

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710124246. X

[51] Int. Cl.

H01G 9/042 (2006.01)

H01G 9/058 (2006.01)

H01G 9/04 (2006.01)

H01G 9/155 (2006.01)

H01G 9/00 (2006.01)

H01M 10/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009年5月6日

[11] 公开号 CN 101425380A

[51] Int. Cl. (续)

H01M 14/00 (2006.01)

[22] 申请日 2007.11.2

[21] 申请号 200710124246. X

[71] 申请人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华大学清华 - 富士康纳米科技研究中心 401 室

共同申请人 鸿富锦精密工业(深圳)有限公司

[72] 发明人 刘长洪 范守善

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 3 页

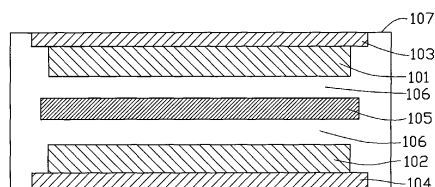
[54] 发明名称

超级电容器及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种超级电容器及其制备方法。该超级电容器包括两个电极、两个集电体、一隔膜、一电解液溶液和一外壳。该电极包括一碳纳米管薄膜，该碳纳米管薄膜中碳纳米管均匀分布，且平行于该碳纳米管薄膜的表面。本发明还涉及一种超级电容器的制备方法，包括以下步骤：提供一碳纳米管阵列形成于一基底；提供一施压装置，挤压上述碳纳米管阵列获得一碳纳米管薄膜；提供一隔膜，将上述两个相同的碳纳米管薄膜间隔地设置在该隔膜的两侧，并装入一外壳中；提供一电解液溶液，将该电解液溶液注入进上述外壳中，封装制得一超级电容器。

10



1. 一种超级电容器包括：两个电极；一隔膜，该隔膜设置在所述的两个电极之间，并与所述的两个电极间隔设置；一电解液溶液，所述的两个电极和隔膜均设置在该电解液溶液中，其特征在于，所述的电极包括一碳纳米管薄膜，该碳纳米管薄膜中碳纳米管均匀分布，且平行于该碳纳米管薄膜的表面。
2. 如权利要求 1 所述的超级电容器，其特征在于，所述的超级电容器具有平板型的结构。
3. 如权利要求 1 所述的超级电容器，其特征在于，所述的超级电容器包括两个集电体，所述的两个电极分别设置在所述的两个集电体之上，该电极设置在该集电体和所述的隔膜之间。
4. 如权利要求 1 所述的超级电容器，其特征在于，所述的超级电容器包括一外壳，所述的两个集电体、隔膜和电解液均设置在该外壳内。
5. 如权利要求 1 所述的超级电容器，其特征在于，所述碳纳米管薄膜中碳纳米管为各向同性或沿一个固定方向取向或不同方向取向排列。
6. 如权利要求 1 所述的超级电容器，其特征在于，所述碳纳米管薄膜中碳纳米管之间通过范德华力相互吸引，紧密结合，形成由多个碳纳米管组成的自支撑结构。
7. 如权利要求 1 所述的超级电容器，其特征在于，所述的碳纳米管薄膜的厚度为 1 微米至 1 毫米。
8. 一种超级电容器的制备方法，包括以下步骤：
提供一碳纳米管阵列形成于一基底；
提供一施压装置，挤压上述碳纳米管阵列获得一碳纳米管薄膜；
提供一隔膜，将上述两个相同的碳纳米管薄膜间隔地设置在该隔膜的两侧，并装入一外壳中；以及
提供一电解液溶液，将该电解液溶液注入进上述外壳中，封装制得一超级电容器。
9. 如权利要求 8 所述的超级电容器的制备方法，其特征在于：所述的碳纳米管阵列的制备方法包括以下步骤：

提供一平整基底,该基底可选用P型硅基底、N型硅基底或形成有氧化层的硅基底;

在基底表面均匀形成一催化剂层,该催化剂层材料可选用铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)或其任意组合的合金之一;

将上述形成有催化剂层的基底在700°C~900°C的空气中退火约30分钟~90分钟;

将处理过的基底置于反应炉中,在保护气体环境下加热到500°C~740°C,然后通入碳源气体反应约5分钟~30分钟,生长得到碳纳米管阵列,该碳纳米管阵列中的部分碳纳米管相互缠绕。

10. 如权利要求8所述的超级电容器的制备方法,其特征在于,所述的施压装置为一平面压头。
11. 如权利要求8所述的超级电容器的制备方法,其特征在于,所述的施压装置为一滚轴状压头。
12. 如权利要求10所述的超级电容器的制备方法,其特征在于,所述的挤压碳纳米管阵列的过程为采用平面压头沿垂直于上述碳纳米管阵列生长的基底的方向挤压。
13. 如权利要求11所述的超级电容器的制备方法,其特征在于,所述的挤压碳纳米管阵列的过程为采用滚轴状压头沿某一固定方向碾压。
14. 如权利要求11所述的超级电容器的制备方法,其特征在于,所述的挤压碳纳米管阵列的过程为采用滚轴状压头沿不同方向碾压。
15. 如权利要求8所述的超级电容器的制备方法,其特征在于,所述的碳纳米管薄膜的制备方法进一步包括以下步骤:提供两个集电体,将所述的两个碳纳米管薄膜分别设置在该两个集电体之上。
16. 如权利要求15所述的超级电容器的制备方法,其特征在于,所述的碳纳米管薄膜直接粘附在该集电体表面或者采用粘结剂将该碳纳米管薄膜粘附在该集电体表面。
17. 如权利要求8所述的超级电容器的制备方法,其特征在于,进一步包括将所述的碳纳米管薄膜切割成预定的尺寸和形状。

超级电容器及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种超级电容器及其制备方法，尤其涉及一种基于碳纳米管的超级电容器及其制备方法。

背景技术

超级电容器(supercapacitor)，又叫电化学电容器、电双层电容器。超级电容器具有高的比功率和长的循环寿命，工作温度范围宽。在移动通讯、信息技术、电动汽车、航空航天和国防科技等方面都有着极其重要和广阔的应用前景。

超级电容器包括电极、隔膜和电解液溶液，该电极和隔膜都设置在该电解液溶液中。该电极包括一集电体以及设置在该集电体上的电极材料。现有超级电容器的制备方法通常是将电极材料充分研磨后，在其中加入一定量的粘结剂搅拌均匀，再通过模压法、冷等静压法、热等静压法等压制方法压制在泡沫镍、石墨片、镍片、铝片或铜片等集电体上，即可制成一定形状的电极；然后将电极设置在含隔膜的电解液溶液中即可制成超级电容器。该制备方法较复杂。

超级电容器中影响其容量的决定因素是电极材料。理想的电极材料要求结晶度高、导电性好、比表面积大、微孔集中在一定的范围内(要求微孔大于 2nm)。现有的超级电容器材料主要有：活性炭系列和过渡金属氧化物系列。活性炭系列的材料导电性较差，所得电容器等效串联电阻大。而且该活性炭系列的比表面积实际利用率不超过 30%，电解质离子难以进入，因此不适于用作超级电容器的电极材料。过渡金属氧化物用作电极材料在提高超级电容器的容量方面具有良好的效果。但其成本太高，无法推广使用。

碳纳米管(Carbon Nanotube, CNT)的出现为超级电容器的开发提供了新的机遇。碳纳米管是一种纳米级无缝管状石墨结构碳材料，管径为几纳米到几十纳米，管长为几微米到几十微米。碳纳米管比表面积大，结晶度高，导电性好，管内外径可通过合成工艺加以控制，可使比表面利用率达到

100%。因而可以成为一种理想的超级电容器材料。

碳纳米管用作超级电容器材料的研究最早见诸于 Chunming Niu 等的报道(请参见 High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes, Apply Physics Letter, Chunming Niu et al., vol 70, p1480-1482(1997))。他们购买了纯的多壁碳纳米管粉末,将其用硝酸进行化学改性后,放入水中进行反复的过滤和洗涤,经过干燥后即可制成薄膜电极。将所述的两个薄膜电极设置在质量分数为 38%的 H_2SO_4 电解液溶液中,封装制得一超级电容器。在该薄膜电极的制备方法中,由于所用的碳纳米管原料为粉末状,极易发生团聚,制成的薄膜电极中碳纳米管分布不均匀,故需要对碳纳米管进行化学改性。然而,即使经过化学改性后的碳纳米管仍然会出现团聚现象,造成所制得的薄膜电极韧性差,容易断裂,影响了超级电容器的性能。

因此,确有必要提供一种超级电容器及其制备方法,所制得的超级电容器具有电容量高和功率密度大的特点,且该制备方法简单、易于实现,可以降低生产成本。

发明内容

一种超级电容器,其包括:一第一电极,该第一电极包括一第一碳纳米管薄膜;一第一集电体,该第一碳纳米管薄膜设置在该第一集电体之上;一第二电极,该第二电极包括一第二碳纳米管薄膜;一第二集电体,该第二碳纳米管薄膜设置在该第二集电体之上;一隔膜,该隔膜设置在所述第一电极和第二电极之间,并分别与所述第一电极和第二电极间隔设置;一电解液溶液,所述的第一电极、第二电极、第一集电体、第二集电体和隔膜均设置在该电解液溶液中;一外壳,所述第一电极、第二电极、第一集电体、第二集电体、隔膜和电解液溶液均设置在该外壳内。该第一碳纳米管薄膜和第二碳纳米管薄膜中碳纳米管均匀分布,且平行于该碳纳米管薄膜的表面。

一种超级电容器的制备方法,其包括以下步骤:提供一碳纳米管阵列形成于一基底;提供一施压装置,挤压上述碳纳米管阵列获得一碳纳米管薄膜;提供一隔膜,将上述两个相同的碳纳米管薄膜用该隔膜分隔后,并装入一外壳中;提供一电解液溶液,将该电解液溶液注入进上述外壳中,封装制得一

超级电容器。

所述的碳纳米管薄膜的制备方法，进一步包括，将该碳纳米管薄膜切割成预定的尺寸和形状。

与现有技术相比较，所述的超级电容器及其制备方法具有以下优点：其一，碳纳米管具有良好的导电性能且本身的比表面积大，制得的超级电容器具有较高的比电容量和电导率；其二，该碳纳米管薄膜中碳纳米管是均匀分布的，故不需要对其进行化学改性处理，即可制得具有较好韧性的碳纳米管薄膜，可以用来制作各种形状的超级电容器电极；其三，碳纳米管薄膜是通过一施压装置挤压碳纳米管阵列获得，制备方法简单，且，依据施加压力方式的不同，可控制碳纳米管薄膜中碳纳米管为各向同性或沿一固定方向取向或不同方向取向排列。

附图说明

图 1 是本技术方案实施例的超级电容器的结构示意图。

图 2 是本技术方案实施例的超级电容器的制备方法的流程示意图。

图 3 是本技术方案实施例获得的各向同性碳纳米管薄膜的扫描电镜照片。

图 4 是本技术方案实施例获得的择优取向碳纳米管薄膜的扫描电镜照片。

图 5 是本技术方案实施例的超级电容器的恒流充放电曲线。

具体实施方式

以下将结合附图详细说明本技术方案超级电容器及其制备方法。

请参阅图 1，本技术方案实施例提供一种超级电容器 10，该超级电容器具有平板型的结构，包括：一第一电极 101，该第一电极 101 包括一第一碳纳米管薄膜；一第一集电体 103，该第一电极 101 设置在该第一集电体 103 之上；一第二电极 102，该第二电极 102 包括一第二碳纳米管薄膜；一第二集电体 104，该第二电极 102 设置在该第二集电体 104 之上；一隔膜 105，该隔膜 105 设置在所述的第一电极 101 和第二电极 102 之间，并分别与该第一电极 101 和第二电极 102 间隔设置；一电解液溶液 106，所述的第一电极

101、第二电极 102、第一集电体 103、第二集电体 104 和隔膜 105 均设置在该电解液溶液 106 中；一外壳 107，所述的第一电极 101、第二电极 102、第一集电体 103、第二集电体 104、隔膜 105 和电解液溶液 106 均设置在该外壳 107 内。所述第一碳纳米管薄膜和第二碳纳米管薄膜中，碳纳米管均匀分布，且平行于该碳纳米管薄膜的表面。

进一步地，该第一碳纳米管薄膜和第二碳纳米管薄膜包括多个碳纳米管，所述的多个碳纳米管为各向同性或沿一固定方向取向或不同方向取向排列。该第一碳纳米管薄膜和第二碳纳米管薄膜中碳纳米管之间通过范德华力相互吸引，紧密结合，形成一自支撑结构，使得该第一碳纳米管薄膜和第二碳纳米管薄膜具有很好的韧性，可以弯折。故本技术方案实施例中的第一碳纳米管薄膜和第二碳纳米管薄膜可为平面结构也可为曲面结构。该第一碳纳米管薄膜和第二碳纳米管薄膜的长度和宽度不限，可根据实际需要制成具有任意长度和宽度的碳纳米管薄膜。该第一碳纳米管薄膜和第二碳纳米管薄膜的厚度为 1 微米~1 毫米。

所述的隔膜 20 为玻璃纤维或者聚合物膜，其允许上述电解液溶液 22 中的电解质离子流通过而阻止该第一电极 12 和第二电极 14 相接触。

所述的电解液溶液溶液 22 为氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液、硫酸水溶液、硝酸水溶液、高氯酸锂的碳酸丙烯酯溶液、四氟硼酸四乙基铵的碳酸丙烯酯溶液，或以上任意组合的混合液。

所述的外壳 107 为玻璃外壳或者不锈钢外壳。

所述集电体的材料可为石墨、镍、铝或铜等等，该集电体可为一金属基板，优选为铜片。该集电体的形状大小不限，可依据实际需要进行改变。该碳纳米管薄膜本身具有较强的粘性，所以该碳纳米管薄膜可以直接粘附在该集电体 12 的表面上，或该碳纳米管薄膜通过一粘结剂粘附在该集电体的表面上。

所述超级电容器 10 中的集电体为一可选择的结构，因为碳纳米管薄膜具有良好的导电性能和一定的自支撑性及稳定性，实际应用时，可直接在该碳纳米管薄膜表面涂一层导电胶而不需要上述的集电体。

可以理解，该超级电容器的结构类型不限，还可以是硬币型或者卷绕型。请参阅图 2，本技术方案实施例提供一种制备上述超级电容器 10 的方

法，具体包括以下步骤：

步骤一：提供一碳纳米管阵列形成于一基底，优选地，该阵列为定向排列的碳纳米管阵列。

本技术方案实施例提供的碳纳米管阵列为单壁碳纳米管阵列、双壁碳纳米管阵列及多壁碳纳米管阵列中的一种。该碳纳米管阵列的制备方法采用化学气相沉积法，其具体步骤包括：(a) 提供一平整基底，该基底可选用P型或N型硅基底，或选用形成有氧化层的硅基底，本技术方案实施例优选为采用4英寸的硅基底；(b) 在基底表面均匀形成一催化剂层，该催化剂层材料可选用铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)或其任意组合的合金之一；(c) 将上述形成有催化剂层的基底在700℃~900℃的空气中退火约30分钟~90分钟；(d) 将处理过的基底置于反应炉中，在保护气体环境下加热到500℃~740℃，然后通入碳源气体反应约5分钟~30分钟，生长得到碳纳米管阵列。该碳纳米管阵列为多个彼此平行且垂直于基底生长的碳纳米管形成的纯碳纳米管阵列。该碳纳米管阵列的高度大于100微米，其与上述基底面积基本相同，其中部分碳纳米管相互缠绕。通过上述控制生长条件，该定向排列的碳纳米管阵列中基本不含有杂质，如无定型碳或残留的催化剂金属颗粒等。

本技术方案实施例中碳源气可选用乙炔、乙烯、甲烷等化学性质较活泼的碳氢化合物，本技术方案实施例优选的碳源气为乙炔；保护气体为氮气或惰性气体，本技术方案实施例优选的保护气体为氩气。

可以理解，本技术方案实施例提供的碳纳米管阵列不限于上述制备方法，也可为石墨电极恒流电弧放电沉积法、激光蒸发沉积法等等。

步骤二：提供一施压装置，挤压该碳纳米管阵列获得一碳纳米管薄膜。

该施压装置施加一定的压力于上述碳纳米管阵列上。在施压的过程中，碳纳米管阵列在压力的作用下会与生长的基底分离，从而形成由多个碳纳米管组成的具有自支撑结构的碳纳米管薄膜，且所述的多个碳纳米管基本上与碳纳米管薄膜的表面平行。本技术方案实施例中，施压装置为一压头，压头表面光滑，压头的形状及挤压方向决定制备的碳纳米管薄膜中碳纳米管的排列方式。具体地，当采用平面压头沿垂直于上述碳纳米管阵列生长的基底的方向挤压时，可获得碳纳米管为各向同性排列的碳纳米管薄膜(请参阅图3)；当采用滚轴状压头沿某一固定方向碾压时，可获得碳纳米管沿该固定方向取

向排列的碳纳米管薄膜(请参阅图4);当采用滚轴状压头沿不同方向碾压时,可获得碳纳米管沿不同方向取向排列的碳纳米管薄膜。

可以理解,当采用上述不同方式挤压上述的碳纳米管阵列时,碳纳米管会在压力的作用下倾倒,并与相邻的碳纳米管通过范德华力相互吸引、连接形成由多个碳纳米管组成的具有自支撑结构的碳纳米管薄膜。所述的多个碳纳米管与该碳纳米管薄膜的表面基本平行并为各向同性或沿一固定方向取向或不同方向取向排列。另外,在压力的作用下,碳纳米管阵列会与生长的基底分离,从而使得该碳纳米管薄膜容易与基底脱离。

本技术领域技术人员应明白,上述碳纳米管阵列的倾倒程度(倾角)与压力的大小有关,压力越大,倾角越大。制备的碳纳米管薄膜的厚度取决于碳纳米管阵列的高度以及压力大小。碳纳米管阵列的高度越大而施加的压力越小,则制备的碳纳米管薄膜的厚度越大;反之,碳纳米管阵列的高度越小而施加的压力越大,则制备的碳纳米管薄膜的厚度越小。

另外,所述步骤二中制备的碳纳米管薄膜还可进一步使用有机溶剂处理。具体的,可通过试管将有机溶剂滴落在该碳纳米管薄膜表面浸润整个碳纳米管薄膜。该有机溶剂为挥发性有机溶剂,如乙醇、甲醇、丙酮、二氯乙烷或氯仿,本技术方案实施例中优选采用乙醇。该碳纳米管薄膜经有机溶剂浸润处理后,在挥发性有机溶剂的表面张力的作用下,该碳纳米管薄膜中平行的碳纳米管片断会部分聚集成碳纳米管束,因此,该碳纳米管薄膜表面体积比小,粘性降低,且具有良好的机械强度及韧性,应用有机溶剂处理后的碳纳米管薄膜能方便地应用于宏观领域。

本技术方案实施例中,该碳纳米管薄膜的宽度与碳纳米管阵列所生长的基底的尺寸有关,该碳纳米管薄膜的长度不限,可根据实际需求制得。本技术方案实施例中采用4英寸的基底生长定向排列的碳纳米管阵列。

可以理解,本技术方案实施例中该碳纳米管薄膜可根据实际应用切割成预定的形状和尺寸,以扩大其应用范围。

步骤三:提供一隔膜105,将上述的两个碳纳米管薄膜间隔地设置在该隔膜105的两侧,并装入一外壳107中。

将上述的碳纳米管薄膜切割制成两个具有一定形状和面积的第一电极101和第二电极102。将该第一电极101和第二电极102放入真空烘箱烘干

至第一电极 101 和第二电极 102 恒重为止。将该第一电极 101 和第二电极 102 间隔设置，并将所述隔膜 105 间隔设置在所述第一电极 101 和第二电极 102 之间。本技术方案实施例采用无纺布作为隔膜 105。

所述的第一电极 101 和第二电极 102 进一步还可以分别设置于一第一集电体 103 和一第二集电体 104 之上。该第一集电体 103 和第二集电体 104 的材料可为石墨、镍、铝或铜等等。该第一集电体 103 和第二集电体 104 可为一金属基板，优选为铜片。该第一集电体 103 和第二集电体 104 的形状大小不限，可依据实际需要进行改变。由于本技术方案实施例步骤一中提供的定向排列的碳纳米管阵列中的碳纳米管非常纯净，且由于碳纳米管本身的比表面积非常大，所以该碳纳米管薄膜本身具有较强的粘性。本技术方案实施例步骤三中该碳纳米管薄膜可利用其本身的粘性直接粘附于所述的第一集电体 103 和第二集电体 104 的表面上。或者通过一粘结剂将该碳纳米管薄膜粘附于该第一集电体 103 和第二集电体 104 的表面上。

所述超级电容器电极 10 中的集电体为一可选择的结构，因为碳纳米管薄膜具有良好的导电性能和一定的自支撑性及稳定性，实际应用时，可直接在该碳纳米管薄膜表面涂一层导电胶而不需要上述的第一集电体 103 和第二集电体 104。

步骤四，提供一电解液溶液 106，将该电解液溶液 106 注入进上述外壳 107 中，封装制得一超级电容器 10。

该电解液溶液 106 注入进该外壳 107 中，上述的第一电极 101、第二电极 102、第一集电体 103、第二集电体 104 和隔膜 105 均设置在该电解液溶液 106 中。整个超级电容器 10 的封装过程都在充满惰性氩气的手套干燥箱中进行。

请参阅图 5，该图是本技术方案实施例的超级电容器在电流为 3 毫安时的充放电循环曲线图。从图中可以看出，该充放电曲线具有明显的近似三角形对称分布，在恒流充放电的条件下，电压随时间变化具有明显的线性关系。这表明该超级电容器电极反应的可逆性很好。经恒流放电测试得出该电流强度下该超级电容器的比电容量大于 100 法/克。

该超级电容器 10 采用了上述的碳纳米管薄膜作为电极。该碳纳米管薄膜中碳纳米管分布均匀，且为各向同性或沿一个固定方向取向或不同方向取

向排列。该碳纳米管薄膜在作为超级电容器的电极时，具有很高的比表面积利用率。而且，该碳纳米管薄膜中，碳纳米管均匀分布。该碳纳米管薄膜具有较好的韧性，可以弯折成具有任意形状的电极，用于制备各种结构的超级电容器。

另外，本领域技术人员还可在本发明精神内做其他变化，当然，这些依据本发明精神所做的变化，都应包含在本发明所要求保护的范围之内。

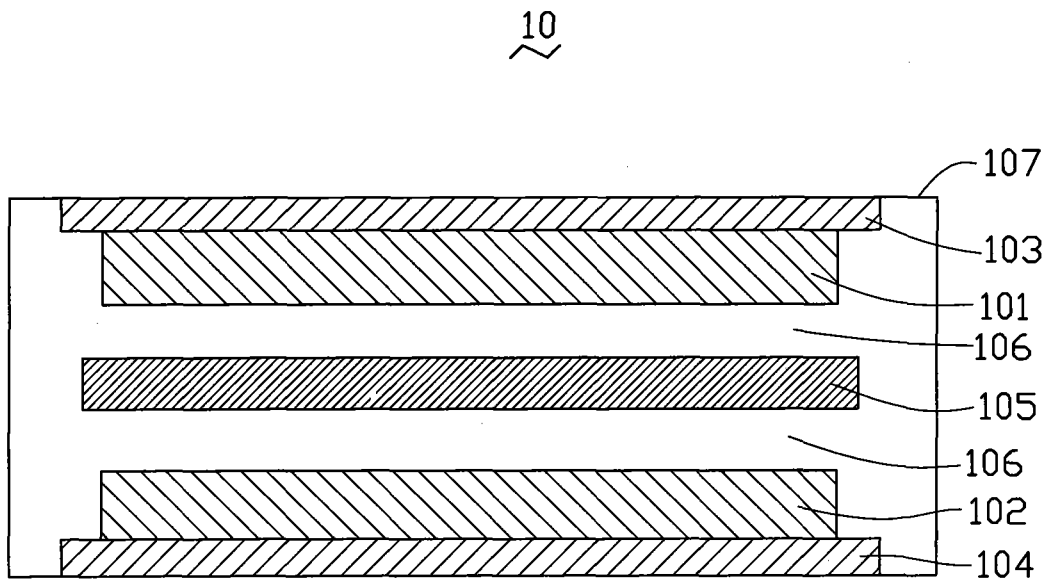


图 1

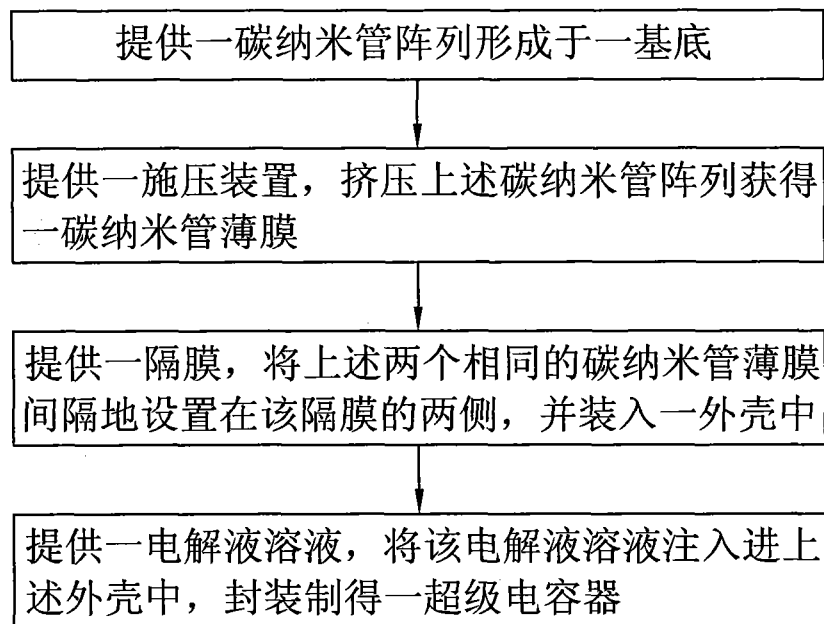


图 2

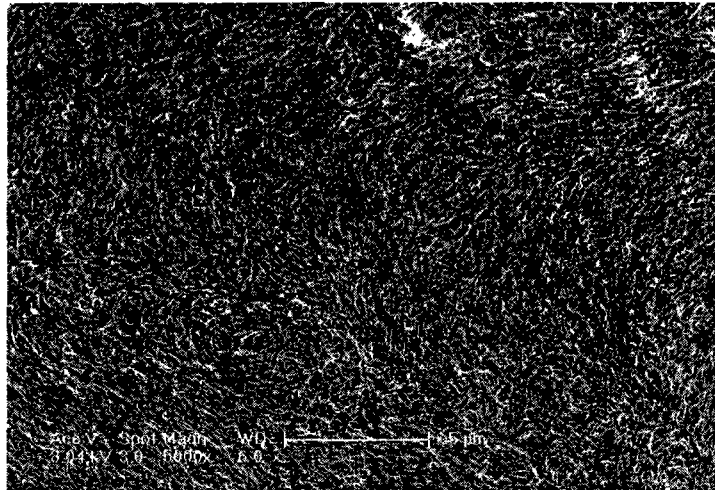


图 3

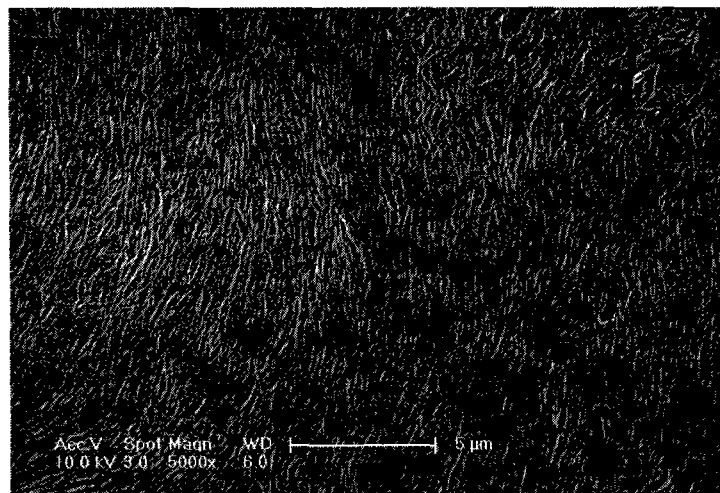


图 4

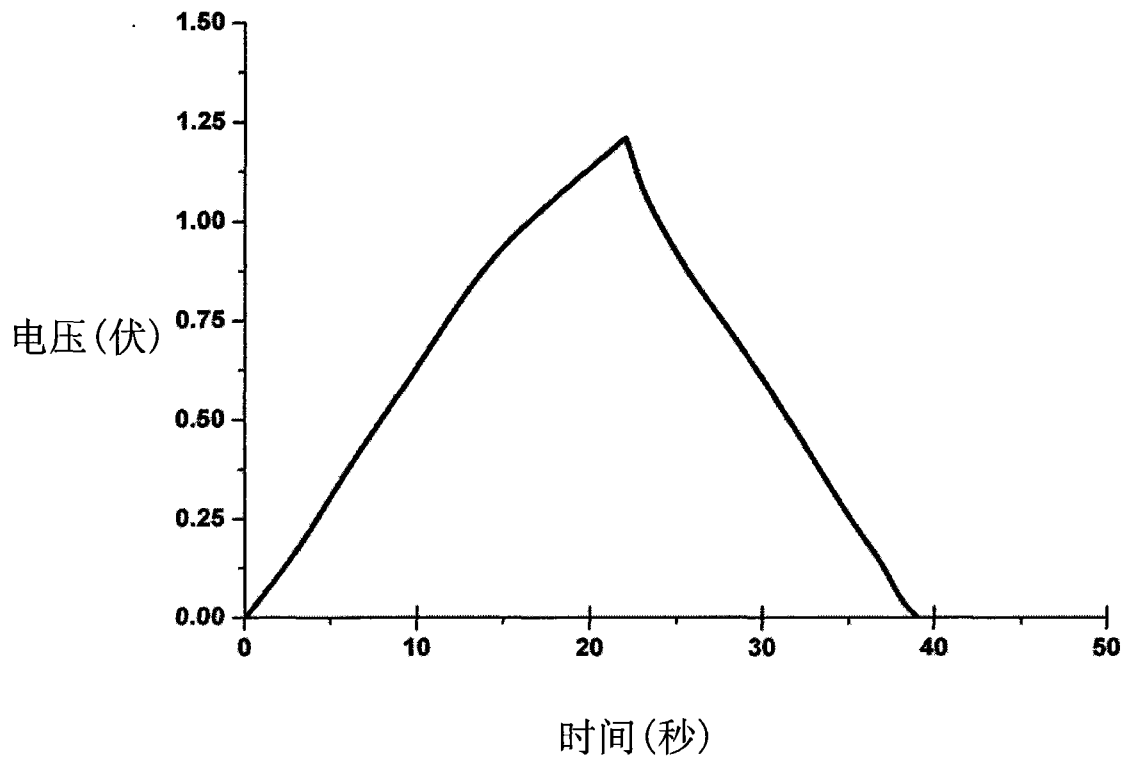


图 5