

磷酸铁锰锂正极材料的 XRD 表征

XRD-039

摘要：正交橄榄石型结构的磷酸铁锂正极材料，具有很好的热力学和动力学稳定性，但其放电电位较低，致使能量密度较低；通过部分 Mn 替代 Fe，合成磷酸铁锰锂（LiMnFeO₄），能提高放电电位，是当前的研究热点之一。本文使用岛津 XRD 对某磷酸铁锰锂材料进行了测试，物相鉴定结果表明，该磷酸铁锰锂材料为单一的橄榄石型结构，Mn 以固溶的形式存在；使用 MAUD 软件完成了 Rietveld 精修得到精确的晶胞参数，结果表明，相对于磷酸铁锂，磷酸铁锰锂晶胞参数在三个方向上均有不同程度的增大，测试结果可为磷酸铁锰锂材料的研发及质量控制提供科学可靠的指导。

关键词：锂电池 正极 磷酸铁锰锂 岛津 XRD

作为当前广泛使用的锂电池正极材料之一的磷酸铁锂（LiFePO₄），为正交橄榄石型结构，由 FeO₆ 八面体和 LiO₆ 八面体构成框架，PO₄ 四面体填充于其中；由于 P-O 共价键键强很大，PO₄ 四面体对整个晶体框架起到稳定结构的作用，因此磷酸铁锂具有很好的热力学和动力学稳定性；作为正极材料，磷酸铁锂具有安全性高、热稳定性好、循环性能稳定、价格低廉、环境友好等系列优点；但其放电电位较低，仅 3.4 V 左右，致使能量密度较低，限制了其在手机等电子产品小型电池中的应用。

磷酸锰锂（LiMnPO₄）同为橄榄石结构，其相对于 Li⁺/Li 的电极电势可达 4.1 V，具有潜在的高能量密度，但与磷酸铁锂相比，磷酸锰锂电子传输的势垒高

出 50% 以上，离子电导率也比磷酸铁锂小两个数量级，加之其充放电过程中 Mn³⁺ 的焦-汤效应会引起晶格畸变，严重限制了其实际应用。

磷酸铁锰锂是磷酸锰锂和磷酸铁锂的结合，相比磷酸锰锂，该材料有更好的导电性和热稳定性；相比磷酸铁锂的理论能量密度 578 Wh/kg，磷酸铁锰锂理论能量密度为 697 Wh/kg，这对缓解电动车的里程焦虑很有帮助，业内已经把磷酸铁锰锂作为磷酸铁锂的升级方向之一。

本文使用岛津 XRD 对某磷酸铁锰锂及磷酸铁锂粉末样品进行了测试，对照 ICDD-PDF 卡片库完成物相鉴定，并通过 Rietveld 精修获得了晶胞参数，测试结果可为材料研发及质量控制提供科学可靠的指导。

■ 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	: CuKα, λ=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° / 4 s
扫描模式	: 步进扫描 θ/2θ (Step-scan)	角度范围	: 10-70°

1.3 样品处理

样品无需处理，取适量放置于铝样品池，轻轻压平，直接上机测试。

■ 结果讨论

两组样品局部衍射谱图叠加如图 1 所示。衍射谱图中峰形尖锐，显示两组样品均结晶良好。两者出峰位置基本一致，显示它们具有相似的晶体结构；相对于磷酸铁锂，磷酸铁锰锂衍射峰整体向左偏移。

对照 ICDD-PDF 卡片库，完成两组样品的物相鉴定，结果分别见图 2、图 3。

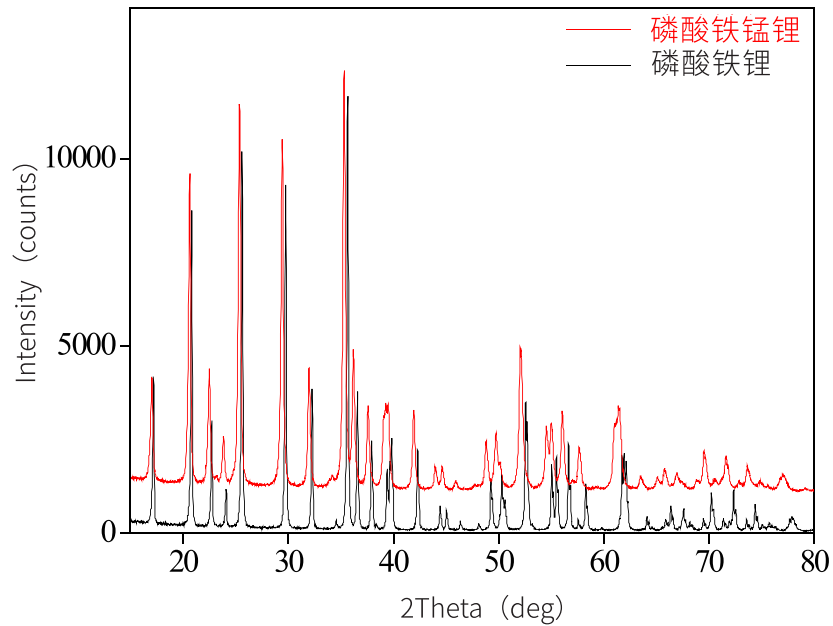


图 1 磷酸铁锂与磷酸铁锰锂样品谱图叠加

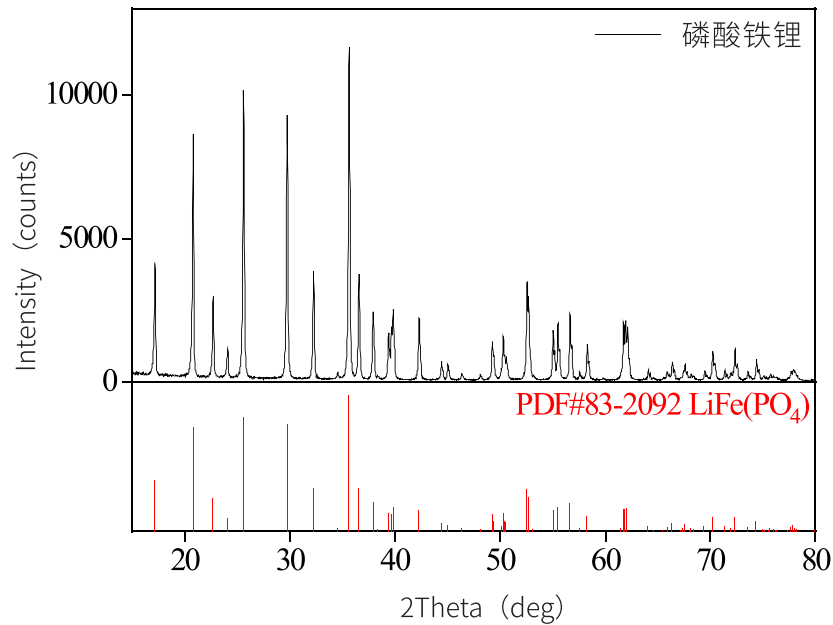


图 2 磷酸铁锂样品衍射谱图及物相鉴定结果

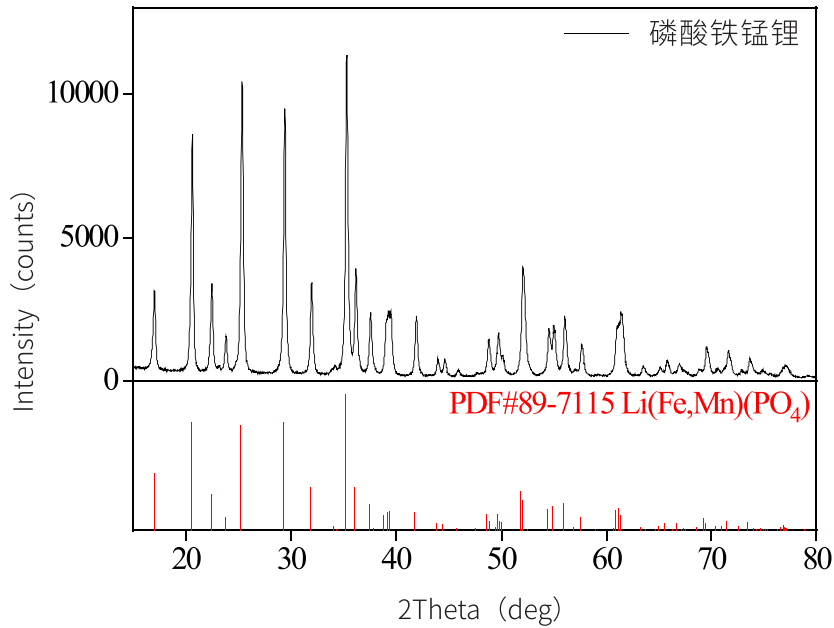


图3 磷酸铁锰锂样品衍射谱图及物相鉴定结果

物相鉴定结果显示，磷酸铁锂样品为纯相的 $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$ ，磷酸铁锰锂样品为纯相的 $\text{Li}(\text{Fe,Mn})(\text{PO}_4)$ ，未发现其它杂相，两者均为正交橄榄石结构，空间群为 $\text{Pnmb}(62)$ 。磷酸铁锰锂并非磷酸锰锂和磷酸铁锂的简单物理混合，而是 Mn 取代部分 Fe 原子，以固溶的形式存在于橄榄石结构中。由于晶体结构的一致性，磷酸铁锰锂继承了磷酸铁锂电极材料良好的热力学和动力学稳定特性。

使用 MAUD 软件对分别对磷酸铁锂及磷酸铁锰锂样品谱图进行 Rietveld 精修，依次调整标度因子、背景函数、晶胞参数、峰形参数、原子坐标、温度因子等参数，使得计算谱与实测谱基本重合。全谱拟合结果分别见图 4、图 5。

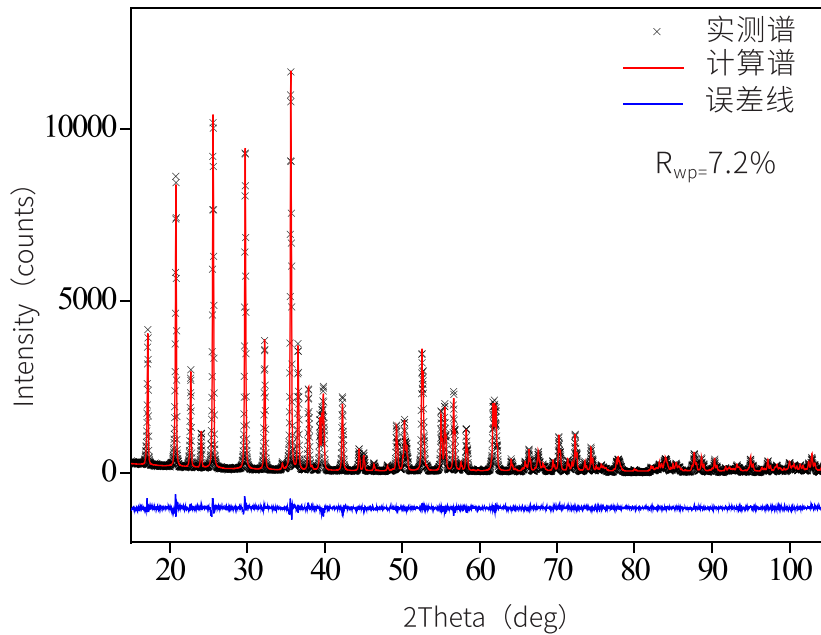


图4 磷酸铁锂样品 Rietveld 精修结果

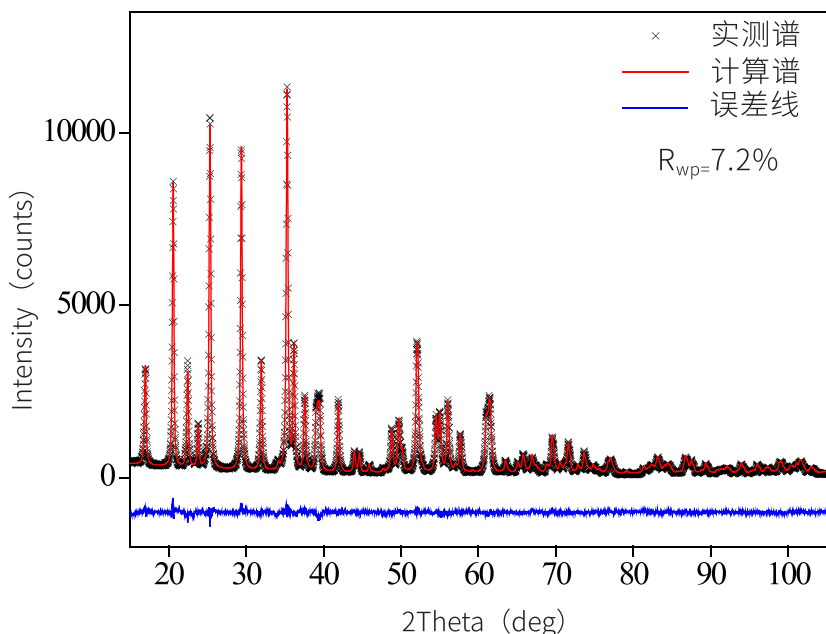


图5 磷酸铁锰锂样品 Rietveld 精修结果

两组样品拟合结果显示，整体拟合较好，误差线较为平直， R_{wp} 分别为 7.2%、5.9%。精修完成后，从 MAUD 软件可以直接读出晶胞参数，列于表 2。

表 2 磷酸铁锂及磷酸铁锰锂晶胞参数

	a (nm)	b (nm)	c (nm)	$\alpha=\beta=\gamma$
磷酸铁锂	1.03277	0.60067	0.46906	90°
磷酸铁锰锂	1.04064	0.60695	0.47274	90°

结果表明，相较于磷酸铁锂，磷酸铁锰锂晶胞参数在三个方向上均有不同程度的增大，这是因为 Mn 离子半径 (0.097 nm) 比 Fe 离子半径 (0.092 nm) 大，随着 Mn 对 Fe 的取代，导致晶胞变大。晶胞参数变大，是图 1 中磷酸铁锰锂衍射峰峰位偏左的原因。晶胞参数与锂电池电化学性能密切相关，有文献利用精确测定的晶胞参数，对锂离子在磷酸铁锰锂中的扩散路径进行了深入研究。此外，研究表明，磷酸铁锰锂中，随着固溶 Mn 含量的增加，晶胞参数成线性增大，满足 Vegard 定律，Rietveld 精修得到的晶胞参数，亦可拓展用于评估 Mn、Fe 在磷酸铁锰锂中固溶程度，这对于材料制备工艺的优化有着重要的意义。

■ 结论

本文使用岛津 XRD-7000 型衍射仪对某磷酸铁锂及磷酸铁锰锂两类锂电池正极材料进行了测试，对照 ICDD-PDF 卡片库完成物相鉴定，结果表明，两类材料均为单一的橄榄石型结构，Mn 以固溶的形式存在于磷酸铁锰锂结构中；使用 MAUD 软件完成了 Rietveld 精修，拟合结果良好，通过 Rietveld 精修得到晶胞参数，结果表明，相对于磷酸铁锂，磷酸铁锰锂晶胞参数在三个方向上均有不同程度的增大，这些参数与锂电池的电性能密切相关。上述方法可为磷酸铁锰锂材料的研发及质量控制提供科学可靠的指导。

岛津应用云

