

2008-02-28

## A Study on Supercapacitor Based on Aligned Carbon Nanotubes

Xiao-yan YE

Yan-zhi WANG

Hai-yan SONG

Zhuo SUN

Pin-gang HE

Yu-zhi FANG

---

### Recommended Citation

Xiao-yan YE, Yan-zhi WANG, Hai-yan SONG, Zhuo SUN, Pin-gang HE, Yu-zhi FANG. A Study on Supercapacitor Based on Aligned Carbon Nanotubes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(1): 24-29.

DOI: 10.61558/2993-074X.1857

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss1/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 直立碳纳米管超级电容器的研究

叶晓燕<sup>1</sup>, 王艳芝<sup>1</sup>, 宋海燕<sup>1,2</sup>, 孙卓<sup>2</sup>, 何品刚<sup>1,2\*</sup>, 方禹之<sup>1</sup>

(1. 华东师范大学 化学系; 2. 华东师范大学 纳光电集成与先进装备教育部工程研究中心, 上海 200062)

**摘要:** 在石英玻璃基底上, 以酞菁裂解法低压气相沉积制备大面积管径均匀、长度一致的直立碳纳米管。分别应用电解质溶液浸润、酸处理和循环伏安扫描等 3 种不同方法纯化活化该直立碳纳米管, 并以活化后的碳纳米管作为原型超级电容器的电极。循环伏安扫描和交流阻抗测试表明, CV 曲线呈近似矩形, 交流阻抗最大相位角超过  $80^\circ$ , 该直立碳纳米管的比电容为  $16 \sim 32 \text{ F/g}$  乃超级电容器理想的电极材料。

**关键词:** 直立碳纳米管; 超级电容器; 循环伏安; 交流阻抗

**中图分类号:** O 646

**文献标识码:** A

超级电容器, 也叫电化学电容器, 是一种介于传统电容器和电池之间的新型储能装置<sup>[1-3]</sup>。同传统的电容器和二次电池相比, 超级电容器储存电荷的能力比普通电容器高, 并且具有充电速率快、效率高、对环境无污染、循环寿命长、使用温度范围宽、安全性高的特点<sup>[4,5]</sup>。

超级电容器按储能机理不同可以分为双电层电容器和氧化还原准电容器两种类型, 电极材料是决定电容器性能的主要指标。碳纳米管以其良好的导电性, 大的比表面积, 独特的中空结构 (孔径一般  $> 2 \text{ nm}$ ) 以及适合电解质离子迁移, 而被认为是超级电容器尤其是高功率超级电容器理想的电极材料, 近年来已成为研究的热点之一<sup>[6-11]</sup>。其中发展比较成熟的是碳纳米管导电聚合物复合材料<sup>[12-13]</sup>。但研究表明, 有序的碳纳米管是更为理想的超级电容器电极材料<sup>[14-17]</sup>。目前, 虽有一些以模板生长的有序碳纳米管或者导电基底生长的碳纳米管材料作为超级电容器<sup>[18-19]</sup>的报道, 但其制作工艺都比较复杂。

本文研究了在石英玻璃基底上, 利用酞菁裂解法低压气相沉积制备大面积管径均匀、长度一致的直立碳纳米管阵列进而组装成原型电容器。应用电解质溶液浸泡、酸处理和电化学活化等 3 种预处理

活化方法比较并优化该电极阵列, 结果表明, 在石英基底上形成的直立碳纳米管可以直接作为电极, 3 种活化方法都能很好地活化该碳纳米管阵列电极, 活化后的电极比电容较大, 显示其应用于高能量密度储能装置的巨大潜力。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器试剂

酞菁铁 (phthalocyanine  $\text{FePc}$ ,  $\text{FeC}_{32}\text{N}_8\text{H}_{16}$ , sigma), 其它实验试剂均为分析纯, JSM-5610LV 扫描电子显微镜 (日本 JEOL 公司), CHI660A 电化学工作站 (美国 CHI 公司), 三电极体系: 工作电极和对电极均是直立碳纳米管电极,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  作参比电极。

### 1.2 直立多壁碳纳米管阵列电极的制备

采用化学气相沉积 (CVD) 法<sup>[20]</sup>; 独立双温控加热系统, 以金属有机化合物酞菁铁为原料, 经高温裂解可同时产生碳源和催化剂, 调节真空反应室气压, 在低压条件下于石英基底上气相沉积制备得大面积、高度定向排列的直立碳纳米管。

### 1.3 电极测试

上述直立碳纳米管分别以 3 种不同方式纯化、活化: 1) 在  $0.5 \text{ mol/L}$  KCl 电解质溶液中浸泡, 2)

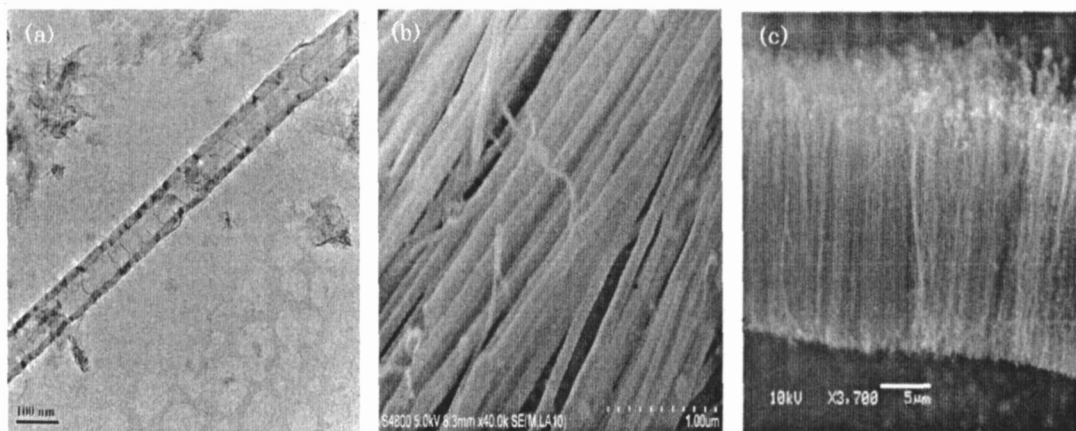


图 1 直立碳纳米管扫描电镜 (a), 场发射扫描电镜 (b) 和单根碳纳米管的透射电镜图 (c)

Fig 1 Images of the ACNTs of SEM (a), FESEM (b), and TEM (c)

用 20% 硝酸溶液处理电极 20 min, 3) 在  $-0.4 \sim 1.0$  V 电位区间内作循环伏安扫描。

将活化后的直立碳纳米管电极 (面积  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ , 统计平均质量为  $1.0 \times 10^{-4} \text{ g}$ ) 在  $0.5 \text{ mol/L}$  KCl 溶液中作循环伏安扫描和交流阻抗测试, 分别计算其比电容。

## 2 结果与讨论

### 2.1 直立碳纳米管形貌

图 1 示出上述直立碳纳米管的 SEM, FESEM 和 TEM 照片。可以看出, 在石英基底上形成的多壁碳纳米管, 直径在  $40 \sim 70 \text{ nm}$  之间, 具有很好的直立取向性, 碳管长度一致; 管径均匀, 管中可见竹节状结构。

### 2.2 直立碳纳米管电极的纯化、活化

碳纳米管是由为数众多的芳香不定域碳原子组成的大分子, 是极端疏水的, 几乎不溶于任何溶剂, 并且在溶液中很容易聚集成束, 所以, 使用之前必须先经活化。以下, 比较该直立碳纳米管 3 种不同的活化方式的活化效果。

#### 1) 电解质溶液浸润活化

将制备好的直立碳纳米管电极置于  $0.5 \text{ mol/L}$  KCl 溶液中静止一定时间, 即可达到充分浸润, 并且溶解了管表面可溶性物质, 使松散分布于管中的无定形碳或其他杂质漂浮出管外, 达到活化、纯化目的。图 2 是直立碳纳米管电极经浸润不同时间后于  $0.5 \text{ mol/L}$  KCl 溶液中测定的循环伏安 (CV) 曲线。如图可见, 各  $I \sim E$  曲线都呈近似矩形, 充分说明由该直立碳纳米管电极组装的电容器即可瞬间

大电流快速充放电, 而且只需 6 h 浸润 (c), 充电电流便已接近最大值。实验表明, 活化后的直立碳纳米管电极在溶液中非常稳定, 其超电容特性经过 15 d 之后都不会有明显的改变。

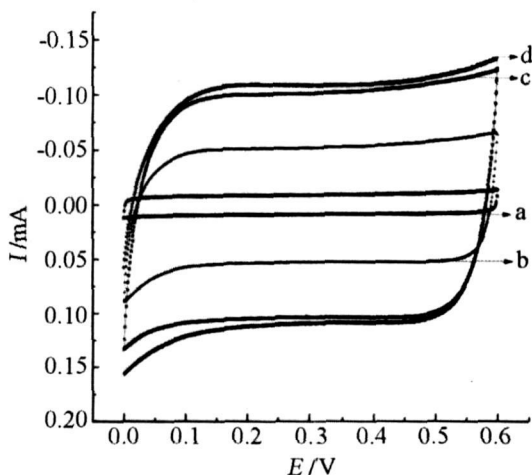


图 2 直立碳纳米管电极经电解质溶液 ( $0.5 \text{ mol/L}$  KCl) 浸润不同时间后的循环伏安曲线

$t/\text{h}$ : a) 1; b) 2; c) 6; d) 48. 扫速:  $100 \text{ mV/s}$

Fig 2 Cyclic voltammograms of the ACNTs electrodes in  $0.5 \text{ mol/L}$  KCl solution with different dipping time/h: a) 1; b) 2; c) 6; d) 48. scan rate,  $100 \text{ mV/s}$

#### 2) 酸处理活化

以氧化性的硝酸溶液浸泡处理直立碳纳米管电极, 也能充分浸润该碳纳米管阵列, 并同时溶解管上的铁催化剂及其他酸溶性杂质。实验表明, 酸浸时间太短或者酸溶液浓度过低, 除杂、浸润效果都不明显, 时间太长或酸浓度过高则将导致管底

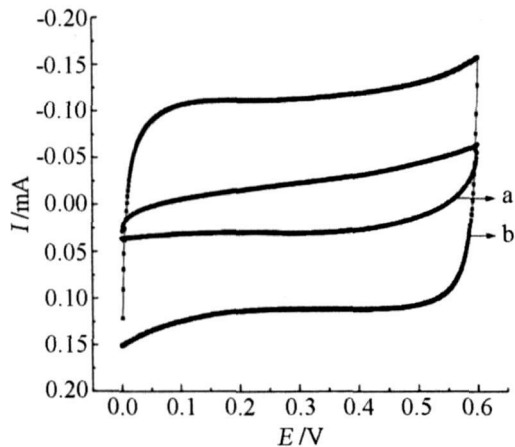


图 3 未经酸处理 (a) 和经 20% HNO<sub>3</sub> 浸润 20 m in 后 (b) 的直立碳纳米管电极在 0.5 mol/L KCl 溶液中的循环伏安曲线

Fig 3 Cyclic voltammograms of the ACNTs electrodes without (a) and with 20% HNO<sub>3</sub> pretreated for 20 m in (b) in 0.5 mol/L KCl solution scan rate 100 mV/s

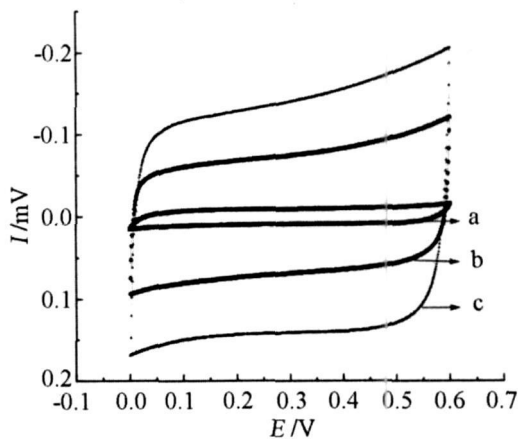


图 4 经循环伏安扫描活化的直立碳纳米管电极在 0.5 mol/L KCl 溶液中的循环伏安曲线 预处理过程的扫描活化次数: a) 0; b) 2; c) 4

Fig 4 Cyclic voltammograms of the ACNTs electrodes after CV activation in 0.5 mol/L KCl solution cycle numbers of CV activation in pretreatment process a) 0, b) 2, c) 4, scan rate 100 mV/s

部, 即与石英基底接触的铁催化剂溶解, 进而产生脱落现象. 经优化, 以 20% 硝酸溶液浸润该直立碳纳米管电极 20 m in 活化纯化效果最好. 相比未经酸处理直立碳纳米管电极, 经酸处理后的直立碳纳米管电极显示良好的超电容性质 (见图 3). 酸处理活化简单、快速, 但酸浸时间和酸的浓度必须严格控制.

### 3) 循环伏安扫描活化

将直立碳纳米管电极置于 0.5 mol/L KCl 溶液中, 于 -0.4 ~ 1.0 V 电位区间内作循环伏安扫描. 图 4 示明, 该碳纳米管电极经电化学伏安扫描预处理后即可达到明显的活化纯化效果, 较之未经活化的电极 (a), 活化后电极 (b)、(c) 充电电流明显增加. 后续实验证明, 经循环伏安扫描活化的电极在 15 d 以后性质依然十分稳定.

虽然以上 3 种活化方式都可达到相近的活化效果, 但电解质溶液浸润活化需经 6 h, 酸处理活化 20 m in, 循环伏安扫描活化最快, 仅在 1 m in 以内. 如从活化后电极的稳定性看, 酸处理活化可能造成碳纳米管脱落, 电解质溶液浸润和循环伏安扫描对电极稳定性无明显影响. 对比之下, 循环伏安扫描应是较佳的活化方法.

## 2.3 碳纳米管阵列电极的超电容性质

直立碳纳米管作为超电容器电极材料, 其储能机理是基于电极/电解液界面上的电荷分离. 由于

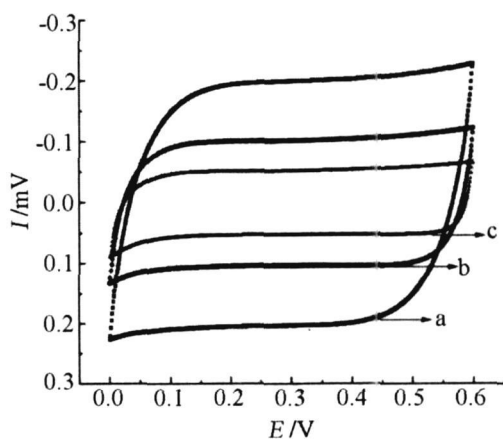


图 5 直立碳纳米管电极在 0.5 mol/L KCl 溶液中不同扫速下的循环伏安曲线

Fig 5 Cyclic voltammograms of the ACNTs electrode in 0.5 mol/L KCl solution at different scan rates scan rates/mV · s<sup>-1</sup>: a) 200, b) 100, c) 50

双电层电容器的充放电过程仅是一个单纯的静电过程, 即正负离子各在负、正电极上的 (静电) 吸附和释放, 都没有电化学反应发生. 因此, 其对应的循环伏安扫描曲线在不同的扫速下都呈近似矩形且重现性极佳 (见图 5). 这一特性正好说明它具有极佳的瞬间充放电能力.

电极的比电容可根据伏安曲线的电流和扫速之比<sup>[21]</sup>计算:

$$C = (I/v)/m \tag{1}$$

式中  $I$  为稳态电流 (或平均电流),  $v$  为循环伏安扫描速率,  $m$  为电极质量 (统计值  $1 \times 10^{-4}$  g). 表 1 是根据本文的实验数据按式 (1) 计算的直立碳纳米管电极的比电容.

表 1 直立碳纳米管电极的比电容实验测定值  
Tab 1 Specific capacitance of the ACNTs electrodes

$I/mA$	$v/mV \cdot s^{-1}$	$C/F \cdot g^{-1}$
0.13	50	26.88
0.16	100	16.33
0.09	30	29.46
0.25	100	24.69

交流阻抗谱图也能给出关于电极的电容特性, 而其电容显示值则可表示为频率的函数,  $C = f(\omega)$ . 图 6 是上述直立碳纳米管电极在  $10 \text{ kHz} \sim 0.1 \text{ Hz}$  范围内的交流阻抗谱图. 如图, 其表征超电容性质的“拐点”<sup>[22]</sup>出现在  $190 \text{ Hz}$  即在此频率以上, 阻抗虚部随交流频率改变而改变, 在此频率以下, 阻抗虚部几乎不随频率而变化, 对应的电容器趋向于纯电容行为, 即其储存的绝大部分能量都能有效释放出来. 低频电容 ( $C_{lf}$ ) 与虚部的关系可由以下公式<sup>[23]</sup>表示:

$$C_{lf} = (2\pi\omega Z''_{im})^{-1} \quad (2)$$

式中  $\omega$  为频率,  $Z''_{im}$  为 Nyquist 图虚部阻抗.

按式 (2) 计算, 由图 6 给出的碳纳米管阵列的平均比电容约为  $32 \text{ F/g}$

碳纳米管阵列电极可以看成由一个电阻  $R_s$  和一个电容  $C_s$  串联而成的电路, 整个电路的阻抗为

$$Z = Z_R + Z_C \quad (3)$$

$$|Z| = [1 + (R_s C_s \omega)^2]^{1/2}$$

$$\text{tg}\theta = (R_s C_s \omega) - 1$$

高频时,  $R_s C_s \omega \gg 1$ ,  $|Z| \approx R_s$ ,  $\text{tg}\theta \approx 0$ ,  $\theta \approx 0$ , 电流与电压的相位接近相等, 即整个电路仅相当于一个电阻  $R_s$  电路.

低频时,  $R_s C_s \omega \ll 1$ ,  $|Z| \approx (\omega C_s)^{-1}$ ,  $\text{tg}\theta \approx \infty$ ,  $\theta \approx \pi/2$ , 电流的相位比电压的相位超前接近  $\pi/2$ , 即整个电路相当于仅由电容  $C_s$  构成. 理想电容器的相位角是  $90^\circ$ , 实验表明, 上述直立碳纳米管电极的相位角在低频时可达  $80^\circ$  以上, 这应是已知材料中非常理想的超级电容器电极材料.

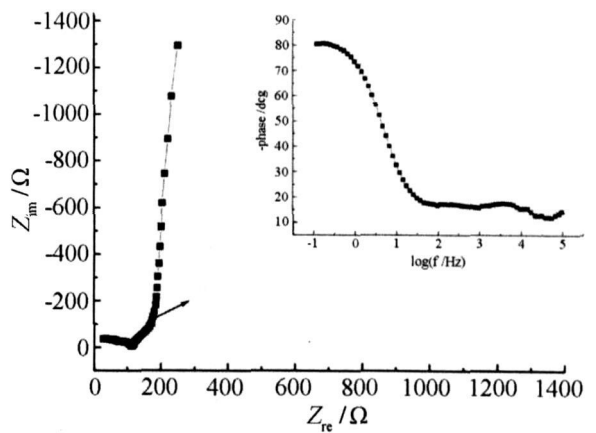


图 6 直立碳纳米管电极交流阻抗 Nyquist 图谱 ( $10^1 \sim 0.1 \text{ Hz}$ ), 插图为 Bode 图

Fig 6 AC impedance spectrum of the CNTs electrode bias potential  $0.22 \text{ V}$ ; frequency ranges  $10^1 \sim 0.1 \text{ Hz}$  inset the Bode plot

### 3 结论

直立碳纳米管电极可分别采取电解质溶液浸润、酸处理和循环伏安扫描等不同方式纯化活化, 活化后的直立碳纳米管电极即可达到瞬间大电流快速充放电. 以活化后的直立碳纳米管作原型超级电容器的电极, 循环伏安扫描曲线 (CV) 呈近似矩形. 电化学交流阻抗谱图的最大相位角超过  $80^\circ$ , 由循环伏安法和交流阻抗法计算得出的比电容为  $16 \sim 32 \text{ F/g}$  表明致密有序排列的碳纳米管阵列是超级电容器电极的理想材料.

致谢: 华东师范大学电镜中心以及中科院硅酸盐研究所的大力协助.

### 参考文献 (References):

- [1] Burke A. Ultracapacitor: why, how, and where is the technology [J]. Journal of Power Sources 2000, 91 (1): 37-50.
- [2] Zhang Wen-bao (张文保), Wang Guo-qing (王国庆). Electrochemical capacitors in developing [J]. Chinese Battery Industry (in Chinese), 2006, 11(1): 42-47.
- [3] Soavi F. New trends in electrochemical supercapacitors [J]. Journal of Power Sources 2001, 100 (1~2): 164-170.
- [4] Liang Kui (梁葵), Chen Ai (陈艾), Zhou Wang (周旺), et al Supercapacitors utilizing carbon nanotube electrodes [J]. Acta Electronica Sinica (in Chinese),

- 2002, 30(5); 621-623.
- [5] Lin Ke-zhi(林克芝), Xu Yan-hui(徐艳辉), Ren Wei(任伟), et al Research progress on electrochemical energy storage with carbon nano-tubes[J]. Chinese Journal of Power Sources 2002, 26(4); 314-320.
- [6] Yoshiyuki Show, Kentaro Imaizumi. Electric double layer capacitor with low series resistance fabricated by carbon nanotube addition[J]. Diamond and Related Materials 2006, 16(4~7); 1154-1158.
- [7] Mauricio R J Matsubara E Y, Marcel S et al Carbon nanotube/felt composite electrodes without polymer binders[J]. Journal of Power Sources 2006, 162(1); 620-628.
- [8] Show Y, Imaizumi K. Decrease in equivalent series resistance of electric double-layer capacitor by addition of carbon nanotube into the activated carbon electrode[J]. Diamond and Related Materials 2006, 15(11~12); 2086-2089.
- [9] Sun Wen, Mi Jung, Oh-Shin Joo et al EDLC characteristics with high specific capacitance of the CNT electrodes grown on nanoporous alumina templates[J]. Current Applied Physics 2006, 6; 1012-1015.
- [10] Xua Bin, Wu Feng, Chen Ren-jie et al Room temperature molten salt as electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitors[J]. Journal of Power Sources 2006, 158(1); 773-778.
- [11] Tashina D, Kurosawatsu K, Uota M, et al. Space charge distributions of an electric double layer capacitor with carbon nanotubes electrode [J]. Thin Solid Films 2007, 515(9); 4234-4239.
- [12] Chen Li(陈利), Zhai Mei-zhen(瞿美臻), Wang Gui-xin(王贵欣), et al Progress in polymer composites with carbon nanotubes[J]. Polymeric Materials Science and Engineering 2004, 20(5); 46-49.
- [13] Zhou Y K, He B L, Zhang F B, et al Hydrrous manganese oxide/carbon nanotube composite electrodes for electrochemical capacitors [J]. Journal of Solid State Electrochem. 2004, 8(7); 482-487.
- [14] Du C S, Yeh J, Pan N. High power density supercapacitors using locally aligned carbon nanotube electrodes[J]. Nanotechnology 2005, 16(4); 350-353.
- [15] Mi Jung, Hyun-Gi Kim, Jae-Kyoung Lee et al EDLC characteristics of CNTs grown on nanoporous alumina templates[J]. Electrochimica Acta 2004, 50(2~3); 857-862.
- [16] Chen Qiao-Ling, Xue Kuan-Hong, Shen Wen, et al. Fabrication and electrochemical properties of carbon nanotube array electrode for supercapacitors[J]. Electrochimica Acta 2004, 49(24); 4157-4161.
- [17] Beom-Jin Yoon, Soo-Hwan Jeong, Kun-Hong Lee et al Electrical properties of electrical double layer capacitors with integrated carbon nanotube electrodes [J]. Chemical Physics Letters 2004, 388(1~3); 170-174.
- [18] Chen JH, Huang ZP, Wang D Z et al Electrochemical synthesis of polypyrrole films over each of well-aligned carbon nanotubes [J]. Synthetic Metals 2002, 125(3); 289-294.
- [19] Mark Hughes, Milo S P Shaffer, Annette C Renouf et al Electrochemical capacitance of nanocomposite films formed by coating aligned arrays of carbon nanotube with polypyrrole[J]. Adv Mater 2002, 14(5); 382-385.
- [20] Song H Y, Li Y N, Shan Z C et al Growth of vertically aligned carbon nanotubes by pyrolysis of iron phthalocyanine and their field Emission Properties [J]. Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays 2007, 22(6); 682-685.
- [21] Raistrick I D. The electrochemistry of semiconductors and electronics processes and devices [M]. NJ: US: Noyes Publications 1992. 297-302.
- [22] Conway B E. Electrochemical supercapacitors scientific fundamentals and technological applications[M]. US: Kluwer Academic 1999.
- [23] Fusalba F, EMehdi N, Breau L et al Physicochemical and electrochemical characterization of polycyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-one as an active electrode for electrochemical supercapacitors[J]. Chem Mater 1999, 11(10); 2743-2753.

# A Study on Supercapacitor Based on Aligned Carbon Nanotubes

YE Xiao-yan<sup>1</sup>, WANG Yan-zhi<sup>1</sup>, SONG Hai-yan<sup>1,2</sup>, SUN Zhuo<sup>2</sup>,  
HE Pin-gang<sup>1,2\*</sup>, FANG Yu-zhi<sup>1</sup>

(1. Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

2. Engineering Research Center for Nanophysics & Advanced Instrument, Ministry of Education,  
Shanghai 200062, China)

**Abstract:** Large scale vertically aligned carbon nanotubes (ACNTs) with uniform length and diameter were prepared by the pyrolysis of iron(II) phthalocyanine at low pressure. The ACNTs were activated by electrolyte-activation, acid-activation or electrochemical activation. The performance of the capacitor based on activated ACNTs was characterized by cyclic voltammograms which was of rectangular shape, impedance spectroscopy in which the phase is above  $80^\circ$  and the result specific capacitance was  $16\sim 32$  F/g, which suggest that the ACNTs are the promising material for the supercapacitor.

**Key words:** aligned carbon nanotubes; supercapacitor; cyclic voltammetry; impedance spectroscopy