

纳米碳管的电化学贮锂性能*

陈卫祥^{a**}, 吴国涛^b, 王春生^c, 杨杭生^a,
何丕膜^b, 张孝彬^c, 徐铸德^a, 李文铸^b

(浙江大学 a 化学系, b 物理系, c 材料科学与工程系, 杭州 310027)

杨勇

(厦门大学化学系固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要: 用透射电镜、高分辨透射电镜、X射线衍射和拉曼光谱表征了用催化热解法制备的纳米碳管的结构,研究了纳米碳管的电化学嵌脱锂性能。以纳米级铁粉为催化剂热解乙炔气得到的纳米碳管石墨化程度较低,结构中存在褶皱的石墨层、乱层石墨和微孔等缺陷,具有较高的贮锂容量,初始容量为 640 mAh/g,但循环稳定性较差。而以纳米级氧化铁粉为催化剂热解乙烯得到的纳米碳管结构比较规则,循环稳定性较好,但贮锂容量较低,初始容量为 282 mAh/g。讨论了纳米碳管的结构对其温度特性和不同电流密度下的充放电容量的影响。

关键词: 纳米碳管; 锂离子电池; 负极材料; 电化学贮锂

中图分类号: TM911 **文献标识码:** A

1 前言

锂离子电池的成功应用关键在于能可逆地嵌入和脱出锂离子负极材料的制备。目前研究主要集中在人造或天然石墨、热解碳、中间相碳微球、沥青基碳纤维等碳材料和锡基金属氧化物等。石墨是常用的锂离子电池负极材料,其理论贮锂量为 372 mAh/g。纳米碳管是由纳米级同轴碳管组成的碳分子,其直径为纳米级,长度为微米级。1991年 Iijima 发现纳米碳管后^[1],由于其重要的基础研究意义和应用价值而成为物理、化学和材料等学科的研究热点。纳米碳管作为纳米量子器件^[2]、纳米导线^[3]、催化剂载体^[4,5]和高性能新型贮氢材料^[6]等方面的研究已取得了重大的进展。纳米碳管具有类似于石墨的层状结构,其层间距为 0.34 ~ 0.35 nm,略大于石墨的层间距 0.3358 nm^[1,7]。纳米碳管具有贮锂性能,可以作为锂离子电池的负极材料。Nalimova 等研究了高压下多层碳纳米管的嵌锂性能^[8],但没有研究其电化学贮锂性能。Che 等用循环伏安法发现模板合成的纳米碳管具有电化学贮锂行为^[4,5],但没有进一步研究纳米碳管的电化学贮锂容量和充放电性能。Frackowiak 等研究了催化热解生长的纳米碳管的电化学贮锂性能^[9],并讨论了热处理对纳米碳管的结构和电化学贮锂性能的影响。

本文用催化热解碳氢化合物气体的方法制备了多壁纳米碳管,用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、高分辨透射电镜(HRTEM)和拉曼光谱表征了纳米碳管的微观结构;讨论了纳米碳管的结构对电化学贮锂性能的影响。

* 浙江省自然科学基金(No. 200053)和厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放基金资助项目。

** 通讯联系人, Email: weixiangchen@css.zju.edu.cn

收稿日期: 2000-05-21; 修回日期: 2000-10-17。

2 实验部分

2.1 纳米碳管的制备和结构的表征

用催化热解碳氢化合物气体的方法制备碳纳米管。催化剂为纳米级铁或氧化铁粉。纳米氧化铁粉由溶胶凝胶法合成,纳米铁粉通过氧化铁经氢气还原制备。将含 20 mg 催化剂的小瓷舟推入管式炉的石英管中,在 700℃ 下热解乙炔或乙烯气体,其流量为 10 mL/min,氢气流量为 200 mL/min,反应时间为 40 min。得到的纳米碳管在稀硝酸中浸泡 4 h 以除去催化剂,用去离子水洗涤过滤后烘干。纳米碳管的微观形貌用透射电镜直接观察(JEOL100CX)。高分辨电镜(JEOL2010)点分辨率为 0.19 nm。X 射线衍射用 Philips PW1710 衍射仪, Cu K α 为射线源。拉曼光谱由氦离子激光器产生的波长为 514.5 nm、功率为 150 mW 的激光激发。

2.2 纳米碳管电化学贮锂性能测量

纳米碳管与 6% 的聚四氟乙烯乳液混合均匀调成胶状,填充到泡沫镍基体中,在 100℃ 下干燥 3 h,然后压成电极(15 MPa),在 150℃ 下真空干燥 12 h。在相对湿度小于 1% 的氮气手套箱中组装模拟电池,碳纳米管为工作电极(约 10 mg),金属锂箔为对电极,1 mol/L LiClO₄ 的碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯(体积比 1:1)为电解液。电池恒电流充放电在计算机控制的自动充放电仪上进行。充放电电压范围为 0.005 ~ 2.800 V,充放电电流为 20 mA/g。循环时充放电电流为 40 mA/g。实验测量了温度和充放电电流密度对纳米碳管贮锂容量的影响。

3 结果与讨论

3.1 纳米碳管的微观结构

图 1 是纳米碳管的透射电镜结构,可以看出两种样品都是中空的管状结构,其直径在十到几十个纳米,为典型的多壁纳米碳管结构。纳米碳管 A 是以纳米级铁粉为催化剂热解乙炔气制备的,其直径约为 30 ~ 35 nm。纳米碳管 B 是以纳米级氧化铁粉为催化剂热解乙烯气体制备的,其直径约为 10 ~ 15 nm。

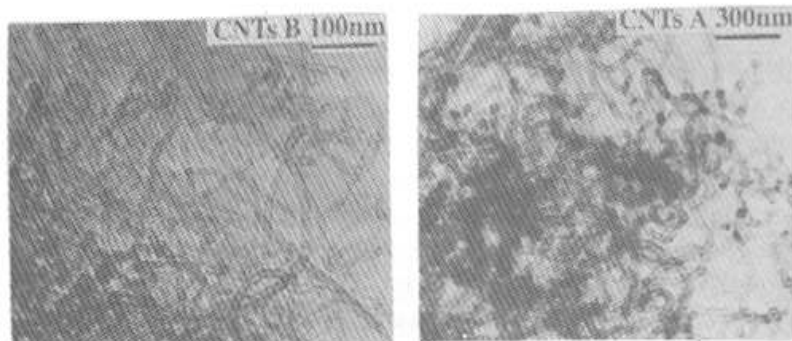


图 1 纳米碳管 TEM 形貌

Fig. 1 TEM images of carbon nanotubes

从图 2 高分辨透射电镜结构可以发现纳米碳管 A 的石墨层片和管的中心成一定的倾斜角度,存在较多的结构缺陷,石墨层产生了褶皱和弯曲,这是由于间隙碳原子所引起的^[10]。石墨层中的碳原子受到间隙碳原子的吸引,而最近的碳原子则受到相反方向的作用^[11],使得石

墨层变形。同时纳米碳管 A 样品中还存在乱层石墨等结构缺陷。在石墨层的边缘和乱层之间还有微空结构的存在。纳米碳管 B 的石墨层平行于碳管的中心,由大约 9~10 层同心石墨层组成,结构比较规则,其石墨化程度比纳米碳管 A 的要明显高。

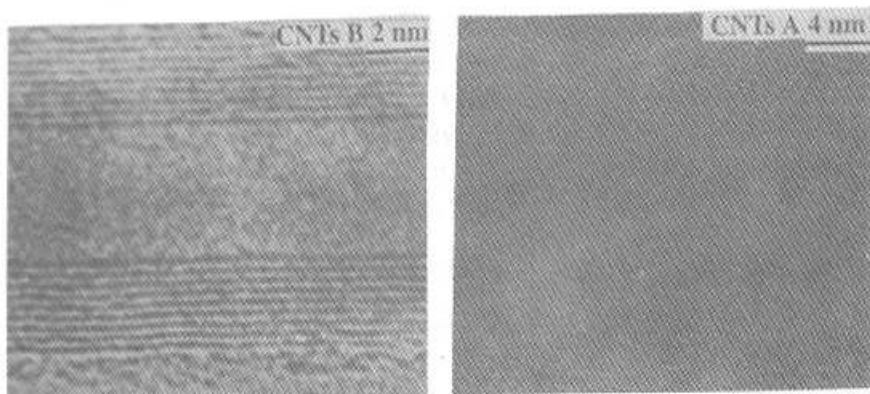


图2 纳米碳管 HRTEM 形貌

Fig. 2 HRTEM images of carbon nanotubes

图3是纳米碳管的X射线衍射图,纳米碳管 A 和纳米碳管 B 的石墨层间距 d_{002} 值分别为 0.352 和 0.345 nm,纳米碳管 A 较大的石墨层间距是由于间隙碳原子的存在所引起得。

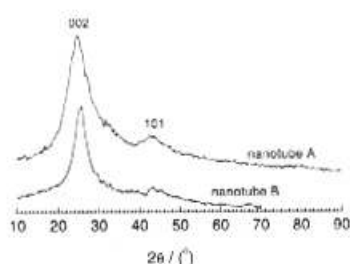


图3 纳米碳管的 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of carbon nanotubes

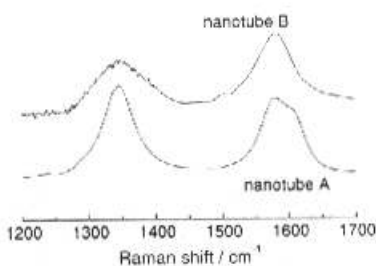


图4 纳米碳管的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of carbon nanotubes

图4是碳纳米管的一级拉曼光谱,图中主要在 1350 和 1580 cm^{-1} 有 2 个吸收峰。Tuistra 等发现多晶石墨 1350 cm^{-1} (D 线) 和 1580 cm^{-1} (G 线) 的吸收强度比 ($R = I_D/I_G$) 与碳材料的石墨化有效结晶度成反比^[12]。Sato 用 R 值比较了锂离子电池负极碳材料的石墨化程度^[13]。该方法也可以用来比较纳米碳管的石墨化程度,纳米碳管 A 和纳米碳管 B 的 R 值分别为 1.2 和 0.7,说明纳米碳管 B 的石墨化程度比 A 的要高。另外纳米碳管 A 在 1620 cm^{-1} 还有一个吸收峰,主要是由于石墨层与嵌入层之间的键合引起的^[14],是石墨层还没有相互接近时的一阶嵌入化合物特有的吸收线。间隙碳原子键合的石墨层的振动导致了 1620 cm^{-1} 吸收线的出现^[15,16]。因此,纳米碳管 A 的 1620 cm^{-1} 峰可以认为是由于间隙碳原子所引起的,这与 HRTEM 和 XRD 分析结果是相一致的。

3.2 纳米碳管的电化学贮锂性能

图 5 为纳米碳管电极第一次电化学嵌脱锂电位曲线。纳米碳管在第一次电化学嵌锂过程中, 在 0.8 V 附近出现一个明显的电位平台, 这是由于电解质分解和在碳表面形成固体电解质中间相所引起的^[17]。在随后的锂脱出过程中, 纳米碳管 A 和纳米碳管 B 的容量分别为 640 和 282 mAh/g。其中纳米碳管 A 的容量大大超过了碳的理论容量 372 mAh/g。有关研究认为锂可以进入乱层石墨^[18]、微孔^[19]和石墨层边缘^[20]等位置而使其贮锂容量大于理论容量。因此, 纳米碳管 A 具有比理论容量高的贮锂容量的主要原因是由于纳米碳管 A 也存在大量的缺陷, 如乱层石墨和微孔等。但是纳米碳管电化学贮锂过程中存在较大的电位滞后, 即锂在 0.25 V 以下嵌入, 在高于 1V 下脱出。Dahn 认为电位滞后是由于碳材料中含氢有关^[21]。但元素分析表明纳米碳管 A 和 B 的 H/C 比分别仅为 0.08 和 0.02, 比含氢碳中氢的含量要少得多^[22,23]。因此, 电位滞后主要是由于间隙碳原子引起的^[15,16]。间隙碳原子与石墨层碳原子存在相互的键合作用, 当锂扩散到间隙碳原子附近, 锂的 2s 电子部分转移给间隙碳原子, 而引起间隙碳原子和石墨层碳原子相对位置的变化。这个过程需要进行一定的活化能^[15,16]。纳米碳管 B 电位滞后机理目前不是很清楚, 可能与纳米碳管的结构有关。如果采用短的纳米碳管作为锂离子电池的负极材料有可能改善电位滞后效应, 因为短的纳米碳管更有利于锂在其中的扩散。

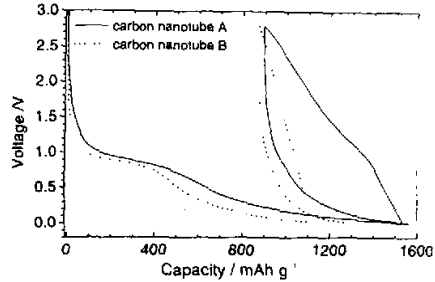


图 5 纳米碳管第一次电化学嵌/脱锂电位曲线 (20 mA/g, 25℃)

Fig. 5 The potential profile of the first electrochemical insertion/extraction and subsequent insertion of lithium of carbon nanotubes (20 mA/g, 25℃)

3.3 温度和电流密度对纳米碳管电化学贮锂容量的影响

图 6 是不同温度下纳米碳管电极电化学嵌脱锂电位曲线, 其电化学贮锂容量随温度的升高而增加。温度对纳米碳管贮锂容量影响的测量结果列于表 1, 在 55℃ 纳米碳管 A 的贮锂容量是室温时 (25℃) 的 166%, 而纳米碳管 B 在 55℃ 时的贮锂容量是室温下的 139%。假定由于温度的变化对电解质的电导率和锂在液相及固相的扩散能力变化而引起的电化学性能的变化是一致的。那么对于纳米碳管 A, 由于锂在嵌脱过程中引起间隙碳原子 - 石墨层碳原子相互作用和相对位置的变化过程需要克服一定的能量^[15,16], 温度的升高有利于它的进行。因此, 温度对纳米碳管 A 的电化学贮锂容量的影响程度要比对纳米碳管 B 的影响程度要大。表 2 是室温下纳米碳管 A 和纳米碳管 B 在不同充放电电流密度下的贮锂容量。表 2 说明随着充放电电流密度的增加, 纳米碳管 A 的贮锂容量比纳米碳管 B 的下降的更快, 在 80 mA/g 电流密度下, 纳米碳管 A 和纳米碳管 B 的贮锂容量分别为其 20 mA/g 电流密度下的 63% 和 69%, 说明纳米碳管 A 的大电流放电性能不如纳米碳管 B 的好。假定由于电流密度的增加对辅助电极锂箔和系统的浓差极化影响是基本一致的。那么这种纳米碳管的不同电流密度充放电特性主要是由于在锂的嵌脱过程中, 纳米碳管 A 结构中的间隙碳原子和石墨层碳原子之间相互作用和相对位置的变化需要一个能量的变化过程^[15,16], 限制了大电流密度充放电过程的顺利进行。

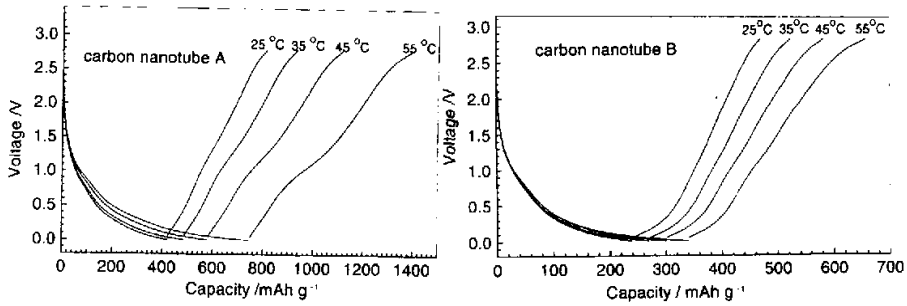


图 6 不同温度下纳米碳管电化学嵌/脱锂电位曲线

Fig. 6 The potential profile of the first electrochemical insertion/extraction and subsequent insertion lithium of carbon nanotubes at different temperatures at 40 mA/g

表 1 温度对纳米碳管电化学贮锂容量的影响

Table 1 The influence of temperature on the electrochemical storage lithium capacity of carbon nanotubes (charge/discharge current density is 40 mA/g)

Temperature/°C	25	35	45	55
Capacity of CNTs A/mAh g ⁻¹	391	449	534	648
Capacity of CNTs B/mAh g ⁻¹	229	252	282	318

表 2 充放电电流密度对纳米碳管电化学贮锂容量的影响

Table 2 The influence of charge/discharge current density on the electrochemical storage lithium capacity of carbon nanotubes at room temperature

Current density/mA g ⁻¹	20	40	60	80
Capacity of CNTs A/mAh g ⁻¹	520	421	362	326
Capacity of CNTs B/mAh g ⁻¹	270	227	201	186

3.4 纳米碳管的充放电循环稳定性

图 7 是纳米碳管电极的电化学贮锂容量随充放电循环次数的变化。对于纳米碳管 A, 在前几次充放电循环中容量下降较快, 第 5 次的贮锂容量比第 1 次下降了 21%, 随后基本保持在 400 ~ 380 mAh/g。40 次循环后, 其电化学贮锂容量仅为初始容量的 58%。而纳米碳管 B 的容量下降较小, 40 次充放电后其容量为初始容量的 86%。表明纳米碳管 B 的充放电循环稳定性比纳米碳管 A 的更好。这主要是由于纳米碳管 B 的石墨化程度较高, 结构比较规则, 充放电循环过程中结构比较稳定。而纳米碳管 A 微观结构中存在较多的缺陷, 在充放电循环过程中这些缺

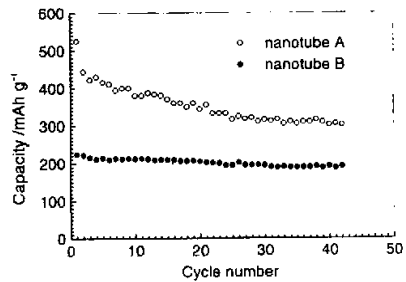


图 7 纳米碳管电化学嵌/脱锂充放电循环稳定性

Fig. 7 Electrochemical storage lithium capacities as a function of cycle number for carbon nanotubes charge/discharge current density of 40mA/g and room temperature

陷的结构稳定性较差,降低了电极的充放电循环稳定性。

4 结 论

用催化热解碳氢气的方法制备了多层纳米碳管,并用 TEM、HRTEM、XRD 和拉曼光谱研究了纳米碳管的微观结构。发现纳米碳管的不同结构对其电化学贮锂性能有较大的影响。石墨化程度低的碳纳米管结构中存在大量的微观缺陷,如间隙碳原子引起的石墨层曲折和乱层石墨及微孔的存在等。这种具有大量缺陷存在的纳米碳管的电化学贮锂容量远大于碳材料的理论贮锂容量(372 mAh/g)。其原因是锂可以嵌入这些缺陷结构中。但间隙碳原子的存在引起了电化学嵌脱锂较大的电位滞后,也影响了纳米碳管电极的温度特性和大电流放电性能。而且,这种结构缺陷在充放电循环中是不稳定的,相应地其电化学循环稳定性的较低。石墨化度高的纳米碳管电化学贮锂容量较低,但其结构上的规整具有较好的稳定性,改善了电极的充放电循环稳定性。

参 考 文 献

- [1] Iijima S. *Nature*, 1991, **354**: 56
- [2] Collins P G, Zettl A, Bando H, Thess A, Smalley R E. *Science*, 1997, **278**: 100
- [3] Tans S J, Devoret M H, Dal H, Thess A, Smalley R E, Geerlings L J, Dekker C. *Nature*, 1997, **386**:474
- [4] Che C L, Lakshmi R B, Fisher E R, Martin C R. *Nature*, 1998, **393**: 346
- [5] Che C L, Lakshmi R B, Martin C R, Fisher E R. *Langmuir*, 1999, **15**: 750
- [6] Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A, King C H, Bethune D S, Heben M J. *Nature*, 1997, **386**: 377
- [7] Saito Y, Yoshikawa T, Bandow S, Tomita M, Hayashi T. *Phys. Rev. B*, 1993, **48**: 1907
- [8] Nalimova V A, Skovsky D E, Bondarenko G N, Alvergt - Gaucher H, Bonnamy S, Beguin F. *Synthetic Metals*, 1997, **88**: 89
- [9] Frackowiak E, Gautier S, Gaucher H, Bonnamy S, Beguin F. *Carbon*, 1999, **37**: 61
- [10] Lachter J and Bragg R H. *Phys. Review B*, 1986, **33**: 8903
- [11] Abrahamson J and Maclagan R G A. *Carbon*, 1984, **22**: 291
- [12] Tuinstra F and Koenig J L. *J. Chem. Soc.*, 1970, **53**: 1126
- [13] Sato H, Sato N, Asahina H, Yamaguchi S, Mori S. *Denki Kagaku*, 1998, **66**: 1253
- [14] Dresselhaus M S and Dresselhaus G. *Adv. Phys.*, 1981, **30**: 290
- [15] Wang C S, Wu G T, Zhang X B, Qi Z P, Li W Z. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145**: 2751
- [16] Wang C S, Wu G T, and Li W Z. *J. Power Sources*, 1998, **76**: 1
- [17] Fong R, Sacken U, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**: 2009
- [18] Zheng T, Lu Y, Fuller E W, Tseng S, Sacken U, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**: 2581
- [19] Tokumitsu K, Mabuchi A, Fujimoto H, Kasuh T. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**: 2235
- [20] Zheng T, Mckinnon W R, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**: 2137
- [21] Dahn J R, Zheng T, Liu Y, Xue J S. *Science*, 1995, **270**: 590
- [22] Inaba M, Yoshido H, Ogumi Z. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**: 2572
- [23] Xiang H Q, Fang S B, Jiang Y Y. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**: L187

Characteristics of Electrochemical Insertion Lithium of Carbon Nanotubes*

Chen Weixiang^{***}, Wu Guotao^b, Wang Chunsheng^c,
Yang Hangsheng^a, He Peimo^b, Zhang Xiaobin^c, Xu Zhude^a, Li Wenzhu^b

(*a. Department of Chemistry, b. Department of Physics, c. Department of
Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Yang Yong

(*State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surface,
Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005*)

Abstract The microstructure of the carbon nanotubes were characterized by means of transmission electron microscope, high-resolution transmission electron microscope, X-ray diffraction and Raman spectra. The effects of the microstructure on their properties of electrochemical insertion were investigated. The carbon nanotube, which prepared by catalytic decomposition of acetylene using iron nanoparticles as catalyst, showed a low degree of graphitization. There were large amount of the defects such as wrinkled graphite sheets, interstitial carbon atoms, unorganized graphitic structure and microcavities in this nanotube and lead to a higher specific capacity, which is 640mAh/g at first cycle. But the defect structure resulted in a low cycling stability. After 40 cycles, its capacity was degraded to 58% of the original one. The carbon nanotube, which prepared by the pyrolysis of ethylene catalyzed by iron oxide nanoparticules, showed a high degree of graphitization and a rule microstructure. The well-graphitized carbon nanotube exhibited a low electrochemical storage lithium capacity, which is 282mAh/g at first cycle. But it showed a good cycling stability. After 40 cycles, the capacity maintained 86% of the original capacity. The influences of the temperature and charge/discharge current densities on their electrochemical storage lithium capacities were also discussed.

Key words Carbon nanotubes, Lithium ion rechargeable battery, Negative materials, Electrochemical storage lithium

* Project supported by the Natural Science Found of Zhejiang province (No.200053) and Open Found of State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surface in Xiamen University.

** To whom correspondence should be addressed.