

纳米级碳导电剂的种类对 LiCoO_2 电化学性能的影响

王国平^{a, b, *} 张庆堂^b 瞿美臻^b 于作龙^b

(^a 南华大学化工学院 衡阳 421004; ^b 中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

摘 要 比较了乙炔黑、碳纤维和碳纳米管这 3 种碳材料作导电添加剂对锂离子电池正极电化学性能的影响。结果表明, 导电剂的种类对电极的电化学性能影响较大。粒状乙炔黑不利于导电网络的形成, 电极的极化严重; 而线性导电剂, 特别是碳纳米管, 由于其高结晶度、良好的一维结构以及同心圆柱微结构, 因而表现出较好的导电性, 在电极中易形成良好的导电网络, 减轻电极的极化, 有利于降低导电剂及粘结剂在锂离子二次电池正极材料中的用量, 提高活性材料的利用率以及锂离子二次电池的能量密度和充放电倍率。在 2C 充放电倍率下, 碳纳米管 钴酸锂复合电极仍具有 $120\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的放电比容量, 达到 0.5C 时的 95%。

关键词 碳纳米管, 锂离子电池, 正极, 倍率容量, 导电剂

中图分类号: O646 文献标识码: A 文章编号: 1000-0518(2006)12-1385-06

锂离子二次电池正极常采用层状钴酸锂、镍酸锂、镍钴酸锂或尖晶石锰酸锂作为活性材料^[1~4]。由于这些活性材料本身的导电性差, 使得电极的内阻较大, 放电深度不够, 结果导致活性材料的利用率低, 电极的残余容量大。为提高活性材料的利用率, 必须改善活性材料和集流体之间以及活性材料颗粒之间的导电性, 研究开发和实际生产中常常通过在活性材料中加入导电剂来提高正极的导电性。石墨、乙炔黑和碳纤维具有导电性好、密度小、结构稳定以及化学性能稳定等特性, 常被用作锂离子二次电池正极材料的导电剂^[2~5], 在电极中的质量分数通常达到 15% 甚至 30%。大量碳材料的使用会促进电极活性材料的溶解以及电解液在其表面的氧化, 从而使得电极的循环性能变差、不可逆容量增加^[6~8]。

1991 年饭岛^[9]发现的碳纳米管因为其独特的结构特征而表现出奇异的力学、电学和磁学等性质。一经发现, 它便成了研究工作者瞩目的焦点, 对它的应用研究已渗透到各个领域。碳纳米管除具有一般碳材料的特性外, 还具备很好的一维结构和结构稳定性, 因此也非常适合作电极的导电剂。文献^[10]报道: 用单壁碳纳米管作导电剂, 可提高电极活性材料 V_2O_5 与导电剂的电接触, 从而提高电极的循环性能及比容量。本文报道多壁碳纳米管作导电剂时锂离子电池正极材料钴酸锂的电化学性能, 并将其与乙炔黑、碳纤维等导电剂进行了比较。结果表明, 导电剂的形状对电极的性能有较大的影响, 用多壁碳纳米管作导电剂, 有利于降低导电剂及粘结剂在锂离子二次电池正极材料中的用量, 提高活性材料的利用率以及锂离子二次电池的能量密度和充放电倍率。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

正极活性材料 LiCoO_2 (深圳市贝特瑞电子材料有限公司); 粘结剂 LA-132 (成都茵地乐公司); 碳纳米管 (CNT, 中国科学院成都有机化学研究所), 该碳纳米管是通过碳氢化合物在 $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ 催化剂存在的情况下催化裂解制得的多壁管, 在掺入正极活性材料 LiCoO_2 之前先将其经硝酸处理以除去附载于碳纳米管上的金属催化剂; 乙炔黑 (AB 焦作鑫达化工有限公司); 碳纤维 (VCF) (日本 Showa Denko 公司)。

Rigaku D-max rA 粉末 X 射线衍射仪 (日本), Cu 作阳极靶材, 管电压 50 V, 电流 100 mA; JEOL JSM-35 型扫描电子显微镜, 加速电压为 20 kV; JEOL 2010 型高分辨透射电子显微镜; DG-5 型全自动电池性能测试仪 (上海正方电子电器有限公司), 电阻率按照 GB1997 焦炭电阻率的测定方法进行。

2005-12-14 收稿, 2006-04-28 修回

通讯联系人: 王国平, 男, 博士, 副教授; E-mail: wgpahmy@yahoo.com; 研究方向: 锂离子二次电池材料

1 3 电极的制备和电化学性能测试

本文比较了乙炔黑、碳纤维和碳纳米管等导电剂对钴酸锂电化学性能的影响。

将正极活性材料 LiCoO_2 、导电剂及质量分数为 3% 的 1A132 粘结剂按 94 3 3 的质量比在乙醇溶液中充分混合,然后将该混合物均匀碾压在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚的铝箔上。正极膜厚度约为 $65\text{ }\mu\text{m}$ 。再将此膜在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱内干燥 24 h 后,借助打孔器制备所需大小的电极片。以其电极片作为工作电极,锂片作对电极,Cellgard2400 微孔聚丙烯膜做隔膜,含 1 mol/L LiClO_4 的 $V(\text{EC})/V(\text{DEC})=1/1$ 的混合溶液做电解液,在充满 Ar 气的不锈钢手套箱中装配成模拟扣式电池。装配好的电池在全自动电池测试仪上进行恒电流充放电测试,充放电电压范围为 $4.3\sim3.0\text{ V}$ 。大倍率充放电性能测试前,先将模拟扣式电池在小倍率 0.1 C 下充放 5 个循环,以使电池达到稳定状态,然后再进行大倍率充放电测试。

2 结果与讨论

2 1 材料的表征

图 1 为所制备的锂离子二次电池正极的扫描电镜图。图 1 中大颗粒为锂离子二次电池正极活性材料钴酸锂,包覆在活性材料表面的纤维状物质或颗粒状物质分别为碳纳米管(a)、碳纤维(b)和乙炔黑

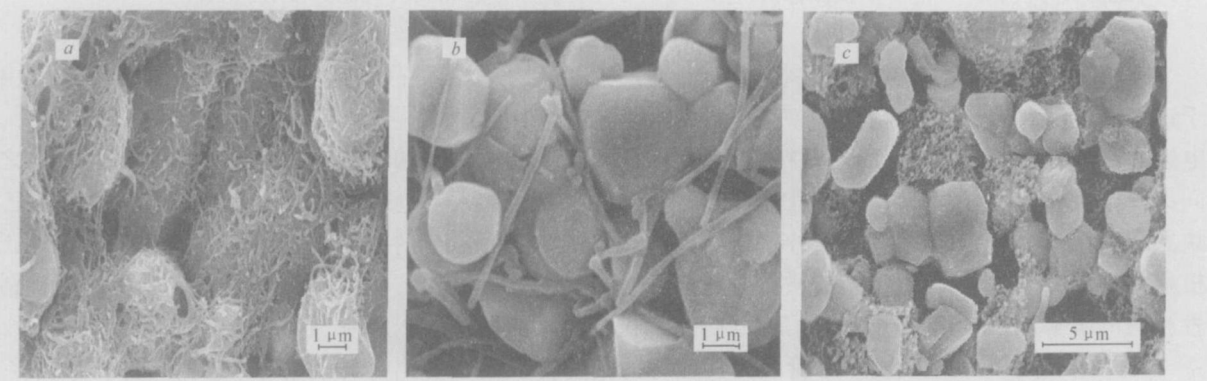


图 1 含碳纳米管(a)、碳纤维(b)和乙炔黑(c)导电剂正极的扫描电镜图
Fig 1 SEM images of the cathodes with conductive additives (a) CNTs (b) VCF and (c) AB

(c)。颗粒状乙炔黑很容易陷于由活性材料钴酸锂形成的空隙中,不易观察到完全由乙炔黑组成的连续导电通道;另外,构建长度为几个微米的导电通路需要较多的乙炔黑颗粒串联才行,因此导电通路中乙炔黑颗粒之间的接触点较多。相反地,在含线状导电剂碳纳米管和碳纤维的电极中,几微米长的导电通路只需一两根线状导电剂即可,导电剂间的接触点大为减少。此外,由于碳纳米管和碳纤维的长度为钴酸锂颗粒尺寸的 2~3 倍,不易陷于由活性材料钴酸锂形成的空隙中,所以完全由相应的导电剂架构而成的完整的导电通道在电极中随处可见。对比图 1a 和图 1b 还可以发现,包围在钴酸锂颗粒周围的碳纳米管数目要多于碳纤维的。

图 2 为 3 种导电剂的 XRD 谱图。从图中可看到,乙炔黑的 XRD 谱图的 (002) 峰最宽,且缺少 (004) 峰,这表明在碳纳米管、碳纤维和乙炔黑这 3 种碳材料中,乙炔黑的结晶度最差;而碳纳米管 (CNTs) 尖锐的 (002) 峰和明显的 (004) 峰则显示其结晶度在本实验所用的 3 种碳材料中最好;碳纤维模糊的 (004) 峰说明其结晶度介于上述二者之间。

同为线状的碳纳米管和碳纤维,除了在直径和结晶度上表现出差异外,其微观结构也有所不同,如图 3 高分辨透射电镜图所示。图中碳纳米管是由石

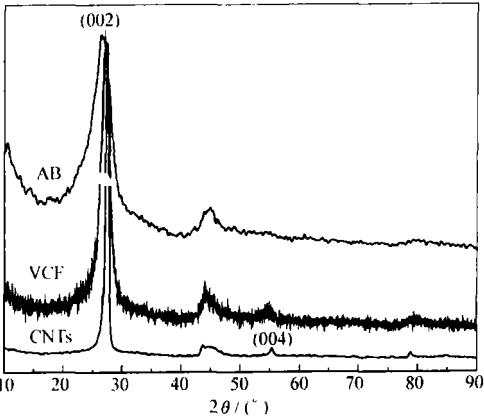


图 2 碳纳米管、碳纤维和乙炔黑的 XRD 谱图
Fig 2 XRD patterns of CNTs, VCF and AB

石墨烯片沿轴线卷曲而成的无缝圆筒层层嵌套而形成的一种具有“同心圆柱结构”的管状物质, 类似树木的年轮环; 而所用的碳纤维则是由石墨烯片卷成的无缝圆锥面堆叠而成, 其微结构类似鲱鱼骨的形状。另外, 碳纳米管的内外层均表现出较规整的石墨结构, 结晶度较高; 而碳纤维尽管其内层与碳纳米管的类似, 但其外层则为不完整的乱层结构, 结晶度低。

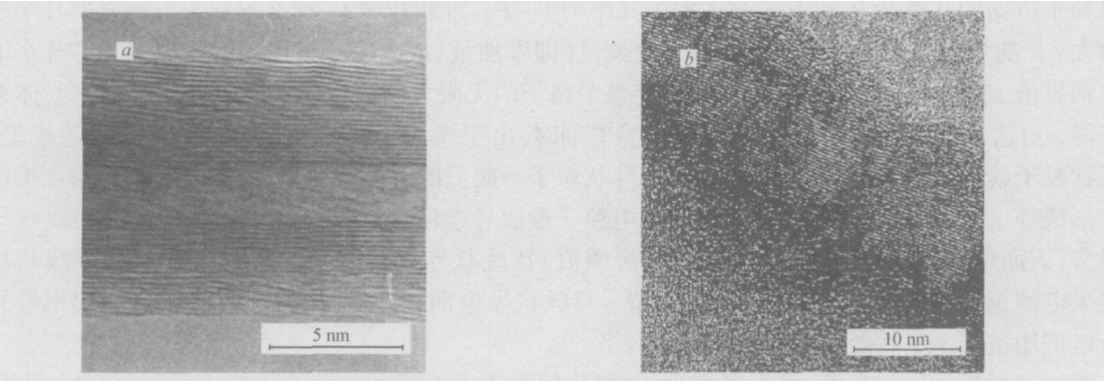


图 3 碳纳米管 (a) 和碳纤维 (b) 的高分辨透射电子显微镜照片
Fig 3 High resolution TEM images of (a) CNTs and (b) VCF

2.2 碳材料的电阻率及其与钴酸锂复合电极的电阻率

2.2.1 碳材料的电阻率及其与钴酸锂复合电极的电阻率 碳材料的结晶度、形状和结构的差异会影响到材料自身及其复合材料的导电性能, 表 1 比较了 3 种碳材料及其与钴酸锂复合电极的体积电阻率。

表 1 3 种碳材料及其与钴酸锂复合电极的体积电阻率

Tab 1 Resistivities of carbon materials and the corresponding composite electrodes

	AB	VCF	CNTs	AB / LiCoO_2	VCF / LiCoO_2	CNTs / LiCoO_2
$10^2 \text{ Resistivity } (\Omega \cdot \text{cm})$	8.9	6.1	3.5	5.500	1.000	375

从表 1 可以看到, 在 3 种碳材料中, 多壁碳纳米管体积电阻率最小, 碳黑的最大, 碳纤维的介于二者之间。碳材料本身的体积电阻率存在差异, 这既有结晶度不同的因素, 也有它们结构差异的因素。结晶度高的材料拥有较好的电子运输特性, 表现出相对低的体积电阻率。图 2 的 XRD 谱图表明, 碳纳米管的结晶度最高, 碳黑的最低, 这与表 1 中碳黑的体积电阻率较高相一致。

碳纳米管与碳纤维相比较除结晶度高外, 其微观结构也有利于电子的运输。碳纳米管的圆柱面和碳纤维的圆锥面上的碳原子均为 sp^2 杂化的^[11, 12], 每个碳原子都以 sp^2 杂化轨道与相邻碳原子形成 3 个碳碳 σ 键, 3 个杂化轨道的对称轴都分布在同一平面上。此外, 每个碳原子还有 1 个垂直于此平面的 p 轨道, 其对称轴相互平行。每个 p 轨道都以侧面与相邻的 p 轨道相互交盖, 在整个圆柱面或圆锥面上形成了一个闭合的大 π 键, π 电子不定域于某一个碳原子上, 它可以从一个碳碳键转移到另一个碳碳键。他们在微观结构上的这种差异使得其输运电子的能力产生不同。就碳纳米管而言, 由于具有同心圆柱结构, 圆柱面上的 π 电子在外电场的作用下从管的一端迁移到另一端可通过 π 电子的超共轭效应来实现, 无需越过石墨片层之间的能垒, 因而迁移过程中遭遇到的阻碍较少; 而碳纤维圆锥面上的 π 电子在从纤维的一端迁移到另一端之前, 必须越过石墨片层之间的能垒, 迁移过程中遭遇到的阻碍要大些。通过从结晶度及微观结构方面分析, 可以得知碳纳米管的导电性能比碳纤维的好。

从表 1 中还可看到, 3 种碳材料 (在复合材料中占 3%) 在与 LiCoO_2 复合后所得到的复合材料的体积电阻率有显著的不同。碳黑 / LiCoO_2 复合材料的体积电阻率为碳纤维 / LiCoO_2 体积电阻率的 5.5 倍, 为碳纳米管 / LiCoO_2 体积电阻率的 15 倍。复合材料体积电阻率的显著不同除了导电碳材料本身电阻率间的差异外, 其不同的形状和尺寸也是一个非常重要的因素。

长径比较小的乙炔黑可视为球状材料, 长径比较大的碳纤维与碳纳米管可视为线状材料。图 1 的 SEM 照片显示: 球状材料或因陷于由活性材料 LiCoO_2 形成的空隙中未能形成连续的导电通道而没能起

到导电剂的作用,或因导电剂颗粒间的接触点多导致电阻较大,而线状材料则不存在此问题。所以,线状导电剂对提高复合材料的导电性能更为有利。

上述这一结论可以借用格子逾渗理论来加以详细的阐述。根据格子逾渗理论模型^[13]可知,只有当相邻格点都被导电剂粒子占据后,这些格点才能形成一个导电网链(cluster)。假定格子中每个格点被导电粒子占据的几率是 P ,则其未被占据的几率为 $1-P$ 。如果 P 增大,那么形成导电网链的几率也相应地增大。 P 的增大可通过增加导电剂粒子的数目(即添加量)或改变导电剂的形状来实现。当 P 增大到某一临界值 P_c 时,格子中就会出现一个贯穿整个格子的无限大网链,这时就会发生逾渗转变,体系电阻率突降。由这一理论可以推断:线状粒子作导电剂时,由于线状粒子长径比较大,在格子理论模型中,一根线状粒子就可同时占据多个相邻格点,而球状粒子一次只能占据一个格点,且只有相邻格点被占据后才能形成导电网链,因此同等条件下球状导电粒子形成导电网链的几率就比长径比极大的线状导电剂低得多,因而球状导电粒子的临界值 P_c (渗流阈值)比线状导电剂的大得多。一般地讲,以线状材料作锂离子电池正极材料导电剂具有明显的优势。与球状导电剂如乙炔黑相比,线状导电剂的用量只要球状导电剂用量的 $1/3$ 就能形成很好的导电网络^[14]。

对于碳纤维和碳纳米管,尽管同为线状材料,但由于碳纤维的直径在 $100\sim200\text{ nm}$,单位质量的碳纤维的个体数目要比碳纳米管(直径在 $0.4\sim50\text{ nm}$)的个体数目少得多,因此碳纳米管作导电添加剂的临界值(渗流阈值)比碳纤维的少。要形成足够的导电网络,碳纤维的添加量要比碳纳米管的添加量大得多才行。SEM分析表明,在碳纳米管 钴酸锂电极中形成了更多的导电网络,因此碳纳米管 钴酸锂复合电极的体积电阻率最小。

2.2.2 复合电极的导电模型 根据图 1 的扫描电镜图,对粒状和线状导电材料组成的复合电极提出如下的简易电子导电模型,示意图如图 4。图 4a 和图 4b 分别表示含粒状、线状导电材料的电极。在复合电极图 4a 中,由于导电剂组成的导电网络没有形成,可以将导电材料与活性材料作串联来看;在图 4b 中因形成了连续的导电网络,因此将导电材料与活性材料作并联近似处理。

令导电材料、活性材料自身的电导率分别为 k_c 、 k_a ,在电极中的体积分率分别为 V_c 、 V_a 。2种复合电极的电导率 k 可以作如下近似计算。

对于(a)有:

$$1/k = V_a/k_a + V_c/k_c$$

即 $k = k_a k_c / (V_a k_c + V_c k_a)$

对于(b)有:

$$k = V_c k_c + V_a k_a$$

以 LiCoO_2 为例, LiCoO_2 的电导率为 $1\times10^{-3}\text{ S/m}$,而碳导电剂的电导率一般在 $1\times10^2\text{ S/m}$ 左右, k_c/k_a 约为 1×10^5 ,故可认为 $k_a\ll k_c$ 。因 $V_a/V_c\approx10\sim30$ 根据上2个数式可知,(a)电极的电导率主要由活性材料控制,而(b)电极的则主要受导电材料的影响。通过该近似导电模型,也可以解释为什么含线状导电剂的复合电极的体积电阻率要小得多的原因。

2.3 导电剂对钴酸锂电化学性能的影响

图 5 比较了钴酸锂与各导电剂组成的复合电极在不同放电倍率下的放电容量。很明显,采用乙炔黑作导电剂的电极在实验进行的各放电倍率下的放电容量都低于另2种导电剂与钴酸锂组成的复合电极的。如前所述,线状导电剂大大提高了钴酸锂颗粒间及其钴酸锂表面与集电极间的导电性,减少了因电子在电极中的局部积累而产生的极化,使得大部分的钴酸锂活性材料参与了电化学反应,电极的放电容量较高。

从图 5 还可以看到,碳纳米管和碳纤维与钴酸锂组成的复合电极在放电倍率为 0.2 C 时的放电容量

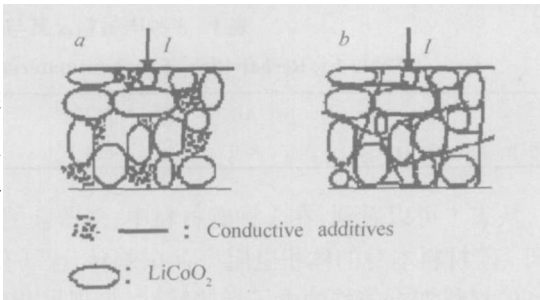


图 4 复合电极的导电模型
Fig 4 The conductive models for composite electrodes with different conductive additives
a. spherulitic b. wire like

非常接近,但是当放电倍率大于 1.0C 时,二者的放电容量表现出明显的差别。图 5 显示,碳纳米管 钴酸锂复合电极比碳纤维 钴酸锂复合电极的放电容量高 8% 左右。在 2C 充放电倍率下,碳纳米管 钴酸锂复合电极仍具有 $120 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的放电比容量,达到 0.5C 时的 95%,而用相同量的碳纤维作导电剂时,电极的放电比容量只有 0.5C 时的 85%。显然,2 种复合电极倍率容量的不同是由导电剂不同引起的。

用碳纳米管作导电剂时,碳纳米管很容易结成一张张结实的网络,进而将正极活性物质牢牢地网住,使得导电剂与正极活性物质紧密接触,充放电过程中由于活性材料体积发生膨胀收缩变化所导致的导电剂与活性物质接触不充分的几率在一定程度上得到减少,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,从而为电子在电极中的运输提供了极其方便的通道。

电极的放电曲线表明了电池内阻及其极化的一些情况。由于电池内阻和极化电位的存在,钴酸锂电极在放电电流为 I 时的放电电位 Φ 可以用下式来表示:

$$\Phi = \Phi^{\circ} - (\eta + IR_{\text{内}})$$

式中, Φ° 为钴酸锂电极的平衡电位, η 表示极化电位, $R_{\text{内}}$ 为电池内阻。

当电子在钴酸锂复合电极中传递通畅时,电极的欧姆阻抗小,放电极化电位值 η 小,同时电池的内阻 $R_{\text{内}}$ 也低,据上式可知,这时钴酸锂电极将拥有较高的放电电位 Φ 。其结果减缓了放电终止速度,提高了活性物质的利用率,在放电曲线上体现出较高的放电电位和放电容量。相反地,如果电子在钴酸锂电极中的传递不通畅,就会导致电极极化电位显著增大,放电过程很快终止,活性物质利用率急剧下降,在大倍率充放电时尤其如此。

图 6 的放电电压曲线 (以放电倍率为 2C 的为例) 表明,碳纳米管 钴酸锂复合电极的放电电位最高、放电容量最大,乙炔黑 钴酸锂复合电极的放电曲线在放电开始阶段比较陡、放电容量最小。因此可以作如下推论: 在 3 种复合电极中,以乙炔黑 钴酸锂复合电极的极化最为严重,含碳纤维的次之。对于碳纳米管 钴酸锂复合电极,由于碳纳米管具有较好的电子运输能力,再加上在电极中形成了较多的连续的导电网络,减少了孤立的钴酸锂颗粒数目,因而其极化程度最轻,结果表现为相对高的比容量。

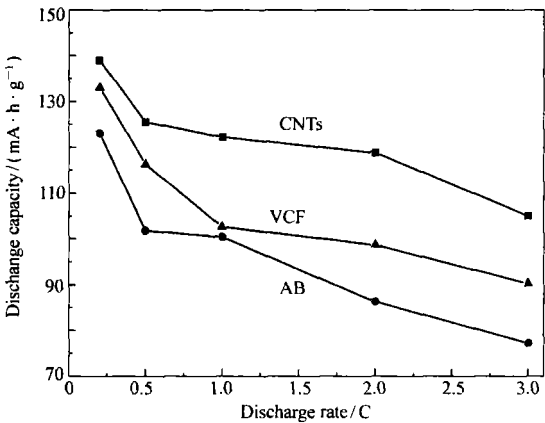


图 5 不同导电剂组成的复合电极的首次放电容量
Fig 5 Initial discharge capacities for electrodes with different conductive additives

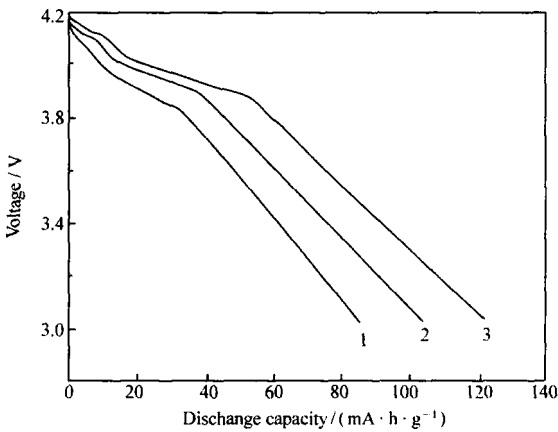


图 6 不同导电剂组成的复合电极在放电倍率为 2C 时的放电曲线
Fig 6 Initial discharge voltage profiles for electrodes with different conductive additives at the discharge rate 2C
1. AB 2. VCF 3. CNTs

参 考 文 献

1 Tarascon J M, Armand M. *Nature* [J], 2001, 414: 359
2 Yoshio I, Tadaaki K, Akihiro M, et al. *Science* [J], 1997, 276: 1395
3 Poizot P, Laugel S, Gugeon S, et al. *Nature* [J], 2000, 407: 496
4 In D, Manthiram A. *Solid State Ionics* [J], 2003, 159: 249

5 Frysztak A, Shui X, Chung D D L. *J Power Sources* [J], 1996 **58** 41

6 Dong H J, Young J S, Seung M O. *J Electrochem Soc* [J], 1996 **7** 2 204

7 Guyomard D, Tarascon JM. *Solid State Ionics* [J], 1994 **69** 222

8 Jang D H, Seung M O. *J Electrochem Soc* [J], 1997 **10** 3 342

9 Iijima S. *Nature* [J], 1991 **414** 359

10 Sakamoto J S, Dunn B. *J Electrochem Soc* [J], 2002 **1** A26

11 WANG Mao Zhang (王茂章), HE Fu (贺福). Carbon Fibers' Synthesis Properties and Applications(碳纤维的制造、性质及其应用) [M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1984 252

12 CHENG Hui Ming (成会明). Carbon Nanotubes' Synthesis Microstructure Properties and Applications(纳米碳管制备、结构、物性及应用) [M]. Beijing(北京): Chemistry Industry Press(化学工业出版社), 2002 8

13 Kirkpatrick S. *Percolation and Conduction Rev Mod Phys* [J], 1973 **45** 574

14 FENG Yong Cheng (冯永成). Doctoral dissertation([博士学位论文]). Chengdu(成都): Chinese Academy of Science (中国科学院), 2004 91

Effects of Different Kinds of Nano Carbon Conductive Additives on the Electrochemical Character of LiCoO_2

WANG Guo Ping^{a, b}, ZHANG Qing Tang^b, QU Mei Zhen^b, YU Zu o Long^b

(^aCollege of Chemical Engineering Nanhua University, Hengyang 421001;

^bChengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences Chengdu 610041)

Abstract After comparing the effects of three kinds of nano carbon materials namely carbon nanotubes (CNTs), carbon black and chemical vapor deposit carbon fibers on the LiCoO_2 cathode, the results indicate that the kind of nano carbon conductive additives plays an important role in the electrochemical behavior of the cathode. Spherical carbon black prevent the formation of conductive network and therefore leads to a serious polarization. In contrast wire like conductive additives especially CNTs exhibit better electron transfer ability, forms better conductive network in the cathode and hence alleviate the degree of cathode polarization owing to their high crystallinity well ordered one dimensional and cylindrical structure. Much amount of conductive additives and binder could be saved by utilizing CNTs, and the cathode with only 3% of conductive additive CNTs shows excellent rate capacity. At the discharge rate of 2.0C, the LiCoO_2 cathode with CNTs still holds 95% of the discharge capacity shown at the discharge rate of 0.5C.

Keywords carbon nanotube, lithium ion battery, cathode, rate capacity, conductive additive