

$\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ 晶体中 Co^{3+} 电子态的变化及对结构演化的影响

郝万军¹⁾ 李 畅¹⁾ 魏英进¹⁾ 陈 岗¹⁾ 许 武²⁾

¹⁾ 吉林大学汽车材料教育部重点实验室和材料科学系, 长春 130023)

²⁾ 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130022)

(2001 年 12 月 25 日收到, 2002 年 9 月 4 日收到修改稿)

研究了应用于锂二次电池正极的新型高能量密度存储材料 $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ ($x = 0.1-0.5$) 的磁性. 发现 Al^{3+} 的掺杂可导致 Co^{3+} 中 d 电子自旋态发生变化, 即有部分 d 电子进入高自旋态. 伴随 Co^{3+} 中电子状态的改变, 材料结构演化也发生了相应变化, 表现为 c/a 比增大明显减缓, 较好地解释了材料结构对 Vegard 定律的正偏离. 这对材料的微观结构与性能设计具有重要意义.

关键词: 锂电池材料; $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$, 磁性, 自旋态, 结构演化

PACC: 8100, 3130, 6110

1. 引 言

$\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ 材料是一种新型高能量密度存储锂二次电池正极材料, 相比于传统的正极材料 LiCoO_2 , 具有更高的工作电压、更高的能量密度以及更轻的重量和更低的价格. 自从 Ceder 等^[1] 在 Nature 上首次提出该材料以来, 得到人们广泛关注^[2,3], 被认为是有望代替传统的 LiCoO_2 材料的新的“量子工程”材料^[1]. 我们采用溶胶-凝胶(sol-gel)方法成功地合成了这种新型材料^[4], 并采用 Raman 光谱及 x 射线衍射(XRD)方法研究了掺 Al 后 $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ 材料的结构演化^[5,6].

为进一步研究 Al^{3+} 掺杂对材料的影响, 本文研究了 $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ 的磁性. Co 及以 Co^{3+} 为中心的过渡金属配合物的磁性研究人们作了较多工作^[7-12], 而固溶体 $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ 材料由于刚刚提出, 其磁性尚无人研究. 估计其原因主要在于 Co^{3+} 外层为 6 个 d 电子, 皆位于 t_{2g} 轨道, 属低自旋态, 对结构影响不大, 故不为人重视. 本文研究发现, Al^{3+} 掺杂可导致 Co^{3+} 中 d 电子自旋态发生变化: 从完全的低自旋态进入到混合自旋态, 即有部分 d 电子进

入高自旋态的 a_{1g} 轨道. 而 Co^{3+} 电子自旋态的改变导致材料微观结构发生变化, 较好地解释了材料结构对 Vegard 定律的正偏离. 这对材料的微观结构与性能设计具有重要意义.

2. 样品制备

将适量的硝酸铝、硝酸钴和碳酸锂按比例溶于一定量的水中, 边搅拌边加入一定量的柠檬酸, 使之形成均匀透明的溶液. 加热蒸发掉部分水后, 最终形成溶胶. 将溶胶在 120°C 下烘干, 形成凝胶, 将凝胶研细后以 $100^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 的升温速率在指定温度下烧结完成.

3. 实验仪器

磁性测量

采用美国 VSM CONTROLLTER MODEL 7300 型振动样品磁强计. 磁场范围 $\pm 8 \times 10^5 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$, 时间常量为 0.1s, 扫描时间为 10min.

x 射线测试

采用日本理学 D/max-rA 型转靶 x 射线衍射仪.

* 教育部留学回国基金(批准号(2002)科技字(236))资助的课题.

工作条件:管压为 50kV,管流为 150mA,CuK α 线, $\lambda = 0.15405\text{nm}$,石墨单色器,为 DS:1 $^\circ$,SS:1 $^\circ$,RS:0.6mm,RS $_m$ D.6mm.测试条件:步宽为 0.02 $^\circ$,停留时间为 0.2s,量程为 4000,扫描范围(2θ):10 $^\circ$ —75 $^\circ$.

4. 结果与讨论

如图 1(a)(b)(c)(d)(e)所示,为 700 $^\circ\text{C}$ 烧

结的 $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ 材料($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ 对应样品 A, B, C, D, E)的 H - M 曲线.可以看出(a)(b)(d)(e)图呈较好的线性,为顺磁性.而(c)图在顺磁性基础上,出现了微弱的铁磁性,且各样品皆为不饱和磁矩.

其顺磁磁化率计算结果见表 1.从数值看,磁化率比较低.与 ABO_3 结构化合物 LaCoO_3 中的 Co^{3+} 的相比,量级相同,值稍大^[13].

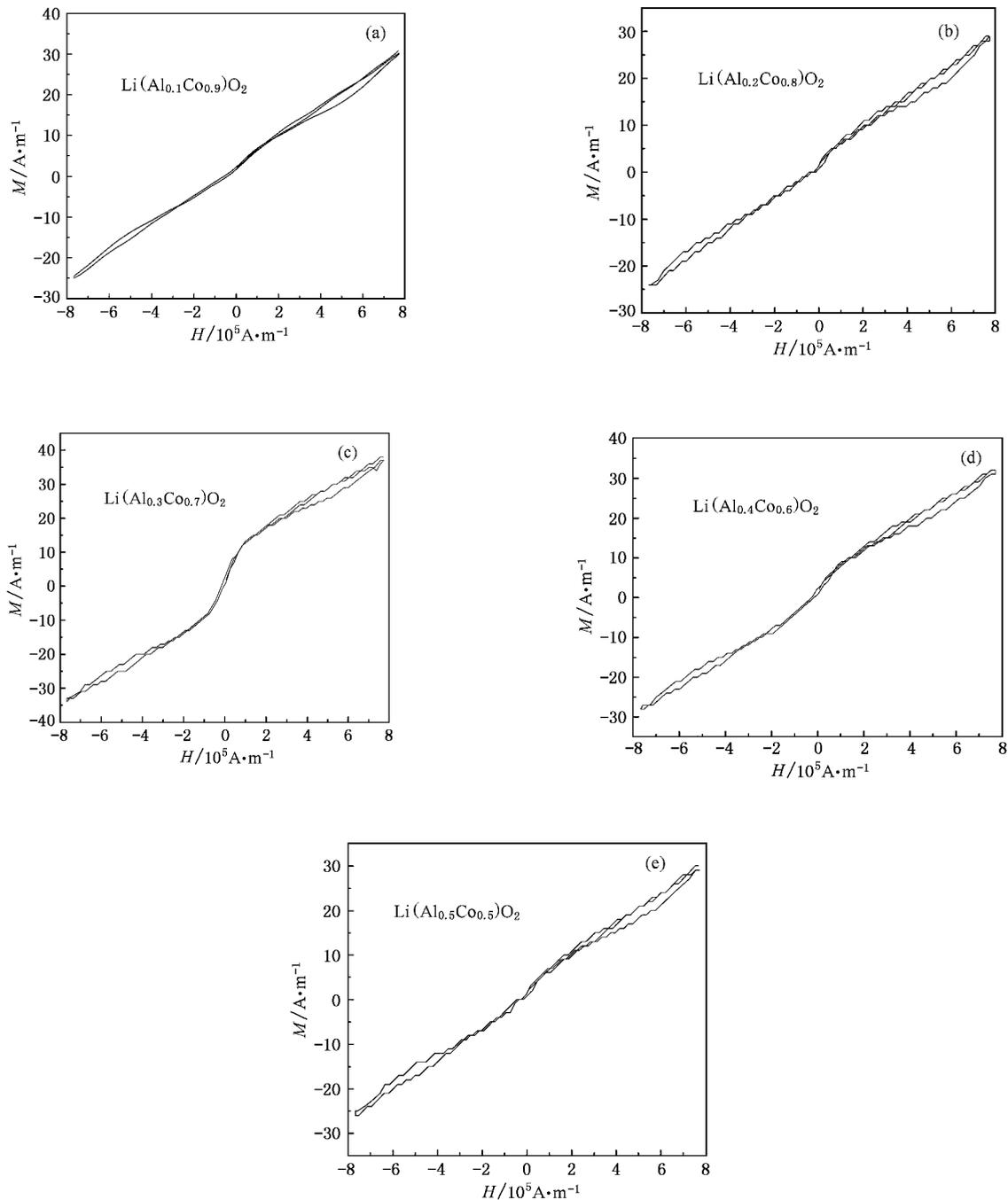


图 1 700 $^\circ\text{C}$ 烧结的 $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ 材料的 M - H 曲线

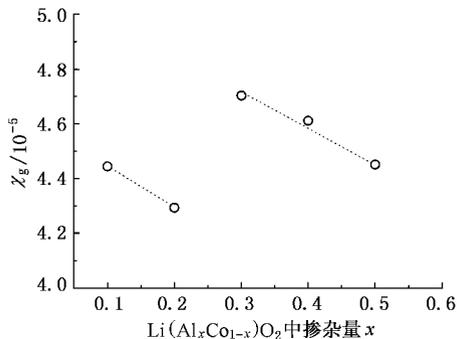
表 1 各样品磁化率

样品	A	B	C	D	E
$\chi_g/10^{-5}$	4.444	4.292	4.703	4.610	4.451

各样品磁化率的变化规律如图 2 所示.从图 2 上可以明显看出,随 Al^{3+} 掺杂的增多,材料的磁性呈减弱趋势.但在 $x = 0.3$ 时,材料 $\text{Li}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7})\text{O}_2$ 出现磁化率异常突变,增大之后,又逐渐减弱.这说明 Al^{3+} 的掺杂可能引起了 $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ 材料中某个具有磁性质的元素的磁矩变化,造成磁化率的突然增大.由于

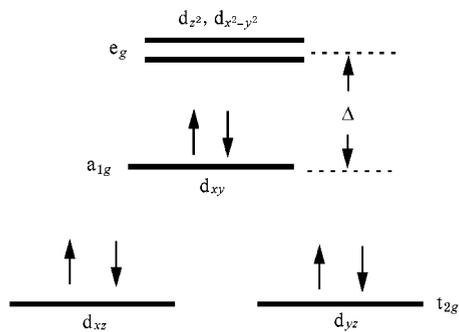
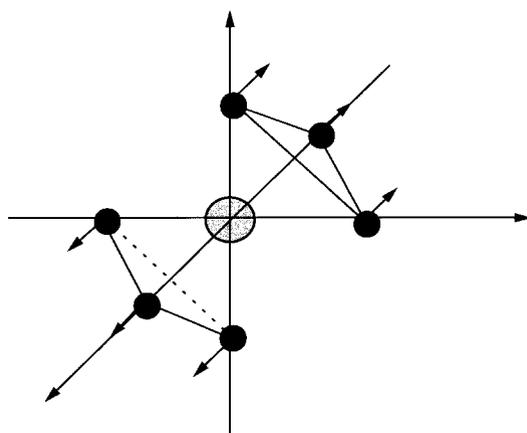
$$\chi_M = \chi'_M + \chi_M(\text{金属原子实}) + \chi_M(\text{配体}) + \chi_M(\text{其他离子}),$$

所以对 $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ 材料而言, Al^{3+} , O^{2-} , Li^+ 离子的磁化率在 10^{-6} 量级以下,对材料整体磁导率贡献微乎其微. $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ 材料的磁化率主要来源只能是 Co^{3+} . 对于过渡金属配合物,其轨道磁矩发生淬灭,顺磁性主要来源于自旋磁矩.因此, $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ 材料磁化率增大的原因可能在于 Al^{3+} 的掺杂引起了 Co^{3+} 中 d 电子自旋态发生了改变.

图 2 不同 Al^{3+} 掺杂下 $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ 材料磁化率变化

从 $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ 材料磁化率变化曲线上看, $\text{Li}(\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.7})\text{O}_2$ 的磁化率突然增大,已超出误差范围,确实是一个突变.按规律来讲,随 Co^{3+} 的减少和 Al^{3+} 的增多, $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ 材料磁化率应逐渐降低.但图 2 中并未出现预计的结果.这表明 Co^{3+} 或其他金属离子的电子态发生了变化.从材料的磁化率变化看, Co^{3+} 中 d 电子自旋态可能由于 Al^{3+} 的掺杂发生了变化. $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ 晶体结构属于 $R\bar{3}m$ 空间群^[1], 晶体分子局部 $\text{Co}-\text{O}$ 六配位构型为 D_{3d} 点群^[14]. 图 3 为一般情况下 Co^{3+} 电子自旋排布图, 6 个 d 电子分别位于 t_{2g} 和 a_{1g} 轨道上, 属低自旋状态.

分析 D_{3d} 轨道能级和电子排布图 3 和图 4 即 D_{3d}

图 3 Co^{3+} 电子自旋排布图图 4 D_{3d} 点群结构形变图

点群结构形变图,可以知道,随 Al^{3+} 的增多, $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ 晶体 c 轴拉长,配位原子出现对 d_z^2 , $d_x^2-y^2$ 轨道的远离和偏移,必然导致 d_z^2 , $d_x^2-y^2$ 能级不断下降.但为了保持晶体场能不变(XRD 实验和计算已证明,随 Al^{3+} 掺杂的增多,晶格参量虽发生变化,但晶体内部结合力不变^[4,6]),必然造成配位原子相互靠近缩紧.这在结构上造成 a 轴缩短,使 d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} 轨道能级上升.而 d_{xy} 能级不断上升,能级间隔 Δ 将不断减小.这极有可能在 Al^{3+} 掺杂到一定含量时, a_{1g} 低轨道上的两个 d 电子有部分克服分裂能 Δ 进入到较高的 e_g 空轨道上去.从而形成低-高混合自旋态,使 $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ 材料自旋磁矩发生突变,也造成磁化率发生跃变.而接着随磁性离子 Co^{3+} 的减少,在混合自旋态状态下, $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ 材料磁性又逐渐减小.

磁性的变化实际上将影响结构的变化.从理论上分析,由于自旋态的突然变化,材料的结构也将发生突变.这将从 $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ 材料结构 c/a 比变

化上得以验证.

如图 5 所示,为 700°C 烧结的 $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ 材料的 c/a 图.从图 5 上可以发现,结构 c/a 随 Al^{3+} 掺杂的增多,确实在 $x = 0.3$ 处有明显的斜率变化,并严重偏离 Vegard 定则. XRD 谱和 Raman 光谱分析表明^[5,6],700°C 烧结的 $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ 材料为单一相, ICP 分析表明,材料成分配比准确.因此,分析其结构的突变,与图 2 所示规律有惊人的符合.也再次证明了 Al^{3+} 的掺杂导致 Co^{3+} 中电子自旋态发生了突变.

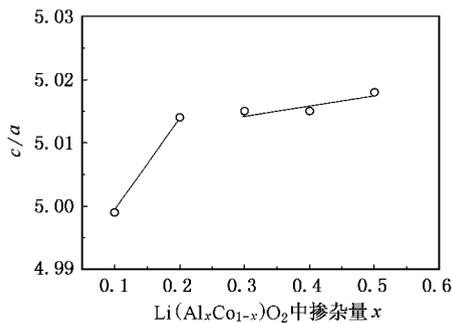


图 5 700°C 烧结的 $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ 晶体结构 c/a 比随 x 的变化

Co^{3+} 中电子自旋态的突变导致 $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ 材料结构的变化,其原因在于随 Al^{3+} 掺杂的增多,

c 轴拉长, a 轴缩短,当 Co^{3+} 中电子自旋态的突变后, Co^{3+} 中电子能级升高,使层间结合能加大,必然导致 c 轴拉长减缓.这样,材料结构对 Vegard 定律的正偏离得到较好地解释.实际上,电子自旋态变化导致晶格常量发生变化体现在很多方面,如人体血红蛋白中作为血红素辅基的 Fe^{2+} 具有载氧能力,其 3d 电子为低自旋排布,离子半径相对小,能嵌入卟啉环平面内,而脱氧后 3d 电子为高自旋排布,离子半径相对增大,不能再嵌入卟啉环平面内.另外,元素周期表中从 Ca^{2+} 到 Zn^{2+} 离子半径的起伏,也与电子自旋态变化有关.

5. 结 论

1. Al^{3+} 的掺杂改变了 Co^{3+} 的电子结构,使 Co^{3+} 的 d 电子自旋态发生变化,出现混合自旋态.有一部分进入高自旋态.
2. 高自旋态出现将增强材料的顺磁性.
3. 电子混合自旋态的出现促使材料结构发生突变,材料结构对 Vegard 定则的严重偏离得到解释.
4. 部分 d 电子进入高自旋态,将增大电子活性,这预示材料在结构稳定的条件下,将有好的电化学性能.

- | | |
|--|---|
| <p>[1] Ceder G <i>et al</i> 1998 <i>Nature</i> 392 694</p> <p>[2] Jang Y H, Huang B Y <i>et al</i> 1999 <i>J. Electrochem. Soc.</i> 146 862</p> <p>[3] Goodenough J B and Manivannan V 1998 <i>Denki Kagaku</i> 12 1173</p> <p>[4] Shi Y, Hao W, Chen G 2000 <i>Chem. J. Chin. Universities</i> 4 497 (in Chinese) 史延慧、郝万军、陈 岗 2000 高校化学学报 4 497]</p> <p>[5] Chen G, Hao W J <i>et al</i> 2000 <i>J. Mater. Res.</i> 3 583</p> <p>[6] Hao W, Shi Y, Chen G 2001 <i>Chem. J. Chin. Universities</i> 2 21 (in Chinese) 郝万军、史延慧、陈 岗 2001 高校化学学报 2 21]</p> <p>[7] Thornton G, Tofield B C <i>et al</i> 1982 <i>Solid State Commun.</i> 44 1213</p> <p>[8] Richter L, Bader S D <i>et al</i> 1980 <i>Phys. Rev. B</i> 22 3059</p> | <p>[9] Asai K, Gehring P <i>et al</i> 1989 <i>Phys. Rev. B</i> 40 10982</p> <p>[10] Thornton G, Owen I W <i>et al</i> 1991 <i>J. Phys. Condens. Matter</i> 3 417</p> <p>[11] Wang W Q, Yang F M, Wang J L <i>et al</i> 2001 <i>Acta Phys. Sin.</i> 50 752 (in Chinese) 王文全、杨伏明、王建立等 2001 物理学报 50 752]</p> <p>[12] Zhou X, Liang Y Q, Wang H <i>et al</i> 2001 <i>Acta Phys. Sin.</i> 50 159 (in Chinese) 周 勋、梁永青、王 海等 2001 物理学报 50 159]</p> <p>[13] Bhide V G, Rajoria D S, Rao G R and Rao C N R 1971 <i>Phys. Rev. B</i> 3 1021</p> <p>[14] Minoru Inaba, Yasutoshi Iriyama <i>et al</i> 1997 <i>J. Raman Spectrosc.</i> 28 613</p> |
|--|---|

Transformation of electronic state of Co^{3+} and its influence on the structural development in $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$

Hao Wan-Jun¹⁾ Li Chang¹⁾ Wei Ying-Jin¹⁾ Chen Gang¹⁾ Xu Wu²⁾

¹⁾ Key Laboratory of Automobile Materials, Ministry of Education and Department of Materials Science, Jilin University, Changchun 130023, China

²⁾ Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

(Received 25 December 2001 ; revised manuscript received 9 September 2002)

Abstract

In this paper we have studied the magnetism of a new cathode material with a high energy density, $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ ($x = 0.1\text{—}0.5$), which is used in rechargeable lithium batteries. We found that doping Al can change the spin state of d electron in Co^{3+} , leading to the emergence of high spin d electrons. Accompanied with this, there are also some changes of the structure development which is indicated by the obviously decreasing rate of the increasing value of c/a . This explains the positive deviation of the structure from the Vegard law. This is very important to the design of the microstructure and properties of materials.

Keywords : lithium battery material, $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$, magnetism, spin, structure development

PACC : 8100, 3130, 6110

* Project supported by the Science Research Foundation for Returned Overseas Chinese Scholars, the National Education Ministry of China (Grant No. [2002] 126).