

碳纳米管的功能化及其电化学性能

米红宇^{1,3} 张校刚^{*2} 吕新美³ 王兴磊³

(¹西安交通大学理学院, 西安 710049)

(²南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

(³新疆大学应用化学所, 乌鲁木齐 830046)

关键词: 功能化; 碳纳米管; 比电容

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)01-0159-05

Functionalization and Electrochemical Performance of Carbon Nanotubes

MI Hong-Yu^{1,3} ZHANG Xiao-Gang^{*2} LU Xin-Mei³ WANG Xin-Lei³

(¹College of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

(²College of Materials Science & Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

(³Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046)

Abstract: Carbon nanotubes with arylsulfonic acid groups were prepared using azobisisobutyronitrile as an initiator via the surface modification of carbon nanotubes by aminobenzenesulfonic acid in fuming sulfuric acid. The electrochemical performances of the functional multi-wall carbon nanotubes used as active electrode materials were tested with cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge. The results show that the functional multi-wall carbon nanotubes electrodes exhibit larger capacitance. The specific capacitance has been enhanced up to $50 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at 3 mA discharging compared to that of carbon nanotubes coped with fuming sulfuric acid ($22 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at 3 mA) and carbon nanotubes without treatment ($15 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at 3 mA).

Key words: functionalization; carbon nanotubes; specific capacitance

超级电容器作为一种新型的储能元件,以其快速储存、释放能量等优点,近年来成为各国科研工作的研究重点和焦点^[1-3],并在数据记忆存储系统、便携式仪器设备、后备电源、通讯设备、计算机、燃料电池、电动车混合电源等许多领域都有广泛的应用前景^[4]。目前,超级电容器用的电极材料主要有:(1)碳材料;(2)金属氧化物和(3)导电聚合物。自Iijima等^[5]发现碳纳米管(CNTs)以来,碳纳米管(CNTs)以其窄孔径分布、高的有效比表面积、良好的导电性能、良好的力学性能、优良的化学稳定性和

较好的热稳定性以及成本较低等优点^[6-8],成为超级电容器的理想电极材料,由碳纳米管(CNTs)组装的超级电容器是基于碳电极/电解液界面电荷分离所产生的双电层电容^[9]。

碳纳米管(CNTs)是由成千上万个处于芳香不定域系统中的碳原子组成的大分子,具有类似石墨的层状结构,可大致分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管两类,它们几乎不溶于任何溶剂,且在溶液中易聚集成束,妨碍了对其进行分子水平研究及操作应用,也难于将它们导电聚合物中均匀分散,大大

收稿日期:2006-06-27。收修改稿日期:2006-10-25。

国家自然科学基金资助项目(No.20403014)。

*通讯联系人。E-mail:azhangxg@163.com

第一作者:米红宇,女,37岁,在读博士,讲师;研究方向:电化学电容器。

限制了碳纳米管在各方面的应用^[10-12]。因此,对碳纳米管(CNTs)进行修饰和功能化,使其与其它化学实体结合,构建具有独特功能和应用的纳米结构成为碳纳米管(CNTs)走向实用的一个关键性的问题。

目前,有关功能化碳纳米管(CNTs)的研究报道中,采用的方法较多,主要有共价功能化,如碳纳米管(CNTs)的酸氧化,氟化^[13]和溴化^[14]等,可增加碳纳米管(CNTs)的水溶性;非共价功能化,如聚合物功能化^[15],淀粉功能化^[16],环糊精功能化^[17]等。Hudson等^[18]报道了用胺基苯磺酸修饰的碳纳米管的合成,并采用热重、拉曼光谱、X射线光电子能谱等对功能化的碳纳米管进行了表征。Zhou等^[19]按同样方法制备功能化的碳纳米管并合成了高比电容的碳纳米管基聚吡咯,其中有关功能化碳纳米管的表征结果与Hudson报道的一致。在上述报道中,对功能化碳纳米管未进行较为详细的电化学电容行为的研究。基于以上原因,本文按文献方法对碳纳米管进行功能化的表面修饰,得到能长时间均匀分散于极性溶剂中的碳纳米管。研究了样品在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 电解质中,电位区间为 $-0.2\sim 0.8\text{ V}$ (vs SCE)时的循环伏安、恒流充放电等电化学行为。测试结果表明,碳纳米管功能化后,其电化学比电容有了较大幅度的提高。

1 实验部分

1.1 主要原料

无水对胺基苯磺酸,分析纯,天津市博迪化工有限公司;亚硝酸钠,分析纯,上海试剂一厂;*N,N'*-偶氮二异丁腈,分析纯,上海试剂四厂;碳纳米管,管径 $10\sim 20\text{ nm}$,由深圳市纳米港公司提供。浓盐酸、发烟硫酸(20% SO_3),均为分析纯,上海振兴化工二厂有限公司。

1.2 碳纳米管的功能化

纳米管的功能化:参照文献^[18],将提纯后的纳米管(50 mg)置于发烟硫酸(50 mL, 20% SO_3)中,室温搅拌 5 h。然后依次加入亚硝酸钠(1.16 g),对胺基苯磺酸(2.14 g),*N,N'*-偶氮二异丁腈(0.14 g),在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 2 h。最后,将悬浮液小心倾入蒸馏水中,过滤,用蒸馏水和丙酮洗涤,真空干燥,得到对胺基苯磺酸修饰的碳纳米管(样品 S1)。碳纳米管的功能化过程示意图于图 1。

纳米管的发烟硫酸处理:将碳纳米管(1 g)放入

发烟硫酸(200 mL)中,在室温下超声 30 min 后,室温搅拌 5 h,然后稀释过滤,分别用蒸馏水、乙醇洗至 pH 值为 6~7,滤饼在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱干燥 24 h,得到发烟硫酸纯化的碳纳米管(样品 S2)。

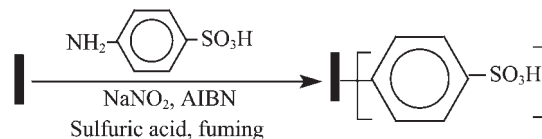


图 1 碳纳米管的功能化

Fig.1 Functionalization of CNTs

1.3 功能化碳纳米管电极的制备

电极的制备:将功能化的碳纳米管 3 mg、乙炔黑 0.5 mg 及粘结剂聚四氟乙烯 1.5 mg 配成糊状浆液。均匀地涂于干净的石墨电极上,在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 3 h,制成工作电极。

为进行电化学性能对比,分别以发烟硫酸处理后的碳纳米管和未经处理的碳纳米管为活性物质,制备工作电极。

1.4 功能化纳米管电化学测试

以碳纳米管电极为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为对电极组成三电极体系。电解质溶液为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液。用CHI660 电化学工作站进行循环伏安法和恒电流充放电性能测试,电位范围 $-0.2\sim 0.8\text{ V}$ 。电极材料的比电容(C_m)根据测得的恒电流放电曲线进行计算,计算公式为:

$$C_m = \frac{Q}{\Delta V \times m} = \frac{I \times t}{\Delta V \times m}$$

其中, I , t , ΔV 和 m 分别为电流密度($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$),放电时间(s),电位区间(1 V)和活性物质的质量(mg)。

2 结果与讨论

2.1 样品的红外分析

图 2 为对胺基苯磺酸修饰的碳纳米管。在谱图中,苯环的特征吸收峰出现在 1647 、 1549 和 1463 cm^{-1} ,它们对应于苯环骨架振动峰,而 2925 cm^{-1} 处对应于苯环上的C-H吸收峰。磺酸根($-\text{SO}_3\text{H}$)的特征吸收峰主要在 1087 cm^{-1} 和 672 cm^{-1} 处,其中 1085 cm^{-1} 为S=O伸缩振动特征吸收峰, 672 cm^{-1} 对应于S-O基团的伸缩振动吸收峰。而谱图中 $3200\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 未出现较强的 $-\text{NH}_2$ 吸收峰,因此认为碳纳米管经过修饰后,表面存在的是苯磺酸基团,故其亲水性大大提高,这一点在分散性实验得到体现。

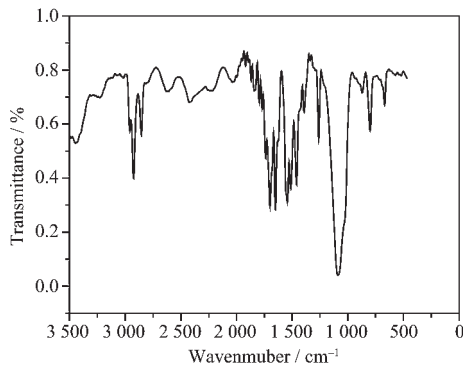
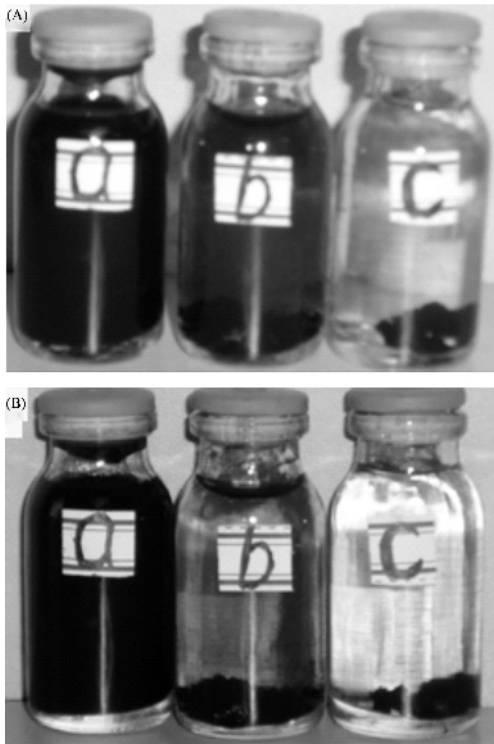


图 2 样品 S1 的红外谱图

Fig.2 FTIR spectrum of the sample S1

2.2 样品的分散性分析

用 8 mL 蒸馏水分别对 0.5 mg 样品 S1、样品 S2 和样品 S0(未处理的碳纳米管)进行超声分散试验,图 3(A)、(B)显示了样品静置时间为 3 h 和 72 h 的分散结果。由于碳纳米管在溶剂中悬浮数量不同而造成溶液颜色的差异。可以看到,在图 3(A)中,a 溶液的颜色最深,b 溶液较深,c 溶液最浅。通过 72 h 时间放置后,如图 3(B)所示,a 溶液的颜色几乎没有变化,b 溶液颜色变浅,c 溶液颜色最浅。这说明未处理的碳纳米管分散性最差,用发烟硫酸处理的较



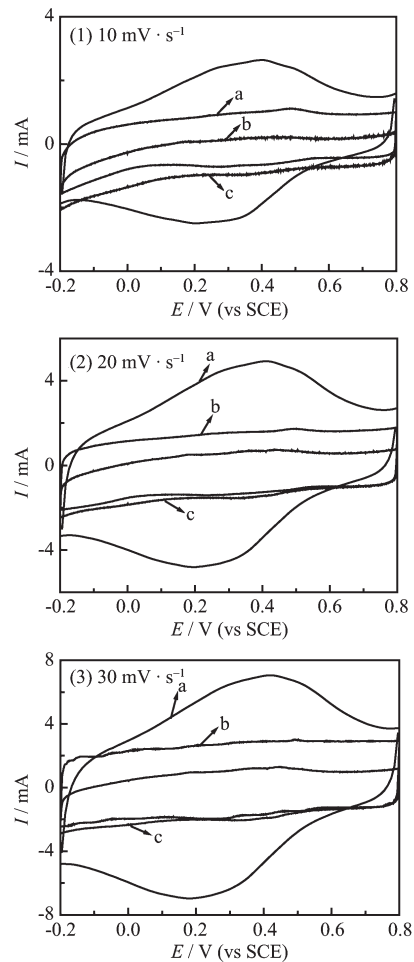
(a) sample S1 (b) sample S2 (c) sample S0

图 3 样品在蒸馏水中放置(A) 3 h 和(B) 72 h 的分散性
Fig.3 Dispersion of samples in distilled water for (A) 3 h and (B) 72 h

差,用对胺基苯磺酸修饰的碳纳米管几乎看不出有沉降,这也进一步说明碳纳米管经过对胺基苯磺酸修饰后,表面接上了苯磺酸基团,因此,它的亲水性大大提高,能够在蒸馏水中长期处于分散状态。

2.3 样品的循环伏安测试

图 4 为样品 S1、样品 S2 和样品 S0 在不同扫描速度下的循环伏安图,电位范围: -0.2~0.8 V,扫描速度分别是 10,20 和 30 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。由图可见,经过发烟硫酸处理的碳纳米管(曲线 b)和未处理的碳纳米管(曲线 c)没有明显的氧化还原峰出现,近似呈矩形,且曲线 b 更加规整,与文献^[20]中酸处理的碳纳米管的循环伏安曲线相似。根据碳基电容器的储能原理,在电极的工作电势窗内,理想的碳基超电容的循环伏安曲线应该呈现标准的对称矩形曲线。因此,认为曲线 b 更接近理想的双电层电容器行为。而循环曲线 c 与 b 相比,有较大的差别,它在类矩



(a) sample S1; (b) sample S2; (c) sample S0

图 4 几种不同活性电极在不同扫速下的循环伏安曲线
Fig.4 Cyclic voltammograms for several different active materials at various sweep rates

形的基础上出现了一对明显的氧化还原峰 (0.4 V/0.2 V), 表明功能化碳纳米管的电容一部分来自双电层电容, 另一部分来自以氧化还原机制产生的法拉第准电容。其中的法拉第准电容可能是用对氨基苯磺酸修饰碳纳米管的结果。另外, 从图中可以看出, 随着扫描速度的增大, 样品的峰电流明显增大, 但形状变化较小, 说明这些样品的电化学稳定性良好。通过对比, 发现图 4 中的循环曲线 a 峰电流最大, 曲线 b 的峰电流次之, 曲线 c 的峰电流最小, 这与表面不同官能团的化学氧化性及不同方法得到的碳纳米管的内阻^[21]有关。

2.4 样品的充放电测试

对氨基苯磺酸修饰的碳纳米管(S1)、发烟硫酸处理的碳纳米管(S2)和未处理的碳纳米管(S0)为活性电极材料的充放电曲线见图 5。曲线 b 和 c 的充电曲线和放电曲线比较对称, 并且电势随时间呈线性变化。而曲线 a 则呈类三角形形状, 电势为 0.4 V 和 0.2 V 处的变化对应于循环伏安曲线在 0.4 V/0.2 V 的氧化还原, 说明充放电曲线与循环伏安曲线相吻合。由放电曲线和电极活性物质的质量计算出各电极的比电容, 所得结果如表 1。

由下表可以看出, 发烟硫酸处理的碳纳米管(S2)电极的比电容高于未处理的碳纳米管(S0)电极的比电容。这是由于对碳纳米管纯化后, 碳颗粒去

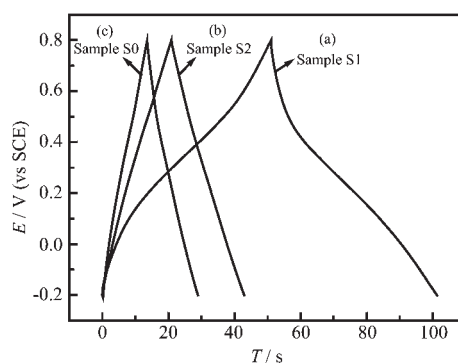


图 5 几种不同活性电极的充放电曲线

Fig.5 Charge/discharge curves for several different active materials

除而产生新孔并增加了表面粗糙度, 从而使碳纳米管的表面积和孔隙率增加, 硫酸电解液可以被吸附在这些孔隙中和碳纳米管表面, 因此, 提高了碳纳米管的利用率。而氨基苯磺酸修饰的碳纳米管(S1)电极相对于发烟硫酸处理的碳纳米管, 比电容有了较大幅度的提高。原因可能是碳纳米管被修饰后, 表面形成的苯磺酸基团亲水性很好, 增加了吸附电解质($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$)离子的能力, 以及碳纳米管表面的这些官能团, 在电解质溶液中进行氧化还原反应产生法拉第准电容, 从而提高了电极的比容量^[21,22]。

表 1 几种不同活性电极的比电容比较

Table 1 Specific capacitance of different electrodes

Electrode	Capacitance / mF	Active material / g	Specific capacitance / ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)
S1	150	0.003	50
S2	66	0.003	22
S0	45	0.003	15

3 结 论

通过对 10~20 nm 的碳纳米管表面进行对氨基苯磺酸的修饰, 获得了分散性优良的功能性碳纳米管。实验表明, 对氨基苯磺酸基化的碳纳米管电极的比电容达 $50 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 比经过发烟硫酸处理的碳纳米管 ($22 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$) 的比电容高 56%, 比未处理的碳纳米管 ($15 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$) 的比电容高 70%。因此, 通过对碳纳米管功能化来提高其电容量是一个有效的方法。

参考文献:

[1] Kotz R, Carlen M. *Electrochim. Acta*, **2000**, **45**:2483~2498

- [2] Zheng J P, Jow T R. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**(1):L6~L8
 [3] Venkat S J. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, **146**(5):1650~1658
 [4] WANG Gui-Xin (王贵欣), QU Mei-Zhen (瞿美臻), CHEN Li (陈利). *Huaxue Tongbao(Chemistry)*, **2004**, **3**:185~197
 [5] Iijima S, Ichihashi T. *Nature*, **1993**, **363**:603~607
 [6] Kaneto K, Tsuruta M, Sakai G, et al. *Synth. Met.*, **1999**, **103** (1~3):2543~2546
 [7] Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. *Science*, **1997**, **277** (26):1971~1975
 [8] WANG Yang-Yong (王杨勇), JIN Xin-Li (井新利), QIANG Jun-Feng (强军锋). *Fuhe Cailiao Xuebao(Acta Materiae Compositae Sinica)*, **2004**, **21**(3):38~43
 [9] Gamby J, Taberna P L, Simon P, et al. *J. Power Sources*, **2001**, **101**(1):109~116

- [10] YANG Hong-Sheng (杨红生), ZHOU Xiao(周 啸), ZHANG Qing-Wu(张庆武). *Gaofenzi Xuebao(Acta Polymerica Sinica)*, **2004**,**(5)**:766~769
- [11] WU Xiao-Li (吴小利), YUE Tao(岳 涛), LU Rong-Rong (陆荣荣), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(4):546~550
- [12] XIAO Su-Fang(肖素芳), WANG Zong-Hua(王宗花), LUO Guo-An(罗国安). *Fenxi Huaxue(Chinese Journal of Analytical Chemistry)*, **2005**,**33**(2):261~266
- [13] Mickelson E T, Huffman C B, Rinzler A G, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**,**296**:188~194
- [14] Unger E, Graham A, Kreup F, et al. *Curr. Appl. Phys.*, **2002**, **2**:107~111
- [15] Wang J, Musameh M, Lin Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125** (9):2408~2409
- [16] Star A, Steuerman D W, Heath J R, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,**41**:2508~2512
- [17] WANG Zong-Hua(王宗花), LUO Guo-An(罗国安), XIAO SU-Fang(肖素芳), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.)*, **2003**,**24**(5):811~813
- [18] Hudson J L, Casavant M J, Tour J M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**120**:11158~11159
- [19] Zhou C F, Kumar S. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**:1997~2002
- [20] WANG Xiao-Feng (王晓峰). *Dianyuan Jishu (Chin. J. Power Sources)*, **2005**,**29**(1):27~30
- [21] ZHU Xiu-Feng(朱修锋), WANG Jun(王 君), JING Xiao-Yan(景晓燕), et al. *Huagong Xinxing Cailiao(Chinese New Type Chemical Materials)*, **2002**,**30**(4):5~8
- [22] MA Ren-Zhi(马仁志), WEI Bing-Qing(魏秉庆), XU Cai-Lu (徐才录), et al. *Qinghua Daxue Xuebao(Journal of Tsinghua University)*, **2000**,**40**(8):7~10