

文章编号:1673-9981(2008)03-0169-04

## 碳纳米管超级电容器的研究进展\*

陈列春, 张海燕, 贺春华, 谢 慰

(广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510006)

**摘 要:**综述了碳纳米管超级电容器的研究进展,并介绍了采用碳纳米管作为超级电容器电极材料的优缺点及制备高性能碳纳米管超级电容器的方法。

**关键词:**碳纳米管;超级电容器;电极材料

**中图分类号:** TB383

**文献标识码:** A

超级电容器(Supercapacitor)也叫电化学电容器<sup>[1]</sup>,作为一种新型储能装置,它具有比容量高、比功率高及循环寿命长等优点,可作为无污染的小型后备电源用于多种电器设备中,同时它可与电池共同组成复合电源为电动车提供动力,近年来其研究受到广泛地关注并得到快速地发展<sup>[2-6]</sup>。碳纳米管的管径一般为几纳米到几十纳米,长度在几微米至几十微米,其比表面积大、导电性好,是超级电容器的理想电极材料。

### 1 碳纳米管作为超级电容器的电极材料

王晓峰等人<sup>[7]</sup>以  $\text{NiO}/(\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3)$  为催化剂,  $\text{C}_3\text{H}_8$  为碳源气体,采用催化裂解法制备了多壁碳纳米管材料,以泡沫镍为基体制成电极,将 20 对该电极与无纺布隔膜一次叠加后制成电容器的内芯,并放入有 1 mol/L  $\text{LiClO}_4$  PC 有机电解液的不锈钢内壳中,组装成碳纳米管超级电容器。实验结果表明,在 20 A 充放电条件下,70 s 内电压从 2.5 V 下降到 0;该超级电容器的电容量为 600 F,内阻为 2.5 m $\Omega$ ,其比功率和比能量分别为 1 kW/kg 和 0.8 W·h/kg,即使在 100 A 的充放电条件下,超级电容器的电容量和比能量仍然达到 570 F 和

0.76 W·h/kg。

何春建等人<sup>[8]</sup>将 0.5 mm 厚的铝片经除油、化学抛光后,在 0.3 mol/L 的草酸溶液中用恒电流法进行电化学氧化,再用  $\text{HgCl}_2$  去除未氧化的铝基底,在 50℃ 条件下用 10% 的碳酸钠去除多空氧化铝的阻挡层,负载硝酸铁后放入管式炉中,通入体积比为 1:4 的  $\text{H}_2$  和 Ar 还原保护气,以  $\text{C}_2\text{H}_2$  为碳源,先在 500℃ 下保温 6 h,再在 700℃ 条件下保温 15 h,然后降至室温,最后得到沉积在多孔氧化铝模板中的有序碳纳米管阵列。将该阵列作为碳纳米管超级电容器的电极,组装成碳纳米管超级电容器。电容器的电容量为 687 F/m<sup>2</sup>,比一般双电层碳电极电容器的电容量 0.2 F/m<sup>2</sup> 大 3435 倍,说明用于超级电容器中的碳纳米管阵列电极具有非常优异的性能。

K. Jurewicz 等人<sup>[9]</sup>将 KOH 和多壁碳纳米管按质量比 4:1 的比例混合,在 800℃ 的高温下对碳纳米管进行 90 min 的活化处理。结果显示,在 7 mol/L KOH 电解液中,未经活化的多壁碳纳米管超级电容器的比容量为 4 F/g,而活化后的碳纳米管超级电容器则达到 49 F/g。在氨水和空气体积比为 1:3 的条件下,将未活化和活化后的碳纳米管分别进行氨水氧化处理。实验结果表明,前者的比容量升高到 40 F/g,后者的比容量升高到 58 F/g。这说明对碳纳米管进行活化及氨水氧化处理后,碳纳米管上的官

收稿日期:2008-03-31

\* 基金项目:国家自然科学基金(50372013);高等学校博士学科点专项科研基金(20050562002);广东省自然科学基金(07001769)

作者简介:陈列春(1976—),男,广西扶绥人,硕士研究生。

能团增加,有利于提高碳纳米管超级电容器的比容量。

J. H. Chen 等人<sup>[10]</sup>采用 CVD 技术,以 Ni 为催化剂,直接通过石墨形态进行生长,得到管径为 50 nm 的碳纳米管。经过循环伏安测试,在循环扫描速率为 100 mV/s 时,超级电容器的比容量达到 115.7 F/g,表现出典型的双电层电容器的特性。

张建宇等人<sup>[11]</sup>采用化学气相沉积法制备碳纳米管,在温度约为 700 °C 时进行催化裂解反应,反应气体为乙炔气体,保护气为氢气,含有 Fe、Co 及 Ni 金属氧化物的催化剂均匀地附着在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒载体上。制作好的碳纳米管电极和质量分数为 38% 的硫酸电解液组装成双电层电容器,在 25 mA 的恒流充放电条件下,电容器的比容量约为 21 F/g,等效内阻约为 2  $\Omega$ 。

陈人杰等人<sup>[12]</sup>以 Ni 为催化剂,通过高温催化裂解  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$  混合气体,制备出碳纳米管,并制成薄膜电极,以二(三氟甲基磺酸酐)亚胺锂-1,3-氮氧杂环戊-2-酮熔盐为电解液,组装成模拟电容器。在 1 mV/s 的扫描速率下,电容器表现为典型的双电层电容特性;在电位 0~2.0 V 范围内用 4 A/ $\text{m}^2$  的电流密度对模拟电容器进行恒流充放电,其比容量达到 20.5 F/g,经过 500 次循环充放电后,容量损失小于 5%。

马志仁等人<sup>[13]</sup>用高温催化裂解  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$  混合气体体制得碳纳米管,并经质量分数为 20% 的硝酸纯化处理,去除金属催化剂,然后在 25 MPa 及 2000 °C、氩气保护的条件下,将碳纳米管热压成型,做成固体电极,组装成超级电容器。该热压电极电容器的体积比电容量为 78.1 F/ $\text{cm}^3$ ,漏电电流小于 0.6 mA,等效串联电阻约 2.75  $\Omega$ 。

江奇等人<sup>[14]</sup>将催化裂解法制备的碳纳米管经硝酸纯化去除杂质后与 KOH 按质量比 1:4 混合,经研磨后置于陶瓷管中加热,在温度 850 °C 下,通氮气并保温 1 h。采用活化前后的碳纳米管作为电极材料,质量分数 10% 的乙炔黑做导电剂,质量分数 5% 的聚偏氟乙烯(PVDF)做粘结剂,电解液为 1 mol/L  $\text{LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}$ ,其中  $V(\text{EC}):V(\text{DEC})=1:1$ 。测试结果表明,碳纳米管比表面积由活化前的 194.1  $\text{m}^2/\text{g}$  增加到 510.5  $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容也由原来的 0.660  $\text{cm}^3/\text{g}$  增加到 0.911  $\text{cm}^3/\text{g}$ ;在 0.2 mA 恒流充放电条件下,电容器的比容量从活化前的 25.0 F/g 提高到 50.0 F/g。这说明增加碳纳米管的比表

面积和孔容,有利于提高碳纳米管超级电容器的比容量。

梁遼等人<sup>[15]</sup>研究了以碳纳米管作为电极材料的超级电容器的频率响应特性。在 TEABF<sub>4</sub>/PC 电解液中,在 0.1~ $1\times 10^5$  Hz 的频率范围内,当频率低于 0.25 Hz 时电容器的阻抗曲线出现明显的“电荷饱和”,当频率较高时同一个电容器的电容量远小于频率较低时的电容量。这表明碳纳米管超级电容器的电解质离子在多孔电极中较难扩散,所以频率响应相对于传统的纸介电容器、电解电容器要差很多。

E. Frackowiak 等人<sup>[16]</sup>考察了用烃类催化分解法制得的三种不同碳纳米管用作超级电容器电极时的性能。按  $m(\text{碳纳米管}):m(\text{乙炔黑}):m(\text{聚偏二氟乙烯(PVDF)粘结剂})=85:5:10$  进行混合,并将混合物压制成片,所制得的碳纳米管电极的比电容量 4~80 F/g。

K. H. An 等人<sup>[17]</sup>研究了采用电弧法合成的单壁纳米碳管用作超级电容器电极时的行为,分析了粘结剂、炭化温度、充电时间及放电电流密度等因素对其电化学行为的影响。他们将纯度为 20%~30% 的束状单壁纳米碳管同质量分数为 30% 的聚偏二氟乙烯(PVDF)混合,在 6.9 MPa 压力下模压制成电极,在 500~1000 °C、氩气保护下处理 30 min,用镍箔做集电极,以 7.5 mol/L KOH 为电解液,装配成电容器。该电容器的比容量达 180 F/g,功率密度和能量密度分别为 20 kW/kg 和 6.5~7 W·h/kg。

王贵欣等人<sup>[18]</sup>采用 5 种均由催化裂解法制备、经过相同条件纯化处理(纯度在 95% 以上)的多壁碳纳米管作为超级电容器的电极材料,以溶解在乙烯碳酸酯(EC)和二乙基碳酸酯(DEC)(二者质量比为 1:1)中的 1 mol/L  $\text{LiClO}_4$  为电解液,考察了比表面积和孔结构对超级电容器比容量的影响。结果发现,当碳纳米管比表面积为 118.80  $\text{m}^2/\text{g}$  时,超级电容器的比容量仅为 15.86 F/g;当比表面积增大到 476.10  $\text{m}^2/\text{g}$  时,比容量相应地增加到 54.80 F/g。研究表明,多壁碳纳米管的比容量与孔径为 3 nm 以上孔的比表面积有很好的线性关系。

本文作者对碳纳米管进行了硝酸回流改性处理,将其用作超级电容器的电极材料。由图 1 可见,未做回流处理前,碳纳米管的帽端是封闭的,并且含有催化剂,经过质量分数为 68% 的硝酸回流 80 h 后,碳纳米管的帽端被打开,且催化剂被去除。这有

利于电解液中的离子进入碳纳米管内腔,使碳纳米管的内部表面得到了充分利用,从而形成更大的双电层,有利于碳纳米管超级电容器的比容量提高。

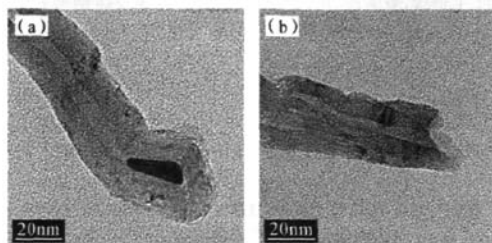


图1 碳纳米管 TEM 照片

(a)改性处理前;(b)改性处理后

Fig.1 TEM image of carbon nanotubes

(a) before modifications; (b) after modifications

将硝酸回流改性前后的碳纳米管做成电极,以 1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为电解液,组装成 CR2032 型钮扣式超级电容器,并对其进行恒流充放电测试。由图 2 可见,充放电曲线呈对称性分布。这表明,制备的碳纳米管超级电容器具有理想的电容特性。通过比容量的计算公式,可计算出改性前及改性后的碳纳米管超级电容器比容量分别为 5.1 F/g 和 40.1 F/g。

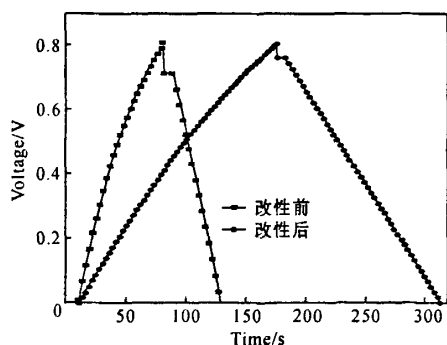


图2 碳纳米管超级电容器充放电曲线

Fig.2 Charge-discharge curves of CNTs supercapacitors

## 2 结 语

超级电容器已经越来越受到人们的关注,利用碳纳米管作为超级电容器的电极材料必将成为研究人员探索和研究的热门课题。要获得高性能、大比电

容量的碳纳米管超级电容器,关键因素是开发出具有高比表面积及富含官能团的碳纳米管。所以,对初步制备的碳纳米管,可以考虑对其进行活化处理、酸(硝酸、硫酸等)回流处理、氨水氧化等处理方式,然后再将处理后的碳纳米管应用于超级电容器。如何研制出具有实用前景的纳米碳管超级电容器,将是一项重要的工作。

## 参考文献:

- [1] CONWAY B E. Transition from 'supercapacitor' to 'battery' behavior in electrochemical energy storage [J]. Journal of Electrochemical Society, 1991, 138(6): 1539-1548.
- [2] 刘政,毛卫民. 碳纳米管及其在汽车中的应用前景[J]. 金属功能材料, 2005, 12(4): 39-43.
- [3] 张治安,邓梅根,胡永达,等. 电化学电容器的特点及应用[J]. 电子元件及材料, 2003, 22(11): 1-5.
- [4] BECKER H L. Low voltage electrolytic capacitor; USA, 2800616[P]. 1957-07-23.
- [5] BURKE A. Ultracapacitors; why how and where is the technology[J]. J Power Sources, 2000, 91: 37-50.
- [6] GAMBY J, TABERNA P L, SIMON P, et al. Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2001, 101(1): 109-116.
- [7] 王晓峰. 碳纳米管超级电容器的研制和应用[J]. 电源技术, 2005, 29(1): 27-30.
- [8] 何春建,薛宽宏,陈巧玲,等. 多壁碳纳米管阵列电极的循环伏安行为[J]. 化学研究, 2003, 15(5): 628-629.
- [9] JUREWICZ K, BABEL K, PIETRZAK R, et al. Capacitance properties of multi-walled carbon nanotubes modified by activation and ammoxidation[J]. Carbon, 2006 (44): 2368-2375.
- [10] CHEN J H, LI W Z, WANG D Z, et al. Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors [J]. Carbon, 2002(40): 1193-1197.
- [11] 张建宇,曾效舒,蔡结松. 基于碳纳米管的双电层电容器[J]. 南昌大学学报:工科版, 2002, 24(3): 14-15.
- [12] 陈人杰,吴锋,徐斌,等. 室温熔盐在碳纳米管电化学电容器中的应用[J]. 电子元件与材料, 2007, 26(4): 11-14.
- [13] 马仁志,魏秉庆,徐才录,等. 基于碳纳米管的超级电容器[J]. 中国科学:E 辑, 2004, 30(2): 112-1165.
- [14] 江奇,卢晓英,赵勇,等. 碳纳米管微结构的改变对其容量性能的影响[J]. 物理化学学报, 2004, 20(5):

- 546-549.
- [15] 梁遼,陈艾,叶芝祥.碳纳米管与活性炭超级离子电容器的频率响应[J].功能材料与器件学报,2002,8(2):183-186.
- [16] FRACKOWIAK E,METENIER K,BERTAGNA V, et al. Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes [J]. Appl Phys Lett, 2000, 77 (15): 2421-2423.
- [17] AN K H,JEON K K,HEO J K,et al. High-capacitance supercapacitor using a nanocomposite electrode of single-walled carbon nanotube and polypyrrole[J]. J Electrochem Soc,2002,149(8):A1058-A1062.
- [18] 王贵欣,龔美臻,周固民,等.一种估算多壁碳纳米管电化学容量的方法[J].无机化学学报,2004,20(4):369-372.

## Progress in research on carbon nanotubes electrode materials in supercapacitors

CHEN Lie-chun, ZHANG Hai-yan, HE Chun-hua, XIE Wei

(Faculty of Material and Energy,Guangdong University of Technology,Guangzhou 510006,China)

**Abstract:** In this paper, an overall review on the progress in the research of carbon nanotubes supercapacitors is presented. The advantages and disadvantages of carbon nanotubes as electrode materials of supercapacitors are discussed. The methods of producing carbon nanotubes supercapacitors with high specific capacitance are also introduced.

**Key words:** carbon nanotubes; supercapacitors; electrode material