



УДК 546.185

© 2008

І. В. Затовський

## Синтез та будова подвійного дифосфату $\text{LiTiP}_2\text{O}_7$

(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)

*A method of the preparation of double lithium-titanium (III) diphosphate by the interaction of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  melts with titanium nitride at the ratio  $\text{Li}/\text{P} = 0.7$  is developed. The structure of  $\text{LiTiP}_2\text{O}_7$  is characterized by single crystal X-Ray analysis (sp. gr.  $\text{P}2_1$ ;  $a = 0.48882(10)$ ,  $b = 0.8209(2)$ ,  $c = 0.69550(10)$  nm,  $\beta = 108.80(3)^\circ$ ) and FTIR-spectroscopy. The three-dimensional framework is formed by linking distinct  $\text{TiO}_6$  octahedra with  $\text{P}_2\text{O}_7$  groups. Lithium atoms have fivefold coordination environment and exist in canals of the anionic sublattice along direction  $a$ . For the prepared compound, the scheme of thermal destruction and the assignment of vibration bands in FTIR-spectra are given.*

Подвійні фосфати літію та полівалентних металів широко застосовуються як електродні матеріали в сучасних автономних джерелах струму [1, 2]. Насамперед це стосується відомого катодного матеріалу літій-іонних акумуляторів на основі ортофосфату  $\text{LiFePO}_4$  [2]. Не менш цікавими та перспективними з точки зору практичного застосування як електродні матеріали є ряд інших фосфатів, які містять літій та полівалентні метали у нижчих ступенях окиснення, наприклад  $\text{LiM}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$  або  $\text{Li}_3\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}^{\text{III}}$  — Fe, V, Ti, Mo) [2]. Це обумовлює постійну увагу до сполук даного класу.

У попередніх роботах [3, 4] нами було показано, що при взаємодії нітриду титану з розплавленими фосфатами  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{M}^{\text{I}}$  — Na, K) можна отримати подвійні фосфати, які містять тривалентний титан. У даному повідомленні розглянуто будову подвійного дифосфату літію-титану (III)  $\text{LiTiP}_2\text{O}_7$ , який синтезовано при взаємодії нітриду титану (TiN) з розплавом фосфату літію в системі  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ .

Для проведення структурних досліджень кристали  $\text{LiTiP}_2\text{O}_7$  вирощували за такою методикою. Ретельно перетерту суміш  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  та  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  з розрахованим співвідношенням  $\text{Li}/\text{P} = 0,7$  повільно нагрівали у платиновій чашці до  $400^\circ\text{C}$  та витримували в ізотермічних умовах до закінчення газовиділення. Температуру поступово підвищували до  $900^\circ\text{C}$ , отримане фосфатне скло виливали на мідний лист. Літійфосфатне скло з указаним співвідношенням у кількості 25–50 г переносили в порцеляновий тигель і розплавляли у шахтній печі при  $900^\circ\text{C}$ . У розплав при інтенсивному перемішуванні додавали TiN (2–4 г) та підвищували

температуру до 1000 °С. Витримували в ізотермічних умовах та періодичному переміщуванні (кожні 20–30 хв) 4 год. Спонтанну кристалізацію проводили зі швидкістю 25 °С/год до 800 °С. Потім розплав зливали з темно-фіалкових кристалів  $\text{LiTiP}_2\text{O}_7$ , які відмивали від залишків розплаву 0,1 н розчином  $\text{HCl}$ .

Для рентгеноструктурних досліджень було відібрано кристал призматичної форми з лінійними розмірами  $0,12 \times 0,09 \times 0,06$  мм. Експеримент проведено з використанням дифрактометра *Enraf-Nonius CAD4 “Express”* ( $M_{\text{ок}}\alpha$ -випромінювання, графітовий монохроматор,  $\omega/2\theta$ -сканування). Структуру розраховано прямим методом та уточнено повноматричним методом найменших квадратів у анізотропному наближенні з використанням програм *SHELXS-97* [5] та *SHELXL-97* [6]. Деталі рентгеноструктурного експерименту, кристалографічні параметри та кінцеві розрахунки уточнення наведено у табл. 1. Отримані координати атомів, їх ізотропні теплові параметри та довжини зв’язків у координаційних поліедрах наведено у табл. 2. Результати структурних досліджень доступні під депозитним номером *CSD-419307 Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Germany)*.

Подвійний дифосфат літію-титану (III) кристалізується в моноклінній сингонії та є ізоструктурним до фосфатів  $\text{LiM}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{M}^{\text{III}} - \text{Fe, In}$ ) [7, 8]. В основі його кристалічної структури знаходиться тривимірна аніонна підгратка  $[\text{TiP}_2\text{O}_7]^-$ , яку побудовано шляхом

Таблиця 1

Кристалографічні параметри та умови рентгеноструктурної зйомки	Отримані значення та застосовувані методи
Склад сполуки	$\text{LiTiP}_2\text{O}_7$
$M_r$	228,75
Сингонія, пр. гр.	Моноклінна, $P2_1$
Параметри комірки	$a = 0,48882(10)$ нм; $b = 0,8209(2)$ нм; $c = 0,69550(10)$ нм; $\beta = 108,80(3)^\circ$ ; $V = 0,26418(9)$ нм <sup>3</sup> ; $Z = 2$
$\rho_{\text{calc.}}$ , г/см <sup>3</sup>	2,875
Розмір кристала, мм	$0,12 \times 0,09 \times 0,06$
Дифрактометр	<i>Enraf-Nonius CAD4 “Express”</i>
Довжина хвилі, нм	0,071073
Монохроматор	Графітовий
Метод зйомки	$\omega/2\theta$ -сканування
Температура, К	293
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	2,20
Поправка на абсорбцію	Multi-scan
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0,753, 0,827
Отримано рефлексів	1573
Незалежні рефлекси	947
Рефлексів з $I > 2\sigma(I)$	946
$R_{\text{in}}$	0,016
$\theta_{\text{min}}, \theta_{\text{max}}$ , град	3,1, 26,8
$h-, k-, l-$	$-5 \rightarrow 6, -9 \rightarrow 10, -8 \rightarrow 5$
$F(000)$	222
Метод розрахунку	Прямий
Вагова схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,052P)^2 + 0,2897P]$ , де $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$R_1[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,024
$R_1(\text{all}), wR_2, S$	0,0244; 0,0702; 1,099
Кількість параметрів	101
$(\Delta\rho)_{\text{max, min}}$ , е · нм <sup>-3</sup>	0,000411, $-0,000325$
Параметр Флека	$-0,01(4)$

поєднання октаєдрів  $\text{TiO}_6$  з дифосфатними групами. Кисневі октаєдри титану досить сильно викривлено, а довжини зв'язків  $\text{Ti}-\text{O}$  знаходяться у межах 0,1956(3)–0,2087(3) нм (див. табл. 2). Геометрія дифосфатного аніона є досить типовою для групи  $\text{P}_2\text{O}_7$  [9]: зв'язки  $\text{P}-\text{O}$  від 0,1507(3) до 0,1603(3) нм, кут  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  129,86(18)°. Кожна з  $\text{P}_2\text{O}_7$ -груп координована бідентатно до одного атома титану з утворенням шестичленного циклу та монокоординована ще до чотирьох атомів титану, як це показано на рис. 1. Внаслідок такого поєднання вздовж кристалографічної осі  $a$  формується система каналів, в яких розташовано атоми літію (рис. 2). Літій знаходиться у п'ятикоординатному кисневому оточенні (у межах відстаней  $\text{Li}-\text{O}$  0,2653(31) нм) та перебуває поблизу однієї із стінок каналу. Відстань між сусідніми атомами літію дорівнює 0,4888(14) нм. Така геометрія кристалічної ґратки передбачає можливість міграції літію вздовж каналу та, відповідно, наявність у  $\text{LiTiP}_2\text{O}_7$  іонної провідності.

Термічну стійкість  $\text{LiTiP}_2\text{O}_7$  досліджено методом диференціально-термічного аналізу (дериватограф “Q-1500”квazi”, квазістаціонарний режим в інтервалі температур від 20 до 1000 °С, швидкість нагрівання 5°/хв). При 570 й 630 °С на DTG-кривій зафіксовано ендоефекти, які можуть бути обумовлені наявністю фазових переходів. В інтервалі температур від 630 до 720 °С відбувається розклад  $\text{LiTiP}_2\text{O}_7$ , який супроводжується окисненням тривалентного титану, що відповідає інтенсивному ендоефекту близько 670 °С. У наведе-

Таблиця 2

Атом	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}$
Ti(1)	-0,71049(13)	0,19864(7)	-0,22778(8)	0,00871(19)
Li(1)	0,696(2)	0,0645(10)	0,1816(13)	0,0298(17)
P(1)	-0,09774(19)	0,37955(10)	0,02514(12)	0,0087(2)
P(2)	0,28524(19)	0,48499(11)	0,41778(13)	0,0094(2)
O(1)	-0,3062(5)	0,2383(3)	-0,0118(4)	0,0118(6)
O(2)	-0,2493(6)	0,5424(3)	0,0082(4)	0,0117(5)
O(3)	0,1014(6)	0,3750(4)	-0,1039(4)	0,0128(5)
O(4)	0,0983(6)	0,3549(3)	0,2567(4)	0,0130(5)
O(5)	0,1000(6)	0,6310(4)	0,4244(4)	0,0161(6)
O(6)	0,5410(6)	0,5294(4)	0,3521(4)	0,0153(6)
O(7)	0,3719(6)	0,3953(3)	0,6184(4)	0,0133(6)
Ti(1)O <sub>6</sub> полієдр				
Ti(1)–O(6) <sup>i</sup>	0,1956(3)		Ti(1)–O(3) <sup>iv</sup>	0,2048(3)
Ti(1)–O(5) <sup>ii</sup>	0,2031(3)		Ti(1)–O(2) <sup>ii</sup>	0,2052(3)
Ti(1)–O(7) <sup>iii</sup>	0,2047(3)		Ti(1)–O(1)	0,2087(3)
PO <sub>4</sub> полієдри				
P(1)–O(1)	0,1510(3)		P(2)–O(6)	0,1507(3)
P(1)–O(2)	0,1514(3)		P(2)–O(5)	0,1512(3)
P(1)–O(3)	0,1522(2)		P(2)–O(7)	0,1512(3)
P(1)–O(4)	0,1599(3)		P(2)–O(4)	0,1603(3)
Li(1)O <sub>5</sub> полієдр				
Li(1)–O(1) <sup>v</sup>	0,1958(9)		Li(1)–O(2) <sup>viii</sup>	0,2165(39)
Li(1)–O(3) <sup>vi</sup>	0,2009(12)		Li(1)–O(5) <sup>vii</sup>	0,2653(31)
Li(1)–O(7) <sup>vii</sup>	0,2067(12)			

Примітка. Симетричні трансляції, що призводять до генерації еквівалентних атомів: (i)  $-0,5 + x, y, 1,5 - z$ ; (ii)  $x, y, 1 + z$ ; (iii)  $-x, 0,5 + y, 2 - z$ ; (iv)  $-x, 0,5 + y, 1 - z$ ; (v)  $1 + x, y, z$ ; (vi)  $1 - x, -0,5 + y, -z$ ; (vii)  $1 - x, -0,5 + y, 1 - z$ ; (viii)  $-x, -0,5 + y, -z$ .

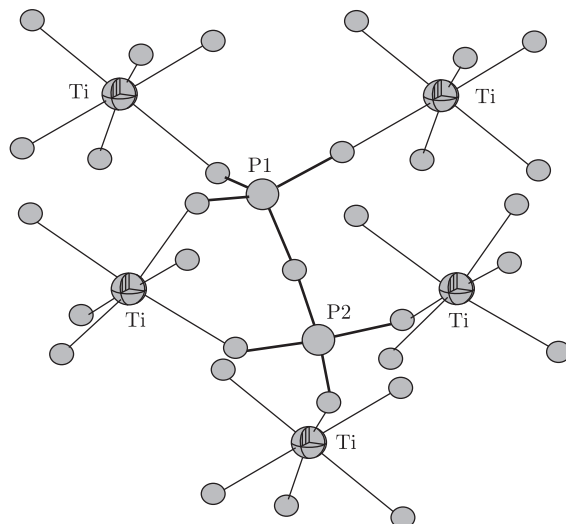


Рис. 1. Принцип поєднання октаєдрів  $\text{TiO}_6$  дифосфатною групою в структурі  $\text{LiTiP}_2\text{O}_7$

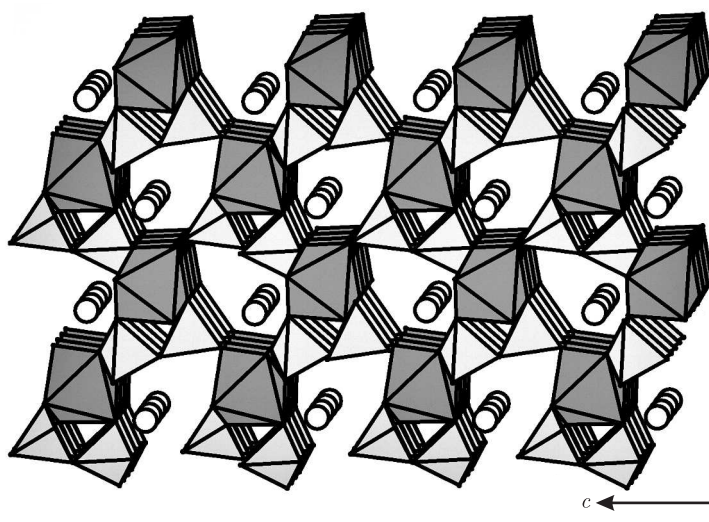
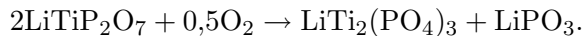


Рис. 2. Проекція структури  $\text{LiTiP}_2\text{O}_7$ : атоми літію розташовано вздовж кристалографічної осі  $a$  в каналах аніонної підґратки  $\{\text{TiP}_2\text{O}_7\}_\infty$

ному температурному інтервалі на ТГ-кривій спостерігається приріст маси зразка на 3,5%, який відповідає повному окисненню  $\text{Ti(III)} \rightarrow \text{Ti(IV)}$ . При подальшому нагріванні виявлено ще три ендоефекти продуктів окиснення при 850, 920 й 950 °С. Рентгенографічний та ІЧ спектральний аналізи продуктів розкладу  $\text{LiTiP}_2\text{O}_7$  виявили у їх складі значну кількість подвійного *орто*-фосфату  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . Це дозволяє запропонувати таку схему окиснення для подвійного дифосфату літію-титану (III):



ІЧ-спектри для  $\text{LiTiP}_2\text{O}_7$  записано на спектрометрі FTIR NICOLET Nexus 470 у частотному діапазоні  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  (зразки пресовано у таблетки з  $\text{KBr}$ ). У спектрі зафіксовано смуги поглинання, що характерні для подвійних дифосфатів літію та тривалентних мета-

лів [10]. Спостережувальні смуги віднесено таким чином: поглинання 425 і 445  $\text{cm}^{-1}$  інтерпретовано як коливання  $\tau$  P–O зв'язку; 515, 565, 570, 588, 625 і 645  $\text{cm}^{-1}$  віднесено до  $\sigma_{as}$  й  $\sigma_s$  зв'язку P–O та  $\nu_{as}$  й  $\nu_s$  Ti–O у  $\text{TiO}_6$ -октаедри; характерні для  $\text{P}_2\text{O}_7$ -групи валентні симетричні і асиметричні P–O–P знаходяться при частотах 765, 785, 870 і 950  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{as}$  й  $\nu_s$  коливання P–O зв'язку зафіксовано при 1040, 1100, 1120 і 1180  $\text{cm}^{-1}$ .

Таким чином, подвійний дифосфат літію-титану (III) можна синтезувати шляхом взаємодії нітриду титану з літійфосфатним розплавом зі співвідношенням  $\text{Li/P} = 0,7$ . Дані структурних досліджень для  $\text{LiTiP}_2\text{O}_7$  вказують на те, що геометрія кристалічної ґратки передбачає можливість міграції літію вздовж каналів структури. Це прогнозує наявність у синтезованій сполуки провідних властивостей з іонним механізмом, що відповідно можна використовувати при створенні електродів автономних джерел струму. Для  $\text{LiTiP}_2\text{O}_7$  запропоновано схему термічного розкладу на повітрі та проведено інтерпретацію смуг поглинання в ІЧ-спектрі.

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. – Киев: Наук. думка, 1998. – 297 с.
2. Nazri G.-A., Pistoia G. Lithium Batteries // Science and Technology. – Berlin: Springer, 2004. – P. 728.
3. Затовський І. В., Слободяник Н. С., Стратийчук Д. А. Двойные фосфаты Ti(III) в системе  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiN}$  // Укр. хим. журн. – 1998. – 64, № 11./12. – С. 75–80.
4. Zatonovsky I. V., Slobodyanik N. S., Stratiychuk D. A. et al. A Novel Convenient Synthesis of Mixed-Valence  $\text{Ti}^{\text{III}}/\text{Ti}^{\text{IV}}$  Double Phosphates Starting with Titanium Nitride  $\text{TiN}$  // Zeitschrift fur Naturforschung. Tel. B. – 2000. – 55, No 3./4. – P. 291–298.
5. Sheldrick G. M. SHELXS-97. Program for crystal structure solution. – Germany: Univ. of Gottingen, 1997.
6. Sheldrick G. M. SHELXL-97. Program for crystal structure refinement. – Germany: Univ. of Gottingen, 1997.
7. Генжина Е. А., Максимов Б. А., Тимофеева В. А. и др. Синтез и атомное строение нового двойного пирофосфата  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$  // Докл. АН СССР. – 1985. – 284, № 4. – С. 864–867.
8. Генжина Е. А. Структурные типы двойных пирофосфатов с общей формулой  $\text{A}^+\text{M}^{3+}\text{P}_2\text{O}_7$  // Журн. структур. химии. – 1990. – 31, № 6. – С. 92–96.
9. Corbridge D. E. C. The Structural Chemistry of Phosphorus. – Amsterdam: Elsevier, 1974. – P. 542.
10. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты / Под. ред. И. В. Тананаева. – Москва: Наука, 1990. – 243 с.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 24.03.2008