

Li_xNiO 中锂离子扩散行为研究

彭正顺* 高海春

(中国科学院青海盐湖研究所 西宁 810008)

摘要 本文利用单阶跃电流法测得了 Li_xNiO (0 < x ≤ 1) 中锂离子的化学扩散系数 (\bar{D}), 其室温下为 10⁻¹¹~10⁻¹²cm²·s⁻¹ 数量级。根据库仑滴定曲线和 \bar{D} 值求得了 Li⁺ 在 Li_xNiO 电极中的离子迁移率和离子电导率分别为 10⁻¹¹cm·V⁻¹·s⁻¹ 和 10⁻⁷S·cm⁻¹ 数量级。锂插入 NiO 形成 Li_xNiO, 当插入量 x=1 时的标准插入自由能 ΔG_m 为 -257.93KJ·mol⁻¹, 插入熵 ΔS_m 为 0.61KJ·K⁻¹·mol⁻¹, 插入焓 ΔH_m 为 -78.25KJ·mol⁻¹。

关键词: Li_xNiO, 锂离子, 化学扩散系数, 热力学和动力学参数

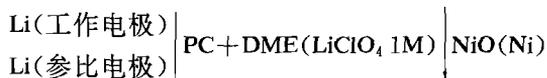
阴极活性材料研究是高能二次锂电池研究的重要内容之一。阴极材料是影响电池能量密度和延长循环寿命的关键。作为一个好的阴极材料,除了要有高的电子电导外,还必须具有较大的锂离子化学扩散系数及好的充放电性能,即锂离子的插入—脱出不致改变其基本晶体结构。迄今,已研究过的较好的阴极材料有 TiS₂^[1], Li_xV₂O₅, Li_xV₃O₈^[2,3] 及 Li_xCoO₂^[4] 等。对锂电池的阴极反应机制也有很多报道。我们曾研究了 Li-Ni-O 体系阴极材料的制备及电极反应。在研究用 NiO 作为锂电池阴极时,通过电池电动势、温度系数和放电深度的关系,以及阴极物相的 X 射线衍射分析,认为 Li/NiO 电池的阴极反应机理是锂插入到 NiO 晶格中,并没有引起新相产生^[5]。插入反应为



与锂在 PbS 中的插入相仿^[6]。研究表明,对于插入层状或非层状化合物中的锂,主要以 Li⁺ 形式存在于“宿主”晶格的间隙位置。间隙离子固相传输以扩散为主。为了进一步研究 Li/NiO 电池反应的动力学及热力学特征,本文利用电化学恒电流法测定了 Li⁺ 在阴极材料 Li_xNiO 中的化学扩散系数 (\bar{D}), 根据库仑滴定曲线和化学扩散系数求得了 Li 插入 NiO 中的有关热力学和动力学参数。

实 验

实验电池采用三电极结构,以锂为参比电极:



阴极 NiO 制备:

化学纯 Ni₂O₃ 经 700℃ 高温灼烧制得 NiO。取 NiO 加入适量的聚四氟乙烯粉末(粘接剂),加水调成糊状,均匀地涂于清洁的镍片上(1cm×1cm)成均匀薄膜,烘干,准确称重。每片净重 20—30mg 之间。

* 92 届硕士研究生。

电解质:

LiClO₄ 溶于 PC+DME(体积比 1:1)中,浓度 1.0M;A. R 级无水 LiClO₄ 用前在 180—200℃下真空干燥 6—8 小时。化学纯 PC 经减压蒸馏,取 90~100℃馏分;化学纯的 DME 经分子筛(5A)连续脱水干燥数星期。

电池装配在干燥手套箱中进行;电池用石蜡密封。

用日本电子 JEM-1200EX 型分析电镜分析样品的表现形貌。工作电压为 40KV,样品室真空度~10⁻⁶Pa。

结果和讨论

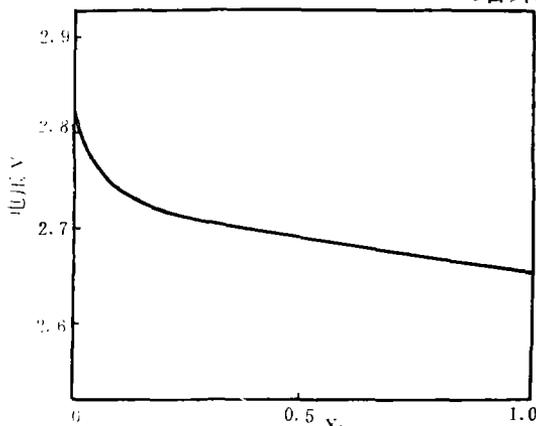


图 1 库仑滴定 E~x 曲线(室温)

1. 库仑滴定曲线及 Li_xNiO 插入自由能

用上述三电极实验电池,进行小电流恒流(10μA/cm²)放电,每隔一定时间后停止放电,让电池电动势 E 逐渐恢复,然后测其稳定电动势 E,作出 E~x 库仑滴定曲线图(见图 1)。

对插入反应



反应前后应有自由能的变化,并等于电池可逆电功:

$$\Delta G_{in} = -nFE$$

ΔG_{in} 为 Li 在 NiO 中的标准插入自由能。由于反应的非化学计量性,在此范围内,插入自由能将随插入浓度 x 的变化而变化。当由测量电动势出发来计算插入自由能时,由于 E 随 x 变化,所以应取积分形式^[7]:

$$\Delta G_{in} = -F \int_0^x E dx \quad (1)$$

由图 1 的库仑滴定曲线(E~x 图)可求得室温下锂插入到 Li_xNiO(0<x≤1)中各不同 x 值时的插入自由能。

同样,根据热力学公式,可求得插入熵:

$$\Delta S_{in} = F \int_0^x (\partial E / \partial T)_p dx \quad (2)$$

$$\text{插入焓: } \Delta H_{in} = \Delta G_{in} + T \cdot \Delta S_{in} = F \int_0^x [T(\partial E / \partial T)_p - E] dx \quad (3)$$

这里 $(\partial E / \partial T)_p$ 为温度系数,按文献[5]取平均值 6.3×10^{-3} V/K。计算所得各函数值列于表 1。

插入自由能 ΔG_{in} 与组份 x 基本成线性关系,说明这个插入反应的 ΔG_{in} 具有加合性。锂在 LiNiO 中插入自由能的绝对值为 257.93KJ·mol⁻¹,此值比层状 LiTiS₂ 的 ΔG_{in} 绝对值要大一些^[1],而非层状 NaCl 晶体结构 LiPbS 的 ΔG_{in} 要小一些^[6],这与

表 1 Li_xNiO 的插入热力学函数

x	$-\Delta G_{in}$	ΔS_{in}	$-\Delta H_{in}$
(mol)	(KJ/K·mol)	(KJ/K·mol)	(KJ/mol)
0.1	26.65	0.06	8.37
0.2	52.56	0.12	16.23
0.3	78.32	0.18	24.20
0.4	104.06	0.24	32.19
0.5	129.78	0.30	40.14
0.6	155.47	0.36	47.99
0.7	181.13	0.42	55.49
0.8	206.77	0.49	62.79
0.9	232.36	0.55	70.03
1.0	257.93	0.61	78.25

他们的电池电动势相一致,说明 Li/NiO 电池有较大的放电容量^[6]。

2. 化学扩散系数(\bar{D}_i)的测定

化学扩散系数可用各种暂态电化学方法测得。例如恒电位法、恒电流法、电流脉冲法以及同时进行库仑滴定和暂态恒电流测定的所谓“恒电流间断滴定法”等。本工作利用单阶跃恒电流法测 Li_xNiO 中锂离子的化学扩散系数。

对于扩散机制的电极反应,假定多晶电极由球体颗粒组成,考虑到电极内离子在颗粒内部和沿颗粒边界两种途径进行扩散。M. Green 通过求解恒电流下的扩散方程,在忽略了微电流下电极极化并在确定的 x 值附近的 Δx 小范围内近似地把 dE/dx 看作常数,得到下边的电压—时间关系式^[8]:

$$V_{(t)} - V_0 = St + Sr^2/15\bar{D}_i \quad (\text{当 } \bar{D}_i t/r^2 \geq 0.2 \text{ 时}) \quad (4)$$

式中 V_0 为初始电压; $V_{(t)}$ 为电流阶跃后的电压; r 为颗粒平均半径; S 为前置系数

$$S = \frac{V_m I}{Fl} \cdot \frac{dE}{dx} \quad (5)$$

其中, I 为电流密度, V_m 为 Li_xNiO 的摩尔体积, l 为电极厚度。(4)式表明,当 t 较大时, $V-t$ 应呈直线关系,利用该直线部分的斜率 S 和外推截距值(外推至 $t=0$),即可求得 \bar{D}_i 值。

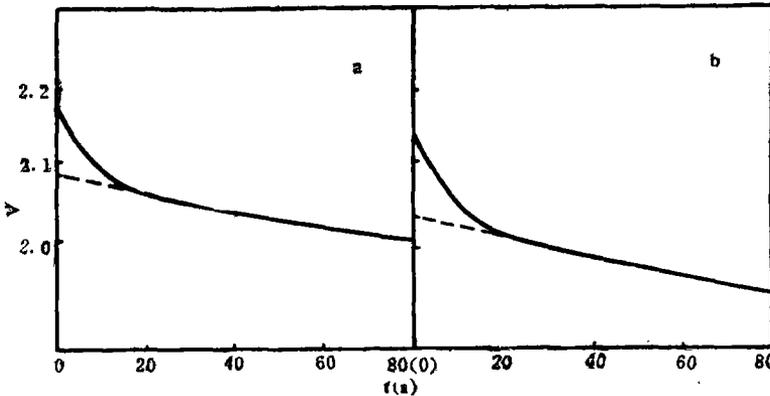


图 2 单阶跃电流法 $V-t$ 图 (a) $\text{Li}/\text{Li}_{0.21}\text{NiO}$; (b) $\text{Li}_{0.69}\text{NiO}$

图 2 给出 $\text{Li}/\text{Li}_x\text{NiO}$ 电池当 $x = 0.21$ 和 $x = 0.69$ 时的 $V-t$ 变化。可见,当 t 较大时, $V-t$ 呈直线关系。扫描电镜拍摄到 NiO 电极由微粒组成,平均直径约 $0.5\mu\text{m}$ 。根据(4)式求出锂离子在 Li_xNiO ($x = 0.21$ 和 $x = 0.69$) 的 \bar{D}_i 值分别为

$2.75 \times 10^{-11} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $2.58 \times 10^{-11} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。本实验测得各不同 x 值时 Li_xNiO ($0 < x \leq 1$) 中 Li^+ 化学扩散系数 \bar{D}_i 值列于表 2。 \bar{D}_i 随插入量 x 的变化见图 3。

表 2 Li_xNiO 的有关电化学参数(常温)

x (mol)	dE/dx $V(\text{vs. Li})$	\bar{D}_i $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	μ_i $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	σ_i $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
0.1	-1.24	3.9×10^{-11}	3.14×10^{-10}	2.7×10^{-6}
0.2	-0.76	2.9×10^{-11}	1.91×10^{-10}	1.6×10^{-6}
0.3	-0.52	2.2×10^{-11}	1.41×10^{-10}	1.2×10^{-6}
0.4	-0.40	1.2×10^{-11}	7.50×10^{-11}	6.4×10^{-7}
0.5	-0.32	9.5×10^{-12}	5.90×10^{-11}	5.1×10^{-7}
0.6	-0.27	5.0×10^{-12}	3.10×10^{-11}	2.6×10^{-7}
0.7	-0.24	2.3×10^{-11}	1.37×10^{-10}	1.2×10^{-6}
0.8	-0.21	1.5×10^{-11}	8.93×10^{-11}	7.7×10^{-7}
0.9	-0.19	1.5×10^{-11}	8.77×10^{-11}	7.5×10^{-7}
1.0	-0.17	1.5×10^{-11}	8.82×10^{-11}	7.6×10^{-7}

* 计算中,以 NiO 的密度作为 Li_xNiO 的密度。

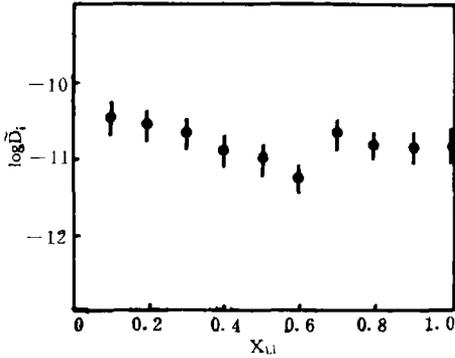


图3 化学扩散系数与x的关系

离子迁移率

$$\mu_i = -\tilde{D}_i/x \cdot \left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1} \quad (7)$$

由图1库仑滴定曲线所得斜率 $\left(\frac{dE}{dx}\right)$ 值,代入(6)、(7)式,可求得锂离子电导率和迁移率。结果见表2。

从表2可见, Li_xNiO 中锂离子的电导率达 $10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 数量级,已接近一些快离子导体,说明锂离子的活动性也是较好的。

注:本文系硕士毕业论文的一部分。

参考文献

- 1 M. S. Whittingham, Prog. Solid State Chem., 1978, 12: 41
- 2 K. Nassau and D. W. Murphy, J. Non-cryst. Solids, 1981, 44: 297
- 3 G. Pistoia et al, J. Power Sources, 1985, 15: 13
- 4 K. Mizushima, J. B. Goodenough et al, Mater. Res. Bull., 1980, 15: 783
- 5 彭正顺、高海春,《中国科学技术协会首届青年学术年会论文集·理科分册》,北京,中国科学技术出版社,1992年,239页
- 6 李永舫、吴浩青,《化学学报》,1987, 45: 1147
- 7 邢雪坤、史美伦等,《化学学报》,1982, 40: 201
- 8 M. Green, Thin Solid Films, 1978, 50: 145
- 9 W. Weppner and R. A. Huggins, J. Electrochem. Soc., 1977, 124: 1569

所得 \tilde{D}_i 值表明,Li在 Li_xNiO 中的化学扩散系数与隧道结构的 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5^{[2]}$ 、非层状的硫化物 $\text{Li}_x\text{PbS}^{[6]}$ 数量级相一致,而比层状的 $\text{Li}_x\text{TiS}_2^{[1]}$ 、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2^{[4]}$ 小3-4个数量级。 Li/NiO 电池的放电电流相对地较小与 Li^+ 在 Li_xNiO 中 \tilde{D}_i 值较小相一致。

根据扩散理论,对于以电子电导为主的混合导体,其离子电导率 σ_i 和离子迁移率 μ_i 可按下式求得^[9]:

离子电导率

$$\sigma_i = \frac{ZF\tilde{D}_i}{V_m} \left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1} \quad (6)$$

Study on the Lithium Ion Diffusion Activity in Li_xNiO

PENG Zhengshun and GAO Haichun

(*Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008*)

Abstract

The kinetic properties and thermodynamic data of lithium in mixed-conducting materials Li_xNiO have been determined by using an electrochemical galvanostatic pulse technique. It was found that the chemical diffusion coefficients of lithium in Li_xNiO ($0 < x \leq 1$) matrixes are the magnitude of $10^{-11} \sim 10^{-12} \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ at room temperature. The partial conductivity and electrical mobility of lithium are $10^{-7} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ and $10^{-11} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, respectively. Furthermore, the standard free energy ΔG_{in} , entropy ΔS_{in} , and enthalpy ΔH_{in} for the lithium insertion into Li_xNiO were calculated and have values of $-257.93 \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $0.61 \text{KJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, and $-78.25 \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively, at the stoichiometric composition of LiNiO .

Key words: Li_xNiO , chemical diffusion coefficient, kinetic and thermodynamic parameter.



《内蒙古盐湖》一书已出版 (ISBN7-03-003198-9/P. 628)

本书全面系统地总结了内蒙古盐湖区域地质地理概况,盐湖分布,矿物组成,卤水化学成分,水化学类型,湖相沉积特征,成盐时代,盐湖的形成演化环境及其丰富的盐湖自然资源等。探讨了该区全新世以来的气候演变趋势及其对盐湖成盐作用的影响,并介绍了该区主要盐湖矿床的资源概况。

本书系中国科学院盐湖研究所郑喜玉等编著,科学出版社出版,新华书店发行。定价:25.00元

全书10章32节,350千字;书中附图220幅,照片39帧。

读者对象:地球科学、环境科学和盐业化工领域的科研、生产和教学人员。

(《盐湖研究》编辑部)