

Síntesis, Estructura y Conductividad Iónica de $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$

ENRIQUE R. LOSILLA, M.A.G. ARANDA, M. MARTINEZ LARA Y S. BRUQUE

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía.
Universidad de Málaga. 29071 MALAGA

Se han empleado tres métodos sintéticos para obtener $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$. Se ha ensayado el método cerámico, cambio iónico de $\text{NaHf}_2(\text{PO}_4)_3$ con LiNO_3 fundido y la relitiación de la muestra inicial con LiNO_3 fundido. Los análisis químicos muestran que la cantidad de litio incorporada a la fase depende de la síntesis. DSC y difracción de rayos-X de polvo de baja temperatura indican una transición de fases a -18°C desde romboédrica $R\bar{3}c$ a triclínica $C1$. Esta transición se observa en todas las muestras aunque el grado de distorsión depende del contenido en litio. La conductividad iónica de las tres muestras se ha estudiado por espectroscopía de impedancias. Se discute la relación entre composición, estructura y conductividad iónica.

Palabras clave: Nasicon, métodos de síntesis, conductores iónicos de litio, transición de fase.

Synthesis, crystal structure and ionic conductivity of $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$

Three synthetic methods have been used to obtain $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$. The direct ceramic method, the ion exchange of $\text{NaHf}_2(\text{PO}_4)_3$ with melted LiNO_3 and the relithiation of as-synthesized $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ with melted LiNO_3 , have been tested. The amount of lithium in the phase depends on the synthesis as shown by chemical analyses. DSC and low-temperature X-ray powder diffraction reveals a phase transition from rhombohedral $R\bar{3}c$ to triclinic $C1$ at -18°C . This transition is observed in all samples although the distortion degree depends upon the lithium content. The ionic conductivity of these samples have been studied by impedance spectroscopy. The relationship between composition, structure and ionic conductivity will be discussed.

Key words: NASICON, synthesis methods, Li ionic conductors, phase transition

1. INTRODUCCION

Conductores iónicos del tipo NASICON y fórmula general $\text{AM}_2(\text{PO}_4)_3$ (A= Li, Na, K,...; M=Zr, Ti, Sn, Ge, Hf,...) han despertado en los últimos años una gran expectación debido a su posible aplicación como electrolitos sólidos en baterías "todo sólido" o en otros dispositivos electroquímicos. Con la excepción de las fases litiadas, en general hay un gran acuerdo en la literatura sobre su estructura y cristalografía.

Para los compuestos con fórmula general $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ muchos investigadores han publicado diferentes métodos de síntesis, que dan diferentes difractogramas de rayos-X para una misma fase con indexaciones algunas veces contradictorias.

El Nasicon $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ha sido preparado fundamentalmente por tres vías:

i) Cambio iónico, a partir de la muestra sódica, $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, tratada con LiNO_3 fundido (1). ii) Síntesis cerámica, calcinando a alta temperatura las cantidades estequiométricas de los reactivos (2, 3, 4). iii) Ruta sol-gel (4, 5), en la que un gel de composición apropiada descompone para dar el compuesto deseado por calcinación a temperaturas menores que en los tipos de síntesis anteriores.

El método de cambio iónico proporciona compuestos con simetría romboédrica (3). El método cerámico generalmente conduce a distorsiones monoclinicas de la fase romboédrica (4),

aunque se pueden conseguir la fase romboédrica por enfriamiento muy rápido desde 1300°C a temperatura ambiente (3). La ruta sol-gel da diferentes resultados dependiendo de la temperatura de calcinación: una fase de alta temperatura (6) preparada a 1200°C con estructura tipo NASICON que presenta una transición de primer orden monoclinica a romboédrica aproximadamente a 40°C y una fase de baja temperatura (preparada a 900°C) con estructura tipo $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y que presenta una transformación monoclinica a ortorrómbica a 300°C (7).

Puesto que los radios iónicos del Zr^{4+} (0.69 \AA) y el Sn^{4+} (0.72 \AA) son muy parecidos cabe esperar que el compuesto $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$ tenga un comportamiento similar al análogo de circonio. Se ha publicado la existencia de una fase monoclinica de baja temperatura (aprox. 10°C), que a alta temperatura ($T > 200^\circ\text{C}$) se transforma en romboédrica (8-9).

Para los materiales $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ y $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ no se han citado en la bibliografía la existencia de diferentes fases o transiciones dependientes de la temperatura o del método de obtención, seguramente, debido al menor tamaño de los átomos de Ti y Ge.

Hay varios estudios sobre $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ (10, 11) donde se cita la existencia de transiciones de fase, pero los resultados publicados son confusos y en algunos casos contradictorios. El objetivo del presente trabajo es investigar la existencia de fases en el sistema Li-Hf-P-O con estructura NASICON, y realizar una

caracterización completa (composición, estructura y conductividad iónica) del material $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$.

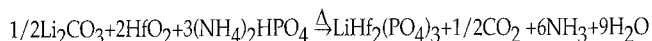
2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de los materiales

Los materiales se han sintetizado por tres vías diferentes :

i) Síntesis directa (método cerámico):

Cantidades estequiométricas de Li_2CO_3 , HfO_2 y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ fueron mezcladas y molidas en un mortero de ágata y calcinadas progresivamente en crisoles de platino hasta una temperatura final de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ según la reacción global:



El programa de temperaturas utilizado ha sido optimizado ya que en el sistema compete con la formación de otras fases, por ejemplo HfP_2O_7 que es muy estable, y que en muchos casos impurifica la fase final. La obtención de $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ transcurre a través de tres etapas: 1) descomposición del $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y Li_2CO_3 ; 2) formación de pirofosfato de hafnio y fosfato de litio; 3) formación de $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$. El HfP_2O_7 ha sido detectado a temperaturas inferiores a $950\text{ }^\circ\text{C}$ cuando se sigue la reacción por difracción de rayos-X (Figura 1). La transformación completa al producto final se obtiene por calcinación prolongada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (5 días) o en menor tiempo (24-48 horas) a $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

ii) Síntesis por cambio iónico:

En un crisol de platino se hace reaccionar aproximadamente un gramo de $\text{NaHf}_2(\text{PO}_4)_3$ con exceso de nitrato de litio (proporción Na:Li, 1:50) a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 18 horas. La mezcla de reacción se lava abundantemente con agua destilada en caliente, se filtra y se seca en una estufa a $200\text{ }^\circ\text{C}$.

iii) Relitiación del cerámico inicial:

Para ello se pone en contacto la fase obtenida mediante la síntesis directa con LiNO_3 fundido a $400\text{ }^\circ\text{C}$ en una proporción de 1:50 durante 18 horas. El sólido resultante se lava abundantemente y repetidamente con H_2O , se filtra y se seca a $200\text{ }^\circ\text{C}$.

2.2. Caracterización

Todos los productos se han caracterizado por difracción de rayos-X de polvo, a alta y baja temperatura. Los difractogramas a temperatura ambiente se han realizado en un difractómetro Siemens D501. Para determinar y refinar los parámetros de la celdilla unidad se empleó un tamaño de paso de 0.02 ° y un tiempo de contaje de 4s, con MnO_2 como estándar interno.

Los difractogramas de baja temperatura se han realizado en un goniómetro vertical Philips PW1050. La adquisición del difractograma se efectúa por acumulación de barridos sucesivos en el rango $8\text{-}60^\circ$ (2θ) con una densidad de 50 puntos por grado y un tiempo de contaje de 0.5 s por punto. El número de barridos realizados depende del uso del difractograma; para la determinación de los parámetros de celda se realizaron 8 ciclos. El sistema trabaja a vacío (10^{-2} bar) para evitar la condensación de agua en forma de hielo. El control de la temperatura se consigue regulando simultáneamente el flujo de una corriente de nitrógeno líquido (caudal aproximado de $0.5\text{-}1.5\text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$) que circula por el interior del portamuestras y la potencia disipada por una resistencia interna. El sistema permite controlar la tem-

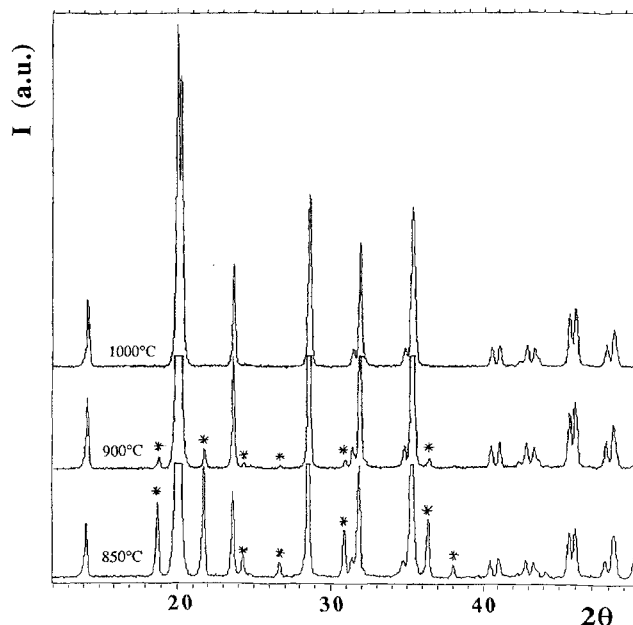


Fig. 1. Evolución de la formación del $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ con la temperatura. Los picos marcados con un asterisco se deben a la fase HfP_2O_7 .

peratura con una precisión de $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$. Las muestras se han medido a diferentes temperaturas en el rango -100 a $25\text{ }^\circ\text{C}$, con el fin de estudiar las transiciones de fase de baja temperatura. Los parámetros de celda se han obtenido mediante el programa de autoindexación TREOR (12).

La caracterización térmica se ha realizado en un calorímetro DSC-50 Shimadzu con una unidad de baja temperatura LC-50 refrigerada por N_2 líquido y sensibilidad límite de 0.01 mW . El peso de las muestras fue del orden de 50 mg usándose una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Se realizaron medidas durante el calentamiento y el enfriamiento. El rango de temperaturas medido fue desde -100°C a $125\text{ }^\circ\text{C}$. Para estudiar el comportamiento a alta temperatura se utilizó un analizador térmico Rigaku-Thermoflex de alta temperatura con registro simultáneo de las curvas de análisis térmico diferencial, termogravimétrico y temperatura.

Las medidas eléctricas se realizaron sobre pastillas de los diferentes materiales sometidas a un prensado uniaxial de $2\cdot 10^8\text{ Pa}$, de aproximadamente 10 mm de diámetro y 2 mm de espesor que fueron progresivamente calcinadas hasta la temperatura de síntesis. Las caras de las pastillas se pintaron con laca de Pt y fueron secadas a $200\text{ }^\circ\text{C}$. Las medidas de espectroscopía de impedancias complejas se llevaron a cabo en un analizador de impedancias Hewlett-Packard 4284A, con las muestras al aire en el intervalo de temperaturas $-100\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $600\text{ }^\circ\text{C}$, en un rango de frecuencias comprendido entre 20 Hz y 1 MHz utilizando una tensión de 0.1 voltios.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de los diferentes ensayos sintéticos, se puede concluir que a temperaturas inferiores a $950\text{ }^\circ\text{C}$ se obtiene una mezcla de fases de HfP_2O_7 y $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ con estructura romboédrica. Calcinaciones a temperaturas por encima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ conducen a la formación de una monofase de $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ con estructura NASICON romboédrica. En la curva DSC de esta

muestra se ha detectado una transición de fase a -18°C . La transformación es reversible pero es lenta cuando se enfría. Se han realizado tres ciclos de calentamiento-(desde -90°C)-enfriamiento-calentamiento y en el proceso de calentamiento se detecta un efecto endotérmico de magnitud constante hacia -18°C , mientras que al enfriar existe un efecto exotérmico difuso y ancho centrado a -52°C . Este cambio se ha monitorizado mediante difracción de rayos-X.

Los difractogramas de polvo realizados a temperatura ambiente son idénticos para los tres materiales presentando el hábito típico de los compuestos con estructura tipo NASICON. Los difractogramas se han indexado en una celdilla unidad romboédrica, g.e. $R\bar{3}c$ y parámetros [$a=8.808\text{ \AA}$, $c=4.460\text{ \AA}$, $V=1477.6\text{ \AA}^3$, $M_{17}=18$, $F_{17}=20$]. Se ha realizado un refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld, usando como estructura de partida la del $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (1). El buen ajuste del difractograma de rayos-X confirmó la estructura romboédrica. En la figura 2 se muestra el difractograma experimental, el calculado y la curva diferencia. El refinamiento final converge a buenos factores de acuerdo: $R_{\text{WP}} = 9.64\%$; $R_{\text{p}}=6.84\%$; $R_{\text{F}}= 5.19\%$.

Los difractogramas realizados a -100°C son ligeramente diferentes según el origen de las muestras (Figura 3). En todos los casos se observa un desdoblamiento de las reflexiones principales. Se han conseguido indexar estos difractogramas en una celda triclinica de dimensiones aproximadas, $a = 15.27\text{ \AA}$, $b = 8.69\text{ \AA}$, $c = 9.07\text{ \AA}$, $\alpha = 89.3^{\circ}$, $\beta = 123.7^{\circ}$, $\gamma = 90.6^{\circ}$ y grupo espacial $C\bar{1}$. Los valores dependen del contenido en litio que a su vez depende del método de síntesis. Se ha realizado difracción de neutrones a 173 K y en una publicación posterior se presentaran los resultados de los refinamientos por el método de Rietveld de los difractogramas de neutrones de polvo a temperatura ambiente y 173 K .

En la Figura 4 se muestra un gráfico de Nyquist representativo de estos materiales. Se puede intuir la presencia de dos semicírculos, que están solapados, correspondientes al grano y la frontera de grano. La separación entre el electrodo y el electrolito también se puede observar en la zona de menor frecuencia en las medidas realizadas a mayores temperaturas. No se ha podido realizar el ajuste de los valores de resistencia de grano (R_{g}) e intergrano (R_{gb}), por lo que los valores obtenidos corresponden a la resistencia total (R_{T}). Se han obtenido los valores de la energía de activación (E_{a}) y conductividad a 300°C ($\sigma_{300^{\circ}\text{C}}$) tomando los puntos mínimos de la parte imaginaria en el formalismo de impedancias complejas. Los valores obtenidos de los ajustes se muestran en la Tabla I. Las medidas realizadas a baja temperatura no se han podido ajustar debido a que los valores de la resistencias son demasiado grandes para conseguir datos precisos. Los valores de la conductividad aumentan drásticamente para las muestras obtenidas de forma indirecta, siendo la mayor en el caso de la resuspensión con nitrato de litio. Este comportamiento puede indicar que en las muestras obtenidas de forma directa se produce una pequeña pérdida de litio por volatilización en el proceso de calcinación.

Para comprobar la hipótesis anterior se efectuaron análisis químicos de litio por emisión atómica para las tres muestras. Teóricamente, la fase estequiométrica $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ debe tener un 1.07% en peso de litio. Los contenidos en litio experimentales han sido 0.91% , 0.96% y 0.98% para las muestras obtenidas por síntesis directa, relitiada y cambio iónico respectivamente. En los difractogramas de rayos-X no se aprecia HfP_2O_7 , lo que sugiere que el pequeño exceso de Hf^{4+} ($1/4$ del Li

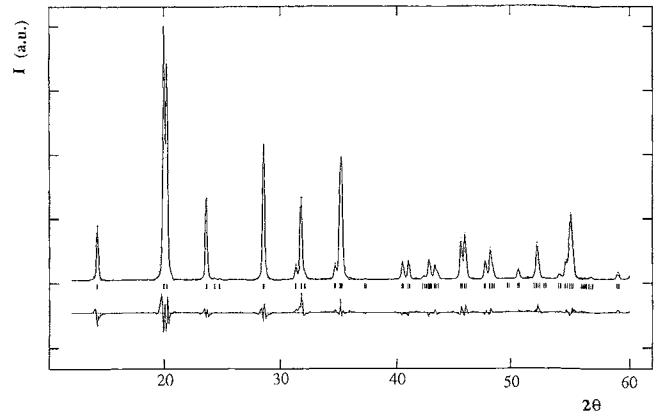


Fig. 2. Difractograma observado (.....), calculado (—) y curva diferencia para el $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ a temperatura ambiente en el grupo espacial $R\bar{3}c$.

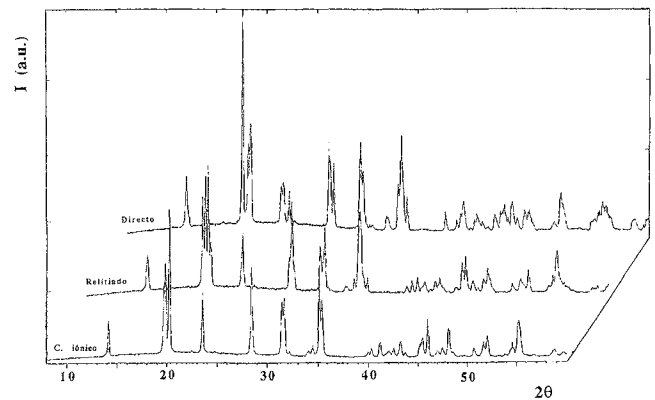


Fig. 3. Difractogramas a -100°C para $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ obtenidos por las tres rutas sintéticas.

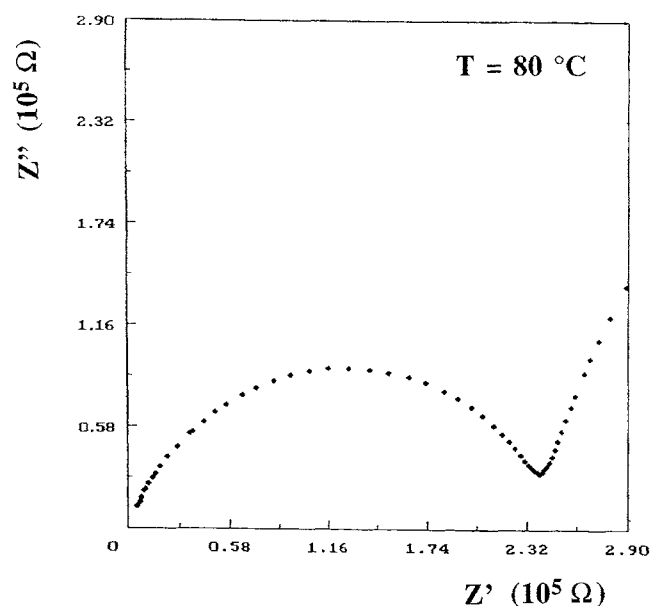


Fig. 4. Gráfico de Nyquist de $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$

TABLA I
VALORES DE E_a Y $\sigma_{300^\circ\text{C}}$ PARA LAS DIFERENTES MUESTRAS DE $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$

	$\text{Li}_{0.86}\text{Hf}_{2.035}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Li}_{0.91}\text{Hf}_{2.022}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Li}_{0.93}\text{Hf}_{2.017}(\text{PO}_4)_3$
	Síntesis directa	Relitiado	Cambio iónico
$\sigma_{300^\circ\text{C}}$ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$3.6\cdot 10^{-4}$	$1.1\cdot 10^{-3}$	$7.7\cdot 10^{-4}$
E_a (eV)	0.48	0.47	0.41

ausente) puede estar en los sitios M1 del $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ obtenido por síntesis directa, aunque no se puede descartar la presencia de una muy pequeña cantidad de HfO_2 amorfo. La presencia de cationes Hf^{4+} en los canales del NASICON puede explicar la menor movilidad iónica en este material ya que estos cationes hacen de barrera de potencial en los procesos de difusión atómica. ♦

BIBLIOGRAFÍA

1. H. Y. P. Hong, "Crystal structures and crystal chemistry in the system $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ", *Mat. Res. Bull.* **11**, 173-182 (1976).
2. M. A. Subramanian, R. Subramanian and A. Clearfield, "Lithium ion conductors in the system $\text{AB(IV)}_2(\text{PO}_4)_3$ ", *Solid State Ionics*, **18-19**, 562-569 (1986).
3. B. E. Taylor, A. D. English y T. Berzins, "New solid ionic conductors", *Mat. Res. Bull.* **12**, 171-182 (1977).
4. J. Alamo, J. L. Rodrigo, "Thermal expansion of $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$: water inclusion influence", *Solid State Ionics*, **32/33**, 70-76 (1989).
5. D. Petit, Ph. Colomban, G. Collin, J. P. Boilot, "Fast ion transport in $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$: Structure and conductivity", *Mat. Res. Bull.*, **21**, 365-371 (1986).
6. H. Perthuis, Ph. Colomban, "Well densified Nasicon type ceramics using sol-gel process and sintering at low temperatures", *Mater. Res. Bull.* **19**, 621-631 (1984).
7. M. Casciola, U. Costantino, L. Merlini, I. G. Krogh Andersen, E. Krogh Andersen, "Preparation, structural characterization and conductivity of $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ", *Solid State Ionics* **26**, 229-235 (1988).
8. J. Angenault, J. C. Couturier, J. P. Souron, D. Siliqui, M. Quarton "The martensitic nature of the transition monoclinic-rhombohedral of $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$ ", *J. Mater. Sci. Lett.* **11**, 1705-1707 (1992).
9. A. Martínez-Juárez, J. M. Rojo, J. E. Iglesias, J. Sanz, "Reversible monoclinic-rhombohedral transformation in $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$ with NASICON-Type structure", *Chem. Mater.* **7**, 1857-1862 (1995).
10. H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G. Adachi, "Electrical properties and crystal structure of solid electrolyte based on lithium hafnium phosphate $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ ", *Solid State Ionics* **62**, 309-316 (1993).
11. J. Kuwano, N. Sato, M. Kato, K. Takano, "Ionic conductivity of $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ (M=Ti, Zr, Hf) and related compositions", *Solid State Ionics* **70/71**, 332-336 (1994).
12. P. E. Werner, M. Westdahl, L. Eriksson, "Treor, a semi-exhaustive trial and error powder indexing program for all symmetries", *J. Appl. Cryst.* **18**, 367-370 (1985).

