

研究简报

LiNi_{1-x}M_xVO₄ 的红外光谱和拉曼光谱研究

赖琼钰* 卢集政 苏晓波 晏方勇 黄莉

(四川大学化学学院, 成都 610064)

吉晓洋

(四川大学分析测试中心, 成都 610064)

关键词: LiNi_{1-x}M_xVO₄ VO₄ 四面体 IR 光谱 Raman 光谱
分类号: O614

近年来, 锂与过渡金属形成的含氧尖晶石化合物作为锂离子电池正极活性物质的研究已有很多报道, 其中反尖晶石 LiNiVO₄ 作为正极活性物质组成的 Li/LiNiVO₄ 电池电压高达 4.8V (vs. Li)^[1] 因而引起人们对这类化合物的关注。LiNiVO₄ 是一种立方晶体, 空间群为 *Fd3m*, 在反尖晶石结构中各种原子占有的位置分别为: 锂和镍 (16*d*, 1/2, 1/2, 1/2), 钒 (8*a*, 1/4, 1/4, 1/4) 以及氧 (32*a*, *x*, *x*, *x*), 可以表示为 [V]_{tetra}[Li, Ni]_{octa}O₄^[2]。我们采用一种新的湿化学路线, 低温合成了单相 LiNiVO₄^[3]。为进一步改善性能, 我们采用此法合成了八面体位中的镍部分被取代的固溶体 [V]_{tetra}[Li, Ni_{1-x}M_x]_{octa}O₄ (M = Fe, Co)。I-II-V 钒酸盐 LiMVO₄ (M = Ni, Co, Cu) 的红外光谱特性已有人进行过研究^[4], 但以 LiNiVO₄ 为宿主的掺杂固溶体, 其红外光谱及拉曼光谱特征, 掺杂与谱带位移的关系, 目前尚未见报道, 本文对此进行了一些研究。

1 实验部分

1.1 LiNi_{1-x}M_xVO₄ (M = Fe, Co) 合成

将 Li₂CO₃, NH₄VO₃, MCO₃ (M = Fe, Co, Ni) 固体粉末按物质的量比 Li: Ni: M: V = 1: (1-x): x: 1 研磨混合, 采用文献^[3]湿法合成。

1.2 对照样制备

NiO 由 Ni(OH)₂ 于 800℃ 分解制备, V₂O₅ 由

NH₄VO₃ 于 550℃ 分解制得。

1.3 样品测试

样品的 IR 光谱采用美国 PE 公司 16pc FTIR 红外光谱仪测试, 扫描范围 400~4000cm⁻¹。样品 Raman 光谱采用美国 SPEX 1403 型激光拉曼仪测试, KBr 压片, 激光功率 220mW, 狭缝宽度 600×4, 180°散射角, 扫描范围 100~2000cm⁻¹。采用日本理学 D/max-rA X 射线衍射仪测试样品物相, Cu Kα 辐射, 40kV, 110mA, λ = 0.154nm。

2 结果和讨论

2.1 LT-LiNiVO₄ 的 IR 光谱

样品 LiNiVO₄、NiO 和 V₂O₅ 的 IR 光谱图如图 1 所示, 其中图 1(a) 为采用湿化学路线制备的草酸盐前驱物经 450℃ 低温烧结 3h 合成的样品 (表示为 LT-LiNiVO₄) 的 IR 光谱图。图 1(b) 和图 1(c) 分别是作为对照样的自制样品 NiO 和 V₂O₅ 的红外光谱, 其物相均由 XRD 分析所确定。由图 1 结果可知 LT-LiNiVO₄ 的 IR 光谱在 600~850cm⁻¹ 有一宽而强吸收带, 在此吸收带中有一些小劈裂峰, 分别位于 647、790 和 830cm⁻¹ 处, 这种复杂的吸收带可以归属于 VO₄ 四面体中的氧离子同时键合两类阳离子 (Li⁺ 和 Ni²⁺) 所引起的不对称伸缩振动^[4]。LT-LiNiVO₄ 为立方晶体^[3], V₂O₅ 属于正交晶系, 晶体由 [VO₅] 四方锥共边连接而成^[5], 虽然在这两种晶体

收稿日期: 2001-09-06。收修改稿日期: 2002-01-14。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29871021)。

* 通讯联系人。E-mail: laiqy@sc.homeway.com.cn

第一作者: 赖琼钰, 女, 56 岁, 教授, 博导; 研究方向: 无机非金属材料。

中钒的价态主要为 +5 价, 但由于 V-O 键处于不同的结构环境中而呈现出不同的 IR 吸收带形和位置。NiO 为 NaCl 型立方晶体, Ni^{2+} 离子处于氧离子密堆积所组成的正八面体间隙中^[5], LT-LiNiVO_4 中的 Ni^{2+} 离子也处于氧离子密堆积所组成的正八面体间隙中, 二者有一定的结构类似性, 反映在图 1(a) 中位于 1094 和 1172 cm^{-1} 处的两个峰, 对应于图 1(b) 中 1099 和 1176 cm^{-1} 。由于 Ni^{2+} 离子在两种晶体中所处的结构环境有一定的差异而引起了吸收峰的微小位移, 但仍然可将图 1(a) 中的这两个小峰归属于 Ni-O 伸缩振动吸收峰。

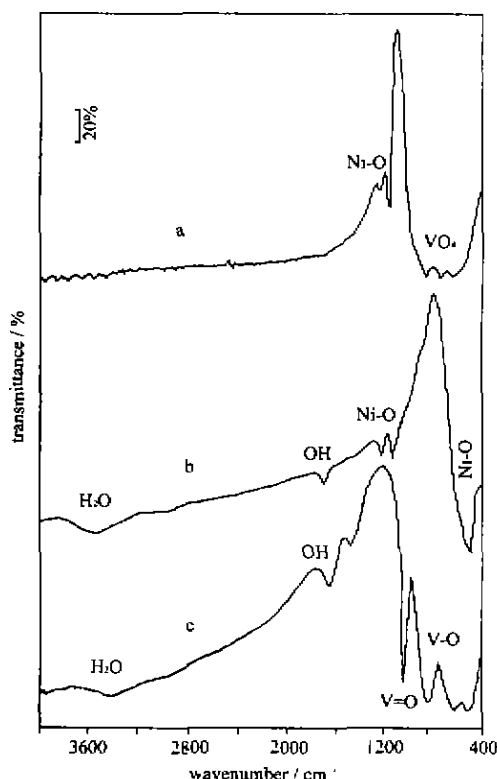


图 1 样品的红外光谱

Fig. 1 IR spectra of the samples

(a): LT-LiNiVO_4 , (b): NiO ,
(c): V_2O_5

2.2 $\text{MT-LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$ 的 IR 光谱

由湿化学法制备的草酸盐前驱物, 经 650℃ 中温烧结 3h 合成的样品 LiNiVO_4 和 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$), 表示为 $\text{MT-LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$ 的 IR 光谱如图 2 所示。图 2(a) 和图 2(b) 分别为八面体位中 Ni^{2+} 被 Fe^{2+} 和 Co^{2+} 部分取代产物的 IR 光谱图, 图 2(c) 实际即为未被取代的宿主 MT-LiNiVO_4 的 IR 光谱图。与图 1(a) LT-LiNiVO_4 的 IR 光谱相比较, 图 2(c)

中 MT-LiNiVO_4 的 IR 光谱位于 600 ~ 850 cm^{-1} 的 VO_4 四面体吸收带变窄, 三个分别位于 630, 735 和 810 cm^{-1} 的劈裂小峰更加明显, 这与温度升高, 晶体结晶度更好有关。随着 Ni^{2+} 部分被 Fe^{2+} 和 Co^{2+} 取代, 图 2(a) 和图 2(b) 中 VO_4 四面体吸收带中均产生了四个劈裂小峰, 它们分别位于 632, 721, 756 和 820 cm^{-1} (图 2(a)) 以及 631, 717, 747 和 816 cm^{-1} (图 2(b))。虽然 VO_4 吸收带的位置随掺杂变化较小, 但仍可以观察到此吸收带从图 2(a) 到图 2(b), 再到图 2(c) 移向低波数的情况。 VO_4 吸收带中劈裂峰随掺杂增多的现象可以认为是由于尖晶石化合物中八面体位离子被部分取代后, 晶体对称性降低, 这些离子出现的有序和无序现象对晶体 IR 谱产生较大影响, 导致 IR 活性模式数增加, 从而使吸收谱带数增加^[6]。取代后的固溶体可以表示为 $[\text{V}]_{\text{tetra}}[\text{Li}, \text{Ni}_{1-x}, \text{M}_x]_{\text{octa}}\text{O}_4$, Fe^{2+} , Co^{2+} 和 Ni^{2+} 均位于氧离子八面体场中。在 HS 状态下, 它们的离子半径分别为 0.078, 0.075 和 0.069 nm^[5], 由于八面体位中镍部分被铁和钴取代, 离子半径有所减小, 在 M-O-V 振动模式中, M-O 键核间电子云密度有所增大, 而使得 VO_4 四面体中 V-O 键核间电子云密度减小, 从而导致 VO_4 四面体吸收带稍向低波数位移。图 1(a) 中归属于 Ni-O 伸缩振动相距较近的 1094 和 1172 cm^{-1} 两个小峰随

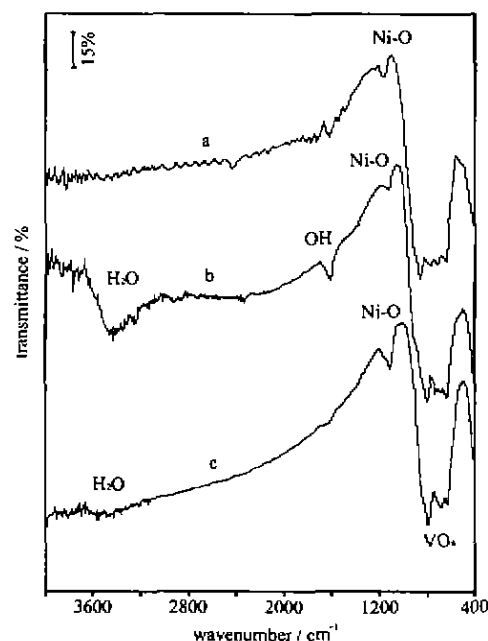


图 2 $\text{MT-LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$ 的红外光谱

Fig. 2 IR spectra for $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$

(a): $\text{M} = \text{Fe}$, $x = 0.2$; (b): $\text{M} = \text{Co}$, $x = 0.2$;
(c): $\text{M} = \text{Ni}$, $x = 0$

合成样品烧结温度的提高合并成 1118cm^{-1} 一个吸收峰,如图 2(c)所示。从图 2(a)和图 2(b)可清楚地看到,当晶体中 Ni^{2+} 被 Fe^{2+} 或 Co^{2+} 离子部分取代后,该峰明显减弱。

2.3 $\text{MT-LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$ 的 Raman 光谱

中温烧结样品 $\text{MT-LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 的 Raman 光谱如图 3 所示,其中图 3(a)、图 3(b)和图 3(c) 分别为掺铁, 掺钴以及未掺杂样品的 Raman 光谱。与 IR 谱相比,样品的 Raman 光谱较尖锐,其中最强峰分别位于 790 和 824cm^{-1} (图 3a), 786 和 818cm^{-1} (图 3b) 以及 786 和 816cm^{-1} (图 3c)。这些峰分别与图 2(a)~图 2(c) 中 $650\sim 850\text{cm}^{-1}$ 范围的强 IR 吸收峰相对应,这些峰可归属于 VO_4 四面体中 V-O 键振动的 Raman 位移峰,即内模振动峰。对于 $\text{MT-LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$, 在其 IR 光谱和 Raman 光谱中都观察到了相同的谱带,由相互排斥规则可以肯定该化合物缺乏对称中心^[7]。由于拉曼效应与极化率有关,红外效应与电偶极矩有关,改变极化率的振动与改变偶极矩的振动是不相同的,因而在此吸收带出现的 IR 吸收峰位置与 Raman 吸收峰位置不完全相同是可以理解的。虽然在此吸收带峰位有点差异,但图 3 所示的 Raman 光谱从图 3(a)到图 3(c) 呈现出图 2 中图 2(a)到图 2(c) 的相似变化规律,即 VO_4 四面体的 Raman 吸收峰位置随

$\text{MT-LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$ 中 M 为铁、钴、镍顺序向低波数微小位移。由于拉曼位移光谱与红外吸收光谱一样,也是反映分子振动-转动能级间的跃迁特征的,所以上述出现在图 3 中强吸收带的 Raman 位移也可以用对图 2 中位于 $650\sim 850\text{cm}^{-1}$ 强吸收带中 IR 吸收峰位移的解释来理解。另外,我们还可以看到图 3 中三种化合物位于 330cm^{-1} 附近均有较弱的 Raman 峰,这应归属于与 VO_4 四面体变角振动有关的峰,由图可见八面体间隙中二价阳离子的改变对此峰位置几乎没有影响。在这里值得提到的一点是,掺杂样品的 IR 光谱中(图 2), 1118cm^{-1} 处的 Ni-O 伸缩振动峰,在图 3 中相应的 Raman 吸收峰没出现,显然是由于该振动模的极化率很小之故。还要提到的一点是,由于掺杂样品较未掺杂样品颜色加深,吸收增加,散射光减弱,因而出现图 3 中掺杂样品的 Raman 光谱强度较弱的结果。

3 结 论

采用湿化学法制备的干凝胶可分别在 450°C 和 650°C 烧结温度下合成反尖晶石钒酸盐 LiNiVO_4 和 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$)。产物的 IR 光谱和 Raman 光谱结果表明,钒以 VO_4 形式存在。铁和钴取代 LiNiVO_4 中镍对 V-O 键振动的频移产生影响。

参 考 文 献

- [1] George Ting-Kuo Fey, Wu Li, Dahn J. R. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, **141**, 2279.
- [2] Gonzalez C., Gaitan M., Lopez M. L. et al *J. Mater. Sci.*, **1994**, **29**, 3458.
- [3] LAI Qiong-Yu (赖琼钰), LU Ji-Zheng (卢集政), LIANG Xing-Long (梁兴龙) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **2000**, **21**(2), 190.
- [4] Preudhomme J., Tarte P. *Spectrochimica Acta*, **1972**, **28A**, 69.
- [5] ZHOU Gong-Du (周公度) *Inorganic Structural Chemistry, Inorganic Chemical Series, Vol. 11* (无机结构化学, 无机化学丛书, 第十一卷), Beijing: Science Press, **1982**, p138.
- [6] Gillot B., Kharroubi M. *J. Solid State Chem.*, **1991**, **91**, 375.
- [7] Levine I. N., Translated by XU Guang-Zhi (徐广智), ZHANG Jian-Zhong (张建中), LI Bi-Qin (李碧钦) *Molecular Spectroscopy (分子光谱)*, Beijing: Higher Education Press, **1985**, p282.

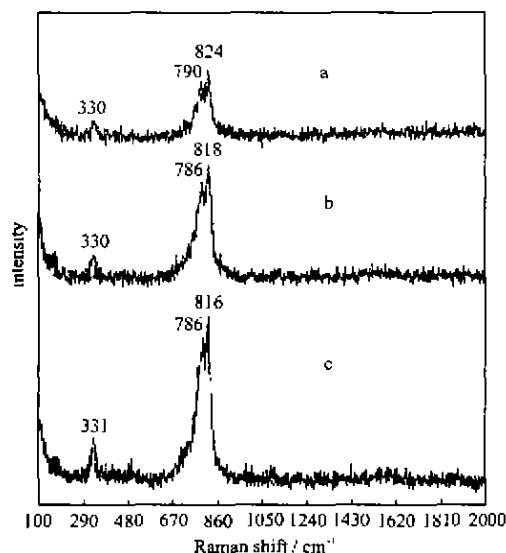


图 3 $\text{MT-LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$ 的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra for $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$.

(a): $\text{M} = \text{Fe}$, $x = 0.2$; (b): $\text{M} = \text{Co}$, $x = 0.2$;
(c): $\text{M} = \text{Ni}$, $x = 0$

- [8] Long D. A., Translated by GU Ben-Yuan (顾本源), XU Zheng-Yi (许政一), LI Chen-Xi (李晨曦) *Raman Spectroscopy* (拉曼光谱), Beijing: Science Press, 1983, p208.

Study of IR and Raman Spectra for $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$

LAI Qiong-Yu* LU Ji-Zheng SU Xiao-Bo YAN Fang-Yong HUANG Li

(Chemical College of Sichuan University, Chengdu 610064)

Ji Xiao-Yang

(Analysis Measurement Center of Sichuan University, Chengdu 610064)

The vanadates of $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) containing VO_4 tetrahedrons were synthesized by soft chemical method through a new mild liquid route. The samples sintered at 450°C for 3h and at 650°C for 3h are named for LT- LiNiVO_4 and for MT- $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$ respectively. All of the products were measured by X-ray diffraction, IR and Raman spectra respectively. In comparison with IR spectra of V_2O_5 and NiO , the LT- LiNiVO_4 has a strong and broad IR absorption band of VO_4 tetrahedrons located at $600 \sim 850\text{cm}^{-1}$ with three small splitting peaks corresponding to the asymmetry stretching vibrations of V-O bonds. The results of IR and Raman spectra for MT- $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$ show that the cations of Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} have the influences on the frequency shifts of the V-O vibrations.

Keywords: $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$ VO_4 tetrahedrons IR spectra Raman spectra