

掺杂磷酸铁锂正极材料的 XRD 表征

XRD-033

摘要：LiFePO₄ 正极材料具有成本低、稳定性好、循环寿命长、环境友好等众多优势，是当前主流的锂电正极材料之一，在电动汽车和储能市场获得了广泛的应用。本文使用岛津 X 射线衍射仪测试了掺 Al 磷酸铁锂正极材料，对测得的数据进行了物相解析，使用 MAUD 软件完成了 Rietveld 精修，拟合结果良好，R_{wp} 值为 7.7%，通过 Rietveld 精修得到与磷酸铁锂电性能密切相关的晶胞参数和晶粒尺寸，为磷酸铁锂电极材料的研发和质量控制提供参考。

关键词：磷酸铁锂 掺杂 Rietveld 精修 岛津 X 射线衍射仪

磷酸铁锂 (LiFePO₄) 正极材料因具有成本低、稳定性好、循环寿命长、环境友好等众多优势而成为主流的锂电正极材料之一。随着国家补贴的退坡，业内电池主流生产厂商发布刀片电池和 CTP 技术（电芯直接集成到电池包），大大提高了磷酸铁锂电池的体积能量密度，可以预期，安全性、好稳定性高、寿命长的磷酸铁锂未来在公交车、大客车和乘用车等电动汽车的市场份额会上升。另外，高循环次数的磷酸铁锂将会成为储能锂电池的首选材料，在移动基站、智能电网、太阳能、风电等领域将获得广泛应用。未来锂离子电池市场很可能会出现磷酸铁锂和三元正极材料并驾齐驱的局面。

LiFePO₄ 属于橄榄石型结构，空间群为 Pnmb(62)。在 LiFePO₄ 中，氧原子以稍微扭曲的六方紧密堆积方

式排列，Fe 和 Li 分别处于氧原子八面体的 4c 位和 4a 位，形成 FeO₆ 八面体和 LiO₆ 八面体，P 处于氧原子四面体的 4c 位，形成 PO₄ 四面体。Li 则位于 FeO₆ 八面体与 PO₄ 四面体形成的通道中，在 b 轴和 c 轴方向形成直链状。但由于 PO₄ 四面体在 c 轴方向有更明显的阻碍作用，使 Li⁺ 只能沿 b 轴方向的扩散通道进行传输。由于上述结构方面的限制，纯相 LiFePO₄ 的导电性差，离子扩散率低。当前业界主要通过表面包覆、体相掺杂和细化尺寸来提高 LiFePO₄ 正极材料的电性能。

本文使用岛津 XRD 测试了掺 Al 的 LiFePO₄ 粉末，对测得的衍射谱图进行了分析，并通过 Rietveld 精修获得了晶胞参数和晶粒尺寸，这些数据对磷酸铁锂电极材料的开发具有重要意义。

■ 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	: CuKα, λ=0.15406 nm
单色化	: 石墨单色器	扫描模式	: 步进扫描 θ/2θ (Step-scan)
管压 / 管流	: 40 kV / 30 mA	发散狭缝	: 1°
角度范围	: 15-105°	防散射狭缝	: 1°
步长 / 时间	: 0.02° / 4s	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

掺 Al 磷酸铁锂粉末样品的衍射谱图及物相鉴定结果见图 1，衍射谱图中峰形尖锐，说明结晶良好。物相鉴定显示 LiFePO_4 为纯相的橄榄石结构，没有明显的杂质相衍射峰，表明样品中掺杂 Al 以固溶体的形式存在。

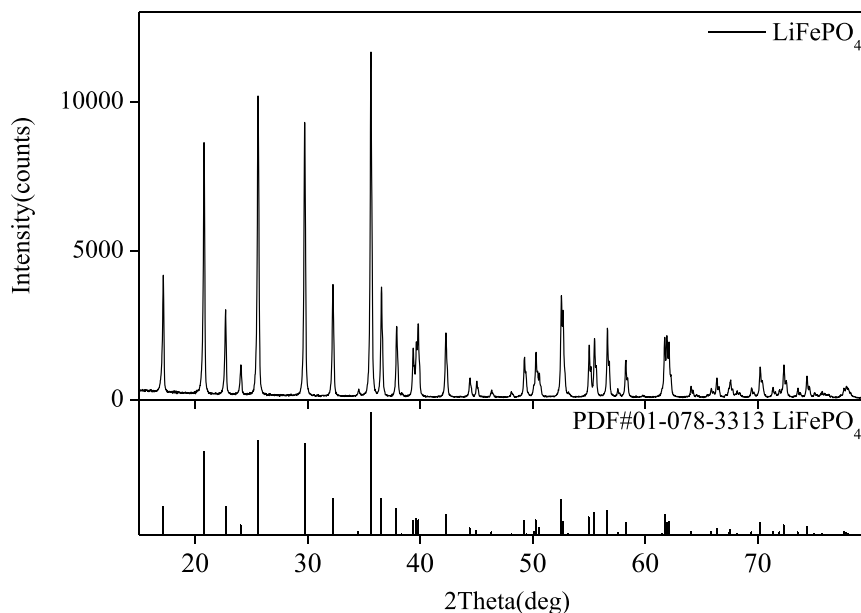


图 1 磷酸铁锂的衍射谱图及物相鉴定结果

2.2 Rietveld 精修结果

使用 MAUD 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。图 2 给出了磷酸铁锂的全谱拟合结果。可以看出，整体拟合较好，误差线较为平直， R_{wp} 为 7.7%。

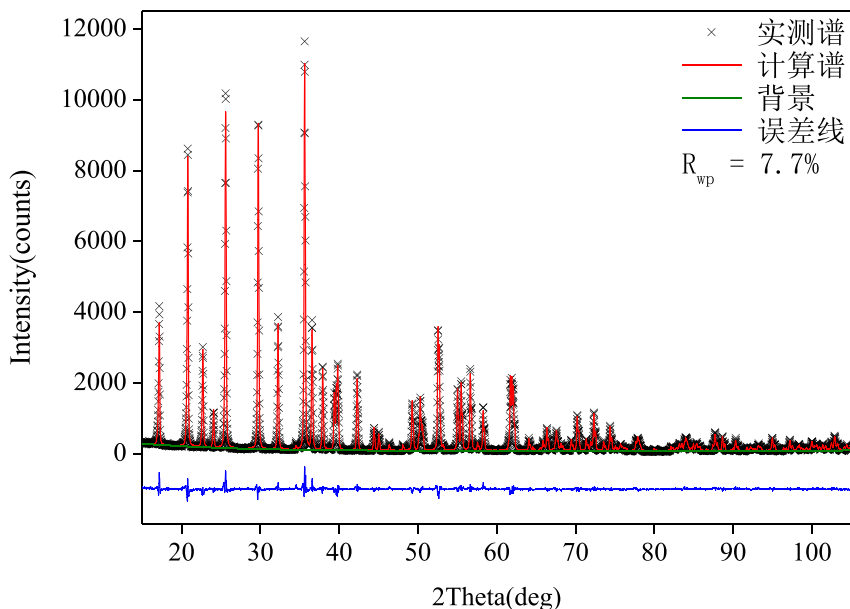


图 2 掺杂磷酸铁锂 Rietveld 精修结果

精修完成后,从 MAUD 软件可以直接读出晶胞参数和晶粒尺寸,见表 2。晶胞参数与未掺杂的磷酸铁锂相比,差别不大,这是因为该样品 Al 掺杂量不高导致的。 LiFePO_4 电化学反应过程实际上是个相变的过程, Li^+ 脱嵌以后, LiFePO_4 逐步变为正交相 FePO_4 ,其晶胞参数会略有减小,晶胞体积减小约 6%,从而引起电极材料的体积在充放电过程中会膨胀或收缩。因此了解掺杂前后晶胞参数的变化,对于评估掺杂效果和选取掺杂元素,有着重要意义。

充放电过程中, LiFePO_4 和 FePO_4 两相并存, Li^+ 的扩散和电荷补偿要经过两相界面,这增加了扩散的困难。粗晶粒的锂离子嵌入反应路径较长,不利于大电流充放电。控制晶粒尺寸和正极材料颗粒的大小,对提高 LiFePO_4 正极材料的电性能也很重要。当前,国内主流的 LiFePO_4 生产工艺为 FePO_4 前驱体和碳酸锂经高温烧结而成。在固相合成法中,焙烧温度和时间是影响晶粒尺寸的主要因素,利用 Rietveld 精修得到准确的晶粒尺寸,对于优化生产工艺参数具有重要意义。

表 2 掺杂磷酸铁锂材料晶胞参数与晶粒尺寸

	a (nm)	b (nm)	c (nm)	$\alpha=\beta=\gamma$	晶粒尺寸 (nm)
掺杂磷酸铁锂	1.032756	0.600657	0.469061	90°	295 nm

■ 结论

本文使用岛津 XRD-7000 衍射仪测试了掺 Al 磷酸铁锂正极材料,对得到的数据进行了物相解析,结果表明材料为橄榄石结构,物相单一,没有明显的杂质相,使用 MAUD 软件完成了 Rietveld 精修,拟合结果良好, R_{wp} 值为 7.7%,通过 Rietveld 精修得到与磷酸铁锂电性能密切相关的晶胞参数和晶粒尺寸,为磷酸铁锂电极材料的研发和质量控制提供参考。

岛津应用云

