

# 三元正极材料的锂镍占位率精修

## XRD-026

**摘要：**三元正极材料中，阳离子混排导致的无序会影响电池的性能。本文使用岛津 X 射线衍射仪测试了三元正极材料样品，使用 GSAS 软件完成了 Rietveld 精修，拟合结果良好，拟合优度  $\chi^2$  为 1.675，通过精修得到  $\text{Ni}^{2+}$  在 Li 层的占位率为 4.3%，该占位率可直接评估三元材料中阳离子混排程度。类似的步骤可以用于锂离子电池正极材料的研发和质量控制工作。

**关键词：**三元 正极材料 占位率 Rietveld 精修 岛津 X 射线衍射仪

当前国内动力电池的主流正极材料是三元材料，化学通式为  $\text{LiMO}_2$ ，其中 M 为过渡金属 Ni、Co、Mn。三元材料为三方层状结构，空间群为 R-3m(166)；理想情况下， $\text{Li}^+$  占据 3b 位， $\text{O}^{2-}$  占据 6c 位，过渡金属 Ni、Co、Mn 随机占据 3a 位<sup>[1]</sup>。通常认为三元材料中 Ni 为 +2 价，Co 为 +3 价，Mn 为 +4 价<sup>[2]</sup>。结晶完整、阳离子排列有序的三元材料，具有良好的层状结构，比较适宜  $\text{Li}^+$  离子嵌入和脱出，同时  $\text{Li}^+$  离子具有较大的传输速度，使材料具有较好的电化学性能。

由于  $\text{Li}^+$  和  $\text{Ni}^{2+}$  离子半径相近，分别为 0.076nm 和 0.069nm，往往会互相占据对方的位置，形成所谓的“阳离子混排”。 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$  并不导致阳离子混排<sup>[1]</sup>。混排是一种无序，会降低  $\text{Li}^+$  的扩散速度，并导致可逆容量的衰减，从而降低电池的电化学性能。因此量化评估这种无序的程度对提高三元材料的性能有着重要意义。

锂离子电池业内人士通常利用 XRD 衍射谱图中 (003) 面衍射峰与 (104) 面衍射峰强度  $I_{(003)}/I_{(104)}$  比

值 R 来衡量离子混排程度<sup>[3]</sup>。业内通常认为当 (003) 与 (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，三元材料的阳离子混排较少，层状结构保持较好，电化学性能也较为优异。这种做法有一定的道理，当  $\text{Li}^+$  离子占据 3a 位，由于 Li 的原子散射因子比 Ni 原子小得多，将会导致 (003) 峰强度下降。所以 R 值可以用来快速、定性描述离子混排程度，但问题是，三元材料是层状结构，(003) 峰的强度还会受到择优取向的影响，这很容易导致误判。

更好的做法是利用 Rietveld 精修<sup>[4]</sup> 直接精修占位率，由于 Li、Ni 原子散射因子的巨大差异，原则上来说，Rietveld 精修可以直接得到锂镍的占位率，以此直接来评估材料中的阳离子混排程度。

本文使用岛津 X 射线衍射仪测试了三元正极材料样品，并使用 GSAS 软件<sup>[5]</sup> 对得到的数据进行了 Rietveld 精修，直接得到锂镍的占位率，以此评估锂镍混排程度。

## ■ 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 XRD 测试参数

仪器	: XRD-7000	发散狭缝	: 1°
激发源	: $\text{CuK}\alpha, \lambda=0.15406 \text{ nm}$	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 / 40 mA	步长 / 时间	: 0.02° / 1 s
扫描模式	: 步进扫描 $\theta/2\theta$ (Step-scan)	角度范围	: 15 - 120°

### 1.3 样品处理

取适量放于铝制样品池，刮平后轻轻压实，直接放入 XRD 仪器中测试。

## ■ 结果讨论

### 2.1 XRD 谱图

样品的衍射谱图及物相鉴定见图 1，并标出了各衍射峰的衍射指数。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，这表明样品中镍、钴、锰离子都以固溶物的形式存在。

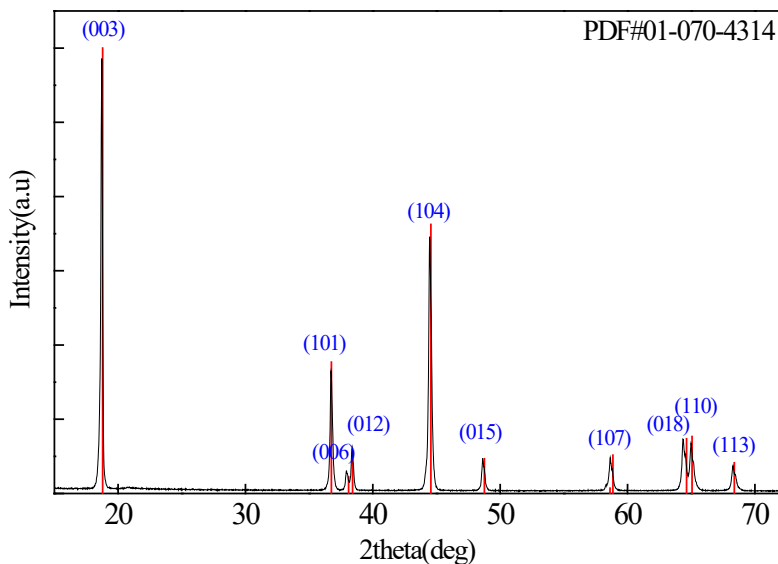


图 1 三元材料的衍射谱图和物相鉴定结果

### 2.2 Rietveld 精修结果

使用 GSAS 软件对上述数据进行 Rietveld 精修，依次调整标度因子、背景函数、晶格常数、峰形参数、原子坐标、温度因子、透明度等参数，使得计算谱与实测谱基本重合。图 2 给出了三元材料在进行占位率精修之前的 Rietveld 精修结果。可以看出，整体拟合较好，误差线较为平直； $R_{wp}$  为 10.22%，拟合优度  $\chi^2$  为 1.804。仔细观察 (003) 和 (104) 衍射峰处，可以发现拟合情况稍差，下方的误差线明显不够平直。为了突出显示误差线的细节，这里没有给出全谱。

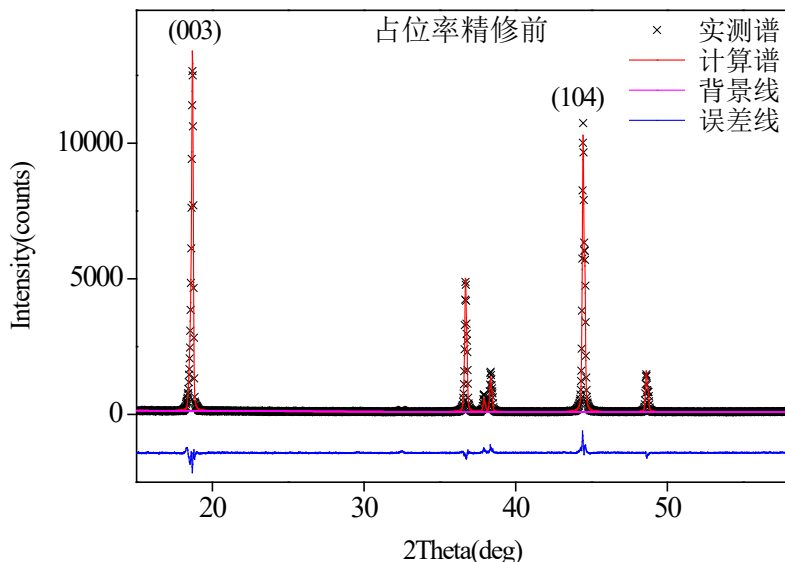


图 2 占位精修前的 Rietveld 精修结果

根据中子衍射的 Rietveld 精修结果，三元材料中锂镍会发生混排，但是 Co、Mn 不会占据 Li 层的 3b 位<sup>[1]</sup>。据此设定精修过程中的锂镍占位率约束条件，完成占位率精修，并在占位率精修完成后放开温度因子、原子坐标、晶格常数、标度因子、峰形参数的精修，如图 3 所示，可以看出，误差线平直程度有较明显的改善。R<sub>wp</sub> 值下降到 9.84%，拟合优度  $\chi^2$  下降到 1.675，表明占位率精修改善了拟合情况。

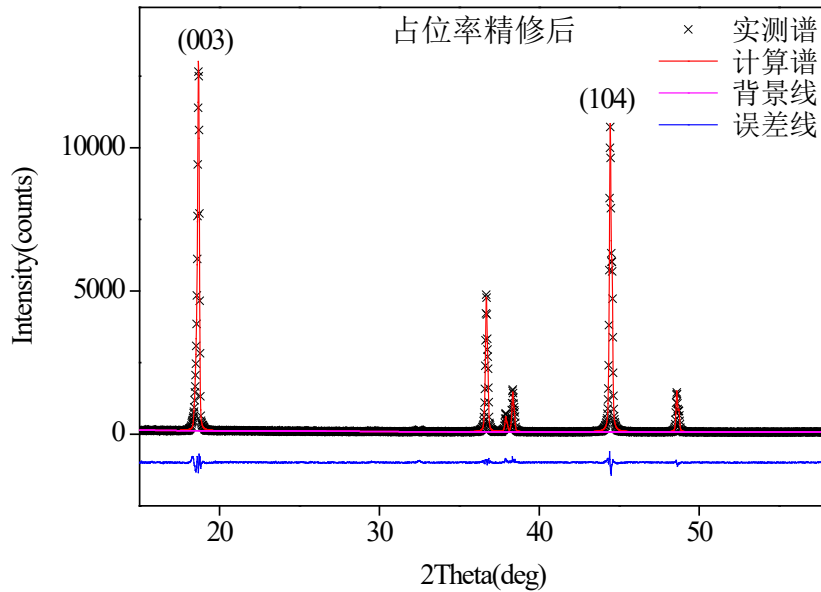


图 3 占位精修后的 Rietveld 精修结果

图 4 给出占位精修后的全谱拟合情况。整体误差线平直，显示全谱拟合良好。精修结束后，可以直接从程序中读出锂镍的混排程度为 4.3%，即有 4.3% 的 Ni<sup>2+</sup> 占据了 Li 层的 3b 位。

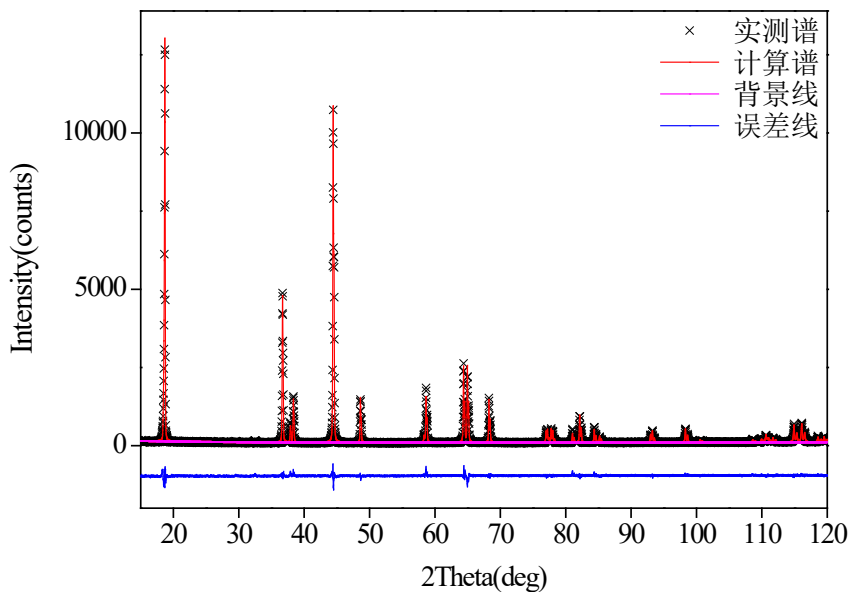


图 4 占位精修后的 Rietveld 精修结果全谱

### 2.3 讨论

对于 Rietveld 精修用于三元材料的占位率精修，作几点说明如下：

- (1) Rietveld 精修可以很好的处理三元材料的阳离子混排问题，这是传统的 XRD 分析方法做不到的。由于锂镍原子散射因子差别较大，较程度的锂镍混排将会造成 (003)、(101) 等衍射峰强度变化较大。这是占位率精修的理论基础。
- (2) 由于 Li<sup>+</sup> 离子原子散射因子很小，对 X 射线衍射不敏感，可以简单认为 Li 对于 X 射线衍射是近乎透明的存在。这导致使用 XRD 谱图无法对 Li 的占位率进行精修。更好的做法是联合使用中子衍射数据和 X 射线衍射数据一起进行精修<sup>[1]</sup>。不过由于中子源并不普遍，中子衍射用于学术研究可行，企业生产中的质量控制是无法指望中子衍射的，依赖容易获得的粉末衍射评估阳离子混排程度，是较现实的做法，这也正是本文的意义所在。
- (3) 前述精修过程中假定了 3a 和 3b 位总占位率都是 100%，没有考虑空位的情况，但这里并不能完全排除空位的存在。精修过程中由此假定出发设定了锂镍占位率的约束条件。实质是调整 Ni 的占位率，通过约束条件相应的调整 Li 的占位率来得到 Li 和 Ni 的占位率。这对于较高温度烧结的三元正极材料是个合理的假设，中子衍射的结果也证明了该假定的合理性<sup>[2]</sup>。
- (4) 制样过程中，需要尽可能减少择优取向。前述精修过程中，没有精修择优取向。

### ■ 结论

本文使用岛津 XRD-7000 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 GSAS 软件完成了 Rietveld 精修，拟合结果良好，并进一步进行了锂镍的占位率精修，最终  $R_{wp}$  值为 9.84%，拟合优度  $\chi^2$  为 1.675，通过 Rietveld 精修得到占位率，可直接评估三元材料中的阳离子混排程度。类似的步骤可以用于锂电池正极材料的研发和质量控制工作。

#### 参考文献

- [1] P.s. whitfield, et.al. Investigation of possible superstructure and cation disorder in the lithium battery cathode material Li[Mn<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> using neutron and anomalous dispersion powder diffraction [J]. Solid State Ionics, 2004, 176(5): 463-471.
- [2] Jung-min kim, Hoon-taek chung. The first cycle characteristics of Li[Mn<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> charged up to 4.7 V [J]. Electrochimica Acta, 2003, 49(6): 937-944.
- [3] Jianqing zhao, et.al. In Situ Probing and Synthetic Control of Cationic Ordering in Ni-Rich Layered Oxide Cathodes [J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(3): 0-0.
- [4] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures [J]. International Union of Crystallography, 1969, 2(Pt 2): 65-71.
- [5] Brian h. toby. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS [J]. J Appl Crystallogr, 2001, 34(Pt 2): 210-213.

岛津应用云

