

文章编号: 1000-324X(2008)03-0578-05

多壁碳纳米管对 SiO 电极电化学性能的影响

赵 薇, 黄可龙, 刘素琴
(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 以多壁碳纳米管 (MWNTs) 作负极材料导电剂制备了 SiO/MWNTs 复合电极. 采用恒流充放电测试对比考察了不同含量及类型的导电剂对 SiO 电极电化学性能的影响. 乙炔黑 (AB) 的 SiO 电极首次可逆比容量仅为 $582.3\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 而 20%MWNTs 的电极比容量高达 $1463.9\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 且 SiO 的循环性能得到显著改善. SEM、EIS 测试结果表明: 多次循环后 SiO/MWNTs 电极仍能较好地保持活性颗粒的导电网络, 而脆性乙炔黑所形成的桥连作用遭到破坏, 导致活性颗粒间的接触电阻增大.

关 键 词: 多壁碳纳米管; SiO; 恒流充放电; 电化学性能

中图分类号: O613 **文献标识码:** A

Effects of MWNTs on Electrochemical Performance of SiO Electrode

ZHAO Wei, HUANG Ke-Long, LIU Su-Qin

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: SiO/MWNTs anode was prepared by mixing SiO particles with Multi-Walled carbon nanotubes as conductive agent. The galvanostatic charge-discharge cycling was used to investigate the effects of the type and contents of conducting agents on the electrochemical performances of SiO electrode. The results indicate that the electrochemical performance of SiO is improved obviously by adding MWNTs. The SiO/(20%)MWNTs composite anode shows an initial specific reversible capacity of $1463.9\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, much higher than $582.3\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ for SiO/(20%)AB. The results of SEM and EIS confirm that the excellent cycle performance is attribute to the perfect flexibility and good electric conductivity of MWNTs network, while SiO/AB has larger interparticle contact resistance, which is resulted from the crumbling and conduction network breakage.

Key words: MWNTs; SiO; galvanostatic charge-discharge cycling; electrochemical performance

1 引言

目前商业化石墨负极材料的比容量为 $372\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 而 SiO 的比容量高达 $1400\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 远远高于石墨负极; 且 SiO 插锂电位平台低于 $0.5\text{V}(vs. \text{Li})$, 是锂电池碳负极材料很有希望的替代物^[1-3]. SiO 负极尽管具有以上优势, 但商业化应用还存在一些目前难以解决的问题. 首先, 硅基材料脱嵌锂反应体积膨胀/收缩变化大, 造成活性材料粉化失效, 导致循环性能差; 此外其电子电导率低是限制

商业化的另一因素^[4,5].

为了增强导电性, 可加入导电剂形成 SiO 的复合电极. 少量导电剂加入电极后, 能增加电极内部活性物质颗粒之间、以及活性物质与集流体之间的接触, 从而降低电极欧姆电阻; 作为导电剂的碳素材料, 其储锂性能又会影响到负极的容量等电化学性能^[6]. 导电剂作为锂离子电池负极的重要组成部分, 对其电极性能有较大的影响, 而利用导电剂改善 SiO 材料电化学性能的研究鲜有报道.

CNTs 具有结构尺寸小、比表面积大、高韧性

收稿日期: 2007-07-10, 收到修改稿日期: 2007-09-19

基金项目: 国家自然科学基金 (20576142)

作者简介: 赵 薇 (1983-), 女, 硕士研究生. 通讯联系人: 黄可龙, 教授. E-mail: klhuang@mail.csu.edu.cn

及导电性好等特点. 另外, CNTs 形成的导电网络能增加活性颗粒间的接触, 并能有效缓冲电极体积膨胀 / 收缩, 从而改善电极的循环性能. Shu 研究了具有笼状结构 CNTs/Si 电极, 其可逆容量达 $940\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 可获得较好的循环性能^[7]. 近来, 一些研究者开始研究用多壁碳纳米管 (简称 MWNTs) 作为导电剂来改善锂离子电池正极的电化学性能, 研究表明 MWNTs 作为导电剂性能优于乙炔黑作为导电剂^[8-10]. 本工作从制备 SiO/MWNTs 复合电极出发, 以期提高 SiO 的首次可逆容量和循环寿命.

2 实验部分

将碳纳米管 (深圳纳米港有限公司, 比表面积 $40\sim 300\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 在 80°C 的浓硝酸中处理 12h; 用去离子水反复清洗, 直至滤液 $\text{pH}=7$. 为去除表面吸附物, 将乙炔黑 (AB) 和处理过的 MWNTs 于 120°C 下干燥. 将球磨 10h 所得的 SiO 粉末 (上海试剂一厂, 分析纯)、导电剂与聚四氟乙烯按 65:20:15(wt%) 于玛瑙研钵中研磨 30min, 混合均匀, 调成膏状物均匀涂于约 1cm^2 的不锈钢集流体上, 涂好的集流体置于真空干燥箱中 120°C 下烘干, 用 DY-20 台式电动压片机 (天津市科学仪器高新技术公司) 以 20MPa 压片制成电极片. 电池组装在充满氩气保护的 MBRAUN 手套箱中进行, H_2O 和 O_2 体积分数均 $<10^{-6}$. 以锂片作为负极, 电解液为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ (体积比 1:1:1), 组装成模拟电池. 采用型号为 CT 2001A 的蓝电 (LAND) 系列电池测试系统, 在电压 $0\sim 2.5\text{V}$ 间以 $25\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度进行充放电测试. 用德国 Zahner 产电化学工作站 (型号 IM6) 进行交流阻抗测试: 工作电极为 SiO, 对电极和参比电极均为锂片, 扫描频率范围为 $1\text{MHz}\sim 0.001\text{Hz}$, 正弦波振幅为 5mV. 每次测量前均采用 $25\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度放电到一定电压, 并在该电位下平衡 5h, 使固相中的 Li^+ 离子浓度达到平衡状态.

物相分析采用 Rigaku D/max2550VB+18kW 转靶 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha_1$), 其靶电压为 40kV, 靶电流 300mA, 扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速度为 $4.0^\circ\cdot\text{min}^{-1}$; 采用 JSM-6360 LV 型扫描电镜分析复合电极的表面形貌.

3 结果和讨论

3.1 XRD 与 SEM 测试

图 1 所示为 SiO 样品粉末经过球磨后的 XRD 图谱. 从图中可知, SiO 有两个较为明显的衍射峰, 其强度低、明显宽化. 对照 PDF 卡可知, 为无定型态的 SiO.

乙炔黑与 MWNTs SEM 照片分别如图 2(a)、(b) 所示. 其中, 乙炔黑呈颗粒状, 粒径约为 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$; 管状 MWNTs 其管径约为 $20\sim 40\text{nm}$, 管长约为 $5\sim 15\mu\text{m}$. (c)、(d) 分别为 SiO/乙炔黑、SiO/MWNTs 复合电极的扫描电镜图像. 图 2(c) 中, 乙炔黑颗粒团聚在一起, 陷于活性材料形成的空隙间, 分布较不均匀; 这会影响循环过程中活性颗粒 / 导电剂、活性颗粒之间的接触, 使得导电网络受到破坏. 从图 2(d) 中可见, 管状 MWNTs 比表面积大, 结成一张导电网络, 将导电剂与负极活性物质紧密接触, 有利于增强电子在导电剂 / 活性颗粒以及集流体中的传导.

3.2 电化学测试

图 3(a) 为含不同导电剂的材料在 $25\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下的首次充放电曲线.

在 $0\sim 2.5\text{V}$ 电压范围内, 含 20%AB 导电剂的 SiO 电极首次放、充电比容量分别为 1905.7 、 $582.3\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 首次充放电效率仅为 30.6%. 通过法拉第定律计算得, 相当于在首次循环中嵌入 3.128 个锂即 $3.128\text{Li}+\text{SiO}\rightarrow\text{Li}_{3.128}\text{SiO}$ (部分锂消耗用于形成 SEI 膜), 而仅有 0.96 个锂能可逆脱出 ($\text{Li}_{0.96}\text{Si}\rightarrow 0.96\text{Li}+\text{Si}$). 不可逆容量损失较大, 主要归因于硅氧化物在脱嵌锂过程中生成了惰性 Li_2O , 以及有机电解液的不可逆分解消耗了大量的 Li^+ ^[11].

从图中可知, 相比于 AB, 导电剂为 MWNTs 的电极在低于 0.5V 电压区间, 放电电压平台更平稳, 放电比容量更高. 含 15% MWNTs 的电极其首次放、充电比容量分别为 3274、 $1221.4\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 充放电效率 37.3%; 而含 20% MWNTs 的 SiO 电极比

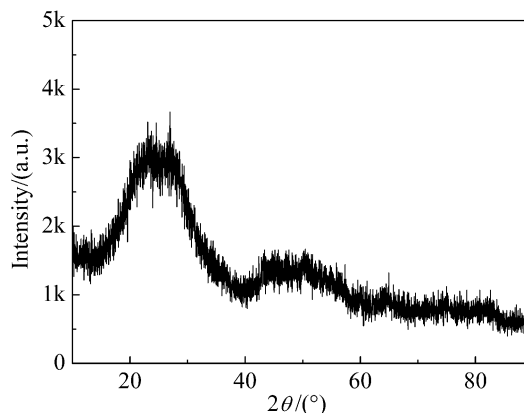


图 1 样品 SiO 经球磨后的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of SiO sample after ball-milled

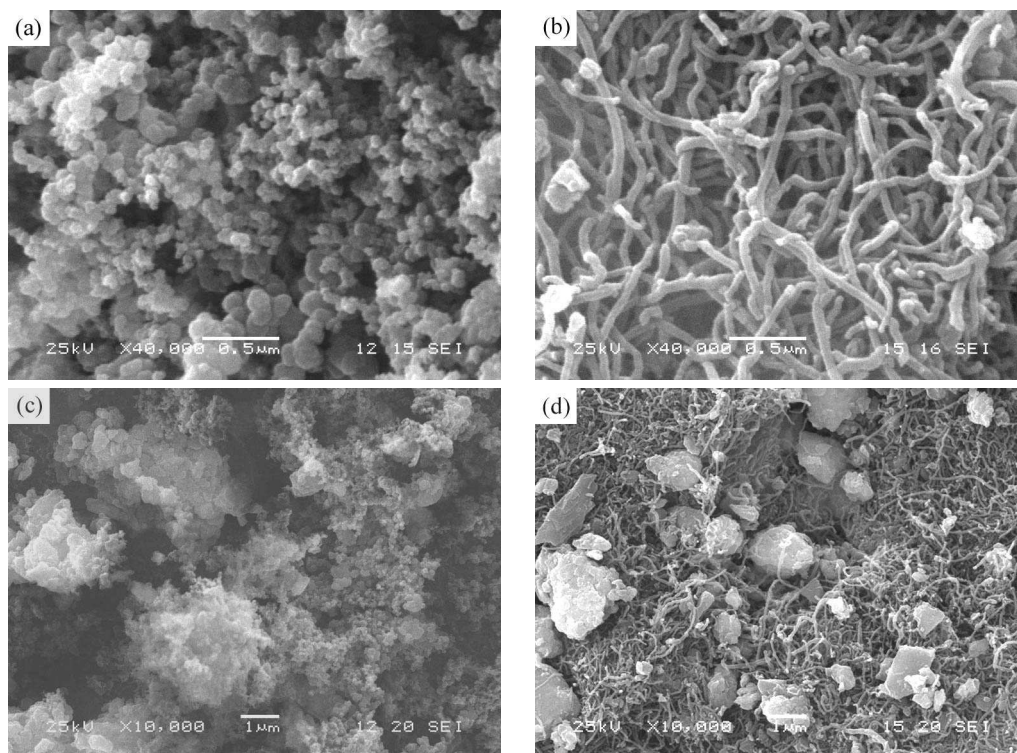


图 2 导电剂与复合电极的扫描电镜形貌照片

Fig. 2 SEM images of the conductive agents and the composite anodes

(a) Acetylene black; (b) MWNTs; (c) SiO/AB; (d) SiO/MWNTs

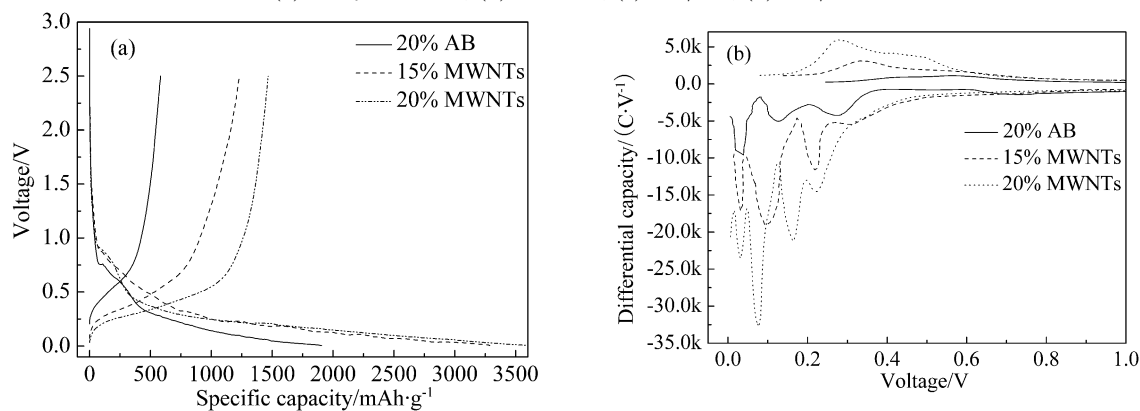


图 3 不同导电剂含量的复合电极在 $25\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 充放电电流密度下首次充放电 (a) 及微分容量曲线 (b)

Fig. 3 Discharge and charge curves for the initeial cycle (a) and its differential capacity plots (b) of the composite electrodes with different conducting agents at $25\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$

容量分别为 3580.7 、 $1463.9\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 充放电效率达 40.9% , 比 $20\%\text{AB}$ 电极效率提高了 10.3% . 表明 MWNTs 做导电剂, 能更好地与活性物质接触, 有利于锂离子的嵌入 / 脱出, 从而可增加可逆容量.

另外, 图 3(a) 中的放电曲线在 $0.8\sim 0.4\text{V}$ 存在一小段电位平台, 此为 SEI 膜形成的电位区间. 形成 SEI 膜的平台与复合物的表面积存在一定比例, MWNTs 的加入有利于增大材料的表面积, 故此段平台较之 SiO/AB 电极明显.

图 3(b) 为三种电极充放电容量微分曲线. 由图可见, 低于 0.4V 电压下, 含不同导电剂的材料其放电曲线有多个较明显的宽峰, 表明电极反应是一个多相连续相变过程; $0.2\sim 0.7\text{V}$ 之间的 2 个峰对应了 Li^+ 的脱出. 随着 MWNTs 含量的减少, 负极材料氧化峰峰电位升高, Li^+ 的脱锂峰变宽, 表明在 Li_xSi 去合金过程中, MWNTs 的减少降低了电子传导率, 使得锂离子的脱出所受阻力变大, 从而增加了电极表面电化学极化程度^[12]. 相比于 AB, SiO/MWNTs 电极脱嵌峰强度明显增大, Li^+

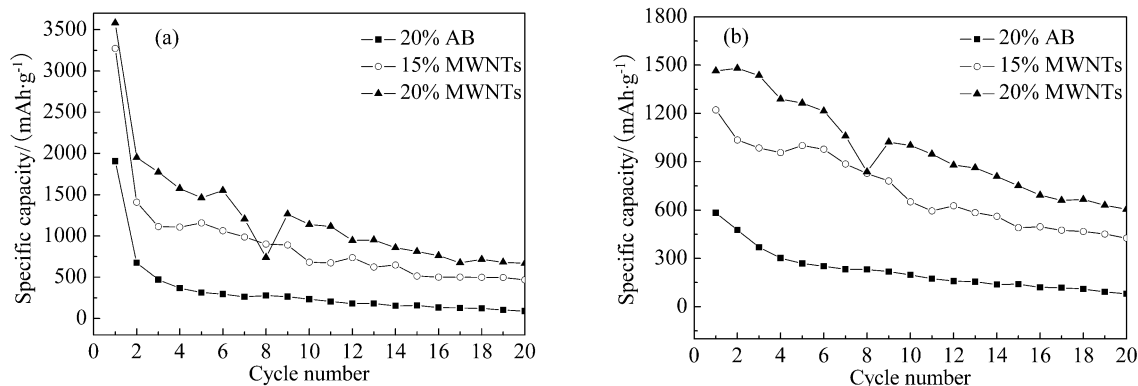


图 4 不同导电剂含量的复合电极在充放电电流密度为 $25\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的循环性能曲线

Fig. 4 Cycle performance curves of the composite electrodes with different conducting agents

(a) Discharge; (b) Charge; at $25\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$

脱嵌较完全, MWNTs 做导电剂更有利于电极反应的发生, 因此可提高充放电比容量.

3.3 循环性能与 EIS 测试

图 4 所示为三种电极的充放电循环性能曲线. 可以看出, SiO/AB 以及 MWNTs 含量分别为 15%、20% 的电极其首次放电 (嵌锂) 比容量分别为 1905.7 、 3274 和 $3580.7\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 首次充电 (脱锂) 比容量分别为 582.3 、 1221.4 和 $1463.9\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. MWNTs 做导电剂的材料首次脱嵌锂容量均高于 SiO/AB; 循环 20 次后 15%、20% MWNTs 体系的充电比容量分别达 425 、 $605.4\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (样品 A 充电比容量不到 $100\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 分别衰竭了 34.8% 和 44.4% , 大大低于含 AB 电极的衰竭 (86.04%). SiO/MWNT 循环性能明显优于 SiO/AB 电极, 这可从图 5 的示意图得到合理解释.

充放电循环前, 导电剂较好地分散于 SiO 电极; 随后的嵌锂反应中, Li_xSi 的形成导致 SiO 颗粒体积增大, 电极层膨胀; 脱锂过程, SiO 颗粒收缩, 但由于先前的体积膨胀严重, 导致电极层不能完全回到原有的几何形状, 产生了大量的空间^[13]. 多次充放电循环后, 活性物质结构破裂, 颗粒状导电乙炔黑与活性物质接触不充分, 增加了电极的阻抗值, 导致循环性能差.

而 SiO/MWNTs 较好地循环性能归因于: 首先, MWNTs 可提供一个柔韧性好的导电网络, 从而补偿锂离子脱嵌过程中 SiO 的空间变化, 且管状导电剂能避免电极破裂、遏止了因导电剂与活性物质的不充分接触所引起的电阻增加, 为电子的迁移提供较为方便的通道, 其次, MWNTs 的导电网络能更好的分散 SiO 颗粒, 减少活性颗粒的团聚现象; 另外, 它可充当一种缓冲剂的作用, 减

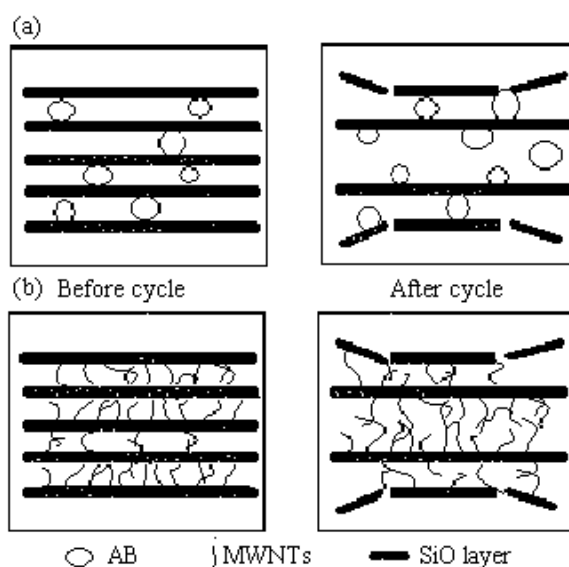


图 5 含不同导电剂 SiO 电极充放电前后变化示意图

Fig. 5 Schematic representation of changes of SiO electrode

(a) SiO/AB; (b) SiO/MWNTs

小了电极的机械应力^[13].

此外, 可通过 EIS 来进一步研究 SiO/MWNTs 电极循环性能得到改善的原因. 含 20% 不同导电剂的材料, 其循环前后 EIS 图谱见于图 6(a)、(b); 图 6(c) 是相关的等效电路图. 其中, R_e 代表溶液电阻, R_{sl} 和 R_{ct} 分别表示锂离子迁移电阻和电极电荷传递电阻, C_{sl} 代表界面双电层电阻. 另外, Z_w 和 Z'_w 分别是 Warburg 阻抗和非法拉第 (nonfaradaic) 响应^[14].

SiO 新鲜电极交流阻抗谱图可分为两个部分: 在中高频区表现为一个被压缩的半圆, 反映了负极 / 电解液界面阻抗, 其与实轴的交点表示的是与溶液本体电阻、电极材料之间的接触电阻相关的混合电阻 (R_e); 低频区的斜线段对应 Warburg 阻

抗,反映了 Li^+ 在固相中的扩散过程. 由图 6(a), 相比于 SiO/AB, 加入 MWNTs 的电极半圆的直径减小, 同样的现象可见于充放电循环后 (图 6(b)). 这是由于 MWNTs 形成的导电网络在循环过程中能保持其完整性、持久性, 电极中活性颗粒 / 导电剂、活性颗粒之间的接触电阻减小, 从而更有利于电化学反应的进行. 因此, EIS 进一步证明了添加高柔韧性、良好的电子导电性的 MWNTs 作导电剂, 可改善 SiO 电极的循环性能.

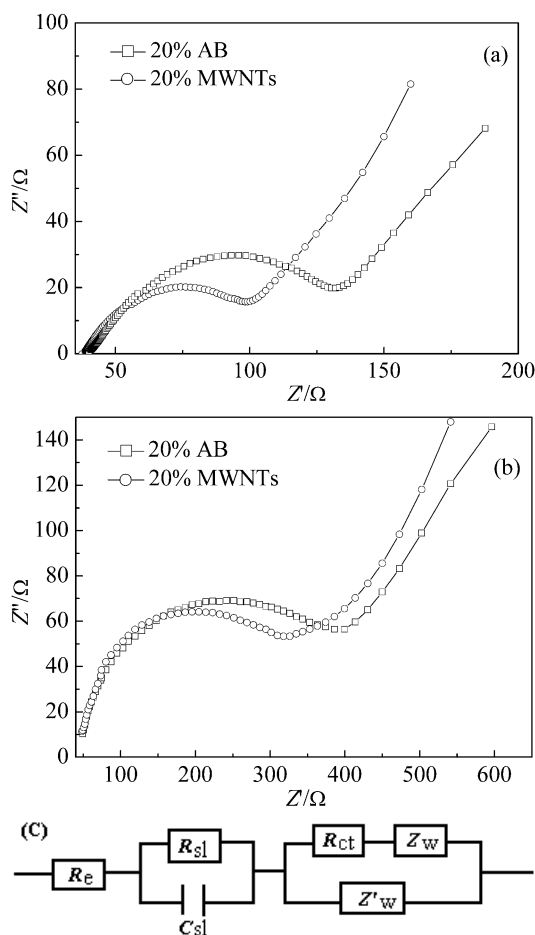


图 6 充放电前后 SiO/AB、SiO/MWNTs 电极交流阻抗图谱及等效电路图

Fig. 6 Impedance spectra for SiO/AB, SiO/MWNTs electrode (a) before cycles (b) after 8th cycles, (c) the corresponding equivalent circuit

R_e : Solution resistance; R_{sl} and R_{ct} : The ion transport and charge-transfer resistance, respectively; Z_w and Z'_w : The Warburg impedance and a nonfaradaic response, respectively; C_{sl} : The surface-layer capacitance

4 结论

采用多壁碳纳米管 (MWNTs) 作导电剂制备了 SiO/MWNTs 复合电极. 含 20% MWNTs 的电极首次充电比容量为 $1463.9 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 明显高于 SiO/AB 电极 (比容量为 $582.3 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$); 20 次充放电后, SiO 电极充电比容量达 $605.4 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 而 SiO/AB 仅为 $81.3 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. MWNTs 电极优良的电化学性能源于其较好的弹性, 能在活性颗粒间形成良好的导电桥连作用, 而脆性 AB 所形成的导电网络遭到破坏, 增加了活性颗粒间的接触电阻. MWNTs 做导电剂更有利于 Li^+ 的完全脱嵌, 有效提高活性物质的利用率.

参考文献

- [1] Idota Y, Kubota T, Matsufuji A, *et al. Science*, 1997, **276** (5317): 1395–1397.
- [2] Idota Y, Mineo Y, Matsufuji A, *et al. Denki Kagakuoyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, 1997, **65** (9): 717–719.
- [3] Morimoto H, Tatsumisago M, Minami T. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2001, **4** (2): A16–A18.
- [4] Dimov N, Fukuda K, Umeno T, *et al. J. Power Sources*, 2005, **147** (1-2): 227–233.
- [5] Hatchard T D, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151** (10): A1628–A1635.
- [6] 王力臻, 王树新, 谷书华, 等. 电源技术, 2006, **30** (8): 641–644.
- [7] Shu J, Li H, Yang R, *et al. Electrochem. Commun.*, 2006, **8** (1): 51–54.
- [8] Li X L, Kang F Y, Shen W C. *Carbon*, 2006, **44** (7): 1334–1336.
- [9] Kyuyun S, Young H L, Hong S L. *J. Power Sources*, 2006, **158** (2): 1425–1430.
- [10] 王国平, 张庆堂, 瞿美臻, 等. 应用化学, 2006, **23** (12): 1385–1390.
- [11] Winter M, Besenhard J O, Spahr M E, *et al. Adv. Mater.*, 1998, **10** (10): 725–763.
- [12] Eom J Y, Park J W, Kwom H S, *et al. J. Electrochemical Society*, 2006, **153** (9): A1678–A1684.
- [13] LIU Wei-Ren, GUO Zheng-Zao, YOUNG Wen-Shiue, *et al. J. Power Sources*, 2005, **140** (1): 139–144.
- [14] Guo Z P, Zhao Z W, Liu H K, *et al. Carbon*, 2005, **43** (11): 1392–1399.