

1998-08-28

Lithium Insertion in Carbon Nanotubes

guotao Wu

chunsheng Wang

zhongfu Qi

wenzhu Li

Recommended Citation

guotao Wu, chunsheng Wang, zhongfu Qi, wenzhu Li. Lithium Insertion in Carbon Nanotubes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1998 , 4(3): Article 10.

DOI: 10.61558/2993-074X.2704

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol4/iss3/10>

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.

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^[1]. 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($d_{002} = 3.4 \sim 3.5 \text{ nm}$)大于石墨层间距 3.358 nm ^[2],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.

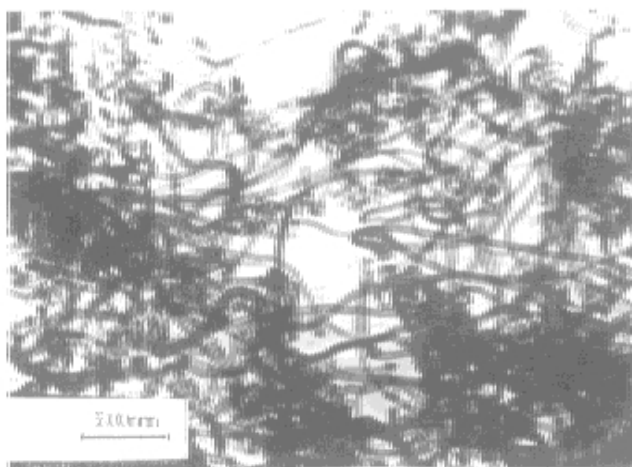


图1 CVD巴基管的TEM照片

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

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 $600 \sim 800$. 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

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 LiClO₄ 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 × 10⁻² ~ 2.8 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 × 10⁻² ~ 2.5 V),而石墨、焦碳则采用常用的较小的电压范围(0.5 × 10⁻² ~ 1.5 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^[1,2].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^[3],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^[4].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^[3].

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 1V 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.

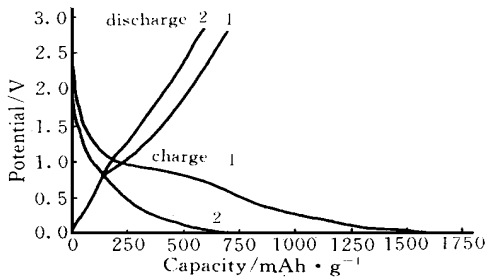


图 2 巴基管第 1、2 次充放电曲线图

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

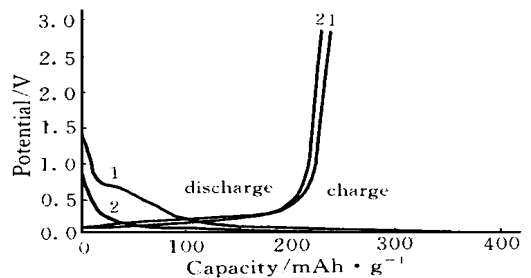


图 3 石墨第 1、2 次充放电曲线图

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

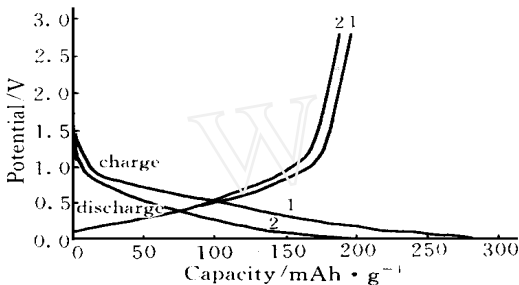


图 4 焦碳第 1、2 次充放电曲线图

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

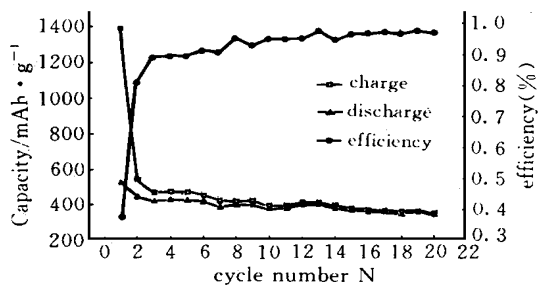


图 5 巴基管前 20 次循环容量、效率图

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^[5].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^[5],可知镀上的铜中有 34.8% (重量比) 氧化成氧化铜.

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%.

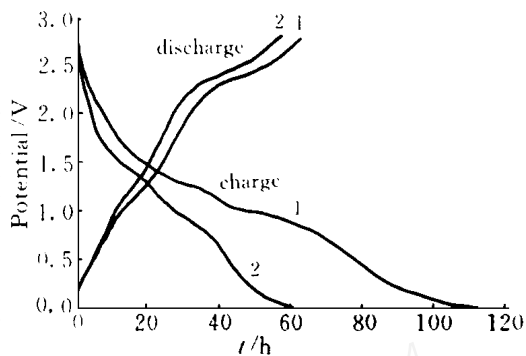


图 6 镀铜巴基管第 1、2 次充放电曲线图

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

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 polyhedral 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 ,Mesch 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