

碳纳米管导电纸超级电容器

聂艳艳¹, 孙晓刚¹, 庞志鹏¹, 岳立福¹, 刘珍红¹
(南昌大学机电工程学院, 江西 南昌 330031)

摘要:以纸纤维为基体,碳纳米管为导电剂,将分散好的碳纳米管与纸纤维混合均匀,然后进行抽滤制成碳纳米管导电纸。通过改变纸纤维与碳纳米管的比例制成不同碳纳米管含量的导电纸。利用扫描电子显微镜(SEM)、四探针电阻仪对其进行分析。以两电极体系方式检测超级电容器的性能,以1 mol/L AN/Et₄NBF₄为电解液,当纸纤维和碳纳米管的质量比为1:1时,电容器比容量最大达到7.5 F/g。当纸纤维和碳纳米管的质量比为1:3时,导电纸表面电阻下降到4.7 Ω/sq,循环5 000次后,比容量保持1.8 F/g,电容量可以保留95%。

关键词:碳纳米管;导电纸;超级电容器

中图分类号:O646

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)08-0105-04

Study on carbon nanotubes conductive paper supercapacitor

NIE Yan-yan, SUN Xiao-gang, PANG Zhi-peng, YUE Li-fu, LIU Zhen-hong
(School of Mechatronics Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: A new type of supercapacitor is fabricated with carbon nanotube (CNT) composite conductive paper as electrode materials. The paper fiber and carbon nanotubes are fully mixed and filtrated to form conductive papers. The conductive papers are characterized by scanning electron microscope (SEM) and four-point probe resistance meter. The two-electrodes supercapacitor cells are constructed with conductive paper as both electrodes and 1 mol/L ANEt₄NBF₄ as electrolyte. The testing results show that the maximum specific capacitance can reach 7.5 F/g with paper/CNT mass ratio of 1/1. The capacitance can keep 95% with 1.8 F·g⁻¹ after 5 000 cycles with paper/CNT mass ratio of 1/3 and the surface resistivity decreases to 4.7 Ω/sq.

Key words: carbon nanotubes; conductive paper; supercapacitor

超级电容器(又称电化学电容器)是一种介于传统电容器和充电电池之间的新型储能元件,具有功率密度大,能量密度高,循环性好,充放电快等特点^[1-2]。目前作为电极材料的主要有碳材料^[3-4]、金属氧化物^[5-6]、导电聚合物^[7-8] 3种。碳材料由于循环性好,稳定性强,相对于其他2种材料具有更大的优势。

碳纳米管自从1991年被NEC发现以来^[9],由于其优异的性能引起了各界人士的广泛关注,其独特的无缝中空的管状结构以及优异的性能使其在超级电容器^[5-6,10-11]、生物^[12]、锂离子电池^[13-14]等具有良好的应用前景。碳纳米管分为单壁碳纳米管与多壁碳纳米管。多壁碳纳米管具有结晶度高、导电性好、中孔孔径集中在一定狭小范围和比表面积大等特点,特别在电容器方面存在潜力^[10-11]。普通的纸张是一种优良的碳纳米管负载基底,植物纸纤维形成的是一种多孔结构,这些孔状结构容易吸附电解液,存储电荷,增大比表面积^[15-18],使得纸在电池领域具有良好的前景。

笔者利用碳纳米管的高比表面积,优良的导电

性及吸附性能,研究碳纳米管与纸纤维不同比例时,导电纸的超级电容器性能。

1 实验

1.1 实验原料及仪器

碳纳米管,南昌大学锂电及新能源汽车研究院生产;乙醇(C₂H₅OH),质量分数≥99.7%;蒸馏水;中纤纸纸浆,鼓风机干燥箱,北京市永光明医疗仪器厂生产;FM300实验室高剪切分散乳化机,上海弗鲁克公司生产;上海华辰电化学工作站630E;新威电池测试柜。

1.2 导电纸、极片的制备及测试

(1)称取中纤纸纤维,置于蒸馏水中,在3 500 r/min下高速剪切30 min,形成纸纤维悬浊液。称取碳纳米管,用无水乙醇润湿加入到悬浊液中,以3 500 r/min剪切2 h。利用真空抽滤法将导电纤维悬浮液均匀沉积在滤纸上,形成三维导电纸,用玻璃压实并置于60℃干燥箱烘干24 h后,形成碳纳米管导电纸。

(2)以0.5 g为一个比例单位,将m(纸纤维):

收稿日期:2015-02-04

基金项目:江西省科技厅科技计划项目(2012ZBBE50012,20142BBE50071)江西省教育厅科技计划项目(KJLD13006)

作者简介:聂艳艳(1993-),男,硕士生,研究方向为碳纳米管制备及超级电容器 ncunieyanyan@163.com;孙晓刚(1957-),男,本科,教授,主要从事碳纳米管及锂离子电池研究,通讯联系人, xiaogangsun@163.com。

$m(\text{CNTs}) = 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3$ 分别制成导电纸, 如表 1 所示。通过切片模具切成直径为 12 mm 的 2 个圆片, 称好各自的质量, 将极片与隔膜放在电解液中浸泡 12 h, 然后在手套箱中按极片、隔膜、极片组装成纽扣电池, 在 50 MPa 压力机上压实。电化学测试采用组装的纽扣电池(两电极体系), 电解液为 1 mol/L 的 AN/Et₄NBF₄。循环伏安在 CHI630E 型电化学工作站上进行, 电位窗口为 0 ~ 2.7 V, 扫描速率为 10 ~ 100 mV/s, 恒流充放电在新威测试柜上进行, 电流密度为 30 ~ 200 mA/g。

表 1 不同比例导电纸

编号	$m(\text{纸纤维})/\text{g}$	$m(\text{碳纳米管})/\text{g}$	$m(\text{纸纤维}):m(\text{碳纳米管})$
1 [#]	1.5	0.5	3:1
2 [#]	1.0	0.5	2:1
3 [#]	0.5	0.5	1:1
4 [#]	0.5	1.0	1:2
5 [#]	0.5	1.5	1:3

1.3 复合碳纳米管导电纸的表征

采用环境扫描电子显微镜 FEI Quanta 200 和多功能数字式四探针测试仪 St2258C 表征材料表面电阻。

2 结果与讨论

2.1 电镜形貌

碳纳米管复合导电纸的扫描电镜图如图 1 所示。

从图 1 中可以看出, 碳纳米管均匀地缠缚在纸纤维上, 同时纸纤维之间堆叠、交错, 形成一种三维骨架, 具有良好的强度, 由于碳纳米管的存在, 形成了三维导电网络, 比较图 1(b) 和图 1(e) 可以发现, 随着碳纳米管质量分数的增加, 缠在纸纤维上的碳纳米管也越多。图 1(f) 为笔者使用的碳纳米管, 呈直线型, 没有弯曲缠绕, 容易分散, 管径光滑, 可以表现出良好的导电性能。表面电阻如表 2 所示, 由表 2 可以看出, 随着碳纳米管量的增加, 导电纸表面电阻越来越小, 导电性越来越好, 5[#] 碳纳米管导电纸表面电阻为 4.7 Ω/sq , 表现出优良的导电性能。通过图 1 中可以看到纸纤维骨架之间出现许多微孔, 这些微孔使碳纳米管导电纸电极更容易吸附电解液, 同时这些孔的存在增加了比表面积, 更容易离子快速通过, 能存储更多的电荷, 减少内部能量的损耗。

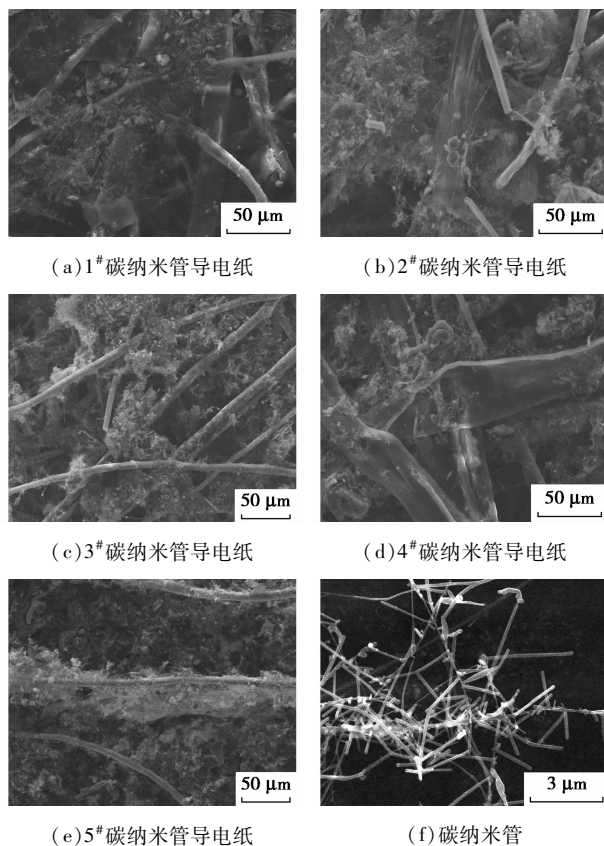


图 1 纸纤维与碳纳米管不同比例导电纸 SEM 图

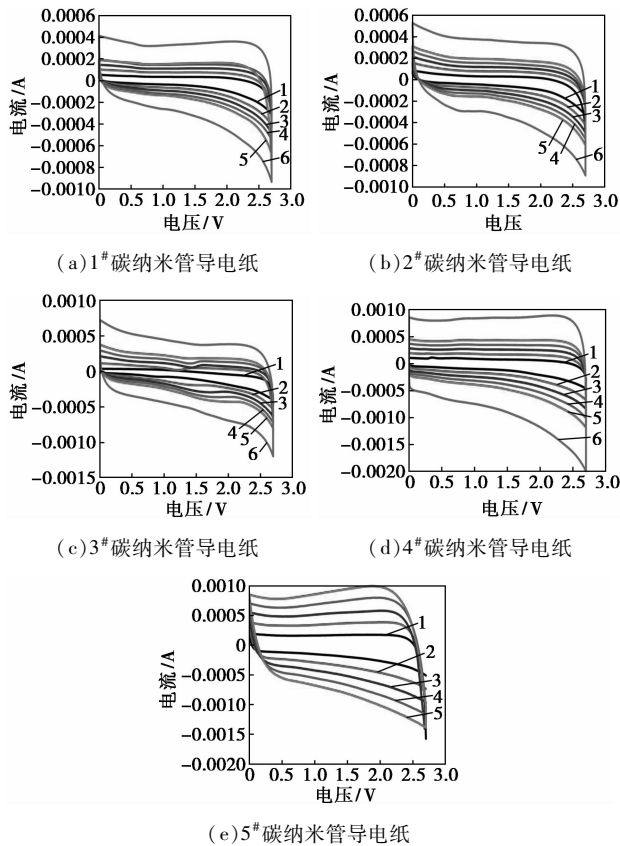
表 2 碳纳米管导电纸表面电阻

编号	$m(\text{纸纤维}):m(\text{碳纳米管})$	表面电阻/ $(\Omega \cdot \text{sq}^{-1})$
1 [#]	3:1	145
2 [#]	2:1	112
3 [#]	1:1	60
4 [#]	1:2	11
5 [#]	1:3	4.7

2.2 碳纳米管导电纸超级电容器性能

5 种碳纳米管导电纸电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线如图 2 所示。

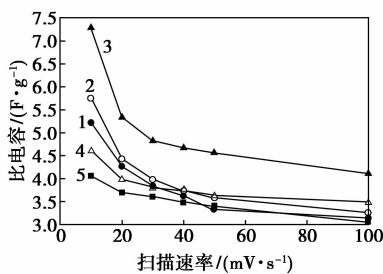
由图 2 可以看出, 3[#]、4[#]、5[#] 碳纳米管复合电极的循环伏安曲线更趋于矩形, 其中 3[#]、5[#] 电极保持最优的矩形特征, 展现了良好的双电层性能, 扣式电池阴阳极都是碳纳米管导电纸, 碳纳米管导电纸即是极片, 又是集流体, 不存在金属, 减轻了重量, 其中出现的部分小峰值是在生产碳纳米管的过程中使用的二茂铁催化剂杂质产生的赝电容形成。根据比容量计算公式 $C = 4S/Mv\Delta V^{[3]}$, 其中 S 是矩形的积分面积, M 是极片活性物质的总质量, v 是扫描速率, ΔV 为电势降。5 种电极比电容在不同扫描速率下计算



1—10 mV·s; 2—20 mV·s; 3—30 mV·s;
4—40 mV·s; 5—50 mV·s; 6—100 mV·s

图2 纸纤维与碳纳米管不同比例导电纸电极循环伏安曲线

结果如图3所示,根据图3可以发现,3#电极在10 mV/s扫描速率下比电容达到7.5 F/g。随着扫描速率的增加,比电容逐渐下降,在10~40 mV/s时,比电容下降速率快,在40~100 mV/s时,比电容下降缓慢,这是由于在高的扫描速率下,离子不容易渗透到导电纸内部,不能形成更多的双电层,在低的速率下,离子更容易扩散到导电纸的微孔中,同时扩散的深度也会大幅度提升,从而有一个高的比容量。在扫描速率为50 mV/s时,5种比例导电纸电极的



1—1#; 2—2#; 3—3#; 4—4#; 5—5#

图3 不同扫描速率下5种不同比例碳纳米管导电纸电极的比电容值的变化

循环伏安对比图如图4所示,由于纸纤维与碳纳米管的比例不同,造成极片的质量也不一样,但是通过观察图形可以明显发现,5#电极矩形很明显,双电层现象突出,原因是碳纳米管的量增加,电极导电性更好。

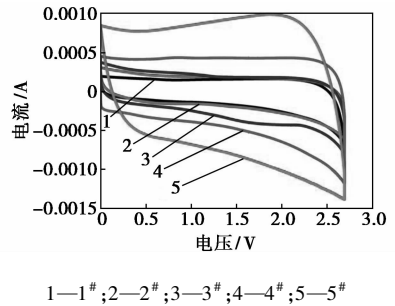
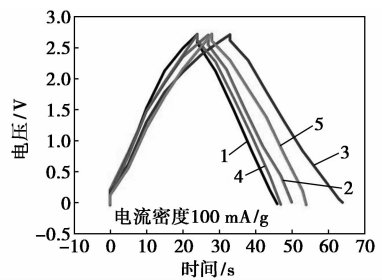


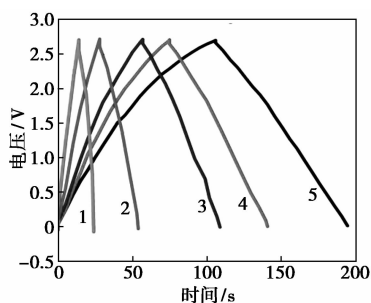
图4 不同比例碳纳米管导电纸电极的循环伏安曲线

电流密度为100 mA/g时,1#、2#、3#、4#、5#碳纳米管复合导电纸电极的恒流充放电曲线如图5所示。由图5可以发现,随着碳纳米管的量增加,充电曲线更能够快速地充到2.7 V,5#电极的充放电曲线是一个理想的等腰三角形,说明电极主要是双电层,存在很少的赝电容。5#电极从30~200 mA/g电流密度的恒流充放电曲线如图6所示,从图6中发现,电极在不同电流密度下充电与放电时间几乎相等,证明5#碳纳米管导电纸具有良好的电容特性,增加碳纳米管有助于提高电容器性能。在曲线中很明显地发现电极电势降比较小,表明5#电极具有非常低的ESR。电极材料的比电容值可以通过充放电曲线得到,公式为 $C = 2I\Delta t / (m\Delta V)$ [3],其中 I 为放电电流, ΔV 为放电过程中的电势窗口, Δt 为放电时间, m 为单个极片上活性材料的质量。5种电极比电容在不同电流密度下计算结果如图7所示,通过图7可知,3#电极比电容最大,达到2.7 F/g,但是随着电流密度的增加,电容下降比较快,5#电极电容达到2 F/g,随着电流密度增加,电容下降很小,证明增加



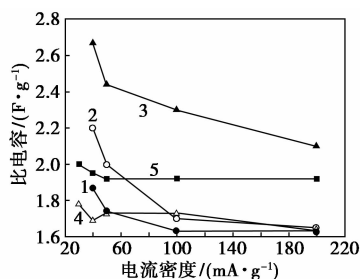
1—1#; 2—2#; 3—3#; 4—4#; 5—5#

图5 不同比例碳纳米管导电纸复合电极的充放电曲线



1—200 mA/g; 2—100 mA/g; 3—50 mA/g;
4—40 mA/g; 5—30 mA/g

图 6 5[#] 电极的电流密度充放电曲线

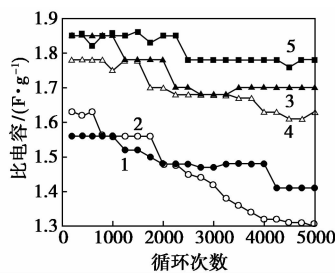


1—1[#]; 2—2[#]; 3—3[#]; 4—4[#]; 5—5[#]

图 7 不同电流密度下 5 种碳纳米管导电纸复合电极比电容的变化

碳纳米管的量有助于增加电容器的稳定性。

5 种不同复合碳纳米管导电纸电极在电流密度为 100 mA/g 下充放电测试的循环寿命曲线如图 8 所示。



1—1[#]; 2—2[#]; 3—3[#]; 4—4[#]; 5—5[#]

图 8 5 种不同比例碳纳米管导电纸复合电极的充放电循环寿命

由图 8 可以看出, 5[#] 电极在前面 3 000 次时, 比电容几乎没有下降, 经过 3 000 循环后, 虽然比电容有下降, 但可以保留电容的 95%; 1[#]、2[#] 电极随着循环次数的增加, 电容逐渐下降; 3[#]、4[#] 电极在 3 000 次以后稳定下来, 同时电容可以保持 85% 以上, 这一结果说明碳纳米管导电纸具有良好的循环稳定性, 同时增加碳纳米管的量有助于增加稳定性。

3[#] 电极在 40 mA/g 至 200 mA/g 电流密度下的

能量密度与功率密度关系如图 9 所示。

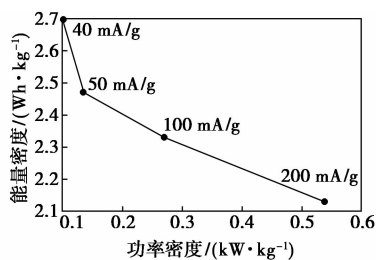


图 9 3[#] 碳纳米管复合导电纸电极能量密度与功率密度关系

其能量密度与功率密度计算公式为 $E = 1000CV^2/3600 \times 2^{[3]}$, 其中 V 为充电的最高电压, C 为单电极的比电容; $P = E/t$, 其中 t 是放电时间。通过计算在 200 mA/g 时, 能量密度为 2.15 Wh/kg, 功率密度达到 0.55 kW/kg。

3 结论

(1) 碳纳米管导电纸随着碳纳米管量的增加, 导电纸的导电性越来越好, 当 m (纸纤维) : m (CNTs) = 1:3 时, 表面电阻达到 4.7 Ω/sq, 表现出良好的导电性。

(2) m (纸纤维) : m (CNTs) = 1:1、1:2、1:3 时, 碳纳米管导电纸电极的循环伏安特性曲线趋近于矩形, 表现出优良的双电层特性, 其中当 m (纸纤维) : m (CNTs) = 1:1 时, 扫描速率为 10 mV/s, 比容量达到 7.5 F/g。

(3) 导电纸复合电极的恒流充放电曲线是一个趋近于等腰三角形, 表现出优良的稳定性, 同时还发, 随着碳纳米管的量增加, 当 m (纸纤维) : m (CNTs) = 1:3 时, 碳纳米管导电纸复合电极稳定性更好, 5 000 次循环可以保持 95% 的电容。 m (纸纤维) : m (CNTs) = 1:1 时, 导电纸电极在电流密度为 200 mA/g 时, 能量密度为 2.15 Wh/kg, 功率密度达到 0.55 kW/kg。

参考文献

[1] Yan J, Wang Q, Wei T, et al. Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(4): 157-164.
[2] Yu G, Xie X, Pan L, et al. Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors [J]. *Nano Energy*, 2013, 2(2): 213-234.
[3] Ghosh A, Lee Y H. Carbon-based electrochemical capacitors [J]. *Chem Sus Chem*, 2012, 5(3): 480-499.

1.2 竹纤维素的提取

取一定量的竹屑进行水洗,烘干。测得其纤维素、半纤维素、木质素的质量分数分别为 39.4%、19.5% 和 33.6%^[11]。在固液比为 1:20 的溶液中,加入 NaOH 使其 pH 为 11.5,加入竹屑,70℃ 恒温水浴下,加入 $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 2\%$ 水溶液,搅拌 2 h。相同条件下重复操作 1 次^[12]。水洗,抽滤干燥,粉碎,得到样品,测出其纤维素质量分数为 87%。

1.3 羧甲基纤维素钠的制备

在 250 mL 烧瓶中加入 5.0 g 的竹纤维和 80 mL 无水乙醇,加入 $\omega(\text{NaOH}) = 15\%$ 的水溶液 20 mL,30℃ 恒温水浴下搅拌 60 min,然后加入 5.0 g 氯乙酸钠,升温到 65℃,反应 2.5 h。反应完成后,用 $\varphi(\text{CH}_3\text{COOH}) = 90\%$ 的溶液调整体系 pH 为 7~8,抽滤,固体用 $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 80\%$ 乙醇洗涤多次,再用 $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 95\%$ 的乙醇洗涤 1 次,65℃ 下干燥 18 h,粉碎后得到 CMC 样品。

1.4 CMC 产品的分析检测

利用 Brook-field 型黏度计测定黏度^[13];利用酸碱滴定法测定取代度^[14]。

1.5 单因素实验

对制备 CMC 过程中的氢氧化钠与纤维素的质量比、碱化时间、乙醇与水的体积比、醚化剂与纤维素的质量比、醚化温度、醚化时间 6 个因素进行单因素实验。固定加入竹纤维 5.0 g,碱体积 20 mL,其他条件为 $m(\text{NaOH}):m(\text{纤维素}) = 0.6:1$,碱化时间

为 1.0 h、 $V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}):V(\text{H}_2\text{O}) = 4:1$, $m(\text{ClCH}_2\text{COONa}):m(\text{纤维素}) = 1:1$,醚化反应温度为 65℃,醚化时间为 2.5 h。以 DS 为指标,找出其随各变量的变化规律。

1.6 CMC 制备优化实验设计

1.6.1 影响 CMC 品质的关键因子

运用 Plackett-Burman (PB) 设计实验,从影响竹纤维制备 CMC 的因素中挑选出显著因子。从单因素实验结果可知,影响该反应的因素为:氢氧化钠与纤维素的质量比、碱化时间、乙醇和水的体积比、氯乙酸钠与纤维素的质量比、醚化温度和醚化时间。每个因素取 2 个水平:低水平用“-1”表示,高水平用“+1”表示,各因素水平取值如表 1 所示。采用 Minitab 软件设计 PB 实验,共 12 组,每组取 3 个重复^[15]。响应值为竹纤维 CMC 的取代度,自变量及其代号、编码和水平如表 1 所示。

表 1 Plackett-Burman (PB) 实验因素水平及编码

变量(因素)	代号	因素水平	
		-1	1
$m(\text{NaOH}):m(\text{纤维素})$	A	0.4	0.8
碱化时间/min	B	45	70
$V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}):V(\text{H}_2\text{O})$	C	3	5
$m(\text{ClCH}_2\text{COONa}):m(\text{纤维素})$	D	0.9	1.4
醚化温度/℃	E	50	75
醚化时间/h	F	1.5	3

(上接第 108 页)

- [4] Li X, Wei B. Supercapacitors based on nanostructured carbon[J]. Nano Energy, 2013, 2(2): 159-173.
- [5] Zhang Y, Feng H, Wu X, et al. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(11): 4889-4899.
- [6] Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(2): 797-828.
- [7] Snook G A, Kao P, Best A S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(1): 1-12.
- [8] Chen S M, Ramachandran R, Mani V, et al. Recent advancements in electrode materials for the high-performance electrochemical supercapacitors: A review[J]. Int J Electrochem Sci, 2014, 9: 4072-4085.
- [9] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.
- [10] 付昱, 孙立, 田春贵, 等. 炭/多壁碳纳米管复合材料的制备与超级电容性能[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(10): 2389-2394.
- [11] 刘忠言, 彭翔杰, 黄佳琦, 等. 碳纳米管在柔性储能器件中的应用进展[J]. 储能科学与技术, 2013, (5): 433-450.

- [12] Mundra R V, Wu X, Sauer J, et al. Nanotubes in biological applications[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2014, 28: 25-32.
- [13] de las Casas C, Li W. A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material[J]. Journal of Power Sources, 2012, 208: 74-85.
- [14] Liu X M, Zhang B, Ma P C, et al. Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries: A review[J]. Composites Science and Technology, 2012, 72(2): 121-144.
- [15] Niu Z, Zhou W, Chen J, et al. Compact-designed supercapacitors using free-standing single-walled carbon nanotube films[J]. Energy Environ Sci, 2011, 4(4): 1440-1446.
- [16] Pushparaj V L, Shaijumon M M, Kumar A, et al. Flexible energy storage devices based on nanocomposite paper[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2007, 104(34): 13574-13577.
- [17] Hu L, Choi J W, Yang Y, et al. Highly conductive paper for energy-storage devices[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2009, 106(51): 21490-21494.
- [18] Zheng G, Hu L, Wu H, et al. Paper supercapacitors by a solvent-free drawing method[J]. Energy Environ Sci, 2011, 4(9): 3368-3373. ■