

二次Li/LiNi_{0.3}Co_{0.7}O₂ 电池反应研究^①

章 福 平

(浙江丝绸工学院纤维分院, 杭州 310033)

摘要 利用循环伏安, 库仑滴定, X射线衍射, 恒电流阶跃等方法研究了Li/LiNi_{0.3}Co_{0.7}O₂ 电池反应. 结果表明该电池在4.30~3.00 V间放电容量可达120~140 mA·h·g⁻¹, 充、放电机理为Li⁺在LiNi_{0.3}Co_{0.7}O₂中进行两步脱嵌与嵌入反应. 并计算了8℃和40℃时两步脱嵌反应的焓和熵及自由能变化. 同时, 讨论了Li⁺在LiNi_{0.3}Co_{0.7}O₂中的化学扩散系数和电导随其含量变化的规律.

关键词 锂电池, 锂镍钴氧化物, 嵌入反应

4 V 二次锂离子电池是当今国际上解决安全使用锂电池的最新发展方向. 已有的研究^[1,2]表明选用LiNi_{1-y}Co_yO₂作正极的电池, 其性能较之以LiCoO₂或LiNiO₂作正极的电池好. 但目前有关此方面的研究甚少, 且未能达到全面、深入, 如LiNi_{1-y}Co_yO₂中最佳的y值至今未见报道. 为此, 合成了LiNi_{0.3}Co_{0.7}O₂, 并研究其在锂电池中的反应.

1 实验部分

1.1 LiNi_{0.3}Co_{0.7}O₂ 的合成

按计量将分析纯的LiNO₃, Co(NO₃)₂·6H₂O, Ni(CH₃COO)₂·4H₂O混匀. 于850℃加热23 h, 得黑色坚硬固体. 根据ICP法测定的Li, Ni, Co含量, 计算相应的组成为Li_{1.009}Ni_{0.305}Co_{0.721}O₂(以下简用LiNi_{0.3}Co_{0.7}O₂表示).

1.2 电池装备及仪器和测试

电池的装备及所用仪器和测试方法(包括恒电流充放电, 循环伏安, 库仑滴定, X射线衍射等)参见文献^[3]. 恒电流阶跃是在阶跃一定时间后, 于电池开路(*i*=0)时测电池电压衰减曲线. IR降, 电解液浓差极化, 负极极化均消除. 锂为参比电极.

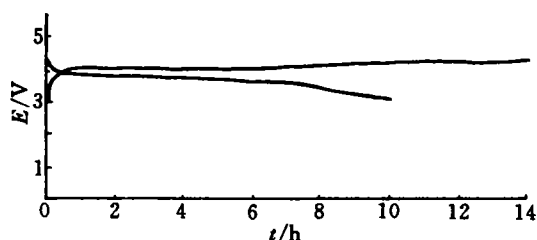


图1 室温, $i = 0.5 \text{ mA/cm}^2$, Li/LiNi_{0.3}Co_{0.7}O₂ 电池充、放电曲线

2 结果与讨论

2.1 恒电流充、放电

图1示出 $i = 0.5 \text{ mA/cm}^2$ 时Li/LiNi_{0.3}Co_{0.7}O₂ 电池充、放电曲线. 结果表明在 $i = 0.5 \text{ mA/}$

Fig. 1 Ambient temperature, charge and discharge curve of Li/LiNi_{0.3}Co_{0.7}O₂ cell

① 本文1995-11-24收到, 1996-05-16收到修改稿

cm^2 下和 4.30~3.00 V 范围内,电池的放电容量为 $120.8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,半容量工作电压为 3.6 V. 电流密度减小,工作电压和放电容量相应增大. 如同在 4.30~3.00 V 之间,当 $i=0.25 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 和 $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时,放电容量分别为 $136.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $141.3 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,半容量工作电压分别为 3.7 V 和 3.9 V. 与 LiCoO_2 锂电池⁽³⁾ 在相同的电流密度下放电的工作电压一致,但容量提高近 10%~20%. 说明 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ 具有很好的应用前景.

2.2 循环伏安

图2 示出 $\text{Li}/\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ 电池的循环伏安曲线. 阴极扫描在 3.7 V 和 3.4 V 处各有一电流峰,分别对应着 Li^+ 在 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ 层间四面体和八面体位置上的嵌入. 与 Li^+ 在 LiCoO_2 ^(3,4) 中的嵌入过程相似.

2.3 库仑滴定

图3 示出 8 °C 和 40 °C 时 $\text{Li}/\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ 电池的库仑滴定曲线,在两不同温度下, $E-X$ 曲线(图3(a))均表现出两电位区特征. 与循环伏安结果相符. 如图,低电位区 ($0.78 < x \leq 1$) 和高电位区分别对应着 Li^+ 在八面体和四面体位置上的脱嵌与嵌入反应. 据式⁽⁵⁾:

$$\Delta G = -F \int_0^1 E(x) dx \quad (1)$$

对图3(a)中 8 °C 和 40 °C 的实验点逐点数值积分即可分别求得两步 Li^+ 脱嵌(或嵌入)反应的 Gibbs 自由能变化,进而求得相应的 ΔS , ΔH . 同时,对高电位区 $E-X$ 曲线进行拟合(图3b, 3c), E 与 $X^{2/3}$ 呈线性关系:

$$8^\circ\text{C 时}, 0.265 \leq x \leq 0.781, E = 4.827 - 1.229x^{2/3} \quad (2)$$

$$40^\circ\text{C 时}, 0.504 \leq x \leq 0.769, E = 4.611 - 1.017x^{2/3} \quad (3)$$

此与 LiCoO_2 锂电池相似⁽³⁾, 且其相关系数均为 0.999. 表2 列出由逐点数值积分计算的以及将式(2), 式(3)代入式(1)求得的热力学参数值. 二者之间相当吻合, 进一步表明拟合结果的合理性.

表1 $\text{Li}/\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ 电池脱嵌(充电)反应的热力学函数

Tab. 1 Thermodynamic data of the charge reaction of $\text{Li}/\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ cell

$t/^\circ\text{C}$	x	$\Delta G/\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{KJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H/\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
8	$1 \rightarrow 0.781$	76.28	-0.02758	84.03
	$0.781 \rightarrow 0.265$	200.97	-0.09161	226.71
		200.97*	-0.09161	226.71*
40	$1 \rightarrow 0.781$	73.28	-0.02758	83.83
	$0.781 \rightarrow 0.459$	120.30	-0.05717	142.20
		120.34*	-0.05717	142.24*

* (2), (3) 代入 (1) 得

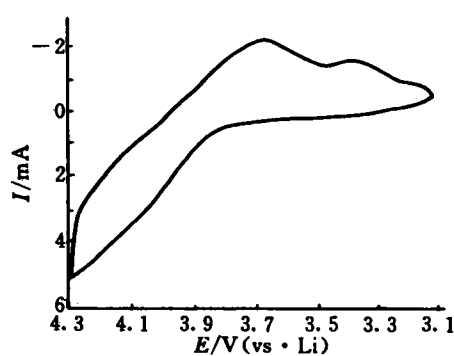


图2 Li/LiNi_{0.3}Co_{0.7}O₂电池的循环伏安曲线,扫速=0.63 mV/s.

Fig. 2 Cyclic voltammogram of Li/LiNi_{0.3}Co_{0.7}O₂ cell

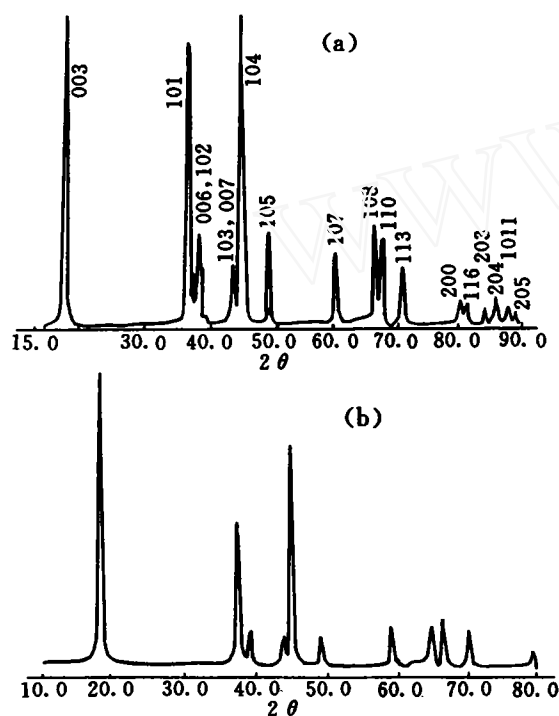


图4 Li_{1-x}Ni_{0.3}Co_{0.7}O₂样品XRD图

(a) $x=1$ (充电前样品); (b) $x=0.315$ (以0.5 mA/cm²充电15 h至4.30 V)

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Li_{1-x}Ni_{0.3}Co_{0.7}O₂

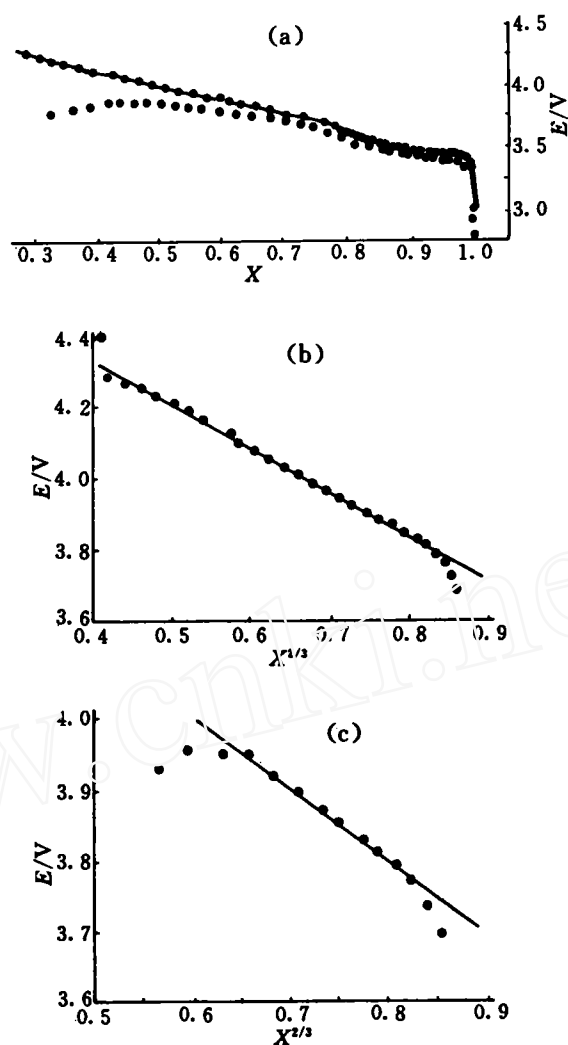


图3 Li/LiNi_{0.3}Co_{0.7}O₂电池不同温度的库仑滴定曲线, $i=10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

(a) —, 8 °C, ·····, 40 °C; (b) 8 °C, $x=0.802 \rightarrow 0.265$; ·····, 实验点, —, 拟合线; (c) 40 °C, $x=0.791 \rightarrow 0.426$

Fig. 3 Coulometric titration curves of Li/LiNi_{0.3}Co_{0.7}O₂ cells

2.4 X 射线衍射

图 4 示出 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ 充电前、后的 X 射线衍射图. 由于 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 属三方晶系 $R\bar{3}m$ 空间群层状结构^[1,2], 含有六次对称轴. 其菱面体晶胞可看作是一个复杂的六方晶胞. 据此, 将两样品的衍射峰按六方晶系指标化. 结果表明当 Li^+ 从 $x=1$ 脱嵌至 $x=0.315$ 时, 晶胞参数 a 从 0.2826 nm 缩小至 0.2808 nm , 而晶胞参数 c 由 1.413 nm 增至 1.4253 nm . 与 Li_xCoO_2 ^[3] 的变化规律一致; 差别仅在 (101) 峰和 (104) 峰, 两者的相对强度的变化以及 (110) 峰比 (108) 峰强.

2.5 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ 中 Li^+ 电导 (σ_i) 和化学扩散系数 (\tilde{D}) 的测定

图 5 示出微恒电流阶跃后, 开路状态正极电位衰减曲线. 据式^[6]:

$$\Delta E(t) = \frac{iK_i RT}{F^2 C^+ A} [2(t/\pi \tilde{D})^{1/2} - t \cdot \delta^{-1}] \quad (4)$$

$$\tilde{D} = \sigma_i RT K_i / F^2 C^+, \quad E_0 - E_\infty = Z_0 i / 3A \quad (5)$$

图 6 示出按上式计算的 \tilde{D}, σ_i 结果.

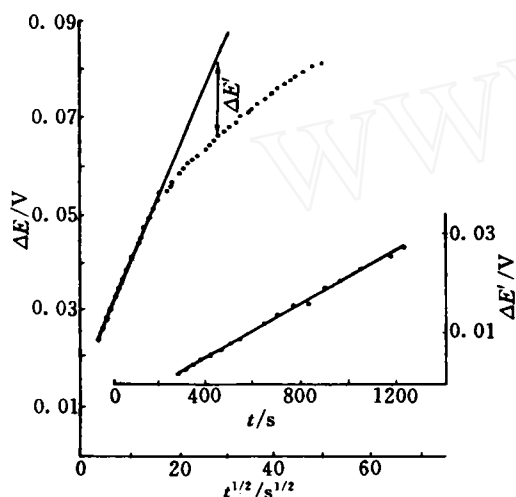


图 5 $\text{Li}/\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ 电池以 $i=10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 充电 4 h 后, ΔE 正衰减曲线, Li 参考电极

$x=1 \rightarrow 0.996$, $T=281\text{K}$, $\delta=1.73 \times 10^{-4} \text{ m}$

$A=1 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, $C_0^+=2.364 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

Fig. 5 ΔE decay response of the $\text{Li}/\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ cell after passing through a constant current of $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ for 4h

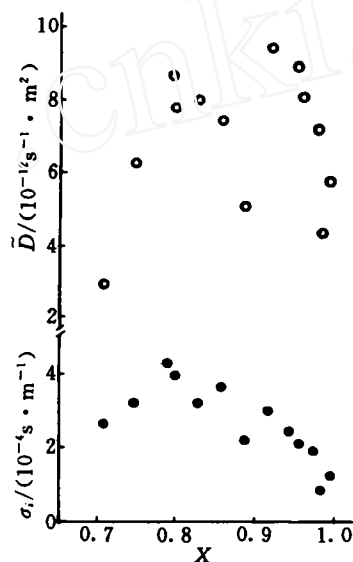


图 6 8°C , $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ 中 D_{Li^+} 和 σ_i 随 x 变化图

Fig. 6 The changes of the chemical diffusion coefficient and the ion conductivity of Li^+ in $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ with Li^+ composition, at 8°C

图6中, \tilde{D} 和 σ_i 于 $0.8 < x < 1$ 之间随 x 减小而增大; 至 $x < 0.8$ 后, 则随 x 减小而减小. $x = 0.8$ 恰与库仑滴定(图2a)中 Li^+ 由八面体位置脱嵌向四面体位置脱嵌过渡相符. 可见, 此变化规律与 Li^+ 扩散过程中在相邻的八面体及四面体位置间的跳跃几率有关. 定性地考虑, 随着 Li^+ 的脱嵌, Li^+ 间的相互碰撞及其排斥作用减弱, 从而减小了其扩散阻力, 定向运动速度得以加快, \tilde{D} 和 σ_i 相应增大. 而当 Li^+ 脱嵌至一定程度后, O^{2-} 对 Li^+ 的吸引作用逐渐占主导地位, 致使 Li^+ 扩散和定向运动的阻力增大, \tilde{D} 和 σ_i 反随 x 减小而下减. 此外由动态和静态数据得到的 K_i/\tilde{D} 值, 二者也大致吻合, 说明图6之处理结果是可靠的. 由于 Li^+ 在 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ 中的化学扩散系数达 $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 意味着用它作为电池的正极可承受较大电流密度.

Studies on the Charge and Discharge Reaction of Li/LiNi_{0.3}Co_{0.7}O₂ Battery

Zhang Fuping

(College of Fiber Engineering, Zhejiang Institute of
Silk Textiles, Hongzhou 310033)

Abstract The charge and discharge reaction of Li/LiNi_{0.3}Co_{0.7}O₂ battery have been studied by using CV, CT, XRD and GCP. It is shown that the discharge capacity of the cell reaches 120—140 mA · h · g⁻¹ in the 4.30—3.00 V in 1 mol/L LiClO₄/PC electrolyte system. The discharge mechanism involve a two—step Li^+ intercalation reaction. The thermodynamic data such as ΔG , ΔS , ΔH , of the reaction are given. Furthermore, the changes of the \tilde{D} or σ_i of Li^+ with its composition have been discussed.

Key words Lithium Battery, Lithium Nickel Cobalt Oxide, Intercalation Reaction

References

- 1 Delmas C S, Saadoun I, Rougier A. The cycling properties of the $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ electrode. *J. Power Sources*, 1993, 43-44:595
- 2 Ohzuku T, Ueda A, Nagayama M et al. Comparative study of LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ and LiNiO_2 for 4 volt secondary lithium cells. *Electrochim. Acta.*, 1993, 38(9):159
- 3 章福平. 酒石酸法合成的 LiCoO_2 的结果及其二次锂电池行为研究. 电化学, 1995, 1(3):333
- 4 Gummow R J, Liles D C, Thackeray M M. Spinal versus layered structures for lithium cobalt oxide synthesised at 400 °C. *Mat. Res. Bull.*, 1993, 28:235
- 5 Tomczuk Z, Anderson K E, Vissers D R et al. Evaluation of high temperature LiAl/TiS₂ cell. *J. Electrochem. Soc.*, 1980, 127(9):1881
- 6 Honder A et al. (a) Several electrochemical methods for the simultaneous measurement of thermodynamic activity and effective kinetic properties of inserted ions in solid solution electrodes. *Solid State Ionics*. 1983, 9~10:375;
(b) Bounded diffusion in solid solution electrode powder compacts part I. *Solid State Ionics*, 1985, 15:265