

富锂锰基正极材料的 XRD 表征

XRD-042

摘要：富锂锰基正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 具有低成本和高放电比容量，已经成为下一代锂离子电池正极材料的候选材料之一。本文使用岛津 XRD-7000 衍射仪测试了富锂锰基正极材料，对得到的衍射谱图进行了物相解析，结合 Rietveld 精修结果判定该样品为双相复合样品，即单斜富锂相 Li_2MnO_3 和三方相 LiNiO_2 。通过 Rietveld 精修获得了晶胞参数和物相含量， R_{wp} 值为 4.8%。这些信息对研究富锂锰基正极材料的晶体结构信息和充放电机理，以及评估掺杂策略、优化制备工艺具有重要意义。

关键词：富锂锰基正极材料 物相 Rietveld 精修 岛津 X 射线衍射仪

目前商业化使用的锂离子电池正极材料以钴酸锂、三元材料和磷酸铁锂为主，但这些正极材料的比容量低于 200 mAh/g，不能满足业界对于锂离子电池能量密度日益提高的要求。富锂锰基正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($M=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) 因具有高工作电压、高放电比容量、原材料丰富和环境友好等优点，已经成为下一代锂离子电池正极材料的候选材料之一。富锂锰基正极材料的放电比容量，几乎是 LiFePO_4 正极材料的两倍，也远高于三元正极材料，如果与硅碳复合材料负极匹配，电池单体能量密度可以达到 350 Wh/kg 以上^[1]。

和其他主流正极材料是单一物相不同，根据 Thackeray 等人^[2]的研究，富锂锰基正极材料是由三方晶系 LiMO_2 (空间群 R-3 m) 和单斜晶系 Li_2MnO_3 (空间群 C2/m) 复合而成。其中 LiMO_2 的结构与常见的三元正极材料层状结构是相似的，也是 R-3 m 空间群。Li 原子占据 3a 位；Li 和过渡金属 M 随机占据 3b 位，

形成过渡金属层。富锂相 Li_2MnO_3 结构也与三元正极材料的层状结构类似，分子式可表示为 $\text{Li}[\text{Li}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}]_2\text{O}_2$ ，可看成 LiMO_2 结构的特殊形式，不同之处在于 LiMO_2 过渡金属层中 Li 和 M 原子是随机排布的，而富锂相 Li_2MnO_3 结构中锂 / 锰混合层中 Li 和 Mn 呈有序排列，形成 Li 被六个 Mn 所包围的“蜂窝”结构，正因该结构的存在，使得 Li_2MnO_3 的点群对称性降低，变为单斜晶系 C2/m^[3]。

富锂锰基正极材料现存的问题主要包括首次不可逆容量高、库伦效率差，倍率性能差，还有充放电过程中放电平台持续降低等问题，严重阻碍了它的实际应用。

本文使用岛津 XRD 测试了富锂锰基正极材料，对得到的衍射谱图进行了物相解析，并通过 Rietveld 精修^[4]获得了晶胞参数和物相含量，这些信息对研究该材料的结构信息和充放电机理，以及评估掺杂策略、优化制备工艺具有重要意义。

■ 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 XRD 测试参数

仪器	: XRD-7000	激发源	: $\text{CuK}\alpha, \lambda=0.15406 \text{ nm}$
单色化	: 石墨单色器	扫描模式	: 步进扫描 $\theta/2\theta$ (Step-scan)
管压 / 管流	: 40 kV / 30 mA	发散狭缝	: 1°
角度范围	: $10-125^\circ$	防散射狭缝	: 1°
步长 / 时间	: $0.02^\circ / 4\text{s}$	接收狭缝	: 0.3 mm

1.3 样品处理

取适量放于铝制样品池，轻轻压平，直接放入 XRD 仪器中测试。

■ 结果讨论

2.1 XRD 谱图

富锂锰基正极材料的衍射谱图及物相鉴定结果见图 1，衍射谱图中峰形尖锐，说明样品结晶良好。物相鉴定显示样品为双相复合样品，即单斜富锂相 Li_2MnO_3 和三方相 LiNiO_2 。和三元材料只有单相 LiMO_2 不同，富锂相 Li_2MnO_3 的出现是该材料具有较高放电平台和比容量的根本原因。

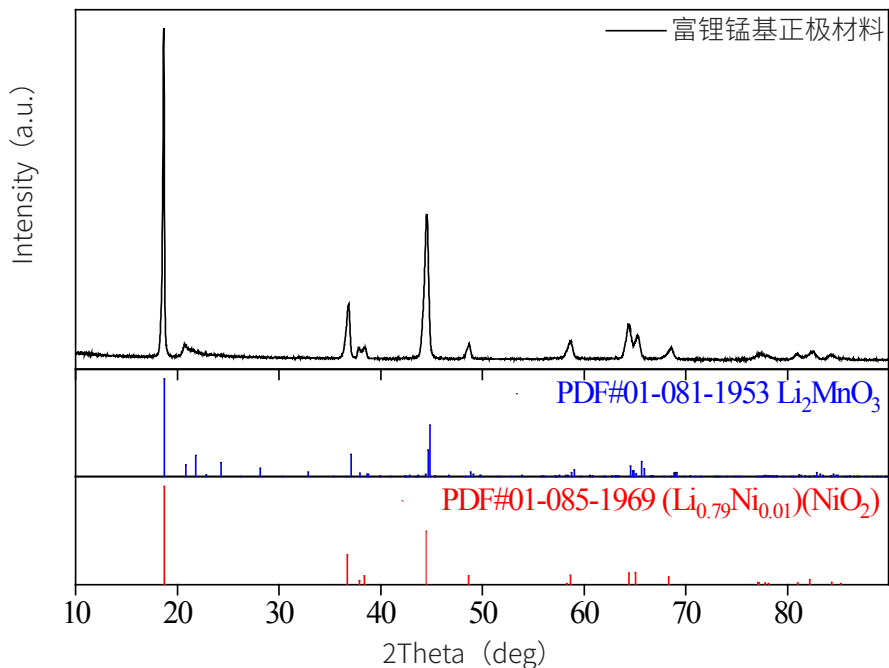


图 1 富锂锰基正极材料的衍射谱图及物相鉴定结果

对比 PDF 卡片出峰位置，富锂相 Li_2MnO_3 主要的强峰和 LiNiO_2 的出峰位置几乎完全一致，表明结构相似，所以出峰基本一致。两个物相衍射峰主要的不同点在于 20-25° 之间，这里的弱峰是富锂相 Li_2MnO_3 中 Li 和 Mn 有序的蜂窝状结构造成的^[1]。

2.2 Rietveld 精修结果

使用 MAUD 软件^[5]对上述数据进行 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、择优取向等参数，使得计算谱与实测谱基本重合。图 2 给出了同时加入了富锂相 Li_2MnO_3 和 LiNiO_2 全谱拟合结果。整体拟合较好，误差线较为平直， R_{wp} 为 4.8%。

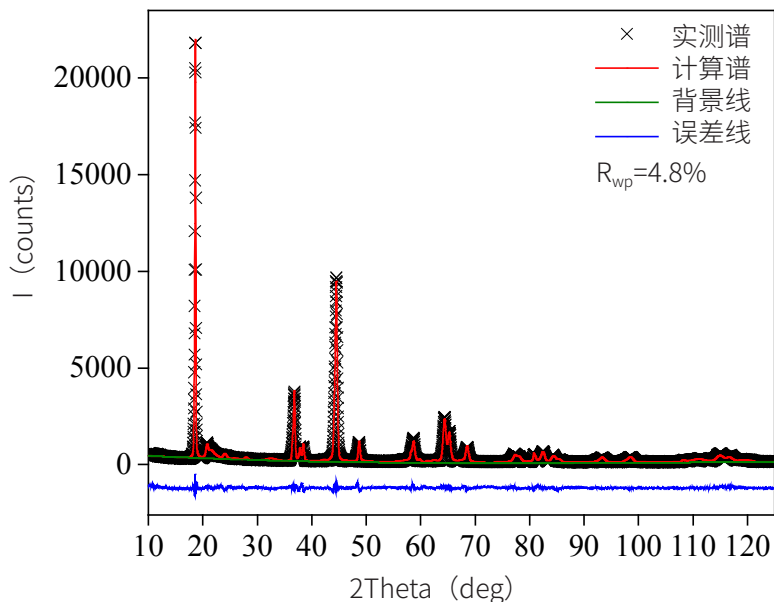


图 2 富锂锰基正极材料 Rietveld 精修结果

精修完成后,从 MAUD 软件可以直接读出晶胞参数和物相含量,见表 2。其中三方相的晶胞参数 c/a 的值为 4.985,这说明样品层状结构良好,层间距较大,有利于锂离子的运动。

和三元材料一样,富锂材料中晶格参数 c 能反映锂层的层间距,而 c/a 可以用作层状结构的指标。未作处理的富锂锰正极材料一个值得关注的现象是充放电过程中材料会发生结构变化,锂层的间距也在逐渐缩小^[6],这些都不利于锂离子的扩散。实际使用中,需要对材料进行各种改性,以保持材料结构稳定。目前已经提出了多种改性方法,包括掺杂改性、包覆、表面酸处理等。因此使用 Rietveld 精修求出准确的晶格常数并检查 c/a 值,对于评估元素掺杂效果和优化材料制备工艺具有重要意义。

表 2 富锂锰基正极材料 Rietveld 精修结果

物相	晶系	空间群	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	含量
Li ₂ MnO ₃	单斜	C2/c(15)	4.9953	8.6048	9.6619	99.91°	62.7%
LiNiO ₂	三方	R-3 m(166)	2.8616	2.8616	14.2604	—	37.3%

必须要指出的是,目前对于富锂材料是由两相还是单相组成,还存有争议^[1]。图 1 的 PDF 卡片中,两个物相出峰位置的极大相似性,这实际上也是它们具有相似晶体结构的反映。Yu 等通过高分辨透射电镜 (HRTEM) 和电子能量损失谱 (EELS) 发现, Li_{1.2}Mn_{0.567}Ni_{0.166}Co_{0.067}O₂ 材料由 LiMO₂ 和 Li₂MnO₃ 两相组成,直接证明其为两相复合物^[7]。也有学者认为这种材料的结构很可能随合成条件和组成的不同而改变,特别是锂含量,对形成单相富锂材料影响巨大。

对此,我们在精修过程中,尝试了三种组合:(1)只添加三方相;(2)只添加单斜相;(3)同时添加三方相和单斜相,对三种情况分别精修。只添加三方相无法拟合 20-25° 区域的衍射峰,添加两相的全谱拟合结果明显优于只添加单斜相的拟合结果,这说明该样品确实是两相复合样品,这也是图 1 中物相鉴定结果中选择双相的原因。换言之,Rietveld 精修在这里可以用于辅助物相定性。

■ 结论

本文使用岛津 XRD-7000 衍射仪测试了富锂锰基正极材料,对得到的衍射谱图进行了物相解析,结合 Rietveld 精修结果认为样品为双相复合样品,即单斜富锂相 Li₂MnO₃ 和三方相 LiNiO₂。通过 Rietveld 精修获得了晶胞参数和物相含量, R_{wp} 值为 4.8%。这些信息对研究富锂锰基正极材料的晶体结构信息和充放电机理,以及评估掺杂策略、优化制备工艺具有重要意义。

<参考文献>

- [1] 刘祥欢等. 锂离子电池富锂锰基正极材料的研究进展 [J]. 稀有金属, 2017, 41(05): 534-552.
- [2] Thackeray M M, et al. Li₂MnO₃-stabilized LiMO₂ (M = Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(30): 3112-3125.
- [3] 南文争等. 富锂锰基正极材料研究进展 [J]. 航空材料学报, 2021, 41(01): 1-18.
- [4] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures [J]. J Appl Crystallogr, 1969, 2(Pt 2);
- [5] L. Lutterotti, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B, 268, 334-340, 2010.
- [6] 王敏君. 锂离子电池富锂锰基正极材料的制备及改性研究 [D]. 哈尔滨工业大学, 2019.
- [7] Yu H et al. Direct atomic-resolution observation of two phases in the Li_{1.2}Mn_{0.567}Ni_{0.166}Co_{0.067}O₂ cathode material for lithium-ion batteries.[J]. Angewandte Chemie, 2013, 125(23): 6085-6089.

岛津应用云

