

碳纳米管制备温度对其嵌锂性能的影响

吴国涛 陈茂惠 朱光明 尤金跨 林祖赓*

(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 本文利用 XRD 和 RAMAN 等方法对甲烷在 500~700℃范围催化裂解制备的碳纳米管结构进行了表征,同时考察了其电化学嵌锂性能。结果表明碳纳米管的制备温度对其锂嵌入脱出电位、可逆容量和充放电循环性能均有显著的影响,并且其嵌锂机理类似于低温热解碳(低于 1000℃)。

关键词 碳纳米管 催化裂解 甲烷 锂离子电池

Effects of Preparation Temperatures on Lithium Insertion Properties of Carbon Nanotubes

WU Guotao, CHEN Maohui, ZHU Guangming, YOU Jinkua, LIN Zugeng

(Dept. of Chemistry & State Key Lab. for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen Univ., Xiamen 361005)

Abstract In the present work, carbon nanotubes were produced by catalytic decomposition of methane at low temperature range (500~700℃) on Ni-catalysts. Structures and lithium insertion properties of these carbon nanotubes were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and electrochemical measurements, respectively. The results showed that preparation temperatures of carbon nanotubes have remarkable effects on both specific capacity and cycle life. The mechanism of lithium insertion into carbon nanotubes is similar to that of carbon produced by the pyrolysis of hydrocarbon below 1000℃.

Key words Carbon nanotube, Catalytic decomposition, Methane, Lithium ion batteries

锂离子电池是近年发展起来的一种新型电池,它的正极采用高电位的过渡金属氧化物,负极大多采用具有特殊结构的碳材料,通过锂离子在两极的嵌入和脱出来贮存和释放电能。它具有电压高、能量密度大、自放电小、循环寿命长、无污染、无记忆效应等优点,可以适应不同范围多层次绿色能源的需要。

催化裂解甲烷制备的碳纳米管是由多层具有类石墨片状结构的同心、等径及中空圆锥形的面叠合而成,类石墨层面取向与管轴倾斜^[1,2]。这种特殊的微观结构使得锂离子的嵌入深度小,过程短,有大量的嵌锂空间。而且碳纳米管的高空隙率为有机溶剂分子的迁移提供了自由空间,使电极在大电流下充放电情况下极化程度小,可逆容量高,循环寿命长。甲烷催化裂解制备的碳纳米管这种优异结构使得它非常有希望成为新一代锂离子电池的负极材料。本文研究了碳纳米管制备温度对其嵌锂性能的影响。

1 实验

1.1 碳纳米管的制备

吴国涛 男, 29 岁, 博士, 主要从事锂离子电池碳负极材料研究。 *联系人
福建省自然科学基金(E0010002)资助
2001-04-22 收稿, 2001-06-11 修回

碳纳米管的制备按文献^[3]方法进行:将硝酸镍、硝酸镁、柠檬酸按物质的量之比 1:1:2 配成溶液,减压真空烘干,再于 700℃下空气气氛中灼烧 5 h,得到粉末状催化剂前驱体。反应装置是一个水平放置的管式电炉内放一内径为 5cm 的石英管(长 140 cm)。取 20mg 催化剂前驱物置于石英舟内,放在反应器的恒温区内,在氢气气氛下缓慢升温还原,到达反应温度后稳定 10min,然后以 50mL/min 流速导入纯甲烷原料气,反应 2h 后自然冷却至室温,收集样品。经一定浓度硝酸处理、洗涤、烘干等步骤即可获得纯度为 95%以上的碳纳米管。

1.2 X 射线衍射和 Raman 表征

反应产物在 RigakuD/Max-C 型 X 射线衍射仪上进行 XRD 测试, CuK α ($\lambda=0.15406\text{nm}$)为辐射源,扫描速度 8°/min。微晶尺寸由 Bragg 公式 $d=\lambda/2\sin \theta$ 和 Scherrer 公式计算, $L=K\lambda/b\cos \theta$, 计算 d_{002} 、 L_c 用 002 峰参数, 计算 L_a 用 110 峰参数, λ 为 X 射线波长, θ 为衍射峰角度, b 为衍射峰半峰宽, 常数 K 计算 L_c 时为 0.9, 计算 L_a 时为 1.84。

用 LABRAM 激光拉曼共焦显微拉曼谱仪(法国 Dilor SA)对碳纳米管进行了拉曼散射研究,所用激光为由氩离子激光器产生的波长为 514.5 nm 的激光,功率为 30 mW。

1.3 电化学性能测试

将碳纳米管和 PTFE 按一定比例碾压成膜,并与金属集流体压制成电极,在 120℃ 下真空干燥 12h 以上。碳纳米管电极为研究电极,金属锂为对电极和参比电极, 1mol·L⁻¹ LiPF₆ 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。电池的装配均在 Mbraune100G 型氩气保护的手套箱内完成,水份含量小于 5×10^{-6} 。恒电流充放电实验是在计算机控制的 Arbin BT-2043 测试仪上进行,充放电范围在 0.005~3.000 V 之间进行,电流密度为 40 mA/g。

2 结果与讨论

从图 1 的 500℃、600℃和 700℃制备的碳纳米管的 XRD 图可知碳纳米管 XRD 谱图与石墨的相近,但特征衍射峰宽化,表明其长程有序度较石墨的低。500℃、600℃和 700℃制备的碳纳米管的 d_{002} 值分别为 0.3449nm、0.3415nm 和 0.3408nm,随着制备温度增加,碳纳米管的 d_{002} 值减小,说明碳纳米管中微晶排列的有序度增加。

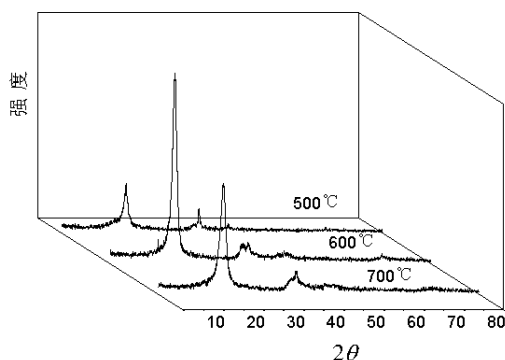


图 1 500℃、600℃和 700℃制备的碳纳米管的 X 射线衍射图

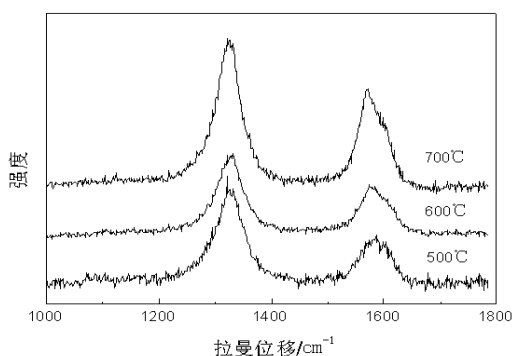


图 2 500℃、600℃和 700℃制备的碳纳米管拉曼光谱

和 X 射线衍射相结合,拉曼光谱也是碳材料结构分析的有效方法。用拉曼光谱对碳纳米管的结构进行研究已有报导^[4~6]。Tuistra 等^[4]发现多晶石墨 D 线和 G 线的散射强度比($R=I_D/I_G$)

与平行石墨面方向的有效结晶度成反比, L_a 可由经验公式 $L_a = 4.4/R$ (单位为 nm)。多壁碳纳米管的拉曼光谱有 1330cm^{-1} 和 1580cm^{-1} 两个散射峰^[5,6], 相应于多晶石墨的 D 线和 G 线, 然而两者在相对强度、能量、峰宽等方面还存在着细小差别。图 2 所示为 500°C 、 600°C 和 700°C 碳纳米管拉曼光谱。碳纳米管拉曼光谱 1330cm^{-1} 和 1580cm^{-1} 两个散射峰强度比 (即 R 值) 随制备温度增加而减小, 分别为 2.06, 1.63, 1.53, 反映了微晶 L_a 值增大。从以上的 XRD 和 RAMAN 结果表明, 随碳纳米管制备温度增加, 其石墨化程度提高了, 可能对其嵌锂性能产生影响。

图 3 为 500°C 、 600°C 和 700°C 制备温度下的碳纳米管电极的首次放电和随后的充放电曲线。样品的第一次放电曲线都在 0.8V 左右出现一个平台, 这是由于电解质的分解和在碳表面形成的固体电解质中间相 (SEI) 膜。由于 SEI 膜是锂离子的导体和电子的绝缘体, 当电极所有可利用的表面都被 SEI 膜覆盖时, 有机电解液的不可逆还原反应就中止了, 而锂离子却能可逆的嵌入脱出。碳纳米管由于比表面很大, 有机电解液的不可逆还原反应引起的不可逆容量损失很大, 所以第一次充放电效率较低, 在以后的充放电循环中效率就很高了, 第二次循环超过 95%, 第三次循环以后就接近 100%。从图 3 还可见碳纳米管的制备温度对其锂嵌入脱出电位和可逆容量均有相当大的影响。在相同的电流密度下, 随着碳纳米管的制备温度的增加, 第一循环可逆容量逐渐减小, 从 $293\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (500°C 样品) 到 $252\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (600°C 样品) 到 $202\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (700°C 样品)。同时锂离子在碳纳米管中的可逆脱出的电位也不尽相同。 500°C 样品的充放电曲线, 显示出有电位滞后现象, 有部分锂在低电位下嵌入, 而脱出则在 1V 左右。 600°C 样品嵌入脱出电位低且电位平台平坦。 700°C 样品电位曲线与 600°C 样品类似。

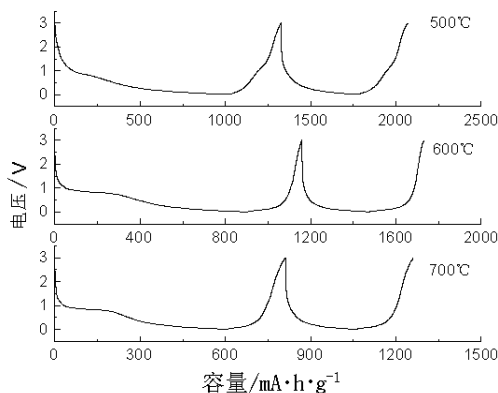


图 3 500°C 、 600°C 和 700°C 制备的碳纳米管的充放电曲线图

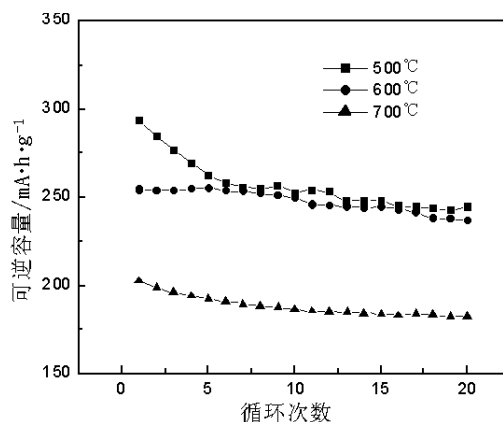


图 4 三种样品的循环性能

另外, 碳纳米管的制备温度对其充放电循环性能也有显著的影响。从图 4 可以看出, 500°C 样品在前几次循环中, 可逆容量下降很快, 随后保持在 $250\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 经过了 20 次充放电, 样品只保持了初始容量的 83.5%。而 600°C 、 700°C 样品的可逆容量只是略有下降, 经过 20 次充放电, 600°C 样品容量下降到其初始容量的 93.7%, 700°C 样品容量下降到其初始容量的 90.7%。

实验结果表明随着碳纳米管制备温度增加, 石墨微晶片层 d_{002} 值减小, 微晶片层平面 L_a 值增大, 碳纳米管的可逆嵌锂容量则逐渐下降。据此, 笔者认为其嵌锂机理类似于吴宇平、相红旗等提出的低温热解碳 (低于 1000°C) 嵌锂机理^[7~10], 锂不仅可以嵌入石墨微晶片层之间, 还可

以嵌入到石墨微晶的边缘及表面, 当降低碳纳米管制备温度时, 晶粒变小, 微晶的比表面增大, 嵌在边缘及表面的锂开始增多, 带来了额外的容量, 导致可逆容量增加。而 500℃样品由于制备温度很低, 所以石墨片层存在很多缺陷, 导致它的 d_{002} 值与 600℃和 700℃样品相差非常大。500℃样品石墨片层的缺陷可能与锂存在很强的相互作用, 使其充放电曲线出现电位滞后现象; 也正因为其石墨片层间存在很多缺陷, 导致其结构的不稳定, 使其在充放电循环中可逆容量下降很快。

3 结论

随着碳纳米管制备温度增加, 碳纳米管的 d_{002} 值逐渐减小, 500℃、600℃和 700℃制备的样品分别为 0.3449nm、0.3415nm 和 0.3408nm; 微晶片层平面 L_a 值增大; 碳材料的可逆容量则逐渐下降, 500℃、600℃和 700℃制备的样品分别为 293 mA·h g⁻¹、252 mA·h g⁻¹ 和 202 mA·h g⁻¹。同时锂离子在碳纳米管中的可逆脱出的电位也有显著变化, 500℃样品的充电电位平台倾斜, 有部分锂在低电位下嵌入, 而脱出则在 1.0V 左右, 600℃、700℃样品嵌入脱出电位低且电位平台平坦。笔者认为锂不仅可以嵌入石墨微晶片层之间, 还可以嵌入到石墨微晶的表面及边缘, 锂与微晶表面及边缘的缺陷之间复杂的相互作用导致了充放电曲线上的电位滞后现象。

参考文献

- [1] 陈 萍, 王陪峰, 林国栋 等. 高等学校化学学报, 1995, 16(11):1783~1784.
- [2] 陈 萍, 张鸿斌, 林国栋 等. 1998, 19(5):765~769.
- [3] 陈 萍, 张鸿斌, 林国栋 等. CN:1157256A, 1997.
- [4] Tuinstra F, Koenig J L. J. Chem. Phys., 1970, 53:1126~1130.
- [5] Kastner J, Pichler T, Zandbergen H et al. Chem. Phys. Lett., 1993, 221:53.
- [6] Hiura H, Ebbesen T W, Tanigaki K. Chem. Phys. Lett., 1993, 202:509~512.
- [7] 吴宇平, 方世璧, 江英彦. 化学通报, 1998, (4):15~19.
- [8] 相红旗, 方世璧, 江英彦. 科学通报, 3235~3241.
- [9] Xiang H Q, Fang S B, Jiang Y Y. J. Electrochem. Soc., 1997, 144:L187~190.
- [10] Tokumitsu K, Mabuchi A, Fujimoto H. J. Electrochem. Soc., 1996, 143:2235~2239.