

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.21.34.723:548.736.4

УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ © 2008 А.И. Смоленцев<sup>1\*</sup>, А.Б. Мешалкин<sup>2</sup>, Н.В. Подберезская<sup>1</sup>,  
А.Б. Каплун<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 10 января 2008 г.

Уточнены кристаллическая структура и условия образования кристаллов упорядоченной фазы  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ , полученной из раствор-расплава четверной системы  $\text{V}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—LiCl}$ . Кристаллы черного цвета октаэдрической формы кубической симметрии (пр. гр.  $P4_332$ ). Параметры элементарной ячейки:  $a = 8,3339(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 578,82(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 4,753 \text{ г/см}^3$ . Из 6046 собранного массива  $I_{hkl}$  358 независимых ( $R_{\text{int}} = 0,0321$ ). В результате анизотропного уточнения структурных параметров  $R_1$ -фактор 0,0186 ( $wR_2 = 0,0467$ ). Атомы лития находятся в октаэдрическом окружении,  $\text{Li—O}$  2,109(1)  $\text{ \AA}$ , атомы железа двух сортов — в октаэдрах с расстояниями (по два)  $\text{Fe—O}$  1,9586(9), 2,0152(9), 2,0652(10)  $\text{ \AA}$  и тетраэдрах,  $\text{Fe—O}$  три — 1,8848(10) и 1,914(2)  $\text{ \AA}$ . Структура типа *обращенной шпинели*.

**Ключевые слова:** оксид лития и железа, феррит лития, вибрационный метод фазового анализа (ВФА), структурный тип шпинели, уточнение структуры.

Соединение  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  известно с 30-х годов прошлого века [1—3]. Синтетические работы проводили методом твердофазного синтеза, полученные продукты изучали методом рентгенофазового анализа и практически сразу [4] было установлено, что соединение существует в двух полиморфных модификациях — упорядоченной (пр. гр.  $P4_332$ ) и неупорядоченной (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ), представляя структурный тип шпинели. Подобные литий-алюминиевые фазы были найдены авторами [5, 6]. Далее более детально изучали строение кристаллов как таковых: работы [7, 8] показывают существование кристаллов—энантиоморфов (пр. гр.  $P4_332$  и  $P4_132$ ), их доменное строение и совместное присутствие упорядоченной и неупорядоченной фаз в области температур 1008—1028 К. Структурные данные для монокристаллов неупорядоченной и упорядоченной фаз, выращенных при температурах 1123 и 673 К соответственно из расплава соединения во флюсе  $\text{PbO—B}_2\text{O}_3$ , были получены авторами [9]. Существенно, что в работе приводятся значения экспериментальной плотности для каждой из модификаций, измеренные методом флотации и совпадающие в пределах ошибки измерения:  $d_{\text{изм}} = 4,86(5) \text{ г/см}^3$ . Поглощение учтено для кристаллов, обкатанных в сферы радиусов 0,3 и 0,2 мм (неупорядоченного и упорядоченного соответственно), приведена схема фазового перехода атомов из позиций пр. гр.  $Fd\bar{3}m$  в позиции пр. гр.  $P4_332$ . Исследования кристаллов этих фаз не прекращаются, это связано с их магнитными свойствами, но в основном проводятся методами рентгеновской или нейтронной дифрактометрии посредством уточнения профиля линий методом Ритвельда [10—16, упорядоченная фаза] и [17—21, фаза неупорядоченная]. Монография [22] обобщает все приведенные нами работы.

Задача нашего исследования состояла в получении кристаллов низкотемпературной упорядоченной фазы феррита лития новым способом — из расплава четверной системы  $\text{V}_2\text{O}_3\text{—}$

\* E-mail: smolentsev@ngs.ru

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—LiCl}$ , их идентификации и уточнения структуры методом рентгеноструктурного анализа.

**Экспериментальная часть.** Получение кристаллов феррита лития проводили в экспериментальной установке, в которой совмещены вибрационный метод фазового анализа (ВФА, [23, 24]) и метод термического анализа. Принцип действия метода ВФА основан на определении параметров вынужденных колебаний зонда (пластины или иного тела), погруженного в исследуемый расплав. Это позволяет установить время начала процесса кристаллизации. В экспериментальной установке предусмотрена возможность извлечения кристаллов, образующихся на пластине в процессе эксперимента [24, 25].

Кристаллы соединения  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  (черные, октаэдрической формы) были выращены из расплав-расплава четверной системы  $\text{V}_2\text{O}_5\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—LiCl}$  с начальным составом  $0,35\text{V}_2\text{O}_5 + 0,075\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,075\text{V}_2\text{O}_5 + 0,5\text{LiCl}$  при температуре  $768\text{...}765\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1041\text{...}1038\text{ K}$ ) в платиновом тигле. Синтез соединения происходил во время предварительной изотермической выдержки образца при температуре  $900\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1173\text{ K}$ ) в течение 20 мин при непрерывном барботаже воздуха через расплав. После этого определяли температуру ликвидуса  $T_L = 768\text{ }^\circ\text{C} \pm 2^\circ$  ( $1041\text{ K}$ ). Выращивание кристаллов производили при медленном охлаждении образца со скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{ч}$  в течение 3 ч. Выпавшие на платиновую пластину (чувствительный элемент установки ВФА) кристаллы были извлечены из расплава при температуре  $765\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1038\text{ K}$ ) и охлаждались до комнатной температуры совместно с тиглем ( $v = 5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ). Также были извлечены кристаллы, образовавшиеся в тигле в процессе охлаждения. Размеры полученных кристаллов менялись от 0,1 до 2 мм. После определения параметров элементарной ячейки, пространственной группы и съемки порошковой дифрактограммы было установлено, что получены кристаллы феррита лития. Для структурных исследований был выбран маленький кристаллик октаэдрической формы (рис. 1).

Данные, необходимые для определения структуры, получены на автоматическом дифрактометре Bruker X8 APEX с CCD-детектором. Отражения, измеренные на  $\text{MoK}_\alpha$ -излучении ( $\lambda = 0,71073\text{ \AA}$ , графитовый монохроматор) до  $\theta_{\text{max}} = 32,41^\circ$ , проиндексированы в кубической элементарной ячейке с параметром:  $a = 8,3339(1)\text{ \AA}$ , пр. гр.  $P4_332$ ,  $V = 578,82(1)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$  состава  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ ,  $d_{\text{выч}} = 4,753\text{ г}/\text{см}^3$  соответствует значению измеренной авторами [9]. Сбор данных проводили при поворотах кристалла на  $0,5^\circ$  по оси  $\varphi$  (время экспозиции 50 с/фрейм) с последующим интегрированием интенсивности отражений. О качестве кристалла и съемки свидетельствует значение  $R_{\text{int}}$  (табл. 1), полученное при усреднении интенсивностей эквивалентных отражений. Обработка данных, введение поправки на поглощение и экстинкцию проведены по комплексу программ, прилагаемому к дифрактометру фирмой BRUKER [25]. Набор данных, характеризующий эксперимент и результат уточнения структуры, приведен в табл. 1.

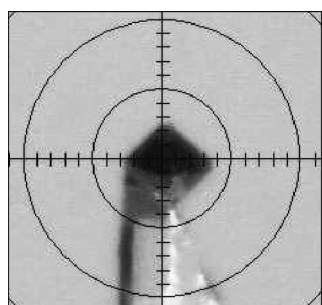


Рис. 1 (слева). Изображение исследованного кристалла (цена деления 0,02 мм)

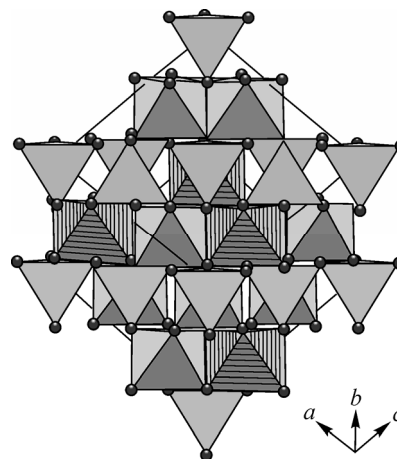


Рис. 2 (справа). Общий вид структуры  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ . Видны слои атомов кислорода, уложенные по закону плотнейшей упаковки (Li-октаэдры выделены штриховкой)

Т а б л и ц а 1

Состав, кристаллографические данные, условия и результаты дифракционного эксперимента для кристалла  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$

Формула	$\text{Fe}_5\text{LiO}_8$	Диапазон $h$	-12...11
Молекулярный вес	414,19	$k$	-12...12
Температура, К	296(2)	$l$	-6...12
Излучение	$\text{MoK}_\alpha$	Количество рефлексов	
Длина волны, Å	0,71073	измер. / независ. / $R_{\text{инт}}$	6046 / 358 / 0,0321
Сингония	Кубическая	Полнота сбора данных	100,0 %
Пр. гр., $Z$	$P4_32$ , 4	Метод уточнения	Полноматричный, $F^2$
$a$ , Å	8,3339(1)	Рефл. / огранич. / парам.	358 / 0 / 24
$V$ , Å <sup>3</sup>	578,82(1)	$S$ -фактор	1,213
$d_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	4,753	$R$ -фактор / [ $I \geq 2\sigma(I_{hkl})$ ]	0,0175 / 349
Коэф. погл., мм <sup>-1</sup>	12,240	$R$ -фактор (все данные)	0,0186
$F(000)$	788	Макс. / мин. $\Delta\rho_0$ , е/Å <sup>3</sup>	0,360 / -0,652
Размер кристалла, мм	0,13×0,12×0,13	Абсолют. структ. параметр	0,43(19)
Диапазон сбора данных $\theta$ , град.	3,46—32,41	Коэф. экстинкции	0,0369(15)

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов ( $\times 10^4$ ) и значения эквивалентных изотропных тепловых параметров ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) в структуре  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$

Атом	Кратность и позиция Уайкова	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$	Атом	Кратность и позиция Уайкова	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
Li(1)	$4b$	6250	6250	6250	7(1)	O(1)	$8c$	3848(1)	3848(1)	3848(1)	4(1)
Fe(1)	$12d$	1250	3676(1)	-1176(1)	4(1)	O(2)	$24ez$	1169(1)	1278(1)	3839(1)	5(1)
Fe(2)	$8c$	-22(1)	-22(1)	-22(1)	4(1)						

Т а б л и ц а 3

Некоторые длины связей, Å в структуре  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$

Связь	$d$	Связь	$d$	Связь	$d$
Li(1)—O(2) × 6	2,109(1)	Fe(1)—O(1) × 2	2,0652(9)	Li(1)—Fe(1) × 6	2,9037(1)
Fe(1)—O(2) × 2	1,9586(9)	Fe(2)—O(2) × 3	1,885(1)	Li(1)—Fe(2)	3,4720(1)
Fe(1)—O(2) × 2	2,0152(9)	Fe(2)—O(1)	1,914(2)	Fe(1)—Fe(2)	3,3982(1)

**Уточнение структуры и обсуждение результатов.** Поскольку кристаллы феррита лития структурно уже были исследованы авторами [9], а полученные нами данные свидетельствовали о том, что мы имеем дело с упорядоченной фазой  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ , были взяты в качестве исходных координаты атомов упорядоченной фазы из работы [9]. Для 6046 собранного массива  $I_{hkl}$  358 независимых ( $R_{\text{инт}} = 0,0321$ ), для них в результате анизотропного уточнения получено значение  $R_1$ -фактора 0,0186 ( $wR_2 = 0,0467$ ) (см. табл. 1). Координаты атомов и значения эквивалентных тепловых факторов приведены в табл. 2, коэффициенты анизотропных тепловых параметров могут быть получены у авторов. Атом Li и один из кристаллографически независимых атомов железа — Fe(1) — занимают октаэдрические позиции симметрии  $32$  и  $2$  соответственно. Второй кристаллографически независимый атом железа — Fe(2) находится в тетраэдрической позиции на оси  $3$ . Основные межатомные расстояния даны в табл. 3. Общий вид структуры показан на рис. 2. Такое соединение авторами [2] при рентгенографическом исследовании отнесено

к структурному типу шпинели с общей формулой соединения  $\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$  (двухзарядный металл структуры классической шпинели  $\text{M}^{2+}\text{O} \cdot x\text{M}^{3+}\text{O}_3$  заменен однозарядным). Отношение катионов и структурные позиции каждого из металлов были установлены авторами [9] методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах, полученных иным, в сравнении с нашим, способом: при температуре 673 К (флюс  $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_5$ ). Согласно [26] такой тип шпинели (с разделением трехзарядного элемента по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям) относится к так называемым *обращенным* шпинелям.

Таким образом, новым методом (в установке, совмещающей метод ВФА и метод термического анализа) из раствор-расплава четверной системы  $\text{V}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5-\text{LiCl}$  получены монокристаллы упорядоченной фазы  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ , более точно фиксирована верхняя температурная граница кристаллизации упорядоченной фазы в сравнении с работой [9]. Полученные нами кристаллы имеют более высокое качество, о чем косвенно свидетельствуют результаты уточнения параметров элементарной ячейки ( $\sigma = 0,0001$  в сравнении с  $\sigma = 0,003$  [9]). Уменьшены и величины стандартных отклонений межатомных расстояний, хотя сами значения в пределах значений  $\sigma$  работы [9] совпадают.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kordes E. // Z. Kristallogr. – 1935. – **B91**. – S. 193.
2. Hoffman A. // Nature. – 1938. – **26**. – P. 431
3. Braun P.B. // Nature (London). – 1952. – **170**. – P. 1123 – 1123.
4. Famery R., Queyroux F., Gilles J.C., Herpin P. // J. Solid State Chem. – 1979. – **30**. – P. 257 – 263.
5. Kriens M., Adiwidjaja G., Guse W. et al. // Neues Jahrbuch f. Mineralgie. Monashefte. – 1996. – **1996**. – P. 344 – 350.
6. Van der Biest O., Thomas G. // Acta Crystallogr. – 1975. – **31A**. – P. 70 – 76.
7. Portier R. These d'Etat Univ., Paris VI, 1976.
8. Cheary R.W., Grimes N.W. // Acta Crystallogr. – 1975. – **34A**. – P. 74 – 84.
9. Tomas A., Laruelle P., Dormann J.L., Nogues M. // Ibid. – 1983. – **39C**. – P. 1615 – 1617.
10. de Picciotto L.A., Thackeray M.M. // Mat. Res. Bull. – 1986. – **1**. – P. 583 – 592.
11. Marin S.J., O'Keeffe M., Partin D.E. // J. Solid St. Chem. – 1994. – **113**. – P. 413 – 419.
12. Scharner S., Weppner W., Schmid-Beurmann P. // Ibid. – 1997. – **134**. – P. 170 – 181.
13. Shin H.-S. // Yoop Hakoechi (J. Korean Ceramic Society). – 1998. – **35**, N 10. – P. 1113 – 1119.
14. Wolska E., Piszora P., Stempin K., Catlow C.R.A. // J. Alloys Compd. – 1999. – **286**. – P. 203 – 207.
15. Woodley S., Catlow C.R.A., Piszora P. et al. // J. Solid State Chem. – 2000. – **153**. – P. 310 – 316.
16. Wolska E., Piszora P., Darul J., Nowicki W. // Materials Sci. Forum. – 2001. – **378**. – P. 551 – 556.
17. de Boer F., van Santen J.H., Verwey E.J.W. // J. Chem. Phys. – 1950. – **18**. – P. 1032 – 1034.
18. Bonnet B., Strobel P., Pernet M. et al. // Material Sci. Forum. – 1992. – **91**. – P. 345 – 350.
19. Pernet M., Strobel P., Bonnet B. et al. // Solid State Ionics. – 1993. – **66**. – P. 259 – 265.
20. Shirane T., Kanno R., Kawamoto Y. et al. // Ibid. – 1995. – **79**. – P. 227 – 233.
21. Tabichi M., Ado K., Kobayashi H. et al. // J. Solid State Chem. – 1998. – **141**. – P. 554 – 561.
22. Golden Book of Phase Transitions. V. 1. – Wroclaw, 2002. – P. 1 – 123.
23. Мешалкин А.Б., Каплун А.Б. // Журн. неорган. химии. – 2005. – **50**, № 11. – С. 1861.
24. Meshalkin A.B., Kaplun A.B. // J. Crystal Growth. – 2001. – **229**. – P. 248 – 251.
25. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12). Bruker Advanced X-ray Solutions. – Madison, Wisconsin, USA; Sheldrick G.M. SHELX-97, Release 97-2. – University of Goettingen, Germany, 1998.
26. Лазаренко Е.К. Курс минералогии. – М.: Высшая школа, 1971. – С. 278 – 285.