

一种估算多壁碳纳米管电化学容量的方法

王贵欣 瞿美臻* 周固民 陈利 王国平 张伯兰 于作龙

(中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041, 国家纳米科学中心)

关键词: 超级电容器 碳纳米管 结构 电化学容量
分类号: O6148.3 TM53

超级电容器(Supercapacitors or Ultracapacitors, also called Electrochemical Capacitors, 文中简记为ECs)以其功率高、使用寿命长(循环次数 $>10^5$)、放电效率高($>90\%$)、原理与结构简单、充放电时间短、记忆效果好、安全等独特性能,在储能方面倍受世人关注^[1-7]。

与传统静电电容器工作原理不同,ECs是基于离子迁移来储存电荷,其大容量来源于双电层电容量和法拉第表面反应的假电容量^[8,9]。电极材料的阻抗和电解液在电极孔中的阻抗是决定ECs功率和频率响应的关键因素^[10]。所以要提高ECs性能,寻找高比表面积、高导电性和使用寿命长的电极材料是一个重要的途径。

碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)是近年来新兴起的功能材料,由于其独特的中空结构和纳米尺寸、导电性好和比表面积大、微观结构形态参数(管壁厚度、管径、长度等)可调控等优点,一经发现就引起人们的极大兴趣^[11,12],被认为是ECs的理想电极材料^[10,12-17]。

CNTs用作ECs电极材料时,影响其电化学容量的因素很多^[7,15-17]。本文我们采用5种均由催化裂解法制备、经过相同条件纯化处理(纯度在95%以上)的多壁CNTs(multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)作ECs电极材料,在有机电解质体系中,考察了关键因素(比表面积和孔结构)对其比电容量的影响。发现MWNTs的比电容量与其3 nm以上的孔所贡献的比表面积有很好的线性关系,此区域所对

应的比电容量约为 $0.11 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$,由此估算的MWNTs比电容量与实验值非常接近。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

实验中所用的MWNTs均为本课题组采用催化裂解甲烷法制备,使用前经过相同条件下的 HNO_3 纯化处理(纯度在95%以上),分别记为样品A、样品B、样品C、样品D和样品E。用BET法(77 K氮气吸附, Autosorp ZXF-4)表征其结构, DC-5型全自动电池程控测试仪恒流充放电测其电化学容量。

1.2 电容器组装及性能测试

为避免不同MWNTs的导电性差异,加入质量分数为10%的乙炔黑作导电剂^[16],用质量分数为5%的聚四氟乙烯作粘结剂,调成浆料后,涂敷于金属铝箔集电极上,烘干打片后用作ECs电极。以溶解在乙烯碳酸酯(EC)和二乙基碳酸酯(DEC)(二者体积比为1:1)中的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ 为电解液,美国Celgard 2400聚丙稀微孔渗透膜为隔膜,在氩气手套箱中组装成电极/隔膜/电极的模拟ECs。用DC-5型全自动电池程控测试仪测其电化学容量,在298 K下,充放电电流密度为 $3.4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$,充放电电压范围为 $0 \sim 3 \text{ V}$ ^[16]。

ECs的电容量由电压-时间($V-t$)曲线的斜率推出^[15],按公式 $C = I \times \Delta t / (\Delta U)$ 计算,其中 C 为电容器的电容量(F), I 为恒放电流(A), Δt 为放电电压从最初电压的60%下降到50%时的时间差(s), ΔU 为与

收稿日期:2003-09-16。收修改稿日期:2003-12-24。

中国科学院知识创新工程资助项目(No.KJXC1-06-04)和宁波杉杉科技园有限公司委托项目。

*通讯联系人。E-mail:gxw@163.com, mzhqu@cocc.cn, Tel:028-85223721, Fax:028-85223978

第一作者:王贵欣,男,25岁,硕士生;研究方向:电化学及储能材料。

Δt 对应的电位差(V)。在双电极体系中,若电容器单体的电容值为 C_{cell} ,单个电极片的质量为 $m(\text{g})$,活性材料的质量分数为 w ,那么单个电极的质量比电容量 $C_s(\text{F}\cdot\text{g}^{-1})$ 为:

$$C_s=2C_{\text{cell}}/(m\times w)^{[18]}$$

(1)

2 结果与讨论

5 种 MWNTs 用 77 K 氮气吸附法表征其结构,恒流充放电法测其比电容量,测试结果如表 1 所示。

从表 1 数据分析可知,MWNTs 的孔径集中在 2~40 nm 之间,含有较少的微孔(< 2 nm),易于电解液离子的接近和移动,有利于形成双电层,适合作 ECs 的电极材料^[15,17]。

实际上,影响 MWNTs 比电容量的因素很多^[7,15~17],本文在选用同种方法制备、同样纯化处理、同种有机电解液体系的基础上,考察了其关键因素:比表面积、孔容和孔径分布。为此,我们提出了一种计算不同直径的孔所贡献的比表面积和孔容的方法,公式如下:

$$S_i=S_{\text{total}}\times i\%$$

(2)

S_{total} 为总比表面积($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), S_i 为直径 i 的孔所贡献的比表面积($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$),

$i\%$ 为直径 i 的孔对应区域的孔容占总孔容的百分含量。

则直径大于 i 的孔所贡献的比表面积 $S_{>i}$ 为:

$$S_{>i}=S_{\text{total}}\times(1-i\%)$$

(3)

同样, $V_i=V_{\text{total}}\times i\%$

(4)

V_{total} 为总孔容($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), V_i 为直径 i 的孔所对应区域的孔容($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)。

则直径大于 i 的孔所对应区域的孔容 $V_{>i}$ 为:

$$V_{>i}=V_{\text{total}}\times(1-i\%)$$

(5)

根据表 1 和上述公式,直径分别大于 2 nm、3 nm、4 nm 的孔所贡献的比表面积和总比表面积与比电容量的关系如图 1 所示,直径分别大于 2 nm、3 nm、4 nm 的孔所对应区域的孔容和总孔容与总比表面积的关系如图 2 所示。

由表 1 及图 1 知,在 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiClO}_4$ 电解液

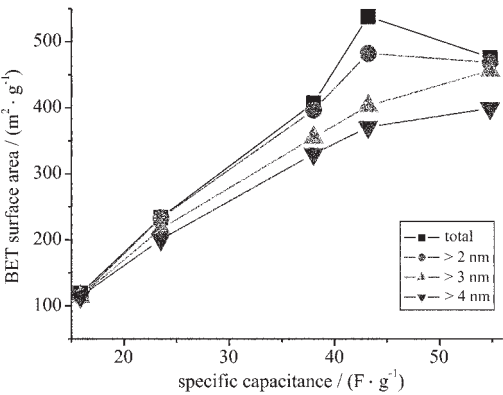


图 1 不同区域比表面积与比电容量的关系
Fig.1 BET surface area in different extent vs specific capacitance of various MWNTs

表 1 不同种 MWNTs 的电化学容量与结构参数
Table 1 Specific Capacitance and Structural Properties of Different MWNTs

sample		A	B	C	D	E
specific surface area / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)		118.80	233.60	407.10	538.30	476.10
average pore diameter / nm		11.95	8.61	5.44	6.88	5.86
toatal pore volume / ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)		0.33	0.47	0.64	0.96	0.72
specific capacitance / ($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)		15.86	23.50	38.02	43.20	54.80
pore distribution	1~2 nm	3.31	0.18	2.58	10.41	1.56
in total pore	2~3 nm	0.63	6.96	10.23	14.75	2.62
volume / %	3~4 nm	0	6.88	6.09	5.96	11.95
	4~6 nm	0	7.43	22.66	7.12	21.15
	6~8 nm	13.81	5.43	26.89	9.19	22.61
	8~10 nm	0	8.58	11.62	31.10	18.81
	10~20 nm	43.91	34.4	18.31	20.96	20.74
	20~30 nm	27.67	24.96	0.55	0.5	0.53
	30~40 nm	8.68	5.14	1.04	0	0
	40~50 nm	2.02	0	0	0	0
	50~60 nm	0	0	0	0	0

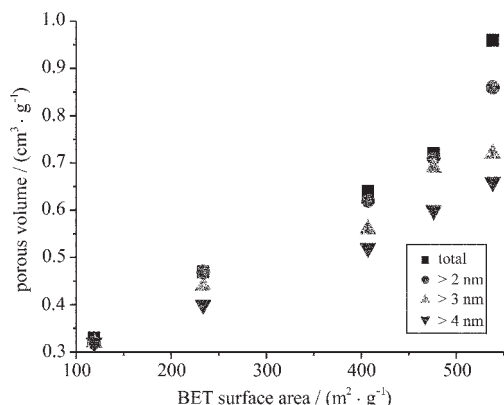


图2 不同区域孔容与比表面积的关系

Fig.2 Porous volume in different extent vs BET surface area of various MWNTs

中,3 nm 以上的孔所贡献的比表面积与其比电容量近似成线形关系,此区域贡献最多比表面积样品 E 的比电容量也最高,达 $54.80 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,同时,这也解释了尽管样品 D 的比表面积和孔容很大,分别达 $538.30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.96 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,但比电容量反而低的原因。多数文献报道^[1,15,18-21]直径在 2~5 nm 的孔对形成双电层贡献最大,但是由于电解质体系的不同,电解质离子的大小不同,对双电层贡献的电极材料孔径也略有不同^[22]。在上述电解液中,3 nm 以上的孔贡献较大,由图 1 中直径大于 3 nm 的孔所贡献的比表面积与比电容量的关系曲线获得的此区域的比电容量约为 $0.11 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$ 。而且随着 3 nm 以上中孔孔容的增加,MWNTs 的比表面积也增大(如图 2 所示),二者近似成线形关系,这进一步说明了 3 nm 以上的中孔与其比电容量关系密切。孔径过小,不利于电解液的渗入,对双电层的贡献小,比电容量较低,材料利用率不高^[1,15,18-21]。

根据上述实验结果,MWNTs 电极材料的比电容量 C_s 可按下式估算:

$$C_s = S_{>3} \times 0.11 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2} \quad (6)$$

C_s 为 MWNTs 电极材料的比电容量 ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$),

$S_{>3}$ 为 3 nm 以上的孔所贡献的比表面积 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

由公式(6)算出的 MWNTs 比电容量如图 3 右轴所示,其与实验测得的比电容量(图 3 左轴示)相差不大,这说明由比表面积可以估算其比电容量。至于有些偏差,可能与碳纳米管的本身性质、样品中的残余催化剂粒子等因素有关,这些粒子有可能产生假电容,导致所测比电容量增大。此外,由斜率计算比电容量的随机误差存在,这些都会影响 MWNTs 测

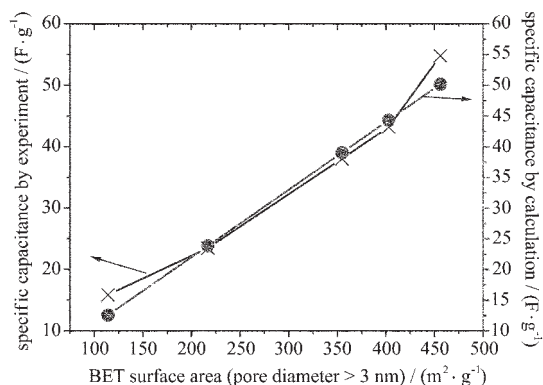


图3 由实验和估算得出的不同 MWNTs 比电容量和 3 nm 以上孔所贡献的比表面积的关系

Fig.3 BET surface area (pore size > 3 nm) vs specific capacitance of different MWNTs electrodes by experiment and calculation, respectively

得的比电容量。

虽然估算的比电容量与实验得到的有些偏差,但是用这种方法可以粗略判断 MWNTs 性能,对 MWNTs 的改性有很大的指导意义。

3 结 论

本文在选用同种方法制备、同样纯化处理、同种有机电解液体系的基础上,考察了影响 MWNTs 比电容量的关键因素:比表面积、孔容和孔径分布,发现在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}$ ($V_{\text{EC}}:V_{\text{DEC}}=1:1$) 电解液中,3 nm 以上的孔对其比电容量贡献较大,此区域贡献最多比表面积的样品 E 的比电容量也最高,达 $54.80 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,此区域的比电容量约为 $0.11 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$,由此可以估算相同条件下获得的其他 MWNTs 的比电容量,这对于筛选 MWNTs,提高其性能、加速其应用有很强的指导意义。

参 考 文 献

- [1] Mayer S. T., Pekala R. W., Kaschmitter J. L. *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, *140*, 446.
- [2] Yoshida A., Nonaka S., Aoki I., Nishino A. *J. Power Sources*, **1996**, *60*, 213.
- [3] Kibi Y., Saito T., Kurata M. et al. *J. Power Sources*, **1996**, *60*, 219.
- [4] Zheng J. P., Huang J., Jow T. R. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*, 2026.
- [5] Faggioli E., Rena P., Danel V. et al. *J. Power Sources*, **1999**,

- 84,261.
- [6] Conway B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Science Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, **1999**, Ch.2.
- [7] Kötz R., Carlen M. *Electrochim. Acta*, **2000**, **45**, 2483.
- [8] Sarangapani S., Tilak B. V., Chen C. P. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**, 3791.
- [9] Frackowiak E., Jurewicz K., Delpeux S. et al. *J. Power Sources*, **2001**, **97**~**98**, 822.
- [10] Niu C. M., Sichel E. K., Hoch R. et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, **70**(11), 1480.
- [11] Lijima S. *Nature*, **1991**, **354**, 56.
- [12] Ray H. B., Anvar A. Z., Walt A. de H. *Science*, **2002**, **297**, 787.
- [13] MA Ren-Zhi(马仁志), WEI Bing-Qing(魏秉庆), XU Cai-Lu(徐才录) et al. *Zhongguo Kexue(E ji)(Science in China(Series E))*, **2000**, **30**(2), 112.
- [14] Chen J. H., Li W. Z., Wang D. Z. et al. *Carbon*, **2002**, **40**, 1193.
- [15] An K. H., Kim W. S., Park Y. S. et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, **11**(5), 387.
- [16] JIANG Qi(江 奇), LIU Bao-Chun(刘宝春), QU Mei-Zhen(瞿美臻) et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2002**, **60**(8), 1 539.
- [17] Frackowiak E., Béguin F. *Carbon*, **2001**, **39**, 937.
- [18] Gamby J., Taberna P. L., Simon P. et al. *J. Power Sources*, **2001**, **101**, 109.
- [19] Conway B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Science Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, **1999**, Ch.20.
- [20] Kastening B., Sprinzig S. *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, **214**, 295.
- [21] An K. H., Kim W. S., Park Y. S. et al. *Adv. Mater.*, **2001**, **13**(7), 497.
- [22] Endo M., Maeda T., Takeda T. et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, **148**(8), A910.

One Way to Estimate the Electrochemical Capacitance of Multi-walled Carbon Nanotubes

WANG Gui-Xin QU Mei-Zhen* ZHOU Gu-Min CHEN Li

WANG Guo-Ping ZHANG Bo-Lan YU Zuo-Long

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences,
Chengdu 610041, National Center for Nanoscience and Nanotechnology)

Five kinds of multi-walled carbon nanotubes were prepared by CVD(Chemical Vapour Deposition) and purified under the same conditions, then were used as electrodes for super capacitors in order to compare their performance. The differences measured in terms of specific capacitance by galvanostatic cycling were presented, porosity measurements using nitrogen at 77 K made on carbon nanotubes allowed a better understanding of the electrochemical behavior of these carbon nanotubes. The experiment results show that pore diameter in the range of more than 3 nm is required to maximize the capacitance in the electrolyte of 1.0 mol·L⁻¹ LiClO₄/EC+DEC(*V*_{EC}: *V*_{DEC}=1:1), and the BET surface area contributed by this extent is almost linear with the specific capacitance, in which an average value is about 0.11 F·m⁻², and the specific capacitance estimated from above is very close to the value by experiment.

Keywords: supercapacitors carbon nanotubes structure electrochemical capacitance