

# 巴基管嵌锂电极性能的研究

吴国涛\* 王春生 齐仲甫 李文铸

(浙江大学物理学系 杭州 310027)

**摘要** 用化学气相沉积(CVD)法制备的巴基管作为锂离子电池的负极活性物质可以达到 700 mAh/g 的容量,远超过了石墨嵌锂化合物理论容量(372 mAh/g). CVD 巴基管电极经 20 次充放电循环后,放电容量保持率为 65.3%. 尽管 CVD 巴基管电极初次充放电效率低(42.6%),但经表面镀铜修饰后,初次充放电效率可提高到 55.9%.

**关键词** 巴基管,化学气相沉积,锂离子电池,表面修饰

石墨、焦炭被认为是比较理想的锂离子电池负极材料. 石墨具有完整的晶体结构,其嵌锂化合物理论容量比较高(372 mAh/g),且嵌锂电位低且平坦,使锂离子电池具有高而平稳的工作电压;焦炭虽无平坦的嵌锂电位,但它与溶剂相容能力强,循环性能好,便于与正极匹配组成锂离子电池<sup>[1]</sup>. 巴基管(纳米碳管)为单层,或多层石墨层状结构卷曲而成的直径为纳米级的柱状结构. 实际的巴基管都具有缺陷,可以描述为有限的石墨层连续形成含有缺陷的部分同心管,只有少部分纳米碳管符合理想的对称无缝的圆柱形结构. 巴基管具有类似石墨的层状结构,其内部含有缺陷,使其层间距( $d_{002} = 3.4 \sim 3.5$  nm)大于石墨层间距 3.358 nm<sup>[2]</sup>,其嵌入锂量可能大于石墨. 本文研究了用化学气相沉积(CVD)法制备巴基管的电化学吸放锂的性能.

## 1 实验方法

巴基管的制备:巴基管制备采用化学气相沉积法,气体采用乙炔气和氢气,催化剂为纳米尺寸的铁粉,热解温度为 600 ~ 800 . 由透射电子显微镜观察可以估计出 CVD 巴基管的纯度达 90 % 以

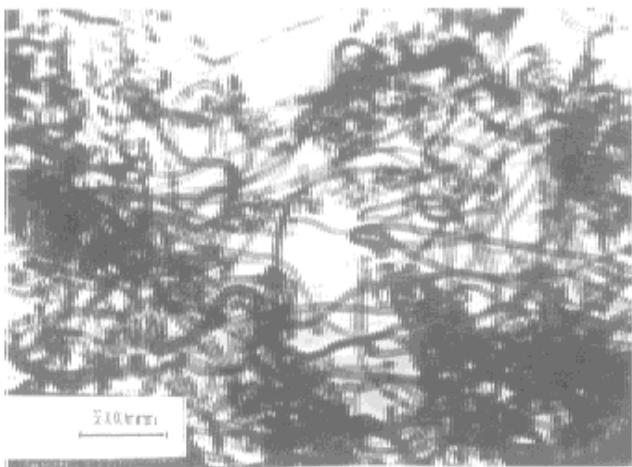


图1 CVD 巴基管的 TEM 照片

Fig. 1 The TEM image of carbon nanotubes produced by chemical vapour deposition

本文 1997-08-17 收到,1997-10-22 收到修改稿,国家自然科学基金资助项目

\* 通讯联系人

上,且管端基本为开口(见图 1).另对部分 CVD 巴基管进行了化学镀铜处理,经透射电子显微镜观察计算出镀上去的铜与巴基管的重量比为 1:1.5.

电化学性能的测定:巴基管电极采用泡沫镍为集电体,粘接剂为聚四氟乙烯(PTFE),电极活性物质(巴基管)与 PTFE 的重量比为 10:1.以巴基管电极为研究电极,锂金属片为对电极,1 mol/L  $\text{LiClO}_4$  的碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯(体积比 1:1)溶液为电解液,组成模拟电池.配置溶液、组装电池均在相对温度小于 1% 的氮气填充的手套箱中进行.电池的恒电流充放电测试在计算机控制的自动充放电测试仪上进行.巴基管电极的充放电特性测试条件上充放电电压范围为  $0.5 \times 10^{-2} \sim 2.8 \text{ V vs Li}$ ,充放电电流为 20 mA/g.焦碳电极、石墨电极的制备及充放电特性测试条件与巴基管电极相同.测试循环性能时,由于巴基管充放电电位存在比较大的滞后,巴基管采用充放电电压范围较大( $0.5 \times 10^{-2} \sim 2.5 \text{ V}$ ),而石墨、焦碳则采用常用的较小的电压范围( $0.5 \times 10^{-2} \sim 1.5 \text{ V}$ ),充放电电流巴基管、石墨、焦碳分别为 40 mA/g、10 mA/g、10 mA/g.

## 2 结果与讨论

### 2.1 巴基管电极的充放电特性

图 2、图 3 和图 4 分别表示巴基管电极、石墨电极和焦碳电极的第一、二次充放电曲线.巴基管的初次充电容量高达 1 645 mAh/g,但只能放出其中的 42.6% (700 mAh/g),见图 2.石墨、焦碳初次放电容量分别为 240 mAh/g、195 mAh/g,初次充放电效率分别为 68.6%、67.1%,见图 3、图 4.巴基管初次充放电效率低,这是由于巴基管最内层的孔径比较大(大约 5 nm 见图 1),电解液进入管腔内部还原,从而加大第一次循环的不可逆容量损失.

巴基管、石墨、焦碳初次充电中,在 0.8 V 附近都有一电位平台,该电位平台对应着电解液的电化学还原而形成固体电解质中间相(SEI)膜;在 0.5 V 以下巴基管、焦碳曲线倾斜,无平台出现,这与巴基管、焦碳存在缺陷,它们的层间距比石墨的层间距大有关<sup>[1,2]</sup>.第一次放电时,石墨放电电位曲线平坦,焦碳放电电位曲线倾斜,二者在 1.5 V 以上曲线陡直,容量很少;而巴基管在 1 V 附近出现一小平台且 1.5 V 以上容量很多,表明 CVD 巴基管吸放锂电位滞后比较大.巴基管充放电特征不同于石墨、焦碳,而与含氢热解碳相似<sup>[3]</sup>,所以其嵌锂机理不同于石墨、焦碳,而与含氢热解碳相似.我们制备的巴基管中含有氢元素,因为在氢气氛下形成巴基管的开口处存在 C-H 键,并且正是这些 C-H 键使巴基管成开口状<sup>[4]</sup>.锂被可逆地束缚在氢元素附近,提高了巴基管的容量,但也使充、放电之间存在较大的电位滞后<sup>[3]</sup>.

第二次充电时,巴基管、石墨、焦碳电极 0.8 V 附近的平台消失,这是由于 SEI 膜是锂离子的导体和电子的绝缘体,当碳电极被 SEI 膜覆盖时,有机电解液的还原反应就中止了,而锂离子却能逆的嵌入脱出.第二次放电时,巴基管电极在 1 V 附近的放电平台减少较多,表明在第一次放电时氢元素部分损失了.

### 2.2 巴基管电极的循环性能

从巴基管电极 20 次充放电循环(见图 5)可以看出第 2 次放电容量(444 mAh/g)比初次放电容量(525 mAh/g)减少很多,第 20 次放电容量为 344 mAh/g,容量保持率为 65.3%.与石墨、焦碳相比(见表 1),巴基管容量保持率比焦碳、石墨略低.

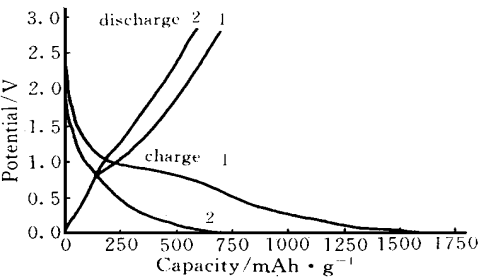


图 2 巴基管第 1、2 次充放电曲线图

Fig. 2 Charge and discharge curves for a carbon nanotubes anode at first and second cycles

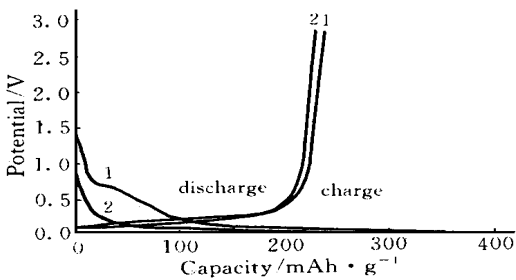


图 3 石墨第 1、2 次充放电曲线图

Fig. 3 Charge and discharge curves for a graphite anode at first and second cycles

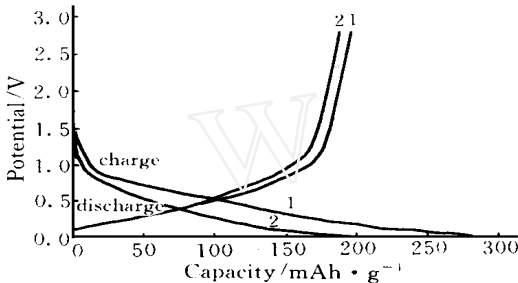


图 4 焦碳第 1、2 次充放电曲线图

Fig. 4 Charge and discharge curves for a coke anode at first and second cycles

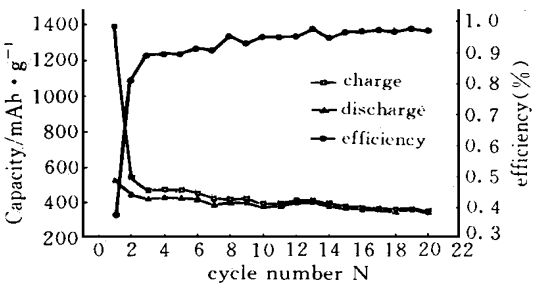


图 5 巴基管前 20 次循环容量、效率图

Fig. 5 Capacity, charge/ discharge efficiency vs cycle number for a carbon nanotube anode

表 1 巴基管与石墨、焦碳循环性能比较表

Tab. 1 Comparison of cycling behaviors for carbon nanotube , graphite and coke

		第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 10 次	第 20 次
石墨	充电容量 mAh/ g	426	339	318	236	
	放电容量 mAh/ g	284	281	273	223	
	充放效率 %	66.7	82.9	85.9	94.5	
	容量保持率 %	100	98.9	96.1	78.5	
焦碳	充电容量 mAh/ g	307	211	191	162	150
	放电容量 mAh/ g	200	185	174	158	148
	充放效率 %	65.2	87.7	91.1	97.5	98.7
	容量保持率 %	100	92.5	87.0	79.0	74.0
巴基管	充电容量 mAh/ g	1390	548	474	400	355
	放电容量 mAh/ g	525	444	422	380	343
	充放效率 %	37.8	81.0	89.0	95.0	96.6
	容量保持率 %	100	84.6	80.4	72.4	65.3

\* 充放效率 =  $\frac{\text{放电容量}}{\text{充电容量}} \times 100\%$       容量保持率 =  $\frac{\text{本次放电容量}}{\text{初次放电容量}} \times 100\%$

### 2.3 巴基管电极的表面修饰

巴基管电极的缺点是第一次充放电循环时,充放电效率低,且充、放电过程中存在较大的电位滞后.为了减少巴基管电极第一次循环的不可逆容量损失,我们在巴基管表面进行了镀铜修饰.镀铜 CVD 巴基管的充放电电流为 7 mA/g (相对巴基管的充放电电流折算为 17.5 mA/g),充放电电位范围为  $0.5 \times 10^{-2} \sim 2.8$  V vs Li,第一次充放电循环中充放效率为 55.9%,比未镀铜时有较大提高,见图 6.镀铜巴基管与未镀铜巴基管比较,充电时 1.5~1.0 V 附近出现一个电位平台,放电时 2.3~2.5 V 附近多出现一个电位平台.这是由于制备镀铜巴基管电极过程中,镀上的铜反应活性很高,部分多孔状的铜在空气中被氧化,锂在氧化铜中插入、脱出所致<sup>[5]</sup>.若认为 2.3~2.5 V 为氧化铜放电,其余为巴基管放电,氧化铜放电容量为 233 mAh/g,巴基管放电容量为 750 mAh/g.根据氧化铜理论容量 670 mAh/g<sup>[5]</sup>,可知镀上的铜中有 34.8% (重量比) 氧化成氧化铜.

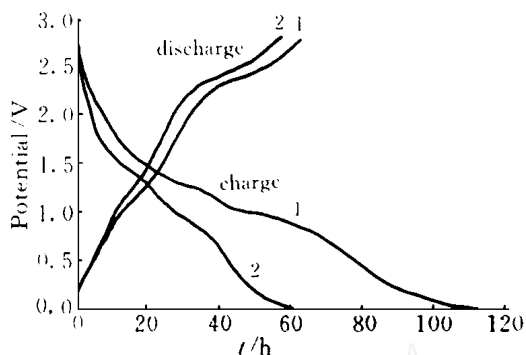


图 6 镀铜巴基管第 1、2 次充放电曲线图

Fig. 6 Charge and discharge curves for a carbon nanotube anode modified by copper at first and second cycles

### 3 结 论

(1) CVD 巴基管电极可以放出 700 mAh/g 的容量,超过了石墨嵌锂化合物理论容量 372 mAh/g.但由于 CVD 巴基管的端部开口处含有氢,引起充、放电电位存在较大的滞后.

(2) CVD 巴基管电极循环性能良好,经 20 次充放电循环后,放电容量仍可保持在第一次放电容量的 65.3%.

(3) CVD 巴基管电极初次充放电效率低(42.6%),但经表面镀铜修饰后,初充放电效率提高到 55.9%.

## Lithium Insertion in Carbon Nanotubes

Wu guotao\* Wang chunsheng Qi zhongfu Li wenzhu

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

**Abstract** Carbon nanotubes were produced by chemical vapour deposition (CVD) of acetylene under hydrogen gas. The reversible specific capacity of carbon nanotubes is up to 700 mAh/g, much higher than the theoretical specific capacity of graphite (372 mAh/g). After twenty charge/discharge cycles, the discharge capacity of carbon nanotube anode still maintains 65.3% of

its original discharge capacity . Besides , the charge/ discharge efficiency of carbon nanotube in the first charge/ discharge cycle was found to improve from 42. 6 % up to 55. 9 % by coating carbon nanotubes with copper.

**Key words** Carbon nanotube ,CVD ,Lithium ion battery ,Copper coating

## References

- 1 Fong R ,Sacken Ulrich von ,Dahn J R . Studies of lithium intercalation into carbons using nonaqueous electrochemical cells. J. Electrochem. Soc. ,1990 ,137 :2009
- 2 Saito Y ,Yoshikawa T ,Inagaki M. Growth and structure of graphitic tubules and ployhedral particles in arc - discharge. Chem. Phys.lett. 1993 ,204 :277.
- 3 Dahn J R. ,Tao Zheng ,Yinghu Liu ,J . S Xue. Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials. Science ,1995 ,270 :590.
- 4 Wang X K,Lin X W ,Meslch M et al . The effect of hydrogen on the formation of carbon nanotubes and fullerenes .J. Mater. Res. ,1995 ,10 :1977.
- 5 Podhajecky P ,Scrosati b. Copper oxide cathodes for lithium organic electrolyte batteries. J. Power Sources ,1985 ,16 :309