

磷酸铁锂正极材料原位 XRD 表征

XRD-011

摘要：正极材料作为锂离子电池的重要组成部分，在充放电过程中，会发生如相变、结构裂化等转变。原位 XRD 技术可排除外界因素的影响，对电极材料在充放电过程中的结构变化进行实时监测。本文利用配置有原位锂电池附件的岛津 X 射线衍射仪，对某磷酸铁锂正极材料在一个完整的充、放电循环周期内进行原位监测及谱图采集，对磷酸铁锂材料的充放电机理进行了揭示。

关键词：磷酸铁锂 原位 XRD 岛津 X 射线衍射仪

伴随着全球环境污染和能源危机日益严峻，开发清洁高效储能装置迫在眉睫。锂离子电池因具有高效能量储存，高安全性，环境友好性等特点，被认为是最具潜力的能量存储系统。正极材料作为电池的重要组成部分，在很大程度上决定了可充电电池的整体性能。在充放电过程中，正极材料会发生一系列物理和化学变化，如相变和结构裂化等^[1]。这些变化会影响可充电电池的电化学性能，甚至起决定性作用。而如何实时的监测并记录下这些变化显然具有十分重要的意义。

X 射线衍射仪 (XRD) 作为一种应用最为广泛的结构分析手段，其衍射谱图可以有效表征材料结构信息^[2]。对于常规的非原位 XRD 测试，为观察正极材料充放电过程中的结构变化，需要准备大量不同充放电时刻下的锂电池并拆卸后取出正极材料再上机测试，工作量十分庞杂，并且会带来诸如拆卸后正极材料暴露于空气中可

能发生反应进而破坏掉其真实状态等问题。

原位 XRD 技术作为当前储能领域研究中重要的分析手段，它不仅可排除外界因素对电极材料产生的影响，提高监测数据的真实性和可靠性，还可对电极材料的电化学过程进行实时监测，并揭示其本征反应机制^[3]。

磷酸铁锂 (LiFePO₄) 安全性高、循环性能稳定、价格低廉、放电平台平稳、环境友好，被普遍认为是最有前途的锂离子电池正极材料之一，尤其是动力锂离子电池正极材料^[4]。

本文使用配置有原位锂电池附件的岛津 X 射线衍射仪，对某磷酸铁锂正极材料在一个完整的充、放电循环周期内进行原位监测及谱图采集，对磷酸铁锂材料的充放电机理进行了揭示。

实验部分

1.1 仪器

岛津 X 射线衍射仪 XRD-7000，配置原位锂电池附件



图1-1 岛津X射线衍射仪XRD-7000



图1-2 电池反应器图

图1-3 专用样品架图

图1-4 充放电控制系统

图1 岛津X射线衍射仪及原位锂电池附件

1.2 分析条件

表1 测试参数

仪器	XRD-7000	DS	1°
激发源	CuK α , $\lambda=0.15406$ nm	SS	1°
单色化	石墨单色器	RS	0.3 mm
管压/管流	40 kV / 30 mA	步长/ 时间	0.02° / 2 s
扫描模式	步进扫描 $\theta/2\theta$	角度范围	20-38°

1.3 样品处理

在手套箱中，将涂覆有磷酸铁锂材料的正极片、隔膜、金属锂负极片及电解质依次组装于图 1-2 所示的电池反应器内（电池反应器内部示意图见图 2），并如图 1-3 所示将反应器置于专用样品架上并连接导线，利用图 1-4 所示的电池充放电控制系统以恒流方式进行充放电；同时，X 射线衍射仪以表 1 所示测试参数，连续采集衍射谱图。

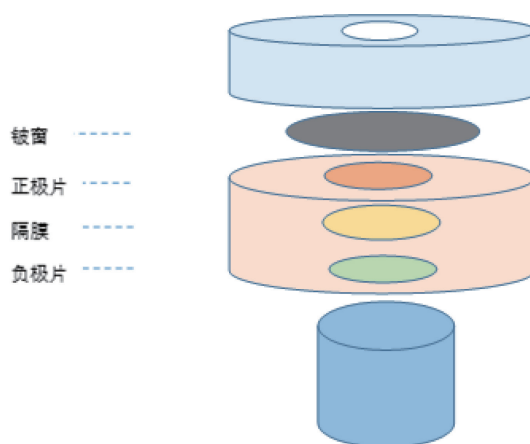


图2 电池反应器内部示意图

结果与讨论

本次测试采用恒流方式进行了一个完整周期的充放电，记录的充放电曲线如图 3 所示（图中红线表示比容量、蓝线表示电流）。由图 3 可知，从开始充电至充电结束，持续时间为 21 小时；从放电开始（即充电结束）至放电结束，持续时间为 19 小时，整个充放电过程用时为 40 小时。

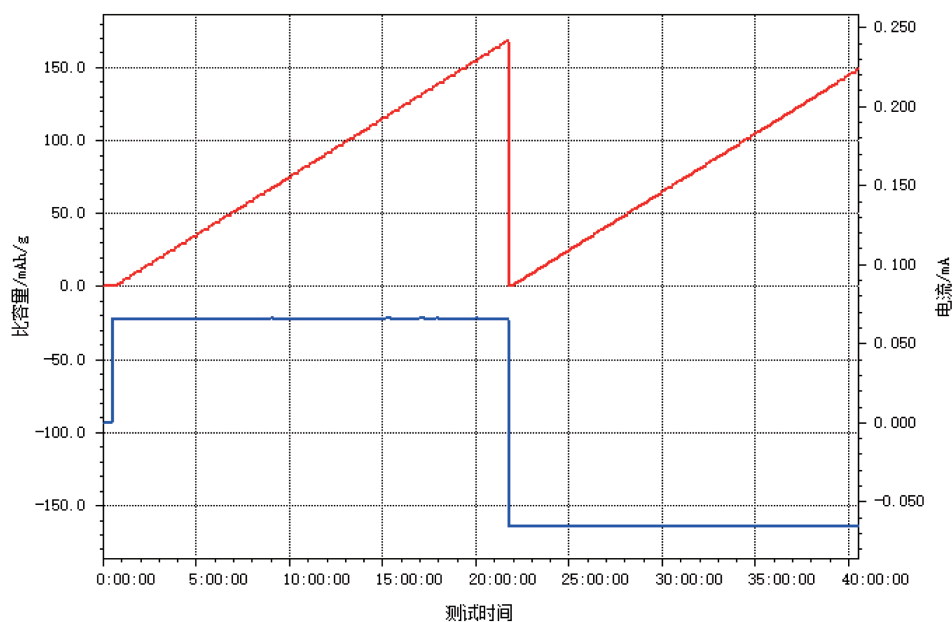


图3 充放电曲线

充放电过程中，X射线衍射仪同步扫描采集正极材料特征衍射谱图；整个测试过程，累计采集衍射谱图 70 张，将所有衍射谱图叠加，如图 4 所示。

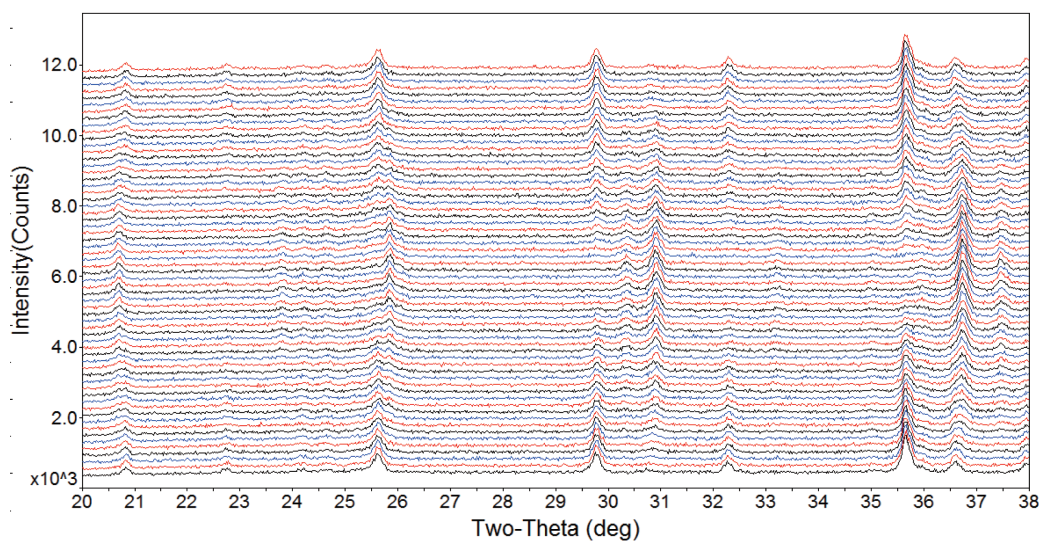


图4 磷酸铁锂正极材料一个完整充放电周期内各时刻特征谱图叠加

由图 4 可见，随着充放电的进行，正极材料的特征衍射谱图明显发生改变，表明正极材料的结构随之发生了转变。

取其中若干组衍射谱图（分别对应充电开始、充电 25%、充电 50%、充电 75%、充电结束、放电 25%、放电 50%、放电 75%、放电结束）叠加，并对照 ICDD-PDF 卡片进行物相解析，结果如图 5 所示。

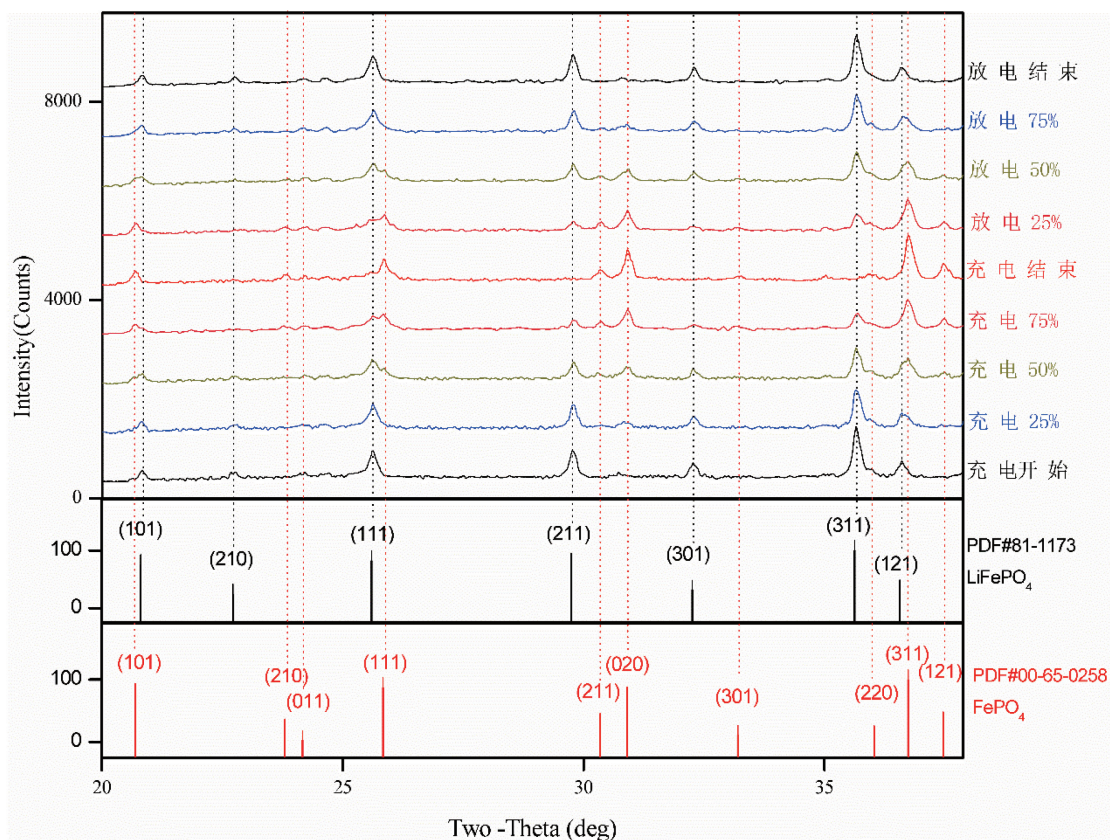


图5 充放电过程中正极材料衍射谱图及物相解析

结合图 5 信息进行分析：

(1) 充电开始时，正极材料的衍射谱图与 PDF 卡片号为 81-1173 的 $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$ 出峰位置基本一致，表明充电开始时正极材料基本为纯相的 $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$ ；

(2) 充电结束时，正极材料的衍射谱图与 PDF 卡片号为 00-65-0258 的 $\text{Fe}(\text{PO}_4)$ 出峰位置基本一致，表明充电结束时正极材料基本为纯相的 $\text{Fe}(\text{PO}_4)$ ；

(3) 充电过程中，正极材料为 $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$ 及 $\text{Fe}(\text{PO}_4)$ 两相共存状态；以“充电 25%”相应衍射谱图为例， $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$ 特征衍射峰很强，但是可以明显观察到 $\text{Fe}(\text{PO}_4)$ 的 (020) 晶面相应衍射峰；

(4) 随着充电的持续， $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$ 衍射峰逐渐削弱（以 $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$ 的 (211) 晶面衍射峰为例），而 $\text{Fe}(\text{PO}_4)$ 衍射峰逐渐增强（以 $\text{Fe}(\text{PO}_4)$ 的 (020) 晶面相应的衍射峰为例）；表明，随着充电的持续进行，正极材料由 $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$ 不断转变为 $\text{Fe}(\text{PO}_4)$ ；

(5) 放电过程基本是充电过程的逆向过程，随着放电的持续， $\text{Fe}(\text{PO}_4)$ 衍射峰逐渐削弱，而 $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$ 衍射峰逐渐增强，直至放电结束，正极材料全部转变为 $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$ ；

综上所述，磷酸铁锂正极材料在充放电过程中是一个由 $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$ 到 $\text{Fe}(\text{PO}_4)$ 的可逆相变过程。

■ 结论

本文使用配置有原位锂电池附件的岛津 X 射线衍射仪，对某磷酸铁锂正极材料在一个完整的充、放电循环周期内进行原位监测及谱图采集；整个测试过程持续约 40 小时，累计采集衍射谱图 70 张，通过谱图叠加对比，可直观观察到充放电过程中正极材料衍射谱图明显发生改变；对照 ICDD-PDF 卡片对不同时刻衍射谱图进行物相解析，结果表明磷酸铁锂正极材料在充放电过程中是一个由 $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$ 到 $\text{Fe}(\text{PO}_4)$ 的可逆相变过程。

■ 参考文献

- 1 LiqiangMai. [J]. Small Methods.2017,1(5):1700083
- 2 王英华.《X 光衍射技术基础》.[M]. 原子能出版社,1993, 263-267
- 3 肖索. [J]. 宁波化工,2014,(01):1-5.
- 4 付亚娟. [J]. 电源技术,2010,(09):960-962.