

04,05

Антиструктурные дефекты и валентное состояние ванадия в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

© Ф.А. Низамов¹, П.Н. Тогулев¹, Д.Р. Абдуллин¹, С.М. Хантимеров¹,
Р. Balaya², Н.М. Сулейманов¹

¹ Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН,
Казань, Россия

² Сингапурский национальный университет,
Сингапур

E-mail: farkhad90@mail.ru

(Поступила в Редакцию 27 июля 2015 г.)

Проведены ЭПР-исследования с целью установления валентного состояния и локальной кристаллической структуры ближайшего окружения ионов ванадия в исходном, заряженном и разряженном образцах катодного материала $\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($1 \leq x \leq 3$). В заряженном образце ($x = 1$) был обнаружен интенсивный сигнал, соответствующий ионам V^{4+} , находящимся в сильно искаженном октаэдрическом кристаллическом поле. В исходном образце ($x = 3$) также наблюдался сигнал ЭПР с g -фактором близким к g -фактору иона V^{4+} , при этом интенсивность резонансного сигнала была на порядок меньше по сравнению с заряженным образцом. Установлено, что этот сигнал связан с возникновением антиструктурных дефектов, заключающихся в локализации части ионов ванадия на позициях ионов натрия. Найдено, что после одного цикла полного заряда/разряда (вновь $x = 3$) интенсивность данного сигнала увеличилась.

1. Введение

Технология литий-ионных аккумуляторов с момента их создания остается наиболее выигрышной и широко применяемой. Однако проблема дороговизны лития заставляет исследователей заниматься поиском катодных материалов с другими „рабочими“ ионами (носителями заряда). Основным кандидатом на роль лития является натрий, наиболее близкий по электрохимическим свойствам к литию и в отличие от лития, более распространенный в природе. Помимо этого необходимо отметить, что в последние годы возрос интерес исследователей к соединениям структурного семейства NASICON ($\text{Na Super Ionic Conductor}$). Большинство соединений со структурой NASICON описывается общей химической формулой $\text{AM}_2\text{X}_3\text{O}_{12}$, где A — щелочной металл, M — переходной элемент группы железа, X — ионы Si, S, P, As, Mo, W. Их кристаллическая структура сформирована из MO_6 -октаэдров и XO_4 -тетраэдров (рис. 1). Ионы кислорода объединяют данные полиэдры в единый структурный мотив таким образом, что MO_6 -октаэдры соединены через общий ион кислорода с шестью XO_4 -тетраэдрами, а XO_4 -тетраэдры соединены через общий ион кислорода с четырьмя MO_6 -октаэдрами. Ионы щелочного металла занимают междоузельные позиции в структуре NASICON и могут иметь различное кислородное окружение. Интерес к этим соединениям обусловлен тем, что кристаллическая структура данного типа стабильна по отношению к изменению валентности катионов переходных элементов, вызываемой процессами интеркаляции/деинтеркаляции щелочного элемента при заряде/разряде аккумуляторной ячейки. При этом открытая трехмерная структура с большим количеством

междоузельных позиций, способствует высокой подвижности ионов щелочного элемента.

Исследованное соединение $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ представляет интерес с обеих позиций: „рабочими“ ионами в нем являются ионы Na^+ и оно относится к семейству NASICON. Имеется некоторое количество опубликованных работ, посвященных исследованию этого соединения [1–7]. Исследователи сходятся на том, что из соединения $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ может быть обратимо деинтеркалировано около 2/3 всех ионов натрия. Таким образом, после полного заряда ячейки соединение переходит в фазу $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$. Максимальная экспериментально измеренная удельная емкость соединения равна примерно 107 mAh/g и была достигнута с применением покрытия гранул слоем углерода в несколько нанометров [3–5]. Максимальная теоретическая удельная емкость составляет примерно 117 mAh/g (при условии деинтеркаляции 2/3 всех ионов натрия) [3]. Напряжение разомкнутой цепи ячейки с данным катодным материалом составляет около 3.4 V [3–5]. Согласно условию зарядового баланса ожидается, что в исходном соединении $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ все ионы ванадия должны находиться в валентном состоянии 3+. Процесс деинтеркаляции ионов Na^+ из структуры материала во время заряда ячейки должен сопровождаться изменением валентности ионов ванадия от 3+ к 4+. В исследованиях [5,6] показано, что ионы ванадия в соединении $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ находятся в октаэдрическом кислородном окружении (рис. 1). Также в работах [5,7] утверждается, что катионы Na^+ занимают одну из двух возможных позиций: с шестерной или с восьмерной кислородной координацией, при этом деинтеркаляция происходит лишь из позиций с восьмерной координацией.

Представляло интерес провести ЭПР-исследования этой системы, поскольку метод ЭПР позволяет устанавливать валентное состояние переходного элемента и локальную кристаллическую структуру, в которой находится переходной элемент. Было также установлено, что в процессе получения таких соединений возникают так называемые антиструктурные дефекты, которые вызваны тем, что катионы переходного и щелочного металлов заполняют позиции друг друга. Это обстоятельство приводит к тому, что часть ионов переходного элемента локализуется в позициях щелочного металла, а щелочной металл заполняет позиции переходного элемента. Такие антиструктурные дефекты создают потенциальные проблемы с точки зрения подвижности „рабочего иона“, особенно в слоистых структурах, поэтому понимание механизмов возникновения таких дефектов и их эволюции в процессе интеркаляции/деинтеркаляции натрия или лития, играет важную роль в свойствах катодных материалов.

2. Методика эксперимента

В данной работе объектами исследования являлись три опытных поликристаллических образца:

1) исходный образец (init.) — $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, приготовленный сольвотермальным методом [8,9];

2) заряженный образец (ch.) — $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$, полученный путем полного заряда в электрохимической ячейке исходного образца (в процессе заряда под действием приложенного напряжения ионы натрия переходят из катода в анод, в качестве которого использовался металлический натрий);

3) разряженный образец (disch.) — $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, полученный путем полного разряда в электрохимической ячейке заряженного образца (в результате разряда ионы натрия переходят с анода на катод и вновь внедряются в кристаллическую структуру катода).

В процессе цикла заряда/разряда была зарегистрирована соответствующая зарядно-разрядная характеристика, изображенная на рис. 2. Как видно из рисунка, характерное плато зарядно-разрядной характеристики находится примерно на уровне 3.4 В, что и соответствует напряжению разомкнутой цепи ячейки.

Измерения ЭПР проводились на спектрометре фирмы Брукер на частоте 9.23 GHz в интервале температур 20–300 К. Низкие температуры достигались путем использования гелиевой продувки, которая представляет собой проточную систему для газообразного гелия, проходящую через СВЧ-резонатор спектрометра. Непосредственно в данную проточную систему помещалась ампула с образцом и термopара. Аппроксимация полученных спектров производилась с помощью программного модуля EasySpin [10]. Данный модуль позволяет аппроксимировать экспериментальные спектры ЭПР с получением значений параметров спинового гамильтониана парамагнитного иона.

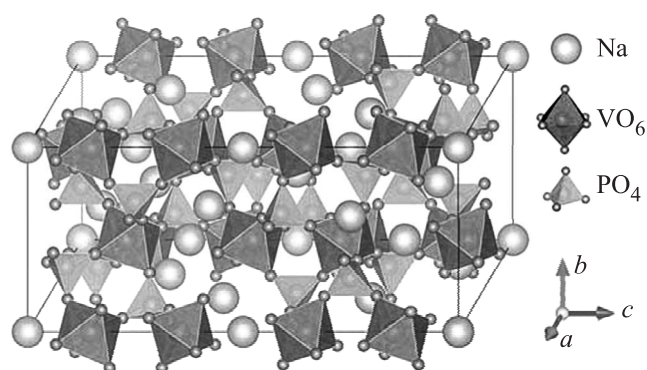


Рис. 1. Кристаллическая структура типа NASICON на примере соединения $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

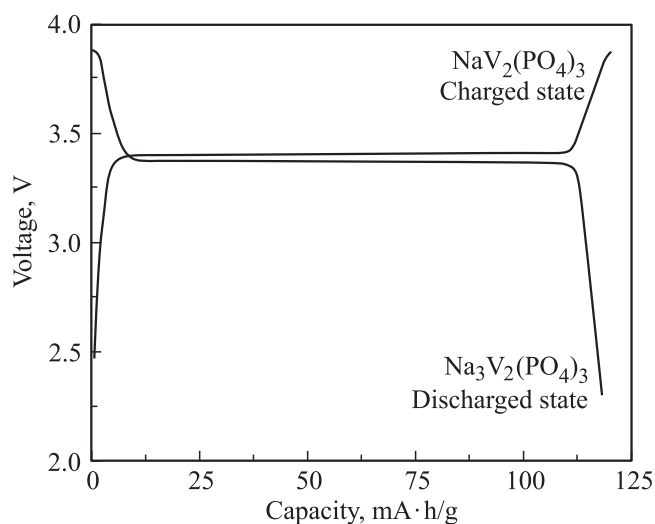


Рис. 2. Зарядно-разрядная характеристика ячейки с использованием в качестве катода соединения $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 3–5 приведены характерные спектры ЭПР 3-х выше обозначенных образцов, измеренные при различных температурах. Узкие резонансные сигналы слабой интенсивности, наблюдаемые в магнитном поле 330 mT ($g = 2.0$) в исходном и разряженном образцах (рис. 3, 5), соответствуют сигналам от нескомпенсированных электронов в материале кварцевой гелиевой продувки. На рис. 6 для сравнения приведены спектры образцов, измеренные при одной температуре, $T = 20$ К и нормированные как по массе образцов, так и по чувствительности спектрометра. В таблице показаны g -факторы и значения ширины линий поглощения данных образцов при $T = 20$ К, полученные при помощи аппроксимации спектров ЭПР в модуле EasySpin. Как установлено, в исследованном интервале температур ширина линии поглощения и g -фактор не зависели от температуры.

Начнем обсуждение полученных результатов с образца *ch*. Как уже отмечалось, деинтеркаляция ионов Na^+ из структуры материала во время заряда ячейки должна сопровождаться изменением валентности ионов ванадия

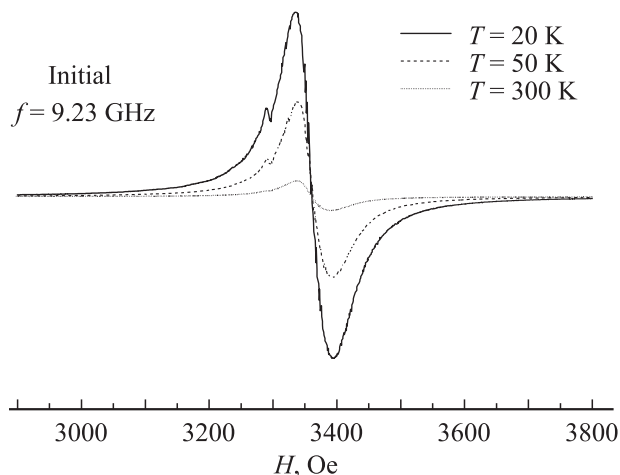


Рис. 3. Спектры ЭПР-образца *init.* $[\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3]$.

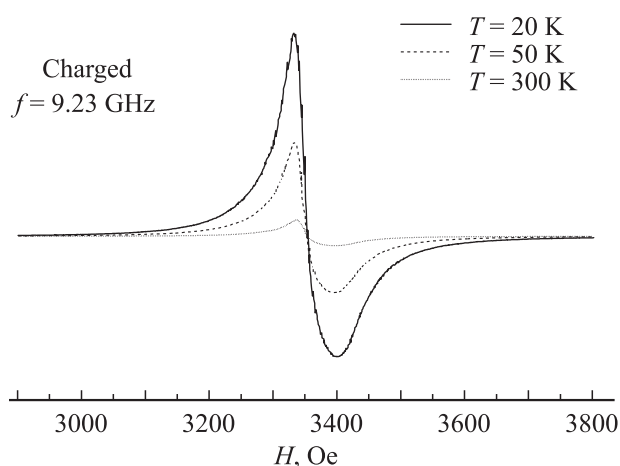


Рис. 4. Спектры ЭПР-образца *ch.* $[\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3]$.

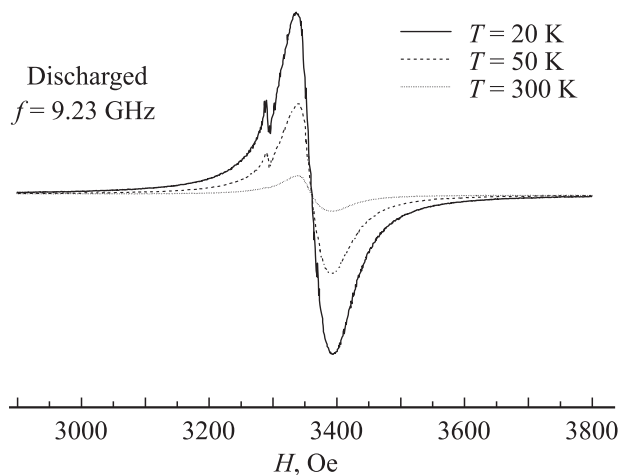


Рис. 5. Спектры ЭПР-образца *disch.* $[\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3]$.

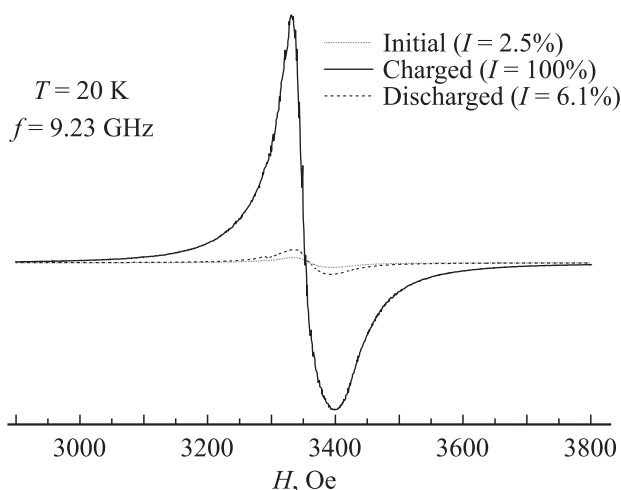


Рис. 6. Спектры ЭПР всех образцов при $T = 20$ К с учетом нормировки на чувствительность детектора и на массы образцов (I — относительная интегральная интенсивность).

и переходом исходного соединения в фазу $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$. Ион V^{4+} имеет электронную конфигурацию $3d^1$, т.е. основным является терм 2D ($L = 2$, $S = 1/2$). Известно, что октаэдрическое кристаллическое поле расщепляет данный пятикратно вырожденный (по орбитальному моменту) терм на триплет и вышележащий дублет, как это изображено на рис. 7, *a* [11]. Тетрагональное искажение и спин-орбитальное взаимодействие приводят к расщеплению основного орбитального триплета и полному снятию вырождения по орбитальному моменту. Таким образом, основной уровень остается лишь двукратно вырожденным по спину ($M_S = \pm 1/2$). Это вырождение снимается магнитным полем, что и позволяет наблюдать сигнал ЭПР, соответствующий переходу между уровнями $M_S = -1/2$ и $M_S = +1/2$. Как видно из приведенной таблицы, наблюдается анизотропия экспериментального значения g -фактора, что указывает на значительное тетрагональное искажение VO_6 -октаэдров, а также на существенный вклад ковалентности в связь „металл-лиганд“ [12].

Как видно из приведенных спектров, тонкая структура линии ЭПР заряженного образца не наблюдается, поскольку после приложения внешнего магнитного поля наблюдается чисто спиновое расщепление

Сравнительные данные спектров ЭПР трех исследованных образцов (ΔH_{pp} — так называемая пиковая ширина линии, расстояние между двумя пиками первой производной линии поглощения)

Образец	g_{\perp}	g_{\parallel}	ΔH_{pp} , Oe	Форма линии	Интегральная интенсивность, arb. units
<i>init.</i>	1.972	1.944	49	лоренц	2.7
<i>ch.</i>	1.979	1.933	37	лоренц	100
<i>disch.</i>	1.971	1.944	48	лоренц	7.2

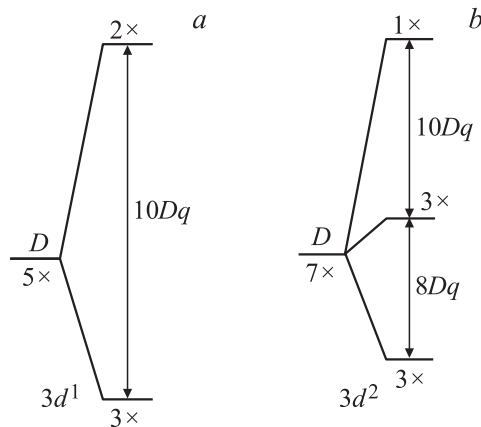


Рис. 7. Расщепления основных термов ионов $3d^1$ (a) и $3d^2$ (b) кристаллическим полем при чистой октаэдрической координации ($n \times$ — кратность орбитального вырождения уровня). Для ионов $3d^1$ и $3d^2$ параметр расщепления $Dq \approx 1.9 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Для тетраэдрической или кубической (восьмерной) координации уровни следует обратить, при этом для тетраэдрической координации $Dq \approx 0.85 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, а для кубической — $Dq \approx 1.7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ [11].

для $S = 1/2$. Соединение $\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ может быть отнесено к магнитно-концентрированным средам, т.е. к соединениям, в которых концентрация парамагнитных ионов высока. Для данного типа соединений ширина линии поглощения ЭПР определяется преимущественно диполь-дипольными и обменными взаимодействиями между магнитными ионами [11]. Вклад диполь-дипольного взаимодействия в ширину линии может быть оценен по следующей формуле [13]:

$$H_{dd}^2 = \frac{3}{5} g^2 \mu_B^2 S(S+1) \left(\sum_k^z \frac{1}{r_k^6} \right), \quad (1)$$

где H_{dd} — оценка вклада диполь-дипольного взаимодействия в ширину линии, S и g — соответственно спин и g -фактор магнитного иона, μ_B — магнетон Бора, z — число ближайших соседних магнитных ионов (в пределах первой координационной сферы), по которым производится суммирование, r_k — расстояние до соответствующих соседних ионов. Из анализа структуры соединения $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [6] следует, что ионы ванадия в октаэдрической позиции имеют в ближайшем окружении 14 ближайших соседних ионов ванадия, а расстояния r_k варьируются в интервале 4.48–6.42 Å. При этом подразумевается, что в образце charged вклад в линию поглощения ЭПР дают все ионы ванадия, поскольку ожидается, что все они находятся в валентном состоянии V^{4+} . С учетом значений r_k и z по формуле (1) была проведена оценка ширины линии поглощения, обусловленной диполь-дипольным поглощением — $H_{dd} \approx 250 \text{ Oe}$. Данная оценка может быть сравнена с полушириной линии на полувысоте $\Delta H_{1/2}$. Последняя величина соотносится с пиковой шириной линии ΔH_{pp} ,

полученной из эксперимента, как

$$2\Delta H_{1/2} = \sqrt{3}\Delta H_{pp}. \quad (2)$$

При температуре 300 К пиковая ширина ΔH_{pp} линии поглощения ЭПР образца charged составляла 32 Oe. Отсюда по формуле (2) получаем $\Delta H_{1/2} \approx 27.7 \text{ Oe}$. Как видим, оценка H_{dd} значительно больше, чем экспериментальное значение $\Delta H_{1/2}$. Это указывает на наличие сильных обменных взаимодействий между ионами V^{4+} и существенный вклад эффекта обменного сужения линии ЭПР. Величину обменного взаимодействия, сужающего дипольную ширину до экспериментально наблюдаемого значения ширины линии в области высоких температур (300 К), можно оценить по формуле [14]

$$\Delta H_{1/2} = \frac{H_{dd}^2}{H_{ex}}, \quad (3)$$

где H_{ex} — обменное поле, которое выражается через величину обменного интеграла J согласно

$$H_{ex} = \sqrt{\frac{8}{3} S(S+1)z} \frac{1}{g\mu_B}. \quad (4)$$

Из выражений (3) и (4) было получено значение обменного интеграла для ионов V^{4+} $|J| \approx 0.06 \text{ K}$.

Сверхтонкая структура спектра (^{51}V : спин ядра $I = 7/2$, природная распространенность 99.75%) не наблюдается также в силу обменных взаимодействий.

В предположении, что в образце ch. все ионы ванадия находятся в состоянии $4+$, интегральная интенсивность сигнала от данного образца была принята равной 100 относительных единиц (arb. units).

Перейдем к образцам init. и disch. Ион V^{3+} имеет конфигурацию $3d^2$, т.е. основным является терм 3F ($L = 3$, $S = 1$). Известно, что кристаллическое поле октаэдрического окружения расщепляет семикратно вырожденный (по орбитальному моменту) F терм ионов $3d^2$ на два орбитальных триплета и один орбитальный синглет по схеме, изображенной на рис. 7, b. Трехкратное орбитальное вырождение нижнего уровня, как правило, снимается дополнительными искажениями октаэдрического окружения и спин-орбитальным взаимодействием, таким образом, оставляя основной уровень орбитально невырожденным. Однако даже в таком случае остается также трехкратное вырождение по спину ($M_S = -1, 0, +1$). Как известно из теории кристаллического поля в случае, когда спин $S > 1/2$, кристаллическое поле совместно со спин-орбитальным взаимодействием может приводить к возникновению так называемого расщепления в нулевом поле. Для случая $S = 1$ картина расщепления может выглядеть так, как показано на рис. 8.

Из литературы по ЭПР [11,12,15] известно, что ионы $3d^2$, находящиеся в октаэдрическом лигандном окружении, характеризуются большими значениями параметра расщепления в нулевом поле D ($2-9 \text{ cm}^{-1}$). Это приводит к тому, что сигнал ЭПР от этих ионов невозможно наблюдать в X -диапазоне ($\sim 0.32 \text{ cm}^{-1}$) при

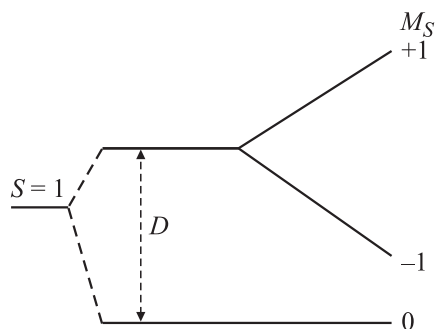


Рис. 8. Расщепление спинового триплета в нулевом магнитном поле (D — параметр расщепления).

применении магнитных полей порядка нескольких сотен миллитесла. Связано это с тем, что разрешенными в ЭПР являются переходы с правилом отбора $\Delta M_S = \pm 1$. Помимо этого, данные ионы характеризуются короткими временами спин-решеточной релаксации, что не позволяет наблюдать сигнал ЭПР при температурах больше нескольких десятков кельвин. Вместе с тем, как видно из полученных данных, в спектрах ЭПР исходного и разряженного образцов отчетливо наблюдаются сигналы ЭПР меньшей интенсивности, чем сигнал ЭПР заряженного образца, но со значениями g -факторов, близких к g -фактору иона V^{4+} . Таким образом, возникает вопрос, какова природа наблюдаемых в образцах *init.* и *disch.* сигналов ЭПР?

Можно предположить, что сигналы ЭПР от образцов *init.* и *disch.* обусловлены локализацией ионов ванадия не в собственных октаэдрических позициях, а в иных позициях, что может происходить в процессе синтеза соединения. Такие дефекты в катодных материалах, получившие название антиструктурных дефекты, наиболее часто проявляются в локализации ионов переходного элемента в позициях щелочного металла. В соединении $Na_3V_2(PO_4)_3$ данными позициями являются две различные позиции натрия с различным кислородным окружением: с шестерной и с восьмерной координацией. Ионный радиус Na^+ составляет примерно $0.9-1.0 \text{ \AA}$, в то время как ионный радиус иона V^{4+} составляет примерно 0.6 \AA . Следует учесть, что, как отмечалось выше, деинтеркаляция ионов натрия происходит лишь из позиций с восьмерной координацией, оставляя эти позиции полностью вакантными [5,7]. Это означает, что в процессе деинтеркаляции катионов Na^+ из структуры соединения, ионы ванадия могут мигрировать из собственных позиций с октаэдрическим окружением в освобождающиеся позиции ионов натрия. Вместе с тем остается невыясненным вопрос о природе изменения валентного состояния иона ванадия (от $3+$ к $4+$), в процессе его локализации в позиции натрия. Таким образом, обнаруженные сигналы ЭПР от образцов *init.* и *disch.* были приписаны ионам V^{4+} , занимающим антиструктурные (дефектные) позиции. Их концентрация может быть оценена по интегральной интенсивности

линий поглощения на спектрах ЭПР (см. таблицу). Как видно из приведенной таблицы, после цикла „заряд-разряд“ интенсивность сигнала возросла, что, по всей видимости, свидетельствует о миграции части ионов ванадия из собственных позиций в позиции натрия с восьмерной координацией в процессе „заряд-разряд“.

4. Заключение

Таким образом, в работе методом ЭПР определено валентное состояние ванадия и локальная кристаллическая структура ближайшего окружения ионов ванадия в исходном, заряженном и разряженном образцах соединения $Na_xV_2(PO_4)_3$ ($1 \leq x \leq 3$). Установлено, что в заряженном образце ($x = 1$) ионы ванадия находятся в валентном состоянии $4+$ и дают интенсивный сигнал ЭПР. При этом VO_6 -октаэдры имеют сильное тетрагональное искажение. В исходном образце ($x = 3$) также наблюдался сигнал ЭПР с g -фактором, близким к g -фактору иона V^{4+} , при этом интенсивность резонансного сигнала была на порядок меньше по сравнению с заряженным образцом. Предположено, что этот сигнал связан с возникновением антиструктурных дефектов, заключающихся в локализации части ионов ванадия на позициях ионов натрия с восьмеричной координацией. Определена концентрация этих дефектов в образцах. Установлено, что наблюдается рост числа данных дефектов после цикла „заряд-разряд“. Такое поведение связывается с миграцией части ионов ванадия из собственных позиций в позиции натрия под действием приложенного внешнего потенциала в процессе „заряд-разряд“.

Список литературы

- [1] K. Saravanan, C.W. Mason, A. Rudola, K.H. Wong, P. Balaya. *Adv. Energy Mater.* **3**, 444 (2013).
- [2] Y.H. Jung, C.H. Lim, D.K. Kim. *J. Mater. Chem. A* **1**, 11 350 (2013).
- [3] Z. Jian, L. Zhao, H. Pan, Y.-S. Hu, H. Li, W. Chen, L. Chen. *Electrochem. Commun.* **14**, 86 (2012).
- [4] Z. Jian. *Adv. Energy Mater.* **3**, 156 (2013).
- [5] Z. Jian, C. Yen, W. Han, X. Lu, L. Gu, X. Xi, Y.-S. Hu, H. Li, W. Chen, D. Chen, Y. Ikuhara, L. Chen. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 4265 (2014).
- [6] I.V. Zatovsky. *Acta Crystallogr. Sect. E* **66**, i12 (2010).
- [7] W. Song, X. Cao, Zh. Wu, J. Chen, K. Huangfu, X. Wang, Y. Huang, X. Ji. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 17 681 (2014).
- [8] H. Yang, X.-L. Wu, M.-H. Cao, Y.-G. Guo. *J. Phys. Chem. C* **113**, 3345 (2009).
- [9] Q. Wang, W. Zhang, Z. Yang, S. Weng, Z. Jin. *J. Power Sources* **196**, 10 176 (2011).
- [10] EasySpin — URL: <http://www.easyspin.org>.
- [11] А. Абрагам, Б. Блани. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*. Мир, М. (1972). Т. 1. 651 с.
- [12] Дж. Вертц, Дж. Болтон. *Теория и практические приложения метода ЭПР*. Мир, М. (1975). 552 с.
- [13] J.H. Van Vleck. *Phys. Rev.* **74**, 1168 (1948).
- [14] P.W. Anderson, P.R. Weiss. *Rev. Mod. Phys.* **25**, 269 (1953).
- [15] А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан. *Магнитный резонанс и его применение в химии*. Мир, М. (1970). 448 с.