

## Kristallographische, elektronische und magnetische Eigenschaften des Spinells $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ \*

LOTHAR SCHÜTTE, GERHARD COLSMANN UND BERTOLD REUTER†

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12*

Received March 3, 1978; in revised form May 30, 1978

The formation of the spinel  $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$  (2) from  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  by solid state reaction was examined as a function of temperature. The lattice parameter, the oxygen parameter and the infrared spectrum as well as the temperature dependence of the resistivity, the Seebeck coefficient, the magnetic properties and neutron diffraction have been studied.

### 1. Einleitung

Die Herstellung sowie die kristallographischen Eigenschaften des Spinells  $\text{Li}[\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}]\text{O}_4$  wurden bereits von Wickham and Croft (2) angegeben. Ferner wurde von diesen Autoren eine Sättigungsmagnetisierung bei Raumtemperatur von Null gefunden. Dieser Befund ist aufgrund der Ladungsverteilung, nach der sieben ungepaarte Elektronen vorhanden sein sollten, nicht zu erwarten. Die magnetischen Eigenschaften wurden daher in der vorliegenden Arbeit erneut untersucht und durch Neutronenbeugungsuntersuchungen ergänzt. Darüberhinaus wurden die elektronischen Eigenschaften und deren Temperaturabhängigkeit bestimmt.

### 2. Untersuchungsergebnisse

#### 2.1. Darstellung der Verbindung und kristallographische Eigenschaften

\* Über Oxidsysteme mit Übergangsmetallionen in verschiedenen Oxidationsstufen. XVII (1).

† Korrespondenzautor.

Die Bildung des Spinells  $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$  an Luft als Funktion der Temperatur aus einer entsprechenden Mischung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (p.a. Merck) und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (aus  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  p.a. Merck) wurde mit Hilfe einer Guinier-Simon-Hochtemperaturkamera untersucht. Die Spinellbildung beginnt bereits unterhalb  $773^\circ\text{K}$ , wie das Auftreten des (111)-Reflexes (des stärksten Reflexes des  $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ ) zeigt. Ab ca.  $873^\circ\text{K}$  treten die nächststärkeren Reflexe ((311), (400) und (440)) der Verbindung auf. Die scharfen Reflexe, die gleichbleibenden Reflexintensitäten und das Verschwinden der Reflexe der Ausgangssubstanzen zeigten, daß die gesamte Festkörperreaktion nach 24 Stunden bei  $1073^\circ\text{K}$  abgeschlossen war. Analog verlief die Reaktion, wenn anstelle des  $\text{Mn}_3\text{O}_4$   $\text{MnO}$  oder  $\text{MnO}_2$  eingesetzt wurden. Damit konnten die Angaben von Wickham und Croft (2) bestätigt und ergänzt werden.

Die mittlere Oxidationsstufe der Manganionen im  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , die nach der Bunsen-Methode (3) bestimmt wurde, betrug bei der Darstellung an Luft 3.48, bei der Darstellung unter Sauerstoffatmosphäre

3.49. Die Werte für die Gitterkonstante von 824.5 pm und den Sauerstoffparameter von 0.384 bei  $R_1(4) = 3\%$  sowie die berechnete Kationenverteilung  $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$  entsprechen den Literaturangaben (2). Die Gitterkonstante weist im Bereich von 130°K bis 1070°K eine lineare Änderung von 822 bis 831 pm auf. Die Beugungsuntersuchungen mit Neutronen bestätigen die oben angegebenen, aus Röntgenbeugungsuntersuchungen gefundenen Werte (s. Abb. 1). Im Temperaturbereich von 4.2°K bis 373°K wurden keine magnetischen Reflexe gefunden, wie sie bei den antiferromagnetischen Verbindungen  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  (5) und  $\text{MgMn}_2\text{O}_4$  (5) bzw. bei der ferrimagnetischen Verbindung  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (6) auftreten.

## 2.2 Elektronische und magnetische Eigenschaften

Die Messungen an polykristallinen Sinterkörpern des Spinells  $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$  ergaben für die Thermokraft  $(-158 \pm 10) \mu\text{V/K}$  und für den spezifischen Widerstand  $(4000 \pm 1500) \Omega \cdot \text{cm}$ . In Abb. 2 sind die Thermokraft und  $\log(\rho/T)$  im Bereich von 290°K bis 160°K als Funktion von  $1000/T$  dargestellt. Die Thermokraft besitzt eine schwache, lineare Temperaturabhängigkeit (von  $-158$  auf  $-183 \mu\text{V/K}$ ), während der  $\log(\rho/T)$  einen starken, sublinearen Anstieg

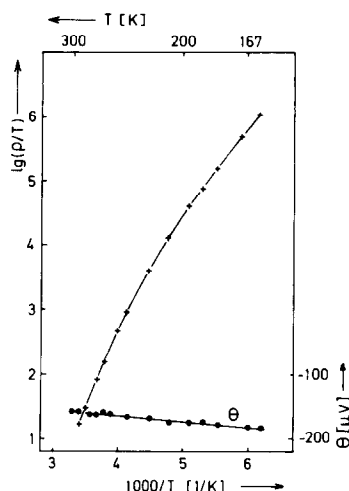


ABB. 2. Thermokraft  $\Theta$  und  $\log(\rho/T)$  als Funktion von  $1000/T$  für  $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ .

mit  $1000/T$  aufweist. Um bei den Widerstandsmessungen eine Verfälschung der Werte durch zu hohe Stromstärken und daraus resultierende Eigenerwärmung der Probe zu vermeiden, wurden die Strom-Spannungskennlinien ermittelt. Bei den Messungen wurde gefunden, daß die verwendete Stromstärke bei 296°K unter dem kritischen Wert von  $I_k = 1.4 \text{ mA}$ , bei 273°K bereits unter  $I_k = 10^{-3} \text{ mA}$  liegen muß. Damit zeigt  $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$  das typische Verhalten von Thermistoren, das hier durch die Beziehung

$$R_T = A \cdot \exp(-\alpha_T/T) \quad (7)$$

mit

$$\alpha_T = -5.4\% \text{ K}^{-1}$$

beschrieben werden kann.

Messungen der paramagnetischen Suszeptibilität ergaben, daß sie unabhängig von der Feldstärke ist, die Substanz also keine ferro- oder ferrimagnetischen Verunreinigungen enthält. Die Molsuszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  wurde zu  $(8.0 \pm 0.7) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  bei 300°K bestimmt. Wie Abb. 3 zeigt, wird das Curie-Weiss'sche Gesetz erfüllt. Durch Extrapolation erhält man für die Weiss'sche

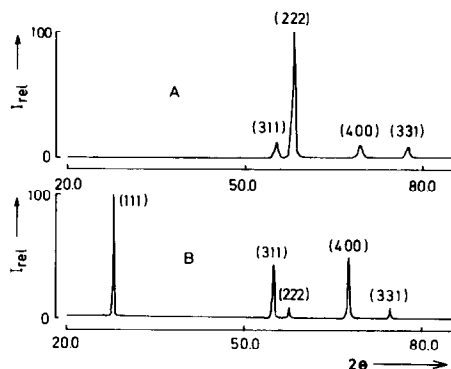


ABB. 1. Neutronenbeugungsdiagramm (A) im Vergleich zum Röntgenbeugungsdiagramm (B) des Spinells  $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$  bei Raumtemperatur.

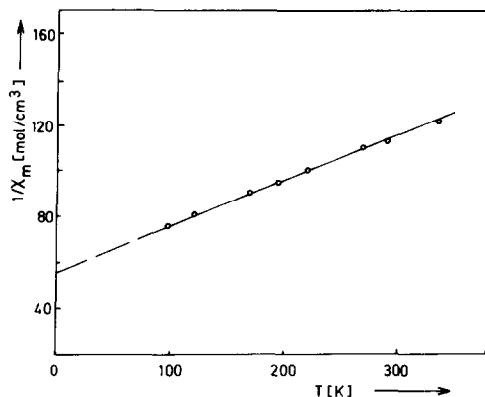


ABB. 3. Reziproke Molsuszeptibilität als Funktion der Temperatur für  $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ .

Konstante  $\Theta_c$  den Wert  $(-338 \pm 60)$  K; die Zahl der Bohrschen Magnetonen beträgt  $n_{\text{exp}} = 6.3 \pm 0.1$ .

### 3. Diskussion

Im Gegensatz zu den analog zusammengesetzten Spinellen  $\text{Li}[\text{Ti}_2]\text{O}_4$  (8) und  $\text{Li}[\text{V}_2]\text{O}_4$  (9), die jeweils Thermokräfte um Null  $\mu\text{V/K}$  und geringe spezifische Widerstände besitzen, wird für das  $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$  mit  $-158 \mu\text{V/K}$  eine hohe negative Thermokraft und mit ca.  $4 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  ein hoher spezifischer Widerstand gefunden. Dieses unterschiedliche Verhalten wird durch eine Analyse der Metall-Metall-Abstände auf den Oktaederplätzen des Spinellgitters erklärt (Tab. I): sie liegen mit 296.9 pm beim  $\text{Li}[\text{Ti}_2]\text{O}_4$  bzw. 291.5 pm beim  $\text{Li}[\text{V}_2]\text{O}_4$  weit unter den von Goodenough (10) definierten kritischen Abständen von 302 pm bzw. 294

pm und bedingen somit den metallischen Charakter der Verbindungen. Dagegen liegt der Mangan-Mangan-Abstand im  $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$  mit 291.5 pm weit über dem kritischen Abstand von 272 pm, so daß halbleitende Eigenschaften zu erwarten sind.

Diese Ergebnisse werden durch die IR-Absorptionsspektren (Abb. 4) bestätigt. Für die metallischen Leiter  $\text{Li}[\text{Ti}_2]\text{O}_4$  und  $\text{Li}[\text{V}_2]\text{O}_4$  wird, wie zu erwarten (11), kontinuierliche Absorption, für  $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$  dagegen werden die zwei im untersuchten Spektralbereich für halbleitende Spinelle typischen Banden, die hier bei 610 und  $500 \text{ cm}^{-1}$  liegen, gefunden.

Zur Deutung der magnetischen und elektronischen Eigenschaften des Spinells  $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$  wird davon ausgegangen, daß die Verbindung mit der Ladungsverteilung  $\text{Li}[\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}]\text{O}_4$  vorliegt (2). Unter Vernachlässigung der Bahnmomente sollte man bei im Kristall gleichsinnig ausgerichteten Momenten sieben ungepaarte Elektronen erwarten. Die Auswertung der magnetischen Messungen ergibt dagegen, daß im Mittel nur 5.4 ungepaarte Elektronen pro Formeleinheit vorhanden sind. Dieser experimentelle Befund läßt sich so deuten, daß ca. 80% der  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen im low-spin-Zustand (LS-Zustand,  $t_{2g}^4 e_g^0$ ) und nur ca. 20% im high-spin-Zustand (HS-Zustand,  $t_{2g}^3 e_g^1$ ) vorliegen.

Diese Deutung der magnetischen Messungen wird durch eine Analyse der Thermokraft bestätigt. Nach dem Modell lokalisierter 3d-Elektronen ("Hopping Model" nach Jonker und Van Houten (12))

TABELLE 1  
VERGLEICH DER SPINELLE  $\text{Li}[\text{Ti}_2]\text{O}_4$ , UND  $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$  BEI RAUMTEMPERATUR

	$a$ [pm]	(Me-Me) <sub>6</sub> [pm]	$R_c$ [pm]	$u$	$R$ [Ω]	$\Theta$ [μV/K]	$q_{300}$ [eV]	Zahl der IR-Banden
$\text{LiTi}_2\text{O}_4$	840.0	296.9	302	0.390	1	0	0.09	0
$\text{LiV}_2\text{O}_4$	824.5	291.5	294	0.389	5	-5	0.07	0
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	824.5	291.5	272	0.384	$10^3$	-163	0.16	2

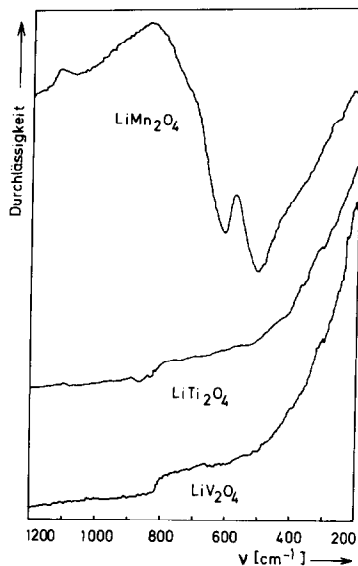


ABB. 4. Die IR-Spektren der Spinelle  $\text{Li}[\text{V}_2]\text{O}_4$ ,  $\text{Li}[\text{Ti}_2]\text{O}_4$  und  $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$  bei Raumtemperatur mit CsI als Matrix.

wird die Thermokraft im Bereich der Valenzhalbleitung durch die Beziehung

$$\Theta = 198 \lg \frac{N-n}{n} + A$$

( $N$  = Zahl der besetzbaren Plätze,  $n$  = durch Ladungsträger besetzte Plätze,  $A$  = Transportkonstante) bestimmt.

Danach sollte die Thermokraft unter Vernachlässigung des — nach Goodenough (13) in der Regel kleinen Transportgliedes — für  $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$  Null bzw. (unter Berücksichtigung der analytisch bestimmten mittleren Oxidationszahl der Manganionen)  $+10 \mu\text{V/K}$  betragen. Die relativ hohe negative Thermokraft des  $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$  bedeutet, daß nur ein geringer Teil der formal vorhandenen  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen für den Leitungsprozeß zur Verfügung steht. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der magnetischen Messungen wird daher angenommen, daß ein Teil der  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen im LS-Zustand vorliegt und nur die  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen im HS-Zustand für den Leitungsprozess zur Verfügung stehen. Wird der Anteil der  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen im LS-Zustand mit  $L$

bezeichnet, ist das  $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$  als



zu formulieren. Damit sind die Zahl der besetzbaren Plätze  $N = 2 - L$  und die Zahl der besetzten Plätze  $n = 1 - L$ . Aus der oben angegebenen Formel zur Berechnung der Thermokraft wird damit unter Vernachlässigung des Transportgliedes eine Ladungsträgerkonzentration von 0.15 mol pro Formeleinheit ermittelt, d.h. eine Analyse der experimentell bestimmten Thermokraft ergibt, daß 15% bzw. 85% der  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen im HS-bzw. im LS-Zustand vorliegen. Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes und der Thermokraft kann ebenfalls mit dem vorstehend beschriebenen Modell erklärt werden: versteht man nach Heikes und Johnston (14) den Leitungsvorgang als thermisch aktivierten Platzwechsel mit einer zugeordneten Sprungfrequenz, so folgt aus der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit der Ladungsträger, da die Thermokraft nahezu temperaturunabhängig ist. Diese geringe Temperaturabhängigkeit der Thermokraft läßt sich zwanglos durch eine Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes  $\text{Mn}^{3+}(\text{LS}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+}(\text{HS})$  erklären. Die Konzentration der  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen im HS-Zustand nimmt im Bereich von 295°K bis 167°K von 0.15 auf 0.12 mol pro Formeleinheit ab.

#### Anmerkung

Den Herren Prof. Dr. Dachs und Dr. Steiner vom Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin danken wir für die Durchführung der Neutronenbeugungsuntersuchungen, Herrn Dr. Sichtung vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie für die magnetischen Messungen sowie Frau Dr. Müller von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Berlin für magnetische Kontrollmessungen.

Ferner sei dem Senator für Wirtschaft in Berlin, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie, die diese Untersuchungen wesentlich gefördert haben, gedankt.

**Literaturverzeichnis**

1. XVII. vgl. G. COLSMANN, B. REUTER UND E. RIEDEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **424**, 144 (1976).
2. D. G. WICKHAM UND W. J. CROFT, *J. Phys. Chem. Solids* **7**, 351 (1958).
3. G. JANDER, K.-F. JAHR, UND H. KNOLL, "Theorie und Praxis der klassischen und der elektrochemischen Titrierverfahren", de Gruyter, Berlin (1963).
4. W. NOWACKI, "Fouriersynthesen von Kristallen", Birkhäuser, Basel (1952), S. 70.
5. P. F. BONGERS, Thesis Leiden, 1957.
6. A. S. BOROVIK ROMANOV UND M. P. ORLOVA, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **32**, 1255 (1957); *Soviet Physics JETP* **5**, 1023 (1957).
7. H. HAHN, "Thermistoren," R. V. Deckers Verlag G. Schenk, Hamburg (1965).
8. A. DESCHANVRES, B. RAVEAU UND Z. ZEKAL, *Mater. Res. Bull.* **6**, 699 (1971).
9. B. REUTER UND J. JASKOWSKY, *Angew. Chem.* **72**, 209 (1960).
10. J. B. GOODENOUGH, *Mater. Res. Bull.* **5**, 621 (1970).
11. B. REUTER UND K. MÜLLER, *Naturwissenschaften* **54**, 164 (1967).
12. G. H. JONKER UND S. VAN HOUTEN, "Halbleiterprobleme," Band VI, Vieweg und Sohn, Braunschweig (1961), S. 118.
13. J. B. GOODENOUGH, *J. Appl. Phys.* **37**, 1415 (1966).
14. R. R. HEIKES UND W. D. JOHNSTON, *J. Chem. Phys.* **26**, 582 (1957).