

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

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА
**МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ
АТОМАМИ МАГНИЯ ЛИТИЕВЫХ ФОСФАТОВ ЖЕЛЕЗА ПРИ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ДЕИНТЕРКАЛЯЦИИ ЛИТИЯ**

Выполнил студент
405 группы
Востров Никита Игоревич

подпись студента

Научные руководители:
проф. Русаков Вячеслав Серафимович

подпись научного руководителя

асп., м.н.с. Ярославцев Сергей Андреевич

подпись научного руководителя

Допущен к защите «___» _____ 2017 г.

Зав. кафедрой общей физики

проф. Салецкий Александр Михайлович

подпись зав. кафедрой

Москва
2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	4
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	10
2.1. Синтез и электрохимическая зарядка образцов.....	10
2.2. Постановка Мессбауэровского эксперимента.....	12
2.3. Обработка Мессбауэровских спектров	12
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИТИЕВЫХ ФОСФАТОВ ЖЕЛЕЗА, ЛЕГИРОВАННЫХ АТОМАМИ МАГНИЯ.....	14
3.1. ОПИСАНИЕ МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ.....	14
3.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	17
ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	31
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	33

ВВЕДЕНИЕ

Вследствие широкого применения литий-ионных аккумуляторов в качестве перезаряжаемых источников энергии, актуальной задачей сегодня является улучшение их электрохимических характеристик. Одним из перспективных решений является использование литиевых фосфатов железа в качестве катодного материала. Данный материал отличается высокой термической и химической устойчивостью и позволяет получить высокую емкость аккумулятора. Легирование литиевых фосфатов железа позволяет улучшить их ионную проводимость, которая является недостатком данного материала [1]. В связи с этим в данной работе проведены исследования литиевого фосфата железа, легированного атомами магния, который был подвержен различным степеням электрохимической зарядки – $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$ ($x \approx 1; 0.6; 0.2$). Образцы были исследованы методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe , так как известно, что данный метод эффективен при исследовании локальных состояний атомов железа. Измерения проводились в диапазоне температур от 5 до 300 К. Основной целью данной работы являлось определение характера влияния легирования атомами магния на процесс электрохимической зарядки в сравнении с исследованными ранее нелегированным и легированными переходными металлами литиевыми фосфатами железа.

По тематике исследований литиевых фосфатов железа как катодных материалов для Li-ионных аккумуляторов существует большое количество публикаций, однако вариант использования в качестве катодного материала литиевого фосфата железа, легированного атомами магния малоизучен.

В данной работе методами мессбауэровской спектроскопии исследованы литиевые фосфаты железа, легированные атомами магния и подвергнутые разным степеням электрохимической зарядки. Произведен поиск неэквивалентных позиций атомов железа и сравнительный анализ сверхтонких параметров мессбауэровских спектров, полученных при разных температурах.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Литиевый фосфат железа являлся объектом многих рентгеновских исследований. На их основе можно утверждать, что LiFePO_4 имеет орторомбическую структуру ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) с пространственной группой $Pnma$ типа оливин. В работе [2] приведены параметры элементарной ячейки литиевого фосфата железа: $a = 10.329 \text{ \AA}$, $b = 6.007 \text{ \AA}$, $c = 4.69 \text{ \AA}$ и $V = 290.997 \text{ \AA}^3$. В структуре LiFePO_4 (рисунок 1) все катионы находятся в окружении атомов кислорода: атомы фосфора находятся в тетраэдрических позициях (PO_4), а атомы железа и лития – в октаэдрических (FeO_6 и LiO_6). Октаэдры с атомами железа FeO_6 связаны между собой через общие углы в плоскости bc , а октаэдры с атомами лития LiO_6 образуют вдоль оси b цепь со смежными гранями. В ближайшем катионном окружении атома железа находится 4 атома железа, 6 атомов лития и 2 атома фосфора.

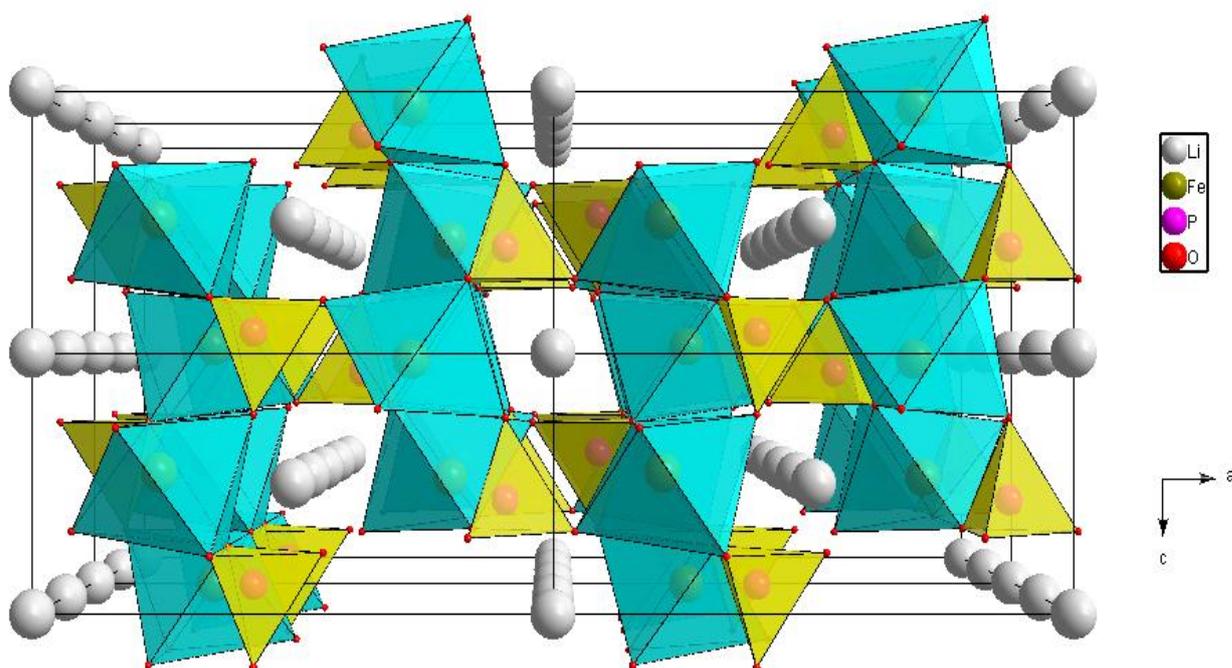


Рисунок 1 - Структура LiFePO_4 .

Известно, что в магнитоупорядоченной области температур (ниже температуры Нееля, которая равна 52 К) магнитная структура литиевых фосфатов железа является антиферромагнитной, а магнитные моменты ориентированы вдоль оси b [3].

При электрохимической зарядке LiFePO_4 происходит деинтеркаляция

атомов лития из структуры образца и изменение валентности атомов железа: из двухвалентного состояния атомы переходят в трехвалентное. Ранее проведенные исследования показали, что ионная проводимость в литиевых фосфатах железа крайне анизотропна [4]. Вдоль оси b , наблюдается наивысшее значение ионной проводимости, в то время как в других направлениях оно практически равно нулю. Таким образом, перемещение ионов лития в процессе зарядки происходит через «каналы», расположенные параллельно оси b .

Результаты рентгеновских исследований [5, 6] полностью заряженного образца показали, что данный образец также имеет орторомбическую структуру ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90$) с пространственной группой $Pnma$ типа оливин, а параметры кристаллической решетки слабо отличаются от параметров незаряженной фазы: $a = 9.814 \text{ \AA}$, $b = 5.789 \text{ \AA}$, $c = 4.782 \text{ \AA}$ и $V = 271.68 \text{ \AA}^3$ [6]. Данный факт является одной из главных причин хороших электрохимических характеристик данной структуры.

При делитировании образца температура Нееля возрастает до 125 К. Магнитная структура FePO_4 так же, как и структура LiFePO_4 является антиферромагнитной, однако магнитные моменты атомов направлены под малым углом к оси a [3].

Существует несколько известных моделей деинтеркаляции атомов лития из литиевых фосфатов железа [7]. Одна из них – модель гетерогенного зерна, которая предполагает появление в частице сферического «ядра» фазы LiFePO_4 , окруженного оболочкой, состоящей из фазы FePO_4 . При зарядке происходит миграция границы раздела фаз между FePO_4 и LiFePO_4 и тем самым уменьшается «ядро» незаряженной фазы. Процесс разрядки происходит аналогично, но литированная и делитированная фазы меняются местами. Данная модель хорошо согласуется с некоторыми экспериментальными данными на макроскопическом уровне, однако некоторые результаты последних исследований литиевых фосфатов железа на микроскопическом уровне опровергли данную модель.

Модель гетерогенного зерна не берет в расчет анизотропию движения ионов лития, поэтому был предложен новый вариант модели, которая берет в расчет данный факт. В новой модели гетерогенного зерна движение ионов лития в «каналах» вдоль оси b происходит асинхронно [7, 8]. В процессе зарядки сначала происходит деинтеркаляция ионов лития в центре частицы. Таким образом, в отличие от старой модели, внутри частицы возникает эллипсоидальное «ядро» делитированной фазы FePO_4 , вытянутое вдоль оси b .

В недавних работах была представлена модель «домино-каскад» [9], которая описывает процесс деинтеркаляции лития более детально, на микроскопическом уровне. При деинтеркаляции ионов лития, также происходит извлечение электрона из соседнего иона Fe^{2+} , из-за чего данный ион переходит в состояние Fe^{3+} . Образованный полярон, существование которого установлено в работе [10], в дальнейшем может переместиться в соседний октаэдр FeO_6 расположенный в плоскости bc , оставаясь при этом вблизи вакансии иона лития. Благодаря данным поляронам, процесс деинтеркаляции лития из «каналов», находящихся вблизи октаэдров FeO_6 , протекает легче. Так как расстояние между октаэдрами FeO_6 вдоль оси a больше, чем в других направлениях, электронная проводимость вдоль этого направления очень мала. Таким образом, локальный переход электрона, вызванный деинтеркаляцией лития в некотором «канале», параллельном оси b , способствует процессу деинтеркаляции соседних в плоскости bc «каналов» и последующем извлечении ионов лития из всей плоскости bc . Вследствие различия параметров кристаллической решетки у LiFePO_4 и FePO_4 , на границе раздела данных фаз возникают искажения решетки. Из-за данных искажений более выгодна деинтеркаляция лития именно на границе раздела фаз, чем где-либо в кристалле. Таким образом, в данной модели граница фаз, расположенная в плоскости bc , движется вдоль оси a . Данная модель предполагает очень низкий энергетический барьер в процессе деинтеркаляции. Поэтому при отсутствии каких-либо структурных дефектов деинтеркаляция в частице происходит очень быстро, и вероятность

нахождения двухфазовых частиц очень мала.

Мессбауэровская спектроскопия часто применялась при исследовании магнитной и кристаллической структуры легированных и нелегированных литиевых фосфатов железа, а также процесса зарядки/разрядки. По итогам исследований LiFePO_4 , в спектрах, полученных при комнатной температуре, была обнаружена суперпозиция пары квадрупольных дублетов, которые соответствуют состояниям атомов железа, находящимся в двух разных фазах: FePO_4 и LiFePO_4 [11, 12]. В процессе зарядки происходит изменение соотношения интенсивности данных парциальных спектров. Так же проводились мессбауэровские измерения в области температур, когда структура находится в магнитоупорядоченном состоянии [13, 14]. При переходе через температуру Нееля квадрупольные дублеты расщепляются в октетты и описываются моделью Гамильтона.

Также проводились мессбауэровские исследования образцов Li_xFePO_4 ($x=0, 0.25, 0.55, 0.75, 1$) нагретых до высоких температур (от 400 до 700 К) [10]. При температуре около 550 К парциальные спектры, соответствующие LiFePO_4 и FePO_4 преобразуются в один усредненный/промежуточный парциальный спектр, это является следствием образования твердого раствора Li_xFePO_4 . По данным спектрам авторы сделали вывод, что перенос поляронов малого радиуса отвечает за электронный транспорт в процессе зарядки.

Как показали ранее проведенные исследования, низкую ионную проводимость, свойственную LiFePO_4 , можно улучшить легированием катионами других металлов, имеющих стабильное, более низкое оксидное состояние, чем Fe^{3+} [1]. Рентгеновские исследования показали слабое изменение параметров кристаллической решетки литиевого фосфата железа при легировании атомами Ni, Co, Mn. [15, 16, 17] При делитировании легированных литиевых фосфатов железа так же не наблюдается сильного изменения параметров элементарной ячейки по сравнению с FePO_4 .

Ранее также проводились мессбауэровские исследования литиевых фосфатов железа легированных атомами никеля $\text{LiFe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{PO}_4$ ($0.0 < y < 0.6$)

[18]. В данной работе обработка спектров проводилась в рамках модели октета Гамильтона. По значениям сверхтонких параметров, полученных по итогам данной работы, авторами установлено наличие в образце трех- и двухвалентных атомов железа. Сравнив зависимости значений сверхтонкого магнитного поля от температуры для образцов с разным количеством атомов Ni и их температуры магнитного упорядочения, авторы установили, что величины энергии обменного взаимодействия между разными соседними атомами уменьшаются в следующем порядке $Fe^{3+}-O-Fe^{3+} > Fe^{3+}-O-Ni^{3+} > Fe^{2+}-O-Fe^{2+} > Fe^{2+}-O-Ni^{2+}$.

Работы [19, 20] посвящены изучению незаряженных образцов $LiFe_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ и $LiFe_{0.9}Ni_{0.1}PO_4$, а также заряженных образцов $Li_{0.1}Fe_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ и $Li_{0.1}Fe_{0.9}Ni_{0.1}PO_4$. По итогам мессбауэровских исследований установлено, что атомы примеси (Ni и Co) в структуре как незаряженного, так и заряженного образца распределены по позициям атомов железа упорядоченным образом. Причем в ближайшем окружении атома железа присутствует не больше одного атома никеля или кобальта.

В работе [21] проводились аналогичные мессбауэровские исследования образца $LiFe_{0.8}Co_{0.2}PO_4$. Однако не обнаружены парциальные спектры, соответствующие различному ближайшему окружению атомов железа. Авторами получены значения сверхтонких параметров, и, по сравнению со спектрами нелегированного литиевого фосфата железа, замечено увеличение сверхтонкого магнитного поля.

В работе [22], где проводились мессбауэровские исследования литиевых фосфатов железа, легированных атомами марганца, авторы говорят о более сложном процессе деинтеркаляции лития, чем в нелегированной структуре. Авторы предполагают, что процесс зарядки в случае образца $Li_xFe_{1-y}Mn_yPO_4$ с концентрацией легированных атомов Mn $y=0.5$ происходит в три этапа. Сначала, в области $0.7 < x < 0.95$, атомы Li извлекаются из ближайшего катионного окружения атомов Fe, то есть происходит бифазная реакция между $LiMn_{0.5}^{II}Fe_{0.5}^{II}PO_4$ и $Li_{0.7}Mn_{0.5}^{II}Fe_{0.2}^{II}Fe_{0.3}^{III}PO_4$. На втором этапе ($0.5 < x < 0.7$) в

твердом растворе $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.2}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.3}^{\text{III}}\text{PO}_4$ происходит уменьшение относительного количества Li и, как следствие, увеличение отношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Следующий этап (до $x > 0.1$) заключается в частичной деинтеркаляции атомов Li из ближайшего окружения атомов Mn, т.е. переход в состояния $\text{Mn}_{0.5}^{\text{III}}\text{Fe}_{0.5}^{\text{III}}\text{PO}_4$ и $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.5}^{\text{III}}\text{PO}_4$.

Мессбауэровские и рентгеновские исследования $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ($y = 0.1 - 0.3$), проведенные в работе [23], указывают на то, что зарядка в данных образцах происходит в два этапа: сперва изменение валентного состояния атомов железа, а затем – атомов марганца. Также установлено, что атомы марганца расположены по позициям атомов железа упорядочено, и в ближайшем окружении атомов железа находится не более, чем один атом Mn.

Недавние исследования литиевых фосфатов железа указывают на то, что при легировании атомами магния улучшается кинетика реакций в структуре типа оливин. Проводились мессбауэровские и рентгеновские исследования литиевых фосфатов железа, легированных атомами магния [24]. Они показали, что данная структура так же, как и нелегированная структура является орторомбической с пространственной группой *Rnma* типа оливин. В данной работе были определены изменения сверхтонких параметров спектров $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ по сравнению с LiFePO_4 .

По тематике исследований литиевых фосфатов железа как катодных материалов для Li-ионных аккумуляторов существует большое количество публикаций. На сегодняшний день опубликована лишь одна работа по мессбауэровским исследованиям литиевых фосфатов железа, легированных атомами магния, но в данной работе не изучались образцы, подвергнутые электрохимической зарядке [24].

В бакалаврской работе методами мессбауэровской спектроскопии исследованы литиевые фосфаты железа, легированные атомами магния и подвергнутые разным степеням электрохимической зарядки. Произведен поиск неэквивалентных позиций атомов железа и сравнительный анализ сверхтонких параметров мессбауэровских спектров, полученных при разных температурах.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Синтез и электрохимическая зарядка образцов

Синтез исследуемых образцов был произведен в Институте общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова по методике, описанной в работе [25]. Для получения нелегированного литиевого фосфата железа использовался золь-гель метод, проведенный по следующей схеме:



Для синтеза легированного образца $\text{LiMg}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{PO}_4$ в смесь вместо определенного количества нитрата железа добавлялось такое же количество нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

В данной работе исследовались образцы, подверженные различным степеням электрохимической зарядки. Приготовление катодного материала и осуществление процесса зарядки производилось в Институте физической химии и электрохимии (ИФХЭ) РАН им А.Н. Фрумкина. Создавалась электродная паста, содержащая исследуемые соединения на основе литиевого фосфата железа, которая наносилась на катодную сетку, затем полученный электрод спрессовывали и сушили. Зарядка полученного таким образом электрода производилась в электрохимической герметичной трехэлектродной ($\text{LiFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4/\text{Li}/\text{Li}$) ячейке.

В качестве электролита использовался раствор 1 М LiPF_6 в смеси 30/70 об. % этиленкарбоната и этилметилкарбоната. Электрохимическое циклирование ячеек проводилось 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 атомов железа в трехвалентное состояние. Из-за существенно более высокого окислительно-восстановительного потенциала примесных атомов Mg их окисления не происходит.

В процессе зарядки поддерживается постоянное значение тока путем изменения напряжения. Для получения соответствующих образцов процесс зарядки останавливался по значению напряжения, соответствующему определенной степени зарядки. Максимально допустимое значение напряжения выбиралось таким образом, чтобы большая часть атомов железа в образце переходила в трехвалентное состояние, а атомы магния при этом оставались в двухвалентном состоянии. На рисунке 2 приведены кривые зарядки/разрядки для исследуемых образцов $\text{Li}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{PO}_4$.

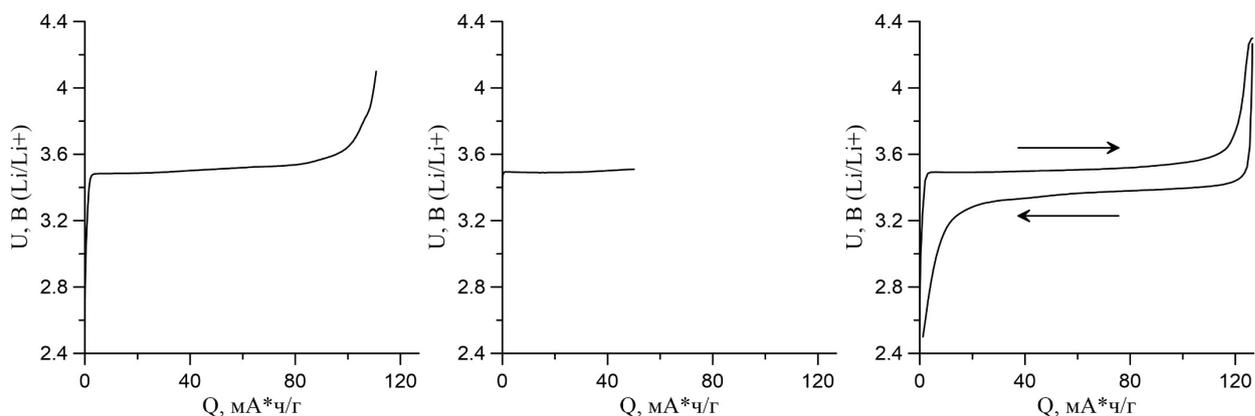


Рисунок 2 - Кривые электрохимической зарядки и разрядки последнего цикла для трех исследуемых образцов – $\text{Li}_x\text{Mg}_{0.27}\text{Fe}_{0.8}\text{PO}_4$, $\text{Li}_x\text{Mg}_{0.64}\text{Fe}_{0.8}\text{PO}_4$ и $\text{Li}_{0.94}\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{PO}_4$.

Для паспортизации и изучения кристаллической структуры полученных образцов также в Институте общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова были получены рентгеновские спектры (рисунок 3).

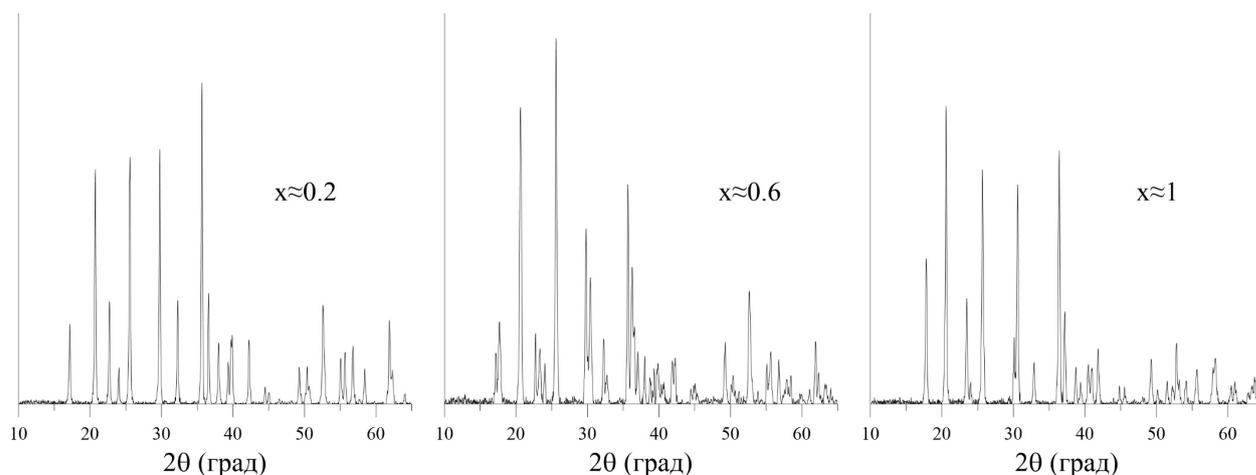


Рисунок 3 - Рентгеновские спектры исследуемых образцов

2.2. Постановка мессбауэровского эксперимента

Для исследования образцов методом мессбауэровской спектроскопии использовался спектрометр MS-1104Em в геометрии поглощения в режиме постоянных ускорений при пяти температурах: комнатной температуре, 82, 50, 30 и 5.5 К. Схема установки представлена на рисунке 4. Зависимость доплеровской скорости от времени имела «треугольную» форму. Спектр регистрировался в 1024 каналах анализатором при увеличении и уменьшении скорости, т.е. на восходящей и нисходящей частях «треугольника», а затем суммировались. Источником γ -квантов являлся изотоп ^{57}Co , а в качестве калибровочного образца был взят эталонный образец металлического $\alpha\text{-Fe}$. Для получения спектров при температуре 5.5, 30 и 50 К использовался криостат замкнутого цикла производства Janis Research. Для измерений при 82 К использовался малогабаритный криогенный комплекс производства ВНИИФТРИ.

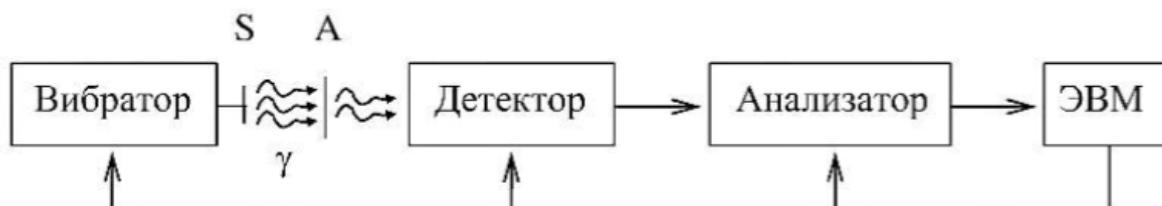


Рисунок 4 - Схема мессбауэровского эксперимента

2.3. Обработка мессбауэровских спектров

Для обработки полученных мессбауэровских спектров использовалась программа SpectrRelax [26], которая позволяет:

- проводить модельную расшифровку спектров
- проводить восстановление распределений сверхтонких параметров спектров
- восстанавливать несколько независимых распределений сверхтонких параметров спектров
- проводить обработку в рамках модели Гамильтона, учитывающей комбинированное магнитное дипольное и электрическое квадрупольное взаимодействие

- проводить обработку в рамках модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации.
- создавать и вычислять произвольные аналитические выражения параметров с использованием мировых констант, арифметических операций, элементарных функций и характеристик мессбауэровских изотопов.
- фиксировать и ограничивать значения параметров спектров, накладывать пропорциональные связи между параметрами и аналитическими выражениями, созданными пользователем
- вводить варьируемые параметры для создания новых моделей и сложных связей между параметрами различных моделей, а также накладывать ограничения на области их взаимного изменения.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИТИЕВЫХ ФОСФАТОВ ЖЕЛЕЗА, ЛЕГИРОВАННЫХ АТОМАМИ МАГНИЯ

3.1. Описание мессбауэровских спектров

Для проведения детального мессбауэровского исследования литиевого фосфата железа легированного атомами магния были получены спектры данного образца при 5.5, 30, 50, 82 К, а также при комнатной температуре. При комнатной температуре получены спектры в двух скоростных диапазонах: 11 мм/с и 32 мм/с. Также для сравнения были получены мессбауэровские спектры нелегированного образца при 5.5 К и при комнатной температуре.

Мессбауэровские спектры, полученные при комнатной температуре (рисунок 5), представляют собой пары резонансных линий, соответствующие литированной и делитированной фазе. Для обработки была выбрана модель нескольких квадрупольных дублетов. Соотношение интенсивностей парциальных спектров, соответствующих двум фазам, изменяется в зависимости от степени зарядки образца. На основе спектров, полученных при комнатной температуре в скоростном диапазоне 32 мм/с, можно утверждать, что в образце отсутствуют оксидные магнитоупорядоченные железосодержащие примеси.

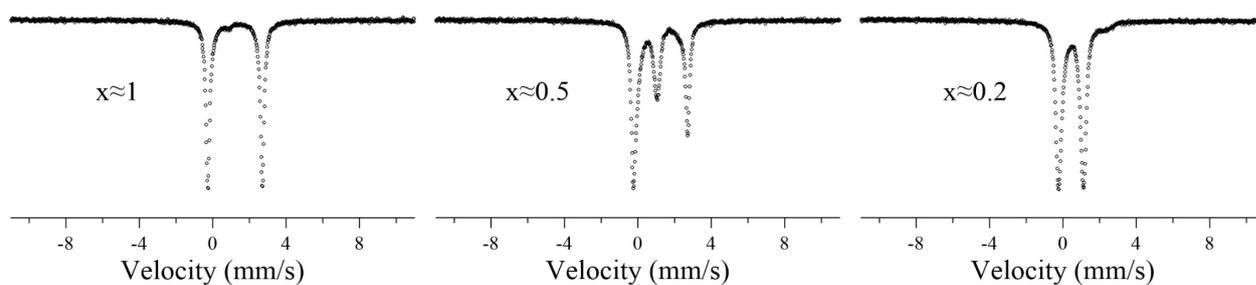


Рисунок 5 - Мессбауэровские спектры исследуемых образцов $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$

В спектрах, полученных при 82 К, наблюдается пятиступенчатый пьедестал (рисунок 6а). Помимо этого, на спектрах, полученных при 50 и 30 К, у отдельных резонансных линий можно заметить асимметрию и их большую ширину (рисунок 6б). Наличие таких свойств у спектров говорит об их релаксационном характере.

Спектр полностью заряженного образца ($x \approx 0.2$), полученный при 5.5 К, крайне несимметричен: на рисунке 6в цветными прямыми отмечены

несимметричные по интенсивности крайние и внутренние линии. Это свидетельствует о наличии нескольких парциальных спектров и об отрицательной корреляции значений квадрупольного расщепления и сверхтонкого магнитного поля у них (при отсутствии корреляций все пары линий должны быть симметричны по интенсивности). В спектрах частично заряженного образца корреляции практически отсутствуют.

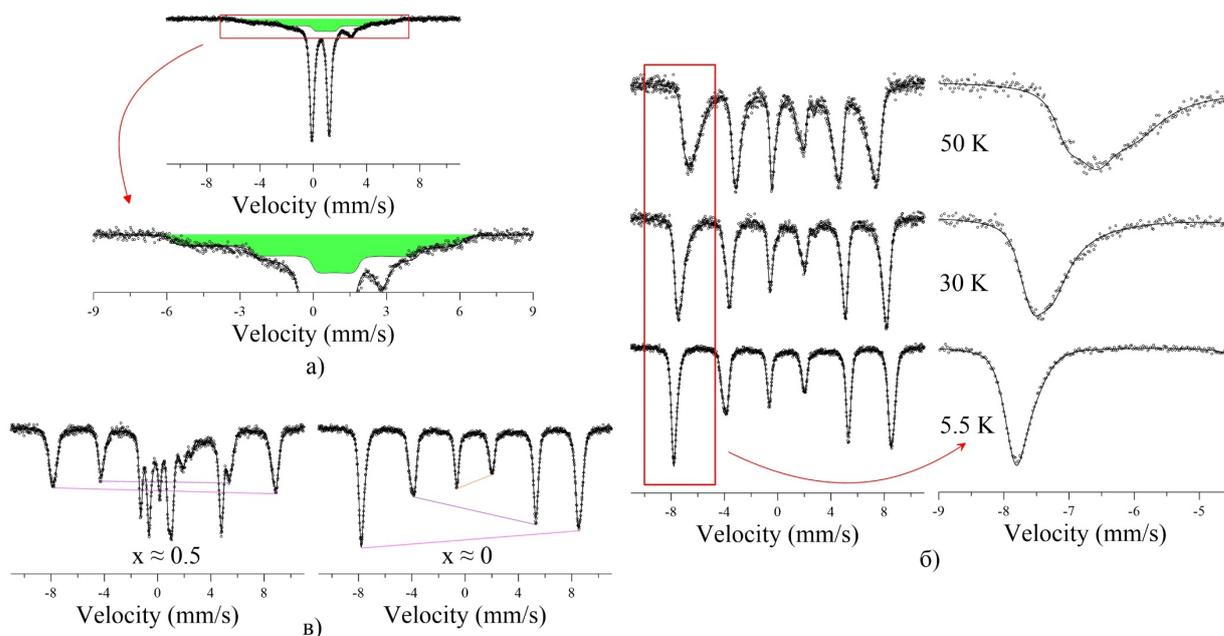


Рисунок 6 - Характерные особенности мессбауэровских спектров образцов $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$, полученных при разных температурах.

Спектры полностью заряженного образца, полученные при 50 и 30 К, являются полностью релаксационными. При 5.5 К в спектрах отсутствует релаксационный характер и наблюдается шесть резонансных линий (рисунок 7). Данные спектры были обработаны моделью нескольких октетов Гамильтона, в которых учитывается релаксационный характер спектров.

Спектры разряженного образца, полученные при 82 и 50 К, представляют собой две резонансные линии, в случае 30 и 5.5 К – восемь резонансных линий (рисунок 8). Спектры, полученные в парамагнитной области температур, были обработаны моделью квадрупольных дублетов, а спектры, полученные в магнитоупорядоченной области температур – моделью октета Гамильтона.

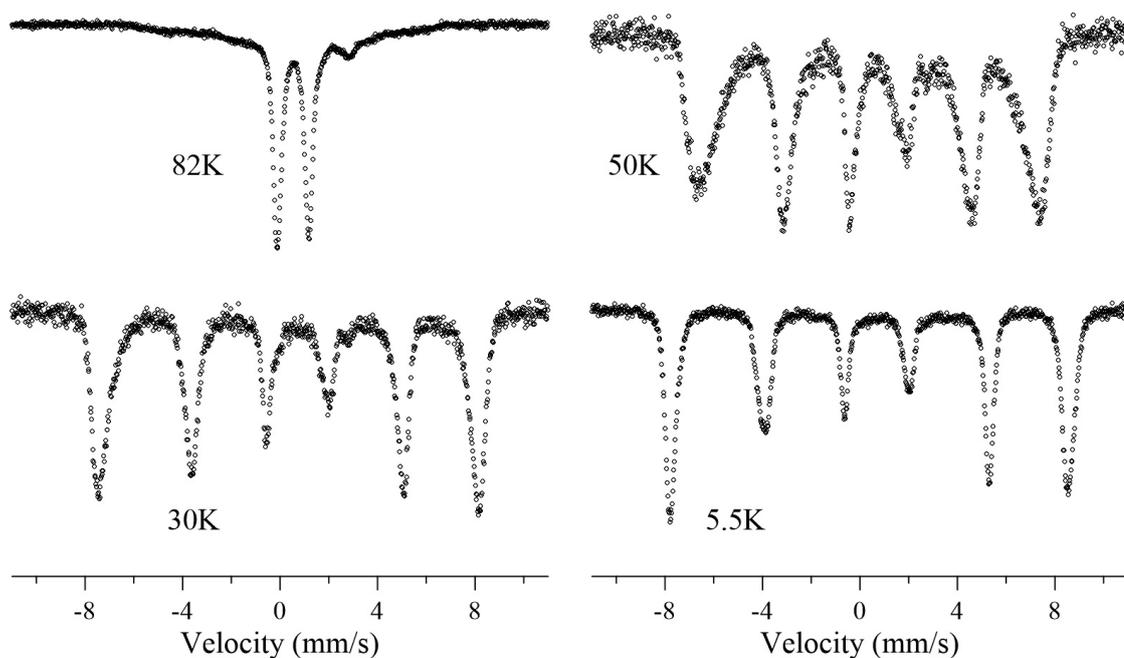


Рисунок 7 - Мессбауэровские спектры полностью заряженного образца, полученные при разных температурах.

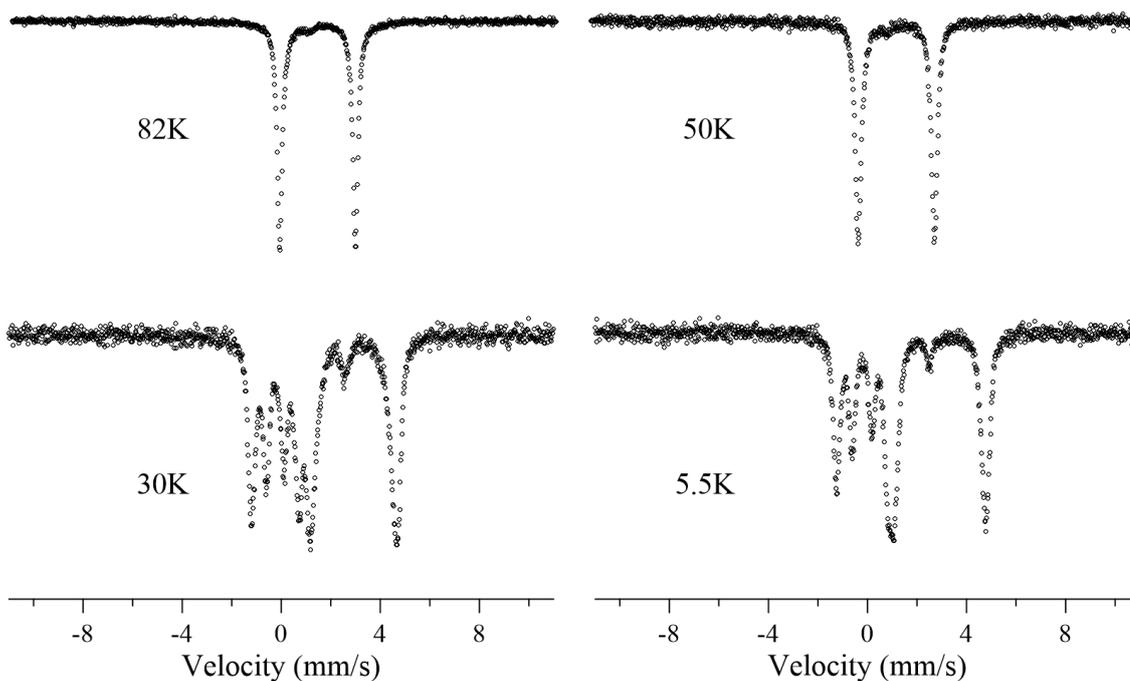


Рисунок 8 - Мессбауэровские спектры разряженного образца, полученные при разных температурах.

Во всех пяти сериях измерений, проведенных при определённых температурах, спектр частично заряженного образца качественно представляет собой совокупность несколько измененных спектров полностью разряженных и полностью заряженных образцов (рисунок 9). Для обработки спектров, полученных при 82 К, использовалась модель нескольких

квадрупольных дублетов и релаксационного секстета, в случае 50 К – модель октетов Гамильтона, учитывающих релаксационный характер спектров и одного квадрупольного дублета. При обработке спектров, полученных при 30 и 5.5 К, использовалась модель нескольких октетов Гамильтона, учитывающих релаксационный характер спектров.

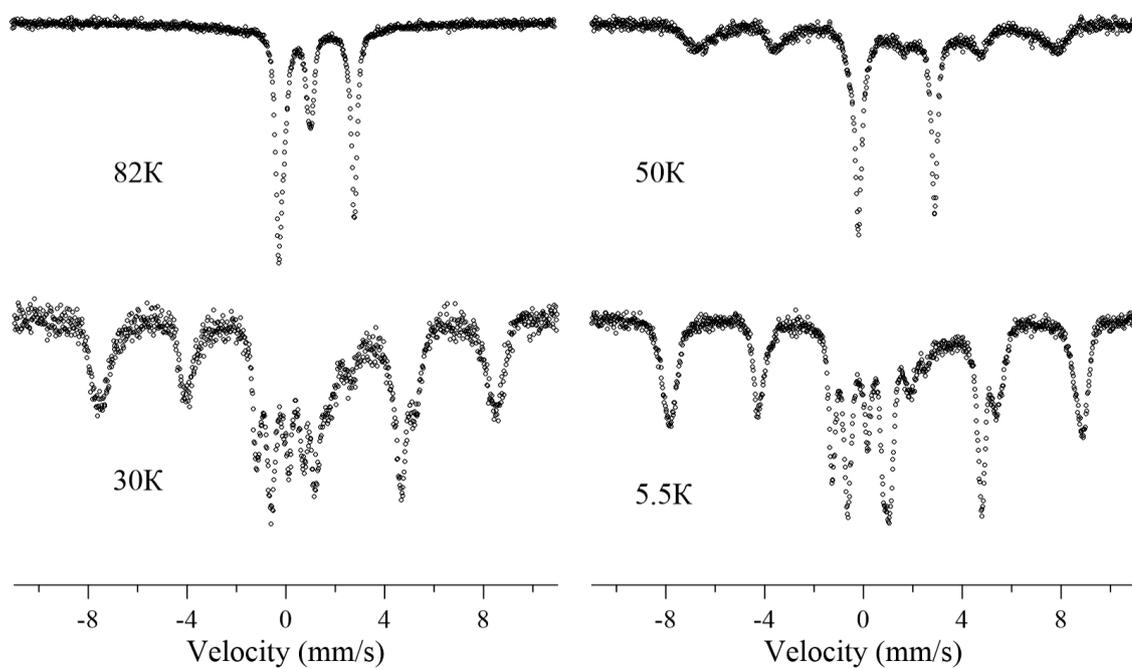


Рисунок 9 - Мессбауэровские спектры частично заряженного образца, полученные при разных температурах.

Спектры нелегированного образца (рисунок 10) схожи со спектрами легированного образца при соответствующих температурах. Спектры, полученные при комнатной температуре, обработаны моделью квадрупольных дублетов, а спектры, полученные при 5.5 К – моделью октетов Гамильтона.

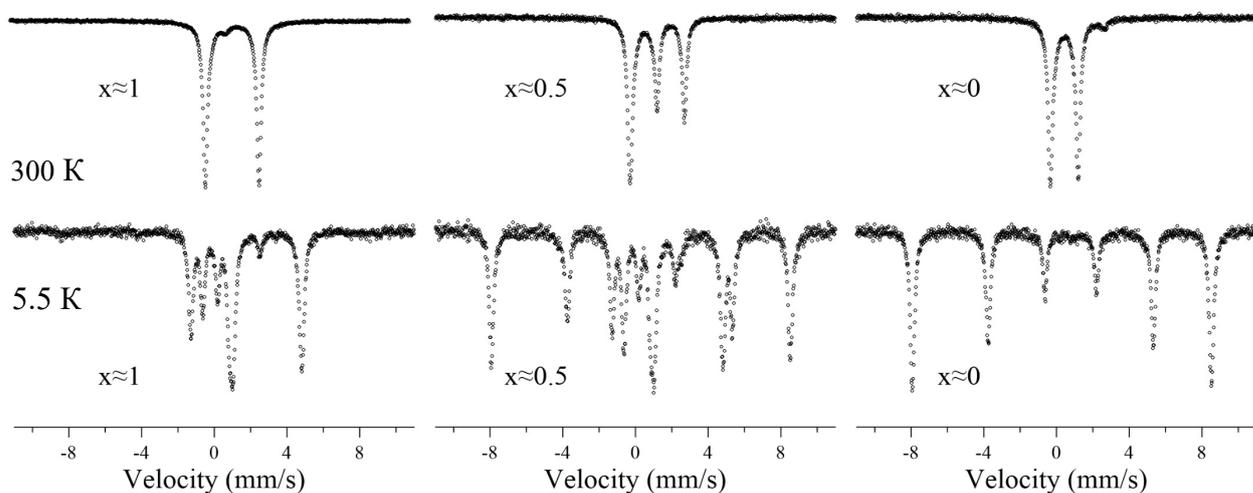


Рисунок 10 - Мессбауэровские спектры нелегированного образца при разных степенях зарядки, полученные при разных температурах.

3.2. Результаты исследования

В таблице 1 приведены значения сверхтонких параметров парциальных спектров, обнаруженных при обработке спектров нелегированных образцов (рисунок 11). Значения сверхтонких параметров парциальных спектров не изменяются в процессе зарядки.

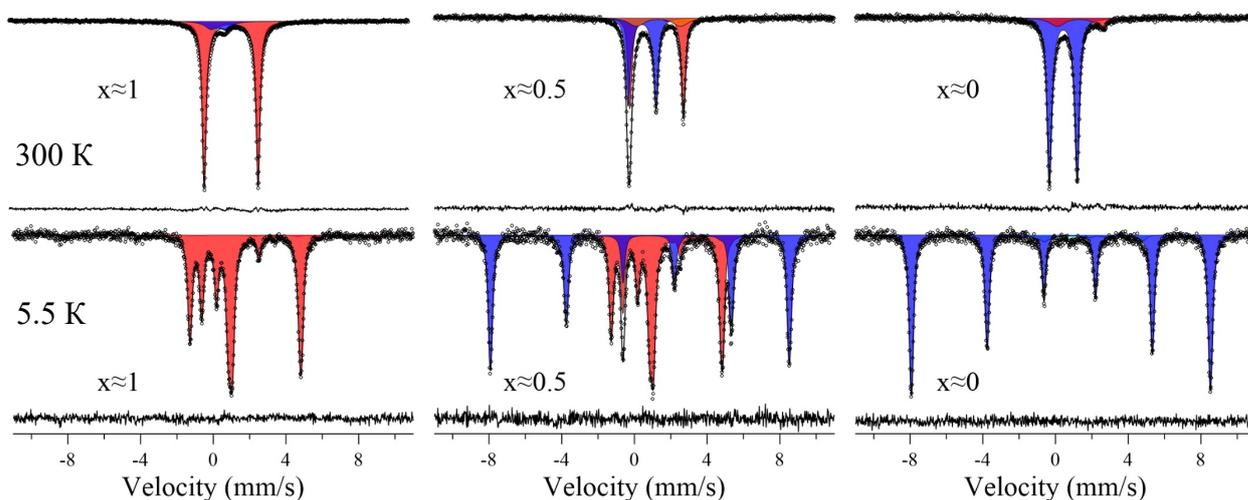


Рисунок 11 - Обработка мессбауэровских спектров исследуемых образцов $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$, полученных при комнатной температуре.

Таблица 1 - Таблица значений сверхтонких параметров парциальных спектров, обнаруженных в спектрах нелегированного образца, где δ – сдвиг мессбауэровской линии, ε – квадрупольное смещение Q – константа квадрупольного взаимодействия, H_n – напряженность сверхтонкого магнитного поля.

Т, К	Катион	δ , мм/с	ε , мм/с	Q , мм/с	H_n , кЭ
300	Fe^{3+}	0.43 ± 0.01	0.77 ± 0.01	-	-
	Fe^{2+}	1.22 ± 0.01	1.48 ± 0.01		
5.5	Fe^{3+}	0.54 ± 0.01	-	2.6 ± 0.2	501.4 ± 0.2
	Fe^{2+}	1.35 ± 0.01		5.6 ± 0.1	122.3 ± 0.6

По итогам обработки спектров образца, легированного атомами магния, полученных при комнатной температуре (рисунок 12) установлены значения сверхтонких параметров найденных парциальных спектров, а также точная концентрация атомов лития в образцах (таблица 2). Сравнив найденные значения с данными многочисленных мессбауэровских исследований [28, 29, 30], можно сказать, что атомы железа находятся в двух- и трехвалентных высокоспиновых состояниях в октаэдрическом кислородном

окружении (FeO_6). В процессе зарядки изменяется их относительное содержание: количество трехвалентных атомов железа увеличивается, а двухвалентных – уменьшается.

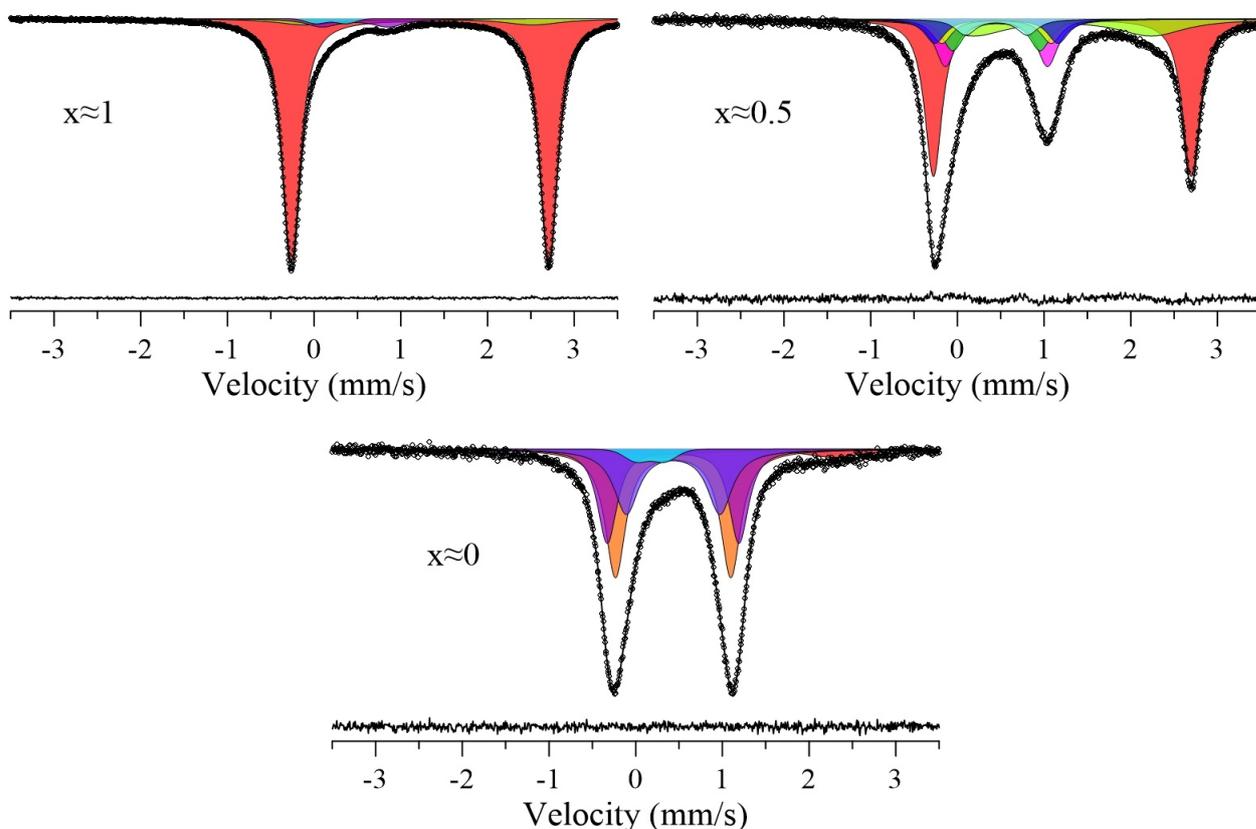


Рисунок 12 - Обработка мессбауэровских спектров исследуемых образцов $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$, полученных при комнатной температуре.

Обработка рентгеновских спектров показала стопроцентный вклад от структуры LiFePO_4 и структуры FePO_4 в спектрах полностью разряженного и полностью заряженных образцов соответственно. Однако на мессбауэровских спектрах заряженного образца обнаружен малый по интенсивности (6-8%) парциальный спектр, соответствующий по сверхтонким параметрам двухвалентным атомам железа. Это может быть следствием либо остаточного содержания фаз, оставшихся после электрохимической разрядки или зарядки, либо наличия в образце железосодержащих примесей. Также в образце 20% атомов железа замещены атомами магния, которые тоже являются двухвалентными.

Таблица 2 - Значения сверхтонких параметров парциальных спектров, обнаруженных в спектрах образцов $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$, полученных при комнатной температуре, где δ – сдвиг мессбауэровской линии, ε – квадрупольное смещение, RI – относительный вклад парциального спектра в интенсивность всего экспериментального спектра. Значения, представленные без погрешностей, были зафиксированы.

x	Катион	δ , мм/с	ε , мм/с	Спиновое состояние	RI, %
0.94	Fe^{2+}	1.22±0.01	1.48±0.01	BC(2)	86.2±0.8
		1.21±0.01	1.31±0.03		7.2±0.8
	Fe^{3+}	0.47±0.01	0.38±0.01	BC(5/2)	5.1±0.3
		0.20±0.01	0.17±0.01		1.4±0.2
0.63	Fe^{2+}	1.21±0.01	1.49±0.01	BC(2)	40.5±0.7
		1.21±0.01	1.03±0.02		16.0±0.8
	Fe^{3+}	0.45±0.01	0.71	BC(5/2)	7.4±0.1
		0.45±0.01	0.63±0.02		7.4±0.1
		0.45±0.01	0.59±0.01		14.3±0.1
		0.45±0.01	0.50±0.01		9.5±0.1
0.45±0.01	0.36±0.01	4.8±0.1			
0.27	Fe^{2+}	1.3	0.99±0.02	BC(2)	7.0±0.3
	Fe^{3+}	0.43±0.01	0.76±0.01	BC(5/2)	26.6±0.4
		0.43±0.01	0.67±0.01		39.3±0.2
		0.43±0.01	0.54±0.01		23.9±0.2
		0.17±0.01	0.16±0.01		3.2±0.7

Поэтому, можно сделать вывод, что в полностью заряженном образце отсутствует кристаллическая структура LiFePO_4 , а малое количество двухвалентных атомов железа, вместе с атомами магния, находятся в структуре FePO_4 . По итогам обработки мессбауэровских спектров частично заряженных образцов установлено, что вклад в интенсивность атомов железа незаряженной фазы равна 54%, а заряженной – 46%, а учитывая атомы магния можно сказать, что в образце присутствует 63% двухвалентных атомов и 37%

трехвалентных. При обработке рентгеновских спектров установлены интенсивности вкладов от кристаллических структур LiFePO_4 и FePO_4 : 48% и 52% соответственно. В спектрах частично заряженных образцов также найден парциальный спектр, соответствующий двухвалентным атомам железа в структуре FePO_4 , обнаруженный ранее в спектрах полностью заряженного образца. Его относительный вклад составляет 17%. Таким образом, можно сказать, что часть двухвалентных атомов при частичной зарядке находится в структуре FePO_4 . Эти результаты подтверждают экспериментальные данные, полученные в работе [10], авторы которой утверждают, что растворимость фазы FePO_4 меньше, чем фазы LiFePO_4 .

Параметры парциальных спектров, соответствующих двухвалентным атомам железа в структуре $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$, слабо отличаются от параметров парциальных спектров, соответствующих двухвалентным атомам железа в нелегированном образце (таблица 3). Поэтому можно сделать вывод, что легирование атомами магния слабо влияет на сверхтонкие взаимодействия ядер ^{57}Fe для катионов Fe^{2+} (за исключением появления атомов Fe^{2+} , находящихся в структуре FePO_4).

Таблица 3 - Таблица значений сверхтонких параметров парциальных спектров, обнаруженных в спектрах разряженных легированного и нелегированного образцов, полученных при разных температурах, где δ – сдвиг мессбауэровской линии, ε - квадрупольное смещение.

	$\text{LiFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$			LiFePO_4		
Т, К	300	82	5.5	300	82	5.5
δ , мм/с	1.22 ± 0.01	1.34 ± 0.01	1.35 ± 0.01	1.22 ± 0.01	1.35 ± 0.01	1.35 ± 0.01
ε , мм/с	1.48 ± 0.01	1.50 ± 0.01	1.50 ± 0.01	1.50 ± 0.01	1.50 ± 0.01	1.50 ± 0.01

Однако, удалось провести обработку спектра разряженного образца, полученного при 5.5 К (рисунок 13а), в предположении случайного распределения атомов магния по позициям атомов железа. Так как в ближайшем катионном окружении атома железа находится 4 атома железа, то от 0 до 4 из этих атомов железа может быть замещено атомами магния. Таким образом, обнаружено несколько парциальных спектров, соответствующих

позициям железа с разным количеством атомов магния в ближайшем катионном окружении, интенсивности которых соотносятся согласно биномиальному распределению. Установленные сверхтонкие параметры парциальных спектров приведены в таблице 4. При появлении одного атома магния в ближайшем окружении наблюдается уменьшение значения сверхтонкого поля на ядре ^{57}Fe примерно на 9 кЭ.

Таблица 4 - Таблица значений сверхтонких параметров парциальных спектров, обнаруженных в спектрах разряженного образца, полученных при 5.5 К, где δ – сдвиг мессбауэровской линии, Q – константа квадрупольного взаимодействия, H_n – напряженность сверхтонкого магнитного поля, η – параметр асимметрии, RI – относительный вклад парциального спектра в интенсивность всего экспериментального спектра.

Атомов Mg в ближайшем окружении Fe^{2+}	δ , мм/с	Q , мм/с	H_n , кЭ	η	RI , %
0	1.35 ± 0.01	5.51 ± 0.01	126.5 ± 0.2	0.79 ± 0.1	41.0 ± 0.1
1	1.35 ± 0.01	5.56 ± 0.01	117.8 ± 0.1	0.79 ± 0.1	41.0 ± 0.1
2	1.35 ± 0.01	5.56 ± 0.01	109.2 ± 0.3	0.79 ± 0.1	15.4 ± 0.1

Так как атомы магния не могут перейти в трехвалентное состояние, рядом с атомом магния должен остаться атом лития, что затрудняет деинтеркаляцию вокруг атомов магния. Поэтому при обработке спектров частично заряженного образца (рисунок 13б) сделано предположение, что процесс деинтеркаляции атомов лития сначала происходит вдали от атомов магния, расположенных случайным образом по позициям атомов железа. То есть первыми переходят в трехвалентное состояние атомы железа, у которых до начала процесса зарядки вблизи не находилось двухвалентных атомов магния.

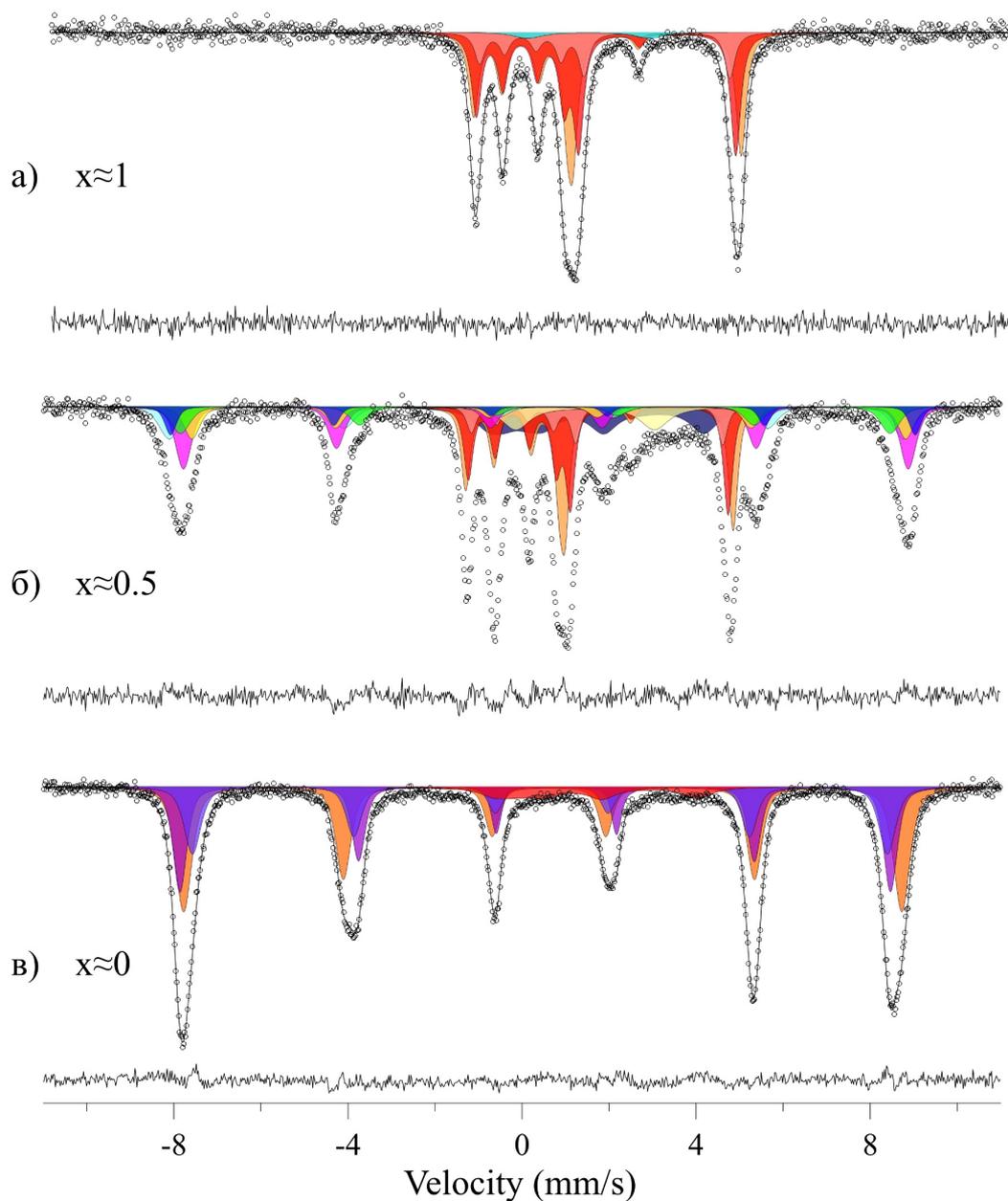


Рисунок 13 - Обработка мессбауэровских спектров исследуемых образцов $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$, полученных при температуре 5.5 К.

Согласно расчетам биномиального распределения, процентное содержание трехвалентных атомов железа, в ближайшем окружении которых отсутствуют двухвалентные атомы магния, равна 41%, а концентрация атомов Fe^{3+} относительно всех атомов железа в исследуемом частично заряженном образце равна примерно 44%. Таким образом, при обработке спектров частично заряженных образцов считалось, что все двухвалентные атомы железа, вблизи которых отсутствуют атомы магния, уже перешли в трехвалентное состояние. При расчете вероятностей позиций трехвалентных атомов железа в данном предположении установлено, что относительный

вклад интенсивности от трехвалентных атомов железа, в ближайшем окружении которых находится 4, 3, 2, 1 и 0 двухвалентных атомов железа, соответственно равны ~ 11%, 22%, 33%, 17% и 17%. При обработке спектров частично заряженных образцов в данном предположении (рисунок 13б) определены сверхтонкие параметры обнаруженных парциальных спектров (таблица 5).

Таблица 5 - Таблица значений сверхтонких параметров парциальных спектров, соответствующих трехвалентным атомам железа, где δ – сдвиг мессбауэровской линии, Q – константа квадрупольного взаимодействия, H_n – напряженность сверхтонкого магнитного поля, η – параметр асимметрии, RI – относительный вклад парциального спектра в интенсивность всего экспериментального спектра. Значения, представленные без погрешностей, были зафиксированы.

x	Позиция	δ , мм/с	Q , мм/с	H_n , кЭ	η	RI , %
0.5	1	0.55±0.01	-2.6	498	0.79	7.3±0.1
	2	0.55±0.01	-2.2	505.6±0.1	0.8	7.3±0.1
	3	0.55±0.01	-2.1	513.2±0.2	1.0±0.3	14.1±0.1
	4	0.55±0.01	-1.7	520.8±0.3	1.0±0.4	9.4±0.1
	5	0.55±0.01	-1.6	528.4±0.4	1.0±0.5	4.7±0.1
0.2	6	0.55±0.01	-2.55	499	0.79	28.8±0.2
	7	0.55±0.01	-2.1	507.3±0.4	1±0.2	41.3±0.2
	8	0.55±0.01	-2	491.6±0.3	0.1±0.1	22.2±0.1

Найденные позиции трехвалентных атомов железа обладают бóльшим значением сверхтонкого магнитного поля, чем в нелегированной структуре $FePO_4$, причем наличие в ближайшем окружении одного двухвалентного атома железа увеличивает значение сверхтонкого магнитного поля на 7.5 кЭ. Повышение значения сверхтонкого магнитного поля происходит из-за наличия в ближайшем окружении двухвалентных атомов железа. Вклад двухвалентных атомов железа обработан аналогично случаю полностью разряженного образца, однако так же учитывался парциальный спектр, соответствующий двухвалентным атомам железа в структуре $FePO_4$.

Не удастся провести обработку спектров полностью заряженного образца, полученных при 5.5 К, ни в предположении случайного распределения атомов магния, ни в предположении неравномерного распределения атомов магния по глубине частицы (в данном предположении должна быть бóльшая вероятность нахождения атома железа с четырьмя трехвалентными атомами железа в ближайшем окружении, чем в предположении случайного распределения) Поэтому в данном случае предполагалось случайное распределение как атомов магния, так и оставшихся после зарядки двухвалентных атомов железа по позициям трехвалентных атомов железа. Таким образом установлено, что наибольший вклад в спектр дадут позиции трехвалентных атомов железа, в ближайшем окружении которых находится 0, 1 и 2 двухвалентных атомов, а вероятность каждой из позиций соответственно равна ~ 31%, 42% и 22% (рисунок 13в). Для каждого из трех найденных парциальных спектров определены значения сверхтонких параметров. (таблица 4). Сверхтонкие параметры парциального спектра, соответствующего по биномиальному распределению случаю отсутствия двухвалентных атомов в ближайшем окружении трехвалентных, примерно равны параметрам парциального спектра, соответствующего трехвалентным атомам железа в нелегированной структуре FePO_4 .

Влияние двухвалентных атомов железа и атомов магния на квадрупольное взаимодействие ближайших к ним атомов слабо отличается друг от друга, в отличие от их влияния на сверхтонкое магнитное поле. Также на значение сверхтонкого магнитного поля могут влиять атомы, лежащие в более дальних катионных координационных сферах. При изменении значения магнитного поля на ядрах ^{57}Fe положение внутренних линий мессбауэровского спектра изменяется заметно слабее, чем положение крайних линий. Таким образом, в случае, когда у некоторого количества атомов железа присутствует малое распределение по величине магнитного поля, а значения остальных параметров одинаковы, ширины пар линий спектра могут быть различными. Поэтому при обработке данных спектров применялась

модифицированная модель октета Гамильтона с различными ширинами пар резонансных линий.

Значение сверхтонкого магнитного поля одного из обнаруженных парциальных спектров меньше примерно на 7 кЭ, по сравнению с парциальным спектром, соответствующим нелегированной структуре FePO_4 . Так как установлено, что появление двухвалентных атомов железа в ближайшем катионном окружении повышает значение сверхтонкого магнитного поля для трехвалентных атомов железа, можно сделать вывод, что уменьшение значения сверхтонкого магнитного поля соответствует появлению атомов магния в ближайшем окружении трехвалентных атомов железа. Иначе не мог наблюдаться парциальный спектр с меньшим значением сверхтонкого магнитного поля, чем в нелегированной структуре FePO_4 .

Обнаруженное релаксационное поведение парциальных спектров, соответствующих атомам Fe^{3+} , в мессбауэровских спектрах, полученных при 82, 50 и 30 К, свидетельствует о наличии в образце наноразмерных областей, состоящих из Fe^{3+} , которые окружены двухвалентными атомами железа или магния. При этом из-за уменьшения в процессе зарядки относительного вклада в интенсивность спектров, полученных при 82 К, от парциального спектра, соответствующего трехвалентным атомам железа, находящимся в наноразмерных областях (данное соотношение равно 0.7 при частичной зарядке и 0.56 при полной), а также из-за менее выраженного релаксационного характера спектров, полученных при 50 и 30 К, можно утверждать, что относительная концентрация наноразмерных областей уменьшается в процессе зарядки. Исходя из модели деинтеркаляции можно сказать, что в процессе зарядки происходит увеличение линейных размеров областей с повышенной концентрацией трехвалентных атомов железа.

Произведен расчет квадрупольного смещения через константу квадрупольного взаимодействия и параметр асимметрии, найденные при обработке спектров, полученных при 5.5 К в приближении малой энергии квадрупольного электрического взаимодействия по сравнению с энергией

дипольного магнитного.

$$\varepsilon = \frac{e^2 q Q}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Рассчитанные данные (0.56-0.74 мм/с для Fe³⁺ и 1.52 мм/с для Fe²⁺) хорошо соотносятся со значениями, полученными при обработке спектров, полученных при комнатной температуре как для трехвалентных атомов железа (0.54-0.75 мм/с), так и для двухвалентных (1.48 мм/с). Данные результаты согласуются с результатами исследований [27], в которых показано, что в области температур до 300 К значение квадрупольного смещения слабо зависит от температуры.

На сегодняшний день существует несколько возможных моделей описания деинтеркаляции лития из нелегированного литиевого фосфата железа описывающие разные аспекты данного процесса: модель гетерогенного зерна, модель домино-каскад и другие.

Одним из возможных описаний зарядки литиевых фосфатов железа также является возникновение в процессе делитирования твёрдого раствора [2]. Однако, по итогам рентгеновских исследований серии образцов подверженных разным степеням зарядки были найдены две хорошо разрешенные фазы с определенным набором параметров кристаллической решетки, соответствующие структурам: LiFePO₄ и FePO₄. Отношение интенсивностей данных фаз изменяется в процессе деинтеркаляции. Присутствие в образце твердого раствора Li_xMg_{0.2}Fe_{0.8}PO₄ должно привести к существованию только одной фазы с сильно изменяющимися в процессе зарядки параметрами, что не соответствует полученным результатам рентгеновских исследований.

В модели гетерогенного зерна, делитирование происходит путем уменьшения возникающего в центре частицы «ядра» из фазы FePO₄, окруженного оболочкой из фазы LiFePO₄. Данная модель хорошо описывает процессы зарядки на макроскопическом уровне, в масштабах конгломерата частиц [7]. Данная модель использовалась для описания делитирования

литиевых фосфатов железа, легированных атомами марганца, кобальта и никеля [19, 20, 23]. В работе [23], которая посвящена изучению процесса зарядки $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{PO}_4$ ($0.3 < x < 1$) наблюдались два парциальных спектра, соответствующие двум фазам: $\text{Li}_1\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{PO}_4$ и $\text{Li}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{PO}_4$ [2].

Модель домино-каскад описывает деинтеркаляцию в микроскопическом масштабе [8]. Она предполагает быстрое последовательное делитирование в кристаллических плоскостях, параллельных плоскости bc , в процессе которого ионы лития покидают частицу по каналам, направленным вдоль оси b . Граница между литированной и делитированной фазами при этом движется вдоль оси a .

Обе эти модели предполагают наличие в образце только двух фаз – исходной, в которой находятся атомы Fe^{2+} , и заряженной, в которой находятся атомы Fe^{3+} . В процессе зарядки изменяется только их относительное содержание. Таким образом в мессбауэровских спектрах образцов, подверженных разным степеням зарядки, должны наблюдаться два парциальных спектра (соответствующие литированной и делитированной фазам) с неизменяющимися в процессе зарядки набором сверхтонких параметров. Однако, результаты мессбауэровских исследований литиевых фосфатов железа, легированных атомами магния, указывают на изменение параметров атомов железа в трехвалентном состоянии. Следовательно, полученные результаты не согласуются с описанным ранее моделям. Как модель гетерогенного зерна, так и модель домино-каскад изначально были разработаны для описания делитирования только нелегированных литиевых фосфатов железа. Атомы магния, которыми легированы исследуемые образцы, могут в значительной мере повлиять на процесс делитирования. Действительно, то, что полученные нами результаты не могут быть объяснены в рамках данных моделей, свидетельствует о существенном изменении характера процесса зарядки/разрядки образца легированного атомами магния по сравнению с нелегированным литиевым фосфатом железа.

Для описания процесса делитирования в исследуемом образце

$\text{LiMg}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{PO}_4$ на основе полученных результатов мессбауэровских и рентгеновских исследований нами была предложена модель, учитывающая влияние атомов магния, которая может быть интерпретирована как в рамках модели домино-каскад, так и в рамках модели гетерогенного зерна (рисунок 14).

Из-за того, что атомы магния не могут перейти в трехвалентное состояние, а также из-за искажения структуры, вызванного легированием, в процессе зарядки затрудняется изъятие атомов лития из некоторой окрестности вокруг атомов Mg. Так как сначала происходит деинтеркаляция атомов лития вдали от атомов магния, вокруг них образуются области с большей концентрацией лития, размер которых уменьшается в процессе зарядки. Это приводит к образованию многочисленных наноразмерных областей, состоящих из атомов Fe^{3+} , распределенных случайным образом по частице, вместо образования двух крупных доменов, которым соответствуют заряженная и разряженная фазы. Линейные размеры этих областей увеличиваются в процессе зарядки до тех пока вся частица не станет однодоменной.

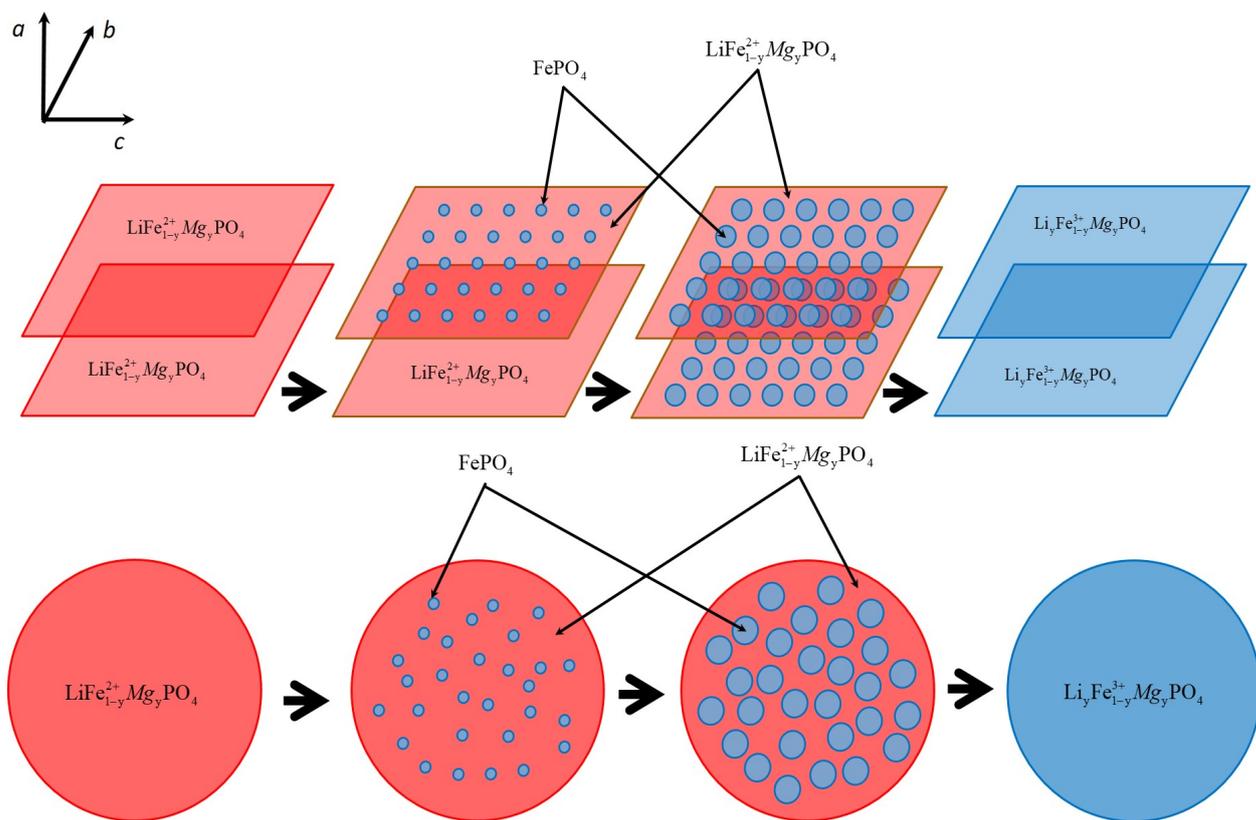


Рисунок 14 – Интерпретация процесса делитирования литиевых фосфатов железа, легированных атомами магния в рамках модели домино-каскад и модели гетерогенного зерна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Основные результаты и выводы

Впервые методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe исследован литиевый фосфат железа, легированный атомами Mg, и подвергнутый разным степеням электрохимической зарядки – $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$.

- Определены сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров в области температур, включающей температуру магнитного фазового перехода (5.5 – 300 K).
- Установлено, что атомы железа в $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$ находятся в двух- и трехвалентных высокоспиновых состояниях в октаэдрическом кислородном окружении. Относительное содержание атомов железа разной валентности позволило определить степень деинтеркаляции лития при электрохимической зарядке.
- Установлено, что атомы магния распределены по позициям атомов железа в структуре $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$ случайным образом.
- Показано, что легирование атомами магния приводит к значительному изменению сверхтонких параметров атомов Fe^{3+} в процессе электрохимической зарядки по сравнению с нелегированным образцом. В меньшей степени легирование влияет на сверхтонкие взаимодействия ядер ^{57}Fe атомов Fe^{2+} .
- Обнаружена нехарактерная для литиевых фосфатов железа, легированных атомами переходных металлов, зависимость сверхтонких параметров от степени делитирования, которая свидетельствует о заметно отличающемся характере процесса зарядки в исследуемом образце.
- Обнаружено релаксационное поведение мессбауэровских спектров, вызванное наличием в образце наноразмерных областей с повышенной концентрацией атомов Fe^{3+} . В процессе зарядки происходит увеличение линейных размеров данных областей.

- Предложена модель деинтеркаляции атомов лития для литиевых фосфатов железа, легированных атомами магния, объясняющая обнаруженные особенности поведения параметров спектров в процессе зарядки и в зависимости от температуры.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. 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
2. 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
3. Natasha A. Chernova, Gene M. Nolis, Fredrick O. Omenya, Hui Zhou, Zheng Li and M. Stanley Whittingham / What can we learn about battery materials from their magnetic properties? // *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21, 9865
4. D. Morgan, A. Van der Ven, and G. Ceder / Li Conductivity in Li_xMPO_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni) Olivine Materials // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004, Volume 7, Issue 2, Pages A30-A32.
5. In Kyu Lee, Seung Je Moon, In-Bo Shim, and Chul Sung Kim / The Structural Transition and Magnetic Properties of Lithium Deintercalation in LiFePO_4 // *IEEE Transactions On Magnetics*, 2009, VOL. 45, NO. 10, 4268-4270
6. G. Brunetti, D. Robert, P. Bayle-Guillemaud, J. L. Rouviere, E. F. Rauch, J. F. Martin, J. F. Colin, F. Bertin, and C. Cayron. / Confirmation of the Domino-Cascade Model by $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ Precession Electron Diffraction // *Chem. Mater.* 2011, 23, 4515–4524
7. Li-Xia Yuan, Zhao-Hui Wang, Wu-Xing Zhang, Xian-Luo Hu, Ji-Tao Chen, Yun-Hui Huang and John B. Goodenough / Development and challenges of LiFePO_4 cathode material for lithium-ion batteries // *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 269–284
8. L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M. Yue Wu, P. Kooyman, C. Masquelier, and J. Marie Tarascon / Study of the $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ Two-Phase System by High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy // *Chem. Mater.* 2006, 18, 5520-5529

9. C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, F. Weill / Lithium deintercalation in LiFePO₄ nanoparticles via a domino-cascade model // Nature Materials, 2008, vol. 3
10. Brian Ellis, Laura K. Perry, Dominic H. Ryan, L.F. Nazar. /Small Polaron Hopping in Li_xFePO₄ Solid Solutions: Coupled Lithium-Ion and Electron Mobility. // J. am. chem. soc., 2006,128,11416-11422
11. H. J. Tan, J. L. Dodd, B. Fultz. /A Mössbauer Spectrometry Study of Electronic Processes in Li_xFePO₄// ECS Transactions, 2009, 19 (27), 19-30
12. Hongjin Tan, Brent Fultz. / Rapid Electron Dynamics at Fe Atoms in Nanocrystalline Li_{0.5}FePO₄ Studied by Mössbauer Spectrometry. // J. Phys. Chem. C 2011, 115, 7787–7792
13. In Kyu Lee, Chin Mo Kim, Sam Jin Kim, Chul Sung Kim. / Structural and magnetic phase transition of mixed olivines Li_xFe_{1-y}Ni_yPO₄ by lithium deintercalation.//Journal of applied physics,2012, 111, 07d722
14. In Kyu Lee, In-Bo Shim, Chul Sung Kim. /Temperature dependent valence states and magnetic properties of lithium delithiated Li_{0.59}FePO₄. // Journal of applied physics, 2010, 107, 09A522
15. In Kyu Lee, Chin Mo Kim, Sam Jin Kim, and Chul Sung Kim / Structural and magnetic phase transition of mixed olivines Li_xFe_{1-y}Ni_yPO₄ by lithium deintercalation // Journal of applied physics, 2012, 111, 07D722
16. Seung Je Moon, Taejoon Kouh, Choong Sub Lee, and Chul Sung Kim / Investigation of Microscopic Crystal Field in Co-Doped Lithium-Iron Phosphate // IEEE Transactions On Magnetics, 2009, Vol. 45, No. 6
17. In Kyu Lee, Sam Jin Kim, Chul Sung Kim / Magnetic Properties of Phospho-Olivine Li(Fe_{1-x}Mn_x)PO₄ Investigated With Mossbauer Spectroscopy // IEEE Transactions On Magnetic, 2012, 48, 1553-1555
18. In Kyu Lee, Chin Mo Kim, Sam Jin Kim, Chul Sung Kim. / Structural and magnetic phase transition of mixed olivines Li_xFe_{1-y}Ni_yPO₄ by lithium deintercalation.//Journal of applied physics,2012, 111, 07d72

19. Novikova Svetlana A., Yaroslavtsev Sergey A., RusakovVyacheslav S., Kulova Tatyana L., Skundin Alexander M. and Yaroslavtsev Andrey B. / Lithium intercalation and deintercalation into lithium-iron phosphates doped with cobalt. // Mendeleev Commun., 2013, 23, 251-25
20. 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
21. Seung Je Moon, TaejoonKouh, 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
22. Alexis Perea, Moulay T. Sougrati, Costana M. Ionica-Bousquet, Bernard Fraisse, Cecile 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
23. Svetlana Novikova, Sergey Yaroslavtsev, Vyacheslav Rusakov, Andrey Chekannikov, Tatyana Kulova, Alexander Skundin, Andrey Yaroslavtsev. / Behavior of $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$ cathode materials upon electrochemical lithium intercalation/deintercalation. // Journal of Power Sources., 2015, 300, 444-452
24. Hyunkyung Choi, Min Ji Kim, Eun Joo Hahn, Sam Jin Kim, and Chul Sung Kim/ Synthesis and magnetic properties of LiFePO_4 substitution magnesium // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017
25. 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
26. Matsnev M.E., Rusakov V.S. / SpectrRelax: An Application for Mössbauer Spectra Modeling and Fitting. // AIP Conf. Proc. 2012, 1489, 178-185
27. Antoine Van Alboom, Eddy De Grave, Margaren Wohlfahrt-Mehrens / Temperature dependence of the Fe^{2+} Mossbauer parameters in triphylite (LiFePO_4) // American Mineralogist, 2011, 96, 408-416

28. W.M. Reiff. / Mixed Oxidation States and Averaged Electronic Environments in Iron Compounds. // Mossbauer Effect Methodology, 1973, V.8. Ed. By I.J.Gruverman, C.W.Seidel. N.Y. – L.Plenum Press

29. F. Menil/ Systematic trends of the ^{57}Fe Mossbauer 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 (Fe) (where X is O or F and T any element with a formal positive charge). // J.Phys.Chem. Solids., 1985,46, 763-789.

30. И.П. Суздалев. / "Гамма-резонансная спектроскопия белков и модельных соединений". // М.: Наука, 1988

Хочу выразить свою искреннюю благодарность и признательность моим научным руководителям: доктору физ.-мат. наук профессору Русакову Вячеславу Серафимовичу и аспиранту Ярославцеву Сергею Андреевичу за постановку интересной задачи, помощь и поддержку во время изучения теоретического материала, выполнения эксперимента и написания научной работы. Благодарю своего рецензента кандидата физико-математических наук, доцента кафедры физики твердого тела, Киселеву Татьяну Юрьевну за рекомендации и конструктивную критику по научной работе. Выражаю также свою благодарность сотруднику Института общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова – Новиковой С.А. и сотруднику Института физической химии и электрохимии РАН им А.Н. Фрумкина – Куловой Т.Л. за предоставленные объекты исследования, плодотворное сотрудничество и ценные рекомендации.