

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра общей физики

Мёссбауэровские исследования литиевых фосфатов
железа, легированных атомами Co, Ni и Mn,
при деинтерколяции лития

Дипломная работа
студента 605 группы
Ярославцева Сергея Андреевича

Работа допущена к защите «__» декабря 2014 г.

Заведующий кафедрой общей физики
д.ф.-м.н., профессор А.М. Салецкий

Научный руководитель
д.ф.-м.н., профессор В.С. Русаков

Москва 2014 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Литиевые фосфаты железа (по данным литературы)	4
1.1. Особенности кристаллической и магнитной структуры	4
1.2. Данные мессбауэровских исследований	7
Глава 2. Методика эксперимента	10
2.1. Синтез образцов соединений $\text{LiFe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$)	10
2.2. Деинтеркаляция лития при электрохимической зарядке образцов $\text{LiFe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$)	13
2.3. Мессбауэровский спектрометр и гелиевый криостат	15
2.4. Методы обработки мессбауэровских спектров	18
2.4.1. Модельная расшифровка спектров	19
2.4.2. Восстановление распределений сверхтонких параметров парциальных спектров	20
Глава 3. Мессбауэровские исследования соединений $\text{LiFe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) при деинтеркаляции лития	22
3.1. Особенности мессбауэровских спектров и выбор методов их обработки	22
3.1.1. Спектры, полученные в парамагнитной области температур	23
3.1.2. Спектры, полученные в магнитоупорядоченной области температур	24
3.2. Результаты исследований в парамагнитной области температур	27
3.3. Результаты исследований в магнитоупорядоченной области температур	29
3.3.1. Атомное содержание лития в исследованных соединениях при деинтеркаляции	29
3.3.2. Соединения $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$ ($y = 0, 0.1, 0.2$)	30
3.3.3. Соединения $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{PO}_4$ ($y = 0, 0.1, 0.2$)	33
3.3.4. Соединения $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3$)	35
3.4. Распределение примеси по глубине частиц	40
3.5. Детальное изучение парциальных спектров Fe^{2+}	42
Основные результаты и выводы	44
Литература	45
Публикации по теме дипломной работы	48

ВВЕДЕНИЕ

Улучшение свойств перезаряжаемых источников энергии является на сегодняшний день актуальной задачей. Наиболее перспективным решением этой задачи является использование литий-ионных аккумуляторов. Использование литиевых фосфатов железа (фосфооливинов LiFePO_4) в качестве катодного материала для батарей позволяет получить высокую емкость ($\sim 170 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$) и достаточно высокое рабочее напряжение (3,5 В). Эта структура отличается термической и химической устойчивостью в отличие от большинства структур, используемых в данный момент. Фосфооливины LiFePO_4 являются экологически чистым материалом, что принципиально важно в наше время, а так же в отличие от других структур, используемых в качестве катодного материала, обладает низкой стоимостью. Впервые в качестве катодного материала фосфооливины были исследованы в 1997 году [1].

Главным недостатком литиевых фосфатов железа является низкая ионная проводимость, что не позволяет использовать батареи на их основе там, где необходима высокая пиковая мощность. На основе недавних исследований ионной проводимости в этих структурах, можно сделать вывод, что легирование катионами других переходных металлов, имеющих стабильное более низкое оксидное состояние, чем Fe^{3+} (или переходящих в трехвалентное состояние при более высоком напряжении) может существенно улучшить ионную проводимость [2].

Для исследования функционирования литий-ионных аккумуляторов на основе литиевых фосфатов железа, необходимо провести анализ изменения их свойств в процессе электрохимической зарядки, при котором происходит деинтеркаляции лития из соединения LiFePO_4 . Изучение данного процесса может помочь в улучшение свойств материала.

Наиболее информативным методом для исследования процессов электрохимической зарядки и влияния легирования на структуру LiFePO_4 является метод мессбауэровской спектроскопии. Данный метод 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.

Настоящая работа посвящена исследованию методами мессбауэровской спектроскопии легированных атомами Co, Ni и Mn литиевых фосфатов железа, подвергнутых процессу электрохимической зарядки.

Глава 1. Литиевые фосфаты железа (по данным литературы)

1.1. Особенности кристаллической и магнитной структуры

Литиевые фосфаты железа имеют две плохо взаимно растворимые фазы LiFePO_4 и FePO_4 , которые имеют одну и ту же структуру с близкими размерами элементарной ячейки. По многочисленным рентгеновским исследованиям (см., например, [3-6]) их структура является орторомбической ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) типа оливина (пространственная группа $Pnma$) с параметрами элементарной ячейки: $a = 10.3290 \text{ \AA}$, $b = 6.0065 \text{ \AA}$, $c = 4.6908 \text{ \AA}$ для LiFePO_4 и $a = 9.8142 \text{ \AA}$, $b = 5.7893 \text{ \AA}$, $c = 4.7820 \text{ \AA}$ для FePO_4 [3]. Все катионы в структуре находятся в кислородном окружении, при этом фосфор занимает тетраэдрические позиции (PO_4), железо – октаэдрические (FeO_6) со смежными углами, литий – октаэдрические (LiO_6) со смежными гранями (см. рис. 1). Ионные радиусы атомов Li, Fe и P для этих позиций равны 0.69, 0.78 и 0.17 соответственно. Известно, что, исходя из вида кристаллической решетки (рис. 1), ионам лития проще мигрировать вдоль оси b .

Для литиевых фосфатов железа атомы кислорода занимают три различные кристаллографические позиции (атомы O1, O2 и O3), атомы Li находятся в позиции 4a, атомы Fe, P, O1, O2 – в 4c, а атомы O3 – в 8d (см. табл.1). Значения координат атомов уточнялись в различных работах [7-11] (см. табл. 2). В некоторых работах были обнаружены дефекты структуры, когда атомы Li частично находятся в позиции 4c, а атомы Fe в позиции 4a [8,9].

В ближайшем катионном окружении атомов железа через атомы кислорода находятся четыре атома Fe. При легировании структуры LiFePO_4 атомами других переходных металлов, атомы примеси располагаются в основном в кристаллографической позиции атомов железа (4c), поскольку ионные радиусы остальных катионов заметно отличаются. Таким образом, при легировании литиевых фосфатов железа атомами переходных металлов (в том числе никеля, кобальта и марганца) у атомов железа изменяется ближайшее катионное окружение – в зависимости от концентрации легирующего атома могут появиться от одного до четырех атомов примеси.

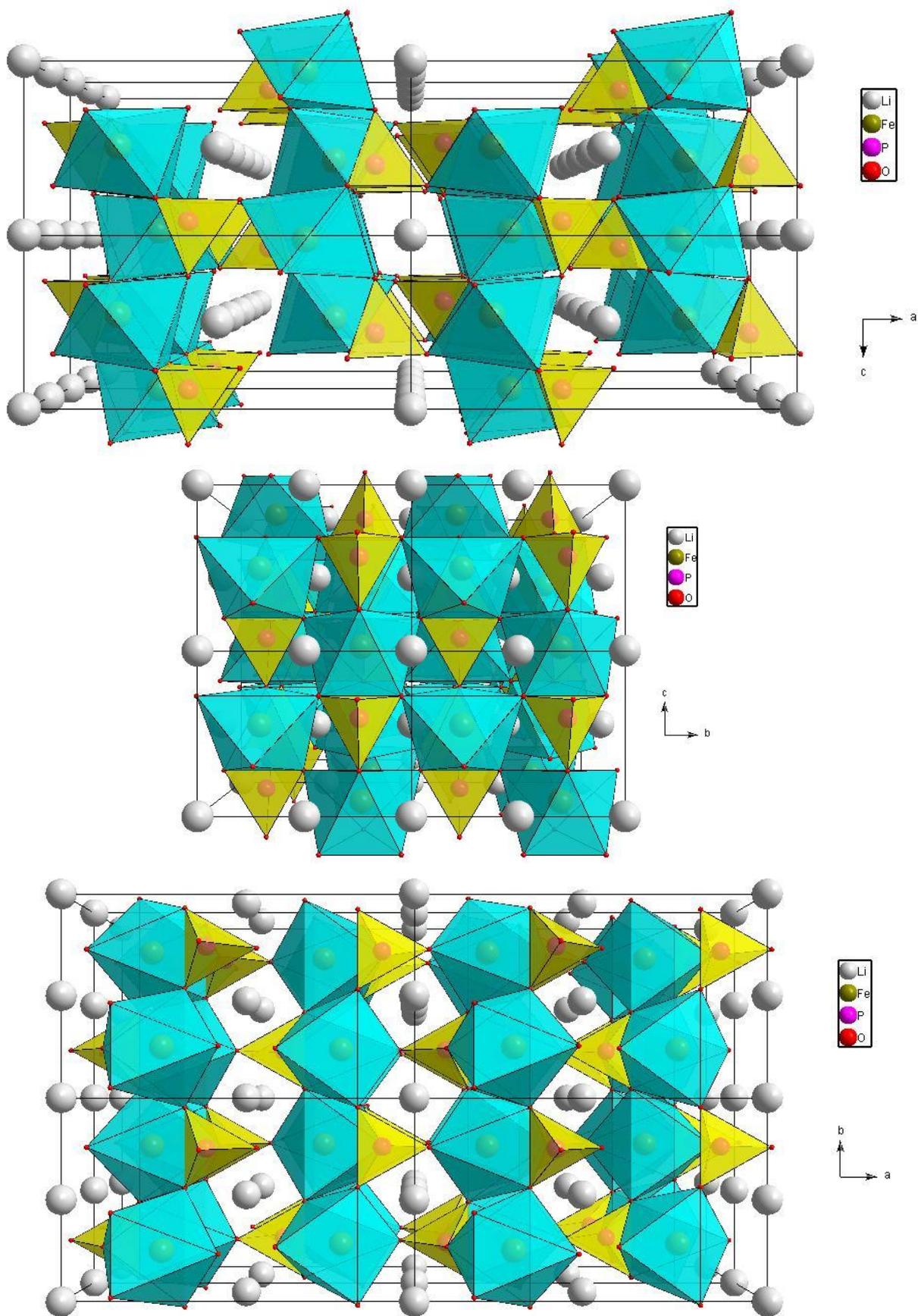


Рис. 1. Проекция структуры LiFePO_4 вдоль направлений (010) , (100) , (001) . Синим цветом обозначены октаэдры FeO_6 , желтым – тетраэдры PO_4 , атомы лития обозначены белыми шариками

Табл. 1. Позиции Вайкоффа (Wyckoff position) для LiFePO_4 (см., например, [12]).

Атом	Позиция Вайкоффа	Координаты			
Li	4a	(0,0,0)	(1/2,0,1/2)	(0,1/2,0)	(1/2,1/2,1/2)
Fe, P, O1, O2	4c	(x,1/4,z)	(-x+1/2,3/4,z+1/2)	(-x,3/4,-z)	(x+1/2,1/4,-z+1/2)
O3	8d	(x,y,z)	(-x+1/2,-y,z+1/2)	(-x,y+1/2,-z)	(x+1/2,-y+1/2,-z+1/2)
		(-x,-y,-z)	(x+1/2,y,-z+1/2)	(x,-y+1/2,z)	(-x+1/2,y+1/2,z+1/2)

Табл. 2. Координаты атомов в LiFePO_4 [11].

Координаты	Fe	P	O1	O2	O3
x	0.2803(14)	0.0974(8)	0.0974(20)	0.4596(11)	0.1632(18)
y	0.25	0.25	0.25	0.25	0.0571(22)
z	1.0078(52)	0.4081(17)	0.7279(19)	0.1965(50)	0.2643(38)

При помощи магнитных методов исследования было выявлено, что литиевые фосфаты LiFePO_4 при комнатной температуре находятся в парамагнитном состоянии, а при понижении температуры претерпевают фазовый переход второго рода, переходя в магнитоупорядоченное состояние [13-15]. Находясь в магнитоупорядоченном состоянии, магнитные моменты атомов располагаются в плоскости bc в антиферромагнитном порядке, вдоль направления a , между плоскостями bc , также формируется антиферромагнитный порядок. Ориентация спина зависит от типа переходного металла в фосфоолиивине, так, например, для железа (LiFePO_4) в магнитоупорядоченном состоянии спин направлен вдоль оси a , а для никеля (LiNiPO_4) – вдоль оси b .

Для LiFePO_4 температура Нееля составляет 51 К, в то время как для FePO_4 она значительно выше и равна 114 К. Легирование другими переходными металлами приводит к изменению температуры Нееля для всего образца [4,16,17] (см. рис. 2).

В работе [18] определена зависимость температуры смещения фаз LiFePO_4 и FePO_4 от концентрации лития в образце. При температуре ниже 150 С и любом соотношении фаз LiFePO_4 и FePO_4 , они не смешиваются. При температурах выше 485 К, когда происходит смещение фаз, в твердом растворе Li_xFePO_4 наблюдается прыжковая подвижность поляронов малого радиуса и изменение оксидного состояния железа [19]. Причем активационная энергия релаксации не зависит от концентрации лития в образце [20].

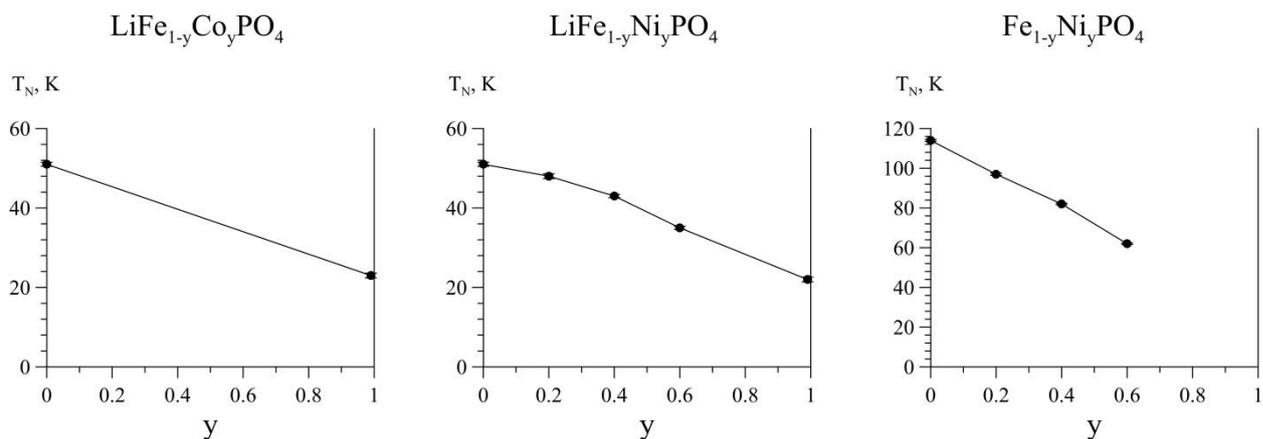


Рис. 2. Зависимости температуры Нееля от концентрации примеси (построено по данным литературы [4,16,17])

У фосфооливинов обнаружен еще один фазовый переход, называемый антиферромагнитной аномалией, схожий с магнитным переходом в спиновых стеклах [15,16,17]. Он приводит к слабому изменению магнитной структуры, вследствие чего им как правило можно пренебречь и считать, что структура и магнитный порядок в фосфооливинах остаются практически прежними. Данный переход пока что не объяснен теоретически.

1.2. Данные мессбауэровских исследований

Мессбауэровская спектроскопия неоднократно применялась при исследовании свойств литиевых фосфатов железа с целью изучения процесса зарядки/разрядки и влияния легирования на кристаллическую и магнитную структуры материала. Ранее проведено множество исследований с использованием мессбауэровской спектроскопии в парамагнитной области температур (при комнатной температуре) [19-21], а также в магнитоупорядоченной области температур (при температурах ниже температуры Нееля) [4,22,23]. Во всех работах в парамагнитной области температур спектры ядер ^{57}Fe для соединений Li_xFePO_4 представляют собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов, а в магнитоупорядоченной области – суперпозицию двух октетов Гамильтона, относящихся соответственно к фазам LiFePO_4 и FePO_4 . По результатам этих измерений были получены значения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров, снятых при комнатной температуре и при температурах, близких к температуре кипения жидкого гелия, что дает нам возможность сопоставить результаты данной работы с ранее проведенными исследованиями.

Проводились мессбауэровские исследования влияния легирования атомами никеля литиевых фосфатов железа $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{PO}_4$ ($y = 0, 0.2, 0.4, 0.6$; $x = 0, 1$), в результате

которых были получены мессбауэровские спектры, снятые при температурах от 300 К до 4.2 К и определены их сверхтонкие параметры [4]. Обработка спектров проводилась в рамках метода модельной расшифровки. В качестве модельных спектров использовались два октета Гамильтона для двух- и трехвалентного состояния атомов железа соответственно. Авторами были сделаны выводы о незначительном изменении сверхтонких параметров при увеличении концентрации никеля в соединениях $\text{LiFe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{PO}_4$, связанном с изменением размеров элементарной кристаллической ячейки из-за не совпадения эффективных ионных радиусов железа и никеля в двухвалентном состоянии. В $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{PO}_4$ были также обнаружены изменения сверхтонких параметров спектра, связанные по мнению авторов с разной энергией обменного взаимодействия между $\text{Fe}^{2+}\text{-O-Fe}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+}\text{-O-Ni}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Ni}^{3+}$, что в свою очередь привело к изменению температур Нееля при различных значениях x и y . Квадрупольное расщепление Fe^{3+} уменьшалось при увеличении количества никеля в образце, так при $y = 0.6$ оно уменьшилось в 1.5 раза по сравнению с $y = 0$. Теоретического объяснения такого поведения квадрупольного расщепления авторы не дали.

Изучались также литиевые фосфаты никеля $\text{LiNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{PO}_4$ и кобальта $\text{LiCo}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{PO}_4$, легированные атомами ^{57}Fe . Были получены значения сверхтонких параметров спектров, температуры Нееля и обнаруженной авторами температуры антиферромагнитной аномалии [16,17]. Спектры данных соединений заметно отличаются от спектров соединений, в которых основную долю двухвалентных катионов составляют катионы железа [4,23].

В работе [24] исследовали влияние легирования атомами кобальта на парциальные спектры катионов Fe^{2+} в литиевых фосфатах железа $\text{LiFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$. По мнению авторов работы для корректного описания спектров потребовалось провести обработку в рамках модели Гамильтона. Не было обнаружено появления вкладов в парциальный спектр соответствующих различному ближайшему катионному окружению атомов железа, однако, зафиксировано увеличение значения сверхтонкого магнитного поля на 2 кЭ по сравнению с нелегированным литиевым фосфатом железа.

Авторы работы [4,25] исследовали влияние замещения атомов железа на атомы марганца на сверхтонкие параметры мессбауэровского спектра и деинтерколяцию атомов лития в литиевых фосфатах железа $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ($y = 0, 0.25, 0.5, 0.75$). Показано, что зарядка происходит в несколько этапов. На первом этапе основная часть атомов железа переходит из двухвалентного в трехвалентное состояние. На втором этапе все оставшиеся атомы Fe^{2+} переходят в трехвалентное состояние, а на третьем – переходят в трехвалентное состояние атомы марганца. Авторы утверждают, что на различных этапах

деинтерколяции катионы Fe^{2+} существуют в двух фазах: $\text{LiFe}_{0.5}^{2+}\text{Mn}_{0.5}^{2+}\text{PO}_4$ и $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}^{+2}\text{Fe}_{0.3}^{+3}\text{Mn}_{0.5}^{+2}\text{PO}_4$ (или $\text{Li}_{0.55}\text{Fe}_{0.3}^{+2}\text{Fe}_{0.45}^{+3}\text{Mn}_{0.25}^{+2}\text{PO}_4$ в зависимости от степени концентрации примеси), которым при комнатной температуре соответствуют два квадрупольных дублета с различными сверхтонкими параметрами, а катионы Fe^{3+} – в фазах $\text{Li}_y\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ и $\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$, в которых марганец присутствует в различных валентных состояниях.

На данный момент мессбауэровские исследования не проводились для легированных атомами кобальта литиевых фосфатов железа, подвергнутых электрохимической деинтерколяции. В случае легирования атомами никеля не было обнаружено вкладов в мессбауэровские спектры атомов железа, в первой катионной координационной сфере которой расположены атомы примеси. При этом было зафиксировано лишь изменения сверхтонких параметров спектра. В случае легирования атомами марганца, наблюдались 2 различные позиции как для двух-, так и для трехвалентных атомов железа. В связи с этим возникает необходимость провести исследования материалов на основе литиевых фосфатов железа с привлечением современных методов мессбауэровской спектроскопии.

В дипломной работе методами мессбауэровской спектроскопии исследованы легированные атомами Co, Ni и Mn литиевые фосфаты железа LiFePO_4 , подвергнутые процессу электрохимической зарядки. Осуществлен поиск неэквивалентных позиций атомов железа при различном легировании и различной степени зарядки. Проведен сравнительный анализ сверхтонких параметров мессбауэровских спектров легированных различными атомами переходных металлов литиевых фосфатов железа при различных степенях зарядки.

Глава 2 Методика эксперимента

2.1. Синтез образцов соединений $\text{LiFe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$)

Исследуемые образцы соединений на основе литиевого фосфата железа были получены в Институте общей и неорганической химии (ИОНХ) РАН им. Н.С. Курнакова по методике, описанной в [26]. Синтез соединений на основе LiFePO_4 осуществлялся золь-гель методом по схеме, где в качестве исходных реагентов присутствуют нитрат железа девятиводный, нитрат лития и дигидрофосфат аммония:



На первой стадии проводили смешение реагентов в строго стехиометрических соотношениях в водной среде. Полученную смесь упаривали и затем отжигали при 573 К в течение 6 ч для удаления воды и оксидов азота. После первой стадии синтеза прекурсор перетирали в агатовой ступке с 25 масс% сахарозы, далее проводили окончательный отжиг при температуре 873 К в атмосфере аргона для предотвращения протекания процессов окисления двухвалентного железа. Сахароза в инертной среде разлагается до углерода ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \rightarrow 12\text{C} + 11\text{H}_2\text{O}$), который выступает в качестве восстановителя и электропроводящего покрытия. Таким образом, образцы представляли собой поликристаллы, покрытые тонким слоем углерода (около 4 масс%).

Для получения образцов, легированных ионами переходных металлов, к реакционной смеси добавлялось расчетное количество нитратов Co, Ni или Mn вместо того же количества нитрата железа. Таким образом, были получены исследуемые материалы, в дальнейшем подвергавшиеся процессу зарядки: LiFePO_4 , $\text{LiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4$ и $\text{LiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4$.

Паспортизация всех синтезированных образцов проводилась с помощью методов рентгеновской дифракции (сотрудником ИОНХ РАН канд. хим. наук Новиковой С.А.), энергодисперсионного анализа и сканирующей электронной микроскопии (сотрудником ИОНХ РАН канд. хим. наук Баранчиковым А.Е.). Рентгенограммы полученных материалов сравнивались с базой дифракционных стандартов PDF2 ICDD. По данным рентгенофазового анализа все образцы являлись однофазными (т.е. содержат только фазу $\text{LiFe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$), с точностью до ~5%. Установлено, что легирование приводит к изменению параметров элементарной ячейки (например, для $\text{LiFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$ объем элементарной ячейки уменьшился на 1% по сравнению с LiFePO_4). Все рентгенограммы полученные для исследуемых образцов представлены на рис. 3.

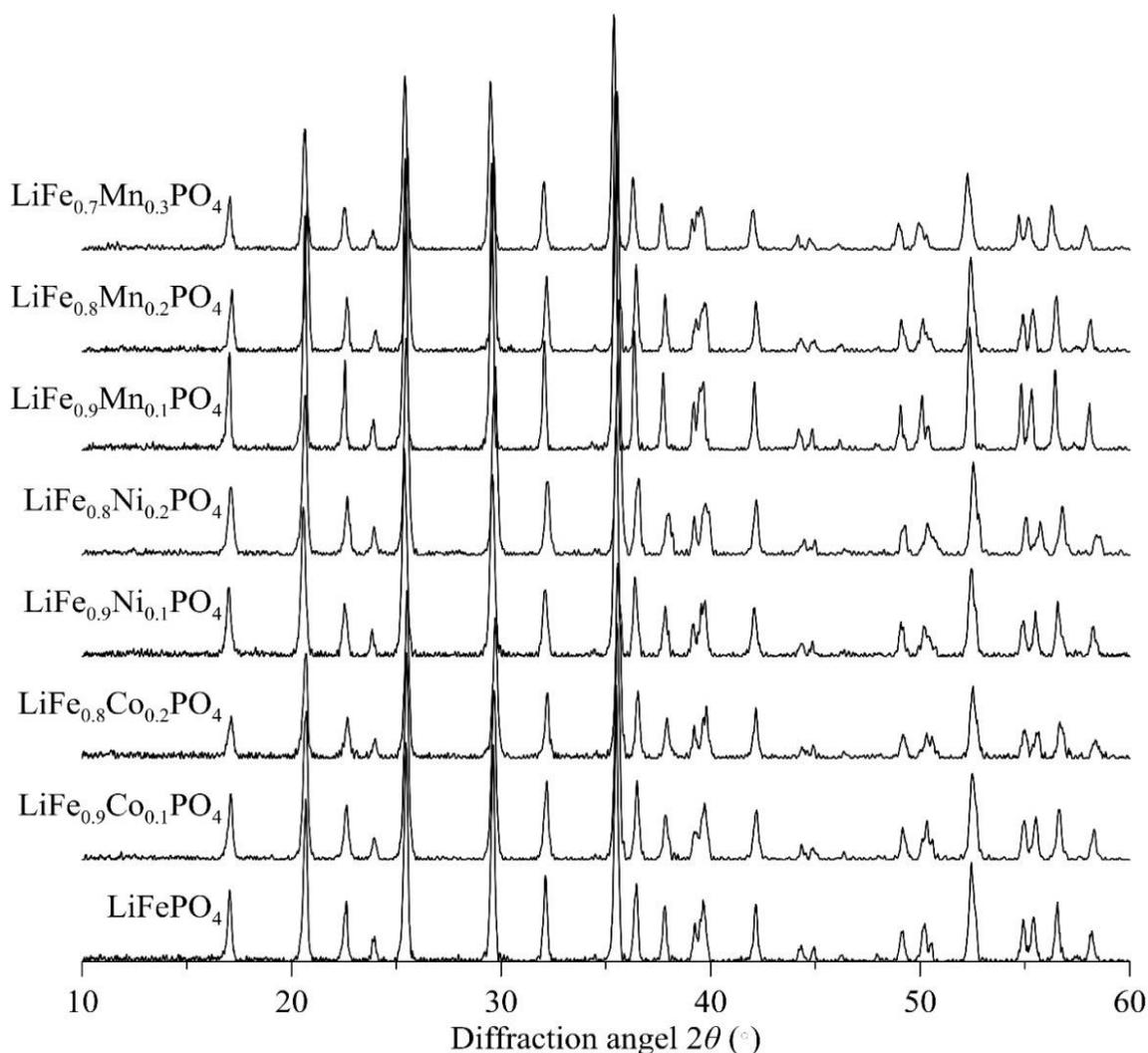


Рис. 3. Рентгенограммы синтезированных образцов соединений $\text{LiFe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$

Для того чтобы узнать средний размер частиц, проводилась съемка микрофотографий при помощи сканирующего электронного микроскопа (SEM). SEM позволяет проводить элементный анализ поверхности и получать микрофотографии. В качестве примера на рис. 4 приведен элементный анализ образца $\text{LiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4$.

Размеры частиц нелегированных образцов составляют порядка 50 нм. Установлено, что легирование приводит к заметному увеличению размера частиц, например в случае легирования атомами кобальта $\text{LiFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$ размер частиц увеличился до 320 нм. На рис. 5 в качестве примера приведены микрофотографии для $\text{LiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4$ полученные с различным разрешением.

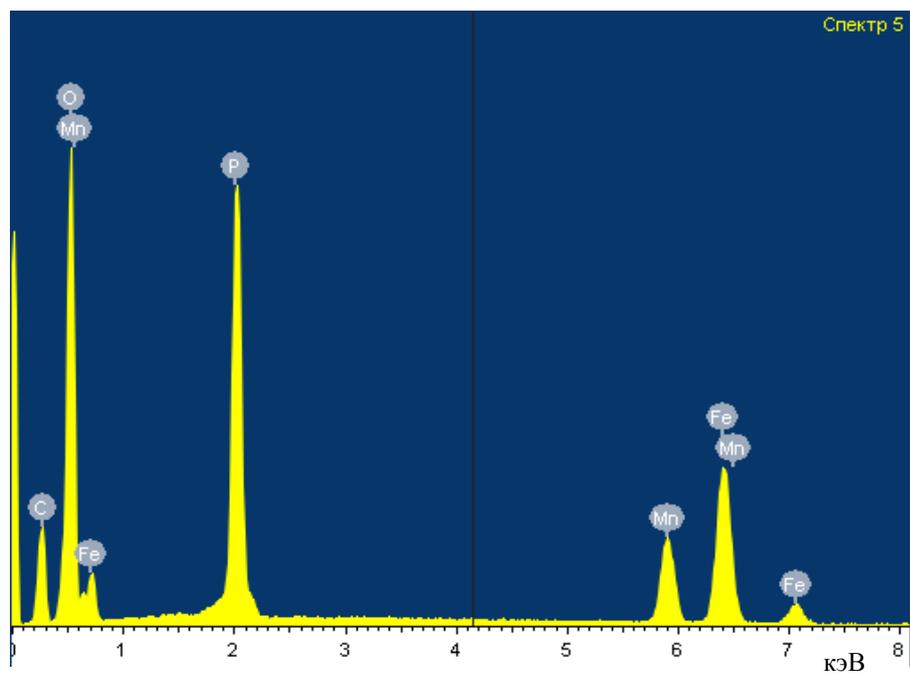


Рис. 4. Результат энергодисперсионного анализа образца $\text{LiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4$

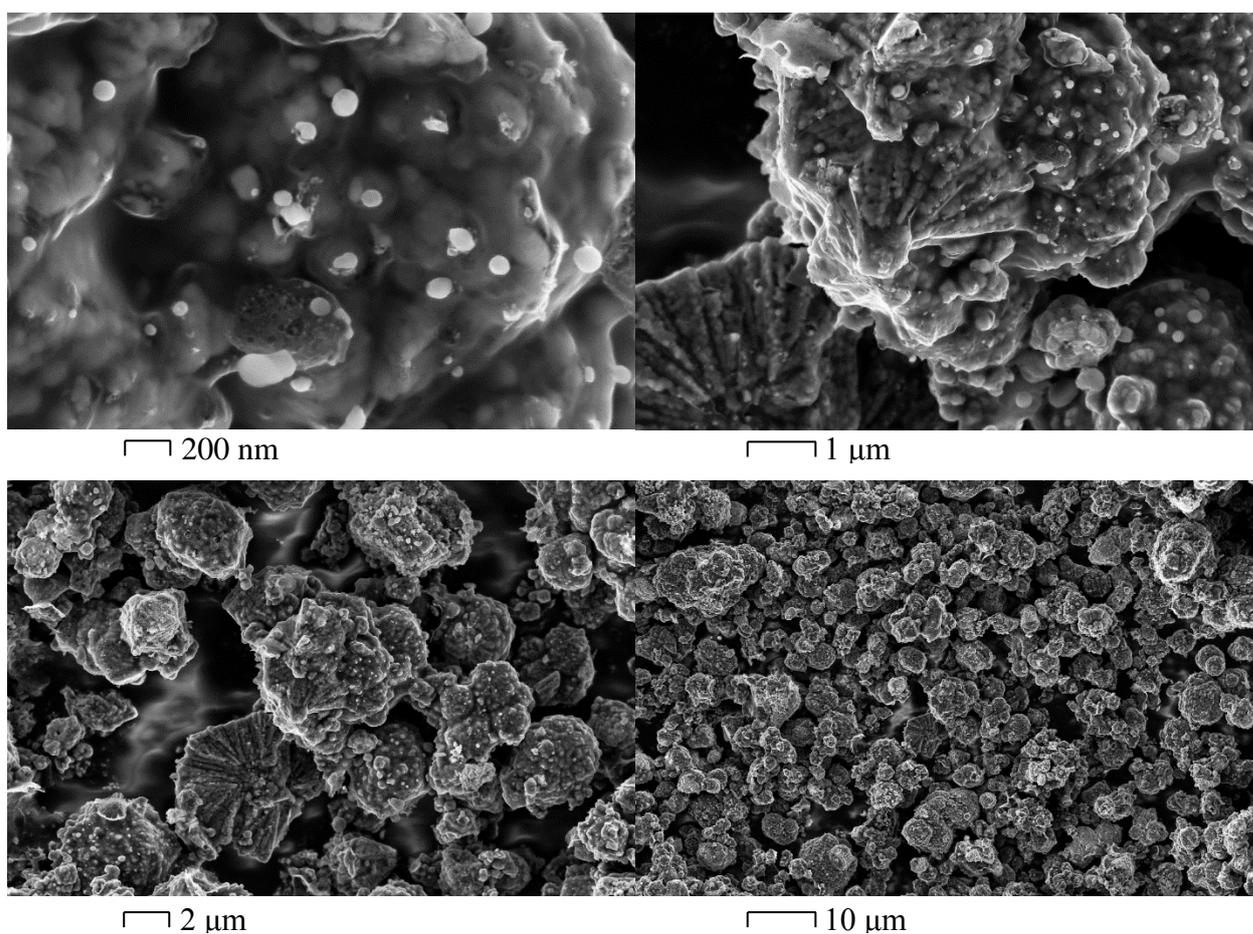


Рис. 5. Микрофотографии образца $\text{LiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4$, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа

2.2. Деинтеркаляция лития при электрохимической зарядке образцов $\text{LiFe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$)

Для приготовления катодного материала и осуществления процесса электрохимической зарядки в Институте физической химии и электрохимии (ИФХЭ) РАН им А.Н. Фрумкина готовилась электродная паста, содержащая синтезированные соединения на основе литиевого фосфата железа, которая наносилась на катодную сетку, после чего полученный электрод спрессовывали и сушили. Приготовленный таким образом электрод помещался в электрохимическую герметичную трехэлектродную ($\text{LiFe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4/\text{Li}/\text{Li}$) ячейку, где проводилась зарядка. Площадь рабочего электрода составляла 2.25 см^2 , а электродов из лития – 5 см^2 . Ячейку собирали в перчаточном боксе в атмосфере аргона с уровнем влажности $<10 \text{ ppm}$. Между рабочим (LiFePO_4) и вспомогательным (Li) электродами (основными электродами) прокладывался полипропиленовый сепаратор. Другой литиевый электрод – электрод сравнения, заключенный в дополнительный карман из сепаратора, помещали между основными электродами.

Электролитом служил раствор 1 M LiPF_6 в смеси 30/70 об. % этиленкарбоната и этилметилкарбоната. Электрохимическое циклирование ячеек проводили в интервале 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 ионов железа в трехвалентное состояние. Окисления примесных переходных металлов при этом не происходит ввиду их существенно более высокого окислительно-восстановительного потенциала.

В процессе зарядки поддерживалось постоянное значение тока за счет изменения напряжения. На начальном этапе литий легко уходит с поверхности частиц образца. Далее деинтеркаляция происходит из объема частиц (основной этап работы аккумулятора), при этом на зарядно-разрядных кривых наблюдается плато. Когда лития остается в системе мало, изъять его становится намного сложнее, в связи с чем наблюдается подъем напряжения, необходимого для поддержания постоянным значения тока. При достижении предельного значения напряжения процесс зарядки останавливается. Предельное значение напряжения выбирается по двум основным критериям: 1) чтобы не происходила коррозия образцов, 2) чтобы не происходило изменение валентного состояния атомов примеси. Далее, если необходимо вернуть образец в исходное состояние, меняется знак напряжения и начинается процесс разрядки образца по аналогичной схеме.

В данной работе исследовались образцы, как вовсе не подвергнутые процессам зарядки, так и образцы, подверженные различной степени зарядки. Для получения

последних процесс зарядки останавливался по значению напряжения, соответствующему определенной степени зарядки. На рис. 6 в качестве примера приведены кривые зарядки-разрядки для LiFePO_4 и $\text{LiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$.

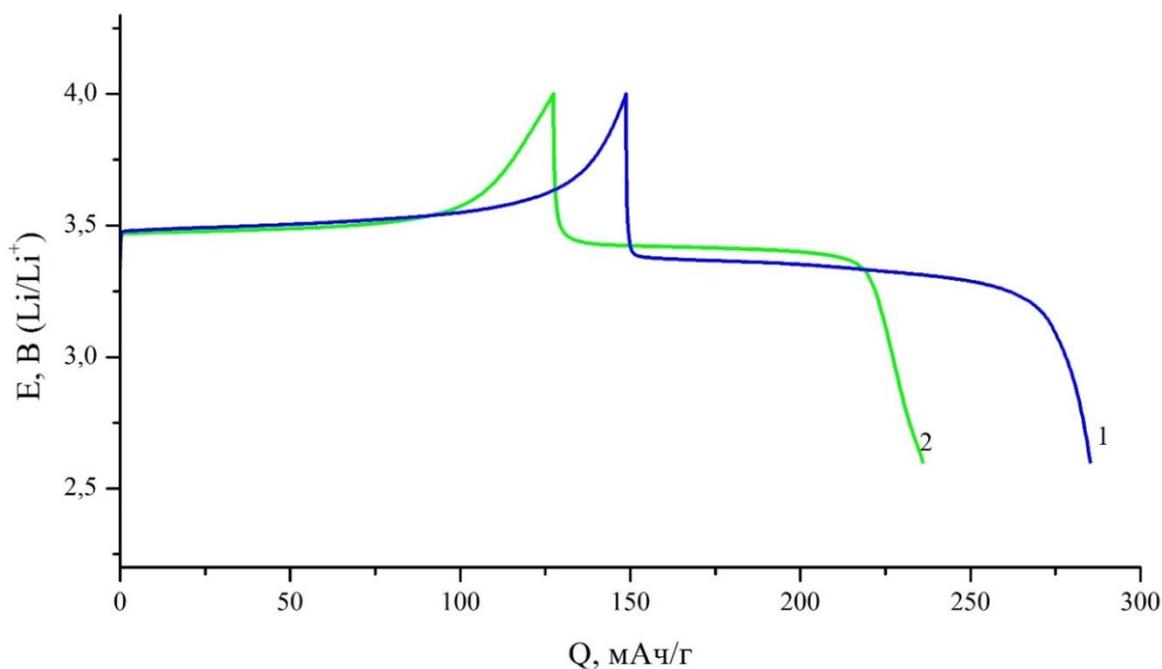


Рис. 6. Кривые зарядки-разрядки первого цикла для LiFePO_4 (1) и $\text{LiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ (2)

При появлении атомов кобальта в образце часть лития, связанная с атомами кобальта, становится неподвижной (поскольку в условиях зарядки катионы Co^{2+} не меняют своего валентного состояния, и при этом соблюдается условие электронейтральности, часть ионов Li^+ не могут покинуть свою позицию в структуре). Следовательно, концентрация подвижных носителей заряда (емкость аккумулятора) уменьшается и наблюдается сдвиг максимума на кривых зарядки-разрядки. Для всех остальных образцов вид кривых зарядки-разрядки имеет аналогичный вид. Циклирование и приготовление образцов с различной степенью зарядки проводилось сотрудником ИФХЭ РАН канд хим. наук Куловой Т.Л..

Процесс деинтерколяции атомов лития принято описывать в рамках модели гетерогенного зерна, схематическое изображение которого представлено на рис. 7. В предположении данной модели атомы лития уходят из частиц, начиная с поверхности. Другими словами, в центре частицы, подвергнутой частичной зарядке, находится фаза LiFePO_4 , а на поверхности – фаза FePO_4 . Поскольку структуры обеих фаз схожи, то наблюдается четкая граница раздела фаз. Переход от одной фазы к другой происходит за счет перемещения границы раздела фаз. При этом предельная скорость процессов зарядки и разрядки зависит от диффузии носителя заряда – иона лития.

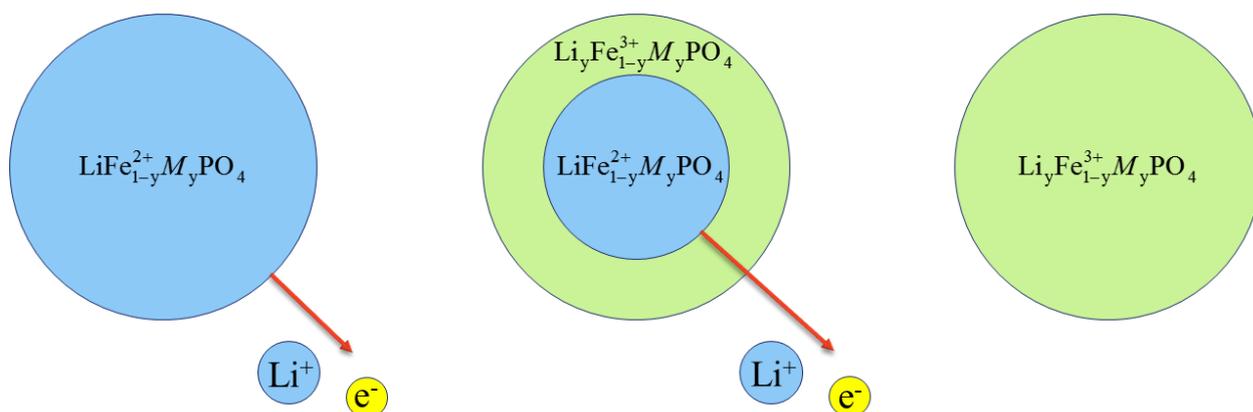


Рис. 7. Схематическое изображение протекания процесса деинтеркаляции атомов лития в модели гетерогенного зерна

2.3. Мессбауэровский спектрометр и гелиевый криостат

Для проведения мессбауэровских исследований материалы снимались с катодной сетки, после чего они представляли собой однородные порошки. Далее эти порошки помещались в плексигласовые боксы. Толщина образцов выбиралась таким образом, чтобы, с одной стороны, величина видимого эффекта была достаточной для эффективного проведения мессбауэровских измерений, а с другой – чтобы на экспериментальный мессбауэровский спектр практически не влиял так называемый "эффект насыщения" [27,28].

Измерения мессбауэровских спектров образцов проводились на спектрометре MS-1104Em в геометрии поглощения в режиме постоянных ускорений при температурах 297 и 5 К. Временная зависимость доплеровской скорости имела «треугольную» форму. Анализатор спектрометра регистрировал спектры, соответствующие восходящей и нисходящей части «треугольника», каждый в 1024 каналах. Эти спектры суммировались, и результирующий спектр подвергался анализу и обработке. В качестве источника γ -квантов использовался изотоп ^{57}Co в матрице Rh. В качестве калибровочного образца применялся эталонный образец металлического α -Fe.

Мессбауэровский спектрометр предназначен для измерения мессбауэровских спектров поглощения. На рис. 8 представлена фотография спектрометра MS-1104Em, который использовался в мессбауэровском исследовании.

На рис. 9 показана функциональная схема мессбауэровского спектрометра [27], где S – источник γ -квантов мессбауэровского перехода (мессбауэровский источник), А – поглотитель (исследуемый образец).

Составные части мессбауэровского спектрометра и их функции:

- вибратор – обеспечение заданной формы временной зависимости доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя;
- детектор – регистрация актов резонансного поглощения γ -квантов и формирование электрических импульсов;
- анализатор – дискриминация, сортировка и накопление электрических импульсов;
- ЭВМ – сбор информации и управление электронными блоками мессбауэровского спектрометра.

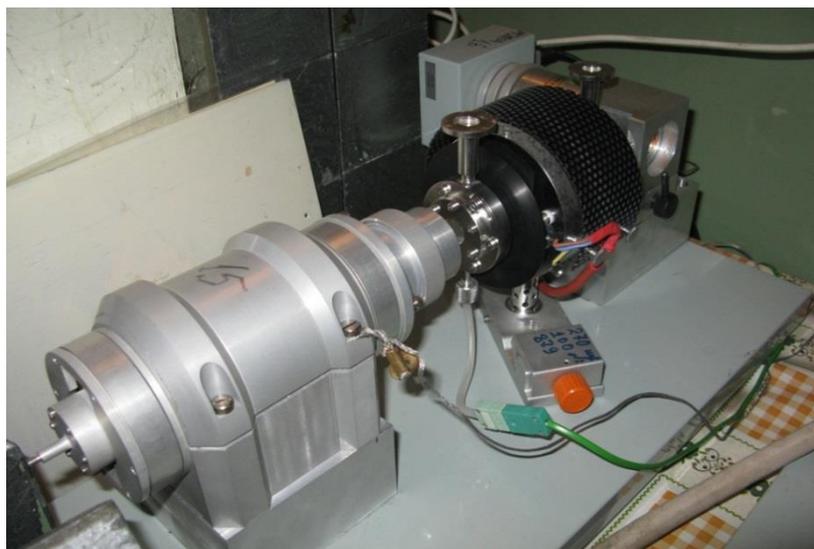


Рис. 8. Фотография мессбауэровского спектрометра MS-1104Em

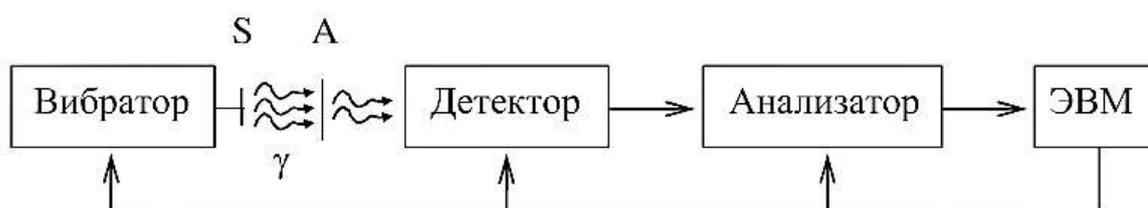


Рис. 9. Функциональная схема мессбауэровского спектрометра

Режимы работы спектрометра:

- амплитудный анализ – регистрация интенсивности счета электрических импульсов в зависимости от их амплитуды (энергии γ -квантов);
- регистрация спектра с различными временными законами периодического изменения доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя.

Отличительной особенностью режима постоянных ускорений треугольной формы, которая использовалась в эксперименте, является то, что при этом одновременно снимается два спектра, зеркально отображенных по шкале доплеровских скоростей. При

сложении спектров в существенной мере исключается так называемый «геометрический» эффект.

Для проведения мессбауэровских измерений при низких температурах нами использовался криостат замкнутого цикла производства JANIS RESEARCH серии SHI-850-5, который обеспечивает охлаждение образца до температуры $\sim 4^{\circ}\text{K}$ и может быть использован для выполнения экспериментов при температуре от ~ 4 до 300°K . Системы замкнутого цикла не расходуя газообразный гелий, переводит его в жидкое состояние. Давление замкнутой системы газообразного гелия уменьшается и увеличивается в соответствии с термодинамическим циклом Гиффорда-МакМахона. Во время фазы расширения каждого цикла температура охлаждающего пальца, на котором установлен криостат с образцом, понижается. Нагреватель и термометр установлены на охлаждающем пальце для точного управления температурой на образце. Гелиевый криостат показан рис. 10:



Рис. 10. Фотография гелиевого криостата SHI-850-5 совместно со спектрометром MS-1104Em

2.4. Методы обработки мессбауэровских спектров

Для обработки экспериментальных спектров использовалась программа SpectrRelax, которая позволяет восстанавливать несколько независимых распределений сверхтонких параметров парциальных спектров, а также проводить модельную расшифровку спектра [29]. Отличительные особенности программы:

1. Комплексное (последовательное и одновременное) применение различных методов обработки и анализа.
2. Многообразие статических и релаксационных моделей парциальных спектров.
3. Вычисление и оценка ошибок произвольных аналитических выражений параметров с использованием мировых констант, характеристик мессбауэровских изотопов, арифметических операций и элементарных функций.
4. Возможность фиксации и ограничения значений параметров моделей, наложение пропорциональных связей между параметрами и пользовательскими аналитическими выражениями.
5. Возможность введения варьируемых параметров для создания новых моделей и сложных связей между параметрами различных моделей, а также наложения ограничений на области их взаимного изменения.
6. Вычисление частных производных методом автоматического дифференцирования с использованием «двойных чисел», что обеспечивает определение точных значений производных и улучшение сходимости метода оптимизации.
7. При минимизации функционала методом Левенберга-Марквардта вычисление матрицы линейных коэффициентов парных корреляций, а также ортонормированного базиса и сингулярных значений из процедуры сингулярного разложения (SVD), что позволяет проанализировать результат оптимизации и корреляции между варьируемыми параметрами.
8. Отсутствие ограничений на число экспериментальных точек, задаваемых моделями и аналитических выражений; число одновременно варьируемых параметров ограничивается лишь числом точек в спектре.
9. Использование режима многопроцессорных вычислений.
10. Использование современного интерфейса пользователя в операционных системах Microsoft Windows.

2.4.1. Модельная расшифровка

Задача модельной расшифровки экспериментального спектра связана с поиском оптимальных значений физических параметров $\{a_i\}$, которые однозначно определяют огибающую спектра. Если эксперимент по эффекту мессбауэра проводится в геометрии поглощения и образец достаточно «тонкий», то огибающая спектра может быть представлена в виде суперпозиции отдельных компонент [27]:

$$N(v) = N_{\infty}(v) - \sum_{k=1}^p W(v; I_k, v_k, \Gamma_k)$$

Здесь $N(v)$ – интенсивность счета γ -квантов при доплеровской скорости v движения источника относительно образца; $N_{\infty}(v)$ – интенсивность счета γ -квантов в отсутствие резонанса (базовая линия); p – число резонансных линий в спектре; $W(v; I_k, v_k, \Gamma_k)$ – линия резонансного поглощения; I_k, v_k, Γ_k – интенсивность (площадь), положение и ширина k -ой линии в спектре.

Существует ряд факторов, которые могут привести к изменению формы резонансной линии. При обработке и анализе мессбауэровских спектров могут быть использованы следующие формы резонансной линии:

- функция Лоренца –

$$W_L(v) \sim \frac{1}{1+x^2};$$

- функция Гаусса –

$$W_G(v) \sim \exp(-x^2 \cdot \ln 2),$$

где $x = \frac{v - v_k}{\Gamma_k/2}$;

- функция псевдо-Фойгта –

$$W_{PV}(v) = (1 - \alpha)W_L(v) + \alpha W_G(v),$$

где α – коэффициент смешения ($0 \leq \alpha \leq 1$).

В общем случае базовая линия не является постоянной, а зависит от доплеровской скорости v . При близком расположении источника и поглотителя возникает «геометрический» эффект, при котором форма базовой линии $N_{\infty}(v)$ в первом приближении может быть описана параболой:

$$N_{\infty}(v) = N_0 + c(v - v_0)^2.$$

Здесь N_0 – интенсивность счета γ -квантов в отсутствие резонанса при нулевой скорости v_0 движения источника относительно поглотителя; c – степень кривизны параболы, определяемая геометрией проводимого эксперимента.

В данной работе использовалась модель Гамильтона, в которой предполагается комбинированное дипольное и электрическое квадрупольное взаимодействие. В этом случае полный гамильтониан взаимодействия представляется в виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_Q + \hat{H}_M,$$

где

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - I(I+2) + \frac{\eta}{2}(\hat{I}_+^2 - \hat{I}_-^2)],$$

$$\hat{H}_M = -g\mu_N H_n [\hat{I}_z \cos\theta + \frac{1}{2}(\hat{I}_+ e^{-i\varphi} - \hat{I}_- e^{i\varphi}) \sin\theta],$$

g – гиромагнитное отношение, \hat{I} – оператор полного спина, μ_N – ядерный магнетон, H_n – напряженность сверхтонкого магнитного поля, I – спин, \hat{I}_+ и \hat{I}_- – лестничные операторы спина, Q – электрический квадрупольный момент ядра, e – заряд протона, V_{zz} – наибольшая из компонент градиента электрического поля, η – параметр асимметрии, θ и φ – полярный и азимутальный углы, задающие направление сверхтонкого магнитного поля в главных осях тензора градиента электрического поля.

2.4.2. Восстановление распределения сверхтонкого магнитного поля

Когда не удается описать экспериментальный мессбауэровский спектр достаточно малым дискретным набором парциальных спектров, возникает задача восстановления распределения параметров спектра [30].

В качестве функционала, подлежащего минимизации, берется функционал $\chi^2(a, p)$, содержащий кроме вклада $\chi_{sp}^2(a, p)$, определяемого несоответствием огибающей экспериментальному спектру, ещё один вклад [27-30]:

$$\chi^2(a, p) = \chi_{sp}^2(a, p) + \chi_u^2(p),$$

где

$$\chi_{sp}^2(a, p) = \sum_{j=1}^n \left(\frac{N_j - (N_\infty^j - \sum_{s=1}^t \sum_{k=1}^{r^s} D_{jk}(a^s) \cdot p_k^s)}{\Delta N_j} \right)^2,$$

$$\chi_u^2(p) = \sum_{s=1}^t \sum_{k=1}^{r^s} u_k^s \left(\sum_{l=1}^{r^s} T_{kl}^s \cdot p_l^s \right)^2,$$

Здесь a – совокупность варьируемых параметров; p – искомые распределения параметров; $\{N_j\}$ – исходный экспериментальный спектр ($j=1, 2, \dots, n$; n – число экспериментальных точек в спектре); $\{N_\infty^j\}$ – базовая линия; $\{\Delta N_j\}$ – стандартные отклонения статистических ошибок в спектре; $\{D_{jk}(a^s)\}$ – матрица, описывающая ядро s -го распределения ($s = 1, 2, \dots, t$; t – общее число распределений); a^s – совокупность варьируемых параметров для ядра s -го распределения; $\{p_k^s\}$ – искомое s -ое распределение ($k = 1, 2, \dots, r^s$; r^s –

размерность s -ого распределения); $\{T_{kl}^s\}$ – матрицы конечных разностей, определяемая второй производной, по которой осуществляется процесс регуляризации; u_k^s – параметры регуляризации.

С помощью вклада $\chi_u^2(p)$ в хи-квадрат $\chi^2(a, p)$ в процессе реставрации накладываются условия на гладкость распределения $\{p_k^s\}$. Степень гладкости задается с помощью параметров регуляризации $\{u_k^s\}$. Чем больше параметр, тем "жестче" требование к гладкости распределения на данном интервале. Неравномерная вдоль точек представления регуляризация позволяет учесть априорную информацию о наличии локальных максимумов распределения интересующей физической величины на том или ином этапе реставрации.

В процессе реставрации распределений $\{p_k^s\}$ по желанию исследователя может осуществляться поиск оптимальных значений всех или некоторых из параметров каждой из моделей:

$$N_0, c, \nu_0; \{\gamma, \delta L, \delta R, QL, QR, H_n L, H_n R, \theta, \varphi, \Gamma, \alpha\}.$$

γ – среднее значение угла между сверхтонким магнитным полем в области расположения ядра и направлением пролета гамма-квантов, определяющее степень текстурированности образца; δL – крайнее левое значение сдвига мессбауэровской линии (δ); δR – крайнее правое значение сдвига мессбауэровской линии (δ); QL – крайнее левое значение константы квадрупольного взаимодействия ($e^2 q Q$); QR – крайнее правое значение константы квадрупольного взаимодействия ($e^2 q Q$); $H_n L$ – крайнее левое значение сверхтонкого магнитного поля (H_n); $H_n R$ – крайнее правое значение сверхтонкого магнитного поля (H_n); θ и φ – полярный и азимутальный углы, задающие направление сверхтонкого магнитного поля (H_n) в главных осях тензора градиента электрического поля; Γ – ширина резонансной мессбауэровской линии; α – коэффициент смещения, задающего форму линии псевдо-Фойгта (см. п. 2.4.1).

Первые три параметра описывают базовую линию $N_\infty(\nu)$ в спектре. Следующая совокупность параметров для каждого из t ядер распределения является: началами и величинами интервалов возможных значений для сдвига мессбауэровской линии, константы квадрупольного взаимодействия, сверхтонкого магнитного поля, углов между направлением ГЭП и сверхтонкого поля, а также ширины и коэффициента смещения.

Глава 3. Мессбауэровские исследования соединений $\text{LiFe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) при деинтерколяции лития

3.1. Особенности мессбауэровских спектров и выбор методов их обработки

В данной работе с помощью методов мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe проведены исследования литиевых фосфатов железа $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ ($y \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.3$), подвергнутых процессу зарядки.

Исследования проведены выше (при комнатной температуре) и ниже (при 5 К) температуры магнитного упорядочения – температуры Нееля (T_N). Мессбауэровские спектры исследуемых образцов представляют собой спектры двух типов: парамагнитного и магнитоупорядоченного типа. Примеры обоих типов спектров представлены на рис. 11, 12, 13, 14. На рис. 11 представлены спектры ядер ^{57}Fe в Li_xFePO_4 на различных этапах зарядки.

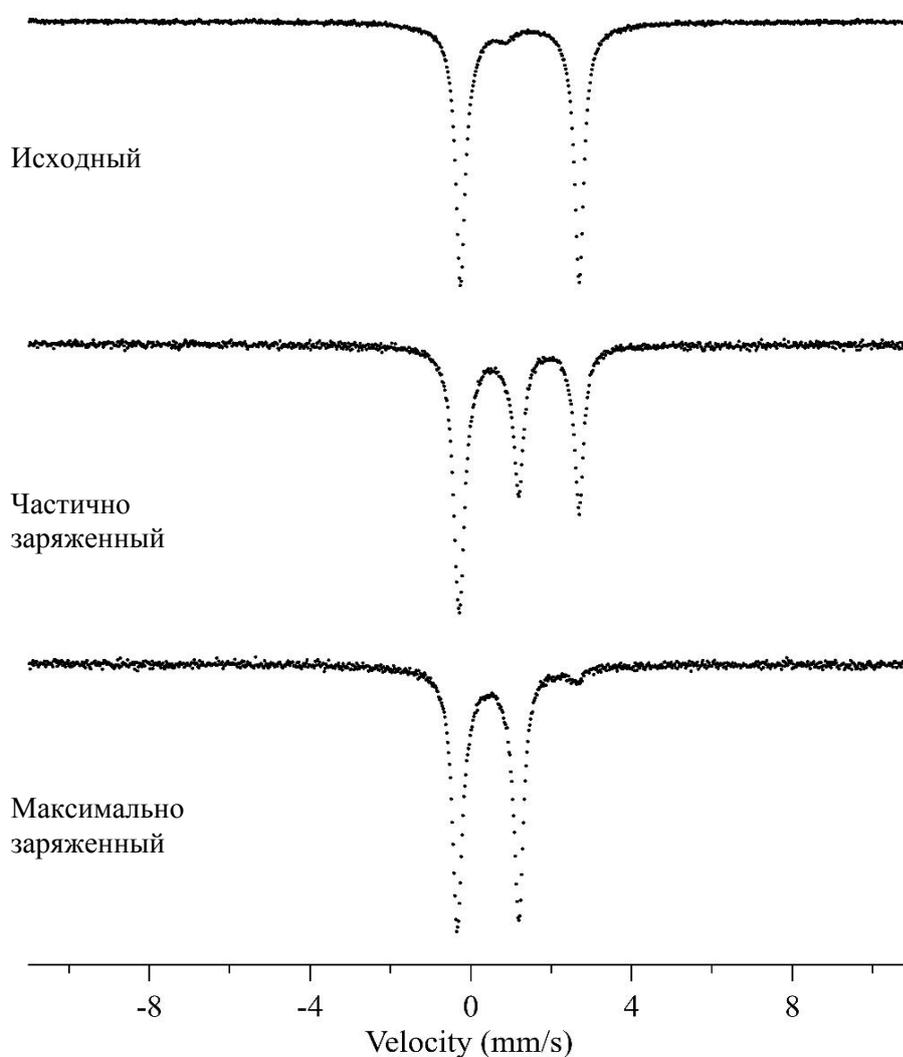


Рис. 11. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в Li_xFePO_4 , полученные при комнатной температуре

3.1.1. Спектры, полученные в парамагнитной области температур

Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в исходном образце литиевого фосфата железа ($x \approx 1$), снятые при комнатной температуре, представляют собой совокупность двух основных резонансных линий с практически равными интенсивностями, при частичной ($x \approx 0.5$) зарядке между ними появляется третья резонансная линия, сравнимая с ними по площади, и изменяется соотношение интенсивностей двух первых линий. При максимальной ($x \approx 0$) зарядке остаются только две резонансные линии со значительно меньшими сдвигом и квадрупольным смещением, чем для исходного образца (рис. 11).

Для образцов, легированных атомами Co, Ni и Mn, мессбауэровские спектры, снятые при комнатной температуре, обладают теми же особенностями, что и в случае чистого литиевого фосфата железа LiFePO_4 . В качестве примера на рис. 12 приведены мессбауэровские спектры для литиевых фосфатов железа, легированных атомами кобальта и подвергнутых электрохимической зарядке.

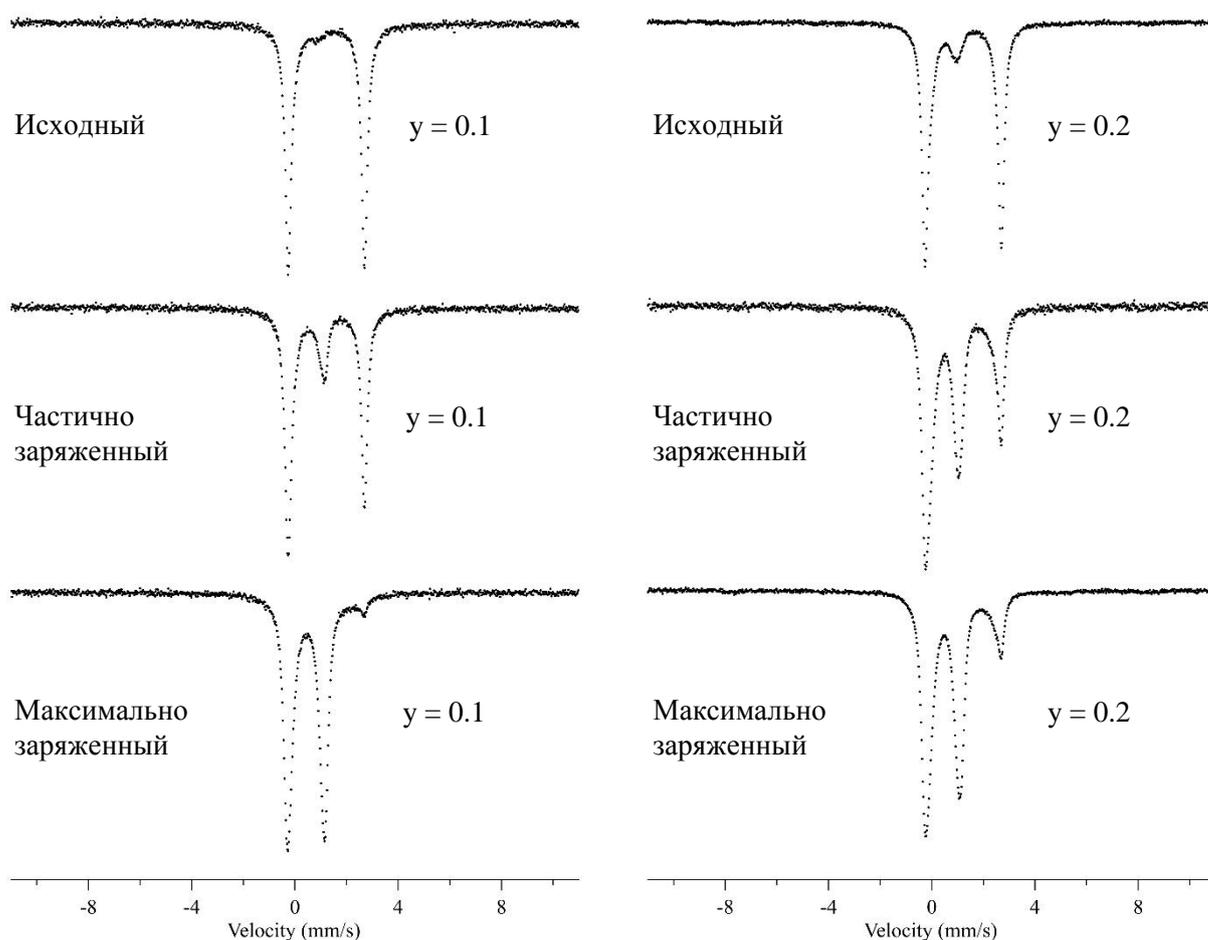


Рис. 12. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ и $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$, полученные при комнатной температуре

Для обработки мессбауэровских спектров парамагнитного типа нами была выбрана модельная расшифровка (см. п. 2.4.1) двумя квадрупольными дублетами, линии каждого из которых имеют одинаковые ширины. Один квадрупольный дублет соответствует заряженному состоянию, а другой – незаряженному. Каждый из квадрупольных дублетов определяется интенсивностью I , сдвигом мессбауэровской линии δ , квадрупольным смещением резонансных линий ϵ и шириной резонансных линий.

3.1.2. Спектры, полученные в магнитоупорядоченной области температур

Спектры ядер ^{57}Fe в исходном образце литиевого фосфата железа ($x \approx 1$), находящегося при 5 К в магнитоупорядоченном состоянии, представляют собой шесть видимых резонансных линий с сильно ассиметричным расположением (рис. 13).

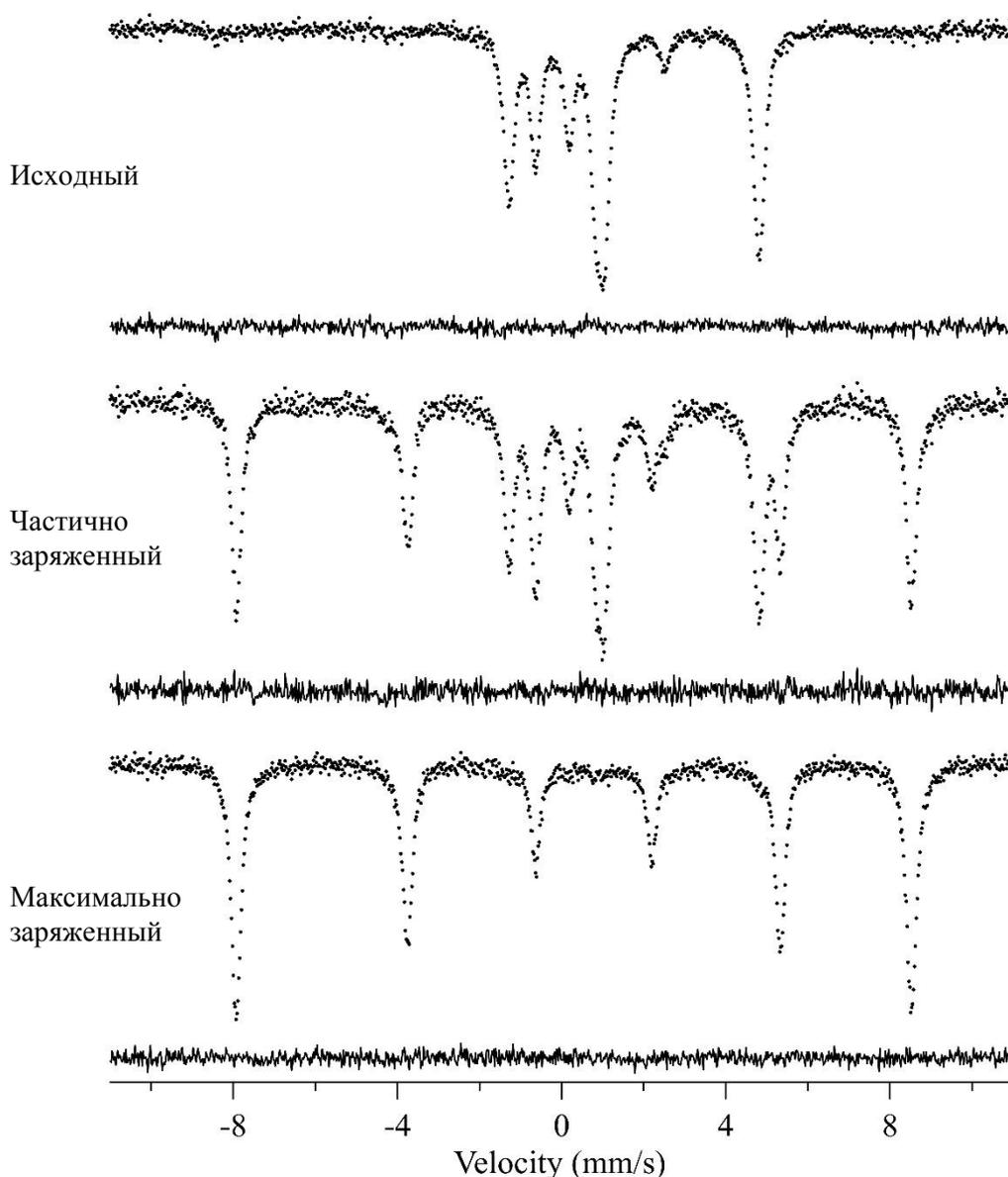


Рис. 13. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в Li_xFePO_4 , полученные при температуре 5 К

При зарядке литиевого фосфата железа (при $x \approx 0.5$) появляются дополнительные видимые четыре линии с заметно большим расщеплением, расположенные практически симметрично. Для спектра образца с полной ($x \approx y$) зарядкой наблюдается шесть достаточно симметрично расположенных резонансных линий.

На рис. 14 представлены мессбауэровские спектры для образцов литиевого фосфата железа, легированных атомами Co, Ni и Mn, полученных при различных степенях зарядки. Для всех исходных образцов ($x \approx 1$) спектры качественно схожи со спектром LiFePO_4 и представляют собой шесть видимых асимметрично расположенных резонансных линий. При частичной ($x \approx 0.5$) зарядке появляются как минимум четыре новые резонансные линии, некоторые из которых сильно уширены и имеют сильную асимметрию. При максимальной ($x \approx y$) зарядке спектры представляют собой секстет, который отличается от чистого образца сильной асимметрией спектра с неоднородно уширенными линиями. Для различных атомов примеси спектры отличаются разной степенью асимметрии и уширения линий, но внешне схожи, и имеют одинаковую тенденцию изменения при зарядке, описанную выше (рис. 14).

Поскольку спектры легированных образцов качественно схожи со спектрами чистых образцов и одной из основных целей являлось исследование влияния легирования на сверхтонкие взаимодействия ядер ^{57}Fe , то для возможности их прямого сравнения была выбрана единая модель описания спектров. Описание спектров проводилось двумя наборами по восемь резонансных линий путем диагонализации магнитной и квадрупольной 4×4 матрицы Гамильтона, при одновременном восстановлении распределения для каждого из наборов. Один набор линий соответствует заряженному состоянию, а другой – незаряженному. В распределениях фиксировались крайние значения сверхтонкого магнитного поля, при этом осуществлялся поиск линейных корреляций между сверхтонким магнитным полем, константой квадрупольного взаимодействия и сдвигом мессбауэровской линии. Значения остальных варьируемых параметров (см. п. 2.4.2) предполагались не коррелируемыми. Эта модель дала удовлетворительное описание для всех спектров и не потребовала внесения каких-либо дополнительных изменений. В дальнейшем использовалась аналогичная модель с увеличенным числом точек представления для распределения сверхтонкого магнитного поля для набора линий, соответствующих незаряженным образцам (см. 4.2.5).

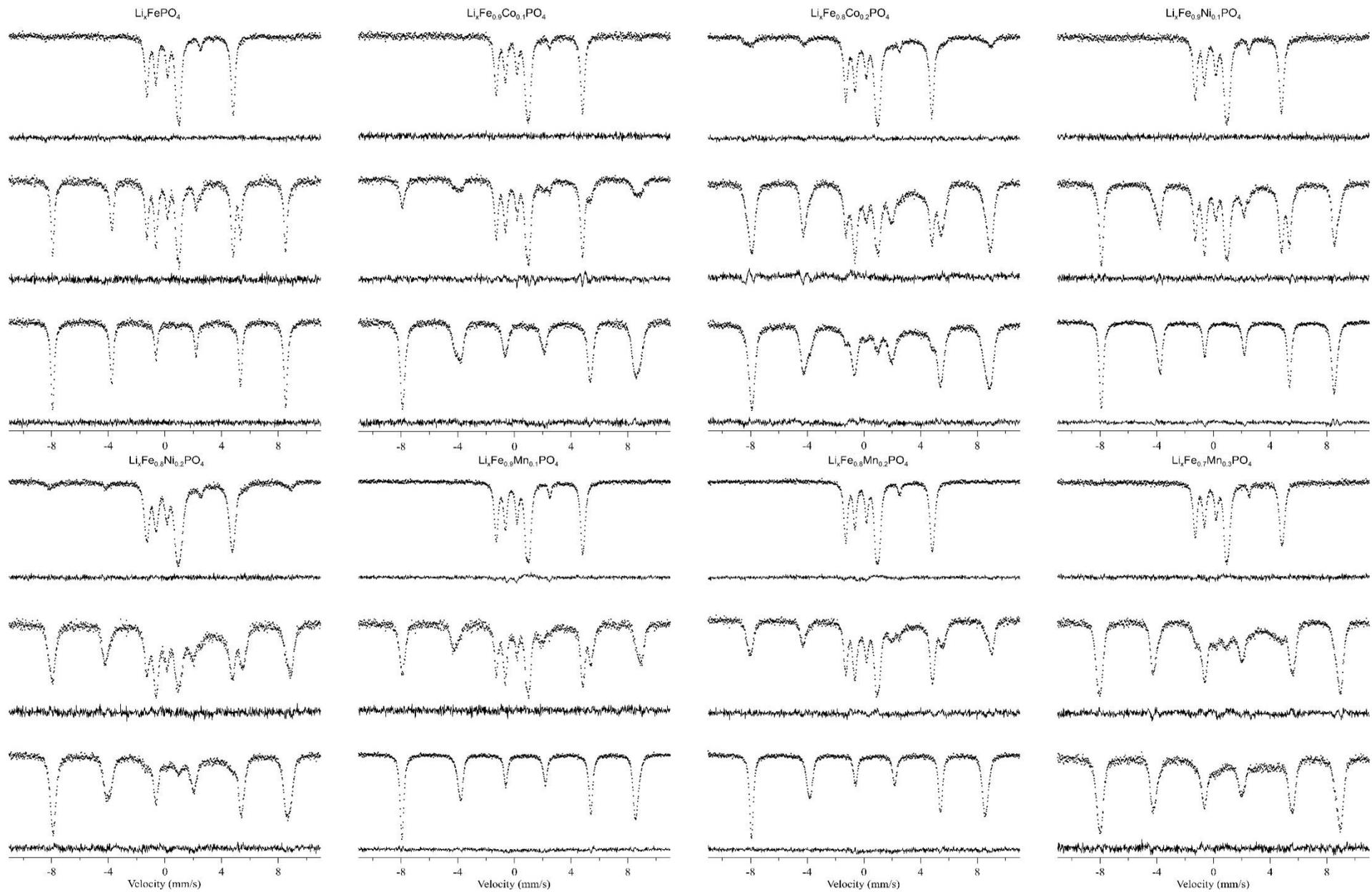


Рис. 14. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}; y = 0, 0.1, 0.2, 0.3$), полученные при температуре 5K

3.2. Результаты исследований в парамагнитной области температур

Все спектры исследованных соединений обрабатывались в модели двух квадрупольных дублетов с одинаковыми ширинами резонансных линий (см. п. 2.4.1). На рис. 15 в качестве примера представлен результат обработки спектров литиевых фосфатов железа, легированных атомами Co.

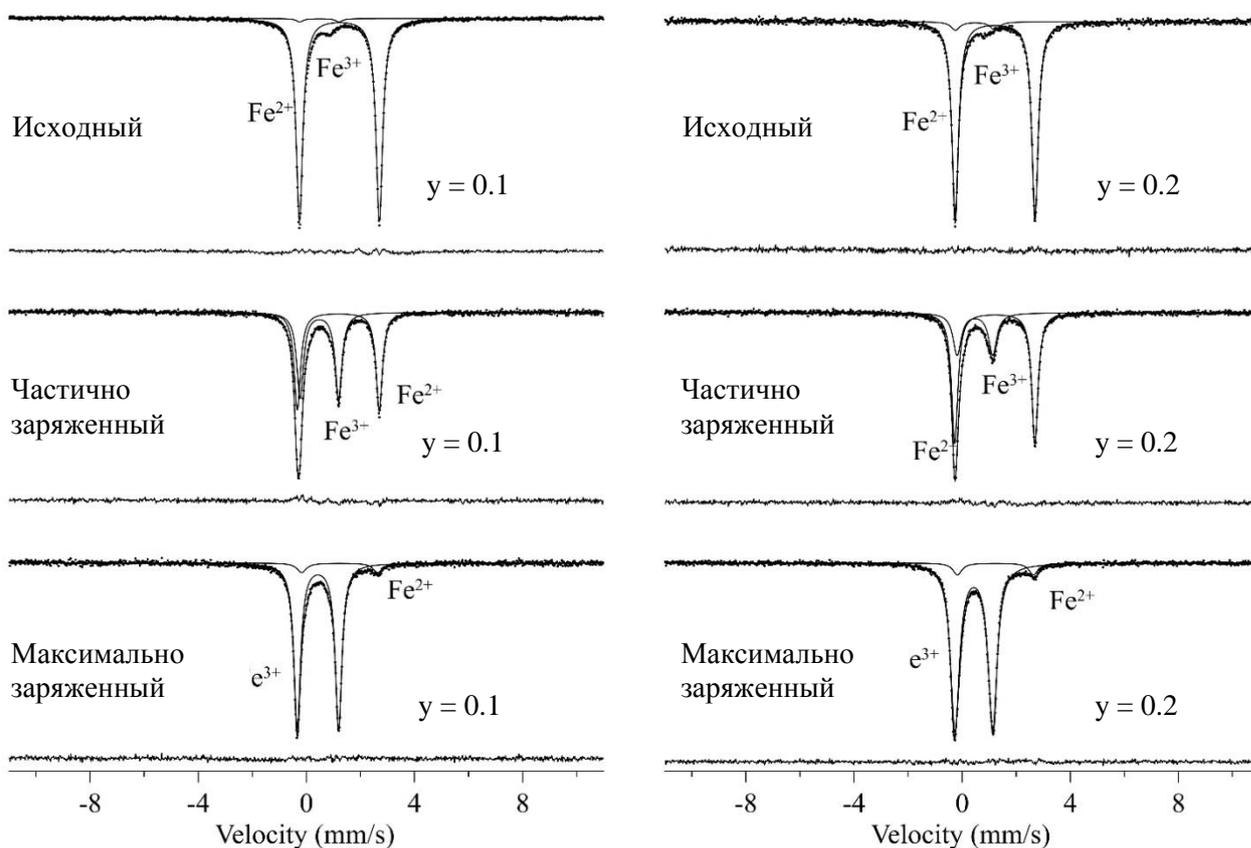


Рис. 15. Результаты обработки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$, полученных при комнатной температуре

Обработка в рамках выбранной модели позволила установить характерные значения сдвига мессбауэровской линии δ и квадрупольного смещения ε для всех образцов (см. табл. 3).

Табл. 3. Диапазон характерных значений сверхтонких параметров спектров ядер ^{57}Fe в $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$, снятых при комнатной температуре.

Образец	δ , мм/с	ε , мм/с	Окружение	Спиновое состояние
Fe^{2+}	1.20 – 1.23	1.45 – 1.49	FeO_6	2
Fe^{3+}	0.43 – 0.47	0.56 – 0.76	FeO_6	5/2

Выявлено, что квадрупольные дублеты соответствуют двух- и трехвалентному высокоспиновому состоянию атомов железа, находящихся в кислородном октаэдрическом окружении атомов кислорода (см. рис. 16).

Наличие двух квадрупольных дублетов свидетельствует о взаимной нерастворимости фаз разных оксидных состояний. Все мессбауэровские спектры, полученные при температуре выше температуры магнитного упорядочения, практически не изменяются при легировании, что говорит о слабой чувствительности параметров сверхтонких взаимодействий для атомов железа, находящихся в парамагнитном состоянии, к внедренным атомам примеси (см. рис. 15). Однако не для всех спектров описание является удовлетворительным в рамках модели двух квадрупольных дублетов, что и потребовало измерений при температурах ниже температуры Нееля.

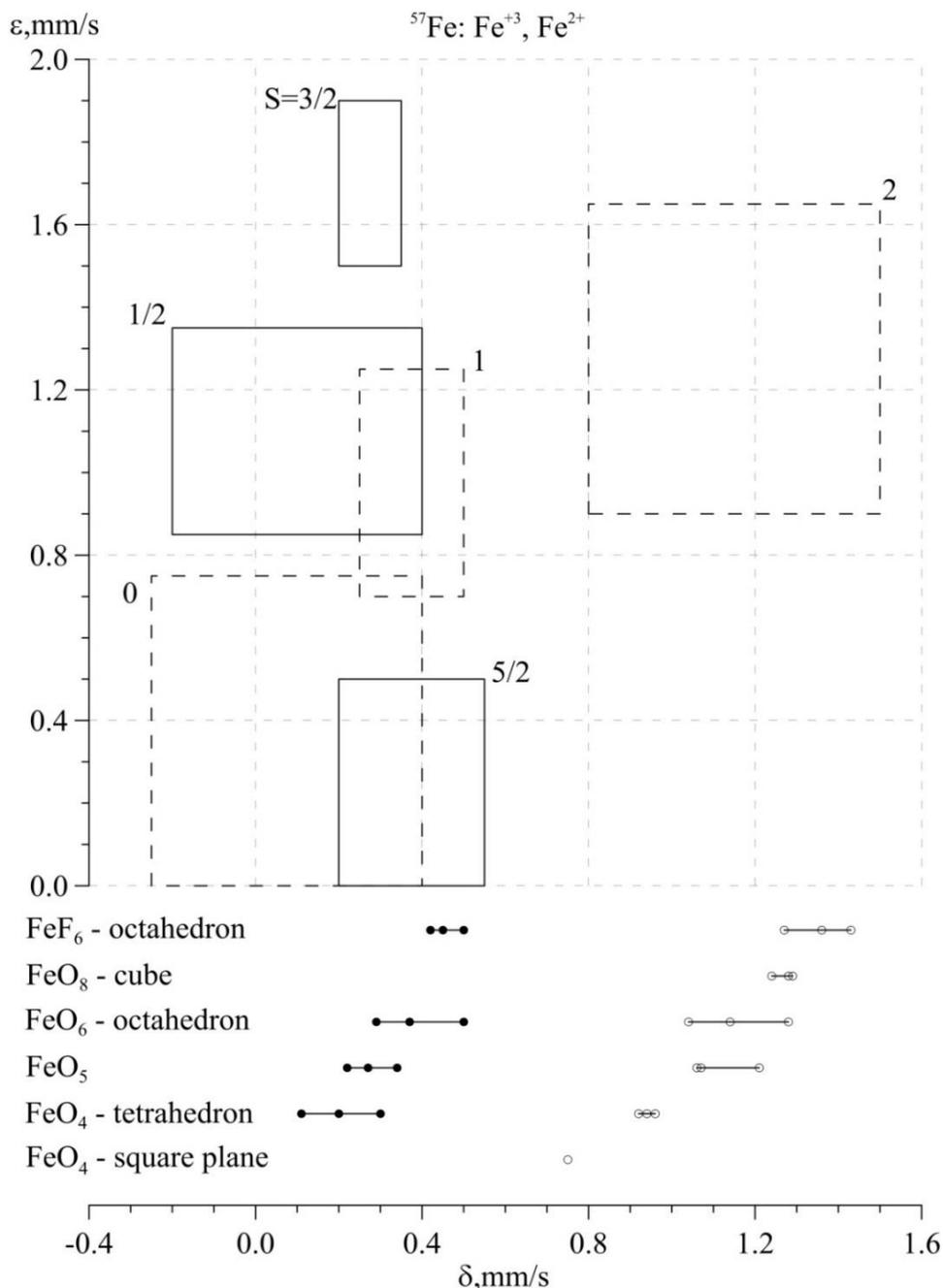


Рис. 16. Характерные области значений сдвига мессбауэровской линии δ и квадрупольного смещения ϵ компонент спектра ядер ^{57}Fe для катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} (по данным работ [31,32,33])

Заметим, что в спектрах образцов не было обнаружено железосодержащих магнитных примесей (см. рис. 15), что свидетельствует о достаточно качественном синтезе и об отсутствии окисления образцов в процессе электрохимической зарядки.

3.3. Результаты исследований в магнитоупорядоченной области температур

3.3.1. Атомное содержание лития в исследованных соединениях при деинтеркаляции

Если считать, что в процессе зарядки легированных литиевых фосфатов железа не допускались значения напряжения, достаточные для окисления атомов примеси ($M^{2+} \rightarrow M^{3+}$), то с учетом электронейтральности образцов с различной степенью зарядки их состав можно представить в виде $Li_x^{1+}Fe_{x-y}^{2+}Fe_{1-x}^{3+}M_y^{2+}P^{5+}O_4^{2-}$.

Предполагая, что дебаевские температуры, описывающие колебательные спектры катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в исследуемых соединениях, практически совпадают, то можно записать (см., например, [28]):

$$\frac{I(Fe^{2+})}{I(Fe^{2+})+I(Fe^{3+})} = \frac{n(Fe^{2+})}{n(Fe^{2+})+n(Fe^{3+})}, \quad (1)$$

где $I(Fe^{2+})$ и $I(Fe^{3+})$ – интенсивности парциальных мессбауэровских спектров катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} соответственно, а $n(Fe^{2+})$ и $n(Fe^{3+})$ – концентрации катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в образце. В результате обработки мессбауэровского спектра с хорошей точностью определяется относительная интенсивность парциального спектра катионов Fe^{2+} по отношению к интенсивности всего спектра для всех атомов Fe в образце:

$$k = \frac{I(Fe^{2+})}{I(Fe^{2+})+I(Fe^{3+})}. \quad (2)$$

Таким образом, исходя из соображений электронейтральности и воспользовавшись соотношениями (1) и (2), можно легко определить степень зарядки конкретного образца, т.е. рассчитать среднюю по объему образца концентрацию атомов лития в образце x , воспользовавшись относительной интенсивностью k парциального спектра катионов Fe^{2+} :

$$x = y+k(1-y), \quad (3)$$

где y – средняя по объему образца концентрация атомов примеси.

В рамках данного метода были рассчитаны концентрации атомов лития во всех исследованных нами образцах (см. табл. 4) с использованием результатов восстановления распределений сверхтонких магнитных полей для атомов Fe^{2+} и Fe^{3+} (см. п. 3.3.2–3.3.4).

Табл. 4. Рассчитанные значения концентрации (x) атомов Li во всех исследуемых образцах.

Соединение	x		
	Исходный	Частично заряженный	Максимально заряженный
LiFePO ₄	0.960(5)	0.530(4)	0.082(5)
LiFe _{0.9} Co _{0.1} PO ₄	0.972(7)	0.744(4)	0.179(3)
LiFe _{0.8} Co _{0.2} PO ₄	0.884(8)	0.566(3)	0.391(2)
LiFe _{0.9} Ni _{0.1} PO ₄	0.977(5)	0.523(3)	0.147(3)
LiFe _{0.8} Ni _{0.2} PO ₄	0.912(7)	0.630(4)	0.382(3)
LiFe _{0.9} Mn _{0.1} PO ₄	0.978(6)	0.563(5)	0.135(3)
LiFe _{0.8} Mn _{0.2} PO ₄	0.982(5)	0.701(5)	0.232(4)
LiFe _{0.7} Mn _{0.3} PO ₄	0.987(4)	0.544(3)	0.463(3)

3.3.2. Соединения Li_xFe_{1-y}Co_yPO₄ ($y = 0, 0.1, 0.2$)

Мессбауэровские спектры, снятые при температуре 5 К, являются более информативными. В процессе зарядки, как и в парамагнитной области температур, наблюдается переход атомов железа от одного валентного состояния к другому. Легирование не приводит к заметному изменению парциальных спектров двухвалентного железа (рис. 14), в связи с чем сверхтонкие параметры парциальных спектров катионов Fe²⁺ практически совпадают для легированных и нелегированных образцов. Изменения парциальных спектров катионов Fe³⁺ более значительны, особенно хорошо это видно при легировании атомами кобальта (рис. 17).

В распределении сверхтонких магнитных полей $p(H_n)$ для парциальных спектров Fe³⁺ частично и максимально заряженных образцов появляется дополнительный локальный максимум в распределении (см. рис. 18), соответствующий, по-видимому, наличию двухвалентного атома кобальта в ближайшем катионном окружении атома железа. Наблюдаемые максимумы распределения хорошо разрешимы и их сверхтонкие параметры заметно отличаются (рис. 18). В табл. 5, 6 приведены значения сверхтонких параметров спектров ядер ⁵⁷Fe: сдвиг мессбауэровской линии δ , константа квадрупольного взаимодействия e^2qQ , напряженность сверхтонкого магнитного поля H_n , соответствующих максимумам распределения сверхтонкого магнитного поля, для литиевых фосфатов железа в магнитоупорядоченном состоянии. В колонках "Состояние" таблиц указано валентное состояние мессбауэровских атомов железа, а в скобках – ближайшее катионное окружение без учета атомов Р. В таблицах приведены также относительные вклады парциальных спектров в интенсивность всего экспериментального спектра RI и в интенсивность парциального спектра катионов Fe³⁺ – $RI(Fe^{3+})$.

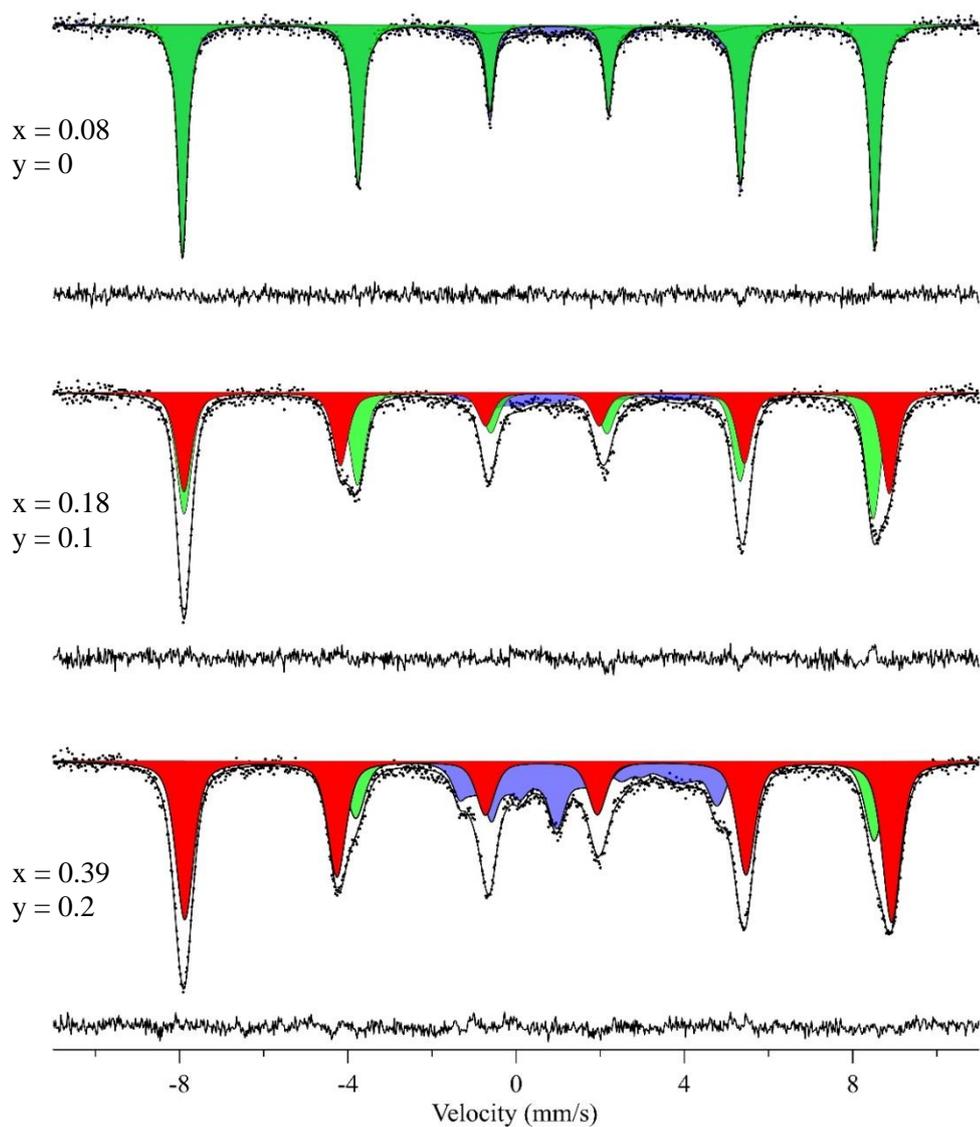


Рис. 17. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$, подвергнутых максимальной зарядке, полученные при температуре 5 К

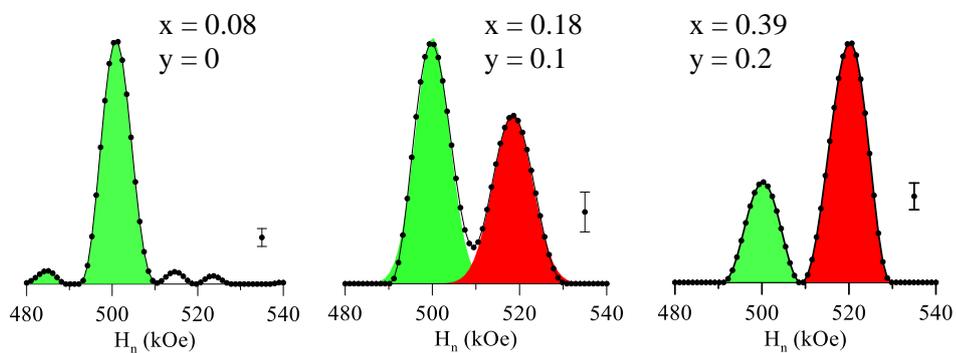


Рис. 18. Восстановленные распределения сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe для парциальных спектров катионов Fe^{3+} , полученные при температуре 5 К (соответственно для $\text{Li}_{0.08}\text{FePO}_4$, $\text{Li}_{0.18}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ и $\text{Li}_{0.39}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$)

Табл. 5. Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров атомов Fe^{2+} и Fe^{3+} в литиевом фосфате железа с различной степенью зарядки.

Образец	Состояние	δ , мм/с	e^2qQ , мм/с	H_n , кЭ	$RI(Fe^{3+})$, %	RI , %
$Li_{0.96}FePO_4$	Fe^{2+}	1.35(1)	5.58(3)	122.3(6)	-	96.0(5)
	$Fe^{3+}(4Fe)$	-	-	-	-	4.0(5)
$Li_{0.53}FePO_4$	Fe^{2+}	1.35(2)	5.59(7)	124.2(7)	-	52.95(34)
	$Fe^{3+}(4Fe)$	0.55(1)	-2.71(15)	501.6(3)	100	47.05(34)
$Li_{0.08}FePO_4$	Fe^{2+}	-	-	-	-	8.2(5)
	$Fe^{3+}(4Fe)$	0.55(1)	-2.74(5)	501(0.7)	100	91.8(5)

Табл. 6 Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров атомов Fe^{2+} и Fe^{3+} в $Li_xFe_{1-y}Co_yPO_4$ с различной степенью зарядки.

Образец	Состояние	δ , мм/с	e^2qQ , мм/с	H_n , кЭ	$RI(Fe^{3+})$, %	RI , %
$Li_{0.97}Fe_{0.9}Co_{0.1}PO_4$	Fe^{2+}	1.35(1)	5.62(5)	123(0.7)	-	96.8(7)
	Fe^{3+}	-	-	-	-	3.2(7)
$Li_{0.88}Fe_{0.8}Co_{0.2}PO_4$	Fe^{2+}	1.35(1)	5.66(3)	121.5(1.7)	-	85.5(1.0)
	Fe^{3+}	-	-	-	-	14.5(1.0)
$Li_{0.74}Fe_{0.9}Co_{0.1}PO_4$	Fe^{2+}	1.35(1)	5.54(4)	124.1(3)	-	71.5(0.4)
	$Fe^{3+}(4Fe)$	0.55(1)	-2.47(15)	500.2(1.6)	53.8(2.8)	15.3(8)
	$Fe^{3+}(3Fe1Co)$	0.55(1)	-0.67(18)	524.2(1.9)	46.2(2.8)	13.1(7)
$Li_{0.56}Fe_{0.8}Co_{0.2}PO_4$	Fe^{2+}	1.34(1)	5.60(2)	122.5(1.5)	-	45.3(4)
	$Fe^{3+}(4Fe)$	0.53(2)	-2.71(18)	495.4(2.6)	6.9(2.4)	3.8(1.3)
	$Fe^{3+}(3Fe1Co)$	0.55(1)	-0.75(4)	523.2(4)	93.1(2.4)	50.9(1.3)
$Li_{0.18}Fe_{0.9}Co_{0.1}PO_4$	Fe^{2+}	-	-	-	-	8.7(4)
	$Fe^{3+}(4Fe)$	0.53(1)	-2.74(9)	498.8(7)	55.9(1.1)	51.1(1.0)
	$Fe^{3+}(3Fe1Co)$	0.56(1)	-0.71(13)	518.8(1.1)	44.1(1.1)	40.2(1.0)
$Li_{0.39}Fe_{0.8}Co_{0.2}PO_4$	Fe^{2+}	1.34(1)	5.53(4)	125.3(1.7)	-	23.90(25)
	$Fe^{3+}(4Fe)$	0.54(1)	-2.58(12)	496.9(1.5)	29(1.3)	22.1(1.0)
	$Fe^{3+}(3Fe1Co)$	0.55(1)	-0.72(7)	522.8(8)	71(1.3)	54.1(1.0)

Как видно в табл. 6, параметры для парциальных спектров Fe^{3+} , соответствующие разному катионному окружению, значительно отличаются: у «нового» состояния $Fe^{3+}(3Fe1Co)$ сверхтонкое магнитное поле больше на $\Delta H_n = 20 \div 28$ кЭ (на ~4%) и константа квадрупольного взаимодействия больше на $\Delta(e^2qQ) = 1.8 \div 2$ мм/с (на ~80%) (процент указан относительно значений для чистого состояния $Fe^{3+}(4Fe)$). Наибольшее

изменение претерпевает константа квадрупольного взаимодействия, что связано с сильной асимметрией распределения заряда при появлении двухвалентного атома кобальта вместо трехвалентного атома железа в ближайшем катионном окружении атома железа. При легировании возможны малые изменения сверхтонких параметров и основной позиции, вызванные изменением параметров элементарной ячейки (см., например, [28]).

Также нужно отметить, что при случайном распределении ионов кобальта по позициям атома железа в $\text{Li}_{0.18}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ в соответствии с биномиальным распределением 65,6% ионов железа должны иметь в числе своих ближайших соседей только ионы железа (позиция $\text{Fe}^{3+}(4\text{Fe})$), 29,2% – по одному иону кобальта (позиция $\text{Fe}^{3+}(3\text{Fe}1\text{Co})$) и 4,9% – два иона кобальта (позиция $\text{Fe}^{3+}(2\text{Fe}2\text{Co})$). Таким образом, мы должны были получить несколько парциальных спектров с соотношением интенсивностей $\approx 66:29:5$. Наблюдаемое в эксперименте соотношение интенсивностей $\approx 56:44:0$ (см. табл. 6) может свидетельствовать об упорядоченном распределении кобальта. Результат подтверждается для $\text{Li}_{0.39}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$, где отношение в соответствии с биномиальным распределением должно равняться $\approx 41:41:15$, а в эксперименте наблюдается $\approx 29:71:0$. Разрешения мессбауэровской спектроскопии достаточно, чтобы различить позиции с разным катионным окружением, но при этом наблюдается только одна дополнительная позиция $\text{Fe}^{3+}(3\text{Fe}1\text{Co})$. Единственным разумным предположением о характере катионного окружения, удовлетворяющим экспериментально определенному отношению интенсивностей различных парциальных спектров, является окружение тремя атомами железа и одним атомом кобальта. В предположении о том, что кобальт может быть окружен только атомами железа для $\text{Li}_{0.39}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$ должно было получиться отношение интенсивностей 0:1, что не укладывается в полученный результат. Если ослабить требования до того, что атомы железа не могут иметь в ближайшем катионном окружении больше одного атома кобальта, то возможно наблюдаемое соотношение интенсивностей.

3.3.3. Соединения $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{PO}_4$ ($y = 0, 0.1, 0.2$)

При легировании атомами никеля, изменения в мессбауэровских спектрах схожи со случаем легирования атомами кобальта. Для парциальных спектров катионов Fe^{2+} заметных изменений не обнаружено. Для парциальных спектров катионов Fe^{3+} в распределении сверхтонкого магнитного поля также, как и в случае легирования атомами кобальта, наблюдается появление одного дополнительного локального максимума (см. рис. 19). В табл. 7 приведены сверхтонкие параметры (сдвиг мессбауэровской линии δ , константа квадрупольного взаимодействия e^2qQ , сверхтонкое магнитное поле H_n)

спектров ядер ^{57}Fe в литиевых фосфатах железа, находящихся в магнитоупорядоченном состоянии, а также указано валентное состояние, ближайшее катионное окружение и относительные интенсивности парциальных спектров $RI(\text{Fe}^{3+})$ и RI .

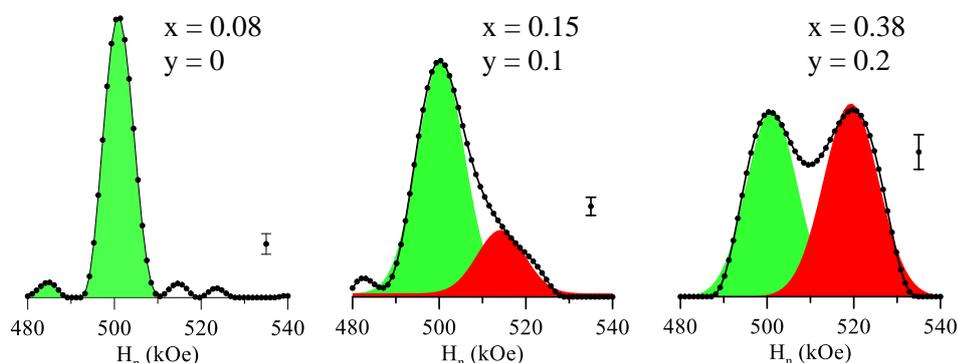


Рис. 19. Восстановленные распределения сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe для парциальных спектров Fe^{3+} , полученных при температуре 5K для FePO_4 , $\text{Li}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{PO}_4$ и $\text{Li}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PO}_4$

Табл. 7. Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров атомов Fe^{2+} и Fe^{3+} в $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{PO}_4$ с различной степенью зарядки.

Образец	Состояние	δ , мм/с	e^2qQ , мм/с	H_n , кЭ	$RI(\text{Fe}^{3+})$, %	RI , %
$\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{PO}_4$	Fe^{2+}	1.35(1)	5.56(4)	123.2(7)	-	97.4(5)
	Fe^{3+}	-	-	-	-	2.6(5)
$\text{Li}_{0.91}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PO}_4$	Fe^{2+}	1.35(1)	5.61(4)	120(5)	-	89.0(9)
	Fe^{3+}	-	-	-	-	11.0(9)
$\text{Li}_{0.52}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{PO}_4$	Fe^{2+}	1.35(1)	5.60(2)	123.1(1.2)	-	47.0(3)
	$\text{Fe}^{3+}(4\text{Fe})$	0.55(1)	-2.55(5)	500.2(6)	73.3(0.9)	38.9(5)
	$\text{Fe}^{3+}(3\text{Fe}1\text{Ni})$	0.54(1)	-0.9(2)	523.1(2.3)	26.7(0.9)	14.1(5)
$\text{Li}_{0.63}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PO}_4$	Fe^{2+}	1.34(1)	5.61(2)	124.2(2.7)	-	53.9(6)
	$\text{Fe}^{3+}(4\text{Fe})$	0.56(1)	-2.1(2)	498(4)	13.2(2.8)	6.1(1.3)
	$\text{Fe}^{3+}(3\text{Fe}1\text{Ni})$	0.55(1)	-0.9(1)	521.6(1.1)	86.8(2.8)	40.0(1.4)
$\text{Li}_{0.14}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{PO}_4$	Fe^{2+}	-	-	-	-	5.1(3)
	$\text{Fe}^{3+}(4\text{Fe})$	0.55(1)	-2.58(3)	500.5(5)	78.5(1.1)	74.5(6)
	$\text{Fe}^{3+}(3\text{Fe}1\text{Ni})$	0.55(1)	-1.9(2)	514.2(5)	21.5(1.1)	20.4(6)
$\text{Li}_{0.38}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PO}_4$	Fe^{2+}	1.33(1)	5.52(1)	124.2(2.3)	-	22.2(3)
	$\text{Fe}^{3+}(4\text{Fe})$	0.55(1)	-2.2(1)	500(1.5)	47.2(2.6)	36.7(8)
	$\text{Fe}^{3+}(3\text{Fe}1\text{Ni})$	0.55(1)	-1.2(1)	520(2)	52.8(2.6)	41.1(8)

Сверхтонкие параметры парциального спектра для позиции $\text{Fe}^{3+}(4\text{Fe})$ соответствуют нелегированному образцу, а для другой позиции $\text{Fe}^{3+}(3\text{Fe}1\text{Ni})$ отличаются

от случая легирования атомами кобальта, но отличаются от нее заметно меньше, чем от нелегированного образца (см. табл. 7). В данном случае локальные максимумы распределения сверхтонкого поля не так хорошо разрешены, что увеличивает ошибку при определении отношения интенсивностей различных позиций.

Экспериментально полученные отношения относительных вкладов в интенсивность от различных позиций ($\text{Fe}^{3+}(4\text{Fe})$, $\text{Fe}^{3+}(3\text{Fe}1\text{Ni})$ и $\text{Fe}^{3+}(2\text{Fe}2\text{Ni})$) равны 78.5 : 21.5 : 0 и 50 : 50 : 0 для $\text{Li}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{PO}_4$ и $\text{Li}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PO}_4$ соответственно. Таким образом, полученный результат не совпадает ни с предположением о биномиальном распределении, ни с результатом, полученным для образцов, легированных атомами кобальта. Однако заметим, что, как и в предыдущем случае наблюдается только две позиции для катионов Fe^{3+} . Поскольку тенденция изменения распределения осталась схожей со случаем легирования атомами кобальта (рис. 18, 19), то предложенная нами ранее интерпретация результата распределения атомов примеси подтверждается. Однако атомы никеля чаще имеют другие атомы никеля в своем ближайшем катионном окружении.

3.3.4. Соединения $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3$)

В случае легирования атомами марганца заметных изменений для парциальных спектров катионов Fe^{2+} не наблюдается. Все они хорошо описываются одномодальным распределением $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n (см. рис. 20). Для парциальных спектров катионов Fe^{3+} в образцах, подверженных промежуточной зарядке, некоторые резонансные линии значительно уширяются и расщепляются, а распределение становится двумодальным, указывая на наличие двух неэквивалентных позиций катионов Fe^{3+} (рис. 21).

Одна из позиций, судя по значениям сверхтонких параметров (см. табл. 8), соответствует катионам Fe^{3+} в нелегированных образцах (сравни с табл. 5), в которых в ближайшем катионном окружении атома Fe находятся 4 атома железа – $\text{Fe}^{3+}(4\text{Fe})$. Наличие второй, новой неэквивалентной позиции, вызвано появлением атома марганца в ближайшем катионном окружении атома железа – $\text{Fe}^{3+}(3\text{Fe}1\text{Mn})$. Парциальные спектры катионов Fe^{3+} образцов, подверженных максимальной зарядке, в случае $\text{Li}_{0.47}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4$, наблюдается практически то же отношение относительных вкладов в мессбауэровский спектр от двух позиций, что и в случае частичной зарядки $\text{Li}_{0.54}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4$ (табл. 8). Для позиций, соответствующих наличию от 0 до 4 атомов марганца в ближайшем катионном окружении, в предположении биномиального распределения атомов марганца по позициям атомов железа получается соотношение относительных вкладов парциальных

спектров в интенсивность спектра атомов Fe^{3+} : 24 : 41 : 26.5 : 7.5 : 1. Экспериментально полученные отношения составляют 12 : 88 : 0 : 0 : 0 (см. табл. 8), что носит схожий характер со случаями легирования атомами кобальта и никеля.

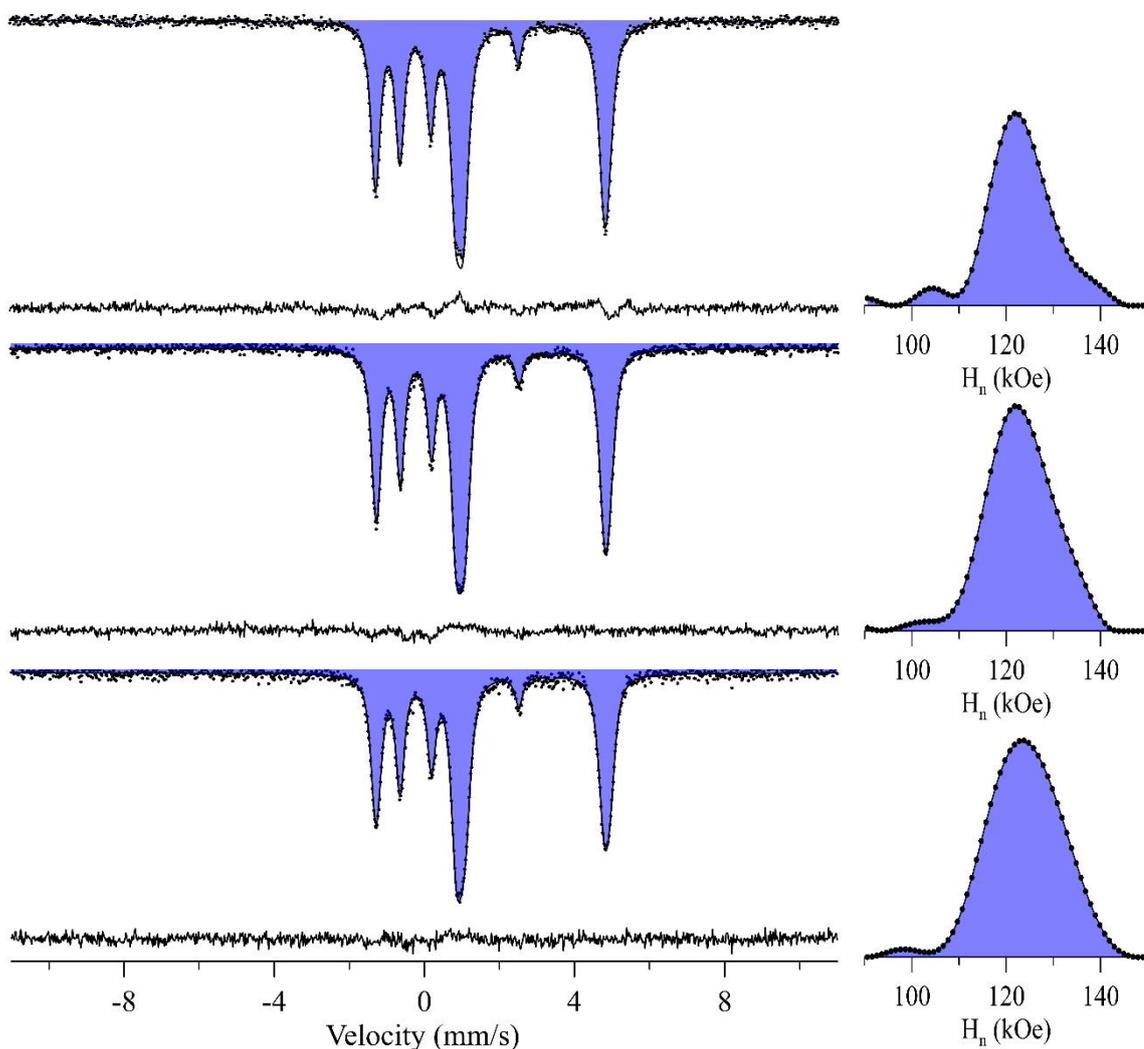


Рис. 20. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$, полученные при 5 К, и восстановленные распределения сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe для парциальных спектров катионов Fe^{2+}

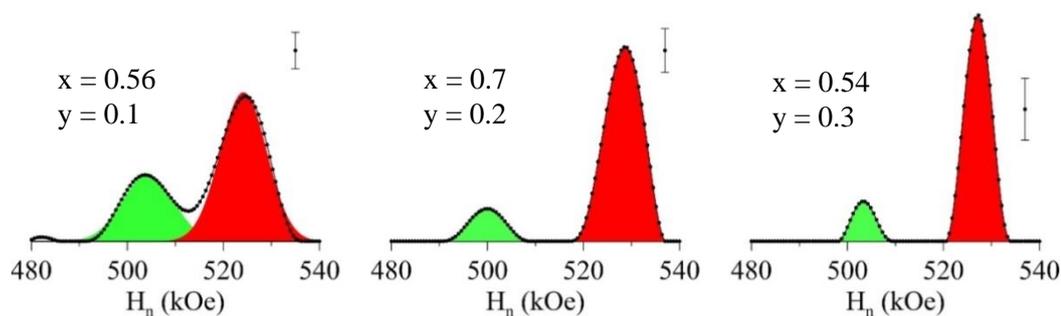


Рис 21. Восстановленные распределения сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe в $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ для парциальных спектров катионов Fe^{3+} , полученных при температуре 5 К (для промежуточной зарядки при различной степени легирования атомами Mn)

Табл. 8. Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров атомов Fe^{2+} и Fe^{3+} в $Li_xFe_{1-y}Mn_yPO_4$ с различной степенью зарядки.

Образец	Состояние	δ , мм/с	e^2qQ , мм/с	H_n , кЭ	$RI(Fe^{3+})$, %	RI , %
$Li_{0.98}Fe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$	Fe^{2+}	1.35(1)	5.62(1)	121.5(6)	-	97.5(7)
	Fe^{3+}	-	-	-	-	2.5(7)
$Li_{0.98}Fe_{0.8}Mn_{0.2}PO_4$	Fe^{2+}	1.35(1)	5.62(1)	121.4(8)	-	97.7(6)
	Fe^{3+}	-	-	-	-	2.3(6)
$Li_{0.99}Fe_{0.7}Mn_{0.3}PO_4$	Fe^{2+}	1.36(1)	5.59(3)	124(1)	-	98.2(5)
	Fe^{3+}	-	-	-	-	1.8(5)
$Li_{0.56}Fe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$	Fe^{2+}	1.35(1)	5.61(1)	124.1(1.6)	-	51.4(6)
	$Fe^{3+}(4Fe)$	0.55(1)	-2.2(3)	503.5(3.1)	31.4(2.3)	15.2(1.1)
	$Fe^{3+}(3Fe1Mn)$	0.54(1)	-0.42(13)	525.1(1.3)	68.6(2.3)	33.4(1.2)
$Li_{0.7}Fe_{0.8}Mn_{0.2}PO_4$	Fe^{2+}	1.35(1)	5.62(1)	121.7(2.4)	-	62.6(6)
	$Fe^{3+}(4Fe)$	0.57(2)	-2.3(3)	500(4)	13.2(3.5)	4.9(1.4)
	$Fe^{3+}(3Fe1Mn)$	0.55(1)	-0.83(8)	528.3(7)	86.8(3.5)	32.5(1.4)
$Li_{0.54}Fe_{0.7}Mn_{0.3}PO_4$	Fe^{2+}	1.33(1)	5.30(4)	128.6(4.0)	-	34.8(4)
	$Fe^{3+}(4Fe)$	0.57(1)	-2.13(12)	502.8(2.3)	13.1(4.0)	8.5(2.9)
	$Fe^{3+}(3Fe1Mn)$	0.55(1)	-0.87(3)	527.4(5)	86.9(4.0)	56.7(2.9)
$Li_{0.1}Fe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$	Fe^{2+}	-	-	-	-	4.3(4)
	$Fe^{3+}(4Fe)$	0.55(1)	-2.63(1)	500.9(2)	60.3(2.0)	57.7(2.0)
	$Fe^{3+}(?)$	0.55(1)	-2.15(2)	511.1(4)	31.9(1.7)	30.5(2.0)
	$Fe^{3+}(??)$	0.55(1)	-1.59(6)	523.4(1.2)	7.8(1.5)	7.5(2.0)
$Li_{0.2}Fe_{0.8}Mn_{0.2}PO_4$	Fe^{2+}	-	-	-	-	4.0(4)
	$Fe^{3+}(4Fe)$	0.55(1)	-2.57(1)	499.3(5)	51.2(4.0)	49.2(4.0)
	$Fe^{3+}(?)$	0.56(1)	-2.07(1)	510.2(1.0)	39.1(2.3)	37.5(4.0)
	$Fe^{3+}(??)$	0.56(1)	-1.63(5)	520.3(2.1)	9.7(4.0)	9.3(4.0)
$Li_{0.47}Fe_{0.7}Mn_{0.3}PO_4$	Fe^{2+}	-	-	-	-	23.3(4)
	$Fe^{3+}(4Fe)$	0.57(1)	-2.23(16)	500.7(3.2)	12.3(2.2)	9.4(1.8)
	$Fe^{3+}(3Fe1Mn)$	0.55(1)	-0.93(4)	526.3(7)	87.7(2.2)	67.3(1.8)

Парциальные спектры катионов Fe^{3+} образцов при степени легирования 10 ат. % и 20 ат. %, подверженных максимальной зарядке, значительно отличаются от случая частичной зарядки. При анализе распределений для этих парциальных спектров установлено наличие трех позиций. Две из которых ($Fe^{3+}(?)$ и $Fe^{3+}(??)$) не соответствуют по значениям сверхтонких параметров ни одной из ранее наблюдаемых позиций (см.

табл. 8). Отношение относительных вкладов от различных позиций составляет 60 : 32 : 8 : 0 : 0 и 51 : 39 : 10 : 0 : 0 в случаях легирования 10 ат. % и 20 ат. % соответственно, что также не совпадает с предположением о случайном распределении атомов марганца по позициям атомов железа. Характер упорядочения в данном случае отличается от случая легирования атомами кобальта и никеля.

В случае промежуточной зарядки разность значений сверхтонких магнитных полей для позиций $\text{Fe}^{3+}(4\text{Fe})$ и $\text{Fe}^{3+}(3\text{Fe}1\text{Mn})$ составляет $\cong 25$ кЭ, то при максимальной зарядке для позиций $\text{Fe}^{3+}(4\text{Fe})$ и $\text{Fe}^{3+}(?)$ она всего $\cong 11$ кЭ. При этом значение константы квадрупольного взаимодействия также другое – для позиций $\text{Fe}^{3+}(3\text{Fe}1\text{Mn})$ в случае промежуточной зарядки $e^2qQ \cong -0.9$ мм/с, а для позиций $\text{Fe}^{3+}(?)$ в случае максимальной зарядки $e^2qQ \cong -2.1$ мм/с. Объяснить такие различия в значениях параметров и в виде парциальных спектров (рис. 22, 23) можно, если предположить, что в процессе зарядки атомы марганца (частично или полностью) поменяли свое валентное состояние – $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$.

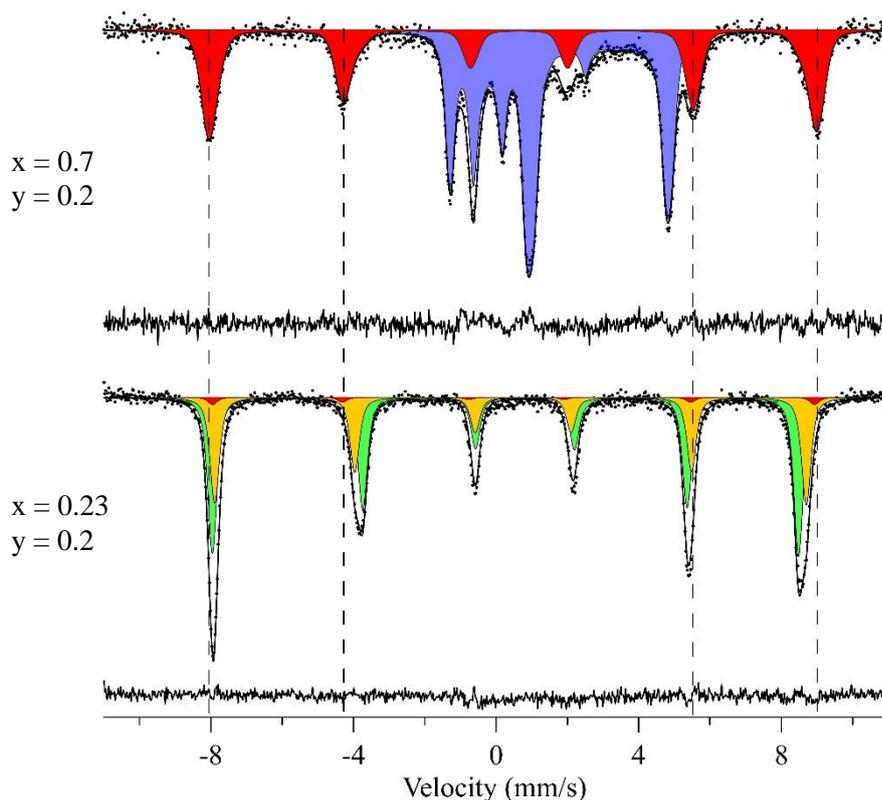


Рис. 22. Спектры ядер ^{57}Fe в $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4$ и $\text{Li}_{0.23}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4$ при 5 К

Обратим также внимание на то, что при максимальной зарядке в случае концентрации марганца 30 ат.%, в отличие от концентраций 10 ат. % и 20 ат. %, обнаружено заметное содержание катионов Fe^{2+} (образец не полностью делитирован) (см. рис. 24 и табл. 8).

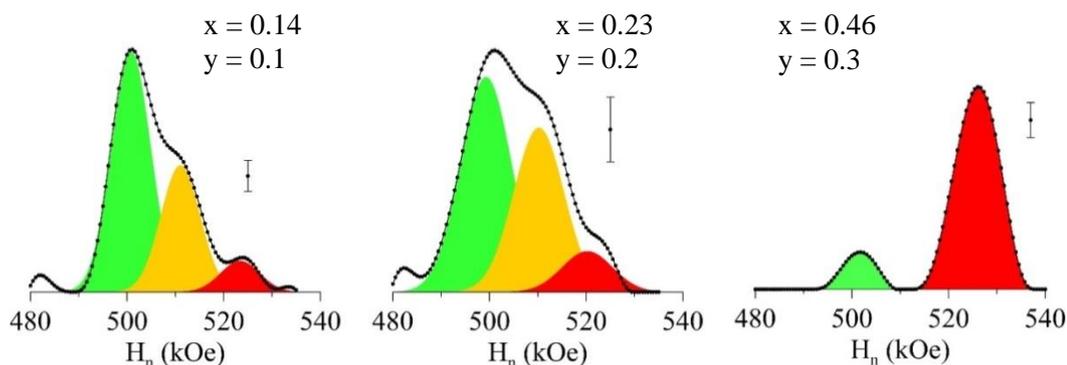


Рис. 23. Восстановленные распределения сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe в $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ для парциальных спектров катионов Fe^{3+} , полученных при температуре 5 К (для максимальной зарядки при различной степени легирования атомами Mn)

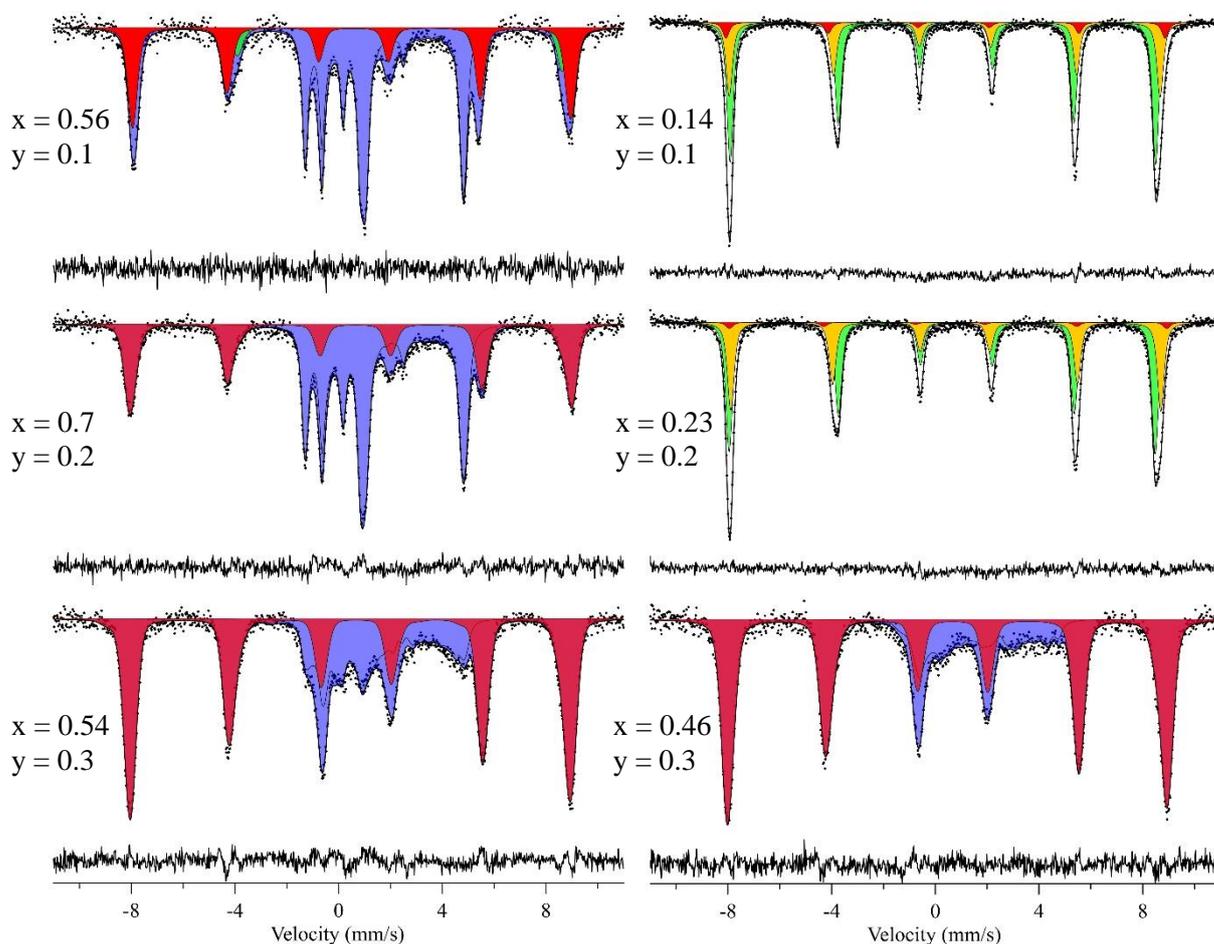


Рис. 24. Спектры ядер ^{57}Fe в $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$, подвергнутых промежуточной и максимальной зарядке, при различной степени легирования атомами Mn

Данное явление зафиксировано нами впервые и на данный момент не имеет однозначного объяснения. Можно предположить, что при полной зарядке происходит смена валентного состояния атомов Mn. В этом случае такое изменение спектра вызвано

изменением в ближайшем катионном окружении, но данное предположение не вполне корректно, поскольку при зарядке не допускалось значение подаваемого напряжения достаточного для изменения валентного состояния атомов Mn.

В случае максимальной зарядки при концентрации марганца 30 ат. % таких изменений не обнаружено. Положение и интенсивности локальных максимумов распределения сверхтонкого магнитного поля аналогичны случаю промежуточной зарядки (рис. 21, 23) и могут быть интерпретированы аналогичным образом.

3.4. Распределение примеси по глубине частиц

Поскольку было показано, что атомы примеси (кобальта, никеля и марганца) распределены по позициям атомов железа не равновероятным образом (см. пп. 3.3.2–3.3.4), то возникает вопрос о характере распределения атомов примеси по глубине частиц. В связи с этим был проведен эксперимент, в котором сравнивались на ~50% заряженный и на ~50% разряженный образцы. В случае на ~50% заряженного образца фаза $\text{Li}_y\text{Fe}_{1-y}^{3+}\text{M}_y^{2+}\text{PO}_4$ находится на поверхности, а фаза $\text{LiFe}_{1-y}^{2+}\text{M}_y^{2+}\text{PO}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) находится в центре частиц, для случая на ~50% разряженного образца эти фазы располагаются в обратном порядке (см. рис. 25).

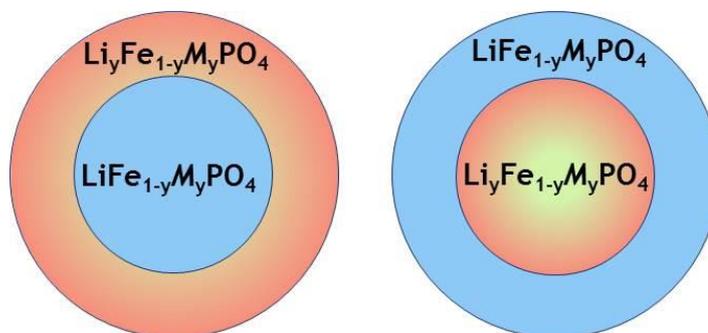


Рис. 25. Схематичное изображение частиц образца, подвергнутого на ~50% зарядке (слева) и на ~50% разрядке (справа)

Поскольку наиболее явные отличия от нелегированных образцов были выявлены в случае легирования образца атомами кобальта нами были исследованы заряженный образец $\text{Li}_{0.56}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ и разряженный образец $\text{Li}_{0.52}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ (количество лития в которых определено с помощью выше описанного метода; см. п. 3.3.1).

Так же, как и в случае образцов, легированных атомами примеси и подверженных частичной зарядке, парциальные спектры катионов Fe^{2+} описываются одномодальным, а парциальные спектры катионов Fe^{3+} двумодальным распределением сверхтонких параметров (см. рис. 26).

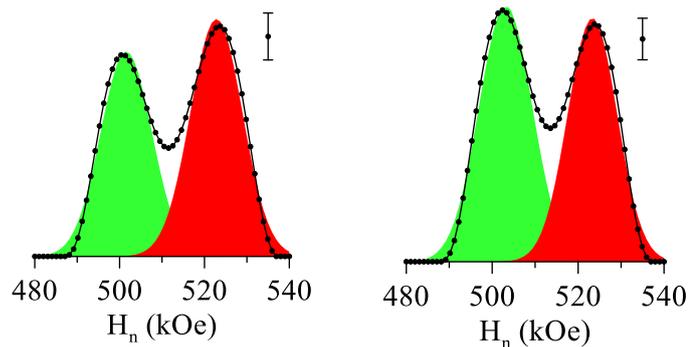


Рис. 26. Восстановленные распределения сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe для парциальных спектров катионов Fe^{3+} , полученных при температуре 5K для заряженного образца $\text{Li}_{0.56}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ (слева) и разряженного образца $\text{Li}_{0.52}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ (справа)

При анализе распределений парциальных спектров катионов Fe^{3+} обоих образцов (рис. 26) установлено, что значения сверхтонких параметров для обеих позиций совпадают с ранее исследованными образцами, легированными атомами кобальта (см п. 3.3.2). Установлено также, что отношение относительных вкладов от двух позиций $\text{Fe}^{3+}(4\text{Fe})$ и $\text{Fe}^{3+}(3\text{Fe}1\text{Co})$ в случае заряженного образца составляет 46:54, а в случае образца, подвергнутого разрядке, отношение равно 53:47. Различие этих отношений свидетельствует о неоднородном распределении атомов кобальта по глубине частицы, причем концентрация атомов кобальта увеличивается от центра частицы к ее поверхности.

Данные выводы можно подтвердить, сравнив частично и полностью заряженные образцы легированных атомами Co и Ni литиевых фосфатов железа (см. рис. 27).

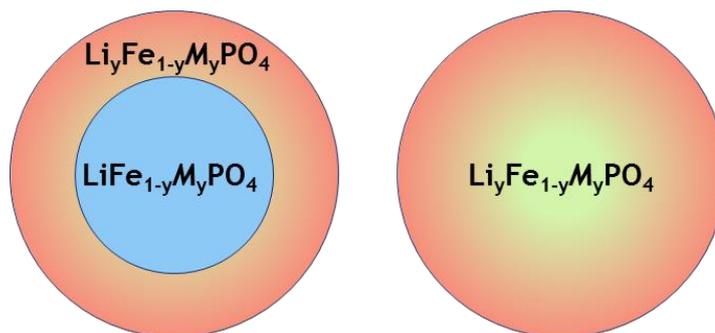


Рис. 27. Схематичное изображение частиц образца, подвергнутого частичной (слева) и полной (справа) зарядке

В случае легирования атомами кобальта или никеля наблюдается заметное изменение отношения вкладов от двух позиций в общую интенсивность парциального спектра катионов Fe^{3+} (например, для концентрации 20 ат.% Ni, см., рис. 28).

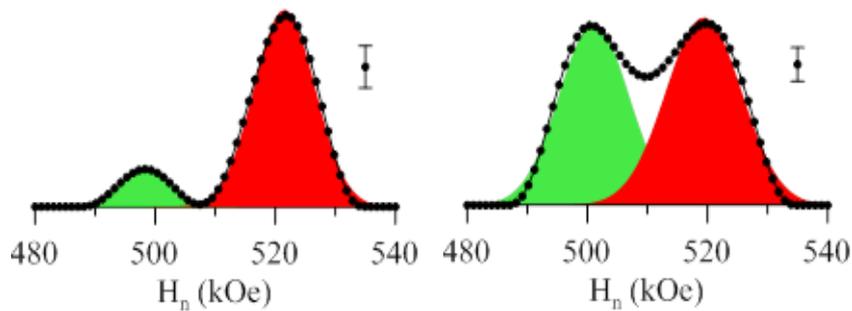


Рис. 28. Восстановленные распределения сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe для парциальных спектров катионов Fe^{3+} , для $\text{LiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PO}_4$, подвергнутого частичной (слева) и максимальной (справа) зарядке

При увеличении степени зарядки относительный вклад от позиции, соответствующей наличию одного атома примеси в ближайшем окружении, уменьшается. Это означает, что концентрация атомов примеси уменьшается от поверхности частицы к ее центру, как и в случае сравнения $\sim 50\%$ заряженного и $\sim 50\%$ разряженного образцов. При легировании образца атомами марганца данный эффект наблюдать не получается, поскольку происходят сильные изменения в парциальном спектре трехвалентных атомов железа при максимальной зарядке (см. 3.3.4). В случае легирования атомами никеля ситуация аналогична, ситуации легирования атомами кобальта.

Распределения атомов примеси по глубине частиц, может сильно зависеть от условий синтеза, но поскольку в данной работе для синтеза был использован один из наиболее часто используемых методов синтеза (золь-гель метод), то данный результат является важным с практической точки зрения.

3.5. Детальное изучение парциальных спектров Fe^{2+}

Характерные значения сверхтонких параметров парциальных спектров катионов Fe^{2+} , снятых при температуре 5 К, составляют $\delta = 1.35$ мм/с, $e^2qQ = 5.6$ мм/с и $H_n = 122$ кЭ. Изменения для парциальных спектров катионов Fe^{2+} при легировании является не таким заметным, как для Fe^{3+} , в чем можно убедиться по внешнему виду спектров для незаряженных образцов (рис. 14). Отсутствие изменений свидетельствовало бы о том, что атомы примеси не находятся в системе, однако, как было показано выше, изменения парциальных спектров Fe^{3+} весьма заметны и свидетельствуют об обратном. В связи с этим нами была предпринята дополнительные усилия для обнаружения изменения в парциальных спектрах атомов Fe^{2+} . Для этого в модель были внесены незначительные изменения, связанные с увеличением числа точек представления распределения сверхтонкого магнитного поля. Необходимо отметить, что использовать увеличенное

число точек представления распределения сверхтонкого поля обычно не является результативным, так как это ведет к значительному увеличению времени расчета, требующегося для обработки спектра, при этом погрешность получаемых значений параметров модели увеличивается, а описание спектра улучшается лишь незначительно. Однако в данном случае это привело к значительно лучшему описанию спектра. Увеличение числа точек представления более, чем втрое (с 50 до 160 точек), привело к заметной асимметрии локального максимума распределений (см. рис. 29).

В связи с плохим разрешением возможных соседних локальных максимумов распределения (рис. 26) возникают значительные корреляции при определении относительных интенсивностей этих максимумов, соответствующих различным позициям. Поэтому определить относительные вклады в спектр от атомов Fe^{2+} из различных позиций и сравнивать полученные результаты для разных примесей не представляется возможным. Можно заметить закономерность: для одинаковых примесей при увеличении концентрации асимметрия распределения сверхтонкого поля увеличивается, что свидетельствует о влиянии атомов примеси на состояние атомов железа. Оценка в изменении сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe атомов Fe^{2+} дает величину ~ 10 кЭ, а константы квадрупольного взаимодействия – ~ 0.07 мм/с, что значительно меньше, чем в случае атомов Fe^{3+} (20-28 кЭ, 1.0-2.0 мм/с соответственно; см. пп. 3.3.2 – 3.3.4).

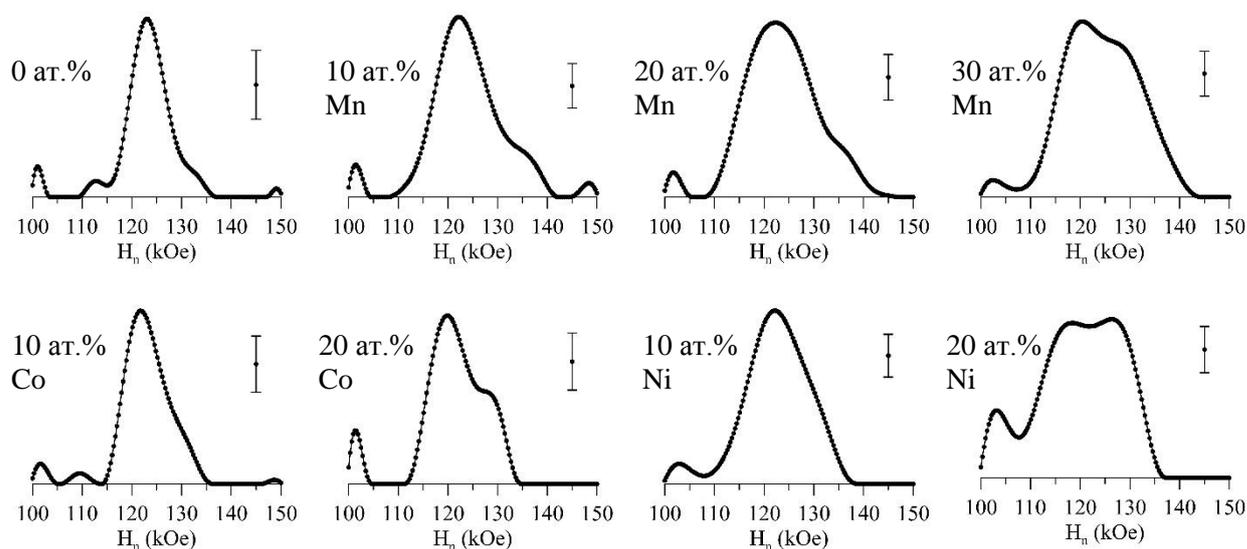


Рис. 29. Восстановленные распределения сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe в $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ для парциальных спектров катионов Fe^{2+} с различной концентрацией примеси в образце, полученных при температуре 5 К

Основные результаты и выводы

Методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe проведены исследования легированных атомами Co, Ni и Mn литиевых фосфатов железа, подвергнутых процессу электрохимической зарядки. В результате проведенных исследований:

1. Определены параметры сверхтонкого взаимодействия выше и ниже температуры магнитного упорядочения для всех исследованных фосфатов.

2. Установлено, что атомы железа в исследованных фосфатах находятся в октаэдрическом кислородном окружении в двух- и трехвалентном высокоспиновом состояниях.

3. Подтверждено, что в процессе зарядки происходит деинтеркаляция атомов Li, которая приводит к уменьшению относительного содержания катионов Fe^{2+} и увеличению относительного содержания катионов Fe^{3+} .

4. Предложен и реализован способ определения атомного содержания лития в образце на основе данных мессбауэровской спектроскопии.

5. Обнаружены вклады в мессбауэровские спектры атомов Fe^{3+} , в первой катионной координационной сфере которой расположены атомы примеси.

6. Установлено, что присутствие примесных атомов в литиевых фосфатах для катионов Fe^{2+} слабо влияет на сверхтонкие взаимодействия ядер ^{57}Fe ; при этом для катионов Fe^{3+} появление атомов примеси в ближайшем катионном окружении атома Fe приводит к увеличению константы квадрупольного взаимодействия на $\Delta(e^2qQ) \sim +(1.0 \div 2.0)$ мм/с и сверхтонкого магнитного поля на $\Delta H_n \sim +(20 \div 28)$ кЭ в зависимости от типа замещающего атома и степени замещения.

7. Показано, что в легированных образцах литиевого фосфата железа распределение атомов примеси по позициям атомов железа имеет коррелированный характер, различный в зависимости от типа примеси, причем в случае легирования атомами Co и Ni в ближайшем катионном окружении атома железа находится не более одного атома примеси.

8. В результате сравнительного анализа в разной степени заряженных и разряженных образцов замещенных литиевых фосфатов, установлено, что атомы примеси неоднородно распределены по глубине частиц, при этом их концентрация возрастает от центра частицы к ее поверхности.

Литература

1. A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough. / Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. // J. Electrochem. Soc., 1997, **144**, 1188-1194
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. 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
4. 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
5. Jean Frédéric Martin, Atsuo Yamada, Genki Kobayashi, Shin-ichi Nishimura, Ryoji Kanno, Dominique Guyomard, Nicolas Dupré. / Air Exposure Effect on LiFePO_4 . // Electrochemical and Solid-State Letters, 2008, **11 (1)**, A12-A16
6. Alexis Perea, Moulay T. Sougrati, Costana M. Ionica-Bousquet, Bernard Fraisse, Cé cile Tessier, Laurent Aldona, Jean-Claude Jumas. / Operando ^{57}Fe Mössbauer and XRD investigation of $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4/\text{C}$ composites ($y = 0.50; 0.75$). // RSC Advances, 2012, **2**, 9517-9524
7. Anton Nyten, John O. Thomas. / A neutron powder diffraction of $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ for $x=0, 0.25, 0.40, 0.60$ and 0.75 . // Solid State Ionics, 2006, **177**, 1327-1330
8. N. Recham, M. Casas-Cabanas, J. Cabana, C. P. Grey, J-C. Jumas, L. Dupont, M. Armand, J-M. Tarascon. / Formation of a Complete Solid Solution between the Triphylite and Fayalite Olivine Structures. // Chemistry of Materials, 2008, **20**, 6798-6809
9. Stephane Hamelet, Pierre Gibot, Montse Casas-Cabanas, Dominique Bonnin, Clare P. Grey, Jordi Cabana, Jean-Bernard Leriche, Juan Rodriguez-Carvajal, Matthieu Courty, Stephane Levasseur, Philippe Carlach, Michele Van Thournout, Jean-Marie Tarascon and Christian Masquelier. / The effects of moderate thermal treatments under air on LiFePO_4 -based nano powders. // Journal of Materials Chemistry, 2009, **19**, 3979-3991
10. Y. Sundarayya, Ajay Kumar Mishra, Richard A. Brand, Horst Hahn, C. Bansal, C. S. Sunandana. / Magnetic phase transition and relaxation effects in lithium iron phosphate. // Phys. Status Solidi B, 2013, **250**, 1599-1605

11. Matthew Roberts, Jordi Jacas Biendicho, Stephen Hull, Premysl Beran, Torbjorn Gustafsson, Gunnar Svensson, Kristina Edstrom. / Design of a new lithium ion battery test cell for in-situ neutron diffraction measurements. // Journal of Power Sources, 2013, **226**, 249-255
12. Bilbao Crystallographic Server, <http://www.cryst.ehu.es>
13. Д. В. Сафронов, И. Ю. Пинус, И. А. Профатилова, В. А. Тарнопольский, А. М. Скундин, А. Б. Ярославцев. / Кинетика деинтеркаляции лития из LiFePO_4 . // Неорганические материалы, 2011, **47**, 354-358
14. D. Dai and M.-H. Whangbo. / Analysis of the Spin Exchange Interactions and the Ordered Magnetic Structures of Lithium Transition Metal Phosphates LiMPO_4 (M) Mn, Fe, Co, Ni) with the Olivine Structure. // Inorg. Chem., 2005, **44**, 2407-2413
15. Chan Hyuk Rhee, In Kyu Lee, Seung Je Moon, Sam Jin Kim and Chul Sung Kim. / Neutron Diffraction and Mössbauer Studies of LiFePO_4 // Journal of the Korean Physical Society, 2011, **58**, 472-475
16. Chan Hyuk Rhee, Sam Jin Kim, Chul Sung Kim. / Mössbauer Studies of Spin-Orbit Coupling in $\text{LiCo}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{PO}_4$. // IEEE Transactions on magnetics, 2011, **47**, 2697-2700
17. Woochul Kim, Chan Hyuk Rhee, Hyung Joon Kim, Seung Je Moon, Chul Sung Kim. / Strong crystalline field at the Fe site and spin rotation in olivine $\text{LiNi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{PO}_4$ material by Mössbauer spectroscopy // Applied Physics Letters, 2010, **96**, 242505
18. Charles Delacourt, Philippe Poizot, Jean-Marie Tarascon, Christian Masquelier. / The existence of a temperature-driven solid solution in Li_xFePO_4 for $0 \leq x \leq 1$. // nature materials, 2005, **4**, 254-260
19. Brian Ellis, Laura K. Perry, Dominic H. Ryan, L.F. Nazar. / Small Polaron Hopping in Li_xFePO_4 Solid Solutions: Coupled Lithium-Ion and Electron Mobility. // J. am. chem. soc., 2006, **128**, 11416-11422
20. 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
21. 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
22. 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
23. In Kyu Lee, Seung Je Moon, In-Bo Shim, Chul Sung Kim. / The Structural Transition and Magnetic Properties of Lithium Deintercalation in LiFePO_4 . // IEEE Transactions on magnetics, 2009, **45**, 4268-4270

24. Seung Je Moon, Taejoon Kouh, Choong Sub Lee, Chul Sung Kim. / Investigation of Microscopic Crystal Field in Co-Doped Lithium-Iron Phosphate. // *IEEE Transactions on Magnetics*, 2009, **45**, 2584-2586
25. Alexis Perea, Moulay T. Sougrati, Costana M. Ionica-Bousquet, Bernard Fraisse, Cé'cile Tessier, Laurent Aldona, Jean-Claude Jumas. / Operando ^{57}Fe Mössbauer and XRD investigation of $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4/\text{C}$ composites ($y = 0; 0.25$). // *RSC Advances*, 2012, **2**, 2080–2086
26. Сафронов Д.В., Новикова С.А., Скундин А.М., Ярославцев А.Б. / Интеркаляция и деинтеркаляция лития из титаната лития и двойного фосфата лития-железа. // *Неорган. материалы*, 2012, **48**, 63-68
27. Николаев В.И., Русаков В.С. / Мессбауэровские исследования ферритов. – М.: Изд-во Моск. Ун-та. 1985
28. Русаков В.С. / Основы мессбауэровской спектроскопии. Учебное пособие. – М.: Физический факультет МГУ. 2011
29. Matsnev M.E., Rusakov V.S. / SpectrRelax: An Application for Mössbauer Spectra Modeling and Fitting. // *AIP Conf. Proc.* 2012, **1489**, 178-185
30. Русаков В.С. / Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. – Алматы, ИЯФ НЯЦ РК, 2000
31. W.M. Reiff. / Mixed Oxidation States and Averaged Electronic Environments in Iron Compounds. // *Mössbauer Effect Methodology*, 1973, V.8. Ed. By I.J. Gruverman, C.W. Seidel. N.Y. – L. Plenum Press
32. F. Menil / Systematic trends of the ^{57}Fe Mössbauer isomer shifts in (FeO_n) and (FeF_n) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond T-X ($\rightarrow\text{Fe}$) (where X is O or F and T any element with a formal positive charge). // *J. Phys. Chem. Solids.*, 1985, **46**, 763-789.
33. И.П. Суздалев. / "Гамма-резонансная спектроскопия белков и модельных соединений". – М.: Наука, 1988

Публикации по теме дипломной работы

Статьи

1. Novikova Svetlana A., Yaroslavtsev Sergey A., Rusakov Vyacheslav 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**, 251-252
2. 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
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.

Тезисы докладов

1. Novikova S., Yaroslavtsev S., Rusakov V., Kulova T., Skundin A., Yaroslavtsev A. / LiFePO_4 based materials as cathodes for rechargeable Li-ion batteries. // The 19-th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19). Kyoto, Japan, 2013. Book of abstracts, Thu-A1-16.- p. 333.
2. 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. // International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect. Opatija, Croatia 2013. Book of abstracts, p. 292
3. 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 XVI Российской конференции с международным участием «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». Екатеринбург. 2013. с.129-130
4. 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. // XIII Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения». Суздаль, Россия, 2014. Сборник материалов. с. 74

В заключение хочу выразить свою искреннюю благодарность и признательность моему научному руководителю, доктору физ.-мат. наук профессору Русакову Вячеславу Серафимовичу, за постановку интересной задачи, постоянную помощь и внимательное научное руководство в течение всей моей работы в лаборатории. Выражаю также свою благодарность сотрудникам Института общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова – Новиковой С.А. и Баранчикову А.Е., и сотруднику Института физической химии и электрохимии РАН им А.Н. Фрумкина – Куловой Т.Л. за предоставленные объекты исследования, плодотворное сотрудничество и ценные рекомендации.