

06.5;15.2

## Анизотропные „рентгенодифракционные“ размеры кристаллитов эллипсоидной формы порошков катодного $\text{LiFePO}_4$

© А.В. Бобыль<sup>1</sup>, И.А. Касаткин<sup>2</sup>, О.И. Коньков<sup>1</sup>, М.П. Фараджева<sup>1,3</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия<sup>3</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: faradzheva\_mp@spbstu.ru

Поступило в Редакцию 3 мая 2023 г.

В окончательной редакции 28 сентября 2023 г.

Принято к публикации 29 сентября 2023 г.

Путем численных расчетов исследована связь между анизотропными размерами кристаллитов порошка, полученными с применением метода рентгеновской дифракции ( $D_{i\text{XRD}}$ ), и их линейными размерами ( $L_i$ ). Для орторомбической решетки кристаллитов  $\text{LiFePO}_4$  эллипсоидной формы с их логнормальным распределением по размерам обнаружено следующее аналитическое выражение:  $D_{i\text{XRD}} = (3/4 + 0.38W_i^2)\bar{L}_i$ , где  $\bar{L}_i$  и  $W_i$  — среднее значение размера и дисперсия этого распределения вдоль  $i$ -й кристаллографической оси. Использование полученного выражения позволяет повысить точность взаимодополняемых рентгеновских и электронно-микроскопических измерений с целью экспериментального определения параметров проекций функции (маргинальных) распределений на оси и коэффициентов корреляций между ними.

**Ключевые слова:**  $\text{LiFePO}_4$ , маргинальное распределение по размерам, логнормальное распределение.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.01.56916.19615

Для гипотетического порошка одинаковых кристаллитов величина их „рентгенодифракционного“ размера (размера, полученного с применением метода рентгеновской дифракции)  $D_{\text{XRD}}$  равна усредненной по объему длине колонок кристаллита [1,2]. Например, на рис. 1 показаны анизотропный кристаллит и колонка  $M_1$  вдоль 1-го кристаллографического направления, усреднение которой описывается уравнением

$$\begin{aligned} D_{1\text{XRD}} &= \bar{D}_1(M_1) = \frac{1}{V} \int M_1 dV \\ &= \frac{1}{V} \iint M_1^2 dx_2 dx_3 = \frac{3}{4} \bar{L}_1, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $V$  — объем кристаллита. Последнее равенство справедливо для кристаллитов эллипсоидного вида с ортогональными осями [3,4]. Варианты неортогональных осей подробно описаны в [5]. Этот результат для эллипсоида можно получить из его канонического уравнения

$$\frac{x_3^2}{\left(\frac{L_3}{2}\right)^2} + \frac{x_2^2}{\left(\frac{L_2}{2}\right)^2} + \frac{\left(\frac{M_1}{2}\right)^2}{\left(\frac{L_1}{2}\right)^2} = 1, \quad (2)$$

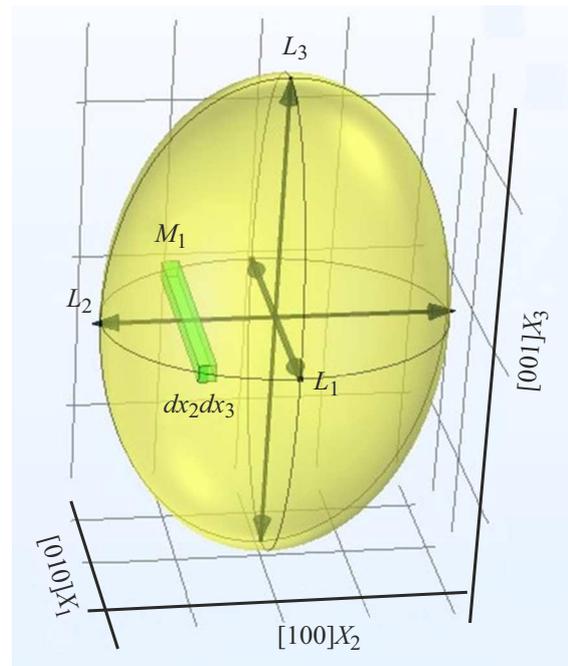
в котором  $x_1 = \frac{M_1}{2}$ . Следовательно, получаем

$$M_1 = L_1 \left(1 - \left(\frac{2x_2}{L_2}\right)^2 - \left(\frac{2x_3}{L_3}\right)^2\right)^{1/2}. \quad (3)$$

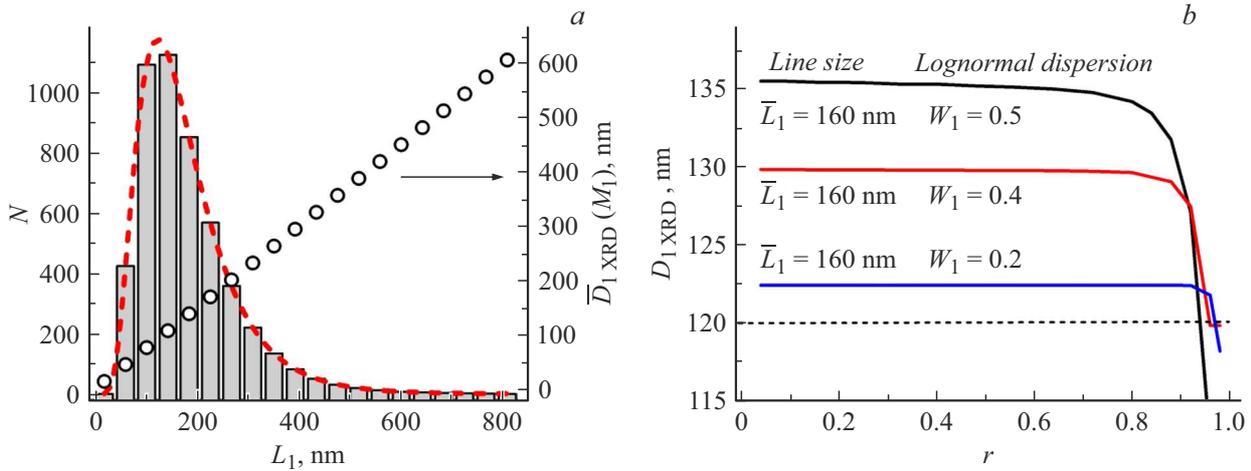
В (1) двойное интегрирование проводится по области  $Reg$  центрального сечения эллипсоида, перпендикулярного 1-й оси:

$$Reg = \left(\frac{2x_2}{L_2}\right)^2 + \left(\frac{2x_3}{L_3}\right)^2 \leq 1. \quad (4)$$

Для реальных образцов необходимо учитывать их распределение по размерам, а для частиц порошков  $\text{LiFePO}_4$  оно является логнормальным [6,7], т.е. гауссовым по логарифмической оси абсцисс. В [8] было показано, что при дроблении горных пород возникает именно такое распределение продуктов, что обусловлено



**Рис. 1.** Эллипсоидная модель кристаллита с размерами  $L_1$ ,  $L_2$  и  $L_3$  вдоль осей  $[010]$ ,  $[100]$  и  $[001]$  соответственно.  $M_1$  — длина колонки с сечением  $dx_2 dx_3$ .



**Рис. 2.** *a* — имитация гистограммы маргинального распределения по размерам вдоль оси [010] и ее аппроксимация (штриховая кривая) логнормальным распределением с параметрами  $\bar{L}_1 = 160$  nm,  $W_1 = 0.5$ ,  $r = 0.5$ . Правая ось соответствует расчетам усреднения по колонкам, отвечающим каждому значению  $L_1$ . *b* — зависимость  $D_{1,XRD}$  от корреляционного коэффициента  $r$ .

многофакторностью самого процесса дробления. Для сферических частиц диаметром  $L$  используем следующее выражение для этого распределения:

$$f_1(L) = \frac{A}{\sqrt{2\pi}WL} \exp\left(-\frac{(\ln L/\bar{L})^2}{2W^2}\right), \quad (5)$$

где  $\bar{L}$  — среднее логнормального распределения,  $W$  — его дисперсия. Для дисперсных порошков кристаллитов  $\text{LiFePO}_4$  [7] их распределение описывается трехмерной функцией  $f(L_1, L_2, L_3)$  в виде

$$f(\bar{L}) = \frac{1}{L_1 L_2 L_3 \sqrt{(2\pi)^3 \det K}} \times \exp\left[-\frac{1}{2}(\ln \bar{L} - \ln \bar{\bar{L}})^T \bar{\Lambda}^{-1} (\ln \bar{L} - \ln \bar{\bar{L}})\right], \quad (6)$$

где

$$\bar{L} = \begin{bmatrix} L_1 \\ L_2 \\ L_3 \end{bmatrix}$$

— размеры кристаллитов,

$$\bar{\bar{L}} = \begin{bmatrix} \bar{L}_1 \\ \bar{L}_2 \\ \bar{L}_3 \end{bmatrix}$$

— их средние,

$$\bar{\Lambda} = \begin{bmatrix} W_1^2 & r_{12}W_1W_2 & r_{13}W_1W_3 \\ r_{21}W_2W_1 & W_2^2 & r_{23}W_2W_3 \\ r_{31}W_3W_1 & r_{32}W_3W_2 & W_3^2 \end{bmatrix}$$

— матрица корреляционных моментов, а недиагональные элементы — ковариации между маргинальными распределениями (например,  $Cov_{12}$  — ковариации между первым и вторым маргинальными распределениями),

$r_{12}$  — корреляционный коэффициент между ними. Возможные величины  $r_{12}$  находятся в интервале от нуля до единицы. Далее показано, что результаты расчетов слабо зависят от коэффициента  $r$  при его значениях менее 0.8, и поэтому считаем, что  $r_{12} = r_{13} = r_{23} = r$ .

Сделаем предположение, что „рентгенодифракционные“ размеры  $\bar{D}_1(M_1)$  представляют собой среднеарифметическое усреднение  $\bar{D}_1(M_1)$  функцией  $f(\bar{L})$ . Для этого используем оператор программы Mathematica 12 матричного умножения элементов и их суммирования в следующем виде:

$$\bar{D}_1(M_1) = Total[\bar{f} \circ \bar{D}_1(M_1)], \quad (7)$$

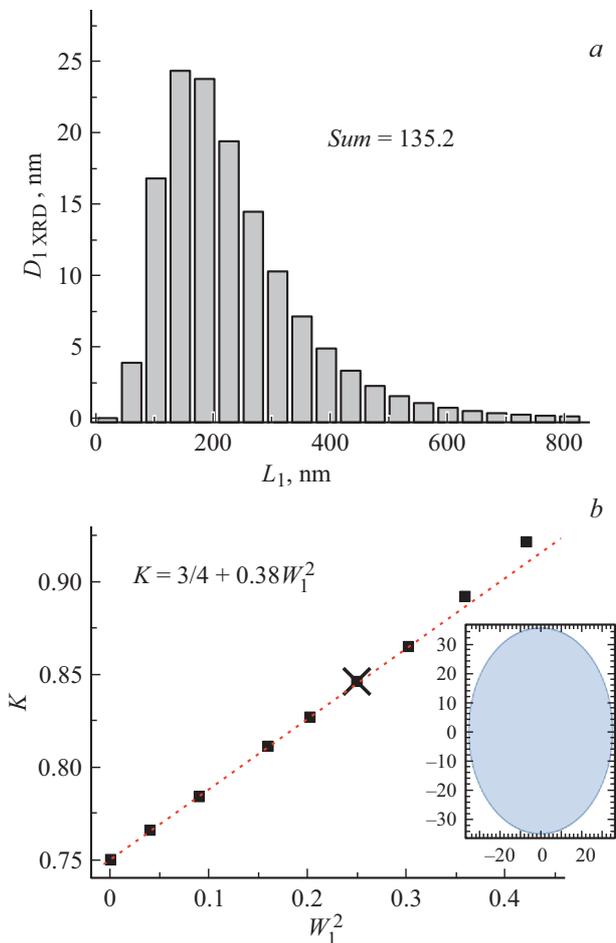
где вместо  $L_{1,2,3}$  из уравнений (2)–(4) используются  $L_{in}$ ,  $L_{jn}$  и  $L_{kn}$  — размеры кристаллитов вдоль осей [010], [100] и [001] соответственно, индекс  $n$  меняется от 1 до  $N$ , а вместо  $V$  из уравнения (1) используется трехмерная  $N$ -разрядная матрица объемов кристаллитов  $\bar{v} = \frac{\pi}{6}L_{in}L_{jn}L_{kn}$ , каждый из элементов которой является объемом эллипсоида,  $\bar{f}$  — дискретизация нормированной на единицу функции (6) в виде матрицы, каждый элемент которой является вероятностью присутствия в порошке эллипсоида с соответствующим размером.

Для проведения расчетов учтем, что для порошков  $\text{LiFePO}_4$  промышленного качества параметры функции  $f(\bar{L})$  находятся в следующих диапазонах:  $\bar{L}_{1,2,3} \sim 40\text{--}200$  nm,  $W_{1,2,3} \sim 0.3\text{--}0.6$ ,  $r_{12,13,23} \sim 0.3\text{--}0.8$  [7]. На рис. 2, *a* показана имитация 20-разрядной гистограммы распределения по размерам вдоль оси [010] (например, для 5000 оцифрованных кристаллитов [6]). Было проверено, что количество разрядов должно быть не менее 12 для малой величины ошибки дискретизации.

В Приложении приведены численные значения трехмерных 5-разрядных матриц, содержание которых использовалось для контроля этапов вычисления. Зависи-

Электрохимические характеристики и размеры частиц LiFePO<sub>4</sub>

Лит. ссылка	Рентгенодифракционные характеристики	Электрохимические характеристики при скорости разряда 1 mA·h/g	
	Размер кристаллитов, nm (XRD, SEM, TEM)	Коэффициент диффузии, cm <sup>2</sup> /s	Емкость, mA·h/g
[9]	200–800	$1.057 \cdot 10^{-14}$	149.3
[10]	50–100	$9.21 \cdot 10^{-13}$	115
[11]	300–400	$3.4 \cdot 10^{-14}$	151.3
[12]	~ 1000	$10^{-10} - 10^{-16}$	
[13]	50–300	(результаты моделирования)	127
[14]	~ 100	–	115
[15]	300–700	$1.1 \cdot 10^{-14}$	90 (50%)
[16]	50–100	$0.12 \cdot 10^{-14}$	140



**Рис. 3.** *a* — маргинальное распределение „рентгенодифракционных“ размеров по дискретным значениям  $L_1$  и их сумма согласно уравнению (7) для дисперсии  $W = 0.5$  и  $\bar{L}_1 = 160$  nm. *b* — нормированная на  $\bar{L}_1$  зависимость коэффициента связи между  $D_{i\text{XRD}}$  и  $\bar{L}_i$  от величины дисперсии  $W_1^2$  и ее аппроксимация (штриховая прямая). Точка, отмеченная крестиком, соответствует гистограмме, показанной на части *a*. На вставке — пример области двойного интегрирования (1) по сечению эллипсоида.

мость  $D_{i\text{XRD}}$  от  $L_1$  в точности соответствует последнему равенству в уравнении (1) и, как видно из рис. 2, *a*, линейна. Из рис. 2, *b* видна очень слабая зависимость  $D_{i\text{XRD}}$  от  $r$  при  $r < 0.8$ , т.е. в области значений, наблюдаемых для высококачественных образцов LiFePO<sub>4</sub>, но достаточно существенным является влияние корреляционных коэффициентов на величину электрохимической емкости порошков [7].

На рис. 3, *a* показана гистограмма распределения по „рентгенодифракционным“ размерам. Видно смещение в область больших размеров, что является признаком повышения степени их усреднения. Возникает вопрос об обоснованности процедуры суммирования для получения искомого результата — величины „рентгенодифракционного“ размера порошка в целом. По сути, это суммирование имеет такое же основание, как и стандартная процедура использования интегрирования в уравнении (1). Зависимость этой суммы, нормированной на  $\bar{L}_1$ , от дисперсии приведена на рис. 3, *b*. Оказалось, что она в диапазоне актуальных значений  $W$  (до 0.6) описывается прямой линией. Если использовать известное оценочное уравнение

$$D_{i\text{XRD}} = \frac{3}{4} \bar{L}_V \approx \frac{3 \sum_{i=1}^N L_i^4 p_i(L_i)}{4 \sum_{i=1}^N L_i^3 p_i(L_i)} \approx \frac{3}{4} \bar{L}_1 \exp\left(\frac{7}{2} W^2\right), \quad (8)$$

где последнее равенство соответствует случаю логнормального распределения по размерам, то появление  $W^2$  возникает естественным образом в результате разложения экспоненты в ряд для малых  $W^2$ . Однако в этом случае коэффициент при данном слагаемом будет почти в 10 раз больше по сравнению с полученной величиной 0.38.

Таким образом, получено соотношение между анизотропными „рентгенодифракционными“ размерами кристаллитов порошка  $D_{i\text{XRD}}$  и их линейными размерами  $L_i$  в следующем аналитическом виде:

$$D_{i\text{XRD}} = (3/4 + 0.38W_i^2) \bar{L}_i. \quad (9)$$

Аппроксимация с помощью этого соотношения представлена штриховой прямой на рис. 3, *b*. Заметные отклонения от уравнения (9) наблюдаются в области дисперсий  $W > 0.6$  и корреляционных коэффициентов  $r > 0.8$ , что находится за пределами значений этих параметров в высококачественных порошках  $\text{LiFePO}_4$ . Использование уравнения (9) позволяет уменьшить ошибку согласования „рентгенодифракционных“ и линейных размеров от 2% при  $W \sim 0.2$  и до 15% при  $W \sim 0.6$ . В таблице представлены литературные данные для электрохимических характеристик в зависимости от размеров частиц.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

**Приложение.** Иллюстрация численных значений трехмерных 5-разрядных матриц

Значения  $L_{1,2,3}$  для 5-разрядной матрицы

19	$\frac{867}{4}$	$\frac{829}{2}$	$\frac{2449}{4}$	810
9	$\frac{211}{2}$	202	$\frac{597}{2}$	395
9	$\frac{211}{2}$	202	$\frac{597}{2}$	395

Корреляционная матрица

0.25	0.125	0.125
0.125	0.25	0.125
0.125	0.125	0.25

Здесь  $W_1^2 = W_2^2 = W_3^2 = 0.25$ ,  $r_{12} = r_{13} = r_{32} = 0.5$ .

Третья и четвертая строки 5-разрядной матрицы логнормальной функции распределения  $f(\bar{L})$  нормированной на единицу:

$4.74 \cdot 10^{-11}$	$7.22 \cdot 10^{-9}$	$8.54 \cdot 10^{-11}$	$1.82 \cdot 10^{-12}$	$6.7 \cdot 10^{-14}$
$7.22 \cdot 10^{-9}$	0.071	0.0162	0.00205	0.000271
$8.54 \cdot 10^{-11}$	0.0162	0.00814	0.00166	0.000308
$1.82 \cdot 10^{-12}$	0.00205	0.00166	0.000452	0.000103
$6.7 \cdot 10^{-14}$	0.000271	0.000308	0.000103	0.0000272
$1.06 \cdot 10^{-13}$	$9.59 \cdot 10^{-11}$	$1.82 \cdot 10^{-12}$	$5.19 \cdot 10^{-14}$	$2.34 \cdot 10^{-15}$
$9.59 \cdot 10^{-11}$	0.0056	0.00205	0.000347	0.0000561
$1.82 \cdot 10^{-12}$	0.00205	0.00166	0.000452	0.000103
$5.19 \cdot 10^{-14}$	0.000347	0.000452	0.000163	0.0000457
$2.34 \cdot 10^{-15}$	0.0000561	0.000103	0.0000457	0.0000148

Далее приведены третья и четвертая строки 5-разрядной матрицы  $\bar{D}_1(M_1)$  усреднения колонок по объемам кристаллитов. Например, видно, что для эллипсоида с  $L_1 = 414.5$  для  $D_1$  получаем  $D_1 = 0.75(829/2) \approx 310.9$ . Эта величина не зависит от  $L_2$  и  $L_3$ :

310.9	310.9	310.9	310.9	310.9
310.9	310.9	310.9	310.9	310.9
310.9	310.9	310.9	310.9	310.9
310.9	310.9	310.9	310.9	310.9
310.9	310.9	310.9	310.9	310.9
459.2	459.2	459.2	459.2	459.2
459.2	459.2	459.2	459.2	459.2
459.2	459.2	459.2	459.2	459.2
459.2	459.2	459.2	459.2	459.2
459.2	459.2	459.2	459.2	459.2

Для третьей и четвертой строк 5-разрядной матрицы поэлементного произведения  $(\bar{f} \circ \bar{D}_1(M_1))$  сумма всех элементов матрицы  $\bar{f}$  нормирована на единицу:

$1.47 \cdot 10^{-8}$	$2.25 \cdot 10^{-6}$	$2.66 \cdot 10^{-8}$	$5.67 \cdot 10^{-10}$	$2.08 \cdot 10^{-11}$
$2.25 \cdot 10^{-6}$	22.1	5.03	0.638	0.0842
$2.66 \cdot 10^{-8}$	5.03	2.53	0.517	0.0958
$5.67 \cdot 10^{-10}$	0.638	0.517	0.14	0.032
$2.08 \cdot 10^{-11}$	0.0842	0.0958	0.032	0.00845
$4.86 \cdot 10^{-11}$	$4.4 \cdot 10^{-8}$	$8.38 \cdot 10^{-10}$	$2.38 \cdot 10^{-11}$	$1.08 \cdot 10^{-12}$
$4.4 \cdot 10^{-8}$	2.57	0.943	0.159	0.0258
$8.38 \cdot 10^{-10}$	0.943	0.763	0.207	0.0472
$2.38 \cdot 10^{-11}$	0.159	0.207	0.075	0.021
$1.08 \cdot 10^{-12}$	0.0258	0.0472	0.021	0.00681

### Список литературы

- [1] W.L. Smith, J. Appl. Cryst., **9** (3), 187 (1976). DOI: 10.1107/S0021889876010923
- [2] J.I. Langford, A.J.C. Wilson, J. Appl. Cryst., **11** (2), 102 (1978). DOI: 10.1107/S0021889878012844
- [3] R.J. Matyi, L.H. Schwartz, J.B. Butt, Catal. Rev. Sci. Eng., **29** (1), 41 (1987). DOI: 10.1080/01614948708067547
- [4] C.E. Krill, R. Birringer, Phil. Mag. A, **77** (3), 621 (1998). DOI: 10.1080/01418619808224072
- [5] T.B. Žunić, J. Dohrup, Powder Diffr., **14** (3), 203 (1999). DOI: 10.1017/S0885715600010538
- [6] A. Bobyl, I. Kasatkin, RSC Adv., **11** (23), 13799 (2021). DOI: 10.1039/D1RA02102H
- [7] A. Bobyl, S.C. Nam, J.H. Song, A. Ivanishchev, A. Ushakov, J. Electrochem. Sci. Technol., **13** (4), 438 (2022). DOI: 10.33961/jecst.2022.00248
- [8] А.Н. Колмогоров, ДАН, **31** (2), 99 (1941).
- [9] D. Meng, H. Duan, Sh. Wu, X. Ren, Sh. Yuan, J. Alloys Compd., **967**, 171570 (2023). DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.171570
- [10] D.V. Trinh, M.T.T. Nguyen, N.T.L. Huynh, H.V. Tran, Ch.D. Huynh, Arab. J. Sci. Eng., **48** (6), 7713 (2023). DOI: 10.1007/s13369-023-07799-5
- [11] X. Shen, Z. Qin, P. He, X. Ren, Y. Li, F. Wu, Y. Cheng, Z. He, Coatings, **13** (6), 1038 (2023). DOI: 10.3390/coatings13061038

- [12] A.V. Churikov, A.V. Ivanishchev, I.A. Ivanishcheva, V.O. Sycheva, N.R. Khasanova, E.V. Antipov, *Electrochim. Acta*, **55** (8), 2939 (2010).  
DOI: 10.1016/j.electacta.2009.12.079
- [13] S. Yaroslavtsev, S. Novikova, V. Rusakov, N. Vostrov, T. Kulova, A. Skundin, A. Yaroslavtsev, *Solid State Ion.*, **317**, 149 (2018). DOI: 10.1016/j.ssi.2018.01.011
- [14] F. Cheng, W. Wan, Z. Tan, Y. Huang, H. Zhou, J. Chen, X. Zhang, *Electrochim. Acta*, **56** (8), 2999 (2011).  
DOI: 10.1016/j.electacta.2011.01.007
- [15] А.В. Иванищева, И.А. Иванищева, А. Диксит, *Электрохимия*, **55** (8), 919 (2019). DOI: 10.1134/S0424857019080073  
[A.V. Ivanishchev, I.A. Ivanishcheva, A. Dixit, *Russ. J. Electrochem.*, **55** (8), 719 (2019).  
DOI: 10.1134/S102319351908007X].
- [16] D. Agafonov, A. Bobyl, A. Kamzin, A. Nashchekin, E. Ershenko, A. Ushakov, I. Kasatkin, V. Levitskii, M. Trenikhin, E. Terukov, *Energies*, **16** (3), 1551 (2023).  
DOI: 10.3390/en16031551