від тривалості іонно-обмінної реакції. Отримані зразки літійового фериту β -LiFe₅O₈ характеризуються випадковим розподілом іонів літію та заліза в октапідгратці структури шпінелі, що підвищує їх електропровідність. Запропоновано модель, що пояснює залежність питомої провідності від тривалості синтезу. Очікується, що літій-залізна шпінель з поєднанням досягнутих електричних та морфологічних параметрів стане ефективним катодним матеріалом літійових джерел струму.

Ключові слова: літійовий ферит, іонно-обмінні реакції, месбауерівська спектроскопія, електропровідність.

Стаття поступила до редакції 23.09.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

Вступ

Для ефективного застосування в якості основи катоду літійового джерела струму матеріал повинен відповідати цілому ряду вимог. Зокрема, володіти високими значеннями вільної енергії Гібса реакції матеріал / літій, що визначатиме можливість досягнення значень величини ступеня впровадження $x \geq 1$, та характеризуватися високим (> 3 В) позитивним електродним потенціалом відносно металічного літію. Водночас матеріал повинен характеризуватися максимально можливими значеннями електронної та іонної провідностей, що визначатиме швидкість перебігу редокс-реакцій на електродах та передбачатиме залучення до участі в цих реакціях всього його об'єму, дозволить зменшити густини струмів на границях розділу катод / струмовідводи та мінімізувати вміст в катодній композиції неактивних струмопровідних добавок. Важливим є забезпечення монотонності розрядної характеристики в широкому діапазоні ступеня впровадження, що визначатиметься стабільністю фазового стану матеріалу. Крім того матеріал повинен характеризуватися мінімальними значеннями молярної маси та об'єму, технологія його виготовлення та утилізації не повинна чинити шкідливої дії на навколишнє середовище. Завершальним пунктом, який в ряді випадків є основним, можна вважати прий-

нятну вартість застосованих технологій та матеріалів.

Особливу увагу щодо можливості застосування в якості катодного матеріалу викликають складні оксиди перехідних металів, що характеризуються відкритими двомірними каналами структури. На сьогодні в комерційних джерелах струму в якості твердотільного катодного матеріалу в більшості випадків застосовуються сполуки типу LiMeO₂ (Me = Ti, V, Mn, Co, Ni) та літійово-марганцева шпінель Li_{1-x}Mn₂O₄. Основною перевагою є часова та температурна стабільність фізико-хімічних характеристик цих матеріалів.

І. Постановка задачі

Значний інтерес в рамках наукового пошуку нових катодних матеріалів для літійових джерел струму викликає літій-залізна шпінель LiFe₅O₈. Важливим фактором, який визначатиме ефективність застосування цього матеріалу в електрохімічній системі є її структурні особливості. Для оберненої шпінелі Fe₂[Fe₃Li]O₈ іони Fe³⁺ заповнюють 8 тетраедричних порожнин, а іони Li⁺ і решта іонів Fe³⁺ займають октаедричні позиції, причому цей розподіл може бути як статистичним, так і впорядкованим. При температурах нижчих 734 - 760⁰С в лі-

тієвому фериті відбувається впорядкування катіонів Fe^{3+} та Li^+ в октапозиціях, в процесі якого три катіони Fe^{3+} та один катіон Li^+ розміщуються послідовно вздовж напрямку [110], причому симетрія структури у впорядкованому стані кубічна (просторова група $O^7\text{-P4}_3\text{32}$) [1]. При температурах вищих $755\text{-}760^\circ\text{C}$ впорядкована форма переходить в розупорядковану (фазовий перехід $\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8 \rightarrow \beta\text{-LiFe}_5\text{O}_8$) з просторовою групою симетрії $O_h^7\text{-Fd}3m$, яка характеризується випадковим розподілом іонів літію та заліза в октапідгратці. При зниженні температури спостерігається зворотній $\beta \rightarrow \alpha$ перехід. Для того, щоб зберегти літєвий ферит в розпорядкованому стані (фаза $\beta\text{-LiFe}_5\text{O}_8$) при охолодженні до кімнатної температури типово використовують загартування [2]. Відпал літєвого фериту при $T > T_{\alpha \rightarrow \beta}$ руйнує впорядкування катіонів в октаедричних позиціях, причому, якщо відпал проводиться при зниженому тиску кисню, то одночасно збільшуватиметься концентрація кисневих вакансій. При охолодженні фериту зворотній процес упорядкування структури передбачає стадію нуклеації зародків α -фази, проте, відповідно до [3], ріст кисневої нестехіометрії може стати цьому на заваді.

Фаза $\beta\text{-LiFe}_5\text{O}_8$ характеризується більшою, порівняно з $\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8$, електропровідністю що робить її перспективною для використання в якості катодного матеріалу літєвих джерел струму. Тому розробка простого методу отримання β -фази літєвого фериту LiFe_5O_8 та встановлення факторів, що впливають на розупорядкування його структури представляє значний науковий та практичний інтерес. Водночас, ключовим питанням є забезпечення нанорозмірності частинок матеріалу, що виключає застосування методів керамічного синтезу з гартуванням.

II. Синтез літєвого фериту та огляд експериментальних методів

В нашому випадку LiFe_5O_8 отримувалася методом іонно-обмінних реакцій між $\beta\text{-FeOOH}$ та $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Для синтезу $\beta\text{-FeOOH}$ готувалися водні розчини NaOH (20 г в 500 мл дистильованої води при температурі 50°C) та $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (50 г $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ розчиняли у 500 мл дистильованої води при температурі 50°C). Розчин NaOH по крапельно додавався в розчин $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, і перемішувалася за допомогою магнітної мішалки при температурі $50\text{-}55^\circ\text{C}$. Отриманий золь упарювався до об'єму, який складав $\frac{1}{4}$ початкового. Далі дегідратація проводилася в сушильній шафі при температурі 65°C . Отриманий $\beta\text{-FeOOH}$ промивався до відсутності в дисперсійному середовищі іонів Na^+ та Cl^- . На другому етапі водний розчин $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ та колоїд $\beta\text{-FeOOH}$ у молярному співвідношенні 1:5 змішувались з $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (50 об'ємних %). Отримана суміш витримувалася при температурі $55\text{-}65^\circ\text{C}$ за умови неперервного перемішування впродовж

заданого часу. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ забезпечував проходження реакції при температурах $55\text{-}68^\circ\text{C}$. Осаджений матеріал промивався та висушувався при температурах $65\text{-}120^\circ\text{C}$. Аналіз фазового складу та кристалічної структури синтезованих матеріалів проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-3.0 у випромінюванні мідного аноду. Морфологічні характеристики зразків літєвих феритів фіксувалися за допомогою методу адсорбції азоту з застосуванням сорбметра Quantachrome Autosorb Nova 2200e. Месбауєрівські дослідження виконано з використанням спектрометра MS-1104Em, ізомерні зсуви калібрувалися відносно $\alpha\text{-Fe}$. Вимірювання електропровідності проводили методом імпедансної спектроскопії з використанням аналізатора Autolab PGSTAT 12/FRA-2 в діапазоні частот 0,01 – 100 кГц. Зразки у формі таблеток діаметром 19,0 мм та товщиною 1,6 мм формувалися пресуванням матеріалу під тиском $4\cdot 10^6$ Па).

III. Експериментальні результати та їх обговорення

Аналізуючи дифрактограми матеріалів, отриманих за умови різної тривалості реакції іонного обміну, можна відмітити відсутність чи дуже слабку інтенсивність відбивань (110), (210), (320), що відповідають далекому порядку в розміщенні катіонів Fe^{3+} та Li^+ в октапозиціях матеріалу (рис. 1). Таким чином, синтезований методом іонного обміну літєвий ферит характеризується хаотичним розподілом катіонів в октаедричних позиціях.

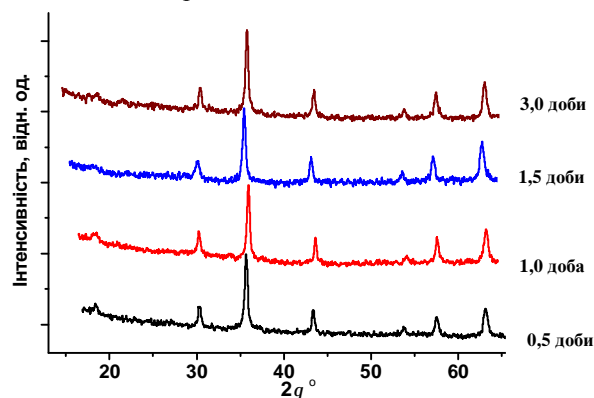


Рис. 1. Дифрактограми літєвих феритів, синтезованих за умови різної тривалості іонно-обмінних реакцій.

Результат узгоджується з даними роботи [4], де було відзначено ріст інтенсивності відбивань, які відповідають за присутність надструктурного впорядкування, з ростом температури відпалу в діапазоні $400\text{-}800^\circ\text{C}$. Оцінка розмірів областей когерентного розсіювання для досліджуваних систем здійснювалася з застосуванням методу Шерера. Аналізувалися зміни повної ширини на половині висоти (FWHM) максимального кута інтенсивності реф.-лексу (311), при значенні кута лічильника $35,6\text{-}35,8^\circ$. Отримані результати узагальнено в табл. 1.

Таким чином, отримані зразки літій-залізних

Таблиця 1

Результати мікроструктурного аналізу літєвих феритів синтезованих методом іонно-обмінних реакцій та розміри частинок, отримані з аналізу даних адсорбційної порометрії

Час реакції, діб	FWHM, град	Середній розмір ОКР, нм	Середній розмір частинок D, нм
0,5	0,383	21,6	24
1	0,355	23,3	29
1,5	0,380	21,8	31
3	0,360	23,3	43

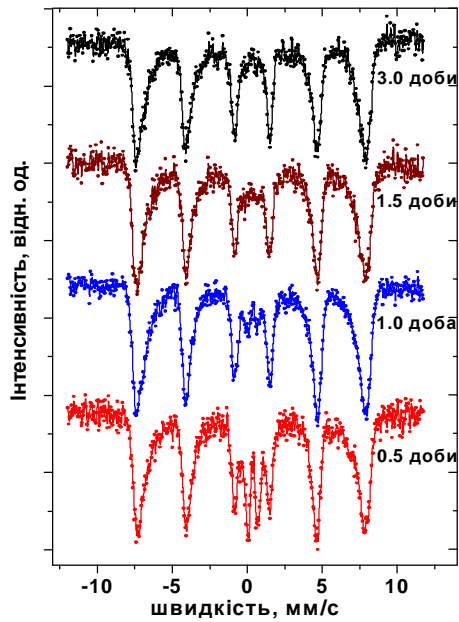


Рис. 2. Месбауєрівські спектри літєвих феритів, синтезованих за умови різної тривалості іонно-обмінних реакцій.

шпінелей незначно відрізняються в мікроструктурному плані. Незалежно від тривалості реакції іонного обміну середній розмір ОКР матеріалів складає 22 – 23 нм. Зважаючи на технологічні особливості синтезу та відсутність температур термообробки матеріалу, перевищуючих 120 °С, можна стверджувати про близькість отриманих значень розмірів областей когерентного розсіювання до розмірів окремих частинок фериту.

Водночас, результати месбауєрівських досліджень отриманих матеріалів свідчать про значні відмінності в їх магнітній мікроструктурі (рис. 2).

Експериментальні месбауєрівські спектри складаються з уширеної релаксаційної секстетної структури та центрального парамагнітного дублету, причому з ростом тривалості реакції іонного обміну спостерігається зменшення інтегральної інтенсивності складової спектру, що відповідає йонам Fe^{3+} в парамагнітному стані. Месбауєрівський спектр мікроструктурного літєвого фериту представляється як суперпозиція двох секстетів, які відповідають ре-

зонансному поглинанню γ -квантів ядрами іонів тетра- та октакоординованих йонів заліза [5]. Такий спектр є типовим для матеріалів, отриманих за допомогою керамічної технології, або за умови застосування відпалу при температурах, вищих 600 – 800 °С.

Отримані експериментальні дані узгоджуються з результатами роботи [6], автори якої досліджували магнітні властивості зразків літєвого фериту з частинками різної величини, які отримувалися зольгель методом з застосуванням поліетиленгліколю. Було встановлено, що для зразка з середнім розміром частинок 9 нм в спектрі присутній центральний парамагнітний дублет (інтегральна інтенсивність 17 %), відносний вміст якого зменшується з ростом розмірів частинок до 30 нм і зникає для мікроструктурного матеріалу з розміром частинок 860 нм. Співставляючи цю інформацію з отриманими в нашій роботі експериментальними даними, можна стверджувати, що ймовірною причиною присутності парамагнітної складової в спектрах синтезованих матеріалів є прояви явища суперпарамагнетизму.

Водночас, ймовірним є і вклад іншого ефекту. Для структури літій-залізної шпінелі $Fe_2[Fe_3Li]O_8$ частина іонів заліза в тетрапозиціях матиме в своєму ближньому оточенні (у другій координаційній сфері) немагнітні катіони Li^+ , що визначатиме компоновку месбауєрівського спектру матеріалу. Імовірність утворення магнітонееквівалентних положень Fe_a^{3+} визначається за допомогою біноміального розподілу [7]:

$$P(n) = \frac{z!}{n!(n-z)!} k^{z-n} (1-k)^n.$$

Вираз дозволяє розрахувати відносну кількість тетракоординованих іонів Fe^{3+} , які при відносному вмісті k катіонів Li^+ у октапідградці матимуть у четвірці своїх сусідів n немагнітних іонів при $0 \leq n \leq 4$. Зважаючи, що узагальнене рівняння для опису структури літій-залізної шпінелі може бути записане як $(Fe_2)[Fe_{4-x}Li_x]O_8$ і $k=x/(4-x)$, було розраховано значення P_4^n , що дало можливість перебачити розподіл відносних інтенсивностей парціальних зееманівських секстетів месбауєрівських спектрів матеріалу. При цьому використано наступні припущення. Згідно моделі Джилео [8], магнітний катіон, що має два чи менше магнітні обмінні зв'язки з іонами іншої підградки, не вносить вклад у сумарну намагніченість і веде себе як парамагнітний іон. Магнітне впорядкування гарантовано порушиться при числі магнітних сусідів ≤ 1 . Таким чином, існує набір дискретних значень локальних полів на ядрах заліза, що займають кілька магнітно-нееквівалентних положень в октапозиціях, чим і пояснюється зафіксоване уширення ліній месбауєрівського спектру. Було просумовано ймовірності реалізації оточень з числом ближніх сусідів ≤ 1 та ≤ 2 (рис. 3). Зважаючи, що отримана величина відповідає відносному вмісту парамагнітної складової спектру, можна очікувати, що інтегральна інтенсивність дублетної компоненти для критичних значень $n_{кр} = 2$

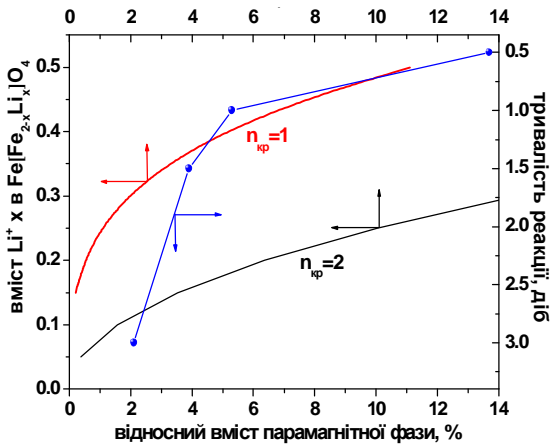


Рис. 3. Співставлення теоретичних залежностей імовірності обриву надобмінних зв'язків іонів Fe^{3+} при зміні вмісту Li^+ в октапідгратці літій-залізної шпінелі при $n_{кр} = 2$ та $n_{кр} = 1$ та експериментальної кривої зміни відносного вмісту парамагнітної компоненти месбауерівських спектрів.

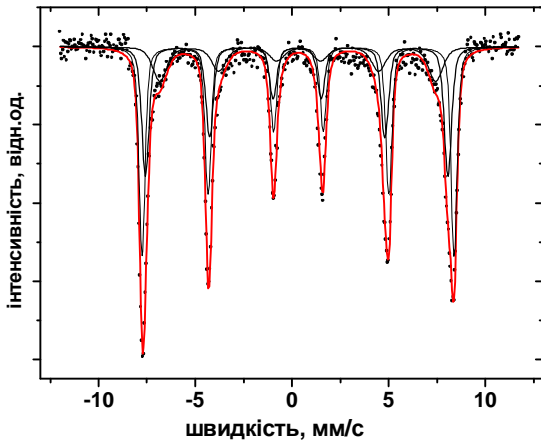


Рис. 4. Месбауерівський спектр літійового фериту, синтезованого за умови тривалості іонно-обмінних реакцій 0,5 доби та відпаленого при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 2 год.

та $n_{кр} = 1$ при $x = 0,5$ повинна дорівнювати близько 40 та 11 %, відповідно.

Очевидно, що модель Джиллео з $n_{кр} = 2$ незастосовна. Водночас, експериментальне значення відносної площі дублетної компоненти – 13,8 % при $n_{кр} = 1$ (рис. 3) близьке до розрахункового. Проте, для опису змін відносної інтегральної інтенсивності дублетної компоненти спектру з ростом тривалості іонно-обмінної реакції необхідно припустити, що при цьому відбувається зменшення параметра x , тобто матеріал втрачає літій, підтверджен чому не-

має. Варто відмітити, що модель Джілео, нехтує внутрішньопідгратковою взаємодією між катіонами заліза, що не відповідає дійсності. В іншій версії цієї моделі, розробленій Ісікавою [9], допускається присутність в заміщених феритах не парамагнітних центрів, а парамагнітних кластерів, проте релаксаційні ефекти все одно не враховуються. Базуючись на висновках огляду [10], можна стверджувати, що застосування моделей Джілео-Ісікави обмежене. Для експериментальної перевірки цього припущення зразок літійового фериту, синтезованого за умови тривалості іонно-обмінної реакції 0,5 доби, був відпалений при температурі $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ впродовж 2 год на повітрі. Месбауерівський спектр для цього зразка не містить дублетної компоненти і добре описується суперпозицією трьох секстетів (рис. 4, табл. 2).

Узагальнюючи, можна стверджувати, що частина матеріалу для усіх розглядуваних зразків літійового фериту формується частинками розмірами 8-10 нм, які перебувають в стані суперпарамагнетизму. З ростом тривалості реакції іонного обміну відносний вміст цих частинок зменшується і для випадку тривалості реакції синтезу рівній 3 доби він стає близьким до нуля.

Цей висновок узгоджується з результатами вимірювань питомої площі поверхні $S_{пит}$ зразків літійового фериту, здійснених методом адсорбційної порометрії (рис. 5). Спостерігається монотонний спад величини $S_{пит}$ з ростом тривалості синтезу матеріалу, що очевидно є наслідком збільшення лінійних розмірів частинок чи їх агломератів.

В рамках моделі частинок сферичної форми на основі отриманих експериментальних даних було оцінено середні розміри частинок матеріалу.

Застосовувалося рівняння $D = \frac{6}{rS_{\pi}\rho}$, де ρ – густина

літій-залізної шпінелі ($\rho = 4,78\text{ г/см}^3$ [11]). Отримані розміри частинок представлені в табл. 1. Порівнюючи розміри ОКР та оціночні розміри частинок для матеріалів отриманих за різних умов, можна стверджувати, що збільшення тривалості синтезу веде до активізації процесу в агломерації частинок та появи полікристалічних утворень.

Особливості мікроструктури матеріалу чинять прямий вплив на електричні властивості і визначатимуть ефективність його застосування в складі електродної композиції. Отримані методом імпедансної спектроскопії результати частотних залежностей дійсної частини питомої провідності представлено на рис. 6. Значення провідності літійового фериту корелюють з даними роботи [12].

Таблиця 2

Параметри надтонкої взаємодії месбауерівського спектру літійового фериту, синтезованого за умови тривалості іонно-обмінних реакцій 0,5 доби та відпаленого при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ впродовж 2 год

Компонента	Ізмерний зсув, мм/с	Квадрупольне розщеплення, мм/с	Ефективне поле на ядрі, кЕ	Інтегральна інтенсивність, %	Ширина лінії, мм/с
1	0,33	-0,02	501	47,0	0,38
2	0,23	-0,03	486	35,3	0,47
3	0,32	-0,05	443	17,7	0,88

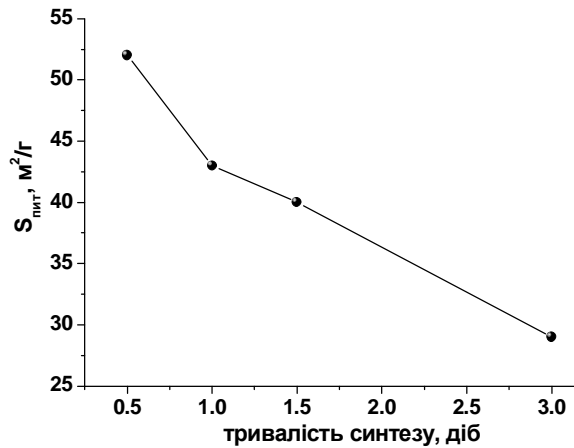


Рис. 5. Зміна питомої площі поверхні зразків літій-залізної шпінелі як функція тривалості синтезу.

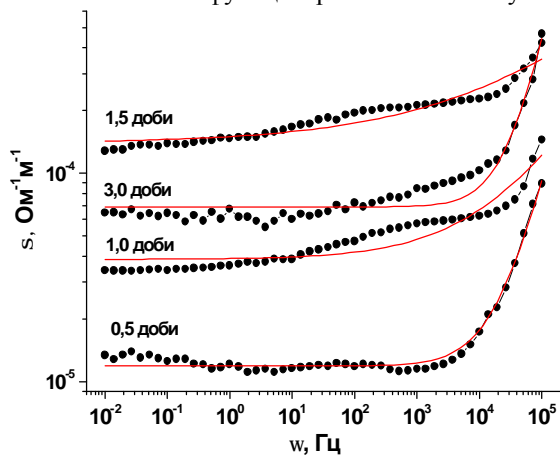


Рис. 6. Частотні залежності питомої провідності зразків літійового фериту отриманих за умови різної тривалості синтезу (точки – експеримент, суцільні лінії – результат моделювання).

Збільшення провідності матеріалів з ростом частоти пояснюється мозаїчною мікроструктурою досліджуваних шпінелей – частинки матеріалу, формуються кристалітами, провідність яких значно перевищує провідність міжзеренних границь. Водночас ще більший опір мають області дотику окремих частинок. Зважаючи на інформацію, викладену вище, можна вважати, що саме він вносить основний вклад в дійсну частину опору матеріалу. Зафіксований спад в області високих ($> 10^4$ Гц) частот для уявної частини провідності можна пов'язати з поведінкою ємнісної складової реактивного опору між-

частинкових границь. Літій-залізна шпінель характеризується присутністю іонної складової провідності, проте основний вклад вносить перескоковий механізм провідності, який полягає в електронному обміні між іонами заліза Fe^{2+} та Fe^{3+} . Перколяційна обмінна провідність суттєва у випадку електронного обміну між катіонами заліза, розміщеними в октапідгратці шпінелі [13].

Отримані дисперсійні криві провідності апроксимувалися залежністю Джоншера [14]: $s(w) = s_{dc} + Aw^n$, де s_{dc} – частотно незалежна складова провідності, A та n – константи (рис.6). Показник степеня n характеризує процес переносу заряду в розвпорядкованому середовищі.

Достовірність отриманих значень підтверджує чітка кореляція ходу значень провідності при постійному струмі та параметра n (рис. 7). Максимальне значення провідності фіксується для зразка, отриманого при часі синтезу 1,5 доби і саме для цього зразка параметр n приймає мінімальне значення.

Немонотонність ходу залежності $s_{dc}(w)$ можна пояснити впливом на провідність матеріалу двох конкуруючих факторів. З одного боку, зменшення розмірів частинок веде до росту відносного вмісту міжчастинкових границь, проте одночасно збільшується кількість точок омичного контакту між

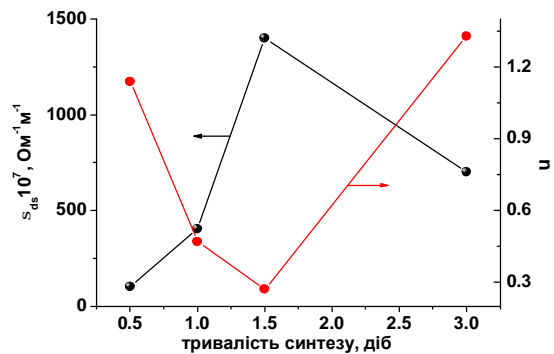


Рис. 7. Залежність провідності при постійному струмі σ_{dc} та параметру n , що характеризує процес переносу заряду в зразках літійового фериту від тривалості процесу синтезу.

частинками та скорочуються шляхи електронного транспорту в межах частинки. Ріст розмірів веде до зменшення складової реактивного опору, проте погіршуються умови переходу носіїв струму між час-

Таблиця 3

Параметри отримані в результаті апроксимації частотних залежностей питомої провідності зразків літій-залізної шпінелі співвідношенням Джоншера

Час реакції, дб	$\sigma_{dc} \cdot 10^7, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	A	n
0,5	101 ± 2	$1,6 \cdot 10^{-10} \pm 0,5 \cdot 10^{-10}$	$1,14 \pm 0,02$
1	403 ± 15	$3,7 \cdot 10^{-7} \pm 2,1 \cdot 10^{-7}$	$0,47 \pm 0,05$
1,5	1400 ± 59	$1,0 \cdot 10^{-5} \pm 0,4 \cdot 10^{-5}$	$0,27 \pm 0,03$
3	700 ± 17	$7,9 \cdot 10^{-11} \pm 5,5 \cdot 10^{-11}$	$1,33 \pm 0,06$

тинками. Таким чином оптимальний набір мікроструктурних параметрів спостерігається для матеріалу, отриманого за умови тривалості синтезу 1,5 доби.

Висновки

Розроблено та апробовано спосіб синтезу ультрадисперсного літійового фериту $\beta\text{-LiFe}_5\text{O}_8$ зі структурою шпінелі методом іонно-обмінної реакції, причому температури синтезу та постобробки матеріалу не перевищували 120°C . Детально розглянута залежність магнітної мікроструктури синтезованих матеріалів від тривалості іонно-обмінної реакції та обґрунтована незастосовність моделі Джилио-Ісікави при інтерпретації їх месбауерівських спектрів. Середні розміри частинок отриманих матеріалів лежать в діапазоні 25-40 нм при наявності фракції з розмірами 8-10 нм, яка перебуває в стані суперпарамагнетизму. Спостерігається монотонний спад питомої площі поверхні синтезованих зразків літій-залізної шпінелі $\beta\text{-LiFe}_5\text{O}_8$ з ростом тривалості синтезу. Отримані матеріали характеризуються випадковим розподілом іонів літію та заліза в октапідградці шпінелі, що підвищує їх електропровідність. Зафіксований немонотонний характер залежності питомої провідності від тривалості синтезу пояс-

нюється конкуренцією факторів, спричинених ростом середніх розмірів частинок – зменшенням відносного вмісту міжчастинкових границь та одночасним зменшенням ефективності омичного контакту між окремими частинками. Поєднання цих параметрів робить літій-залізну шпінель $\beta\text{-LiFe}_5\text{O}_8$ перспективною для використання в якості катодного матеріалу літійових джерел струму.

Коцюбинський В.О. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

Регуш Л.В. – студентка 5-го курсу Фізико-технічного факультету ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

Мокляк В.В. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України;

Груб'як А.Б. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

Іванічок Н.І. – кандидат фізико-математичних наук, провідний інженер кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

- [1] M.P. Bogdanovich. FTT 32(10), 3076 (1990).
- [2] V.M. Arzhavtin, N.N. Efimova, M.B. Ustimenkova, V.A. Finkel'. FTT 43(11), 2035 (2001).
- [3] B.E. Levin, Ju.D. Tret'jakov, L.M. Letjuk, Fiziko-himicheskie osnovy poluchenija, svojstva i primenenie ferritov («Metallurgija», Moskva, 1979).
- [4] W.R. Agami, M.A. Ashmawy, A.A. Sattar Structural. JMEPEG. 23, 604 (2013).
- [5] Hang Nam Oak, Kyung Seon Baek and Kyung Soo Yu. J. Phys.: Condens. Matter 10, 1131 (1998).
- [6] Hua Yang, Zichen Wang, Muyu Zhao, Jianping Wang, Dehua Han, Helie Luo, Li Wang. Materials Chemistry and Physics 48, 60 (1997).
- [7] Sh.Sh. Bashkirov, N.G. Ivojllov, E.S. Romanov, A.P. Kirmenskij. FTT 24(9), 2641 (1982).
- [8] M.A. Gilileo. Ed. by Wohlfarth 2, 53 (1989).
- [9] M. Petrera, A. Gennaro, N. Burriesci. Journal of Materials Science 17(2), 429 (1982).
- [10] J.M. Daniels, A. Rosencwai. Canadian Journal of Physics 48(4), 381 (1970).
- [11] L.A. de Picciotto, M.M. Thackeray. Materials Research Bulletin 21, 583 (1986).
- [12] R.S.T.M. Sohn, A.A.M. Macedo, M.M. Costa, S.E. Mazzetto, A.S.B. Sombra. Phys. Scr. 82, 7 (2010).
- [13] S.F. Mansour Frequency. Egypt. J. Solids 28(2), 263 (2005).
- [14] I.I. Popov, R.R. Nigmatullin, A.A. Khamzin and I.V. Lounev. Journal of Physics: Conference Series 394 (2012).

V.O. Kotsyubynsky¹, L.V. Regush¹, V.V. Moklyak², A.B. Hrubciak¹, N.Ya. Ivanichok¹

Structural, Magnetic and Electrical Properties of Highly Dispersed Lithium Iron Spinel Synthesized by Ion Exchange Method

¹*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, v_kotsyubynsky@mail.ru*

²*Institute of Metal Physics, National Academy of Science, 36 Ac. Vernadsky Boulevard., Kyiv, 03680, Ukraine, mvvmcv@mail.ru*

Highly dispersed lithium pentaferrite β -LiFe₅O₈ was synthesized by ion-exchange method at temperatures up to 120°C. Magnetic structure and specific surface area changes as a function of the ion-exchange reaction duration were analyzed. Obtained β -LiFe₅O₈ samples have random distribution of lithium and iron ions in octahedral sublattice of spinel structure that enhances their electrical conductivity. The model that explains of the conductivity dependence on the synthesis duration was proposed. It is expected that the combination of obtained materials electrical and morphological parameters will allow lithium pentaferrite β -LiFe₅O₈ become an effective cathode material for lithium power sources.

Keywords: lithium pentaferrite, ion-exchange reaction, Mossbauer spectroscopy, electrical conductivity.