

# Li<sub>2.6</sub>Co<sub>0.4</sub>N 材料的制备及其锂离子嵌入热力学和动力学研究

周 园 贾永忠\* 闫俊美 杨金贤 王政存 景 燕  
(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

在精制氮气气氛中, 以纯相氮化锂和金属钴粉为原料, 制备了新型锂电池负极材料 Li<sub>2.6</sub>Co<sub>0.4</sub>N。利用 XRD 测定了其结构; 采用库仑滴定方法对其锂离子的嵌入行为进行研究。结果表明, Li<sub>2.6</sub>Co<sub>0.4</sub>N 样品具有六方晶系结构, 其晶胞参数为  $a = 0.500$  nm,  $c = 0.387$  nm; 比容量为  $829 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ , 锂离子最大嵌入量为 1.7215, 室温下锂离子化学扩散系数为  $4.6 \times 10^{-10} \sim 2.65 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 嵌入自由能为  $-223.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 还获得一系列其它热力学和动力学参数。

关键词: Li<sub>2.6</sub>Co<sub>0.4</sub>N 嵌锂自由能 锂离子扩散系数 晶体结构  
分类号: O614.111 O614.81\*2 O613.61

锂离子二次电池又称作“绿色电池”, 与常用的二次电池 (如铅酸蓄电池、Ni-Cd 电池、Ni-MH 电池) 相比, 具有高电压、高能量密度, 输出功率大, 可快速充放电, 循环性能优越, 使用寿命长, 充电效率高; 工作温度范围宽, 自放电小, 无记忆效应, 无环境污染等优点。近 10 年来取得了长足发展, 被认为是 21 世纪的理想能源。就其负极材料而言, 一种优良的负极材料应具有尽可能低的工作电压, 同时又具有足够高的锂嵌入量和很好的锂脱嵌可逆性, 以保证高电压、大容量和循环寿命长的要求<sup>[1]</sup>。而现普遍采用的石墨化碳材料制备温度过高 ( $> 2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 且实用容量已接近理论容量 ( $371 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 已无多大空间去提高其可逆容量。无定形碳材料热处理温度虽然低, 可逆容量高, 但也存在电压滞后、循环性能不理想等方面的问题, 使其实用前景并不乐观, 因此寻找替代材料已成为研究趋势。

目前国际上负极材料方面的研究主要集中在以下几个方面: 改性碳材料、硅及硅化物、锡的氧化物、新型合金和过渡金属氮化物。改性碳材料循环寿命长, 缺点是能量密度低; 硅化物、氧化物、合金等在某些性能方面优于碳材料但实用上仍不十分满意<sup>[2]</sup>。而过渡金属复合氮化物循环可逆性好, 比容量高, 从而成为极具前景的锂离子电池负极材料<sup>[3,4]</sup>。尽管如此, 目前人们对它的了解还是相当少的<sup>[5]</sup>。

本文结合近年来的工作, 采用简便易行的方法制备了 Li<sub>2.6</sub>Co<sub>0.4</sub>N 负极材料。利用 XRD 测定了其结构, 计算出了它的晶胞参数; 采用库仑滴定方法研究了材料的嵌锂性能, 得到了一系列热力学和动力学参数, 对其实用前景进行了有益探索。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

高纯金属锂 (纯度大于 99.9%, 北京有色金属研究院); 炭粉 (光谱纯); 高纯氮气 (纯度大于 99.9%, 青海气体制造有限责任公司); 其余试剂均为分析纯。

### 1.2 Li<sub>2.6</sub>Co<sub>0.4</sub>N 材料的合成

将高纯度金属锂置于铁舟中, 通入经过精制纯化处理的高纯氮气, 在  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下合成了纯相氮化锂, 然后在高纯氮气保护下研磨至一定细度; 按锂钴物质的量比为 6.5:1 将氮化锂粉末与高纯度金属钴粉均匀混合; 将混合均匀的物料, 置于精制纯化处理的高纯氮气流中, 在  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  下反应 3 h, 得到的黑色粉末即为新型锂离子电池负极材料 Li<sub>2.6</sub>Co<sub>0.4</sub>N。

### 1.3 Li<sub>2.6</sub>Co<sub>0.4</sub>N 材料结构表征

利用日本理学公司 D/MAX IIIB 型 X 射线粉末衍射仪, 测试条件是 FeK $\alpha$  靶, 管压 40 kV, 管流 30 mA, 扫描速度  $4 \text{ }^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

收稿日期: 2003-06-12。收修改稿日期: 2003-09-17。

中国科学院“西部之光”人才培养计划课题资助 (2000 年度)。

\* 通讯联系人。E-mail: jiazh@ hotmail. com

第一作者: 周 园, 男, 31 岁, 博士研究生, 副研究员; 研究方向: 盐湖丰产元素无机材料。

### 1.4 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 材料嵌锂性能研究

以 1% 聚氯乙烯 (PVC) 的四氢呋喃 (THF) 溶液为粘结成膜剂, 将含光谱纯炭粉 (质量比  $w = 26\%$ ) 的  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  制成的圆形电极作为工作电极, 以光亮锂片为对电极,  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{LiClO}_4$  的碳酸丙烯酯 (PC) 溶液为电解液, 聚丙烯无纺布为隔膜, 在干燥氩气气氛中组装成实验电池, 利用武汉蓝电电子有限公司 LAND BTI-10 蓝电电池测试系统 (5 V 档测量误差为 1 ~ 2 mV), 以  $10 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度放电 24 h, 再静置 24 h, 待电池电动势恢复到稳定状态, 测其稳定电动势, 进行库仑滴定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

将锂过渡金属复合氮化物作为锂离子电池负极材料研究主要是基于锂离子在  $\text{Li}_3\text{N}$  快离子导体中容易发生迁移; 在将  $\text{Li}_3\text{N}$  与过渡金属元素, 如 Co、Ni、Cu、Mn、Ti、V、Fe、Cr 等发生反应后, 可得到与  $\text{Li}_3\text{N}$  具有同样优异的锂离子导电性和电子导电性的锂过渡金属复合氮化物  $\text{LiM}_x\text{N}$ 。这类复合氮化物具有与六元环型石墨相似的 P6 对称性结构, 有 Li-N 层及由过渡金属原子 M 部分替代 Li-N 层的 Li 原子后形成的 M-Li-N 层两层组成; 其中 M-Li-N 层的锂和 Li-N 层的一半锂可发生可逆脱嵌, 可逆容量较碳材料有大幅提高, 且循环性能稳定。

我们制备的  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  材料 XRD 测定结果如图 1 所示。由于采用高纯氩气作为反应气氛, 制得材料为纯相, 表现为衍射峰尖锐, 无多余杂峰。经指标化可确定材料属六方晶系, 经计算得其晶胞参数  $a = 0.500 \text{ nm}$ ,  $c = 0.387 \text{ nm}$ 。

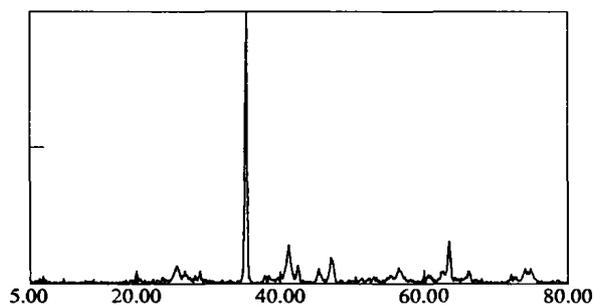


图 1  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern for  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  sample

### 2.2 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 材料嵌锂性能

室温时  $\text{Li}/\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  电池的库仑滴定  $E-x$  曲

线如图 2 所示, 图中  $x$  为每摩尔活性材料中嵌入锂离子的物质的量, 对应的  $x$  值可按式计算得到:

$$x = ItM / FW \quad (1)$$

式中  $I$  是放电电流 (A),  $t$  是放电时间 (s),  $F$  是法拉第常数 ( $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $M$  是  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  的摩尔质量,  $W$  是  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  的质量 (g)。

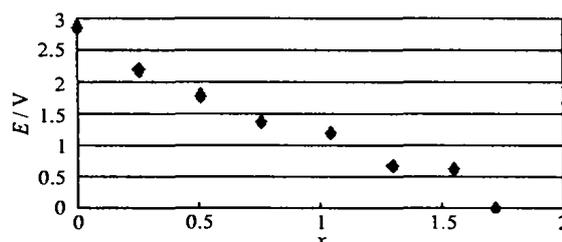


图 2 室温下  $\text{Li}/\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  电池的库仑滴定  $E-x$  曲线

Fig. 2 Coulombic titration  $E-x$  curve of  $\text{Li}/\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  battery at room temperature

由库仑滴定数据计算出  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  的比容量为  $829.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $x$  最大可达 1.7215。

由于在嵌入反应中, 电池的电动势随嵌入量  $x$  而变, 所以电池反应自由能变化应取电动势的积分形式<sup>[6]</sup>:

$$\Delta G_{in} = -nF \int_0^x E(x) dx \quad (2)$$

按式 (2) 定义的自由能变化, 对库仑滴定曲线采用数值积分的方法, 计算出不同嵌入量时, 锂嵌入每摩尔  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  晶格的自由能变化值如表 1 所示。

为考察  $\text{Li}/\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  电池的反应动力学特征, 本文利用库仑滴定的方法测定了锂离子在  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  内部的电化学扩散系数, 采用 Weppner 和 Huggins 方法处理数据, 化学扩散系数  $\tilde{D}_i$  表达为<sup>[7,8]</sup>:

$$\tilde{D}_i = \frac{4}{\pi} \cdot \left( \frac{jV_m}{F} \right)^2 \cdot \left( \frac{dE/dx}{dE/dt^{1/2}} \right)^2 \quad (3)$$

其中  $j$  为电流密度;  $V_m$  为试样摩尔体积;  $F$  为法拉第常数;  $dE/dx$  由库仑滴定曲线求得;  $dE/dt^{1/2}$  由恒流条件下电压与时间的变化关系求得。在  $10 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下  $E-t$  关系由实验测得, 经计算所得的  $E-t^{1/2}$  的数值, 拟合成直线关系:  $E = A + Bt^{1/2}$ , 得  $E = 2.745 - 4.541 \times 10^{-3} t^{1/2}$ , 斜率  $B$  即为  $dE/dt^{1/2}$ 。

计算结果得: 锂离子扩散系数为  $4.6 \times 10^{-10} \sim 2.65 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 与石墨 ( $1.9 \times 10^{-10} \sim 2.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )、单根碳纤维 ( $0.2 \times 10^{-10} \sim 5 \times 10^{-10}$

表 1 室温时锂嵌入  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  晶格的自由能变化数值  
Table 1 Intercalation Free Energy  $\Delta G_m$  of  $\text{Li}^+$  into  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  at Room Temperature

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
$x/(\text{Li}^+)$	0	0.2524	0.5048	0.7572	1.0432	1.2956	1.548	1.7215
$\Delta G_m / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	-60.71	-109	-147.72	-185.91	-201.26	-221.51	-223.98

$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) 相近, 大于煤沥青基碳纤维 ( $10^{-10} \sim 10^{-12} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) 等<sup>[9]</sup>。 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  中锂离子之所以有较高的扩散系数是与其特殊的晶体结构有关的——由于  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  与  $\text{Li}_3\text{N}$  结构相似, 同属六方晶系, 可以设想在其晶体结构中包含了垂直于  $c$  轴的  $\text{Li-Co-N}$  层和纯  $\text{Li}$  层, 锂离子在层间所需要克服的势垒较低, 所以扩散速度较快, 从而也表明了实验电池能够经受较大的放电电流, 有很大的应用前景<sup>[3]</sup>。

在初始稳态条件下, 对于电子和离子型混合导体来说, 离子的输运过程满足下面的方程(考虑一维情况, 沿坐标  $x$  轴方向传输)<sup>[10]</sup>:

$$J_i = L_{ii}d\mu_i/dx + L_{ie}d\mu_e/dx \quad (4)$$

式中,  $J_i$  为离子  $i$  的流量密度;  $L_{ii}$  称作“唯象系数”, 和离子  $i$  的电导率有关;  $L_{ie}$  称作“Onsager 交叉系数”;  $\mu_i$  和  $\mu_e$  分别为离子  $i$  和电子  $e$  的电化学势, 它表征了电子流对离子流的干涉效应。 $L_{ie}$  的数值一般很小, 可近似取作零, 于是上式简化为:

$$J_i = L_{ii}d\mu_i/dx \quad (5)$$

依据 Fick 第一定律<sup>[8]</sup>:

$$J_i = -\tilde{D}_i \cdot dc_i/dx \quad (6)$$

对以离子电导为主的混合导体, 按定义即有

$$\tilde{D}_i = D_i \cdot d\ln a_i/d\ln c_i \quad (7)$$

公式 (7) 表征了两种扩散系数之间的关系。 $D_i$  为  $i$  离子的组元扩散率;  $a_i$  和  $c_i$  则分别为  $i$  离子在固体中的活度和浓度; 式中的相关项  $d\ln a_i/d\ln c_i$  称为“热力学因子”, 它表征了固体对理想溶液的偏离, 它可以从 Nernst 方程经微商化简而得:

$$d\ln a_i/d\ln c_i = -Fx/RT \cdot dE/dx \quad (8)$$

式中  $x$  为插入的锂量,  $dE/dx$  由库仑滴定曲线 ( $E \sim x$  图) 求得。

又因为

$$d\mu_i/dx = dc_i/dx \cdot RT/c_i \cdot d\ln a_i/d\ln c_i \quad (9)$$

$$\sigma_i = L_{ii}F^2 \quad (10)$$

式 (10) 中,  $\sigma_i$  为离子电导率, 将上两式代入 (5) 式可得:

$$J_i = \sigma_i/F^2 \cdot dc_i/dx \cdot RT/c_i \cdot d\ln a_i/d\ln c_i \quad (12)$$

由 (5)、(6)、(9) 整理可得:

$$\sigma_i = \tilde{D}_i F c_i / x \cdot (dE/dx)^{-1} \quad (13)$$

相应地还可以得到下列诸关系式:

组元扩散率

$$D_i = -\tilde{D}_i RT / Fx \cdot (dE/dx)^{-1} \quad (14)$$

离子迁移率

$$u_i = \tilde{D}_i / x \cdot (dE/dx)^{-1} \quad (15)$$

通过以上计算得出  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  材料的相关热力学和动力学参数: 热力学因子  $d\ln a_i/d\ln c_i = 25.5$ ; 离子电导率  $\sigma_i = 1.08 \times 10^{-6} \text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ ; 组元扩散率  $D_i = 5.4 \times 10^{-11} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ; 离子迁移率  $u_i = 2.11 \times 10^{-9} \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$ 。

### 参 考 文 献

- [1] WU Sheng-Hui(吴升晖), YOU Jin-Kua(尤金跨), LIN Zu-Geng(林祖庚) *Dianyuan Jishu(Chinese Journal of Power Sources)*, 1998, 22(1), 35.
- [2] WU Yu-Ping(吴宇平), JIANG Chan-Yin(姜长印), WAN Chun-Rong(万春荣) et al *Huaxue Shijie(World of Chemistry)*, 2000, 1, 3.
- [3] Takahisa S., Shigeto O., Shin-Ichi T., Junichi Y. *Solid State Ionics*, 1996, 86 ~ 88, 785.
- [4] Satoru S., Takahisa S. *Solid State Ionics*, 1999, 116, 1.
- [5] Niewa R., Disalvo F. J. *Chem. Mater.*, 1999, 10, 2733.
- [6] YU Ai-Shui(余爱水), WU Hao-Qing(吴浩青) *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, 1994, 52, 763.
- [7] PENG Zheng-Shun(彭正顺) *Thesis for the Master degree of Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences(中国科学院盐湖研究所硕士论文)*, 1992.
- [8] Weppner W., Huggins R. A. *J. Electrochem Soc.*, 1977, 124(10), 1569.
- [9] CHU Wei(储 炜), WU Sheng-Hui(吴升晖), LIN Zu-Geng(林祖庚) *Proceeding of the 23th China Chemical and Physical Power(第 23 届全国化学与物理电源学术会议论文集)*, Xinxiang, 1998, p319.
- [10] Dudley G. J., Steele B. C. H. *J. Solid State Chemistry*, 1980, 31, 233.

## Preparation and Studies on the Thermodynamic and Kinetic Properties of Lithium Intercalation of $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ Material

ZHOU Yuan JIA Yong-Zhong\* YAN Jun-Mei YANG Jin-Xian WANG Zheng-Cun JING Yan

(*Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008*)

Under the circumstance of  $\text{NH}_3$ , the new anode material  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  for lithium ion battery was prepared by using  $\text{Li}_3\text{N}$  and Co powders as raw materials. The structure and the lithium intercalation properties were investigated by means of XRD and coulombic titration. The results show that  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  has a hexagonal structure with the unit cell parameters:  $a = 0.500 \text{ nm}$ ,  $c = 0.387 \text{ nm}$ ; Its capacity is  $829 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . The maximum intercalation of  $\text{Li}^+$  is 1.7215. The intercalation free energy ( $\Delta G_m$ ) of  $\text{Li}^+$  is  $-223.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . The value of Li-ion electrochemical diffusion coefficient ( $D$ ) is  $4.6 \times 10^{-10} \sim 2.65 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . And also, a series of other thermodynamic and kinetic parameters were gained.

**Keywords:**  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  lithium ion intercalation free energy Li-ion electrochemical diffusion coefficient  
crystal structure