

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Ярославцев Сергей Андреевич

**МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ
ЛИТИЕВЫХ ФОСФАТОВ ЖЕЛЕЗА НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛИРОВАНИЯ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре общей физики физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель – Русаков Вячеслав Серафимович, доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты – Пресняков Игорь Александрович, доктор физико-математических наук, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра радиохимии, ведущий научный сотрудник

Киселева Татьяна Юрьевна, доктор физико-математических наук, МГУ имени М.В. Ломоносова, Физический факультет, кафедра физики твердого тела, доцент

Седых Вера Дмитриевна, доктор физико-математических наук, Институт физики твердого тела РАН, лаборатория структурных исследований, ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится 16 мая 2019 г. в 17:00 на заседании диссертационного совета МГУ.01.01 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, с. 2, Физический факультет МГУ, СФА.

E-mail: laptin@polly.phys.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»:

<https://istina.msu.ru/dissertations/177052107/>.

Автореферат разослан «___» апреля 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.01.01,
кандидат физ.-мат. наук

Т.В. Лаптинская

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Литий-ионные аккумуляторы развиваются чрезвычайно быстро, вытесняя другие типы аккумуляторов, и, скорее всего, в ближайшем будущем займут лидирующие позиции среди перезаряжаемых батарей. Однако с этими аккумуляторами могут возникнуть проблемы, связанные с их изготовлением, использованием и утилизацией. Главные проблемы изготовления связаны с высокой стоимостью используемых для синтеза материалов и трудностью создания чистых материалов, имеющих свойства, близкие к теоретическим.

Среди дешевых катодных материалов одними из наиболее перспективных на данный момент являются материалы на основе литиевого фосфата железа – LiFePO_4 . Дешевизна обусловлена стоимостью металлического железа или оксида железа в сравнении с кобальтом, используемым в одном из наиболее распространенных аккумуляторов, основанном на LiCoO_2 . Материал на основе LiFePO_4 обладает высокой химической стабильностью, что позволяет использовать его в течение долгого времени; нетоксичен, что создает меньше проблем для окружающей среды при его утилизации; не взаимодействует с органическими электролитами, что расширяет возможности его применения; способен работать при высоких температурах, что упрощает создание охлаждающих систем.

Основными проблемами материалов на основе литиевых фосфатов железа, на решение которых направлено множество современных научных исследований, являются низкие электронная и ионная проводимости. В результате недавних исследований проводимости в

этих и подобных им структурах, установлено, что решить эти проблемы можно частичным замещением атомов железа на атомы других металлов, имеющих двухвалентное состояние, переходящее в трехвалентное при более высоком подаваемом внешнем напряжении, чем в случае Fe^{2+} . Увеличению электронной проводимости способствует также покрытие частиц литиевых фосфатов железа хорошо проводящим материалом, в роли которого наиболее часто используется аморфный углерод.

Данная работа посвящена мессбауэровским исследованиям замещенных литиевых фосфатов железа с углеродным покрытием – $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4/\text{C}$. Мессбауэровская спектроскопия позволяет провести качественный и количественный фазовые анализы, дает информацию о локальной структуре, ближайшем атомном окружении, валентном и спиновом состояниях атомов железа, обладает рекордной чувствительностью к изменению энергии сверхтонких взаимодействий, что делает этот метод чрезвычайно информативным при исследовании железосодержащих материалов.

Целью работы являлось мессбауэровское исследование замещенных литиевых фосфатов железа $\text{LiFe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Mg}$) на различных этапах процесса электрохимического циклирования.

Для достижения поставленной цели в рамках настоящей работы решались следующие **задачи**.

1. Исследование влияния атомного замещения (допирования) на локальные состояния атомов железа и сверхтонкие параметры мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe ;

2. Определение характера распределения замещающих атомов (атомов допанта) по кристаллографическим позициям структуры;

3. Исследование изменения локальных состояний атомов железа и сверхтонких параметров мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в процессе электрохимического циклирования.

Исследование проводилось методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe с привлечением данных рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и электрохимического циклирования.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Изменения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$, вызванные появлением атомов допанта ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Mg}$) в ближайшем катионном окружении атома железа.

2. Характер распределения атомов допанта по кристаллографическим позициям структуры литиевого фосфата железа. Атомы Mg расположены по позициям атомов железа случайным образом, а атомы Co, Ni и Mn таким образом, что в ближайшем катионном окружении атомов железа находится не более одного атома допанта.

3. Влияние допирования на локальные состояния атомов железа в $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$. Допирование приводит к появлению значительного количества катионов Fe^{2+} на границе раздела фаз со структурами LiFePO_4 и FePO_4 , а также появлению катионов Fe^{3+} , имеющих в ближайшем катионном окружении атомы допанта и/или катионы Fe^{2+} .

4. Изменения локальных состояний атомов железа в процессе электрохимического делитирования $\text{LiFe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$. На начальных этапах делитирования среди катионов Fe^{3+} преобладают катионы,

имеющие в ближайшем катионном окружении атом Fe^{2+} , а при дальнейшем делитировании – атом допанта.

5. Формирование в замещенных литиевых фосфатах железа наноразмерных областей с повышенной концентрацией катионов Fe^{3+} , размеры которых увеличиваются в процессе делитирования, а также границы раздела фаз с большой площадью и сложной формой. Эти особенности процесса делитирования необходимо учитывать при создании новой модели или коррекции существующих моделей, описывающих процесс делитирования в замещенных литиевых фосфатах железа.

Научная новизна. Впервые методами мессбауэровской спектроскопии проведены исследования замещенных литиевых фосфатов железа $\text{LiFe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Mg}$) ниже температур магнитного упорядочения на различных этапах процесса электрохимического циклирования. В результате:

- установлен характер распределения атомов допанта по позициям атомов Fe;

- обнаружены неэквивалентные позиции для катионов Fe^{3+} , связанные с появлением атомов допанта в их ближайшем катионном окружении;

- обнаружено изменение сверхтонких параметров спектров для катионов Fe^{3+} в зависимости от степени делитирования образцов, позволившее выявить особенности протекания процесса делитирования;

- обнаружено формирование отдельных наноразмерных областей внутри частиц образцов;

- выделен вклад в мессбауэровский спектр от катионов Fe^{2+} , находящихся на границе раздела фаз со структурами LiFePO_4 и FePO_4 .

Для всех исследованных литиевых фосфатов железа на различных этапах делитирования впервые проведена совместная обработка пар мессбауэровских спектров, полученных выше и ниже температуры магнитного упорядочения.

Научная и практическая значимость. В настоящей работе получены данные о локальных состояниях атомов железа и об их изменении при замещении атомов железа на атомы других металлов и в процессе электрохимического делитирования. Полученные результаты приносят понимание в механизмы процесса делитирования в замещенных литиевых фосфатах железа и подобных им системах, что необходимо учитывать при разработке моделей процесса электрохимического циклирования.

Учет обнаруженных парциальных спектров атомов Fe, находящихся на границе раздела фаз, позволяет методами мессбауэровской спектроскопии точнее определить чистоту и концентрацию электрохимически активной части материала.

В диссертационной работе с использованием программы SpectrRelax реализован метод совместной обработки мессбауэровских спектров, полученных выше и ниже температуры магнитного фазового перехода, при исследовании литиевых фосфатов железа, который представляет интерес для физиков-экспериментаторов, использующих мессбауэровскую спектроскопию.

Достоверность и обоснованность результатов. Результаты, представленные в работе, получены на современном оборудовании, обработка и анализ мессбауэровских спектров проводилась с

использованием программы SpectrRelax, позволяющей применять современные методы обработки с учетом априорной информации об объекте исследования. Достоверность и обоснованность представленных результатов обусловлена хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных и согласованностью результатов, полученных различными методами обработки мессбауэровских спектров.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на 7 научных конференциях: The 19-th International Conference on Solid State Ionics (Kyoto, Japan, 2013); International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect. (Opatija, Croatia 2013); XVI международная конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», (Екатеринбург, Россия, 2013); XIII Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» (Суздаль, Россия, 2014); XIV Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» (Казань, Россия, 2016); XV Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» (Сочи, Россия, 2018); Mossbauer Spectroscopy in Materials Science (Prague, Czech Republic, 2018).

Публикации. Результаты работы опубликованы в 5 статьях [1 – 5] в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, SCOPUS, RSCI, и в 9 тезисах докладов на конференциях [6 – 14].

Личный вклад автора. Автором совместно с научным руководителем сформулированы цель и задачи исследований. Все изложенные в диссертационной работе результаты мессбауэровских

исследований незамещенного и замещенных литиевых фосфатов железа на разных стадиях электрохимического циклирования получены автором лично, либо при его непосредственном участии. Автор непосредственно участвовал в обсуждениях полученных данных, подготовке научных докладов и статей по результатам исследований.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка публикаций автора по теме диссертационной работы, списка литературы из 119 наименований и содержит 151 страницу текста, включая 50 рисунков и 18 таблиц.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи работы, основные положения, выносимые на защиту, ее научная новизна и практическая значимость.

В первой главе описаны существующие экспериментальные и теоретические данные по теме диссертации в виде обзора литературы. В разделе **1.1** описаны преимущества и недостатки литиевых фосфатов железа, а также способы улучшения их катодных характеристик. Раздел **1.2** посвящен особенностям протекания процесса электрохимического циклирования и описанию наиболее часто используемых моделей этого процесса. В разделе **1.3** описаны кристаллическая и магнитная структуры литиевых фосфатов железа и их изменения при делитировании. В последнем разделе **1.4** приводятся результаты мессбауэровских исследований литиевых фосфатов железа, в том числе данные о сверхтонких параметрах мессбауэровских спектров и об изменении локальных состояний атомов железа при их частичном

замещении на атомы других металлов. В конце главы на основе проведенного анализа литературных данных сформулирована цель диссертационного исследования.

Вторая глава посвящена описанию синтеза исследованных образцов и методике эксперимента. В разделе **2.1** изложены методика и условия синтеза исследованных замещенных литиевых фосфатов железа с углеродным покрытием – $\text{LiFe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4/\text{C}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Mg}$). Представлены также результаты паспортизации образцов, проведенные методом рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии, по результатам которых установлено, что все исходные образцы однофазные, и замещенные образцы имеют больший размер частиц, чем у незамещенных. Раздел **2.2** содержит описание методики электрохимического циклирования, а также качественное описание процесса делитирования в рамках обычно применяемых моделей «домино-каскада» и «сжимающегося ядра». В разделе **2.3** изложено описание оборудования (спектрометра, криостатов, печи), использованного при проведении температурных мессбауэровских исследований. В последнем разделе **2.4** изложены примененные методы обработки и анализа мессбауэровских спектров – восстановления распределения сверхтонких параметров спектра и модельной расшифровки, в том числе с использованием статической модели Гамильтона, учитывающей сверхтонкое комбинированное (магнитное дипольное и электрическое квадрупольное) взаимодействие, и динамических моделей двухуровневой парамагнитной и многоуровневой магнитной релаксаций.

В третьей главе представлены результаты мессбауэровских исследований незамещенного и замещенных литиевых фосфатов

железа на разных стадиях электрохимического циклирования – $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4/\text{C}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Mg}; 0 \leq x \leq 1$).

В разделе 3.1 описываются особенности экспериментальных мессбауэровских спектров исследованных образцов и выбор методов их обработки. В общем случае спектры представляют собой совокупность парциальных спектров, которые при комнатной температуре (выше температур магнитного упорядочения) имели вид квадрупольных дублетов (пункт **3.1.1**). При температурах выше комнатной (до 500 К) спектры проявляют парамагнитные релаксационные свойства, а при дальнейшем нагреве вновь представляют собой совокупность квадрупольных дублетов, но с существенно иными сверхтонкими параметрами (пункт **3.1.2**). При температуре заведомо ниже температур магнитного упорядочения (при 5.5 К) парциальные спектры из-за комбинированного сверхтонкого взаимодействия расщепляются в октеты Гамильтона (пункт **3.1.3**). При промежуточных температурах (30 – 82 К) для парциальных спектров характерны асимметрия линий и их уширение, вызванное релаксацией магнитных моментов атомов железа (пункт **3.1.4**). В соответствии с установленными особенностями мессбауэровских спектров в работе использовались различные методы и модели для обработки и анализа мессбауэровских спектров, описанные в разделе 2.4.

Раздел 3.2 посвящен мессбауэровским исследованиям, проведенным при комнатной температуре (~ 295 К). Основной задачей являлось определение спинового и зарядового состояний атомов железа во всех исследованных образцах, а также поиск примесных оксидов железа. В результате восстановления распределений сверхтонких параметров для двух видимых квадрупольных дублетов в

каждом из экспериментальных спектров установлены диапазоны средних значений сдвигов мессбаэровской линии δ и квадрупольных смещений ε : $\delta_1 = 1.17 - 1.27$ мм/с, $\varepsilon_1 = 1.33 - 1.50$ мм/с и $\delta_2 = 0.42 - 0.49$ мм/с, $\varepsilon_2 = 0.42 - 0.74$ мм/с, что соответствует катионам Fe^{2+} и Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии в кислородном октаэдрическом окружении [2]. Заметных вкладов парциальных спектров оксидов железа не было обнаружено, что свидетельствует о высокой степени чистоты исследуемых образцов. Подтверждено также, что в процессе делитирования концентрация катионов Fe^{2+} уменьшается, а катионов Fe^{3+} увеличивается.

В разделе 3.3 представлены результаты высокотемпературных (до 800 К) мессбаэровских исследований. При температурах 400 и 500 К обнаружено релаксационное поведение спектров для частично делитированного незамещенного образца Li_xFePO_4 (см. рисунок 1). Наблюдаемая релаксация обусловлена «перескакиванием» электронов между соседними катионами Fe^{2+} и Fe^{3+} .

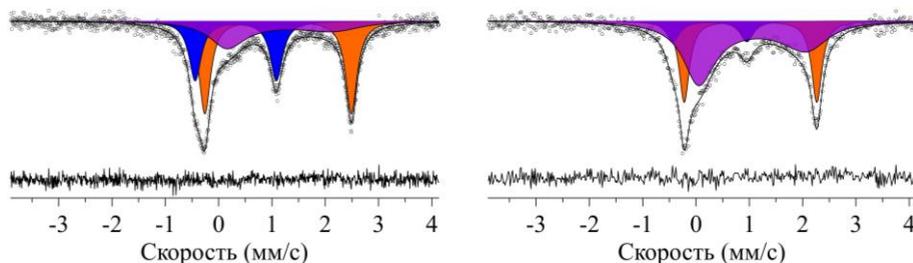


Рисунок 1. Мессбаэровские спектры незамещенного частично делитированного литиевого фосфата железа при температуре 400 К (слева) и 500 К (справа) и результаты их расшифровки.

Как видно на рисунке 1, относительный вклад от релаксационного парциального спектра (обозначенного на рисунке фиолетовым цветом)

при 500 К заметно больше, чем при 400 К. Это означает, что большее число катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} участвуют в релаксации за время жизни в возбужденном состоянии, что связано с увеличением подвижности ионов Li^+ . Расшифровка этих спектров с использованием модели двухуровневой парамагнитной релаксации позволила определить время релаксации $(10 \pm 2) \cdot 10^{-9}$ с и установить, что константы сверхтонкого квадрупольного взаимодействия для катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} имеют разный знак.

При дальнейшем нагреве необратимо формируется новая железосодержащая фаза, которая по результатам мессбауэровского и рентгеновского фазовых анализов соответствует соединению $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Ее формирование, по-видимому, обусловлено взаимодействием фосфата железа FePO_4 с углеродом, который использовался в качестве покрытия частиц материала для увеличения его электронной проводимости.

В разделе 3.4 приведены результаты исследований при температуре 5.5 К, когда все образцы заведомо находятся в магнитоупорядоченном состоянии. В результате этих исследований удалось определить степень делитирования образцов, получить информацию о комбинированных сверхтонких взаимодействиях катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , установить влияние атомного замещения (допирования) на сверхтонкие параметры мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe и локальные состояния атомов железа, а также определить характер распределения атомов допанта по кристаллографическим позициям структуры.

В предположении об электронейтральности образцов на основе полученных мессбауэровских данных, удалось определить атомное

содержание лития во всех исследованных литиевых фосфатах железа на различных стадиях электрохимического делиитирования (пункт 3.4.1).

В пункте 3.4.2, используя литературные данные о направлениях магнитных моментов и данные об электрических квадрупольных взаимодействиях, полученные в разделах 3.2 и 3.3 диссертационной работы, определены значения сверхтонких параметров спектров, измеренных при 5.5 К, исходного $\text{LiFe}^{2+}\text{PO}_4$ и максимально делиитированного $\text{Fe}^{3+}\text{PO}_4$ образцов незамещенного литиевого фосфата железа (таблица 1). Полученные данные использовались при обработке и интерпретации спектров замещенных литиевых фосфатов железа (пункты 3.4.3 – 3.4.6, раздел 3.5).

Таблица 1. Параметры сверхтонкого комбинированного взаимодействия ядер ^{57}Fe в соединениях $\text{LiFe}^{2+}\text{PO}_4$ и $\text{Fe}^{3+}\text{PO}_4$ (δ – сдвиг мессбауэровской линии, e^2qQ – константа квадрупольного взаимодействия, H_n – сверхтонкое магнитное поле, θ и φ – полярный и азимутальный углы, задающие направление H_n относительно главных осей тензора ГЭП, η – параметр асимметрии).

Образец	δ , мм/с	e^2qQ , мм/с	H_n , кЭ	θ , °	φ , °	η
$\text{LiFe}^{2+}\text{PO}_4$	1.35±0.01	5.55±0.03	122.3±0.6	0	0	0.79±0.01
$\text{Fe}^{3+}\text{PO}_4$	0.55±0.01	-2.74±0.05	501.0±0.7	33±2	84±5	1.00±0.02

Резонансные линии спектров замещенных литиевых фосфатов железа, измеренных при 5.5 К, неоднородно уширены, что означает наличие нескольких локальных состояний атомов Fe. В связи с этим была проведена предварительная обработка, в рамках которой восстанавливались два распределения сверхтонких параметров

парциальных спектров в модели Гамильтона, соответствующих катионам Fe^{2+} и Fe^{3+} (пункты 3.4.3 – 3.4.7).

В случаях $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$ ($0 < x < 1$; $y = 0.1, 0.2$) (пункт **3.4.3**) и $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{PO}_4$ ($0 < x < 1$; $y = 0.1, 0.2$) (пункт **3.4.4**) наблюдаются два локальных состояния для катионов Fe^{3+} . Сверхтонкие параметры одного из которых близки к значениям, наблюдаемым для незамещенного образца (таблица 1), а второго заметно отличаются – сверхтонкое магнитное поле и константа квадрупольного взаимодействия заметно больше. Первое состояние относится к катионам Fe^{3+} , в ближайшем катионном окружении которых находятся четыре катиона $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}(4\text{Fe}^{3+})$, а второе соответствует катионам Fe^{3+} , в ближайшем катионном окружении которых находятся как атомы железа, так и атомы допанта. На основании полученных отношений вкладов в интенсивность спектра от катионов Fe^{3+} с различным ближайшим катионным окружением установлено, что атомы допанта распределены по позициям атомов железа неслучайным образом, причем в ближайшем катионном окружении атомов железа находится не более одного атома допанта [1 – 3, 6 – 9, 11].

В пункте **3.4.5** представлены результаты мессбауэровских исследований литиевых фосфатов железа, допированных атомами марганца, – $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ($0 < x < 1$; $y = 0.1, 0.2, 0.3$). Для частично делитированных образцов обнаружено, как и в случае допирования атомами Co или Ni, только два локальных состояния катионов Fe^{3+} . Для максимально делитированных образцов обнаружены как минимум три локальных состояния этих катионов (см., например, рисунок 2). Появление такого числа локальных состояний связано с тем, что атомы

марганца на последних этапах делитирования переходят в трехвалентное состояние [4, 9 – 11, 14].

На основании сравнительного анализа значений сверхтонких параметров парциальных мессбауэровских спектров и изменений их относительных вкладов в интенсивность спектра в процессе делитирования, проведена идентификация локальных состояний катионов Fe^{3+} . В результате установлено наличие катионов $\text{Fe}^{3+}(4\text{Fe}^{3+})$, $\text{Fe}^{3+}(3\text{Fe}^{3+}1\text{Mn}^{3+})$, а также $\text{Fe}^{3+}(3\text{Fe}^{3+}1\text{Mn}^{2+})$, находящихся в фазе $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ($0 < x < y$), и $\text{Fe}^{3+}(3\text{Fe}^{3+}1\text{Mn}^{2+})$ в фазе $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ($x > y$). Наличие двух позиций $\text{Fe}^{3+}(3\text{Fe}^{3+}1\text{Mn}^{2+})$, имеющих разные значения сверхтонких параметров, но одинаковое ближайшее катионное окружение, обусловлено тем, что процесс делитирования при окислении марганца происходит через формирование твердого раствора [4]. Так, наряду с фазой $\text{Li}_y^+\text{Fe}_{1-y}^{3+}\text{Mn}_y^{2+}\text{PO}_4$ образуется раствор $\text{Li}_x^+\text{Fe}_{1-y}^{3+}\text{Mn}_{y-x}^{3+}\text{Mn}_x^{2+}\text{PO}_4$ ($0 < x < y$).

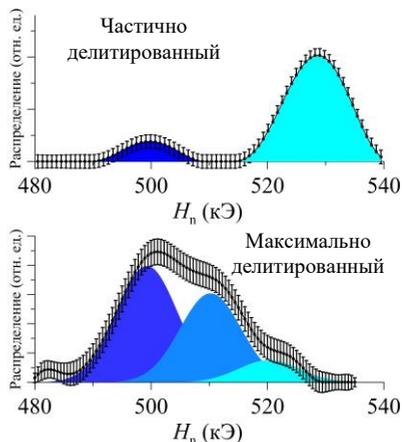


Рисунок 2. Распределения сверхтонкого магнитного поля для катионов Fe^{3+} в литиевом фосфате железа, допированном атомами марганца, – $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4$.

В пункте 3.4.6, посвященном исследованиям литиевых фосфатов железа, допированных атомами магния, – $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$ ($0 < x < 1$), обнаружено существование нескольких локальных состояний катионов Fe^{3+} с окружением, отличным от (4Fe^{3+}) . В данном случае

существование различных ближайших катионных окружений вызвано наличием в них разного числа атомов Mg.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что максимально делитированный образец, допированный атомами Mg, не содержит фазы со структурой LiFePO_4 , несмотря на то, что в нем 20% позиций атомов железа заняты катионами Mg^{2+} и ~ 8% атомов железа находятся в состоянии Fe^{2+} . Экспериментально полученное отношение вкладов в интенсивность спектра от катионов $\text{Fe}^{3+}(4\text{Fe}^{3+})$ и от катионов Fe^{3+} с окружениями, отличными от (4Fe^{3+}) , равно 27 : 73, что близко к отношению 29 : 71, которое должно наблюдаться в случае случайного распределения катионов Mg^{2+} и оставшихся катионов Fe^{2+} по позициям атомов железа. Таким образом, распределение атомов магния по позициям атомов железа близко к случайному [5, 13].

В случае частично делитированного образца доля катионов Fe^{3+} с окружением, отличным от (4Fe^{3+}) , по отношению ко всем катионам Fe^{3+} значительно больше, чем при максимальном делитировании. Такое различие обусловлено наличием у катионов Fe^{3+} в ближайшем катионном окружении не только катионов Mg^{2+} , но и двухвалентных катионов Fe^{2+} . Кроме того, для максимально делитированного образца значение сверхтонкого магнитного поля, соответствующее максимуму распределения, меньше, чем в случае частично делитированного образца на ~ 10 кЭ. Это означает, что большее значение сверхтонкого магнитного поля для катионов Fe^{3+} в частично делитированном образце связано с наличием в их ближайшем окружении катионов Fe^{2+} [5, 13].

В пункте **3.4.7** представлены результаты анализа распределений сверхтонкого магнитного поля, соответствующих катионам Fe^{2+} . При предварительной обработке спектров всех исследованных литиевых

фосфатов железа, измеренных при 5.5 К, восстанавливалось распределение сверхтонких параметров в модели Гамильтона для катионов Fe^{2+} . Во всех случаях оно имело один явно выраженный локальный максимум (см. рисунок 3). При этом

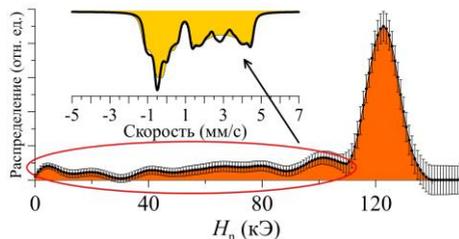


Рисунок 3. Типичное распределение $p(H_n)$ для Fe^{2+} и смоделированный спектр, полученный из «хвоста» распределения, и его расшифровка в рамках релаксационной модели.

сверхтонкие параметры, соответствующие максимуму распределения, оказались близки к значениям, установленным для незамещенного образца (таблица 1). Таким образом, для катионов Fe^{2+} появление атома допанта в ближайшем катионном окружении слабо влияет на сверхтонкие взаимодействия. Наряду с этим в распределении наблюдается «хвост», распространяющийся в сторону малых значений сверхтонкого магнитного поля. Такому «хвосту», как показано в диссертационной работе, соответствует парциальный спектр релаксационного типа (рисунок 3).

В разделе 3.5 на основе данных, полученных в результате предварительной обработки (пункты 3.4.2 – 3.4.7), предложена эффективная модель совместной обработки пар спектров, полученных при разных температурах. Такая совместная обработка, учитывающая взаимосвязь параметров разных спектров, позволила провести сравнительный анализ не только сверхтонких параметров парциальных спектров, но и влияния различных атомов допанта на локальные состояния атомов железа в литиевых фосфатах железа на разных стадиях электрохимического делитирования.

В рамках совместной обработки спектры, полученные при 295 К, в общем случае расшифровывались четырьмя квадрупольными дублетами. При этом спектры, полученные при 5.5 К, обрабатывались октетами Гамильтона, соответствующими катионам Fe^{2+} в структуре LiFePO_4 и $\text{Fe}^{3+}(4\text{Fe}^{3+})$, парциальным спектром релаксационного типа, соответствующим катионам Fe^{2+} , а также парциальным спектром, соответствующим катионам Fe^{3+} с окружением, отличным от (4Fe^{3+}) , для которого восстанавливалось распределение сверхтонкого магнитного поля в рамках модели Гамильтона (см. рисунок 4).

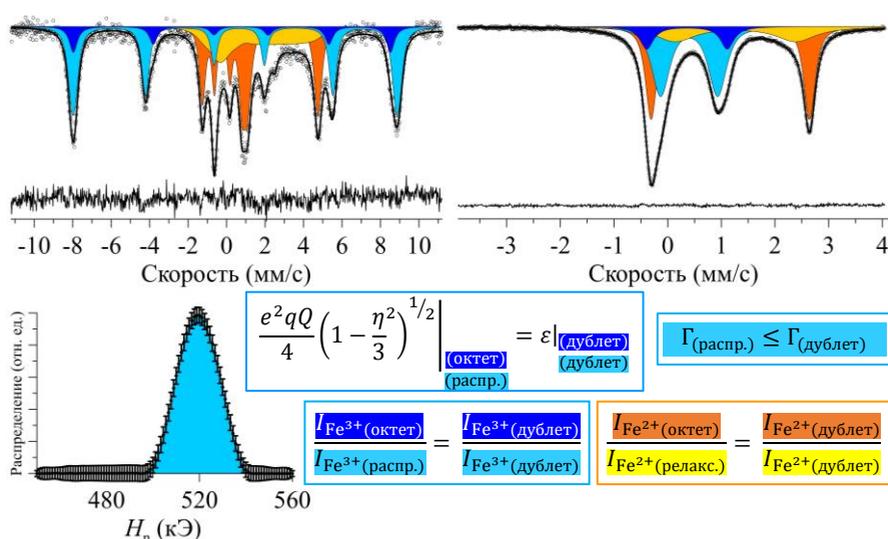


Рисунок 4. Мессбауэровские спектры частично дельтированного образца $\text{LiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PO}_4$, измеренные при 5.5 К и 295 К, и результат их совместной обработки; внизу рисунка приведены использованные при обработке связи параметров различных спектров.

Для каждой пары спектров накладывались связи между константами квадрупольного взаимодействия при 5.5 К и квадрупольными смещениями при 295 К для катионов Fe^{3+} , имеющих

одинаковое ближайшее катионное окружение. Дополнительным условием задавалось неравенство – ширина линий ядра распределения не больше, чем ширина резонансных линий квадрупольного дублета, соответствующего тем же атомам. Для каждой пары спектров предполагалось также равенство отношений интенсивностей парциальных спектров, соответствующих катионам Fe^{3+} с различным катионным окружением, и аналогично для катионов Fe^{2+} (см. рисунок 4).

В результате обработки пар спектров в рамках выше описанной модели установлено изменение взаимной ориентации главных осей тензора ГЭП и направления сверхтонкого магнитного поля, а также сверхтонких параметров при изменении ближайшего катионного окружения для катионов Fe^{3+} . Так, появление у катионов Fe^{3+} в ближайшем катионном окружении двухвалентных катионов допанта и (или) Fe^{2+} , приводит при температуре 5.5 К к увеличению сверхтонкого магнитного поля на 7 – 25 кЭ и константы квадрупольного взаимодействия на 0.3 – 0.8 мм/с. При этом значения сверхтонких параметров для катионов $\text{Fe}^{3+}(4\text{Fe}^{3+})$ близки к значениям, определенным для незамещенного образца (таблица 1), и слабо зависят от типа атома допанта и степени делитирования.

Значения сверхтонких параметров парциального спектра катионов Fe^{3+} с окружением, отличным от (4Fe^{3+}) , в случае частично делитированных (в отличие от максимально делитированных) образцов достаточно близки вне зависимости от типа замещения. Таким образом, большинство катионов Fe^{3+} в частично делитированных образцах имеют в ближайшем катионном окружении катионы Fe^{2+} , а не атомы допанта. При этом парциальный спектр релаксационного типа (вклад

которого в интенсивность спектра достигает 27 %) соответствует катионам Fe^{2+} , находящимся на границе раздела фаз со структурами LiFePO_4 и FePO_4 .

Основываясь на полученных результатах, сделан вывод, что допирование оказывает значительное влияние на протекание процесса делитирования [4, 5, 12, 14]. Так, в процессе делитирования вклад от катионов $\text{Fe}^{3+}(3\text{Fe}^{3+}1\text{Fe}^{2+})$ в мессбауэровский спектр вначале увеличивается, а в дальнейшем уменьшается, что явно противоречит модели «домино-каскада». Отклонение от модели «сжимающегося ядра» заключается в движении границы раздела фаз в процессе делитирования, которая на промежуточных этапах делитирования имеет большую площадь и сложную форму. Стоит отметить тот факт, что в спектрах незамещенных образцов обнаружены вклады от катионов Fe^{2+} , находящихся на границе раздела фаз со структурами LiFePO_4 и FePO_4 , и от катионов $\text{Fe}^{3+}(3\text{Fe}^{3+}1\text{Fe}^{2+})$, что противоречит модели «домино-каскада», но может быть описано в рамках модели «сжимающегося ядра».

Раздел 3.6 посвящен мессбауэровским исследованиям релаксационного поведения парциальных спектров катионов Fe^{3+} . Исследования проводились в основном при температуре 82 К, при которой фаза со структурой FePO_4 должна находиться в магнитоупорядоченном состоянии, а LiFePO_4 – в парамагнитном.

В случае замещенных литиевых фосфатов железа парциальные спектры, соответствующие катионам Fe^{3+} , имеют релаксационный характер при 82 К (см. рисунок 5), что может быть объяснено тем, что в частицах образца присутствуют наноразмерные области с высокой концентрацией катионов Fe^{3+} [5, 12 – 14]. При этом показано, что

размеры этих областей увеличиваются в процессе делитирования. Слабое магнитное взаимодействие между этими областями по-видимому обусловлено тем, что они разделены катионами допанта и оставшимися катионами Fe^{2+} . Наличие таких наноразмерных областей является особенностью процесса делитирования в замещенных литиевых фосфатах железа, для которой нет предпосылок в рамках стандартных моделей, таких как модели «домино-каскада» и «сжимающегося ядра».

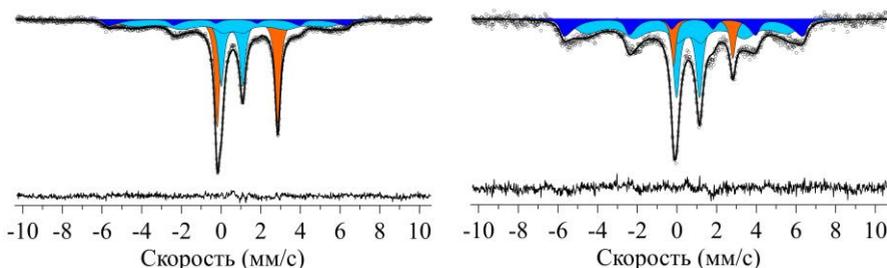


Рисунок 5. Мессбауэровские спектры частично делитированного (слева) и максимально делитированного (справа) литиевого фосфата железа, допированного атомами Co, – $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$, измеренные при 82 К.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы настоящей диссертационной работы.

Основные результаты и выводы

Методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe с привлечением данных рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии и электрохимического циклирования проведены исследования незамещенного и замещенных (допированных атомами Co, Ni, Mn и Mg) литиевых фосфатов железа, подвергнутых электрохимическому делитированию. В результате

проведенных исследований сформулированы следующие основные результаты и выводы.

- Установлено, что для катионов Fe^{2+} появление атома допанта в ближайшем катионном окружении слабо влияет на сверхтонкие взаимодействия. Для катиона Fe^{3+} появление атома допанта в ближайшем катионном окружении приводит к изменению взаимной ориентации сверхтонкого магнитного поля и главных осей тензора ГЭП, а также к увеличению сверхтонкого магнитного поля на 7 – 25 кЭ и константы квадрупольного взаимодействия на 0.3 – 0.6 мм/с в зависимости от типа допанта. При этом сдвиг мессбауэровской линии практически не изменяется.

- Установлено, что появление в ближайшем катионном окружении катиона Fe^{3+} катиона Fe^{2+} , находящегося на границе раздела фаз со структурами LiFePO_4 и FePO_4 , приводит к увеличению сверхтонкого магнитного поля и константы квадрупольного взаимодействия в зависимости от типа допанта на 15 – 18 кЭ и на 0.4 – 0.8 мм/с соответственно. При этом сдвиг мессбауэровской линии изменяется слабо, а значения полярного θ и азимутального ϕ углов, задающих направление сверхтонкого магнитного поля относительно главных осей тензора ГЭП, изменяются с $33 \pm 2^\circ$ до $66 \pm 3^\circ$ и с $84 \pm 3^\circ$ до $0 \pm 3^\circ$ соответственно.

- Установлено, что в образцах литиевого фосфата железа, допированного атомами Co, Ni и Mn, распределение атомов допанта по позициям атомов железа имеет неслучайный характер, причем в ближайшем катионном окружении атома железа находится не более одного атома допанта. В случае допирования атомами Mg

распределение атомов допанта по позициям атомов железа близко к случайному.

- Для исследованных литиевых фосфатов железа обнаружен значительный (до 27 %) вклад в мессбауэровский спектр от парциального спектра релаксационного типа, соответствующего катионам Fe^{2+} , находящимся на границе раздела фаз со структурами LiFePO_4 и FePO_4 , обусловленный большой площадью границы раздела фаз со сложной формой.

- Установлено, что в замещенных литиевых фосфатах железа на начальном этапе делитирования, когда значительная часть ($> \sim 50\%$) атомов железа находится в двухвалентном состоянии, большинство катионов Fe^{3+} имеют в ближайшем катионном окружении не атом допанта, а катион Fe^{2+} , находящийся на границе раздела фаз со структурами LiFePO_4 и FePO_4 .

- В замещенных литиевых фосфатах железа при температуре 82 К обнаружено релаксационное поведение парциальных спектров Fe^{3+} , вызванное наличием наноразмерных областей с повышенной концентрацией катионов Fe^{3+} , размеры которых в процессе делитирования увеличиваются.

- Показано, что для описания процесса делитирования замещенных литиевых фосфатов железа необходима разработка новой модели или коррекция обычно применяемых моделей «сжимающегося ядра» и «домино-каскада», при которой необходимо учитывать особенности морфологии формирующихся областей фаз со структурой как LiFePO_4 , так и FePO_4 . В то время как для незамещенных образцов скорее справедлива модель «сжимающегося ядра», а не «домино-каскада».

Публикации автора по теме диссертации

Статьи в рецензируемых журналах

- [1] Novikova S., Yaroslavtsev S., Rusakov V., Kulova T., Skundin A., Yaroslavtsev A. Lithium intercalation and deintercalation into lithium-iron phosphates doped with cobalt //Mendeleev Communications. – 2013. – Т. 23. – №. 5. – С. 251-252. (Scopus, Web of Science, IF 1.6)
- [2] Rusakov V., Yaroslavtsev S., Matsnev M., Kulova T., Skundin A., Novikova S., Yaroslavtsev A. ^{57}Fe Mössbauer study of $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$ ($y= 0, 0.1, 0.2$) as cathode material for Li-ion batteries //Hyperfine Interactions. – 2014. – Т. 226. – №. 1-3. – С. 791-796. (Scopus, Web of Science, IF 0.3)
- [3] Novikova S., Yaroslavtsev S., Rusakov V., Kulova T., Skundin A., Yaroslavtsev A. $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4/\text{C}$ ($\text{M}^{\text{II}}= \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$) as cathode materials for lithium-ion batteries //Electrochimica Acta. – 2014. – Т. 122. – С. 180-186. (Scopus, Web of Science, IF 4.9)
- [4] 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. – Т. 300. – С. 444-452. (Scopus, Web of Science, IF 6.7)
- [5] Yaroslavtsev S., Novikova S., Rusakov V., Vostrov N., Kulova T., Skundin A., Yaroslavtsev A. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4/\text{C}$ as cathode materials for lithium-ion batteries //Solid State Ionics. – 2018. – Т. 317. – С. 149-155. (Scopus, Web of Science, IF 2.6)

Тезисы докладов конференций

- [6] Novikova S., Yaroslavtsev S., Rusakov V., Kulova T., Skundin A., Yaroslavtsev A. LiFePO_4 based materials as cathodes for rechargeable Li-ion batteries. //Book of abstracts, International Conference on Solid State Ionics. Kyoto, Japan. – 2013. – С. 333.
- [7] 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 cathod materials for Li-ion batteries //Book of abstracts, International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect. Opatija, Croatia. – 2013. – С. 292.
- [8] Кулова Т.Л., Новикова С.А., Русаков В.С., Скундин А.М., Стенина И.А., Ярославцев С.А., Ярославцев А.Б. Интеркаляция лития в композиты на основе FePO_4 , допированные двухвалентными

- катионами. //Материалы докладов Российской конференции с международным участием «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». Екатеринбург, Россия. – 2013. – С.129-130.
- [9] Русаков В.С., Ярославцев С.А., Скундин А.М., Кулова Т.Л., Ярославцев А.Б. Мессбауэровские исследования $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4/\text{C}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}; y \leq x \leq 1$), как катодных материалов для Li-ионных аккумуляторов //Сборник материалов Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения». Суздаль, Россия. – 2014. – С. 74.
- [10] Novikova S., Yaroslavtsev S., Rusakov V., Kulova T., Skundin A.M., Yaroslavtsev A. Behavior of $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$ cathode materials during electrochemical lithium intercalation/deintercalation //Book of abstracts, International Frumkin Symposium on Electrochemistry. Москва, Россия. – 2015. – С. 75.
- [11] Ярославцев С.А., Востров Н.И., Скундин А.М., Кулова Т.Л. Ярославцев А.Б., Русаков В.С. Локальные состояния атомов железа и сверхтонкие взаимодействия ядер ^{57}Fe в $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$) //Материалы докладов Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения». Казань, Россия. – 2016 – С. 101.
- [12] Ярославцев С.А., Востров Н.И., Скундин А.М., Кулова Т.Л. Ярославцев А.Б., Русаков В.С. Мессбауэровские исследования легированных атомами магния литиевых фосфатов железа при деинтерколяции лития //Материалы докладов Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения». Казань, Россия. – 2016 – С. 107.
- [13] Vostrov N.I., Rusakov V.S., Yaroslavtsev S.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B. Local states of iron atoms and ^{57}Fe hyperfine interactions in lithium iron phosphates doped with magnesium //Book of Abstracts, International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect. St. Petersburg, Russia. – 2017 – С. 220.
- [14] Yaroslavtsev S., Vostrov N., Novikova S., Skundin A., Kulova T., Yaroslavtsev A., Rusakov V. Mössbauer study of doped lithium iron phosphates: $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) //Book of Abstracts, International Conference Mössbauer Spectroscopy in Materials Science. Prague, Czech Republic – 2018 – С. 58.