

文章编号: 1007-8827(2006)04-0307-08

纳米碳管结构差异对树脂炭包覆硅/纳米碳管 复合材料电化学性能的影响

张 勇, 刘 畅, 李 峰, 成会明

(沈阳材料科学国家(联合)实验室 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

摘 要: 采用聚乙烯醇(PVA)树脂炭化的方法,制备了 PVA 树脂炭包覆硅/不同纳米碳管复合材料,通过 X-射线、高分辨电镜观察和电化学性能测试等手段比较研究了单壁、双壁和多壁纳米碳管作为弹性导电网络缓解硅在充放电过程中体积变化方面的效果。结果表明,单壁纳米碳管和双壁纳米碳管比多壁纳米碳管能够更好地缓解硅在循环过程中产生的结构和体积变化,这主要是因为其长径比大,缠裹效果更好。单壁纳米碳管和双壁纳米碳管具有相近的直径、长径比及宏观分布形式,但在循环过程中,双壁纳米碳管的结构稳定性好于单壁纳米碳管,进而其缓解硅结构变化的效果更好。

关键词: 锂离子电池;硅;纳米碳管;炭化

中图分类号: TB 333

文献标识码: A

1 前言

锂离子电池由于具有能量密度大、工作电压高和记忆效应小等优点已在各类电子产品中得到广泛应用。硅的理论容量为 4 200 mAh/g,远大于其他负极材料,是目前锂离子电池负极材料研究的一个重要方向。然而,硅在循环过程中出现较大的体积膨胀和收缩,造成电极材料的开裂和导电网络的破坏,循环性能差。为了缓解硅在循环过程中的体积变化并改善硅的循环性能,目前常用的解决办法是将硅分散到炭质材料中^[1,2]。

纳米碳管作为一种弹性导电网络可以缓解硅在循环过程中的体积变化^[3]。纳米碳管的弹性性能主要与其直径、长径比以及宏观分布形式有关^[4],不同直径和长径比的单壁、双壁和多壁纳米碳管可表现出不同的弹性性能。具有优异力学性能^[5]和良好结构稳定性^[6,7]的双壁纳米碳管可望表现出较好的弹性性能以缓解硅在循环过程中的体积变化,从而实现更好的循环性能。目前的研究仅限于多壁纳米碳管在改善硅循环性能方面的作用,单壁和双壁纳米碳管作为弹性导电网络的应用以及与多壁纳米碳管的比较尚未见报道。虽然笔者在前述工作中^[3]采用交流阻抗谱证实了纳米碳管良好的弹性

和导电性能可以改善硅的循环性能,但仍需要通过硅结构和形貌的表征给出更直接的证明。

本文对单壁、双壁和多壁纳米碳管作为弹性导电网络在改善硅循环性能方面的作用进行了系统比较,同时采用 X-射线和高分辨电镜等手段对硅的结构和形貌进行了表征,证实了纳米碳管作为弹性导电网络可以缓解硅在循环过程中的结构和体积变化,从而改善硅的循环性能。

2 实验

2.1 样品制备

本研究所用单壁和双壁纳米碳管通过氢电弧法制备^[8-11]。用一个能产生电弧的高真空设备作为反应室,以铁、钴、镍和硫化铁为催化剂,在 150 A 的直流电弧和 2.6×10^4 Pa 的氢气气氛中,生长单壁纳米碳管;以钴和硫化钴为催化剂,在 120 A 的直流电弧和 3.2×10^4 Pa 的氢气气氛中,生长双壁纳米碳管。本研究中使用多壁纳米碳管通过有机物催化热解法制备^[12],其直径为 30 nm ~ 50 nm。制备得到的单壁、双壁和多壁纳米碳管均在硝酸中回流 12 h,随后在氢氧化钠溶液中超声振荡 2 h 进行提纯处理。

据报道,将纳米硅分散到聚乙烯醇(PVA)树脂

收稿日期:2006-09-10; 修回日期:2006-12-06

基金项目:国家自然科学基金(50328204,50472084)

通讯作者:成会明,Tel: +86-24-23971611,E-mail: cheng@imr.ac.cn

作者简介:张 勇(1976-),男,河北人,博士研究生,主要从事锂离子电池负极材料的研究。

炭中制备硅/炭复合材料是改善硅循环性能的一种很好的方法^[13]。为此,笔者制备了 PVA 树脂炭包覆硅/纳米碳管复合材料。通过加入相同比例的单壁、双壁和多壁纳米碳管,对它们在改善硅循环性能方面的差异进行系统比较。首先,将纳米级硅粉(质量分数为 98%,平均粒径为 30 nm)和 PVA 树脂在氩气气氛中高能球磨(SPEX 8000M)4 h,球磨过程中的球料质量比为 12:1。然后,在球磨后的样品中加入提纯纳米碳管,在乙醇溶液中超声振荡 30 min 以后,在空气中于 60 ℃ 烘干 12 h。其中,PVA、纳米硅粉和提纯纳米碳管的质量比为 7:2:1。最后,将烘干后的混合物在 600 ℃ 的氩气气氛中加热 120 min。在后面的叙述中,把加入单壁、双壁和多壁纳米碳管的复合材料分别称为硅/单壁纳米碳管/PVA 树脂炭、硅/双壁纳米碳管/PVA 树脂炭和硅/多壁纳米碳管/PVA 树脂炭。为了便于比较,本文还按照上述工艺制备了没有加入纳米碳管的硅/PVA 树脂炭复合材料。

2.2 形貌观察与结构分析

样品的形貌利用 SUPRA35 型扫描电镜和 JEOL 2010 型高分辨电镜观察。结构分析在 D/max2500Tc 型 X-射线衍射仪上进行,靶材为铜靶(0.15406 nm)。Raman 分析(Jobin Yvon LabRam, HR800)采用波长为 632.8 nm 的激光束。另外,把通过热失重分析(NETZSCH 449C, TGA)测得 PVA 树脂在炭化过程中(氩气气氛, 600 ℃, 120 min)的质量损失为(95.9%)考虑在内以后,可以计算出 PVA 树脂炭、硅和纳米碳管在 PVA 树脂炭包覆硅/纳米碳管复合材料中的质量分数分别为 8.8%, 60.8% 和 30.4%。

2.3 模拟电池组装及其电化学测试

采用两电极模拟电池进行充放电测试。工作电极的制备过程如下:将作为活性物质的材料与导电炭黑(质量分数 10%)和聚偏氟乙烯(PVDF, 质量分数 20%)的 N-甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下混合成为浆料,均匀涂敷于铜箔集流体上。然后,将工作电极在 120 ℃ 真空干燥(10^{-1} Pa)12 h,在 7 MPa 的压力下压紧。最后,将工作电极裁切为 0.64 cm² 的方形电极片。为了便于比较,本文中的工作电极均按照这一操作步骤制备。虽然导电炭黑也具有一定的储锂容量,由于每个样品都加入了相同数量的导电炭黑,所以不会影响整体的比较结果。

模拟电池的组装在氩气气氛的手套箱(MBraun, 4069A)中进行。对电极为金属锂箔,隔

膜为聚丙烯微孔膜(美国产 Celgard 2400),电解液为 1 mol/L LiPF₆/碳酸乙酯(EC)-碳酸二己酯(DEC)(EC: DEC = 1:1)。电池的充放电由计算机控制的自动充放电仪完成,电流密度为 50 mA/g,电压范围为 0.01 V ~ 2.50 V。在模拟电池的电化学测试中,锂离子嵌入负极材料的过程被称为充电过程,锂离子从负极材料脱出的过程被称为放电过程。

3 结果分析与讨论

3.1 扫描电镜及高分辨电镜形貌观察

图 1 是纳米级硅粉、硅/单壁纳米碳管/PVA 树脂炭、硅/双壁纳米碳管/PVA 树脂炭、硅/多壁纳米碳管/PVA 树脂炭和硅/PVA 树脂炭复合材料的扫描电镜形貌照片。由图中可知,纳米级硅粉的颗粒较为均匀,直径小于 100 nm;单壁、双壁和多壁纳米碳管分别均匀分散在各自对应的复合材料中,它们在复合材料中的长度为 1 μm ~ 2 μm;在硅/PVA 树脂炭内,纳米硅颗粒均匀分布在 PVA 树脂炭中。

3.2 电化学性质

图 2 是硅/单壁纳米碳管/PVA 树脂炭、硅/双壁纳米碳管/PVA 树脂炭、硅/多壁纳米碳管/PVA 树脂炭和硅/PVA 树脂炭复合材料的充放电曲线。经过 4 次循环以后,硅/双壁纳米碳管/PVA 树脂炭的充电容量为 1254 mAh/g,大于硅/单壁纳米碳管/PVA 树脂炭和硅/多壁纳米碳管/PVA 树脂炭的 917 mAh/g 和 981 mAh/g。而且,它们的充电容量都大于硅/PVA 树脂炭的 734 mAh/g。

硅/PVA 树脂炭复合材料的充电容量来自于硅和 PVA 树脂炭,而其他三种 PVA 树脂炭包覆硅/纳米碳管复合材料的充电容量来自于硅、PVA 树脂炭和纳米碳管。为了更好地与硅/PVA 树脂炭复合材料的循环性能比较,本文对这三种 PVA 树脂炭包覆硅/纳米碳管复合材料的充电容量进行了修正,以去除纳米碳管容量的影响。经过 20 次循环以后,设硅/多壁纳米碳管/PVA 树脂炭复合材料的充电容量为 D ,多壁纳米碳管在硅/多壁纳米碳管/PVA 树脂炭复合材料中贡献的充电容量为 D_{MWCNTs} ,硅和 PVA 树脂炭共同贡献的充电容量为 D' 。因为硅、PVA 树脂炭和多壁纳米碳管在复合材料中的质量百分比分别为 60.8%, 8.8% 和 30.4%,所以,参考已报道硅/炭复合材料充电容量的计算方法^[14]

$$D' \times (60.8\% + 8.8\%) + D_{\text{MWCNTs}} \times 30.4\% = D$$

对多壁纳米碳管装配成模拟电池进行电化学测试后

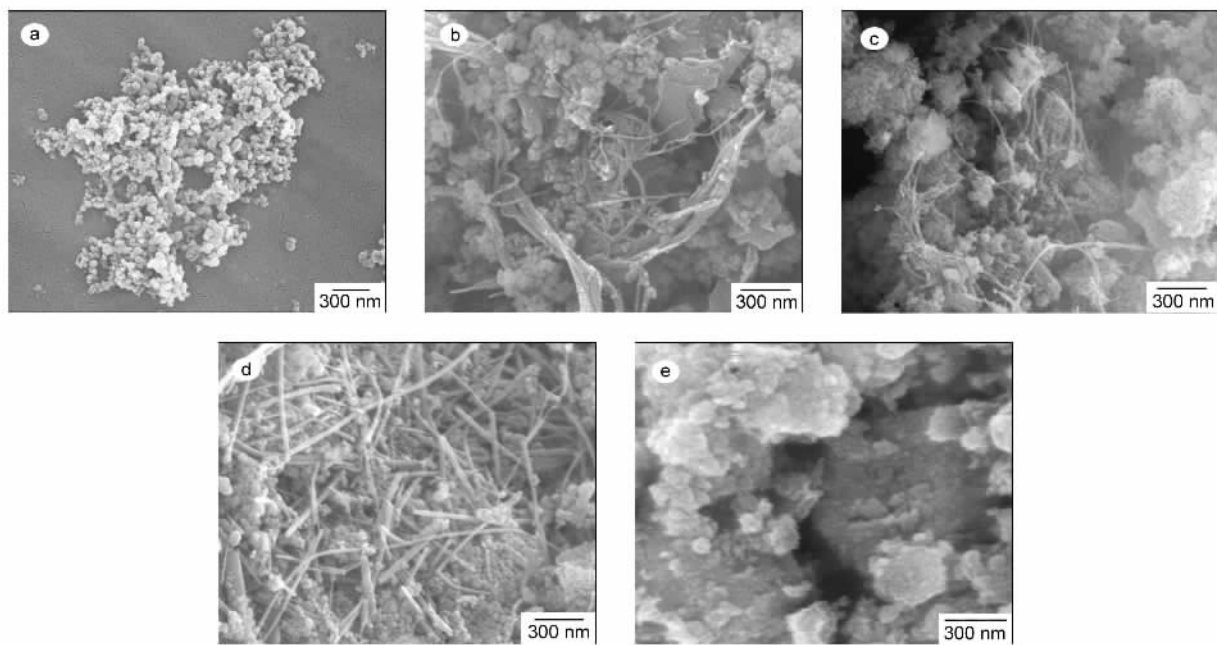


图1 (a)纳米硅粉、(b)硅/单壁纳米碳管/PVA 树脂炭、(c)硅/双壁纳米碳管/PVA 树脂炭、
(d)硅/多壁纳米碳管/PVA 树脂炭和(e)硅/PVA 树脂炭的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM images of (a) nanosized pure silicon powder, (b) Si/SWCNT/PVA-derived carbon, (c) Si/DWCNT/PVA-derived carbon, (d) Si/MWCNT/PVA-derived carbon and (e) Si/PVA-derived carbon .

所得充电容量为

$$D_{\text{MWCNTs}} = 250 \text{ mAh/g},$$

其中,

$$D = 216 \text{ mAh/g} .$$

去除多壁纳米碳管容量的影响,硅/多壁纳米碳管/PVA 树脂炭复合材料中硅和 PVA 树脂炭 20 次循环以后贡献的容量为 201 mAh/g。按照同样的修正方法,硅/单壁纳米碳管/PVA 树脂炭、硅/双壁纳米碳管/PVA 树脂炭和硅/多壁纳米碳管/PVA 树脂炭复合材料中硅和 PVA 树脂炭在 1 次~20 次循环过程中贡献的充电容量都可以被计算出来,如图 3(a)和 3(b)所示,其中图 3(b)是图 3(a)的局部放大。据报道^[11],树脂炭的质量百分比对硅/PVA 树脂炭复合材料的循环性能有很大影响,当 PVA 树脂炭的质量百分比为 27.3 %~49.1 % 时,硅/PVA 树脂炭 20 次循环以后的充电容量为 200 mAh/g~750 mAh/g。从图 3 可以看出,20 次循环以后硅/PVA 树脂炭的充电容量为 40 mAh/g,小于已报道的比容量,这是因为本研究所用的 PVA 树脂在炭化过程中质量损失较高(95.9 %),所得 PVA 树脂炭在复合材料中的质量分数很低(12.2 %)。加入纳米碳管以后,硅和 PVA 树脂炭的容量贡献得到了明显的提高,硅/双壁纳米碳管/PVA 树脂炭的容量最

高。

锂离子与硅进行合金化反应生成 $\text{Li}_{4.2}\text{Si}$ 合金,从而引起 323 % 的体积膨胀。如此大的体积变形将在硅颗粒表面产生微裂纹,导致硅电极导电网络的破坏。导电网络的破坏在硅电极内部产生较大的内阻,使锂离子与硅的去合金化过程(脱锂)不能充分进行^[15];同时,锂离子与硅的合金化反应使纳米硅产生较大的晶体结构破坏,纳米硅从晶体结构转变为无定形结构^[16]。虽然锂离子从硅中脱出的去合金化过程使纳米硅的部分无定形结构恢复为晶体结构,但仍有大量锂离子被“捕获”在纳米硅中,使大部分纳米硅仍然为无定形结构,在随后的循环过程中,纳米硅的晶体结构被进一步破坏,从而造成了硅电极较大的不可逆容量和较差的循环性能。

当纳米硅颗粒被 PVA 树脂炭包覆以后,硅的循环性能得到了改善,这主要是两方面的原因:PVA 树脂炭不仅可以缓解硅的体积变化,而且为硅提供了一个良好的导电网络^[17,18];同时电解液在硅表面的分解以及电解液与硅之间发生的电化学反应也被抑制,降低了不可逆容量损失^[19]。纳米碳管作为弹性导电网络可以缓解硅在循环过程中的体积变化,使硅在循环过程中导电网络的破坏被有效地降低,从而进一步改善硅的循环性能^[3]。

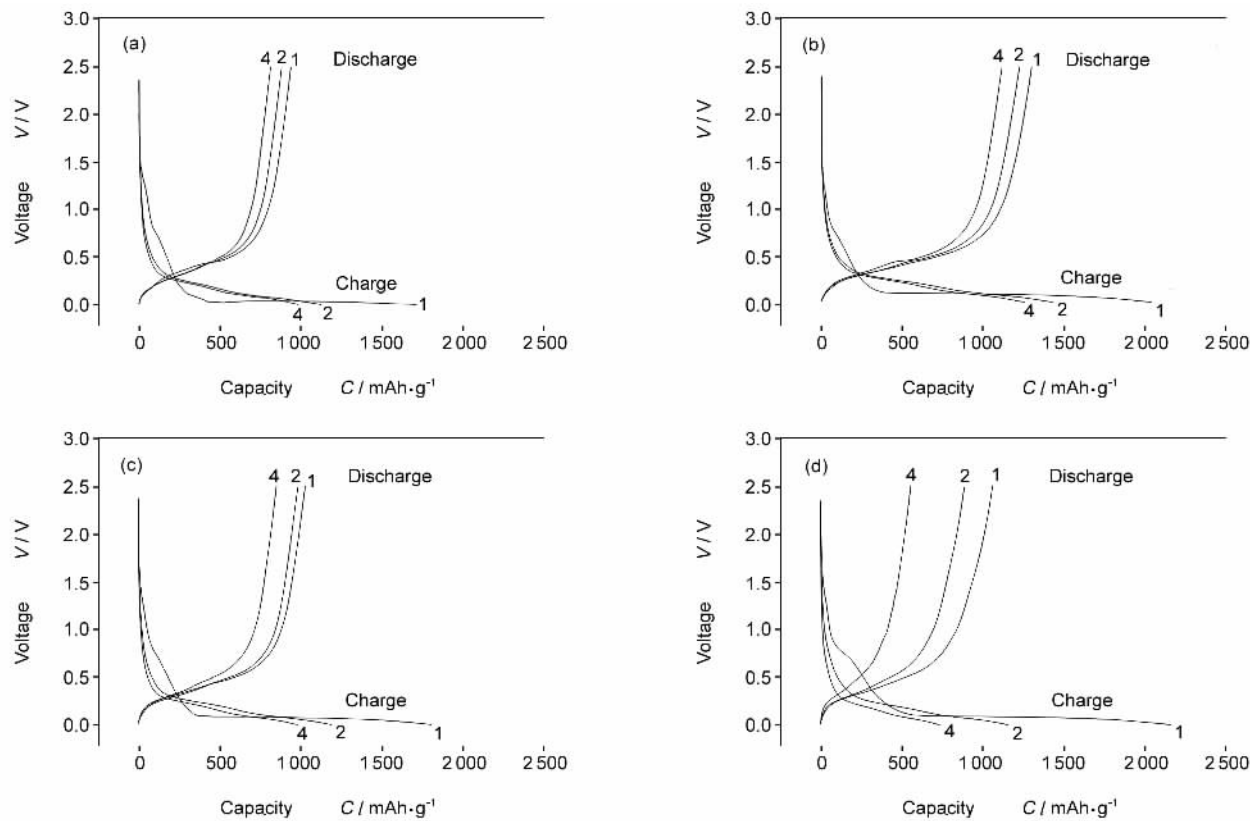


图 2 (a) 硅/单壁纳米碳管/PVA 树脂炭、(b) 硅/双壁纳米碳管/PVA 树脂炭、(c) 硅/多壁纳米碳管/PVA 树脂炭和 (d) 硅/PVA 树脂炭复合材料的充放电曲线

Fig. 2 Charge-discharge curves of (a) Si/SWCNT/PVA-derived carbon, (b) Si/DWCNT/PVA-derived carbon, (c) Si/MWCNT/PVA-derived carbon and (d) Si/PVA-derived carbon composites.

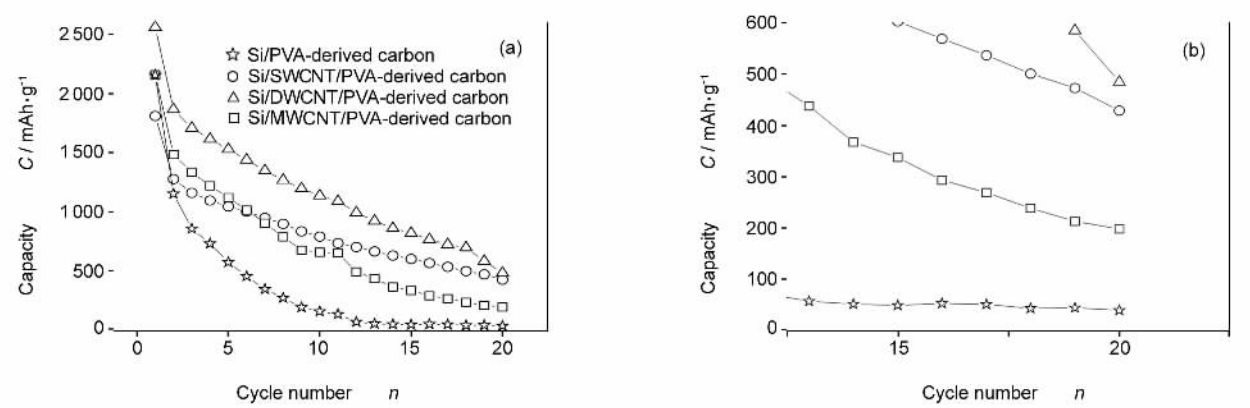


图 3 (a) 硅/单壁纳米碳管/PVA 树脂炭、硅/双壁纳米碳管/PVA 树脂炭、硅/多壁纳米碳管/PVA 树脂炭和硅/PVA 树脂炭复合材料中硅和 PVA 树脂炭贡献的容量、(b) 图(a)的局部放大

Fig. 3 (a) Capacity contribution of Si and PVA-derived carbon in the Si/SWCNT/PVA-derived carbon, Si/DWCNT/PVA-derived carbon, Si/MWCNT/PVA-derived carbon and Si/PVA-derived carbon composites, and (b) The part of Fig. (a) is enlarged.

从本实验方法的论述中可知,硅/单壁纳米碳管/PVA 树脂炭、硅/双壁纳米碳管/PVA 树脂炭和硅/多壁纳米碳管/PVA 树脂炭具有相同的硅、纳米碳管和 PVA 树脂炭质量比,但是这三种复合材料却表现出不同的循环性能。这可能是由于单壁、双壁

和多壁纳米碳管在循环过程中对硅体积变化的缓解效果不同引起的。Shu 等人^[20]的研究结果表明,在直径相同的情况下,长的纳米碳管比短的纳米碳管能够更好地缠裹硅颗粒,从而更好地缓解硅在循环过程中的体积变化。虽然多壁纳米碳管的长度与单

壁纳米碳管和双壁纳米碳管相差不多,但其直径为 3 nm ~ 50 nm^[12],远大于单壁和双壁纳米碳管的 1 nm ~ 4 nm^[8,9,21]。所以,单壁和双壁纳米碳管较大的长径比使它们对硅颗粒表现出更好的缠裹效果,从而缓解对硅体积变化的程度要好于多壁纳米碳管在其对应复合材料中的状况,故硅/单壁纳米碳管/PVA 树脂炭和硅/双壁纳米碳管/PVA 树脂炭的循环性能优于硅/多壁纳米碳管/PVA 树脂炭,如图 3(a)和 3(b)所示。

单壁纳米碳管和双壁纳米碳管具有相近的直径、长径比及宏观分布形式^[21],硅/双壁纳米碳管/PVA 树脂炭比硅/单壁纳米碳管/PVA 树脂炭表现出更好循环性能的原因可能与单壁纳米碳管和双壁纳米碳管在循环过程中不同的结构稳定性有关。Endo 等人^[6]认为,双壁纳米碳管结构稳定性和抗氧化能力优于单壁纳米碳管,其原因主要来源于双壁纳米碳管特殊的结构,即双壁纳米碳管从几何上可以看作是两层单壁纳米碳管同轴嵌套而成的。另外,第一原理作为一种精确的材料预测和评估方法,已被应用到材料科学的各个领域^[7]。利用第一原

理的计算表明,双壁纳米碳管的同轴嵌套结构使其比单壁纳米碳管具有更好的力学性能。所以,在场发射性能的长期稳定性实验中,双壁纳米碳管比单壁纳米碳管具备更好的结构稳定性^[7,22]。为了分析单壁纳米碳管和双壁纳米碳管在充放电循环过程中的结构变化,按照与硅/单壁纳米碳管/PVA 树脂炭和硅/双壁纳米碳管/PVA 树脂炭相同的工艺条件,将单壁和双壁纳米碳管分别装配成模拟电池进行了电化学测试,并对电化学测试前后的样品作了 Raman 光谱对比观察,如图 4 所示。由图 4(a)和 4(c)可以看出,电化学测试以前的单壁和双壁纳米碳管都具有明显的呼吸模(RBM)、G 模(G mode)和 D 模(D mode),其中,呼吸模可以直接反应出单壁和双壁纳米碳管的直径大小,G 模是类石墨结构的特征峰,D 模是无定形碳结构的特征峰^[23]。20 次循环以后,单壁和双壁纳米碳管的呼吸模都不如循环以前明显;而且,单壁纳米碳管 G 模和 D 模的比值由循环以前的 5: 1 减小为 1: 1,而双壁纳米碳管 G 模和 D 模的比值由循环以前的 4: 1 变为 2: 1,如图 4(b)和 4(d)所示。

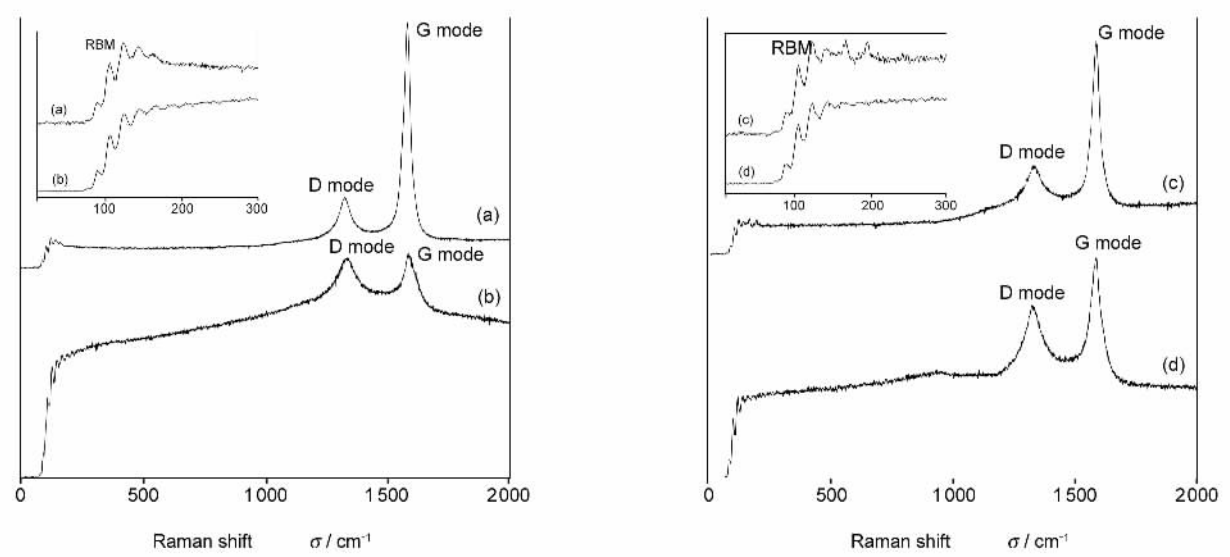


图 4 单壁纳米碳管在 20 次循环前(a)后(b)及双壁纳米碳管在 20 次循环前(c)后(d)的 Raman 光谱;

Fig. 4 Raman spectra of SWCNTs before (a) and after (b) 20 cycles, and DWCNTs before (c) and after (d) 20 cycles.

一般而言,G 模和 D 模的比值反映了纳米碳管结构的完整性^[23],而锂离子向纳米碳管中的嵌入会造成纳米碳管的结构破坏,在 Raman 光谱上表现为 G 模和 D 模比值的降低^[24],同时呼吸模的强度也被降低。由图 4 可以看出,循环以后单壁纳米碳管和双壁纳米碳管都发生了结构破坏,而且单壁纳米碳管的结构破坏更为明显。亦即,经过相同条件的电

化学测试以后,双壁纳米碳管比单壁纳米碳管保持了更完整的结构,在各自对应的复合材料中,双壁纳米碳管比单壁纳米碳管可贡献更好的弹性性能来缓解硅在循环过程中所产生的体积变化。于是,硅/双壁纳米碳管/PVA 树脂炭比硅/单壁纳米碳管/PVA 树脂炭表现出更好的循环性能。

如上所述,笔者在已报道的工作中采用交流阻

抗谱等测试手段证实纳米碳管作为弹性导电网络可以缓解硅在循环过程中的体积变化^[3];本研究对硅/单壁纳米碳管/PVA 树脂炭、硅/双壁纳米碳管/PVA 树脂炭、硅/多壁纳米碳管/PVA 树脂炭和硅/PVA 树脂炭四种复合材料的电化学性能测试也证实了这一结论。单壁、双壁和多壁纳米碳管对硅在循环过程中体积变化的缓解程度并不相同,但还没有获得硅结构和形貌变化的直接证明。为了解决这一问题,笔者对 20 次循环以后的上述四种复合材料的工作电极进行了 XRD 分析,如图 5 所示。经过 20 次循环以后,硅在四种复合材料中的衍射峰均发生了明显的宽化,而且硅/单壁纳米碳管/PVA 树脂炭和硅/双壁纳米碳管/PVA 树脂炭中硅的衍射峰最强。

为了更好地表征这四种复合材料中硅的形貌变化,笔者对它们 20 次循环以后的工作电极又进行了

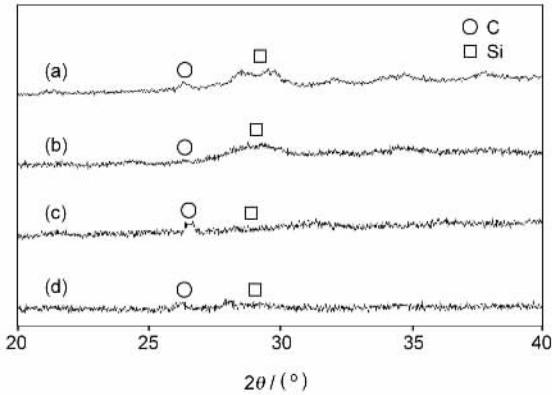


图 5 (a)硅/单壁纳米碳管/PVA 树脂炭、(b)硅/双壁纳米碳管/PVA 树脂炭、(c)硅/多壁纳米碳管/PVA 树脂炭和(d)硅/PVA 树脂炭电极 20 次循环以后的 XRD 分析
Fig. 5 XRD profiles of (a) Si/SWCNT/PVA-derived carbon, (b) Si/DWCNT/PVA-derived carbon, (c) Si/MWCNT/PVA-derived carbon and (d) Si/PVA-derived carbon electrodes after 20 cycles.

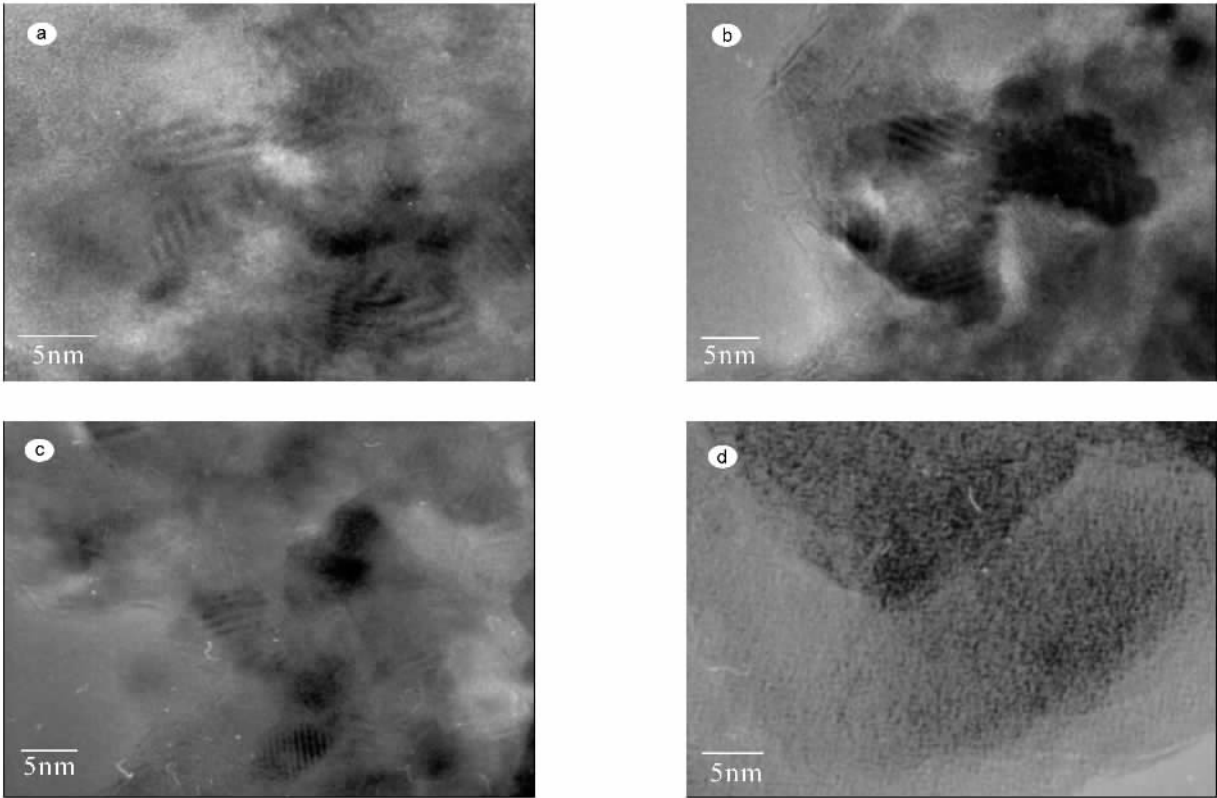


图 6 (a)硅/单壁纳米碳管/PVA 树脂炭、(b)硅/双壁纳米碳管/PVA 树脂炭、(c)硅/多壁纳米碳管/PVA 树脂炭和(d)硅/PVA 树脂炭电极 20 次循环以后的高分辨电镜照片

Fig. 6 HRTEM images of (a) Si/SWCNT/PVA-derived carbon, (b) Si/DWCNT/PVA-derived carbon, (c) Si/MWCNT/PVA-derived carbon and (d) Si/PVA-derived carbon electrodes after 20 cycles.

高分辨电镜观察,如图 6 所示。可以看到,硅/单壁纳米碳管/PVA 树脂炭、硅/双壁纳米碳管/PVA 树脂炭和硅/多壁纳米碳管/PVA 树脂炭三种复合材

料中的硅大部分仍有较为完整的晶体结构,而硅/PVA 树脂炭中的硅已基本变为无定形结构,而且硅/双壁纳米碳管/PVA 树脂炭中硅的晶体结构相

对最为完整。这一实验结果证明了纳米碳管作为弹性导电网络可以有效缓解硅在循环过程中的结构变化,而且双壁纳米碳管缓解硅结构变化的效果最显著,从而进一步证明了纳米碳管作为弹性导电网络可以抑制硅在循环过程中的体积变化。

4 结论

采用PVA树脂炭化法,制备了硅/单壁纳米碳管/PVA树脂炭、硅/双壁纳米碳管/PVA树脂炭和硅/多壁纳米碳管/PVA树脂炭复合材料,并对单壁、双壁和多壁纳米碳管作为硅的弹性导电网络进行了系统比较。结果表明,单壁纳米碳管和双壁纳米碳管比多壁纳米碳管具有更大的长径比,能够更好地缓解硅在循环过程中产生的结构和体积变化。硅/单壁纳米碳管/PVA树脂炭和硅/双壁纳米碳管/PVA树脂炭在20次循环以后的充电容量分别为429 mAh/g和485 mAh/g,均大于硅/多壁纳米碳管/PVA树脂炭的201 mAh/g。尽管单壁纳米碳管和双壁纳米碳管具有相近的直径、长径比以及宏观分布形式,但在循环过程中,双壁纳米碳管比单壁纳米碳管保持更完整的结构,进而比单壁纳米碳管贡献更好的弹性性能来缓解硅循环过程中所产生的结构变化。因此,硅/双壁纳米碳管/PVA树脂炭比硅/单壁纳米碳管/PVA树脂炭表现出更好的循环性能。具有较大长径比以及优良结构稳定性的纳米碳管在改善硅基负极循环性能方面将具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] Dimov N, Kugino S, Yoshio M. Mixed silicon-graphite composites as anode material for lithium ion batteries: influence of preparation conditions on the properties of the material[J]. J Power Sources, 2004, **136**(1): 108-114.
- [2] Kim B C, Uono H, Satou T, et al. Cyclic properties of Si-Cu/carbon nanocomposite anodes for Li-ion secondary batteries[J]. J Electrochem Soc, 2005, **152**(3): A523-A526.
- [3] Zhang Y, Zhang X G, Zhang H L, et al. Composite anode material of silicon/graphite/carbon nanotubes for Li-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2006, **51**(23): 4994-5000.
- [4] Endo M, Kim Y A, Hayashi T, et al. Vapor-grown carbon fibers (VGCFs) basic properties and their battery applications[J]. Carbon, 2001, **39**(9): 1287-1297.
- [5] Li Y, Wang K L, Wei J Q, et al. Tensile properties of long aligned double-walled carbon nanotube strands[J]. Carbon, 2005, **43**(1): 31-35.
- [6] Kim Y A, Muramatsu H, Hayashi T, et al. Thermal stability and structural change of double-walled carbon nanotubes by heat treatment[J]. Chem Phys Lett, 2004, **398**(1-3): 87-92.
- [7] Son Y W, Oh S, Ihm J, et al. Field emission properties of double-wall carbon nanotubes[J]. Nanotechnology, 2005, **16**(1): 125-128.
- [8] Liu C, Cong H T, Li F, et al. Semi-continuous synthesis of single-walled carbon nanotubes by a hydrogen arc discharge method[J]. Carbon, 1999, **37**(11): 1865-1868.
- [9] Li L X, Li F, Liu C, et al. Synthesis and characterization of double-walled carbon nanotubes from multi-walled carbon nanotubes by hydrogen-arc discharge[J]. Carbon, 2005, **43**(3): 623-629.
- [10] 刘畅, 丛洪涛, 成会明. 氢等离子电弧法半连续制备单壁纳米碳管[J]. 新型炭材料, 2000, **15**(2): 1-5.
(LIU Chang, CONG Hong-tao, CHENG Hui-ming. Synthesis of single-walled carbon nanotubes by a semi-continuous hydrogen arc method[J]. New Carbon Materials, 2000, **15**(2): 1-5.)
- [11] 刘畅, 成会明. 电弧放电法制备纳米碳管[J]. 新型炭材料, 2001, **16**(1): 67-71.
(LIU Chang, CHENG Hui-ming. Synthesis of carbon nanotubes by electric arc method[J]. New Carbon Materials, 2001, **16**(1): 67-71.)
- [12] Fan Y Y, Li F, Cheng H M, et al. Preparation, morphology and microstructure of diameter-controllable vapor-grown carbon nanofibers[J]. J Mater Res, 1998, **13**(8): 2342-2346.
- [13] Guo Z P, Milin E, Yang J Z, et al. Silicon/disordered carbon nanocomposites for Lithium-ion battery anodes[J]. J Electrochem Soc, 2005, **152**(11): A2211-A2216.
- [14] Liu W R, Wang J H, Wu H C, et al. Electrochemical characterizations on Si and C-coated Si particle electrodes for lithium-ion batteries[J]. J Electrochem Soc, 2005, **152**(9): A1719-A1725.
- [15] Ryu J H, Kim J W, Sung Y E, et al. Failure modes of silicon powder negative electrode in lithium secondary battery[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2004, **7**(10): A306-A309.
- [16] Li H, Huang X J, Chen L Q, et al. The crystal structural evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature[J]. Solid State Ionics, 2000, **135**(1-4): 181-191.
- [17] Liu Y, Matsumura T, Imanishi N, et al. Preparation and characterization of Si/C composite coated with polyaniline as novel anodes for Li-ion batteries[J]. Electrochem Solid State Lett, 2005, **8**(11): A599-A602.
- [18] Liu Y, Hanai K, Yang J, et al. Morphology-stable silicon-based composite for Li-intercalation[J]. Solid State Ionics, 2004, **168**(1-2): 61-68.
- [19] Yoshio M, Wang H Y, Fukuda K, et al. Carbon-coated Si as a lithium-ion battery anode material[J]. J Electrochem Soc, 2002, **149**(12): A1598-A1603.
- [20] Shu J, Li H, Yang R Z, et al. Cage-like carbon nanotubes/Si composite as anode material for lithium ion batteries[J]. Electrochem Commun, 2006, **8**(1): 51-54.
- [21] 李峰, 白朔, 成会明. 纳米碳管[J]. 新型炭材料, 2000, **15**(3): 79-80.
(LI Feng, BAI Shuo, CHENG Hui-ming. Carbon nanotube[J]. New Carbon Materials, 2000, **15**(3): 79-80.)
- [22] 佟钰, 任文才, 赵志刚, 等. 真空度对纳米碳管场发射性能的影响[J]. 新型炭材料, 2003, **18**(2): 101-105.

(TONG Yu, REN Wen-cai, ZHAO Zhi-gang, et al. Influence of working pressure on the field emission properties of carbon nanotubes[J]. New Carbon Materials, 2003, 18(2): 101-105.)

[23] Ren W C, Li F, Chen J, et al. Morphology, diameter distribution and Raman scattering measurements of double-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of methane[J]. Chem Phys Lett, 2002, 359(3-4): 196-202.

[24] Maurin G, Bousquet C, Henn F, et al. Electrochemical lithium intercalation into multiwalled carbon nanotubes: a micro-Raman study[J]. Solid State Ionics, 2000, 136-137: 1 295-1 299.

Influence of carbon nanotube structure on the electrochemical properties of PVA-derived carbon coated Si/carbon nanotube composites

ZHANG Yong, LIU Chang, LI Feng, CHENG Hui-ming

(Shenyang National Laboratory for Materials Sciences, Institute of Metal research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: Silicon/carbon nanotube/polyvinyl alcohol (PVA)-derived carbon composites were prepared by carbonization of PVA, and the differences of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs), double-walled carbon nanotubes (DWCNTs) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) as resilient conductive networks to buffer the volume change of the silicon were investigated. Due to the much higher aspect ratio, SWCNTs and DWCNTs provide a better wrapping effect than do MWCNTs to buffer the volume change of silicon. SWCNTs and DWCNTs have similar diameter, aspect ratio and aggregation form. However, DWCNTs exhibit better structure stability than SWCNTs during electrochemical cycling, and consequently contribute a higher degree of resiliency to buffer the volume change of the silicon.

Keywords: Li-ion battery; Silicon; Carbon nanotubes; Carbonization

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (50328204 and 50472084).

Corresponding Author: CHENG Hui-ming, Tel: +86-24-23971611, E-mail: cheng@imr.ac.cn

Author Introduction: ZHANG Yong(1976-), male, Ph. D. Student, engaged in the research of anode materials for Li-ion battery.

2005 年度 SCI 收录我国科技期刊影响因子超过 1 的期刊

序号	期刊名称(英文)	期刊名称(中文)	语种	影响因子
1	CELLRES	细胞研究	英文	2. 161
2	PEDOSPHERE	土壤圈	英文	1. 817
3	ACTA GEOL SIN - ENGL	地质学报	英文	1. 469
4	NEW CARBON MATER	新型炭材料	中文	1. 463
5	ASIAN J ANDROL	亚洲男性学	英文	1. 302
6	CHINESE PHYS LETT	物理快报	英文	1. 276
7	CHINESE PHYS	中国物理(物理学报 - 海外版)	英文	1. 256
8	EPISODES	地质幕	英文	1. 222
9	FUNGAL DIVERS	真菌多样性	英文	1. 202
10	ACTA PHARMACOL SIN	中国药理学报	英文	1. 123
11	ACTA PETROL SIN	岩石学报	中文	1. 100
12	ACTA PHYS SIN - CH ED	物理学报	中文	1. 051