

# 碳纳米管的水热-模板合成及在锂离子电池中的应用

冯红彬<sup>1,2</sup>, 温珍海<sup>1,2</sup>, 李景虹<sup>2</sup>

(1. 中国科学院研究生院化学与化工学院, 北京 100039; 2. 清华大学化学系, 北京 100084)

**摘要** 结合模板技术与水热法合成了具有管端开口结构的碳纳米管. 采用 X 射线衍射与电镜对该碳纳米管进行了结构与形貌的表征. 电化学测试结果表明, 相对于气相沉积法合成的多壁碳纳米管, 该方法合成的碳纳米管具有更高的比容量和更好的循环性能.

**关键词** 碳纳米管; 锂离子电池; 负极材料

**中图分类号** O646

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2010)03-0588-04

自从 1990 年锂离子电池被研制成功并实现商品化<sup>[1]</sup>以来, 由于其具有电压高、比能量高、无记忆效应和无环境污染等特点而得到广泛应用<sup>[2,3]</sup>. 碳材料是最早成功实现商业化的锂离子电池负极材料, 具有原材料丰富、低化学电势、廉价、无毒和在空气中稳定等优点<sup>[4~8]</sup>. 例如, 石墨在与锂反应时具有十分平稳的充放电平台, 可逆性较好. 尽管碳材料较好地解决了电池安全性问题, 但其比容量较低(理论容量 392.2 mA·h/g). 目前一些高容量碳材料的不可逆容量大, 无法满足高比能电池的需要.

碳纳米管的管径为纳米级尺寸, 管与管之间相互交错的缝隙也是纳米数量级. 这种特殊的微观结构具有优越的嵌锂特性, 锂离子不仅可嵌入到管内, 而且可嵌入到管间的缝隙之中<sup>[9,10]</sup>. 碳纳米管还具有良好的导电性, 可以避免因电极材料的电阻极化对电池性能产生不利影响. 因此, 采用碳纳米管作为负极材料有利于提高锂离子电池的放电容量、循环寿命和改善电池的动力学性能. 由于碳纳米管具有众多优异的物理、化学和机械等性能, 因此, 探索碳纳米管基的新型合成方法并对其嵌锂性能研究具有重要意义和实用价值.

本文结合水热方法与模板技术, 获得了一种制备碳纳米管(CNTs)的简便方法, 与传统多壁碳纳米管(MWNTs)相比, 所制备的 CNTs 用作锂离子电池负极材料具有更高的充放电容量和更为良好的循环性能.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

孔径为 200 nm、厚度为 60 μm 的阳极氧化铝模板(AAO)购自 Whatman 公司. 葡萄糖购自北京化学试剂公司; 高纯氩气购自北京特种气体有限公司, 其余试剂均为分析纯. 所有实验用水皆为 Mill-Q 高纯水. 用于对比实验的多壁碳纳米管(MWNTs)来自于清华大学化工系, 以 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为催化剂, 乙烯为碳源, 在纳米聚团床反应装置中制备而得<sup>[11]</sup>. MWNTs 首先经过 HNO<sub>3</sub> (体积分数 65% ~ 68%) 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (体积分数 95% ~ 98%) 的混合溶液(体积比 1:3)处理, 48 h 后过滤, 洗净, 然后用去离子水充分洗涤, 并于 100 °C 空气中烘干.

### 1.2 碳纳米管(CNTs)的制备

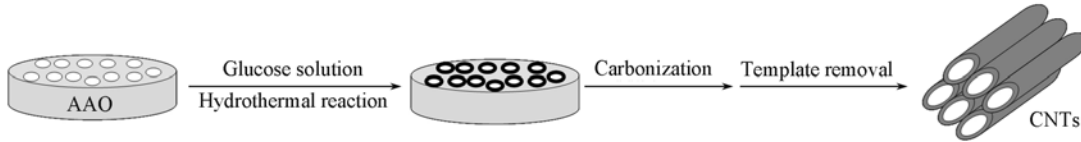
如 Scheme 1 所示, 将孔径为 200 nm 的阳极氧化铝(AAO)模板浸入在 25 mL 浓度为 0.5 mol/L 的葡萄糖溶液中约 30 min. 然后将其转入聚四氟乙烯内胆的不锈钢水热釜中, 在 180 °C 下反应 5 h. 待水

收稿日期: 2009-05-26.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20975060)资助.

联系人简介: 李景虹, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事电化学与电分析化学研究. E-mail: jhli@mail. tsinghua. edu. cn

热反应釜冷却后, 将 AAO 模板从反应釜中取出. 小心刮去其表面的黑色状物质, 将 AAO 模板放在高纯氩气保护的 900 °C 管式炉中热处理 3 h, 进行炭化处理. 最后, 用质量分数为 10% 的氢氟酸将 AAO 模板除去后即可制得 CNTs.



Scheme 1 Synthetic procedure to fabricate CNTs

### 1.3 材料结构形貌表征

产物的形貌表征在 JEM-2010F 透射电镜 (TEM) 及 JSM-7401F 场发射扫描电镜 (FESEM) 上进行, 电镜的工作电压为 200 kV. 产物的粉末 X 射线衍射 (XRD) 表征在德国 Bruker D8-advance X 射线衍射仪上进行, X 射线是单色的 Cu  $K\alpha$  辐射线 ( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ),  $2\theta$  扫描角度为  $10^\circ \sim 70^\circ$ , 步长为  $0.02^\circ$ .

### 1.4 锂离子电池的组装以及电化学测试

电池制作是按质量比 80: 10: 10 将电极活性材料 (MWNTs 或 CNTs)、乙炔黑和聚四氟乙烯 (PTFE) 混合, 用无水乙醇调成均匀的浆料, 用刮刀将其均匀涂敷于铝箔集电极上, 在  $130^\circ\text{C}$  下保持 8 h, 以除去其中的水分. 电化学测试采用两电极体系的模拟电池进行, 以相同直径的纯锂片为参比电极和对电极, 微孔聚丙烯 (Celgard-2402) 作为隔膜,  $1.0 \text{ mol/L LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC} + \text{DEC}$  (体积比为 1: 1: 1) 为电解液, 在充满氩气的手套箱中组装成模拟电池. 电池的充放电测试在室温下由 Roofer 电池测试系统完成, 电流密度  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ , 电池的循环寿命测试在  $0.1 \sim 2.0 \text{ V}$  范围内进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳纳米管的制备

研究表明, 在一定的水热条件下葡萄糖能够发生聚合反应形成碳聚合物<sup>[12]</sup>. 将葡萄糖的聚合反应控制在阳极氧化铝模板 (AAO) 的孔道中进行, 即以 AAO 模板的孔道为微反应器, 让葡萄糖的水热聚合反应在孔道反应器中进行, 从而制备了具有一维纳米管结构的碳聚合物. 该聚合物纳米管经高温炭化处理后即可制得碳纳米管. 与文献[13]中制备碳纳米管的方法相比, 本方法具有以下优越性: (1) 无需任何催化剂, 可以免除分离或除去催化剂的繁琐工作; (2) 利用葡萄糖在模板孔道里的水热聚合反应, 可以较方便地通过控制葡萄糖浓度、反应时间控制聚合的反应进程, 从而控制管壁的厚度; (3) 通过模板的选择可以制备出不同长度的阵列碳纳米管; 此外, 本方法实验装置简单, 整个过程迅速简便, 容易重复.

### 2.2 碳纳米管的结构与形貌

为了进一步确定产物的结构特点, 分别对 CNTs 和 MWNTs 样品进行了 X 射线衍射实验. 由图 1 可见, 在  $25^\circ$  和  $43.5^\circ$  分别有一个较宽的峰, 分别对应石墨炭的 (002) 和 (100) 晶面, 说明无定形的碳聚合物经过热处理后, 得到的 CNTs 具有类似于石墨的结构. 石墨化程度的增加必将提高其导电性, 将更有利于其作为锂电池的电极材料. 相对于 MWNTs (图 1 插图), 所制备的 CNTs 在  $25^\circ$  属于石墨炭的 (002) 峰强度较弱, 主要是由于炭化温度只有  $900^\circ\text{C}$ , 该温度还无法使炭材料完全石墨化.

由 MWNTs 的扫描电镜图 [图 2(A)] 可以发现, MWNTs 的形貌为缠绕的网状纤维状物质; 由透射电镜图可知 [图 2(B)], 该 MWNTs 管径均匀, 内径约为  $10 \sim 20 \text{ nm}$ , 壁厚  $5 \text{ nm}$  左右, 且大多数碳纳米管的长度不低于  $1 \mu\text{m}$ , 即碳纳米管的长径比至少在 30 以上. 由所制备的 CNTs 扫描电镜图 [图 2(C)]

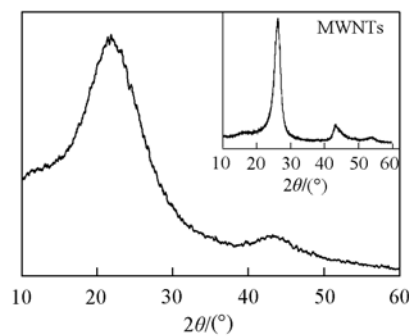


Fig. 1 XRD pattern of the CNTs sample

The inset shows the XRD pattern of the MWNTs sample.

可知,该碳纳米管具有开口结构,其管径大小与 AAO 模板的孔径基本一致,约为 200 nm. 另一方面, CNTs 的管长为 2~10  $\mu\text{m}$ , 远远小于 AAO 模板的厚度(60  $\mu\text{m}$ ), 这主要是因为经过炭化的 CNTs 管径较大, 容易在模板去除的过程中截断, 从而形成一系列较短的碳纳米管.

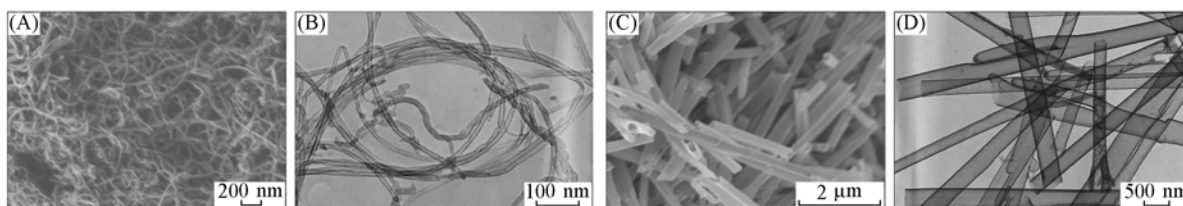


Fig. 2 TEM and SEM images of MWNTs(A, B) and CNTs(C, D)

### 2.3 碳纳米管的首次充放电特性

由 MWNTs 的首次充放电曲线[图 3(A)]可知, MWNTs 的首次放电容量为 529.15  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ , 而可逆充电容量则为 377.59  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ , 首次充放电效率约为 71.4%. 图 3(B) 给出了 CNTs 的首次充放电曲线, 其首次放电容量为 612.4  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ , 而可逆充电容量则为 447.59  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ , 首次充放电效率约为 73.1%, 略高于 MWNTs 的效率. 通过比较 CNTs 与 MWNTs 的首次放电曲线可知, 这两种材料的放电过程分为两个阶段: 第一个过程出现在 0.4~1 V 之间, 可释放出接近 200  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$  左右的容量, 这些容量对应于纳米管表面的嵌锂反应、电解质的还原分解以及固态电解质膜(SEI)的形成; 第二个过程发生在 0.4 V 以下, 该过程对首次放电容量起主要贡献, 其主要是由锂离子在炭的石磨层嵌入引起, CNTs 在此过程中放电容量超过 400  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ , 而 MWNTs 在此过程的放电容量约为 300  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ . 这主要是由于 CNTs 含有短程有序长程无序的独特结构, 锂离子不仅可以嵌入到管壁短程有序的微晶石墨结构中, 还可以嵌入到长程无序的碳团簇之间, 即微晶石墨的四周. 而 MWNTs 的石墨结构呈均匀层状结构, 这使得其能嵌入锂离子的量比 CNTs 大大减少.

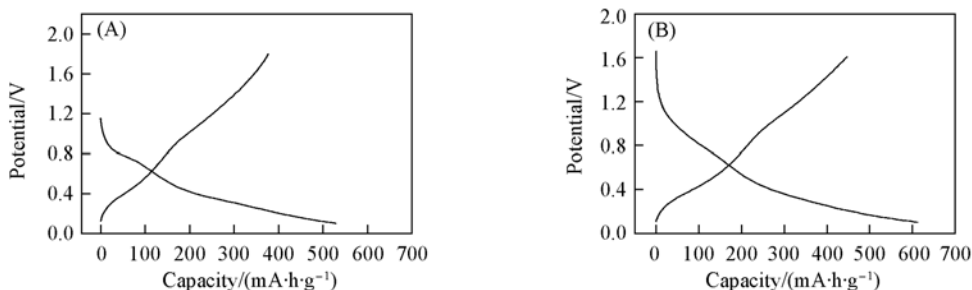


Fig. 3 First charge-discharge curves of the MWNTs(A) and CNTs(B)

### 2.4 碳纳米管的循环性能

在电位 2.0~0.1 V 范围内, 以 0.1  $\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流密度研究了 CNTs 与 MWNTs 两种材料作为锂离子电池负极材料的充放电循环性能(图 4). CNTs 不仅首次放电容量要大于 MWNTs, 其在循环性能上也有了很大的改善. 相对于首次放电容量, CNTs 在第二次放电过程中的容量为 568.5  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ , 只有 7.5% 的容量损失. 这些容量的损失可归结为表面 SEI 膜的形成消耗了嵌入的锂以及管壁缺陷部位不可逆嵌锂所引起. 而 MWNTs 第二次放电容量约为 390.8  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ , 为首次容量的 72.5%. 实际上, CNTs 在第 20 次循环充放电过程中释放的容量已经超过了 MWNTs 第二次放电过程释放的容量. 此外, 在经过 20 次充放电循环后, MWNTs 只有约 228.4  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$  的放电容量, 保持了其初始容量的 43.3%. 经 20 次循环充放电后, CNTs 仍然保持了其初始容量的 69.3%, 即其经过 20 次循环充放电后仍保持了 424.2  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$  的放电容量.

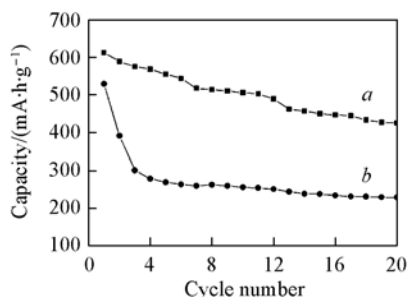


Fig. 4 Cycling performance of the CNTs(a) and MWNTs(b)

以上结果表明, CNTs 作为锂离子电池负极材料时, 表现出比 MWNTs 更优越的电化学性能. 这种性能的显著改善可以归结为以下几个原因: (1) CNTs 所含的非晶碳嵌锂位置比较多, 从而为锂离子提供了大量的嵌入空间<sup>[13]</sup>. 而 MWNTs 只能嵌入到管的有序石墨层以及少量的管壁缺陷部位; (2) 相比于 MWNTs, 所制备的 CNTs 具有更大的管径, 且大部分管是开口的, 较大的管径将有利于锂离子以及有机溶剂电解液在碳管内的疏通. 因此, 在充电和放电过程中, 嵌脱锂的过程可以在这些孔道的内部环境中进行, 既可以缩短离子的有效传输距离, 又可以显著增加有效表面积, 从而提升循环性能<sup>[14]</sup>.

综上所述, 本文结合水热法与模板技术合成了一种管端呈开口状的碳纳米管. 与传统气相沉积法制备的碳纳米管相比, 该方法具有简便、易重复、管径形貌可控和无须催化剂等特点. 此外, 该方法制备的 CNTs 用作锂离子电池负极材料具有比多壁碳纳米管更高的放电容量以及更好的循环性能.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] GUO Bing-Kun(郭炳坤), XU Hui(徐徽), WANG Xian-You(王先友), *et al.*. Lithium Ions Batteries(锂离子电池)[M], Changsha: Central South University Press, 2002
- [ 2 ] Whittingham M. S.. Chem. Rev. [J], 2004, **104**(10): 4271—4302
- [ 3 ] Brodd R. J., Winter M.. Chem. Rev. [J], 2004, **104**(10): 4245—4270
- [ 4 ] Kim E., Kim Y., Kim M. G., *et al.*. Electrochem. Solid-State Lett. [J], 2006, **9**(3): A156—A159
- [ 5 ] Fuertes A. B., Lota G., Centeno T. A., *et al.*. Electrochim. Acta [J], 2005, **50**(14): 2799—2805
- [ 6 ] Kobayashi Y., Seki S., Yamanaka A.. J. Power Sources [J], 2005, **146**(1): 719—722
- [ 7 ] YU Hai-Ying(于海英), XIE Hai-Ming(谢海明), ZHANG Ling-Yun(张凌云), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2006, **27**(7): 1315—1318
- [ 8 ] ZHAO Yan-Ling(赵艳玲), ZHOU De-Feng(周德凤), PAN Xiu-Mei(潘秀梅), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2002, **23**(7): 1335—1338
- [ 9 ] Burda C., Chen X. B., Narayanan R., *et al.*. Chem. Rev. [J], 2005, **105**(4): 1025—1102
- [ 10 ] Wang Y., Zeng H. C., Lee J. Y.. Adv. Mater. [J], 2006, **18**(5): 645—649
- [ 11 ] Wang Y., Wei F., Luo G. H., *et al.*. Chem. Phys. Lett. [J], 2002, **364**(5): 568—572
- [ 12 ] Sun X. M., Li Y. D.. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2004, **43**(5): 597—601
- [ 13 ] Wang C. S., Wu G. T., Li W. Z.. J. Power Sources [J], 1998, **76**(1): 1—10
- [ 14 ] Flandrois S., Simon B.. Carbon [J], 1999, **37**(2): 165—180

## Hydrothermal-template Route to Carbon Nanotubes and Its Application in Lithium-ion Battery

FENG Hong-Bin<sup>1,2</sup>, WEN Zhen-Hai<sup>1,2</sup>, LI Jing-Hong<sup>2\*</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 2. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract** A facile method, combining hydrothermal method with the template technique, was developed to synthesize open-ends carbon nanotubes (CNTs). X-ray diffraction and electron microscopy analysis techniques were used to characterize the samples. The electrochemical properties of the as-prepared CNTs as anode materials for lithium battery were studied by galvanostatic method. Results showed that the as-prepared CNTs displayed higher capacity and superior cycle performance in comparison with the multiwalled carbon nanotubes (MWNTs).

**Keywords** Carbon nanotube; Lithium-ion battery; Anode material

(Ed.: S, I)