

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。

超级电容器(Supercapacitor)也叫电化学电容器^[1]，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

[2-6]

。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^[7]以NiO/(SiO₂, Al₂O₃)为催化剂，C₃H₆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1mol/L LiClO₄ 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20A充放电条件下，70s内电压从2.5V下降到0；该超级电容器的电容量为600F，内阻为2.5mΩ，其比功率和比能量分别为1kW/kg和0.8W·h/kg，即使在100A的充放电条件下，超级电容器的电容量和比能量仍然达到570F和0.76W·h/kg。

何春建等人^[8]将0.5mm厚的铝片经除油、化学抛光后，在0.3mol/L的草酸溶液中用恒电流法进行电化学氧化，再用HgCl₂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H₂和Ar还原保护气。以C₂H₂为碳源，先在500℃下保温6h，再在700℃条件下保温15h，然后降至室温，最后得到沉积在多孔氧化铝模板中的有序

²，比一般双电层碳电极电容器的电容量0.2F/m²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^[9]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90min的活化处理。结果显示，在7mol/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4F/g，而活化后的碳纳米管超级电容器则达到49F/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40F/g，后者的比容量升高到58F/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^[10]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50nm的碳纳米管。经过循环伏安测试，在循环扫描速率为100mV/s时，超级电容器的比容量达到115.7F/g，表现出典型的双电层电容器的特性。

张建宇等人^[11]

采用化学气相沉积法制备碳纳米管, 在温度约为700℃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 Al_2O_3 及 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25mA的恒流充电条件下, 电容器的比容量约为21F/g, 等效内阻约为2Ω。

陈人杰等人^[12]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, 组成模拟电容器。在1mV/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0~2.0V范围内用4A/m²的电流密度对模拟电容器进行恒流充放电, 其比容量达到20.5F/g, 经过500次循环充放电后, 容量损失小于5%。

马志仁等人^[13]用高温催化裂解 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$ 混合气体制得碳纳米管, 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25MPa及2000℃、氩气保护

³, 漏电电流小于0.6mA, 等效串联电阻约2.75Ω。

江奇等人^[14]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℃下, 通氮气并保温1h。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1mol/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19411m²/g增加到510.5m²/g, 孔容也由原来的0.660cm³/g增加到0.911cm³/g; 在0.2mA恒流充放电条件下, 电容器的比容量从活化前的25.0F/g提高到50.0F/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。

梁達等人^[15]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TEABF₄/PC电解液中, 在0.1~1×10⁵Hz的频率范围内, 当频率低于0.25Hz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.Frackwiak等人^[16]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(碳纳米管):m(乙炔黑):m(聚偏二氟乙烯(PVDF)粘结剂)=85:5:10进行混合, 并将混合物压制成极片, 所制得的碳纳米管电极的比电容量4~80F/g。

K.H.An等人^[17]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%的聚偏二氯乙烯(PVDF)混合, 在6.9MPa压力下模压制成电极, 在500~1000℃、氩气保护下处理30min, 用镍箔做集电极, 以7.5mol/L KOH为电解液, 装配成电容器。该电容器的比容量达180F/g, 功率密度和能量密度分别为20kW/kg和6.5~7W·h/kg。

王贵欣等人[18]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1mol/L

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.

80m^2

/g时，超级电容器的比容量仅为15.86F/g；当比表

面积增大到476.10 m^2

/g时，比容量相应地增加到54.80F/g。研究表明，多壁碳纳米管的比容量与孔径为3nm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80h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。

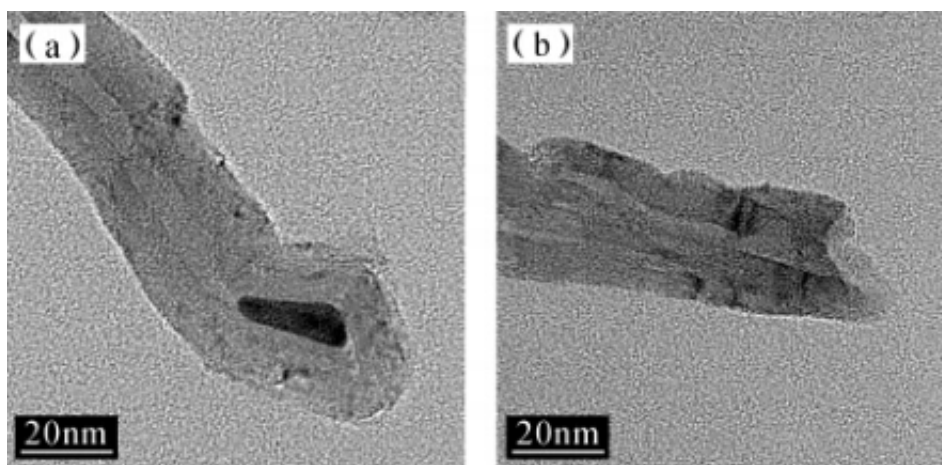


图1 碳纳米管 TEM 照片

(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1mol/L

Na_2SO_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5.1F/g和40.1F/g。

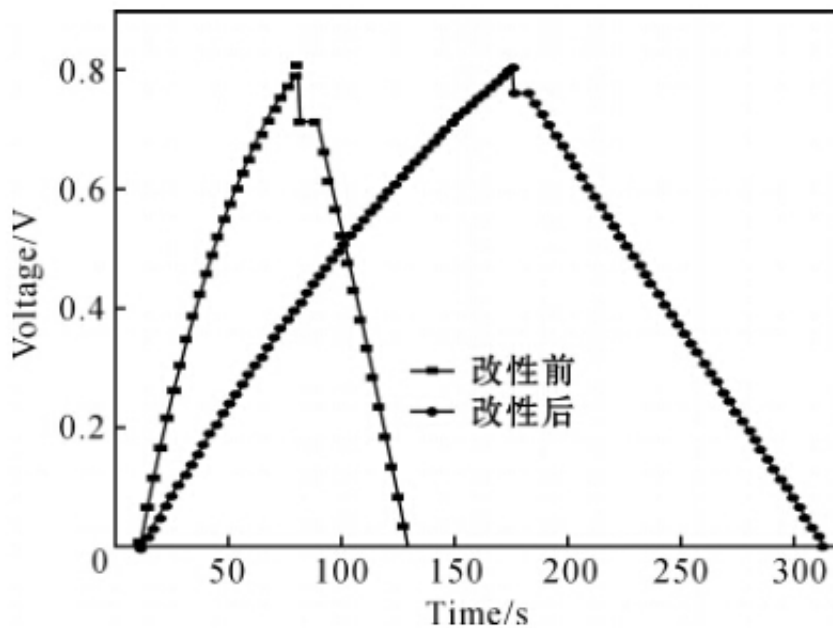


图2 碳纳米管超级电容器充放电曲线

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 inelectrochemical 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]BECKERH 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，TABERNAP 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) :

[15]梁逵, 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]FRACKOWIAKA E, METENIERK, BERTAGNA V, etal.Supercapacitor electrodesfrom 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 sin-gle-walled carbonnanotube and polypyrrole[J].J Elec-trochem Soc, 2002, 149(8) : A1058-A1062.

[18]王贵欣, 瞿美臻, 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.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/94953.html>