

01,05,07,09

Электронный парамагнитный резонанс в нестехиометрическом кобальтите Na_xCoO_2 и исследование влияния деградационных процессов на свойства системы Na_xCoO_2

© Р.Р. Фатыхов, Т.П. Гаврилова, А.Р. Ягфарова, Н.М. Лядов,
С.М. Хантимеров, Н.М. Сулейманов

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, ФИЦ Казанский научный центр РАН,
Казань, Россия

E-mail: nail.suleimanov@mail.ru, tatyana.gavrilova@gmail.com

Поступила в Редакцию 8 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 21 мая 2024 г.

Принята к публикации 22 мая 2024 г.

Проведены измерения электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в нестехиометрическом кобальтите Na_xCoO_2 , в интервале концентраций натрия $x = 0.53; 0.58; 0.64; 0.75; 0.76; 0.79$, и исследовано влияние деградационных процессов на свойства системы Na_xCoO_2 . Обнаружен сигнал ЭПР в образце с максимальной концентрацией натрия $\text{Na}_{0.79}\text{CoO}_2$. Анализ полученных результатов по ЭПР позволяет сказать, что наблюдаемый резонансный сигнал обусловлен магнитными ионами Co^{4+} , появление которых в исследуемой системе связывается с нестехиометрией по натрию и возможным присутствием антиструктурных дефектов, обусловленных локализацией ионов кобальта в позициях натрия. В области низких температур $T < 50$ К наблюдается резкое уменьшение ширины резонансной линии, g -фактора и интегральной интенсивности сигнала ЭПР, что указывает на то, что в образце $\text{Na}_{0.79}\text{CoO}_2$ происходит магнитный фазовый переход. Установлено, что после длительного хранения в условиях окружающей среды, сигнал ЭПР в образце $\text{Na}_{0.79}\text{CoO}_2$ исчезает. Проведенные структурные и электронно-микроскопические исследования показывают, что в результате длительного хранения образцов наблюдается существенное изменение их фазового состава.

Ключевые слова: ЭПР, катодные материалы, нестехиометрические системы, магнетизм, фазовые переходы.

DOI: 10.61011/FTT.2024.06.58249.81

1. Введение

В последние десятилетия большое внимание уделяется соединениям типа $A_x\text{MX}_2$ (A = щелочной металл, M = переходный металл, $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$). Эти соединения имеют слоистую структуру, и смешанную ионно-электронную проводимость. Ионная проводимость связана с наличием подвижных щелочных ионов, а электронная проводимость на несколько порядков выше и проявляет, как правило, металлический характер, характерный для большинства соединений со слоистой структурой [1]. Структурные и транспортные свойства этих соединений позволяют использовать их в качестве электродных материалов для литий (натрий)-ионных аккумуляторов. Одним из представителей данного типа соединений является кобальтит натрия с химической формулой NaCoO_2 . Кобальтит натрия NaCoO_2 привлекает внимание с точки зрения применения в качестве катодного материала для натрий-ионных батарей, рассматриваемых как альтернатива литий-ионным аккумуляторам [2], а также в качестве материалов термоэлектриков [3]. По сравнению с литием натрий имеет низкую стоимость, широко распространен в природе и окислительно-восстановительный потенциал натрия (-2.71 В) близок к литию (-3.04 В), что позволяет рассматривать его в качестве альтернативы традиционно используемого LiCoO_2 . Вместе с тем, практические значе-

ния электрической емкости рассмотренных кобальтитов, оказываются заметно меньше теоретических оценок, что связывают с различного рода структурными несовершенствами и фазовыми превращениями. Действительно, соединения LiCoO_2 и NaCoO_2 могут иметь определенную степень нестехиометрии как по кислороду, так и литию и натрию. Как установлено, определяющим для магнитных, электронных и других свойств соединения является уровень содержания натрия в Na_xCoO_2 , т.е. значение коэффициента x . Так, например, при значении $x = 0.5$ было обнаружено высокое значение коэффициента Зеебека, что делает этот материал перспективным для термоэлектрических устройств [4]. Важным поэтому является получение данных о возможных изменениях фазового состава образцов в различных условиях эксплуатации и хранения. В данной работе представлены результаты измерений ЭПР и результаты структурных измерений методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, и энергодисперсионного анализа системы Na_xCoO_2 ($0.5 < x < 0.8$).

2. Образцы и методы

В представленной работе образцы с различным содержанием натрия x ($0.53; 0.58; 0.64; 0.75; 0.76; 0.79$) были получены стандартным твердофазным методом, путем смешивания в соответствующих пропорциях Co_3O_4 ,

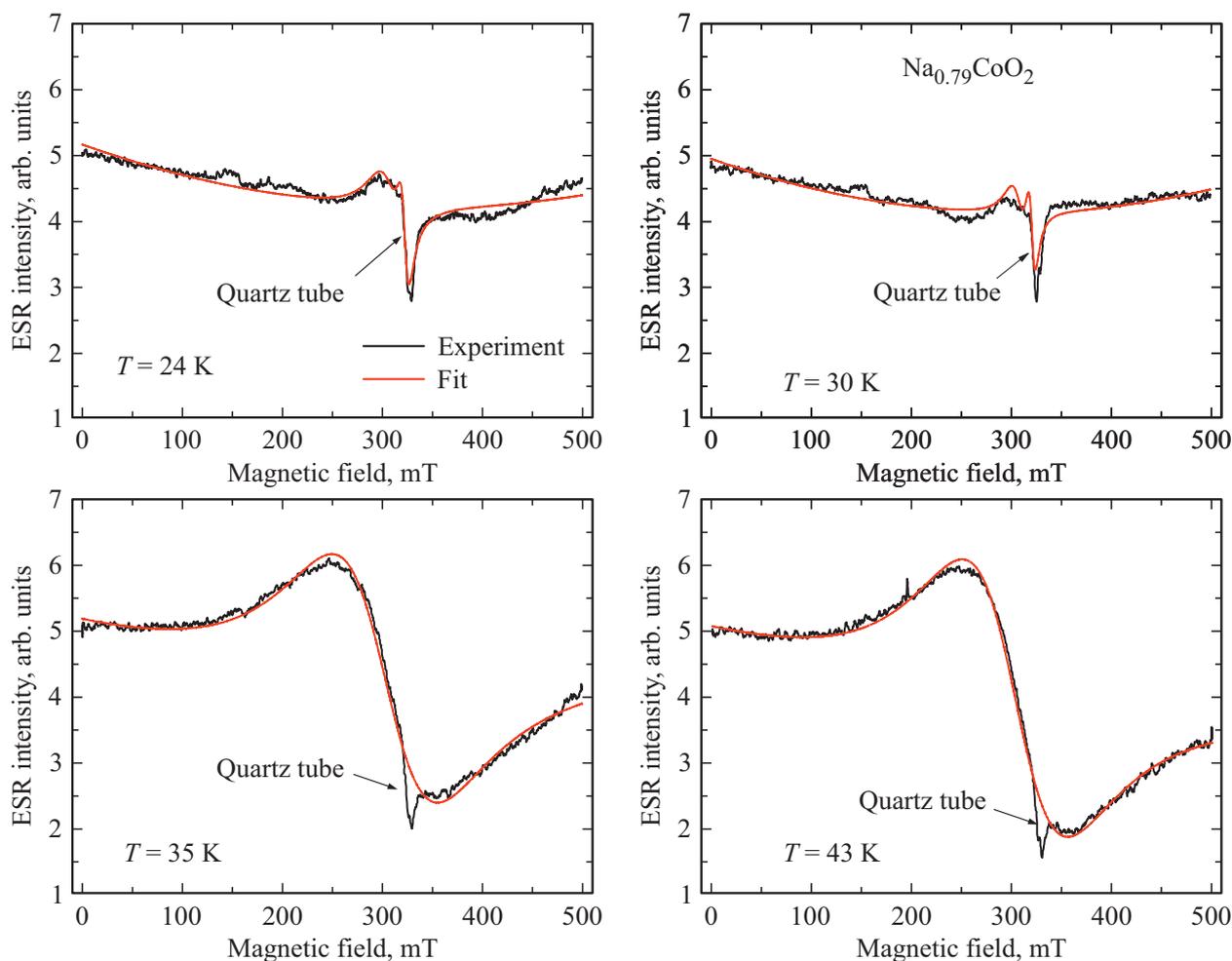


Рис. 1. Спектры ЭПР $\text{Na}_{0.79}\text{CoO}_2$ при различных температурах: 24, 30, 35 и 43 К. Красные линии результаты аппроксимации спектров с использованием лоренцевой формы линии поглощения.

Na_2CO_3 , и последующим отжигом при температуре 800°C [5]. 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 термопара.

Для исследования морфологии поверхности образцов Na_xCoO_2 была использована сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) высокого разрешения Carl Zeiss EVO 50XVP с энергодисперсионным рентгеновским элементным микроанализатором. Исследование образцов проводилось при комнатной температуре.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа. Исследования проводились на дифрактометре ДРОН-7 (CuK_α -излучение). Обработка спектров проводилась с использованием программы Maud.

3. Результаты и обсуждение

Рентгенограммы образцов Na_xCoO_2 с различным содержанием натрия $x = 0.53; 0.58; 0.64; 0.75; 0.76; 0.79$ показывают, что полученные образцы являются однофазными и имеют гексагональную $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ структуру [6].

3.1. ЭПР-исследования

Измерения ЭПР были проведены на всех полученных образцах Na_xCoO_2 в широком интервале температур 20–300 К. Было найдено, что из всех исследованных образцов сигнал ЭПР наблюдался только в образце с наибольшей концентрацией натрия $x = 0.79$.

Проведенные измерения показывают, что сигнал ЭПР, его ширина и амплитуда существенно различаются для различных температур. Экспериментальные спектры ЭПР образца $\text{Na}_{0.79}\text{CoO}_2$, записанные при различных температурах приведены на рис. 1.

Как можно видеть, на спектрах наблюдается дополнительный узкий резонансный сигнал (радикальный центр)

от кварцевой трубки, в которую помещается образец. Заметим также, что спектры прописываются с нулевой линией (base line), которая имеет параболическую форму, что может быть связано с проводимостью образца. Для проведения детального анализа температурной зависимости спектров ЭПР была проведена теоретическая подгонка экспериментально наблюдаемых резонансных линий с использованием лоренцевой формы линии. Как можно видеть из рис. 1, получено хорошее согласие экспериментальной линии поглощения и теоретической, с использованием лоренцевой формы резонансной линии, что указывает на присутствие в системе магнитных ионов обменного взаимодействия между ними. Действительно, изучение распределения электронной плотности, основанные на измерении рентгеновского синхротронного излучения показали прямое наблюдение образования гибридных состояний между $3d$ и $2p$ электронными уровнями Co-Na соответственно, в системе Na_xCoO_2 с увеличением концентрации натрия [5]. На рис. 2 приведены температурные зависимости g -фактора, ширины линии поглощения и интегральной интенсивности наблюдаемого сигнала ЭПР.

Прежде всего, конечно, возникает вопрос о природе наблюдаемого сигнала ЭПР. Известно, что в стехиометрическом NaCoO_2 ионы кобальта имеют валентность Co^{3+} и находятся в низкоспиновой конфигурации t_{2g}^6 . Это состояние соответствует полностью заполненной $3d$ -орбитали. Такая конфигурация имеет нулевой спин и для нее характерно отсутствие сигнала ЭПР. Действительно, в большинстве опубликованных работ указывается на отсутствие сигнала ЭПР в стехиометрических по натрию образцах NaCoO_2 . Присутствие нестехиометрии по натрию в образцах Na_xCoO_2 характеризуется изменением валентного состояния ионов кобальта в пропорции $\text{Co}_x^{3+}/\text{Co}_{1-x}^{4+}$ в зависимости от содержания ионов натрия. Это означает появление магнитных ионов Co^{4+} в исследуемой системе и возможность наблюдения сигнала ЭПР на них. Так, действительно, в работе [6] наблюдался сигнал ЭПР в Na_xCoO_2 на образцах с $x = 0.65; 0.7$ и 0.75 . Причиной возникновения ионов Co^{4+} могут быть также антиструктурные дефекты, когда в процессе синтеза часть ионов кобальта заполняют позиции другого катиона — натрия, и наоборот, часть ионов натрия заполняют позиции кобальта. В этом случае, при локализации в позициях натрия, ион кобальта отдавая электрон в структуру локальных связей переходит в зарядовое состояние $4+$. Появление таких антиструктурных центров переходных элементов было найдено в различных системах [7,8]. Результаты многих экспериментальных и теоретических исследований [9–12] указывают на весьма сложные структурные изменения, которые происходят в этой вышеупомянутой области концентраций натрия, вызывающих также и соответствующие изменения электронных и магнитных свойств системы. Действительно, изменение концентрации натрия в системе Na_xCoO_2 приводит к существенным изменениям параметров кристаллической решетки. Так было найдено [9], что магнитные моменты ионов кобальта существенно зависят

от расстояния между ионами кобальта и ионами натрия. С уменьшением расстояния Co-Na, электронная структура ионов Co^{3+} и его валентное состояние не меняется, тогда как при его возрастании вероятность появления ионов Co^{4+} возрастает. Таким образом, если расстояния между ионами кобальта и натрия определяют валентное состояние и магнитные моменты ионов кобальта, то эффекты магнитного взаимодействия в такой системе существенно усложняются, поскольку в нестехиометрическом Na_xCoO_2 ионы натрия распределены случайным образом по своим позициям в соответствующих слоях. Как видно из рис. 2, в области высоких температур ширина линии ЭПР, g -фактор и интегральная интенсивность сигнала ЭПР ведут себя монотонно, не демонстрируя существенного изменения величин. В частности, поведение интегральной интенсивности резонансной линии характерно для магнитной восприимчивости парамагнетика описываемого законом Кюри-Вейса в соответствии с выражением

$$\chi = C/(T - \theta), \quad (1)$$

где θ — температура Кюри-Вейса.

С понижением температуры $T < 50$ К наблюдается резкое уменьшение ширины линии ЭПР, g -фактора и интегральной интенсивности. Как следует из рис. 2, ширина линии уменьшается почти в 4 раза, а интегральная интенсивность падает практически до нуля. Это означает, что в указанном интервале температур, происходит существенное изменение намагниченности в сторону ее уменьшения. Несомненно, что это в первую очередь определяется теми обменными процессами, которые реализуются в системе магнитных моментов, связанных с ионами Co^{4+} . Как уже отмечалось, в работе [9] были проведены теоретические расчеты величин магнитных моментов ионов Co в зависимости от их позиций локализации в кристаллической решетке и расстояния между ионами Co и натрия. Было показано, что поскольку ионы натрия распределены случайным образом по своим позициям локализации в нестехиометрической системе Na_xCoO_2 , то и магнитные ионы Co^{4+} также будут случайно распределены в кристаллической решетке. В этом случае, доминирующим взаимодействием между магнитными ионами кобальта будет коротко действующие магнитные корреляции между ближайшими магнитными ионами, что приводит, как правило, к магнитному состоянию типа спинового стекла, когда магнитные моменты „замерзают“ в случайных ориентациях. Существование магнитно коррелированных областей, обусловленных структурными дефектами и присутствием ионов различной валентности наблюдалось также в [13,14].

3.2. Структурные исследования

Как установлено, ионы натрия в нестехиометрическом Na_xCoO_2 обладают высокой подвижностью, что естественно, поскольку для диффузионных процессов необходимы незаполненные позиции. Несомненно при

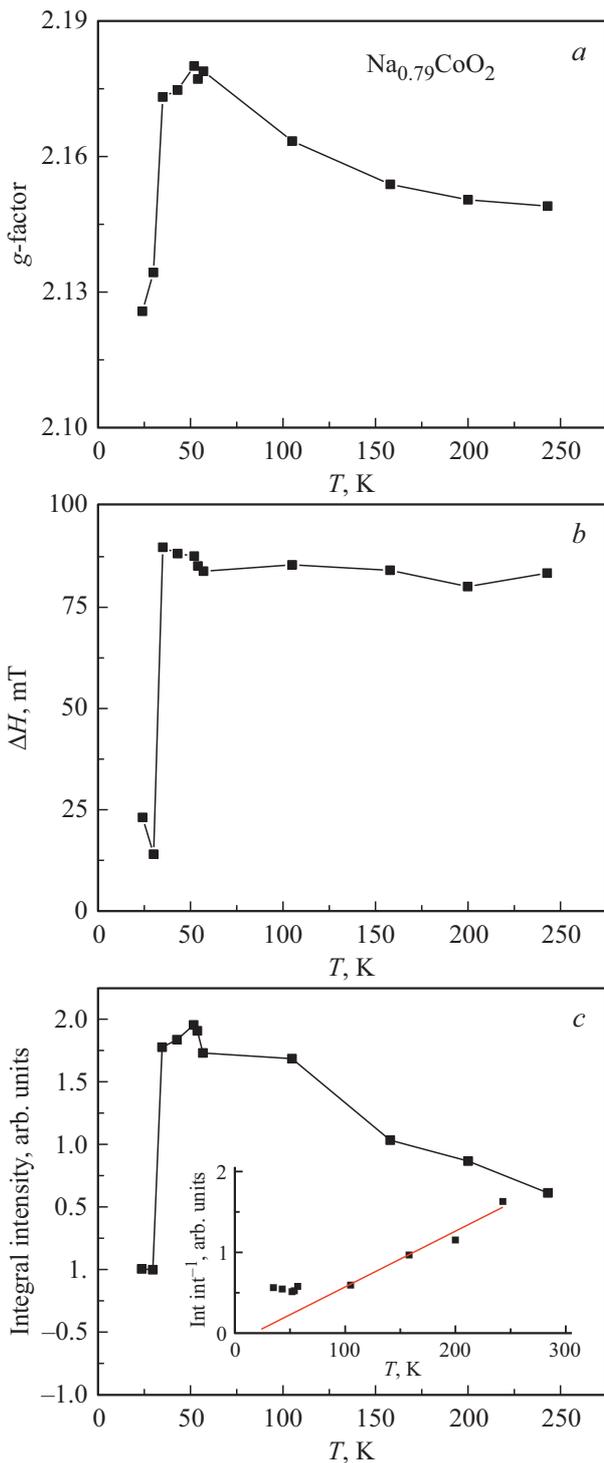


Рис. 2. Температурная зависимость параметров спектра ЭПР для $\text{Na}_{0.79}\text{CoO}_2$: (a) g -фактор; (b) ширина линии поглощения; (c) интегральная интенсивность.

этом, что фазовый состав образцов Na_xCoO_2 с различной концентрацией натрия будет существенно зависеть от условий эксплуатации. Действительно, высокая ионная подвижность натрия и его химическая активность (например, ионы Na легко реагируют с молекулами,

Таблица 1. Средние значения полученных значений отношения Na/Co

Образец	Хном.	Среднее значение отношение Na/Co (атомные, %)	Типы поверхности
1	0.53	0.27	II
2	0.58	0.76	Ia
3	0.64	0.56	Ib
4	0.75	1.81	Ia
5	0.76	3.01	Ib
6	0.79	2.37	Ia

присутствующими в окружающей атмосфере, с образованием NaOH или карбонатов натрия) делают контроль содержания Na весьма затрудненным. В связи с этим представляло интерес провести морфологические и структурные исследования данных образцов Na_xCoO_2 , хранившихся в условиях окружающей среды в течение 6 месяцев.

Для исследования морфологии поверхности образцов Na_xCoO_2 была использована сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) высокого разрешения с помощью электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 50XVP обладающего энергодисперсионным рентгеновским элементным микроанализатором. СЭМ-изображения поверхности исследованных образцов Na_xCoO_2 представлены на рис. 3–8.

Полученные микрофотографии показывают, что морфология поверхности образцов ведет себя крайне непоследовательно (неоднозначно), если подходить к анализу с точки зрения нахождения определенных закономерностей, связанных с ростом концентрации натрия. В зависимости от морфологии поверхности образцов можно говорить о 3-х типах поверхностей. Ia — на поверхности образцов данного типа обнаружены „иглоподобные частицы“. Ib — на поверхности образцов данного типа наблюдаются частицы неидеальной призмоподобной формы. II — поверхность данных образцов представляет собой слоистую структуру. Это хорошо видно из приведенных ниже микрофотографий СЭМ образцов с различной концентрацией натрия.

Полученные электронно-микроскопические снимки показывают присутствие на всех образцах белых частиц различного размера. Заметим, что аналогичные белые частицы наблюдались на поверхности монокристаллов $\text{Na}_{0.88}\text{CoO}_2$ после выдержки в окружающей атмосфере [15]. Было предположено, что в результате взаимодействия с окружающей средой на поверхности монокристаллов появляются частицы гидроксида натрия (NaOH) и карбонатов натрия.

В табл. 1 приведены результаты энергодисперсионного анализа (ЭДА) образцов Na_xCoO_2 и, в частности,

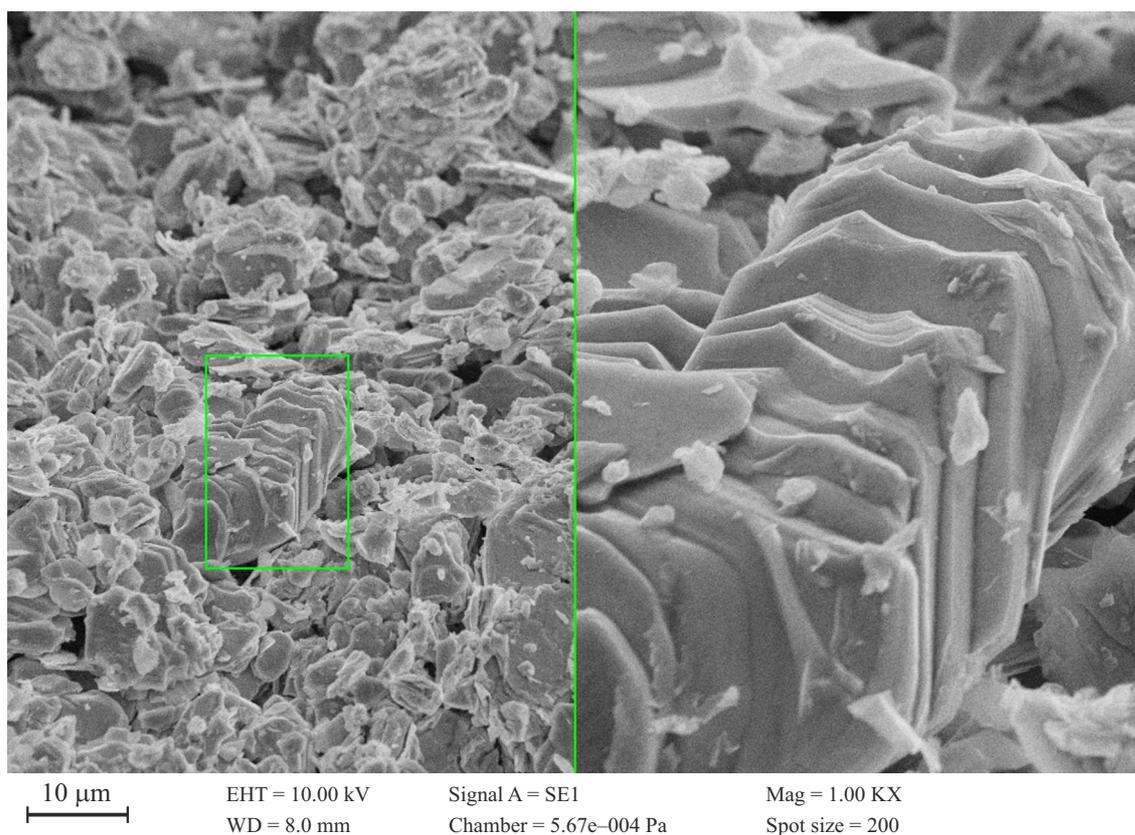


Рис. 3. Микрофотография СЭМ-образца $\text{Na}_{0.53}\text{CoO}_2$ с типом поверхности II.

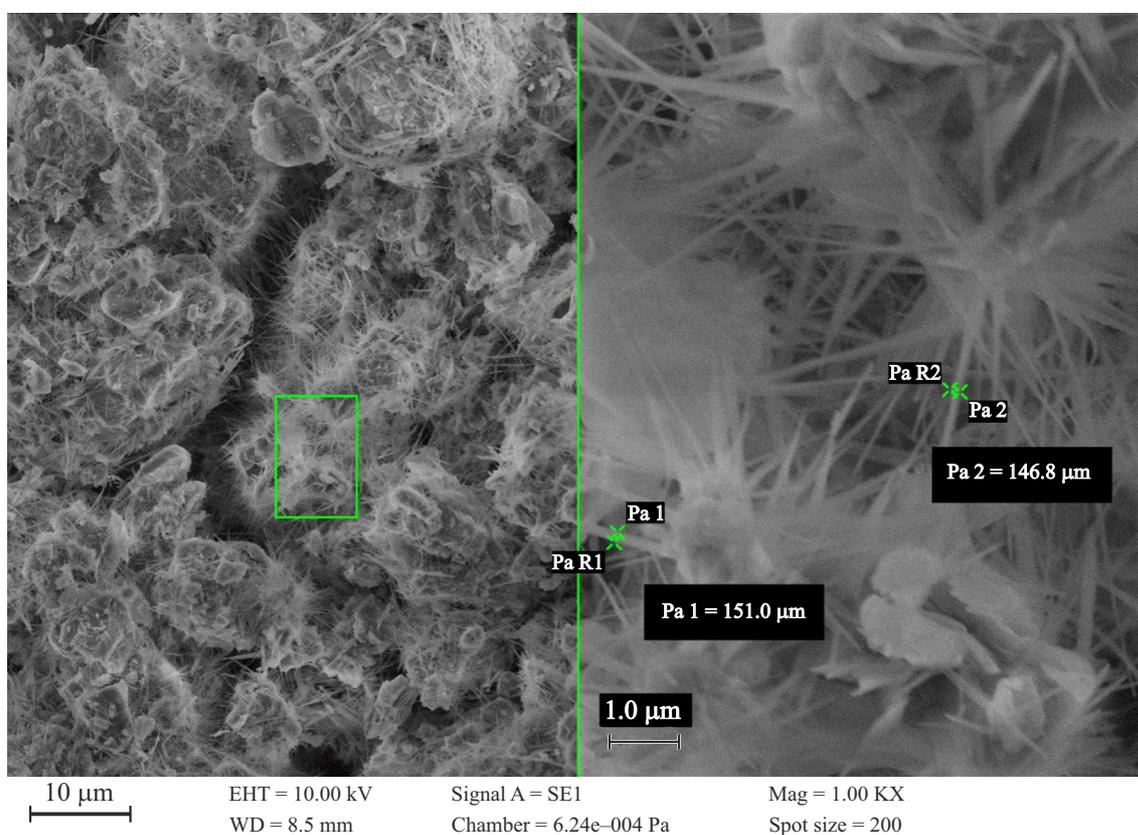


Рис. 4. Микрофотография СЭМ-образца $\text{Na}_{0.58}\text{CoO}_2$ с типом поверхности Ia.

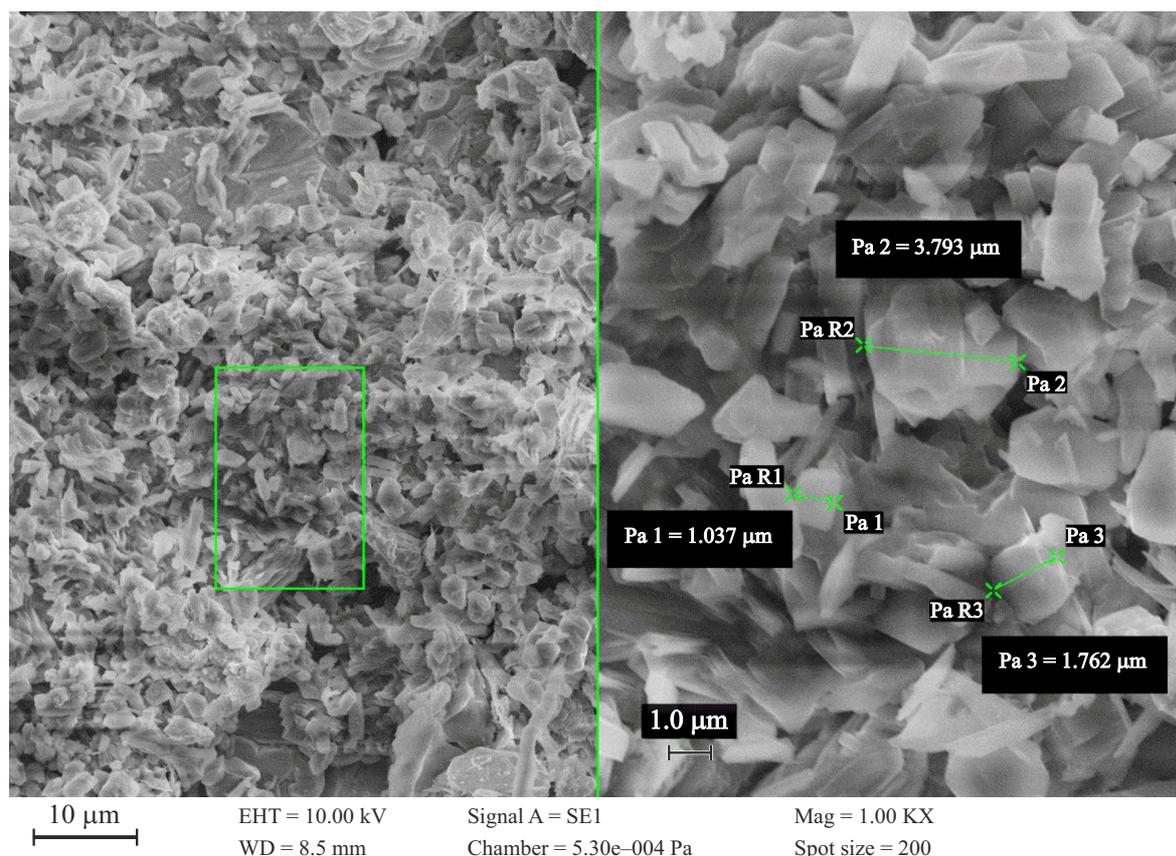


Рис. 5. Микрофотография СЭМ-образца $\text{Na}_{0.64}\text{CoO}_2$ с типом поверхности Ib.

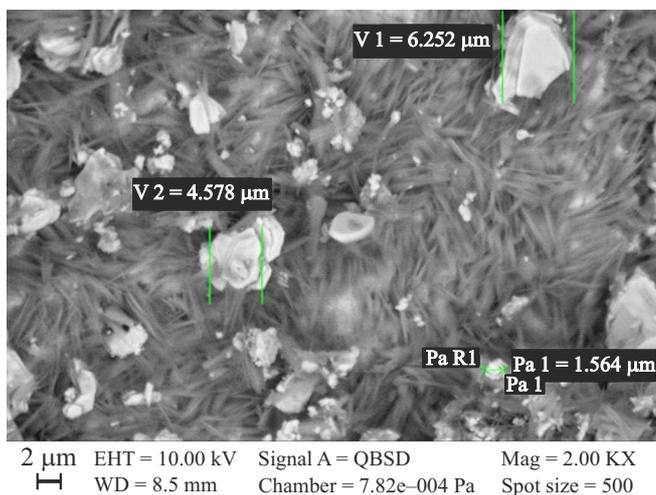


Рис. 6. Микрофотография СЭМ-образца $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ с типом поверхности Ia.

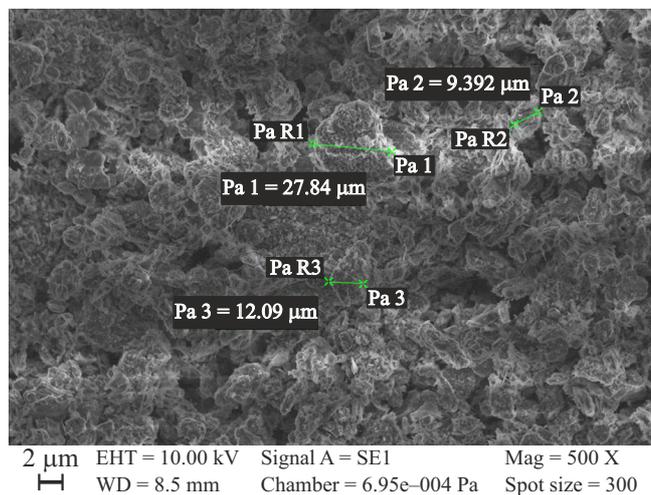


Рис. 7. Микрофотография СЭМ-образца $\text{Na}_{0.76}\text{CoO}_2$ с типом поверхности Ib.

представлены средние значения полученных значений отношения Na/Co. Измерения проводились на площадях 400×300 мкм в нескольких точках.

По результатам ЭДА образцов Na_xCoO_2 можно сказать, что для каждого из них наблюдается отклонение

значения отношения Na/Co от исходного значения x , что свидетельствует о неоднородности образцов.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа. Исследования проводились

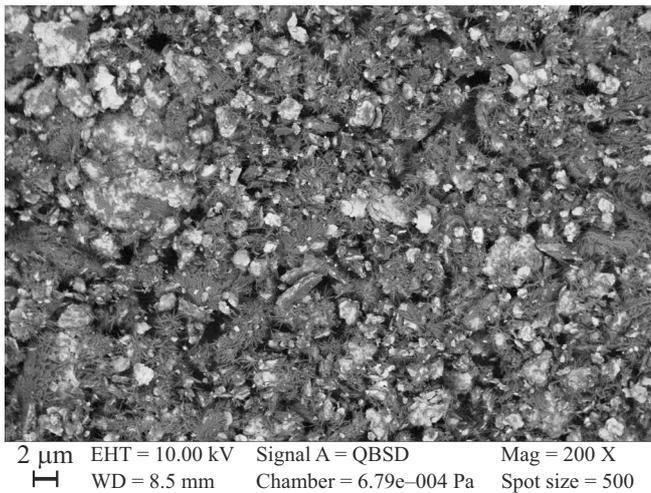


Рис. 8. Микрофотография СЭМ образца $\text{Na}_{0.79}\text{CoO}_2$ с типом поверхности Ia.

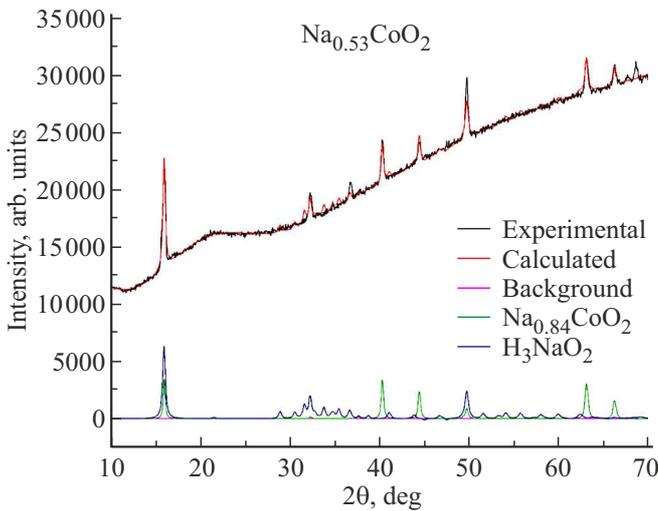


Рис. 9. Рентгенограмма образца $\text{Na}_{0.53}\text{CoO}_2$.

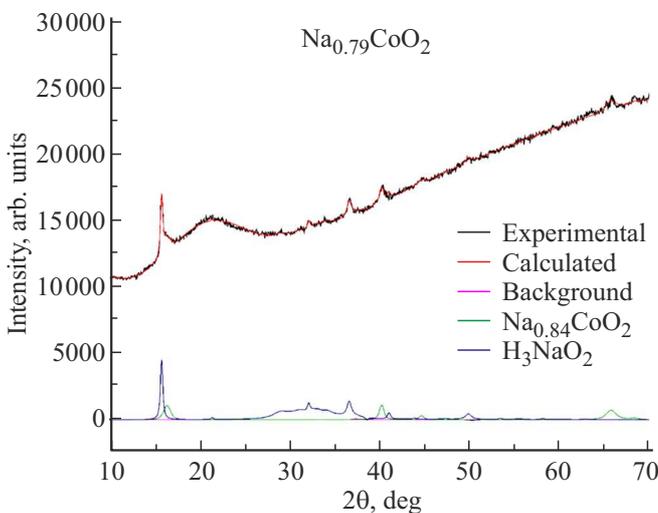


Рис. 10. Рентгенограмма образца $\text{Na}_{0.79}\text{CoO}_2$.

Таблица 2. Результаты обработки рентгенограмм с помощью программы Maud

Содержание Na	Содержание фазы, весовой, (%)			
	$\text{Na}_{0.57}\text{CoO}_2$	$\text{Na}_{0.78}\text{CoO}_2$	$\text{Na}_{0.84}\text{CoO}_2$	H_3NaO_2
0.53			29.4	70.5
0.58	81.1	18.9		
0.75	56	44		
0.76	81.3	18.7		
0.79			52.1	47.9

на дифрактометре ДРОН-7 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Обработка спектров проводилась с использованием программы Maud. (Программное обеспечение для анализа рентгеноструктурных данных, основанная на итерационной процедуре минимизации отклонения между экспериментальной и рассчитанной рентгенограммами с использованием комбинированного метода Ритвельда [16]).

На рис. 9–10 представлены рентгенограммы образцов Na_xCoO_2 (0.53; 0.79), хранившиеся в нормальных условиях в течение 6 месяцев. Результаты обработки рентгенограмм с помощью программы Maud представлены в табл. 2.

Таким образом, рентгеноструктурный анализ показывает, что в результате длительного хранения образцов наблюдается существенное изменение их фазового состава. В образцах Na_xCoO_2 с содержанием натрия $x = 0.58, 0.75$ и 0.76 обнаруживается значительное присутствие фазы $\text{Na}_{0.57}\text{CoO}_2$ (81.1%, 56.0% и 81.3% соответственно) и фазы $\text{Na}_{0.78}\text{CoO}_2$ (18.9, 44.0 и 18.7% соответственно). В образцах же с наименьшей $x = 0.53$, и наибольшей концентрацией натрия $x = 0.79$ обнаружено присутствие фазы $\text{Na}_{0.84}\text{CoO}_2$ в количестве 29.4% и 52.1% соответственно. При этом в двух последних образцах наблюдалась фаза H_3NaO_2 . Эта фаза представляет собой моногидрат гидроксида натрия, кристаллы белого цвета. Сравнивая результаты энергодисперсионного анализа с рентгеноструктурными данными, видно, что поверхностные свойства Na_xCoO_2 отличаются от объемных свойств, что несомненно связано с активными свойствами поверхности данного соединения.

4. Заключение

В работе проведены измерения ЭПР в нестехиометрическом кобальтите Na_xCoO_2 в интервале концентраций натрия $x = 0.53; 0.58; 0.64; 0.75; 0.76; 0.79$ и исследовано влияние деградиационных процессов на свойства системы Na_xCoO_2 . Обнаружен сигнал ЭПР в образце с максимальной концентрацией натрия $\text{Na}_{0.79}\text{CoO}_2$. Анализ полученных результатов по ЭПР позволяет сказать, что наблюдаемый резонансный сигнал обусловлен магнитными ионами Co^{4+} , появление которых в исследуемой

системе связывается с нестехиометрией по натрию и присутствию антиструктурных дефектов, обусловленных локализацией ионов кобальта в позициях натрия. В области низких температур $T < 50$ К наблюдается резкое уменьшение ширины линии ЭПР, g -фактора и интегральной интенсивности сигнала ЭПР. Это означает, что в указанном интервале температур происходит существенное уменьшение намагниченности образца. Нестехиометрия по натрию в образцах Na_xCoO_2 приводит к появлению ионов кобальта в пропорции $\text{Co}_x^{3+}/\text{Co}_{1-x}^{4+}$ в зависимости от содержания ионов натрия, при котором магнитные ионы Co^{4+} и немагнитные ионы Co^{3+} распределены случайно в кристаллической решетке. В этом случае, доминирующим взаимодействием между магнитными ионами кобальта будут коротко действующие магнитные корреляции между ближайшими магнитными ионами, что приводит, как правило, к магнитному состоянию типа спинового стекла, когда магнитные моменты „замерзают“ в случайных ориентациях. Найдено, что после длительного хранения в условиях окружающей среды, сигнал ЭПР в образце $\text{Na}_{0.79}\text{CoO}_2$ пропадает. Проведенные структурные и электронно-микроскопические исследования показывают, что в результате длительного хранения образцов наблюдается существенное изменение их фазового состава. Установлено, что изменения поверхностных свойств Na_xCoO_2 отличаются от изменений, происходящих в объеме образца, что, несомненно, связано с активными свойствами поверхности данного соединения.

Благодарности

Авторы выражают благодарность проф. Я. Моленда за предоставленные образцы. Также выражаем благодарность В.А. Шустову за проведение рентгеноструктурных измерений.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Rozier, J.M. Tarascon. *J. Electrochem. Soc.* **162**, 14, A2490 (2015).
- [2] V.R.R. Boddu, D. Puthusseri, P.M. Shirage, P. Mathur, V.G. Pol. *Pol.* **27**, 4549 (2021).
- [3] I. Terasaki. *Physica B: Condens. Matter* **383**, 1, 107 (2006).
- [4] N. Kaurav, K.K. Wu, Y.K. Kuo, G.J. Shu, F.C. Chou. *Phys. Rev. B* **79**, 075105 (2009).
- [5] L. Wang, Q. Shi, C. Zhan, G. Liu. *Materials* **16**, 8, 3079 (2023).
- [6] P. Carretta, M. Mariani, C.B. Azzoni, M.C. Mozzati. *Phys. Rev. B* **70**, 024409 (2004).
- [7] M.S. Islam, D.J. Driscoll, C.A.J. Fisher, P.R. Slater. *Chem. Mater.* **17**, 5085 (2005).
- [8] Ф.А. Низамов, П.Н. Тогулев, Д.Р. Абдуллин, С.М. Хантимеров, Р. Balaya, Н.М. Сулейманов. *ФТТ* **58**, 3, 464 (2016).
- [9] H. Okabea, M. Matoba, T. Kyomen, M. Itoh. *J. Appl. Phys.* **95**, 6831 (2004).
- [10] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, F.A. Dilanian, T. Sasaki, *Nature (London)* **422**, 53, (2003).
- [11] T. Motohashi, R. Ueda, E. Naujalis, T. Tojo, I. Terasaki, T. Atake, M. Karpinnen, H. Yamauchi. *Phys. Rev. B* **67**, 064406–1 (2003).
- [12] J.L. Gavilano, D. Rau, B. Pedrini, H.R. Ott, S.M. Kazakov, J. Karpinski. *Phys. Rev. B* **69**, 100404–1 (2004).
- [13] Т.П. Гаврилова, А.Р. Ягфарова, Я.А. Деева, И.В. Ятсык, И.Ф. Гилмутдинов, М.А. Черосов, Ф.Г. Вагизов, Т.И. Чупакина, Р.М. Еремина. *J. Phys. Chem. Solids* **153**, 109994 (2021).
- [14] Y. Sassa, I. Umegaki, H. Nozaki, O.K. Forslund, C. Delmas, J.-C. Orain, A. Amato, D. Andreica, M. Mansson, J. Sugiyama. *JPS Conf. Proc.*, 011019 (2018).
- [15] G.J. Shu, A. Prodi, S.Y. Chu, Y.S. Lee, H.S. Sheu, F.C. Chou. *Phys. Rev. B* **76**, 184115 (2007).
- [16] MAUD – Materials Analysis Using Diffraction (and more) [Электронный ресурс] / Licensing. Режим доступа: <https://luttero.github.io/maud/>

Редактор Т.Н. Василевская