

PACSnumbers: 61.05.Qr, 61.46.Hk, 61.82.Rx, 76.80.+y, 81.07.Bc, 81.20.Fw, 81.70.Pg

Мессбауерівські дослідження нанорозмірних фракцій шпінелей $\text{LiMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$, одержаних золь–гель-методом

Б. К. Остафійчук, І. М. Будзуляк, Т. Я. Бойчук, Р. В. Ільницький,
В. В. Мокляк*, А. М. Бойчук

*ДВНЗ «Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57,*

76025 Івано-Франківськ, Україна

**Інститут металлофизики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,*

бульв. Акад. Вернадського, 36,

03680, МСП, Київ, Україна

Роботу присвячено мессбауерівським дослідженням нанорозмірних порожків модифікованої йонами заліза літій-манганової шпінелі $\text{LiMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 2, 0, 5, 1, 0$). Встановлено, що, незалежно від вмісту Феруму, при температурі відпаду у 873 К утворюється фаза гематиту, вміст якої зменшується зі збільшенням ступеня заміщення. Показано, що відпад при температурі 1073 К приводить до утворення монофазної шпінельної структури з катіонами двовалентного Феруму в октапідґратниці. Доведено, що руйнування фази гематиту спричиняє збільшення вмісту Феруму в тетрапідґратниці шпінелі.

Ключові слова: шпінель, катіонне заміщення, катіонний розподіл, фазовий склад, Мессбауєрова спектроскопія.

Работа посвящена мессбауэровским исследованиям наноразмерных по-

Corresponding author: Tetyana Yaroslavivna Boychuk

E-mail: tanjusja29@rambler.ru

*SHEE 'Vasyl Stefanyk Precarpathian National University', 57 Shevchenko Str.,
76025 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

**G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., 03680 Kyiv, Ukraine*

B. K. Ostafiychuk, I. M. Budzulyak, T. Ya. Boychuk, R. V. Ilynskiy, V. V. Moklyak,
and A. M. Boychuk,

Mössbauer Study of Nanoscale Fractions of the $\text{LiMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ Spinel Fabricated by Sol–Gel Method, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 12: 1713–1724 (2015) (in Ukrainian).

рошков модифицированной ионами железа литий-марганцевой шпинели $\text{LiMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ($x = 0,2, 0,5, 1,0$). Установлено, что, независимо от содержания железа, при температуре отжига 870 К образуется фаза гематита, содержание которой уменьшается с увеличением степени замещения. Показано, что отжиг при температуре 1070 К приводит к образованию монофазной шпинельной структуры с катионами двухвалентного железа в октаподрешётке. Доказано, что разрушение фазы гематита влечёт за собой увеличение содержания железа в тетраподрешётке шпинели.

Ключевые слова: шпинель, катионное замещение, катионное распределение, фазовый состав, мёссбауэровская спектроскопия.

This work is concerned with the Mössbauer spectroscopic study of nanoscale powders of the $\text{LiMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ lithium–manganese spinel ($x = 0.2, 0.5, 1.0$) modified with iron ions. As found, the hematite phase is formed at the annealing temperature of 873 K independently of iron content, and its content is decreasing with increasing of the substitution degree. As shown, the annealing at 1073 K leads to formation of single-phase spinel structure with cations of divalent iron in octahedral sublattice. As proved, the destruction of hematite phase causes the increase of iron content in tetrahedral sites of spinel.

Key words: spinel, cationic substitution, cation distribution, phase composition, Mössbauer spectroscopy.

(Отримано 27 травня 2015 р.; остаточн. варіант — 4 вересня 2015 р.)

1. ВСТУП

Розвиток портативних джерел електричного живлення пристроїв електроніки та транспорту стимулював розроблення як літієвих акумуляторів, так і несиметричних систем накопичення енергії (гібридних суперконденсаторів (ГСК)) [1, 2]. Для одержання пристроїв з максимальними значеннями питомих експлуатаційних характеристик виконується пошук та вдосконалення існуючих матеріалів для анодної підсистеми. Літій-манганова оксидна шпинель у промисловому варіанті тривалий час використовується в літієвих джерелах струму [3–5], зокрема, в умовах високих значень струмів обміну. Це дало можливість апробувати такі матеріали в ролі основи Фарадейової електроди ГСК [6, 7]. Проте, фазова нестабільність сполуки LiMn_2O_4 при насиченні «гостьовими» йонами, а також низька електропровідність змушують використовувати катіонну модифікацію кристалічної структури цих матеріалів [8]. Зокрема, в роботі [9] показано ефективність заміщення залізом, що підвищує електропровідність та значення коефіцієнта дифузії літію в структурних порожнинах матриці. До того ж електрофізичні та електрохімічні властивості визначаються локалізацією елемента заміщення та морфологією частинок, які можна контролювати шляхом

зміни термочасових режимів синтези. Це дає можливість одержати структурно стабільну електродну речовину, що здатна працювати в режимі заряд–розряд протягом тривалого часу з високими значеннями питомої місткості та потужності.

У роботі методом Мессбауерової спектроскопії досліджено вплив заліза в системах $\text{LiMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ та температури їх спікання на фазовий склад і розподіл заліза за тетра- й октапідгратницями шпінелі.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Синтеза нанодисперсних порошоків $\text{LiMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ здійснювалася золь–гель-методом, для чого були приготовлені 0,2М розчини прекурсорів $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, які змішувались шляхом краплинного додавання з одночасним перемішуванням в магнетній мішалці при температурі 330 К. До одержаного колоїду додавався аміяк для досягнення $\text{pH} = 4$, після чого його поміщали в термостат для висушування і формування золю, а потім гелю при температурі 330 К. Далі виконувався відпал останнього при температурах 670, 870 та 1070 К протягом 4 годин. Одержано зразки шихтового складу $\text{LiMn}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$ та LiMnFeO_4 .

Вибір температури відпалу виконувався на основі аналізу дериватограм, зображених на рис. 1. Достатньо велика маса зразка втрачається в діязоні температур 420–470 К ($\cong 30\%$), а також у межах 620–670 К ($\cong 20\%$), що впливає з аналізу термогравіметри-

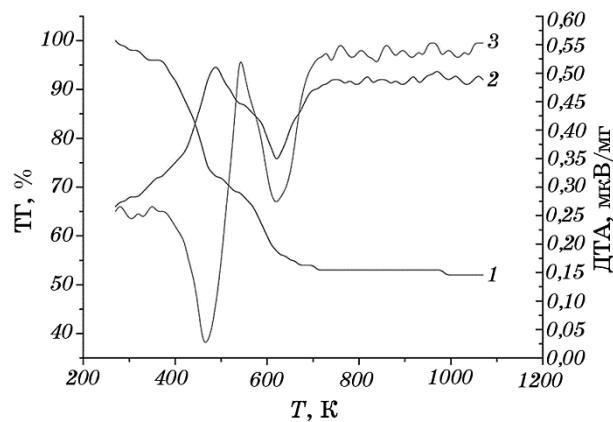


Рис. 1. Криві термогравіметрії (1), диференціальної термогравіметрії (2) та диференціальної термічної аналізи (3) золь–гель-синтезованих зразків шпінелі.

Fig. 1. The curves of thermogravimetry (1), differential thermogravimetry (2), and differential thermal analysis (3) for sol–gel synthesized spinel samples.

чної кривої. Такі зміни маси підтверджуються високими значеннями похідної маси по температурі (диференціальна термогравіметрична крива). Піки на кривих ДТА вказують на перебіг двох екзотермічних реакцій в цих температурних межах. Можна припустити, що перша втрата маси і виділення теплоти пов'язані з втратою води з висушеного гелю, інша — з вигоранням залишків нітратів. Вище температури 670 К інтенсивних піків на всіх трьох кривих немає. Проте, відпалені протягом 4 годин зразки при температурі 670 К виявились частково аморфними. Тому було підвищено температуру кінцевого оброблення спочатку до 870, а потім до 1070 К для утворення однофазної шпінельної структури.

Мессбауерівські спектри поглинання Fe^{57} одержано на спектрометрі MS 1104EM. У якості джерела γ -квантів використовували Co^{57} у матриці хрому активністю 100 мКі. Калібрування спектрів виконувалося відносно α -Fe. Розшифрування одержаних спектрів здійснювалось у прикладному пакеті Univem (параметр $\chi^2 < 0,35$).

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для вибору необхідного набору підспектрів у кожному з випадків використовувались результати попередньо виконаних X-променевих структурних досліджень [10], в яких було встановлено фазовий склад, а також розподіл катіонів заліза за тетра- та октапідгратницями шпінелі (табл. 1).

ТАБЛИЦЯ 1. Фазовий склад та параметри структури досліджуваних зразків.

TABLE 1. Phase composition and structure parameters of investigated samples.

Склад (за шихтою)	Температура відпалу, К	Додаткова фаза	Стала гратниці шпінелі А	Розподіл катіонів (А — тетра-, В — октапозиції)
$\text{LiMn}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_4$	870	—	8,1689	$(\text{Li}_{0,96}\text{Fe}_{0,04})_{\text{A}}[\text{Fe}_{0,02}\text{Mn}_{1,94}\text{Li}_{0,04}]_{\text{B}}\text{O}_4$
$\text{LiMn}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_4$	1070	—	8,2354	$(\text{Li}_{0,96}\text{Fe}_{0,04})_{\text{A}}[\text{Fe}_{0,02}\text{Mn}_{1,94}\text{Li}_{0,04}]_{\text{B}}\text{O}_4$
$\text{LiMn}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$	870	Гематит (7%)	8,2315	$(\text{Li}_{0,88}\text{Fe}_{0,11})_{\text{A}}[\text{Fe}_{0,07}\text{Mn}_{1,81}\text{Li}_{0,11}]_{\text{B}}\text{O}_4$
$\text{LiMn}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$	1070	—	8,2691	$(\text{Li}_{0,83}\text{Fe}_{0,16})_{\text{A}}[\text{Fe}_{0,04}\text{Mn}_{1,81}\text{Li}_{0,15}]_{\text{B}}\text{O}_4$
$\text{LiMn}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$	870	Гематит (10%)	8,2356	$(\text{Li}_{0,88}\text{Fe}_{0,09})_{\text{A}}[\text{Fe}_{0,37}\text{Mn}_{1,51}\text{Li}_{0,11}]_{\text{B}}\text{O}_4$
$\text{LiMn}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$	1070	—	8,3044	$(\text{Li}_{0,62}\text{Fe}_{0,37})_{\text{A}}[\text{Fe}_{0,12}\text{Mn}_{1,51}\text{Li}_{0,35}]_{\text{B}}\text{O}_4$
LiMnFeO_4	870	Гематит (12%)	8,2794	$(\text{Li}_{0,65}\text{Fe}_{0,29})_{\text{A}}[\text{Fe}_{0,63}\text{Mn}_{1,01}\text{Li}_{0,33}]_{\text{B}}\text{O}_4$
LiMnFeO_4	1070	—	8,3125	$(\text{Li}_{0,45}\text{Fe}_{0,54})_{\text{A}}[\text{Fe}_{0,46}\text{Mn}_{1,01}\text{Li}_{0,54}]_{\text{B}}\text{O}_4$

Заміщення залізом з ступенем $x = 0,2$ приводить до утворення двофазної системи при температурі відпалу 870 К. Основною є збуднена залізом фаза літій-манганової шпінелі, побічною фазою виявляється фаза гематиту, вміст якої в межах 10%. Проте при спіканні за температури 1070 К ця фаза відсутня, одночасно утворюється більш стехіометрична по відношенню до вмісту заліза фаза шпінелі.

Для систем з ступенями заміщення $x = 0,5$ та $x = 1,0$ спостерігалась подібна ситуація з погляду на вплив заміщення на фазовий склад та вплив температури відпалу на моно- чи гетерофазність системи: для всіх зразків з температурою відпалу 870 К характерна додаткова фаза гематиту, вміст якої знаходиться в межах 10%, при цьому зафіксоване її руйнування при додатковому відпалі шпінелі за температури 1070 К. Очікуваний вміст катіонів дещо відрізняється від одержаного внаслідок наближення експериментальних дифрактограм до теоретичних профілів фаз, присутніх у наших системах. Параметр ґратниці зростає при збільшенні вмісту заліза для кожної з температур відпалу і в загальному його значення є вищими для систем, відпалених при температурі 1070 К, що є свідченням збільшення вмісту заліза в шпінелі та більшого атомного розупорядкування.

На рисунках 2–4 наведено Мессбауєрові спектри літій-манганової шпінелі загального складу $\text{LiMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$, які мають складну надтонку структуру. Для ідентифікації компонентів спектрів застосували моделі: біноміальний [11] і Джилео [12]. Оскільки в ґратниці шпінелі залізо може знаходитись в тетрапозиціях та в октапідґратниці з оточенням магнетними катіонами з тетрапідґратниці, йому мають відповідати секстети, що характеризуються ма-

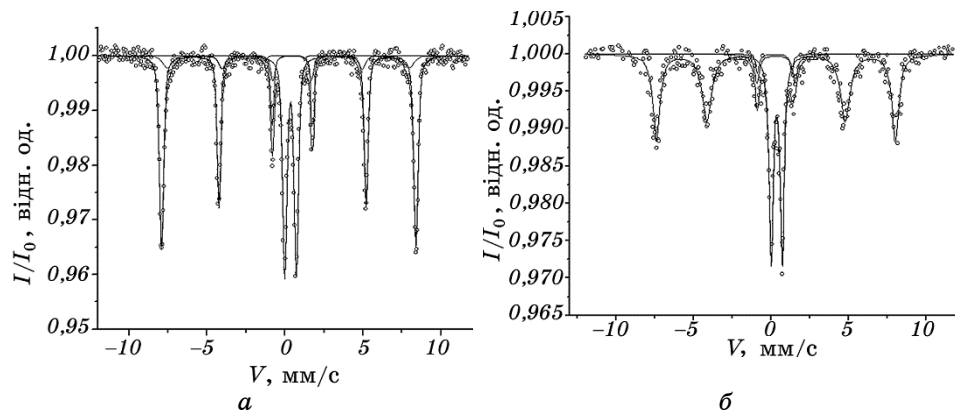


Рис. 2. Мессбауєрові спектри зразків $\text{LiMn}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$ при температурі відпалу 870 К (а) та 1070 К (б).

Fig. 2. Mössbauer spectra of samples $\text{LiMn}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$ at annealing temperature 870 K (a) and 1070 K (b).

гнетним розщепленням.

Проте, невисокі ступені заміщення залізом призводять до того, що з'являться магнетно нееквівалентні позиції заліза. Для прикладу, залізо в октапозиціях може мати до $n = 6$ «магнетних» сусідів. Ймовірність утворення положень іонів заліза в октаедричних позиціях, нееквівалентних у магнетному відношенні [11], описують за допомогою біноміального розподілу:

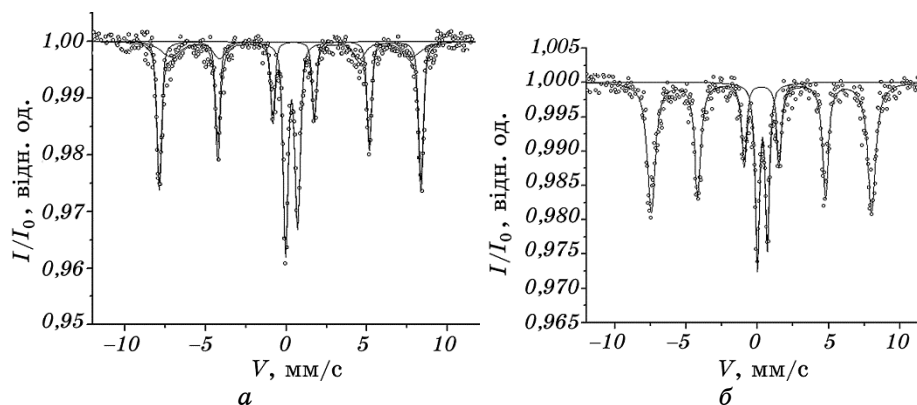


Рис. 3. Мессбауєрові спектри зразків $\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$, синтезованих при температурі відпалу 870 К (а) та 1070 К (б).

Fig. 3. Mössbauer spectra of samples $\text{LiMn}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$ at annealing temperature 870 K (a) and 1070 K (b).

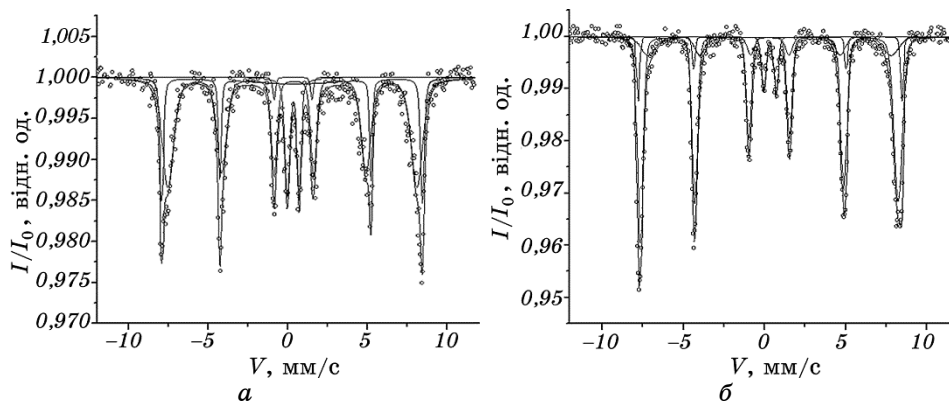


Рис. 4. Мессбауєрівські спектри зразків LiMnFeO_4 , синтезованих при температурі відпалу 870 К (а) та 1070 К (б).

Fig. 4. Mössbauer spectra of samples LiMnFeO_4 at annealing temperature 870 K (a) and 1070 K (b).

$$P(n, x) = \binom{6}{n} x^n (1 - x)^{6-n}.$$

Цей вираз дає відносну кількість йонів в октаедричних позиціях, які при даній концентрації x немагнетних катіонів у тетрапідгратниці матимуть у шістьці ближніх сусідів n немагнетних йонів. Згідно з моделлю Джилео [12], якщо для певного катіона в октапозиціях кількість магнетних катіонів тетрапідгратниці $n \leq 2$, то він виключається з магнетної взаємодії і поводить себе як парамагнетний іон.

Спектри зразка $\text{LiMn}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$ при різних температурах відпалу представлені на рис. 2. Структура цих спектрів являє собою суперпозицію двох секстетів та одного парамагнетного дублета. Основна частина заліза ($\cong 59\%$) в цьому зразку належить фазі гематиту, про що свідчать параметри квадрупольного розщеплення та величина магнетного поля на ядрі, що схожі до описаних в [13] для сполуки Fe_2O_3 . Секстет 2 зі значенням магнетного поля на ядрі близько 472 кЕ відноситься до атомів заліза, що локалізовані в тетрапозиціях шпінелі. Парамагнетний дублет при цьому відповідає за залізо в октапозиціях, що оточене немагнетними катіонами в тетраедричних вузлах. Додаткові секстети в зразках з ступенями заміщення залізом 0,5 та 1 передбачені розрахованою за біноміальним розподілом ймовірності оточення октазаліза трьома (зразки $\text{LiMn}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$ та LiMnFeO_4) та чотирма (зразок LiMnFeO_4) магнетними катіонами в тетрапідгратниці. Параметри компонентів Мессбауерових спектрів золь-гель-синтезованих систем представлені в табл. 2. На рисунку 3 представлено експериментальні Мессбауерові спектри зразків зі ступенем заміщення $x = 0,5$. Мессбауерів спектер зразка, відпаленого при температурі 870 К, розшифрований з використанням того ж набору компонентів, що і шпінелі $\text{LiMn}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$, одержаної за цієї ж температури. Відмінності в інтегральній інтенсивності секстету 2 (9% для системи $\text{LiMn}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$ і 16% для $\text{LiMn}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$) вказує на те, що зростає вміст заліза в тетрапозиціях. До того ж вміст заліза в октапозиціях залишається практично незмінним. Це пов'язано зі збільшенням вмісту заліза в шпінельній фазі.

На рисунку 4 представлено спектри шпінельних систем LiMnFeO_4 . Для спектрів всіх зразків, що відпалені при температурі 870 К, характерним є Зеєманів секстет з параметрами $Q_s = -0,21$ мм/с та $H = 506$ кЕ. Ці лінії однозначно можна віднести до ядер заліза в фазі гематиту [13], появу якої зафіксовано Х-променевою методою [10]. Відносну площу шестірки в спектрах, що відноситься до гематиту в шпінелі при різних ступенях заміщення залізом, представлено на рис. 5. Зменшення інтегральної інтенсивності від 59% для зразка $\text{LiMn}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$ до 23% для LiMnFeO_4 , свідчить про те, що збільшення ступеня заміщення йонами заліза призводить до зростання його вмісту в шпінельній фазі.

Це також підтверджено розрахунками кількості йонів Fe в утворених фазах гематиту й шпінелі (рис. 6), що визначався шляхом множення відносної площі компонентів, які відповідали за залізо в цих фазах, на вміст заліза, який передбачений розрахованою ших-

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри компонентів Мессбауєрових спектрів золь-гель-синтезованих систем (I_s — величина ізомерного зсуву, Q_s — квадрупольне розщеплення, H — величина поля на ядрі, G — ширина лінії, S — інтегральна інтенсивність).

TABLE 2. Parameters of components of Mössbauer spectra for sol-gel systems (I_s —the value of isomer shift, Q_s —quadrupole splitting, H —value of the field at the nucleus, G —line width, S —integral intensity).

Компоненти спектрів	I_s , мм/с	Q_s , мм/с	H , кЕ	G , мм/с	S , %
LiMn_{1,8}Fe_{0,2}O₄ (870)					
Секстет 1 (гематит)	0,36	-0,21	506	0,33	59
Секстет 2 (шпінель А)	0,33	-0,02	472	0,69	9
Дублет 1 (шпінель В)	0,34	0,73		0,32	32
LiMn_{1,8}Fe_{0,2}O₄ (1070)					
Секстет 1 (шпінель А)	0,30	-0,01	479	0,54	62
Дублет 1 (шпінель В)	0,35	0,71		0,30	36
Дублет 2 (Fe ²⁺)	0,22	2,20		0,21	2
LiMn_{1,5}Fe_{0,5}O₄ (870)					
Секстет 1 (гематит)	0,36	-0,21	504	0,33	51
Секстет 2 (шпінель А)	0,30	0,10	470	0,76	16
Дублет 1	0,34	0,74		0,27	33
LiMn_{1,5}Fe_{0,5}O₄ (1070)					
Секстет 1 (шпінель А)	0,28	0,01	479	0,66	49
Секстет 2 (шпінель В)	0,29	-0,01	488	0,33	23
Дублет 1 (шпінель В)	0,35	0,70		0,31	25
Дублет 2 (Fe ²⁺)	0,46	2,29		0,36	3
LiMnFeO₄ (870)					
Секстет 1 (гематит)	0,36	-0,21	509	0,31	23
Секстет 2 (шпінель В)	0,38	-0,13	492	0,39	36
Секстет 3 (шпінель А)	0,17	0,08	472	1,02	24
Дублет 1 (шпінель В)	0,32	0,74		0,35	12
LiMnFeO₄ (1070)					
Секстет 1 (шпінель В)	0,29	-0,01	493	0,46	69
Секстет 2 (шпінель А)	0,33	0,02	461	1,15	16
Секстет 3 (шпінель В)	0,33	0,01	503	0,21	8
Дублет 1 (шпінель В)	0,33	0,77		0,32	6
Дублет 2 (Fe ²⁺)	0,33	2,46		0,19	1

тою.

Всі зразки, відпалені при 1070 К, мають в структурі йони заліза в стані Fe^{2+} , свідченням чого є дублет з величиною квадрупольного розщеплення $Q_S = (2,20-2,46)$ мм/с. На рисунку 7 зображено вміст у

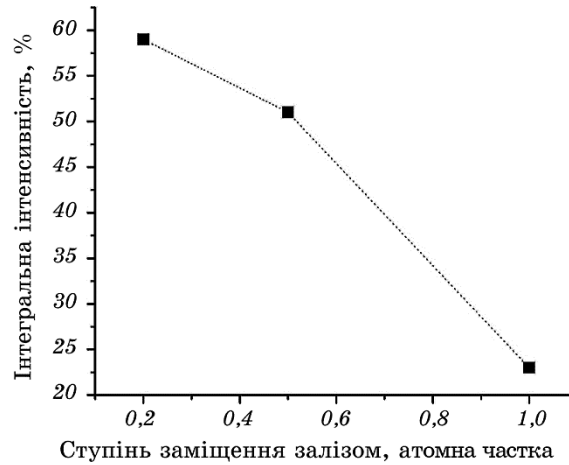


Рис. 5. Інтегральна інтенсивність підспектра фази гематиту залежно від вмісту заліза в зразках шпінелі $LiMn_{2-x}Fe_xO_4$, синтезованої при 870 К.

Fig. 5. Integral intensity of sub-spectrum of hematite phase depending on the iron content in the spinels $LiMn_{2-x}Fe_xO_4$ synthesized at 870 K.

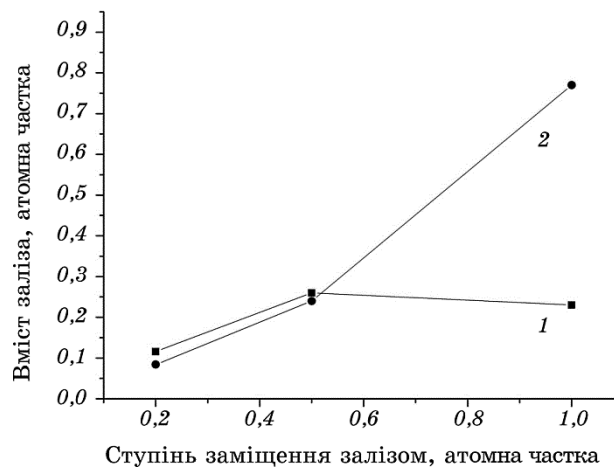


Рис. 6. Залежність вмісту заліза у фазі гематиту (1) та шпінелі (2) від ступеня заміщення.

Fig. 6. The dependence of the iron content in hematite (1) and spinel (2) phase on substitution degree.

відсотках двовалентного заліза, встановлений за значеннями інтегральної інтенсивності вищеописаного дублету, та вміст його в шпінелі для всіх ступенів заміщення, визначений шляхом множення відносної площі дублету на вміст заліза в шпінелі, одержаний X-променевою методою. Крива 1 на рис. 7 відображає усереднене значення y кількості катіонів двовалентного заліза, яка міститься в формульній одиниці $\text{LiMn}_{2-x}(\text{Fe}_{3+2-x-y}\text{Fe}_{2+y})\text{O}_4$.

Максимальний вміст Fe^{2+} зафіксований для системи $\text{LiMnFe}_{0,5}\text{O}_4$. Це пов'язано з тим, що для цього зразка в октапозиціях знаходиться найбільший вміст заліза. Дублет 1 на усіх спектрах відповідає ядрам заліза з октапідгратниці, які, згідно з моделлю Джилео, виключені з магнетної взаємодії внаслідок ближнього оточення ≤ 2 катіонів з тетрапідгратниці.

Для всіх ступенів заміщення в зразках, відпалених при температурі 1070 К, секстет 1 відповідає за залізо в тетрапідгратниці, вміст якого при підвищенні температури збільшується (рис. 8). Руйнування фази гематиту, свідченням чого є відсутність характерної магнетної шестірки з від'ємним квадрупольним розщепленням, спричиняє вивільнення заліза, яке займає тетраедричні та октаедричні позиції шпінельної фази. Відсотковий вміст цього компонента добре корелює з вмістом заліза в тетрапозиціях, значення якого одержані внаслідок встановлення розподілу катіонів за підгратницями

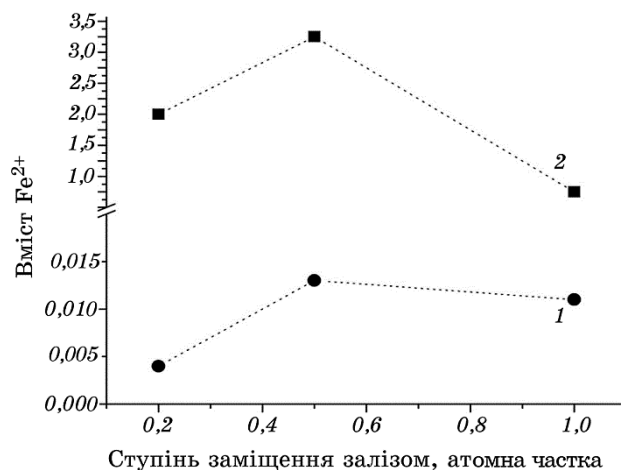


Рис. 7. Вміст двовалентного заліза в гратниці шпінелі при різних ступенях заміщення (1 — на формульну одиницю шпінелі, 2 — у % від кількості заліза в зразку).

Fig. 7. The content of bivalent iron in the spinel lattice at different degrees of substitution (1—in formula unit of spinel, 2—in % of the amount of iron in the sample).

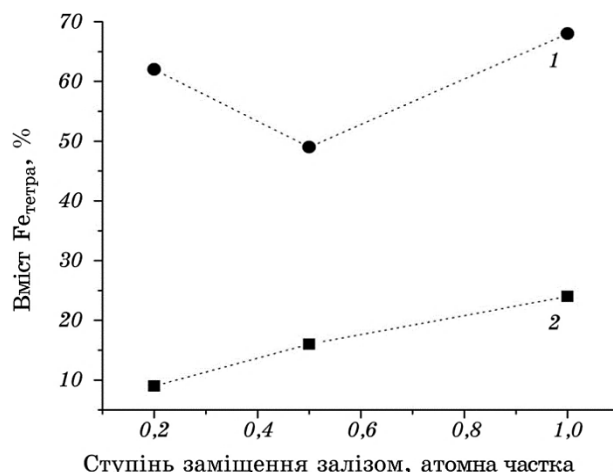


Рис. 8. Вміст у відсотках заліза в тетрапозиціях кристалічної ґратниці шпінелі $\text{LiMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ за температур синтези у 870 К (1) та 1070 К (2), визначений за відносною площею компонентів Мессбауєрового спектра.

Fig. 8. The percentage content of iron in the tetrahedral sublattice of spinel $\text{LiMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ synthesized at temperatures of 870 K (1) and 1070 K (2), which was determined by relative area of Mössbauer spectra component.

X-променевою методою [10]. Для ступенів заміщення $x = 0,5$ та $x = 1$ спостерігається поява додаткових магнетних секстетів. Це зв'язано із зростанням ймовірності оточення йонів заліза в октапозиціях трьома і більше магнетними сусідами з тетрапідґратниці.

4. ВИСНОВКИ

Показано, що при заміщенні мангану залізом в шпінелі LiMn_2O_4 в ході синтези за температури 1070 К відбувається утворення монофазної шпінельної структури. В цьому режимі руйнується фаза гематиту, яка присутня в зразках $\text{LiMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$, синтезованих за 870 К.

Встановлено, що підвищення температури відпалу від 870 до 1070 К призводить до утворення заліза в стані Fe^{2+} , що може свідчити про відновлення заліза в октаедричних позиціях шпінельної ґратниці.

На основі експериментальних даних з'ясовано, що внаслідок руйнування фази гематиту залізо входить в шпінельну структуру переважно в тетрапозиції.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Y. Wang and Y. Xia, *Electrochem. Commun.*, **7**: 1138 (2005).
2. G. Pell Wendy and E. Brian Conway, *J. Power Sources*, **136**: 334 (2004).

3. І. М. Гасюк, *Фізика і хімія твердого тіла*, **12**, № 2: 275 (2011).
4. А. В. Потапенко, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **2**, № 2: 175 (2011).
5. А. М. Бойчук, В. В. Угорчук, Т. Я. Бойчук, М. І. Гасюк, *Ж. нано- та електрон. фіз.*, **5**, № 3: 03034 (2013).
6. Б. К. Остафійчук, І. М. Будзуляк, Н. Я. Іванічок, *Фізична інженерія поверхні*, **10**, № 1: 72 (2012).
7. Т. Я. Бойчук, І. М. Будзуляк, Н. Я. Іванічок, Р. П. Лісовський, Б. І. Рачій, *Ж. нано- та електрон. фіз.*, **7**, № 1: 01019 (2015).
8. В. О. Сычева, А. В. Чуриков, *Электрохимическая энергетика*, **9**, № 4: 175 (2009).
9. В. М. Пилипів, А. М. Бойчук, П. О. Сулим, С. В. Войтків, Т. Я. Бойчук, М. І. Гасюк, *Фізика і хімія твердого тіла*, **15**, № 3: 350 (2014).
10. І. М. Гасюк, А. М. Бойчук, Т. Я. Бойчук, І. П. Яремій, Л. С. Кайкан, В. В. Угорчук, *Фізична інженерія поверхні*, **12**, № 4: 535 (2014).
11. О. В. Кобаєв, *Фізика і хімія твердого тіла*, **9**, № 1: 58 (2008).
12. M. A. Gilleo, *Ferromagnetic Materials* (Ed. E. P. Wohlfarth) (Amsterdam: North-Holland: 1989), vol. **2**, ch. 1.
13. O. M. Leminea, M. Sajieddine, M. Bououdinac, R. Msalam, S. Mufti, and A. Alyamani, *J. Alloys Compd.*, **502**: 279 (2010).

REFERENCES

1. Y. Wang and Y. Xia, *Electrochem. Commun.*, **7**: 1138 (2005).
2. G. Pell Wendy and E. Brian Conway, *J. Power Sources*, **136**: 334 (2004).
3. I. M. Gasyuk, *Fizyka i Khimiya Tverdogo Tila*, **12**, No. 2: 275 (2011) (in Ukrainian).
4. A. V. Potapenko, *Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverkhni*, **2**, No. 2: 175 (2011) (in Ukrainian).
5. A. M. Bojchuk, V. V. Ugorchuk, T. Ya. Bojchuk, and M. I. Gasyuk, *J. Nano- Electron. Phys.*, **5**, No. 3: 03034 (2013) (in Ukrainian).
6. B. K. Ostafijchuk, I. M. Budzulyak, and N. Ya. Ivanichok, *Fizychna Inzheneriya Poverkhni*, **10**, No. 1: 72 (2012) (in Ukrainian).
7. T. Ya. Bojchuk, I. M. Budzulyak, N. Ya. Ivanichok, R. P. Lisovs'kyj, and B. I. Rachij, *J. Nano- Electron. Phys.*, **7**, No. 1: 01019 (2015) (in Ukrainian).
8. V. O. Sycheva and A. V. Churykov, *Elektrokhimicheskaya Energetika*, **9**, No. 4: 175 (2009) (in Russian).
9. V. M. Pylypiv, A. M. Bojchuk, P. O. Sulym, S. V. Vojtkiv, T. Ya. Bojchuk, and M. I. Gasyuk, *Fizyka i Khimiya Tverdogo Tila*, **15**, No. 3: 350 (2014) (in Ukrainian).
10. I. M. Gasyuk, A. M. Bojchuk, T. Ya. Bojchuk, I. P. Yaremij, L. S. Kajkan, and V. V. Ugorchuk, *Fizychna Inzheneriya Poverkhni*, **12**, No. 4: 535 (2014) (in Ukrainian).
11. O. V. Korpayev, *Fizyka i Khimiya Tverdogo Tila*, **9**, No. 1: 58 (2008) (in Ukrainian).
12. M. A. Gilleo, *Ferromagnetic Materials* (Ed. E. P. Wohlfarth) (Amsterdam: North-Holland: 1989), vol. **2**, ch. 1.
13. O. M. Leminea, M. Sajieddine, M. Bououdinac, R. Msalam, S. Mufti, and A. Alyamani, *J. Alloys Compd.*, **502**: 279 (2010).