

Neutronenbeugungsmessungen an Li_2CrCl_4

Neutron Diffraction Studies of Li_2CrCl_4

Peter Kuske, Jeremy Karl Cockcroft und Heinz Dieter Lutz*

Universität Siegen, Anorganische Chemie I, Postfach 101240, D-5900 Siegen

Z. Naturforsch. **44b**, 1203–1205 (1989); eingegangen am 16. Mai 1989

Crystal Structure, Neutron Diffraction, Lithium Chromium Chloride

Neutron diffraction studies of Li_2CrCl_4 at 350 °C are presented. The cubic high-temperature polymorph of Li_2CrCl_4 (space group $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, $Z = 8$, $R = 3.26\%$) crystallizes in an inverse spinel structure ($cF56$) with large Frenkel disorder of the tetrahedrally coordinated lithium ions. The occupation of the interstitial octahedral 16c sites by lithium ions is 38%, that of the tetrahedral 8a lattice sites only 24%. This large disorder is obviously the reason of the high ionic conductivity of Li_2CrCl_4 at elevated temperatures. There are some indications of a dynamic Jahn-Teller distortion of the CrCl_6 units.

Einleitung

Bei unseren Untersuchungen über schnelle Lithiumionenleiter des Typs $\text{Li}_2\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cd}$) [1–3] fanden wir das bisher nicht beschriebene $\text{Li}_2\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cl}_4$ [4] (s. auch [5]). Li_2CrCl_4 ist wie die meisten ternären Lithiumchloride polymorph [1, 3, 4, 6]. Die Raumtemperaturform kristallisiert nach einer Röntgenpulverstrukturuntersuchung [6] monoklin in einer geordneten Spinell-Überstruktur. Für die kubischen Hochtemperaturformen nahmen wir aufgrund von Röntgenheizaufnahmen in Analogie zu den obengenannten Verbindungen Spinellstruktur (invers) bzw. eine NaCl-Defektstruktur an [4]. Aufgrund der Elektronenkonfiguration des $\text{Cr}^{2+}(\text{d}^4)$ sollte eine Jahn-Teller-Verzerrung der CrCl_6 -Oktaeder eintreten. Wegen der kubischen Symmetrie des Li_2CrCl_4 postulierten wir daher einen dynamischen Jahn-Teller-Effekt. Zur weiteren Aufklärung der Struktur der kubischen HT-Form des Li_2CrCl_4 $cF56$ haben wir bei 350 °C Neutronenbeugungsmessungen vorgenommen, über die in dieser Arbeit berichtet werden soll.

Experimentelles

Li_2CrCl_4 wurde durch Zusammenschmelzen der wasserfreien binären Chloride und anschließendes Tempern bei 350 °C dargestellt. Das polykristalline Präparat wurde im Diffraktometer mit einer Aufheizrate von etwa 50 °C/min auf die Meßtemperatur von 350 °C aufgeheizt und zur Einstellung des thermischen Gleichgewichtes bzw. zur vollständigen

Umsetzung (s. unten) vor Beginn des Experimentes etwa 20 min bei der Meßtemperatur getempert.

Die Neutronenstreuexperimente wurden am Pulverdiffraktometer D2B des Instituts Laue-Langevin in Grenoble durchgeführt. Die verwendete Wellenlänge war 159,5 pm. Der Meßbereich (2θ) betrug 0–155°, die Schrittweite 0,025°. Die Strukturrechnungen (isotrop und anisotrop) erfolgten mit einer modifizierten Version des Rietveld-Programms [7]. Die für die Strukturverfeinerung verwendeten Streulängen waren $b(\text{Li}) = -0,203 \cdot 10^{-14}$, $b(\text{Cr}) = 0,3635 \cdot 10^{-14}$ und $b(\text{Cl}) = 0,9579 \cdot 10^{-14}$ m [8].

Ergebnisse und Diskussion

Das bei 350 °C erhaltene Diffraktogramm des Li_2CrCl_4 zeigt Abb. 1. Es enthält einige schwache

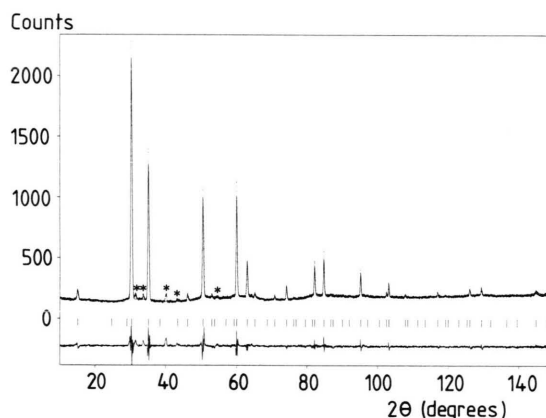


Abb. 1. Neutronendiffraktogramme (gemessen, berechnet, Differenz) und berechnete Reflexlagen des Li_2CrCl_4 bei 350 °C; *: Reflexe von CrCl_2 bzw. des Probenbehälters, bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt. (Die relativ großen Intensitätsdifferenzen (und R_{wp} -Werte) werden von einer instrumentbedingten (D2B) Abweichung der Form der gemessenen Reflexe von einer Gaußform verursacht.)

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. D. Lutz.

Raumgruppe:	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$
Gitterkonstante a (pm):	1058,44(8)
Isotrope Verfeinerung	
Zahl der Strukturparameter:	6
Zahl zu beobachtender Reflexe:	51
Peakparameter $U^{(02)}$:	0,15(3)
$V^{(02)}$:	-0,34(3)
$W^{(02)}$:	0,293(10)

Tab. I. Kristallographische Daten und relative Atomkoordinaten des Li_2CrCl_4 bei 350 °C.

Atom	Lage	Besetzung	Lageparameter			Temperaturfaktor B ($\text{pm}^2 \times 10^4$)
			x	y	z	
Li(1)	8a	0,24(3)	1/8	1/8	1/8	6,6(17)
Li(2)	16d	0,5	1/2	1/2	1/2	6,6(17)
Li(3)	16c	0,38(3)	0	0	0	6,6(17)
Cr	16d	0,5	1/2	1/2	1/2	2,9(9)
Cl	32e	1,0	u	u	u	6,01(8)
			$u = 0,2548(3)$			

$$R_{\text{wp}} = 13,21\% \text{ (Erwartungswert } 3,92\%)$$

$$R_1 = 3,26\% \text{ (Erwartungswert } 1,54\%)$$

Anisotrope Verfeinerung

Zahl der Strukturparameter: 7

	B_{11}	B_{12}	B_{iso}
Li(1-3)	—	—	7,3(18)
Cr	—	—	3,3(9)
Cl	6,26(15)	-1,8(2)	6,26

$$B_{11} = B_{22} = B_{33}, B_{12} = B_{13} = B_{23}, u = 0,2543(3)$$

$$R_{\text{wp}} = 13,12\% \text{ (Erwartungswert } 3,92\%)$$

$$R_1 = 2,90\% \text{ (Erwartungswert } 1,51\%)$$

Die Besetzungszahlen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Ergebnis der isotropen Verfeinerung überein.

Tab. II. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) des Li_2CrCl_4 bei 350 °C.

	isotrop	anisotrop
Li(1)–Cl	(4×) 237,9(3)	237,2(3)
Li(2)–Cl	(6×) 259,7(3)	260,0(3)
Li(3)–Cl	(6×) 269,7(3)	269,3(3)
Cr–Cl	(6×) 259,7(3)	260,0(3)

Reflexe des CrCl_2 , die bei der Verfeinerung ausgeschlossen wurden. Das Auftreten von Reflexen des CrCl_2 könnte von einer nicht vollständigen Umsetzung der Randphasen oberhalb des zwischen 222 und 314 °C diskutierten Zweiphasengebietes [6] erklärt werden.

Die Atomkoordinaten und Besetzungszahlen sowie die experimentellen Parameter sind in Tab. I zusammengestellt, ausgewählte Bindungsabstände in Tab. II. Die Struktur ließ sich in der Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (inverser Spinell) verfeinern ($R_1 = 3,26\%$ (isotrop) bzw. 2,90% (anisotrop)). Die Verfeinerung der Besetzungszahlen ergab jedoch in Übereinstimmung mit den Untersuchungen an Li_2MgCl_4 und Li_2VCl_4 [9] eine nur unvollständige Besetzung der tetraedri-

schen 8a-Lage (24%) sowie eine sehr starke Population der oktaedrischen 16c-Zwischengitterlage (38%). Die hier untersuchte Hochtemperaturform

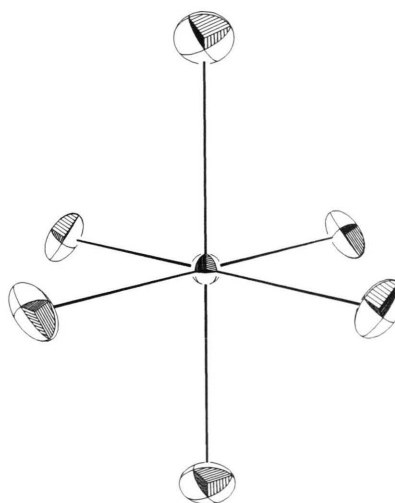


Abb. 2. Schwingungsellipsoide der Chloridionen bei anisotroper Verfeinerung entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.

des Li_2CrCl_4 ist demnach ein inverser Spinell mit sehr hoher Frenkel-Fehlordnung. Wie in Zit. [3] eingehend diskutiert, ist die hohe Leitfähigkeit der Lithiumchlorid-Spinelle ursächlich mit der ungewöhnlich großen Frenkel-Fehlordnung der tetraedrisch koordinierten Lithiumionen verknüpft (s. auch [10]).

Die Li–Cl- und Cr–Cl-Bindungsabstände entsprechen den Summen der Ionenradien. Der einzige strukturelle Hinweis auf eine mögliche dynamische

Jahn-Teller-Verzerrung des Li_2CrCl_4 cF56 ist der relativ hohe Temperaturfaktor der Chloridionen von etwa $0,06 \text{ nm}^2$ (s. Tab. I und Abb. 2).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Institut Laue-Langevin (ILL), Grenoble, und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

-
- [1] H. D. Lutz, W. Schmidt und H. Haeuseler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **453**, 121 (1979).
 - [2] R. Kanno, Y. Takeda, O. Yamamoto, C. Cros, W. Gang und P. Hagenmüller, *Solid State Ionics* **20**, 99 (1986).
 - [3] H. D. Lutz, P. Kuske und K. Wussow, *Solid State Ionics* **28–30**, 1282 (1988) und weitere in dieser Arbeit zitierte Veröffentlichungen.
 - [4] H. D. Lutz, P. Kuske und K. Wussow, *Naturwissenschaften* **73**, 623 (1986).
 - [5] H.-J. Seifert und K. Klatyk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **334**, 113 (1964).
 - [6] R. Kanno, Y. Takeda, A. Matsumoto, O. Yamamoto, R. Suyama und S. Kume, *J. Solid State Chem.* **75**, 41 (1988).
 - [7] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969).
 - [8] L. Koester und H. Rauch, *Summary of Neutron Scattering Lengths*, IAEA-Contract 2517/RB (1982).
 - [9] J. L. Soubeyroux, C. Cros, W. Gang, R. Kanno und M. Pouchard, *Solid State Ionics* **15**, 293 (1985).
 - [10] K. Wussow, H. Haeuseler, P. Kuske, W. Schmidt und H. D. Lutz, *J. Solid State Chem.* **78**, 117 (1989).