



МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ АТОМАМИ МАГНИЯ ЛИТИЕВЫХ ФОСФАТОВ ЖЕЛЕЗА ПРИ ДЕИНТЕРКОЛЯЦИИ ЛИТИЯ



Русаков В.С.¹, Ярославцев С.А.¹, Востров Н.И.¹, Скундин А.М.², Кулова Т.Л.², Ярославцев А.Б.^{1,3}

¹Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина, Москва, Россия

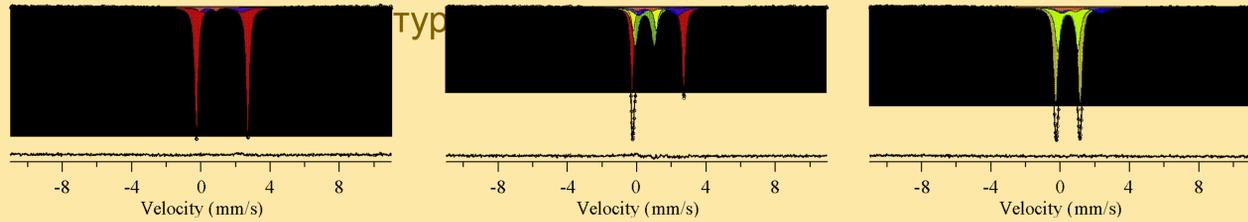
³Институт общей и неорганической химии им. Курнакова, Москва, Россия

Введение

В работе проведены исследования литиевого фосфата железа, легированного атомами магния $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$, подверженного различным степеням электрохимической зарядки ($\text{Li}_x\text{Fe}_{0.8-x}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$; $x \approx 1, 0.5, 0.2$). Известно, что замещение катионов железа в LiFePO_4 катионами, имеющих стабильное более низкое оксидное состояние, чем Fe^{3+} , может улучшить характеристики аккумулятора. Исследования проводились методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe при различных температурах (300, 82 и 5 К). Основная цель работы – определить характер влияния легирования атомами магния на процесс деинтеркаляции в сравнении с нелегированным литиевым фосфатом железа. Атомы железа в $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ находятся в двух- и трехвалентных высокоспиновых состояниях в октаэдрическом кислородном окружении. При анализе спектров, полученных при комнатной температуре, было установлено, что в процессе зарядки уменьшается относительное содержание двухвалентных атомов железа.

Исследования при комнатной температуре

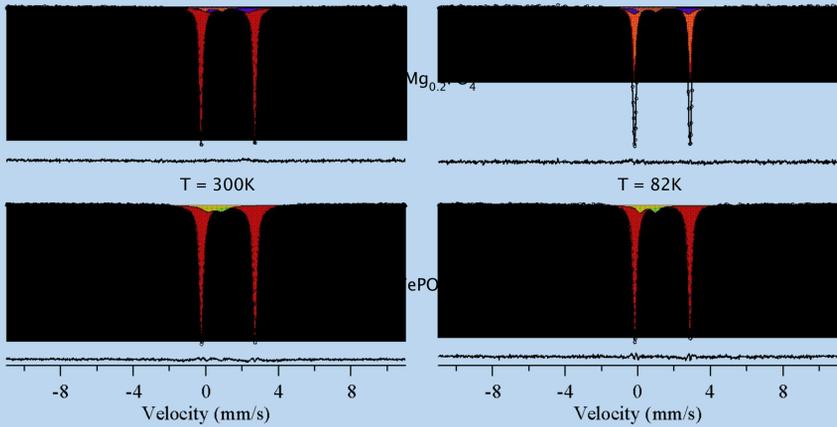
Мессбауэровские спектры, полученные при комнатной температуре для полностью заряженного и разряженного образцов представляют собой пары резонансных линий с равными интенсивностями, соответствующие двум состояниям образца: разряженному и заряженному. Спектр частично заряженного образца представляет собой совокупность двух состояний. Для обработки данных спектров была предложена модель нескольких квадрупольных дублетов. По итогам обработки были получены характерные средние значения параметров спектра: сдвига мессбауэровской линии δ и квадрупольного смещения ϵ (см. табл.). По полученным значениям можно сделать вывод, что данные дублеты соответствуют высокоспиновым состояниям атомов железа Fe^{2+} и Fe^{3+} , находящимся в октаэдрическом кислородном окружении. Причем интенсивности этих парциальных спектров изменяются в процессе зарядки образца. Также было установлено наличие двух железосодержащих примесей, одна содержит двухвалентные, а другая – трехвалентные атомы железа.



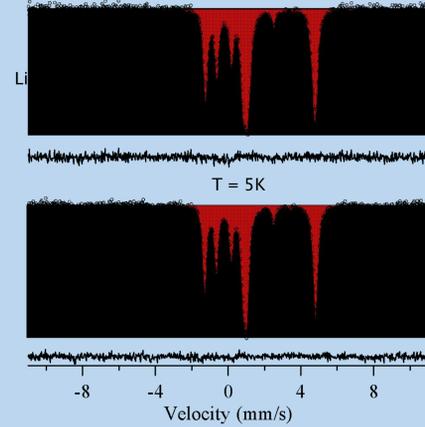
X	Катионы	δ , мм/с	ϵ , мм/с	Окружение	Спиновое состояние
1	Fe^{2+}	1.22 ± 0.01	1.48 ± 0.01	FeO_6	BC(2)
≈0.5	Fe^{2+}	1.23 ± 0.01	1.49 ± 0.01		BC(2)
	Fe^{3+}	0.46 ± 0.01	0.6 ± 0.01		BC(5/2)
0.2	Fe^{3+}	0.44 ± 0.01	0.64 ± 0.01		BC(5/2)

Влияние легирования атомами Mg на образец, неподверженный электрохимической зарядке

Проведено сравнение спектров нелегированного и легированного атомами магния литиевых фосфатов железа, неподверженных процессу электрохимической зарядки. Спектры были получены при комнатной температуре, 82 К и 5 К. При обработке спектров, полученных при комнатной температуре и при 82 К использовалась модель нескольких квадрупольных дублетов, а при 5 К использовалась модель октета гамильтона. Сверхтонкие параметры, соответствующие двухвалентным атомам железа в образцах, легированных атомами магния, схожи с параметрами, соответствующими двухвалентным атомам железа в ранее исследованных нелегированных образцах. Из этого следует, что легирование атомами магния литиевого фосфата железа слабо влияет на сверхтонкие параметры ядер ^{57}Fe в структуре LiFePO_4 .



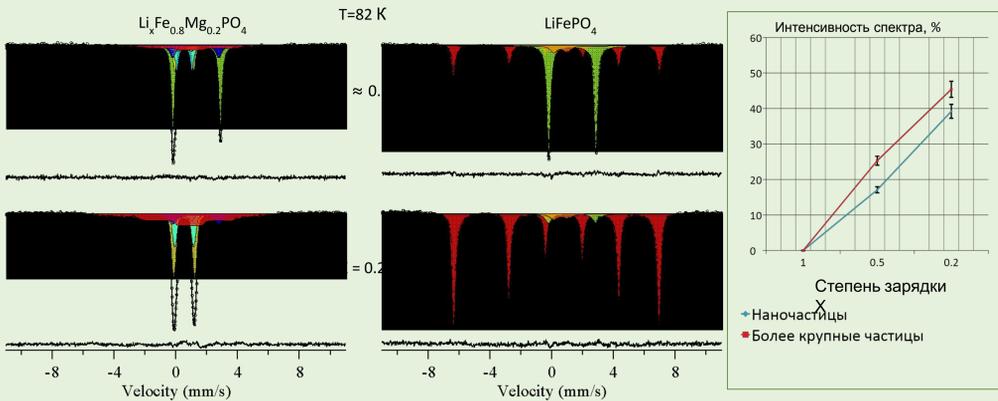
T, K	Образец легированный атомами Mg		Нелегированный образец	
	300	82	300	82
δ , мм/с	1.22 ± 0.01	1.34 ± 0.01	1.2 ± 0.01	1.35 ± 0.01
ϵ , мм/с	1.48 ± 0.01	1.5 ± 0.01	1.5 ± 0.01	1.5 ± 0.01



	Образец легированный атомами Mg	Нелегированный образец
δ , мм/с	1.35 ± 0.01	1.35 ± 0.01
e^2qQ , мм/с	5.55 ± 0.01	5.56 ± 0.01
H_{hf} , кЭ	120.33 ± 0.08	119.55 ± 0.33

Образцы, подверженные электрохимической зарядке

По итогам модельной расшифровки спектров частично и полностью заряженных образцов выявлено несколько позиций трехвалентных атомов железа, нехарактерных для нелегированных литиевых фосфатов железа. В спектрах, полученных при температуре 82 К наблюдается парциальный спектр релаксационного типа. Это является следствием присутствия в образце наноразмерных частиц. При обработке спектров, полученных при температуре 82 К, установлено, что позиции атомов железа в образцах легированных атомами магния заметно отличаются от позиций атомов железа в нелегированном литиевом фосфате железа. Это свидетельствует о наличии атомов магния как в наноразмерных частицах, так и в более крупных. Так же из соотношения интенсивностей парциальных спектров, соответствующих частицам разных размеров, при разных степенях зарядки образца можно сделать вывод о том, что в наноразмерных частицах процесс зарядки происходит медленнее, чем в более крупных.

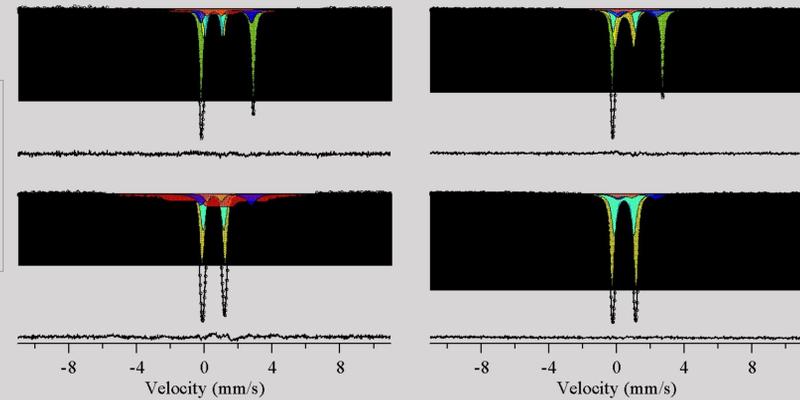


Процесс зарядки

Легирование атомами магния ведет к существенному изменению зависимостей сверхтонких параметров, соответствующих трехвалентных атомов железа в процессе зарядки образца. При зарядке у парциальных спектров, соответствующих трехвалентным атомам железа изменяются сверхтонкие параметры. В то время как параметры парциальных спектров, соответствующих двухвалентным атомам железа, остаются прежними. Характерные значения изменения параметров представлены ниже.

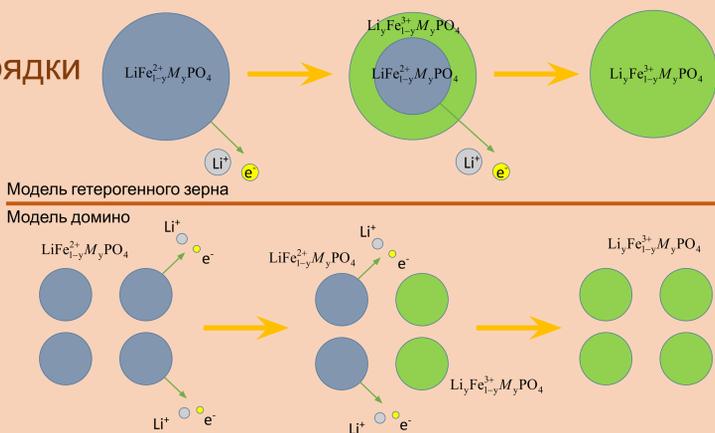
Изменение параметров парциальных спектров, соответствующих Fe^{3+} , при зарядке образца (T = 82 K)

$$\begin{aligned} \Delta\delta_1 &= 0.0126 \text{ мм/с} \\ \Delta\epsilon_1 &= -0.119 \text{ мм/с} \\ \Delta\delta_2 &= 0.0126 \text{ мм/с} \\ \Delta\epsilon_2 &= -0.058 \text{ мм/с} \end{aligned}$$



Модель процесса электрохимической зарядки

На практике широко используются две модели процесса электрохимической зарядки. В модели гетерогенного зерна частица заряжается постепенно от внешнего слоя, образуя внутри незаряженное "ядро". В модели домино частицы заряжаются одна за другой, зарядка следующей частицы начинается только после полной зарядки предыдущей. Полученные результаты противоречат обеим моделям. Обе модели не предсказывают изменения параметров заряженной фазы, содержащей Fe^{3+} , в процессе зарядки, так как данная фаза остается неизменной при дальнейшей деинтеркаляции лития из образца. Следовательно, можно сделать вывод, что процесс зарядки литиевого фосфата железа, легированного атомами магния, нельзя описать ни одной из известных моделей.



Выводы

- Легирование атомами магния литиевого фосфата железа слабо влияет на сверхтонкие параметры ядер ^{57}Fe в структуре LiFePO_4 ;
- В образце легированном атомами Mg присутствует несколько позиций трехвалентных атомов железа, нехарактерных для нелегированных литиевых фосфатов железа;
- Легирование атомами магния ведет к существенному изменению зависимостей сверхтонких параметров парциальных спектров, соответствующих трехвалентным атомам железа, от степени зарядки образца, по сравнению с нелегированным литиевым фосфатом железа;
- В образце присутствуют как наноразмерные частицы, так и более крупные;
- В наноразмерных частицах процесс зарядки происходит медленнее, чем в более крупных;
- Полученные результаты противоречат широко применяемым моделям процесса электрохимической зарядки, таким как модель гетерогенного зерна и модель домино.