

碳纳米管的空气和二氧化碳活化及其对双电层电容器性能的改进

Activation of Carbon Nanotubes by Air and CO₂ and its Effect on Electric Double Layer Capacitors

李辰砂¹, 李贵涛¹, 田 秋², 张世骥¹, 田 丰³,

王大志¹, 曹茂盛¹, (1 清华大学, 北京 100084; 2 哈尔滨工程大学, 哈尔滨 150001; 3 黑河出入境检验检疫局, 黑河 164300)

LI Chen-sha¹, LI Gui-tao¹, TIAN Qiu², ZHANG Shi-ji¹,
TIAN Feng³, WANG Da-zhi¹, CAO Mao-sheng¹ (1 Tsinghua University,
Beijing 100084, China; 2 Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;
3 Heihe Entry & Exit Inspection & Quarantine Bureau, Heihe 164300, China)

摘要: 对碳纳米管粉体在高温下进行空气和二氧化碳活化处理, 并用于制作双电层电容器极板。结果显示: 空气和二氧化碳活化可以有效的剥离和消除非晶碳, 打开缠绕成团的管束和碳管端帽, 腐蚀管壁, 提高粉体分散性, 改变碳纳米管的本质结构, 使碳纳米管的比表面积增加。由活化后的碳纳米管制成的双电层电容器的比电容明显提高, 等效串联电阻下降, 性能得以改进。

关键词: 碳纳米管; 活化; 双电层电容器

中图分类号: TB331 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2004) 02-0010-04

Abstract: Carbon Nanotubes (CNTs) were activated by CO₂ and air under different durations, then were used in polarizable electrodes of electric double-layer capacitors (EDLCs). Experiment results indicated that air and CO₂ activation could modify intrinsic structures and improve dispersity of CNTs. Specific capacitance of EDLCs based on activated CNTs were obviously improved and the equivalent series resistance decreased, but the effects were influenced by duration of activation process.

Key words: carbon nanotubes; activation; double electric layer capacitor

碳纳米管(CNTs)独特的中空管状结构、高的有效的比表面积, 在工程材料的纳米增强相、半导体材料、催化剂载体等方面均被人们寄予厚望^[1]。随着人们对其电磁性能的不断认识, 它在电子器件方面的应用也备受关注。围绕碳纳米管在电学方面应用的研究已成为20世纪90年代以来材料研究领域的重要课题^[2]。

双电层电容器(EDLC)的储能原理是基于电极板与电解液之间形成的双电层储存电能, 它的特点是功率密度大, 优异的充放电特性和长久的循环使用寿命, 运行的可靠性和较宽的工作温度范围等, 正广泛地应用于电子、计算机、通信等设备及动力后备电源中^[3]。人们不断地尝试各种电极和电解质材料以期得到更高的电容量, 更低的等效串联电阻以提高其在电器领域的应用功能^[4,5]。常用的催化裂解法制备的碳纳米管粉体分散性较差, 不少碳纳米管相互缠绕成团束, 团束中的空隙还被非晶碳和其它含碳杂质所阻

塞。这些因素降低了碳纳米管的有效比表面, 甚至丧失了纳米结构的特性, 影响了在双电层电容器及其它领域的应用。

本工作研究了催化裂解法制备的碳纳米管粉体, 经高温下空气和二氧化碳活化后, EDLC性能的变化。结果显示, 空气和二氧化碳活化后的碳纳米管粉体, 碳纳米管的管壁被打断, 碳纳米管的团束被打开, 分散性增加, 管壁被刻蚀, 粉体的比表面积增大, 所制备的电极板比未经处理的碳纳米管制备的电极板的比电容有明显的提高。

1 实验方法

根据气相催化裂解法生产碳纳米管的工艺技术^[6], 采用管式电阻炉于700℃下丙烯催化裂解法批量制备碳纳米管, 用氢氟酸除去硅藻土而后用硝酸除去镍催化剂, 并采用研磨的方法将粉体中团块适当分

散，即获得制备电容器极板的碳纳米管原始粉体。

活化设备为改装的管式电阻炉。对于空气活化，炉管两端开口，预先升到设定温度 600 。将装载着 25g 碳纳米管的石英管放入炉管中央进行活化操作，操作过程中以 25r/min 的速度转动石英管，使碳纳米管粉体均匀地与空气反应，空气活化的时间范围是 20 ~ 60min。对于二氧化碳活化，承载 20g 碳纳米管的石英管事先被放置于炉管中央，炉管两端被胶塞塞住并涂以密封胶，炉管内在通氩气保护的条件下升温至 850 ，改通二氧化碳，流量为 2000mL/min。而后开始活化操作，操作过程中以特殊设计的装置转动石英管以 25r/min 的速度转动，使碳纳米管粉体均匀地与二氧化碳反应，活化时间范围为 0.5 ~ 2h。

将碳纳米管与有机粘结剂（本实验采用酚醛树脂，与碳纳米管粉体重量比为 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 下热压 10min，压制成片状板（22mm × 1mm）。于管式电阻炉中在氩气保护下于 850 炭化 2h，得到单元电容器极板。测量比电容的对象是模型电容器单元，电容测试采用恒流充放电方法，电流为 10mA，从自然电位开始，充放电范围为 0 ~ 2.8V。比表面测试采用 BET 法，孔径分布的测定采用 BJH 法。

2 实验结果分析

2.1 空气和二氧化碳活化对碳纳米管的作用

图 1 显示了原始多壁碳纳米管的透射电镜图像，图 2 为高分辨透射电镜图像，图中显示了一个端帽封闭的碳纳米管，管内腔直径约为 8nm 左右，管外径为 50nm 左右。其中细长的中空管状物为碳纳米管，夹杂在碳纳米管管束中的黑色片状或絮状物为非晶碳。图中显示在原始粉体中碳纳米管分散性差，缠绕成束，造成纳米管的表面被相互覆盖。非晶碳含量较多，夹杂于管束中阻塞管与管之间的空隙，或覆盖于碳纳米管的表面。由于纳米管相互缠绕，表面相互覆盖以及非晶碳阻塞管束之中而占据管体之间的空隙，使原始粉体的比表面积最小，而且被封闭的碳纳米管团束中的孔缝尺寸极小，一般在微孔范围以下。因此原始粉体的孔隙分布中的中孔（2 ~ 50nm）比例最小，如表 1 所示。

图 3a, b 分别显示被空气活化 20min 和二氧化碳活化 30min 的碳纳米管的状态：缠绕成束的碳纳米管管团解体、碳纳米管被截短，相互分离地散布，非晶碳被剥离。这些变化的原因在于，在高温下空气或二氧化碳可以与碳发生氧化反应。非晶碳的反应活性比晶态结构的碳纳米管高，其与空气或二氧化碳的反应速度比碳纳米管的反应速度快。含有五员碳环或七员碳环并且曲率相对较大的碳纳米管的端帽和弯曲处

表 1 不同时间的空气和二氧化碳活化的碳纳米管的比表面积和中孔的孔容比例

Table 1 The specific area and the ratio of mesopore volume of CNTs activated by air and CO₂

	Activation time / min	Specific area / (m ² · g ⁻¹)	Volume ratio of mesopores (2 ~ 50nm) / %
Air activation	Untreated	176.232	64.22
	20	199.889	74.98
	40	219.905	80.44
	60	190.081	68.64
CO ₂ activation	Untreated	175.271	62.22
	30	193.689	68.98
	60	206.905	76.44
	90	190.088	71.40
	120	182.269	65.70

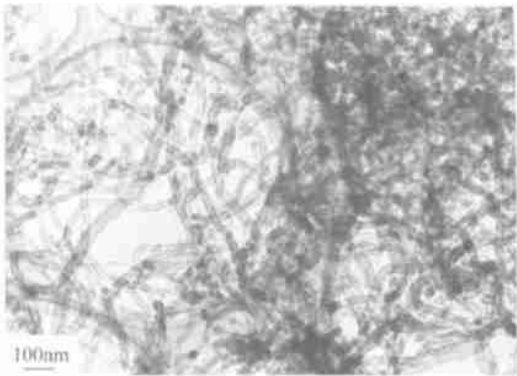


图 1 原始粉体碳纳米管的透射电镜照片（TEM）
Fig. 1 TEM of inactivated carbon nanotube

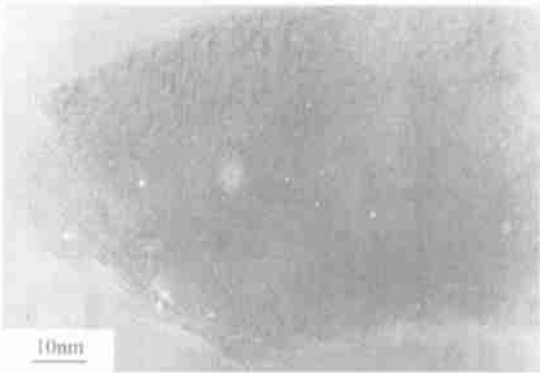


图 2 原始碳纳米管的高分辨透射电镜照片（HRTEM）
Fig. 2 HRTEM of inactivated carbon nanotube

的反应活性也高于碳纳米管的管壁，因此空气或二氧化碳将首先在这些部位对管体进行刻蚀，使端帽被打开，管体被打断，部分管内腔贯通，内表面外露。此外，堵塞于管束中的非晶碳也首先被氧化蚕食而剥落，再加上管体的断裂离散，从而使缠绕的碳纳米管管团结合作用减弱，继而全部或部分解体。缠绕的管团被分散，使被覆盖的纳米管的表面被展开，管壁被

折断使得部分内表面外露,使得碳纳米管粉体的比表面积增加。纳米管被分散后,处于自由堆积状态,原来的紧密缠绕并被非晶碳阻塞的管束中的微孔消失,而自由堆积状态下的碳纳米管之间的纳米级的缝隙增多,有利于中孔孔容比例增加,管壁折断以及端帽被打开,使得部分纳米尺寸的管内腔被贯通,也有助于中孔孔容体积比例增加。因此经过空气活化 20min

和二氧化碳活化 30min 的碳纳米管粉体的比表面积和中孔的孔容积比例显著高于原始粉体,如表 1 所列。图 3c, d 分别显示了被空气活化 40min 和二氧化碳活化 1h 的碳纳米管的管壁被刻蚀的现象,部分外层被剥离,变得凹凸不平。随着活化时间的延长,粉体的分散性进一步提高,而且管壁被刻蚀变薄并凹凸不平,因此比表面积和中孔的孔容比例随活化时间的

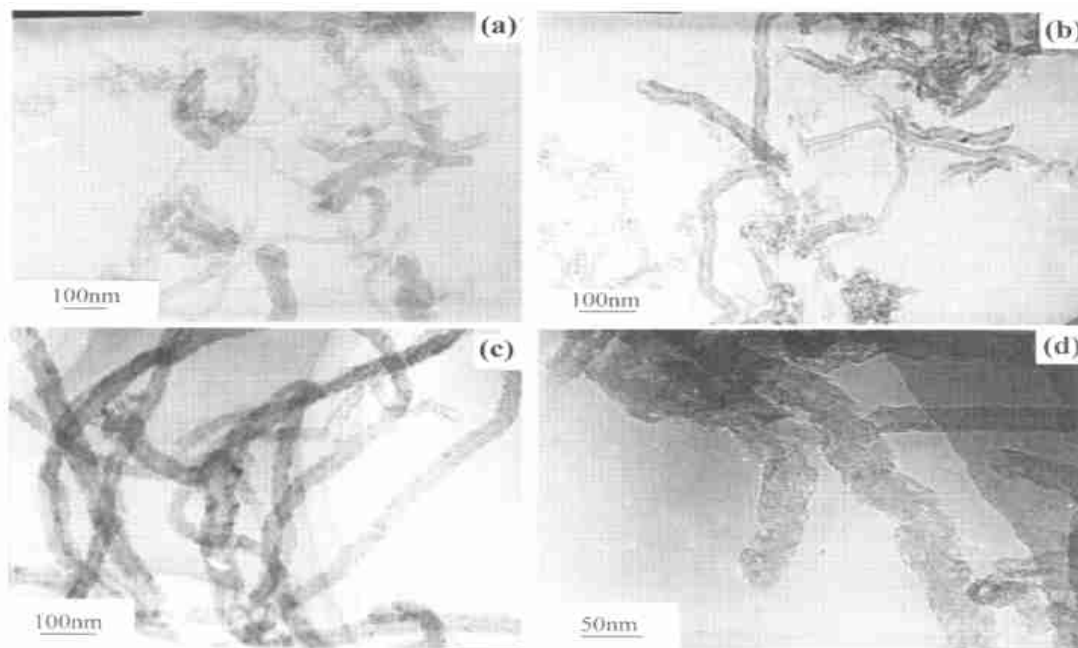


图 3 活化后的碳纳米管的透射电镜图片

(a) 被空气活化打散的 CNTs 的 TEM (20min); (b) 被二氧化碳活化打散的 CNTs 的 TEM (30min);

(c) 空气活化后的 CNTs 的 TEM, 管壁被剥蚀 (40min); (d) 二氧化碳活化后的 CNTs 的 TEM (60min)

Fig. 3 The TEM images of the activated CNTs from the samples activated by air for 40 minutes or by CO₂ for 60 minutes

(a) TEM image of dispersed CNTs activated by air (20min); (b) TEM image of dispersed CNTs activated by CO₂ (30min);

(c) TEM image of air activated CNTs whose walls were thinned and become "convex-concave" pattern (40min);

(d) TEM image of CO₂ activated CNTs whose walls were thinned and become "convex-concave" pattern (60min)

延长而提高,如表 1 所列。

当气体活化时间过长时,碳纳米管粉体的比表面积和中孔的容积比例又相对下降。对于空气活化过的碳纳米管,活化 40min 的粉体的比表面积和中孔的孔容比例最高;对于二氧化碳活化过的粉体,活化 1h 的粉体的比表面积和中孔的孔容比例最高。

对于那些活化时间过长的碳纳米管粉体,其比表面积和中孔的孔容比例的相对下降是由于碳纳米管被过分烧蚀造成的。在过分氧化下碳纳米管的分散状态转而变坏:虽然大量管团在空气或二氧化碳的活化作用下被解散,但仍有许多管团结合很紧,很难被解体,或者缠在外围的管被解开分散掉而内部的管仍然紧密纠缠。这些分散不了的管团在气体的继续氧化下只能逐渐萎缩,由于它们与氧化气体的平均接触面积

小于被充分展开的纳米管与氧化气体的平均接触面积,这样在继续氧化下,被分散出来的纳米管被烧毁的速度大于这些管团的消耗的速度,使得游离的碳纳米管比例减小,而这些纳米管“焦团”的比例相对增加。图 4a, b 分别显示了被空气和二氧化碳过分灼烧过的碳纳米管管团的透射电镜照片,图中黑块区域即为“焦团”,伸展于“焦团”外的纳米管已被烧掉,留下的痕迹为若干黑色斑点,偶尔有零星的纳米管碎片散布在“焦团”旁边。这些萎缩的管团内部的碳纳米管仍然相互紧密纠缠遮盖,管表面不被展开,且上面的空隙微小,皆为不连通的死缝盲孔,因此影响到粉体的比表面积和孔隙分布。因此当碳纳米管粉体在空气或二氧化碳的活化下比表面积和中孔的比例达到最大值后,继续延长活化时间,粉体中的这些萎缩的

管团比例将增加, 而分散的纳米管的比孔比例将减小, 使粉体比表面积和中孔的比例又减小, 而小于 2nm 的微孔的比例可能相对增加。

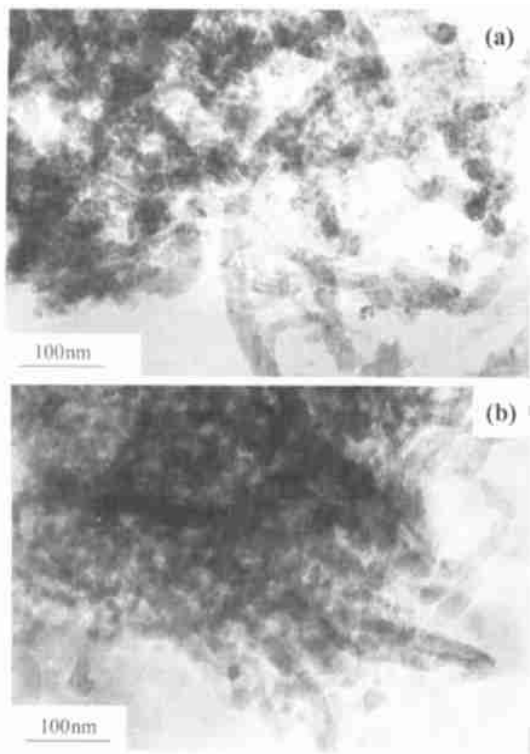


图 4 在空气活化 1h 和二氧化碳活化 2h 的样品中发现的过分烧蚀的 CNTs 的 TEM
(a) 空气活化的萎缩的碳纳米管团束;
(b) 二氧化碳活化的萎缩的碳纳米管团束

Fig. 4 The TEM images of over burned CNTs found in the sample activated by air for 60 minutes or by CO₂ for 2 hours

- (a) TEM image of a shrunk aggregate entangled by serious deteriorated CNTs activated by air;
(b) TEM image of a shrunk aggregate entangled by serious deteriorated CNTs activated by CO₂

2.2 碳纳米管粉体的空气和二氧化碳活化对基于碳纳米管的双电层电容器性能的影响

图 5、6 分别显示由空气和二氧化碳活化的粉体制成的极板的电容器的比电容比用原始粉体制成的电容器的比电容有明显提高, 起初比电容随着用于制备极板的碳纳米管粉体的被活化时间的延长而升高, 但活化时间过长则比电容又有所下降。对于基于空气活化过的碳纳米管的电容器单元, 活化 40min 的粉体制备的电容器的比电容最高, 约高于基于原始碳纳米管粉体的电容器的比电容大约一倍, 达到 12 F/g; 对于二氧化碳活化过的粉体制备的电容器, 活化 1h 的粉体制备的电容器的比电容最高, 约高于基于原始碳纳米管粉体的电容器的比电容大约 60%, 达到 8.6 F/g。等效串联电阻随活化时间的延长略有下降。说明经

过空气或二氧化碳活化过的碳纳米管粉体, 分散性提高, 管壁变薄而凹凸不平, 内腔贯通, 比表面积和中孔比例皆明显提高。所制备的电极板会具有有利于比电容提高的结构、孔径范围和比表面积, 使得双电层电容器的比电容也因此而显著提高。

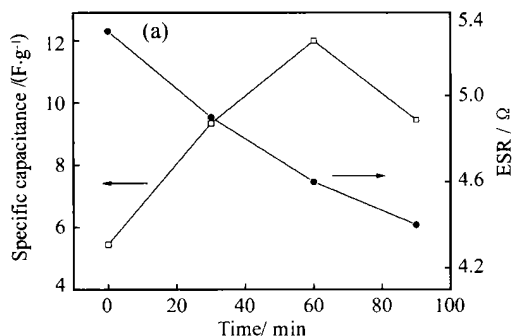


图 5 极板由原始碳纳米管和空气活化的 CNTs 制作的双电层电容器的比电容和等效串联电阻

Fig. 5 Specific capacitances and equivalent series resistances (ESRs) of EDLC units whose electrode plates were made of crude CNTs or the CNTs activated by air for different durations

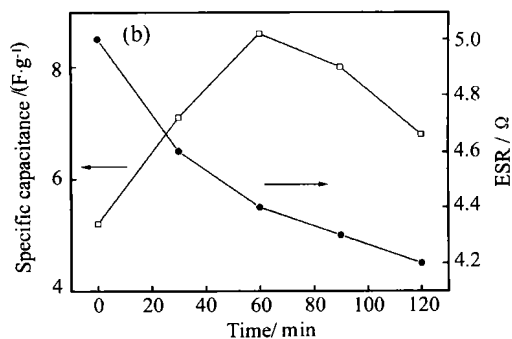


图 6 极板由原始 CNTs 和二氧化碳活化的碳纳米管制成的双电层电容器的比电容和等效串联电阻

Fig. 6 Specific capacitances and (ESRs) of EDLC units whose electrode plates were made of crude CNTs or the CNTs activated by CO₂ for different durations

对于由原始碳纳米管制备的电极板, 含有较多的被非晶碳包裹的紧密纠缠的碳纳米管, 表面被遮盖、利用率低、缝隙极其狭小 (在微孔范围以下), 且不少碳纳米管的内腔封闭不能利用。因此其比表面积和中孔的比例都不高, 相应的双电层电容器的比电容也相对较低。

对于由过分烧蚀 (活化时间过长) 的碳纳米管制备的电极板, 也存在不利于提高比电容的因素: 游离的碳纳米管含量减少而被氧化而萎缩的碳纳米管“焦团”的相对含量上升, 对形成双电层来说无利用价值。过分烧蚀的粉体的比表面积和中孔的比例皆相对下降, 这样所制备的极板, 相应的双电层电容器比电容自然会相对下降。

(下转第 17 页)

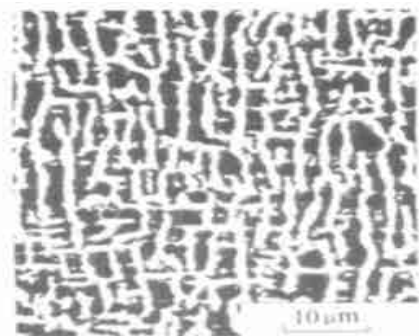


图 5 1050 时效 100h 持久断裂后试样的显微组织 (应力轴方向为水平方向)

Fig. 5 Microstructure of stress ruptured specimen after aging at 1050 for 100h (the orientation of stress axis is horizontal direction)

参考文献

- [1] TAWANCY H M. Long-term ageing characteristics of hastelloy alloy X [J]. J Mater Sci, 1983, 18: 2976– 2986.
- [2] LAI G Y. An investigation of the thermal stability of a commercial Ni-Cr-Fe-Mo alloy (hastelloy alloy X) [J]. Metall Trans A, 1978, 9A: 827– 833.
- [3] 王淑荷, 郭建亭, 赖万慧, 等. GH903 高温合金 650 长期时效后的组织与性能 [J]. 金属学报, 1990, 26: A432– 435.
- [4] 姜文辉, 姚向东, 管恒荣, 胡壮麒. DZ40M 钴基高温合金 950 长期时效后的组织与性能 [J]. 金属学报, 1998, 35: 1289– 1292.
- [5] CARON P and KHAN T. Improvement of creep strength in a nickel-base single crystal superalloy by heat treatment [J]. Mater Sci and Eng, 1983, 61: 173– 184.
- [6] CARON P, et al. Creep deformation anisotropy in single crystal superalloys [C]. IN Superalloy [C]. 1988, 215– 224.
- [7] MACKAY RA, NATHAL M V, PEARSON D D. Influence of the molybdenum on the creep properties of nickel-base superalloy single crystals [J]. Metall Trans A, 1990, 21A: 381– 388.
- [8] MULLER L, et al. Modelling thermal misfit stresses in nickel-base superalloys containing high volume fraction of γ' phase [J]. Acta metall Mater, 1992, 40 (6): 1321– 1327.
- [9] 田素贵. 单晶镍基合金组织演化与蠕变行为及微观特征的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 1998.

收稿日期: 2003-05-13; 修订日期: 2003-11-10

作者简介: 任英磊 (1964-) 男, 副教授, 博士研究生, 现主要从事高温合金及金属基复合材料方面的研究, 联系地址: 沈阳工业大学材料科学与工程学院金属材料工程教研室 (110023)。

不大, 时效 1000h 后合金的持久性能大幅度降低, 1050 时效 100h 后, 合金的持久性能便开始明显下降, 持久性能降低的原因是 相尺寸的增大及形状不规整。

(2) 合金在 950 时效 500h 和 1050 时效 100h 后, 相开始沿不同的 $[100]$ 方向长大。

(3) γ/γ' 相界面能和弹性应变能的降低是 相长大的驱动力, 长期时效过程中无有害相析出, 合金的组织是稳定的。

(上接第 13 页)

对于空气活化 40min 和二氧化碳活化 1h 的碳纳米管, 它们分别在空气活化的粉体和二氧化碳活化的粉体中都具有比表面积最大和中孔的孔容比例最高的优势, 由它们制备的双电层电容器的比电容在各自的电容器序列中都是最高的。但由空气活化的碳纳米管制备的电极板, 相应的电容器的比电容的提高幅度高于二氧化碳活化的碳纳米管制备的电极板制成的电容器, 前者最多提高 1 倍, 后者最多提高 60%, 这是由于空气对碳纳米管的活化作用更显著, 如前所述。

图 5, 6 还显示随活化时间的延长, 电容器的等效串联电阻下降, 这是由于随活化时间延长, 影响导电性的非晶碳等杂质被去除的比例增加, 使相应的基于碳纳米管的双电层电容器电极板电阻下降。

3 结论

高温空气和二氧化碳活化可以改变碳纳米管的聚集状态和本征结构, 有效地提高粉体的比表面积。利用活化后的碳纳米管粉体制备的双电层电容器的

比电容显著提高, 等效串联电阻有所下降, 比电容与粉体活化时间有关。说明对碳纳米管进行气体活化是提高碳纳米管双电层电容器性能的有效途径。

参考文献

- [1] 张彬, 等. 双电层电容器碳纳米管固体极板的制备 [J]. 电子学报, 2000, 28 (8): 13– 15.
- [2] HAMADA N, et al. New one-dimensional conductors: graphitic microtubules [J]. Phys Rev Lett, 1992, 68 (2): 1579– 1581.
- [3] NOMOTO S, et al. Advanced capacitors and their application [J]. J Power Source, 2001, 97-8: 807– 811.
- [4] SONG H K, et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Porous Electrodes: the Effect of Pore size Distribution [J]. Electrochemical Acta, 1999, 44 (20): 3513– 3519.
- [5] QU D, SHI H. Studies of activated carbons used in double-layer capacitors [J]. J Power Source, 1998, 74 (1): 99– 107.
- [6] ENDO M, TAKEUCHI K, IGARASHI S. The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs) [J]. J Phys Chem Sol, 1993, 54 (12): 1841– 1848.

收稿日期: 2002-01-13; 修订日期: 2003-12-16

作者简介: 李辰砂 (1969-) 男, 助理研究员, 博士研究生, 现从事碳纳米管的基础与电学领域的应用研究, 联系地址: 清华大学核研院新材料研究室 (102201)。