

岛津 XRD 联合 EPMA 表征磷酸铁锰锂正极材料

XRD-EPMA-001

摘要： 受限於磷酸铁锰锂的橄榄石结构，锂离子只能沿一维扩散通道传输，致使离子扩散率较低，是该材料的一大缺陷。纳米化是提高该材料电化学性能的有效手段。本文利用岛津场发射型电子探针对某磷酸铁锰锂正极材料的二次颗粒微观形貌及尺寸进行了直观观察，利用岛津 X 射线衍射仪进行了物相分析，采用 Rietveld 精修获得了平均晶粒尺寸。结果表明，该样品是由高结晶度的纳米晶（一次颗粒）组成的具有多孔的微米球形貌；该结构可缩短离子在电极材料中迁移路径，同时还可兼顾高的振实密度，具有良好的综合电性能。

关键词： 锂电池 磷酸铁锰锂 XRD EPMA 岛津

作为动力、储能锂离子电池优选正极材料，正交橄榄石结构的磷酸铁锂（ LiFePO_4 ），具有结构稳定、热稳定性好、安全性高、循环性能稳定、价格低廉、环境友好等系列优点，但也存在能量密度较低等不足，限制了其在手机等电子产品小型电池中的应用。而同为橄榄石结构的磷酸铁锰锂材料（ LiFeMnPO_4 ），通过部分 Mn 替代 Fe，可提高材料放电电位，相较磷酸铁锂（~3.5 V），能量密度可提高 20%~50%，是当前锂电池正极材料研究热门之一。

受限於磷酸铁锰锂的橄榄石结构，锂离子只能沿一维扩散通道传输，致使离子扩散率较低，是该材料的一大缺陷；当前业界主要通过表面包覆、体相掺杂

和纳米化等改性手段来提高磷酸铁锰锂正极材料的电性能。其中，纳米化是指通过减小颗粒粒径至纳米级别来缩短锂离子扩散路径，从而有效提高离子扩散速率；但随之带来不利于提高材料的体积能量密度的问题。

本文利用岛津场发射型电子探针对某磷酸铁锰锂正极材料的二次颗粒微观形貌及尺寸进行了直观观察，利用岛津 X 射线衍射仪采用 Rietveld 全谱拟合方法对该材料一次颗粒尺寸进行了表征，两种手段联合可有效对磷酸铁锰锂微-纳结构进行综合表征，分析结果可为材料质量控制及工艺优化提供科学指导。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 XRD-7000 型 X 射线衍射仪、岛津 EPMA-8050G 场发射型电子探针显微分析仪



岛津 XRD-7000 型 X 射线衍射仪



岛津 EPMA-8050G 场发射型电子探针

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	: CuK α , $\lambda=0.15406$ 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° / 4 s
扫描模式	: 步进扫描 $\theta/2\theta$ (Step-scan)	角度范围	: 10-70°

表 2 EPMA 测试参数

仪器	: EPMA-8050G	加速电压	: 15 kV
束流	: 0.2 nA	束斑直径	: Min

1.3 样品处理

- 1) 样品无需处理，取适量放置于铝样品池，轻轻压平，直接放入 XRD 仪器中测试。
- 2) 取少量粉末颗粒粘附于导电胶带上，表面蒸镀碳导电膜后，直接放入 EPMA 仪器中测试。

■ 结果讨论

2.1 XRD 测试谱图及 Rietveld 精修

如图 1 所示，谱图中衍射峰峰形尖锐，显示样品结晶良好。对照 ICDD-PDF 卡片库，完成样品的物相鉴定，结果显示，样品为纯相的 Li(Fe,Mn)(PO₄)，未发现其它杂相。

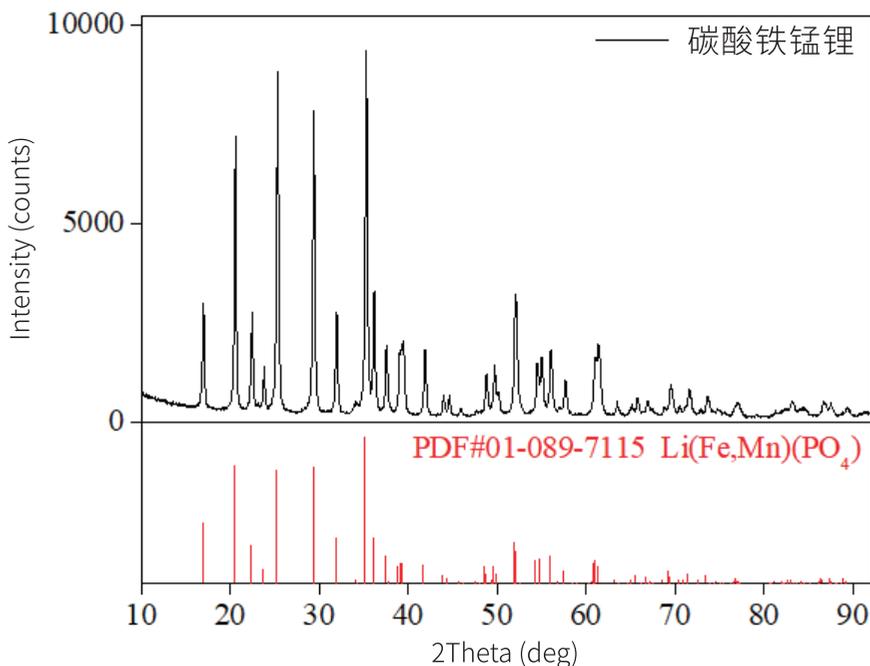


图 1 磷酸铁锰锂样品衍射谱图及物相鉴定结果

使用 MAUD 软件对该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。全谱拟合结果见图 2。

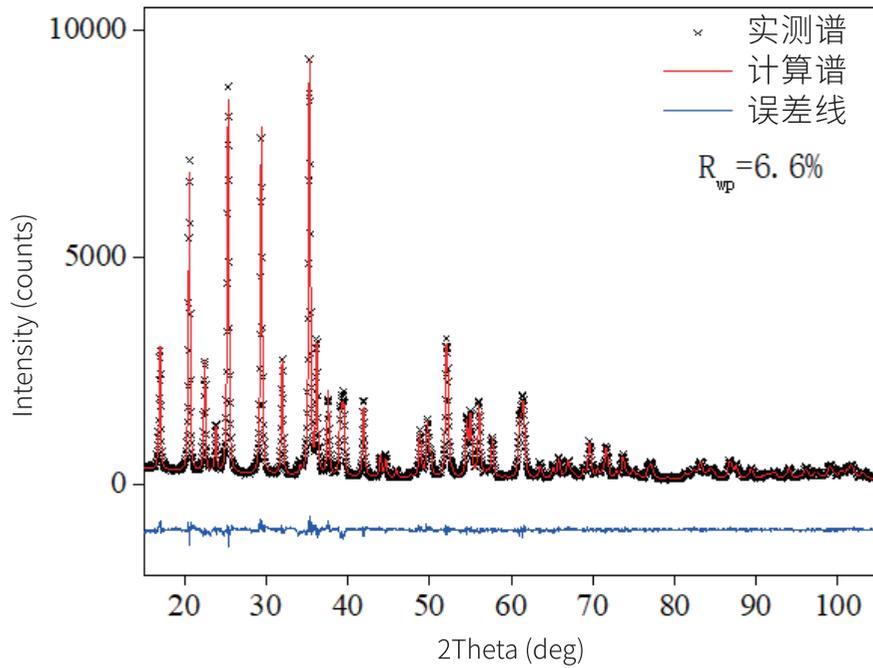


图2 磷酸铁锰锂样品 Rietveld 精修结果

图2显示，整体拟合较好，误差线较为平直， R_{wp} 为6.6%。精修完成后，从MAUD软件可以直接得到平均晶粒尺寸为75 nm。可见，该样品晶粒尺寸为纳米级别，纳米晶粒有助于缩短锂离子扩散路径，从而有效提高离子扩散速率。

2.2 EPMA 微区分析

利用岛津场发射电子探针，对样品的微观形态进行观察，图3为不同放大倍数下（400X、1000X、2000X、10000X）的二次电子像。

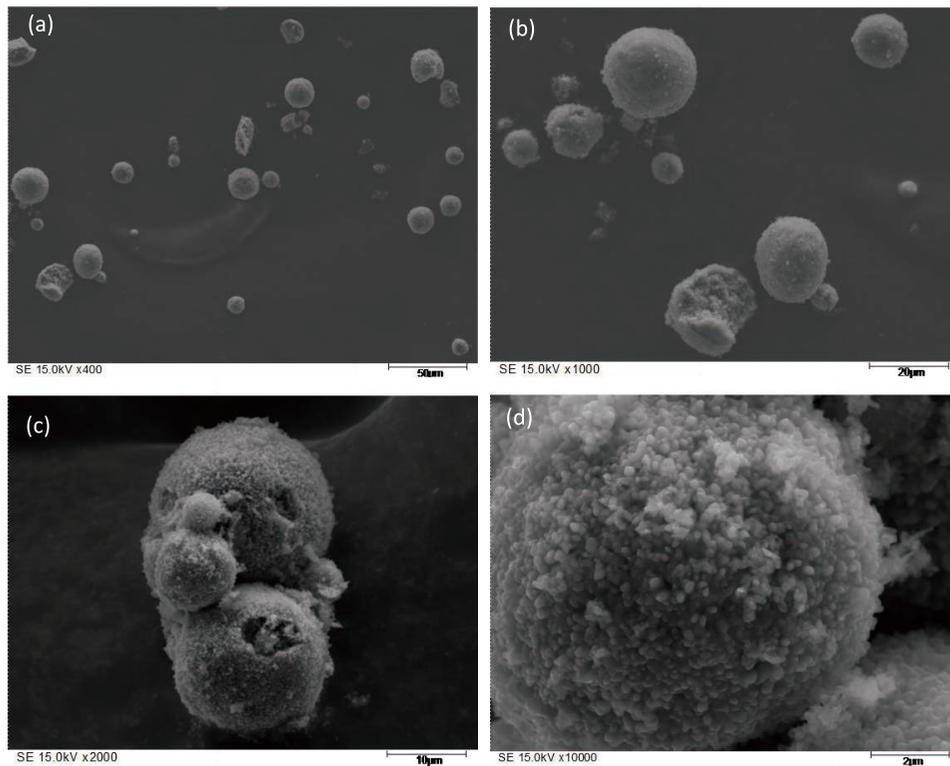


图3 磷酸铁锰锂样品二次电子像

低倍图像（图 3(a)、400X）下，可见分布有大小不一、形态近似为球形的颗粒，进一步测量后，可知颗粒尺度在 7~20 μm 不等；图 3(c) 显示颗粒表面并非完全致密，而是存在部分孔隙；高倍图像（图 3(d)、10000X）显示微米级别的颗粒（业内称：二次颗粒）是由纳米级别的颗粒团簇（业内称：一次颗粒）而成。

研究表明，与纳米颗粒相比，微米尺寸的球状颗粒更容易形成紧密堆积，具有更高的振实密度。因此，对于磷酸铁锰锂正极材料而言，理想的架构应是由高结晶度的纳米晶（一次颗粒）组成的具有多孔的微米球形貌，这种微-纳结构的多孔球颗粒（二次颗粒）比表面积高，具有三维、连续的导电网络，可缩短离子在电极材料中迁移路径，加速电子转移速度，还可有效地让电解液进入孔洞，提供良好的电解液 / 电极材料界面，进而获得高倍率性能及高体积能量密度的良好综合电性能。

■ 结论

本文使用岛津 EPMA-8050G 型场发射电子探针，对样品的微观形态进行观察，结果表明二次颗粒形态近似为球形，尺度在 7~20 μm 不等，且表面存在孔隙结构；利用岛津 XRD-7000 型衍射仪，进行了物相解析，通过 Rietveld 精修，测得了平均晶粒尺寸约为 75 nm；两种手段结合，确认了样品是由高结晶度的纳米晶（一次颗粒）组成的具有多孔的微米球形貌；该结构可缩短离子在电极材料中迁移路径，同时还可兼顾高的振实密度，具有良好的综合电性能。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

