

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

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ  
**МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ  
АТОМОВ Fe В ДОПИРОВАННЫХ АТОМАМИ Zn ЛИТИЕВЫХ  
ФОСФАТАХ ЖЕЛЕЗА НА РАЗЛИЧНЫХ ЭТАПАХ  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛИРОВАНИЯ**

Выполнил студент  
205м группы  
Востров Никита Игоревич

---

подпись студента

Научные руководители:  
проф. Русаков Вячеслав Серафимович

---

подпись научного руководителя

м.н.с. Ярославцев Сергей Андреевич

---

подпись научного руководителя

Допущен к защите «\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

Зав. кафедрой общей физики  
проф. Салецкий Александр Михайлович

---

подпись зав. кафедрой

Москва  
2019

# Оглавление

<b>Введение</b>	<b>2</b>
<b>Глава 1. Литературный обзор</b>	<b>4</b>
1.1. Кристаллическая и магнитная структуры $\text{LiFePO}_4$ и $\text{FePO}_4$	4
1.2. Процесс электрохимической зарядки	6
1.3. Исследования недопированных материалов	10
1.4. Исследования допированных материалов	11
1.5. Исследования литиевых фосфатов железа, допированных атомами цинка	13
<b>Глава 2. Синтез образцов и методика эксперимента</b>	<b>18</b>
2.1. Синтез и электрохимическое циклирование исследуемых образцов	18
2.2. Постановка мессбауэровского эксперимента	20
2.3. Обработка мессбауэровских спектров	21
2.4. Постановка рентгенодифракционного эксперимента и обработка дифрактограмм	25
<b>Глава 3. Исследование литиевых фосфатов железа, допированных атомами цинка</b>	<b>27</b>
3.1. Описание мессбауэровских спектров и выбор моделей обработки	27
3.2. Совместная обработка мессбауэровских спектров, измеренных при разных температурах	29
3.3. Результаты исследования	31
3.3.1. Атомное содержание лития в исследованных образцах	31
3.3.2. Исследование исходного образца $\text{Li}_{0.80}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{PO}_4$	32
3.3.3. Исследование локальных состояний атомов $\text{Fe}^{2+}$ в частично и максимально заряженных образцах $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{PO}_4$ ( $x = 0.70, 0.51, 0.35, 0.20$ )	38
3.3.4. Исследование локальных состояний атомов $\text{Fe}^{3+}$ в частично и максимально заряженных образцах $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{PO}_4$ ( $x = 0.70, 0.51, 0.35, 0.20$ )	46
3.3.5. Сравнение полученных результатов с известными моделями делитирования	50
<b>Заключение. Основные результаты и выводы.</b>	<b>53</b>
<b>Список литературы</b>	<b>55</b>

## Введение

Одной из наиболее актуальных задач сегодня является улучшение свойств перезаряжаемых источников энергии. В качестве таких источников могут использоваться литий-ионные аккумуляторы, а одним из наиболее перспективных материалов является литиевый фосфат железа –  $\text{LiFePO}_4$ , который можно использовать в качестве катодного материала [1, 2].  $\text{LiFePO}_4$  имеет ряд положительных особенностей, таких как высокая емкость, высокое рабочее напряжение, стабильность и экологичность. Однако одними из основных недостатков этого материала являются низкие ионная и электронная проводимости, что отчасти является лимитирующим фактором, и не позволяет повсеместно использовать аккумуляторы на его основе, в тех областях, где требуется высокая пиковая мощность. На сегодняшний день крайне активно исследуются литиевые фосфаты железа как катодные материалы для Li-ионных аккумуляторов и возможности их модификации. Недавно было установлено, что замещение катионов железа на катионы других металлов имеющих стабильное более низкое оксидное состояние чем  $\text{Fe}^{3+}$  (переходящими в трехвалентное состояние при более высоком напряжении) может значительно увеличить ионную проводимость [3]. Как показали работы последних лет, в качестве модифицирующего допанта могут выступать атомы цинка, однако из-за малого количества работ, посвященных исследованию таких допированных материалов, и неоднозначности полученных результатов требуются дальнейшие исследования литиевых фосфатов железа, допированных атомами Zn.

В связи с этим в данной работе проведены исследования литиевого фосфата железа, допированного атомами цинка, который был подвержен различным степеням электрохимической зарядки –  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{PO}_4$  ( $0 < x < 1$ ). Образцы были исследованы методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , так как данный метод эффективен при исследовании локальных состояний атомов железа. Также использовался рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы для получения информации о структуре образцов и их фазовом составе. Измерения мессбауэровских спектров проводились при  $\sim 295$  К и 5.5 К.

Основной целью данной работы являлось определение характера влияния допирования атомами цинка на процесс электрохимической зарядки в сравнении с исследованным ранее недопированным литиевым фосфатом железа. Для достижения поставленной цели проводился поиск неэквивалентных позиций атомов железа, изучались их локальные состояния на разных стадиях делитирования, а также изучался фазовый состав всех исследованных образцов.

## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1. Кристаллическая и магнитная структуры $\text{LiFePO}_4$ и $\text{FePO}_4$

На основе многочисленных исследований структуры литиевого фосфата железа методами рентгеновской дифрактометрии было установлено, что структура  $\text{LiFePO}_4$  (трифилит) типа оливин является орторомбической ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) с пространственной группой  $Pnma$ . В работе [4] приведены параметры элементарной ячейки литиевого фосфата железа:  $a = 10.329 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.007 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.691 \text{ \AA}$  и  $V = 290.997 \text{ \AA}^3$ . В структуре  $\text{LiFePO}_4$  (рисунок 1) все катионы находятся в окружении атомов кислорода: атомы фосфора находятся в тетраэдрических позициях ( $\text{PO}_4$ ), а атомы железа и лития – в октаэдрических ( $\text{FeO}_6$  и  $\text{LiO}_6$ ). Октаэдры с атомами железа  $\text{FeO}_6$  связаны между собой через общие вершины в плоскости  $bc$ , а октаэдры с атомами лития  $\text{LiO}_6$  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.

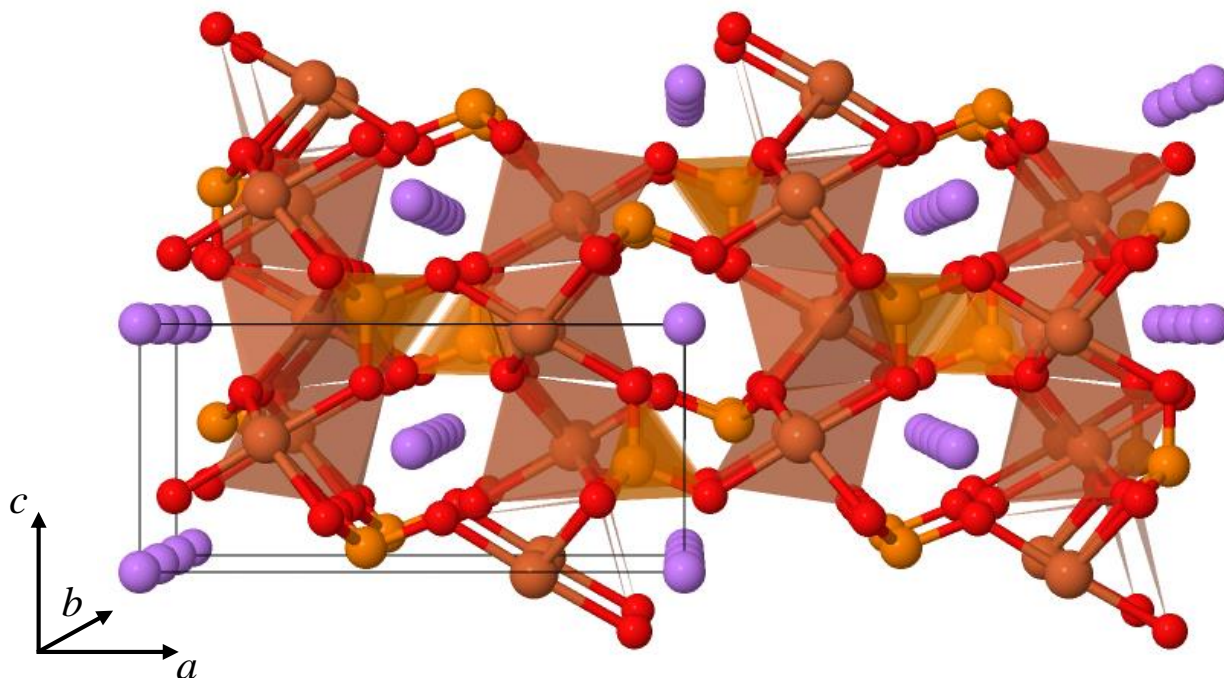


Рисунок 1. Кристаллическая структура  $\text{LiFePO}_4$ . Атомы Fe отмечены коричневым цветом, атомы Li – фиолетовым, атомы P – оранжевым, а атомы O – красным цветом. Рисунок взят с веб-сайта [materials.springer.com](http://materials.springer.com)

Результаты исследований, в которых выполнялись нейтронографические измерения, свидетельствуют об антиферромагнитном упорядочении в структуре  $\text{LiFePO}_4$ , причём магнитные моменты атомов ориентированы вдоль кристаллографической оси  $b$ , а в плоскости  $bc$  наблюдается шахматный антиферромагнитный порядок (рисунок 2) [5]. С помощью данного метода определена также температура Нееля, равная 52 К.

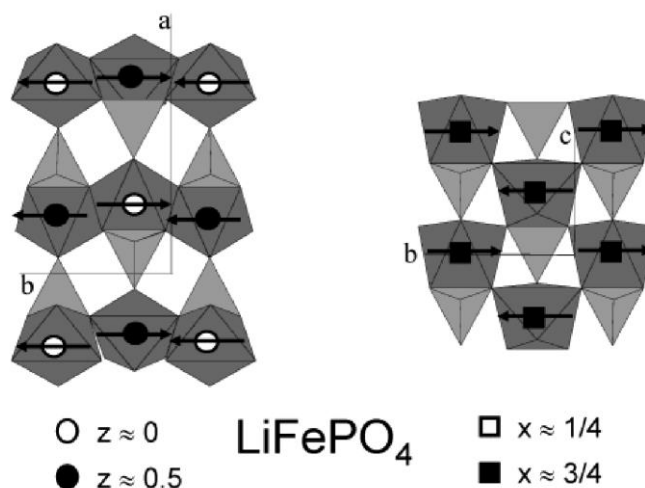


Рисунок 2. Магнитная структура  $\text{LiFePO}_4$ . Стрелками отмечены направления магнитных моментов атомов железа. Рисунок взят из работы [5]

По результатам рентгеновских исследований [4] полностью дегитированного образца  $\text{FePO}_4$  установлено, что его структура типа оливин (гетерозит) также является орторомбической ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90$ ) с пространственной группой  $Pnma$ . Параметры элементарной ячейки данной структуры равны:  $a = 9.814 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.789 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.782 \text{ \AA}$  и  $V = 271.68 \text{ \AA}^3$ . Параметры элементарной ячейки  $\text{FePO}_4$  слабо отличаются от параметров ячейки  $\text{LiFePO}_4$  (объем ячейки меньше на 7%), что является одной из главных причин хороших электрохимических характеристик данной структуры.

Также результаты нейтронографических исследований показывают, что при дегитировании образца температура Нееля возрастает до 125 К. Магнитная структура  $\text{FePO}_4$  так же, как и структура  $\text{LiFePO}_4$  является антиферромагнитной,

и сохраняется шахматный порядок в плоскости  $bc$ , однако магнитные моменты атомов направлены под малым углом, равным  $\approx 12.5^\circ$  к оси  $a$  (рисунок 3) [5].

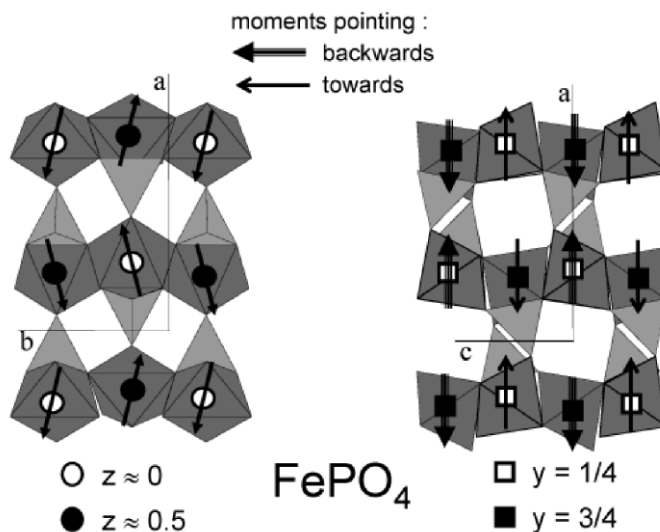


Рисунок 3. Магнитная структура  $\text{FePO}_4$ . Стрелками отмечены направления магнитных моментов атомов железа. На правом рисунке толстые стрелки направлены под углом из плоскости рисунка, а тонкие – в плоскость рисунка. Рисунок взят из работы [5].

## 1.2. Процесс электрохимической зарядки

При электрохимической зарядке  $\text{LiFePO}_4$  происходит деинтеркаляция атомов лития (данный процесс называется делитированием) из структуры образца и переход атомов железа из двухвалентного состояния в трехвалентное ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ). Ранее проведенные исследования показали, что ионная проводимость в литиевых фосфатах железа крайне анизотропна [6]. Вдоль оси  $b$ , наблюдается наивысшее значение ионной проводимости, в то время как в других направлениях оно намного меньше. Таким образом, перемещение ионов лития в процессе зарядки происходит через «каналы», расположенные вдоль оси  $b$ .

Для описания процесса зарядки в литиевых фосфатах железа на данный момент создано несколько моделей, описывающих деинтеркаляцию атомов лития и движение границы между делитированной ( $\text{FePO}_4$ ) и неделитированной ( $\text{LiFePO}_4$ ) фазами. Одной из широко известных моделей является модель гетерогенного зерна (рисунок 4), в которой предполагается невозможность возникновения заряженной фазы в глубине частицы [7, 8]. То есть деинтеркаляция атомов лития сначала происходит вблизи поверхности частицы

– таким образом образуется сферический слой (в приближении шарообразной частицы) делитированной фазы гетерозит ( $\text{FePO}_4$ ) и «ядро» из неделитированной фазы трифилит ( $\text{LiFePO}_4$ ). При дальнейшей зарядке происходит движение границы раздела фаз и, соответственно, увеличение объема сферического слоя вместе с уменьшением объема «ядра». Модель гетерогенного зерна хорошо описывает процесс делитирования с точки зрения электрохимических исследований, однако некоторые работы, в которых проводились исследования микроскопических особенностей данного процесса, ставят под сомнение данную модель. Также, в этой модели никак не учтена анизотропия ионной проводимости в данной структуре.

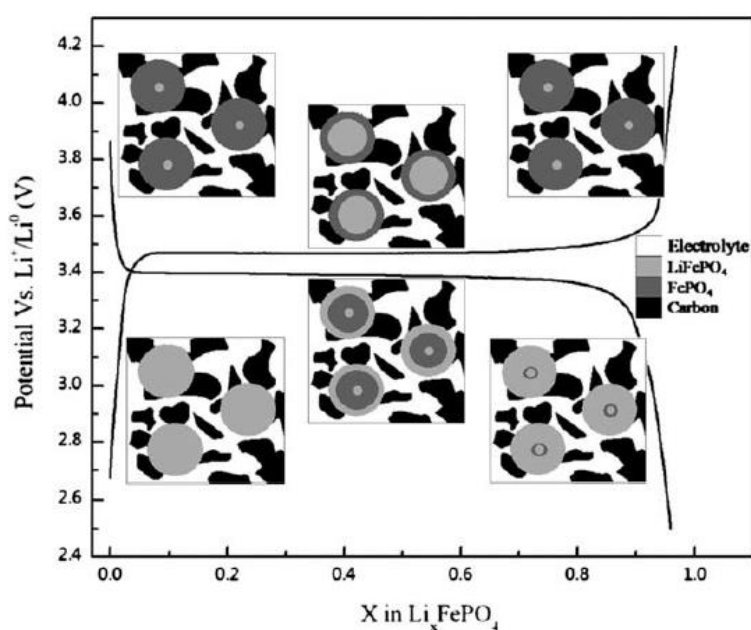


Рисунок 4. Схематическое представление модели сжимающегося ядра. Рисунок взят из работы [8].

Чтобы принять во внимание анизотропию проводимости, была предложена модификация модели гетерогенного зерна [8, 9]. В модифицированной модели происходит асинхронное движение атомов лития по «каналам», расположенным вдоль оси  $b$ , причем этот процесс начинается в центре частицы из-за меньшего размера элементарной ячейки структуры  $\text{FePO}_4$ . Плоскость границы между фазами при этом движется вдоль кристаллографической оси  $a$ . Таким образом, в процессе возникает внутреннее «ядро», состоящее из фазы  $\text{FePO}_4$ , имеющее форму эллипсоида, вытянутого вдоль оси  $b$  (рисунок 5). Результаты



исследований с использованием сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами согласуются с данной моделью описания процесса зарядки [8, 9].

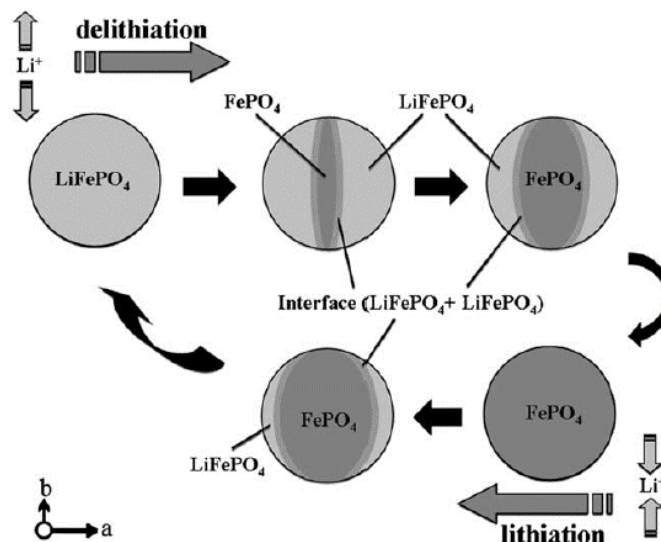


Рисунок 5. Схематическое представление модифицированной модели сжимающегося ядра, учитывающей анизотропии проводимости. Рисунок взят из работы [8].

Другой моделью, которая принципиально отличается от ранее описанных, является модель «домино-каскад» [10]. В рамках данной модели считается, что количество энергии, необходимой для начала процесса делиитирования частицы значительно больше, чем энергия, которая тратится на движения границы раздела фаз внутри частицы. Это означает, что скорость процесса зарядки частицы, при отсутствии структурных дефектов, очень высока. Таким образом в случае достаточно малых частиц ( $\lesssim 100$  нм), когда в их структуре не находится большого количества дефектов, ожидается, что частицы образца являются либо неделитированными, либо полностью делитированными, а вероятность обнаружить частично делитированную двухфазную частицу крайне мала. Быстрое движение границы раздела фаз обусловлено образованием локализованных двумерных поляронов вблизи трехвалентных атомов железа, способных перемещаться в плоскости  $bc$ , из-за чего процесс делиитирования в соседних «каналах» плоскости  $bc$ , а следовательно, и во всей плоскости  $bc$ ,

сильно упрощается (рисунок 6). Из-за искажений кристаллической решетки более выгодна деинтеркаляция лития на границе раздела фаз, чем где-либо в кристалле. Таким образом, модель «домино-каскад» более подробно, на микроскопическом уровне описывает процесс делитирования в литиевых фосфатах железа. На сегодняшний день нельзя однозначно утверждать о состоятельности данной модели. Результаты некоторых исследований подтверждают данную модель: например, работа [11], где использовался метод прецессионной электронной дифракции. Другие же работы с ней не согласуются, как например работа [12], где методами рамановской спектроскопии наблюдались двухфазные частицы.

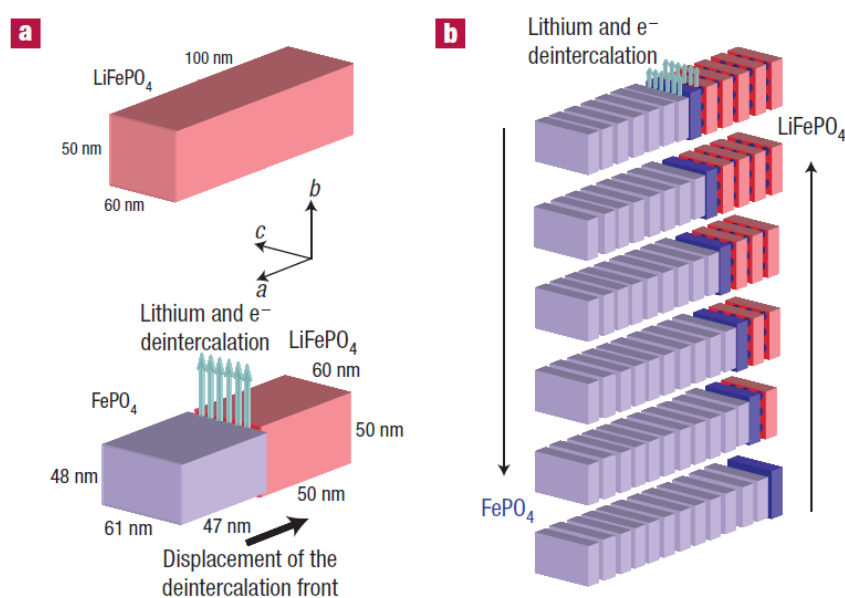


Рисунок 6. Схематическое представление модели «домино-каскад» для деинтеркаляции (интеркаляции) атомов лития в монокристаллической частице  $\text{LiFePO}_4$ . Рисунок взят из работы [10].

В некоторых работах ставится под сомнение существование гетерогенного (двухфазного) процесса. Например, в работе [13] установлено, что гетерогенный процесс предпочтителен только до определенного значения силы тока при зарядке, а при превышение этого значения происходит гомогенный процесс делитирования с образованием фазы твердого раствора, где атомы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  расположены случайным образом в своих кристаллографических позициях. Авторы связывают возникновение гомогенного процесса с малыми размерами

частиц ( $\approx 22$  нм). Такое же поведение наблюдалось при высоких температурах в работе [2].

### **1.3. Исследования недопированных материалов**

Проведено множество исследований образцов  $\text{LiFePO}_4$ , а также процесса их электрохимической зарядки, в которых мессбауэровская спектроскопия наряду с другими методами использовалась для получения информации о локальной структуре (например, [4, 14, 15, 16]). В большей части работ мессбауэровские исследования проводились лишь при комнатной температуре. Типичные спектры в подобных работах, представляют собой суперпозицию пары квадрупольных дублетов, соответствующих атомам железа, находящихся в разных фазах ( $\text{LiFePO}_4$  и  $\text{FePO}_4$ ). Отношение интенсивностей данных дублетов зависит от степени зарядки образца. Подобные исследования позволяют удобно обнаружить различные дефекты структуры и примесные фазы, большинство из которых являются железосодержащими (например:  $\text{Fe}_2\text{P}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [15, 17, 18, 19]). Также мессбауэровская спектроскопия позволяет найти относительные содержания катионов железа разной валентности. Однако значение температуры Дебая для различных железосодержащих фаз может сильно влиять на вероятность эффекта Мессбауэра. Данный факт необходимо учитывать, чтобы скорректировать полученные в эксперименте относительные интенсивности парциальных спектров, для получения процентного содержания атомов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Авторам работы [20] в результате мессбауэровских исследований в широком диапазоне температур удалось определить температуры Дебая атомов железа в структурах  $\text{LiFePO}_4$  и  $\text{FePO}_4$  ( $336 \pm 15$  и  $359 \pm 9$  К соответственно). Таким образом с помощью данной информации возможно достоверно установить содержание разных фаз методами мессбауэровской спектроскопии.

Работы в которых проводились мессбауэровские исследования при температурах ниже температур магнитного упорядочения встречаются заметно реже из-за трудностей, возникающих как при постановке эксперимента, так и при обработке спектров. При таких температурах квадрупольные дублеты

расщепляются в октеты, описывающиеся моделью полного гамильтониана, учитывающего комбинированное (магнитное дипольное и электрическое квадрупольное) взаимодействие. Такая модель (подробно рассмотрена в пункте 2.3.), в отличие от секстета, чувствительна к направлению (задаваемого двумя углами – полярным  $\theta$  и азимутальным  $\phi$ ) сверхтонкого магнитного поля относительно главных осей тензор градиента электрического поля (ГЭП) и параметра асимметрии  $\eta$ , что позволяет получить более подробную информацию о локальных состояниях атомов железа. Вышеупомянутые параметры были определены для  $\text{LiFePO}_4$  в работе [21], в которой проводились низкотемпературные мессбауэровские исследования:  $\theta = 0^\circ$  (при этом  $\phi$  может принимать произвольное значение),  $\eta = 0.78 - 0.81$  в зависимости от температуры. Те же сверхтонкие параметры были найдены для атомов железа в структуре  $\text{FePO}_4$  в работе [22], в которой исследовался частично дельитированный образец  $\text{Li}_{0.59}\text{FePO}_4$ :  $\theta = 66^\circ$ ,  $\phi = 48.5^\circ$  и  $\eta = 0.75$ .

Проводились высокотемпературные (при температуре от 400 до 700 К) мессбауэровские исследования литиевых фосфатов железа с разными степенями дельитирования  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  ( $x = 0, 0.25, 0.55, 0.75, 1$ ) [18]. Обнаружено, что при температуре выше 500 К в образце образуется фаза твердого раствора, так как значение изомерного сдвига у квадрупольного дублета в данных спектрах находится между характерными значениями изомерного сдвига для атомов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Авторами было установлено, что за электронный транспорт в процессе зарядки ответственен перенос поляронов малого радиуса в структуре.

#### **1.4. Исследования допированных материалов**

В работах [3, 23] показано, что допирование литиевых фосфатов железа атомами других металлов, имеющих более низкое стабильное оксидное состояние, чем  $\text{Fe}^{3+}$ , может улучшить ионную проводимость данной структуры. В разных исследованиях в качестве допантов выступали атомы Mg, Mn, Co, Ni, Zn и другие. В абсолютном большинстве работ, в которых проводились исследования методом рентгеновской дифракции, синтезированные

допированные образцы имели такую же орторомбическую структуру типа оливин с пространственной группой  $Pnma$ , как и недопированные образцы.

Мессбауэровские методы также часто применялись для анализа локальной структуры таких соединений. Например, в работе [24] исследовались образцы  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{PO}_4$  ( $0.0 < y < 0.6$ ). Из сравнения зависимостей значений сверхтонкого магнитного поля от температуры для образцов с разным количеством атомов Ni и их температуры магнитного упорядочения, авторы сделали вывод, что величины энергии обменного взаимодействия между разными соседними атомами уменьшаются в следующем порядке  $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+} > \text{Fe}^{3+}\text{-O-Ni}^{3+} > \text{Fe}^{2+}\text{-O-Fe}^{2+} > \text{Fe}^{2+}\text{-O-Ni}^{2+}$ .

В работах [25, 26] изучались незаряженные образцы  $\text{LiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$  и  $\text{LiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$ , а также заряженные образцы  $\text{Li}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$  и  $\text{Li}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$ . По итогам мессбауэровских исследований установлено, что атомы Co в структуре образцов распределены по позициям атомов железа упорядоченным образом. Причем в ближайшем окружении атома железа присутствует не больше одного атома кобальта. Также установлено увеличения значения сверхтонкого магнитного поля на ядрах атомов железа, в ближайшем окружении которых присутствует атом кобальта. Данные результаты согласуются с результатами работы [27], в которой также исследовался литиевый фосфат железа, допированный атомами кобальта.

В работе [28] описывается более сложный трехэтапный процесс деинтеркаляции лития в литиевых фосфатах железа, допированных атомами марганца, по сравнению с данным процессом в недопированном соединении. Особенностью данных образцов, является то, что атомы  $\text{Mn}^{2+}$  могут окисляться до трехвалентного состояния, поскольку имеют значительно меньший окислительно-восстановительный потенциал, чем  $\text{Ni}^{2+}$  или  $\text{Co}^{2+}$ . Методами мессбауэровской спектроскопии и рентгенофазового анализа авторами установлено, что процесс зарядки в образце  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  с концентрацией атомов Mn  $y = 0.5$  происходит в три этапа. Сначала, в области  $0.7 < x < 0.95$ , деинтеркаляция лития проходит из ближайшего катионного окружения атомов

железа, то есть происходит двухфазная реакция между  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}^{2+}\text{PO}_4$  и  $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.5}^{2+}\text{Fe}_{0.2}^{2+}\text{Fe}_{0.3}^{3+}\text{PO}_4$ . На втором этапе ( $0.5 < x < 0.7$ ) образуется твердый раствор  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}^{2+}\text{Fe}_{0.2}^{2+}\text{Fe}_{0.3}^{3+}\text{PO}_4$  и происходит уменьшение относительного количества Li (как следствие, и увеличение отношения  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ). Последний этап (до  $x = 0.1$ ) заключается в частичной деинтеркаляции атомов лития из ближайшего окружения атомов марганца, т.е. в образце сосуществуют фазы  $\text{Mn}_{0.5}^{3+}\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{PO}_4$  и  $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}^{2+}\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{PO}_4$ .

Мессбауэровские и рентгеноструктурные исследования образцов  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  ( $y = 0.1 - 0.3$ ), также проводились в работе [29]. Авторы работы также указывают на отличия процесса зарядки в случае образцов, допированных атомами Mn, однако установлено, что зарядка в данных образцах происходит только в два этапа: сперва изменение валентного состояния атомов железа, а затем – атомов марганца с образованием фазы твердого раствора. Также установлено, что атомы марганца расположены по позициям атомов железа упорядочено, и в ближайшем окружении атомов железа находится не более, чем один атом Mn.

### **1.5. Исследования литиевых фосфатов железа, допированных атомами цинка**

Литиевые фосфаты железа в данный момент являются объектами многих исследований, однако лишь в нескольких работах исследовался данный материал, допированный атомами цинка.

Исследования литиевого фосфата железа с малой концентрацией атомов цинка ( $x = 0.01$ ) проводились в работе [30]. По итогам рентгеноструктурного анализа образца установлено значительное увеличение объема элементарной ячейки ( $\Delta V = 6.5 \text{ \AA}^3$ ), по сравнению с недопированным образцом. Авторы утверждают, что допирование в малых концентрациях повышает электронную и ионную проводимости из-за увеличения элементарной ячейки структуры, а также улучшает обратимость процесса интеркаляции/деинтеркаляции атомов лития.

Похожие результаты получены в работах [31, 32], в которых исследовался процесс электрохимического делитирования в образцах  $\text{LiFePO}_4$ , допированных атомами цинка с концентрациями 1.5%, 2.5%, 3%. Авторы обнаружили улучшение ёмкости, проводимости и обратимости процесса циклирования, по сравнению с недопированным образцом. Методом спектроскопии электрохимического импеданса получены коэффициенты диффузии атомов лития при зарядке, значение которых оказалось больше, чем у недопированного образца (наибольшее значение наблюдалось в образце с концентрацией атомов цинка 2.5%). Результаты рентгенодифракционного анализа в данных исследованиях также указывают, что структура данных образцов так же, как и в случае недопированных образцов является орторомбической с пространственной группой  $R\bar{3}m$ , однако увеличиваются параметры, а как следствие и объем, элементарной ячейки структуры. Внедренные атомы цинка могут играть роль «колонн», увеличивая тем самым размеры «каналов», вдоль которых происходит деинтеркаляция лития. Из-за этого и происходит увеличение значения коэффициента диффузии (а следовательно, и проводимости) в допированных атомами цинка образцах. Кроме этого на основе исследований методом электрохимического циклирования авторы делают вывод о двухфазной природе процесса делитирования/литирования в образце.

В работе [33] проводились синтез и исследования незаряженных образцов  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4$  ( $0 < x < 0.26$ ). В результате рентгенодифракционного анализа получены зависимости параметров элементарной ячейки и межатомных расстояний от концентрации атомов цинка в образце. Установлено, что в результате встраивания атомов Zn в позиции атомов железа происходит анизотропное искажение элементарной ячейки, а также изменение углов между межатомными связями, по сравнению со структурой недопированного образца. В отличие от вышеупомянутых работ, авторами данного исследования установлено, что объем элементарной ячейки слабо уменьшается с повышением концентрации Zn. Во всех исследованных образцах с небольшой концентрацией атомов цинка ( $x < 0.1$ ) в малых количествах обнаружены такие примеси, как

$\text{Li}_3\text{PO}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{P}$ , в то время как в образцах с большей концентрацией цинка ( $x = 0.3$ ) установлено наличие значительного количества фазы  $\text{LiZnPO}_4$ . В результате мессбауэровских исследований обнаружено некоторое количество трехвалентных атомов железа. Авторы предполагают, что это связано либо с невосстановленными атомами  $\text{Fe}^{3+}$ , оставшимися после синтеза, либо с окислением атомов железа на поверхности частиц, либо с взаимным растворением фаз трифилит  $\text{LiFePO}_4$  и гетерозит  $\text{FePO}_4$ . Количества железосодержащей примеси  $\text{Fe}_2\text{P}$  недостаточно для обнаружения в мессбауэровских спектрах соответствующего ей парциального спектра. Авторы указывают на то, что образцы с малым количеством допанта ( $x < 0.1$ ) могут уменьшить поляризацию электродов. При определенных концентрациях атомов цинка образцы показывают большую емкость, что говорит о положительном влиянии допирования на процесс зарядки.

В работе [34] проводились исследования допированных атомами цинка литиевых фосфатов железа в широком диапазоне концентраций атомов допанта  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4$  ( $0 < x < 1$ ). Методами рентгенофазового анализа было установлено, что часть образцов является однофазными: образцы с  $0 < x < 0.3$  имеют орторомбическую структуру с пространственной группой  $Pnma$  ( $\text{LiFePO}_4$ ), а образцы с  $0.9 < x < 1$  имеют моноклинную структуру с пространственной группой  $Cc$  ( $\text{LiZnPO}_4$ ). В области существования орторомбической фазы значения параметров ячейки  $a$  и  $b$  уменьшаются, а  $c$  – увеличиваются при увеличении концентрации допанта (это приводит к уменьшению объема ячейки в целом). В то время как в случае моноклинной структуры все три параметра  $a$ ,  $b$  и  $c$  элементарной ячейки уменьшаются с увеличением  $x$ . В образцах с промежуточным содержанием цинка ( $0.35 < x < 0.8$ ) наблюдается совокупность фаз с вышеуказанными структурами, и отсутствует заметное изменение параметров ячейки при изменении концентрации атомов допанта.

В работе [35] методами рентгенодифракционного анализа и электрохимического циклирования исследовались образцы  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{PO}_4$  на разных степенях дедитирования ( $x=1; 0.9; 0.8; 0.7; 0.6; 0.5$ ). Мессбауэровский



анализ проводился лишь для одной из исследуемых степеней делитирования  $x = 0.9$ . Авторами установлено, что, в отличие от недопированного литиевого фосфата железа, в котором процесс зарядки имеет двухфазный характер, в исследуемом образце, допированном атомами цинка, процесс зарядки является однофазным. Этот вывод сделан на основе результатов электрохимического циклирования и рентгенофазового анализа, по итогам которого в спектрах была обнаружена лишь одна фаза при всех исследованных степенях делитирования, несмотря на наличие в образце как двухвалентных, так и трехвалентных атомов железа.

Методами мессбауэровской спектроскопии и рентгенодифракционного анализа также исследовался фосфат железа, допированный атомами цинка  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4$  (делитированный образец) с различными концентрациями допанта ( $x = 0.1; 0.2; 0.3$  и  $0.5$ ) [36]. Также для образцов получены кривые намагниченности, которые подтвердили антиферромагнитный порядок в образце и показали, что температура Нееля уменьшается с повышением концентрации допанта. Для атомов  $\text{Fe}^{3+}$  установлено уменьшение значения квадрупольного расщепления и значения сверхтонкого магнитного поля при увеличении концентрации атомов Zn. По словам авторов, первое может быть вызвано изменением пространственной симметрии расположения зарядов, а второе – понижением антиферромагнитного порядка из-за более слабого суперобменного взаимодействия Fe-O-Zn, по сравнению с Fe-O-Fe. Кроме того, установлено, что температура Дебая для образца понижается при увеличении концентрации Zn.

Ни в одной из вышеперечисленных работ методами мессбауэровской спектроскопии не исследовался процесс делитирования в литиевых фосфатах железа, допированных атомами цинка. Данный метод применялся лишь для фазового анализа образцов на определенной стадии зарядки и не проводились измерения серии спектров образцов на разных степенях делитирования. Также в большинстве из работ не проводились мессбауэровские исследования при температуре, ниже температуры магнитного упорядочения, позволяющие

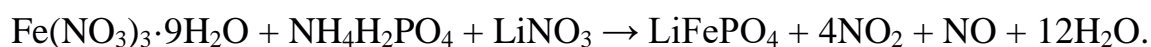
получить больше информации о локальных состояниях атомов железа в исследуемом материале. Поэтому в настоящей магистерской диссертации методами мессбауэровской спектроскопии и рентгенодифракционного анализа исследованы литиевые фосфаты железа, допированные атомами цинка и подвергнутые разным степеням электрохимической зарядки. Мессбауэровские спектры измерялись при комнатной температуре (~295 К) и при 5.5 К, что позволило подробно изучить особенности локальной структуры. Целью работы является поиск неэквивалентных позиций атомов железа в образцах  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{PO}_4$  и изучение влияния допирования образца атомами цинка на изменения локальных состояний атомов железа в процессе делитирования.

## Глава 2. Синтез образцов и методика эксперимента

### 2.1. Синтез и электрохимическое циклирование исследуемых образцов

Исследованные образцы литиевого фосфата железа, допированные атомами цинка, были синтезированы Новиковой С.А. в Институте общей и неорганической химии (ИОНХ) РАН им. Н.С. Курнакова. Методика синтеза, основана на золь-гель методе (описание приведено в работе [37]).

При синтезе литиевых фосфатов железа в качестве прекурсоров использовались нитрат железа девятиводный, дигидрофосфат аммония и нитрат лития:



На первом этапе в водной среде проводилось смешение реагентов в строго стехиометрических соотношениях. Полученную смесь упаривали, а потом отжигали при 573 К в течение 6 ч для удаления оксидов азота и воды. Далее полученный материал перетирали с 25 масс. % сахарозы в агатовой ступке, затем проводился итоговый отжиг при температуре 873 К в инертной атмосфере аргона для предотвращения окисления двухвалентных атомов железа. Сахароза при нагревании 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 одновременно в качестве как восстановителя, так и электропроводящего покрытия. В итоге образцы представляли собой порошок, состоящий из кристаллитов, покрытых тонким слоем углерода (около 4 масс. %). Для получения образцов, допированных атомами цинка, к реакционной смеси к нитрату железа добавлялось расчетное количество нитрата цинка  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ .

Электрохимическое циклирование исследуемых образцов проводилось Куловой Т.Л. в Институте физической химии и электрохимии (ИФХЭ) РАН им. А.Н. Фрумкина. Сначала изготавливалась электродная паста, содержащая частицы синтезированного литиевого фосфата железа, которая наносилась на катодную сетку. Полученный электрод затем спрессовывали и сушили. Для зарядки образцов электрод помещался в электрохимическую герметичную трехэлектродную ( $\text{LiFe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{PO}_4/\text{Li}/\text{Li}$ ) ячейку. Площадь рабочего электрода

составляла  $2.25 \text{ см}^2$ , а литиевых электродов –  $5 \text{ см}^2$ . Ячейка приготавливалась в перчаточном боксе в атмосфере аргона с уровнем влажности  $<10 \text{ ppm}$ . Между рабочим ( $\text{LiFe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{PO}_4$ ) и вспомогательным (Li) электродами прокладывался полипропиленовый сепаратор. Литиевый электрод сравнения (Li) помещался в дополнительный карман из сепаратора и размещался между двумя основными электродами [38].

В качестве электролита использовался раствор  $1 \text{ M LiPF}_6$  в смеси 30/70 об. % этиленкарбоната ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ ) и этилметилкарбоната ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ ). Электрохимическое циклирование ячеек проводилось на зарядно-разрядном стенде ЗРУ 50мА-10В (ООО “НТЦ Бустер”, Россия) в интервале напряжений от 2.5 до 4.1 В. В процессе зарядки поддерживается постоянное значение силы тока за счет варьирования напряжения. Для получения максимально делиитированных образцов процесс останавливается при достижении определенного предельного значения напряжения, обусловленного предотвращением коррозии образцов и сохранением валентного состояния атомов цинка.

Для получения частично заряженных образцов на основе кривых заряда-разряда, представленных на рисунке 7, выбиралось время, на протяжении которого проводилась зарядка, после которого процесс останавливался. Стрелками на рисунке показаны значения емкости образцов, заряженных по данным электрохимического циклирования на 0%, 20%, 50%, 80% и 100%.

При электрохимической зарядке происходит деинтеркаляция атомов лития из образцов и окисление атомов железа до трехвалентного состояния. Окисление атомов цинка не происходит из-за более высокого окислительно-восстановительного потенциала, поэтому атомы цинка находятся в двухвалентном состоянии на протяжении всего процесса зарядки. Следовательно, учитывая условие электронейтральности, не происходит деинтеркаляция атомов лития, находящихся вблизи атомов цинка. Таким образом, по сравнению с недопированным литиевым фосфатом железа концентрация подвижных ионных носителей заряда уменьшается и на кривых заряда-разряда наблюдается сдвиг предельных значений емкости (рисунок 7).

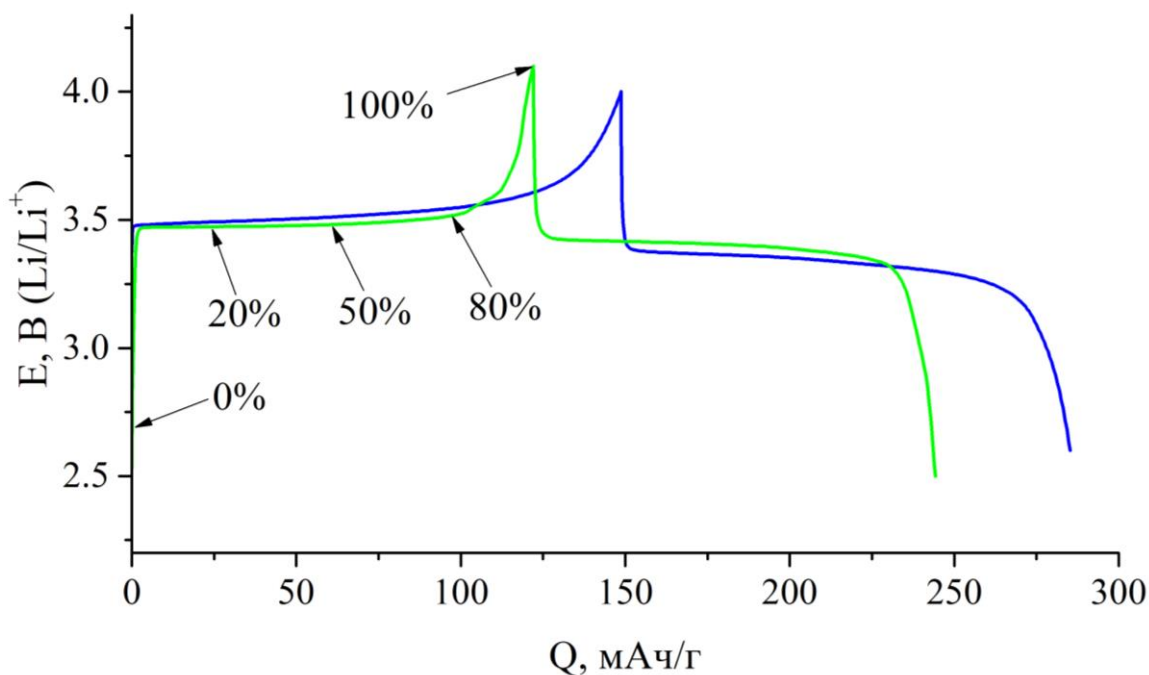


Рисунок 7. Кривые заряда-разряда первого цикла для  $\text{LiFePO}_4$  (синяя кривая) и  $\text{LiZn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4$  (зеленая кривая).

В пункте 1.5. описывались некоторые исследования, в которых было установлено улучшение электрохимических характеристик (таких как емкость и ионная проводимость) для литиевых фосфатов железа с малым процентным замещением атомов железа на атомы цинка ( $< 5\%$ ). Исследование подобных образцов методами мессбауэровской спектроскопии крайне затруднительно. Малая концентрация атомов цинка приведет к изменению локальных состояний лишь для небольшого числа атомов железа, из-за чего изменение мессбауэровского спектра будет крайне малым. Поэтому для более подробного изучения влияния атомов цинка на локальные состояния атомов железа, в данной работе исследовались образцы с достаточно большой концентрацией атомов цинка (10%).

## 2.2. Постановка мессбауэровского эксперимента

Для мессбауэровских исследований образцов использовался спектрометр MS-1104Em в геометрии поглощения в режиме постоянных ускорений при различных температурах: комнатной температуре ( $\sim 295\text{ K}$ ) и  $5.5\text{ K}$ . Схема установки представлена на рисунке 8. Источником  $\gamma$ -квантов являлся изотоп  $^{57}\text{Co}$  в матрице Rh, а в качестве калибровочного образца был взят эталонный образец

металлического  $\alpha$ -Fe. Зависимость доплеровской скорости источника 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 для устранения геометрического эффекта [39]. Для получения спектров при температуре 5.5 К использовался криостат замкнутого цикла производства Janis Research. Толщина образца в эксперименте подбиралась таким образом, чтобы уменьшить эффект насыщения, сохраняя при этом достаточную величину эффекта. Таким образом максимальная величина эффекта (разность между интенсивностями счета  $\gamma$ -квантов с энергией, при которой отсутствует резонансное поглощение, и  $\gamma$ -квантов с энергией, при которой наблюдается максимальное поглощение) не превышала 10% и 12% для спектров, измеренных при 5.5 К и 295 К соответственно, а доля резонансных квантов составляла не меньше 50%.

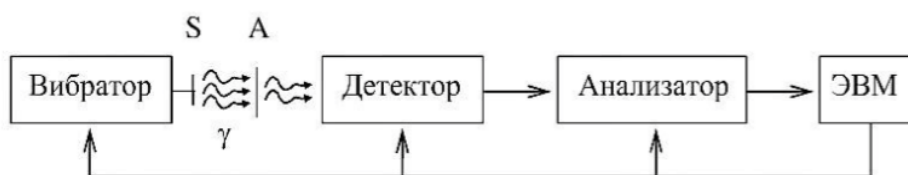


Рисунок 8. Схема мессбауэровского эксперимента.

### 2.3. Обработка мессбауэровских спектров

Для анализа полученных мессбауэровских данных использовалась программа SpectrRelax [40], которая предоставляет широкий набор инструментов необходимых для корректной обработки спектров. Данная программа позволяет:

- проводить модельную расшифровку спектров в рамках модели, состоящей из заданного количества парциальных спектров;
- проводить восстановление нескольких независимых распределений сверхтонких параметров спектров;
- создавать и вычислять произвольные аналитические выражения параметров с использованием мировых констант, арифметических операций, элементарных функций и характеристик мессбауэровских изотопов;

- фиксировать и ограничивать значения параметров моделей, 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.

При решении задачи модельной расшифровки экспериментального мессбауэровского спектра требуется найти оптимальные значения физических параметров заданных парциальных спектров  $\{b_l\}$  (например значений сдвига мессбауэровской линии  $\delta$ , квадрупольного смещения  $\epsilon$  и ширины линии  $\Gamma$  для парциального спектра в модели квадрупольного дублета), которые будут однозначно определять огибающую спектра. Нахождение данных параметров производится путем решения задачи минимизации функционала  $\chi_N^2(\{b_l\})$ :

$$\chi_N^2(\{b_l\}) = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{N(v_i, \{b_l\}) - N_i}{\Delta N_i} \right]^2$$

$N_i$  – исходный экспериментальный спектр ( $j=1, 2, \dots, n$ ;  $n$  – число экспериментальных точек в спектре);

$N(v_i, \{b_l\})$  – моделируемый спектр;

$\Delta N_i$  – стандартные отклонения для интенсивности счета в спектре;

$v_i$  – доплеровская скорость;

В случае, если не удастся описать экспериментальный мессбауэровский спектр достаточно малым дискретным набором парциальных спектров (как при модельной расшифровке), необходимо решать задачу восстановления квазинепрерывного распределения параметров спектра [41].

В парамагнитной области температур для описания пар резонансных линий используется модель квадрупольного дублета. В данной модели варьируемыми параметрами спектра являются значения сдвига мессбауэровской линии  $\delta$ , квадрупольного смещения  $\epsilon$ , ширины линии  $\Gamma$  и относительного вклада в интенсивность  $RI$ .

В большинстве случаев для описания спектров магнитоупорядоченных образцов используется модель секстета Зеемана, в которой предполагается, что энергия электрического квадрупольного взаимодействия мала по сравнению с энергией магнитного дипольного взаимодействия. Однако для точной обработки полученных в настоящей работе спектров необходимо было использовать модель полного гамильтониана (модель Гамильтона), реализованную в программе SpectrRelax. В рамках данной модели предполагается произвольное комбинированное магнитное дипольное и электрическое квадрупольное сверхтонкое взаимодействие. В таком случае полный гамильтониан взаимодействия выглядит следующим образом [42]:

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

где

гамильтониан электрического квадрупольного взаимодействия:

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

гамильтониан магнитного дипольного взаимодействия:

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

В формулах:  $I$  – спин ядра,  $\hat{I}$  – оператор полного спина,  $\hat{I}_z$  – оператор проекции спина,  $\hat{I}_+$  и  $\hat{I}_-$  – операторы повышения и понижения спина,  $g$  – гиромагнитное отношение,  $\mu_N$  – ядерный магнетон,  $H_n$  – напряженность сверхтонкого магнитного поля,  $Q$  – электрический квадрупольный момент ядра,  $e$  – заряд протона,  $V_{zz}$  – наибольшая по модулю главная компонента тензора градиента электрического поля ( $V_{zz} = eq$ ),  $\eta$  – параметр асимметрии,  $\theta$  и  $\varphi$  – полярный и азимутальный углы, задающие направление сверхтонкого магнитного поля относительно главных осей тензора градиента электрического поля. В случае ядерных переходов для ядер  $^{57}\text{Fe}$  между его основным состоянием со спином  $\frac{1}{2}$  и возбужденным со спином  $\frac{3}{2}$ , модели Гамильтона в мессбауэровском спектре соответствуют восемь резонансных линий (в



дальнейшем октет Гамильтона). Значения  $\delta$ ,  $e^2qQ$  (константы квадрупольного взаимодействия),  $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$  в данной модели являются варьируемыми.

В данной работе также проводилась обработка в рамках многоуровневой модели суперпарамагнитной релаксации, также доступной в программе SpectrRelax [43]. Данная модель описывает явление релаксации магнитных моментов ядер в наночастицах, проявляющееся из-за того, что время жизни возбужденного состояния ядра сравнимо со временем перехода между состояниями с различными проекциями спина суперпарамагнитной частицы. Число проекций спина в данной модели можно задавать произвольно, однако при значениях  $2S+1 \gtrsim 100$ , вид спектра практически не меняется.

Важно отметить, что модель суперпарамагнитной релаксации создана в рамках приближения секстета Зеемана (когда энергия электрического квадрупольного взаимодействия мала по сравнению с энергией магнитного дипольного взаимодействия), из-за чего в данной модели отсутствуют особенности спектра, проявляющиеся в модели Гамильтона. Кроме параметров секстета Зеемана (сдвиг резонансной линии  $\delta$ , квадрупольное смещение  $\epsilon$  и напряженность сверхтонкого магнитного поля  $H_n$ ) в данной модели минимизируются параметры, отвечающие за процесс релаксации [40]: параметр, описывающий скорость релаксации  $-\ln(R)$ , параметр, определяющий отношение энергии магнитной анизотропии к тепловой энергии  $-\alpha = \frac{K_a V}{kT}$  (где  $K_a$  – константа магнитной анизотропии,  $V$  – объем частицы,  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – температура в градусах Кельвина). При больших значениях параметра  $\alpha$  и при определенном значении  $\ln(R)$  спектр в данной модели полностью преобразуется в секстет Зеемана. А при больших значениях  $\ln(R)$  спектр вырождается в квадрупольный дублет.

Если при обработке спектров, измеренных при определенной температуре, возникают сильные корреляции параметров, анализ результатов сильно затрудняется. Для таких случаев в программе SpectrRelax присутствует

возможность проводить совместную обработку спектров, измеренных при разных температурах.

При совместной обработке модели описания спектров, полученных при разных температурах, обычно состоят из одинакового числа парциальных спектров, а для однозначного описания необходимо накладывать ряд взаимосвязей между параметрами. Так как значение квадрупольного смещения для трехвалентных атомов железа слабо зависит от температуры [39], для соответствующих им парциальных спектров значения константы квадрупольного взаимодействия  $e^2qQ$  ядер катионов  $Fe^{3+}$  и параметра асимметрии  $\eta$  связываются со значением квадрупольного смещения  $\varepsilon$  соответствующего квадрупольного дублета, полученного при обработке спектров, измеренных при  $\sim 295$  К, известным соотношением [39]:

$$\frac{e^2qQ}{4} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} = \varepsilon.$$

Вероятность эффекта Мессбауэра сильно зависит от температуры Дебая, описывающей колебательный спектр ядер железа в образце. Поэтому в спектрах, полученных при разных температурах ( $T_1$  и  $T_2$ ), связываются отношения интенсивностей парциальных спектров, только соответствующих атомам железа с близкими значениями температуры Дебая (для Fe[1] и Fe[2]:  $T_{Debye}[1] \approx T_{Debye}[2]$ ):

$$\left. \frac{I(Fe[1])}{I(Fe[2])} \right|_{T_1} \approx \left. \frac{I(Fe[1])}{I(Fe[2])} \right|_{T_2}$$

#### **2.4. Постановка рентгенодифракционного эксперимента и обработка дифрактограмм**

Кристаллическая структура образцов исследовалась методом рентгеновской дифрактометрии с помощью излучения  $CuK_\alpha$  на дифрактометре Rigaku D/Max 2200. Рентгенограммы были получены Новиковой С.А. в Институте общей и неорганической химии (ИОНХ) РАН им. Н.С. Курнакова. Съёмка производилась с монохроматором в геометрии Брегга-Брентано на отражение. Шаг сканирования ( $2\theta$ ) при съёмке был равен  $0.02^\circ$ . Характерное

время съемки составляло порядка нескольких часов. На рентгеновскую трубку подавалось напряжение 40 кВ и сила ток 30 мА. Для анализа дифрактограмм использовалось программное обеспечение Malvern Panalytical HighScore Plus. Дифрактограммы исследованных образцов сравнивались с базой данных ICDD PDF-2: в работе использовались дифрактограммы с номерами 98-015-5635 для  $\text{LiFePO}_4$  и 98-015-4120 для  $\text{FePO}_4$ . Производился полнопрофильный анализ с уточнением параметров элементарной ячейки методом Ритвельда.

## **Глава 3. Исследование литиевых фосфатов железа, допированных атомами цинка**

### **3.1. Описание мессбауэровских спектров и выбор моделей обработки**

В процессе проведения мессбауэровских исследований литиевых фосфатов железа, допированных атомами цинка, для каждого из образцов с разной степенью делитирования (~0%, 20%, 50%, 80%, 100%) были получены спектры при температурах ~295 и 5.5 К. Для спектров, полученных при комнатной температуре, использовались два скоростных диапазона измерения: 11 мм/с и 32 мм/с.

Мессбауэровские спектры, полученные при 295 К, представляют собой две ярко выраженные резонансные линии в случае исходного и максимально делитированного образцов (рисунок 9). Спектры частично делитированных образцов представляют собой совокупности пар резонансных линий, наблюдаемых в исходных и максимально делитированных образцах с разными соотношениями интенсивностей. Для обработки таких спектров необходимо использовать модель, состоящую из совокупности квадрупольных дублетов. Отсутствие резонансных линий на высоких скоростях в спектрах, полученных в скоростном диапазоне 32 мм/с, указывают на то, что в образце отсутствуют оксидные магнитоупорядоченные железосодержащие примеси (такие как оксиды железа). Сходство спектров, измеренных при комнатной температуре, исследуемых образцов и спектров недопированных образцов  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ , также представленных на рисунке 9, подтверждает необходимость измерения спектров при низких температурах, при которых образец становится магнитоупорядоченным.

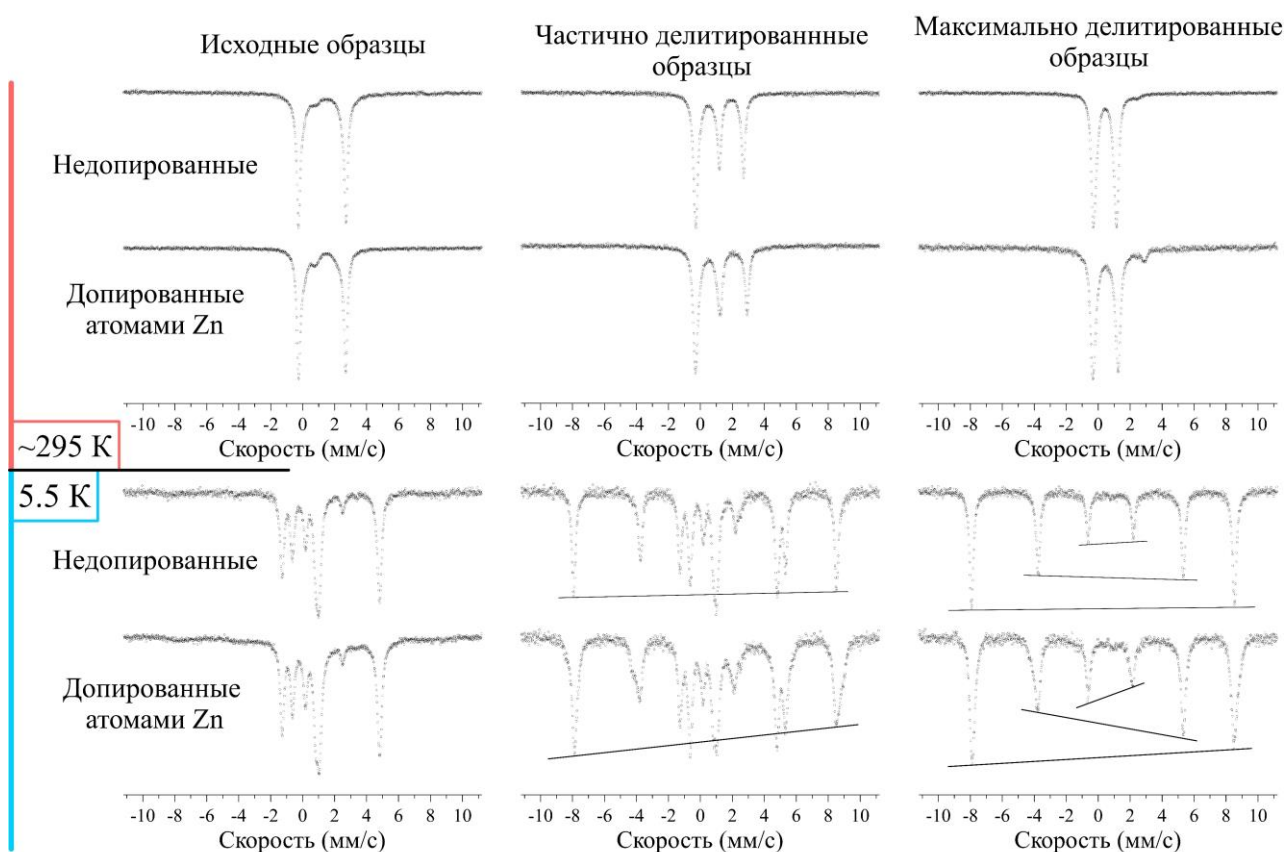


Рисунок 9. Характерные спектры недопированных и допированных атомами Zn образцов на разных этапах делитирования, измеренные при температурах  $\sim 295$  K и 5.5 K.

При переходе в магнитоупорядоченную область температур каждая из пар резонансных линий расщепляется в общем случае на восемь линий, которые описываются октетом Гамильтона. Такие октеты наблюдаются в спектрах, полученных при температуре 5.5 K, причем два парциальных спектра хорошо различимы в том числе из-за сильного различия сверхтонкого магнитного поля. В спектре максимально делитированного образца, допированного атомами цинка, можно заметить несимметричность величин эффектов крайних и внутренних линий парциального спектра (показана линиями на рисунке 9). Это говорит о появлении в образце новых локальных состояний катионов железа в делитированном образце, что является признаком внедрения атомов допанта в структуру образца. Схожая асимметрия также присутствует в спектрах частично делитированных допированных образцов.

В спектре исходного образца литиевого фосфата железа, допированного атомами цинка, измеренного при 5.5 К, помимо ярко выраженного вклада октета обнаружен заметный вклад в виде «пятиступенчатого пьедестала» (рисунок 9), описываемого спектром релаксационного типа с бóльшим значением сверхтонкого магнитного поля. Наличие такого парциального спектра обусловлено релаксационным поведением магнитных моментов атомов железа.

Исходя из принципа электронейтральности известно, что в исходных образцах присутствуют преимущественно двухвалентные атомы железа, а в максимально заряженных – трехвалентные атомы железа. Таким образом, можно сказать, что основные вклады в спектры исходных и максимально делитированных образцов соответствуют атомам  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  соответственно.

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

Осуществление независимой, однозначной расшифровки спектров литиевых фосфатов железа, полученных при 5.5 или 295 К, представляется крайне трудной задачей. В модели Гамильтона, используемой при обработке низкотемпературных спектров, из-за ее математических особенностей возникает неоднозначность при определении значений сверхтонких параметров – разные наборы параметров  $H_n$ ,  $e^2qQ$ ,  $\eta$ ,  $\theta$  и  $\phi$  могут приводить к практически идентичной форме спектра. При этом, при обработке спектров, полученных при комнатной температуре, возникают сильные корреляции значений относительного вклада в интенсивность спектра, сдвига мессбауэровской линии и квадрупольного смещения. Однако спектры, измеренные в парамагнитной и магнитоупорядоченной областях температур, позволяют получить взаимодополняющую информацию о локальных состояниях атомов железа в образце. Низкотемпературные спектры позволяют более точно разделить вклады от различных позиций атомов железа из-за явной асимметрии линий, то есть определить относительные вклады в интенсивность. Спектры, полученные при комнатной температуре, позволяют довольно точно определить значение квадрупольного смещения для каждой из позиций, так как при известном

отношении вкладов от парциальных спектров в большей степени снимается корреляция параметров. Следовательно, возможно с достаточной точностью определить значения квадрупольных смещений в спектрах, полученных при  $\sim 295$  К, что в свою очередь помогает определить совокупность параметров  $e^2qQ$ ,  $\eta$  в спектрах, полученных при 5.5 К. Таким образом, для точного и корректного описания мессбауэровских спектров, проводилась совместная обработка спектров, полученных при комнатной температуре ( $\sim 295$  К) и при 5.5 К.

Вероятность эффекта Мессбауэра зависит от значения дебаевской температуры для колебательного спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$ , находящихся в фазе с определённой кристаллической структурой: трифилит ( $\text{LiFePO}_4$ ) или гетерозит ( $\text{FePO}_4$ ). Заметное различие температур Дебая для ядер  $^{57}\text{Fe}$  в разных структурах приводит к существенной температурной зависимости отношений интенсивностей парциальных спектров, соответствующих атомам железа, находящихся в разных кристаллических структурах. Определенные в работе [20] значения дебаевских температур ядер  $^{57}\text{Fe}$  в структурах  $\text{LiFePO}_4$  и  $\text{FePO}_4$  равны 336 и 359 К соответственно. Однако, известно, что с понижением температуры различие между вероятностями эффекта для структур с разными температурами Дебая уменьшается. В данном случае для структур  $\text{LiFePO}_4$  и  $\text{FePO}_4$  при 5.5 К отношение вероятностей эффекта Мессбауэра составляет  $\sim 1.006$ . Таким образом, для анализа процесса делитирования в исследуемых образцах будут использоваться относительные вклады парциальных спектров в интенсивность экспериментальных спектров, полученных при 5.5 К. В таком случае отношение вкладов разных парциальных спектров будет примерно равно отношению числа соответствующих атомов Fe, и нет необходимости их пересчета с учетом различия температур Дебая в различных структурах.

В исследуемых образцах бóльшая часть двухвалентных атомов находится в фазе трифилит, а трехвалентных – в фазе гетерозит. Поэтому в спектрах, полученных при 5.5 и  $\sim 295$  К, при совместной обработке связываются отношения интенсивностей у парциальных спектров, соответствующих атомам железа одной валентности, но в различных локальных состояниях. Таким

образом, предполагалось, что если  $I(\text{Fe}^n[x])$  – интенсивность вклада от атомов железа валентности  $n$  ( $n = 2+, 3+$ ) в локальном состоянии  $[x]$ , то:

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

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

### 3.3. Результаты исследования

#### 3.3.1. Атомное содержание лития в исследованных образцах

В процессе зарядки литиевого фосфата железа происходит переход атомов железа из двухвалентного в трехвалентное состояние, а также изъятие электронов и атомов Li из структуры. Однако не происходит переход атомов Zn в трехвалентное состояние из-за намного более высокого окислительно-восстановительного потенциала. Степень зарядки образцов определялась методами электрохимического циклирования, то есть на основе макроскопических характеристик образца (электрода): емкости или силы тока и времени зарядки (описано в пункте 2.1.). Мессбауэровская спектроскопия позволила с хорошей точностью определить атомные концентрации Li в образцах, так как в независимости от микроскопических особенностей структуры (дефектов структуры или атомов допанта) она позволяет определить соотношение концентраций атомов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

Учитывая слабое различие вероятностей эффекта Мессбауэра для атомов железа разной валентности в исследуемых образцах в случае низких температур, а также исходя из принципа электронейтральности можно записать формулу для атомной концентрации лития:

$$x = y + k(1 - y)$$

где  $y$  – концентрация атомов допанта, а  $k$  – относительная доля двухвалентных атомов железа, в нашем случае полученная при обработке мессбауэровских спектров. По данной формуле определены атомные концентрации Li для всех исследованных образцов: 0.80, 0.70, 0.51, 0.35, 0.20.

Полученные данные говорят, о недостатке атомов Li в исходных образцах (20%) и избытке атомов лития в максимально делиитированных образцах (также



20%). Электрохимические данные не позволяют получить такой информации. Если значениям атомной концентрации лития, полученным методами мессбауэровской спектроскопии, в исходных (0.80) и максимально делитированных (0.20) образцах поставить в соответствие электрохимические данные (0% и 100% соответственно) и вычислить значения концентраций для образцов на других стадиях зарядки (20%, 50% и 80%), то полученные значения (0.68, 0.50, 0.32) будут близки к мессбауэровским данным (0.70, 0.51, 0.35). Таким образом, данные электрохимического анализа об атомной концентрации лития дают довольно точные результаты только при условии нормировки относительно значений в исходных и максимально делитированных образцах, найденных достаточно точным методом (например, методами мессбауэровской спектроскопии).

### 3.3.2. Исследование исходного образца $Li_{0.80}Fe_{0.9}Zn_{0.1}PO_4$

В таблице 1 приведены значения параметров элементарной ячейки и символы пространственной группы, полученные в результате рентгенодифракционного анализа для исходных недопированных и допированных атомами цинка образцов (дифрактограммы представлены на рисунке 10). Слабое изменение параметров ячейки и идентичность пространственных групп говорит о том, что при допировании атомы цинка встраиваются в структуру образца, однако сильно не искажают кристаллическую структуру по сравнению с недопированным образцом. Объём элементарной ячейки  $LiFePO_4$  слабо уменьшается при допировании атомами Zn, что согласуется с тем фактом, что значение эффективного ионного радиуса атомов  $Zn^{2+}$  (0.74 Å) немного меньше, чем атомов  $Fe^{2+}$  (0.78 Å).

Таблица 1. Пространственные группы и значения параметров элементарной ячейки для исходных недопированных и допированных атомами цинка литиевых фосфатов железа.

Образец	Пространственная группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$LiFePO_4$	$Pnma$	10.3248(7)	6.0047(5)	4.6906(3)	290.80(4)
$LiFe_{0.9}Zn_{0.1}PO_4$	$Pnma$	10.3155(5)	6.0015(3)	4.6945(3)	290.63(5)

Результаты обработки мессбауэровских спектров исходных образцов представлены на рисунке 11. Релаксационный вклад в спектр исходного образца  $\text{Li}_{0.80}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{PO}_4$  был обработан парциальным спектром в модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации. В спектре, измеренном при комнатной температуре, данному парциальному спектру при обработке соответствовал квадрупольный дублет. Сравнив полученные в результате обработки значения сверхтонких параметров данного парциального спектра (таблицы 2 и 3) с литературными данными прошлых мессбауэровских исследований [33], можно сделать вывод, что он соответствует трехвалентным атомам железа, поэтому данная позиция атомов железа и соответствующий им парциальный спектр обозначается как  $\text{Fe}^{3+}[\text{relax}]$ .

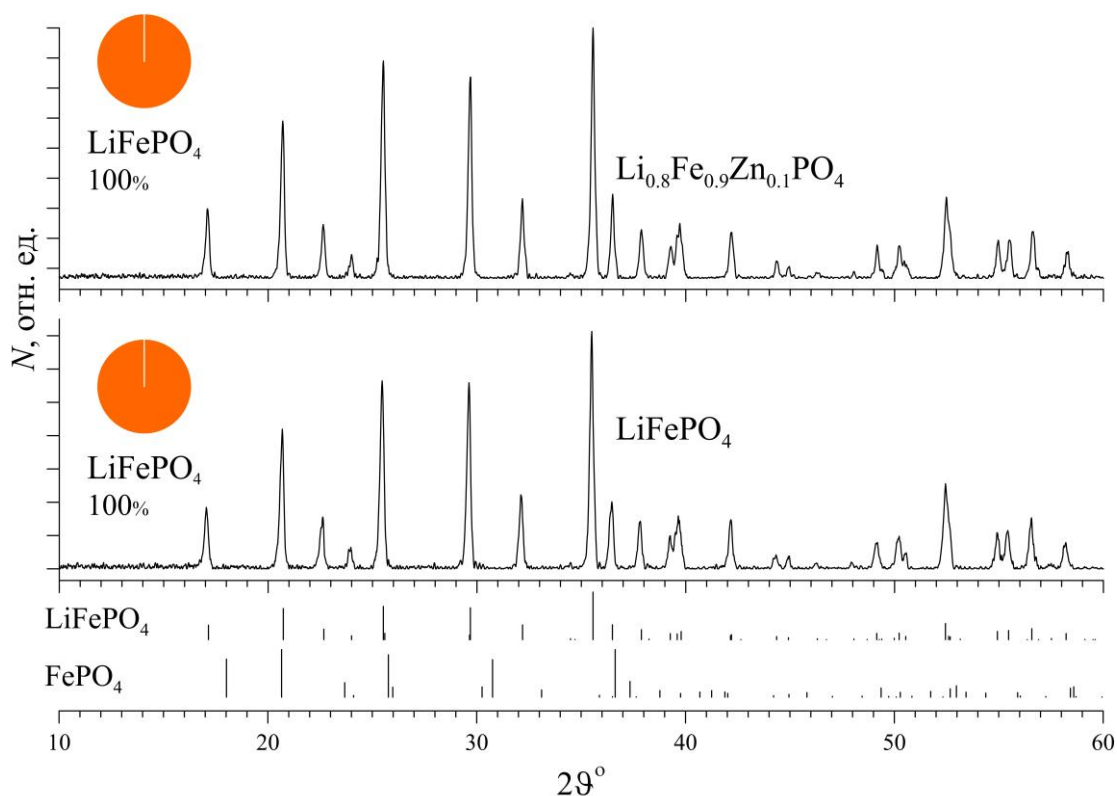


Рисунок 10. Рентгеновские дифрактограммы исходных образцов  $\text{Li}_{0.80}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{PO}_4$  и  $\text{LiFePO}_4$ . На круговых диаграммах представлены мольные доли фаз с определенной структурой.

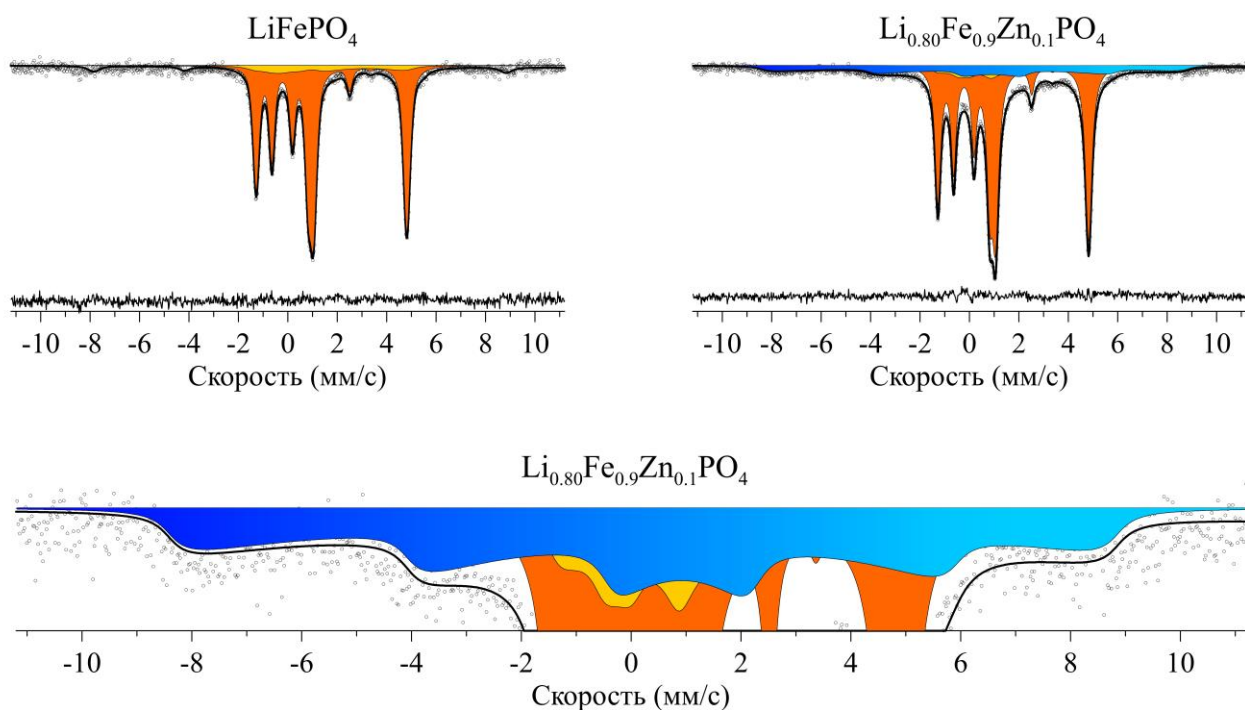


Рисунок 11. Мессбауровские спектры исходных образцов  $\text{LiFePO}_4$  и  $\text{Li}_{0.80}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{PO}_4$  и результаты их обработки. Внизу рисунка синим цветом обозначен парциальный спектр релаксационного типа, соответствующий трехвалентным атомам железа в  $\text{Li}_{0.80}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{PO}_4$ .

Наличие парциального спектра релаксационного типа, соответствующего трехвалентным атомам железа, в виде «пятиступенчатого пьедестала», крайне нехарактерно для спектров, полученных при 5.5 К. В работах других авторов по исследованию литиевых фосфатов железа были случаи обнаружения трехвалентных атомов железа в исходных образцах, однако ни в одной из работ не наблюдалось релаксационное поведение их магнитных моментов [23, 44]. В данной работе, модель суперпарамагнитной релаксации применялась для описания релаксации не отдельных частиц образца, а наноразмерных областей с повышенной концентрацией трехвалентных атомов железа. Это обусловлено тем, что уже на первом этапе делиитирования не наблюдается вклада парциального спектра релаксационного типа ( $\text{Fe}^{3+}[\text{relax}]$ ). В случае наличия в образце суперпарамагнитных наноразмерных частиц, релаксационный парциальный спектр присутствовал бы на спектрах всех исследованных образцов, так как в этом случае данные частицы уже являлись бы

делитированными, и дальнейший процесс зарядки образца никак не повлиял бы на локальные состояния атомов железа в данных частицах.

С помощью формулы Шеррера по значениям ширин рефлексов дифрактограммы возможно в приближении сферических кристаллитов (частиц) оценить их средний размер: для исследуемых образцов он лежит в диапазоне 50-60 нм. Это значение превышает характерные размеры железосодержащих частиц, при которых наблюдается релаксация (например, в работе [45] размер частиц, спектр которых также представляет собой пятиступенчатый пьедестал, составляет ~10 нм или менее).

Релаксация наноразмерных областей происходит из-за того, что магнитные моменты атомов, находящихся в данной области, не связаны обменным взаимодействием с магнитными моментами остальных атомов частицы. Таким образом, можно сделать вывод, что в исходном образце присутствуют наноразмерные области с большой концентрацией трехвалентных атомов железа.

По итогам рентгенофазового анализа (рисунок 10) в исходном образце отсутствует фаза гетерозит ( $\text{FePO}_4$ ), в которой атомы железа находятся в трехвалентном состоянии. Таким образом, можно сделать вывод, что трехвалентные атомы железа, присутствующие в образце  $\text{Li}_{0.80}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{PO}_4$  и сконцентрированные в наноразмерных областях, находятся в фазе трифилит ( $\text{LiFePO}_4$ ). Также это подтверждается отличием значений сверхтонких параметров квадрупольного дублета, соответствующего данной позиции  $\text{Fe}^{3+}[\text{relax}]$  в комнатных спектрах от значений для парциальных спектров, соответствующих трехвалентным атомам железа в фазе со структурой  $\text{FePO}_4$ , в спектрах частично и максимально делитированных образцов (таблица 3), которые более подробно будут рассмотрены в следующих пунктах.

В спектрах делитированных образцов отсутствует релаксационный парциальный спектр  $\text{Fe}^{3+}[\text{relax}]$  (рисунок 13), поэтому можно сделать вывод, что атомы, находящиеся в данных областях, перестают проявлять релаксационные свойства из-за увеличения линейных размеров областей с большой

концентрацией атомов  $\text{Fe}^{3+}$  в процессе делитирования. Кроме того, можно утверждать, что данные наноразмерные области преимущественно находятся вблизи поверхности частиц образца, так как уже на первой стадии делитирования ( $\text{Li}_{0.70}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}$ ) в спектрах отсутствует данный парциальный спектр.

Вклад от двухвалентных атомов железа возможно удовлетворительно описать методом восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля (рисунок 12). В таком случае на распределении, помимо высокоинтенсивного узкого максимума, в области значений поля от 0 до 120 кЭ наблюдается малоинтенсивный «хвост» распределения, физическая интерпретация которого вызывает затруднения. Однако, можно заметить, что смоделированный спектр, соответствующий только данному «хвосту», слабо отличается от спектра в модели суперпарамагнитной релаксации с параметрами близкими к значениям параметров высокоинтенсивного максимума распределения (рисунок 12). Таким образом, для обработки данного вклада использовались два парциальных спектра: один из них в модели Гамильтона с варьируемыми значениями ширин резонансных линий относительно друг друга, соответствующий узкому максимуму, и второй – парциальный спектр в модели многоуровневой магнитной релаксации. Данные парциальные спектры и соответствующие им позиции атомов, обозначаются как  $\text{Fe}^{2+}[\text{bulk}]$  и  $\text{Fe}^{2+}[\text{relax}]$  соответственно. Подробно причины появления парциального спектра релаксационного типа будут рассмотрены в следующем пункте 3.3.3. В спектрах, измеренных при комнатной температуре ( $\sim 295$  К), для описания вклада двухвалентных атомов железа использовались два квадрупольных дублета. Значения сверхтонких параметров для вышеперечисленных парциальных спектров, полученные при обработке комнатных и низкотемпературных спектров приведены в таблицах 2 и 3. Сравнение полученных результатов с литературными данным [33] подтверждает то, что атомы железа в данных позициях находятся в двухвалентном состоянии. Значения ширин парциального спектра  $\text{Fe}^{2+}[\text{bulk}]$  уменьшаются при переходе от внешних резонансных линий к внутренним. Это говорит о том, что данный парциальный спектр описывает набор локальных

состояний с близкими значениями сверхтонкого магнитного поля на ядрах (приводящий к неоднородному попарному уширению резонансных линий в спектре). Наличие такого набора состояний является следствием присутствия структурных неоднородностей в образце, в том числе атомов допанта вблизи атомов железа.

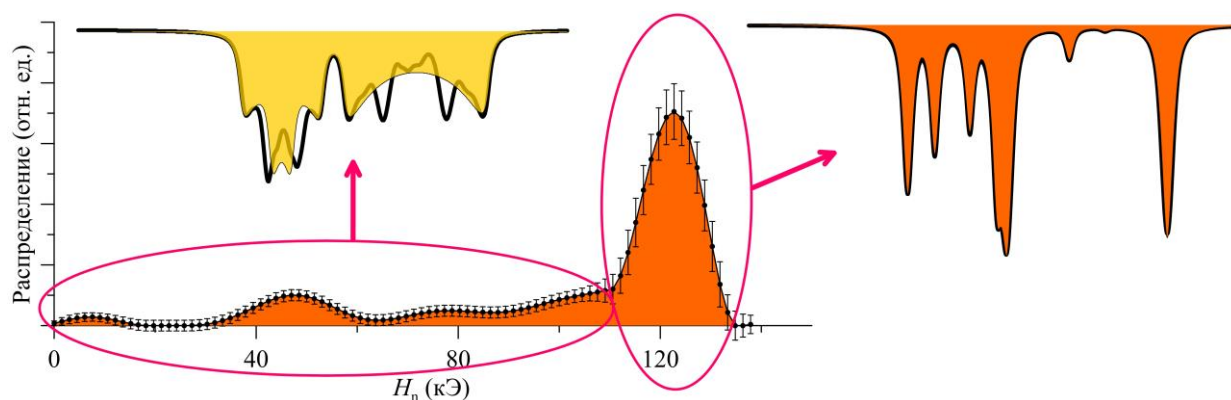


Рисунок 12. Распределение сверхтонкого магнитного поля для атомов  $\text{Fe}^{2+}$ . Также представлены смоделированные спектры, полученные из частей распределения выделенных эллипсами, и их расшифровка спектрами релаксационного типа (слева, желтого цвета) и октетом Гамильтона (справа, оранжевого цвета).

Сверхтонкие параметры наиболее интенсивного вклада – октета Гамильтона и соответствующего квадрупольного дублета – слабо отличаются от значений сверхтонких параметров парциальных спектров, соответствующих двухвалентным атомам железа в недопированных образцах  $\text{LiFePO}_4$  ( $\delta_{5.5\text{K}} = 1.35 \pm 0.01$  мм/с,  $\delta_{295\text{K}} = 1.23 \pm 0.01$  мм/с,  $e^2qQ = 5.55 \pm 0.01$  мм/с,  $\varepsilon = 1.49 \pm 0.01$  мм/с,  $H_n = 123.4 \pm 0.1$  кЭ). Следовательно, допирование образцов (появление атомов допанта в ближайшем катионном окружении двухвалентных атомов железа) слабо влияет на сверхтонкие взаимодействия ядер  $^{57}\text{Fe}$  катионов  $\text{Fe}^{2+}$ , что согласуется с ранее полученными результатами исследований литиевых фосфатов железа, допированных атомами Ni, Co, Mg и Mn [46, 23, 47, 48]. Слабое влияние допирования образцов на сверхтонкие параметры атомов железа может быть вызвано тем, что при допировании параметры элементарной ячейки изменяются слабо (таблица 1), а также тем, что атомы допанта так же, как и большая часть атомов железа в исходном образце, имеют валентность  $2+$ , из-за

чего при допировании не происходит сильного изменения пространственной симметрии зарядов.

### *3.3.3. Исследование локальных состояний атомов $Fe^{2+}$ в частично и максимально заряженных образцах $Li_xFe_{0.9}Zn_{0.1}PO_4$ ( $x = 0.70, 0.51, 0.35, 0.20$ )*

В спектрах частично и максимально заряженных образцов также присутствуют парциальные спектры, соответствующие двухвалентным атомам железа. Для описания вкладов двухвалентных атомов железа в данные спектры использовалась та же модель, что и при обработке спектров исходных образцов. Значения сверхтонких параметров парциального спектра  $Fe^{2+}[bulk]$  слабо изменяются в процессе делитирования (таблицы 2 и 3).

Парциальный спектр, подобный  $Fe^{2+}[relax]$ , представленный на рисунке 12, был также использован нами при обработке в работе [44], в которой исследовались образцы литиевого фосфата железа, допированного атомами Mg. В данной работе для обработки вклада двухвалентных атомов железа, помимо парциального спектра, схожего с  $Fe^{2+}[bulk]$ , использовался второй октет Гамильтона с большими значениями ширин резонансных линий. На основе зависимости относительных вкладов в интенсивность от степени делитирования, у которой наблюдается максимум на этапе частичного делитирования, а также по данным рентгенофазового анализа был сделан вывод, что данный парциальный спектр соответствует двухвалентным атомам железа, находящимся на границе раздела фаз со структурами трифилит ( $LiFePO_4$ ) и гетерозит ( $FePO_4$ ). Такое же поведение данного парциального спектра наблюдалось при исследовании литиевых фосфатов железа, допированных атомами Ni, Co и Mn. В данной работе нами был сделан вывод о сильном искривлении границы раздела фаз из-за присутствия в образце атомов допанта [49]. Так как значения сверхтонких параметров, а также ширины резонансной линии, парциального спектра  $Fe^{2+}[relax]$ , найденные при обработке спектров исследованных образцов, близки к значениям, полученным по итогам исследований вышеупомянутых образцов ( $\delta_{5.5K} = 1.35-1.36$  мм/с,  $\varepsilon = 1.6-1.7$  мм/с,  $\Gamma \sim 0.8$  мм/с), то можно утверждать, что данный парциальный спектр также соответствует

двухвалентным атомам железа, находящимся на границе раздела фаз со структурами  $\text{LiFePO}_4$  и  $\text{FePO}_4$ .

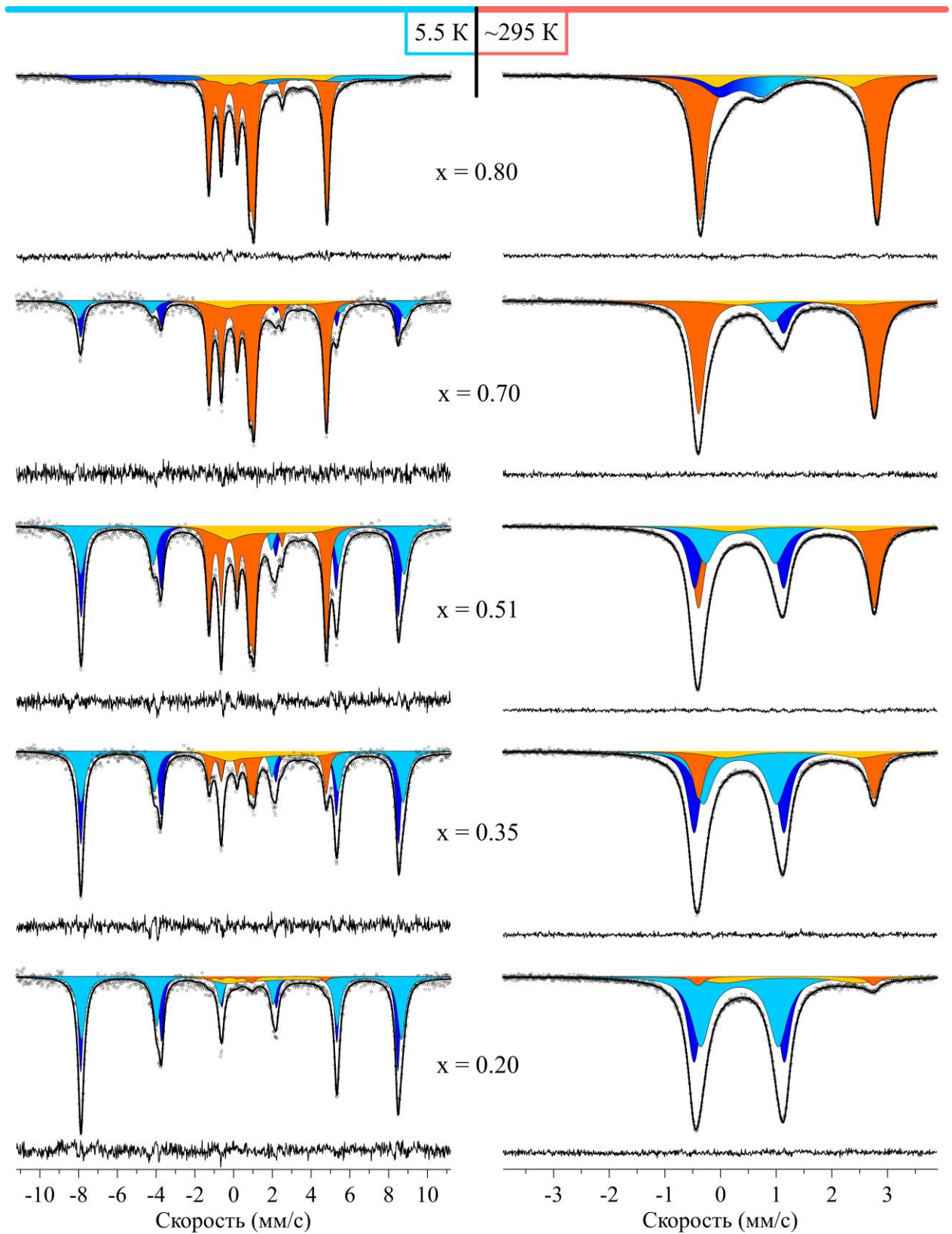


Рисунок 13. Результаты совместной обработки мессбауэровских спектров образцов  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{PO}_4$ , измеренных при температурах 5.5 К и 295 К.



Таблица 2. Значения параметров и их стандартные отклонения статистических ошибок\* для парциальных спектров, соответствующих атомам железа в различных локальных состояниях в образцах  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{PO}_4$ .

x	Позиция	RI, %	$\delta$ , мм/с	$e^2qQ$ , мм/с	$H_n$ , кЭ	$\theta$ , °	$\varphi$ , °	$\Gamma$ , мм/с
0.80	Fe <sup>3+</sup> [relax]	22.5±0.5	0.57	$\epsilon$ , мм/с -0.35±0.01	530	$\alpha$ 1.3±0.2		0.59±0.01
	Fe <sup>2+</sup> [bulk]	67.1±0.4	1.36±0.01	5.58±0.01	123.04±0.05	0	0	0.32±0.01 0.28±0.01 0.25±0.01
	Fe <sup>2+</sup> [relax]	10.4±0.4	1.36±0.01	$\epsilon$ , мм/с 1.55±0.02	129.0±3.0	$\alpha$ 1.26±0.09		0.51±0.02
	Fe <sup>3+</sup> [4Fe <sup>3+</sup> ]	18.0±0.2	0.55±0.01	-2.59±0.01	499.2±0.5	33.0±0.3	88	0.34±0.02
0.70	Fe <sup>3+</sup> [mod]	15.5±0.9	0.55±0.01	-1.85±0.02	519.0±1.0	59.0±2.0	13.9±0.7	0.59±0.05
	Fe <sup>2+</sup> [bulk]	58.3±0.7	1.35±0.01	5.55±0.01	122.0±0.1	0	0	0.32±0.01 0.28±0.01 0.26±0.01
	Fe <sup>2+</sup> [relax]	8.2±0.7	1.35±0.01	$\epsilon$ , мм/с 1.67±0.08	122.0±0.1	$\alpha$ 0.0±0.6		0.93±0.07
	Fe <sup>3+</sup> [4Fe <sup>3+</sup> ]	29.3±0.3	0.55±0.01	-2.59±0.01	498.9±0.2	33.9±0.1	88	0.35±0.01
0.51	Fe <sup>3+</sup> [mod]	25.0±0.7	0.55±0.01	-2.03±0.01	513.6±0.5	56.0±1.0	26.0±2.0	0.57±0.02 0.47±0.02 0.39±0.02
	Fe <sup>2+</sup> [bulk]	36.7±0.4	1.35±0.01	5.55±0.01	121.7±0.1	0	0	0.34±0.01 0.28±0.01 0.25±0.01
	Fe <sup>2+</sup> [relax]	9.0±0.4	1.35±0.01	$\epsilon$ , мм/с 1.63±0.07	121.7±0.1	$\alpha$ 0.0±0.3		0.89±0.03
	Fe <sup>3+</sup> [4Fe <sup>3+</sup> ]	37.4±0.7	0.54±0.01	-2.61±0.01	499.7±0.2	33.8±0.1	88	0.32±0.01
0.35	Fe <sup>3+</sup> [mod]	35.0±1.0	0.54±0.01	-2.13±0.02	511.0±0.5	52.3±1.0	31.0±2.0	0.54±0.02 0.46±0.02 0.36±0.02
	Fe <sup>2+</sup> [bulk]	18.8±0.3	1.35±0.01	5.54±0.01	121.5±0.3	0	0	0.35±0.02 0.29±0.01 0.24±0.01
	Fe <sup>2+</sup> [relax]	9.0±0.6	1.35±0.01	$\epsilon$ , мм/с 1.58±0.05	121.5±0.3	$\alpha$ 0.6±0.4		0.82±0.04
	Fe <sup>3+</sup> [4Fe <sup>3+</sup> ]	41.0±1.0	0.55±0.01	-2.62±0.01	498.7±0.2	32.6±0.1	88	0.29±0.01
0.20	Fe <sup>3+</sup> [mod]	48.0±1.0	0.55±0.01	-2.25±0.01	505.7±0.4	44.3±0.7	46.0±2.0	0.51±0.01 0.44±0.01 0.38±0.01
	Fe <sup>2+</sup> [bulk]	2.95±0.07	1.31±0.03	5.5±0.1	122	0	0	0.33±0.07
	Fe <sup>2+</sup> [relax]	8.2±0.6	1.31±0.03	$\epsilon$ , мм/с 1.6	122	$\alpha$ 0.6±0.5		0.89±0.05

\*Значения, представленные без стандартных отклонений, были зафиксированы

Таблица 3. Значения параметров и их стандартные отклонения статистических ошибок для парциальных спектров, соответствующих атомам железа в различных локальных состояниях в образцах  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{PO}_4$ .

x	Позиция	RI, %	$\delta$ , мм/с	$\varepsilon$ , мм/с	$\Gamma$ , мм/с
0.80	$\text{Fe}^{3+}[\text{relax}]$	$20.2 \pm 0.2$	$0.43 \pm 0.01$	$0.35 \pm 0.01$	$0.59 \pm 0.01$
	$\text{Fe}^{2+}[\text{bulk}]$	$69.1 \pm 0.3$	$1.22 \pm 0.01$	$1.48 \pm 0.01$	$0.27 \pm 0.01$
	$\text{Fe}^{2+}[\text{relax}]$	$10.7 \pm 0.4$	$1.17 \pm 0.01$	$1.14 \pm 0.01$	$0.50 \pm 0.02$
0.70	$\text{Fe}^{3+}[4\text{Fe}^{3+}]$	$18.0 \pm 0.9$	$0.43 \pm 0.01$	$0.75 \pm 0.01$	$0.28 \pm 0.01$
	$\text{Fe}^{3+}[\text{mod}]$	$15.5 \pm 0.9$	$0.46 \pm 0.01$	$0.53 \pm 0.01$	$0.38 \pm 0.01$
	$\text{Fe}^{2+}[\text{bulk}]$	$58.4 \pm 0.6$	$1.22 \pm 0.01$	$1.47 \pm 0.01$	$0.26 \pm 0.01$
0.51	$\text{Fe}^{2+}[\text{relax}]$	$8.2 \pm 0.8$	$1.41 \pm 0.02$	$1.02 \pm 0.03$	$0.93 \pm 0.07$
	$\text{Fe}^{3+}[4\text{Fe}^{3+}]$	$29.3 \pm 0.9$	$0.43 \pm 0.01$	$0.75 \pm 0.01$	$0.27 \pm 0.01$
	$\text{Fe}^{3+}[\text{mod}]$	$25.3 \pm 0.9$	$0.45 \pm 0.01$	$0.59 \pm 0.01$	$0.39 \pm 0.01$
	$\text{Fe}^{2+}[\text{bulk}]$	$36.3 \pm 0.3$	$1.22 \pm 0.01$	$1.47 \pm 0.01$	$0.25 \pm 0.01$
0.35	$\text{Fe}^{2+}[\text{relax}]$	$9.1 \pm 0.4$	$1.37 \pm 0.01$	$1.09 \pm 0.02$	$0.9 \pm 0.03$
	$\text{Fe}^{3+}[4\text{Fe}^{3+}]$	$37.0 \pm 2.0$	$0.43 \pm 0.01$	$0.75 \pm 0.01$	$0.26 \pm 0.01$
	$\text{Fe}^{3+}[\text{mod}]$	$34.0 \pm 2.0$	$0.44 \pm 0.01$	$0.61 \pm 0.01$	$0.38 \pm 0.01$
	$\text{Fe}^{2+}[\text{bulk}]$	$19.6 \pm 0.4$	$1.22 \pm 0.01$	$1.47 \pm 0.01$	$0.24 \pm 0.01$
0.2	$\text{Fe}^{2+}[\text{relax}]$	$9.4 \pm 0.6$	$1.33 \pm 0.01$	$1.12 \pm 0.02$	$0.81 \pm 0.04$
	$\text{Fe}^{3+}[4\text{Fe}^{3+}]$	$40.0 \pm 2.0$	$0.43 \pm 0.01$	$0.76 \pm 0.01$	$0.27 \pm 0.01$
	$\text{Fe}^{3+}[\text{mod}]$	$46.0 \pm 2.0$	$0.44 \pm 0.01$	$0.65 \pm 0.01$	$0.38 \pm 0.01$
	$\text{Fe}^{2+}[\text{bulk}]$	$3.7 \pm 0.5$	$1.21 \pm 0.01$	$1.47 \pm 0.01$	$0.23 \pm 0.02$
	$\text{Fe}^{2+}[\text{relax}]$	$10.3 \pm 0.8$	$1.29 \pm 0.01$	$1.14 \pm 0.03$	$0.89 \pm 0.05$

Причин релаксации магнитных моментов атомов  $\text{Fe}^{2+}$ , находящихся на границе раздела фаз, может быть несколько. Во-первых, магнитные моменты в фазах трифилит  $\text{LiFePO}_4$  и гетерозит  $\text{FePO}_4$  направлены примерно под углом  $77.5^\circ$  относительно друг друга [5]. При этом энергия суперобменного взаимодействия  $\text{Fe}^{3+} - \text{O} - \text{Fe}^{2+}$  может быть сравнима с  $\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Fe}^{2+}$ . Во-вторых, окружение атомов железа, находящихся на границе раздела фаз, сильно искажено из-за различия параметров элементарных ячеек  $\text{LiFePO}_4$  и  $\text{FePO}_4$ , что

приводит к изменению длин и углов связи Fe – O – Fe. Совокупность этих факторов может привести к наличию нескольких направлений магнитных моментов атомов, при которых будет достигаться минимум энергии, и малого потенциального барьера между данными состояниями, что приведет к их релаксации.

Параметры парциального спектра  $\text{Fe}^{2+}[\text{relax}]$  соответствуют случаю медленной релаксации, когда время релаксации много больше времени жизни возбужденного состояния ядра  $^{57}\text{Fe}$  ( $\tau_n \sim 10^{-7}$  с), т.е.  $R \ll 1/\tau_n$ . В таком пределе метод мессбауэровской спектроскопии слабо чувствителен к параметру  $R$ , из-за чего найти его точное значение затруднительно. Также для данных атомов  $\text{Fe}^{2+}$  методами мессбауэровской спектроскопии не удастся разделить вклады от различных состояний двухвалентных атомов железа на границе раздела фаз из-за высокой степени неоднородности (что проявляется в виде больших значений ширины мессбауэровской линии поглощения:  $\Gamma \approx 0.9$  мм/с) локального окружения атомов железа на границе раздела фаз трифилит и гетерозит. Причиной данной неоднородности является достаточно сильные искажения кристаллической структуры в данной области. Таким образом, значения сверхтонких параметров парциального спектра  $\text{Fe}^{2+}[\text{relax}]$ , являются усредненными значениями по всему набору позиций двухвалентных атомов железа на границе раздела фаз.

Существенное отличие полученных в данной работе результатов, от итогов исследований литиевых фосфатов железа, допированные другими элементами, заключается в том, что относительный вклад в интенсивность парциального спектра  $\text{Fe}^{2+}[\text{relax}]$  в спектры исследованных образцов на различных этапах делитирования остается практически неизменным и равен 9-10% (рисунок 14 и таблица 2). Это говорит о том, что площадь раздела фаз также практически не изменяется в процессе зарядки образца. Кроме того, относительный вклад парциального спектра  $\text{Fe}^{2+}[\text{relax}]$  в спектры исследованных образцов, заметно меньше, чем в случае частично заряженных образцов допированных атомами Ni, Co и Mn (с той же концентрацией атомов допанта), и близка к значениям в случае

недопированных образцов  $\text{LiFePO}_4$ . Это говорит о том, что площадь границы раздела фаз, образующаяся в процессе делитирования, в исследуемых образцах меньше, чем в ранее исследованных литиевых фосфатах железа.

Можно заметить, что значение сдвига мессбауэровской линии парциального спектра  $\text{Fe}^{2+}[\text{relax}]$  заметно различается в случае спектров образцов  $\text{Li}_{0.80}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{PO}_4$  (исходного) и  $\text{Li}_{0.70}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{PO}_4$  (на начальном этапе делитирования). Так как по данным рентгенофазового анализа исходный образец является однофазным, в нем отсутствует граница между фазами с разными кристаллическими структурами (трифилит и гетерозит). Поэтому атомы железа в позиции  $\text{Fe}^{2+}[\text{relax}]$  в исходном образце по-видимому находятся на границе наноразмерных областей с большой концентрацией атомов  $\text{Fe}^{3+}$ , кристаллическая структура которых не отличается от структуры остального образца (данные области были рассмотрены в пункте 3.3.2.) В то же время, делитированные образцы по данным рентгенофазового анализа являются двухфазными (рисунок 15), что свидетельствует о возможности наличия в них границы раздела фаз, на которой находятся атомы железа в позиции  $\text{Fe}^{2+}[\text{relax}]$ . Таким образом, причиной уменьшения сдвига резонансной линии может являться различие локальных состояний атомов  $\text{Fe}^{2+}$  на границе раздела фаз с разными структурами и на границе наноразмерных областей с большой концентрацией трехвалентных атомов железа.

На рисунке 14 представлены зависимости атомных концентраций (процентных содержаний) Fe в различных локальных состояниях, обнаруженных в результате обработки мессбауэровских спектров в рамках вышеописанной модели, от степени делитирования (атомной концентрации Li) и процентное содержание атомов Zn, значение которого постоянно и равно 10%. Для сравнения данных, полученных разными методами, на рисунке 14 штриховой линией также отмечена зависимость мольной доли фазы со структурой  $\text{FePO}_4$  от атомной концентрации лития, полученная методом рентгенофазового анализа. По результатам рентгенофазового анализа (рисунок 15) все образцы (за исключением исходного образца, являющегося однофазным) являются

двухфазными – при делитировании уменьшается доля фазы трифилит  $\text{LiFePO}_4$  и увеличивается доля фазы гетерозит  $\text{FePO}_4$ , поэтому часть графика над штриховой линией на рисунке 14 соответствует мольной доли фазы трифилит  $\text{LiFePO}_4$ .

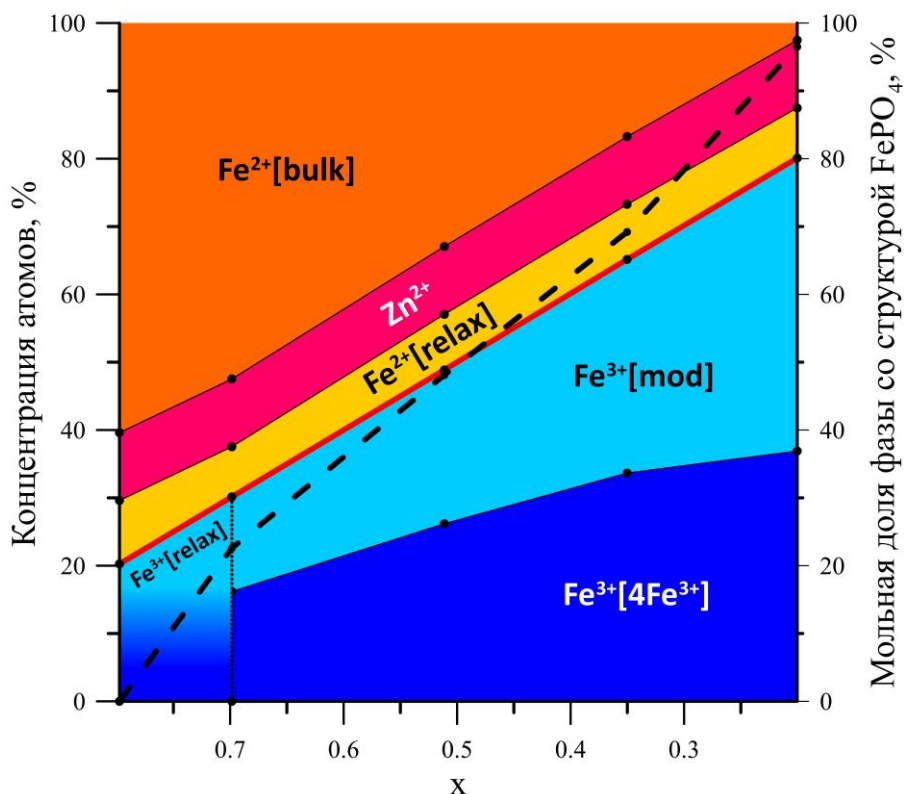


Рисунок 14. Зависимость концентраций атомов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в различных локальных состояниях, полученные методами мессбауэровской спектроскопии, а также концентрации атомов  $\text{Zn}^{2+}$  от атомной концентрации  $\text{Li}$  (процент указан относительно всех атомов, находящихся в кристаллографической позиции атомов  $\text{Fe}$ ). Красной линией отмечена зависимость концентрации всех трехвалентных атомов. Штриховой линией на рисунке отмечена зависимость мольной доли фазы со структурой  $\text{FePO}_4$ , полученной из рентгенофазового анализа.

Присутствие атомов  $\text{Fe}^{2+}$  в разных кристаллических структурах предполагает заметное различие значений ГЭП в данных позициях из-за различия параметров элементарной ячейки, а следовательно, и межатомных расстояний. Атомы железа в позиции  $\text{Fe}^{2+}[\text{bulk}]$  не могут находиться в фазе гетерозит  $\text{FePO}_4$ , так как значения сверхтонких параметров для данной позиции близки к значениям в случае недопированного образца  $\text{LiFePO}_4$ , в котором двухвалентные атомы железа находятся в фазе трифилит. Таким образом, сравнив данные рентгенофазового анализа с мессбауэровскими данными (рисунк 14), можно сделать вывод, что катионы  $\text{Fe}^{2+}$ , которым соответствует

релаксационный парциальный спектр  $\text{Fe}^{2+}[\text{relax}]$ , находятся в разных кристаллических структурах в зависимости от степени делитирования (в фазе трифилит в случае исходного образца и в фазе гетерозит – в случае максимально делитированного образца). Это подтверждается заметным изменением значений сверхтонких параметров у данного парциального спектра в процессе делитирования (таблица 3).

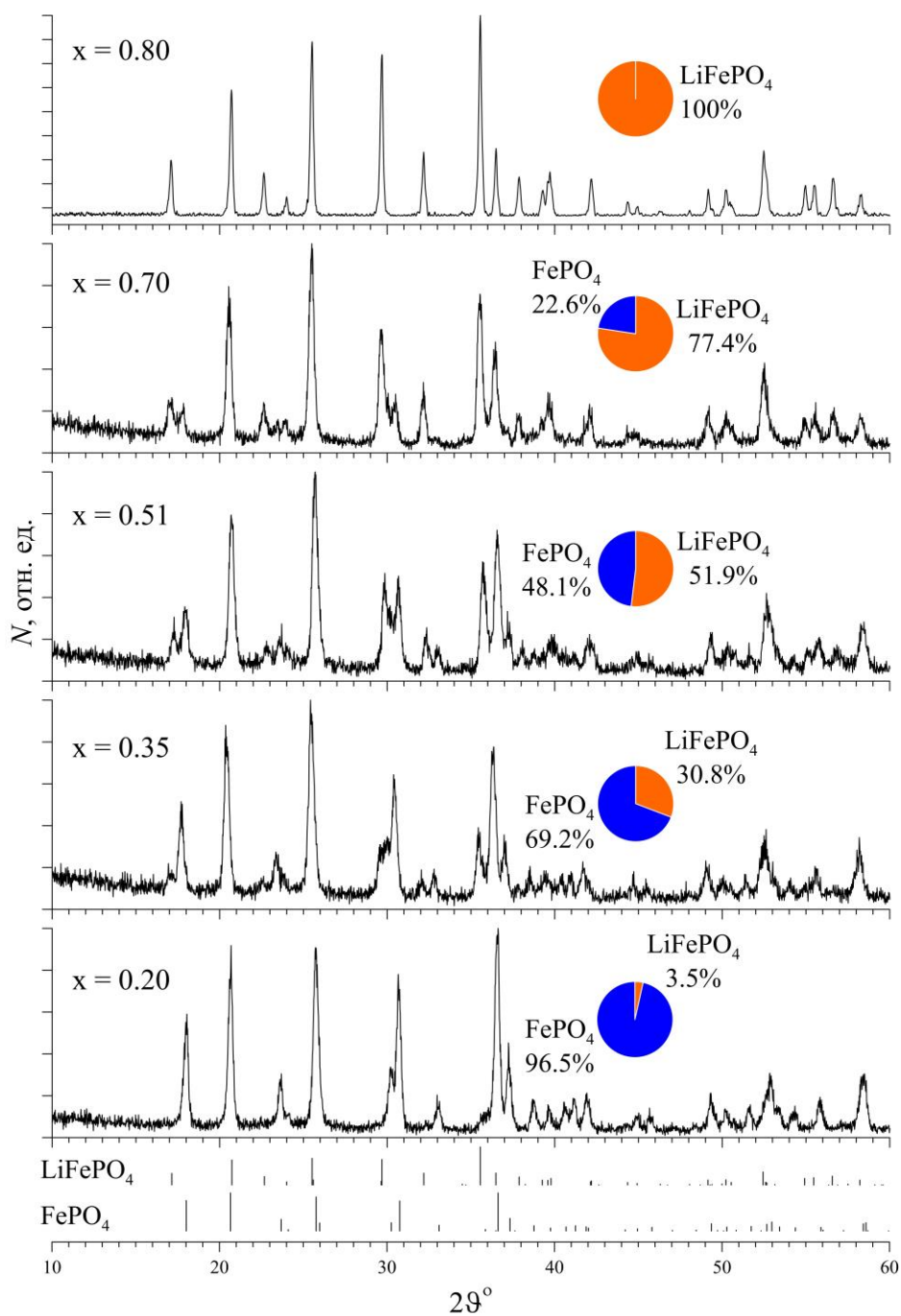


Рисунок 15. Рентгеновские дифрактограммы исследованных образцов  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{PO}_4$ . На круговых диаграммах показаны процентные содержания фаз с различными структурами.

### 3.3.4. Исследование локальных состояний атомов $Fe^{3+}$ в частично и максимально заряженных образцах $Li_xFe_{0.9}Zn_{0.1}PO_4$ ( $x = 0.70, 0.51, 0.35, 0.20$ )

Как обсуждалось ранее, характер влияния допирования атомами цинка на парциальный спектр трехвалентных атомов железа намного более ярко выражен, чем на парциальный спектр двухвалентных атомов железа. Заметная асимметрия резонансных линий, которая отмечалась в пункте 3.1., говорит о том, что для обработки вклада атомов  $Fe^{3+}$  необходимо использовать как минимум два парциальных спектра, соответствующих атомам  $Fe^{3+}$  в сильно различающихся локальных состояниях. Значения сверхтонких параметров парциальных спектров, полученных при обработке низкотемпературных и комнатных спектров представлены в таблицах 2 и 3. Литературные данные [33] подтверждают, что оба дублета и соответствующие им в низкотемпературных спектрах октеты, присутствующие на спектрах делитированных образцов, соответствуют трехвалентным атомам железа.

После допирования литиевого фосфата железа, поскольку концентрация атомов цинка в образце относительно мала, некоторые части структуры могли остаться практически неизменными с точки зрения ближайшего локального окружения атомов железа и сверхтонких параметров мессбауэровского спектра. В данных частях структуры атомы железа находятся в практически таком же локальном состоянии, как и в недопированном образце  $FePO_4$ . В ближайшем катионном окружении таких атомов железа присутствуют 4 атома железа и отсутствуют атомы цинка. Поэтому для обработки вклада трехвалентных атомов железа в спектры частично и максимально делитированных образцов, допированных атомами цинка, использовалась модель, включающая в себя октет Гамильтона, соответствующий данной позиции, обозначаемой в дальнейшем как  $Fe^{3+}[4Fe^{3+}]$  (соответствующий парциальный спектр будет обозначаться аналогично). Значения сверхтонких параметров для данной позиции атомов  $Fe^{3+}$ , хорошо известны из ранее проведенных исследований образцов  $FePO_4$ . Однако, в спектрах частично и максимально делитированных исследуемых образцов, из-за сильных корреляций значения угла  $\phi$  у парциального спектра  $Fe^{3+}[4Fe^{3+}]$  со

значениями параметров других парциальных спектров, невозможно точно определить их значения. Поэтому при обработке значение угла  $\varphi$  не варьировалось и было зафиксировано. По результатам обработки недопированных образцов установлено, что данное значение равно  $88^\circ$ . Слабое изменение значения функционала  $\chi^2$  по сравнению с обработкой без фиксирования значения угла  $\varphi$ , а также близкие значения остальных сверхтонких параметров к значениям, наблюдаемому в случае недопированного образца ( $\delta_{5.5\text{К}} = 0.54 \pm 0.01$  мм/с,  $\delta_{295\text{К}} = 0.43 \pm 0.01$  мм/с,  $e^2qQ = -2.66 \pm 0.01$  мм/с,  $\varepsilon = 0.77 \pm 0.01$  мм/с,  $H_n = 501.2 \pm 0.1$  кЭ,  $\theta = 33.29 \pm 0.03^\circ$ ,  $\eta = 1$ ) подтверждают корректность такого предположения.

В исследуемых образцах при зарядке могут появляться позиции трехвалентных атомов железа с различным количеством трехвалентных ( $\text{Fe}^{3+}$ ) и двухвалентных ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) атомов в ближайшем катионном окружении. Позиции атомов железа, находящихся в таких локальных состояниях, и соответствующий им парциальный спектр будут обозначаться как  $\text{Fe}^{3+}[\text{mod}]$ . Поэтому для описания вклада трехвалентных атомов железа в спектры частично и максимально заряженных образцов использовался также второй парциальный спектр, соответствующий данным локальным состояниям  $\text{Fe}^{3+}[\text{mod}]$ , но уже в модели Гамильтона с различными значениями ширин резонансных линий. Таким образом, данный парциальный спектр соответствует набору локальных состояний трехвалентных атомов железа с ближайшим окружением отличным от окружения атомов в позиции  $\text{Fe}^{3+}[4\text{Fe}^{3+}]$ .

В отличие от параметров парциального спектра  $\text{Fe}^{3+}[4\text{Fe}^{3+}]$ , значения которых остаются практически постоянными на всех этапах процесса делитирования, в случае спектра  $\text{Fe}^{3+}[\text{mod}]$ , заметны изменения константы квадрупольного взаимодействия, сверхтонкого магнитного поля и его направления относительно главных осей тензора градиента электрического поля (рисунок 16 и таблица 2).



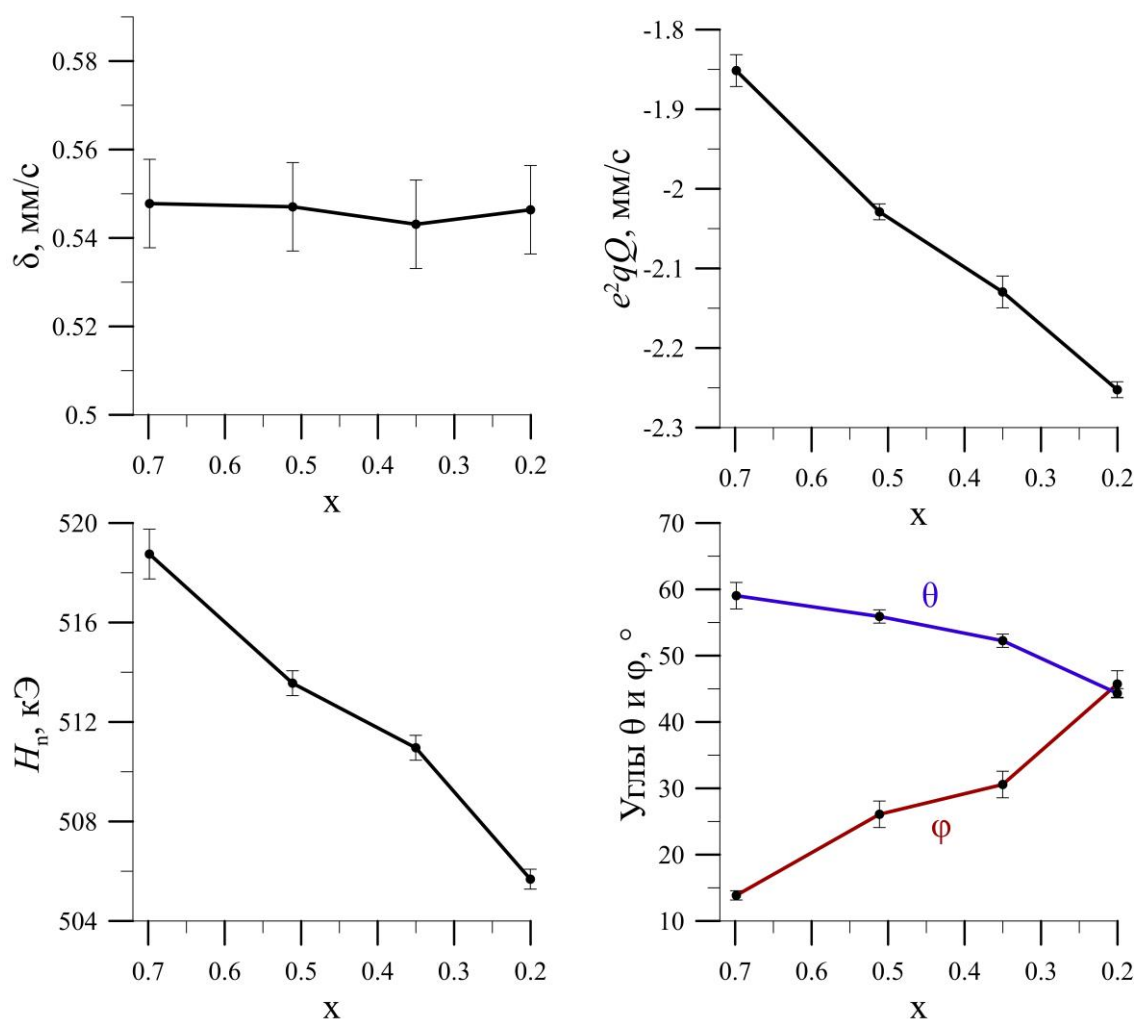


Рисунок 16. Графики зависимостей значений сверхтонких параметров парциального спектра  $Fe^{3+}[\text{mod}]$  от атомной концентрации Li – x в образцах  $Li_xFe_{0.9}Zn_{0.1}PO_4$ .

Первым фактором, влияющим на изменение значений сверхтонких параметров парциального спектра  $Fe^{3+}[\text{mod}]$ , является изменение концентрации трехвалентных атомов железа с различным ближайшим катионным окружением, так как он соответствует совокупности локальных состояний. Так как в процессе делиитирования относительный вклад парциального спектра  $Fe^{2+}[\text{relax}]$ , соответствующего двухвалентным атомам железа на границе раздела фаз со структурами  $LiFePO_4$  и  $FePO_4$ , изменяется слабо, а относительный вклад парциального спектра  $Fe^{3+}[\text{mod}]$  увеличивается, изменение его сверхтонких параметров преимущественно обусловлено увеличением концентрации трехвалентных атомов железа, у которых в ближайшем катионном окружении,

помимо трехвалентных атомов железа, присутствует один или несколько атомов допанта  $Zn^{2+}$ .

Как это видно на рисунке 14, соотношение концентраций трех и двухвалентных атомов не соответствует соотношению мольных долей фаз со структурами  $FePO_4$  и  $LiFePO_4$  при разных степенях делитирования. На ранних этапах зарядки часть трехвалентных атомов железа находится в фазе трифилит  $LiFePO_4$ , а на поздних этапах наблюдается противоположная ситуация – часть двухвалентных атомов находится в фазе гетерозит  $FePO_4$ . Также важно отметить, что на рисунке 16 угол наклона зависимости мольной доли фазы со структурой  $FePO_4$  больше, чем у зависимости концентрации трехвалентных атомов, отмеченной красной линией. Таким образом можно сделать вывод, что в процессе делитирования отношение концентраций атомов железа в фазах со структурами  $FePO_4$  и  $LiFePO_4$  увеличивается быстрее, чем отношение концентраций трех- и двухвалентных атомов в образце.

Как обсуждалось ранее в пункте 3.3.3. кристаллическая структура, в которой находятся атомы железа, сильно влияет на значения ГЭП в области расположения ядра. Из-за того, что значения сверхтонких параметров для позиции  $Fe^{3+}[4Fe^{3+}]$  близки к значениям, наблюдаемым в случае недопированного образца  $Fe^{3+}PO_4$ , атомы железа в данной позиции не могут находиться в фазе трифилит  $LiFePO_4$ . Из этого следует, что на начальных этапах зарядки одна часть атомов железа, соответствующих позиции  $Fe^{3+}[mod]$  находится в фазе гетерозит  $FePO_4$ , а другая часть – в фазе трифилит  $LiFePO_4$ . Таким образом, вторым фактором, влияющим на ранее отмеченное изменение параметров парциального спектра  $Fe^{3+}[mod]$  в процессе делитирования, по крайней мере на ранних этапах, является уменьшение концентрации трехвалентных атомов железа, находящихся в фазе трифилит  $LiFePO_4$ .

В процессе делитирования увеличивается концентрация трехвалентных атомов железа с одним или несколькими атомами цинка в ближайшем катионном окружении, при этом в случае максимально делитированного образца относительный вклад от двухвалентных атомов железа, находящихся на границе

раздела фаз ( $\text{Fe}^{2+}[\text{relax}]$ ) довольно мал, по сравнению с вкладом от позиции  $\text{Fe}^{3+}[\text{mod}]$ . Поэтому можно сделать вывод, что парциальный спектр  $\text{Fe}^{3+}[\text{mod}]$  в спектре максимально делитированного образца преимущественно соответствует трехвалентных атомов железа с одним или несколькими атомами  $\text{Zn}^{2+}$  в ближайшем катионном окружении. Таким образом, можно определить различие значений сверхтонких параметров для трехвалентных атомов железа, в ближайшем катионном окружении которых находятся атомы  $\text{Zn}^{2+}$ , по сравнению с трехвалентными атомами железа в недопированном образце  $\text{FePO}_4$ . Сверхтонкое магнитное поля и константа квадрупольного взаимодействия увеличиваются на  $\Delta H_n \approx 6$  кЭ,  $\Delta e^2qQ \approx 0.5$  мм/с. Также получены другие значения полярного и азимутального углов, определяющих направление сверхтонкого магнитного поля относительно главных осей тензора ГЭП (таблицы 2 и 3).

### *3.3.5. Сравнение полученных результатов с известными моделями делитирования*

Одной из важнейших задач исследований литиевых фосфатов железа является создание модели, описывающей процессы деинтеркаляции атомов лития и электронов из структуры. Наиболее известные модели были описаны ранее в пункте 1.2. В связи с монотонным изменением сверхтонких параметров парциальных спектров в процессе зарядки, можно было бы предположить, что процесс зарядки протекает через формирование твердого раствора, однако такому предположению явно противоречат данные рентгенофазового анализа, по результатам которых на всех этапах зарядки существует две хорошо разрешенные фазы. Нередко применяется модель гетерогенного зерна [7], однако она также не соответствует экспериментальным данным, полученным в настоящей работе, так как в данной модели должно происходить заметное уменьшение площади границы между незаряженной и заряженной фазами – в процессе зарядки уменьшается площадь поверхности «ядра», состоящего из фазы  $\text{LiFePO}_4$ , которое в данной модели считается сферическим.

В работе [10], где описывается модель «домино-каскад», авторы утверждают, что энергия необходимая для начала зарядки частицы намного

больше энергии, необходимой для движения границы раздела фаз в монокристаллах малого размера ( $< 100$  нм). В связи с этим предположением, вероятность нахождения двухфазных частиц в образце, состоящем из частиц малого размера, крайне мала. Изменение сверхтонких параметров атомов в позиции  $\text{Fe}^{3+}[\text{mod}]$  на протяжении всего процесса делитирования не может быть объяснено в рамках данного предположения, так как в таком случае локальные состояния атомов железа в разных частицах должны были бы сильно различаться, что статистически является крайне маловероятным. При этом, в настоящей работе наблюдается взаимное влияние двух- и трехвалентных атомов железа на локальные состояния друг друга, что говорит о присутствии в образце границы раздела фаз, а следовательно, и о наличии двухфазных частиц. В рамках данной модели граница раздела фаз между  $\text{LiFePO}_4$  и  $\text{FePO}_4$ , образование которой подробно описано в пункте 1.2. и представлено на рисунке 6, будет представлять собой плоскость (параллельную плоскости  $bc$ ), движущуюся вдоль оси  $a$ . Если предположить, что из-за наличия в исследованных литиевых фосфатах железа «дефектов» в виде атомов Zn не выполняется предположение о малости энергии, необходимой для движения границы раздела фаз, по сравнению с энергией, необходимой для начала делитирования частицы, то процесс делитирования будет происходить во всех частицах не последовательно, а одновременно. В таком случае можно будет наблюдать двухфазные частицы с границей раздела фаз, площадь которой слабо изменяется в процессе зарядки. Также может объяснять полученные результаты модифицированная модель гетерогенного зерна [9]. В данной модели, предполагается формирование «ядра» в форме эллипсоида, что приводит к тому, что площадь границы между незаряженной и заряженной фазами может слабо меняться в процессе зарядки, как это видно на рисунке 5. Таким образом, в моделях, учитывающих анизотропные свойства проводимости данной структуры, есть возможность формирования границы раздела фаз, площадь которой слабо изменяется в процессе делитирования.

В настоящей работе было установлено, что отношение концентраций атомов железа в фазах со структурами гетерозит ( $\text{FePO}_4$ ) и трифилит ( $\text{LiFePO}_4$ ) увеличивается быстрее, чем отношение концентраций трех- и двухвалентных атомов металлов (Fe и Zn) в образце. Это говорит об изменяющейся в процессе зарядки растворимости атомов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в фазах гетерозит и трифилит соответственно: в начале процесса часть атомов  $\text{Fe}^{3+}$  находится в фазе со структурой  $\text{LiFePO}_4$ , в то время как в максимально делитированном образце уже атомы  $\text{Fe}^{2+}$  находятся в фазе со структурой  $\text{FePO}_4$ . Переход атомов железа в трехвалентное состояние происходит преимущественно вблизи границы раздела фаз со структурами  $\text{LiFePO}_4$  и  $\text{FePO}_4$  (из-за структурных дислокаций в этой области). Поэтому, вероятней всего данное изменение растворимости атомов Fe происходит непосредственно вблизи границы раздела фаз. Следовательно, переход атома железа в трехвалентное состояние в процессе делитирования не подразумевает изменения кристаллической структуры вблизи того же атома. Таким образом, используемое во многих моделях предположение о том, что граница раздела фаз разделяет как фазы с кристаллическими структурами  $\text{LiFePO}_4$  и  $\text{FePO}_4$ , так и области содержащие катионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в данном случае является неверным. Данное явление никак не учитывается в вышеописанных моделях делитирования, однако оно может играть крайне важную роль для понимания механизмов процесса зарядки в замещенных литиевых фосфатах железа.

## **Заключение. Основные результаты и выводы.**

Методами мессбауэровской спектроскопии и рентгенодифракционного анализа проведены исследования исходного и подверженных процессу электрохимического делитирования литиевых фосфатов железа, допированных атомами цинка  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{PO}_4$ . В результате исследований установлено следующее.

- Исходный образец, несмотря на заметное содержание трехвалентных атомов железа (~20%), содержит только фазу со структурой  $\text{LiFePO}_4$ .

- В исходном образце происходит релаксация магнитных моментов трехвалентных атомов железа, что обусловлено наличием в нём наноразмерных областей с большой концентрацией атомов  $\text{Fe}^{3+}$ . Размеры данных областей увеличиваются при делитировании.

- На ранних этапах делитирования часть трехвалентных атомов железа находится в фазе со структурой  $\text{LiFePO}_4$ , а в максимально делитированном образце часть двухвалентных атомов железа находится в фазе со структурой  $\text{FePO}_4$ . Таким образом, в процессе делитирования отношение концентраций атомов железа в фазах со структурами  $\text{FePO}_4$  и  $\text{LiFePO}_4$  увеличивается быстрее, чем отношение концентраций трех- и двухвалентных атомов в образце.

- В допированном литиевом фосфате железа существуют локальные состояния атомов  $\text{Fe}^{3+}$ , обусловленные наличием в их ближайшем катионном окружении, помимо атомов  $\text{Fe}^{3+}$ , двухвалентных атомов  $\text{Fe}^{2+}$  и/или  $\text{Zn}^{2+}$ . Значения сверхтонких параметров парциального спектра, соответствующего этим локальным состояниям, заметно изменяются в процессе делитирования, что обусловлено как изменением концентраций атомов  $\text{Fe}^{3+}$  с различным числом атомов  $\text{Zn}^{2+}$  в ближайшем катионном окружении, так и уменьшением концентрации атомов  $\text{Fe}^{3+}$ , находящихся в структуре  $\text{LiFePO}_4$ .

- В допированном литиевом фосфате железа при максимальном делитировании существует локальное состояние атомов  $\text{Fe}^{3+}$ , обусловленное в основном наличием в их ближайшем катионном окружении атомов  $\text{Zn}^{2+}$ . Такому локальному состоянию, по сравнению с локальным состоянием атомов  $\text{Fe}^{3+}$ ,

имеющих в ближайшем катионном окружении только атомы  $\text{Fe}^{3+}$ , соответствуют:

- бóльшее значение сверхтонкого магнитного поля (на  $\Delta H_n \approx 6$  кЭ),
- бóльшее значение константы квадрупольного взаимодействия (на  $\Delta e^2qQ \approx 0.5$  мм/с),
- другое направление сверхтонкого магнитного поля относительно главных осей тензора градиента электрического поля.

● Существуют локальные состояния атомов  $\text{Fe}^{2+}$ , находящихся на границе раздела фаз  $\text{LiFePO}_4$  и  $\text{FePO}_4$ , площадь которой практически не изменяется в процессе делитирования.

## Список литературы

- [1] Fergus J. W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries //Journal of power sources. – 2010. – Т. 195. – №. 4. – С. 939-954.
- [2] Delacourt C. et al. The existence of a temperature-driven solid solution in  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  for  $0 \leq X \leq 1$  //Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group. – 2011. – С. 192-198.
- [3] Pinus I. Y. et al. Cation mobility in modified  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Ga}_x(\text{PO}_4)_3$  lithium titanium NASICON phosphates //Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2009. – Т. 54. – №. 8. – С. 1173-1176.
- [4] Andersson A. S. et al. Lithium extraction/insertion in  $\text{LiFePO}_4$ : an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study //Solid State Ionics. – 2000. – Т. 130. – №. 1-2. – С. 41-52.
- [5] Rouse G. et al. Magnetic structures of the triphylite  $\text{LiFePO}_4$  and of its delithiated form  $\text{FePO}_4$  //Chemistry of materials. – 2003. – Т. 15. – №. 21. – С. 4082-4090.
- [6] Whittingham M. S. et al. Some transition metal (oxy) phosphates and vanadium oxides for lithium batteries //Journal of Materials Chemistry. – 2005. – Т. 15. – №. 33. – С. 3362-3379.
- [7] Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries //Journal of the electrochemical society. – 1997. – Т. 144. – №. 4. – С. 1188-1194.
- [8] Yuan L. X. et al. Development and challenges of  $\text{LiFePO}_4$  cathode material for lithium-ion batteries //Energy & Environmental Science. – 2011. – Т. 4. – №. 2. – С. 269-284.
- [9] Laffont L. et al. Study of the  $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$  two-phase system by high-resolution electron energy loss spectroscopy //Chemistry of Materials. – 2006. – Т. 18. – №. 23. – С. 5520-5529.
- [10] Delmas C. et al. Lithium deintercalation in  $\text{LiFePO}_4$  nanoparticles via a domino-cascademodel //Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group. – 2011. – С. 180-186.



- [11] Brunetti G. et al. Confirmation of the domino-cascade model by  $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$  precession electron diffraction //Chemistry of Materials. – 2011. – T. 23. – №. 20. – C. 4515-4524.
- [12] Ramana C. V. et al. Study of the Li-insertion/extraction process in  $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$  //Journal of Power Sources. – 2009. – T. 187. – №. 2. – C. 555-564.
- [13] Bai P., Cogswell D. A., Bazant M. Z. Suppression of phase separation in  $\text{LiFePO}_4$  nanoparticles during battery discharge //Nano letters. – 2011. – T. 11. – №. 11. – C. 4890-4896.
- [14] Andersson A. S. et al. Thermal Stability of  $\text{LiFePO}_4$ -Based Cathodes //Electrochemical and Solid-State Letters. – 2000. – T. 3. – №. 2. – C. 66-68.
- [15] Rho Y. H. et al. Surface chemistry of  $\text{LiFePO}_4$  studied by Mössbauer and X-ray photoelectron spectroscopy and its effect on electrochemical properties //Journal of The Electrochemical Society. – 2007. – T. 154. – №. 4. – C. A283-A289.
- [16] Sanchez M. A. E. et al. Synthesis and characterization of  $\text{LiFePO}_4$  prepared by sol-gel technique //Solid State Ionics. – 2006. – T. 177. – №. 5-6. – C. 497-500.
- [17] Hamelet S. et al. The effects of moderate thermal treatments under air on  $\text{LiFePO}_4$ -based nano powders //Journal of Materials Chemistry. – 2009. – T. 19. – №. 23. – C. 3979-3991.
- [18] Ellis B. L., Lee K. T., Nazar L. F. Positive electrode materials for Li-ion and Li-batteries //Chemistry of materials. – 2010. – T. 22. – №. 3. – C. 691-714.
- [19] Sarvaramini A., Larachi F. Mossbauer spectroscopy and catalytic reaction studies of chrysotile-catalyzed steam reforming of benzene //The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – T. 115. – №. 14. – C. 6841-6848.
- [20] Aldon L. et al. Determination of the Lamb-Mössbauer factors of  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{FePO}_4$  for electrochemical in situ and operando measurements in Li-ion batteries //Journal of Solid State Chemistry. – 2010. – T. 183. – №. 1. – C. 218-222.
- [21] Van Alboom A., De Grave E., Wohlfahrt-Mehrens M. Temperature dependence of the  $\text{Fe}^{2+}$  Mossbauer parameters in triphylite ( $\text{LiFePO}_4$ ) //American Mineralogist. – 2011. – T. 96. – №. 2-3. – C. 408-416.
- [22] Lee I. K., Shim I. B., Kim C. S. Temperature dependent valence states and magnetic properties of lithium delithiated  $\text{Li}_{0.59}\text{FePO}_4$  //Journal of applied physics. – 2010. – T. 107. – №. 9. – C. 09A522.

- [23] Novikova S. et al.  $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}^{\text{II}}_x\text{PO}_4/\text{C}$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$ ) as cathode materials for lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. – 2014. – T. 122. – C. 180-186.
- [24] Lee I. K. et al. 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. – T. 111. – №. 7. – C. 07D722.
- [25] Novikova S. A. et al. Lithium intercalation and deintercalation into lithium–iron phosphates doped with cobalt // *Mendeleev Communications*. – 2013. – T. 23. – №. 5. – C. 251-252.
- [26] Rusakov V. et al.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer study of  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$  ( $y = 0, 0.1, 0.2$ ) as cathode material for Li-ion batteries // *Hyperfine Interactions*. – 2014. – T. 226. – №. 1-3. – C. 791-796.
- [27] Moon S. J. et al. Investigation of microscopic crystal field in Co-doped lithium-iron phosphate // *IEEE Transactions on magnetics*. – 2009. – T. 45. – №. 6. – C. 2584-2586.
- [28] Perea A. et al. Operando  $^{57}\text{Fe}$  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. – T. 2. – №. 25. – C. 9517-9524.
- [29] Novikova S. et al. 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. – T. 300. – C. 444-452.
- [30] Liu H. et al. Doping effects of zinc on  $\text{LiFePO}_4$  cathode material for lithium ion batteries // *Electrochemistry Communications*. – 2006. – T. 8. – №. 10. – C. 1553-1557.
- [31] Shenouda A. Y., Liu H. K. Studies on electrochemical behaviour of zinc-doped  $\text{LiFePO}_4$  for lithium battery positive electrode // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – T. 477. – №. 1-2. – C. 498-503.
- [32] Ning H. et al. Synthesis and electrochemical characterizations of zinc-doped  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  by carbothermal reduction. – 2010.
- [33] Yiming W. et al. Synthesis and characterization of Zn-doped  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials for Li-ion battery // *Materials Chemistry and Physics*. – 2015. – T. 155. – C. 191-204.
- [34] Zhao Y. et al. Crystal structure and electrochemical properties of  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4$  ( $x \leq 1.0$ ) // *Powder Diffraction*. – 2011. – T. 26. – №. 3. – C. 238-243.

- [35] Baster D. et al. Toward elucidation of delithiation mechanism of zinc-substituted  $\text{LiFePO}_4$  // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Т. 92. – С. 79-86.
- [36] Choi H., Kim M. H., Kim C. S. Antiferromagnetic ordering in lithium deintercalated  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4$ : A Mössbauer spectroscopy study // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – Т. 482. – С. 20-24.
- [37] Сафронов Д. В. и др. Интеркаляция и деинтеркаляция лития из титаната лития и двойного фосфата лития-железа // *Неорганические материалы*. – 2012. – Т. 48. – №. 1. – С. 63-63.
- [38] Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., et al. Nanomaterials for Electrical Energy Storage // *Comprehensive nanoscience and nanotechnology*. Second edition, 2019. – Т. 5, С. 165-206 .
- [39] Русаков В.С. / Основы мессбауэровской спектроскопии // Учебное пособие. – М. И-во Физический факультет МГУ. – 2011.
- [40] Matsnev M. E., Rusakov V. S. SpectrRelax: an application for Mössbauer spectra modeling and fitting // *AIP Conference Proceedings*. – AIP, 2012. – Т. 1489. – №. 1. – С. 178-185.
- [41] Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем // Алматы, И-во ИЯФ НЯЦ РК – 2000.
- [42] Voyer C. J., Ryan D. H. A complete solution to the Mössbauer problem, all in one place // *Hyperfine interactions*. – 2006. – Т. 170. – №. 1-3. – С. 91-104.
- [43] Jones D. H., Srivastava K. K. P. Many-state relaxation model for the Mössbauer spectra of superparamagnets // *Physical Review B*. – 1986. – Т. 34. – №. 11. – С. 7542.
- [44] Yaroslavtsev S., Vostrov N. et al.  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4/\text{C}$  as cathode materials for lithium-ion batteries // *Solid State Ionics*. – 2018. – Т. 317. – С. 149-155.
- [45] Chuev M. A., Cherepanov V. M., Polikarpov M. A. On the shape of the gamma resonance spectra of slowly relaxing nanoparticles in a magnetic field // *JETP letters*. – 2010. – Т. 92. – №. 1. – С. 21-27.
- [46] Lee I. K., Kim C. S. Effect of Ni substitution on the antiferromagnetic ordering in olivine  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$  // *Journal of the Korean Physical Society*. – 2011. – Т. 58. – №. 4. – С. 801-804.

- [47] Lee I. K., Kim S. J., Kim C. S. Magnetic Properties of Phospho-Olivine  $\text{Li}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{PO}_4$  Investigated With Mössbauer Spectroscopy //IEEE Transactions on Magnetics. – 2012. – Т. 48. – №. 4. – С. 1553-1555.
- [48] Choi H. et al. Synthesis and magnetic properties of  $\text{LiFePO}_4$  substitution magnesium //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Т. 432. – С. 296-299.
- [49] Ярославцев С. А. Мёссбауэровские исследования замещенных литиевых фосфатов железа на разных стадиях электрохимического циклирования : дис. – Диссертация, МГУ, 2019.

В заключение выражаю свою искреннюю благодарность и признательность моим научным руководителям: м. н. с. Ярославцеву Сергею Андреевичу и доктору физ.-мат. наук, профессору Русакову Вячеславу Серафимовичу за постановку интересной задачи, помощь и поддержку во время изучения теоретического материала, выполнения эксперимента и написания научной работы. Благодарю своего рецензента доктора физ.-мат. наук, доцента кафедры физики твердого тела Киселеву Татьяну Юрьевну за рекомендации и конструктивную критику по научной работе. Также хочу поблагодарить сотрудника Института общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова – Новикову С.А. и сотрудника Института физической химии и электрохимии РАН им А.Н. Фрумкина – Кулову Т.Л. за предоставленные объекты исследования и плодотворное сотрудничество.