

酚醛树脂热解炭的制备及其电化学行为的研究

章颂云 宋怀河* 郑妙生 陈晓红

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室,北京 100029)

摘要: 采用 SEM, XRD, 恒流充放电等方法研究了一种新型开环自聚酚醛树脂在不同温度下炭化产物的形态、结构及电化学储锂行为。结果表明: 酚醛树脂热解炭的微观形态为片层结构, 具有较大的 d_{002} 值, 较小的 L_c 值和较大的 L_a 值; 它的电化学性质呈现出含氢炭材料的行为, 表现出高的储锂容量和较大的不可逆容量损失, 随着炭化温度的提高, 所得炭的储锂容量由 600 时的 616 mAh/g 减小为 800 时的 208 mAh/g, 相应的不可逆容量损失也由 600 的 219 mAh/g 减小为 800 的 31 mAh/g; 探讨了该聚合物炭的储锂机制, 认为除了锂对微晶石墨片层的插层作用之外, 还可能存在锂离子与炭材料中氢原子的结合, 导致放电电压的滞后。但随着热处理温度的提高, 氢含量减少, 上述电压滞后现象也随之减弱, 直至消失。

关键词: 锂离子二次电池; 炭负极材料; 酚醛树脂

中图分类号: TM911; TQ323.1

引言

到目前为止, 炭材料是唯一商业化使用的锂离子二次电池负极材料, 而且在新型、高性能炭材料的开发方面仍有很大的发展空间。因此, 炭材料仍然是锂离子二次电池负极材料研究领域的开发热点之一^[1-3]。聚合物热解炭被认为是锂离子电池负极材料的发展方向之一, 它作为锂离子电池负极材料具有容量(单位质量活性物质流出电流对时间的积分, 没有特殊说明, 下同)大、密度小、一定的电压滞后等特点^[4-7], 人们对此已进行了广泛的研究。在通常炭化条件下, 即在常压、惰性气氛、无添加剂下高分子化合物热解的反应历程可以分为三大类: (1) 因无规则分解或解聚的气化; (2) 经由沥青状熔体的炭化, 即液相炭化, 获得易石墨化炭(软炭); (3) 保持固体原样的炭化, 即固相炭化, 一般获得难石墨化炭(硬炭)。Zheng 等人对以酚醛树脂 A 和线型酚醛树脂为前驱体在 700~1000 下所得热解炭进行了电化学性能的研究, 发现酚醛树脂 A 在 1000 下所得热解炭表现高达 550 mAh/g 的容量, 而且具有很小的电压滞后和良好的循环性能^[5]。

本文以一种新型的开环自聚酚醛树脂为前驱体, 通过不同温度下的开环自聚及固相炭化, 获得传统的“硬炭”材料。研究了不同热处理温度下, 酚醛树脂热解炭的微观形态和结构, 考查了其电化学性能, 初步揭示了储锂机理, 对其作为锂离子电池负极材料进行了评价。

1 实验部分

1.1 酚醛树脂热解炭的制备

实验所用酚醛树脂为四川大学提供的开环自聚型树脂。称取一定量的酚醛树脂置于 50 mL 的三氧化二铝坩埚中, 送入卧式电炉中, 密封后, 重复进行三次抽真空、充高纯 N_2 置换处理后, 在 N_2 的保护下进行炭化实验, 热处理温度为 600~1000, 升温速率为 2 /min, 停留时间为 2 h。

1.2 表征与测试

扫描电子显微镜(SEM), 英国 Cambridge S-250MK3 型。将干燥粉末样品粘在样品台上, 真空喷金后观察、拍照。

X-射线衍射(XRD)分析, 日本理学公司 D/max 2500VB2 + / PCX 射线衍射仪。操作条件: 铜靶辐射, K 射线, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, 管压 40 kV, 管流为 200 mA, 扫描范围 $5^\circ \sim 95^\circ$, 步进宽度 0.02° , 步进速度 $10^\circ/\text{min}$, 利用 Debye-Scherrer 公式计算石墨片层平面尺寸(L_c)和石墨片层堆积厚度(L_a): $L_c = 0.89 / B \cos(\theta_b)$, $L_a = 1.84 / B \cos(\theta_b)$, 其中 B 为

收稿日期: 2003-06-17

基金项目: 北京市科技新星计划项目(954811400)

第一作者: 男, 1978 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: songhh@mail.buct.edu.cn

所用 X 射线的波长, B 为 (002) 峰的半高宽, b 分别为 (002), (100) 峰的 Bragg 角。

将电化学活性物质(酚醛树脂热解炭)、黏合剂 PVDF、乙炔黑按质量比为 100 10 1 的比例混合均匀,用 N-甲基-2-吡咯烷酮调制成膏状物后均匀的涂抹在铜集流体上,然后在真空烘箱中 120 ℃ 下干燥 16 h 后获得工作炭电极。以金属锂片为负极,工作炭电极为正极,PP 膜为隔膜,德国默克公司生产的 1 mol/L LiPF_6 的 EC/DMC (EC 与 DMC 体积比为 1 1) 溶液为电解液在德国 M. 布劳恩公司 Unilab 型手套箱中组装成模拟电池。模拟电池的充放电性能测试在由武汉兰电测试设备有限公司生产的 CT2001A 型电池程控测试仪上完成,电压范围为 0.00 ~ 2.5 V,电流密度为 1 A/ m^2 。

2 结果与讨论

2.1 酚醛树脂热解炭的微观形态和结构

图 1 为酚醛树脂热解炭的 XRD 图样,从图 1 可以看出,600 ℃ 下热处理的酚醛树脂已显示较明显的 (100) 衍射峰,随着热处理温度的提高,(002) 峰衍

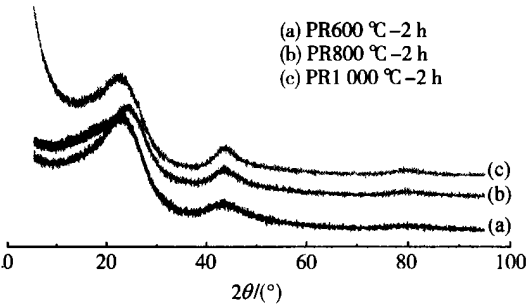
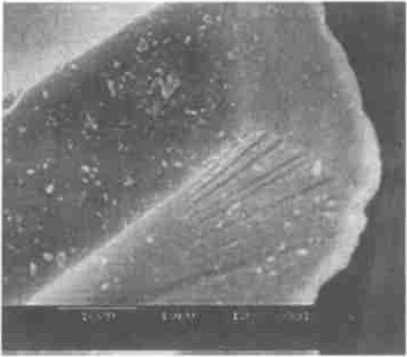


图 1 酚醛树脂热解炭的 XRD 图样

Fig. 1 XRD curves of phenolic-derived pyrolytic carbons



(a) 600

射角向右移动,对应着 d_{002} (平均面间距) 值的减小。表 1 列出了相应的微观结构参数。从表 1 结果可以看出,酚醛树脂的残炭率较高,热解炭为“乱层炭”的结构,其微晶石墨的尺寸为: d_{002} 值为 0.39 nm 左右,较经历液相炭化过程的低温热处理的软炭材料为大(一般为 0.35 nm 左右),在 c 轴方向上 2 ~ 3 个石墨片层平行排列,在 a 轴方向上含有 15 ~ 20 个芳香环左右,显示出链式聚合物硬炭材料的结构特征。

表 1 酚醛树脂热解炭的收率及结构参数

Table 1 Carbon residue ratio and structural parameters of phenolic-derived pyrolytic carbons

热解条件	残炭率 / %	d_{002} / nm	L_c / nm	L_a / nm
600 ,2 h	53.1	0.3977	0.754	3.66
800 ,2 h	50.0	0.3920	1.040	4.73
1 000 ,2 h	48.8	0.3855	0.948	4.54

图 2 为酚醛树脂热解炭的 SEM 照片。从图 2 可知:酚醛树脂热解炭的微观形态为具有片层结构的块状颗粒,随着热处理温度的提高,其片层结构更加显著。与传统的酚醛树脂相比,所用的树脂是由苯并噁嗪环状结构的中间体出发,在加热的过程中发生开环自聚(详细的开环自聚示意图见文献[8]),制得孔隙率低的固化物。由上述固化物在进一步热处理过程中,随着 N 原子以 NH_3 分子的形式,H 原子以 H_2O 分子的形式,O 原子以 CO_2 及 CO 的形式释放出来,碳原子的构型发生转变,逐渐形成石墨微晶结构。但是体系在热解过程中首先发生交联,分子链的平移运动受到抑制,经历固相炭化过程转变为热解炭,保持了前驱体结构中的微观结构。



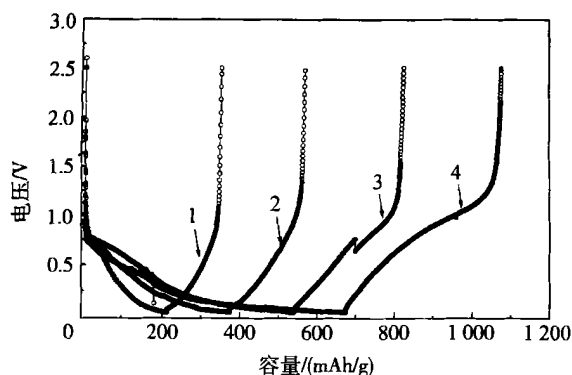
(b) 1 000

图 2 酚醛树脂热解炭的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photos of phenolic-derived pyrolytic carbons

2.2 酚醛树脂热解炭的电化学性能

图 3 列出了不同热处理温度下酚醛树脂热解炭的首次充放电曲线,图 4 列出了不同热处理温度下的酚醛树脂热解炭的第二次循环曲线。表 2 列出了相应的电化学性能。



1. phenolic-1000 - 2 h 2. phenolic-800 - 2 h
3. phenolic-700 - 2 h 4. phenolic-600 - 2 h

图 3 不同热处理温度下酚醛树脂热解炭的首次充放电曲线

Fig. 3 The first charge-discharge curves of phenolic-derived pyrolytic carbons

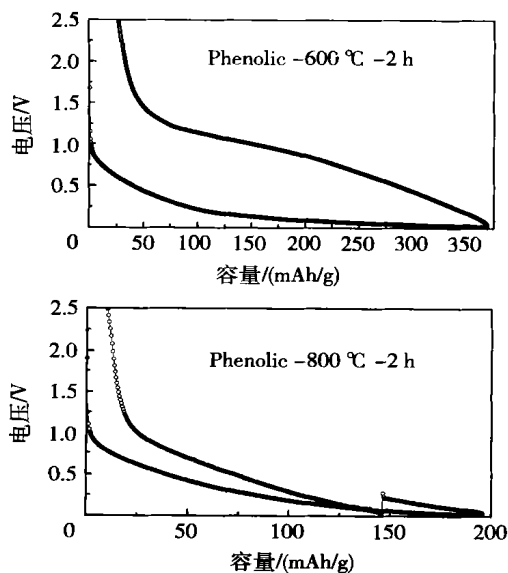


表 2 不同热处理条件下酚醛树脂热解炭的电化学性能

Table 2 Electrochemical performances of phenolic-derived pyrolytic carbons with different heat treatment conditions

热解条件	首次放容量 / (mAh/g)	首次不可逆容量损失 / (mAh/g)	第二次充容量 / (mAh/g)	GIC 机理储锂容量 / (mAh/g)
600 , 2 h	672.9	268.5 (39.9 %)	369	213
800 , 2 h	373.9	179.3 (48.0 %)	196	244
1000 , 2 h	212.2	72.4 (34.1 %)	150	238

从图 3,4 和表 2 的数据可知,酚醛树脂热解炭的充放电具有以下特征:

(1)随着热处理温度的提高,首次放电容量(储锂容量)显著下降,由 600 的 673 mAh/g 下降为 1000 的 212 mAh/g,对应于 0 V 左右的放电平台的减少。

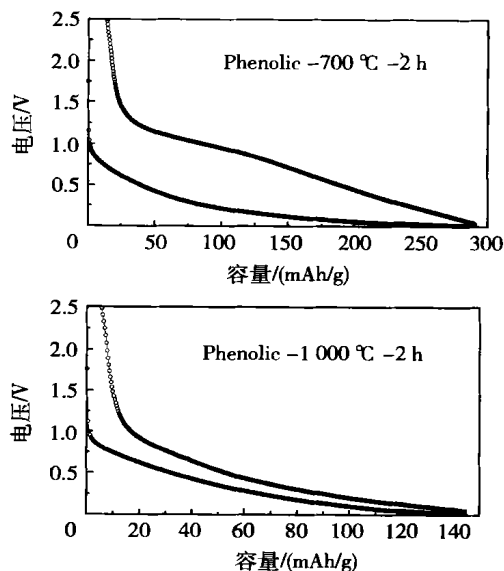


图 4 不同热处理温度下酚醛树脂热解炭的第二次循环曲线

Fig. 4 The second charge-discharge curves of phenolic-derived pyrolytic carbons

(2)随着热处理温度的提高,首次充电容量(锂的脱出容量)显著下降,由 600 的 404 mAh/g,下降为 1000 的 140 mAh/g,对应于 1 V 左右的放电平台的减少。

(3)酚醛树脂热解炭表现出明显的电压滞后,即锂在接近 0 V 左右插入,而在 1 V 左右脱出,而且在较低的热处理温度时更加明显。

(4)首次放电曲线均在 0.75 V 左右表现出电压平台,对应于 SEI 膜的形成;热处理温度越低,此平台越显著。

酚醛树脂热解炭材料的基本微观结构为微晶石墨结构,相应的储锂机理为石墨插层机理(GIC 机理),其放电容量用 Q_{INT} 表示,可按式(1)计算^[9-10]。

$$Q_{\text{INT}} = \frac{1}{M_C} \times \frac{n_{\text{Li}}}{n_C} \times F = \frac{F}{6 M_C} \times \left(\frac{L_c}{L_c + c_0/2} \right) \times \left\{ \frac{L_a^2 + a_0^2/3}{(L_a + a_0)^2} \right\} \quad (1)$$

其中: F 为法拉第常数, M_C 为碳的相对原子质量, n_{Li}/n_C 为嵌锂后材料中锂与碳的摩尔比, L_c 为石墨片层平面尺寸, L_a 为石墨片层堆积厚度, c_0 为两倍石墨层间距, a_0 为结构参数, 其值为 0.246 nm。其结果列于表 2 中。从表 2 中的数据可知: 800, 1000 °C 下热处理的酚醛树脂热解炭的储锂容量均明显低于石墨插层化合物机理的理论容量。进一步研究表明: 酚醛树脂热解炭的乱层结构微晶石墨的储锂行为与石墨类似, 但是, 乱层无序决定着锂插层的容量并且影响着锂插层过程中石墨成阶相变的出现。当锂在 AB 形式堆积的石墨片层之间插层时, 将发生向 AA 堆积方式的转变。而乱层无序堆积的石墨片层之间可能通过结构中的缺陷(这种结构缺陷只有在较高的温度下才能完全消除)将其堆积方式固定住从而阻止其通过旋转或平移向 AA 堆积方式转化。因此, 不难理解在乱层结构的平行石墨片层之间很难实现锂的插层, 低温炭材料的可逆容量明显低于石墨的理论容量, 其储锂容量可以用式(2)进行计算^[11]。

$$Q = \frac{FP_1}{6M} \left(\frac{L_c}{L_c + c_0/2} \right) \left(\frac{L_a^2 + a_0^2/3}{(L_a + a_0)^2} \right) \quad (2)$$

其中: P_1 为 Houska 和 Warren 理论中一对相邻碳层的结构为石墨 ABAB .. 堆积结构的几率, 其值小于 1 且随着热处理温度的升高而增加。因此, 对于 800, 1000 °C 下热处理酚醛树脂, 其石墨插层化合物储锂容量将低于按式(1)计算出的理论值。而 600 °C 下酚醛树脂热解炭表现出高于石墨插层化合物机理的储锂容量。结合图 4 所示的不同热处理温度下酚醛树脂热解炭的首次充放电曲线可知: 600 °C 下酚醛树脂热解炭的充电曲线在接近 0 V 左右出现长的电压平台, 放电曲线则在接近 1 V 左右表现出电压平台, 呈现出含氢炭材料的典型充放电行为, 结合酚醛树脂的分子结构, 因此低温热处理的酚醛树脂热解炭的储锂机理除了石墨插层化合物机理外, 残留在酚醛树脂热解炭中的 H, O 元素对其储锂行为可能也有重要影响, 致使 600 °C 下酚醛树脂热解炭表现出高的容量。由图 4 可知: 随着热处理温度的提高, 残留在炭材料中的 O, H 杂原子的含量逐渐减少, 相应的电压平台逐渐消失, 储锂容量逐渐下降, 其储锂

行为也由含氢炭材料存在较大的电压滞后的行为转变为电压滞后很小的含氢量很低的硬炭材料的行为。

3 结 论

(1) 本酚醛树脂炭化经历自聚、交联和固相炭化等过程, 其微观结构为“乱层炭”结构, 微晶尺寸为: d_{002} 值为 0.39 nm 左右, 在 c 轴方向上有 2~3 个石墨片层平行排列, 在 a 轴方向上含有 15~20 个芳香环左右。酚醛树脂热解炭的微观形态为具有片层结构的块状颗粒。

(2) 酚醛树脂热解炭的电化学性能表现出含氢炭材料的行为, 即: 随着热处理温度的提高, 首次充电容量显著下降, 由 600 °C 的 673 mAh/g 减少为 1000 °C 的 212 mAh/g, 对应着 0 V 左右的充电平台和 1 V 左右的放电平台的缩短。低温热处理酚醛树脂的储锂机理除了乱层结构的石墨插层化合物机理外, 残留在所得热解炭材料中 H, O 等杂元素对其储锂行为也可能有重要的影响, 一方面使样品具有高的储锂容量, 另一方面表现出大的电压滞后。

(3) 1000 °C 下热处理的酚醛树脂热解炭表现出良好的循环性能, 但其可逆容量仅为 150 mAh/g 左右, 大大低于石墨的理论容量, 其原因为乱层无序堆积的石墨片层之间可能通过结构中的缺陷将其堆积方式固定住从而阻止其通过旋转或平移向 AA 堆积方式转化。因此, 难以实现锂对无规堆积的平行石墨片层之间的插层, 可形象的将无规堆积的石墨片层之间的空间称之为“阻塞的走廊”。

参 考 文 献

- [1] Endo M, Kim C, Nishimura K, *et al.* Recent development of carbon materials for Li ion batteries[J]. Carbon, 2000, 38:183 - 197
- [2] Noel M, Suryanarayanan V. Role of carbon host lattices in Li-ion intercalation/de-intercalation processes [J]. J Power Sources, 2002, 111:193 - 209
- [3] Wu Y P, Rahm E, Holze R. Carbon anode materials for lithium ion batteries[J]. J Power Sources, 2003, 114: 228 - 236
- [4] Ko K S, Park C W, Yoon S H, *et al.* Preparation of Kevlar-derived carbon fibers and their anodic performances in Li secondary batteries[J]. Carbon, 2001, 39: 1619 - 1625
- [5] Zheng T, Zhang Q, Dahn J R. High-capacity carbons

- prepared from phenolic resin for anodes of lithium-ion batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 1995, 142: L211 - L214
- [6] Xue J S, Dahn J R. Dramatic effect of oxidation on lithium insertion in carbons made from epoxy resins[J]. *J Electrochem Soc*, 1995, 142: 3668 - 3677
- [7] Zheng T, McKinnon W R, Dahn J R. Hysteresis during Lithium insertion in hydrogen-containing carbons[J]. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: 2137 - 2145
- [8] 黄 锐. 塑料工程手册(上册)[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000, 414 - 415
- [9] Mabuchi A, Fujimoto H, Tokumitsu K, *et al.* Charge-discharge characteristics of the mesocarbon microbeads heat-treated at different temperature[J]. *J Electrochem Soc*, 1995, 142: 1041 - 1046
- [10] Mabuchi A, Fujimoto H, Tokumitsu K, *et al.* Charge-discharge characteristics mechanism of graphitized mesocarbon microbeads[J]. *J Electrochem Soc*, 1995, 142: 3049 - 3051
- [11] Mabuchi A, Fujimoto H, Tokumitsu K, *et al.* High capacity carbon anode for Li-ion battery: A theoretical explanation[J]. *Carbon*, 1999, 37: 1599 - 1605

Preparation of phenolic resin-derived pyrolytic carbon materials and their electrochemical performances

Zhang Song-yun Song Huai-he Zheng Miao-sheng Chen Xiao-hong

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Carbon materials were prepared from a special phenolic resin provided by Sichuan University at temperatures from 600 to 1 000 by pyrolysis in an inert N_2 gas. The morphologies and microstructures of the polymer-derived carbons were characterized by means of SEM and XRD, and the corresponding electrochemical performances were investigated using charge/discharge measurements. It is found that the morphology of the phenolic resin based carbons show an apparent carbon layer structure, whose graphitic micro-crystal sizes of the resulted turbostratic carbons are as follows: the value of d_{002} is about 0.39 nm, the value of L_c is 1.5 ~ 2.1 nm and the value of L_a is in the range of 3.7 ~ 4.7 nm, showing the polymer-derived hard carbon characteristics. The obtained materials show a capacity for lithium insertion as high as 620 mAh/g when treated at 600. But the majority of this capacity shows a large hysteresis, that is the lithium is inserted near 0 V (vs. Li^+/Li) and removed near 1 V. The high capacity of the phenolic resin heat-treated at a low temperature was contributed to the graphite intercalation compound mechanism and the reaction of lithium with hydrogen and oxygen which remained in the low-temperature heat-treated carbon materials. Remarkable characteristics of the resulted carbons was the higher irreversible capacity loss even heat-treated at 1 000, which associated with the irreversible reaction of lithium with O and N elements remained in the resulted carbon materials.

Key words: lithium-ion battery; carbon anode materials; phenolic resin

(责任编辑 朱晓群)