

文章编号: 1000-324X(2006)01-0087-07

纳米碳管电极成型工艺对其电吸附脱盐性能影响的研究

张登松^{1,2}, 施利毅^{1,2,3}, 方建慧^{1,2,3}, 代凯¹, 张礼颖¹

(1. 上海大学材料科学与工程学院; 2. 上海大学理学院; 3. 上海大学纳米科学技术研究中心, 上海 200444)

摘 要: 添加不同种类和含量的粘结剂, 通过冷压和热压方法, 结合炭化处理等不同工艺制备纳米碳管电极, 利用 DC-5 电池测试仪分析其在盐水中的充放电性能, 比较其电吸附比电容和等效电阻。发现当聚四氟乙烯 (PTFE) 的量为 10%, 聚偏氟二乙烯 (PVDF) 的量为 15% 时, 电极可以冷压成型。酚醛树脂 (PR) 的量为 20% 时, 电极可以热压成型, 随着粘结剂的增加, 电极在盐水中的电吸附比电容降低, 等效电阻增大。通过纳米碳管电极表面结构、形貌、亲水性及在盐水中电吸附电容和等效电阻的分析, 对其脱盐性能进行比较, 发现添加 20%PR 粘结剂热压成型电极经炭化后, 其比表面积大, 内部孔隙丰富, 亲水性好, 在盐水中电吸附比电容大, 等效电阻小, 电吸附脱盐效果最为显著。

关 键 词: 纳米碳管; 电极; 成型; 脱盐

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

1 引言

海水及苦咸水脱盐淡化是解决全球水资源危机的重要途径, 现有方法主要为蒸馏法^[1]和膜法^[2]。采用新技术脱盐降低淡化成本一直是脱盐淡化技术最重要的发展目标。十年前, Andelman^[3]利用电容原理提出一种全新的 Flow Through Capacitor (FTC) 脱盐方法, 该方法成本低、能耗小、工艺设备简单、易于施行, 为低成本脱盐提供了新的途径, 引起了人们的关注^[4,5]。当前, 研究者一般都利用活性炭作为电极材料, 但其微孔多, 有效表面积低, 导电性差^[3~5]。因此, 迫切需要寻找一种有效表面积较大且导电性优良的电极材料。纳米碳管特殊的中空结构、大的比表面积、低的电阻率和高稳定性, 使其广泛应用于电池材料、储氢材料、平面显示器材料、化学传感器和超大容量电容器^[6~8]。我们提出了利用纳米碳管的 FTC 脱盐新技术, 并取得了很好的脱盐效果^[9]。目前, 活性炭电极成型方法的研究比较多^[10,11], 而国内外对纳米碳管电极成型方法的研究刚处于起始阶段。由于纳米碳管电极成型工艺直接影响其电吸附脱盐性能, 因此, 本文研究确定适合电吸附脱盐的纳米碳管电极的成型工艺。

2 实验部分

2.1 实验原料

收稿日期: 2004-12-06, 收到修改稿日期: 2005-01-06

基金项目: 国家 863 资助项目 (2002AA302302)

作者简介: 张登松 (1979-), 男, 博士研究生。通讯联系人: 施利毅。E-mail: sly0726@163.com

纳米碳管由深圳市纳米港有限公司提供; 酚醛树脂工业品由上海祁南胶粘厂提供.

2.2 实验方法

2.2.1 电极的成型工艺

将纳米碳管进行预处理后, 分为三组, 以下列方法压制成 $115.0\text{mm} \times 75.0\text{mm} \times 1.0\text{mm}$ 矩形电极片: 1) 与 PTFE 按不同比例混合, 高速球磨 1h 后, 将一定量的混合粉体, 在室温下, 以 25MPa 压力, 冷压成型; 2) 与 PVDF 按不同比例混合, 高速球磨 1h 后, 将一定量的混合粉体, 在室温下, 以 25MPa 压力, 冷压成型; 3) 与 PR(以乌洛托品为固化剂, 加入量为粘结剂量的 10% 左右) 按一定比例混合, 高速球磨 1h 后, 将一定量的混合粉体, 在 150°C 下, 以 25MPa 压力, 热压成型; 将电极片在氮气保护下以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 850°C , 保温 2h 后, 自然降温, 即得.

2.2.2 脱盐器的组装及脱盐实验

将电极片与石墨纸集电极粘结, 把隔膜放在电极片之间, 与隔膜完全接触、压紧, 接电后组成脱盐器为图 1 所示. 通电下, 盐水以一定流速通过该装置, 用电导率仪测试出水中含盐量. 实验开始时, 出水含盐量降低, 并趋于平稳; 电极吸附达到饱和时, 出水中含盐量升高, 此时将电极反接, 使其再生, 如图 2 所示.

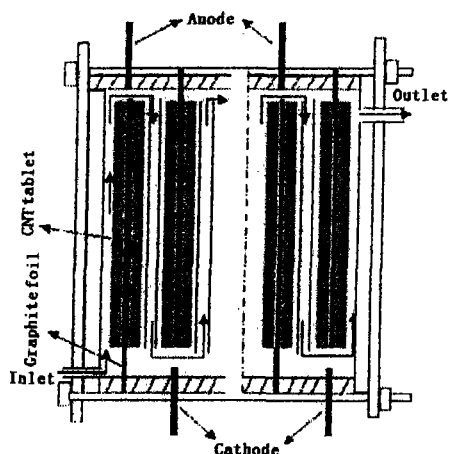


图 1 脱盐器示意图

Fig. 1 Sketch of desalinators

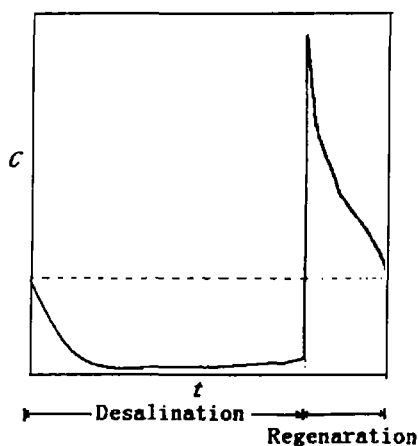


图 2 脱盐-再生示意图 (C 为水中盐的浓度)

Fig. 2 Sketch of desalination- regeneration (C : the salt concentration of water)

2.3 分析测试

1) 采用上海方正 DC-5 型电池测试仪测试脱盐器充放电性能, 以 1V 电压、100mA 电流, 5g/L 盐水作为电解质, 进行充放电测试; 根据放电电流 (i)、放电电压降 (ΔU)、放电时间 (Δt) 和电极中纳米碳管(活性炭)的含量 (M) 计算其电极比电容 (C_p)^[12]; 根据开路电压降 (V_K), 以及放电电流 (i) 计算其等效电阻 (R_e):

$$C_p = 4 \times i \times \Delta t / (\Delta U \times M) \quad (1)$$

$$R_e = V_K / i \quad (2)$$

- 2) 采用美国 Micromeritics ASAP2010 型氮气吸附仪分析电极的表面结构;
- 3) 采用日本 JEOL JSM-6700F 型扫描电子显微镜 (SEM) 分析电极的形貌;
- 4) 采用国产 AJ-III 型原子力显微镜 (AFM) 分析电极的形貌;
- 5) 采用德国 Dataphysics OCA15 型光学视频接触角测试仪分析电极片的表面亲水性;

6) 采用新加坡 CyberScan CON 200 型电导率仪测试盐水浓度; 根据进水浓度 (C_i)、出水浓度 (C_o) 和体积 (V) 以及电极中纳米碳管的含量 (M) 计算其单位脱盐量 (W_{desal}):

$$W_{\text{desal}} = (C_o - C_i)V/M \quad (3)$$

3 结果和讨论

3.1 纳米碳管电极成型工艺的优化

表 1 为不同成型工艺所得纳米碳管电极片及其相关参数. 从表中可以看出, 当 PTFE

表 1 不同成型工艺所得电极片相关参数

Table 1 Parameters of the electrodes with different moulding techniques

Sample	Moulding status	$C_p/F \cdot g^{-1}$	R_e/Ω
CNT:PTFE=95:5	Unshaped	—	—
CNT:PTFE=90:10	Shaped	1.280	15.1
CNT:PTFE=85:15	Shaped	0.941	17.3
CNT:PTFE=80:20	Shaped	0.218	19.2
CNT:PVDF=95:5	Unshaped	—	—
CNT:PVDF=90:10	Unshaped	—	—
CNT:PVDF=85:15	Shaped	2.793	16.9
CNT:PVDF=80:20	Shaped	2.350	18.1
CNT:PR=95:5	Unshaped	—	—
CNT:PR=90:10	Unshaped	—	—
CNT:PR=85:15	Shaped but splitted after carbonization	16.264	2.2
CNT:PR=80:20	Shaped	10.500	2.4
CNT:PR=75:25	Shaped	4.800	2.4
CNT:PR=70:30	Shaped	1.143	2.5

量为 10%, PVDF 的量为 15%, 以及 PR 的量为 20% 时, 纳米碳管电极可以成型, 随着粘结剂的增加, 电极的比电容逐渐降低, 等效电阻逐渐增大. 因为粘结剂的添加量若太小, 则极板不易成型, 而添加量过高既降低了一定质量下纳米碳管所占的比例, 从而无法充分利用纳米碳管材料本身的优越性能, 又会增大电容器的固有电阻; 只有添加适量的粘结剂, 才能在充分保证极板强度的同时, 提高电极的性能^[13]. 本文粘结剂的添加量比有些文献报道的数据^[13~15]略高, 这主要是因为我们所压的电极片尺寸要比文献报道的大得多, 要保持电极片本身的机械强度, 就必须增加粘结剂的含量. 另外, 根据表 1 可以看出, 与以 PTFE 和 PVDF 冷压成型的电极相比, 以 PR 为粘结剂热压成型的电极在盐水中比电容高, 等效电阻小, 可以初步认为以 PR 为粘结剂热压所得电极片导电性好, 在盐水中的电吸附脱盐能力也较强.

3.2 纳米碳管电极表面结构分析

图 3 为不同成型工艺所得纳米碳管电极的氮气吸附-脱附曲线. 表 2 为不同成型工艺所得纳米碳管电极的 BET 比表面积测试结果. 由图 3, 结合表 2 中数据可以看出, 所有曲线

均有中孔毛细凝聚所引起的滞后环存在^[16]。以 PTFE 和 PVDF 为粘结剂冷压成型所得电极氮气吸附-脱附曲线具有较大的相似性,比表面积相近;而以 PR 为粘结剂热压成型电极炭化前后具有较大的差异,比表面积相差较大;冷压电极与热压电极之间也有较大的差异,热压经炭化后电极比表面积最大。热压电极片未经炭化前,PR 粘结剂堵住了很多空隙,经过高温氮气保护炭化处理后,除掉了 PR 中的氧和氢,使 PR 转化为碳骨架^[13],在一定程度上保持了电极片的强度,同时,在电极片内部营造了更多的空隙,所以电极比表面积高。

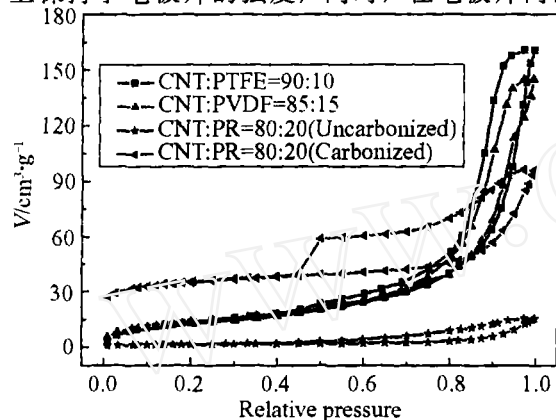


图 3 不同电极氮气吸附-脱附曲线

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption curves of different electrodes

3.3 纳米碳管电极表面形貌分析

图 4 为不同成型工艺所得纳米碳管电极片断面的 SEM 照片。从图 4(a、b)中可以看

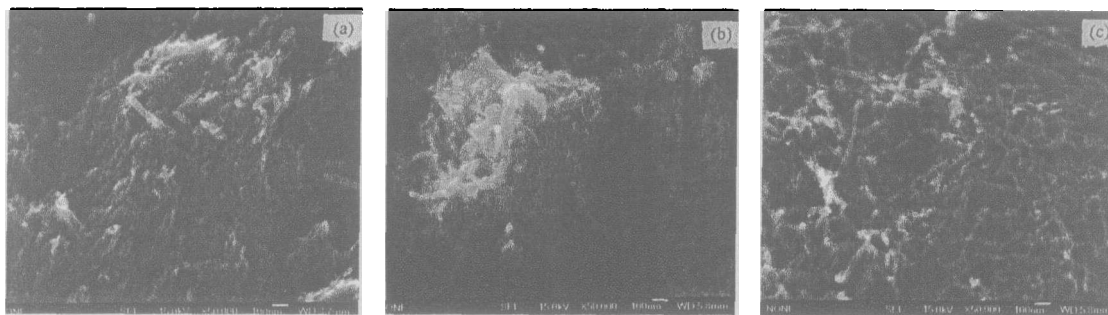


图 4 不同成型工艺所得纳米碳管电极断面的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of electrode sections with different moulding techniques

(a) CNT:PTFE=90:10; (b) CNT:PVDF=85:15; (c) CNT:PR=80:20(Carbonized)

出,冷压成型所得电极内部均有大量白色团状粘结剂存在,由于这些 PTFE 和 PVDF 粘结剂的作用,堵塞了电极的内部孔隙,内部空隙较少,因而其比表面积小;而热压成型电极经炭化后,如图 4(c)所示,其内部空隙显著多于冷压成型电极,直观地解释了热压成型电极比表面积增加的原因。

热压成型炭化前后纳米碳管电极片表面的 SEM 照片如图 5 所示。从图中可以看出,未炭化前电极片由于 PR 的作用,纳米碳管和粘结剂成为一整体,表面空隙较少;而经过炭化后,表面空隙显著多于炭化前电极片。图 6 为热压成型炭化前后纳米碳管电极片表面的 AFM 图。从图中探针扫描的纵深高度可以看出,炭化前电极表面凹凸范围在 20nm 以下,而

另外,由于碳骨架电阻较低,因而使电极片导电性能也有所提高。而冷压成型电极由于粘结剂堵塞了内部空隙,又不能进行炭化处理,因此电极内部比表面积较低。

表 2 不同电极表面结构数据

Table 2 Surface structures of different electrodes

Sample	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
CNT:PTFE=90:10	51.8
CNT:PVDF=85:15	47.0
CNT:PR=80:20(Uncarbonized)	5.5
CNT:PR=80:20(Carbonized)	129.2

炭化后电极表面凹凸达到了 200nm 左右, 这显著说明了炭化后电极片表面比炭化前粗糙, 同时也进一步直观地解释了热压成型电极片炭化后比表面积增加的原因。

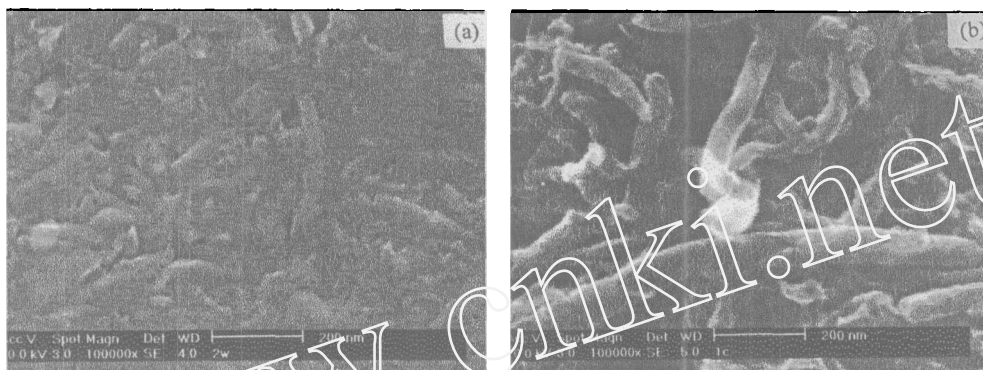


图 5 热压成型电极片表面的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of hot-pressed electrodes

(a) Uncarbonized; (b) Carbonized

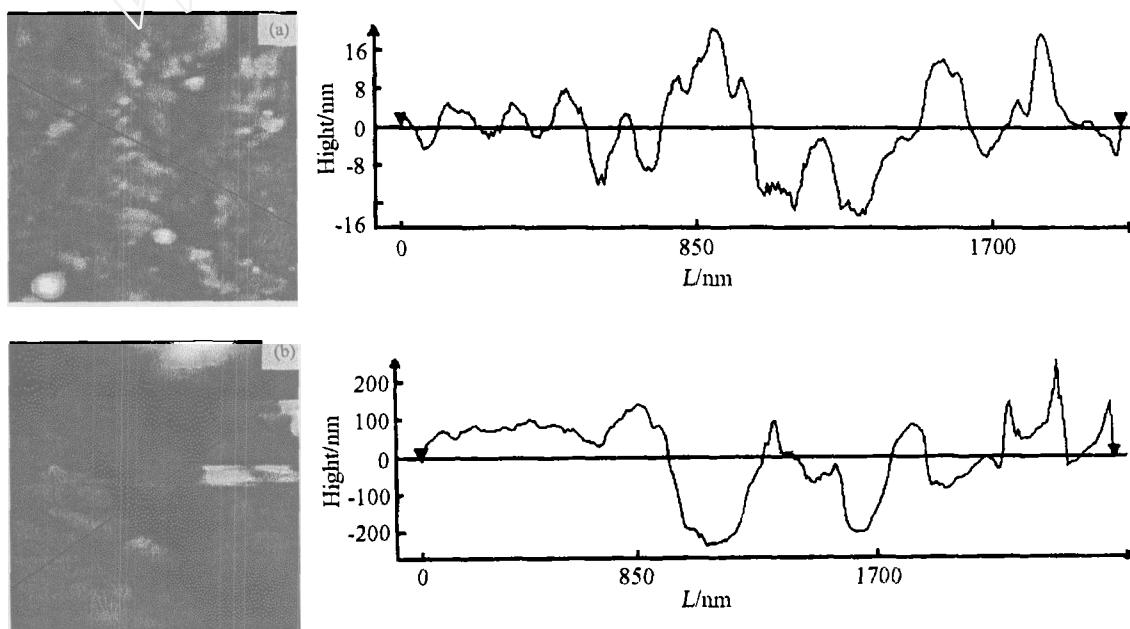


图 6 热压成型电极片表面的 AFM 图

Fig. 6 AFM images of hot-pressed electrodes

(a) Uncarbonized; (b) Carbonized

3.4 纳米碳管电极表面亲水性分析

表 3 为水珠在不同成型工艺所得纳米碳管电极片的表面形成的接触角 θ 数据。从表中数据可以看出, 热压成型纳米碳管电极经过炭化后, 其亲水性最强。由于 PTFE、PVDF 和 PR 粘结剂本身的疏水性, 导致了这些电极的亲水性较差; 而热压成型电极经炭化后, 疏水性的 PR 粘结剂变成了碳颗粒, 所以其电极亲水性最强。

3.5 纳米碳管电极电吸附脱盐性能比较

当端电压为 1V, 初始浓度为 800mg/L 盐水, 以 10mL/min 流速, 进入纳米碳管电极脱盐

器, 脱盐流程为 60cm, 出水浓度 (C_o) 随时间 (t) 的变化如图 7 所示. 从图中可以看出, 热压电极经炭化后, 其 FTC 电吸附脱盐性能较炭化前显著提高, 且明显强于冷压成型电极, 与在盐水中的电吸附比电容变化趋势一致.

根据电吸附电容量 C 的计算公式^[17]:

$$C = \int \varepsilon / 4\pi\delta \cdot dS \quad (4)$$

式 (4) 中, ε 为双电层的等效介电常数, δ 为电极表面至离子中心的距离, 相当于双电层的厚度, S 为电极界面的表面积. 电极片内部孔隙比表面积越大, 其电吸附比电容量就越大, 因而其电极脱盐效果就越明显. 因此, 根据上面对电极表面结构的

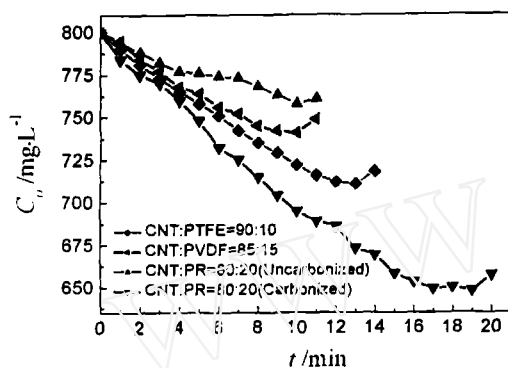


图 7 不同成型工艺所得纳米碳管电极脱盐曲线图

Fig. 7 Desalination curves of electrodes with different moulding techniques

分析, 电极脱盐效果与其电极比表面积变化趋势一致. 另外, 热压电极经炭化后, 由于亲水性能最好, 盐水很容易渗透到电极内部, 有利于其电极内部孔洞的有效利用, 因而也有利于其 FTC 电吸附脱盐性能的提高. 综上所述, 热压成型电极经炭化处理后, 其电吸附脱盐性能最好.

4 结论

通过不同的成型工艺制备纳米碳管电极, 利用其在盐水中的电吸附比电容和等效电阻进行初步筛选, 结合电极表面结构、形貌、亲水性和在盐水中电吸附电容的分析, 发现添加 20%PR 粘结剂热压成型炭化后的纳米碳管电极比表面积大, 表面孔隙丰富, 亲水性好, 在盐水中电吸附比电容大, 等效电阻小, 因此其 FTC 电吸附脱盐效果最为显著.

参考文献

- [1] Semiat R, Galperin Y. *Desalination*, 2001, **140**(1): 27-46.
- [2] Demircioglu M, Kabay N, Kurucaovali I, et al. *Desalination*, 2003, **153** (1-3): 329-333.
- [3] Andelman M. Flow-through capacitor. US5192432, 1993.
- [4] Otowa T. Planar, flow-through, electric, double-layer capacitor and a method of treating liquid with capacitor. US5538611, 1996.
- [5] Oda H, Nakagawa Y. *Carbon*, 2003, **(41)**: 1037-1047.
- [6] Odani A, Nimberger A, Markovsky B, et al. *Journal of Power Sources*, 2003, **119-121**: 517-521.
- [7] Cantalini C, Valentini L, Armentano I, et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, **24**(6): 1405-1408.
- [8] Chen J, Li W, Wang D, et al. *Carbon*, 2002, **(40)**: 1193-1197.

表 3 水珠在不同电极表面形成的接触角数据
Table 3 Contact angle data of water droplets on different electrodes

Sample	$\theta / (^{\circ})$
CNT:PTFE=90:10	89.5
CNT:PVDF=85:15	92.6
CNT:PR=80:20(Uncarbonized)	80.5
CNT:PR=80:20(Carbonized)	28.3

- [9] 施利毅, 谢建平, 刘函宇, 等. 一种利用纳米碳管制造电极的电容式海水淡化处理方法. CN1463927A, 2003.
- [10] Nakamura M, Nakanishi M, Yamamoto K. *Journal of Power Sources*. 1996, **60**(2): 225-231.
- [11] Gamby J, Taberna P L, Simon P, et al. *Journal of Power Sources*, 2001, **101**(1): 109-116.
- [12] Deyang Q, Hang S. *J. Power Sources*, 1998, (74): 99-107.
- [13] 王立志, 陈冠民, 徐才录, 等 (WANG Da-Zhi, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16**(4): 672-676.
- [14] 张 彬, 马仁志, 徐才录, 等. 电子学报, 2000, **28**(8): 13-15.
- [15] Li C, Wang D, Liang T, et al. *Materials Letters*, 2004, **58**(29): 3774-3777.
- [16] 申文忠, 郑经堂. 碳素技术, 2002, **4**: 5-9.
- [17] Nishino A. *Tanso*, 1988, **132**: 57-71.

Effect of Moulding Techniques on Electro-adsorption Desalination of Carbon Nanotube Electrodes

ZHANG Deng-Song¹, SHU Li-Yi^{1,2}, FANG Jian-Hui^{1,2}, DAI Kai¹, ZHANG Li-Ying¹

(1. School of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. College of Science, Shanghai University, Shanghai 2000444, China; 3. Research Center of Nanoscience and Nanotechnology of Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The carbon nanotube electrodes with different kinds and quantities of binders, using methods such as press molding at room-temperature and hot-press molding combined with carbonization, were moulded. The charge-discharge tests of the electrodes were performed in salt-water by the DC-5 battery testing instrument, and the specific electro-adsorption capacitance and equivalent resistance were compared. The results are as follows: the electrodes can be molded at room-temperature with 10% polytetrafluoroethylene (PTFE) or 15% polyvinylidene fluoride (PVDF) and at high temperature with 20% phenolic resin (PR), and the specific electro-adsorption capacitance decreases and the equivalent resistance increases with the increasing content of the binders. The surface structure, morphology, specific electro-adsorption capacitance, equivalent resistance and hydrophilicity of the electrodes were investigated, and the electro-adsorption desalination performances were compared. The results show that the electrode hot-pressed with 20% PR, after carbonization, with high specific surface area, many pores, good hydrophilicity, high specific electro-adsorption capacitance and low equivalent resistance, has the best electro-adsorption desalination performance.

Key words carbon nanotubes; electrode; moulding; desalination