

同步辐射 XAFS 研究高比能 LiMn_2O_4 材料的局域结构*

闫文胜¹⁾ 王文楼²⁾ 吴敏昌²⁾ 韦世强^{1)†}

¹⁾ 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

²⁾ 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

(2001 年 12 月 29 日收到, 2002 年 3 月 7 日收到修改稿)

用 EXAFS 和 XANES 技术研究了高温固相反应法合成尖晶石结构的 LiMn_2O_4 中 Mn 原子的局域结构受到焙烧温度的影响. XANES 结果表明, B_1 峰和 B_2 峰强度分别与 Mn^{3+} , Mn^{4+} 的含量高低相关. 焙烧温度愈高, B_1 峰的强度愈大. EXAFS 给出的结构参数结果进一步表明, LiMn_2O_4 (673 K) 的 Mn - O 第一配位和 Mn-Mn 第二配位的无序度 σ_1 (0.0059nm) 和 σ_2 (0.0092nm) 分别小于及大于 LiMn_2O_4 (973 K) 的 σ_1 (0.0066nm) 和 σ_2 (0.0081nm), LiMn_2O_4 (1073 K) 的 σ_1 (0.0064nm) 和 σ_2 (0.0079nm), 说明低温焙烧的 LiMn_2O_4 (673 K) 样品中 Mn 原子的局域配位环境结构与高温焙烧的 LiMn_2O_4 (973 K) 和 LiMn_2O_4 (1073 K) 的相比有较大差异. 前者为 LiMn_2O_4 和 Li_2MnO_3 (或 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$) 两种混合物相, 后者为正尖晶石结构的 LiMn_2O_4 单一物相.

关键词: XAFS, 局域结构, 尖晶石 LiMn_2O_4

PACC: 6110, 8630F

1. 引 言

随着微电子技术的发展, 需求小型二次电源的电子产品和便携式声像设备日益增加. 嵌锂化合物因具有电池电压高、比能量大、循环寿命长、自放电小以及有利于生态环境保护等优点而成为新一代高比能蓄电池. 近年来, 以锂嵌入过渡金属氧化物的化合物 Li_xMO_2 ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ 等) 和具有钙钛矿结构的 La-Sr-Mn-O 化合物作为电池的阴极材料而受到广泛地重视^[1-8]. 尤其是尖晶石结构的 LiMn_2O_4 具有毒性低、成本低等特点而成为最有发展前景的阴极材料之一^[9-12].

目前, 合成尖晶石结构的 LiMn_2O_4 材料的方法主要有高温固相反应法^[13-16]、熔融浸渍法^[17, 18]、溶胶-凝胶法^[19, 20]、沉淀法^[21]等. 在高温固相反应法中, 焙烧温度是合成尖晶石结构 LiMn_2O_4 的重要因素, 它直接影响产物的结构、粒度大小、 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 的

相对比值^[1], 并且直接影响其作为阴极材料时的电化学容量和循环性能^[22].

了解阴极材料的结构是研究其充、放电机理的关键. Massarotti 等人曾利用 XRD 研究了由 MnO 和 Li_2CO_3 混合物焙烧生成的 LiMn_2O_4 产物结构^[23], 发现产物为混合的 LiMn_2O_4 和 Li_2MnO_3 两种物相. Treuil 等人也用 XAFS 和 XPS 技术研究了 LiMn_2O_4 产物的局域结构与焙烧温度之间的关系, 他们报道 Mn^{3+} 的含量随着焙烧温度的升高而增加, 观察到 Mn^{3+}O_6 的 Mn - O 八面体配位的局域扭曲程度大于 Mn^{4+}O_6 八面体的^[1]. Shiraishi 等人还通过原位 XAFS 技术研究了充放电过程中 LiMn_2O_4 的 Mn 原子的局域结构和 Mn 的价态的变化, 认为 XANES 的主吸收峰和其肩峰分别对应着 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} ^[12], 然而 Amundsen 等人用从头计算方法对 Mn 的 XANES 进行了计算, 认为主吸收峰和肩峰并不对应于 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} , 而是与 Mn 原子的局域环境结构有关^[9].

XAFS 技术是确定原子局域环境结构的强有力

* 中国科学院“百人计划”和国家自然科学基金委“九五”人才基金资助的课题.

† 联系人: Tel: 0551 - 3601997(O), Fax: 0551 - 5141078, E-mail: sqwei@ustc.edu.cn

手段,它对吸收原子周围的元素种类和短程序有着很高的灵敏度^[24],现在已广泛应用于晶态、非晶态、纳米材料等体系的局域结构研究^[25-26]。本文利用 XAFS 技术研究在不同温度下高温固相反应法合成尖晶石结构的 LiMn_2O_4 中 Mn 原子周围的局域结构,获得 Mn 原子的局域环境结构特点及其随焙烧温度的变化规律,明确具有良好的高比能性能的 LiMn_2O_4 的结构,建立其结构与性能的关系。

2. 实 验

在大气条件下,纳米颗粒 $\beta\text{-MnO}_2$ 与 LiOH (分析纯)以摩尔比为 $\text{Li}:\text{Mn}=1:2$ 的配比进行充分混合后,置于氧化铝坩埚中,在箱式炉中焙烧。焙烧温度为 673 K,焙烧时间为 24h,然后自然降温而制备得到样品,记为 $\text{LiMn}_2\text{O}_4(673\text{ K})$ 。取部分 $\text{LiMn}_2\text{O}_4(673\text{ K})$ 样品分别在 973 K 和 1073 K 下再热处理 5h,热处理后的样品分别记为 $\text{LiMn}_2\text{O}_4(973\text{ K})$ 和 $\text{LiMn}_2\text{O}_4(1073\text{ K})$ 。粉末 x 射线衍射分析得到三个样品的 XRD 谱只出现对应于尖晶石 LiMn_2O_4 相。晶胞参数(根据 XRD 数据计算所得)分别为 0.8137nm, 0.8224nm 和 0.8224nm。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4(673\text{ K})$ 样品的衍射峰相当宽化且较弱,随处理温度的增加,衍射峰强度显著增加且变得较尖锐。透射电镜观察表明 $\text{LiMn}_2\text{O}_4(673\text{ K})$ 样品的尺度为 10 nm 左右, $\text{LiMn}_2\text{O}_4(973\text{ K})$ 样品约为 60 nm, $\text{LiMn}_2\text{O}_4(1073\text{ K})$ 样品为微米级颗粒。定性地说,粉末 x 射线衍射所得样品的颗粒大小与透射电镜观察的结果基本一致。

样品中 Mn 原子的 K 吸收边的 XAFS 谱在合肥国家同步辐射实验室(NSRL)的 U7C 光束线 XAFS 实验站上室温测量,NSRL 的储存环能量和最大电流强度分别为 0.8 GeV 和 160 mA。单色器为 $\text{Si}(111)$ 平面双晶,探测器为充入 Ar/N_2 混合气的电离室,采用透射法和 Keithley Model 6517 Electrometer 直接测量由光电离产生的电荷值收集数据。XAFS 实验数据用中国科学技术大学 Zhong 等人编写的 USTCXAFS3 软件包进行分析处理^[27]。

3. 结 果

图 1 是在不同焙烧温度下制得的 LiMn_2O_4 样品中 Mn 的 K 吸收边的近边吸收谱,图 2 是与之相对

应的一阶微分谱。由 Tosell^[28]和 Bell^[29]等人的研究结果, A_1 和 A_2 分别对应电子由基态到 t_{2g} 和 e_g 能级的跃迁,峰强很弱是因为 $1s \rightarrow 3d$ 的跃迁是禁止的。 B 峰是由 $1s$ 到具有类 p 性质的 t_{1u} 能级的跃迁产生的。由于在 LiMn_2O_4 中存在着两个不同的 Mn 位置, B 峰劈裂为 B_1 、 B_2 两峰。 C 峰和 D 峰分别对应于 $1s \rightarrow 4p$ 的跃迁和中心吸收原子与近邻配位原子的多重散射作用。由图 2 可见, $A(A_1, A_2)$ 、 C 和 D 峰不随着焙烧温度发生明显变化,但 B 峰(B_1, B_2)却发生了较大的变化。当焙烧温度从 673 K 升至 973 K 时, B_1 与 B_2 峰的相对强度变化尤为显著, B_1 的强度明显增加;这表明 $\text{LiMn}_2\text{O}_4(673\text{ K})$ 样品中 Mn 原子的局域结构与 $\text{LiMn}_2\text{O}_4(973\text{ K})$ 样品中存在着较大差别。当焙烧温度进一步升高到 1073 K 时, $\text{LiMn}_2\text{O}_4(1073\text{ K})$ 样品的 B_1 峰的强度仍略有增加。

图 3、图 4 为各种焙烧温度的 LiMn_2O_4 样品的 Mn K 吸收边的 EXAFS 振荡函数 $k^3 \chi(k)$ 和其经过快速 Fourier 变换后获得的径向结构函数(RDF)。显而易见,在 $\text{LiMn}_2\text{O}_4(673\text{ K})$ 样品的 RDF 曲线中,在 0.1 至 0.3nm 范围出现了两个强的配位峰,在 0.147nm 处的配位峰是第一近邻的 Mn-O 配位峰,在 0.24nm 处的是第二近邻的 Mn-Mn 配位峰,并且第二近邻的 Mn-Mn 配位峰的强度为第一近邻的 Mn-O 配位峰的 60% 左右。当焙烧温度升至 973 K 时,样品的 RDF 曲线与 $\text{LiMn}_2\text{O}_4(673\text{ K})$ 的相比发生了明显的变化,第一近邻的 Mn-O 配位峰的强度降低了 30% 左右,第二近邻的 Mn-Mn 配位峰的强度却升高了 30% 左右,并且 Mn-O 配位峰和 Mn-Mn 配位峰的峰位分别向高 R 移动了 0.003 和 0.01nm。同时,在 $\text{LiMn}_2\text{O}_4(973\text{ K})$ 的 RDF 曲线中,第二近邻的 Mn-Mn 配位峰的强度为第一近邻的 Mn-O 配位峰的 130% 左右。这表明 $\text{LiMn}_2\text{O}_4(973\text{ K})$ 样品中的 Mn 原子的局域配位环境结构与 $\text{LiMn}_2\text{O}_4(673\text{ K})$ 的差异很大。当焙烧温度进一步升高到 $\text{LiMn}_2\text{O}_4(1073\text{ K})$ 时,它的 RDF 曲线形状和强度与样品 $\text{LiMn}_2\text{O}_4(973\text{ K})$ 的 RDF 相近,表明 $\text{LiMn}_2\text{O}_4(1073\text{ K})$ 样品中的 Mn 原子的局域配位结构与 $\text{LiMn}_2\text{O}_4(973\text{ K})$ 的相似。

为了获取三种不同样品中 Mn 原子最近邻配位的结构参数,利用 Hanning 和矩形窗函数的组合形式在 R 空间中选择合适的窗函数对图 3 的径向结构函数进行 Fourier 滤波处理后得到第一配位壳层 Mn-O 和第二配位壳层 Mn-Mn 的 EXAFS 信号。通

过设置适当的配位原子距离、配位数、无序因子等结构参数 (R, N, σ) 的拟合范围, 用 EXAFS 函数的基本公式^[30], 模拟退火法作为判据进行拟合实验曲线^[31]. 振幅 $|F(k, \pi)|$ 和相移函数 $\delta(k)$ 从 FEFF7^[32] 得到. 拟合的结果如图 5 和图 6 所示, 图中实线表示实验曲线, 用空心圆圈表示拟合曲线, 得到的结构参数列于表 1.

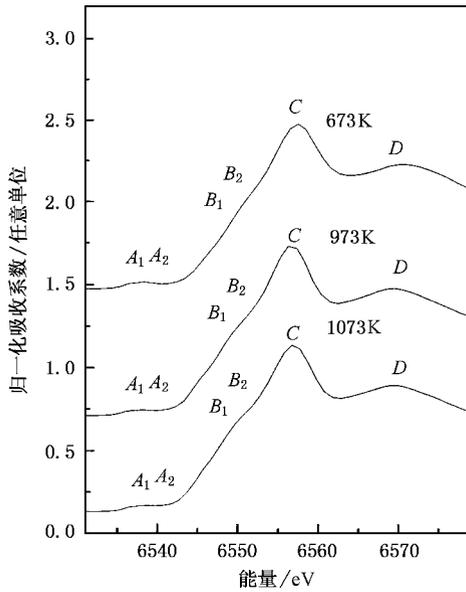


图 1 样品的 Mn 的 K 边近边谱

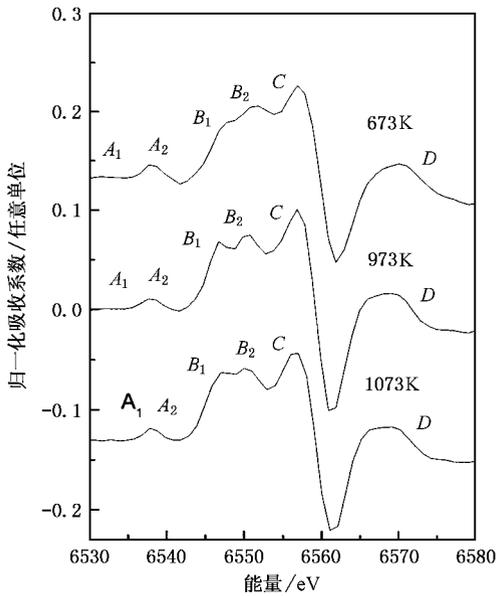


图 2 样品的近边结构—阶微分谱

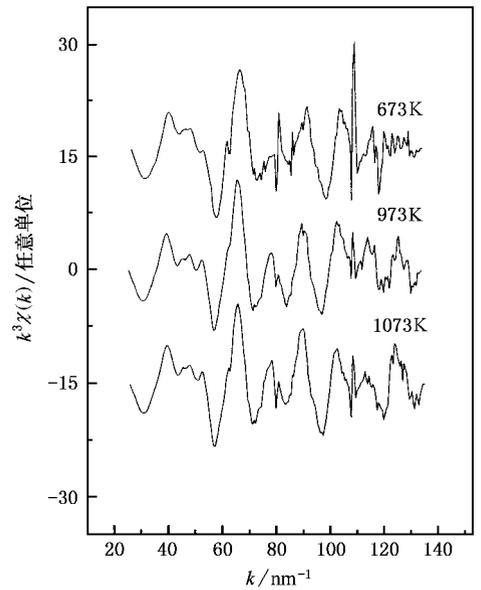


图 3 样品的 Mn 边的 EXAFS 谱

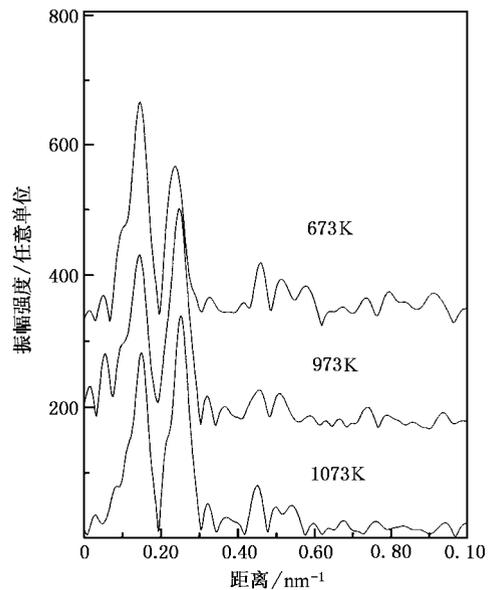


图 4 样品的径向结构函数谱

表 1 LiMn₂O₄ 的 Mn-O, Mn-Mn 配位壳层的结构参数

Sample	Pair type	R/nm	σ/nm	N
673 K	Mn-O	0.191	0.0059	5.8
	Mn-Mn	0.287	0.0092	4.9
973 K	Mn-O	0.192	0.0066	6.0
	Mn-Mn	0.291	0.0081	6.0
1073 K	Mn-O	0.192	0.0064	5.9
	Mn-Mn	0.292	0.0079	6.1

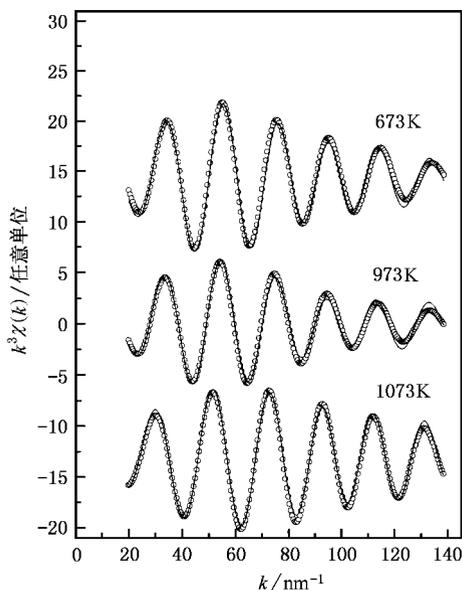


图5 样品的 Mn - O 壳层的拟合结果

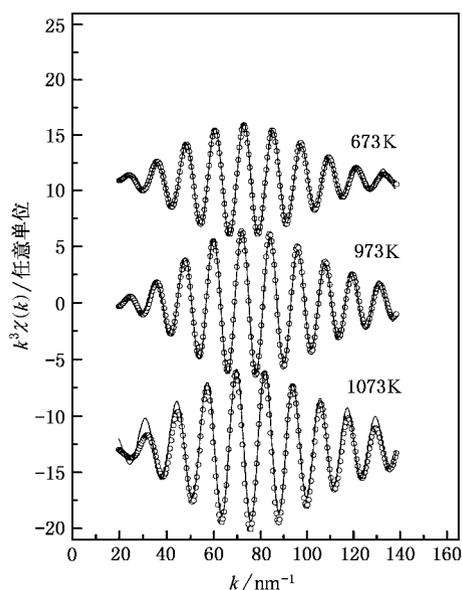


图6 样品的 Mn - Mn 壳层的拟合结果

4. 讨 论

从图4的 Mn 的径向结构函数曲线可知,高温焙烧的 LiMn_2O_4 (973 K)和 LiMn_2O_4 (1073 K)样品的振幅峰形状与低温焙烧的 LiMn_2O_4 (673 K)样品的有很大差别。 LiMn_2O_4 (673 K)样品的 Mn - O 第一配位峰强度大于 LiMn_2O_4 (973 K)和 LiMn_2O_4 (1073 K)样品的,但其 Mn - Mn 第二配位峰强度小于 LiMn_2O_4

(973 K)和 LiMn_2O_4 (1073 K)样品的,并且 LiMn_2O_4 (673 K)样品的 Mn - O 第一配位峰(0.147nm)和 Mn - Mn 第二配位峰(0.24nm)分别比 LiMn_2O_4 (973 K)和 LiMn_2O_4 (1073 K)样品的 Mn - O 第一配位峰(0.150nm)和 Mn - Mn 第二配位峰(0.25nm)小 0.003 和 0.01nm,表明在高温或低温焙烧得到的样品中 Mn 原子的局域结构环境有较大差异。表1的结构参数进一步说明, LiMn_2O_4 (673 K)的 Mn - O 第一配位和 Mn - Mn 第二配位的无序度 σ_1 (0.0059nm)和 σ_2 (0.0092nm)分别小于和大于 LiMn_2O_4 (973 K)的 σ_1 (0.0066nm)和 σ_2 (0.0081nm)及 LiMn_2O_4 (1073 K)的 σ_1 (0.0064nm)和 σ_2 (0.0079nm); LiMn_2O_4 (673 K)的 Mn - O 第一配位壳层的配位数(5.8)与 LiMn_2O_4 (973K)的(6.0)和 LiMn_2O_4 (1073 K)的(5.9)相近,可是 LiMn_2O_4 (673 K)的 Mn - Mn 第二配位壳层的配位数 N (4.9)明显小于 LiMn_2O_4 (973 K)的 N (6.0)和 LiMn_2O_4 (1073 K)的 N (6.1)。从晶态 LiMn_2O_4 , Li_2MnO_3 和 MnO_2 的结构得知, LiMn_2O_4 中 Mn^{3+}O_6 的 Mn - O 八面体配位的局域结构扭曲大于 Li_2MnO_3 和 MnO_2 中 Mn^{4+}O_6 八面体的,并且前者的 Mn - Mn 第二配位壳层中 Mn 配位原子数为 6 个,后两者的 Mn - Mn 第二配位壳层中 Mn 配位原子数分别为 3 和 2 个。 LiMn_2O_4 (973 K)和 LiMn_2O_4 (1073 K)样品的 Mn - Mn 第二配位壳层的配位数分别为 6.0 和 6.1,与正尖晶石结构 LiMn_2O_4 的 Mn-Mn 第二配位壳层的配位数(6)相一致,所以,我们认为在 973 K 和 1073 K 高温焙烧的条件下 $\beta\text{-MnO}_2$ 与 LiOH 反应生成的产物为正尖晶石结构 LiMn_2O_4 ,在 673 K 低温焙烧的条件下, LiMn_2O_4 (673 K)的 Mn - Mn 第二配位壳层中配位数为 4.9,正好介于正尖晶石结构 LiMn_2O_4 和 Li_2MnO_3 (或 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$)的 Mn - Mn 第二配位壳层的 Mn 配位数之间,表明在 673K 的低温焙烧下生成的产物不是单一的尖晶石结构 LiMn_2O_4 ,可能是生成尖晶石结构的 LiMn_2O_4 与 Li_2MnO_3 或 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 混合物相。Massarotti 等人曾利用 XRD 和 EPR 研究了由 MnO 和 Li_2CO_3 混合物焙烧而生成的 LiMn_2O_4 产物的结构^[23],他们发现在空气中于 1073 K 下焙烧 8h 而生成的产物是由 LiMn_2O_4 和 Li_2MnO_3 混合物相组成。他们报道的产物组成与我们的推论基本一致。

长期以来,对 B_1 与 B_2 峰的归属问题存在着争议。Shiraishi 等人曾利用 XANES 技术研究了尖晶石

结构 LiMn_2O_4 的局域结构,他们通过比较 LiMn_2O_4 与 $\beta\text{-MnO}_2(\text{Mn}^{4+})$ 和 $\text{MnPO}_4(\text{Mn}^{3+})$ 中 Mn 的 K 边的 XANES 谱,认为 $B_2(6550\text{ eV})$ 峰和 $C(6560\text{ eV})$ 峰分别对应于 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 产生的信号. 而 Ammundsen 等人用从头计算方法得到了与之不同的结果^[9],他们认为 B_2 峰和 C 峰与 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 完全无关,而是与 Mn 原子的区域配位环境结构有关. 我们的 XANES 结果表明 $B_1(6547\text{ eV})$ 与 $B_2(6552\text{ eV})$ 峰的相对强度随着焙烧温度发生明显变化,当焙烧温度为 973 K 时, B_1 的强度较 673 K 焙烧的明显增加,当焙烧温度进一步升高到 1073 K 时, $\text{LiMn}_2\text{O}_4(1073\text{ K})$ 样品的 B_1 峰强度仍略有增加,即焙烧温度升高, B_1 峰的强度增强. Truil 等人的实验结果表明,高温焙烧 Li-Mn-O 化合物,有利于生成含量高的 Mn^{3+} ^[11]. 综合以上的 XAFS 的拟合结果和 XANES 谱的 B_1 与 B_2 峰的变化规律,我们认为 B_1 峰与 Mn^{3+} 相关, B_2 峰与 Mn^{4+} 相关, B 峰的分裂是由 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}$ 与 $\text{Mn}^{4+}-\text{O}$ 共价键之间的差异造成. Liu^[11] 和

Belli^[26] 等人在利用 XANES 研究尖晶石 LiMn_2O_4 的局域结构时,也提出 Mn 原子的两种不同位置分别对应着 B_1 峰(约 6548 eV)与 B_2 峰(约 6552 eV),他们的这一结果与本文一致.

5. 结 论

以上结果表明,用高温固相反应法将 $\beta\text{-MnO}_2$ 与 LiOH 混合物在不同的焙烧温度下合成的高比能 LiMn_2O_4 的产物结构有较大差异. 在 673 K 低温焙烧后,产物为 LiMn_2O_4 和 Li_2MnO_3 (或 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$) 两种混合物相. 在 973 K 和 1073 K 高温焙烧后,其产物为正尖晶石结构的 LiMn_2O_4 物相. XANES 和 XAFS 的结果表明, B_1 峰和 B_2 峰的强度大小对应于 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的含量高低,我们认为 B 峰的分裂是由于 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}$ 与 $\text{Mn}^{4+}-\text{O}$ 共价键的差异和几何配位环境的不同导致的.

- [1] Treuil N, Labrugere C, Menetrier M, Portier J, Campet G, Deshayes A, Frison J C, Hwang S J, Song S W and Choy J H 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 2100
- [2] Delmas C, Peres J P, Rougier A, Demourges A, Weill F, Chadwick A, Broussely M, Perton F, Biensan P and Willmann P 1997 *J. Power Sources* **68** 120
- [3] Ammundsen B, Jones D J, Roziere J and Burns G R 1996 *Chem. Mater.* **8** 27799
- [4] Thackeray M M, de Kock A, Rossouw M H, Liles D C *et al* 1992 *J. Electrochem. Soc.* **139** 363
- [5] Tarascon J M, Wang E, Shokoohi F K, McKinnon W R and Colson S 1991 *J. Electrochem. Soc.* **138** 2859
- [6] Garcia B, Barboux P, Ribot F, Kahnharari A, Mazerolles L and Baffier N 1995 *Solid State Ionics* **80** 111
- [7] Cao Q P, Wu J, Gu K M, Tang T, Zhang S Y and Dou Y W 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** S268 (in Chinese) [曹庆琪、吴 坚、谷坤明、唐 涛、张世远、都有为 1999 物理学报 **48** S268]
- [8] Xia Z C and Tang C Q 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1518 (in Chinese) [夏正才、唐超群 1999 物理学报 **48** 1518]
- [9] Ammundsen B, Jones D J and Roziere J 1998 *J. Solid State Chem.* **141** 294
- [10] Yamaguchi H, Yamada A and Uwa H 1998 *phys. Rev. B* **58** 8
- [11] Liu R S, Jzng L Y, Chen J M, Tsai Y C, Hwang Y D and Liu R G 1997 *J. Solid State Chem.* **128** 326
- [12] Shiraishi Y, Nakai I, Tsubata T, Himeda T and Nishikawa F 1997 *J. Solid State Chem.* **133** 587
- [13] Enders P, Sack S K L *et al* 1996 *Solid State Ionics* **89** 221
- [14] Tarascon J M, Coowar F, Amatucci G *et al* 1995 *J. Power Sources* **54** 103
- [15] Manev V, Banov B *et al.* 1995 *J. Power Sources* **57** 9
- [16] Xia Y Y and Masaki Y 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 4186
- [17] Yoshio M, Noguchi H *et al* 1995 *J. Power Sources* **54** 483
- [18] Xia Y Y and Masaki Y, 1995 *J. Power Sources* **57** 125
- [19] Liu W and Farrington G C 1996 *J. Electrochem. Soc.* **143** 879
- [20] Sun Y K 1997 *Solid State Ionics* **100** 115
- [21] Bardoux, Tarascon J M, Shokoohi F K, 1991 *J. Solid State Chem.* **94** 185
- [22] Pistoia G, Zang D, Zhang Y 1995 *J. Electrochem. Soc.* **142** 2551
- [23] Massarotti V, Capsoni D and Bini M 1997 *J. Solid State Chem.* **128** 80
- [24] Crozier E D 1995 *Physica B* **208** & **209** 330
- [25] Qi Z M, Shi C S, Wei Y G, Wang Z, Xie Y N and Hu T D 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1318 (in Chinese) [戚泽民、施朝淑、魏亚光、王 正、谢亚宁、胡天斗 2001 物理学报 **50** 1318]
- [26] Yan W S, Fan J W, Li Y Z, Cui H B, Liu W H, Zhang X Y and Wei S Q, 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 758 (in Chinese) [闫文胜、范江玮、李玉芝、崔宏滨、刘文汉、张新夷、韦世强 2001 物理学报 **50** 758]
- [27] Zhong W J and Wei S Q 2001 *Journal of University of Science and Technology of China* **31** 328 (in Chinese) [钟文杰、韦世强 2001 中国科学技术大学学报 **31** 328]

- [28] Tosell J A , Vaughan D J and Johnson K H 1974 *Am. Mineral.* **59** 319
- [29] Belli M , Scafati A , Bianconi A , Mobilio S , Palladino L , Reale A and Burattini E 1980 *Solid State Commun.* **35** 355
- [30] Sayers D E and Bunker B A 1988 *X-ray Absorption , Principles , Applications , Techniques of EXAFS , SEXAFS and XANES* p211 , D C Koningsberger and R Prins , John Wiley and Sons , Inc.
- [31] Sun J W , Wang X G , Yan W S , Xu F Q , Liu W H , Chen C R and Wei S Q , 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1988 (in Chinese) [孙剑威、王晓光、闫文胜、徐法强、刘文汉、陈昌荣、韦世强 2000 物理学报 **49** 1988]
- [32] Rehr J J , Zabinsky S I and Albers R C 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 3397

Local structure of spinel LiMn_2O_4 cathode material studied by x-ray absorption fine structure^{*}

Yan Wen-Sheng¹⁾ Wang Wen-Lou²⁾ Wu Min-Chang²⁾ Wei Shi-Qiang¹⁾†

¹⁾*National Synchrotron Radiation Laboratory ,University of Science & Technology of China ,Hefei 230029 ,China)*

²⁾*Department of Chemical Physics ,University of Science & Technology of China ,Hefei 230026 ,China)*

(Received 29 December 2001 ; revised manuscript received 7 March 2002)

Abstract

The local structures of spinel lithium manganese oxides prepared by means of high temperature solid-phase reaction , were investigated by extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) and x-ray absorption near edge structure (XANES) techniques . The XANES results indicated that the intensities of B_1 and B_2 peaks were related to the contents of Mn^{3+} and Mn^{4+} , respectively . Furthermore , the EXAFS results showed that the Debye-Waller factor σ (0.0059nm) of the first shell of Mn - O coordination in LiMn_2O_4 (673 K) is smaller than those in LiMn_2O_4 (973 K) ($\sigma_1 = 0.0066\text{nm}$) and LiMn_2O_4 (1073 K) ($\sigma_1 = 0.0064\text{nm}$) . In contrast , the σ_2 (0.0092nm) of the second shell of Mn - Mn coordination in LiMn_2O_4 (673 K) is larger than these in LiMn_2O_4 (973 K) ($\sigma_2 = 0.0081\text{nm}$) and LiMn_2O_4 (1073 K) ($\sigma_2 = 0.0079\text{nm}$) . It suggests that there is a large difference in the local structures around Mn atoms between LiMn_2O_4 (673 K) and both of LiMn_2O_4 (973 K) and LiMn_2O_4 (1073 K) . We proposed that LiMn_2O_4 (673 K) is a mixture of LiMn_2O_4 and Li_2MnO_3 (or $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$) , and LiMn_2O_4 or LiMn_2O_4 (1073 K) is spinel LiMn_2O_4 .

Keywords : XAFS , local structure , spinel LiMn_2O_4

PACC : 6110 , 8630F

^{*} Project supported by the " 100 people plan " of Chinese Academy of Sciences and National Natural Science Foundation Committee .

[†] correspondence : Tel 0551-3601997 (O) Fax 0551-5141078 e-mail :sqwei@uste.edu.cn