

2002-11-28

Lithium Intercalation Performance of P-Doped Phenolic Resin Pyrolysis Carbon

Bao-hua LI

Kai-xi LI

Yonggen LV

Chun-xiang LV

Dong WU

Li-cheng LING

Recommended Citation

Bao-hua LI, Kai-xi LI, Yonggen LV, Chun-xiang LV, Dong WU, Li-cheng LING. Lithium Intercalation Performance of P-Doped Phenolic Resin Pyrolysis Carbon[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002 , 8(4): 415-419.

DOI: 10.61558/2993-074X.1470

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss4/4>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2002)04-0415-05

掺磷酚醛树脂炭嵌锂性能研究

李宝华,李开喜,吕永根,吕春祥,吴东,凌立成*

(中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室,山西 太原 030001)

摘要: 以添加不同含量五氧化二磷的热塑性酚醛树脂为前驱体,经热固化后升温至 700 ℃ 裂解制备掺磷树脂裂解炭。X 射线衍射考察了裂解炭的微晶结构变化;恒电流技术研究了裂解炭的充放电性能。实验表明,五氧化二磷的加入使树脂裂解炭微晶结构发生了很大改变,随着磷含量的增加微晶层间距减小,而且更加无序;其放电可逆容量随五氧化二磷掺杂量的增加先增而后减,当 P_2O_5 含量为 9 wt % 时,可逆容量达到最大值(528 mA · h · g⁻¹),是未掺杂(230 mA · h · g⁻¹)的 2 倍多。

关键词: 酚醛树脂裂解炭;掺磷;锂离子电池;炭负极

中图分类号: TQ127.1⁺, TM911.15

文献标识码: A

锂离子电池因其具有高能量密度、高工作电压(约 3.6 V)、良好的循环性能、无记忆性、安全以及无污染环境等优点而倍受世人青睐。但随着用电设备的小型化以及航空航天的特殊需要,锂离子电池在能量密度、充放电效率以及循环性能方面还有待继续改进,这在很大程度上取决于炭负极材料性能的提高。提高炭负极比容量的方法主要有前驱体材料的选择^[1~5]、前驱体的物理化学改性^[6~8]以及炭材料的后期化学修饰^[9~12]。其中物理化学改性主要是向前驱体掺杂某些元素,期望能在一定程度上提高炭材料的嵌锂性能。本文以热塑性酚醛树脂为前驱体,加入不同含量的五氧化二磷制备掺磷树脂裂解炭,研究了磷的添加量对酚醛树脂裂解炭结构及其充放电可逆容量的影响。

1 实验

1.1 掺磷酚醛树脂裂解炭的制备

将商品化热塑性酚醛树脂与适量固化剂混合溶解于甲醇,添加一定百分含量的五氧化二磷,然后将混合液干燥、热固化。固化产物以高纯 N_2 保护升温到 700 ℃,并于该温度下热处理 1 h 获得掺磷酚醛树脂裂解炭。将所制备的裂解炭破碎过 360 目筛,样品编号各为 PR-PX-700

收稿日期:2001-11-15

* 通讯联系人, Tel: (+86-351)4048751, E-mail: carbon @public.ty.sx.cn

基金项目:山东省自然科学基金(991068)、中科院重点基金和石油大学重质油加工国家重点实验室开放基金(199901)资助

(X 表示所含 P_2O_5 的质量百分含量)

1.2 粉末 X 射线衍射(XRD)分析

用 D/max-rA 型 X 射线衍射仪(日本理学)进行样品的 XRD 测试. $CuK\alpha$ 辐射,管压 40 kV,管流 30 mA,测试角度 $5^\circ \sim 70^\circ$.

1.3 充放电性能测试

将 60 wt % 的聚四氟乙烯乳液用蒸馏水稀释至 10 wt %,并与掺磷树脂裂解炭粉混合均匀,碾压在厚度为 0.03 mm 的铜箔上面,然后于真空干燥箱内 $160^\circ C$ 干燥 12 h,所得炭膜厚度约 0.1 mm,面积 1 cm^2 . 粘结剂的含量约为 10 wt % (干重).

三电极实验电池:以质量约 6 mg 炭膜作为工作电极,金属锂作为对电极和辅助电极,1 mol/L 的 $LiPF_6$ /碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二乙酯(DEC) (EC:DEC = 1:1 体积比)为电解液,用聚乙烯隔膜.在充有高纯 Ar 的手套箱内完成电池的整个装配.

用 PCB T-138-8D-A 型(武汉力兴制造)电池程控测试仪测试实验电池恒电流充放电性能,充放电电流为 $20\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$,充放电电压变化范围为 0.001 ~ 2.000 V,温度保持在 $25^\circ C$ 左右.

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 给出掺磷酚醛树脂裂解炭的粉末 X 射线衍射图.图中谱线所出现的 XRD 峰都是宽峰,属于典型的无定形硬碳材料.对比不同磷含量的样品(PR-PX-700)可知,随着 P_2O_5 添加量的增加,002 衍射峰趋于宽化,强度变弱,并渐次向高角度方向移动,靠近石墨的 002 峰峰位.

该衍射峰的变宽说明掺磷后石墨化程度在减弱,而峰位向高角度方向移动则暗示炭化样品的微晶晶面层间距减小.石墨化程度的下降,很可能是由于加入的五氧化二磷,与酚醛树脂的 -CH 基发生反应,并形成交联结构.由于交联后的酚醛树脂其链结构单元移动受到限制,致使炭化过程中微晶重排时阻力变大,从而限制了微晶的生长,改变了炭材料的结构.

2.2 掺磷酚醛树脂裂解炭的充放电性能

图 2 是掺磷酚醛树脂裂解炭的首次充放电曲线,图 2 中掺磷树

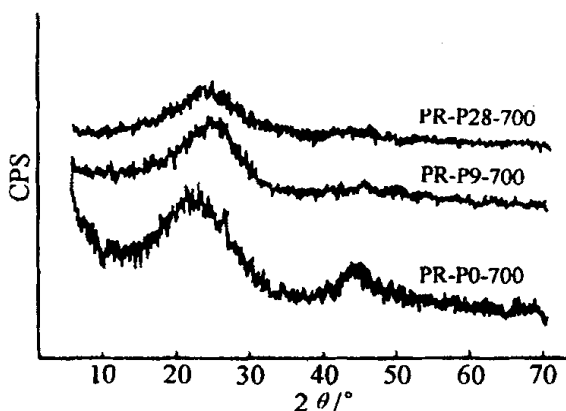


图 1 掺磷酚醛树脂炭的粉末 X-衍射图

Fig. 1 Power X-ray diffraction spectrum of P-doped phenolic resin carbon

脂裂解炭的充放电容量比无磷树脂裂解炭均有明显增加. 从图 2a 可看到, 在整个充电区段, 掺磷炭材料的充电容量均比无磷树脂裂解炭的有所增加, 而对放电过程, 则其放电容量的增加主要表现在 0.5V 以上电压区段 (见图 2b), 况且, 放电容量随着 P_2O_5 掺杂量的增加呈先增而后逐渐减少趋势, 当 P_2O_5 含量为 9 wt % 时, 达到最大值 ($528 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$), 是添加前 ($230 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$) 的 2 倍多. 这说明 9 wt % 的 P_2O_5 掺杂量是其饱和限.

Herbert 等^[8]认为, 对掺杂磷的树脂裂解炭, 锂离子在插层的过程中与磷发生键合, 因而提高了其可逆容量, 并指出, 磷的掺杂量以 5 ~ 10 wt % 最为有效. 前面的 XRD 研究已经表明, 磷的加入一方面影响了树脂炭的微晶结构; 另一方面由于磷的价电子数是 5, 比碳多 1, 代位掺杂后必然引起炭材料中电子状态的某种改变. 微晶结构与电子状态的改变都将引起充放电容量的改变. 当 P_2O_5 的含量大于 9 wt % 后, 基本上已达饱和, 放电容量达到极大值. 有关磷掺杂的详细作用机理将进一步的进行探索.

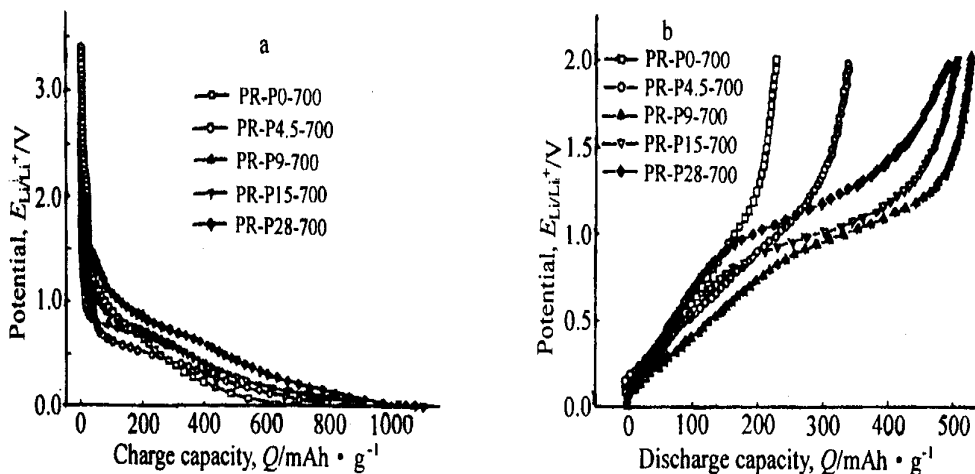


图 2 掺磷酸醛树脂炭的首次充(a)放(b)电曲线

Fig. 2 The first charge-discharge curves of phenolic resin pyrolysis carbon with different P_2O_5 content

a) Charge curves, b) Discharge curves

3 结束语

掺杂 P_2O_5 的酚醛树脂裂解炭材料结构变得更加无序, 且随 P_2O_5 添加量的增加, 石墨化程度下降, 微晶晶面层间距减小. 但其放电容量却得到很大提高, 但容量的增加幅度随磷掺杂量的增加呈先增而后减趋势, 其中以五氧化二磷掺杂量为 9 wt % (约等于 4 wt % 的磷) 的炭材料, 其可逆容量最高 ($528 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$).

Lithium Intercalation Performance of P-Doped Phenolic Resin Pyrolysis Carbon

LI Bao-hua, LI Kai-xi, LU Yonggen, LU Chun-xiang, WU Dong, LINGLi-cheng*
(State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract: Phosphorus-doped phenolic resin carbon was prepared by low temperature (700 °C) pyrolysis of thermoplastic phenolic resin containing different amounts of phosphorus pentoxide after curing. X-ray diffraction pattern and the constant-current charge-discharge properties of phenolic resin carbon were studied. The results showed that the phenolic resin carbon microstructure became out of order with increasing of content phosphorus pentoxide, otherwise, the first discharge reversible capacities increased firstly and then decreased. The first discharge reversible capacity of phenolic resin carbon containing 9wt % phosphorus pentoxide was $528 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ which was higher than that of non-phosphorus doped phenolic resin carbon ($230 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$) did.

Key words: Phenolic resin pyrolysis Carbon, P-doped, Lithium ion battery, Carbon anode

References:

- [1] You Jinkua, Yang Yong, Shu Dong, et al. Study on nano electrode materials of lithium ion batteries[J]. Electrochemistry, 1998, 4(1): 94 ~ 100.
- [2] Wu Guotao, Wang Chunsheng, Qi Zhongu, et al. Lithium insertion in carbon nanotubes[J]. Electrochemistry, 1998, 4(3): 313 ~ 316.
- [3] Deng Zhenghua, Zhang Xiaozheng, Ding Xiaobing, et al. Li-ion intercalation characteristic of gas-coke[J]. Electrochemistry, 1998, 4(3): 340 ~ 344.
- [4] Li Baohua, Lu Yonggen, Ling Licheng, et al. Charge-discharge properties of the mesocarbon microbeads heat-treated at various temperature for the anode of lithium ion batteries[J]. New Carbon Materials, 1999, 14(4): 28 ~ 33.
- [5] Li Baohua, Li Kai-xi, Meng Qing-han, et al. Study on carbon from pyrolyzing phenol-formaldehyde resin for an anode of lithium ion battery[J]. New Carbon Materials, 2000, 15(4): 58 ~ 61.
- [6] Wu Yuping, Wan Chunrong, Jiang Yingyan, et al. Modification of carbon anode materials of lithium-ion secondary battery[J]. Electrochemistry, 1998, 4(3): 286 ~ 292.
- [7] Kim C, Fujino T, Miyashita K, et al. Microstructure and electrochemical properties of boron-doped mesocarbon

- micro beads[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147(4): 1 257 ~ 1 264.
- [8] Herbert H, Kenshin S, Nemoto H. Nanostructure criteria for lithium intercalatio in non-doped and phosphorus-carbon carbons[J]. *J. Power Sources*, 1997, 68: 258 ~ 262.
- [9] Ma Shuhua, Guo hanju, Li Ji, et al. Surface modifications of carbon materials used as anode of lithium ion battery[J]. *Electrochemistry*, 1998, 4(1): 86 ~ 91.
- [10] Li Baohua, Li Kai-xi, Lu Chunxiang, et al. Investigation of graphite coated with phenol resin as anode for lithium ion battery[J]. *New Carbon Materials*, 2000, 25(5): 337 ~ 340.
- [11] Li Baohua, Li Kai-xi, Lu Chunxiang, et al. Modified graphite as anode for lithium ion battery[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2000, 25(5): 337 ~ 340.
- [12] Ma Shuhua, Guo hanju, Li Ji, et al. Surface modifications of carbon materials used as anode of lithium ion battery[J]. *Electrochemistry*, 1998, 4(3): 293 ~ 296.