

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Na}_3\text{PO}_4\text{-InPO}_4$

А.М. Потапова, аспирант, Г.В. Зимина, ведущий научный сотрудник,

В.В. Фомичев, профессор

кафедра Химии и технологии редких и рассеянных элементов им. К.А. Большакова,

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: ampotapova@gmail.com, gzimina@mail.ru, valeryfom@rambler.ru

Изучены некоторые свойства сложных фосфатов лития и индия, выделенных в ранее исследованной системе $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Na}_3\text{PO}_4\text{-InPO}_4$. Определена ионная проводимость выделенных фаз при 300°C . Колебательные спектры исследуемых соединений были зарегистрированы для ${}^6\text{Li} \rightarrow {}^7\text{Li}$ изотопозамещенных образцов, в частотном диапазоне от 1400 до 200 см^{-1} . Изотопные сдвиги частот отмечены для каждого исследуемого сложного фосфата, что позволило выявить собственные колебания подрешетки лития и установить взаимосвязь между структурой сложных фосфатов и величиной ионной проводимости.

Some properties of lithium–indium complex phosphates in the previously investigated $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Na}_3\text{PO}_4\text{-InPO}_4$ ternary system were studied. Ionic conductivity of isolated phases at 300°C was measured. Vibration spectra of the investigated compounds were registered for ${}^6\text{Li} \rightarrow {}^7\text{Li}$ substituted samples from 1400 to 200 cm^{-1} frequency range. Isotope shifts under ${}^6\text{Li} \rightarrow {}^7\text{Li}$ substitution were observed for all the complex phosphates. The obtained results allowed to reveal intrinsic lithium sublattice vibration and to relate complex phosphates structure to ionic conductivity magnitude.

Ключевые слова: сложные фосфаты, ионная проводимость, импедансная спектроскопия, спектры КР, ИК-спектры.

Key words: complex phosphates, ionic conductivity, impedance spectroscopy, Raman light scattering, infrared (IR) analysis.

Введение

В связи с активным развитием альтернативной энергетики, в частности, химических источников тока, поиск и исследования новых функциональных материалов не теряют своей актуальности [1, 2]. С этой точки зрения интересны соединения со структурой NASICON (NATrium Super Ionic CONductors) состава $\text{M}_3^I\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (где $\text{M}^I - \text{Li, Na}$; $\text{M}^{\text{III}} - \text{In, Sc, Fe, Cr, Yb}$), характеризующиеся высокой ионной проводимостью, химической и термической устойчивостью [3, 4]. Высокие показатели, полученные для насиконподобных фаз, базируются, в основном, на кристаллохимических особенностях их строения. Структура соединений представляет собой смешанный жесткий каркас, который образован тетраэдрами $[\text{PO}_4]$ и октаэдрами $[\text{M}^{\text{III}}\text{O}_6]$, соединенными между собой вершинами, образуя тем самым систему каналов, по которым перемещаются проводящие катионы M^I [5, 6].

В настоящей работе представлены результаты изучения некоторых физико-химических свойств сложных фосфатов лития и индия, выявленных при изучении изобарно-изотермического разреза (950°C) тройной системы $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Na}_3\text{PO}_4\text{-InPO}_4$, которая была изучена ранее [7].

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали монофосфаты лития (квалификация «хч», ТУ 6-09-0477, γ – модификация), натрия (получали из кристаллогидрата $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, квалификация

«ч», ГОСТ 9337, высушиванием при $75 \rightarrow 180^\circ\text{C}$ и последующим прокаливанием при 500°C в течение 6 ч [8] и индия. Монофосфат индия получали керамическим методом из In_2O_3 (квалификации «хч», ТУ 6-09-4732) и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (квалификация «чда», ГОСТ 3771). Синтез вели в платиновых тиглях при 1000°C , в течение 100 ч. Затем проводили перекристаллизацию в автоклаве (500°C , давление 200 МПа, 24 ч).

Синтез сложных фосфатов и твердых растворов на их основе осуществляли керамическим методом при смешивании стехиометрических количеств простых фосфатов, которые после гомогенизации с этанолом сушили и отжигали в корундовых тиглях при 950°C в течение 100–200 ч, затем закаляли в жидкий азот.

Для исследования выбраны соединения α -, β – $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$, как возможные перспективные материалы для современных литий-ионных источников тока. На рис 1 изображен субсолидусный разрез тройной системы и обозначены существующие фазы. Интересно отметить, что низкотемпературная β – модификация соединения $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ стабилизируется в тройной системе катионами натрия, образуя при этом твердый раствор $\beta - \text{Li}_{3-x}\text{Na}_x\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.1$). При прямом синтезе, в необходимом для фазового перехода температурном интервале, низкотемпературная β – модификация всегда получается в смеси с α – модификацией. В связи с этим для дальнейших исследований выбрали стабилизированную в тройной системе фазу состава $\beta - \text{Li}_{2.9}\text{Na}_{0.1}\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$.

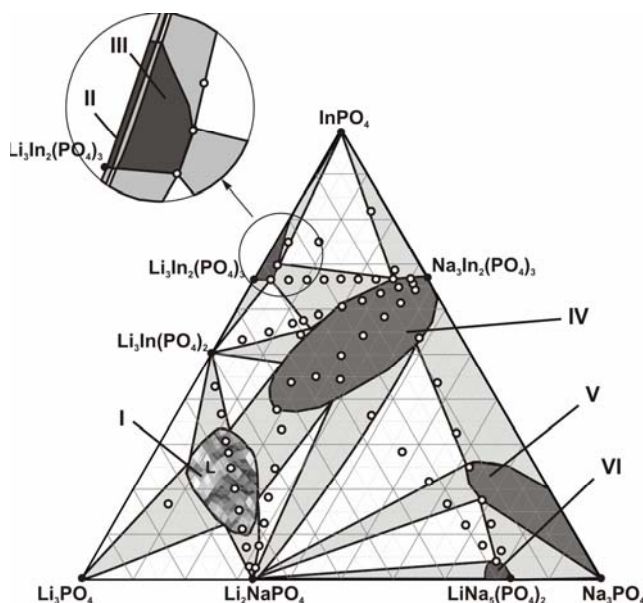


Рис. 1. Фазовая диаграмма тройной системы $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Na}_3\text{PO}_4\text{-InPO}_4$ (950°C): I – область плавления; области твердых растворов: II – $\alpha\text{-Li}_{3(1-x)}\text{In}_{2x}(\text{PO}_4)_3$ ($0.67 \leq x \leq 0.80$); III – $\beta\text{-Li}_{3-x}\text{Na}_x\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.10$); IV – $\alpha\text{-Na}_{3(1-x)}\text{In}_{2x}(\text{PO}_4)_3$ ($0.65 \leq x \leq 0.67$); V – $\text{Na}_{3(1-x)}\text{In}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.2$); VI – $\text{LiNa}_{5-3x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_2$ ($0.17 \leq x \leq 0.20$).

Контроль фазового состава образцов проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с Cu – излучением. Ионную проводимость экспериментальных образцов измеряли методом импедансной спектроскопии на RLC-метре –НЮКИ 3235-50 в интервале частот от 42 Гц до 1 МГц, в температурном диапазоне $25 - 400^\circ\text{C}$. Нагрев и стабилизацию температуры осуществляли на установке Novoterm–НТ 1200 с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Образцы для исследования прессовали в таблетки диаметром 12 мм, толщиной 1–2 мм, на торцевые поверхности которых наносили платиновую пасту в качестве проводящего контакта.

ИК спектры поглощения исследуемых образцов регистрировали на Фурье – спектрометре Bruker Equinox-55, в области частот $1400 - 200 \text{ см}^{-1}$. Образцы готовили в виде таблеток с йодидом цезия или бромидом калия, а для регистрации длинноволновой области спектра – в виде суспензии в вазелиновом масле. Спектры КР получали на многоканальном спектрометре с тройным монохроматором и CCD-камерой (детектором) Princeton Instrument, охлаждаемой жидким азотом. Максимальное количество штрихов решетки 1200 штр./мм. Возбуждение спектра проводили линией аргонового лазера 5145 \AA мощностью 10 мВт; геометрия рассеяния – на отражение под углом 45° к поверхности образца; спектральная линия щели 10 мкм. С целью корректного отнесения спектральных полос к колебаниям щелочного элемента измерения спектров проводили на $^6\text{Li} - ^7\text{Li}$ изотопозамещенных образцах. Образцы готовили по описанной выше методике с использованием карбоната лития, содержащего не менее 95 ат. % основного изотопа.

Для фаз состава $\alpha - \text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, $\beta -$

$\text{Li}_{2.9}\text{Na}_{0.1}\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ измеряли величину ионной проводимости. По частотным зависимостям комплексного сопротивления экспериментальных образцов (рис. 2) в виде сформированных полуокружностей (годографов) определяли величину активного сопротивления (R_v), а затем из этих значений отдельно вычисляли удельную электропроводность (σ_0) по формуле (1):

$$\sigma_0 = \frac{d}{R_v \cdot S}, \quad (1)$$

где d – толщина таблетки (см), S – площадь образца (см^2).

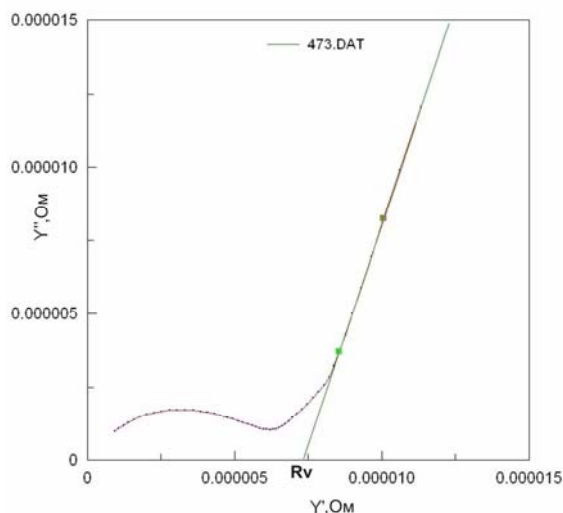


Рис. 2. Частотная зависимость полного комплексного сопротивления.

Значения ионной проводимости рассчитывали с использованием графика температурной зависимости проводимости ($\lg \sigma T - 1000/T$) по уравнению (2):

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E_a/kT} \quad (2)$$

Результаты и их обсуждение

Температурные зависимости ионной проводимости для сложных фосфатов $\alpha - \text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, $\beta - \text{Li}_{2,9}\text{Na}_{0,1}\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ представлены на рис. 3. На температурной зависимости для $\alpha - \text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ при 376 К наблюдается излом, который известен в литературе [9] и соответствует фазовому переходу из низкотемпературной модификации $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ в высокотемпературную.

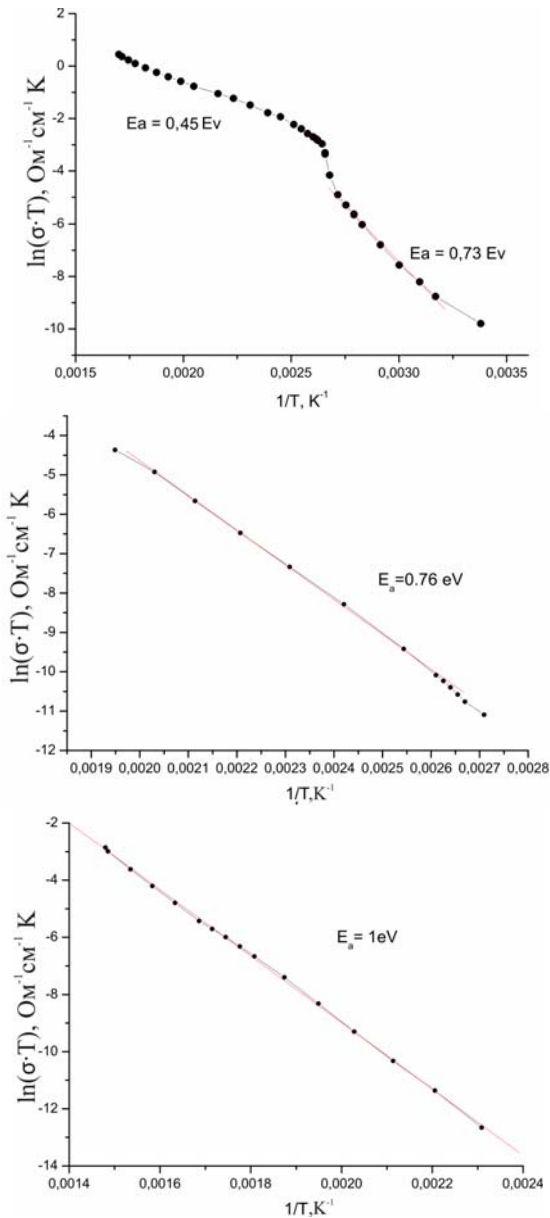


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости. *a* – $\alpha - \text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, *b* – $\beta - \text{Li}_{2,9}\text{Na}_{0,1}\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, *c* – $\text{Li}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$.

Значения ионной проводимости и энергий активации экспериментальных образцов при

300°C приведены в табл. 1. Как можно увидеть из табл. 1, наибольшей величиной ионной проводимости обладает соединение $\alpha - \text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$. Высокое значение проводимости обусловлено тем, что данное соединение является насиконподобным сложным фосфатом с каркасной структурой, по каналам которой могут беспрепятственно перемещаться катионы лития. В свою очередь, более низкое значение ионной проводимости для $\beta - \text{Li}_{2,9}\text{Na}_{0,1}\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ можно объяснить возможным распределением ионов натрия по литиевым позициям. Значительное увеличение ионного радиуса натрия (1.02 Å, К.Ч. 6) по сравнению с ионным радиусом лития (0.76 Å, К.Ч. 6) затрудняет его передвижение по проводящим каналам структуры, что приводит к уменьшению величины ионной проводимости. Сложный фосфат состава $\text{Li}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ получен недавно и практически не изучен [10].

Для подтверждения связи ионной проводимости и кристаллохимического строения были зарегистрированы колебательные спектры исследуемых сложных фосфатов. Значения колебательных частот в ИК спектрах сведены в табл. 2.

Спектры всех исследуемых образцов можно разбить на две частотные области. Выше 800 cm^{-1} лежат группы полос, относящиеся к валентным колебаниям PO_4 – групп; ниже 800 cm^{-1} зарегистрированы полосы различной интенсивности, относящиеся к деформационным колебаниям PO_4 – групп и к колебаниям катионных подрешеток щелочных катионов. Полосы, относящиеся к колебаниям подрешетки индия, вероятно, имеют наиболее низкие значения частот и выходят за пределы исследуемой области спектра [11].

Спектр ИК-поглощения соединения $\text{Li}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ демонстрирует типичный пример колебательного спектра фосфата, для которого наблюдается снятие вырождения и с трижды вырожденных валентных (950 – 1100 cm^{-1}), и деформационных колебаний (644, 614, 580 cm^{-1}), а также дважды вырожденных деформационных колебаний (около 313 cm^{-1}).

Последние могут совпадать с колебаниями подрешетки лития или индия, а также с либрационными колебаниями PO_4 – групп. Из числа валентных колебаний PO_4 – групп к полностью симметричному может быть отнесена полоса средней интенсивности при 981 cm^{-1} . Полосы с частотами 1019, 1086 и 1100 cm^{-1} отвечают компонентам трижды вырожденного валентного колебания.

Таблица 1. Результаты измерения ионной проводимости сложных фосфатов при 300°C.

Соединение	Структурный тип	$\sigma, \text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$	E_a, eV
$\alpha - \text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$	НАСИКОН (P2 ₁ /n)	$2.04 \cdot 10^{-3}$	0.45
$\beta - \text{Li}_{2,9}\text{Na}_{0,1}\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$	НАСИКОН (R3)	$5.04 \cdot 10^{-4}$	0.78
$\text{Li}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$	-	$5.76 \cdot 10^{-6}$	1.00

Таблица 2. Частоты колебаний (см⁻¹) изотопозамещенных образцов в спектрах КР и ИК- спектрах.

$\alpha\text{-Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$		$\beta\text{-Li}_{2,9}\text{Na}_{0,1}\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$				$\text{Li}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$		отнесение		
ИК		КР		ИК		КР				
⁷ Li	⁶ Li	⁷ Li	⁶ Li	⁷ Li	⁶ Li	⁷ Li	⁶ Li			
1112	1112	1181	1181	1186	1186	1172	1181	1099	1100	v ₃
1183	1187	1173	1175	1162	-	1146	1143	1086	1086	
1161	-	1170	-	1102	1106	-	1107	1019	1019	
1146	1146	1124	1125	1086	-	-	1064			
1102	1103	1107	1107	1069	-	1047	-			
1083	-	1095	1095	1059	-	-	1039			
1077	1078	1075	1075	1053	1053					
1071	-	1059	1059	1042	-					
1051	1050	1045	1045	1040	-					
1024	1026	1038	1038	1029	1036					
1004	1007	1030	1011	1014	1013					
992	-									v ₁
982	-	998	998	977	981	996	998	981	981	
973	976	982	982	-	973	919	-			
949	952	954	955	957	968	914	915			
943	-	913	-							
655	658	670	670	635	646	634	632	686	727*	
637	640	656	-	593	602	603	-	643	644	
599	602	652	652	582	-	596	598	613	614	
580	585	590	588	559	564	566	567	579	580	
573	573	585	585	557	-	488	489			
551	553	578	578							v ₄ , v _{Li/Li}
550	-	-	553							
548	-	550	551							
		542	544							
		540	541							
		578	581							
494	518	475	478	481	499	484	-	541	549	
477	477	468	467	-	478	481	-	457	473	
-	452	455	456	424	438	452	457	441	451	
443	447	452	452	402	399	450	455	395	404	
417	432	439	-	370	372	435	434	373	-	
400	409	435	-	326	330	432	437	347	-	
371	378	429	430	312	307	430	430	312	313	
361	368	426	-	301	300	424	427	302	-	v ₂ , v _{Li/Li}
354	-	336	338			-	309			
339	330	300	302			-	305			
323	-									
317	-									
295	317									
-	306									
-	299									
260	263	-	257	292	-	284	284	238	240	
-	249	246	253	263	-	282	281	219	-	
		230	232			280	278			
		214	215			277	276			
		197	197			246	-			
		167	168			232	229			
		143	144							

* - жирным курсивом выделены частоты колебаний с участием подрешетки лития

Изотопные сдвиги полос при замещении ${}^6\text{Li}$ – ${}^7\text{Li}$ позволяют отнести к колебаниям литиевой подрешетки частоты 727 – 686, 549 – 541, 473 – 457, 451 – 441, 404 – 395, 373 см^{-1} . При этом обращает на себя внимание относительно высокая верхняя граница частот колебаний катионов лития.

В спектрах α – $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ и β – $\text{Li}_{2,9}\text{Na}_{0,1}\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ наблюдаются те же характерные частотные области колебаний элементов кристалла (PO_4 -групп и катионных подрешеток), однако, характер спектров α – $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ значительно более сложный. В области частот валентных колебаний измерено до 16 узких полос поглощения и линий КР.

Можно с уверенностью говорить, что помимо полного снятия вырождения колебаний вследствие искажения PO_4 – групп, в кристаллической решетке имеет место распределение фосфатных анионов по четырем упорядоченным системам кристаллографических позиций $\{(1v_1+3v_3)\times 4=16\}$.

В отличие от спектров α – модификации, спектры β – $\text{Li}_{2,9}\text{Na}_{0,1}\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ содержат широкие диффузные линии, характерные для неупорядоченных структур. Возможно, это обстоятельство связано со статистическим распределением катионов натрия (до 10 мол.%) по кристаллографическим позициям подрешетки лития.

Изотопные сдвиги при замещении ${}^6\text{Li}$ на ${}^7\text{Li}$ в спектрах α - и β -модификаций наблюдаются для многих полос спектров. В то же время они не столь велики как в спектрах $\text{Li}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ и лежат в более длинноволновой области. Наибольшие сдвиги наблюдаются для полос 518 – 494, 432 – 417, 317 – 295 см^{-1} в ИК спектре α –

$\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ и 499 – 481, 438 – 424 см^{-1} в ИК спектре β – $\text{Li}_{2,9}\text{Na}_{0,1}\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$. При этом слабый изотопический эффект (от 1 до 10 см^{-1}) демонстрируют практически все полосы ИК спектра в области ниже 800 см^{-1} . Изотопные сдвиги в спектре КР достигают 5 см^{-1} (например, 455–450 см^{-1} в спектре КР β – $\text{Li}_{2,9}\text{Na}_{0,1}\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$). Это говорит о заметном участии щелочных катионов в деформационных колебаниях фосфатных анионов.

В целом, частоты колебаний подрешетки лития в спектре $\text{Li}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ примерно на 200 см^{-1} выше частот колебаний катионов лития в спектрах α – $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ и β – $\text{Li}_{2,9}\text{Na}_{0,1}\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$. Повышение частот колебаний определяется увеличением прочности связи лития с кислородным окружением, что естественным образом приводит к снижению подвижности лития в кристаллической решетке. Это однозначно коррелирует со значениями катионной проводимости для указанных фаз, которые на два порядка ниже для $\text{Li}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$.

Таким образом, в результате исследования сложных фосфатов, существующих в системе Li_3PO_4 – Na_3PO_4 – InPO_4 , получены температурным зависимостью проводимости выделенных фаз, а также зарегистрированы их колебательные спектры для изотопозамещенных образцов. Установлена связь величины ионной проводимости со структурой исследуемых сложных фосфатов.

Авторы выражают благодарность В.В. Гребеневу за проведенные измерения ионной проводимости экспериментальных образцов методом импедансной спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. – С.-Пб.: Изд-во С.-Пб. Ун-та, 2000. Т. 1. 615 с.
2. Robertson A.D., West A.R., Ritchie A.G. Review of crystalline lithium-ion conductors suitable for high temperature battery applications // Solid State Ionics. 1997. V. 104. P. 1–11.
3. Выков А.В., Чиркин А.Р., Демьянцы Л.Н. Superionic conductors $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (M = Fe, Sc, Cr): Synthesis, structure and electrophysical properties // Solid State Ionics. 1990. V. 38. № 1. P. 31–37.
4. Woodcock D.A., Lightfoot Ph., Ritter C. Mechanism of low thermal expansion in the cation-ordered NASICON structure // Chem. Commun. 1998. V. 19. P. 107–108.
5. Лазорьяк Б.И. Дизайн неорганических соединений с тетраэдрическими анионами // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 4. С. 307–325.
6. Комиссарова Л.Н., Жижин М.Г., Филаретов А.А. Сложные фосфаты одно- и трехвалентных катионов // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 8. С. 707–737.
7. A. Potapova, A. Novoselov, G. Zimina. New complex phosphates cation-conducting materials in ternary system Li_3PO_4 – Na_3PO_4 – InPO_4 // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. № 5. P. 1317–1319.
8. Картоoteca GSPDS, № 08-0052.
9. Kravchenko V.V., Sigaryov S.E. Lithium disorder in the vicinity of the superionic phase transition in monoclinic and rhombohedral $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ // J. Materials Sci. 1994. V. 29. P. 6004–6010.
10. Потапова А.М., Зимица Г.В., Смирнова И.Н., Новоселов А.В., Спиридонов Ф.М. Сложные фосфаты в системах $\text{Li}(\text{Na})_3\text{PO}_4$ – InPO_4 // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 2. С. 215–221.
11. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. 411 с.