

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА
«ИССЛЕДОВАНИЕ ДОПИРОВАННЫХ АТОМАМИ ВАНАДИЯ
ФОСФАТОВ ЛИТИЯ-ЖЕЛЕЗА ПРИ РАЗНЫХ СТЕПЕНЯХ
ДЕЛИТИРОВАНИЯ МЕТОДАМИ МЕССБАУЭРОВСКОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ»

Выполнила студентка
405 группы
Ковалькова Мария Владимировна

_____ подпись студентки

Научный руководитель:
Ярославцев Сергей Андреевич

_____ подпись научного руководителя

Допущена к защите «___» _____ 2020 г.

Зав. кафедрой общей физики

проф. Салецкий Александр Михайлович

_____ подпись зав. кафедрой

Москва

2020

Оглавление

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 2 |
| ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР | 4 |
| ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА | 12 |
| 2.1. Синтез и электрохимическая зарядка образцов..... | 12 |
| 2.2. Постановка мессбауэровского эксперимента | 16 |
| 2.3. Модельная расшифровка спектров | 17 |
| ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИТИЕВЫХ ФОСФАТОВ ЖЕЛЕЗА, ДОПИРОВАННЫХ АТОМАМИ ВАНАДИЯ | 19 |
| 3.1. Описание мессбауэровских спектров | 19 |
| 3.2. Совместная обработка мессбауэровских спектров, измеренных при разных температурах. | 20 |
| 3.3 Результаты исследования. | 22 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ | 30 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ | 32 |

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы являются одними из самых популярных перезаряжаемых источников энергии. Они уже давно применяются в бытовой технике, а именно в портативных электронных устройствах, а с недавних пор и в средствах передвижения — электромобилях. Именно поэтому актуальной задачей на сегодняшний день является улучшение электрохимических характеристик литий-ионных аккумуляторов. Важно отметить, что их показатели напрямую зависят от свойств материалов, используемых в качестве анода и катода. Последнее время значительное внимание приковано к такому материалу как фосфооливин LiFePO_4 , который является отличным решением для катодного материала. Железо, входящее в данное соединение, находится в изобилии на Земле, что, в том числе, определяет относительно низкую стоимость данного соединения. Более того, фосфат лития-железа является экологичным и позволяет получить высокую емкость аккумулятора и отличается высокой термической и химической устойчивостью. Однако, несмотря на все преимущества, некоторые электрохимические характеристики все же требуют усовершенствования. Соединения такого рода как LiFePO_4 являются полупроводниками и имеют низкую электронную и ионную проводимости при комнатной температуре, что является одним из главных недостатков материала [1]. Из литературных данных известно, что частичное замещение атомов железа атомами других металлов может улучшить их электронную и ионную проводимости [2].

В данной работе проводились исследования материала LiFePO_4 , допированного атомами ванадия с разной концентрацией и подверженного различным степеням электрохимической зарядки. Химическая формула изучаемого образца — $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{V}_y\text{PO}_4$ ($x \approx 1, 0.5, 0$; $y \approx 0.05, 0.1$). Существует большое количество публикаций по исследованиям литиевых фосфатов железа с различными замещениями. Однако материалы, в которых использовалось замещение атомов железа атомами ванадия, малоизучены.

Исследования проводились при помощи методов мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe при двух различных температурах: 300 К и 5.5 К. Для получения более точных результатов производилась совместная обработка спектров, полученных при разных температурах. Этот метод позволяет не только определить значения сверхтонких параметров парциальных спектров с большей точностью, но и обнаружить новые локальные состояния атомов железа. Наряду с методами мессбауэровской спектроскопии, использовались и другие методы: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и рентгенодифракционные методы. Основной целью данной работы является изучение влияния допирования атомами ванадия на локальные состояния атомов железа на различных стадиях электрохимической зарядки и сравнение результатов с исследованными ранее допированными и недопированными фосфатами железа [3].

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Литиевый фосфат железа является очень популярным материалом для научных исследований из-за химической устойчивости, относительно низкой стоимости, экологичности. В литературе представлены многочисленные результаты рентгеновского и мессбауэровского анализов. Изучались как кристаллическая и магнитная структуры образца в незаряженном и заряженном состоянии, так и процесс зарядки-разрядки. Основываясь на литературных данных рентгеновских исследований, можно утверждать, что кристаллическая структура LiFePO_4 (рисунок 1) является орторомбической ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), относится к пространственной группе $Pnma$ типа оливин. Например, в работе [4] получены значения параметров элементарной ячейки и ее объем: $a = 10.33 \text{ \AA}$, $b = 6.01 \text{ \AA}$, $c = 4.69 \text{ \AA}$ и $V = 290.99 \text{ \AA}^3$. Кроме того, установлено, что атомы фосфора занимают тетраэдрические позиции, в то время как атомы железа и лития — октаэдрические (M2 и M1). Таким образом, литиевый фосфат железа состоит из трех различных полиэдров: PO_4 , FeO_6 и LiO_6 . Октаэдры FeO_6 соединяются с четырьмя другими через общие углы в плоскости bc , а LiO_6 соединяются с двумя другими вдоль оси b через смежные ребра. Каждый октаэдр с атомом железа имеет общее ребро с двумя октаэдрами LiO_6 и одним тетраэдром PO_4 . Кроме того, PO_4 имеет два общих ребра с LiO_6 (рисунок 1).

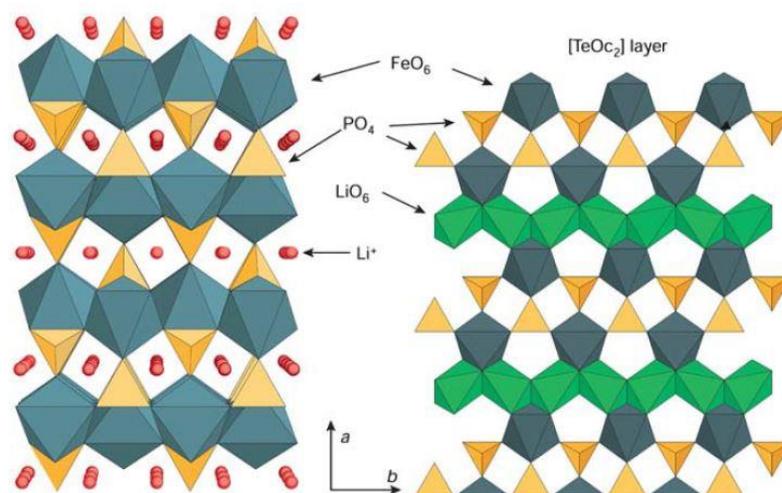


Рисунок 1. Структура LiFePO_4 и его слой в плоскости (ab) [10].

В процессе электрохимической зарядки катодного материала происходит деинтеркаляция атомов лития из структуры образца. При этом происходит изменение валентности атомов железа с 2+ на 3+. Известно, что за ионную составляющую проводимости отвечает подвижность ионов Li^+ . Они могут перемещаться по структуре вдоль трех направлений: [010], [001] и [101]. Энергии активации, необходимая для миграции вдоль каждого из этих направлений, составляют 0.55 эВ, 3.36 эВ и 2.89 эВ [5]. Из-за большой разницы между энергиями переход ионов лития с одного направления на другое невозможно. Обратим внимание на то, что энергия активации в направлении [010] имеет минимальное значения, именно поэтому установлено [6], что ионная проводимость в литиевых фосфатах крайне анизотропна и имеет практически нулевое значение вдоль осей a и c , следовательно, миграция ионов лития в процессе зарядки происходит по каналам, расположенным вдоль оси b .

Результаты рентгеновских исследований [7,8] полностью заряженного образца показали, что он, так же, как и исходный образец, имеет орторомбическую структуру ($a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90$) с пространственной группой $Pnma$ типа оливин. Также определены параметры кристаллической решетки данной структуры: $a = 9.81 \text{ \AA}$, $b = 5.79 \text{ \AA}$, $c = 4.78 \text{ \AA}$ и $V = 271.68 \text{ \AA}^3$ [8]. Можно заметить, что данные значения слабо отличаются от параметров элементарной ячейки структуры незаряженной фазы. Это является одной из главных причин хороших электрохимических характеристик фосфата лития-железа.

При помощи нейтронографии была изучена магнитная структура фосфата лития-железа и его делитированной формы [9]. Установлено, что оба образца являются антиферромагнетиками в магнитоупорядоченной области температур (т.е. при температуре ниже точки Нееля). При этом в результате изменения валентности атомов железа и изменения структуры в процессе электрохимической зарядки (трансформация LiFePO_4 в FePO_4) температура Нееля увеличивается со значения 52 К до 125 К, а ориентация магнитных

моментов изменяется на $\pi/2$: в структуре LiFePO_4 магнитные моменты ориентированы вдоль оси b , в структуре FePO_4 — под малым углом к оси a в плоскости ab .

Существует множество научных исследований, посвященных изучению механизма деинтеркаляции атомов лития из фосфата лития-железа. Несмотря на существование некоторых неразрешенных вопросов касательно данного процесса, принято считать, что деинтеркаляция атомов лития происходит с образованием двух фаз LiFePO_4 и FePO_4 . Принято несколько основных моделей данного двухфазного процесса: “ядро-оболочка”, ее усовершенствованная версия, “мозаика” и “домино-каскад” [10]. Рассмотрим данные модели более подробно. Модель “ядро-оболочка” предполагает образование ядра, состоящего из фазы LiFePO_4 , и оболочки, состоящей из фазы FePO_4 . При этом в процессе электрохимической зарядки происходит миграция границы раздела фаз LiFePO_4 и FePO_4 таким образом, что объем сферического “ядра” уменьшается. Модель мозаики аналогична описанной выше модели, однако в ней также допускается возможность начала процессов внедрения или извлечения ионов лития сразу же в нескольких областях. Несмотря на достаточно хорошее согласование с экспериментальными данными, эти модели не берут во внимание анизотропию движения ионов лития. Именно поэтому была предложена новая модель “ядро-оболочка”, согласно которой движение ионов лития по каналам, расположенным вдоль оси b происходит асинхронно. При этом извлечение ионов лития происходит из центральной зоны частицы, в то время как в процессе разрядки введение лития начинается с периферии. Таким образом, на протяжении всего цикла существуют две фазы: эллипсоидального “ядра” FePO_4 , вытянутого вдоль оси b и его “оболочки” LiFePO_4 (рисунок 2). Одной из моделей, наиболее подробно описывающей процесс делитирования является “домино-каскад” [11]. Данная модель предполагает высокую ионную и электронную проводимость из-за образования поляронов на границе раздела фаз. Одно из главных отличий модели “домино-каскад” от “ядра-оболочки” заключается в характере

образования этой границы. Последняя подразумевает сосуществование двух разных областей LiFePO_4 и FePO_4 внутри каждой частицы. Однако согласно модели “домино-каскад” все частицы заряжаются последовательно, и, следовательно, однофазны.

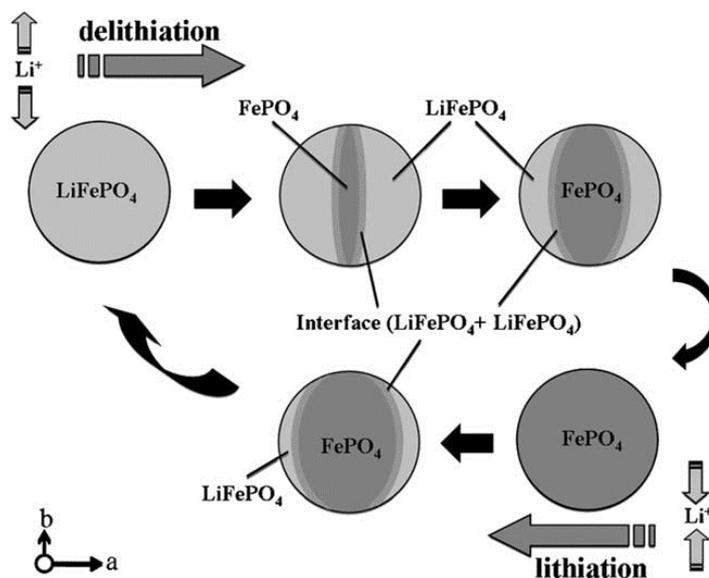


Рисунок 2. Схематическое представление новой модели “ядро- оболочка” [10].

Кроме того, существует предположение об образовании твердого раствора Li_xFePO_4 при делиитировании атомов лития из исследуемой структуры [10]. Согласно некоторым исследованиям, твердый раствор Li_xFePO_4 образуется при высоких температурах (порядка или больше $450\text{ }^\circ\text{C}$) для значений x , лежащих в области $0 \leq x \leq 1$ [12-15]. При понижении температуры образуются две различные фазы LiFePO_4 и FePO_4 [12]. Кроме того, при комнатной температуре обнаружены промежуточные метастабильные фазы твердого раствора $\text{Li}_{0.75}\text{FePO}_4$ и $\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$. Установлено, что при размере частиц 45 нм может существовать фаза твердого раствора, а при размерах $\sim 15\text{ нм}$ и ниже частица полностью состоит из данной фазы [16].

Мессбауэровская спектроскопия активно применяется для изучения фосфата лития-железа. Данный метод позволяет определить характер электрического и магнитного взаимодействия ядер ^{57}Fe , что предоставляет информацию об электронной структуре и ближайшем окружении атомов железа, входящих в исследуемый образец. Согласно ранее проведенным

мессбауэровским исследованиям в широком диапазоне температур (от 8 К до 900 К), температура Дебая для атомов железа в структуре LiFePO_4 составляет (418 ± 10) К [17]. Данное значение было найдено из зависимости параметра мессбауэровского спектра – сдвига мессбауэровской линии – от температур, при которых проводились мессбауэровские исследования. Используя приближение Дебая для колебаний кристаллической решетки, было найдено значение фактора Лэмба-Мессбауэра для комнатной температуры $f = 0.785$. Спектры образца LiFePO_4 , полученные при комнатной температуре (300 К), являются суперпозицией двух квадрупольных дублетов. Они соответствуют двух- и трехвалентным атомам железа, находящимся в различных фазах: LiFePO_4 и FePO_4 [18, 19]. В процессе делитирования ионов лития происходит изменение соотношения интенсивности данных парциальных спектров. Кроме того, проводились мессбауэровские исследования в области температур, когда образцы находятся в магнитоупорядоченном состоянии (при температуре ниже температуры Нееля) [20, 21]. В таком состоянии мессбауэровский спектр образца имеет восемь линий поглощения, то есть квадрупольные дублеты расщепляются в октеты. Это свидетельствует о том, что при низких температурах должна использоваться обработка в рамках модели полного гамильтониана, учитывающего комбинированное, электрическое квадрупольное и магнитное дипольное, взаимодействие

Как уже отмечалось ранее, фосфатам лития-железа свойственна довольно низкая ионная проводимость. Однако, установлено, что легирование LiFePO_4 атомами других металлов, имеющими более низкое оксидное состояние, чем Fe^{3+} , способно улучшить данную характеристику [2]. В ранее проведенных исследованиях использовалось допирование различными атомами, например, Ni, Co, Mn, Zn. По итогам мессбауэровских исследований установлено, что эти атомные примеси в структуре как заряженного, так и незаряженного образцов распределены по позициям атомов железа не случайным образом так, что в ближайшем катионном окружении Fe находится не больше одного атома допанта [22, 23]. Кроме того, на основе результатов

мессбауэровских исследований была установлена особенность процесса электрохимической зарядки образца, допированного атомами Mn [24]. Зарядка в образцах $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ($y = 0.1 - 0.3$) происходит в два этапа: изменение валентности атомов допанта происходит после изменения валентности атомов железа. Согласно большинству работ, в которых проводились рентгеновские исследования, допированные фосфаты лития-железа имеют орторомбическую структуру типа оливин с пространственной группой $R\bar{3}m$, что аналогично структуре недопированного образца. Кроме того, отмечено слабое изменение параметров кристаллической решетки при допировании различными атомами [25, 26, 27]. Например, в результате внедрения атомов Zn в структуру LiFePO_4 на позиции атомов железа происходит анизотропное искажение элементарной ячейки и ее объем увеличивается по сравнению с недопированным образцом [28].

В ряде работ в качестве допанта фосфата лития-железа использовались атомы ванадия. Было установлено, что допированный атомами ванадия LiFePO_4 демонстрирует наилучшие электрохимические характеристики среди допированных фосфатов лития-железа [29-32]. Однако механизмы, с помощью которых атомы ванадия улучшают электрохимические свойства материала до конца не установлены. В работе [33] изучались фосфаты лития-железа, допированные атомами V, приготовленные тремя разными методами: методом твердофазной реакции, модифицированным методом твердофазной реакции и методом образования раствора. Для реализации метода образования раствора использовались такие начальные соединения, как $\text{LiOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NH_4VO и лимонная кислота. В методе твердофазной реакции в качестве исходных соединений использовались Li_2CO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NH_4VO_3 и лимонная кислота. Модифицированный метод твердофазной реакции отличается от предыдущего метода отсутствием $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, а вместо кристаллогидрата оксалата железа (II) использовался $\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Анализ кристаллической структуры образца проводился с помощью рентгеновской дифракционной и абсорбционной

спектроскопий. В результате работы было установлено, что в допированном атомами ванадия LiFePO_4 , приготовленном модифицированным методом твердофазной реакции, атомы V не внедряются в структуру, а находятся в примесных фазах на поверхности структуры ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ или V_2O_3). В то время как для образцов, приготовленных обычным методом твердофазной реакции или методом образования раствора, атомы ванадия входят в изучаемую структуру в октаэдрические позиции атомов железа. Кроме того, было установлено, что наиболее заметное улучшение электрохимических свойств (емкости, скорости процессов зарядки/разрядки и стабильности циклирования) наблюдается в том случае, если атомы ванадия входят в структуру и занимают позиции атомов железа. Также было выявлено, что у допированных ванадием фосфатов лития-железа изменяются параметры элементарной ячейки: значения a и b уменьшаются, в то время как значение параметра c остается неизменным, в результате чего объем элементарной ячейки уменьшается.

В работе [34] исследовался фосфат лития-железа, допированный атомами ванадия в различных концентрациях x ($0 \leq x \leq 0.13$). Для изучения образцов применялись методы рентгеновской дифрактометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. По результатам исследований установлено, что в независимости от концентрации атомов ванадия, валентность железа остается постоянной и равняется $2+$, в то время как валентность атомов ванадия может изменяться от значения $4+$ до $3+$. При увеличении концентрации атомов ванадия в исследуемой структуре электронная проводимость повышается, однако ионная проводимость лития повышается при малых степенях допирования, но снижается при дальнейшем увеличении концентрации атомов ванадия. Поэтому оптимальная концентрация ванадия составляет не больше 0.07 . Также в [34] указывается на то, что при концентрации атомов ванадия более чем 0.08 структура становится двухфазной: при $0.08 \leq x \leq 0.1$, помимо фазы LiFePO_4 на поверхности образуются нанобласти $\text{VO}_2(\text{B})$, при

$x \geq 0.11$ образуется фаза $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, которая сосуществует с фазой LiFePO_4 , допированной атомами V. А при более низкой концентрации атомов ванадия $0 \leq x \leq 0.07$, они встраиваются в структуру на позиции атомов железа, не образуя новую фазу, и имеют валентность 4^+ . Результаты рентгенодифракционного анализа согласуются с данными, полученными авторами прошлой статьи [33], а также установлено, что с увеличением концентрации атомов V уменьшается объем элементарной ячейки данной структуры.

Рентгеновские дифракционные исследования, проведенные в [30], также показывают, что объем элементарной ячейки фосфата лития-железа, допированного атомами ванадия, уменьшается с ростом концентрации допанта V в структуру. Установлено, что фазовый состав образца зависит от температуры синтеза. При синтезе образцов при температуре $T=550^\circ\text{C}$ атомы ванадия встают на позиции атомов железа, и структура представляет собой твёрдый раствор $\text{LiFe}_{1-3/2y}\text{V}_y\text{PO}_4$. Установлено, что в таком случае атомы ванадия имеют валентность 3^+ и находятся в октаэдрическом окружении. При этом если синтез происходит при температуре $T=650^\circ\text{C}$ образуется новая фаза NASICON $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, в то время как при синтезе образца при $T=700^\circ\text{C}$ образуются сразу три фазы: $\text{LiFe}_{1-3/2y}\text{V}_y\text{PO}_4$, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и Fe_2P . Структура с тремя различными фазами имеет наилучшие электрохимические свойства. Это вызвано тем, что фаза Fe_2P является электропроводящей, а фаза $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ — электрохимически активна.

Существует достаточно много исследований фосфатов лития-железа допированных атомами ванадия. Однако, на сегодняшний день не было ни одной работы, посвященной мессбауэровским исследованиям данного катодного материала и исследованиям его в процессе электрохимической зарядки. Именно поэтому в бакалаврской работе методами мессбауэровской спектроскопии и рентгенографии исследовались фосфаты лития-железа, допированные атомами ванадия в различных концентрациях и подверженные электрохимической зарядке. Кроме того, для более подробного исследования локальных состояний атомов железа мессбауэровские исследования

проводились при разных температурах: при комнатной температуре и при температуре ниже температуры магнитного упорядочения (300 К и 5.5 К).

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Синтез и электрохимическая зарядка образцов

Синтез образцов, исследуемых в данной работе, производился в Институте общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова. Для синтеза фосфата лития-железа используется метод золь-геля [35, 36], который реализуется следующим образом:



Синтез образцов, допированных атомами ванадия, $\text{LiFe}_{1-y}\text{V}_y\text{PO}_4$ ($y = 0.05, 0.1$), реализовался тем же методом, однако, помимо исходных материалов, указанных выше, в реакции использовалось расчетное количество NH_4VO_3 . После синтеза образец покрывался тонким слоем аморфного углерода [37]. С помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) получена микрофотография образца $\text{LiFe}_{0.99}\text{V}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ с увеличением (рисунок 3).

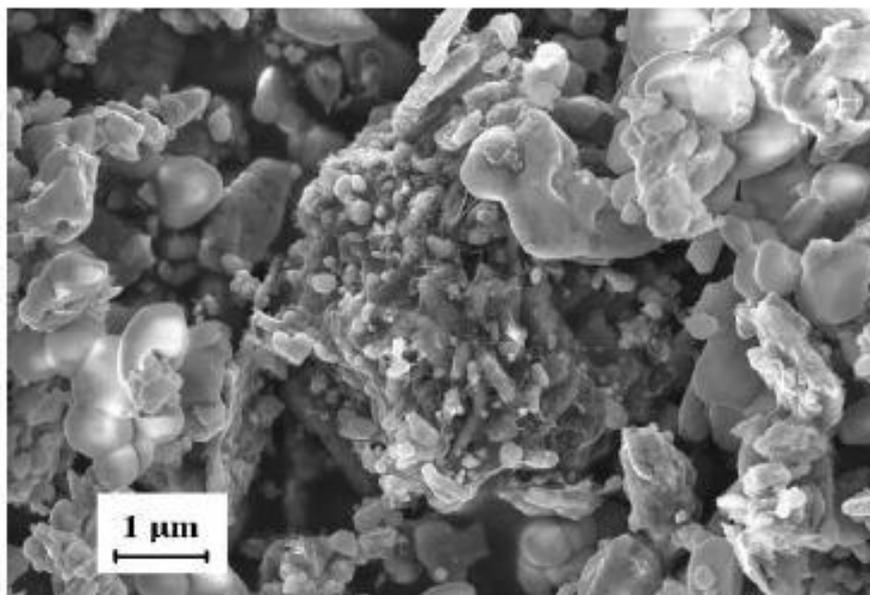


Рисунок 3. СЭМ микрофотография $\text{LiFe}_{0.99}\text{V}_{0.01}\text{PO}_4/\text{C}$ с увеличением [37].

Как уже упоминалось ранее, в данной работе помимо образцов с различным количеством внедренных атомов ванадия в исследуемую

структуру, изучались образцы, подверженные различным степеням электрохимической зарядки. Приготовление катодного материала и осуществление процесса зарядки производилось в Институте физической химии и электрохимии (ИФХЭ) РАН им А.Н. Фрумкина. Электродную пасту готовили путем смешивания 85% $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$, 10% проводящей сажи и 5% связующего вещества (поливинилиденфторид), растворяющегося в безводном N-метилл-2-пирролидиноне. Полученную пасту наносили тонким слоем на стальную нержавеющую катодную сетку, затем, полученный электрод спрессовывали и сушили. Электрохимические испытания проводили в герметично закрытых трехэлектродных ($\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{Li}/\text{Li}$) элементах. В качестве электролита использовался раствор 1M LiPF_6 в смеси этиленкарбоната диэтилкарбоната и диметилкарбоната (1:1:1). Электрохимическое циклирование ячеек проводилось в диапазоне потенциалов от 2.5 до 4.0 В с помощью зарядно-разрядного стенда ЗРУ 50мА-10В (ООО “НТЦ Бустер”, Россия). При этом протекала деинтеркаляция лития из образцов с одновременным переводом атомов железа в трехвалентное состояние [37]. На рисунке 4 представлены кривые зарядки/разрядки для исследуемых образцов при плотности тока 20 мА г⁻¹. В процессе зарядки поддерживалось постоянное значение тока путем изменения напряжения. Максимально допустимое значение напряжения выбиралось таким образом, чтобы большая часть атомов железа в образце переходила в трехвалентное состояние, но при этом не происходила деградация образца. Из рисунка 4 видно, что электрод с большим количеством допанта $\text{LiFe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{PO}_4$ демонстрирует чуть меньшую емкость. Однако, несмотря на ухудшение электроемкости образца с большим количеством атомов ванадия, в результате исследования его методом мессбауровской спектроскопии, можно с большей

точностью определить характер влияния допирования на изучаемую структуру.

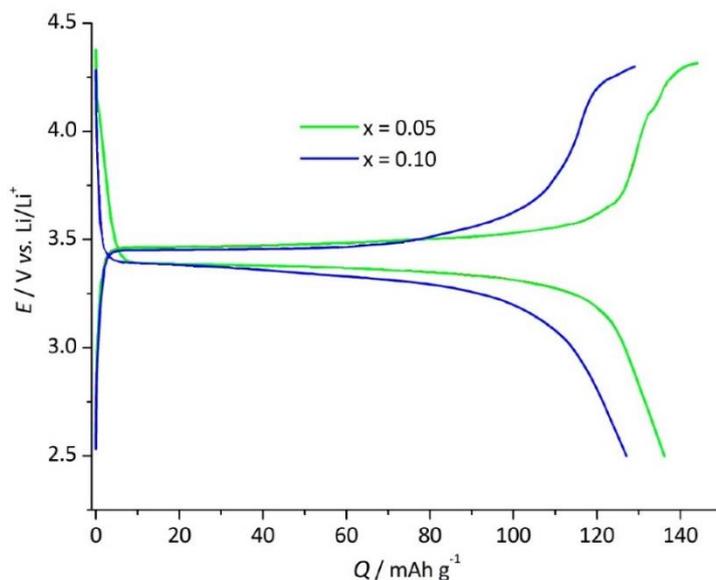


Рисунок 4. Кривые зарядки-разрядки для $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4$ ($x = 0,05, 0,1$).

Для изучения кристаллической структуры полученных образцов также в Институте общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова были получены рентгеновские спектры для литированных образцов (рисунок 5). По результатам данных дифрактограмм было установлено, что образцы имеют орторомбическую структуру с пространственной группой $Pnma$ типа оливин.

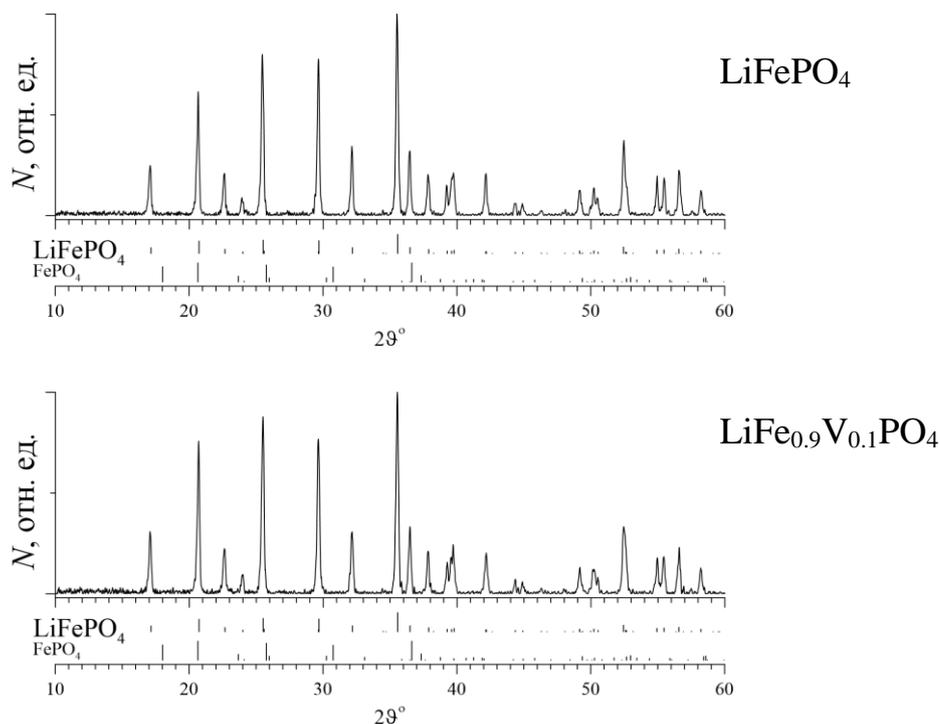


Рисунок 5. Рентгеновские дифрактограммы LiFePO_4 и $\text{LiFe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{PO}_4$

Были получены также значения параметров кристаллической решетки и проведено их сравнение со значениями параметров, соответствующих недопированным фосфатам лития-железа (таблица 1). Как следует из таблицы, объем элементарной ячейки уменьшается в результате внедрения атомов ванадия в изучаемую структуру, что согласуется с предыдущими исследованиями.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки для образцов LiFePO_4 и $\text{LiFe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{PO}_4$.

| Образец | a , нм | b , нм | c , нм | V , нм ³ |
|--|--------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|
| LiFePO_4 | 10.341 ± 0.001 | 6.014 ± 0.001 | 4.691 ± 0.001 | 292.26 ± 0.02 |
| $\text{LiFe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{PO}_4$ | 10.333 ± 0.001 | 6.012 ± 0.001 | 4.697 ± 0.001 | 291.78 ± 0.03 |

Кроме этого, для образца $\text{LiFe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{PO}_4$ был проведен анализ методом фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Полученный спектр в диапазоне энергий связи 2р электронов атомов ванадия, представлен на рисунке 6. Было установлено, что на поверхности максимально делитированного образца концентрация атомов ванадия составляет 0.76 ат.% Fe.

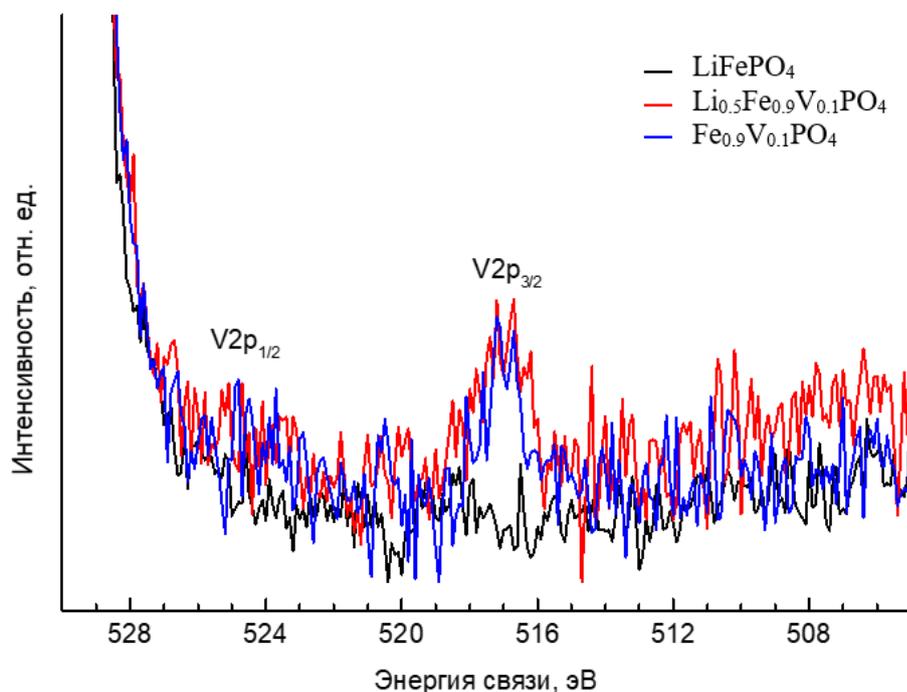


Рисунок 6. Спектры XPS для различных образцов фосфата лития-железа.

2.2. Постановка мессбауэровского эксперимента

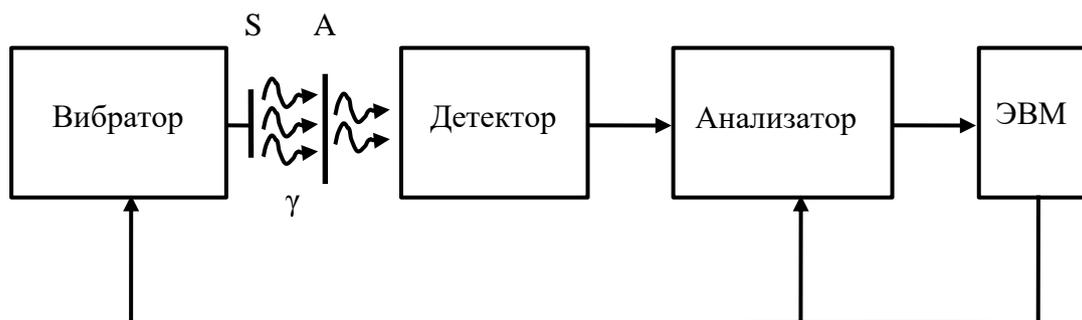


Рис. 7. Функциональная схема мессбауэровского спектрометра

На рисунке 7 схематически изображен источник γ -квантов S, находящийся в движении, и покоящийся поглотитель A, который также является и исследуемым образцом.

Части, из которых состоит мессбауэровский спектрометр и их основные функции:

- Вибратор обеспечивает определенную форму зависимости времени от доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя;
- детектор регистрирует акты резонансного поглощения или испускания γ -квантов, испускания электронов конверсии или вторичных рентгеновских квантов, формирует электрические импульсы;
- анализатор производит сортировку и накопление электрических импульсов;
- ЭВМ собирает и централизует информацию и производит управление электронными блоками мессбауэровского спектрометра;

Мессбауэровский спектр представляет собой зависимость интенсивности счета электрических импульсов, которые сформированы детектором и зарегистрированы анализатором за заданное количество времени от доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя.

В данной работе для исследования образцов методами мессбауэровской спектроскопии использовался спектрометр MS-110 Em в режиме постоянного ускорения. В качестве источника γ -квантов был взят

изотоп ^{57}Co , а калибровочным образцом являлся эталонный образец $\alpha\text{-Fe}$. Зависимость доплеровской скорости от времени имеет «треугольную» форму. Спектр регистрировался в 1024 каналах анализатором при увеличении и уменьшении скорости. Однако при изменении направления скорости, то есть в верхушке треугольника, регистрация не осуществлялась.

2.3. Модельная расшифровка спектров

Для обработки спектров использовалась программа SpectrRelax [38], которая позволяет восстанавливать несколько независимых функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров, а также проводить модельную расшифровку.

Можно выделить следующие задачи при расшифровке получаемых в эксперименте мессбауэровских спектров:

- поиск и идентификация линий в спектрах
- выбор оптимальной модели расшифровки, единой для всех образцов данной серии,
- расшифровка и интерпретация исходных спектров на основе результатов поиска значений сверхтонких параметров парциальных спектров в рамках принятой модели.

Задача расшифровки мессбауэровских спектров связана с поиском физических параметров, которыми определяется форма огибающей спектра. Известно, что для описания спектров, соответствующих образцам с магнитоупорядоченной структурой, используется модель секстета Зеемана. Согласно данной модели, энергия электрического квадрупольного взаимодействия мала по сравнению с энергией магнитного дипольного взаимодействия. Однако в данной работе для обработки некоторых спектров магнитоупорядоченных образцов использовалась модель Гамильтона. В данной модели учитывается произвольное комбинированное магнитное дипольное взаимодействие и электрическое квадрупольное сверхтонкое взаимодействие. Ядерным переходам между основными состояниями ядер ^{57}Fe в модели перехода соответствуют восемь резонансных линий. При

обработке спектров в такой модели варьируются следующие параметры: сдвиг мессбауэровской линии δ , константа квадрупольного взаимодействия e^2qQ , эффективное магнитное поле в области расположения ядра H_n . Также для однозначной расшифровки мессбауэровского спектра необходимо определить значения углов θ и φ и параметр асимметрии η . Углы θ и φ – значения полярного и азимутального углов, задающих направление сверхтонкого магнитного поля H_n в главных осях тензора градиента электрического поля. Нахождения оптимальных значений параметров спектра, соответствующих выбранной модели, решается с помощью минимизации составного функционала χ^2 .

Кроме этого, обработка спектров магнитоупорядоченных образцов проводилась согласно модели суперпарамагнитной релаксации. Такая модель создана в рамках модели зеемановского секстета. Так как время жизни возбужденного состояния ядра сравнимо со временем перехода между состояниями с различными проекциями спина частицы, при этом энергия перехода между уровнями, соответствующими этим проекциями, сравнима с тепловой на мессбауэровских спектрах будут проявляться релаксационные эффекты. Данная модель учитывает это явление.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИТИЕВЫХ ФОСФАТОВ ЖЕЛЕЗА, ДОПИРОВАННЫХ АТОМАМИ ВАНАДИЯ

3.1. Описание мессбауэровских спектров

Мессбауэровские исследования проводились для фосфатов лития-железа, содержащих различное количество атомов допанта в структуре и подверженных разным степеням делитирования (~0%, 50%, 100%). Для каждого из вышеупомянутых образцов мессбауэровские спектры были получены при температурах ~300 и 5.5 К.

Мессбауэровские спектры, полученные при одной температуре, но для образцов с различным количеством атомов допанта ($V=0.05$, $V=0.1$), имеют схожий визуальный характер. Так, в случае исходного и максимально делитированного образцов, спектры, полученные при комнатной температуре, представляют собой две ярко выраженные резонансные линии (рисунок 8). Спектры, соответствующие частично делитированным образцам, представляют собой совокупность пар резонансных линий поглощения, которые наблюдаются в спектрах литированного и делитированного образцов. Для обработки данных спектров была выбрана модель, состоящая из нескольких квадрупольных дублетов. Интенсивность каждого из парциальных спектров изменяется в процессе зарядки.

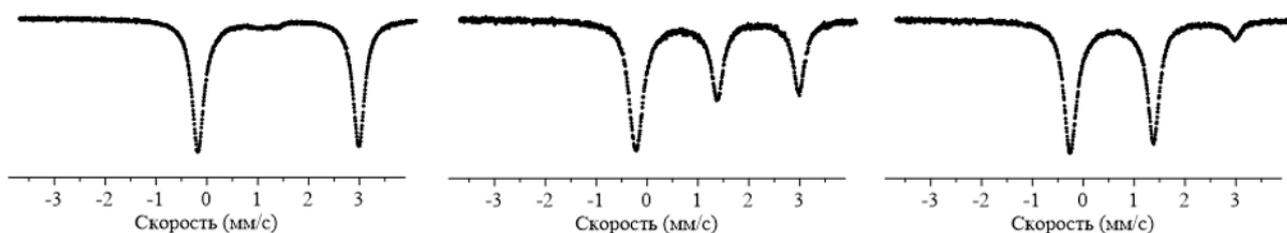


Рисунок 8. Мессбауэровские спектры образцов $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{PO}_4$ с различной степенью делитирования ($x \sim 1, 0.5, 0$) полученные при $T=300$ К.

Спектры, полученные при температуре 5.5 К, соответствуют образцам в магнитоупорядоченном состоянии. При переходе в область низких температур каждая из пар резонансных линий расщепляется в общем случае на восемь линий (рисунок 9). В спектрах максимально и частично делитированных

образцов можно заметить сильную асимметрию крайних и внутренних линий парциальных спектров (на рисунке 9 показано синими линиями), что свидетельствует о наличии нескольких парциальных спектров.

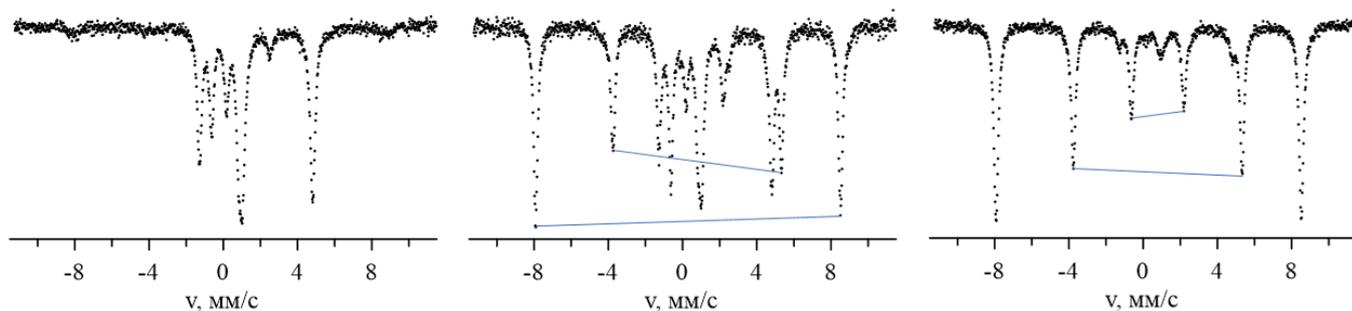


Рисунок 9. Мессбауэровские спектры образцов $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{PO}_4$ с различной степенью дельитирования ($x \sim 1, 0.5, 0$), полученные при $T=5.5$ К.

Также это может быть вызвано отрицательной корреляцией значений квадрупольного расщепления и сверхтонкого магнитного поля у различных парциальных спектров.. Эти локальные состояния соответствуют Fe^{3+} , так как при максимальной степени электрохимической зарядки большая часть атомов железа имеют валентность 3+. Это значит, что в структуре появились новые локальные состояния трехвалентных атомов железа, вызванные внедрением атомов ванадия в изучаемую структуру. Для обработки данных спектров была выбрана модель нескольких октетов Гамильтона и секстета, в котором учитывается релаксационный характер спектра. Появление такого парциального спектра вызвано релаксационным поведением магнитных моментов атомов железа.

3.2. Совместная обработка мессбауэровских спектров, измеренных при разных температурах.

Для обработки мессбауэровских спектров, полученных при разных температурах для одного и того же образца, использовалась модель совместной обработки спектров. Такая модель была выбрана в качестве итоговой ввиду того, что однозначная и независимая расшифровка спектров фосфатов лития-железа, допированных атомами ванадия, полученных при температурах 300 К и 5.5 К, представляется трудоемкой задачей, а иногда и

вовсе невозможной. При обработке низкотемпературных спектров моделью Гамильтона определение значений сверхтонких параметров вызывает множество неоднозначностей: разные наборы параметров H_n , e^2qQ , η , θ и φ приводят к получению практически идентичной формы парциального спектра. Однако, из обработки данных спектров можно однозначно определять относительные интенсивности парциальных спектров, соответствующих разным позициям атомов железа. Из обработки спектров, полученных при комнатной температуре, в свою очередь следует однозначное определение такого параметра мессбауэровского спектра, как квадрупольное смещение. Значение квадрупольного смещения, найденное при обработке спектров, полученных при комнатной температуре, связывается со значением константы квадрупольного взаимодействия e^2qQ для спектров, полученных при низкой температуре, известным соотношением:

$$\varepsilon = \frac{e^2qQ}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}.$$

Определение данного значения помогает найти совокупность значений оставшихся параметров (H_n , η , θ и φ). Таким образом, спектры, полученные при комнатной температуре и при температуре ниже магнитного упорядочения, для одного образца являются взаимодополняющими, а их совместная обработка позволяет более точно и корректно описать мессбауэровские спектры.

Известно, что для различных структур значения температур Дебая для колебательных спектров ядер ^{57}Fe неодинаковы. Это приводит к тому, что значения вероятностей эффекта мессбауэра для таких структур тоже не совпадают. Однако, при понижении температуры разница в значениях эффекта мессбауэра для различных температур Дебая понижается. Таким образом, при комнатной температуре для атомов, находящихся в структурах LiFePO_4 и FePO_4 , значения вероятности эффекта Мессбауэра сильно различаются. В связи с этим, значение относительного вклада в интенсивность всего спектра, полученного при комнатной температуре, отклоняется от

значения концентрации атомов железа. Поэтому для получения верных результатов в спектрах, полученных при температуре 5.5 К и ~300 К, при совместной обработке связываются следующим соотношением отношения интенсивностей парциальных спектров, соответствующих атомам одной валентности:

$$\frac{I(\text{Fe}^{3+}[i])}{I(\text{Fe}^{3+}[j])} \Big|_{T=300 \text{ К}} = \frac{I(\text{Fe}^{3+}[i])}{I(\text{Fe}^{3+}[j])} \Big|_{T=5.5 \text{ К}} \quad (1)$$

$$\frac{I(\text{Fe}^{2+}[k])}{I(\text{Fe}^{2+}[l])} \Big|_{T=300 \text{ К}} = \frac{I(\text{Fe}^{2+}[k])}{I(\text{Fe}^{2+}[l])} \Big|_{T=5.5 \text{ К}} \quad (2), \text{ где}$$

$n = i, j, k, l$ и соответствует разным локальным состояниям атомов железа.

3.3 Результаты исследования.

В результате обработки спектров, полученных при комнатной температуре (рисунок 10), были определены значения сверхтонких параметров найденных парциальных спектров. В таблице 2 указан диапазон значений этих параметров для спектров образцов при разных степенях зарядки для разных концентраций атомов допанта. Сравнив данные значения с данными многочисленных мессбауэровских исследований фосфатов лития-железа, можно утверждать, что атомы железа находятся в двух- и трехвалентных высокоспиновых состояниях, а относительные содержания атомов железа разной валентности изменяются в процессе зарядки.

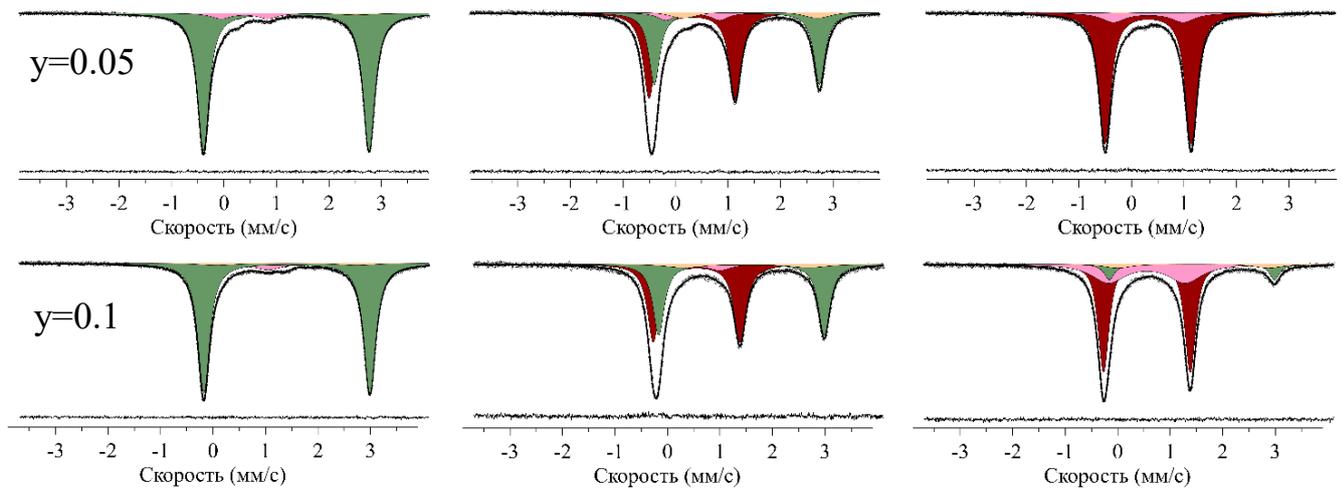


Рисунок 10. Мессбауэровские спектры образцов с различной степенью делитирования ($x \sim 1, 0.5, 0$), полученные при $T=300 \text{ К}$, для $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{V}_y\text{PO}_4$.

Таблица 2. Диапазон значений сверхтонких параметров мессбауэровских спектров фосфатов лития-железа, допированных атомами ванадия, полученных при $T=300$ К.

| V | 0.05 | | 0.1 | |
|----|-----------------|----------------------|-----------------|----------------------|
| | δ , мм/с | ε , мм/с | δ , мм/с | ε , мм/с |
| 2+ | 1.221–1.464 | 1.197–1.473 | 1.225–1.315 | 1.12–1.78 |
| 3+ | 0.426– 0.476 | -0.769–(-0.479) | 0.426–0.450 | -0.774–(-0.414) |

Результаты обработки спектров, полученных при температуре 5.5 К представлены на рисунке 11. Было установлено, что атомы железа одной валентности находятся в различных локальных состояниях. Спектр, отмеченный на рисунках 10, 11 зеленым цветом, соответствует двухвалентными атомам железа, в ближайшем катионном окружении которых находятся четыре других двухвалентных атомов железа или ванадия ($\text{Fe}^{2+}[\text{4}(\text{Fe},\text{V})^{2+}]$). Парциальный спектр, отмеченный песочным цветом, является спектром релаксационного характера, соответствующий двухвалентным атомам железа. Парциальный спектр бордового цвета соответствует трехвалентным атомам железа, в окружении которых находятся только трехвалентные атомы железа ($\text{Fe}^{3+}[\text{4Fe}^{3+}]$). Параметры данного парциального спектра схожи с параметрами недопированного делитированного образца. Парциальный спектр, отмеченный розовым цветом, также соответствует катионам Fe^{3+} . Однако его значения сверхтонких параметров отличаются от значений парциального спектра $\text{Fe}^{3+}[\text{4Fe}^{3+}]$. Это говорит о новом локальном состоянии атомов железа в исследуемых образцах, вызванном допированием атомами ванадия. Такое модифицированное локальное состояние будет обозначаться $\text{Fe}^{3+}[\text{mod}]$.

В таблицах 3, 4 представлены численные результаты обработки мессбауэровских спектров, полученных при низкой температуре для образцов с разным количеством атомов ванадия. В результате обработки были найдены значения относительной интенсивности парциальных спектров, сдвига мессбауэровской линии, константы квадрупольного взаимодействия или

квадрупольного смещения, а также величина сверхтонкого магнитного поля на ядре.

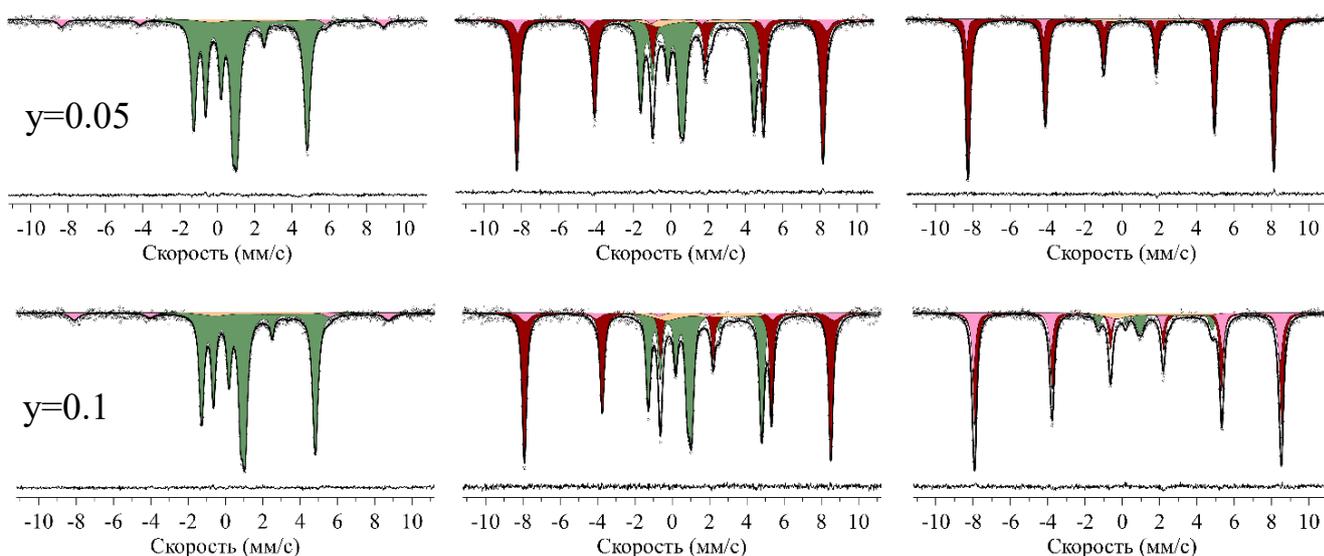


Рисунок 11. Мессбауэровские спектры образцов с различной степенью делитирования, полученных при $T=5.5$ К для $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{V}_y\text{PO}_4$ *.

*– 1) Песочным цветом на рисунке отмечен парциальный спектр $\text{Fe}^{2+}[\text{relax}]$; зеленым цветом на рисунке отмечен парциальный спектр $\text{Fe}^{2+}[4(\text{Fe}, \text{V})^{2+}]$, Бордовым цветом на рисунке отмечен парциальный спектр $\text{Fe}^{3+}[4\text{Fe}^{3+}]$, Розовым цветом на рисунке отмечен парциальный спектр $\text{Fe}^{3+}[\text{mod}]$

Таблица 3. Значения сверхтонких параметров мессбауэровского спектра, образца $\text{LiFe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{PO}_4$, полученного при температуре 5.5 К *.

| | Спектр | RI, % | δ , мм/с | ε , мм/с | | H_n , кЭ |
|-----------------|---|------------------|-----------------|----------------------|--|-------------------|
| | | | | Q , мм/с | | |
| $x \approx 1$ | $\text{Fe}^{2+}[4(\text{Fe}, \text{V})^{2+}]$ | 90.8 ± 0.6 | 1.35 ± 0.01 | 5.54 ± 0.01 | | 122.95 ± 0.07 |
| | $\text{Fe}^{2+}[\text{relax}]$ | 3.6 ± 0.4 | 1.35 | 1.7 | | 120 |
| | $\text{Fe}^{3+}[\text{mod}]$ | 5.6 ± 0.5 | 0.54 | -1.45 ± 0.05 | | 533.76 ± 1.1 |
| $x \approx 0.5$ | $\text{Fe}^{2+}[4(\text{Fe}, \text{V})^{2+}]$ | 41.57 ± 0.21 | 1.35 ± 0.01 | 5.55 ± 0.01 | | 122.98 ± 0.08 |
| | $\text{Fe}^{2+}[\text{relax}]$ | 5.07 ± 0.24 | 1.40 | 1.70 | | 120 |
| | $\text{Fe}^{3+}[4\text{Fe}^{3+}]$ | 47.54 ± 0.25 | 0.54 ± 0.01 | -2.66 ± 0.01 | | 499.91 ± 0.05 |
| | $\text{Fe}^{3+}[\text{mod}]$ | 5.8 ± 0.5 | 0.54 ± 0.01 | -1.66 ± 0.02 | | 510.01 ± 1.4 |
| $x \approx 0$ | $\text{Fe}^{2+}[\text{relax}]$ | 3.16 ± 0.34 | 1.4 | 1.7 | | 120 |
| | $\text{Fe}^{3+}[4\text{Fe}^{3+}]$ | 85.1 ± 0.9 | 0.56 ± 0.01 | -2.66 ± 0.01 | | 499.15 ± 0.05 |
| | $\text{Fe}^{3+}[\text{mod}]$ | 11.7 ± 0.8 | 0.49 ± 0.01 | -2.14 ± 0.04 | | 501.69 ± 0.16 |

Таблица 4. Значения сверхтонких параметров мессбауэровского спектра, полученного для образца $\text{LiFe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{PO}_4$ при температуре 5.5 К *.

| | Спектр | RI , % | δ , мм/с | ε , мм/с | | H_n , кЭ | |
|-----------------|--|------------------|-----------------|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | | | Q , мм/с | | | |
| $x \approx 1$ | $\text{Fe}^{2+}[4(\text{Fe},\text{V})^{2+}]$ | 87.7 ± 0.7 | 1.35 ± 0.01 | 5.39 ± 0.01 | | 123.37 ± 0.06 | |
| | $\text{Fe}^{2+}[\text{relax}]$ | 4.5 ± 0.5 | 1.24 ± 0.15 | 1.79 ± 0.13 | | 120 | |
| | $\text{Fe}^{3+}[\text{mod}]$ | 7.7 ± 0.4 | 0.540 | | -1.60 ± 0.02 | | 519.15 ± 0.70 |
| $x \approx 0.5$ | $\text{Fe}^{2+}[4(\text{Fe},\text{V})^{2+}]$ | 42.51 ± 0.26 | 1.35 ± 0.01 | 5.54 ± 0.01 | | 123.19 ± 0.08 | |
| | $\text{Fe}^{2+}[\text{relax}]$ | 6.6 ± 0.4 | 1.4 | 1.7 | | 120 | |
| | $\text{Fe}^{3+}[4\text{Fe}^{3+}]$ | 44.89 ± 0.28 | 0.54 ± 0.01 | | -2.67 ± 0.01 | | 500.39 ± 0.06 |
| | $\text{Fe}^{3+}[\text{mod}]$ | 6.0 ± 0.4 | 0.54 ± 0.01 | | -1.43 ± 0.05 | | 510 ± 4 |
| $x \approx 0$ | $\text{Fe}^{2+}[4(\text{Fe},\text{V})^{2+}]$ | 10.55 ± 0.22 | 1.35 ± 0.01 | 5.57 ± 0.02 | | 123.25 ± 0.4 | |
| | $\text{Fe}^{2+}[\text{relax}]$ | 6.8 ± 0.4 | 1.4 | 1.7 | | 120 | |
| | $\text{Fe}^{3+}[4\text{Fe}^{3+}]$ | 54.2 ± 1.1 | 0.56 ± 0.01 | | -2.68 ± 0.01 | | 500.46 ± 0.09 |
| | $\text{Fe}^{3+}[\text{mod}]$ | 28.4 ± 1.5 | 0.51 ± 0.01 | | 2.373 ± 0.031 | | 503.13 ± 0.23 |

*— значения сверхтонких параметров, приведенные в таблице без значения погрешности, были зафиксированы в программе *SpectrRelax* при обработке.

Опираясь на предыдущие мессбауэровские исследования схожих материалов [39] и на полученные нами результаты обработки, можно утверждать, что обнаруженные парциальные спектры релаксационного характера соответствуют двухвалентным атомам железа, находящимся на границе раздела литированной и делитированной фаз. На рисунке 12 представлен увеличенный вид данного парциального спектра, отмеченного песочным цветом, в случае максимально делитированного образца $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{PO}_4$. Причин релаксации магнитных моментов атомов Fe^{2+} может быть несколько: магнитные моменты в различных фазах образца (трифилит и гетерозит) не сонаправлены [9], а энергия суперобменного взаимодействия $\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Fe}^{2+}$ может быть сравнима с энергией суперобменного взаимодействия $\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Fe}^{3+}$. Кроме того, из-за различных значений параметров элементарных ячеек LiFePO_4 и FePO_4 происходит искажение

окружения атомов железа, находящихся на границе раздела фаз, что, в свою очередь, приводит к изменению длин и углов связи между двумя атомами железа и атомом кислорода. Наличие данных факторов может привести к существованию нескольких направлений магнитных моментов атомов с близкими значениями энергии.

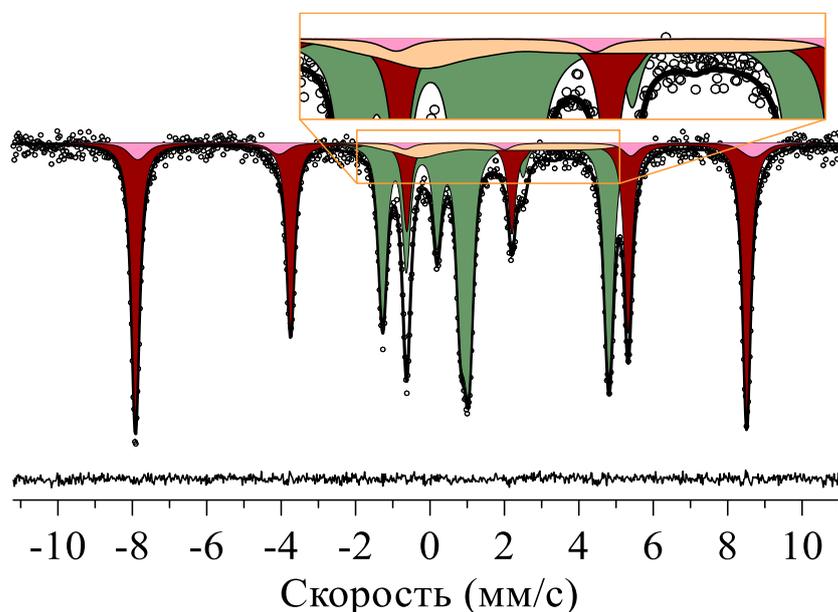


Рисунок 12. Увеличенный вид парциального спектра релаксационного типа образца $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.9}\text{V}_{0.05}\text{PO}_4$ ($x \sim 0.5$).

В результате предыдущих мессбауэровских исследований, в которых изучались допирования атомами переходных металлов (Mn, Ni, Co) [3] был установлен значительный рост относительного вклада от парциальных спектров, соответствующих атомам железа на границе раздела фаз, в процессе делитирования. Это обусловлено искривлением данной границы, которое было вызвано атомами допанта. Однако в исследованных образцах, допированных атомами ванадия, это не наблюдается. Кроме того, относительный вклад парциального спектра, соответствующий границе раздела фаз, остается практически неизменным в процессе зарядки–процесс делитирования протекает без образования обширной области раздела фаз со структурами LiFePO_4 и FePO_4 .

Методами мессбауэровской спектроскопии было изучено влияние атомов допанта на фосфат лития-железа и процесс делитирования. В процессе

электрохимической зарядки из структуры образца извлекаются ионы лития и электроны, вследствие чего атомы железа изменяют свою валентность с $2+$ на $3+$. По мессбауэровским данным это подтверждается изменением относительной интенсивности парциальных спектров, соответствующих атомам железа с различными валентностями. Значения сверхтонких параметров парциального спектра, соответствующего двухвалентным атомам железа, не претерпевают заметных изменений (таблица 4) при допировании фосфата лития-железа атомами ванадия. Это говорит о том, что атомы ванадия в исходных образцах находятся в двухвалентном состоянии. Однако, в случае максимально делитированного образца, появляется значительный вклад парциального спектра, соответствующего модифицированному локальному состоянию трехвалентных атомов железа. Для данного парциального спектра можно заметить уменьшение абсолютного значения константы квадрупольного взаимодействия и увеличение значения сверхтонкого магнитного поля на ядре (таблица 4). Сравнительно более слабое отличие сверхтонких параметров данного парциального спектра от спектра $Fe^{3+}[4Fe^{3+}]$ по сравнению с ранее исследованными материалами, в которых атомы допанта оставались в двухвалентном состоянии на всем протяжении зарядки, говорит о том, что данное состояние по-видимому обусловлено наличием трехвалентных атомов ванадия в ближайшем катионном окружении Fe^{3+} . Таким образом, установлено, что атомы ванадия, вероятнее всего, также изменяют свою валентность в процессе зарядки.

Опираясь на полученные результаты, можно определить характер изъятия ионов лития из исследуемого фосфата лития-железа. В данной работе, в литературном обзоре, ранее, описаны наиболее известные модели изъятия ионов лития из фосфата лития-железа: домино-каскад, модель «ядро-оболочка» и ее модифицированная версия. Согласно модели «домино-каскад» все частицы разряжаются последовательно и являются однофазными. В связи с этим, при рассмотрении процесса делитирования в рамках такой модели, заметного изменения сверхтонких параметров мессбауэровского спектра

наблюдаться не будет. Однако, согласно результатам, полученным в данной работе, эти параметры изменяются в процессе электрохимической зарядки. Стоит отметить, что в результате обработки мессбауэровских спектров, было установлено, что при частичной зарядке относительный вклад парциального спектра $\text{Fe}^{3+}[\text{4Fe}^{3+}]$ значительно преобладает над относительным вкладом спектра $\text{Fe}^{3+}[\text{mod}]$ (45% и 6% соответственно), в то время как при полной зарядке относительный вклад последнего спектра, который соответствует атомам железа, в ближайшем катионном окружении которых присутствуют атомы ванадия, заметно возрастает (до $\sim 28\%$). Так как в рамках модели домино-каскад все частицы однофазны, и, учитывая результаты анализа мессбауэровских данных, можно предположить, что образец состоит из двух типов частиц: частицы, в состав которых входят атомы ванадия, и частицы без него. Однако такое неоднородное распределение атомов ванадия по разным частицам крайне маловероятно. По этим причинам, процесс делитирования в исследуемых образцах нельзя описать в рамках вышеупомянутой модели. Согласно модифицированной версии модели «ядро-оболочка», изъятие ионов лития происходит из центральной части частицы, таким образом, что внутри образовывается структура FePO_4 , а снаружи LiFePO_4 . Однако, согласно данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии, можно говорить о том, что концентрация атомов ванадия в изучаемом внешнем слое частицы (~ 20 нм) заметно понижена относительно стехиометрического соотношения, используемого при синтезе. Кроме того, по результатам обработки мессбауэровских спектров можно говорить о том, что изъятие ионов лития происходит сначала из областей с малой концентрацией атомов ванадия. В таком случае, структура LiFePO_4 не может оставаться снаружи. Таким образом, модифицированная версия модели «ядро-оболочка» не может описать процесс зарядки, происходящий в исследуемом образце. В обычной модели «ядро-оболочка» предполагается образование ядра, состоящего из фазы LiFePO_4 , и оболочки, состоящей из фазы FePO_4 . При этом в процессе электрохимической зарядки происходит миграция границы раздела фаз

LiFePO_4 и FePO_4 таким образом, что объем сферического “ядра” уменьшается. Такая модель хорошо согласуется с экспериментальными результатами, полученными в данной работе. Действительно, согласно полученным данным, изъятие ионов лития происходит сперва из внешнего слоя частицы, который обеднен атомами ванадия. На основе этого можно сделать вывод о том, что атомы ванадия неоднородно распределены по структуре и, вероятнее всего, кластеризуются в центре частицы изучаемого образца. Явление кластеризации подразумевает под собой скопление атомов в одной области частицы и, в таком случае, плотность атомов допанта неравномерно зависит от расстояния до поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

В работе методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe с привлечением данных рентгеноструктурного анализа исследованы образцы фосфата лития-железа, допированного в различной степени атомами V, подверженные разным степеням электрохимической зарядки – $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{PO}_4$ и $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{PO}_4$ ($x \sim 1, 0.5, 0.1$)

- Определены значения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров при температурах 300 К и 5.5 К, которые соответствуют парамагнитному и магнитоупорядоченному состояниям образцов.
- Установлено, что атомы железа во всех изучаемых фосфатах лития-железа находятся в двух- и трехвалентных высокоспиновых состояниях в октаэдрическом кислородном окружении.
- Показано, что допирование атомами ванадия приводит к изменению сверхтонких параметров атомов Fe^{3+} в процессе электрохимической зарядки и слабо влияет на сверхтонкие взаимодействия ядер ^{57}Fe атомов Fe^{2+} .
- Выявлено, что появление трехвалентных атомов ванадия в ближайшем катионном окружении трехвалентных атомов железа приводит к уменьшению значения константы квадрупольного взаимодействия (на ~ 0.2 мм/с).
- Обнаружено, что в процессе деинтеркаляции ионов лития из фосфата лития-железа, допированного атомами ванадия происходит изменение степени окисления со значения $2+$ на $3+$ не только атомов железа, но и атомов допанта.
- Установлено, что атомы ванадия в фосфатах лития-железа распределены неравномерно по глубине частицы. На поверхности частицы образуется слой с малой концентрацией атомов ванадия, в то время как в центре частицы они кластеризованы.
- Установлено, что не происходит значительного искривления границы раздела фаз со структурами LiFePO_4 и FePO_4 , которое было обнаружено

ранее в фосфатах лития-железа, допированных атомами других переходных металлов (Mn, Ni, Co). Таким образом, можно утверждать, что процесс зарядки заметно отличается от ранее исследованных образцов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Siqi Shi, Lijun Liu, Chuying Ouyang, Ding-sheng Wang, Zhaoxiang Wang, Liquan Chen, and Xuejie Huang. / Enhancement of electronic conductivity of LiFePO_4 by Cr doping and its identification by first-principles calculations. // *PHYSICAL REVIEW*, 2003, B 68, 195108.
2. I.Yu. Pinus, I.V. Arkhangel'skii, N.A. Zhuravlev, A.B. Yaroslavtsev. / Cation Mobility in Modified $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Ga}_x(\text{PO}_4)_3$ Lithium Titanium NASICON Phosphates. // *Rus. J. Inorg. Chem.*, 2009, 54, 1173-1176.
3. Svetlana Novikova, Sergey Yaroslavtsev, Vyacheslav Rusakov, Tatyana Kulova, Alexander Skundin, Andrey Yaroslavtsev. / $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}^{\text{II}}_x\text{PO}_4/\text{C}$ (MII = Co, Ni, Mg) as cathode materials for lithium-ion batteries. // *Electrochimica Acta.*, 2014, 122, 180-186.
4. Anna S. Anderssona, Beata Kalska, Lennart Haggstrom, John O. Thomas / Lithium extraction insertion in LiFePO_4 : an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study.// *Solid State Ionics*, 2000, 130, 41-52.
5. Fisher, Craig AJ, Veluz M. Hart Prieto, and M. Saiful Islam. / Lithium battery materials Li M PO_4 (M= Mn, Fe, Co, and Ni): insights into defect association, transport mechanisms, and doping behavior.// *Chemistry of Materials* 20.18, 2008, 5907-5915.
6. D. Morgan, A. Van der Ven, and G. Ceder / Li Conductivity in Li_xMPO_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni) Olivine Materials // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004, Volume 7, Issue 2, Pages A30-A32.
7. In Kyu Lee, Seung Je Moon, In-Bo Shim, and Chul Sung Kim / The Structural Transition and Magnetic Properties of Lithium Deintercalation in LiFePO_4 // *IEEE Transactions On Magnetics*, 2009, VOL. 45, NO. 10, 4268-4270.
8. G. Brunetti, D. Robert, P. Bayle-Guillemaud, J. L. Rouviere, E. F. Rauch, J. F. Martin, J. F. Colin, F. Bertin, and C. Cayron. / Confirmation of the Domino-Cascade Model by $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ Precession Electron Diffraction // *Chem. Mater.* 2011, 23, 4515–4524.

9. G. Rousse, J. Rodriguez-Carvajal, S. Patoux and C. Masquelier. / Magnetic Structures of the Triphylite LiFePO_4 and of Its Delithiated Form FePO_4 . // Chem. Mater. 2003, 15, 4082-4090.
10. Li-Xia Yuan, Zhao-Hui Wang, Wu-Xing Zhang, Xian-Luo Hu, Ji-Tao Chen, Yun-Hui Huang and John B. Goodenough / Development and challenges of LiFePO_4 cathode material for lithium-ion batteries // Energy Environ. Sci., 2011, 4, 269–284.
11. C. Delmas, M. Maccario , L. Croguennec , F. Le Cras, F. Weill / Lithium deintercalation in LiFePO_4 nanoparticles via a domino-cascade model // Nature Materials, 2008, vol. 3, 180-186.
12. C. Delacourt, P. Poizot, J. M. Tarascon and C. Masquelier / The existence of a temperature-driven solid solution in Li_xFePO_4 for $0 \leq x \leq 1$ // Nat. Mater., 2005, 4, 254.
13. Delacourt, Charles, et al. / Crystal chemistry of the olivine-type Li_xFePO_4 system ($0 \leq x \leq 1$) between 25 and 370° C. // Solid State Sciences, 7.12 2005, 1506-1516.
14. Dodd, J. L., Rachid Yazami, and Brent Fultz. / Phase diagram of Li_xFePO_4 .// Electrochemical and Solid-State Letters 9.3, 2006, A151-A155..
15. Chen, Guoying, Xiangyun Song, and Thomas J. Richardson. /Metastable Solid-Solution Phases in the $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ System.// Journal of The Electrochemical Society 154.7, 2007, A627-A632..
16. Meethong, Nonglak, et al. / Strain accommodation during phase transformations in olivine-based cathodes as a materials selection criterion for high-power rechargeable batteries.// Advanced Functional Materials 17.7, 2007, 1115-1123..
17. Antoine VAn Alboom, Eddy de Grave, Margret Wohlfahrt-Mehrens / Temperature dependence of the Fe^{2+} Mössbauer parameters in triphylite (LiFePO_4) // American Mineralogist, Volume 96, pages 408–416, 2011

18. H. J. Tan, J. L. Dodd, B. Fultz. /A Mössbauer Spectrometry Study of Electronic Processes in Li_xFePO_4 // ECS Transactions, 2009, 19 (27), 19-30
19. Hongjin Tan, Brent Fultz. / Rapid Electron Dynamics at Fe Atoms in Nanocrystalline $\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$ Studied by Mössbauer Spectrometry. // J. Phys. Chem. C 2011, 115, 7787–7792
20. In Kyu Lee, Chin Mo Kim, Sam Jin Kim, Chul Sung Kim. / Structural and magnetic phase transition of mixed olivines $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{PO}_4$ by lithium deintercalation.//Journal of applied physics,2012, 111, 07d722
21. In Kyu Lee, In-Bo Shim, Chul Sung Kim. /Temperature dependent valence states and magnetic properties of lithium delithiated $\text{Li}_{0.59}\text{FePO}_4$. // Journal of applied physics, 2010, 107, 09A522
22. Novikova Svetlana A., Yaroslavtsev Sergey A., RusakovVyacheslav S., Kulova Tatyana L., Skundin Alexander M. and Yaroslavtsev Andrey B. /Lithium intercalation and deintercalation into lithium-iron phosphates doped with cobalt. // Mendeleev Commun., 2013, 23, 251-25
23. Rusakov V., Yaroslavtsev S., Matsnev M., Kulova T., Skundin A., Novikova S., Yaroslavtsev A. / Mössbauer study of $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$ as cathode materials for Li-ion batteries. // Hyperfine Interactions., 2014, 226, 791-796
24. Novikova, S., Yaroslavtsev, S., Rusakov, V., Chekannikov, A., Kulova, T., Skundin, A., & Yaroslavtsev, A. / Behavior of $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$ cathode materials upon electrochemical lithium intercalation/deintercalation. // Journal of Power Sources, 2015, 300, 444-452.
25. In Kyu Lee, Chin Mo Kim, Sam Jin Kim, and Chul Sung Kim / Structural and magnetic phase transition of mixed olivines $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{PO}_4$ by lithium deintercalation // Journal of applied physics, 2012, 111, 07D722
26. Moon, S. J., Kouh, T., Lee, C. S., & Kim, C. S. / Investigation of microscopic crystal field in Co-doped lithium-iron phosphate. // iee Transactions on magnetics, 45(6), 2009, 2584-2586.

27. In Kyu Lee, Sam Jin Kim, Chul Sung Kim / Magnetic Properties of Phospho-Olivine $\text{Li}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{PO}_4$ Investigated With Mossbauer Spectroscopy // IEEE Transactions On Magnetic, 2012, 48, 1553-1555
28. Yiming, W., Giuli, G., Moretti, A., Nobili, F., Fehr, K. T., Paris, E., & Marassi, R. / Synthesis and characterization of Zn-doped LiFePO_4 cathode materials for Li-ion battery.// Materials Chemistry and Physics, 2015,155, 191-204.
29. Zhang, L. L., Liang, G., Ignatov, A., Croft, M. C., Xiong, X. Q., Hung, I. M. & Peng, Y. L. / Effect of vanadium incorporation on electrochemical performance of LiFePO_4 for lithium-ion batteries.// The Journal of Physical Chemistry C, 115(27), 2011, 13520-13527.
30. Omenya, F., Chernova, N. A., Upreti, S., Zavalij, P. Y., Nam, K. W., Yang, X. Q., & Whittingham, M. S. /Can vanadium be substituted into LiFePO_4 ?// Chemistry of Materials, 23(21), 2011, 4733-4740.
31. Hua, N., Wang, C., Kang, X., Wumair, T., & Han, Y. / Studies of V doping for the LiFePO_4 -based Li Ion batteries.// Journal of Alloys and Compounds, 503(1), 2010, 204-208.
32. Hong, J., Wang, C. S., Chen, X., Upreti, S., & Whittingham, M. S. / Vanadium modified LiFePO_4 cathode for Li-ion batteries.// Electrochemical and Solid State Letters, 12(2), 2008, A33.
33. Hong, J., Wang, X. L., Wang, Q., Omenya, F., Chernova, N. A., Whittingham, M. S., & Graetz, J. / Structure and electrochemistry of vanadium-modified LiFePO_4 . /The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(39), 20787-20793.
34. Ma, J., Li, B., Du, H., Xu, C., & Kang, F. / The effect of vanadium on physicochemical and electrochemical performances of LiFePO_4 cathode for lithium battery.// Journal of the Electrochemical Society, 158(1), 2011 A26-A32.

35. Wang, D., Li, H., Shi, S., Huang, X., & Chen, L. / Improving the rate performance of LiFePO₄ by Fe-site doping. // *Electrochimica Acta*, 2005, 50(14), 2955-2958.
36. Sun, C. S., Zhou, Z., Xu, Z. G., Wang, D. G., Wei, J. P., Bian, X. K., & Yan, J. / Improved high-rate charge/discharge performances of LiFePO₄/C via V-doping. // *Journal of Power Sources*, 2009, 193(2), 841-845.
37. Chekannikov, A., Novikova, S., Kulova, T., Skundin, A., & Yaroslavtsev, A. / Electrochemical study of doped LiFePO₄ as a cathode material for lithium-ion battery. // *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 6(1), 2016, 1-8.
38. Matsnev M.E., Rusakov V.S. / SpectrRelax: An Application for Mössbauer Spectra Modeling and Fitting. // *AIP Conf. Proc.* 2012, 1489, 178-185
39. Ярославцев С.А./ Мессбауэровские исследования замещенных литиевых фосфатов железа на разных стадиях электрохимического циклирования. // Кандидатская диссертация, Физический факультет, МГУ, 2019.

В заключение хотелось бы выразить глубокую благодарность людям, которые сопровождали меня и поддерживали на протяжении всего исследования. Благодарю доктора физико-математических наук профессора Вячеслава Серафимовича Русакова и кандидата физико-математических наук Сергея Андреевича Ярославцева за постановку задачи, за оказанную помощь и ценные советы в течение всего периода обучения. Выражаю также благодарность аспиранту Никите Игоревичу Вострову за помощь в исследовании, за уделенное время и терпение. Благодаря этим людям моя работа в лаборатории была увлекательной, познавательной и, как следствие, плодотворной. Искренне благодарю своего рецензента, кандидата физико-математических наук, доцента кафедры физики твердого тела, Татьяну Юрьевну Киселеву за конструктивную критику и рекомендации, которые мне пригодятся в дальнейшей научной деятельности. Выражаю также глубокую благодарность сотруднику Института общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова – Новиковой С.А. и сотруднику института физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина – Куловой Т.Л. за предоставленные объекты исследования и сотрудничество.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

Тезисы докладов:

- Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019»

«ЛОКАЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В $\text{LiFe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{PO}_4$ НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДЕЛИТИРОВАНИЯ»