

Al 掺杂对尖晶石型 $\text{Li}[\text{Mn}(\text{Al})]_2\text{O}_4$ 结构的影响

宫杰^{1,2,3}, 杨景海^{1,2}, 王春忠¹, 魏英进¹, 宗占国², 陈岗¹

(1. 吉林大学材料科学与工程学院, 长春 130023; 2. 吉林师范大学凝聚态物理研究所, 四平 136000;

3. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130021)

摘要 采用共沉淀法按不同 Al 掺杂比例 x [$x = n(\text{Al}) / n(\text{Mn} + \text{Al}) = 0, 0.025, 0.050, 0.100, 0.150, 0.200$] 制得了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Mn_3O_4 混合物, 将其与 LiNO_3 按一定比例混合, 在空气中于 700 °C 烧结得 $\text{Li}[\text{Mn}(\text{Al})]_2\text{O}_4$ 样品. X 射线衍射和 Raman 光谱结果表明, 在 $0 < x < 0.20$ 范围内均得到了单相的尖晶石型样品, 随着 x 的增加, 晶胞参数减小, 晶格振动能量增加, $\text{Mn}(\text{Al})-\text{O}$ 的结合增强, 结构稳定性增强.

关键词 尖晶石型结构; 晶格振动; 结合能

中图分类号 O614

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2002)12-2322-03

锂离子二次电池以其高能量存储密度和良好的循环性能成为储能材料领域的研究热点. 目前商业化电池的正极材料主要为 LiCoO_2 ^[1-3], 由于 Co 的资源匮乏, 成本高, 且有毒, 人们正在研究便宜、无公害及性能更好的替代材料^[4,5]. 尖晶石型 LiMn_2O_4 的空间群为 $Fd3m[O_h]$, 由于 Mn 资源丰富、价格便宜、无公害, 其 Mn_2O_4 骨架构成了 1 个四面体与八面体共面的三维网络^[4], 利于 Li^+ 离子扩散, 被认为是最具有发展前途的正极材料之一. 但由于其在制备过程中易生成富氧的或缺氧的非化学量组分相, 并且 LiMn_2O_4 的结构不够稳定, 在电化学反应过程中存在 Mn 溶解的现象^[6-8], 影响了其电化学性能. 通过掺杂可稳定 LiMn_2O_4 的结构. 我们制备了 Al 掺杂比例 $0 < x < 0.200$ 的样品, 利用 X 射线衍射和 Raman 光谱等测试手段研究了 Al 掺杂对尖晶石型 $\text{Li}[\text{Mn}(\text{Al})]_2\text{O}_4$ 结构的影响.

1 实验部分

1.1 样品制备

将 $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 按一定物质的量比 [$x = n(\text{Al}) / n(\text{Mn} + \text{Al}) = 0, 0.025, 0.050, 0.100, 0.150, 0.200$] 用去离子水配制成一定浓度的混合溶液, 以一定浓度的 NaOH 水溶液为沉淀剂, 将其缓慢地滴加到混合溶液中, 同时用磁力搅拌器快速搅拌, 生成 Mn_3O_4 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的混合沉淀. 将沉淀物洗涤干燥, 并按一定的 $n(\text{Li}) / n(\text{Mn} + \text{Al})$ 比加入到一定浓度的 LiNO_3 溶液中浸泡, 干燥后充分研磨, 在空气中于 700 °C 烧结 24 h, 得到 Al 掺杂的尖晶石型 $\text{Li}[\text{Mn}(\text{Al})]_2\text{O}_4$ 样品.

1.2 仪器及测试条件

D/max-rA 型转靶 X 射线衍射仪(日本理学), $\text{Cu K}\alpha$, 管压 50 kV, 管流 150 mA, 扫描范围 $2\theta = 15^\circ \sim 70^\circ$; 步长 0.02° ; 停留时间 0.2 s. 共聚焦 Raman 光谱仪(英国 Renishaw 公司), 光源波长 517.4 nm. 扫描范围 $100 \sim 1\,000 \text{ cm}^{-1}$, 扫描间隔 4 cm^{-1} .

2 结果与讨论

图 1 为不同 Al 掺杂比例 ($x = 0, 0.025, 0.050, 0.100, 0.150, 0.200$) 所得样品的 X 射线谱图. 由图 1 可见, 没有 Al 掺杂 ($x = 0$) 时, 各衍射峰较强较锐, 与 Ohzuku 等^[9]报道的尖晶石型 LiMn_2O_4 相符, 表明样品为单相的尖晶石型 LiMn_2O_4 . 在 $0 < x < 0.200$ 范围内, 未观察到新的衍射峰, 样品均表

收稿日期: 2001-10-19.

基金项目: 教育部博士学科点基金(批准号: 20010183031)资助.

联系人简介: 宫杰(1964年出生), 男, 博士, 副教授, 从事功能材料物理研究. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

现出单相的尖晶石型结构特征; 只是随着 x 的增大, 各衍射峰强度减弱, 宽度增加, 并有向高角度方向移动的趋势. 这表明掺杂的 Al 原子全部进入到 LiMn_2O_4 尖晶石晶格中, Al 原子置换部分 Mn 原子形成了尖晶石结构的 $\text{Li}[\text{Mn}(\text{Al})]_2\text{O}_4$. 由于 Al 原子的散射因子较 Mn 原子的散射因子小 ($f_{\text{Al}} < f_{\text{Mn}}$), Al 置换 Mn 将使 $\text{Mn}(\text{Al})$ 的平均散射因子 $f_{\text{Mn}(\text{Al})}$ 随 Al 置换 Mn 的比例 x 的增加而减小, 所以, 随着 x 的增大, 材料的结构因子变小, 衍射谱线的强度随之减弱. Al 在化合物中以 Al^{3+} 离子的形式稳定存在, 为了保持系统的电荷平衡, 若掺杂 Al 原子进入尖晶石型 LiMn_2O_4 的晶格中置换部分 Mn^{3+} 离子形成尖晶石型 $\text{Li}[\text{Mn}(\text{Al})]_2\text{O}_4$, 由于 Al^{3+} 离子半径比 Mn^{3+} 的小, 所以随着尖晶石型 $\text{Li}[\text{Mn}(\text{Al})]_2\text{O}_4$ 结构中 Al 含量的增加, 晶格产生畸变和收缩, 表现为衍射峰变宽并向高角度方向移动.

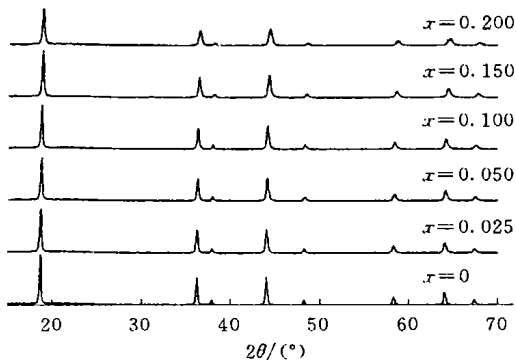


Fig. 1 The X-ray patterns of the samples with different Al doping contents [$x = n(\text{Al}) / n(\text{Mn} + \text{Al})$]

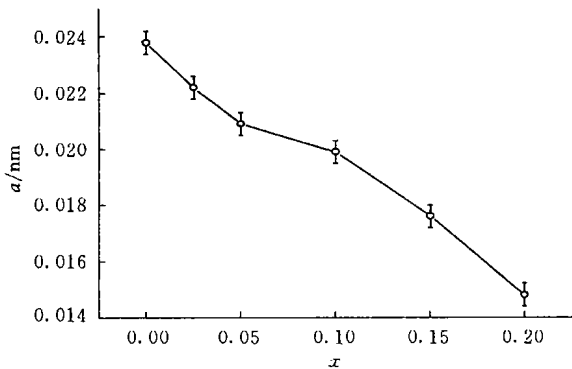


Fig. 2 The development of the crystal parameter, a , with different Al doping contents

按立方晶胞计算 $x = 0, 0.025, 0.050, 0.100, 0.150, 0.200$ 时, 样品的晶胞参数 a 分别为 0.823 8, 0.822 2, 0.820 9, 0.819 9, 0.817 6 和 0.814 8. 图2结果表明, 随着 x 的增大, a 值减小, 晶胞体积 V 减小, 晶格发生收缩. 由于晶胞尺寸可以表征晶体内部的结合能, 即 $W = -U(V_0)$, 在 $0 < x < 0.200$ 范围内, 随着 x 增大, 晶胞体积 V_0 减小, 晶体内部的结合能增加.

Ammundsen 等^[10,11] 用 Factor group analysis 法计算尖晶石结构的振动模式为 $\Gamma = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{2g} + A_{2u} + 2E_u + 4T_{1u} + 2T_{2u}$, 式中, A_{1g}, E_g 和 T_{2g} 为 Raman 活性. 因此尖晶石型结构的 $\text{Li}[\text{Mn}(\text{Al})]_2\text{O}_4$ 有 1 个 A_{1g} , 1 个 E_g 和 3 个 T_{2g} Raman 振动模式, 其 Raman 谱中应有 5 个 Raman 峰.

图3为各样品的 Raman 光谱图. 由图3可见, 没有 Al 掺杂 ($x = 0$) 的 LiMn_2O_4 样品的 Raman 谱图中只在 657, 477, 371, 318 和 281 cm^{-1} 附近观察到 5 个峰, 其中在 477 和 281 cm^{-1} 附近的峰较弱. 经不同温度合成的样品均得到了与之十分相近 Raman 谱图, 只是 5 个峰的位置和宽度略有变化, 所以可认为这 5 个峰为尖晶石型 LiMn_2O_4 的 Raman 特征峰. 由于无法得到单晶的 LiMn_2O_4 样品, 所以不能对各 Raman 峰对应的振动模式进行标定. 由图3还可看出, 随着 Al 掺杂比例的增加, 5 个峰的位置虽然没有明显变化, 但各峰明显有不同程度的宽化趋势, 其中 657 cm^{-1} 附近的峰最为明显地表现出向

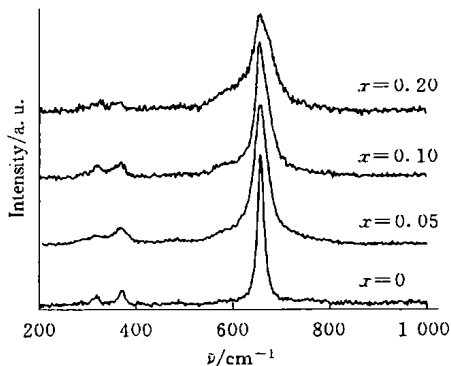


Fig. 3 The Raman spectra of the samples with different Al doping contents [$x = n(\text{Al}) / n(\text{Mn} + \text{Al})$]

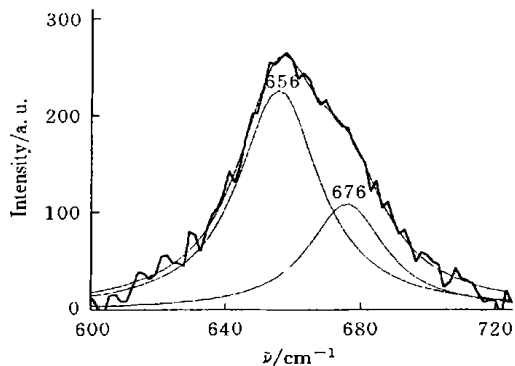


Fig. 4 The simulating pattern of the sample ($x = 0.20$) Raman peak around 657 cm^{-1} .

高波数方向宽化, 这表明在其高波数端可能有一个伴峰的存在. 为了证明这一点, 我们对 $x = 0.200$ 样品在 657 cm^{-1} 附近的 Raman 峰进行计算机拟合, 结果表明, 这个峰是由 2 个峰叠加而成, 即在 657 cm^{-1} 附近主峰的高波数端 676 cm^{-1} 附近存在一个伴峰(见图 4). 我们认为, 伴峰的产生是由于在尖晶石型 $\text{Li}[\text{Mn}(\text{Al})]_2\text{O}_4$ 的晶胞中 Al 原子和 Mn 原子同处于尖晶石晶胞中的氧八面体的间隙(16d 位置), Al 掺杂使尖晶石晶格产生畸变所致. Al 与 Mn 的原子半径及电子组态均不同, Al 原子周围的环境与 Mn 的不同, 使得 Al 原子附近的振动与 Mn 的在能量上有一定的差异^[12]. 由于 Al 的原子半径和原子质量均较 Mn 的要小, Al 原子周围晶格振动的能量较 Mn 的要高, 所以在高波数端的伴峰对应着 Al 原子周围的晶格振动. Al 的掺杂比例较小时, 发生振动能量差异的振动占全部振动的比率较小, 在 Raman 光谱中表现为峰的宽化. 随着 Al 掺杂比例 x 的增加, 发生振动能量差异的振动占全部振动的比率增加, 当达到一定比率时, 这个振动在 Raman 光谱中以伴峰的形式在高波数端出现, 并随 x 的增加, 其相对强度增加. 这表明 $\text{Li}[\text{Mn}(\text{Al})]_2\text{O}_4$ 晶格振动的平均能量随 x 的增加而增大.

X 射线衍射和 Raman 光谱结果表明, 掺杂 Al 使 LiMn_2O_4 的尖晶石晶格发生畸变, 随着 x 的增加, 晶格畸变加剧, 但在 $x = 0.20$ 的范围内仍为尖晶石型结构单相, 且 $\text{Li}[\text{Mn}(\text{Al})]_2\text{O}_4$ 的晶格振动能量和晶体内部的结合能随 Al 掺杂比例的增加而增大, 晶体结构更加稳定.

参 考 文 献

- [1] Nagaura T. . Progress in Batteries and Battery Materials[J], 1991, **10**: 218—230
- [2] GONG Jie(宫 杰), WANG Chun-Zhong(王春忠), ZONG Zhan-Guo(宗占国) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2001, **22**(12): 1 984—1 986
- [3] GONG Jie(宫 杰), Liu Wei(刘 伟), Li Ji-Xue(李吉学) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2002, **23**(1): 102—104
- [4] Dutta G., Manthira A., Goodenough J. B. . J. Solid State Chem. [J], 1992, **96**: 123—131
- [5] Xia Y., Noguchi Y. H., Yoshio M. . J. Solid State Chem. [J], 1995, **119**: 216—218
- [6] Yoshio M., Noguchi H., Xia Y. . Denki Kagaku[J], 1996, **64**: 388—393
- [7] Tarascon J. M., Mckinnon W. R., Coowar F. *et al.*. J. Electrochem. Soc. [J], 1994, **141**: 1 421—1 425
- [8] Pistoia G., Zane D., Zhang Y. . J. Electrochem. Soc. [J], 1995, **142**: 2 551—2 554
- [9] Ohzuku T., Kitagawa M., Hirai T. . J. Electrochem. Soc. [J], 1990, **137**: 769—775
- [10] Ammundsen B., Burns G. R. . J. Phys. Chem. B [J], 1999, **103**: 5 175—5 180
- [11] Whit W. B., DeAngelis B. A. . Spectrochim. Acta [J], 1967, **23A**: 985—995
- [12] Lutz H. D., Becker W. . J. Raman Spectroscopy [J], 1989, **20**: 99—103

Effects of Al Doping on the Spinel Structure of $\text{Li}[\text{Mn}(\text{Al})]_2\text{O}_4$

GONG Jie^{1,2,3*}, YANG Jing-Hai^{1,2}, WANG Chun-Zhong¹,
WEI Ying-Jin¹, ZONG Zhan-Guo², CHEN Gang¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130023, China;

2. Institute of Solid States Physics, Jilin Normal University, Siping 136000, China; 3. Changchun Institute of

Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract The mixtures of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and Mn_3O_4 with different molar ratios, x [$x = n(\text{Al}) / n(\text{Mn} + \text{Al}) = 0, 0.025, 0.050, 0.10, 0.150, 0.20$] were prepared by the coprecipitation method. The mixtures were sintered at 700°C after mixed with LiNO_3 . The XRD and Raman results show that the mixtures are the single phase spinel $\text{Li}[\text{Mn}(\text{Al})]_2\text{O}_4$ with Al content, x , between 0 and 0.20. The crystal parameter decreases, the lattice vibration energy increases, the bond of $\text{Mn}(\text{Al})-\text{O}$ becomes stronger, and the structure stability is enhanced when Al content increases.

Keywords Spinel structure; Lattice vibration; Combination energy All rights reserved (E. d. h. k. // G) www.cnki.net