

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

## 晶体的择优取向与 LiCoO<sub>2</sub> 正极材料 X 射线衍射峰的强度比<sup>+</sup>

陈永翀<sup>1,2,\*</sup> 徐兴军<sup>1</sup> 崔宏芝<sup>1</sup> 代克化<sup>2</sup>  
宋兆爽<sup>2</sup> 江卫军<sup>3</sup> 其 鲁<sup>2,3</sup>

(<sup>1</sup> 山东科技大学材料科学与工程学院, 固态反应与扩散实验室, 山东 青岛 266510; <sup>2</sup> 北京大学化学与分子工程学院, 应用化学系, 新能源材料与技术实验室, 北京 100871; <sup>3</sup> 中信国安盟固利新能源科技有限公司, 北京 102200)

**摘要:** 采用高温固相反应法合成了锂离子电池正极材料 LiCoO<sub>2</sub>, 用粉末 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)等技术对材料的形貌与结构进行分析. 平面反射和透射 X 射线粉末衍射数据表明, 目前商品 LiCoO<sub>2</sub> 样品 XRD 图谱的(104)和(003)衍射峰强度比( $I_{(104)}/I_{(003)}$ )主要反映了 LiCoO<sub>2</sub> 晶体 *c* 轴方向的择优取向, 而不是 Li、Co 原子的占位有序程度.  $I_{(104)}/I_{(003)}$  比值越小, 晶体择优取向度越高. 晶体无择优取向 LiCoO<sub>2</sub> 粉末材料的衍射峰强度比  $I_{(104)}/I_{(003)}$  应为 95% 左右. 因此, 不能用  $I_{(104)}/I_{(003)}$  的比值大小作为实际 LiCoO<sub>2</sub> 材料晶体内 Li、Co 原子排列是否有序的主要证据. 澄清了长期有争议的关于锂离子二次电池正极材料 LiCoO<sub>2</sub> 的 X 射线衍射峰强度比问题.

**关键词:** 锂离子电池; 正极材料; LiCoO<sub>2</sub>; 择优取向

**中图分类号:** O646; O614

## Preferred Orientation of Crystals and the Intensity Ratios of XRD Peaks of Cathode Material LiCoO<sub>2</sub>

CHEN Yong-Chong<sup>1,2,\*</sup> XU Xing-Jun<sup>1</sup> CUI Hong-Zhi<sup>1</sup> DAI Ke-Hua<sup>2</sup>  
SONG Zhao-Shuang<sup>2</sup> JIANG Wei-Jun<sup>3</sup> QI Lu<sup>2,3</sup>

(<sup>1</sup> Solid State Reaction & Diffusion Laboratory, College of Materials Science & Engineering, Shandong University of Science & Technology, Qingdao 266510, Shandong Province, P. R. China; <sup>2</sup> New Energy Material & Technology Laboratory, Department of Applied Chemistry, College of Chemistry & Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China; <sup>3</sup> CITIC GUOAN Mengguli New Energy Technology Company Ltd. (MGL), Beijing 102200, P. R. China)

**Abstract:** LiCoO<sub>2</sub> samples were synthesized by high temperature solid-state reaction method, characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electronic microscopy (SEM). The reflection and transmission XRD data of different commercial LiCoO<sub>2</sub> materials proved that the intensity ratio of (104) to (003) ( $I_{(104)}/I_{(003)}$ ) reflects the degree of crystal orientation, not the order of Li and Co positions in LiCoO<sub>2</sub> crystals. The higher the crystal orientation degree was, the smaller the ratio  $I_{(104)}/I_{(003)}$  would be. Experimental data also indicated this ratio value should be about 95% for the LiCoO<sub>2</sub> crystals with no preferred orientations. Therefore, the intensity ratio  $I_{(104)}/I_{(003)}$  can not be considered as the main evidence for the position order of Li and Co in LiCoO<sub>2</sub> crystals. The confusion on the intensity ratios of XRD peaks of cathode material LiCoO<sub>2</sub> for Li-ion batteries was clarified.

**Key Words:** Li-ion battery; Cathode material; LiCoO<sub>2</sub>; Preferred orientation

目前, 锂离子二次电池及相关材料产业正处于一个快速发展的时期<sup>[1]</sup>. 虽然由于资源、价格及安全等因素的影响, 以钴酸锂为正极的锂离子电池的应用范围受到限制, 但由于 LiCoO<sub>2</sub> 正极材料具有优

Received: September 17, 2007; Revised: October 8, 2007; Published on Web: October 24, 2007.

\*Corresponding author. Email: matscichen@126.com; Tel: +86532-80691746.

山东省教育厅科技计划(J06A04)和国家 863 计划(2006AA06Z381)资助项目

<sup>+</sup>2007 年动力锂离子电池技术及产业发展国际论坛会议论文

良的化学稳定性和工艺可靠性, LiCoO<sub>2</sub> 仍是目前小型商品锂离子电池的正极活性材料。

X 射线衍射(XRD)是测定粉末材料晶体结构的重要手段. 文献[2]报道, 不同商品 LiCoO<sub>2</sub> 材料XRD 图谱的衍射峰强度比可以差别很大, 如(104)和(003)衍射峰强度比( $I_{(104)}/I_{(003)}$ )的比值可以在 20%–67% 范围变化. 文献[3–9]认为,  $I_{(104)}/I_{(003)}$  比值反映了 Li、Co 原子在 LiCoO<sub>2</sub> 晶体中的占位有序度, 并把 XRD 图谱中  $I_{(104)}/I_{(003)}$  比值作为 LiCoO<sub>2</sub> 材料电化学性能的判据之一. Li 等<sup>[10]</sup>认为, 在 LiCoO<sub>2</sub> 的 XRD 谱线中,  $I_{(104)}/I_{(003)}$  比值较小时, 材料结晶程度和层状结构越好, 循环电压特性也越好. Wang 等<sup>[11]</sup>用 Rietveld 分析法研究 LiCoO<sub>2</sub> 正极材料的微结构信息, 认为通过调整原子坐标位置参数和占有率, 可以解释(104)和(003)衍射峰强度的异常变化,  $I_{(104)}/I_{(003)}$  的值较小时, Li、Co 原子占位有序度较高。

层状结构 LiCoO<sub>2</sub> 的空间群为  $R\bar{3}m$ , 其中的氧原子以面心立方排列, 即以 ABCABC... 方式排列, 而锂原子和钴原子在氧原子的[111]密排方向以层状排列的方式交替占据八面体空隙(图1). 通过锂离子在 LiCoO<sub>2</sub> 正极材料晶体中的二维迁移, 锂电池的充放电过程得以实现. 显然, 对于层状结构 LiCoO<sub>2</sub> 晶体材料而言, Co 在 Li 迁移平面的互混占位很不利于充放电过程中 Li 的嵌入与脱出, 并将严重影响 LiCoO<sub>2</sub> 正极材料的电化学性能尤其是倍率充放电性能. 因此, 文献[9–11]认为,  $I_{(104)}/I_{(003)}$  比值较高即 Li、Co 原子的占位有序度较低的 LiCoO<sub>2</sub> 正极材料, 其电化学性能较差。

文献[2]报道了一种新方法合成的 LiCoO<sub>2</sub> 材料, XRD 分析显示  $I_{(104)}/I_{(003)}$  比值很大(约为 67%), 但电化学性能却大大优于强度比值很低(20%左右)的其

它两种商品 LiCoO<sub>2</sub> 材料, 100 次循环充放电后仍保持高比容量和较高的电压平台。

因此, 有可能是其它因素而不是 Li、Co 原子的有序占位程度影响了实际 LiCoO<sub>2</sub> 材料 XRD 峰的相对强度比值. 对于层状结构晶体材料, 如层状硅酸盐矿物蒙脱石粘土、高岭石粘土等, 晶体择优取向现象非常普遍<sup>[2]</sup>. LiCoO<sub>2</sub> 晶体属于  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 层状岩盐型结构, 因此实际 LiCoO<sub>2</sub> 粉末材料 XRD 峰的强度比值反映的可能是 LiCoO<sub>2</sub> 晶粒的择优取向程度, 而不是 Li、Co 原子的占位有序度. 为了证明上述猜想, 本文采用不同测试方法比较商品 LiCoO<sub>2</sub> 样品的 XRD 图谱, 并从实验方面设计合成了衍射峰强度比相差悬殊的不同 LiCoO<sub>2</sub> 材料, 用 XRD 和 SEM 等技术对材料的形貌和结构进行了分析。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和仪器

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、无水乙醇为分析纯, 北京化学试剂厂产品; Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 为工业纯, 比利时 UM 公司产品。

日本 JEOL 公司 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM); 日本 Rigaku 公司 MultiFlex 型 X 射线衍射仪(样品台固定, 射线源和探测器同时旋转, 平面反射方式, 光源为铜靶,  $K_{\alpha 1}$  和  $K_{\alpha 2}$  射线, 管电压 50 kV, 管电流 30 mA, 扫描速率 4 (°)·min<sup>-1</sup>, 扫描范围 10°–90°); 德国 Brucker 公司的 D8 Advance 型高分辨 X 射线粉末衍射仪(射线源固定, 样品台和探测器旋转, 透过衍射方式, 光源为铜靶,  $K_{\alpha}$  射线, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描步长 0.0144°, 每步时间: 40 s, 扫描范围 15°–75°)。

### 1.2 LiCoO<sub>2</sub> 材料制备

将 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 按  $n(\text{Li}):n(\text{Co})=1:1$  混合, 在

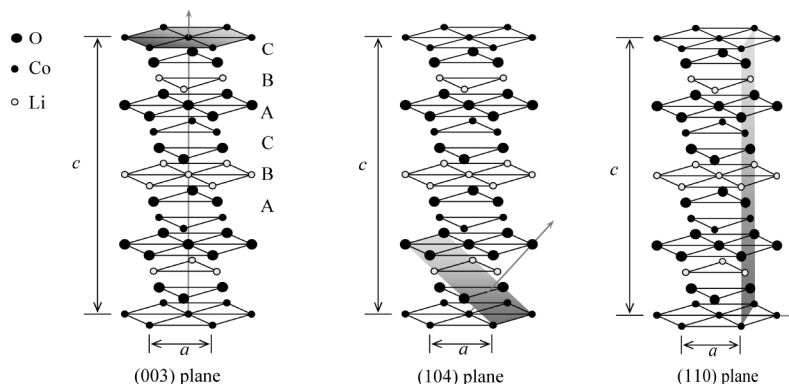


图 1 LiCoO<sub>2</sub> 层状岩盐型晶体结构和主要衍射晶面示意图

Fig.1 Schematic of layered rock-salt structure and three diffraction planes of LiCoO<sub>2</sub>

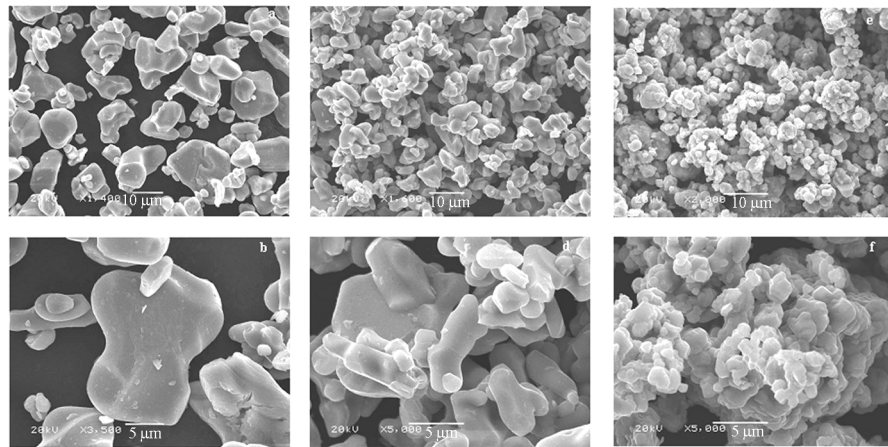


图2 不同商品 LiCoO<sub>2</sub> 样品的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of different LiCoO<sub>2</sub> commercial samples

(a, b) sample UM (Belgium UM company); (c, d) sample FMC (American FMC company); (e, f) sample MGL (China Citic Guoan MGL company)

650–950 °C 的温度范围加热 5–20 h, 然后缓慢冷却至室温. 样品研磨过筛 200 目后进行形貌结构分析. 共合成了三种 LiCoO<sub>2</sub> 材料, 分别记为样品 A、样品 B 和样品 C. 三种样品的合成原料相同, 终了加热温度和时间亦相同, 所不同的只是中间合成工艺的处理. 其中, 样品 A 的原料混合不添加溶剂; 样品 B 的原料混合添加适量的无水乙醇; 样品 C 的原料混合后, 再压制成粉末块体于 600–950 °C 热处理. 另外三种商品 LiCoO<sub>2</sub> 样品分别来源于比利时 UM 公司、美国 FMC 公司和中信国安盟固利 (MGL) 公司(以下分别简称为 UM 样品、FMC 样品和 MGL 样品). 文献[2]给出了它们的电化学性能测试数据.

### 1.3 XRD 样品制备

为了判断样品粉末晶体是否择优取向, 平面反射 XRD 分析采用了两种制样方法进行比较. 一种是标准制样方法, 即将中间有浅槽的玻璃样品板擦拭干净后, 待测 LiCoO<sub>2</sub> 粉末样品放入样品板浅槽中, 用另一个玻璃板将粉末压平且与样品板表面相

平. 另一种是非标准制样方法, 即玻璃板轻轻刮压样品后, 用细针划分网格三次, 然后用镊子轻轻敲击样品板底部, 直至样品划痕消失. 透过衍射 XRD 分析的粉末样品随机粘落在有机薄膜上, 在测试过程中样品台连续旋转, 因此可以基本消除晶体择优取向对衍射峰相对强度的影响.

## 2 结果与讨论

图 2 为三种商品 LiCoO<sub>2</sub> 样品的 SEM 照片. 可以看出, UM 和 FMC 样品的颗粒结晶相对完整, 每个颗粒基本上就是一个单晶体, 而 MGL 样品颗粒形貌不规则, 每个颗粒由多晶构成.

图 3 为三种商品 LiCoO<sub>2</sub> 样品按标准制样方法得到的 XRD 图谱(平面反射方式). 与 MGL 样品不同, UM 和 FMC 样品的 (003) 衍射峰强度相对于 (104) 衍射峰强度明显偏高 ( $I_{(104)}/I_{(003)}$  分别为 20%–22%). 图 4 为三种商品 LiCoO<sub>2</sub> 样品按非标准制样方法测得的 XRD 图谱. 可以看出, 三种样品 XRD 图谱的 (104)

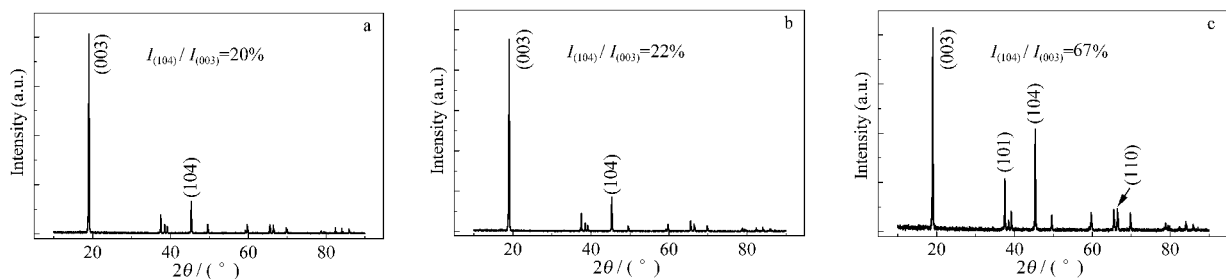


图3 不同商品 LiCoO<sub>2</sub> 样品按标准制样方法测得的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns measured by the standard method of different LiCoO<sub>2</sub> samples

Put the sample powder on a glass plate with shallow receptacle, then take another glass plate slide on the sample with pressure.

(a) sample UM; (b) sample FMC; (c) sample MGL

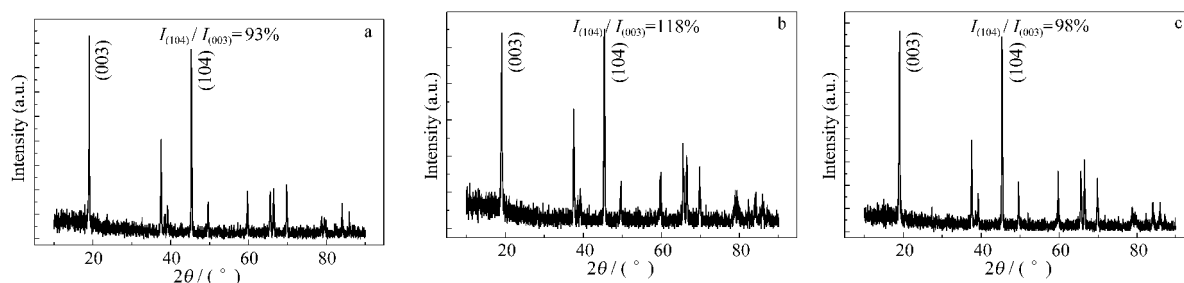


图 4 不同商品 LiCoO<sub>2</sub> 样品按非标准制样方法测得的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns measured by the non-standard method of different LiCoO<sub>2</sub> samples

Put the sample powder on a glass plate with shallow receptacle and take another glass plate slide on the sample with pressure. After that, draw a grid scratch on the sample surface with a needle and then beat the back of the sample plate gently until the grid scratch disappears. (a) sample UM; (b) sample FMC; (c) sample MGL

衍射峰与(003)衍射峰的相对强度比极为接近. UM 和 FMC 样品  $I_{(104)}/I_{(003)}$  分别为 93% 和 118%, 与图 3 相比 (003) 衍射峰相对强度明显下降.

由于非标准制样方法得到的试样表面未经压实, 因此 X 射线衍射峰绝对强度有所下降, 相对标准峰位置也会有轻微漂移. 但如果粉末样品的晶体取向完全随机, 那么这两种方法测得的衍射峰相对强度比应大致相同. 将图 3 和图 4 对比可以看出, MGL 样品的  $I_{(104)}/I_{(003)}$  比值变化不大, 因此可以判断该样品晶粒的择优取向程度很小; 对于 UM 样品和 FMC 样品, XRD 图谱中反映 LiCoO<sub>2</sub> 晶体 *c* 轴择优取向的(003)衍射峰相对强度变化很大, 因此可以认为 UM 和 FMC 样品的晶体择优取向明显. 这与扫描电镜的形貌分析结果是一致的.

为了进一步判断衍射峰强度比反映的究竟是晶体的择优取向还是 Li、Co 原子的占位有序度, 采用高分辨 X 射线粉末衍射仪分析 UM 样品的晶体结构(透过衍射方式). 如果样品晶粒的择优取向程度很低, 那么无论是普通衍射方式还是高分辨率透过衍射方式, XRD 图谱衍射峰的相对强度应该基本不变. 也就是说, 如果 UM 样品标准制样普通 XRD 图谱(图 3a)  $I_{(104)}/I_{(003)}$  比值(20%)很小, 反映的是 LiCoO<sub>2</sub> 晶体中 Li、Co 原子的高度有序占位, 而不是晶粒 *c* 轴方向的高度择优取向, 那么 UM 样品的高分辨 XRD 图谱中  $I_{(104)}/I_{(003)}$  比值也应该很低. 但实验结果恰好与此相反, 如图 5 所示, UM 样品高分辨 XRD 图谱中  $I_{(104)}/I_{(003)}$  强度比很大, 约 95%, 与非标准制样获得的平面反射 XRD 衍射峰强度比(93%)接近(图 4a), 这就充分证明了 UM 样品标准制样普通 XRD 衍射图谱(图 3a)极低的  $I_{(104)}/I_{(003)}$  强度比反映的是 LiCoO<sub>2</sub> 晶粒 *c* 轴方向的高度择优取向, 而不是晶体中 Li、Co 原子的高度有序占位, 晶体无择优取向 LiCoO<sub>2</sub> 粉末

材料的衍射峰强度比  $I_{(104)}/I_{(003)}$  应为 95% 左右, 同时也说明采用非标准制样方法可以基本消除 LiCoO<sub>2</sub> 晶粒择优取向对衍射峰强度比的影响.

从结晶学角度来说, LiCoO<sub>2</sub> 晶体结构属于层状岩盐结构, *c* 轴方向是晶体最密排面方向, 因此在平衡或近平衡生长条件下, (003) 最密排晶面应该是优先显露的<sup>[13]</sup>. 根据 LiCoO<sub>2</sub> 层状结构生长特点, 我们进一步合成出了 XRD 衍射峰强度比相差悬殊的 LiCoO<sub>2</sub> 材料. 其中, 样品 A 的 LiCoO<sub>2</sub> 颗粒由细小的粉晶构成, 晶粒择优取向程度很低, 因此 A 样品按标准制样方法得到的  $I_{(104)}/I_{(003)}$  比值也较大, 约为 71% (图 6); 而 B 样品中的 LiCoO<sub>2</sub> 颗粒基本由单晶构成, 晶体 *c* 轴方向择优取向非常明显, 因此, 与商品 LiCoO<sub>2</sub> 样品 UM 和 FMC 相似, XRD 图谱中反映 *c* 轴择优取向的(003)衍射峰相对强度也异常偏大,  $I_{(104)}/I_{(003)}$  约为 17% (图 7). 当采用非标准方法制样时, A 样品的衍射峰相对强度变化不大 ( $I_{(104)}/I_{(003)}=86%$ ), 而样品 B 的 (003) 衍射峰相对强度则急剧下降 ( $I_{(104)}/I_{(003)}=138%$ ), 如图 8 所示.

因此, 实际 LiCoO<sub>2</sub> 样品 XRD 图谱的  $I_{(104)}/I_{(003)}$

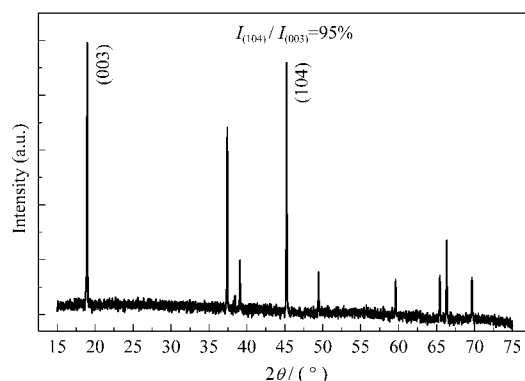


图 5 样品 UM 的高分辨 XRD 图谱

Fig.5 The high resolution XRD pattern of sample UM

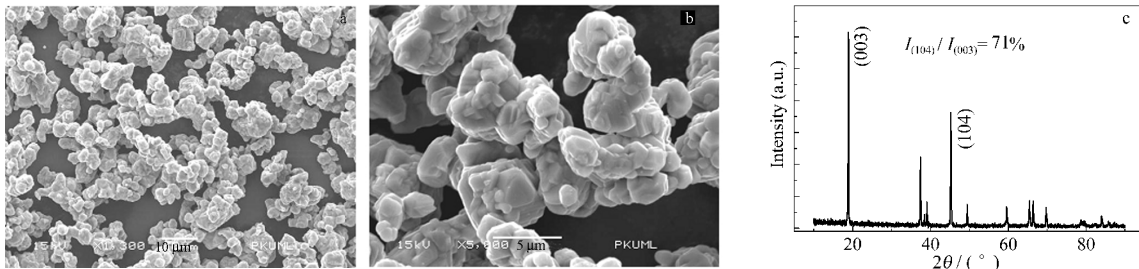


图 6 固相反应法合成  $\text{LiCoO}_2$  样品 A 的 SEM 照片(a,b)和按标准方法制样测得的 XRD 图谱(c)  
Fig.6 SEM images of sample A synthesized by solid state reaction (a,b) and XRD pattern measured by the standard method (c)

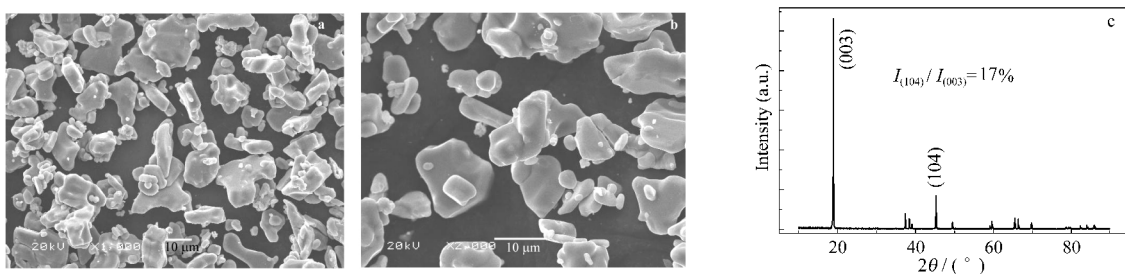


图 7 固相反应法合成  $\text{LiCoO}_2$  样品 B 的 SEM 照片(a, b)和按标准方法制样测得的 XRD 图谱(c)  
Fig.7 SEM images of sample B synthesized by solid state reaction (a, b) and XRD pattern measured by the standard method (c)

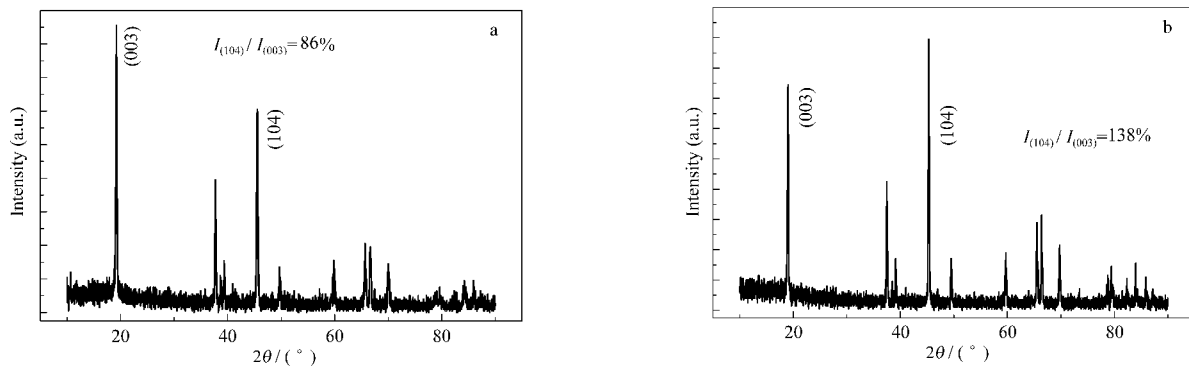


图 8 样品 A (a)和样品 B (b)按非标准制样方法测得的 XRD 图谱  
Fig.8 XRD patterns of sample A (a) and sample B (b) measured by the non-standard method

比值大小主要反映的是样品晶粒的择优取向程度,而不是晶体内 Li、Co 原子的占有有序度.当采用一定合成条件时,我们还可以得到如图 9 所示层状结

构明显的大颗粒  $\text{LiCoO}_2$  单晶(样品 C).可以看出,  $\text{LiCoO}_2$  单晶颗粒的粒径为 15–30  $\mu\text{m}$ .

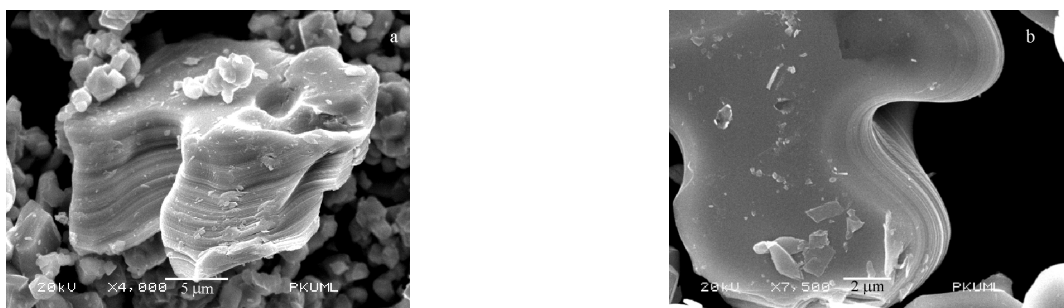


图 9 样品 C 的单晶  $\text{LiCoO}_2$  颗粒的 SEM 照片  
Fig.9 SEM images of  $\text{LiCoO}_2$  single crystals of sample C

### 3 结 论

三种商品 LiCoO<sub>2</sub> 样品及实验室样品的平面反射和透射 X 射线衍射数据证明, LiCoO<sub>2</sub> 材料的  $I_{(104)}/I_{(003)}$  比值实际上主要反映的是 LiCoO<sub>2</sub> 晶体 *c* 轴的择优取向程度, 而不是晶体内 Li、Co 原子的占位有序度.  $I_{(104)}/I_{(003)}$  比值越小, 晶体择优取向程度越高. 因此, 不能用  $I_{(104)}/I_{(003)}$  的比值大小作为实际 LiCoO<sub>2</sub> 样品晶体内 Li、Co 原子排列是否有序的唯一证据.

根据层状 LiCoO<sub>2</sub> 晶体生长特点, 本文采用固相反应法合成了衍射峰强度比相差悬殊的 LiCoO<sub>2</sub> 材料. 非标准制样 X 射线衍射数据证明, 衍射峰强度比的不同主要是由 LiCoO<sub>2</sub> 晶体的择优取向引起的.

### References

- 1 Qi, L. *New Materials Industry*, **2004**(1): 23 [其 鲁. 新材料产业, **2004**(1): 23]
- 2 Wang, J.; Qi, L.; Ke, K.; Chen, H. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2004**, **20**: 635 [王 剑, 其 鲁, 柯 克, 晨 辉. 无机化学学报, **2004**, **20**: 635]
- 3 Castro-García, S.; Castro-Couceiro, A.; Seis-Rodríguez, M. A.; Soulette, F.; Julien, C. *Solid State Ionics*, **2003**, **156**: 15
- 4 Jeong, W. T.; Lee, K. S. *J. Power Sources*, **2002**, **104**: 195
- 5 Jouanneau, S.; Eberman, K. W.; Krause, L. J.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, **150**: A1637
- 6 Amatucci, G. G.; Tarascon, J. M.; Larcher, D.; Klein, L. C. *Solid State Ionics*, **1996**, **84**: 169
- 7 Choi, Y. M.; Pyun, S. I.; Bae, J. S.; Moon, S. I. *J. Power Sources*, **1995**, **56**: 25
- 8 Ohzuku, T.; Ueda, A. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, **141**: 2972
- 9 Lü, W. G. *Rare Metals Letters*, **2004**, **23**: 30 [吕文广. 稀有金属快报, **2004**, **23**: 30]
- 10 Li, X. H.; Guo, Y. X.; Wang, Z. X.; Peng, W. J.; Guo, H. J.; Wang, H. Q. *Chinese J. Nonferrous Metals*, **2002**, **12**: 739 [李新海, 郭永兴, 王志兴, 彭文杰, 郭华军, 王红强. 中国有色金属学报, **2002**, **12**: 739]
- 11 Wang, C. Q.; Liu, R. M.; Wang, N.; Li, M. X.; Wu, G. L.; Jin, W. H.; Lu, S. G. *Nonferrous Metals*, **2003**, **55**: 13 [王超群, 刘人敏, 王 宁, 李明勋, 吴国良, 金维华, 卢世刚. 有色金属, **2003**, **55**: 13]
- 12 Wu, Q. R. *Rock & Mineral Analysis*, **1996**, **15**: 147 [吴乾荣. 岩矿测试, **1996**, **15**: 147]
- 13 Wang, W. K.; Wang, J. Y.; Zhao, S. R. *Crystal morphology*. Wuhan: China University of Geosciences Press, 2001: 38 [王文魁, 王继扬, 赵珊茸. 晶体形貌学. 武汉: 中国地质大学出版社, 2001: 38]