

锂离子电池三元正极材料的 XRD 表征

XRD-008

摘要：锂离子电池电化学性能与其正极材料的成分和结构密切相关。本文使用岛津 X 射线衍射仪测试了三元正极材料样品并进行了物相解析，对得到的数据完成了 Rietveld 精修，拟合结果良好， $R_{wp}=9.7\%$ 。通过 Rietveld 精修直接获得准确的晶胞参数。类似的步骤可以拓展用于锂电池正极材料的研发和质量控制工作。

关键词：锂离子电池 三元正极材料 Rietveld 精修 岛津 X 射线衍射仪

随着日本 Sony 公司在 1990 年成功实现了钴酸锂电池 (LiCoO_2) 的商业化，锂离子电池在便携式电子设备获得了广泛的应用，并逐渐拓展到电动工具、电动汽车、航天航空、规模储能等领域^[1]。在锂离子电池中，正极材料是核心组成部分，其成分与结构和电池的电化学性

能密切相关。制备成本低且具有高能量密度的正极材料，是锂离子电池研究与生产的重要目标。目前商业化使用的锂离子电池正极材料按结构主要有三类，相关结构信息列于表 1。

表1 常见锂离子电池正极材料的结构

中文名称	磷酸铁锂	锰酸锂	钴酸锂	三元材料
化学式	LiFePO_4	LiMn_2O_4	LiCoO_2	$\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$
晶体结构	橄榄石结构	尖晶石结构	层状结构	层状结构
布喇菲格子	简单正交	面心立方	简单三方	简单三方
空间群	$\text{Pnma}(62)$	$\text{Fd-}3\text{m}(227)$	$\text{R-}3\text{m}(166)$	$\text{R-}3\text{m}(166)$
典型晶胞参数 (Å)	$a = 10.33, b = 6.01$ $c = 4.69$	$a = b = c = 8.23$	$a = 2.82$ $c = 14.05$	$a = 2.87$ $c = 14.27$

LiCoO_2 是最早商业化的锂离子电池正极材料，但由于钴资源有限，价格较贵且有一定毒性，所以电池研究者致力于寻找更好的材料来取代 LiCoO_2 。层状三元材料通过 Ni-Co-Mn 的协同作用，与 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 相比，具有成本低、放电容量大，热稳定性好，结构较稳定、安全性能较好等优点，已经成为目前最具有发展前景的新型锂离子电池正极材料之一，尤其该材料在电动工具和电动车行业的潜在应用，让其备受关注。

X 射线粉末衍射仪 (XRD) 在锂离子电池新材料研究、结构相态分析、工艺控制以及失效分析等方面都有非常重要的作用。XRD 技术可以直接将各种不同条件下合成的材料进行对比，得出不同合成条件对材料结构的影响，从而指导合成出合乎要求的材料。综合现有文献来看，XRD 已广泛应用在锂配比、烧结温度、烧结

气氛等基本工艺参数的优化，和包覆、掺杂等改性研究，以及正极材料在充放电过程中结构的变化^[2]。

三元材料中，由于 Ni^{2+} 和 Li^+ 离子半径接近， Ni^{2+} 离子很容易占据 Li^+ 的位置发生阳离子混排， Ni^{2+} 在 Li 层不仅降低了放电比容量，而且阻碍了 Li^+ 的扩散。这种结构的无序状态使得电化学性能变差。在三元材料的 XRD 谱图中，通常认为当 (003)/(104) 峰的强度比超过 1.2，且 (006)/(012) 和 (018)/(110) 峰两组峰呈现明显劈裂时，三元材料的层状结构保持较好，阳离子混排较少，电化学性能也较为优异^[3]。

本文使用岛津 X 射线衍射仪，测试了三元正极材料的粉末样品，对 XRD 谱图进行了物相解析，并对得到的数据进行了 Rietveld 精修，得到晶胞参数等数据，这些数据对于三元材料的电性能具有特别的意义。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 X 射线衍射仪 XRD7000



图1 岛津XRD7000衍射仪

1.2 分析条件

表2 测试参数

仪器	XRD7000	DS	1°
激发源	CuK α , $\lambda=0.15406$ nm	SS	1°
单色化	石墨单色器	RS	0.3 mm
管压/管流	40 kV / 30 mA	步长 / 时间	0.02° / 3 s
扫描模式	步进扫描0/20 (Step-scan)	角度范围	10 - 120°

样品制备:

样品由某锂电池企业提供，为黑色粉末，研磨后取适量放于铝制样品池，轻轻压实；

■ 结果与讨论

2.1 三元材料的测试图谱及物相解析

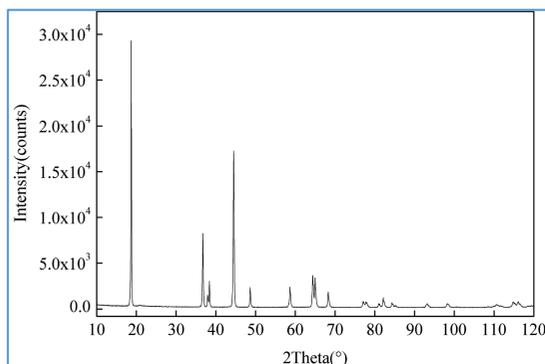


图2 样品的XRD衍射图谱

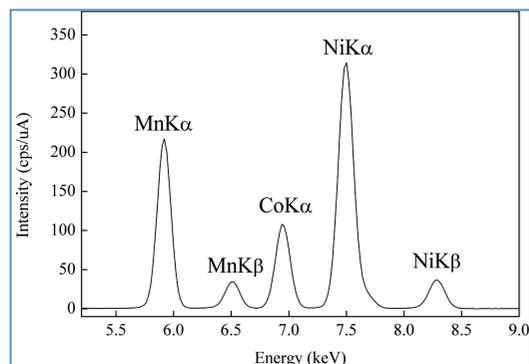


图3 样品的EDXRF图谱

样品经 EDXRF 分析元素成分，含有 Ni、Co、Mn 三种元素，表明这是三元材料。对样品衍射谱图进行物相鉴定，对照 ICDD-PDF 卡片库进行检索匹配，结合 EDXRF 元素分析结果，确定样品物相，物相检索结果及相关面指数标注于图 4。

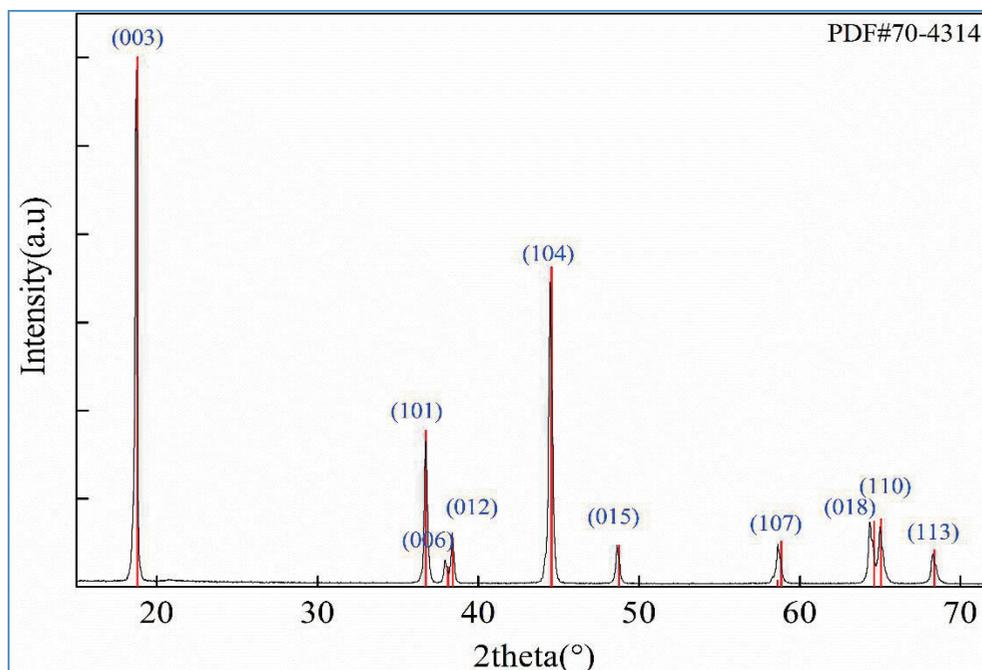


图4 物相解析结果及面指数

(1) 衍射谱图中峰形尖锐，为纯相的三方结构，没有明显的杂质相衍射峰，这表明样品 Ni、Co、Mn 等离子都以固溶物的形式存在；

(2) 很容易计算得到 (003)/(104) 峰的强度比为 1.69，且谱图上 (006)/(012) 和 (018)/(110) 两对峰劈裂明显，说明该样品阳离子混排度较小，保持了良好的层状结构，这有利于 Li 离子的扩散运动，为良好的电化学性能提供保障；

2.2 三元材料的 Rietveld 精修

根据物相检索的结果，该材料属于三方晶系；利用 MAUD 程序^[4]完成 Rietveld 精修，依次调整标度因子、背景函数、晶格常数、晶粒尺寸、微观应变等参数，完成背景、峰位和峰形的拟合，使得理论谱与实测谱基本重合。两者之间的差异见图 5 下方的误差线，可以看出，误差线比较平直，表示两者几乎没有偏差，拟合度较高 (Rwp=9.7%)。

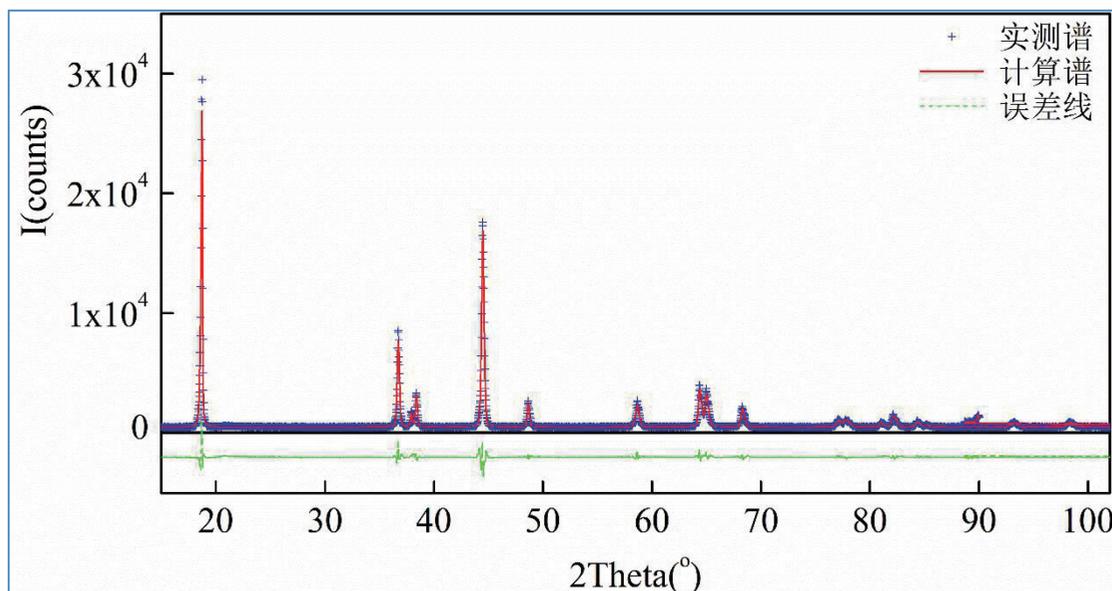


图5 Rietveld精修后的计算谱与实测谱

Rietveld 精修^[5]完成后，可以直接从 MAUD 软件读出晶胞参数等物理量，见表 3。对于三元材料，不同 Ni、Co、Mn 的含量比例会影响晶胞参数的大小，进而影响电池性能，所以通过 Rietveld 精修得到精确的晶胞参数有特别的意义。

表3 锂电池三元正极材料的晶胞参数

a	b	c	α	β	γ	R _{wp}
2.87005 Å	2.87005 Å	14.24115 Å	90°	90°	120°	9.7%

由表 3 很容易计算出 c/a 值为 4.96，大于 4.9，说明该样品层状结构良好^[6]，这与前述的 (006)/(012) 和 (018)/(110) 两对峰劈裂明显的结论一致。

对比表 1，可以明显看出，该三元材料的晶胞参数 c 值明显大于 LiCoO₂，该值与电池的快速充放电能力密切相关。

■ 结论

本文使用岛津 XRD7000 衍射仪测试了锂电池三元正极材料，对得到的数据进行了物相解析，该材料为三方层状结构，物相单一，没有明显的杂质相，使用 MAUD 软件完成了 Rietveld 精修，拟合结果良好，R_{wp}=9.7%，通过 Rietveld 精修直接获得了准确的晶胞参数。类似的步骤可以拓展用于锂电池正极材料的研发和质量控制工作。

■ 参考文献

- [1] 义夫正树.《锂离子电池——科学与技术》.[M] 化学工业出版社, 2014, 1-36;
- [2] 凡培红 .[J]. 新材料产业 ,2016(09): 41-48.
- [3] Young-Min Choi, et.al Solid State Ionics.(1996) 89. 43-52.
- [4] L. Lutterotti, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B, 268, 334-340, 2010.
- [5] Rietveld H M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures (1969) J. Appl. Cryst. 2 65;
- [6] 胡国荣等 .[J]. 无机化学学报, 2015, 31(01): 159-165.