	真空与低温	第23卷 第3期
148	Vacuum & Cryogenics	2017年6月

基于CVD直接生长的碳纳米管/MnO2高效超级电容器研究

李 莉,陈李慧,谢 非,钱维金,董长昆 (温州大学微纳结构与光电器件研究所,浙江 温州 325035)

摘要:通过化学气相沉积(CVD)法在泡沫镍基底直接生长多壁碳纳米管(MWNTs),采用水热法在MWNT上原 位沉积MnO₂,合成MnO₂-MWNT-Ni foam超级电容器复合电极。相比MnO₂-Ni foam电极,由于优越的结构和导电性 能,MnO₂-MWNT-Ni foam复合电极有更好的电化学反应活性,电荷传递电阻从0.411 Ω下降至0.054 Ω。三电极系 统下,MnO₂-MWNT-Ni foam复合结构的比电容为771.5 F/g,1000个循环后的保持率为102.7%,展现了电容特性和 循环稳定性。MnO₂-MWNT-Ni foam复合电极成本低、比电容大、功率密度和能量密度高、循环寿命长,在超级电容 器和其他电池的制备中具有优势。

关键词:碳纳米管;超级电容器;直接生长;化学气相沉积;二氧化锰;水热合成法
 中图分类号:O484;TB383
 文献标志码:A
 文章编号:1006-7086(2017)03-0148-06
 DOI:10.3969/j.issn.1006-7086.2017.03.005

HIGH-PERFORMANCE MWNT/MnO2 SURPERCAPACITOR BASED ON CVD DIRECT GROWTH TECHNIQUE

LI Li, CHEN Li-hui, XIE Fei, QIAN Wei-jin, DONG Chang-kun

(Institute of Micro Structure and Optoelectronic Devices, Wenzhou University, Wenzhou Zhejiang 325035, China)

Abstract: In this work, multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) are grown directly on nickel foam substrates without extra catalyst deposition by chemical vapor deposition (CVD) technique, followed by in situ deposition of manganese dioxide from the facile hydrothermal method to prepare the MnO₂-MWNT-Ni foam electrode for supercapacitor application. Due to superior structural and electronic conductivity properties, the MnO₂-MWNT-Ni foam electrode greatly improved the electrochemical reaction properties comparing with MnO₂-Ni Foam electrode, and the charge transfer resistance dropped from 0.411 Ω to 0.054 Ω . In the three-electrode system, the MnO₂-MWNT-Ni foam electrode presented a high specific capacitance of 771.5 F/g with capacitance retention of 102.7% after 1 000 cycles, demonstrated excellent capacitance performance and long-term stability. The MnO₂-MWNT-Ni foam composite exhibits superior properties of lowcost, high specific capacitance, high energy density & power density, and long-term cyclic stability, which is promising for supercapacitor and other battery applications.

Key words: carbon nanotube; supercapacitor; direct growth; Chemical Vapor Deposition; MnO2; hydro thermal method

0 引言

超级电容器按照储能机理的不同,分为双电层 电容器和赝电容,是一种新型的电化学存储装置, 具有比电容高、功率密度高、能量密度高、充放电快、 循环寿命长、绿色环保等特点^[1-2]。超级电容器的电 极材料主要包括:碳材料、金属氧化物以及导电聚 合物^[3]。

碳材料中的碳纳米管(MWNT)和石墨烯由于比 表面积大、导电性良好以及力学性能好等特点,被 广泛应用于超级电容器复合电极的制备中^[4-7]。双 电层超级电容器的电极材料主要以碳材料为主, Wei等^[8]利用3D的碳纳米管和石墨烯的复合物制备 电容器电极,方法是在催化剂的作用下,通过CVD 法在石墨烯的层与层之间制备出柱状结构的碳纳 米管,比电容达到385 F/g。赝电容的电极材料主要 以金属氧化物和导电聚合物为主,其中金属氧化物 主要包括:Co₃O₄^[9],NiO^[10]和MnO₂^[11]等,其中MnO₂由 于比电容高、循环性能好、充放电快、成本低以及无

收稿日期:2017-04-12

作者简介:李莉(1991-),女人,陕西省渭源人,硕士研究生,研究方向为低维材料能源器件。E-mail:1196221394@qq.com。

污染等优点,作为活性材料被广泛应用于超级电容器中。Hu等¹¹²在碳纳米纤维上电沉积MnO₂纳米片,制备成的MWNT-MnO₂-泡沫镍复合电极在10000个循环后比电容的保持率为60%。通过添加MWNTs或者经沉积催化剂薄膜制备的MWNTs和基底结合普遍不佳,较易从基底上脱落下来,从而影响了活性物质的电荷传递电阻以及电化学活性,同时也影响到电极的充放电以及循环寿命。

通过 CVD 法在泡沫镍基底直接生长 MWNTs, 这种方法制备的复合电极在超级电容器应用上有 显著的优势,主要体现在 MWNTs 和泡沫镍基底(集 流体)直接接触,降低了电荷传递电阻,有效增强了 电容性能;而直接生长 MWNTs 的强附着性能则有益 于延长电池的循环寿命。同时,通过原位沉积 MnO₂ 到 MWNTs,从而使结构更稳定,取得较好的电化学 与循环寿命性能。

1 实验部分

实验主要分为两部分:

第一部分是 MnO₂-MWNT-泡沫镍复合电极的 制备。首先将经预清洁处理的 2.0 cm×2.0 cm的 泡沫镍基底置于 CVD 石英反应炉中,在650~700 ℃ 下通入 C₂H₂/Ar 混合气体,经过 10 min 生长,制备 MWNT-泡沫镍复合材料^[13]。随后是水热法合成 MnO₂-MWNT-泡沫镍复合电容器电极。具体步骤 包括:首先配置 SDS溶液(0.08 g溶于 20 mL的去离 子水中)和KMnO₄溶液(0.8 g溶于 40 mL的去离子 水中),再将配置好的 KMnO₄溶液逐滴加入到十二 烷基硫酸钠(SDS)溶液中,经超声 30 min 充分混合 后再滴入聚四氟乙烯反应釜中,并将 MWNT-泡沫 镍材料放入反应釜中,在 120 ℃下反应 10 h,制得 MnO₂-MWNT-泡沫镍复合材料。该复合材料进行 30 MPa 压片后,得到实用电极。还制备了 MnO₂-泡沫镍电极进行对比研究。

第二部分是对电极进行电化学与电池性能研究。对泡沫镍、MWNT-泡沫镍、MnO₂-泡沫镍以及MnO₂-MWNT-泡沫镍四种材料进行了对比研究。 电化学CV、EIS性能在电化学工作站上测试,采用 三电极体系,Hg/HgO用作参比电极,Pt片电极为对 电极,制备的电极为工作电极,电解液是6 M/L的 KOH溶液。充放电及循环寿命在蓝电电池测试系统 上测试。CV测试时电压区间在-0.2~0.8 V,EIS测试 时频率范围在1 mHz~1 MHz之间,振幅10 mV,然 后以40 mA的电流进行恒流充放电。比电容根据公 式 $C_m=I\Delta t/m\Delta V$ 计算¹⁴⁴,其中I(A)是放电电流, $\Delta t(s)$ 是放电时间, $\Delta V(V)$ 是放电电压,m(g)是工作电极 活性物质的质量。

2 结果与分析讨论

图1为泡沫镍经CVD法直接生长MWNTs前后的形貌图,(a)为生长前;(b)为生长后。可以明显看出 经CVD生长后的MWNT-泡沫镍复合材料颜色更黑, 并且均匀。图2为MWNTs在不同放大倍率下的 SEM图,可以看出,MWNTs均匀、致密地覆盖在泡沫 镍基底,MWNTs长度约10 μm左右,直径90 nm左 右。图3显示MWNTs从泡沫镍基底内部直接长出 的截面图,与基地结合良好。







图 2 不同放大倍率下的 MWNT-泡沫镍 SEM 图 Fig.2 SEM images of MWNT grown Ni foam substrate under low





图4为在泡沫镍和MWNT-泡沫镍上制备MnO₂的SEM结构图,(a)为MnO₂-泡沫镍电极的SEM图;(b)为MnO₂-MWNT-泡沫镍电极的SEM图。在泡沫 镍基底上沉积的MnO₂纳米片显示出独特的森林式 结构,这种森林式结构有利于建立一个导电网络,从 而使 MnO₂和泡沫镍的电子传导性能大幅提高^[15]。 图 5 为 MnO₂-MWNT-泡沫镍电极在不同放大倍率 下的 SEM 截面图,可以看出 MnO₂-MWNT与泡沫镍 基底结合牢固,在 MWNT表面沉积的 MnO₂纳米层 的厚度大约在 80~90 nm 左右。图6显示了 MnO₂- MWNT-泡沫镍复合电极在不同放大倍率下的TEM 图,可以看出从MWNT表面生长出MnO₂纳米片结构,其晶面距离约为0.64 nm。这种超薄的MnO₂纳米结构有利于电解液中离子的嵌入或输出¹¹⁶¹,大幅提高了MnO₂纳米结构的比表面积。







图 5 MnO₂-MWNT-泡沫镍电极在不同放大倍率下的 SEM 截面图 Fig.5 Cross sections of the MWNT-Ni Foam under different SEM magnifications.



图 6 MnO₂-MWNT-泡沫镍电极在不同放大倍率下的TEM图 Fig.6 TEM of the MnO₂-CNT-Ni Foam electrode under different magnifications.

图 7 为 MnO₂-MWNT-泡沫镍复合电极的能量 色散谱(EDS),EDS 可以对电极材料的元素进行分 析。可以看出,MnO₂-MWNT-泡沫镍复合电极的元 素包括:C、Mn、O、Ni,其中C元素是来自CVD法制 备的 MWNTs, Mn 和 O 元素来自于 MnO₂, Ni 元素来 自于泡沫镍中。EDS 图显示 C、Mn、O、Ni 四种元素 均匀的分布在 MnO₂-MWNT-泡沫镍复合电极中, 意 味着 MWNT 均匀的生长在泡沫镍基底上, 而 MnO₂ 均匀的生长在MWNT上。总体上,均匀的导电网络 有利于电解液中离子的快速传输、有利于电极高效 稳定的使用。



图 7 MnO₂-MWNT-泡沫镍电极的EDS图 Fig.7 EDS analysis of MnO₂-MWNT-Ni foam composite

电极的循环伏安电流-电势(CV)性能在电化学 工作站上进行测试。CV图中通常存在氧化峰和还原 峰,由氧化还原峰的高低可以分析样品的电化学性 能。图8显示泡沫镍、MWNT-泡沫镍、MnO₂-泡沫镍 和MnO₂-MWNT-泡沫镍四种电极在扫速50 mV/s 下的CV曲线图。通过和泡沫镍电极的CV进行比较, MWNT-泡沫镍、MnO₂-泡沫镍和MnO₂-MWNT-泡沫 镍的积分面积分别增加了353%、395%和627%。此 外,从图可看出泡沫镍、MWNT-泡沫镍、MnO₂-泡沫 镍和MnO₂-MWNT-泡沫镍四个电极的阳极峰分别为 0.095 A (@0.696 V) 0.198 A (@0.697 V) 0.315 A (@0.795 V)和0.346 A(@0.796 V)。通常情况下, 对于MnO2复合电极而言,CV曲线是接近于矩形的 在含水电解液中,比如在K2SO4或者 Na2SO4电解液 中^[17]。然而, MnO₂-CNT-泡沫镍电极在KOH电解液 中比较例外,其CV曲线拥有一对氧化还原峰,对于 MnO₂-CNT-泡沫镍电极,CV曲线展现了准矩形的 形状,同时存在一对弱的氧化还原峰,表明了MnO2-CNT-泡沫镍电极既具有双电层电容的特性,同时又 具有赝电容的特性。由于纯泡沫镍表面有一些氧 化物的存在,因此也有一定的赝电容特性,存在一 对氧化还原峰。通过CV曲线以及峰值数据可以看 出,MnO₂-MWNT-泡沫镍电极的峰值电流和积分曲 线面积最大,峰值电流高和积分面积大说明电催化 活性优异^[18],意味着 MnO₂-MWNT-泡沫镍复合电极 具有较高的电化学催化活性。同时,通过对四种电 极的峰值电流和积分曲线面积进行比较,可以看出 生长了MWNT的电极具有更大的峰值电流和积分 面积,说明MWNTs显著改善了电极的电化学活性, 主要原因是直接生长的MWNTs改善了电解液到集 流体的电荷传递导电性能。通过水热法合成了 MnO₂的电极具有更大的峰值电流和积分面积,而 MnO₂的添加显示了赝电容的特性,有利于提高电极 的电容性能。



图 8 50 mV/s 扫速下四种电极的 CV 曲线 Fig.8 CV curves measured at 50 mV/s for four electrodes.

为了进一步研究电极的电化学性能,对MnO₂-泡沫镍和MnO₂-MWNT-泡沫镍复合电极进行了交 流阻抗 (EIS)性能测试,并根据对应的等效电路图 得出其EIS谱图,如图9所示。电路图中的R_s代表内 电阻,R_e代表电荷传递电阻,Z_s代表扩散电阻,C_d代 表双电层电容,C代表赝电容^[19-20]。其中内电阻R_s包 括:电解液中的离子电阻、活性材料中的固有电阻、 活性材料和集流体之间的接触电阻^[21]。交流阻抗谱 EIS由高频区的半圆以及低频区的斜线构成,其中 半圆的半径反映了电荷传递电阻R_e的大小。经分 析,MnO₂-MWNT-泡沫镍电极的电荷传递电阻是 0.054 Ω,远远小于MnO₂-泡沫镍的电荷传递电阻 0.411 Ω。由于CVD法制备MWNT的存在,电荷传 递将通过 MnO₂-MWNT-泡沫镍的路径进行,由于 MWNT优异的导电性能,主要电阻来自 MnO₂-MWNT 接触和 MWNT-泡沫镍接触。实验表明 MWNT 直接 生长和 MnO₂水热原位合成具有良好的接触与导电 性能,因而电荷传递电阻性能相比 MnO₂-泡沫镍电 极的电阻性能(由 MnO₂体内和 MnO₂-泡沫镍接触电 阻组成)明显改善。因此,加入 MWNT 之后的复合 材料具有更小的电荷传递电阻以及具有更好的导 电性能。



图 9 MnO₂-Ni Foam和MnO₂-MWNT-泡沫镍电极的EIS曲线 Fig.9 EIS curves of MnO₂-Ni Foam and MnO₂-Ni Foam electrodes

为了研究 MnO₂-MWNT-泡沫镍电极的循环寿 命,进行了恒流充放电测试,如图10(a)所示,其中电 压窗口为0~0.6 V,电流为40 mA。可以看出, MnO₂-MWNT-泡沫镍电极表现出几乎对称的形状, 说明电极可逆性好并具有优异的充放电性能,是理 想的电容材料。MWNT可以紧紧将活性物质颗粒 固定到泡沫镍基底,增加电极的机械性能,减缓活 性物质从基底表面脱落,从而延长超级电容器的循 环寿命,MnO2的添加有利于提高电极的比电容。因 此,将两者复合,制备MWNT与MnO₂的复合材料既 可以防止活性物质脱落,延长循环寿命,又可以产 生较大的比电容。实际应用中电容的稳定性是一 个重要指标,结合恒流充放电曲线和比电容的计算 公式,绘制出MnO2-MWNT-泡沫镍电极的循环寿命 曲线,MnO₂-MWNT-泡沫镍电极比电容的循环保持 率,如图10(b)所示。1000个循环以后,电极的比电 容从 771.5 F/g 升高到 792.9 F/g, 循环保持率为 102.7%,展示了较高的比电容和良好的寿命性能。



图 10 MnO₂-MWNT-泡沫镍电极的循环寿命曲线 Fig.10 Cycle life curve of MnO₂-MWNT foam nickel electrode

3 结论

将 MWNT 直接生长与 MnO₂原位合成相结合, 制备了 MnO₂-MWNT-泡沫镍复合电极,并对四种不 同结构电极进行了结构、电化学性能和超级电容工 作性能的对比研究。MnO₂-MWNT-泡沫镍电极的 电荷传递电阻比 MnO₂-泡沫镍电极下降661%,比电 容达到 771.5 F/g,1 000 个循环后的保持率为 102.7%,展现了良好的电容特性和循环稳定性。 MWNT 的存在不仅可以增加电极的导电性和机械 性能,加快电荷传输效率,还可以增加活性物质与 基底之间的附着力,减缓循环过程中活性物质的脱 落。研究表明 CVD 直接生长 MWNT 技术在超级电 容器和其他电池应用上具有优势,其优异的附着和 导电性能使电极的电化学性能和寿命得到了显著 提高。

参考文献:

- [1] Zhao G, Zhao F G, Sun J, et al. Alkylated graphene nanosheets for supercapacitor electrodes: High performance and chain length effect [J]. Carbon, 2015, 94:114–119.
- [2] Snook G A, Kao P, Best A S. Conducting-polymer-based su-

percapacitor devices and electrodes [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(1):1-12.

- [3] Xiong P, Zhu J, Wang X. Recent advances on multi-component hybrid nanostructures for electrochemical capacitors [J]. Journal of Power Sources, 2015, 294:31–50.
- [4] Zhou M, Pu F, Wang Z, et al. Nitrogen-doped porous carbons through KOH activation with superior performance in supercapacitors [J]. Carbon, 2014, 68:185–194.
- [5] He N, Yildiz O, Pan Q, et al. Pyrolytic-carbon coating in carbon nanotube foams for better performance in supercapacitors
 [J]. Journal of Power Sources, 2017, 343:492–501.
- [6] Hu M, Liu Y, Zhang M, et al. Wire-type MnO2/Multilayer graphene/Ni electrode for high-performance supercapacitors [J]. Journal of Power Sources, 2016, 335: 113–120.
- [7] Huang M, Li F, Dong F, et al. MnO₂-based nanostructures for high-performance supercapacitors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(43):21380-21423.
- [8] Wei W, Cui X, Chen W, et al. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes [J]. Chemical society reviews, 2011, 40(3):1697–1721.
- [9] Xia X, Tu J, Mai Y, et al. Self-supported hydrothermal synthesized hollow Co₃O₄ nanowire arrays with high supercapacitor capacitance [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21 (25):9319-9325.
- [10] Lee J W, Ahn T, Kim J H, et al. Nanosheets based mesoporous NiO microspherical structures via facile and templatefree method for high performance supercapacitors [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(13):4849–4857.
- [11] Zang J, Li X. In situ synthesis of ultrafine β-MnO₂/polypyrrole nanorod composites for high-performance supercapacitors [J]. Journal of materials Chemistry, 2011, 21 (29) : 10965-10969.
- [12] Hu L, Chen W, Xie X, et al. Symmetrical MnO2-carbon nano-

tube- textile nanostructures for wearable pseudocapacitors with high mass loading [J]. Acs Nano, 2011, 5 (11): 8904–8913.

- [13] Xie F, Dong C, Qian W, et al. Electrochemical properties of nickel-metal hydride battery based on directly grown multiwalled carbon nanotubes [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(29):8935–8940.
- [14] Wang J G, Yang Y, Huang Z H, et al. A high-performance asymmetric supercapacitor based on carbon and carbon-MnO₂ nanofiber electrodes [J]. Carbon, 2013, 61:190–199.
- [15] Chen J, Huang Y, Zhang X, et al. MnO₂ grown in situ on graphene@ CNTs as electrode materials for supercapacitors [J]. Ceramics International, 2015, 41(10):12680–12685.
- [16] Sun P, Yi H, Peng T, et al. Ultrathin MnO₂ nanoflakes deposited on carbon nanotube networks for symmetrical supercapacitors with enhanced performance [J]. Journal of Power Sources, 2017, 341:27–35.
- [17] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. Nature materials , 2008, 7(11):845–854.
- [18] Du H, Jiao L, Wang Q, et al. Structure and electrochemical properties of ball-milled Co-carbon nanotube composites as negative electrode material of alkaline rechargeable batteries [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(13):5751–5755.
- [19] Huang M, Zhao X L, Li F, et al. Synthesis of Co₃O₄/SnO₂@ MnO₂ core-shell nanostructures for high-performance supercapacitors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3 (24):12852–12857.
- [20] Wang J G, Yang Y, Huang Z H, et al. Interfacial synthesis of mesoporous MnO₂/polyaniline hollow spheres and their application in electrochemical capacitors [J]. Journal of Power Sources, 2012, 204:236–243.
- [21] Zhang J, Yu Y, Liu L, et al. Graphene hollow PPy sphere 3D-nanoarchitecture with enhanced electrochemical performance [J]. Nanoscale, 2013,5(7):3052-3057.