

2008-05-28

## Carbon Nanotube Array Electrodes based Supercapacitors with 3.5V Working Voltage

Hao ZHANG

gao-ping CAO

Yu-sheng YANG

Zhen-nan GU

Bin XU

Wen-feng ZHANG

---

### Recommended Citation

Hao ZHANG, gao-ping CAO, Yu-sheng YANG, Zhen-nan GU, Bin XU, Wen-feng ZHANG. Carbon Nanotube Array Electrodes based Supercapacitors with 3.5V Working Voltage[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(2): 117-120.

DOI: 10.61558/2993-074X.1874

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss2/1>

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.

# 可用至 3.5 V 的碳纳米管阵列超级电容器

张浩<sup>1</sup>, 曹高萍<sup>1\*</sup>, 杨裕生<sup>1</sup>, 顾镇南<sup>2</sup>, 徐斌<sup>1</sup>, 张文峰<sup>1</sup>

(1. 中国人民解放军防化研究院, 北京 100083; 2. 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

**摘要:** 应用化学气相沉积在钽片和不锈钢片表面直接生长碳纳米管阵列 (CNTA) 制备超级电容器电极, 并分别作正、负极组装有机体系扣式电容器. 扫描电子显微镜、循环伏安、恒电流充放电和交流阻抗表征、测试材料的微观形貌和电化学性能. 结果表明, 该电容器可获得高达 3.5 V 的工作电压, 较长的循环寿命, 较好的倍率性能. 基于 CNTA 质量的比功率和比能量性能分别为  $928 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $19 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

**关键词:** 超级电容器; 碳纳米管阵列; 电化学性能

**中图分类号:** O646; TM911

**文献标识码:** A

超级电容器作为一种新型化学储能装置, 具有比功率高、循环寿命长, 安全以及环境友好等优点, 在运输领域尤其在混合动力车 (Hybrid electric vehicle HEV) 方面具有良好的应用前景<sup>[1]</sup>. 活性炭是使用最广泛的一种超级电容器电极材料, 它成本低、比表面高、制备工艺成熟. 但活性炭固有的缺点制约了电容器性能的进一步提高, 例如表面残存的一些活性基团和悬挂键使活性炭同电解液之间的反应活性增加, 造成电容器额定电压较低. 有机体系活性炭基超级电容器额定电压一般为 2.3~2.5 V. 而额定电压的提高, 一方面可提高比能量, 另一方面可增强实用性, 例如只需较少的超级电容器单体串联便可得到较高电压的模块. 碳纳米管 (CNT) 具有一维的纳米尺寸、独特的电学性质及良好的机械性能, 成为超级电容器电极材料领域的研究热点<sup>[2]</sup>. 同活性炭相比, CNT 的石墨层结构规则, 表面官能团和悬挂键少, 有望使超级电容器获得更高的额定电压.

同普通的无序的 CNT (ECNT)<sup>[3-4]</sup> 相比, 垂直生长的 CNT 阵列 (CNTA)<sup>[5-8]</sup> 具有规则的孔结构和导电通路, 因此其有效比表面积较高<sup>[9]</sup>, 离子扩散电阻较低<sup>[10]</sup>, 倍率性能优异, 具有更好的研究和应用前景. 本文用化学气相沉积法 (CVD) 在钽片和不锈钢片上直接生长碳纳米管阵列制备超级电容

器电极<sup>[11]</sup>, 并组装成扣式电容器考察其电化学性能.

## 1 实验部分

### 1.1 碳纳米管阵列电极的制备与表征

在钽片和不锈钢 (Incoel 600) 片上分别利用电子束蒸发法蒸镀  $\text{Al}_2\text{O}_3$  缓冲层. 该缓冲层约 20 nm 厚, 能促进碳纳米管在它上面的生长, 但不会影响金属基底和阵列间的接触. 用上述两种金属片作基底, 酞菁铁 ( $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{FeN}_8$ , 纯度 96%, ACROS ORGANIC 公司) 作催化剂前驱体, 乙烯作碳源. 以 CVD 法在  $800^\circ\text{C}$  下制备碳纳米管阵列<sup>[11]</sup> 电极, 反应时间 2 h. 由于该碳纳米管阵列直接生长在金属集流体上, 这种电极不需加入粘结剂便能直接成型. 用扫描电子显微镜 (SEM, FEI QUANTA 200F, 15 kV) 观察 CNTA 的微观结构.

### 1.2 碳纳米管阵列电极的电化学性能表征

以上述钽基底和不锈钢基底的阵列电极作正、负极组装扣式电容器, 电解液为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$  溶液. 循环伏安 (CV) 测试使用 CHI 1100A 电化学测试仪, 交流阻抗 (EIS) 测试使用 Solartron 1280 电化学测试仪, 恒电流充放电和循环寿命测试使用 Abin 2000 充放电仪.

## 2 结果与讨论

图 1是组装的扣式电容器的构造示意图. 图中隔膜左侧和右侧分别是以不锈钢片和钽片为基底制备的 CNTA 电极片, 而其下半部分为 CNTA 侧面的 SEM 照片. 可以看出, 在 CNTA 电极中 CNT 成规则地定向排列, 并呈现规则的孔结构和大的孔尺寸 (10~200 nm). 由于每根 CNT 直接与集流体接触, 导电通路十分规则, 从而具有较高的电子电导率.

图 2分别示出 CNTA 基扣式电容器主要的电化性能.

1)图 2a示出不同扫速下的循环伏安曲线. 在 0~3.5 V 的较宽电压区间内, 于 20 V·s<sup>-1</sup>的高扫速下该 CNTA 电极仍能出现类矩形的 CV 曲线, 表明它具有良好的稳定性和倍率性能, 远好于活性炭材料电极.

2)图 2b显示比容量随放电电流密度的变化曲线. 在 0~3.7 V 区间内, 小电流密度下可获得该 CNTA 电容器 41 F·g<sup>-1</sup> 的比容量, 据此算得对应

的比能量为 19 Wh·kg<sup>-1</sup> (1/2CV<sup>2</sup>, 按活性物质质量, 工作电压 3.7 V 计算). 当电流密度增大到 5 A·g<sup>-1</sup> 时, CNTA 比容量降至 20 F·g<sup>-1</sup> 并基本保

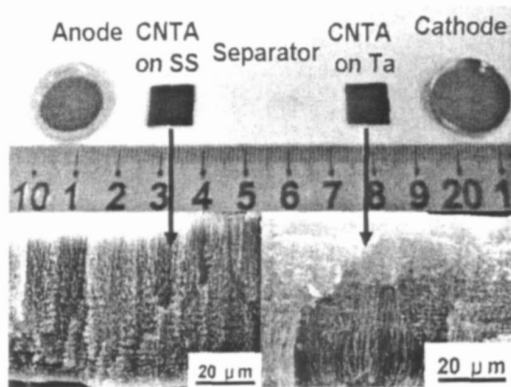


图 1 扣式电容器结构示意图及 CNTA 的 SEM 照片  
Fig 1 A picture of the CNTA electrodes used to fabricate the button-like supercapacitor the insets are the SEM image of CNTA s

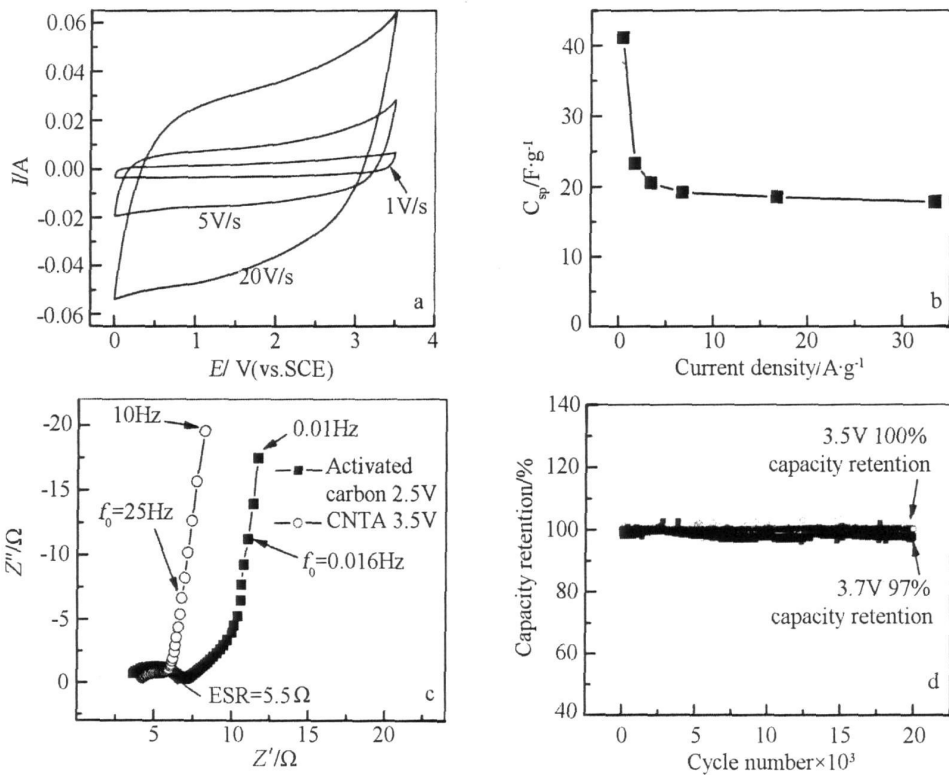


图 2 碳纳米管阵列电极基扣式电容器的电化性能

Fig 2 Electrochemical performance of the CNTA based supercapacitor.

a) CV curves at various sweep rates b) C<sub>sp</sub> value of the CNTA as a function of discharge current density c) Nyquist plots of the CNTA and activated carbon supercapacitor d) cycle test of the CNTA supercapacitor

持稳定, 即使在  $33 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的大电流密度下放电, 仍能获得  $18 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量, 体现出了高的倍率性能.

3) 图 2c 给出 CNTA 电容器在 3.5 V 荷电状态下和活性炭电容器在 2.5 V 荷电状态下的交流阻抗谱. 如图, 前者的 Nyquist 曲线在 250 Hz 之后, 斜率便开始迅速增大, 表明被测电容器对交流信号具有较快的响应. CNTA 电容器的特征频率为 25 Hz 比活性炭电容器的特征频率 (0.016 Hz) 高出 3 个数量级, 可见, 它具有远好于活性炭基电容器的倍率性能. CNTA 电容器的等效串联电阻 (ESR) 为  $5.5 \Omega$ , 据此计算, 得其比功率 ( $V^2/4R$ ) 为  $928 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$  (基于活性物质质量), 远高于活性炭电极材料的性能, 也高于 Emmenegger 等<sup>[12]</sup>报道的  $700 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

4) CNTA 电容器在给定的电压区间内恒电流充放电循环寿命测试结果如图 2d 所示. 显然在 0~3.5 V 的电压区间内, 虽经 20 000 次充放电, 容量几乎没有衰减, 表明该电容器可在 3.5 V 的电压下稳定工作, 这主要是由于 CNT 的石墨层结构规则, 表面官能团和悬键少, 从而化学性质稳定. 而在 0~3.7 V 较宽的电压区间内, 同样经 20 000 次循环后, 容量也仅衰减 3%, 这可能是由于在 3.7 V 的荷电状态下有微弱的副反应发生所致, 造成了容量略减少. 如上所述, CNTA 基电容器的工作电压远高于普通活性炭基电容器<sup>[13]</sup>, 不仅具有较高的比能量, 而且还可扩充它的实用性, 如只需较少的电容器单体串联便可得到较高电压的模块. 况且, 考虑到该电容器在 3.7 V 放电容量衰减不大, 因而也可使其在 3.7 V 的高电压下工作.

### 3 结 论

用 CVD 法在钼片和不锈钢片直接生长碳纳米管阵列制备超级电容器电极, 以其分别作正、负极组装扣式电容器. SEM 照片表明 CNTA 具有发达的离子和电子导电通路. 电化学性能结果表明, 碳纳米管阵列基电容器可获得高达 3.5 V 的工作电压, 较长的循环寿命, 较好的倍率性能, 基于 CNTA 质量的比功率和比能量为  $928 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $19 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ . CNTA 基超级电容器是一种具有高功率性能的新型化学电源, 具有较好的研究和应用前景.

### 参考文献 (References):

- [1] Conway B E. Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications [M]. New York: Kluwer/Plenum, 1999.
- [2] Baughman R, Zakhidov A, de Heer W. Carbon nanotubes—the route toward applications [J]. Science, 2002, 297: 787-792.
- [3] An K, Kim W, Park Y, et al. Electrochemical properties of high-power supercapacitors using single-walled carbon nanotube electrodes [J]. Advanced Functional Materials, 2001, 11: 387-392.
- [4] Xu B, Wu F, Chen R, et al. Room temperature molten salt as electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitors [J]. Journal of Power Sources, 2006, 158: 773-778.
- [5] Futaba D N, Hata K, Yamada T, et al. Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes [J]. Nature Materials, 2006, 5: 987-994.
- [6] Zhang H, Cao G P, Yang Y S. Using a cut-paste method to prepare a carbon nanotube fiber electrode [J]. Nanotechnology, 2007, 18: 195607-1-4.
- [7] Zhang H, Cao G P, Yang Y S. Electrochemical properties of ultra-long aligned carbon nanotube array electrode in organic electrolyte [J]. Journal of Power Sources, 2007, 172: 476-480.
- [8] Honda Y, Haramoto T, Takeshige M, et al. Aligned MW CNT sheet electrodes prepared by transfer methodology providing high-power capacitor performance [J]. Electrochemical Solid-State Letters, 2007, 10: A106-A110.
- [9] Zilli D, Bonelli P, Cukierman A. Effect of alignment on adsorption characteristics of self-oriented multi-walled carbon nanotube arrays [J]. Nanotechnology, 2006, 17: 5136-5141.
- [10] Zhang H, Cao G P, Yang Y S, et al. A comparison between electrochemical properties of aligned carbon nanotube array and entangled carbon nanotube electrodes [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155: K19-K22.
- [11] Peng A P (彭爱平), Zhang H (张浩), Wang Z Y (王志永), et al. Growth of aligned carbon nanotube arrays by pyrolysis of iron phthalocyanine and ethylene [J]. Chemical Journal of Chinese Universities (in Chinese), 2007, 28(12): 2229-2233.

- [12] Emmenegger C, Mauron P, Zuttel A, et al. Carbon nanotube synthesized on metallic substrates [J]. Applied Surface Science, 2000, 162-163, 452-456.
- [13] Shinya M, Ishimoto S, Oghihara N, et al. A detailed interfacial electrode process at EDLC anode and cathode under different polarization[C] // In: Proceedings of the Second Asian Conference on Electrochemical Power Sources, Shanghai, 2007.

## Carbon Nanotube Array Electrodes based Supercapacitors with 3.5 V Working Voltage

ZHANG Hao<sup>1</sup>, CAO gao-ping<sup>1\*</sup>, YANG Yu-sheng<sup>1</sup>, GU Zhen-nan<sup>2</sup>, XU Bin<sup>1</sup>,  
ZHANG Wen-feng<sup>1</sup>

(1. Research Institute of Chemical Defense, Beijing 100083, China;

2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** The carbon nanotube arrays (CNTA) were grown directly on the substrates of Ta and stainless steel by chemical vapor deposition. The button-like supercapacitors were fabricated based the CNTA electrodes. The electrochemical performance of CNTA based supercapacitors presented high working voltage (3.5 V), long cycle life and good rate capability. The power and energy densities are were  $928 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$  and  $19 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ , respectively (based on the mass of CNTA).

**Key words:** supercapacitors; carbon nanotube array; electrochemical performance