

炭黑材料中比表面积检测方案(比表面)

前言

当今社会，新能源行业快速发展，牵动电池行业也初步进入了革新的浪潮。锂电池是目前为止受关注程度最高的一类新型电池，其具备电压高、比能量、储存寿命长、高低温性能稳定的优点，但其相对较低的性价比和安全性也一直为人所诟病。在锂离子电池中，正极材料的性能直接影响到电池的性能，其成本的控制也决定电池成本高低。所以，寻找更高性能与性价比的电极材料早已成为了锂电池更新换代的重中之重。

三元材料现在正作为取代钴酸锂正极的研究热点，安全性高的优点一直为大众所看好。在动力电池方面，需要考虑到续航时长，做到较高的功率和能量密度。想要达到这些要求，就必须要提高三元材料的比表面积，而三元材料的比表面一般与其前驱体的比表面成正比。所以，本文将就如何提高三元材料及前驱体的比表面测试精度展开讨论。

本文实验所用仪器均为精微高博比表面仪。精微高博比表面仪分为静态法和动态法两种原理。静态比表面仪主要有高重复性及高精确定度的孔径分析的特点；动态比表面仪在保证高度重复的同时，更偏重了多站同时测试的高效。本文所应用的为 JW-BK100C 与 JW-DX，所举测试方法对于精微高博的动态、静态仪器均适用。

一、测试方法

在测试三元材料比表面时，我们首先要取样，这就要考虑到样品的特性。电池中应用的三元材料是由 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMnO_2 三种材料混合而成，主要考虑到 Ni 、 Co 和 Mn 之间存在明显的协同效应，所以要以不同的配比来综合了这三种材料的优点。所以，不论是从产品质量的角度还是自身的研发出发，我们都应考虑样品在生产时的混合程度是否能够达到要求；准备实验时，是否多点取样。只有在

规避了生产流程的误差风险后，我们才能以实测值为据来改善样品的生产工艺及配比，进而研发出目标产物。

第二步，尽可能的精确称样量。在排除了样品可能有的车间生产的误差后，我们需要通过对工艺流程对比、条件控制差异和产物等进行初步分析，对样品的比表面积做出大概的预估。比表面积越大，称样量越小，反之，比表面积越小，称样量越大。BET 方程为线性方程，只有称样量合适，实验所得的数据的线性越高，数据的线性越接近 1，其数据就越符合 BET 方程，换言之，线性越接近 1，所得的 BET 比表面积就越准确。通过一定的实验积累，可知的三元材料的比表面积普遍较小，所以建议在做静态实验时尽量称 10g 以上的样品，如能装满样品管下端就尽量振实、装满；动态实验尽量称 7g 以上，如能装满动态样品管就尽量多装，但需注意要振实样品，务必要留出空隙，供实验气体通过。

第三步，确定预处理方案。由于空气中含有大量水分和混杂气体，样品又难免会接触到空气，水汽与样品表面生成的氢键在常温情况下极难断除，所以在实验开始前先对样品进行至少 100℃ 的加热和抽真空的预处理非常必要。由于三元材料的耐热性普遍较差，所以加热温度一般不高于 110℃。需要特殊注意的是，静态实验预处理顺序通常是先加热 20min 后再抽真空，但应用这个顺序来处理三元前驱体的话，前驱体样品易被氧化。因此，在测试三元前驱体的比表面时，预处理应该先抽真空，抽真空至 0.1KPa 后，充氮气至 80KPa 作保护气，然后抽真空到 20Pa 以下后，再加热，尽可能避免氧气残留。为了实验结果的精确性，在准备静态实验时，避免在预处理站进行三元前驱体的预处理，建议直接在分析站预处理与实验。

由于称样量较大，为了保护仪器管路和确保复核失水后样品质量准确，实验设置中不要选择“液氮杯自动下降”，最终试验结束后，要先充气，再选择抽真空和下降液氮杯。

样品管恢复室温后，务必要复核失水后参与实验的样品质量。一方面，核算出真正参与实验的样品的质量可以使实验值更加精准；另一方面，通过计算和对比处理样品前后的差值，我们可以进行样品工艺的影响因子分析，筛选出最佳的工艺组合，有助于相关研发部门进行工艺流程的改进。

二、数据分析

任选三个三元材料样品，预处理 110℃ 真空脱气 1h，按上述测试流程进行比表面积测试实验并测重复性，所得结果如下表所示：

三元材料比表面对比数据

仪器类型	实验次数	1号	2号	3号
动态	1	0.181	0.394	0.121
	2	0.182	0.410	0.114
	3	0.192	0.401	0.120
	4	0.166	0.401	0.120
	5	0.165	0.385	0.130
	6	0.177	0.382	0.112
	7	0.180	0.399	0.125
	8	0.185	0.402	0.108
	平均值	0.17850	0.39675	0.11875
	标准差	0.00915	0.00932	0.00715
	静态	1	0.162	0.390
2		0.158	0.379	0.105
3		0.158	0.384	0.104

4	0.159	0.385	0.110
5	0.155	0.388	0.101
6	0.154	0.392	0.108
7	0.154	0.386	0.103
8	0.153	0.387	0.112
平均值	0.15663	0.38637	0.10675
标准差	0.00311	0.00396	0.00406
总平均值	0.16756	0.39156	0.11275
总标准差	0.01308	0.00875	0.00836

由于比表面积与其他物理量存在差异性，微观孔径等参数难以直接精确计算，相较而言没有绝对值，通常情况下都是以一定范围或是波动百分比计。因此我们无法就实测数值做直接对比和判定，但根据平均值及波动方差进行分析，可得出样品和仪器的双向情况。本文实验所用仪器均为精微高博制造，仪器性能稳定，经标准样品测试均已合格出厂。去除实验仪器本身的影响因素后，我们可就此样品的取样情况、比表面积范围及样品检测的不确定度展开探讨。

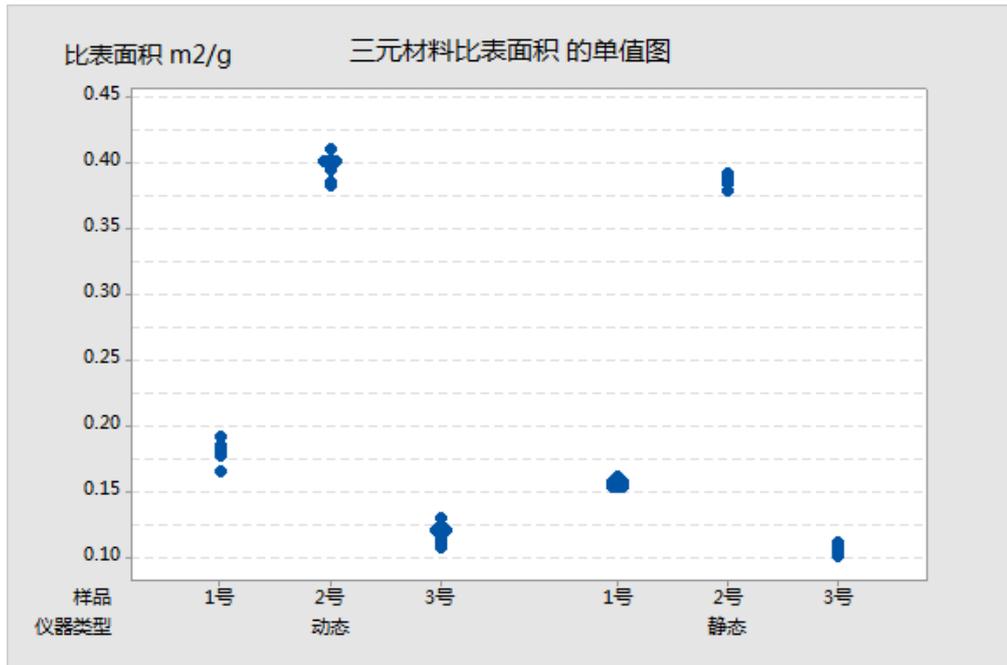


图 1 三元材料比表面的单值图

从样品方面考校，由图 1 单值图可以看出：同种检测原理下，同种样品的比表面数值较集中，可视作取样手法正确或所取样品已充分混合。

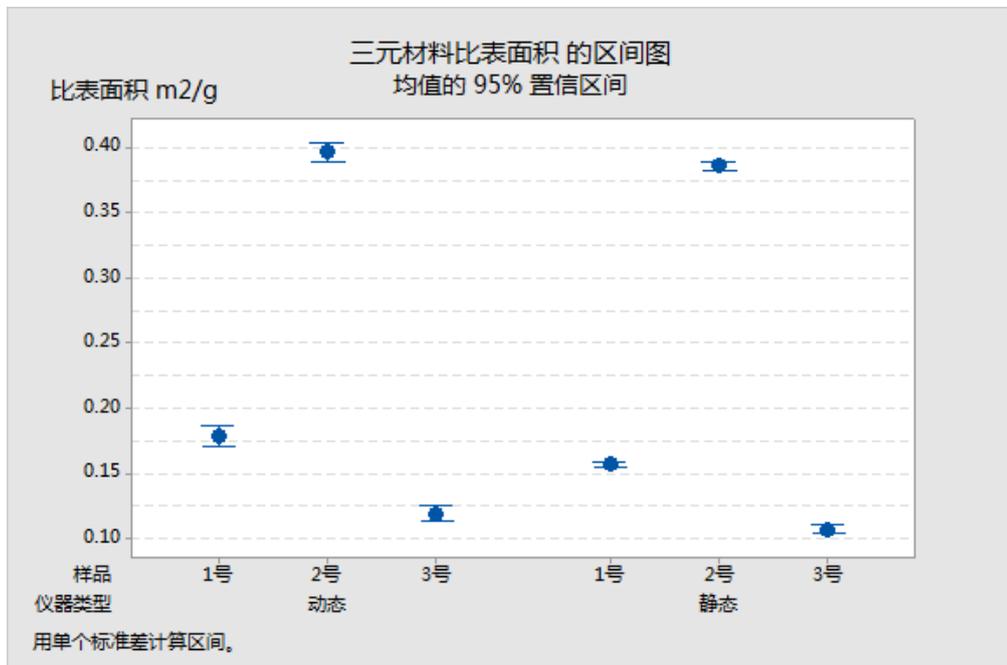


图 2 三元材料比表面的区间图（均值的 95%置信区间）

由图 2 的区间图我们可以看出：当置信区间取为 95%时，样品的比表面积数值均落于区间内，甚至静态法仪器较之动态法更为集中且趋近于平均值。

从仪器特性的应用角度考虑，动态仪器适用于质量控制部门来料检测，四站同时实验，准确度与高效兼具；而静态仪器则更适合研发部门进行针对性研究，如混料特性及比表面对比、比例筛选等实验。高精确度的分析站不仅可以完成比表面分析，还可以测试孔径，通过选择不同的数据模型，应用范围更广，可获取数据更多。

从实验的角度分析，建议三元前驱体材料选择静态仪器进行实验，出于满足材料对于真空度的要求，直接在分析站上预处理及实验。