

# 20 伏高电压型碳纳米管超级电容器的研制

王晓峰,王大志,梁吉

(清华大学机械工程系,北京 100084)

**摘要:** 通过催化裂解法制备了碳纳米管并进一步制备了碳纳米管膜片式电极. 基于该种材料的超级电容器电极比容量达到 42F/g 并表现出良好的大电流放电特性. 本文采用多种研究方法对基于该种材料的双电层电容器的电化学特性进行了详细的研究. 本文还开发了全新的超级电容器组装机工艺,采用该工艺组装的碳纳米管超级电容器工作电压可以达到 20V 并具有良好的容量特性和阻抗特性.

**关键词:** 碳纳米管; 超级电容器; 双电层电容器

**中图分类号:** TM53 **文献标识码:** A **文章编号:** 0372-2112 (2003) 08-1182-04

## Research on 20 Voltage Carbon Nanotubes Based Supercapacitor

WANG Xiao-feng, WANG Da-zhi, LIANG Ji

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

**Abstract:** Carbon nanotubes prepared by catalytic pyrolysis method have been considered as active electrode materials for the storage of energy in supercapacitors. Due to their unique mesoporosity, this material has a high ability for the accumulation of charges in the electrode/electrolyte interface. Electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes have been developed in this paper. The value of capacitance obtained from nanotubes reaches 42F/g. The new technique for getting high working voltage was discussed in detail. The working voltage over 20V and resistance less than 360m $\Omega$  was obtained. Characteristics of capacitance and resistance for this type super capacitor were described.

**Key words:** carbon nanotubes; supercapacitor; double layer capacitor

### 1 引言

电化学双电层电容器(double layer capacitor)也成为超级电容器,是指采用活性碳等高比表面积碳材料作电极,容量为传统电容器的 20~200 倍的新型电容器<sup>[1-10]</sup>. 从储存电能的机理来讲,电化学双电层电容器的储能机理是基于碳电极/电解液界面上电荷分离所产生的双电层电容(double layer capacitance). 碳纳米管(carbon nanotubes, 简称为 CNTs)作为一种新型的纳米材料,由于其独特的中空结构和纳米尺寸,其巨大的比表面积和良好的导电性,碳纳米管被认为是超级电容器的理想候选材料. 由于基于碳纳米管的电极的微孔是由交互缠绕的碳纳米管形成的网状结构,所以,用碳纳米管制备的超级电容器具有优于一般活性碳的比表面利用率和功率特性. 本文通过催化裂解法制备碳纳米管材料并制备成薄膜电极,研究了基于此类电极的超级电容器单体的表现. 工作电压在 20V 以上的超级电容器比工作电压最高仅有 1V 的电容器单体在多个应用领域,尤其是电动汽车的启动系统中具有更大的实用意义,而实现多个单体电容器有效串联的同时仍然维持较低电阻和较高质量比容量及体积比容量则是超级电容器生

产研究所面临的主要技术难题之一. 目前国外在该领域主要有两种技术,一类是采用在一个电容器外壳内部实现多个电极之间的直接串联,一个单体的正极与相邻单体的负极之间只有一层金属隔离体兼导体,采用该技术的代表厂家是俄罗斯的 ECONO 公司和 ELIT 公司,但是该工艺要求在电容器内部灌装大量的树脂封装材料,因此造成了电容器重量加大以及质量比容量的降低. 另外一种工艺则是将电极组装成电容器单体后再进行外部串联,采用该工艺的厂家有俄罗斯的 ESMA 公司和美国的 MAXWELL 公司,该技术由于需要大量的单体电容器外壳以及单体间的联接装置,因此具有高工作电压的该型超级电容器往往具有庞大的体积. 日本 ELNA 公司和 TOKIN 公司的 5.5V 小型电容器中使用了导电橡胶,但是由于其采用硫酸作为电解质,因此电极为糊式电极,其中无法使用电池工艺中所广泛采用的多孔发泡镍集流体,因而上述两公司的该型产品电阻都较大,无法实现高功率放电的要求. 本文介绍了碳纳米管膜片式电极及其电容器单体的制备方法和一种能够实现电容器单体有效串联的新工艺并组装成功了 20V 高电压型超级电容器.

## 2 实验

### 2.1 实验仪器

Arbin 超电容测试系统、Solartron SI1278 Interface/1255B Frequency Response 电化学综合系统。

### 2.2 碳纳米管电极材料及其超级电容器膜片式电极的制备

催化裂解法的制备碳纳米管的原理是在催化剂条件下, 500 - 1000 高温时裂解烷烃类化合物, 生长出纳米碳管。实验用的催化剂为 NiO/(SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 粉末, 采用 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 为碳源气体, 在图 1 所示的实验装置上制备。瓷舟放入一定量的催化剂, 首先使用高纯 N<sub>2</sub> 排空石英管内的空气, 升温至 500 时, 关闭 N<sub>2</sub> 并通入 H<sub>2</sub>, 此时 H<sub>2</sub> 还原催化剂, 获得高活性催化剂 Ni 单质, 继续升温至 700, 碳源气体在高温和催化剂作用下裂解, 在催化剂表面生长获得碳纳米管。得到的碳纳米管使用 20% 的 HNO<sub>3</sub> 浸泡 24 小时并用蒸馏水清洗后干燥并进行 30 分钟的球磨处理用于超级电容器电极的制备。

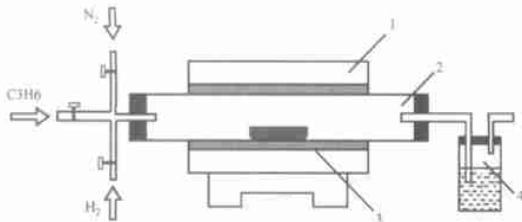


图 1 催化裂解装置示意图

1:电炉;2:陶瓷管反应器;3:瓷舟;4:尾气收集装置

称取适量的碳纳米管, 加入少量的去离子水将其润湿, 随后加入适量 PTFE 稀释液后放入乳化机进行剪切搅拌 1 小时后得到粘稠状的浆料, 其中碳纳米管和 PTFE 质量比为 95:5。将浆料干燥至半干态状后在对辊机上压成厚度为 0.2mm 左右的膜片并裁切成尺寸为 70mm × 50mm 的方型碳纳米管电极膜片, 利用高压对辊机将电极膜片轧制在泡沫镍集流体上制备成超级电容器电极。

本文采用浓度为 6mol L<sup>-1</sup> 的 KOH 作为电解质。采用无纺布作为隔膜材料, 将电极片和隔膜分别放入 KOH 电解液中浸泡, 浸泡时间为 12 小时。然后真空脱气 20 分钟以确保电极和电解液中溶解的氧气被排除掉。

### 2.3 高电压型超级电容器的组装

本文中采用新工艺组装了工作电压为 5.0V 的超级电容器单体, 电容器内部结构如图 2 示, 一对电极膜片和隔膜通过

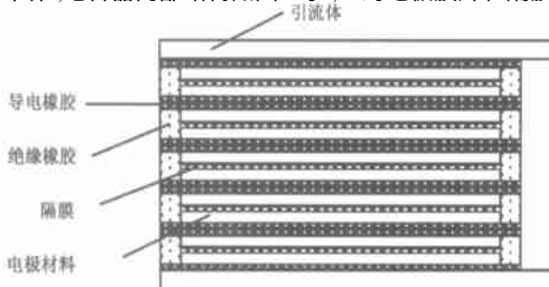


图 2 5V 型超级电容器的内部结构

特殊工艺封装在橡胶柔性外壳中形成 1V 电容器单体, 将 5 个 1V 型单体按照如图 2 中所示结构串联后利用铝塑复合包装材料采用热封装工艺组装成为 5V 型超级电容器, 如图 3 所示。该 5V 型电容器外型尺寸为 80mm × 60mm × 10mm, 将若干个 5V 型超级电容器经过外部串联组合叠加成为 20V 电容器, 对其施加较大外部压力压紧后采用特殊模具压入不锈钢外壳中, 焊接引流极及壳体组装成 20V 超级电容器后测试其一系列性能。

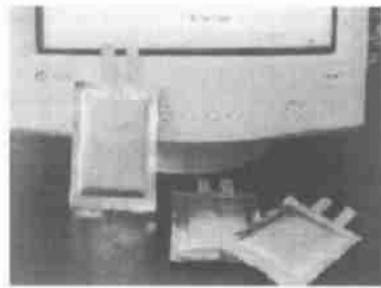


图 3 5V 型超级电容器的外型

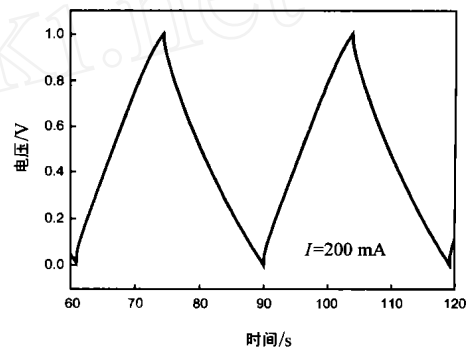


图 4 1V 型超电容器恒流充放电曲线

### 2.4 碳纳米管电极及其超级电容器的电化学特性测试

使用 Arbin 超电容测试系统和 Solartron 电化学综合系统, 对电容器进行不同电流条件下的恒流充放电实验和不同电位条件下的交流阻抗谱实验。恒流充放电实验主要用来计算电容器在一定电流下的容量。由于超级电容器由两个相同的电极的串连构成, 同时又要考虑双电极质量加和等因素, 电极材料的比电容计算公式为:  $C_p = [4 \times i \times t / (V \times m \times a \%)] \times 100$ 。式中,  $C_p$  为单个电极质量比容量, 单位通常为 F/g,  $m$  为电极的平均质量,  $a\%$  为活性材料的百分含量 (本文中为 100%),  $i$  为充放电电流,  $t$ 、 $V$  分别表示充电过程中时间差和电位差。交流阻抗谱则用来测试电极在不同电位下的阻抗特性的变化并对电极的结构进行表征。

## 3 实验结果及讨论

### 3.1 碳纳米管电极的扫描电子显微镜表征以及球磨处理对电极阻抗特性的影响

通过文中所叙述的工艺, 制备的碳纳米管电极具有典型的多孔结构, 可以直接在电子扫描显微镜照片 (SEM) 上清晰的辨认出大孔、过渡孔, 这两类孔以及由其构成的通道是电解

质以及被吸附物质在电极中发生扩散和毛细管作用并迅速进入碳纳米管内部和碳纳米管之间并与之充分浸渍的重要渠道. 电极的扫描电子显微镜 SEM 照片证明碳纳米管电极表面有典型的多孔特征. 本文探讨了球磨工艺对电极材料型貌和电化学容量性能和阻抗性能的影响. 未经球磨处理的碳纳米管电极的 SEM 照片如图 5 所示, 碳纳米管的完整性和管与管之间的分散性很好, 经测试材料比容量为  $42\text{F/g}$ , 但是电极阻抗较大, 在  $6\text{ mol L}^{-1}\text{ KOH}$  中材料比电阻达到  $2\ \Omega\text{cm}^2$ , 经过球磨处理后, 碳纳米管的分散性变差, 而且管与管之间出现了团聚, 从图 6 中可以明显的看出由于团聚造成的块状结构, 但是经测试后材料的比容量并没有发生衰减, 而比电阻降低到了  $1.1\ \Omega\text{cm}^2$ , 因此球磨处理改善了电极材料的阻抗特性, 而且球磨处理过的碳纳米管材料具有更好的成膜特性.

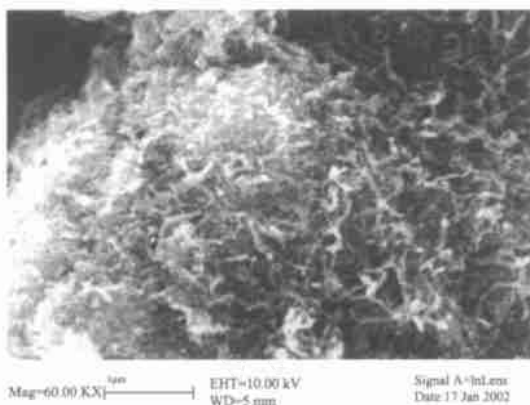


图 5 未经球磨的碳纳米管电镜照片

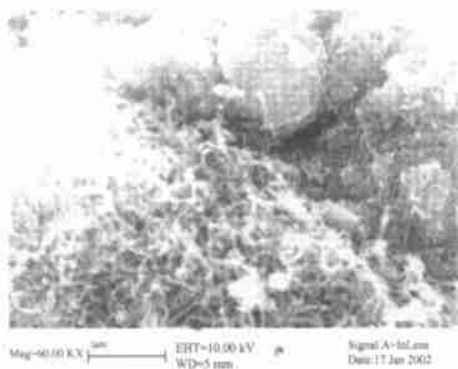


图 6 经过球磨处理的碳纳米管电镜照片

### 3.2 1V型超级电容器单体的电化学特性研究

使用  $200\text{mA}$  电流将电容器充电至  $1.0\text{V}$ , 然后以同样电流放电至  $0\text{V}$ . 图 4 为电容器的恒流充放电曲线 (Charge and discharge curve 本文中简称 DC curve). 根据 2.4 节所述容量公式计算, 纯碳纳米管在  $200\text{mA}$  电流强度下比容量为  $42\text{F/g}$ . 超级电容器的充放电曲线具有明显地近似于等边三角形的对称性分布, 表明电极反应的可逆性很好. 在恒流充放电条件下, 电压随时间变化具有明显的线性关系, 说明电极反应主要为双层电容上的电荷转移反应. 当放电电流提高到  $600\text{mA}$  时, 碳纳米管比容量保持在  $36\text{F/g}$  以上, 实验证明碳纳米管电极材料适合大电流放电.

采用 Solatron 电化学综合系统对碳纳米管电极进行交流阻抗谱实验. 从图 7 可以看出, 电极在  $0\sim 1\text{V}$  电位范围内的阻抗变化很小, 说明电极的内阻主要来自溶液扩散阻力和碳颗粒与颗粒之间以及电极和集流体之间的接触阻抗, 电极电位不会对这些阻抗的大小产生较大的影响. 从侧面反映了电极的可逆性很好. 根据阻抗曲线计算出电极的时间常数 (Constant Time, RC) 小于 3 秒, 说明碳纳米管电极确实具有良好的阻抗特性, 适合大电流放电. 从图 7 中还可以看出, 碳纳米管膜片式电极的交流阻抗曲线为一条近似线形的直线, 与普通介电电容 (为一条完全垂直的直线) 相似, 说明电容器确实表现了电容的特性. 但与普通电容不同的是, 双电层电容的阻抗曲线具有一定的斜率, 建立在分形理论基础上的“Transmission line model”等效模拟电路<sup>[9]</sup>可以对碳纳米管膜片式电极的阻抗行为进行合理的解释和表征. 具体的说, 电极上任何一个孔都是无数个孔逐级嵌套组合而成, 每个孔都有其自己的电容和阻抗行为, 而每个孔的电化学行为都与孔径、孔容及孔型等密切相关, 同时每个孔的电容和电阻都随着电位、角频率等外部因素的变化而变化. 因此碳纳米管电极的等效模拟电路是不可能用有限的几个电容和电阻就能组合绘制完成的. “Transmission line model”模型认为碳纳米管电极的等效模拟电路应该是由多个子电路经过串并联嵌套而成的, 其模型如图 7 中所示.

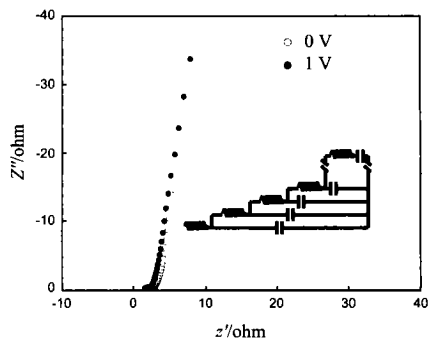


图 7 碳纳米管电极的交流阻抗谱图和等效模拟电路图

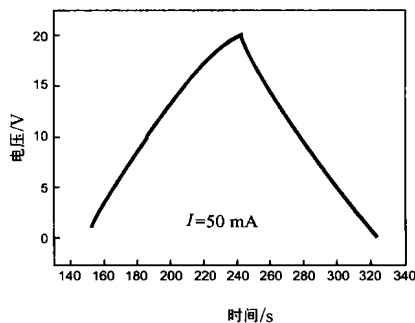


图 8 20V 超级电容器的充放电曲线

### 3.3 20V型超级电容器的电化学特性

使用  $50\text{mA}$  电流将经过串联后组成的高电压型超级电容器充电至  $20\text{V}$ , 然后以同样电流放电至  $0\text{V}$ . 图 8 是  $20\text{V}$  型超级电容器的循环充放电曲线图. 从图 8 可以看出, 充放电曲线仍然具有明显的三角形对称性分布, 表明本文中所介绍的工艺

组装的高电压型电容器具有良好的反应可逆性. 恒流充放电测试证明该电流强度下电容器容量为 0.2F, 电容器电阻为 360m $\Omega$ . 容量数据和阻抗数据表明本实验室组装的 20V 型超级电容器具有较大电容量和较低的电阻, 适合高功率放电.

#### 4 结论

本文使用催化裂解方法制备了碳纳米管材料, 其比容量达到 42F/g, 恒流充放电实验证明碳纳米管超电容器具有良好的容量特性和阻抗特性, 电化学阻抗实验和电子显微镜实验证明基于碳纳米管材料的膜片式电极表现了典型的多孔特征. 本文采用新工艺组装的 20V 高压型电容器具有良好的容量特性和阻抗特性, 在多个领域具有潜在的应用前景.

#### 参考文献:

- [ 1 ] Conway B E. Transition from "supercapacitor" to "battery" behavior in electrochemical energy storage [J]. J. Electrochem. Soc, 1991, 138 (6):1539 - 1548.
- [ 2 ] Zheng J P, Jow T R. A new charge storage mechanism for electrochemical capacitors [J]. J. Electrochem Soc, 1995, 142(1):L6.
- [ 3 ] 王晓峰, 孔祥华, 刘庆国, 等. 超电容器电极材料研究进展[J]. Chinese Journal of Power Source, 2001, 25(增刊):166 - 170.
- [ 4 ] Liu Kuor-Chuan, Marc, Anderson A. Porous nickel oxide/nickel films for electrochemical capacitors [J]. J. Electrochem. Soc. 1996, 143(1):124 - 130.
- [ 5 ] Lin Chuan, James A. Ritter, Popov Branko N. Characterization of sol-gel-derived cobalt oxidexergels as electrochemical capacitors [J]. J. Electrochem. Soc, 1998, 145(12):4097 - 4103.
- [ 6 ] Rudge A, Davey J, Raistrick I. Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors[J]. J. Power Sources, 1994, 47(1):89 - 94.
- [ 7 ] Ma R Z, Liang J, Wei B Q. Study of electrochemical capacitors utilizing carbon nanotube electrodes [J]. J. Power Source, 1999, 84(1):664 - 666.
- [ 8 ] 王晓峰, 王大志, 梁吉. 双层电容器及其复合电源系统的研制[J]. 电子学报, 2002, 30(8):1100 - 1103.
- [ 9 ] 王晓峰, 王大志, 梁吉. 氧化钨/活性炭超电容器复合电极的电化学行为[J]. 物理化学学报, 2002, 18:750.

#### 作者简介:



王晓峰 男, 1974 年 10 月出生于山东莱州, 清华大学机械工程系博士后, 助理研究员, 主要研究方向为超级电容器、锂离子电池等能源器件以及废旧电池回收等. Email:electrowang@netease.com.

王大志 男, 1976 年 4 月出生于重庆市, 清华大学机械工程系讲师, 主要研究方向为超级电容器制备工艺以及有机体系电解液的研究.

梁吉 男, 1946 年 1 月出生于吉林省吉林市, 清华大学机械工程系教授, 博士生导师, 主要研究方向为碳纳米管的机理和应用等.