

ВЫСОКАЯ ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В СОЕДИНЕНИЯХ $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ И $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$

*Е.А.Генкина, Л.Н.Демьянец, А.К.Иванов-Шуц,
Б.А.Максимов, О.К.Мельников, В.И.Симонов*

Синтезированы ромбические модификации соединений $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$. Проводимость по ионам Li при 600К достигает в них $(2 - 5) \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что сопоставимо с лучшими из известных литиевых твердых электролитов. Установлена атомная структура соединения $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Монокристаллы $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ получены гидротермальным методом в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{M}_2^{3+}\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Sc}$) при давлении 1 кбар по стандартной методике температурного перепада с температурой в зоне растворения 520 – 720 К.

В системе $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 - \text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ методом твердофазного синтеза установлен неограниченный изоморфизм – возможность полного замещения атомов Fe атомами Sc без изменения структуры соединения. Введение в эту структуру других трехвалентных металлов, в частности, редкоземельных, приводило к образованию двухфазного продукта с узкой областью гомогенности – $\text{Li}_3(\text{Fe}^{3+}, \text{TR}^{3+})_2(\text{PO}_4)_3$. Для измерений электропровод-

ности из синтезированного порошка пресовались и отжигались таблетки диаметром 5–7 мм, плотность которых достигала ~ 90% от теоретической.

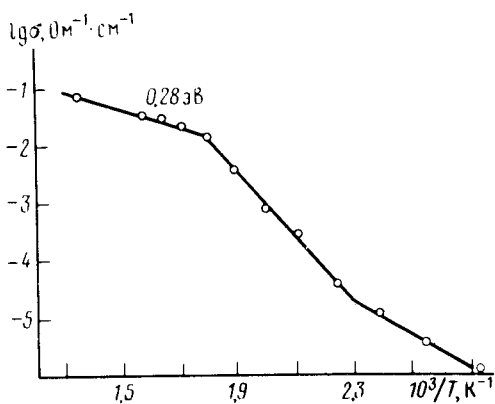


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости для $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

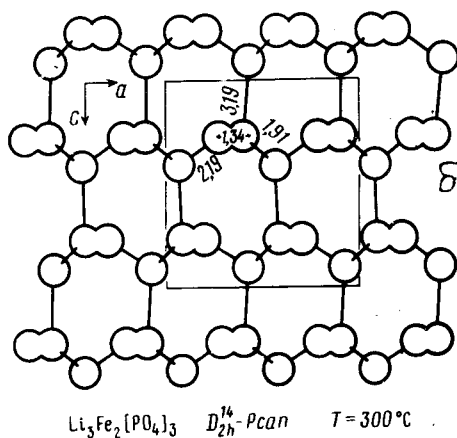
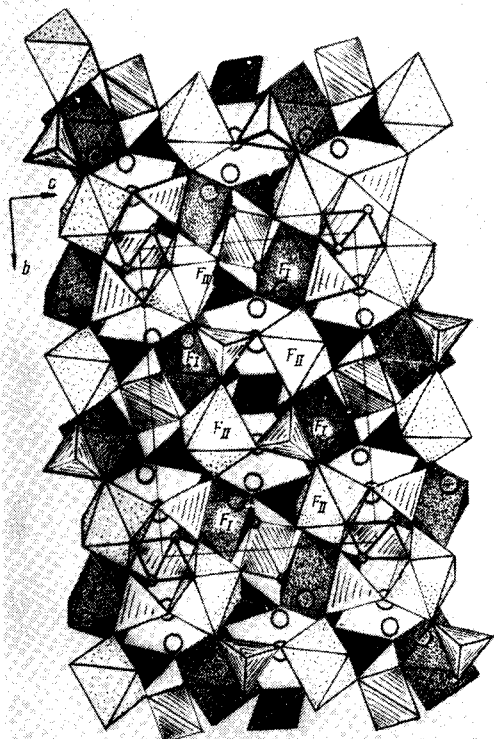


Рис. 2. Кристаллическая структура $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. а – фрагмент трехмерного каркаса из PO_4 -тетраэдров и FeO_6 -октаэдров; б – схема взаимного расположения ионов Li в структуре при 573 К

Определение объемного сопротивления соединения $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ проводилось из анализа частотной зависимости импеданса. Температурный ход проводимости воспроизведен на рис. 1. Кривая $\lg \sigma$ от $1/T$ имеет два излома при $T \sim 560$ и $T \sim 450$ К. Изменение энергии активации E_σ , отвечающее более низкой температуре, можно объяснить наличием области "несобственной" проводимости¹. Уменьшение E_σ при температуре выше 560 К естественно связать с фазовым переходом, который аналогичен переходам в $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ и $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ ².

При 600 К проводимость синтезированных соединений достигает $(2-5) \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что ставит их в ряд с лучшими Li-проводящими твердыми электролитами Li_3N , $\text{Li}_{14}\text{Zn}[\text{GeO}_4]_4$. Оценки электронной составляющей проводимости $\sigma_{\text{эл}}$ показывают, что при 600 К она составляет $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Таким образом, проводимость в соединениях $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ носит ионный характер, а изложенные ниже результаты структурных исследований показывают, что обусловлена она подвижностью ионов Li.

Для рентгеноструктурных исследований использовался игольчатый монокристалл $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ размерами $0,05 \times 0,06 \times 0,2 \text{ мм}^3$. Рентгеновская дифракционная картина выявила ромбическую симметрию кристалла — лауэвский класс mmm — с размерами элементарной ячейки $a = 8,572(2)$, $b = 12,052(3)$, $c = 8,599(3)$ Å. Измерения интегральных интенсивностей дифракционных отражений выполнены на автоматическом рентгеновском дифрактометре CAD-4F: Mo(K_{α})-излучение, графитовый монокроматор, шаговое сканирование, ω -метод, $\sin \theta / \lambda \leq 0,8 \text{ Å}^{-1}$, линейный коэффициент поглощения $\mu = 34,4 \text{ см}^{-1}$. Эксперимент проводился при двух температурах: 295 К и в состоянии с высокой проводимостью при 573 К. Низкотемпературная модификация характеризуется пространственной группой $P2_21_2_1$, а высокотемпературная — группой $P6_{3c}$. Структура построена из $[\text{PO}]_4$ тетраэдров и $[\text{FeO}]_6$ -октаэдров, которые соединяясь вершинами, образуют трехмерный каркас. На рис. 2, а представлена одна из проекций структуры. В полостях каркаса размещаются однозарядные ионы Li. При $T = 300^\circ \text{C}$ из трех кристаллографически независимых позиций атомов Li в структуре только одно заселено на 100%. Два других заполняются литием с вероятностью 1/4, что характерно для ионных проводников. На рис. 2, б дана схема размещения атомов Li в плоскостях, параллельных грани ac элементарной ячейки кристалла ($T = 300^\circ \text{C}$). Взаимное расположение атомов Li указывает на весьма вероятную и существенную анизотропию проводимости. При этом максимальную проводимость следует ожидать в направлении оси a элементарной ячейки кристалла.

Формульным аналогом соединения $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ можно считать $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ³, структура которого даже по архитектуре каркаса отличается от полученной нами модели структуры $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. В работе³ есть указание и на синтез соединения $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, которое характеризуется ромбоэдрической симметрией $R\bar{3}c$ или $R3c$. Сопоставление наших данных с результатами работы³ позволяет утверждать, что получена новая ромбическая модификация соединения $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Все вычисления по определению и уточнению структуры выполнены на ЭВМ с использованием программ "Рентген"⁴.

Литература

1. Lidiard A. Ionic conductivity. Handbuch der Physik, Band XX, Teil II, 1957, Berlin, s. 246; Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. М.: ИИЛ, 1962.
2. Калинин В.Б., Лазорьяк Б.И., Стефанович С.Ю. Кристаллография, 1983, 28, 264.
3. Pintard-Screpel M., d'Yvoire F., Remy F. C.R.Acad. Sci. Paris. 1978, 286, ser. C, 381.
4. Андрианов В.И., Сафина З.Ш., Тарнопольский Б.Л. Ж. структурной химии, 1974, 15, 911.

Поступила в редакцию

7 июня 1983 г.

После переработки

27 июля 1983 г.