

文章编号: 1000-324X(2006)05-1253-05

# 活化剂用量对活性碳纳米管电化学容量的影响

江 奇, 卢晓英, 赵 勇, 任贤明, 宋利君

(西南交通大学材料科学与工程学院 &amp; 超导研究开发中心, 材料先进技术教育部重点实验室, 成都 610031)

**摘 要:** 采用 KOH 为活化剂, 通过改变活化剂用量, 得到不同活化程度的活性碳纳米管. 将这些 ACNTs 分别作为电极材料应用于电化学超级电容器, 经电化学容量性能测试, 发现 ACNTs 的电化学容量随活化剂用量的变化而变化, 当  $m_{\text{KOH}}/m_{\text{CNTs}}=3$  时, 达到最大值. 同时用 TEM 和 HRTEM 对 ACNTs 进行形貌分析, 用氮气自动吸附仪测试了 ACNTs 的比表面积和等温吸附曲线, 发现 ACNTs 的电化学容量随活化剂用量的变化与其 BET 比表面积有直接关系, 其 BET 比表面积的大小决定其电化学容量的高低.

**关 键 词:** 活性碳纳米管; 电化学容量; 活化剂用量

**中图分类号:** TM53      **文献标识码:** A

## 1 引言

电化学超级电容器 (ESC) 具有传统电容器所无法比拟的大容量, 二次电池也无法比拟的高功率、大电流放电、长的循环使用寿命等特点, 正日益成为各国能源研究的热点<sup>[1,2]</sup>. 至今为止, 经过人们的不断探索, 许多材料已经被发现可以作为电极材料来制作 ESC, 而且具有良好的电化学性能. 比如: 过渡金属氧化物系列的  $\text{RuO}_2$ <sup>[3]</sup>, 碳材料系列的活性碳<sup>[4,5]</sup> 等. 在这些被发现的电极材料中, 碳纳米管 (CNTs) 材料, 是最近才发现的一种新型材料<sup>[6]</sup>, 由于其独特的纳米中空管结构, 引起了各界人士的关注. 普遍认为 CNTs 用作 ESC 电极材料有独特的优越性, 即结晶度高, 导电性好、比表面积较大、孔径分布集中在一定范围内 (且孔径大小可控). CNTs 用作 ESC 电极材料的研究最早开始于 1997 年<sup>[7]</sup>, 随后这方面的研究出现了快速的发展<sup>[8,10]</sup>. 但就目前的研究情况来看, 由于受到目前 CNTs 制备技术的限制, 所得到的 CNTs 都有一个共同的弱点, 就是 CNTs 的比表面积不是很大, 一般只有  $200\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[11]</sup>. 所以使得纯 CNTs 用作 ESC 电极材料时相对于其他电极材料而言, 容量不是很高, 特别是在非水电解液下, 容量较低, 只有  $30\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$  左右<sup>[12]</sup>, 从而制约着它进一步的应用发展.

活性碳纳米管 (ACNTs) 是一种将 CNTs 进行化学和物理活化处理而得到的新型材料<sup>[13]</sup>. 它的提出是为了克服 CNTs 比表面积不是很大的弱点, 增强它在需要大的比表面积的气体吸附和电极材料领域的应用. 而 ACNTs 确实在电极材料领域表现出更加优良的电化学性能<sup>[14]</sup>, 其电化学容量大大提高, 是原始 CNTs 的 2 倍, 表现出了良好的应用前景. 我们在

收稿日期: 2005-08-26, 收到修改稿日期: 2005-10-26

基金项目: 国家自然科学基金 (50372052); 四川省科技攻关重点项目 (04GG0363; 04GG1661; 05GG009-003; 04GG009-024-07); 西南交通大学发展基金 (2004A02)

作者简介: 江 奇 (1974-), 男, 博士, 副教授. E-mail: Jiangqi66@163.com or jiangqi66@hotmail.com

进一步的研究中发现,活化剂的用量对 ACNTs 的电化学容量性能有直接的关系. 本文就是在此基础上,专门研究活化剂的用量对 ACNTs 电化学容量之间的关系,发现活化剂用量对 ACNTs 电化学容量有较大的影响,且主要是通过活化过程中影响其 BET 比表面积来实现.

## 2 实验

### 2.1 碳纳米管的制备

实验所用 CNTs,以  $\text{CH}_4$  为碳源,以  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  为催化剂,采用碳氢化合物催化裂解法制备<sup>[15]</sup>. 经硝酸法纯化,除去催化剂和杂质后,烘干待用.

### 2.2 活性碳纳米管的制备

采用管式电阻炉,以 KOH 为活化剂进行活化. 将 KOH 和制备并纯化好的 CNTs 按质量比 0:1、1:1、2:1、3:1、4:1 称好,在玛瑙研钵中充分混合,然后放置于陶瓷舟中,放在水平管式电阻炉中的陶瓷管中. 先在室温下以流量为  $420\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的流通氮气 1h,再以  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速度在  $420\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的氮气流速下升温到 1023K,然后在此温度下,保温 1h. 最后在氮气的保护下 ( $420\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 自然降温到室温,取出待用.

所得活性碳纳米管分别在二次蒸馏水中搅拌 24h 后,过滤,用二次蒸馏水冲洗到中性为止,在  $110^\circ\text{C}$  空气中干燥 48h,待用.

### 2.3 碳纳米管的表征

CNTs 和所得 ACNTs 分别采用透射电子显微镜 (TEM) JEOL JEM-100CX, 高分辨透射电子显微镜 (HRTEM, JEOL-2010) 进行形貌结构的表征. 采用 AUTOSORP ZXF~4 自动吸附仪 (77K,  $\text{N}_2$  吸附), 根据 BET 计算公式进行比表面积和等温吸附曲线的表征.

### 2.4 电化学性能的测试

将碳纳米管电极材料组装成模拟电化学超级电容器进行测试. 为更好地比较,加入 10wt% 的乙炔黑作导电剂和 5wt% 聚偏氟乙烯 (PVDF) 为粘接剂. 以铝箔为集电极进行涂片,烘干打片后作为电容器正负两电极. 用  $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}$  ( $V_{\text{EC}}:V_{\text{DEC}}=1:1$ ) 作电解液,美国 Celgard 2400 为隔膜,在充满氩气手套箱中组装成模拟电化学超级电容器. 然后在 DC-5C 型全自动电池程控测试仪上进行恒流充放电测试. 测试条件为:充放电电流密度为  $3.4\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ ,充放电电压范围为  $0.0\sim 3.0\text{V}$ . 碳纳米管的容量按公式  $C_0 = (I \times t)/V$  计算. 其中  $C_0$  为容量 (F),  $I$  为放电电流 (A),  $t$  为放电时间 (s),  $V$  为放电电压 (V). 比容量  $C = C_0/m$ ,  $C$  为单位质量比容量 ( $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $m$  为所用 ACNTs 的质量 (g). 所测得的容量为可逆容量 (以下无特别说明,容量均指可逆容量).

## 3 结果和讨论

图 1(a)~(d) 分别为原始 CNTs 和典型的 ACNTs 的 TEM 和 HRTEM 照片. 由图 1 可知, CNTs 在活化前光滑、细长,长度约为  $10\sim 20\mu\text{m}$ ,直径约为 20nm,基本无杂质. ACNTs 与 CNTs 相比明显变短,而且表面不光滑,但直径也约为 20nm. CNTs 和 ACNTs 都可清楚地看到其特有的纳米中空管结构. 由 HRTEM 的实验结果表明, CNTs 在活化前的端口是封闭的,而活化后的 ACNTs 的端口是开放的; ACNTs 表面不光滑是由于管外壁上有孔洞存在 (如图 1(d) 中的 B 点). 其实 ACNTs 的管长的变短、端口的打开及管壁上的孔洞都有利于其

比表面积的提高<sup>[13]</sup>.

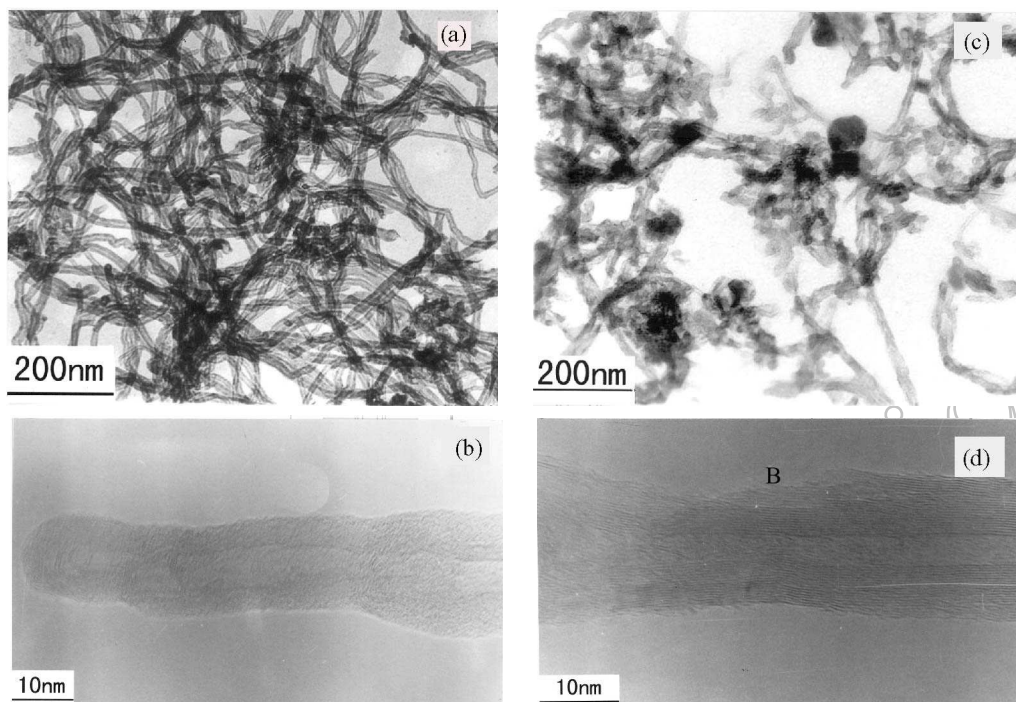


图1 原始CNTs的TEM(a)和HRTEM(b)照片及典型ACNTs的TEM(c)和HRTEM(d)照片

Fig. 1 TEM (a) and HRTEM (b) images of pristine CNTs and TEM (c) and HRTEM (d) images of ACNTs

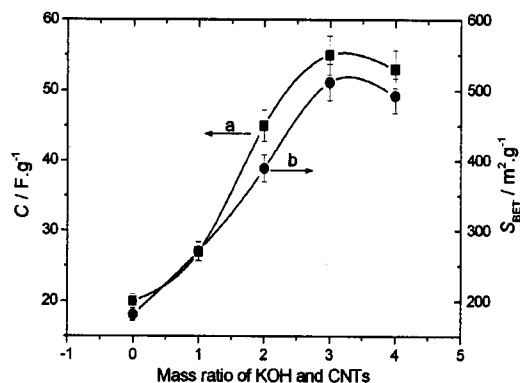


图2 活化剂用量对ACNTs电化学比容量(a)和比表面积(b)的影响

Fig. 2 Effects of the dosage of activating agent on the ACNTs electrochemical specific capacitance (a) and BET specific surface area (b)

图2a是在不同的活化剂用量下,所得到的ACNTs的电化学比容量随活化剂用量增加的关系曲线.由图可知,随着 $m_{\text{KOH}}/m_{\text{CNTs}}$ 比例(即活化剂用量)的增大,ACNTs的电化学比容量也逐渐增大;当 $m_{\text{KOH}}/m_{\text{CNTs}}=3$ 时,ACNTs的电化学比容量达到一个最大值( $55.0\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ );然后ACNTs的电化学比容量随着 $m_{\text{KOH}}/m_{\text{CNTs}}$ 比例的进一步增加而开始下降.这说明随

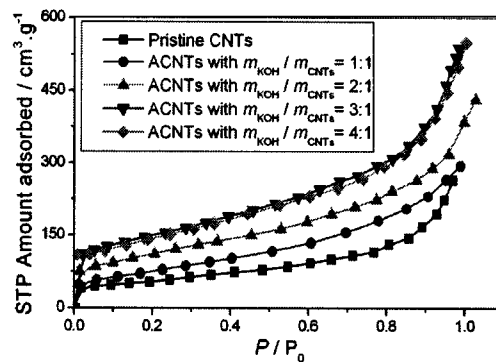


图3 活化剂用量对ACNTs氮气等温吸附曲线的影响

Fig. 3 Effects of the dosage of activating agent on the ACNTs nitrogen adsorption isotherms

着  $m_{\text{KOH}}/m_{\text{CNTs}}$  比例的增大, 对 ACNTs 的电化学比容量的影响是会有一最佳值出现, 即  $m_{\text{KOH}}/m_{\text{CNTs}}=3$  时, ACNTs 的电化学比容量最大. 而且只是改变  $m_{\text{KOH}}/m_{\text{CNTs}}$  的比例, 在我们的研究范围内会使 ACNTs 的电化学比容量发生近  $35\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$  的变化 (从  $20\sim 55.0\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

从前面的研究<sup>[10]</sup>知道, CNTs 的电化学容量与其相应的孔结构数据 (特别是比表面积) 有紧密的联系. 为此我们将在不同活化剂用量条件下得到的 ACNTs 进行了  $\text{N}_2$  吸附性能 (为使曲线清晰, 未给出脱附曲线. 脱附曲线可参见相关报道<sup>[13]</sup>) 和 BET 比表面积的测试.

图 3 为在不同的活化剂用量下, 所得到的 ACNTs 的氮气等温吸附曲线. 由图可知, 随着  $m_{\text{KOH}}/m_{\text{CNTs}}$  比例的增大, ACNTs 的吸附等温线在图中的位置逐渐上升, 表明氮气吸附容量逐渐增大. 当  $m_{\text{KOH}}/m_{\text{CNTs}}$  的比例增大为 3 时, ACNTs 的氮气吸附容量达到一个最大值. 而且从这些等温吸附曲线的走势来看, 他们基本属于 II 和 IV 型吸附曲线<sup>[16]</sup>, 说明这些得到的 ACNTs 所含的孔主要是中孔和大孔, 即由其得到的比表面积对于 ESC 电极材料而言, 都是有效的比表面积, 都能被利用. 而且 ACNTs 氮气吸附容量逐渐增加, 意味着 ACNTs 的比表面积的增加.

图 2b 为在不同的活化剂用量下, 所得到的 ACNTs 的 BET 比表面积随活化剂用量增加的关系曲线. 由图可知, 所得 ACNTs 的比表面积都大于未经活化的 CNTs 的比表面积 ( $180.9\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ); 而且随着 KOH/CNTs 比例的增加, ACNTs 的比表面积迅速增加, 当 KOH/CNTs 比例增加为 3 时, 其比表面积达到最大值 ( $511.7\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ). 若 KOH/CNTs 的比例进一步增加, ACNTs 的比表面积不但不会增加, 反而下降. 整个曲线的走势与图 2a 特别相似, 说明 ACNTs 的 BET 比表面积对于 ESC 电极材料而言都是有效比表面积, 对其电化学容量的影响是极其重要的, 这正可以说明由 ACNTs 所组成的 ESC 主要是依靠双电层来进行能量的贮存与释放.

我们知道, CNTs 管壁上有成千上万的碳原子, 从理论上讲, 碳是以  $sp^2$  杂化与其他碳一起, 构成六圆环而组成的管状结构. 但实际上由于制备过程中的种种影响因素, CNTs 上的碳不全是六圆环, 还有五圆环和七圆环等非六圆环, 如 CNTs 的弯曲点和两端的封口处的碳等. 而由于张力作用, 六圆环的稳定性优于非六圆环, 所以 KOH 和 CNTs 的反应, 首先在非六圆环上的碳上进行, 然后慢慢的在 CNTs 的管壁上转孔, 随着 KOH 用量的增加, CNTs 管壁上的孔势必增加, 而且孔的孔径也会随着反应的进行而不断增大, 从而 BET 比表面积增加, 使得其电化学容量增加; 当 KOH 用量的增加到一定程度后, 随着 KOH 用量的进一步增加, 孔与孔之间就会相互连接, 使数量众多的孔径较小的孔组成孔径较大的, 而数量较少的孔, 从而使 (有效) 比表面积的下降, 从而造成其电化学容量的下降. 所以在图 2a 上, ACNTs 的电化学容量会随着 KOH 用量的增加出现一最大值. 当然从图 1 中, 可以看到 ACNTs 之间出现了相互堆积, 这种 ACNTs 之间的相互堆积所生成的孔对于比表面积的增加也是有贡献的, 这方面的讨论参见文献 [17].

## 4 结论

活化剂的用量 (即 KOH/CNTs 的比例) 对所得 ACNTs 的电化学容量具有决定性的意义, 它可以使 ACNTs 的电化学容量发生近两倍的变化. 在一定程度下, 增加活化剂用量可以得到电化学容量更高的 ACNTs, 但不可无限增加活化剂的用量. 因为 ACNTs 的电化学容量随活化剂用量的变化出现一最大值. 出现这种现象是因为在不同活化剂用量下所得到的

ACNTs 的 BET 比表面积发生变化所造成的, 即在文章的研究条件下, ACNTs 的 BET 比表面积对其电化学容量具有绝对的支配作用。

## 参考文献

- [1] Mastragostino M, Arbizzani C, Paraventi R, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147** (2): 407–410.
- [2] Zhang J P, Jow T R. *J. Power Source*, 1996, **62** (1): 155–159.
- [3] Zhang J P, Cygan P J, Jow T R. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142** (8): 2699–2703.
- [4] Liang H C, Chen F, Li R G, *et al.* *Electrochim. Acta*, 2004, **49**: 3463–3465.
- [5] 江 奇, 瞿美臻, 张伯兰, 等 (JIANG Qi, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17** (4): 649–656.
- [6] Iijima S. *Nature*, 1991, **354**: 56–59.
- [7] Niu C, Sichel E K, Hoch R, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**: 1480–1482.
- [8] Ma R Z, Liang J, Wei B Q, *et al.* *J. Power Source*, 1999, **84**: 126–129.
- [9] Ma R Z, Wei B Q, Xu C L, *et al.* *Sci. China, Ser. E*, 2000, **43** (2): 178–182.
- [10] 江 奇, 刘保春, 瞿美臻, 等. 化学学报, 2002, **60** (8): 1539–1542.
- [11] Baughman R H, Zakhidov A A, Heer W A. *Science*, 2002, **297**: 787–788.
- [12] Frackowiak E, Gautier S, Gaucher H, *et al.* *Carbon*, 1999, **37**: 61–69.
- [13] Jiang Q, Qu M Z, Zhang B L, *et al.* *Carbon*, 2002, **40**: 2743–2745.
- [14] Jiang Q, Qu M Z, Zhou G M, *et al.* *Mat. Lett.*, 2002, **57**: 988–991.
- [15] 梁 奇, 刘保春, 唐水花, 等. 化学学报, 2000, **58**: 1336–1339.
- [16] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, *et al.* *Pure & Appl. Chem.*, 1985, **57** (4): 603–619.
- [17] Yang Q H, Hou P X, Bai S, *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **345**: 18–20.

## Effects of the Activating Agent Dosage on the Electrochemical Capacitance of Activated Carbon Nanotubes

JIANG Qi, LU Xiao-Ying, ZHAO Yong, REN Xian-Ming, SONG Li-Jun

(Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education of China, and Superconductivity R & D Center, School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

**Abstract:** Different activated carbon nanotubes (ACNTs) were obtained with different activating agent dosages using KOH as the activating agent. All the ACNTs were used as the electrode materials of electrochemical super capacitors and the ACNTs electrochemical capacitances were tested by DC-5C battery testing instrument. The results showed that the ACNTs electrochemical capacitance changed with modifying the mass ratio of KOH and carbon nanotubes (CNTs), and had a maximum at  $m_{\text{KOH}}/m_{\text{CNTs}}=3$ . At the same time, ACNTs were characterized by TEM, HRTEM and  $\text{N}_2$  auto adsorber. And the results showed that the relationship between the ACNTs electrochemical capacitance and activating agent dosage was closely correlated with the ACNTs BET specific surface area. Namely, the ACNTs BET specific surface area was important to their electrochemical capacitance.

**Key words** activated carbon nanotubes; electrochemical capacitance; activating agent dosage