

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

热解条件对 LiFePO_4/C 表面自由能的影响

赵霞 欧秀芹* 梁广川 王丽 徐圣钊

(河北工业大学能源与环保材料研究所, 天津 300130)

摘要: 以葡萄糖为碳前驱体对水热合成的磷酸铁锂粉末进行碳包覆. 测定磷酸铁锂粉末与三种探测液的接触角, 并据此通过 Young 方程采用 Wu 方法计算了粉末的表面自由能. 研究了表面自由能与电导率、放电比容量的关系及对工业化涂布性能的影响. 结果表明, 在电导率相同的前提下, 粉末表面自由能中色散分量与极性分量的比值(γ^d/γ^p)对低倍率放电性能没有影响, 但对高倍率放电性能影响较大. 提高热解温度和延长热解时间可使 γ^d/γ^p 值增加, 这有利于粉体与聚偏氟乙烯(PVdF)的粘和高倍率放电容量的提高.

关键词: LiFePO_4 ; 表面自由能; 电导率; 倍率性能

中图分类号: O646.54; O647.11

Effect of Pyrolytic Reaction Conditions on Surface Free Energy of LiFePO_4/C Composite

ZHAO Xia OU Xiu-Qin* LIANG Guang-Chuan WANG Li XU Sheng-Zhao

(Institute of Power Source and Ecomaterials Science, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, P. R. China)

Abstract: Lithium iron phosphate powders were prepared by hydrothermal synthesis, and coated using glucose as carbon precursor. The contact angles for calculating surface free energy of LiFePO_4 powders with three probe liquids were measured. The surface free energy and its dispersive part and polar part were calculated, based on Young equation and the method suggested by Wu. The relations of surface free energy to conductivity, coating property and specific capacity were studied. The results indicated that with the same conductivity, the dispersive/polar ratio of surface free energies (SE) of the powders had no effect on low rate discharge capability, whereas had great effect on high rate discharge capability. The higher temperature and longer time of pyrolytic reaction led to an increase of the dispersive/polar ratio, which was beneficial for its adhesion with polyvinylidene fluoride (PVdF) and the enhancement of high rate discharge capability.

Key Words: LiFePO_4 ; Surface free energy; Conductivity; Rate capability

LiFePO_4 是最具潜力的新型锂离子电池正极材料^[1,2], 与常见的过渡金属氧化物正极材料相比, 具有价格低廉, 热稳定性好以及对环境无污染等优点, 因此, 人们对 LiFePO_4 进行了广泛研究^[3-5]. 其制备方法可分为固相法和湿化学法, 在固相法中, 由于焙烧时间长, 有机物碳化完全, 粉末表面自由能中色散分量与极性分量的比值大于1, 易于进行工业化涂布; 湿化学法生产出的磷酸铁锂, 由于合成过程是在水溶液或溶剂中进行的, 产物中不含导电相碳,

需要进行表面包覆以提高其电导率^[6-7]. 试验中发现碳前驱体的热解条件(时间和温度)影响材料的高倍率充放电性能和工业化涂布加工性能. 这是因为热解条件对所形成的碳的表面基团有较大的影响. 粉体材料的表面状态影响其与电极粘合剂的粘合效果, 进而影响材料的电化学性能^[8]. 因此, 本文用湿化学法中的水热法系统研究了焙烧时间和温度对 LiFePO_4 正极材料的表面自由能、电导率及不同倍率放电性能的影响, 进一步优化了水热法所得 LiFePO_4

Received: January 9, 2008; Revised: February 27, 2008; Published on Web: April 21, 2008.

*Corresponding author. Email: qqwlwlwl@163.com; Tel:+8622-60204043; Fax: +8622-26564850

的性能,为其进行工业化生产提供了理论依据。

1 实验

1.1 LiFePO₄/C 复合正极材料的合成

原料 FeSO₄、H₃PO₄(分析级)和 LiOH(工业级)的摩尔比为 0.98:1:3。将 LiOH 溶解于蒸馏水中,加入 H₃PO₄, 搅拌使其充分反应。在氮气保护下加入 FeSO₄, 搅拌 1 min 后,密封反应釜。在 150 °C 下进行水热合成 6 h, 即可得到固体粉末 LiFePO₄。过滤、洗涤后,于 120 °C 下真空干燥,加入葡萄糖后在一定条件下高温焙烧,得到产物 LiFePO₄/C。

1.2 样品的测试与表征

采用 DCAT21 型表面张力仪(德国)测定磷酸铁锂粉末与测试液的接触角并计算出其表面自由能。电导率测定采用二点法,在 10 MPa 下将样品压片,根据 $\sigma=L/(R \cdot A)$ 计算出材料的电导率。其中 L 为厚度; R 为电阻; A 为面积。采用 LS-POP(3)型激光粒度分析仪测定高温焙烧后 LiFePO₄/C 粉末的颗粒尺寸。样品的电化学性能用 2430 型扣式电池测试。LiFePO₄/C 作正极活性物质,乙炔黑为导电剂,60% 的聚四氟乙烯乳液(PTFE)作黏结剂,三者按质量比 80:15:5 混合,碾压成厚度 200 μm 的膜,作为正极,以聚丙烯微孔膜为隔膜,以锂片为负极, LiPF₆/EC+DMC(1:1 体积比)作电解液,在充满氩气的 Lab2000 手套箱中组装成实验电池,用 CT2001A 电池测试系统进行充放电循环测试,充放电截止电压为 2.3~4.2 V(vs Li/Li⁺),充放电倍率为 0.2C、1C、5 C。工业化涂布试验以 PVdF 为粘合剂,按粘合剂:导电剂:活性物质的摩尔比为 3:5:92 配料。

2 结果及讨论

2.1 计算固体表面能的基本原理^[9]

根据 Young 方程,液体在固体表面上的接触角(θ)是 γ_{sv} 、 γ_{sl} 和 γ_{lv} 的函数: $\gamma_{sv}=\gamma_{sl}+\gamma_{lv}\cos\theta$ (1)

γ_{sv} 、 γ_{lv} 分别是液体的饱和蒸气平衡时,固体和液体的表面张力(或表面自由能), γ_{sl} 是固体与液体间的界面张力。 θ 和 γ_{lv} 均是可测的数值,只要用另一方程(理论的或经验的)将 γ_{sv} 和 γ_{sl} 联系起来,即可求得 γ_{sv} 、 γ_{sl} 。根据界面张力的现代理论,已发展了估算固体表面能的几种理论,如 WORK 方法、Wu 方法、YGGF 方法、酸碱理论和 Schultz 方法等。每种理论均有一定的适用范围,其中 Wu 方法适用于低能体系。本文选择 Wu 方法作为计算固体表面能的理论

表 1 探测液的表面张力

Table 1 Surface tension of probe liquids ($\gamma/mJ \cdot m^{-2}$)

Surface tension	Acetone	Formamide	Ethylene glycol in H ₂ O	Ethanol
γ	25.2	56.9	57.9	22.1
γ^d	22.1	23.5	20.0	17.5
γ^p	3.1	33.4	37.9	4.6

γ : surface tension; γ^d : dispersive part; γ^p : polar part; $T=20$ °C

依据,具体公式如下:

$$\gamma_{sl}=\gamma_{sv}+\gamma_{lv}-\frac{4\gamma_l^d\gamma_s^d}{\gamma_l^d+\gamma_s^d}-\frac{4\gamma_l^p\gamma_s^p}{\gamma_l^p+\gamma_s^p} \quad (2)$$

将式(2)与式(1)联立,得到式(3):

$$\gamma_{lv}(1+\cos\theta)=4\left(\frac{\gamma_l^d\gamma_s^d}{\gamma_l^d+\gamma_s^d}+\frac{\gamma_l^p\gamma_s^p}{\gamma_l^p+\gamma_s^p}\right) \quad (3)$$

在式(2)、式(3)中,上标 d 和 p 分别表示色散作用和包括氢键作用在内的极性作用;表面能 γ 与表面能分量间的关系依不同的方程而不同,对于 Wu 方法,有: $\gamma=\gamma^d+\gamma^p$ (4)

通过两种或两种以上测试液的接触角数据,可计算出固体的表面能。

2.2 结果及分析

表 1 列出了用于测试粉末接触角的探测液的表面张力及其分量的值。表 2 是 LiFePO₄/C 粉末与探测液接触角的实验数据。表 3 是根据接触角的实验数据计算出粉末的表面自由能。表 4 为 LiFePO₄粉末的比电容量、电导率及粒子尺寸。

由表 4 可知,磷酸铁锂表面自由能中色散分量与极性分量的比值(γ^d/γ^p)随着焙烧时间的延长和焙烧温度的提高而增加。在 700 °C 时,焙烧时间从 3 h 延长到 7 h, γ^d/γ^p 从 0.546 增加到 1.127,当焙烧时间延长至 10 h 时, γ^d/γ^p 的提高比较小,但仍增加了 25.7%;在焙烧时间为 3 h 时,温度从 500 °C 到 700 °C, γ^d/γ^p 从 0.325 增加到了 0.546;焙烧时间 10 h,温度从 700 °C 到 750 °C, γ^d/γ^p 仅增加了 2.2%。另外,由表 4 知,电导率随着焙烧时间的延长和焙烧温度的提高而增加。焙烧温度为 700 °C,焙烧时间从 3 h 延长到 7 h,电导率从 10⁻⁴ 数量级提高到了 10⁻² 数量级,但当焙烧时间大于 7 h 后,电导率随着时间的延长

表 2 LiFePO₄/C 粉末与探测液的接触角

Table 2 Contact angles (°) of LiFePO₄/C powders

T/°C	t/h	Acetone	Formamide	Ethylene glycol in H ₂ O	Ethanol
700	3	62.7	78.2	74.8	79.3
700	5	64.3	87.2	85.9	64.2
700	7	34.5	85.8	74.2	56.5
700	10	57.4	86.2	83.9	65.9
600	5	51.7	86.8	86.2	74.9
750	5	60.2	87.4	84.1	67.5

表3 LiPO₄/C 粉末的表面自由能(G_s)Table 3 Surface free energy (G_s) of LiPO₄/C powders

T/°C	t/h	G _s /(mJ·m ⁻²)	γ ^d /(mJ·m ⁻²)	γ ^p /(mJ·m ⁻²)	RQ*
700	3	26.9	9.5	17.4	0.9997
700	5	21.4	9.3	12.1	1.0000
700	7	21.7	11.5	10.2	1.0000
700	10	21.8	12.6	9.2	0.9896
600	5	22.8	8.3	14.5	0.9960
750	5	21.3	10.0	11.3	0.9853

RQ*: nonlinear correlation coefficient

几乎没有变化; 焙烧时间 3 h 时, 温度从 500 °C 提高到 700 °C, 电导率从 10⁻⁶ 数量级提高到了 10⁻⁴ 数量级; 但当温度高于 700 °C 时, 温度的升高对电导率几乎没有影响。

根据表 4 可知, 在 750 °C、10 h 时 5 C 倍率下, 放电比容量突然降低, 可能的原因之一是焙烧温度过高, 使磷酸铁锂复合材料颗粒团聚比较严重, 颗粒尺寸从 3–4 μm 长大到 5.28 μm; 另一可能的原因是材料本身的化学组成发生变化。

由上可知, 随着温度的提高和时间的延长, γ^d/γ^p 增加, 导致高倍率(大于 1C)放电的比容量升高, 对低倍率放电几乎没有影响。

2.3 磷酸铁锂表面自由能对正极材料成膜的影响

在辊压法制备锂离子正极膜的过程中, 主要是靠 PTFE 的粘结作用使磷酸铁锂、乙炔黑、乙醇和 PTFE(60%乳液)混合物料形成具有一定机械强度的薄膜。该体系存在着 3 个相界面, 即粉末固相(磷酸铁锂和乙炔黑)(s)、乙醇液相(l)和 PTFE(o)。粘结过程进行的结果是, 消失一个粉末固相-乙醇界面(sl)和一个乙醇-PTFE 界面(lo), 产生一个粉末固相(磷酸铁锂和乙炔黑)-PTFE 界面(so)。设 so 界面接触面积为单位面积, 恒温恒压下, 此过程引起的体系自由能的变化是:

$$\Delta G = \gamma_{so} - \gamma_{sl} - \gamma_{lo} \quad (5)$$

γ_{so}、γ_{sl} 和 γ_{lo} 分别为单位面积的 so、sl 和 lo 界面的自由能。该过程相应的粘附功 W_a 为

$$W_a = -\Delta G = \gamma_{sl} + \gamma_{lo} - \gamma_{so} \quad (6)$$

要增加粘结能力, 需要增加粘附功, 在体系的其他三相(乙醇液相、PTFE 相、乙炔黑相)一定时, γ_{lo} 为一个常数, W_a 与 γ_{so}、γ_{sl} 有关。固体的表面极性的变化, 直接影响 γ_{so}、γ_{sl}。γ_{so} 和 γ_{sl} 由磷酸铁锂和乙炔黑表面与乙醇水溶液和 PTFE 分子之间的作用力所决定。若磷酸铁锂和乙炔黑是非极性的, 则液相的 γ^p 不起作用, sl 界面就有较大的剩余力场, 使 γ_{sl} 变大。PTFE 的表面自由能以色散分量为主, PTFE 与非极性磷酸铁锂和乙炔黑的界面作用增强, 使 γ_{so} 变小, 粘附功得以提

表4 LiFePO₄/C 粉末的比容量和电导率及粒子尺寸
Table 4 Specific capacity, conductivity and particle size of LiFePO₄/C powders

T/°C	t/h	γ ^d /γ ^p	σ/(S·cm ⁻¹)	Specific capacity (mAh·g ⁻¹)			D ₅₀ (μm)
				0.2C	1C	5C	
500	3	0.325	2.1×10 ⁻⁶	135	127	95	4.12
600	3	0.477	3.4×10 ⁻⁵	140	135	98	4.07
700	3	0.546	5.2×10 ⁻⁴	148	144	105	3.78
700	5	0.769	7.8×10 ⁻³	149	145	114	3.54
700	7	1.127	3.5×10 ⁻²	152	145	134	3.03
700	10	1.370	3.9×10 ⁻²	151	146	130	3.11
750	10	1.392	3.7×10 ⁻²	152	140	117	5.28

D₅₀: diameter of grain size as 50% of cumulative integral

高; 若磷酸铁锂和乙炔黑的极性增加, 则液相的 γ^p 和 γ^d 均起作用, 磷酸铁锂和乙炔黑-乙醇水溶液的作用增强, 使 γ_{sl} 降低, 因而粘附功降低, 粘附作用变弱。因此, 在 700 °C、7 h 所得的样品因具有较大的 γ^p/γ^d 值, 较小的粒度, 表现出高的倍率放电容量。

工业化涂布试验结果也证实了以上的分析。采用碳包覆条件为 700 °C 焙烧 3 h 样品, 涂布后极片上出现裂纹, 而采用 700 °C 焙烧 7 h 样品, 表面光滑。

3 结论

焙烧时间的延长、温度的升高使得磷酸铁锂中 γ^d/γ^p 有了大幅度的提高。温度 700 °C 焙烧 7 h 时, 磷酸铁锂表面自由能为 21.7、γ^d/γ^p 比值为 1.127, 即色散分量值大于极性分量值, 使得磷酸铁锂复合材料呈非极性, 从而提高了水热合成磷酸铁锂的工业化涂布性能; 此时磷酸铁锂复合材料的电导率为 10⁻² S·cm⁻¹ 数量级, 首次放电比容量 0.2C 为 152 mAh·g⁻¹, 1C 为 145 mAh·g⁻¹, 5C 为 134 mAh·g⁻¹。

References

- 1 Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*(4): 1188
- 2 Hyung, S. K.; Byung, W. C.; Won, I. C. *J. Power Sources*, **2004**, *132*: 235
- 3 Pier, P. P.; Daniela, Z.; Mauro, P. *Electrochim. Acta*, **2001**, *46*(23): 3517
- 4 Takahashi, M.; Tobishima, S.; Takei, K.; Sakurai, Y. *J. Power Sources*, **2001**, *97-98*: 508
- 5 Pier, P. P.; Lisi, M.; Scaccia, S. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, *149*(3): A297
- 6 Zhang, S. P.; Ni, J. F.; Zhou, H. H.; Zhang, Z. *J. Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2007**, *23*(6): 830 [张淑萍, 倪江锋, 周恒辉, 张占军. 物理化学学报, **2007**, *23*(6): 830]
- 7 Chen, J. J.; Whittingham, M. S. *Electrochem Commun.*, **2006**(8): 855
- 8 Ou, X. Q.; Liang, G. C.; Liang, J. S. *Battery Bimonthly*, **2006**, *36*(1): 21 [欧秀芹, 梁广川, 梁金生. 电池, **2006**, *36*(1): 21]
- 9 Gu, T. R.; Zhu, B. Y.; Li, W. L.; Ma, J. M.; Dai, L. R.; Cheng, H. M. *Surface chemistry*. Beijing: Science Press, 2001: 359 [顾惕人, 朱玮瑶, 李外郎, 马季铭, 戴乐蓉, 程虎民. 表面化学. 北京: 科学出版社, 2001: 359]