



LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂/MWNTs 复合物超级电容器电极材料的研究

王贵欣 周国民 袁荣忠 瞿美臻 张伯兰 于作龙*

(中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041, 中国科学院研究生院)

关键词: LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂; 碳纳米管; 复合物; 超级电容器; 电极材料

中图分类号: O614.8⁺3; O614.111; TM530.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)04-0593-05

Studies on LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂/MWNTs Composite Electrode Materials for Supercapacitors

WANG Gui-Xin ZHOU Gu-Min YUAN Rong-Zhong QU Mei-Zhen ZHANG Bo-Lan YU Zuo-Long*

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041,

Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, China)

Abstract: Multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) were used as the conductive additive in the electrode materials. The electrochemical properties of supercapacitors based on LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ / MWNTs composite and LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂/acetylene black composite and MWNTs in 1.0 mol·L⁻¹ LiClO₄/EC+DEC [V(EC):V(DEC)=1:1] electrolyte were investigated by means of constant charge/discharge current tests, respectively. The experimental results show that the LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂/MWNTs composite has better performance than that of others, and the maximum specific capacitance of the supercapacitor can reach 271.6 F·g⁻¹, while the energy density is up to 339.5 Wh·kg⁻¹. Furthermore, it is remarkable that the performance of MWNTs is better than that of acetylene black as the conductive additive.

Key words: LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂; multiwalled carbon nanotubes; composite; supercapacitors; electrode materials

0 引言

超级电容器(Supercapacitors, or Electrochemical Capacitors, 简记为 ECs)是介于电池与传统电容器之间的一种新型储能元件, 兼有常规电容器功率密度大和充电电池能量密度高的优点, 在储能方面倍受青睐^[1-7]。根据工作原理的不同, 有电化学双层电容器和氧化还原超级电容器两种主要形式^[7-9]。前者的能量主要来源于电极/溶液界面的双电层容量, 后者的能量主要来源于电极表面及其附近发生的快速可逆的法拉第反应产生的假电容量。

碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)具有独特的

中空结构和纳米尺寸, 导电性好, 比表面积大, 稳定性好, 微观结构形态参数(管壁厚度、管径、长度等)可调控, 被认为是 ECs 的理想电极材料^[9-17]。富镍型 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 是一种很有前途的锂离子电池正极材料, 具有 LiNiO₂ 和 LiCoO₂ 的优点, 很有可能取代目前商业化的 LiCoO₂^[18]。

为了充分利用 ECs 的两种储能机理, 提高整体性能, 将金属氧化物或导电聚合物与 CNTs 的复合物用作 ECs 电极材料是目前的一个研究热点^[9,16,17,19-23]。令人遗憾的是, 目前研究较多的金属氧化物多为贵金属氧化物, 如 RuO₂ 等, 不仅价格昂贵, 污染环境, 而且多用水性体系, 能量密度不高,

收稿日期: 2004-08-10。收修改稿日期: 2004-11-22。

中国科学院知识创新工程资助项目(No.KJ CX1-06-04)和宁波杉杉科技园有限公司委托项目。

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

第一作者: 王贵欣, 男, 26岁, 博士研究生; 研究方向: 电化学及储能材料。

而导电聚合物的循环性能和稳定性能亟待解决。本文将目前研究较多的价廉锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 分别与多壁碳纳米管(Multiwalled Carbon Nanotubes, MWNTs)和乙炔黑(Acetylene Black, AB)复合,并将二者的复合物和单一 MWNTs 在有机体系中用作超级电容器电极材料,用恒流充放电法测其电化学性能。结果发现 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{MWNTs}$ 复合物比 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{AB}$ 复合物和单一 MWNTs 有更好的电化学性能,在相同条件下,基于 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{MWNTs}$ 复合物的电容器最大比电容量可达 $271.6 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,能量密度为 $339.5 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$,优于同种条件下的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{AB}$ 复合物和单一 MWNTs 的电化学性能。作为导电添加剂,MWNTs 优于 AB。

1 实验部分

1.1 原料

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 用新流变相预处理类凝胶法制备^[24]:将 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸(均为分析纯)按物质的量之比 1.15:0.8:0.2:1 混合后,研磨均匀,加入少量水分散并调成浆料,用行星式不锈钢球磨机 180 rpm 球磨 12 h,然后在 90~100 °C 干燥。干燥后在空气中 400 °C 加热 6 h 脱氧,并进一步在氧气流中分别依次在 800 °C 加热 2 h 和 720 °C 加热 10 h,研细,即得到 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉末。

MWNTs 由本课题组提供,采用催化裂解甲烷法制备,管径多分布在 2~20 nm,集中在 6~8 nm,比表面积约为 $407.1 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (77 K, N_2 吸附测得),使用前用 $3.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 110 °C 回流处理,纯度约为 94%。

1.2 电容器组装与性能测试

将不同质量的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 分别与 MWNTs 和 AB 粉末在玛瑙研钵中充分研磨,混匀后,加入质量分数为 5% 的聚四氟乙烯(PTFE)粘结剂调制成浆料,涂敷于金属铝箔集电极上,压片烘干后用作 ECs 电极。为了比较复合材料的性能,同样条件下,将质量分数为 95% 的单一 MWNTs 和 5% 的 PTFE 制成 ECs 电极,同时以 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{AB}$ 复合物为正极,金属锂为对电极(参比电极)组装成模拟扣式电池。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 聚丙烯微孔渗透膜为隔膜,在干燥氩气手套箱中组装成电极/隔膜/电极的对称测试装

置。用上海正方电子有限公司的 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,在 298 K 下,充放电电流密度为 $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,ECs 充放电电压范围为 0.0~3.0 V,电池充放电电压范围为 2.8~4.3 V。

ECs 的电容量由放电电压-时间($V-t$)曲线的斜率推出^[13],按公式

$$C = I \times \Delta t / (m \Delta U) \quad (1)$$

计算,其中 C 为电容器的比电容量($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$), I 为恒放电电流(A), Δt 为电压从 1.8 V 降至 1.5 V(近似为最初放电电压的 60%到 50%)时的放电时间(s), ΔU 为在 Δt 放电过程中的电位降(V), m 为电极材料中活性组分的质量(g)。

能量密度由公式

$$E = 0.5 C U^2 \quad (2)$$

计算,其中 C 同上, U 为电容器的放电电压(V),实际过程中由于电容器自放电等原因,放电电压接近于充电截止电压,文中采用截止电压,按 3.0 V 计算。

1.3 仪器

X 射线衍射分析仪(XRD, X'Pert MPD, Philips), $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源,管电压 40 kV,管电流 40 mA,石墨为单色器。扫描电子显微镜(JEOL JSM-5900LV)。

2 结果与讨论

2.1 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的 XRD 分析

由样品的 XRD 图(图 1)知,样品的衍射峰较尖锐,与理想的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (六方晶系, $R3-m$ 空间群)的各衍射峰相对应。(006)/(102)和(108)/(110)峰的分裂较为明显,而且 $R\text{-factor} = (I_{006} + I_{102}) / I_{101} = 0.38$, $I_{003} / I_{104} = 1.33$,表明化合物晶体结构有序程度高和层状结构完好^[24]。

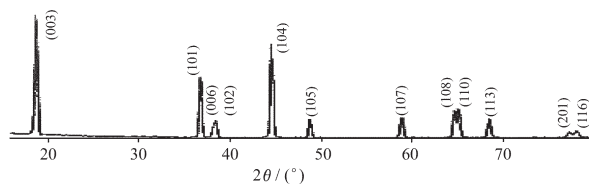


图 1 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ compound

2.2 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{MWNTs}$ 复合物形貌图

由图 2 知, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 多是块状颗粒,分布较均匀,而且松散。掺杂 MWNTs 后,复合物近似呈交织网状的三维立体分布,颗粒之间相互连接,形状不很规则。

图 2 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂(a)和 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂/MWNTs 复合物(b)的形貌图Fig.2 SEM images of LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ compound (a) and LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂/MWNTs composite (b)

2.3 电化学性能测试

2.3.1 不同材料的电化学性能

不同材料组成的装置在 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下的放电曲线如图 3 所示,它们反映出了电容器和电池的典型放电特征。电池放电过程中的准平台(曲线 a)表明了氧化还原反应的存在,而电容器放电过程中的准斜线(曲线 b,c,d)表示了稳定的比电容量。LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 在 ECs 中的放电曲线没有放电平台,说明 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 在 ECs 中的能量主要来源于快速氧化还原反应产生的假电容量,表现出了更多的电容器特征。根据公式(1),(2),由放电曲线计算出的电容器比电容量和能量密度如表 1 所示。

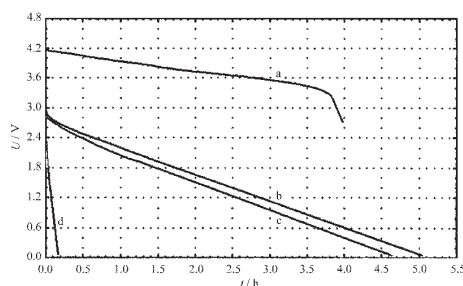


图 3 不同装置的恒流放电曲线

Fig.3 Galvanostatic discharge curves of (a) Li-ion cell based on LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂/AB composite, (b) ECs based on LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂/MWNTs composite, (c) EC based on LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂/AB composite, and (d) EC based on MWNTs

表 1 不同材料组成的电容器的最大比电容量与能量密度

Table 1 Maximum specific capacitance and energy density of the different ECs

Electrode	Specific capacitance / ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	Energy density / ($\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$)
LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂ / MWNTs (16:3)	271.6	339.5
LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂ / AB (16:3)	196.7	245.9
MWNTs	18.5	23.2
RuO ₂ ·H ₂ O / CNTs (5:1) ^[16]	600.0	83.3*

* The value was calculated based on voltage of 1.0 V.

从数据分析可知, LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂/MWNTs 复合物的容量高于由 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 和 MWNTs 计算的容量,说明二者之间有协同效应,交织网状的碳管复合物有利于电荷的三维分布^[25]。从三者的放电曲线还可以看出,单一 MWNTs 的放电容量较低, iR -drop 较大,内阻较大,这与其杂质和团聚有关。用 MWNTs 取代乙炔黑后, LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 的比电容量得到了提高, iR -drop 降低,内阻减小。同时由于 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 的复合物在有机电解液中拓宽了工作电压范围,能量密度也得到了提高。

2.3.2 MWNTs 含量对电化学性能的影响

同种条件下, LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 与不同质量分数的 MWNTs 复合物用作 ECs 电极材料的电化学性能如图 4 所示 (图中值为最大比电容量和对应库仑效率)。由图可知,当 MWNTs 质量分数为 15% 时,电容器最大比电容量可达 $271.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。复合材料中, MWNTs 的含量少或多时,电容器的比电容量均降低。可能原因是:利用交织网状和准一维结构, MWNTs 将 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 颗粒之间连接起来,形成小的通道(从 SEM 图知),增大了颗粒之间的接触机会和导电性,有利于电子的移动。当 MWNTs 少时,导电性差,不利于电极反应;当 MWNTs 多时,

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 含量降低,假电容效应减少,此外,过多 MWNTs 的团聚也不利于离子的迁移,它们的库仑效率也反映了这点。从电容量的变化可以推测 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 在 ECs 中的能量主要来源于假电容量,与前面的分析一致。

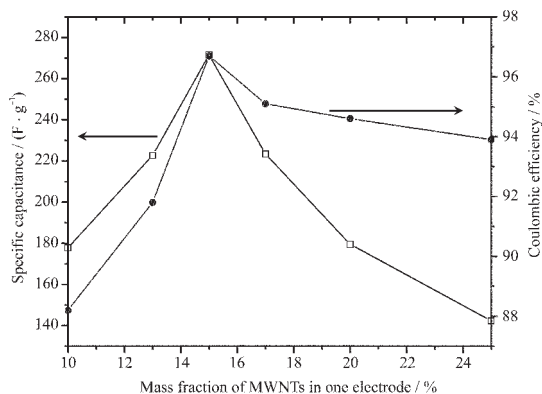


图 4 单电极中不同质量分数的 MWNTs 对 ECs 比电容量与库仑效率的影响

Fig.4 Effect of the amount of MWNTs in one electrode on the performance of the ECs

2.3.3 不同材料的循环稳定性

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 分别与 15% 的 MWNTs 和乙炔黑的复合物及单一 MWNTs 用作 ECs 电极材料前 100 次的循环性能如图 5 所示。

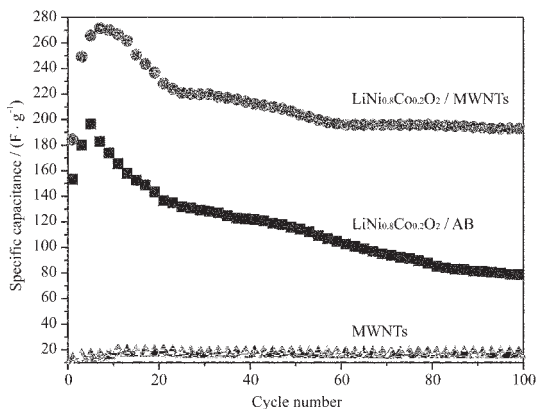


图 5 不同材料组成的电容器的循环性能

Fig.5 Cyclic performance of ECs using different electrodes

测试结果表明:掺杂 MWNTs 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 表现了良好的电化学性能。 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ / MWNTs 复合物第 1 次的库仑效率不很高,为 73.5%,放电比容量为 $184.6 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。从开始一直上升,在第 8 次达到最大值,为 $271.6 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,库仑效率为 96.7%,以后又有所下降,循环 100 次时,放电比容量为 $195.0 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,下

降 28.2%,但是库仑效率提高至 98.0%,优于同样条件下掺杂 AB 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 和单一 MWNTs 的性能,其循环测试仍在进行。

相比之下,单一 MWNTs 有较好的稳定性,容量较低(与杂质和团聚有关),而 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ / AB 复合物的稳定性较差,衰减较快,改加 MWNTs 后,电容器的比电容量不但得到了提高,而且稳定性也得到了提高。这与 MWNTs 的独特结构、比表面积和导电性能等因素有关。在电池领域,碳纳米管优于碳黑的研究已有报道^[26]。 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ / MWNTs 复合物性能得到提高的原因可能是:掺杂的 MWNTs 将 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 颗粒之间连接起来,形成了好的导电网络,产生了良好的电子通道,增加了电极材料表面的活性点,提高了电容器的假电容效应,同时 MWNTs 的交织网状中空结构有利于电解液存储,减小离子分散阻抗,提高电容器的双电层容量^[20,26,27];并且 CNTs 的线形结构有利于 Li^+ 的迁入/脱出^[28],管状结构有利于增加填充因子,提高放电容量^[29];此外, MWNTs 经过 HNO_3 处理,表面含有官能团,也有利于材料的性能提高^[9,16,17,19]。

3 结 论

一定比例的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 与 MWNTs 的复合物用作 ECs 电极材料,表现了良好的电化学性能,电容器最大比电容量可达 $271.6 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,能量密度为 $339.5 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$,综合性能优于单一的 MWNTs 或 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ / AB 复合物。作为导电添加剂, MWNTs 优于 AB,这对于 MWNTs 的应用意义重大,同时为 ECs 电极材料的研究提供了新的途径。下一步工作需要研究复合材料在不同电流充放电时的电化学性能。

参考文献:

- [1] Mayer S T, Pekala R W, Kaschmitter J L. *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, *140*(2):446~451
- [2] Yoshida A, Nonaka S, Aoki I, et al. *J. Power Sources*, **1996**, *60*(2):213~218
- [3] Kibi Y, Saito T, Kurata M, et al. *J. Power Sources*, **1996**, *60*(2):219~224
- [4] Zheng J P, Huang J, Jow T R. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*(6):2026~2031
- [5] Faggioli E, Rena P, Danel V, et al. *J. Power Sources*, **1999**, *84*(2):261~269

- [6] Kötzt R, Carlen M. *Electrochim. Acta*, **2000**,**45**(15~16):2483~2498
- [7] Conway B E. *Electrochemical Supercapacitors: Science Fundamentals and Technological Applications*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, **1999**.
- [8] Sarangapani S, Tilak B V, Chen C P. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**,**143**(11):3791~3799
- [9] Frackowiak E, Béguin F. *Carbon*, **2001**,**39**(6):937~950
- [10] Niu C M, Sichel E K, Hoch R, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, **70**(11):1480~1482
- [11] Ray H B, Anvar A Z, Walt A de H. *Science*, **2002**,**297**:787~792
- [12] Chen J H, Li W Z, Wang D Z, et al. *Carbon*, **2002**,**40**(8): 1193~1197
- [13] An K H, Kim W S, Park Y S, et al. *Adv. Mater.*, **2001**,**13** (7):497~500
- [14] 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):1539~1542
- [15] WANG Gui-Xin(王贵欣), QU Mei-Zhen(瞿美臻), ZHOU Gu-Min(周固民), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(4):369~373
- [16] 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):112~116
- [17] Frackowiak E, Jurewicz K, Delpeux S, et al. *J. Power Sources*, **2001**,**97~98**:822~825
- [18] Fey G T K, Subramanian V, Chen J G. *Mater. Lett.*, **2002**,**52** (3):197~202
- [19] Arabale G, Wagh D, Kulkarni M, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**,**376**(1~2):207~213
- [20] Hughes M, Chen G Z, Shaffer M S P, et al. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**(4):1610~1613
- [21] Xiao Q F, Zhou X. *Electrochim. Acta*, **2003**,**48**(5):575~580
- [22] Liu T, Sreekumar T V, Kumer S, et al. *Carbon*, **2003**,**41**(12): 2427~2430
- [23] WANG Gui-Xin(王贵欣), QU Mei-Zhen(瞿美臻), CHEN Li(陈 利), et al. *Huaxue Tongbao(Chin. Chem. Bull.)*, **2004**, **67**(3):185~191
- [24] YUAN Rong-Zhong(袁荣忠). *Thesis for the Master's Degree of Graduate School of the Chinese Academy of Sciences(中国科学院研究生院硕士学位论文)*. **2003**.
- [25] Jurewicz K, Depeux S, Bertagna V, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**,**347**(1~3):36~40
- [26] Sakamoto J S, Dunn B. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**,**149**(1): A26~30
- [27] Lee H Y, Kim S W, Lee H Y. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2001**,**4**(3):A19~22
- [28] Tanaka K. *Carbon Nanotube*. Tokyo: NTS Inc., **2001**.Ch.3
- [29] Honda K, Yoshimura M, Kawakita K, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**,**151**(4):A532~541