

XRD 测定磷酸铁锂晶粒尺寸

XRD-009

摘要：锂离子电池正极材料磷酸铁锂，其晶粒尺寸是重要的工艺控制指标之一。本文利用岛津 X 射线衍射仪在相同测试条件下，分别测试标准品 NIST LaB₆ 和某磷酸铁锂样品，并使用 LaB₆ 扣除仪器宽度，依据 Scherrer 公式对磷酸铁锂材料不同方向晶粒尺寸进行了测定。测定结果对磷酸铁锂行业进行工艺控制、优化具有重要的指导意义。

关键词：磷酸铁锂 晶粒尺寸 岛津 X 射线衍射仪

锂电池正极材料中的磷酸铁锂 (LiFePO₄) 安全性高、循环性能稳定、价格低廉、放电平台平稳、环境友好，被普遍认为是最有前途的锂离子电池正极材料，尤其是动力锂离子电池正极材料。与其它锂离子电极正极材料相比，LiFePO₄ 更加安全、更加环保、成本更加低廉。但是磷酸铁锂仍然存在着致命的弱点：一是电导率低、大电流放电性能较差；二是振实密度低，电池容量和能量密度低。

研究发现^[1]，减小磷酸铁锂的晶粒尺寸有助于缩短充放电过程中锂离子的扩散路径，增大锂离子的扩散速率，提高大电流充放电性能；但是粒径太小则会降低材料的振实密度，增大材料的比表面积，不利于电极的加工和电池能量密度的提高。因此，适度控制材料的晶粒尺寸，是优化材料综合性能的关键技术之一。

如何快速、准确的测定 LiFePO₄ 材料晶粒尺寸进而指导工艺优化具有重要的意义。

X 射线衍射仪的衍射谱是由一组具有一定宽度的衍射峰组成，德国科学家 Scherrer 从理论上推导出晶粒尺寸与衍射峰加宽的关系如下^[2]：

$$D = k\lambda/\beta\cos\theta$$

式中

D：某晶面法线方向上的晶粒尺寸；

k：常数，取 1.05；

λ ：Cu 靶 K _{α 1}， $\lambda=0.15406$ nm；

β ：扣除仪器宽度后衍射峰半高宽；

θ ：某晶面对应的半衍射角；

本文使用岛津 X 射线衍射仪，对某磷酸铁锂材料粉末样品进行全谱扫描，对照 ICDD-PDF 卡片进行检索匹配，对样品物相进行鉴定；在相同测试条件下，分别测试标准品 NISTLaB₆ 和磷酸铁锂样品，并使用 NISTLaB₆ 扣除仪器宽度，依据 Scherrer 公式对磷酸铁锂材料不同方向晶粒尺寸进行了测定。

实验部分

1.1 仪器

岛津 X 射线衍射仪 XRD7000



图1 岛津XRD7000

1.2 分析条件

表1 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	0.01° / 2 s
扫描模式	步进扫描 $\theta/2\theta$	角度范围	15-105°

样品处理：取适量磷酸铁锂样品及标准品 NISTLa₆ 粉末，分别放于铝制样品池，用玻璃板轻轻压平，直接测试。

■ 结果与讨论

2.1 XRD 谱图及物相分析结果

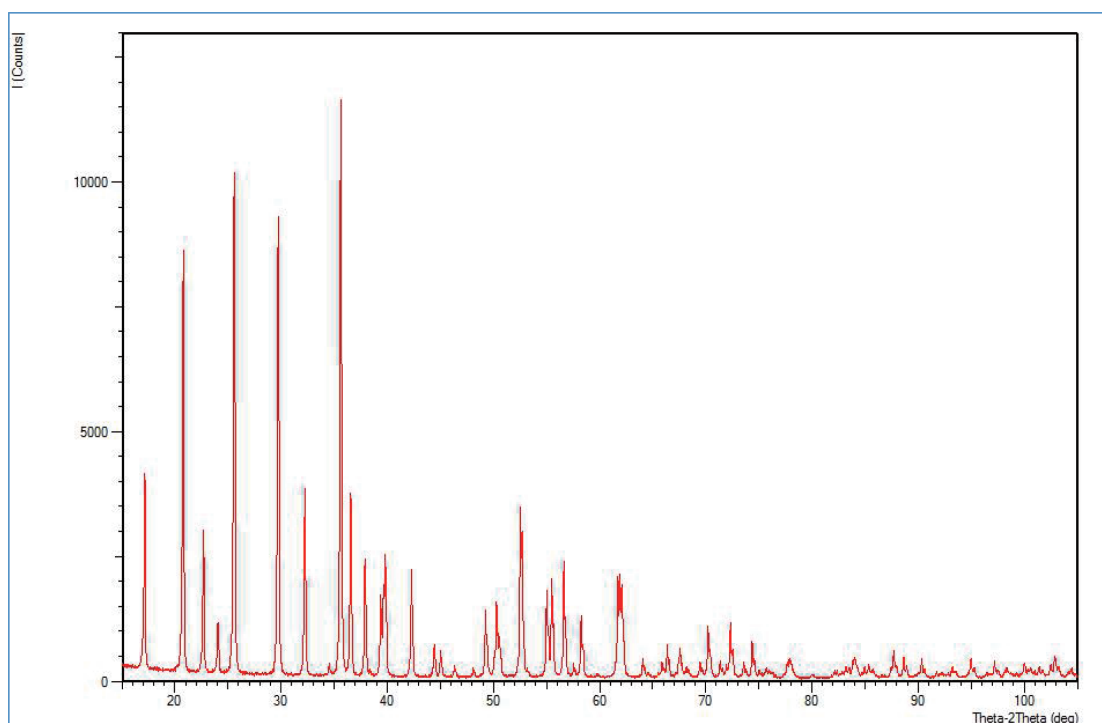


图2 磷酸铁锂衍射谱图

磷酸铁锂样品全谱扫描衍射谱图如图 2 所示，对其进行物相鉴定，对照 ICDD-PDF 卡片，确定样品物相为纯相的 LiFePO₄，物相结构信息详见表 2。

表2 样品物相鉴定结果

样品	卡片编号	化学式/矿物名称	布喇菲格子类型	空间群
磷酸铁锂	83-2092	LiFePO ₄ / Triphylite	正交晶系	Pnma(62)

2.2 晶粒尺寸测定结果

利用岛津软件“Basic Process”功能模块，对磷酸铁锂及 NISTLaB₆ 衍射谱图进行平滑、扣背底、扣除 K_{a2} 处理，获得各衍射峰相应的衍射角 2θ 及半高宽等数据；作为示例，本文仅选择磷酸铁锂部分高强度衍射峰进行晶粒尺寸计算，并对衍射峰相应面指数进行标注，如图 3 所示。扣除仪器宽度时，选择与磷酸铁锂衍射峰相近的 NISTLaB₆(100) 峰衍射峰来扣除仪器宽度；利用岛津软件“Xtal Size & Lattice Strain”模块可直接依据 Scherrer 公式计算出相应晶面法线方向上的晶粒尺寸，测定结果列于表 3。

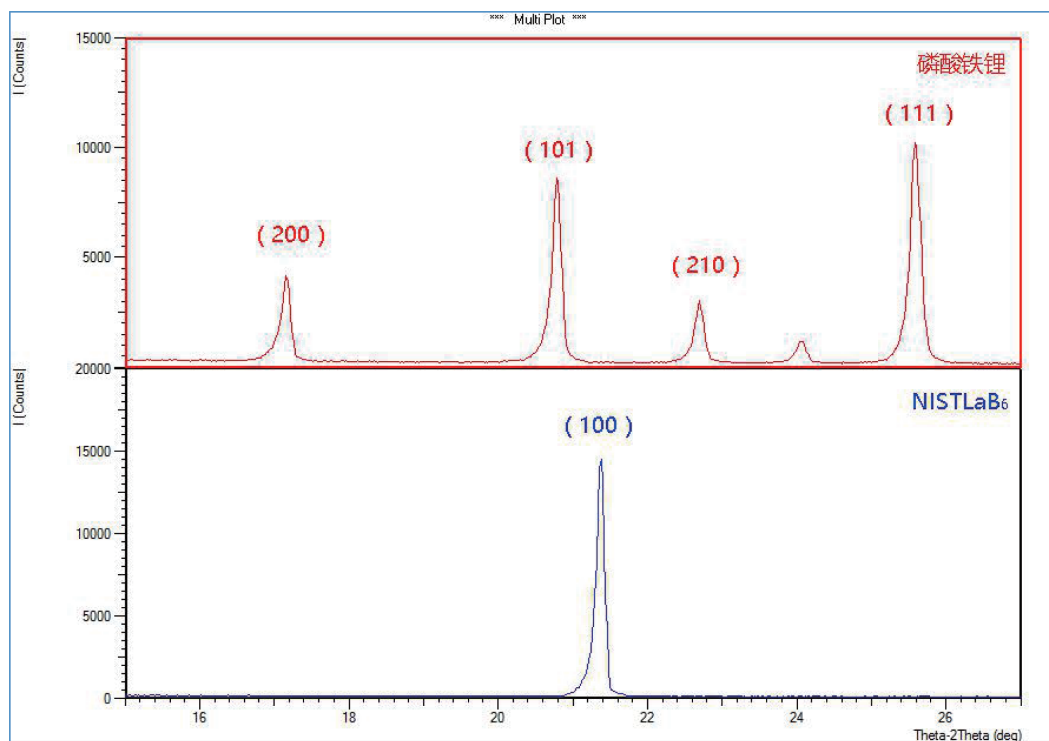


图3 磷酸铁锂及NISTLaB₆局部衍射谱图部分高强度衍射峰相应面指数

表3 磷酸铁锂晶粒尺寸测定结果

衍射角 2θ / °	17.141	20.769	22.679	25.570
相应面指数	(200)	(101)	(210)	(111)
晶粒尺寸 / nm	144	160	175	168

表 3 中各衍射峰对应的晶粒尺寸表示沿该晶面法线方向上的晶粒大小，例如，由衍射角为 20.769° 的衍射峰计算出的晶粒尺寸，表示在垂直于 (101) 晶面方向上，晶粒的尺寸为 160 nm；此外，由于晶体生长时的各个方向的生长速率不同，所以不同方向测定的晶粒尺寸也会存在差异；根据各个方向晶粒尺寸，还可以粗略判断晶粒形状^[3]，就表 3 测试数据而言，本文测试的磷酸铁锂材料，其晶粒尺寸基本表现为各向同性，亦即晶粒形状近似球形。

■ 结论

本文利用岛津 X 射线衍射仪在相同测试条件下，分别测试标准品 NIST LaB₆ 和磷酸铁锂样品，并使用 NIST LaB₆ 扣除仪器宽度，依据 Scherrer 公式，利用岛津分析软件“Xtal Size & Lattice Strain”，可以快速、准确的完成磷酸铁锂材料不同方向晶粒尺寸的测定。测定结果对磷酸铁锂行业进行工艺控制、优化具有重要的指导意义。

■ 参考文献

- 1 付亚娟 . [J]. 电源技术, 2010,(09):960-962.
- 2 庄世豪 . [J]. 大学物理, 2016,(07):37-41.
- 3 王英华 . 《X 光衍射技术基础》 .[M]. 原子能出版社, 1993, 263-267.