

# 锂电池三元正极材料前驱体的 XRD 表征

XRD-010

**摘要：**三元正极材料前驱体的制备很大程度上决定了锂离子正极材料的形貌与结构，并进而影响电池电化学性能。本文使用岛津 X 射线衍射仪测试了三元正极材料的前驱体样品  $(\text{Ni,Co,Mn})(\text{OH})_2$ ，并进行了物相解析，结果表明该样品产物为单一相的  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  层状结构，对得到的数据完成了 Rietveld 精修，拟合结果良好， $R_{\text{wp}}=8.3\%$ 。通过 Rietveld 精修直接获得准确的晶格常数等物理量，并且该材料的晶粒尺寸显示各向异性。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：**前驱体 三元正极材料 Rietveld 精修 岛津 X 射线衍射仪

近几年我国新能源汽车发展规划和财政补贴方面均对动力电池的能量密度提出了更高的要求，一系列政策的实施推动了三元锂离子电池占有率不断上升。三元正极材料镍钴锰酸锂通过 Ni-Co-Mn 的协同作用，与  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$  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，这使得该材料占住了电动工具和电动车行业的主流技术路线<sup>[1]</sup>。到 2017 年，能量密度高、能提供更远续航的三元锂电池成组售价已经降至最低 1.4-1.5 元/Wh，与磷酸铁锂基本持平。

根据文献报道，合成三元材料的当前主流方法是由三元前驱体采用高温固相法合成最终产品。三元材料前驱体可以是 NiCoMn 的氢氧化物、氧化物或碳酸盐，现阶段商业化的三元前驱体基本采用的都是氢氧化物共沉淀法，即将镍、钴、锰混合溶液，沉淀剂，络合剂等同时加入反应釜中，在一定条件下即可合成三元前驱体（镍钴锰氢氧化物）<sup>[1]</sup>。

但制备物相单一的 Ni、Co、Mn 三元氢氧化物前驱体具有一定难度，这是由于 Ni、Co、Mn 各自的

氢氧化物溶度积不同，室温下  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  的溶度积较  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  和  $\text{Co}(\text{OH})_2$  约高 2 个数量级，若合成参数不合适，杂质相如  $\text{NiO}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$  会随之产生。此外，三元前驱体的性能好坏在很大程度上决定着镍钴锰酸锂性能的好坏，因为前驱体的粒度分布、微观形貌、结构对后续加工的镍钴锰酸锂的尺寸、形貌、结构有直接影响，进而导致电极材料具有不同的电化学性能<sup>[2][3]</sup>。

粉末 X 射线衍射仪广泛应用于材料结构分析，是三元材料前驱体的必备表征手段。采用 XRD 检测三元前驱体，可以分析前驱体的物相结构、晶胞参数、晶粒尺寸和原子占位的情况以及是否存在杂质相等，可以用来考察 NiCoMn 的配比、溶液浓度、反应时间、反应温度等工艺参数对三元前驱体性能的影响。

本文使用岛津 X 射线衍射仪测试了三元正极材料的前驱体样品，对 XRD 谱图进行了物相解析，并对得到的数据进行了 Rietveld 精修，得到晶格常数等物理量。这些数据对于锂电池正极材料的开发有着特别的意义。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 X 射线衍射仪 XRD-7000



## 1.2 分析条件

表 1 测试参数

仪器	: XRD-7000	发散狭缝	: 1°
激发源	: CuK $\alpha$ , $\lambda=0.15406$ nm	防散射狭缝	: 1°
单色化	: 石墨单色器	接收狭缝	: 0.3 mm
管压 / 管流	: 40 kV / 30 mA	步长 / 时间	: 0.02° / 2.5 s
扫描模式	: 步进扫描 $\theta/2\theta$ (Step-scan)	角度范围	: 15-120°

样品制备:

样品为黑色粉末, 由某锂电池企业提供, 取适量放于铝制样品池, 轻轻压实;

## ■ 结果与讨论

### 2.1 三元材料前驱体的测试谱图及物相解析

样品的 XRD 衍射谱图见图 1。

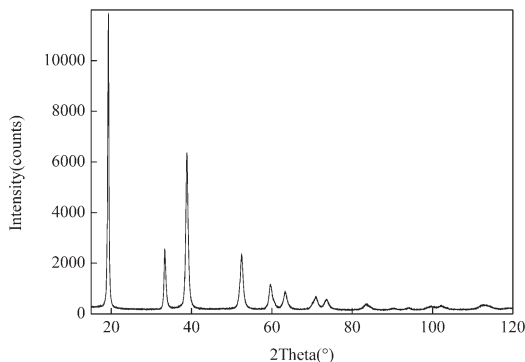


图 1 样品的 XRD 衍射谱图

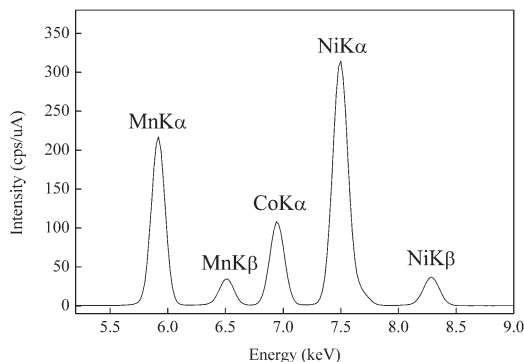


图 2 样品的 EDXRF 谱图 (岛津 EDX-7000)

经 EDXRF 分析元素成分, 含有 Ni、Co、Mn 三种元素 ( 图 2 ), 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, 检索结果及相关面指数标注于图 3。

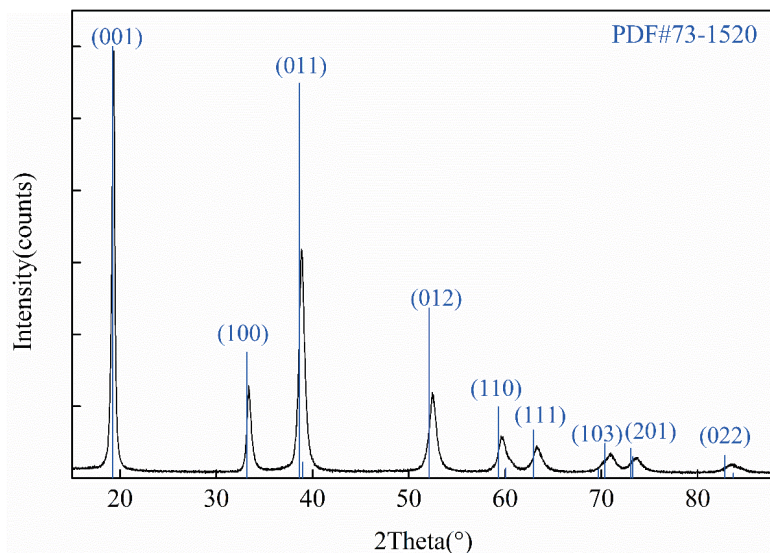


图 3 物相解析结果及面指数

(1) 衍射谱图中峰形较尖锐，说明样品结晶良好，该样品与  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (PDF#73-1520) 层状结构相似，样品中未观察到明显的独立存在的 Co(OH)<sub>2</sub> 和 Mn(OH)<sub>2</sub> 的衍射峰，也没有明显的其他杂质相衍射峰，这表明样品 Ni、Co、Mn 等离子都以固溶物的形式存在；

(2) 三元前驱体 (Ni,Co,Mn)(OH)<sub>2</sub> 和三元正极材料 Li(Ni,Co,Mn)O<sub>2</sub> 一样，也具有三方晶系的结构；

(3) 和 Ni(OH)<sub>2</sub> 卡片的峰位相比，衍射峰整体向右偏移（图 3），这表明 Mn、Co 离子的加入使得晶格常数变小，晶胞体积变小。

## 2.2 三元材料前驱体材料的 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<sup>[4]</sup>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，使得计算谱与实测谱基本重合。两者之间的差异见图 4 中下方的误差线，可以看出，误差线较平直，表示两者偏差较小，拟合度较高 ( $R_{wp}=8.3\%$ )。

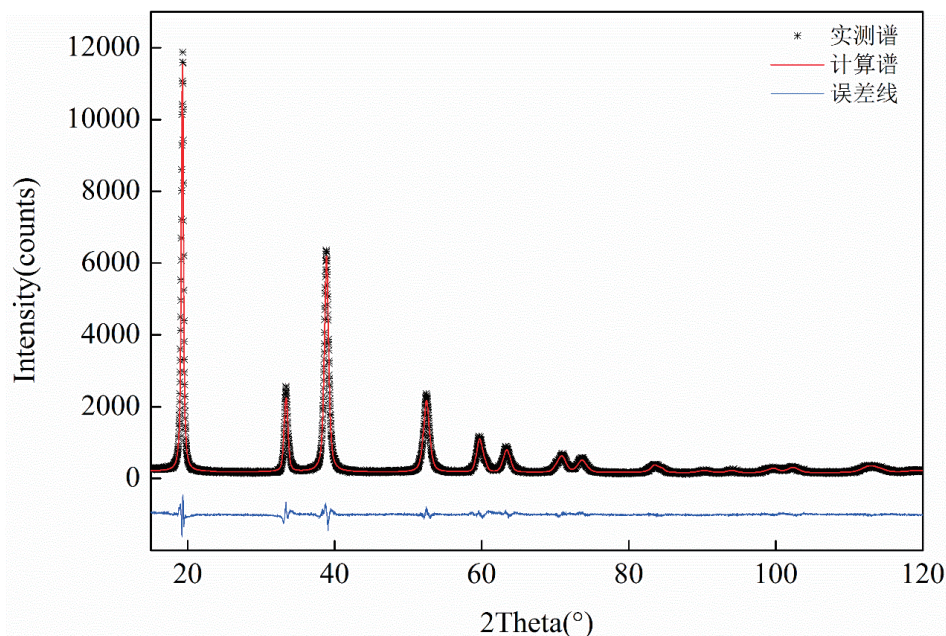


图 4 Rietveld 精修后的计算谱与实测谱

Rietveld 精修<sup>[5]</sup>完成后，可以直接从 MAUD 软件读出晶格常数等物理量，见表 2。对于三元材料前驱体，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 精修得到精确的晶格常数有特别的意义。

表 2 锂电池三元前驱体材料的晶胞参数

a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	wRp
3.095704 Å	3.095704 Å	4.586556 Å	90°	90°	120°	8.2%

## 2.3 三元材料前驱体材料的晶粒尺寸

三元前驱体的衍射谱图和各行射峰的面指数见图 3，仔细观察即可发现不同晶面的半峰宽明显的不同，这意味着前驱体的晶粒尺寸呈现各向异性的特点。Rietveld 精修的结果证实了这一点。Rietveld 精修完成后，MAUD 软件可以给出该材料的晶粒模型（图 5）。

值得注意的是，该前驱体在电镜 SEM 中的二次电子像呈现出球形或者接近球形的颗粒（图 6）。这两个结果并不矛盾，因为这是两个尺度上的结果。三元前驱体的晶粒尺寸各向异性发生在几十个 nm 的尺度上，而二次电子像中看到的典型颗粒的大小在 10  $\mu\text{m}$  左右，两者之间差了三个数量级。

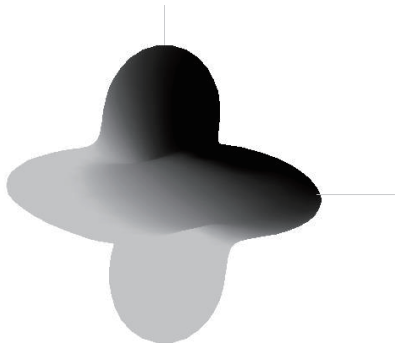


图 5 三元前驱体的晶粒模型

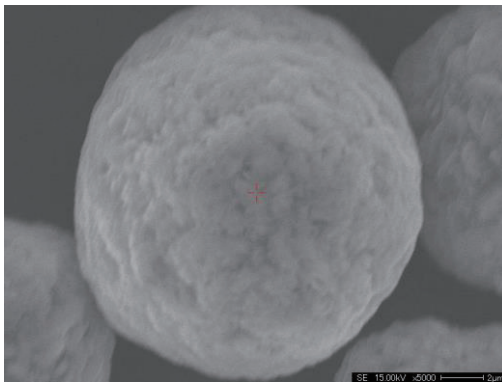


图 6 三元前驱体颗粒的二次电子像  
(岛津 EPMA1720 测试)

## ■ 结论

本文使用岛津 X 射线衍射仪测试了三元正极材料前驱体样品  $(\text{Ni,Co,Mn})(\text{OH})_2$ ，并进行了物相解析，结果表明该样品产物为单一相的  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  层状结构，对得到的衍射谱图完成了 Rietveld 精修，拟合结果良好， $R_{\text{wp}}=8.3\%$ 。通过 Rietveld 精修直接获得准确的晶胞大小等参数，并且该前驱体材料的晶粒尺寸显示各向异性。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] 王伟东.《锂离子电池三元材料：工艺技术及生产应用》[M] 化学工业出版社，2015;
- [2] 胡东阁. [J]. 电化学, 2013,19(03):204-209.
- [3] 李华成. [J]. 中国锰业, 2015,33(04):31-34.
- [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;

岛津应用云

