

竹节状纳米碳纤维的制备及嵌锂性能研究^{*}

吴国涛^{a,d}, 王淼^{a**}, 李振华^b, 陈卫祥^c,
徐铸德^c, 李文铸^a, 陈茂惠^c, 尤金跨^d, 林祖赓^d

(浙江大学 a. 物理系, b. 力学系, c. 化学系, 杭州 310027;

d. 厦门大学化学系, 厦门 361005)

摘要: 以泡沫镍为催化剂, 在 600 和 700 °C 下, 以 CVD 法热解乙炔气体制备大量的纳米碳纤维. 随着制备温度增加, 纳米碳纤维直径变小, 竹节状含量减少, d_{002} 值减小, 微晶片层平面 L_c 和 L_a 值增大, 碳材料的可逆容量则下降. 分别用透射电镜、X 射线衍射和拉曼光谱观察和测定了纳米碳纤维的形貌、微结构, 发现在不同条件下生长的纳米碳纤维有不同的形貌和结构. 对纳米碳纤维的电化学嵌锂性能的研究表明, 纳米碳纤维的结构对其电化学嵌锂容量和充放电循环寿命起重要影响, 制备温度越低, 纳米碳纤维的石墨化程度越差, 可逆嵌锂容量相应要高一些.

关键词: 碳纤维; 化学气相沉积; 锂离子电池; 负极材料

中图分类号: O643.35 **文献标识码:** A

Preparation and Electrochemical Lithium Intercalation Performance of Segmented Carbon Nanofibers^{*}

Wu Guotao^{a,d}, Wang Miao^{a**}, Li Zhenhua^b, Chen Weixiang^c,
Xu Zhude^c, Li Wenzhu^a, Chen Maohui^c, You Jinkua^d, Lin Zugeng^d

(a. Department of Physic, b. Department of Mechanics, c. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027;

d. Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Segmented carbon nanofibers were prepared by pyrolysis of acetylene on foam Ni at 600 and 700 °C in a fixed bed flow reactor. The morphology, microstructure and lithium insertion properties of these carbon nanofibers were investigated by TEM, XRD, Raman and electrochemical methods. Through TEM observations, it was found that this kind of carbon nanofibers was composed of lens-like segments with nearly equal separation stacking along the nanofiber axis. When the reaction temperature was 600 °C, segmented carbon nanofibers were the major production. However, when the reaction temperature increased to 700 °C, the content of segmented carbon filaments decreased and their diameter became smaller. The crystallite size d_{002} and L_c were determined by the 002 carbon Bragg peak of XRD patterns using the Bragg and Scherrer formulas. The intensity ratios of the 1350 cm^{-1} line and the 1580 cm^{-1} line ($R = I_D/I_G$) was used to evaluate the L_a value, which was inversely proportional to the effective crystallite size in the direction of the graphite plane (L_a). With the reaction temperature increased, the d_{002} value decreased, L_a and L_c values increased, which indicated the degree of crystallinity increased. Segmented carbon nanofibers were used as positive electrodes of C/Li cells. The first charge capacities of C/Li cells were 480 and 300 mAh/g for samples produced at 600 and 700 °C, respectively.

* 国家自然科学基金(60271009)、浙江省自然科学基金(501109, 200053)资助项目.

** 通讯联系人, Tel: 0571-87952024; E-mail: miaowang@css.zju.edu.cn 收稿日期: 2002-10-15; 修回日期: 2003-03-24.

ly. The samples at 600 °C showed capacities higher than the theoretical value of graphite, which was attributed to accommodation of more lithium at the edge of graphene layers and on the surface of graphene layers according to the mechanisms of lithium insertion in carbons prepared by low-temperature pyrolysis of hydrocarbons. As confirmed by the XRD and Raman spectra, the samples at 700 °C had larger L_a and L_c , which led to the capacity decreasing.

Key words Carbon nanofibers, Chemical vapor deposition, Li-ion battery, Negative electrode materials

1 引 言

碳作为碳氢气体热解的最终产物有三种聚集状态: 颗粒、片状及纤维状^[1]. 在化学气相沉积法热解碳氢化合物过程中, 通过控制生长条件, 可大量制备碳纤维, 而且还可以得到一些确定形状的纳米碳纤维. 纳米碳纤维具有大的比表面积等优点, 是极具潜力的储氢材料, 也可用作高效吸附剂、催化剂和催化剂载体^[2]. 纳米碳纤维还具有较高的导电性, 可望用于锂离子二次电池阳极材料、双电层电容器电极等^[3]. 本工作以泡沫镍为催化剂在 600 ~ 800 °C 下, 以 CVD 法热解乙炔气体生成大量的纳米碳纤维, 控制一定的温度和气体流量及加热时间, 能生成 90 % 以上的新型碳纤维—竹节状纳米碳纤维^[4], 并研究了它的嵌锂性能.

2 实 验

2.1 竹节状纳米碳纤维制备

参照文献^[4]方法制备了竹节状纳米碳纤维. 作为催化剂的泡沫镍未作任何处理, 置于石英舟内, 放在水平放置的常压固定床反应器的恒温区内, 在氢气气氛下升温, 至反应温度稳定 10 min, 将一定量的 C_2H_2 和 H_2 预混合, 经过恒温区反应 5 到 15 min 后, 在 H_2 气氛中冷却, 室温下收集样品. 反应产物在 JEOLJEM-100CX 型电子透射显微镜上进行 TEM 观测.

2.2 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, $CuK\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ nm) 为辐射源, 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$. 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, 所用激光为氩离子激光器产生的波长为 514.5 nm 的激光, 功率为 30 mW.

2.3 电化学性能测试

按比例称量好电极材料 (活性物质为 85 %, 粘结剂 PTFE 为 10 %, 乙炔黑为 5 %), 用玻璃棒擀成

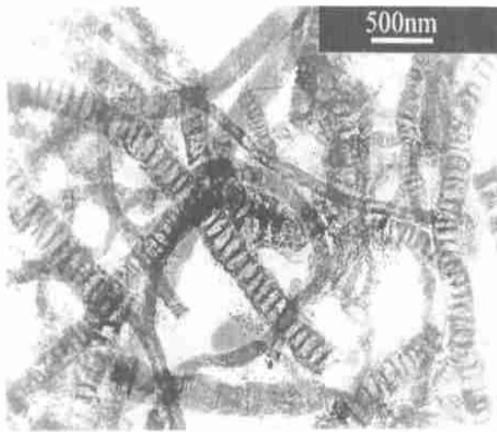
薄片, 在 10 MPa 的压力下把薄片压在镍网上, 在 120 °C 下真空干燥 12 h 以上. 在 Mbraune100G 型氩气保护的手套箱内 (水份含量小于 5×10^{-6}), 金属锂为对电极和参比电极, 1 mol/L $LiPF_6$ 的碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯 (体积比 1:1) 溶液为电解液, 组成模拟电池. 恒电流充放电实验是在计算机控制的 Arbin BT-2043 测试仪上进行, 充放电范围 0.005 ~ 3.000 V, 电流密度为 40 mA/g.

3 结果与讨论

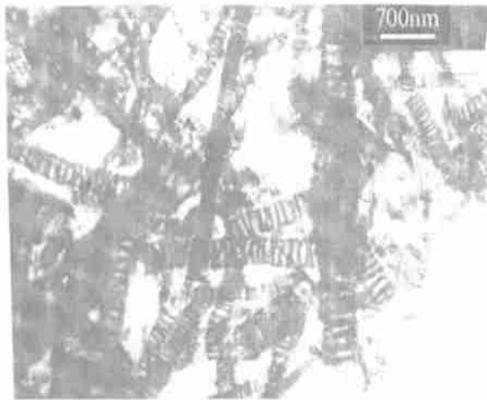
700 °C 下 C_2H_2 和 H_2 气体 ($C_2H_2:H_2 = 1:2.5$ 的体积比) 以 160 mL/min 流量反应 15 min, 在该生长条件下, 沉积在催化剂表面上的 90 % 以上是碳纤维. 仔细观察可以发现, 生成的碳纤维直径分布在数十到几百纳米之间, 其形貌除了一般的纤维之外, 还有竹节状的纤维存在. 在 600 °C 下其它条件相同时生成的碳纤维几乎全是纤维状的 (不少于 90 %), 而且竹节状纤维占 90 % 以上, 见图 1.

由图 2 中 600 和 700 °C 的碳纤维的 002 衍射峰的峰位置和半峰宽可知, 随制备温度增加, 碳纤维的 d_{002} 值减小, 微晶片层平面 L_c 值增大, 说明碳纳米管中微晶排列的有序度增加. 600 和 700 °C 的碳纤维 Raman 光谱中, 1330 和 1580 cm^{-1} 两个峰强度比 R 随制备温度增加而减小, 反映了微晶 L_a 值增大^[5], 见图 3. XRD 和 Raman 结果表明, 随碳纤维制备温度增加, 其石墨化程度提高了, 可能对其嵌锂性能产生影响.

600 和 700 °C 反应的碳纤维电极的首次放电和随后的充放电曲线 (图 4). 从图 4 可见, 碳纤维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, 第一循环可逆容量减小, 从 480 mAh/g (600 °C 样品) 减小到 300 mAh/g (700 °C 样品). 同时, 锂离子在碳纤维中的可逆脱出的电位也不尽相同. 600 °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 1 V 以上.



a. Sample at 700°C



b. Sample at 600°C

图 1 碳纤维的 TEM 图

Fig. 1 TEM images of carbon nanofibers

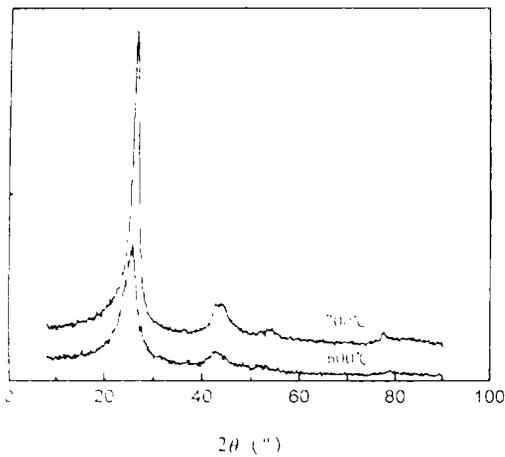


图 2 碳纤维的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of carbon nanofibers

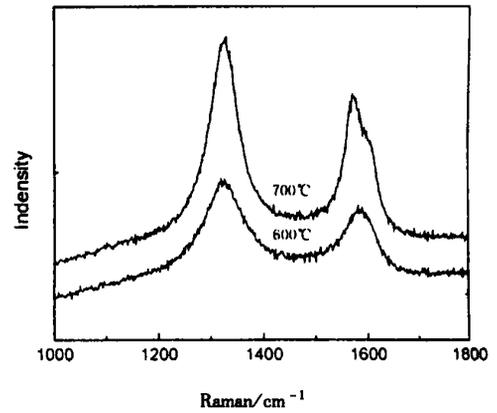


图 3 碳纤维的 RAMAN 图

Fig. 3 Raman Spectra of nanofibers

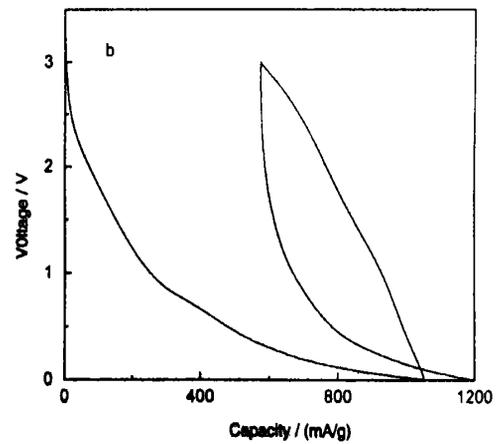
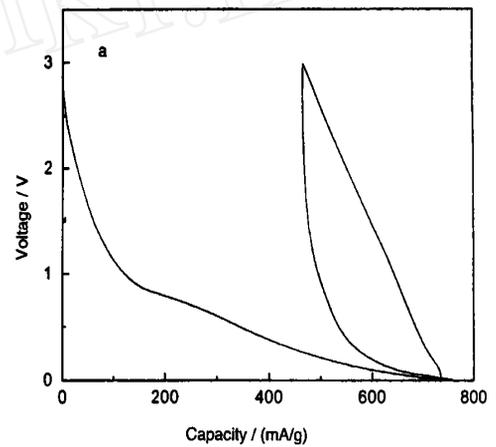


图 4 碳纤维的充放电曲线图

a 为 700 样品, b 为 600 样品.

Fig. 4 The first discharge and subsequent charge/discharge of carbon nanofibers

a. Sample at 700 , b. Sample at 600 .

表 1 碳纳米纤维 XRD 和 RAMAN 数据表
Table 1 XRD and Raman data for carbon nanofibers

	XRD		Raman wave number / cm^{-1}			R	
	d_{002}/nm	L_c/nm	D line	G line	D line	I_D/I_G	I_D/I_G
CNF 600	0.3536	1.95	1322.6	1574.4	1601.3	2.05	0.88
CNF 700	0.3405	4.88	1326.1	1574.6	1604.5	1.56	0.54

700 样品的电位曲线与 600 样品类似,只是脱出电位低些且电位曲线更平些.这说明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,当降低碳纤维制备温度时,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^[6].此外,与其它锂离子电池碳负极材料如石墨相比,纳米碳纤维比表面积非常大,充放电过程中还存在明显的双电层电容效应,对提高电化学容量有一定的作用^[7].随制备温度降低,拉曼光谱中 D 峰相对强度的增加,以及 X 射线衍射中 d_{002} 值增大表明,纳米碳纤维的石墨层间存在着间隙碳原子,电位滞后是由于间隙碳原子的存在引起的,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^[8].

图 5 显示,样品在前几次循环中,可逆容量下降较快,随后保持稳定,经过 20 次充放电,600 样品容量下降到其初始容量的 55.6%,700 样品容量

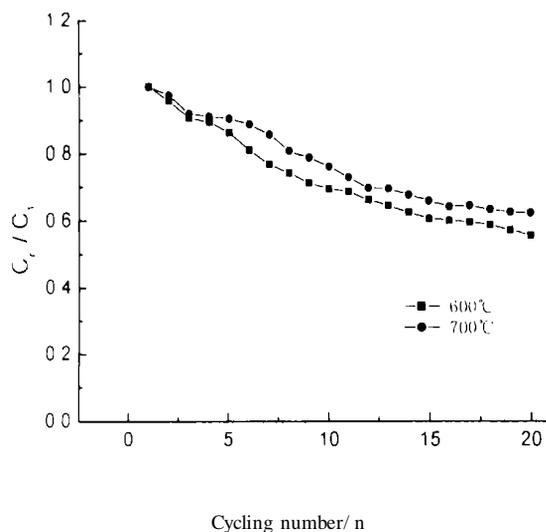


图 5 碳纤维的充放电循环性能
(C_n 充放电循环 n 次的充电容量)

Fig. 5 Cycling Performance of carbon nanofibers
(C_n charge capacity of n cycles)

下降到其初始容量的 62.2%。这可能因为纳米碳纤维其结构的不稳定,溶剂慢慢会浸入到微晶的表面及边缘,锂离子嵌入位置的减少,使其在充放电循环中容量下降。

4 结 论

以泡沫镍为催化剂,在 600 和 700 °C 下,以 CVD 法热解乙炔气体制备大量的纳米碳纤维.随着制备温度增加,纳米碳纤维直径变小;竹节状含量减少; d_{002} 值减小;微晶片层平面 L_c 和 L_a 值增大;碳材料的可逆容量则下降.这说明锂不仅可以嵌入碳纳米纤维的石墨微晶片层之间,还可以嵌入到碳纳米纤维的石墨微晶的表面及边缘。

参 考 文 献

- [1] Baker R T K, Barber M A, Feates F S, Harris P S, Waite R J. *J. Catal.*, 1972, **26**: 51
- [2] Rodriguez N M. *J. Mater Res.*, 1993, **8**: 3233
- [3] Fan Yueying (范月英), Cheng Huiming (成会明), Su Ge (苏革), Wei Yongliang (魏永良), Shen Zuhong (沈祖洪). *New Carbon Materials* (新型炭材料), 1999, **14**: 14
- [4] Yang Hangsheng (杨杭生), Xu Zhude (徐铸德), Lu Xiaonan (卢筱楠), Wu Guotao (吴国涛), Wang Miao (王淼), Li Wenzhu (李文铸). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 324
- [5] Tuinstra F, Koenig J L. *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**: 1126
- [6] Wu Yuping (吴宇平), Fang Shibi (方世璧), Jiang Yingyan (江英彦). *Chin. Chem. Bull.* (化学通报), 1998, **4**: 15
- [7] Frackowiak E, Beguin F. *Carbon*, 2001, **39**: 937
- [8] Chen Weixiang (陈卫祥), Wu Guotao (吴国涛), Wang Chunsheng (王春生), Yang Hangsheng (杨杭生), He Peimo (何丕膜), Zhang Xiaobin (张孝彬), Xu Zhude (徐铸德), Li Wenzhu (李文铸), Yang Yong (杨勇). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 88