

双电层电容器碳纳米管固体极板的制备

张 彬,马仁志,徐才录,魏秉庆,梁 吉,吴德海

(清华大学机械工程系汽车安全与节能国家重点实验室,北京 100084)

摘 要: 本文研究了基于碳纳米管的法拉级双电层电容器极板的制备,使用碳纳米管和酚醛树脂混合成型作为极板的双电层电容器获得了 $15 \sim 25 \text{ F/g}$ 的容量. 通过测试所制电容器的主要电性能参数并与传统的活性炭极板对比,表明具有高的比表面积和良好晶化程度的碳纳米管用以制备双电层电容器极板具有潜在的优势.

关键词: 碳纳米管; 双电层电容器; 电性能

中图分类号: TN405

文献标识码: A

文章编号: 0372-2112 (2000) 08-0013-03

Fabrication of Electric Double-layer Capacitors with Carbon Nanotubes Solid Electrodes

ZHANG Bin, MA Ren-zhi, XU Cai-lu, WEI Bing-qing, LIANG Ji, WU De-hai

(Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In this paper, the fabrication of polarizable electrodes in electric double-layer capacitors (EDLCs) based on carbon nanotubes is studied. These talets are prepared by using molded mixtures comprising electrodes. EDLCs with specific capacitance of about $15 \sim 25 \text{ F/g}$ are obtained. Through surveying the major electric performance parameters for the obtained capacitors and comparing them with the ones for conventional activated carbon electrodes, it reveals that carbon nanotube with high accessible surface area and good crystallizing degree has potential advantage in the fabrication of EDLCs.

Key words: carbon nanotube; electric double-layer capacitors; electrical properties

1 引言

C_{60} 是碳元素除石墨和金刚石以外的第三种稳定存在的晶体结构,它的发现^[1]及成功的制备^[2]掀起了物理、化学、材料等科学领域内的研究热潮,同时也在碳化学中建立了一个新领域——富勒碳.

1991年11月,日本电器公司的电镜专家 Iijima 首先在高分辨透射电子显微镜(HRTEM)下发现了由纳米级同轴碳分子构成的管状物^[3],后来称为碳纳米管(Carbon Nanotubes),这种一维碳材料由类似石墨的六边形网格所组成,管子一般由多层构成,两端封闭,直径在几纳米到几十纳米之间,长度可达数微米,它的层片间距为 0.34 nm ,比石墨的层片间距(0.335 nm)稍大.单层碳纳米管的结构模型如图1.实际中制备的碳纳米管并不完全是直的、直径均匀的,而有时会出现各种结构,其结构还会随着制备方法、工艺的不同而呈现多种多样.碳纳米管独特的多种多样的形状和结构,使其具有许多潜在的应用价值,如碳纳米管作为坚韧的纳米增强纤维,可用于工程材料的增强;碳纳米管用作一维量子导线、半导体材料、催化剂载体、分子吸收剂等都具有很大的应用潜力.随着碳纳米管的独特结构和人们对其电磁性能的不断认识,它在电子

器件方面的应用也备受关注.近来碳纳米管在场发射上的研究已成为一个热点,Rinzler^[4]等首先报道了单根开口的碳纳米管在电子场发射上的应用,随后 Heer^[5]等研制成功了基于场发射的碳纳米管膜高密度电子枪,Romero^[6]等则研究了基于碳纳米管和半导体聚合物的有机器件在光电方面的应用.围绕碳纳米管的研究已成为90年代材料研究领域的重要课题.

德国物理学家亥姆霍兹(Helmholtz)在进行固体与液体界面现象的研究中发现,将金属板或其它导体插入电解质溶液时,由于库仑力、分子间作用力(范德华力)或原子间作用力(共价力)的作用,使金属表面出现稳定的、符号相反的两层电荷,称为双电层.双电层电容器就是根据经典电化学界面双电层原理设计的.这种双电层具有紧密结构,近似于平行板电容器,其电荷及电位分布如图2所示.如果用 C 表示双电层的电容器,则其计算公式为:

$$C = Q / (V_M - V_S) = Q / \Delta V \quad (1)$$

其中 $V_M - V_S$ 为固体与液体之间双电层的电位差, $V_M - V_S = V_M - V_S$, Q 为双电层的电荷量, V_S 为从零电荷电位算起的电极电位.

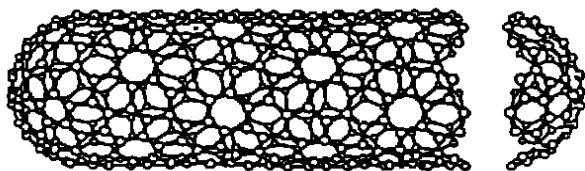


图1 单层碳纳米管结构模型

双电层电容器的电容并不取决于一般电容器的电介质极化电荷,而是依赖于液态与固体或固体与固体相界面上存在的双电层电荷,因此它已超出了一般电容器的定义,成为介于电容与电池之间的一种新型电子元件^[7]。随

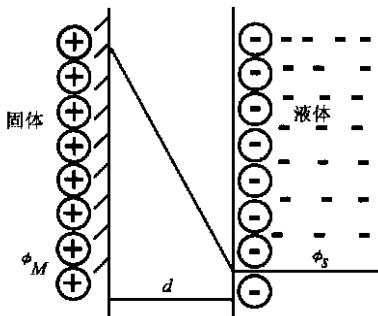


图2 双电层电容器电荷及电位分布示意图

着充放电的进行,电解质离子在溶液中的移动仅产生吸脱附,因此和伴有化学反应的一般充放电电池也不相同,其反复充放电时性能降低极少,充放电达一万次以上,而充放电特性几乎保持不变^[8]。

碳纳米管有集中分布的纳米级尺寸、高的有效表面积、低电阻以及优良的化学稳定性,与常用来制备双电层电容器的活性炭等材料相比,这些性能使其具有制备大容量双电层电容器的潜在优势,而研究碳纳米管固体极板的制备也就有了重要的现实意义。

2 实验方法

2.1 碳纳米管极板的制备

采用基种催化法和浮动催化法两种不同工艺方法制作的碳纳米管(分别称为A管和B管)来制备双电层电容器的极板,基种催化法是利用丙烯气体在低温下以催化剂(如金属镍)进行催化裂解而获得碳纳米管,该方法属于间断式生产,并可实现工业生产。浮动催化法是使碳源(正己烷或苯)在载气(氢)气氛中被催化剂(如二茂铁)催化裂解,进而连续生长为碳纳米管。图3和图4分别为基种催化法和浮动催化法制备的碳纳米管在透射电子显微镜下的图像。A管的弯曲程度较大,管径约为20~30nm,而B管直且较短,其管径约为100nm左右。

碳纳米管在使用之前需进行硝酸处理以除去制管过程中残余的催化剂颗粒等杂质,极板的制备工艺如图5所示,将碳纳米管与酚醛(PF)粉末在150℃、一定压力下保温一段时间以得到圆片状固体电极,炭化则是在850℃氮气氛围保护下恒温2~4小时进行的。样品经100℃真空干燥到恒重,用BET方程计算比表面积,高纯氮气作吸附质,在液氮温度下进行吸附。

2.2 电容器的性能测定

测量直流电容量的电容器单元结构如图6所示,该单元

的一对极板尺寸为 $\varnothing 22\text{mm} \times 2\text{mm}$,采用硫酸作为电解液,选用性能稳定且导电性良好的材料作集电极。

为了测量直流电容量,将电容器单元1V恒压充电30min后再以10mA的电流由1V恒流放电至0V,图7所示是该测试单元的典型充放电曲线,由放电时间 t ,电压的变化 V 以及恒流放电时的电流值采用下面的公式来计算其直流电容量:

$$C = i \cdot t / V \quad (2)$$

其中放电时间取电压由0.6V降至0.4V所用的时间, C 的单位为法拉(F)。

将1V恒压充电30min后电路中的电流作为该电容器的漏电流值,其等效电阻是在电路中施加频率为1kHz的10mV交变电压测得。

3 结果与讨论

3.1 极板制备工艺的优化

表1中列出了分别用A管和B管及同种管中加入不同量的酚醛时所制得极板的电容器性能测定值,由表中可知,在相同的粘结剂含量(85/15)下,A管极板电容器的等效串联电阻比B管极板电容器增大了约60%,但其单位电容量却增大了480%,A管极板电容器的性能要明显优于B管极板电容器的性能。对于碳纳米管材料的极板,除了具有外表面外,还有复杂的内表面,即气孔-固相的界面。由于碳纳米管材料的内表面积远大于外表面积,因而其比表面积也就近似等于内比表面积。比表面积在某种程度上反映了材料可与外界接触的面积,对碳纳米管材料来说,这是一个十分重要的参数。

表1 极板优化工艺样品相关参数对比

CNTs/ PF (重量比)	密度 (g/cm ³)	电容 (F)	单位电容 (F/g)	等效串联电阻 (Ω)
70/30	0.98	43	19.5	4.06
85/15	1.08	45.8	23.2	1.17
95/5	1.28	/	/	9.7
*100/0	0.9	4	4	1.4
85/15(B管)	1.07	6	4	0.72

* 表中未注明的样品均使用A管,不混加粘结剂的样品为在2000℃下高压成形。

电容的容量也可由下式计算:

$$C = \epsilon / 4 \pi \cdot d s \quad (3)$$

其中 ϵ 为双电层的等效介电常数, d 为从电极表面至离子中心的距离,相当于电双层的厚度, s 为电极界面的表面积。

显然,要提高电容元件的容量密度就应使用比表面积尽可能大的碳纳米管。然而,表面积愈大,其内部细孔容积随之增大,表观密度降低,因此,为使电极体积中容量密度提高,不仅要求比表面积大,还要考虑其单位质量细孔的容积即孔容。

表2 不同碳纳米管的特性对比

极板所用碳纳米管	密度(g/cm ³)	比表面积(m ² /g)	孔容(cm ³ /g)
A管	1.2	~110	~0.3
B管	0.9	~60	~0.25

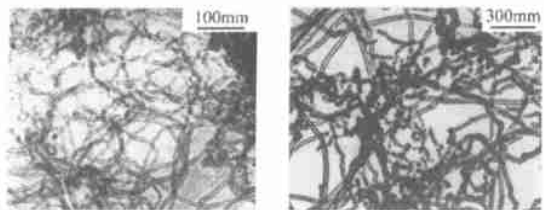


图 3 基种催化法制碳
纳米管 TEM 图像

图 4 浮动催化法制碳
纳米管 TEM 图像

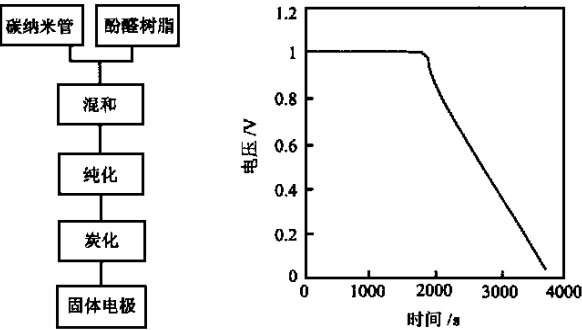


图 5 碳纳米管固体极板
的制备工艺流程

图 7 电容器测试单元
充放电曲线

如表 2 中所示, A 管的比表面积和孔容均大于 B 管, 由此表明实验中 A 管制极板的电容器性能将优于 B 管制极板电容器的性能。

酚醛作为粘结剂约在 200 ℃以下时能够长期稳定的使用, 从 340 ~ 360 ℃起正式进入热分解领域, 到 600 ~ 900 ℃时就释放出 CO、CO₂、H₂O、苯酚等物质而残留下大量碳的残留物, 其优点是在炭化温度时仍能保持较高的强度。不加酚醛时的碳纳米管必须在 2000 MPa 下高压才可成形, 在施加高压时会极大的减小管与管之间的间隙, 从而大大降低极板的内表面积, 这最终必将导致电容量的减小; 酚醛的添加量若小于 5 %, 则极板不易成形, 而添加量过高时既降低了一定质量下碳纳米管所占的比例, 从而无法充分利用碳纳米管材料本身的优越性能, 又会增大电容器的固有电阻; 只有添加适量的酚醛, 才能在充分保证极板强度的同时, 又可在炭化时通过分解释放气体等留下空隙而增大极板的内表面积。由实验得知, 酚醛的添加量取重量比为 15 % 时极板的性能最好。

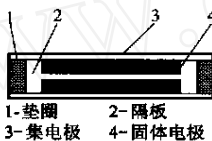


图 6 电容器测试
单元结构图

3.2 碳纳米管极板的性能

碳纳米管具有活性炭所没有的独特管状结构和优越的强度、导电性及化学稳定性, 由碳纳米管之间的空隙所决定的这种孔状结构完全不同于活性炭, 因此, 用碳纳米管制作固体电极要比活性炭优越 (见表 3)。

表 3 碳纳米管与活性炭固体电极性能对比				
项目	外型尺寸 (mm)	静电容 量 (F)	等效串联 电阻 (Ω)	漏电流 (mA) (30min)
碳纳米管极板 (A 管)	8 × 8 × 3.1	7.5	2.78	< 0.6
活性炭极板	8 × 8 × 3.1	6	4	< 1

另外, 与活性炭相比, 碳纳米管还具有高的热稳定性, 分析表 1 中在 2000 MPa 下高压成形的样品表明, 其有效表面积或孔容并没有明显的降低, 而对活性炭进行这种工艺则是完全不可能的, 因此制备碳纳米管极板的方法要比活性炭更为简便和不受限制。

4 结论

通过对基于碳纳米管的双电层电容器极板的制备及其研究表明, 碳纳米管因其高的比表面积和良好的晶化程度而比活性炭更适于制备双电层电容, 比表面积和孔容的测定进一步证实了基种催化法制碳纳米管所得电容器的性能在目前条件下要优于浮动催化法制碳纳米管所得电容器的性能。在实验所采用的极板成型条件下, 酚醛树脂作为粘结剂的加入量取重量比为 15 % 最适宜。

参考文献:

[1] Kroto H W, Heath j R, O'Brien S C et al. C₆₀: Buckminsterfullerene [J]. Nature, 1985, 318: 162.

[2] Kratschmer W, Lamb L D, Fortiropoulos k et al. Solid C₆₀: a new form of carbon [J]. Nature, 1990, 347: 354.

[3] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56.

[4] A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, et al. Science, 1995, 269: 5230.

[5] W. A. De Heer, A. Chatelain, D. Ugarte. Science, 1995, 270: 5239.

[6] D. B. Romero, M. Carrard, W. Deheer, L. Zuppirol. Advanced Materials, 1996, 8: 11.

[7] 董恩沛, 蔡公和. 5VDC2. 2F 双电层电容器 [J]. 电子学报, 1984, 12(5): 97.

[8] 王茂章. 多孔碳材料在双电层电容器中的应用 [J]. 新型碳材料, 1995, 1: 2.