

碳纳米管纸改性柔性锌锰电池研究

庞志鹏¹, 孙晓刚^{1,2*}, 付琦¹, 吴小勇¹, 程晓圆¹

(1. 南昌大学机电工程学院, 江西 南昌 330031;

2. 南昌大学(宜春)锂电及新能源汽车研究院, 江西 南昌 330031)

摘要:以纸纤维为基体,以碳纳米管为导电剂,采用普通造纸工艺将两者复合制备出具有一定强度和柔韧性的碳纳米管纸。采用X射线衍射、扫描电子显微镜、四探针电阻仪对样品进行表征。结果表明,当碳纳米管与纸纤维以质量比1:1掺杂时,碳纳米管纸代替石墨片作为锌锰电池集流体,锌锰电池放电能力提高64%,采用石墨化碳纳米管纸时,锌锰电池放电能力提高100%,达到15 mA·h。随着碳纳米管含量增加,锌锰电池放电能力也随之提高。

关键词:柔性锌锰电池;碳纳米管;碳纳米管纸;集流体

中图分类号:TM911.14;TQ127.11

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)04-0112-04

Modification of flexible zinc-manganese battery with CNT paper

PANG Zhi-peng¹, SUN Xiao-gang^{1,2*}, FU Qi¹, WU Xiao-yong¹, CHENG Xiao-yuan¹

(1. School of Mechantronics Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China;

2. Institute of Lithium Energy, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: A kind of strong but highly flexible CNT paper is prepared by traditional paper-making process with pulp fibers as carriers and CNTs as conductive agent, which is used to improve the discharge property of zinc-manganese battery. The obtained products are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and four-point probes (4PP). The results show that the discharge performance of zinc-manganese battery is increased by 64% when the CNT paper with 1:1 mass ratio of pulp fibers and CNTs is employed to replace the graphite as current collector. More importantly, when zinc-manganese battery is modified by the graphitized CNT paper, the discharge capacity is improved by 100% and can reach 15 mA·h. Increasing the content of CNT paper leads to the increase of discharge capacity of zinc-manganese battery.

Key words: flexible zinc manganese battery; carbon nanotubes; CNT paper; current collector

随着电子时代的到来,越来越多需要大电流连续放电和高能量的电子产品进入市场,如照相机、闪光灯、计算器、电动玩具等产品^[1]。锌锰电池因其结构设计合理,可大规模生产,并具有优良的电化学性能和较高的性价比,占据着巨大的电池市场。然而随着人们需求的增加,一般的碱性锌锰电池很难满足电子产品的能量要求。由于锌锰电池具有标准的尺寸规格,现有结构下难以增加其活性材料的质量,这就需要充分提高活性材料的利用率,以输出更多能量。而集流体作为正极材料的载体,其作用对于正极材料性能的发挥也起到至关重要的作用^[2]。

碳纳米管^[3](CNTs)作为一种纳米材料,具有优秀的物理、化学和机械性能^[4-8],由于其优秀的导电性能,在锂离子电池中掺杂碳纳米管可以显著提高其容量和循环性能^[9-10]。近期研究表明,碳纳米管复合材料作为锂离子电池集流体时可以表现出优秀的性能^[11-12],同时,将碳纳米管与纸纤维复合制成导电复合材料,可以表现出良好的电化学性能^[13-15]。

利用新型工艺方法,笔者研制出一种具有强度和韧性的复合碳纳米管纸,并利用碳纳米管纸(CNT

paper)代替石墨(Graphite)作为锌锰电池正极集流体。采用X射线衍射、扫描电子显微镜、四探针电阻仪对碳纳米管纸进行表征。

1 实验

1.1 原料及仪器

碳纳米管(CNTs),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;磷酸三丁酯;再生纸纸浆;TNWDIS型纳米材料分散剂;电解二氧化锰;石墨片;超导乙炔炭黑;锌片;纸浆;去离子水;塑料膜;浆层纸。

超声清洗器KQ-3200,江苏昆山市超声仪器有限公司生产;鼓风机干燥箱,北京市永光明医疗仪器厂生产;星球式球磨机,长沙天创粉末技术有限公司生产;FM300实验室高剪切分散乳化机,上海弗鲁克公司生产;HIGH MULTI 5000多功能烧结炉,日本富士电波株式会社生产;CT-3008W-5V5mA-S4高精度电池性能测试系统,深圳市新威尔电子有限公司生产。

1.2 碳纳米管纸的制备

(1)碳纳米管石墨化。将碳纳米管研磨成细小

收稿日期:2014-11-05

基金项目:国家自然科学基金(60661001);江西省科技厅科研项目(2012ZBBE50012,20142BBE50071);江西省教育厅资助项目(KJLD13006)

作者简介:庞志鹏(1991-),男,硕士生,主要从事碳纳米管及其复合材料研究,woshipzpeng@163.com;孙晓刚(1957-),男,本科,教授,主要从事碳纳米管制备和碳纳米管应用研究,通讯联系人,xiaogangsun@163.com。

的粉末,放入球磨罐中以 250 r/min 转速在行星球磨机中球磨 2 h,取一定量碳纳米管放入石墨罐,置于艾奇逊炉升温至 2 800℃ 以上进行石墨化处理,得到高结晶度石墨化碳纳米管。

(2)碳纳米管的分散。取一定量 TNWDIS 型纳米材料分散剂溶于一定量蒸馏水中超声 2 h,加入一定量碳纳米管超声 2 h,采用 4 000 r/min 高速剪切分散 2 h 后制得碳纳米管分散液。

(3)碳纳米管纸的制备。取一定量纸纤维置于蒸馏水中,采用 4 000 r/min 高速剪切分散 2 h,得到均匀的纸纤维悬浊液。将碳纳米管分散液缓慢倒入纸纤维悬浊液中,高速剪切 2 h 后采用真空抽滤法得到碳纳米管纸,烘干轧制。

1.3 柔性锌锰电池的制备

取适量二氧化锰,加入适量导电剂,以电解液润湿后,研磨成正极浆料。将正极浆料均匀地涂覆于浆层纸,60℃ 烘干 8 h,制得二氧化锰极片。将二氧化锰极片、石墨片、碳纳米管纸、锌片裁剪成适当大小,按照碳纳米管导电纸(石墨片)、二氧化锰极片、锌片的顺序组装成电池,压紧后真空封装制成柔性软包电池,进行电池测试。

1.4 表征方法

采用环境扫描电子显微镜 FEI Quanta 200、高分辨率透射电子显微镜 JEM-2100 观察样品形貌;利用 XRD DI SYSTEM 型多功能 X-射线衍射仪表征样品相与相结构;采用 St2258C 型多功能数字式四探针测试仪表征材料表面电阻及体积电阻率。

2 结果与讨论

2.1 CNT 纸作为集流体改性电池放电影响

2.1.1 不同集流体电阻表征

采用相同制作工艺,按质量比 1:1 将不同导电剂与纸纤维复合制成导电纸,制得炭黑纸、CNT 纸、

石墨化 CNT 纸,以石墨片作为对比,采用四探针电阻仪表征其电阻,如表 1 所示。

表 1 不同集流体的电阻

| 序号 | 导电剂 | 质量分数/ % | 厚度/ mm | 表面电阻/ ($\Omega \cdot \square^{-1}$) | 体积电阻率/ ($\Omega \cdot \text{cm}$) |
|----|---------|------------|-----------|------------------------------------------|----------------------------------------|
| 1 | 石墨片 | 100 | 0.92 | 0.064 | 0.07 |
| 2 | 炭黑 | 50 | 0.92 | 18.8 | 1.73 |
| 3 | CNT | 50 | 0.92 | 22.3 | 2.42 |
| 4 | 石墨化 CNT | 50 | 0.92 | 6.07 | 0.66 |

由表 1 可以看出,集流体的电阻率从低到高依次为石墨片、石墨化 CNT 纸、炭黑纸、CNT 纸。其中石墨片的体积电阻率最小,为 0.07 $\Omega \cdot \text{cm}$,而 CNT 纸体积电阻率最大,为 2.42 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

2.1.2 不同集流体 SEM 表征

石墨片、炭黑纸、CNT 纸、石墨化 CNT 纸的 SEM 图如图 1 所示。

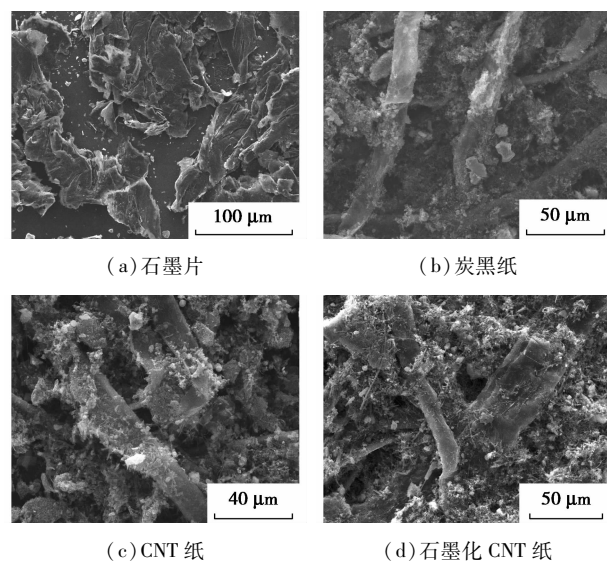


图 1 不同集流体的 SEM 图

(上接第 111 页)

- [2] 樊秀菊,朱建华,宋海峰,等.原油中氯的危害、来源分布及分布规律研究[J].现代化工,2009,1(增刊):340-343.
- [3] 史军歌,杨得凤,韩江华.石脑油中有机氯化物的形态及含量分析方法研究[J].石油炼制与化工,2013,44(8):85-89.
- [4] 南国枝,范维玉.石脑油中氯化物的分析[J].实验室研究与探索,2009,28(12):40-42.
- [5] 韩磊,刘小辉.炼油生产中有机氯的检测与控制[J].腐蚀与防护,2011,32(3):227-230.
- [6] 段永锋,彭松梓,于凤昌,等.石脑油中有机氯的危害与脱除进展[J].石油化工腐蚀与防护,2011,28(2):1-3.
- [7] 刘文举,万东锦.石脑油中有机氯的脱除[J].应用化学,2011,28(增刊):45-48.
- [8] 李敬岩,南国枝,范维玉,等.改性活性炭对石脑油中有机氯的

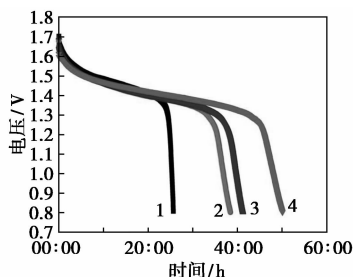
吸附性能研究[J].石油炼制与化工,2009,40(6):61-64.

- [9] 李立清,石瑞,顾庆伟,等.改性活性炭吸附二氯乙烷性能[J].中南大学学报,2013,44(4):1071-1077.
- [10] 樊秀菊,朱建华,武本成,等.1,2-二氯苯在吸附剂 N 上的吸附热力学和动力学[J].化工学报,2011,62(11):3179-3185.
- [11] 李超.石脑油非加氢脱氯脱氯工艺研究[D].上海:华东理工大学,2011.
- [12] Wu P, Komatsu T, Yashima T, et al. Selective formation of *p*-Xylene with disproportionation of toluene over MCM-22 catalysis[J]. Micropor Mesopor Mater, 1998, 22:343-356.
- [13] 刘中清,王一萌,傅军,等.静态水热晶化法高效合成 MCM-22 分子筛[J].催化学报,2002,23(5):439-442.
- [14] Nollet H, Roels M, Lutgen P, et al. Removal of PCBs from wastewater using fly ash[J]. Chemosphere, 2003, 53(6):655-665. ■

由图 1(a)可以看出,石墨片的结构为层片状结构,其结构致密紧凑,是一种良好的导电载体。由图 1(b)可以看出,炭黑纸中的炭黑为球状颗粒,组成短程的链状,炭黑颗粒填充在纸纤维之间,存在一定团聚状况。由图 1(c)可以看出,CNTs 均匀附着缠绕于纸纤维之间,形成良好的三维网络,存在较多微孔。由图 1(d)可以看出,石墨化的 CNTs 纯度更高,杂质更少,网络结构明显。

2.1.3 采用不同集流体的电池放电性能

分别以 CNT 纸、石墨化 CNT 纸、炭黑纸、石墨片作为集流体制作柔性锌锰电池,以 0.8 V 为截止电压,以 0.3 mA 恒流放电,得到的放电曲线如图 2 所示。



1—石墨片;2—炭黑纸;3—CNT 纸;4—石墨化 CNT 纸

图 2 不同集流体在 0.3 mA 下放电性能

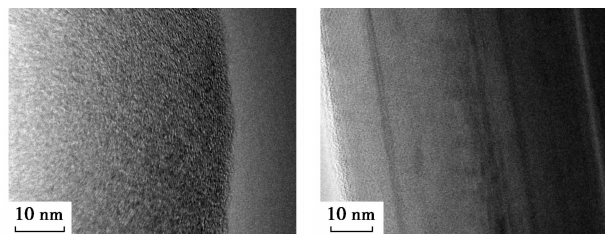
从图 2 可以看出,石墨、炭黑纸、CNT 纸、石墨化 CNT 纸放电时间依次为 25、38、41、50 h,均在 1.5 V 存在放电平台。传统的采用石墨作为集流体的电池放电时间仅为 25 h,放电平台较短,放电容量仅为 7.5 mA·h;采用炭黑纸作为集流体后,其放电能力提高至 38 h;采用 CNT 纸作为集流体后,其放电能力大幅提高至 41 h,容量较石墨片提高 64%;石墨化 CNT 纸比 CNT 纸放电时间又提高 18%,放电时间达到 50 h,容量达到 15 mA·h。

在相同质量正极活性材料情况下,导电纸为集流体的电池放电容量远远高于以石墨为集流体的电池。说明以导电纸作为集流体可以提高活性物质的利用率。集流体的电阻越小,电子汇集在集流体之后的损失越小,其放电容量应该相应越大,然而石墨片的电阻远远小于导电纸的电阻,导电纸的放电容量却大于石墨片的放电容量,表明导电纸将电池活性物质产生的电流汇集起来的能力更强。由于石墨片表面光滑而正极极片表面粒度较为明显,这就导致石墨片无法与活性物质良好接触,而导电纸作为纸纤维与粉体的复合结构,与活性物质亲和性更好,两者界面电阻大大降低,增加了电子通道,使得电子

能够容易地汇集到集流体上。另外,导电纸以纸纤维为基体,其吸液能力尤为显著,在电池中可以储存更多的电解液以保证反应的完全进行。此外,碳纳米管的密度远远低于石墨密度,碳纳米管纸作为集流体能明显提高电池的质量能量密度。

对比 CNT 纸和炭黑纸,炭黑纸的体积电阻率为 $1.72 \Omega \cdot \text{cm}$,而 CNT 纸的体积电阻率为 $2.42 \Omega \cdot \text{cm}$,炭黑纸的电阻小于 CNT 纸,CNT 纸作为集流体的放电能力却略高于炭黑纸,这是由于碳纳米管为一维纳米材料,其电阻接近超导体,长径比大,碳纳米管均匀地分散后可以形成巨大的三维导电网络,三维导电网络中有大量电子转移通道,加快电子和离子的转移。在相同的电位差下,更多的电子可以迅速地汇集至集流体,由于电子的利用率得到提升,电池的放电容量也大幅增加。球状的炭黑虽然可以吸附于纸纤维表面,但是炭黑颗粒之间接触多为面接触,很难有效地连接成网络,所以炭黑纸中电子通道有限,表现为其放电容量低于碳纳米管纸。另外碳纳米管的吸液能力较强,在三维导电网络中可以储存大量的电解液,随着反应的进行,电解液缓慢而持续地释放使得反应可以稳定的进行,稳定的反应避免了电池中部分反应不平衡形成的蚀点,均衡稳定的反应、充足的电解液促使碳纳米管纸作为集流体时表现出优越的放电性能。

对比 CNT 纸和石墨化 CNT 纸,石墨化 CNT 纸作为集流体时,其放电容量可以提高 18%。这是由于在经过石墨化改性后,CNT 纸电导率增大,体积电阻率由 $2.42 \Omega \cdot \text{cm}$ 降低到 $0.66 \Omega \cdot \text{cm}$ 。2 800℃ 石墨化处理后,碳纳米管中的杂质蒸发^[16],其纯度由 97.2% 提高至 99.9%。在高温石墨化处理后,碳纳米管的原子得到重新排列,碳纳米管结晶度达到 97%,具有完美的石墨结构,原子更加规整致密,电子转移顺畅,电阻率降低,如图 3 所示。制作成集流体后,石墨化 CNT 纸与活性材料具有大量的接触点,电子迅速的汇集在集流体上,并在晶体结构完美的碳纳米管上迅速迁移,由于增加了电子通道并减



(a) 未石墨化 CNTs

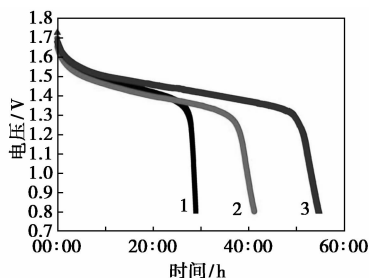
(b) 石墨化 CNTs

图 3 石墨化前后 CNTs 的 HRTEM 图

少了电子损耗,所以活性物质的利用率得到提升,锌锰电池放电性能得到提升。

2.2 集流体中 CNTs 质量分数对电池放电影响

制作 CNTs 质量占 CNT 纸质量分别为 1/3、1/2、2/3 的样品作为柔性锌锰电池的集流体,以 0.8 V 作为截止电压,以 0.3 mA 恒流放电,得到放电曲线,如图 4 所示。



1— $\omega(\text{CNTs})$ 为 1/3;2— $\omega(\text{CNTs})$ 为 1/2;3— $\omega(\text{CNTs})$ 为 2/3

图 4 不同 CNTs 质量分数的 CNT 纸作集流体的放电性能

从图 4 可以看出,CNT 纸中 CNTs 质量分数分别为 1/3、1/2、2/3 时,其放电时间为 29、41、54 h。在正极活性物质质量相同的情况下,电池放电时间同集流体中碳纳米管的质量分数成正相关关系,当 CNTs 质量分数从 1/3 提高至 1/2 时,电池容量提升 41.3%;CNTs 质量分数从 1/3 提升至 2/3 时,电池容量提高 86.2%,电池容量可以达到 16.2 mA·h。

当集流体中 CNTs 质量分数增加时,集流体的电阻会大幅下降,导电通道增加,电池内部电子迁移更顺畅,化学反应过程更加完全,活性物质利用率提高。实验证明,在不增加活性物质质量的条件下,CNT 纸作为集流体可以提高电池的利用效率,通过增加 CNTs 的质量分数可以减少电池内部损耗,使未释放的能量最大程度的释放出来,从而增加电池放电时间。这种方法为锌锰电池容量的提高提供了新的思路。

3 结论

在正极活性材料质量相同的条件下,采用 CNTs 质量分数为 1/2 的 CNT 纸代替石墨片作为柔性锌锰电池集流体,电池的放电时间、容量、放电平台都得到明显提高,特别是采用石墨化 CNT 纸作为集流体时,其放电时间较石墨片提高 100%,放电时间从 25 h 提高到 50 h,容量达到 15 mA·h。

电池的放电时间与 CNT 纸中碳纳米管的质量分数成正相关关系,当碳纳米管质量分数增加时,电

池可以释放出更多的能量,当碳纳米管质量分数从 1/3 提升至 2/3 时,电池容量提高 86.2%,电池容量达到 16.2 mA·h。说明集流体中碳纳米管的质量分数是决定电池放电容量的主要原因。

参考文献

- [1] Nan J, Han D, Cui M, *et al.* Recycling spent zinc manganese dioxide batteries through synthesizing Zn-Mn ferrite magnetic materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 133(1): 257-261.
- [2] Zhang S S, Jow T R. Aluminum corrosion in electrolyte of Li-ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 109(2): 458-464.
- [3] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354: 56-58.
- [4] Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. *Physical properties of carbon nanotubes*[M]. London: Imperial College Press, 1998.
- [5] Falvo M R, Clary G J, Taylor R M, *et al.* Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain[J]. *Nature*, 1997, 389(6651): 582-584.
- [6] Ebbesen T W, Lezec H J, Hiura H, *et al.* Electrical conductivity of individual carbon nanotubes[J]. *Nature*, 1996, 382(6586): 54-56.
- [7] Saito Y, Uemura S. Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources[J]. *Carbon*, 2000, 38(2): 169-182.
- [8] Baughman R H, Cui C, Zakhidov A A, *et al.* Carbon nanotube actuators[J]. *Science*, 1999, 284(5418): 1340-1344.
- [9] Morris R S, Dixon B G, Gennett T, *et al.* High-energy, rechargeable Li-ion battery based on carbon nanotube technology[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 138(1): 277-280.
- [10] 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.
- [11] Hu Y, Li X, Wang J, *et al.* Free-standing graphene-carbon nanotube hybrid papers used as current collector and binder free anodes for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 237(Complete): 41-46.
- [12] Zhong C W, Hu J W, Tun Z B, *et al.* Performance of lithium ion batteries using a carbon nanotube film as a cathode current collector[J]. *Carbon*, 2015, 81: 852.
- [13] Anderson R E, Guan J, Ricard M, *et al.* Multifunctional single-walled carbon nanotube-cellulose composite paper[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(12): 2400-2407.
- [14] Yoon S H, Jin H J, Kook M C, *et al.* Electrically conductive bacterial cellulose by incorporation of carbon nanotubes[J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(4): 1280-1284.
- [15] Oya T, Ogino T. Production of electrically conductive paper by adding carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2008, 46(1): 169-171.
- [16] Mattia D, Rossi M P, Kim B M, *et al.* Effect of graphitization on the wettability and electrical conductivity of CVD-carbon nanotubes and films[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(20): 9850-9855. ■