

碳纳米管作为超大容量离子电容器电极的研究

梁 逵^{1,2}, 陈 艾², 周 旺², 王 巍²

(1. 四川工业学院材料科学与工程系, 四川成都 610039; 2. 电子科技大学微电子与固体电子学院, 四川成都 610054)

摘 要: 本文采用碳纳米管作为超大容量离子电容器的电极材料, 研究了硝酸改性处理、粘结剂对电极的电容器性能的影响, 探讨了其电容的形成机理。当用硝酸改性处理的碳纳米管作电极, 用 30% (wt) 的 H₂SO₄ 作电解质溶液时, 所得超大容量离子电容器不仅能形成双电层电容, 也能形成赝电容, 从而得到了 69 F/g 的比电容; 同时碳纳米管电极超大容量离子电容器具有良好的频率响应特性。

关键词: 碳纳米管; 超大容量离子电容器; 改性处理; 频率响应特性

中图分类号: TM53 **文献标识码:** A **文章编号:** 0372-2112 (2002) 05-0621-03

Supercapacitors Utilizing Carbon Nanotube Electrodes

LIANG Kui^{1,2}, CHEN Ai², ZHOU Wang², WANG Wei²

(1. Department of Materials Science & Engineering, Sichuan University of Science & Technology, Chengdu, Sichuan 610039, China;

2. Institute of Microelectronics & Solid State Electronics, University of Electronic Science & Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China)

Abstract: The properties of supercapacitors utilizing carbon nanotube electrodes are studied in this paper. The effects of modification treatment and adhesives on the properties of electrodes are investigated. The working mechanism of supercapacitor is also discussed. When carbon nanotubes modified by nitric acid are used as electrodes and 30% (wt) H₂SO₄ aqueous solution is used as the electrolyte, supercapacitors with specific capacitance of 69 F/g and good frequency response are obtained. For this type of supercapacitor, there is not only electric double-layer capacitance, but also pseudo capacitance.

Key words: carbon nanotubes; supercapacitors; modification; frequency response

1 引言

超大容量离子电容器是一类介于传统静电电容器与蓄电池之间的新型电子元器件, 它具有极大的比电容, 又具有高的比功率, 长的循环使用寿命。可应用于电动车辆、微波、激光武器以及电焊机、充磁机、闪光灯等各种需短时大功率放电的场合。近年来日本、美、欧盟、俄罗斯等国均投入了大量的人力、财力对它进行立项研究^[1, 2]。

对于超大容量离子电容器的研究, 许多工作都是开发在各种电解液中具有高比电容的电极材料, 目前电极材料主要采用活性炭或金属氧化物^[3~7], 但是采用纳米碳管作为电极材料的较少^[8, 9]。1991年, 日本专家 Iijima 在高分辨透射电子显微镜下发现了由纳米级同轴碳分子构成的碳纳米管^[10], 这种一维碳材料由类似石墨的六边形网格所构成, 管子一般由多层构成, 两端封闭, 直径为几纳米到几十纳米, 长径比可达 100~1000。碳纳米管具有许多优良的性能, 在多相催化、复合材料增强、储能器件、大规模集成电路、超导线材等方面具有潜在的应用价值。碳纳米管的导电性与它的几何形状、尺寸等有关, 如与直径、不同的直径存在导体、半导体之分; 与螺旋角有关, 随螺旋角的不同存在导体、半导体、绝缘体三种状态, 在

一定的形状尺寸下, 碳纳米管具有良好的导电性, 加之它具有很大的有效比表面积, 碳纳米管用来做超级电容器电极的研究开始得到重视。

本文采用纳米碳管作为超大容量离子电容器的电极材料, 研究了硝酸改性处理、粘结剂对电容器性能的影响, 用碳纳米管作电极, 用 30% (wt) H₂SO₄ 作电解质溶液时, 得到 69 F/g 的比容, 并且所得到超大容量离子电容器具有良好的频率响应特性。

2 试验

碳纳米管由烃类经催化裂化裂解法制得, 经硝酸纯化处理后的碳纳米管 TEM 照片如图 1 所示, 由图可以看出, 碳纳米管外径约为 10~50nm, 内径为 1~5nm, 管径分布较宽, 碳纳米管与管之间相互交织缠绕形成网状结构。

为了将碳纳米管压制成型以制成电极, 需在其中加入粘结剂, 粘结剂的种类为羧甲基纤维素 (CMC) 和聚四氟乙烯液 (PTFE), 加入的量为 10% (wt), 经混料和膏碾成直径为 10mm 的薄片, 然后在充氮气的管状石英炉中进行炭化处理, 炭化条件为 900 °C × 2h, 接下来用 65% (wt) 的硝酸在 120 °C 对

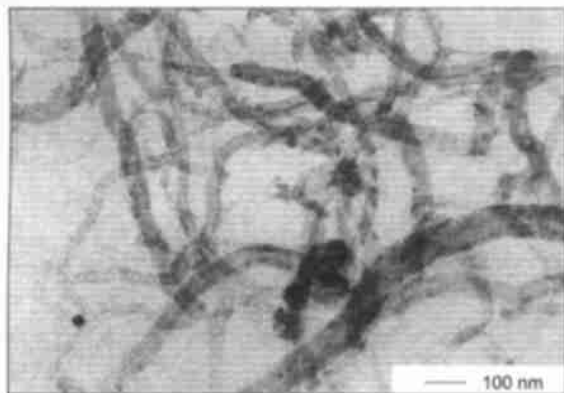


图1 碳纳米管透射电镜照片

碳纳米管电极进行 12h 的改性处理,所得试样用蒸馏水反复过滤清洗,在真空干燥炉中干燥得到碳纳米管电极。

两片碳纳米管电极在 30% (wt) 的 H_2SO_4 电解质溶液中浸渍后,用浸渍了同样电解质溶液的玻璃纤维作为隔膜,装配成电容器测试单元。用恒流充电法测试计算电容量,计算公式为 $C = i t / V$,其中 C 为电容量, i 为充电电流, t 为计算时所取时间段, V 为该时间段内电压的变化。所计算得到的电容量值用 SLM-1 型超大容量电容测试仪进行校验,等效串联阻 (ESR) 由充电瞬间电压变化来计算。交流阻抗频谱试验用 EG & G model 283 电化学综合测试系统进行,频率范围为 100mHz - 100kHz,振幅为 5mV。

3 结果与讨论

用碳纳米管电极制得的电容器其性能如表 1 所示,可以看出,电容器具有相当高的比电容,较低的等效串联电阻。

表1 碳纳米管电极制备工艺对超大容量离子电容器性能参数的影响

电极	粘结剂	电极 制备工艺	比表面积 (m^2/g)	比电容量 (F/g)	等效串联 电阻 ESR(Ω)
A	CMC	炭化	190	45	1.1
B	CMC	炭化+改性	210	69	1.5
C	PIFE	炭化	165	38	1.9
D	PIFE	炭化+改性	180	59	2.5

注:表中比电容量以单电极活性物质计算

3.1 硝酸改性处理对电容器性能的影响

超大容量离子电容器形成电容主要有两种方式,一种方式是形成双电层电容(Double layer capacitance),另一种是形成赝电容(Pseudocapacitance)。

双电层电容是在电极/电解质界面通过电子和离子的定向排列造成电荷对峙所产生,如对碳/ H_2SO_4 溶液这一电极体系充电时,在碳电极表面将产生过剩电荷,吸引 H_2SO_4 溶液中的离子(H^+ 和 HSO_4^-),分别向两极运动,并在两极形成数量相等而符号相反的电荷层之间的对峙,在一定的电位下,两电荷层之间存在垫垒,彼此不能中和。

由于对峙的电荷层之间距离极小,仅为 0.1 - 1nm,而电极比表面积 s 又很大,如活性炭比表面积超过 $1000m^2/g$,

根据电容计算公式: $C = \epsilon_0 \epsilon_r / d s$ (ϵ_r 为双电层的等效介电常数),双电层电容的理论值可达 $200F/g$ 以上。

超大容量离子电容器形成电容的第二种方式是在电极表面或体相中的二维或准二维空间上,电活性物质发生高度可逆的氧化还原反应或吸附脱附,从而实现电荷的储存和释放进而形成赝电容,在面积相同的情况下,赝电容的值是双电层电容的 10 ~ 100 倍^[11]。

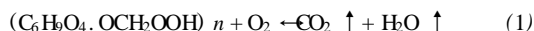
由表 1 可知,经炭化后再进行改性处理的电极 B, D 形成的电容量为 $69F/g$ 和 $59F/g$,而只炭化而未进行改性处理的电极 A, C 形成的电容量为 $45F/g$ 和 $38F/g$,显然,电极改性处理后,电容量明显提高,这主要经硝酸的改性处理后,在碳纳米管表面引入了含氧基团如 $-COOH$, $-OH$ 和 $=C=O$ ^[12],提高了碳纳米管表面的氧含量,从而使碳纳米管表面形成亲水性位置。这些亲水性位置是进行电化学吸附/脱附的中心,它们分别吸附电解质溶液中 H^+ 和 HSO_4^- 离子,形成 $-COOH_2^+$, $-OH_2^+$, $=C=OH^+$ 以及 $-COOH_2SO_4^-$, $-OH_2SO_4^-$ 和 $=C=OHSO_4^-$,进而形成赝电容。文献[13]通过硝酸改性处理,每克碳纳米管表面可形成大约 10^{21} 个含氧基团,若每一含氧基团均能以一价离子形成吸附脱附赝电容,则所得到的比电容量值可达 $160F/g$ 。

从表 1 中可知,硝酸改性处理前,电极 A, C 比表面积分别为 $195m^2/g$ 和 $165m^2/g$,硝酸处理后,电极 B, D 的比表面积分别为 $210m^2/g$ 和 $180m^2/g$,显然硝酸改性处理后,电极比表面积增大了,这是由于硝酸与碳纳米管两端活性大的碳原子容易起反应从而打开碳纳米管两端,使内表面露出,并且,随着改性时间的增长,碳纳米管外壁的碳原子也将与硝酸反应,使碳纳米管的壁减薄,使单位质量的表面积增大。另外,硝酸改性处理还可除去电极中的某些杂质,扩大电极中孔的尺寸。

由表 1 还可以看出,虽然 A 电极的比表面积比 D 电极的大,但 A 电极形成的比电容却比 D 电极的小,这从侧面验证了碳纳米管电极形成了赝电容。尽管 A 电极的比表面积比 D 电极的大,所形成的双电层电容比 D 电极的双电层电容大,但 D 电极经过了硝酸改性处理,它不仅能形成双电层电容,也形成了赝电容,所以 D 电极所表现出的总的比电容要大于 A 电极的。

3.2 粘结剂对电容器性能的影响

从表 1 可以看出,用羧甲基纤维作粘结剂时,电极 AB 的比表面积为 $190m^2/g$ 和 $210m^2/g$,而用聚四氟乙烯乳液作粘结剂时,电极 C, D 的比表面积为 $165m^2/g$ 和 $180m^2/g$,显然,用羧甲基纤维素作粘结剂时为比表面积比用聚四氟乙烯乳液的大,相应地,用羧甲基纤维素作粘结剂时的比电容也比用聚四氟乙烯乳液的大,这主要是在炭化过程中,羧甲基纤维素热解或与石英管状炉中残余的 O_2 发生如下反应:



在这一过程中有 CO_2 , H_2O 等气体放出,在电极中留下空隙,并增大电极的比表面积,而对于聚四氟乙烯,其 C-F 键强度大,热稳定性好,在炭化时热解或氧化放出的气体较少,因此,以聚四氟乙烯乳液作粘结剂的比表面积比电容均小于以羧甲基纤维素作粘结剂的。

3.3 碳纳米管超大容量离子电容器的频率响应特性

基于电极 D 的超大容量离子电容器的交流阻抗谱复平面图如图 2 所示

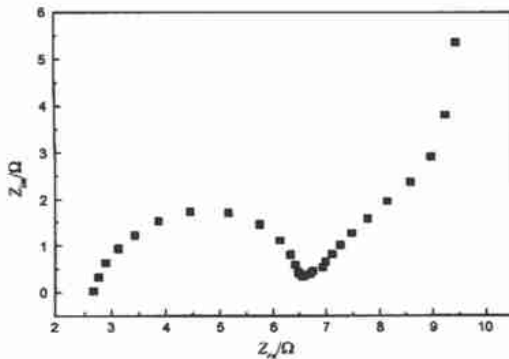


图 2 基于电极 D 的交流阻抗复平面图

从图 2 可以看到,电容器的交流阻抗频谱中出现明显的电荷饱和现象,结合交流阻抗 Bode 图可以看出,电荷饱和频率出现在 250mHz 左右,这也就是说在 250mHz 以下,电容器中储存绝大部分能量都能有效地释放,这比文献[14]中的电荷饱和频率 12mHz 高出许多,但与文献[8]相比,则低了许多,由于本试验中碳纳米管电极中添加了粘结剂并做成片状,而文献[8]中的电极为纯碳纳米管并且是厚度极薄的薄膜。显然,电极中的粘结剂和电极厚度都会影响电容器的频率响应特性。总之,本试验结果与文献[8]都表明碳纳米管电极电容器具有比活性炭及活性炭纤维电极电容器更好的频率响应特性。

碳纳米管电容器优异的频率响应特性主要由于碳纳米管电极独特的结构所决定的,碳纳米管电极具有开放性的三维网络结构,外径大小在 2~50nm 之间,适宜于电解质离子的进出,管与管之间交织的网孔可形成双电层电容,而且碳纳米管内表面也可能形成电容,具有极高的有效比表面积,且不存在所谓的“死孔”。而活性炭材料,其孔隙分为孔径大于 50nm 的大孔、孔径在 2~50nm 之间的过渡孔、孔径小于 2nm 的微孔,其中微孔占其表面积的 60~70%,而这些孔径小于 2nm 微孔,电解质难于浸润其表面,不能形成双电层。另外,活性炭材料中的孔隙并非全部相互贯通,结构上存在大量的“死孔”,这些原因使得活性炭材料电容器的频率响应特性不如碳纳米管电容器的频率响应。

因此,碳纳米管电容器中电解质离子的迁移有更大的自由空间,离子嵌入脱出深度小,行程短,因此其频率特性好。

4 结论

(1) 碳纳米管电极硝酸改性处理可使其比电容明显提高,

用硝酸改性的碳纳米管作电极,30% (wt) H_2SO_4 作电解质溶液,所得超大容量离子电容器的比电容为 69F/g。(2) 用碳纳米管作电极所得到超大容量离子电容器具有良好的频率响应特性。

参考文献:

- [1] Ashley S. Surging ahead with ultracapacitors [J]. Mechanical Engineering, 1995, 2: 76 - 29.
- [2] Faggioli E, Rena P, Dannel V, et al. Supercapacitors for the energy management of electric vehicles [J]. J Power Source, 1999, 2(84): 261 - 269.
- [3] 陈艾, 王有钧, 陶凤波. 离子注入型超大容量固态离子电容器 [J]. 电子学报, 1992, 11(20): 88 - 92.
- [4] Tanahashi I, Yoshida A. Electrochemical Characterization of activated carbon-fiber cloth polarizable electrode for electric double-layer capacitors [J]. J Electrochem Soc, 1990, 137(10): 3052 - 3057.
- [5] Sarangapani S, Tilak BV, Chen C P. Materials for electrochemical capacitors-theoretical and experimental constraints [J]. J Electrochem Soc, 1996, 11(143): 3791 - 3799.
- [6] Zheng J P, Jow R J. A new charge storage mechanism for electrochemical capacitors [J]. J Electrochem Soc, 1995, 1(142): L6 - L8.
- [7] Zheng J P. Ruthenium oxide-carbon composite electrodes for electrochemical capacitors [J]. Electrochemical and Solid-state Letters, 1999, 8(2): 359 - 361.
- [8] Niu C M, Sichel E K, Hoch R, et al. High power electrochemical capacitors utilizing carbon nanotube electrodes [J]. App. Phys. Lett, 1997, 3(70): 1480 - 1482.
- [9] Ma R Z, Liang J, Wei B Q, et al. Study of electrochemical capacitors utilizing carbon nanotube electrodes [J]. J Power Source, 1999, 1(84): 126 - 129.
- [10] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56 - 58.
- [11] Conway B E. Transition from 'supercapacitor' to 'battery' behavior in electrochemical energy storage [J]. J Electrochem Soc, 1991, 6(138): 1539 - 1548.
- [12] 木冠南, 杨春芬. 活性炭自溶液吸附锌离子及其配合物 [J]. 物理化学学报, 1995, 2(11): 157 - 161.
- [13] Satishkumar B C, Vogl E M, Govindaraj A, et al. The decoration of carbon nanotube by metal nanoparticles [J]. J Phys. D: Appl. Phys, 1996, 29: 3173 - 3175.
- [14] Lipka S M. Electrochemical capacitors utilizing low surface area carbon fiber [J]. IEEE AES System Magazine, 1997, 7: 27 - 30.

作者简介:

梁 逵 男, 1969 年 8 月生于湖南涟源, 博士生, 从事超大容量离子电容器研究, 已发表论文 11 篇。