

文章编号: 1000-324X(2003)05-1010-07

热酸处理对基于碳纳米管双电层电容器性能的提高

李辰砂, 王大志, 吴建军, 卢伟哲, 梁吉

(清华大学机械系, 北京 100084)

摘 要: 研究了对碳纳米管粉体和基于碳纳米管的双电层电容器电极板经热混合酸处理后的性能变化. 结果显示: 热酸处理可以有效的去除碳纳米管粉体中的非晶碳, 提高碳纳米管分散性, 引入若干种官能团; 经热酸处理的碳纳米管电极板, 比表面积提高, 孔径分布得以优化, 以及碳纳米管上官能团对电解质的吸引作用, 使电容器的比电容得以显著提高.

关 键 词: 碳纳米管; 酸处理; 双电层电容器; 比电容

中图分类号: TM 543 **文献标识码:** A

1 引言

双电层电容器以其大功率, 优异的充放电特性, 长久的循环使用寿命和较宽的工作温度范围等优点, 正广泛地应用于电子设备中^[1]. 双电层电容器的比电容除依赖电极材料以外, 还由电极板的表面结构、比表面积和孔径分布决定. 有机电解质的分子较大, 一般无法进入直径 <2nm 的微孔. 因此微孔的比例太大不利于提高双电层电容器比电容, 而大孔 (>50nm) 比例太高则不利于比表面积的提高, 也不利于比电容的提高. 电极板的比表面积和中孔 (2~50nm) 的比例高则最有利于提高比电容. 虽然目前应用最广泛的电化学电容器的电极材料是活性炭^[2], 比表面积一般大于 1000m²/g, 但其微孔的比例高, 能用来形成双电层的面积不到总表面积的三分之一.

碳纳米管 (CNTs) 的纳米级直径、独特结构、高的有效比表面积和优异的电磁学性能, 使它在电子器件方面的应用备受关注^[3]. 与活性炭等材料相比, CNTs 具有制备大容量双电层电容器的潜在优势^[4]. CNTs 电极板的孔径大部分属于中孔范围, 而且 CNTs 之间的空隙是相互连通的, 在这种结构中不存在所谓的盲孔, 利用效率高.

常用的催化裂解法制备的 CNTs 粉体, 其中夹杂大量的非晶碳, 很多 CNTs 相互缠绕成尺度可达微米级的团束^[5]. 这些因素降低了 CNTs 的性能, 影响了在双电层电容器及其他领域的应用.

在本文对催化裂解法制备的 CNTs 粉体和基于 CNTs 的双电层电容器电极板进行强酸酸煮处理. 结果显示, 经过酸煮后的 CNTs 粉体中非晶碳含量减少, 分散性提高, 比表面积增大, 酸煮还引入若干种官能团, 基于 CNTs 的双电层电容器电极板经酸煮后, 表面状态改变, 中孔比例明显增加, 再加上酸煮引入的官能团对电解质的作用, 使得双电层电容器的

收稿日期: 2002-08-05, 收到修改稿日期: 2002-10-30

基金项目: 横向风险投资: 基于碳纳米管的超级电容器的开发

作者简介: 李辰砂 (1969-), 男, 博士后. E-mail: lichnsa@mail.tsinghua.edu.cn

比电容有明显的提高.

2 实验方法

采用丙烯催化裂解法制备的 CNTs, 用氢氟酸和硝酸浸泡除去催化剂粒子和杂质, 而后球磨将团块分散, 即获得实验用的 CNTs 原始粉体.

CNTs 粉体的热酸处理: 10g CNTs 粉体在 100mL 浓 H_2SO_4 与浓 HNO_3 混合液 (体积比 $H_2SO_4:HNO_3=3:1$) 中加热沸腾回流持续 0.5h. 而后以蒸馏水冲洗过滤至 pH 值为中性, 于烘箱中 $100^\circ C$ 下烘干.

电极板的制作: 将 CNTs 与有机粘结剂 (采用酚醛树脂, 与 CNTs 粉体质量比为 1.5:8.5) 充分混合, 形成用于压制电极板的混合粉料. 在特定的装置上于 $150^\circ C$ 下热压 10min, 压制成片状 ($\phi 22mm \times 1mm$), 于炭化炉中在氩气保护下于 $850^\circ C$ 炭化 2h, 得到单元电容器电极板. 有机电解液由有机溶剂与支持电解质组成, 选用高氯酸锂作为支持电解质. 电容单元按图 1 所示工艺流程制取.

电极板的酸煮: 2 片电极板在 30mL 上述混合酸中按预定温度加热回流至预定时间, 而后以蒸馏水洗至中性, 于烘箱中 $100^\circ C$ 下烘干.

CNTs 粉体电阻率的测试: 在 5MPa 压强下, 用恒流法测出粉体的电阻率. 电容和直流内阻测试采用恒流充放电方法, 设备为 PCBT-110-80-A 程控电池测试仪, 电流为 20mA, 充放电范围为 0~2.8 V.

对样品结构的测试分别采用 JEOL-200CX 透射电镜、AMRAY-1910 场发射扫描电镜、RM2000 纤维共焦喇漫光谱仪. 对官能团的检测采用 PERKINELMER Spectrum GX FT-IR System Jeol-200CX 红外测试仪, KBr 粉末压片. 比表面积测试采用 BET 法, 孔径分布采用 B.J.H 法, 仪器为 SORPTOMATIC1990.ThermoQuest Italia S.P.A.

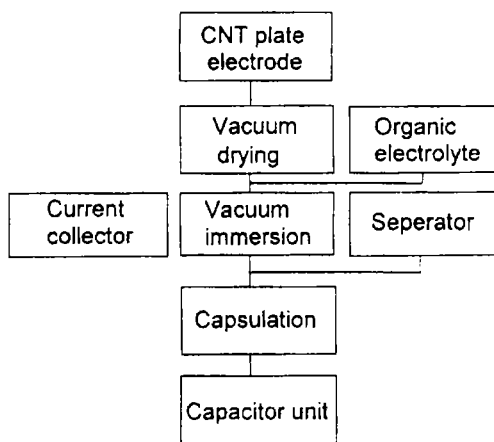


图 1 电容单元制作流程图

Fig. 1 Manufacture process of capacitor unit

3 实验结果及分析

3.1 热酸处理对碳纳米管粉体结构和性能的改变

酸处理前的 CNTs 的透射电镜照片如图 2(a) 所示, 管外径大约在 30nm 左右. 图 2(b) 为酸处理后的 CNTs 的透射电镜照片, 与图 2(a) 对比, 原来长而弯的 CNTs 折断、变短且相互散开; 图 3(a) 为原始管的喇漫光谱测试曲线, 曲线中代表晶态成分处 (1576.2 cm^{-1})—这里为 CNTs—的峰值强度只占代表非晶态成分处 (1346.7 cm^{-1})—由非晶碳和存在于 CNTs 管壁弯曲处和其它缺陷处的非晶态结构形成—的峰值强度的大约 55%. 图 3(b) 为经过酸煮的 CNTs 的喇漫光谱测试曲线, 曲线中代表晶态成分 (1573.3 cm^{-1}) 处的峰值强度基本上与代表非晶态成分 (1343.6 cm^{-1}) 处的峰值强度相等, 表明经过酸煮后 CNTs 粉体中的非晶态

的碳成分的比例显著下降. 这些变化的机理解释如下:

高温下浓酸分解释放出自由氧原子. 在 CNTs 的结构上, 与六边形碳环相比, 五边形碳环和七边形碳环比较活泼, 更易被氧化. 自由氧原子首先从五边形碳环和七边形碳环聚集的 CNTs 曲率较大的部位和其它有缺陷部位开始氧化, 致使 CNTs 从这些的部位被打断, 缠绕的 CNTs 团簇分散成较短、曲率较小且末端开口的 CNTs. 另外, 非晶碳相对于 CNTs 也具有更高的反应活性, 非晶碳以更快的速率被氧化, 导致其从 CNTs 团簇中剥离. 结果, 不但 CNTs 粉体内非晶态碳成分减少, 而且, 由于非晶碳被剥离以及弯曲的 CNTs 被打断, 使得由 CNTs 缠绕而成的团簇的内部结合力削弱, 进而解体、分散. 这使被覆盖的 CNTs 表面和部分的管腔的内表面得以外露, 粉体比表面积显著增加, 如表 1 所示. 另外, 当 CNTs 相互的束缚被打破而分散后, 原来存在于 CNTs 团簇中的微孔消失, 粉体内孔隙主要为处于自由堆积状态的 CNTs 间的空隙, 所以被酸煮之后的粉体内中孔的比例明显增加, 如表 1 所示.

表 1 粉体或电极板酸煮前后性能变化

Table 1 Variations of CNTs and plate electrodes before and after acid treatment

	Specific resistance of powder/ $\Omega\cdot\text{cm}$	Specific area/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Volume ratio of mesopore (2~50nm)/%	Bulk density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Specific capacitance of EDLC/ $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$
Untreated CNTs	0.345	200.271	64.3		
Acid treated CNTs	0.706	250.67	78.2		
Untreated plate electrode		167.33	58.6	1.08	5.2
Plate electrode treated by boiling acid for 30 minutes		165.22	67.55	0.95	9.41

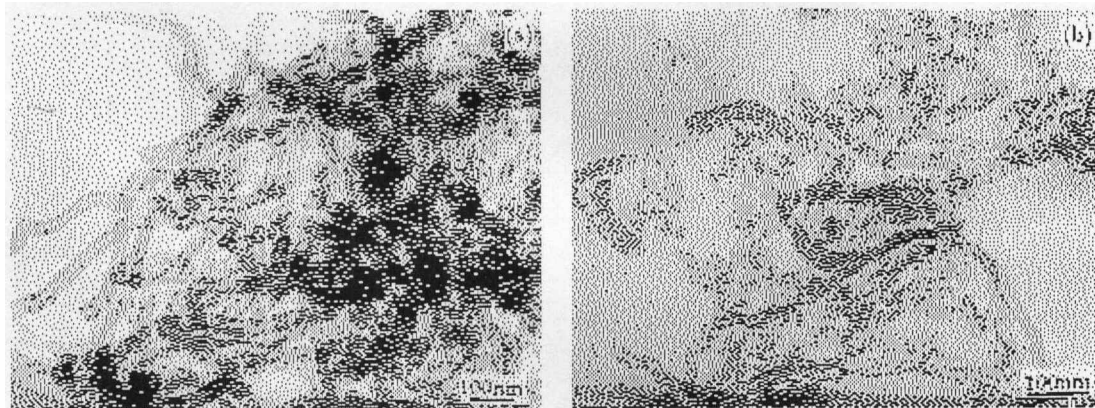


图 2 酸煮前后碳纳米管在透射电镜下的状态

Fig. 2 TEM photos of carbon nanotubes

(a) Without acid treatment; (b) Treated by acid

图 4 为酸煮前后的 CNTs 红外透过光谱测试曲线, (a)(b) 两条曲线在波数为 1585 皆有吸收峰, 该吸收峰为碳环平面的骨架振动, 为酸处理前后的 CNTs 所共有的. 但是, 经过酸煮的 CNTs 粉体在波数为 1717 和 1224 处出现两个较强的吸收峰, 前者为羧基中的 $>\text{C}=\text{O}$ 键的吸收峰, 后者为羧基和羟基中的 $\text{C}-\text{O}$ 键的吸收峰, 此结果说明热酸处理为 CNTs 引入

了官能团. 酸分解出自由氧, 与水形成自由的 $-OH$, 与亚稳态的五边形碳环 / 七边形碳环上的大 π 键和其表面的悬键相连, 形成羟基 ($-OH$) 化学官能团. 而且, CNTs 六边形碳环上

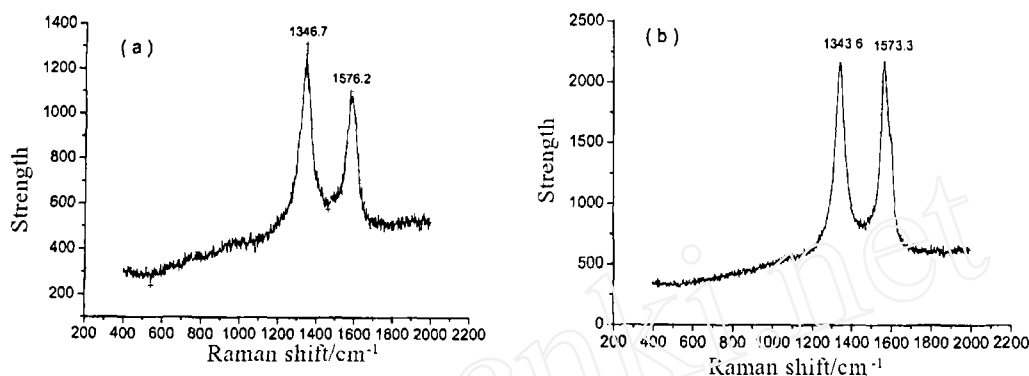


图 3 酸煮前 (a) 后 (b) 的碳纳米管的喇曼测试曲线

Fig. 3 Raman spectra of CNTs without acid treatment (a) and after acid treatment (b)

的大 π 键也可与 $-OH$ 自由基相连, 形成 $-OH$ 官能团. 在纳米管上的裂口处会有带两个不饱和键的碳原子存在, 很容易与自由氧相连形成羰基 ($>C=O$), 也会有带三个不饱和键的碳原子存在, 与自由氧和 $-OH$ 根结合产生羧基 ($-COOH$). 另外, 羰基 ($>C=O$) 也会与水中 H^+ 、 OH^- 以及自由氧等结合形成羧基 ($-COOH$), 也可能形成一个 $-C-OH$ [6].

3.2 热酸处理对基于碳纳米管电极板的双电层电容器的性能的改变

表 1 显示, 经过酸煮的电极板的中孔的比例显著升高、体积密度下降 (孔隙率升高), 相应的双电层电容器的比电容高于由未经过酸煮的电极板制成的双电层电容器的比电容达 90% 左右. 以酸煮对 CNTs 粉体的作用机理为基础, 可以分析酸煮对 CNTs 电极板的作用.

图 5 为基于 CNTs 的电极板和基于 CNTs 的电极板于热混合酸中煮 30min 后的扫描电镜照片. 图 5(a)、(b) 分别为酸煮前后的电极板的放大 5000 倍的状态, (a) 图显示由于压制过程的作用, 电极板表面比较扁平, 夹杂着一些狭长的缝隙. (b) 图显示, 酸煮后, 因电极板表面的大量的由粘结剂炭化形成的非晶碳被氧化剥离, 表面被刻蚀而凹凸起伏、孔缝增多, 没有了平坦性. 尽管在 5000 倍下所看到的一般是微米级的大孔, 无法看到对提高双电层电容器比电容起决定作用的电极板表面的纳米级的细观状态, 但可以初步表明在酸作用下电极板表面状态得以改善, 孔缝增多、凹凸程度提高, 向有利于形成更大面积的双电层的方向进展.

图 5(c)、(d) 分别为酸煮前后的电极板于放大 50000 倍以上的观察状态. (c) 图显示: 未酸煮的电极板表面仍显得平坦, CNTs 被封闭在平坦的壁面内, 使得管壁表面无法得以发挥, 且难以产生大于微孔尺寸的孔缝, 不利于提高电化学电容器的比电容. (d) 图表明:

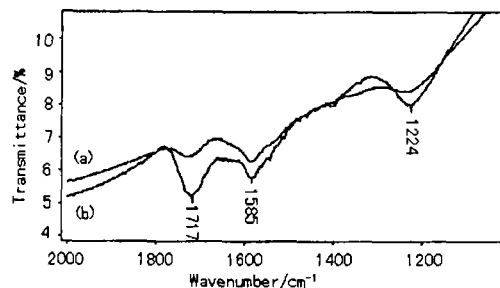


图 4 酸煮前 (a) 后 (b) 的碳纳米管的红外光谱测试曲线 (透过光谱)

Fig. 4 Infra-red spectrum analysis of CNTs with acid treatment (b) and without acid treatment (a)

因酸的氧化作用使 CNTs 周围和堵在 CNTs 之间的非晶碳 (包括粉体原来自带的非晶碳和粘结剂炭化后形成的非晶碳) 被剥离, CNTs 得以凸出外露. CNTs 被刻蚀打断以及原来相互纠缠的 CNTs 被分离, 又使大量的 CNTs 象菊花瓣一样的伸展于壁面外. 电极板中的密集排列的具有纳米级尺寸的 CNTs 的凸露、外伸无疑会显著提高有效比表面积, 也会提高中孔的比例, 因为这些 CNTs 之间的空隙的大小直接受 CNTs 的直径影响, CNTs 的直径处在中孔的尺寸范围且高于中孔下限 (2nm) 十倍以上, 因此管间空隙一般不会低于中孔的尺寸范围. 另外, CNTs 被打断也使得部分管内腔被贯通, 如果内腔直径 $>2\text{nm}$, 则不但有利于有效表面的提高, 也会增加大量的中孔让电解液浸润、双电层形成. 这种纳米级尺寸结构上的显著改变和大幅度增加的中孔不但出现在电极板的外表面, 也会出现在同样增多的分布于电极板表面的大孔 (图 5(b) 所示) 的内壁面上, 这种“大孔套小孔”的结构更有利于形成双电层的有效比表面积的提高.

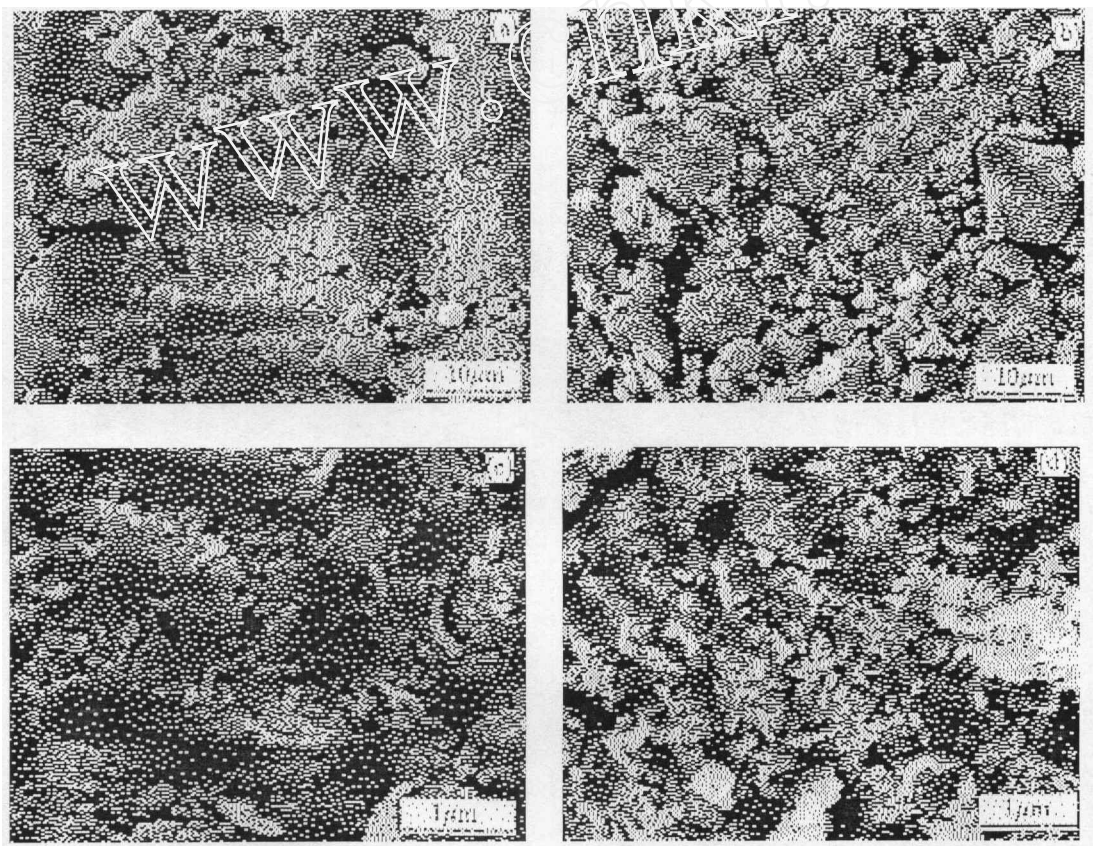


图 5 扫描电镜下的酸煮前后的电极板表面状态

Fig. 5 SEM photos of the surface state of plate electrodes

(a), (c) Plate electrode without acid treatment; (b), (d) Plate electrode with acid treatment

图 6 为经过热酸煮过 30min 的 CNTs 电极板的孔径分布测试曲线. 图中显示, 孔容积比例基本随孔径增大而减小, 由孔径积分曲线计算得出粉体内 $>2\text{nm}$ 的中孔和大孔的孔容比例在 90% 以上, 这些特点很有利于提高基于 CNTs 的双电层电容器的比电容.

酸煮同样会为 CNTs 电极板引入了羟基、羰基、羧基等官能团. CNTs 表面的酸性官能团对电解质具有亲合作用, 在 CNTs 表面提供亲合部位^[7], 增加了电极板表面双电层的电荷

量, 提高电容量. 同时这些官能团具有一定的电荷交换能力, 在 CNTs 表面成为活性中心, 可在电解质溶液中进行氧化还原反应产生法拉第准电容^[7], 也提高了电容量.

酸煮 CNTs 电极板虽然对电极板的总比表面积改变不大 (如表 1), 但改进了电极板表面结构, 大幅度提高了中孔比例, 引入了有效的官能团, 大幅度地提高了双电层电容器的比电容.

用上述浓混合酸按 35、70°C 和沸腾状态的加热温度对电极板进行从 10~60min 的酸煮, 并测试相应的双电层电容器的比电容和直流内阻, 结果如图 7. 图 7(a) 显示随着酸煮温度的升高和时间的延长, 电容器比电容升高, 这是由于温度升高, 反应时间延长会加剧对电极板表面的刻蚀, 并且使电极板表面基团增多. 但是在超过 70°C 和超过 20min 的条件下, 电容器的比电容基本不再变化. 分析原因, 一是温度过高和时间过长将会过分蚕食电极板表面的 CNTs, 使电极板表面结构状态恶化, 经过 1h 以上的热酸煮的电极板, 强度已显著下降. 二是随着温度的升高和时间的延长, 电极板表面的基团也会分解成为 CO_2 和 H_2O , 基团不再增加. 用本文的混合酸煮电极板, 在 70°C 下煮 20min 即可达到最佳效果.

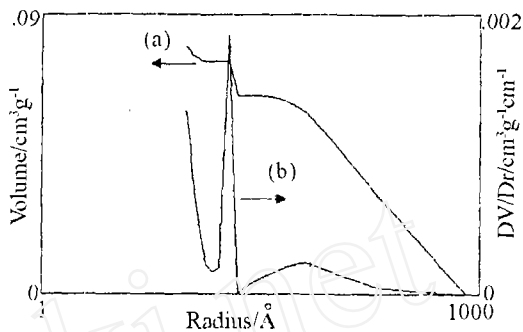


图 6 酸煮后的碳纳米管电极板的孔容比例分布曲线

Fig. 6 Curve of pore size distribution of plate electrodes treated by hot acid

(a) Cumulative volume (cm^3/g) curves; (b) Relative volume (%) curves

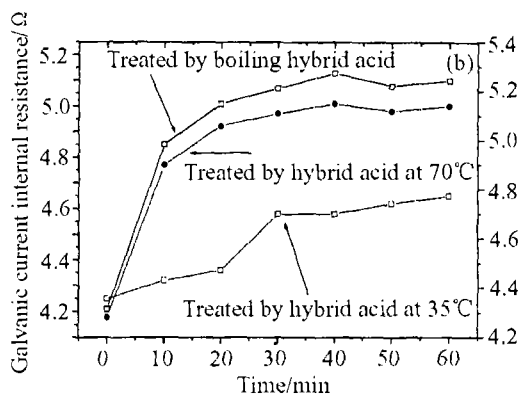
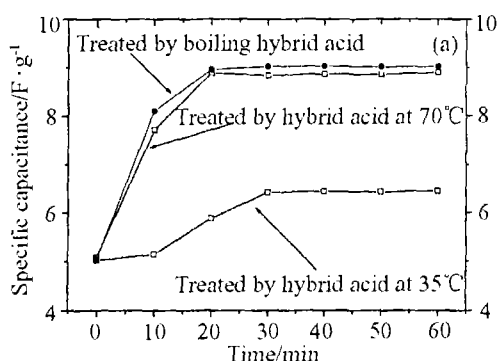


图 7 (a) 双电层电容器的比电容与酸煮温度和时间关系, (b) 直流内阻与酸煮温度和时间关系

Fig. 7 (a) Relations between specific capacitance, temperature and duration time of acid treatment, (b) relations between resistance, temperature and duration time of acid treatment

图 7(b) 显示, 经过酸煮后的电极板的电容器的直流内阻有所增加, 这是因为官能团的引入束缚 CNTs 的石墨层片结构的管壁的部分 π 带电子, 而且增加了空间位阻, 降低了 CNTs 的导电性, 表 1 也显示酸煮后的 CNTs 粉体的电阻率显著升高.

表 1 显示粉体经酸煮后电阻率提高了 1 倍以上, 而电极板酸煮后, 其电容器的直流内阻最多只提高 20%. 分析其机理: 双电层电容器的内阻取决于电极板的电阻率、孔率、厚度、电解液的体电阻率、隔板孔率和厚度、电极板横截面积和与集电极之间的接触电阻^[8], 而电

极板基体的电阻率比电解液的电阻率小很多, 又因为酸煮使电极板孔隙率提高, 有利于电解质离子的传递, 部分抵消因电极板自身电阻的提高带来的直流内阻的提高. 因此, 尽管酸煮显著地提高了电极板的电阻, 但整个电容器的直流内阻的提高幅度很小. 随着温度的升高, 时间的延长, 内阻最终也因基团的饱和而趋于稳定, 在 70°C 和 30min 以上基本不再变化.

如果结合其它一些技术还可以进一步提高基于 CNTs 电极板的双电层电容器的比电容. 例如: 采用直径小、管壁薄 — 尤其是单壁管 — 且内腔贯通的 CNTs 制备的电极板将具有很高的比表面积. 另外, 尽量减小电极板厚度, 例如制作卷绕的薄膜电极电容器.

4 结论

经过对 CNTs 粉体和 CNTs 电极板的酸氧化的研究, 得出如下结论:

1. 酸氧化可以有效的提高 CNTs 粉体的比表面积和分散性, 引入若干种官能团.
2. 酸氧化可以有效的去除和剥离电极板内的非晶碳, 改善电极板的孔径分布, 引入若干种官能团, 使双电层电容器的比电容显著增长.

实验结果说明酸氧化法是提高基于 CNTs 电极板的双电层电容器性能的有效途径.

参考文献

- [1] 王晓峰, 孔祥华 (WANG Xiao-Feng, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16** (5): 815-820.
- [2] 钟海云, 李 荐, 姜翠玲, 等. 电子元件与材料, 2001, **20** (5): 3-5.
- [3] Avouris H H, Hertel T, Martel R, *et al.* *Applied Surface Science*, 1999, **141** (3-4): 201-209.
- [4] 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.
- [5] Niu C M, Sichel E K, Hoch R, *et al.* *Applied Physical Letters*, 1997, **70** (11): 1480-1482.
- [6] Figueiredo J L, Pereira M F R, Freitas M M A, *et al.* *Carbon*, 1999, **37** (9): 1379-1389.
- [7] Ma R Z, Liang J, Wei B Q, *et al.* *Journal of Power Source*, 1999, **84**: 126-129.
- [8] Song H K, Jung Y H, Lee K H, *et al.* *Electrochimica Acta*, 1999, **44** (20): 3513-3519.

Effect of Inorganic Acid Treatment on Ultrahigh Capacitor made of Carbon Nanotubes

LI Chen-Sha, WANG Da-Zi, WU Jian-Jun, LU Wei-Zhe, LIANG Ji

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

Abstract: The powder of carbon nanotubes (CNTs) and the plate electrodes of ultrahigh capacitor made of CNTs were treated by strong acid. Experimental results indicated that the ratio of amorphous carbon in the powder of CNTs was lowered, the dispersity of the powder of CNTs was advanced, and several kinds of functional group were added on the surfaces of CNTs. Moreover, the specific area of plate electrodes was increased, the aperture distribution was improved. These variations resulted in the obvious advancement of the capacity properties of ultrahigh capacitor.

Key words carbon nanotube; acid treatment; ultrahigh capacitor; capacity