

# 掺杂尖晶石相钛酸锂的 XRD 表征

XRD-028

**摘要：**尖晶石相  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  材料用作电极具有安全性好、可靠性高和寿命长的优点，在快充大巴车、超级电容器和储能电池方面有很大的潜在应用价值。本文使用岛津 XRD-7000 衍射仪测试了掺镁钛酸锂电极材料，对得到的数据进行了物相解析，并完成了 Rietveld 精修，拟合结果良好， $R_{wp}$  值为 4.9%，通过 Rietveld 精修得到晶格常数和晶粒尺寸，这些参数与钛酸锂的充放电能力密切相关。该方法适用于钛酸锂电极材料的研发和质量控制工作。

**关键词：**钛酸锂 掺杂 Rietveld 精修 岛津 X 射线衍射仪

尖晶石相  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  作为一种有前景的锂离子电池电极材料获得了较多的关注，其原料来源广泛，价格低廉。该材料在嵌锂、脱锂的过程中，晶胞参数变化 1% 都不到，被称为零应变材料<sup>[1]</sup>。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  可提供锂离子快速运动的三维通道，锂离子的扩散系数比常规的碳材料大一个数量级，充放电速度更快，适用于需要瞬间强电流的设备。相对于广泛使用的碳负极材料来说， $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  不会形成枝晶，因此该材料具有安全性好、可靠性高和寿命长的优点，在快充大巴车、超级电容器和储能电池方面有很大的潜在应用价值。目前  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  已经取得一定的商业应用。用钛酸锂做电极材料的公交车，宣称快速充满电只需 6-10 分钟<sup>[1]</sup>。

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  属于面心立方尖晶石结构，空间群为  $Fd\bar{3}m$  (227)。在晶胞内，32 个  $\text{O}^{2-}$  离子构成面心立方点阵，位于 32e 的位置，占总数 3/4 的  $\text{Li}^+$  占据 8a 位， $\text{Ti}^{4+}$  和其余 1/4 的  $\text{Li}^+$  以 5:1 的比例随机占据 16d 位，其结构式可表示为  $[\text{Li}_3]_{8a}[\text{Li}_1\text{Ti}_5]_{16d}[\text{O}_{12}]_{32e}$ 。

但  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  属于典型的绝缘体，本身的导电性能很差，因此业内通常采用掺杂、碳包覆、制作多孔结构等方式提高其导电性能，如用  $\text{Mg}^{2+}$  等 2 价金属取代  $\text{Li}^+$  离子或者  $\text{Fe}^{3+}$  离子取代  $\text{Ti}^{4+}$  离子，均可提高其导电能力<sup>[2]</sup>。

本文使用岛津 XRD 测试了掺镁的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  粉末，对得到的衍射谱图进行了分析，并通过 Rietveld 精修获得了晶格常数和晶粒尺寸的数据，对钛酸锂电极材料的开发具有重要意义。

本文使用岛津 XRD 测试了掺镁的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  粉末，对得到的衍射谱图进行了分析，并通过 Rietveld 精修获得了晶格常数和晶粒尺寸的数据，对钛酸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	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 / 30 mA	步长 / 时间	: 0.02° / 1.2 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

掺 Mg 钛酸锂粉末样品的衍射谱图及物相鉴定结果见图 1，并标出了各衍射峰的衍射指数。衍射谱图中峰形尖锐，说明结晶良好。物相鉴定显示为纯相的尖晶石结构，没有明显的杂质相衍射峰，表明样品中掺杂  $Mg^{2+}$  以固溶体的形式存在。

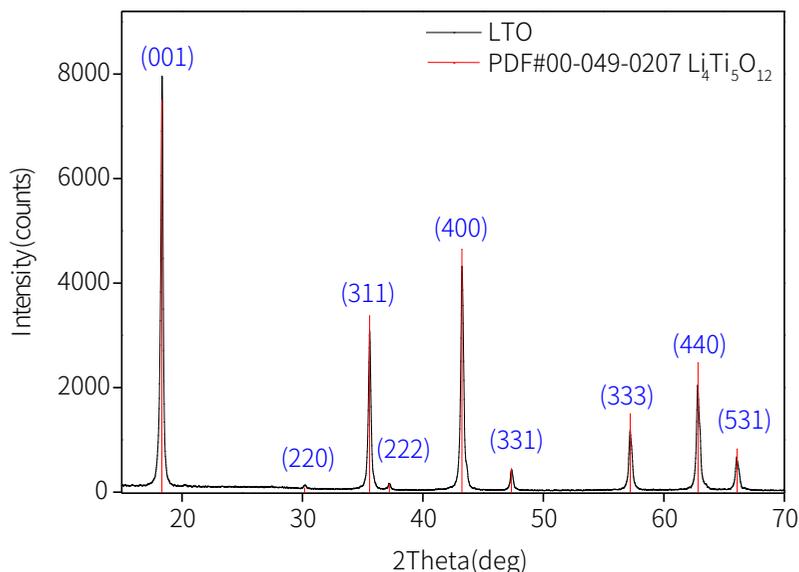


图 1 掺镁钛酸锂的衍射谱图和物相鉴定结果

纯相的钛酸锂晶胞内，(220) 晶面只有  $Li^+$  离子存在，由于  $Li^+$  离子原子散射因子很小，对 X 射线衍射不敏感，因此一般情况不会观测到 (220) 衍射峰。这里能够观察到明显的 (220) 衍射峰，说明掺杂的  $Mg^{2+}$  取代部分  $Li^+$  占据了 8a 位<sup>[2]</sup>。换言之，从 XRD 的谱图可以推测微观上 Mg 原子的排列情况。事实上， $Mg^{2+}$  掺杂浓度较高时， $Mg^{2+}$  不仅会占据 8a 位，还会占据 16d 位<sup>[3]</sup>。

### 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、晶格常数、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 给出了掺镁钛酸锂材料的全谱拟合结果。可以看出，整体拟合较好，误差线较为平直。

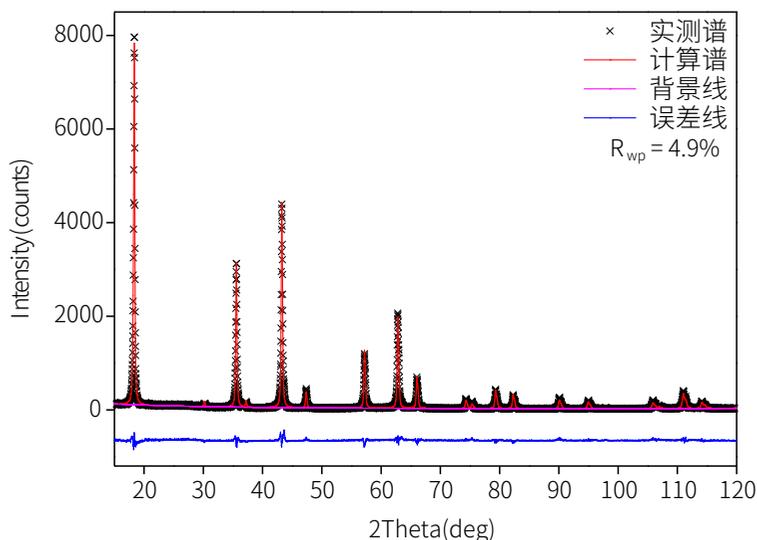


图 2 掺镁钛酸锂 Rietveld 精修结果

精修完成后，从 MAUD 软件可以直接读出晶格常数和晶粒尺寸，见表 2。晶格常数与未掺杂的钛酸锂相比，差别不大，这是因为 Mg 掺杂量不高的缘故。过高的 Mg 掺杂量会降低  $\text{Li}^+$  迁移速度，降低电池容量<sup>[3]</sup>。晶粒尺寸为 92.5nm，这是个比较小的数值，这是因为该样品是水热法合成的，通常晶粒尺寸都会远小于固相反应得到的晶粒尺寸<sup>[4]</sup>。与粗大的晶粒相比，细晶粒的锂离子嵌入反应路径较短，有利于大电流充放电。

表 2 掺镁钛酸锂材料晶格常数与晶粒尺寸

	a=b=c	$\alpha=\beta=\gamma$	晶粒尺寸	$R_{wp}$
掺镁钛酸锂	0.835153 nm	90°	92.5 nm	4.9%

## ■ 结论

本文使用岛津 XRD-7000 衍射仪测试了掺镁钛酸锂电极材料，对得到的数据进行了物相解析，该材料为面心立方尖晶石结构，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 4.9%，通过 Rietveld 精修得到晶格常数和晶粒尺寸，这些参数与钛酸锂的充放电能力密切相关。该方法适用于钛酸锂电极材料的研发和质量控制。

## ■ 参考文献

- [1] 唐堃, 金虹, 潘广宏, 等. 钛酸锂电池技术及其产业发展现状 [J]. 新材料产业, 2015, (9): 19-24.
- [2] M. ganesan.  $\text{Li}_4\text{Ti}_2.5\text{Cr}_2.5\text{O}_{12}$  as anode material for lithium battery [J]. Ionics, 2008, 14(5): 395-401.
- [3] Chen C, Vaughey JT, Jansen AN, et al. Studies of Mg-substituted  $\text{Li}_4 - x\text{Mg} \times \text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Spinel Electrodes ( $0 \leq x \leq 1$ ) for Lithium Batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(1): A102.
- [4] 郭雪飞. 钛酸锂及炭包覆钛酸锂复合材料的制备及其电化学性能研究 [D]. 天津大学, 2012.

岛津应用云

