

综述与专论

三维碳纳米管阵列/石墨烯的制备 及在电池和超级电容器中的应用

王 宝 岳红彦* 高 鑫 林轩宇 姚龙辉

(哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘 要 石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道结合, 呈六角型蜂巢晶格的二维平面材料, 是构成碳质材料的基本单元。石墨烯是目前强度最大、导电导热性能最强的材料, 在传感器、电池和超级电容器等领域有广泛的应用。但是在电池和超级电容器应用中, 石墨烯与电解液的接触面积仍比较小, 一维碳纳米管阵列垂直生长在石墨烯平台上, 形成三维碳纳米管阵列/石墨烯, 可进一步扩大石墨烯与电解液的接触面积同时产生协同效应, 显著提高电池和超级电容器的性能。综述了三维碳纳米管阵列/石墨烯的制备方法及其在电池和超级电容器中的应用。

关键词 碳纳米管阵列, 石墨烯, 电池, 超级电容器

Preparations of 3D carbon nanotube arrays/graphene and its applications in battery and supercapacitor

Wang Bao Yue Hongyan Gao Xin Lin Xuanyu Yao Longhui

(School of Materials Science and Technology, Harbin University of Science and Technology,
Harbin 150040)

Abstract Graphene with 2D monolayer of sp^2 -carbon atoms arranged in a honeycomb network is a basic unit of carbonaceous material. Graphene has the largest strength, highest electrical and thermal conductivity. It have been applied in the field of sensor, battery and supercapacitor. However, the contact area of graphene and electrolyte is still relatively small in battery and supercapacitor. One-dimensional carbon nanotube arrays can be vertically grown on graphene platform to form 3D carbon nanotube arrays/graphene composite, which can increase the contact area with the electrolyte and improve their performance. The preparation methods of 3D carbon nanotube arrays/graphene and its application in battery and supercapacitor were mainly reviewed.

Key words carbon nanotube arrays, graphene, battery, supercapacitor

石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道结合, 呈六角型蜂巢晶格的二维平面材料, 是构成碳质材料的基本单元^[1]。特殊的结构使石墨烯具有非常高的理论比表面积和超高的导电性^[2-4]。但是作为储能设备的电极使用, 石墨烯与电解液的有效接触面积仍然很小, 从而大大限制了石墨烯在储能领域的应用, 石墨烯可作为生长平台与其他纳米材料结合形成协同效应。

碳纳米管(CNTs)是一种具有中空结构和纳米尺寸的材料, 轴向尺寸为微米级, 管的两端一般都封口, 因此它具有很高的强度, 同时具有巨大的比表面积和良好的导电性, 被认为是电池和超级电容器等储能设备的理想电极材料^[5-6]。CNTs 阵列生长在石墨烯表面可大幅度增加电极与电解液的接触面积, 从而提高电极材料的性能。三维 CNTs 阵列/石墨烯复合结构使得 CNTs 和石墨烯在结构和性

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(LC2015020); 国家留学人员科技活动项目(2015192); 哈尔滨市科技创新人才基金(2016RAQXJ185); 哈尔滨理工大学青年拔尖人才培养计划(201604)

作者简介: 王宝(1990-), 男, 硕士研究生, 研究方向为纳米材料及应用。

联系人: 岳红彦(1978-), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为新型能源存储材料和纳米传感器。

质上可以实现优势互补且发挥出比单一材料更加优异的性能^[7-8]。笔者综述了三维 CNTs 阵列/石墨烯复合材料的制备方法,并介绍了其在电池、超级电容器等储能领域的应用。

1 三维 CNTs 阵列/石墨烯的制备

三维 CNTs 阵列/石墨烯复合材料的制备主要包括石墨烯的制备和 CNTs 阵列的制备。

1.1 石墨烯的制备方法

目前,制备石墨烯的方法主要有机械剥离法^[9]、化学氧化还原法^[10]、化学气相沉积(CVD)法^[11]等。

机械剥离法是指以热解石墨为原料,利用机械从其表面层剥离出石墨烯的方法。2004 年 Novoselov 等^[12]通过这种方法第一次成功制备出单层石墨烯,但是该方法缺点是得到的石墨烯片层很小,大规模应用的难度很大。化学氧化还原法制备石墨烯是目前应用最广泛而且适合大批量生产的方法。该方法主要是通过强氧化剂和强酸对石墨进行氧化,得到氧化石墨。石墨氧化过程破坏了石墨烯的 π 电子共轭结构,导电性变得很弱,所以需要将其还原成石墨烯。该方法操作简单,成本低。CVD 是以碳氢化合物为碳源,在高温和气态条件下发生反应,在金属基底表面沉积成石墨烯的过程。一般以铜箔、镍箔为模板制备出单层、多层石墨烯,以泡沫镍为模板制备出三维泡沫石墨烯(GF)。因为 CVD 法可以通过控制沉积时间改变模板结构而获得大比表面积、导电性优良、结构完整的石墨烯,是目前制备石墨烯,尤其是三维 GF 的主要方法。该方法可制备出高质量、结构完整的单层(铜模板)、多层(镍模板)及 GF(泡沫镍模板)并且得到了广泛应用。

1.2 CNTs 阵列的制备方法

石墨烯为 CNTs 的生长提供了很好的平台, CNTs 与石墨烯结合常用的方法有 CVD 法^[7]、逐层沉积法^[13]、电泳沉积法^[14]等。由于 CNTs 阵列需要 CNTs 在规则有序的石墨烯表面垂直生长,所以目前一般只采用 CVD 法进行三维 CNTs 阵列/石墨烯的制备^[7]。

CVD 法制备 CNTs 阵列,一般是以制备好的石墨烯为平台,然后在石墨烯表面沉积一层催化剂(通常是铁、钴等金属颗粒)和缓冲层(氧化铝)。接着在管式炉中以碳氢化合物为碳源,氩气为保护气,进行 CNTs 阵列的生长。最后用酸等腐蚀溶剂去掉泡沫

镍等基底,这样就获得了独立的三维 CNTs 阵列/石墨烯结构。CVD 法制备的 CNTs 阵列厚度均匀且成分易于控制,是制备三维 CNTs 阵列/石墨烯复合材料的重要方法。

2 三维 CNTs 阵列/石墨烯在电池和超级电容器中的应用

三维 CNTs 阵列/石墨烯兼具石墨烯优异的导电能力,而且加入的 CNTs 阵列极大地增加了与电解液的接触面积,同时两种材料产生的协同效应也大幅度提高了材料的综合性能。

2.1 在电池中的应用

Qiu 等^[15]首先以铜箔为基底,利用 CVD 法沉积出大面积单层石墨烯片;然后以粒径 3nm 的氧化铝和粒径 1.2nm 的铁作为催化剂,通过电子蒸镀的方式沉积到石墨烯表面;最后以乙烯为碳源,采用 CVD 法在石墨烯表面沉积出 CNTs 阵列。合成的复合材料具有优异的导电和电催化能力,将三维 CNTs 阵列/石墨烯材料用于太阳能电池中,在循环 1000 次后该材料仍具有出色的稳定性。

Cai 等^[16]以泡沫镍为模板,通过 CVD 的方式合成三维 GF;然后以氧化铝作为缓冲层,铁、钴作为催化剂帮助 CNTs 的生长,利用离子增强化学气相沉积(PECVD)方法将垂直整齐的 CNTs 沉积在三维 GF 上。用硝酸刻蚀掉镍模板后,再将聚苯胺同轴聚合在 CNTs 阵列/GF 上,经过高温碳化处理,在 CNTs 侧壁形成含氮的碎片。将制备的掺氮 CNTs 阵列/GF 复合材料用于锌空气电池,由于在 CNTs 侧壁存在氮元素作为活性位点,因此增强了该材料的电催化活性。在电流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,快速循环充放电 240 次,电势差别只有 0.87V。

Chen 等^[17]以泡沫镍为模板,通过 CVD 法制备出 GF,通过水热法将钴和镍催化剂纳米粒子均匀地沉积在 GF 表面;然后再次使用 CVD 方法使 CNTs 生长在 GF 表面,最后直接用水热法使氧化锡(SnO)纳米片生长在 CNTs 上,获得 GF/CNTs/ SnO 复合材料。该复合材料用于钠离子电池具有优异的电化学性能,当电流密度为 $0.1\text{A}/\text{g}$ 时,比电容达到 $580\text{mAh}/\text{g}$;在电流密度为 $1\text{A}/\text{g}$ 的条件下,进行 1000 次充放电循环后材料仍保持较好的稳定性。

Chang 等^[18]将硅纳米粒子(SiNPs)和氧化石墨烯(GO)纳米片放入聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)溶

液中形成均匀的悬浮液待用,然后在泡沫镍上通过CVD方法生长出CNTs阵列;将生长好的CNTs阵列放入上述制备好的悬浮液中,把带有GO和SiNPs的CNTs材料取出后在氮气中干燥;经过氮气、氢气热处理将PMMA碳化,使GO还原成还原氧化石墨烯(RGO),最终获得由SiNPs、RGO和CNTs组成的三维Si/RGO/CNT复合材料。将这种新构建的纳米材料用于锂电池,在放电倍数0.05C、电流密度为130mA/g时,比容量达到2700mAh/g,而且在充放电900次后仍保留初始容量的70%。

2.2 在超级电容器中的应用

Du等^[19]先将热解石墨浸在硫酸和硝酸混合液中,然后通过热解铁酞菁燃料在膨胀的高度有序的热解石墨中插入生长有序的CNTs,制备出三维CNTs阵列/石墨烯复合材料。制备过程中,热解石墨的体积增加了数百倍,而CNTs阵列的长度可以通过沉积时间来控制。这种三维结构的长度可通过电沉积的方法,用其他功能材料如氢氧化镍等进一步增加。氢氧化镍包覆的CNTs阵列/三维石墨烯电极在经过20000次连续循环后,电容量仅仅损失了4%,而且在电流密度高达22.1A/g时,比电容达到了1065F/g。

Kim等^[20]以铜箔为基底,通过常压化学气相沉积(APCVD)制备出大比表面积的多层石墨烯材料,然后通过脉冲激光沉积或者浸泡的方式将镍纳米颗粒合成在石墨烯上作为CNTs生长的催化剂,再经过CVD方式使CNTs生长在石墨烯表面。通过优化碳形成的速率,制备出均匀生长在石墨烯外表面的CNTs阵列。这种三维的CNTs阵列/石墨烯材料作为超级电容器的电极,比仅仅由石墨烯构成的电极获得了更大的比电容,在快速充放电时(300mV/s),保持着490 μ F/cm²的比电容。

Wang等^[21]先用活性氧离子处理泡沫镍,在其表面形成一层氧化镍,接下来将铁离子作为催化剂沉积在氧化镍表面,然后把该样品放入管式炉中进行CVD处理,一步制得三维多层石墨烯/CNTs阵列复合材料。该复合材料用于超级电容器和电池时,具有低密度(<500g/m²)、高电化学稳定性(循环85000次后电容仍保留99.34%)和高比电容(286F/g)等特点,证明了该复合材料在储能领域有着重要的应用。

Zhu等^[22]利用CVD法在铜箔上制备出多层石

墨烯,然后通过电子束蒸发的方式将铁催化剂和氧化铝缓冲层沉积在石墨烯表面,制备出三维CNTs阵列/石墨烯复合材料。该复合材料具有极高的比表面积(>2000m²/g),用该材料制备的超级电容器在工作电压为4V时能量密度为60Wh/kg,达到了当时碳基超级电容器的最高值。

Liu等^[23]以泡沫镍为模板和催化剂,甲烷为碳源,通过CVD法制备出三维GF,然后用盐酸和氯化铁刻蚀掉泡沫镍得到独立的三维GF结构。以这种独立结构的GF作为基底,通过水热的方式将钴镍催化剂沉积在三维石墨烯表面,形成GF/钴镍前驱体,将前驱体热处理后直接作为CNTs生长的基板,再通过CVD法制备出三维CNTs/石墨烯薄膜材料。为了提高该材料的电化学性能,将二氧化锰纳米片插进多孔的网格结构中。这种掺杂二氧化锰的轻型柔性的非对称超级电容器具有1.6V的工作电压和高达215F/g的比电容,非常适合可穿戴设备的使用。

Yan等^[24]以多孔镍为模板,通过CVD方法制备出三维石墨烯,催化剂(粒径1.5nm的Fe)和缓冲层(粒径10nm的Al₂O₃)以电子束蒸发的方式沉淀在石墨烯表面。以乙烯为碳源时,通过CVD方法生长CNTs阵列,并且经过沉积不同时间来获得不同长度的CNTs。在CNTs生长过程中,水也被用来移除无定形碳。这种金属/石墨烯/CNTs阵列复合材料可以直接用于双电层电容器,作为节能设备使用。

Wang等^[25]以泡沫镍为模板,以混合的碳氢化合物为碳源,通过CVD一步法制备出CNTs阵列/GF。这个多孔的CNTs阵列/GF可以作为装载赝电容材料的良好基底,然后通过溶胶-凝胶的方式合成氧化钪,再通过简单的浸涂方法将氧化钪材料与GF合并到一起。用这种方法制备的电极具有简单可伸缩的特性,可作为高能量密度的超级容器使用。该电极的比电容为502.78F/g,在充放电循环8100次后拥有初始电容量的106%,是一种优良的储能材料。

3 结语

石墨烯是构成碳质材料的基本单元,具有非常高的理论比表面积和超高的导电性,但是在电池和超级电容器应用中,石墨烯与电解液的接触面积仍比较小。CNTs阵列垂直生长在石墨表面可以形成

三维的结构,同时可以发挥石墨烯与 CNTs 阵列的协同效应,使得该复合材料的电化学性能显著提高。在石墨烯与 CNTs 阵列的结合中,CVD 法是当前较为主流的合成方法。但是 CVD 法成本高,制备条件相对苛刻,不利于工业化生产,所以科研人员在合成三维 CNTs 阵列/石墨烯方面还需要进一步探索和创新。

参考文献

- [1] Geng D, Wang H, Yu G. Graphene single crystals: size and morphology engineering[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27: 2821-2837.
- [2] Kumar A, Maschmann M R, Hodson S L, et al. Carbon nanotube arrays decorated with multi-layer graphene-nanopetals enhance mechanical strength and durability[J]. *Carbon*, 2015, 84: 236-245.
- [3] Zhan H, Garrett D J, Apollo N V, et al. Direct fabrication of 3D graphene on nanoporous anodic alumina by plasma-enhanced chemical vapor deposition[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 19822.
- [4] Li X, Magnuson C W, Venugopal A, et al. Graphene films with large domain size by a two-step chemical vapor deposition process[J]. *Nano Letters*, 2010, 10: 4328-4334.
- [5] Fu Y, Carlberg B, Lindahl N, et al. Templated growth of covalently bonded three-dimensional carbon nanotube networks originated from graphene[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24: 1576-1581.
- [6] Shen J, Yang C, Li X. High-performance asymmetric supercapacitor based on nanoarchitected polyaniline/graphene/carbon nanotube and activated graphene electrodes[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2013, 5: 8467-8476.
- [7] Kuang J, Dai Z, Liu L, et al. Synergistic effects from graphene and carbon nanotubes endow ordered hierarchical structure foams with a combination of compressibility, super-elasticity and stability and potential application as pressure sensors[J]. *Nanoscale*, 2015, 7: 9252-9260.
- [8] Vinod S, Tiwary C S, Machado L D, et al. Synthesis of ultralow density 3D graphene-CNT foams using a two-step method[J]. *Nanoscale*, 2016, 8: 15857-15863.
- [9] Wang X, Tan D, Chu Z, et al. Mechanical properties of polymer composites reinforced by functionalized graphene prepared via direct exfoliation of graphite flakes in styrene[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 112486-112492.
- [10] Romano M S, Li N, Antiohos D, et al. Carbon nanotube-reduced graphene oxide composites for thermal energy harvesting applications[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25: 6602-6606.
- [11] Wang H, Yu G. Direct CVD graphene growth on semiconductors and dielectrics for transfer-free device fabrication[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28: 4956-4975.
- [12] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306: 666-669.
- [13] Zhu J, He J. Assembly and benign step-by-step post-treatment of oppositely charged reduced graphene oxides for transparent conductive thin films with multiple applications [J]. *Nanoscale*, 2012, 4: 3558-3566.
- [14] Shi K, Zhitomirsky I. Electrophoretic nanotechnology of graphene-carbon nanotube and graphene-polypyrrole nanofiber composites for electrochemical supercapacitors[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2013, 407: 474-481.
- [15] Qiu L, Wu Q, Yang Z, et al. Freestanding aligned carbon nanotube array grown on a large-area single-layered graphene sheet for efficient dye-sensitized solar cell[J]. *Small*, 2015, 11: 1150-1155.
- [16] Cai X, Xia B Y, Franklin J, et al. Free-standing vertically-aligned nitrogen-doped carbon nanotube arrays/graphene as air-breathing electrodes for rechargeable zinc-air batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 2488-2495.
- [17] Chen M, Chao D, Liu J, et al. Rapid pseudocapacitive sodium-ion response induced by 2D ultrathin tin monoxide nanoarrays [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27: 1606232.
- [18] Chang J, Huang X, Zhou G, et al. Three-dimensional carbon-coated Si/rGO nanostructures anchored by nickel foam with carbon nanotubes for Li-ion battery applications[J]. *Nano Energy*, 2015, 15: 679-687.
- [19] Du F, Yu D, Dai L, et al. Preparation of tunable 3D pillared carbon nanotube-graphene networks for high-performance capacitance[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23: 4810-4816.
- [20] Kim Y S, Kumar K, Fisher F T. Out-of-plane growth of CNTs on graphene for supercapacitor applications[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23: 015301.
- [21] Wang W, Guo S, Penchev M, et al. Three dimensional few layer graphene and carbon nanotube foam architectures for high fidelity supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2013, 2: 294-303.
- [22] Zhu Y, Li L, Zhang C, et al. A seamless three-dimensional carbon nanotube graphene hybrid material[J]. *Nature Communications*, 2012, 3: 1225.
- [23] Liu J L, Zhang L L, Wu H B, et al. High-performance flexible asymmetric supercapacitors based on a new graphene foam/carbon nanotube hybrid film [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7: 3709-3719.
- [24] Yan Z, Ma L, Zhu Y, et al. Three-dimensional metal-graphene-nanotube multifunctional hybrid materials [J]. *ACS Nano*, 2012, 7: 58-64.
- [25] Wang W, Guo S, Lee I, et al. Hydrous ruthenium oxide nanoparticles anchored to graphene and carbon nanotube hybrid foam for supercapacitors[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 4452.

收稿日期: 2017-05-22

修稿日期: 2018-05-03