

# Röntgenographische, thermoelektrische, und IR-spektroskopische Untersuchung des Spinellsystems $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$

VON D. ARNDT, K. MÜLLER, B. REUTER, UND E. RIEDEL

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Deutschland*

Received July 20, 1973

The spinels of the system  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) have been prepared at 700–750°C from  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  and  $\text{MnV}_2\text{O}_4$ . The lattice constants decrease linearly with increasing  $x$ . In the region  $x > 0.75$ , the  $d$ -electrons of V should be delocalized as the V–V distances are lower than the critical V–V separation of 2.94 Å. Experimentally, the samples with  $x > 0.6$  show no IR absorption bands and the Seebeck coefficient is near zero. The Seebeck coefficient can be described with a model of intermediate polarons and can be expressed by the equation  $\Theta = 198 \log \left[ 1 + \frac{(1-x)^2}{x} \right]$ .

## Einleitung

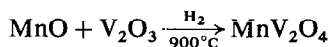
Mischkristallssysteme vom Typ  $\text{Li}_x\text{Me}_{1-x}(\text{V}_2\text{O}_4)$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) sind bisher mit den Kationen Co (1), Fe (2), Mg (3, 4), und Zn (5) dargestellt worden. In dieser Arbeit soll über das System  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$  berichtet werden.

Diese Systeme sind von theoretischem Interesse, da mit wachsenden  $x$ -Werten ein kontinuierlicher Übergang von einem Halbleiter  $\text{MeV}_2\text{O}_4$  (Me = Co, Fe, Mg, Mn, und Zn) mit lokalisierten  $d$ -Elektronen zu dem metallischen Leiter  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  mit freien Elektronen erfolgt. Nach Goodenough (6) kann eine Delokalisierung von  $d$ -Elektronen durch Kationen–Kationen-Wechselwirkungen zustande kommen. Die Delokalisierung erfolgt bei einem kritischen Kationen–Kationen-Abstand. Für oxidische Vanadinsysteme ist bei V–V-Abständen unterhalb des kritischen V–V-Abstandes von 2.94 Å metallisches Verhalten zu erwarten. In den Systemen  $\text{Li}_x\text{Me}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$  wird der kritische V–V-Abstand bei  $x > 0.55$  bis  $x > 0.75$  unterschritten.

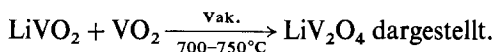
## Darstellung und Analyse der Substanzen

Aus den Ausgangssubstanzen  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  p. a. (Merck),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  puriss. (Fluka),

und Ammoniummetavanadat p. a. (Merck) wurden zunächst die Zwischenverbindungen  $\text{MnO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$ , und  $\text{LiVO}_2$  dargestellt. Daraus wurden die Spinelle  $\text{MnV}_2\text{O}_4$  und  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  nach den Festkörperreaktionen



und



Zur Darstellung der Mischkristalle wurden  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  und  $\text{MnV}_2\text{O}_4$  in entsprechenden Molverhältnissen gemischt und bei 700–750°C im Vakuum getempert.

Zur Analyse der Reaktionsprodukte wurden der Vanadinegehalt und der Oxydationsgrad von Vanadin nach einer Methode von Reuter, Jaskowsky, und Laqua (7) bestimmt. In der Tabelle I werden die experimentellen Werte mit den theoretischen Werten verglichen.

## Untersuchungsmethoden

Zur Bestimmung der kristallographischen Eigenschaften wurden Goniometeraufnahmen mit Au als Eichsubstanz unter Verwendung von  $\text{Cr}_{K\alpha}$ -Strahlung und Debye–Scherrer-Aufnahmen angefertigt.

Zur Bestimmung der Thermokraft der

TABELLE I

VERGLEICH THEORETISCHER V-GEHALTE UND V-OXYDATIONSZAHLEN MIT DEN ANALYSEERESULTATEN DES SYSTEMS Li<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

x	V-Ox. <sub>th.</sub>	V-Ox. <sub>an.</sub>	V-Geh. <sub>th.</sub> Gew. %	V-Geh. <sub>an.</sub> Gew. %
0	3.000	2.99 <sub>3</sub>	46.14	46.1 <sub>9</sub>
0.05	3.025	3.02 <sub>4</sub>	46.65	46.5 <sub>3</sub>
0.1	3.050	3.05 <sub>6</sub>	47.14	47.2 <sub>5</sub>
0.2	3.100	3.09 <sub>8</sub>	48.24	48.3 <sub>3</sub>
0.3	3.150	3.14 <sub>2</sub>	49.36	48.9 <sub>3</sub>
0.4	3.200	3.20 <sub>2</sub>	50.54	50.6 <sub>6</sub>
0.5	3.250	3.24 <sub>9</sub>	51.77	51.7 <sub>7</sub>
0.6	3.300	3.31 <sub>6</sub>	53.06	52.7 <sub>8</sub>

Sinterkörper wurden die integralen Thermospannungen zwischen 20 und 130°C mit einem Röhrenvoltmeter (Hewlett-Packard 412 A) nach dem Prinzip der heißen Sonde gemessen. Die integralen Thermospannungen sind im untersuchten Meßbereich linear von der Temperatur abhängig, der Anstieg ergibt den Seebeck-Koeffizienten.

Die IR-Spektren wurden an einem Beckmann-Gerät IR 12 im Wellenzahlenbereich zwischen 200 und 1200 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Als Proben wurden Preßlinge verwendet, die aus einer vermahlenden Mischung von 2 g CsJ und 4 mg Spinell bestanden.

**Messergebnisse und Diskussion  
Kristallchemische Eigenschaften**

Das Spinellsystem Li<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bildet im untersuchten Mischkristallbereich 0 ≤ x ≤ 1 eine lückenlose Mischkristallreihe. Rönt-

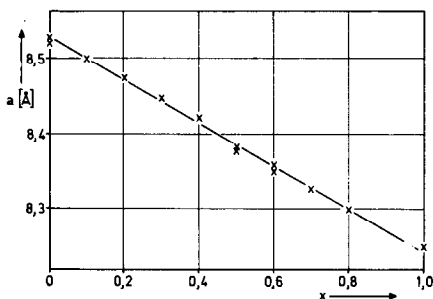


FIG. 1. Gitterkonstanten a im System Li<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

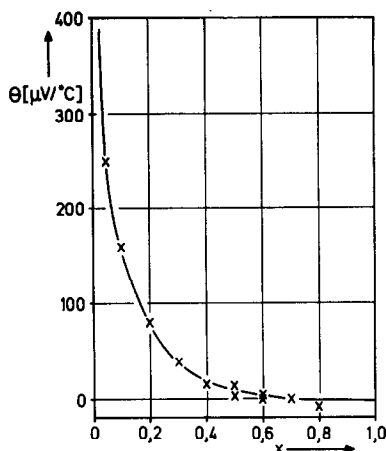


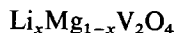
FIG. 2. Thermokraft Θ im System Li<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

geninterferenzen von Fremdphasen wurden nicht beobachtet. Die Endkomponenten MnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (8) und LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (3) besitzen Normalstruktur. Der Gitterkonstantenverlauf (Fig. 1) zeigt, daß die Vegardsche Regel erfüllt ist. Daher kann man annehmen, daß in der Mischkristallreihe auf Tetraederplätzen ein kontinuierlicher Ersatz von Mn durch Li erfolgt.

**Thermoelektrische Eigenschaften**

Die Thermokraftwerte (Fig. 2) zeigen bis x = 0.5 positive Vorzeichen und sind ab x = 0.6 nur wenig von Null verschieden.

Jaskowsky, der als erster den Spinell LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und das Mischkristallsystem



dargestellt und untersucht hat (9), gelang es mit der Beziehung

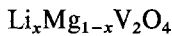
$$\Theta = 198 \log \left[ 1 + \frac{(1-x)^5}{x} \right]$$

die Thermokraft des Systems zu beschreiben (4). Diese Gleichung, die auch von Goodenough (10) angegeben wird, erhält man aus der für Polaren gültigen Beziehung

$$\Theta = 198 \log \frac{N-p}{p} + A,$$

wenn die Konzentration der Polaronen p = x - die Konzentration der mit Polaronen besetzt,

baren Plätze  $N = 2x + (1 - x)^5$  und die Transportkonstante  $A = 0$  beträgt. Während die Polaronenkonzentration aus der chemischen Zusammensetzung des Systems folgt, ist  $N$  eine für das System charakteristische Modellgröße. In  $N$  wird durch den Term  $2x$  der Einfluß der Li-Ionen und durch den Term  $(1 - x)^5$  der Einfluß der Mg-Ionen berücksichtigt.  $(1 - x)^5$  ist gleich der Konzentration der Mg-Ionen, bei denen die vier benachbarten tetraedrisch angeordneten  $A$ -Plätze nur mit Mg-Ionen besetzt sind. In  $\text{MgV}_2\text{O}_4$  ist diese Anordnung bei allen Mg-Ionen vorhanden. Für  $\text{MgV}_2\text{O}_4$  beträgt daher  $N = 1$ ; im Durchschnitt ist also ein Vanadinion mit einem halben Defektelektron besetzbar. Nach diesem Modell sind im System



nicht kleine Polaronen vorhanden, die lokalisierten  $\text{V}^{4+}$ -Ionen entsprechen, sondern mittelgroße Polaronen, die an Vanadincluster fixiert sind, deren Auftreten von einer bestimmten geometrischen Anordnung der Mg-Ionen abhängt. Schon bei  $x$ -Werten um 0.5 ist die Konzentration  $(1 - x)^5$  praktisch Null, damit verschwinden die Vanadincluster, die Defektelektronen sind delokalisiert, die Thermokraft wird Null. Goodenough (10) nimmt an, daß  $\text{V}_4$ -Cluster vorliegen, während Jaskowsky (11)  $\text{V}_{12}$ -Cluster für wahrscheinlich hält.

Mit den für das System  $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$  geltenden Modellvorstellungen läßt sich auch das System  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$  interpretieren. Figur 3 zeigt, daß sich die Thermokraft des Systems mit der Beziehung

$$\Theta = 198 \log \left[ 1 + \frac{(1 - x)^5}{x} \right]$$

beschreiben läßt. Zum Vergleich sind die Meßwerte des Systems  $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$  (4) ebenfalls eingetragen. Beide Systeme zeigen in ihren thermoelektrischen Eigenschaften analoges Verhalten.

Metallische Leitung sollte nach Goodenough (6) bei Unterschreitung des V-V-Abstandes von 2.94 Å erfolgen. Dieser kritische V-V-Abstand wird im System  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$  bei der Zusammensetzung  $x \sim 0.75$  ( $a = 8.32$  Å) erreicht. In Übereinstimmung damit wird die Thermokraft im Bereich  $0.6 \leq x \leq 0.8$  praktisch Null (Fig. 1).

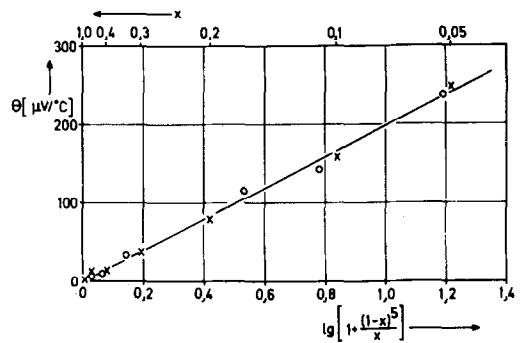


FIG. 3. Thermokraft  $\Theta$  in Abhängigkeit von  $\lg [1 + (1 - x)^5/x]$  für die Systeme  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$  ( $x$ ) und  $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$  (4). Die ausgezogene Gerade hat die theoretische Steigung  $198 \mu\text{V}/\text{Grad}$ .

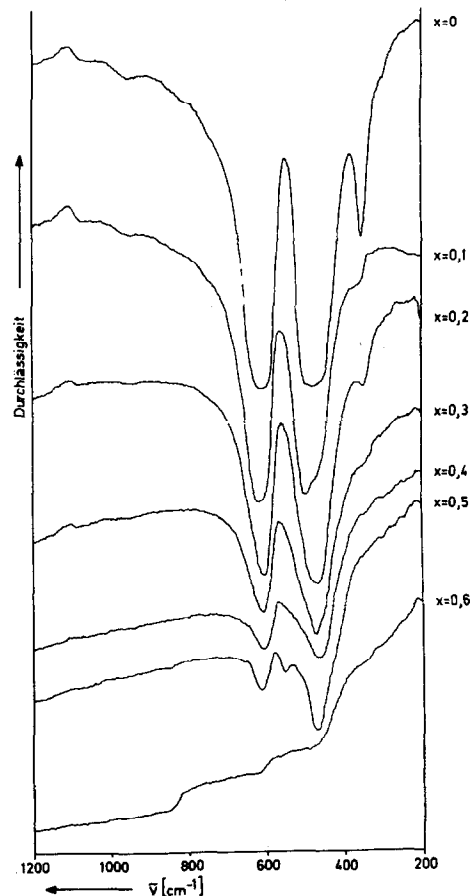


FIG. 4. IR-Spektren im System  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ .

### IR-Spektroskopische Messungen

Aufgrund gruppentheoretischer Überlegungen (12) sind für Spinelle vier IR-Banden zu erwarten. Figur 4 zeigt die IR-Spektren der untersuchten Mischkristalle. Die Lage der Banden ändert sich nur wenig mit  $x$ . Die Intensitäten der drei Banden  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ , und  $\nu_3$  (außerhalb des Meßbereiches ist bei kleinen Wellenzahlen noch die Bande  $\nu_4$  zu erwarten) nehmen mit steigendem  $x$  ab, und ab  $x = 0.6$  sind die Spektren bandenfrei. Auch am System  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$ – $\text{LiV}_2\text{O}_4$  konnten Reuter und Müller (5) zeigen, daß bei den Substanzen mit V–V-Abständen  $< 2.94 \text{ \AA}$  die IR-Banden verschwinden. Die IR-Untersuchung scheint daher zur Bestimmung des Überganges vom halbleitenden zum metallischen Verhalten geeignet.

### Acknowledgment

Dem Senator für Wirtschaft von Berlin und dem

Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Literaturverzeichnis

1. D. B. ROGERS, J. B. GOODENOUGH, UND A. WOLD, *J. Appl. Phys.* **35**, 1069 (1964).
2. D. ARNDT, Dissertation, TU–Berlin, 1972.
3. B. REUTER UND J. JASKOWSKY, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **70**, 189 (1966).
4. J. JASKOWSKY, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **70**, 199 (1966).
5. B. REUTER UND K. MÜLLER, *Naturwissensch.* **54**, 164 (1967).
6. J. B. GOODENOUGH, *J. Appl. Phys.* **37**, 1415 (1966).
7. B. REUTER, J. JASKOWSKY, UND W. LAQUA, *Z. Anal. Chem.* **214**, 185 (1965).
8. R. PLUMIER, *C.R. hebd. Séances Acad. Sci.* **255**, 2244 (1962).
9. J. JASKOWSKY, Dissertation, TU–Berlin, 1963.
10. J. B. GOODENOUGH, *Mat. Res. Bull.* **5**, 621 (1970).
11. J. JASKOWSKY, private Mitteilung.
12. W. B. WHITE UND B. A. DE ANGELIS, *Spectrochim. Acta* **23A**, 985 (1967).