# CNT Modified NiO/Ni/Si-MCP Three-Dimensional Structure for Hybrid Supercapacitor

Jia Lai<sup>1</sup>, Tao Liu<sup>1</sup>, Mai Li<sup>1</sup>, Shaohui Xu<sup>1\*</sup>, Lianwei Wang<sup>1</sup>, Pingsheng Guo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Electronic Engineering, East China Normal University, Shanghai <sup>2</sup>Department of Physics, East China Normal University, Shanghai Email: \*shxu@ee.ecnu.edu.cn

Received: Dec. 12th, 2011; revised: Jan. 15th, 2012; accepted: Jan. 16th, 2012.

**Abstract:** This paper reports the preparation of carbon nanotubes (CNTs) films on NiO/Ni/Si-silicon microchannel plates (MCP) for three-dimensional (3D) hybrid supercapacitors. The silicon MCPs are prepared by electrochemical etching and the NiO/Ni/Si-MCP structure is obtained by baking after deposition a nickel film on the sidewall of the silicon MCP by electroless deposition. The thin films of CNTs are fabricated on the structure by electrophoretic deposition (EPD). The materials are characterized by X-ray diffraction (XRD) and field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM). It is found that all the areas on the NiO/Ni/Si-MCP structure are homogeneously covered by carbon nanotubes. The electrochemical properties of the 3D structure are investigated by cyclic voltammetry (CV), chronopotentiometry, and cycle measurements. The structure exhibits excellent capacitive behavior with a specific capacitance of 4.1 F·cm<sup>-2</sup>, much higher than NiO/Ni/Si-MCP structure. After 2000 cycles, capacitance loss of 7.3% indicated the great stability of the structure.

Keywords: Hybrid Supercapacitor; Microchannel Plates (MCP); Carbon Nanotubes

## 碳纳米管修饰氧化镍三维复合型超级电容器

赖 佳1, 刘 涛1, 李 劢1, 徐少辉1\*, 王连卫1, 郭平生2

<sup>1</sup>华东师范大学电子工程系极化材料与器件教育部重点实验室,上海 <sup>2</sup>华东师范大学物理系,上海 Email: \*shxu@ee.ecnu.edu.cn

收稿日期: 2011年12月12日;修回日期: 2012年1月15日;录用日期: 2012年1月16日

**摘 要:**本文研究了以硅微通道(Si-MCP)为衬底,碳纳米管(CNTs)和氧化镍(NiO)为电极材料的三维(3D)复合型超级电容器。利用电化学刻蚀的方法制备得到硅微通道,用无电电镀方法在 MCP 表面上均匀镀镍,并通过烘干自然氧化得到 NiO/Ni/Si-MCP 结构。进一步通过电泳在 NiO/Ni/Si-MCP 结构上制备 CNTs 层。用 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电镜(FE-SEM)表征结构和表面形貌,用电化学测试,如循环伏安法、计时电位法和循环特性表征其电化学和电容性质。结果表明:复合电极材料能够获得较高的比电容 4.1 F·cm<sup>-2</sup>,较之单一的 NiO 电极有明显的提高。并且在 2000 次循环测试后,比电容损失率仅为 7.3%,说明复合电极具有较好的稳定性。

关键词:复合型超级电容器:微通道板:碳纳米管

#### 1. 引言

作为新型储能装置的超级电容器, 因为具有优良

的充放电性能、高能量密度、高功率密度、使用寿命长、温度特性好、节约能源和绿色环保等特性,所以受到研究者的极大重视<sup>[1]</sup>。超级电容器涉及材料、能源、化学、电气器件等多个学科,并且在众多的领域

1

Copyright © 2012 Hanspub

<sup>\*</sup>通讯作者。

有广泛的应用,包括电力系统、电动汽车、消费类电 子电源、工业、军事等领域。

和传统电池相比,超级电容器可以在更短的时间内提供更高的功率密度;和传统电容器相比,超级电容器可以储存更多能量<sup>[2]</sup>。基于能量存贮机理的不同,超级电容器可以分为双电层电容器和法拉第赝电容器。双电层电容器以电极和电解液内界面形成双电层存储能量,电极接触面上没有电子转移的发生,并且电荷和能量的存储都是静电学过程;法拉第赝电容器以电极活性物质在电解液中发生的快速可逆的氧化还原反应形式储存能量<sup>[3]</sup>。但是这两种超级电容器的能量密度都不高(~10 Wh·kg<sup>-1</sup>)。一种有效的解决方法便是将两种超级电容器结合在一起形成复合型超级电容器<sup>[4]</sup>。

在过去一段时间内,大多数的复合型超级电容器都是二维(2D)结构,也有少数几种三维(3D)超级电容器被研究讨论过。超级电容器从二维结构到三维结构的发展标志着储能装置的重要改变与进步。因为三维超级电容器能够克服传统二维结构的很多缺点,例如,很多三维结构都是以高深宽比的微孔或微通道板为衬底,由于这种多维结构得到充分利用,三维电容器和二维相比,能够在相同覆盖面积上得到更高的比表面积,从而获得更高的功率密度<sup>[5]</sup>。

由于优良的力学性能、导电传热性能和高比表面积,碳纳米管(CNTs)成为了超级电容器理想候选材料 <sup>[6]</sup>。采用电泳(EPD)沉积 CNTs 薄膜是极具应用前景的一种方法。该方法成本低廉、工艺简单、并且可以在任意基底上大面积制作。在沉积过程中,薄膜的厚度和附着性能可以通过两电极之间的距离、偏压和电泳时间长短来改变<sup>[7,8]</sup>。

苗凤娟<sup>[9]</sup>和刘涛<sup>[5]</sup>都对用硅微通道板做超级电容器的衬底有过相应的研究。但是,目前没有人将 CNTs 和硅微通道板这种三维衬底结合在一起。在本文中,采用经济简便的工艺方法在高深宽比的硅微通道板上制作复合型电极,并进而制作 CNTs/NiO/Ni/Si-MCP 作为复合型超级电容器。

## 2. 实验方法

#### 2.1. 实验材料与试剂

实验采用 4 英寸 P 型<100>硅衬底, 厚度为 430

μm, 电阻率  $2\sim5$   $\Omega$ ·cm。分析纯的六水合硫酸镍 (NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O,分子量 262.86),硫酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,分子量 132.14),氟化铵(NH<sub>4</sub>F,分子量 37.04),氨水 (NH<sub>4</sub>OH,分子量 17.03)和六水硝酸镁 (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,分子量 256.41),以及化学纯的十二 烷基硫酸钠( $C_{12}H_{25}$ NaO<sub>4</sub>S,分子量 288.38)均购买自国

 $(Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,分子量 256.41),以及化学纯的十二 烷基硫酸钠 $(C_{12}H_{25}NaO_4S$ ,分子量 288.38)均购买自国 药集团化学试剂有限公司。分析纯的柠檬酸钠  $(C_6H_5Na_3O_7 \cdot H_2O$ ,分子量 294.1)购买自上海化学试剂 有限公司。碳纳米管 $(CNT_8)$ 为多壁碳纳米管

(MWCNTs), 纯度大于 97%, 直径小于 10 nm, 购买 自深圳纳米港有限公司。

#### 2.2. 在 Si-MCP 上镍电极的制备

利用电化学刻蚀的方法在硅片上制备得到高深宽比的硅微通道<sup>[10]</sup>。在硅微通道板上采用无电电镀,制得均匀的镍薄膜涂层<sup>[8]</sup>。将制备好的样品放入 60℃的恒温中烘烤 20 min,利用自然氧化即可得到NiO/Ni/Si-MCP 的电极结构。按同样的方法制备两个样品,面积大小均为 0.1 cm²,分别标记为 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>样品。其中样品 1<sup>#</sup>为对比样品,样品 2<sup>#</sup>用于制作复合型电极。

#### 2.3. CNTs 层的制备

采用电泳的方法进一步在样品 2<sup>#</sup>的 NiO/Ni/Si-MCP 结构中沉积 CNTs 层。其中实验所用的 CNTs 是多壁碳纳米管(MWCNTs)。将 0.12 g·L<sup>-1</sup>的纯 CNTs 加入到溶有少量 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 的 250 mL的异丙醇溶液中,为了消除 CNTs 在溶液中的团聚现象,将混合液在室温下进行超声振荡分散 2 小时(超声设备为 Ju-1101,上海杰恩普超声设备有限公司)。振荡完成后的混合液为实验中的电镀液,电镀电极均为铜片,两极距离为 1.5 cm,将样品 2<sup>#</sup>固定在负极铜片上,加直流偏压 6.0 V(直流电源 APS 3005S,深圳安泰信电子有限公司),电镀 30 min,取出样品,并烘干,即可得到 CNTs/NiO/Ni/Si-MCP 电极结构。

#### 2.4. 结构与性能测试

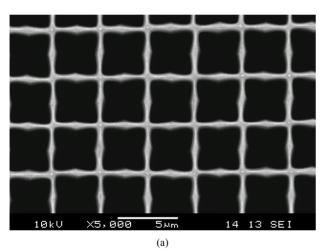
制备好后的样品用日本理学 Ultima IV X 射线衍射(XRD)、日本日立 S-4800 场发射扫描电镜(FE-SEM) 在常温下表征结构和形貌。用电化学测试方法,如循环伏安法、计时电位法和循环特性表征其电化学和电

容特性。本文电化学性能测试采用传统的三电极体系,样品为工作电极,铂丝为对电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,其中电解液为2 M的 KOH 溶液。测试系统为 CHI660D 电化学工作站(上海辰华有限公司),测试工作环境温度为 25℃,湿度为 45%~50%。

## 3. 结果与讨论

#### 3.1. 硅微通道板

图 1 是硅微通道的场发射扫描电镜照片,(a)为正面图,(b)为剖面图。从图中可以看出,硅微通道板是由开口尺寸为 5 μm × 5 μm 的方形孔道整齐排列而成。这个结构作为超级电容器的衬底,可以很大程度上地增加电极材料沉积的有效表面积,从而提高电容器性能。



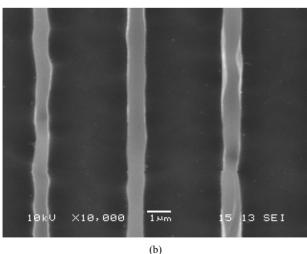


Figure 1. SEM images of MCP channels: (a) top view (b) cross-sectional view
图 1. 硅微通道的 SEM 图: (a)正面图, (b)剖面图

#### 3.2. NiO/Ni/Si-MCP 结构

图 2 为样品 1<sup>#</sup>NiO/Ni/Si-MCP 结构的 XRD 谱图。除了最明显的衬底硅的衍射峰以外,其他三个衍射峰分别对应 Ni(111)、Ni(200)和 NiO(220)。从而说明无电电镀完成了 NiO/Ni/Si-MCP 结构的制备。

#### 3.3. CNTs 薄膜

在电泳过程中,带电颗粒在电场作用下,向着与 其电性相反的电极移动。在本次实验中,Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 作为表面修饰剂,加入到悬浮液中提供 Mg<sup>2+</sup>包覆碳纳 米管,使得 CNTs 带正电。因此,当在加偏压的条件 下,CNTs 便向负极移动并沉积成膜。

沉积了 CNTs 薄膜的样品 2<sup>#</sup> NiO/Ni/Si-MCP 结构 如图 3 所示。从正面和剖面图均可以看出,CNTs 在 NiO/Ni/Si-MCP 结构上不仅是在表面而且孔道内侧壁 都形成了较均匀平整的薄膜,厚度大概为 500 nm。从 电镜图可见,电泳形成的碳纳米管薄膜并不是致密的,而是蓬松多孔的。因此加入电解液后,电解液便同时与 CNTs 和 NiO 接触,构成了由 CNTs 和 NiO 组成的复合型电极。

#### 3.4. 电化学分析

样品 2<sup>#</sup> CNTs/NiO/Ni/Si-MCP 电极是复合型超级 电容器电极。其中 CNTs 材料是双电层电容器电容, 主要是通过可逆的吸附脱嵌电解液离子在电极表面 附近形成的双电层来完成储能过程。NiO 材料是法拉

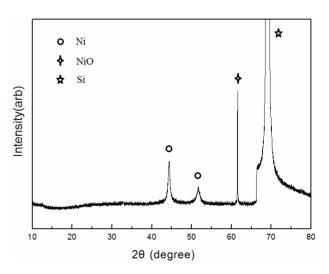
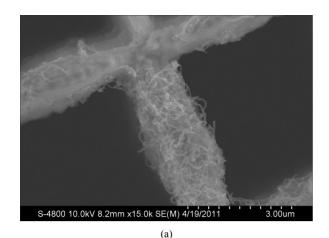


Figure 2. XRD spectrum of the NiO/Ni/Si-MCP Structure 图 2. NiO/Ni/Si-MCP 结构的 XRD 谱图



S-4800 10.0kV 8.2mm x5.00k SE(M) 4/19/2011

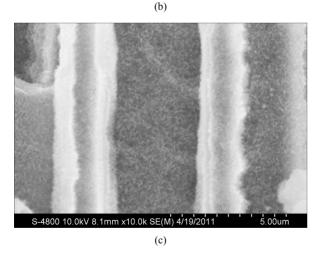


Figure 3. SEM images of the CNTs layer on the NiO/Ni/Si-MCP structure: (a), (b) top view; (c) cross-sectional view 图 3. 沉积上 CNTs 薄膜的 NiO/Ni/Si-MCP 结构的 SEM 图: (a) (b) 正面图; (c) 剖面图

第赝电容器电容,在碱性电解质中的电极反应式表示为:

$$NiO + OH^- \rightleftharpoons NiOOH + e^-$$
 (1)

充电时 Ni 被氧化成 Ni<sup>-</sup>,并储存电荷,放电时 NiOOH

中的离子又会回到电解液中同时释放电荷,整个反应 具有高度的可逆性。

#### 3.4.1. 循环伏安测试

循环伏安通常可以用来表征电极材料的电化学特性。图 4 为样品 2<sup>#</sup> CNT/NiO/Ni/Si-MCP 复合电极在 2 mol/L 的 KOH 溶液中不同扫描速率下的循环伏安曲线,循环伏安测试在 0~0.6 V 的电位窗口下进行的。从图中可以看出,测试结果和单一双电层电容器(纯 CNTs 电极材料)的规则矩形循环伏安测试曲线有很大的区别。这是因为样品 2<sup>#</sup>是复合电极材料同时作用,兼具 NiO 和 CNTs 的特性。样品的氧化还原峰很明显,氧化还原电流很大。在 20 mV·s<sup>-1</sup> 的扫描速率下,还原电流达到 0.1 A·cm<sup>-2</sup>。随着扫描速度的不断增加,电流也不断增加,但是峰值移动却很小,可以说明此复合电极具有很好的电化学特性。

#### 3.4.2. 计时电位法充放电测试

为了便于计算两个样品的比容量,样品 1<sup>#</sup> (NiO/Ni/Si-MCP 电极)和样品 2<sup>#</sup>(CNTs/NiO/Ni/Si-MCP 电极)分别用计时电位法进行充放电测试。图 5 为两个样品在 2 mol/L 的 KOH 溶液中,以恒定电流 5 mA 充放电的情况下的测试曲线,测试的电位窗口为 0~0.5 V。从图可以看出,样品的充放电曲线很均匀,进一步说明样品结构具有很好的超级电容特性。其中,充电时间比放电时间稍长,这说明了在充放电过程中电容会有少量的损失(在接下来的循环特性中即将讨论)。和双电层电容的理想线性放电曲线不一样,

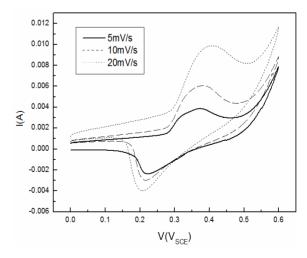


Figure 4. CV of the CNTs/NiO/Ni/Si-MCP hybrid supercapacitor at different scan rates
图 4. 样品 2<sup>#</sup>复合电极的循环伏安图

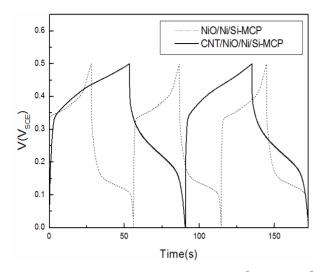


Figure 5. Charging-discharging behavior of sample 1<sup>#</sup> and sample 2<sup>#</sup> 图 5. 样品 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>的充放电曲线

样品的放电曲线出现了斜率的改变,这个现象和 CV 曲线结合起来可以进一步说明样品具有法拉第赝电容特性。比较两个不同样品的充放电曲线,样品 2<sup>#</sup>的周期明显比样品 1<sup>#</sup>的周期长,放电时间也更长。根据比电容公式:

$$C_{f} = \frac{I\Delta t}{s\Delta V}$$
 (2)

可以算出两样品在同一面积下的比电容。其中, $C_f$ 是电极材料的比电容,I 是放电电流, $\Delta t$  是放电时间, $\Delta V$  是放电电压差,s 是样品的有效占用面积。根据公式(2)算出样品 1<sup>#</sup>的比电容为 3 F·cm<sup>-2</sup>,样品 2<sup>#</sup>的比电容为 4.1 F·cm<sup>-2</sup>。和传统的二维超级电容器相比,样品能在 1 cm<sup>2</sup> 有如此大的电容量,是由于硅微通道作为超级电容器的衬底,很大程度上地增加了器件比表面积,从而增大了活性物质的量,提高比电容值。因为 CNTs/NiO/Ni/Si-MCP 结构中 CNTs 和 NiO 两种不同类型材料同时对电容器对出贡献,所以样品 2<sup>#</sup>和样品 1<sup>#</sup>相比,比电容值有较大的提升。由此可见,复合电极具有更大的比电容。

#### 3.4.3. 循环特性

将样品 2<sup>#</sup>放在恒定电流 50 mA·cm<sup>-2</sup>条件下进行 2000 次循环特性测试。测试结果如图 6 所示,样品 2<sup>#</sup>的最大比电容为 4.1 F·cm<sup>-2</sup>,随着循环次数的不断增加,比电容有少量的损失,但是下降趋势不明显,总体走势很稳定。2000 次循环后,比电容变为 3.8 F·cm<sup>-2</sup>,在整个循环中比电容的损失率仅为 7.3%。

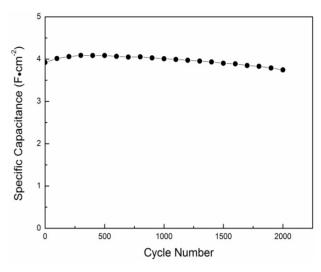


Figure 6. Specific capacitance of the CNTs/NiO/Ni/Si-MCP structure 图 6. 样品 2<sup>#</sup>循环特性曲线

由此可以看出样品在较多循环次数的充放电情况下的稳定性。在刚开始测试的前 200 个循环中,比电容有小幅度的增加,这可能和电极材料在 KOH 电解液中的活化过程有关。

#### 4. 结论

以高深宽比的硅微通道作为 3D 复合型超级电容器的衬底,可以在单位空间上大幅度提高比电容。采用经济方便的电泳、无电电镀方法在 Si-MCP 上制备而成的 CNTs/NiO/Ni/Si-MCP 复合电极结构,从 SEM图照片中可以看出 CNTs 薄膜多孔均匀,便于电解液同时接触 NiO 和 CNTs 两种不同类型的电极材料。同时,对其进行电化学测试,比电容可达 4.1 F·cm<sup>-2</sup>,较之仅有 NiO 电极材料的比电容有较大提升。并且,复合结构具有很好的超级电容特性和稳定性。

#### 5. 致谢

本文受到国家自然科学基金(61176108)、上海自然科学基金(11ZR1411000)、上海市基础重点项目(11JC1403700)和国际合作项目(批准号: 10520704400)的资助,特此致谢!

### 参考文献 (References)

 E. E. Kalu, T. T. Nwoga, V. Srinivasan, et al. Cyclic voltammetric studies of the effects of time and temperature on the capacitance of electrochemically deposited nickel hydroxide. Journal

Copyright © 2012 Hanspub

- of Power Sources, 2001, 92(1-2): 163-167.
- [2] A. Burke. Ultracapacitors: Why, how, and where is the technology. Journal of Power Sources, 2000, 91(1): 37-50.
- B. E. Conway. Electrochemical supercapacitors: Scientific fundamentals and technological applications. Berlin: Springer, 1999: 1-698.
- [4] V. Aravindan, M. V. Reddy, S. Madhavi, et al. Hybrid supercapacitor with nano-TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> as intercalationelectrode. Journal of Power Sources, 2011, 196(20): 8850-8854.
- [5] T. Liu, H. Y. Zhang, F. Wang, et al. Three-dimensional supercapacitors composed of Ba0.65Sr0.35TiO<sub>3</sub> (BST)/NiSi<sub>2</sub>/silicon microchannel plates. Materials Science and Engineering B, 2011, 176(5): 387-392.
- [6] E. Frackowiak, S. Delpeux, K. Jurewicz, et al. Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation. Chemi-

- cal Physics Letter, 2002, 361(1-2): 35-41.
- [7] A. R. Boccaccini, J. Cho, J. A. Roether, et al. Electrophoretic deposition of carbon nanotubes. Carbon, 2006, 44(15): 3149-3160.
- [8] C. S. Du, N. Pan. Supercapacitors using carbon nanotubes films by electrophoretic deposition. Journal of Power Sources, 2006, 160(2): 1487-1494.
- [9] F. J. Miao, B. R. Tao, P. L. Ci, et al. 3D Ordered NiO/Silicon MCP array electrode materials for electrochemical supercapacitors. Material Research Bulletin, 2009, 44(9): 1920-1925.
- [10] D. Yuan, P. L. Ci, F. Tian, et al. Large-size P-type silicon microchannel plates prepared by photoelectrochemical etching. Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS, 2009, 8(3): Article ID 033012.