固相反应合成 LiCoPO_4 中间体的反应动力学黄映恒^{1,2} 童张法^{1,*} 韦藤幼¹ 李 斌¹(¹ 广西大学化学化工学院, 南宁 530004; ² 桂林理工大学南宁分校冶金工程系, 南宁 530001)

摘要: 以磷酸二氢铵、醋酸钴和氢氧化锂为原料, 用低温固相反应合成含 Li^+ 的 NH_4CoPO_4 前驱体, 再经过高温焙烧合成 LiCoPO_4 粉末. 应用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)和热重-差热分析(TG-DTA)等技术对合成产物进行表征. 结果表明: 焙烧气氛影响中间体的生成, 含 Li^+ 的前驱体 NH_4CoPO_4 在 210–500 °C 的空气中发生脱水脱氨反应, 制备过程存在“酸碱共同体”的中间体($\text{CoHPO}_4 \cdot \text{LiCoPO}_4 \cdot \text{Co}_2(\text{OH})\text{PO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$). 中间体生成反应遵循界面反应幂律机理, 表观活化能约 50.0 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 过程机理函数为 $g(x)=(1-\alpha)^{-1}$. 中间体继续脱水反应生成 LiCoPO_4 , 平均表观活化能约为 54.2 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 物系非晶化和晶化过程对中间体的存在没有直接的影响, 高温对中间体的分解产物 LiCoPO_4 和 LiCoPO_4 的晶体生长有利, 在 550 °C 以上温度中间体可分解得到完整的 LiCoPO_4 晶体.

关键词: LiCoPO_4 ; 含锂磷酸盐; 中间体; 固相反应; 反应机理; 反应动力学

中图分类号: O643; TQ131.1+1

Reaction Kinetics of the Intermediate in Synthesis of LiCoPO_4 by Solid-State ReactionHUANG Ying-Heng^{1,2} TONG Zhang-Fa^{1,*} WEI Teng-You¹ LI Bin¹(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, P. R. China;² Department of Metallurgy Engineering, Guilin University of Technology at Nanning, Nanning 530001, P. R. China)

Abstract: A precursor NH_4CoPO_4 containing Li^+ was synthesized using a low temperature solid-state reaction with ammonium dihydrogen phosphate, cobalt acetate, and lithium hydroxide. LiCoPO_4 powder was manufactured by high temperature baking. The products were characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA). The results showed that the formation of the intermediates was effected by the baking atmosphere. NH_4CoPO_4 containing Li^+ was dehydrated and deaminated in air at 210–500 °C and then the ($\text{CoHPO}_4 \cdot \text{LiCoPO}_4 \cdot \text{Co}_2(\text{OH})\text{PO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$) intermediate (acid-base community) was emerged during the reaction process. The intermediate formation reaction mechanism followed the interfacial reaction power-law with an apparent activation energy of 50.0 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The kinetic function was found to be $g(x)=(1-\alpha)^{-1}$. The intermediate was dehydrated to form LiCoPO_4 with an average apparent activation energy of 54.2 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The formation of the intermediate was not affected by the process of crystallization or non-crystallization of the materials. High temperatures accelerated the decomposition reaction of the intermediate and then the formation of LiCoPO_4 crystals. A perfect crystal of LiCoPO_4 was obtained by the decomposition of the intermediate at temperatures higher than 550 °C.

Key Words: LiCoPO_4 ; Lithium orthophosphate; Intermediate; Solid state reaction; Reaction mechanism; Kinetics

Received: November 25, 2010; Revised: February 22, 2011; Published on Web: March 25, 2011.

* Corresponding author. Email: zhftong@sina.com; Tel: +86-771-3233718.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20766001), Foundation for Young Scientists of Guangxi, China (0728101), and Research Foundation of Education Bureau of Guangxi, China (200505083).

国家自然科学基金(20766001), 广西青年科学基金(0728101)和广西教育厅科研项目(200505083)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

在锂离子电池正极材料中, LiCoPO_4 因具有与材料 LiMPO_4 ($M=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn}$) 相近的充放电理论比容量(约为 $170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)^{1,2} 被视为高电位锂离子电池候选正极材料之一,³⁻⁵ 是锂电池材料研究的热点. 而且基于 LiCoPO_4 中 Co 的过渡金属元素的性质, 其作为磁电材料的应用⁶⁻⁹ 也倍受关注.

LiCoPO_4 常见的制备方法有溶胶-凝胶法和固相反应合成法. Ehrenberg 等^{10,11} 应用溶胶-凝胶法制备含有不同锂离子量的 $\text{Li}_{1-x}\text{CoPO}_4$, 研究其电化学脱锂时晶体结构的变化以及研究不同的制备技术路线, 特别是两个不同的制备温度(600 和 800 °C)对材料嵌/脱锂行为的影响.¹⁰ Wolfenstine 等¹² 采用固相反应两步法制备 LiCoPO_4 , 对材料性质进行了详细的研究.^{2,12-14} 把 CoO 和 LiH_2PO_4 混合研磨 2 h 后, 在 375 °C 下反应 20 h 得到前驱体, 将前驱体粉碎、研磨和造粒, 再在空气或氧气等不同气氛中 775 °C 烧结 48 h, 得到 LiCoPO_4 . Rissouli 等⁴ 以 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 Li_2CO_3 、 MCO_3 ($M=\text{Mn}, \text{Co}$) 和 NiO , 在 800 °C 下焙烧 48 h, 高温固相反应在制备 LiMPO_4 ($M=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$). Grigorova 等^{15,16} 以 Li_2CO_3 、 Co_3O_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 为原料, 采用热力学控制的固相反应探讨 LiCoPO_4 粒度变化的规律. 在 LiCoPO_4 掺杂改性中, 也常采用固相反应. Han 等¹⁷ 采用球磨和微波加热固相反应法制备 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{C}$ (x 为 0, 0.05 或 0.1). 本研究组也曾就 LiMPO_4 ($M=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) 前驱体固相反应法制备过程¹⁸⁻²⁰ 进行研究, 发现很难得到高纯度的 LiMPO_4 粉体, 在 LiMPO_4 产品中总存在有一定量的焦磷酸盐 $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 这现象与合成过程中存在的“酸碱共同体”中间体有关. 因此, 本研究应用 TG-DTA、XRD、FTIR 等技术探讨前驱体高温固相反应制备 LiCoPO_4 过程中间体反应机理, 为材料进一步的研究提供理论和实验参考.

2 实验

2.1 材料制备

分别称取相当于 0.05 mol 的 LiOH 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (均为分析纯)试剂, 混合后充分研磨, 滴加几滴作为反应模板剂的 PEG-400(C.P.)和 10–15 滴乙醇水溶液, 使物料成为均匀的粘稠浆料状态. 将反应浆料转入烧杯中, 在 80 °C 下恒温反应 4 h 得到固相或粘稠状的含 Li^+ 离子前驱体, 在 105 °C 干燥后, 研磨得到粉体前驱体. 改变 LiOH 的用量, 可制

备不同 Li^+ 含量的前驱体. 将前驱体直接移至马弗炉中, 分别在设定的温度下反应 4 h, 得到不同温度合成的 LiCoPO_4 产物样品.

2.2 表征方法

应用日本理学 D/max2500 型 X 射线衍射仪对前驱体样品和产物样品进行表征分析, 2θ 扫描范围 $5^\circ\text{--}70^\circ$, 扫描速率 5 或 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$; 采用 Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 200 mA.

称取少量的相同质量的样品置于刚玉坩埚内, 应用德国耐驰 NETZSCH STA 409 PC 热分析仪在流量为 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的空气或氮气中以不同的升温速率($5, 10, 15^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)升到 900 °C, 记录升温过程中质量和热量的变化, 得到 TG-DSC-DTA 曲线.

再分别称取相同质量的样品, 红外光灯照射干燥后与少量 KBr 混合, 压成片, 在日本岛津 FTIR450 型红外光谱仪上测试红外光谱. 扫描范围为 $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$, 仪器分辨率为 4 cm^{-1} .

3 结果与讨论

3.1 中间体的组成

图 1 为不同温度下制备的 LiCoPO_4 体系的 XRD 谱图. 反应温度较低(250 °C)时, NH_4CoPO_4 无法进一步反应生成 LiCoPO_4 , 400 °C 以下制备的样品背底较高, 说明存在较多的非晶态物系, 由化学方法可检出样品中存在大量的 Li^+ 物系; 450 °C 以上制备样品的 XRD 谱图背底较低, 衍射峰较强, XRD 谱图与 LiCoPO_4 标准谱图能基本对称. 特别是 550 °C 以上制备的样品 XRD 谱图背景曲线平整, 并且衍射峰对称. 即在相同的反应时间内, 随活化温度升高, 所得样品的 XRD 谱背底越平稳, 峰形对称, 活化温度升高有利于 LiCoPO_4 产物的生成和晶体生

图1 不同温度下制备的 LiCoPO_4 样品 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of LiCoPO_4 synthesized at different temperatures

长, 有利于非晶态物系转化为晶态物系.

再比较各衍射峰强度变化, 可发现 2θ 为 12.96° 、 22.34° 、 29.85° 、 36.83° 的衍射峰强度在 $300\text{--}500^\circ\text{C}$ 间, 随反应温度升高而减少, 这几个衍射峰分别是 CoHPO_4 ($2\theta=12.96^\circ$)、 Li_3PO_4 ($2\theta=22.34^\circ$) 和 $\text{Co}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ ($2\theta=29.85^\circ$ 、 36.83°) 的特征衍射峰. 其中, $\text{Co}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 特征衍射峰和 LiCoPO_4 的特征衍射峰位置很接近, 如 $\text{Co}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 特征衍射峰 ($2\theta=36.83^\circ$) 强度随温度升高而减少, 但 LiCoPO_4 的特征衍射峰 ($2\theta=37.06^\circ$) 强度随温度升高而增加. 当在 550°C 制备样品时, 所得样品的 XRD 谱在 2θ 为 12.96° 、 22.34° 、 29.85° 、 36.83° 位置没有发现明显对应的衍射峰.

图 2 是 270°C 制备的中间体样品的 XRD 图. 由 XRD 谱图可定性检测出样品含有 CoHPO_4 、 LiCoPO_4 、 $\text{Co}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 和 Li_3PO_4 等晶相的特征峰, 和图 1 中 $300\text{--}500^\circ\text{C}$ 样品检测到的物系一样, 包含带有 H^+ 的 CoHPO_4 和带有 OH^- 的 $\text{Co}_2(\text{OH})\text{PO}_4$, 中间体物系构成一个“酸碱共同体”, 可用“ $\text{CoHPO}_4 \cdot \text{LiCoPO}_4 \cdot \text{Co}_2(\text{OH})\text{PO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$ ”表示其组成. XRD 谱图 $2\theta=10^\circ$ 附近处有一个较强的衍射峰, 说明材料具有介观结构特点. 另外 XRD 谱背底较高, 中间体样品中还应含有非晶态物系.

中间体的存在可能与含 Li^+ 前驱体 NH_4CoPO_4 的热分解反应过程有关, 含 Li^+ 前驱体 NH_4CoPO_4 含有 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 Li_3PO_4 和 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$ 等物质.²⁰ 热分解反应时: 有 CH_3COOH 酸性气体逸出, 造成反应体系局部碱性生成 $\text{Co}_2(\text{OH})\text{PO}_4$; NH_4CoPO_4 脱氨反应生成 CoHPO_4 . 固相中 CoHPO_4 和 $\text{Co}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 物质扩散速率比较慢, 没有能进一步瞬时反应生成其它物质.

图 3 为不同温度下制备的 LiCoPO_4 和前驱体样

图 2 在 270°C 合成的中间体 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of intermediate synthesized at 270°C

图 3 前驱体和不同温度下制备 LiCoPO_4 样品的 FTIR 光谱

Fig.3 FTIR spectra of precursor and LiCoPO_4 synthesized at different temperatures

(a) precursor, (b) 250°C , (c) 300°C , (d) 400°C , (e) 500°C , (f) 600°C , (g) 700°C

品的红外吸收光谱. 前驱体在 $3256\text{--}2786\text{ cm}^{-1}$ 和 $1448\text{--}1474\text{ cm}^{-1}$ 有 NH_4^+ 的特征峰. 在 250°C 制备的样品这个特征峰的吸收强度下降了, 说明部分前 NH_4CoPO_4 驱体反应生成了产物 LiCoPO_4 , 此时中间体含有与前驱体和产物 LiCoPO_4 相似或相同的组分. 在 300°C 以上制得样品的红外光谱中没有了 NH_4^+ 的特征峰. 3051 cm^{-1} 对应 OH^- 的吸收光谱的吸收强度, 在 $300\text{--}500^\circ\text{C}$ 间, 随温度升高而减少. 另外, 在 1000 cm^{-1} 附近的 PO_4^{3-} 特征峰位置, 也因 NH_4^+ 和 Li^+ 的电子诱导作用和空间效应的不同而有所不同.^{21,22}

3.2 影响中间体存在的因素

3.2.1 投料量的影响

图 4 为前驱体和不同 Li^+ 含量的前驱体的 XRD 图, 衍射峰 $2\theta=10.07^\circ$ 与斜方晶系 NH_4CoPO_4 晶体的图谱 (PDF#21-0793) 特征衍射峰相吻合. 不同 Li^+ 含量的前驱体样品中物系不同, $n_{\text{Co}}: n_{\text{Li}}=1:0.2$ 和 $n_{\text{Co}}: n_{\text{Li}}=1:0.4$ 前驱体样品中组分基本相同, 均为 NH_4CoPO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Co}_7\text{H}_4(\text{PO}_4)_6$ 、 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 Li_3PO_4 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 等; 含 Li^+ 为 $n_{\text{Co}}: n_{\text{Li}}=1:0.6$ 的前驱体样品中主要含有 NH_4CoPO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 Li_3PO_4 等. 因为 LiOH 投料量不同, 前驱体样品中组分含量不同, 前驱体的 XRD 图也不同, 并且各衍射峰的积分强度不同.

图 5 为不同 Li^+ 含量前驱体的 DTG 图, DTG 曲线失重峰数量不随 LiOH 的投料量变化而变化, 但随着 LiOH 投料量的增加, DTG 曲线峰形更加明显,

图4 不同Li⁺含量前驱体的XRD谱
Fig.4 XRD patterns of precursors containing different Li⁺ quantities

说明LiOH投料量的增加, 提高前驱体的失重速率。另, 第(1)–(4)组峰随着LiOH投料量的增加, 失重峰存在向高温方向偏移的现象, 第(5)组峰则向低温方向偏移。不同的LiOH投料量改变了前驱体各组分相对量, 也改变中间体(XRD谱见图6)的组分相对量, 改变了体系中物质颗粒间的相互作用, 改变前驱体和中间体脱水脱氨的温度。

图6为不同Li⁺含量的前驱体在270 °C反应产物的XRD图, 反应的温度选择在第(3)失重之后, 观测样品的组分和晶态。样品中存在晶态和非晶态物系, LiOH投料量越大, 谱图背底曲线越高, 非晶态物系较多; 在 $n_{\text{Co}}:n_{\text{Li}}=1:0.2$ 的产物中, 主要的晶态物系为 NH_4CoPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiPO_4 等, 但在 $n_{\text{Co}}:n_{\text{Li}}=1:0.6$ 的产物样品中, 主要的晶态物系为 NH_4CoPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiPO_4 、 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CoHPO_4 、 $\text{Co}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ 等, 与图2在270 °C合成的中间体的组分相似。增加LiOH的投料量有利于中间体的生成。

图5 不同Li⁺含量的前驱体的DTG图
Fig.5 DTG curves of precursors containing different Li⁺ quantities

图6 不同Li⁺含量前驱体在270 °C反应产物的XRD图
Fig.6 XRD patterns of decomposition products of precursors containing different Li⁺ quantities at 270 °C

图7为不同Li⁺含量的前驱体在500 °C反应产物的XRD图, 前驱体的反应产物样品物系主要为 $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 LiCoPO_4 。积分强度最大的衍射峰为: $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 晶面(022)特征衍射峰 $2\theta=29.61^\circ$ 和 LiCoPO_4 晶面(131)特征衍射峰 $2\theta=35.89^\circ$ 。对谱图进行拟合, 求得含Li⁺量 $n_{\text{Co}}:n_{\text{Li}}=1:0.2$, $n_{\text{Co}}:n_{\text{Li}}=1:0.4$, $n_{\text{Co}}:n_{\text{Li}}=1:0.6$ 前驱体反应产物样品中, LiCoPO_4 和 $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 特征衍射峰积分强度之比分别为(160/267), (164/253)和(275/321), 积分强度之比与物系的相对含量有关, LiCoPO_4 和 $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 特征衍射峰积分强度之比随LiOH投料量增加而增加。

3.2.2 气氛的影响

图8为前驱体($n_{\text{Co}}:n_{\text{Li}}=1:1$) NH_4CoPO_4 在空气中不同升温速率下的TG-DTG图, 各升温速率下TG-DTG曲线走势基本相同, DTG曲线峰顶温度随升温速率增加而增加。整个过程存在5次主要失重

图7 不同Li⁺含量前驱体在500 °C反应产物的XRD图
Fig.7 XRD patterns of decomposition products of precursors containing different Li⁺ quantities at 500 °C

现象.

第1个失重峰温度范围在150–170 °C, 为材料脱水吸附水; 第2个失重峰在170–250 °C之间, 是整个过程中最大失重峰, 为反应物脱水脱氨生成中间体; 第3个失重峰在270–290 °C之间, 为中间体结构调整, 后继脱水所致; 第4个失重峰发生在350–379 °C之间, 对应中间体脱水生成LiCoPO₄的反应; 第5个失重峰在530 °C以上, 失重很少, 可能是新生成LiCoPO₄晶体可能还有结晶水, 进一步脱水并调整晶体结构. 由LiCoPO₄的TG-DTA曲线¹⁸可知, 从400至700 °C之间, LiCoPO₄对热具有相对稳定性, LiCoPO₄体系没有明显的失重和吸热或放热峰.

在不考虑反应机理函数的具体形式时, 采用Ozawa积分法对图8的TG-DTA数据进行处理.^{23,24}根据Ozawa方程²⁵:

$$\lg \beta = -0.4567 \frac{E}{RT} + (\lg \frac{AE}{R}) - \lg F(x) - 2.315 \quad (1)$$

式中, $F(x)$ 是与转化率有关的函数, E 为活化能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), $R=8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 为气体常数, A 为指前因子常数(s^{-1}), T 为DSC或DTG峰顶温度(K), β 为升温速率($\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$). 在相同的转化率下, $\lg \beta$ 与 $1/T$ 呈线性关系, 直线斜率为 k , 方程回归系数均在0.999以上, 并由 $E=-kR/0.4567$, 计算过程表观活化能, 结果见表1. 根据Kissinger方程:^{26,27}

$$\ln \left(\frac{\beta_i}{T_{p_i}^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E} \right) - \frac{E}{RT_{p_i}}, i = 1, 2, 3 \quad (2)$$

利用在不同温度速率 β 下记录的DSC或DTG曲

图8 前驱体($n_{\text{Co}}:n_{\text{Li}}=1:1$)在不同升温速率(β)下的TG-DTG图

Fig.8 TG-DTG curves of precursor ($n_{\text{Co}}:n_{\text{Li}}=1:1$) at different heating rates (β)

线, 得到不同的峰顶温度 T_{p_i} , 由 $\ln \left(\frac{\beta_i}{T_{p_i}^2} \right) - \frac{1}{T_{p_i}}$ 作图拟合曲线, 由斜率求 E , 由截距求得指前因子的对数 $\ln A$. 具体的计算结果也见表1.

图9为在氮气气氛中的前驱体($n_{\text{Co}}:n_{\text{Li}}=1:1$)的在 $10 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率下的TG-DTG-DSC图. 在170 °C以上, DTG曲线存在2个明显失重峰, 在206.3和303.1 °C存在了两个分离较好的DTG曲线峰, 之后也不再出现脱水失重峰, 而且各曲线走势与图8明显不同.

在氮气气氛中, 固相表面水蒸气压较小, 有利于固相反应气体产物从固相中扩散出来, 增大了中间体的分解速率, 所以在空气气氛DTG曲线中原203和290 °C处并没有严格分离的两个热分解峰在

表1 空气中前驱体($n_{\text{Co}}:n_{\text{Li}}=1:1$)TG-DTA数据分析结果
Table 1 Data analysis results of TG-DTA of precursor ($n_{\text{Co}}:n_{\text{Li}}=1:1$) in air

Peak	$\beta/(\text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	Peak temperature/ $^\circ\text{C}$	Mass loss/%	Loss of group	Ozawa method	Kissinger method	
					$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln(A/\text{s}^{-1})$
(1)	5	148.6	1.70	H_2O	78.56	75.44	10.19
	10	161.9	1.60				
	15	169.1	1.60				
(2)	5	212.5	13.78	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	55.26	47.72	20.14
	10	238.9	13.40				
	15	252.1	13.30				
(3)	5	275.6	—	H_2O	127.3	124.5	25.88
	10	290.9	—				
	15	296.1	—				
(4)	5	355.6	4.58	H_2O	206.9	207.0	38.45
	10	365.9	4.16				
	15	372.7	4.00				
(5)	5	486.4	—	H_2O	132.5	116.9	16.47
	10	506.0	—				
	15	529.0	—

图9 前驱体($n_{\text{Co}}:n_{\text{Li}}=1:1$)在氮气中的TG-DTG-DSC图
Fig.9 TG-DTG-DSC curves of precursor ($n_{\text{Co}}:n_{\text{Li}}=1:1$) in nitrogen atmosphere

氮气中发生了分离. DSC曲线也存在两个与DTG失重峰对应的吸热峰, 206.3 °C处的吸热量为 $238.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 对应反应生成中间体(XRD谱见图10)的过程, 303.1 °C处的吸热为 $31.56 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 为不稳定的中间体固相反应脱水生成的 LiCoPO_4 过程.

图10是前驱体($n_{\text{Co}}:n_{\text{Li}}=1:1$)在270 °C氮气中产物的XRD图, 经定性检测, 产物中含有 LiCoPO_4 、 $\text{Co}_7\text{H}_4(\text{PO}_4)_6$ 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 NH_4CoPO_4 、 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 等, 没有含类似在空气中反应生成的碱性组分, 可能是在氮气中碱性组分更容易脱水生成别的物质. 由图9可知这中间体很快在303 °C左右脱水脱氨, 存在的温度没有如在空气中的那么宽.

图11为氮气中前驱体($n_{\text{Co}}:n_{\text{Li}}=1:1$)不同升温速率的DTG图, 在170 °C以上2个主要失重峰随升温速率增加峰形基本不变, 但峰顶温度和峰高随升温速率增加而增加, 升温速率 $15 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, DTG曲线在350 °C出现了与在空气气氛中的DTG相似的

图11 在氮气中前驱体($n_{\text{Co}}:n_{\text{Li}}=1:1$)不同升温速率的DTG图
Fig.11 DTG curves of precursor ($n_{\text{Co}}:n_{\text{Li}}=1:1$) in nitrogen atmosphere at different heating rates

肩峰, 这类似中间体的存在, 当升温速率较大时, 固相反应速率增大, 中间产物产生多, 且固相反应气体产物还未能完全从固相中扩散出来, 中间产物也还来不及分解成新的产物, 出现了与中间体有关的分解过程失重峰.

采用Ozawa和Kissinger方程对峰顶温度和升温速率进行线性拟合处理, 求得过程活化能和指前因子见表2. 比较表1和表2数据可知, 在空气气氛中, 前驱体在210–250 °C存在一个活化能较小的脱水脱氨反应过程, 后继的几个过程活化能都较高. 在氮气气氛中, 有2个主要反应过程活化能相差不大也不是很高. 因此, 在氮气气氛中, 反应可以相对顺畅地进行, 但在空气气氛中, 反应进行到第2步时, 后继活化能大, 反应相对缓慢, 是中间体得以生成的一个必要的条件.

3.2.3 物系非晶化和晶化过程的影响

3.2.3.1 物系非晶化过程对中间体的影响

活化温度影响了 LiCoPO_4 的生成和晶体生长, 制备过程可认为是前驱体晶态物系首先快速被反应变为非晶态物系, 非晶态物系再反应转化为晶态物系 LiCoPO_4 的过程. 这与XRD背景曲线的波动程度相对应. 由图1和图12的XRD谱, 可应用Jade 5.0软件计算XRD谱线在背景曲线以上面积. 面积与晶态物系和非晶态物系之间的相对量的有关.

图13为200–400 °C制备的样品的XRD谱线在背景曲线以上面积百分数与温度的关系线. 关系线显波浪式, 存在2个波峰和2个波谷, 2个波峰对应的温度为227.3和326.8 °C, 2个波谷对应的温度为285.9和375.6 °C.

第1个波峰的温度227.3 °C对应前驱体反应脱氨脱水的温度, 非晶态程度最大. 第2个波峰的温

图10 前驱体($n_{\text{Co}}:n_{\text{Li}}=1:1$)在270 °C氮气中反应产物的XRD图

Fig.10 XRD pattern of product of atmosphere precursor ($n_{\text{Co}}:n_{\text{Li}}=1:1$) in nitrogen atmosphere (270 °C)

表2 氮气中前驱体($n_{\text{Co}}:n_{\text{Li}}=1:1$)TG-DTA 数据分析结果Table 2 Data analysis results of TG-DTA of precursor ($n_{\text{Co}}:n_{\text{Li}}=1:1$) in nitrogen atmosphere

Peak	$\beta/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$	Peak temperature/ °C	Mass loss/%	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		$\ln(A/\text{s}^{-1})$
				Ozawa method	Kissinger method	Kissinger method
(1)	5	185.58	8.04	63.89	59.33	13.76
	10	206.37	8.08			
	15	215.41	8.11			
(2)	5	283.91	6.62	99.29	94.94	18.79
	10	303.14	6.68			
	15	311.96	6.63

图12 不同温度下制备的 LiCoPO_4 样品 XRD 谱Fig.12 XRD patterns of LiCoPO_4 synthesized at different temperatures

度 326.8°C 对应中间体反应脱水的温度; 第1个波谷的温度 285.9°C 对应中间体生成温度, 非晶态程度减小. 第2个波谷的温度 375.6°C 对应中间体反应脱水生成 LiCoPO_4 的温度. XRD 谱线在背景曲线以上面积 S 与温度的关系线基本反映了制备反应的进度. 应用面积百分数 S 表达非晶化过程进度, 令 $\alpha_i = S$, 取 $227.3\text{--}375.6\text{°C}$ 间的 S 和 T 值, 将其代入 Coats-Redfern 方程 (式 (3))、Doyle 方程 (式 (4)) 和

图13 XRD 谱线在背景曲线以上面积(S)与温度 ($200\text{--}400\text{°C}$)的关系Fig.13 Relationship between area (S) above the background curve in XRD patterns and temperature ($200\text{--}400\text{°C}$)

Achar-Brindley-Slarp-Wendworth 方程 (下面简称 Achar 方程, 式 (5)), 选用 15 种常见的固相反应机理方程进行回归处理,²⁰ 拟合系数和标准误差结果见表 3.

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

$$\ln g(\alpha) = \ln\left(\frac{AE}{\beta R}\right) - 5.3305 - 1.052 \cdot \frac{E}{RT} \quad (4)$$

$$\ln\left[\frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)}\right] = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

由表 3 可知, 满足动力学模型拟合系数 $r_i > 0.99$, 标准误差 $s_i < 0.2$ 的拟合结果见表中的“加粗斜体”的数据, 应用 Doyle 方程拟合数据没有一个模型满足最概然机理拟合条件, 应用积分式 (3) 和微分式 (5) 拟合数据, 满足最概然机理拟合条件是模型 A3, 即过程机理 $g(x) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$, 反应级数 $n=3$, 为集核和核生长机理. 由 Coats-Redfern 方程计算所得的活化能为 $11.37\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与由 Achar 方程计算所得的活化能 $13.30\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 相差不大, 两者平均值为 $12.33\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比其它反应过程的活化能要小得多.

3.2.3.2 物系晶化过程对中间体的影响

图14 XRD 谱线在背景曲线以上面积与温度 ($400\text{--}700\text{°C}$) 的关系Fig.14 Relationship between area above the background curve in XRD patterns and temperature ($400\text{--}700\text{°C}$)

表3 物系非晶过程动力学模型拟合系数 r_1 及标准误差 s_1 Table 3 Fitting coefficient r_1 and standard error s_1 of kinetic models of amorphous process

Symbol	Coats-Redfern equ.		Doyle equ.		Achar equ.			
	r_1	s_1	r_1	s_1	r_1	s_1	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\ln(A/s^{-1})$
D1	0.912	0.10	0.770	0.19	0.930	0.06	—	—
D2	0.913	0.19	0.771	0.20	0.629	0.11	—	—
D3	0.909	0.20	0.771	0.21	0.994	0.01	-2.12	7.44
R2	0.955	0.10	0.771	0.10	0.995	0.02	9.67	3.06
R3	0.914	0.53	0.936	0.53	0.993	0.03	9.39	2.64
A1	0.953	0.10	0.773	0.11	0.985	0.03	8.83	3.30
A1.5	0.973	0.07	0.773	0.07	0.999	0.02	10.90	4.19
A2	0.981	0.05	0.773	0.05	0.995	0.02	11.93	4.35
A3	0.991	0.03	0.773	0.04	0.990	0.04	13.30	4.39
P1	0.959	0.99	0.770	0.09	0.999	0.01	10.51	3.80
P2	0.984	0.04	0.770	0.05	0.989	0.04	13.21	4.43
P3	0.995	0.02	0.770	0.02	0.981	0.05	14.11	4.46
P4	0.992	0.02	0.770	0.03	0.977	0.06	—	—
C1	0.998	0.01	0.790	0.01	0.965	0.08	—	—
C2	0.994	0.02	0.791	0.02	0.930	0.06	—	—

图14为400–700 °C间制备样品的XRD谱线在背景曲线以上面积与温度的关系线。关系线显波浪式, 物系晶化度随温度增加而增加, 同样用XRD谱线在背景曲线以上面积百分数表示晶化过程进度 $\alpha_2=S$, 并代入式(3–5), 选用不同的反应机理函数进行最小二乘法拟合, 拟合系数和标准误差结果见表4。

由表4数据可知, 满足动力学模型拟合系数 $r_2 > 0.99$, 标准误差 $s_2 < 0.2$ 的拟合结果见表4中“加粗斜体”的数据, 应用Doyle方程拟合数据没有一个模型满足最概然机理拟合条件, 应用积分式Coats-Red-

fern方程和微分式Achar方程拟合数据, 满足最概然机理拟合条件也是模型A3, 即过程机理 $g(x) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$, 反应级数 $n=3$, 为集核和核生长机理。由Coats-Redfern方程计算所得的活化能为19.97 $kJ \cdot mol^{-1}$, 与由Achar方程计算所得的活化能18.55 $kJ \cdot mol^{-1}$ 相差不大, 两者平均19.26 $kJ \cdot mol^{-1}$ 。这与文献¹⁸计算晶体生长激活能结果相近, 可认为晶化过程和晶体生长过程同步进行。物系非晶化和晶化过程活化能较小, 对中间体分解过程应没有多大影响。

3.3 中间体反应动力学机理

3.3.1 中间体生成反应

表4 物系晶化过程反应动力学模型拟合系数 r_2 及标准误差 s_2 Table 4 Fitting coefficient r_2 and standard error s_2 of kinetic models of crystallization process

Symbol	Coats-Redfern equ.		Doyle equ.		Achar equ.			
	r_2	s_2	r_2	s_2	r_2	s_2	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\ln(A/s^{-1})$
D1	0.303	0.08	0.961	0.08	0.993	0.11	39.64	9.90
D2	0.592	0.09	0.961	0.09	0.993	0.08	33.50	7.14
D3	0.745	0.10	0.961	0.15	0.990	0.13	42.57	7.63
R2	0.830	0.05	0.961	0.05	0.997	0.03	25.25	5.53
R3	0.889	0.52	0.932	0.52	0.998	0.03	23.45	5.64
A1	0.502	0.06	0.961	0.06	0.996	0.05	28.85	7.52
A1.5	0.928	0.04	0.960	0.04	0.994	0.04	23.70	6.45
A2	0.974	0.03	0.960	0.04	0.990	0.04	21.12	5.83
A3	0.991	0.02	0.960	0.03	0.998	0.06	18.55	5.09
P1	0.935	0.04	0.961	0.02	0.993	0.02	128.05	5.14
P2	0.991	0.02	0.961	0.01	0.976	0.06	—	—
P3	0.996	0.02	0.961	0.01	0.955	0.07	—	—
P4	0.997	0.02	0.961	0.01	0.935	0.08	—	—
C1	0.986	0.03	0.955	0.03	0.994	0.08	34.25	8.71
C2	0.816	0.05	0.965	0.05	0.992	0.10	39.64	9.90

表5 不同升温速率下中间体生成反应动力学模型拟合系数 r_3 及标准误差 s_3
Table 5 Fitting coefficient r_3 and standard error s_3 of kinetic models of intermediate generation reaction at different heating rates

Symbol	Coats-Redfern equ.						Doyle equ.						Achar equ.					
	5 °C·min ⁻¹		10 °C·min ⁻¹		15 °C·min ⁻¹		5 °C·min ⁻¹		10 °C·min ⁻¹		15 °C·min ⁻¹		5 °C·min ⁻¹		10 °C·min ⁻¹		15 °C·min ⁻¹	
	r_3	s_3	r_3	s_3	r_3	s_3	r_3	s_3	r_3	s_3	r_3	s_3	r_3	s_3	r_3	s_3	r_3	s_3
D1	0.881	0.46	0.866	0.52	0.855	0.52	0.910	0.37	0.896	0.51	0.889	0.51	0.996	0.11	0.98/	0.23	0.994	0.21
D2	0.906	0.48	0.896	0.53	0.886	0.53	0.927	0.47	9.17	0.53	0.909	0.53	0.965	0.21	0.917	0.26	0.965	0.25
D3	0.931	0.47	0.929	0.53	0.920	0.53	0.945	0.07	0.942	0.07	0.935	0.06	0.991	0.11	0.987	0.21	0.990	0.23
R2	0.896	0.23	0.891	0.26	0.881	0.27	0.937	0.23	0.931	0.26	0.925	0.65	0.993	0.03	0.966	0.04	0.995	0.05
R3	0.983	0.51	0.833	0.51	0.835	0.52	0.867	0.51	0.873	0.52	0.876	0.31	0.994	0.04	0.981	0.06	0.995	0.06
A1	0.938	0.23	0.939	0.23	0.923	0.24	0.959	0.22	0.960	0.24	0.957	0.36	0.995	0.06	0.987	0.10	0.995	0.06
A1.5	0.921	0.15	0.921	0.15	0.918	0.18	0.959	0.15	0.960	0.17	0.956	0.17	0.950	0.13	0.893	0.16	0.972	0.16
A2	0.897	0.11	0.811	0.80	0.898	0.13	0.959	0.11	0.960	0.12	0.957	0.13	0.850	0.38	0.670	0.20	0.942	0.19
A3	0.811	0.80	0.837	0.23	0.832	0.27	0.959	0.07	0.960	0.08	0.957	0.65	0.585	0.21	0.182	0.24	0.838	0.23
P1	0.837	0.23	0.667	0.12	0.822	0.34	0.910	0.23	0.896	0.25	0.889	0.26	0.703	0.37	0.999	0.01	0.999	0.03
P2	0.667	0.12	0.271	0.08	0.623	0.13	0.910	0.11	0.896	0.12	0.889	0.32	0.877	0.13	0.975	0.11	0.695	0.13
P3	0.271	0.08	0.297	0.06	0.283	0.09	0.910	0.07	0.896	0.08	0.889	0.12	0.888	0.39	0.967	0.21	0.773	0.58
P4	0.297	0.06	0.398	0.32	0.215	0.07	0.910	0.05	0.896	0.06	0.889	0.03	0.891	0.18	0.960	0.18	0.792	0.19
C1	0.993	0.02	0.993	0.02	0.986	0.05	0.997	0.02	0.991	0.06	0.993	0.05	0.996	0.08	0.990	0.15	0.994	0.14
C2	0.996	0.04	0.996	0.04	0.990	0.10	0.997	0.05	0.991	0.11	0.993	0.10	0.996	0.11	0.991	0.20	0.994	0.18

表5为在不同的升温速率下,用Coats-Redfern方程(式(3))、Doyle方程(式(4))和Achar-Brindley-Slarp-Wendworth方程(式(5))对图6中第2个DTG峰数据进行拟合,得到的中间体生成反应固相反应动力学模型拟合的拟合系数及误差.最概然动力学模型要求拟合系数 $r_3>0.99$,标准误差 $s_3<0.2$,并且不同的升温速率同为一个反应动力学模型.

由表5可知,只有C1和C2机理函数(相界面反应幂律机理模型)符合的机理函数线性拟合的要求,由相应方程计算所得的活化能见表6.与由Ozawa法、Kissinger法计算得到的活化能比较,C2机理的活化能与由Ozawa法和Kissinger法计算得到的活化能比较接近,可认为LiCoPO₄生成反应机理函数

为 $g(x)=(1-a)^{-1}$.

3.3.2 中间体分解反应机理

采用以上同样的方法,对中间体的热分解过程进行分析,中间体热分解遵循Doyle方程中的相界面反应幂律机理模型C2,三个不同升温度下热反应的平均表观活化能为54.2 kJ·mol⁻¹,与由Ozawa法、Kissinger法计算得到的活化能比较相差较大,可能是因为Ozawa法、Kissinger法计算中认为活化能与机理无法的假设,与事实不相称,如果从中间体的“CoHPO₄·LiCoPO₄·Co₂(OH)PO₄·Li₃PO₄”组成初步分析,过程为CoHPO₄和Co₂(OH)PO₄间脱水反应活化能不会太大,从图8中303.1 °C处的吸热很少也得到证明,故中间体的热分解反应平均表观活化能

表6 不同升温速率下中间体生成反应动力学模型活化能及指数因子
Table 6 Activation energies and exponential factors of kinetic models of intermediate generation reaction at different heating rates

$\beta/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	Kinetics equ.	C1		C2	
		$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\ln(A/\text{s}^{-1})$	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\ln(A/\text{s}^{-1})$
5	Coats-Red	10.59	0.29	29.75	5.51
	Doyle	19.16	4.93	36.43	9.33
	Achar	77.75	17.30	58.46	12.35
10	Coats-Red	18.52	2.59	47.88	12.67
	Doyle	27.37	6.43	52.03	12.68
	Achar	93.45	20.20	66.12	13.31
15	Coats-Red	18.38	0.57	47.75	10.44
	Doyle	26.01	6.80	52.02	12.90
	Achar	116.20	29.47	90.02	22.94

取值为 $54.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 相对合理, 认为中间体热分解与机理选择有关, 中间体容易生成, 但也容易分解.

4 结 论

以氢氧化锂、磷酸二氢铵和醋酸钴为原料, 采用前驱体固相活化法在空气气氛中制备 LiCoPO_4 过程中, 含 Li^+ 前驱体在 $210\text{--}500^\circ\text{C}$ 发生脱水脱氨反应时, 因为反应生成的 CoHPO_4 和 $\text{Co}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 不能及时接触并进一步反应, 存在一个酸碱共存的中间体 $(\text{CoHPO}_4 \cdot \text{LiCoPO}_4 \cdot \text{Co}_2(\text{OH})\text{PO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4)$.

气氛影响中间体的存在, 中间体在空气中比在氮气中容易形成, 且其组成与反应投料量有关, 物系晶化和非晶化过程对中间体的形成和分解影响不大. 在空气中, 中间体的生成和热分解反应过程均遵循界面反应幂律机理, 活化能分别为 50.0 和 $54.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

References

- (1) Zheng, J. C.; Li, X. H.; Wang, Z. X.; Li, J. H.; Wu, L.; Li, L. J.; Guo, H. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, *25*, 1916. [郑俊超, 李新海, 王志兴, 李金辉, 伍 凌, 李灵均, 郭华军. 物理化学学报. **2009**, *25*, 1916.]
- (2) Wolfenstine, J.; Allen, J. J. *Power Sources* **2004**, *136*, 150.
- (3) Zhou, F.; Cococcioni, M.; Kang, K.; Ceder, G. *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 1144.
- (4) Rissouli, K.; Benkhoulja, K.; Ramos-Barrado, J. R.; Julien, C. *Mater. Sci. Eng. B* **2003**, *98*, 185.
- (5) Okada, S.; Ueno, M.; Uebou, Y.; Yamaki, J. I. *J. Power Sources* **2005**, *146*, 565.
- (6) Goni, A.; Lezama, L.; Barberis, G. E.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *J. Magn. Magn. Mater.* **1996**, *164*, 251.
- (7) Brown, P. J.; Frsyth, J. B.; Tasset, F. *Solid-State Sci.* **2005**, *7*, 682.
- (8) Santoro, R. P.; Segal, D. J.; Newnham, R. E. *J. Phys. Chem. Solids* **1966**, *27*, 119.
- (9) Van Aken, B. B.; Rivera, J. P.; Schmid, H.; Fiebig, M. F. *Nature* **2007**, *449*, 702.
- (10) Ehrenberg, H.; Bramnik, N. N.; Senyshyn, A.; Fuess, H. *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 18.
- (11) Bramnik, N. N.; Bramnik, K. G.; Baecht, C.; Ehrenberg, H. *J. Power Sources* **2005**, *145*, 74.
- (12) Wolfenstine, J.; Poesse, B.; Allen, J. L. *J. Power Sources* **2004**, *138*, 281.
- (13) Wolfenstine, J.; Read, J.; Allen, J. L. *J. Power Sources* **2007**, *163*, 1070.
- (14) Wolfenstine, J.; Lee, U.; Poesse, B.; Allen, J. L. *J. Power Sources* **2005**, *144*, 226.
- (15) Grigorova, V.; Roussev, D.; Deniard, P.; Jobic, S. *J. Phys. Chem. Solids* **2005**, *66*, 1598.
- (16) Deniard, P.; Dulac, A. M.; Roequefdte, X.; Grigorova, V.; Lebacqz, O.; Pasturel, A.; Jobic, S. *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 229.
- (17) Han, D. W.; Kang, Y. M.; Yin, R. Z.; Song, M. S.; Kwon, H. S. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 137.
- (18) Huang, Y. H.; Tong, Z. F.; Lan, J. J.; Chen, Y. Z. *J. Yunnan University (Natural Science)* **2010**, *32*, 314. [黄映恒, 童张法, 蓝建京, 陈义族. 云南大学学报: 自然科学版, **2010**, *32*, 314.]
- (19) Huang, Y. H.; Tong, Z. F.; Lan, J. J.; Chen, Y. Z. *The Chinese Journal of Process Engineering* **2010**, *10*, 179. [黄映恒, 童张法, 蓝建京, 陈义族. 过程工程学报, **2010**, *10*, 179.]
- (20) Huang, Y. H.; Tong, Z. F.; Liao, S.; Lan, J. J.; Chen, Y. Z. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* **2010**, *24*, 967. [黄映恒, 童张法, 廖 森, 蓝建京, 陈义族. 高校化学工程学报, **2010**, *24*, 967.]
- (21) Koleva, G. V. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2005**, *62*, 1196.
- (22) Koleva, G. V. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2007**, *66*, 413.
- (23) Ruan, Y. L.; Tang, Z. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, *24*, 873. [阮艳莉, 唐致远. 物理化学学报, **2008**, *24*, 873.]
- (24) Conesa, J. A.; Marcilla, A.; Caballero, J. A.; Font, R. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, *58*–*59*, 617.
- (25) Ozawa, T. *J. Therm. Anal.* **1970**, *2*, 301.
- (26) Kissinger, H. E. *J. Anal. Chem.* **1957**, *29*, 1702.
- (27) Sestak, J.; Berggren, G. *Thermochim. Acta* **1971**, *3*, 1.