

# LiMeO<sub>2</sub>材料中锂和镍原子混排的模式和实验研究

张熙贵, 张建, 杨传铮, 李佳

(中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 上海 200050)

**摘要:** 在分析  $R\bar{3}m$  (No. 166) 中 3a 位和 3b 位原子对各 ( $hkl$ ) 晶面结构因子的贡献时发现, 它们有相加和相减关系. 成相加关系的衍射线强度与混合占位参数  $X$  无关, 而为相减关系的衍射线强度随混合占位参数  $X$  明显变化. 因此, 提出用相加和相减两线条的衍射积分强度比的新方法来研究这类材料中 Li、Ni 的晶体学占位问题. 获得  $(I_{003}/I_{104})^{1/2}$ 、 $(I_{101}/I_{012})^{1/2}$ 、 $(I_{101}/I_{104})^{1/2}$  与混合占位参数  $X$  均为线性关系. 反之, 由实验测得实际样品的衍射积分强度比  $(I_{003}/I_{104})^{1/2}$ 、 $(I_{101}/I_{012})^{1/2}$ 、 $(I_{101}/I_{104})^{1/2}$ , 用线性关系计算求得对应的混合占位参数  $X$ .

**关键词:** 锂离子电池; Li(Ni<sub>u</sub>Co<sub>v</sub>Mn<sub>1-u-v</sub>)O<sub>2</sub>; 原子混合占位; X 射线衍射

**中图分类号:** O72; O766; O77

**文献标识码:** A

## Simulation and Experimental Study on Mixed Arrange of Li/Ni Atoms in LiMeO<sub>2</sub> Materials

ZHANG Xi-Gui, ZHANG Jian, YANG Chuan-Zheng, LI Jia

(Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** When analyzing the contributions of these atoms occupying 3a and 3b sites in  $R\bar{3}m$  to X-ray diffraction intensity of planes ( $hkl$ ) in LiMeO<sub>2</sub>, a “plus or minus” relationships are found. For the lines of plus relationship of the atoms to X-ray diffraction intensity has no relationship with the mixed occupying parameter  $X$ , but the minus ones do. Therefore, a novel method is proposed to study the atomic occupying problem of Li and Ni. The linear relationships between intensity ratio of  $(I_{003}/I_{104})^{1/2}$ ,  $(I_{101}/I_{012})^{1/2}$ ,  $(I_{101}/I_{104})^{1/2}$  and the mixing occupation parameter  $X$  are found. Meanwhile, using the data of the ratio of integrated diffraction intensity derived by the XRD experiment, the corresponding parameter  $X$  can be obtained from the linear equations directly.

**Key words:** Li-ion battery; Li(Ni<sub>u</sub>Co<sub>v</sub>Mn<sub>1-u-v</sub>)O<sub>2</sub>; atomic mixing occupation; X-ray diffraction

近些年来, 开发替代锂离子电池正极活性材料 LiCoO<sub>2</sub> 的研究不断深入<sup>[1-2]</sup>. LiNiO<sub>2</sub>、Li(Ni, Co)O<sub>2</sub> 和 Li(Ni, Co, Mn)O<sub>2</sub>, 是被最广泛研究的三类材料<sup>[3-5]</sup>. 在研究中发现, 含 Ni 的这三类正极活性材料中通常存在 Li/Ni 的混合占位, 即阳离子混排现象<sup>[6]</sup>. 这种现象直接干扰了充放电过程中 Li<sup>+</sup> 的脱出和嵌入, 造成材料电化学性能的下降<sup>[7-8]</sup>. 因此, 研究 Li/Ni 原子在 LiMeO<sub>2</sub> 材料中的晶体学混合占位已引起研究者的广泛关注.

研究晶体学占位的经典方法是收集粉末试样的衍射花样数据, 用 Rietveld 方法和计算程序进行全谱

拟合计算, 最后从原子占位几率获得原子的占位情况. Kim 等<sup>[9]</sup> 收集粉末中子衍射数据, 并用 Rietveld 精修证实 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 在充电至 4.7V 时确实存在 3a 位和 3b 位 Li/Ni 混合占位的情况. 刘汉三等<sup>[10]</sup> 则尝试用 CuK $\alpha$  辐射的粉末 X 衍射和 Rietveld 方法对材料的合成条件进行优化. 作者也曾尝试用这种方法来研究此类材料的原子占位问题. 在研究中发现: (1) 用 CuK $\alpha$  辐射收集实验数据每个样品要花几 (5~8) 小时; (2) 用 GSAS 程序进行精修也要花费很多时间, 特别是一些待精修参数需人工修改时更是如此, 有时甚至不知如何修改精修参数; (3) 精修

收稿日期: 2009-02-11, 收到修改稿日期: 2009-07-01

基金项目: 上海市优秀学科带头人项目 (07XD14035); 中科院创新基金 (CXJJ-09-M41); 上海市科学技术委员会资助项目 (08ZR1422500)

作者简介: 张熙贵 (1975-), 男, 副研究员. E-mail: zhangxigui@mail.sim.ac.cn

通讯联系人: 杨传铮, 教授. E-mail: yangcz@mail.sim.ac.cn

方法不能建立衍射数据与混合占位的定量或半定量关系. 当然, 由于 Rietveld 方法是全谱拟计算, 还能作零位、择优取向等修正, 故结果要精确、可信得多.

基于上述原因, 探索其它简洁有效的方法就显得尤为重要. 为此, 作者在全面研究分析这种结构材料的主要衍射线特征的基础上, 提出一套模拟计算方法, 即根据混合占位模型进行模拟计算的新方法, 并把这种方法用于上述三类材料, 建立由衍射强度比来求解混合占位参数定量关系, 最后还进行实验研究和分析.

1 模拟分析的原理和方法

1.1 模拟分析的原理

在粉末 X 射线衍射仪对称 Bragg 反射几何的情况下, 单相物质的相对积分强度为:

$$I_{hkl} = P_{hkl} | F_{hkl} |^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta_{hkl}}{\sin^2 \theta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (1)$$

其中  $P_{hkl}$  为  $(hkl)$  晶面的重复因子,  $F_{hkl}$  为结构因子, 最后一项为角因子. 结构因子的计算公式如下:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j [\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + i \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (2)$$

表 1 原子位置参数  $\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + i \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$   
Table 1 Atoms occupying sites parameters  $\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + i \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$

<i>hkl</i>		003	101	006	012	104	015	107	018	110
Sites	Coordinates of atoms	$\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + i \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$								
3a	0 0 0	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
	2/3 1/3 1/3	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
	1/3 2/3 2/3	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
	Σ	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
3b	0 0 1/2	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	+1	+1
	2/3 1/3 5/6	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	+1	+1
	1/3 2/3 7/6	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	+1	+1
	Σ	-3	-3	+3	+3	+3	-3	-3	+3	+3
6c	0 0 1/4	-i	+i	-1	-1	+1	-i	+i	-i	+1
	2/3 1/3 7/12	-i	+i	-1	-1	+1	-i	+i	-i	+1
	1/3 2/3 11/12	-i	+i	-1	-1	+1	-i	+i	-i	+1
	0 0 -1/4	+i	-i	-1	-1	+1	+i	-i	+i	+1
	2/3 1/3 1/12	+i	-i	-1	-1	+1	+i	-i	+i	+1
	1/3 2/3 5/12	+i	-i	-1	-1	+1	+i	-i	+i	+1
	Σ	0	0	-6	-6	+6	0	0	0	+6
Relationship of the total contributions in 3a and 3b		Minus	Minus	Plus	Plus	Plus	Minus	Minus	Plus	Plus

其中  $f_j$  为第  $j$  个原子对入射 X 射线的原子散射因子.  $x_j, y_j, z_j$  为  $j$  原子在单胞中的坐标, 求和是对单胞中所有的原子. 对于属  $R\bar{3}m$  (No. 166) 空间群的  $\text{LiMeO}_2$ , 是对晶胞中三个 Li 原子、三个 Me 原子和六个氧原子求和. 这 12 个原子在单胞中的正确占位是 Li 占  $3a(0, 0, 0)$  位, Me 占  $3b(0, 0, 1/2)$  位, O 占  $6c(0, 0, \pm z)$  位, 再加上  $(0, 0, 0)$ 、 $(1/3, 2/3, 2/3)$  和  $(2/3, 1/3, 1/3)$  对称操作, 一般  $z$  取  $1/4$ . 经仔细计算各主要衍射线的 12 个原子的  $3a$ 、 $3b$  和  $6c$  位置参数列于表 1. 要注意表 1 的最后一行各衍射线的“相加”和“相减”关系.

令  $3a$ 、 $3b$ 、 $6c$  位置的原子散射因子为  $f_{3a}$ 、 $f_{3b}$ 、 $f_{6c}$ , 对于  $\text{Li}_{1-X}\text{Ni}_X(\text{Li}_X\text{Ni}_{0.6-X}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ , 它们由下式求得:

$$\begin{cases} f_{3a} = (1 - X)f_{\text{Li}} + Xf_{\text{Ni}} \\ f_{3b} = Xf_{\text{Li}} + (0.6 - X)f_{\text{Ni}} + 0.2f_{\text{Co}} + 0.2f_{\text{Mn}} \\ f_{6c} = f_{\text{O}} \end{cases} \quad (3)$$

其中  $X$  为混合占位参数,  $f_{\text{Li}}$ 、 $f_{\text{Ni}}$ 、 $f_{\text{Co}}$ 、 $f_{\text{Mn}}$ 、 $f_{\text{O}}$  是 Li、Ni、Co、Mn 和 O 的原子散射因子. 它们都是  $\sin\theta/\lambda$  的函数, 并随  $\sin\theta/\lambda$  值的增大而减小. 对于同一衍射花样  $\lambda$  不变, 这意味着原子散射因子随  $2\theta$  的增大而减小, 即原子散射因子因不同  $hkl$  而不同, 其衍射角  $2\theta$  愈大, 原子散射因子愈小.

同理,各衍射线的角因子随  $2\theta$  增大而变小,其具体数值可计算求得或查专业书籍的附表获得。

至此,可总结这种结构各衍射线的主要特征如下:

1) 就 6c 位氧原子对衍射强度的贡献而言,可分为无贡献:如 003、101、015、107、018

相加的贡献:如 104、110

相减的贡献:如 006、012

2) 就 3a 位和 3b 位原子的贡献而言可分为:

相加的关系:如 006、012、104、110、018

相减的关系:如 003、101、015、107

3) 这个 3a 位和 3b 位“相加”和“相减”关系揭示了一个规律. 以 003 和 104 两条衍射线为例,计算  $F_{hkl}$  并合并同类项后得:

$$\begin{cases} F_{003} = 3X(1-2X)f_{\text{Li}}^{003} + 3(2X-0.6)f_{\text{Ni}}^{003} - \\ \quad 0.6(f_{\text{Co}}^{003} + f_{\text{Mn}}^{003}) \\ F_{104} = 3f_{\text{Li}}^{104} + 1.8f_{\text{Ni}}^{104} + 0.6(f_{\text{Co}}^{104} + \\ \quad f_{\text{Mn}}^{104}) + 6f_{\text{o}}^{104} \end{cases} \quad (4)$$

(4) 式表明, 3a 和 3b 位成相加关系贡献的衍射线(如 006、012、104)的强度与混合占位参数  $X$  无关, 而为相减关系的衍射线(如 003、101、015)的强度随混合占位参数  $X$  明显变化. 如果能对相减关系的衍射线强度进行绝对测量, 就能了解 Li/Ni 在 3a、3b 位的混合占位情况. 但实验上这是难以实现的. 因此, 研究相加线与相减线的衍射强度比就成为了解 Li/Ni 原子混合占位情况的可行途径.

## 1.2 模拟计算方法

根据 1.1 节介绍的原理和给出的有关数据, 模拟计算混合占位参数  $X$  与衍射强度比的关系是可行的, 可以进行手工计算, 也可用有关程序进行模拟计算. 用 Powder cell 程序进行模拟计算较为方便.

根据不同材料和混合占位模型的计算结果可得其相对强度比  $I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2}$ , 用 Origin 程序把  $I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2}$  (或  $(I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})^{1/2}$ ) 对  $X$  作图, 最后经拟合获得关系方程.

Dahn 等<sup>[11]</sup> 和 Ohzuku 等<sup>[12]</sup> 在研究  $\text{LiNiO}_2$  不同合成工艺时也用  $I_{003}/I_{104}$  表征合成情况, 但未提及 Li/Ni 混合占位问题.

## 2 相关材料的衍射强度比与混合占位关系的模拟计算结果

$\text{Li}_{1-X}\text{Ni}_X(\text{Li}_X\text{Ni}_{0.6-X}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$  的模拟衍射强度比  $I_{104}/I_{003}$ 、 $I_{012}/I_{101}$  和  $I_{101}/I_{104}$  与混合占位参数  $X$  的关系示于图 1(a), 它们可用三次四项式来拟合, 比如,

对于  $\text{Li}_{1-X}\text{Ni}_X(\text{Li}_X\text{Ni}_{0.6-X}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$  系统  $Z=0.24$  时,  $I_{104}/I_{003}$  与混合占位参数  $X$  的关系满足下式:

$$I_{104}/I_{003} = 0.693 + 3.270X - 5.074X^2 + 78.630X^3 \quad (5)$$

写成通式为

$$y = a + bX + cX^2 + dX^3 \quad (6)$$

这显然不可能用数值算法在已知  $Y(I_{104}/I_{003})$  的情况下求  $X$ . 因此, 只能先用 Origin 程序作图并保存. 然后用实验测得的强度比数据, 在 Origin 图上, 用 Screen Reader 在曲线上读得占位参数  $X$ .

如把纵坐标改为  $(I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})^{1/2}$ , 则得  $(I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})^{1/2}$  与  $X$  的关系曲线示于图 1(b).  $(I_{003}/I_{104})^{1/2}$ 、 $(I_{012}/I_{101})^{1/2}$ 、 $(I_{101}/I_{104})^{1/2}$  与  $X$  都成线性关系, 列入表 2 中. 显而易见, 用这种线性关系进行数值计算十分方便.  $\text{Li}(\text{Ni}_u, \text{Co}_v, \text{Mn}_{1-u-v})\text{O}_2$  ( $u=1.0, v=0; u=0.6, v=0.4; u=0.6, v=0; u=1/3, v=1/3; u=0.6, v=0.2; u=0.4, v=0.2$ ) 六种材料的  $(I_{003}/I_{104})^{1/2}$ 、 $(I_{012}/I_{101})^{1/2}$  和  $(I_{101}/I_{104})^{1/2}$  与混排参数  $X$  的关系也做了模拟计算, 均为直线关系, 均列入表 2 中.

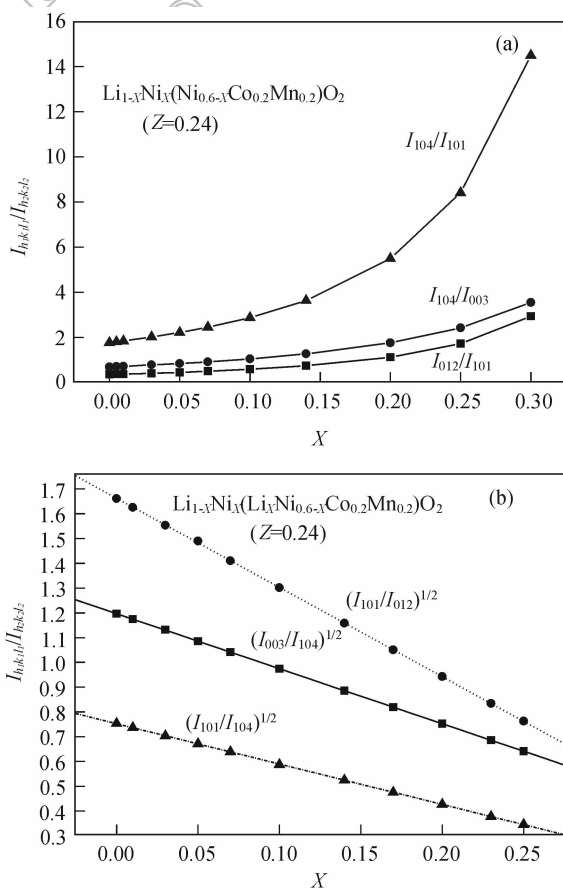


图1  $\text{Li}_{1-X}\text{Ni}_X(\text{Li}_X\text{Ni}_{0.6-X}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$  的模拟结果, (a)  $Y = (I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})$ ; (b)  $Y = (I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})^{1/2}$   
Fig. 1 Simulative results of  $\text{Li}_{1-X}\text{Ni}_X(\text{Li}_X\text{Ni}_{0.6-X}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ , (a)  $Y = (I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})$ ; (b)  $Y = (I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})^{1/2}$

3 由实验测定的衍射积分强度比求混合占位参数 X

用(衍射强度比)<sup>1/2</sup>与 X 的线性关系,可方便地进行数值计算. 中温段和高温段焙烧的半成品和成品的测定结果于表 3.

由这些实验结果可以看出:  
1) 由(*I*<sub>104</sub>/*I*<sub>003</sub>)<sup>1/2</sup>值求得的 X 对 Z 值相对敏感,因此要求首先确认氧原子 6c 位中的 Z 值,它与 LiNiO<sub>2</sub>的制备工艺和所用原材料有关<sup>[12]</sup>. 根据实验结果,对于 Li<sub>1-X</sub>Ni<sub>X</sub>(Li<sub>X</sub>Ni<sub>0.6-X</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>)O<sub>2</sub>, Z = 0.24 比较符合实际.

2) 由(*I*<sub>101</sub>/*I*<sub>104</sub>)<sup>1/2</sup>的值求得的 X 对 Z 值不那么敏感,即当 6c 位的 Z 值不能确定时,则用 *I*<sub>101</sub>/*I*<sub>104</sub> 的实测数据求解 X.

3) 两线对求得的结果不一致,可能原因是:(003)面择优取向异常增强造成实验误差,故应避免(003)衍射强度因择优取向和 6c 位中 Z 值不确定性的影响. 因此作相对性测量时,用 101/104 线对的(*I*<sub>101</sub>/*I*<sub>104</sub>)<sup>1/2</sup>数据则比较简单可靠,因为它既避免织构的影响,也避免了 Z 值不确定性的影响.

从表 3 中的数据可知,随温度的升高 X 减小,特别是高温段. 这是不符合一般热力学规律. 在固体体的有序→无序相变中,在有序温度范围内,有序度一般随温度的升高而降低,随时间延长而增大,超过这温度范围就不一样了,这就是一般的热力学规律. 在

表 2 六种材料 LiMeO<sub>2</sub> 的衍射强度比方根值与 X 的线性方程  
Table 2 Linear equations between *I*<sub>*h*<sub>1</sub>*k*<sub>1</sub>*l*<sub>1</sub></sub>/*I*<sub>*h*<sub>2</sub>*k*<sub>2</sub>*l*<sub>2</sub></sub> and cation mixing parameter X for six materials

	Z = 0. 24	Z = 0. 25
LiNiO <sub>2</sub>	$X = 0.5554 - 0.4604(I_{003}/I_{104})^{1/2}$	$X = 0.5000 - 0.4689(I_{003}/I_{104})^{1/2}$
	$X = 0.4643 - 0.2783(I_{101}/I_{012})^{1/2}$	$X = 0.5000 - 0.2955(I_{101}/I_{012})^{1/2}$
	$X = 0.4642 - 0.5888(I_{101}/I_{104})^{1/2}$	$X = 0.5000 - 0.6355(I_{101}/I_{104})^{1/2}$
Li( Ni <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> ) O <sub>2</sub>	$X = 0.5534 - 0.4533(I_{003}/I_{104})^{1/2}$	$X = 0.4900 - 0.4610(I_{003}/I_{104})^{1/2}$
	$X = 0.4486 - 0.2730(I_{101}/I_{012})^{1/2}$	$X = 0.4896 - 0.2862(I_{101}/I_{012})^{1/2}$
	$X = 0.4725 - 0.6228(I_{101}/I_{104})^{1/2}$	$X = 0.4895 - 0.6244(I_{101}/I_{104})^{1/2}$
Li( Ni <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.4</sub> ) O <sub>2</sub>	$X = 0.5273 - 0.4332(I_{003}/I_{104})^{1/2}$	$X = 0.4938 - 0.4681(I_{003}/I_{104})^{1/2}$
	$X = 0.4528 - 0.2708(I_{101}/I_{012})^{1/2}$	$X = 0.4361 - 0.2444(I_{101}/I_{012})^{1/2}$
	$X = 0.4505 - 0.5895(I_{101}/I_{104})^{1/2}$	$X = 0.4900 - 0.6372(I_{101}/I_{104})^{1/2}$
Li( Ni <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> ) O <sub>2</sub>	$X = 0.5269 - 0.4427(I_{003}/I_{104})^{1/2}$	$X = 0.4742 - 0.4496(I_{003}/I_{104})^{1/2}$
	$X = 0.4474 - 0.2638(I_{101}/I_{012})^{1/2}$	$X = 0.4656 - 0.2635(I_{101}/I_{012})^{1/2}$
	$X = 0.4485 - 0.6032(I_{101}/I_{104})^{1/2}$	$X = 0.4656 - 0.6098(I_{101}/I_{104})^{1/2}$
Li( Ni <sub>0.6</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.2</sub> ) O <sub>2</sub>	$X = 0.5388 - 0.4501(I_{003}/I_{104})^{1/2}$	$X = 0.4812 - 0.4536(I_{003}/I_{104})^{1/2}$
	$X = 0.4618 - 0.2777(I_{101}/I_{012})^{1/2}$	$X = 0.4793 - 0.2762(I_{101}/I_{012})^{1/2}$
	$X = 0.4619 - 0.6137(I_{101}/I_{104})^{1/2}$	$X = 0.4794 - 0.6205(I_{101}/I_{104})^{1/2}$
Li( Ni <sub>0.4</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.4</sub> ) O <sub>2</sub>	$X = 0.3933 - 0.3574(I_{003}/I_{104})^{1/2}$	$X = 0.4681 - 0.4456(I_{003}/I_{104})^{1/2}$
	$X = 0.3248 - 0.1616(I_{101}/I_{012})^{1/2}$	$X = 0.4641 - 0.2616(I_{101}/I_{012})^{1/2}$
	$X = 0.3258 - 0.4901(I_{101}/I_{104})^{1/2}$	$X = 0.4640 - 0.6101(I_{101}/I_{104})^{1/2}$

表 3 中温段和高温段焙烧的半成品和成品的各主要衍射线的强度比及 X 测定结果  
Table 3 Cation mixing parameter X in Li(Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>)O<sub>2</sub> prepared at different temperatures

		$(I_{104}/I_{003})^{1/2}$	$X$		$(I_{101}/I_{104})^{1/2}$	$X$	
			$Z = 0.24$	$Z = 0.25$		$Z = 0.24$	$Z = 0.25$
Middle temperature	660℃ ,6h	0.9282	0.116	0.056	0.621	0.081	0.094
	690℃ ,6h	0.9370	0.117	0.056	0.564	0.116	0.129
	720℃ ,6h	1.0518	0.065	0.004	0.624	0.079	0.092
	750℃ ,6h	1.0900	0.048	−0.013	0.663	0.055	0.068
High temperature	860℃ ,8h	1.0547	0.064	0.003	0.646	0.066	0.078
	880℃ ,8h	1.0465	0.068	0.006	0.659	0.058	0.071
	900℃ ,8h	1.0517	0.065	0.004	0.665	0.054	0.067
	920℃ ,8h	1.0783	0.053	−0.008	0.671	0.050	0.063

$\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$  的合成过程要复杂得多. 首先,  $\beta\text{-(Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{(OH)}_2$  分解为氧化物, 然后氧化物与  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (或  $\text{LiOH}$ ) 发生反应, 生成  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ , 它不仅有一个成核长大过程, 晶体还有一个从不完整到较完整的过程, 原子排列有一个从无序到有序的过程, 即混排参数  $X$  从大到小的过程.

## 4 总结

1) 锂离子电池正极活性材料  $\text{LiMeO}_2$  属  $R\bar{3}m$  (No. 166) 空间群, 理想情况下 Li 占 3a 位, Me 占 3b 位, O 占 6c 位. 这种材料中常发生 Li/Ni 两种原子在 3a 和 3b 的混合占位, 并可用通式  $\text{Li}_{1-X}\text{Ni}_X(\text{Li}_X\text{Ni}_{u-X}\text{Co}_v\text{Mn}_{1-u-v})\text{O}_2$  表示.

2) 对 3a 和 3b 位原子对各 ( $hkl$ ) 晶面衍射强度的贡献情况分析发现, 其两种位置的贡献有相加和相减关系, 前者与混合占位参数  $X$  无关, 而后者随  $X$  而变化. 在此基础上, 提出了用相加和相减两种线条的衍射积分强度比的新方法来研究这类材料中 Li、Ni 的晶体学占位问题.

3) 根据  $\text{Li}_{1-X}\text{Ni}_X(\text{Li}_X\text{Ni}_{u-X}\text{Co}_v\text{Mn}_{1-u-v})\text{O}_2$  的混合占位模型, 借助 Powder Cell 计算程序模拟计算获得强度比  $(I_{003}/I_{104})^{1/2}$ 、 $(I_{101}/I_{012})^{1/2}$ 、 $(I_{101}/I_{104})^{1/2}$  与混合占位参数  $X$  的线性关系, 故可进行数值计算.

4) 实践表明, 用  $(I_{101}/I_{104})^{1/2}$  与  $X$  的线性关系:

当  $Z = 0.24$  时  $(I_{101}/I_{104})^{1/2} = 0.75275 - 1.62953X$  作为相对性测量比较简单, 且能避免 (003) 衍射强度因择优取向异常增强和 6c 位中  $Z$  值不确定性的影响, 101 和 104 都是衍射谱图中三强线之一.

## 参考文献:

- [1] Luo Z, Di N L, Kou Z Q, *et al.* *Chin. Phys.*, 2004, **13**(12): 2158-2161.
- [2] 郝万军, 李 畅, 魏英进, 等 (HAO Wan-Jun, *et al.*). 物理学报 (*Acta Physica Sinica*), 2003, **52**(4): 1023-1027.
- [3] Sun Y C, Ouyang C Y, Wang Z X, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**(4): A504-A508.
- [4] Li D C, Takahisa M, Zhang L Q, *et al.* *J. Power Sources*, 2004, **132**(1/2): 150-155.
- [5] Yabuuchi N, Ohzuku T. *J. Power Sources*, 2003, **119-121**: 171-174.
- [6] Rougier A, Saadoun I, Gravereau P, *et al.* *Solid State Ionics*, 1996, **90**(1-4): 83-90.
- [7] Delmas C J, Pères J P, Rougier A, *et al.* *J. Power Sources*, 1997, **68**(1): 120-125.
- [8] 侯柱锋, 刘慧英, 朱梓忠, 等 (HOU Zhu-Feng, *et al.*). 物理学报 (*Acta Physica Sinica*), 2003, **52**(4): 952-957.
- [9] Kim Jung-Min, Chung Hoon-Tack. *Electrochimica Acta*, 2004, **49**(6): 937-944.
- [10] 刘汉三, 李 勃, 龚正良, 等. 电源技术, 2004, **28**(10): 612-617.
- [11] Dahn J R, Sacken U von, Michal C A. *Solid State Ionics*, 1990, **44**(1/2): 87-97.
- [12] Ohzuku T, Ueda A, Nagoyama M. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **140**(7): 1862-1870.