

文章编号: 1000-324X(2000)06-1050-05

# LiNiO<sub>2</sub> 热分解反应动力学研究

田彦文, 高 虹, 翟玉春, 张 新

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110006)

**摘 要:** 用 DTA 和 XRD 研究了 LiNiO<sub>2</sub> 在空气中的热分解过程为:  $\text{LiNiO}_{2(s)} \xrightarrow{650\sim 720^\circ\text{C}} \text{Li}_2\text{Ni}_8\text{O}_{10(s)} + 4\text{Li}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \xrightarrow{850\sim 950^\circ\text{C}} \text{Li}_2\text{O}_{(s)} + 8\text{NiO}_{(s)} + 1/2\text{O}_{2(g)} \xrightarrow{1000\sim 1150^\circ\text{C}} \text{NiO}_{(s)} + \text{Li}_2\text{O}_{(g)}$  用 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法计算了各反应阶段的表现活化能分别为  $747.18 \pm 1.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $932.46 \pm 1.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $1126.97 \pm 1.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 用 Kissinger 法确定了反应级数和频率因子, 确定了三个阶段的动力学方程分别为  $d\alpha/dt = 1.736 \times 1039 e^{-90000/T} (1-\alpha)^{1.057}$ ;  $d\alpha/dt = 1.806 \times 10^{39} e^{-111500/T} (1-\alpha)^{0.844}$ ;  $d\alpha/dt = 4.262 \times 1042 e^{-135000/T} (1-\alpha)^{1.275}$ .

**关 键 词:** LiNiO<sub>2</sub>; 热分解; 动力学; 活化能

**中图分类号:** TM 911 **文献标识码:** A

## 1 引言

锂离子电池是继 MH/Ni 电池之后的最新一代可充电电池<sup>[1]</sup>. 为提高锂离子电池性能、降低成本, 对正极嵌入材料的研究非常活跃<sup>[2]</sup>. LiNiO<sub>2</sub> 价格低、性能好, 是很有希望的正极材料<sup>[3]</sup>. 目前, 关于 LiNiO<sub>2</sub> 性能的研究还很少. 了解 LiNiO<sub>2</sub> 的热稳定性, 对于确定合成 LiNiO<sub>2</sub> 的最佳温度制度, 研制高品质 LiNiO<sub>2</sub> 具有重要意义. 这方面的工作至今尚未见报道. 本文采用 DTA 法和 XRD 法对 LiNiO<sub>2</sub> 在空气中的热分解过程进行了研究.

## 2 实验

实验使用 U.S.A-Perkin-Elmer DTA 分析仪, 实验原料为文献 [4] 中最佳工艺条件下制备的 LiNiO<sub>2</sub>, 该 LiNiO<sub>2</sub> 是 ABO<sub>2</sub> 型层状化合物, 属六方晶系, 表现呈六方体不规则粉末颗粒. 每次取  $17.50 \pm 1.5 \text{ mg}$  试样, 均匀地分布于铂金坩埚中. 实验在空气流速为 25~30 mL/min 的动态空气气氛中进行, 升温速率分别为 5、10、15、20、30 °C/min. 根据样品的 DTA 曲线, 将 LiNiO<sub>2</sub> 分别于 720、950、1150 °C 三个温度下在空气中恒温加热 30 min 后取出急冷, 再做 XRD 分析, 以确定各阶段的热分解产物.

## 3 实验结果和讨论

### 3.1 分解过程

不同升温速率下的 DTA 曲线如图 1 所示.

收稿日期: 1999-12-21, 收到修改稿日期: 2000-02-28

基金项目: 辽宁省科学基金资助项目 (9810300702)

作者简介: 田彦文 (1946-), 女, 教授.

由图 1 可见, 5 条 DTA 曲线都出现 3 个吸热峰. 它们的温度范围分别为  $650\sim 720^\circ\text{C}$ 、 $850\sim 950^\circ\text{C}$ 、 $1000\sim 1150^\circ\text{C}$ . 图 2 为三个峰尾温度下恒温 30min 产物的 XRD 图. 由 XRD 图分析可知, 整个升温过程存在下面三个反应,

$650\sim 720^\circ\text{C}$ :  $\text{LiNiO}_2$  分解程度较小, 产物为  $\text{Li}_2\text{Ni}_8\text{O}_{10}$  和  $\text{Li}_2\text{O}$

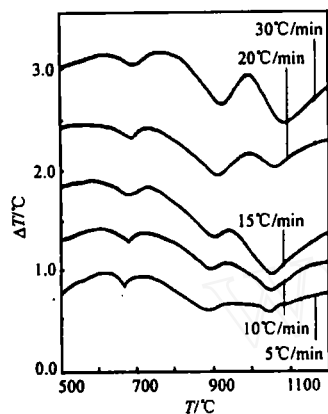
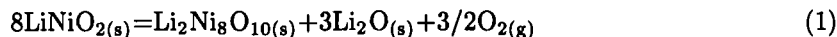


图 1 五种升温速率下的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curves of  $\text{LiNiO}_2$  at five heating rates

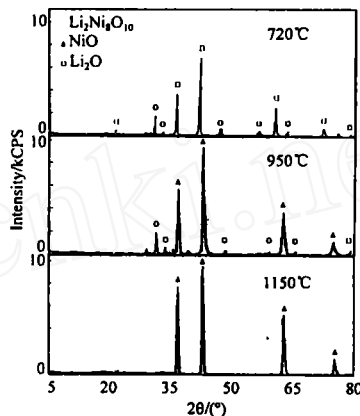
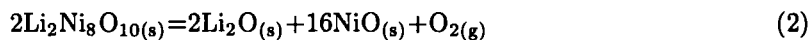


图 2  $\text{LiNiO}_2$  高温分解产物的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of the decomposed products of  $\text{LiNiO}_2$  at high temperature

$850\sim 950^\circ\text{C}$ :  $\text{Li}_2\text{Ni}_8\text{O}_{10}$  进一步分解为  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{NiO}$



$1000\sim 1150^\circ\text{C}$ :  $\text{Li}_2\text{O}$  升华, 固态残余物仅剩  $\text{NiO}$



### 3.2 分解反应活化能和反应级数

对测得的 DTA 曲线用 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法分别计算分解反应的活化能和反应级数.

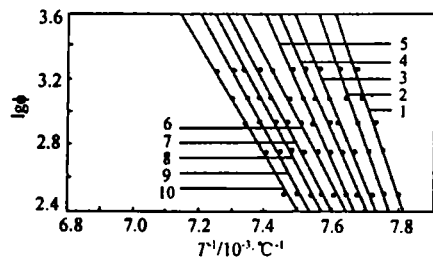


图 3 Doyle-Ozawa 法求第一峰活化能的  $\lg\phi \sim 1/T$  图

Fig. 3  $\lg\phi \sim 1/T$  plot for calculating activation energies of the first peak using Doyle-Ozawa method

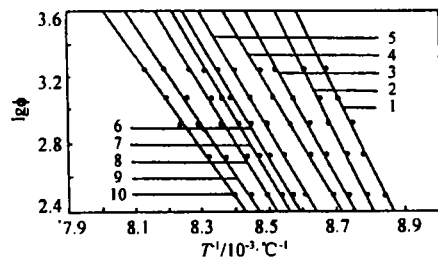


图 4 Doyle-Ozawa 法求第二峰活化能的  $\lg\phi \sim 1/T$  图

Fig. 4  $\lg\phi \sim 1/T$  plot for calculating activation energies of the second peak using Doyle-Ozawa method

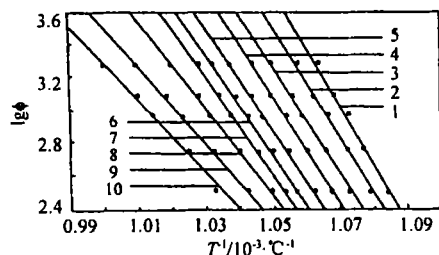


图 5 Doyle-Ozawa 法求第三峰活化能的  $\lg\phi \sim 1/T$  图

Fig. 5  $\lg\phi \sim 1/T$  plot for calculating activation energies of the third peak using Doyle-Ozawa method

Kissinger 法的基本公式为 [7]

$$d\ln(\phi/T_m^2) = (-E/R)d(1/T_m) \quad (5)$$

式中  $T_m$  为峰值温度.  $\ln(\phi/T_m^2)$  与  $1/T_m$  成直线关系. 直线斜率为  $-E/R$ , 进而可得到反应活化能  $E$ .

表 1 不同峰各反应度的活化能及线性相关系数

Table 1 Activation energies and linearly dependent coefficients of each endothermic peak under increasing degrees of reaction

No.	Degree of reaction $\alpha$	The first peak		The second peak		The third peak	
		$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\gamma$	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\gamma$	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\gamma$
1	0.1	928.0	-0.999	1121.0	-0.998	1281.0	-0.998
2	0.2	926.0	-0.997	1120.0	-0.998	1278.0	-0.997
3	0.3	750.0	-0.997	930.0	-0.997	1130.0	-0.999
4	0.4	750.0	-0.998	930.0	-0.999	1128.0	-0.998
5	0.5	724.0	-0.996	914.0	-0.997	1110.0	-0.996
6	0.6	723.0	-0.996	913.0	-0.996	1108.0	-0.997
7	0.7	685.0	-0.995	887.0	-0.995	1085.0	-0.998
8	0.8	685.0	-0.997	885.0	-0.997	1083.0	-0.996
9	0.9	650.0	-0.996	847.0	-0.997	1062.0	-0.997
10	1.0	640.0	-0.996	832.0	-0.996	1050.0	-0.997

Kissinger 法计算反应级数的公式为

$$n = 1.26I^{1/2} \quad (6)$$

峰形因子  $I$  的计算方法同参考文献 [8]. 由不同升温速率的 DTA 曲线计算出的三个峰值温度  $T_m$ 、反应级数  $n$  和活化能列于表 2 中. 表中频率因子  $A$  由下式求得 [5]:

$$(E\phi)/(RT_m^2) = Ane^{-E/RT_m}(1-\alpha)_m^{n-1} \quad (7)$$

根据 Doyle-Ozawa 法的公式 [5,6] 有

$$\begin{aligned} \lg\phi_1 + 0.4567E/RT_1 &= \lg\phi_2 + 0.4567E/RT_2 = \\ &= \text{常数} \end{aligned} \quad (4)$$

式中  $E$  为反应的活化能,  $\phi_i$  为升温速率,  $R$  为气体常数. 在一定反应度 (即变化率) 下, 以  $\lg\phi_i \sim 1/T$  作图如图 3~5 所示, 直线斜率为  $-0.4567E/R$ . 由直线斜率得到  $\text{LiNiO}_2$  热分解过程的每个吸热峰各反应度下的活化能见表 1, 表中  $\gamma$  为相关系数.

由表 1 可见, 用 Doyle-Ozawa 法计算的各反应阶段的活化能均随反应度的增大而减小. 此方法优点是可以获得各反应度的活化能, 取每一吸热峰温度区间活化能的平均值为该吸热峰所对应的表观活化能, 由此得到三个峰的总表观活化能分别为  $746.10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $937.90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $1131.50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 与表 2 对比可看出, 两种方法得到的各反应阶段表观活化能值比较吻合, 取两者平均值, 得到  $\text{LiNiO}_2$  热分解过程三个阶段的表观活化能分别为  $747.18\pm 1.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $932.46\pm 1.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $1126.97\pm 1.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 因此各反应阶段的速率方程如下:

$$\text{第一阶段} \quad d\alpha/dt = 1.736 \times 10^{39} e^{-90000/T} (1-\alpha)^{1.057}$$

$$\text{第二阶段} \quad d\alpha/dt = 1.806 \times 10^{39} e^{-111500/T} (1-\alpha)^{0.844}$$

$$\text{第三阶段} \quad d\alpha/dt = 4.262 \times 10^{42} e^{-135000/T} (1-\alpha)^{1.275}$$

$\text{LiNiO}_2$  热分解反应的表观活化能采用两种不同方法计算的结果非常接近, 相差最大为  $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 表明计算是准确的.

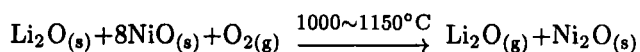
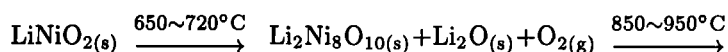
表 2 不同升温速率下的峰温、活化能、反应级数及频率因子

Table 1 Peak temperatures, activation energies, reaction orders and frequency factors of each endothermic peak under different heating rates

$\phi/\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$		5	10	15	20	25
The first peak	$T_m/\text{K}$	951.70	953.40	955.56	958.01	961.50
	$n$	1.127	1.126	1.127	0.953	0.954
	$A \times 10^{-39}$	0.91	1.54	1.97	2.09	2.17
	$E = 748.26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\gamma = -0.998$		$n_{av} = 1.057$	$A_{av} = 1.736 \times 10^{39}$	
	$T_m/\text{K}$	1172.17	1176.23	1183.39	1181.07	1189.94
The second peak	$n$	0.797	0.745	0.924	0.891	0.864
	$A \times 10^{-39}$	1.35	1.44	1.64	2.65	1.95
	$E = 927.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\gamma = -0.997$		$n_{av} = 0.844$	$A_{av} = 1.806 \times 10^{39}$	
	$T_m/\text{K}$	1303.86	1318.85	1324.06	1328.93	1331.90
	$n$	1.100	0.841	1.492	1.260	1.681
The third peak	$A \times 10^{-42}$	6.16	4.32	3.53	3.34	3.95
	$E = 1122.40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\gamma = -0.996$		$n_{av} = 1.275$	$A_{av} = 4.262 \times 10^{42}$	

## 4 结论

1.  $\text{LiNiO}_2$  的热分解过程为:



2. 两种方法计算得到三个反应阶段的表观活化能分别为  $747.18\pm 1.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $932.46\pm 1.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $1126.97\pm 1.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 三个阶段的反应速率方程分别为:

$$\text{第一阶段} \quad d\alpha/dt = 1.736 \times 10^{39} e^{-90000/T} (1-\alpha)^{1.057}$$

第二阶段	$d\alpha/dt=1.806\times 10^{39}e^{-111500/T}(1-\alpha)^{0.844}$
第三阶段	$d\alpha/dt=4.262\times 10^{42}e^{-135000/T}(1-\alpha)^{1.275}$

### 参考文献:

- [1] 日本可充电电池发展情况. 电池通讯, 1998, 1 (6): 18-19.
- [2] 钟俊辉. 电源技术, 1997, 21 (4): 175-176.
- [3] Broussely M, Pertion F, Labat J. *Journal of Power Sources*, 1993, 43-44: 209-216.
- [4] 田彦文, 翟秀静, 高虹, 等 (TIAN Yan-Wen, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1999, 14 (3): 483-486.
- [5] Ozawa T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1965, 38: 1881-1886.
- [6] Doyle C D. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1961, 5: 285-292.
- [7] Kissinger H E. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1965, 57: 217-219.
- [8] Kissinger H E. *Anal. Chem.*, 1957, 29: 1702-1704.

## Dynamic Study on the Decomposition of LiNiO<sub>2</sub>

TIAN Yan-Wen, GAO Hong, ZHAI Yu-Chun, ZHANG Xin

(School of material & metallurgy, Northeastern University, Shenyang, 110006 China)

**Abstract:** The decomposition of LiNiO<sub>2</sub> in the atmosphere was studied by DTA and XRD. The decomposition process was shown as following:  $\text{LiNiO}_{2(s)} \xrightarrow{650\sim 720^\circ\text{C}} \text{Li}_2\text{Ni}_8\text{O}_{10(s)} + 4\text{Li}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$   $\xrightarrow{850\sim 950^\circ\text{C}} \text{Li}_2\text{O}_{(s)} + 8\text{NiO}_{(s)} + 1/2\text{O}_{2(g)}$   $\xrightarrow{1000\sim 1150^\circ\text{C}} \text{NiO}_{(s)} + \text{Li}_2\text{O}_{(g)}$ . The activation energies of the above three reaction stages were calculated by Doyle-Ozawa method and Kissinger method as  $747.18\pm 1.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $932.46\pm 1.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $1126.97\pm 1.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . The reaction orders and frequency factors can be also determined by Kissinger method. The kinetics equations of each reaction were deduced as  $d\alpha/dt=1.736\times 10^{39}e^{-90000/T}(1-\alpha)^{1.057}$ ,  $d\alpha/dt=1.806\times 10^{39}e^{-111500/T}(1-\alpha)^{0.844}$  and  $d\alpha/dt=4.262\times 10^{42}e^{-135000/T}(1-\alpha)^{1.275}$ .

**Key words** LiNiO<sub>2</sub>; decomposition; kinetics; activation energy