

## 电化学嵌锂尖晶石型 $\text{Li}_x\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$ 的电子结构

陈俊明\* 黄建顺

(中国科学院上海冶金研究所, 上海, 200050)

Mössbauer 谱学研究了  $\text{Li}|\text{LiClO}_4\text{-PC}|\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$  电池放电过程中阳极反应电子在阴极  $\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$  中的分布得出, 一小部分电子进入氧化铁八面体  $\text{FeO}_6$  的  $t_{2g}$  非键轨道成为跳变电子, 大部分电子则进入较高能量的反键轨道。

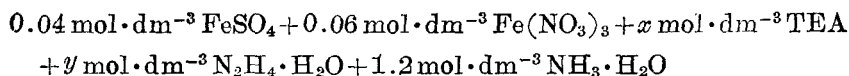
**关键词:**  $\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$ ; 锂电池; Mössbauer 谱学; 电子结构; 阴极反应。

尖晶石型  $\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$  系指化学计量的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\omega=0$ ), 非化学计量的  $\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$  ( $\frac{1}{3}>\omega>0$ ) 和  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\omega=\frac{1}{3}$ )。因其在新型蓄电池——锂有机电解质电池中具有高比容量, 高库仑效率和高循环速率等综合优点, 被认为是较理想的阴极材料<sup>[1-4]</sup>。

虽然  $\text{Li}|\text{LiClO}_4\text{-PC}|\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$  电池已接近实用阶段, 它的总反应, 锂的电化学嵌入反应  $x\text{Li}+\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4\rightleftharpoons\text{Li}_x\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$  和阳极过程  $\text{Li}\longrightarrow\text{Li}^++\text{e}^-$  是清楚的, 但是有关阴极反应的细节, 如“阳极溶解下来的锂离子在阴极氧化铁晶格中如何布居?”, “阳极反应电子经外电路来到阴极将怎样影响氧化铁的电子结构?”等都还不清楚。本文拟采用 Mössbauer 谱学来探讨后一问题。

## 实 验

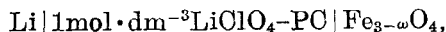
**$\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$  的制备** 由于常用的共沉淀法制得的四氧化三铁往往表面吸附  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$  等杂质离子, 并且在制备过程中, 常有部分  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ , 为了获得更纯净的四氧化三铁, 本文采用添加配位剂的方法进行制备, 按体系



通过调节配位剂 TEA 和  $\text{N}_2\text{H}_4$  的浓度  $x$ ,  $y$  来控制体系中活性  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  的比例。体系在  $80^\circ\text{C}$  保温 24 h 后, 沉淀用去离子水充分清洗, 再真空干燥, 最后可获得不同  $\omega$  的非化学计量  $\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$ 。

将制得的  $\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$  在空气中  $300^\circ\text{C}$  氧化, 得到  $\omega=\frac{1}{3}$  的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。限于篇幅和便于深入讨论, 本文任取  $\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$  中  $\omega=0.15$  和  $\omega=0.33$  两种样品作为代表进行讨论。

**嵌锂  $\text{Li}_x\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$  的制备** 采用室温电化学嵌锂法, 电池的初始状态为:



其中 PC 为 1, 2-丙二醇碳酸酯 (Propylene Carbonate), 系将市售化学纯级试剂经真空

550—1000 Pa分馏, 取 90—100°C 馏份。LiClO<sub>4</sub> 系将分析纯级试剂 LiClO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O 在 100—120°C 下真空干燥 8 h 或以上, 以达到完全脱去结晶水。将上述无水 LiClO<sub>4</sub> 溶于分馏提纯后的 PO 中, 配成 1 mol·dm<sup>-3</sup> 的 LiClO<sub>4</sub>-PO 有机电解质溶液。

体系的锂阳极系金属锂片压于镍网上。Fe<sub>3-ω</sub>O<sub>4</sub> 阴极系取研细的 Fe<sub>3-ω</sub>O<sub>4</sub> 粉 (对于 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 另加 5w/0 试剂级干燥石墨粉用来增加导电性), 用无水 PO 充分调和使其成为糊状, 再均匀涂在面积为 7×7 mm 的清洁干燥的镍网上, 真空干燥后称准重量。

为避免潮湿空气的影响, 电池在充惰性气体的干燥手套箱中装配。所有电极在装配前均经真空干燥 12 h 以上。

采用恒电流法嵌锂 ( $i=0.05\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  或  $0.25\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), 每摩尔 Fe<sub>3-ω</sub>O<sub>4</sub> 中锂嵌入摩尔数  $x$  按库仑法计算

$$x = \frac{ItM}{FW},$$

式中  $I$  为放电电流;  $t$  为放电时间;  $M$  为所采用的氧化铁的分子量;  $W$  为阴极氧化铁重量;  $F$  为法拉第常数。

根据文献[2], 计算所得的  $x$  值与采用原子吸收光谱实测的相差约 3% 左右。

**Mössbauer 谱测定** 不同程度放电后的 Li <sub>$x$</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Li <sub>$x$</sub> Fe<sub>3-ω</sub>O<sub>4</sub> 样品, 用滤纸小心吸干后, 随即置于充满干燥惰性气体的样品室中进行 Mössbauer 谱测定, 谱仪如文献[5]所述, 源为约 20 mCi 的 Co<sup>57</sup>(Pd), 测试温度 300 K。

Mössbauer 谱线的计算机拟合解谱采用分块矩阵方法, 利用自编的程序在 TRS-80 型微机上运行<sup>[6]</sup>。同质异能移位系相对于标准 α-Fe 谱线的中心。参数误差系参照文献[7], 设参数估计值趋近于正态分布下推导确定的。文中有效位数是根据拟合结果的误差来取舍的,  $I$ 、 $S$  和  $Q$ 、 $S$  取 2 位,  $H_{int}$  和  $S$  取 4 位。

## 结果及讨论

**样品 Fe<sub>3-ω</sub>O<sub>4</sub> 和 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Mössbauer 谱** 尖晶石型氧化铁 Fe<sub>3-ω</sub>O<sub>4</sub> 可以被表达为 (Fe<sup>3+</sup>) [Fe<sub>1+2ω</sub><sup>3+</sup>Fe<sub>1-3ω</sub><sup>2+</sup>□<sub>ω</sub>] O<sub>4</sub>。式中 ( ) 为 A 位, 在正分情况下指四面体位置; [ ] 为 B 位, 在正分情况下指八面体位置; □ 为空位。对于化学计量的 Fe<sub>3-ω</sub>O<sub>4</sub>, Mössbauer 谱线 A、B 两组磁分裂峰分别对应于四面体 8a 晶位上的 (Fe<sup>3+</sup>) 和八面体 16d 晶位上的电子跳变对 [Fe<sup>3+</sup>+Fe<sup>2+</sup>], 因此 B、A 两组磁分裂峰的相对面积  $S_B/S_A = \frac{2 \times 8(1)}{8(1)} = 2$ 。而本文采用的 Fe<sub>3-ω</sub>O<sub>4</sub> 的室温 Mössbauer 谱 (图 1a 和表 1),  $S_B/S_A \neq 2$ , 且  $< 2$ , 表明其为非化学计量的 Fe<sub>3-ω</sub>O<sub>4</sub>。在这种情况下, 单位晶胞中八面体 16d 晶位上除了  $8(1-3\omega)$  个 [Fe<sup>3+</sup>+Fe<sup>2+</sup>] 电子跳变对外, 还有  $8 \times 5\omega = 40\omega$  个未参与电子跳变的“过剩”Fe<sup>3+</sup>。所以谱线 A 组磁分裂峰实系四面体 8a 晶位上的 Fe<sup>3+</sup> 和八面体 16d 晶位上未参与电子跳变的“过剩” $40\omega$  个 Fe<sup>3+</sup> 的共同贡献 (或如后所述相应于两组磁分裂峰 A<sub>1</sub> 和 A<sub>2</sub> 的叠加)。即有:

$$S_B/S_A = \frac{2 \times 8(1-3\omega)}{8(1+5\omega)} = \frac{2(1-3\omega)}{1+5\omega} \quad (1)$$

由计算机对图 1a 拟合得到的 B、A 两组磁分裂峰的相对面积 (表 1) 为  $S_B = 38.38$ ,  $S_A = 61.62$ 。代入式 (1), 得  $\omega = 0.151$ , 即本文所采用的 Fe<sub>3-ω</sub>O<sub>4</sub> 样品的结构式为 (Fe<sup>3+</sup>) [Fe<sub>1.302</sub><sup>3+</sup>Fe<sub>0.547</sub><sup>2+</sup>□<sub>0.151</sub>] O<sub>4</sub> 或 Fe<sub>2.849</sub>O<sub>4</sub>。

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  可以被表达为  $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{3+}_{\frac{2}{3}}\square_{\frac{1}{3}}]\text{O}_4$ , 其室温 Mössbauer 谱(图 2a)表观上呈现一组磁分裂峰, 但加外磁场表明, 实际上它是两组磁分裂峰的叠加<sup>[8]</sup>. 本文结合  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的结构特征, 将样品  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  谱线按  $A_1$ ,  $A_2$  两组磁分裂峰进行拟合, 使分别对应于 8a 晶位和 16d 晶位上的  $\text{Fe}^{3+}$ . 拟合结果表明, 谱线面积比  $S_{A_1,2}/S_{A_2,2}=0.63\pm 0.02$ , 此值与理论值  $\text{Fe}_{8a}^{3+}/\text{Fe}_{16d}^{3+}=0.6$  及文献[8]中的实验值  $S_{A_1,1}/S_{A_1,1}=0.64\pm 0.04$ ;  $S_{A_1,2}/S_{A_1,2}=0.60\pm 0.04$  符合得很好. 此外, 按两组拟合的目标函数  $\chi^2$  值比按一组拟合的要小, 也说明按两组磁分裂峰进行拟合较为合理.

电化学嵌锂后  $\text{Li}_x\text{Fe}_{2.849}\text{O}_4$  和  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  的 Mössbauer 谱 图 1, 图 2 分别为  $\text{Li}_x\text{Fe}_{2.849}\text{O}_4$  和  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  的 Mössbauer 谱. 表 1 列出了相应各谱线的 Mössbauer 参数. 比较图 1b 与图 1a, 可以发现嵌锂后 B 组磁分裂峰的相对面积增加, 类似地, 图 2b, c, d 各谱线同图 2a 相比, 出现了新的 B 组磁分裂峰, 并且其强度随嵌锂  $x$  的增加而增加. 在较大电流放电或/和真空退火后所测得的 Mössbauer 谱(图 1c, 图 2b, 2c, 2e)中还可看到有四极分裂峰 D 出现. 前文[9]已提及, 这是由于部分晶体结构发生变化所致.

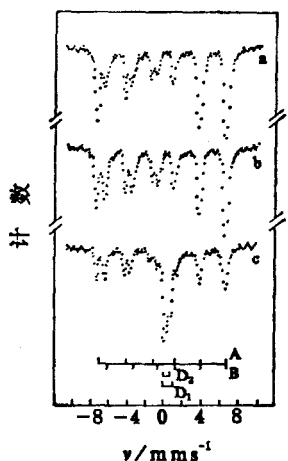


图 1  $\text{Li}_x\text{Fe}_{2.849}\text{O}_4$  的 Mössbauer 谱  
a— $\text{Fe}_{2.849}\text{O}_4$ ;  
b— $\text{Li}_{1.3}\text{Fe}_{2.849}\text{O}_4$  ( $i=0.05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ );  
c— $\text{Li}_{1.3}\text{Fe}_{2.849}\text{O}_4$  ( $i=0.05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 真空退火)



图 2  $\gamma\text{-Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  的 Mössbauer 谱  
a— $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ;  
b— $\text{Li}_{1.0}\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $i=0.25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ );  
c— $\text{Li}_{1.5}\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $i=0.25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ );  
d— $\text{Li}_{2.0}\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $i=0.05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ );  
e— $\text{Li}_{1.5}\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $i=0.25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 真空退火)

锂嵌入摩尔数  $x$  对各组磁分裂峰和同质异能移位的影响 以  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  为例, 图 3 示出每摩尔  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  中锂嵌入摩尔数  $x$  对各组磁分裂峰相对面积的影响.  $S_B$ ,  $S_D$  随  $x$  的增加而增加, 而  $S_{A_1}$ ,  $S_{A_2}$  则随  $x$  的增加而减少. 尽管  $S_D$ ,  $S_{A_1}$  的变动会影响  $S_{A_2}$ ,  $S_B$  的数值, 但这里我们感兴趣的只是  $S_B$  和  $S_{A_2}$  的相互关系. 在八面体中, 如果没有外来电子干扰, 则  $S_B/S_{A_2}$  应是恒值. 今按图 4,  $S_B/S_{A_2}$  将随  $x$  增大而增大, 即 16d 晶位上  $[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]$  电子跳变对越来越多, 而“过剩” $[\text{Fe}^{3+}]$  越来越少. 已经知道<sup>[10]</sup>, 16d 晶位上  $[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]$  的电子跳变系在两个毗邻的八面体  $\text{FeO}_6$  的  $t_{2g}$  非键轨道上进行. 因此, 可以确定随着  $x$  的增加, 累计有越来越多外来电子进入到八面体  $\text{FeO}_6$  的  $t_{2g}$  非键轨道成为跳变电子.

表 1  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Li}_x\text{Fe}_{2.849}\text{O}_4$  的 Mössbauer 参数

样 品	亚 谱	$I \cdot S$ (mm/s)	$Q \cdot S$ (mm/s)	$H_{int}$ (KOe)	$S$	备注		
$\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$	a	A <sub>1</sub>	0.32±0.00	0.02±0.00	495.6±0.8	38.82	□	
	(x=0)	A <sub>2</sub>	0.32±0.01	0.00±0.00	497.6±1.1	61.18		
	b	A <sub>1</sub>	0.31±0.01	0.06±0.01	495.6±0.9	32.32		
	(x=1.0)	A <sub>2</sub>	0.33±0.01	-0.01±0.00	499.9±1.2	51.75		
		B	0.59±0.02	0.02±0.01	448.5±1.0	13.97	□	
		D	0.42±0.03	0.62±0.02		1.95		
	c	A <sub>1</sub>	0.32±0.02	0.02±0.03	495.1±1.3	30.00		
	(x=1.5)	A <sub>2</sub>	0.33±0.01	0.00±0.01	497.8±0.7	48.43		
		B	0.59±0.03	-0.04±0.01	451.0±1.5	18.17	△	
		D	0.43±0.03	0.62±0.05		3.40		
	d	A <sub>1</sub>	0.30±0.01	0.09±0.01	490.9±0.9	34.00		
	(x=2.0)	A <sub>2</sub>	0.34±0.01	-0.04±0.00	497.4±1.0	44.05		
		B	0.58±0.02	-0.04±0.01	448.9±1.2	21.95	□*	
	e	A <sub>1</sub>	0.30±0.03	0.02±0.03	493.5±0.7	10.12		
	(x=1.5)	A <sub>2</sub>	0.32±0.03	0.01±0.04	496.9±1.0	14.68		
	B	0.57±0.04	-0.03±0.04	449.2±1.7	6.22			
	D <sub>1</sub>	0.56±0.00	0.78±0.01		18.68	△		
	D <sub>2</sub>	0.35±0.01	0.45±0.02		50.30			
$\text{Li}_x\text{Fe}_{2.849}\text{O}_4$	a	A	0.32±0.00	-0.04±0.01	498.9±0.4		61.62	△
	(x=0)	B	0.63±0.00	-0.06±0.01	467.7±0.3		38.38	
	b	A	0.34±0.00	-0.05±0.00	493.8±0.3	47.29		
	(x=1.3)	B	0.62±0.01	-0.05±0.01	465.2±0.5	52.71		
		A	0.33±0.01	-0.05±0.01	495.8±0.5	18.31	△*	
	c	B	0.62±0.02	-0.06±0.02	466.9±0.7	22.01		
		D <sub>1</sub>	0.59±0.01	0.80±0.01		38.19		
		D <sub>2</sub>	0.38±0.01	0.47±0.01		21.49		

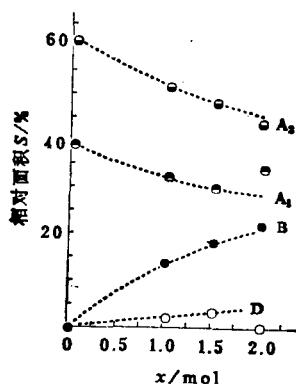
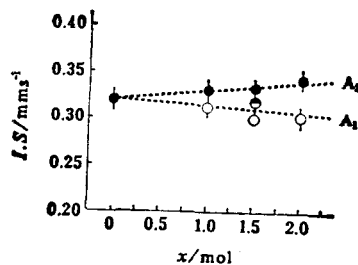
△— $i=0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; □— $i=0.25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; \*— $200^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$  真空退火。图 3  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  中锂嵌入摩尔数  $x$  对相对面积的影响图 4  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  中锂嵌入摩尔数  $x$  对同质异能移位的影响

图 4 示出每摩尔  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  中锂嵌入摩尔数  $x$  对  $A_1$ ,  $A_2$  峰同质异能移位 ( $I \cdot S$ ) 的影响。对于  $A_1$ ,  $I \cdot S$  随  $x$  的增加而减小; 而对于  $A_2$ ,  $I \cdot S$  随  $x$  的增加而增大。在给定条件下 (使用一个标准放射源), 在非相对论近似下

$$I \cdot S = c_1 \left( \frac{\delta R}{R} \right) [|\varphi(0)|_A^2 - c_2] \quad (2)$$

式中  $c_1$ ,  $c_2$  都是常数;  $\frac{\delta R}{R}$  是激发态和基态原子核半径的相对变化, 是已知的;  $|\varphi(0)|_A$  为用电子波函数来表示吸收体核处电子密度, 即同质异能移位  $I \cdot S$  将是吸收体中电子密度  $|\varphi(0)|_A^2$  的线性函数. 对于  $\text{Fe}^{57}$ ,  $\frac{\delta R}{R}$  为负号, 表明当电子密度增大时,  $I \cdot S$  减小, 当电子密度减小时,  $I \cdot S$  增大. 因此, 图 4 结果说明四面体中的  $\text{Fe}^{57}$  核, 电子密度将随  $x$  的增大而增大; 而八面体中的  $\text{Fe}^{57}$  核, 电子密度将随  $x$  的增大而减小. 已经知道,  $\text{Fe}^{57}$  核所在处电子密度的改变系通过 4s 电子的直接影响和/或 3d 电子等的间接影响; 增加 4s 电子密度, 会增加  $|\varphi(0)|_A^2$  值, 增加 3d 等电子密度, 将会减小  $|\varphi(0)|_A^2$  值. 鉴于  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  电化学嵌锂过程中, 四面体  $\text{FeO}_4$  的  $t_{2g}$ ,  $e_g$  轨道上的电子构型(电子数和自旋态)没有发生改变(从 Mössbauer 参数也可预测到, 因如有变,  $I \cdot S$ ,  $Q \cdot S$  值都应比现在测得值要大), 因此, 四面体中  $\text{Fe}^{57}$  核所在处电子密度随  $x$  的增加而增加只是由于 4s 电子密度随  $x$  的增加而增加的直接结果. 也就是说, 原来空的由  $\text{Fe} 4s\text{-}O 2s$ ,  $\text{Fe} 4s\text{-}O 2p$  组成的反键轨道上随着  $x$  的增加出现了越来越多外来电子. 但在八面体中, 导致  $\text{Fe}^{57}$  核所在处电子密度随  $x$  的增加而减小的原因则可能出诸两方面: 一方面由于  $x$  的增加 4s 电子密度随着而增加, 使  $\text{Fe}^{57}$  核所在处电子密度增加; 另一方面, 随着  $x$  的增加, 由于越来越多外来电子进入到  $\text{FeO}_6$  的  $t_{2g}$  非键轨道成为 3d 跳变电子, 造成对 4s 电子的屏蔽, 使  $\text{Fe}^{57}$  核所在处电子密度减小. 因此, 电子密度总的结果将决定上述两项的加和. 在给定条件下, 显示随  $x$  增加而减小.

来自阳极的电子在  $\text{Li}_x\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$  中的分布 鉴于  $\text{Li}^+$  和  $\text{Fe}^{2+}$  在给定条件下都不可能还原为  $\text{Li}$  和  $\text{Fe}$  原子<sup>[9]</sup>, 如上所述, 在电化学嵌锂过程中, 来自阳极的电子在  $\text{Li}_x\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$  中只有两条去处: 第一条, 部分电子进入八面体  $\text{FeO}_6$  的  $t_{2g}$  非键轨道成为跳变电子; 第二条, 其余部分电子在四面体和八面体中进入  $\text{Fe} 4s\text{-}O 2s$ ,  $\text{Fe} 4s\text{-}O 2p$  反键轨道. 从光、电、磁性能变化<sup>[9]</sup>也可看到, 确有部分电子进入反键轨道.

如果以  $\eta(x)$  表示每摩尔  $\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$  中嵌入  $x$  摩尔锂时, 进入非键轨道的电子摩尔数占来自阳极的电子摩尔数的百分比, 则

$$\eta(x) = \frac{\Delta N_{[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]}}{2x} \cdot 100\% \quad (3)$$

式中  $\Delta N_{[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]}$  为跳变电子对  $[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]$  摩尔数的改变量, 可由实验值  $\Delta S_B$  求得. 对于  $\text{Li}_x\text{Fe}_{2.849}\text{O}_4$ ,  $\Delta N_{[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]} = \Delta S_B \cdot 2.849/100$ ; 对于  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\Delta N_{[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]} = \Delta S_B \cdot 2/100$ .

相应地,  $1-\eta(x)$  则为进入反键轨道的电子摩尔数占来自阳极的电子摩尔数的百分比. 例如, 对于  $\text{Li}_{1.3}\text{Fe}_{2.849}\text{O}_4$ , 由表 1 的结果, 得  $\eta(1.3)=15.8\%$ ;  $1-\eta(1.3)=84.2\%$ . 可见, 放电过程中, 只有一小部分电子进入非键轨道成为跳变电子, 而大部分则进入反键轨道. 对于  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 每摩尔  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  中锂嵌入摩尔数  $x$  与  $\eta(x)$  和  $\eta(1-x)$  的关系如图 5. 由图可见,  $\eta(x)$  随  $x$  增加而减小, 而  $\eta(1-x)$  随  $x$  增加而增大, 表明随着放电的进行, 电子进入非键轨道的几率越来越小, 而进入反键轨道的几率越来越大.

电化学嵌锂过程中尖晶石型  $\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$  的能带结构变化 对于包含有无数晶胞的氧化铁整体体系, 能级轨道连续为能带. 图 6a 为嵌锂前  $\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$  的能带结构图, 进入反键轨道的这部分电子在能带结构中处于较高能级的空带, 而进入八面体  $\text{FeO}_6$   $t_{2g}$  非键轨道上成为跳变电子的这部分电子则相应处于中间能级的部分充满的能带. 图 6b 为电化学嵌锂后  $\text{Li}_x\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$

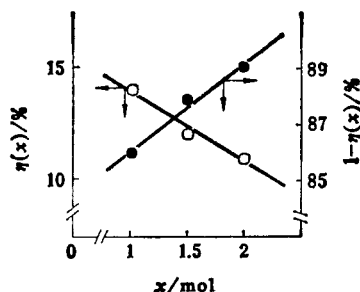


图5  $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$  中锂嵌入摩尔数  $x$  对  $\eta(x)$  和  $1-\eta(x)$  的影响

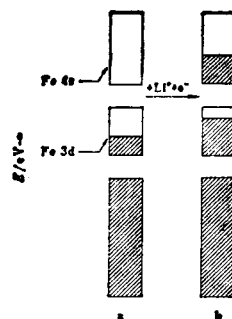


图6  $\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$  和  $\text{Li}_x\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$  的能带结构示意图(□—空白; ▨—充满)  
a— $\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$ ; b— $\text{Li}_x\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$

的能带结构图。比较图 6a, 6b 可以看到, 嵌锂后相应于中间能级的 Fe 3d 原空白部分已接近充满, 而在较高能级的 Fe 4s 原完全空白部分已有小部分被充满。

## 结 论

尖晶石型  $\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$  电化学嵌锂时, 来自阳极反应的电子在阴极  $\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$  中的分布为: 一小部分电子进入氧化铁八面体  $\text{FeO}_6$  的  $t_{2g}$  非键轨道成为跳变电子, 大部分电子则进入较高能量的反键轨道。随着反应的进行, 电子进入八面体  $\text{FeO}_6$  的  $t_{2g}$  轨道成为跳变电子的几率越来越小。

## 参 考 文 献

- [1] Thackeray, M. M.; David, W. I. F.; Goodenough, J. B., *Mat. Res. Bull.*, **1982**, *17*, 785.
- [2] Morzilli, S.; Scrosati, B.; Sgarlata, F., *Electrochim. Acta*, **1985**, *30*, 1271.
- [3] De Picciotto, L. A.; Thackeray, M. M., *Mat. Res. Bull.*, **1986**, *21*, 583.
- [4] Abraham, K. M.; Pasquariello, D. M.; Willstaedt, E. B., *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, *137*, 743.
- [5] 陈俊明, 王才虎, 王 戈, *金属学报*, **1985**, *22*, B66.
- [6] 黄建顺, 陈俊明, 王 戈, *应用科学学报*, **1988**, *6*, 140.
- [7] 北京钢铁学院, “科学研究论文集”, 北京, 1984, 第 58—62 页.
- [8] Armstrong, R. J.; Morrish, A. H.; Sawatzky, G. A., *Phys. Lett.*, **1966**, *23*, 414.
- [9] 黄建顺, 陈俊明, *金属学报*, **1992**, *29*, B 361.
- [10] Debnath, N. C.; Anderson, A. B., *J. Electrochem. Soc.*, **1982**, *129*, 2169.

## Electronic Structure of Spinel Type $\text{Li}_x\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$ Inserted Lithium Electrochemistry

Chen, Jun-Ming\* Huang, Jian-Shun

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai, 200050)

### Abstract

A distribution of electrons came from anode reaction at cathode  $\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$  during the discharge of cell  $\text{Li}/\text{LiClO}_4\text{-PO}_3/\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$  were studied by Mössbauer Spectroscopy. It shows that only a small part of electrons enter into  $t_{2g}$  non-bonded orbit of octahedral  $\text{FeO}_6$  of  $\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$ , a large amount of electrons get into anti-bonded orbit holded higher energy.