



Netzwerke aus Supertetraedern und Lithiumionenbeweglichkeit in Li_2SiP_2 und LiSi_2P_3

Arthur Haffner, Thomas Bräuniger und Dirk Johrendt*

Abstract: Die neuen Phosphidosilicate Li_2SiP_2 und LiSi_2P_3 wurden aus den Elementen bei 1123 K synthetisiert und durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Li_2SiP_2 ($I4_1/acd$, $Z=32$, $a=12.111(1)$ Å, $c=18.658(2)$ Å) enthält zwei sich durchdringende Diamant-analoge Tetraedernetzwerke aus eckenverknüpften T2-Supertetraedern $[(\text{SiP}_{4/2})_4]$. In der komplexen Struktur von LiSi_2P_3 ($I4_1/a$, $Z=100$, $a=18.4757(3)$ Å, $c=35.0982(6)$ Å) liegen Sphalerit-analoge sich durchdringende Netzwerke aus T4- und T5-Supertetraedern mit je einer gemeinsamen SiP_4 -Gruppe vor. Lithium ist in den Zwischenräumen der Supertetraeder durch vier bis sechs Phosphor- atome koordiniert. Temperaturabhängige ^7Li -MAS-NMR-Spektren deuten auf eine hohe Beweglichkeit der Li^+ -Ionen mit geringen Aktivierungsenergien von 0.1 eV für Li_2SiP_2 und 0.07 eV für LiSi_2P_3 .

Phosphidosilicate enthalten SiP_4 -Tetraeder, die durch gemeinsame Ecken oder Kanten isolierte Einheiten, Ketten, Schichten oder komplexe dreidimensionale Netzwerke ausbilden. Beispiele dafür sind die isolierten $[\text{Si}_2\text{P}_6]^{10-}$ -Anionen in Na_5SiP_3 ,^[1] unendliche $[\text{SiP}_{4/2}]^{2-}$ -Ketten in K_2SiP_2 ,^[2] SiP_4 -Tetraederdoppelschichten in KSi_2P_3 ^[3] oder sich durchdringende dreidimensionale $[\text{SiP}_{4/2}]^{2-}$ -Netzwerke in MgSiP_2 .^[4] Weiterhin gibt es eine Reihe von Verbindungen, darunter AlSiP_3 ^[5] oder $\text{Ca}_3\text{Si}_8\text{P}_{14}$,^[6] mit kleinen P-P-Abständen zwischen benachbarten Tetraedern, wodurch sich Phosphidosilicate von den strukturell verwandten Oxido- und Nitridosilicaten unterscheiden, in denen homonukleare Bindungen zwischen Sauerstoff- oder Stickstoffatomen nicht auftreten. Phosphidosilicate mit Übergangs-^[7–10] und Seltenerdmetallen^[11] sind ebenso bekannt. CdSiP_2 und das Germanat ZnGeP_2 mit der tetragonalen Chalkopyrit-Struktur finden erhebliche Beachtung als nichtlineare optische Materialien.^[12,13]

Nach unserer Kenntnis ist die von Juza et al. bereits 1954^[14] beschriebene Verbindung Li_2SiP_3 das bis heute einzige Lithiumphosphidosilicat, dessen Struktur allerdings bis heute nicht zweifelsfrei bestätigt ist. Motiviert durch die vielfältige Strukturchemie der Phosphidosilicate und dem immensen Interesse an neuen Materialien mit Lithiumionenleitfähigkeit haben wir das System Li-Si-P erneut untersucht. Hier berichten wir über die Kristallstrukturen der neuen Verbindungen Li_2SiP_2 und LiSi_2P_3 . Erste Hinweise auf eine hohe

Mobilität der Li^+ -Ionen ergeben sich aus temperaturabhängigen ^7Li -Festkörper-MAS-NMR-Spektren.

Li_2SiP_2 und LiSi_2P_3 wurden durch Erhitzen stöchiometrischer Elementgemenge in Korundtiegeln unter Argonatmosphäre in Quarzglasampullen synthetisiert. Die Heizprogramme ergaben dunkelrote oder schwarze, polykristalline, luftempfindliche Präparate, aus denen kleine Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse ausgewählt wurden. Die Kristallstrukturen wurden in den tetragonalen Raumgruppen $I4_1/acd$ (Li_2SiP_2) und $I4_1/a$ (LiSi_2P_3) gelöst und verfeinert. Drei Lithiumlagen in Li_2SiP_2 sind gut bestimmt, wohingegen drei der insgesamt sieben Li-Positionen in LiSi_2P_3 sehr große Auslenkungsparameter aufweisen, die sich auch bei tiefen Temperaturen (100 K) nicht verringern. Es ist daher zu vermuten, dass die schlecht definierten Li-Positionen in LiSi_2P_3 eher von einer Li-Mobilität als von Messartefakten herrühren. Kristallographische Daten von Li_2SiP_2 und LiSi_2P_3 sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Atomparameter und Bindungslängen sind in den Tabellen S1–S6 im Anhang zu finden.

Tabelle 1: Kristallographische Daten von Li_2SiP_2 und LiSi_2P_3 .

Summenformel	Li_2SiP_2	LiSi_2P_3
Raumgruppe	$I4_1/acd$ (142)	$I4_1/a$ (88)
a [Å]	12.111(1)	18.4658(6)
c [Å]	18.658(2)	35.0924(12)
V_{EZ} [Å ³]	2736.6(5)	11 966.0(9)
Z	32	100
ρ_{x} [g cm ⁻³]	2.018	2.165
μ [mm ⁻¹]	1.33	1.55
θ -Bereich [°]	3.23–26.36	12.2–30.0
gemessene Reflexe	14 645	16 8514
unabhängige Reflexe	704	8708
Parameter	48	340
R_{σ}	0.026	0.018
R_{int}	0.073	0.049
R_1 ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)/alle	0.023/0.031	0.041/0.056
wR_2 ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)/alle	0.042/0.044	0.098/0.104
Goof	1.111	1.036
$\Delta\rho$ min/max [e ⁻ Å ⁻³]	+0.29/−0.31	+3.24/−1.18

Rietveld-Verfeinerungen der Röntgenpulverdiffraktogramme mit den Einkristalldaten als Startparameter bestätigten die Kristallstrukturen. Es treten keine erkennbaren Fremdphasen auf (Abbildung 1).

Die SiP_4 -Tetraeder ($d_{\text{Si-P}}=2.23\text{--}2.27$ Å) sind in beiden Strukturen über gemeinsame Ecken zu Supertetraeder-Clustern verbunden (Abbildung 2). Li_2SiP_2 enthält ausschließlich T2-Supertetraeder (4 SiP_4 , Heteroadamantan), während die Grundbaueinheit von LiSi_2P_3 aus T4- (20 SiP_4) und T5-Su-

[*] M. Sc. A. Haffner, Dr. T. Bräuniger, Prof. Dr. D. Johrendt
Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–15 (D), 81377 München (Deutschland)
E-Mail: johrendt@lmu.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201607074> zu finden.

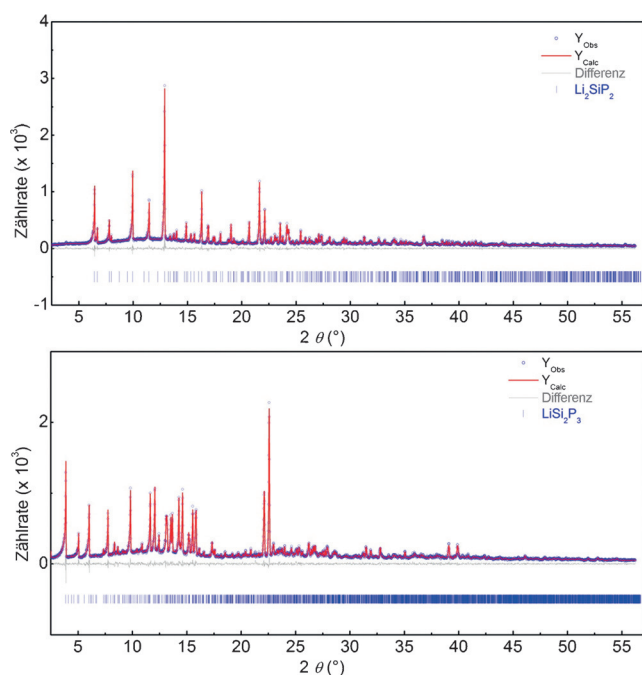


Abbildung 1. Röntgenpulverdiffraktogramme (Y_{obs}), Rietveld-Anpassungen (Y_{calc}), und Differenzkurven (grau) von Li_2SiP_2 (oben) und LiSi_2P_3 (unten).

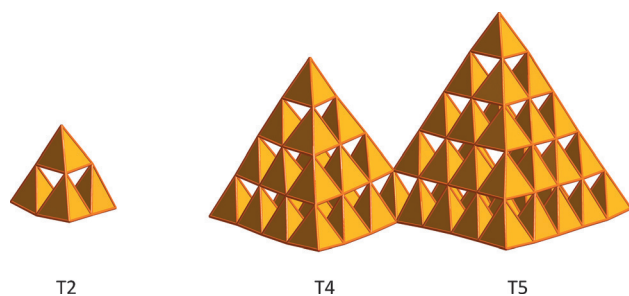


Abbildung 2. Supertetraeder als Baueinheiten von Li_2SiP_2 (T2) und LiSi_2P_4 (T4 verbunden mit T5 über ein gemeinsames SiP_4 -Tetraeder).

pertetraedern (35SiP_4) besteht, die sich je ein gemeinsames SiP_4 -Tetraeder teilen (Abbildung 2 rechts). Die T2-Einheiten in Li_2SiP_2 sind über gemeinsame Ecken verknüpft und bilden zwei dreidimensionale, einander durchdringende Diamant-analoge Netzwerke, die eine hierarchische Variante des NaTl-Strukturtyps darstellen.^[15] Abbildung 3a zeigt die Verknüpfung der Schwerpunkte der T2-Cluster in Li_2SiP_2 . Die Besetzung der Knoten dieser Netzwerke mit T2-Supertetraedern ergibt sich durchdringende sechsgliedrige Ringe, die in Abbildung 3b dargestellt sind. Die unterschiedliche Einfärbung dient lediglich der besseren Unterscheidbarkeit der identischen Teilnetzwerke. Interessanterweise werden beide Netzwerke durch nur eine kristallographisch unabhängige Si-Lage aufgebaut, so dass alle SiP_4 - als auch alle T2-Supertetraeder symmetrieäquivalent sind. Die Knoten beider diamantartigen Netzwerke besetzen die $8a$ -Lage ($0, 1/4, 3/8$) der Raumgruppe $I4_1/acd$ mit der Punktsymmetrie 4. Die Spitzen der Supertetraeder jedes Netzwerkes weisen jeweils in entgegengesetzte Richtungen. Zwischen den Netzwerken aus

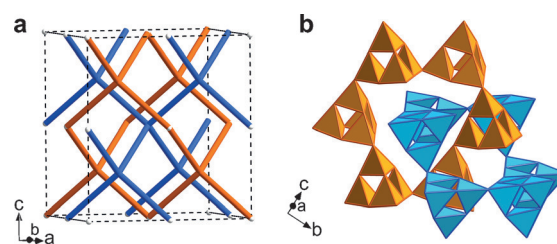


Abbildung 3. Kristallstruktur von Li_2SiP_2 . a) Topologie der einander durchdringenden Diamant-analogen Netzwerke. b) Sechsgliedrige Ringe aus T2-Supertetraedern auf jedem Knoten des Netzwerkes. Unterschiedliche Einfärbung dient der Unterscheidbarkeit beider Netzwerke und deutet keine unterschiedlichen T2-Typen an.

Supertetraedern werden die Li^+ -Ionen jeweils durch vier bis sechs Phosphoratome koordiniert.

Die Kristallstruktur von LiSi_2P_3 mit 600 Atomen in der Elementarzelle ist komplexer als die von Li_2SiP_2 , jedoch ist das Strukturprinzip ähnlich. Die Grundmuster sind auch hier einander durchdringende Tetraedernetzwerke (Abbildung 4a), deren Knoten mit Supertetraedern dekoriert sind. Letztere sind abwechselnd über gemeinsame Ecken verknüpfte T4- und T5-Cluster, sodass sich eine Sphalerit-analoge Topologie ergibt.

Die Knotenpunkte des Sphalerit-Netzwerkes in der Raumgruppe $I4_1/a$, welche die Zentren der T4- und T5-Su-

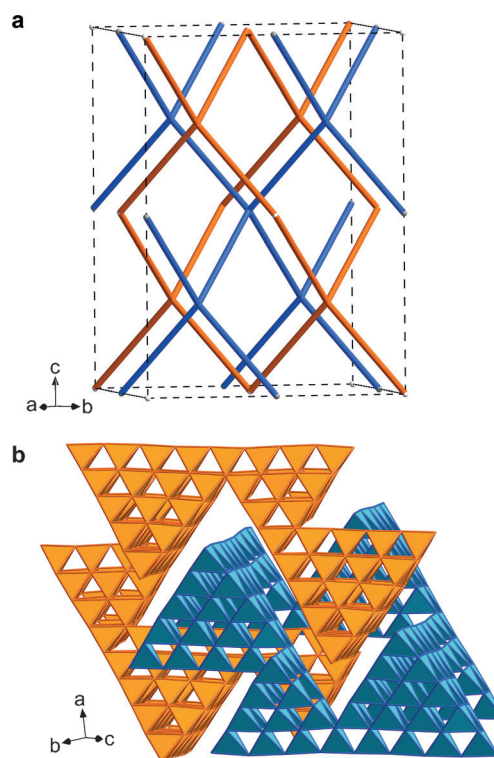


Abbildung 4. Kristallstruktur von LiSi_2P_3 . a) Topologie der zwei einander durchdringenden Sphalerit-artigen Netzwerke b) Sechsgliedrige Ringe aus alternierenden T4- und T5-Supertetraeder auf jedem Knotenpunkt des Netzwerkes. Unterschiedliche Einfärbung dient zur Unterscheidbarkeit beider Netzwerke und deutet keine unterschiedlichen T-Typen an.

pertetraeder darstellen, befinden sich auf den Lagen 4a (0, 1/4, 1/8) und 4b (0, 1/4, 5/8) mit der Punktsymmetrie $\bar{4}$. Abbildung 4b zeigt auch hier sich durchdringende sechsgliedrige Ringe aus alternierenden T4- und T5-Einheiten. Wie bei den T2-Einheiten in Li_2SiP_2 , weisen die T4- und T5-Einheiten jedes Sphalerit-Netzwerkes in LiSi_2P_3 in entgegengesetzte Richtungen. Die Li^+ -Ionen in LiSi_2P_3 sind in großen Lücken zwischen den T4- und T5-Einheiten verteilt und durch vier (Li1, Li5, Li7) oder sechs (Li2, Li3, Li4) Phosphoratome mit Abständen bis 3.4 Å koordiniert. Ein Li-Atom (Li6) hat nur drei Nachbarn.

Beide Phosphidosilicate kristallisieren in bisher unbekannten Strukturtypen, die sich von denen der homologen Nitridosilicate unterscheiden. Li_2SiN_2 ^[16] enthält, vergleichbar zu Li_2SiP_2 , zwei einander durchdringende Netzwerke aus eckenverbrückten T2-Supertetraedern (4SiN_4), jedoch mit einer anderen Topologie. ^7Li -MAS-NMR-Spektren von Li_2SiN_2 zeigen ein Signal bei 1.7 ppm mit einer Halbwertsbreite von 7.5 ppm. LiSi_2N_3 ist isotyp zu dem Oxidosilicat Li_2SiO_3 ,^[17] das eine Variante der Wurzit-Struktur darstellt. Einander durchdringende diamantartige Netzwerke aus eckenverknüpften T5-Supertetraedern wurden kürzlich in dem komplexen Nitridoaluminat $\text{Ca}_{18.75}\text{Li}_{10.5}[\text{Al}_{39}\text{N}_{55}]:\text{Eu}^{2+}$ gefunden.^[18] Supertetraederstrukturen sind bislang vorwiegend in porösen Chalkogeniden aufgetreten, meist mit Indium.^[19,20] In den hier beschriebenen Phosphidosilicaten sind die „Poren“ jeweils mit einem zweiten Netzwerk gefüllt.

^7Li -NMR-Spektren (Abbildung 5) zeigen jeweils nur eine Resonanz für Li_2SiP_2 bei 2.0 ppm und für LiSi_2P_3 bei 2.7 ppm. Da drei oder sieben verschiedene Li-Lagen in den Kristallstrukturen vorliegen, wären mehrere Resonanzen zu erwarten. Bei Abkühlung verbreiterten sich die einzelnen Signale

merklich, was ein klares Anzeichen für Austauschprozesse darstellt. Um nähere Informationen zu der ^7Li -Mobilität zu erhalten wurden Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 mit der „Saturation-recovery“-Methode bestimmt. (monoexponentiell, für Details siehe die Hintergrundinformationen). Die logarithmische Auftragung der Relaxationsraten ($1/T_1$) gegen die inverse Temperatur (Abbildung 5) ergibt eine lineare Korrelation. Dies ist das erwartete Verhalten bei tiefen Temperaturen.^[21,22] Die Steigung der linearen Anpassung ergibt Aktivierungsenergien von 0.07 eV für LiSi_2P_3 und 0.10 eV für Li_2SiP_2 . Die Verbindung mit der höheren Aktivierungsenergie weist bei Raumtemperatur eine größere Halbwertsbreite auf. Die ermittelten Aktivierungsenergien sind relativ gering und damit konsistent mit einer schnellen Li-Mobilität. Jedoch ist bekannt, dass Daten allein aus dem Tieftemperaturbereich mit Vorsicht behandelt werden sollten. Im Einzelnen kann ein Abflachen des Tieftemperaturastes („gestrecktes Exponential“) auftreten, was die Aktivierungsenergien senkt, die aus dieser Region ermittelt werden.^[21,22] Für eine nähere Charakterisierung der Li-Mobilität in LiSi_2P_3 und Li_2SiP_2 sind umfangreichere NMR-Studien mit weiteren Temperaturbereichen und unterschiedlichen Magnetfeldern erforderlich, die über den Umfang dieser Arbeit hinausgehen.

Zusammenfassend haben wir die Phosphidosilicate Li_2SiP_2 und LiSi_2P_3 mit neuartigen Kristallstrukturen aus einander durchdringenden Netzwerken von eckenverknüpften T2-, T4- und T5-Supertetraeder gefunden. Die Topologien der Netzwerke basieren auf der Diamant-Struktur in Li_2SiP_2 und auf der Sphalerit-Struktur in LiSi_2P_3 . Die Li^+ -Ionen in den Zwischenräumen der Supertetraederstrukturen sind nach den Ergebnissen temperaturabhängiger ^7Li -MAS-NMR-Spektren mobil. Geringe Aktivierungsenergien von 0.1 eV (Li_2SiP_2) und 0.07 eV (LiSi_2P_3) sind konsistent mit einer sehr schnellen Li-Bewegung.

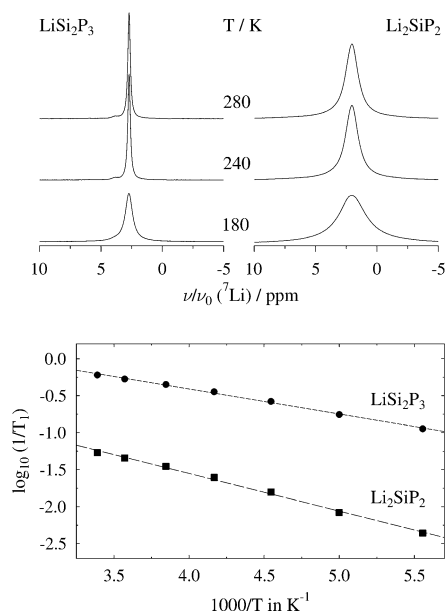
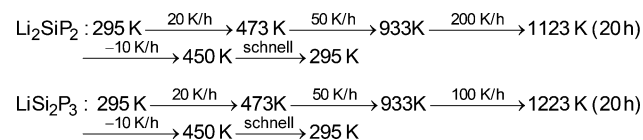


Abbildung 5. ^7Li -NMR-Spektroskopie von LiSi_2P_3 und Li_2SiP_2 . Oben: 10-kHz-MAS-Spektren bei den angezeigten Temperaturen. Unten: Temperaturabhängigkeiten der Spin-Gitter-Relaxationsraten ($1/T_1$). Die Steigungen der linearen Anpassungen ermöglichen eine Bestimmung der Aktivierungsenergien für die Li-Mobilität (Details siehe Text).

Experimentelles

Li_2SiP_2 und LiSi_2P_3 wurden durch Erhitzen von Lithium-Metall (99.8 %, Alfa Aesar), Silicium-Pulver (99.8 %, smart elements), und Phosphor (> 99 %, chemPUR) in Korundtieglern unter Argonatmosphäre in Quarzglasampullen synthetisiert. Durch die optimierten Heizprogramme entstehen dunkelrote oder schwarze polykristalline Proben.



Röntgenpulverdiffraktogramme wurden auf einem Stoe-Diffraktometer Stadi-P ($\text{MoK}\alpha_1$) mit Stoe-Detektor Mythen 1k gemessen und mit Topas verfeinert.^[23] Einkristalldaten wurden mit einem Bruker-Diffraktometer D8 Venture ($\text{MoK}\alpha_1$, Drehanode, Photon-II-CPAD-Detektor) oder D8 Quest ($\text{MoK}\alpha_1$, Photon-I-Detektor) gemessen und die Kristallstrukturen mit den Programmen Jana^[24] und Shelxl^[25] gelöst bzw. verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum

Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-431573 (Li_2SiP_2) und -431584 (LiSi_2P_3) angefordert werden. ^7Li -MAS NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-Spektrometer Avance-III 500 bei einer Larmor-Frequenz von $\nu_0(^7\text{Li}) = 194.41$ MHz und einem kommerziellen 4-mm-Probenrotor gemessen.

Danksagung

Wir danken C. Minke für die Hilfe bei der Messung der MAS-NMR-Spektren. Diese Arbeit wurde finanziell durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) unterstützt.

Stichwörter: ^7Li -MAS-NMR-Spektroskopie · Kristallstrukturen · Ionenbeweglichkeit · Lithium · Phosphidosilicate

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 13585–13588
Angew. Chem. **2016**, 128, 13783–13786

-
- [1] B. Eisenmann, M. Somer, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 886–890.
[2] B. Eisenmann, M. Somer, *Z. Naturforsch. B* **1984**, 39, 736–738.
[3] K. Feng, L. Kang, W. Yin, W. Hao, Z. Lin, J. Yao, Y. Wu, *J. Solid State Chem.* **2013**, 205, 129–133.
[4] A. J. Springthorpe, J. G. Harrison, *Nature* **1969**, 222, 977.
[5] H. G. von Schnering, G. Menge, *J. Solid State Chem.* **1979**, 28, 13–19.
[6] X. Zhang, T. Yu, C. Li, S. Wang, X. Tao, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 641, 1545–1549.
[7] J. Wallinda, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1995**, 114, 476–480.
[8] H. Vincent, J. Kreisel, C. Perrier, O. Chaix-Pluchery, P. Chaudouet, R. Madar, F. Genet, G. Lucazeau, *J. Solid State Chem.* **1996**, 124, 366–373.
[9] P. Kaiser, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch. B* **1997**, 52, 462–468.
[10] P. Kaiser, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 53–56.
[11] P. Kaiser, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1996**, 124, 346–352.
[12] Z. W. Zhang, D. T. Reid, S. C. Kumar, M. Ebrahim-Zadeh, P. G. Schunemann, K. T. Zawilski, C. R. Howle, *Opt. Lett.* **2013**, 38, 5110–5113.
[13] B. Q. Yao, Y. J. Shen, X. M. Duan, T. Y. Dai, Y. L. Ju, Y. Z. Wang, *Opt. Lett.* **2014**, 39, 6589–6592.
[14] R. Juza, W. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, 275, 65–78.
[15] M. O’Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, *J. Solid State Chem.* **2000**, 152, 3–20.
[16] S. Pagano, M. Zeuner, S. Hug, W. Schnick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1579–1584.
[17] M. Orth, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1426–1428.
[18] P. Wagatha, P. Pust, V. Weiler, A. S. Wochnik, P. J. Schmidt, C. Scheu, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 1220–1226.
[19] G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2576–2579; *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2680–2683.
[20] H. L. Li, A. Laine, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **1999**, 283, 1145–1147.
[21] R. Böhmer, K. R. Jeffrey, M. Vogel, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2007**, 50, 87–174.
[22] A. Kuhn, M. Kunze, P. Sreeraj, H.-D. Wiemhöfer, V. Thangadurai, M. Wilkening, P. Heitjans, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2012**, 42, 2–8.
[23] A. Coelho, TOPAS-Academic, Version 4.1, Coelho Software, Brisbane, **2007**.
[24] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr.* **2014**, 229, 345–352.
[25] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112–122.
-

Eingegangen am 21. Juli 2016

Online veröffentlicht am 27. September 2016